

平成 30 年 6 月 23 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02848

研究課題名(和文) 湿式精錬による希土類高純度化とイオン液体電析の連携による新規希土類回収技術の開発

研究課題名(英文) Purification of rare earth salts by hydrometallurgy and development of novel recovery process by electrodeposition using ionic liquid

研究代表者

松宮 正彦 (Matsumiya, Masahiko)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准教授

研究者番号：00370057

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究において、基礎研究ではRaman分光法により溶媒和構造を解析し、希土類アミド錯体は $[\text{Nd}(\text{TFSA})_5]^{2-}$ であることが判明した。また、核生成挙動が過電圧により変化すること及びEQCM解析から $\text{Nd}(\text{III})/\text{Nd}(\text{0})$ の還元過程を明らかにした。応用研究では、酸化磁粉3.4kgを使用し、前処理～湿式精錬～電解析出工程を実施した結果、鉄分離率>99.9%であり、種結晶法の導入により固液分離性の高い湿式精錬工程を確立できた。最終的に回収した希土類アミド塩は4.07kg(純度>96.0%)であり、高純度化技術にも貢献できた。電解析出工程では定電位電解により、Nd電析物:2.505gを回収できた。

研究成果の概要(英文)：From a fundamental research, it was revealed that the solvation structure of rare earth complex was  $[\text{Nd}(\text{TFSA})_5]^{2-}$  by Raman spectroscopy. Moreover, it was found that the nucleation process was changed from instantaneous to progressive process by the alternation of overpotential. The reduction process of  $\text{Nd}(\text{III})/\text{Nd}(\text{0})$  was also clarified by EQCM analysis. From an applied research, a series of process consisting of pretreatment, hydrometallurgy and electrodeposition using ionic liquid was demonstrated that the separation factor of Fe was >99.9% and hydrometallurgy with high solid-liquid separability was established by introducing a seed crystal method. Finally, a series of experimental results were contributed to the purification process with high purity, because we can recover the rare earth salts of 4.07 kg and the purity of rare earth was >96.0%. On the electrodeposition process using ionic liquid, we can recover the electrodeposited Nd of 2.505 g by potentiostatic electrodeposition.

研究分野：応用電気化学

キーワード：有価物回収 イオン液体

1. 研究開始当初の背景

本研究では希土類資源の中でも工業的な世界生産量が年間 65,000 t に及び、強磁性体として広く利用されている Nd-Fe-B 磁石に着目した。Nd-Fe-B 磁石は高い比率で希土類元素(Pr,Nd,Dy)を含有しており、地下鉱石に比べて 1,000 倍以上の濃度に相当する。使用済 Nd-Fe-B 磁石から希土類元素を金属の形態で回収する従来技術として熱還元法や熔融塩電解法がある。しかしながら、1600°C 程度の熔融金属中で Na 金属により還元させる、あるいは 1000°C 以上の希土類フッ化物系熔融塩中で電解還元させるなど、高温制御に伴う熱エネルギー消費が極めて高いことが問題視されている。

上記の乾式技術では「使用エネルギー削減」という大きな課題が残存しており、近年の環境負荷低減技術に適するとは言い難い。我が国における持続的発展と将来的な環境調和型技術の到来を視野に入れた場合、次世代向けの希土類回収技術は省エネルギー型プロセスが強く望まれている。

本研究はこのような社会的情勢から判断して、環境調和型溶媒である「イオン液体」を用いることで低温電析を実現できる新規の省エネルギー型希土類回収技術(Fig.1 参照)に基づくものである。

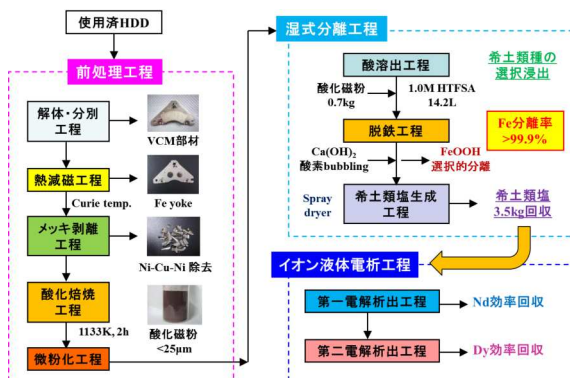


Fig.1 イオン液体を利用した省エネルギー型希土類回収プロセスの概略図

2. 研究の目的

(1) 鉄族元素の選択的沈殿分離及び湿式精錬技術の確立

現在までの予備的検討(特許第 5555842 号)において、鉄族元素は湿式分離法により選択的に分離できることが明らかとなっている。しかしながら、磁石成分中の鉄族元素は 7 割程度と含有率が高く、沈殿形成剤に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を選定した場合、Ca 含有量の増大に伴い、希土類アミド塩中の希土類比率が小さくなるのが課題点であった。

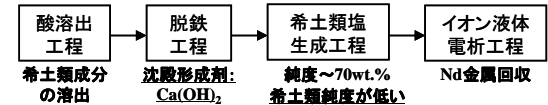
そこで本研究では、まず初めに Fig.1 の湿式分離工程を湿式精錬工程に改善する【改良プロセス】(Fig.2 参照)の確立を目指した。

廃磁石から希土類水酸化物： $\text{RE}(\text{OH})_3$  ( $\text{RE}=\text{Pr,Nd,Dy}$ )を生成させ、沈殿形成剤として適用した。ここで、 $\text{RE}(\text{OH})_3$ を廃磁石から作

製することは、廃棄物の有効利用とリサイクルの概念に基づいている。また、 $\text{RE}(\text{OH})_3$ を沈殿形成剤として適用することで、湿式精錬工程で回収する希土類アミド塩の純度を高めること及び高純度化技術へ結びつけることも重要な開発要素である。

故に、湿式精錬工程において、高純度希土類アミド塩を生成させるため、完全なる脱鉄処理( $\text{Fe}$ 分離率 $>99.9\%$ )を実現できる分離条件の明確化を第一の研究目的とした。次に、後続の電解析出工程では希土類濃度の高いイオン液体中から Nd 金属を効率回収する手法を確立することを第二の研究目的とした。

【現行プロセス:湿式分離工程】



【改良プロセス:湿式精錬工程】

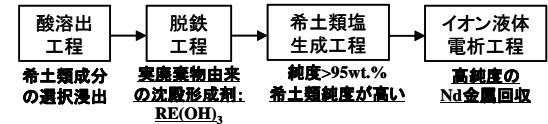


Fig.2 湿式分離工程(現行プロセス)と湿式精錬工程(改良プロセス)の比較図

(2) 希土類錯体種の分光学的解析及び核生成挙動解析

本研究で希土類元素を回収する際、「イオン液体電析法」を適用する。ここで、イオン液体中での希土類元素の錯形成状態及び還元過程での核生成挙動が重要となる。そこで、Raman 分光法により希土類錯体種のイオン液体中での溶媒和構造を明らかにすることを本項目での研究目的とした。

また、希土類錯体の核生成挙動に関しては、電気化学的手法により過電圧を変化させていき、核生成段階を評価するだけでなく、電解析出挙動を水晶振動子マイクロバランス法(EQCM と略記)により詳細に解析した。EQCM は水晶振動子の圧電効果を用いて電極上の微小質量変化を ng オーダーで評価できる手法であり、メッキ・腐食・修飾電極の in situ 分析に幅広く適用されている。

(3) 廃磁石からの鉄族元素及び希土類元素回収プロセスの適用性検討

実廃棄物である廃磁石を使用して、前処理～湿式精錬～希土類塩生成～イオン液体電析までの一連の工程を実施し、プロセスの適用性を検討した。時間効率化のため、磁石部材供給と前処理に関しては、共同研究先:DOWA エコシステム環境技術研究所の支援を受けた。

本研究では、効率的な鉄族元素の分離条件、希土類アミド塩の大量生成条件及び Nd 電解に関する電解析出条件を探索することで、プロセスの適用性検討を本項目での研究目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 鉄族元素の選択的沈殿分離及び湿式精錬工程の確立

##### 希土類水酸化物生成工程

廃磁石から希土類水酸化物： $\text{RE}(\text{OH})_3$  ( $\text{RE}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}$ ) を生成させる改良型の湿式精錬工程を Fig.3 に示す。湿式精錬工程は廃磁石～前処理～酸溶出～脱鉄処理～ $\text{RE}(\text{OH})_3$  生成工程)から構成した。前処理では解体～熱減磁～メッキ剥離～酸化焙焼～微粉化工程を順次実施した。

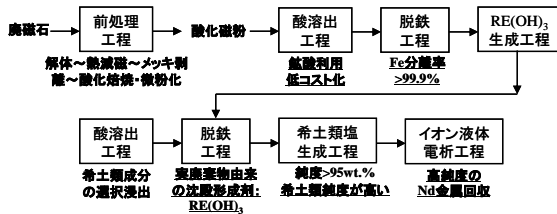


Fig. 3 湿式精錬工程(改良プロセス)の概略図

##### 酸溶出工程

廃磁石を前処理工程で粉砕した後、 $900^\circ\text{C}$ 、2h の酸化焙焼を行い、酸化磁粉を作製した。酸化磁粉中の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematite) 層、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  層の形成は XRD から確認した。酸化磁粉を粉砕後、 $25\mu\text{m}$  以下に分級した。酸化磁粉の比表面積 (BET) は  $0.96\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 、粒度分布は  $D_{50}=15.28\mu\text{m}$  であった。

1.0M HTFSA 溶液(アミド酸)との溶出反応は  $323\text{K}$ 、 $300\text{rpm}$ 、 $66\text{h}$  の条件下で実施した。高精度 pH 計(MM-43X, DKK-TOA Corp.)により溶出挙動の経時変化を monitoring した。各種金属の溶出率は ICP-AES 分析から評価した。

##### 脱鉄工程

水酸化物生成工程で作製した  $\text{RE}(\text{OH})_3$  を脱鉄工程における沈殿形成剤として適用した。また、コロイド状沈殿物: $[\text{Fe}(\text{OH})_x]^{3-x}$  を効率良く分離するため、脱鉄工程では hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) による種結晶法を導入した。脱鉄工程においても高精度 pH 計により monitoring を継続しながら、段階的に ICP-AES 分析を行うことで、Fe 分離率を評価した。最終的に  $\text{pH}=4.92$  の条件下で脱鉄処理を完了させた。

##### 希土類塩生成工程

脱鉄処理後のアミド酸溶液の evaporation 処理を迅速かつ大量に行うため、蒸発管部に dry  $\text{N}_2$  gas を導入できる耐酸性仕様の Spay dryer に改良した装置をアミド塩生成に適用した。熱風入口温度:  $473\text{ K}$ 、Atomizing:  $110\text{kPa}$ 、Flow rate:  $100\text{mL/h}$  の条件下で脱鉄処理後のアミド酸を投入した。回収部を  $423\text{ K}$  に保持することでアミド塩の潮解性を抑制し、効率良く回収した。希土類アミド塩: $\text{M}(\text{TFSA})_3$  ( $\text{M}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{B}, \text{Al}$ ) の生成量から回収率を評価した。 $\text{M}(\text{TFSA})_3$  の組成は ICP-AES 分析により決定した。

#### (2) 希土類錯体種の分光学的解析及び核生成挙動解析

##### Raman 分光法による希土類錯体の構造解析

希土類錯体の溶媒和構造を分光学的観点から解析することは重要である。本研究では希土類 TFSA 錯体として Pr, Nd, Dy の3種類に対して、イオン液体中での溶媒和構造を Raman 分光法により評価した。Raman 分光法では Laser 波長: $532\text{nm}$ (Pr, Nd),  $785\text{nm}$ (Dy), Grating:  $1800\text{mm}^{-1}$  (Pr, Nd),  $1200\text{mm}^{-1}$  (Dy), 積算回数: $512$  回の条件下で測定し、希土類種の濃度依存性から溶媒和構造解析を実施した。

##### 希土類錯体の核生成挙動解析

電解析出過程の初期段階である核形成過程を解析することは、希土類錯体の電解析出工程において大変重要である。電気化学測定では作用極:Pt 円盤電極( $\phi 1.6\text{mm}$ )、対極・擬似参照極:Pt wire を用いて、 $373\text{K}$  の条件下で CA 測定を行った。電流密度( $j$ )—時間( $t$ )曲線の無次元解析 $[(j/j_m)^2 \text{ vs. } t/t_m]$ により、Scharifker 理論に基づいて核生成過程を評価した。

電解析出機構は EQCM 法により評価した。他励式 EQCM 測定条件を Table 1 に示す。 $0.05\text{ M Nd(III)}$  in  $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$  溶液に対して、温度  $373\text{K}$  で CV/EQCM 測定を行った。

Table 1 EQCM 測定条件

測定装置	QCA922 (Seiko EG&G)
EQCM cell	耐熱性ウェル型セル
基準周波数 ( $f_0$ / Hz)	9 MHz
蒸着金属	Pt
電極面積 ( $A$ / $\text{m}^2$ )	$1.96 \times 10^{-5}$ ( $\phi 5.0\text{ mm}$ )
剪断弾性率 ( $\mu_q$ / $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$ )	$2.947 \times 10^{10}$
密度 ( $\rho_q$ / $\text{kg m}^{-3}$ )	$2.648 \times 10^3$

#### (3) 廃磁石からの鉄族元素及び希土類元素回収プロセスの適用性検討

##### 実廃棄物からの湿式精錬及び電解試験

実際の廃磁石を利用し、前処理～湿式精錬～電解析出工程に至る一連のプロセスを実施することで、鉄族元素の分離及び希土類回収の可能性を検討した。また、鉄族元素の完全分離条件を確立することで、後続の電解回収に要するエネルギー投与の少ない省エネルギー型のプロセス技術の構築を目指した。

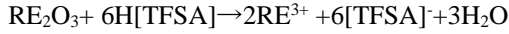
電解析出工程では作用極に Cu 基板、対極に Fe rod を使用した。Fe rod は  $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$  中に浸漬させ、Vycor glass で電解浴から隔離する構造とし、anode 側での溶解種が電解浴中へ拡散することを抑制した。擬似参照極として Pt 線を使用した。核生成挙動及び EQCM 解析の結果に基づき、過電圧- $3.25\text{V}$  の設定で定電位電解を行った。電析物は SEM/EDX, XPS により元素分析、酸化状態を評価した。

4. 研究成果

(1) 鉄族元素の選択的沈殿分離及び湿式精錬工程の確立

希土類元素の酸溶出試験

酸化磁粉中の希土類成分(RE=Pr,Nd,Dy)の溶出反応は以下の通りである。



Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Nd<sup>3+</sup>の酸媒体に対する溶存形態は Pourbaix diagram により判断できるため、Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup>=1.00:9.95 の分析結果に基づき、実際の溶出条件に合致した電位(E)-pH 図を作成した。酸溶出工程では 13h 処理で Nd 溶出率=83.0%, Fe 溶出率=0.98%であり、40.5h 処理で Nd 溶出率=92.0%, Fe 溶出率=0.0%に至ることを確認した。

鉄族元素の沈殿分離試験

アミド酸中での沈殿形成において Fe<sup>2+</sup>の状態では Fe と希土類種の完全分離が困難なため、O<sub>2</sub> bubbling の酸化作用(Fe<sup>2+</sup>→Fe<sup>3+</sup>)を pH=3.21 から発現させた。O<sub>2</sub> bubbling の継続と希土類水酸化物 RE(OH)<sub>3</sub>, (RE=Pr,Nd,Dy)の段階的投与により、pH=3.21 から徐々に pH が上昇し、pH=4.92 では ICP-AES 分析から Fe は検出されなかった。故に、[Fe(OH)<sub>x</sub>]<sup>3-x</sup>として選択的に沈殿形成され、Fe 分離率>99.9%であることが確認された。また、hematite による種結晶法の導入により、分離困難なコロイド状析出物の形態ではなく、濾過性の高い鉄系沈殿物に改善できたため、工業的規模で適用できる濾過速度条件を満たしていた。

希土類塩生成工程

Spray dryer による 8 回の連続的な希土類アミド塩の生成条件を Table 2 に示す。1L/batch 以上の脱鉄処理後のアミド酸を投入し、希土類アミド塩の回収量は 350g/batch 以上を達成することができた。回収率は蒸発管部とサイクロン部の塩を含めて回収量から評価した結果、80%以上の回収率を維持することができた。また、希土類アミド塩の組成分析結果を Table 3 に示す。Fe は検出されず、完全なる脱鉄処理を実現できた。Pr,Nd,Dy を合算した希土類含有量(RE で表示)は 95%以上であり、高純度の希土類アミド塩を大量生成(total 4072.2g)できることが確認された。

Table 2 Spray dryer による希土類塩生成条件

No.	アミド酸投入量/mL	希土類アミド塩回収量/g	回収率/%
1	1048	441.5	90.0
2	1500	651.8	92.9
3	1750	764.5	93.3
4	1500	634.5	90.4
5	1110	425.6	81.9
6	1000	392.9	83.9
7	1000	378.9	81.0
8	1000	382.5	81.7

Table 3 希土類アミド塩の組成分析結果

No.	Composition / wt. %						
	Pr	Nd	Dy	RE	Fe	B	Al
1	24.0	68.7	3.02	95.7	0.0	0.05	1.68
2	23.9	68.5	2.91	95.4	0.0	0.07	1.67
3	24.4	68.1	3.02	95.5	0.0	0.04	1.64
4	23.8	69.4	2.90	96.1	0.0	0.06	1.64
5	24.3	68.4	2.95	95.6	0.0	0.03	1.76
6	25.0	68.8	3.09	96.9	0.0	0.09	1.74
7	23.8	69.2	3.21	96.3	0.0	0.08	1.63
8	24.6	68.1	3.04	95.8	0.0	0.06	1.63

(2) 希土類錯体種の分光学的解析及び核生成挙動解析

Raman 分光法による希土類錯体の構造解析

希土類錯体種の分光学的解析では Pr(III), Nd(III)及び Dy(III)の[P<sub>2225</sub>][TFSA]中における Raman 分光解析の一例に基づき、以下に詳述する。Fig.4 に 0.23~0.45 mol kg<sup>-1</sup> RE(III), (RE=Pr,Nd,Dy)の振動数 720-770 cm<sup>-1</sup>における deconvolution 処理後の Raman スペクトルを示した。740 cm<sup>-1</sup>及び 751 cm<sup>-1</sup>の band は free [TFSA]もしくは RE<sup>3+</sup> (RE=Pr,Nd,Dy)と溶媒和した [TFSA]の δ<sub>s</sub>(CF<sub>3</sub>), ν<sub>s</sub>(S-N-S)振動に基づくものである。Fig.4 から溶液中の RE<sup>3+</sup>の濃度増加に伴い、free [TFSA]の強度は減少し、希土類イオンと溶媒和した[TFSA]の強度は増大することが明確に示された。

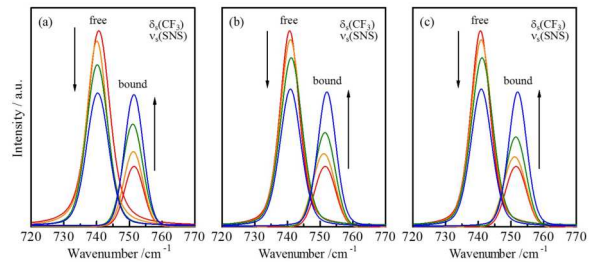


Fig.4 0.23, 0.30, 0.38, 0.45 mol kg<sup>-1</sup> の RE(III), in [P<sub>2225</sub>][TFSA]の Raman スペクトル (a) Pr(III), (b) Nd(III), (c) Dy(III)

希土類元素に対する[TFSA]の数(溶媒和数:n)は、c<sub>T</sub>/c<sub>M</sub> に対する I<sub>f</sub>/c<sub>M</sub> plot の傾き及び切片から評価した。slope analysis を行い、RE<sup>3+</sup> への[TFSA]の溶媒和数: n を算出した結果、溶媒和数:n=5 であることが判明した。故に、[RE(III)(TFSA)<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>, (RE=Pr,Nd,Dy)の錯形成状態を形成することが明らかとなった。

希土類錯体の核生成挙動解析

Nd(III)の CA 測定結果から核生成挙動を解析した結果を Fig.5 に示す。2 種類の核生挙動に関する理論曲線は以下の式を適用した。

Instantaneous:

$$(j/j_m)^2 = 1.9452 / (t/t_m) \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2$$

Progressive:

$$(j/j_m)^2 = 1.2254 / (t/t_m) \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2$$

過電圧-3.40V では Instantaneous の理論式に概ね合致していた。また、過電圧を上昇させた

場合、Instantaneous から逸脱し Progressive 側に移行していくことが明らかとなった。これは電解析出過程において過電圧により核生成機構が変わるため、電析物の析出形態にも影響することを示唆している。

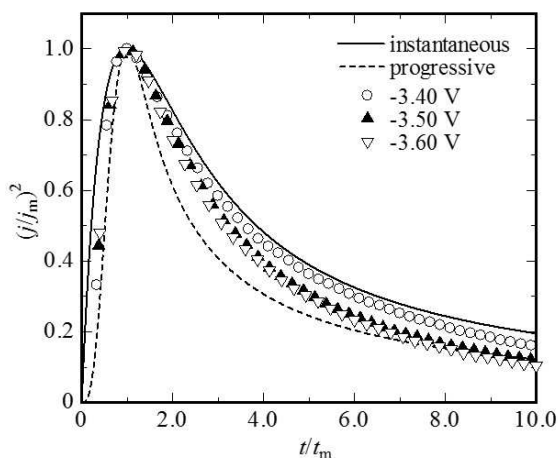


Fig.5 Nd(III)の核生成挙動解析結果

EQCM 測定において、単位面積当たりの水晶表面への質量付加: $m$  によって生じる周波数変化: $\Delta f_m$  は、微小質量変化: $\Delta m$  に比例し、Sauerbey の式によって表される。

$$\Delta f_m = -2f_0^2 \Delta m / A(\mu_q \rho_q)^{1/2}$$

ここで、 $f_0$ :共振周波数、 $A$ :電極の表面積、 $\mu_q$ :水晶の剪断弾性率、 $\rho_q$ :水晶の密度であり、Table 1 に本研究での適用条件を列挙した。

また、微小質量変化に伴う周波数変化: $\Delta f_m$  以外にも、電極界面の電解液の粘度: $\eta$  と密度: $\rho$  が関与する項: $\Delta f_{\eta\rho}$  があり、実際の周波数変化: $\Delta f$  は両者の和( $\Delta f = \Delta f_m + \Delta f_{\eta\rho}$ )で表される。特にイオン液体を電解液とする場合、粘性が高いため、 $\Delta f_{\eta\rho}$  の考慮が重要となる。

$$\Delta f_{\eta\rho} = -f_0^{3/2} (\Delta \eta \rho / \pi \mu_q \rho_q)^{1/2}$$

他励式 EQCM では共振周波数: $f$  と共振抵抗: $R$  を同時に観測することができ、共振抵抗は  $\eta\rho$  値の広い範囲において、 $(\eta\rho)^{1/2}$  に比例し、次式で表される。

$$\Delta R = A(2\pi f_0 \Delta \eta \rho)^{1/2} / k^2$$

ここで、 $k$ :電気機械結合定数である。本研究の測定系では  $k=0.022 \pm 0.004[-]$  の範囲内であったため、媒質は Newton 流体に準ずる挙動を示すことを確認した。

0.05 M Nd(III) に対する CV/EQCM の結果を Fig. 6 に示す。Nd(III)由来の挙動を特定するため、比較対象として neat [P<sub>2225</sub>][TFSA]を用いて測定した。Fig. 6(b)内に記されている数値は、反応物の見かけの分子量: $M_{app}$  である。微小重量変化: $\Delta m$ 、積算電気量: $\Delta Q$  及びファラデー定数: $F$  から、 $M_{app} = F\Delta m / \Delta Q$  の計算により  $M_{app}$  を算出でき、反応物の同定と反応式の推定が可能となる。本研究の目的である電解析出反応: $\text{Nd(III)} + 3e^- \rightarrow \text{Nd(0)}$  が理想的に進行する場合、 $M_{app} = 144.3 \text{ g mol}^{-1}$  に相当する。

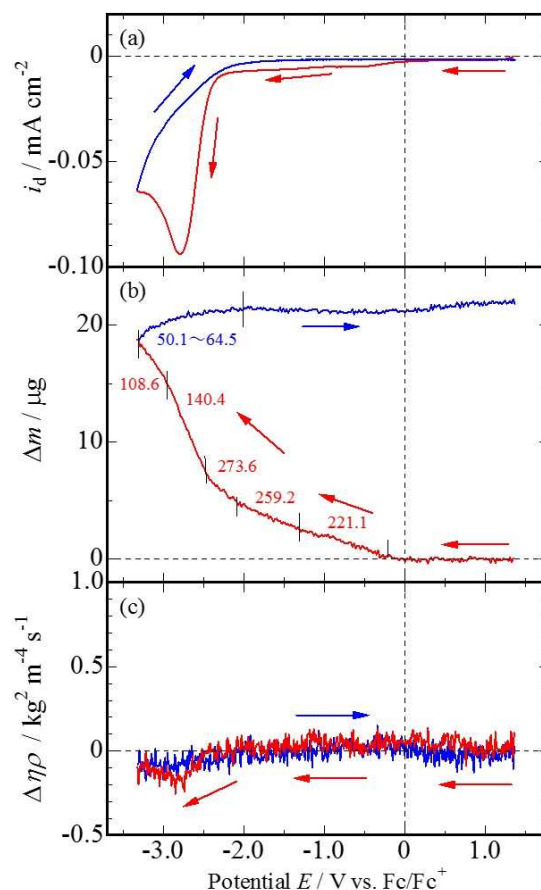


Fig.6 CV/EQCM analysis for 0.05 M Nd(III) in [P<sub>2225</sub>][TFSA] at 373 K with 2.0 mV s<sup>-1</sup>, (a) voltammogram, (b)  $\Delta m$  (Each value indicates  $M_{app}$ ) and (c)  $\Delta \eta\rho$

Fig. 6(a)より、voltammogram では-2.8Vにおいて、明瞭な還元電流ピークが観測された。また、Fig. 6(b), (c)より、-2.8Vの還元ピークでは  $\Delta m$  増加と  $\Delta \eta\rho$  減少を同時に伴うことが確認された。このときの微小重量増加では  $M_{app} = 140.4 \text{ g mol}^{-1}$  と算出され、Nd(III)/Nd(0)が理想的に起きている場合の理論値である  $144.3 \text{ g mol}^{-1}$  に近い値であった。また、 $\Delta \eta\rho$  値は電極界面での Nd(III)濃度の変化を大きく反映しており、Nd(III)/Nd(0)の電析反応の進行により電極界面近傍で Nd(III)が消費されたことによる  $\eta\rho$  値の減少を意味する。上記の結果より、Nd(III)/Nd(0)の還元反応は Raman 分光法による溶媒和構造の解析結果と合わせて判断した場合、以下で表される。  
 $[\text{Nd}^{(III)}(\text{TFSA})_5]^{2+} + 3e^- \rightarrow \text{Nd(0)} + 5[\text{TFSA}]^-$

### (3) 廃磁石からの鉄族元素及び希土類元素回収プロセスの適用性検討

#### 実廃棄物からの湿式精錬及び電解試験

実際の廃磁石を使用し、前処理工程で酸化磁粉を 3.4kg 作製した。次に酸溶出工程ではアミド酸:14.2L を使用し、Nd 溶出率=92.0%まで進行させた。脱鉄処理では RE(OH)<sub>3</sub> (RE=Pr,Nd,Dy)を沈殿形成剤として適用し、hematite を種結晶として利用することで、Fe 分離率>99.9%以上であり、工業的濾過条件を

満たす完全なる脱鉄処理が実現できた。最終的に回収した希土類アミド塩は 4.07kg (純度 >96.0%)であり、350g /batch 以上の大量生成と高純度化の目標を達成できた。

電解析出工程では、過電圧-3.25Vにおいて、定電位電解試験を実施した結果、電流値は拡散律速に伴い、緩やかな減少傾向を示した。積算電気量:7000C に対して、Nd 回収量は 2.505g であった。重量変化から算出した電流効率は 92.6%(anode), 71.8% (cathode)であったため、比較的高い電流効率を維持できた。

Nd 電析物の最表面層から-0.25 $\mu$ m, -1.70 $\mu$ m の深さ位置で XPS 測定を行った結果、金属 Nd は 980.5-981.0eV に peak を生じ、酸化物の場合、981.7-982.3eV に位置する。本試験の電析物では Nd<sub>3d<sub>5/2</sub></sub> の peak top は 980.7eV であったため、-1.70 $\mu$ m の深さ位置では Nd 金属層であることを確認できた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① 松宮 正彦、大田 栄、栗原 慶太、綱島 克彦、Spectroscopic and electrochemical analyses for neodymium complexes in potassium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide melts、Journal of The Electrochemical Society、査読有、164 巻、2017、H5230-H5235  
DOI:10.1149/2.0361708jes
- ② 大田 栄、松宮 正彦、笹屋 なお子、西畑 慶一、綱島 克彦、Investigation of electrodeposition behavior for Nd(III) in [P<sub>2225</sub>][TFSA] ionic liquid by EQCM methods with elevated temperature、Electrochimica Acta、査読有、222 巻、2016、20-26  
DOI:10.1016/j.electacta.2016.11.038
- ③ 大田 栄、松宮 正彦、山田 孝大、藤田 哲雄、川上 智、Purification of rare earth bis(trifluoromethyl-sulfonyl)amide salts by hydrometallurgy and electrodeposition of neodymium metal using potassium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)amide melts、Separation and Purification Technology、査読有、170 巻、2016、417-426  
DOI:10.1016/j.seppur.2016.06.044
- ④ 栗原 慶太、松宮 正彦、綱島 克彦、Solvation structure and thermodynamics for Pr(III), Nd(III) and Dy(III) complexes in ionic liquids elevated by Raman spectroscopy and DFT calculation、Journal of Molecular Structure、査読有、1125 巻、2016、186-192  
DOI:10.1016/j.molstruc.2016.06.059
- ⑤ 笹屋 なお子、松宮 正彦、村上 勢菜、西畑 慶一、綱島 克彦、Investigation into applicability of EQCM methods at elevated temperature for ionic liquids、Electrochimica Acta、査読有、194 巻、2016、304-309  
DOI:10.1016/j.electacta.2016.01.233

- ⑥ 松宮 正彦、風間 諒、綱島 克彦、Analysis of coordination states for Dy(II) and Dy(III) complexes in ionic liquids by Raman spectroscopy and DFT calculation、Journal of Molecular Liquids、査読有、215 巻、2016、308-315  
DOI:10.1016/j.molliq.2015.12.049
- ⑦ 松宮 正彦、畑 克典、綱島 克彦、Self-diffusion behaviors of ionic liquids by MD simulation based on united-atom force field introduced charge scaling by ab initio MO simulation、Journal of Molecular Liquids、査読有、203 巻、2015、125-130  
DOI:10.1016/j.molliq.2014.12.045
- ⑧ 笹屋 なお子、松宮 正彦、綱島 克彦、Solvation and electrochemical analyses of neodymium complexes in TFSA-based ionic liquids dissolving the nitrates synthesized from spent Nd-Fe-B magnets、Polyhedron、査読有、85 巻、2015、888-893  
DOI:10.1016/j.poly.2014.10.019

[学会発表] (計 2 件)

- ① 松宮 正彦、湿式精錬による希土類高純度化とイオン液体電析の連携による希土類金属の回収に関する研究、平成 29 年度イオン液体研究会、2017 年 5 月 25 日
- ② 松宮 正彦、川上 智、湿式精錬とイオン液体電析の連携による希土類回収技術の開発、平成 28 年度神奈川県ものづくり技術交流会、2016 年 10 月 25 日

[図書] (計 1 件)

- ① 松宮 正彦、シーエムシー出版、イオン液体研究最前線と社会実装、2016、335

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：希土類元素の回収方法及び希土類元素の回収装置

発明者：松宮正彦、川上智

権利者：国立大学法人横浜国立大学、DOWA ホルディングス株式会社

種類：特許

番号：特許願 2015-113450

出願年月日：平成 27 年 6 月 3 日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

松宮 正彦 (MATSUMIYA, Masahiko)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准教授

研究者番号：00370057

(2) 研究分担者

綱島 克彦 (TSUNASHIMA, Katsuhiko)

和歌山工業高等専門学校・生物応用化学科・教授

研究者番号：90550070