

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410205

研究課題名(和文)再資源化を指向した非水電解質からのレアアースの電析に関する基礎研究

研究課題名(英文)Basic research on the electrodeposition of rare earth from non-aqueous electrolytes for recycling

研究代表者

吉本 信子 (Yoshimoto, Nobuko)

山口大学・創成科学研究科・教授

研究者番号：30253173

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では自動車やエアコン、携帯電話のバイブレータなどに使用される希土類磁石に含まれるネオジウム(Nd)やジスプロシウム(Dy)などの希少性の高い希土類元素を効率よく回収するプロセスの構築のための基礎データを得ることを目的とし、金属薄膜を低コストで大量に得る方法の一つである電析法を選択した。

アルミニウムの電析に用いられているジメチルスルホンを溶媒に、塩化ネオジウムを電解質塩に用いた電解浴からネオジウムを電析することが可能であった。さらに、安全性やエネルギーコストの観点からジメチルスルホンより融点の低いエチルメチルスルホンを溶媒に使用すると、60℃でもネオジウムの電析が可能であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：In this work, the foundation for the process of efficiently collecting rare earth elements with high scarcity such as neodymium (Nd) and dysprosium (Dy) contained in rare earth magnets used for automobiles, air conditioners, vibrators of mobile phones, etc. was investigated. For the purpose of obtaining the basic data, we selected the electrodeposition which is one of the methods for obtaining a thin film at low cost.

Nd could be electrodeposited from the electrolyte consisting of dimethylsulfone (solvent) and NdCl₃ (electrolytic salt). Furthermore, from the viewpoint of safety and energy cost, we used ethyl methyl sulfone (the melting point is lower than that of dimethylsulfone). The electrodeposition of Nd was possible even at 60°C by using NdCl₃/ethyl methyl sulfone electrolyte.

研究分野：電気化学

キーワード：希土類金属 電析 有機溶媒 スルホン系溶媒

1. 研究開始当初の背景

希土類磁石は、ネオジウム - 鉄 - ボロン (Nd-Fe-B) 系金属間化合物 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) を主成分とする永久磁石であり、一般的にネオジウム磁石と呼ばれて、その優れた磁気特性、高強度などの観点から、携帯電話のスピーカやバイブレータ、エアコンや洗濯機のコンプレッサ用モータ、ハイブリッド自動車用モータなど様々な工業製品に応用されている。なお、高温で高い磁力が必要とされる場合には、高温でも磁石の性能が落ちないように、ジスプロシウム (Dy) が添加されている。車ではハイブリッド自動車から電気自動車へ、さらには再生可能な自然エネルギーとして有力視される風力発電用大型モータなど、ネオジウム磁石は今後益々用途が拡大すると予想され、その生産、消費は大幅に増えることが見込まれる。一方で、ネオジウム磁石の原料となる Nd 及び Dy などの希土類元素の鉱床は中国に偏在しているため、中国における希土類元素の輸出規制が強化されると価格高騰の問題が深刻化し、安定供給に対する不安が高まってくる。従って、将来のネオジウム磁石の需要増加を考えると、Nd や Dy などの希土類元素の回収、リサイクルは非常に重要な課題である。しかしながら、日本では MRI 用磁石など大型のものを除いて製品からのリサイクルはこれまでにほとんど行われていなかったのが現状であり、近年になってようやくエアコンや洗濯機などの家電から Nd-Fe-B 磁石を回収する動きが始まった。

従来の希土類磁石のリサイクル方法としては、主に、素材再生法、合金再生法などが提案されているが、それぞれ 1000 の高温で真空蒸留を行う、高温で溶融した浴を用いて電気化学的に回収するなど、安全性やエネルギー的に大きな課題が残っている。また、これらのリサイクルプロセスは使用済み磁石のリサイクルではなく、希土類合金磁石が製造されるまでに多量に発生する工程屑のリサイクルプロセスであり、使用済み磁石のリサイクル技術は確立されていない。

2. 研究の目的

本研究課題では、電析法を利用することに

より、工程屑のみならず使用済みの磁石を粉砕や溶融などの特別な処理を施すことなくそのまま使用して、必要な希土類金属を回収するプロセス確立の指針を得ることであり、他の技術・研究との差別化を図ることができる。

しかしながら、希土類金属は標準電極電位が水素発生電位より卑であるため、水溶液からの電析は困難であり、有機電解質を用いた電解浴からの電析を行う必要がある。本研究申請者は 20 年以上も前に、有機非水電解質中での希土類金属イオンの電気化学挙動を検討し、以下のように国内外の学術誌発表している。

- 1) Ne-Fe Electrodeposition in Organic Electrolyte, Y. Yoshimoto, O. Shinoura, H. Miyauchi, M. Ishikawa, and M. Matsuda, *Denki Kagaku*, 62, 982-984 (1994)
- 2) Pulsed Electrodeposition of Dy-Fe, Y. Matsuda, T. Fujii, N. Yoshimoto, M. Morita, and M. Haga, *J. Alloys and Compounds*, 193, 23-25 (1993)
- 3) 有機電解液からのジスプロシウム-鉄電析に関する研究, 松田好晴, 藤井俊茂, 吉本信子, 森田昌行, 芳賀正記, 表面技術, 43, 36-40 (1992)

本研究者は希土類金属を含む薄膜の電析に成功はしたものの、残念ながら当時は実用化にまでは至らなかった。しかしながら、これらの研究で得られた知見をもとに、本申請課題の最終目標をクリアできるものと考えている。

希土類金属の回収については、真空蒸留法や溶融法などのような、種々の方法が提案されているが、電析法を用いた回収方法についての報告はほとんどない。電解質にイオン液体を用いた電析法についての報告はあるが、電解質に高価なイオン液体を用いているため、工業化は困難である。

本研究では、最初に種々の有機溶媒を用いた非水電解質中での希土類金属イオンの電気化学挙動やイオン構造などの基礎データを蓄積する。得られた結果をもとに、電析を行い、高効率で電析可能な電解質と電析条件の最適化を行う。さらに、陽極に Nd-Fe-B 磁石を用いて、高効率で酸化溶解可能な電解質と酸化溶解条件の最適化を行う。これらの結果をもとに、研究期間内で、Nd-Fe-B 磁石を陽極として、室温付近で電解質中に酸化溶解させ、陰極に Nd (および微

量に含まれる Dy) を選択的に析出できる電解浴と電解条件を提案する。

3. 研究の方法

研究開始当初の研究目的・方法を以下に示す。

(1)希土類金属電析のための最適な電解質系の探索

希土類金属は標準電極電位が水素発生電位より卑であるため、水溶液からの電析は困難であるため、有機電解質を用いた電解浴からの電析を行う必要がある。そこで、DMFを使用した電解液、およびアルミニウム薄膜電析の電解浴として使用されているジメチルスルホンを使用した電解液を採り上げ、これら電解液中での Nd (あるいは Dy) イオンの解離状態や錯体状態をラマン分光法を用いて解析する。この分光学的測定結果をこれまでアルミニウム (Al) やマグネシウム (Mg) の電析機構で提唱されている錯体と照らし合わせることで、希土類金属の析出に最適な錯体構造を探索する。

さらに、これら電解浴中での電気化学挙動を、試験極 (陰電極) に銅板、対極 (陽電極) に白金板、疑似参照極に銀線を備えた 3 極式セルを用いてサイクリックボルタンメトリー、リニアスイープボルタンメトリーなどにより解析する。この電気化学測定により、Nd あるいは Dy イオンが析出する電位と最適な電流値を確認する。これら電気化学的解析の結果を踏まえて、定電位 (定電圧) あるいは定電流を印加して電析を行い、得られた析出物を SEM で観察するとともに、XRD による構造解析および EDX を用いて元素の分布状態を調べる。

上記の分光学的・電気化学的測定結果をもとに、電解質系の更なる最適化を図る。

(2)Nd 金属あるいは Dy 金属が酸化溶解する電解質系の探索

Nd 金属あるいは Dy 金属を陽極に用いて酸化溶解実験を行い、Nd あるいは Dy が溶解する電解質系の探索を行う。本項の電解質系探索については、(1)項の電解質系を中心に行うが、これに限らず、広い範囲から希土類金属の酸化溶解に最適な有機非水溶媒を探索する。(1)項の電解質系については、酸化溶解の

電位、電流について、サイクリックボルタンメトリーやリニアスイープボルタンメトリー測定による基礎実験と、実際の酸化溶解実験を組み合わせ、最適化を図る。

この探索の際に、希土類金属が溶解した電解質のラマン分光測定を行い、電解質中でのイオンの解離状態や錯体状態を確認する。

(3)Nd-Fe-B 磁石が酸化溶解する電解質系の探索

Nd-Fe-B 磁石を陽極に用いて酸化溶解実験を行い、Nd (あるいは微量含まれる Dy) が溶解する電解質系の探索を行う。本項の電解質系探索については、(3)項の電解質系を中心に行うが、これに限らず、広い範囲から希土類金属の酸化溶解に最適な有機非水溶媒を探索する。

この探索の際に、希土類金属が溶解した電解質のラマン分光測定を行い、電解質中でのイオンの解離状態や錯体状態を確認する。

(4)陽極での酸化溶解・陰極での析出が可能な電解質系の探索

陰極および陽極で探索した電解質系の中で、陽極での酸化溶解・陰極での析出の両方が可能な電解質系について、実際に陽極に Nd-Fe-B 磁石を、陰極に銅板を用いた電析を行う。

(5)Nd が選択的溶出・選択的析出できる条件の最適化

希土類金属を回収する際には、その析出形態は問題ではないと考えられるので、安全性の面からできるだけ低い浴温度・低い電圧 (電流) で効率の良い条件を探索する。

選択的溶出・選択的析出が困難な場合、Nd-Fe-B 磁石の元素のうち、希土類 (Nd, Dy) と Fe の 2 グループに分け、各元素が溶解・析出する電位を測定し、まず陰極上に Fe を電析させた後、陰極を取り換えて Nd, Dy を析出させるという段階的手法を用いて効率の良い回収プロセスの提案を行っていく。

4. 研究成果

本研究課題の開始時の研究計画・最終目標は、金属薄膜を低コストで大量に得る方法の一つである電析法に注目し、電解浴中での希土類金属イオンの状態や電解条件を、分光学

的・電気化学的手法を用いて詳細に検討することで、効率よく回収するプロセスの構築の指針を得ることであった。

電解液中での Nd イオンの解離状態や錯体構造などのイオン構造解析を行う予定であった分光的手法は、研究グループで所有しているラマン分光装置の不具合により研究期間内に明らかにすることを断念せざるを得ない結果となった。したがって、電気化学測定と電気化学測定後の電極表面の形態、元素の分布状態測定のみで評価することとした。さらに、Nd 金属あるいは Nd-Fe-B 磁石の酸化溶解の調査に関しても、板状の Nd 金属の入手が困難であり、セルの設計を当初の予定から大幅に変更する必要があると確認したこと、入手予定であった、「Nd-Fe-B 磁石から磁力を排除した合金」が手に入らなくなったことを考慮に入れて、目的としていた Nd 金属あるいは Dy 金属が酸化溶解する電解質系の探索および Nd-Fe-B 磁石が酸化溶解する電解質系の探索は断念することとし、陰極（負極）での希土類金属（特に Nd）の電析が可能な電解液系の最適化に絞って研究を行った。以下に得られた結果を示す。

電析による希土類の回収のための基礎実験として、試験極に銅板、対極にグラシーカーボン (GC) 板、疑似参照極として銀線を備えた 3 極式ピーカー型セルを構築し、電解質塩に塩化ネオジムを溶解した種々の有機溶媒電解液中での銅試験極のサイクリックボルタンメトリー (CV) を行った。評価に使用した溶媒の構造と融点を表 1 に示す。

表 1 評価に使用した溶媒の構造と融点

	ジメチルホルムアミド (DMF)	ジメチルスルホン (DMSO ₂)	エチルメチルスルホン (EtMSO ₂)	イソプロピルメチルスルホン (i-ProMSO ₂)
構造式				
融点(°C)	-61	110	34	<25

ジメチルホルムアミド (DMF) を溶媒に用いた時の結果を図 1 に示す。0 V から還元側に電位を走査しても電流応答はほとんど観測されず、CV 後の銅試験極基板上にも析出

物はほとんど観測されず、XRD 測定からも銅の回折ピークしか観測できなかった。

従って、DMF を溶媒に用いた系からの Nd の電析は不可能であると結論した。

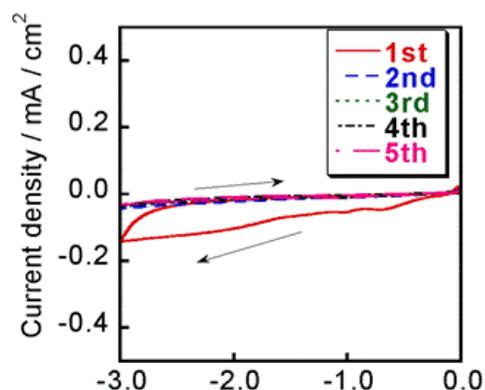


図 1 0.1 M NdCl₃/DMF 電解液中での銅試験極のサイクリックボルタモグラム

次に、スルホン系溶媒の中で室温で液体であるイソプロピルメチルスルホン (i-PrMSO₂) を溶媒に用いて同様の評価を行ったが、やはり Nd は電析しなかった。

そこで、アルミニウム薄膜の電析用の溶媒として用いられているジメチルスルホン (DMSO₂) に注目した。しかしながら DMSO₂ の融点は表 1 に示したように 110 と比較的高いため融点以上の高温で電析を行わなくてはならない。図 2 には電解液温度 110 度で DMSO₂ を溶媒に用いた時の銅試験極基板の CV を示す。

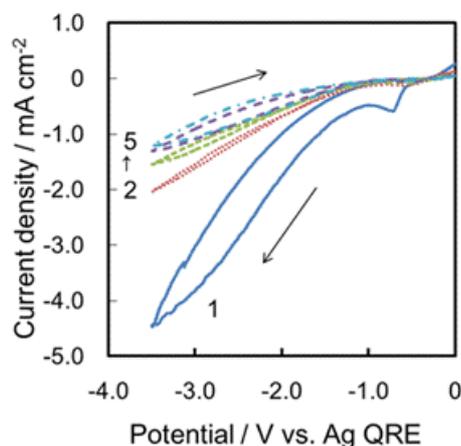


図 2 0.1 M NdCl₃/DMSO₂ 電解液中での銅試験極のサイクリックボルタモグラム

想定電位範囲は異なるものの、DMF 系と比較

して10倍以上大きな電流が観測された。

そこで、0.1M NdCl₃/DMSO₂ 中、温度 110 度で電極基板に Cu ,対極に GC 板を使用した 2 極式セルを使用して定電位電析を行った。Ag 疑似参照極に対して-3.5 V の定電位で1時間電析を行った結果を以下の図3 , 図4 に示す。銅基板表面には不均一ではあるが析出物が観測された。表面の析出物の元素を EDX で分析すると、銅基板に加えて Nd のピークが観測され、析出物が Nd であることがわかった。また、析出した Nd と同じ個所に酸素も観測されたことから、析出物は金属 Nd であるが、電析後に酸化されたものか、酸化 Nd として析出したものかのどちらかだと推察された。

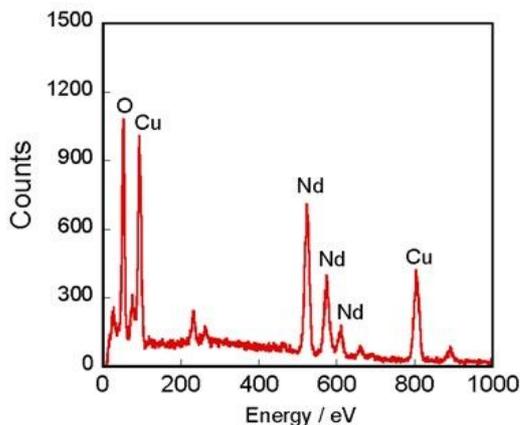


図3 定電位電析後の銅基板の表面元素分析
0.1 M NdCl₃/DMSO₂電解液
-3.5 V vs. Ag QREで1時間電析

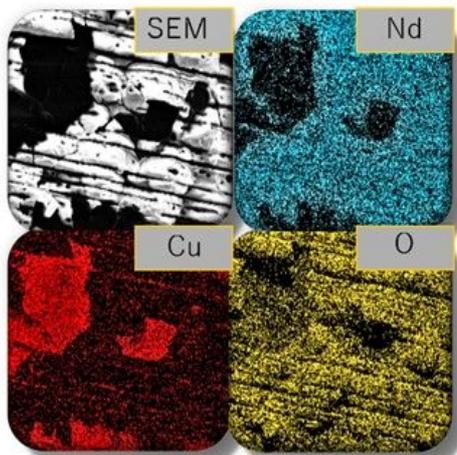


図4 定電位電析後の銅基板の表面元素の分布状態
0.1 M NdCl₃/DMSO₂電解液
-3.5 V vs. Ag QREで1時間電析

図5には、図3と同条件で定電位電析を行った後の析出物断面のSEM像とEDX分析結果を示す。析出物は多層膜構造を形成しており、EDX マッピングの結果から銅試験極基板近くはNd 酸化物でその上にNd 金属、最表面はNd リッチな酸素 (Nd 酸化物) が検出された。

この結果から、Nd は金属として析出しているが、表面層は酸化されていることが確認できた。また、銅基板近くに Nd 酸化物が検出されたのは、電析した Nd 金属が銅基板表面に存在する酸素 (あるいは酸化銅) によって酸化されたためだと推察される。

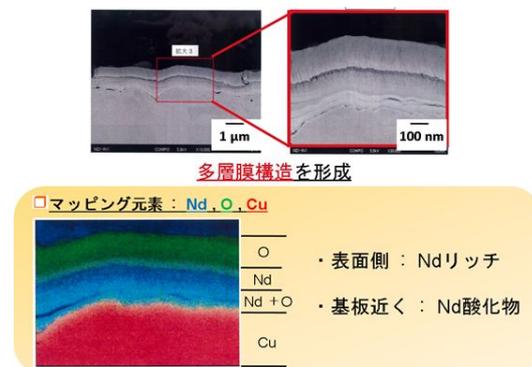


図5 析出物断面のSEMとEDX分析

DMSO₂ 電解液からの Nd の電析が可能であったが、DMSO₂ は融点が 110 と比較的高いため、安全性やエネルギーコストの観点から、より低温で電析が可能な系の探索を行った。

表1に示す溶媒のうち、前述したようにDMF と *i*-PrMSO₂ からの電析は不可能であったため、エチルメチルスルホン (EMSO₂) を溶媒に選択した。

DMSO₂ と同様、種々の検討を行った結果、温度と析出物との関係を図6に示す。EMSO₂ を溶媒に使用すると、電析可能な浴温を 60 度まで低下させることができた。

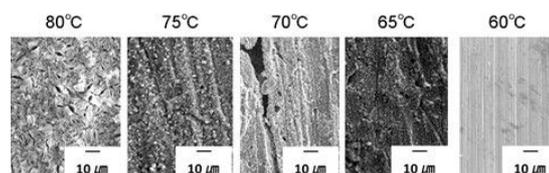


図6 電析浴の温度と析出物のSEM像
0.1 M NdCl₃/EMSO₂電解液
-3.5 V vs. Ag QREで電気量18 Cで電析

これらの析出物を XPS により同定した結果，表面層は酸化物になっているが，銅基板に近づくにつれて金属 Nd が析出している可能性が高いことを確認した。

5．主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

林 賢吾，森田昌行，藤井健太，吉本信子，
ネオジムの析出挙動に及ぼすスルホン系電解液の影響，
西日本腐蝕防蝕研究会，表面技術協会九州支部，腐食防食学会九州支部 第 182 回例会(2015 年 12 月 4 日，九州工業大学)(福岡県，北九州市)

吉本信子，林 賢吾，藤井健太，森田昌行，
ネオジム塩含有有機電解液中でのネオジムの電気化学挙動，
第 52 回化学関連支部合同九州大会(2015 年 6 月 27 日，北九州国際会議場)(福岡県，北九州市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

6．研究組織

(1)研究代表者

吉本 信子 (YOSHIMOTO, Nobuko)
山口大学・大学院創成科学研究科・教授
研究者番号：3 0 2 5 3 1 7 3

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし