

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K16212

研究課題名(和文) 溶融塩を用いたレアアース磁石の高速・高分離リサイクル法の開発

研究課題名(英文) Recycle Process of Rare Earth Magnets with High Speed and High Separation Ratio Using Molten Salts

研究代表者

安田 幸司 (Yasuda, Kouji)

京都大学・エネルギー科学研究科・助教

研究者番号：20533665

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ネオジム磁石は、ハイブリッド自動車のモータ等に使用され、今後大きな需要が見込まれることから、磁石スクラップからレアアース成分をリサイクルする技術の開発が求められている。本研究では、2種類の陰イオンを有する混合溶融塩を抽出剤に用いた、ネオジムとジスプロシウムの高速・高分離リサイクルプロセスの開発を行った。その結果、塩化物-フッ化物混合溶融塩を用いることで、溶融塩中でネオジムは蒸気圧の高い塩化物、ジスプロシウムは蒸気圧の低いフッ化物となり、真空蒸発によってネオジム成分を優先的に気相へ分離できることが示された。

研究成果の概要(英文)：Neodymium permanent magnet is utilized for the advanced applications such as the motors of hybrid vehicles. Since its demand is expected to increase, recycling technologies of rare earth elements from the used magnet scraps are strongly required. In this work, a recycling and separation process of neodymium and dysprosium with high speed and separation ratio utilizing mixed molten salts containing two anions was investigated. The selective evaporation of neodymium chloride from chloride-fluoride mixed molten salt was experimentally confirmed under vacuum. The selective coordination of chloride ions to neodymium cations in the chloride-fluoride mixed molten salt was suggested.

研究分野：金属製錬

キーワード：希土類 磁石 リサイクル 溶融塩

1. 研究開始当初の背景

ネオジウム磁石は、ハイブリッド自動車のモータ等に使用されており、今後大きな需要が見込まれる。しかし、磁石に使用されるネオジウム (Nd) やジスプロシウム (Dy) 等のレアアースは、原料の生産が中国に集中しており、資源セキュリティ上の不安がある。そのため、磁石スクラップからレアアース成分をリサイクルする技術の開発が求められている。

レアアースの抽出剤として、 B_2O_3 系酸化物スラグや $MgCl_2$ 熔融塩を用いた手法も報告されているが、抽出剤が単一の陰イオンのみから構成されているため、性質の近い Nd と Dy は同一相に回収され、後工程で溶媒抽出による分離が必要となる。

2. 研究の目的

本研究では、気相分離法と選択抽出法を組み合わせた、新規の乾式リサイクルプロセスとして、混合熔融塩を利用したネオジウム磁石スクラップ中からの Nd と Dy の相互分離プロセスの基礎的な研究を行った。研究の対象として提案したプロセスのフローチャートを、図 1 に示す。2 種類の陰イオンを有する混合熔融塩を抽出剤に用いて、ハロゲンへの親和性が元素で異なることを利用し、Nd と Dy を異なるハライド塩とする。これにより、真空蒸発によって、蒸気圧の高い Nd 成分を気相へと分離し、Dy 成分を熔融塩中へ残留させることが期待できる。具体的には、

- ・ 選択抽出するための混合熔融塩の選定
- ・ 蒸発分離に熔融塩組成が与える影響の 2 つについて研究を行った。

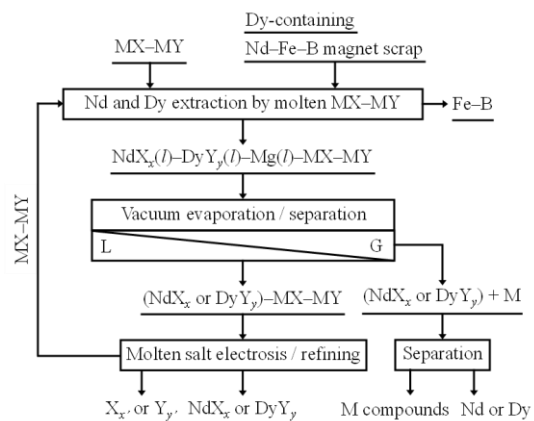


図 1 混合熔融塩を用いた使用済磁石スクラップからの Nd と Dy の分離回収プロセスのフローチャート。

3. 研究の方法

(1) 熱力学的検討

4 種のハライド系 (フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物) の標準生成ギブズエネルギー図と、これらの 2 種のハライド間における転化のギブズエネルギー、さらには Nd と Dy のハライドの蒸気圧、の 3 つを温度に対してプロットすることで、Nd と Dy のハライドを真

空蒸発で相互分離させることのできる条件を決定した。

(2) 蒸発分離に適した熔融塩組成の検討

装置の概略図を図 2 に示す。(1)の結果をもとに選定した $CaCl_2$ - CaF_2 混合熔融塩をグラファイトのつぼへ入れた後、市販の $NdCl_3$ と $DyCl_3$ を添加した。1273 K の真空雰囲気下で保持した後に、装置上部への低温部へ析出した揮発塩と、グラファイトのつぼ内の残留塩を回収し、XRD と ICP-AES による分析を行った。

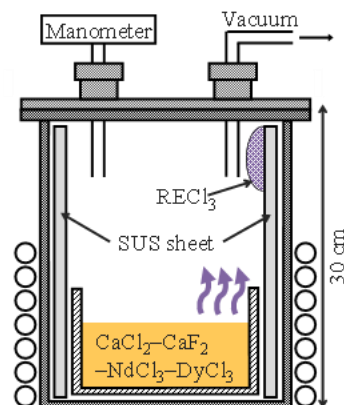


図 2 真空蒸発分離に用いた装置の概略図。

4. 研究成果

(1) 熱力学的検討

Nd と Dy を真空蒸発で分離させるためには、蒸気圧差が大きくなってはならない。そのため、図 3 の示す Nd と Dy の各ハライドの蒸気圧から、片方の成分をフッ化物、もう片方を塩化物、臭化物、ヨウ化物のいずれかにする必要があったことがまず導き出された。

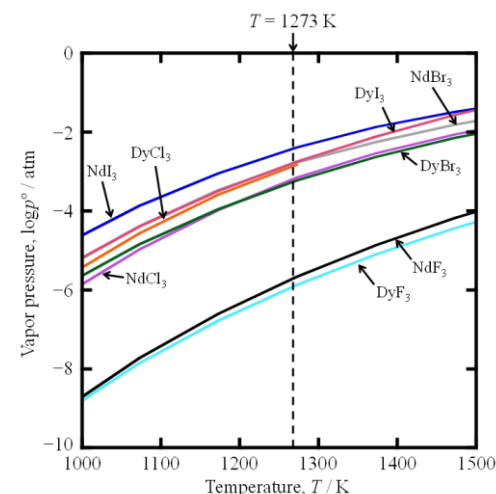
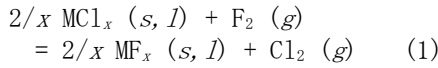


図 3 Nd と Dy のハライドの蒸気圧。

次に、塩化物-フッ化物、臭化物-フッ化物、ヨウ化物-フッ化物の 3 つのシステムについて、Nd と Dy を異なるハライド塩とするための混合熔融塩について検討を行った。図 4 には、塩化物-フッ化物を取り上げ、次式に従って、塩化物をフッ化物に転化する反応の標準反応ギブズエネルギーを示す。



グラフの上部に位置する系ほど反応(1)が左向きに有利であるため、下部に位置する系と比べて、塩化物として安定な系であることを示している。逆に、グラフの下部に位置する系は、塩化物と比較してフッ化物がより安定な系である。グラフ中において、CaCl₂/CaF₂系の値がNdCl₃/NdF₃系とDyCl₃/DyF₃系の上に位置することがわかる。そのため、実際には錯イオンとなるであろうが、CaCl₂-CaF₂混合溶融塩中では、Ndは塩化物、Dyはフッ化物として存在することが予想される。すなわち、CaCl₂-CaF₂混合溶融塩を用いることで、Nd成分が蒸気圧の高いNdCl₃、Dy成分が蒸気圧の低いDyF₃となり、蒸発分離が可能になると期待できる。同様の検討を臭化物-フッ化物系、ヨウ化物-フッ化物系でも行ったが、高温に加熱すると熱分解しやすいなどの理由から、塩化物-フッ化物の方が適していると判断された。このような理由から、抽出媒体にする上でもっとも取り扱いが容易である、CaCl₂-CaF₂混合溶融塩を希土類成分の抽出媒体として選択した。また、CaF₂組成が大きいCaCl₂-CaF₂系では、融点は1200 K以上となることから、1273 Kを真空蒸発の実験温度として設定した。

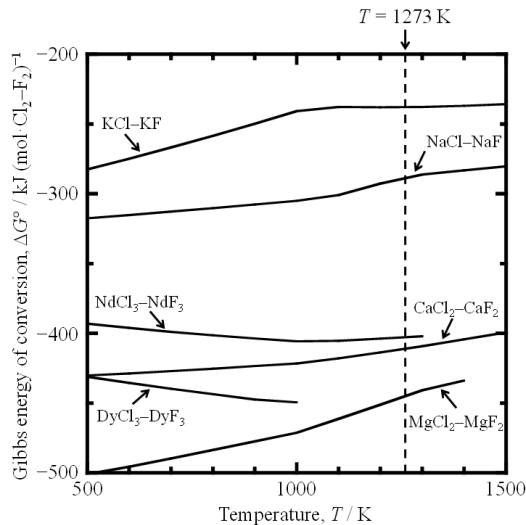


図4 塩化物からフッ化物への転化反応の標準反応ギブズエネルギー。

(2) 蒸発分離に適した溶融塩組成の検討

蒸発塩のXRDパターンから、NdCl₃とDyCl₃が同定され、両方のレアアース塩化物が蒸発していることを確認した。また、同時にCaCl₂のピークも検出された。

得られた蒸発塩をICP-AESで分析し、NdとDyの蒸発率以下の式に従って導出し、図5にプロットした。

蒸発率 (%)

$$= \frac{\text{蒸発塩中の希土類元素重量}}{\text{反応するつば中の希土類元素重量}} \quad (2)$$

CaF₂割合が25 mol%を超えたあたりから、CaF₂割合の増加に伴い、希土類塩化物の蒸発が抑制されていた。特に、CaF₂が33 mol% ~ 45 mol%の組成にかけては、Ndと比べて、Dyの蒸発が優先的に抑制されていた。1273 Kにおける蒸気圧は、NdCl₃が7.1 × 10⁻⁴ atm、DyCl₃で1.5 × 10⁻³ atmであり、DyCl₃の方が高い値である。それに関わらず、NdCl₃の蒸発量が多かったのは、CaCl₂-CaF₂混合溶融塩中では、FがDy³⁺へ配位することで蒸発が抑制されたためと考えられる。このCaCl₂-CaF₂混合溶融塩中における、NdとDyへの配位環境について検討を行うためには、Raman分光などによる分析が、今後必要となる。また、CaCl₂-CaF₂混合溶融塩中におけるRECl₃の活量係数について、実験的な評価も必要である。

この実験結果から、希土類成分を含むCaCl₂-CaF₂混合溶融塩に対して真空蒸発を行うことにより、希土類塩化物であるNdCl₃やDyCl₃を、気相を介して系外へ輸送や濃縮・分離することが可能であると実証された。一方で、当初のプロセスではフッ化物へ転化し、るつぼ中に残留すると考えられていたDyも、今回の実験では蒸発が確認された。浴中では、DyF₅Cl³⁻のような錯イオンとして存在すると予想されるが、この状態でもDyCl₃の活量や蒸気圧はある程度高く、蒸発したものと考えられる。

ICP-AES分析結果から、蒸発塩と残留塩におけるNd/Dy濃度比を、CaF₂濃度に対する関数として図6にプロットした。Nd/Dy濃度比は原料塩が1であったのに対し、蒸発塩中の濃度比(図中の○と●)がCaF₂割合の増加に伴って上昇していた。特に、CaCl₂-45.5 mol%CaF₂-5.0 mol%NdCl₃-5.0 mol%DyCl₃混合溶融塩からの真空蒸発では、蒸発塩中におけるNd/Dy濃度比が4.5までNdが濃縮されていた。また、Ndが優先的に蒸発した結果、残留塩中におけるNd/Dy濃度比(図中の□と■)

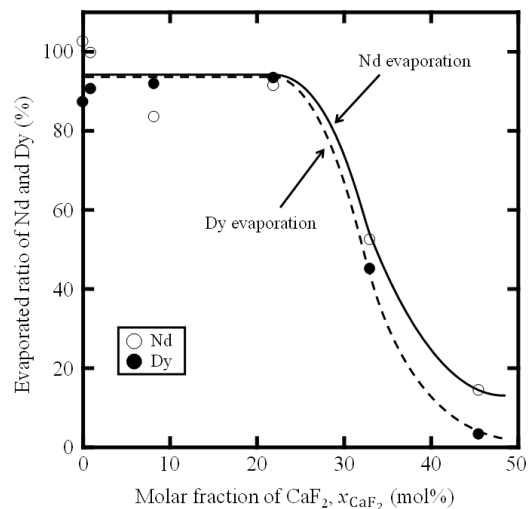


図5 5.0 mol%ずつのNdCl₃とDyCl₃を添加した1273 KのCaCl₂-CaF₂混合溶融塩からの、NdとDyの蒸発率の溶融塩組成依存性。

は0.7程度であった。この結果から、混合塩からの真空蒸発では、CaF₂濃度の増加により分離能が向上することが確認され、NdとDyの高分離が可能となることが示された。一方で、CaF₂濃度が高い組成では、希土類成分の蒸発率の減少も確認され、Nd/Dy濃度比が最大の4.5となる組成では、Ndは14%、Dyで3.2%のみの蒸発にとどまった。RECl₃濃度が5.0 mol%の実験では、CaF₂濃度が33 mol%の組成が、比較的効率良く希土類化合物の分離・回収を行える条件だと考えられる。

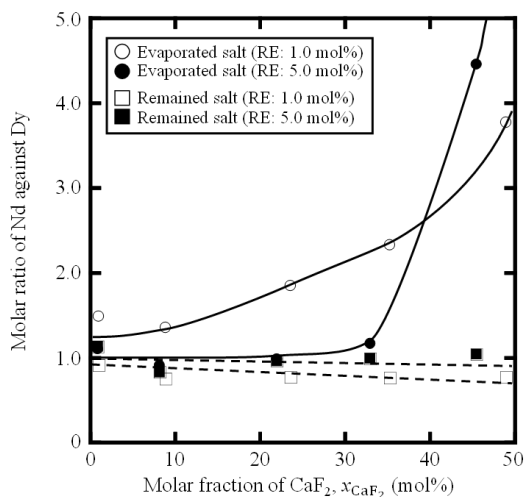


図6 蒸発塩ならびに残留塩中におけるNd/Dy濃度比の溶融塩組成依存性。

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 5件)

- ① 澤田裕樹、安田幸司、萩原理加、「塩化物-フッ化物混合溶融塩を用いたネオジム磁石リサイクルプロセスの開発」、資源・素材学会関西支部 第13回若手研究者・学生のための研究発表会、キャンパスプラザ京都、平成28年12月9日
- ② 澤田裕樹、安田幸司、萩原理加、「CaCl₂-CaF₂混合溶融塩を用いたネオジムとジスプロシウムの揮発分離に関する検討」、電気化学会第84回大会、首都大学東京、平成29年3月25日～27日
- ③ 澤田裕樹、安田幸司、萩原理加、「CaCl₂-CaF₂混合溶融塩を用いたネオジムとジスプロシウムの揮発分離に関する検討」、第77回マテリアルズ・テラリング研究会[ポスター発表]、軽井沢、平成29年7月27日～29日
- ④ 澤田裕樹、安田幸司、萩原理加、「CaCl₂-CaF₂混合溶融塩を用いたネオジムとジスプロシウムの真空揮発分離」、資源・素材学会平成29年度秋季大会[ポ

スター発表]、北海道大学、平成29年9月26日～28日

- ⑤ 澤田裕樹、安田幸司、萩原理加、「ネオジム磁石からCaCl₂-CaF₂系混合溶融塩へのレアアース成分の抽出と揮発分離」、第49回溶融塩化学討論会、関西大学、平成29年11月30日～12月1日

[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

<http://blog2013yasuda.japanprize.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安田 幸司 (YASUDA, Kouji)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・助教

研究者番号：20533665

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし