

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18808

研究課題名(和文) 廃Nd磁石からアセチルアセトンで抽出した有機Nd錯体の水素還元によるNd回収

研究課題名(英文) Nd recovery by hydrogen reduction of organic Nd complexes extracted with acetylacetone from waste Nd magnets

研究代表者

植田 滋 (Ueda, Shigeru)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：80359497

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：廃Nd磁石を構成するNd-Fe-B合金から金属Nd、あるいは酸化して得られたNd₂O₃をアセチルアセトンと反応させて、金属錯体ネオジウムアセチルアセトナート(Nd(acac)₃)を生成し、それを還元することにより金属ネオジウムを回収することを本研究の目的の一つとして、Cu、Ni、Fe、Co、Mn、Nd系アセチルアセトナートの昇華と水素による還元実験を行った。Nd(acac)₃は昇華と共に熱分解が進行し、生成するNdの酸化を防ぐ反応条件設定が必要であることが明らかになった。Cu(acac)₂、Ni(acac)₂、Fe(acac)₃、Co(acac)₃は還元により、金属薄膜を生成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Cu、Ni、Fe、Coらの金属アセチルアセトナートを250℃前後の低温での水素還元により金属Cu、Ni、Fe、Coを得ることが可能であることを示した。

例えば(1) Ni(acac)₂、Fe(acac)₃、Cr(acac)₃、などの混合ガスを水素還元することにより300℃以下の温度でFe-Cr-Niステンレス合金の製造。(2) Cu(acac)₂とNi(acac)₂の混合ガスを水素還元することにより通常は互に固溶しないFeとCuからなる完全固溶Fe-Cu合金の製造など、従来手法では困難あるいは不可能であった多くの合金系の製造が可能になり、新たな学問領域の展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop a process to recover metallic neodymium by reacting metallic Nd or oxidized Nd₂O₃ with acetylacetone to form the metal complex neodymium acetylacetonate (Nd(acac)₃), which is then reduced. The objective of this project is to construct a process to recover metallic neodymium by reducing it. The sublimation of Cu, Ni, Fe, Co, Mn, and Nd-based acetylacetonates and their reduction by hydrogen were investigated. Nd(acac)₃ was decomposed with sublimation, and it was found that it is necessary to prevent the oxidation of Nd. Cu(acac)₂, Ni(acac)₂, Fe(acac)₃, and Co(acac)₃ produced metallic thin films by hydrogen reduction.

研究分野：金属プロセス工学

キーワード：アセチルアセトナート 金属錯体 水素還元 低温製錬 金属リサイクル

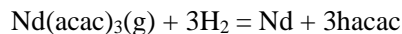
様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開発当初の背景

本研究では、従来法とは全く異なる原理である「金属錯体の水素還元による金属製造」を応用した廃Nd磁石からNdをNd錯体として分離しそれを水素還元してNdを回収するプロセスの開発を目的とした。プロセスは以下の3つの工程からなる。(1) 廃Nd磁石を有機溶媒アセチルアセトンにより有機金属錯体であるネオジウムアセチルアセトナート(Nd(acac)₃と略記)および鉄アセチルアセトナート(Fe(acac)₃と略記)として抽出する。(2) 得られた有機錯体混合物の分離:(a) Nd(acac)₃とFe(acac)₃の昇華温度の差を利用した分離、(b)混合物に水を加えて水溶液と有機溶媒の2液相とし、鉄アセチルアセトナート(Fe(acac)₃と略記)を水溶液に移行させて電解しFeを回収する。(有機電解法については水溶液と有機溶媒の2液相の分配効率が非常に低いことが判明したため、断念した。)(3) 得られたNd(acac)₃を所定の温度に加熱してガス化し、そのガスを水素ガス還元することにより金属Ndを回収する。金属錯体の水素還元プロセスにおける(1)、(2)、(3)の工程において操業温度はすべて300以下で進めることができるため、従来行われてきた回収プロセスに比べ、省エネルギー、かつ低環境負荷のプロセスとなる。

2. 研究の目的

レアメタルを含む多くの金属は金属アセチルアセトナートを生成し、さらに生成した金属アセチルアセトナートの水素還元により金属が生成することが知られている。このことを用いて、廃Nd磁石を構成するNd-Fe-B合金から金属Nd、あるいは酸化して得られたNd₂O₃をアセチルアセトンと反応させて、金属錯体ネオジウムアセチルアセトナート(Nd(acac)₃)を生成し、それを還元することにより金属ネオジウムを回収することを本研究の目的の一つとする。酸化物のEllingham図からも分かるようにNd₂O₃の還元は非常に困難であり、金属を得るには非常に低い酸素ポテンシャルが必要で、一般に還元は容易ではないことは想定できる。本研究において、Ndアセチルアセトナート錯体の水素還元により金属Ndが得られることを想定した理由は、ガス化したNdアセチルアセトナートの水素還元は以下の反応により進行する可能性があることによる。



このNdアセチルアセトナートの水素還元反応で還元が進む場合においてはCO₂やH₂Oな度は発生することなくアセチルアセトン(hacac)が生成し直接金属Ndが生成する可能性がある。本研究が目指すNd(acac)₃金属錯体の水素還元プロセスはNd回収のみに限定される手法ではなく、他の多くの金属アセチルアセトナート錯体の還元にも適用できるプロセスである。しかし、これまで金属回収や製造を目的とした金属錯体の水素還元プロセスの研究は少なく金属回収の実用化に必要な反応の詳細はまだ明らかではない。そのため、工業的な応用としてのNd回収のみでなく、学術的な側面として、錯体冶金学ともいべき新しい冶金学領域を確立することも本研究の目的の一つである。これまで金属錯体有機物の水素還元により半導体分野で薄膜形成を行う研究は行われてきたが、本研究が目指す廃Nd磁石からのNd回収は、薄膜生成でなく、工業的生産として回収金属を粒子として回収することを目指している。そのため、従来とは異なる還元条件や実験システムが求められ、その検討も必要となる。

3. 研究の方法

Ndなど各種金属アセチルアセトナートの還元による金属回収の各プロセスの工程について以下の方法で検討・評価を行った。

(1) TGAによる金属アセチルアセトナートの昇華評価

本研究においては金属アセチルアセトナートをガス化し、それを水素ガスと反応させる必要がある。そのために金属アセチルアセトナートのガス化挙動を把握するため、各種金属ア

セチルアセトネートの昇華挙動をTGA装置(SEIKO製 EXTAR 6300)を用いて評価した。用いたルツボは直径 5 mm、深さ 5 mm のプラチナ (Pt) ルツボを用いた。試料重量は30 mg とした。昇温速度は毎分 1°C に設定し、室温 (20°C) から 400°C の範囲で測定を行った。雰囲気はArガスとし、30cc/minの流量で装置内に供給した。

(2) 水素による金属アセチルアセトネートの還元

試薬グレードの金属アセチルアセトネートを原料として使用した。図 1 に、実験装置の概略図を示した。反応管としてガラス管を使用し、加熱は2つの電気リボンヒーターにより行った。それぞれは金属アセチルアセトネート昇華領域と還元領域の 2つの加熱領域に対応している。反応管上部の内側にガラス小容器 (内径: 18 mm; 外径: 20 mm) を設置し、所定量の金属アセチルアセトネート試薬粉末を保持した。この小容器には上部と下部に小口径のガラス管が接続されており、上部細管よりArガス (10-150 cc/min) を導入し昇華した金属アセチルアセトネートガスを下部細管から搬送することが出来る。金属アセチルアセトネートの保持容器の加熱により、昇華領域から還元領域へアルゴンキャリアガスによって搬送された金属アセチルアセトネートガスは、下部ガラス細管を通過し、高温部に供給される。金属アセチルアセトネートはガラス細管の外側から供給される水素ガス(25-125 cc/min)によって還元される。還元された金属は、パイレックスガラス管の内壁にフィルムとして析出、または粒子として析出する得られた膜または粒子の特性評価は、EDX(Oxford Inca Energy250XT) , XRD (Bruker D8 ADVANCE), TEM (JEOL)により行った。

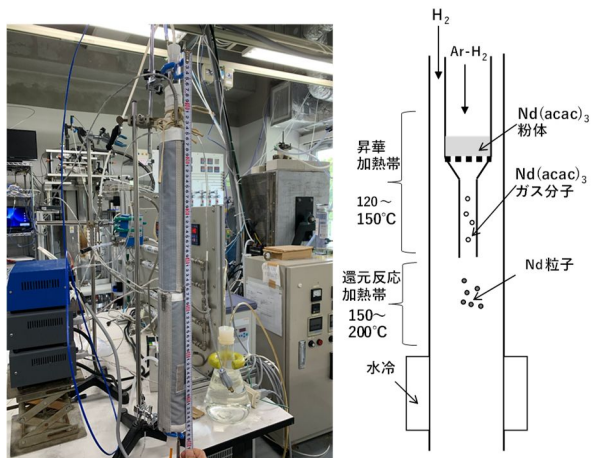


図 1 水素還元装置の外観とその模式図

4 . 研究成果

(1) TGAによる金属アセチルアセトネートの昇華

TGAの測定結果から求めた各金属アセチルアセトネートの昇華温度を以下に示す。Mn(acac)₂: 225 °C、Ni(acac)₂: 220 °C、Co(acac)₃: 180 °C、Cu(acac)₂: 210 °C、Zn(acac)₂: 120 °C、Nd(acac)₃: 180 °C。Nd(acac)₃の場合、初期の重量減少は試料に含まれる水分の蒸発に伴うもので、次の重量減少は180 °C から開始するがNd(acac)₃の昇華に対応し、ほぼ一定の割合で重量は減少していく。しかし250°C付近から重量減少速度が低下する。このことはこの温度付近からNd(acac)₃の昇華のみでなく、Nd(acac)₃の熱分解が始まることを示している。昇華温度、分解温度それぞれに対応する温度は異なるが、同じ挙動は他の金属アセチルアセトネートの場合でも生じている。アセチルアセトネートの熱分解が生じ、CO₂などが発生した場合、酸素ポテンシャルが増加するが、その場合、Ndなどは容易に酸化されてしまう可能性が高い。このため、金属アセチルアセトネートの昇華部の温度は、熱分解が開始する温度以下に設定した。

金属アセチルアセトネート供給量の制御

金属アセチルアセトネートの供給量は昇華部の温度だけでなく、搬送Arガス流量にも依存する。そのため、水素還元実験において適切な供給量を設定するため、昇華部の温度及び搬送用のAr量を変化させて金属アセチルアセトネートの昇華量を測定した。図2に一例としてCo、Cu、およびNiアセチルアセトネートの昇華挙動を示した。Coアセチルアセトネートの昇華

量は温度には大きく依存するが、搬送Arガス流量にはあまり依存してない。他の金属アセチルアセトネートにおいては流量が低い場合の依存性は低いが流量が増加するにつれ、昇華量も増加する傾向がみられた。実際に水素還元実験を行う場合、各金属アセチルアセトネートの供給量は実測結果にもとづいて条件設定を行った。

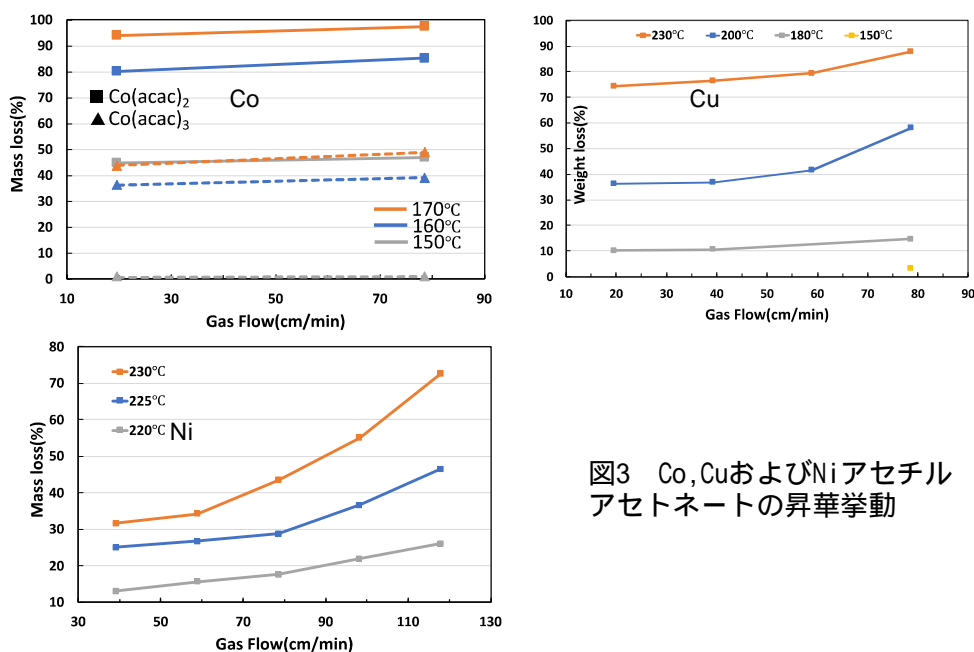


図3 Co,CuおよびNiアセチルアセトネートの昇華挙動

(2) 水素による金属アセチルアセトネートの還元

Cu(acac)₂、Ni(acac)₂、Fe(acac)₃、Co(acac)₃、Mn(acac)₂、Mn(acac)₃、Nd(acac)₃の各種金属アセチルアセトネートの水素還元を行った。実験条件として(1)金属アセチルアセトネートの供給速度(昇華部の温度と昇華した金属アセチルアセトネートガス搬送用のAr供給速度で調整)、(2)還元反応部の温度、(3)水素と金属アセチルアセトネートの供給量比をさまざまに変化させて還元実験を行った。各金属アセチルアセトネートの供給部の温度はTGAで求めた熱分解温度以下とした。

(a) Cu(acac)₂、Ni(acac)₂、Fe(acac)₃、Co(acac)₃の水素還元挙動

水素による各種金属アセチルアセトネートの水素還元において、Ni(acac)₂は反応部温度275℃(548.2 K)以上、Cu(acac)₂は190℃以上の温度で還元、Co(acac)₂とFe(acac)₃は温度が300℃および320℃以上で金属まで還元することが出来た。図3にNi(acac)₂の還元により反応管内側に析出したNi金属膜の様子を示した。

各種金属アセチルアセトネートの水素還元において一般的傾向として、還元水素が低流量(25~75 cm/min)の場合では金属フィルムが反応管内面に形成されたが、水素の供給量が大い場合、フィルムは形成されず、わずかな量の粒子が反応管下部のフィルター上で観察



図3 Ni(acac)₂の還元によるNi膜形成

された。またフィルターには析出した結晶化した金属アセチルアセトナートも観察された。

(b) $\text{Mn}(\text{acac})_2$, $\text{Mn}(\text{acac})_3$ および $\text{Nb}(\text{acac})_3$ の水素還元挙動

$\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ と同様の条件で水素還元を行ったが、いずれの場合も金属は得られず、高温の反応管内壁側に各金属の酸化物と思われる薄い膜が観察されたのみであった。

錯体冶金学の展開

本研究の目的の一つである $\text{Nd}(\text{acac})_3$ の水素還元による工業的規模のNd粒子の回収プロセス開発は現時点ではできていない。もう一つの目的である錯体冶金学の学術的展開については $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ らの金属アセチルアセトナートを250 前後の低温での水素還元により金属Cu, Ni, Fe, Coを得ることが可能であることを示した。

さらに単一金属の生成の応用として合金製造を考え、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ と $\text{Ni}(\text{acac})_2$ の混合ガスを水素還元することによるCu-Ni合金の生成を検討した。所定の割合で $\text{Cu}(\text{acac})_2$ と $\text{Ni}(\text{acac})_2$ の混合比を変えた混合物を所定の温度で加熱して $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ガスと $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ガスの供給比を変えることにより、組成の異なるCu-Ni合金が得られた。XRD分析により得られた合金は完全固溶体のCu-Ni合金であることが確認できた。図4に $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ガスと $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ガスの供給比を変化させて得られたCu-Ni合金の組成比を示した。

この結果は各種金属アセチルアセトナートの混合ガスの水素還元により2元系に限らず多くの各種多元系の合金製造が可能であることを示している。例えば(1) $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 、などの混合ガスを水素還元することにより300 以下の温度でFe-Cr-Niステンレス合金の製造。(2) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ と $\text{Ni}(\text{acac})_2$ の混合ガスを水素還元することにより通常は互に固溶しないFeとCuからなる完全固溶Fe-Cu合金の製造、(3) 5元系以上の各種金属アセチルアセトナート混合ガスの水素還元による高エントロピー合金製造など、従来手法では困難あるいは不可能であった多くの合金系の製造が可能になり、新たな学問領域の展開が期待される。

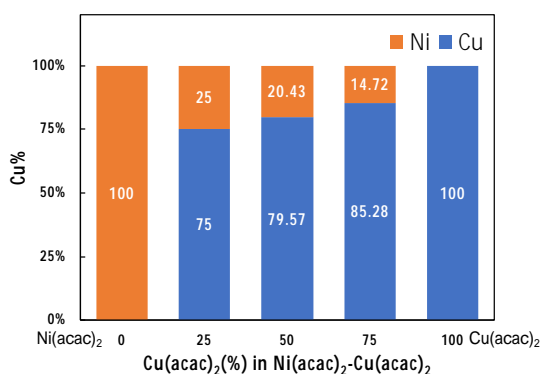


図4 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ガスと $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ガスの供給比とCu-Ni合金の組成比の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
研究分担者	LU XIN (Lu Xin) (00781452)	東北大学・工学研究科・助教 (11301)	
研究分担者	佐々木 康 (Sasaki Yasushi) (90281782)	東北大学・多元物質科学研究所・学術研究員 (11301)	

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			
中国	北京科技大学			