

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H04307

研究課題名(和文) 有機金属錯体の沸点差を利用したリチウムイオン電池からの革新的レアメタル分離回収

研究課題名(英文) Separation and recovery of rare metals from Li ion battery by utilizing boiling point difference of organic-metal complex

研究代表者

三木 貴博(MIKI, Takahiro)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30312606

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：アセチルアセトンとレアメタルを含む試料と反応させ、ガスの有機錯体を生成させ液化有機溶媒を回収した。使用済みLIBはCo, Li, Mnなど金属酸化物の混合物からなっていた。本プロセスでは種々の酸化物からなる混合物においてもそれぞれに対応する異なる有機溶媒を用いる必要はなく、単一のガス化有機溶媒を用いて、これらの金属を含む有機金属混合ガスを生成させ、LIBに含まれるすべての金属を同時に回収できる。本方法は全く新しい原理による元素分離法であり、ダウンリサイクルではなく、水平リサイクルやアップサイクルが可能である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我が国はレアメタル(Cr, Ni, Co, Mo, Tiなど)資源をほとんど有していないにもかかわらず、世界最大のレアメタル消費国である。近年のこれらの資源は枯渇化が懸念されその輸入は年々困難になってきている。このため、レアメタルを含むスラグからのレアメタルの回収に関して多くの研究が行われてきたが、それぞれに環境負荷やコストなどの問題点があり、まだ多くの改良が必要であった。有機溶媒としてアセチルアセトンを用い、比較的低い反応温度で、金属抽出、分離、回収は可能であることを、実験的に示すことができた。

研究成果の概要(英文)：Acetylacetone was reacted with samples containing rare metals to form organic complexes of gases and recover the liquefied organic solvent. The spent LIB was composed of a mixture of metal oxides such as Co, Li, and Mn. This process does not require the use of different organic solvents for each of the mixtures of various oxides, but uses a single gasification organic solvent to produce an organometallic mixture containing these metals, allowing the simultaneous recovery of all the metals contained in the LIB. This method is an element separation method based on a completely new principle, and allows horizontal recycling and upcycling instead of downcycling.

研究分野：金属プロセス工学

キーワード：レアメタル

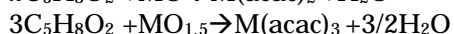
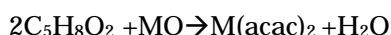
## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

我が国はレアメタル(Cr, Ni, Co, Mo, Ti など)資源をほとんど有していないにもかかわらず、世界最大のレアメタル消費国である。近年のこれらの資源は枯渇化が懸念されその輸入は年々困難になってきている。各種レアメタルを大量に使用しており、これらの供給不足は産業の存亡にかかわる大きな問題となる。このため、レアメタルを含むスラグからのレアメタルの回収に関して多くの研究が行われてきたが、それぞれに環境負荷やコストなどの問題点があり、まだ多くの改良が必要である。

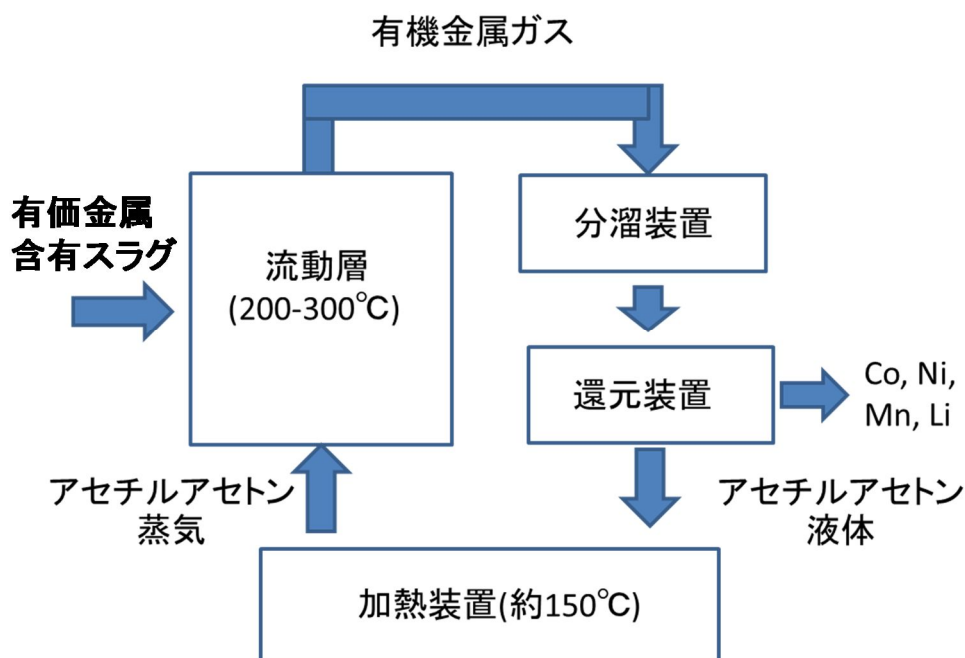
### 2. 研究の目的

アセチルアセトンの化学式は  $C_5H_8O_2$  であり沸点は  $140^\circ C$ 、共役塩基は  $C_5H_7O_2^-$  でアセチルアセトナート(acac)と呼ばれる。このアセチルアセトナートは多くの金属イオンと錯体を形成し、有機溶媒に可溶である。例えば、M 酸化物とアセチルアセトンの反応は以下で表すことができる。



このようにして得られる金属錯体を利用して、以下のシステムを考案した。

- (i) 酸化物をガス化させた有機溶媒と反応させ、有機金属ガスを生成・抽出
- (ii) 有機金属錯体のガス化温度差を利用して有機金属錯体を分離
- (iii) 分離した有機金属錯体を水素等と反応させ、金属を回収
- (iv) 再生した有機溶媒は循環して利用



そこで、本研究では、有機溶媒としてアセチルアセトン(acetylacetone)を用いて比較的低い反応温度で、有価金属を分離回収する試験を試みた。

### 3. 研究の方法

#### (1)アセチルアセトンを用いたレアメタルの抽出

4ツ口フラスコに100mlのアセチルアセトンを入れ、マントルヒーターに設置した。側面の口はガス吹込み、温度計に利用し、余った一つはゴム栓をして塞いだ。中央の口には反応管を通したゴム栓を用いた。反応管にはガラスフィルターをセットし、その上に反応させる試料を置いた。本研究では、試料として試薬  $Fe_2O_3$ 、 $Co_3O_4$ 、 $MnO_2$  を用いた。反応管上部はゴム栓をし、反応管と冷却器はシリコン管で接続した。反応管をリボンヒーターで覆い加熱を行い、熱電対はリボン

ヒーターに差し込みでフィルター的位置での温度測定を行った。キャリアガスの Ar は 50cc/min とし、マントルヒーターは 140 に加熱した。また、ガラスフィルターの位置の温度を 250 と制御し、実験を 80 分行った。

#### (2)有機金属錯体の分離

(1)で得られた液を加熱し、アセチルアセトン揮発回収することにより、金属錯体が晶出する。その晶出物中の各金属をガス化温度差を用いた分離を試みた。試料として試薬  $\text{Al}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 、または、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ を用いた。試薬を 20mg 秤量し、加熱容器にセットした。次に加熱容器と冷却部分を連結して分離装置とし、冷却部分に 20 の冷却水を循環させた。真空ポンプで 7Pa 以下まで減圧し、その後所定の温度に加熱していたオイルバスに装置を浸漬した。所定の時間経過後、昇華装置をオイルバスから取り出し、大気圧まで昇圧、空気中で徐冷して、冷却部分に堆積した錯体と、加熱容器に残留した錯体をそれぞれアセチルアセトンに溶解し ICP-OES を用いて分析した。

#### (3)有機金属錯体の還元

分離した有機金属錯体を水素で還元する実験を行った。試薬の  $\text{Co}(\text{acac})_3$  を 170 でガス化し、320 で水素と反応させた。

### 4. 研究成果

#### (1)アセチルアセトンを用いたレアメタルの抽出

アセチルアセトンは無色透明であるが、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MnO}_2$  を用いて回収した液の色はそれぞれ濃いオレンジ、黄色、黒であった。この結果から、アセチルアセトン蒸気は金属酸化物と反応し、液として抽出できることが確認できた。

#### (2) 有機金属錯体の分離

実験の結果、ガス化しやすい順は  $\text{Al}(\text{acac})_3 > \text{Mn}(\text{acac})_3 > \text{Co}(\text{acac})_3$  であった。Co のロス避けながら、Al を分離するための最適温度は本実験装置では 90 である。次に、 $\text{Al}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_3$  をそれぞれ 10mg 混合した試料での 90 に 120 分加熱する実験を行った。期待通りに、ガス化しにくい  $\text{Co}(\text{acac})_3$  を残渣に濃縮することができた。

#### (3)有機金属錯体の還元

金属 Co を回収することができた。有機溶媒としてアセチルアセトンを用い、比較的低い反応温度で、金属抽出、分離、回収は可能であることを、実験的に示すことができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 レアメタルの抽出方法及びレアメタルの回収方法	発明者 佐々木 康、三木 貴 博	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、第7054536号	取得年 2022年	国内・外国の別 国内

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------