

Ni, Co 抽出試薬の社会実装と廃リチウムイオン電池リサイクル技術の開発

日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター 研究主幹 下条 晃司郎

1. 緒言

近年、リチウムイオン電池(LIB)はモバイル機器 (スマートフォン、タブレット、ノートパソコン等) やハイブリッド自動車などに幅広く利用され、その需要が拡大している。さらに将来的な脱炭素社会の実現に向け、電気自動車(EV)が世界的に注目されており、さらに LIB が普及することが確実視されている。

LIB は主に正極、負極、電解液、セパレーターで構成されている。正極材にはニッケル(Ni)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)等が利用されているが、中でも Ni, Co を安定に確保するために世界的な争奪戦が始まっている[1]。例えば、中国系企業は国策による Ni の権益確保を進めるため、インドネシアに進出し、Ni 鉱石 (ラテライト：酸化鉱) から Ni の中間体原料を製造するプラントを建設し、コスト競争力のある前駆体および正極材を製造している[2]。現在はこのように低品位鉱石から資源を確保し、生産、利用、そして廃棄されるリニアエコノミーが主流であるが、金属資源を確保するために鉱山採掘による環境破壊が起こっている背景を知り、回避する必要がある (図 1)。



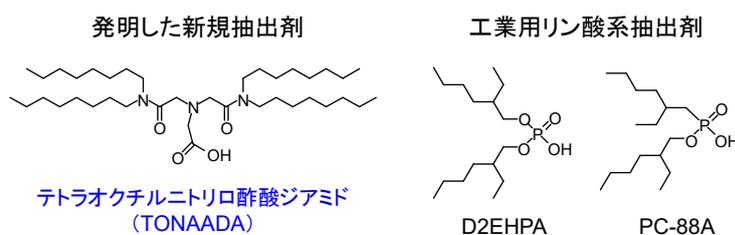
図 1 リニアエコノミーとサーキュラーエコノミー

一方、産業の発展に伴い、人類の生活が豊かになる反面、希少資源の枯渇、環境汚染、産業廃棄物の大量発生などが問題となっている。限りある資源の中で、人類が存続するためには、リサイクルによる持続的な金属資源循環、廃棄物の削減・再資源化、鉱山採掘による環境破壊の抑制が必須であり、リニアエコノミーからサーキュラーエコノミーへの変革が求められている。リサイクルの対象物として、動脈産業廃棄物と静脈産業廃棄物がある。動脈産業廃棄物は製品の製造工程で発生する廃棄物であり、リサイクルは比較的容易

である。一方、静脈産業廃棄物は使用済み製品から発生する廃棄物であり、回収・分解・選別などの工程にコストがかかるため、十分なリサイクルが行われていないのが実状である。LIB は正極材原料として Ni, Co といったレアメタルを含んでおり、市場拡大に伴って Ni, Co が不足する一方、使用済み LIB が大量廃棄されることが懸念される。そのため、廃 LIB から Ni と Co を回収できれば、資源の安定確保が可能となり、さらには廃棄物の削減、自然破壊の防止、環境保全にも繋がる[3-5]。

現在、金属の分離回収技術として溶媒抽出法が幅広く利用されている。金属分離の成否は抽出剤が大きな鍵を握るため、優れた機能を有する抽出剤を開発する必要がある。しかしながら、抽出剤に関する多くの学術研究や特許が報告されているものの、実用性（製造コスト、有機溶媒への溶解性、再利用性など）に欠けるものがほとんどであり、金属分離の現場では、50 年以上も前に開発された抽出剤が今もなお使用されていることが多い。見方を変えると、学術研究で得られた知見が実際の現場にほとんど活用されていないと言える[6-8]。

本研究の目的は、溶媒抽出法を用いて廃 LIB から Ni, Co を高効率に分離回収することである。具体的には近年、代表者が発明した新規抽出剤テトラオクチルニトリロ酢酸ジアミド（以下、TONAADA[9-12]、図 2）を用い、廃 LIB からの Ni, Co の分離回収を想定して、Ni(II), Co(II), Mn(II), Li(D)混合模擬液の抽出実験を行い、TONAADA が従来の工業用抽出剤（D2EHPA, PC-88A、図 2）に比べて、高い抽出分離性能を有することを実証する。本抽出剤による新たな金属分離技術の開拓とイノベーションの創出を図り、資源循環型社会と持続可能社会の実現（SDGs の 9.「産業と技術革新の基盤をつくろう」、12.「つくる責任つかう責任」）に挑戦する。



抽出剤TONAADAの特徴	
基礎	<ul style="list-style-type: none"> ● 2つのアミド基と1つのカルボン酸をアミンで連結した四座配位子。 ● 金属イオンの抽出と逆抽出をpHによって容易にコントロールできる。
社会実装	<ul style="list-style-type: none"> ● 容易に合成が可能である(2ステップ)。 ● 様々な有機溶媒(第3石油類等)へ溶解する。 ● 逆抽出が容易で、繰り返し再利用が可能。 ● 水相への溶出が極めて少ない。 ● 高い耐久性(酸・塩基・酸化還元剤)。

**驚異的な抽出
分離能力と
実用性を両立**

図 2 新規抽出剤 TONAADA の特徴

2. 実験方法

2.1 溶液調製

<金属イオンストック溶液>

1.5 mL サンプルチューブに所定量の各金属塩を測りとり、硫酸系では 0.005 N H₂SO₄、硝酸系では 0.01 N HNO₃、塩酸系では 0.01 N HCl を 1 mL 加え溶解させた。溶液を 20 mL メスフラスコに移し、それぞれの酸でサンプルチューブを共洗いしながら 20 mL にすることで 10 mM のストック溶液を調製した。

<水相>

100 mM に調整した MES 緩衝液に H₂SO₄, HNO₃, HCl または NaOH を添加し pH を 0.8 ~ 5.2 に調整した。各水溶液に 10 mM の各金属イオンストック溶液を加え、Ni(II), Co(II), Mn(II), Li(I) イオンが 0.01 mM になるように調整した。

<有機相>

所定量の TONAADA を 10 mL メスフラスコに測りとり、イソオクタンで 10 mL にすることで 10 mM の TONAADA 溶液を調製した。

<内部標準希釈液>

10 ppb Cs⁺含有 0.5 N 硝酸水溶液

1000 mL ポリ容器に超純水 899.99 mL を測りとり、5 N 硝酸を 100 mL 加えた。さらに 1000 ppm Cs 標準溶液を 10 μL 加え、Cs⁺濃度を 10 ppb に調整した。

<ICP-MS 検量線用水溶液>

濃度：0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100 ppb

測定用チューブに 10 ppm 多元素混合標準溶液(XSTC-13)と内部標準溶液を加え、100 ppb 水溶液を作製し、内部標準溶液で希釈することで 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50 ppb 濃度の検量線水溶液を調製した。

XSTC-13 多元素混合標準溶液：31 種各 10 ppm Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Th, Tl, U, V, Zn

100 ppb 検量線水溶液：内部標準希釈液 3960 μL + 10 ppm XSTC-13 40 μL

	100 ppb	50 ppb	10 ppb	5 ppb	1 ppb
内部標準希釈液		1.0 mL	1800 μL	1900 μL	3960 μL
100 ppb 検量線水溶液	2.0 mL	1.0 mL	200 μL	100 μL	40 μL

	1 ppb	0.5 ppb	0.1 ppb
内部標準希釈液		1.0 mL	1800 μL
1 ppb 検量線水溶液	2.0 mL	1.0 mL	200 μL

2.2 抽出操作

抽出操作を図3に示す。遠沈管に pH 調整した水相と 10 mM TONAADA の有機相を等体積で混合し、25°Cで1,800 rpm、1時間振盪した。遠心分離後、抽出後の水相と有機相をそれぞれ分取した。有機相と逆抽出水溶液 (1 N HNO₃あるいは 0.5 M H₂SO₄) を等体積で混合し、25°Cで1,800 rpm、1時間振盪することで逆抽出を行った。遠心分離後、逆抽出後の水相を分取した。正抽出および逆抽出後の水相と初期水相を 0.2 mL 分取し、希釈液 1.8 mL で希釈した。各サンプルの金属イオン

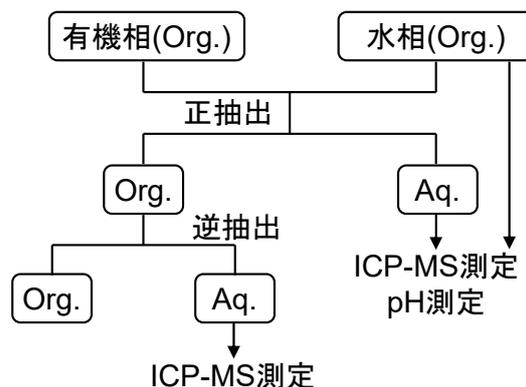


図3 溶媒抽出・逆抽出のスキーム

の金属イオン濃度を ICP-MS(Thermo iCAP Q)で測定し、抽出率($E\%$) = $[M^{n+}]_{org} / [M^{n+}]_{ini} \times 100$ 、分配比($D = [M^{n+}]_{org} / [M^{n+}]_{aq}$)、逆抽出率($B.E\%$) = $[M^{n+}]_{org} / ([M^{n+}]_{ini} - [M^{n+}]_{aq}) \times 100$ を算出した。

$[M^{n+}]_{org}$: 抽出後の有機相中の金属イオン濃度 (逆抽出後の水相中の金属イオン濃度)

$[M^{n+}]_{ini}$: 初期金属イオン濃度

$[M^{n+}]_{aq}$: 抽出後の水相中の金属イオン濃度

また、初期水相と抽出後水相の pH を測定した。

3. 結果と考察

3.1 pH 依存性

3.1.1 工業用抽出剤 D2EHPA および PC-88A による抽出 (硫酸系)

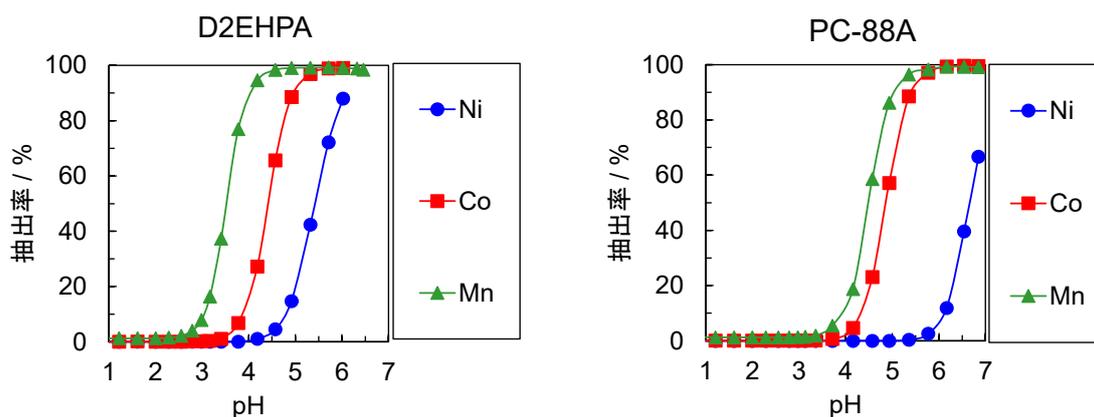


図4 工業用抽出剤を用いた Mn(II), Co(II), Ni(II)の抽出挙動

左図: D2EHPA pH – 抽出率、右図: PC-88A pH – 抽出率

有機相: 10 mM D2EHPA or PC-88A in イソオクタン

水相: 0.01 mM Mn(II), Co(II), Ni(II), 100mM MES-H₂SO₄ or NaOH

工業用抽出剤 D2EHPA および PC-88A による抽出挙動を図 4 に示す。実験の結果、pH の増加と共に Mn(II), Co(II), Ni(II) が定量的に抽出されるが、選択性は Mn(II) > Co(II) > Ni(II) であり、LIB の正極材の中で最も不要な Mn(II) が選択的に抽出された。しかも、Ni(II) を高効率に抽出するためには中性から弱アルカリ性に水相を調整する必要があり、Ni(OH)₂ の生成を考慮すると、既存の工業用抽出剤を用いた場合、実質的には Ni の抽出は不可能であると考えられる。

3.1.2 TONAADA による抽出 (硫酸系)

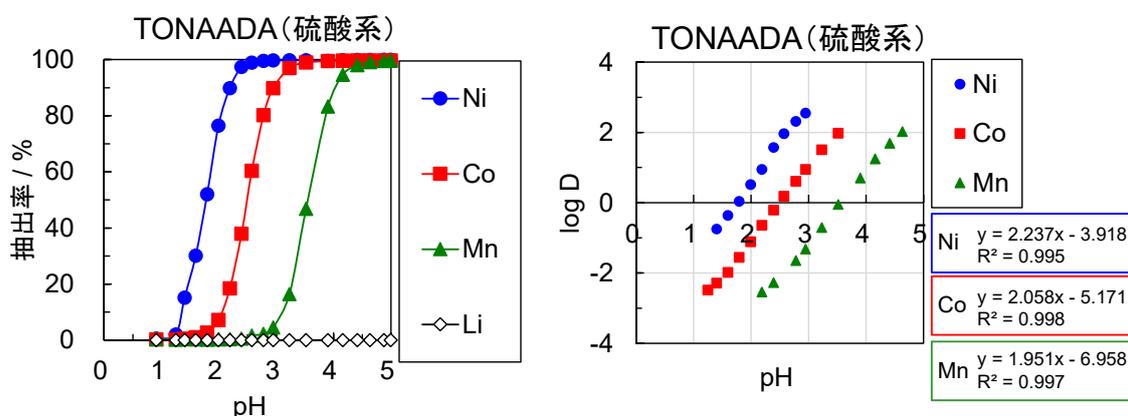


図 5 TONAADA を用いた Li(I), Mn(II), Co(II), Ni(II) の抽出挙動(硫酸系)

左図：TONAADA pH – 抽出率、右図：TONAADA pH – logD

有機相：10 mM TONAADA in イソオクタン

水相：0.01 mM Li(I), Mn(II), Co(II), Ni(II), 100mM MES–H₂SO₄ or NaOH

新規抽出剤 TONAADA による抽出挙動 (硫酸系) を図 5 に示す。Mn(II), Co(II), Ni(II) は定量的に抽出されるが Li(I) は全く抽出されなかった。選択性は Ni(II) > Co(II) > Mn(II) であり、LIB の正極材の中で重要な Ni(II), Co(II) を Mn(II) より選択的に抽出し、工業用抽出剤 D2EHAP および PC-88A より優れた金属分離能を示した。また、Ni(II) を pH 2.5 付近で完全に抽出可能で、驚異的な抽出能を示した。さらに、Slope 解析を行った結果、Mn(II), Co(II), Ni(II) の傾きが約 2 となり、価数とほぼ一致した。この結果より、金属イオン 1 つを抽出する際に TONAADA から 2 つの H⁺ が解離することが示唆された。半抽出 pH 値(pH_{0.5})は Mn(II) 3.57, Co(II) 2.51, Ni(II) 1.75 であった。

3.1.3 TONAADA による抽出 (硝酸系および塩酸系)

新規抽出剤 TONAADA による抽出挙動 (硝酸系および塩酸系) を図 6 に示す。硝酸系と塩酸系は硫酸系と同様に Mn(II), Co(II), Ni(II) を定量的に抽出し、Li(I) を全く抽出しなかった。選択性は Ni(II) > Co(II) > Mn(II) であり、同様であることが確認された。

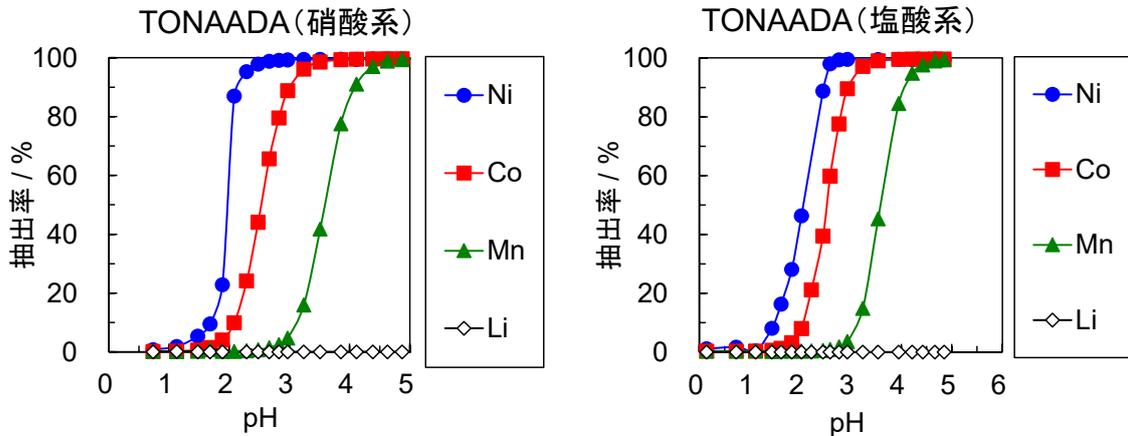


図6 TONAADA を用いた Li(I), Mn(II), Co(II), Ni(II)の抽出挙動(硝酸系・塩酸系)
 左図：TONAADA pH – 抽出率(硝酸系)、右図：TONAADA pH – 抽出率(塩酸系)
 有機相：10 mM TONAADA in イソオクタン
 水相：0.01 mM Li(I), Mn(II), Co(II), Ni(II), 100mM MES-H₂SO₄ or NaOH

しかし、硫酸系と比較して、硝酸系においては Ni に対する抽出挙動に若干の変化があり、塩酸系においては Ni に対する分離が少し低くなった。一般的に LIB の正極材のリサイクルでは安価で安全な硫酸が使用されるため、以降の実験では硫酸系に統一して抽出実験を行った。

3.2 抽出剤濃度依存性 (slope 解析)

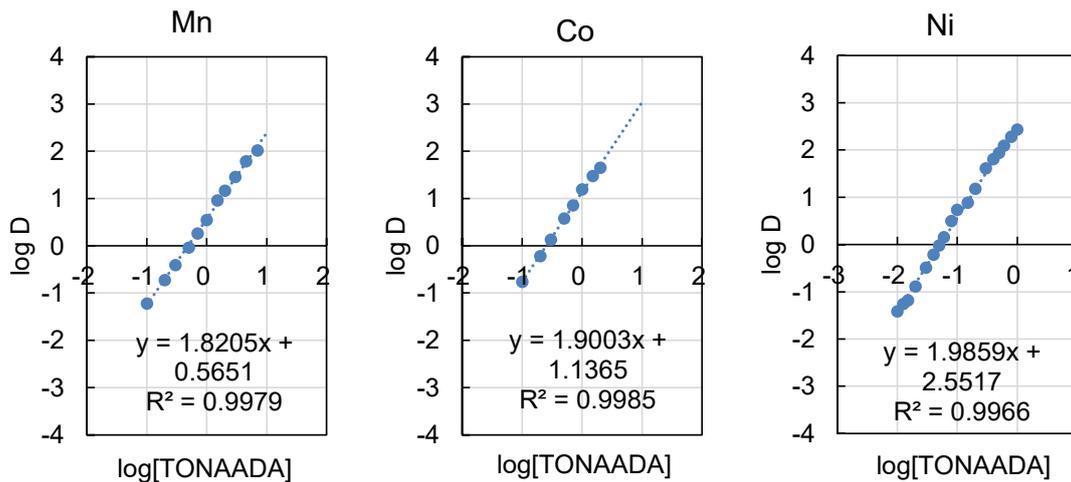


図7 TONAADA 濃度に対する分配比の slope 解析
 Mn : pH_{ini} 4.8, 0.01 mM Mn(II), 0.1~10 mM TONAADA
 Co : pH_{ini} 3.8, 0.01 mM Co(II), 0.1~10 mM TONAADA
 Ni : pH_{ini} 3.6, 0.01 mM Ni(II), 0.01~1 mM TONAADA

TONAADA 濃度に対する各金属イオンの分配比の slope 解析を図 7 に示す。実験の結果、傾きがそれぞれ Mn(II) 1.82, Co(II) 1.90, Ni(II) 1.99 となり約 2 となった。つまり、金属イオン 1 つを抽出する際に 2 分子の TONAADA が抽出に関与していることが明らかとなった。

3.3 Loading 実験

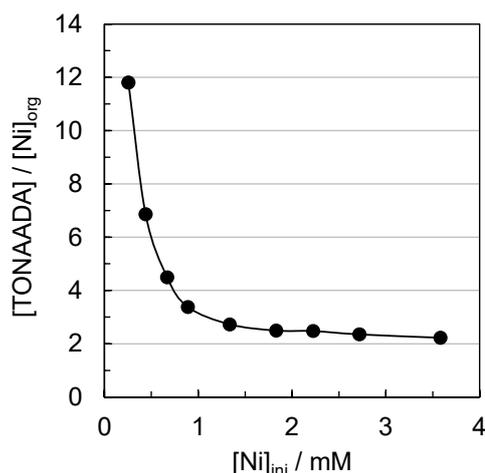


図 8 TONAADA を用いた Ni(II) のローディング実験
pH_{ini} 5.0, 0.3~4.0 mM Ni(II), 3 mM TONAADA

TONAADA と Ni(II) の抽出錯体の化学量論比に関する確証を得るため、前項の抽出剤濃度依存性に加えて、Ni(II) のローディング実験を行った (図 8)。この結果、水相中の初期 Ni(II) 濃度を増加させると金属錯体の生成が飽和に達し、 $[\text{TONAADA}]/[\text{Ni}]_{\text{org}} = 2$ で一定となった。従って Ni(II) と TONAADA は 1 : 2 錯体を形成していることが確認された。

3.4 連続変化法 (Job's プロット)

さらに TONAADA と Ni(II) の抽出錯体の化学量論比に関する知見を得るため、前項の抽出剤濃度依存性およびローディング実験に加えて、連続変化法実験 (Job's プロット) を行った (図 9)。この手法は TONAADA による Ni 抽出において TONAADA 濃度と Ni(II) 濃度を一定にし、それぞれの組成比を変化させることで TONAADA と Ni(II) がどのような化学量論比で錯体を形成しているのか明らかにすることができる。この実験結果より、 $[\text{TONAADA}]_{\text{ini}} / ([\text{TONAADA}]_{\text{ini}} + [\text{Ni}]_{\text{ini}})$ が 0.67 つまり $[\text{Ni(II)}] : [\text{TONAADA}] = 1 : 2$ の時、抽出後の有機相の Ni(II) 濃度が最大になったことから Ni(II) と TONAADA が 1 : 2 錯体を形成していることが確認された。

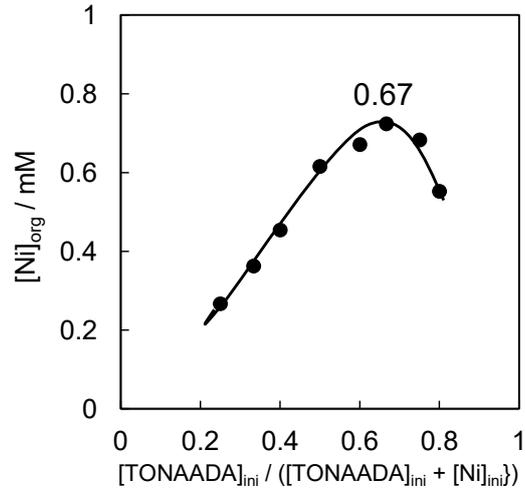


図9 TONAADA を用いた Ni(II) の Job's プロット実験
 $\text{pH}_{\text{ini}} 5.0$, $0.6 \sim 2.4 \text{ mM TONAADA}$, $0.6 \sim 2.4 \text{ mM Ni(II)}$
 $[\text{TONAADA}] + [\text{Ni(II)}] = 3.0 \text{ mM}$ 一定

3.5 Ni(II)イオン濃度依存性

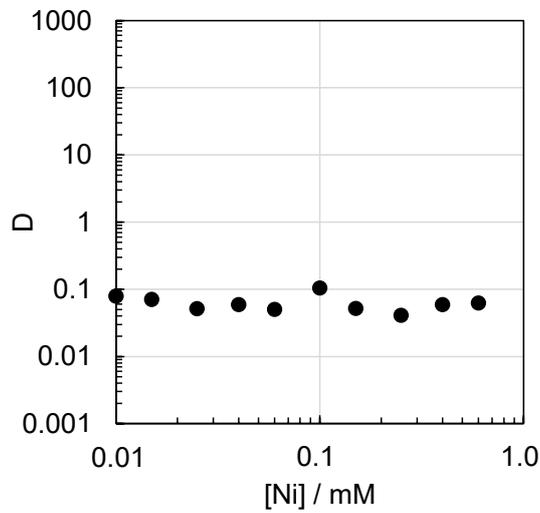


図10 TONAADA を用いた Ni(II)抽出における Ni(II)濃度依存性
 $\text{pH}_{\text{ini}} 1.6$, 10 mM TONAADA , $0.01 \sim 0.6 \text{ mM Ni(II)}$

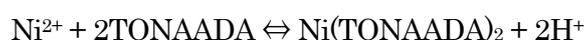
図10に示す Ni(II)濃度依存性の結果より、Ni(II)濃度にかかわらず分配比は一定であることが確認された。これより、TONAADAによる Ni(II)抽出錯体は複数の Ni(II)を含む多核錯体ではなく、1つの Ni(II)イオンに対して複数の TONAADA が配位する単核錯体であることが確認された。

3.6 抽出平衡式の導出

pH 依存性における slope 解析、抽出剤濃度依存性における slope 解析、Loading 実験、Job's プロット、Ni(II)イオン濃度依存性の結果より、下記の現象が明らかとなった。

- ・ Ni(II)イオン 1つを抽出する際に TONAADA から 2つの H⁺が解離する。
- ・ Ni(II)イオン 1つを抽出する際に 2分子の TONAADA が抽出に関与している。
- ・ Ni(II)と TONAADA は 1:2 錯体を形成している。
- ・ 抽出錯体は単核錯体である。

以上の結果より、TONAADA による Ni(II)抽出の抽出平衡式は



が成立する。また TONAADA による Co(II), Mn(II)抽出においても同様の抽出平衡式が得られると考えられる。

3.7 逆抽出実験

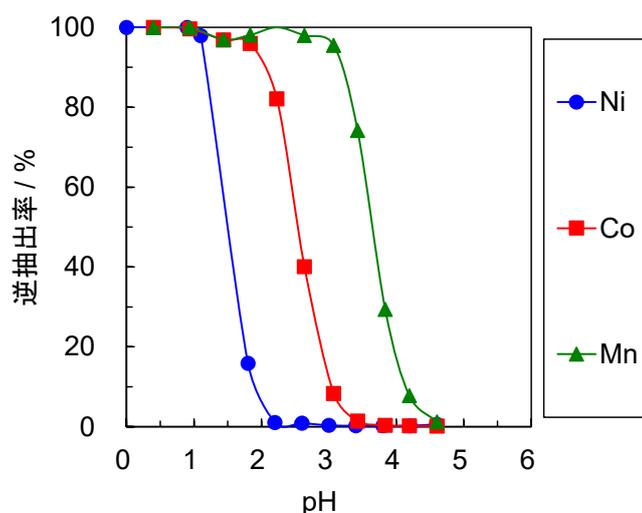


図 11 TONAADA により抽出された Mn(II), Co(II), Ni(II)の逆抽出挙動
有機相：10 mM TONAADA in イソオクタン
正抽出水相：pH_{ini} 5.2, 0.01 mM Li(I), Mn(II), Co(II), Ni(II),
逆抽出水相：100 mM MES-H₂SO₄ or NaOH

TONAADA により抽出された Mn(II), Co(II), Ni(II)の逆抽出挙動を図 11 に示す。実験の結果、TONAADA により抽出された金属イオンは硫酸により容易に逆抽出可能であり、逆抽出曲線と正抽出曲線には対称性があることが明らかとなった。

3.8 TONAADA の繰り返し利用実験

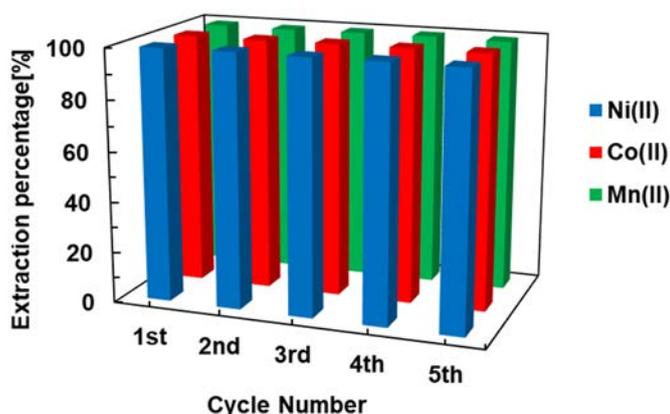


図 12 TONAADA の繰り返し利用実験

有機相：10 mM TONAADA in イソオクタン

正抽出水相：pH_{ini} 5.2, 0.01 mM Li(I), Mn(II), Co(II), Ni(II)

逆抽出水相：0.5 M H₂SO₄

TONAADA による抽出実験と逆抽出実験を繰り返し、TONAADA の再利用を検討した (図 12)。その結果、正抽出と逆抽出を 5 回繰り返しても TONAADA の Ni(II), Co(II), Mn(II) に対する抽出能力は維持されていることが明らかとなった。つまり、逆抽出が容易であり、TONAADA は化学的に安定で劣化せず、水相への漏出も起こらないことが示唆され、社会実装に適していることが分かった。

3.9 TONAADA の合成

TONAADA を社会実装するためには高い抽出分離能を維持しながら容易かつ安価に製造し、コストパフォーマンスを改善することが重要である。製造法について、民間企業と共同研究を行い、合成プロセスの簡略化、不純物の削減、高品質化、スケールアップなど鋭意検討を行った。その結果、新たな手法を開発し、不純物の生成を抑え、精製プロセス無しでほぼ無色透明の TONAADA を製造することに成功した。本成果は企業との秘密保持契約のため公開を控えることをご了承頂きたい。

4. 結言

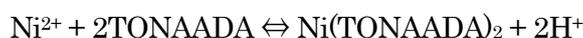
廃 LIB からの Ni(II) および Co(II) のリサイクルを想定して、発明品 TONAADA を用いた Li(I), Mn(II), Co(II), Ni(II) の抽出実験を行い、その分離性能を検討した。硫酸系、硝酸系、塩酸系の 3 つの系で Mn(II), Co(II), Ni(II) が定量的に抽出され Li(I) はほぼ抽出されなかった。選択性は Ni(II) > Co(II) > Mn(II) >> Li(I) であるため、Mn(II) および Li(I) から高効

率に Ni(II)および Co(II)を分離回収することが可能であった。一方、工業用抽出剤 D2EHPA および PC-88A では Ni(II)および Co(II)に対する抽出分離能が低く、新規抽出剤 TONAADA の優位性が証明された。

また、TONAADA による N(II)の抽出の平衡論解析を駆使して抽出メカニズムの解明に挑戦した。その結果、

- ・ Ni(II)イオン 1つを抽出する際に TONAADA から 2つの H⁺が解離する。
- ・ Ni(II)イオン 1つを抽出する際に 2分子の TONAADA が抽出に関与している。
- ・ Ni(II)と TONAADA は 1:2 錯体を形成している。
- ・ 抽出錯体は単核錯体である。

ことを立証し、TONAADA による Ni(II)抽出の抽出平衡式は下記のように表すことができる。



さらに、TONAADA を社会実装するには、逆抽出および抽出剤の繰り返し利用が重要であるが、TONAADA により抽出された金属イオンは硫酸を用いて容易に逆抽出が可能であり、正抽出と逆抽出を 5 回繰り返しても TONAADA の Ni(II), Co(II), Mn(II)に対する抽出能力は維持されていることが明らかとなった。

今後の展望として、高品質な TONAADA を簡便、安価に製造し、実際の廃 LIB のブラックマスから Ni(II), Co(II)のリサイクル実証試験を行うことで、TONAADA の有用性を示し、社会に普及させたいと思う。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成をもとに行われました。ここに深甚なる謝意を表します。

参考文献

- [1] J. Sun H. Zhou, Z. Huang, The future nickel metal supply for lithium-ion batteries, *Green Chem.*, **26**, 6926–6943 (2024).
- [2] G. Li, Y. Chen, C. Mang, X. Teng, J. Luo, M. Rao, Near-Zero-Waste Approach for the Treatment of Saprolitic Nickel Laterite via a Combined Hydrometallurgical Process, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **11**, 6856–6865 (2023).
- [3] W. Lv, Z. Wang, H. Cao, Y. Sun, Y. Zhang, Z. Sun, A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **6**, 1504–1521 (2018).
- [4] J. Wu, A. Mackenzie, N. Sharma, Recycling lithium-ion batteries: adding value with multiple lives, *Green Chem.*, **22**, 2244–2254 (2020).

- [5] M. Takano, S. Asano, Masahiro Goto, Recovery of nickel, cobalt and rare-earth elements from spent nickel–metal-hydride battery: Laboratory tests and pilot trials, *Hydrometallurgy*, **209**, 105826 (2022).
- [6] P.E. Tsakiridis, S.L. Agatzini, Simultaneous solvent extraction of cobalt and nickel in the presence of manganese and magnesium from sulfate solutions by Cyanex 301, *Hydrometallurgy*, **72**, 269–278 (2004).
- [7] Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Development of Novel Extractants with Amino Acid Structure for Efficient Separation of Nickel and Cobalt from Manganese Ions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 812–818 (2014).
- [8] N. Peeters, K. Binnemans and S. Riaño, Recovery of cobalt from lithium-ion battery cathode material by combining solvleaching and solvent extraction, *Green Chem.*, **24**, 2839–2852 (2022).
- [9] 下条晃司郎、長縄弘親、岡村浩之、ニトリロ酢酸ジアセトアミド化合物、抽出剤、及び抽出方法、特許第 6614654 号
- [10] 下条晃司郎、長縄弘親、岡村浩之、金属元素の分離方法、特許第 6693647 号
- [11] 下条晃司郎、長縄弘親、岡村浩之、ニッケル元素の回収方法、特許第 6693646 号
- [12] 下条晃司郎、長縄弘親、テトラアルキルニトリロ酢酸ジアセトアミド化合物の合成方法、特許 6874266 号