

УДК 561.42

ЭКСТРАКЦИЯ Cu(II), Ni(II) И Al(III) ГЛУБОКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ Д2ЭГФК/МЕНТОЛ

© 2022 г. И. В. Зиновьева^а, А. В. Кожевникова^а, Н. А. Милевский^а,
Ю. А. Заходяева^а, *, А. А. Вошкин^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: yz@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 03.12.2021 г.

После доработки 04.12.2021 г.

Принята к публикации 10.12.2021 г.

Предложен новый гидрофобный глубокий эвтектический растворитель (HDES) на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты и ментола для экстракции ионов Al(III), Ni(II) и Cu(II) из водных растворов. Определены физико-химические свойства синтезированного глубокого эвтектического растворителя в зависимости от температуры. Изучена кинетика экстракции ионов металлов из солянокислых растворов в экстракционной системе с HDES. Проведено комплексное изучение экстракции ионов металлов с использованием предложенного глубокого эвтектического растворителя при различных условиях: описано влияние на экстракцию ионов металлов значений pH водной фазы, соотношения донора и акцептора водородной связи глубокого эвтектического растворителя, объемного соотношения фаз, концентрации хлорид-ионов. Показана потенциальная возможность извлечения исследуемых ионов металлов из водных растворов с использованием предложенного HDES.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, глубокий эвтектический растворитель, DES, никель, алюминий, медь, литий-ионные аккумуляторы

DOI: 10.31857/S0040357122020178

ВВЕДЕНИЕ

В условиях глобальной цифровизации экономики, процессов и услуг резко увеличивается количество эксплуатируемых электронных устройств, что непосредственно ведет к росту объемов электронных отходов и возникновению проблем их переработки. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) играют ключевую роль в развитии электроники, получив широкое распространение в современной мобильной технике [1]. Ввиду разнообразного состава отработавших свой срок ЛИА, их переработка позволяет снизить негативное влияние на окружающую среду и здоровье человека и получить ценные элементы. В зависимости от типа ЛИА содержание таких металлов как Li, Co, Ni, Mn, Al, Cu и Fe, может составлять до 30% [2].

В настоящее время гидрометаллургический метод извлечения металлов из отходов ЛИА занимает лидирующие позиции в промышленности, имеющий преимущества в сравнении с пирометаллургическими процессами: низкое энергопотребление, исключение выбросов опасных газов и более низкие экономические затраты [3]. Такие процессы, как выщелачивание и жидкостная экстракция,

являются наиболее используемыми в гидрометаллургии и активно разрабатываются для обеспечения экологической безопасности и эффективности процесса разделения ионов металлов. На сегодняшний день известно большое количество экстракционных систем, которые позволяют извлекать и делить ионы металлов [4–6] и обеспечивают снижение экологической нагрузки на окружающую среду [7–11].

Глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents, DES) – смесь преимущественно двух компонентов, которая остается жидкой при температуре окружающей среды, – получили широкое применение в катализе, фармацевтике, электрохимии, процессах выделения и разделения и др. [12]. Простота приготовления, зачастую дешевизна и доступность и большой выбор реагентов с подходящими свойствами являются главными преимуществами DES. В зависимости от растворимости DES в воде их делят на гидрофильные и гидрофобные. Гидрофильные DES в гидрометаллургии уже показали себя как эффективные выщелачивающие агенты для извлечения металлов из твердых компонентов ЛИА, магнитов, руды [13–18].

Они хорошо подходят для селективного растворения оксидов металлов [19–24]. В свою очередь гидрофобные глубокие эвтектические растворители (HDES) привлекают все большее внимание научное сообщество применительно к жидкостной экстракции. Наиболее распространенными компонентами HDES являются соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), карбоновые кислоты, терпены или их смеси [25, 26]. Впервые Терешатов с соавторами предложил использование HDES на основе солей ЧАО, карбоновых кислот и ибупрофена для извлечения индия из соляно- и щавелевокислых растворов [27]. Особо интересно применение HDES для извлечения и разделения металлов платиновой группы из водных растворов [28–30]. В работе [31] предложен HDES метилтриоктиламмония бромид/гексановая кислота (1 : 1) для экстракции Au(III) из солянокислых растворов. Оптимизация экстракционного процесса позволила установить условия, при которых достигается 95%-ное извлечение ионов золота(III) в фазу HDES: соотношение водной фазы и фазы HDES равное 1, температура – 19°C, время контакта фаз – 13 мин. Кроме того, экстракционная способность HDES сохранялась в течение 5 циклов экстракции золота(III) из водного раствора. Шеффер с соавторами [32] провели исследование экстракционной способности HDES на основе терпенов (ментола и тимола) и ряда карбоновых кислот, которое показало потенциальное применение HDES для высокоселективного извлечения Cu(II) из концентрированных растворов, содержащих другие переходные металлы.

В настоящей работе, в качестве донора водородной связи (HBD) в HDES был выбран природный и дешевый компонент – ментол, а как акцептор водородной связи (HBA) – распространенный и эффективный экстрагент для извлечения ионов металлов – ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК). Использование ментола как одного из компонентов HDES позволит избежать применения токсичных органических растворителей, которые традиционно используются как разбавители для Д2ЭГФК. Синтезированный HDES впервые был предложен для изучения экстракции ряда ионов переходных металлов из хлоридных растворов. Растворы выщелачивания ЛИА могут содержать в своем составе высокие концентрации алюминия(III) и меди(II), так как в аккумуляторах используется алюминиевая и медная фольга для расположения на них катодного и анодного материалов. Никель, в свою очередь, играет важную роль при изготовлении катода литий-ионного аккумулятора; важность его извлечения из таких растворов очевидна [33]. Таким образом, настоя-

щее исследование направлено на изучение возможности выделения и разделения ионов Al(III), Ni(II) и Cu(II) из модельного раствора выщелачивания ЛИА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Д2ЭГФК (Acros Organics, чистота 95%) и L-ментол квалификации “х. ч.” были использованы без дополнительной очистки. Хлориды алюминия(III), никеля(II), меди(II), натрия(I), соляную кислоту и гидроксид натрия (Химмед) использовали со степенью чистоты >99%.

Спектры ^1H и ^{31}P записаны в DMSO-D₆ на спектрометре Bruker Fourier 300 HD (США). ИК-Фурье-спектры в диапазоне 4000–600 cm^{-1} регистрировали на спектрометре Shimadzu IRTracer-100 (Япония). Плотность HDES определяли на приборе Anton Paar DMA 1001 (Австрия) с точностью измерения ± 0.0001 г/см³. Показатель преломления устанавливали на рефрактометре Anton Paar Abbemat 3200 с точностью измерения ± 0.0001 (Австрия). Вязкость HDES измеряли с помощью TA HR30 discovery series (США). Значение pH водной фазы до и после экстракции определяли с использованием pH-метра OHAUS Starter 5000 (США) с комбинированным стеклянным электродом STMICRO5 RU, откалиброванным по буферным растворам со значениями pH 1.68, 4.01, 7.00 и 10.01 (при 25°C).

В качестве экстрагента был использован HDES на основе Д2ЭГФК и ментола в мольном соотношении 1 : 1. Взвешенные на аналитических весах AND HR-100AZ (Япония) реагенты помещали в пластиковые пробирки объемом 50 мл. Для образования глубокого эвтектического растворителя пробирки помещали в термостатированный шейкер Enviro-Genie SI-1202 (США) при температуре 70°C и перемешивали при 35 об./мин в течение 30 мин до образования жидкой смеси.

Все эксперименты по изучению экстракции проводили при температуре 25°C и атмосферном давлении ~100 кПа в градуированных центрифужных пробирках с использованием термостатированного шейкера. Объемное соотношение водной фазы и фазы HDES составило 5 : 1, соответственно. Исходная концентрация всех ионов металлов составляла 0.01 моль/л, а исходное значение pH водной фазы – 3.5. Градуированные пробирки помещали в шейкер и перемешивали при постоянной температуре в течение всего процесса со скоростью вращения 35 об./мин до установления термодинамического равновесия (60 мин).

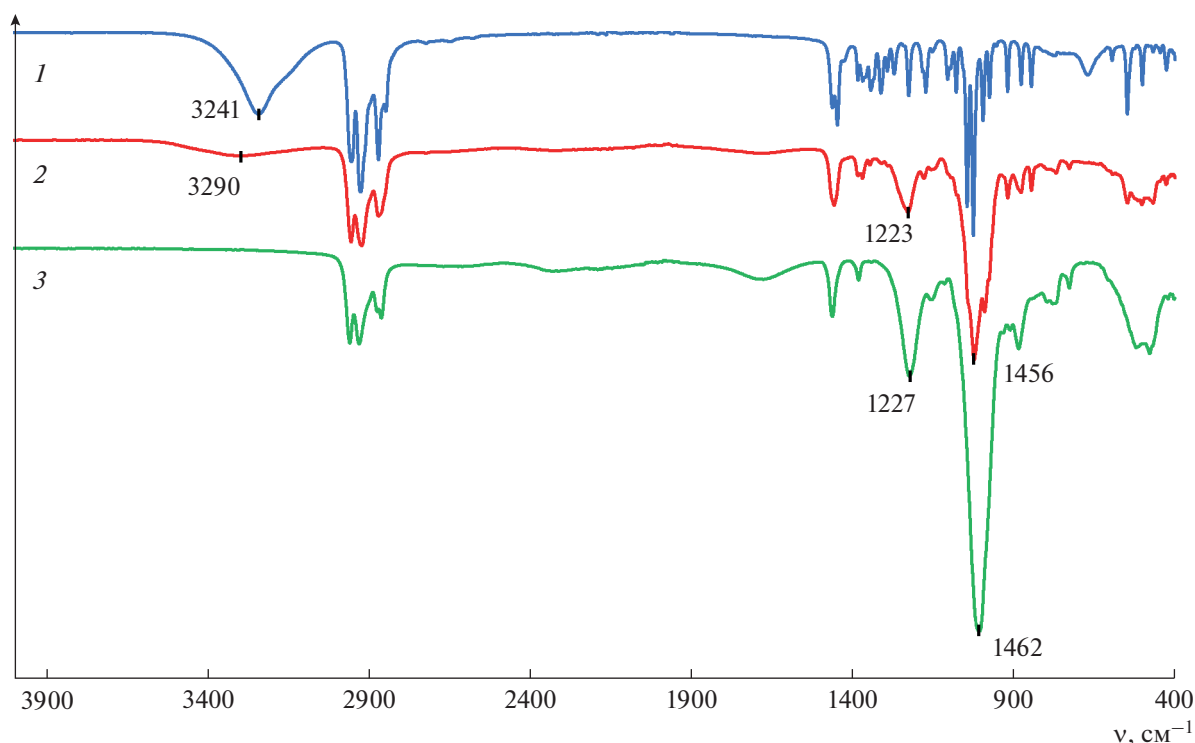


Рис. 1. ИК спектры 1 – L-ментол, 2 – HDES Д2ЭГФК/ментол, 3 – Д2ЭГФК.

Образцы после перемешивания центрифугировали при 2500 об./мин в течение 10 мин до полного разделения фаз на центрифуге SIA ELM1 CM-6MT (Латвия). Затем фазы разделяли в делительных воронках. Концентрацию металлов в исходном растворе и в водной фазе после экстракции определяли спектрофотометрическим методом с использованием 4-(2-пиридилазо)резорцина, образующего комплексы с металлами, которые поглощают в видимой области спектра на следующих длинах волн, нм: Ni (495), Cu (496) относительно холостых растворов. Содержание Al(III) в водной фазе после экстракции определяли методом спектрофотометрии в видимой области ($\lambda = 553$ нм) с использованием в качестве индикатора ксиленолового оранжевого относительно воды. Концентрацию ионов металлов в фазе HDES определяли по разности между концентрациями в исходном растворе и в водной фазе после экстракции. Определение значений оптической плотности проводили на приборе Экросхим ПЭ-5400УФ (Россия) в стеклянных кюветах $l = 10$ мм. Погрешность определения концентраций составляла $<5\%$.

Представленные экспериментальные данные являются результатом серии экспериментов и обработаны методами математической статистики.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеризация HDES Д2ЭГФК/ментол

ИК спектры, полученные методом НПВО, представлены на рис. 1.

На спектре HDES присутствует группа сигналов, смещенных относительно сигналов исходных компонентов. Наиболее характерными являются следующие сдвиги: пик валентного колебания OH-группы L-ментола с 3241 на 3290 cm^{-1} , пик валентного колебания P=O с 1227 на 1223 cm^{-1} и перекрытые пики, соответствующие колебаниям P–O–C и P–O–H связей, с 1462 на 1456 cm^{-1} . Данные особенности спектра HDES указывают на образование водородной связи между гидроксильной группой ментола и атомом кислорода P=O связи.

На рис. 2 представлены ^1H ЯМР спектры исходных веществ и DES на их основе. Все пики на спектрах исходных веществ сохраняются на спектре DES за исключением дублета с химическим сдвигом 4.28–4.26 ppm на спектре ментола, но при этом не наблюдаются новые сигналы, что подтверждает отсутствие химического взаимодействия между компонентами DES. Дублет на 4.28–4.26 ppm соответствует OH группе ментола и причиной его отсутствия на спектре DES явля-

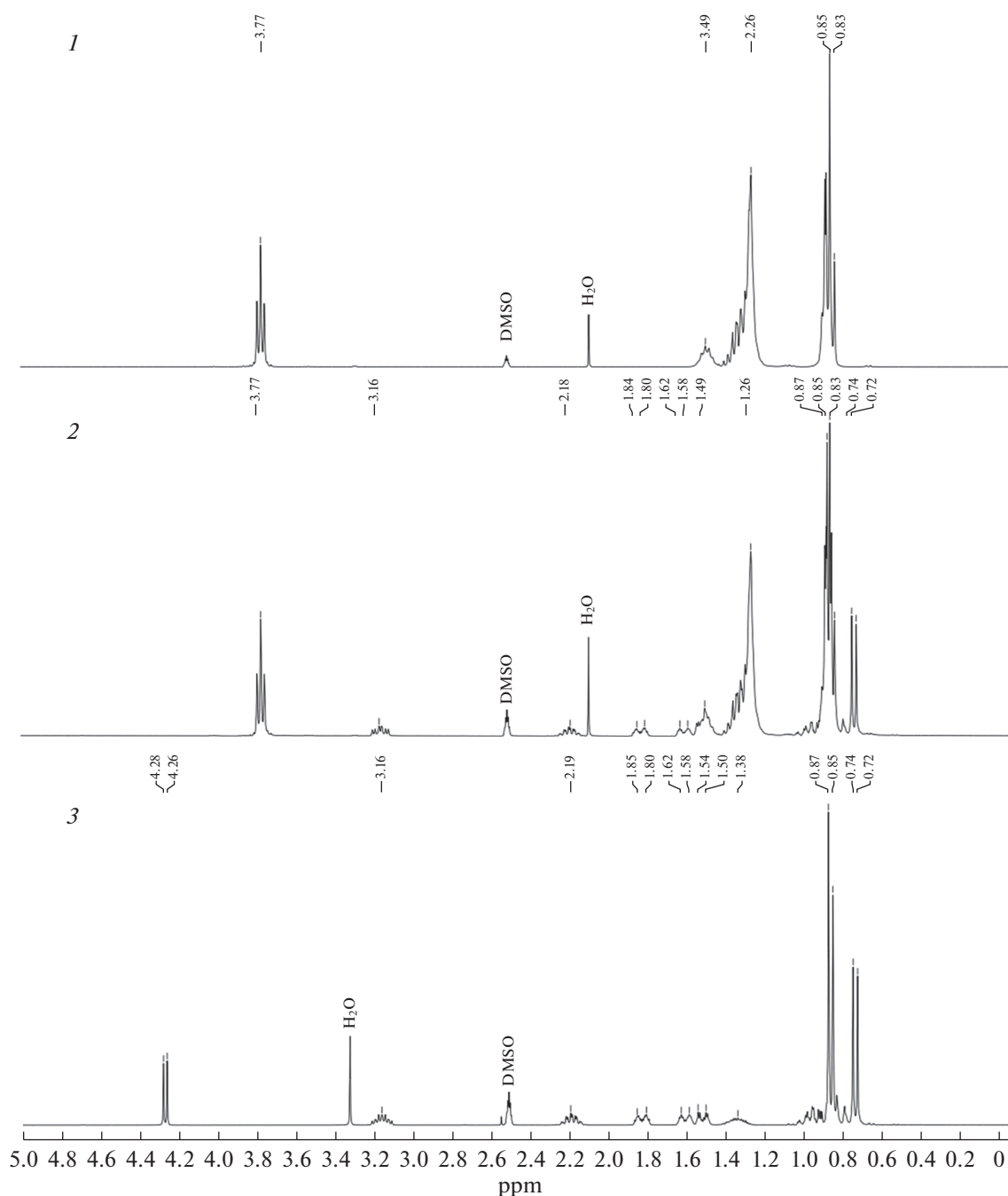


Рис. 2. ^1H ЯМР спектры 1 – Д2ЭГФК, 2 – HDES Д2ЭГФК/ментол, 3 – L-ментол.

ется вовлечение гидроксильной группы во взаимодействие с акцептором водородной связи.

Изменения наблюдаются так же на ^{31}P ЯМР спектрах (рис. 3). Наблюдается незначительный сдвиг мультиплета 0.82–1.00 ppm, соответствующего атому фосфора Д2ЭГФК в DES, относительно исходного мультиплета 0.80–0.99 в Д2ЭГФК. Незначительная величина данного сдвига связана с весьма малым влиянием водородной связи на об-

щий индуктивный вклад связанных с фосфором атомов кислорода.

В настоящей работе изучены физико-химические свойства нового HDES на основе Д2ЭГФК и ментола в зависимости от температуры в диапазоне 15–60°C: плотность, вязкость и показатель преломления (рис. 4). Плотность, влияющая на расслаивание водной фазы и фазы HDES в экстракционной системе, является важным свойством синтезиро-

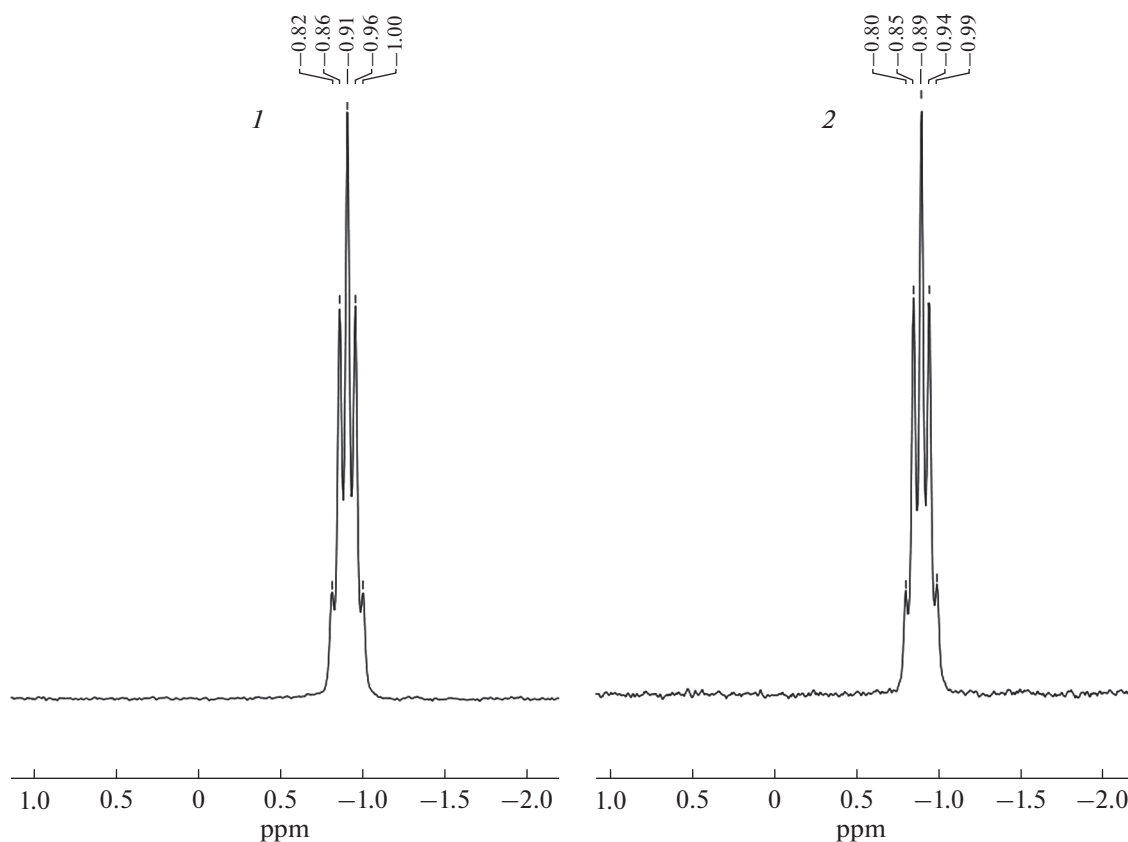


Рис. 3. ³¹P ЯМР спектры 1 – Д2ЭГФК, 2 – HDES Д2ЭГФК/ментол.

ванных HDES. При условиях проведения экстракционного эксперимента вязкость HDES составляет 31.28 мПа · с, что намного меньше, чем вязкость чистой Д2ЭГФК (>180 мПа · с). Использование ментола в качестве компонента для синтеза HDES на основе Д2ЭГФК позволяет снизить вязкость смеси, что является подходящим для ее использования в качестве экстрагента. С увеличением температуры все свойства исследуемого HDES уменьшаются, что коррелирует с литературными данными [34].

В табл. 1 представлены основные свойства HDES Д2ЭГФК/ментол при стандартных условиях, которые являются удовлетворительным для проведения экстракционного процесса.

Экстракция Al(III), Ni(II) и Cu(II) в системе с HDES Д2ЭГФК/ментол

Время достижения термодинамического равновесия является одним из ключевых параметров экстракционного процесса, особенно для экстракционных систем, содержащих DES. При этом процесс массообмена между водной фазой и фазой DES является одной из лимитирующих стадий. По-

лученные значения плотности и вязкости (рис. 4) во всем диапазоне являются достаточно низкими для данного HDES, что в значительной степени положительно сказывается на процессе массообмена. Данные значения также отвечают требованиям современного экстракционного оборудования к применяемым экстрагентам.

На примере Al(III) на рис. 5 представлены данные кинетики экстракции ионов металлов в системе HDES–вода в диапазоне от 1 до 90 мин. Аналогичные зависимости также были получены для Ni(II) и Cu(II). С увеличением времени контакта водной фазы и фазы HDES с 1 до 60 мин степень извлечения алюминия(III) возрастает с

Таблица 1. Основные характеристики HDES Д2ЭГФК/ментол при T = 25°C

ρ, г/см ³	η, мПа · с	n _D	Состояние
0.9469	31.28	1.447	Бесцветная жидкость

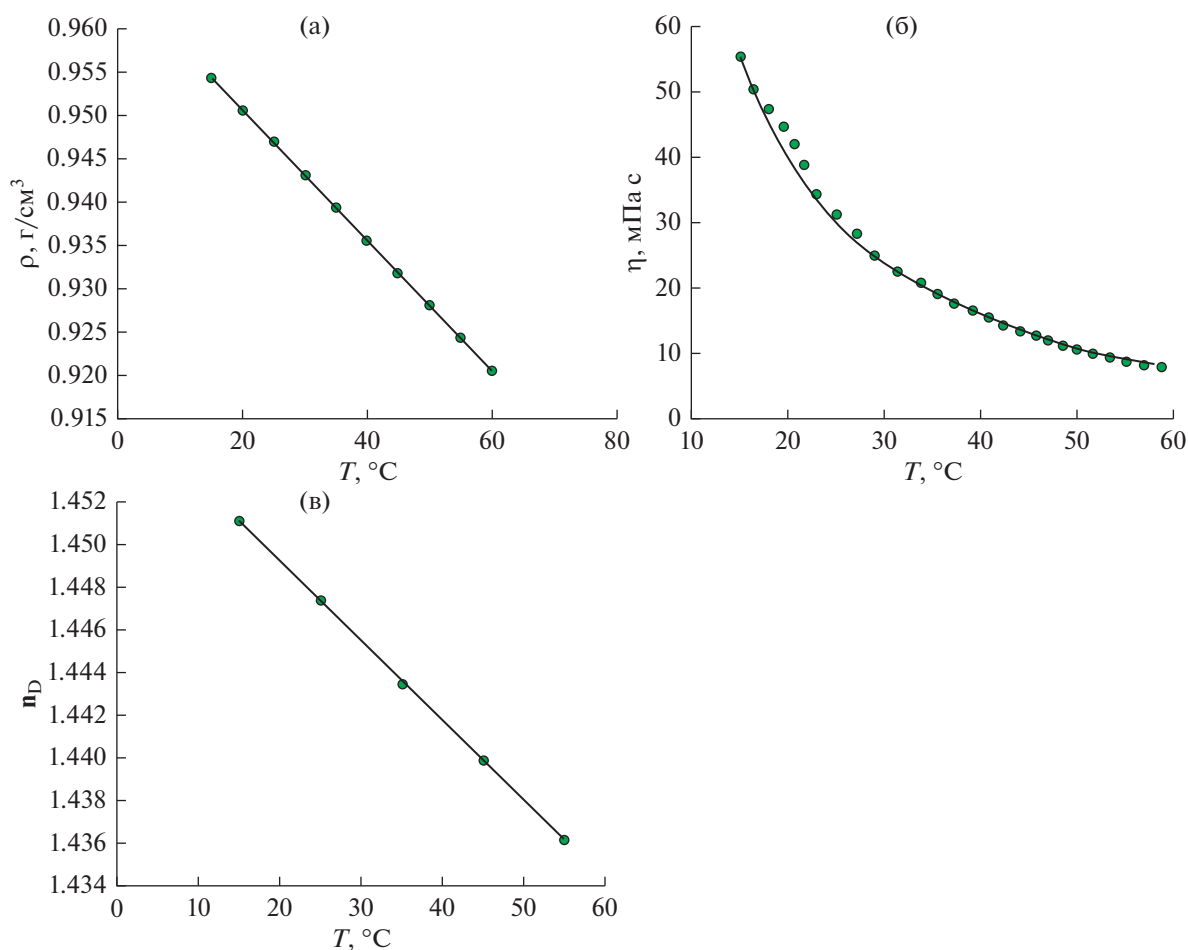


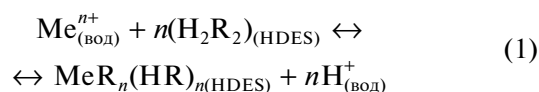
Рис. 4. Зависимость (а) – плотности, (б) – динамической вязкости, (в) – показателя преломления HDES Д2ЭГФК/ментол от температуры.

58.98 до 92.88%. При проведении экстракционного эксперимента до 90 мин увеличение степени извлечения иона металла было незначительным. Таким образом, при времени достижения экстракционного равновесия, равному 60 мин, были проведены все последующие эксперименты. Аналогичные зависимости были получены для всех исследуемых ионов металлов.

На рис. 6 представлены зависимости влияния рН водной фазы на степень извлечения Al(III), Ni(II) и Cu(II) из хлоридных растворов с использованием HDES Д2ЭГФК/ментол в диапазоне рН 0–5. Согласно полученным данным, видно, что с увеличением рН степень извлечения увеличивается для всех трех ионов металлов. С увеличением значения рН от 1 до 2.5 для алюминия(III) наблюдается резкое возрастание показателей экстракции, а при рН > 2.5 достигается его количественное извлечение в фазу HDES. В случае меди(II) и никеля(II) также происходит увеличение их степени извлечения, однако макси-

мальные значения достигаются при рН 4.9 и 3.1 – 57.92 и 24.62%, соответственно.

В слабокислой среде экстракция цветных металлов при использовании Д2ЭГФК протекает по катионообменному механизму, заключающемуся в обмене экстрагируемого металла на катион экстрагента на границе раздела фаз. Д2ЭГФК в HDES находится преимущественно в форме димера, что подтверждается вышеприведенным ИК-спектром (валентное колебание P=O соответствует ассоциированной молекуле кислоты). Таким образом, экстракцию ионов Al(III), Ni(II) и Cu(II) можно представить в общем виде следующим уравнением:



с константой экстракции:

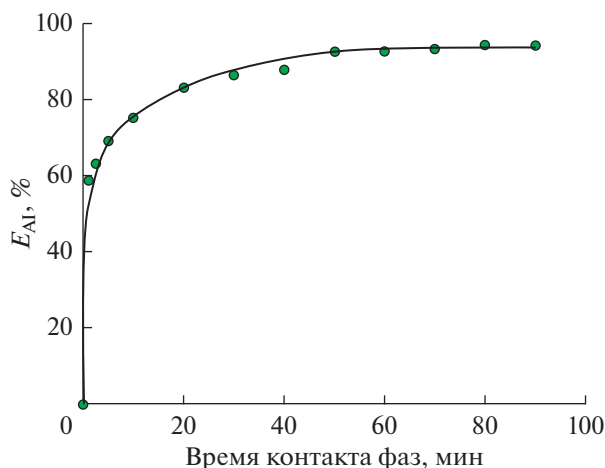


Рис. 5. Зависимость степени извлечения Al(III) от времени контакта фаз.

$$K_{\text{экстр}} = \frac{[\text{MeR}_n(\text{HR})_n]_{\text{HDES}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{вод}}^n}{[\text{Me}^{n+}]_{\text{вод}} \cdot [\text{H}_2\text{R}_2]_{\text{HDES}}^n} \quad (2)$$

Вышеприведенное уравнение можно записать в логарифмическом виде:

$$\lg \left[\frac{[\text{MeR}_n(\text{HR})_n]_{\text{HDES}}}{[\text{Me}^{n+}]_{\text{вод}}} \right] = \lg K_{\text{экстр}} + n \lg [\text{H}_2\text{R}_2] - n \lg [\text{H}^+] \quad (3)$$

Для экстракции исследуемых ионов металлов коэффициент распределения может быть записан в виде:

$$D_{\text{Me}} = \frac{[\text{MeR}_n(\text{HR})_n]_{\text{HDES}}}{[\text{Me}^{n+}]_{\text{вод}}} \quad (4)$$

$$\lg D_{\text{Me}} = \lg K_{\text{экстр}} + n \lg [\text{H}_2\text{R}_2] + n \text{pH} \quad (5)$$

Исходя из уравнения 8, изменение $\lg D_{\text{Me}}$ в зависимости от изменения pH равновесной водной фазы должно быть линейным для Al(III), Ni(II) и Cu(II) с углом наклона 3, 2 и 2, соответственно, что подтверждается результатами (рис. 7). Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что ионы металлов из хлоридных растворов с использованием HDES Д2ЭГФК/ментол извлекаются в виде катиона Me^{n+} .

Известно, что металлы в катионообменной экстракции могут экстрагироваться в форме MeCl^{n+} [35]. При этом хлорид-ион входит в состав экстрагируемого соединения, что учитывается при описании механизма экстракции. Для того, чтобы выяснить влияние хлорид-ионов вне зависимости от

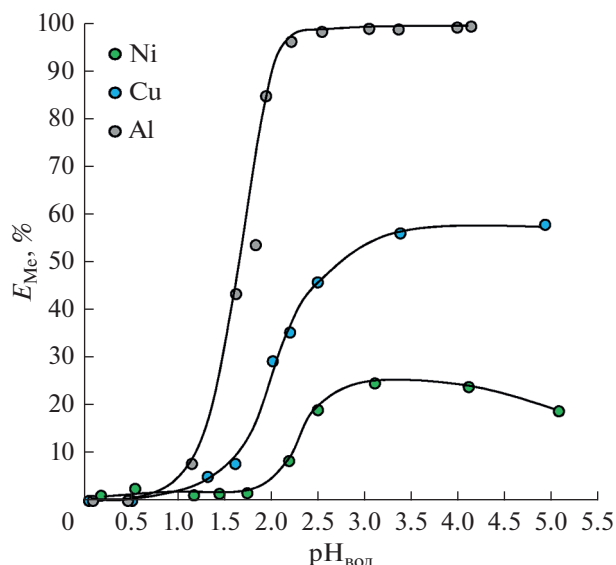


Рис. 6. Зависимость степени извлечения Al(III), Ni(II) и Cu(II) от исходного pH водной фазы.

концентрации протонов H^+ на эффективность экстракции исследуемых ионов металлов, проведено исследование с увеличением концентрации Cl^- путем добавления хлорида натрия (рис. 8). Во всех случаях увеличение концентрации оказывало отрицательное влияние и снижало степень извлечения ионов металлов. Таким образом, подтверждено, что хлорид-ионы не принимают участие в предложенном механизме экстракции.

Установлена зависимость степени извлечения отдельных ионов металлов от объемного соотношения водной фазы и фазы HDES (рис. 9).

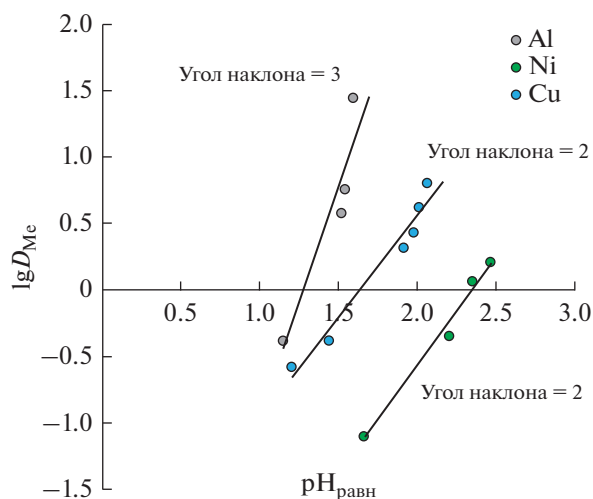


Рис. 7. Логарифмическая зависимость коэффициента распределения Al(III), Ni(II) и Cu(II) от pH равновесной водной фазы.

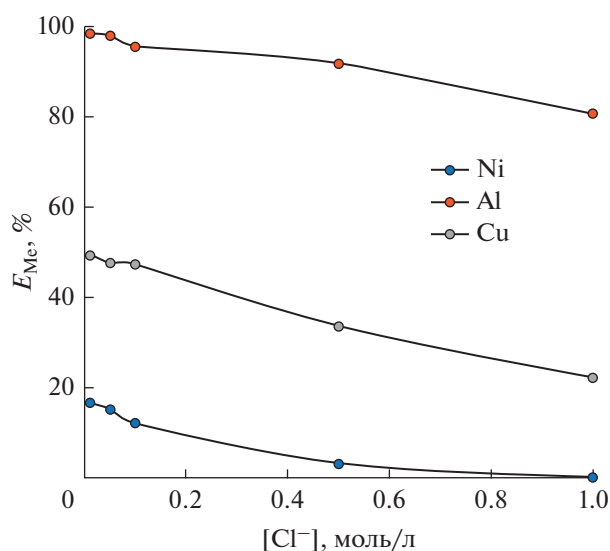


Рис. 8. Зависимость степени извлечения ионов металлов от концентрации хлорид-ионов.

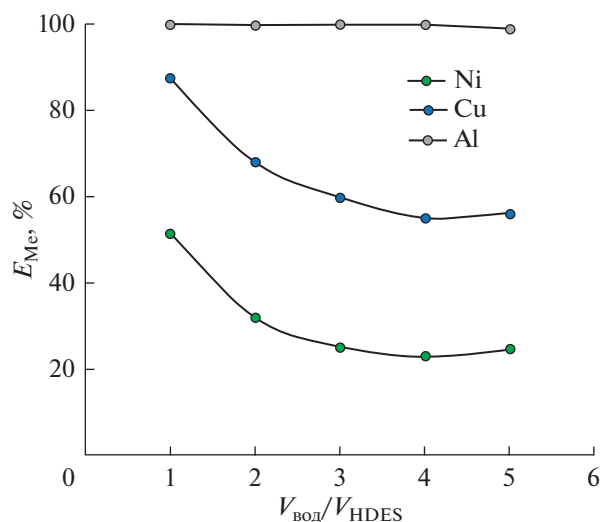


Рис. 9. Зависимость степени извлечения ионов металлов от соотношения фаз.

В случае Al(III) увеличение объема HDES не оказало значительного влияния, а в случае Ni(II) и Cu(II) степень извлечения выросла на 31.36 и 26.82%, соответственно, при увеличении экстрагента в 5 раз. Однако более эффективное разделение ионов Al(III) от Ni(II) и Cu(II) обеспечивается при $V_{\text{вод}}/V_{\text{HDES}}$ 5 : 1.

Изучено влияние соотношения компонентов HDES на количественные характеристики экстракции исследуемых ионов металлов. По результатам табл. 2 видно, что при использовании HDES Д2ЭГФК/ментол (9 : 1) значения коэффициентов разделения для алюминия(III) от меди(II) и никеля(II) составляют 862.14 и 4102.95, соответственно. Таким образом, варьируя условия проведения процесса и соотношение компонентов HDES, можно добиться разделения ряда ионов цветных металлов из хлоридного раствора при совместном их присутствии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые предложен гидрофобный DES на основе Д2ЭГФК и ментола в качестве экстрагента для выделения ионов Al(III), Cu(II) и Ni(II) из хлоридных растворов. Проведена характеристика нового HDES Д2ЭГФК/ментол с использованием современных методов физико-химического анализа: получены ЯМР- и ИК-спектры, в зависимости от температуры изучены плотность, вязкость и показатель преломления. Получены количественные характеристики и установлен механизм извлечения ионов металлов. Изучена кинетика экстракции и влияние pH водной фазы, концентрации Cl⁻, объемного соотношения фаз системы, соотношение компонентов в HDES на извлечение Al(III), Cu(II) и Ni(II). Предложенный HDES перспективен для решения задач выделения и разделения ионов цветных металлов, следовательно, их дальнейшее исследование является целесообразным.

Таблица 2. Количественные характеристики экстракции Al(III), Cu(II) и Ni(II) с использованием HDES Д2ЭГФК/ментол при разном мольном соотношении

Мольное соотношение Д2ЭГФК/ментол	Степень извлечения, %			Коэффициент распределения			Коэффициент разделения	
	Al	Cu	Ni	Al	Cu	Ni	Al/Cu	Al/Ni
9 : 1	99.93	62.48	25.92	7178.61	8.33	1.75	862.14	4102.95
7 : 3	99.90	55.84	22.11	4781.24	6.32	1.42	756.15	3368.31
1 : 1	98.87	45.83	24.62	438.18	4.23	1.63	103.58	268.34
3 : 7	92.27	24.16	1.37	59.72	1.59	0.07	37.49	859.78

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00387).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harper G., Sommerville R., Kendrick E., Driscoll L., Slater P., Stolkin R., Walton A., Christensen P., Heidrich O., Lambert S., et al. Recycling Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles. *Nature*. 2019. V. 575. P. 75–86. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>
2. Virolainen S., Wesselborg T., Kaukinen A., Sainio T. Removal of Iron, Aluminium, Manganese and Copper from Leach Solutions of Lithium-Ion Battery Waste Using Ion Exchange. *Hydrometallurgy*. 2021. V. 202. P. 105602. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105602>
3. Kaiser D., Pavón S., Bertau M. Recovery of Al, Co, Cu, Fe, Mn, and Ni from Spent LIBs after Li Selective Separation by the COOL-Process. Part I: Leaching of Solid Residue from COOL-Process. *Chemie Ingenieur Technik*. 2021. V. 93. P. 1833–1839. <https://doi.org/10.1002/cite.202100098>
4. Belova V.V., Voshkin A.A., Kholkin A.I., Payrtman A.K. Solvent Extraction of Some Lanthanides from Chloride and Nitrate Solutions by Binary Extractants. *Hydrometallurgy*. 2009. V. 97. P. 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.03.004>
5. Belova V.V., Voshkin A.A., Egorova N.S., Kholkin A.I. Solvent Extraction of Rare Earth Metals from Nitrate Solutions with Di(2,4,4-Trimethylpentyl)Phosphinate of Methyltriethylammonium. *J. Molecular Liquids*. 2012. V. 172. P. 144–146. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.04.012>
6. Lei S., Sun W., Yang Y. Solvent Extraction for Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. *J. Hazardous Materials*. 2021. 127654. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127654>
7. Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Voshkin A.A. Extraction of Iron(III) Chloride Complexes Using the Polypropylene Glycol 425–NaCl–H₂O System. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2019. V. 53. P. 735–740. <https://doi.org/10.1134/S0040579519050373>
8. Zakhodyaeva Y.A., Izyumova K.V., Solov'eva M.S., Voshkin A.A. Extraction Separation of the Components of Leach Liquors of Batteries. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017. V. 51. P. 883–887. <https://doi.org/10.1134/S0040579517050244>
9. Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Tokar E.S., Voshkin A.A. Complex Extraction of Metals in an Aqueous Two-Phase System Based on Poly(Ethylene Oxide) 1500 and Sodium Nitrate. *Molecules*. 2019. V. 24. <https://doi.org/10.3390/molecules24224078>
10. Karmakar R., Sen K. Aqueous Biphasic Extraction of Metal Ions: An Alternative Technology for Metal Regeneration. *J. Molecular Liquids*. 2019. V. 273. P. 231–247. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.036>
11. Shyam Sunder G.S., Adhikari S., Rohanifar A., Poudel A., Kirchhoff J.R. Evolution of Environmentally Friendly Strategies for Metal Extraction. *Separations*. 2020. V. 7. P. 4. <https://doi.org/10.3390/separations7010004>
12. Cao J., Su E. Hydrophobic Deep Eutectic Solvents: The New Generation of Green Solvents for Diversified and Colorful Applications in Green Chemistry. *J. Cleaner Production*. 2021. V. 314. P. 127965. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127965>
13. Tran M.K., Rodrigues M.-T.F., Kato K., Babu G., Ajayan P.M. Deep Eutectic Solvents for Cathode Recycling of Li-Ion Batteries. *Nature Energy*. 2019. V. 4. P. 339–345. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0368-4>
14. Roldán-Ruiz M.J., Ferrer M.L., Gutiérrez M.C., Monte F. del Highly Efficient P-Toluenesulfonic Acid-Based Deep-Eutectic Solvents for Cathode Recycling of Li-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020. V. 8. P. 5437–5445. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00892>
15. Peeters N., Binnemans K., Riaño S. Solvometallurgical Recovery of Cobalt from Lithium-Ion Battery Cathode Materials Using Deep-Eutectic Solvents. *Green Chemistry*. 2020. V. 22. P. 4210–4221. <https://doi.org/10.1039/D0GC00940G>
16. Rodríguez Rodríguez N., Machiels L., Onghena B., Spooren J., Binnemans K. Selective Recovery of Zinc from Goethite Residue in the Zinc Industry Using Deep-Eutectic Solvents. *RSC Advances*. 2020. V. 10. P. 7328–7335. <https://doi.org/10.1039/D0RA00277A>
17. Liu C., Yan Q., Zhang X., Lei L., Xiao C. Efficient Recovery of End-of-Life NdFeB Permanent Magnets by Selective Leaching with Deep Eutectic Solvents. *Environmental Science & Technology*. 2020. V. 54. P. 10370–10379. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03278>
18. Riaño S., Petranikova M., Onghena B., vander Hoogerstraete T., Banerjee D., Foreman M.R.StJ., Ekberg C., Binnemans K. Separation of Rare Earths and Other Valuable Metals from Deep-Eutectic Solvents: A New Alternative for the Recycling of Used NdFeB Magnets. *RSC Advances*. 2017. V. 7. P. 32100–32113. <https://doi.org/10.1039/C7RA06540J>
19. Singh M.B., Kumar V.S., Chaudhary M., Singh P. A Mini Review on Synthesis, Properties and Applications of Deep Eutectic Solvents. *J. Indian Chemical Society*. 2021. V. 98. P. 100210. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100210>
20. Damilano G., Laitinen A., Willberg–Keyriläinen P., Lavonen T., Häkkinen R., Dehaen W., Binnemans K., Kuutti L. Effects of Thiol Substitution in Deep-Eutectic Solvents (DESS) as Solvents for Metal Oxides. *RSC Advances*. 2020. V. 10. P. 23484–23490. <https://doi.org/10.1039/D0RA03696J>
21. Abbott A.P., Boothby D., Capper G., Davies D.L., Rashied R.K. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *J. American Chemical Society*. 2004. V. 126. P. 9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>
22. Zinov'eva I.V., Fedorov A.Y., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Dissolution of Metal Oxides in a Choline Chloride–Sulphosalicylic Acid Deep Eutectic Solvent. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2021. V. 55. P. 663–670. <https://doi.org/10.1134/S0040579521040370>

23. *Richter J., Ruck M.* Synthesis and Dissolution of Metal Oxides in Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents. *Molecules*. 2019. V. 25. P. 78. <https://doi.org/10.3390/molecules25010078>
24. *Zinov'eva I.V., Fedorov A.Y., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* A Deep Eutectic Solvent Based on Choline Chloride and Sulfosalicylic Acid: Properties and Applications. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2021. V. 55. P. 371–379. <https://doi.org/10.1134/S0040579521030246>
25. *Florindo C., Romero L., Rintoul I., Branco L.C., Marucho I.M.* From Phase Change Materials to Green Solvents: Hydrophobic Low Viscous Fatty Acid-Based Deep Eutectic Solvents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018. V. 6. P. 3888–3895. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04235>
26. *Zainal-Abidin M.H., Hayyan M., Wong W.F.* Hydrophobic Deep Eutectic Solvents: Current Progress and Future Directions. *J. Industrial and Engineering Chemistry*. 2021. V. 97. P. 142–162. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.011>
27. *Tereshatov E.E., Boltoeva M.Yu., Folden C.M.* First Evidence of Metal Transfer into Hydrophobic Deep Eutectic and Low-Transition-Temperature Mixtures: Indium Extraction from Hydrochloric and Oxalic Acids. *Green Chemistry*. 2016. V. 18. P. 4616–4622. <https://doi.org/10.1039/C5GC03080C>
28. *Liu R., Geng Y., Tian Z., Wang N., Wang M., Zhang G., Yang Y.* Extraction of Platinum(IV) by Hydrophobic Deep Eutectic Solvents Based on Trioctylphosphine Oxide. *Hydrometallurgy*. 2021. V. 199. P. 105521. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105521>
29. *Tang N., Liu L., Yin C., Zhu G., Huang Q., Dong J., Yang X., Wang S.* Environmentally Benign Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Palladium(II) Extraction from Hydrochloric Acid Solution. *J. Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2021. V. 121. P. 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.04.010>
30. *Zakusilova V., Zante G., Tereshatov E.E., Folden C.M., Boltoeva M.* Extraction and Separation of Iridium(IV) and Rhodium(III) from Hydrochloric Acid Media by a Quaternary Ammonium-Based Hydrophobic Eutectic Solvent. *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 278. P. 118814. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118814>
31. *Geng Y., Xiang Z., Lv C., Wang N., Wang Y., Yang Y.* Recovery of Gold from Hydrochloric Medium by Deep Eutectic Solvents Based on Quaternary Ammonium Salts. *Hydrometallurgy*. 2019. V. 188. P. 264–271. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.013>
32. *Schaeffer N., Martins M.A.R., Neves C.M.S.S., Pinho S.P., Coutinho J.A.P.* Sustainable Hydrophobic Terpene-Based Eutectic Solvents for the Extraction and Separation of Metals. *Chemical Communications*. 2018. V. 54. P. 8104–8107. <https://doi.org/10.1039/C8CC04152K>
33. *Or T., Gourley S.W.D., Kaliyappan K., Yu A., Chen Z.* Recycling of Mixed Cathode Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles: Current Status and Future Outlook. *Carbon Energy*. 2020. V. 2. P. 6–43. <https://doi.org/10.1002/cey2.29>
34. *Omar K.A., Sadeghi R.* Novel Benzilic Acid-Based Deep-Eutectic-Solvents: Preparation and Physicochemical Properties Determination. *Fluid Phase Equilibria*. 2020. V. 522. P. 112752. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112752>
35. *Jafari H., Abdollahi H., Gharabaghi M., Balesini A.A.* Solvent Extraction of Zinc from Synthetic Zn–Cd–Mn Chloride Solution Using D2EHPA: Optimization and Thermodynamic Studies. *Separation and Purification Technology*. 2018. V. 197. P. 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.020>