

平成 23 年度循環型社会形成推進科学研究費補助金

総合研究報告書

廃磁石からのレアアース高効率回収に向けた  
経済的リサイクルプロセスの開発(K22025,K2301)

平成 24 年 4 月

横浜国立大学 松宮 正彦

補助事業名	平成22年度循環型社会形成推進科学研究費補助金研究事業 平成23年度循環型社会形成推進科学研究費補助金研究事業
所管	環境省
国庫補助金	9,178,000円（平成22年度） 14,449,000円（平成23年度）
研究課題名	廃磁石からのレアアース高効率回収に向けた経済的リサイクルプロセスの開発
研究期間	平成22年4月1日～平成24年3月31日
代表研究者名	松宮 正彦（横浜国立大学）
共同研究者名	綱島 克彦（和歌山工業高等専門学校）

## 【1】本研究の社会的背景及び研究目的

2010年9月の尖閣諸島問題を発端として、中国政府の輸出規制が懸念されるレアアース資源の安定確保は国家規模での方策が求められており、レアアースリサイクルは代替材料開発や備蓄増大に続く三大重要テーマに相当する。また、レアアース資源の逼迫問題及び地球規模での環境保存意識が高まりつつある中で、我が国独自の環境調和型レアアースリサイクル技術の開発は極めて重要な課題である。近年の環境調和型指向の技術開発が進展しつつある社会的情勢下において、我が国の持続的発展に伴う循環型社会形成の推進に基づき、廃棄物抑制かつ使用エネルギー削減型のリサイクル技術が必要な状況である。

レアアース資源を金属の形態で回収できる従来技術として、乾式法が挙げられる。乾式法の代表的な回収技術として熱還元法と熔融塩電解法があり、Table1に示している。これらの従来技術の研究履歴は長く、基礎研究から蓄積された熱力学データベースが豊富に存在する。また、中国で事業化された実績もあり、回収技術としての基盤は確立されている。

Table1 レアアース回収の既存技術である乾式法について

回収技術	課題点
乾式法Ⅰ（熱還元法）	アルカリ金属等の活性金属の安定性に課題 還元反応に要する熱エネルギーが膨大
乾式法Ⅱ（熔融塩電解法）	高温腐食を抑制できる高強度材料が必須 高温制御に伴う熱エネルギー消費が莫大

上記乾式法の場合、レアアースを金属の形態で回収するため、NaやCaのような活性な金属種を1000℃以上の高温媒体中で反応させる必要があり、この高温制御に伴う膨大な熱エネルギーの投与による消費エネルギー問題が残存している。一方、熔融塩電解法を用いる場合、電解浴にはハロゲン化物融体を使用するが、特にフッ化物系希土類融体での電解回収では1500℃以上の高温に維持する必要があり、莫大な熱エネルギーを消費せざるを得ない。また、融体を加熱する際には不活性雰囲気を用いることが多く、雰囲気制御設備が必要であるだけでなく、反応装置系及びプロセス全体の安全面を配慮した大規模設備の構築も必要となる。このように、レアアース回収の既存技術では「二次廃棄物抑制」と「使用エネルギー削減」という近年の環境調和型技術に必要な不可欠な重大要素を克服することに困難を生じているのが現状である。

本研究では従来の水溶液や有機溶媒とは異なる特性を有する新規の環境調和型溶媒（イオン液体）をレアアースリサイクルの媒体として適用している。また、レアアースの溶解から濃縮・分離・回収までの一連のプロセスを電気化学的手法で統一したシンプルなプロセスで構成することにより、従来技術の課題点である「廃棄物抑制」と「省エネルギー」を実現できるレアアース回収技術を構築することを目指している。さらに、イオン液体は難燃性・難揮発性であるだけでなく、耐還元性に優れているため、環境調和型指向であり、

安全性の高いプロセスを構築できる点も本研究の独創性の1つである。

近年、希土類磁石はハイブリッド自動車用の駆動モーターや HDD 用の VCM(Voice Coil Motor)などのハイテク機器類に使用されており、ネオジム磁石の生産量(Fig.1)は今後も更なる増加傾向にある。また、Nd, Dy の輸入価格(Fig.2)は2012年3月時点において、いずれも高値圏域にある。このような社会的情勢において、中国依存脱却に向けて我が国独自でレアアース資源を安定した状態で供給・確保できるリサイクル技術を確立することは極めて重要である。また、近年の環境調和型時代の到来から、次世代向けリサイクル技術は環境負荷低減型であり、省エネルギー指向の技術開発が望まれている。本研究では実廃棄物である VCM のような廃磁石からレアアースの効率的な分離・回収方法として、「イオン液体電析法」<sup>1)-3)</sup>を主軸とした研究開発を進めてきた。

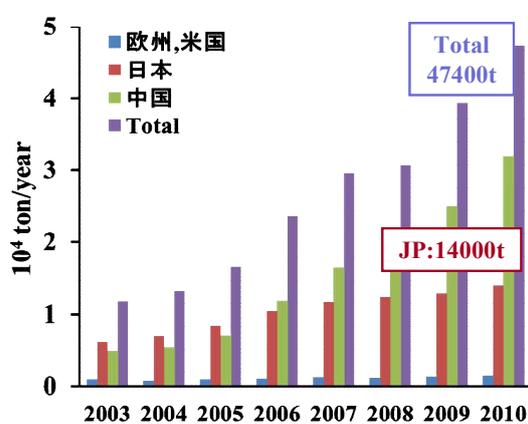


Fig.1 ネオジム磁石の生産量

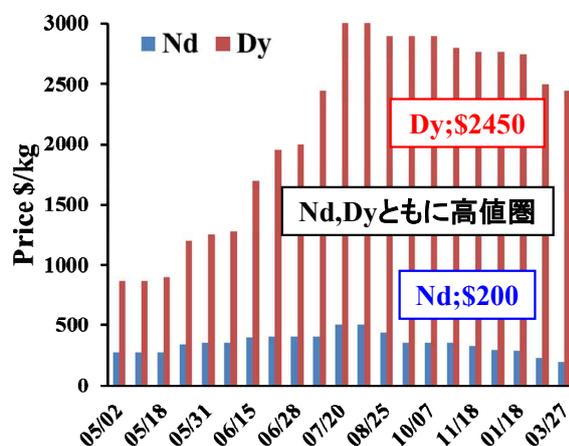


Fig.2 近年の輸入価格の推移

## 【2】 廃磁石リサイクル工程

本研究では実廃棄物：HDD に使用される VCM からのレアアース回収を対象とした。実廃棄物からのレアアース回収では、Fig.3 に示す廃磁石リサイクルの工程を段階的に実施することが望ましい。各工程の内容を以下に説明する。

### (I) 熱減磁工程

強磁性体の磁石部材は 400mT 以上の磁束密度を有しているため、熱減磁処理により残留磁束密度を 1mT 以下(減磁率：99.5%)まで下げることにより、化学的処理での部材の取扱いを容易にさせる。

### (II) メッキ剥離工程

磁石部材のメッキ層は Ni-Cu-Ni: 三層構造や貴金属処理などメッキ層の構成は様々である。VCM では Ni 系メッキ層が多いため、アルカリ系メッキ剥離剤による溶解処理や研磨処理により、メッキ層を除去する。

### (Ⅲ) 酸溶解・金属塩合成工程

磁石部材処理を水溶液系からイオン液体系に転換するためには、磁石成分がイオン液体系に溶解できる金属塩を合成する必要がある。そのためにメッキ層が剥離された磁石部材をアミド酸に溶解させた後、酸成分を除去することで Fe, Pr, Nd, Dy から主として構成される金属塩を合成する。

### (Ⅳ) 電気化学工程

磁石成分の金属塩をイオン液体に溶解させ、電解析出工程(I)で印加電圧を適切に制御することにより、鉄族金属のみを選択的に回収できる。この電解析出工程(II)を繰り返し実施して、鉄族金属を 90%以上除去した後、電解析出工程(II)で希土類種(Nd,Dy)を回収する。ここで、電解析出工程(I)及び(II)では陽極側に磁石部材を用いることで陽極溶解工程と電解析出工程を同時に実施できる。また、希土類種(Nd,Dy)を濃縮する場合は適宜、電気泳動工程<sup>4),5)</sup>を導入することもできる。

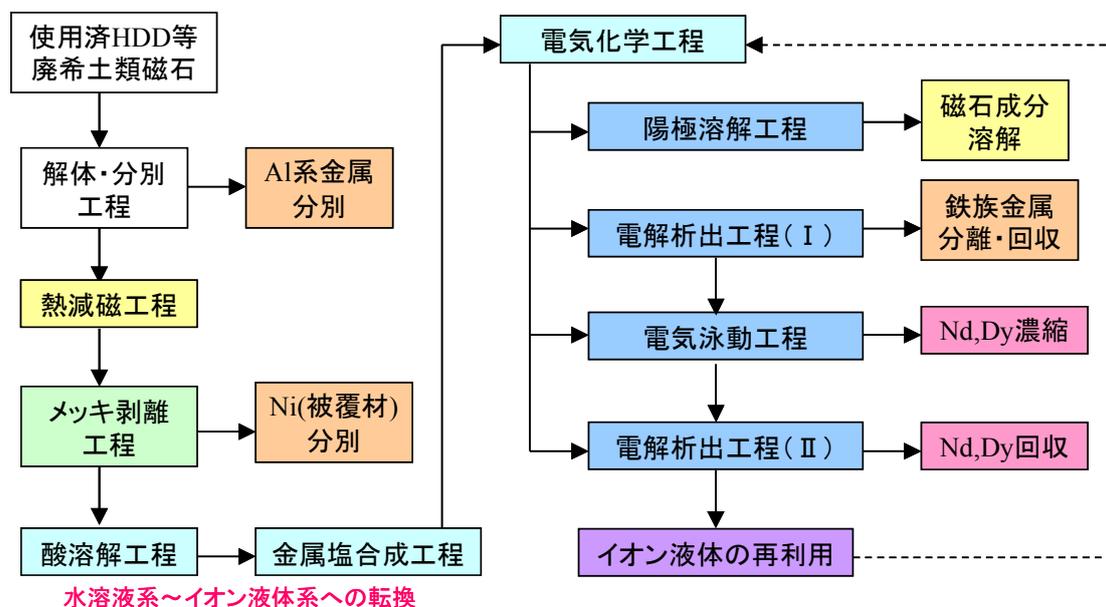


Fig.3 廃磁石からのレアアースリサイクルプロセス

上記廃磁石リサイクルプロセスにおける電気化学工程の概念図を Fig.4 に示し、各プロセスの内容を以下に説明する。

#### (Ⅰ) 陽極溶解プロセス

廃希土類磁石は鉄族元素とレアアースの合金であり、この鉄族元素とレアアースを陽極側に電位を印加し、イオン液体中に効率的に溶解させる。

#### (Ⅱ) 電解析出プロセス I

陽極溶解プロセスで溶解させた鉄族イオンとレアアースイオンの中から印加電圧を制御することで電気化学的に貴な鉄族イオンを選択的に回収する。

### (Ⅲ) 電気泳動プロセス

電解析出プロセス I で電気化学的に貴な金属を回収後、電気泳動プロセスにより、イオン液体中に希薄に存在するレアアースを高濃縮させる。

### (Ⅳ) 電解析出プロセス II

電気泳動プロセスで高濃縮したイオン液体を別の電解槽へ順次移行し、レアアースリッチなイオン液体中で電解析出プロセスによりレアアースを選択的に回収する。

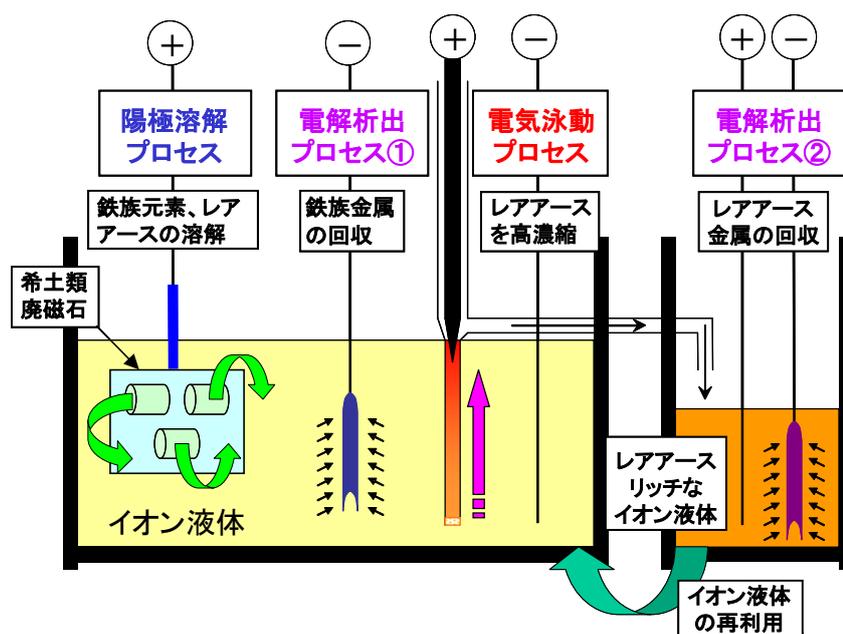


Fig.4 廃磁石リサイクルプロセスにおける電気化学工程の概念図

## 【3】 実験方法

### 3.1 レアアース回収に関する電気化学的試験

#### 3.1.1 イオン液体の合成

本研究ではレアアースリサイクル媒体として、難燃性・難揮発性を満たすことに加えて耐還元性に優れたイオン液体として、短鎖アルキル基を有するホスホニウム型イオン液体を主体的に取り扱った。このイオン液体の一例として、 $P_{2225}$ TFSA(triethyl-pentyl-phosphonium bis(trifluoromethyl)sulfonyl-amide)の場合、 $P_{2225}^+$ を含む前駆体溶液中に LiTFSA(関東化学製)を添加し、イオン置換反応により合成した。合成後のイオン液体は  $100^{\circ}\text{C}$  で 72h 真空乾燥処理を行い、水分量：50ppm 以下の試料を作製した。

また、カチオン種が異なるアンモニウム型イオン液体( $N_{2225}$ TFSA)及び新規の機能性アニオン種：FSA(fluoromethylsulfonylamide)は、 $N_{2225}\text{Br}$  もしくは KFSA(三菱マテリアル製)を出発原料として、同様の手法で合成した。

### 3.1.2 レアアース及び鉄族金属塩の合成

本研究では廃希土類磁石成分及び被覆金属成分として含有される鉄族元素 (Fe, Ni) 及びレアアース (Nd) について、イオン液体中への各種金属の溶解性を高める目的で使用するため、各種金属塩を合成した。各種金属塩の一例として、ネオジム塩 : NdTFSA<sub>3</sub> の場合、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(和光純薬工業製)と HTFSA(関東化学製)を温度 70°Cで攪拌・反応させた後、エバポレーションで酸成分を除去し、NdTFSA<sub>3</sub> を結晶化させた。合成後の NdTFSA<sub>3</sub> は 100°Cで 48h 真空乾燥処理を行った。鉄族金属塩 : FeTFSA<sub>2</sub>, NiTFSA<sub>2</sub> の場合も同様に鉄粉末, 塩基性炭酸ニッケルからそれぞれ合成した。得られた各種金属塩の熱分解挙動を TG/DTA 及び DSC から評価した上で電析試験の浴塩温度を決定した。

### 3.1.3 電気化学測定法

本研究では電気化学測定法に水晶振動子マイクロバランス法を融合した電気化学マイクロバランス法(EQCM; Electrochemical quartz crystal microbalance)を適用し、鉄族金属イオンの電析過程での析出電位を正確に評価した。本測定では AT カット水晶振動子を電極として利用し、電気化学測定による電位走査により、水晶振動子表面に金属種が付着することで、水晶振動子の共振周波数が変化する。この測定法における電極表面上の重量変化は非常に感度が高く、8MHz の水晶振動子を用いた本測定の場合、1Hz 辺り約 1.4ng に相当する微量重量変化を測定できる。本研究では EQCM 法を駆使することで、電荷の異なる金属イオン種が共存する鉄族金属に対して、電荷移動過程と電解析出過程を区別することができ、電解析出過程における析出電位を正確に把握することが可能となる。また、イオン液体中での鉄族及びネオジム錯体の還元挙動は LSV(Linear sweep voltammetry)を用いて評価した。

### 3.1.4 陽極溶解試験

Fe 及び Nd の陽極溶解試験において、陽極に Fe rod (ニラコ製, φ4.0mm)もしくは Nd rod(ニラコ製, φ6.25mm)を使用し、陰極には Cu 基板を使用した。これらの電極材料の中で特に Nd 金属は浴塩であるイオン液体に浸漬させる前に、十分に表面研磨処理を行い、金属伝導があることを確認した。また、Nd 金属に Pt wire を螺旋状に巻き付けてリードを取った。陽極溶解試験ではイオン液体(P<sub>2225</sub>TFSA)中に濃度 : 0.1M FeTFSA<sub>2</sub> もしくは NdTFSA<sub>3</sub> を添加することで、Fe(II)及び Nd(III)の錯形成状態の安定性を向上し、金属の溶解を促進させた。電気化学測定結果に基づいて陽極溶解試験中の印加電圧は設定し、定電位条件下で陽極溶解試験を行い、電極材料の重量変化から陽極側での電流効率を評価した。

### 3.1.5 レアアースの電気泳動試験

電気泳動試験では陽極、陰極ともに TFSA 型イオン液体中で長時間の安定使用が可能なグラッシーカーボン性の電極を使用した。また、陽極側に泳動効果を顕著に反映させるため、粒径 150 μm 以下のアルミナ性多孔質充填物を陽極中に保持できる構造とした。泳動試験後、

陽極の各フラクションごとに濃縮物を取り出し、陽極の上部よりサンプリングを行った。各サンプリング溶液中の定量分析では、ネオジム及びイオン液体のカチオン種に対して ICP/MS 及びイオンクロマトグラム法を適用した。

### 3.1.6 鉄族金属及びレアアースの電解析出試験

Fe に対する電解析出試験では既存のネオジム系希土類磁石と同じ組成比(Nd:Fe=1:7)のイオン液体電解液を調製した。陽極溶解試験の場合と同様、陽極に Nd rod、陰極に Cu 基板を使用し、電気化学測定結果に基づき定電位電解を行った。電解析出試験後の各電極の重量変化から陽極側及び陰極側の電流効率を評価した。一方、Nd に対する電解析出試験では、Fe の電解析出試験の場合よりも卑な側に電圧を印加して、Nd の析出を促進させた。最終的に Fe 及び Nd の電解析出試験後で得られた電析物は、SEM/EDX で表面状態を観察するとともに元素分析を実施した。

## 3.2 実廃棄物 VCM からのレアアース回収試験

### 3.2.1 熱減磁工程

本研究での熱減磁工程では VCM 試料を焼成セッター上に設置し、アルミナ製の坩堝内に保持した上で、電気炉内に投入後、キュリー温度：310°Cまで昇温速度 90°C/h で加熱し、熱揺らぎによって無秩序化させ、無磁場の状態で冷却する減磁処理を行った。この処置により、VCM 試料の表面上に酸化物を形成することなく、初期磁束密度：410~445mT を残留磁束密度：0.01mT 以下（減磁率 99.9%以上）まで下げることができた。減磁処理後の VCM 部材の外観を Fig.5 に示している。

### 3.2.2 メッキ剥離工程

次に、メッキ剥離処理としては、VCM 試料表面の Ni メッキ層を、アルカリ系メッキ剥離剤を用いて剥離した。アルカリ系メッキ剥離剤を含む水溶液を pH12 以上に調製後、VCM 試料を投入し、ホットスターラー上で 70°Cで 100rpm で攪拌し、メッキ層を溶解させた。メッキ層を溶解させた後、蒸留水でメッキ剥離剤を十分に希釈・除去した後、乾燥機内で VCM 試料を乾燥させた。メッキ層が剥離された VCM 試料表面は、鉄族元素と希土類元素の部材が剥き出しの状態であった。大気雰囲気下での磁石成分の酸化反応を抑制するため、真空デシケーター内で保管した。なお、VCM 試料表面のメッキ層が Ni 層（下層）、Cu 層（中間層）、Ni 層（上層）の順に積層された三層構造を形成している場合には、Cu 層部分のみは研磨処理を行い、上層および下層の Ni 層はアルカリ系メッキ剥離剤を用いて溶解させた。ここで得られたメッキ剥離処理後の部材は Nd, Dy, Fe 元素を主として含んでいることを ICP-AES 分析から確認した。メッキ剥離処理後の VCM 部材を Fig.6 に示している。



Fig.5 熱減磁処理済み VCM の外観



Fig.6 メッキ層剥離後の VCM 部材

### 3.2.3 酸溶解・金属塩合成工程

イオン液体を構成するアニオン種と同種のアニオン種から成る酸、例えばテトラフルオロホウ酸 ( $\text{HBF}_4$ )、ヘキサフルオロリン酸 ( $\text{HPF}_6$ )、トリフルオロ酢酸 ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ )、メタンスルホン酸 ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ )、トリフルオロメタンスルホン酸 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ )、チオシアン酸 ( $\text{HSCN}$ )、1,1,1-トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミド ( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ ) $_2\text{NH}$  (以下、アミド酸: HTFSA と呼ぶ) などを含む水溶液に VCM 試料を浸漬させて酸溶解処理を行った。

この酸溶解処理では希土類金属酸化物、希土類金属炭酸塩、希土類金属および希土類金属の合金いずれの形態でも反応することが確認できた。酸溶解処理後に得られる希土類金属塩について、カチオン-アニオン相互作用の小さいアニオン種から成る希土類金属塩は、それよりも相互作用の大きいアニオン種から成るイオン液体に溶解できた。メッキ層剥離後の VCM 部材を 1M HTFSA(関東化学製)と反応させた。酸溶解処理に伴う溶解速度を測定した結果、 $28.3[\mu\text{g}/\text{s}\cdot\text{cm}^2]$ で進行することが明らかとなった。

ここで、生じる微量の不溶性物質は、磁石構成要素の腐食電位(B リッチ相>主相>Nd リッチ相)から判断した結果、Nd 磁石の B リッチ相及び  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  粒子であると推測される。不溶性物質を沈殿分離後、エバポレーションにより白色粉末状の金属塩(Fig.7)が得られた。

この金属塩の組成を ICP-AES で分析した結果、 $\text{MTFSA}_{2,21}$ ( $\text{M}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Fe}, \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ; Al, Ga は微量成分),  $\text{Nd}:\text{Fe}:\text{B}=2:14:0.89$ であった。得られた金属塩は  $120^\circ\text{C}$ , 48h の真空乾燥処理で水分を除去した。

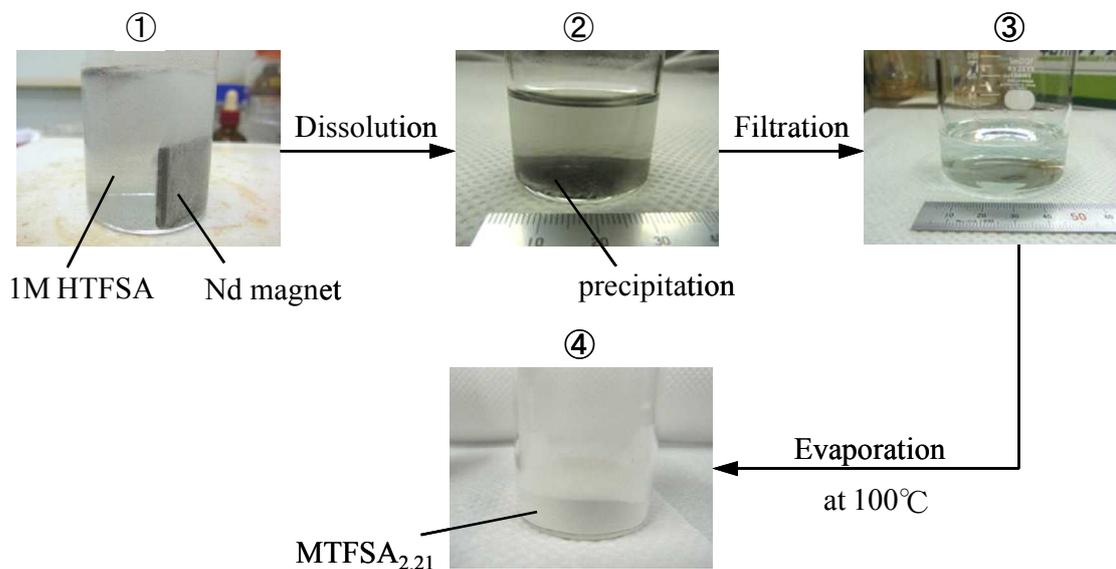


Fig.7 VCM 試料の酸溶解処理から金属塩合成までの工程

### 3.2.4 電気化学工程

本研究では耐還元性・熱安定性・低粘性に着目した上で、第四級ホスホニウム型イオン液体<sup>6-8)</sup>を電析媒体として使用した。一例として、P<sub>2225</sub>TFSA(triethyl-pentyl-phosphonium bistrifluoromethylsulfonamide)の合成では、P<sub>2225</sub><sup>+</sup>を含む前駆体溶液(日本化学工業製)にLiTFSA(関東化学製)を加えてメタセシス反応を行うことで、P<sub>2225</sub>TFSAを形成させた。合成後、120°C、72hの真空乾燥処理を行い、水分量50ppm以下のイオン液体を調製した。

Fe及び希土類種(Nd,Dy)の電解析出試験において、陽極に熱減磁処理済のVCM部材を使用し、陰極にはCu基板を使用した。ここで、陽極のVCM部材は電解槽とは別のセルに浸漬させ、電解浴との接触部にはバイコールガラスを設置した。このように陽極側を隔離した構造にすることでVCM部材の溶解成分が電解浴中へ拡散することを抑制した。電解浴中に0.5M MTFSA<sub>2,21</sub>(M=Pr,Nd,Dy, Fe,B,Al,Ga)を添加し、VCMの磁石成分をイオン液体中に溶解させた。電解析出試験ではバイコールガラス部とイオン液体の界面抵抗を考慮に入れた上で、Feの電解析出試験では正味の印加電圧を-1.2V程度に設定し、定電位電解を行った。Feの電解析出試験を連続的に実施し、Fe回収率が90%以上に達した後、Nd,Dyの電解析出試験を実施した。電解析出試験後の電析物はSEM/EDXで表面状態を観察するとともに元素分析を行った。また、電析物の酸化状態を把握するためXPSによる電析物の深さ方向解析も実施した。

#### 【4】 実験結果及び考察

##### 4.1 レアアース回収に関する電気化学的試験結果

###### 4.1.1 電気化学測定結果

本研究ではイオン液体中に溶解した鉄及びネオジムの錯形成状態は、慣用的にそれぞれ Fe(II)及び Nd(III)を用いて表すこととする。希土類磁石成分中の Fe(II)に対して、イオン液体中での酸化還元挙動を EQCM 法により測定した結果を Fig.8(還元挙動)及び Fig.9(酸化挙動)に示す。ここで、図中の破線は振動数変化から計算した電極表面上での重量変化であり、還元側、酸化側共に還元電流及び酸化電流が流れ始めるに従い、重量増加及び重量減少を伴っていることが確認できた。この微量重量変化に基づき、還元側：-1.25V、酸化側：-0.95V で Fe(II)の酸化還元反応が生じることを明らかにした。また、電位掃引速度を 0.10V/s～0.01V/s へ徐々に減少させた場合、掃引時間の増加に伴い総電気量が大きくなることで、電極表面上に析出する電析物の重量増加が顕著に現れることが確認された。

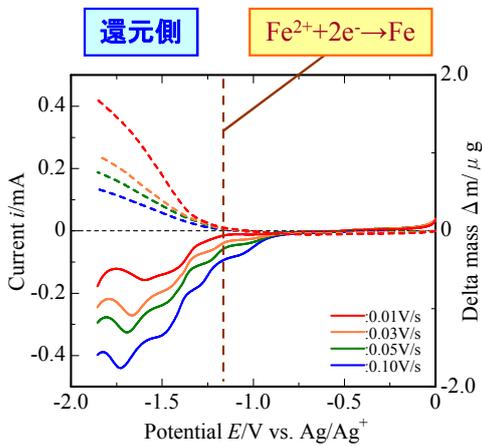


Fig.8 EQCM 測定による Fe(II)還元挙動

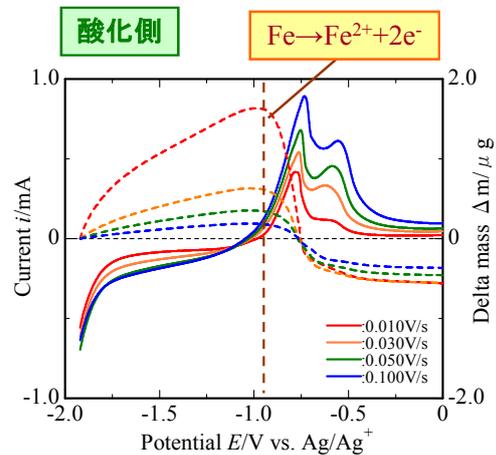


Fig.9 EQCM 測定による Fe(II)酸化挙動

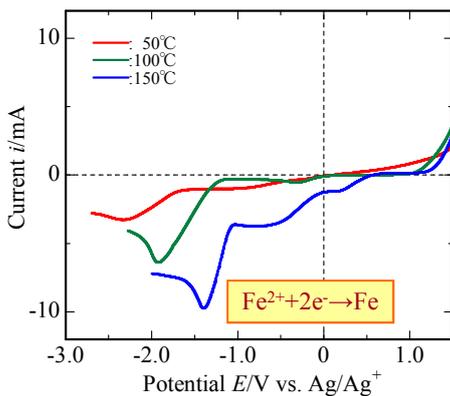


Fig.10 Fe(II)還元挙動の温度依存性

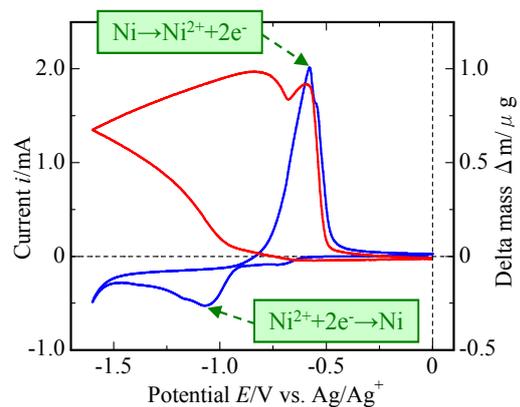


Fig.11 EQCM 測定による Ni(II)酸化還元挙動

次に、イオン液体浴の温度依存性に伴う Fe(II)の還元挙動の変化を Fig.10 に示す。この図からイオン液体浴の温度上昇に伴い、Fe(II)の還元電位が貴側にシフトすることがわかる。これは浴塩の温度上昇に伴い、イオン液体の粘性が低下するため、Fe(II)還元に必要な過電圧が小さくなることに起因している。この挙動は同類のイオン液体中(BMPTFSA<sup>9)</sup>)でも報告されている。また、イオン液体の電位窓は温度依存性が僅かであるため、イオン液体浴の温度を上げることで鉄族金属の回収に必要な電位を抑制できることが明らかとなった。

加えて、被覆成分としてネオジム系希土類磁石に含まれる別の鉄族元素であるニッケルに対して、イオン液体中での Ni(II)の酸化還元挙動を EQCM 測定により評価した結果を Fig.11 に示す。この図から明らかなように酸化還元反応に対する電極表面での重量変化を EQCM 測定から追跡することが可能であり、Ni(II)に対して還元側：-0.94V、酸化側：-0.58V で各反応が進行することが明らかとなった。なお、本イオン液体中での Ni(II)の拡散挙動は BMPTFSA<sup>10,11)</sup>に近い状態であることが確認できた。このように、EQCM 法では電気化学的応答だけではなく、電極表面上の微量重量変化も併せて追跡できるため、イオン液体中での鉄族元素に対して、詳細な酸化還元電位を把握することができた。

#### 4.1.2 陽極溶解試験結果

本研究では電解浴に用いたイオン液体は主としてホスホニウム型イオン液体であるが、アンモニウム型イオン液体に対しても陽極溶解試験を実施しており、両イオン液体を用いて陽極溶解試験を行った結果を Table2 に示す。溶解させる金属元素種に応じて印加電圧は、電気化学測定結果に基づいて決定した。イオン液体の粘度はカチオン-アニオン間の相互作用が小さいホスホニウム型イオン液体の方が小さく、このように粘度の小さいイオン液体を電解浴に用いることで、目的の溶解金属種を溶解させる際、90%程度以上の高電流効率を維持できることが確認された。これは溶解金属種の拡散挙動は粘性との間に相関があることに起因している。

Table2 異なるイオン液体種中での Fe 及び Nd の陽極溶解試験結果

溶解元素種	イオン液体種	粘度/mPa s	印加電位/V	電流効率/%
Fe	P <sub>2225</sub> TFSA	88	+1.5	92.5
Fe	N <sub>2225</sub> TFSA	172	+1.5	87.2
Nd	P <sub>2225</sub> TFSA	88	+3.4	90.6
Nd	N <sub>2225</sub> TFSA	172	+3.4	83.4

次に、ホスホニウム型イオン液体 (P<sub>2225</sub>TFSA) 中において、浴塩温度が 100°C及び 150°C での Fe 及び Nd の陽極溶解試験結果を Table3 に示す。この表から明らかなように、温度上昇に伴う溶解金属種の過電圧の減少を考慮に入れることで、印加電圧を減少させることが可能となり、各溶解金属種に応じた設定電位を保持した定電位での陽極溶解を実施するこ

とで、高電流効率を維持した状態での陽極溶解が可能であることが明らかとなった。

Table3 ホスホニウム型イオン液体中での異なる浴温における陽極溶解試験結果

溶解元素種	浴塩温度/°C	印加電圧/V	総電気量/C	電流効率/%
Fe	100	+1.5	152	93.4
Fe	150	+1.2	150	92.8
Nd	100	+3.4	148	90.2
Nd	150	+3.1	146	91.6

#### 4.1.3 鉄族金属の電解析出試験結果

電気化学測定(Linear Sweep Voltammetry; LSV)による Fe(II)と Nd(III)の還元挙動の測定結果を Fig.12 に示す。この図から明らかなように、電気化学的に貴な鉄族元素：Fe(II)に対しては-1.2V 付近でピークを生じており、還元電流が流れ始めることを確認できた。また、-1.2V よりも卑側において、還元電流が増加しているのは、Fe 金属の電極表面上への析出に伴う電極面積の増加が要因であると推測される。一方、電気化学的に卑なレアアース：Nd(III)に対しては-2.9V 付近で還元ピークを生じることが明らかとなった。この結果から、Fe(II)と Nd(III)の還元電位差が約 1.7V あることから判明し、印加電圧を制御することにより鉄とネオジムを選択的に回収できることが示唆された。

この LSV 測定結果に基づき、Fe の選択的回収に向けた電解回収試験では、ネオジム系希土類磁石と同じ組成比(Nd:Fe=1:7)のイオン液体電解浴を合成し、浴塩温度 100°C、印加電圧 -1.5V の条件で定電位電解を実施した。本電解試験後の Cu 基板には析出物が得られており、この電析物を EDX 分析した結果を Fig.13 に示す。この EDX 分析結果から電析物には Fe のエネルギースペクトルのみが得られており、Nd は析出されず、Fe の選択的回収が可能であることが確認できた。また、本電解試験での電流効率は 90%以上であることが確認できており、高効率で Fe を電解回収できることも判明している。

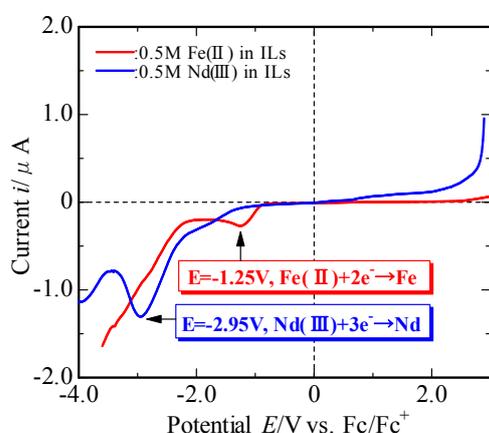


Fig.12 Fe(II), Nd(III)の LSV 測定結果

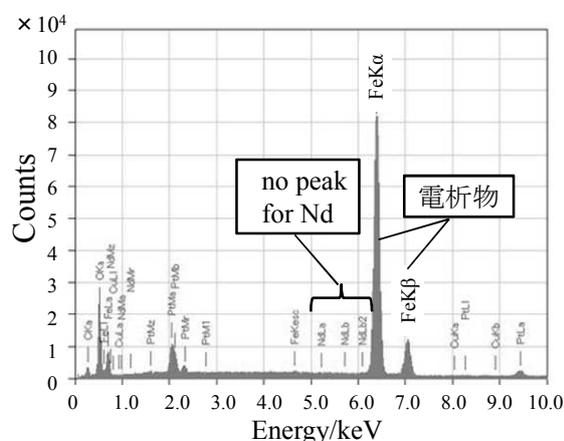


Fig.13 Fe 電析物に対する EDX 分析結果

#### 4.1.4 レアアースの電気泳動試験結果

本研究では最終段階でのレアアース電解回収を高効率で実施するため、レアアース電解回収の前プロセスとして、レアアースの電気泳動法による濃縮工程を取り入れている。このレアアースの濃縮に対して電気泳動法<sup>4),5)</sup>を適用する場合、Fig.14 に示す原理に基づいている。この原理図に示されている通り、両電極間に電場が発生すると各イオンに上向きと下向きの異なる力が作用する。ここで、各イオンに働く上向きの力は向流により生じるため、イオン種に依存せず一定の力が作用する。一方、各イオンに働く下向きの力は泳動効果に依存し、イオン半径、電荷、錯体構造が影響するイオン種特有の内部移動度により差異を生じる。すなわち、移動度差の大きい組み合わせほど目的物質を効率的に濃縮できる。

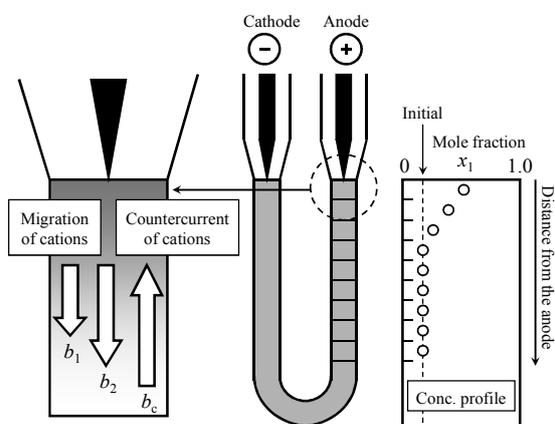


Fig.14 電気泳動法の原理図

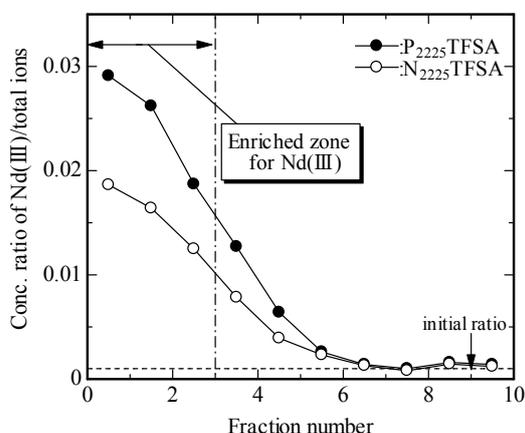


Fig.15 電気泳動法によるNd(III)濃縮結果

このような泳動原理を適切に利用し、ホスホニウム型及びアンモニウム型イオン液体系でNd(III)を泳動濃縮した結果をFig.15に示す。横軸に表記したフラクシオンナンバーはアノード上部からの距離/mmにも対応している。この図から明らかなように、イオン液体を構成するカチオン種により、粘性は異なるもののホスホニウム型及びアンモニウム型イオン液体ともに、フラクシオン3層目まで初期濃度に対してNd(III)濃縮度が10倍以上であり、高濃縮できることが明らかとなった。このように、レアアースは多価イオンであるため、安定な錯形成状態を伴い、泳動効果が顕著に作用することが示唆された。

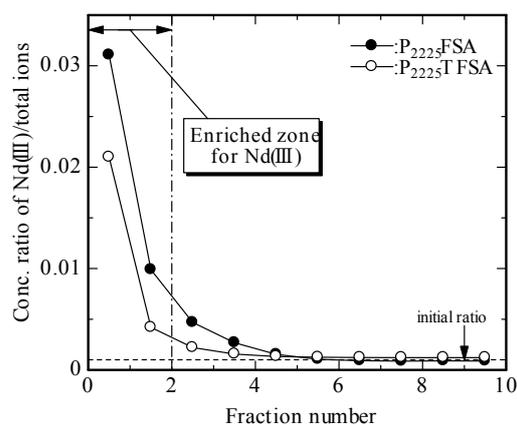
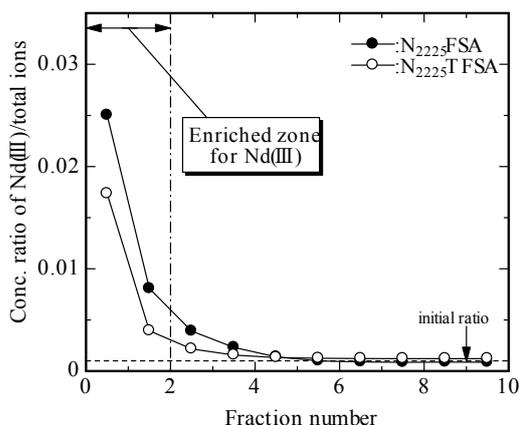


Fig.16 新規 N<sub>2225</sub>FSA での Nd(III)濃縮結果

Fig.17 新規 P<sub>2225</sub>FSA での Nd(III)濃縮結果

また、本研究ではレアアースリサイクル用のイオン液体種の新規開発をカチオン種側からだけでなく、新規アニオン種：FSA<sup>7)</sup>の創製並びにその機能性を探索してきた。ここで、FSA 型イオン液体の代表的な物性値を Table4 に示す。ホスホニウム型イオン液体に限定されず、新規機能性アニオン種：FSA をイオン液体として利用することで、アニオン種が TFSA の場合よりもイオン液体の粘度を減少させることが可能であることが明らかとなった。

Table4 代表的な TFSA 及び FSA 型イオン液体の物性値<sup>7),12),13)</sup>

イオン液体種	密度/g ml <sup>-1</sup>	粘度/mPa s	導電率/mS cm <sup>-1</sup>	熱分解温度* /°C
P <sub>2225</sub> TFSA	1.32	88	1.7	380
P <sub>2225</sub> FSA	1.24	70	3.0	330
N <sub>2225</sub> TFSA	1.33	172	1.0	385
N <sub>2225</sub> FSA	1.25	110	1.5	----

\* TG 測定での 10%重量減少で評価

一般的には粘度はイオン液体を構成するカチオンーアニオン間の相互作用と関連するため、FSA アニオンの場合、相互作用が小さくなったことを示唆しているが、電気泳動法で Nd を濃縮した場合、Fig.16 及び Fig.17 に示した通り、TFSA よりも FSA を用いたイオン液体の方が Nd の濃縮が顕著に作用することが明らかとなった。これにより、レアアース金属である Nd に対して FSA アニオンは、安定な錯形成状態を維持できることが示唆されている。レアアース泳動濃縮向け新規イオン液体の創製に関する一連の研究成果は、新規特許（特開 2012-87329）にて出願を実施済である。

#### 4.1.5 レアアースの電解回収試験結果

Nd の電解回収試験では、イオン液体 (P<sub>2225</sub>TFSA) 中に Nd(III) 濃度 : 0.5M で含有する電解液を調製した。浴塩温度 150°C、印加電圧-3.2V にて定電位電解を実施した。本実験での Nd の電解条件は Table5 に示した。定電位電解中の電流は mA のオーダーであり、経過時間とともに緩やかな減少傾向を示した。総電気量 200C に対して、90%以上の高電流効率が維持できることを確認できた。

Table5 Nd 及び Fe の電解回収試験結果

回収元素種	印加電位/V	浴塩温度/°C	総電気量/C	電流効率/%
Nd	-3.2~-3.5	150	200	92.4
Fe	-1.5	100	684	90.1

なお、析出金属種が Fe の場合、総電気量 684C において高電流密度が維持できた状態で、イオン液体中の Fe 含有量を 85%以上回収されることが確認できた。

また、Nd の電解回収試験では Fig.18 に示すように陰極の Cu 基板上に電析物が確認できた。この電析物を EDX 分析した結果を Fig.19 に示す。この結果から明らかなように、電析物には Nd のエネルギースペクトルが出現しており、電析物中の Nd は、金属塩ではなく金属の形態であることが確認できた。金属 Nd 以外にも炭素及び酸素のピークをわずかに生じており、金属 Nd 及び Cu 基板上の一部は酸化が進行している。実用性を考慮に入れた場合、得られた電解析出物中の酸素含有量は少ない方が良く、イオン液体電析の実施環境、得られた電析物の保管方法などの改善を検討している。

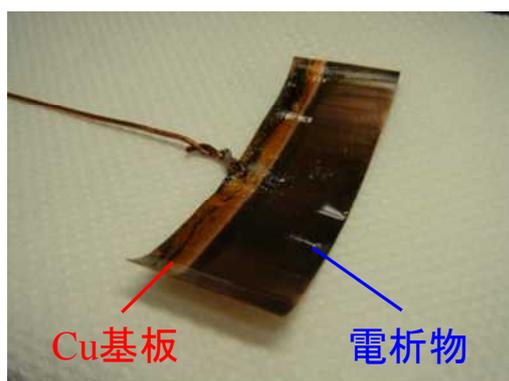


Fig.18 Nd 電解試験後の陰極写真

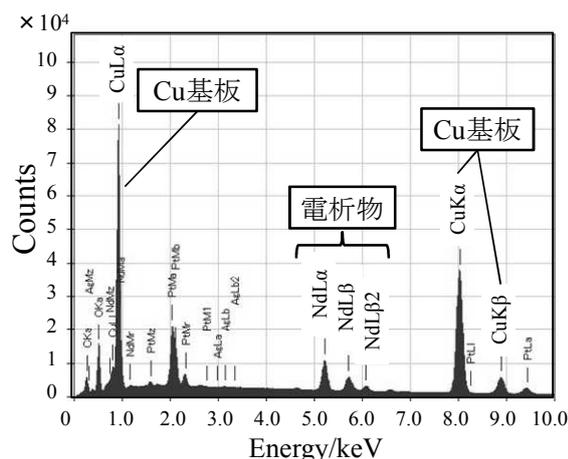


Fig.19 Nd 電析物に対する EDX 分析結果

本研究では新規アニオン種：FSA から構成されるイオン液体を開発し、また鉄族元素及びレアアースの電析媒体として使用した。各イオン液体種に対する電解回収試験結果をTable6に示した。TFSA型イオン液体中でのEu(III)、Sm(III)<sup>6)</sup>は遷移金属に比べて拡散係数が小さく、錯形成構造に起因することが報告されている。FSA型イオン液体中での拡散挙動もNd(III)錯形成状態と関係があり、FSAアニオンはNd(III)錯形成状態において弱い配位子場を形成させることで、Nd(III)の拡散係数を高めていると推測された。また、この表から明らかのように、新規FSA型イオン液体を電析媒体に用いることで、Fe及びNdに対して、高電流効率を維持した状態で電解回収できることが明らかとなった。

Table6 新規FSA型イオン液体中での各金属の電解回収試験結果

回収元素種	イオン液体種	粘度/mPa s	印加電位/V	電流効率/%
Nd	P <sub>2225</sub> TFSA	88	+3.4	90.4
Nd	P <sub>2225</sub> FSA	70	+3.4	93.6
Fe	N <sub>2225</sub> TFSA	172	+1.5	90.5
Fe	N <sub>2225</sub> FSA	110	+1.5	91.2

## 4.2 実廃棄物VCMからのレアアース回収試験結果

### 4.2.1 Fe電解析出試験結果

本研究での鉄族元素の電解析出試験結果<sup>1)</sup>の一例をTable7に示す。アニオン種の異なるホスホニウム型イオン液体(P<sub>2225</sub>TFSA, P<sub>2225</sub>FSA)に対して、0.1M Fe(II)の電解浴中から印加電位を適切に制御することで、イオン液体のアニオン種に依らず、90%以上の高電流効率を維持した状態でFeの選択的回収(Fig.20)が実現できた。また、このようなバッチ試験の結果に基づき、9回の連続的な電解析出試験を行った結果をFig.21に示す。この結果は電解浴中に含まれるFe(II)濃度(●)は試験回数とともに減少していき、Fe(II)回収率(●)は増加することを示している。最終的にイオン液体浴は分解・劣化を伴うことなく、連続的にFe電解回収に適用させることが可能であり、80%以上のFe(II)を回収できることが明らかとなった。

Table7 各種イオン液体中でのFe電解析出試験結果

イオン液体種	浴温度/°C	印加電位/V	総電気量/C	電流効率/%
P <sub>2225</sub> TFSA	150	-1.21	456	92.6
P <sub>2225</sub> FSA	150	-1.23	682	90.1

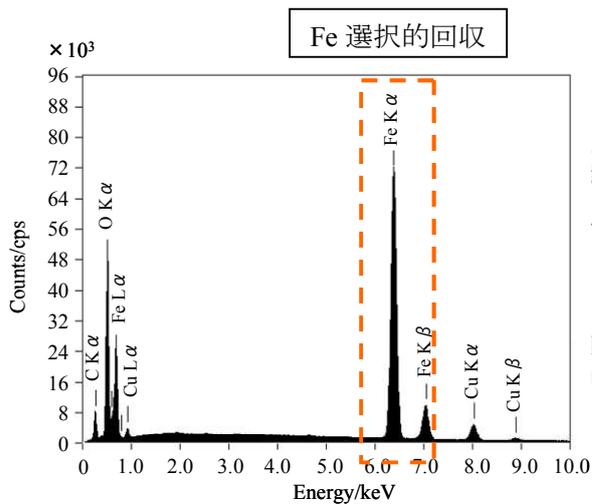


Fig.20 Fe(II)/P<sub>2225</sub>TFSA 電析物の EDX 結果

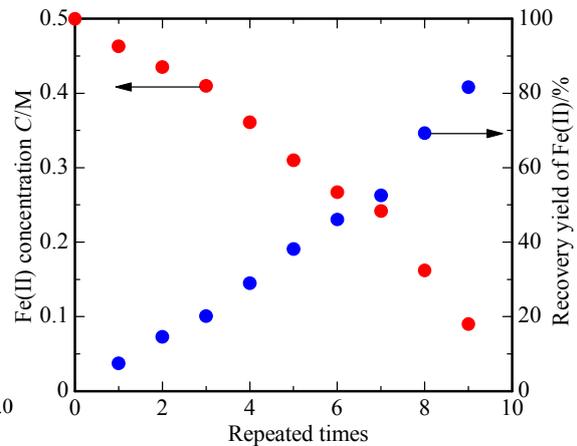


Fig.21 連続的な Fe 電解回収試験結果

#### 4.2.2 Nd 電解析出試験結果

Nd の電解回収試験<sup>1),2)</sup>では、浴塩温度 150℃、陰極への印加電圧-3.2V の条件下にて定電位電解を実施した。電解試験後の電析物を SEM で観察した結果、Fig.22 に示すように粒子状の凝集相が確認でき、EDX 分析からも Nd スペクトルは顕著に検出された。また、電析物の酸化状態を確認するため XPS 分析を行った結果を Fig.23 に示す。電析物表面上から -0.24 $\mu\text{m}$  の深さでの Nd 3d<sub>5/2</sub> スペクトルは 981.5eV に観測された。一方、電析物表面上から -1.25 $\mu\text{m}$  の深さでの Nd 3d<sub>5/2</sub> スペクトルは 980.7eV に観測されており、電析物の最表面層に形成される Nd 金属相と Nd 酸化物相の共存相中の酸素含有量が減少し、低エネルギー側にシフトしていることが確認できた。すなわち、電析物が-1.25 $\mu\text{m}$  の深さで Nd は金属の形態で析出していたことを示唆している。

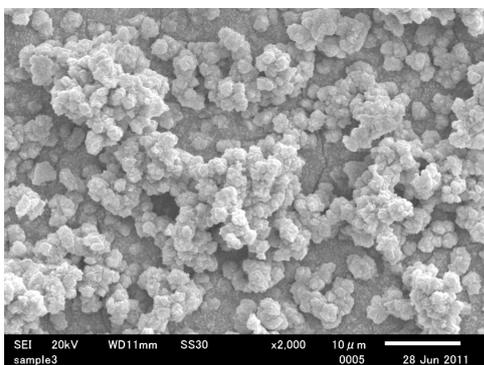


Fig.22 電析物表面の SEM 像

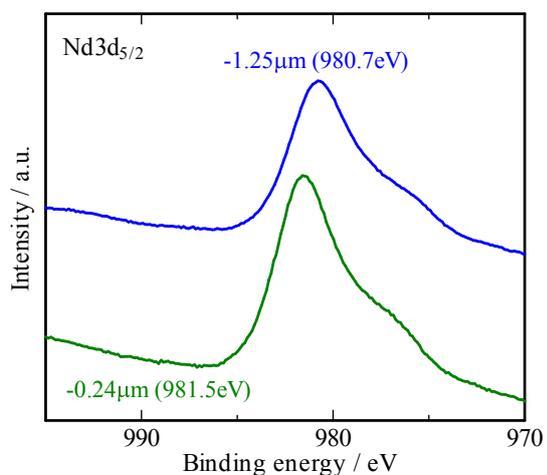


Fig.23 XPS 分析による Nd 3d<sub>5/2</sub> スペクトル

#### 4.2.3 Dy 電解析出試験結果

Dy の電解回収試験<sup>3)</sup>では、浴塩温度 150℃、陰極基板への印加電圧-3.7V の条件下にて定電位電解を実施した。電解試験後の電析物を SEM で観察した結果、粒子状の凝集相が確認でき、EDX 分析から Dy スペクトルが検出された。また、電析物の酸化状態を確認するため XPS 分析を行った結果を Fig.24 に示す。電析物表面上から-0.28 $\mu\text{m}$  の深さでの Dy 3d<sub>5/2</sub> スペクトルは 1295.8eV に観測された。一方、電析物表面上から-1.40 $\mu\text{m}$  の深さでの Dy 3d<sub>5/2</sub> スペクトルは 1296.1eV に観測された。更なる詳細な深さ方向分析として、1295.8eV と 1296.1eV の 2 種類の Dy3d<sub>5/2</sub> スペクトル及び 528.6eV と 531.0eV の 2 種類の O1s スペクトルを電析物深さ方向に対して解析した結果を Fig.25 に示す。本結果から Dy 金属相と Dy 酸化物相の共存相は電析物表面から-0.75 $\mu\text{m}$  付近まで存在し、-0.75 $\mu\text{m}$  以降の深さでは Dy 酸化物相は減少しており、Dy 金属の形成に相当する Dy3d<sub>5/2</sub>(1296.1eV)の割合が増加していることが確認できた。すなわち、電析物が-1.40 $\mu\text{m}$  の深さで Dy は金属の形態で析出していたことを示唆している。

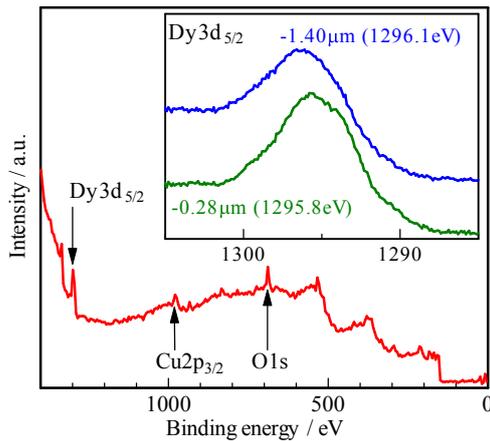


Fig.24 電析物表面の XPS 分析結果

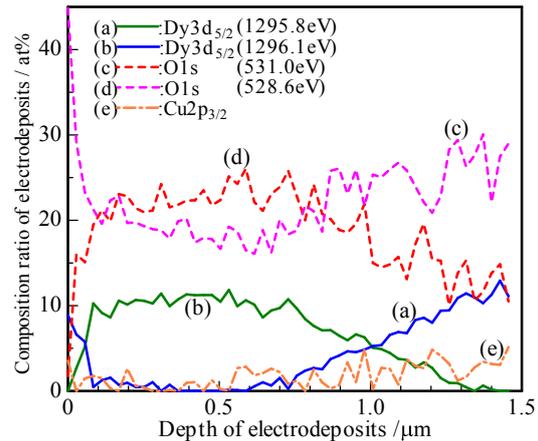


Fig.25 XPS による電析物の深さ方向分析結果

本研究での Nd,Dy に対する一連の電解析出試験結果を Table8 に示す。この結果から明らかのように、VCM からの磁石成分溶解後の電解浴中では Nd 濃度が高く、拡散支配で電解回収が進行しやすいため、電流効率:80%以上を維持した状態で電解試験を実施できた。一方、VCM 中に含有される Dy 濃度が低いこと及び Nd よりも析出電位が卑であることにより、電流効率の低下を伴った可能性が示唆された。また、Dy の電流効率は 60%程度と若干低めであるが、これは磁石成分中の Dy 含有率が小さいため、泳動濃縮効果が現れにくいこと、Nd よりも高い印加電位を必要とするため、一部は電解浴の分解に使用されてしまうなどの要因が考えられる。このような課題を解決するため、現在、Dy は新規の湿式分離処理により Nd との相互分離を行った上で、Dy 濃度が高い単独槽を構築し、電解試験を実施することを

検討している。

Table8 イオン液体浴(P<sub>2225</sub>TFSA)からの Nd, Dy の電解析出試験結果

回収元素種	浴温度/°C	印加電位/V	総電気量/C	電流効率/%
Nd	150	-3.15	418	85.4
Nd	150	-3.21	386	82.6
Nd	150	-3.25	495	80.3
Dy	150	-3.75	420	60.1
Dy	150	-3.72	375	61.4
Dy	150	-3.78	456	59.2

上記一連の本研究成果は特願 2012-017276「鉄族元素及び希土類元素の回収方法、並びに鉄族元素及び希土類元素の回収方法」出願人：国立大学法人横浜国立大学及び DOWA ホールディングス株式会社にて特許出願済である。

#### 【5】 結論

本研究では「廃棄物抑制」と「使用エネルギー削減」の観点から経済的なレアアースリサイクルプロセスの開発を行ってきた。実廃棄物である VCM からのレアアース回収技術として、熱減磁～メッキ剥離～酸溶解～金属塩合成～電気化学工程に至る一連のプロセスを実施することで VCM 中に存在する Nd, Dy を効率的に回収できた。電気化学工程では、イオン液体浴中に含有する Fe(II)は連続的な電解析出試験を行い、90%程度の高電流効率を維持した状態で、イオン液体の分解・劣化を伴うことなく、80%以上を回収できた。さらに、レアアース濃縮工程では電気泳動法により Nd(III)の濃縮率 10 倍以上を達成できた。また、新規アニオン種：FSA から構成されるイオン液体を創製し、顕著な濃縮効果を発現できた。最後に、レアアースの電解回収工程では、ホスホニウム型イオン液体中での電位を制御することにより、80%以上の高電流効率を維持した状態で Nd の電解回収が実現できた。

将来的な我が国における次世代型レアアース回収技術として、実用化を視野に入れており、「イオン液体電析法」の確立に向けた建浴費の低コスト化を進めている。また、熱減磁～電気化学工程に至る全プロセスのコスト評価も実施しており、経済性の観点からプロセスの改善を現在急速に進めている。

【6】参考文献

- 1) M. Matsumiya, H. Kondo, A. Kurachi, K. Tsunashima and S. Kodama, *J. Japan Inst. Metals*, **75(11)** (2011) 607-612.
- 2) H. Kondo, M. Matsumiya, K. Tsunashima and S. Kodama, *Electrochim. Acta*, **66(1)** (2012) 313-319.
- 3) A. Kurachi, M. Matsumiya, K. Tsunashima and S. Kodama, *J. Appl. Electrochem.*, to be submitted.
- 4) M. Matsumiya, K. Tokuraku, H. Matsuura and K. Hinoue, *Electrochem. Commun.*, **7** (2005) 147-150.
- 5) M. Matsumiya, K. Tokuraku, H. Matsuura and K. Hinoue, *J. Electroanal. Chem.*, **586** (2006) 12-17.
- 6) M. Matsumiya, K. Tsunashima, M. Sugiya, S. Kishioka and H. Matsuura, *J. Electroanal. Chem.*, **622** (2008) 129-135.
- 7) K. Tsunashima, A. Kawabata, M. Matsumiya, S. Kodama, R. Enomoto, M. Sugiya and Y. Kunugi, *Electrochem. Commun.*, **13** (2011) 178-181.
- 8) K. Tsunashima, S. Kodama, M. Sugiya and Y. Kunugi, *Electrochim. Acta*, **56** (2010) 762-766.
- 9) Y.-L. Zhu, Y. Kozuma, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 7502-7506.
- 10) Y.-L. Zhu, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 9019-9023.
- 11) M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochim. Acta*, **52** (2010) 3317-3322.
- 12) K. Tsunashima and M. Sugiya, *Electrochem. Commun.*, **9** (2007) 2353-2358.
- 13) K. Tsunashima and M. Sugiya, *Electrochemistry*, **75(9)** (2007) 734-736.

# レアース回収で新技術

## 廃棄物・使用エネルギー削減

### 横浜国大 イオン液体を溶媒に

【横浜】横浜国立大学の松宮正彦准教授は、廃棄物と使用エネルギーを削減できるレアース（希土類）回収技術を確立した。揮発しにくく耐熱性の高いイオン液体を溶媒に使用しており、反応温度が150度C程度と低い。イオン液体は再利用できる。工程が比較的単純で、従来方法に比べてコスト削減を見込める。今後は企業などとの共同研究を視野に入れており、3年以内の実用化を目指す。

### 3年以内の実用化へ

イオン液体は常温で液状の塩溶液で、リン系カチオンとアミド系アニオンで構成される。イオン溶液中で約3Vの電圧をかけてレアースを含む廃金属を溶かし、まず第1の電極で磁石に被覆さ

分離回収する。工程を繰り返すことで回収率が高まる。ネオジムを使った実験では、工程を3〜5回繰り返すことで41・8ミリのネオジムを含むネオジム塩から、ネオジム37・7ミリを回収でき、回収率は90・2%だった。サマリウムやジスプロシウムも回収できた。1回目の電解

析出で白金やニッケルなどを回収できるため、触媒中のレアメタルも回収可能。従来の回収方法である「湿式法」は溶媒抽出を何度も繰り返すことによる大量の廃棄物の発生が、「乾式法」は800〜1000度Cもの高温を使うため安全性の確保とエネルギーの大量消費が課題だった。

れている鉄など、レアース以外の金属を析出させて取り除く。その後レアースを含む溶液を濃縮し、もう一つの電極に析出させて回収する。金属によって析出する電位が異なることを利用して

# HDD用磁石から 希土類を効率回収

## 横浜国大などが成功

科学技術・大学

横浜国立大学とDOWAエコンシステム(東京都千代田区)の研究チームは、ハードディスク駆動装置(HDD)用のネオジム磁石から、レアアース(希土類)のネオジム(Nd)とディスプロシウム(Dy)を効率的に回収することに成功した。横浜国大の松宮正彦准教授が独自に開発したイオン液体による手法を利用し、回収率は5割。現在、実用化に向け装置のスケールアップを進めており、3年後をめどに実用化する。

### イオン液体活用

実験によれば、Ndを1・94%、Dyを0・29%含む、大きさが約2センチ角のHDD用ボイスコイルモーター(VCM)から、Nd1・09%、Dy0・16%を回収できた。回収率はそれぞれ56%と55%。

松宮准教授らは201



ネオジム磁石が析出した透明ケースの中の四角い物体

1年、希土類元素を混ぜたイオン液体に電圧をかけて、希土類を回収する「イオン液体電析法」を開発。電圧の大きさに応じて、NdやDyを電極に析出させて回収する。これまで、実験用に加工した特殊な磁石サンプルで有効性を確認してきた。今回、実際の磁石から希土類を回収するため、イオン液体電析法の前処理工程として、加熱して磁力を落とし、表面のメッキを剥離したりする工程を組み込み、その有効性を実証した。

イオン液体電析法自体も改良した。磁石から希土類を効率良く溶かし出すのにアミド酸による酸処理を加えたほか、従来より安価な種類のイオン液体で回収できるようにした。実用化には、回収後の希土類に不純物として混入する酸素や炭素を減らすほか、スケールアップしても回収率が下がらないようにする必要があるという。析出物がたまるという。析出物をたまる必要と電極を交換する必要もあることも課題だ。

イオン液体電析法は、従来の乾式法と比べ低温のプロセスですむため、消費エネルギーを乾式法の10分の1程度に抑えられる利点がある。成果は環境省の「環境研究総合推進費補助金」の一環。

## 【7】 研究成果発表一覧

### 7.1 論文発表

- 1) H. Kondo, M. Matsumiya, K. Tsunashima and S. Kodama, *Electrochim. Acta*, **66(1)** (2012) 313-319.
- 2) M. Matsumiya, H. Kondo, A. Kurachi, K. Tsunashima and S. Kodama, *J.Japan Inst.Metals*, **75(11)** (2011) 607-612.
- 3) K. Tsunashima, A. Kawabata, M. Matsumiya, S. Kodama, R. Enomoto, M. Sugiya and Y. Kunugi, *Electrochem. Commun.*, **13(2)** (2011) 178-181.

### 7.2 学会発表

- 1) (横浜国大院・環境) 松宮正彦, 石井麻衣, (DOWA エコシステム・環境技術研)川上智, “コリン系イオン液体を利用した VCM からのレアアースリサイクル技術の開発”, 電気化学会第 79 回大会, アクトシティ浜松, 2012/03/30.
- 2) (Yokohama National University)A. Kurachi, M. Matsumiya, (Wakayama National College of Technology)K. Tsunashima, (Nippon Chemical Industry Co. Ltd.)S. Kodama, “Electrodeposition of dysprosium metal in phosphonium cation-based ionic liquids”, The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011/09/11.
- 3) (Wakayama National College of Technology)K. Tsunashima, A. Kawabata, (Yokohama National University)M. Matsumiya, (Nippon Chemical Industry Co. Ltd.)S. Kodama, “Physical and electrochemical properties of bis(fluorosulfonyl)amide-based phosphonium ionic liquids”, The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011/09/11.
- 4) (横浜国大院・環境) 松宮正彦, 津田七瑛, (和歌山高専) 綱島克彦, (日本化学工業(株))小玉春, “FSA 型イオン液体中での鉄族金属及びレアアースの電気化学的挙動に関する研究”, 2011 年電気化学秋季大会, 朱鷺メッセ, 2011/09/10.
- 5) (横浜国大院・環境)近藤瞳, 松宮正彦, (和歌山高専) 綱島克彦, (日本化学工業(株))小玉春, “イオン液体を利用した廃磁石中の鉄族金属及びレアアース再資源化プロセスの開発”, 2011 年電気化学秋季大会, 朱鷺メッセ, 2011/09/11. (電気化学秋季大会優秀賞受賞)
- 6) (横浜国大院・環境)石井麻衣, 松宮正彦, (DOWA エコシステム・環境技術研), “コリンを主体とするイオン液体の熱化学的及び分光学的挙動に関する研究”, 2011 年電気化学秋季大会, 朱鷺メッセ, 2011/09/11.
- 7) (横浜国大院・環境)菊地優也, 津田七瑛, 松宮正彦, (和歌山高専) 綱島克彦, (日本化学工業(株))小玉春, “交流インピーダンス法を用いたホスホニウム型イオン液体中における電極活物質の反応速度論解析”, 2011 年電気化学秋季大会, 朱鷺メッセ, 2011/09/11.
- 8) (横浜国大院・環境)津田七瑛, 菊地優也, 松宮正彦, (和歌山高専) 綱島克彦, (日本化学工業(株))小玉春, “微小電極電気化学測定法を利用した FSA 型イオン液体中での電極活物質の拡散係数評価”, 2011 年電気化学秋季大会, 朱鷺メッセ, 2011/09/11.

- 9) (横浜国大院・環境)松宮正彦, 近藤瞳, 倉知明史, (和歌山高専)綱島克彦, (日本化学工業(株))小玉春, “イオン液体を利用した希土類濃縮及び電解回収技術の開発”, 第 28 回希土類討論会, タワー船堀, 2011/05/12.
- 10) (横浜国大)松宮正彦, 近藤瞳, 倉知明史, (和歌山高専)綱島克彦, (日本化学工業(株))小玉春, “イオン液体を利用したレアアースリサイクル技術の開発”, 電気化学会第 78 回大会, 横浜国立大学, 2011/03/29.
- 11) (横浜国大)近藤瞳, 松宮正彦, (和歌山高専)綱島克彦, (日本化学工業(株))小玉春, “ホスホニウム型イオン液体を利用した希土類磁石向けネオジム電析”, 電気化学会第 78 回大会, 横浜国立大学, 2011/03/29.
- 12) (横浜国大)倉知明史, 松宮正彦, (和歌山高専)綱島克彦, (日本化学工業(株))小玉春, “ホスホニウム型イオン液体中でのジスプロシウムの電気化学的挙動及び活性化エネルギー評価”, 電気化学会第 78 回大会, 横浜国立大学, 2011/03/29.
- 13) (和歌山高専)川端温子, 綱島克彦, (横浜国大)松宮正彦, (日本化学工業(株))小玉春, “FSA アニオン型ホスホニウムイオン液体の物性と電気化学特性”, 電気化学会第 78 回大会, 横浜国立大学, 2011/03/29.
- 14) (和歌山高専)綱島克彦, 川端温子, (横浜国大)松宮正彦, (日本化学工業(株))小玉春, 榎本隆一, 杉矢正, (東海大学)功刀義人, “低粘度型四級ホスホニウムイオン液体の設計と特性評価”, 第 1 回イオン液体討論会, 鳥取県立県民文化会館, 2011/01/18.
- 15) (横浜国大)松宮正彦, 近藤瞳, (和歌山高専)綱島克彦, (日本化学工業(株))杉矢正, “ホスホニウム型イオン液体を利用した Nd 系希土類磁石からの鉄族元素の回収”, 2010 年電気化学秋季大会, 神奈川工科大学, 2010/09/02.
- 16) (和歌山高専)綱島克彦, 川端温子, (横浜国大)松宮正彦, (日本化学工業(株))小玉春, 杉矢正, “FSA アニオンを有する四級ホスホニウム型イオン液体の合成と物性”, 2010 年電気化学秋季大会, 神奈川工科大学, 2010/09/02.

### 7.3 出展物等成果報告

- 1) (横浜国大)松宮正彦, (DOWA エコシステム)川上智「横浜国大など、HDD 用磁石から希土類の効率回収に成功」, 日刊工業新聞 2012/05/01.
- 1) (横浜国大)松宮正彦, 「新規イオン液体を使用して高濃縮、環境調和型のレアアースリサイクル技術を開発」, 工業材料 4 月号, 2011/03/15.
- 2) (横浜国大)松宮正彦, 「イオン液体を利用したレアメタル・レアアースの回収技術」, 川崎国際環境技術展 2011, 2011/02/16.
- 3) (横浜国大)松宮正彦, 「イオン液体を利用したレアメタルの濃縮及び回収技術」, テクニカルショウヨコハマ 2011, 2011/02/02.
- 4) (横浜国大)松宮正彦, 「レアアースのリサイクルで新技術 イオン液体で高濃縮化して回収」, 横浜産業新聞, 2011/02/01.

5) (横浜国大)松宮正彦, 「レアアース回収で新技術－廃棄物・使用エネ削減」, 日刊工業新聞 2011/01/31.

6) (横浜国大)松宮正彦, 「イオン液体を利用したレアアースの濃縮及び回収技術」, 横浜リエンポート 2010, 2010//11/18.

#### 7.4 知的財産権(特許)

1) 出願人：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, 発明者：松宮正彦, 川上智, 「鉄族元素及び希土類元素の回収方法、並びに鉄族元素及び希土類元素の回収装置」, 日本国特許, 特願 2012-017276, 出願日：2012/01/30.

2) 出願人：国立大学法人横浜国立大学, 独立行政法人国立高等専門学校機構, 発明者：松宮正彦, 綱島克彦, 「鉄族元素及び希土類元素のイオン液体を利用した回収方法、並びに鉄族元素及び希土類元素の回収装置」, 日本国特許, 特開 2012-87329, 公開日：2012/05/10.

3) 出願人：国立大学法人横浜国立大学, 発明者：松宮正彦, 綱島克彦, 「白金族元素及び／又は希土類元素の回収方法、並びに白金族元素及び希土類元素の回収装置」, 日本国特許, 特開 2011-122242, 公開日：2011/06/23.