

京都大学	博士 (工学)	氏名	宮下 匠人
論文題目	リチウムイオン電池の湿式リサイクルに向けた LiPF ₆ の廃水処理法の物理化学的探求		
(論文内容の要旨)			
本論文は、使用済みリチウムイオン電池（廃 LIB）の湿式リサイクルプロセスにおける課題である LiPF₆ を含有する廃水の処理について、物理化学的視点から探求した研究である。具体的には、水中で速度論的に非常に分解の遅い PF₆⁻に対して、高速に分解を行い沈殿物として除去するためのプロセスを検討した。特に、PF₆⁻の分解反応について、反応速度論の観点から反応解析を行っている。さらに、イオン交換膜を用いた電気透析法を用いて、LiPF₆を含有する廃水からの Li 資源の回収や、PF₆⁻の濃縮分離を行う方法についても提案した。このように本論文は、LiPF₆ を含有する廃水の処理について、物理化学的な視点から種々の解析を行い、廃水処理や資源回収を行うプロセスの探求を行った研究をまとめたものである。 第 1 章は序論であり、廃 LIB のリサイクルが求められる背景や現状行われているリサイクルプロセスを紹介している。特に、低コストかつ小型設備で処理可能な水中で廃 LIB を破碎するプロセスでは、LIB の電解液成分である LiPF₆を含む廃水の処理が重要な課題となることを説明し、本研究の位置づけを行っている。 第 2 章では、硫酸バンドと消石灰を用いた廃水中の PF₆⁻の分解および沈殿処理を検討した。まず、種々の条件で LiPF₆水溶液を保持した後、分析を行うことで、水溶液中の PF₆⁻が分解する条件を調査した。その結果、pH 1 程度の酸性あるいは Al³⁺塩を加えた条件で、90 °C で加熱した場合に、PF₆⁻の分解が 24 時間で 90 %程度進行することが確認された。過去の報告では、加熱した酸性下で分解することは報告されていたが、本研究では、H⁺だけでなく Al³⁺によっても高速に分解することが示された。次に、PF₆⁻の分解により生成した PO₄³⁻および F⁻の沈殿除去を試みた。Al₂(SO₄)₃を加え 90 °C で加熱することで PF₆⁻の分解を行った後、Ca(OH)₂を十分量加えたところ、沈殿物が生成し、上澄み液中の P および F は 97 %以上除去された。生成した沈殿物の XRD 分析を行った結果、P や F を含む化合物のピークは見られず、主な化合物は Al³⁺と Ca²⁺の複水酸化物であるエトリングサイトであった。沈殿物の分析や平衡計算の結果から、PO₄³⁻および F⁻はエトリングサイトのイオン交換作用により共沈したと予想された。また、種々の組成で Al₂(SO₄)₃と Ca(OH)₂を同時に添加し、加熱保持を行った際の PF₆⁻の挙動について調査した。形成される沈殿物は、試薬の仕込み量におけるモル比 Al/Ca に依存し、水酸化カルシウム、エトリングサイト、二水セッコウ、水酸化アルミニウムのいずれかの混合物が得られた。PF₆⁻は Al/Ca > 2/3 のモル比でのみ分解が進行し、同時に分解により生成した PO₄³⁻や F⁻の一部は沈殿物に共沈することが確認された。Al/Ca = 2/3 は、二水セッコウおよび水酸化アルミニウムの沈殿生成反応の化学量論比であり、過剰に Al₂(SO₄)₃を加えることで上澄み液中の Al³⁺が上昇し、PF₆⁻分解が促進されたと考えられる。 第 3 章では、PF₆⁻のより効率的な分解処理を目指し、PF₆⁻およびその分解生成物の PO₂F₂⁻および PO₃F₂⁻の加水分解の反応速度論とメカニズムを調査した。加水分解における H⁺と Al³⁺の促進効果を調査するため、種々の pH および Al³⁺ (AlCl₃) 濃度の条件下における LiPF₆ の反応生成物の経時変化をイオンクロマトグラフにより測定した。反応温度は 90 °C で一定とした。PF₆⁻の半減期を仕込み時の pH で比較すると、pH 2.5、			

京都大学	博士（工学）	氏名	宮下 匠人
1.8、1.1 に対して、それぞれ約 35 時間、10 時間、2-3 時間であった。10 mM AlCl_3 と 100 mM AlCl_3 の濃度で Al^{3+} を添加した場合、PF_6^- の半減期はそれぞれ 1-2 時間と 0-0.5 時間の範囲であり、Al^{3+} の添加により PF_6^- の分解は顕著に促進されることがわかった。さらに、これらの結果について、擬一次反応速度式を用いて反応速度論解析を行った。Al^{3+} 無添加で pH 1.1 の条件と 100 mM Al^{3+} 添加で pH 2.4-3.1 の条件において PF_6^- 分解の反応速度定数を比較することで、Al^{3+} の方が H^+ よりも PF_6^- の分解促進効果が高いことが定量的に確認された。同様に、PO_2F_2^-、PO_3F_2^- についても比較すると、Al^{3+} による加水分解の促進効果は $\text{PF}_6^- > \text{PO}_2\text{F}_2^- > \text{PO}_3\text{F}_2^-$ の順で高く、H^+ による加水分解の促進効果は逆の順 $\text{PF}_6^- < \text{PO}_2\text{F}_2^- < \text{PO}_3\text{F}_2^-$ となった。その結果、次のような PF_6^- の分解挙動が説明される。すなわち、Al^{3+} を含まない強酸溶液中では、PF_6^- の分解反応が律速段階となり、PO_2F_2^- と PO_3F_2^- は素早く分解される。逆に、Al^{3+} を含む溶液では、PF_6^- は比較的早く分解されるが、PO_2F_2^- と PO_3F_2^- の加水分解が律速段階となる。これらの結果をもとに、PF_6^- の廃水処理における効率的なプロセスを提案した。Al^{3+} 添加による PF_6^- の分解処理では PO_2F_2^- と PO_3F_2^- が律速段階となるが、これらの中間生成物をその後の沈殿工程において処理することで加熱時間を短縮できることを示した。 第 4 章では、LiPF_6 を含有する廃液から Li^+ の回収および PF_6^- の廃水処理を目的として、電気透析によるこれらのイオンの濃縮分離を試みた。50 mM の LiPF_6 を溶解させた Feed 溶液から、アニオン交換膜とカチオン交換膜で隔たれた Anolyte と Catholyte へそれぞれ PF_6^- と Li^+ を分離した。本研究の実験条件では、AEM における PF_6^- の輸率は 0.22-0.32 の範囲、CEM 中では、Li^+ の輸率は 0.20-0.50 の範囲となった。また pH に関して、Feed と Anolyte での実験値は電気透析を行うことで中性から酸性に変化した。Catholyte の pH は、アルカリ性でおおよそ一定の値を推移した。また、電解液の分解生成物や不純物の代表例として、エチレングリコール（EG）ならびにギ酸が LiPF_6 の電気透析に与える影響について調査した。その結果、これらの化合物が電気透析に与える影響は限定的であることが分かった。さらに、電気透析における LiPF_6 の化学的性質を調査するため、NaCl 水溶液の電気透析と比較を行った。LiPF_6 あるいは NaCl が単独で溶解している水溶液でそれぞれ電気透析を行った場合と、LiPF_6 と NaCl を同じモル濃度で同時に溶解させた水溶液で電気透析を行った場合で、輸率を比較した。まず、CEM における輸率は、Li^+ よりも Na^+ の輸率がやや高く、水和半径の小さい Na^+ が選択的に透過することが分かった。一方で、AEM における輸率は、Feed 中に LiPF_6 および NaCl がそれぞれ単独で溶解している場合は PF_6^- よりも Cl^- の方が高く、同時に溶解している場合は、Cl^- よりも PF_6^- の方が高いことが分かった。これは、疎水性の高いアニオンは AEM 中の固定カチオン基との結合力が強く、拡散係数が小さくなるという傾向から考察された。最後に、LiPF_6 の廃水処理について、電気透析によるコストの削減量について試算を行った。その結果、電気透析により LiPF_6 含有廃水の処理コストが大きく削減されることが示唆された。 第 5 章では、以上の研究結果を総括し、廃 LIB の湿式リサイクルの課題解決に向けた指針を提案している。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、リチウムイオン電池 (LIB) の湿式リサイクルで発生する LiPF_6 を含有する廃水の処理方法について、物理化学的な観点から研究した成果をまとめたものである。全 5 章で構成され、第 1 章は序論、第 5 章は結言である。

第 2 章では LiPF_6 の廃水処理として、 Al^{3+} による分解促進と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による沈殿除去を試みた結果を述べている。水溶液中で LiPF_6 が電離して生成する PF_6^- アニオンは、 Al^{3+} を添加し 90°C で加熱することで分解することを実証した。また、分解後に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えることで、エトリンガイトの沈殿物が生成した。XRD や WDS による分析や平衡計算の結果から、分解により生成した PO_4^{3-} および F^- はエトリンガイトのイオン交換作用により共沈したと結論した。

第 3 章では PF_6^- の加水分解反応の速度論と反応メカニズムについて調査した結果を述べている。種々の pH や Al^{3+} 濃度の条件で、 PF_6^- の分解挙動をイオンクロマトグラフにより測定することで、反応物や生成物の経時変化を示した。また、 PF_6^- だけでなく、中間生成物である PO_2F_2^- や PO_3F_2^- についても分解挙動の測定を行い、反応速度論解析を行うことで、 H^+ や Al^{3+} による分解促進作用の違いを明らかにした。

第 4 章では廃水の減容化および Li の回収を目的とし、 LiPF_6 を含有する廃水から電気透析によって PF_6^- および Li^+ の濃縮分離を試みている。アニオン交換膜およびカチオン交換膜を用いて電気透析を行い、各溶液の分析を行うことで、それぞれの膜における輸率を示している。また、LIB の電解液の分解生成物であるエチレングリコールやギ酸が混入している場合の影響も調査し、電気透析への影響は限定的であると結論している。さらに、 Cl^- と PF_6^- が同時にアニオン交換膜を透過する場合、 PF_6^- の選択性が高いことを、アニオンの疎水性の観点から考察した。また、 PF_6^- の廃水処理において、電気透析を適用することで処理コストが大きく削減されることを示した。

本論文は、リチウムイオン電池の湿式リサイクルプロセスの確立に向けて、重要な知見を示すものである。また、熱力学や電気化学、反応速度論といった多様な物理化学の分野に立脚した研究であり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 7 年 1 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 2025 年 3 月 24 日以降