

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26550075

研究課題名(和文)レアアース効率回収に向けたイオン液体系での新規抽出 - 電解技術の開発

研究課題名(英文) Development of novel extraction-electrodeposition process using ionic liquids for the purpose of efficient recovery of rare earths

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：我が国独自の希土類回収技術の確立に向けて、本研究ではイオン液体系で「抽出分離」と「電解析出」を連携させたプロセス開発を新規の要素として実施した。希土類種(Nd, Dy)の抽出機構解明では、抽出平衡式に関係する化学種の化学量論係数を決定し、希土類抽出機構が溶媒和形成とカチオン放出で進行することを明らかにした。また、ラマン分光法に基づく溶媒和数評価から抽出錯体は $[\text{Nd}(\text{TBP})_3(\text{TFSA})_3]$ であることが判明した。最終的にNd-Fe-B磁石から「抽出-電解法」によりNd, Dy金属を回収できた。ここで、抽出錯体濃度の上昇により電流効率の向上が見受けられたため、抽出-電解法の適用性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed a novel extraction-electrodeposition process using ionic liquids for the purpose of efficient recovery of rare earths. At first, the extraction behaviors of rare earths (Nd, Dy) were analyzed by slope analysis. In addition, the solvation structures of the extracted rare earth complexes were investigated from Raman spectroscopy. As a result, the extracted species were $[\text{RE}(\text{TBP})_3(\text{TFSA})_3]$, (RE=Nd, Dy). Furthermore, a series of extraction-electrodeposition process was performed for the actual Nd-Fe-B spent magnets. Nd and Dy were efficiently extracted from TBP/[P2225][TFSA] media and each metal was obtained by the potentiostatic electrodeposition using ionic liquids including $[\text{RE}(\text{TBP})_3(\text{TFSA})_3]$ species. Then, the cathodic current efficiency was increased with increasing the extracted rare earth complexes. This result allowed us to conclude that the extraction-electrodeposition process will be hopeful to apply for the Nd-Fe-B spent magnets for near future.

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 溶媒抽出 電解析出

1. 研究開始当初の背景

本研究では希土類元素の中でも世界生産量が年間 68,000t に及ぶネオジム磁石に着目した。酸化物や硝酸塩など塩の形態ではなく、「メタル」として回収することは磁石材料としてリサイクルする際、大変有効であり、最終的なプロセス技術の削減となる。ネオジムのメタル化する従来技術では、熱還元及び熔融塩電解のような乾式法が一般的な方法であり、1600℃程度の熔融金属中で Na 金属に還元させるかもしくは、1000℃以上の希土類フッ化物系熔融塩中で電解析出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主な課題点である。

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背景に基づき、Fig.1 に示す環境調和型溶媒「イオン液体」を用いた新規の経済的な希土類回収技術の開発を目指すものである。

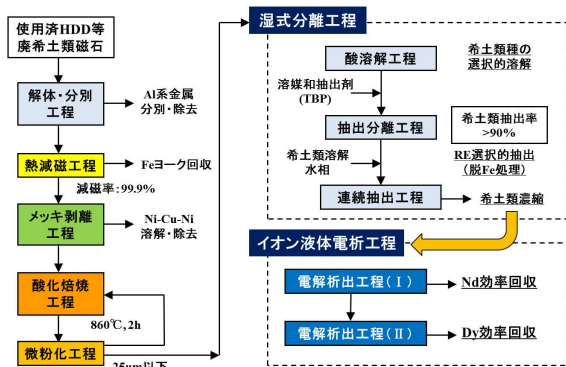


Fig.1 イオン液体系抽出-電解法による希土類回収プロセスの概略図

2. 研究の目的

溶媒抽出法は二相分離する溶液系の分配平衡を利用して、金属種の選択的分離を行うことで広く利用されており、近年、環境調和型溶媒として注目度の高い「イオン液体」に対しても適用できることが明らかとなっている。ここで、抽出技術の単独利用では回収できる形態はイオン種に限られてしまい、目的の元素種を純金属の形態で回収するには、必ず別の工程が必要となる。

本研究では希土類種を濃縮・分離させる「抽出分離工程」と濃縮された希土類抽出錯体を電気化学的還元によりメタル化する「電解析出工程」を連携させたことが最も斬新な点である。また「抽出-電解連携技術」として、2件の特許出願(特願 2014-152291, 特願 2015-113450)を進めており、実用化向け研究開発としてもチャレンジ性のある研究内容である。

本研究はイオン液体系で溶媒和抽出機構を利用し、希土類種の選択的抽出を行う際、水相側にアミド酸(H[TFSA])、有機相側にホスホニウムイオン液体([P₂₂₂₅][TFSA])を使用した。溶媒和抽出剤:TBP はイオン液体に対して高溶解性であり、かつ酸性~中性の pH 領域で抽出挙動を著しく妨げるエマルジョン形成を起こさないことが確認できている。また、ホスホニウムイオン液体は低粘性、高イオン導電性の疎水性イオン液体であり、希土類種の抽出が速やかに進行できる。この抽出工程において、水相側と有機相側のアニオン種を「イオン液体成分である TFSA という機能性アニオン」に統一することで、共通アニオン効果により、希土類種の選択的抽出率を著しく高めることが第一の斬新な着想である。Fig.2 にイオン液体系における溶媒和抽出機構の模式図を示す。アミド酸中で解離した Nd³⁺ に TBP が溶媒和形成したイオン種に対して、対アニオン(TFSA)がイオン対を形成した後、[Nd(TBP)₃(TFSA)₃]の抽出錯体としてイオン液体側に抽出される。

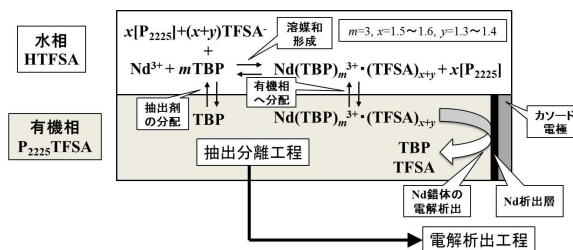


Fig.2 抽出分離-電解析出連携工程の模式図

次に、溶媒抽出工程で抽出された錯体： $[Nd(TBP)_3]^{3+}$ を電解還元させ、Nd をメタル化する。ここで鍵となるのは、抽出錯体を含むイオン液体をそのまま電析媒体に用いている点である。ホスホニウムイオン液体は還元側の電位窓が約 -4.0V と広く、Nd(III) + 3e⁻ → Nd(0) の還元反応が実現できる点が第二の斬新な着想である。

3. 研究の方法

本研究はイオン液体系で抽出分離技術と電解析出技術を融合した新規の希土類回収技術の確立を目指すものであり、具体的には以下の3つの研究テーマを展開した。

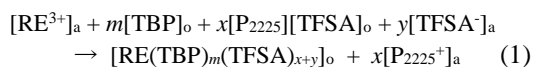
- (1) Nd, Dy の抽出機構解析及び抽出錯体の分光学的解析
- (2) Nd, Dy 抽出錯体の電気化学挙動解析及び電析物評価
- (3) 実廃棄物：Nd-Fe-B 磁石からの抽出-電解プロセスの適用性検討

上記 3 つの課題を相補的に評価していき、「抽出分離工程」における希土類元素の分離と「電解析出工程」での回収を省エネルギープロセスにて実施することが最大の焦点となる。上記の研究要素を迅速かつ効率的に遂行する 1 つの手段として共同研究先の技術的支援を受けた。

(1) Nd, Dy の抽出機構解析及び抽出錯体の分光学的解析

○Nd, Dy(RE)の抽出機構解析

抽出機構解析では以下の抽出平衡式に基づき、抽出曲線の解析から評価した。



上記、抽出機構に關与する化学種の化学量論係数を決定するため、①抽出剤濃度、②水相中のアニオン濃度、③有機相中のアニオン濃度を変更し、以下の条件を設定した。

水相:0.1M Nd(III), Dy(III), pH=4.5

有機相:[P₂₂₂₅][TFSA]

・条件① [TBP]=0.1~1.8M

・条件② [TBP]=1.1M, [TFSA⁻]_a=0.3~0.6M

[TFSA⁻]_aは K[TFSA]を水相側に添加することにより調製した。

・条件③ [TBP]=1.1M, [TFSA⁻]_o=0.3~2.0M

[TFSA⁻]_oは dichloromethane を有機相側に添加することにより調製した。

また、[P₂₂₂₅⁺]カチオン放出機構を確認するため、以下の抽出条件を設定した。

・条件④ [TBP]=1.1M, [P₂₂₂₅⁺]_a=0~0.3M

[P₂₂₂₅⁺]_aは [P₂₂₂₅Br]を水相側に添加することにより調製した。

体積比(A/O) = 1.0 で各種条件①~④の抽出試験を行い、slope 解析から化学量論係数の決定及びカチオン放出機構の確認を行った。

○ラマン分光法による希土類錯体の構造解析

本研究では希土類抽出錯体として Nd, Dy の2種類に限定した上で、イオン液体中での溶媒和構造はラマン分光法により評価した。ラマン分光法では Laser 波長:532nm(Nd), 785nm(Dy), Grating: 1800mm⁻¹ (Nd), 1200mm⁻¹ (Dy), 積算回数:512 回の条件下で測定し、希土類抽出錯体の濃度依存性から詳細な溶媒和数解析を実施した。

ここで、遷移金属類の分光学的挙動に関する研究は既に多くの報告例がある。特に遷移金属については錯形成状態を把握する有効な手段として配位子場理論が確立されている。本研究では分光化学系列に視点を置き、金属と配位子の相互作用を分光学的手法により把握する。具体的には *d-d* 遷移を有する金属種に対して、高波数(高エネルギー)側の錯体種が中心金属と配位子の間で相互作用が強いという判断基準に基づき、希土類種と安定な錯形成状態から抽出条件を判断した。

(2) Nd, Dy 抽出錯体の電気化学挙動解析及び電析物評価

「イオン液体電析」を行うため、希土類抽出錯体に対する酸化還元挙動の解析には電気化学的手法を利用した。電気化学測定では作用極:Pt 円盤電極(φ 1.6mm)、対極・擬似参照極:Pt wire を用いて、373 K, 10 mV s⁻¹ の条件下で CV 測定を行った。

また、[Nd(TBP)₃]³⁺抽出錯体以外に何も抽出錯体を含まない溶液及び[C₂C₁Im][TFSA]中の [Nd(TBP)₃]³⁺抽出錯体に対する電気化学挙動も合わせて評価した。

抽出-電解技術を連携させた場合は、電解回収される希土類電析物の表面形態、化学組成及び酸化物形成状況が重要な因子となる。そのため、抽出-電解試験後の電析物に対して、SEM/EDX から炭素、酸素含有量を主体的に評価した。また、XPS 解析では特に電析物深さ方向に着目した上で、C1s, O1s 及び希土類種(Nd3d_{5/2}, Dy3d_{5/2})の化学結合状態を評価した。

(3) 実廃棄物: Nd-Fe-B 磁石からの Nd, Dy 抽出-電解プロセスの適用性検討

Fig.1 に示した抽出-電解プロセスに対して、Nd-Fe-B 廃磁石(3.5inch-HDD 解体後の voice coil motor)を適用するため、前処理工程、湿式分離工程、電解析出工程の3段階に分けて実施した。

前処理工程は解体・分別~熱減磁~メッキ剥離~酸化焙焼~微粉化・分級から構成した。熱減磁では673Kにて減磁率:>99.9%に至るまで完全脱磁を行った。Ni-Cu-Niの3層メッキは物理的剥離により除去した。酸化焙焼は1173K, 3hの焼成条件により酸化磁粉を作製した後、XRD測定からNd₂O₃, Fe₂O₃(hematite)の形成を確認した。最終的に<25μmの酸化磁粉3.4kgを作製した。

湿式分離工程は酸溶出~脱鉄~溶媒抽出~向流多段抽出で構成した。酸溶出工程では1.0M H[TFSA] 14.2L中に酸化磁粉3.4kgを投入し、343K, 300rpm, 40.5h後にNd溶出率=92.0%に至った。脱鉄工程ではpH=4.92の条件下で酸素バブリングと種晶法を導入することにより、コロイド状沈殿物:[Fe(OH)₃]^{3-x}に対して、濾過性を大幅に向上させた。すなわち、高濾過性を維持した状態で、Fe分離率>99.9%をICP-AES分析から確認し、Fe成分を完全に除去した。

溶媒抽出工程ではFe成分を完全に分離したH[TFSA]溶液を水相として調製した。抽出剤:1.8M TBPと希釈剤:[P₂₂₂₅][TFSA]を有機相とした。A/O=1.0の条件下で希土類成分を選択的に抽出させた。ここで、単抽出処理だけではなく、Dy/Ndの分離係数を高める目的で、8~20段のミキサセトラによる向流多段抽出を実施した。ミキサセトラの最終段で回収した有機相中には、水相中のNd(III), Dy(III)が濃縮されていることをICP-AES分析から確認した。

電解析出工程ではNd(III), Dy(III)が濃縮された有機相に対して、過電圧:E=-3.2V(Nd), E=-3.8V(Dy)に設定して、電解浴温度:393Kにて定電位電解試験を実施した。また、電解試験後の電析物はSEM/EDX, XPSにより酸化状態等を評価した。最終的に希土類抽出濃度、電流効率等から抽出-電解プロセスの適用性を評価した。

4. 研究成果

(1) Nd, Dy(RE)の抽出機構解析及び抽出錯体の分光学的解析

(1)式で示した抽出平衡式に対して、分配比: D と全抽出平衡定数: K は以下で表される。

$$D = [\text{RE}(\text{TBP})_m(\text{TFSA})_{x+y}]_o / [\text{RE}^{3+}]_a \quad (2)$$

$$K = [\text{RE}(\text{TBP})_m(\text{TFSA})_{x+y}]_o / [\text{RE}^{3+}]_a [\text{TBP}]^m_o [\text{TFSA}^-]_o^x [\text{TFSA}^-]_o^y \quad (3)$$

(2), (3)式より、

$$K = D / [\text{TBP}]^m_o [\text{TFSA}^-]_o^x [\text{TFSA}^-]_o^y \quad (4)$$

(4)式の両対数により、

$$\log D = \log K + m \log [\text{TBP}]_o + x \log [\text{TFSA}^-]_o + y \log [\text{TFSA}^-]_a \quad (5)$$

(5)式に基づいた slope analysis において、代表例を Fig.3 に示す。 $\log D$ vs. $\log [\text{TBP}]_o$ の傾きは約 3 であることが確認され、 $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ 中では $\text{RE}(\text{III}):\text{TBP}=1:3$ の化学量論比で抽出錯体を形成することが明らかとなった。

次に、 $\log D$ vs. $\log [\text{TFSA}^-]_o$ の傾きは約 2 であること及び $\log D$ vs. $\log [\text{TFSA}^-]_a$ の傾きは約 1 であることが確認されたため、 $\text{RE}(\text{III}):\text{TFSA}^-_o : \text{TFSA}^-_a = 1:2:1$ の化学量論比で抽出錯体を形成することが明らかとなった。

さらに、 $[\text{P}_{2225}^+]_a$ の増加に伴い、希土類種の抽出率が低下することから、本抽出機構はカチオン放出で進行する点も明らかとなった。上記の結果をすべて纏めると以下の抽出平衡式で表される。

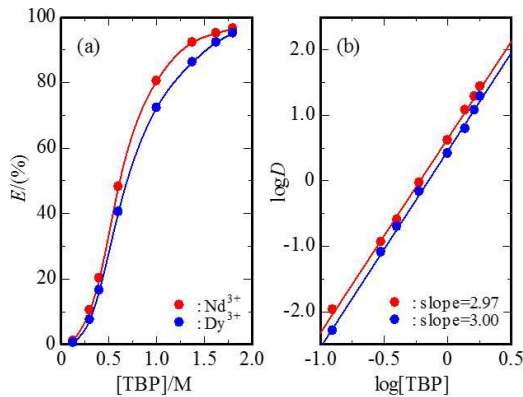
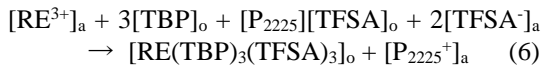


Fig.3 Effect of TBP conc. on the extraction efficiency (a) and the distribution ratio (b) of Nd^{3+} and Dy^{3+} .

希土類抽出錯体種の分光学的解析では $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ 中における $[\text{Nd}(\text{TBP})_3(\text{TFSA})_3]$ ($\text{Nd}(\text{III})$) と略記のラマン解析の一例に基づき、以下に詳述する。 Fig.4 に (a) $0.30\sim 0.60 \text{ mol kg}^{-1}$ $\text{Nd}(\text{III})$ 及び (b) $0.30\sim 0.60 \text{ mol kg}^{-1}$ $\text{Dy}(\text{III})$ の振動数範囲 $720\sim 770 \text{ cm}^{-1}$ における deconvolution 処理後のスペクトルを示した。 740 cm^{-1} 及び 751 cm^{-1} の band は free $[\text{TFSA}]^-$ と Nd^{3+} , Dy^{3+} の配位結合に関与する $[\text{TFSA}]^-$ に基づくものである。 Fig.4 から溶液中の Nd^{3+} , Dy^{3+} の濃度増加に伴い、 740 cm^{-1} の強度は減少し、 751 cm^{-1} の強度は増大することが明確に示唆された。

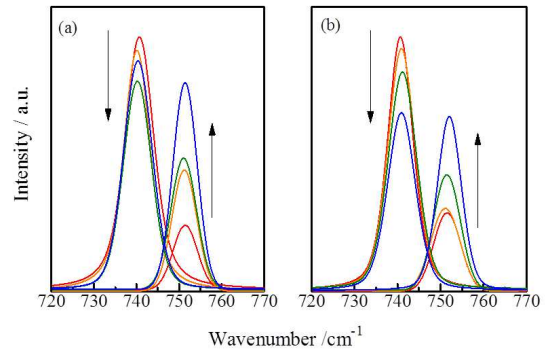


Fig.4 Raman spectra of $0.30\sim 0.60 \text{ mol kg}^{-1}$ extracted $\text{Nd}(\text{III})$ and $\text{Dy}(\text{III})$ with TBP in $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$, $[\text{TBP}]=1.8\text{M}$

(a) $[\text{Nd}(\text{TBP})_3(\text{TFSA})_3]$, (b) $[\text{Dy}(\text{TBP})_3(\text{TFSA})_3]$

Nd^{3+} に対する $[\text{TFSA}]^-$ の数(溶媒和数: n)は、 c_T/c_M に対する I_T/c_M plot の傾き及び切片の値から評価した。 Fig.5 は 740 cm^{-1} から作成した $I_T/c_{\text{Nd}(\text{III})}$ vs. $c_T/c_{\text{Nd}(\text{III})}$ plot である。 $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Dy}(\text{III})$ はいずれも良好な直線関係を示し、 $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ 中で $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Dy}(\text{III})$ の錯形成状態が安定であることが明らかとなった。本結果から slope analysis を行い、 Nd^{3+} への $[\text{TFSA}]^-$ の溶媒和数: $n_{\text{Nd}(\text{III})}$ を算出した結果、 $n_{\text{Nd}(\text{III})}=3.2$ であることが判明した。したがって、 $\text{Nd}(\text{III})$ は $[\text{Nd}(\text{TBP})_3(\text{TFSA})_3]$ の錯形成状態を形成することが明らかとなった。

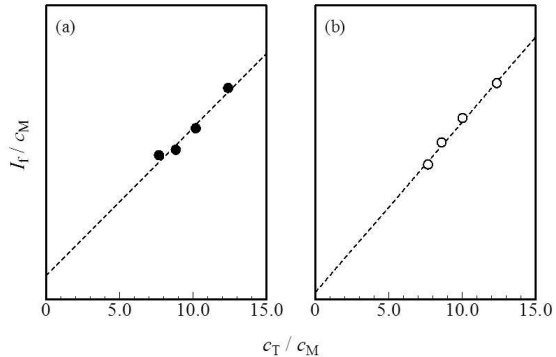


Fig.5 I_T/c_M vs. c_T/c_M plot for $0.30\sim 0.60 \text{ mol kg}^{-1}$ $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Dy}(\text{III})$ in $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$

(a) $[\text{Nd}(\text{TBP})_3(\text{TFSA})_3]$, (b) $[\text{Dy}(\text{TBP})_3(\text{TFSA})_3]$

(2) Nd, Dy 抽出錯体の電気化学挙動解析及び電析物評価

Fig. 6 に (a) $[\text{Nd}(\text{TBP})_3]^{3+}$ in $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{TFSA}]$, (b) no complex in $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$, (c) $[\text{Nd}(\text{TBP})_3]^{3+}$ in $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ に対する CV 結果を示す。 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{TFSA}]$ ではカソード側の電位窓は -2.0V vs. Fc/Fc^+ であり、 $[\text{Nd}(\text{TBP})_3]^{3+}$ に対する酸化還元ピークは確認されなかった。これは $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{TFSA}]$ では電位窓が狭いため、抽出錯体が還元されず、 $\text{Nd}(0)$ が電析できないことを示唆している。

一方、 $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ では抽出錯体を何も含まない溶液中ではアノード側とカソード側の分解電圧に相当する酸化還元ピーク以外

のピークは検出されなかったのに対して、 $[\text{Nd}(\text{TBP})_3]^{3+}$ を含む $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ 溶液中では、-2.4V付近に還元反応のピークが確認された。これは以下の還元反応に基づくものであり、示唆された。

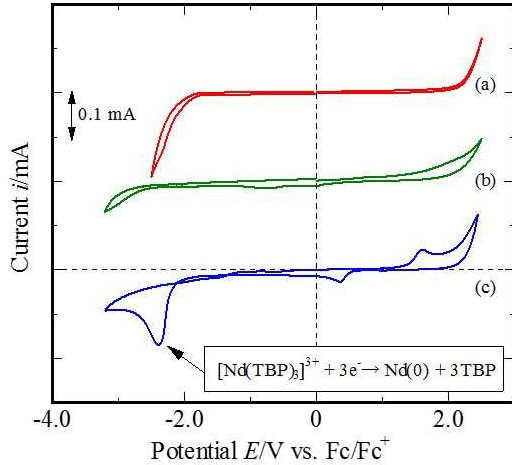
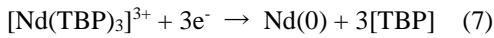


Fig.6 Cyclic voltammogram of (a) $[\text{Nd}(\text{TBP})_3]^{3+}$ in $\text{TBP}/[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{TFSA}]$, (b) no rare earth complex in $\text{TBP}/[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ and (c) $[\text{Nd}(\text{TBP})_3]^{3+}$ in $\text{TBP}/[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ at the scan rate of 10 mV s^{-1} at 373 K .

次に、抽出錯体後の試料を対象として、過電圧:-3.2V, 500rpm, 373Kの条件下で定電位電解試験を実施した。定電位電解時の電流密度は 15.7 mA cm^{-2} であり、総電気量:28.4 Cであった。定電位電解時において、電位は一定値を保持しており、電流値は拡散律速に伴い、緩やかな減少傾向を示した。 Nd-Fe-B rod の重量減少から評価した陽極電流効率は 93.4%であった。

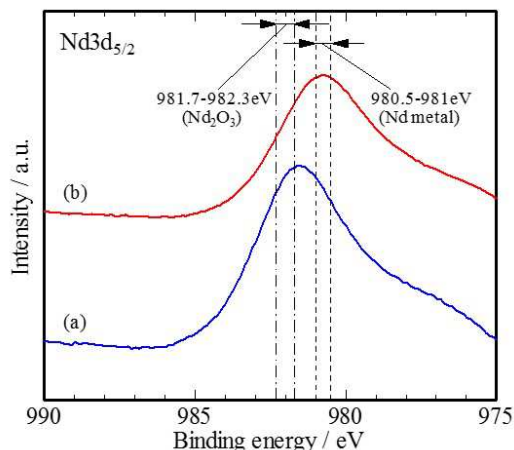


Fig.7 XPS spectra for $\text{Nd}3d_{5/2}$ region of electrodeposits with different depths. (a) top surface (981.5 eV) and (b) middle layer at $-1.70 \mu\text{m}$ (980.7 eV)

陰極では黒色電析物が得られ、SEM/EDXを用いて表面形態を観察した結果、電析物表面には最大約 $5.0 \mu\text{m}$ に及ぶ粒子状物質が観察された。この粒子状物質を生じている部分でNdのエネルギースペクトルが顕著に観測された。Nd析出物を生じた場所の一部分では酸素も検出されていた。このことから電析物の最表面層ではNd金属層とNd酸化物層の混在であることが示唆された。

本電析物の酸化状態評価と深さ方向解析を実施するため、XPS解析を行った。Nd電析物の最表面層及び $-1.70 \mu\text{m}$ の位置で $\text{Nd}3d_{5/2}$ スペクトルを測定した結果をFig.7に示した。金属Ndは980.5-981.0eVにピークを生じ、酸化物の場合、981.7-982.3eVと高エネルギー側にシフトすることがdatabaseにより明らかになっている。本電解試験の電析物では $\text{Nd}3d_{5/2}$ のpeak topは980.7eVであることが判明し、 $-1.70 \mu\text{m}$ ではNd金属層が確認できた。

(3) 実廃棄物：Nd-Fe-B 磁石からのNd, Dy 抽出—電解プロセスの適用性検討

溶媒抽出工程において、単抽出及び向流多段抽出のいずれの場合においても、二相界面にemulsionや第三相の形成はなく、抽出錯体は有機相: $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ 中に溶解されていた。抽出率の計算結果に基づいて算出した有機相中の抽出錯体濃度:C/mMをTable 1に示す。ここで、抽出濃度の相違は、8~20段のミキサセトラによる抽出段数の相違によるものである。また、希土類抽出錯体を含む有機相は、 $<0.1 \text{ MPa}$, 383 K , 300 rpm の真空攪拌乾燥処理により、水分量: $<100 \text{ ppm}$ まで低下させた。

電解析出工程では真空乾燥処理後の有機相を電解浴として使用した。電解条件: $E=-3.2 \text{ V}(\text{Nd})$, $E=-3.8 \text{ V}(\text{Dy})$ に設定し、粘性及び過電圧を低下させるため、電解浴温度: 393 K により実施した。定電位電解時の総電気量:Q及び陰極電流効率: ε をTable 1に示す。いずれの場合においても、陰極側に黒色電析物が得られた。電流効率が低い原因としては、①電析物の落下、②イオン液体の分解、③希土類種2価/3価の不均化反応が主な要因である。また、XPSでは電析物深さ方向の増大とともにNd金属層の含有量増加が見受けられた。最終的に、希土類抽出濃度を高めることで電流効率を更に改善できれば、抽出—電解プロセスの適用性は向上すると判断された。

Table 1 抽出—電解試験結果の一例

No.	抽出錯体種	C/mM	Q/C	ε (%)
1	$[\text{Nd}(\text{TBP})_3]^{3+}$	38.7	56	70.3
2	$[\text{Nd}(\text{TBP})_3]^{3+}$	292.3	423	72.4
3	$[\text{Nd}(\text{TBP})_3]^{3+}$	461.6	668	78.6
4	$[\text{Dy}(\text{TBP})_3]^{3+}$	21.8	28	63.2
5	$[\text{Dy}(\text{TBP})_3]^{3+}$	40.5	52	71.6
6	$[\text{Dy}(\text{TBP})_3]^{3+}$	66.9	86	76.2

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① 松宮 正彦、山田 孝大、菊地 優也、川上 智、Removal of iron and boron by solvent extraction with ionic liquids and recovery of neodymium metal by direct electrodeposition、Solvent Extraction and Ion Exchange、査読有、34(6)巻、2016、522-534。
DOI: 10.1080/07366299.2016.1218692
- ② 松宮 正彦、山田 孝大、村上 勢菜、河野 雄次、綱島 克彦、Evaluation of the extraction properties and stability of extracted rare earth complexes in ionic liquid extraction system using β -diketone、Solvent Extraction and Ion Exchange、査読有、34(5)巻、2016、454-468。
DOI: 10.1080/07366299.2016.1207393
- ③ 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
- ④ 村上 勢菜、松宮 正彦、山田 孝大、綱島 克彦、Extraction of Pr(III), Nd(III) and Dy(III) from HTFSA aqueous solution by TODGA/phosphonium-based ionic liquids、Solvent Extraction and Ion Exchange、査読有、34(2)巻、2016、172-187。
DOI: 10.1080/07366299.2016.1144951
- ⑤ 松宮 正彦、菊地 優也、山田 孝大、川上 智、Extraction of rare earth ions by tri-*n*-butylphosphate/phosphonium ionic liquids and the feasibility of recovery by direct electrodeposition、Separation and Purification Technology、査読有、130巻、2014、91-101。
DOI: 10.1016/j.seppur.2014.04.021
- ⑥ 菊地 優也、松宮 正彦、川上 智、Extraction of rare earth ions from Nd-Fe-B magnet wastes with TBP in tricaprilmethylammonium nitrate、Solvent Extraction Research and Development, Japan、査読有、21(2)巻、2014、137-145。
DOI: 10.15261/serdj.21.137

[学会発表] (計 5 件)

- ① 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、神奈川県ものづくり技術交流会、2016年10月26日。
- ② 松宮 正彦、川上 智、湿式精錬による希土類高純度化及びイオン液体電析の連携による希土類金属の回収、化学工学会第81年会、2016年3月14日。
- ③ 松宮 正彦、山田 孝大、村上 勢菜、河野 雄次、希土類効率回収に向けたイオン液

体系抽出-電解技術の開発、第34回溶媒抽出討論会、2015年10月23日。

- ④ 松宮 正彦、石岡 航太、山田 孝大、川上 智、イオン液体電析用の希土類塩回収工程に対する希土類高純度化及びスケールアップ技術の検討、第32回希土類討論会、2015年5月21日。
- ⑤ 松宮 正彦、沈殿分離/溶媒抽出とイオン液体電析の連携による希土類回収の検討、電解科学技術委員会・第95回委員会、2015年2月4日。

[図書] (計 2 件)

松宮 正彦他「イオン液体研究最前線と社会実装」第Ⅲ編応用第5章「イオン液体を利用した経済的希土類回収技術」シーエムシー出版(2016) pp.228-236。

Masahiko Matsumiya, "Application of ionic liquids on rare earth green separation and utilization", Springer, (2016) pp.117-153.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：イオン液体を利用した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ホールディングス株式会社
種類：特許
番号：特願 2014-152291
出願年月日：平成 26 年 7 月 25 日
国内外の別：国内

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ホールディングス株式会社
種類：特許
番号：特願 2015-113450
出願年月日：平成 27 年 6 月 3 日
国内外の別：国内

[その他]

<http://www.matsumiya-lab.ynu.ac.jp/index.html>

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