

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760612

研究課題名(和文)希土類酸化物及びオキシフルオライドの熱力学と希土類廃棄物の再資源化への展開

研究課題名(英文) Thermodynamics for rare earth oxide and rare earth oxyfluoride and its application to recycling of rare earth wastes

研究代表者

竹田 修 (Takeda, Osamu)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60447141

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、希土類焼結磁石のリサイクルプロセスの開発に必要な、希土類元素の酸化弗化物の標準生成ギブズ自由エネルギー変化を決定することを目的としたものである。一連の研究によって、ランタン、ネオジム、サマリウム、ジスプロシウム、の酸化弗化物の標準生成ギブズ自由エネルギー変化が決定され、それらの熱力学的安定性がカチオンと酸化物イオンの親和力に大きく影響されていることが考えられた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is determining standard Gibbs free energy change of oxyfluoride of rare earths that is essential for the development of recycling process of rare earth sintered magnet. From a series of study, standard Gibbs free energy changes of oxyfluoride of lanthanum, neodymium, samarium, and dysprosium were determined. It was considered that the thermodynamic stability of oxyfluoride is greatly affected by the chemical affinity between rare earth cation and oxide ion.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：希土類 レアアース リサイクル 酸化弗化物 熱力学データ 標準生成ギブズ自由エネルギー変化

1. 研究開始当初の背景

近年、ネオジム (Nd) 鉄 (Fe) ボロン (B) 磁石の需要が急激に増大しており、原料の安定供給の観点からリサイクル技術の確立が急務となっている。そこで、報告者らは、熔融弗化物を用いた廃磁石のリサイクルプロセスを開発してきた。¹⁾ この方法は、廃磁石合金を弗化物と共に熔融し、合金中の希土類酸化物を弗化物中に抽出・除去するものであり、希土類金属は極力酸化させずに回収する。これまでの研究で、合金中の酸素濃度を約 5000 mass-ppm から 200 mas-ppm まで低減できることが分かっていた。¹⁾ ただし、磁石合金の脱酸限界を原理的に推算することが課題として残されていた。

2. 研究の目的

上述のリサイクルプロセスにおける脱酸反応は以下の式で示され、脱酸限界はこの平衡で達成される酸素分圧に依存する。



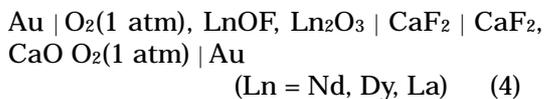
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{NdOF}}^3}{a_{\text{Nd}_2\text{O}_3} a_{\text{NdF}_3}} \right) \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = 3\Delta G_{f,\text{NdOF}}^\circ - \Delta G_{f,\text{Nd}_2\text{O}_3}^\circ - \Delta G_{f,\text{NdF}_3}^\circ \quad (3)$$

ここで、酸化ネオジム (Nd₂O₃) やフッ化ネオジム (NdF₃) の標準生成ギブズエネルギー変化、 ΔG_f° については、比較的信頼できる値が報告されているが、酸化弗化物 (NdOF) の ΔG_f° については、ほとんど報告がない。Nd だけでなく、ジスプロシウム (Dy) 等、他の希土類元素についても同様である。よって、脱酸限界を原理的に推算するためには、酸化弗化物について信頼性の高い ΔG_f° を得る必要がある。そこで、本研究では起電力法を用いて NdOF と DyOF の ΔG_f° を決定した。また、比較検討のために LaOF と SmOF の値も決定した。

3. 研究の方法

起電力測定のために組んだ電池の構成は以下の通りである。



電池の起電力を E とすると、求める ΔG_f° は以下の式で示される。

$$\Delta G_{f,\text{LnOF}}^\circ = (-2FE - \Delta G_{f,\text{CaO}}^\circ + \Delta G_{f,\text{CaF}_2}^\circ + \Delta G_{f,\text{Ln}_2\text{O}_3}^\circ) / 2 \quad (5)$$

LnOF は、あらかじめ大気下、1773 K で 3 h 保持し焼成した Ln₂O₃ (99.9%) と、窒素気流下、873 K で 4 h 保持し乾燥した LnF₃

(99.9%) をモル比で 1 : 1 に混合し、真空下、1173 K で 10 h 保持することで合成した。得られた相は XRD で同定した。さらに、合成した LnOF と Ln₂O₃ をモル比で 1 : 1 に混合し、圧粉成形 (2t · cm², 静水等方圧プレス) した。さらに、Ar 雰囲気下、1473 K で 24 h 保持することで測定極とした。基準極は、あらかじめ乾燥した CaF₂ (99.9%) と CaO (99.9%) をモル比で 1:1 に混合し、測定極と同様に作製した。固体電解質は、弗化物イオン伝導体である CaF₂ 板 (単結晶, 2 mmt, 応用光研工業製) を用いた。

図 1 に示すように組み立てた起電力測定装置をファラデーケージ内に設置し、装置内に純酸素 (純度 99.99995% 以上) を導入した。電気炉を用いて電極部を 940 ~ 1150 K に保持し、電極部が ±1 K の均熱帯に入るように調整した。発生した起電力を電圧計 (内部抵抗 10¹³ Ω 以上) で測定した。Ln₂O₃、CaF₂、CaO の ΔG_f° の文献値²⁾ と測定した起電力から LnOF の ΔG_f° を決定した。

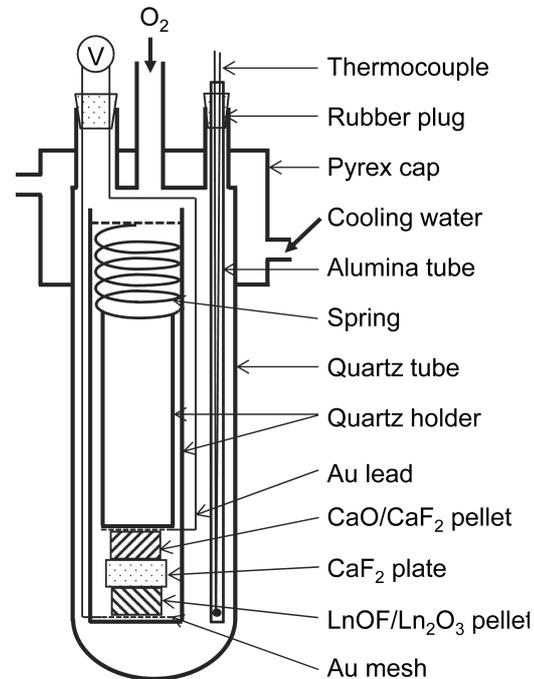


図 1 起電力測定に用いたセルの模式図。

4. 研究成果

NdOF を組み込んだ電池の起電力を図 2 に示す。いずれの温度でも安定して起電力が発生した。温度変化に対する起電力の追従は速やかだった。外部から電圧 (±80 mV) を加えても起電力は速やかに元の値に戻り、平衡起電力が得られていることが確認された。実験後、XRD 分析により、各極の相の構成が実験前と変わらないことも確認した。図に示すように、温度の上昇に伴って、ごく僅かに起電力が低下することがわかった。

DyOFを組み込んだ電池の起電力を図3に示す。NdOFの場合と同様に安定して起電力が発生した。Ndの場合とは異なり、温度の上昇に伴って、起電力は上昇した。LaOFを組み込んだ電池の起電力を図4に示す。図に示すように、温度の上昇に伴って起電力は低下した。SmOFを組み込んだ電池の起電力を図5に示す。図に示すように、温度の上昇に伴って起電力は僅かに上昇した。

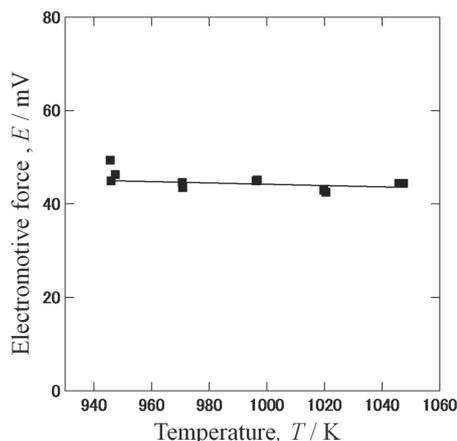


図2 NdOFを用いた実験において測定された起電力。

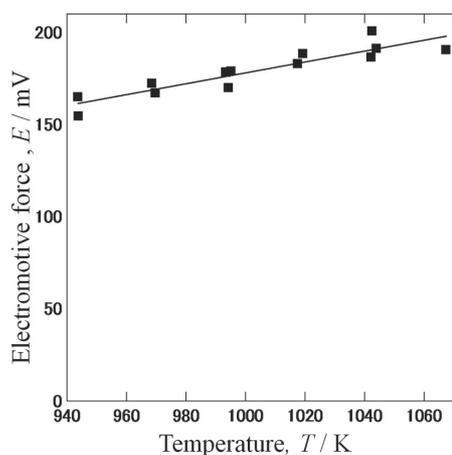


図3 DyOFを用いた実験において測定された起電力。

得られた起電力から算出した NdOF の ΔG_f° を図6に示す。NdOFに関しては、先行研究が存在し、Jiらが起電力法を用いて得た値を報告している。³⁾ これは、参照極として MgF_2 と MgO の混合物を用いて得たものである。本研究で得た値はそれに近かった。

LaOF、NdOF、SmOF、DyOF の ΔG_f° を図7にまとめる。最小二乗法により決定した回帰式を式(6)~(9)に示す。いずれの直線も似たような傾きをもち、温度の上昇と共に上昇する正常な挙動を示した。

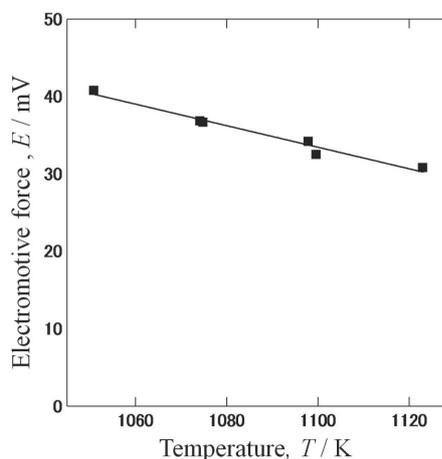


図4 LaOFを用いた実験において測定された起電力。

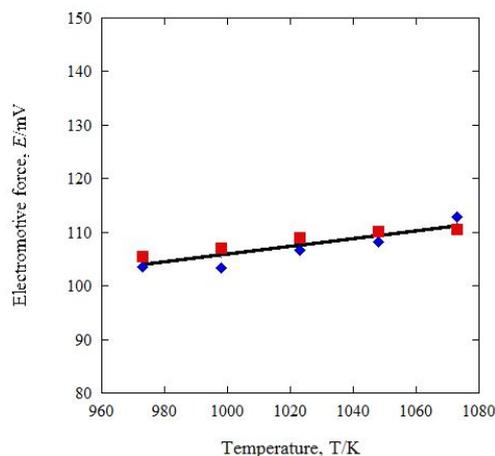


図5 SmOFを用いた実験において測定された起電力。

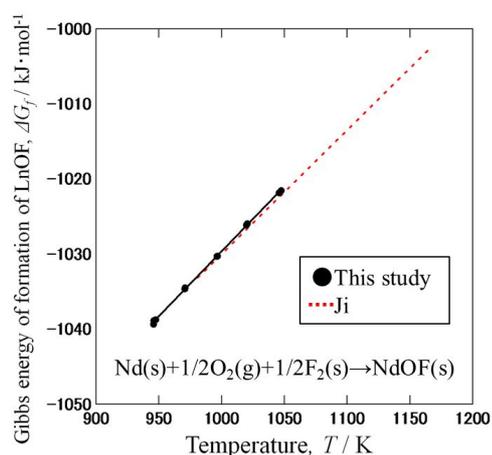


図6 決定されたNdOFの標準生成ギブズ自由エネルギー変化。

希土類の酸化物、弗化物、酸化弗化物(本研究のデータ)を図8にまとめる。

$$\text{LaOF: } \Delta G_f^\circ = -1206600 + 185.67T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [1051 \sim 1123 \text{ K}] \quad (6)$$

$$\text{NdOF: } \Delta G_f^\circ = -1202400 + 172.87T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [946 \sim 1047 \text{ K}] \quad (7)$$

$$\text{SmOF: } \Delta G_f^\circ = -1209200 + 171.07T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [973 \sim 1073 \text{ K}] \quad (8)$$

$$\text{DyOF: } \Delta G_f^\circ = -1210500 + 146.67T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [944 \sim 1064 \text{ K}] \quad (9)$$

同一温度では、LaOF、NdOF、SmOF、DyOFの順に ΔG_f° が低くなった。これは、酸化物 (La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Dy_2O_3) の ΔG_f° と同じ順番であった。つまり、酸化弗化物の熱力学的安定性は、カチオンと酸化物イオンの親和性に大きく影響されると考えられる。

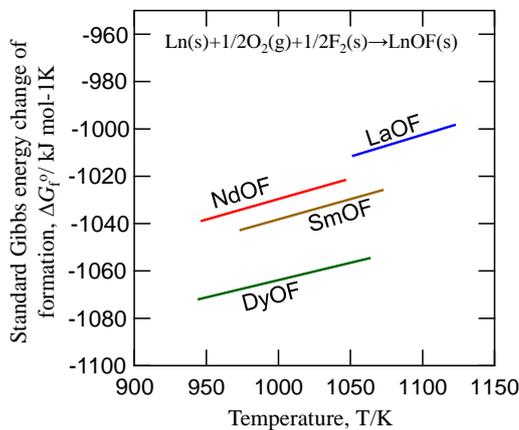


図7 LnOFの標準生成ギブズ自由エネルギー変化。

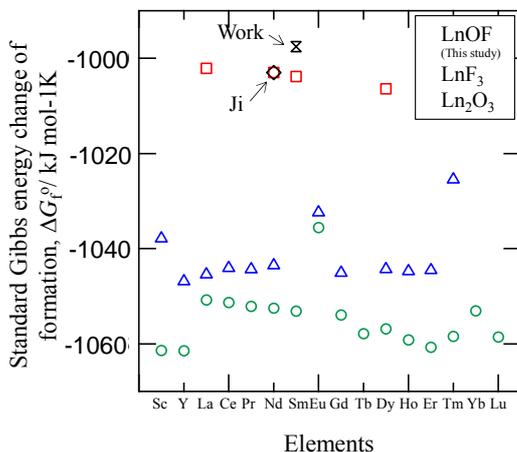


図8 酸化物、弗化物、酸化弗化物の標準生成ギブズ自由エネルギー変化 (1000 K)。

参考文献

- 1) O. Takeda, K. Nakano, Y. Sato: Mater. Trans., 55 (2014), 334-341.
- 2) I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substance, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1993).
- 3) C. Ji, Z. Xi: J. Less-common Metals, 158 (1990), 191-198.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

Osamu Takeda, Kiyotaka Nakano, Yuzuru Sato, Recycling of Rare Earth Magnet Waste by Removing Rare Earth Oxide with Molten Fluoride, Mater. Trans., Vol. 55, 2014, 334-341. 査読有
 竹田 修、岡部 徹、レアアースの乾式製錬とリサイクル、自動車技術、査読有、66巻、2012、68-73
 竹田 修、中島 謙一、三木 貴博、金属資源有効利用のための熱力学からのアプローチ—鉄鋼、銅、鉛の乾式製錬プロセスにおける元素の分配—、金属、査読有、82巻、2012、616-619

〔学会発表〕(計3件)

竹田 修、加藤 雅博、鶴飼 竜史、佐藤 譲、朱 鴻民、起電力法による LnOF (Ln = Nd, Dy, La)の標準生成ギブズエネルギー変化の決定、資源・素材学会平成 26 年度春季大会、2014 年 3 月 26 日～2014 年 3 月 28 日、東京大学生産技術研究所
 鶴飼 竜史、竹田 修、佐藤 譲、起電力法による希土類酸化弗化物の標準生成ギブズエネルギー変化の決定、日本鉄鋼協会秋季大会(165 回)、2013 年 3 月 27 日～2013 年 3 月 29 日、東京電機大学
 竹田 修、加藤 雅博、佐藤 譲、LnOF (Ln = Nd, Dy, La)の標準生成ギブズエネルギー変化の決定、日本鉄鋼協会秋季大会(164 回)、2012 年 09 月 17 日～2012 年 09 月 19 日、愛媛大学城北キャンパス

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等 無

6. 研究組織

(1)研究代表者

竹田 修 (TAKEDA, Osamu)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60447141