# 環境研究総合推進費補助金 循環型社会形成推進研究事業 総合研究報告書

# 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分離回収 (3K143005)

平成 26 年度~平成 28 年度

Selective Leaching of Rare Earth Elements from Neodymium Magnet Using Molten Salt Electrolysis

平成 29 年 5 月

名古屋大学 神本 祐樹

# 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分離回収 (3K143005)

Ι	. 成 1.	就果の概要 はじめに(研究背景等)	•	•	•	•		•	• :	i
	2.	研究目的								
	3.	研究方法								
	4.	結果及び考察								
	5.	本研究により得られた主な成果								
	6.	研究成果の主な発表状況								
	7.	研究者略歴								
Π	. 成	式果の詳細 要旨	•	•	•			•	•	1
	1.	はじめに	•	•	•		•	•	• :	2
	2.	研究目的	•	•	•		•	•	•	1 1
	3.	研究方法	•	•	•		•	•	•	14
	4.	結果及び考察	•	•	•		•	•	•	24
	5.	本研究により得られた成果	•	•	•	•	•	•	• (	68
	6.	国際共同研究等の状況	•	•	•		•	•	• (	69
	7.	研究成果の発表状況	•	•	•	•	•	•	• ′	70
	8.	引用文献	•	•	•		•	•	• ′	72
		研究概要図	•	•	•	•	•	•	• ′	74
		英文概要	•	•	•		,	•	• ′	75

補助事業名 環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業(平成 26 年度~平成 28 年度)

- **所管** 環境省
- 研究課題名 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分離回収
- 課題番号 3K143005
- 研究代表者名 神本 祐樹 (名古屋大学)
- 国庫補助金 34,323,000 円(うち平成28 年度:10,558,000 円)
- **研究期間** 平成 26 年 5 月 30 日~平成 29 年 3 月 31 日
- 本研究のキーワード 希土類、ネオジム磁石、リサイクル、溶融塩電解、金属還元
- **研究分担者**なし

#### 研究概要

#### 1. はじめに(研究背景等)

ネオジム磁石には、希土類として主にネオジム(Nd)とプラセオジム(Pr)、ジスプロシウム(Dy)などが使用されている。ネオジム磁石は図1に示す様に、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bで表される主相と希土類金属が高濃度に存在する粒界相から構成される。粒 界相には、NdやPrの5倍以上の価値を有する重希土類に分類されるDyが存在している。

希土類の精錬では、放射性元素が副産物として発生することから日本国内での鉱石からの製錬は困難である。しかしながら、 希土類の日本企業が使用率は世界屈指である。希土類は中国からの輸入によって賄われているが、輸出規制等による供給不 安がある。そのため、希土類の資源確保は日本の重要な課題の一つであり、本研究の社会的な背景となっている。その一方 で、希土類のリサイクルは高価な貴金属や大量に流通する銅などのベースメタルと異なり、リサイクルが成立しているとは 言いがたい状態である。その理由として、価格と流通量が経済合理性を満足させない為であり、安価かつ簡便なリサイクル 技術が求められている。ネオジム磁石を対象とした場合に、物理的に各種機器からネオジム磁石を回収する技術は試作品ベ ースでの研究開発が進行している。その一方で、多くの研究開発が行われているネオジム磁石からの希土類の分離・回収に 関する技術が確立されていない。

#### 2. 研究開発目的

既存のネオジム磁石からの希土類のリサイクルプロセスは、図2に示す様な多段プロセスで多くの薬品や熱エネルギー消費 した後に希土類酸化物として元素ごとに回収される。回収された希土類酸化物は、フッ化物溶融塩を用いた電解プロセスに よって金属に還元される。その後、ネオジム磁石用の磁石用合金などに使用される。その図2の技術を代替するために多く の研究が、近年、実施されてきた。その多くは、希土類酸化物として回収するまでのプロセスを代替するものあり、金属と して回収する研究はわずかであった。研究代表者は、銅精錬等で使用されている電位差を用いた電解精錬を用いることでネ オジム磁石から希土類を選択的に侵出可能なことを見いだした。希土類が侵出されたネオジム磁石は、Fe-ホウ素(B)合 金として回収できた。

本研究では、簡易な装置と操作により低温条件(450℃)下でネオジム磁石から希土類の選択的分離回収を検討している。 本研究では電解精錬の電解浴として塩化物溶融塩を用いて、ネオジム磁石からの希土類の侵出と回収に関する研究を実施し ている。また、希土類は合金状態で回収されるが、簡易な方法を用いて回収された希土類合金中の重希土類の高純度化を試 みている。個別の研究課題として、塩化物溶融塩を用いる際の課題であるオキシハイライト塩の生成や溶出した微量な鉄(Fe) の除去に関した検討を行っている。ネオジム磁石は製法や組成により電気化学的特性が異なるため、組成などの影響につい ても検討を加える。Dy と Nd の分離技術として、溶融塩中の希土類イオンを液体金属電極内で還元し、比重差による Dy と Nd の分離の検討を実施している。

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 希土類(重希土)リッチ相





図2 ネオジム磁石のリサイクルプロセス

## 3. 研究方法

本研究は、電解精錬を用いたネオジム磁石からの希土類の回収と重希土類の分離・濃縮の2 つの研究内容に 分類できる。電解精錬の模式図を図3に、重希土類の分離・濃縮の模式図を図4に示す。サブテーマとの関係 は以下に示す。

(1)電解精錬

①オキシハライドの生成抑制

②セメンテーションによる Nd を用いた微量 Fe の除去

④組成の異なる磁石の存在条件下での浸出挙動

(2) 重希土類の分離・濃縮

③比重差分離による Nd と Dy の分離・濃縮

それぞれのサブテーマの研究内容を以下に示す。

①オキシハライドの生成抑制:安定した電解には希土類のオキシハライド塩の生成を抑制することが必要であるといえる。Nd や Dy が存在しない条件ではカソードでの還元が進行しないため、電流が Nd や Dy が電解浴に存在する条件と比較して流れにくい。そのように電流が流れにくい条件では NdC10 が生成していた。初期に Nd や Dy 存在させることで NdC10 の生成抑制を目指す。

②セメンテーションによる Nd を用いた Fe イオンの除去: 電気化学的には Fe を溶出させない条件で Nd を浸出 させることは可能であるが、微量の Fe の溶出は不可避である。Nd の金属を電解浴中に添加することで Fe イオ ンを金属に還元して置換させ、陰極への混入を抑制する。

③比重差分離による Nd と Dy の分離・濃縮: Nd と Dy を分離して回収することが望まれているが、類似した化学 的性質から困難である。しかしながら、Dy (8.54g/cm<sup>3</sup>) と Nd (7.01g/cm<sup>3</sup>) には比重差が 1.5g/cm<sup>3</sup>程度あり、 Zn (7.14g/cm<sup>3</sup>) 等の低融点かつ比重が 7.5g/cm<sup>3</sup>付近の金属を陰極として用いることで Dy と Nd の金属への還元と 比重差による分離・濃縮について検討を行う。

④組成の異なる磁石が存在した条件下での浸出挙動: HDD 用のネオジム磁石の Dy 濃度は 1%程度であり、HV 用では 10%となる。磁石の製造方法によって電気化学的特性が変化することが示唆される。リサイクルの現場には組成の異なる磁石が分別されずに投入されるため、組成などの異なる磁石からの希土類の浸出特性ついて検討する必要がある。

ネオジム磁石は、研究開発等背景で示したが、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの主相と重希土類が添加された粒界相から構成される。主相の合金では、図3に示す様に電気化学的に卑である希土類から選択的に溶融塩中に侵出される。侵出 された希土類イオンは、溶融塩中のカチオンのなかで最も貴なため、陰極で金属に還元されて回収される。 本研究でのセメンテーションによる Fe イオンの除去の模式図を図 5 に示す。セメンテーションは、金属間の 自然電位の差によるエネルギーを用いて卑な金属が貴な金属イオンを還元する反応である。

希土類の化学的性質は非常に類似していることが知られ、図2に示す溶媒抽出の工程では100段ほどの溶媒 抽出を繰り返すことで希土類の相互分離を行っているようである。そのように化学的性質は類似していても物 理的な性質は異なっている。本研究では比重に着目し、重希土類限度の分離・濃縮について研究を実施してい る。ネオジム磁石にはNdとPr、Dyが主に含まれ、Dyの比重は8.54g/cm<sup>3</sup>であり、Ndは7.01g/cm<sup>3</sup>である。450℃ で液体となる比重が7~8.5 g/cm<sup>3</sup>の金属はSnや亜鉛(Zn)、鉛(Pb)、イリジウム(In)、ビスマス(Bi)等があり、 それらの金属との比重差によってDyが下部にNdが上部に分離すると予想される。



図3 本研究プロセスの模式図(溶融塩電解)



図5 セメンテーションの模式図

本研究で用いた電解精錬の装置概要を図6に示す。電気抵抗加熱炉(入江商会製電気坩堝炉 MIR-4(Φ150×200mm))内に、雰囲気制御のための実験容器として容量 1dm3(Φ85×215mm)のパイレックスガラス製セパラブルフラスコを挿入し、ガラス製反応容器を設置した。溶媒の溶融塩にはLiCI-KCI 共晶組成塩(59.2-40.8 mol%)を用いた。LiCI-KCI 共晶組成塩の融点は352℃で、液体時は無色透明である。LiCI は高い吸湿性を有していることから前処理として実験容器内で200℃の減圧雰囲気下で、24時間静置して脱水処理を行った。電解時はAr雰囲気とし、浴温を450℃とした。本研究の参照極(Reference Electrode, R.E.)は、一端閉塞ムライト管を用いた銀-塩化銀電極(Ag/Ag+0.1N LiCI-KCI)とした。以下に示す反応を基準の電位とした。本報告書で特に記載が無い場合は、溶融塩はLiCI-KCI 共晶組成塩のことを示す。

 $Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$ 



図4 重希土類の分離・濃縮の模式図



陽極にはネオジム磁石およびネオジム磁石の構成元素の各単体金属(Nd、Dy、Fe、Al、B)と金属 Ta を用いた。 Nd と Dy は棒状とし、他の金属は板状試料を用いた。陽極には高純度グラファイト電極を用いた。分極測定の掃 引速度は 5mV/s とし、サイクリックボルタンメトリーでは 100mV/s とした。

電解浸出後、塩ならびに陽極を回収し、各試料を分析した。電解後の磁石について走査型電子顕微鏡(SEM)に よる表面観察を行った。電解後の塩および磁石は、純水と王水に溶解させた後に、誘導結合プラズマ発光分光 分析計(ICP-AES)によって各元素の組成を測定した。

セメンテーションの実験では、鉄を溶解させた溶融塩に Nd を浸漬し電位変化ならびに Nd の表面変化観察と 侵出量を測定した。溶融 Sn (比重 7.36 g/cm<sup>3</sup>)を用いて Nd と Dy の比重差分離を試みた。保護管(Φ6×110 mm) に Sn を挿入し、Ar 雰囲気下、300℃で Sn を溶融させ、ここに Nd、Dy を添加した。その後、750℃に昇温、1 時 間ごとに溶融金属をタングステン(W) ロッドで撹拌した。急冷する場合は、He ガスを用いた。

#### 4. 結果及び考察

本研究は、溶融塩電解法を用いてネオジム磁石からの希土類元素の選択的回収技術について、産業界に技術 移転するための課題について実験的検討を行った。その結果を以下に示す。

① オキシハライドの生成抑制

オキシハライドの生成抑制では、溶融中の酸素ポテンシャルを低減させるための溶融塩から脱水条件を検討 し、有効な条件を見いだした。

② セメンテーションによる Nd を用いた Fe イオンの除去

不純物の混入によって溶融塩中のネオジム磁石で局部電池反応が発生し、ネオジム磁石中の Fe が溶融塩中に 溶出する可能性がある。完全な Fe 溶出は不可避であることから、溶融塩中から Fe を除去する方法として金属 Nd の浸漬によるセメンテーション反応を検討した。浸漬した Nd の表面に還元された Fe が大気中の酸素や水分 によって酸化されて生成した赤色析出物が確認できた。溶融塩中に溶出させた Fe 濃度の減少し、溶融塩中の Nd 濃度が増加したことからセメンテーション反応が確認できた。

出重差分離による Nd と Dy の分離・濃縮

産業界からは、Dyを濃縮した状態での回収が要望されている。Nd と Dyの比重差を用いて、溶融金属中でその元素の相互分離について検討を行った。希土類元素に比べて密度の小さい Al を用いても、本実験では重力偏析は生じなかった。Sn を用いた場合、ネオジムを試料底部に濃縮可能であるとわかった。これは粒状の NdSn<sub>3</sub> がスズとの比重差で沈降するためである。一方、Dy は試料中に均一に分布していた。これは、Dy<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub> が析出する過程で、相が粗大に成長して繋がり合い、析出相が沈降できなくなったためであると考察できる。また、図 7 に示す様に Sn-Nd-Dy 合金は底部に濃縮可能であり、特に Nd を優先的に濃縮できた。本実験では Nd と Dy の溶解度が低い Al および Sn を選定したが、希土類元素との合金を形成し易くなり、分離には至らなかったと予想される。

溶融 Sn をカソードに用いて溶融塩電解を行い、希土類元素を溶融 Sn 中に析出させた。図8に示す様に析出 物は電極上部と下部に偏析していた。得られた試料から、NdSn<sub>3</sub>および Dy<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>が析出していることがわかった。 上部の析出相は、電解によってカソードに表面にと金属間化合物を形成し、Sn とその合金の比重差でカソード 表面から内部に侵入したものであり、底部の析出相は NdSn<sub>3</sub>および Dy<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>が溶融 Sn との比重差で沈降したもの であると考えられる。

④ 組成の異なる磁石の存在条件下での浸出挙動

ネオジム磁石の電解挙動を調べるために、ネオジム磁石およびネオジム磁石の構成元素についてアノード分 極測定および定電位電解による溶出実験を行った。その結果、NdやDyなどの希土類元素とネオジム磁石の主成 分である Fe の侵出電位の間に約1.6Vと大きな差があることが分かった。またネオジム磁石をそれぞれ電位-1.3V、-1.0V、-0.2Vで定電位電解を行ったところ電位-1.3Vではネオジム磁石中の主相の粒界相に存在する 希土類の溶出が起こっていると分かった。電位-1.0Vではネオジム磁石中の希土類元素はほとんど溶出し、主 相とその粒界相のどちらの希土類元素も溶出することが分かった。電位-0.2Vでは鉄が溶出することが分かっ た。-1.0Vで定電位電解を行った場合、ネオジム磁石の粒界に存在する希土類元素を優先的に侵出し、その後 にネオジム磁石中の希土類元素が侵出されていることが図9から示された。この結果から希土類元素の全量が 溶出する電位-1.0Vにおいて組成の異なる2種類のネオジム磁石を用いて定電位電解を行った。どちらのネオジ ム磁石においても希土類元素のほぼ全量が溶出され、溶融塩中の希土類元素の比率はおおよそ 100 mass%を示し、電位-1.0V においてネオジム磁石から希土類元素の選択的溶出が可能であることを確認した。



図7 Sn-Nd-Dy 合金の組織



図8 ネオジム磁石中からの希土類の選 択的侵出時の電構造変化



図 9 -1.0V で定電位電解を行った際の各期間のネオジム磁石の SEM 観察

# 5. 本研究により得られた主な成果

# (1)科学的意義

ネオジム磁石から希土類を選択的に侵出し、金属として回収する条件を明らかにした。また、回収のため の電位条件を詳細に検討したことで、ネオジム磁石の重希土が高濃度に存在する粒界(希土類相)を選択に 溶解する条件を明らかにした。ネオジム磁石の粒界相を選択的に侵出させたことで、主相である希土類合金 からの電気化学的な希土類侵出条件を見いだした。これらによって、ネオジム磁石からの希土類元素の侵出 メカニズムを解明した。

# (2)環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果> 特に記載すべき事項はない。 <行政が活用することが見込まれる成果> これまでネオジム磁石のリサイクルに関する研究は多く行われてきた。しかしながら、希土類元素は元来、 貴金属等に比べて価格が安価であり、銅やニッケルなどの金属と比較して使用量が少ない。さらに、希土類元 素の有する酸素親和性などの特性から精錬にも特別な設備を必要とし、環境負荷ならびにコストが高かった。 これらの課題から、希土類元素のリサイクルはその必要性が認められながらも進行しなかった。本研究では、 ネオジム磁石中の希土類元素の回収をこれまでの既存のプロセスからエネルギーならびに設備を大幅に削減可 能なプロセスを提案し、実用化に必要な種々の課題について検討した。その中で、電位の操作によってネオジ ム磁石中の希土類元素を選択的に侵出可能なことを証明し、特に回収が求められている重希土類を選択的に回 収可能な条件を明らかにした。コストと供給の面からジスプロシウムなどの重希土類元素の選択回収が産業界 からは望まれている。本研究はその要望を満たすのもであり、企業からの要望がある際に技術移転は可能であ る。本研究で得られた成果を企業への技術移転を行政が支援することで、希土類元素のリサイクルチェーンの 構築が可能となる。

## 6. 研究成果の主な発表状況

(1)主な誌上発表

# <査読付論文>

 Y. Kamimoto, T. Itoh, K. Kuroda and R. Ichino: Journal of Material Cycles and Waste Management, Accepted

"Recovery of Rare-Earth Elements from Neodymium Magnets Using Molten Salt Electrolysis."

 Y. Kamimoto, G. Yoshimura, T. Itoh, K Kuroda and R. Ichino: Transactions of the Materials Research Society of Japan, 40, 4, (vol, issue), 343-346 (2015)

"Leaching of Rare Earth Elements from Neodymium magnet using Electrochemical method."

# <査読付論文に準ずる成果発表> 特に記載すべき事項はない。

## (2) 主な口頭発表(学会等)

- 伊藤崇、神本祐樹、市野良一:資源素材 2014(熊本) (2014)
   「溶融塩電解によるネオジム磁石中の希土類の侵出挙動」
- R. Ichino, Y. Kamimoto: IUMRS-ICA 2014 (2014)
   "Electrochemical Behavior of Neodymium Magnet under Molten Salts Electrolysis."
- 3) 伊藤崇、神本祐樹、市野良一:資源素材学会平成27(2015)年度春季大会(2015) 「溶融塩電解を用いたネオジム磁石からの希土類の回収法の開発」
- 伊藤崇、神本祐樹、市野良一:資源素材学 2015 (2015)
   「溶融塩電解によるネオジム磁石からの希土類の回収」
- 5) Y. Kamimoto, T. Itoh, R. Ichino: The 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management (2016)

"Recovery of Rare Earth Elements from Neodymium Magnets Using Molten Salt Electrolysis."

6) Y. Kamimoto, M. Wakita, R. Ichino: PRiME 2016 (2016)

"Electrolytic Refining of Rare Earth Element from Neodymium Magnet Using Molten Salt."

- 7) 野村拓郎、神本祐樹、市野良一:第27回 廃棄物資源循環学会研究発表会(2016) 「液体金属を用いた希土類元素同士の分離法の検討」
- 8) Y. Kamimoto, K. Kuroda, R. Ichino: The 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management (2017)

"Electrodeposition of Rare-Earth Alloy from Neodymium Magnet Scrap using Molten Chloride."

# 7. 研究者略歴

研究代表者:神本 祐樹

豊橋技術科学大学大学院工学研究科修了、博士(工学)、 現在、名古屋大学未来社会創造機構モビリティ領域 准教授

## 3K143005 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回収

#### [要旨]

我が国は、世界で有数の希土類元素の消費国であるが、ほぼ全量を海外からの輸入に依存している。そ のため、廃棄物からの希土類資源のリサイクルや、省希土類元素の取り組みが必要とされている。希土類 を含む成因としてネオジム磁石が広く使用されており、ネオジム磁石からの希土類元素のリサイクルも研 究が行われてきた。研究代表者は、電位操作のみで塩化物溶融塩を用いてネオジム磁石から希土類元素を 金属の状態で回収することを報告している。産業界で広くその技術を活用するためには、いくつかの課題 があった。本研究では、その技術的課題に対する実験的検討を行った。その技術的課題は以下である。① オキシハライドの生成抑制、②セメンテーションによる Nd を用いた Fe イオンの除去、③比重差分離によ る Nd と Dy の分離・濃縮、④組成の異なる磁石の存在条件下での浸出挙動

オキシハライドの生成抑制では、溶融中の酸素ポテンシャルを低減させるための溶融塩から脱水条件を 検討し、有効な条件を見いだした。不純物の混入によって溶融塩中のネオジム磁石で局部電池反応が発生 し、ネオジム磁石中の鉄(Fe)が溶融塩中に溶出する可能性がある。完全なFe 溶出は不可避であることか ら、溶融塩中から Fe を除去する方法として金属 Nd の浸漬によるセメンテーション反応を検討した。溶融 塩中に溶出させた Fe 濃度の減少と Nd 濃度の増加からセメンテーション反応が確認できた。

産業界からは、ジスプロシウム(Dy)を濃縮した状態での回収が要望されている。ネオジム(Nd)とDyの比重差を用いて、溶融金属中でその元素の相互分離について検討を行った。溶融したSnにそれぞれの金属を溶解させた場合、NdとDyでは形成される合金の形状が異なり、Ndが底部に濃縮されやすい傾向を見いだした。しかしながら、SnとNd、Dyの3元素が混在する場合、DyがNdに固溶し、相互分離が確認できなかった。本研究では、ネオジム磁石中でDyが濃縮されている粒界相の酸化電位を見いだし、Dyを濃縮した回収するための条件を示した。その知見をもとに、ネオジム磁石からの希土類元素の侵出メカニズムを解明し、異なる磁石が混在した場合にも安定した希土類元素を侵出可能であることを確認した。

## 1. はじめに

## (1)研究背景

# 1)希土類元素

レアメタルは、地殻中の存在量が比較的少ないか採掘や精錬のコストが高いなどの理由で流通・使用量 が少ない非鉄金属を指す。構造材料や発光ダイオードや電池、永久磁石などの電子・磁石材料、光触媒や ニューガラスなどの構成成分として用いられる。それらの多岐に渡る用途のため、現代社会では非常に重 要な元素と言える。このレアメタルの一部に希土類元素(レアアース)がある。希土類元素の宇宙や地殻 での存在度の推定値は、希土類元素の中でも差異はあるが比較的多い。しかしながら、希土類元素は、化 学的性質が類似しているために相互の分離精製が困難であること、酸素との親和性が極めて高いことから 特殊な還元方法が必要とすることから、レアメタルに分離されている。希土類元素はランタン(La, 57 番) からルテチウムの15 元素(ランタノイド)にスカンジウム(Sc, 21 番)、イットリウム(Y, 39 番)を加え た 17 元素の総称であり、便宜上、軽希土(ランタン~ネオジム)、中希土(サマリウム~ガドリニウム)、 重希土(テルビウム~ルテチウム+イットリウム)の3つのグループに分けられる。

希土類元素、とくにその中のランタノイドは、4f 軌道が 5s25p6 軌道よりも内側にあり、しかもルテチウ ムイオンを除く他の 14 個のイオンでは、この軌道が不完全にしか充填されていないことが特徴である。こ の点が磁性や分光的な性質に直接影響を与え、永久磁石や発光材料に応用されている。表 1 に希土類元素 の主な用途を示す。

元素		用途
La	ランタン	フェライト磁石、光学レンズ、FCC 触媒、セラミックコンデンサー、蛍光体、
		その他
Ce	セリウム	自動車用排ガス触媒助触媒、ガラス研磨剤、UV カットガラス、FCC 触媒、そ
		の他
Pr	プラセオジム	ガラス着色剤(緑)、セラミックタイル発色材(黄)、セラミックコンデンサー、
		その他
Nd	ネオジム	ネオジム磁石、セラミックコンデンサー、その他
Sm	サマリウム	サマリウムコバルト磁石、その他
Eu	ユウロピウム	蛍光体 (青・赤)、光学ガラス、その他
Tb	テルビウム	ネオジム磁石、蛍光体(緑)、光学ガラス、光磁気ディスクターゲット
Dy	ジスプロシウム	ネオジム磁石、セラミックコンデンサー、その他
Y	イットリウム	蛍光体(赤)、光学ガラス、ジルコニア安定剤
Gd	ガドリニウム	光学ガラス、中性子遮蔽材 (原子炉)

表1 主な希土類元素の用途1)

※出典: JOGMEC 金属資源レポート 2014 年 9 月「レアアース問題の整理」を元に追記

希土類元素資源は世界中に広く分布している(図1)。希土類の鉱石の種類としては、中国の白雲鄂博(Bayan Obo)、米国のマウンテンパス、オーストラリアのマウントウェルド、ベトナムのドンパオなどの鉱床から 産出されるマグマ由来の鉱床と、中国南部に存在するイオン吸着鉱がある。マグマ由来の鉱床から採掘さ れる希土類鉱石には、レアアースとイオン半径の近いウラン(U)やトリウム(Th)などの放射性元素が含 まれる場合が多い。そのため、放射性元素の処理が希土類元素の精錬では課題である。イオン吸着鉱は放 射性元素を含まず、軽希土類と比較して希少かつ高価な重希土類を豊富に含んでいる。イオン吸着鉱床は 放射性元素を含有しないことから、酸や溶離剤による溶出のみで容易に鉱石中の重希土類を抽出できる(図 2)。加えて安価な労働力や、低い環境基準による安価な精錬費などの要因から中国にその生産が偏ってい る(表 2)。

また、近年、中国からの希土類元素資源の輸出規制に対応するために、経済産業省や文部科学省、環境 省などが様々な施策を行ってきた。本研究で対象となるネオジム磁石に限定しても多くの代替材料や省希 土類技術の研究開発が行われ、多くの研究成果が報告されている<sup>3-5)</sup>。



図1 希土類資源の分布<sup>2)</sup>



図2 希土類鉱石の分類2)

	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	構成比		
中国	127.8	128.8	128.8	137.8	138.8	113.8	107.0	102.0	112.0	114.0	86%		
豪州	-	-	-	-	-	-	2.2	2.0	8.0	10.0	8%		
米国	-	-	-	-	-	-	-	5.5	5.4	4.1	3%		
ロシア	-	-	-	-	-	-	-	2.5	2.5	2.5	2%		
タイ	-	-	-	-	-	-	-	-	2.1	2.0	2%		
マレーシア	0.2	0.4	0.4	0.4	0.0	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0%		
インド	2.8	2.8	2.8	2.8	2.9	2.9	3.0	3.0	NA	NA	-		
ベトナム	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.0	-	-		
ブラジル	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.3	0.2	0.3	0.0	-	-		
その他	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	NA	NA	-		
合計	131.9	132.9	132.9	141.9	141.9	119.9	117.1	117.1	130.0	133.0	-		

表2 希土類元素の生産量1)(鉱物資源マテリアルフロー2016を基に作成)

単位: REO 千 t

## 2) ネオジム磁石

希土類元素を主成分とする製品の一つに永久磁石である希土類金属がある。その希土類磁石の中で最も 強力な永久磁石として知られるネオジム磁石は、図3に示すような構造であり、ネオジムとFeとボロンか らなる主相(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B)と高温領域での保持力を向上させるためのDyを含有する希土類リッチな粒界相か ら構成される。ネオジム磁石は日本発の技術<sup>の</sup>であり、高品位製品を中心に生産されている。

ネオジム磁石は、ハイブリッド車や電気自動車、エアコン、冷蔵庫、洗濯機、エレベータ、風力発電機 などの省エネルギーや高効率化を目的として使用されている。これらのことから、地球環境・新エネルギ 一分野においてネオジム磁石の需要は増している。ネオジム磁石は、その用途によって組成等が選定され る。特に、ハイブリッドカーや電気自動車の駆動および発電回転機などの使用環境が200℃近傍に達する様 な場合には、Dy 等の添加量が増加される。しかしながら、Dy 等の重希土類元素の生産地である中国から の輸入規制によって、重希土類元素の価格高騰や資源確保の問題が生じたため、省重希土類元素磁石の研 究開発が進められてきた。



図3 ネオジム磁石の構造

## 3) ネオジム磁石のリサイクル現状

中国からの希土類元素の輸入規制を受け、その資源価格の高騰と資源確保に問題が生じた。問題解決に 向けて、「備蓄」と「リサイクル技術開発」、「省希土類技術・代替材料開発」が進められた。マスコミ等に よって、上記の問題は広く国民に知られることとなり、技術開発も精力的に進められてきた。特に省希土 類技術・代替材料開発は多くの研究成果が得られ、低い重希土類元素含有率でも高温で高い保磁力を有す る磁石が製造されている。しかしながら、リサイクル技術は、ものづくりと異なる多くのプロセスから構 成される。リサイクルは、「収集・運搬」、「選別・分離」、「加工」のプロセスから構成される。リサイクル は、その製造工程から発生する製品くずや不良品を対象とした「工程内リサイクル」と製品として市中に 出た後の廃棄物を対象とする「市中リサイクル」に分類される。工程内リサイクルでは、ネオジム磁石の 製造工程内で発生する固形屑と整形後に使用形状へ研磨する工程で発生する研磨屑がある。固形屑は生産 量の 10mass%、研磨屑では 20~30mass%発生するが、成分が既知であり物理的な分離も不要なためにほぼ善 良がリサイクルされている。ネオジム磁石はモータに使用されるが、モータには大量の鋼が使用されてい る。そのため、モータの価値に占める希土類元素の資源価値は低く、高い磁力からネオジム磁石の分離に は危険が伴うことから、廃棄物からのネオジム磁石の分離は進んでいなかった。ネオジム磁石を選択的に 物理的に分離可能な技術が 2011 年頃から開発され<sup>7</sup>、家電のエアコンや洗濯機、HDD 中のボイスコイルモ ーターのネオジム磁石からも行われるようになった。

工程内層や回収ネオジム磁石の湿式リサイクルプロセスを図 4 に示す。回収されたネオジム磁石は酸溶 解を迅速に行うために粉砕される。その後、酸を用いて希土類元素や Fe を溶解させた後に溶媒抽出によっ て各元素に分離する。分離された希土類元素は、シュウ酸塩として沈殿分離される。回収されたシュウ酸 塩を熱分解させてそれぞれ酸化物とした後に、カーボンをアノードに用いたフッ化物浴の溶融塩で電解し 希土類金属、Dy-Fe 合金、磁石用合金等に還元する。その際にフッ化物ガスが発生するため、排ガス処理も 必要となる。廃ネオジム磁石のすべてを酸に溶解させるために大量の酸が必要であり、Fe や B の排水の処 理も必要となる。希土類元素の類似した化学的性質から、希土類元素間の相互分離には溶媒抽出を複数回 行う必要があることも、現状のネオジム磁石からの希土類元素リサイクルプロセスの課題とされ、研究開 発が行われている。本補助金と同様に環境総合研究費でも多くの研究成果が報告されている<sup>8-12</sup>。

リサイクルと並んで資源循環ではリユースが推進されるが、ネオジム磁石は技術革新が早いこと同一性 能の磁石の収集が困難、廃家電等から分離する際に破損しやすいことなどの問題があり、リユースは MRI 用の大型磁石を除いて、ほとんど行われていない。

6



図4 廃ネオジム磁石からの希土類金属リサイクルプロセス

現在、廃棄物として排出されるネオジム磁石は、製品寿命から考えて中国の輸出規制以前に生産された ものが大部分であると予想される。希土類元素、特に重希土類元素のネオジム磁石への使用量は、年々、 減少している。そのため、年数が経るほどに廃ネオジム磁石の平均重希土類元素含有率が低下することが 予想される。そのため、現在、回収されるネオジム磁石を効率的にリサイクルする技術が必要とされてい る。

#### 4) 電解法

電気化学的に酸化還元を行うことは、電池やめっき等で工業的に広く知られている。特にレアメタルの リサイクルと密接に関連する非鉄製錬では、電解精錬が広く行われている。特に、銅(Cu)や亜鉛(Zn)、 ニッケル(Ni)の電解精錬は、夾雑物を含有する金属を陽極として電気分解を行うことで電解浴中へ酸化 溶解させ、陰極で金属に還元させる。酸化溶解の際に夾雑成分は溶解せず、必要な元素のみを溶解させる ことで高純度化を行う。イオン化傾向が水素よりも大きな元素でも電極の選定次第で工業的に電解法によ って金属を得ることができる。

溶融塩電解法は一般的な電気分解のような水溶液溶媒と違い、溶融したハロゲン化合物や水酸化物を溶 媒として電気分解を行う方法である。以下のような特徴を示す。

- 高温においても蒸気圧が低く、液体として安定に存在できる
- 化学的に安定であり、電気化学窓が広い
- ・ 導電率が高い
- 酸素ポテンシャルの制御が可能

溶融塩電解法では一般的な水溶液を用いた電気分解と比べて、特に電気化学窓の点で長けている。図 5 に Nd の電位-pH 図を示す。一般的には溶融塩の分解電圧は水の電気分解よりも大きな値を示すので、水溶液 中では水の電気分解が優先して発生するために酸化・還元が困難な元素を酸化還元できる。アルミニウム

(Al)の精錬が溶融塩電解法の最も身近な例として知られている。具体的な値で示すと、水の電気化学窓は 0~1.23V であり、Nd の標準電極電位が約-2.5V であるために水系では Nd を還元して金属として析出させることは不可能である。また、Nd は反応性に富む金属であり、水中では容易に安定な酸化物となってし

まう。フッ化物や塩化物の溶融塩は大気中の酸素や水分の混和が無い限りは電荷浴の酸素ポテンシャルを きわめて低く制御することが可能である。そのため、希土類元素の様な酸素親和性の高い元素の還元には 有用である。現在では、希土類元素の多くは、酸化物を溶解させたフッ化物溶融塩を電解することで金属 を得ている。初期の希土類元素の金属還元では無水希土類塩化物を塩化物溶融塩に添加し、電解していた。 反対に、安定な金属を酸化溶解させるためにも溶融塩は用いられる。たとえば、タングステン(W)のリ サイクルでは、酸素ポテンシャルの高い水酸化物溶融塩を用いた電解法などで溶融塩は使用されている<sup>8</sup>。



図5 水相でのNdの電位-pH図

# 6) セメンテーション

セメンテーションは、還元されやすい元素がイオンとして存在する溶液に酸化されやすい金属が存在し た場合、金属が酸化溶解しイオンが金属に還元される。金属を浸漬させるだけで良いので、非鉄金属精錬 ではセメンテーションは広く知られている。特に貴金属の分野では、安価な金属を添加することで容易に 貴金属が還元できることから現在でも使用される。Cuのセメンテーションは、侵出水処理などの低濃度領 域での処理に用いられている。反応は金属表面で発生させるための条件や、金属の形状などの検討が重要 である。

## 7) 比重分離

比重分離は比重差を用いて分離する方法であり、物理的選別として広く使用される。ポリプロピレンや ポリエチレンなどの比重が1よりも小さい樹脂とその他の樹脂とを水を用いて分離できる。非鉄金属精錬 では、錫石やタングステン鉱に用いられ、その場合は水よりも比重の重たいポリタングステン酸ナトリウ ム容器などの水溶液が用いられる。近年では分離する流体に振動させた粉末を用いる方法が広く研究され ている <sup>9-11</sup>。

8

# 8) 重力偏析

各種の合金鋳塊や鋳物には、比重の大きな成分元素の濃度が下部で高く、上部で低くなる、いわゆる重 力偏析の生成がしばしば認められる<sup>12)</sup>。この生成機構には以下のようなものが挙げられる。

- Al-Pb<sup>13</sup>、Al-Bi<sup>14</sup>)合金のように、広い組成ならびに温度範囲にわたって液相が組成の異なる二液相に分離するために生ずる。Al-Pb 状態図を図 6<sup>15</sup>)に、二液相に分離した際の模式図を図 7 に示す。
- Al-Cu、Zn-Al、Pb-Sn 合金などの融液を高さ方向に温度勾配を与え、さらに対流が生じない条件下で長時間保持すると、熱拡散により溶質が移動する、いわゆる Ludwig-Soret 効果が生ずる<sup>10</sup>。この模式図を図8に示す。
- Sn-Cu 合金のように、初晶金属間化合物が晶出したのち、融液との密度差によりそれが浮上または沈 降するために生ずる<sup>17)</sup>。この模式図を図9に示す。このような重力偏析は、成分元素の密度差が著し く異なる合金や比較的安価な合金についての研究は行われているが、希土類元素を含む合金の実験報 告はなされていない。



図7二液相分離状態の模式図



図9初晶と融液の密度差による重力偏析の模式図; (a)初晶の密度が融液より大きい場合、(b)初晶の密度が融液より小さい場合

## 2. 研究目的

既存のネオジム磁石からの希土類の回収プロセスは、図 10 に示す様な多段プロセスで多くの薬品や熱エ ネルギー消費した後に希土類酸化物として元素ごとに回収される。回収された希土類酸化物は、フッ化物 溶融塩を用いた電解プロセスによって金属に還元される。その後、ネオジム磁石用の磁石用合金などに使 用される。その酸溶解と溶媒抽出までのプロセスを代替するために多くの研究が、近年、実施されてきた。 その多くは、希土類酸化物として回収するまでのプロセスを代替するものあり<sup>18-22)</sup>、金属として回収する 研究はわずかであった<sup>18,20,22)</sup>。研究代表者は、水素吸蔵合金である LaNi<sub>5</sub>の溶融塩電解における電気化学的 挙動に関する研究で得られた知見を基<sup>23-24)</sup>に、銅精錬等で使用されている電位差を用いた電解精錬を用い ることでネオジム磁石から希土類を選択的に侵出可能なことを見いだした。溶融塩電解で希土類を侵出し たネオジム磁石は、Fe-B 合金として回収できた。



図 10 ネオジム磁石のリサイクルプロセス

本研究は、簡易な装置と操作により低温条件(450℃)下でネオジム磁石から希土類の選択的分離回収を検討 している。本研究では塩化物溶融塩を電解精錬の電解浴として用いて、ネオジム磁石からの希土類の侵出 と回収に関する研究を実施した。また、回収される希土類元素は酸化物でなく金属として回収されるが、 ネオジム磁石に含まれる希土類元素が単一の元素ではないことから、合金状態で回収される。産業界から 高価な重希土類元素を濃縮して回収することが望まれるため、溶媒抽出を用いない簡易な方法を用いて回 収された希土類合金中の重希土類の高純度化を試みた。個別の研究課題として、塩化物溶融塩を用いる際 の課題であるオキシハライド塩の生成や溶出する微量 Fe イオンの除去に関した検討を行っている。ネオジ ム磁石は製法や組成により電気化学的特性が異なるため、組成などの影響についても検討を加える。Dy と Nd の分離技術として、溶融塩中の希土類イオンを液体金属電極内で還元し、比重差による Dy と Nd の分 離の検討を実施している。

本研究は、電解精錬を用いたネオジム磁石からの希土類の回収と重希土類の分離・濃縮の2つの研究内 容に分類した。本研究で用いた電解精錬の模式図とその反応を図11に、液体金属を用いた重希土類の分離・ 濃縮の模式図を図12に示す。サブテーマとの関係は以下に示す。ネオジム磁石は、研究開発等背景で示し たが、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの主相と重希土類が添加された粒界相から構成される。主相の合金では、図3に示す様に 電気化学的に卑である希土類から選択的に溶融塩中に侵出される。侵出された希土類イオンは、溶融塩中 のカチオンのなかで最も貴なため、陰極で金属に還元されて回収される。本研究でのセメンテーションに よる Fe イオンの除去の模式図を図 13 に示す。セメンテーションは、金属間の自然電位の差によるエネル ギーを用いて卑な金属が貴な金属イオンを還元する反応である。希土類の化学的性質は非常に類似してい ることが知られ、図 10 に示す溶媒抽出の工程では 100 段ほどの溶媒抽出を繰り返すことで希土類の相互分 離を行っているようである。そのように化学的性質は類似していても物理的な性質は異なっている。本研 究では比重に着目し、重希土類限度の分離・濃縮について研究を実施している。ネオジム磁石には Nd と Pr、Dy が主に含まれ、Dy の比重は 8.54g/cm<sup>3</sup>であり、Nd は 7.01 g/cm<sup>3</sup>である。450℃で液体となる比重が 7 ~8.5 g/cm<sup>3</sup>の金属は Sn や亜鉛(Zn)、鉛(Pb)、イリジウム(In)、ビスマス(Bi)等があり、それらの金属との比 重差によって Dy が下部に Nd が上部に分離すると予想される。

(1) 電解精錬

①オキシハライドの生成抑制

安定した電解には希土類のオキシハライド塩の生成を抑制することが必要であるといえる。Nd や Dy が存在しない条件ではカソードでの還元が進行しないため、電流が Nd や Dy が電解浴に存在する条件 と比較して流れにくい。そのように電流が流れにくい条件では NdClO が生成していた。初期に Nd や Dy 存在させることで NdClO の生成抑制を目指す。

②セメンテーションによる Nd を用いた Fe イオンの除去

電気化学的には Fe を溶出させない条件で Nd を浸出させることは可能であるが、微量の Fe の溶出は 不可避である。Nd の金属を電解浴中に添加することで Fe イオンを置換させ、陰極への混入を抑制す る。

④組成の異なる磁石の存在条件下での浸出挙動

HDD 用のネオジム磁石の Dy 濃度は 1%程度であり、HV 用では 10%となる。磁石の製造方法によって 電気化学的特性が変化することが示唆される。リサイクルの現場には組成の異なる磁石が分別されずに 投入されるため、組成などの異なる磁石からの希土類の浸出特性ついて検討する必要がある。

(2) 重希土類の分離・濃縮

③比重差分離による Nd と Dy の分離・濃縮

Nd と Dy を分離して回収することが望まれているが、類似した化学的性質から困難である。しかしな がら、Dy(8.54g/cm<sup>3</sup>)と Nd(7.01g/cm<sup>3</sup>)には比重差が 1.5g/cm<sup>3</sup>程度あり、Zn(7.14g/cm<sup>3</sup>)等の低融点かつ比重 が 7.5g/cm<sup>3</sup>付近の金属を陰極として用いることで Dy と Nd の金属への還元と比重差による分離・濃縮 について検討を行う。



図11 電解精錬の模式図



図12 重希土類の分離・濃縮の模式図



図 13 セメンテーションを用いた Fe 除去の模式図

#### 3. 研究方法

## (1) オキシハライドの生成抑制

## 1) 実験装置

オキシハライドの生成抑制に関する研究で用いた実験装置図を図 14 に示す。電気抵抗加熱炉(入江商会 製電気坩堝炉 MIR-4(Φ150×200 mm))内に、雰囲気制御のための実験容器として容量 1000mL(Φ85×215 mm) のパイレックスガラス製セパラブルフラスコを挿入し、反応容器としてパイレックスガラス製 100mL 反応 容器を設置した。溶媒の溶融塩には無水塩化リチウム(LiCl) –塩化カリウム(KCl) 共晶組成塩(59.2– 40.8 mol%)を用いた。LiCl-KCl 共晶組成塩の融点は 352℃で、液体時は無色透明である。特級の LiCl(無 水) 35.35 g と KCl 42.85g を反応容器に秤量混合した。本研究で用いた溶融塩は全て前処理として実験容器 内の温度 200 ℃で、24 時間真空雰囲気下で脱水処理を行った。電解時はアルゴン(Ar) 雰囲気とし、浴温 を 450℃とした。本研究の参照極(Reference Electrode, R.E.) には全て銀(Ag) –塩化銀(AgCl) 電極(Ag/Ag+ 0.1N LiCl-KCl)を用いた。これは一端閉塞ムライト管に AgCl 0.198 g と LiCl-KCl 共晶組成塩 0.695 g を 封入し、そこに銀線(ニラコ、99.99%)を挿して作製した。参照した反応を式1 に示す。

#### $Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$ · · · 式 1

本研究の電位や電流の制御や測定には全てポテンショスタット(北斗電工:HZ-5000)を用いた。電極と してモリブデン(Mo)板(ニラコ、99.95%)とW棒(ニラコ、99.95%)、グラッシーカーボン(ニラコ、 99.99%)を用いた。



図 14 オキシハライドの生成抑制に関する研究で用いた実験装置図

#### 2) サイクリックボルタンメトリー

希土類元素の測定対象となる金属塩化物として NdCl<sub>3</sub>を LiCl−KCl 共晶組成塩 (59.2-40.8 mol%) 78.2 g に 0.5 mol%混合したものを電解浴として用いた。電解時は Ar 雰囲気とし、浴温を 450℃とした。作用極 (Working Electrode, W.E.) には Mo 板を用い、対極 (Counter Electrode, C.E.) にはグラッシーカーボンを用 いた。サイクリックボルタンメトリーは掃引速度 100 mV/s で行った。

#### 3) カソード分極曲線

希土類元素の測定対象となる金属塩化物として塩化ネオジム(NdCl<sub>3</sub>)を LiCl−KCl 共晶組成塩(59.2−40.8 mol%)78.2gに0.5 mol%混合したものを電解浴として用いた。電解時はAr 雰囲気とし、浴温を450℃とした。陰極にW棒を陽極にグラッシーカーボンを用いて、各自然電位から5mV/s で掃引した。

#### (2) セメンテーションによる Nd を用いた Fe イオンの除去

#### 1) 実験装置

セメンテーションによる Nd (三徳、99%)を用いた Fe イオンの除去に関する研究で用いた実験装置図を 図 15 に示す。電気抵抗加熱炉(入江商会製電気坩堝炉 MIR-4(Φ150×200 mm))内に、雰囲気制御のため の実験容器として容量 1000mL(Φ85×215 mm)のパイレックスガラス製セパラブルフラスコを挿入し、反 応容器としてパイレックスガラス製 100mL 反応容器を設置した。溶媒の溶融塩には LiCl-KCl 共晶組成塩 (59.2-40.8 mol%)を用いた。LiCl-KCl 共晶組成塩の融点は 352℃で、液体時は無色透明である。特級の

LiCl (無水) 35.35 g と KCl 42.85g を反応容器に秤量混合した。本研究で用いた溶融塩は全て前処理として 実験容器内の温度 200 °C で、24 時間真空雰囲気下で脱水処理を行った。電解時は Ar 雰囲気とし、浴温を 450°C とした。本研究の参照極 (Reference Electrode, R.E.) には全て銀 (Ag) –塩化銀 (AgCl) 電極 (Ag/Ag+ 0.1N LiCl-KCl) を用いた。これは一端閉塞ムライト管に AgCl 0.198 g と LiCl-KCl 共晶組成塩 0.695 g を 封入し、そこに  $\phi$ 0.6 mm の Ag 線を挿して作製した。参照した反応を式1 に示す。

#### $Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$ · · · 式 1

本研究の電位や電流の制御や測定には全てポテンショスタット(北斗電工:HZ-5000)を用い、その際に図 16 に示す様な装置を用いた。電極として、Fe板(ニラコ、99.5%)とグラッシーカーボンを用いた。溶融中にNdを浸漬させる際は、タンタル(Ta)線(ニラコ、99.5%)を用いた(図 17)。その際には、Taが溶融塩に浸漬しないように調整した。



図 15 セメンテーションによる Nd を用いた Fe イオンの除去に関する研究で用いた実験装置図



図 16 セメンテーションによる Nd を用いた Fe イオンの除去で用いた電気化学実験装置図



図 17 Nd を浸漬させる前の電極(左)、溶融塩浸漬前の Fe 電極(右)

## 2) アノード分極測定

陽極には、Nd、Fe、Ta線を用い、陰極にはグラッシーカーボンを用いた。アノード分極曲線は、自然浸 漬電位から 5mV/s で掃引した。

#### 3) 定電位電解による Fe の浸出実験

Fe が 20mg 侵出するように、電解電位-0.4 V で電気量が 68.92 C の定電位電解を行った。陰極には炭棒 を用いた。電解後の塩は分取し純水に溶解した後、誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES、PERKIN ELMER、 OPTIMA 3300 DV) によって組成分析を行った。

## 4) セメンテーション反応による Nd を用いた溶融塩中の Fe 除去

Fe の浸出実験を行った浴から陽極と陰極を取り出した後、Nd を浸漬した。浸漬時間は、1 時間とした。 セメンテーション反応を測定するため、浸漬中のNdの自然電位変化を測定した。浸漬後の浴を分取し、ICP -AES を用いて組成分析を行った.

## 5) 侵出された Fe の同時除去

Nd を浸漬させた溶融塩中で Fe を定電位電解によって溶融中に溶出させ、その際のセメンテーション反応を評価した。Fe が 20mg 侵出するように、電解電位-0.4 V で電気量が 68.92 C の定電位電解を行った。 陰極には炭棒を用い、Nd は陰極と陽極の間に設置した。電解後の塩は分取し純水に溶解した後、誘導結合 プラズマ発光分析 (ICP-AES、PERKIN ELMER、OPTIMA 3300 DV) によって組成分析を行った。

## (3) 比重差分離による Nd と Dy の分離・濃縮

# 1) 実験装置

図 18 に示す雰囲気制御電気加熱抵抗炉(株式会社モトヤマ、雰囲気式超高速昇温電気炉 SUPER BURN SH -1415C)内にアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)製の保護管(ニッカトー、SSA-S保護管、外径 10×内径 6×長さ 110 mm)、 または Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製のタンマン管(ニッカトー、SSA-Hタンマン管、外径 16×内径 12×長さ 105 mm)、および 耐火耐熱レンガ(イソライト工業株式会社、LBK-20)を設置した。雰囲気制御電気抵抗加熱炉実験装置、 および実験装置概要図を図 18 に示す。



図18 ガス雰囲気制御電気抵抗加熱路

グローブボックス(グローブボックスジャパン、GBJB065)内には電気加熱抵抗炉(入江商会製電気坩堝炉、MIR-4(Φ150×200 mm))を設置した(図 19、図 20)。作業中のグローブボックス内は Ar 雰囲気にした。電気炉内部には容量 1000mL のガラス製セパラブルフラスコ(三商、Φ85×200 mm)を設置した。試料を溶融する容器として SSA-S 保護管を用いた。セパラブルフラスコ内に耐火断熱レンガを設置し、保護管を固定した。その模式図を図 21 に示す。電気炉内に雰囲気制御のための実験容器として容量 1000mL の

石英ガラス製セパラブルフラスコ(三商、*Φ*85×200 mm)を設置した。このセパラブルフラスコ内に同様に して保護管および耐火耐熱レンガを設置した。



図 19 雰囲気制御溶融塩電解装置



図 20 雰囲気制御溶融塩電解装置内部



図 21 溶融金属を用いた比重分離実験装置の模式図

# 2) 溶融金属を用いた分離実験

本研究では、Al と錫(Sn)を溶融金属の母相として用いた。実験で作製した各試料の元素の組成を表 3 と 4 に示す。金属 Nd(三徳、純度 99%)と金属 Dy(三徳、純度 99%)、金属 Al(ニラコ、純度 99.99%)をエメリー紙(KOVAX、P800)で研磨し、表面の酸化物を除去した。その後、不活性雰囲気下で 1mm に切断した(図 22)。



図 22 溶融金属を用いた分離実験に用いた Nd(左)と Dy(右)

	Al	Nd	Dy
Al-Nd	90.0	10.0	—
Al-Dy	97.0		3.0
Al-Nd-Dy	87.0	10.0	3.0

表3 実験で作製した Al-REEs 系試料の組成 (mol%)

	Al	Nd	Dy
Sn-Nd	98.0	2.0	_
Sn-Dy	98.0	_	2.0
Sn-Nd-Dy96	96.0	2.0	2.0
Sn-Nd-Dy 94	94.0	2.0	4.0
Sn-Nd-Dy 92	92.0	2.0	6.0
Sn-Nd-Dy 90	90.0	2.0	8.0

表4 実験で作製した Sn-REsE 系試料の組成 (mol%)

#### a AIを母相に用いた場合

各元素を所定の組成(Al-10.0 mol%Nd、Al-3.0 mol%Dy、Al-10.0 mol%Nd-3.0 mol%Dy)になるよう に秤量後、保護管またはタンマン管に挿入した。その後、これらを電気抵抗加熱炉(図 18)に設置し、炉 内を Ar ガスで置換した。電気炉を 1100℃(昇温速度 550℃/h)に昇温し、Ar 雰囲気下で 18 h 保持して希土 類元素を溶融させた。

## i 炉冷実験

試料を炉内から取り出し、He ガスを吹きかけて試料を 200℃付近まで急冷させた。

#### ii 炉冷実験

60℃/h で 800℃まで温度を下げ、3 h 保持した後に炉内から試料を取り出し、He ガスを吹きかけて試料を 冷却した。

## iii 再溶融実験

炉冷実験で作製した Al−Nd−Dy の一部を、同量の Al と共にタンマン管に挿入した。その後、炉内を Ar ガスで置換した電気抵抗加熱炉にて 800℃(昇温速度 550℃/h)に昇温し、1.5 h 保持した。炉内から試料 を取り出し He ガスを吹きかけて冷却した。

## b Sn を母相に用いた場合

# i 急冷実験

Nd および Dy をエメリー紙で研磨し、表面の酸化物を除去した。Nd、Dy および Sn(ニラコ、純度 99.9%) を所定の組成 (Sn-2.0 mol%Nd、Sn-2.0 mol%Dy、Sn-2.0 mol%Nd-2.0 mol%Dy) になるように秤量後、 保護管またはタンマン管に挿入した。これを図 18 の電気抵抗加熱炉に設置し、炉内を Ar ガスで置換した。 炉内を 1100℃ (昇温速度 550℃/h) に昇温し、Ar 雰囲気下で 18 h 保持して希土類元素を溶融させた。その 後、700℃に温度 (降温速度 60℃/h) を下げ、偏析が生じるか確認するために 3 h 保持した。その後、試料 を炉内から取り出し、He ガスを吹きかけて試料を冷却した。

## ii 炉冷実験

Nd、Dy および Sn を図 19 のグローブボックスに入れ、装置内を Ar ガスで置換した。希土類元素の表面 をエメリー紙で研磨し、表面の酸化物を除去した。保護管に Sn を挿入し、電気炉内に設置した後に 300℃ まで昇温して Sn を溶融した。溶融 Sn に Nd または Dy を所定の組成 (Sn-2.0 mol%Nd、Sn-2.0 mol%Dy、 Sn-2.0 mol%Nd-2.0 mol%Dy) になるように添加し、W ロッドを用いて希土類元素を溶融 Sn と混合させ、 Ar 雰囲気のまま炉冷した。その後、Ar 雰囲気で 700℃に加熱した。この温度下で W ロッドを用いて試料を 1 h 毎に 10 min 程度撹拌し、希土類元素を溶融させた。この操作を 24 回繰り返したのち、1 h 静置した。そ の後、電気るつぼ炉の電源を切り、Sn の融点以下まで試料を炉冷した。

#### iii Dyの添加量変化による溶融実験

Nd および Dy をエメリー紙で研磨し、表面の酸化物を除去した。Nd、Dy および Sn を所定の組成(Sn-2.0 mol%Nd-2.0 mol%Dy、Sn-2.0 mol%Nd-4.0 mol%Dy、Sn-2.0 mol%Nd-6.0 mol%Dy、Sn-2.0 mol%Nd-8.0 mol%Dy) になるように秤量後、保護管またはタンマン管に挿入した。これを図 18 の電気炉に設置し、 炉内を Ar ガスで置換した。電気炉を 900℃(昇温速度 550℃/h) に昇温し、Ar 雰囲気下で 18 h 保持した。 その後、400℃に温度(降温速度 60℃/h)を下げ 3 h 保持し、合金相を晶出させた。その後、試料を炉内か ら取り出し、He ガスを吹きかけて試料を冷却した。

#### c 分析方法

保護管またはタンマン管から作製した試料を取り出し、卓上型研磨切断機(アズワン、RC-120)を用い て試料を切断した。試料断面をリファイン・ポリッシャー(リファインテック、PRO-128K)を用いてバ フ研磨した。各試料の断面観察と組成分析を行うため、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM、日本 電子、JSM-6330F) - エネルギー分散型 X 線分光器(EDS、日本電子、JED-2140GS)を使用した。また、 各試料の希土類元素の濃度分布を分析するため、塩酸(HCl、ナカライテスク、特級 GR)と硝酸(HNO<sub>3</sub>、 ナカライテスク、特級 GR)を体積比 3:1 で混合して作製した王水に試料を溶解し、ICP-AES (Seiko Instruments Inc.、SPS7800)を用いて組成分析を行った。

## 3) 溶融 Sn をカソードに用いた溶融塩電解による希土類元素の電解挙動調査

# a 実験装置

溶融塩電解で用いた実験装置図を図 23 に示す。電気抵抗加熱炉(入江商会製電気坩堝炉 MIR-4 ( $\phi$ 150×200 mm))内に、雰囲気制御のための実験容器として容量 1000mL( $\phi$ 85×215 mm)のパイレック スガラス製セパラブルフラスコを挿入し、反応容器として磁性ビーカー(直径 60×高さ 70 mm、100mL)を 設置した。溶媒の溶融塩には LiCl-KCI 共晶組成塩(59.2-40.8 mol%)を用いた。LiCl-KCI 共晶組成塩の 融点は 352℃で、液体時は無色透明である。特級の LiCl(無水)35.35 g と KCI 42.85g を反応容器に秤量混 合した。本研究で用いた溶融塩は全て前処理として実験容器内の温度 200 ℃で、24 時間真空雰囲気下で脱 水処理を行った。電解時は Ar 雰囲気とし、浴温を 450℃とした。参照極(Reference Electrode, R.E.)には、 銀-塩化銀電極(Ag/Ag+ 0.1N LiCl-KCl)を用いた。これは一端閉塞ムライト管に AgCl 0.198 g と LiCl-KCl 共晶組成塩 0.695 g を封入し、そこに  $\phi$ 0.6 mm の銀線を挿して作製した。参照した反応を式 1 に示す。  $Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag \cdot \cdot \cdot 式$  1

本研究の電気化学測定は全てポテンショスタット(北斗電工、HZ-5000)を用いた。電極として溶融 Sn と Ta 板を用いた。溶融 Sn 電極は CW るつぼ(容量 5 ml、外径 26×内径 24×高さ 19 mm)に 18.0 g 装填して実験容器底部に配置した。溶融 Sn とポテンショスタットとの導線には、溶融塩の接触部をアルミナ管で絶縁した Ta 線を用いた。



図 23 溶融 Sn をカソードに用いた電気化学実験装置の模式図

## b サイクリックボルタンメトリー

サイクリックボルタンメトリー測定では、NdCl<sub>3</sub>および無水塩化ジスプロシウム(DyCl<sub>3</sub>)を LiCl-KCl 共晶組成塩(59.2-40.8 mol%)に 0.5 mol%混合したものを電解浴として用いた。作用極には、前述した溶 融 Sn 電極を用いた。対極(Counter Electrode、C.E.)には Ta 板電極を用いた。掃引速度は、50 mV/s で行っ た。

#### c 定電位電解による希土類元素の析出実験

NdCl<sub>3</sub>および DyCl<sub>3</sub>を LiCl-KCl 共晶組成塩に 0.5 mol%混合したものを電解浴として用いた。陰極には上記の溶融 Sn 電極を用い、陽極には Ta 板を用いた。定電位電解は全て電解電位-1.7 V で行った。電解終了後、室温まで炉冷した。

#### d 表面観察の分析方法

回収した溶融 Sn 陰極はエポキシ樹脂に埋め、エメリー紙により研磨した後、バフ研磨を行った。観察に は光学顕微鏡および SEM-EDS を使用した。SEM-EDS での観察の際にはイオンコーター(日本電子、JFC -1600)を用いて白金蒸着を行った。

# (4) 組成の異なる磁石の存在条件下での浸出挙動

#### 1) 実験装置

溶融塩電解で用いた実験装置図を図 24 に示す。電気抵抗加熱炉(入江商会製電気坩堝炉 MIR-4 (Φ150×200 mm))内に、雰囲気制御のための実験容器として容量 1000mL(Φ85×215 mm)のパイレック スガラス製セパラブルフラスコを挿入し、反応容器として磁性ビーカー(直径 60×高さ 70 mm、100mL)を 設置した。溶媒の溶融塩には LiCl-KCl 共晶組成塩(59.2-40.8 mol%)を用いた。LiCl-KCl 共晶組成塩の 融点は 352℃で、液体時は無色透明である。特級の LiCl(無水)35.35 gと KCl 42.85gを反応容器に秤量混 合した。本研究で用いた溶融塩は全て前処理として実験容器内の温度 200 ℃で、24 時間真空雰囲気下で脱 水処理を行った。電解時は Ar 雰囲気とし、浴温を 450℃とした。参照極(Reference Electrode, R.E.)には銀 -塩化銀電極 (Ag/Ag+0.1N LiCl-KCl) を用いた。これは一端閉塞ムライト管に AgCl 0.198 g と LiCl-KCl 共晶組成塩 0.695 g を封入し、そこに  $\Phi$ 0.6 mm の銀線を挿して作製した。参照した反応を式1に示す。 Ag<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>  $\leftrightarrow$  Ag · · · 式1

本研究の電気化学測定は全てポテンショスタット(北斗電工、HZ-5000)を用いた。電極としてネオジム 磁石とその構成元素である Nd、Dy、Fe、B、Ta、を用いた。Nd と Dy は棒状の金属を用い、その他は、板 上の金属を用いた。溶融 Sn とポテンショスタットとの導線には、溶融塩の接触部をアルミナ管で絶縁した Ta 線を用いた。用いたネオジム磁石の組成を表5に示す。

	Nd	Dy	Pr	Tb	Fe	В	Al
磁石①	26.3	0.5	4.2	2.8	64.3	1.2	0.7
磁石2	20.0	11.7	1,.8	N.D.	64.9	1.3	0.3

表5 実験で用いたネオジム磁石の組成

#### 2) アノード分極測定

陽極には、Nd、Dy、Fe、Al、B、Taを用い、陰極にはグラッシーカーボンを用いた。アノード分極曲線は、自然浸漬電位から 5mV/s で掃引した。

# 3) 定電位電解によるネオジム磁石からの希土類の浸漬試験

陽極には、Taで作成した箱形電極(10×10×7mm)内にネオジム磁石を2g挿入した。陰極にはグラッシーカーボンを用いた。電解後の塩は分取し純水に溶解した後、誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES、 PERKIN ELMER、OPTIMA 3300 DV)によって組成分析を行った。また表面および内部の形状観察と組成 分析を SEM-EDS にて行った。



図 24 組成の異なる磁石の存在条件下での浸出挙動で用いた溶融塩電解装置の概略図

## 4. 結果及び考察

## (1) オキシハライドの生成抑制

# 1) サイクリックボルタンメトリーによる水分の影響

本研究で用いる溶融塩は塩化物であり、酸素ポテンシャルを極めて低くできる利点があることから希土 類精錬に用いられてきた。塩素と酸素の存在下で不導体であるオキシハライドは、比較的容易に生成され る。安定した処理のためには、オキシハライドの生成を抑制することが必要である。サイクリックボルタ ンメトリーは、酸化と還元を繰り返すことで電気化学反応ならびにメカニズムを証明するために使用され る。本節では、サイクリックボルタンメトリーを用いることで、オキシハライドを生成させ、オキシハラ イドの生成を抑制するための条件を検討する。溶融塩の乾燥前処理を行わずに測定したサイクリックボル タモグラムを図 25 に示す。電位を卑な方向に掃引することで電流が大きく乱れた。これは、作用極表面に 不導体であるオキシハライドが生成したことを示している。200℃で12~36 時間の真空乾燥処理後に測定 したサイクリックボルタモグラムを図 26~28 に示す。乾燥時の真空度は、9.3Paとした。200℃で真空乾燥 を行った場合には、サイクリックボルタムグラムに明瞭な酸化還元電流が確認できたことから、オキシハ ライドの生成を抑制出来ていたといえる。



図 25 溶融塩の乾燥前処理を行わずに測定したサイクリックボルタモグラム



図 26 200℃で 12 時間の真空乾燥処理後に測定したサイクリックボルタモグラム



図 27 200℃で 24 時間の真空乾燥処理後に測定したサイクリックボルタモグラム



図 28 200℃で 36 時間の真空乾燥処理後に測定したサイクリックボルタモグラム

## 2) カソード分極曲線を用いた乾燥温度の影響

オキシハライドの生成抑制に対する、乾燥処理の必要性は前項で示した。本項では乾燥温度が及ぼす影響について検討を行った。溶融中に残存する水分の影響について検討を行ったカソード分極曲線を図 29 に示す。120℃で乾燥処理を行った場合、乾燥時間にかかわらず-2.7Vよりも貴な電位で還元電流が 200℃で乾燥処理を行った場合よりも還元電流が大きくなる傾向が示された。120℃で乾燥処理した場合、200℃で処理したものよりも電流値のノイズが大きい傾向があった。電流値のノイズは、本項は電位を時間と共に変化させていることから、電流面積の変化によるものであると推測できる。電極面積の変化は、表面への何らかの物質が還元され付着したためであると考えられる。水系の実験では、主に水素の還元によってカソード分極曲線にノイズが発生するが、本実験系ではLiもしくはKが主なカチオンであり、還元された場合は金属として陰極上に存在するために、電極面積の変動はわずかであると予想できる。しかしながら、水分の残留が指摘されることから、-1.0V付近からカソード上で水分に由来するH₂が生成したと考えられる。これらのことから、120℃では水分除去が不十分であるといえる。

3K143005-27



## (2) セメンテーションによる Nd を用いた Fe イオンの除去

#### 1) アノード分極測定

本節では、定電位電解により Fe が浸出した溶融塩中に Nd を浸漬することでセメンテーション反応を起こし、Fe を除去する。セメンテーションは金属間の自然電位差が反応の推進力となっている。そのため、まず Fe と Nd、実験で用いる Ta についてアノード分極測定を行った(図 30)。-2.3 V 付近において Nd の酸化電流の立ち上がりが確認できた。また、-0.7 V 付近で Fe の酸化電流を確認した。これらより Nd は、Fe よりも卑な金属であることが確認できた。そのため、溶融塩中の Fe イオンは Nd を浸漬することでセメンテーション反応により単体の Fe へと還元析出させ、溶融塩中から取り除くことができると推測された。また、金属試料をつるす Ta は 0 V 付近から立ち上がることがわかった。これらの結果より、定電位電解による Fe の浸出実験を行う際の電解電位は、Ta 線の影響を受けない-0.4 V とした。



図 30 アノード分極曲線、(1)Nd、(2)Fe、(3)Ta

## 2) 定電位電解による Fe の浸出実験

前項のアノード分極曲線から得られた Nd ならびに Fe の酸化電位より、Fe が浸出する電位において定電 位電解による Fe の浸出実験を行った。次に、Nd を浸漬しセメンテーションによる Fe の除去を試みた後、 浴中のイオン量を評価した。-0.4 V で定 68.92 C、電位電解を行った。電解前の溶融塩は無色透明であった が、電解後はわずかに淡緑色に変化していた(図 31)。そのことから、Fe (Ⅱ) イオンが浸出したと考えら れる。そのため、理論的には Fe<sup>2+</sup>として、20mg が溶融中に侵出させたが、実際に溶融中に存在する Fe は 7.28mg であった。定電位電解後にカソードに黒色の析出物が確認できたことから、アノードから侵出させ た Fe の一部がカソードで還元されていたといえる。しかしながら、モデル実験の一部として Fe が溶融塩 中に存在する状態をつくりだせたと言える。


図 31 Fe 侵出前後の溶融塩の様子

### 3) セメンテーション反応による Nd を用いた溶融塩中の Fe 除去

前項では、Feを電気化学的に侵出させることで溶融塩中にFeが存在する状態をつくった。本項では、ア ノードとカソードを取り出し、Ndを浸漬させてセメンテーション反応を起こし、Feの還元析出除去を試み た。浸漬する金属にNdを選択したのは、Ndが希土類そのものであるため溶融塩中に浸出しても不純物と ならないからである。セメンテーション反応で起こると考えた化学反応を式2に示す。

## $2Nd + 3Fe^{2+} \rightarrow 2Nd^{3+} + 3Fe \cdot \cdot \cdot \exists 2$

このプロセスにおいて、アノードでイオンとして溶融塩中に浸出した Fe はセメンテーション反応により Nd 表面で Fe 単体として還元析出されると考えられる。

前項で Fe が浸出した溶融塩中に Nd を 1 時間浸漬した。浸漬後の Nd の様子を図 32 に示す。浸漬後の Nd 表面には白色の LiCl-KCl 固体の他、赤褐色の固体がついていることが確認できた。これはセメンテーション反応により Nd表面で還元され析出した Fe が、Nd を浴から取り出した際に空気に触れて酸化した Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であると考えられる。また、定電位電解後と Nd 浸漬後の浴の様子を図 33 に示す。Fe<sup>2+</sup>の色である淡緑色が薄くなっているため、溶融塩中の Fe の量が少なくなっていると推測された。



図 32 Fe を含有する溶融塩に浸漬させた Nd



図 33 Nd 浸漬後の溶融塩の様子

Nd 浸漬後の浴中の Fe イオンの量は 3.47 mg であり、定電位電解後の浴中に比べ 3.81 mg 減少していた。また、Nd イオンは 2.45 mg 存在する。Fe イオンの存在しない溶融塩に Nd を 1 時間浸漬しても Nd は浴中に浸出しなかった。そのため、Nd が浸出したのは、Nd よりも酸化電位が貴な Fe が存在するためにセメンテーション反応が進行したものであると判断できる。以上の結果から、セメンテーション反応により、溶融塩中の Fe を除去することができたと言える。溶融塩に浸漬時の Nd の電位を測定していたが、Nd の酸化電位である-2.3V で安定であった。このことから、1 時間のセメンテーション実験では、還元析出した Fe はNd 表面を覆い尽くさないと考えられる。そのため、さらに長時間の Nd 浸漬により浴中の Fe をより低減することができると考えられる。

### 4) 侵出された Fe の同時除去

工業的に応用することを仮想的に考え、Feの定電位電解とNd 浸漬によるセメンテーションを同時に行った。ネオジム磁石をリサイクルする際は、磁石の電解とセメンテーションを同時に行うことを考えている。本項では、ネオジム磁石から侵出したFeを模擬するために、アノードにFeを用いて電気化学的にFe<sup>2+</sup>を侵出させた。アノードとカソードの間にNdを浸漬した。実験後の溶融塩中のNdの量は0.65 mg であり、 侵出が確認できた。これにより、セメンテーション反応によってネオジム磁石から侵出してしまったFeを 特別な操作なしで除去できることが明らかになった。

### (3) 比重差分離による Nd と Dy の分離・濃縮

## 1) 比重差を用いた Nd と Dy の分離

本項では、溶融金属の母相として Al および Sn を選定した。表 6 に用いた各元素の物性値を示す。母相 金属の選定理由として Al の密度は、Nd の密度および Dy の密度より小さいため、溶融状態または冷却時に 析出する結晶と Al の密度差により重力偏析が生じると予想した。また、Sn の密度は Nd と Dy の中間であ り、重力偏析により Sn 中で両者を分離する可能性があると予想した。

二主	密度	融点	融点での密度	電気抵抗率
兀茶	(g/cm <sup>3</sup> )	(°C)	$(g/cm^3)$	$(\times 10^{-9} \Omega \cdot m)$
Al	2.70	660.32	2.38	28.2
Sn	7.37	231.93	6.99	115
Nd	7.01	1024	6.89	643
Dy	8.54	2562	8.37	926

表6各元素の物性値

## a Al-REE 系

一般的に溶融した金属の組織は冷却速度の増加に伴って、微細化する。そのため、冷却速度は金属の組 織制御では重要な因子である。Al-Ndを急冷した場合(急冷 Al-Nd)と炉冷した場合(炉冷 Al-Nd)の 試料の外観(図 34)、光学顕微鏡(図 35)ならびに SEM 観察結果(図 36)、SEM-EDXによる組成分析の 結果(表 6)を以下に示す。急冷した場合は全体に微細なデンドライト状の析出相が析出しており、炉冷し た場合は全体に粗大な析出相が存していた。析出相が粗大化した理由として、冷却途中に析出相がオスト ワルド成長したためであると考えられる。炉冷・急冷に関わらず Al-Nd の析出相には Nd が 20 mol%程度 含有しているとわかった。Al-Nd 状態図(図 37)と EDS 結果から、これらの相は初晶として析出した NdAl4 であると考えられる。一般的に金属が凝固するとき、液体中の温度勾配が小さく結晶の成長速度が大きい と、結晶はデンドライト状に成長しやすいことが知られている 41)。そのため、急冷 Al-Nd のデンドライ ト状の析出相は、試料を急冷する際に晶出したと考えられる。また、急冷 Al-Nd 全体の SEM 像を図 3.5 に、EDS 結果を表 3.3 に示す。組成分析の結果、全体に Nd が 10 mol%程度含有していた。これは、試料を 作製する際に添加した Nd の組成と一致している。このことから Nd が試料全体に均一に分布していると考 えられる。

31



図 34 Al-Nd の試料の外観



図 35 Al-Nd の光学顕微鏡を用いて観察された組織



図 36 Al-Nd の SEM 観察による微細組織

			А		В				
	1	2	3	4	—	1	2	3	4
Al	78.35	78.09	77.46	96.92	90.14	78.09	79.40	78.72	96.80
Nd	21.65	21.91	22.54	3.08	9.86	21.91	20.60	21.28	2.70
Dy	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表7 Al-Ndの SEM-EDX による組成分析結果



図 37 Al-Nd の状態図<sup>26)</sup>

Al-Ndと同様に、Al-Dyの試料の外観(図38)、光学顕微鏡(図39)ならびにSEM観察結果(図40)、 SEM-EDXによる組成分析の結果(表8)を示す。Al-Dyは急冷・炉冷に関わらず試料全体に析出相は確 認できなかった。炉冷・急冷に関わらず Al-DyにはDyが3mol%程度含有しているとわかった。これは、 試料を作製する際に添加したDyの組成と一致している。また、図41にAl-Dy状態図を示す。本実験で 作製したAl-Dyの組成はAl-3mol%Dyであり、これは共晶組成である。Al-Dy状態図から共晶組成と き、635℃以上の温度において均一な液相状態であったと考えらるため、1100℃から急冷、または800℃ま で炉冷した後に冷却を行ってもDyが試料全体に均一に分布していると考察できる



図 38 Al-Dyの試料の外観



図 39 Al-Dyの光学顕微鏡を用いて観察された組織



図 40 Al-Dy の SEM 観察による微細組織

	D	Е
Al	96.95	96.95
Nd	_	_
Dy	3.05	3.05

表 8 Al-Dy の SEM-EDX による組成分析結果



因 41 AI ING の K 感因 ジ

Al-Nd-Dyの試料の外観(図42)、光学顕微鏡(図43)ならびにSEM観察結果(図44)、SEM-EDXによる組成分析の結果(表9)を示す。急冷Al-Nd-Dyでは、デンドライト状の析出相にNdが20mol%程度含有していた。一方、Dyは析出相と母相の両方において、3~4mol%程度含有していた。このことら、 急冷Al-Ndと同様に1100℃から急冷した際に、NdAl4が析出したと考えられる。また、急冷Al-Dyと同様にDyは試料全体に均一に分布していると考えられる。炉冷Al-Nd-Dyの粗大な析出相中にはNdが17~18mol%程度、Dyが3mol%程度含有していた。一方、母相中に含まれるNdとDyの含有量は析出相と比較して減少していた。この理由として、試料を炉冷中にNdAl4の結晶が初晶として晶出し、そこにDyも取り込まれて成長したと考えられる。そのため、母相中のDyの含有量が減少したと考察できる。

35



図 42 Al-Nd-Dyの試料の外観



図 43 Al-Nd-Dyの光学顕微鏡を用いて観察された組織



図 44 Al-Nd-Dy の SEM 観察による微細組織

			Е		F				
	1	2	3	4	_	1	2	3	4
Al	78.35	78.09	77.46	96.92	90.14	78.09	79.40	78.72	96.80
Nd	21.65	21.91	22.54	3.08	9.86	21.91	20.60	21.28	2.70
Dy	—	_	_	_	—	_	_	—	_

表9 急冷 Al-Nd-Dy の SEM-EDX による組成分析結果

Al-Nd-Dyの再溶融(再溶融 Al-Nd-Dy)処理を試みた。その試料の外観(図 45)、光学顕微鏡(図 46) ならびに SEM 観察結果(図 47)、SEM-EDX による組成分析の結果(表 10)を示す。試料底部に粗大な析出相、それより上部には針状の析出相が観察された。底部の粗大な相、および中部・上部で見られた相の組成は、炉冷 Al-Nd-Dyの析出相の組成とほぼ同じであるとわかった。これは、Al と炉冷 Al-Nd-Dyを 800℃で保持した際、炉冷 Al-Nd-Dyの析出相の一部が溶融せず、固体として残っていたためであると考えられる。



図 45 再溶融 Al-Nd-Dy の試料の外観



図 46 再溶融 Al-Nd-Dy の光学顕微鏡を用いて観察された組織



図 47 再溶融 Al-Nd-Dy の SEM 観察による微細組織

		G											
	a b c												
	1	2	3	4	1 2 3 4 1 2 3						3	4	
Al	78.36	78.46	78.56	97.71	79.19	78.25	78.85	97.92	78.99	77.86	79.80	97.27	
Nd	19.53	18.89	19.00	1.39	18.31 18.22 17.78 1.49 17.58 19.34 1						17.11	2.35	
Dy	2.11	2.65	2.43	0.90	2.50	3.53	3.37	0.58	3.42	2.81	3.09	0.38	

表 10 再溶融 Al-Nd-Dy の SEM-EDX による組成分析結果

各試料中の希土類元素の濃度分布を ICP-AES を用いて分析した結果を図 48~52 に示す。炉冷・急冷に 関わらず Al-Nd、Al-Dy、Al-Nd-Dy の希土類元素の濃度は試料中でほぼ一定であった。一方、再溶融 Al-Nd-Dy は試料の底部において希土類元素の濃度が増大していた。Al-Nd 状態図から、Al-Nd は本実 験の組成(Al−10 mol%Nd)では 950℃以上で完全な溶融状態にある。一般的に、重力偏析は凝固の開始か ら終了までの間に結晶の移動などにより生じることが多いとされる<sup>12)</sup>。急冷 Al-Nd は 1100℃から冷却し ているため、冷却前に系が完全に溶融している。したがって、Nd が試料中に均一分布していると考えられ る。以上の理由から溶融状態では Al と Nd の比重差による重力偏析は生じないと考察される。一方、炉冷 Al-Nd は 800℃から冷却している。光学顕微鏡および SEM-EDS の結果から炉冷中に粗大な NdAl4(4.45 g/cm<sup>3</sup>)が析出していたことがわかった。NdAl4は母相の Al より密度が大きいが、試料中の Nd の濃度分布は 一定である。そのため、重力偏析は生じなかったと考えられる。図34に示した炉冷Al-Ndの断面写真か ら NdAl₄が繋がり合っている様子が見られた。このことから、試料を炉冷中に NdAl₄が連続的に粗大に成長 し、互いに繋がりあったために析出相が沈降しなかったと考えられる。したがって、炉冷 Al-Nd では重力 偏析は生じなかった。Al−Dyは、前述したように 635℃以上では完全な溶融状態にある。本研究の条件で は、急冷・炉冷に関わらず冷却前に系が完全に溶融している。そのため、Dy が試料中に均一分布している と考えられる。以上の結果から溶融状態では Al と Dy の比重差による重力偏析は生じないとわかった。試 料断面の様相を踏まえ、Al-Nd-Dy では系内の希土類元素は Al-Nd と同様の挙動を示すと考えられる。 急冷 Al-Nd-Dy では、試料全体に微細な析出相が確認されたこと、および Al-Nd 状態図と Al-Dy 状態 図から、Al-Nd-Dyは1100℃で完全な溶融状態であったと考えられる。そのため、NdとDyが試料中に 均一分布している。図 42 に示した炉冷 Al-Nd-Dy の断面写真から、析出相が繋がり合っている様子が見 られた。このことから、試料を炉冷中に析出相が連続的に粗大に成長し、互いに繋がりあったために析出 相が沈降しなかったと考えられる。そのため、炉冷 Al-Nd-Dy では重力偏析は生じなかった。再溶融 Al -Nd-Dyは、作製した炉冷Al-Nd-Dyを切断した後にAlと混合させ、800℃まで昇温する。前述のよう に 800℃では、炉冷 Al-Nd-Dy の析出相一部が溶融せず、固体として残っていると考えられる。そにため、 1.5h保持している間に、この析出相が母相の溶融Alとの比重差により重力沈降したと考えられる。そのた め、希土類元素が濃縮さえた析出相が試料底部で見られた。以上の理由から図 52 に示す様に試料底部の希 土類元素の濃度が高くなっていたと考察できる。

39



図 48 Al-Ndの底部からの距離と希土類元素濃度



図 49 Al-Dyの底部からの距離と希土類元素濃度



図 50 急冷 Al-Nd-Dy の底部からの距離と希土類元素濃度



図 51 徐冷 Al-Nd-Dyの底部からの距離と希土類元素濃度



図 52 再溶融 Al-Nd-Dy の底部からの距離と希土類元素濃度

## b Sn-REE 系

Sn-Ndを急冷した場合(急冷 Sn-Nd)と炉冷した場合(炉冷 Sn-Nd)の試料の外観(図 53)、光学顕 微鏡(図 54)ならびに SEM 観察結果(図 55)、SEM-EDXによる組成分析の結果(表 11)を以下に示す。 急冷 Sn-Nd は試料の底部から上部にかけて粒状、またはデンドライト状の析出相が見られた。また、上部 ほどデンドライト状の析出相は微細になっていた。炉冷 Sn-Nd は試料底部に粒状の析出相を確認できた。 Sn-Nd の粒状とデンドライト状の相は Nd を 25 mol%程度含有しているとわかった。図 56 に示す Sn-Nd 状態図と EDS 結果から、これらの相は NdSn3であると考えられる。前目でも述べた様に金属が凝固すると き、液体中の温度勾配が小さく結晶の成長速度が大きいと、結晶はデンドライト状に成長しやすいことが 知られている。そのため急冷 Sn-Nd 中に存在するデンドライト状の相は、試料を冷却する際に晶出したと 考えられる。また、炉冷 Sn-Nd で観察された粒状の析出相は、初晶として晶出した NdSn3 が炉冷途中に 成長してできたと考えられる。



図 53 Sn-Nd の試料の外観

	[a]底部	[b]中部	[c]上部
[H]急冷Sn-Nd	2 <u>50</u> μm	2 <u>50</u> μm	2 <u>50</u> μm
[I]炉冷Sn-Nd	2 <u>50 u</u> m	2 <u>50 μ</u> m	2 <u>50 µ</u> m

図 54 Sn-Ndの光学顕微鏡を用いて観察された組織



図 55 Sn-Nd の SEM 観察による微細組織

					]	[					
		8	ı		с			с			
	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	4
Sn	75.94	73.12	76.36	100.00	74.90	70.80	100.00	75.23	75.58	75.49	99.07
Nd	24.06	26.88	23.64	0.00	25.10	29.20	0.00	24.77	24.42	24.51	0.93
Dy	_	_	_	_		_	_	_	_	_	

表 11 Sn-Ndの SEM-EDX による組成分析結果



図 56 Sn-Nd の状態図<sup>28)</sup>

Sn-Dy を急冷した場合(急冷 Sn-Dy)と炉冷した場合(炉冷 Sn-Dy)の試料の外観(図 57)、光学顕微鏡(図 58)ならびに SEM 観察結果(図 59)、SEM-EDXによる組成分析の結果(表 12)を以下に示す。 Sn-Dy は急冷・炉冷(急冷 Sn-Dy、炉冷 Sn-Dy)に関わらず試料全体に針状の析出相が確認できた。また、炉冷 Sn-Dyの針状の析出相は、急冷 Sn-Dyの析出相と比較して相のサイズが大きくなり、数が減少していた。これはオストワルド成長によるものであると考えられる。Sn-Dyの針状の相は Dy を 27~30 mol% 程度含有しているとわかった。図 60 に示す Sn-Dy 状態図と EDS 結果から、針状の相は Dy<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>だと考えられる。Dy<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>の形状が針状になる原因は不明であるため、さらなる検討する必要がある。



図 57 Sn-Dyの試料の外観



図 58 Sn-Dyの光学顕微鏡を用いて観察された組織



図 59 Sn-Dyの SEM 観察による微細組織

			J	K					
			а	а					
	1	2	3	1	2	3	4		
Sn	68.49 68.82 73.16 99.62 97.84						70.19	73.05	100.0
Nd							_	—	—
Dy	31.51	31.18	26.84	0.38	2.16	27.81	29.81	26.95	0.00

表 12 Sn-Dyの SEM-EDX による組成分析結果



図 60 Sn-Dy の状態図<sup>29)</sup>

Sn-Nd-Dyを急冷した場合(急冷 Sn-Nd-Dy)と炉冷した場合(炉冷 Sn-Nd-Dy)の試料の外観(図 61)、光学顕微鏡(図 62)ならびに SEM 観察結果(図 62)、SEM-EDX による組成分析の結果(表 13)を以下に示す。急冷 Sn-Nd-Dy は試料の底部から上部にかけてデンドライト状の析出相が見られた。また、上部ほどデンドライト状の析出相が微細になっていた。炉冷 Sn-Nd-Dy では、試料底部・中部に粒状の析出相が存在していた。また、一部の試料上部には冷却時に生じたと考えられる引け巣が見られ、他の部分と比較して断面を平滑に研磨できなかった。Sn-Nd-Dy(Sn-2.0 mol%Nd-2.0 mol%Dy)では、急冷・炉冷に関わらず粒状およびデンドライト状の析出相には希土類元素が25 mol%程度含有していることがわかった。さらに、いずれの結果も Dy よりも Nd の含有量が多くなっていた。このことが、析出相が Sn-Ndと同様の形状になった理由の一因であると考えられる



図 61 Sn-Nd-Dyの試料の外観



図 62 Sn-Nd-Dyの光学顕微鏡を用いて観察された組織



図 63 Sn-Nd-Dyの SEM 観察による微細組織

			L		М				
			a		а				
	1	2	3	4	1 2 3 4				
Sn	75.83	74.70	76.60	100.00	74.30	77.17	75.12	100.0	
Nd	17.47	17.77	16.58	0.00	18.34	17.33	17.69	0.00	
Dy	6.70	7.53	6.82	0.00	7.36	5.5	7.19	0.00	

表 13 Sn-Nd-Dyの SEM-EDX による組成分析結果

Sn-Nd-DyのDyの添加量を変化させて作製した試料の光学顕微鏡(図 64)ならびに SEM 観察結果(図 65)、SEM-EDX による組成分析の結果(表 14)を以下に示す。この結果からDyの添加量を増加させていくと、Sn-Dyで観察されたのと同様な針状の析出相が現れることがわかった。また、Dyの添加量を増加させるとデンドライト状の析出相に含まれるDyの含有量も増加することがわかった。またDyを 6.0 mol%以上添加すると、Sn-Dyと同様の針状の析出相を試料中に確認でき、その相中にDyが 26~27 mol%程度含有していた。この結果から針状の相はDy3Sn7だと考えられる。Dyの添加量によって析出相の形状が変化

する考察を以下に述べる。Sn-Nd 状態図から Sn-2.0 mol%Nd の組成では NdSn<sub>3</sub>が析出し始める温度は 580℃程度と予想できる。Sn-Dy 状態図から Sn-2.0 mol%Dy の組成では Dy3Sn7 が析出し始める温度は 500℃程度であると考えられる。Sn-4.0 mol%Dy では析出温度は 600℃程度、Sn-6.0 mol%Dy では 690℃程 度、Sn-8.0 mol%Dy では 750℃程度となる。Sn-2.0 mol %Nd-2.0 mol%Dy の場合、冷却時に NdSn<sub>3</sub>が先 に析出すると予想されるので、Sn-Nd と同様の析出相の形状になると考えられる。Dy の添加量が増加す ると冷却時に Dy<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>が先に析出するようになるため、針状の相が現れると考えられる。

[L2]Sn-2.0 mol%Nd	[L4]Sn-2.0 mol%Nd
-2.0 mol%Dy	-4.0 mol%Dy
2 <u>00 μ</u> m	2 <u>00 μ</u> m
[L6]Sn-2.0 mol%Nd	[L8]Sn-2.0 mol%Nd
-6.0 mol%Dy	-8.0 mol%Dy
2 <u>00 μ</u> m	<u>200 µ</u> т

図 64 Dyの添加量を変化させて作製した Sn-Nd-Dyの光学顕微鏡を用いて観察された組織



図 65 Dyの添加量を変化させて作製した Sn-Nd-Dyの SEM 観察による微細組織

		L	.2		L4				
		i	a		а				
	1	2	3	4	1	2	3	4	
Sn	78.88 78.43 75.77 99.76				77.41	76.43	75.99	99.71	
Nd	15.83	15.68	16.61	0.06	11.71	11.99	11.28	0.11	
Dy	5.29	5.90	7.62	0.18	10.88	11.58	12.73	0.19	

表 14 Dyの添加量を変化させて作製した Sn-Nd-Dyの SEM-EDX による組成分析結果

			L6			L8					
	a						а				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
Sn	75.06	74.06	72.99	72.50	99.95	73.37	75.06	72.14	73.89	99.30	
Nd	7.76	6.90	1.18	0.66	0.00	8.11	6.76	0.95	0.00	0.00	
Dy	17.18	19.03	25.83	26.85	0.05	18.52	18.18	26.92	26.11	0.70	

各試料中の希土類元素の濃度分布を ICP-AES を用いて分析した結果を図 66~69 に示す急冷 Sn-Nd は 試料底部ほど Nd の濃度が高くなる傾向にあり、炉冷 Sn-Nd はその傾向がより顕著であった。Sn-Dy は 炉冷・急冷に関わらず Dy 濃度が一定であった。Sn-Dy 状態図から、Sn-Dy は本実験条件の組成(Sn-2 mol%Dy) では温度が 500℃付近より高くなると完全な溶融状態にある。前述したように、一般的に、重力 偏析は凝固の開始から終了までの間に結晶の移動などにより生じることが多いとされる。急冷 Sn-Dy は 700℃から冷却しているため、冷却前に系が完全に溶融している。そのため、Dy が試料中に均一分布して いると考えられる。以上の理由から溶融状態では Sn と Dy の比重差による重力偏析は生じないと考察でき る。 炉冷 Sn-Dy では、 冷却時に 析出 した Dy<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub> (8.58 g/cm<sup>3</sup>) は 母相の Sn より 密度 が 大きいが、 Dy の 濃度 は試料中で一定であった。この理由として、以下の3点が考えられる。1点目は針状のDy3Sn7 が炉冷途中 で連続的に成長して互いに繋がり合い、沈降しにくくなっていること。2点目は針状の相は粒状の相より表 面積が大いため沈降時の抵抗が増加すること。3 点目は Sn-Nd 状態図と Sn-Dy 状態図から、Dy<sub>3</sub>Sn7 が 析出し始めると考えられる温度は NdSn<sup>3</sup>が析出し始める温度より低くいため、それに伴い Sn の粘性が増加 することである。急冷 Sn-Nd-Dy は試料底部の Nd と Dy の濃度が高くなる傾向にあり、炉冷 Sn-Nd-Dy はその傾向がより顕著であった。光学顕微鏡写真から、急冷 Sn-Nd-Dy の析出相のサイズは上部より 底部の方が大きくなっていることがわかる。このことから700℃で保持中にSn-Nd-Dy合金相を一部析 出・成長し、Sn との比重差で沈降したと考えられる。そのため、底部の Nd と Dy の濃度が高くなっていた。 また、炉冷 Sn-Nd-Dy では、炉冷時により多くの Sn-Nd-Dy 合金相が析出し、比重差で沈降したため、 底部で Nd と Dy の濃度が顕著に高くなったと考えられる。したがって、Sn-Nd-Dy では重力偏析により 試料底部に希土類元素を濃縮できたと考察できる。



図 66 Sn-Nd の底部からの距離と希土類元素濃度



図 67 Sn-Dyの底部からの距離と希土類元素濃度



図 68 急冷 Sn-Nd-Dy の底部からの距離と希土類元素濃度



図 69 徐冷 Sn-Nd-Dy の底部からの距離と希土類元素濃度

図 54 の光学顕微鏡写真から、急冷 Sn-Nd の析出相のサイズは上部より底部の方が大きくなっていること がわかる。このことから 700℃で保持中に NdSn3(密度 7.97 g/cm3)が一部析出・成長し、Sn との比重差で 沈降したと考えられる。そのため、底部の Nd 濃度が高くなっていた。また、炉冷 Sn-Nd では、炉冷時に より顕著に NdSn3が析出し、Sn との比重差で沈降したと考えられる。ここで NdSn3 を球体とみなし、粒子 が流体中を沈降する際に用いられるストークスの式を用いて実際に粒子の沈降速度を計算した。

$$v_s = \frac{D_p^2(\rho_p - \rho_f)g}{18\eta} \quad \cdot \quad \cdot \neq 3$$

この式に、粒子 (NdSn<sub>3</sub>)の密度  $\rho_s$ =7.97×103 kg/m<sub>3</sub>、流体 (Sn)の密度  $\rho_f$ =6.99×103 kg/m<sub>3</sub>、流体 (Sn)の 粘度  $\eta$ =1.91×10<sup>-3</sup> Pa・s、重力加速度 g =9.81 m/s<sub>2</sub>、粒子直径  $D_p$ =50×10<sup>-6</sup> m を代入すると、粒子の終端速度  $v_s=6.99 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ と計算できる。この速度で  $NdSn_3$ が試料上部から底部まで沈降するのに要する時間は 57 min 程度である。そのため炉冷 Sn-Nd では、炉冷中に  $NdSn_3$ は十分に沈降することが可能である。以上の理由から、炉冷 Sn-Nd では重力偏析により底部の Nd 濃度が著しく高くなったと考えられる。

Nd と Dy を Al、または Sn 中に溶融させ、両者の分離が可能か検討を行った。Nd と Dy に比べて密度の 小さい Al を用いても、本実験では重力偏析は生じず、希土類元素の濃度分布に偏りはみられなかった。し かし、得られた試料を 800℃まで加熱・溶融させると、析出相は固体として残り、析出相が Al との比重差 で沈降するとわかった。また、Sn を用いた場合、Nd を試料底部に濃縮可能であるとわかった。一方、Dy は試料中に均一に分布していた。これは、析出相の析出・成長の過程の違いが影響していると考えらえる。 また、Sn 中に Nd と Dy の両方を溶融させると、Sn-Nd-Dy 合金を析出し、底部に濃縮可能ではあった。 しかし、Nd と Dy の分離には至らなかった。また、Sn-RE 系において、Nd および Dy の添加量を変える と、析出相の形状を変化させることができた。

#### 2) 溶融 Sn をカソードに用いた溶融塩電解による希土類元素の電解挙動

前項の結果から、溶融金属の母相として Sn を用いると、Nd と Dy で濃度分布が異なることがわかった。 そこで、溶融塩電解のカソードに溶融 Sn を用いて電解実験を行った。この実験で溶融塩電解中に溶融 Sn で還元される Nd と Dy の挙動を検討した。

#### a サイクリックボルタンメトリー

図 70、図 71 に LiCl-KCl 共晶組成塩に NdCl<sub>3</sub>、および DyCl<sub>3</sub>を添加した際の CV 測定の結果を示す。Nd の還元に起因する電流値の立ち上がりが-1.2 V 付近に、溶媒の分解反応であるリチウムの還元反応に起因 する立ち上がりが-2.0 V 付近に見られた。また、Dy の還元に起因する立ち上がりが-1.3 V 付近に、リチ ウムの還元反応に起因する立ち上がりが-1.9 V 付近に見られた。-1.3~-1.8 V の範囲で電解を行うと Nd および Dy を還元可能であることがわかった。



Potential, *E*/ V vs. Ag/ Ag+ (0.1 mol%<sup>+</sup> (0.1 mol%) 図 70 溶融 Sn カソードを用いた Nd のサイクリックボルタムグラム



図 71 溶融 Sn カソードを用いた Dy のサイクリックボルタムグラム

#### b 定電位電解

前頁の結果から、-1.7Vで溶融 Snをカソードして定電位電解を行った。NdCl3を添加した場合の電気量 は 9.0×10<sup>2</sup> C、電解時間は 2.2×10<sup>4</sup> s であり、DyCl<sub>3</sub>を添加した場合の電気量は 5.6×10<sup>2</sup> C、電解時間は 6.9×10<sup>4</sup> sであった。電解後のカソード電極の外観および断面全体画像を図 72 に、光学顕微鏡画像を図 73 に示す。 溶融塩との界面に黒色の析出物相が見られた。また、光学顕微鏡画像から、カソード断面に析出相が見ら れた。NdCl3を添加した場合、析出相は粒状に近い形状をしており、DyCl3を添加した場合、析出相の針状 になっていた。これは、前節で述べた NdSn3と Dy3Sn7の形状に類似している。カソード断面の SEM 像を 図 74 に、EDS 結果を表 15 に示す。NdCl3を添加した場合、析出相には Nd が 25 mol%程度含有していた。 この結果から、この相は NdSn3だと考えられる。DyCl3を添加した場合、析出相には Dy が 30 mol%程度含 有していた。よって、この相は Dy<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>だと考えらえる。また、カソードの上部および底部にのみこれらの 析出相は見られ、中部には存在していなかった。上部の析出相が存在する理由として、電解によってカソ ードに表面に析出した希土類元素が Sn と金属間化合物を形成し、溶融 Sn との比重差でカソード表面から 内部に侵入したためであると考えられる。また、底部の析出相は NdSn<sub>3</sub>および Dy<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>が溶融 Sn との比重 差で沈降したものであると考えられる。49ページで述べた現象と比較すると、NdSn₃は同様の挙動を示し たと考えられる。しかし、Dy3Sn7は溶融 Sn カソードの全体には存在せず、上部と底部にのみ存在していた。 3.3 では内径 6 mm の保護管内で実験を行った。そのため、針状の Dy3Sn7が冷却途中で成長して互いに繋が り合いやすく、沈降しなかった。一方、定電位電解においてカソードは、Sn を内径 24 mm のるつぼに充填・ 溶融させて実験を行った。Snを充填した容器の内径が大きかったため、Dy<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>は繋がり合うことなく、底 部に沈降したと考えられる。

53



図 72 電解後の溶融 Sn カソード電極の外観および断面



図 73 電解後の溶融 Sn カソードの光学顕微鏡を用いて観察された組織



図 74 電解後の溶融 Sn カソードの SEM 観察による微細組織

		Ν								
	a			-	-		с			
	1	2	(*)	3	-	_	1		2	3
Sn	75.63	73.00	10	0.0	10	0.0	73.7	0	75.22	100.0
Nd	24.37	27.00	0.0	00	0.	00	26.3	0	24.78	0.00
Dy	-	-	_	_	_	_	_		_	—

表 15 電解後の溶融 Sn カソードの SEM-EDX による組成分析結果

		0						
	a				с			
	1	2	3	_	1	2		
Sn	74.01	69.75	100.0	100.0	70.69	100.0		
Nd	—	_	_	—	_	_		
Dy	25.99	30.25	0.00	0.00	29.31	0.00		

### (4) 組成の異なる磁石の存在条件下での浸出挙動

### 1) ネオジム磁石からの希土類元素の侵出挙動に及ぼす電位の影響

ネオジム磁石の主な構成元素の金属などのアノード分極測定を行った。図 75 に得られたアノード分極図 を示す。Nd と Dy は-2.2 V 付近から酸化電流の立ち上がりが確認できた。ネオジム磁石の主成分である Fe の酸化電流の立ち上がりは、希土類元素と比べるとより貴な電位である-0.6 V 付近で確認できた。この ように、希土類と Fe では酸化電位に 1.6 V の差があることがわかった。また B には電気伝導性がほとんど なく、酸化電流はまったく流れなかった。本項で用いた磁石の組成を表 5 に示す。磁石②は-1.9V 付近、 磁石①は-2.1V 付近から酸化電流の立ち上がりが確認できた。この違いは含まれる鉄および重希土類の割 合によるものであると考えられる。ネオジム磁石に含まれる鉄はほぼ全量主相である Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B として存在 している。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B は希土類の単金属と比べると希土類の活量が低いため、電位がより貴にシフトすると 考えられる。そのため、鉄の割合が高く、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B が多く存在している磁石①は磁石②より貴な電位から 酸化電流が立ち上がったと考えられる。また重希土類は Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B としては存在せず、多くがその粒界に活 量の高い状態で存在していることから、重希土類の多い磁石②はより希土類の単金属に近い卑な電位から 電流が立ち上がったと考えられる。電流の立ち上がりの後、電位を正方向に掃引していくと、どちらの磁 石において、電流値の傾きが大きく変わる電位が見られた。



図 75 アノード分極曲線:(1) Nd、(2) Dy、(3) Fe、(4) 磁石①、(5) 磁石②

	Nd	Dy	Pr	Tb	Fe	В	Al
磁石①	26.3	0.5	4.2	2.8	64.3	1.2	0.7
磁石②	20.0	11.7	18	N.D.	64.9	1.3	0.3

表5 ネオジム磁石の組成(再掲)

このことから、-1.9V~-1.2V を領域 I、-1.2V~-0.4V を領域 II、-0.4V~を領域 IIと定義した(図 76)時、各領域では別の溶出反応が起こっていると考えられる。 ネオジム磁石①について、ネオジム磁 石のアノード分極測定の結果から領域分けしたⅠ、Ⅱ、Ⅲから、領域Ⅰでは電位−1.3V、領域Ⅱでは電位 −1.0V、領域Ⅲでは電位−0.2Vに電位を制御することでネオジム磁石中の希土類の溶出挙動の検討を行っ た。



#### a 領域 I (電解電位-1.3 V)

電位-1.3Vにおいて定電位電解を行った際の電流の経時変化を図77に示す。この時の電気量は310C、 電解時間は 14000 s であった。1000 s ほどで電流値は 1/2 程度まで下がり、2000 s あたりで電流値は大幅に 減少した。3000 s 後には電流は極微量しか流れなくなったことから電位-1.3 V において溶出することので きる反応がほとんど終わったと考えられる。電解後のネオジム磁石の SEM 写真とその EDS の結果を図 78 と表 16、ICP による組成分析の結果を表 17 に示す。定電位電解後の SEM-EDS の結果から重希土類であ る Tb の組成割合が比較的に多く減少していた。このことから、主相ではない主に粒界相に存在している希 土類の溶出が主に起こっていると考えられる。また、ICP による組成分析の結果から、電解前の磁石中の希 土類量が 33.8 mass%、Fe は 64.3 mass% であったのに対して、電解後の磁石の希土類量は 28.4 mass%、Fe は 69.7 mass% と希土類量が減少していることがわかる。しかし、希土類の全量が溶出する前に電解がほん とど終了していると考えられる。電解後の磁石の組成を atom%にした時、希土類量と Fe と B の存在比が 2: 13.4:1.2 であり、ネオジム磁石の主相である Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 合金の Nd: Fe: B=2:14:1 と似通っていること から、電解後のネオジム磁石には主に主相である Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B が溶出することなく残っていることが考えられ る。これらの結果から、図77の電流の経時変化について、電解開始直後にはネオジム磁石の最表面粒界に 存在している希土類金属が十分にあるため電解開始直後から 3000 s までは安定した電流値を得ることがで きたと考えられる。粒界相最表面の溶出が進み、希土類の濃度が低下すると希土類の供給はネオジム磁石 内部からの固体内拡散で行われると考えられる。そのため、ネオジム磁石に含まれる粒界相の粒界相は、 主相である Nd<sub>2</sub>Fe<sub>1</sub>dB 相に比べて少量であるため希土類の供給が追い付かず、微量な電流値しか得ることが できなかったと考えられる。またその電流値が安定した値を示しているこは、希土類の固体内拡散が律速 となっているためであると考えられる。これらのことから、領域 I では主相ではなく粒界相の希土類の溶 出が起こっていると考えられる。







図78 -1.3 V で定電位電解後のネオジム磁石の SEM 観察写真

表 16 ──1.3 V で定電位電解後の。	ネオジム磁石の主相の組成 ()	mol%)
------------------------	-----------------	-------

Nd	Dy	Pr	Tb	Fe	В
25.8	1.1	4.2	0	67	1.2

表 17 -1.3 V で定電位電解後のネオジム磁石の組成

	Nd	Dy	Pr	Tb	Fe	В
Mass%	22.6	0.5	3.1	2.2	69.7	1.3
atom%	9.8	0.1	1.3	0.8	80.5	7.5

## b 領域Ⅱ (-1.0 V)

電位-1.0 Vにおいて定電位電解を行った際の電流の経時変化を図 79 に示す。この時の電気量および電 解時間は 1200 C と 15700 s であった。電解開始直後から 3000 s にかけて電流値が上昇した。その後、電流 値は低下し 15000 s 後には電流はほとんど流れなくなった。表面近傍の希土類が溶出することにより希土類 量が減少し、電流値が減少すると考えられる。しかし、開始直後にかけて電流値が増加したのは希土類の 溶出によりネオジム磁石が剥離し表面積が増加したためと考えられる。定電位電解後のネオジム磁石の組 成を表 18、定電位電解後の溶融塩の水溶液の様子を図 80 に示す。電解後のネオジム磁石の希土類量は 3.3 mass%と大幅に減少していることがわかる。また Fe は 94.5 mass%と大幅に増加していることから、ネオジ ム磁石中の希土類金属のみが選択的に溶出していると考えられる。また、電解後の溶融塩の水溶液は青白 色を示していることから、Nd の溶出が確認でき、Fe の溶出はないと考えられる。ネオジム磁石中の希土類 のほぼ全量が溶出していることから、領域II においては領域 I では溶出しなかった主相である Nd2Fe14B から希土類の溶出反応が起こっていると考えられる。



図 79 電位-1.0V で定電位電解時の電流の経時変化

表 18	-1.0 V	で定電	位雷解後	のネ	オジ	ふ磁石	の組成
JA 10	1.0 1			· / · · ·	~ ~ ~	- HAAN HI	× / /111///

Nd	Dy	Pr	Tb	Fe	В	Al
1.9	0.4	0.5	0.5	94.5	1.7	0.5



図 80 電位-1.0V で定電位電解時の溶融塩

### c 領域Ⅲ(電位-0.2 V)

電位-0.2Vにおいて定電位電解を行った際の電流の経時変化を図 81 に示す。電解開始直後から大きな電流値を示し、その後電流値が安定することはないが 60000 s 後においても十分な電流値を得ていた。電気量としては 4760 C であった。2.0 g のネオジム磁石に含まれる希土類金属全てが三価のイオンとして溶出するのに必要な電気量は約 1350 C であるため、希土類元素と希土類元素以外の溶出が同時に進行していると考えられる。定電位電解後のネオジム磁石と溶融塩の組成を表 19 に示す。また電解後の溶融塩の水溶液の様子を図 82 に示す。電解後のネオジム磁石の希土類量は 5.7 mass%、Fe が 87.8 mass%、溶融塩は希土類量が24.1 mass%、Fe は 74.4 mass%であった。電解後のネオジム磁石中の希土類はほぼ全量溶出しているが溶融塩中には多くの Fe が存在していることから Fe の溶出反応と希土類元素溶出反応が同時に起こっていると思われる。また、電解後の溶融塩の水溶液は赤褐色を示していることからも Fe3+が存在していることが確認できる。この結果から、領域Ⅲでは領域Ⅰ、Ⅱでは確認できなかった Fe の溶出を確認することができた。



	Nd	Dy	Pr	Tb	Fe	В	Al
磁石	3.3	0.1	1.0	1.3	87.8	5.9	0.6
溶融塩	13.7	0.8	5.5	4.1	74.4	1.6	0

表 19 -0.2V で定電位電解後のネオジム磁石の組成



# 図 82 電位-0.2V で定電位電解時の溶融塩

# d まとめ

本項の実験結果からネオジム磁石の溶出挙動を以下の様に分類できた。

領域 I: 主相の粒界に存在している粒界相中の希土類元素の溶出

領域Ⅱ:主相から希土類元素の溶出

領域Ⅲ:主相から Fe の溶出

### 2) ネオジム磁石からの希土類元素の侵出挙動に及ぼす電気量の影響

## a 電気量による侵出挙動変化

前節の結果からネオジム磁石中の希土類が全量溶出することができる電位-1.0Vにて、流す電気量を変化させて定電位電解をすることで、電気量が及ぼすネオジム磁石からの希土類元素の侵出挙動を検討した。 表4に示す磁石②を用いて定電位電解を行い、その時の電流の経時変化を図83に示す。時間を対数表記したものを図84に示す。



図 84 -1.0V で定電位電解時の電流変化(時間を対数表示)

電流変化から3つの期間に分類できる。

- I. 電解初期に大きな電流値が得られたが、急速に低下した。
- II. 電流値は大きく変化しながら増加した。
- III. 緩やかに電流値が減少した。

## b 電気量変化によるネオジム磁石の構造変化

図 84 に示した各期間の開始および終了時のネオジム磁石の構造を XRD を用いて解析した。XRD のピー クパターンを図 85 に示す。電解前の磁石では、主相である Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B と粒界相に存在する Dy のピークが確

3K143005-64

認できた。期間 I の終了時には、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B のピークがシャープになり、相対的に Dy のピークが減少した。 その後の期間 II の終了時には主相の Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B のピークのみとなった。-1.0V では電流が流れなくなった 期間 III 終了時には Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B のピークは大きく減少し、Fe-B 合金のピークが出現した。

図 85 で分析したサンプルの SEM 観察画像を図 86 に示す。電解前および期間 I の終了時の試料の表面に は大きな粒子上に小さい粒子が多く存在しているのに対して、期間 II と期間 III 終了時の試料ではそのよう な小さい粒子は確認できず、結晶粒がはっきりと確認できた。これは、XRD 分析によって Dy のピークの 消失と関連し、期間 II で粒界相が溶解したといえる。分割した試料の白く見える部分は、溶融塩として用 いた LiCl-KCI である考えられ、試料内部にまで溶融塩が存在していたことが分かる。また SEM 内部写真 では、同電気量の表面写真と比べて小さな粒子が多く存在していた。この粒子は電解前の SEM 表面写真に 存在しているものと同様のものであると考えられる。表面と内部の希土類成分の割合を比べると、表面の ほうが内部に比べて希土類量は少ないことがわかった。しかしながら、電解前と比べると、希土類量は減 少していることから、内部からも希土類の溶出が起こっていると考えられる。また、内部にも溶融塩が入 り込んでいたのも希土類の溶出することによって隙間ができたためだと考えられる。



図 85 -1.0V で定電位電解を行った際の各期間のネオジム磁石の XRD パターン


図 86 -1.0V で定電位電解を行った際の各期間のネオジム磁石の SEM 観察

期間 Ⅱ 終了時のネオジム磁石を分割することでその試料の内部の SEM 観察と EDS 組成分析を行った。分割した試料外観を図 87 に示す。また SEM 内部観察の結果を図 88 に、EDX を用いた組成分析結果を表 20 に示す。



図 87 -1.0V で定電位電解を行った期間 II 終了時のネオジム磁石内部



図 88 -1.0V で定電位電解を行った期間 II 終了時のネオジム磁石内部の SEM 観察

	Nd	Dy	Pr	Fe
表面	20.8	0.0	0.1	79.1
内部	22.8	1.2	0.5	75.5

表 20 -1.0V で定電位電解を行った期間 II 終了時のネオジム磁石内部の組成

#### 3) 異なる組成の磁石が混在した場合の侵出挙動

磁石①と磁石②について希土類の全量が溶出すると考えられる電位-1.0Vにおいて同時に定電位電解を 行った。それぞれのネオジム磁石を約1gずつ用いて実験を行った。その時の電流の経時変化を図 89 に示 す。この時の電解時間は25000 s、電気量1180 C であった。電解開始直後から2000 s にかけて電流値が少 し上昇した。その後電流値は徐々に減少した。これは磁石①のみを電位-1.0V で定電位電解した時と傾向 が似通っていた。電解後それぞれの磁石の ICP による組成分析の結果を表 21 に示す。電解後のネオジム磁 石①と②の希土類量はそれぞれ 2.0 mass%と 1.9 mass%まで減少し、Fe の割合はそれぞれ 95.7 mass%と 95.2 mass%にまで上昇していた。また、溶融塩の組成は希土類量が 100 mass%の値を示した。このことから今回 用いた組成の異なる 2 種類のネオジム磁石を電位-1.0V で同時に定電位電解した場合においても、ほぼ全 量の希土類元素を選択的に溶融塩中に溶出させることができるとわかった。



図 89 異なる組成の磁石が混在した場合の-1.0V で定電位電解時の電流の経時変化

表 21 異なる組成の磁石が混在した場合の-1.0V で定電位電解後の各磁石ならびに%	こ浴酔塩の組成
---------------------------------------------	---------

	Nd	Dy	Pr	Fe	В	Al
磁石①	1.4	0.1	0.2	95.9	2.1	0.3
磁石②	1.1	0.7	0.1	95.5	2.0	0.6
溶融塩	71.3	19.0	9.7	N.D	N.D	N.D

(5)本研究のまとめ

本研究は、溶融塩電解法を用いてネオジム磁石からの希土類元素の選択的回収技術について、産業界に 技術移転するための課題について実験的検討を行った。その結果を以下に示す。

① オキシハライドの生成抑制

オキシハライドの生成抑制では、溶融中の酸素ポテンシャルを低減させるための溶融塩から脱水条件を 検討し、有効な条件を見いだした。

② セメンテーションによる Nd を用いた Fe イオンの除去

不純物の混入によって溶融塩中のネオジム磁石で局部電池反応が発生し、ネオジム磁石中の Fe が溶融塩 中に溶出する可能性がある。完全な Fe 溶出は不可避であることから、溶融塩中から Fe を除去する方法と して金属 Nd の浸漬によるセメンテーション反応を検討した。溶融塩中に溶出させた Fe 濃度の減少と Nd 濃度の増加からセメンテーション反応が確認できた。

比重差分離による Nd と Dy の分離・濃縮

産業界からは、Dyを濃縮した状態での回収が要望されている。NdとDyの比重差を用いて、溶融金属中 でその元素の相互分離について検討を行った。希土類元素に比べて密度の小さいAlを用いても、本実験で は重力偏析は生じなかった。Snを用いた場合、ネオジムを試料底部に濃縮可能であるとわかった。これは 粒状のNdSn3がスズとの比重差で沈降するためである。一方、Dyは試料中に均一に分布していた。これは、 Dy3Sn7 が析出する過程で、相が粗大に成長して繋がり合い、析出相が沈降できなくなったためであると考 察できる。また、Sn-Nd-Dy 合金は底部に濃縮可能であり、特にNdを優先的に濃縮できた。本実験ではNd と Dyの溶解度が低いAlおよびSnを選定したが、希土類元素との合金を形成し易くなり、分離には至らな かったと予想される。

溶融 Sn をカソードに用いて溶融塩電解を行い、希土類元素を溶融 Sn 中に析出させた。得られた試料から、NdSn<sub>3</sub>および Dy<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub> が析出していることがわかった。析出物電極上部と底部に偏在していた。上部の析出相は、電解によってカソードに表面にと金属間化合物を形成し、Sn とその合金の比重差でカソード表面から内部に侵入したものであり、底部の析出相は NdSn<sub>3</sub>および Dy<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>が溶融 Sn との比重差で沈降したものであると考えられる。

④ 組成の異なる磁石の存在条件下での浸出挙動

ネオジム磁石の電解挙動を調べるために、ネオジム磁石およびネオジム磁石の構成元素についてアノー ド分極測定および定電位電解による溶出実験を行った。その結果、NdやDyなどの希土類元素とネオジム 磁石の主成分である Feの侵出電位の間に約 1.6V と大きな差があることが分かった。またネオジム磁石を それぞれ電位-1.3V、-1.0V、-0.2V で定電位電解を行ったところ電位-1.3V ではネオジム磁石中の主相 の粒界相に存在する希土類の溶出が起こっていると分かった。電位-1.0V ではネオジム磁石中の希土類元 素はほとんど溶出し、主相とその粒界相のどちらの希土類元素も溶出することが分かった。電位-0.2V で は鉄が溶出することが分かった。この結果から希土類元素の全量が溶出する電位-1.0V において組成の異な る2種類のネオジム磁石を用いて定電位電解を行った。どちらのネオジム磁石においても希土類元素のほ ぼ全量が溶出され、溶融塩中の希土類元素の比率は 100 mass%を示し、電位-1.0V においてネオジム磁石か ら希土類元素の選択的溶出が可能であることを確認した。

### 5. 本研究により得られた成果

#### (1)科学的意義

ネオジム磁石から希土類を選択的に侵出し、金属として回収する条件を明らかにした。また、回収の ための電位条件を詳細に検討したことで、ネオジム磁石の重希土が高濃度に存在する粒界(希土類相) を選択に溶解する条件を明らかにした。ネオジム磁石の粒界相を選択的に侵出させたことで、主相であ る希土類合金からの電気化学的な希土類侵出条件を見いだした。これらによって、ネオジム磁石からの 希土類元素の侵出メカニズムを解明した。

#### (2) 環境政策への貢献

### <行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

#### <行政が活用することが見込まれる成果>

これまでネオジム磁石のリサイクルに関する研究は多く行われてきた。しかしながら、希土類元素は元 来、貴金属等に比べて価格が安価であり、銅やニッケルなどの金属と比較して使用量が少ない。さらに、 希土類元素の有する酸素親和性などの特性から精錬にも特別な設備を必要とし、環境負荷ならびにコスト が高かった。これらの課題から、希土類元素のリサイクルはその必要性が認められながらも進行しなかっ た。本研究では、ネオジム磁石中の希土類元素の回収をこれまでの既存のプロセスからエネルギーならび に設備を大幅に削減可能なプロセスを提案し、実用化に必要な種々の課題について検討した。その中で、 電位の操作によってネオジム磁石中の希土類元素を選択的に侵出可能なことを証明し、特に回収が求めら れている重希土類を選択的に回収可能な条件を明らかにした。コストと供給の面からジスプロシウムなど の重希土類元素の選択回収が産業界からは望まれている。本研究はその要望を満たすのもであり、企業か らの要望がある際に技術移転は可能である。本研究で得られた成果を企業への技術移転を行政が支援する ことで、希土類元素のリサイクルチェーンの構築が可能となる。

# 6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

## 7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

# <論文(査読あり)>

- Y. Kamimoto, T. Itoh, K. Kuroda and R. Ichino: Journal of Material Cycles and Waste Management, Accepted "Recovery of Rare-Earth Elements from Neodymium Magnets Using Molten Salt Electrolysis."
- Y. Kamimoto, G. Yoshimura, T. Itoh, K Kuroda and R. Ichino: Transactions of the Materials Research Society of Japan, 40, 4, (vol, issue), 343-346 (2015)

"Leaching of Rare Earth Elements from Neodymium magnet using Electrochemical method."

## < 査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

# <その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

# (2) 口頭発表(学会等)

- 伊藤崇、神本祐樹、市野良一:資源素材 2014(熊本) (2014)
  「溶融塩電解によるネオジム磁石中の希土類の侵出挙動」
- 2) R.Ichino, Y. Kamimoto: IUMRS-ICA 2014 (2014)

"Electrochemical Behavior of Neodymium Magnet under Molten Salts Electrolysis."

- 3) 伊藤崇、神本祐樹、市野良一:資源素材学会平成27(2015)年度春季大会(2015) 「溶融塩電解を用いたネオジム磁石からの希土類の回収法の開発」
- 伊藤崇、神本祐樹、市野良一:資源素材学 2015 (2015)
  「溶融塩電解によるネオジム磁石からの希土類の回収」
- 5) Y. Kamimoto, T. Itoh, R. Ichino: The 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management (2016)

"Recovery of Rare Earth Elements from Neodymium Magnets Using Molten Salt Electrolysis."

- 6) Y. Kamimoto, M. Wakita, R. Ichino: PRiME 2016 (2016)"Electrolytic Refining of Rare Earth Element from Neodymium Magnet Using Molten Salt."
- 7) 野村拓郎、神本祐樹、市野良一:第27回 廃棄物資源循環学会研究発表会(2016) 「液体金属を用いた希土類元素同士の分離法の検討」
- Y. Kamimoto, K. Kuroda, R. Ichino: The 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management (2017)

"Electrodeposition of Rare-Earth Alloy from Neodymium Magnet Scrap using Molten Chloride."

# (3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない

# (4)「国民との科学・技術対話」の実施

- 第13回 NEXT30 産学連携フォーラム(主催:中部経済連合会、平成26年5月30日、名古屋栄ビル ディング、観客約50名)にて講演
- 2) 第 17 回研究討論会プログラム(主催:プラスチックリサイクル化学研究会、平成 26 年 9 月 12 日、 名古屋大学、観客約 100 名)
- 3) 環境ビジネス産学連携セミナー:有価金属およびレアメタルの回収・資源化に関するセミナー・マッ チング会(主催:中部経済局、平成27年1月29日、名古屋栄ビルディング、観客約50名)にて講 演

# (5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

## 8. 引用文献

- 1) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構:鉱物資源マテリアルフロー2016 (2016)
- 2) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構: JOGMEC NEWS Vol.27 (2011)
- 3) 宇根康裕、佐川眞人:結晶粒微細化による Nd-Fe-B 焼結磁石の高保磁力化、日本金属学会誌、Vol.76、 No.1、pp.12-16 (2012)
- H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirosawa, K. Hono: Coercivity enhancement of hydrogenation– disproportionation–desorption–recombination processed Nd–Fe–B powders by the diffusion of Nd–Cu eutectic alloys, Scr. Mater, Vol.63, Issue 11, pp.1124-1127 (2010)
- T. Akiya, J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A.Hattori, K. Hono: Low temperature diffusion process using rare earth-Cu eutectic alloys for hot-deformed Nd-Fe-B bulk magnets, Scr. Mater., Vol.81, Issue 17, pp.48-51 (2014)
- 6) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura : New Material for Permanent Magnets on a Base of Nd and Fe, J.Appl.Phys, Vol.55, Issue 6, pp.2083-2087 (1984)
- 大木達也、古屋仲茂樹、西須佳宏、林直人:希少金属リサイクルのための物理選別技術開発、環境資源工、Vol.58、No.3、pp.95-100 (2011)
- Y. Kamimoto, M. Kamiya, R. Kasuga, T. Hagio, K Kuroda, R. Ichino: Electrochemical Leaching of Tungsten from Hard Metal Alloy using Molten Sodium Hydroxide, Materials Transactions, Vol.56, No.5, pp.733-737 (2015)
- 9) 吉田幹生、押谷潤、小野敬子、石指美紀、後藤 邦彰:2 成分粒子系固気流動層における見掛け比重 の制御、粉体工学会誌、Vol.43、No.8、pp.567-576 (2006)
- 酒井幹夫、柴田和也、Vanessa M. Kawasaki、越塚誠一: DEM 粗視化モデルによる気泡流動層の数値 解析、粉体工学会誌、Vol.47、No.1、pp.17-25 (2010)
- 11) 中務真吾、山川直也、図師竜也、久保泰雄、吉田幹生、後藤邦彰、押谷潤: 固気流動層を用いた廃ミ ックスメタル中のアルミニウムと非アルミニウムの乾式比重分離、Vol.47、No.2、pp.92-97 (2010)
- 12) 茂木徹一: Al-Cu 合金鋳塊の重力偏析、軽金属、Vol.41、No.12、pp.834-840 (1991)
- 13) 池田徹之、西成基:急冷凝固法による Al Pb 合金の重力偏析の低減に関する コンピュータシミュレーション、日本金属学会誌、Vol.47、No.7、pp.639-646 (1983)
- 14) 神尾彰彦、手塚裕康、熊井真次、高橋恒夫: 偏晶系 Al-Pb および Al-Bi 合金の凝固組織、軽金属、Vol.33、 No.4、pp.179-187 (1983)
- 15) S.K.Yu, B.Predel: Z. Metallkd, Vol.87, pp. 574-580 (1996)
- B.N. Bhat : Effect of thermotransport on directionally solidified aluminium-copper eutectic, Journal of Crystal Growth, Vol.28, Issue 1, pp.68-76 (1975)
- 17) 中野耕作、鈴木健司、雄谷重夫:銅―すず合金の逆偏析に及ぼす凝固条件の影響、鋳物、Vol.45、No.11、 pp.954-961 (1973)
- 18) 小西宏和、野平俊之、大石哲雄:溶融塩および合金隔膜を用いた廃棄物からの希土類金属分離・回収 プロセスの開発(K2108、K22068、K2344)、 平成23年度環境研究総合推進費補助 金研究事業総合研究報告書(2012)

- 19) 後藤雅宏、環境調和型溶剤イオン液体を用いたレアメタルの高効率分離回収システムの構築 (K22020、K2342)、平成23年度環境研究総合推進費補助金研究事業総合研究報告書 (2012)
- 20) 松宮正彦:廃磁石からのレアアース高効率回収に向けた経済的リサイクルプロセスの開発 (K22025,K2301)、平成23年度環境研究総合推進費補助金研究事業総合研究報告書(2012)
- 21) 笹井亮:ネオジム磁石廃材からの非加熱式全元素回収プロセスの開発(3K123026)、平成 26 年度環 境研究総合推進費補助金研究事業総合研究報告書(2014)
- 22) 松宮正彦、松本真哉、綱島克彦、湿式分離とイオン液体電析を融合した省エネルギー型レアアース回 収技術の開発(3K123018)、平成26年度環境研究総合推進費補助金研究事業総合研究報告書(2014)
- 23) 山本宏明、黒田健介、市野良一、興戸正純:溶融塩電解後のLa-Ni系合金生成時における電位応答,電気化学および工業物理化学、Vol. 68(7)、591-595(2000)
- 24) 山本宏明、黒田健介、市野良一、興戸正純:La-Ni 合金生成およびその電位応答への溶融塩中水分の 影響,電気化学および工業物理化学、Vol. 68(68)、 636-638(2000)
- 25) H. Yamamoto, K. Kuroda, R. Ichino, M. Okido : Potential Response during the Alloying after Molten Salts Electrolysis, Molten Salts XII, Ed, by P. C. Trulove, H. C. DeLong, G. R. Stafford and S. Deki (The Electrochem. Soc.) 660-668(2000)
- 26) A.M.Cardinale, S. Delfino, R. Ferro : Z. Metallkd, Vol.87, pp. 82-87 (1996)
- 27) Okamoto H.: Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. T.B. Massalski, Vol.1, pp.144-145 (1990)
- 28) Saccone A., Macció D., Ferro R.: Phase equilibria of the Nd-Sn system in the 55-80 at.% Sn range, Journal of Alloys and Compounds, Vol.201, L9-Lll (1993)

[研究概要図]

3K143005 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分離回収



3K143005-75

# [英文概要]

Selective Leaching of Rare Earth Elements from Neodymium Magnet Using Molten Salt Electrolysis Principal Investigator: Yuki KAMIMOTO Institution: Green Mobikity Reasearch Institute, Institutes of Innovation for Future Society, Nagoya University Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi, 464-8603, JAPAN

Tel: +81-52-747-6595 / Fax: +81-52-788-6169

E-mail: kamimoto@gvm.nagoya-u.ac.jp

[Abstract]

Key Words: rare earth elements, neodymium magnet, recycling, molten salt electrolysis, metal redution

Japan is the main consumer of rare earth elements. Rare earth imported from China. Therefore, it is important to develop rare earth element recycling and resource-saving technologies for Japanese industries. We found the selective leaching of rare earth elements from neodymium magnets using chloride molten salt electrolysis. The leached elements comprised more than 95% rare earth elements. However, some problems still existed. In this study, we focused on four issues: (1) oxychlorides generation, (2) contamination of iron, (3) dysprosium concentrate, and (4) leaching mechanism.

Oxychloride generation inhibited by dry process optimization of molten salt. In this condition, it is impossible to avoid leaching from iron owing to the local cell reactions in neodymium magnets that contain impurities. Because oxidation potential of iron is higher than that of rare earth elements, iron ions are replaced by neodymium ions on neodymium metal via substitution reaction. The reaction has little impact on the electrolysis process. Dysprosium is more expensive than neodymium, concentration of dysprosium is important for profitability of the process. It can be difficult to distinguish between neodymium and dysprosium as these chemical properties. However, they do have different specific gravities. Thus, the formation of tin–neodymium alloy and tin–dysprosium alloy was different, raising the possibility of dysprosium being separated from other elements, although the ternary alloy was observed to have the same form as the tin-neodymium alloy. Dysprosium was placed in the boundary phase of a neodymium magnet, and rare earth element leaching was demonstrated using electrochemical methods, and it was shown that it has little impact on the leaching of rare earth elements from mixed-type neodymium magnets.