

平成 23 年度

環境研究総合推進費補助金 研究事業 補助金

研究報告書

輸入不要の還元剤を用いる

希土類磁石のリサイクル法の確立

(K111013)

平成 24 年 5 月

北海道大学

鈴木 亮輔

**補助事業名 平成 23 年度環境研究総合推進費**

**補助金研究事業**

**所管 環境省**

**国庫補助金 15,983,000 円(間接経費を含む)**

**直接経費は 12,294,616 円**

**研究課題名 輸入不要の還元剤を用いる**

**希土類磁石のリサイクル法の確立**

**研究年度 平成 23 年度(2011 年度)**

**研究期間 平成 23 年 6 月 1 日～平成 24 年 3 月 31 日**

**研究代表者名 鈴木 亮輔 (北海道大学)**

〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 北海道大学大学院工学研究院／教授

Tel: 011-706-6339 FAX: 011-706-7882 e-mail: rsuzuki@eng.hokudai.ac.jp

**研究分担者名 菊地 竜也 (北海道大学)**

〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 北海道大学大学院工学研究院／准教授

**研究協力者名 西山博通、延命龍之介(北海道大学)**

〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 北海道大学大学院工学研究科／大学院生

## 研究発表

論文発表 なし

学会発表 なし

その他 なし

研究を開始して間もなくであるため。発表は2012年度に行う。

## 知的財産権の取得状況

特許 なし

実用新案登録 なし

その他 なし

## 【研究の概要】

本研究では、塩化カルシウム熔融塩を用いた CaO の電気分解で極めて活性な還元剤である Ca を生成し、酸化物を含むネオジム磁石の還元をその場で行って、磁石合金の再生を狙うにあたり、基礎的な観点から希土類酸化物や鉄酸化物を希土類金属に還元するプロセスの詳細を検討する基礎的手法と、その結果を受けつつ、ネオジム磁石製造プロセスおよび廃棄工程から生じる酸化したネオジム磁石のリサイクルプロセスを模擬した研究室規模の応用的実験とに分けて、わずか9ヶ月という短い研究期間での集中的な検討を行ってきた。本報告では第2章で基礎的な実験結果を報告し、第3章で現実のスクラップを対象にした応用的な実験結果を報告する。

ネオジム磁石の再生の最大の障害であるネオジム酸化物の還元の可否は、高純度酸化物を試料として用いた。磁石スクラップは5種類の試料を中電レアアース社より提供していただいた。いろいろ吟味したが、ここでは比較的成分が均一で、粒子も細かいスクラップを選んで報告する。このスクラップは、磁石粉末の製造工程から廃棄された酸化された粉末（酸素濃度 14.62mass%）で、酸素濃度が高く、通常はすぐさま廃棄されるスクラップであり、これを試料として用いた結果を報告する。

磁石スクラップを再生するには酸素除去が簡明である。スクラップ粉末を熔融塩化カルシウムに浸漬し陰極として作用させると、ネオジム酸化物は金属ネオジムに、鉄酸化物は金属鉄に、スクラップは磁石合金に、それぞれ還元された。CaCl<sub>2</sub> との反応で NdOCl を生じやすいので、例えば広い表面積を持つ陽極として炭素坩堝を選択して試験したところ、高い電流密度で電解すると Ca 濃度が高まるために高速に還元することが可能となることがわかった。この条件では、スクラップ粉末を 1.1%酸素まで脱酸できた。

以上、ネオジムの酸素との反応性が非常に高いことから、より短い時間で強力な還元を印加することで低酸素濃度を実現すればよいとの見通しを得た。再生した磁石合金試料はそのまま磁石に再生するか、一旦溶解して成分調整を行った上で利用することを想定しているが、今回の実験的アプローチはその条件をクリアした。

## **【英語概要 English Abstract】**

Research Title = “Establishment of Recycling Procedure of Rare Earth Magnet Using Non-imported Reductant”

Researchers = Prof.Dr. Ryosuke O. Suzuki, Hokkaido University

Prof.Dr. Tatsuya Kikuchi, Hokkaido University

Supporters = Hiromichi Nishiyama and Ryunosuke Enmei, Graduate students of Hokkaido University

Neodymium magnet can react easily with oxygen in air and water, and the oxygen removal from the magnet scrap is requested. After the carbon removal or after the removal of Ni coating, as reported previously by the authors group, when the rare earth oxide and magnet scrap were immersed in the molten  $\text{CaCl}_2$  and electrolyzed as the cathode, the dissolved CaO decomposed into Ca and CO/CO<sub>2</sub> gas and the precipitated Ca could react as the reductant of magnet scraps. Although it was worried that a slow reaction of electrolysis causes the slow reduction rate, the metallic neodymium and iron could be successfully formed from their oxides. The scrap was also reduced to the metallic magnetic alloy powder with 1.1mass% oxygen. NdOCl was formed as the intermediate product, and the high cathodic current density is a key to decompose NdOCl and to reduce the scrap at a high rate and with a high Ca concentration. The carbon crucible was used as the anode, and the ethanol could dissolve the solidified salt without giving a serious oxidation. The reduced magnet will be melted with the virgin alloy to the commercial product.

## **【Keywords】**

Recycling, Rare Earth Magnet, Molten Salt, Calciothermic Reduction of Oxide, Calcium Chloride

## 第1章

### 研究目的

# 希土類磁石スクラップからの リサイクル構想

研究代表者

北海道大学 工学研究院 材料科学部門 教授

鈴木 亮輔

## 【研究の背景】

Nd-Fe-B 系希土類永久磁石（ネオジム磁石）は極めて大きな磁力を持つため、ハードディスクや電気自動車などの高性能高出力モーターへの利用が急拡大している。ネオジム磁石中には、保磁力や高温特性の向上を目的として、ジスプロシウムおよびプラセオジムなどの希土類元素が添加されており、ネオジムを含めたこれらの希土類元素は極めて貴重な金属資源である。とくに最近、ジスプロシウムとプラセオジウムを添加した高性能モーターが環境対応製品に必要であることから希土類永久磁石の需要はますます増加している。ハイテク製品を製造する我が国において、高性能モーターは高機能製品の必須要件である。代換金属の調査も進んでいるが、未だ希土類元素の強い磁気特性をしのぐ材料は得られていないので、希土類磁石の使用は当分続くものと思われる。

原料の希土類金属は偏在し、中国製品の安値攻勢に米国の鉱山が閉山後は、中国からの全量輸入で安定供給に強い懸念があった。ついに 2010 年、その懸念が中国政府の輸出総量規制で顕在化した。磁石製造に必須の希土類金属製品そのものが入荷していない状況で、国内在庫品の価格は高騰している。

希土類元素はその卑な酸化還元電位のために空气中で酸化しやすい性質を持つので、希土類磁石合金(主として Nd-Fe-B 磁石)の表面は、空気酸化により希土類元素の酸化皮膜で覆われ、磁石としての特性が劣化する。磁石合金表面にニッケルメッキや有機系樹脂で皮膜を作り酸素の透過を止めている。しかし、市中屑や工程内規格外品などは表面より酸化が著しく進んでいる。切削屑はさびなどの酸化物を容易に生じているので、最も容易なりサイクルである「そのままの形で磁石生産工程に戻す」ことは難しい。このように磁石合金スクラップは量の多寡はあっても、必ずその酸化物と共存した形の屑となっている。

ネオジム磁石の酸化物は融点が高く、溶解時に耐火物と反応し易いので、磁石合金の簡便なリサイクル法である再溶解リサイクルが困難であり、希土類磁石スクラップのリサイクル技術は経済的に成立せず、有害元素ボロン含有廃棄物として管理廃棄処分を行う必要があった。希土類金属元素の資源のない我が国にとって誠に残念である。それゆえ、資源セキュリティ、環境保全（産廃低減）、磁石安定供給の観点から、希土類の再資源化技術の成立が要望される。ハイブリッド車や可変回転冷暖房機などの寿命が来る 7 年後程度には操業にかかっていなければならない。

したがってスクラップの素性に分けてリサイクルの工程を設計しなければならない。あまりに分別すると工業的コストの問題が大きく、実用にならないので、ある程度大胆に切り分け、工程で各種のスクラップを取り扱えるように技術レベルを上げておく必要がある。

## 【過去の代表研究者らの研究成果】

溶媒に溶けた溶質の電解採取でなく、CaOの分解で生じるCaを用いて金属や合金を製造するOS法は極めて独創的であり、代表研究者らが開発した難還元性TiO<sub>2</sub>を還元する方法には、2003年の米国金属学会鉄鋼協会合同学術誌の最優秀論文賞が日本人で初めて授賞された。なお、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>など各種酸化物の還元法としても研究され、合金の製造にも広く応用されるようになり、多くの論文が現在までに世界中から報告されている。

すでに代表研究者らは、小野勝敏京大名誉教授、住友金属工業、住金モリコープと提携し、平成13年度から約4年間、希土類磁石スクラップのリサイクル技術開発に取り組んできた。工場スクラップの工場内リサイクルをまずは念頭に、次のような手法を開発してきた。すなわち、油脂を主成分とする磁石の特性を悪化させる炭素成分を酸化燃焼により除去し、ついで酸化物を合金にCaで共還元もしくは還元拡散する手法である。これを、2001年ごろから住友金属工業、住金モリコープと共に開発してきた。

その結果、油漬の希土類磁石粉末屑からの脱炭素処理が製品の品質面から極めて重要であること、および真空雰囲気下での弱酸化焼鈍が有効であること、等を報告した。さらに強還元剤Caを熔融したCaCl<sub>2</sub>と共に用いて還元すると酸化物を金属間化合物に還元分解でき、溶解処理に支障が生じないことを示した。この先駆的なリサイクル法の提案を受け、その後、住友金属工業は政府資金の援助を受け、試験プラントを建設して、前処理、Ca還元処理、最後に再溶解処理、の3つの組合せからなる乾式処理が操業可能であることを証明した。

図1はこの先駆的研究の成果を纏めたものである。5種類のスクラップについて最適な処理法をまとめている。この考え方は本申請にも繋がっている。

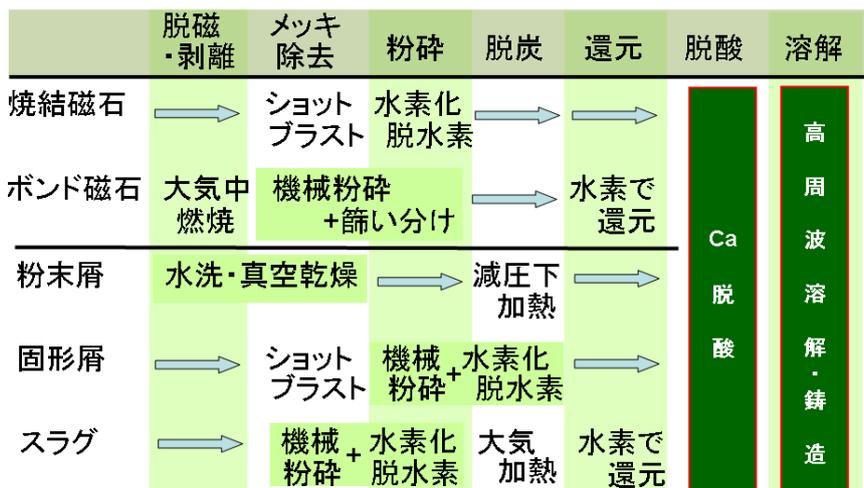
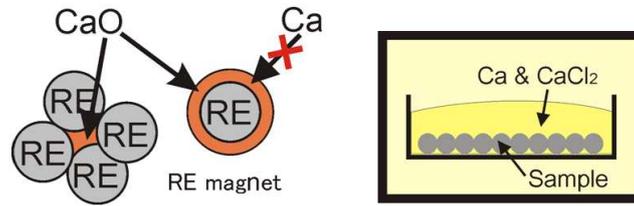


図1 ネオジム磁石スクラップのリサイクル工程提案の従来の概要

脱酸処理: Caの強還元作用により酸化物を除去。  
副生成物CaOが付着。



**ハライドフラックス脱酸法**

熔融CaCl<sub>2</sub>に固体CaOを溶解して除去  
冷却後、酸洗によって過剰のCaを除去

図2 従来の研究成果である塩化カルシウムが希土類金属粒子中にトラップされたCaOを溶解することをしめす模式図。

この手法において熔融塩化カルシウムは、図2に示すように、Ca還元副生成物のCaOを溶解するはライドフラックス脱酸法のフラックスとして有用であり、またカルシウム還元反応の著しい発熱を穏やかにする希釈材として、極めて有効であった。

しかし、希土類金属を輸入し希土類磁石合金を生産している住金モリコープは、試験プラントを鋭意検討した結果、Ca金属製造にも中国が圧倒的シェアを有し、Caを輸入すると高価となつて当時の磁石価格ではリサイクル事業は経済的に自立できないと判断した。塩化カルシウムには資源的な問題はないが、還元剤の金属カルシウムを中国等の諸外国から輸入しなければならないその手法では、国内で経済的なりサイクルの実施は困難であった。金属Caを用いて酸化物を還元してしまうというアイデアが独創的で特色のある手法であったが、経済的に拙いという状況では実用化中止もやむをえない選択であった。

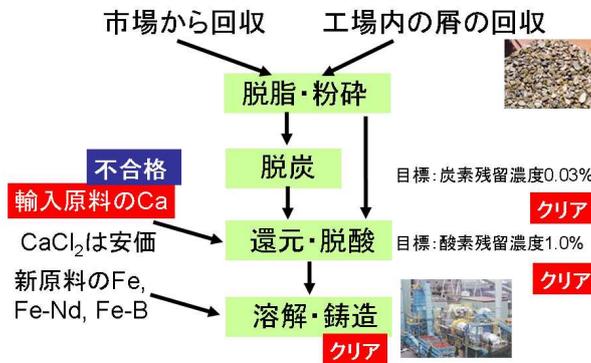


図3 従来提案の工程図と当時の研究開発成果が実用化に対し求められた基準への合否

2005 年以後、わが国における磁石スクラップの乾式リサイクル事業は一旦頓挫したが、最近の需要の逼迫と価格の高騰はリサイクル事業に再挑戦の機会を与えている。

還元反応のその場で金属 Ca を還元剤にリサイクルさせることが重要であると思ひ至り、本研究提案を行う。

## 【研究の目的】

この資源輸入の問題点を解決すべく本研究では、塩化カルシウム溶融塩に溶解した CaO を電解して Ca を製造し、陰極に析出する Ca を用いた熱還元でネオジム磁石成分の酸化物を還元する手法を適用する。Ca を還元の場合で生産するため保管時の汚染の懸念が無く、他国の価格に左右されることもない。電気分解の効率はかなり高く、中国における乾式法による Ca 製造コストと匹敵する。すなわち、電気は消費するが還元剤のカルシウムの輸入は不要な、ネオジム磁石のリサイクルプロセスを開発・提案したい。また、工程内で Ca を循環して用いるので、Ca 中の不純物の心配は無用であるし、資源の枯渇の心配もない。希土類磁石のリサイクルを電気分解を用いて行う試みは世界初である。

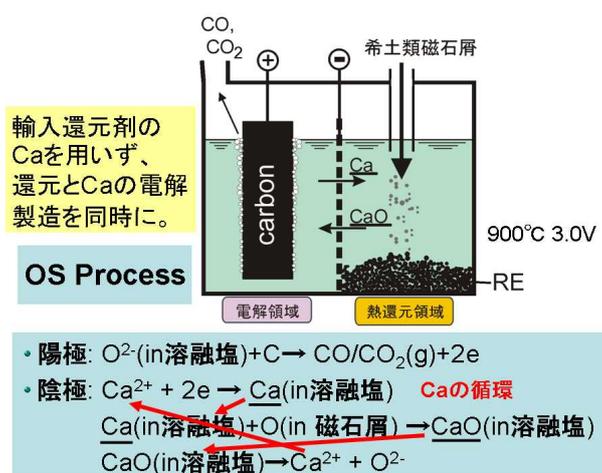


図 4 OS 法を本プロセス提案に適用した概念図と電極反応式

なお、電力は、例えば別途研究している太陽熱発電のような自然由来の電力源により直流を得て、本プロジェクトの電気分解に貢献したいと考えている。

あえて数値目標を掲げる。ネオジム磁石の粉末屑から酸素濃度 5000ppm、炭素濃度 350ppm の金属合金に還元すること、市販ネオジム磁石スクラップからニッケル濃度 150ppm、酸素濃度 3500ppm、炭素濃度 50ppm の金属合金に還元すること、が第 1 の数値目標であり、これをクリアすれば、再溶解後に市販新品のレベルまでスクラップを再生することが可能である。

実際、第二の数値目標として再溶解材の分析を行い、酸素濃度 6000ppm、炭素濃度 500ppm

の達成を図る。磁気特性の面でもバージン材と遜色がないことを示す。

第三の目標は、Ca 原料による再生プロセスよりも経済的に極めて安価になることを示すことであり、本質的に効率の悪い実験室規模であっても電流効率 50%を超えることを示す。

## 【本研究の目標】

本研究の目的は、希土類磁石の工業廃材に対し、前処理と酸化物除去法、再溶解からなるリサイクル法を確立することである。具体的には、脱炭処理もしくはメッキ除去からなる既報の前処理を利用し、熔融塩化物浴中の CaO を電気分解して還元剤 Ca を発生させ、その場で酸化皮膜に作用させて金属間化合物に還元除去する処理を確立する。本研究では、再溶解に至る一連の工程を設計し実証して、最適な組み合わせと操業条件を定め、実用化時に経済的なリサイクル方法を完成する。

本研究では、塩化カルシウム熔融塩を用いた CaO の電気分解で極めて活性な還元剤である Ca を生成し、酸化物を含むネオジム磁石の還元をその場で行って、磁石合金の再生を狙うのが良いと考えている。このために、基礎的な観点から希土類酸化物や鉄酸化物を希土類金属に還元するプロセスの詳細を検討する基礎的手法と、その結果を受けつつ、ネオジム磁石製造プロセスおよび廃棄工程から生じる酸化したネオジム磁石のリサイクルプロセスを模擬した研究室規模の応用的実験とに分けて、わずか9ヶ月という短い研究期間での集中的な検討を行ってきた。本報告でははじめに基礎的な実験結果を報告し、ついで応用的な実験結果を報告する。

### 熔融塩で電気化学的処理の基礎

1. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の還元
2. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の還元
3. FeNdO<sub>3</sub>等の還元

基礎的研究チーム  
脱酸素機構の確定と基礎物性

### 希土類磁石スクラップ乾式処理

磁石合金の焼結時のスクラップを対象にOS法による酸化粉末の還元

応用研究チーム  
含有酸素量の低減を追求

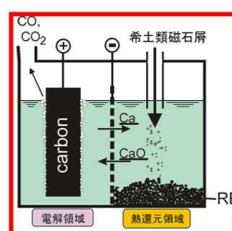


図5 実施計画

## 【研究の方法】

希土類磁石合金(主としてネオジム磁石: Nd-Fe-B 磁石)スクラップとして典型的な2種類①②を用意する。①は工場および市中から回収した磁石の破砕品(油漬)であり、②はモーター用磁石回収品である。①は既報の手法である低真空中で焼成し炭素分を除去する方法で希土

類酸化物と金属鉄の混合体とする。②は消磁の後、ニッケル被覆を湿式処理で除去して酸化皮膜を露出させる。これらの前処理後、①②は共に 0.5mol%程度 CaO を溶解させた熔融 CaCl<sub>2</sub> 浴の陰極近傍に投入して還元する(OS 法)。試料①②を用いて最適条件を調査する。

OS 法を用いるとき、CaCl<sub>2</sub> 浴を用いると数グラムの試料であれば数時間で処理は終了すると思われるが、900℃程度の高温が必要である。省エネの観点から、Li<sub>2</sub>O を溶解した LiCl 浴を 600℃程度の低温操業で検討したい。二つの熔融塩化物は共に酸化物を溶解する点で共通であり、この点が特徴である。共に印可電圧は 3.2V 程度とし、供給電流量に対する反応生成物の変化を、粉末 X 線回折測定、酸素濃度分析、発生ガス分析等から還元反応の基礎を調査し、電流効率を明示する。低温還元では標準極を用いた三電極式電解が可能で詳細な検討が可能である。主として電気化学的ポテンシャルの測定から反応機構を確認する。還元実験の結果と電気化学的ポテンシャル測定の結果は常に照合し還元条件の確定に反映させる。

還元反応終了後の試料には熔融塩が付着しているので、これを湿式処理で除去を試みるとともに、別の方法として再酸化のおそれのない蒸発除去で取り除く。この結果として有機溶媒、アルコール系有機物の適用が可能であることが判明したので、その効果を定量的に検証する。最後に、還元した試料は健全なスクラップと混合して工業的な高周波溶解によりインゴットとする。不純物の汚染の程度と溶解時の耐火物破損の程度を調査する。

ネオジム磁石の再生の最大の障害であるネオジム酸化物の還元の可否は、高純度酸化物を試料として用い、実験に供した。磁石スクラップは合計 5 種類の試料を中電レアアース社より提供していただいた。いろいろ吟味したが、ここでは比較的成分が均一で、粒子も細かいスクラップを選んで報告する。このスクラップは、磁石粉末の製造工程から廃棄された酸化された粉末（焼成微粉、酸素濃度 14.62mass%）で、酸素濃度が高く、通常はすぐさま廃棄されるスクラップであり、これを試料として用いた結果を報告する。

種類	Nd	Pr	Dy	Fe	Co	B	Al	Cu	Si	Cr	C	O
A合金微粉	23.03	4.39	2.16	Bal.	0.41	0.93	0.28	0.06	0.18	0.02	1.18	6.48
B研削スラッジ	26.27	4.16	1.49	Bal.	0.00	1.23	0.01	0.03	0.40	0.02	0.17	21.23
C焼成微粉	18.60	4.92	2.63	Bal.	3.44	0.67	0.03	0.13	0.34	0.02	0.10	14.62
D固形屑	21.02	5.72	4.89	Bal.	0.80	0.97	0.16	0.08	0.06	0.04	0.07	0.48

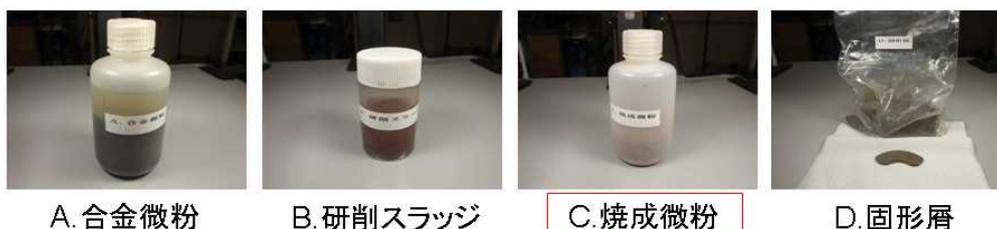


図 6 中電レアアース社より提供していただいた試料の分析結果

以上、提案プロセスの選択と実証により本提案法が実用化できる見通しを得る。提案工程に随時修正を加え、実現性、経済性のあるリサイクル法を構築する。

### 【開発プロセスの利点】

脱炭処理もしくはメッキ除去からなる既報の前処理を利用し、熔融塩化物浴中の  $\text{CaO}$  を電気分解して還元剤  $\text{Ca}$  を発生させ、その場で酸化皮膜に作用させて金属間化合物に還元除去する処理を確立する。本研究では、再溶解に至る一連の工程を設計し実証して選択し、最適な組み合わせと操業条件を定め、実用化時に経済的なリサイクル方法を完成する。

本開発技術は産廃が出ず、生産性が高く低コストである。塩化カルシウムは除雪材に用いられるほど、毒性はなく、やむなく排出される量以外は追加で済ませることが可能であるので安価である。電圧は僅か  $3,2\text{V}$  程度なので大きな電源設備を有する必要もない。 $\text{Ca}$  を輸入して還元を使用するよりも OS 法で製造するほうがむしろ簡単で品質が向上する。本技術の実用化により、輸入品無く、どのような磁石スクラップも完全にリサイクルでき、エレクトロニクス産業の重要部品である希土類磁石の安価かつ安定製造に多大なる貢献が可能となる。

## 第2章

# 希土類酸化物からの還元実験結果

実験担当

北海道大学 工学研究科 材料科学専攻 修士課程2年

西山 博通

北海道大学 工学研究院 材料科学部門 准教授

菊地 竜也

## 【実験方法】

図1は、本実験において用いた電気化学セルを模式的に示したものである。試料として純度99.9 wt%の  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  粉末（フルウチ化学、2 g）、99.9 wt%の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末（フルウチ化学、2 g）および99.9 wt%の  $\text{NdFeO}_3$  粉末（フルウチ化学、2 g）を用いた。マグネシアるつぼに純度95.0 wt%の  $\text{CaCl}_2$ （和光純薬工業）および98.0 wt%の  $\text{CaO}$ （和光純薬工業）を投入し、これを熔融塩として用いた。なお、熔融塩の濃度は、 $\text{CaCl}_2$ -0.5mol% $\text{CaO}$  および  $\text{CaCl}_2$ -2.0mol% $\text{CaO}$  に調整した。Ti ネットにより被覆した粉末酸化物試料を Ti 棒と接続してカソード電極とし、C 棒（電極表面積  $13\text{cm}^2$ ）または炭素るつぼ（電極表面積  $196\text{cm}^2$ ）をアノードとした。粉末試料、電極および熔融塩を SUS316L ステンレス製チャンバー内に保持したのち、真空中、873 Kの脱水処理を10 h以上行った。真空脱水ののち、Ar フローを行いながら熔融塩の温度を1173 Kに昇温し、それぞれの電極を熔融塩中に浸漬した。その後、電気化学的なセル電圧制御による電解を行い、酸化物の還元を試みた。電解においては、酸化物の還元に必要な理論電気量を  $Q_0$ 、実際に与えた電気量を  $Q$  とし、 $Q/Q_0$  を100~1000%の範囲に調整した。

上述の電解ののち、試料をエタノール中で超音波洗浄し、還元した試料を分離・回収した。得られた試料の酸素濃度分析（TC600, LECO）および X 線回折（XRD, X'Pert PRO, PANalytical）を行うことにより、還元の程度を評価・検討した。

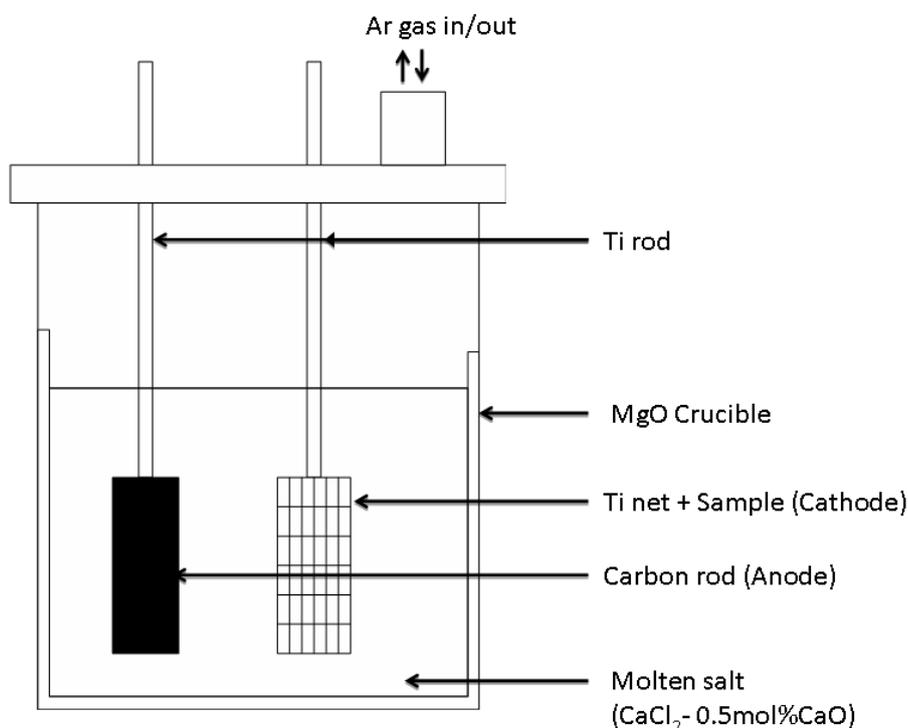


図1 電気化学セルの模式図

## 【実験結果および考察】

### 1. 電気化学セルの特徴① 電圧走査

図2は、1173 Kの  $\text{CaCl}_2\text{-}0.5\text{mol}\%\text{CaO}$  中に、カソード電極である Ti 棒およびアノード電極である C 棒（電極表面積  $13\text{cm}^2$ ）を浸漬したのち、セル電圧を 3.0 V まで変化させたさいの電流変化を示したものである。なお、図2においては、カソード電極は Ti 棒および Ti ネットからなっており、酸化物は含まれていない。図2の中で、セル電圧が 1.3 V までの範囲においては、ノイズと思われる若干の小さな電流ピークが測定されるものの、電流値はほぼ 0 を示している。セル電圧が 1.3 V をこえると、電流は直線的に増大し、セル電圧が 2.0 V 以降では、その増大の程度が上昇していることがわかる。

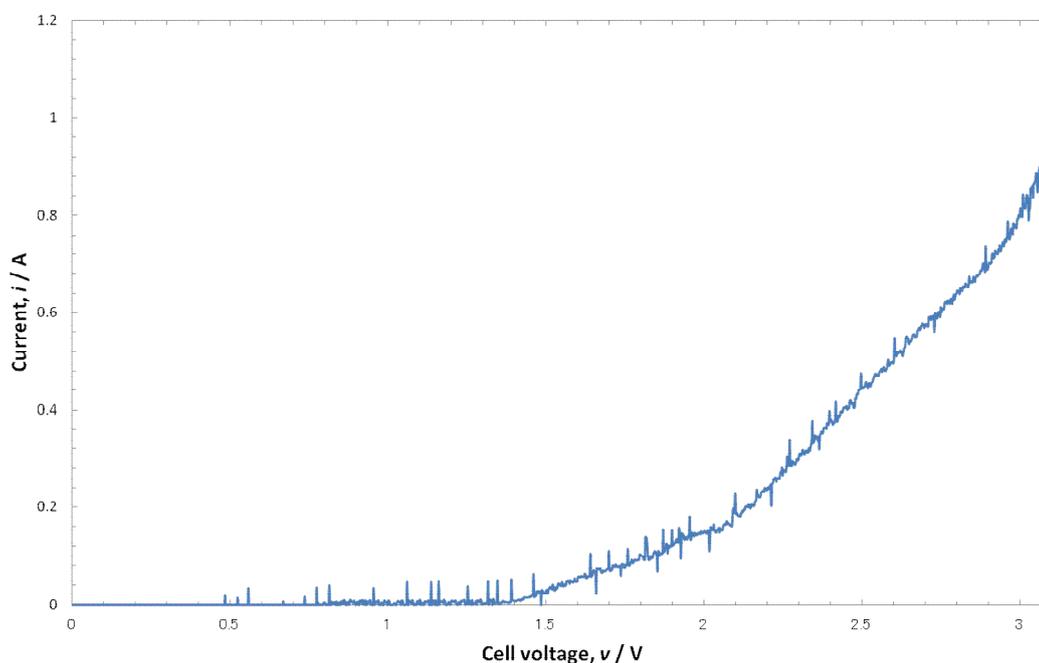
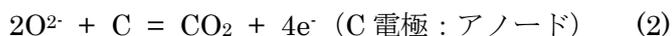


図2 1173 Kの  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  溶融塩中における電流-電圧曲線

Ti 電極および C 電極を  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  溶融塩中に浸漬して電解を行うと、それぞれの電極表面において、以下の電気化学反応が生じるものと予想される。



すなわち、図2において測定された電流は、上述の電気化学反応に伴う Ca 金属生成および  $\text{CO}_2$  ガス発生に対応するものと考えられる。図2の電流曲線において、セル電圧 1.3 – 2.0 V およ

び 2.0 – 3.0 V の範囲で電流の増大の程度が異なっていることがわかるが、これは Ti 電極表面に存在する TiO<sub>2</sub> 自然酸化皮膜がカソード反応を阻害するバリアー層として作用した可能性が考えられる。すなわち、セル電圧の増大により、カソード表面に金属カルシウムが生成し、上述の酸化皮膜を還元することによって、Ti 電極表面に存在する酸化物のバリアー層が失われ、電流の増大の程度が上昇した可能性が示唆される。

図 2 の電流-電圧曲線より、セル電圧を 1.3 V 以上に設定することにより、金属酸化物を還元するための「還元剤」である金属カルシウムを生成できることが明らかになった。

## 2. 電気化学セルの特徴② 定電圧電解

図 3 は、図 2 と同様の電気化学系を用い、セル電圧を 3.1 V として定電圧電解を 14.4 ks まで行ったさいの、電流の時間変化を示している。電流は、初期に 2.5 A 程度の比較的大きな値を示したのち、電解時間とともに減少し、電解時間が 2.0 ks 以降においては、0.8 – 0.9 A 程度の定常値を示していることが明らかである。図 3 に示された電流値は、(1) および (2) 式に示した電気化学反応の量に対応すると考えることができる。ここで、カソード電極である Ti 棒上の電気化学反応 (1) に着目すると、電解初期においては、電極表面近傍に高濃度の Ca<sup>2+</sup> が存在するため、最も大きな電流値を示す。

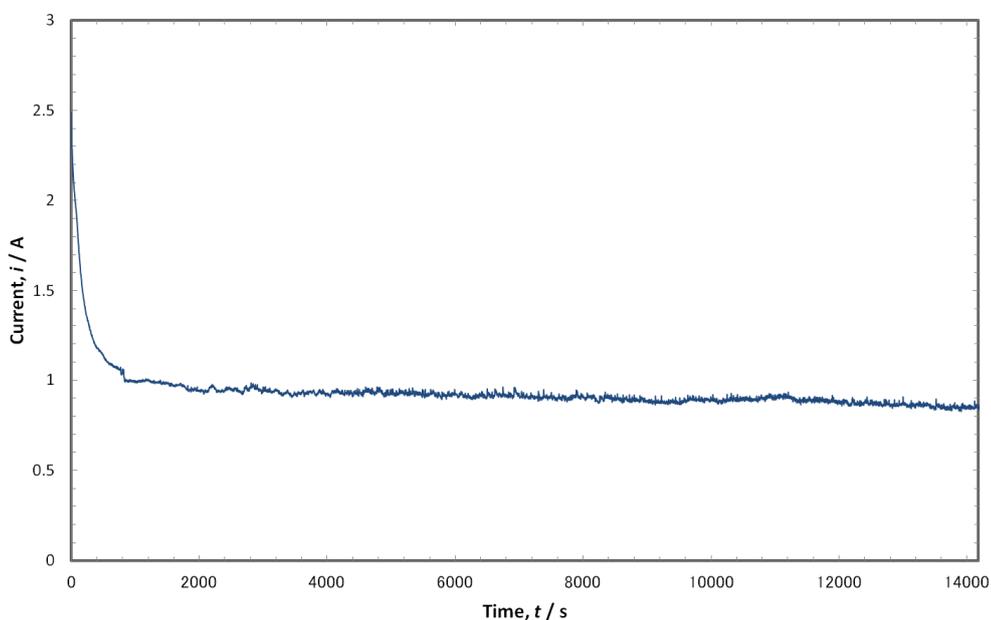
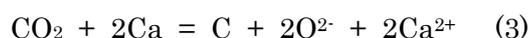


図 3 CaCl<sub>2</sub>-CaO 熔融塩中において 3.1 V の定電圧電解を行ったさいの電流-時間曲線

電解時間の増大とともに、(1) 式の電気化学反応が進行し、Ti 棒上に金属 Ca が生成する。この金属 Ca は、CaCl<sub>2</sub> 溶融塩に対して溶解度を持つので、ただちに溶融塩中に溶解し、拡散するものと予想される。電極近傍の Ca<sup>2+</sup> は、(1) 式の電気化学反応の進行に伴い、拡散律速反応に移行するので、電解時間とともに電流値が減少し、拡散律速による定電流値を示すと考えられる。

一方、アノードの C 棒上において発生した CO<sub>2</sub> ガスは、CaCl<sub>2</sub> 溶融塩中を上昇して Ar ガスとともに電気化学系外へ排出されるが、その一部は、溶融塩中に溶解した金属 Ca と反応するものと予想される (CO<sub>2</sub> ガスの無電解還元反応)。



ここで、上述の (3) 式の反応は、Ti 棒電極上の電気化学反応 (1) 式および C 棒電極上の電気化学反応 (2) 式の逆反応であり、図 3 に示した電流の定常値は、上述の (1) ~ (3) 式のサイクル反応の定常的な反応量を示したものと考えることができる。

図 3 の定電圧電解終了後、溶融塩を冷却して目視観察したところ、溶融塩上部に黒色膜の生成が認められた。この黒色生成物を XRD により測定したところ、生成物は C であることが明らかになった。すなわち、(3) 式の無電解還元により生成した C は溶融塩上を浮遊し、その後の冷却により「炭素膜」を生成したものと考えられる。

### 3. 酸化物の化学平衡

図 4 は、Nd、Fe および Ca 酸化物のエリンガム図 (各温度における酸化物の標準生成ギブズエネルギーをプロットしたもの) を表したものである。なお、エリンガム図は、熱力学的な

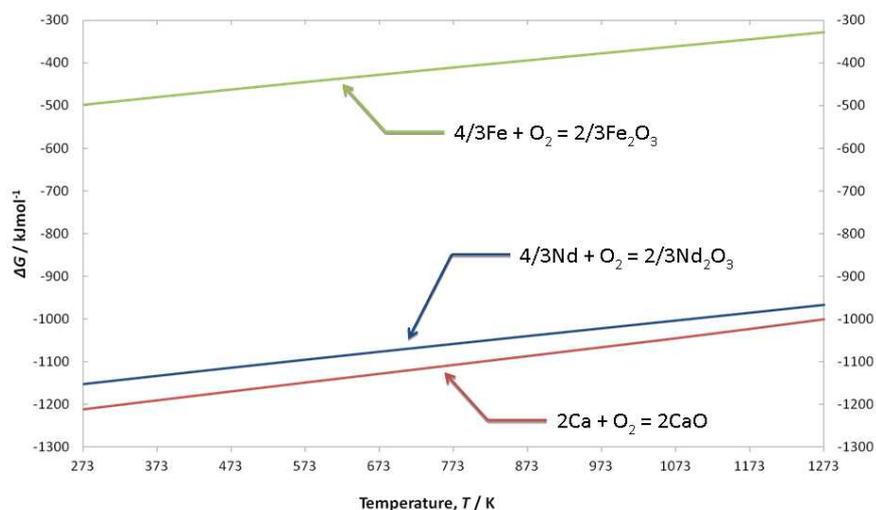
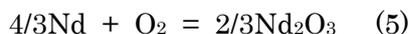
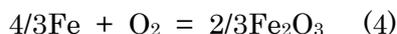


図 4 Nd、Fe および Ca 酸化物のエリンガム図

平衡状態を示したものであり、現実的に Nd および Fe の酸化物が金属に還元できるかどうかは、実験的手法により判断されなければならないことに注意を要する。図中、それぞれの直線は、以下の化学反応の平衡状態を示したものである。

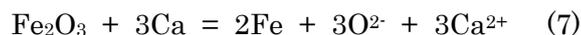


ここで、例えば系に (4) 式および (6) 式の化学種が共存した場合、(4) 式は左側に反応が進行し、(6) 式は右側に反応が進行する。すなわち、金属 Ca による  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の還元反応が進行するものと予想される。このような金属 Ca による還元は、(5) 式および (6) 式の化学種が共存した場合においても同様に進行すると思われるが、それぞれのギブズエネルギーの直線が比較的近いことから、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の還元に比べて若干困難が伴うものと考えられる。

#### 4. 酸化鉄の定電圧電解

図 5 は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末を Ti ネットにより保持して Ti 棒カソードと接続したのち、図 3 と同様の定電圧電解を 3.6 ks まで行ったさいの電流-時間曲線を示している。電解初期においては、電流の値は比較的大きな 3.9 A 程度を示したのち、電解時間とともに緩やかに減少する。電解時間が 500 s をこえると電流の減少速度は増大するが、電解時間 1100 s 付近において再び緩やかな減少に移行し、3600 s の電解によって電流値はおよそ 1.0 A まで減少することがわかる。

図 3 において測定された電流は、図 2 および図 3 において示した電流と同様、カソード電極における金属 Ca 生成およびアノード電極における  $\text{CO}_2$  ガス発生に対応しているが、図 4 においては、これらの電極表面反応に加えて、以下の無電解還元反応が進行するものと予想される。



すなわち、カソード Ti 棒および Ti ネット上で電気化学的に生成した金属 Ca は、近接した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の還元剤として作用し、ただちに  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を還元するものと考えられる。

図 3 および図 5 に示した電流値を比較すると、初期の電流値は図 5 の方がかなり大きいことが明らかである。図 3 および図 5 の電極表面積を正確に制御することが困難であるので、これらを厳密に比較することは困難であるが、生成した金属 Ca がただちに  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を無電解還元したのち、電極上で再び金属 Ca に還元されるためと考えることができる。つまり、電解初期の 1000 s 程度の間においては、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の無電解還元が進行するため、電流の値が大きいものと考えられる。その後も無電解還元は緩やかに進行するが、3600 s の電解によって電流値は図 3 とほぼ同様の 1.0 A を示すことから、無電解還元はほぼ終了したものと考えられる。

上述の定電圧電解を終えたのち、得られた粉末試料を XRD 回折により分析すると、金属 Fe

のピークが測定された (図 6)。図 5 および図 6 の実験結果より、 $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  溶融塩中においてカソード分極を行うことにより、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を無電解  $\text{Ca}$  還元し、金属  $\text{Fe}$  を生成できることが明らかである。

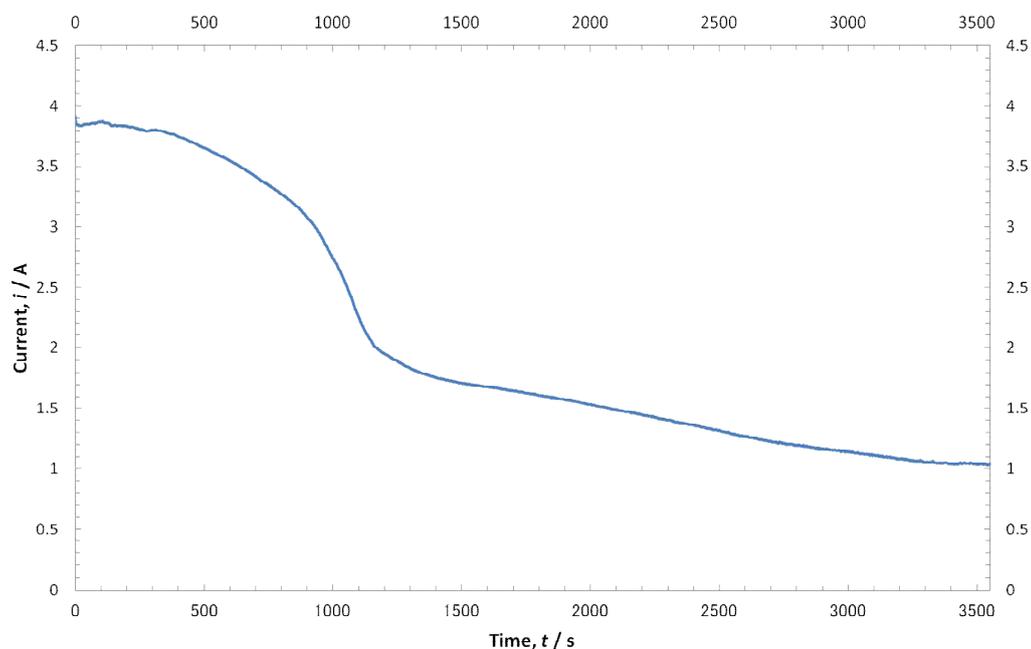


図 5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末を用いて 3.1 V の定電圧電解を行ったさいの電流-時間曲線

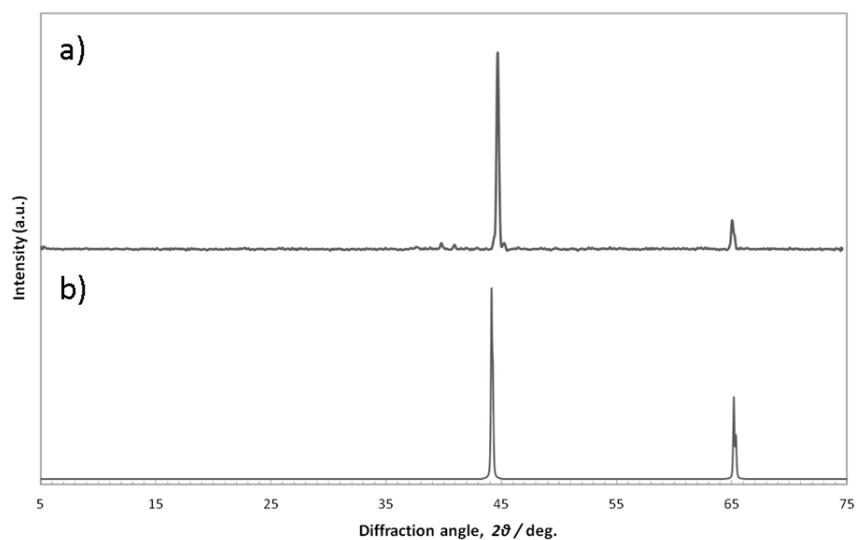


図 6 a) 定電圧電解後の粉末試料および b)  $\text{Fe}$  標準試料の X 線回折パターン

## 5. 酸化ネオジムの定電圧電解

図7は、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末をTi ネットにより保持してTi 棒カソードと接続したのち、図5と同様の定電圧電解を9.0 ks まで行ったさいの電流-時間曲線を示している。図5に示した電流-時間曲線とは異なり、電流の値は、初期に急激に減少したのち、1.1-1.2 A 程度の定常値を示していることがわかる。この電流変化の挙動は、カソード電極に還元対象の酸化物試料が存在しない場合の曲線（図3）に類似していることが明らかである。

この定電圧電解ののち、粉末試料をXRD 測定により評価すると、粉末はネオジウムオキシクロライド (NdOCl) からなることがわかった（図8）。NdOClは、その化学式からも明らかのように、3価のNd、2価のOおよび1価のClから構成される。すなわち、図7において行った定電圧電解によってもNd は還元されていないことが明らかである。同様の定電圧電解を種々の時間行ったところ、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を還元して金属Ndを生成することは困難であった。

図9は、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を1173 KのCaCl<sub>2</sub>中に3.6 ks 浸漬したのち、粉末試料をXRDにより分析したさいのパターンを示している。粉末試料中にNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および金属Ndのピークはほとんど測定されず、試料はNdOClからなっていることがわかる。すなわち、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を1173 KのCaCl<sub>2</sub>中に浸漬すると、以下の化学反応式（8）により、NdOClが生成する。



（8）式は、電荷の移動を伴わない化学的な反応を示しており、金属Caを用いてNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を金属Ndに還元するためには、中間反応生成物NdOClを還元しなければならないことがわかった。

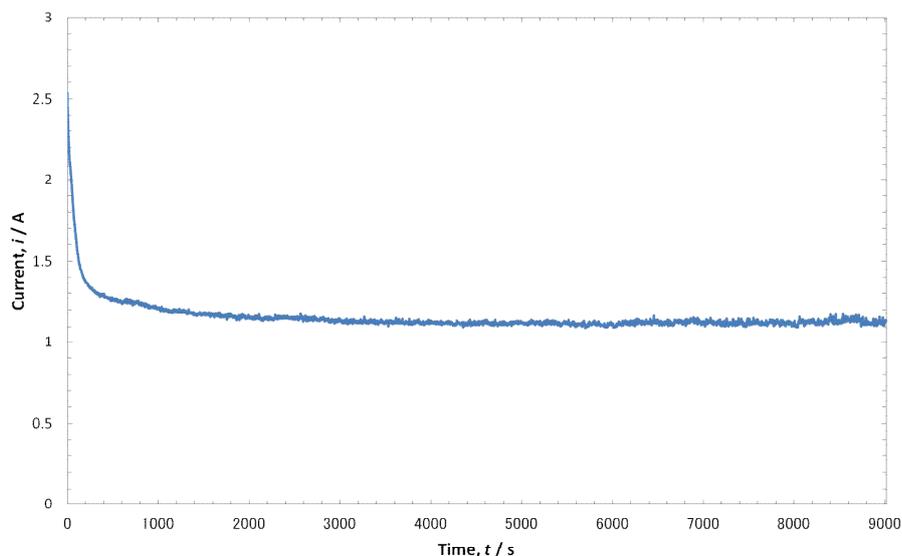


図7 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を用いて3.1 Vの定電圧電解を行ったさいの電流-時間曲線

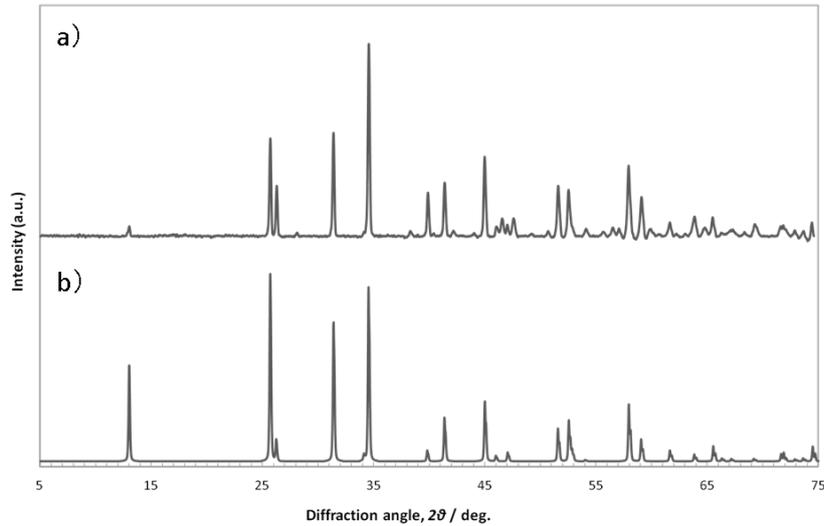


図8 a) 定電圧電解後の粉末試料および b) NdOCl 標準試料の X 線回折パターン

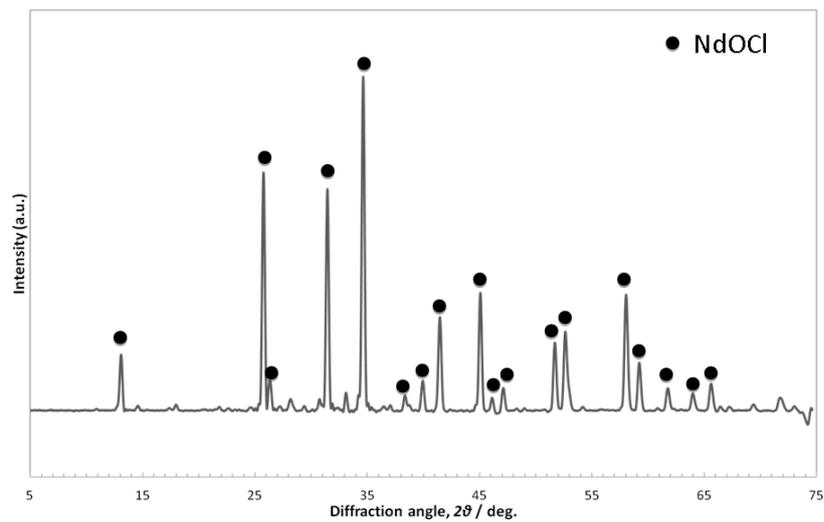


図9  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  粉末を  $\text{CaCl}_2$  溶融塩中に浸漬したさいの試料の X 線回折パターン

これまでの研究結果より、 $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  溶融塩の定電圧電解を用いて金属酸化物を金属に還元する手法を検討すると、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末は容易に金属  $\text{Fe}$  に還元されるが、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  粉末はオキシクロライド  $\text{NdOCl}$  を生成し、金属  $\text{Nd}$  を生じないことがわかった。一方、図4に示したエリンガム図より、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  は金属  $\text{Ca}$  を用いて熱力学的に還元できるので、上述の定電圧電解に工夫を施すことにより、金属  $\text{Nd}$  を生成できる可能性がある。具体的には、(1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末と  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  粉末を混合し、混合酸化物とすることによってこれを還元する方法、(2) 電極表面積および  $\text{CaO}$  濃度の増大により、還元剤である金属  $\text{Ca}$  の濃度を高くする方法、などが挙げられる。

## 6. $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{Nd}_2\text{O}_3$ の混合粉末の定電圧電解

図 1 0 は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末と  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  粉末を 7 : 1 の割合で混合したのち、試料を Ti ネットにより保持して Ti 棒カソードと接続し、3.1 V の定電圧電解を行ったさいの電流-時間曲線を示している。電流値は、初期に 4.2 A 程度の大きな値を示したのち、比較的緩やかに減少し、3.0 ks 後は 0.8–1.0 A 程度の定常値を示していることがわかる。この曲線を図 7 と比較すると、電流の減少速度が低いことが明らかである。すなわち、上述の混合酸化物試料が還元され、還元剤である金属 Ca の生成電気量が増大しているものと予想される。

上述の電解試料を XRD により分析したところ (図 1 1)、金属 Fe およびオキシクロライド  $\text{NdOCl}$  の回折ピークが測定されるものの、金属 Nd のピークはほとんど得られなかった。還元時間を種々制御して同様の定電圧電解を行うこと、および Nd および Fe の複合酸化物  $\text{NdFeO}_3$  を出発原料として定電圧電解を行うことにより、酸化物試料を金属 Nd に還元することを試みたが、いずれの場合においても明確な金属 Nd の回折ピークを得ることは困難であった。

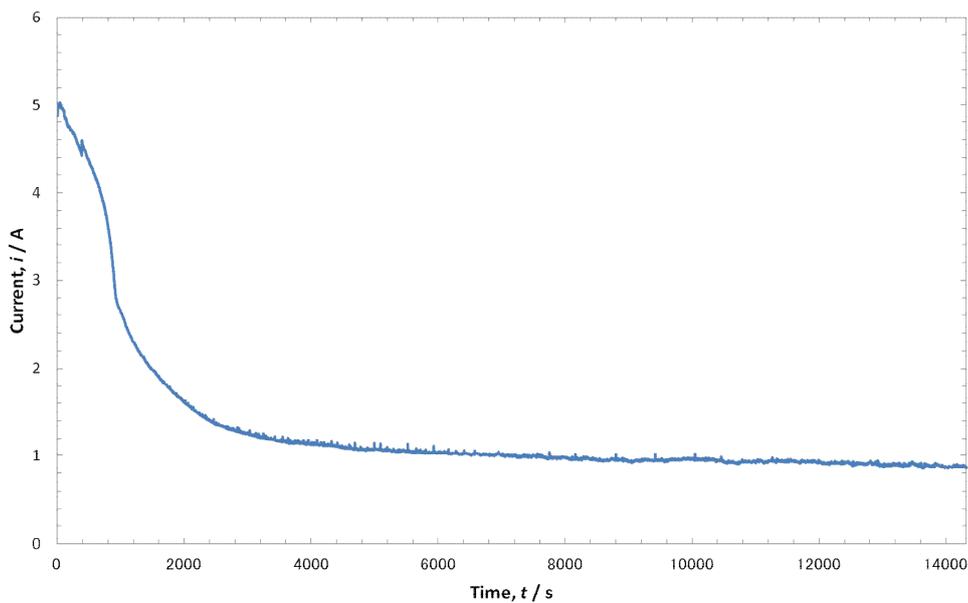


図 1 0  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$  混合粉末を用いて 3.1 V の定電圧電解を行ったさいの電流-時間曲線

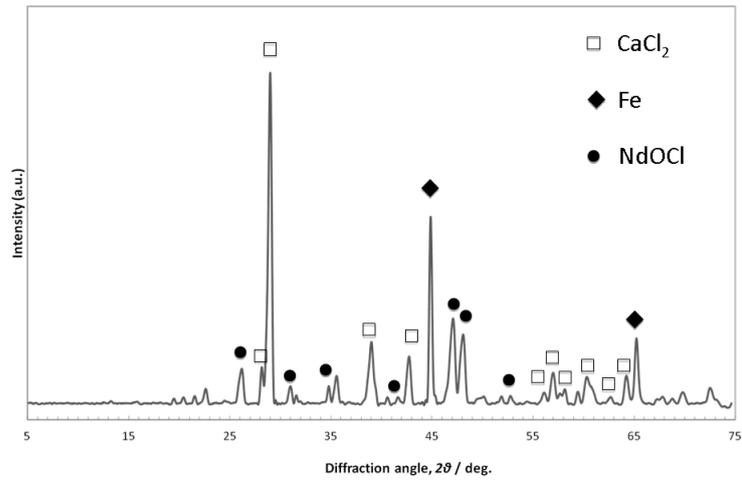


図 1 1 図 1 0 の定電圧電解を行った試料の X 線回折パターン

## 7. 炭素増埧を陽極に用いた実験

図 1 2 は、表面積の極めて大きな炭素増埧（電極表面積 196 cm<sup>2</sup>）をアノード電極として用いるとともに、用いた溶融塩の組成を CaCl<sub>2</sub>-2.0mol%CaO とし、図 7 と同様の定電圧電解を 1.7 ks 行ったさいの電流-時間曲線を示している。電流の値は、初期に 6.0 A 程度を示し、電解時間によらず 5.6 – 6.0 A 程度の定常値を示していることが明らかである。この定常的な電

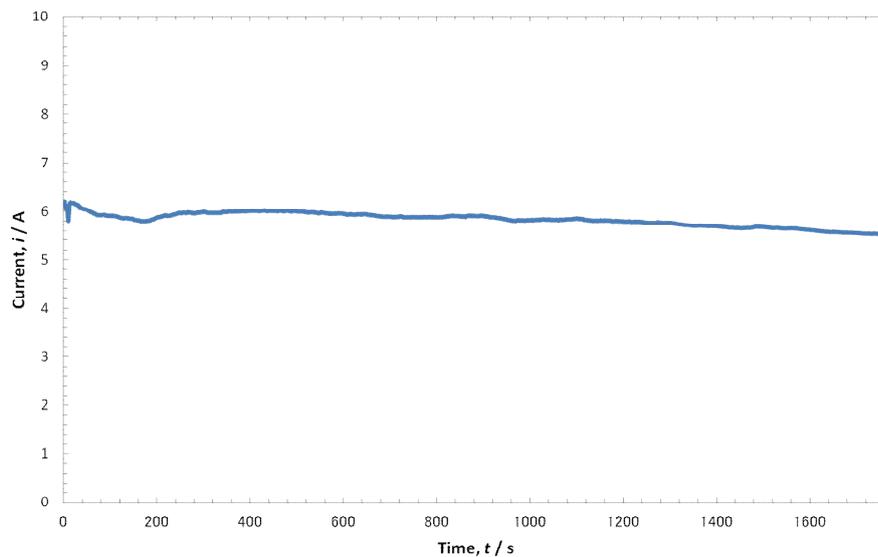


図 1 2 炭素増埧アノードを用いて Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を定電圧電解したさいの電流-時間曲線

流は、C 棒をアノードとして定電圧電解を行った場合 (図 7) の 4 倍以上の値である。これは、アノードとして用いた炭素つぼの表面積が大きく、金属 Ca の生成に要する CaO 濃度が高いためである。図 1 2 とこれまでに示した電流-時間曲線とを比較すると、図 1 2 においては、電流の急激な低下が生じていないことが大きな特徴である。すなわち、電解の間、定常的な金属 Ca の生成が生じているものと予想される。

この電解試料を XRD により測定すると (図 1 3)、オキシクロライド NdOCl の回折ピークが測定されるが、同時に小さな金属 Nd の回折ピークの存在が認められた。これは、生成した金属 Ca が NdOCl を還元し、金属 Nd を形成したものと考えられる。

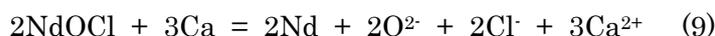


図 1 4 は、酸化物の還元に必要な理論電気量を  $Q_0$ 、実際に与えた電気量を  $Q$  とし、 $Q/Q_0$  を a) 500% および b) 1000% として同様の定電圧電解を行った試料の X 線回折パターンを示している。 $Q/Q_0$  値の減少とともにオキシクロライド NdOCl の回折ピークは小さくなり、還元生成した金属 Nd の鋭い回折ピークが測定される。なお、図 1 4 b) 中に測定される Ti の回折ピークは、カソード電極として用いた金属 Ti 棒に由来するコンタミネーションと考えられる。 $Q/Q_0 = 1000\%$  においては、NdOCl の回折ピークが極めて小さく、この試料は金属 Nd を主層とすることが明らかである。

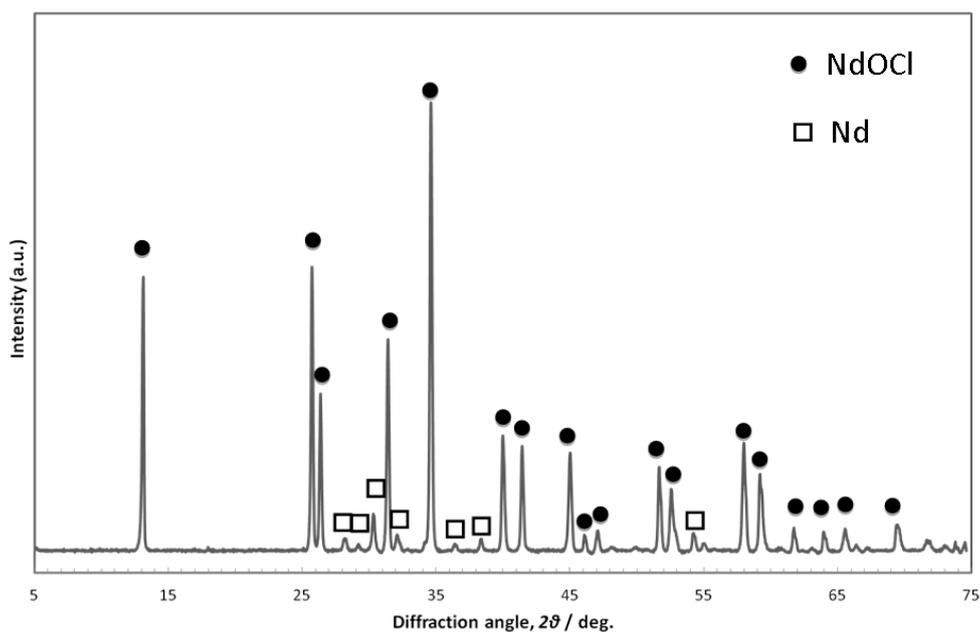


図 1 3 図 1 1 の定電圧電解を行った試料の X 線回折パターン

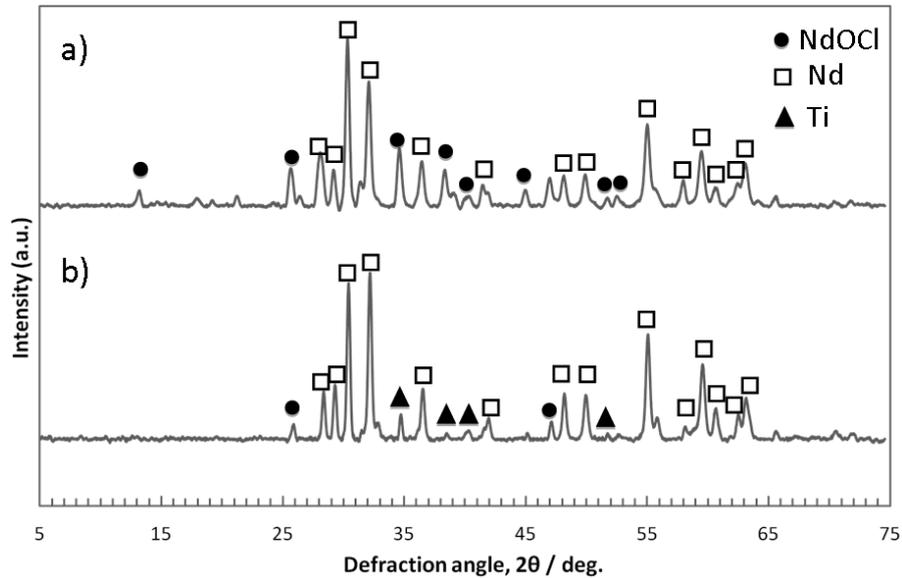


図 1 4  $Q/Q_0$  を a) 500% および b) 1000% として  
定電圧電解を行った試料の X 線回折パターン

## 【まとめ】

これまでの研究結果より、 $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  溶融塩系を用いて定電圧電解を行うことによって金属 Ca を生成し、この金属 Ca を無電解の還元剤として用いることにより、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  をそれぞれの金属に還元することが可能になった。すなわち、この新規な還元手法を用いることにより、ネオジム磁石から生成した酸化物さび層や酸化物スクラップを容易に還元し、リサイクルすることができる。この無電解還元においては、電極表面積の影響を考慮した金属 Ca 還元剤量を精密に制御することが極めて重要になる。

ネオジム磁石中には、磁石の出発原料中に含まれるプラセオジム (Pr) および高温特性の向上を目的としたジスプロシウム (Dy) などの希土類元素が含まれているが、エリングラム図を用いた熱力学的な考察より、これらの希土類酸化物も金属 Ca により還元できる。すなわち、本研究において提案した手法は、ネオジム磁石中に含まれる主要なレアメタルの完全還元が可能であり、本研究の遂行により、ネオジム磁石のリサイクルプロセスの基礎的土台を構築することができた。

## 第3章

# 希土類磁石屑からの脱酸試験

実験担当

北海道大学 工学研究科 材料科学専攻 修士課程2年

延命 龍之介

北海道大学 工学研究院 材料科学部門 教授

鈴木 亮輔

## 【実験方法】

図1は、本実験において用いた実験炉を模式的に示したものである。

試料は、中電レアアース社からいただいた、ネオジム磁石製造過程で発生する焼成微粉（試料#1）を用いた。その成分分析表を表1に示し、図2にはその外観写真を示した。坩堝には高純度緻密質 MgO を用い、これに純度 95.0wt% の CaCl<sub>2</sub>（和光純薬工業製無水塩化カルシウム試薬特級）および 98.0wt% の CaO（和光純薬工業製酸化カルシウム試薬特級、あらかじめ大気中 1000℃ で仮焼）を投入し、これを熔融塩として用いた。陽極には C 棒（電極表面積 13cm<sup>2</sup>）を、陰極には試料#1 を入れた Ti バスケットを用いた。

MgO 坩堝に CaCl<sub>2</sub>-0.5mol%CaO 熔融塩を装填し、真空脱水後 Ar 雰囲気下で 1173K、3.2V の定電位電解を行った。実験終了後、試料に凝固付着した塩を各種洗浄液（純水、脱気水およびエタノール）で除去し、真空乾燥ののち X 線回折測定（X-ray diffraction measurement, XRD, PANalytical 社製 X'Pert PRO）による相同定および酸素濃度分析（LECO 社製 TC600 酸素窒素同時分析装置）を行った。図3は、焼成微粉（試料#1）の相同定を行った際の、X 線回折パターンである。

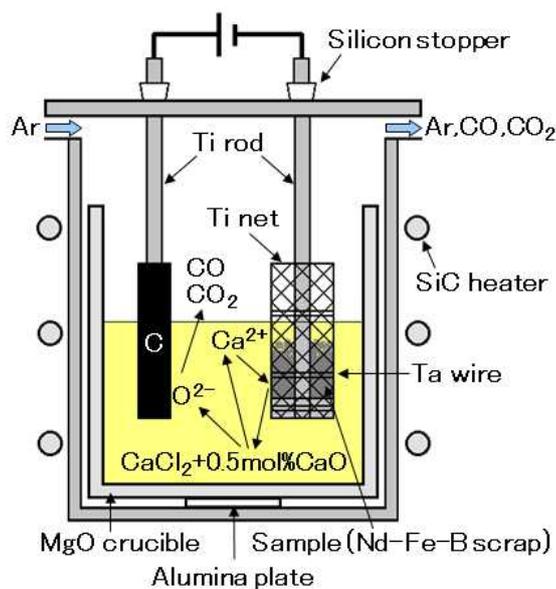


図1 実験炉模式図

表1 焼結微粉（試料#1）の成分表

試料#1	Nd	Pr	Dy	Co	B	Al	Cu	Ca	Mg	Ti	
mass%	18.6	4.92	2.63	3.44	0.67	0.3	0.08	0	0	0	
	Mn	Si	Cr	Ni	Zr	Ga	Sn	C	O	N	Fe
mass%	0	0.34	0.02	0	0	0	0	0.1	14.62	0	bal.

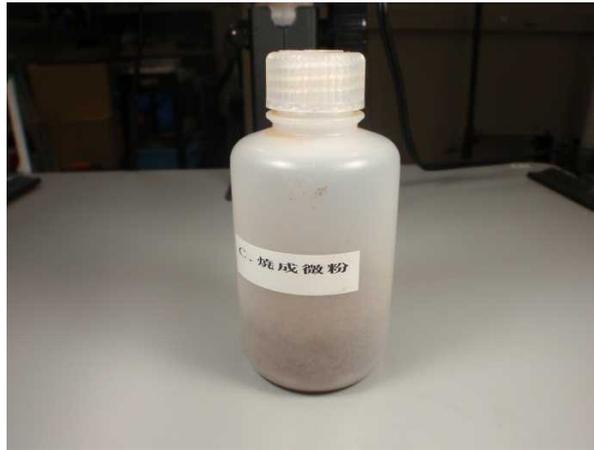


図2 焼成微粉（試料#1）写真

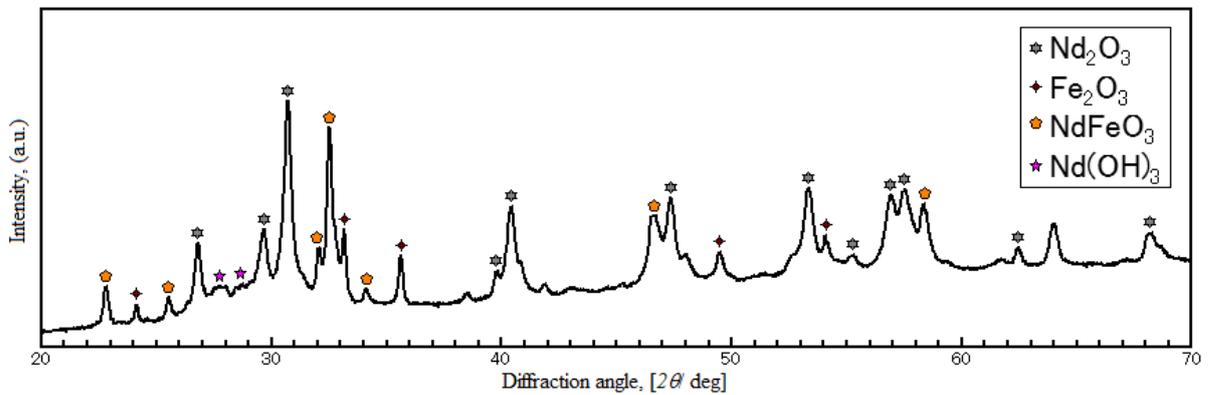


図3 焼成微粉（試料#1）のX線回折パターン

### 【前処理(脱気水の作製)】

試料に凝固付着した塩を除去するにあたり、洗浄液の一つに脱気水を作製した。方法は、純水 500ml 中に Ar ガスまたは  $N_2+H_2(5.2vol\%)$  ガスを 0.5L/min で吹き込みながら、液内をマグネチックスターラーで 500RPM の速度で攪拌した。そのときの液中の溶存酸素を溶存酸素計 (METTLER TOLEDO 社製 Dissolved oxygen meter SG6) を用いて測定した。

図4は、ガスを通気直後からの溶存酸素量の時間変化を示している。高純度 Ar ガス (99.995%) のほうが早く水中の酸素濃度が低下しており、酸素と置き換わりやすいことがわかった。一般に用いられている窒素水素混合ガスは費用の点で魅力はあるものの、Ar ガスに比べて、溶存酸素の低減効果は遅れた。

図5にはガスの通気を止めてからの溶存酸素量の変化を表した。すなわち、Ar ガスのほうが酸素濃度の上昇が遅く、酸素に置き換わりづらいことがわかった。すなわち、脱気水を作製する場合、 $N_2+H_2(5.2\%)$ ガスより Ar ガスのほうが脱気速度が速く、溶存酸素値も増えにくいことから、Ar ガスが適していることがわかった。

なお、作製した脱気水の溶存酸素量は 0.02ppm であり、純水の溶存酸素量は 7.8ppm であった。

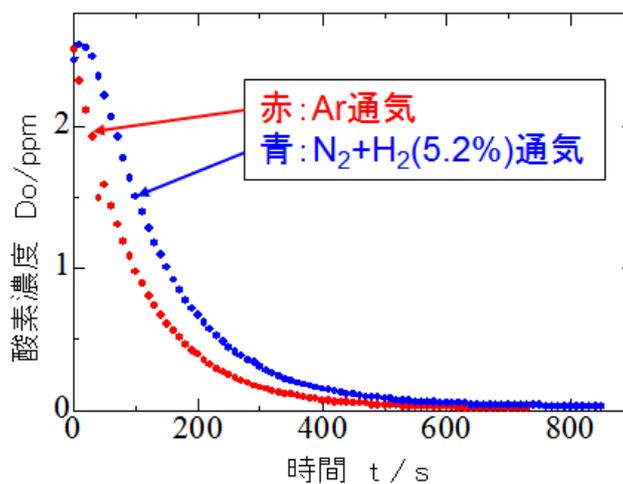


図4 ガスを通気したときの溶存酸素量の変化

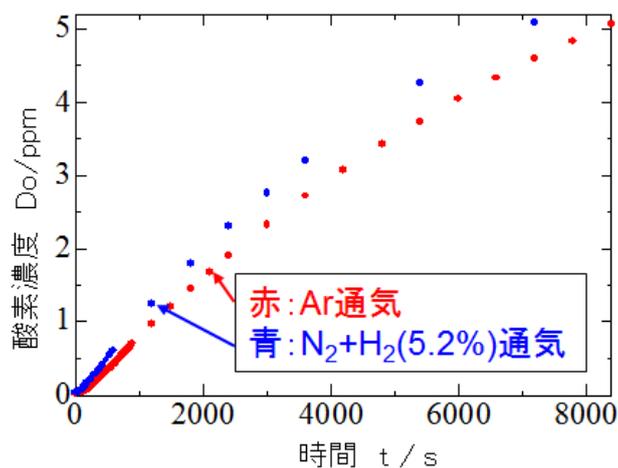


図5 ガスの通気を止めてからの溶存酸素量の時間変化

### 【試料#1の実験結果(水洗浄)】

1173K の  $\text{CaCl}_2\text{-}0.5\text{mol}\%\text{CaO}$  中に、カソード電極である Ti 棒およびアノード電極である C 棒 (電極表面積  $13\text{cm}^2$ ) を浸漬した後、セル電圧を  $3.2\text{V}$  として定電圧電解を  $7.2\text{ks}$  まで行った際の電流-時間曲線を図 6 に示す。

初期に  $3.2\text{A}$  程度を示し、定常値は  $1.0\text{A}$  程度となった。上述の定電位電解を終えたのち、試料に凝固した塩を取り除くため純水 (溶存酸素濃度  $7.8\text{ppm}$ ) で洗浄した粉末試料を XRD により測定したところ (図 7)、鉄とネオジウムオキシクロライド ( $\text{NdOCl}$ ) が検出された。このことから鉄は容易に還元されることは明らかである。一方、Nd は鉄との共還元作用をもってしても還元されなかった。

同様の定電位電解を電解時間  $28.8\text{ks}$  で行った際の電流-時間曲線を図 8 に示す。しかし、電解時間を増加させても金属 Nd を得ることは困難であった (図 9 にこのときの XRD を示す)。

また洗浄液に脱気水 (溶存酸素濃度  $0.02\text{ppm}$ ) を用いた場合を検討した。XRD により測定したところ (図 10)、この場合でも純水洗浄と同様の回折図形が検出された。

一方、洗浄液の異なる粉末試料の酸素濃度を測定したものを表 2 に表した。純水洗浄に比べ脱気水洗浄は  $0.5\text{mass}\%$  低い値を示した。Nd にとっては洗浄液中の溶存酸素ですら、大きな影響を受けるものだと考えられる。

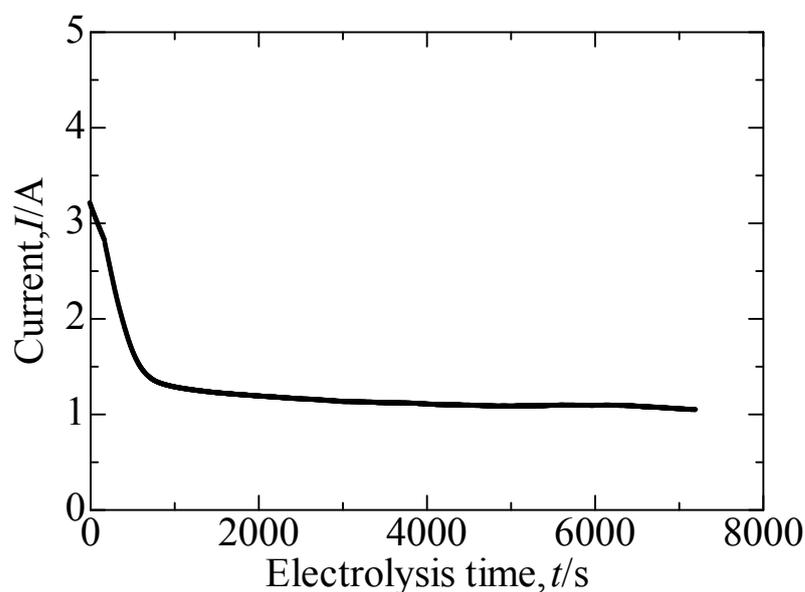


図 6 7.2ks の定電位電解を行った場合の電流-時間曲線

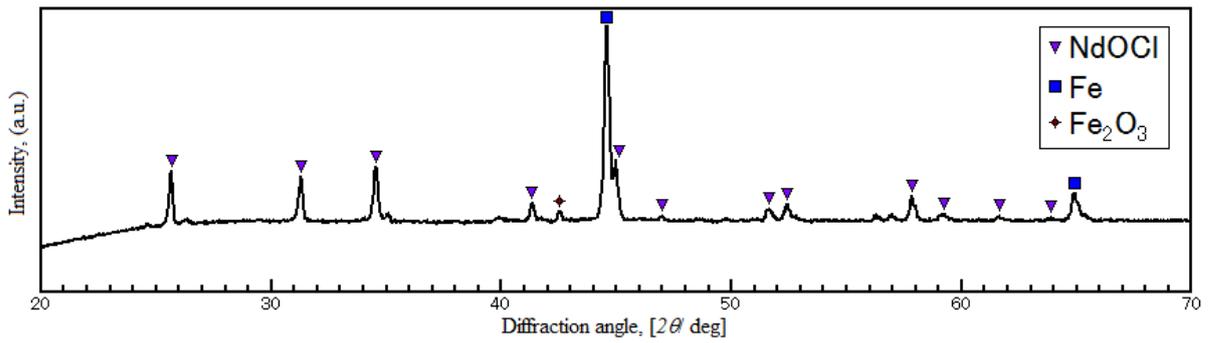


図7 7.2ks の定電位電解後、純水洗浄を行った試料の X 線回折パターン

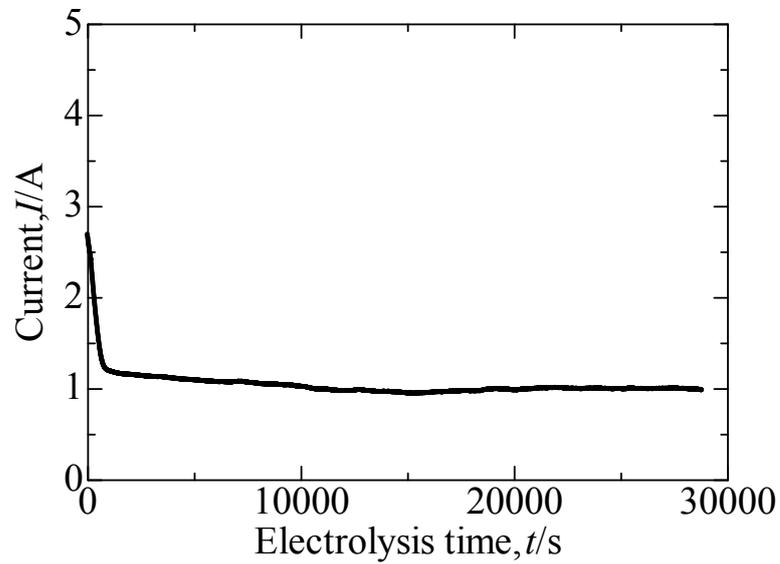


図8 28.8ks の定電位電解を行ったときの電流-時間曲線

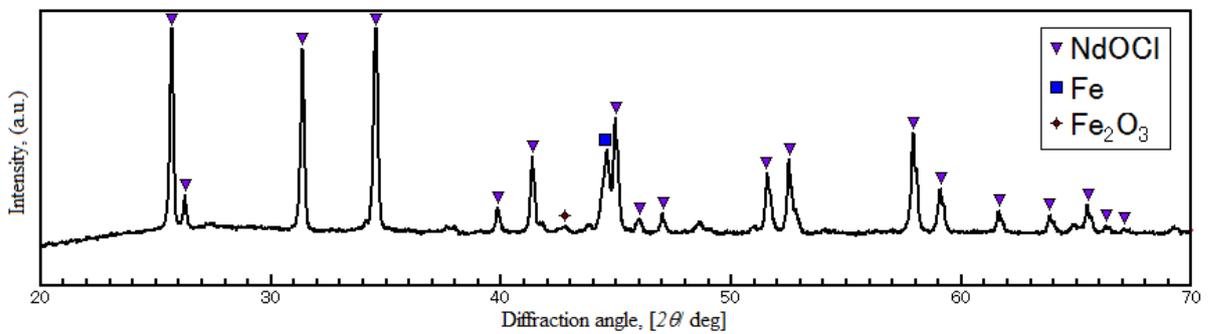


図9 28.8ks の定電位電解後、純水洗浄を行って得られた試料の X 線回折パターン

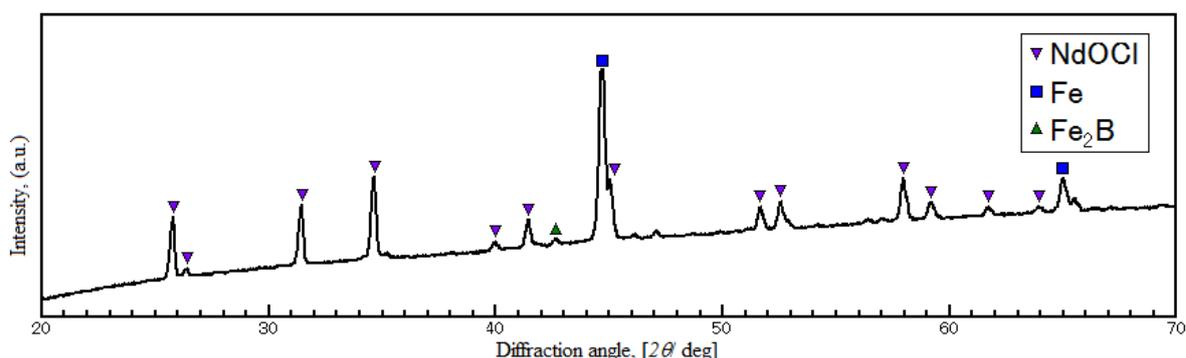


図 1 0 7.2ks の定電位電解後、脱気水洗浄を行って得られた試料の X 線回折パターン

表 2 7.2ks の定電位電解後、各洗浄を行った際の酸素濃度

	純水洗浄	脱気水洗浄
酸素濃度	3.9mass%	3.4mass%

### 【試料#1の実験結果(エタノール洗浄)】

以上の結果から、Ca により Nd は一旦還元されるが、Nd の強い反応性を考えるとおそらく水での洗浄により NdOCl が生成されることが考えられた。これを回避するため、洗浄液に非水溶液としてエタノールを試験した。

図 1 1 に上述と同様の定電位電解を 7.2ks 行い、エタノール洗浄を行った。純粋洗浄と同様に試料を液に浸漬し、CaCl<sub>2</sub> の溶出を待った後、これを排出して乾燥させた試料の XRD を示す。しかし、この場合においても NdOCl の存在が検出された。このことから NdOCl は、必ずしも水による洗浄、すなわち水との反応によって生成される訳ではないことがわかる。

そこで、出発試料を 1173K の CaCl<sub>2</sub>-0.5mol%CaO 中に 7.2ks 浸漬したのち、エタノール洗浄を行い XRD により測定したところ (図 1 2)、またも NdOCl が検出された。したがって、出発試料を熔融塩中に浸漬した時点で NdOCl の生成が始まっていることがわかった。Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を熔融塩に浸漬しただけで NdOCl が生成するという実験結果は第 2 章に示した。

さて、定電位電解後の試料をエタノールで洗浄したときの XRD 結果において (図 1 1)、NdOCl と同時に Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の小さな回折ピークの存在が認められた。すなわち、出発試料は Ca 熱還元により Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B になるが、水で洗浄した場合、Nd は水と反応して NdOCl を形成

すると共に、Nd 自体が水に容易に溶出し  $\text{Fe}_2\text{B}$  等が残る。一方、エタノールで洗浄した場合は Nd の溶出が抑制されたため、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  を得ることができたと考えられる。よって、本実験のような水の影響を受けやすい試料を扱う際には、非水溶液を用いることが必須であると結論した。

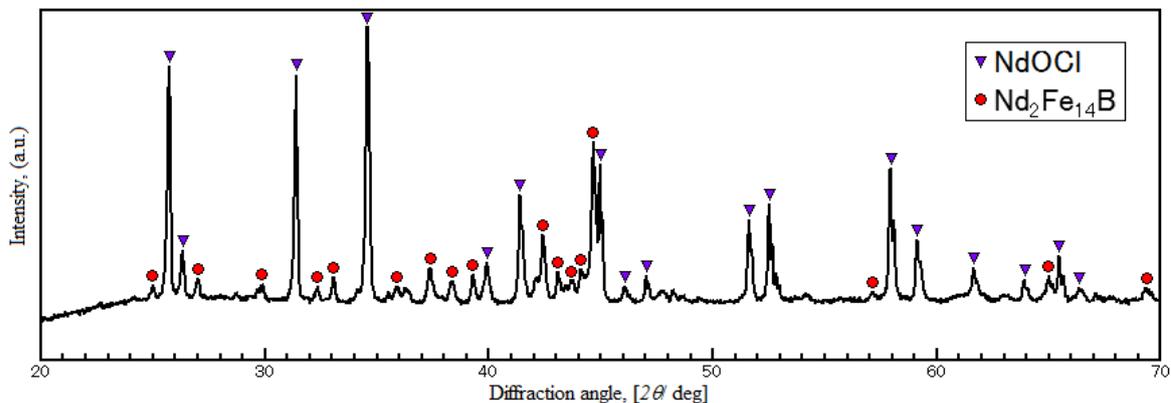


図 1 1 7.2ks の定電位電解後、エタノール洗浄を行って得られた試料の X 線回折パターン

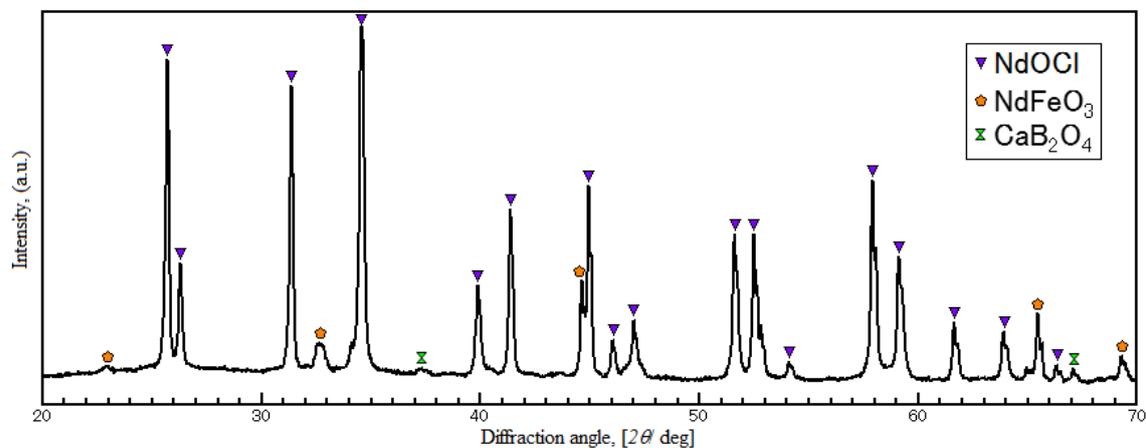


図 1 2 溶融塩中に 7.2ks 浸漬し、エタノール洗浄を行って得られた試料の X 線回折パターン

#### 【試料#1の実験結果(C 坩堝使用)】

これまでの結果から、NdOCl を生成させないようにすることが課題であるとわかった。そこでこの NdOCl が生成する前に還元することはできないか、または生成した NdOCl を還元

することはできないか、という考えから、還元初期に短時間に大電流を流すという方策を試みた。

実験の方法として、表面積の極めて大きな C 坩堝（電極表面積  $196\text{cm}^2$ ）をアノード電極として用い、同様の定電位電解を行った。これはアノード側でガス発生があり、ガス境膜が反応の律速段階になっている懸念があったので、これを払拭し、カソード側の電流密度を高くして単位時間当たりの Ca 発生量を高める方策である。

図 1 3 は、その電流-時間曲線を示している。比較のため、アノード電極に C 棒を用いた際の電流-時間曲線（図 6）も同時に示す。電流値は、炭素電極を用いると還元初期に  $5.0\text{A}$  程度という高い値を示し、定常値として  $4.0\text{A}$  程度を示している。定常値は、図 6 のときに比べ約 4 倍大きい値であった。これは、アノードに表面積の大きな炭素坩堝を用いることにより、アノードの表面積に起因する反応律速が緩和されたためだと考えられる。

図 1 4 は、得られた試料の XRD を示している。図 1 4 から、ここまで検出されなかった金属 Nd の回折ピークが初めて検出された。したがって、依然として  $\text{NdOCl}$  は多量に存在するが、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  や金属 Nd の存在を確認することができるようになり、本リサイクル法確立への実験的アプローチに対して解決の糸口が見え始めた。

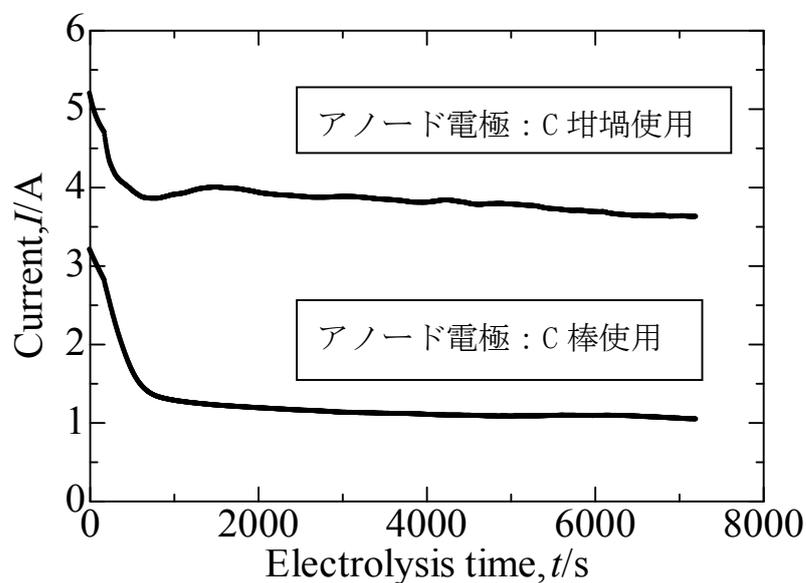


図 1 3 炭素坩堝を用いて 7.2ks の定電位電解を行ったときの電流-時間曲線

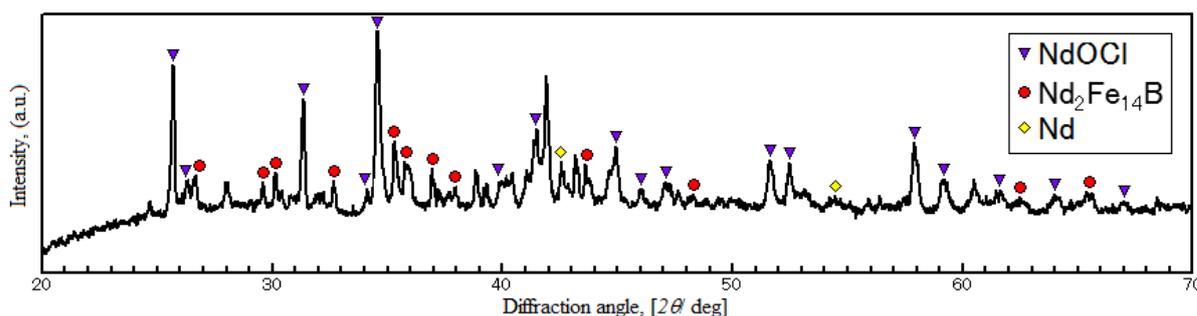


図1 4 炭素坩堝を用いて 7.2ks の定電位電解後、  
純水洗浄を行って得た試料の X 線回折パターン

### 【試料#2の実験条件】

これまでネオジウム磁石スクラップの還元を目指し実験を重ねてきた。そして、ようやくその方向性が見え始めた。しかし、残念ながら使用してきた出発試料# 1の残量が底をついたため、同様の工程で生じる新たな試料を中電レアアース社に発注し、これを試料# 2として扱うこととする。

スクラップ試料の均一性、再現性は本稿の論点外であるが、同種の試料を入手することは技術的に極めて困難なことであり、スクラップリサイクルの技術開発を困難にしている所以である。本研究でも試料# 1と# 2の相違は想定した以上に大きくなった。よって、これを機にこれまでの知見から、試料# 1で様々な工夫を施し最適な条件をしらべたので、この条件から試料# 2を用いた実験を進めた。以下にその変更点を示す。

図1 5は、試料# 2に用いた実験炉を模式的に表したものである。新試料# 2の成分表は表3に示す。

新試料# 2に対する新しい対策を列記すると、下記のとおりである。

- ① アノードには炭素坩堝を用い、これによりアノード表面積によるアノード反応律速状態を解消し、かつ相対的にカソード電流密度を高める。
- ② 熔融塩の組成を  $\text{CaCl}_2\text{-}2\text{mol\%CaO}$  とし、 $\text{CaCl}_2\text{-}0.5\text{mol\%}$ では生じたかもしれない炭素坩堝使用時の過剰な反応による Ca 不足を解消する。
- ③ 炭素坩堝内部に絶縁用アルミナ板を敷き、試料の入ったバスケットの底部と炭素坩堝底部との余分な通電を抑制する。バスケット底部に析出する Ca を有効に利用することは難しいにもかかわらず、バスケット底部と坩堝の間には電流力線の集中による余分な電流があるため、これを抑制するためである。
- ④ 試料を封入する Ti ネットを 2 重に巻き、炭素坩堝使用時の過剰な反応によって損傷を受ける Ti ネットの耐久性を上げる。同時に試料の脱落防止に効果があると期待できる。

- ⑤ Ar ガスの通気量を 2 倍にし、炉内に充満する CO<sub>2</sub> ガスを極力除去する。残留している CO<sub>2</sub> ガスは酸素量低減の妨げになると懸念されるためである。

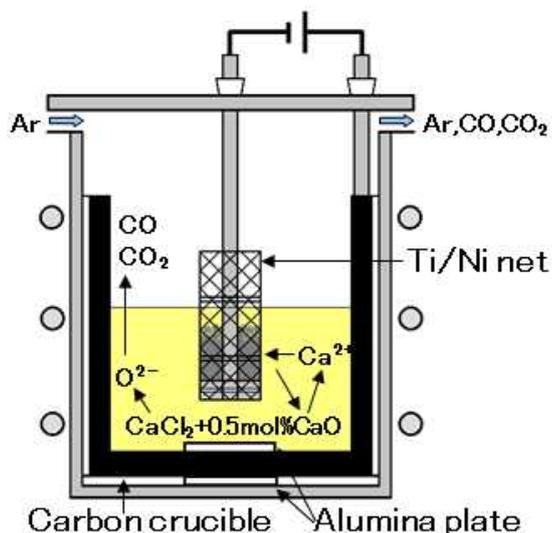


図 1 5 実験炉の模式図

表 3 試料 # 2 の成分表

試料 # 2	Nd	Pr	Dy	Co	B	Al	Cu	Ca	Mg	Ti	
mass%	22.408	4.574	2.533	0.511	0.718	0.154	0.066	0.005	0.005	0.001	
	Mn	Si	Cr	Ni	Zr	Ga	Sn	C	O	N	Fe
mass%	0.03	0.065	0.004	0.002	0.004	0.026	0.017	0.051	4.55	0.6827	bal.

#### 【試料 # 2 の実験結果 (電解時間 7.2ks)】

上述の変更点を含め、定電位電解を 7.2ks 行った際の電流-時間曲線を図 1 6 に示す。図 1 3 と比べると、初期の電流値と定常値に大きな違いはみられないが、定常状態に移行するまでの時間が 0.7ks 程度から 3ks 程度へと長くなっていた。これは、金属 Ca の生成量が増加したためと考えられる。

次に XRD により測定した結果を図 1 7 に示す。NdOCl の回折ピークは少なく、この試料は Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B を主相としていることがわかる。

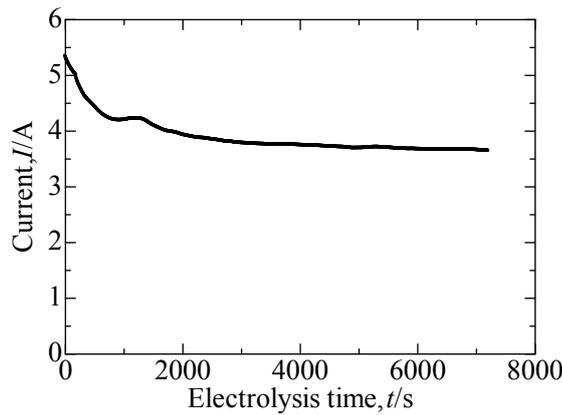


図16 試料#2を用いて7.2ksの定電位電解後、  
エタノール洗浄を行って得た試料の電流-時間曲線

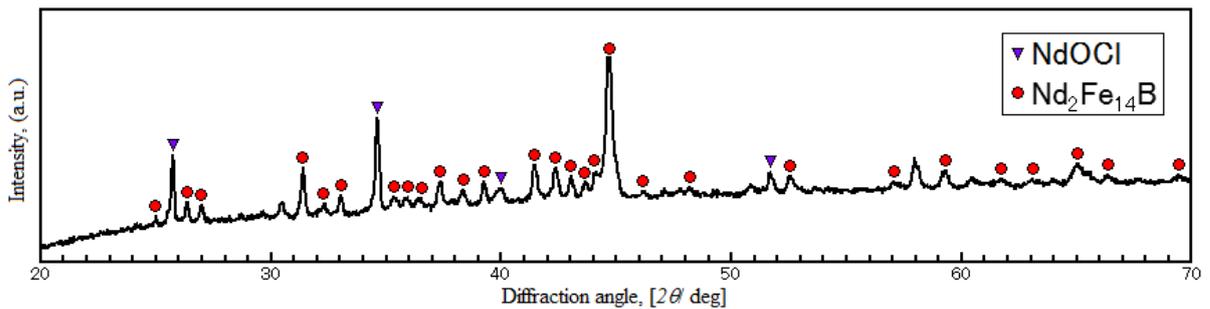


図17 試料#2を用いて7.2ksの定電位電解後、  
エタノール洗浄を行って得た試料のX線回折パターン

#### 【試料#2の実験結果(電解時間14.4ks)】

上述と同様の定電位電解を14.4ks行った際の電流-時間曲線を図18に示す。図18を見ると電流挙動に乱れが生じていることがわかる。特に、反応後期にもかかわらず電流値が上昇しているときは、通常の電解反応では考えづらいことである。これは炭素発生が多くなったときに発生する現象であると理解される。すなわち、Ca発生と脱酸速度のバランスが悪いために、Caが過剰になった場合には炭素生成が促進される。このように過剰に生成した炭素は、熔融塩中では上部に浮上して溜まっていき、その炭素を通じて二つの電極間に電流が流れるようになるために、このような時間と共に増加する電流挙動になってしまうものと考えられる。安定

しない電流値も炭素粉末間の電氣的結合が弱く、気泡の炸裂とともに電氣的な回路が変化すると考えると説明が付く。陽極表面に気泡が発生することに起因して電流が大小に触れる現象である、「アノード効果」での説明は難しい。

また、このとき得られた試料の XRD 測定結果を図 19 に示す。電解時間が長いほうが、粉末試料の大部分に  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  を生成しており、 $\text{NdOCl}$  の存在も非常に少なくなった。

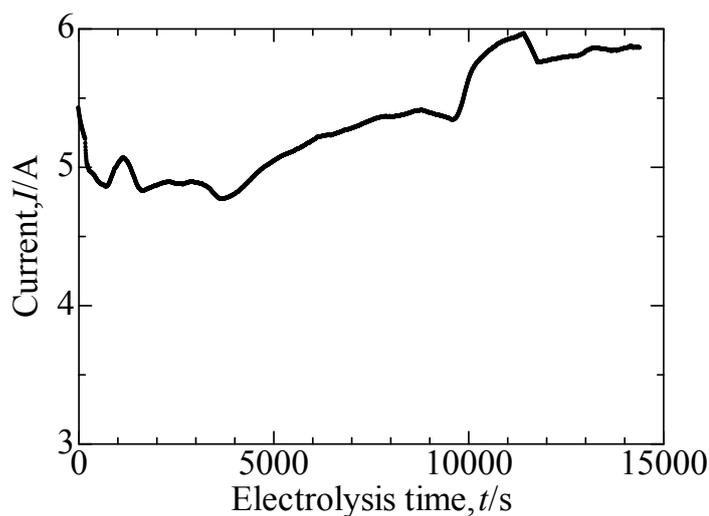


図 18 試料 # 2 を用いて 14.4ks の定電位電解を行った際の電流-時間曲線

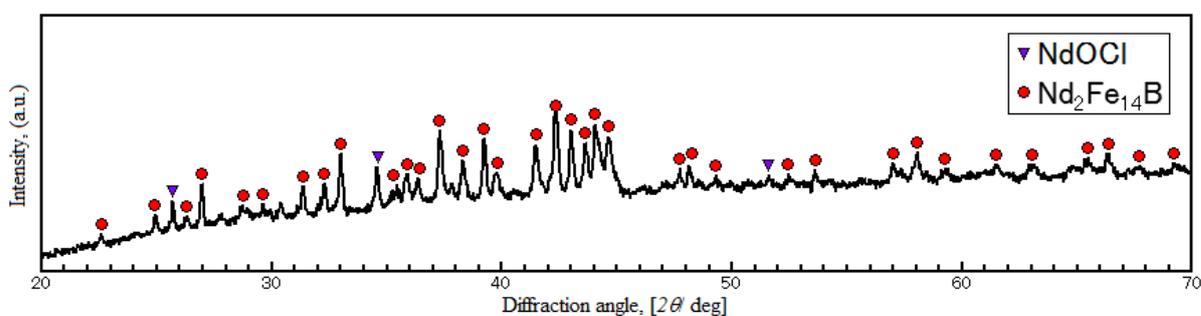


図 19 試料 # 2 を用いて 14.4ks の定電位電解後、エタノール洗浄を行った試料の X 線回折パターン

#### 【試料 #2の実験結果(電解時間 28.8ks)】

上述と同様の定電位電解を 28.8ks 行った際の電流-時間曲線を図 20 に示す。図 18 のときと同様の電流挙動を示しており、こちらも炭素過剰生成に起因するものと考えられる。また、このとき得られた試料の XRD 測定結果を図 21 に示す。

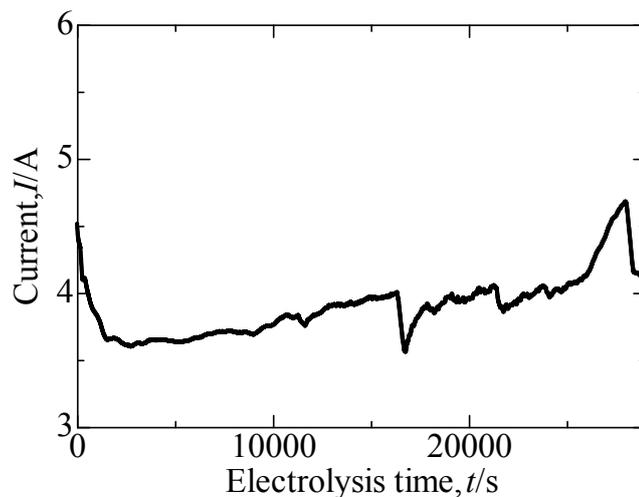


図 2 0 試料 # 2 を用いて 28.8ks の定電位電解を行ったときの電流-時間曲線

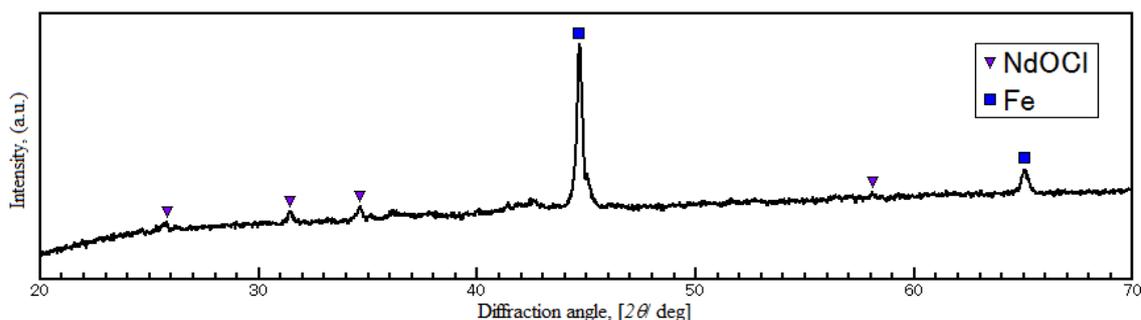


図 2 1 試料 # 2 を用いて 28.8ks の定電位電解後、  
エタノール洗浄を行って得た試料の X 線回折パターン

### 【試料 # 2 の実験の酸素濃度】

表 4 に試料 # 2 の電解時間 7.2、14.4ks における、それぞれの酸素濃度分析結果を示す。試料 # 1 の実験に比べ、試料 # 2 に存在する酸素はもともと 4.55% と低いものの、電解還元によって非常に低い酸素濃度の試料を得ることが可能になった。また、電解時間が長いほどその酸素濃度は小さく、1.1mass% 酸素の試料が得られたことは特筆に値する。

表 4 試料 # 2 の電解時間 7.2ks および 14.4ks において得られた試料の残留酸素濃度

	電解時間7.2ks	電解時間14.4ks
酸素濃度	2.0mass%	1.1mass%

## 【結論】

以上の研究結果より、 $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  熔融塩中における定電圧電解を用いた Ca 熱還元法によって、ネオジム磁石スクラップの還元が可能であることがわかった。ただし、Nd のような還元しにくい物質を多く含有するために、例えば炭素坩堝使用によりカソード電流密度を高めることによって Ca を多く生成できる環境が必要であった。また、水に溶解しやすい物質、酸化しやすい物質に対しては、エタノールの使用がそれらの除去に必須であった。

今後は電解時間を増やすと共に、より効率的に Ca が生成できる条件を模索し、適切な非水溶媒を探索して凝固塩を効率よく、かつ試料への酸素汚染なく、酸素を除去していくことで、ネオジム磁石スクラップの高速な還元、一層の低酸素化を実現していきたい。