

イオン液体および深共晶溶媒を用いた環境調和型レアメタル分離法の開発

花田, 隆文

<https://hdl.handle.net/2324/5068199>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 花田 隆文

論 文 名 : イオン液体および深共晶溶媒を用いた環境調和型レアメタル分離法の開発

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

レアメタルは、人々の豊かな生活には欠かせない金属材料である。しかしながら、資源埋蔵量、分離技術の限界、および製錬に伴う大きな環境負荷による制約から、レアメタルは生産国や生産量に偏りが生じやすく、安定供給に深刻な課題を抱えている。したがって、一次資源のみならず都市鉱山などの二次資源の開発に向けた高効率かつ環境調和型のレアメタル分離技術の開発が急務である。

なかでも、酸浸出や溶媒抽出を基盤とする湿式製錬法においては、無機酸や有機溶媒の大量使用による環境負荷を低減できる新技術の開発が望まれている。一方で、環境調和型溶媒として知られるイオン液体や深共晶溶媒の出現により、無機酸や有機溶媒を代替する新たな製錬技術が注目を集めている。しかしながら、イオン液体は、高い試薬コストや高い粘性が、実利用を阻む高い壁となっている。また、新たな環境調和型溶媒として注目されている深共晶溶媒についても、湿式製錬への応用に向けた合理的な溶媒設計に関する報告はあまり無い。

有機溶媒や無機酸を必要としない環境に優しいレアメタル分離のために、著者は湿式製錬の学理に基づく環境調和型溶媒の設計およびその応用に関する研究に取り組んだ。具体的に、レアメタルに高い親和性を示すイオン液体を、低コスト・高効率で運用するための膜分離法への応用、レアメタルへの高い親和性を示す深共晶溶媒の創製、および無機酸・有機溶媒を全く必要としないリチウムイオン電池リサイクルへの深共晶溶媒の利用について検討した。

本論文の構成は以下の通りである。

第1章では、レアメタルの供給に関する諸問題、湿式製錬法の概要およびその課題を挙げ、高効率かつ環境に配慮したレアメタル分離法を開発する意義について述べた。

第2章では、ホスホニウム型イオン液体を用いて不純物金属からロジウムを選択的に分離回収するための膜分離法の開発について述べた。ロジウムは主に自動車排ガス浄化触媒として用いられる最も高価な貴金属であり、リサイクルが求められている。しかし、自動車触媒に含まれるベースメタルのひとつである鉄は、ロジウムと同様に塩化物イオンが配位したアニオン錯体を形成しやすく、高度分離が困難である。著者は、ホスホニウム型イオン液体 $P_{88812}Cl$ を高分子膜に包埋することにより高価なイオン液体の使用量を抑制し、固相とすることでロジウム-鉄間の分離効率を向上することを着想した。実際に $P_{88812}Cl$ を液液抽出における抽出相として用いた場合、水相側の塩酸濃度に依らずロジウムおよび鉄いずれも高効率にイオン液体中に抽出された。一方、 $P_{88812}Cl$ を包埋した高分子膜による固相抽出を実施すると、塩酸濃度を 0.1 mol dm^{-3} とすることで、ロジウムのみを選択的に膜中に抽出することができた。さらに、塩酸濃度

を 0.1 mol dm^{-3} としたロジウムと鉄を含む供給相と塩化アンモニウムを加えた回収相を高分子膜で隔てた膜透過試験より、ロジウムのみを 70%以上の効率で選択的に受容相側に回収することができた。液液抽出ではベースメタルとの分離が困難なロジウムについて、少量のイオン液体で高効率かつ高選択的な膜分離法の開発を達成した。

第3章では、レアメタルに高い親和性を示す深共晶溶媒の開発について述べた。著者は、溶媒抽出化学に立脚し、抽出剤を組み合わせることで抽出効率を劇的に向上させる協同抽出効果を深共晶溶媒の分子設計に応用することを着想した。例として thenoyltrifluoroacetone (HTTA)、および trioctylphosphine oxide (TOPO) を用いることで水と分相可能な疎水性深共晶溶媒を創製した。HTTA および TOPO はいずれも常温で固体であるが、モル比 2 : 1 で混合することにより常温で粘度 $30 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下を示す低粘性の液体となる。密度汎関数法に基づく物性推算法を用いることにより HTTA-TOPO 混合物の固液平衡状態図を高い精度で得られることを示し、疎水性深共晶溶媒の溶媒設計に計算化学が有効であることを示した。難抽出性金属であるリチウム、および同じく 1 価カチオンであるナトリウムおよびカリウムを含む水相を調製し、抽出溶媒として HTTA/TOPO を用いたところ、90%以上の効率でリチウムが選択的に抽出された。したがって、HTTA/TOPO が深共晶溶媒を形成してもなお、リチウムに対して協同的に錯形成することで抽出効率を劇的に向上させることを示した。最後に、商業的にリチウムが生産されている Zabuye 塩湖 (中国) の組成を模した模擬かん水を調製し、HTTA/TOPO による液液抽出を試みたところ、多量のナトリウムおよびカリウムを含むかん水からリチウムのみを選択的かつ高効率に抽出することができ、その分離係数は 2000 以上に達した。溶媒抽出化学の知見に基づく新たな疎水性深共晶溶媒を創製し、有機溶媒を用いない高効率なリチウム分離を実現できた。

第4章では、前述の疎水性深共晶溶媒を用いることで無機酸および有機溶媒を全く必要としないリチウムイオン電池正極材のリサイクル法の開発について述べた。正極活物質はリチウムやコバルトからなる無機化合物であり、今後ますます増加する電気自動車の需要に対応するためにリサイクル技術の開発が急務である。しかし、湿式リサイクルにおいては正極材の浸出に塩酸や硫酸などの無機酸を使用し、金属分離工程では溶媒抽出で有機溶媒が使用されることから、環境負荷が大きい。著者は疎水性深共晶溶媒を正極活物質の浸出に用いることでリチウムおよびコバルトを高効率に浸出できることを見出し、さらには有機酸であるシュウ酸水溶液と接触させることでリチウムとコバルトを深共晶溶媒から分離回収する新たなリサイクル法を開発した。正極材の浸出に際して 2.5%以下の微量の水や還元剤の必要性についても論じた。さらに、深共晶溶媒が繰り返し使用できることを示し、無機酸および有機溶媒を全く必要としない新たな環境調和型リサイクル法を実証した。

第5章では本論文の総括、および本研究の今後の展望について述べた。