

高機能レアアース磁石の再資源化技術の開発

Development of a recycling process of high-performance rare-earth magnet

京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻 助教 安田 幸司
Department of Fundamental Energy Science, Graduate School of Energy Science,
Kyoto University, Kouji Yasuda

要旨

電気自動車やハイブリッド自動車のモーターには、高機能レアアース磁石である Dy 添加ネオジム磁石が用いられており、自動車スクラップからの廃棄物が増加する見込みである。そのため、効率的なレアアース元素のリサイクルプロセスの開発が望まれており、特に地域遍在性が高い Dy を単離できるプロセスが必要である。一方、Pr は Nd と性質が似ているためジジムと呼ばれる Pr-Nd 合金が Nd に替わってネオジム磁石の原料として使用されることがあり、実プロセスでは Dy と (Nd+Pr) を分離する必要がある。本研究では、合金隔膜と熔融塩電気化学プロセスを用いたリサイクルプロセスについて、レアアースの相互分離の可能性を検討するために、複数の RE イオンが存在する条件下において、NaCl-KCl 系熔融塩中での RE-Ni 合金の電気化学的形成を行った。

1. はじめに

希土類（レアアース, RE）元素は現代の産業用材料として必要不可欠であり、特に Dy 添加ネオジム磁石は、高温においても優れた磁気特性を持つことから電気自動車（EV）やハイブリッド自動車（HEV）用モーター用途として今後の需要増大が見込まれている。しかし、レアアース元素の安定供給には課題があり、簡便かつ効率的なレアアース元素のリサイクルプロセスを確立することは急務である。特にネオジム磁石廃棄物からのリサイクルプロセスを考えた場合、地域遍在性が高い Dy を単離できるプロセスが必要である。

我々は、レアアース磁石スクラップからのレアアースの分離・回収法として、図1に示す原理の熔融塩および合金隔膜を用いた電解プロセスを提案している [1]。陽極で磁石スクラップからの RE 溶出 (Pr, Nd, Dy) を行い、2つの陰極を用いて RE を析出させる。その際、RE-Ni 合金隔膜をバイポーラー電極として用いると、Dy のみが隔膜を透過する電位領域があるため、左側の陰極で Dy のみが、右側の陰極では Pr と Nd の合金が回収される。本プロセス

では、合金隔膜中の RE 透過を電解条件により制御するため、元素ごとの透過挙動の差を利用して、複数のレアアースを高い分離能で相互分離できることが期待される。

これまでに、廃棄ネオジム磁石からのレアアース回収を目的とし、熔融 NaCl-KCl 中での Nd-Ni 合金 [2]、Dy-Ni 合金 [3] の電解形成について報告した。一方、Pr は、Nd と性質が似ているため、Nd に替わってジジムと呼ばれる Pr-Nd 合金がネオジム磁石の原料として使用されることがある。そのため Pr-Ni 合金の形成についても研究を行ってきた [4]。

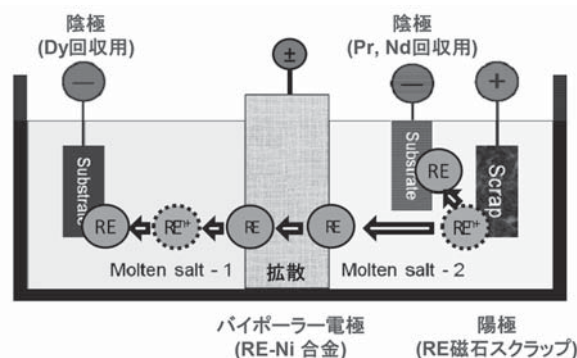


図1 我々で提案するレアアース磁石スクラップの分離・回収プロセスの原理図

我々の過去の知見を通して、電位と組成の対応に関する基礎的な情報が得られたため、本研究では、実プロセスで想定される複数の RE (Pr, Nd, Dy) イオンが溶解している浴中での RE–Ni 合金の形成挙動を調査した。特に、元素ごとの形成速度の差を利用した RE–Ni 合金の選択的な形成を行い、電位と合金中のレアアース濃度比について調べた。

2. 実験方法

実験はグローブボックス（美和製作所、DBO-PSM）中 Ar 雰囲気下で、973 K の共溶組成の NaCl（和光純薬、>99.5%）–KCl（和光純薬、>99.5%）（NaCl: KCl = 50.6: 49.4 mol%）を用いて行った。RE 源として PrCl₃（高純度化学、99.9%）、NdCl₃（高純度化学、99.9%）、DyCl₃（高純度化学、99.9%）を各 0.50 mol% ずつ、各実験条件に応じて適宜添加した。作用極には Ni 線（菱光産業、>99%、直径 1.0 mm）、Mo 線（ニラコ、99.95%、直径 1.0 mm）または Ni 板（ニラコ、>99%、5 mm × 8 mm × 0.2 mm）を用い、対極にはグラッシーカーボン棒（東海カーボン、直径 5.0 mm）、参照極には片端封じムライト保護管（ニッカトー、HB、外径 6.0 mm × 内径 4.0 mm）に充填した NaCl–KCl に AgCl（和光純薬工業、>99.5%）を 0.5 mol% 添加した電解浴に、Ag 線（ニラコ、>99.99%、直径 1.0 mm）を浸漬させた Ag⁺/Ag 電極を参照極に使用した。電位は Mo 線上に Na を電析させた後の開回路電位を測定し、Na⁺/Na 基準に校正した。電気化学測定としてサイクリック

ボルタンメトリーおよび開回路電位測定を行い、定電位電解により作製した合金試料を走査型電子顕微鏡（SEM、キーエンス、VE-8800）、エネルギー分散型 X 線分光分析装置（EDX、AMETEK、EDAX Genesis APEX2）ならびに高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES、サーモフィッシャーサイエンティフィック、iCAP 6200 Duo または iCAP 6500）を用いて分析した。

3. 実験結果

3.1 RE–Ni 合金の形成電位の検討

まず、複数の RE 元素から Dy のみを分離する条件を検討するため、過去の研究 [2]–[4] により明らかとなっている溶融 NaCl–KCl 中での RE–Ni 合金の形成電位と金属 RE の析出電位を表 1 にまとめた。0.39–0.48 V (vs. Na⁺/Na) においては Dy のみが RENi₂ 合金相を形成し、Pr と Nd は RENi₃ 合金相を形成することがわかる。このことから、3 種全ての RE イオンを含む浴中において 0.39–0.48 V の電位領域で電解を行うと、DyNi₂ 相を主相として合金形成が進行すると期待できる。

次に、973 K の溶融 NaCl–KCl 中に PrCl₃、NdCl₃ および DyCl₃ の中から 1 種類のみを 0.50 mol% 添加した浴中において、0.42 V の電位で 60 分間の定電位電解を行うことで RE–Ni 合金試料を作製し、断面 SEM/EDX により合金層の膜厚と組成を調べた。Pr–Ni 合金では厚さ 2 μm の PrNi₃ 相、Nd–Ni 合金では厚さ 4 μm の NdNi₃ 相、Dy–Ni 合金では厚さ 50 μm の

表 1 973 K の溶融 NaCl–KCl–0.50 mol%RECl₃ (RE = Pr, Nd, Dy) 中における RE–Ni 合金の形成電位と RE 金属の析出電位 [2]–[4].

Formation reaction	Potential vs. Na ⁺ /Na / V		
	RE = Pr	RE = Nd	RE = Dy
5 Ni + RE(III) + 3 e ⁻ ⇌ RENi ₅	0.78	0.79	0.87
7/3 RENi ₅ + RE(III) + 3 e ⁻ ⇌ 5/3 RE ₂ Ni ₇	0.52	0.55	0.72
3 RE ₂ Ni ₇ + RE(III) + 3 e ⁻ ⇌ 7 RENi ₃	0.45	0.48	0.64
2 RENi ₃ + RE(III) + 3 e ⁻ ⇌ 3 RENi ₂	0.38	0.39	0.48
RE(III) + 3 e ⁻ ⇌ RE	0.23	0.22	0.24

DyNi₂ 相の形成が確認された。これら 3 つの結果から、0.39 V–0.48 V においては、Dy–Ni 合金が Pr–Ni 合金および Nd–Ni 合金の 10 倍近く大きい速度で形成されることが分かり、DyNi₂ 相の形成が優先的に進むことが示唆された。

3.2 RE–Ni 合金の選択的形成

以上の知見を踏まえ、磁石スクラップを溶融塩中へ溶かした浴中において、電気化学的に RE を分離できるかを確かめるために、DyNi₂ の選択的形成による Dy 濃度の高い RE–Ni 合金の形成を定電位電解により調べた。選択的形成が期待される 0.39 V–0.48 V の電位領域の中から、0.42 V および 0.45 V を選択し、比較のために 0.35 V および 0.50 V での電解も行った。合金試料の作製は 60 分間の定電位電解により行い、試料の断面 SEM/EDX を用いて、合金層の組成と膜厚を比較した。電解浴は、PrCl₃、NdCl₃、DyCl₃ から 2–3 種を 0.50 mol% 添加した浴を用いた。

代表的な結果として、3 種全て添加した浴中において、0.42 V で 60 分間の電解により作製した合金試料の断面 SEM 画像を図 2 に示す。図中の合金層の範囲 A に対して EDX 分析を行ったところ、組成は Pr: Nd: Dy: Ni = 0.7: 1.3: 29.8: 68.2 at.% であった。Dy と (Pr+Nd) の分離を議論するに当たり、合金中の各元素 *i* の濃度 x_i を用い、 $x_{Dy} / (x_{Pr} + x_{Nd})$ を本研究では分離能として評価した。0.42 V での値は 14.9 となり、浴中での比率が 0.5 であることと比較すると、DyNi₂ 合金を選択的に形成できていることが明らかとなった。また、合金層を粉砕して得られた粉末試料を硝酸に溶解させ、ICP-AES による分析を行った際にも、 $x_{Dy} / (x_{Pr} + x_{Nd}) = 14.8$ となり、ほぼ同様の数値が得られた。

同様の電解実験と組成分析を、各種 RE イオン濃度と電解電位で実施した結果を表 2 ならびに図 3 にまとめた。0.42 V と 0.45 V では Dy のみで RENi₂ の高速形成が起こり、Dy の濃度のみが高くなった。その結果、NdCl₃ と DyCl₃ のみを添加した系では、0.42 V や 0.45 V での分

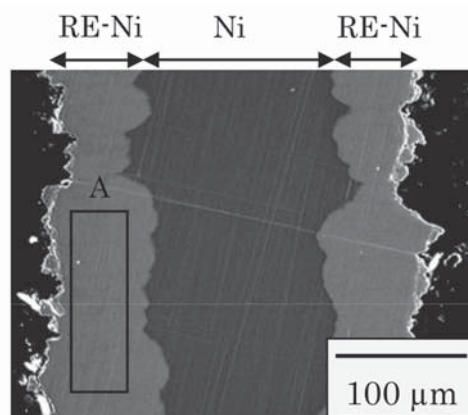


図 2 973 K の溶融 NaCl–KCl–0.50 mol% PrCl₃–0.50 mol% NdCl₃–0.50 mol% DyCl₃ 中において、0.42 V vs. Na⁺/Na で 60 分の定電位電解を行った Ni 板試料の断面 SEM 像。

表 2 973 K の溶融 NaCl–KCl–0.50 mol% NdCl₃–0.50 mol% DyCl₃ (–0.50 mol% PrCl₃) 中において、各電位で 60 分の定電位電解を行った Ni 板試料の元素濃度ならびに濃度比。

Additive	Potential vs. Na ⁺ /Na / V	Alloy composition ^a / at%				Separation factor
		Pr	Nd	Dy	Ni	
NdCl ₃ and DyCl ₃	0.35	–	7.8	25.1	67.1	3.2 ^b
	0.42	–	1.2	31.2	67.6	26.0 ^b
		–	2.7	31.4	65.9	11.6 ^b
	0.45	–	1.4	33.3	65.3	23.7 ^b
PrCl ₃ , NdCl ₃ and DyCl ₃	0.50	–	1.8	17.9	80.3	9.9 ^b
	0.35	6.5	8.6	15.5	69.4	1.0 ^c
		0.7	1.3	29.8	68.2	14.9 ^c
		1.2	2.0	29.9	66.9	9.3 ^c
		1.9	3.2	27.9	67.0	5.5 ^c
	–	–	–	–	(15.1 ^d)	
0.45	0.6	0.8	32.1	66.5	22.9 ^c	
0.50	0.7	1.1	15.9	82.3	8.8 ^c	

a: Determined by EDX

b: x_{Dy} / x_{Nd}

c: $x_{Dy} / (x_{Pr} + x_{Nd})$

d: Determined by ICP-AES

離能は 20 を超える値となった。DyNi₃ と Pr₂Ni₇ および Nd₂Ni₇ の形成が予想される 0.50 V では、Pr と Nd の濃度は変わらず低かったものの、Dy の濃度は 0.42 V や 0.45 V に比べて低い値であった。ただし、0.50 V の試料は厚みがとても薄いため、EDX で Ni 基板も検出してしまい、実際の組成よりも Ni が高く見積もられている可能性もある。

また、各電位で 60 分の定電位電解を行った際における、合金膜の形成速度を図 4 に示す。

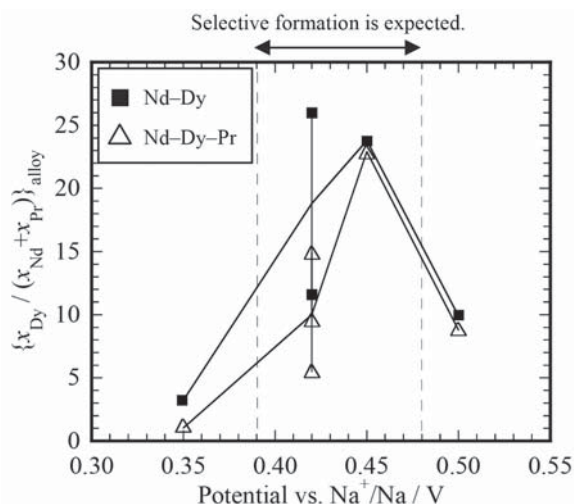


図3 973 K の溶融 NaCl-KCl-0.50 mol% NdCl₃-0.50 mol% DyCl₃ (-0.50 mol%PrCl₃) 中において、各電位で 60 分の定電位電解を行った Ni 板試料中の元素濃度比。

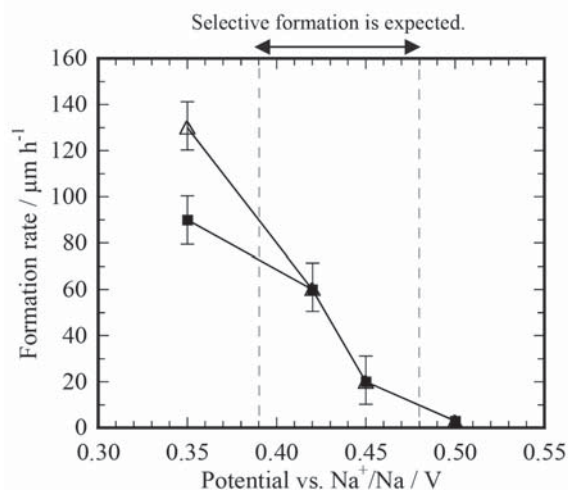


図4 973 K の溶融 NaCl-KCl-0.50 mol% NdCl₃-0.50 mol% DyCl₃ (-0.50 mol%PrCl₃) 中において、各電位で 60 分の定電位電解を行った試料における RE-Ni 合金層の厚み。

合金層の形成は卑な電位ほど速く、DyNi₂ の選択的形成が可能とみこまれる電位領域においても、卑な電位ほど速度が大きい傾向があった。

本実験の結果から、RENi₃ と RENi₂ の形成速度の差を利用して、電気化学的に Dy と (Pr+Nd) を分離できることが示された。分離能では 0.45 V が最も良い値を示すが、合金の形成速度という観点で見ると 0.42 V の方が大きいことがわかった。実プロセスへの適用に当たっては、分離能と合金形成速度のどちらを優先すべきは条件によって異なるため、目的に応じて使い分ける必要がある。

4. まとめ

レアアース磁石の一種であり、電気自動車やハイブリッド自動車のモーターに利用されるネオジム磁石について、廃棄物からのリサイクルプロセスに関して基礎的な研究を行った。973 K の NaCl-KCl 溶融塩中に RECl₃ (Pr, Nd, Dy) を添加した系で、Ni 系合金隔膜を用いたレアアース元素の分離・濃縮を行った。0.42 V-0.45 V vs. Na⁺/Na の範囲では DyNi₂ の選択的形成が起り、得られた RE-Ni 合金中における $x_{Dy} / (x_{Pr} + x_{Nd})$ の値は 14.9 ~ 26.0 で、高効率に Dy を分離することができた。

謝辞

本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに感謝いたします。

参考文献

- [1] 大石哲雄、小西宏和、野平俊之、田中幹也、碓井建夫、化学工学論文集、第 36 巻、第 4 号、299 (2010).
- [2] K. Yasuda, S. Kobayashi, T. Nohira, R. Hagiwara, *Electrochim. Acta*, **92**, 349-355 (2013).
- [3] K. Yasuda, S. Kobayashi, T. Nohira, R. Hagiwara, *Electrochim. Acta*, **106**, 293-300 (2013).
- [4] K. Yasuda, K. Kondo, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.* **161** (7), D3097-D3104 (2014).

研究成果発表

- 1) K. Yasuda, K. Kondo, S. Kobayashi, T. Nohira and R. Hagiwara, "Selective Formation of Rare-Earth-Nickel Alloys via Electrochemical Reactions in NaCl-KCl Molten Salt", *J. Electrochem. Soc.*, **163** (5), D140-D145 (2016).