

# 環境研究総合推進費補助金

3K143005

「熔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」

名古屋大学 未来社会創造機構  
神本 祐樹

研究期間:平成26～28年度  
研究費総額:34,323,000円  
研究分担者:無し

# 背景(希土類元素)

Nd-Fe-B磁石(ネオジム磁石)

レアメタルリサイクル優先鉱種: Nd、Dy

- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
- NdはPrとジジム合金としても用いられる
- Dyは耐熱性付加のために粒界相に添加

価格: Dy >> Nd (8~10倍程度)

産地: Nd... 広範囲に分布(主産地は中国)

Dy... 中国江西省(イオン吸着鉱)



希土類元素は、放射性元素と共存(イオン吸着鉱をのぞく)

→ 放射性元素の処理が課題

希土類の産出は90%程度が中国⇒一極集中状態(95%→86%へ低下)

→ 新たな希土類鉱山開発が推進(休止鉱山の再稼働)

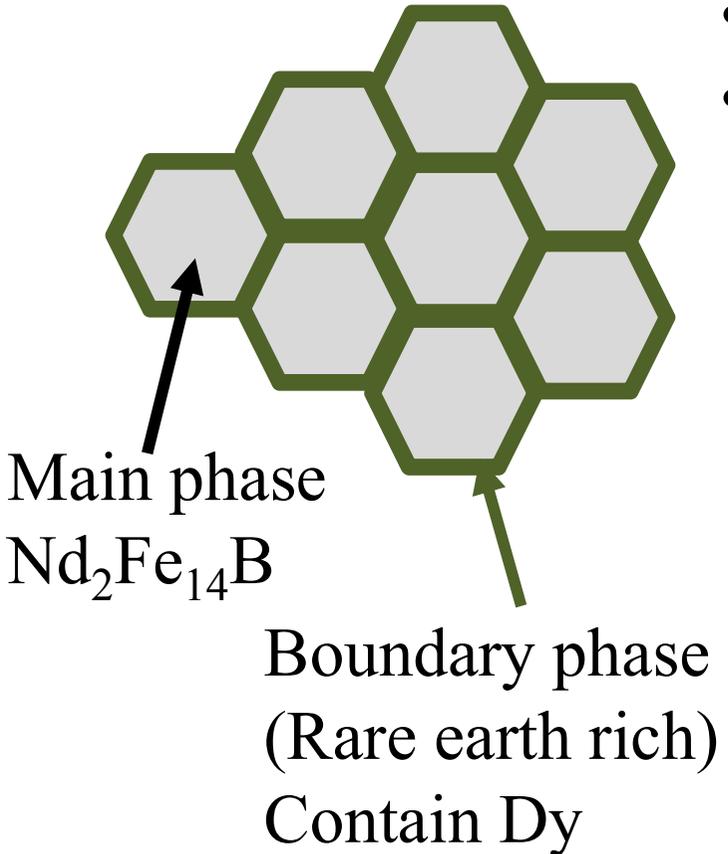
希土類金属の輸入量は2009年以降、増加

中国からの輸入量は一定、ベトナムから増加(リサイクル品)<sub>2</sub>

# ネオジム磁石のリサイクル

使用先: モーター

- ハイブリッドや電気自動車など
- エアコン等の家電
- ハードディスクドライブ



制度や仕組み、方法の確立

- 製品からのネオジム磁石の分別・回収技術
- 回収を促す法律の制定と市民への情報の浸透 (家電リサイクル法、小型家電リサイクル法)



廃ネオジム磁石

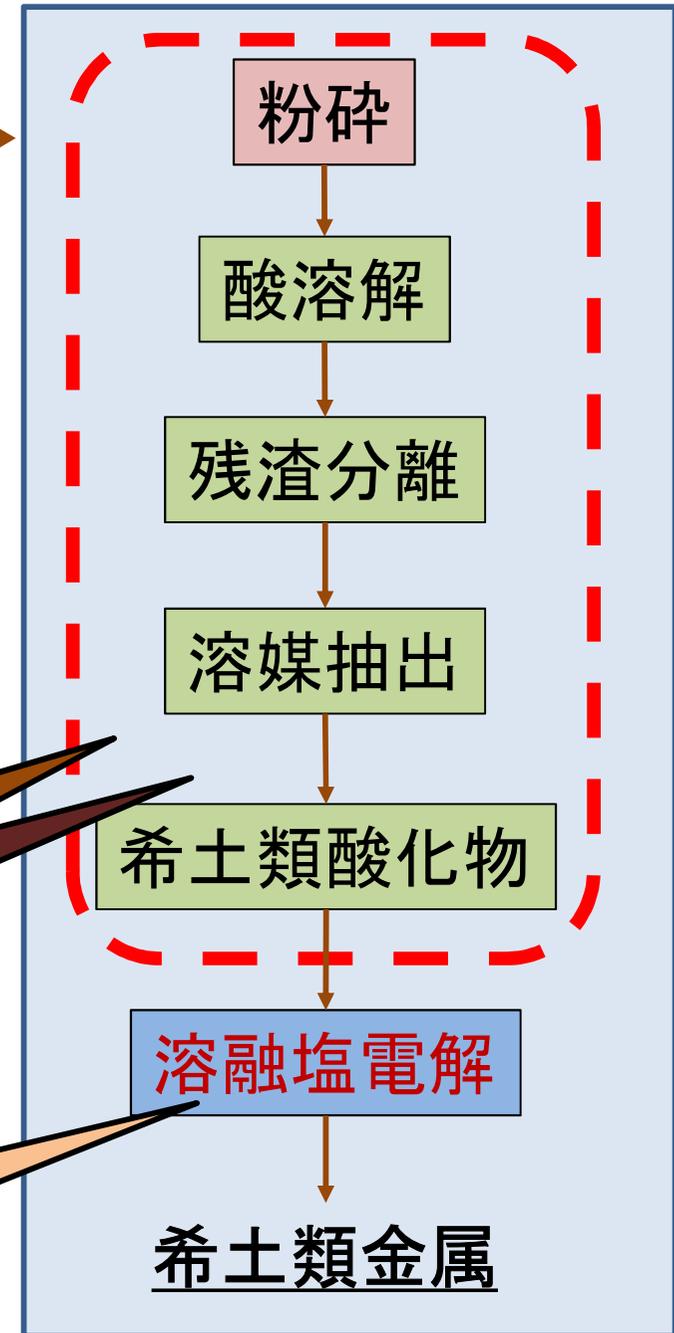
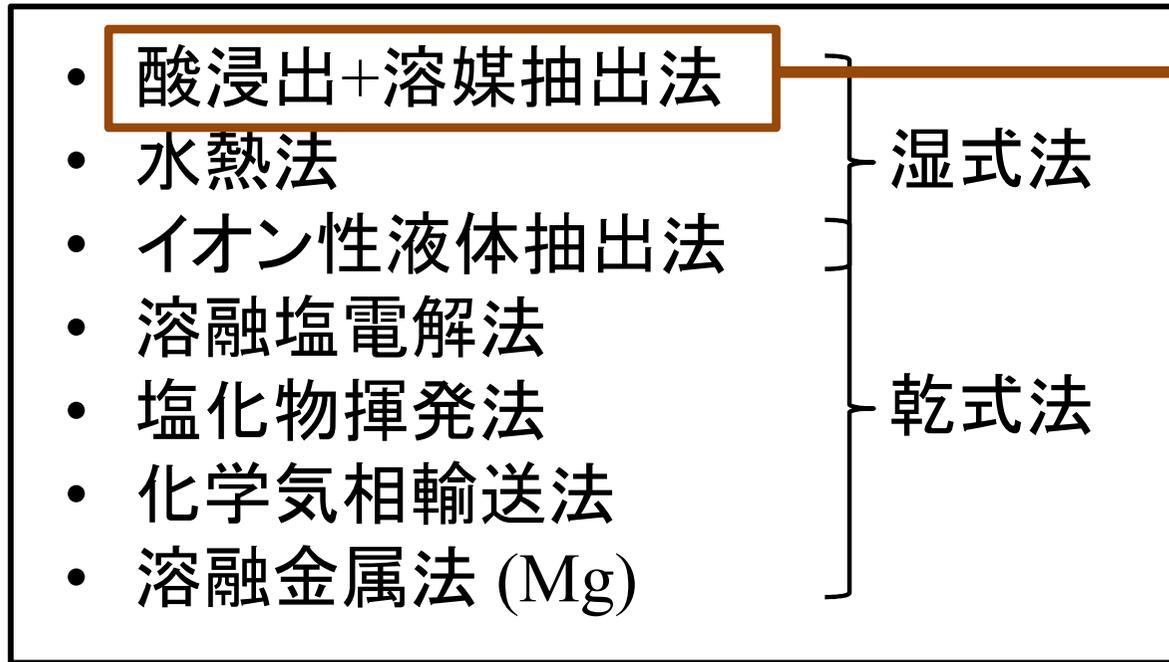
- ✓ 市中からの回収が進行
- ✓ 廃棄物中のDy含有率の低下 (技術革新)



リサイクルとリユースの選択

- ◎ネオジム磁石の技術開発の加速
  - ⇒性能が刻一刻と進化 (省Dy化など)
  - ⇒廃ネオジム磁石のリユースは困難

# 既往のリサイクル技術との違い



本提案プロセスで省略可能

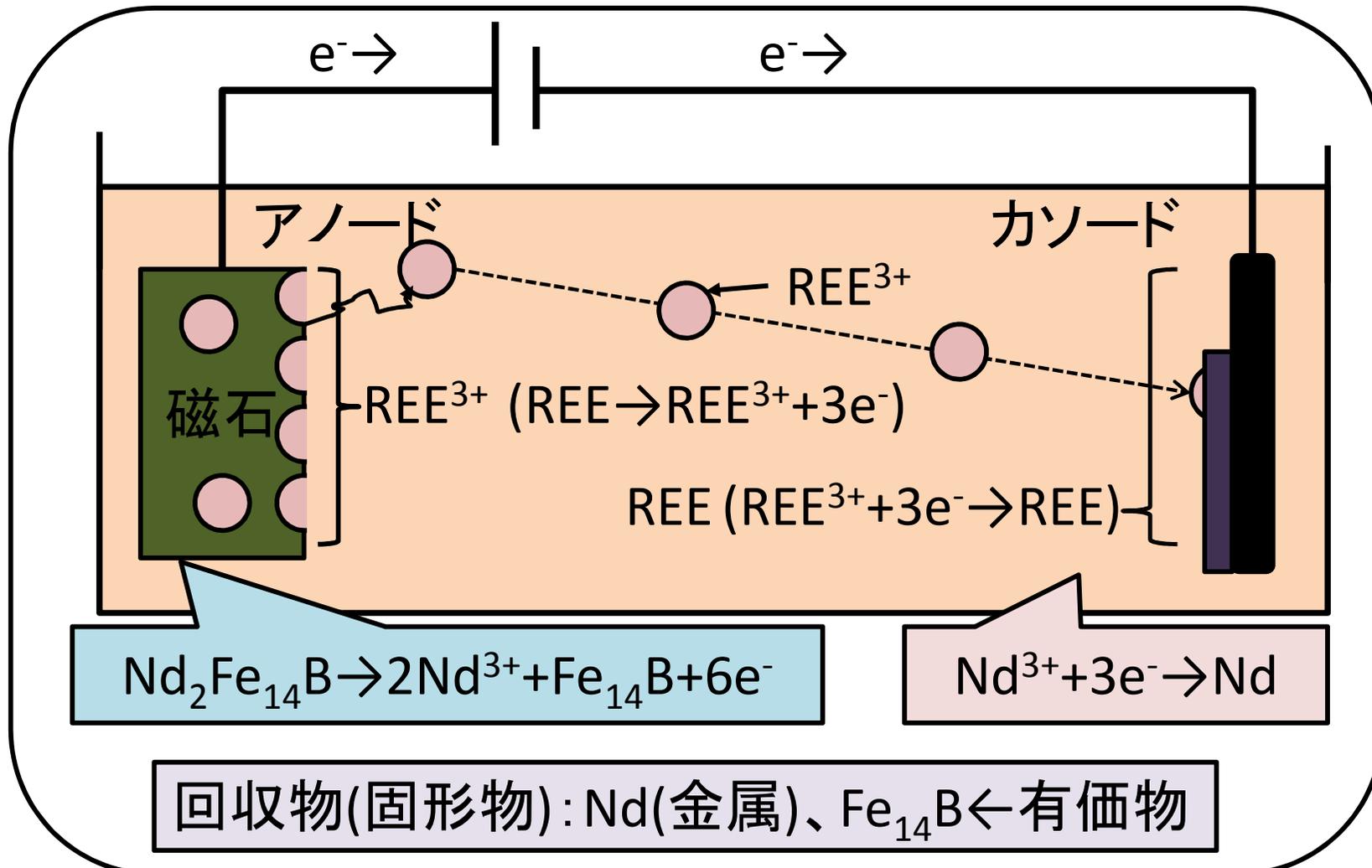
主成分のFeの溶解に多量の酸が必要  
FeやBの処理が必要  
溶媒抽出に有機溶媒を多量に使用

溶融塩電解によって、金属に還元

# 本研究のリサイクルプロセスの概要

アノードで磁石から希土類を浸出

→ カソードで希土類を金属としての回収  
+ DyとNdの分離回収



# 行政ニーズへの適合（申請時）

【重点課題13】レアメタル等の回収・リサイクルシステムの構築

①廃棄物からのレアメタル回収技術開発

優先テーマ④:

使用済み電気電子機器からの有用金属の効率的な回収技術の開発

→ 使用済み電気電子機器等の再資源化の促進に関する法律

特定家庭用機器再商品化法（家電リサイクル法）  
使用済み自動車の再資源化に関する法律（自動車リサイクル法）  
資源の有効な利用の促進に関する法律（PCリサイクル法）

ネオジム磁石使用製品

モータ等：エアコン、洗濯機、冷蔵庫、掃除機、HV、EV、携帯ゲーム、  
携帯電話

HDD等：PC、テレビ、携帯音楽プレーヤー

# 研究目的

本研究では、簡易な装置と操作により低温条件(450°C)下でネオジム磁石から希土類元素の選択的分離回収を検討した。検討項目は以下のとおり。

## ①オキシハライドの生成抑制(電解の安定化)

安定した電解を行うためには希土類元素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。NdやDyが存在しない条件では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(高純度化)

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。

## ③比重差分離によるNdとDyの分離・濃縮(高純度化・分離濃縮)

NdとDyの分離回収が望まれるが、化学的分離は類似した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>)等の低融点金属を液体陰極と、DyとNdの金属への還元と比重差による分離・濃縮を行う。

## ④組成の異なる磁石が混在した条件下での浸出挙動(メカニズムの解明)

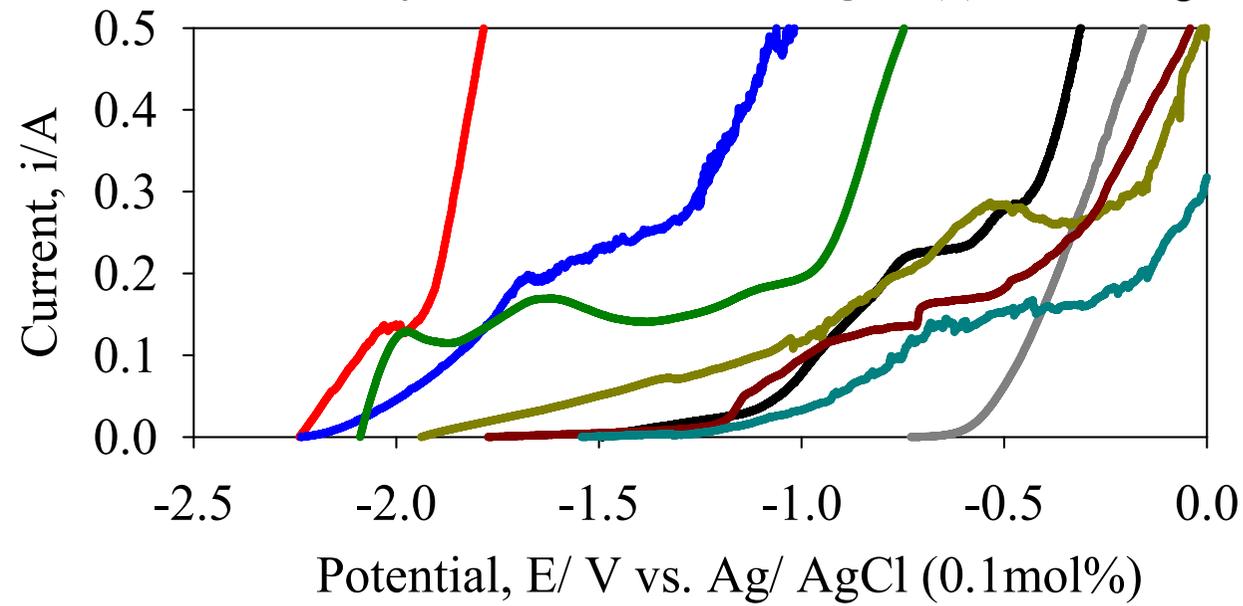
ネオジム磁石のDy濃度は用途によって異なり、磁石の製造方法によっても電気化学的特性が変化することが示唆される。リサイクルの現場には組成の異なる磁石が分別されずに投入されるため、組成等が異なる磁石からの希土類元素の浸出特性の検討が必要である。

# 本研究の成果

- ①オキシハライドの生成抑制(電解の安定化)
  - 脱水条件(真空乾燥、予備電解)の検討によって、NdOClの生成を抑制
- ②セメンテーションによるNdを用いたFeイオンの除去(高純度化)
  - Feイオンのセメンテーション反応による溶融塩中からの除去を確認
  - Alイオンの除去可能性
- ③比重差分離によるNdとDyの分離・濃縮(高純度化・分離濃縮)
  - NdとDy単相での分離を可能とする析出物組織変化を観察
  - 希土類元素毎に低融点金属との融体の結晶組織
  - 三元系でのNdとDyのAlやSn中での挙動
- ④組成の異なる磁石が混在した条件下での浸出挙動(メカニズムの解明)
  - ネオジム磁石から希土類元素が侵出するメカニズムを解明
  - ネオジム磁石から重希土類元素を選択的に侵出する条件
  - 異なる組成の磁石が混在した条件での希土類元素の侵出挙動
  - Zn陰極を用いて、希土類純度が99.5%(Zn等を除く)の合金が回収可能

# 研究サブテーマ④

— Magnet (3)    — magnet (4)    — Magnet (5)  
— Nd    — Dy    — Fe    — Magnet (1)    — Magnet (2)



W.E.: ネオジム磁石  
 C.E.: 炭素棒  
 R.E.: Ag/Ag<sup>+</sup> 0.1N in LiCl-KCl  
 掃引速度: 5mV/s

磁石によってアノード分極曲線が異なる

↓

様々な磁石が混在した条件での電気化学的挙動の解明が必要

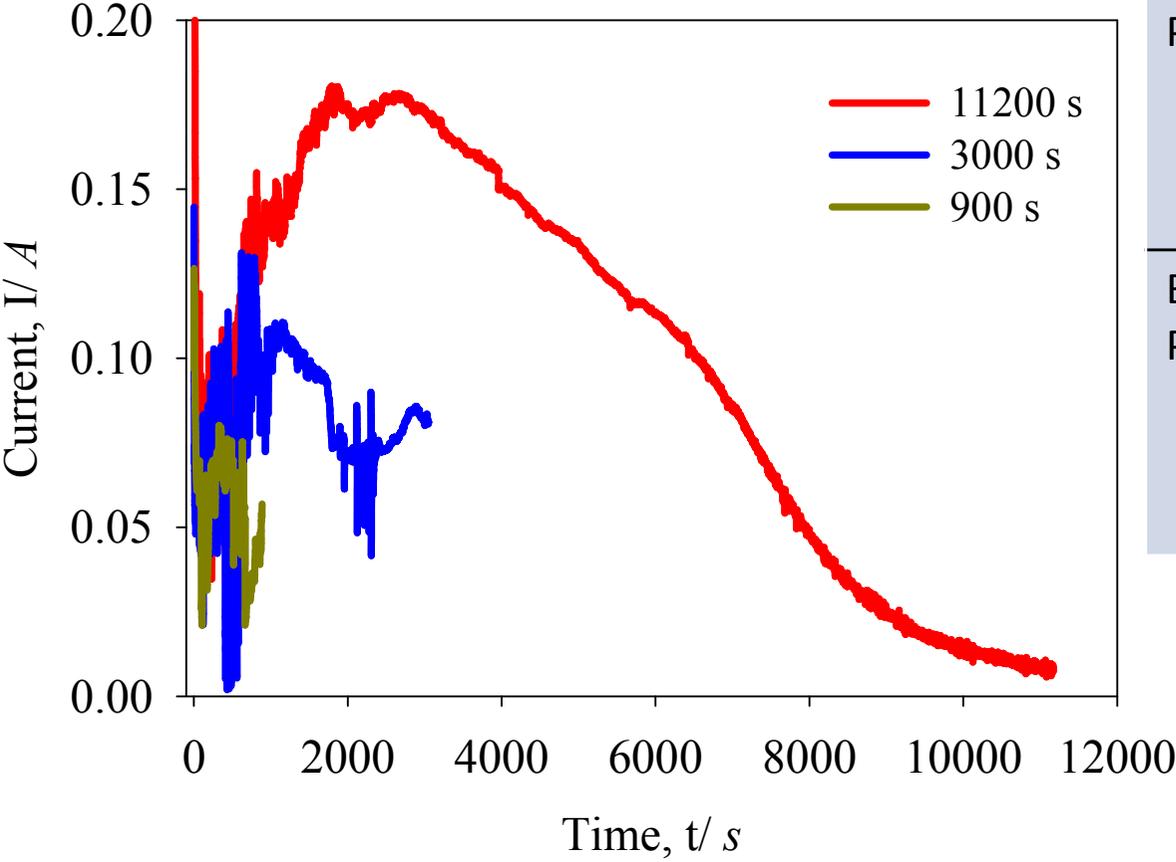
	Nd	Dy	Pr	Fe	B	Al
Magnet (1)	14.3	1.5	7.0	75.7	1.5	-
Magnet (2)	18.0	9.7	3.9	67.0	0.8	0.5
Magnet (3)	20.0	11.7	1.8	64.9	1.3	0
Magnet (4)	21.9	9.1	5.2	62.4	1.3	0
Magnet (5)	25.5	0.5	7.9	64.5	1.6	0



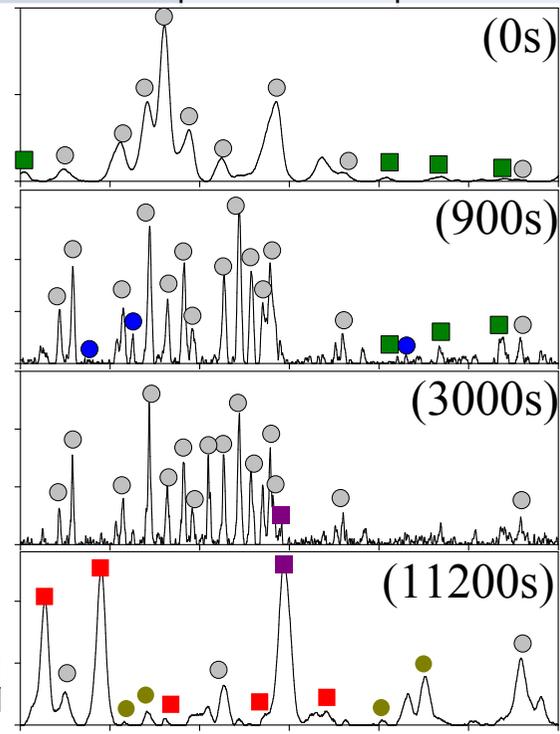
磁石からの希土類元素の侵出挙動(機構)の解明が必要

# 研究サブテーマ④

-1.0V



mol %		Nd	Dy	Fe
Main Phase	0 s	20.99	0.00	79.01
	900 s	24.94	0.00	75.06
	3000 s	19.75	0.00	80.25
	11200 s	1.98	0.00	98.02
Boundary Phase	0 s	49.00	46.63	4.37
	900 s	43.66	36.93	19.51
	3000 s	18.91	5.54	75.54
	11200 s	1.92	0.00	98.08



- Fe<sub>3</sub>B
- Nd
- Dy
- Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B
- Nd<sub>4.5</sub>Fe<sub>82.5</sub>B<sub>12.5</sub>
- Fe<sub>0.9</sub>B<sub>0.08</sub>

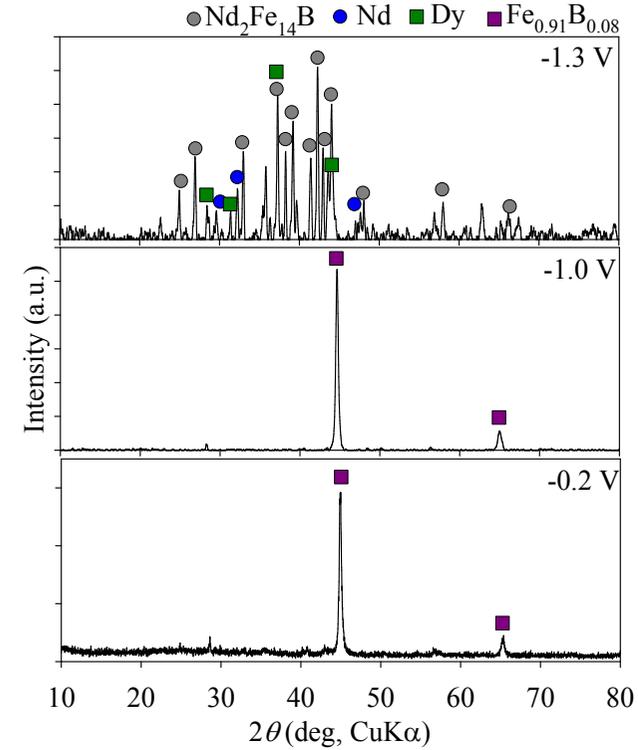
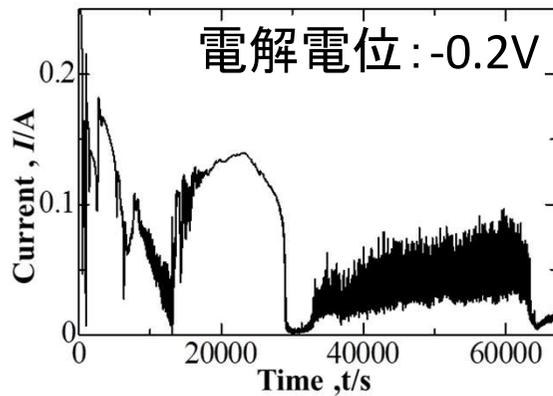
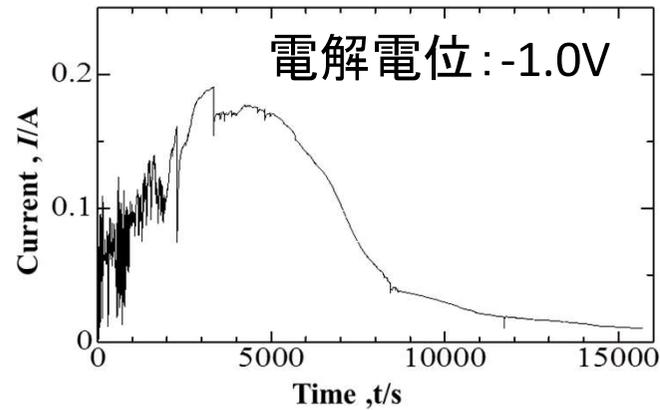
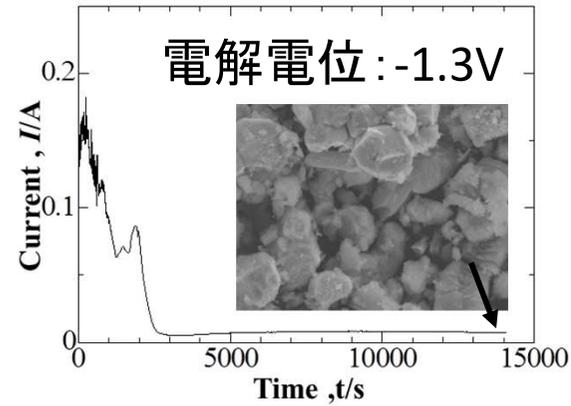
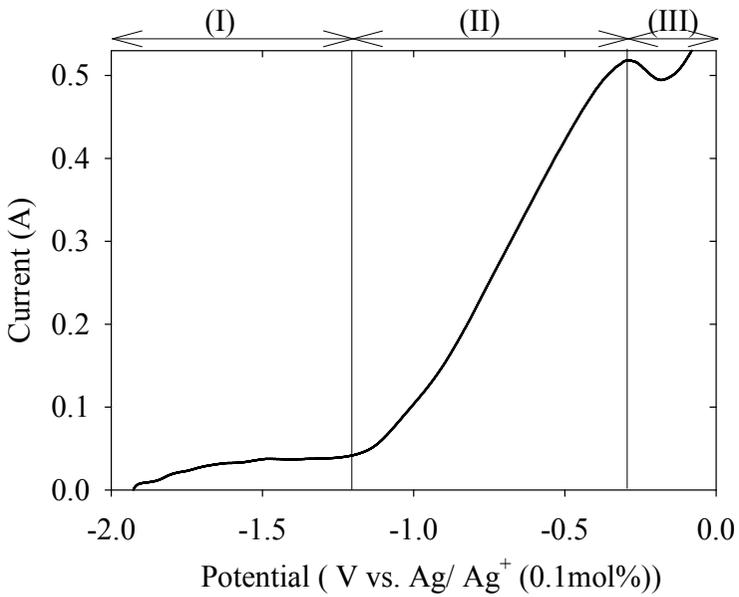
表面の粒界相からの希土類元素の侵出

磁石の構造の崩壊を伴う  
内部の粒界相からの希土類元素の侵出

主相からの希土類の元素侵出

30 35 40 45 50 55 60  
2θ (degree, Cu Kα)

# 研究サブテーマ④

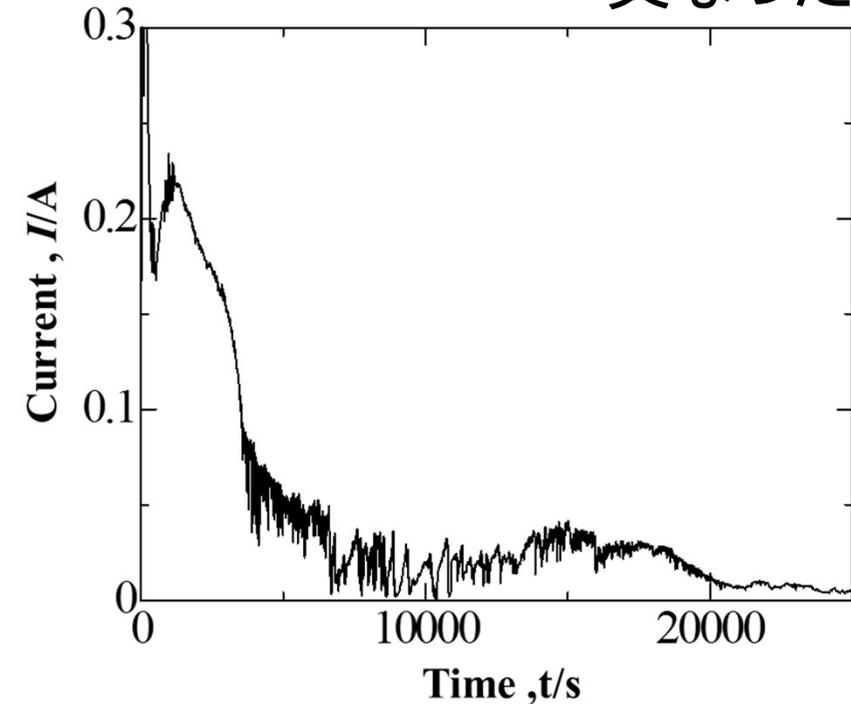


	Nd	Dy	Pr	Fe	B	Al
-1.3V	23.1	0.5	3.2	71.3	1.3	0.6
-1.0V	1.9	0.4	0.5	95.0	1.7	0.5
-0.2V	3.3	0.1	1.0	89.0	6.0	0.6
Magnet (6)	26.3	0.5	4.3	66.2	1.2	0.7

- I. 粒界相からの希土類元素の侵出
- II. 主相からの希土類元素の侵出
- III. 主相からのFeの侵出

# 研究サブテーマ④

## 異なった磁石の同時電解



磁石：2種類を各1g  
\* Taかごで保持  
電気量：1180C



電解後は、  
磁石①、②ともに希土類元素がほぼ全て侵出  
磁石が混在した条件でも、同様の侵出挙動

		Nd	Dy	Pr	Fe	B	Al
電解前	Magnet (7)	27.1	0.5	4.2	66.2	1.2	0.7
	Magnet (2)	20.0	11.7	1.8	64.9	1.3	0.3
電解後	Magnet (7)	1.4	0.1	0.2	95.9	2.1	0.3
	Magnet (2)	1.1	0.7	0.1	95.5	2.0	0.6

## 研究成果を用いた、日本国民との科学・科学技術対話の活動(研究開始～プレゼン前日まで)

### ③大学・研究機関の一般公開での研究成果の講演

実施日	主催者名	講座名	開催地	参加者数	講演した「研究成果」、「参加者との対話の結果」等
H26.9.12	プラスチックリサイクル化学研究会	第17回研究討論会プログラム	愛知県	100名	<ul style="list-style-type: none"> <li>・溶融塩電解を用いて、ネオジム磁石からの希土類の回収という成果につき講演。</li> <li>・参加者から他のレアメタルリサイクルへの本技術の展開に関する質問があった。</li> </ul>

### ④一般市民を対象としたシンポジウム、博覧会、展示場での研究成果の講演・説明

実施日	主催者名	講座名	開催地	参加者数	講演した「研究成果」、「参加者との対話の結果」等
H26.5.30	中部経済連合会	第13回NEXT30産学連携フォーラム	愛知県	50名	<ul style="list-style-type: none"> <li>・溶融塩電解を用いて、ネオジム磁石からの希土類の回収という成果につき講演。</li> <li>・参加者からコストに関する質問があった。</li> </ul>
H.27.1.29	中部経済局	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	愛知県	50名	<ul style="list-style-type: none"> <li>・溶融塩電解を用いて、ネオジム磁石からの希土類の回収という成果につき講演。</li> <li>・参加者から技術の実用性に関する質問があった。</li> </ul>

## 本課題の成果に係る「査読付」論文(国際誌・国内誌)の発表

執筆者名	発行年	論文タイトル	ジャーナル名等
Y. Kamimoto, G. Yoshimura <i>et al.</i>	2015	Leaching of Rare Earth Elements from Neodymium magnet using Electrochemical method	Transactions of the Materials Research Society of Japan, (40), pp. 343-346
Y. Kamimoto, T. Itoh <i>et al.</i>	2016	Rare-Earth Elements from Neodymium Magnets Using Molten Salt Electrolysis	Journal of Material Cycles and Waste Management, in press

以上は全て、脚注又は謝辞に「環境省」・「環境研究総合推進費」・「課題番号」を記載。

## 本課題の成果に係る「査読付論文に準ずる成果発表」論文の発表 又は 本の出版

執筆者名	発行年	タイトル	ジャーナル・出版社名等

## マスコミ発表(プレスリリース、新聞掲載、TV出演、報道機関への情報提供等)

種類	年月	概要	その他特記事項(あれば)

## 国内外における口頭発表(学会等)

学会等名称	年月	発表タイトル	その他特記事項(あれば)
The 4 <sup>th</sup> 3RINCs	2017.3	Electrodeposition of Rare-Earth Alloy from Neodymium Magnet Scrap using Molten Chloride	
The 3rd 3RINCs	2016.3	Recovery of Rare Earth Elements from Neodymium Magnets Using Molten Salt Electrolysis	

以上は全て「環境省」・「環境研究総合推進費」・「課題番号」を明示。

## 知的財産権

知的財産権の種類	概要(簡潔に)	その他特記事項(あれば)
特許権	熔融塩電解法によってネオジウム磁石から希土類を侵出させ、低融点液体電極内で相互分離と金属への還元を行う	特開2014-51731(P2014-51731A)、平成26年3月20日

## 行政ニーズに即した 環境政策への貢献事例

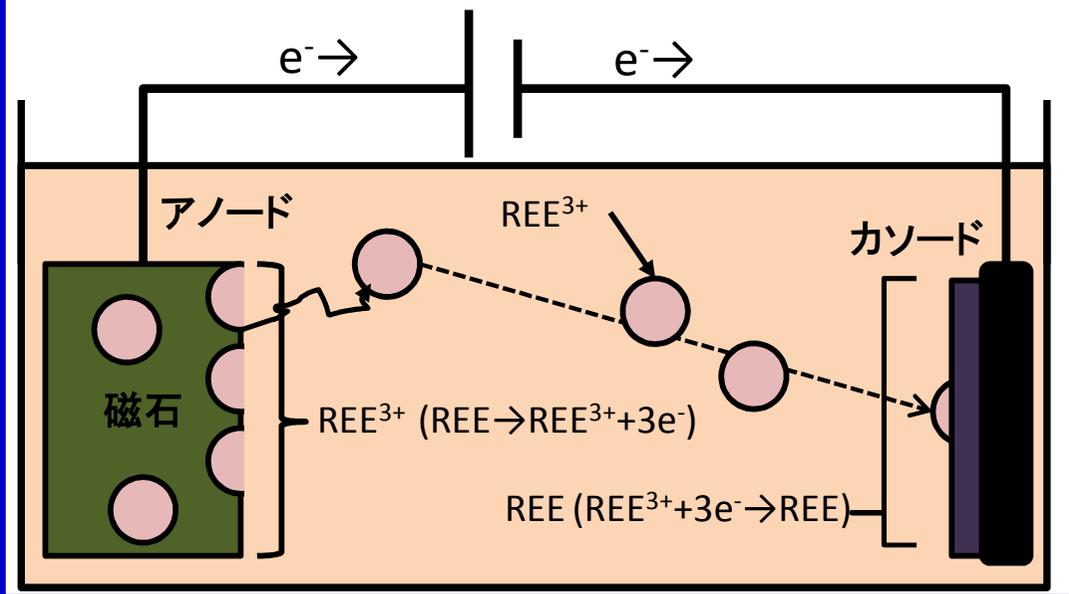
概要(簡潔に)	その他特記事項(あれば)
なし	

## 行政ニーズに即した 今後の環境政策への貢献「見込み」

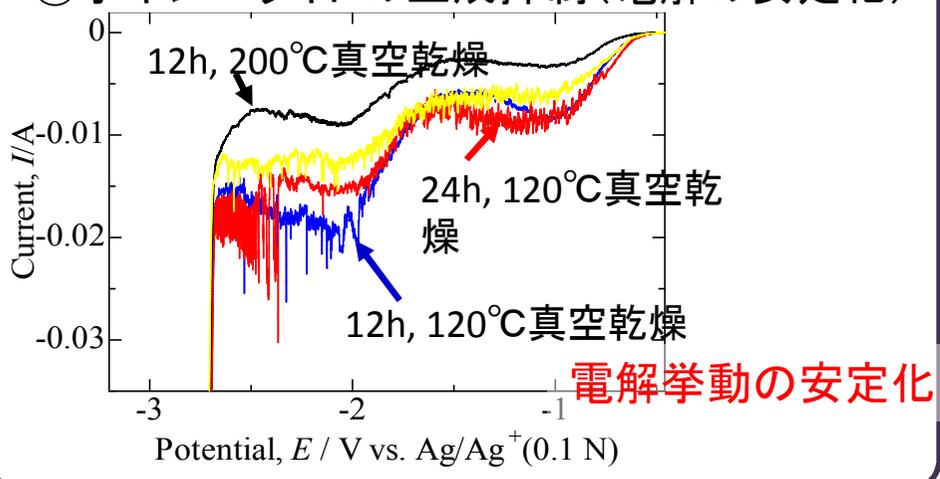
概要(簡潔に)	その他特記事項(あれば)
成果の一つである希土類の電位による選択的侵出は小型家電等のリサイクルの推進に貢献できる可能性がある。	

# 【3K143005】成果の概要

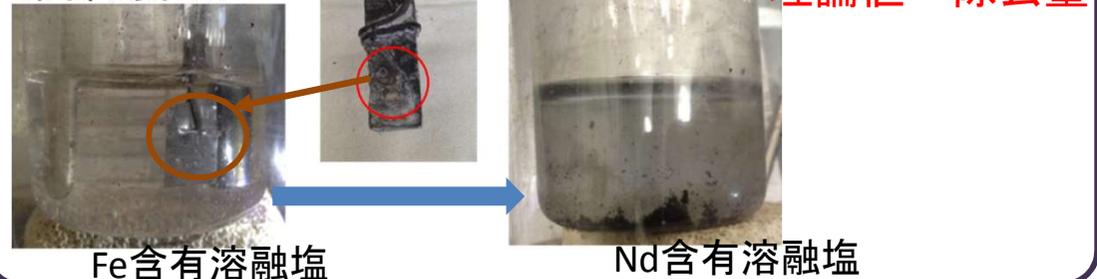
＜これまでの成果＞ 溶融塩電解法を用いてネオジム磁石から希土類元素を単一操作で金属として回収可能



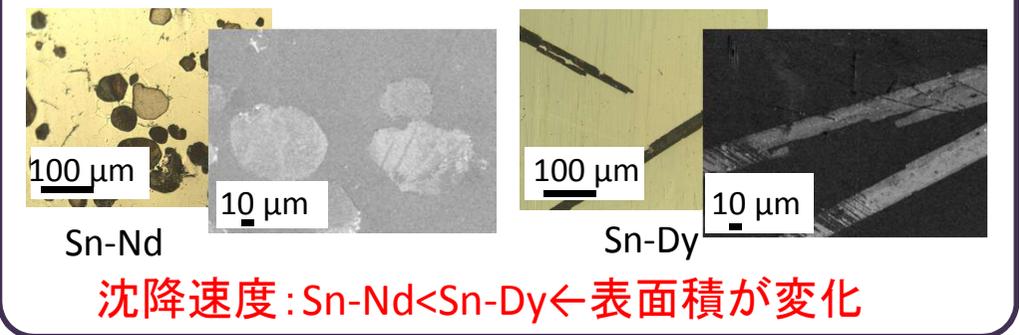
## ① オキシハライドの生成抑制(電解の安定化)



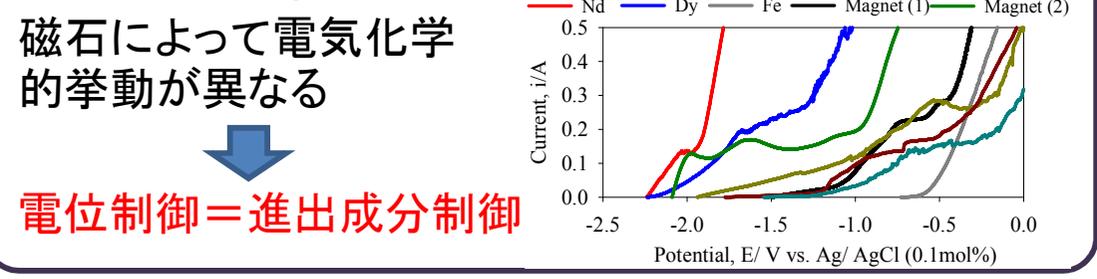
## ② セメンテーション反応によるFeイオンの除去(高純度化)



## ③ 比重差分離によるNdとDyの分離・濃縮



## ④ 組成の異なる磁石が混在した条件下での浸出挙動(メカニズムの解明)



＜本研究で得られた知見＞

- 電位操作で重希土類が添加されている粒界相のみの希土類元素の浸出が可能⇒採算性の向上
- Zn陰極を用いて、希土類純度が99.5%(Zn等を除く)の合金が回収可能