# 

		科字研究實助成	事業	研究成:	果報告讀	F			К	AKEN
					令和	6	年	6	月:	3 日現在
機関番号: 14	301									
研究種目: 基盤	研究(C)(一般)									
研究期間: 2021	~ 2023									
課題番号: 2 1	K 0 4 7 3 7									
研究課題名(和2	文 ) 電池材料再資源	化と鉄鋼脱リン効率	化に向けた	=熱力学~	リン酸の	安定	ミ性は	別御可	可能か	?
研究課題名(英)	文)Thermochemical phosphorus fr	studies of phosph om molten iron	ates for	recycling	battery	ma	terial	and	l remov	ring
研究代表者										
長谷川将克	(Hasegawa, Masaka	tsu)								
京都大学・エス	ネルギー科学研究科	・准教授								

研究者番号:40335203

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文):リンは鉄鋼の不純物として除去される一方、肥料や電池材料として再資源化が期待される。リン酸の分離と安定化の制御を目的に「電池材料リサイクルに向けたリン酸の分離」「LiFeP04リサイクルに係る熱力学データベースの構築」「精錬スラグ中のリン酸の安定化」「リン酸を含有する酸化物相の溶体モデルの構築」に取り組んだ。LiFeP04からFeを還元分離し86%のLiを回収できた。リサイクル反応生成物の水への溶解度やP205活量を測定した。Ca2Si04-Ca3P208固溶体については、Ca2+のFe2+置換によりP205活量は低下したが、モデル計算によりそれがCa3P208活量低下に起因することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義 鉄鋼精錬スラグは塩基性酸化物-酸性酸化物-FeO系であるが、リチウムイオン電池正極材料LiFePO4も塩基性酸化 鉄鋼精錬スラクは塩基性酸化物-酸性酸化物-reo系でのるか、リテリムイオン電池圧極約44Lirer04で塩基性酸化 物Li20-酸性酸化物P205-Fe0系と言える。LiFeP04リサイクルから鉄鋼精錬までの幅広い温度域におけるリン酸塩 の活量測定法を確立でき、リン酸塩に関する測定値や文献値の精度を考察した。本研究課題ではLiFeP04からの Li回収反応と溶鉄からの脱リン反応に関わるデータの測定・解析を行った。今後、自動車や再生可能エネルギー 向けの蓄電池の需要が増加し、水素還元鉄では不純物除去での負荷が増大すると予想される。カーボンニュート ラル社会実現に向け、本研究成果を活用しさらに発展させたい。

研究成果の概要(英文):Although phosphorus is one of impurities in liquid steel, phosphorus is expected to be recovered as a raw material for fertilizer and battery. Both of dephosphorization slag in steelmaking process and LiFePO4, which is one of the cathode materials in Lithium-ion batteries, are considered to be basic oxide-P2O5-FeO systems. Based on this consideration, this study has been aimed at determining chemical properties of phosphate in basic oxide-P205-Fe0 systems. In this study, the P205 activities in these systems could be measured in the wide temperature range. When FeO in LiFePO4 was reduced and removed as metallic iron, 86% of Li could be recovered. In dephosphorization slags, the P205 activity decreased drastically when Ca2+ in Ca2SiO4-Ca3P2O5 solid solutions was replaced with Fe2+. In order to realize carbon neutrality, I would like to continue to investigate the chemical properties of phosphate using the present results.

研究分野: 化学熱力学

キーワード: リン酸 電池材料 再資源化 鉄鋼プロセス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

研究代表者はこれまで溶鉄からの脱リン用精錬スラグにおいて、固相と液相の共存関係や成 分活量を測定し、精錬スラグの発生量低減に向けた低塩基度化の限界について評価した(科学 研究費:基盤研究(C)平成27~29年度)。脱リン生成物であるP205は化合物Ca2SiO4中に溶解して Ca2SiO4-Ca3P208固溶体を生成するが、固溶体がCaSiO3と共存する低塩基度スラグを用いても工業 的要請レベルまで溶鉄中のリンを除去できる可能性を示した。Ca2SiO4-Ca3P208固溶体はスラグの 精錬能を支配する固相であり、この固溶体の熱力学的性質を示す溶体モデルを構築した。

また、精錬スラグでは液相生成による反応速度向上が議論されてきたが、脱硫反応と高合金鋼の溶製に関して積極的な固相の活用を検討した(科学研究費:基盤研究(C)平成 30~令和 2 年度)。Ca0-Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub>系包接化合物は液相スラグと比較しても硫黄吸収能が高く、微粉化により低温でも脱硫反応が進行することを示した。高合金鋼溶製スラグである Ca0-Si0<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>0<sub>3</sub>系の Cr<sub>2</sub>0<sub>3</sub>活量を測定し、状態図を平衡計算によって作成することに成功した。

以上のように研究代表者は鉄鋼精錬スラグとして使用される酸化物について固相の役割に注 目し、活量測定と溶体モデルにより熱力学的性質を明らかにしてきた。精錬スラグは一般に塩 基性酸化物-酸性酸化物-Fe0系であることに着目すると、リチウムイオン電池正極材料 LiFeP04 も同様の塩基性酸化物 Li<sub>2</sub>0-酸性酸化物 P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>-Fe0系と言える。本研究課題では<u>使用済み電池材料</u> のリサイクルを目標に、リン酸(P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>)の安定性制御について検討した。

2. 研究の目的

本研究課題では素材生産・リサイクルに関連する高温乾式プロセスのうち、リン酸の分離性/ 安定性の制御による電池材料 LiFePO4 の再資源化と鉄鋼脱リンの効率化について、プロセス設 計・解析の基礎となる研究を行った。以下に4テーマの目的を示す。

(1) 電池材料リサイクルに向けたリン酸の分離

リチウムイオン電池正極材料には LiCoO<sub>2</sub> や LiFePO<sub>4</sub> などが使用されるが、レアメタル(Co や Ni)を含むものは使用済み電池から酸を用いた湿式処理によってリサイクル(レアメタル回収)が行われている。一方、本研究課題で注目した LiFePO<sub>4</sub> は使用する元素が Fe や P と安価であるという特徴が逆にリサイクルを阻んでおり、酸処理よりも低コストのプロセスが求められる。本研究課題では一定温度で酸素分圧を制御した反応管内において LiFePO<sub>4</sub> と添加物との混合物を焼成し、その後水に溶解して Li を回収した。水での Li 回収率の最適条件を明らかにした。(2) LiFePO<sub>4</sub> リサイクルに係る熱力学データベースの構築

Li 回収の最適条件を検討するための熱力学データが揃っていないのが現状である。熱力学デ ータを用いれば、起こりえない反応を判断することや、効率の良い反応経路を考案できる。テー マ(1)のLi 回収反応に関わる熱力学データ(生成物の P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>活量や水への溶解度)を測定した。 (3)精錬スラグ中のリン酸の安定化

溶鉄からの脱リンに用いられる精錬スラグの基本系は Ca0-Si0<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>-Fe0 系であり、脱リン生 成物である P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>は Ca<sub>2</sub>Si0<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>0<sub>8</sub> 固溶体中に取り込まれる。活量は P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>の安定性を表す指標であ るが、Ca0-Si0<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>-Fe0 系液相や Ca<sub>2</sub>Si0<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>0<sub>8</sub> 固溶体への添加物が P<sub>2</sub>0<sub>5</sub> 活量に及ぼす影響は 明らかになっていない。本研究課題では酸化物中の P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>の安定性を理解することを目的に P<sub>2</sub>0<sub>5</sub> 活量と添加物濃度の関係を明らかにした。また、P<sub>2</sub>0<sub>5</sub> 活量や化合物 Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>0<sub>8</sub> の生成 Gibbs エネル ギー変化について測定値と文献値の精度についても考察した。

(4)リン酸を含有する酸化物相の溶体モデルの構築

リン酸 P<sub>2</sub>05の安定性を明らかにするにはテーマ(3)の実験値が不可欠であるが、実験だけで全 ての検討条件を網羅することは現実的ではない。実験値を高精度で再現できる溶体モデルを用 いれば、反応シミュレーションに活用できるとともに、精錬工程の省資源化・省エネルギー化に 向けた新しい温度/組成を提案できる。過去にも報告された溶体モデルがあるが、本研究課題で は酸化物のネットワーク構造を考慮した新しいモデル構築にチャレンジした。

3.研究の方法

(1) 電池材料リサイクルに向けたリン酸の分離

実験に用いた LiFePO<sub>4</sub>の作成方法を示す。出発材料である Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>を混合し、ペレット状に成形した。水分と残存酸素を除去したアルゴンガスを流通させた電気抵抗炉(図1(a))内で、白金プレート上に載せたペレット(図1(b))を 623K において 2 時間保持した。この操作により下記の反応によって生じるガスを除去した。

(1/2) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>=LiFePO<sub>4</sub>+2NH<sub>3</sub>+(7/2)H<sub>2</sub>O+(3/2)CO<sub>2</sub>+CO
(1) 試料を再度ペレット成形し、1073K において 12 時間保持して LiFePO<sub>4</sub> を得た。

LiFeP04、C(グラファイトまたはカーボンブラック)、試薬 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、試薬 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を混合し、ペレット状に成形した。成形した試料を白金プレートに載せ、水分と残存酸素を除去したアルゴンガスを流通させた電気抵抗炉(図1(a))内で1133K まで昇温し、20時間または40時間保持した。得られた試料に蒸留水を加え、マグネティックスターラーを用いて1時間撹拌した。静置後の溶液

に生じた沈殿はメンブレンフ ィルターを用いた真空ろ過に より除去した。ろ過後の溶液 中のLi 濃度を高周波誘導結合 プラズマ発光分光分析法 (ICP)により測定し、Li 回収 率を求めた。

(2) LiFePO<sub>4</sub> リサイクルに係る
熱力学データベースの構築
①リン酸塩の水への溶解度

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>を 様々な割合で混合し、ペレッ ト状に成形した。試料を大気 雰囲気下で 623K に昇温し、2 時間保持した。その後試料を 粉砕・再ペレット成形し、大気 雰囲気下 723K に約 12 時間保



図1 実験装置

持した。得られた試料は粉末 X 線回折に供し、化合物の同定を行った。得られた試料に蒸留水を 加え、マグネティックスターラーを用いて 1 時間撹拌した。溶液中に生じた沈殿は真空ろ過によ り除去し、溶液中の Li、K、P 濃度を ICP により分析して溶解度を求めた。 ②Li<sub>2</sub>0-P<sub>2</sub>0<sub>5</sub> 系の P<sub>2</sub>0<sub>5</sub> 活量の測定

活量の測定対象である Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 混合物を用いてるつぼを作成し、その中に Ag-Cu-P 合金 を挿入した (図1(c))。Ar+H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O 混合ガスを流通させて酸素分圧を制御した電気抵抗炉(図1(a)) 内で試料を 1073K で保持し、平衡させた。Ag-Cu-P 合金中の P 濃度を ICP により分析したが、Cu と P のスペクトルが干渉することを避けるため、モリブドリン酸を用いた溶媒抽出により Cu と P の分離を行った。

(3)精錬スラグ中のリン酸の安定化

出発材料である CaCO<sub>3</sub>、 Si02を混合し、ペレット状に 成形した。試料を大気雰囲気 下1573Kに昇温し、Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>及 び CaSiO<sub>3</sub>を作成した。また Fe、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>の混合物ペレ ットを Ar 雰囲気 1373K で加 熱し、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を合成した。  $Ca_2SiO_4$ ,  $Fe_2SiO_4$ ,  $Ca_3P_2O_8$ , CaSiO<sub>3</sub>混合物でるつぼを作 成し、Cu-Fe-P 合金を挿入し た (図1(c))。図2より実験 温度 1573K において、るつぼ は Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 固溶体 +CaSiO<sub>3</sub>二相共存となり、Ca<sup>2+</sup> の一部はFe<sup>2+</sup>で置換される。

Ar+H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>0 混合ガスを流通 させて酸素分圧を制御した 電気抵抗炉(図1(a))内で試 料を1573Kで保持し、平衡さ せた。Cu-Fe-P 合金試料はモ リブドリン酸を用いた溶媒 抽出によりCuとPの分離を



図 2 CaO-(SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)-FeO 擬三元系の 1573K における相平衡

行った後、Fe濃度とP濃度を ICP により分析した。

(4)リン酸を含有する酸化物相の溶体モデルの構築

溶融スラグに対してはシリケートネットワーク構造を考慮したモデルを構築した。また、一部 の Ca<sup>2+</sup>が Fe<sup>2+</sup>で置換した Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 固溶体に対しては、(SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>と(PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>のアニオン同士、 Ca<sup>2+</sup>と Fe<sup>2+</sup>のカチオン同士が置換し合うと考え、準正則溶体モデルを適用した。

4. 研究成果

(1) 電池材料リサイクルに向けたリン酸の分離

主な試料のLi回収率を図3に示す。多価イオンを含むリン酸塩は水へ難溶であることが知られているが、LiFePO4をそのまま水に溶解した場合のLi回収率は0.6%にとどまり(試料1)、溶解度が極めて小さいことが確認された。LiFePO4に還元剤としてのグラファイトとP205安定化剤としてのLi2CO3あるいはK2CO3を添加し、1133Kで20時間加熱した場合(試料2及び試料3)、Li回収率はそれぞれ68.7%、61.0%に向上した。生成物は(Li,K)3PO4と考えられる。またLiFePO4中

のFe0は還元され、金属Feが生成し たことが確認された。さらなる Li 回 収率向上を目的に LiFePO₄+グラファ イト+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>混合物の加熱時間を 40 時 間に延長したところ(試料4)、回収 率は 86.3%となった。一方、加熱時間 短縮を目的に還元剤としてカーボン ブラックを用いた場合、20時間加熱 でもLi回収率は78.9%となった。試 料3と試料5の比較により、グラフ アイトに比べてカーボンブラックの 反応性が高いことが分かった。 <u>(2)LiFePO<sub>4</sub> リ</u>サイクルに係る熱力学

データベースの構築

#### ①リン酸塩の水への溶解度

図 4 に溶解度とリン酸塩中 の K/Li 比の関係を示す。塩基 性酸化物 (Li<sub>2</sub>0、K<sub>2</sub>0) と P<sub>2</sub>05の モル比が3:1の化合物では、 リン酸塩中のLi がKに置換さ れると溶解度が大幅に大きく なることが分かった。一方、塩 基性酸化物 (Li<sub>2</sub>0、K<sub>2</sub>0) と P<sub>2</sub>05 のモル比が2:1の化合物で は溶解度はほとんど変化しな かったが、Li-rich 側では3: 1の化合物に比べて2:1の 化合物の溶解度の方が大きい



図4 リン酸塩の水への溶解度とK/Li 比の関係

ことが明らかになった。本研究課題におけるリン酸塩の作成ではガスが発生するため単相のみ を得ることは難しく、図4に示した溶解度は相の存在割合を考慮して求めたものである。高精度 で溶解度を測定するためにはリン酸塩の再合成も検討すべきではあるが、本研究成果よりテー マ(1)のリサイクル反応においてLi4P20rを生成する経路も有効であることが示唆された。引き続 き実験を実施していきたい。

②Li<sub>2</sub>0-P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>系のP<sub>2</sub>0<sub>5</sub>活量の測定

本実験での平衡反応は下記で表される。

$2[P]_{Ag-Cu-P}+(5/2)O_2=P_2O_5$	(2)
$K(2) = a_{P205} / (\gamma_P^2 \cdot X_P^2 \cdot P_{02}^{5/2})$	(3)
$P_2O_5+4Li_3PO_4=3Li_4P_2O_7$	(4)
$K(4) = 1/a_{P205}$	(5)

K は反応の平衡定数、γ<sub>P</sub>と X<sub>P</sub>は Ag-Cu-P 合金中の P の活量係数とモル分率、Po2 は酸素分圧であ る。Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>二相共存での P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量 a<sub>P205</sub> は式(5) で規定されるが、実験では制御した P<sub>02</sub> に おいてリン酸塩と平衡する Ag-Cu-P 合金中の P のモル分率 X<sub>8</sub>を求め、式(3)に代入することで値 が得られる。1073KにおいてLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>二相共存でのP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量 a<sub>P205</sub>は8.9×10<sup>-15</sup>と求められ、 酸性酸化物である P205 は塩基性酸化物 Li20 と化合することにより活量が大きく低下して安定化 することが示された。また熱力学データ集よりCa<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>+Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>二相共存でのP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量a<sub>P205</sub>は1073K において 1.1×10<sup>-12</sup> と計算されるが、Ca0 に比べて Li<sub>2</sub>0 の塩基度が高いことから、P<sub>2</sub>0<sub>5</sub> 活量値が 低くなった本実験結果は妥当であると考えられる。

(3)精錬スラグ中のリン酸の安定化

本実験での平衡反応はト記で表される。	
$[Fe]_{Cu-Fe-P} + (1/2) 0_2 = Fe0$	(6)
$K(6) = a_{Fe0} / (\gamma_{Fe} \cdot X_{Fe} \cdot P_{02}^{1/2})$	(7)
$2[P]_{Cu-Fe-P} + (5/2) 0_2 = P_2 0_5$	(8)
$K(8) = \frac{1}{2} \frac{1}{2} \left( \gamma_{P}^{2} \cdot X_{P}^{2} \cdot P_{02}^{5/2} \right)$	(9)
	1 v bbo

K は反応の平衡定数、γ<sub>Fe</sub>と X<sub>Fe</sub>は Cu-Fe-P 合金中の Fe の活量係数とモル分率、γ<sub>P</sub>と X<sub>P</sub>は Cu-Fe-P 合金中の P の活量係数とモル分率、Po2 は酸素分圧である。CaSi03 と共存する Ca2Si04-Ca3P208 固 溶体中の FeO 活量 aFeo と P2O5 活量 aP205 は、制御した P02 において固溶体と平衡する Cu-Fe-P 合金 中の Fe と P の濃度  $(X_{Fe}, X_P)$  を求め、式(7)及び式(9)に代入することで値が得られる。

CaSi0<sub>3</sub>と共存する Ca<sub>2</sub>Si0<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>0<sub>8</sub> 固溶体中の Fe0 活量と固溶体中の Fe<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>置換率の関係を図 5 に示す。Fe<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>置換率が増加するほど Fe0 活量は高くなり、その傾向は Ca<sub>2</sub>Si0<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>0<sub>8</sub> 固溶 体+CaSiO<sub>3</sub>+液相の三相共存域における文献値<sup>[1]</sup>と矛盾しなかった。ここで固溶体中の Ca<sup>2+</sup>の一部 が Fe<sup>2+</sup>で置換されたとき、成分として Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を考えることができる。

2Fe0+Si0<sub>2</sub>=Fe<sub>2</sub>Si0<sub>4</sub>

 $K(10) = a_{Fe2Si04} / (a_{Fe0}^2 \cdot a_{Si02})$ 

(10)(11) 固溶体の組成が同一であっても、 CaSiO<sub>3</sub>と共存するときSiO<sub>2</sub>活量は高 く、CaOと共存するときSiO<sub>2</sub>活量は低 くなる。式(11)よりFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>活量が同 じであってもSiO<sub>2</sub>活量が低いほど FeO活量は高くなると言えるが、これ は図5に示したCaO共存時の文献値 <sup>[2]</sup>がFe<sup>2+</sup>置換により急激にFeO活量が 上昇したことを説明している。すなわ ち、図2において固溶体はCaSiO<sub>3</sub>と 共存するとき低FeO濃度(活量)の液 相と平衡し、CaOと共存するとき高 FeO濃度(活量)の液相と平衡すると いう相平衡関係が熱力学的に妥当な ものであることが示された。

 $Ca_2Si0_4-Ca_3P_2O_8$ 固溶体中の $P_2O_5$ 活量 に及ぼす  $Fe^{2+}/Ca^{2+}$ 置換の影響を図  $6(a)に示す。Ca^{2+}がわずかに Fe^{2+}と置$  $換されても <math>P_2O_5$ 活量は急激に低下す ることが分かった。また固溶体に Gibbs-Duhem 式を適用することにより 活量の測定値から他の成分の活量を 算出した結果を図 6(b)に示す。  $Fe^{2+}/Ca^{2+}$ 置換により  $Ca_2SiO_4$ 活量は ほとんど変化しないが、 $Ca_3P_2O_8$ 活 量は低下する結果となった。した がって、図 6(a)での  $P_2O_5$ 活量の低 下は $Ca_3P_2O_8$ 活量の低下に起因する ことが明らかとなった。

本研究課題での解析を通じて、 リン酸塩中の P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>活量及び化合物 の生成 Gibbs エネルギー変化の測 定値及び文献値のばらつきの原因 は、式(9)中の Cu-Fe-P 合金中の P の活量係数にあると判断した。リ ン酸塩に関する熱力学データはカ ーボンニュートラル社会実現に向 けた水素製鉄においても重要であ り、今後は測定の不確かさを極力 排除する工夫をしながら研究を発 展させていきたい。

(4) リン酸を含有する酸化物相の 溶体モデルの構築

溶融スラグに対してシリケート ネットワーク構造を考慮したモデ ルを構築した。比較的簡単な式に よって測定値を再現することがで きた。 $Ca_2Si0_4$ - $Ca_3P_2O_8$ 固溶体に対し て  $(Si0_4)^{4-}$ と  $(PO_4)^{3-}$ のアニオン同 士、 $Ca^{2+}$ と  $Fe^{2+}$ のカチオン同士が置 換するモデルを構築し、実験値及 び相平衡関係を説明した。また、研 究代表者が過去に取り組んだ科学



図 5  $Ca_2SiO_4$ -Ca\_3P\_2O<sub>8</sub> 固溶体中の FeO 活量と Fe<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>

置換率の関係



図 6 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>固溶体中の成分活量と Fe<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>置換

率の関係

研究費 24510098(基盤研究(C))において得られていた測定データにも同様の考え方を応用して 再解析を行い、その成果も論文投稿した<sup>[3]</sup>。

<引用文献>

R. Matsugi, K. Miwa and M. Hasegawa; *ISIJ Int.*, vol. 57 (2017), No. 10, pp. 1718-1724.
K. Miwa, R. Matsugi and M. Hasegawa; *ISIJ Int.*, vol. 57 (2017), No. 10, pp. 1725-1732.
K. Saito, S. Nagata, Y. Kashiwaya and M. Hasegawa; *ISIJ Int.*, vol. 63 (2023), No. 7, pp. 1178-1184.

#### 5.主な発表論文等

#### 〔雑誌論文〕 計3件(うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件)

1.著者名	4.巻
Saito Keijiro, Kashiwaya Yoshiaki, Hasegawa Masakatsu	63
2.論文標題	5 . 発行年
Solubility and Activity of Iron Oxide in Solid Solutions between Ca2SiO4 and Ca3P2O8 at 1573 K	2023年
3.雑誌名	6 . 最初と最後の頁
ISIJ International	631~638
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.2355/isijinternational.ISIJINT-2022-514	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	

1.著者名	4.巻
Naova Matsushita. Kosuke Awava. Keijiro Saito. Masakatsu Hasegawa	61
2.論文標題	5 . 発行年
Thermochemical Properties of Copper-Iron-Sulfur Alloy as Reference Metallic Phase for Analyzing	2021年
Resulfurization	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
ISIJ International	2929-2936
掲載論文のD01(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.2355/isijinternational.ISIJINT-2021-247	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-

1.著者名	4.巻
Saito Keijiro, Yoshiyuki Makino, Masakatsu Hasegawa	64
2.論文標題	5 . 発行年
Effect of Iron Oxide Dissolution on Thermochemical Property of Solid Solution between Ca2SiO4	2024年
and Ca3P208 at 1 573 K	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
ISIJ International	935-943
掲載論文のD01(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.2355/isiiinternational.ISIJINT-2023-466	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-

# 〔学会発表〕 計10件(うち招待講演 1件/うち国際学会 1件) 1.発表者名

齋藤啓次郎,長谷川将克,柏谷悦章

#### 2.発表標題

(Ca,Fe)2Si04-(Ca,Fe)3P208固溶体中のFe0活量の測定

# 3 . 学会等名

日本鉄鋼協会 第184回秋季講演大会

4.発表年 2022年

### 1.発表者名

齋藤啓次郎,長谷川将克,柏谷悦章,玉田圭太朗,平田健太郎

# 2.発表標題

耐火物成分MgOを含むスラグ中の1573KにおけるFexO活量

3.学会等名 日本鉄鋼協会 第184回秋季講演大会

4 . 発表年 2022年

 1.発表者名 齋藤啓次郎,長谷川将克

2.発表標題 Si02含有スラグに対する新たな溶体モデルの構築

3.学会等名 資源素材学会 関西支部

4 . 発表年

2021年

1.発表者名 長谷川将克

2.発表標題 固液共存不均一スラグに関する熱化学的研究

3.学会等名 日本鉄鋼協会 第183回春季講演大会(招待講演)

4 . 発表年

2022年

1.発表者名 齋藤啓次郎,柏谷悦章,長谷川将克

#### 2.発表標題

FexO-SiO2スラグ中のFexO活量に及ぼすMgO添加の影響

#### 3 . 学会等名

日本鉄鋼協会 第183回春季講演大会

4 . 発表年 2022年

### 1 . 発表者名

齊藤啓次郎,長谷川将克,柏谷悦章,川西咲子

# 2.発表標題

Ca2SiO4-Ca3P2O8固溶体中の成分活量に及ぼすFeOの影響

3.学会等名日本鉄鋼協会 第186回秋季講演大会

4 . 発表年 2023年

1.発表者名 齊藤啓次郎,長谷川将克

2.発表標題
リン酸カルシウムCa3P208のGibbsエネルギー測定を再評価

3.学会等名日本鉄鋼協会 第187回春季講演大会

4 . 発表年 2024年

1.発表者名

Keijiro Saito, Masakatsu Hasegawa

2.発表標題

Activities of components in Ca2SiO4-Ca3P2O8 solid solution at 1573 K

3 . 学会等名

MOLTEN2024(国際学会)

4.発表年 2024年

1.発表者名 平塚美有,齋藤啓次郎,長谷川将克,柏谷悦章

#### 2.発表標題

電池材料の再資源化と脱リンの高効率化に向けたリン酸塩の熱力学

3 . 学会等名

日本鉄鋼協会・日本金属学会 関西支部 学生ポスター発表会

4 . 発表年 2023年

#### 〔図書〕 計0件

#### 〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学プロセス熱化学研究室ホームページ http://www.lupin.mtl.kyoto-u.ac.jp/

6 . 研究組織

 0			
	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