

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686101

研究課題名(和文) 湿式処理とイオン液体電析法を融合した新規レアアースリサイクル技術の開発

研究課題名(英文) Development of novel recycling technology for rare earths combined wet separation and electrodeposition using ionic liquids

研究代表者

松宮 正彦 (Matsumiya, Masahiko)

横浜国立大学・環境情報研究科(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) 6,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では湿式処理の改良プロセスを新たに導入し、廃磁石中の鉄族金属を沈殿分離で除去するプロセス技術を検討した。Nd溶出率91.5%、Fe溶出率5.8%の条件にて、沈殿分離を実施した結果、鉄族沈殿物の除去率は99.9%以上であり、完全分離が実現できた。そのため、鉄族元素の電解回収に必要なエネルギーは0 kJ/molとなった。最終的に希土類種の電解回収のエネルギーを評価した結果、ネオジム金属1tの回収に要するエネルギーは約1.8MWh/tと算出された。これは従来法である溶融塩電解(約14MWh/t)と比較して、約1/10の消費エネルギーであり、省エネルギー型プロセスの技術開発に貢献できた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed a novel recycling process of rare earth metals from Nd-Fe-B magnets, which was composed of the following steps: pretreatment, wet separation and electrodeposition using ionic liquids. The leaching ratio of Nd<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup> was 91.5% and 5.8%, respectively. Then, Fe(OH)<sub>3</sub> precipitate was generated by adding Ca(OH)<sub>2</sub> at pH~4.5 on deironization process. As a result, Fe(OH)<sub>3</sub> was perfectly removed by solid-liquid separation and the separation factor of Fe was >99.9%. This result allowed us to demonstrate that the electrodeposition energy of residual Fe was 0 kJ/mol. The electrodeposition of Nd metal was performed in ionic liquids under potentiostatic condition of -3.25V at 393K. As for the Nd deposits, Nd metal layer at the depth of 0.62μm was confirmed by XPS analysis. Finally, the total recovery energy of Nd-1t was estimated at 1.8MWh/t, which was extremely low compared with the conventional technology and we contributed to the development of energy-saving process.

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

本研究では希土類元素の中でも工業的生産量が年間 45,000t 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。ネオジムをメタル化する従来技術では、熱還元及び溶融塩電解のような乾式法が一般的な方法であり、1600 程度の溶融金属中で 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溶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リサイクル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リサイクル技術の開発を目指すものである。

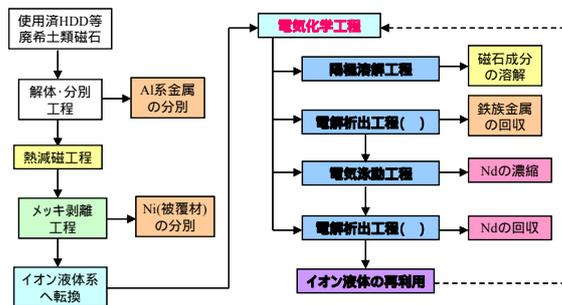


Fig.1 希土類磁石からのネオジム回収プロセスの概略図

2. 研究の目的

(1) 鉄族元素の沈殿分離及び希土類種の選択的溶解に関する研究

現在までの予備的検討(特許第 5555842 号)において、鉄族元素はイオン液体電析法により選択的に回収できることが明らかとなっている。しかし、磁石成分中の鉄族元素は 7 割程度と高く、回収に必要な電解エネルギーも比較的大きくなることが懸念される。

そこで本研究では Fig.2 に示す【改良プロセス】にて、沈殿分離処理の導入を考案した。まず、前処理工程で廃磁石を酸化焙焼により酸化物に転換した後、湿式処理において、希土類種の選択的溶解を行うことを第一の研究目的とした。ここで、鉄族酸化物は  $Fe_2O_3$  層を形成させることで、熱力学的に安定化し、アミド酸とほとんど反応せず、希土類酸化物が主体的に溶出反応するため、希土類種の選択浸出が実現できる。次に、希土類種の選択浸出溶液に沈殿形成剤を投与し、湿式沈殿分離を行うことを第二の研究目的とした。

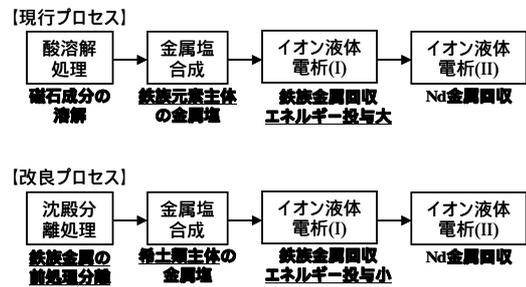


Fig.2 ネオジム回収の現行プロセスと改良プロセスの比較図

(2) 希土類錯体種の分光学的解析及び拡散挙動解析

本研究で「イオン液体電析法」を適用する際、イオン液体中での希土類種の錯形成状態及び拡散挙動が重要となる。そこで、ラマンスペクトル解析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研究の目的とした。また、密度汎関数計算により、理論的側面から希土類錯体の配座異性及び最安定化構造を評価した。さらに、希土類種の拡散挙動は電気化学的手法により拡散係数を求め、拡散に伴う活性化エネルギーは鉄族金属との比較を交えて解析した。

(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、沈殿分離～金属塩合成～イオン液体電析を実施し、最終的に Nd 金属回収に至るまでの適用性を検討した。時間効率化のため、磁石部材供給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、よりエネルギー投与の少ない沈殿分離条件及びイオン液体電析条件を検討した。

3. 研究の方法

(1) 鉄族元素の沈殿分離及び希土類種の選択的溶解に関する研究

希土類元素の酸溶解試験

希土類種の選択的溶解に関する研究では、廃磁石を使用し、860 ℃、2h の焼成処理により酸化物を形成させ、150μm 以下に分級した。次に 1.0M HTFSA 溶液(アミド酸)との溶解反応は 323K、300rpm、66h の条件下で実施した。各種金属の溶出率は ICP-AES 分析から評価した。本磁石酸化物中の  $Fe_2O_3$ (hematite)層、 $Nd_2O_3$  層の形成は XRD 測定から判断した。

鉄族元素の沈殿分離試験

磁石構成材料である鉄族元素について、水溶液系での沈殿形成条件を評価した。ここで沈殿形成時の pH 条件を変えて検討し、希土類種と比較して、鉄族元素の選択的沈殿挙動を解析した。次に、鉄族沈殿物を遠心分離法により回収後、ICP-AES 分析により希土類種との選択的溶解性を評価した。

## (2) 希土類錯体種の分光学的解析及び還元挙動解析

### ラマン分光法による希土類錯体の構造解析

「イオン液体電析」にとって最も核となる希土類金属に対する電解条件の探索において、希土類錯体の分光学的解析は重要である。本研究では希土類錯体として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<sup>-1</sup> (Nd), 1200mm<sup>-1</sup> (Dy), 積算回数:512 回の条件下で測定し、希土類濃度依存性から詳細な構造解析を実施した。

### 密度汎関数計算による希土類錯体の評価

[P<sub>2225</sub>]<sup>+</sup> と [TFSA] の構造最適化及び振動数計算では Table 1 の計算手法を用いて行った。電荷分布を考慮に入れて、水素原子に p 関数、重原子に d 関数の分極関数を加えた。負電荷を帯びた anion の場合は diffuse 関数を加えることで計算の精度を高めた。

[Dy<sup>II</sup>(TFSA)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Dy<sup>III</sup>(TFSA)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> の希土類錯体の密度汎関数計算には Table 1 に示す基底関数系で ADF を適用した。ADF は DFT 法に基づく手法であり、全電子計算用の基底関数である Slater 型軌道を採用し、相対論の計算に高速な ZORA 法を採用しているため、有効内核ポテンシャルなど内殻電子を近似することなく全電子での計算が可能となる。故に、Dy のような希土類元素に対しても高精度な量子化学計算が可能となった。

Table 1 密度汎関数計算における基底関数

Molecule	Method	Basis set
[P <sub>2225</sub> ] <sup>+</sup>	B3LYP	6-31G(d,p)
[TFSA] <sup>-</sup>	B3LYP	6-31+G(d)
[Dy <sup>II</sup> (TFSA) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	BP	Dy: TZP,
[Dy <sup>III</sup> (TFSA) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>		other: DZP

### 希土類錯体の電気化学挙動解析

「イオン液体電析」を行うため希土類種の還元挙動及び拡散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( 1.6mm)、対極・擬似参照極:Pt wire を用いて、393K, 0.01 ~ 0.10V s<sup>-1</sup> の条件下で CV 測定を行った。得られた電流 - 電位曲線の半積分・半微分解析を実施し、希土類種の拡散係数を評価した。

## (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

### イオン液体電析による定電位電解試験

平成 25 年度までの基礎研究成果をプロセス技術に反映するため、電気化学挙動解析から得られた結果に基づき、過電圧:-3.25V での定電位電解試験を実施した。得られた電析物は SEM で表面形態を観察し、EDX により元素分析を実施した。また、電析物中の酸化物形成状態は XPS により評価した。

## 実廃棄物からの湿式処理及び電解試験

実際の廃磁石を利用し、一連の湿式処理 ~ 電解プロセスによる鉄族元素及び希土類回収試験を行った。本試験は【改良プロセス】により実施し、鉄族元素の分離率、残留する鉄族元素の電解回収に必要なエネルギー、希土類種の電解回収のエネルギーを評価した。鉄族元素の分離率の条件をできる限り高くすることで、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を目指した。

## 4. 研究成果

### (1) 鉄族元素の沈殿分離及び希土類種の選択的溶解に関する研究

#### 希土類元素の酸溶解試験

酸化磁粉中の希土類成分(RE=Pr, Nd, Dy)の溶出は以下の反応で進行させた。



Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Nd<sup>3+</sup> に対する酸溶液中での溶存形態は電位(E)-pH 図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。また、860 °C, 2h の条件下で酸化焙焼を行うことで、XRD 測定から Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(hematite)層、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層が形成されたことを確認できた。熱力学的に安定な Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(hematite)層を形成させることで、酸溶出工程では Nd 溶出率を 91.5% まで向上させ、Fe 溶出率を 5.8% まで大幅に低減することに成功した。

#### 鉄族元素の沈殿分離試験

本湿式処理の確立において、廃磁石部材を溶解させたアミド酸中における各種金属イオンの沈殿形成挙動は重要である。そのため、沈殿形成挙動から算出した各金属イオンの pH-log[M<sup>n+</sup>] 相関図を Fig.3 に示した。log[M<sup>n+</sup>] は酸溶出工程で実際に溶出した各種金属イオンの濃度である。また、NaOH を沈殿形成剤に用いて、Fe(OH)<sub>3</sub> 沈殿形成挙動を評価し、Fig.3 に Fe(OH)<sub>3</sub> 形成時の開始 pH を観測した結果を示した。一連の結果から、pH-log[M<sup>n+</sup>] は以下の式で表される相関関係があることが確認できた。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 0.776 - 0.913 \log[\text{Fe}^{3+}] \text{ for Fe(OH)}_3 \\ \text{pH} &= 5.618 - 0.768 \log[\text{Fe}^{2+}] \text{ for Fe(OH)}_2 \\ \text{pH} &= 6.931 - 0.768 \log[\text{Pr}^{3+}] \text{ for Pr(OH)}_3 \\ \text{pH} &= 6.805 - 0.645 \log[\text{Nd}^{3+}] \text{ for Nd(OH)}_3 \\ \text{pH} &= 5.749 - 1.098 \log[\text{Dy}^{3+}] \text{ for Dy(OH)}_3 \end{aligned}$$

各金属成分の濃度[M<sup>n+</sup>]=1.0 mol dm<sup>-3</sup> の場合、Fe<sup>2+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> の沈殿形成時の pH は pH=5.618 ~ 6.931(上式の切片)に相当し、Fe<sup>2+</sup> の状態で希土類種と分離することは困難であることが判明した。酸媒体に溶存している Fe<sup>2+</sup> を Fe<sup>3+</sup> に転換した場合は、沈殿形成時の pH を劇的に低 pH 領域(酸性領域)へシフトで

きることが明らかとなった。すなわち、 $\text{Fe}^{3+}$ の状態にすれば、希土類種と共沈させることなく、下式により選択的に  $\text{Fe}^{3+}$  を  $[\text{Fe}(\text{OH})_x]^{3-x}$  として沈殿させ、最終的に  $\alpha\text{-FeOOH}$  (goethite) として分離できることを明らかにした。

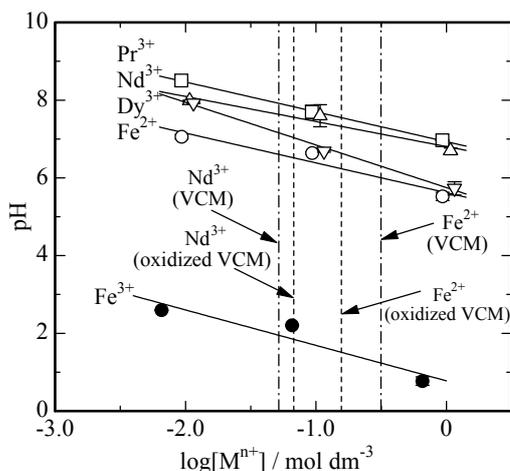
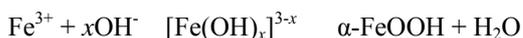


Fig.3 各金属成分の pH-log[M<sup>n+</sup>] 相関図

## (2) 希土類錯体種の分光学的解析及び還元挙動解析

### ラマン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 Dy(II) 及び Dy(III) の  $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$  中におけるラマン解析の一例に基づき、以下に詳述する。Fig.4 に (a) 0.23~0.45 mol kg<sup>-1</sup> Dy(III) 及び (b) 0.23~0.45 mol kg<sup>-1</sup> Dy(II)/Dy(III) (モル比 = 1/3) 混合溶液の振動数範囲 720~770 cm<sup>-1</sup> における deconvolution 処理後のラマン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]<sup>-</sup> anion と Dy<sup>3+</sup> に配位結合に関与する [TFSA]<sup>-</sup> anion に基づくものである。Fig.4 から溶液中の Dy<sup>3+</sup> (Dy<sup>2+</sup>) の濃度増加に伴い、740 cm<sup>-1</sup> の強度は減少し、751 cm<sup>-1</sup> の強度は増大することが明確に示唆された。

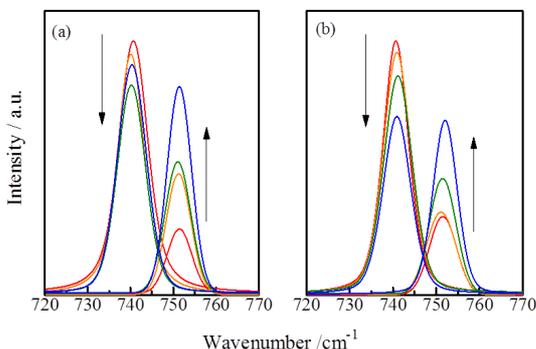


Fig.4 0.23, 0.30, 0.38, 0.45 mol kg<sup>-1</sup> 濃度の Dy(III) in  $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$  のラマンスペクトル (a) Dy(III), (b) Dy(II)/Dy(III) 定電位電解試料

Dy に対する [TFSA]<sup>-</sup> anion 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<sup>-1</sup> から作成した  $I_T/c_{\text{Dy(III)}}$  vs.  $c_T/c_{\text{Dy(III)}}$  plot である。Dy(III) 単一系及び Dy(II)/Dy(III) 混合系はいずれも良好な直線関係を示し、 $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$  中で Dy(II) 及び Dy(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、Dy<sup>3+</sup> への [TFSA]<sup>-</sup> anion の溶媒和数:  $n_{\text{Dy(III)}}$  を算出した結果、 $n_{\text{Dy(III)}}=5$  であることが判明した。したがって、Dy(III) は  $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{TFSA})_5]^{2-}$  の錯形成状態を形成することが明らかとなった。Nd(III) についても同様に Nd(III) 濃度依存性のラマン解析を実施した結果、 $[\text{Nd}^{\text{III}}(\text{TFSA})_5]^{2-}$  の錯形成状態を形成することが判明した。

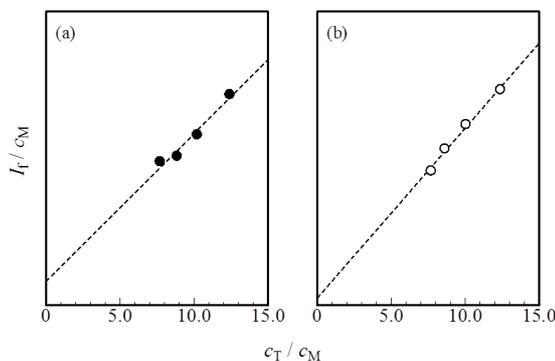


Fig.5 0.23, 0.30, 0.38, 0.45 mol kg<sup>-1</sup> 濃度の Dy(III) in  $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$  の  $I_T/c_M$  vs.  $c_T/c_M$  plot

一方、定電位電解による Dy(II)/Dy(III) の混合溶液に対する解析結果では、溶媒和数は減少し、 $n_{\text{Dy(II)/Dy(III)}}=4.78$  となった。ここで Dy(II) と Dy(III) の存在比はモル比 = 1:3 であるので、Dy<sup>2+</sup> の溶媒和数を算出した結果  $n_{\text{Dy(II)}}=4$  であることが示唆された。したがって、Dy(II) は  $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$  中で  $[\text{Dy}^{\text{II}}(\text{TFSA})_4]^{2-}$  の錯形成状態を形成することが明らかとなった。

### 密度汎関数計算による希土類錯体の評価

各熱力学特性に基づき、bulk 上の free [TFSA]<sup>-</sup> と Dy<sup>3+</sup> に溶媒和した [TFSA]<sup>-</sup> の立体配座特性を Fig.6 の錯形成モデルから評価した。まず bulk では  $\Delta_{\text{iso}}H=6.86$  kJ mol<sup>-1</sup> であることからエンタルピーにおいては *trans*-[TFSA]<sup>-</sup> が支配的であった。一方、 $T\Delta_{\text{iso}}S=7.92$  kJ mol<sup>-1</sup> はわずかに正の値が大きく、エントロピー的には *cis*-[TFSA]<sup>-</sup> が支配的であることが示唆された。結果的に  $\Delta_{\text{iso}}G$  に関して、[TFSA]<sup>-</sup> は *trans* 配座と *cis* 配座の差 (-1.06 kJ mol<sup>-1</sup>) はわずかであり、*trans*-[TFSA]<sup>-</sup> と *cis*-[TFSA]<sup>-</sup> がほぼ平衡状態で存在していることが示唆された。これに対し Dy<sup>3+</sup> の第一溶媒和圏を形成する [TFSA]<sup>-</sup> に関しては、 $\Delta_{\text{iso}}H=-26.92$  kJ mol<sup>-1</sup> が著しく負の方向に増加し、*cis* 配座がエンタルピー的に安定化していた。 $\Delta_{\text{iso}}H$  が  $\Delta_{\text{iso}}G$  の減少に大きく寄与し、 $\Delta_{\text{iso}}G$  は負の方向に大きく変化した (-9.93 kJ mol<sup>-1</sup>)。このことから Dy<sup>3+</sup> の溶媒和構造では *cis*-[TFSA]<sup>-</sup> が優先的に溶媒和して、 $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{cis-TFSA})_5]^{2-}$  の錯形成状態で安定化構造を形成することが示唆された。本計算結

果は双極子モーメントが  $trans$ -[TFSA]:0.29D に対し、 $cis$ -[TFSA]: 4.07D となり、 $Dy^{3+}$  と  $cis$ -[TFSA] 間で比較的大きな電荷-双極子相互作用を形成し、より安定した溶媒和構造を形成することと合致していた。

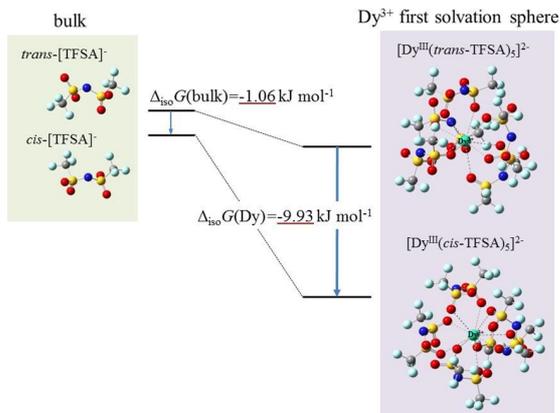


Fig.6 密度汎関数計算による希土類錯体  $[Dy^{III}(cis,trans-TFSA)_5]^{2-}$  の解析結果

### 希土類錯体の電気化学挙動解析

$Nd(III)$  の還元挙動は  $-3.25V$  付近から還元ピークを生じており、その CV 結果に対して、半積分法により解析した結果を Fig.7 に示す。図中の AD 線に相当する充電電流を差し引くことで、実質的な Faraday 電流から半積分値 (図中の GH 線) を求めることができ、半積分値から  $Nd(III)$  の拡散係数を解析した。同様の手法で、 $Nd(III)$ ,  $Dy(III)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Ni(II)$  の拡散係数に対する温度依存性を評価した。その結果、2 価の鉄族金属の拡散係数 ( $9.1 \sim 9.6 \times 10^{-12} m^2 s^{-1}$ ) は 3 価の希土類種 ( $2.6 \sim 2.8 \times 10^{-12} m^2 s^{-1}$ ) よりも大きく、拡散の活性化エネルギー ( $Fe(II): 26.3 kJ mol^{-1}$ ,  $Nd(III): 52.8 kJ mol^{-1}$ ) は鉄族金属の方が希土類種よりも小さいことが明らかとなった。

すなわち、鉄族金属をイオン液体中に残存させた状態で電解を継続した場合は鉄元素の分離に多大な電解エネルギーを要し、困難を生じる。それゆえ、電解前段階での鉄族金属の湿式処理による完全分離が有効である。

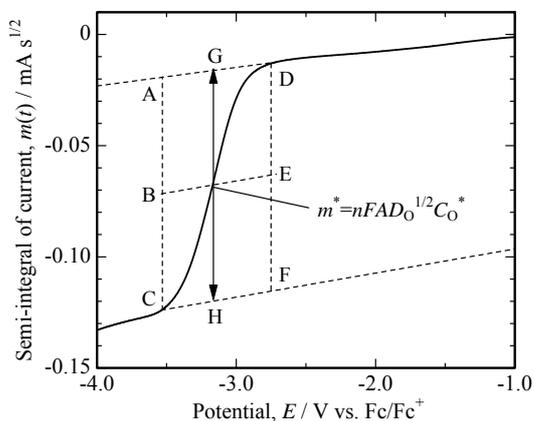


Fig.7  $Nd(III)$  in  $[P_{2225}][TFSA]$  の CV 測定から得られた電流 - 電位曲線の半積分解析結果

### (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

#### イオン液体電析による定電位電解試験

$Nd$  電解析出試験 (積算電気量: 324C) 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後、約  $16.8 mA$  の電流値に収束した。 $Nd-Fe-B$  rod の重量減少から評価した陽極電流効率は  $89.6\%$  であった。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を Fig.8 に示した。電析物表面には最大約  $5.0 \mu m$  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。 $Nd$  電析物の最表面層から  $0.05 \mu m$  と  $0.62 \mu m$  の  $Nd 3d_{5/2}$  スペクトル結果を Fig.9 に示した。金属  $Nd$  は  $980.5-981.0 eV$  にピークを生じ、酸化物の場合、 $981.7-982.3 eV$  と高エネルギー側にシフトする。本試験の電析物では  $Nd 3d_{5/2}$  のピークトップは  $980.7 eV$  であることが判明し、 $0.62 \mu m$  では  $Nd$  金属層が確認できた。

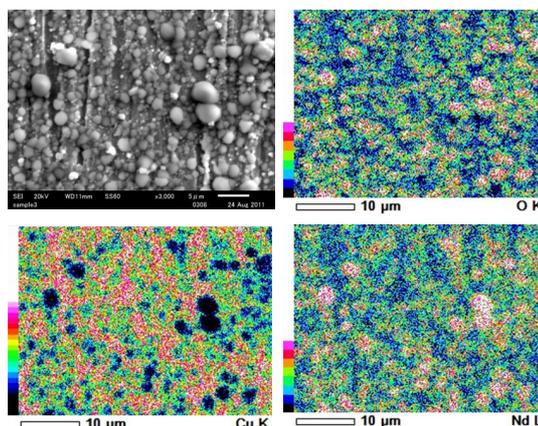


Fig.8 電析物表面の SEM/EDX 解析結果

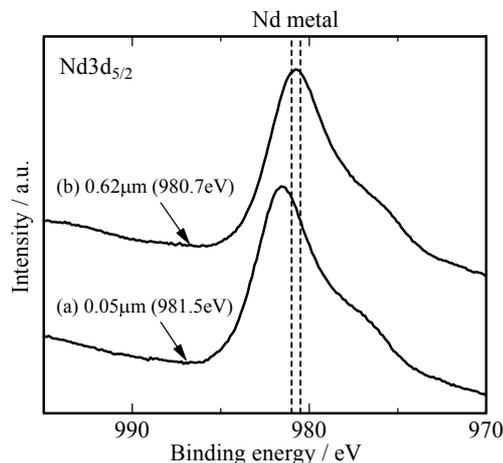


Fig.9  $Nd$  電析物の XPS 解析結果  
電析物の深さ方向 (a)  $0.05 \mu m$ , (b)  $0.62 \mu m$

## 実廃棄物からの湿式処理及び電解試験

実際の廃磁石を使用し、まず前処理工程で酸化磁粉を 1.7kg 作製した。次に湿式処理～電解工程まで一連の工程を実施した。酸溶解工程ではアミド酸:14.2L(Lab. scale の 56.7 倍)を使用した。湿式処理では  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を沈殿形成剤として使用し、鉄族沈殿物の除去率を評価した結果、99.9%以上であり、完全分離が実現できた。そのため、残留する鉄族元素の電解回収に必要なエネルギーは  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$  に相当するという判断に至った。また、希土類種の電解回収のエネルギーを評価した結果、希土類金属 1t の回収に要するエネルギーは約 1.8MWh/t と算出された。これは従来法である熔融塩電解(約 14MWh/t)と比較して、約 1/10 の消費エネルギーであり、省エネルギー型のプロセス技術開発に貢献できた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

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

松宮 正彦、石井 麻衣、風間 諒、川上 智、  
Electrochemical analyses of diffusion behaviors and nucleation mechanisms for neodymium complexes in [DEME][TFSA] ionic liquid、Electrochimica Acta、査読有、146 巻、2014、371 - 377  
DOI:10.1016/j.electacta.2014.09.066

松宮 正彦、石岡 航太、山田 孝大、石井 麻衣、川上 智、  
Recovery of rare earth metals from voice coil motors using bis(trifluoromethylsulfonyl)amide melts by wet separation and electrodeposition、International Journal of Mineral Processing、査読有、126 巻、2014、62 - 69

風間 諒、松宮 正彦、津田 七瑛、綱島 克彦、  
Electrochemical analysis of diffusion behavior and nucleation mechanism for Dy(II) and Dy(III) in phosphonium-based ionic liquids、査読有、113 巻、2013、269 - 279

松宮 正彦、鴨 陽一、畑 克典、綱島 克彦、  
Solvation structure of iron group metal in TFSA-based ionic liquids investigated by Raman spectroscopy and DFT calculations、Journal of Molecular Structure、査読有、1048 巻、2013、59 - 63

石井 麻衣、松宮 正彦、川上 智、  
Development of recycling process for rare earth magnets by electrodeposition using ionic liquids media、ECS Transactions、査読有、50(11)巻、2012、549 - 560  
津田 七瑛、松宮 正彦、綱島 克彦、小玉 春、  
Electrochemical behavior and solvation

analysis of rare earth complexes in ionic liquids media investigated by SECM and Raman spectroscopy、ECS Transactions、査読有、50(11)巻、2012、539 - 548

倉知 明史、松宮 正彦、綱島 克彦、小玉 春、  
Electrochemical behavior and electrodeposition of dysprosium in ionic liquids based on phosphonium cations、Journal of Applied Electrochemistry、査読有、42(11)巻、2012、961 - 968

近藤 瞳、松宮 正彦、綱島 克彦、小玉 春、  
Attempts to the electrodeposition of Nd from ionic liquids at elevated temperatures、Electrochimica Acta、査読有、66(1)巻、2012、313 - 319

〔学会発表〕(計 3 件)

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

松宮 正彦、川上 智、湿式分離とイオン液体電析の連携による Nd-Fe-B 磁石からの希土類金属の回収、平成 26 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会、2014 年 9 月 15 日

松宮 正彦、石岡 航太、山田 孝大、石井 麻衣、川上 智、実廃棄物 VCM を利用した希土類 TFSA 塩回収工程のスケールアップ技術に関する研究、電気化学会第 81 回大会、2014 年 3 月 29 日

〔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 ホルディングス株式会社

種類：特許

番号：特許願 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 ホルディングス株式会社

種類：特許

番号：特許願 2014-116256

出願年月日：平成 26 年 6 月 4 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