

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656549

研究課題名(和文)キレート錯体化と電気透析法を利用した金属の選択的分離

研究課題名(英文) Selective Separation of Metal Ions via Bipolar Membrane Electrodialysis Coupled with Chelation

研究代表者

飯塚 淳 (IIZUKA, Atsushi)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：70451862

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：正電荷を有する金属イオン同士を容易に分離することができる金属イオンの新たな選択分離方法の開発を行った。バイポーラ膜を利用した電気透析と金属の錯体化を組み合わせることで、錯化剤やpH調整剤の消費の無い金属の選択的分離技術開発を目的とした。Li-Co系、Li-Co-Mn系、In-Al系を対象とした電気透析実験を各種条件のもとで行い、金属の選択的分離が予想通りに行えることを確認した。

研究成果の概要(英文)：A new type of process for separating metals in solution is proposed, and applied to a mixed solution of lithium and cobalt, as in the recycling of waste lithium-ion batteries. When a chelating agent, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), was added to a mixed solution of lithium ions and cobalt ions, almost all the cobalt ions were chelated by EDTA to form anions, whereas lithium ions were hardly chelated, at pH > 4. Electrodialysis of the feed solution was conducted using a three-cell-type electro dialysis system, with a unit consisting of two ion-exchange membranes and a bipolar membrane. Lithium was transported to the lithium recovery cell and cobalt was transported to the cobalt recovery cell, using an applied electric field. The selectivity for each metal in the recovery cell was about 99%. The separation system was also applied to Li-Co-Mn and In-Al systems, and its separation performance was studied.

研究分野：リサイクル工学

科研費の分科・細目：反応・分離工学

キーワード：リチウムイオン電池 選択的分離 キレート剤 バイポーラ膜 電気透析

1. 研究開始当初の背景

金属イオンが溶解した廃液等から貴金属等の所望の有価金属を回収する技術が提案されている。従来法は、沈殿法や吸着、イオン交換の利用等、多岐に渡るが、薬品添加が必要であったり、二次廃棄物の発生がある等の問題を有する場合が多い。

研究代表者らは研究開始当初までに、バイポーラ膜を用いた電気透析法を利用した二酸化炭素やホウ素の分離技術について研究を行ってきた。その際に、当該手法にキレート化剤などの錯化剤の効果を組み合わせることで、各種金属イオンの混合溶液からの金属イオンの選択的分離が、pH 調整剤を必要とせず、また、通常非常に高価な錯化剤も循環利用しつつ可能となることを着想した。

2. 研究の目的

正電荷を有する金属イオン同士を容易に分離することができる金属イオンの新たな選択分離方法の開発を行うことを目的とした。バイポーラ膜を利用した電気透析と金属の錯体化を組み合わせることで、錯化剤や pH 調整剤の消費の無い金属の選択的分離技術開発を目的とした。

3. 研究の方法

図 1 に示す電気透析実験装置を用いて、各種金属の混合溶液を対象とし、バッチ式及びセミバッチ式の電気透析実験を各種条件のもとで行い、その性能を評価した。



図 1 電気透析実験装置の外観
(膜面積: 117.5 cm², 膜間距離: 1.5 mm, ユニットセル数: 10 対, 陽極: ステンレス (SUS), 陰極: 白金メッキチタン (Pt/Ti))

期待されるリチウムとコバルトの分離の模式図を図 2 に示す。別の膜配置も想定されるが、この場合には電気透析槽は、二つの電極間にバイポーラ膜、陽イオン交換膜、バイポーラ膜で区切られたユニットセルを積層させた構造を持つ。ここにリチウムと各種金

属を溶存した液を通液すると、キレート錯体化していないリチウムイオンのみが電気的に分離される。キレート剤 (Y³⁻) とキレート錯体化したその他の金属イオンは陽イオン交換膜を通過できないために残存する。これによって正電荷を有する金属イオン同士を容易に分離する。

バイポーラ膜はその両側に水素イオンと水酸化物イオンを提供することで溶液の pH をコントロールする役割をしている。また、この電気透析システムを用いることでキレート剤が消費されることなく、循環利用することが可能であると期待される。

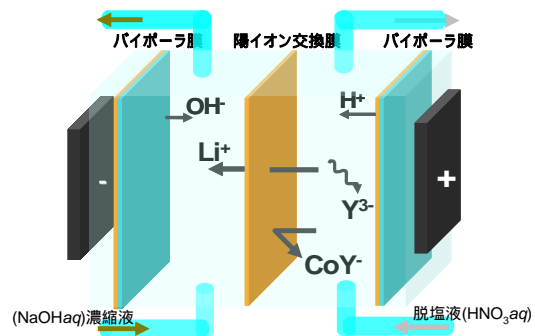


図 2 電気透析槽による Li の選択的分離の模式図

4. 研究成果

研究の初年度にはまずリチウムとコバルトを含む混合溶液を対象とし、キレート化剤として EDTA を選択することで、バッチ式及びセミバッチ式の電気透析実験を各種条件のもとで行った。電気透析室の配置は陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を両方用いる 3 室型で分離実験を行った。

バッチ試験の結果の一例を図 3~5 に示す。図 3 は供給セル内でのリチウムとコバルト濃度の推移を示している。リチウムはキレート剤と錯体を形成しづらいために、どの時間帯においても陽イオンとして存在する。電気透析内には電圧が印可されているために、陽イオン交換膜を通じてリチウム回収セル側に移動する。その結果リチウム濃度は時間とともに減少している。この際にはプロトンとの競合反応が生じることとなる。一方、コバルトは EDTA と錯体を形成しやすいために、溶液中で陰イオンとして存在する。そのため、陰イオン交換膜を通じてコバルト回収セル側に移動することとなる。それに伴い、コバルト濃度も供給セル内では時間と共に減少することが確認された。尚、この際には、水酸化物イオンとの競合が起きる。

図 4 はリチウム回収セル内でのリチウムとコバルト濃度の推移を示している。予想された通り、リチウム濃度のみが上昇しており、コバルトは検出されなかった。一方、図 5 はコバルト回収セル内でのリチウムとコバルト濃度の推移を示している。予想した通り、リチウムは検出されなかった。以上のバッチ

式での金属の分離試験結果から、リチウムとコバルトの選択的分離が予想通りに行えることを確認した。

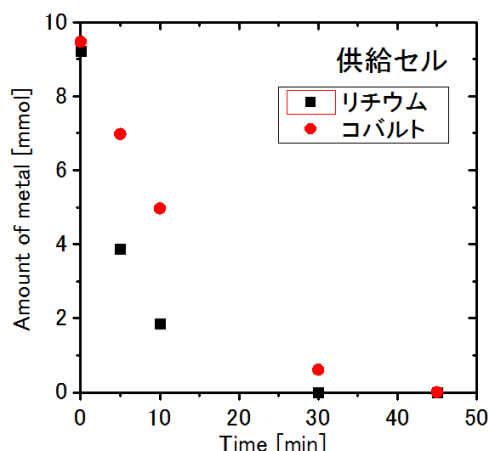


図 3 供給セル内でのリチウムとコバルト濃度の推移

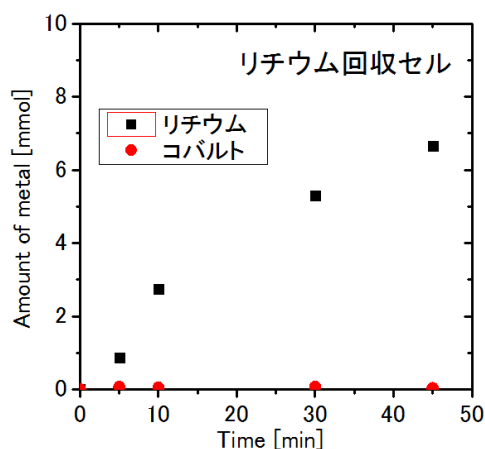


図 4 リチウム回収セル内でのリチウムとコバルト濃度の推移

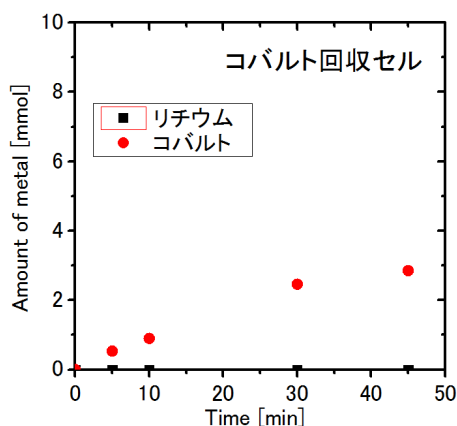


図 5 コバルト回収セル内でのリチウムとコバルト濃度の推移

しかし、図 3~5 のデータを用いてリチウム及びコバルトのマスバランスを確認したと

ころ、実験した条件下ではイオン交換膜への金属イオンの収着が無視できない量で生じることが確認された。

続いて、セミバッチ式による金属の分離試験を同一の系（リチウムとコバルト）に対して行った。この実験では、新たな混合溶液を連続的に供給し、長時間の連続的分離試験を行った。結果はバッチ式の結果と同様であり、セミバッチ方式での電気透析を行うことで、連続的に金属イオンの選択的分離が行えることを確認した。また、連続式にて金属分離を長時間行うような場合には、バッチ式で観察されたイオン交換膜への金属イオンの収着は定常状態に達し、問題にならないことも確認することができた。

研究の最終年度（第 2 年度）には、研究支援者のアドバイスを元に、対象とする金属含有混合溶液系について検討を行った。その結果、特に重点的に検討を行う系として、リチウム-コバルト-マンガン（Li-Co-Mn）の混合系と、インジウムとアルミニウム（In-Al）の混合系を選択し、それらの系を対象とした試験を進めた。

Li-Co-Mn 混合系では、EDTA と錯体を形成しやすく、水溶液中で陰イオンの状態となるコバルトとマンガンが同一のセルに濃縮された。しかしながら、イオンの移動度の違いから、回収セル側でのコバルトとマンガン濃度には 2 倍程度の差が見られた。また、リチウムイオンは、2 元系の場合と同様に EDTA と錯体を形成しづらいことから陽イオン交換膜を通して移動し、コバルトとマンガンから分離を行うことが可能であった。以上から、これらの 3 元素の混合系の場合には、移動速度差及び錯形成定数の違いを利用して相互に分離可能であることが示唆された。

また、In-Al 混合系での分離実験では、予想通りインジウムとアルミニウムをそれぞれ別のセルに濃縮分離することが可能であることを確認することができた。

以上のように、バイポーラ膜を利用した電気透析と金属の錯体化を組み合わせた新規な金属の相互分離手法を Li-Co 系、Li-Co-Mn 系及び In-Al 系に適用し、それぞれの系における分離性能を実験によって確認することができた。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Atsushi Iizuka, Yasunobu Yamashita, Hiroki Nagasawa, Akihiro Yamasaki, and Yukio Yanagisawa, Separation of Lithium and Cobalt from Waste Lithium-ion Batteries via Bipolar Membrane Electrodialysis Coupled with Chelation, *Separation & Purification Technology*,

113, pp.33-41, 2013.

DOI: 10.1016/j.seppur.2013.04.014

査読有

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯塚 淳 (IIZUKA Atsushi)

東北大学 多元物質科学研究所・助教

研究者番号：70451862

(2) 研究協力者

中村 崇 (NAKAMURA Takashi)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：20112360

柴田 悦郎 (SHIBATA Etsuro)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：70312650