Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費　終了研究成果報告書

3-2004　環境調和型抽出剤の創製と高効率リサイクル技術の構築

(JPMEERF20203004)

令和２年度～令和４年度

英文課題名

Development of Environmentally Benign Extractants and Construction of Highly Efficient Recycling Processes for Critical Metals

〈研究代表機関〉

九州大学

〈研究協力機関〉

西日本オートリサイクル株式会社
株式会社セイシン企業

令和 5年 5月

目次

Ⅰ．成果の概要 ・・・・・・・・ 3

１．はじめに（研究背景等） 1
２．研究開発目的 2
３．研究目標 2
４．研究開発内容 3
５．研究成果 7
５－１．成果の概要 7
５－２．環境政策等への貢献 13
５－３．研究目標の達成状況 13
６．研究成果の発表状況 13
６－１．査読付き論文 13
６－２．知的財産権 15
６－３．その他発表件数 15
口頭発表（学会等） 15
７．国際共同研究等の状況 15
８．研究者略歴 15

Ⅱ．成果の詳細

Ⅱ－１　環境調和型抽出剤の創製と高効率レアメタルリサイクル技術の構築 ・・・・・・・・ 16
（九州大学）
要旨 16
１．研究開発目的 16
２．研究目標 16
３．研究開発内容 17
４．結果及び考察 21
５．研究目標の達成状況 34
６．引用文献 34

Ⅲ．研究成果の発表状況の詳細 ・・・・・・・・ 34

Ⅳ．英文Abstract ・・・・・・・・ 39

Ⅰ．成果の概要

課題名　　3-2004　環境調和型抽出剤の創製と高効率レアメタルリサイクル技術の構築
課題代表者名 後藤　雅宏　（九州大学　教授）

重点課題　　主：【重点課題⑩】地域循環共生圏形成に資する廃棄物処理システムの構築に関する研究・技術開発

副：【重点課題⑪】ライフサイクル全体での徹底的な資源循環に関する研究・技術開発

行政要請研究テーマ（行政ニーズ）　「非該当」

研究実施期間　令和２年度～令和４年度

研究経費
78,435千円
（令和２年度：28,944千円、令和３年度25,272千円、令和４年度：24,219千円）

研究体制
【サブテーマ１】
九州大学　後藤雅宏
九州大学　若林里衣
他のサブテーマはない。

研究協力機関
西日本オートリサイクル株式会社
株式会社セイシン企業

本研究のキーワード　レアメタル、リサイクル、イオン液体、深共晶溶媒、抽出、計算化学、統計的機械学習、自動車排ガス浄化触媒、リチウムイオン電池

１．はじめに（研究背景等）

先進国では、先の札幌で開かれたＧ７環境大臣会合の提言に見られるように、天然資源の消費を抑制し、再生資源を積極的に使用する資源循環を確立するために二次資源からの3Rが推進されている。廃棄物を減量化するとともに、不適切な廃棄による環境汚染を防ぐことが、関連産業の創成にも繋がると考えられる。我が国でも、2013年に小型家電リサイクル法が施行され、申請者らも福岡県で行われた廃電子機器回収の実証試験に参画してきた。廃棄物に二次資源としての付加価値を与える必要性から、特に高価なレアメタルをリサイクルの対象とすることが求められている。レアメタルの回収には、製品を解体し濃縮したあと、天然資源と同様に抽出などの湿式製錬法を用いることになるが、微量のレアメタルを多量の不純物金属から分離回収するには、多大な溶媒とエネルギーを要する。リサイクルを成功させるためには、環境へのインパクトを最小限にとどめた高効率のレアメタル分離回収プロセスの構築が不可欠である。

レアメタルの高効率回収には、現在溶媒抽出法が主に用いられているが、そこで使用されている抽出試薬は30-40年前に開発されたものであり、改良の余地が大いに残されている。一方で、Society5.0時代にふさわしい仕組みづくりとしては、従来の合成手法に代わって、計算化学の援用に基づいた分子設計を積極的に活用し、抽出剤の開発においても環境に配慮した合成システムならびに環境に配慮

したリサイクルプロセスを構築することが重要となる。本研究では、このような背景を踏まえ、従来のアプローチとは大きく異なるアプローチによって環境に配慮した抽出剤を開発し、それを組み込んだ環境調和型の高効率リサイクルプロセスの開発を行う。本研究では、最も資源枯渇の懸念があり、最近価格が急騰している白金族金属(Pt,PdおよびRh)ならびに リチウムイオン電池（以後LiBと略す）からのレアメタルリサイクルに焦点を当てる。

２．研究開発目的

このような状況下、本研究の目的は、SDGsの観点から環境に配慮した抽出剤を開発し、それを用いた環境調和型のレアメタルの高効率リサイクルプロセスを構築することにある。本研究では、これまで合成に頼っていた抽出剤開発を、計算科学の手法を導入した新たな抽出剤設計を提案する。さらには、環境調和型の抽出剤として、生体適合性の概念を新たに導入する。これらの環境調和型の抽出剤を、二次資源からのレアメタル回収に応用することによって、SDGsの理念に基づいた環境負荷を低減したレアメタルのリサイクルプロセスを構築できると考えている。再資源化には、回収金属を酸などに浸出し、溶媒抽出等の湿式製錬法によって分離回収が行われる。微量のレアメタルを多量の不純物金属を含む原料溶液から回収するには、大量の有機溶媒と高濃度の酸を必要とするため、リサイクルを成功させるためには、このプロセスの効率化が鍵を握る。さらにリサイクルの理念にしたがって、環境への影響を最小限にとどめることが肝要である。そこで本研究では、酸浸出の工程を削減し、環境負荷を低減したレアメタルの高効率抽出分離法を提案し、実際の使用済み資源からのレアメタルのリサイクル試験でその有用性を検証する。

電子機器（電子基板）や自動車触媒には、白金族などのレアメタルの他、鉄、マンガン、アルミニウム、銅などが含まれている。本研究では、これらの金属からレアメタルのみを高効率で分離する新規抽出剤を分子設計に基づいて開発することによって、これまで分離が困難であった金属の相互分離を可能にする。また、蒸気圧がほとんどないことから環境調和型の溶媒として注目されているイオン液体(IL)および深共晶溶媒(DES)をレアメタルの抽出分離剤として利用する。

レアメタルのリサイクルは、その資源規模から、分散型のできるだけコンパクトなプロセスが求められる。本研究提案の分離プロセスはそのような要求を満足し、リサイクルの推進に貢献するとともに、「地域循環共生圏」の創造という環境政策にも寄与するものと考えている。

３．研究目標

全体目標	SDGsの観点から環境に配慮したレアメタルに高選択的な抽出剤を開発し、環境調和型のレアメタル高効率抽出分離プロセスを構築する。 開発した抽出剤を用いて、実際の廃棄物二次資源から白金属(Pt, Pd及び Rh)、ニッケル、コバルト及びリチウム等のレアメタル回収を実現する。

サブテーマ１	環境調和型抽出剤の創製と高効率レアメタルリサイクル技術の構築
サブテーマリーダー/所属機関	後藤雅宏／九州大学
目標	１．計算科学的援用に基づいた抽出剤設計法の構築： 白金属(Pt,Pd,Rh)、コバルト、ニッケル、リチウム等を対象とした新規抽出剤の分子設計を、計算科学の援用に基づき行い、新たな抽出剤を合成する。 ２．環境調和型抽出剤（イオン液体及び深共晶溶媒）の開発： アミノ酸等の生物由来の素材を利用し、レアメタルに高い抽出能力を有する環境調和型のイオン液体を開発する。開発したイオン液体の生物毒性評

	価を行い、既存のイオン液体抽出剤に比べてより安全性の高い（毒性の低い）抽出剤の開発を目指す。さらに、環境調和型溶剤として注目されている深共晶溶媒(DES)を抽出剤として利用し、白金属やLiの抽出に対し、既存の市販抽出剤と同等以上の抽出能力を目指す。 ３．レアメタル分離性能の目標値： 新たに開発した環境調和型の抽出剤を用いて、各種レアメタルの抽出特性を解明し、レアメタルの高効率分離を達成する。 具体的な目標値は、白金族で最も分離が困難なPt/Pdの分離係数βが10以上、抽出率では、それぞれ95%以上を目指す。さらに最も抽出が困難なRhに関しては、単回の抽出操作で95%の抽出効率を目標とする。 また、リチウムイオン電池中のレアメタル(Co, Ni)回収のために、多量のMnからの一段分離を目標とする。さらに、現在、リチウムの効率の良い抽出剤がないので、今回の大きな目標として、リチウムの溶媒抽出操作を可能とする抽出溶媒の創製である。このためには、リチウムの抽出率が90%以上でかつ逆抽出（回収）操作も可能な抽出剤の創製を目標とする。 ４．実証試験：実際の二次廃棄物資源（LiB、自動車廃触媒）からのレアメタル分離回収試験を行い、開発した新規抽出剤の有効性を実証する。

４．研究開発内容

4.1 計算化学を用いた新規抽出剤の分子設計・合成手法の確立

4.1.1 DFT計算による新規アミノ酸型抽出剤の分子設計

本研究では図-0.1の概念に基づきアミノ酸型抽出剤を合成した。この合成スキームは、アミノ酸およびその誘導体を原料としており､アミノ酸が有する官能基により新規の金属特異性の発現が期待される。つまり全ての天然アミノ酸を原料とするアミノ酸型抽出剤を合成し実験的手法によりデータを収集することで、対象金属に最適なアミド酸型抽出剤を選択することが可能である。しかし、これを実際に行うとなると膨大な時間を費やす上に研究室レベルでは大きな人的コストが必要とされる。そこで本研究では、このアミノ酸型抽出剤の分子設計およびその性能予測を計算機上で行えるシステムを構築した。加えて、適切にNiおよびCoを包摂するD2EHAX (Xはアミノ酸のカルボン酸のα炭素上の官能基を指す)を理論設計することで、リチウムイオン電池中からのNiおよびCoの回収の効率化が期待できる。

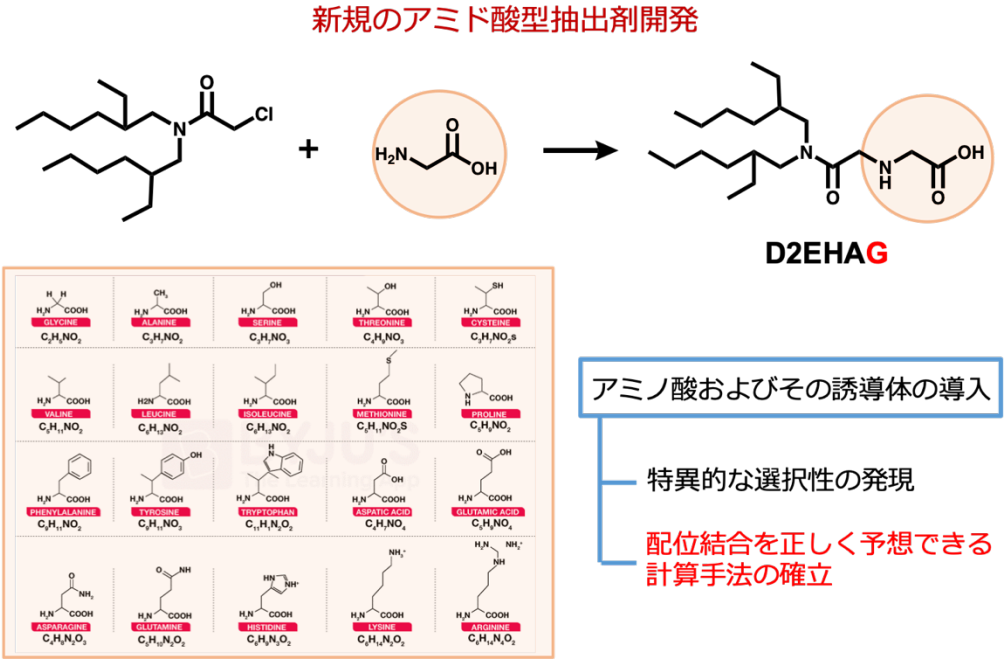


図-0.1　本研究における計算化学(DFT)による抽出剤設計の概念図

本研究では、すでに合成した3種類のアミノ酸型抽出剤とNiおよびCoとの錯体間の結合エネルギーの比較を検討した（図-1.1）。錯体の結合エネルギー値 (負の値)が低ければ低いほどその錯体は安定だと考えた。さらに、その安定性の差を比較することで各抽出剤のNiおよびCoの分離性能の予測が可能だと考えた。過去の報告例でも結合エネルギーを比較することで錯体の安定性を比較しているものが存在するが、分離性能の議論までには至っていない。また、得られた計算結果からLiB浸出液中のNiおよびCoの分離に最も有用なアミノ酸型抽出剤を選定した。

今回は、以下の**式1**および**2**を用いて金属-配位子間のエネルギーおよびその結合エネルギーの差($\Delta\Delta E$)を算出した。各エネルギーの計算には、量子化学計算ソフトウェアADF2020の密度汎関数法 (DFT)で行った。

$$\Delta E_{complex} = (E_{MR_2} + 2E_{H+}) - (E_{M^{2+}} + 2E_{HR}) \quad \text{——(式1)}$$

$$\Delta\Delta E = \Delta E_{Ni\ complex} - \Delta E_{Co\ complex} \quad \text{——(式2)}$$

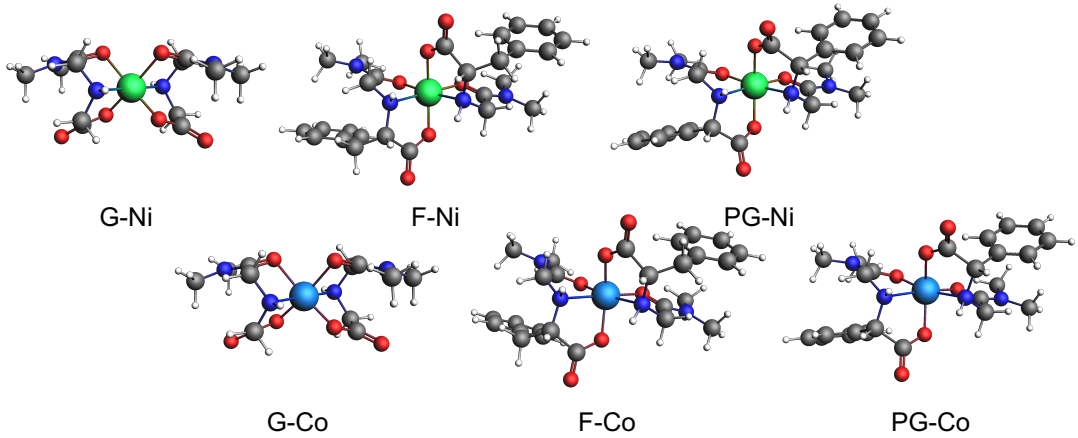


図-1.1.　アミノ酸抽出剤とNi及びCo錯体の計算化学による最適構造

4.1.2 DFTおよびCOSMO-RS計算による新規深共晶溶媒の設計

深共晶溶媒（DES）とは、水素結合を供与する化合物（HBD）および受容する化合物（HBA）を適当な割合で混合することにより得られる常温で液体の混合物である（図-0.2）。イオン液体と同様に蒸気圧が低く難燃性である点から環境に優しく溶媒として注目されている。また、2種類以上の化合物を混合するだけで得られるためイオン液体と比較して大幅にコストダウン可能である。抽出溶媒として湿式精錬プロセスに適用可能な疎水性の深共晶溶媒を新規に開発するために、計算化学による物性推算法を適用した。まず、深共晶溶媒の候補化合物として数種類のHBDおよびHBAを選定し、その分子構造をDFT計算により構造最適化した。

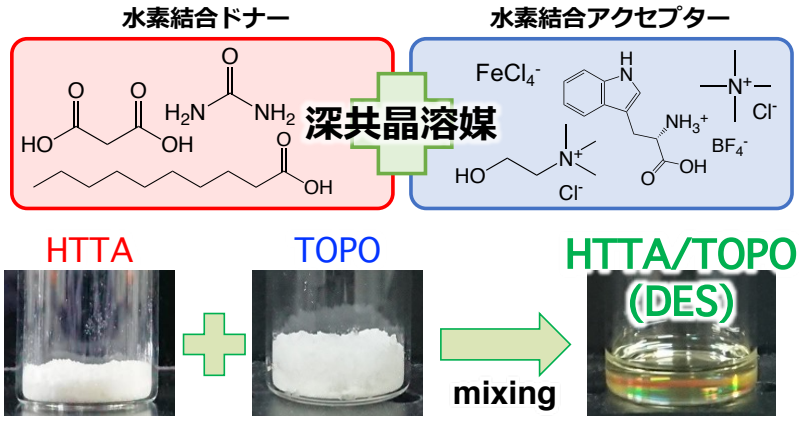


図-0.2 深共晶溶媒（DES）の概念図

本研究では、Conductor-like Screening Model for Real Solvents（COSMO-RS）法により、DFT計算で得られる分子の表面電荷分布データから任意のHBD・HBA混合比率における混合物の融点を推算した。示差走査熱量測定により得られるHBD/HBA混合物の融点とCOSMO-RSにより推算される融点を比較することで計算法の妥当性を検証した。

4.1.3 統計学的機械学習に基づくレアメタル抽出のためのイオン液体スクリーニング法の確立

前述のとおり、イオン液体は優れたデザイン性を有する一方で、目的とする能力を達成可能な分子設計については未だ経験的な部分に頼った方法論しか存在しない。そこで、環境毒性が小さく、かつ、レアメタルへの高い抽出選択性を示すイオン液体を選別するために、機械学習に基づくスクリーニングモデルを構築することを目標とした。毒性に関しては回帰モデル、レアメタル選択性に関しては分類モデルをそれぞれ採用し、それらを組み合わせることにより低毒性・高選択性のイオン液体を選別することを目指す。

4.2　白金族抽出剤の開発

4.2.1　ロジウムの高効率抽出剤の開発

本研究では、最も抽出が困難なRhに関しては、単回の抽出操作で95%の抽出効率を目標とした。そこで、アミド基および塩化物イオン(Cl^-)を含有する一連の新規ホスホニウム型イオン液体を合成し、PGMsの中でも特に抽出が困難なRh(III)に応用した。

新規イオン液体は工業的な湿式製錬プロセスで用いられる第3石油類への溶解性を考慮して、アミドの側鎖を2-ethylhexyl基とした。一方、カウンターアニオンは逆抽出時のイオン液体の再生を可容易にするため塩化物イオンとした。合成した新規イオン液体による塩酸溶液からのRh(III)抽出特性を、市販のイオン液体であるtrihexyltetradecyl phosphonium chloride ([P_{66614}][Cl])と比較し、アミド基の効果を検討した。また、①ホスホニウムに結合しているアルキル鎖の長さ、②アミド基とホスホニウムのリンカー長、③アミド基の級数がRh(III)の抽出に与える影響について検討し、目標となる95%の抽出が可能かを検証した。。

実際に本研究で合成したイオン液体の分子設計を図-0.3に示す。

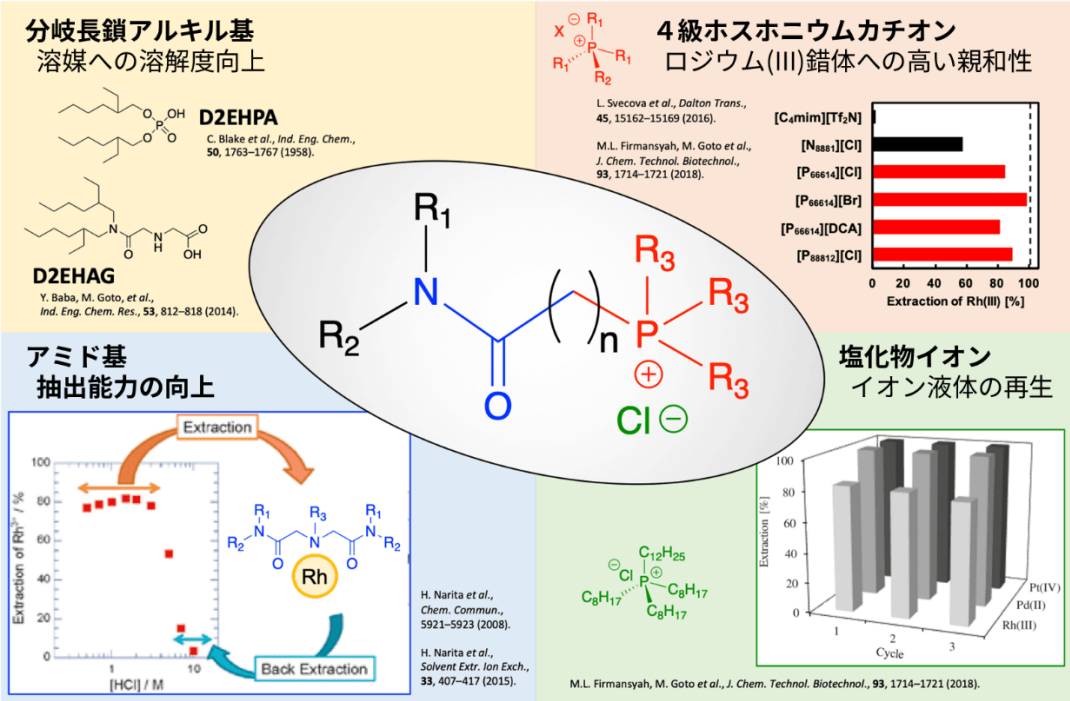


図-0.3　本研究で合成したRh抽出用のイオン液体の分子設計

4.3　新たな深共晶溶媒DESの開発とLiBからのコバルト及びリチウム回収への利用

LiBの陽極活物質はレアメタルであるコバルトやニッケルから構成される無機化合物であり、資源と見なすとその品位は鉱石の数十倍を超える。電気自動車や再生可能エネルギーの普及に伴ってLiBの需要は2024年までに少なくとも2倍に膨らむことが予測されており、LiBのリサイクルによる資源循環技術の確保が急務である。

LiBのリサイクルはすでにいくつかのプロセスが実証段階にあるが、**従来法で実施されるレアメタルの浸出工程では無機酸を、後段のレアメタル抽出分離工程では有機溶媒を多量に消費する点で環境負荷が大きい**（図-0.4a）。

本項では、疎水性DESによりLiBからの**レアメタル浸出および金属個別分離までを一気通貫で行う**、これまでにないプロセスの開発を検討した。疎水性DESを浸出工程から適用することにより従来プロセスにおける抽出工程を省略することが可能となる（図-0.4b）。また、**有機溶媒や無機酸と比較して環境負荷の小さいDESを浸出・分離の両工程を担う分離媒体として繰り返し使用できるプロセスを提案**する。

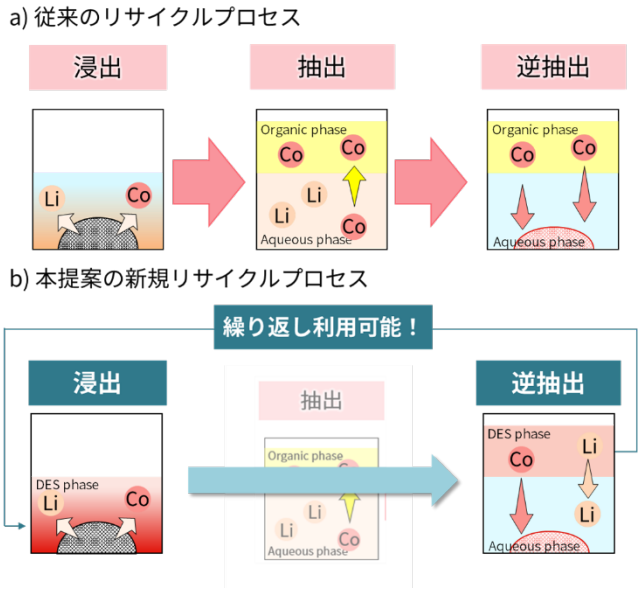
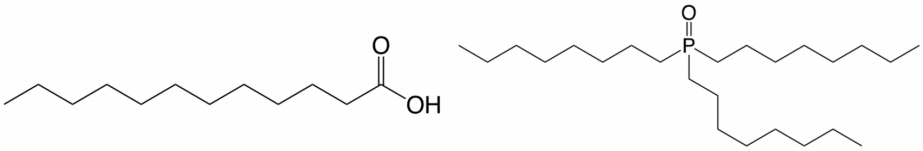


図-0.4 環境調和型リサイクルプロセスの概念図

4.4　新たなDESの創製とPt/Pdの相互分離への応用

白金族金属は互いの性質が似ていることから相互分離が困難である。特に、イオン液体による抽出系ではPtおよびPdは同時に抽出されてしまう。本項では、**環境調和型の分離媒体である疎水性DESによるPtおよびPdの抽出分離**を検討した。水素結合ドナーとしてdecanoic acid（decA）、アクセプターとしてTOPOを用いたDESを新たに創製し、塩酸溶液からのPtおよびPdの液液抽出に適用した。



Decanoic acid (decA)　　Trioctylphosphine oxide (TOPO)

m.p. 27-32℃　　m.p. 50-52℃

4.5　イオン液体抽出剤による自動車触媒リサイクルプロセスの検討

本項では疎水性イオン液体による自動車排ガス浄化触媒からの貴金属（Pt、Pd、Rh）の選択的直接浸出技術の開発を目標とした。湿式法による従来の自動車排ガス浄化触媒のリサイクルでは、触媒表面にコーティングされている貴金属微粒子を**高濃度の塩酸により水溶液中に溶かし出したのち**、貴金属イオンと高い親和性を示す抽出剤を溶解した油相と接触させ貴金属を分離回収する。この**従来法では浸出段で多量の塩酸を消費し、重金属イオンを含有する高濃度酸廃液が発生することから、環境負荷が大きい。**これは、強酸や水があらゆる金属を溶解しやすい点に起因する。

本研究では、貴金属イオンに高い親和性を有する**疎水性イオン液体を浸出に適用することにより、自動車排ガス触媒から貴金属を選択的に浸出する手法を提案**した（図-0.5）。イオン液体が疎水性であることにより、浸出媒体として繰り返し使用が可能となる。また、触媒担体からの不純物金属の溶出を抑制することで廃水処理を簡易化できることが期待される。

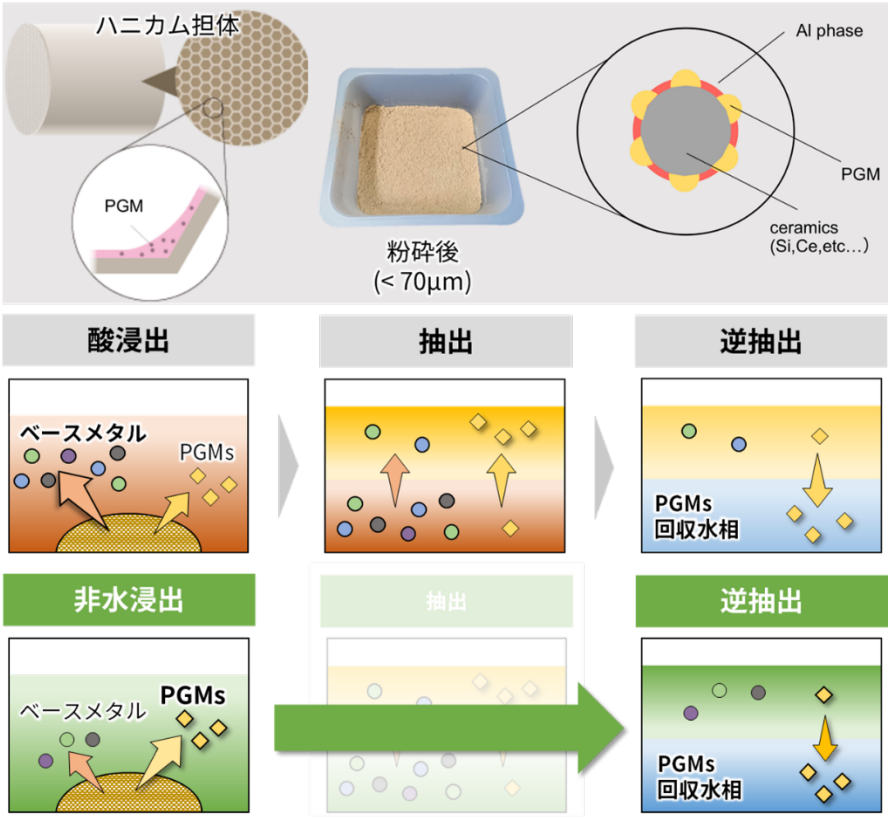


図-0.5　イオン液体を用いた自動車触媒からの白金族金属の直接浸出

５．研究成果

５－１．成果の概要

【サブテーマ１】環境調和型抽出剤の創製と高効率レアメタルリサイクル技術の構築

5.1.1　計算化学を用いた新規抽出剤の分子設計・合成手法の確立

表-1.1にそれぞれの錯体の結合エネルギー値およびその差 ($\Delta\Delta E$) を示す。この結果から、アミノ酸型抽出剤を用いた場合Ni(II)の方がCo(II)よりも安定な錯体を形成することが示唆された。さらにG > PG > Fの順にNiおよびCoとの結合エネルギーの差 ($\Delta\Delta E$) が大きくなることが確認できた。また、それぞれのNiおよびCoの分離性能を検討した際の序列はG > PG > Fとなった。このことから、錯体の安定性の序列および$\Delta pH_{1/2}$の序列が一致したため抽出剤の性能をDFT計算によって予測することが可能だと示された。

表-1.1 DFT計算に基づく抽出錯体の安定化エネルギー [kcal/mol]

分子構造	ΔE_{Co}	ΔE_{Ni}	$\Delta\Delta E_{Ni\text{-}Co}$
D2EHAG	-677.09	-701.85	**-24.76**
D2EHAF	-668.16	-690.80	**-22.64**
D2EHAPG	-675.11	-697.22	**-22.11**

Co(II)およびNi(II)に対する分離能を実験的に比較するため、合成した各抽出剤の抽出試験結果よりCo(II)およびNi(II)の半抽出pH ($pH_{1/2}$)および半抽出pHの差 ($\Delta pH_{1/2}$, Ni -Co)を表-1.2に示した。実験的に明らかとなったNi/Co分離性能は、D2EHAG >> D2EHAPG > D2EHAFとなった。計算化学的に推算したNi/Co分離性能はD2EHAG >> D2EHAF > D2EHAPGの順であり、分離性能の低い抽出剤については序列が一致しないものの、最も分離性能の優れたD2EHAGを計算化学に基づき見出せることを明らかとした。

表-1.2 液液抽出試験に基づく各抽出剤のNi/Co選択性

	D2EHAG		D2EHAPG		D2EHAF	
	$pH_{1/2}$	$\Delta pH_{1/2}$	$pH_{1/2}$	$\Delta pH_{1/2}$	$pH_{1/2}$	$\Delta pH_{1/2}$
Ni(II)	3.14	**0.66**	2.99	**0.45**	2.64	**0.38**
Co(II)	3.80		3.44		3.02	

5.1.2 統計学的機械学習に基づくレアメタル抽出のためのイオン液体スクリーニング法の確立

得られたモデルを用いて、150種のイオン液体について金属選択性と毒性予測値を予測させた結果を図-0.6に示す。金属選択性を示すDESはいずれも毒性値が比較的高いイオン液体であることが示されているが、これは水と分相可能とするための疎水性に由来する毒性が発揮される結果であると考えられる。予測モデルから得られたPt選択性のIL_51、Nd選択性のIL_53、およびLi選択性のIL_87について、実際に合成し、液液抽出試験によりその金属選択性を実験的に検証した。図-0.6に示すとおり、各イオン液体はモデルが提示したとおりのレアメタル選択性を示した。イオン液体の分子構造から金属選択性と毒性を推算する高精度スクリーニングの開発を達成した。

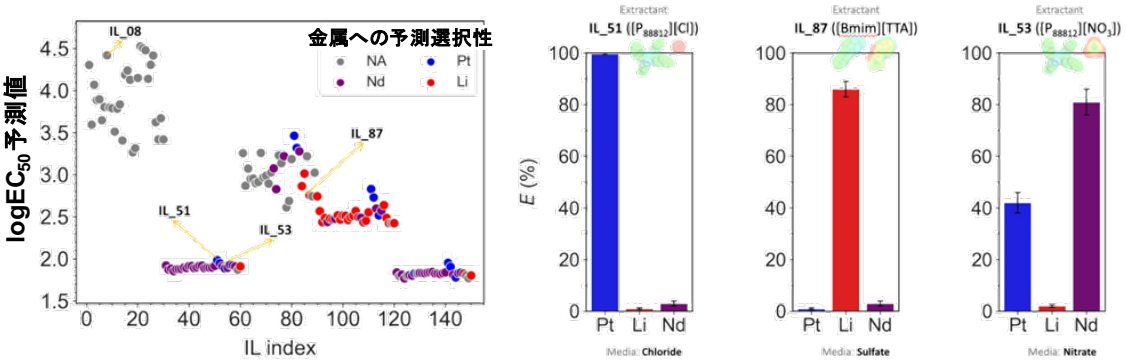


図-0.6 開発した機械学習モデルによる150種のイオン液体の金属選択性・毒性予測チャートと実際に合成したイオン液体の液液抽出試験による選択性の評価

5.1.3 DFTおよびCOSMO-RS計算による新規深共晶溶媒の設計

本研究では、DESの候補化合物としてβジケトン型抽出剤thenoyltrifluoroacetone（HTTA、融点40℃）、中性抽出剤trioctylphosphine oxide（TOPO、融点55℃）およびtriphenylphosphine oxide（TPP、融点49℃）を使用した。HTTA/TOPOおよびHTTA/TPPの混合物をDESの候補とし、常温で液体の混合物が得られるか計算化学および実験で得られる融点を図-0.7に示す。いずれの混合物も一定の範囲内で室温以下の融点を示し、DESとして使用できることが明らかとなった。また、計算化学的に推算される融点と実験的に測定した融点の実測値がよく一致していることから、本計算法が抽出剤で構成されるDESの物性推算に有用であることが示された。

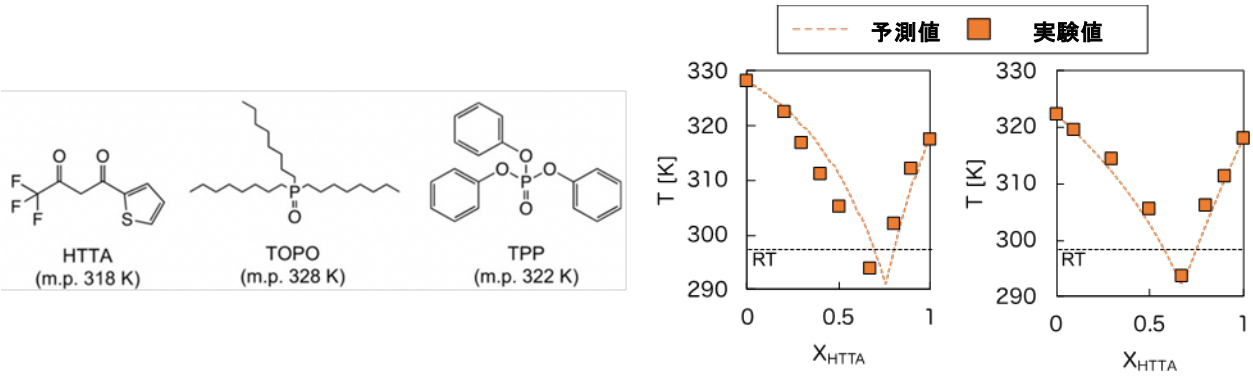


図-0.7 DESとして使用した化合物の分子構造と、計算化学および実験から得られるHTTA/TOPO混合物（左）およびHTTA/TPP混合物（右）の融点

5.2　白金族抽出剤の開発

5.2.1　ロジウムの高効率抽出剤の開発

予備実験において、Rh(III)の0.2～3.0 mol dm–3の塩酸濃度領域での抽出序列は、[3°C2P444][Cl] > [P66614][Cl] > [3°C_0P888][Cl]の順であった。[3°C2P444][Cl]を用いた場合、1.0 mol dm–3塩酸中からの抽出率が最も高く、Rh(III)の抽出率は98%、分配比は44であった。これは塩酸溶液からのRh(III)抽出としては、現在、世界最高の値である。また、水相中の塩酸濃度の増加とともに抽出率が減少したため、高濃度の塩酸溶液と接触させることで抽出したRh(III)の逆抽出（回収）が可能であると考えられる。

新規イオン液体[3°C_2P_{444}][Cl]と市販の[P_{66614}][Cl]を用い、イオン液体濃度がRh(III)の抽出に与える影響を検討した。ここで水相中の塩酸濃度は1.0 mol dm^{-3}とした。結果を図-0.8aに示す。どちらのイオン液体を用いた場合においても、イオン液体濃度の増加とともにRh(III)の抽出率が増加した。検討した0.01～0.5 mol dm^{-3}の濃度領域において、アミド基を導入した新規ホスホニウム型イオン液体[3°C_2P_{444}][Cl]は、市販の[P_{66614}][Cl]よりも高いRh(III)抽出率を示した。

得られた分配比の対数値(log *D*)を縦軸に、イオン液体濃度の対数値(log [IL])を横軸にとったグラフを図-0.8bに示す。結果より、log *D* – log [IL]のプロットの直線の傾きは、それぞれ1.51 ([3°C_2P_{444}][Cl])と1.43 ([P_{66614}][Cl])であった。これはRh(III)との錯形成にイオン液体1.5分子が関与していることを示している。つまり、Rh(III)と各イオン液体の化学量論比が1：1の錯体と1：2の錯体が存在していると考えられ、[3°C_2P_{444}][Cl]および[P_{66614}][Cl]を用いたRh(III)の抽出平衡式は式７と８の2式であると推定できる。ここで上線は有機相中の化学種を示す。[3° C_2P_{444}][Cl]を用いることで、ほぼ定量的なRh(III)の抽出に成功した（抽出率98%、分配比44）。[3°C_2P_{444}][Cl]によるRh(III)の抽出率は水相中の塩酸濃度の増加とともに減少する傾向にあり、高濃度の塩酸溶液と接触させることで抽出したRh(III)の逆抽出が可能であると推察される。

$$RhCl_4^- + \overline{PCl} \rightleftharpoons \overline{PRhCl_4} + Cl^- \qquad (式7)$$

$$RhCl_5^{2-} + 2\overline{PCl} \rightleftharpoons \overline{P_2RhCl_5} + 2Cl^- \qquad (式8)$$

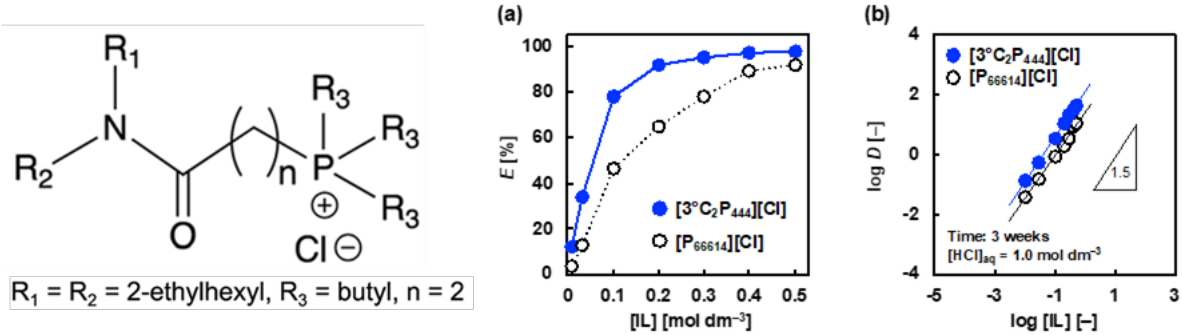


図-0.8　[3° C_2P_{444}][Cl]の構造およびRh(III)抽出に及ぼすイオン液体濃度の影響

5.3　新たな疎水性DESの開発とLiBからのコバルト及びリチウム回収への応用

5.3.1 様々な正極活物質へのDES直接浸出法の適用可能性

LCOは、世界で初めて商用化されたLIBにも搭載され現在最も広く普及しているLIBの代表的な正極材料である。しかし、今後普及する電気自動車に搭載される大型のLIBにおいては、安全性やコストの観点から、NMC系などの混合型正極が一般的になる。したがって、CoだけでなくNiやMnを含む正極材料のリサイクル法の開発も極めて重要な課題である。本リサイクルプロセスの汎用性を検証するために、市販のNMC正極材$LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$およびハイブリッド自動車の車載LIBから回収された正極材ブラッ

クマスの浸出および逆抽出試験を実施した。正極材ブラックマスは塩酸/過酸化水素水溶液による浸出後、水相中の金属量を測定することにより表-1.5に示す組成を得た。このブラックマスはCoを多量に含み、不純物金属としてAl、CuおよびFeを含むことがわかった。SEM-EDSによる元素マッピングの結果を図-1.16に示す。Coを多く含む使用済み正極材であることに加え、カーボンブラック由来と思われる多量の炭素を含むことが示された。

表-1.5 ハイブリッド電気自動車から回収されたブラックマスの金属組成。
ブラックマスを3mol dm^{-3} HClと3% H_2O_2に60℃で3時間浸出することにより評価。

	Li	Al	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
[g/kg]	37.6	28.7	38.5	5.3	149.5	30.7	15.0

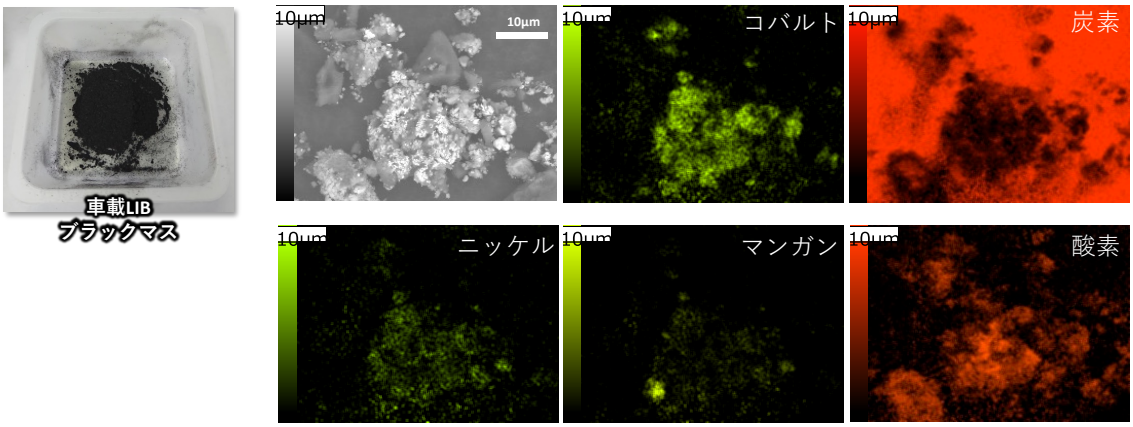


図-1.16 ブラックマスのSEM-EDSマッピング像

LCOの浸出試験を通じて最適化された浸出条件（0.15 mol dm^{-3} ascA, 0.25 % water in HBTA/TOPO, 70°C, 400 rpm, 3 h）によるLCO、NMC111およびブラックマスからの各金属の浸出率を図-1.17に示す。LCOでは、Liはほぼ定量的に浸出され、Coも90%以上の効率でDES中に浸出された。NMC111においては、Li, Co, MnおよびNiいずれも90%以上の効率で浸出された。ブラックマスからの浸出試験では、Li, Co, Mnは90%以上の効率で進出される一方、Niの浸出率は80%以下となった。

液液抽出試験においてHBTA/TOPOによる液液抽出の序列はMn＞Co＞Niとなっている。このことから、DESへの親和性が浸出効率に影響していることが示唆された。また、不純物金属として微量含まれるアルミニウムや銅はいずれも50%以下の浸出率を示し、レアメタルを選択的に浸出できる可能性が示唆された。AlやCuは集電体として金属状態で使用されるため、アスコルビン酸を含むDESの還元雰囲気下においては酸化を伴う浸出反応が起きにくいと推察される。

塩酸/過酸化水素またはDESによる浸出前後のブラックマスのSEM画像およびEDSスペクトルを**図28**に示す。塩酸およびDESによる浸出後はいずれもCoのピークが消失している一方、C、Ti、SiおよびFなどが不溶性成分として残渣に含まれることがわかった。これらの元素はカーボンブラック、負極およびポリマーバインダーに由来すると考えられる。

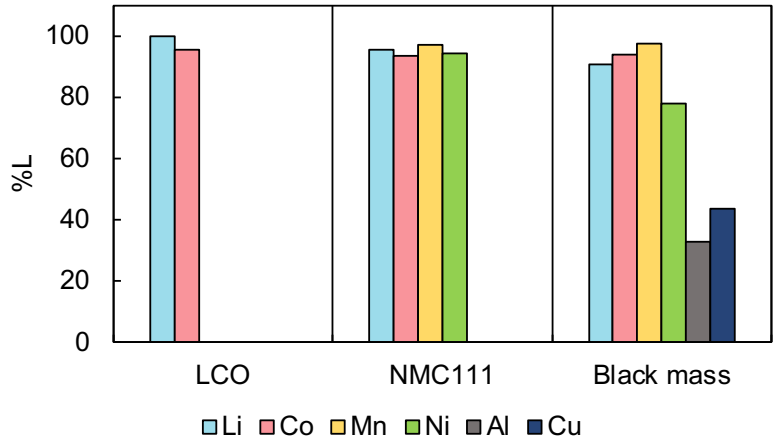


図-1.17 最適な浸出条件での各種正極材料のHESへの浸出。HBTA/TOPO（2:1）に0.15 mol dm-3 ascAと2.5%の水を加え、70℃で3時間浸出。浸出後のHESからFeは検出されなかった。

疎水性DESを分離媒体として用いることにより、モデル陽極活物質$LiCoO_2$からLiおよびCoをそれぞれ個別に分離回収し、さらにDESを再利用できるプロセスを構築した（図-0.9）。

図-0.9 本研究で実施した浸出・逆抽出工程におけるDESの変化

5.4 新たな深共晶溶媒DESの開発とPt/Pdの相互分離への応用

新たに開発したdecA/TOPOからなるDESによるPtおよびPdの抽出挙動をイオン液体$P_{88812}Cl$と比較した（図-0.10）。

イオン液体を用いた場合、水相の塩酸濃度に関係なく99%以上のPtおよびPdが同時に抽出された。高効率な抽出を達成している一方でPtおよびPdの相互分離は困難である。モル比１：２で調製したdecA/TOPOからなるDESを抽出溶媒として用いた場合、Ptが選択的にDES中に抽出され、塩酸濃度の上昇に伴って抽出効率も95%以上まで向上した。このとき、PtおよびPdの分離係数は最大で$SF_{Pt/Pd}$ ＞ 30に到達し、本研究の目標を達成できた。

さらに、decA/TOPOのモル比を変化させることでPdの抽出効率を向上することができ、モル比１：１で95%以上の抽出効率でPdを抽出することが可能となり、本研究の目標を達成した。decA/TOPOからなるDESを創製し抽出溶媒として応用することで、Pt/PdからのPtの選択的抽出およびPdの高効率の抽出をDESのモル比の最適組成で可能とした。

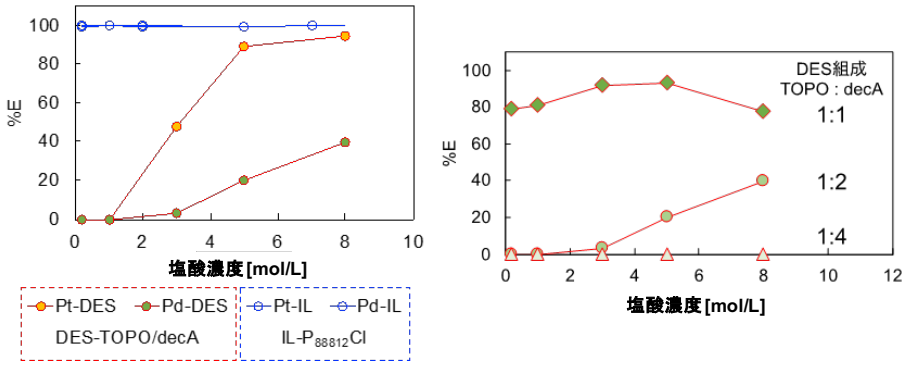


図-0.10 decAおよびTOPOからなる深共晶溶媒DESおよびイオン液体抽出剤$P_{88812}Cl$による
Pt/Pd分離性能の比較

5.5 イオン液体による自動車触媒の環境調和型リサイクルプロセスの構築

自動車触媒中に含まれる種々の金属量を定量するために、はじめに王水を用いて自動車触媒粉末を浸出して金属濃度を定量した（表-1.6）。白金族金属のPtおよびPdは自動車触媒 1 kgあたりそれぞれ4.1および1.4 g含まれることがわかった。その他に、鉄、マグネシウムおよびアルミニウムなどが多量に含まれており、これら**不純物金属からの白金族金属の選択的回収が課題**であることが明らかとなった。

表-1.6 自動車触媒中に含まれる金属濃度解析(1 kg 触媒中) [g]

Pt	Pd	Fe	Zn	Cu	Ce	La	Zr	Mg	Al	Ba	Pr
4.1	1.4	21.4	4.3	0.3	13.2	26.4	1.2	43.8	166.7	32.7	13.5

5M-HCl、5M-HCl+5%-H_2O_2、および疎水性イオン液体$P_{66614}Cl$（5M-HCl+5%-H_2O_2ローディング処理）による自動車触媒からの種々の金属の浸出率を図-0.11に示す。前処理としてイオン液体と塩酸溶液を接触させることで、**自動車触媒に含まれる金属をイオン液体中に直接浸出・溶解させることが可能**となった。**不純物金属である鉄、マグネシウムおよびアルミニウムの浸出を半分以下に抑制**することが可能であり、**ターゲットとする白金族金属を選択的にイオン液体中に浸出することが可能**となった。

PGMsイオンを含有する疎水性イオン液体からのPGMsの水相への回収を試みたところ、5 mol dm^{-3}硝酸溶液と接触することでPtを水相中に回収することが可能となった。同様に、浸出された金属イオンは種々の逆抽出溶液と接触することでイオン液体から除去することが可能であり、**イオン液体を浸出媒体として再生可能である**ことが示唆された。

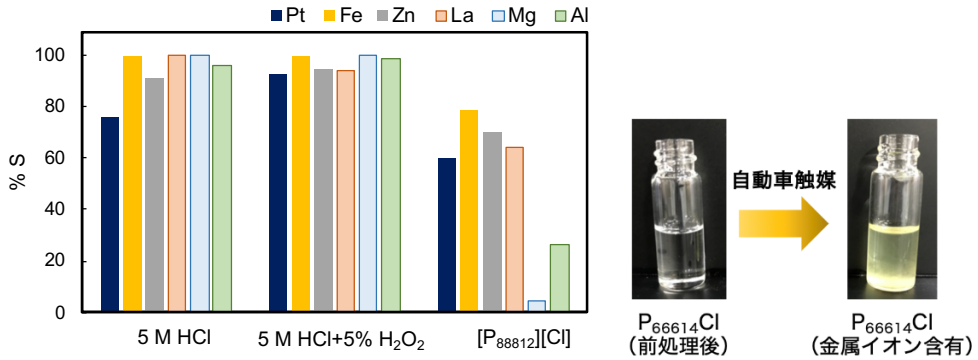


図-0.11 イオン液体への自動車触媒からのPt，PdおよびFeの直接浸出効率に
及ぼす前処理に用いる塩酸濃度の影響（左）と浸出前後のイオン液体の色の変化（右）

５－２．環境政策等への貢献

＜行政等が既に活用した成果＞
特に記載すべき事項はない。

＜行政等が活用することが見込まれる成果＞
資源の安定供給の確保と環境保全のために我が国では、2001 年に家電リサイクル法、2013 年には小型家電リサイクル法が成立した。2015 年の国連持続可能な開発サミットで採択された 2030 アジェンダの中では天然資源消費とそれに伴う環境劣化を阻止するために、3R の促進が提唱され国際的にも資源リサイクルの重要性が増している。しかし国内ではレアメタルのリサイクルはあまり進んでおらず、その実現には効率的で環境負荷の低い高効率分離技術の開発が不可欠である。本研究で開発した深共晶溶媒(DES)およびイオン液体は、蒸気圧がほとんど無いことから、これを抽出溶媒とすることによって、安全かつ環境負荷の小さい分離プロセスの構築が可能となる。本研究では、経済性の観点からまず資源価値の高い白金族金属含有の自動車触媒と LiB を対象とし、DES とイオン液体をその抽出溶媒として新たに開発した。新たな抽出剤の設計ならびに生体適合性（毒性）の評価に関しては、計算化学の手法を積極的に活用し、抽出剤開発の観点からも環境に配慮した抽出剤開発を展開した。
本研究で重要な点は、この開発溶媒が実利用（社会実装）可能であることである。すなわち抽出分離が優れているのみならず、生体適合性（毒性が低く）が高く、環境調和型抽出溶媒としての条件を備えていることが重要となる。本研究で開発した DES やイオン液体は、このような実用化の条件を満たすとともに、通常の溶媒抽出では不可能であった Rh の抽出を高効率で可能にするなど、抽出性能の向上にも寄与している。特に、廃棄物固体からの酸浸出工程を不要にする本プロセスの開発は、環境負荷の低減に大きく貢献できる。本研究で開発した直接浸出法は、効率的で環境負荷の低いレアメタルのリサイクル技術となり得る。リサイクルに求められる地方分散型の小規模プロセスの構築が可能となり、レアメタルリサイクルの促進に貢献できると考えられる。

５－３．研究目標の達成状況

全体目標	目標の達成状況
SDGsの観点から環境に配慮したレアメタルに高選択的な抽出剤を開発し、環境調和型のレアメタル高効率抽出分離プロセスを構築する。 開発した抽出剤を用いて、実際の廃棄物二次資源から白金属(Pt, Pd及び Rh)、ニッケル、コバルト及びリチウム等のレアメタル回収を実現する。	目標を上回る成果をあげた。 環境調和性とレアメタル分離性能の両方を満たす抽出剤・抽出溶媒を新たに見出し、実廃棄物を使用してレアメタルリサイクルプロセスの実証を行った。現在は協力機関と産学連携で実用可能性を検討するフェーズに入っている。

６．研究成果の発表状況

６－１．査読付き論文

＜件数＞ 15件

＜主な査読付き論文＞
1　A. T. N. Fajar, T. Hanada, M. L. Firmansyah, F. Kubota, M. Goto
‘Selective separation of platinum group metals via sequential transport through polymer inclusion membranes containing an ionic liquid carrier',
ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 8, 11283-11291 (2020). (IF=9.224)　（表紙採用）

2 C. Cai, T. Hanada, A. T. N. Fajar, M. Goto,
'An ionic liquid extractant dissolved in an ionic liquid diluent for selective extraction of Li(I) from salt lakes',
Desalination, 509,115073 (2021) (IF= 11.211)

3 A. T. N. Fajar, T. Hanada, M. Goto,
'Recovery of platinum group metals from a spent automotive catalyst using polymer inclusion membranes containing an ionic liquid carrier',
Journal of Membrane Science, 629, 119296 (2021). (IF= 10.53)

4 W. Yoshida, M. Goto,
'Amide-functionalised phosphonium-based ionic liquids as ligands for rhodium (III) extraction',
RSC Advances, 11, 9386-9394 (2021). (IF= 4.036)

5 T. Hanada, M. Goto,
'Synergistic Deep Eutectic Solvents for Lithium Extraction',
ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 9(5), 2152-2160 (2021). (IF=9.224) （表紙採用）

6) T. Hanada, K. Seo, W. Yoshida, A. T. N. Fajar, M. Goto,
'DFT-Based investigation of Amic–Acid extractants and their application to the recovery of Ni and Co from spent automotive Lithium–Ion batteries',
Separation and Purification Technology, 281(15), 119898 (2022). (IF=9.136)

7) C. Cai, T. Hanada, A. T. N. Fajar, M. Goto,
'Novel Ionic Liquid-Based Aqueous Biphasic System with Amino Acids for Critical Metal Recovery from Lithium-Ion Batteries',
Industrial & Engineering Chemistry Research, 61, 5306-5313 (2022) (IF=4.326).
（表紙採用）

8) T. Hanada, M. Goto,
'Cathode recycling of lithium-ion batteries based on reusable hydrophobic eutectic solvents',
Green Chemistry, 24, 5107-5115 (2022). (IF=11.034)

9) A. T. N. Fajar, A. D. Hartono, R. M. Moshikur, M. Goto,
'Ionic Liquids Curated by Machine Learning for Metal Extraction',
ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 10 (38), 12698-12705 (2022). (IF=9.224)
（表紙採用）

10) T. Hanada, S. Takaoka, M. Kamisono, A.T.N. Fajar, M. Goto,
'Effect of hydrophobicity of ionic liquids on the leaching selectivity of platinum from a spent automotive catalyst',
Solvent Extraction Research and Development, Japan, 30(2) 112-117(2023). (IF=1.018)

６－２．知的財産権

特許を２件出願中

６－３．その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表（査読なし）	0件
口頭発表（学会等）	18件
「国民との科学・技術対話」の実施	0件
マスコミ等への公表・報道等	0件
本研究費の研究成果による受賞	18件
その他の成果発表	0件

７．国際共同研究等の状況

1) Spas D. Kolev教授・メルボルン大学・オーストラリア、
JSPS二国間交流事業オープンパートナーシップ：
レアメタルの環境調和型高効率分離プロセスの開発に関する国際共同研究、

2) Mochamad L. Firmansyah講師・アイルランガ大学・インドネシア、
国際共同研究：リチウム電池からの有価金属の高効率リサイクルプロセスの開発

８．研究者略歴

研究代表者
後藤　雅宏
九州大学大学院工学研究科博士課程修了、工学博士
現在、九州大学大学院工学研究院教授

研究分担者
若林　里衣
九州大学大学院工学研究科博士課程修了、博士（工学）
現在、九州大学大学院工学研究院准教授

Ⅱ．成果の詳細

Ⅱ－１　環境調和型抽出剤の創製と高効率レアメタルリサイクル技術の構築

九州大学
大学院工学研究院　後藤　雅宏
大学院工学研究院　若林　里衣

［要旨］

１．研究開発目的

本研究の目的は、SDGsの観点から環境に配慮した抽出剤を開発し、それを用いた環境調和型のレアメタルの高効率リサイクルプロセスを構築することにある。本研究では、これまで合成に頼っていた抽出剤開発を、計算科学の手法を導入した新たな抽出剤設計を提案する。さらには、環境調和型の抽出剤として、生体適合性の概念を新たに導入する。これらの環境調和型の抽出剤を、二次資源からのレアメタル回収に応用することによって、SDGsの理念に基づいた環境負荷を低減したレアメタルのリサイクルプロセスを構築できると考えている。再資源化には、回収金属を酸などに浸出し、溶媒抽出等の湿式製錬法によって分離回収が行われる。微量のレアメタルを多量の不純物金属を含む原料溶液から回収するには、大量の有機溶媒と高濃度の酸を必要とするため、リサイクルを成功させるためには、このプロセスの効率化が鍵を握る。さらにリサイクルの理念にしたがって、環境への影響を最小限にとどめることが肝要である。そこで本研究では、酸浸出の工程を削減し、環境負荷を低減したレアメタルの高効率抽出分離法を提案し、実際の使用済み資源からのレアメタルのリサイクル試験でその有用性を検証する。

電子機器（電子基板）や自動車触媒には、白金族などのレアメタルの他、鉄、マンガン、アルミニウム、銅などが含まれている。本研究では、これらの金属からレアメタルのみを高効率で分離する新規抽出剤を分子設計に基づいて開発することによって、これまで分離が困難であった金属の相互分離を可能にする。また、蒸気圧がほとんどないことから環境調和型の溶媒として注目されているイオン液体(IL)および深共晶溶媒(DES)をレアメタルの抽出分離剤として利用する。

レアメタルのリサイクルは、その資源規模から、分散型のできるだけコンパクトなプロセスが求められる。本研究提案の分離プロセスはそのような要求を満足し、リサイクルの推進に貢献するとともに、「地域循環共生圏」の創造という環境政策にも寄与するものと考えている。

２．研究目標

サブテーマ１	環境調和型抽出剤の創製と高効率レアメタルリサイクル技術の構築
目標	1. 計算科学的援用に基づいた抽出剤設計法の構築： 白金属(Pt,Pd,Rh)、コバルト、ニッケル、リチウム等を対象とした新規抽出剤の分子設計を、計算科学の援用に基づき行い、新たな抽出剤を合成する。 2. 環境調和型抽出剤（イオン液体及び深共晶溶媒）の開発： アミノ酸等の生物由来の素材を利用し、レアメタルに高い抽出能力を有する環境調和型のイオン液体を開発する。開発したイオン液体の生物毒性評価を行い、既存のイオン液体抽出剤に比べてより安全性の高い（毒性の低い）抽出剤の開発を目指す。さらに、環境調和型溶剤として注目されている深共晶溶媒(DES)を抽出剤として利用し、白金属やLiの抽出に対し、既存の市販抽出剤と同等以上の抽出能力を目指す。

	3. レアメタル分離性能の目標値： 新たに開発した環境調和型の抽出剤を用いて、各種レアメタルの抽出特性を解明し、レアメタルの高効率分離を達成する。 具体的な目標値は、白金族で最も分離が困難なPt/Pdの分離係数βが10以上、抽出率では、それぞれ95%以上を目指す。さらに最も抽出が困難なRhに関しては、単回の抽出操作で95%の抽出効率を目標とする。 また、リチウムイオン電池中のレアメタル(Co, Ni)回収のために、多量のMnからの一段分離を目標とする。さらに、現在、リチウムの効率の良い抽出剤がないので、今回の大きな目標として、リチウムの溶媒抽出操作を可能とする抽出溶媒の創製である。このためには、リチウムの抽出率が90%以上でかつ逆抽出（回収）操作も可能な抽出剤の創製を目標とする。 4. 実証試験：実際の二次廃棄物資源（LiB、自動車廃触媒）からのレアメタル分離回収試験を行い、開発した新規抽出剤の有効性を実証する。

３．研究開発内容

【サブテーマ１】環境調和型抽出剤の創製と高効率レアメタルリサイクル技術の構築

3.1 計算化学を用いた新規抽出剤の分子設計・合成手法の確立

3.1.1 DFT計算による新規アミノ酸型抽出剤の分子設計

本研究では**図4**の概念に基づきアミノ酸型抽出剤を合成した。この合成スキームは、アミノ酸およびその誘導体を原料としており、アミノ酸が有する官能基により新規の金属特異性の発現が期待される。つまり全ての天然アミノ酸を原料とするアミノ酸型抽出剤を合成し実験的手法によりデータを収集することで、対象金属に最適なアミド酸型抽出剤を選択することが可能である。しかし、これを実際に行うとなると膨大な時間を費やす上に研究室レベルでは大きな人的コストが必要とされる。

そこで本研究では、このアミノ酸型抽出剤の分子設計およびその性能予測を計算機上で行えるシステムの構築を検討した。それに加えて、適切にNiおよびCoを包摂するD2EHAX (Xはアミノ酸のカルボン酸のα炭素上の官能基を指す)を理論設計することで、リチウムイオン電池中からのNiおよびCoの回収の効率化が期待できる。この部位に様々なアミノ酸官能基を導入することで、金属特異性の発現が期待できる。

近年、溶媒抽出の分野ではDFT計算を用いて抽出錯体の様々なパラメータを推算することで抽出剤の抽出性能を議論している。なかでも、金属-配位子間の結合距離や錯体の結合エネルギーを求め、その値から配位に関与している原子や置換基の電子供与性および電子求引性を考察し錯体の安定性を議論する場合が多い。本研究では、すでに合成した3種類のアミノ酸型抽出剤とNiおよびCoとの錯体間の結合エネルギーの比較を検討した。錯体の結合エネルギー値 (負の値)が低ければ低いほどその錯体は安定だと考えた。さらに、その安定性の差を比較することで各抽出剤のNiおよびCoの分離性能の予測が可能だと考えた。過去の報告例でも結合エネルギーを比較することで錯体の安定性を比較しているものが存在するが、分離性能の議論までには至っていない。また、得られた計算結果からLiB浸出液中のNiおよびCoの分離に最も有用なアミノ酸型抽出剤を選定した。

以下の**式1**および**2**を用いて金属-配位子間のエネルギーおよびその結合エネルギーの差($\Delta\Delta E$)を算出した。各エネルギーの計算には、量子化学計算ソフトウェアADF2020の密度汎関数法 (DFT)で行った。汎関数はBP86-D3、基底関数はTZPを使用した（計算時間と精度を考慮した計算レベル設定）。

$$\Delta E_{complex} = (E_{MR_2} + 2E_{H+}) - (E_{M^{2+}} + 2E_{HR}) \quad \text{——(式1)}$$

$$\Delta\Delta E = \Delta E_{Ni\ complex} - \Delta E_{Co\ complex} \quad \text{——(式2)}$$

計算で得られた抽出選択性を実験的に検証するために、液液抽出試験を実施した。水相は各金属の硫酸塩を0.1 M 硫酸、および0.1 M 硫酸アンモニウム水溶液に溶解させることにより調製した。これら2つ

の溶液を混合させ、各金属を含んだ硫酸緩衝液 (金属濃度:0.1 mM、初期pH = 2～9)を調製した。また抽出相には、それぞれの抽出剤をn-dodecaneに溶解させた10 mM D2EHAPG溶液を用意した。これらの溶液をそれぞれ5 mlずつ入れ25°C、120 rpmの条件で24時間振とうさせることで抽出平衡に到達させた。抽出前後の金属濃度をICP発光分光分析 (ICP-AES)により定量し、抽出率 (E%) を算出した。

$$\text{Extraction ratio } E = \frac{[M^+]_{org,eq}}{[M^+]_{aq,0}} = \frac{[M^+]_{aq,0}-[M^+]_{aq,eq}}{[M^+]_{aq,0}} = 1 - \frac{[M^+]_{aq,eq}}{[M^+]_{aq,0}} \quad \text{——（式３）}$$

3.1.2 DFTおよびCOSMO-RS計算による新規深共晶溶媒の設計

深共晶溶媒とは、水素結合を供与する化合物（HBD）および受容する化合物（HBA）を適当な割合で混合することにより得られる常温で液体の混合物である（**図6**）。抽出溶媒として湿式精錬プロセスに適用可能な疎水性の深共晶溶媒を新規に開発するために、計算化学による物性推算法を適用した。まず、深共晶溶媒の候補化合物として数種類のHBDおよびHBAを選定し、その分子構造をDFT計算により構造最適化した。Conductor-like Screening Model for Real Solvents（COSMO-RS）法により、DFT計算で得られる分子の表面電荷分布データから任意のHBD・HBA混合比率における混合物の融点を推算した。示差走査熱量測定により得られるHBD/HBA混合物の融点とCOSMO-RSにより推算される融点を比較することで計算法の妥当性を検証した。

3.1.3 統計学的機械学習に基づくレアメタル抽出のためのイオン液体スクリーニング法の確立

前述のとおり、イオン液体は優れたデザイン性を有する一方で、目的とする能力を達成可能な分子設計については未だ経験的な部分に頼った方法論しか存在しない。そこで、環境毒性が小さく、かつ、レアメタルへの高い抽出選択性を示すイオン液体を選別するために、機械学習に基づくスクリーニングモデルを構築することを目標とした。毒性に関しては回帰モデル、レアメタル選択性に関しては回帰モデルをそれぞれ採用し、それらを組み合わせることにより低毒性・高選択性のイオン液体を選別することを目指す。

学習データは、(i)Pt抽出、(ii)Li抽出、(iii)Nd抽出、(iv)イオン液体の毒性というキーワードでインデックスサイト（Web of Science, Scopus, Google Scholarなど）経由で収集することで取得した。データセットは、分類と回帰の2種類を取得した。分類データセットは、Pt、Li、Ndの抽出に対する選択性を持つ76のILからなり、これらの金属の抽出に指定されていないILはNAとラベル付けされた。ここでは、選択性はイオン液体が特定の金属イオンを抽出する傾向として定義することとした。回帰データセットには、海洋細菌*Aliivibrio fischeri*に対する環境毒性レベルをEC_{50}値で評価した110種類のILを用いた。ここでEC_{50}は、バクテリアの半数が死滅するのに必要な濃度である。EC_{50}値が高いほど、環境毒性は低いことになる。データスケールを正規化するために、EC_{50}をその対数値（log EC50）に変換した。各IL構造は、DFTおよびCOSMO-RS計算により、分子記述子としてσ-profileに変換した。MLモデルの構築には、scikit-learnモジュールのRandom forest classifierとrandom forest regressorアルゴリズムを選択した。モデルのハイパーパラメータはグリッドサーチで最適化し、それらの性能についてクロスバリデーションで評価した。

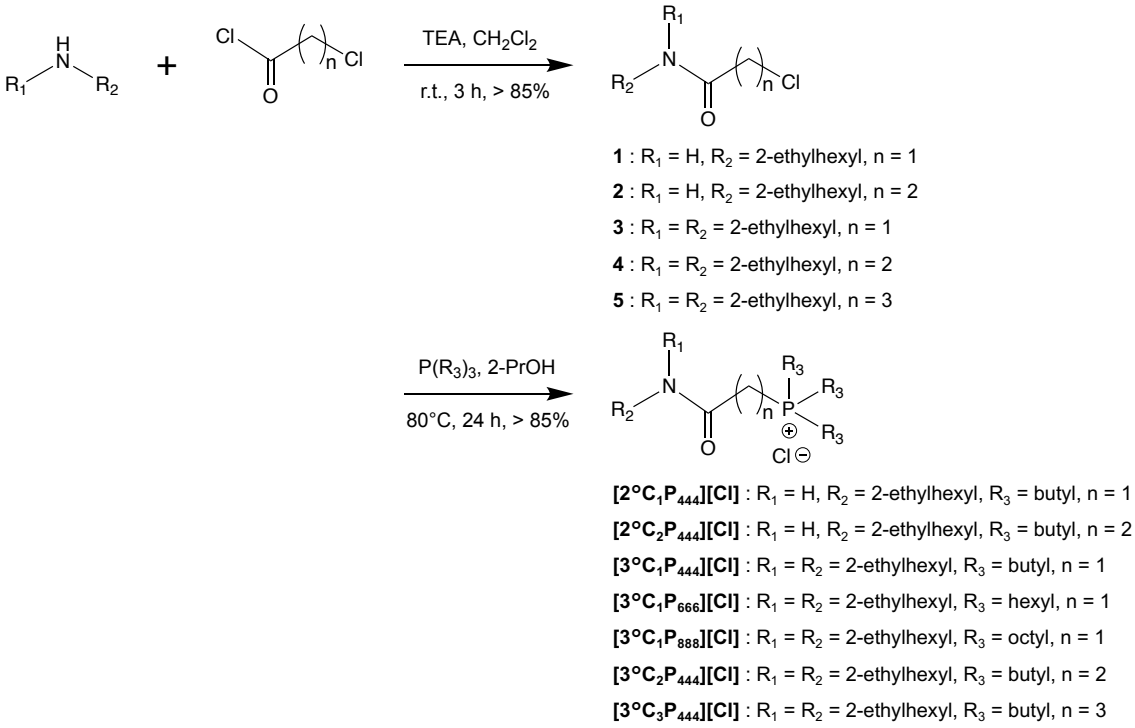
3.2　白金族抽出剤の開発

3.2.1　ロジウムの高効率抽出剤の開発

本研究では、アミド基および塩化物イオン(Cl^-)を含有する一連の新規ホスホニウム型イオン液体を合成し、PGMsの中でも特に抽出が困難なRh(III)に応用した。新規イオン液体は工業的な湿式製錬プロセスで用いられる第3石油類への溶解性を考慮して、アミドの側鎖を2-ethylhexyl基とした。一方、カウンターアニオンは逆抽出時のイオン液体の再生を可容易にするため塩化物イオンとした。合成した新規イオン液体による塩酸溶液からのRh(III)抽出特性を、市販のイオン液体であるtrihexyltetradecylphosphonium chloride ($[P_{66614}][Cl]$)と比較し、アミド基の効果を検討した。また、①ホスホニウムに結合しているアルキル鎖の長さ、②アミド基とホスホニウムのリンカー長、③アミド基の級数がRh(III)の抽出に与える影響について検討した。

3.2.2 新規イオン液体の合成

新規イオン液体は類似化合物の合成法を参考にして二段階の反応で合成した(Scheme 1)。各ステップの生成物は^{1}H NMR (400 MHz)、^{31}P NMR (162 MHz) (ECZ400S, JEOL)およびCHN元素分析 (Yanaco CHN CORDER MT-5, 柳本製作所)により同定を行った。



Scheme 1 Rh抽出用イオン液体の合成法

3.2.3 抽出実験法

合成した新規イオン液体と市販の[P_{66614}][Cl]を用いてバッチ法による抽出実験を行った。有機相は各イオン液体を所定濃度でtolueneに溶解させて用いた。水相は購入した1000 mg L^{-1}のロジウム標準液を所定濃度の塩酸に溶解させて調製し、一日以内に抽出実験を行なった。ガラス製の遠心分離沈殿管に両相を2.5 mLずつ加え、30秒間vortex mixerで強撹拌後、恒温振盪水槽(NTS-4000BH, EYELA)を用いて25°C, 160 rpmで所定時間振盪した。振とう後、恒温槽中で静置し、完全に相分離した後、素早く水相を採取した。採取した水相中のRhおよびP濃度をICP発光分析装置(ICP-AES, Optima 8300, Perkin-Elmer)で測定した。抽出率Eおよび分配比Dは、以下の**式3**および**4**より算出した。

$$E = \frac{C_{\mathrm{M},aq,init} - C_{\mathrm{M},aq,eq}}{C_{\mathrm{M},aq,init}} \times 100 \qquad (式3)$$

$$D = \frac{C_{\mathrm{M},aq,init} - C_{\mathrm{M},aq,eq}}{C_{\mathrm{M},aq,eq}} \qquad (式4)$$

3.3 新たなDESの開発とLiBからのコバルト及びリチウム回収への利用

リチウムイオン電池（LiB）の陽極活物質はレアメタルであるコバルトやニッケルから構成される無機化合物であり、資源と見なすとその品位は鉱石の数十倍を超える。電気自動車や再生可能エネルギーの普及に伴ってLiBの需要は2024年までに少なくとも2倍に膨らむことが予測されており、LiBのリサイクルによる資源循環技術の確保が急務である。LiBのリサイクルはすでにいくつかのプロセスが実証段階にあるが、**従来法で実施されるレアメタルの浸出工程では無機酸を、後段のレアメタル抽出分離工程では有機溶媒を多量に消費する点で環境負荷が大きい**。本項では、疎水性DESによりLiBからの**レアメタル**

浸出および金属個別分離までを一気通貫で行う、これまでにないプロセスの開発を検討した。疎水性DESを浸出工程から適用することにより従来プロセスにおける抽出工程を省略することが可能となる。また、有機溶媒や無機酸と比較して環境負荷の小さいDESを浸出・分離の両工程を担う分離媒体として繰り返し使用できるプロセスを提案する。

3.3.1 DESによる$LiCoO_2$の直接浸出

Benzoyltrifluoroacetone（HBTA）およびTOPOを基材とするDESを新たに創製し、モデル陽極活物質として$LiCoO_2$からのLiおよびCoの浸出・分離を検討した。DESに還元剤として所定濃度となるようアスコルビン酸（ascA）を溶解し、所定量の純水を添加して60℃、400 rpmで1 h撹拌して均一溶液とした。このDESに対して$LiCoO_2$を10 g/Lとなるよう加え、60°C、400 rpmで撹拌して金属の浸出反応を開始させた。浸出率%Lは下記の式で計算した。

$$\%\mathrm{L} = \frac{C_{\mathrm{M,DES}} \times V_{\mathrm{DES}}}{\frac{m_{init}}{97.87}} \times 100 \quad \text{（式5）}$$

ここで、$C_{\mathrm{M,DES}}$はICP-OESから求められるDES中の金属Mの濃度、V_{DES}はDESの体積、m_{init}は$LiCoO_2$の秤量重量、そして97.87は$LiCoO_2$の式量である。

$LiCoO_2$を浸出したHBTA/TOPO(2:1)と所定濃度のシュウ酸溶液と体積比1:1で接触させ、室温で3 h強撹拌した。反応液を遠心分離することによりDES相、水相および沈殿に完全に分離した。水相およびDES相中の金属濃度をICP-OESで測定し、マスバランスより各金属の水相、DES相および沈殿中の存在比率を算出した。

HBTA/TOPO(2:1)によるLCOの浸出・逆抽出を繰り返すことによりDESの再利用性を検討した。0.1 mol dm^{-3} ascAおよび2.5% waterを含むHBTA/TOPO(2:1)に対してパルプ密度が10 g dm^{-3}となるようLCOを加えて60℃、400 rpmで3 h反応させた。浸出後のDESはA/O=1:1で0.5 mol dm^{-3} シュウ酸水溶液と接触させ常温で1 h強撹拌することでDES中からCoおよびLiを完全に逆抽出させた。各サイクルでのDES中のCoおよびLi濃度をICP-OESにより測定し、浸出・逆抽出効率に劣化がないか検討した。シュウ酸水溶液と接触したDESには少量のシュウ酸が溶解しておりLCOの浸出の阻害要因となるため、逆抽出後に洗浄段として1 mol dm^{-3} アンモニア水および純水でそれぞれ30 minずつ洗浄したのち浸出に使用した。

3.4 新たなDESの創製とPt/Pdの相互分離への応用

白金族金属は互いの性質が似ていることから相互分離が困難である。特に、イオン液体による抽出系ではPtおよびPdは同時に抽出されてしまう。本項では、環境調和型の分離媒体である疎水性DESによるPtおよびPdの抽出分離を検討した。水素結合ドナーとしてdecanoic acid（decA）、アクセプターとしてTOPOを用いたDESを新たに創製し、塩酸溶液からのPtおよびPdの液液抽出に適用した。

3.5 イオン液体抽出剤による自動車触媒リサイクルプロセスの検討

本項では疎水性イオン液体による自動車排ガス浄化触媒からの貴金属（Pt、Pd、Rh）の選択的直接浸出技術の開発を目標とした。湿式法による従来の自動車排ガス浄化触媒のリサイクルでは、触媒表面にコーティングされている貴金属微粒子を高濃度の塩酸により水溶液中に溶かし出したのち、貴金属イオンと高い親和性を示す抽出剤を溶解した油相と接触させ貴金属を分離回収する。この従来法では浸出段で多量の塩酸を消費し、重金属イオンを含有する高濃度酸廃液が発生することから、環境負荷が大きい。これは、強酸や水があらゆる金属を溶解しやすい点に起因する。我々は貴金属イオンに高い親和性を有する疎水性イオン液体を浸出に適用することにより、自動車排ガス触媒から貴金属を選択的に浸出する手法を着想した。イオン液体が疎水性であることにより、浸出媒体として繰り返し使用が可能となる。また、触媒担体からの不純物金属の溶出を抑制することで廃水処理を簡易化できることが期待される。

3.5.1 疎水性イオン液体$P_{66614}Cl$による自動車触媒からの貴金属の浸出試験

疎水性イオン液体による自動車触媒からの貴金属イオンの浸出が可能か検証した。疎水性イオン液体$P_{66614}Cl$に前処理として所定濃度の塩酸を接触させた。このイオン液体を70 μm程度にまで粉砕した自動車排ガス浄化触媒にパルプ密度 XX g/Lの条件で添加し、70℃ 400 rpmで撹拌して24時間反応させた。イオン液体中に溶出した金属イオンの濃度をICP-OESにて直接測定する手法を確立し、同条件で高濃度塩酸により浸出した際の金属イオンの溶出量と比較した。浸出率は**式6**より算出した。

$$\%L = \frac{C_{\mathrm{M,IL}}}{C_{\mathrm{M,aq}}} \times 100 \quad (式6)$$

ここで、$C_{\mathrm{M,IL}}$は浸出反応後のイオン液体の金属Mの濃度、$C_{\mathrm{M,aq}}$は王水で溶解させた同量の自動車触媒中の金属Mの濃度である。

４．結果及び考察

【サブテーマ１】環境調和型抽出剤の創製と高効率レアメタルリサイクル技術の構築

4.1.1　計算化学を用いた新規抽出剤の分子設計・合成手法の確立

表-1.1にそれぞれの錯体の結合エネルギー値およびその差 ($\Delta\Delta E$) を示す。この結果から、アミノ酸型抽出剤を用いた場合Ni(II)の方がCo(II)よりも安定な錯体を形成することが示唆された。さらにG > PG > Fの順にNiおよびCoとの結合エネルギーの差 ($\Delta\Delta E$) が小さくなることが確認できた。

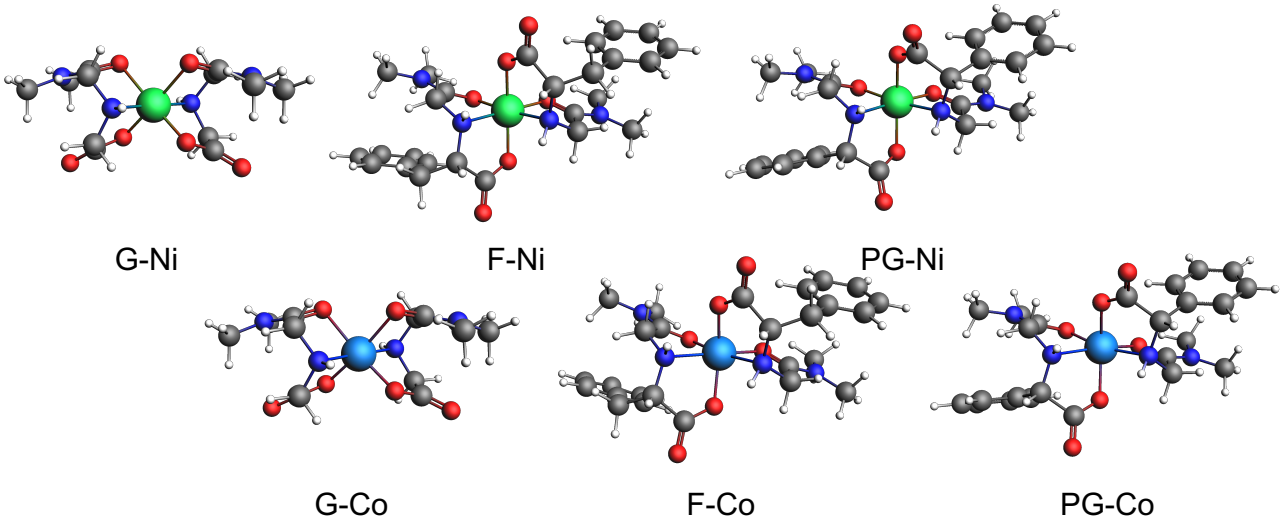


図-1.1 DFT計算により構造最適化された各抽出剤とNiおよびCoの抽出錯体構造

表-1.1　DFT計算に基づく抽出錯体の安定化エネルギー [kcal/mol]

分子構造	ΔE_{Co}	ΔE_{Ni}	$\Delta\Delta E_{Ni\text{-}Co}$
D2EHAG	-677.09	-701.85	**-24.76**
D2EHAF	-668.16	-690.80	**-22.64**
D2EHAPG	-675.11	-697.22	**-22.11**

実際に合成したD2EHAG, D2EHAPG, D2EHAFの液液抽出試験により得られた結果から、抽出序列はいずれもNi(II) > Co(II) > Mn(II) > Li(I)となった。分離能を比較するため、Co(II)およびNi(II)の半抽出pH ($pH_{1/2}$)および半抽出pHの差 ($\Delta pH_{1/2}$, $_{Ni\text{-}Co}$)を表-1.2に示した。実験的にはNi/Co分離性能はD2EHAG > D2EHAPG > D2EHAFとなった。実験的に明らかとなったNi/Co分離性能は、D2EHAG >> D2EHAPG > D2EHAFとなった。計算化学的に推算したNi/Co分離性能はD2EHAG >> D2EHAF > D2EHAPGであり、分離性能の低い抽出剤については序列が一致しないものの、最も分離性能の優れたD2EHAGを計算化学に基づき見出せることを明らかとした。

表-1.2 液液抽出試験に基づく各抽出剤のNi/Co選択性

	D2EHAG		D2EHAPG		D2EHAF	
	$pH_{1/2}$	$\Delta pH_{1/2}$	$pH_{1/2}$	$\Delta pH_{1/2}$	$pH_{1/2}$	$\Delta pH_{1/2}$
Ni(II)	3.14	**0.66**	2.99	**0.45**	2.64	**0.38**
Co(II)	3.80		3.44		3.02	

上記計算法に基づき、様々なアミノ酸を導入した抽出剤を計算機上で設計し、Ni/Co選択性を比較した。各抽出剤のΔΔEを表1-3に示す。芳香族置換基を持つアミノ酸を導入した場合、Ni/Coの分離能が顕著に低下することが示された。一方、脂肪族、もしくは水酸基を有する置換基を持つアミノ酸を導入した抽出剤では、いずれも高いNi/Co分離能を有することが示唆された。DFT計算に基づき、G、PGおよびFについて、各金属錯体における配位原子—金属間の結合距離を検討したところ、Ni/Coの分離能は、窒素原子の寄与の大きさにより決定されることが示された。芳香族置換基を導入した場合、窒素原子上の電子密度は低下するため、このことがNi/Co分離能に負の影響を及ぼしたと考えられる。

表1-3 様々なアミノ酸を導入した抽出剤のΔΔE [kcal/mol]

PG	F	Y	G	A	S	V	T
-22.11	-22.64	-22.65	-24.76	-25.08	-25.12	-25.27	-25.42

4.1.2 統計学的機械学習に基づくレアメタル抽出のためのイオン液体スクリーニング法の確立

本研究では、DESの候補化合物としてβジケトン型抽出剤thenoyltrifluoroacetone（HTTA、融点40℃）、中性抽出剤trioctylphosphine oxide（TOPO、融点50℃）およびtriphenylphosphine oxide（TPP、融点50℃）を使用した。各分子構造および構造最適化計算後の分子表面電荷分布を以下の**図12**に示す。いずれも常温では固体の化合物であり、HTTAは水素結合ドナー性、TOPOおよびTPPは水素結合アクセプター分子であることが表面電荷分布から読み取れる（図-1.4）。

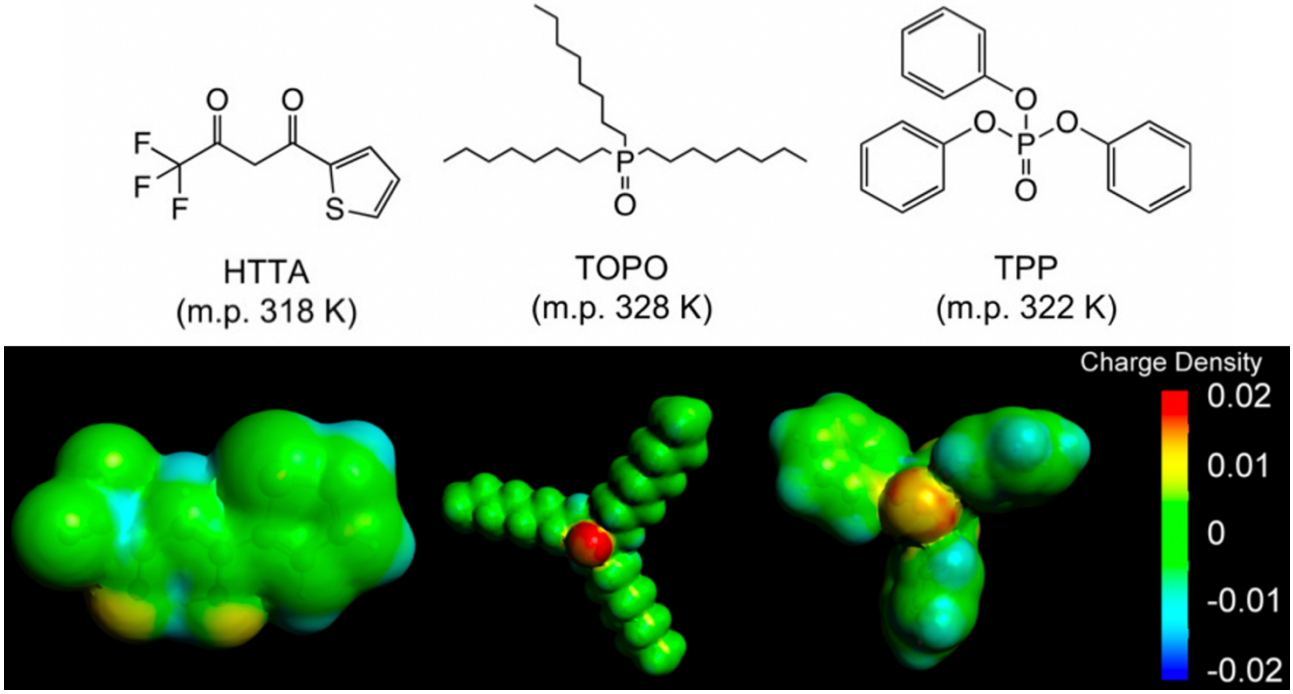


図-1.2 DESとして使用した化合物の分子構造（上）と最適化構造の表面電荷分布（下）

HTTA/TOPOおよびHTTA/TPPの混合物をDESの候補とし、常温で液体の混合物が得られるか計算化学および実験で得られる融点を**図-1.3**に示す。いずれの混合物も一定の範囲内で室温以下の融点を示し、DESとして使用できることが明らかとなった。また、計算化学的に推算される融点と実験的に測定した融点の実測値がよく一致していることから、本計算法が抽出剤で構成されるDESの物性推算に有用であることが示された。**図-1.4**にHTTAおよびTOPOからなるDESの外観を示す。２種類の抽出剤を最適な比で混合することで、安定なDES溶液が得られることがわかる。

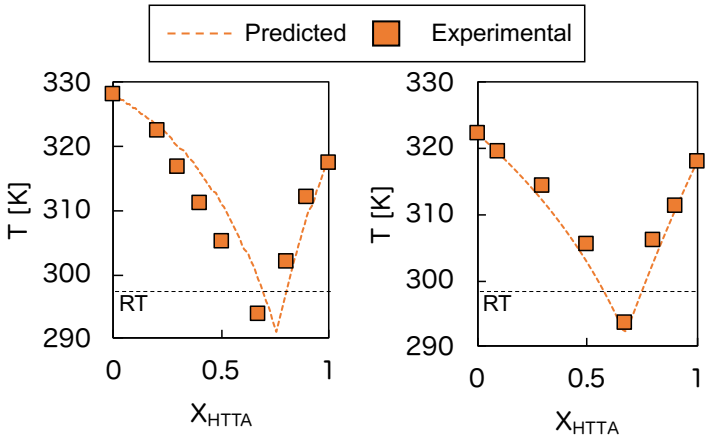


図-1.3 計算化学および実験から得られるHTTA/TOPO混合物（左）およびHTTA/TPP混合物（右）の融点

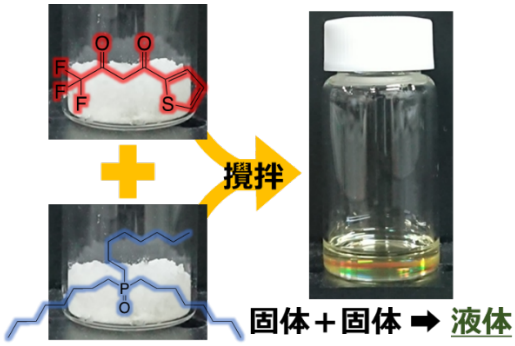
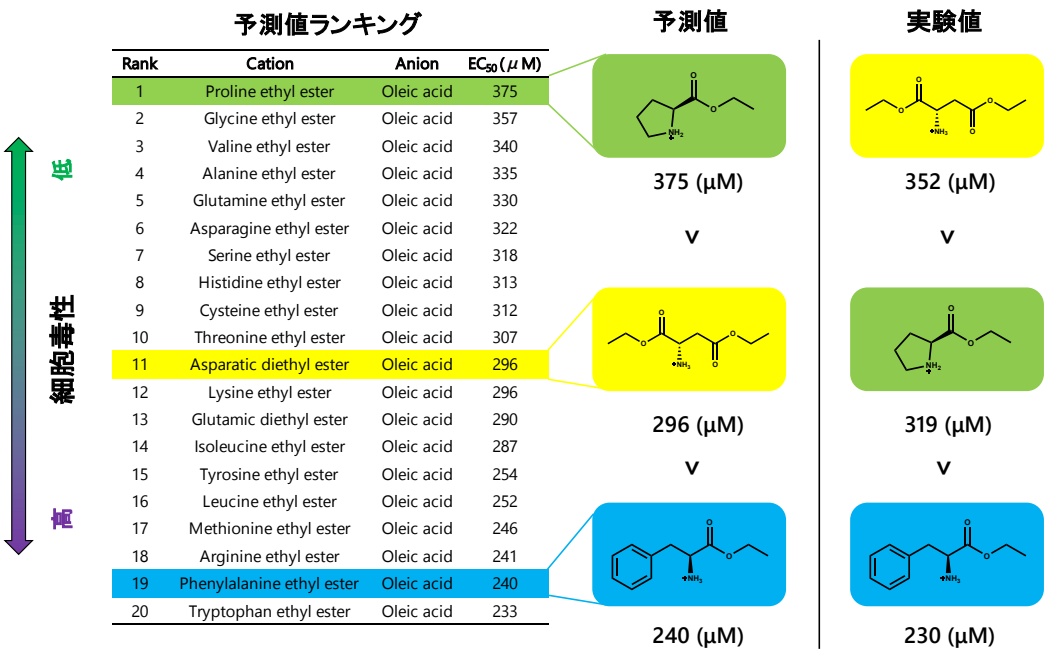


図-1.4 HTTA、TOPO、およびHTTA/TOPOで構成されるDESの形成

4.1.3 統計的機械学習に基づく低毒性アミノ酸イオン液体のスクリーニング

カチオンとして種々のアミノ酸エチルエステル、アニオンとしてオレイン酸を有するアミノ酸イオン液体をコンピュータ上で設計し、構築した細胞毒性予測モデルを用いて20種類のアミノ酸イオン液体の細胞毒性予測ランキングを作製した（**図-1.5**）。結果は以下の表の通りである。作製したアミノ酸イオン液体細胞毒性予測ランキングを基に、予測値と実験値の比較を行なった。

アミノ酸イオン液体細胞毒性予測ランキングを見ると、比較的低分子且つ親水性が高いアミノ酸が細胞毒性が低いと予測され、高分子且つ疎水性が高いアミノ酸が細胞毒性が高いと予測された。更にこのスクリーニング結果を検証するために、アミノ酸イオン液体細胞毒性予測ランキングの毒性序列を低毒性・中毒性・高毒性群に分類し、それぞれProline ethyl ester、Aspartic diethyl ester、Phenylalanine ethyl esterの合成および細胞毒性試験を行った。その結果、予測値と実験値の絶対誤差は非常に小さく、高精度で細胞毒性が予測できていることが示唆されたが、[ProOEt][Ole]、[AspOEt][Ole]の序列が逆転していることが分かった。これは、アミノ酸イオン液体を細胞毒性試験する際に培地に溶解させるが、その時に加水分解が進行したことにより、疎水性の低下及びエタノールの発生が起こり、細胞毒性の序列に変化が起きたと考えられる。それらの現象を踏まえると、σ-Profileのみでアミノ酸イオン液体を完全にスクリーニングすることは難しいことが分かった。



Rank	Cation	Anion	EC_{50} (μM)
1	Proline ethyl ester	Oleic acid	375
2	Glycine ethyl ester	Oleic acid	357
3	Valine ethyl ester	Oleic acid	340
4	Alanine ethyl ester	Oleic acid	335
5	Glutamine ethyl ester	Oleic acid	330
6	Asparagine ethyl ester	Oleic acid	322
7	Serine ethyl ester	Oleic acid	318
8	Histidine ethyl ester	Oleic acid	313
9	Cysteine ethyl ester	Oleic acid	312
10	Threonine ethyl ester	Oleic acid	307
11	Asparatic diethyl ester	Oleic acid	296
12	Lysine ethyl ester	Oleic acid	296
13	Glutamic diethyl ester	Oleic acid	290
14	Isoleucine ethyl ester	Oleic acid	287
15	Tyrosine ethyl ester	Oleic acid	254
16	Leucine ethyl ester	Oleic acid	252
17	Methionine ethyl ester	Oleic acid	246
18	Arginine ethyl ester	Oleic acid	241
19	Phenylalanine ethyl ester	Oleic acid	240
20	Tryptophan ethyl ester	Oleic acid	233

図-1.5 アミノ酸イオン液体細胞毒性予測ランキングの予測値と実験値の比較

4.1.4 統計学的機械学習に基づくレアメタル抽出のためのイオン液体スクリーニング法の確立

前節において、統計学的機械学習によるランダムフォレスト回帰法によりイオン液体の生体毒性の高精度予測モデルを構築した。しかしながら、実用的にはイオン液体の毒性だけでなく、金属選択性も同時に予測できることが望ましい。本節では、毒性が低く、かつ対象金属に抽出選択性を有するイオン液体をスクリーニングできる機械学習モデルの開発を試みた。

イオン液体の金属選択性分類モデルを作成し、交差検証、およびテストデータによる性能評価を実施した。金属選択性の分類モデルでは、交差検証によるモデル精度が0.82、学習に入っていないテストデータによる性能評価ではモデル精度0.91であった（図-1.6）。したがって、イオン液体の分子構造から高い精度でPt/Li/Ndのどの金属に高い抽出能力を示すかを分類することが可能となった。また、毒性値の回帰モデルについては、交差検証、テストデータによる性能評価でいずれも線形相関係数R^2=0.76、RMSE=0.58および0.63という値が得られ、実用上十分な予測性能を満たすモデルが開発できた（図-1.7）。

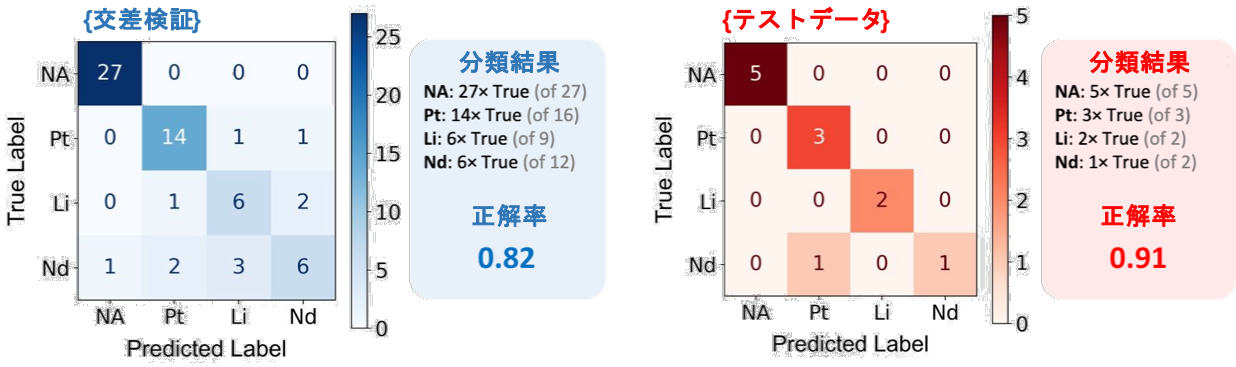


図-1.6. レアメタル選択性の分類モデルの交差検証と性能評価

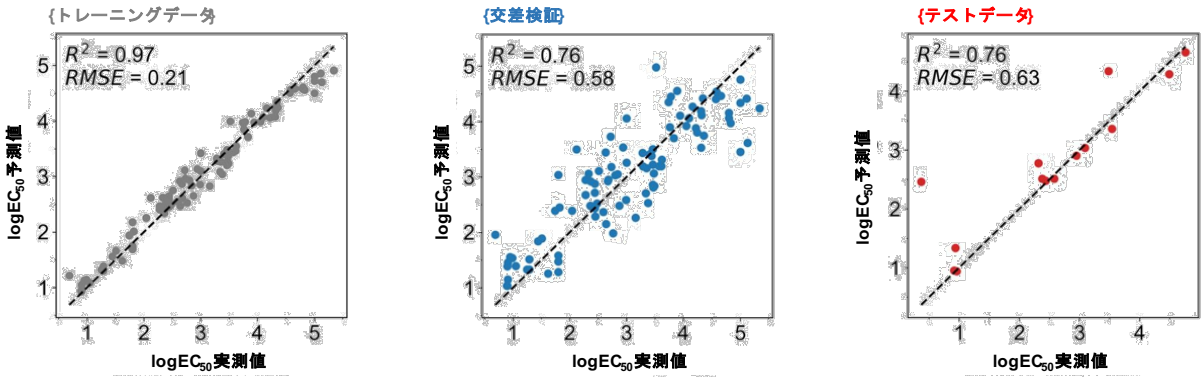


図-1.7 毒性（EC_{50}）値の回帰モデルの交差検証と性能評価

得られたモデルを用いて、150個のイオン液体について金属選択性と毒性予測値を予測させた結果を図-1.8に示す。金属選択性を示すDESはいずれも毒性値が比較的高いイオン液体であることが示されているが、これは水と分相可能とするための疎水性に由来する毒性が発揮される結果であると考えられる。予測モデルから得られたPt選択性のIL_51、Nd選択性のIL_53、およびLi選択性のIL_87について、実際に合成し、液液抽出試験によりその金属選択性を実験的に検証した。図-1.9に示すとおり、各イオン液体はモデルが提示したとおりのレアメタル選択性を示した。イオン液体の分子構造から金属選択性と毒性を推算する高精度スクリーニングの開発を達成した。

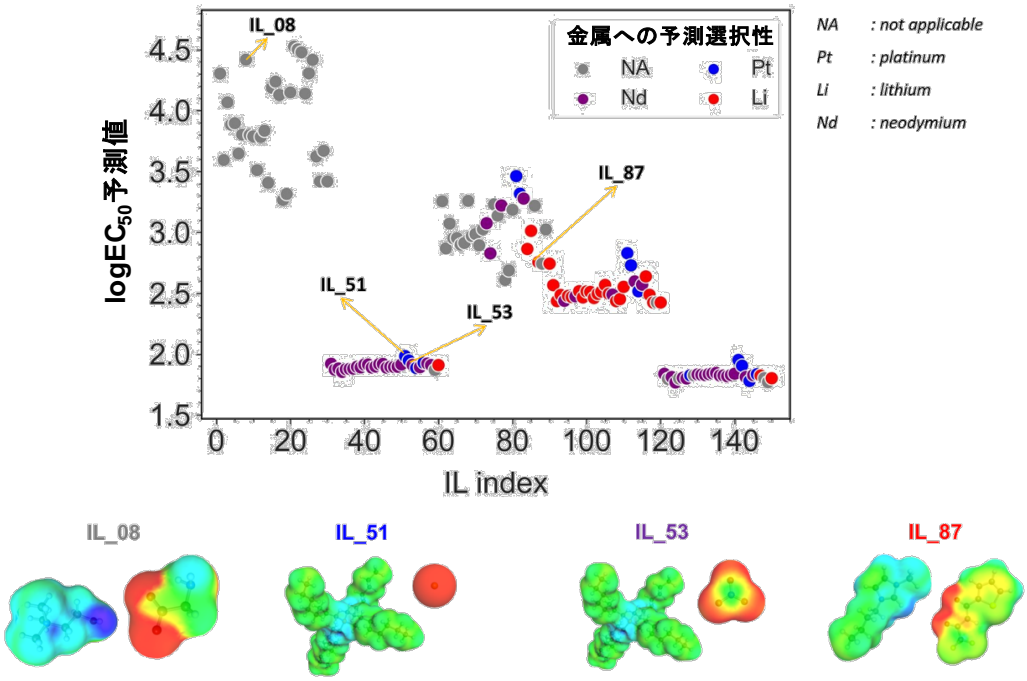


図-1.8 150個のイオン液体の金属選択性・毒性予測チャート

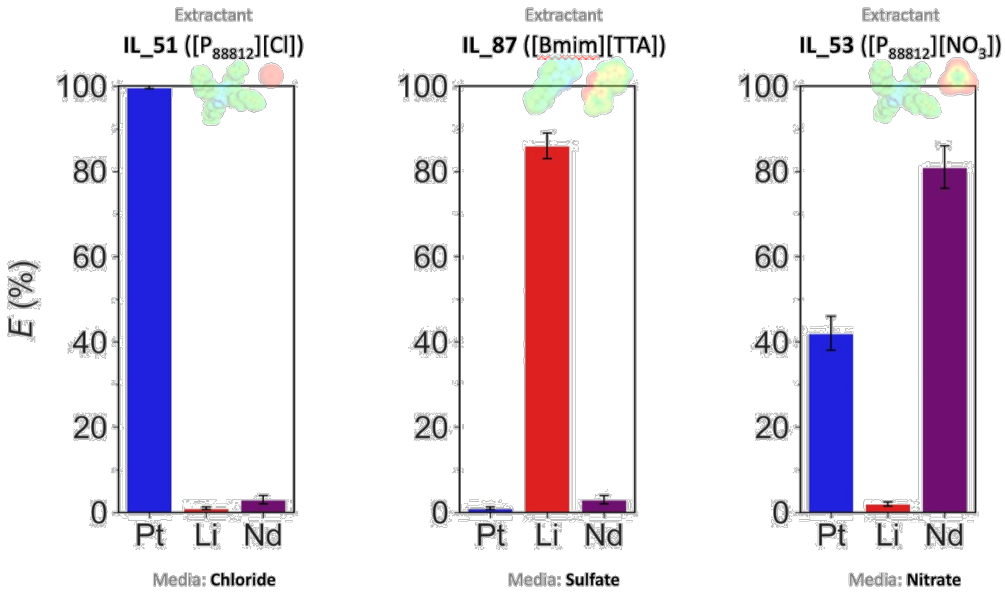


図1-9. 機械学習モデルからPt選択性、Li選択性、およびNd選択性が予測されたイオン液体の実際の液液抽出試験に基づく金属選択性評価

4.2 白金族抽出剤の開発

4.2.1 ロジウムの高効率抽出剤の開発

予備実験において、最も高いRh(III)の抽出率を示した[3°C_2P_{444}][Cl]と最も低い抽出率を示した[3°C_1P_{888}][Cl]、および市販の[P_{66614}][Cl]を用いて水相の塩酸濃度がRh(III)の抽出に与える影響を検討した。Rhの抽出結果を図-1.10に示す。いずれのイオン液体を用いた場合においても、水相中の塩酸濃度の増加とともにRh(III)の抽出率は減少する傾向にあった。これは塩酸溶液からの貴金属イオンの抽出における典型的な挙動である。塩酸濃度が高くなるにつれて水相中の塩化物イオン(Cl^-)濃度が増加し、このCl^-が優先的に抽出されるため、水相中のRh(III)の塩化物アニオン錯体の抽出が阻害されたと考えられる。結果より、0.2～3.0 mol dm^{-3}の塩酸濃度領域での抽出序列は、[3°C_2P_{444}][Cl] > [P_{66614}][Cl] > [3°C_1P_{888}][Cl]の順であった。[3°C_2P_{444}][Cl]を用いた場合、1.0 mol dm^{-3}塩酸中からの抽出率が最も高く、Rh(III)の抽出率は98%、分配比は44であった。これは塩酸溶液からのRh(III)抽出としては、現在、世界最高の値である。また、水相中の塩酸濃度の増加とともに抽出率が減少したため、高濃度の塩酸溶液と接触させることで抽出したRh(III)の逆抽出（回収）が可能であると考えられる。

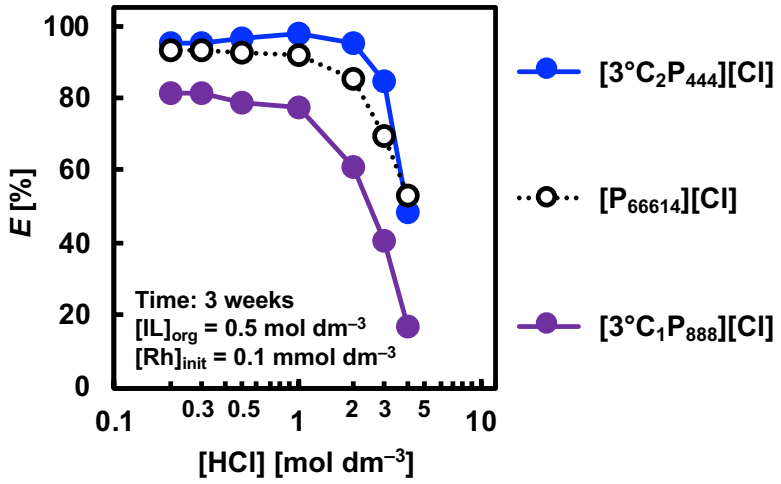


図-1.10 イオン液体によるRh抽出における塩酸濃度の影響.

新規イオン液体[3°C_2P_{444}][Cl]と市販の[P_{66614}][Cl]を用い、イオン液体濃度がRh(III)の抽出に与える影響を検討した。ここで水相中の塩酸濃度は1.0 mol dm^{-3}とした。結果を図-1.11(a)に示す。どちらのイオン液体を用いた場合においても、イオン液体濃度の増加とともにRh(III)の抽出率が増加した。検討した0.01～0.5 mol dm^{-3}の濃度領域において、アミド基を導入した新規ホスホニウム型イオン液体[3°C_2P_{444}][Cl]は、市販の[P_{66614}][Cl]よりも高いRh(III)抽出率を示した。

得られた分配比の対数値(log D)を縦軸に、イオン液体濃度の対数値(log [IL])を横軸にとったグラフを図-1.11(b)に示す。結果より、log D – log [IL]のプロットの直線の傾きは、それぞれ1.51 ([3°C_2P_{444}][Cl])と1.43 ([P_{66614}][Cl])であった。これはRh(III)との錯形成にイオン液体1.5分子が関与していることを示している。つまり、Rh(III)と各イオン液体の化学量論比が1 : 1の錯体と1 : 2の錯体が存在していると考えられ、[3°C_2P_{444}][Cl]および[P_{66614}][Cl]を用いたRh(III)の抽出平衡式は**式７**と**８**の2式であると推定できる。ここで上線は有機相中の化学種を示す。

$$RhCl_4^- + \overline{PCl} \rightleftharpoons \overline{PRhCl_4} + Cl^- \qquad (式7)$$

$$RhCl_5^{2-} + 2\overline{PCl} \rightleftharpoons \overline{P_2RhCl_5} + 2Cl^- \qquad (式8)$$

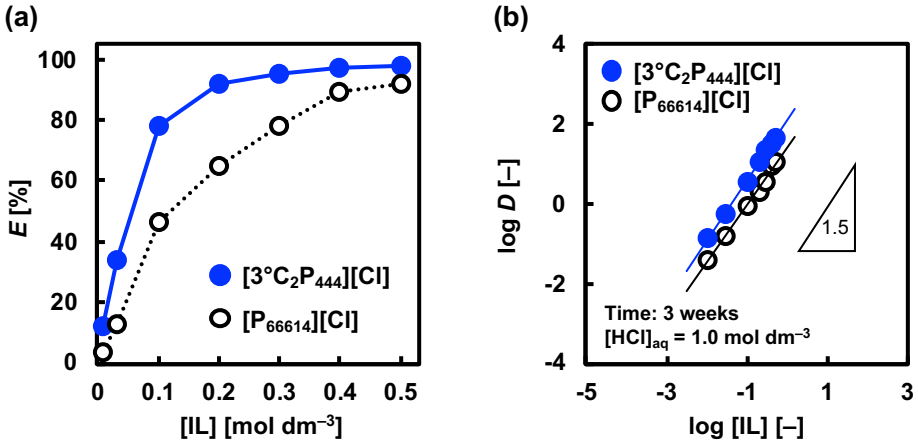


図-1.11　各イオン液体のtoluene溶液を用いたRh(III)抽出におけるイオン液体濃度の影響

本研究では、これまで開発されてきたアミド含有抽出剤、およびホスホニウム型イオン液体の分子設計を参考にし、一連の新規ホスホニウム型イオン液体を合成し、Rh(III)の抽出に応用した。

合成した新規イオン液体による塩酸溶液からのRh(III)抽出特性を、市販のイオン液体である [P_{66614}][Cl]と比較した。アミド基を導入した新規ホスホニウム型イオン液体は、[3°C_1P_{888}][Cl]と[3°C_1P_{444}][Cl]を除いて、アミド基を有さない[P_{66614}][Cl]よりも高い抽出率を示した。特にホスホニウムと3級アミドをエチレン基で繋いでいる[3°C_2P_{444}][Cl]が最も高い抽出率を示した。

特に今回新規に開発した、**[3° C_2P_{444}][Cl]を用いることで、ほぼ定量的なRh(III)の抽出に成功した（抽出率98%、分配比44）し、本研究の目標を上回ることができた**。[3°C_2P_{444}][Cl]によるRh(III)の抽出率は水相中の塩酸濃度の増加とともに減少する傾向にあり、高濃度の塩酸溶液と接触させることで抽出したRh(III)の逆抽出が可能であると推察される。今後は、開発した抽出剤の工業応用について、検討する予定である。

4.3 新たな疎水性DESの開発とLiBからのコバルト及びリチウム回収への応用

4.3.1　コバルト酸リチウム（LCO）の直接浸出法の確立

LCOからのLiおよびCoの浸出に及ぼす還元剤アスコルビン酸(ascA)濃度の影響を図-1.12に示す。DES中のascA濃度の増加に伴って浸出効率は上昇し、[ascA] = 0.15 mol dm^{-3}のときLCOの浸出効率は最大となった。パルプ密度が10 g dm^{-3}の条件では約0.1 mol dm^{-3}のCo(III)が存在し、その還元に1当量以上の還元剤を要することが示唆された。還元剤としてascAを添加することにより、**疎水性DESによる陽極活物質$LiCoO_2$からのLiおよびCoの高効率な直接浸出を達成**した。

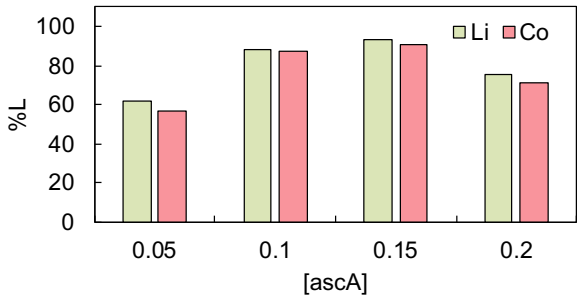


図1-12　直接進出における還元剤濃度の影響

DESへのLiおよびCoの浸出効率に及ぼす水分量の影響を図-1.13に示す。興味深いことに、還元剤としてascAを添加しているにも関わらず、水を添加しない条件ではLiおよびCoはいずれも極めて低い浸出効率を示すことがわかった。水分量の増加に伴ってLiおよびCoの浸出効率は劇的に向上した。このことから、**水分子の存在はascAによるCo(III)のCo(II)への還元に関与**していることが示唆された。添加した水はDES中で安定なascA酸化生成物を生じるための加水分解反応で消費されていると推察される。

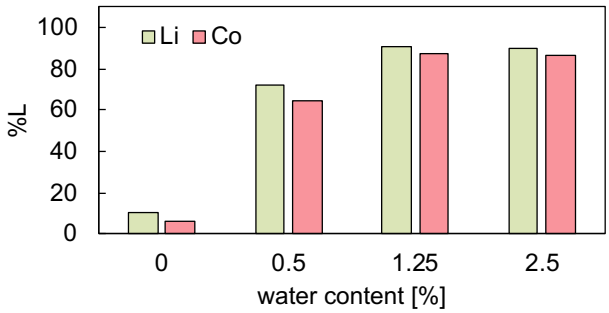


図1-13　直接浸出に及ぼす水分量の影響

レアメタルのリサイクルにおいては最終の金属回収工程の確立が重要となる。本研究では、シュウ酸をCo(II)と反応することで難溶性の$Co(C_2O_4)\cdot 2H_2O$の桃色沈澱を生じさせ、回収を行なった。また、HBTA/TOPO(2:1)はLiおよびCoに対してpH依存的な抽出曲線を示すことから、いずれの金属もシュウ酸酸性である水相側に逆抽出されることが期待される。LiおよびCoの水相、DES相および沈殿への分配に及ぼすシュウ酸濃度の影響を図-1.14に示す。

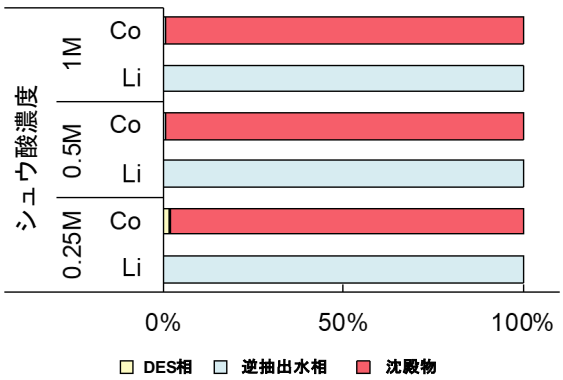


図1-14　浸出液からのCoおよびLiの回収

いずれのシュウ酸濃度においてもLiは定量的に水相中に回収された。Coはシュウ酸濃度0.5 mol dm^{-3}以上で99%がシュウ酸塩として沈殿回収された。シュウ酸水溶液を用いることで**LiおよびCoいずれもほぼ定量的に深共晶溶媒DESから除去**することができ、**DESを完全に再生**できることが示唆された。

DESの浸出溶媒としての再利用性を検討した。DESでLiB陽極活物質$LiCoO_2$を浸出したのち、シュウ酸溶液でLiおよびCoをDESから完全に除去した。DES中に微量ながら溶解したシュウ酸を除去するために1 mol dm^{-3}アンモニア水溶液および純水でDES相を洗浄したのち、ascAを加えて浸出溶媒として再利用した。図-1.15にLiおよびCoの浸出効率および逆抽出効率（%S）を示す。%SはDESからの各金属の除去率を示している。LiおよびCoの浸出効率はサイクルを重ねるにつれ若干低下した。シュウ酸水溶液によるLiおよびCoの逆抽出はいずれもほぼ100%を示した。以上の結果から、DESがLCOの浸出溶媒として再利用可能であることを実証した。

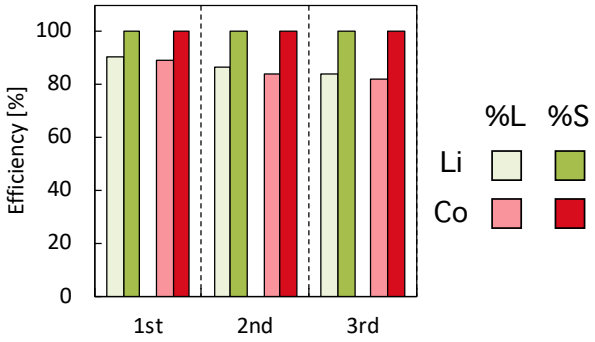


図-1.15　DESの再利用性の検討

疎水性深共晶溶媒DESを分離媒体として用いることにより、モデル陽極活物質$LiCoO_2$からLiおよびCoをそれぞれ個別に分離回収し、さらにDESを再利用できることが明らかになった。

4-3-2. 様々な正極材を用いた汎用性の検証

LCOは、世界で初めて商用化されたLIBにも搭載され現在最も広く普及しているLIBの代表的な正極材料である。しかし、今後普及する電気自動車に搭載される大型のLIBにおいては、安全性やコストの観点から、NMC系などの混合型正極が一般的になる。したがって、CoだけでなくNiやMnを含む正極材料のリサイクル法の開発も極めて重要な課題である。本リサイクルプロセスの汎用性を検証するために、市販のNMC正極材$LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$およびハイブリッド自動車の車載LIBから回収された正極材ブラックマスの浸出および逆抽出試験を実施した。正極材ブラックマスは塩酸/過酸化水素水溶液による浸出後、水相中の金属量を測定することにより表-1.4に示す組成を得た。このブラックマスはCoを多量に含み、不純物金属としてAl、CuおよびFeを含むことがわかった。SEM-EDSによる元素マッピングの結果を図-1.16に示す。Coを多く含む使用済み正極材であることに加え、カーボンブラック由来と思われる多量の炭素を含むことが示された。

表-1.4 ハイブリッド電気自動車から回収されたブラックマスの金属組成。
ブラックマスを3mol dm^{-3} HClと3% H_2O_2に60℃で3時間浸出することにより評価。

	Li	Al	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
[g/kg]	37.6	28.7	38.5	5.3	149.5	30.7	15.0

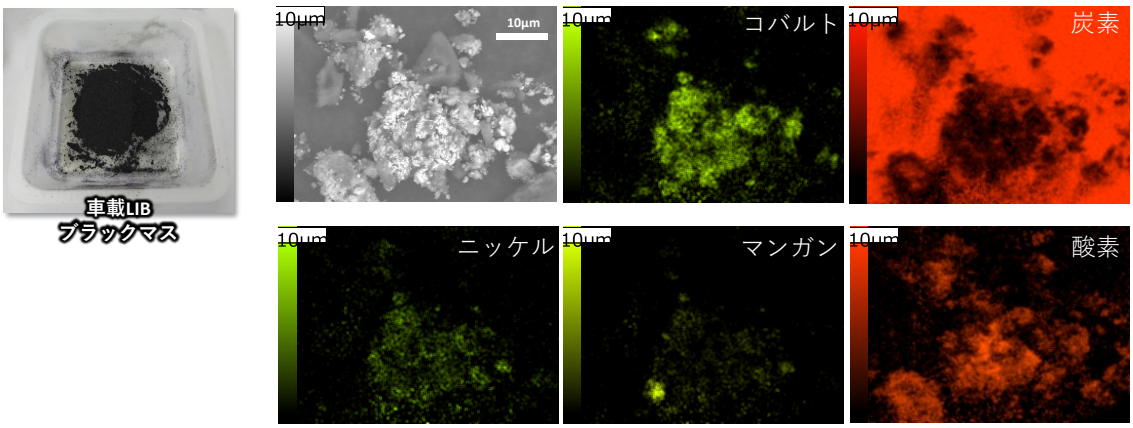


図-1.16 ブラックマスのSEM-EDSマッピング像

LCOの浸出試験を通じて最適化された浸出条件（0.15 mol dm^{-3} ascA, 0.25 % water in HBTA/TOPO, 70°C, 400 rpm, 3 h）によるLCO、NMC111およびブラックマスからの各金属の浸出率を図-1.17に示す。

LCOでは、Liはほぼ定量的に浸出され、Coも90%以上の効率でDES中に浸出された。NMC111においては、Li, Co, MnおよびNiいずれも90%以上の効率で浸出された。ブラックマスからの浸出試験では、Li, Co, Mnは90%以上の効率で進出される一方、Niの浸出率は80%以下となった。液液抽出試験においてHBTA/TOPOによる液液抽出の序列はMn > Co > Niとなっている。このことから、DESへの親和性が浸出効率に影響していることが示唆された。また、不純物金属として微量含まれるアルミニウムや銅はいずれも50%以下の浸出率を示し、レアメタルを選択的に浸出できる可能性が示唆された。AlやCuは集電体として金属状態で使用されるため、アスコルビン酸を含むDESの還元雰囲気下においては酸化を伴う浸出反応が起きにくいと推察される。

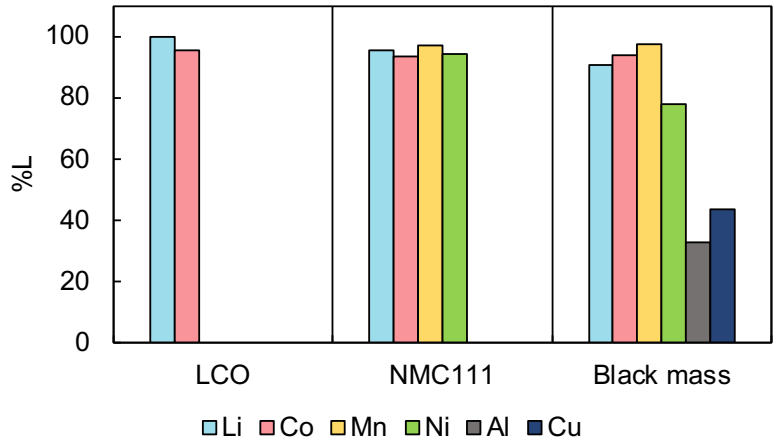


図-1.17 最適な浸出条件での各種正極材料のHESへの浸出。HBTA/TOPO（2:1）に0.15 mol dm-3 ascAと2.5%の水を加え、70℃で3時間浸出。浸出後のHESからFeは検出されなかった。

4.4 新たなDESの開発とPt/Pdの相互分離への応用

decA/TOPOからなるDESによるPtおよびPdの抽出挙動をイオン液体$P_{88812}Cl$と比較した（図-1.18）。イオン液体を用いた場合、水相の塩酸濃度に関係なく99%以上のPtおよびPdが同時に抽出された。高効率な抽出を達成している一方でPtおよびPdの相互分離は不可能である。モル比１：２で調製したdecA/TOPOからなるDESを抽出溶媒として用いた場合、Ptが選択的にDES中に抽出され、塩酸濃度の上昇に伴って抽出効率も向上した。このとき、PtおよびPdの分離係数は最大で$SF_{Pt/Pd}$ > 30に到達した。

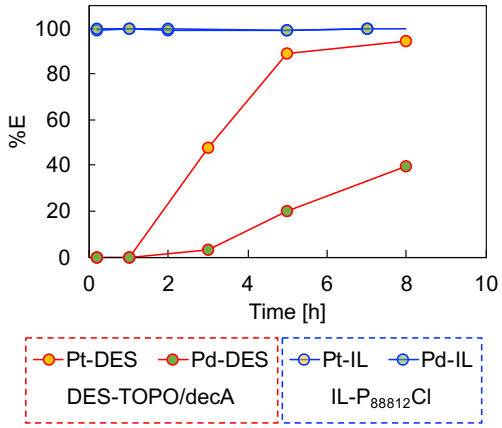


図-1.18 decAおよびTOPOからなるDESおよびイオン液体$P_{88812}Cl$によるPtおよびPdの抽出効率の比較

さらに、decA/TOPOのモル比を変化させることでPdの抽出効率を向上することができ、モル比１：１で90%以上の抽出効率でPdを抽出することが可能となった（図-1.19）。decA/TOPOからなるDESを創製し抽出溶媒として応用することで、Pt/PdからのPtの選択的抽出およびPdの高効率の抽出をDESのモル比の調整だけで可能とした。

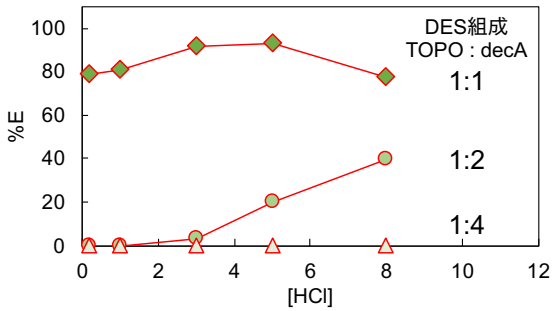


図-1.19　Pdの抽出に及ぼすDES中のTOPOおよびdecAの組成比の影響

4.5　イオン液体による自動車触媒の環境調和型リサイクルプロセスの構築

自動車触媒中に含まれる種々の金属量を定量するために、はじめに王水を用いて自動車触媒粉末を浸出して金属濃度を定量した（表-1.5）。

表-1.5 自動車触媒中に含まれる金属濃度解析(1 kg 触媒中) [g]

Pt	Pd	Fe	Zn	Cu	Ce	La	Zr	Mg	Al	Ba	Pr
4.1	1.4	21.4	4.3	0.3	13.2	26.4	1.2	43.8	166.7	32.7	13.5

5M-HCl、5M-HCl+5%-H_2O_2、および疎水性イオン液体$P_{66614}Cl$（5M-HCl+5%-H_2O_2ローディング処理）による自動車触媒からの種々の金属の浸出率を図-1.20に示す。前処理としてイオン液体と塩酸溶液を接触させることで、自動車触媒に含まれる金属をイオン液体中に直接浸出・溶解させることが可能となった。不純物金属である鉄、マグネシウムおよびアルミニウムの浸出を半分以下に抑制することが可能であり、ターゲットとする白金族金属を選択的にイオン液体中に浸出することが可能となった。

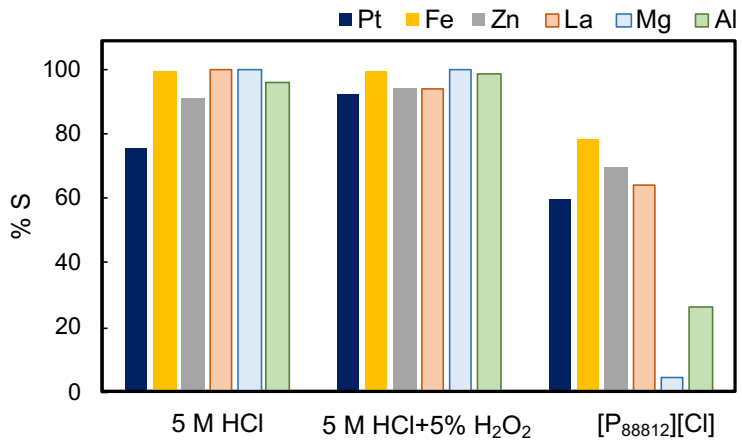


図-1.20 水系およびIL系による浸出選択性の比較

市販のイオン液体$P_{66614}Cl$および当研究室で開発した$P_{88812}Cl$の浸出溶媒としての性能を比較した。図-1.21に示す通り、5M-HCl+5%-$H2O_2$をローディングさせたとき、$P_{88812}Cl$を用いることで高いPt浸出率を

達成した。$P_{88812}Cl$はより疎水性が高く、不要金属であるAlなどの浸出を促進する水のローディングを抑制できるために、高いPt浸出率が得られたと考えられる。

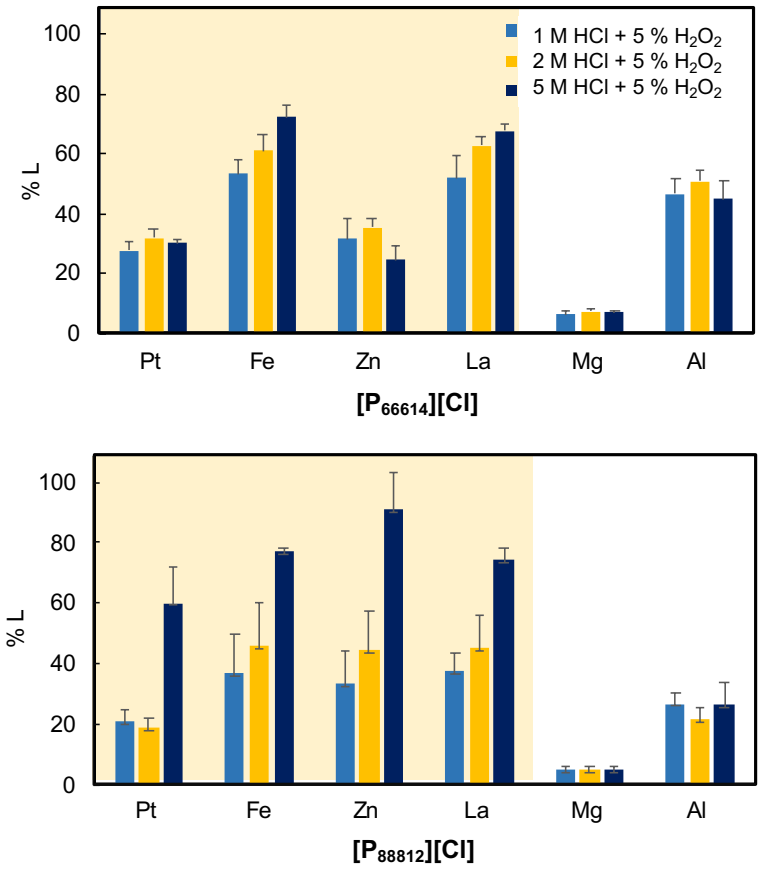


図-1.21　各イオン液体の塩酸濃度を変えた場合の浸出挙動

イオン液体中に浸出された不要金属を除去するために、逆抽出試薬として0.5 M Na_2SO_3 in 0.5 M NH_3を用いてIL/水相(Aq)=1, 3と時間30, 1, 2, 3 hoursで条件を振り、逆抽出を行った。その結果を図-1.22に示す。　結果より、Aq/IL=1, 2hの条件が適当だと判断した。理由は、白金のロスを20%に押さえながら、La, Mg, Alは100%, Feも80 %除去できるからである。しかし、Znのみ除去ができなかった。

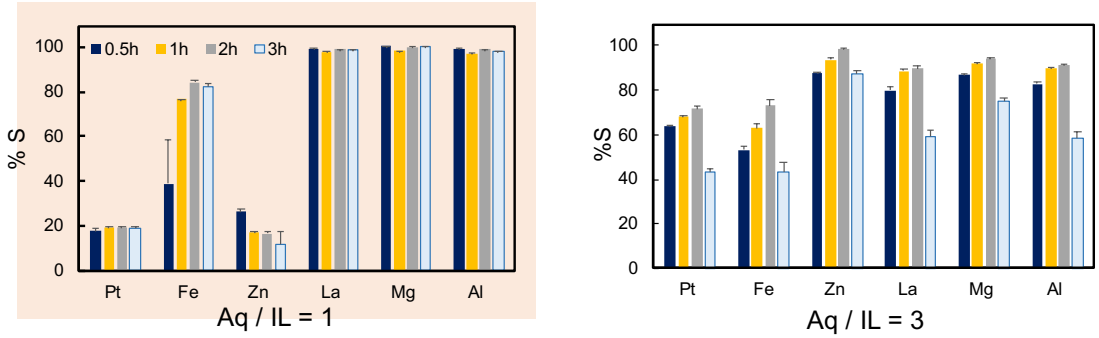


図-1.22　0.5 M Na_2SO_3 + 0.5 M NH_3を用いて時間、体積比を変化させたときの逆抽出挙動

次に、5M HNO_3を用いてIL/水相(Aq)=1, 3と時間30, 1, 2, 3 hoursで条件を振り、逆抽出を行った。その結果を図-1.23に示す。条件の最適化により、Aq/IL=3, 1hで白金をイオン液体中から80%取り除くことができることが確かめられた。

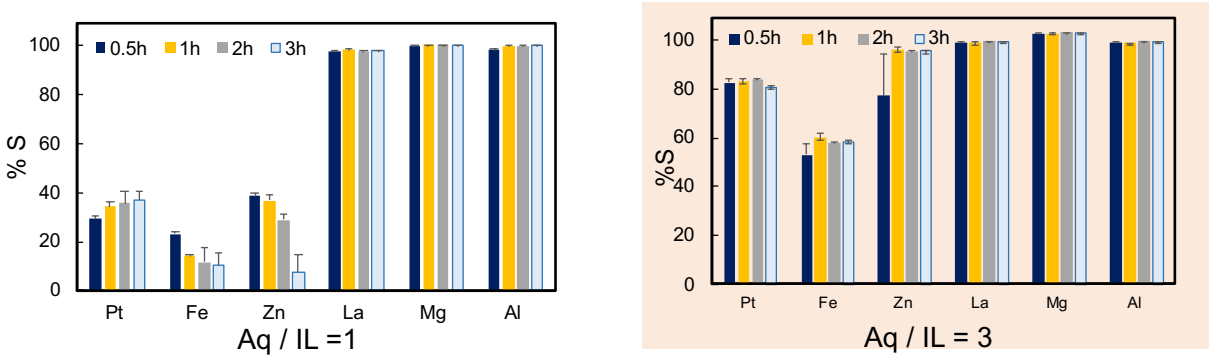


図-1.23　5M HNO_3を用いて時間、体積比を変化させたときの逆抽出挙動

Ptの完全な回収を実現するために、浸出残渣の再浸出を検討した（図-1.24）。1段目の浸出ののち、浸出をおこなった後、残った触媒を集め、アセトンで洗浄し、再度$[P_{66612}][Cl]$を用いて浸出をおこなった結果を図-1.24に示す。浸出率は1段目、２段目いずれも同等であり、残渣をくり返し浸出させることによりPtの高効率回収が達成可能であることが示唆された。

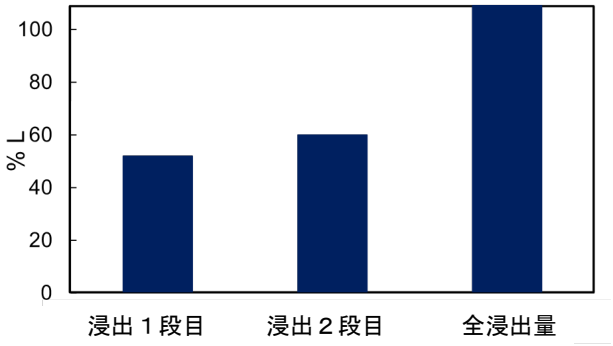


図-1.24　2段階浸出したときの白金の浸出率

再利用性を確かめるために、プロセスを1サイクル行った後のイオン液体$P_{88812}Cl$に再度前処理を施し、浸出した。Ptの浸出率に大きな変化はなく、イオン液体は浸出溶媒として繰り返し利用できることが示唆された。

$P_{88812}Cl$について、プロセス1サイクル前後のイオン液体のH^1-NMRの結果を図-1.25に示す。プロセス前後のイオン液体の構造を比較すると、構造はどこも変化しておらず、高温で24時間の条件での浸出や高濃度の酸に対して安定であり、複数回の使用が望めることがわかった。

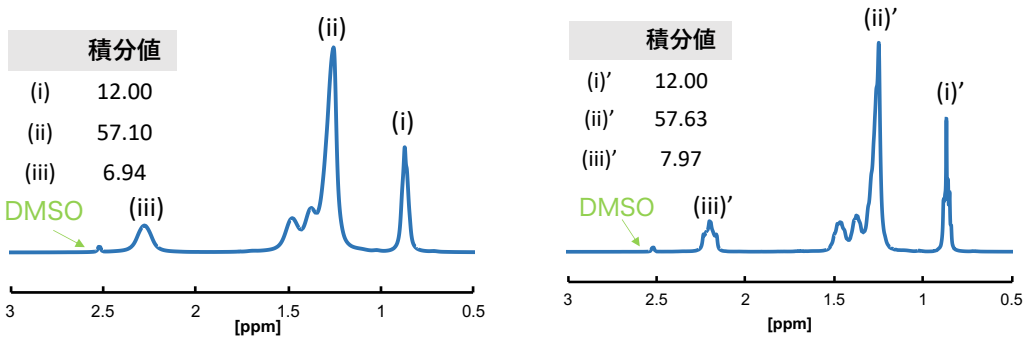


図-1.25　反応前後のイオン液体$[P_{88812}][Cl]$の^{1}H-NMRスペクトル

６．引用文献

特に記載すべき事項はない。

Ⅲ．研究成果の発表状況の詳細

（１）誌上発表

＜査読付き論文＞

【サブテーマ１】

1. A. T. N. Fajar, T. Hanada, M. L. Firmansyah, F. Kubota, M. Goto
‘Selective separation of platinum group metals via sequential transport through polymer inclusion membranes containing an ionic liquid carrier',
ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 8, 11283-11291 (2020). (IF=9.224) （表紙採用）

2. T. Hanada, M. L. Firmansyah, W. Yoshida, F. Kubota, S. D. Kolev, M. Goto
‘Transport of Rhodium(III) from Chloride Media across a Polymer Inclusion Membrane Containing an Ionic Liquid Metal Ion Carrier',
ACS Omega, 5, 12989-12995 (2020). (IF= 4.132)（表紙採用）

3. M. L. Firmansyah, A. T. N. Fajar, W. Yoshida, T. Hanada, M. Goto
‘Liquid–Liquid Extraction of Cd(II) and Zn(II) Using Novel Tetraalkylphosphonium Ionic Liquid',
Journal of Chemical Engineering of Japan, 53, 469-476 (2020). (IF=0.76)

4. M.L. Firmansyah, W. Yoshida, T. Hanada, M. Goto,
‘Application of Ionic Liquids in Solvent Extraction of Platinum Group Metals',
Solvent Extraction Research and Development, Japan, 27(1), 1-24, (2020). (IF=1.18)

5. M. L. Firmansyah, A. T. N. Fajar, R. R. Mukti, T. Ilmi, G. T. M. Kadja, M. Goto,
‘Recovery of Cobalt and Manganese from Spent Lithium-ion Batteries using a Phosphonium-based Ionic Liquid',
Solvent Extraction Research and Development, *Japan*, 28(1), 79-93 (2021). (IF=1.18)

6. C. Cai, T. Hanada, A. T. N. Fajar, M. Goto,
‘An ionic liquid extractant dissolved in an ionic liquid diluent for selective extraction of Li(I) from salt lakes',
Desalination, 509,115073 (2021) (IF= 11.211)

7. A. T. N. Fajar, T. Hanada, M. Goto,
‘Recovery of platinum group metals from a spent automotive catalyst using polymer inclusion membranes containing an ionic liquid carrier',
Journal of Membrane Science, 629, 119296 (2021). (IF= 10.53)

8. W. Yoshida, M. Goto,
‘Amide-functionalised phosphonium-based ionic liquids as ligands for rhodium(III) extraction',
RSC Advances, 11, 9386-9394 (2021). (IF= 4.036)

9. T. Hanada, M. Goto,

‘Synergistic Deep Eutectic Solvents for Lithium Extraction',
ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 9(5), 2152-2160 (2021). (IF=9.224) （表紙採用）

10. T. Hanada, K. Seo, W. Yoshida, A. T. N. Fajar, M. Goto,
‘DFT-Based investigation of Amic–Acid extractants and their application to the recovery of Ni and Co from spent automotive Lithium–Ion batteries',
Separation and Purification Technology, 281(15), 119898 (2022). (IF=9.136)

11. C. Cai, T. Hanada, A. T. N. Fajar, M. Goto,
‘Novel Ionic Liquid-Based Aqueous Biphasic System with Amino Acids for Critical Metal Recovery from Lithium-Ion Batteries',
Industrial & Engineering Chemistry Research, 61, 5306-5313 (2022). (IF=4.326)
（表紙採用）

12. M. L. Firmansyah, T. I.lmi, R. R. M., Patmawati, M. Goto,
‘Facile fabrication of a phosphonium-based ionic liquid impregnated chitosan adsorbent for the recovery of hexavalent chromium',
RSC Advances, 12, 11207-11215 (2022). (IF= 4.036)

13. T. Hanada, M. Goto,
‘Cathode recycling of lithium-ion batteries based on reusable hydrophobic eutectic solvents',
Green Chemistry, 24, 5107-5115 (2022). (IF=11.034)

14. A. T. N. Fajar, A. D. Hartono, R. M. Moshikur, M. Goto,
‘Ionic Liquids Curated by Machine Learning for Metal Extraction',
ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 10 (38), 12698-12705 (2022). (IF=9.224)
（表紙採用）

15. T. Hanada, S. Takaoka, M. Kamisono, A.T.N. Fajar, M. Goto,
‘Effect of hydrophobicity of ionic liquids on the leaching selectivity of platinum from a spent automotive catalyst',
Solvent Extraction Research and Development, Japan, 30(2) 112-117(2023). (IF=1.180)

＜その他誌上発表（査読なし）＞

特に記載すべき事項はない。

（２）口頭発表（学会等）

1) 花田隆文、後藤雅宏
深共晶溶媒による協同抽出系の構築とリチウム分離への応用
化学工学会九州支部第25回学生賞審査会、2020年8月31日、オンライン

2) 花田隆文、後藤雅宏
疎水性深共晶溶媒による協同抽出系の確立とリチウム分離への応用
化学工学会第51回秋季大会、2020年9月26日、オンライン

3)　花田隆文、後藤雅宏
協同抽出剤を基材とする深共晶溶媒によるリチウム分離プロセスの開発
第39回日本溶媒抽出学会2020年11月30日、オンライン

4)　花田隆文、妹尾紘介、後藤雅宏
計算化学を援用した新規アミド酸型抽出剤の分子設計とリチウムイオン電池リサイクルへの応用
化学工学会第86年会、2021年3月21日、オンライン

5)　花田隆文、後藤雅宏
深共晶溶媒による塩湖かん水からのリチウム分離法の開発
日本海水学会第72年会, 2021年6月3日, オンライン

6)　Takafumi Hanada, Masahiro Goto
Separation of Lithium from a Simulated Salt-lake Brine using Synergistic Deep Eutectic Solvents
2nd International Meeting on Deep Eutectic Systems, 2021年6月15日-17日, 16日, オンライン

7)　花田隆文、後藤雅宏
深共晶溶媒によるリチウムイオン電池陽極材のリサイクル
化学工学会第52回秋季大会, 2021年9月22日-24日, オンライン

8)　花田隆文、後藤雅宏
疎水性深共晶溶媒による新規リチウムイオン電池リサイクルプロセスの構築
溶媒抽出・イオン交換連合年会2021, 2021年10月21日-22日, 西日本総合展示場

9)　Takafumi Hanada, Masahiro Goto
Characterization of deep eutectic solvents composed of synergistic extractants and their application for the liquid-liquid extraction of lithium
PacificChem2021, 2021年12月16日-21日, オンライン

10)　花田隆文、高丘紗也子、後藤雅宏
疎水性イオン液体への選択的浸出に基づく自動車排ガス浄化触媒からの白金族金属リサイクル法の開発
化学工学会第87年会, 2022年3月16日-18日, 17日, オンライン

11)　花田隆文、後藤雅宏
深共晶溶媒を用いた固液および液液抽出によるリチウム分離法の開発
海水学会第73年会, 2022年6月2日, オンライン

12)　Takafumi Hanada, Masahiro Goto
Hydrophobic eutectic solvents for sustainable cathode recycling of lithium-ion batteries
19th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE) Congress, 2022年8月9-12日, マレーシア

13)　花田隆文、後藤雅宏
疎水性深共晶溶媒への固液抽出による新規リチウム/マグネシウム分離法の開発
化学工学会第53回秋季大会, 2022年9月14-16日, 長野

14) Takafumi Hanada, Masahiro Goto
Recycling cathode materials of lithium-ion batteries based on reusable hydrophobic eutectic solvents
22nd International Solvent Extraction Conference, 2022年9月26日-10月6日，スウェーデン

15) Masahiro Goto, Takafumi Hanada,
DEEP EUTECTIC SOLVENTS FOR LITHIUM EXTRACTION FROM A BRINE
22nd International Solvent Extraction Conference, 2022年9月26日-10月6日，スウェーデン

16) 花田隆文、後藤雅宏
無機酸と有機溶媒を用いない環境調和型のリチウムイオン電池正極材リサイクル法の開発
分離技術会年会2022, 2022年11月17-18日，オンライン

17) 花田隆文、後藤雅宏
難水溶性塩の深共晶溶媒への溶解性に基づくリチウム分離法の開発
第41回溶媒抽出討論会, 2022年11月24-25日，東京

18) 花田隆文、後藤雅宏
疎水性深共晶溶媒を用いたリチウムの固液抽出分離プロセスの構築
化学工学会第88年会, 2023年3月15-17日

（３）「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ１】

特に記載すべき事項はない。

（４）マスコミ等への公表・報道等

【サブテーマ１】

特に記載すべき事項はない。

（５）本研究費の研究成果による受賞

1) 花田隆文、深共晶溶媒による協同抽出系の構築とリチウム分離への応用、化学工学会九州支部第25回学生賞審査会（2020）学生賞

2) 花田隆文、後藤雅宏、疎水性深共晶溶媒による協同抽出系の確立とリチウム分離への応用、化学工学会第51回秋季大会（2020）分離プロセス部会ポスター賞

3) 妹尾紘介、花田隆文、後藤雅宏、アミド酸型抽出剤を用いた廃LIBモデル溶液からのCoおよびNiの回収、化学工学会第51回秋季大会（2020）分離プロセス部会ポスター賞

4) 花田隆文、後藤雅宏、協同抽出剤を基材とする深共晶溶媒によるリチウム分離プロセスの開発、第39回溶媒抽出討論会（2020）優秀発表賞

5) 宮﨑祐典、神谷典穂、後藤雅宏、機械学習を利用した生体適合性イオン液体の分子設計とその毒性予測モデルの構築、化学工学会九州支部発表会（2020）優秀発表賞

6) 花田隆文、後藤雅宏、深共晶溶媒による塩湖かん水からのリチウム分離法の開発、日本海水学会第72年会（2021）最優秀賞

7) 高丘紗也子、花田隆文、後藤雅宏、イオン液体を使用した自動車触媒からの白金族金属の分離回収システムの開発、化学工学会第52回秋季大会（2021）分離プロセス部会ポスター賞

8) 高丘紗也子、花田隆文、後藤雅宏、疎水性イオン液体を浸出媒体として使用した自動車触媒からの白金族金属の分離回収システムの開発、第40回溶媒抽出討論会（2021）優秀賞

9) 阪本貴裕、花田隆文、後藤雅宏、高濃度の酸浸出を不要とする環境調和型のレアメタル抽出プロセスの開発、化学工学会第87年会（2021）最優秀学生賞

10) 花田隆文、後藤雅宏、深共晶溶媒を用いた固液および液液抽出によるリチウム分離法の開発、日本海水学会第73年会（2022）最優秀賞

11) 神園麻裕、花田隆文、後藤雅宏、イオン液体を浸出溶媒として用いた白金族金属のリサイクル、第32回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会（2022）優秀賞

12) 阪本貴裕、花田隆文、後藤雅宏、再利用可能な浸出溶媒を用いた環境調和型新規レアメタル回収法の開発、化学工学会第53回秋季大会（2022）分離プロセス部会ポスター賞

13) 神園麻裕、花田隆文、後藤雅宏、疎水性イオン液体を浸出溶媒として用いた自動車触媒からの白金族金属リサイクル、分離技術会年会2022 学生賞

14) 神園麻裕、花田隆文、後藤雅宏、疎水性イオン液体を浸出溶媒として用いた自動車触媒からの白金族金属リサイクル、分離技術会年会2022 東亜合成株式会社 企業奨励賞

15) 神園麻裕、花田隆文、後藤雅宏、イオン液体を用いた無機酸を使わない自動車触媒の直接浸出法、第41回溶媒抽出討論会（2022）優秀ポスター賞

16) 阪本貴裕、花田隆文、後藤雅宏、疎水性の深共晶溶媒を用いた低品位ニッケル鉱石中のレアメタルの選択的な回収、第41回溶媒抽出討論会（2022）優秀ポスター賞

17) Mayu Kamisono, Takafumi Hanada, Masahiro Goto, Environmentally friendly recycling of platinum group metals from an automotive catalyst by hydrophobic ionic liquids, ISChE 2022 Oral Presentation Award

18) 松井武次郎、阪本貴裕、花田隆文、後藤雅宏、アミド酸型抽出剤を用いた非水浸出による環境調和型のLiB正極材リサイクル、第25回化学工学会学生発表会（2023）、優秀賞

（６）その他の成果発表

特に記載すべき事項はない。

Ⅳ. 英文Abstract

Development of Environmentally Benign Extractants and Construction of Highly Efficient Recycling Processes for Critical Metals

Principal Investigator: Masahito GOTO
Institution: Kyushu University
744 Motooka,Fukuoka-City, Fukuoka 809-0395, JAPAN
Tel: +81-92-802-2806 / Fax: +81-92-802-2810
E-mail: m-goto@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Critical metals, Recycle, Ionic liquid, Deep eutectic solvent, Extraction, Leaching, Computational chemistry, Statistical machine learning, Automotive exhaust catalysts, Lithium-ion batteries.

In developed countries, the 3Rs from secondary resources are being promoted to establish a resource cycle that reduces consumption of natural resources and actively uses recycled resources. The need to add value to waste as a secondary resource requires that rare metals, which are particularly expensive, be subject to recycling. Recovery of rare metals involves dismantling and concentrating the product and then using extraction and other wet smelting methods as with natural resources, but separating and recovering minute amounts of rare metals from large amounts of impure metals requires significant amounts of solvents and energy. For successful recycling, it is essential to establish a highly efficient rare metal separation and recovery process with minimal environmental impact.

In this project, we will develop an environmentally friendly extractant using an approach that differs significantly from conventional approaches, and develop an environmentally harmonized, high-efficiency recycling process that incorporates this extractant. This study focuses on the recycling of platinum group metals (Pt, Pd, and Rh) and rare metals from LiB, which are the most threatened resources and whose prices have recently skyrocketed.

With the aid of computational chemistry, we have established an efficient method for developing extractants that are environmentally friendly and exhibit high rare metal separation capability. We also established a highly efficient screening method for ionic liquids that combine low toxicity and high rare metal selectivity based on statistical machine learning. The newly developed extractants, ionic liquids, and deep eutectic solvents demonstrated high extraction ability for rare metals. Finally, we demonstrated the effectiveness of the newly developed technology by applying it to automotive exhaust gas catalysts and lithium-ion battery recycling.