

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15069

研究課題名（和文）液体合金電析を利用した低電圧溶融塩電解法による廃ネオジム磁石のリサイクル

研究課題名（英文）Recycling of end-of-life neodymium magnet based on liquid-alloy deposition through electrorefining of molten salt

研究代表者

LU XIN (LU, XIN)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：00781452

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：廃棄ネオジム（Nd）磁石中からのNdを塩化物系溶融塩電解浴によりNd-Fe合金として回収するため、諸電気化学因子の影響を解明した。1073KのLiCl浴において、廃棄Nd磁石中のNdの溶解電位は他の主成分よりはるかに負の-2.9V（塩素基準電位）であり、電解する際、Ndが優先的に溶解し、浴中に分離することが明らかになった。塩化物系において、Ndイオン（Nd(III)）の還元反応は、二段階反応であるが、フッ素イオンの添加によって、一段階反応になる傾向があることを明らかにした。さらに、電解浴中の鉄イオン初期濃度と供給速度の制御によりNdをNd-Fe合金としての回収を可能とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ネオジム（Nd）磁石は電気自動車などの各種工業製品に必要であるが、現在Ndの安定かつ持続的な供給が懸念されている。Ndの潜在的な供給危機への対策として、本研究では、低温操業・低環境負荷の塩化物浴を用い、微小電圧での廃Nd磁石の溶融塩電解回収法による新規Nd回収プロセス開発を行った。本研究により、（1）電解浴中のNdイオンの電気化学挙動を解明し、（2）溶融塩におけるレアアースイオンの電位化学挙動に及ぼすカチオンの影響の知見を得た。開発したプロセスは廃Nd磁石中のNdをNd-Fe合金として回収するため、安価で低環境負荷のNd回収が可能となり、産業にとって大きな貢献となる。

研究成果の概要（英文）：The effects of various electrochemical factors were investigated to recover Nd from waste neodymium (Nd) magnets as an Nd-Fe alloy using a chloride-based molten salt electrolytic bath. In the LiCl bath at 1073K, the dissolution potential of Nd in the waste Nd magnet is -2.9V (chlorine reference potential), which is much more negative than the other main components so that Nd was preferentially dissolved and separated in the bath during electrolysis. It was clarified that the reduction reaction of Nd ions (Nd(III)) is a two-step reaction in the chloride system, but it tends to become a one-step reaction by the addition of fluoride ions. Furthermore, Nd can be recovered as Nd-Fe alloy by controlling the initial concentration of iron ions in the electrolytic bath and the supply rate.

研究分野：金属リサイクル

キーワード：レアアース リサイクル 溶融塩電解 ネオジム磁石 資源保全 電気化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

ネオジウム (Nd) 焼結磁石は、電気自動車などのモーター用磁石として広範囲に産業分野で使用されている。しかし、現在、原料である Nd の安定かつ持続的な供給が懸念されている。廃 Nd 磁石の経済的かつ効率的な回収は、潜在的な Nd 供給危機への対策であると共に、貴重な二次資源の有効利用としても重要である。

廃 Nd 磁石の組成は磁石ごとに異なり、さらに回収の過程で酸素などの不純物が混入するため、廃 Nd 磁石はそのままでは再利用できない。廃 Nd 磁石から Nd を回収するため、磁石生産過程に発生した工程屑の回収と同じ方式の多段階湿式プロセスが実用化されているが、このプロセスは多量の廃液の排出に加え、工程が多く、低効率かつエネルギー消費が非常に大きい問題点がある。そのため現行の湿式プロセスに代わり、熔融塩電解を用いて廃 Nd 磁石から Nd を直接電解回収することが検討されている。ネオジウム (Nd) の標準電極電位は磁石中の鉄 (Fe) とボロン (B) など他の主成分より低いため、理論的には廃 Nd 磁石アノードから Nd のみを選択的に溶解抽出し、カソードでの Nd 回収が可能である。しかし、熔融塩電解を用いて廃 Nd 磁石を回収する場合、一般的にはカソードでの Nd 金属の回収率が低い問題がある。その主な理由は① $\text{Nd} + 2\text{Nd}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Nd}^{2+}$ の均化・不均化反応が起こり、析出した Nd 金属が Nd^{3+} と反応し浴中に再溶解すること、②電解温度が低い場合、析出物が固体の細かい粉末となり、電極に付着しにくくなることである。そこで、熔融塩電解において、Nd イオンの均化・不均化反応を抑制し、さらに液体合金として Nd を回収することは、カソードでの Nd 金属の収率を向上することにつながり、廃 Nd 磁石から Nd 回収にとって重要となる。

2. 研究の目的

熔融塩において、Nd イオンの電気化学挙動を検討し、特に熔融塩アニオンが Nd イオンの電気化学挙動に及ぼす影響を解明し、Nd イオンの均化・不均化反応を抑制する機構を明らかにする。さらに、新磁石に直接使える液体 Nd-Fe 合金を生成するために、熔融塩電解浴における Fe イオンと Nd イオンの共析挙動を明らかにし、イオン提供速度などの電気化学因子の影響を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 熔融塩化物系における Nd イオンの電気化学挙動及びフッ素イオンの影響

LiCl 電解浴を利用し、1073K で Nd^{3+} の電気化学的挙動を検討した。さらに、フッ素イオンを Nd^{3+} の量に比例して、徐々に添加し、アニオンの影響を解明した。測定は、三電極系で行い、測定方法はサイクリックボルタンメトリー (CV) と方形波パルスボルタンメトリー (SWV) を用いた。作用電極はモリブデン丸棒 (Mo) を利用し、参照電極は自作した Ag/AgCl 電極を利用した。電

位と電流を制御するため、北斗電工製の電気化学測定装置（HZ-7000）を用いた。

（2）廃 Nd 磁石主成分の電気化学的な溶解電位

1073K の LiCl-LiF 電解浴を利用し、純 Nd、純 Fe 及び Nd 磁石の陽極分極曲線を測定した。測定は、三電極系で行い、測定方法はリニアスイープボルタンメトリー（LSV）を用いた。作用電極はそれぞれ純ネオジウム塊、純鉄丸棒、Nd 磁石塊を利用し、参照電極は上記と同様に自作 Ag/AgCl 電極を利用した。電位と電流を制御するため、北斗電工製の電気化学測定装置(HZ-7000)を用いた。

（3）Fe イオンの添加による Nd-Fe 合金の電解合成

1073K の LiCl-LiF 電解浴を用いて、電解実験を行った。電極浴中にあらかじめ 5mol% の NdCl₃ を添加した。また、FeCl₂ を Fe イオン源として浴中に微量に添加し、電解中の消耗速度に応じて連続的に添加した。電解実験も、三電極系で行い、電解方法は定電流電解を用いた。カソードには、Mo 丸棒を利用し、その下にアルミナるつぼを設置し、得られた析出物を回収した。図 1 に電解実験の 1 例の様子を示す。得られた析出物を XRD、SEM-EDX 及び XRF などを用いて、その組成や元素分布などを測定した。

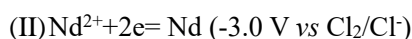
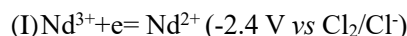


図 1 電解実験（1 例）の様子

4. 研究成果

（1）熔融塩化物系における Nd イオンの電気化学挙動及びフッ素イオンの影響

Mo 電極を用いて浴温度 1073K の LiCl 浴において様々な走査速度で Nd³⁺ の CV 及び SWV 測定を行った。これらの結果から Nd³⁺ は以下に示すように二段階の反応で酸化還元されていることを明らかにした。



CV の結果より、以下の式を用い、1073K の LiCl 浴における Nd³⁺ の拡散係数を算出し、その値は $5.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}$ であった。

$$i_p = 0.4463 n F c \left(\frac{n F v D}{RT} \right)^{1/2}$$

さらに、フッ素イオンを Nd³⁺ に対して、2:1, 4:1, 6:1, 8:1, 10:1 の比例で添加し、アニオンの影響を解明した。フッ素イオンを添加することによって、Nd²⁺ の反応が抑制され、Nd³⁺

の還元は一段階反応になる傾向があることを明らかにした。特に、 Nd^{3+} の6倍以上のフッ素イオンを添加すると、 Nd^{3+} の還元は、 Nd^{2+} を経ず、一段階反応で直接Nd金属になることを確認した。このことはフッ素イオンの添加によって、 Nd^{2+} が不安定になり、 $\text{Nd}+2\text{Nd}^{3+}\rightleftharpoons 3\text{Nd}^{2+}$ の均化・不均化反応を抑制できる可能性があることを示している。

(2) 廃Nd磁石主成分の電気化学的な溶解電位

1073Kにおいて、典型的なNd磁石及びその主成分であるネオジウムと鉄のアノード分極曲線を測定した。結果として、鉄の溶解電位 ($-1.4\text{ V vs Cl}_2/\text{Cl}^-$) に比べネオジウムの溶解電位は、はるかに負の位置にあり、 $-2.9\text{ V vs Cl}_2/\text{Cl}^-$ であることを明らかにした。このことは電位の差によって、ネオジウム磁石をリサイクルする時、ネオジウムが優先的に溶解することを示唆する。また、分極曲線から、Nd磁石は、 -2.9 V から -1.4 V ($\text{vs Cl}_2/\text{Cl}^-$)の間でNdが選択溶解し、 -1.40 V ($\text{vs Cl}_2/\text{Cl}^-$)より高い電位では磁石中からFeの溶解がはじまることを明らかにした。よって熔融塩電解を用いて廃Nd磁石を回収する際、アノード電位を -1.4 V ($\text{vs Cl}_2/\text{Cl}^-$)以下に維持することが重要である。

(3) Feイオンの添加によってNd-Fe合金の電解合成

フッ素イオンの影響を比較するために、最初に1073Kにおいて LiCl-5mol\%NdCl_3 及び $\text{LiCl-LiF-5mol\%NdCl}_3$ 電解浴を利用し、電解実験を行った。フッ素イオンを添加しない場合、電解後カソードの周りの電解浴はすべて黒くなった。水素発生実験によって、その電解浴中に金属Ndが分散したことが確認できた。析出したNdが固体の粉末になる傾向があり、電解質中に分散し、その収率は低かった。また、フッ素イオンを添加することによって、析出物はカソードの下に設置したアルミナるつぼの底部に濃縮し、カソードの周りの電解浴の色は電解前と同様であることが確認できた。この結果はフッ素イオンの添加によって、均化・不均化反応を抑制できることを示している。

さらに、電解浴中にFeイオンの導入し、Nd-Fe合金を合成した。Feイオン初期濃度が濃い場合(例0.2mol%)、電解後、塩が混合した金属状析出物を回収した。電析物が磁気性を持ち、XRF分析結果では純Feを混合したことが分かった。Feイオンの初期濃度が大きいため、Feリッチ相が析出したと考えられる。次にFeイオン初期濃度を0.04mol%まで低減して、電解中の消耗速度に応じてFeイオンを連続的に添加することによって、電解後金属光沢がある析出物が得られた。SEM-EDXの分析によって、析出物はNdリッチ相及び $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ 化合物相で構成されていることが分かった。2相で構成された理由は、電解後析出物を冷却する際偏析が行ったと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Lu Xin, Zhang Zhengyang, Hiraki Takehito, Takeda Osamu, Zhu Hongmin, Matsubae Kazuyo, Nagasaka Tetsuya	4. 巻 2022
2. 論文標題 A solid-state electrolysis process for upcycling aluminium scrap	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 1 - 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-022-04748-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lu Xin, Watanabe Kyosuke, Takeda Osamu, Zhu Hongmin	4. 巻 2022
2. 論文標題 Recycling Aluminum Casting Alloy Scrap Using Molten Salt Electrolysis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Light Metals 2022	6. 最初と最後の頁 1046 ~ 1050
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/978-3-030-92529-1_136	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 竹田修、星政義、Lu Xin、朱鴻民
2. 発表標題 YOCIのカーボクロリネーションによるYCl3の合成
3. 学会等名 資源・素材2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Xin Lu, Kyosuke Watanabe, Osamu Takeda, Hongmin Zhu
2. 発表標題 Recycling Aluminum Casting Alloy Scrap Using Molten Salt Electrolysis
3. 学会等名 TMS2022 151st Annual Meeting & Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Lu Xin, 竹田修, 朱鴻民
2. 発表標題 Fe ²⁺ の連続的な供給による廃Nd磁石からNd-Fe母合金への溶融塩電解回収
3. 学会等名 一般社団法人資源・素材学会：資源・素材2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Osamu Takeda, Xin Lu, Hongmin Zhu
2. 発表標題 Recent trend on the studies of recycling technologies of rare earth metals
3. 学会等名 TMS 2022 151st Annual Meeting & Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関