

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656457

研究課題名(和文) 希土類磁石中のNd, Dyの溶融塩中直接浸出・回収プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of recycle system for direct leaching and winning process of Nd and Dy in molten salts from magnets

研究代表者

市野 良一 (ichino, ryoichi)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授

研究者番号：70223104

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：この研究は、ネオジウム磁石(Fe-Nd-B合金)に使用されているNdやDyなどの希土類元素の安定確保という観点から、使用済み磁石や磁石スクラップからの希土類元素のリサイクル技術の開発である。450℃の溶融塩中に、廃磁石からNd, Dy元素のみを選択的に溶出させることにより、Fe-Bは固体として回収し、一方、浸出したNd, Dyは溶融塩電解により陰極上に金属として回収する。電解浴である主要溶融塩成分を除外して考えると、溶融塩中の希土類元素は98%以上であり、鉄は2%以下であり、希土類を選択的に溶出できた。一方、この溶融塩を用いて電解したところ希土類元素の組成が95%以上の析出物が陰極上に得られた。

研究成果の概要(英文)：This study is the development of recycling technology of rare earth elements from the neodymium magnet scrap and used one from the point of view of securing a stable supply of rare earth elements such as Dy and Nd in neodymium magnets (Fe-Nd-B alloy). By leaching Dy and Nd from waste magnet in to the molten salts at 723 K selectively, Fe-B alloy is collected as a solid, on the other hand, Nd and Dy are recovered as metal on the cathode by molten salts electrolysis. Excluding the main component (Li, K, Cl) of the molten salts, rare earth elements in the molten salts was 98% or more, and iron was 2% or less. Rare earth elements were selectively leached. After electrolysis in this molten salts, the deposition, whose purity of the rare earth element was 95% or more, was obtained on the cathode.

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：希土類磁石 希土類金属 リサイクル 溶融塩電解

1. 研究開始当初の背景

レアアースメタル(希土類金属)元素は、少量を素材に添加することにより素材の機能が大幅に向上させることがある。たとえば、希土類磁石(Nd-Fe-B合金)にDy(ジスプロシウム)を添加すると、磁石としての高温特性が向上する。しかしながら、希土類金属は資源が少なく、90%以上が中国に一極集中しているため、希土類の安定した資源の確保と環境に配慮した資源の循環利用が必要である。特に、ハイブリッド自動車をはじめ高性能モータの需要が高まり、そのための高性能磁石としてネオジム磁石が使用されている。ネオジム磁石はNd₂Fe₁₄Bで代表される組成であり、磁石の耐熱性を上げるためにDy、Tbなどが添加されている。このようにモータの需要の増加に伴い、希土類元素の安定確保という観点から、使用済み磁石や磁石スクラップからの高効率な希土類金属の分離・回収が望まれている。

2. 研究の目的

本研究は廃希土類磁石から希土類を回収する新規プロセスを開発する研究である。Fe-Nd(-Dy)-B磁石は酸に溶解し、続いて溶媒抽出等により各元素を分離することにより回収可能である。しかしながら、磁石主成分が安価なFeであるため、磁石を全溶解することは酸を多量にすることやFeがスラッジとして大量に排出されるなどの問題がある。本研究は、廃磁石から溶融塩中にNd、Dy元素のみを選択的に浸出することにより、Fe-Bは固体として回収し、一方、浸出したNd、Dyは溶融塩電解により回収する。このように、廃磁石から希土類元素を1プロセスで浸出・回収するための条件探査研究である。

3. 研究の方法

Fe-Nd(-Dy)-B磁石を約450の塩化物溶融塩中に浸すと、NdやDyの酸化還元電位がベースメタルのFeと比べ著しく低いため、溶融塩中にイオンとして選択的に溶解しやすい状態にある。すなわち、電位を制御することにより金属を酸化溶解させ、希土類金属のみを優先的に溶融塩中に溶解させることが可能となる。その結果、Fe-Bは溶解しないため固体として溶融塩中から回収され、溶融塩中にはNdとDyが濃縮される。さらに、溶融塩は、NaCl、LiCl、KClなどNdやDyなどのレアアースメタルよりもさらに卑な元素からなる塩を利用するため、電解によりNdやDy金属がカソード上に直接回収できる。また、450程度では磁石は固体であるが、Nd、Dy等の元素は固体内拡散により磁石表面に移動し、その後酸化溶解することができる。そのため、効率よく浸出するには磁石を細かくし表面積を増大させる必要があるが、その一方で、細かくしすぎるとハンドリング性が悪くなるため、最適なサイズがあるものと推察される。

溶融塩としてLiCl-KClの共晶組成塩(59.2 - 40.8mol%)を24時間200で乾燥したものをを用いた。これをAr雰囲気下で浴温450まで昇温し、溶解したものを電解浴とした。反応槽はパイレックスガラス製容器を用いた。

電解電位を決めるため、ネオジム磁石とそれに含まれる各金属についてアノード分極測定を行った。作用極にはネオジム磁石や各種金属、対極にはグラファイトロッド、参照極には銀-塩化銀電極(Ag/0.1N Ag⁺ in LiCl-KCl)を用いた。ネオジム磁石は実験直前に表面のNiめっきを研磨により除去して実験に供した。また、磁石の剥離・落下防止のために定電位電解実験ではTaの箱型電極を作製して磁石ホルダーとして用いた。

ポテンシオスタットを用い、掃引速度5mVs⁻¹で測定を行った。得られた結果から電解電位を決定し、定電位電解による希土類元素の選択的溶出実験を行った。

また、溶融塩中での希土類金属の電解採取実験ではカソード電極はモリブデンを用いた。定電位電解の電位を決めるため、溶融塩中に希土類塩化物を1.4mol%添加したものをを用い、カソード分極曲線測定を行った。

予め廃ネオジム磁石を用いて希土類元素を選択的に浸出させた溶融塩を作製し、定電位電解を行い、希土類元素の回収実験を行った。電解後の各試料についてICP-AES、イオンクロマトグラフで組成分析を行った。またカソード上の析出物についてはXRDとSEM-EDSによる分析を行った。

4. 研究成果

磁石構成元素の各金属のアノード分極曲線測定の結果では、-2.0Vより卑な電位でNdとDy、Prの酸化溶解に起因する電流の立ち上がり確認できた。また、FeやAlに起因する酸化電流の立ち上がりは-0.6V付近から貴な電位で確認できた。このように、希土類金属とFeの酸化電位に約1.5Vの差があることがわかった。一方、ネオジム磁石の分極曲線測定では、-2.2V付近に酸化電流の立ち上がりがあり、-2.0V付近から一定値を示し、-0.95V付近で再び酸化電流の増加が確認できた。単金属の分極曲線と比較すると、-2.2V付近の電流の増加は希土類金属の酸化溶解に起因するものであり、-0.95V付近の急激な立ち上がりはFeの酸化溶解に起因するものと考えられる。これらより、-2.0~-1.0Vが希土類金属の選択的浸出が可能な電位であると考えられる。また、-2.0V付近より貴の電位で電流値が一定値を示したのは、磁石表面のNdやDyが酸化溶解し表面近傍の濃度が減少したため、磁石内部から磁石表面への固体内拡散による拡散限界電流と結論付けた。

また、ネオジム磁石の成分の違いにより、酸化電位、分極曲線は異なっていた。磁石中の希土類元素量が少ない場合、磁石の酸化電位が貴に移行し、逆に希土類元素量が多い場合には卑な方に移行した。希土類元素量が少

ないと Fe の酸化電位に近づくことを表しており、Fe が酸化しやすく希土類元素の選択的浸出が難しくなるものと考えられる。

以上のアノード分極測定の結果より、板状の廃ネオジム磁石を電極リードをとって、-1.0V で定電位電解を行い、磁石中の希土類元素の浸出実験を行った。電解浴である主要溶融塩成分を除外して考えると、溶融塩中の元素は、希土類元素を多く含む磁石の電解では 98% 以上、希土類元素の少ない磁石の電解では 97% 以上の希土類元素が存在し、Fe は 2% 以下であった。希土類磁石からの希土類金属の選択的浸出が可能であることが示された。

また、希土類元素の浸出とともに磁石が剥離・脱落する場合もあった。これは、表層に存在する希土類元素から浸出し、磁石内部の希土類は固体内拡散により表層に移動することに起因するものと考えられる。また、希土類元素は磁石によっては結晶粒界に希土類リッチ層となっていることもあり結晶粒界から浸出・溶解が進むことによって磁石の剥離、脱落が起こるものと考えられる。これらのことから、浸出速度を速くするには磁石を細かくし表面積を大きくすることが有効と考えられるが、磁石の保持という点では操作性が悪くなる。そこで、バケツのような磁石ホルダーを考えた。Ta 金属のアノード分極曲線を測定したところ、Ta は 0V 付近より酸化電流が流れ始め、Fe よりも貴であることが分かった。そこで、Ta 金属で箱型電極を作製し、その中に磁石を入れて電解した。Ta の箱型電極は、磁石を中に入れるだけでも十分な電氣的接点を有しており、磁石の分極曲線にも影響は認められなかった。また、磁石から希土類が浸出するとともにみられていた剥離・磁石の脱落は、箱型電極内に磁石粉を受け止めており、実験後に磁石を取り出しやすいこともわかったため、この箱型電極を用いて、浸出実験を進めることとした。

箱型電極中に廃ネオジム磁石を細かく砕いて 1.8g 充填し、-1.0V で定電位電解を行ったときの電流の時間変化について調査したところ、200s ほどで電流値は急激に低下し、1/4 の値にまで下がった。その後、2000s にかけて徐々に電流値は増加し、当初の値の 1/2 ほどにまで回復した。しかしながら、その後再び電流値は低下し、15000s 後には電流はほとんど流れなくなった。この時流れた電気量は 1300C であった。通電直後の電流は、ネオジム磁石表面の Nd や Dy が酸化溶解することによる電流値であるが、表面近傍の Nd や Dy が溶出して少なくなることにより、電流値が減少したものと考えられる。しかしながら溶出に伴う磁石の剥離・脱落により、磁石の表面積が増加することにより、200s 以降に電流値が増加したものと考えられる。2000s 以降になると、磁石中の希土類元素量も減り、最終的には電流がほとんど流れなくなったものと考えられる。また、電解前の磁

石中の希土類の量は 31.6mass%、Fe は 67.0mass% であったが、電解後の磁石中の希土類は 3.1mass%、Fe は 95.1mass% であった。また、溶融塩中では、希土類は 99.5mass%、Fe は 0.1mass% であった。電解中の磁石の剥離・落下が防止できたことにより溶融塩中の純度が増加したものと考えられる。

各金属 (Nd, Dy, Fe) のカソード分極曲線測定より、-2.0V 付近で溶融塩の分解による Li の析出、Nd, Dy の析出電位は -1.8V 付近、Fe の析出電位は -0.6V 付近であることがわかった。これらカソード分極曲線の結果をもとに、予めネオジム磁石を用いて希土類元素を選択的に浸出した溶融塩を作製し、希土類元素の回収実験を行った。-1.8V で定電位電解を行ったところ、カソード上には希土類金属組成が 95% 以上である黒色の析出物が得られた。また、溶融塩底部にも黒色粉末が落下していた。希土類金属の回収が可能であることが分かったが、溶融塩中の希土類の濃度が低いために、デンドライド状の析出、あるいはめっきやけのような表面状態となり、析出物が落下したものと考えられる。析出物の XRD 分析では、希土類酸化物と希土類のオキシ塩化物が検出された。このような酸化物は溶融塩中の微量酸素や試料の取り出し時に生成したと思われるが、正確にはわかっていない。

以上のように、ネオジム磁石からの希土類元素の選択的浸出、および希土類元素の回収が、溶融塩電解を用いることにより可能であることが分かった。

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 1 件)

神本祐樹、市野良一、「ネオジム磁石からの希土類の回収技術」環境技術, Vol. 42, No. 11, pp. 29-34, (2013)

〔学会発表〕(計 8 件)

G. Yoshimura, Y. Kamimoto, R. Ichino, "Disolution-deposition of rare earth from neodymium magnets by molten salt", ICSE2013, Pusan, Korea, Nov. 18-20, 2013, Poster

吉村元貴、神本祐樹、市野良一、溶融塩電解法によるネオジム磁石からの希土類元素の浸出・析出処理、資源・素材 2013, 札幌, 2013 年 9 月 3-5 日, 口頭

神本祐樹、市野良一、「溶融塩電解法を用いたネオジム磁石からの希土類元素の選択的浸出」、レアメタル資源再生技術研究会、岐阜テクノプラザ、2012-5, 口頭

神本祐樹、吉村元貴、遠藤朗、市野良一、「ネオジム磁石からの希土類元素の選択的

浸出」第 22 回日本 MRS 学術シンポジウム、
パンパシフィック横浜、2012-9、口頭

神本祐樹，吉村元喜，遠藤朗，市野良一，希
土類磁石からの希土類元素の選択的浸出処
理法の開発，第 23 回廃棄物資源循環学会研
究発表会，仙台国際センター，2012-10，B5-6，
ポスター

市野良一，神本祐樹，「希土類磁石中の Nd, Dy
の溶融塩中直接浸出・回収技術の開発」，国
際協力シンポジウム眠る都市鉱山，京都テル
サ，2012-10，口頭

吉村元貴，遠藤朗，神本祐樹，市野良一，「溶
融塩電解法によるネオジム磁石からの希
土類元素の選択的浸出処理」，第 43 回 中部
化学関係学協会支部連合秋季大会，名古屋工
業大学，2012-11，口頭

吉村元貴，池田悠輔，神本祐樹，市野良一，
「溶融塩電解法によるネオジム磁石の電解
挙動」，資源素材平成 25 年度春季大会，千葉
工業大学，2013-3，口頭

タイトル等

〔図書〕(計 0 件)
タイトル等

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織
(1) 研究代表者

(市野良一)

研究者番号：70223104

(2) 研究分担者

(なし)

研究者番号：

(3) 連携研究者

(なし)

研究者番号：