

令和元年6月17日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18271

研究課題名(和文) Coチオシアン酸錯体のゲル化を利用した水溶液中Coの高効率濃縮回収プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of efficient recovery of cobalt from aqueous solution by utilizing gel precipitation of cobalt thiocyanate complex.

研究代表者

白山 栄 (Shirayama, Sakae)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：70758416

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：コバルト(Co)を含む水溶液にチオシアン酸カリウム(KSCN)とポリエチレングリコール(PEG)を添加し、ゲル状化合物中にCoを回収するプロセスについて評価し、成立性を確認した。工程は(1)Coゲル状化合物生成、(2)ゲル状化合物の再溶解とCoの溶媒抽出、(3)Coの電解採取に分けることができる。(1)ではゲル状化合物の生成条件を明らかにするとともに、生成反応式を仮定し反応エンタルピーを求めた。(2)ではゲル化剤の共存がCoの抽出に与える影響と、続く電解で要求されるCo/Ni比を達成する抽出条件、電解時に残存する不純物濃度を明らかにした。(3)では不純物がCoの電着性に与える影響を調査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムイオン電池(LIB)のスクラップから有価元素であるコバルト(Co)を効率よく回収することを目的に提案したプロセスについて、各工程における濃度条件などを定量化し、具体的なプロセス条件を決定するための指針を得ることができた。ゲル状化合物の析出反応に関する定量化と考察は学術的に新しいデータである。さらに、ゲル状化合物を工業的に利用する段階で、ゲル化剤が水溶液中に混入することによる溶媒抽出や電解への影響が明らかになった。従来、製錬の分野では利用されていなかったゲル状化合物を有価元素の回収媒体として考え、積極的に利用できる可能性を示したほか、プロセス設計に必要な知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Recycling process of cobalt (Co) was quantitatively evaluated to confirm its feasibility. In the process, potassium thiocyanate (KSCN) and polyethylene glycol (PEG) were added to aqueous solution containing Co, and Co was recovered in a gel-like compound. The process was divided into three steps; (1) Gel-like compound precipitation, (2) gel-like compound re-dissolution and solvent extraction of Co, and (3) Co electrolysis. In step (1), conditions for an efficient precipitation was clarified. The reaction enthalpy was also calculated on the assumption of a formation reaction formula. In step (2), the influence of the coexistence of the gelling agent on the solvent extraction of Co was investigated. The extraction conditions to achieve the Co/Ni ratio required in the subsequent process was revealed. Then, the concentrations of impurities introduced to the electrolysis process were clarified. In step (3), the influence of impurities on the electrodeposition of Co was investigated.

研究分野：非鉄金属製錬

キーワード：コバルト リサイクル ポリエチレングリコール チオシアン酸錯体 ゲル 溶媒抽出 電解

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電気自動車の普及により、将来リチウムイオン電池(LIB)の製品スクラップが多量に発生すると予測される。LIB の正極材料にはコバルト酸リチウム(LiCoO₂)のほか、材料コスト高の原因となるコバルト(Co) を一部マンガン(Mn) やニッケル(Ni) で置換した三元系材料(LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O₂)が用いられている。使用済み LIB または規格外の工程内スクラップから希少金属をリサイクルするプロセスに関しては正極材料を硫酸などの酸で溶解した後、溶媒抽出により金属元素を相互分離する手法が提案されている。しかし、溶媒抽出によって多元素を相互分離する場合には目的金属元素ごとに異なる抽出剤が必要である。また、経済的・資源的に最も回収優先度の高い Co を分離する前に、不純物金属元素の除去工程が必要である。そこで本研究では、Co のチオシアン酸錯体[Co(NCS)₄]²⁻と高分子が特異な相互作用をもつことに着目し、水溶液中から Co を優先的に、効率よく回収する新しいプロセスを提案した¹⁾。このプロセスは(1) Co ゲル状化合物の生成工程、(2) ゲル状化合物の再溶解と Co の抽出工程、および(3) Co の電解採取工程からなる。

2. 研究の目的

LIB スクラップから Co を効率よく回収するプロセスに関して、Co を含む水溶液中にチオシアン酸カリウム(KSCN)とポリエチレングリコール(PEG)を添加することにより生じるゲル状化合物 K₂[Co(NCS)₄](PEG)_nを Co の回収媒体とする新しいタイプのプロセスを提案した。本研究では提案したプロセスの各工程について、その詳細を定量化してプロセスの成立性を確認し、具体的なプロセス条件を決定するための指針を得ることを目的とした研究を行う。

3. 研究の方法

プロセスの各工程について以下の方法で各条件の定量評価を行った。

(1) Co ゲル状化合物生成工程

(1)- Co ゲル状化合物の生成条件の決定および反応エンタルピーの算出

錯化剤として KSCN、高分子として PEG または TritonX-100 を用いてゲル状化合物の生成実験を行った。TritonX-100 については既に化合物生成の報告が存在し、本研究で提案する PEG を用いたプロセスとの比較のために実験を行った。実験に用いた試薬はすべて試薬特級または一級のものを用いた。Co 源としては硫酸コバルト七水和物(CoSO₄・7H₂O)を用い、PEG については平均分子量 2,700 ~ 3,300 の PEG4000 を用いた。ゲル状化合物の生成実験ではあらかじめ所定の濃度に調製した CoSO₄ 水溶液、KSCN 水溶液を所定の体積比で混合し、最後に高分子の水溶液を加えた。混合後の水溶液中に各化学種が均一に溶解したと仮定した場合、各化学種の濃度範囲は CoSO₄ が 0.005 または 0.025 mol L⁻¹、KSCN 0.125 ~ 0.5 mol L⁻¹、PEG4000 2.5 ~ 25wt%、TritonX-100 0.25 ~ 3.75wt% となるように調製した。実際には条件により、水溶液の混合後ただちにゲル状化合物相が沈殿するため、これらの濃度は条件設定のための便宜的な値である。ゲル相が生じた場合には上澄み溶液相とゲル状化合物相に分離した。上澄み用液相は分析処理に供し、ゲル状化合物相は全量を水に再溶解して所定の体積に希釈したうえで分析試料とした。試料中の Co、SCN⁻、PEG、および TritonX-100 の濃度はそれぞれ下記に示す方法で定量した。室温にて行った実験結果をもとに、ゲル状化合物相への Co の回収率から、高分子として PEG4000 を用いた場合および TritonX-100 を用いた場合の差異を比較した。Co 濃度と高分子濃度を固定した条件下において、ゲル状化合物の生成に必要な KSCN 濃度を決定した。

金属イオン濃度： ICP 発光分光分析装置(ICP-OES, アジレント・テクノロジー製, Agilent 5110)を用いて行った。

SCN⁻： 滴定法により行った。試料中の SCN⁻を AgNO₃ 水溶液によって AgSCN として沈殿した後、余剰の Ag⁺を濃度既知の KSCN 水溶液にて滴定して求めた。指示薬には飽和鉄ミョウバン(NH₄Fe(SO₄)₂)水溶液を用いた。

PEG4000： 紫外分光光度計(日立ハイテクサイエンス製, U-5100)を用いた比色法により行った。Dragendorf 試薬を作成し、試料に添加することにより PEG を呈色した²⁾。

TritonX-100： 分光光度計を用いて波長 275.5 nm の吸光度を測定することにより定量した。分析する上で妨害となる SCN⁻は、分析前に AgNO₃ 水溶液によって AgSCN として沈殿除去した。

PEG4000 を用いた実験については KSCN 0.375 mol L⁻¹ の条件で温度を 5 ~ 50 の範囲で変化させた実験を行った。さらに、ゲル状化合物の生成反応式を仮定し、温度依存性からみかけの反応エンタルピーを算出した。

(1)- 使用済み LIB に含まれる各金属元素のゲル状化合物生成挙動の確認

PEG を用いた条件について、Co の他に、使用済み LIB に含まれると考えられる金属(Li, Ni, Mn, Al, Cu, Fe)各々の硫酸塩水溶液を用いて(1)- と同様の実験を行い、ゲル状化合物生成の有無について確認した。

(2) ゲル状化合物の再溶解と Co の抽出工程

(2)- ゲル状化合物相の再溶解

(1)において PEG4000 を用いて得られたゲル状化合物相を種々の濃度条件でイオン交換水に溶解し、0 ~ 90 の温度範囲で昇温および降温して、ゲル状化合物相の再溶解温度と析出開始温度を求めた。結果から、溶媒抽出工程の初期濃度条件を求めた。

(2)- 溶媒抽出工程に与えるゲル化剤の影響調査と、Co 分離効率の推算

既存の Co 抽出剤および希釈剤を用いた予備実験により、ゲル状化合物生成工程で用いる高分子が溶媒抽出工程に与える影響を調査した。抽出剤として D2EHPA、希釈剤としてキシレンまたはケロシンを用いた。TritonX-100 を高分子として用いた場合には有機溶媒相と水溶液相の分離が阻害されることが分かったため、以下の溶媒抽出実験は PEG についてのみ行った。

溶媒抽出実験に供する水溶液相中の濃度条件は CoSO_4 0.04 mol L^{-1} 、 NiSO_4 $7.2 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ 、 KSCN 0.16 mol L^{-1} 、PEG 5wt%とした。pH 調整は適宜 H_2SO_4 水溶液または NaOH 水溶液を加えることにより行った。有機溶媒相は希釈剤により、抽出剤濃度を 20vol% に希釈した。水溶液相と有機溶媒相を 2:1 の体積比で混合し、25 で 48 時間以上静置した。溶媒抽出実験後の水溶液相中の各化学種濃度決定は(1)にならって行った。水溶液相と有機溶媒相の分離は遠心分離器により行い、有機溶媒相中の各化学種濃度については、分離後の有機溶媒相を等体積の 0.1 mol L^{-1} HNO_3 水溶液または H_2SO_4 水溶液と接触させ、逆抽出後の水溶液相中にすべての溶存化学種が抽出されたと仮定して水溶液相中の化学種濃度を定量した。

Co 抽出剤として D2EHPA または PC-88A を、希釈剤としてキシレンまたはケロシンを用い、Co、および不純物として微量含まれる Ni の抽出曲線を作成し、 SCN^- や PEG の共存が Co/Ni の分離挙動に与える影響を評価した。また、希釈剤としてキシレンを用いた場合について、水溶液相と有機溶媒相の体積比を変化させた実験を行い、Co/Ni の分離に最適な条件を求めた。また、 SCN^- および PEG の有機溶媒相/水溶液相間における分配を調査し、(3)の電解工程に残存する不純物濃度を推算した。

(3) SCN^- および PEG が Co の電解採取に与える影響調査

電解液に持ち込まれる Co 以外の微量不純物の濃度を(2)の結果から予測し、これらが Co の還元挙動に与える影響を調査した。 CoSO_4 0.9 mol L^{-1} 、 NiSO_4 $2.2 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ の混合水溶液または Co の単身水溶液を電解浴に用い、Co 電極上で電気化学測定装置(VersaSTAT3)により分極曲線を取得した。不純物添加の有無による Co 電析挙動の変化を調査するため、 KSCN $3 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ または $6.4 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ 、PEG 100ppm または 1000ppm を添加した電解浴についても測定を実施した。得られた結果および測定後の Co 膜の表面状態の観察から、電解浴中の不純物濃度の許容値について考察した。

4 . 研究成果

(1) Co ゲル状化合物生成工程

(1)- Co ゲル状化合物の生成条件の決定および反応エンタルピーの算出

本研究では比色分析の実施により、ゲル状化合物相中の高分子濃度を定量することができた。ゲルの組成は TritonX-100 を用いた場合 $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4](\text{Triton})_2$ 、PEG4000 を用いた場合 $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4](\text{PEG})_{0.25}$ と決定した。

TritonX-100 を用いた実験において、Triton 濃度 2.5wt% の条件で KSCN 濃度を变化させたところ、Co 濃度 0.025 mol L^{-1} では KSCN 濃度 0.125 mol L^{-1} 以上、Co 濃度 0.005 mol L^{-1} では KSCN 濃度 0.25 mol L^{-1} 以上でゲル相中への Co 回収率が急激に上昇し、80% 程度の Co がゲル相として沈殿した。そこで、 KSCN 濃度を 0.375 mol L^{-1} に固定し、TritonX-100 濃度変化に対する Co 回収率の変化を調査したところ、添加する TritonX-100 の物質量が Co の物質量の 2 倍となるときに Co 回収率は極大値を取ることを確認した。Co 回収率の極大値は Co 濃度にほとんど依存せず、最大で 94% であった。

PEG を高分子に用いた場合、同様に PEG 濃度 12.5wt% の条件で KSCN 濃度を变化させたところ、 KSCN 濃度 0.375 mol L^{-1} 以上で Co の回収率が急激に上昇したが、回収率は TritonX-100 に比べて低く、70% 程度であった(図 1)。Co 濃度 0.025 mol L^{-1} 、 KSCN 濃度 0.375 mol L^{-1} の条件で、Co 回収率の PEG 濃度依存性、および温度依存性を調査した(図 2)。Co 回収率は PEG 濃度の増加に伴って単調に増加した。また、Co の回収率は温度に大きく依存し、低温ほど Co の回収率が高かった。Co 濃度 0.025 mol L^{-1} 、 KSCN 濃度 0.375 mol L^{-1} 、PEG 濃度 25wt%、実験温度 5 のとき、Co 回収率は 95% 以上に達した。

PEG によるゲル状化合物の生成反応について、式(1)のように溶存化学種が直接結びつく反応を仮定し、生成の反応エンタルピーについて考察した。

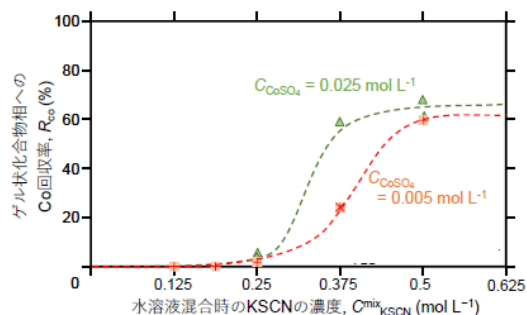


図 1 KSCN 濃度と Co 回収率の関係
($C_{\text{PEG}} = 12.5\text{wt}\%$, 室温)



ここで、水溶液中の溶存化学種の基準を 1 mol L^{-1} とすると、それぞれのイオン濃度は希薄であるため、反応式(1)の平衡定数 K は式(2)であらわされる。

$$K = \frac{a_{gel}}{[K^+]^2 [Co] [SCN^-]^4 [PEG]^{0.25}} \quad (2)$$

ここで、 a_{gel} はゲル状化合物の活量をあらわす。ゲル状化合物の溶解が十分に遅く、 $a_{gel} = 1$ とみなすと、上澄み溶液中の各化学種濃度の分析結果より K を算出できる。これを溶液初期濃度別に $\ln K$ と $1/T$ の関係を調べた。その一例を図3に示す(Co 濃度 0.025 mol L^{-1} , $KSCN$ 濃度 0.375 mol L^{-1} , PEG 濃度 $22.5\text{wt}\%$ ($0.0769 \text{ mol L}^{-1}$))の条件による結果であり、 $\ln K$ と $1/T$ の間に良好な線形関係が得られた。この条件においては van 't Hoff の式

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\frac{\Delta H^0}{T^2}$$

より、反応エンタルピーを $H^0 = -70 \text{ kJ mol}^{-1}$ と求めることができた。そのほかの濃度条件の場合にも概ね良好な線形関係が得られ、求めた反応エンタルピーも負の値を示した。これは式(1)の反応が発熱反応であり、低温において反応が進行し、 Co 回収率が高くなるという事実をよく表している。しかし、各条件において算出された H^0 は $-83 \sim -53 \text{ kJ mol}^{-1}$ の範囲でばらつきがみられた。これは、希薄溶液としての扱いやゲル状化合物の活量を 1 とおいたことに起因すると考えている。実際にはゲル状化合物は水分を含んでおり、温度条件による水の吸脱着についても考慮する必要があると考えられる。

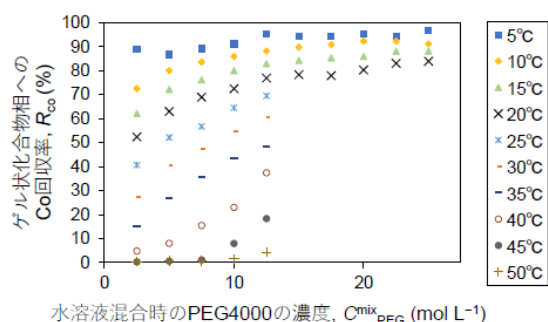


図2 PEG 濃度・温度と Co 回収率の関係 ($C_{CoSO_4} = 0.025 \text{ mol L}^{-1}$)

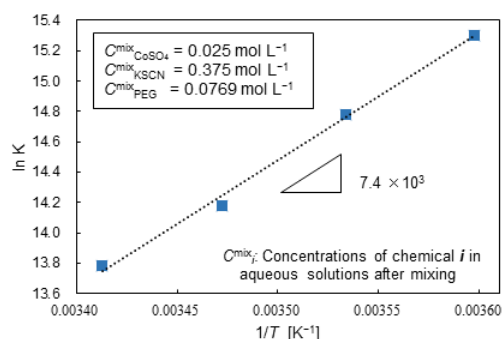


図3 平衡定数 K の温度依存性

(1)- 使用済み LIB に含まれる各金属元素のゲル状化合物生成挙動の確認

不純物元素として考えられる Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Li^+ の単身溶液については、 Co^{2+} がゲル状化合物を生成するゲル化剤の濃度条件であっても均一な液相が保たれており、 Co と分離されることが分かった。 Cu^{2+} は不溶性のチオシアン酸塩を生成し、 Zn^{2+} は白色のゲル状化合物を、 Fe^{3+} は赤褐色のゲル状化合物を生成した。 Fe^{2+} ではゲル状化合物は生成しなかった。これら沈殿物を生じる金属イオンの混在は Co の回収率を著しく低下させるため、本プロセスでは Cu 、 Zn 、 Fe は Co の分離回収に先立って除去しておく必要がある。

(2) ゲルの再溶解と Co の抽出工程

(2)- ゲル状化合物相の再溶解

再溶解実験の結果から、 $25 \sim 35$ の温度範囲において溶媒抽出工程に持ち込まれる水溶液中の Co 濃度を 0.04 mol L^{-1} と見積った。このとき、ゲル状化合物の組成より、水溶液中の SCN^- 濃度は 0.16 mol L^{-1} 、 PEG 濃度は $5\text{wt}\%$ となる。不純物として混入すると考えられる Ni 濃度については、 $Co:Ni = 1:1$ の水溶液からのゲル状化合物の析出実験の結果を参考に、 $7.2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ と推定した。

(2)- 溶媒抽出工程に与えるゲル化剤の影響調査と、 Co 分離効率の推算

金属イオンの抽出はいずれの条件下でも $pH4$ 以上で進行した。希釈剤についてはケロシン希釈の場合、キシレン希釈と比較して金属イオンの高 pH 側での Co 抽出率が下がる傾向にあった。ゲル化剤である SCN^- は 95% 以上、 PEG は 97% 以上が水溶液相中に残存していることが確認された。最終的には逆抽出により有機溶媒相中の Co イオンを水溶液相に移すが、この際に水溶液相に持ち込まれる不純物はさらに少なく、 SCN^- 濃度は $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 以下、 PEG 濃度は 200ppm 以下であった。

本プロセスの溶媒抽出工程は、ゲル状化合物相として回収された Co と、ゲル化剤である SCN^- および PEG との分離を目的としている。しかしながら、LIB のリサイクルを想定した場合(ゲル状化合物生成工程に供される水溶液中に Co と同量の Ni が含まれる場合)、ゲル状化合物中には $Co:Ni = 560:1$ の割合で Ni が混在し、これは(3)の電解工程では許容されない。したがっ

て、Co と Ni の相互分離についても効率の良い条件で行う必要がある。溶媒抽出における金属イオンの相互分離については、分配比および Co と Ni の分離係数を下記のように算出して比較することができる。

$$\text{分配比, } D_i = C'_i / C_i$$

$$\text{分配係数, } \beta_{\text{Co/Ni}} = D_{\text{Co}} / D_{\text{Ni}}$$

ここで、 C'_i および C_i はそれぞれ有機溶媒相中、水溶液相中における金属イオン i の濃度を表す。一例として、図 4 に D2EHPA を抽出剤、キシレンを希釈剤として行った場合の Co/Ni の分離係数に与えるゲル化剤の影響を示す。金属イオン濃度、ゲル化剤である KSCN および PEG の濃度は(2)- で推算された値に調製した。実験により得られた各金属イオンの抽出曲線をもとに、pH3, 4, 5 における有機溶媒相および水溶液相中の金属イオン濃度を推算し、分配係数を求めた。KSCN や PEG の共存により、Co 抽出条件である pH4 以上の領域で Co/Ni の分離係数が下がることが分かった。

Co の電解採取はおおむね Co イオン濃度 0.9 mol L^{-1} 、Ni イオン濃度を $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 以下に抑えた条件下で行われる (Co/Ni 濃度比 40000)。pH4.5 の条件について、有機溶媒相と水溶液相の体積比(O/A 比)を 0.16 ~ 2 に変化させた抽出実験を行った。D2EHPA ではいずれの条件でも分離係数は約 20 であり、相互分離には不十分であった。一方、抽出剤に PC88A を用いた場合は高い分離係数が得られ、O/A 比 0.25 では $\beta_{\text{Co/Ni}} > 2000$ 、O/A 比 0.16 では $\beta_{\text{Co/Ni}} > 7500$ となった。これらの条件下においては、一段の抽出操作で電解工程に必要な Co/Ni 濃度比 40000 を達成することが可能と推算される。

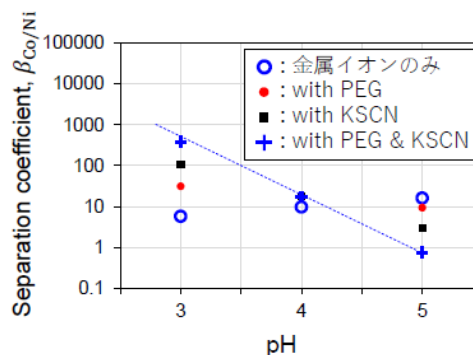


図4 ゲル化剤の有無による Co/Ni 分離係数の比較

(3) SCN および PEG が Co の電解採取に与える影響調査

(2)- の実験において、PC88A を抽出剤、キシレンを希釈剤に用い、O/A 比 0.25 で抽出操作を行った場合、逆抽出後の水溶液中の Co 濃度は 0.176 mol L^{-1} 、SCN 濃度 $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 、PEG 濃度 200ppm であった。実プロセスで電解採取を行う場合は、逆抽出時の O/A 比を操作して Co の濃度を 0.9 mol L^{-1} に濃縮する。この時、液中の不純物も同様の割合で濃縮されるものと仮定した場合、電解工程に持ち込まれる SCN 濃度は最大で $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 、PEG 濃度は最大で 1000ppm となる。KSCN $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ または $6.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 、PEG 100ppm または 1000ppm で分極曲線を取得したところ、Co の電析時の電流密度はいずれの場合も低下した。電析後の Co 膜の表面を光学顕微鏡で観察したところ、SCN の共存は $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ であっても電着性を悪化させる様子が確認された。PEG の共存は 100ppm では大きな影響はなく、平滑な電着膜が得られたが、1000ppm では膜全体に亀裂が観察され、平滑性が失われた。共存条件では樹状成長がみられた。溶媒抽出実験から予測されたゲル化剤の残存に対しても Co の製膜には著しく影響しており、電解前の除去工程が必須であることが分かった。

< 引用文献 >

- 1) S. Shirayama and T. Uda: *Mater. Trans.*, vol. 56, 4 (2015) pp. 610-616.
- 2) Zhiqian Jia, Chunai Tian: *Desalination*, 247 (2009), pp. 423-429.

5 . 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

1. 白山栄, 宇田哲也, 森田一樹: コバルトチオシアン酸錯体とポリエチレングリコールによるゲル生成を利用したコバルトの回収, 資源・素材 2015(松山), [講演番号 1809](2015).
2. 深田恒, 白山栄, 森田一樹: ゲル状化合物を利用したコバルト回収法に関する基礎研究, 資源・素材 2016(盛岡), [講演番号 3205](2016).
3. 白山栄, 八馬健太, 深田恒, 森田一樹: コバルト-チオシアン酸錯体と高分子のゲル状化合物生成における温度依存性, 資源・素材学会 平成 29(2017)年度 春季大会, [講演番号 1101-10-09](2017).

6 . 研究組織

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、研究者個人に帰属されます。