

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18966

研究課題名（和文）物性可変溶媒による金属イオンの単離濃縮技術の基礎的検討

研究課題名（英文）Basic study of metal ion isolation technology with switchable solvent

研究代表者

渡邊 賢（Watanabe, Masaru）

東北大学・環境保全センター・教授

研究者番号：40312607

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：グリーンプロセスの要請に基づき必然性に立脚し、溶媒としては水のみを用いたLiB電池リサイクル技術に資する湿式法として、水熱混合溶媒系を物性可変性溶媒と定義した金属単離濃縮プロセスの萌芽技術を検討した。まず、水熱有機酸浸出において、有機酸および条件を選定することでMnを単離できる可能性が示唆された。また、Li、Co、Niを含む有機酸水溶液に適宜配位子を加えることで、NiおよびCoを固液分離により濃縮できることを示した。その後、Liを含む有機酸水溶液にリン酸を混合することで、Liを析出させることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Sustainable Development Goals (SDGs) に基づき、全ての人々が安心してエネルギーにアクセスできる権利を持つべきとの主張がなされたことにより、リチウムイオン電池 (Li-ion battery: LiB) の需要は今後爆発的に高まり、それによる原料の価格高騰と廃棄物量の増大は容易に予想できる。資源量および価格安定には、自国内で流通する資源量を一定以上維持する努力が必要であり、すなわち廃棄されるLiBを二次資源とみなすリサイクル技術の開発が急務となる。本研究は、この社会要請にしたがったものであり、環境低負荷・価格合理的なリサイクル技術の開発を目指した研究である。

研究成果の概要（英文）：Based on the necessity of green process, we studied the budding technology of metal isolation and concentration process using hydrothermal mixed solvent system, which is defined as a solvent with variable properties, as a wet process contributing to LiB battery recycling technology using only water as a solvent. In the hydrothermal organic acid leaching, it was suggested that Mn could be isolated by selecting the organic acid and conditions. It was also shown that Ni and Co could be concentrated by solid-liquid separation by adding appropriate ligands to aqueous organic acid solutions containing Li, Co, and Ni. Subsequently, Li could be precipitated by mixing phosphoric acid with an aqueous organic acid solution containing Li.

研究分野：化学工学

キーワード：水熱酸浸出 リチウムイオン電池 リサイクル 金属単離 配位子

## 1. 研究開始当初の背景

2015年に国連が Sustainable Development Goals (SDGs) を定め、全ての人々が安心してエネルギーにアクセスできる権利を持つべきとの主張がなされたことにより、リチウムイオン電池 (Li-ion battery: LiB) の需要は今後爆発的に高まり、それによる原料の価格高騰と廃棄物量の増大は容易に予想できる。資源量および価格安定には、自国内で流通する資源量を一定以上維持する努力が必要であり、すなわち廃棄される LiB を二次資源とみなすリサイクル技術の開発が急務となる。この社会要請に対し、環境低負荷・価格合理的なリサイクル技術の開発を目指し、研究を開始した。ここで、LiB の正極材料は Li、Co、Ni、Mn を主体とした酸化物からなり、電気容量、寿命・安定性、価格などによりその構成金属が選定される。したがって LiB 正極材料のリサイクルとは、 $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiNiO}_2$ 、さらにはその複合材料の効果的な回収・分離・濃縮技術に他ならない。

申請者らにより LiB 正極材料 ( $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ ) を水熱有機酸浸出処理したところ (100°C ~ 200°C、有機酸濃度 0.1 M ~ 0.4 M、反応時間 5 ~ 10 min)、Li、Co、Ni といった金属がほぼ 100% 浸出できる方法論を開発した。このことは、酸濃度の低下に加え過酸化水素などの活性・危険性の高い薬剤を用いない新規リサイクルプロセスの開発が可能となることを意味する。申請者が提案する LiB 正極材料のリサイクルに対する水熱有機酸浸出プロセス開発において、最大の技術課題は浸出した金属類の単離回収と認識している。

ここで、水熱条件を含むことで水は、温度、圧力、添加物により溶媒物性・溶解制御性は、大幅に変化させることができる。溶媒として用いる水の物性・溶解制御性を最大限発揮させるために、温度、圧力のみならず、添加物を適宜選定することで、金属を単離する条件を含めた、LiB 電池正極材料に対する新しい酸浸出・金属単離法を検討する。ここで、提案当初、水に対し新たな有機溶媒相を設定することによる金属単離プロセスを開発することを模索した。しかし、この考え方では、溶媒の再利用を前提としても、有機溶媒に分配させた金属種・錯体を水溶液中に逆抽出するといった処理により単離・濃縮させる必要があり、そのためには新たにアルカリ水溶液などを加える必要がある。このことは、プロセス全体として、溶媒使用量が低減できず、また、『酸浸出→溶媒抽出→逆抽出→単離』というプロセスの工程数も低減させることができない。

そこで、どのようなプロセスを想定しても湿式プロセスにおいて欠かすことができない溶媒である水を最大限に活用するための条件を設定することで、溶媒使用量ならびに工程数ともに低減させた、新たな金属浸出・単離プロセスからなる湿式製錬の基礎的検討をすることとした。この時、物性可変性溶媒として、水熱条件に適切な添加剤を加えた混合溶媒を、目的とする溶媒として見直すこととした。すなわち、水に酸浸出を促す添加剤を加え、対象とする LiB 電池正極材料に含まれる金属を酸浸出させつつ、一部、溶解性を制御することで金属一種類を単離させ、その後、pH 操作を最低限として、Ni や Co それぞれを錯体形成反応と溶解性制御により単離し、最後に Li を単離させるプロセスを想定し、それを達成する水熱混合溶媒を物性可変性溶媒とみなすことにしたのである。これにより、『酸浸出→溶媒抽出→逆抽出→単離』という 4 工程に対し、『酸浸出 (一部単離) →逐次固液分離』という合計 2 工程のプロセスに簡略化できる。当該挑戦的研究・萌芽では、その基礎を検討する。

## 2. 研究の目的

有機溶媒を用いることを想定した研究当初の目的は、(1) Li と他金属を単離するための物性可変溶媒 (水溶液に添加剤を加え温度・圧力を制御した溶媒) の選定、(2) 物性可変溶媒中での Co 錯体および Ni 錯体の溶解度差を付与する配位子選定、(3) 物性可変溶媒および有機酸水溶液再利用性の確認の 3 課題に取り組むことであった。その方法は、析出および錯体形成速度の測定に基づく物性可変溶媒および配位子の選定であり、また相平衡測定セルを用いた気液および液液平衡測定を主とした測定とそれに基づく推算手法を確立することとしていた。

上述のように、今後のグリーンプロセスの要請に基づく必然性に立脚し、溶媒としては水のみを用いることにし、それにより対象金属を浸出ならびに単離するためには、その物性を適宜、温度と添加剤により調整する方法を検討することとした。すなわち、LiB 電池リサイクル技術として、水熱混合溶媒系を物性可変性溶媒と定義し、正極材料の単離濃縮プロセスの萌芽技術を具現化する。水熱有機酸浸出を中核とする湿式製錬プロセスにおいて、物性可変溶媒である水熱混合溶媒系において、金属単離の可能性を探索する。まず、水熱有機酸浸出において、有機酸および条件を選定することで Mn を単離する。その後、Li、Co、Ni を含む有機酸水溶液に適宜配位子を加える。ここで、Ni および Co とは、疎水性錯体を組む配位子を存在させ、それぞれを順次析出させ、固液分離により濃縮する。その後、Li を含む有機酸水溶液に適宜酸を混合することで、リチウムを析出させ、固液分離により濃縮させる。それぞれの錯体から金属を錯体や塩として回

収し、配位子は再度利用可能とする。水熱有機酸浸出は未だ萌芽段階にある新規湿式法であり、それに対して適宜配位子を添加することで、Co、Ni、Mn を高速・高効率で単離・濃縮する技術を開発する。

当該萌芽研究ではまず、水熱混合溶媒に対し、グリシンを添加剤とした系に注力し、NCM (Ni-Co-Mn 三元系) LiB 正極材の湿式製錬においてまず、Mn 分離性能について確認した。その後、Mn が分離された後に処理溶液に残存する、Ni、Co、Li を順次分離した。ここでは、検討例の豊富なクエン酸を添加剤とした系について検討をし、グリシンの場合も同様と想定した。最後に、二酸化炭素を分離剤として利用できる可能性を検討すべく、Li 分離に対し二酸化炭素の利用について検討した。

### 3. 研究の方法

#### (1) Mn 単離条件探索

Mn の分離性能については、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) およびグリシンを用いた。本実験に使用した水は蒸留水製造装置を用いて製造した蒸留水を超純水製造装置にて精製した超純水を用いた。実験をマイクロ波加熱装置およびオートクレーブ反応装置で行った。マイクロ波加熱装置では、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  0.05 g および 0.5 mol/L に調整したグリシン水溶液(4.95 g)を合わせて 5.0 g になるように耐圧ガラス容器に仕込み、強力攪拌子を投入して攪拌した後、マイクロ波加熱装置に取り付けて外装チューブで耐圧ガラス容器を密閉した。次に、不活性ガスである  $\text{N}_2$  を用いて耐圧ガラス容器内の気相を 1.7 MPa に加圧・置換した。また、耐圧ガラス容器と外装チューブ間の空気を真空ポンプにより脱気することで、耐圧ガラス容器の熱伝導を最小限に抑え、外装チューブの融解を防止した。耐圧ガラス容器に挿入した熱電対で反応溶液の温度を測定し、コントローラによって制御した。所定温度 (150 ~ 200 °C) で所定時間 (5 ~ 120 min) 水熱処理を行った後、反応容器を水で急冷し、吸引濾過により固体残渣と分離することにより回収液を得た。オートクレーブ反応装置では、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (1.5 g)および 0.5 mol/L グリシン水溶液(150 mL)を総体積 300 mL のテフロン製の容器に仕込み、攪拌子によって攪拌した後、オートクレーブ反応装置に取り付けて容器を密閉した。テフロン製の容器に挿入した熱電対で反応溶液の温度を測定し、コントローラによって制御した。所定温度 (200 °C) で所定時間 (120 min) 水熱処理を行った後、反応容器を自然冷却し、吸引濾過により固体残渣と分離することにより回収液を得た。浸出率は、原料に含まれる金属ベースとして算出した。

#### (2) Ni および Co 分離条件検討

Li、Co および Ni を含んだ水溶液にジメチルグリオキシム(DMG、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ )を加えることによる Ni の分離を目指し、Ni の沈殿形成に対する pH、DMG/Ni の影響を調査した。その後、最も Ni を回収できた水溶液にシュウ酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ )を加えることによる Co の回収を目指し、Co の沈殿形成に対する pH、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{Co}$  の影響を調査した。また Ni、Co を最もよく分離できた際の沈殿物の同定および純度を評価した。正極材料として、試薬であるコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )を使用した。浸出剤として、クエン酸( $\text{H}_3\text{Cit}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ )に超純水を加えて調製した 0.4 M クエン酸水溶液を用いた。沈殿剤として、ジメチルグリオキシム (DMG、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ )、シュウ酸アンモニウム 2 水和物( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )に超純水を加えて調製した 0.3 M シュウ酸アンモニウム水溶液を用いた。なお DMG は粉末として加えた。pH 調整剤として、水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ )に超純水を加えて調製した 10 M 水酸化ナトリウム水溶液およびクエン酸に超純水を加えて調製した 2.3 M クエン酸水溶液を用いた。

0.75 g の  $\text{LiCoO}_2$  および  $\text{LiNiO}_2$  と 150 ml の 0.4 M  $\text{H}_3\text{Cit}$  をオートクレーブに仕込んだ。熱電対を用いて反応液の温度を測定し、コントローラにより制御した。反応温度 200°C、反応時間 30 min および攪拌速度 300 rpm で反応させて Li、Co および Ni を含んだクエン酸浸出液を得た。浸出液の pH は 3.3 だった。

Ni の分離は、ビーカーに入れた浸出液に 10 M  $\text{NaOH}$  を加えて pH(3.3 ~ 8.0)を調整した後、DMG 粉末(DMG/Ni=2.0~4.0)を添加した。ホットプレートスターラー上で反応温度 室温、反応時間 2 h、攪拌速度 400 rpm で反応させた。反応後、吸引濾過により沈殿物と回収液を得た。Co の分離は、最も Ni が分離できた条件で得られた溶液をビーカーに入れ、2.3 M  $\text{H}_3\text{Cit}$  を用いて pH(原液の pH ~ 2)を調製した後、0.3 M  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{Co}=1.5 \sim 3.0$ )を添加した。ホットプレートスターラー上で反応温度 50°C、反応時間 2 h、攪拌速度 400 rpm で反応させた。反応後、吸引濾過により沈殿物と回収液を得た。

回収溶液中の各金属の濃度を ICP-AES により定量し、各金属の回収率を原液中の金属重量を基準として算出した。得られた沈殿物を XRD により分析した。また得られた沈殿物を塩酸( $\text{HCl}$ )で溶解させた液中の各金属の濃度を ICP-AES により定量し、各金属の純度を算出した。

#### (3) Li 単離

Ni および Co を分離した後の、水熱有機酸浸出液に対して検討した。pH 調整剤として、水酸

化リチウム・一水和物(LiOH・H<sub>2</sub>O)に超純水を加えて調製した 3.5 M LiOH および H<sub>3</sub>Cit に超純水を加えて調製した 2.3 M H<sub>3</sub>Cit を用いた。Ni および Co を分離した後の水熱有機酸浸出液(pH = 3.7)10 g をビーカーに入れ 0.6 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を加え、反応時間 30 min、攪拌速度 400 rpm で反応させた。その後、吸引濾過により沈殿物と回収液を得た。この際、0.6 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 添加後の pH(9~12)、0.6 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の添加量(PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Li = 0.33 ~ 0.66)、0.6 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 添加時の温度(20°C および 50°C)が沈殿形成に与える影響を調べた。pH の調整には 3.5 M LiOH、2.3 M H<sub>3</sub>Cit を用いた。

回収溶液中の Li の濃度を ICP-AES により定量し、Li の回収率を原料水溶液中の Li 重量を基準として算出した。得られた沈殿物を XRD により分析した。また得られた沈殿物を塩酸(HCl)で溶解させた液中の各金属の濃度を ICP-AES により定量し、Li の純度を算出した。

#### 4. 研究成果

##### (1) Mn 単離条件探索

マンガネン酸リチウムの浸出反応をグリシン濃度 0.5 mol/L、パルプ密度 10 g/L の条件で検討した。Li は反応温度および反応時間の増加にともない浸出率が増加した。また、反応時間 0-15 min において浸出率は大きく増加し、15 min 以降は緩やかに増加したことから、浸出反応は 2 段階であると考えられる。反応温度 200°C、反応時間 5min の Li の浸出率は 32.1%であり、反応時間 120 min の場合の浸出率は 95.4%となった。120 min 際の浸出した Li の物質量は  $2.64 \times 10^{-4}$  mol であった。一方で Mn は各温度で 0-15 min において、浸出率は増加したが、それ以降の浸出率は大きく変化せず、反応温度 200°C、反応時間 5 min の浸出率は 6%であり、120 min の場合の浸出率は 11%であった。Mn が反応初期にのみ浸出した理由は、水熱浸出による粒子の急激な温度上昇により結晶構造が変化し、粒子表面に存在する Mn がわずかに浸出したと考える。実際、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> はスピネル型構造であり、スピネル型酸化物の多くは自発的な結晶歪が生じることが知られている。反応温度 200°C、反応時間 120 min の際に浸出した Mn の物質量は  $6.22 \times 10^{-5}$  mol であった。このときの浸出した Li および Mn のモル比 Li/Mn (mol/mol)は、4.2 であり、原料の組成比の 0.5 より大きいことから Li の浸出量が著しく大きいことがわかる。これより、グリシンは Mn に対して浸出剤として機能しなかったことから、Mn が単離できる可能性が示唆された。

残存した固体が、Mn 化合物であることを確定させるために、反応容積が大きいオートクレーブ反応装置(300 mL)を用いて実験を行った。ここで、オートクレーブ実験においても、Li および Mn の浸出率はそれぞれ 99.5%、7.6%であったことから、Mn の分離効率は 91.9%である。この浸出率は、同条件におけるマイクロ波加熱装置の実験で得られた値と同程度であった。回収した溶液を吸引ろ過することにより、浸出液および固体残渣を回収した。固体残渣の同定を行うことで Mn 分離の評価を行なった。XRD 分析から、固体残渣は Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> であることが確認できた。さらに、固体残渣を塩酸に溶解させ、得られた水溶液を ICP にて金属を定量した。その結果、Mn の純度は 99.3%であった。これより、グリシンを用いた LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の水熱浸出によって、Mn を単離できる可能性が示された。

##### (2) Ni および Co 分離条件検討

###### ① Ni 単離条件

Ni、Co、Li が溶解する溶液に、DMG を添加した際の、各金属の析出・単離に与える溶液 pH の影響を調査した。その結果、pH = 3.3~5 で 95%以上の高い Ni 回収率を達成した。pH = 6~8 では pH が増加するにつれて Ni 回収率が減少した。また pH=3.3 および 4 では、Li や Co がわずかに溶液から回収された。これらの結果から、DMG による Ni 分離には pH = 5 が最も適していた。しかし、これでは原料溶液が pH = 3.3 であることから、pH 調整が必要である可能性が示された。ここで、本研究では、DMG/Ni を増やして(既報では DMG/Ni = 2.0)、pH を変化させる実験を行っている。このことにより、沈殿形成に最も適した pH でない場合であっても添加する沈殿剤の量を増やすことにより平衡を沈殿形成側に傾けることができる可能性がある。すなわち、適切な DMG 添加量を検討することで、工程が増える要因となる pH 調整を回避できる可能性が示唆された。そこで次に、DMG 添加時の各金属の回収率に対する DMG/Ni の影響を調査した。その結果、DMG/Ni が増加するにつれて Ni 回収率は増加し、DMG/Ni が 2.5 以上のとき高い Ni 回収率を達成した。しかし DMG/Ni = 3~4 では DMG/Ni が増加するにつれて Li や Co の回収率が増加し、ともに 10%~20%程度となった。これらの結果から DMG による Ni 分離には DMG/Ni = 2.5 が最も適していると言える。

###### ② Co 単離条件

Ni の分離工程において、pH を 5.0 とした場合と 3.3 とした場合でほぼ同等の Ni の回収率を達成できたのにも関わらず、溶液の様子が大きく異なったことからそれぞれに対して Co 分離を試みた。

###### pH = 5.0 で Ni 分離を行った溶液に対する Co 分離

pH を 5.0 として Ni 分離を行った溶液の pH は 4.6 であった。そこで、この系に対し、0.3 M

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を添加し、溶液 pH が各金属の回収率に及ぼす影響を検討した。pH が 2 ~ 4 において、析出物が確認されたが Co の回収率は 60%程度で変化しなかった。pH が 4.6 のとき、沈殿を形成しなかったのは、pH が増加するにつれて NH<sub>3</sub> と Co<sup>2+</sup>の結合が C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>との結合に対して優勢になり、ヘキサアンミンコバルト(II)イオン[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>を形成することが原因と考える。続いて、Co の分離に適した 0.3 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の添加量を調べるために原料の pH を 2 に調整し、C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Co 比が 1.5 ~ 3.0 になるように 0.3 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を加えた。その結果、いずれの添加量においても Co の回収率は 60%程度で変化しなかった。

#### pH = 3.3 で Ni 分離を行った溶液に対する Co 分離

pH を 3.3 として Ni 分離を行った溶液の pH は 3.2 であった。そこで、0.3 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 添加時の pH が各金属の回収率に及ぼす影響を調べた。pH を 2 および 3.2 としたいずれにおいても高い Co 回収率を達成した。pH 3.2、C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Co 比を 1.5 としたとき、Co 回収率は 94.4%であった。

#### ③ Ni および Co 単離条件の考察

①および②に示すように、Ni の分離のために DMG を加える際の pH によって、後の Co の分離工程において Co の回収率が大きく異なった。pH を 3.3 および 5.0 で DMG を添加した後の溶液の色が大きく異なったことから、pH を 5.0 とした場合は、pH を 3.3 とした場合には起こらない反応が溶液内で起きていると推測される。この理由としてプロトン濃度が高い場合すなわち pH が低い場合には DMG が溶液に起こす変化が抑制されるためと考える。

#### ④ Ni および Co 析出物の同定および純度

##### Ni 析出物

pH = 3.3、DMG/Ni 比 = 2.5 の条件で得られた沈殿物について評価を行った。獲得した沈殿物を XRD 分析で同定した。その結果、沈殿物は Ni-DMG 錯体(C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>NiO<sub>4</sub>)のものと合致した。また沈殿物を HCl により溶解させた液中の金属濃度を ICP-AES によって測定したところ、Ni の組成が理論値と近いことから、獲得した沈殿物は Ni-DMG 錯体であることが判明した。また元素組成から算出した Ni 純度は 95.8%であった。

##### Co 析出物

pH = 3.2、C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Co 比=1.5 の条件で得られた沈殿物について評価した。沈殿物を XRD 分析により同定したところ、シュウ酸コバルト・二水和物(CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O)のものと合致した。また沈殿物を HCl により溶解させた液中の金属濃度を ICP-AES によって測定したところ、Co の組成が理論値と近いことから、この結果からもシュウ酸コバルト・二水和物であると判明した。また元素組成から算出した Co 純度は 96.2%であった。

#### (3) Li 単離

pH を測定しながら、原料(pH = 3.7)に 0.6 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(pH = 12.5)を加えていくと、pH が 9 程度のとき沈殿の析出が確認された。確認後、吸引濾過により沈殿物と反応液に分けたところ桃色の沈殿物が得られた。外観から、析出物には Li と Co が含まれている可能性が示唆された。ここで、Co の析出は PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>と反応したことによるものではなく 0.6 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の添加により水溶液の pH が増加したことによるものと考えた。これらから、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>以外の溶液を用いて pH を増加させれば Co のみを沈殿させることができ、固液分離後 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を加えることで純度の高い Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を得られると考えた。Co(II)種の全体的な溶解度は pH が 10.6 のときに最も小さくなるという報告から 3.5 M LiOH を用いて 0.6 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>添加前の pH を 10.6 に調整することに決定した。pH = 9 ~ 11 の間では pH が増加するにつれて Li の回収率は増加したが、pH が 12 のときには減少した。Li の回収率は pH が 11 のとき最も高くなった。また、原料を 50℃に加熱してから 0.6 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を加えた場合の方が室温で加えた場合に対し、Li の回収率が大きく増加した。この際の反応の様子を観察した結果、沈殿が形成されるまでの時間が 50℃の方が短かった。このことから温度が高くなることで結晶核の形成が促進されたためと考える。

Li の回収率に対する PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/Li の影響を調査した。その結果、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/Li を 0.33 ~ 0.66 の間で変化させても Li の回収率に大きな変化は見られなかった。50℃、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/Li = 0.66 のとき、Li の回収率は 94.5%となり最大となった。50℃、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/Li = 0.66 の条件で得られた沈殿物について評価した。得られた沈殿物を XRD 分析で同定したところ、沈殿物のピークの全てが Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>のものと合致していた。また沈殿物を HCl により溶解させた液中の金属濃度を ICP-AES によって測定することで沈殿物の元素組成を算出した結果、Li 純度は 99.9%であった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Azuma Daiki, Aikawa Tatsuya, Hiraga Yuya, Watanabe Masaru, Smith Jr. Richard Lee	4. 巻 45
2. 論文標題 Kinetic Study of Hydrothermal Leaching of Lithium Cobalt Oxide with Citric Acid	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU	6. 最初と最後の頁 147 ~ 157
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1252/kakoronbunshu.45.147	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shibazaki Kensuke, Azuma Daiki, Watanabe Masaru, Kishita Atsushi, Hiraga Yuya, Miyazaki Hideki	4. 巻 46
2. 論文標題 Hydrothermal Organic Acid Leaching of Positive Electrode Material of Lithium-Ion Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU	6. 最初と最後の頁 167 ~ 175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1252/kakoronbunshu.46.167	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zheng Qingxin, Watanabe Masaru, Iwatate Yuta, Azuma Daiki, Shibazaki Kensuke, Hiraga Yuya, Kishita Atsushi, Nakayasu Yuta	4. 巻 165
2. 論文標題 Hydrothermal leaching of ternary and binary lithium-ion battery cathode materials with citric acid and the kinetic study	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids	6. 最初と最後の頁 104990 ~ 104990
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2020.104990	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zheng Qingxin, Shibazaki Kensuke, Ogawa Tetsufumi, Kishita Atsushi, Hiraga Yuya, Nakayasu Yuta, Watanabe Masaru	4. 巻 5
2. 論文標題 Continuous hydrothermal leaching of LiCoO <sub>2</sub> cathode materials by using citric acid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Reaction Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 2148 ~ 2154
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0RE00286K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zheng Qingxin, Shibazaki Kensuke, Hiramasa Seiya, Iwatate Yuta, Kishita Atsushi, Hiraga Yuya, Nakayasu Yuta, Watanabe Masaru	4. 巻 9
2. 論文標題 Glycine-Assisted Hydrothermal Leaching of LiCoO <sub>2</sub> /LiNiO <sub>2</sub> Cathode Materials with High Efficiency and Negligible Acid Corrosion Employing Batch and Continuous Flow System	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 3246 ~ 3257
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.0c08703	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 レア金属の浸出方法、レア金属の分離方法及びレア金属抽出用抽出剤	発明者 渡邊賢、柴崎絢介、 スミスリチャード リー	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-166322	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	Smith Richard Le  (Smith Richard)  (60261583)	東北大学・環境科学研究科・教授     (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------