

研究成果報告書

研 究 題 目		電子構造論に基づく、抽出―電解プロセスに適応可能な新たなイオン液体の探索	実 施 年 度
			2024 年度
代 表 研 究 者	所 属	米子工業高等専門学校総合工学科化学・バイオ部門	
	氏 名	土田 裕介	印
1. 研究の目的・背景 貴金属元素はその産出量が限られており、効率的なリサイクルプロセスの開発が望まれている。一般に貴金属の湿式製錬プロセスにおいては、溶媒抽出工程をその多くを占めている。溶媒抽出工程では、溶液中から、ターゲット金属を選択的に分離後、還元剤によって金属を析出させることで目的金属を回収する。ところが、この手法をとる場合、還元剤が二次廃棄物として大量に算出される。近年、金属の回収を還元剤ではなく、電気化学的に採取する方法が検討されている。 溶媒抽出と電解析出を組み合わせた金属の分離手法はこれまでに、銅、コバルト、ニッケルなどで比較的多く用いられてきた経緯がある。一方で、白金族へ適用される事例は多くなく、これは白金族元素の析出電位が極めてタイトであることがその要因の1つとして挙げられる。また、イオン液体を溶媒として用いた系における抽出―電解システムには適用事例があるが、イオン液体はあくまでも疎水性の溶媒として機能させているにすぎず、イオン液体が抽出剤として機能しているわけではない。すなわち、金属リサイクルの観点から設計されたイオン液体は未だ多くないのが実情である。海外のグループにおいて、電解析出を志向してイオン液体を設計した事例はあるが、このケースでは、銅と銀のみを想定されており、析出電位のタイトな白金族に適応できる広い電位窓は想定されていなかった。 本研究の狙いは、環境調和型材料であるイオン液体を溶媒抽出に適用し、抽出―電解システムを構築することである。イオン液体は常温で液体状態をとる塩であることから、粘度のわりに導電率が高いという特徴を持つ。このことは、イオン液体が抽出媒体のみならず、電解析出の場としても極めて有効であることを意味する。本研究では、貴金属の電解析出に耐えられる広い電位窓を有し、かつ、それ自身が貴金属と高い親和性を持つ新規イオン液体の可能性を探ることを目的とする。具体的には、①イオン液体自身が貴金属の抽出剤として機能する ②電位窓が良好であるという2つの要件を満たすイオン液体を探索し、評価することを目的に設定した。			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

申請者はこれまでに、シアノ基を導入したホスホニウムイオン液体は、対アニオンとの相互作用が相対的に大きいことを量子化学計算から明らかにしてきた(Tsuchida et al. *J. Mol. Liq.* (2019))。貴金属と抽出剤が会合体を作る際、その会合体の安定度定数は相互作用の大小関係に関連すると予想を立て、シアノ基導入型イオン液体の合成に着手した。それに先だって、種々のオニウムカチオンについて、TURBOMOLE を用いて表面電荷を算出し、マッピングした（図 1）

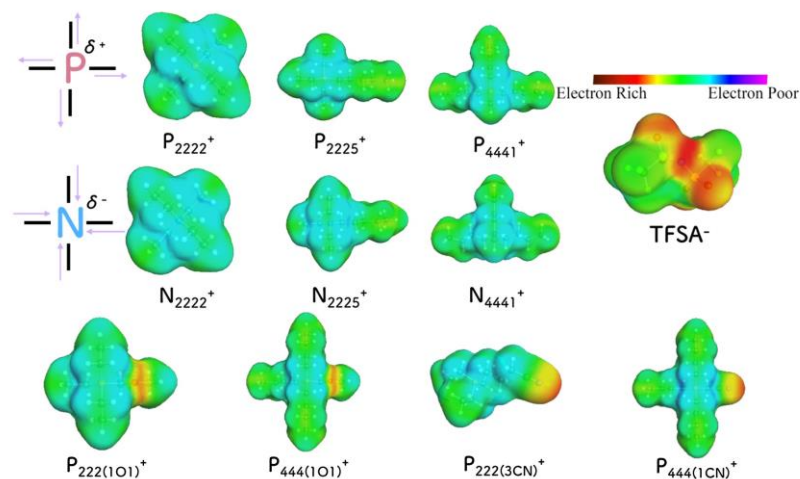


図 1 各構造の表面電荷分布

図 1 から、シアノ基を導入したイオン液体（ $[P_{222}(3CN)][TFSA]$, $[P_{444}(1CN)][TFSA]$ ）は、強い電子求引性のためにシアノ基部分が Anionic に分極することが分かる。また、それに伴い、それ以外の部分はより Cationic に振る舞うことが示唆された。このことから、塩酸溶液注でアニオンとして振る舞う貴金属元素とシアノ基導入カチオンは、非導入のそれと比較すると強固な会合体を作ることが予想された。また、この予想を支持するように、合成したシアノ基導入型イオン液体は非常に粘性が高いことが分かった。そこで、シアノ基導入型イオン液体の電気化学特性を評価したところ、既存のホスホニウム型イオン液体より高い粘度と低い導電率を示すことが分かった。また、電位窓の広さも良好であり、白金の還元電位（ $-1.65V$ ）を耐えられる良好な耐還元性を示した(図 2)。

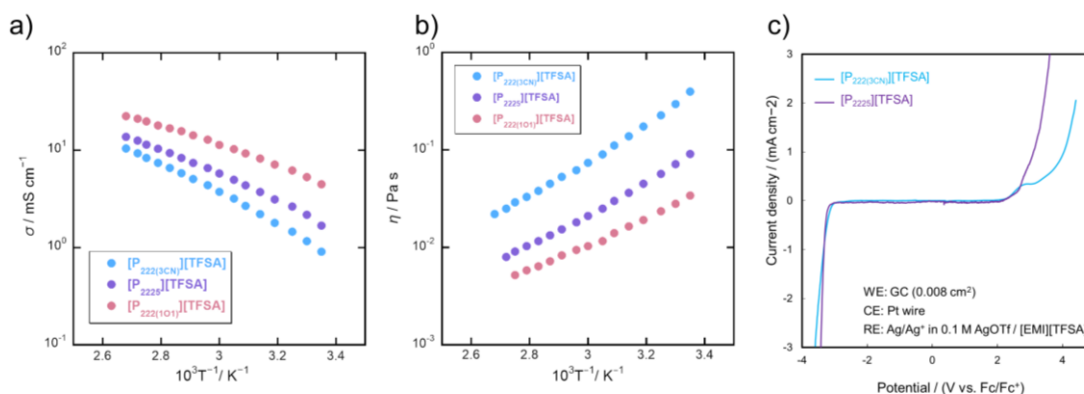


図 2 合成したイオン液体の輸送特性評価

a) 導電率, b) 粘度, c)電位窓

次に、種々の抽出剤について任意の濃度に設定した際の分配比の変化を両対数でプロットした (図 3)。それぞれの抽出剤は、いずれも $\log D$ と $\log[L]$ が 0.5mM – 5mM の範囲で線形応答を示した。ここで、単回帰分析の切片は、見かけの抽出平衡定数 $\log K'_{ex}$ に該当する。 $\log K'_{ex}$ を比較すると、当初の期待には反し、シアノ基を導入したイオン液体はそれほど大きな $\log K'_{ex}$ を示さなかった。置換基の有無は大きな影響を与えず、カチオンの式量の大小が緩やかに相関を示す傾向が見られた。

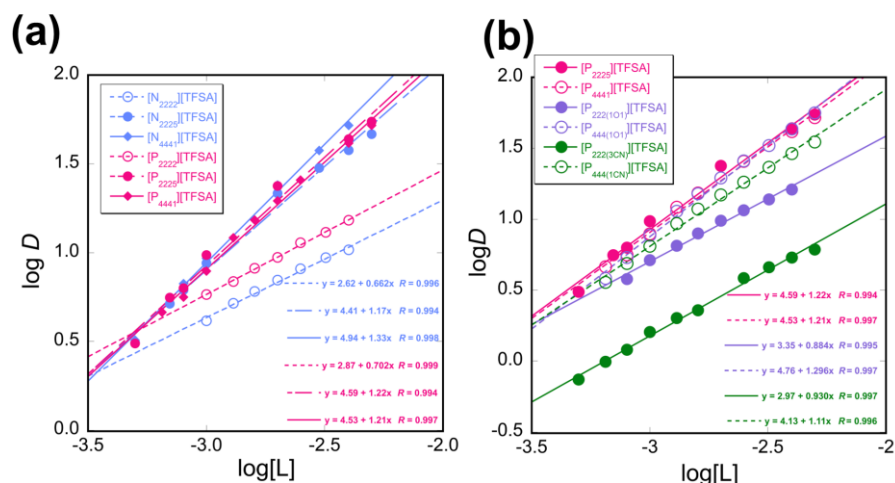


図 3 本研究で合成したイオン液体のスロープ解析結果

(a) 4 級オニウム塩の比較

(b) 置換基の比較

Reproduced from an unpublished manuscript
(Y. Tsuchida et al., to be submitted to *J. Phys. Chem. B*).
© 2025 The authors. Copyright will transfer to the
American Chemical Society upon acceptance.

上記の結果を受けて、COSMO-RS 法を用いて、水-ジクロロエタン間の抽出剤の分配定数($\log K_d$)を算出し、 $\log K'_{ex}$ と比較した。その結果、 $\log K_d$ は $\log K'_{ex}$ に対して強い相関を示すことが分かった(図 4)。この結果は、本研究で検討した系において、抽出剤と金属の間の安定度定数より、抽出後の会合体の分配定数が支配的であることを意味する。この結果は、抽出-電解システムの構築に最適にイオン液体の探索において、イオン液体の疎水性が金属の抽出効率をも左右することを示唆する重要な知見である。

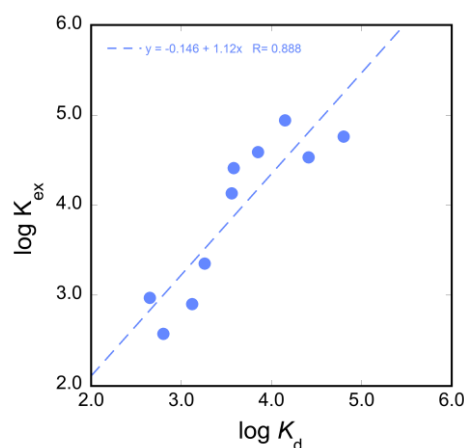


図 4 COSMO-RS 法から推定された $\log K_d$ と $\log K'_{ex}$ の関係

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

表 経費の使用状況

	内訳	使用実績
ソフトウェア代(TURBOMOLE)		286,176
消耗品費(試薬)		102,634
消耗品費(実験器具)		65,736
その他(間接経費)		45,454
合計		500,000

申請時の計画では、ソフトウェアとして **Q-Chem** を導入する予定とされていたが、制限コア数が無く、また、**COSMO-RS** 法の計算のために用いる、 σ プロファイルの算出が可能であることから、**TURBOMOLE** の購入に切り替えた。また、当初はダイヤフラムポンプと油回転式ポンプを導入予定とされていたが、学内で調達が可能であったため、イオン液体の合成に係る試薬代に充てた。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では、抽出—電解システムの構築に最適なイオン液体の探索を目的として研究課題を遂行した。実際に合成したイオン液体は、電気化学的に安定で、電解採取に耐えうる電位窓を有していた。一方で、**Au(III)**を対象としたスロープ解析の結果から、既存のイオン液体より低い $\log K'_{\text{ex}}$ を示した。この原因を調べるために、**COSMO-RS** 法から合成したイオン液体の水-ジクロロエタン間の分配係数を評価したところ、分配係数と $\log K'_{\text{ex}}$ の間に線形関係が見られることが分かった。すなわち、抽出電解プロセスに最適なイオン液体の設計において、イオン液体の疎水性を考慮に含める必要があることが明らかとなった。本知見は抽出—電解プロセスの最適化において、1 度の抽出—電解工程で濃縮できる金属量を制御するための重要な知見である。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学会発表

1. COSMO-RS 法に基づく Au(III)の抽出平衡定数の予測
後本 真羽呂, 安田 琉那, 加見谷 瑠伽, 田原 凜, 西田 伊吹, 土田 裕介, 綱島 克彦
電気化学会第 92 回大会 2025 年 3 月 20 日
2. COSMO-RS 法に基づくイオン液体の疎水性評価と Au(III)の溶媒抽出への応用
土田 裕介, 後本 真羽呂, 安田 琉那, 加見谷 瑠伽, 西田 伊吹, 田原 凜, 綱島 克彦
第 14 回イオン液体討論会 2024 年 11 月 13 日

論文投稿

1. H. Akamatsu, S. Kubo, S. Kikuchi, Y. Tsuchida, K. Tsunashima, H. Hotta, A. Yokobiki, Y. Funasako, Y. Okuno, A. Hamada, H. Yamada and A. Tani, *ECS Transactions*, **114**, 89 (2024)
2. K. Kawabata, S. Azuma, J. Shimada, Y. Tsuchida, K. Tsunashima, T. Sugahara and A. Tani, *ECS Transactions*, **114**, 75 (2024)
3. S. Kikuchi, K. Nishikawa, T. Kawaji, K. Tsunashima, H. Hotta, A. Yokobiki, Y. Tsuchida, Y. Funasako and H. Yamada, *ECS Transactions*, **114**, 81 (2024)
4. Y. Tsuchida, M. gomoto, S. Kikuchi, K. Tsunashima and M. Matsumiya *J. Phys. Chem B* (to be submitted)