

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：23803

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19872

研究課題名（和文）使用済みリチウムイオン二次電池からのCo/Ni/Mnの同時分離法の開発

研究課題名（英文）Development of simultaneous separation of Co/Ni/Mn from spent lithium-ion secondary batteries

研究代表者

永井 大介（Nagai, Daisuke）

静岡県立大学・食品栄養科学部・准教授

研究者番号：30375323

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：酸化コバルトを核に持つポリマーをオレイン酸ナトリウム（界面活性剤）存在下、Co/Mn/Niのエチレングリコール/NaOH溶液に分散させ、200度で加熱し酸化物生成反応を行い核と同じ酸化コバルトの集積を試みた結果、コバルトを選択的に分離できることが明らかとなった（選択率=94%）。次に、酸化ニッケルを核に持つポリマーをCo/Mn/Niのエチレングリコール/NaOH溶液に分散させ、200度で加熱し酸化物生成反応を行ったところ、優先的にNiを分離できることが確認された（62%）。本研究を通して、核を中心とした結晶成長により、Coを選択的に分離できることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発したCo/Mn/Ni混合溶液中でのCoの選択的分離法は、世界に普及が拡大している電気自動車用のバッテリーであるリチウムイオン二次電池（LiB）のリサイクルに大きく貢献できる重要な技術と成り得る。LiBの正極材に使用されているCo・Mn・Niはレアメタルであるが化学的・物理的性質が類似しているため、コストに見合う分離技術が確立されていない。本研究で開発した技術は海外（米国・中国・欧州）および国内の特許出願を済ませており、今後連携先企業と周辺特許を網羅的に出願することにより世界に普及する可能性が高い技術であるといえる。

研究成果の概要（英文）：A polymer with a cobalt oxide core was dispersed in a Co/Mn/Ni ethylene glycol/NaOH solution in the presence of sodium oleate (surfactant), and heated to 200 °C for oxide formation reaction to attempt accumulation of the same cobalt oxide as the core. The results showed that cobalt could be selectively separated (selectivity = 94 %). Next, a polymer with a nickel oxide core was dispersed in an ethylene glycol/NaOH solution of Co/Mn/Ni and heated at 200 °C for an oxide formation reaction, and it was confirmed that Ni could be preferentially separated (62 %). Through this study, it was found that Co can be selectively separated by crystal growth centered on the nucleus.

研究分野：有価物回収

キーワード：レアメタル リチウムイオン二次電池 金属配位ポリマー 酸化物生成反応 コバルト

様式 F-19-2

1. 研究開始当初の背景

世界で普及が拡大している電気自動車 (EV) バッテリーであるリチウムイオン二次電池 (LiB) を構成する Co・Mn・Ni はレアメタルであり、今後の需要拡大に伴い価格の上昇が懸念されている。国内の鉱山は枯渇している一方で、EV 用の LiB に使用されるレアメタルの量は莫大であり有効な都市鉱山として捉えることができる。しかしながら、Co・Mn・Ni は化学的・物理的性質が類似しているため、コストに見合う分離法が確立されていない (Co・Mn・Ni を全て分離できる方法は、学術論文 1 報・特許 1 件)。そのために、これらは廃棄されるかアスファルトの材料として利用されるのみである。一方、EU (欧州連合) では LiB にリサイクルしたレアメタルの使用量を規制したため (2030 年は Co12%, Ni4%, 2035 年は Co20%, Ni12%)、効率的分離法の開発は急務の課題である。

特に Co は供給不足が深刻で、現在の技術で経済的に見合う可採埋蔵量は 700 万トンであり、2016 年の生産量に試算すると可採年数は僅か 57 年しかない (米国地質調査所)。従って、経済産業省よりリサイクル検討優先鉱種に選定されているが、現時点では効率的な Co 回収技術が開発されていない。

申請者はこれまで、金属配位ユニットとしてチオカルボニル基を有する金属配位ポリマーを合成し、ポリマーの硫黄原子上での金属核を中心とした結晶成長により、化学的性質が類似して分離が困難な白金族同士 (Pt, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) の分離に成功している (特願 2018-019574/特開 2019-137876、平成 30 年度リサイクル技術開発本多賞受賞)。白金族混合水溶液中で、Pt を核に持つポリマー上での還元剤による金属結晶成長により、核と同じ Pt 原子を集積させ、選択回収することに成功している (図 1)。さらに、ポリマーの核を Pt から Pd に変えて分離実験を行ったところ、白金族混合水溶液から Pd を選択的に分離できた。つまり、ポリマー上の核を選択することにより、種々の目的金属を分離できることが明らかとなった。

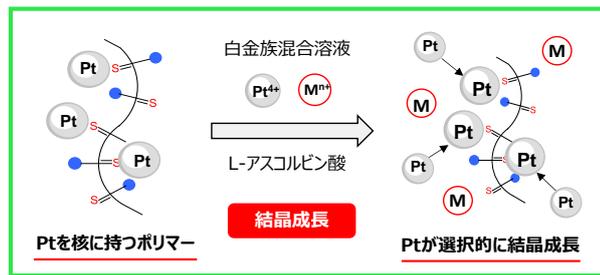


図1. Ptを核に持つポリマーによる白金族同士の分離

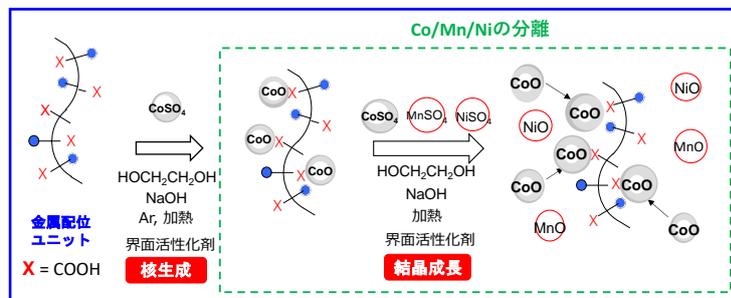
この方法を Co/Ni/Mn の分離に応用することを考えた場合、白金族の標準還元電位が +0.8 V ~ +1.2 V であるのに対し、Co・Ni・Mn は -0.3 V ~ -0.3 V ~ -1.1 V と低いいため還元されにくく、上記の方法を適用することは困難である。

そこで、還元反応より低エネルギーで進行する酸化物生成反応を利用した Co/Ni/Mn 分離を考えた。酢酸コバルトや塩化コバルトをエチレングリコール/水酸化ナトリウム中で加熱すると、 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$ や $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$ を経由し $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$ 中間体が生成し、還元反応が進行するのに対して (J. Balachandran et al., *New J. Chem.* **2016**, *40*, 8632; J. Balachandran et al., *Inorganic Chemistry* **2021**, *60*, 3025)、強酸の塩である硫酸コバルトであれば、エチレングリコール/水酸化ナトリウム中で加熱すると $\text{Co}(\text{OH})_2$ を経由し CoO が生成するのではないかと予想し、原料として使用することにした。また、Co/Mn/Ni はハードなルイス酸金属であるため、金属配位ユニットとしてハードなルイス塩基であるカルボキシ基を選択した。

2. 研究の目的

まず、カルボキシ基を持つ金属配位ポリマーを CoSO_4 が溶解したエチレングリコール/NaOH 溶液中に分散させ、加熱することにより CoO 核を有するポリマーを得る。続いて、 CoO 核を持つポリマーを $\text{Co(II)/Ni(II)/Mn(II)}$ を含むエチレングリコール/NaOH 中で分散させ、加熱することによりポリマー上の CoO 核と同じ CoO を集積させることにより、Co の選択分離を検討した (図 2)。さらに、核を NiO または MnO に変えて Ni および Mn の選択分離を検討した。

また、Co・Mn・Ni を捕集する 3 種類のポリマーを Co/Mn/Ni 混合溶液に加え捕集させることにより、同時に Co・Mn・Ni を分離する複数金属同時分離法を開発することを目的とした。



3. 研究の方法

(1) 金属配位ポリマーの合成

50 mL ニロナスフラスコを窒素置換した後、ジビニルベンゼン (0.72 g, 4.5 mmol)、2,2'-

アゾビスイソブチロニトリル(AIBN, 0.074 g, 0.45 mmol)、ジメチルスルホキシド (DMSO, 22.5 mL)、トルエン (7.5 mL)、アクリル酸 (2.06 mL, 15 mmol) を加えた。その後、凍結脱気を行い 70 °C で 22 時間攪拌した。得られた架橋体をエタノールでソックスレー抽出後、真空乾燥することにより、金属配位ポリマーを得た (80 %, 1.44 g)。

(2) 金属配位ポリマー上での酸化コバルト (CoO) の核生成 (典型例)

分離実験に先立ち金属配位ポリマー上に CoO の核生成を行った。アルゴン雰囲気下でエチレングリコール (20 mL) に金属配位ポリマー (0.6 g)、CoSO₄·7H₂O (1.12 g, 4 mmol)、水酸化ナトリウム (0.16 g, 4 mmol)、オレイン酸ナトリウム (1.21 g, 4 mol) を加え、200 °C で 2 時間加熱還流した。放冷した後、得られたポリマーを蒸留水で洗浄後、真空乾燥し CoO 核を持つポリマーを得た。

(3) CoO 核を持つポリマーによる Co/Ni/Mn 混合溶液からの Co 分離

アルゴン雰囲気下でエチレングリコール (12 mL) に CoO 核を持つポリマー (0.8 g)、CoSO₄·7H₂O (33.7 mg, 0.12 mmol)、NiSO₄·6H₂O (31.5 mg, 0.12 mmol)、MnSO₄·5H₂O (30 mg, 0.12 mmol)、水酸化ナトリウム (31.2 mg, 0.8 mmol)、オレイン酸ナトリウム (0.24 gm 0.8 mmol) を加え 200 °C で 2 時間加熱還流した。放冷した後、得られたポリマーを蒸留水で洗浄後、ポリマーを得た。得られたポリマーをホットプレート酸分解法により、ポリマーを揮発させた後、ポリマーに含まれる金属イオン濃度を原子吸光光度計で測定することにより回収率を決定した。

4. 研究成果

(1) 金属配位ポリマーの合成

50 mL 二口ナスフラスコを窒素置換した後、ジビニルベンゼン、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルスルホキシド、トルエン、アクリル酸を加えた。その後、凍結脱気を行い 70 °C で 22 時間攪拌した。得られた架橋体をエタノールでソックスレー抽出後、真空乾燥することにより、金属配位ポリマーを得た (図 3)。

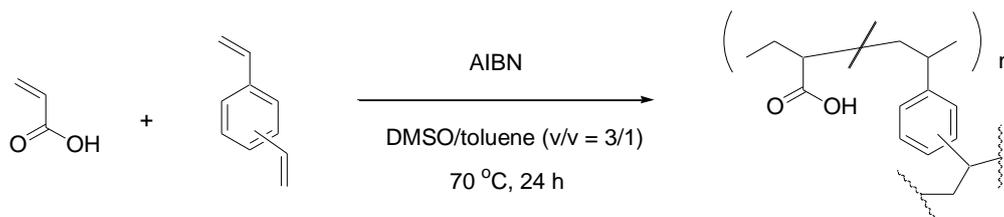


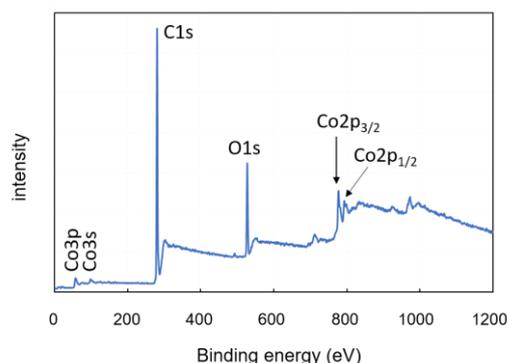
図 3. 金属配位ポリマーの合成

(2) 金属配位ポリマー上での酸化コバルト (CoO) の核生成

分離実験に先立ち金属配位ポリマー上に CoO の核生成を行った。アルゴン雰囲気下でエチレングリコールに金属配位ポリマー、CoSO₄·7H₂O、水酸化ナトリウム、オレイン酸ナトリウムを加え、200 °C で 2 時間加熱還流した。放冷した後、得られたポリマーを蒸留水で洗浄後、真空乾燥し CoO 核を持つポリマーを得た。

核生成後のポリマーの XPS スペクトルを測定したところ、wide-scan スペクトルから Co2p_{3/2} と O1s に帰属されるピークが確認され (図 4a)、narrow-scan スペクトルから Co(II)のピークが確認されたことから (図 4b)、ポリマー上で CoO 核の生成が確認された。なお、narrow scan スペクトルが文献の CoO のスペクトルと類似していたことから CoO 核の生成が支持された (X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages ([X-ray Photoelectron Spectroscopy \(XPS\) Reference Pages: Cobalt \(xpsfitting.com\)](#)))。

(a)



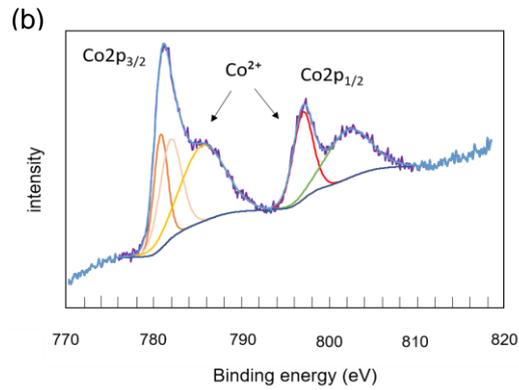


図 4. XPS スペクトル (a) wide scan スペクトル. (b) narrow scan スペクトル.

金属配位ポリマーと CoO 核生成後のポリマーの IR スペクトルを測定した (図 5)。金属配位ポリマーの IR スペクトルで 1694 cm^{-1} に観測されたカルボニル基由来の吸収ピークが、CoO 核生成後のポリマーの IR スペクトルでは高波数側 (1717 cm^{-1}) にシフトし、 1550 cm^{-1} に新しい吸収ピークが観測されたことから、金属配位ポリマーのカルボキシ基が CoO に配位していることが確認された。

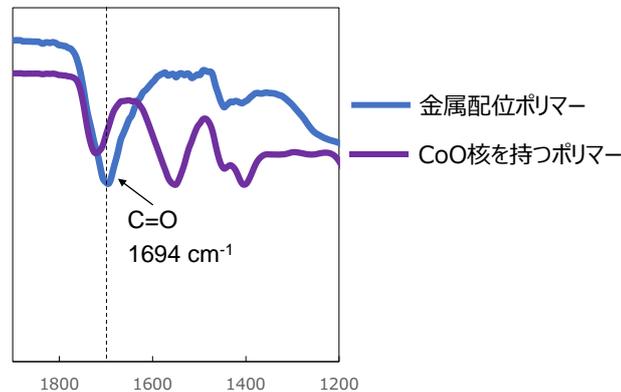


図 5. 金属配位ポリマーと CoO 核を持つポリマーの IR スペクトル

(3) CoO 核を持つポリマーによる Co/Ni/Mn 混合溶液からの Co 分離

アルゴン雰囲気下でエチレングリコールに CoO を核に持つポリマー、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、水酸化ナトリウム、オレイン酸ナトリウムを加え $200\text{ }^\circ\text{C}$ で 2 時間加熱還流した。放冷した後、得られたポリマーを蒸留水で洗浄後、ポリマーを得た。

得られたポリマーをテフロンビーカーに入れ、硝酸、フッ化水素酸を加え、時計皿で蓋をしてホットプレート上で 30 分間加熱した。続いて過塩素酸を加え、時計皿で蓋をしてホットプレート上で 30 分間加熱した。その後、時計皿を外して、そのまま加熱を続け、蒸発乾固させてシロップ状態になったら、ビーカーをホットプレートから外し放冷した。続いて、テフロンビーカーに 1 mol/L 硝酸水溶液を加え、2 分間ホットプレート上で加熱することにより、乾固試料を溶解させた。この溶液を遠沈管に移し遠心分離機 (3000 rpm , 40 分間) にかけて、得られた上澄み液を 10 mL メスフラスコに入れ、 0.1 mol/L 硝酸水溶液を足して全量で 10 mL とした。この溶液を 50 倍希釈し、原子吸光光度計で Co, Mn, Ni の濃度を測定して回収率を決定したところ、Co を選択的 (92%) に回収できることが明らかとなった (図 6)。

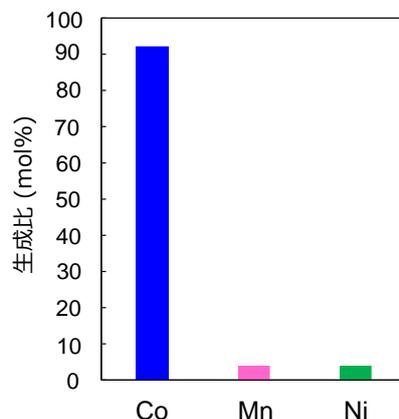


図 6. CoO 核を持つポリマー上での結晶成長による Co 分離

(4) 金属配位ポリマー上での NiO の核生成

分離実験に先立ち金属配位ポリマー上に NiO の核生成を行った。アルゴン雰囲気下でエチレングリコールに金属配位ポリマー、NiSO₄·6H₂O、水酸化ナトリウム、オレイン酸ナトリウムを加え 200 °C で 2 時間加熱還流した。放冷した後、得られたポリマーを蒸留水で洗浄後、真空乾燥し NiO 核を持つポリマーを得た。

(5) NiO 核を持つポリマーによる Co/Ni/Mn 混合溶液からの Co 分離

アルゴン雰囲気下でエチレングリコールに NiO 核を持つポリマー、CoSO₄·7H₂O、NiSO₄·6H₂O、MnSO₄·5H₂O、水酸化ナトリウム、オレイン酸ナトリウムを加え 200 °C で 2 時間加熱還流した。放冷した後、得られたポリマーを蒸留水で洗浄後、ポリマーを得た。

得られたポリマーをテフロンビーカーに入れ、硝酸、フッ化水素酸を加え、時計皿で蓋をしてホットプレート上で 30 分間加熱した。続いて過塩素酸を加え、時計皿で蓋をしてホットプレート上で 30 分間加熱した。その後、時計皿を外して、そのまま加熱を続け、蒸発乾固させてシロップ状態となったら、ビーカーをホットプレートから外し放冷した。続いて、テフロンビーカーに 1 mol/L 硝酸水溶液 (5 mL) を加え、2 分間ホットプレート上で加熱することにより、乾固試料を溶解させた。この溶液を遠沈管に移し遠心分離機 (3000 rpm, 40 分間) にかけて、得られた上澄み液を 10 mL メスフラスコに入れ、0.1 mol/L 硝酸水溶液を足して全量で 10 mL とした。この溶液を 50 倍希釈し、原子吸光光度計で Co, Mn, Ni の濃度を測定して回収率を決定したところ、Ni を優先的に (100 %) で回収できることが確認された (図 7)。

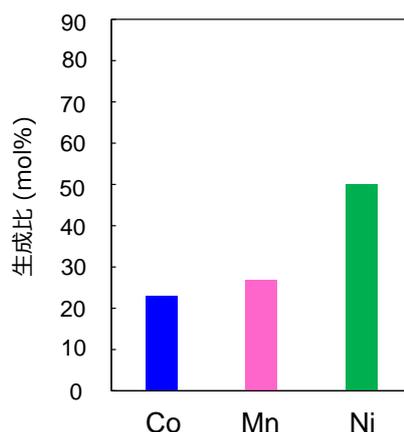


図 7. NiO 核を持つポリマー上での結晶成長を利用した Ni 分離

本研究において、金属配位ポリマーに金属酸化物を核として固定し、核を中心とした結晶成長を行うことにより、核と同じ酸化物が集積されることが明らかとなった。この技術により、Co/Mn/Ni 混合溶液から Co を選択的に分離できることが明らかとなった。Ni 分離においては優先的に分離できたものの課題が残るので Co の分離実験における結晶学理論および拡散速度論を構築することにより選択性を向上させる予定である。さらにこの知見を Mn 分離にも生かし、Co・Mn・Ni 全ての選択的分離が達成された後に、金属同時分離法を開発する予定である。

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 Daisuke Nagai, Naoto Shimizu, Riho Takahashi, Masaru Yoneyama, Takeshi Yamanobe	4. 巻 80
2. 論文標題 Inovation New Route for Preparation of Polyacrylamide Bearing Urethane Group Based on One-Pot Curtius Rearrangement	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Bulletin	6. 最初と最後の頁 4991-5004
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00289-022-04305-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Daisuke Nagai, Naoki Isobe, Tatsushi Inoue, Shusuke Okamoto, Yasuyuki Maki, Takeshi Yamanobe	4. 巻 8
2. 論文標題 Preparation of Various Nanomaterials via Controlled Gelation of a Hydrophilic Polymer Bearing Metal-Coordination Units with Metal Ions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Gels	6. 最初と最後の頁 435
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/gels8070435	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Daisuke Nagai, Yui Nonaka, Takumi Akiyama, Rina Takahashi, Takeshi Yamanobe	4. 巻 276
2. 論文標題 Mutual Separation of Platinum Group Metals via Seed-Mediated Growth on a Polymer with Metal-Coordination Unit	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 119265
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.seppur2021.119265	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 永井大介
2. 発表標題 精密高分子合成を基盤とした環境高分子材料の創成
3. 学会等名 21-1 無機高分子研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 磯部直樹, 井上直人, 山延健, 永井大介
2. 発表標題 金属配位親水性ポリマーと金属イオンの自己集合架橋反応によるゲル形状の作り分け
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 磯部直樹, 井上直人, 山延健, 永井大介
2. 発表標題 金属配位親水性ポリマーと金属イオンの自己集合架橋反応挙動
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 守屋暁人, 大畑幸之祐, 永井大介
2. 発表標題 アシルヒドラゾン骨格を有するポリスチレン誘導体の合成と位置選択的交換反応
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川端功輝, 久野匡慶, 安間有希, 畠山義清, 本堂宏成, 永井大介
2. 発表標題 金属配位親水性ポリマー上での酸化物微粒子生成を利用したCo/Mn/Niの分離挙動
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 守屋暁人, 大畑幸之祐, 永井大介
2. 発表標題 アシルヒドロゾンモノマーのラジカル重合挙動と位置選択的交換反応
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川端功輝, 久野匡慶, 安間有希, 畠山義清, 本堂宏成, 永井大介
2. 発表標題 使用済みリチウムイオン二次電池リサイクルに向けたCo/Mn/Niの選択的分離
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 磯部直樹, 井上直人, 山延健, 永井大介
2. 発表標題 金属配位親水性ポリマーと金属イオンの自己集合架橋反応挙動
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川端功輝, 久野, 安間有希, 岡本衆資, 畠山義清, 本同宏成, 永井大介
2. 発表標題 持続可能なリチウムイオン二次電池リサイクルに向けたCo・Mn・Niの選択的分離
3. 学会等名 第31回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 特許	発明者 永井大介, 安間有希, 久野匡慶, 川端功輝, 本同宏成	権利者 静岡県立大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-63081	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 特許	発明者 Daisuke Nagai, 他4 名	権利者 静岡県立大学
産業財産権の種類、番号 特許、17/976,858 (米国)	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 特許	発明者 Daisuke Nagai, 他4 名	権利者 静岡県立大学
産業財産権の種類、番号 特許、22204539.5 (欧州)	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 特許	発明者 Daisuke Nagai, 他4 名	権利者 静岡県立大学
産業財産権の種類、番号 特許、202211435600.1 (中国)	取得年 2022年	国内・外国の別 外国

〔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
---------	---------