

環境負荷の小さいレアメタルのリサイクル技術

注目の新物質,
「深共晶溶媒 (DES)」の可能性

資源確保と環境保全の両面からレアメタルのリサイクルの重要性が増している。しかし、既存のリサイクル技術は環境負荷が大きいなどの課題を抱えている。このような中、2000 年に入り発見され、にわかに注目されているのが、「深共晶溶媒 (DES)」だ。研究開発を進めている九州大学大学院工学研究院の後藤雅宏教授にその可能性を伺った。

重要性が増す都市鉱山のリサイクル

レアメタルは電気自動車 (EV) や再生可能エネルギー、半導体などの先端産業に欠かせない金属資源だ。しかし、その多くが特定の国と地域に偏在している。経済産業省 資源エネルギー庁の発表によれば、現時点で白金族金属は南アフリカが、レアアースは中国がともに約 70% という高い産出シェアを占めており、特に資源の乏しい日本にとっては地政学リスクが高く、安定供給が長年の課題となっている。

このような中、資源確保と環境保全の両面から、廃棄物からレアメタルを取り出し再利用するリサイクルの重要性が高まっている。特に注目されているのが、EV 用二次電池や自動車部品、電子機器に含まれるレアメタルだ。これらは「都市鉱山」や「E スクラップ (電子廃棄物)」と呼ばれる。2023 年 8 月 17 日には、欧州連合 (EU) が「欧州電池規則」を正式発効した。これは EU が定めた電池に関する包括的なルールだ。「製造、使用、廃棄、回収、リサイクル」の全ライフサイクルを対象に、CO₂ 排出量の表示、リサイクル材の使用義務などを求めるもので、EV 用二次電池に関しては原材料のコバルトやリチウム、ニッケルのリサイクル率を厳しく定めており、今後この基準に合致しない EV は欧州では販売できなくなる可能性が高い。

既存の金属リサイクル技術の課題

特定の金属を多く含む天然の鉱石とは異なり、都市鉱山の特徴は多種多様な金属が少量ずつ含まれている点にある。金属リサイクルに向けては、複数種類の金属の混合物の中から特定の金属のみを効率良く取り出す必要がある。

現在、金属リサイクル技術は「乾式精錬法」と「湿式精錬法」の 2 種類に大別される。まず、乾式精錬法は高温で金属を分離・回収する技術だ。一般に 1200 °C 程度の高温を必要とするため、エネルギー消費量が多いという課題がある。

一方、湿式精錬法は溶媒抽出を中心とした技術だ。都市鉱山の場合、まず、粉々にした廃棄物の粉体を高濃度の硝酸や塩酸を含む酸の溶液 (水相) に浸し、含まれている全種類の金属を浸出する。次に、目的の金属のみを有機溶媒 (抽出相) に抽出する。有機溶媒には、目的の金属イオンと選択的に反応する抽出剤が溶けている。この有機溶媒と水相を十分に接触させることで、目的の金属イオンのみを有機溶媒に移動 (抽出) させるのだ。最後に、有機溶媒から回収用の水相に抽出した金属イオンを再び移動 (逆抽出) させて回収する。このプロセスは「浸出」、「抽出」、「逆抽出 (回収)」の 3 段階で成り立っている (図 1)。

高温を要する乾式精錬法とは異なり、湿式精錬法には室温付近で操作できるという



図1 湿式精錬法のプロセスは「浸出」、「抽出」、「逆抽出」の3段階

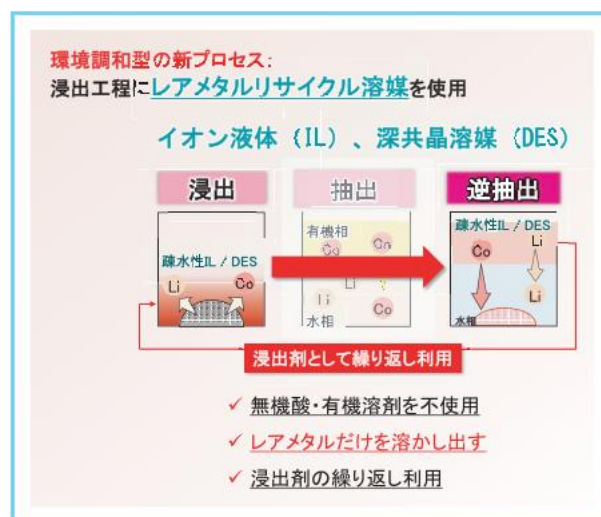


図2 目的の金属のみを抽出できる「イオン液体」と「深共晶溶媒（DES）」の場合、「浸出」、「抽出」のプロセスを一体化でき、「浸出」、「逆抽出」2段階のプロセスで目的の金属を分離・回収できる

利点がある。一方で、高濃度の硝酸や塩酸、揮発性の有機溶媒を大量に使用するため、環境負荷が大きく、プロセスも複雑という課題がある。また、酸の溶液で浸出した金属イオンを選択的に有機溶媒に抽出する効率は、抽出剤の性能に左右される。そのため、有機溶媒は抽出剤をよく溶かす性質をもっていなければならない、コストの面から繰り返し利用するためには、水相と混ざりにくいものでなければならないという制約がある。

水や油に次ぐ第3の液体「イオン液体」

このような中、近年、注目されているのが、「イオン液体」と「深共晶溶媒（DES：Deep Eutectic Solvent）」という2つの溶媒だ。これらの最大の特徴は、固体の粉末のみを使って、直接目的の金属のみを抽出できる点にある。したがって、従来のようなすべての金属を酸の溶液で浸出するプロセスが不要で、酸廃液が発生しない。浸出と抽出という2つのプロセスを一体化できるため、プロセスの簡素化と環境負荷の低減を同時に実現できるのだ（図2）。

まず、イオン液体とは、有機カチオンとアニオンで構成された常温・常圧で液体の塩だ。塩化ナトリウムに代表される通常の塩はイオン結合が強いため、融点が高く常

温では固体だ。しかし、イオン液体を構成する有機カチオンとアニオンはイオン結合が弱く、組み合わせ方によって常温で液体になるものがある。イオン液体を初めて発見したのはラトビア出身の化学者ポール・ワルデン（1863～1957）で1914年のことだ。彼が発見したエチルアンモニウム硝酸塩はイオン液体の先駆けとされている。1990年代に入り、空気や水に安定なイオン液体が開発され、水や油とは異なる「第3の液体」として知名度を上げた。そして、1999年頃、イギリスの化学者ケネス・R・セドン（1950～2018）が、イオン液体に特定の金属イオンを選択的に抽出する能力が高いことを示した。それにより、分子設計によって金属イオンとの相互作用を調整できることが明確になった。これを機に環境負荷の小さいグリーンケミストリーとして、レアメタルの溶媒抽出への応用研究が盛んになっていったのだ。

「しかし、イオン液体は合成が必要で製造コストが高い上、そのまま溶媒として使うには粘度が高いため、金属イオンの移動度が低いという課題を抱えています」。こう話すのは、長くイオン液体の研究開発プロジェクトに参加してきた九州大学大学院工学研究院の後藤雅宏教授だ。イオン液体が広く普及するためには、これらの課題の

克服が不可欠だが、その目途は立っていないという。

イオン液体の課題を解決する 「深共晶溶媒 (DES)」

このような中、2000年頃にイギリスの化学者アンドリュー・アボットらによりイオン液体に代わる新たな溶媒が発表された^{*1}。それが、DESだ。DESとは、2種類の固体化合物同士を混合するだけで、融点大幅 (Deep) に低下し常温付近で液体になるという物質だ。固体化合物はそれぞれ「水素結合供与体 (ドナー化合物 (HBD: hydrogen bond donor))」と「水素結合受容体 (アクセプター化合物 (HBA: hydrogen bond acceptor))」として働き、水素結合ネットワークを形成する。それにより融点が常温付近まで低下するのだ (図3)。HBDとHBAをうまく分子設計することで、特定の金属イオンのみを選択的に抽出することができる。通常DESは、イオン液体よりも調製が容易であり、安価に製造できる。また、HBDとHBAの組み合わせ次第で、粘度を低く抑えることも可能だ。もちろん高濃度の酸や有機溶媒も不要なため、イオン液体に代わる新たなグリーンケミストリーとして期待が高まっているのだ。

「現在、HBDとしてはアルコールやカルボン酸、アミドなど、HBAとしては第四級アンモニウムやホスホニウム塩、金属ハロゲン化物塩などの化合物が用いられています。最も有名なのは、HBDの役割を果たす尿素とHBAの役割を果たす塩化コリンを2:1のモル比で混合することで得られるDESです (図4)」 (後藤教授)。

疎水性の深共晶溶媒 (DES) の優位性

現在、DESを世界で初めて開発した本家イギリスでは、DESを使った都市鉱山の金属リサイクル技術を開発するスタートアップ企業、DEScycle社がDESの早期実用化を目指している。2028年にイギリスで、年間処理能力約5000トンの商業規模プラントを稼働させる計画で、その後、北米や日本

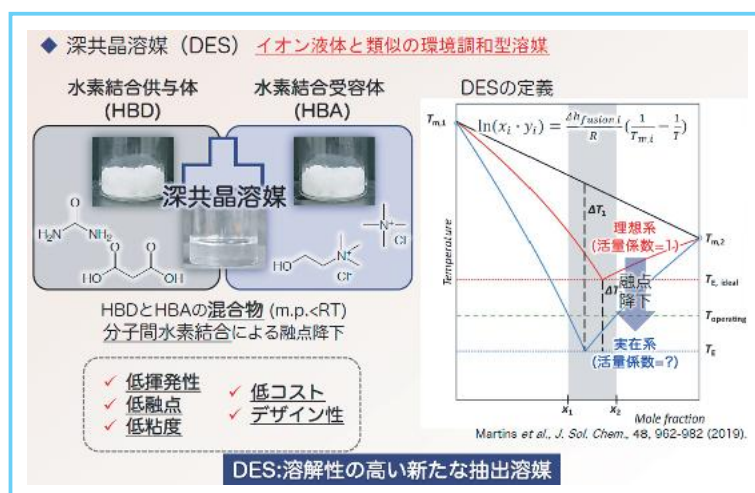


図3 HBDとHBAのそれぞれの融点と混合時のDESの融点を比較するだけではDeep (深) なES (共晶溶媒) であるかどうかを決定するのは難しい。融点大幅に下がるだけでなく、強い水素結合ネットワークが形成されていることが重要だからだ。そのため、近年、DESの厳密な定義を与えようと様々な提案がされている。右の数式とグラフはその1つで、理想系 (すべての分子間相互作用が等価) および実在系における融点降下の差に基づき、DESであるか否かを決定しようというものだ

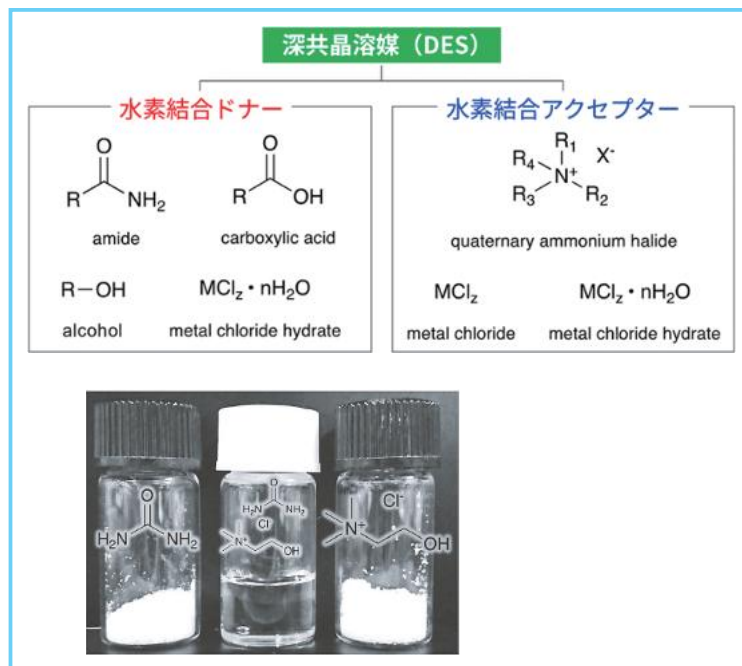


図4 (上) HBDに用いられている化合物とHBAに用いられている化合物。(下) 融点が133℃の尿素 (HBDの役割) と分解温度が302℃の塩化コリン (HBAの役割) を2:1のモル比で混合することで得られるDES。融点は12℃で大幅な低減が確認できる

へ展開する予定だという。2025年6月には、三菱商事株式会社がDEScycle社との協業推進に関する業務提携に合意したことを発表している。

一方、日本では、後藤教授らの研究グループが中心となり、日本独自のDESの研究開発を進めている。後藤教授はDESの特徴について次のように話す。「DEScycle社

^{*1} A. P. Abbott et al., *Chem. Commun.* **2003**, 1, 70.

が研究開発を進めている DES は親水性、一方、我々の研究グループが注力している DES は疎水性です。ここに大きな違いがあります」。

DES で抽出した金属イオンはそのままでは回収が難しい。そのため、DES から水相へ金属イオンを移動（逆抽出）させ、水相で回収する。これにより DES は目的の金属イオンのみを効率良く抽出することができ、繰り返し利用も可能となる。しかし、親水性の DES の場合、抽出した金属イオンを回収用の水相に移動させる際、DES と水相が混合しやすいため、金属イオンの回収率が低下し、繰り返し利用の回数も減る。現在、電気分解による分離・回収が検討されているが、それによりプロセス全体が複雑化する点も課題だ。それに対し、疎水性の DES であれば、水相と混合しにくいいため、水相から金属イオンを効率良く回収できる。繰り返し利用しても劣化や損失が少ない。「そのため、我々の研究グループでは、疎水性 DES による持続的な金属回収プロセスの早期実現を目指しています」と後藤教授は意気込みを語る。

加えて、後藤教授の研究グループでは、疎水性 DES を構成する化合物に既存の抽出剤を使うことを検討している。従来の溶媒抽出で用いられてきた抽出剤は特定の金属と安定な金属錯体を形成する分子構造をもっている。これを疎水性 DES に使うことで高い金属の選択性をもつ新規溶媒を早期に実現できると考えている。

リチウムイオン電池と 自動車の排気ガス触媒で実証

現在、後藤教授の研究グループでは、使用済みのリチウムイオン電池を破碎・分離した際に得られる黒色の粉末状物質ブラックマスおよび使用済みの自動車の排気ガス触媒を対象に、疎水性 DES の研究開発を進めている。

ブラックマスは主に電極材料に由来する中間原料で、コバルトやニッケル、リチウム、マンガンなどのレアメタルを多く含

む。EV の普及に伴い、使用済みリチウムイオン電池が急増する中、ブラックマスは重要な都市鉱山として注目されており、リサイクル市場の大幅な拡大も見込まれている。現在、ブラックマスに含まれるレアメタルのリサイクルには主に湿式精錬が使われている。

一方、使用済みの自動車の排気ガス触媒には鉄やアルミニウムなどのほか白金やパラジウム、ロジウムといった白金族金属が多く含まれる。しかし、特に化学的に非常に安定な元素であるロジウムは最も抽出が困難な金属で、これらの白金族金属の分離・回収が課題となっている。

それに対し、後藤教授らの研究グループは開発した疎水性 DES を使い、まず、2022 年にブラックマスからコバルト、ニッケル、リチウムを選択的に分離・回収。次いで、2023 年に自動車の排気ガス触媒から白金族金属のみを分離・回収することにも成功している。「白金族金属は非常に高価なので、リサイクルをしても十分採算が合うため、実用化に最も近い金属と言えるでしょう。中でもロジウムを選択的に回収できる技術は、ほかにイオン液体ぐらいしかないため、早期実用化への期待が高まっています」（後藤教授）。

計算科学やデータ科学の導入で開発を効率化

一方で、HBD と HBA の最適な組み合わせを見つけ出すことは簡単なことではない。目的とする金属の種類によって、HBD と HBA の組み合わせは変わってくるほか、混合比によっても粘度や抽出度合いといった特性が異なってくる。融点が大幅に低下し常温付近で液体になるかどうかにも実際に混合してみなければよくわからない。そこで、近年、後藤教授が取り組んでいるのが、計算化学や機械学習をはじめとするデータ駆動手法を用いたマテリアルズ・インフォマティクス（MI）の導入だ。それにより従来の試行錯誤的な手法に比べて大幅な効率化が実現されつつある。「数値計算の手法

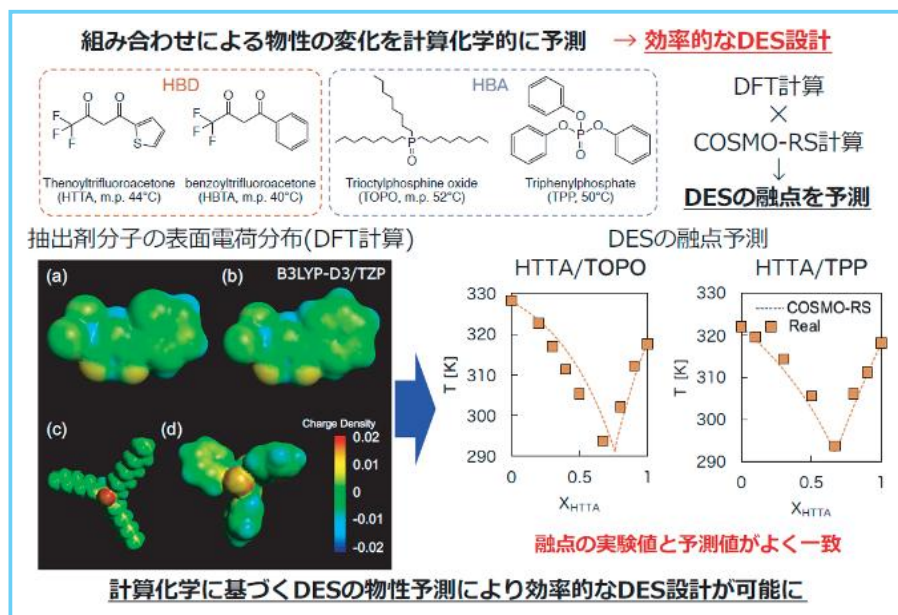


図5 第一原理計算の主な手法である密度汎関数理論 (DFT) と COSMO-RS 計算 (Conductor-like Screening Model for Real Solvents の略で、日本語では「実溶媒向け導体様遮蔽モデル」と訳される。量子化学計算と統計熱力学を組み合わせ、分子同士の相互作用を予測する計算手法) に基づくコンピュータ・シミュレーションにより分子間相互作用を計算。それにより適切な組み合わせや混合比、DES の融点を予測

である第一原理計算により分子間相互作用を計算することで、適切な組み合わせや混合比を予測できるようになりました (図5)。今後は実験データなどを人工知能 (AI) に機械学習させることで、AI が有望な化合物の候補を提示してくれることを期待しています。それにより研究開発のスピードの大幅な向上を図っていきたいですね」(後藤教授)。

加えて、後藤教授は疎水性 DES を使って抽出した金属イオンを回収せず、そのまま利用する「アップコンバージョン」も提案している。例えば、触媒となる白金イオンが溶けている疎水性 DES を化学反応の場として使うことができれば、応用範囲は広がる。「水を電気分解して作るグリーン水素への応用などを想定しています」。

一方で、DES の早期実用化に向けた課題として、後藤教授は大量処理能力の確保と繰り返し利用性の向上を挙げる。「実験室レベルでは有効でも、実際のリサイクル現場ではトン単位の処理能力が求められま

す。そのため、スケールアップが不可欠です。また、採算を考えると、繰り返し利用しても性能が低下しない高い耐久性や回収プロセスの構築が不可欠です」。

加えて、DES は 2000 年代初めに提案された歴史の浅い新物質であるため、化学的に不明な点も多い。「そもそも 2 種類の固体化合物を混合するだけで、なぜ融点が大幅に低下するのかといった根本的なメカニズムがよくわかっていません。そのため、基礎と応用の両輪で研究を進めています」(後藤教授)。

このように金属リサイクルの分野において、環境負荷の低減やプロセスの簡素化、資源の安定供給といった複数の課題を同時に解決できる可能性を秘めている DES。持続可能な資源循環社会の実現に向け、早期実用化への期待が高まる。

(サイエンスライター 山田久美)

OVERVIEW は化工誌編集幹事会の企画・監修により制作されています。