

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

(JPMEERF20203004)

【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



九州大学大学院 工学研究院

研究代表者 後藤 雅宏

研究分担者 若林 里衣

令和2年度～令和4年度

1.研究背景1 SDGs への貢献

環境行政上の意義

Sustainable Development Goals（持続可能な開発目標）

2015年9月の国連サミットで採択された国際目標

17目標169ターゲットのうち



9.4 2030年までに、資源利用効率の向上とクリーン技術および環境に配慮した技術・産業プロセスの導入拡大を通じたインフラ改良や産業改善により、持続可能性を向上させる。

G7札幌環境大臣会合2023



資源効率性・3Rの推進



12.5 廃棄物削減

経済成長と天然資源利用との分断の促進が必要

非持続的な天然資源消費とそれに伴う環境劣化が将来世代に及ぶことを回避するため、あらゆる努力を行う。

資源リサイクルの促進

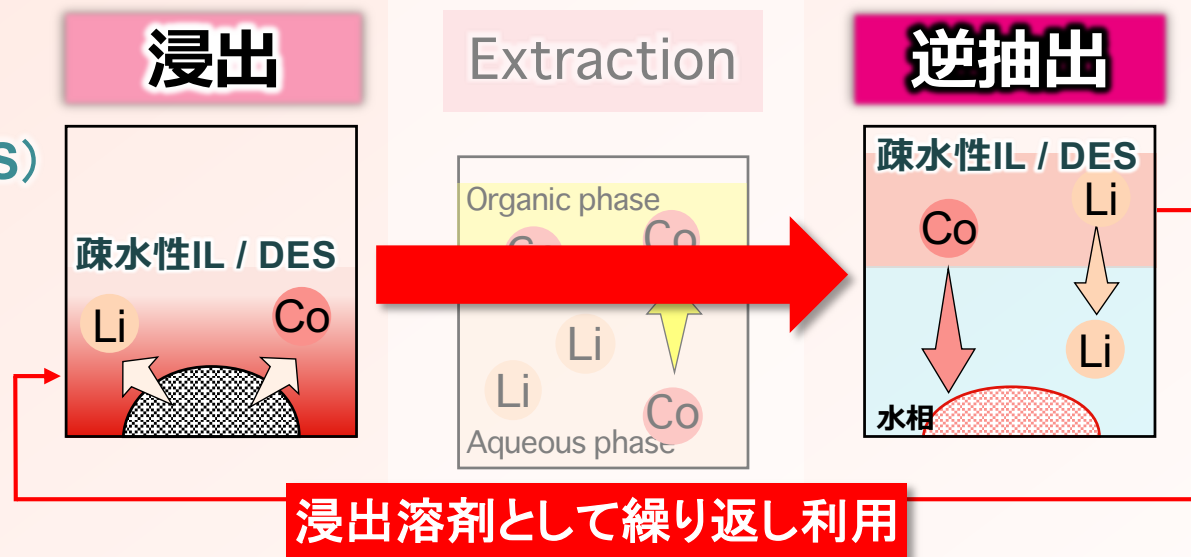
クリーンで環境に配慮したリサイクル方法

2. 研究開発目的 環境調和型レアメタルリサイクル

浸出工程に
疎水性分子液体を使用
イオン液体(IL)・深共晶溶媒(DES)

- ✓ 高濃度酸を不使用
- ✓ 抽出工程の省略
- ✓ 浸出剤の繰り返し利用

無機酸・有機溶媒を使用しない
新規な環境調和型プロセスを提案



本研究の目的

1. 機械学習や計算化学の援用による抽出剤開発
: 高い分離性能と抽出能力
2. 環境調和型抽出剤（イオン液体・深共晶溶媒）を開発
: 環境負荷の低減

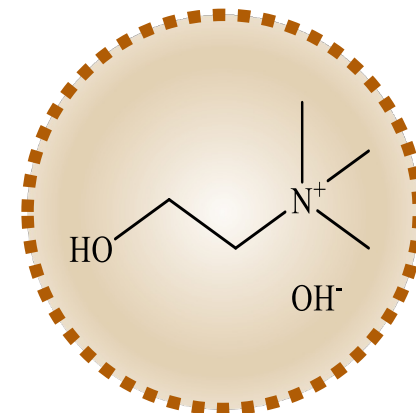
環境調和型抽出剤 1 : イオン液体(IL)とは

Ionic Liquids
(ILs)



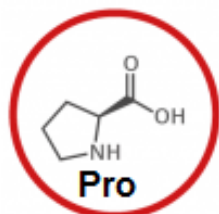
Cation

Choline Hydroxide

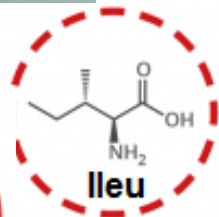


低毒性カチオン

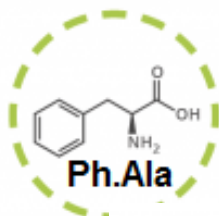
Anion



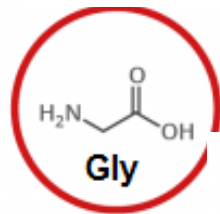
Pro



Ileu

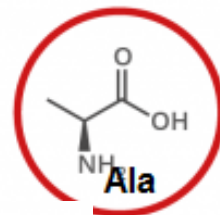


Ph.Alu



Gly

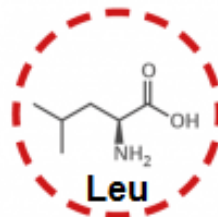
Amino Acid
低毒性アニオン



Ala



Ser



Leu

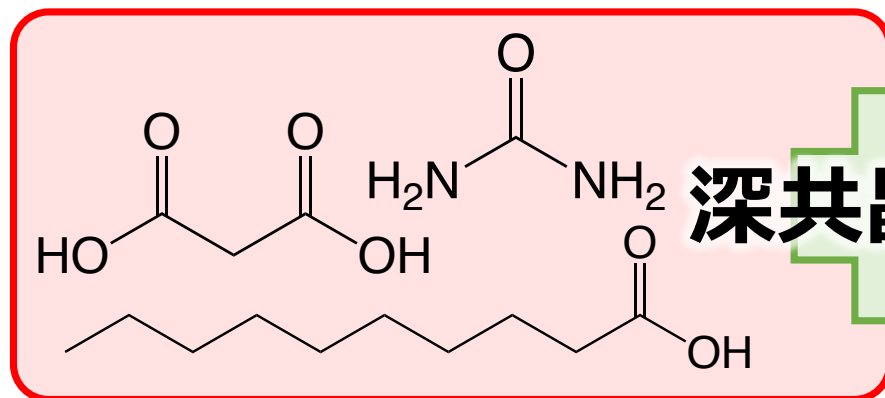
T-SAR Strategy

Low Toxic
Biocompatible
Biodegradable

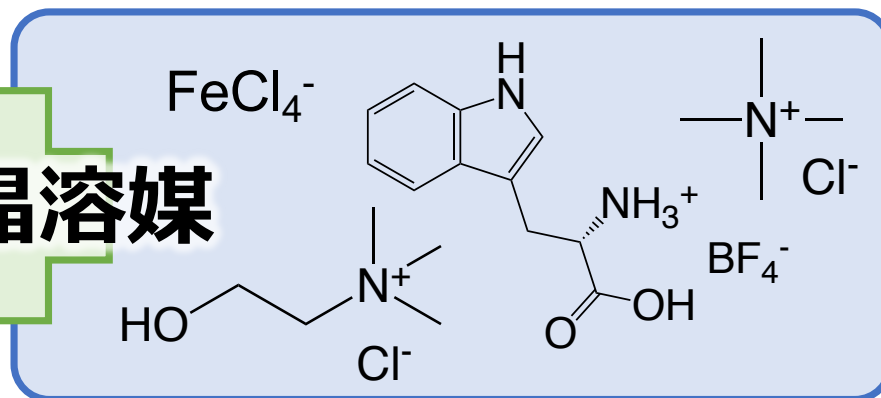
Goto et. al., *J. Mol. Liq.*, 278, 226 (2019)

環境調和型抽出剤2：深共晶溶媒(DES)とは

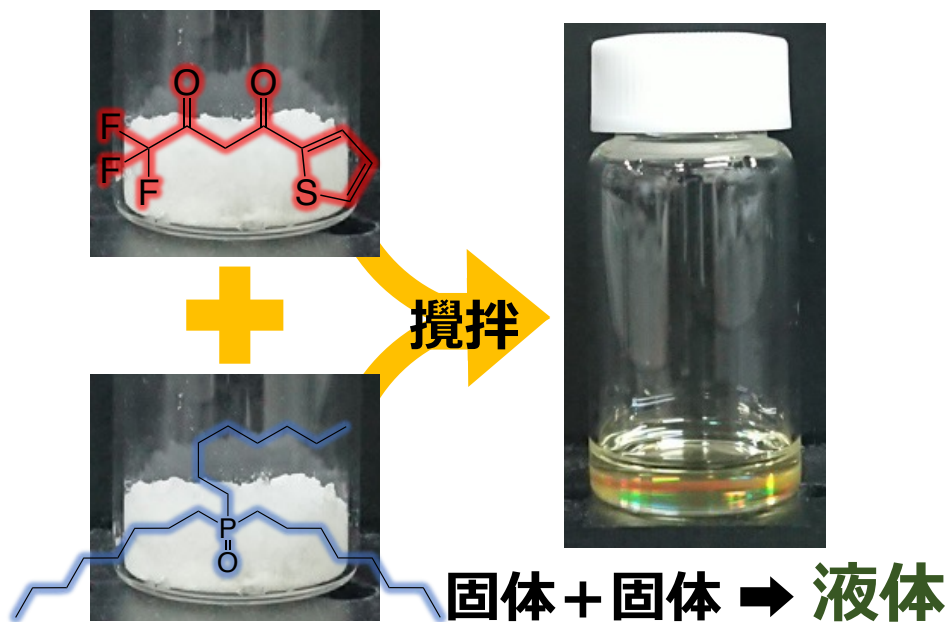
水素結合ドナー



水素結合アクセプター



Abbott et al., *Chem. Commun.*, **1**, 70-71 (2003)



- ✓ 不揮発性 イオン液体と同等
- ✓ 難燃性
- ✓ 簡便な合成 安価な原料の混合
- ✓ 経済的

ILに替わる環境調和型溶媒

液液抽出・リーチングへの応用

3.研究開発内容1 (LiBリサイクル)

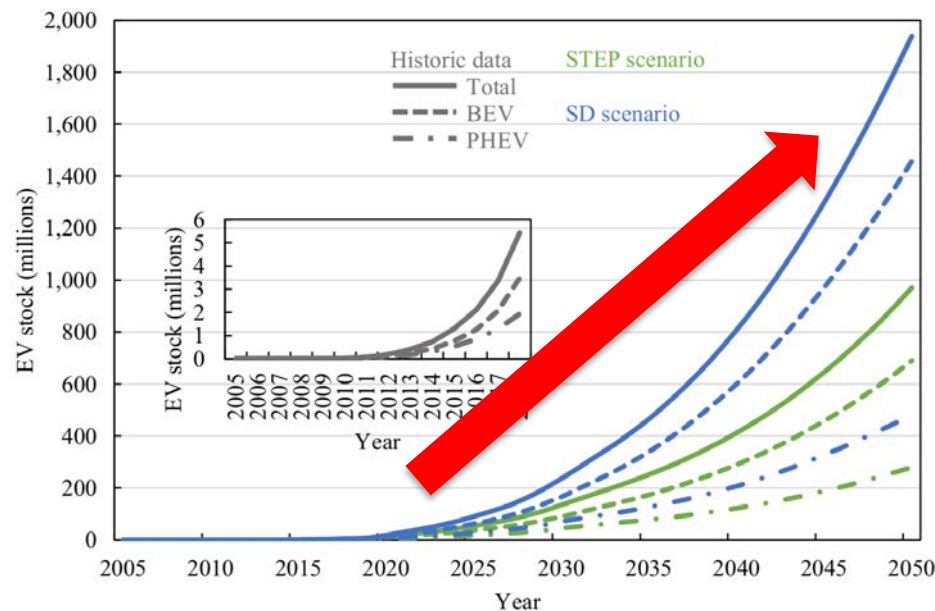
研究対象1

Li電池(LIB)

Co, Ni 各社でリサイクルの検討が進む

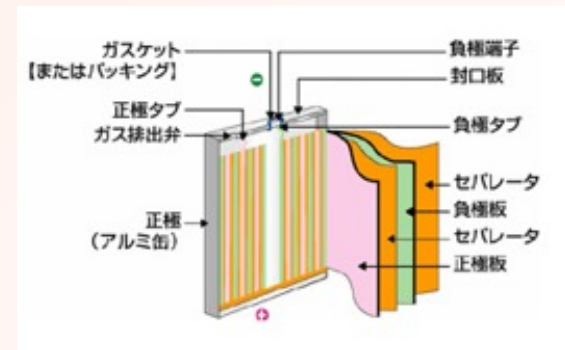
(自動車・電子機器) Li価格の高騰: 800円@2006 → 11,000円@2022/10

電気自動車ストックの推移(予想)



Xu et al., Communications Materials, 1, 99 (2020).

自動車LIB



EVの供給拡大によるLIB資源の枯渇

車載LIB (極材粉)

3.研究開発内容2(自動車触媒リサイクル)

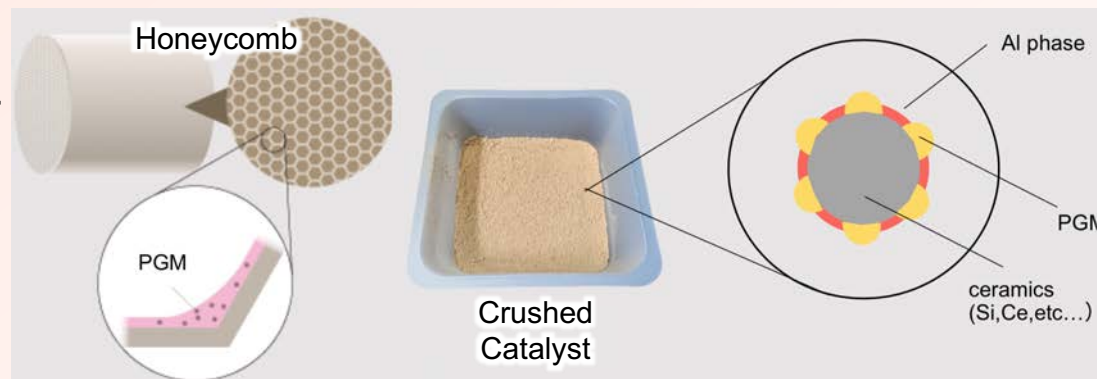
疎水性イオン液体による自動車排ガス触媒からの白金族金属の分離回収

自動車触媒:

1台あたり約**5 gの白金族金属**を含有



価格高騰・リサイクルの必要性



多量の不純物金属からのPt、Pd、Rhの分離回収が必要



(A) A社 使用前2018



(B) 廃触媒, 車種等不明

4. 本研究の目標

1. DX・計算科学の援用による抽出剤開発の基盤構築
2. 環境調和型抽出剤（イオン液体・深共晶溶媒）の実現
（対象金属：Ni, Co, 白金属Pt, Pt, Rh）
既存の抽出剤の性能と同等な抽出性能
3. レアメタルの分離性能の目標値
Pt/Pdの分離性能 β が10以上, 抽出率95%以上
Rhの抽出率95%以上
Liの抽出剤開発90%（現在Liを抽出する抽出剤が存在しない）
4. 実廃液からのレアメタル分離の実証試験とその評価
（LiBと自動車触媒について）

5. 研究成果

5.1. 研究成果の概要

1. 抽出剤設計における計算科学的アプローチ
2. LiBからのNi, Co, Li リサイクルの成果
3. 廃自動車触媒からの白金リサイクルの成果

5.1.1. 抽出剤開発への計算化学の利用

- 計算化学に基づくアミノ酸由来抽出剤の分子設計とニッケル・コバルト分離への応用

計算方法

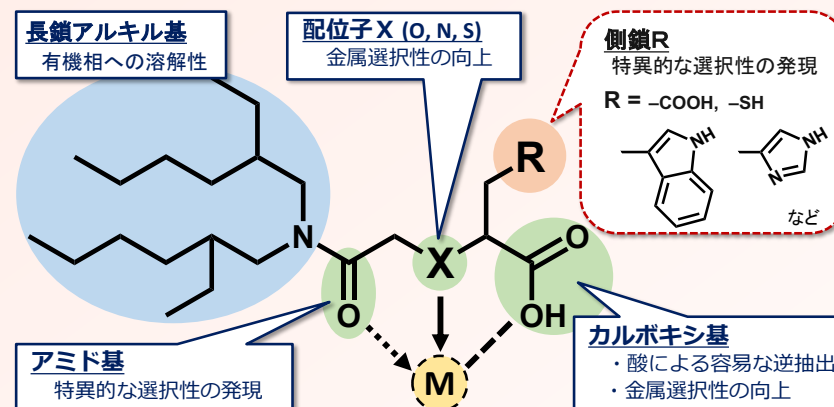
化学平衡の解析から抽出反応を推定(式1)



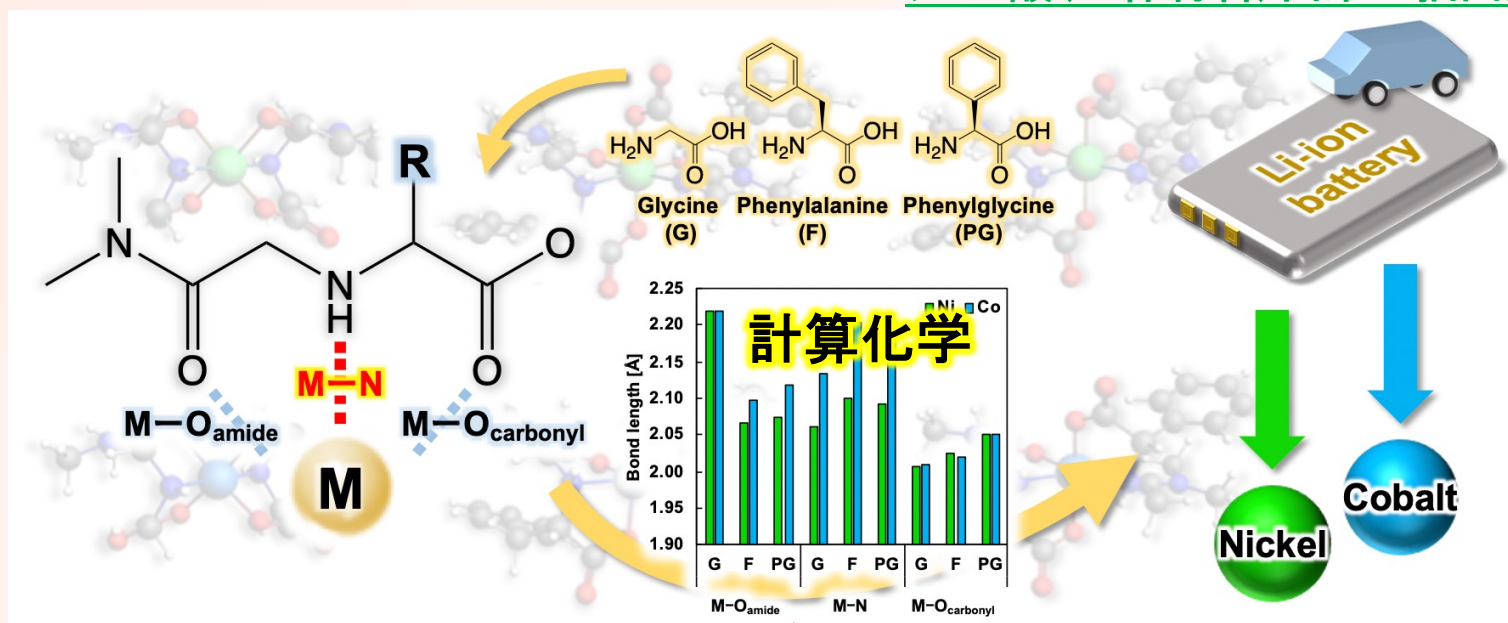
アミノ酸の種類を変えて錯体のエネルギーを
密度汎関数(DFT)により計算(式2)

$$\Delta E_M = (E_{MR_n} + 2E_{H^+}) - (E_{M^{2+}} + nE_{HR}) \quad (\text{式2})$$

Ni/Coのエネルギー差から分離性能を予測



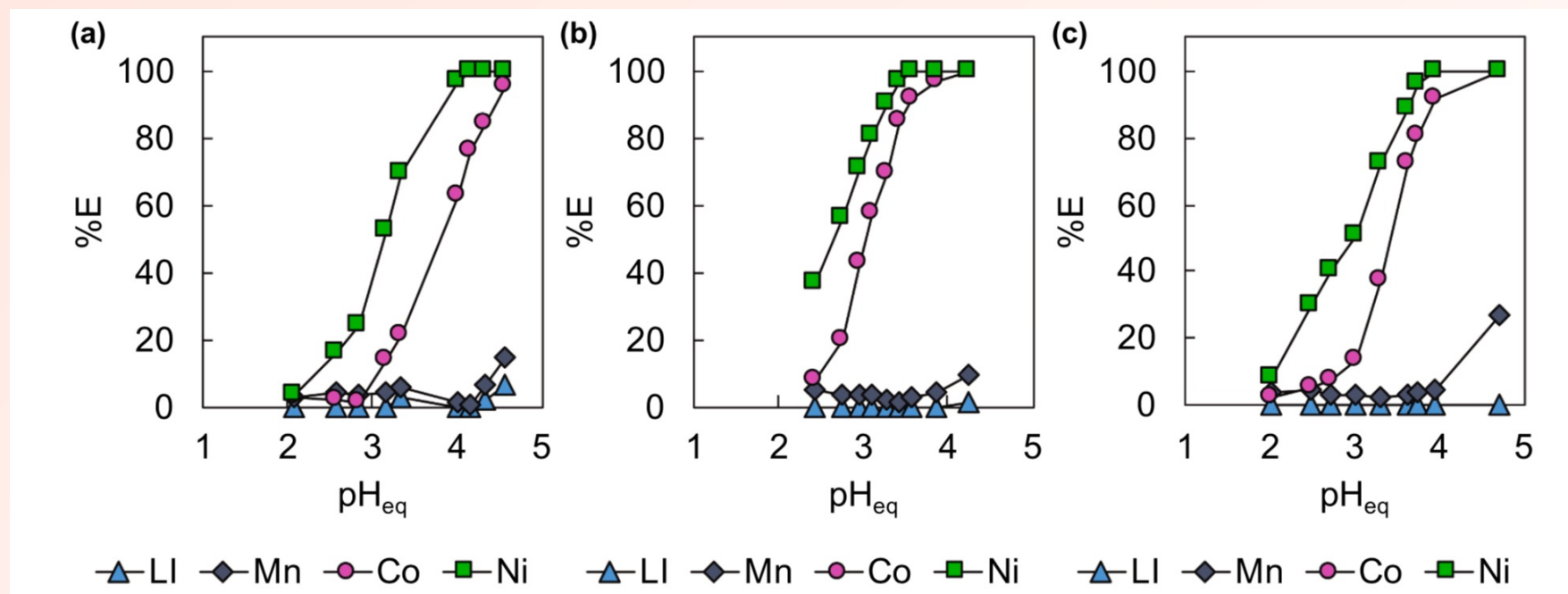
アミノ酸(生体材料)由来の抽出剤



✓ 難分離性のニッケル/コバルトの分離性能を指標とした
計算化学に基づく抽出剤設計

5.1.1. 抽出剤開発への計算化学の利用

- 合成したアミノ酸抽出剤のによるニッケル・コバルトの抽出分離性能



分子構造	ΔE_{Co}	ΔE_{Ni}	$\Delta \Delta E_{\text{Ni-Co}}$	ΔpH_{50}
D2EHAG	-406.8	-508.6	-101.8	0.7
D2EHAPG	-355.5	-439.4	-83.9	0.45
D2EHAF	-527.8	-573.0	-45.2	0.38

計算値 実測値

D2EHAG > D2EHAPG > D2EHAF

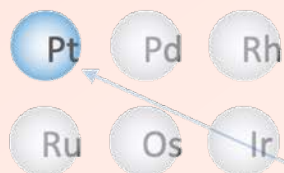
Ni/Co分離性能について

計算結果と実験結果が一致

5.1.1. 抽出剤開発への計算化学の利用

- 機械学習に基づくイオン液体の抽出選択性・毒性のスクリーニングモデルの開発

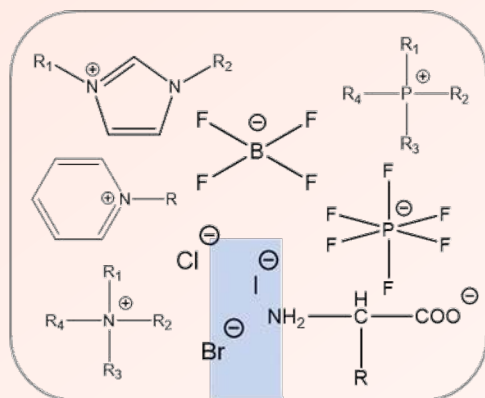
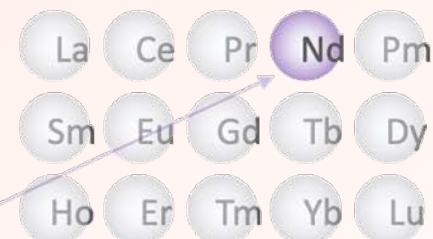
Platinum Group Metals



Metals in Batteries



Rare-Earth Metals



Hundreds of possible IL structures

Ionic Liquids

Cation [+]

?

Anion [-]

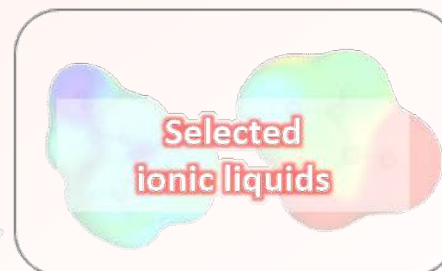
?

Machine Learning

Numerical description

Properties

- ✓ Metal selectivity
- ✓ Eco-toxicity



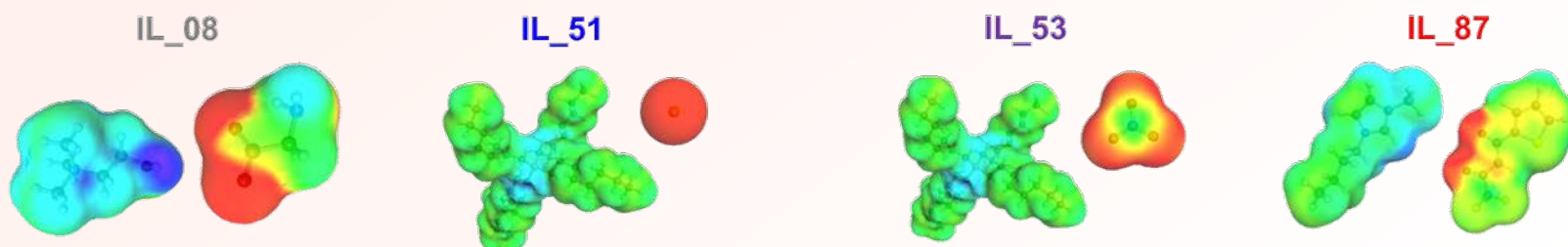
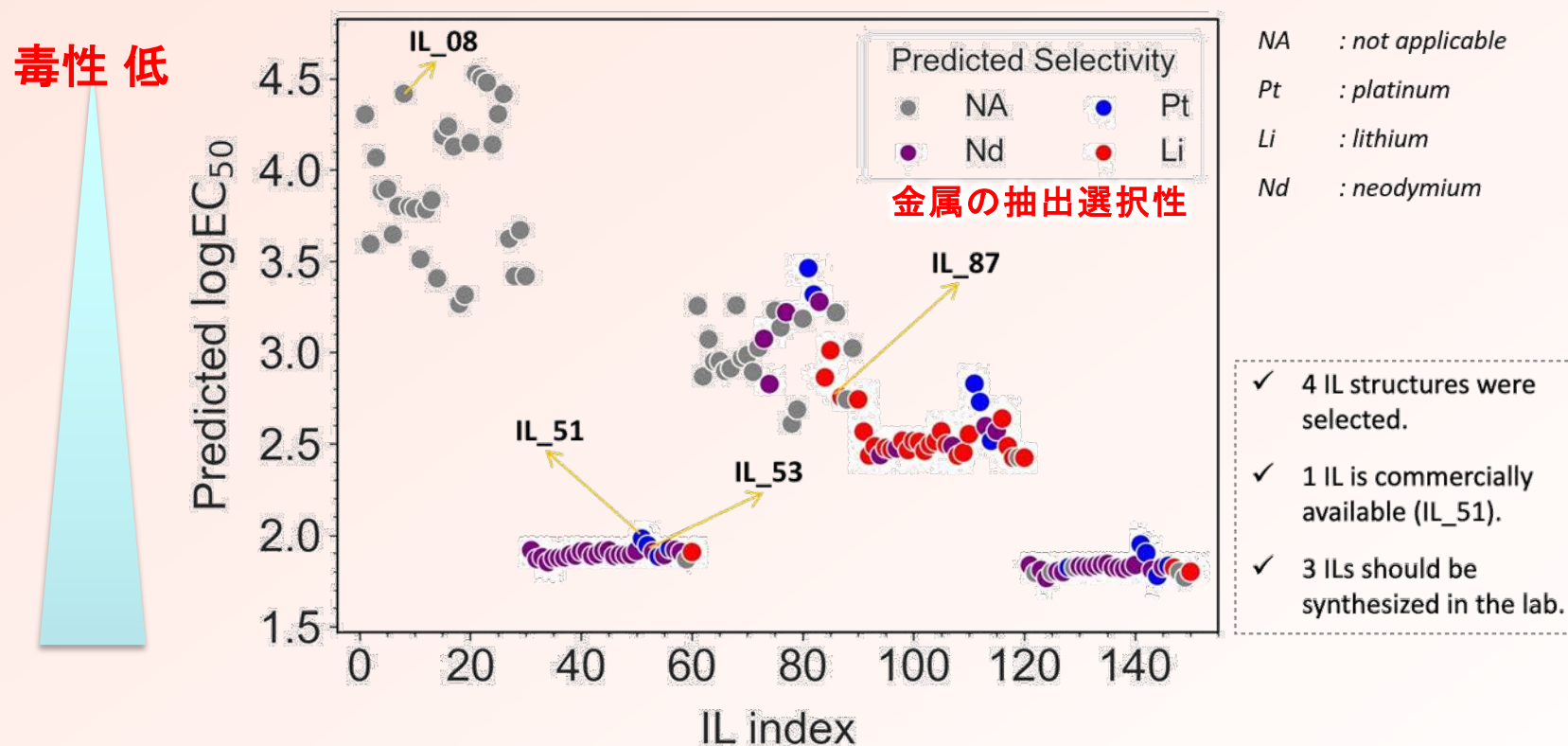
→ To curate IL structures suitable for metal extraction using ML

ILの分子構造から金属選択性・毒性を予測するモデルを開発

12

5.1.1. 抽出剤開発への計算化学の利用

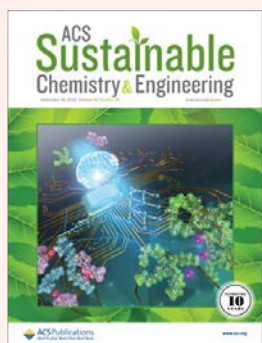
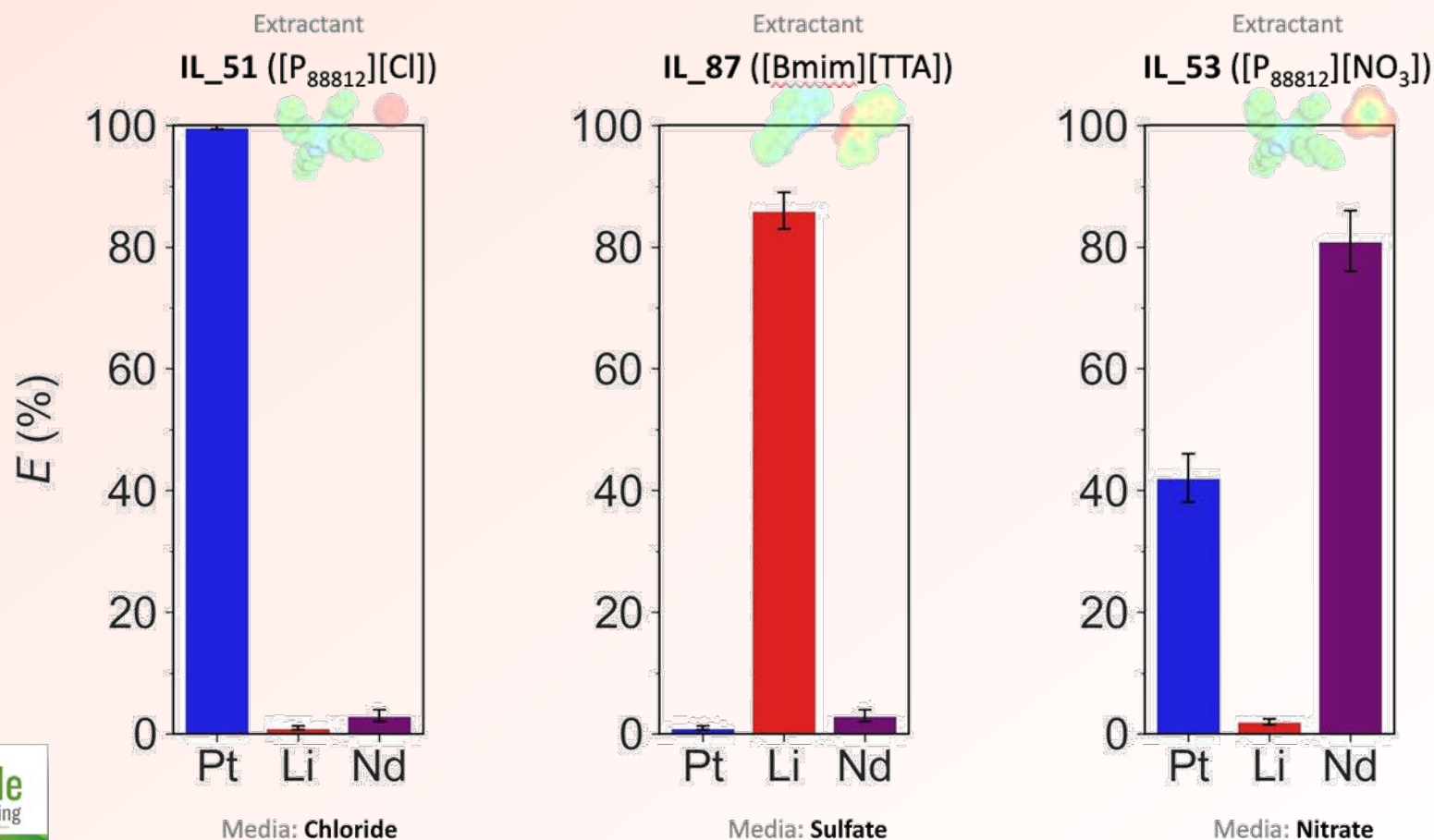
- 機械学習に基づくイオン液体の抽出能力・環境毒性のスクリーニング



低毒性・高選択性のILを計算化学・機械学習に基づきスクリーニング！

5.1.1. 抽出剤開発への計算化学の利用

- 機械学習に基づくイオン液体の抽出能力・環境毒性のスクリーニング



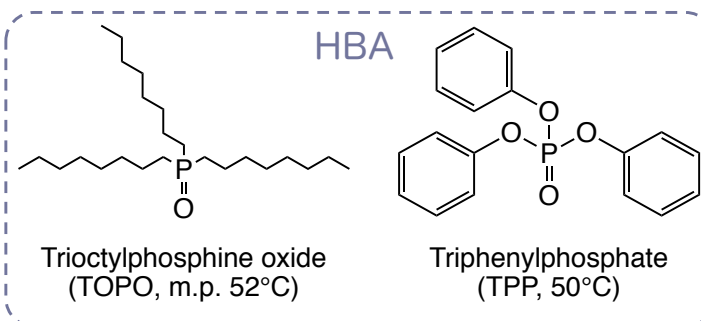
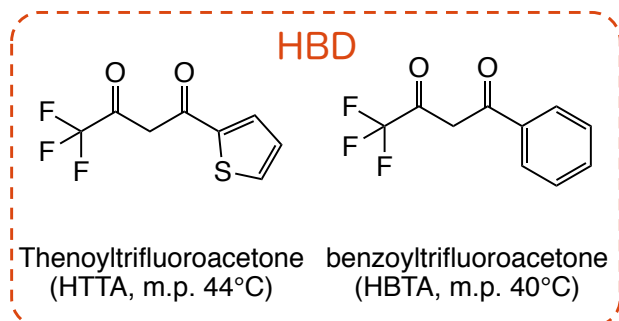
Experimental conditions
Metal ion concentrations: Pt(IV) = 50 ppm, Li(I) = 50 ppm, and Nd(III) = 50 ppm;
IL/aq ratio: 0.5; Time: 3 h; Temperature: 25 °C

計算結果の予測の通り、高い金属抽出能力を発揮することを実証

A.T.N. Fajar, M. Goto *et al.*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8**, 11283-11291 (2020). (IF=9.224)

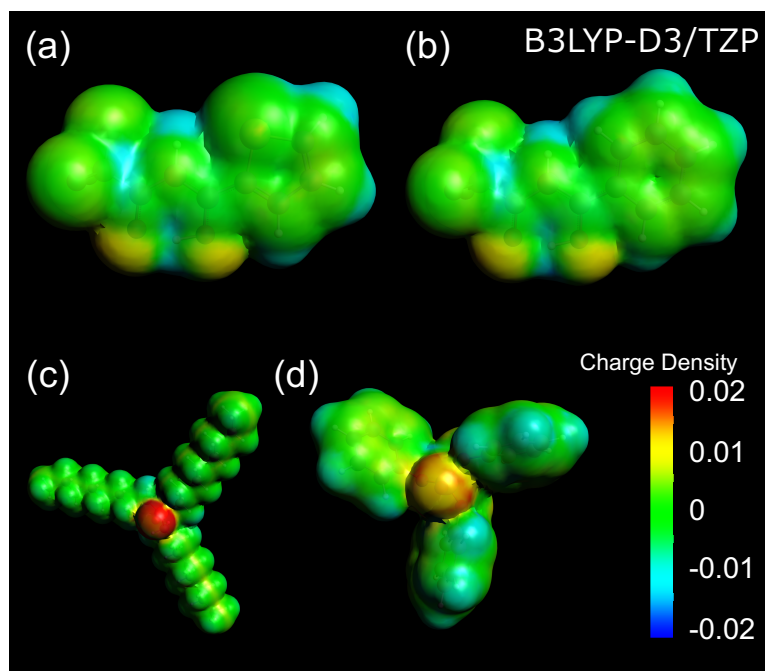
5.1.1. 計算化学によるDESの形成予測

組み合わせによる物性の変化を計算化学的に予測 → 効率的なDES設計

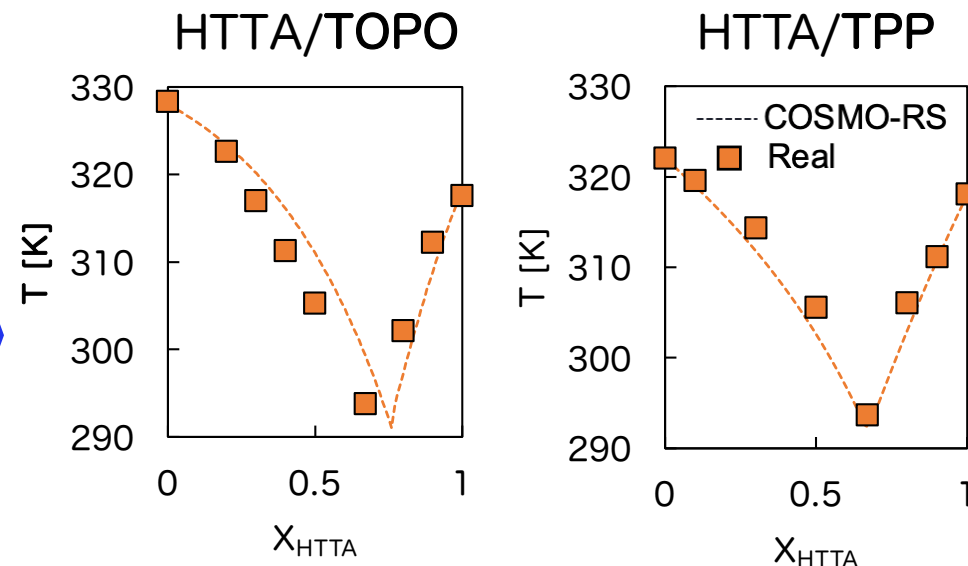


DFT計算
×
COSMO-RS計算
↓
DESの融点を予測

抽出剤分子の表面電荷分布(DFT計算)



DESの融点予測



融点の実験値と予測値がよく一致

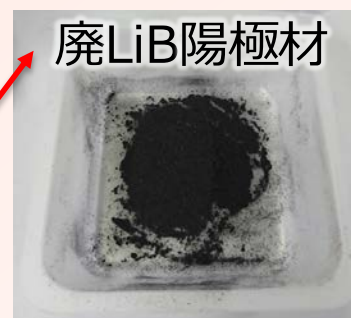
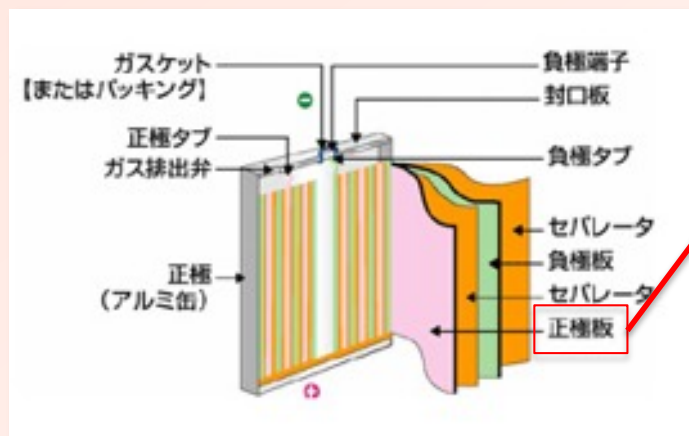
計算化学に基づくDESの物性予測により効率的なDES設計が可能に

5.1.2. LiBリサイクルプロセスの構築

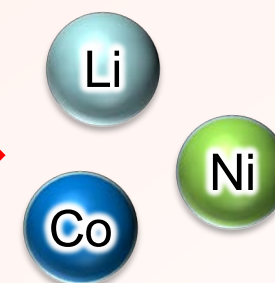
研究成果

2-1. 疎水性DESによるLIBからの有価金属回収

LIB陽極材・・・LiCoO₂, LiNiCoMnO₂ レアメタルのかたまり（電池の30%を占める）

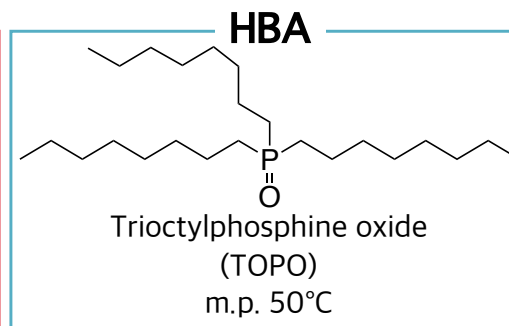
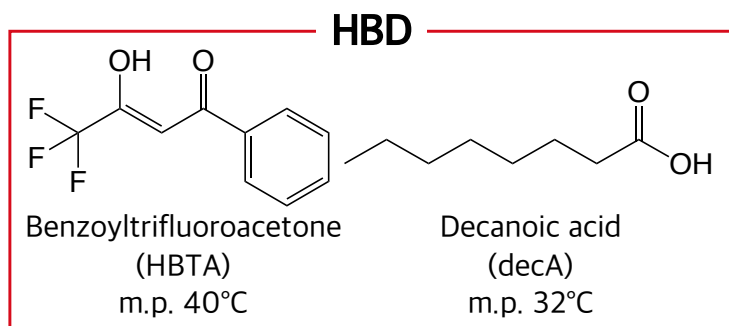


浸出・分離



安定なレアメタル酸化物を高効率に浸出できる
環境調和型の分離媒体の開発

・ 金属への親和性を有する疎水性DESの開発



DESの物性値

DES (HBD:HBA)	密度 [g/cm ³]	粘度 [mPa s]
HBTA/TOPO(2:1)	1.05	28.1
decA/TOPO(1:1)	0.88	44.8

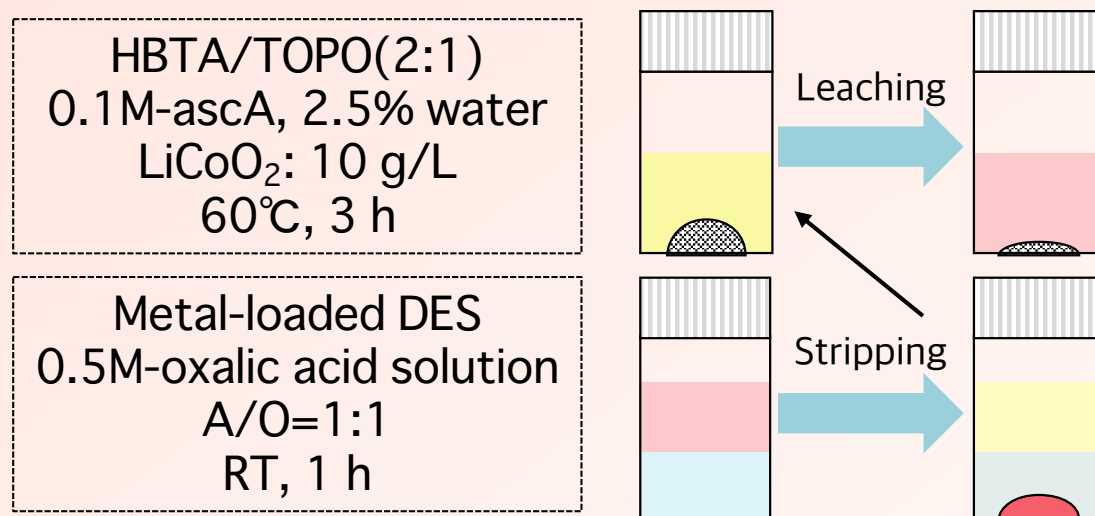
抽出剤をDESの構成要素として利用する概念を提唱!

T. Hanada, M. Goto, *Green Chem.*, **24**, 5107-5115 (2022). (IF=11.034)

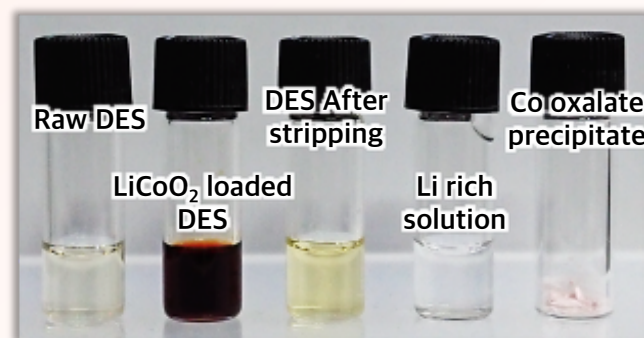
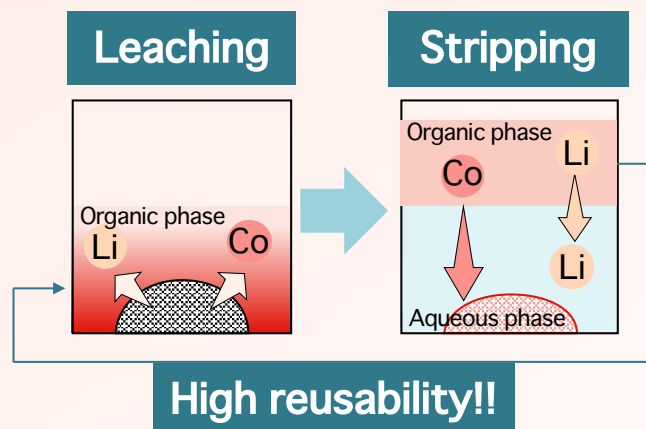
5.1.2. LiBリサイクルプロセスの構築

2-1. 疎水性DESによるLiBモデルからの有価金属回収

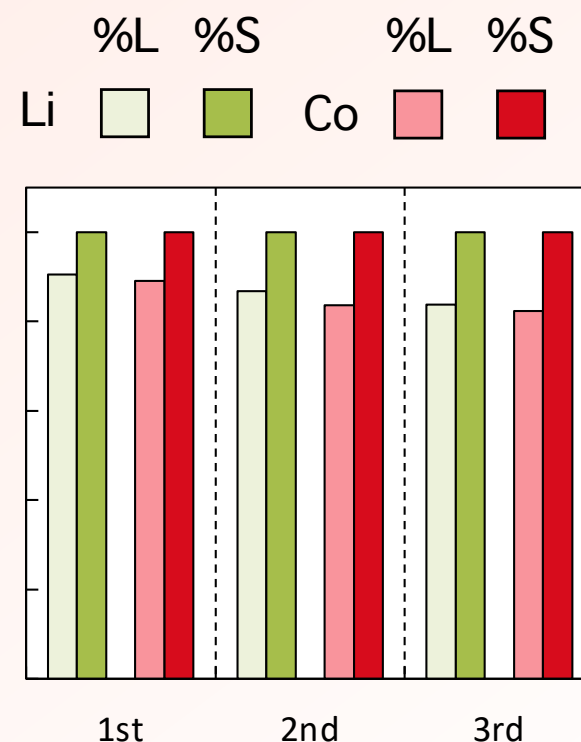
DESの繰り返し利用の検討



直接浸出・逆抽出 いずれも性能劣化は小さい



浸出・逆抽出工程におけるDESの変化

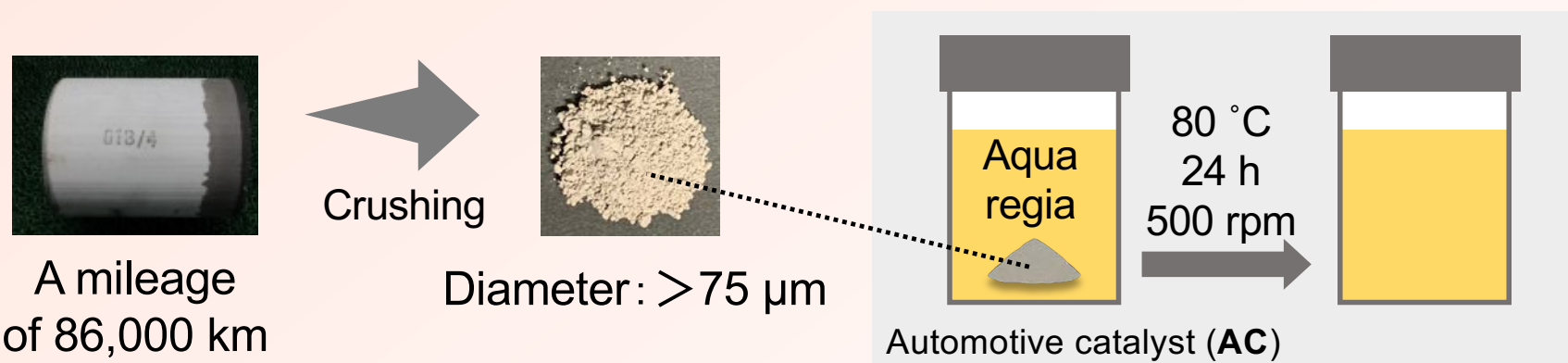


疎水性DESによる
LiBモデル陽極材の
リサイクルを可能に

5.1.3. 自動車触媒リサイクル

疎水性DESによる自動車排ガス触媒からの白金族金属の分離回収

□ Analysis of automotive catalyst used in this part



Metal contents of automotive catalyst [g/kg]

Pt	Pd	Rh	Al	Mg	La	Fe	Ba	Ce	Zn	Zr	Cu
2.4	3.0	0.4	114.4	35.5	12.2	0.7	0.03	0.6	0.1	0.005	0.02

PGMs

Impurity metals (Metals which do not want to recover)

PGMの高効率浸出・高選択性が目標

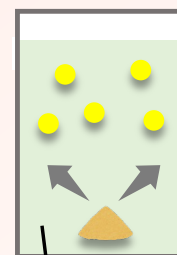
5.1.3. 自動車触媒リサイクル

疎水性DESによる自動車排ガス触媒からの白金族金属の分離回収

□ イオン液体: 環境調和型溶媒

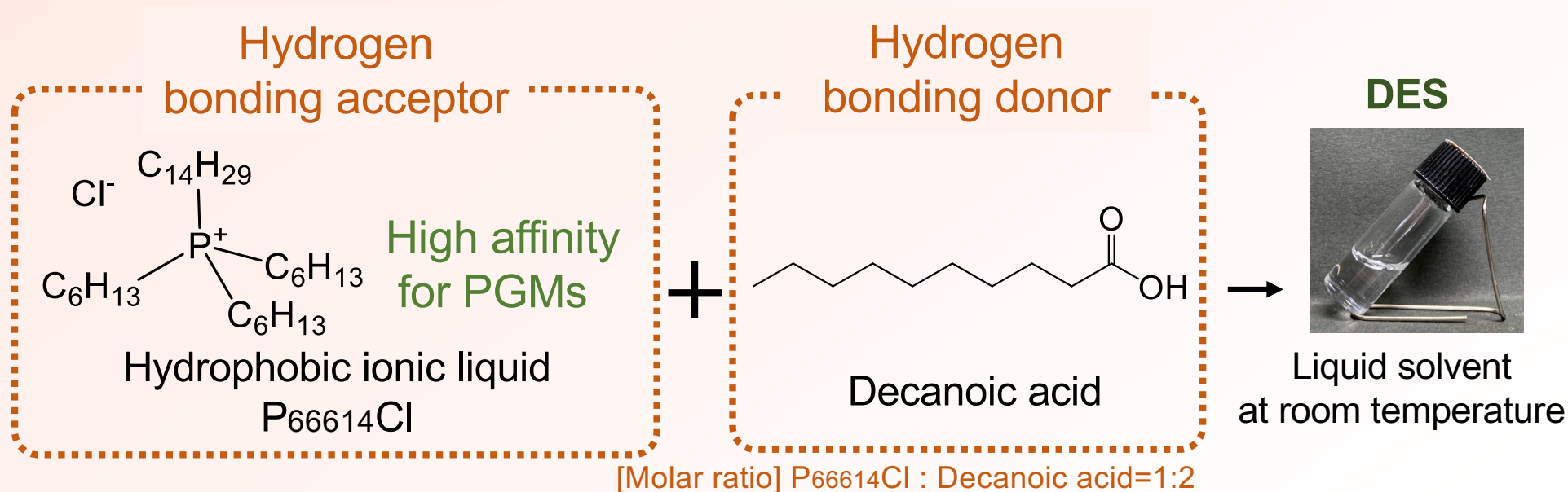
- ▶ Very low volatility
- ▶ Low toxicity
- ▶ high cost
- ▶ high viscosity

直接浸出



Hydrophobic solvent

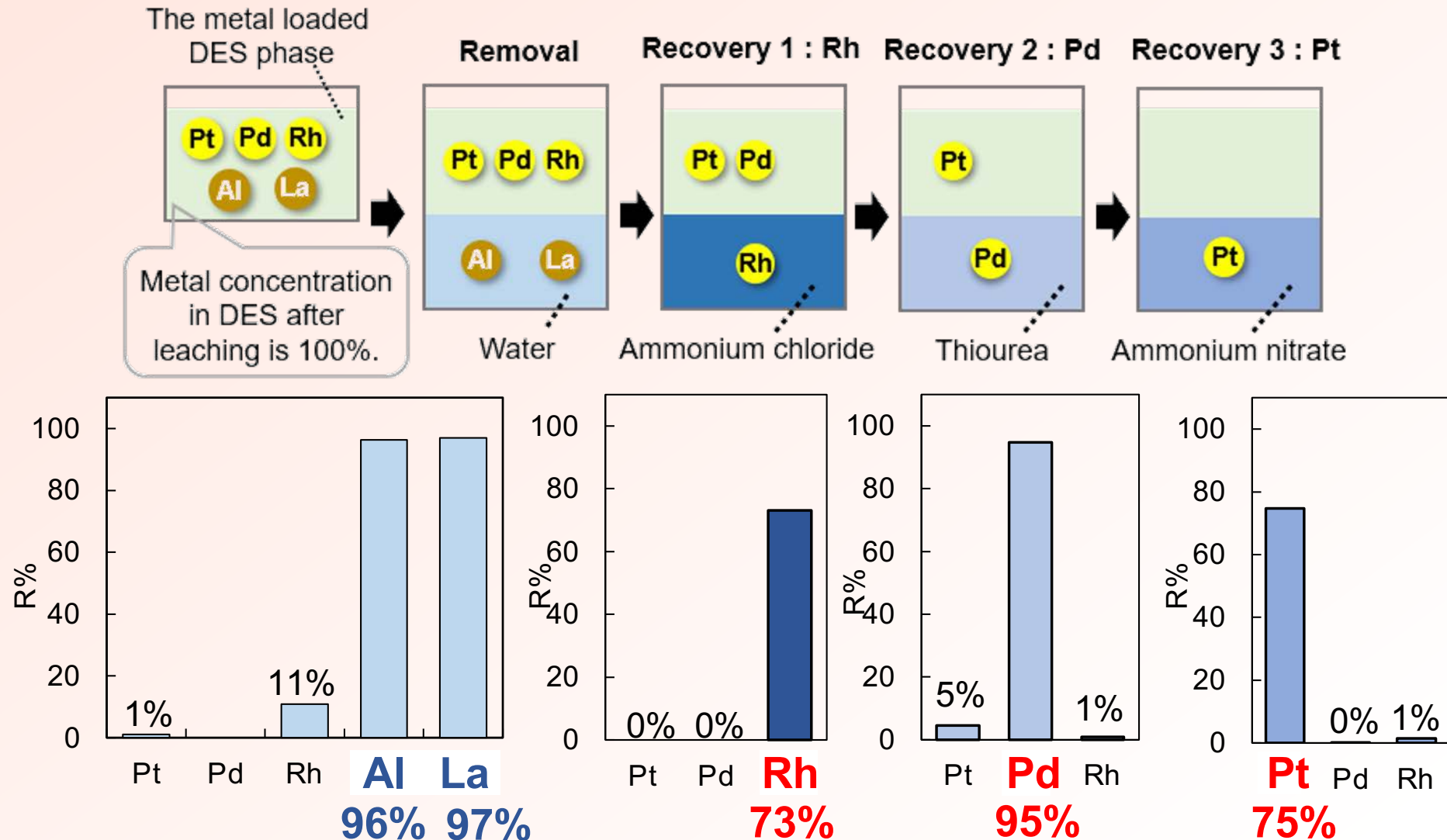
□ 深共晶溶媒 (DES)



白金族の抽出剤を疎水性DESの構成成分として利用

5.1.3. 自動車触媒リサイクル

疎水性DESによる自動車排ガス触媒からの白金族金属の分離回収



浸出後の疎水性DESからPGMを分離回収可能

5.2. 環境政策等への貢献

1. レアメタルリサイクルの促進に寄与

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、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ので、本邦での幅広い利用が期待される。

2. 資源の有効利用と廃棄物の削減に寄与

高度なリサイクル技術によって、レアメタルの価値を維持しながら、廃棄物から再利用されることにより、資源の有効活用が可能となる。レアメタルのリサイクルにより、新たにレアメタルを採掘する必要が減少する。このことは、鉱山や採掘作業に関連する環境汚染や生態系への影響を軽減することに繋がる。

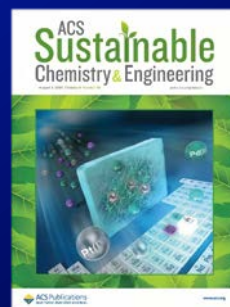
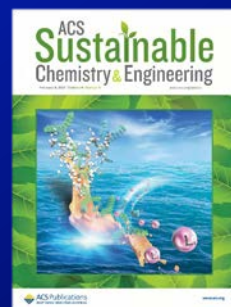
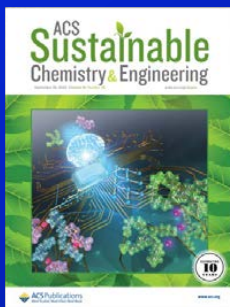
3. 温室効果ガスの削減に寄与

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、温室効果ガスの削減に大きく貢献できる。レアメタルの採掘は多くのエネルギーを必要とし、このエネルギーは化石燃料から得られる。高度なリサイクル技術を用いることで、新たなレアメタルを採掘する必要が減少し、温室効果ガスの排出量が削減される。

6. 研究成果の発表状況 1

最近のレアメタル関連発表論文等 (○は表紙採用)

1. A. Maghfirah, M. Goto et al., *Biochem. Eng. J.*, **188**, 108690 (2022).
- 2. A. T. N. Fajar, M. Goto et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **10**, 12698-12705 (2022). (IF=9.224)
- 3. C. Cai, M. Goto, *Ind. Eng. Chem. Eng.*, **61**, 5306-5313 (2022).
- 4. T. Hanada, M. Goto, *Green Chem.*, **24**, 5107-5115 (2022). (IF=11.034)
5. T. Hanada, M. Goto et al., *Sep. Purif. Technol.*, **281**, 119898 (2022). (IF=9.136)
- 6. T. Hanada, M. Goto, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **9**, 2152-2160 (2021). (IF=9.224)
7. W. Yoshida, M. Goto, *RSC Adv.* **11**, 9386-9394 (2021).
8. A. T. N. Fajar, M. Goto et al., *J. Membr. Sci.*, **629**, 119296 (2021). (IF=10.53)
9. C. Cai, M. Goto et al., *Desalination*, **509**, 115073 (2021). (IF=11.211)
- 10. A.T.N. Fajar, M. Goto et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8**, 11283-11291 (2020). (IF=9.224)



Masahiro GOTO
(*h-index* 75 @05.10.2023)

6. 研究成果の発表状況 2

最近の学会報告（○は発表賞受賞）

- ① 松井武次郎、後藤雅宏 et al., 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回化学工学会発表会、2023年3月、オンライン
 - ② M. Kamisono, M. Goto et al., Environmentally friendly recycling of platinum group metals from an automotive catalyst by hydrophobic ionic liquids, ISChE2022, 2022.12, Fukuoka
 - ③ 神園麻裕、後藤雅宏 et al., 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年11月、東京
 - ④ 神園麻裕、後藤雅宏 et al., 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、2022年11月、オンライン
 5. T. Sakamoto, M. Goto et al., Environmentally Benign Rare Metal Extraction Process from Nickel Ores Using Deep Eutectic Solvents, ICIE2022, 2022.10, Tokyo
 - ⑥ A. Maghfirah, M. Goto et al., Selective Adsorption of Gold Using Silk Fibroin, ICIE2022, 2022.10, Tokyo
 7. T. Hanada, M. Goto, Recycling cathode materials of lithium-ion batteries based on reusable hydrophobic eutectic solvents, ISEC2022, 2022.09, Sweden
 - ⑧ 阪本貴裕、後藤雅宏 et al., 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年9月、東京
 9. T. Hanada, M. Goto, Hydrophobic eutectic solvents for sustainable cathode recycling of lithium-ion batteries, Apcche2022, 2022.08, Malaysia
 - ⑩ 神園麻裕、後藤雅宏 et al., 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回九州地区ケミカルエンジニア討論会、2022年7月、福岡
- 他 47回 全18件の受賞