

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

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 27 年 3 月

横浜国立大学 松宮 正彦
横浜国立大学 松本 真哉
和歌山工業高等専門学校 綱島 克彦

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 24 年度～平成 26 年度）

所管 環境省

国庫補助金 42,132,000 円（複数年度の総計）

研究課題名 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

研究期間 平成 24 年 6 月 8 日～平成 26 年 3 月 31 日

研究代表者名 松宮正彦（横浜国立大学）

研究分担者 松本真哉（横浜国立大学）
綱島克彦（和歌山工業高等専門学校）

目次

総合研究報告書概要	4
本文	
1. 研究背景と目的	14
1.1 研究背景	14
1.2 研究目的	16
2. 研究方法	16
2.1 Nd-Fe-B 磁石からの希土類金属回収に向けた基礎的検討	18
2.1.1 前処理工程	18
2.1.2 湿式分離工程	19
2.1.3 希土類含有イオン液体の基礎物性・構造解析	22
2.1.4 イオン液体電析工程	27
2.2 実廃棄物からの希土類金属回収に対するスケールアップ試験	30
2.2.1 前処理工程	30
2.2.2 湿式分離工程	31
2.2.3 イオン液体電析工程	35
3. 結果と考察	36
3.1 Nd-Fe-B 磁石からの希土類金属回収に向けた基礎的検討	36
3.1.1 前処理工程	36
3.1.2 湿式分離工程	39
3.1.3 希土類含有イオン液体の基礎物性・構造解析	46
3.1.4 イオン液体電析工程	67
3.2 実廃棄物からの希土類金属回収に対するスケールアップ試験	85
3.2.1 前処理工程	85
3.2.2 湿式分離工程	89
3.2.3 イオン液体電析工程	95
3.3 実現性評価	100
3.3.1 建浴費評価	100
3.3.2 コスト評価	101
4. 結論	104
5. 参考文献	105
6. 研究発表	107
6.1 論文発表	107
6.2 学会発表	109
7. 知的財産権の取得状況	113
8. 研究概要図	114
9. 英文概要	115

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

研究課題名：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
研究番号：3K123018

国庫補助金清算所要額：42,132,000 円（複数年度の総計）

研究期間：平成 24 年 6 月 8 日～平成 27 年 3 月 31 日

研究代表者名：松宮正彦（横浜国立大学）

研究分担者：松本真哉（横浜国立大学）、綱島克彦（和歌山工業高等専門学校）

研究目的

Nd-Fe-B 廃磁石中の希土類資源は完全に廃棄されており、希土類回収技術は確立されていない。このような社会的情勢下において、我が国の持続的発展に伴う循環型社会形成推進の観点から、希土類資源の安定供給策として、Nd-Fe-B 磁石の再資源化対策は早急に解決すべき課題である。

本研究は廃家電製品類の Hard Disk Drive(HDD)を回収対象とし、「湿式分離工程」と「イオン液体電析工程」の連携により、使用エネルギーが格段に少ない低温電解プロセスで希土類資源を効率的に回収することを目的とする。本研究の中核となる「イオン液体電析工程」では低温電解を実現できるため、熔融塩電解(従来技術)に比べて、電解及び熱エネルギーが約 1/10 に削減できる省エネルギー型プロセスである。

研究方法

本研究ではネオジウム(Nd)及びジスプロシウム(Dy)を金属の形態で回収するプロセス技術において、使用済 HDD を解体した実廃棄物：Voice Coil Motor (VCM)をターゲットとする。本プロセスは Fig.1 に示す「前処理工程」～「湿式分離工程」～「イオン液体電析工程」から構成され、「湿式分離工程」での選択的な希土類浸出と脱鉄処理並びに「イオン液体電析」を利用した省エネルギー指向の電解技術を相互に活用している。

各プロセスの技術的内容及び達成目標を以下に示す。

(I) 前処理工程（解体・分別～熱減磁～メッキ剥離～酸化焙焼～微粉化）

本研究では DOWA エコシステム環境技術研究所と横浜国立大学の相互連携により、kg スケールの VCM 解体～酸化磁粉作製までの効率的な回収・解体作業の確立を目指す。

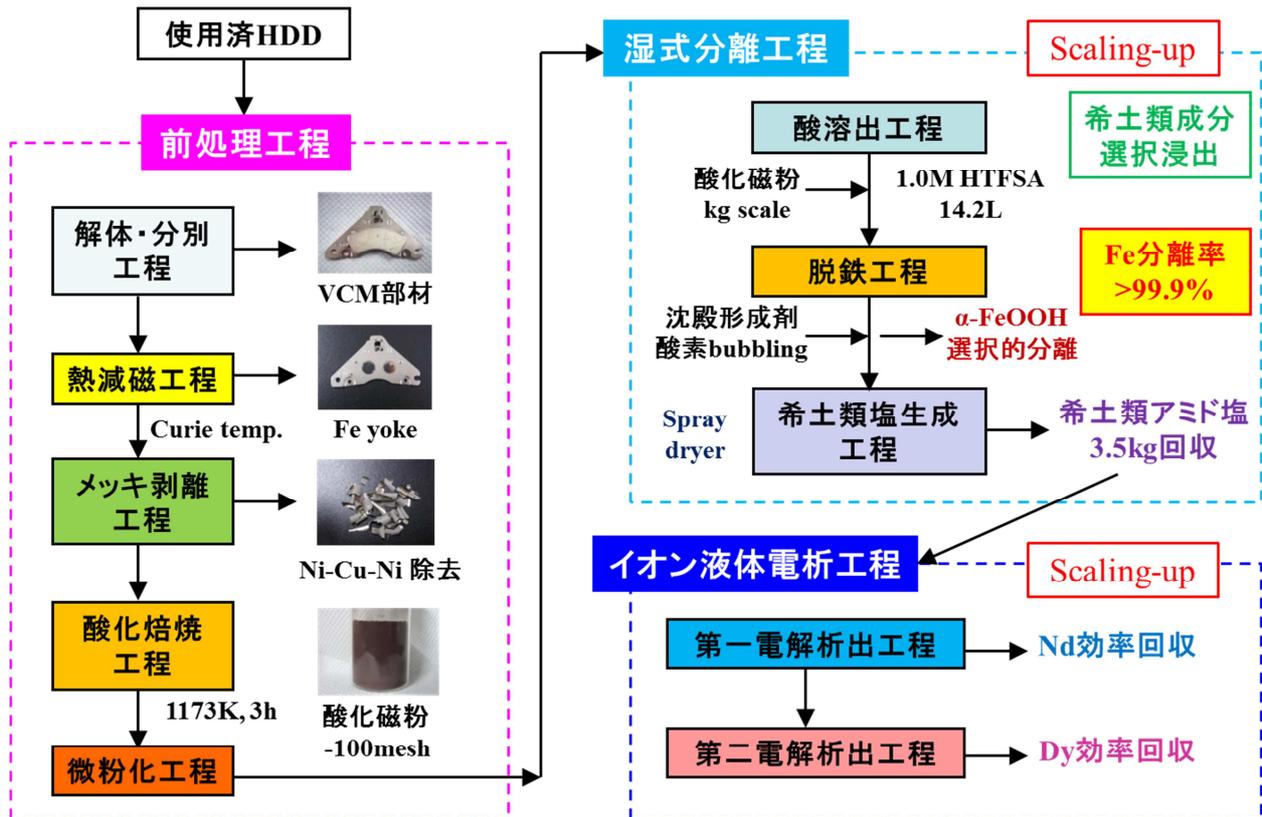


Fig.1 「湿式分離」と「イオン液体電析」を融合した希土類金属回収プロセス

(II) 湿式分離工程（酸溶出～脱鉄処理～希土類塩生成）

DOWA エコシステム環境技術研究所との協力体制の基で、分離処理能力を 10 倍以上にスケールアップさせることを目標とする。スケールアップ時の Fe 分離率は 80% を目標とする。本研究期間内において、2013 年 12 月及び 2014 年 9 月に DOWA エコシステム環境技術研究所(秋田県大館市)にて前処理工程～湿式分離工程のスケールアップ試験を 2 回実施した。

スケールアップ試験の目的は以下の通りである。

- ① 沈殿形成剤：Ca(OH)₂ を利用した脱鉄工程のスケールアップ試験の検証及びスプレードライヤーを利用した希土類アミド塩生成工程の遂行を目的とする。(実施日：2013 年 12 月)
- ② 沈殿形成剤に希土類水酸化物を適用した脱鉄工程のスケールアップ試験及び希土類アミド塩の純度向上を目的とする。(実施日時：2014 年 9 月)

酸溶出工程

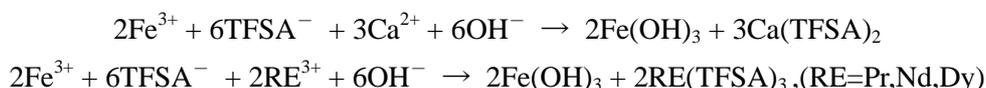
kg スケールの酸化磁粉(2013 年 12 月:0.7kg, 2014 年 9 月:1.7kg)をラボレベルの約 70 倍の酸媒体：1.0M HTFSA 溶液 14.2L (1,1,1-trifluoro-N-[trifluoromethyl]sulfonyl) methane sulfonamide, HN(SO₂CF₃)₂, TFSA=N(SO₂CF₃)₂, 以降、本溶液を HTFSA と略記)に 343K, 200rpm, 20h もしくは 323K, 300rpm, 66h の条件下で溶出させた。また、酸化磁粉中の希土類成分の溶出は以下の反応で進行させた。



Fe₂O₃ と Nd³⁺に対する酸溶液中での溶存形態は電位(E)-pH diagram により判断できるため、2014年9月のスケールアップ試験時に Fe²⁺:Fe³⁺=1.00:9.95 の分析結果に基づき、実際の溶出条件に合致した電位(E)-pH diagram を作成できた。また、酸化焙焼工程で 900℃×3h の条件を採用することにより、Fe₂O₃(hematite)層を優先的に形成させることで、2014年9月のスケールアップ試験時に酸溶出工程において、Nd 溶出率を 91.5%まで向上させ、Fe 溶出率を 5.8%まで大幅に低減することに成功した。

脱鉄処理工程

ラボレベルでの研究蓄積に基づき、スケールアップ試験では以下の条件下で脱鉄処理を実施した。まず、酸素 bubbling 処理を流量：1.5L/min の条件下で 2h 行い、Fe²⁺を Fe³⁺に転換させた。その後、沈殿形成剤として Ca(OH)₂ もしくは RE(OH)₃ を投与して、pH=4.75 の条件下で鉄系水酸化物沈殿：[Fe(OH)_x]^{3-x} を選択的に生成させた。ここで、脱鉄反応は以下に基づいて進行する。



沈殿形成後、高分子系凝集剤を添加した後、吸引ろ過により未反応の酸化磁粉及び鉄系水酸化物沈殿：[Fe(OH)_x]^{3-x} を固液分離した。

希土類塩生成工程

本工程のスケールアップ試験ではスプレッドライヤーによる噴霧熱乾燥法を適用することで、kg オーダーの希土類塩生成を試みた。具体的には、脱鉄処理後の希土類溶出液(約 14L)を流速：7.25ml/min, 最大熱風温度：448K にて噴霧させ、希土類アミド塩を効率的かつ大量に生成させた。

(Ⅲ) イオン液体電析工程

本研究では希土類アミド塩をイオン液体電解液に溶解させて、定電位電解で Nd の電解回収を実施した。特に、Nd 電析工程において、電解回収時の電流効率 80%以上を目標とする。

Nd 電解析出試験では不活性雰囲気下(水分量 1.0 ppm 以下)に保持したグローブボックス(DBO-1KP-YUM01, MIWA)内で三電極式電解法により実施した。Fig.2 に示した通り、電極構成では陽極に減磁処理済の Nd-Fe-B rod を使用し、Vycor glass 製フィルターを有するアノード管中に保持することで、電解液との導電性を維持したまま電解液から隔離させた。このような電解セル構造にすることで、Nd-Fe-B rod の溶解に伴う Fe(II)の電解

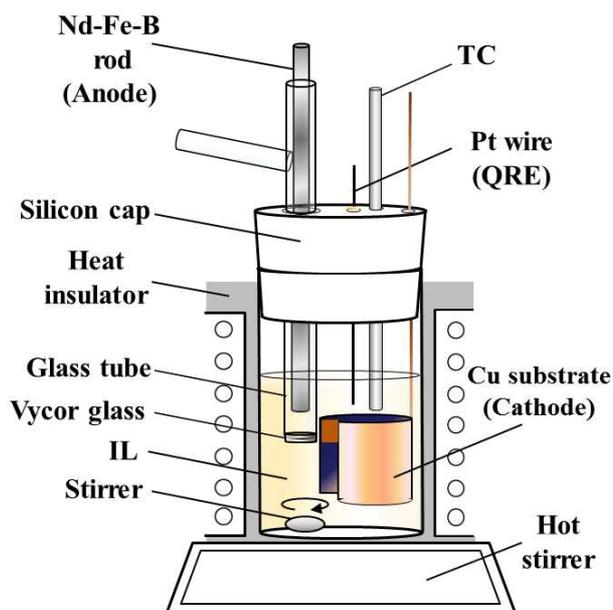


Fig.2 イオン液体電析法での Nd 回収用セル

浴中への拡散を抑制している。陰極には Cu 基板を使用し、同材質のリード線を連結させた。本電解セルにおける各電極反応は以下の通りである。

(陽極) $\text{RE}(0) \rightarrow \text{RE}(\text{III}) + 3\text{e}^-$ 及び $3/2\text{Fe}(0) \rightarrow 3/2\text{Fe}(\text{II}) + 3\text{e}^-$ [Fe(II)の拡散は Vycor glass で抑制]

(陰極) $\text{Nd}(\text{III}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Nd}(\text{II})$, $\text{Nd}(\text{II}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Nd}(0)$ [Nd(0)は金属形態の Nd を示す]

擬似参照極として熱安定性を有する Pt wire を使用した。Nd 電解試験では電析媒体としてホスホニウム型イオン液体([P₂₂₂₅][TFSA], triethyl-pentyl-phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide)を使用し、上記湿式分離工程で回収した希土類 TFSA 塩を濃度：0.1 mol dm⁻³になるように添加した。

電気化学測定法は Cyclic voltammetry を適用し、作用極：Pt 円盤電極(φ 1.6mm)、対極及び参照極は Pt wire を使用した。電気化学測定結果に基づいて、Nd 電解試験の印加電圧は-3.2V に設定した。電解浴温度：373K での定電位条件下で Nd 電析試験を行い、電極材料の重量変化から陽極側での電流効率を評価した。得られた電析物の評価は SEM/EDX により表面形態の観察と元素分析を行い、酸化状態は XPS により評価した。

結果と考察

(I) 前処理工程 (VCM 解体・分別～熱減磁～メッキ剥離～酸化焙焼～微粉化)

DOWA エコシステム環境技術研究所の協力体制の下で 10kg 以上の VCM 部材を解体・分別～熱減磁処理まで実施できた。また、湿式分離工程のスケールアップ試験で使用する VCM 部材は kg スケールで取扱い、熱減磁～メッキ剥離～酸化焙焼～微粉化まで実施した。最終的に粒径 150μm 以下まで分級処理した酸化磁粉 0.7kg 及び 1.7kg を湿式分離工程のスケールアップ試験で使用した。

(II) 湿式分離工程 (酸溶出～脱鉄処理～希土類塩生成)

酸溶出工程

酸化磁粉を HTFSA 溶液中で溶出させたスケールアップ時の酸溶出工程の様子を Fig.3 に示す。酸化磁粉は 323K, 300rpm の条件下では、酸媒体中で溶出されることが確認できた。また、酸化磁粉中の各金属の溶出挙動を Fig.4 に示す。希土類イオン(Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+})の溶出量は時間とともに増加し、特に Nd^{3+} では初期の溶解速度が速いことが判明した。

本溶出挙動は、酸媒体が鉍酸の場合においても類似の傾向を示しており、酸化焙焼処理に伴う Fe^{2+} 溶出量の抑制効果が示唆された。本酸溶解工程のスケールアップ試験では、反応時間：66h まで溶出処理を実施した結果、Nd 溶出率を 91.5%まで向上させることで希土類成分の選択浸出を実現し、かつ Fe 溶出率を 5.8%まで低減させることに成功した。



Fig.3 スケールアップ試験時の酸溶出工程

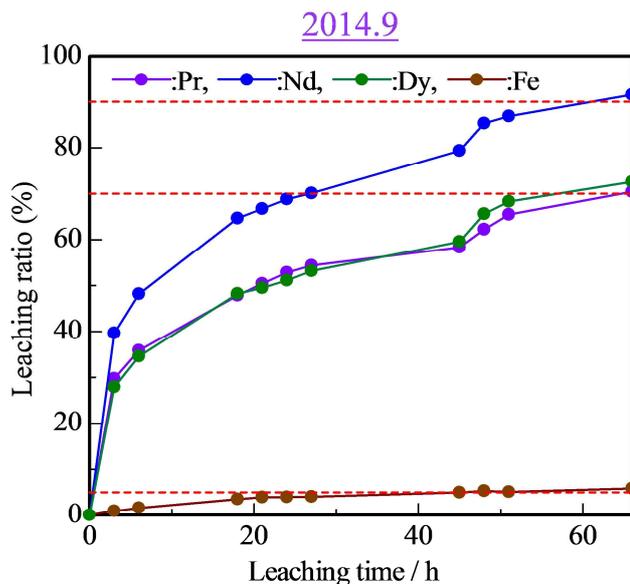
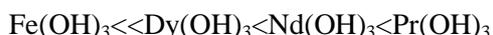


Fig.4 酸溶出工程での各成分の溶出挙動

脱鉄処理工程

アルカリ金属水酸化物(NaOH 等)を沈殿形成剤とした場合、HTFSA 溶液中における Fe(OH)₃ 及び RE(OH)₃, RE=Pr,Nd,Dy の沈殿形成挙動は、以下の順序であることを明らかにした。



本沈殿形成挙動は pH-log[Mⁿ⁺] diagram (M=Fe, Pr, Nd, Dy, n=3)及び各種金属水酸化物の溶解度積の傾向と整合性が取れており、平成 24 年度時点で既に明らかにしてきた。すなわち、選択的に Fe(OH)₃ として沈殿分離できることは検証済みであり、実際にスケールアップ試験にて実廃棄物：VCM 部材に本沈殿分離工程を適用した状況を Fig.5(脱鉄処理前)及び Fig.6(脱鉄処理後)に示した。ICP-AES 分析から Fe 分離率は 99.9%以上であり、2 回のスケールアップ試験においても完全なる脱鉄処理が実現できた。

希土類塩生成工程

2 回のスケールアップ試験では塩生成工程にスプレードライヤーを適用し、効率的に酸成分を除去して、希土類アミド塩を作製した。スプレードライヤーによる各部(回収部・蒸発管部・サイクロン部)の回収率及び得られた希土類アミド塩組成の一覧を Table1 及び Table2 に示した。本スケールアップ試験で回収された希土類アミド塩は 3.57kg であった。また、希土類純度は 96.0wt.%以上であり、3.43kg(=3.57kg×0.96)の希土類成分を回収できた。ラボレベルでは生成収率：90%以上であることが平成 24 年度時点で確認できており、平成 25 年度～平成 26 年度のスケールアップ試験からも希土類アミド塩の生成収率：91.7%であり、kg スケールでの高収率回収が実現できた。

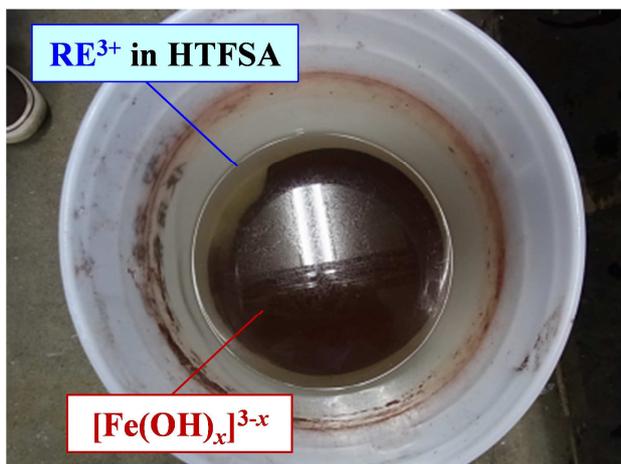


Fig.5 スケールアップ試験時の脱鉄処理前の外観図
上層は希土類溶出液、下層は鉄系沈殿物

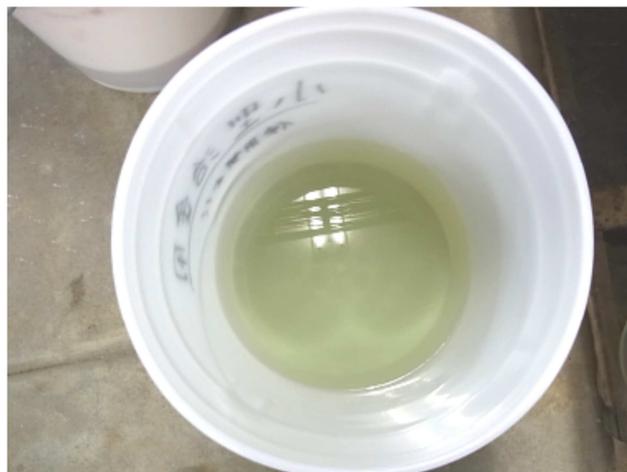


Fig.6 スケールアップ試験時の脱鉄処理後の外観図
薄青緑色の溶液はNd³⁺に特有の着色

Table 1 スケールアップ試験時のスプレードライヤーによる連続的な希土類塩回収試験結果

No.	脱鉄処理後 HTFSA/L	回収部金属塩 回収量/g	回収部 収率/%	蒸発管部 収率/%	サイクロン部 収率/%	ブロー吸引 Loss/%
1	0.15	35.10	67.64	11.65	3.14	17.57
2	0.30	73.25	70.58	11.23	2.89	15.30
3	0.45	110.81	71.19	13.53	3.42	11.86
4	0.60	154.13	74.26	12.78	2.82	10.14
5	0.75	201.97	77.85	10.74	3.18	8.23
6	1.05	273.85	75.39	12.89	2.93	8.79
7	1.20	314.59	75.78	13.01	2.78	8.43
8	1.20	320.62	77.24	12.87	3.62	6.27
9	1.20	321.73	77.50	12.56	3.45	6.49
10	1.20	325.64	78.44	12.67	3.24	5.65
11	1.20	329.89	79.47	12.94	2.85	4.74
12	1.20	328.74	79.19	12.48	2.97	5.36
13	1.30	387.83	86.24	7.46	2.05	4.25
14	1.30	393.32	87.46	7.35	1.96	3.23
Total	13.1	3571.5	77.02	11.73	2.95	8.31

総回収量：3.57kg 収率：91.70%(=77.02+11.73+2.95)

Table 2 スプレードライヤーで生成した希土類アミド塩の組成分析結果
(2014年9月のスケールアップ試験)

No.	Composition / wt. %					分子量 $M(\text{TFSA})_n$	係数 n	回収量 /g
	Pr	Nd	Dy	B	RE			
1	20.81	72.87	2.48	3.84	96.16	938.15	3.00	35.10
2	20.76	73.55	2.47	3.22	96.78	943.46	3.00	73.25
3	19.80	74.96	2.06	3.18	96.82	943.77	3.00	110.81
4	19.39	74.78	2.46	3.37	96.63	942.11	3.00	154.13
5	19.83	74.58	2.46	3.13	96.87	944.26	3.00	201.97
6	19.80	74.77	2.40	3.04	96.96	944.26	3.00	273.85
7	19.53	74.85	2.53	3.09	96.91	944.71	3.00	314.59
8	19.86	74.87	2.05	3.22	96.78	943.42	3.00	320.62
9	20.01	74.80	2.00	3.18	96.82	943.78	3.00	321.73
10	20.07	74.84	1.99	3.10	96.90	944.52	3.00	325.64
11	21.05	73.93	1.97	3.05	96.95	944.98	3.00	329.89
12	20.10	74.77	2.13	3.01	96.99	945.40	3.00	328.74
13	19.75	74.99	2.16	3.11	96.89	944.45	3.00	387.83
14	20.01	74.73	2.12	3.13	96.87	944.23	3.00	393.32
Ave.	20.06	74.52	2.23	3.19	96.81	943.68	3.00	-----

希土類純度>96.0wt. %

イオン液体電析工程

Nd 電析挙動

電解試験後、Cu 基板には黒色の析出物が得られ、XPSによる解析結果を Fig.7 に示した。Nd 電析物は-0.05 μm と-0.62 μm の深さにおいて、Nd3d_{5/2} スペクトルが検出された。一般に、金属形態のNdは980.5~981.0eVにNd3d_{5/2}ピークを生じ、酸化物形成を生じたNdは981.7~982.3eVと高エネルギー側にシフトすることが知られている。Nd 電析物の最表面層に近い-0.05 μm ではNd3d_{5/2} スペクトルのピークトップは981.5eVであることが判明し、EDX 分析結果(Fig.8)からも明らかのように、Nd 金属層と酸化物層の混在が示唆された。酸化物層形成の要因として、電解浴中の微量水分量の影響が考えられる。

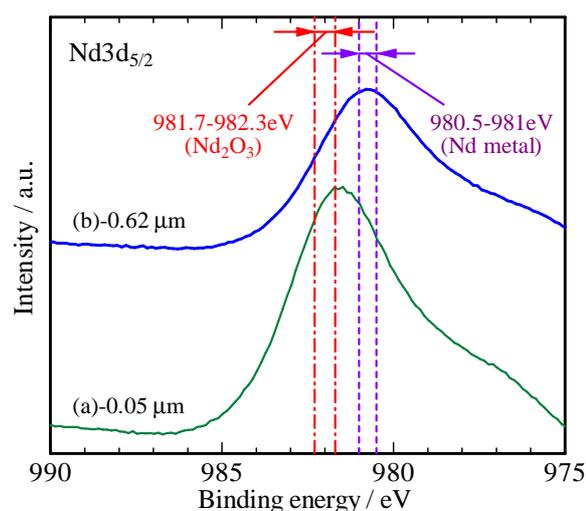


Fig.7 Nd 電析物の XPS 解析結果
電析物の深さ方向(a)-0.05 μm , (b)-0.62 μm

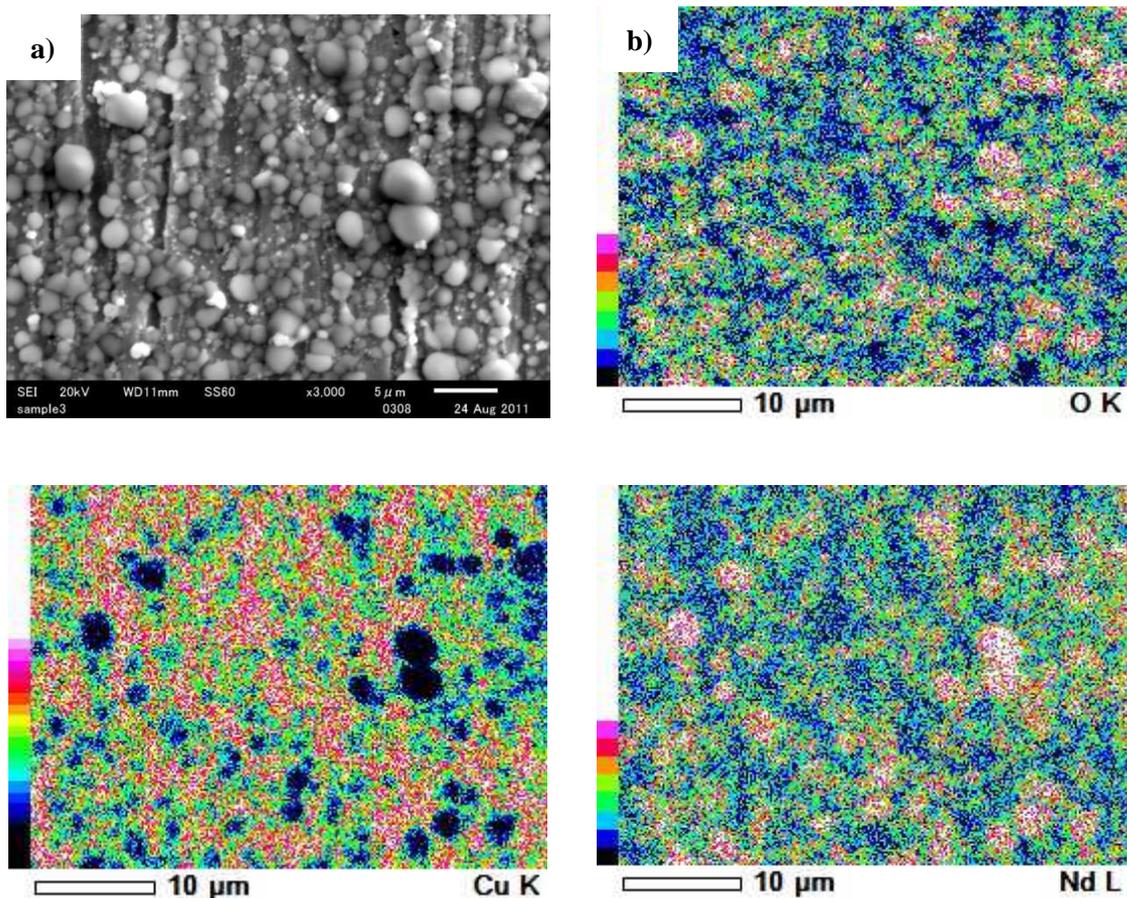


Fig. 8 a) 電析物表面の SEM 像 b) EDX による O, Cu, Nd mapping

次に、電析物表面を Ar etching 処理により研削した場合、電析物の深さ方向を増加させるにつれて、Nd $3d_{5/2}$ エネルギースペクトルは低エネルギー側にシフトしていた。また、C1s, O1s エネルギースペクトルは深さ方向が増加するに従って減少していき、深さ方向-1.75 μm 時点で C1s, O1s の含有量が 0.1% 以下になることを確認できた。この領域においても Nd $3d_{5/2}$ のエネルギースペクトルは検出されており、Nd は金属形態で析出していることを確認できた。

最終的に陰極側の Cu 基板を Nd 電析試験ごとに交換していき、定電位設定条件を保持して連続的な Nd 電解試験を継続させた。合計 8 回の連続的な Nd 電解試験を実施して、総電気量は 2142C であった。8 回の連続的な Nd 電解試験における陽極側の平均電流効率は 87.4% であった。最終的な陰極析出物：1164.3mg を電解回収でき、陰極回収率は 76.3% に達した。

Dy 電析挙動

本研究では上記 Nd(III) の電気化学測定と同様にして、Dy(III) の電気化学的挙動^{7,8)} の解析結果に基づき、Dy 電解析出試験では定電位電解における設定電位を擬似参照極に対して、-3.8V に保持することを決定した。連続的な Dy 電解析出試験(1 回の平均電解時間：約 32.6h、平均積算電気量：128C) を実施した際、電流値は拡散律速に伴い、緩やかな減少傾向を示した後、mA オーダーの電流値に収束した。減磁処理済 Nd-Fe-B 磁石の重量減少から評価した平均電流効率は 92.8% であった。Dy 電析

試験からも黒色の電析物が得られ、本電析物の EDX 分析結果から Dy エネルギースペクトルの他に OK_{α} に相当するピークが検出されていた。スペクトルのピークが低エネルギー側で検出されたことより、電析物中の最表面に分布する Dy 金属の一部が酸化物の形態である可能性が示唆された。また、酸化状態評価と深さ方向解析を実施するため、XPS 解析を行った。Dy 電析物の最表面層と-1.4 μ m の Dy3d_{5/2} スペクトル結果から判断した。金属形態の Dy である場合は 1295.5-1297.0eV に Dy3d_{5/2} ピークを生じることが明らかとなっている。また、酸化物形成を生じた Dy は 1297.0eV よりも高エネルギー側にシフトすることが知られている。本試験における Dy 電析物から-1.4 μ m の深さでは、Dy3d_{5/2} スペクトルのピークトップは 1295.8eV であり、Dy 金属の形態であることが示唆された。

環境政策への貢献

環境政策の中で 3R(Reduce・Reuse・Recycle)政策に関わる法律として、平成 25 年 4 月 1 日から施行されている「使用済小型電子機器等の再資源化の促進に関する法律」がある。本法律の目的は、使用済小型電子機器等の再資源化を促進するための措置を講ずることにより、廃棄物の適正な処理及び資源の有効な利用の確保を図り、生活保障の保全及び国民経済の健全な発展に寄与することと定められている。

本研究開発では DOWA エコシステム環境技術研究所と横浜国立大学の連携により、使用済小型電子機器類に存在する希少金属（特に希土類資源）を効率的に回収して、中国依存脱却を目指した我が国独自のレアアースリサイクル技術の構築を目的としている。使用済小型電子機器類からの希少金属の回収は「都市鉱山」の有効活用として有望視されており、我が国にとって極めて重要な環境政策に位置付けられている。

このように使用済小型電子機器類からの希土類金属回収に関わる研究開発は、諸外国からの希土類依存脱却に向けた国内リサイクルの基盤技術を確立させるだけでなく、希土類資源の中でも金属原価価値が高い Dy に対する電解回収技術は、高付加価値化が可能となり、希土類回収連携事業の展開がより加速されることが期待できる。

本研究では従来の水溶液や有機溶媒とは全く物理化学的性質が異なる新規の環境調和型溶媒「イオン液体」を希土類リサイクルの媒体として適用している。また、希土類成分の溶出～分離～回収までの一連のプロセスを「湿式分離工程」と「イオン液体電析工程」の連携により、簡素化されたプロセスで構成しているため、従来技術の課題点である「廃棄物抑制」と「省エネルギー」を両立できる希土類回収技術である。さらに、イオン液体電析は難燃性・難揮発性・耐還元性の性質を活かして、希土類金属の低温電析を実現できるため、従来技術である熔融塩電解に比べて、電気・熱エネルギーの投与量を約 1/10 に削減できる。すなわち、本研究で開発中の希土類リサイクル技術は、平成 25 年度改正省エネ法に基づくエネルギー使用の合理化に関する観点から環境政策に大きく貢献できることが期待される。

研究成果の実現可能性

平成 24 年度に確立してきた前処理工程～湿式分離工程の研究成果に基づき、平成 25 年度～平成 26 年度は前処理工程～湿式分離工程のスケールアップ試験を連携企業側で 2 回実施した。湿式分離工程では kg スケールの酸化磁粉を処理した上で、酸媒体 14.2L(約 70 倍のスケールアップ)を使用し、

酸溶出～脱鉄処理～希土類塩生成までの湿式分離工程を DOWA エコシステム環境技術研究所(秋田県大館市)で実施した。結果として、希土類含有率>96.0wt.%の高純度希土類アミド塩を約 3.5kg 回収できた。ラボレベルで確立した湿式分離技術を連携企業側で実際の湿式プラントに適用できたことは、早期の実用化に向けた大きな第一歩である。イオン液体電析工程では基礎的な電気化学挙動解析、拡散挙動解析、溶媒和構造解析に留まらず、電位制御下での定電位電解試験を実施することで、Nd 電析物及び Dy 電析物を選択的に回収することに成功した。電極面積を 17.2 倍(250cm²)、建浴量を 22.7 倍(340mL)にスケールアップしたイオン液体電析を浴塩温度：373K、印加電圧：-3.20V で実施し、平均電流効率：70%以上での連続電解が可能であることを明らかにした。このようなイオン液体電析工程のスケールアップ試験を継続することで、既に基盤技術を構築した湿式分離工程との連携要素の技術開発が効率的に進み、実現可能性が高まるものと判断している。

本研究成果は特願 2013-214762「希土類元素の回収方法及び希土類元素の回収装置」(出願人：国立大学法人横浜国立大学, DOWA ホールディングス株式会社)以外に 6 件の特許出願実績を有する。

結論

平成 24 年度はスケールアップ試験に備え、前処理工程、湿式分離工程、イオン液体電析工程に関わる基礎的検討を実施した。酸化焙焼工程では酸化焙焼条件として 900℃×3h×1 回が最適であることが明らかとなり、熱力学的に安定な Fe₂O₃(hematite)層を形成させた上で、Fe₃O₄(magnetite)層の形成を抑制することで、後続の酸溶出工程における Fe²⁺、Fe³⁺の溶出率を 5%程度に留めており、大幅に低減できた。また、イオン液体電析工程に関わる Nd(III)の電気化学的挙動、拡散挙動、溶媒和構造解析を実施することで、ミクロな観点を解析することで適切な定電位条件を導き出した。

平成 25 年度～平成 26 年度は実廃棄物：VCM を kg オーダーで取扱い、前処理工程～湿式分離工程までのスケールアップ試験を連携企業側(DOWA エコシステム環境技術研究所)で 2 回実施した。前処理工程では連携企業側で VCM 部材を解体後、熱減磁～メッキ剥離～酸化焙焼～微粉化及び分級処理を実施し、粒径 150μm 以下の酸化磁粉を kg スケールで作製できた。湿式分離工程のスケールアップを 2 回実施した際、2014 年 9 月の段階では酸溶出工程において、溶出時間:66h で Nd 溶出率 91.5%、Fe 溶出率 5.8%を達成し、希土類成分の選択浸出を実現できた。引き続き脱鉄工程では沈殿形成剤と酸素バブリング処理を適切な pH で実施することにより、Fe 分離率は 99.9%以上を達成し、完全なる脱鉄処理が実現できた。脱鉄処理後の酸溶液から希土類アミド塩をスプレードライヤーで噴霧熱乾燥させて、希土類純度 96.0wt.%以上の希土類アミド塩を約 3.5kg 回収できた。本工程における生成収率は 91.6%を実現し、90%以上を維持できた。

イオン液体電析工程では、希土類アミド塩を溶解後、373K の低温にて定電位電解条件；-3.2V で 8 回の連続的な Nd 電解試験を実施した。総電気量は 2142C に対して、陽極側の平均電流効率は 87.4%であった。最終的な陰極析出物：1164.3mg を連続的に電解回収でき、陰極回収率は 76.3%に達した。得られた電析物の XPS による深さ方向解析では、最表面層には O1s ピークが検出され酸化物層と Nd 金属層の混在が示唆されたものの、深さ方向を-0.62μm まで増加させるに伴い、炭素及び酸素含有量が著しく減少し、Nd 金属の含有率が増大するという Nd 純度向上が確認できた。さらには Dy の連続電解試験から得られた黒色電析物を XPS 解析した結果、深さ方向の増加とともに Dy 金属量が増大していた。平均電析時間 32.6h において、陽極側の平均電流効率：92.8%を実現できた。

1. 研究背景と目的

1.1 研究背景

2010年9月の尖閣諸島問題を発端として、中国政府の輸出規制が懸念される希土類資源の安定確保は国家規模での方策が求められており、希土類リサイクルは代替材料開発や備蓄増大に続く三大重要テーマに相当する。また、希土類資源の逼迫問題及び地球規模での環境保存意識が高まりつつある中で、我が国独自の環境調和型希土類回収技術の開発は極めて重要な課題である。近年の環境調和型指向の技術開発が進展しつつある社会的情勢下において、我が国の持続的発展に伴う循環型社会形成の推進に基づき、廃棄物抑制かつ使用エネルギー削減型のリサイクル技術が必要な状況である。

希土類資源を金属の形態で回収できる従来技術として、乾式法が挙げられる。乾式法の代表的な回収技術として熱還元法と熔融塩電解法があり、Table1-1に示している。これらの従来技術の研究履歴は長く、基礎研究から蓄積された熱力学データベースが豊富に存在する。また、中国で事業化された実績もあり、回収技術としての基盤は確立されている。

Table1-1 希土類金属回収の既存技術である乾式法について

回収技術	課題点
乾式法Ⅰ（熱還元法）	アルカリ金属等の活性金属の安定性に課題 還元反応に要する熱エネルギーが膨大
乾式法Ⅱ（熔融塩電解法）	高温腐食を抑制できる高強度材料が必須 高温制御に伴う熱エネルギー消費が莫大

上記乾式法の場合、希土類元素を金属の形態で回収するため、NaやCaのような活性な金属種を1000℃以上の高温媒体中で反応させる必要があり、この高温制御に伴う膨大な熱エネルギーの投与による消費エネルギー問題が残存している。一方、熔融塩電解法を用いる場合、電解浴にはハロゲン化物融体を使用するが、特にフッ化物系希土類融体での電解回収では1500℃以上の高温に維持する必要があり、莫大な熱エネルギーを消費せざるを得ない。また、融体を加熱する際には不活性雰囲気を用いることが多く、雰囲気制御設備が必要であるだけでなく、反応装置系及びプロセス全体の安全面を配慮した大規模設備の構築も必要となる。このように、希土類金属回収の既存技術では「二次廃棄物抑制」と「使用エネルギー削減」という近年の環境調和型技術に必要不可欠な重大要素を克服することに困難を生じているのが現状である。

本研究では従来の水溶液や有機溶媒とは異なる特性を有する新規の環境調和型溶媒（イオン液体）を希土類回収の媒体として適用している。また、希土類成分の溶出から濃縮・分離・回収までの一連のプロセスを湿式分離法と電気化学的手法を連結させた簡素化プロセスで構成することにより、従来技術の課題点である「廃棄物抑制」と「省エネルギー」を実現できる希土類回収技術を構築することを目指している。さらに、イオン液体は難燃性・難揮発性であるだけでなく、耐還元性に優れているため、環境調和型指向であり、安全性の高いプロセスを構築できる点も本研究の独創性の1つである。

近年、希土類磁石はハイブリッド自動車用の駆動モーターやHDD用のVCM(Voice Coil Motor)などのハイテク機器類に使用されており、ネオジム磁石の生産量(Fig.1-1)は今後も更なる増加傾向にある。また、Nd, Dyの輸入価格(Fig.1-2)については、2011年～2014年にかけて変動性が極めて大きいことは明らかである。このような社会的情勢において、中国依存脱却に向けて我が国独自で希土類資源を安定した状態で供給・確保できるリサイクル技術を確立することは極めて重要である。

また、近年の環境調和型時代の到来から、次世代向けリサイクル技術は環境負荷低減型であり、省エネルギー指向の技術開発が望まれている。本研究では実廃棄物であるVCMのような廃磁石から希土類成分の効率的な分離・回収方法として、「イオン液体電析法」[1-10]を主軸とした研究開発を進めてきた。

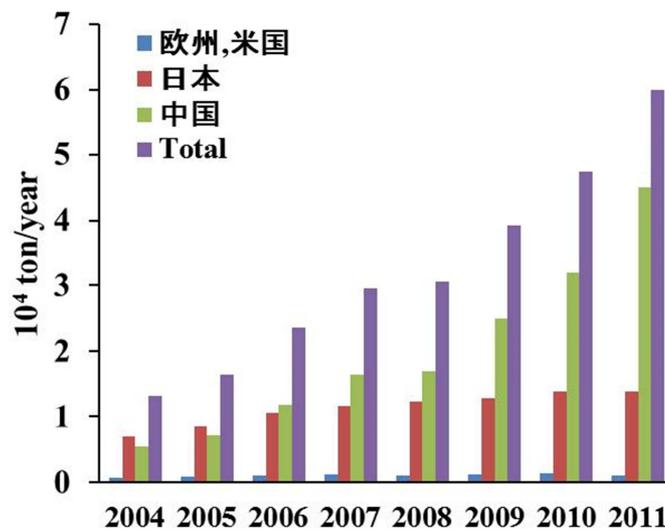


Fig.1-1 ネオジム磁石の生産量

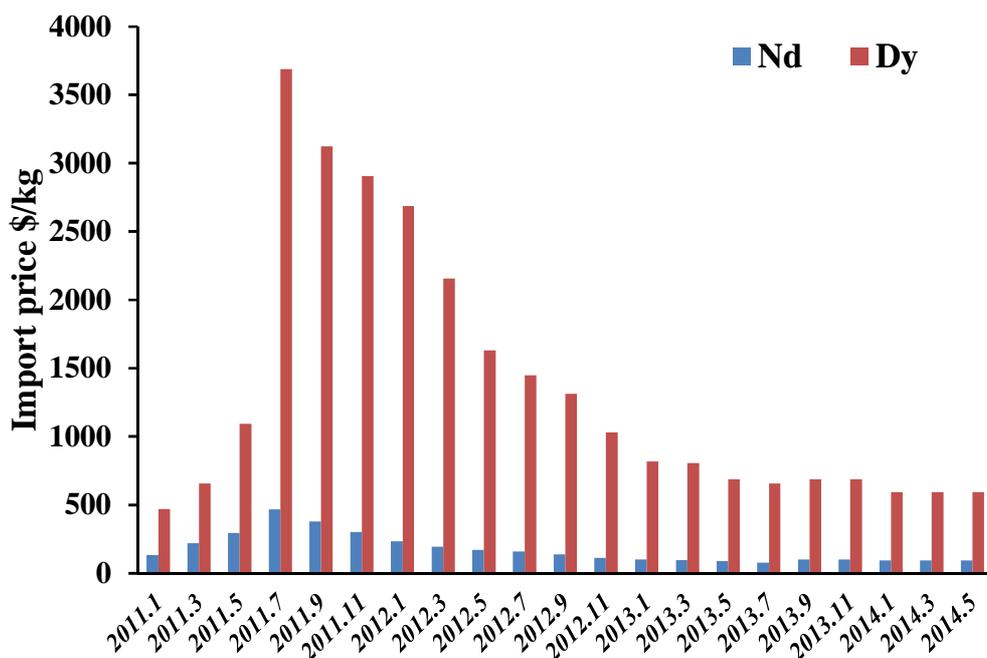


Fig.1-2 ネオジム、ジスプロシウムの輸入価格の変動

1.2 研究目的

近年、希土類資源の安定供給策は国家規模での迅速な対応が求められており、我が国独自の希土類リサイクル技術の開発は極めて重要な喫緊の課題である。また、我が国の持続的発展に向けて、廃希土類磁石のバックエンド対策は必要不可欠な要素である。そこで、本研究ではグリーンケミストリー指向の「イオン液体」を電析媒体に応用した新規の「イオン液体電析法」を核とする希土類回収技術の基盤構築を開発目的としており、「湿式分離」技術と連携させることで、実廃棄物からの希土類金属回収に対応できる技術開発を目標とする。さらに、本技術は「廃棄物抑制」と「使用エネルギー削減」を両立できる観点から環境配慮指向の省エネルギー技術である。

本研究では使用済 HDD 中のボイスコイルモーター(VCM)の構成部である希土類磁石をターゲットとしており、以下の主要な工程により希土類成分（ネオジウム、ジスプロシウム）を効率的に回収する。

(I) 前処理工程

解体・分別～熱減磁～メッキ剥離～酸化焙焼～微粉化工程から構成される。VCM を解体し、熱減磁処理で強磁性部材を消磁させる。熱減磁処理後、メッキ層を完全に剥離する。酸化焙焼及び微粉化工程にて酸化磁粉を作製する。

(II) 湿式分離工程

酸溶出～脱鉄処理～塩生成工程から構成される。アミド酸に希土類成分を選択浸出させた後、脱鉄工程で磁石の主成分である鉄族金属を沈殿分離法により選択的に分離する。脱鉄処理後、塩生成工程で希土類成分を主体とする希土類アミド塩を大量合成する。

(III) イオン液体電析工程

希土類アミド塩をイオン液体系電解浴に溶解させ、定電位制御による電解析出法により、ネオジウム、ジスプロシウムを段階的に電解回収する。

上記 (I) ～ (III) を主体とする本技術は、「湿式分離工程」と「イオン液体電析工程」を融合した新規の省エネルギー型希土類回収技術であり、その基盤技術確立を目的とする。本基盤技術の確立により従来技術である熔融塩電解法に比べて、イオン液体電析では使用エネルギーを約 10 分の 1 に抑制した上で、希土類金属の効率回収が実現できる。

2. 研究方法

本研究開発は DOWA エコシステム環境技術研究所と横浜国立大学の連携により「都市鉱山」からの希土類回収技術の確立を目的とする。連携企業側では 3.5inch-HDD から実廃棄物：Voice Coil Motor(VCM と略記)を大量に回収している。VCM 部材には Nd-Fe-B 磁石が使用されており、Nd 含有率は平均して 25.95%、Dy 含有率は 1.57% に相当する。

また、上述した Nd, Dy 輸入価格から判断すると、Nd-Fe-B 磁石部材 1t から回収できる Nd: 259.5kg, Dy: 15.7kg の原価価値はそれぞれ Nd ; 2,452,275 円, Dy ; 989,100 円となり、Nd-Fe-B 磁石 1t に対して、約 340 万円と算出される。このような Nd-Fe-B 磁石の原価価値を考慮に入れた上で、本研究では省エネルギー指向の希土類効率回収に向けて、「湿式分離工程」と「イオン液体電析工程」を連携させた経済的なりサイクルプロセスの構築を目指している。

本研究での希土類金属回収プロセス(Fig.1-3 参照)は実廃棄物:VCM を対象として「湿式分離工程」による希土類種の選択的な溶出及び完全なる脱鉄処理と「イオン液体電析工程」による希土類金属の電解析出技術を相互に活用している。各プロセスの技術的方法を以下に示す。

(I) 前処理工程

解体・分別～熱減磁～メッキ剥離～酸化焙焼～微粉化工程を実施することで、VCM 部材から酸化磁粉(<150 μ m)を生成させる。

(II) 湿式分離工程

湿式分離工程は以下のプロセス (II-i) ～ (II-iii) で構成される。

(II-i) 酸溶出工程

上記の酸化磁粉微粉末に対して、1,1,1-Trifluoro-N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methanesulfon amide (HN(SO₂CF₃)₂, HTFSA と略記)中に希土類成分を選択的に浸出させる。

(II-ii) 脱鉄工程

酸化剤を投与後、Fe²⁺を Fe³⁺に転換し、沈殿形成剤により pH \sim 4.5 付近で選択的に水酸化物 [Fe(OH)_x]^{3-x} 沈殿(最終的には α -FeOOH, goethite)を形成させることで完全なる脱鉄処理ができる。ここで、沈殿形成剤として、アルカリ土類金属、希土類金属等の電気化学的に卑な金属の水酸化物が有効である。

(II-iii) 希土類塩生成工程

沈殿分離による脱鉄処理後、希土類種を含む HTFSA 溶液の酸成分をスプレードライヤーにより噴霧乾燥させることで、イオン液体に可溶性希土類アミド塩を高効率かつ大量に生成できる。

(III) イオン液体電析工程

イオン液体電析工程は以下のプロセス (III-i) と (III-ii) で構成される。

(III-i) 第一電解析出工程

上記の希土類アミド塩をイオン液体に溶解させることで、Nd rich となる電解液を容易に調製できる。また、電解浴の加温により電析過程での過電圧を減少させ、定電位電解にて電位を適切に制御することにより、イオン液体電解浴中の Nd 金属を選択的に回収できる。

(III-ii) 第二電解析出工程

第一電解析出工程において、Nd の連続的な効率回収を実施した後、第二電解析出工程では Dy rich となる電解浴が得られる。定電位電解で Nd よりも電気化学的に卑な電位を印加することで、Dy を選択的に回収できる。

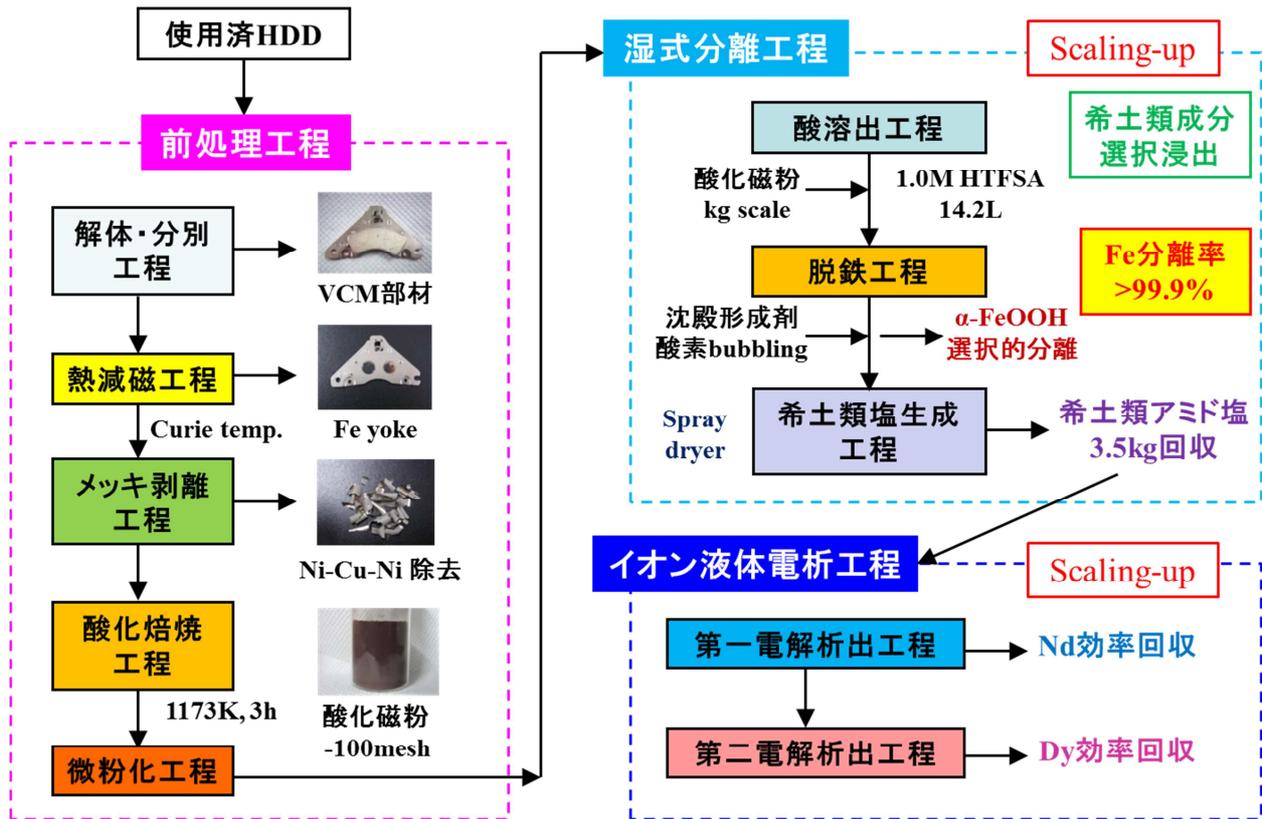


Fig.1-3 「湿式分離」と「イオン液体電析」を融合した希土類回収プロセス

2.1 Nd-Fe-B からの希土類金属回収に向けた基礎的検討

2.1.1 前処理工程

(a) 熱減磁工程

熱減磁試験では Nd-Fe-B 磁石(N 社, ϕ 10mm \times 5mm, 初期磁束密度: 420.52 ± 3.59 mT)を 150, 175, 200, 225, 250, 300, 310, 350, 600 $^{\circ}$ C の各温度で熱減磁処理による磁束密度変化を測定した。Nd-Fe-B 磁石をアルミナ坩堝に設置した後、大気雰囲気下の電気マuffle炉(FUW220PA, ADVANTEC)内で加熱した。電気炉内加熱において、昇温速度は全て 91.7 $^{\circ}$ C/h の条件に統一し、到達最高温度での保持時間は 150 \sim 350 $^{\circ}$ C 設定の場合は 0min, 600 $^{\circ}$ C 設定の場合は 10min で設定した。熱減磁処理後の残留磁束密度はテスラメータ(KANTEC, TM-701)を用いて測定した。

(b) メッキ剥離工程

メッキ剥離試験では 310 $^{\circ}$ C で減磁処理済の Nd-Fe-B 磁石(減磁率: 99.9%以上)を使用し、Meltex 社のエンストリップ EN-79 を使用した。本剥離剤はノーシアンタイプの塩基性剥離剤である。本メッキ剥離試験での調製濃度を Table2-1-1 に示す。建浴量の約 40%の温水(45 $^{\circ}$ C 程度)中にエンストリップ EN-79B を加え、完全溶解するまで攪拌した。その後、必要量のエンストリップ EN-79A を注意しながら加えた。また、必要量の NaOH を徐々に加え、完全溶解するまで攪拌した。この剥離液を 85 \sim 90 $^{\circ}$ C に温め、減磁処理済の Nd-Fe-B 磁石を投入した。第一層が剥離できたことを確認し、蒸留水で十分に洗浄し乾燥後、ダイヤモンドペーストで第二層と第三層を物理的研磨処理にて剥離した。

Table 2-1-1 メッキ層剥離溶剤の調製条件

Solution	Concentration	Used amount
エンストリップ EN-79A	500ml dm ⁻³	10ml
エンストリップ EN-79B	75g dm ⁻³	1.5g
NaOH	15g dm ⁻³	0.3g

次に、メッキ剥離処理としては、VCM 試料表面の Ni メッキ層を、アルカリ系メッキ剥離剤を用いて剥離した。アルカリ系メッキ剥離剤を含む水溶液を pH>12 に調製後、VCM 試料を投入し、ホットスターラー上で 343K, 100rpm で攪拌し、メッキ層を溶解させた。メッキ層を溶解させた後、蒸留水でメッキ剥離剤を十分に希釈・除去した後、乾燥機内で VCM 試料を乾燥させた。メッキ層が剥離された VCM 試料表面は、鉄族元素と希土類元素の部材が剥き出しの状態であった。大気雰囲気下での磁石成分の酸化反応を抑制するため、真空デシケーター内で保管した。なお、VCM 試料表面のメッキ層が Ni 層（下層）、Cu 層（中間層）、Ni 層（上層）の順に積層された三層構造を形成している場合には、Cu 層部分のみは研磨処理を行い、上層および下層の Ni 層はアルカリ系メッキ剥離剤を用いて溶解させた。ここで得られたメッキ剥離処理後の部材は Nd, Dy, Fe 元素を主として含んでいることを ICP-AES 分析から確認した。

(c) 酸化焙焼工程

実廃棄物:VCM から希土類成分を回収する際、Nd-Fe-B 磁石の主成分である鉄族元素(特に Fe, Ni)を完全に除去する必要がある。鉄族元素は酸化状態であると高浴温下で強固な酸化被膜を形成することで、鉄族元素成分のアミド酸(HTFSA ; 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methanesulfonamide, 関東化学(株), 99.0%)に対する浸出性を抑制できる可能性があるため、酸化焙焼試験を実施した。

メッキ剥離後の Nd-Fe-B 磁石微粉末をアルミナ匣鉢に入れ、電気マッフル炉を用いて昇温速度 90°C/h で昇温後、焼成温度まで加熱して、酸化焙焼処理を行った。焼成条件は 860°C(1133K)×2h×1 回及び 860°C(1133K)×2h×2 回とした。酸化焙焼後、得られた酸化磁粉を微粉化した後、XRD (RINT-2500, Rigaku Co.)測定を実施した。X 線回折ピークから酸化磁粉中の Nd₂O₃ 層, Fe₂O₃(magnetite) 層, Fe₃O₄(hematite)層の形成状態を評価した。また、酸化焙焼処理ごとの重量増加率から酸化処理の進行後を判断する指標とした。

酸化焙焼後の Nd-Fe-B 微粉末は焼結により、粒子の凝集や粒成長を生じているため、自動ミル(IKA, A11)を用いて、2 回微粉化処理を行った。微粉化粉末の磁束密度も確認した後、残留磁性を伴う場合は、本酸化焙焼工程を 2 回繰り返した。酸化焙焼工程前後における Nd-Fe-B 微粉末の重量を測定し、酸化焙焼を繰り返すことの有効性を判断した。

2.1.2 湿式分離工程

(a) 酸溶出工程

酸溶出工程では、酸化磁粉中の希土類成分及び鉄族金属成分の溶出挙動を把握することが重要である。溶出試験では、酸化磁粉 10mg に対して、1.0M HTFSA 溶液 250mL を調製し、酸化磁粉:HTFSA

溶液=1：25 の条件下で実施した。ガラス製反応浴槽中に酸化磁粉及び HTFSA 溶液を混合し、マントルヒーターで 70℃に保持し、攪拌速度：500rpm で溶出試験を行った。溶出時間 24h まで実施し、溶出試験中に一定時間間隔で酸溶液のサンプリングを行った。また、溶出試験サンプリング後の酸化磁粉残渣は遠心分離法により除去し、溶液及び酸化磁粉残渣を適宜戻した。一定時間ごとのサンプリング溶液及び遠心分離後の溶液は ICP-AES (ICPE-9000, Shimadzu)により各金属成分の組成分析を行った。

(b) 脱鉄工程

Fe²⁺から Fe³⁺への酸化処理

鉄系水酸化物:[Fe(OH)_n]^{3-x} もしくは鉄系オキシ水酸化物:[α-FeOOH]として沈殿分離させる脱鉄工程において、酸媒体への溶存形態が Fe²⁺と Fe³⁺の間で水酸化物沈殿形成を生じる終点 pH が大きく異なることを利用し、脱鉄処理を行う。本研究では Fe³⁺を対象に金属水酸化物を主たる沈殿形成剤に使用して沈殿分離試験を行った。ここで、完全なる脱鉄処理を遂行するためには、酸溶液中の溶存形態において、Fe イオンはすべて 3 価の Fe³⁺へ転換しておく必要がある。そのため、Fe²⁺から Fe³⁺へ転換する事前の酸化処理が必要となる。ここで、ラボ試験での酸化剤として濃硝酸を適用した。濃硝酸による酸化反応は以下の式で進行し、Fe²⁺→Fe³⁺の酸化反応が完結する。



酸溶出試験後の HTFSA 溶液に対して、各成分を ICP-AES 分析した。本分析結果に基づき、Fe 含有量に対して、反応(2-1-1)から想定される化学量論量よりも 1.2 倍過剰の濃硝酸(酸化剤)を投与した。酸化剤を投与後、ホットスターラー上で浴温 90℃、回転数 700rpm、>12h の条件で反応させた。

HTFSA 溶液中への Fe の溶出反応において、実廃棄物中の Fe は Fe²⁺及び Fe³⁺の金属イオンとして溶出する。その一方、Fe²⁺が水酸化物を形成して沈殿を生じる pH 領域は、希土類元素が水酸化物となって沈殿形成する pH 領域と重複する範囲が大きい。これは、Fe²⁺の水酸化物が希土類元素の水酸化物と共沈する傾向があることを意味する。沈殿分離時の共沈を避けるためにも、Fe²⁺を Fe³⁺に酸化処理しておく必要がある。

水酸化物沈殿の形成

酸溶出工程で溶出する各種金属イオン(Fe²⁺,Fe³⁺,Pr³⁺,Nd³⁺,Dy³⁺)に対して、沈殿形成剤として使用する NaOH 等の金属水酸化物との沈殿形成条件を把握するため、Table2-1-2 に示す酸濃度範囲で pH-log[Mⁿ⁺] diagram (M=Fe, Pr, Nd, Dy, n=2 or 3)を作成するための沈殿形成試験を行った。スターラーで溶出後の酸媒体を攪拌しながら、所定の濃度範囲で水酸化物を形成する沈殿滴定を正確に行い、不溶性の沈殿物が形成された時点を終点とした。一連の pH 測定では高精度の pH 計(MM-60R, DKK-TOA Corporation)を利用した。

Table 2-1-2 各種金属溶解条件

金属イオン種	HTFSA 濃度/M	HTFSA 体積/ml	反応浴槽 温度/℃	反応 時間/h	攪拌 速度/rpm
Pr ³⁺	0.01-1.0	50	100	1~2	500~600
Nd ³⁺	0.01-1.0	50	100	1~2	500~600
Dy ³⁺	0.01-1.0	50	100	1~2	500~600
Fe ²⁺	0.01-1.0	100	100	11	500
Fe ³⁺	0.005-0.5				

沈殿形成剤には Table2-1-3 に示すアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属水酸化物の混合溶液、アンモニア水溶液、アンモニア水溶液とアルカリ土類水酸化物の混合溶液を使用した。

Table 2-1-3 脱鉄処理における沈殿形成剤の種類

No.	沈殿形成剤	混合モル比
1	1.0M NaOH	Na:K=100:0
2	1.0M (Na,K)OH	Na:K=60:40
3	1.0M (Na,K)OH	Na:K=25:75
4	1.0M NH ₄ OH	Ca:NH ₄ =0:100
5	1.0M (Ca _{1/2} ,NH ₄)OH	Ca:NH ₄ =5.2:94.8

一例として、沈殿形成剤に(Na,K)OH 混合水溶液を使用した場合、沈殿滴定試験では、以下の酸-塩基中和反応と沈殿形成反応により沈殿形成剤であるアルカリが消費される。沈殿滴定試験では、反応進行度を把握するため、滴下量に対して、酸媒体の pH を順次測定し、滴定曲線に基づいて評価した。



(c) 塩生成工程

湿式分離工程による脱鉄処理では、濾過よりも効率的な分離が可能な遠心分離機(3740, KUBOTA)により 9840G,10min の条件下で鉄系水酸化物:[Fe(OH)_x]^{3-x} 沈殿物を除去した。遠心分離によって除去した[Fe(OH)_x]^{3-x} 残渣:0.20g を秤量し、鉍酸に溶解後、ICP-AES 分析を実施した。その結果、沈殿物の 97.5wt% 以上が Fe(OH)₃ であることが確認できた。脱鉄処理後の酸溶液は 150℃ 以上の evaporation 処理により、反応式(2-1-4)に基づいて希土類アミド塩を合成した。希土類アミド塩中の水分除去のため、融点以上まで加熱して液相状態を保持した後、真空乾燥処理を 3h 以上実施した。得られた希土類アミド塩の化学組成は ICP-AES 分析により決定した。



2.1.3 希土類含有イオン液体の基礎物性・構造解析

(a) 機能性イオン液体の検討

不飽和結合の導入によるホスホニウムイオン液体の改良

イオン液体はイオンのみから構成される室温で液体の有機物の塩で、分子性液体には見られないユニークな物理化学特性を発現するため、近年基礎と応用の両面から活発に研究されている。イオン液体を形成するイオン成分としては、イミダゾリウム、ピリジニウム、四級アンモニウムなどのカチオンを有する有機系カチオンと、 BF_4^- , PF_6^- , SO_3CF_3^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 等のアニオンとの組み合わせがよく知られている。有機系イオン種の化学構造の多様性に加えて、カチオンとアニオンとの組み合わせも豊富であることから、目的に応じた柔軟なイオン構造設計が可能であり、この特徴からイオン液体は「デザイナー溶媒」とも呼ばれている。近年、低粘性・高導電性を発現することで知られている bis(fluorosulfonyl)amide ($\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$, FSA) と不飽和結合を有するホスホニウムカチオンを組み合わせ、Fig.2-1-1 に示した通り、更に高い輸送特性を有する四級ホスホニウム型イオン液体を設計して合成し、その物理化学特性および電気化学特性を評価した。

機能性イオン液体の合成と調製

不飽和結合を有するホスホニウムイオン液体の合成は、三級ホスフィンとアルケニルハライドを求核付加反応させ、60-80°Cのオイルバス中で約 12 時間加熱した。その後、トルエン洗浄を 3 回行い、減圧式エバポレーターで 3 時間減圧乾燥し、前駆体のホスホニウムハライドを合成した。次に、合成したハライドを当モル量の K-FSA や Li-TFSA と水溶液中で反応させてアニオン交換を行い、ジクロロメタンで抽出し、ハロゲンが無くなるまで純水洗浄を繰り返し行った。洗浄後、減圧式エバポレーターで 5 時間減圧乾燥し、所望のイオン液体を合成した。比較用の他のイオン液体についても同様の方法で合成した。また、硝酸銀を用いて、得られたイオン液体中にハロゲンイオンの残量が無いことを確かめ、NMR による合成確認を行った。得られたイオン液体について真空加熱乾燥を行い、種々の物性測定を行った。

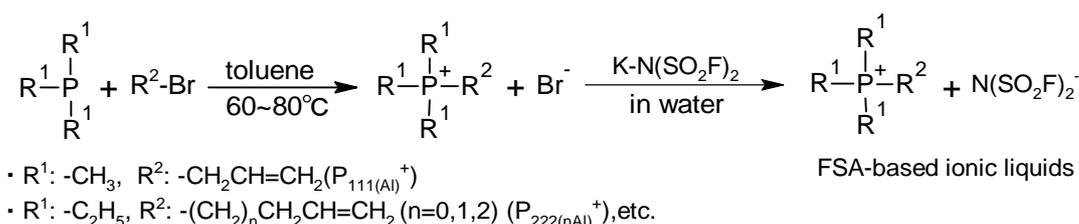


Fig.2-1-1 不飽和結合を有するホスホニウムイオン液体の合成

物性測定

新規に合成した機能性イオン液体の粘度は、油回転真空ポンプを用いて 3 時間乾燥した後、イオン液体試料約 0.5ml について、粘度計(DV II +Pro または TC-602, BROOKFIELD)により、25~100°C までの温度依存性を測定した。イオン導電率は乾燥済のイオン液体試料約 1.0ml に対して、25~100°C までの温度依存性を測定した。イオン導電率の測定では交流二極式セルを組み、イオン液体の抵抗値とセル定数: 2.511cm⁻¹ からイオン導電率を評価した。密度は乾燥済イオン液体試料約 1.0ml につ

いて、ポータブル密度比重計(DA-130N, Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.)を用いて 25°Cにおける密度を測定した。乾燥済のイオン液体試料約 0.5ml について、電気化学測定システム(HZ-5000, 北斗電工株式会社製)を用いて、掃引速度：5.0mV s⁻¹の条件下で LSV(Linear sweep voltammetry)測定を行った。LSV 測定では、作用極：グラッシーカーボン(0.008cm²)、対極：白金線、参照極：Ag/Ag⁺ in [EMI][TFSA]を使用し、作用極の電極表面はダイヤモンドペーストで研磨処理後、Ar 雰囲気グローブボックス中で電気化学測定を行った。

(b) Nd(TFSA)₃, Dy(TFSA)₃ 塩の溶解度測定

イオン液体の合成

本研究で用いたホスホニウム系イオン液体 Triethyl-pentyl-phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide([P₂₂₂₅][TFSA])の合成法[11]を Fig.2-1-2 に示す。50 wt % P₂₂₂₅Br(日本化学工業株、> 99.5 %)と LiTFSA(関東化学株、99.7 %)をビーカーにそれぞれ秤量し、LiTFSA は微量の蒸留水で溶解させた後、この2つを混合し、373 K、900 rpm で攪拌し、metathesis 反応により [P₂₂₂₅][TFSA]を得た。反応後、イオン液体相と水相に二相分離するが、両物質の metathesis 反応により生じる LiBr の除去を行うため、数回に分けて蒸留水によるイオン液体の洗浄を行った。除去した水相に 0.1 M AgNO₃を数滴加えて、水層に LiBr が残留していないことを確認した。ここで水層にハロゲンが残留している場合、AgBr の白濁が生じる。イオン液体にハロゲンが残留すると、電気化学測定や電析時に副反応が生じ、また分光測定に影響を及ぼす恐れがあるため、できる限りこれを除去した。洗浄後 423 K で、12 h 以上、残留水分を蒸発させた。得られた[P₂₂₂₅][TFSA]は 393 K で 72 h、高真空下(<-0.1 MPa)で乾燥した。本合成法によるイオン液体の平均収率は 96.9 %であった。

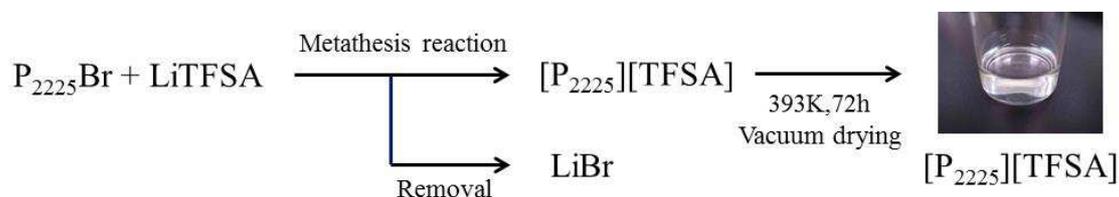
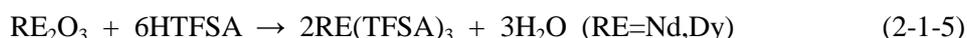


Fig. 2-1-2 Method of synthesis of [P₂₂₂₅][TFSA]

Nd(TFSA)₃, Dy(TFSA)₃ 金属塩合成

本研で用いた Nd(TFSA)₃ 及び Dy(TFSA)₃ の合成法を Fig.2-1-3 に示す。Nd(TFSA)₃ は Nd₂O₃(関東化学株、99.95 %)と 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methanesulfonamide (HTFSA、関東化学株、99.0 %)を 393 K で、50 min、600 rpm で攪拌し、下記の反応に基づいて合成した。



得られた生成物は未反応の酸と含有水分を除去するために 423 K で evaporation を 2 度に分けて行い、Nd(TFSA)₃ 塩が薄紫白色の粉末状として得られた後、393 K で 24h 真空乾燥(<-0.1 MPa)させた。Dy(TFSA)₃ は Dy₂O₃(関東化学株、99.95 %)と HTFSA(関東化学株、99.0 %)を反応させ、Nd(TFSA)₃ の

合成法と同様の手順で合成することで、薄黄白色の微粉末の形態で $\text{Dy}(\text{TFSA})_3$ 金属塩が得られた。
 $\text{Nd}(\text{TFSA})_3$, $\text{Dy}(\text{TFSA})_3$ とともに 95.0 % 以上の収率で金属塩が得られた。

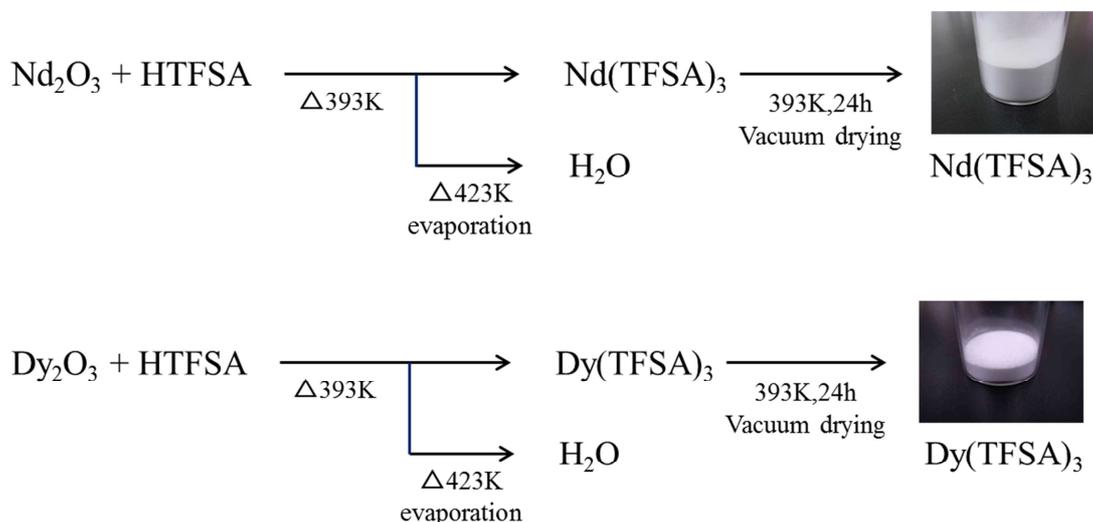


Fig.2-1-3 Method of synthesis of $\text{Nd}(\text{TFSA})_3$ and $\text{Dy}(\text{TFSA})_3$

希土類含有イオン液体の溶液調製

合成した希土類金属塩の中で、特に $\text{Dy}(\text{TFSA})_3$ は非常に吸湿性が高い。そのため電気化学測定用試料などの溶液を調製する際、大気中で行うと塩の吸湿により、溶液の水分含有量が著しく上昇することが懸念される。電解液の含有水分は電気化学測定において、その挙動に著しく影響を及ぼし、また電析においては含有水分の分解による電流効率低下が問題となる。そのため溶液調製時にできる限り水分の混入を防ぐことを目的とし、グローブボックス(GB)内(DB0-1KP-YUM01, MIWA)で溶液の調製を行った。十分に乾燥させた $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ と金属塩を密閉したまま GB 内に導入し、GB 内で金属塩を秤量、そこに $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ を加え、完全に溶解するまでホットプレート上で、500 rpm で攪拌しつつ、373 K で加温した。このようにして調製した溶液はその後再び、真空乾燥機に入れ 393 K で 24 h 以上乾燥した。溶液の水分量は Karl-Fischer 水分計(DL32, METTLER TOLEDO)により測定し、100 ppm 以下であることを確認した。

希土類金属塩の溶解度測定

イオン液体中の金属塩、特に希土類金属塩の溶解度に関する研究はほとんど行われておらず、その溶解度の実験データは未だ報告されていない。イオン液体系での電析工程は中温領域において高濃度の希土類金属塩条件で行われるため、イオン液体における希土類金属塩の溶解度の温度依存性評価は錯形成状態に加え、希土類金属回収プロセスにとって非常に重要なバルク特性の一つであるといえる。

そこで本研究では $\text{Nd}(\text{TFSA})_3$ 及び $\text{Dy}(\text{TFSA})_3$ の $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ イオン液体への溶解度を、紫外可視分光法を用いて調査し、温度依存性評価から飽和溶解度曲線を作成し、さらに溶解挙動を明らかにするために熱力学的考察を行った。

$\text{Nd}(\text{TFSA})_3$ 及び $\text{Dy}(\text{TFSA})_3$ 金属塩の neat $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ への溶解性は加温式の紫外可視分光光度計 (ADC1000-USB, Ocean Optics) (Fig.2-1-4 参照) を用いて評価した。希土類 TFSA 塩の溶解性の温度依存性を得るために、加温した条件下で紫外可視分光測定を行う必要があったため加温システムは、分光光度計本体を直接ホットスターラー上に設置し、測定試料を設定温度に維持するためにセラミックファイバー断熱材 (KAOWOOL Blanket, Aida chemical Industries Co., Ltd.) で十分に被覆した。試料の温度は石英マイクロセル (光路長: 10.0 mm) 内に K 型熱電対 ($\phi=1.6$ mm) を挿入し、データロガー (GRAPHTEC, midi LOGGER GL220) で記録した。この系の温度制御の精度は ± 1.0 K であった。測定に用いた重水素ランプおよびハロゲンランプの波長範囲はそれぞれ 180-870 nm と 340-1020 nm である。イオン液体への希土類塩の溶解度評価には、 $1.0\text{-}3.0$ mol dm^{-3} の範囲で体積モル濃度 m (mol dm^{-3}) を採用した。それぞれの濃度に対して、 $\text{Nd}(\text{TFSA})_3$ in $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ 及び $\text{Dy}(\text{TFSA})_3$ in $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ の二種類の試料を評価した。

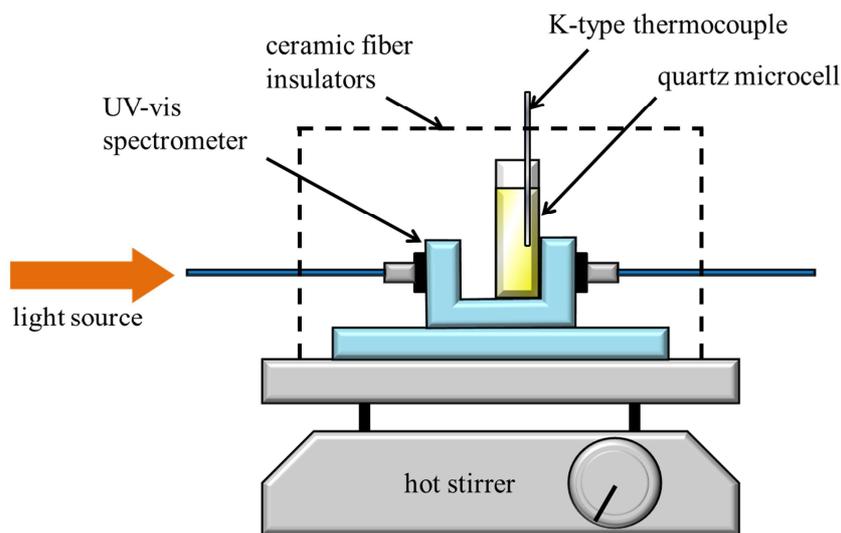


Fig.2-1-4 The UV-vis spectrometer with heating system

(c) $\text{Nd}(\text{III})$ 含有イオン液体の粘度・イオン導電率測定
水分量影響評価

本研究で使用している耐電気化学的安定性・低粘性・高イオン導電性のイオン液体； $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ (triethyl-pentyl-phosphonium bis(trifluoro-methyl)sulfonyl-amide) はフッ素を含有したアニオンを有しており、基本的には疎水性をもつ。そのため、イオン液体合成時に蒸留水で残留する不純物除去を行い、真空乾燥を適切に行うことでイオン液体中の水分量は Karl Fischer 水分計にて 50ppm 以下を確認できた。しかしながら、一般的に疎水性のイオン液体でも大気中から数 100~数 1000ppm 程度の水分吸収を伴う場合がある。また、本研究で用いる希土類アミド塩は吸湿性物質であることが判明している。そのため、このように水に安定でない希土類アミド塩を含むイオン液体の導電特性を評価す

ることは重要となる。疎水性イオン液体に金属塩を溶解させた場合も数 100~数 1000ppm 程度の水分吸収が行われる可能性も示唆されている。そのため、金属塩を溶解したイオン液体は水分量を減少させる処理を行い、グローブボックスなどの不活性ガス雰囲気下で扱うことが重要である。水分量評価に用いる電解浴は[P₂₂₂₅][TFSA]に 0.5mol dm⁻³濃度となるように Nd(TFSA)₃をイオン液体中に溶解させ、ホットプレート上で加熱及び攪拌することで調製した。その後 100°C で 5 種の異なる乾燥時間(0h,24h,48h,72h,120h)で真空乾燥処理を行った。

電解浴の水分量は、Karl Fischer 水分計(DL32, Mettler toledo)にて、5 種の乾燥時間で真空乾燥された試料を大気下で測定した。また、Nd(TFSA)₃合成粉末の水分量は水分気化装置付 Karl Fischer 水分計(MKA-610/MKC-610, Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.)を使用して測定した。イオン導電率は電気化学アナライザー(ALS760D, BAS Inc.)で交流インピーダンス法を用いて評価した。三電極式電気化学セル内で作用極はφ 1.6mm 白金電極を使用し、電気化学測定前に鏡面研磨した。対極及び参照極は白金線φ 0.5mm を使用した。異なる電解浴温での電気化学的挙動を調査するために、参照極は擬似参照極として比較的高温域で安定な白金線を使用した。インピーダンス測定条件は周波数 1.0Hz~100kHz、振幅 5.0mA に設定した。セル定数は導電率既知の KCl 標準溶液及び[P₂₂₂₅][TFSA]の測定データを用いて温度依存性を校正した。電解浴温は、30~120°C, 10°C 刻みで測定した。粘度測定はコーンプレート式粘度計(LVDV-II+Pro C/P, Brookfield)で 35~100°C の温度範囲を 5°C 刻みで測定した。イオン導電率及び粘度は水分量測定を基に 3 種の異なる水分量(10,100,2000ppm)の電解浴試料及びレアアース金属種を含有しない真空乾燥済の[P₂₂₂₅][TFSA]で行われた。

(d) Nd(III), Dy(III)のイオン液体中での溶媒和構造解析

ラマン分光測定

ラマン分光測定に用いた Nd(III) in [P₂₂₂₅][TFSA]及び Dy(III) in [P₂₂₂₅][TFSA]試料は質量モル濃度を、0.23, 0.30, 0.38, 0.45 mol kg⁻¹とした。調製した溶液は、373K, 48h 真空乾燥(<0.1MPa)させた。ラマン分光用の Dy(II)/Dy(III)の混合試料は定電位電解により電気化学的に一部の Dy(III)を Dy(II)に還元させ調製した。定電位電解に用いた電解セルを Fig.2-1-5 に示す。作用電極には Pt 平板電極(電極面積:0.20 cm²)を用いた。対極は同電解液を満たしたバイコールガラスで電解液から隔離した。参照電極には擬似参照極(QRE)として Pt wire (φ=0.5 mm)を用いた。定電位電解の作用電極への印加電圧は Dy(III)から Dy(II)への一電子反応が進行する-2.5 V を維持した。定電位電解での電気量を調整することにより、定電位電解後のイオン液体中の Dy(II)/Dy(III)のモル比が 1 : 3 となるようにした。

ラマンスペクトルは 785 nm のレーザーを搭載するラマン分光顕微鏡(Renishaw in Via Reflex Raman Microscope)を用いて室温及び加温状態で測定した。良好な S/N 比を得るため、スペクトルデータは 512 回積算させた。重複したラマンバンドは Pseudo-Voigt 関数を用いて単一成分に deconvolution 処理した。Dy(II)と Dy(III)の溶媒和数は Umebayashi 氏らが提案した同様の解析手法[12,13]により評価した。バルクイオン液体中の free TFSA の deconvolution 処理した積算強度は $I_f = J_f c_f$ のように表される。ここで、 J_f と c_f はそれぞれモルラマン散乱係数とバルク中の free TFSA アニオン濃度を示している。 c_f の値は $c_f = c_T - c_b = c_T - n c_M$ と表される。ここで、 c_T と c_b はそれぞれ全 TFSA アニオンと金属カチオンと溶媒和した TFSA アニオンの濃度を意味する。また c_M と n は金属カチオン濃度と溶媒和数を示している。 $I_f = J_f c_f$ に $c_f = c_T - c_b = c_T - n c_M$ を代入することで以下の関係式が得られる。

$$\frac{I_f}{c_M} = J_f \left(\frac{c_T}{c_M} - n \right) \quad (2-1-6)$$

ここで Nd 及び Dy イオンの溶媒和数が調査した実験状況下で不変ならば、 c_T/c_M に対する I_f/c_M のプロットは直線関係となる。このように n の値は傾き $\alpha = J_f$ と切片 $\beta = -J_f n$ から $n = -\beta / \alpha$ を用いて得られる。

蛍光スペクトル測定

蛍光スペクトル測定に用いた溶液は $[P_{2225}][TFSA]$ に $Dy(TFSA)_3$ 塩を 0.1 mol dm^{-3} 溶解させ調製した。調製溶液は、373K, 48h 真空乾燥 (< -0.1MPa) させた。同様の方法で Dy(III) の一部を定電位電解により電気化学的に Dy(II) 還元させた。定電位電解後、イオン液体中の Dy(II)/Dy(III) のモル比は 1 : 1 とした。等モル Dy(II)/Dy(III) 及び Dy(III) 試料の蛍光測定には蛍光分光装置 (Spectra Manager FP-8500, JASCO Co.) を用いた。光源には Xe ランプを使用した。全てのスペクトルは 100 nm min^{-1} の走査速度で測定した。

2.1.4 イオン液体電析工程

(a) Nd(III) のイオン液体中での電気化学挙動

Cyclic voltammetry (CV) は円筒型の三電極式セル (Fig.2-1-9 参照) を用いて行った。Pt 平板電極 (電極面積: 0.20 cm^2) を作用極とし、測定前にアルミナペースト ($d=0.05 \text{ }\mu\text{m}$) 及びダイヤモンドペースト ($d=1.0\mu\text{m}$) により表面を研磨した。参照極は中温においても再現性よく電位安定性を示すことから、擬似参照極として Pt wire ($\phi=0.5 \text{ mm}$) を用いた。電位はイオン液体等の非水溶液系において、可逆的な Redox 反応を示す Fc/Fc^+ 基準で校正した。CV は電気化学アナライザー (ALS-760D, BAS, Inc.) を用いて異なる温度 (318, 333, 348, 363, $378 \pm 1.0 \text{ K}$) で測定を行った。電解液は 0.1 mol dm^{-3} Nd(III) in $[P_{2225}][TFSA]$ を用いた。電解液の調製と電気化学測定はグローブボックス (DBO-1KP-YUM01, MIWA, Inc.) 内の Ar 雰囲気下で行った。このようにして調製した neat $[P_{2225}][TFSA]$ の水分量は、カールフィッシャー水分計 (DL32, Mettler Toledo Co., Inc.) で測定したところ、50 ppm 以下であった。Nd(III) の拡散係数及び拡散の活性化エネルギーはそれぞれのボルタンメトリーを半積分解析 (Semi-integral analysis; SI) することで評価した。

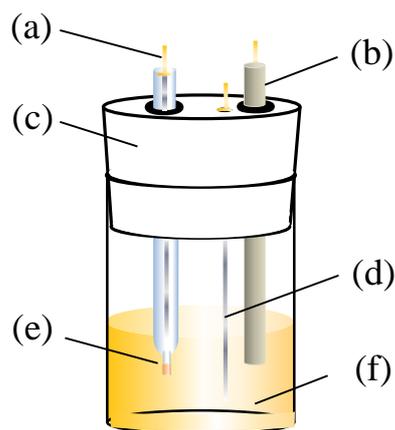


Fig.2-1-5 The electrolysis cell constituted of the three-electrode system for controlled potential electrolysis. (a) C.E., (b) W.E, (c) silicon cap, (d) R.E., (e) Vycor glass, (f) electrolyte.

(b) Nd(III)の定電位電解挙動

実際に[P₂₂₂₅][TFSA]からの Nd 電析挙動を調査するために三電極式電析を実施した。1.0 mol dm⁻³ Nd(III) in [P₂₂₂₅][TFSA]からの Nd 金属の電析はグローブボックス内で Ar 雰囲気下(H₂O<1 ppm)、393 K で三電極式円筒セルを用いて行った。電解セルの模式図を Fig.2-1-6 に示した。本実験では、角柱状の Nd-Fe-B rod をアノード、Cu 基板をカソードにそれぞれ用いた。アノード側から電解液への分解成分の拡散を防ぐために、アノードは底面部に Vycor glass を有するガラス管で被覆した。それぞれの電極表面は耐水研磨紙(#400~1000)で金属光沢が現れるまで順次研磨した。研磨後の各電極の抵抗をテスタ(CUSTOM、M-04)で測定し、接触抵抗が 1 Ω 以下であることを確認した。擬似参照極には Pt wire (φ=0.5 mm)を用いた。さらに、カソードに印加した電位は-3.2 V とした。電解浴の加温はマントルヒーターにより行い、温度制御は K 型熱電対を用いた PID 制御 (SANSYO、ST-110K)で行った。浴温は 393 K に保った。電析実験により得られた析出物は無水アセトンで洗浄した後、定性・定量分析を行った。電析物の表面形態は SEM (JSM-6510LA, JEOL Ltd.)を用いて観察し、電析物の化学組成は EDX (JED-2300, JEOL Ltd.)で解析した。電析物中の希土類元素の金属状態は XPS (Quantera SXM, ULVAC-PHI, Inc.)で評価した。

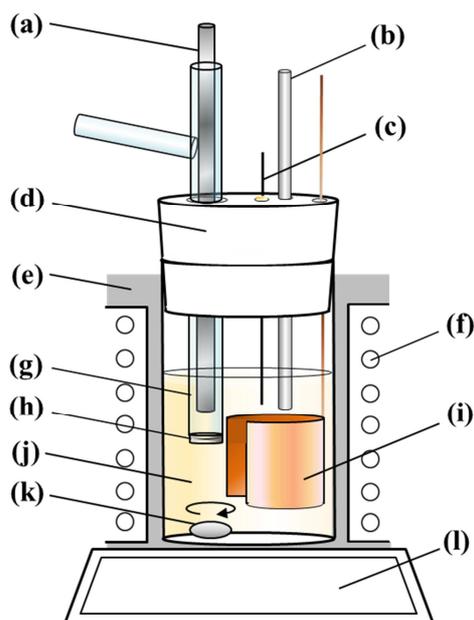


Fig.2-1-6 The electrolysis cell constituted of the three-electrode system. (a) Nd-Fe-B rod, (b) K-type thermocouple, (c) Pt wire (quasi-reference electrode), (d) silicon cap, (e) heat insulator, (f) mantle heater, (g) soda-lime glass tube, (h) Vycor glass filter, (i) Cu substrate, (j) ionic liquids (k) stirring bar, (l) hot stirrer

(c) Dy(III)のイオン液体中での電気化学挙動

Cyclic voltammetry(CV)は円筒型の三電極式セル(Fig.2-1-5 参照)を用いて行った。Pt 平板電極(電極面積:0.20 cm²)を作用極とし、測定前にアルミナペースト($d=0.05 \mu\text{m}$)及びダイヤモンドペースト($d=1.0 \mu\text{m}$)により表面を研磨した。参照極は中温においても再現性よく電位安定性を示すことから、擬似参照極として Pt wire ($\phi=0.5 \text{ mm}$)を用いた。電位はイオン液体等の非水溶液系において、可逆的な Redox 反応を示す Fc/Fc^+ 基準で校正した。CV は電気化学アナライザー(ALS-1140B, BAS, Inc.)を用いて異なる温度(318, 333, 348, 363, 378 \pm 1.0 K)で測定を行った。電解液は 0.1 mol dm⁻³ Dy(III) in [P₂₂₂₅][TFSA]を用いた。電解液の調製と電気化学測定はグローブボックス(DBO-1KP-YUM01, MIWA, Inc.)内の Ar 雰囲気下で行った。このようにして調製した neat [P₂₂₂₅][TFSA]の水分量は、カールフィッシャー水分計(DL32, METTLER- TOLEDO Co., Inc.)で測定したところ、50 ppm 以下であった。Dy(II)及び Dy(III)の拡散係数及び拡散の活性化エネルギーはそれぞれのボルタンメトリーを半積分解析(Semi-integral analysis; SI)することで評価した。

(d) Dy(III)の定電位電解挙動

実際に[P₂₂₂₅][TFSA]からの Dy 電析挙動を調査するために三電極式電析を実施した。1.0 mol dm⁻³ Nd(III) in [P₂₂₂₅][TFSA]から Dy 金属の電析はグローブボックス内で Ar 雰囲気下(H₂O<1 ppm)、393 K で三電極式円筒セルを用いて行った。電解セルの模式図を Fig.2-1-5 に示した。本実験では、角柱状の Nd-Fe-B rod をアノード、Cu 基板をカソードにそれぞれ用いた。アノード側から電解液への分解

成分の拡散を防ぐために、アノードは底面部に Vycor glass を有するガラス管で被覆した。それぞれの電極表面は耐水研磨紙(#400~1000)で金属光沢が現れるまで順次研磨した。研磨後の各電極の抵抗をテスタ(CUSTOM、M-04)で測定し、接触抵抗が 1 Ω 以下であることを確認した。擬似参照極には Pt wire ($\phi=0.5$ mm)を用いた。さらに、カソードに印加した電位は-3.8V とした。電解浴の加温はマントルヒーターにより行い、温度制御は K 型熱電対を用いた PID 制御 (SANSYO、ST-110K)で行った。浴温は 393 K に保った。電析実験により得られた析出物は無水アセトンで洗浄した後、定性・定量分析を行った。電析物の表面形態は SEM (JSM-6510LA, JEOL Ltd.)を用いて観察し、電析物の化学組成は EDX (JED-2300, JEOL Ltd.)で解析した。電析物中の希土類元素の金属状態は XPS (Quantera SXM, ULVAC-PHI, Inc.)で評価した。

2.2 実廃棄物からの希土類金属回収に対するスケールアップ試験

2.2.1 前処理工程

(a) 解体・分別工程

実廃棄物からのスケールアップ試験は共同研究先(DOWA エコシステム環境技術研究所)の協力体制の下で、連携企業側で実施できることが実用化にとって重要となる。本スケールアップ試験では連携企業側で回収した廃家電部材から HDD を解体して、VCM 部材を取り出している。研究期間内にスケールアップ試験は 2 回(2013 年 12 月, 2014 年 9 月)実施している。後続の湿式分離工程を考慮に入れた上で、2013 年 12 月には VCM 部材 40 体以上を解体処理した。2014 年 9 月には VCM 部材 100 体以上を解体処理した。

(b) 熱減磁工程

2013 年 12 月及び 2014 年 9 月のどちらのスケールアップ試験においても連携企業側で熱減磁工程を実施した。実際の熱減磁工程では解体済 VCM 部材を連続式電気炉内に順次投入していき、キュリー温度以上まで加熱された炉内を一周させることで、電気炉出口から減磁済 VCM 部材を順次回収してきた。連続式電気炉を活用することで、熱揺らぎによって無秩序化させ、無磁場の状態で冷却する効率的な減磁処理を可能とした。

(c) メッキ剥離工程

2013 年 12 月のスケールアップ試験では、メッキ剥離工程において、2.1.1(b)項で記載した基礎的検討項目で確認済の化学的処理によるメッキ剥離工程を一部の実廃棄物に適用した。化学的処理によるメッキ剥離が不十分である場合は、物理的な研磨により、Ni-Cu-Ni の三層メッキを確実に剥離した。

2014 年 9 月のスケールアップ試験では、実廃棄物 VCM のメッキ剥離工程において、連携企業側と相談した上で、微量のメッキ成分も残留させない確実かつ比較的迅速な剥離処理として、物理的な研磨処理を採用した。ここで、自動研磨機(MGH-075, Mitsutomo Manufacturing Co., Ltd.)によるメッキ剥離を熱減磁処理済の Nd-Fe-B 磁石部材に対して実施した。メッキ剥離後、酸化焙焼工程にて十分に酸化処理を実施するため、高硬度ハンマー式粉碎刃(A11.3, IKA[®]-GMBH & Co.KG)を用いて、自

動粉碎機(A11, IKA®-GMBH & Co.KG)にて粒子を<150 μm まで微粉化した。連携企業側ではカッターミル式のサンプルミルを使用して、粉碎し、-100mesh の酸化磁粉：6025g が得られた。

(d) 酸化焙焼工程

2013 年 12 月のスケールアップ試験では、メッキ剥離工程において、2.1.1(c)項で記載した基礎的検討項目で確認済の 860°C×2h×2 回の酸化焙焼工程を適用した。

2014 年 9 月のスケールアップ試験では、事前に 860°C×2h×2 回の酸化焙焼条件以外の条件を検討した。具体的には、900°C(1173K)×3h, 950°C(1223K)×3h, 1000°C(1273K)×3h の 3 条件で酸化焙焼条件を検討した。酸化焙焼後、得られた酸化磁粉を微粉化した後、XRD (RINT-2500, Rigaku Co.)測定を実施した。X 線回折ピークから酸化磁粉中の Nd₂O₃ 層, Fe₂O₃ 層, Fe₃O₄ 層の酸化状態を評価した。

基礎的検討試験における XRD 測定結果から判断し、Nd₂O₃ 層, Fe₂O₃ 層のピークを生じ、NdFeO₃ 層の形成が少ない酸化焙焼条件として 900°C×3h を選定した。連携企業側でエアポンプによる送風と排ガスのダクト吸引を行いつつ、900°C×3h×1 回の酸化焙焼処理を実施した。Nd-Fe-B 磁石粉末：5864.8g から酸化磁粉：7923.4g に重量が増加して、増加率は 35.1%であった。熱処理によって、粉体は焼結化が進行し、Hv=770, HRC=63 のダイス鋼(SKD11)程度に硬度が増加した。

(e) 微粉化工程

2013 年 12 月のスケールアップ試験では、酸化焙焼後の酸化磁粉を自動乳鉢により微粉化させた。微粉化処理後、自動篩により選別し、150μm 以下の酸化磁粉 0.7kg を後続の酸溶出工程で適用した。

2014 年 9 月のスケールアップ試験では、連携企業側で上記の酸化磁粉を再粉碎して、-100mesh の篩により選別した。-100mesh 以下の酸化磁粉の総重量は 7.98kg であった。本試料の一部に対して、粒度分布測定及び BET による比表面積測定を実施した。また、表面形態は SEM 観察を実施した。

2.2.2 湿式分離工程

(a) 酸溶出工程

2013 年 12 月及び 2014 年 9 月のスケールアップ試験における酸溶出工程の実験条件をラボ試験と比較して、Fig.2-2-1 に示す。酸溶出工程の酸媒体として 1.0M HTFSA 溶液 14.2L を使用した。これはラボ試験の 0.2L に対して約 70 倍に相当する。酸化磁粉は前処理工程で得られた 0.7kg を溶出対象物とした。耐酸性、耐腐食性の容器に攪拌機を挿入し、攪拌操作が効率的に進むように邪魔板を容器内に設置した。また、酸媒体の温度は投込みヒーターによる PID 制御方式を採用した。2013 年 12 月の攪拌条件は 343K, 200rpm であり、攪拌時間は 20h 以上実施した。2014 年 9 月の攪拌条件は 323K, 300rpm であり、蒸発に伴う酸媒体の溶液量減少を抑制するため温度を低下させ、かつ攪拌速度を増加させた。攪拌時間は 66h 以上実施した。攪拌時間中に溶液試料を一定時間ごとにサンプリングした。サンプリング溶液は 0.4μm 以下のメンブレンフィルターで残留する磁石粉末を除去し、固液分離後の溶液を ICP-AES 分析の対象とした。最終的な溶出率は酸化磁粉を別途王水で溶解させた溶液の ICP-AES 分析結果を基準として、溶解時間ごとの溶解量から評価した。

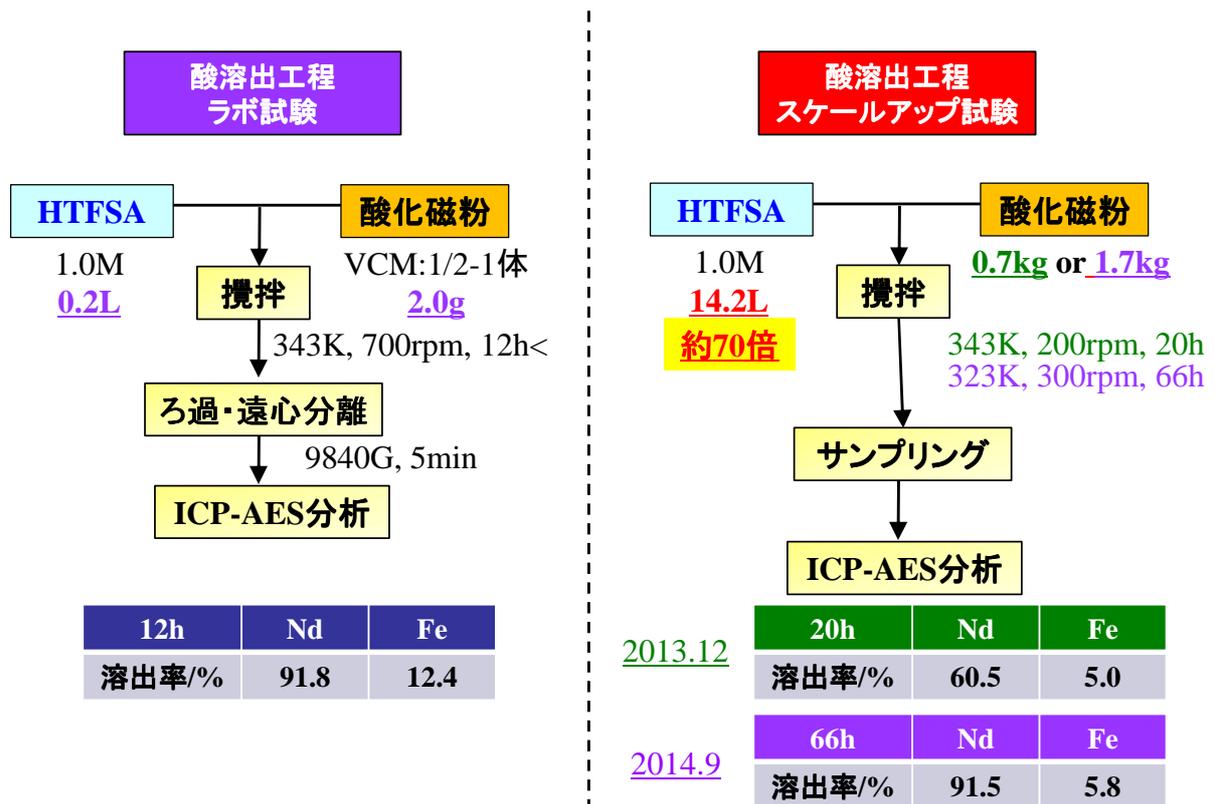


Fig.2-2-1 酸溶出工程のスケールアップ試験条件

(b) 脱鉄工程

2013年12月及び2014年9月のスケールアップ試験における脱鉄工程の実験条件をラボ試験と比較して、Fig.2-2-2に示す。脱鉄工程では Fe_3O_4 (magnetite)層から溶出する Fe^{2+} 成分について、事前に $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の酸化処理が必要となる。ラボ試験での酸化処理における酸化剤は濃 HNO_3 溶液を適用し、その酸化作用は2.1.2(b)節で既に説明している。2013年12月及び2014年9月のいずれのスケールアップ試験においても、環境負荷がなく、連携企業側で Fe^{2+} の酸化作用を確認済の酸素バブリングを採用した。2013年12月は沈殿形成剤として、連携企業側で脱鉄処理の採用実績がある $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を適用した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ はアルカリ金属水酸化物と異なり、酸媒体に投与した際、局所的なpH上昇を伴いため、好適である。また、2014年9月は沈殿形成剤として、実廃棄物経由で作製することが可能となる希土類水酸化物： $\text{RE}(\text{OH})_3$ を採用した。最終的な脱鉄処理条件となるpH \sim 4.5に至る前にpH \sim 3程度から酸素バブリングを継続的に行い、 Fe^{2+} の酸化作用を進行させた。pH \sim 4.5付近で Fe^{3+} を主体とする鉄系水酸化物として、 $[\text{Fe}(\text{OH})_x]^{3-x}$ が形成された。 $[\text{Fe}(\text{OH})_x]^{3-x}$ は酸化作用により、最終的には $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite)との混合物の形態で沈降した。固液分離性能の向上のため、ppmオーダーの高分子系凝集剤を投与した。高分子凝集剤投入後、 $[\text{Fe}(\text{OH})_x]^{3-x}$ 及び $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite)は速やかに沈降して、吸引濾過により固液分離することで、脱鉄処理を完結させた。得られた脱鉄処理後の酸媒体をICP-AES分析した結果、Feは検出されず、完全なる脱鉄処理が可能であることが確認できた。

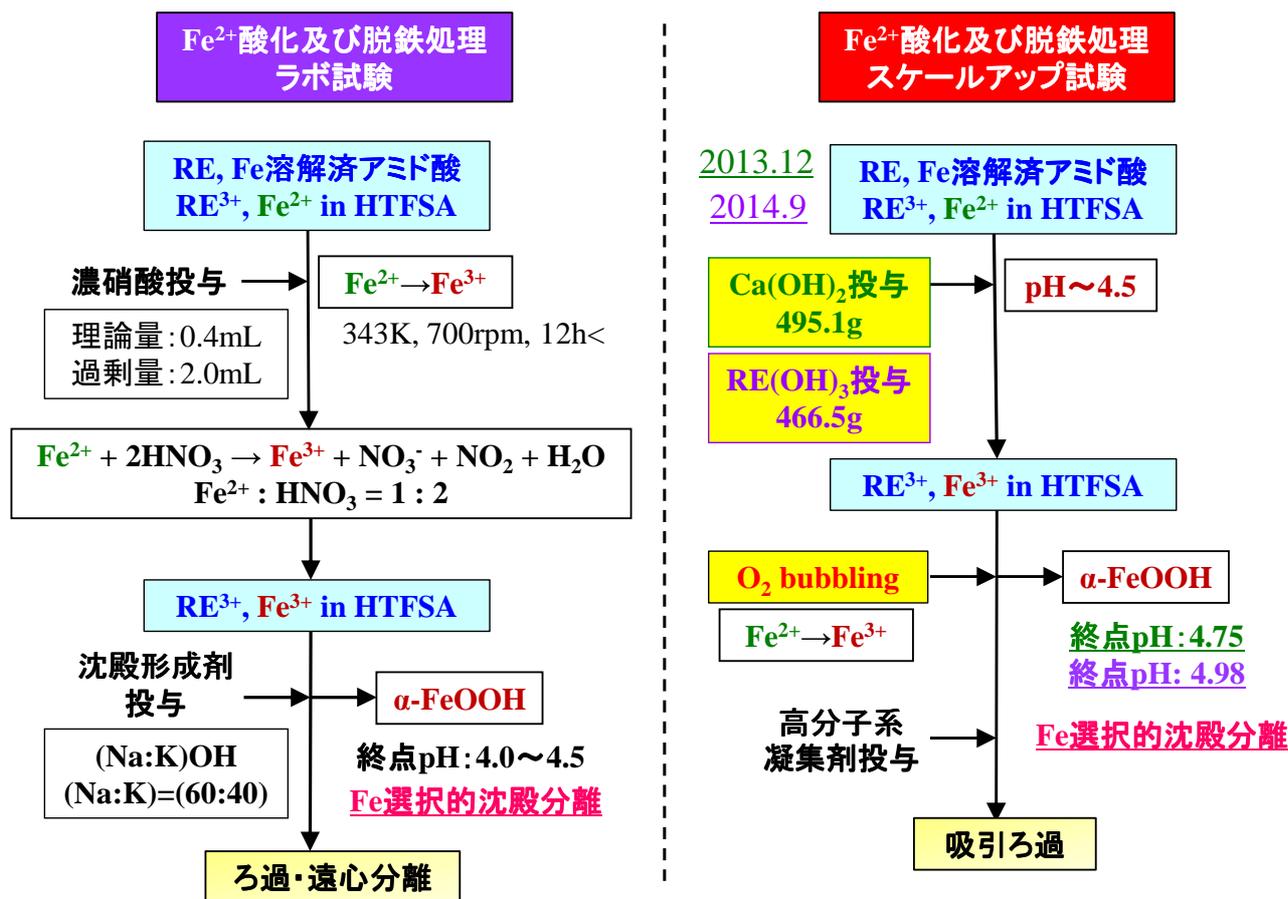


Fig.2-2-2 脱鉄工程のスケールアップ試験条件

(c) 塩生成工程

希土類金属塩を微粉化された状態で連続的かつ大量に回収するために、スプレードライヤーが有効であると判断した。スプレードライヤーの工程は原液の供給→蒸発管部へ原液の微粒化→液滴と熱風の接触→蒸発、乾燥→サイクロン部で乾燥排ガスとの分離→回収部で微粉末の回収から成り、特徴として、以下の点が挙げられる。

- ① セラミックス等の造粒に利用され、球状で流動性の良い微粉末が得られる。
- ② 液体状の原料から直接、微粉末状の金属塩が得られ、工程の簡略化に適している。
- ③ 乾燥時間が数十秒と短時間であり、連続運転が可能であるため、工業化・自動化に適している。

スプレードライヤーによる希土類塩回収試験

kg スケールの希土類アミド塩生成では、二流体ノズル方式のスプレードライヤー(SD-1000, EYELA)(Fig.2-2-3 参照)の構造を改良した後、連続的に稼働させた。改良点は以下の通りである。

- ① 蒸発管部の噴霧ガスは純度 99.95%以上の窒素ガスを窒素ガス発生装置(Model05BL, System Instruments Co., Ltd.)から供給した。
- ② 希土類アミド塩生成時の吸湿性を抑制し、微粉末を連続的に回収するため、アミド塩回収部を140℃に加温した状態で稼働した。

③ 連続的な稼働に際しても安全性を維持するため、ブローモーターの冷却風吸引部に温度センサーであるバイメタルを取り付けることで、高温防止対策を施した。また、ブローモーターの仕事風吸引部は希土類金属塩の吸引に伴う腐食反応を抑制するため、表面をコーティングした。

(Fig.2-2-4 参照)

脱鉄処理済の希土類成分を含有する HTFSA 溶液の噴霧条件は、流速：175mL min⁻¹，入口温度：200℃， 出口温度：56～58℃，ブロー吸引速度：0.56～0.70 m³ min⁻¹，Atomizing：100～110kPa にてスプレードライヤーによる塩生成工程を実施した。

脱鉄処理済の HTFSA 溶液は 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75, 1.05, 1.20, 1.30L を処理量とした。回収部の重量からスプレードライヤーによる希土類塩回収率を評価した。蒸発管部及びサイクロン部に残留した希土類塩は蒸留水に溶解させた後、ICP-AES 分析を行い、その結果から残留物の重量及び収率を評価した。ブロー吸引部(実質的なロス)の収率は以下の計算により評価した。

ブロー吸引部(実質的なロス)収率=100-(回収部収率 + 蒸発管部収率 + サイクロン部収率)

なお、入口温度：200℃に設定し、脱鉄処理済の HTFSA 溶液を 1 時間噴霧させた際の蒸発管の入口温度及び出口温度の温度変化をデータロガー(GL220, GRAPHTEC Corp.)で記録した。

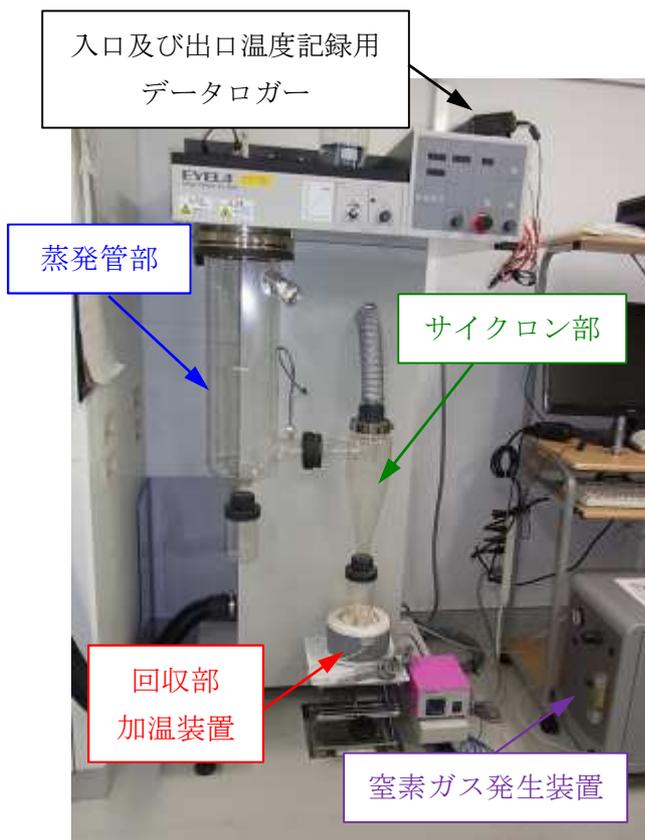


Fig.2-2-3 希土類塩の連続生成で使用した改良型スプレードライヤーの外観図



Fig.2-2-4 希土類塩の連続生成で使用したブローモーターの外観図

2.2.3 イオン液体電析工程

(a) Nd 金属の連続回収に向けたスケールアップ試験

本研究ではイオン液体電析法による連続的な Nd 電解析出試験を実施するため、平成 25 年度に専用装置の構築を行った。装置の外観図を Fig.2-2-5 に示しており、以下の特徴を有する。

- ① 水分量 1.0ppm 以下、酸素量 1.0ppm 以下を維持できる Ar ガス循環精製機を兼ね添えており、連続的な電解試験を実施した際にも不活性ガス雰囲気下の電解環境が維持できる構造とした。
- ② 加熱媒体を含むイオン液体電析セル一式はグローブボックスの中に設置しており、三電極式電気化学アナライザーからの電位・電流応答を高精度で実施するため、電流端子に同軸ケーブルで構成される BNC 端子を設計し、グローブボックスの左側側面に電流端子を設置した。

連続的な Nd 電解析出試験では、水分量 1.0ppm 以下の不活性雰囲気下に保持したグローブボックス(DBO-1KP-YUM01, MIWA)中で三電極式電解法により実施した。電極構成は陽極に減磁処理済の Nd-Fe-B rod を使用し、バイコールガラス製フィルターを有するアノード管中に保持することで、電解液との導電性を維持したまま電解液から隔離させた。このような電解セル構造にすることで、Nd-Fe-B rod の溶解に伴う Fe(II)の電解浴中への拡散を抑制している。陰極には Cu 基板を使用し、同材質のリード線を連結させた。擬似参照極として熱安定性・耐腐食性を有する Pt wire を使用した。これらの電極部材の中で特に Nd-Fe-B rod は電解浴であるイオン液体に浸漬させる前に、十分に表面研磨処理を行い、金属伝導が保持できることを確認した。Nd 電解試験ではイオン液体として [P₂₂₂₅][TFSA]を使用し、VCM 由来の希土類アミド塩を濃度：0.1 mol dm⁻³ で添加した。電解液の UV-Vis-NIR 分光測定から Nd(III)の錯形成状態が確認できた。電気化学測定結果に基づいて、Nd 電解試験の印加電圧は-3.2V に設定した。定電位条件下で Nd 電析試験を行い、電極材料の重量変化から陽極側での電流効率を評価した。得られた電析物の評価は SEM/EDX により表面形態の観察と元素分析を行い、酸化状態は XPS により評価した。



Fig.2-2-5 Nd 金属の連続回収に向けたイオン液体電析装置の外観図

(b) Dy 金属の連続回収に向けた定電位電解試験

本研究では Nd(III)の電気化学挙動と同様にして、Dy(III)の電気化学的挙動の解析結果に基づき、Dy 電解析出試験では定電位電解における設定電位を擬似参照極に対して、-3.8V に保持することを決定した。Dy の連続的な電解析出試験は以下の条件で実施した。平均電解時間は約 32.6h、平均積算電気量は 128C において、-3.8V の定電位電解条件で電流応答を観測した。電解電流値は拡散律速に伴い、緩やかな減少傾向を示した後、mA オーダーの拡散限界電流値に収束した。減磁処理済 Nd-Fe-B 磁石の重量減少から評価した電流効率は 92.8%であった。連続的な Dy 電析試験からも黒色の電析物が順次得られており、本電析物の EDX 分析結果から Dy エネルギースペクトルの他に OK_{α} に相当するピークが検出されていた。スペクトルのピークが低エネルギー側で検出されたことより、電析物中の最表面に分布する Dy 金属の一部が酸化物の形態である可能性が示唆された。また、酸化状態評価と深さ方向解析を実施するため、XPS 解析を行った。Dy 電析物に対して、Dy3d_{5/2} スペクトル結果から評価を行った。金属形態の Dy である場合は 1295.5-1297.0eV に Dy3d_{5/2} ピークを生じることが明らかとなっている。また、酸化物形成を生じた Dy は 1297.0eV よりも高エネルギー側にシフトすることが知られている。さらに、Dy 電析物に対して、XPS 解析では Ar etching による深さ方向解析から炭素、酸素の含有量を Dy 電析物の深さ方向に対して評価した

3. 結果と考察

3.1 Nd-Fe-B 磁石からの希土類金属回収に向けた基礎的検討

3.1.1 前処理工程

(a) 熱減磁工程

熱減磁結果を減磁率及び残留磁束密度と温度の相関を Fig.3-1-1 (● : 減磁率, ● : 残留磁束密度)及び Table3-1-1 に示す。熱減磁は Curie 温度以上で、99.9%以上と高い減磁率を示した。また、Curie 温度未満では低温度になるにつれて徐々に減磁率が減少している。比較として、同形の Ferrite 磁石の磁束密度を測定した結果、約 124mT であった。そのため、175~200°C で減磁した場合の Nd-Fe-B 磁石は、Ferrite 磁石程度の磁化となることが判明した。さらに、150~300°C までの減磁率と温度の相関係数は 0.957 であり、比較的良好な線形性が確認された。そのため、Nd-Fe-B 磁石の減磁率を温度により制御することが可能であると考えられる。最終的に Nd-Fe-B 磁石は 310°C 以上で 99.9%以上の減磁ができ、310°C 未満ではその温度に依存して残留磁化が制御できることが明らかとなった。

また、加熱温度と表面形態の色の変化を調査した結果、Fig.3-1-2 に示すように、350°C 以上で表面の色が黒色へと変化した。Nd-Fe-B 磁石の表面被膜を剥離剤によって溶解させる際、表面形態に酸化を伴わない方が剥離剤との反応性が良いため、表面を酸化させずに表面色が変わらない減磁温度での処理が必要となる。よって、熱減磁後の表面形態を考慮に入れた場合、310°C 以下での熱減磁処理が最適であると判断される。

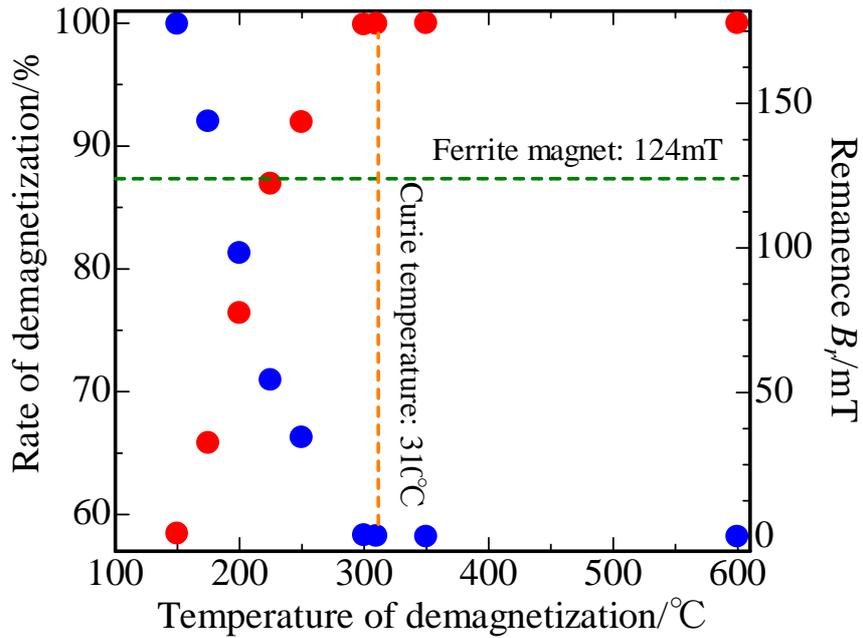


Fig.3-1-1 減磁率及び残留磁束密度の温度依存性

Table 3-1-1 Nd-Fe-B 磁石バルク体の熱減磁試験結果

No.	Temp. of demagnetization/°C	Remanence/mT	Rate of demagnetization/%	Color
1	150	177.45	58.44	No change
2	175	143.75	65.81	No change
3	200	98.20	76.39	No change
4	225	54.25	86.91	No change
5	250	34.36	91.93	No change
6	300	0.50	99.88	No change
7	310	0.25	99.94	No change
8	350	0.05	99.97	Gold
9	600	0.05	99.98	Black



Fig.3-1-2 熱減磁処理後の Nd-Fe-B 磁石表面(a: 310°C, b: 350°C, c: 600°C)

(b) メッキ剥離工程

調製した剥離溶剤は濃黄色であり、Nd-Fe-B 磁石を投入すると気泡を発生せず、静かに溶解反応が進行した。Nd-Fe-B 磁石から溶解物が発生し、剥離液が橙色に変化した。約 20min ほどで第二層の銅被覆層が出現した。その後、ダイヤモンドペーストで研磨し、第二層及び第三層を剥離した際、金属光沢を有する Nd-Fe-B 磁石部分が出現した。Fig.3-1-3 に剥離溶剤による剥離前後及びダイヤモンドペーストによる物理的研磨後の Nd-Fe-B 磁石を示す。物理的剥離は Nd-Fe-B 磁石上面のみ実施した。本試験結果より、化学的剥離と物理的剥離を組み合わせることで、メッキ層を比較的簡便に剥離できることを確認できた。Nd-Fe-B 磁石の表面処理は一般的に μm オーダーであることから、物理的剥離を行う場合には磁石部分の局所的研削に注意を要する場合がある。大規模なりサイクルプロセスの確立に向けて、メッキ剥離処理を簡素化することでシステム化を実現することが望ましいと判断される。

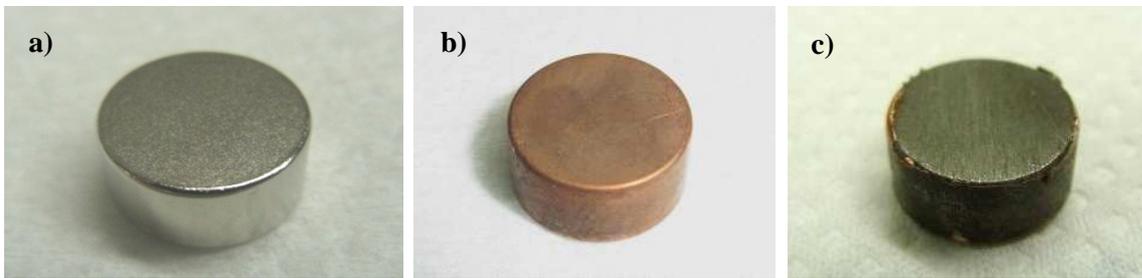


Fig.3-1-3 剥離前後の Nd-Fe-B 磁石(a: 剥離前, b: 剥離後), c: 物理的剥離後の Nd-Fe-B 磁石

(c) 酸化焙焼工程

メッキ剥離済の Nd-Fe-B 磁石の酸化焙焼試験を行った。酸化焙焼処理を同一サンプルに対し、焼成温度 $860^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$ の処理を 2 回実施した。酸化焙焼 1 回目(Nd-Fe-B oxide 1st roasting)及び 2 回目(Nd-Fe-B oxide 2nd roasting)処理後サンプルの XRD 測定結果をそれぞれ Fig3-1-4 に示した。比較のために、酸化焙焼処理を実施する前の微粉末(Nd-Fe-B powder before roasting)の結果を合わせて示す。また、Fig3-1-4 の下から 2 つの棒グラフは、ASTM カードから参照した各化合物の XRD 回折ピークデータである。本図から判断できるように、酸化焙焼していない Nd-Fe-B 粉末は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の回折ピークと概ね合致していた。次に、1 回目の酸化焙焼処理では、低角側で Nd_2O_3 層、 Fe_2O_3 (hematite)層、 Fe_3O_4 (magnetite)層に由来する回折ピークが確認できた。ここで、 $2\theta = 33^{\circ}$ 付近では Fe_2O_3 (hematite)層及び Fe_3O_4 (magnetite)層のピークが重なっており、後続の酸溶出工程で Fe^{2+} , Fe^{3+} の溶出を生じる原因となる Fe_3O_4 (magnetite) 層の生成が生じている可能性は否定できなかった。また、2 回目の酸化焙焼処理後では、 Nd_2O_3 層及び Fe_2O_3 (hematite)層の回折ピークの Intensity が向上していたから、 Fe_2O_3 (hematite)層の生成が Fe_3O_4 (magnetite)層の生成を上回ることが推測され、焼成条件が $860^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$ の場合は 2 回の酸化焙焼が必要であると判断した。

酸化焙焼前後の重量増加率では、1 回目の酸化焙焼では磁石成分の酸化により、Nd-Fe-B 磁石総重量の 129.9%に増加した。また、2 回目の酸化焙焼試験では 134.0%まで増加した。3 回目の酸化焙焼試験では酸化焙焼率は 134.5%であったことから、重量増加率の観点からも、2 回の酸化焙焼処理が有効であることが判断された。

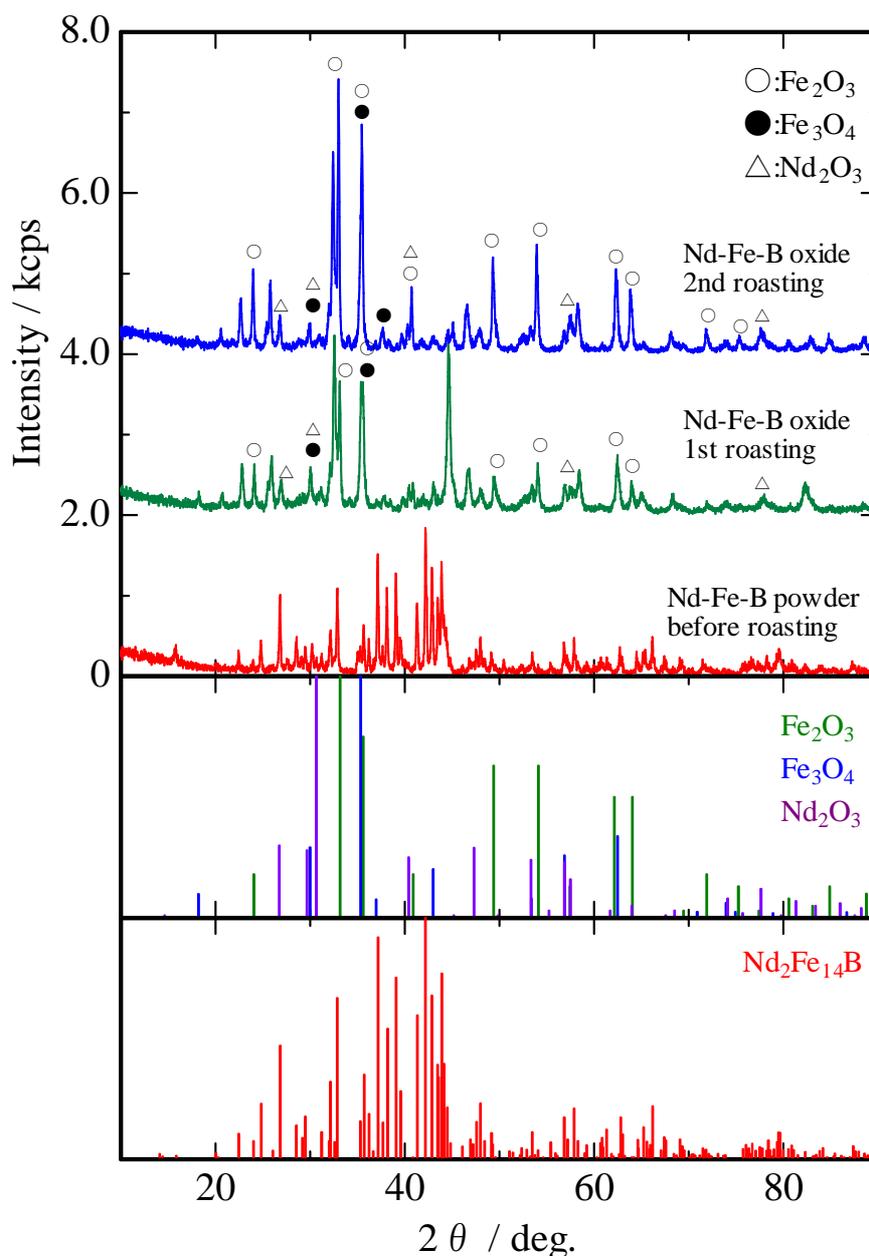


Fig.3-1-4 XRD(Cu-K α) pattern of the Nd-Fe-B powder before and after roasting process.

3.1.2 湿式分離工程

(a) 酸溶出工程

酸溶出工程における酸化焙焼処理後のNd-Fe-B微粉末のHTFSA溶液に対する溶出挙動をFig.3-1-5に示す。各種金属イオン(Fe^{2+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+})の溶出割合は溶出時間とともに増加していく傾向が見受けられ、Nd-Fe-B微粉末中で高い含有率の Fe^{2+} , Nd^{3+} では特に初期の溶出速度が高いことが判明した。希土類成分の溶出率は Fe^{2+} よりも遥かに高く、希土類成分の選択浸出傾向が確認できた。この溶出挙動は鉍酸ベースの酸媒体に対しても類似の傾向を示しており、酸化焙焼処理に伴う鉄族金属成分

の溶出量抑制効果が示唆された。24h 経過後の各種金属イオンの溶出量も分析した結果、最終的には各種金属の溶出量は飽和に至ることが判明した。

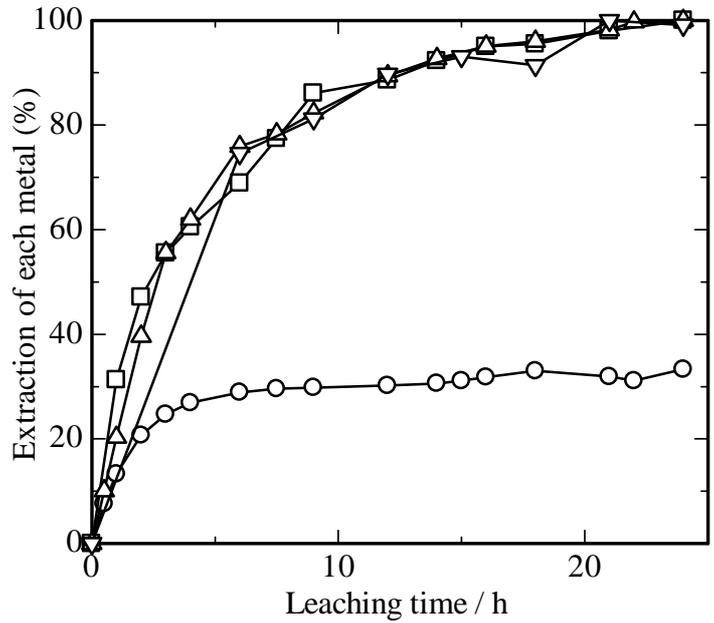


Fig.3-1-5 酸溶出工程での Nd-Fe-B 磁石微粉末の溶解挙動
 ○ : Fe²⁺, □ : Pr³⁺, △ : Nd³⁺, ▽ : Dy³⁺

各金属成分の酸溶出機構を解析するため、shrinking core model [14]の理論式(3-1-1)及び(3-1-2)に基づき評価を行った。

(1) Outer diffusion controls

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=k_1t \tag{3-1-1}$$

(2) Inner diffusion controls

$$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}=k_2t \tag{3-1-2}$$

ここで、 k_1 及び k_2 は拡散過程での速度定数であり、 α は各金属成分の溶出率である。 t は溶出時間である。上記(1) Outer diffusion controls を仮定して、 $1-(1-\alpha)^{1/3}$ vs. t plot を行ったが、直線関係は得られなかった。そこで、 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ vs. t plot (Fig. 3-1-2)を行った結果、鉄族成分は直線関係を逸脱したのに対して、希土類成分は直線関係を示すことが明らかとなった。すなわち、希土類成分の酸溶出挙動は Inner diffusion controls に基づく機構であることが示唆された。

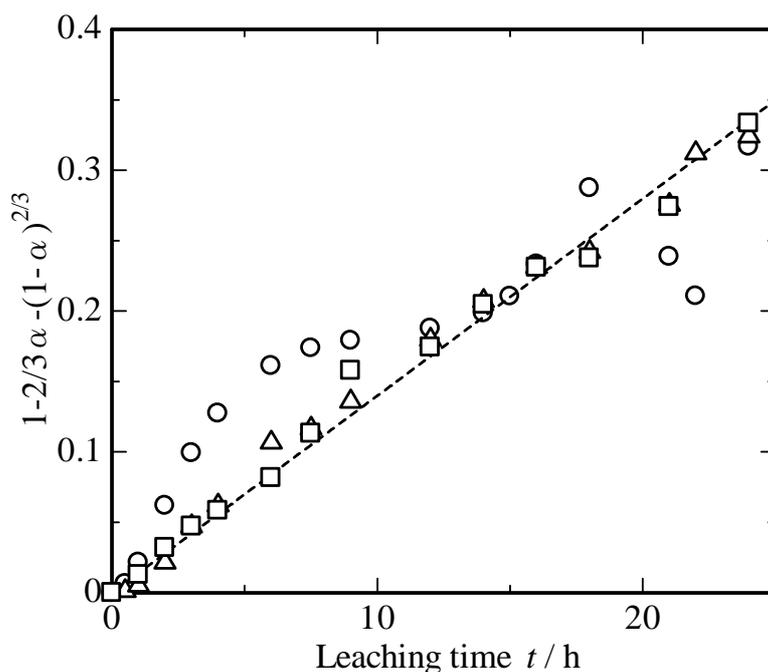


Fig.3-1-6 酸溶出工程での各金属成分の溶出挙動解析

○ : Fe^{2+} , □ : Pr^{3+} , △ : Nd^{3+} , ▽ : Dy^{3+}

Table3-1-2 に Nd-Fe-B 磁石及び酸化磁粉溶出工程後の HTFSA 溶液の組成分析結果を示した。

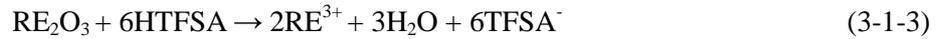
Table3-1-2 Composition of each metal ion in Nd-Fe-B magnet compared with HTFSA solution for the leaching process. / g

	Pr	Nd	Dy	Fe	B	Traces	Total
Nd-Fe-B magnet	0.73	2.21	0.12	6.57	0.13	0.24	10.0
	±0.01	±0.16	±0.01	±0.13	±0.02	±0.01	
After leaching process	0.78	1.88	0.06	1.11	0.08	0.08	3.98

Nd-Fe-B 磁石と酸化磁粉溶出後の HTFSA 溶液を比較すると、希土類成分は反応性が高く、鉄成分は溶出しにくい傾向であったことが判明した。溶出量を比較すると、 Nd^{3+} は 80%以上が溶出し、 Fe^{2+} の溶出率は 20%以下であった。それゆえ、酸化焙焼により、Fe 成分の溶出を抑制する働きがあることが明らかとなった。

本溶出挙動は $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 及び $\text{Nd-H}_2\text{O}$ の電位(E)-pH diagram から説明される。電位(E)-pH diagram では、本研究と同様の酸性領域である $\text{pH} < 1.0$ 及び水溶液の安定相である $E \sim 1.0\text{V}$ において、 Nd^{3+} 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{magnetite})$ の安定領域が共存している。そのため、溶出工程において、溶出過程で pH 変動を伴うが、 Nd^{3+} 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{magnetite})$ の安定領域から外れることがなければ、基本的に希土類成分の選択的な溶出反応が優先的に進行したことが示唆された。

本溶出試験での各金属種の溶出反応は以下の式で進行する。



(b) 脱鉄工程

本湿式分離プロセスの確立において、希土類成分の豊富な条件下で VCM 部材を溶解させたアミド酸中における各金属イオンの pH による各種金属イオンの沈殿形成挙動は非常に重要となる。そのため、各金属イオンの pH-log[Mⁿ⁺] diagram の作成を実施した結果を Fig.3-1-7 に示す。log[Mⁿ⁺]は酸溶出工程で溶出する各種金属イオンの濃度を示している。酸化焙焼処理を実施していない VCM バルク体(金属部材)を使用した場合の酸溶出工程での Nd³⁺及び Fe²⁺溶出濃度を一点鎖線で示した。金属部材であるが故に、Fe²⁺の溶出量が希土類成分の溶出量に比べて、著しく高いことが判明した。一方、VCM 部材を微粉化後、酸化焙焼処理を行い、酸化物の形態で酸溶出工程まで実施した際の Nd³⁺及び Fe²⁺溶出濃度を点線で示した。Fig.3-1-7 から明らかな通り、Fe²⁺溶出量を約 0.5 倍に減少させた上で、Nd³⁺溶出量を 1.2 倍に増加させることが可能であると判明した。

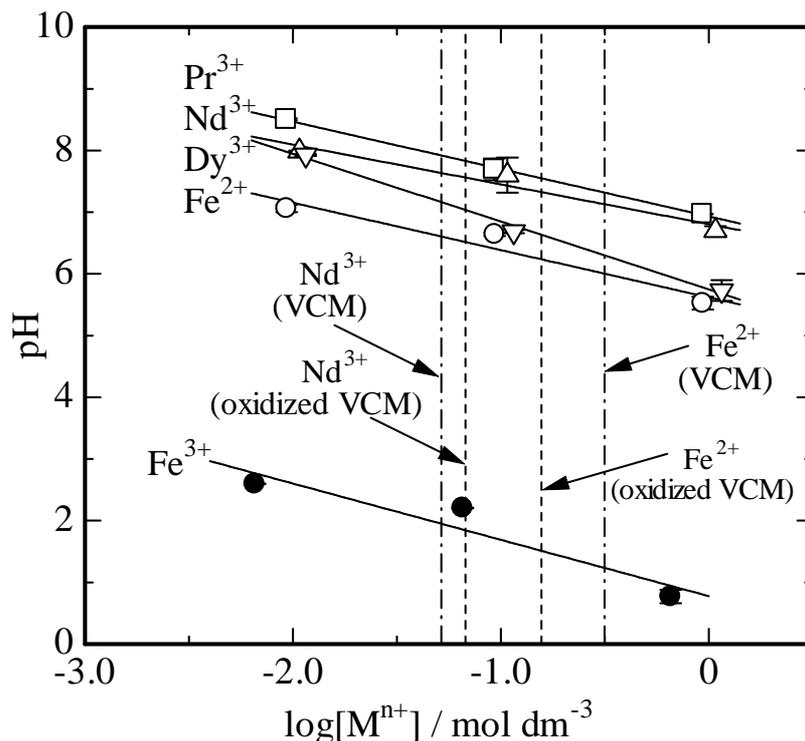


Fig.3-1-7 各金属成分の pH-log[Mⁿ⁺] diagram

次に、NaOH 等のアルカリ金属水酸化物を滴定剤に用いた場合のアミド酸溶液中での Fe(OH)₃ 沈殿形成挙動を評価した。Fig.3-1-7 の pH-log[Mⁿ⁺] diagram は各種金属イオン濃度に対する Fe(OH)₃ 沈殿形成時の pH を観測した結果である。

各金属イオン種の結果から、 $\text{pH}-\log[\text{M}^{n+}]$ には以下の式で表される相関を確認した。

$$\text{pH}=0.776-0.913\log[\text{Fe}^{3+}], -2.4<\log[\text{Fe}^{3+}]<0 \text{ for Fe(OH)}_3 \quad (3-1-5)$$

$$\text{pH}=5.618-0.768\log[\text{Fe}^{2+}], -2.2<\log[\text{Fe}^{2+}]<0.15 \text{ for Fe(OH)}_2 \quad (3-1-6)$$

$$\text{pH}=6.931-0.768\log[\text{Pr}^{3+}], -2.2<\log[\text{Pr}^{3+}]<0.15 \text{ for Pr(OH)}_3 \quad (3-1-7)$$

$$\text{pH}=6.805-0.645\log[\text{Nd}^{3+}], -2.2<\log[\text{Nd}^{3+}]<0.15 \text{ for Nd(OH)}_3 \quad (3-1-8)$$

$$\text{pH}=5.749-1.098\log[\text{Dy}^{3+}], -2.2<\log[\text{Dy}^{3+}]<0.15 \text{ for Dy(OH)}_3 \quad (3-1-9)$$

各金属成分の濃度 $[\text{M}^{n+}]=1.0 \text{ mol dm}^{-3}(\log[\text{M}^{n+}]=0)$ の場合、 $\text{Fe}^{2+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ の沈殿形成時の pH は $\text{pH}=5.618\sim 6.931$ [(3-1-5)式～(3-1-9)式の切片]に相当し、 Fe^{2+} の状態では希土類イオン種と分離することは困難であることが判明した。酸媒体に溶存している Fe^{2+} を Fe^{3+} に転換した場合は、沈殿形成時の pH を劇的に低 pH(酸性領域側)領域にシフトすることが明らかとなった。すなわち、 Fe^{3+} の状態に転換すれば、希土類イオン種と共沈させることなく、選択的に Fe を $[\text{Fe(OH)}_x]^{3-x}$ として沈殿分離できることが明らかとなった。 Fe^{3+} 由来の水酸化物沈殿は反応(3-1-10)で進行し、最終的には $[\alpha\text{-FeOOH}]$ として沈殿形成することが明らかとなっている[15]。



Fe(OH)_3 に関する $\text{pH}-\log[\text{M}^{n+}]$ 関係式(3-1-5 式)において、切片の数値は $\text{Fe(OH)}_2, \text{RE(OH)}_3(\text{RE}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy})$ と比較して極めて低い値となった。本結果は Fe(OH)_3 が酸性領域で沈殿形成しやすい傾向にあることを示唆している。

このような傾向は HSAB 則[16]からも説明が可能である。沈殿形成を HSAB 則に基づき、考察するため、酸の絶対的硬さ： η [17]を導入した。 η 値は以下の(3-1-11)式によって決定される。

$$\eta = (I - A) / 2 \quad (3-1-11)$$

I はイオン化ポテンシャル、 A は電子親和力である。(3-1-11)式から算出した各金属イオンの η 値を Table3-1-3 に示した。

Table3-1-3 Electron affinities A , ionization potential I and absolute hardness η of each ion.

Ionic species	I / eV	A / eV	η / eV
Fe^{2+}	30.66	16.19	7.24
Fe^{3+}	54.85	30.66	12.10
Pr^{3+}	38.98	21.62	8.68
Nd^{3+}	40.42	22.08	9.17
Dy^{3+}	41.35	22.80	9.28

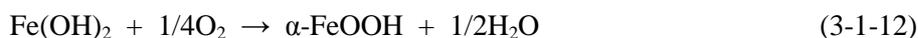
OHは硬い塩基であるため、硬い酸と反応しやすいことを考慮すると、 Fe^{3+} が最も反応(沈殿形成)しやすいことが明らかとなった。中間の酸である Fe^{2+} 及び RE^{3+} に関しては、酸領域下では比較的反応しにくい傾向にある。したがって、 Fe^{3+} を RE^{3+} から選択的に沈殿分離可能であることが HSAB 則からも明らかとなった。

さらに、各種金属水酸化物の溶解度積(K_{sp})は Table3-1-4 に示した通りである。

Table3-1-4 The solubility products (K_{sp}) of the hydroxide species in aqueous solution.

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ [18]	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ [18]	$\alpha\text{-FeOOH}$ [19]	$\text{Pr}(\text{OH})_3$ [20]	$\text{Nd}(\text{OH})_3$ [20]	$\text{Dy}(\text{OH})_3$ [20]
1.0×10^{-15}	1.0×10^{-38}	4.0×10^{-43}	7.9×10^{-22}	3.2×10^{-22}	7.9×10^{-24}

溶解度積の順序は $\text{FeOOH} < \text{Fe}(\text{OH})_3 < \text{Dy}(\text{OH})_3 < \text{Nd}(\text{OH})_3 \sim \text{Pr}(\text{OH})_3 < \text{Fe}(\text{OH})_2$ である。本研究で得られた $\text{pH} - \log[\text{M}^{n+}]$ 関係式[(3-1-5)式~(3-1-9)式]の切片から判断される沈殿形成 pH の順序は $\alpha\text{-FeOOH} < \text{Fe}(\text{OH})_2 < \text{Dy}(\text{OH})_3 < \text{Nd}(\text{OH})_3 \sim \text{Pr}(\text{OH})_3$ であった。この結果は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を除き、溶解度積の順序と傾向が一致していた。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ がこの順序から逸脱している1つの要因は、HTFSA 溶液中での Fe^{2+} は以下に示すような溶存酸素と反応し、溶存形態が変化する不安定性にあることが推測される。



以上の結果を総合的に判断し、酸溶出工程後、脱鉄処理するためには希土類種は選択浸出させた HTFSA 中における各金属イオンの pH による沈殿形成挙動は重要となる。 Fe^{2+} の残存があるため、環境負荷の少ない酸素酸化による Fe^{3+} への転換が有効である。水酸化物類を沈殿形成剤として脱鉄処理を行う場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属等の水酸化物が有効であるが、沈殿形成の性質が異なることを良く把握する必要がある。例えば、アルカリ金属水酸化物の場合は、局所的な pH 上昇が高いため、希土類水酸化物の形成にも注意が必要である。アルカリ土類金属、希土類金属水酸化物の場合は、酸媒体への溶解性が低いことを考慮に入れて、溶解時間を設定することも重要となる。

実用化の観点では沈殿物の含水率と固液分離に対する濾過速度も重要となる。 $[\text{Fe}(\text{OH})_x]^{3-x}$ 形態の水酸化物はコロイド状態であり、沈殿物の含水率も 50%以上となるため、一般に濾過性が悪い。それゆえ、 $[\text{Fe}(\text{OH})_x]^{3-x}$ の状態に留めず、比較的高めの pH で $\alpha\text{-FeOOH}$ 沈殿物まで形成させることが有効である。 $\alpha\text{-FeOOH}$ 沈殿物は含水率を 10%以下に低減できるため、酸化磁粉残渣と共に適切な凝集剤を使用することで、工業的な濾過速度条件： $50\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{min}$ を満たした上で、Fe 分離率 $>99.9\%$ の完全分離を達成できる。

(c) 塩生成工程

塩生成工程において、各種の沈殿形成剤により得られた希土類アミド塩組成の一例を Table3-1-5～3-1-8 に示す。アルカリ金属水酸化物を沈殿形成剤として利用した場合は、希土類成分の含有率が高いことが示唆された。また、アルカリ金属水酸化物の組み合わせにおいて、Na, K の組成比を変化させることで、K リッチな希土類アミド塩を合成することが可能となった。この試みはより電気化学的に卑な元素である K に塩組成を変えることで、後続のイオン液体電析工程で Na 析出を抑制し、希土類電析を有利に作用させる効果を見出している。アルカリ金属水酸化物を沈殿形成剤として使用した場合の希土類アミド塩の合成収率は 90%以上であった。

Table3-1-5 沈殿形成剤:NaOH で脱鉄した希土類アミド塩組成の一例(mol%)

No.	Pr	Nd	Dy	Fe	Na	B	Al	Ga	M(TFSA) _n *	n**
1	8.67	19.31	4.98	0.00	42.97	20.01	3.86	0.20	661.03	2.14
2	8.93	18.83	3.79	0.00	50.18	13.48	4.63	0.16	619.50	2.00
3	12.10	27.52	7.73	0.00	26.83	20.02	5.20	0.59	769.55	2.46
4	7.38	17.92	3.57	0.00	56.45	10.17	2.80	1.71	582.19	1.87
5	8.89	20.07	5.54	0.00	40.12	20.60	4.53	0.25	678.95	2.20

*M(TFSA)_n : 分子量, ** n : 化学量論係数

Table3-1-6 沈殿形成剤:(Na,K)OH で脱鉄した希土類アミド塩組成の一例(mol%)

No.	pH	Na:K	Pr	Nd	Dy	Fe	Na	K	B	Al	M(TFSA) _n *	n**
1	3.81	60:40	4.50	12.96	3.27	0.00	14.85	54.79	7.06	2.57	484.51	1.53
2	2.67	60:40	6.71	17.66	4.85	0.00	22.05	35.10	9.51	4.11	548.27	1.73
3	2.88	60:40	6.81	17.21	4.90	0.00	22.07	35.33	9.53	4.14	546.26	1.73
4	3.93	25:75	4.37	12.05	2.64	0.00	5.21	70.11	5.62	0.00	475.46	1.49
5	3.97	25:75	4.47	11.90	2.65	0.00	5.35	70.14	5.49	0.00	474.48	1.49

*M(TFSA)_n : 分子量, ** n : 化学量論係数

Table3-1-7 沈殿形成剤:NH₄OH で脱鉄した希土類アミド塩組成の一例(mol%)

Pr	Nd	Dy	Fe	NH ₄	Na	K	B	Al	Ga
0.84	1.94	0.52	0.00	92.79	1.18	0.88	1.20	0.56	0.08

Table3-1-8 沈殿形成剤:(Ca_{1/2},NH₄)OH で脱鉄した希土類アミド塩組成の一例(mol%)

No.	pH	Pr	Nd	Dy	Fe	NH ₄	Ca	Na	K	Al
1	4.08	0.54	1.51	0.40	0.00	93.01	3.07	0.81	0.39	0.26
2	4.09	0.54	1.49	0.40	0.00	93.17	3.22	0.69	0.23	0.26

3.1.3 希土類含有イオン液体の基礎物性・構造解析

(a) 機能性イオン液体の検討

物理化学特性

Table3-1-9 に本研究で合成した機能性イオン液体の物理化学特性を示す。カチオンの対称性の低い化合物は融点が低くなる傾向にあった。これは対称性の低いカチオンがイオン結晶形成の際の障害となるためと考えられる。また、アルキル鎖の炭素数を増加させると粘度が上昇した。これは炭素数の増加に伴い、Van der Waals 相互作用が増加し、粘度が上昇したと考えられる。さらに、二重結合を導入することで、粘度が低下しイオン導電率が上昇した。これはイオン液体のカチオンに不飽和結合を導入することが電解質の輸送特性を向上させることを示す重要な結果である。

Table3-1-9 合成した機能性イオン液体の物理化学特性

Ionic liquid	FW ^a	T_m^b /°C	d^c /gcm ⁻³	η^d /mPa s	σ^e /mScm ⁻¹	Vm^f /nm ³	T_{dec}^g /°C
[P ₂₂₂₁][FSA]	313.32	47	----	----	----	----	338
[P ₂₂₂₂][FSA]	327.35	72	----	----	----	----	337
[P ₂₂₂₃][FSA]	341.38	30	1.26 ^h	49 ^h	----	0.45	337
[P _{222(Al)}][FSA]	339.36	6	1.28	44	5.4	0.44	292
[P _{222(1Al)}][FSA]	353.39	-6	1.27	55	4.2	0.46	296
[P _{222(2Al)}][FSA]	367.41	-36	1.24	64	3.8	0.49	298
[P _{222(Al)}][TFSA]	439.37	75	----	----	----	----	434
[P _{222(1Al)}][TFSA]	453.40	46	----	----	----	----	431
[P _{222(2Al)}][TFSA]	467.43	12	1.35	80	1.8	0.57	424
[N _{222(Al)}][FSA]	322.39	-14	1.29	76	3.7	0.42	287
[P _{444(Al)}][FSA]	323.29	65	----	----	----	----	294
[P _{111(Al)}][FSA]	297.28	----	1.36	28	7.8	0.36	----
[P _{111(Al)}][TFSA]	397.30	----	1.43 ^h	----	----	0.46	----
[P ₁₁₁₃][FSA]	299.30	----	1.33	31	7.1	0.37	----
[P ₁₁₁₃][TFSA]	399.31	----	----	----	----	----	----
[P _{111(1O1)}][FSA]	301.27	----	1.39	21	8.9	0.36	----
[P _{111(1O1)}][TFSA]	401.28	----	1.45	43	4.1	0.46	----

^a Formula weight. ^b Melting point. ^c Density at 25 °C. ^d Viscosity at 25 °C. ^e Ionic conductivity at 25 °C.

^f Molecular volume at 25 °C. ^g Thermal decomposition temperature at 10% weight loss.

^h Supercooling.

輸送特性

合成したイオン液体について、粘度と導電率の温度依存性を Arrhenius plot で比較した結果を以下の一連の図に示す。一般的に電解質は粘度が高くなるほど導電率が低くなることが知られており、液体中の物質移動は粘度に依存することから、イオン液体は粘度と導電率が逆の相関を示すと考えられる。本研究で合成した不飽和結合を有するイオン液体についても粘度と導電率が逆の相関を示したことから、典型的なイオン伝導機構を示していると考えられる。

ホスホニウム型とアンモニウム型の比較

Fig.3-1-8 にホスホニウムおよびアンモニウムイオン液体の粘度とイオン導電率の Arrhenius plot を示す。イオン液体として一般的であるアンモニウムイオン液体よりも、ホスホニウムイオン液体の方が低粘度、高導電率を示した。通常、窒素原子がより重いリン原子に置き換えられたことによってカチオンの重量が増加すれば、粘度もホスホニウム系の方が高くなると推測される。ところが実際には、ホスホニウムカチオンの方がより低粘性なイオン液体を生成することが判明している。今のところ、この原因については推測の域を脱し得ないが、一つの可能性として、アニオンからリン原子の空の d 軌道への電子注入の影響が考えられる。そのような電子注入によりカチオン - アニオン間の静電的相互作用がやや弱められ、その結果より低い粘度が観測されたものと考えられる。

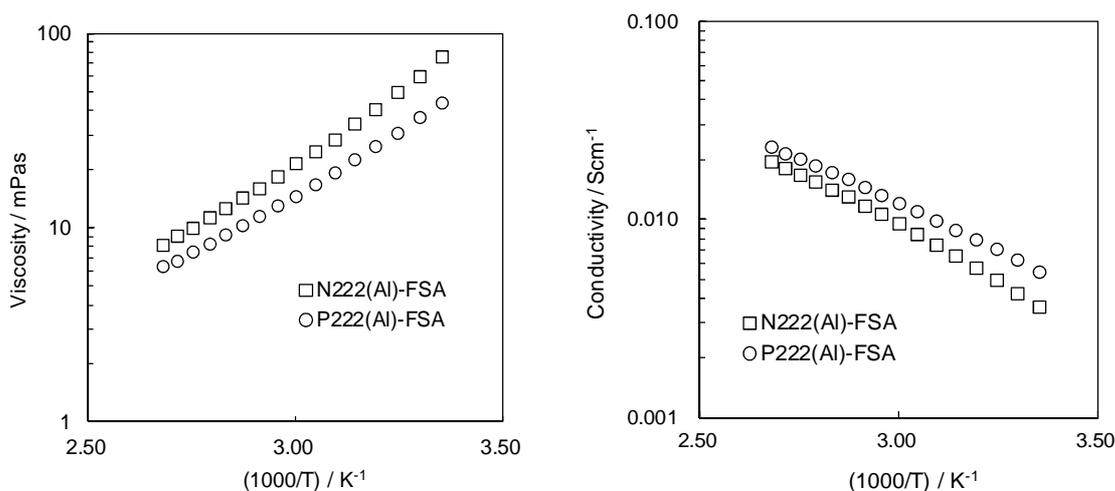


Fig.3-1-8 粘度とイオン導電率の Arrhenius plot (ホスホニウム型とアンモニウム型の比較)

FSA 型と TFSA 型の比較

Fig.3-1-9 に FSA 型および TFSA 型イオン液体の粘度とイオン導電率の Arrhenius plot を示す。FSA 型イオン液体の方が従来の TFSA 型イオン液体よりも低粘度かつ高導電率を示した。粘度低下の原因としては、アニオンサイズの減少による効果の他にも、カチオン - アニオン相互作用の低下が考えられる。

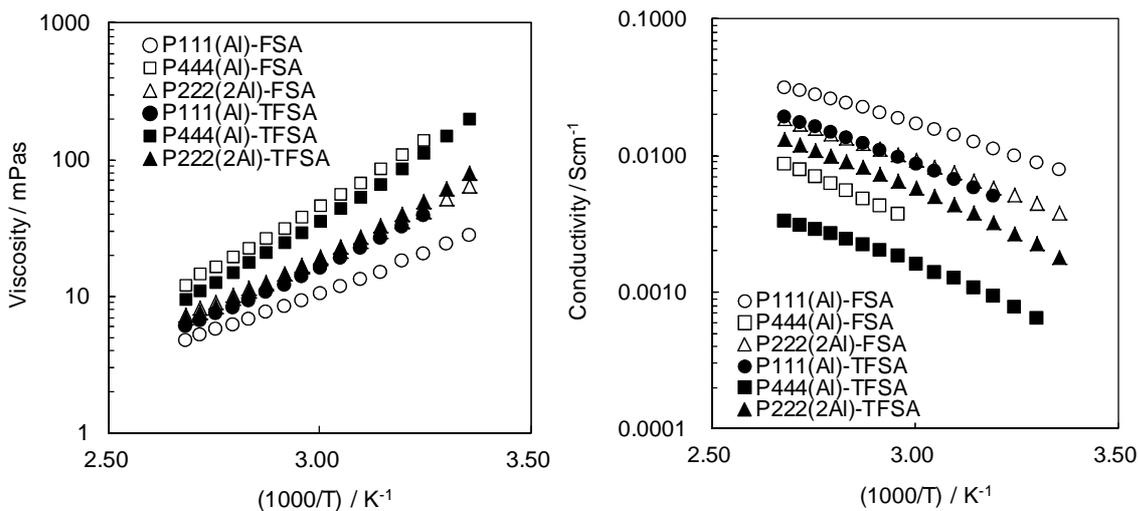


Fig.3-1-9 粘度とイオン導電率の Arrhenius plot (FSA 型と TFSA 型の比較)

不飽和結合導入の効果

Fig.3-1-10 に不飽和結合を有するイオン液体と無置換型イオン液体について、粘度とイオン導電率の Arrhenius plot を示す。不飽和結合を導入することで、粘度が下がり、導電率が上昇することが明らかとなった。

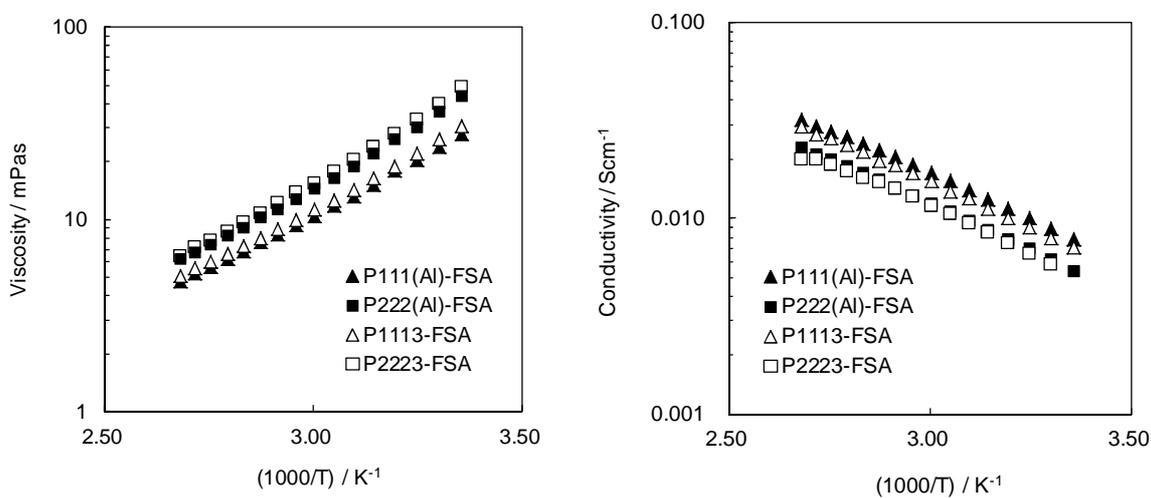


Fig.3-1-10 粘度とイオン導電率の Arrhenius plot (不飽和結合の有無の比較)

アルケニル基の炭素数増加に伴う輸送特性への影響

Fig.3-1-11 にアルケニル基の炭素数の異なるイオン液体について、粘度とイオン導電率の Arrhenius plot を示す。炭素数の増加に伴い、粘度が上昇し、イオン導電率が低下した。これは炭素数の増加に伴い、Van der Waals 相互作用が増加し、粘度が上昇したためと考えられる。

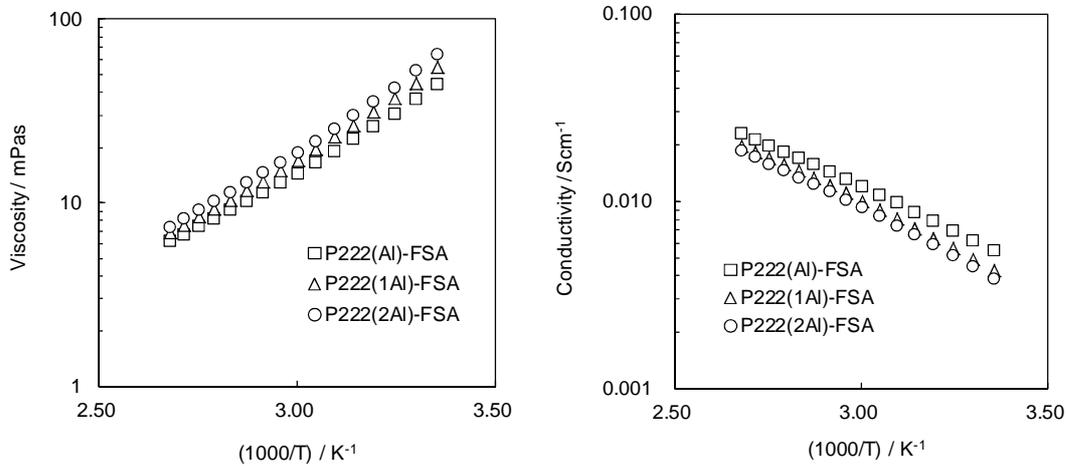


Fig.3-1-11 粘度とイオン導電率の Arrhenius plot (炭素数増加による影響)

メトキシメチル基型との比較

Fig.3-1-12 にメトキシメチル基を導入したイオン液体と不飽和結合を導入したイオン液体について、粘度とイオン導電率の Arrhenius plot を示す。不飽和結合導入による輸送特性向上の効果よりもメトキシメチル基導入による輸送特性向上の効果の方が大きいということが確認された。アルコキシ基の導入による低粘度化の効果については、アンモニウムイオン液体系ではよく知られており、アルコキシ基の電子供与によりカチオン電荷が弱められてカチオン - アニオン静電的相互作用が低下し、その結果イオン液体の粘度が低下すると解釈されている。メトキシメチル基置換型ホスホニウムイオン液体の場合においても、同様の効果で低粘性が発現しているものと考えられる。

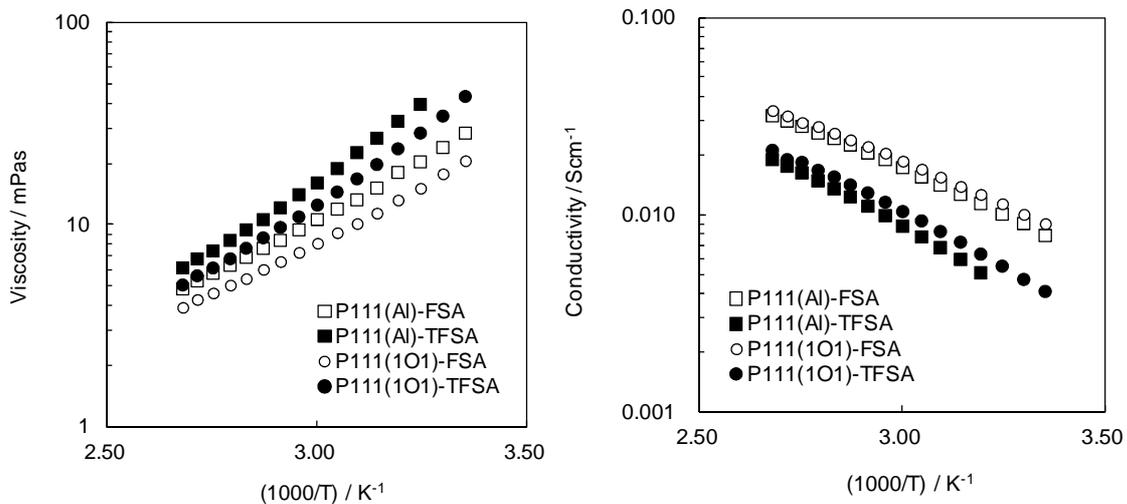


Fig.3-1-12 粘度とイオン導電率の Arrhenius plot (メトキシメチル基型との比較)

熱安定性

Fig.3-1-13 に各イオン液体の熱分解曲線を示す。ホスホニウムイオン液体とアンモニウムイオン液体の比較では大きな違いは確認されなかった。しかし、FSA 型および TFSA 型イオン液体の比較では、TFSA 型イオン液体の方が FSA 型イオン液体よりも、高い熱安定性を示すことが判明した。一方、不飽和結合を導入すると、FSA アニオン型の場合、熱安定性が低下することが明らかとなった。また、 $[P_{222(Al)}][FSA]$ は $[P_{222(1Al)}][FSA]$ 及び $[P_{222(2Al)}][FSA]$ と比べて、若干熱安定性が低い傾向にあることが判明した。

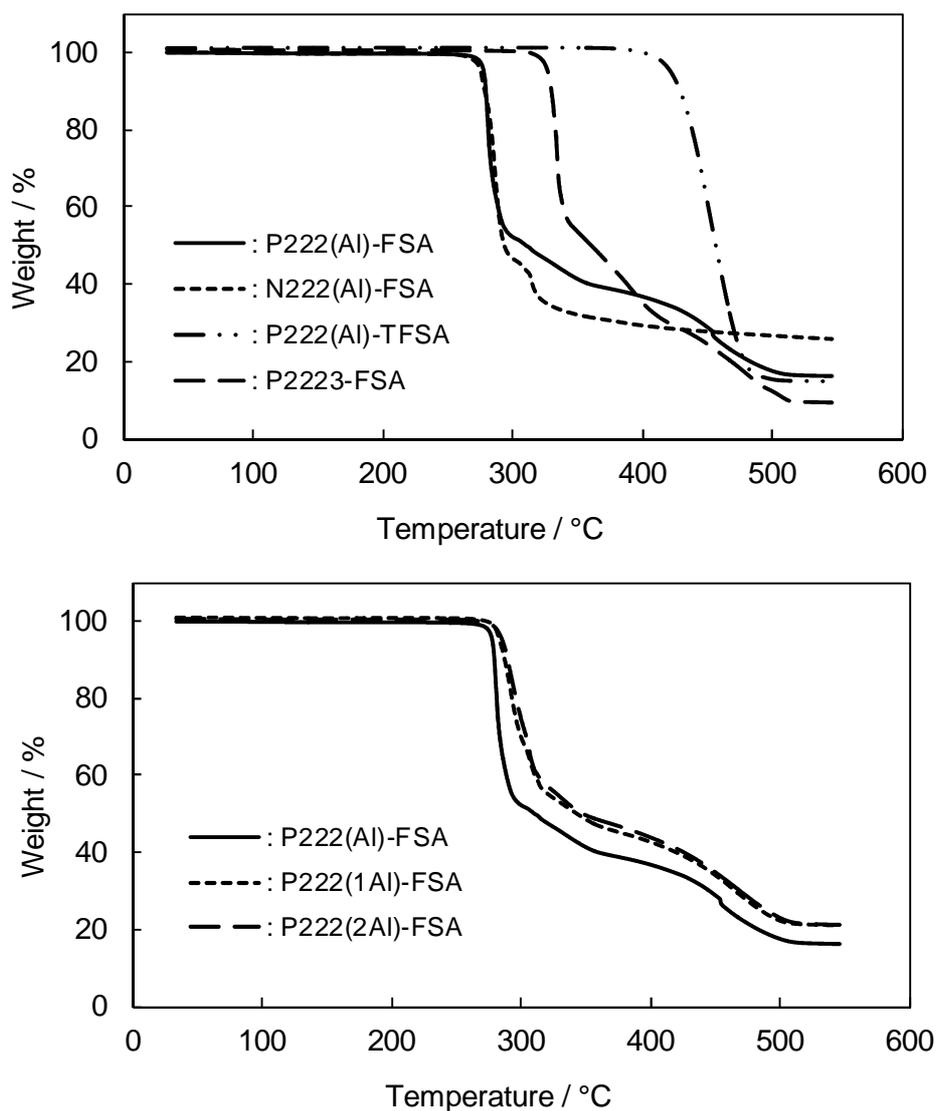


Fig.3-1-13 各イオン液体の熱分解曲線 (炭素数増加の影響)

電気化学的安定性

本研究ではグラッシーカーボンを作用極とする LSV 法により 電位窓を測定し、合成したイオン液体の電気化学的安定性を評価した。

ホスホニウム型とアンモニウム型の比較

Fig.3-1-14 にホスホニウムおよびアンモニウムイオン液体について、LSV 測定の結果を示す。どちらのイオン液体も約-2.5V vs Fc/Fc⁺の電位領域で還元分解電流が観測されたが、[P₂₂₂(Al)][FSA]ではピークが観測された。これは、分解生成物が電極表面を被覆したためによるものと考えられる。また、酸化側ではどちらも約+2V vs Fc/Fc⁺付近で酸化分解電流の立ち上がりが観測された。

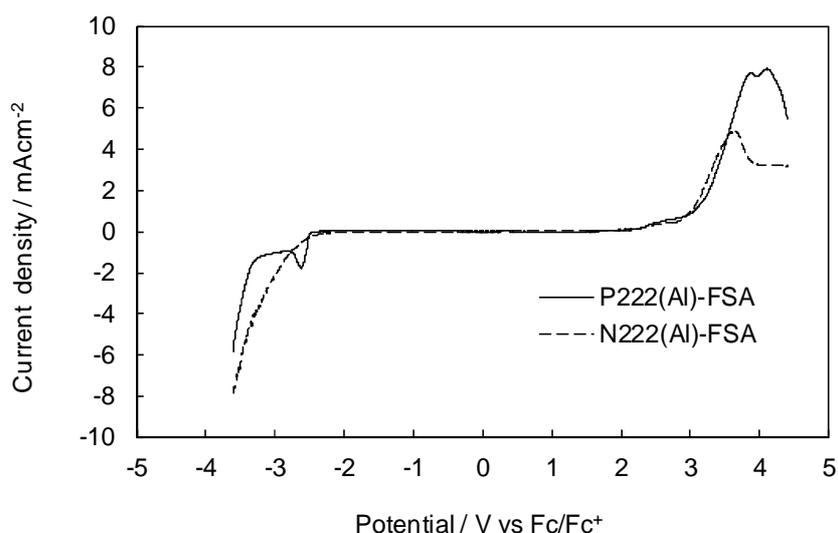


Fig.3-1-14 LSV 測定結果 (ホスホニウム型とアンモニウム型の比較)

FSA 型と TFSA 型の比較

Fig.3-1-15 に FSA 型および TFSA 型イオン液体について、LSV 測定の結果を示す。FSA 型と TFSA 型のどちらのイオン液体でも、分解電流の観測される電位領域に大きな相違は見られなかった。

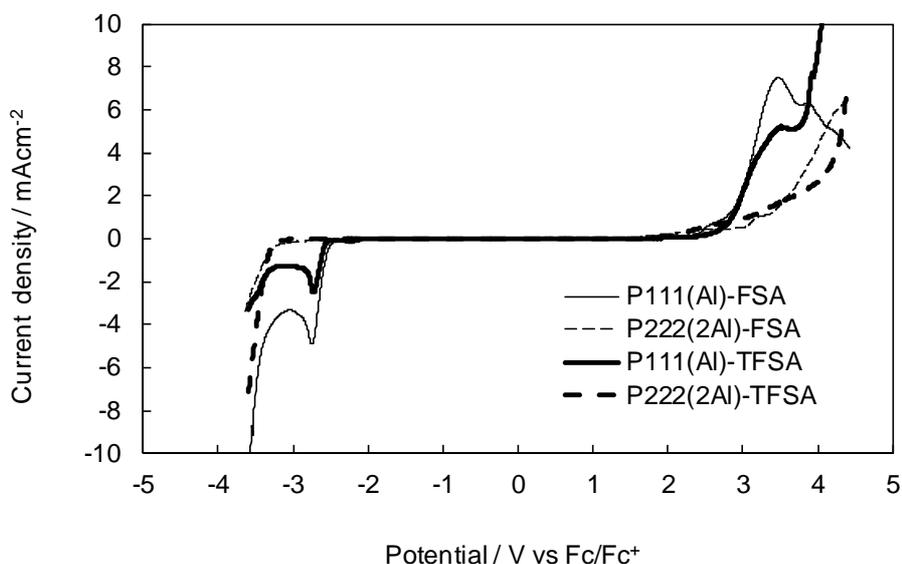


Fig.3-1-15 LSV 測定結果 (FSA 型と TFSA 型の比較)

不飽和結合導入による影響

Fig.3-1-16 に不飽和結合を有するイオン液体と無置換型イオン液体について、LSV 測定の結果を示す。不飽和結合を導入したイオン液体は、よりポジティブな電位領域で還元電流が観測された。このことから不飽和結合の導入により、還元安定性が低下する傾向にあることが判明した。また、酸化側についても無置換型イオン液体に比べると分解電流の立ち上がりが早いことが確認された。

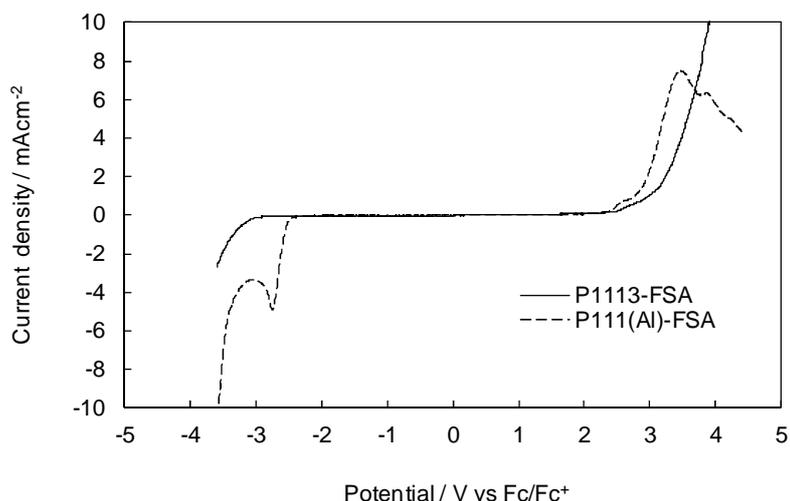


Fig.3-1-16 LSV 測定結果 (不飽和結合導入による影響)

アルケニル基の炭素数増加による影響

Fig.3-1-17 にアルケニル基の炭素数の異なるイオン液体について、LSV 測定の結果を示す。アルケニル基の炭素数が少ない場合 (アリル基)、よりポジティブな電位領域で還元ピークが観測された。このことから、アルケニル基の炭素数が少ないと還元安定性が低下する傾向が見られた。また、アルケニル基の炭素数が多いイオン液体ほど、還元安定性が高くなることが判明した。これは炭素数の増加に伴い、二重結合の置換基効果が弱められるためと考えられる。

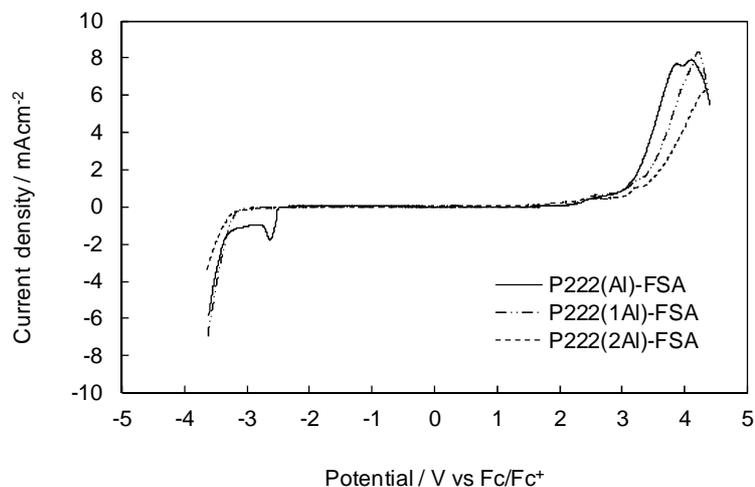


Fig.3-1-17 LSV 測定結果 (アルケニル基の炭素数増加による影響)

メトキシメチル基型との比較

Fig.3-1-18 にメトキシメチル基を導入したイオン液体と不飽和結合を導入したイオン液体について、LSV 測定の結果を示す。メトキシメチル基を導入したイオン液体では、不飽和結合を導入したイオン液体のような著しい還元安定性の低下は確認されなかった。このことから、不飽和結合を導入させるよりも、メトキシメチル基を導入させた方が還元安定性を低下させずに輸送特性を向上させることができるため、メトキシメチル基型ホスホニウムイオン液体の方が電解質用途に有利であると考えられる。

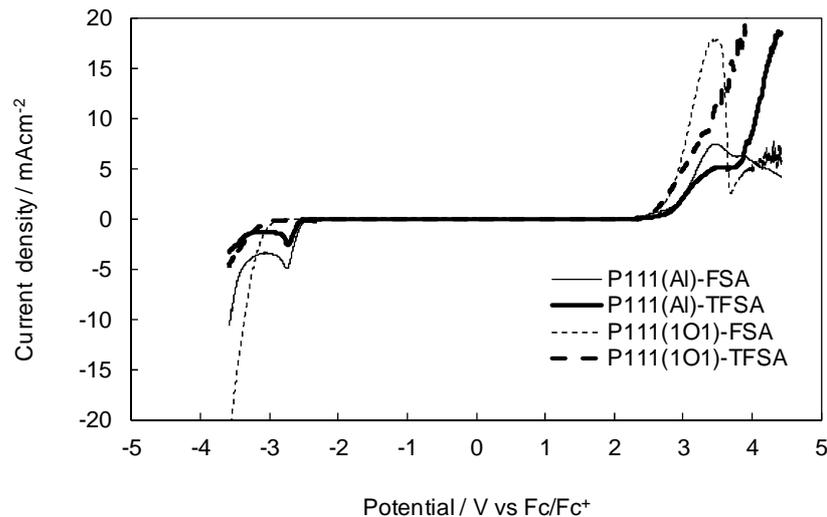


Fig.3-1-18 LSV 測定結果 (メトキシメチル基型との比較)

上記に示した通り、C=C 二重結合をカチオンに有する FSA アニオン型新規ホスホニウムイオン液体の合成に成功した。C=C 二重結合を導入することで粘度が低下し、導電率が上昇した。FSA 型イオン液体は、対応する TFSA アニオン型よりも低粘度かつ高導電率を示した。また、C=C 二重結合を有するホスホニウムイオン液体は新規電解質の一つの候補となる可能性が示唆された。

(b) Nd(TFSA)₃, Dy(TFSA)₃ 塩の溶解度測定

希土類金属塩のイオン液体に対する溶解度を温度関数の観点から評価することは、金属塩の溶解挙動を理解するために重要な要素である。本溶解度測定はあらかじめ Nd(TFSA)₃ 及び Dy(TFSA)₃ 金属塩を一定の体積モル濃度で溶解させて測定試料を準備し、2.1.3(b)節で記載した評価装置により徐々に加熱しながら飽和状態に至る温度を測定した。例えば、温度増加に伴う 1.0 mol dm⁻³ Nd(III), Dy(III) in [P₂₂₂₅][TFSA]吸収スペクトルの変化を Fig.3-1-19 及び Fig.3-1-20 に示す。Dy(III)の溶解度評価を例として、以下に説明する。室温では多量の Dy(TFSA)₃ 塩による固化により試料は不透明なため、Dy(III)由来の吸収スペクトルは見られなかった(Fig.3-1-20(a))。Fig.3-1-20(b)を見ると、温度昇に伴いおよそ 760 nm (⁶H_{15/2}→⁶F_{3/2}), 810 nm (⁶H_{15/2}→⁶F_{5/2}), 911 nm (⁶H_{15/2}→⁶F_{7/2}) に 3 つのピークが現れたことがわかる。この分光挙動はイオン液体が Dy(TFSA)₃ 塩を溶解させたことを示す。つまり、温度上昇により試料が不透明状態から半透明状態に変化したことを示す。Dy(III)の hypersensitive peak は 1290 nm (⁶H_{15/2}→⁶F_{11/2})であり、観測した 911 nm (⁶H_{15/2}→⁶F_{7/2})のピークは hypersensitive peak と比較して二番目の強度を持つ。このように鋭い強度を示す 911 nm (⁶H_{15/2}→⁶F_{7/2})のピークは Dy(III)の溶解状態の評価に適している。さらに温度が上昇すると、911 nm (⁶H_{15/2}→⁶F_{7/2})のピーク強度は徐々に増加した。温度が 336 K に達したとき、Dy(III)の吸収スペクトルは最大の吸光度を示した。さらに、338 K(Fig.3-1-20(f))以上ではこれ以上 Dy(III)のスペクトルの変化は見られなかった。したがって 338 K で試料は完全に溶解し、1.0 mol dm⁻³ Dy(III)がこの温度で飽和状態となったことがわかる。以上のようにすべての試料において同様の測定を行いそれぞれの試料が飽和状態に至る温度を測定した。Nd(III) in [P₂₂₂₅][TFSA]に関して、溶解性は 580nm の hypersensitive peak (⁴I_{9/2}→²G_{7/2})から評価した。Nd(III)及び Dy(III)の測定から得られた溶解度温度依存性の結果を Fig.3-1-21 に示した。これらの結果から、Nd(III)及び Dy(III)の溶解度曲線は非線形の増加傾向があることが判明した。Nd(III)及び Dy(III)の溶解度のモル分率の温度依存性は以下の修正 Apelblat 式[21,22]を用いて各係数を決定した。

$$\ln x^{\text{sol}} = A + \frac{B}{\tau} + \frac{C}{\tau^2} + \frac{D}{\tau^3} + E \ln \tau \quad (3-1-14)$$

ここで x^{sol} はモル分率で表した溶質の溶解度、 τ は T/T_0 に等しい。スケーリング温度は $T_0 = 405.65$ K であり、これは溶解度測定の実験温度の平均の値である。 T は絶対温度である。Table3-1-10 に示したように A, B, C, D, E は実験的パラメータであり、 r^2 は決定係数である。温度の逆数に関する Nd(III) 及び Dy(III)の溶解度をモル分率; x^{sol} の対数表記と式(3-1-14)によってフィッティングした理論曲線を Fig.3-1-22 に示す。Nd(III)及び Dy(III)の溶解度曲線の温度依存性は類似した傾向を示した。

Table3-1-10 The correlated parameters used to fit the experimental results in the modified Apelblat equation and the coefficient of determination.

	A	B	C	D	E	r^2
Nd(III)	-66.840	59.520	29.141	-22.568	51.665	0.970
Dy(III)	-63.178	55.183	25.713	-18.523	52.146	0.841

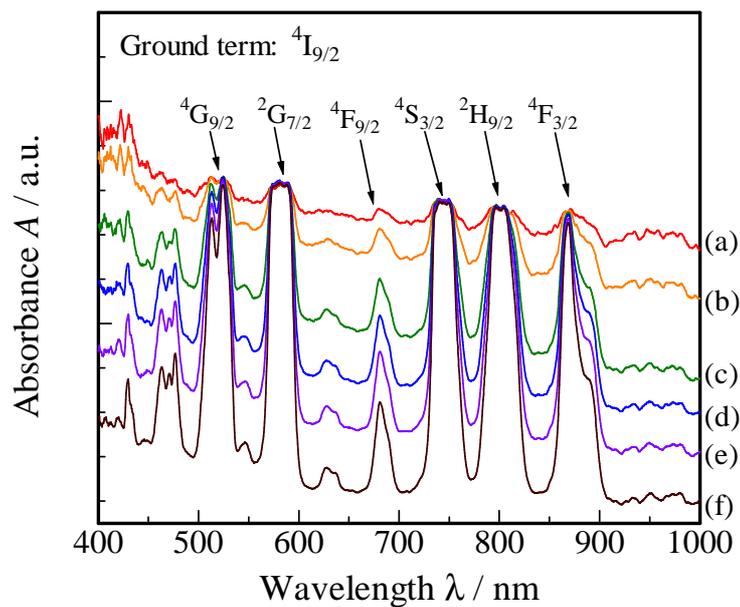


Fig.3-1-19 The temperature dependence of the absorption spectrum of $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{Nd(III)}$ in $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$. (a) Below 338 K, (b) 343 K, (c) 346 K, (d) 348 K, (e) 351 K, (f) Above 353 K.

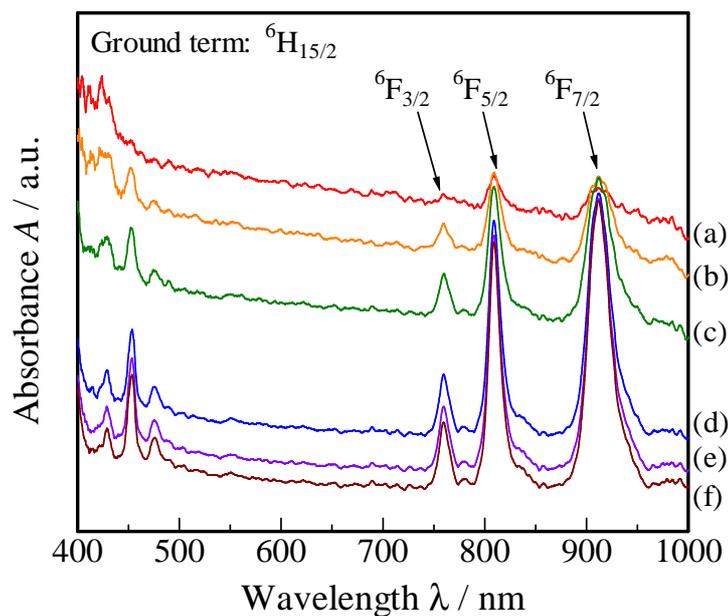


Fig.3-1-20 The temperature dependence of the absorption spectrum of $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{Dy(III)}$ in $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$. (a) Below 313 K, (b) 323 K, (c) 333 K, (d) 335 K, (e) 336 K, (f) Above 338 K.

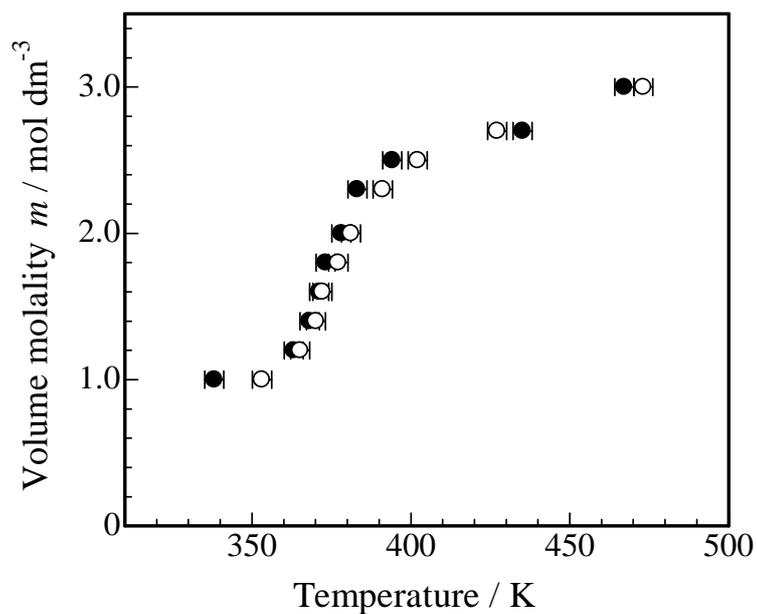


Fig.3-1-21 The temperature dependence of the solubility curve for Nd(III) and Dy(III) in [P₂₂₂₅][TFSA], ○ : Nd(III) and ● : Dy(III).

The error bar was evaluated from the temperature deviation.

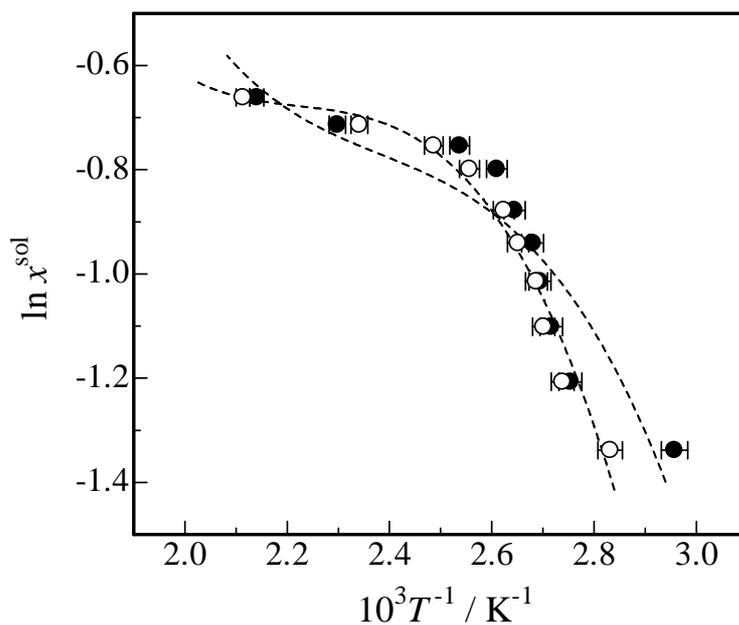


Fig.3-1-22 Arrhenius plots for the molar fraction solubility x of Nd(III) and Dy(III) in [P₂₂₂₅][TFSA] and the theoretical curves by modified Apelblat equation, ○ : Nd(III) and ● : Dy(III).

熱力学的考察

自由エネルギー評価は溶媒和特性の体系的研究のために最も信頼できる理論的手法[23,24]である。イオン液体の溶媒和プロセスを特徴づけている以下の熱力学特性は、式(3-1-15)～式(3-1-17)を用いた溶解度の温度依存性から導いた。

$$\Delta_{\text{sol}}G^{\circ} = -RT \ln x^{\text{sol}} = -RT \left(A + \frac{B}{\tau} + \frac{C}{\tau^2} + \frac{D}{\tau^3} + E \ln \tau \right) \quad (3-1-15)$$

$$\Delta_{\text{sol}}H^{\circ} = RT^2 \frac{\partial \ln x^{\text{sol}}}{\partial T} = -RT \left(\frac{B}{\tau} + \frac{2C}{\tau^2} + \frac{3D}{\tau^3} - E \right) \quad (3-1-16)$$

$$\Delta_{\text{sol}}S^{\circ} = \frac{\Delta_{\text{sol}}H^{\circ} - \Delta_{\text{sol}}G^{\circ}}{T} = R \left(A - \frac{C}{\tau^2} - \frac{2D}{\tau^3} + E \ln \tau + E \right) \quad (3-1-17)$$

$\Delta_{\text{sol}}G^{\circ}$, $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$, $\Delta_{\text{sol}}S^{\circ}$ はそれぞれ溶解のギブスエネルギー変化、溶解のエンタルピー変化、溶解のエントロピー変化である。Nd(III)及びDy(III)の熱力学値の温度依存性を Table3-1-11 及び Fig.3-1-23 に示す。希土類金属塩とイオン液体間の相互作用に起因する $\Delta_{\text{sol}}G^{\circ}$ の値は、極性イオン液体において正の値を示しているのが妥当であると判断される。 $\Delta_{\text{sol}}G^{\circ}$ が正の値を示したことから、希土類金属塩のイオン液体への溶解過程は溶解しにくい挙動であると言える。また、 $\Delta_{\text{sol}}G^{\circ}$ の値は加温とともに減少傾向にあるので温度の上昇により溶解度が上昇することが熱力学的観点からも明らかである。およそ 420 K 以上で $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$ の値は $\Delta_{\text{sol}}G^{\circ}$ の値におおよそ近づき、溶解過程のエントロピー変化 $\Delta_{\text{sol}}S^{\circ}$ は 0 に近づくことから、イオン液体への希土類金属塩の溶解はエンタルピーに支配的であることが明らかとなった。微量項を無視すると、溶媒和自由エネルギーは分子間相互作用エネルギーに等しく、溶質と溶媒分子間の静電相互作用エネルギーと Van der Waals 力の和によって表される[24]。極性イオン液体の場合、Van der Waals 力に比べ静電相互作用が支配的であり、イオン液体のアニオン-カチオンの強い静電相互作用が溶媒過程に著しく影響していると言える。極性イオン液体への固体溶質の溶解度評価に関しては、無極性トルエンと極性イミダゾリウム混合溶液への硫黄元素の溶解[22]についての報告が存在する。この硫黄の溶解に関しては、Van der Waals 力は、無極性トルエンへ極性イミダゾリウムを添加することにより弱まり、この溶解挙動は本研究結果と一致するものであった。イオン液体系での電析工程は中温領域において高濃度の希土類塩条件で行われるため、本溶解度曲線はホスホニウム系イオン液体から希土類金属を電析回収する際の重要な指標である。

Table3-1-11 Thermodynamic quantities characterizing the dissolution of Nd(III) and Dy(III) in [P₂₂₂₅][TFSA] estimated from temperature dependence of the solubility.

<i>T</i> (K)	$\Delta_{\text{sol}}G^{\infty}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{sol}}H^{\infty}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{sol}}S^{\infty}$ (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)
Nd(III)			
340	5.061	35.704	0.09009
350	4.269	28.411	0.06895
360	3.669	22.247	0.05158
370	3.227	17.083	0.03743
380	2.911	12.807	0.02603
390	2.698	9.321	0.01698
400	2.565	6.541	0.00994
410	2.494	4.391	0.00463
420	2.468	2.808	0.00081
430	2.473	1.734	-0.00172
440	2.498	1.119	-0.00313
450	2.533	0.917	-0.00359
460	2.567	1.090	-0.00321
470	2.594	1.603	-0.00211
Dy(III)			
340	3.957	21.061	0.05029
350	3.525	16.297	0.03647
360	3.217	12.437	0.02560
370	3.005	9.377	0.01721
380	2.866	7.027	0.01094
390	2.780	5.307	0.00648
400	2.731	4.149	0.00354
410	2.705	3.494	0.00192
420	2.689	3.290	0.00143
430	2.673	3.490	0.00190
440	2.648	4.054	0.00319
450	2.607	4.946	0.00520
460	2.542	6.135	0.00781
470	2.449	7.593	0.01094

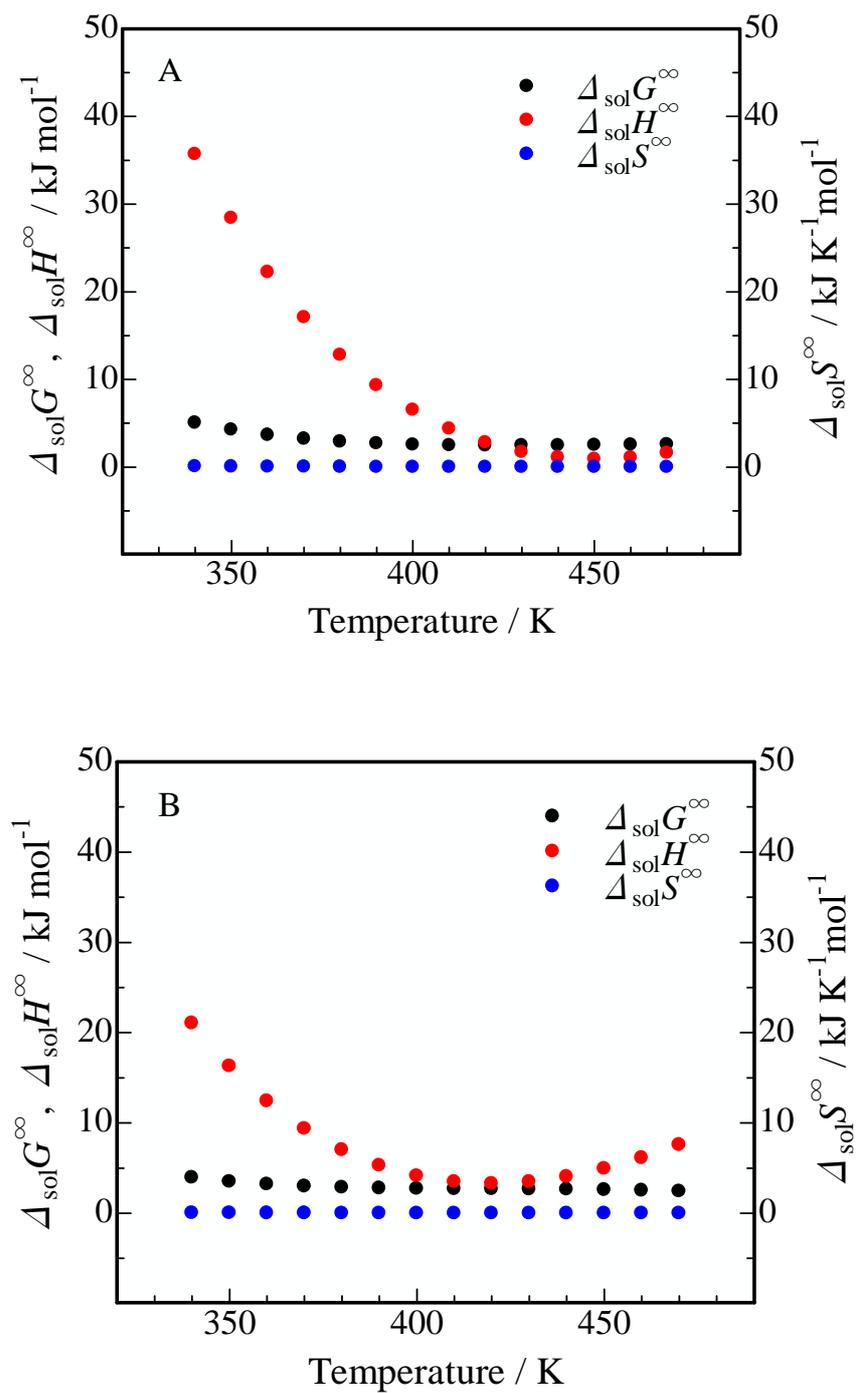


Fig.3-1-23 Thermodynamic quantities characterizing the dissolution of Nd(III) and Dy(III) in [P₂₂₂₅][TFSA] estimated from temperature dependence of the solubility. A: Nd(III), B: Dy(III).

(c) Nd(III)含有イオン液体の粘度・イオン導電率測定

水分量影響評価

Table 3-1-12 及び Figure 3-1-24 に異なる乾燥時間での $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Nd(TFSA)}_3$ in $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ の水分量測定結果を示す。 Nd(TFSA)_3 塩自体の水分量は 1625.3 ppm (120°C , 48h 真空乾燥済)であった。

Table 3-1-12 異なる乾燥時間での $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Nd(TFSA)}_3$ in $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ の水分量

Drying time under vacuum / h	0	24	48	72	120
Water content / ppm	2279.2	627.2	426.0	97.4	12.6

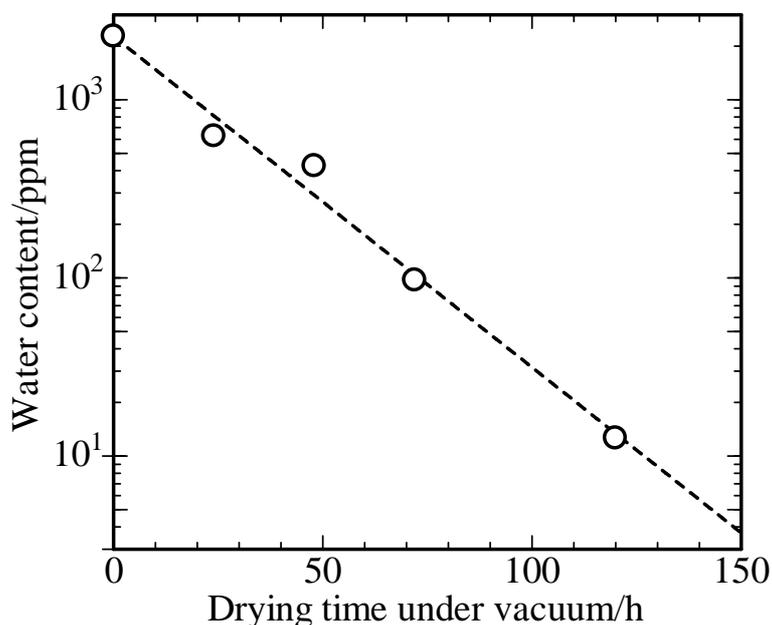


Fig. 3-1-24 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Nd(TFSA)}_3$ in $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ の水分量の乾燥時間依存性

試料中の水分量は乾燥時間の増加に伴い指数関数的に減少することが明らかとなり、真空乾燥手法により電解浴の水分量を効率的に減少できることが判明した。一方、希土類アミド塩を含まない場合のイオン液体は 120°C , 24h 以上の真空乾燥処理で 50ppm 以下の水分量に至るため、希土類アミド塩を加えた場合に水分量が劇的に増加することに加えて、脱水に時間を要することも判明した。すなわち、希土類アミド塩自体に水分が多く含有しており、粉末の形態での真空乾燥処理では脱水に限界があることも明らかとなった。

また、希土類アミド塩のみの水分量からも明らかな通り、大気中調製による水分量増加の原因は希土類アミド塩自体の吸湿性が大きな要因を占めていることに起因する。希土類アミド塩は真空乾燥処理で水分量を格段に減らすことができるが、希土類アミド塩は容易に大気中で水分吸収してしまうため、イオン液体中に溶解させて温めながら攪拌及び溶解後、真空乾燥により水分量を減少させることが有効であることが判明した。

Fig.3-1-25 及び Fig.3-1-26 に $[P_{2225}][TFSA]$ neat 及び水分量の異なる $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Nd}(TFSA)_3$ in $[P_{2225}][TFSA]$ のイオン導電率及び粘度の温度依存性をそれぞれ示す。

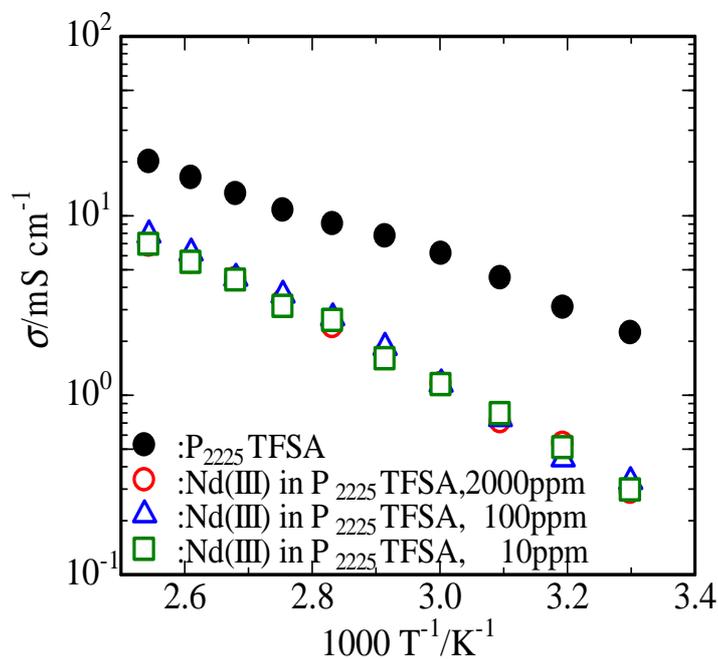


Fig. 3-1-25 $[P_{2225}][TFSA]$ neat 及び $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Nd(III)}$ in $[P_{2225}][TFSA]$ に対するイオン導電率の温度依存性

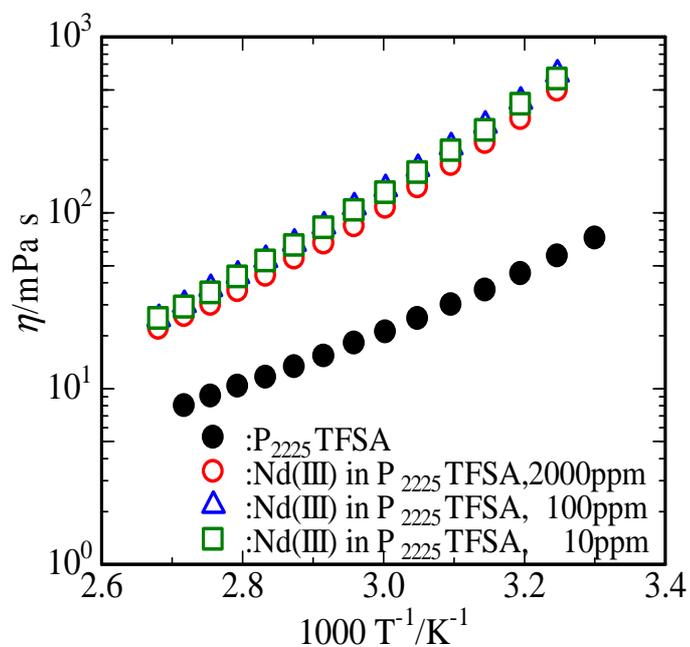


Fig. 3-1-26 $[P_{2225}][TFSA]$ neat 及び $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Nd(III)}$ in $[P_{2225}][TFSA]$ に対する粘度の温度依存性

本結果から、 $[P_{2225}][TFSA]$ neat でも $Nd(III)$ を溶解させた場合でも温度上昇とともに粘度は減少し、イオン導電率は上昇することが判明した。希土類アミド塩を溶解させた場合、このような温度依存挙動は、 $[N_{1116}][TFSA][25]$ に対して金属塩を溶解させた研究事例でも報告されており、金属種に依らず同様の傾向が見られた。また、 $[P_{2225}][TFSA]$ neat と希土類アミド塩を含む両者の物性変化を比較すると、 $Nd(III)$ を添加すると粘度は増加し、イオン導電率は減少した。それゆえ、 $Nd(III)$ という金属イオンがこれらの物理化学的特性に影響を及ぼすことが懸念される。さらに、これらの物性値に試料中の水分量はあまり影響しなかったため、イオン導電率は主に金属錯体とイオン種の輸送特性に影響されることが明らかとなった。

上述の結果から Walden 則を適用した場合のイオン導電率と粘度の関係を Figure 3-1-27 に示す。

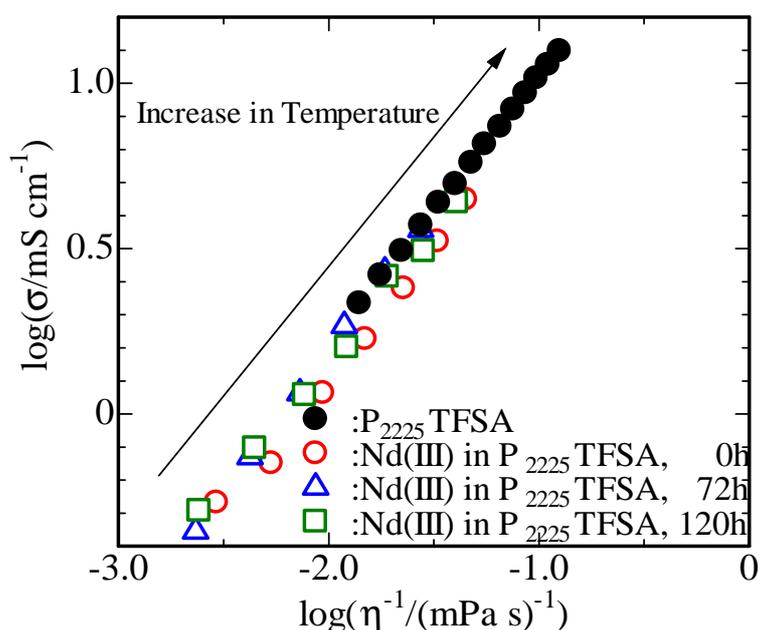


Fig. 3-1-27 イオン導電率と粘度の相関関係[26]

Walden 則は $A\eta = \text{constant}$ (A : 当量導電率, η : 粘度) で表されるように、当量導電率で表されるイオン輸送と粘度で表される媒体の流動性の積が一定関係にあることを示しており、イオン液体の評価基準として利用されている。本結果から電解浴中のバルクのイオン種でも希土類金属が溶解した場合でも $\sigma\eta^{-1}$ は直線関係[26]となっており、希土類金属種の物質輸送もイオン輸送に関係していることが判明した。希土類金属錯体の輸送特性は電析工程での電流効率に影響を与える可能性が高いため、電解浴の粘度をできる限り抑えた上で、イオン導電率を向上させることが重要であることが明らかとなった。

(d) Nd(III), Dy(III)のイオン液体中での溶媒和構造解析

ラマン分光分析による溶媒和数算出

Fig.3-1-28 は 0.23 mol kg^{-1} Dy(III) in $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ のラマンスペクトルである。図から分かるように $[\text{TFSA}]$ アニオンのラマンスペクトルは 740 cm^{-1} に S-N-S 原子の対称伸縮振動： $\nu_s(\text{S-N-S})$ と CF_3 原子の対称面内変角振動： $\delta_s(\text{CF}_3)$ に起因する鋭いピーク ν_4 が存在する。それぞれのラマンピークの帰属は Table3-1-13 に示した。図中の青色で示したピーク ($\nu_1, \nu_2, \nu_4, \nu_5, \nu_6$) は $[\text{TFSA}]$ アニオン由来、赤色で示したピーク (ν_3) は $[\text{P}_{2225}]^+$ 由来である。

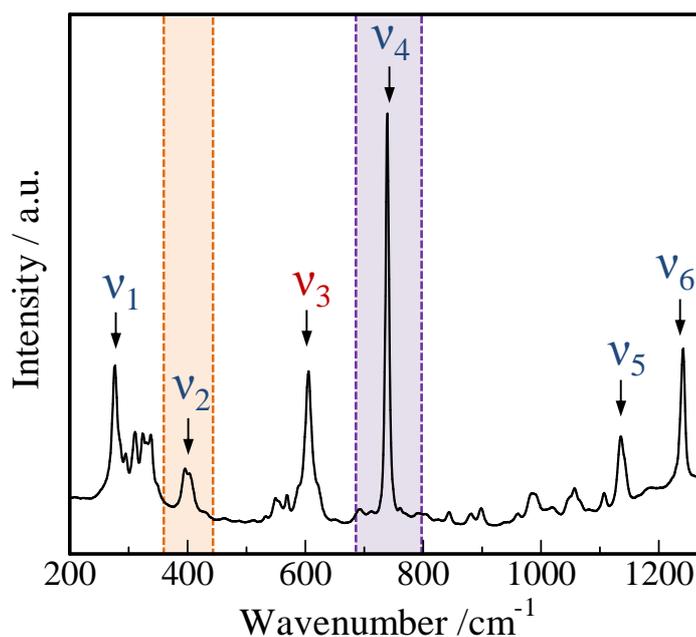


Fig. 3-1-28 Raman spectra of 0.23 mol kg^{-1} Dy(III) in $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ at 298 K.

Table3-1-13 Raman mode of neat $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$.

	Wavenumber / cm^{-1}	mode of vibration [12,13]
ν_1	276.9	$\rho(\text{CF}_3)$
ν_2	398.0	$w(\text{SO}_2)$
ν_3	605.4	$\nu_s(\text{P-C}_4)$
ν_4	739.6	$\nu_s(\text{S-N-S}), \delta_s(\text{CF}_3)$
ν_5	1136.5	$\nu_s(\text{SO}_2)$
ν_6	1242.0	$\nu_s(\text{CF}_3)$

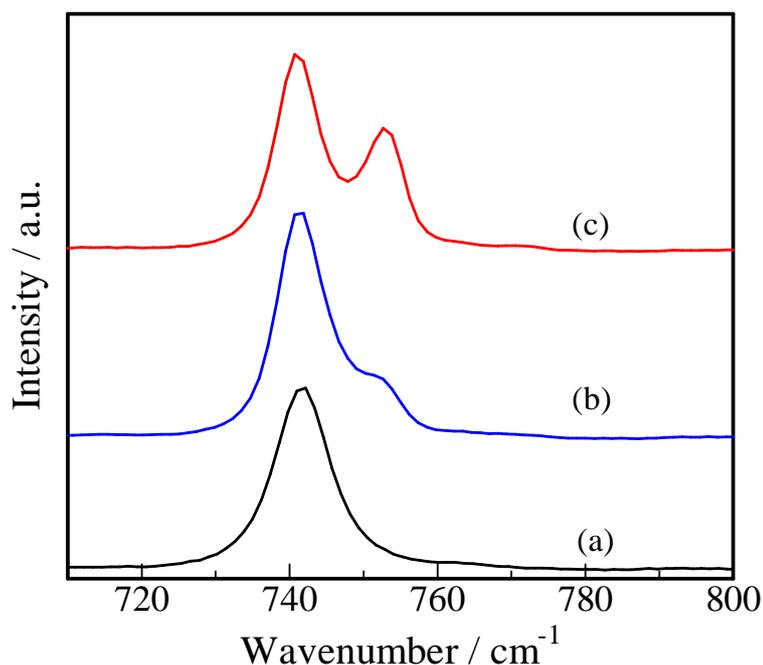


Fig. 3-1-29 Raman shift of [TFSA]⁻ anion for (a) neat [P₂₂₂₅][TFSA], (b) 0.23 mol kg⁻¹ Dy(III), and (c) 0.30 mol kg⁻¹ Dy(III) in [P₂₂₂₅][TFSA].

この 740 cm⁻¹ のピークは [TFSA]⁻ アニオンが金属種と溶媒和を形成することで 751 cm⁻¹ にシフトすることが知られている。したがって、Fig.3-1-29 に示したように溶液中の金属イオン濃度が高くなるに従い、ピークシフトも顕著になることがわかる。このラマン強度の濃度依存性を利用し、2.1.3(d) 節で前述した方法で金属カチオンへの [TFSA]⁻ アニオンの溶媒和数を算出することが可能となる。

Fig.3-1-29(a),(b) はそれぞれ、0.23-0.45 mol kg⁻¹ Dy(III) in [P₂₂₂₅][TFSA] 及び、0.23-0.45 mol kg⁻¹ Dy(II)/Dy(III) (モル比=1/3) in [P₂₂₂₅][TFSA] 混合溶液の振動数範囲 720-770 cm⁻¹ における deconvolution 処理後のラマンスペクトル濃度依存性である。図から分かるように、およそ 740 と 751 cm⁻¹ の二成分に分離した。この新たな 751 cm⁻¹ のバンドは、高強度バンド(740 cm⁻¹)の高振動数側(751cm⁻¹)に肩として観察された。前述した通り、この 740 cm⁻¹ 及び 751 cm⁻¹ のラマンバンドはそれぞれ、バルク上の結合に関与しない free[TFSA]⁻ アニオンと Dy³⁺ イオンに配位結合している [TFSA]⁻ アニオンに由来するものである。Fig.3-1-30 から溶液中の Dy³⁺ イオン(Dy²⁺ イオン)の濃度増加に伴い、740 cm⁻¹ のラマンバンドの強度は減少し、751 cm⁻¹ のピーク強度は増大することがわかる。

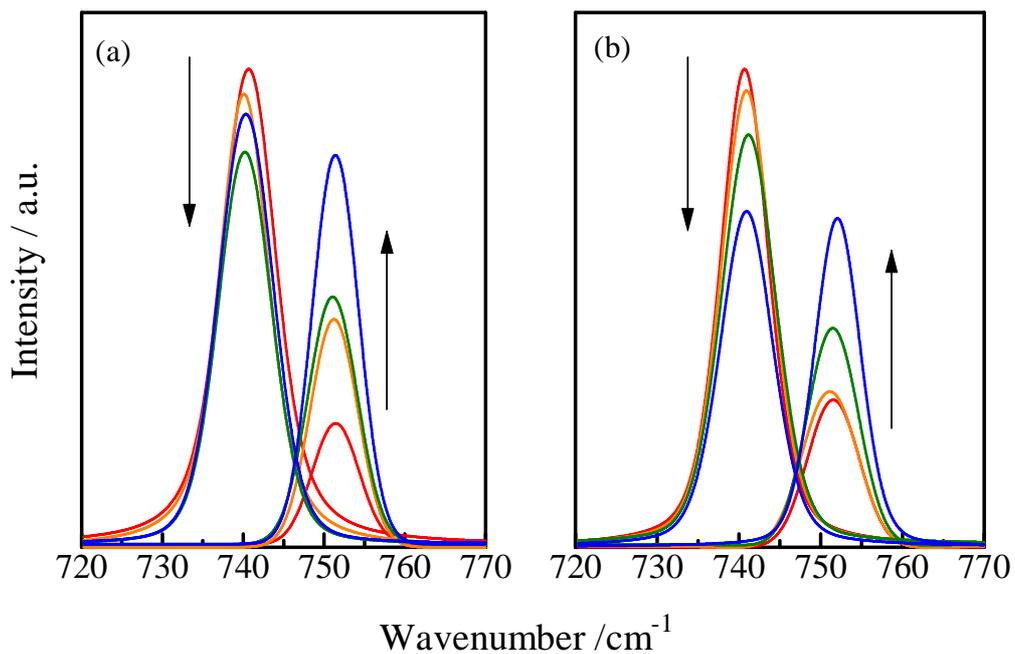


Fig.3-1-30 The deconvoluted Raman spectra of $[P_{2225}][TFSA]$ ILs containing 0.23, 0.30, 0.38 and 0.45 mol kg^{-1} (a) Dy(III), (b) Dy(II)/Dy(III) mixed samples at room temperature.

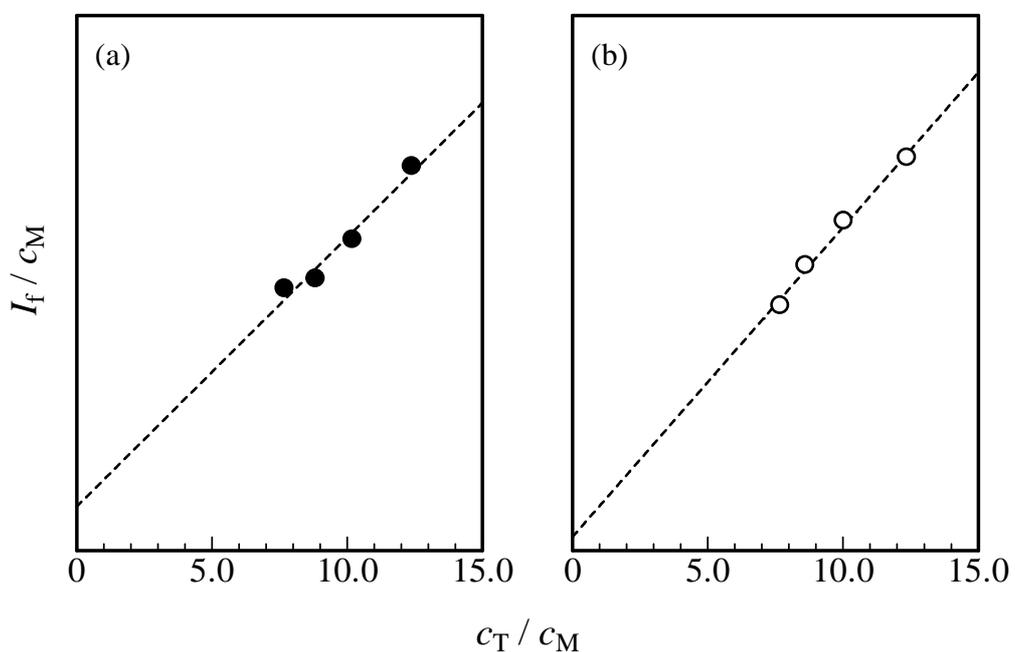


Fig.3-1-31 Plot of I_f/c_M against c_T/c_M for $[P_{2225}][TFSA]$ ILs containing 0.23–0.45 mol kg^{-1} (a)Dy(III), (b) Dy(II)/Dy(III) mixed samples at room temperature.

2.1.4(d)節で記述される手順に従うと、Dy イオンに溶媒和する TFSA アニオンの数、すなわち溶媒和数 n は、 c_T/c_M に対する I/c_M のプロットの傾き及び切片の値から評価することができる。Fig.3-1-31 は 740 cm^{-1} のラマンバンド強度から作成した $I/c_{Dy(III)}$ vs. $c_T/c_{Dy(III)}$ plot である。Fig.3-1-31(a)に示したものが Fig.3-1-30(a)から作成した Dy(III) in $[P_{2225}][TFSA]$ の解析プロット、Fig.3-1-31(b)は Fig.3-1-30(b)から作成した Dy(II)/Dy(III) (モル比=1/3) in $[P_{2225}][TFSA]$ 混合溶液の解析プロットである。図に示したようにプロットはいずれも良好な直線関係を示し、 $[P_{2225}][TFSA]$ 中で Dy(II)及び Dy(III)の錯形成状態が安定であることが明らかとなった。本結果から slope analysis を行い、Dy³⁺イオンへの $[TFSA]$ アニオンの溶媒和数： $n_{Dy(III)}$ を算出した結果、 $n_{Dy(III)}=5$ であることが判明した。

したがって、Dy(III)は $[P_{2225}][TFSA]$ 中で $[Dy^{(III)}(TFSA)_5]^{2-}$ の錯形成状態を形成することが明らかとなった。この結果はNd(III) のラマン分光解析[5]に基づく $[Nd^{(III)}(TFSA)_5]^{2-}$ の錯形成状態が安定であることと同様の傾向であった。一方、定電位電解による Dy(II)/Dy(III)の混合溶液に対する解析結果は、溶媒和数は減少し、 $n_{Dy(II)/Dy(III)}=4.78$ となった。ここで Dy(II)と Dy(III)の存在比はモル比=1:3 であるので、Dy²⁺イオンの溶媒和数を算出することが可能であり、その結果は $n_{Dy(II)}=4$ であることが示唆された。したがって、Dy(II)は $[P_{2225}][TFSA]$ 中で $[Dy^{(II)}(TFSA)_4]^{2-}$ の錯形成状態を形成することが明らかとなった。

この結果はイオン液体中の Dy(II)及び Dy(III)の拡散挙動を説明するのに整合性のあるものであるといえる。拡散係数の値は Dy(III)よりも Dy(II)の方が大きいという実験結果が得られており、これはすなわち Dy(III)よりも Dy(II)の方が $[TFSA]$ アニオンによる溶媒和数が少なく、価数も小さいため、カチオン-アニオン間の静電相互作用が弱まり、イオン液体中で拡散しやすくなると考えられる。

また、この溶媒和数と拡散の関係性は鉄族金属においても同様な傾向が見てとれる。我々の先行研究[27]では、 $[P_{2225}][TFSA]$ 中の鉄族金属、Fe,Ni,Co について溶媒和数を算出しており、その値はそれぞれ $n=3.1,3.3,2.6$ であり、いずれも溶媒和数は 3 であるという結果が得られており、本研究で得られた希土類金属の溶媒和数よりも少ないことがわかる。この溶媒和数の相違はイオン半径の相違に起因するといえる。Fe(II)の $[P_{2225}][TFSA]$ 中での拡散係数は $9.1 \times 10^{-12}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ [28]であり、この値は本研究で得られた Dy(III)の拡散係数よりも大きな値である。したがって、イオン液体中では希土類金属よりも鉄族金属の方が拡散しやすく、これは溶媒和数がより少ないことに起因している。

蛍光スペクトル測定

Dy の蛍光特性に関して、三価 Dy イオンのエネルギー図は、Dy(III)の蛍光放出が主に励起状態の $^4F_{9/2}$ と $^4I_{13/2}$ から $^6H_{j/2}(j=7-15)$ の基底多重項までの放射遷移によるものであることを示す。Dy(III)と定電位電解により作成した等モル Dy(II)/Dy(III)混合試料の蛍光スペクトルを Fig.3-1-32 に示した。これらのスペクトルは Dy(III)試料の最大ピーク値($^6F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$)で強度を規格化した。572 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ の hypersensitive 遷移)の蛍光と 479 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 遷移)の蛍光は、Dy(III)試料で顕著に観察された。しかし、572 nm の等モル Dy(II)/Dy(III)混合試料の規格化された蛍光の強度は、Dy(III)試料の強度に比べ大幅に小さかった。この結果は定電位電解により Dy(III)+e⁻→Dy(II)の還元反応に基づいて Dy(III)が Dy(II)に還元され、Dy(III)の濃度が減少したことを示唆しており、上記のラマン分光測定による溶媒和数減少の結果を支持するものとなった。

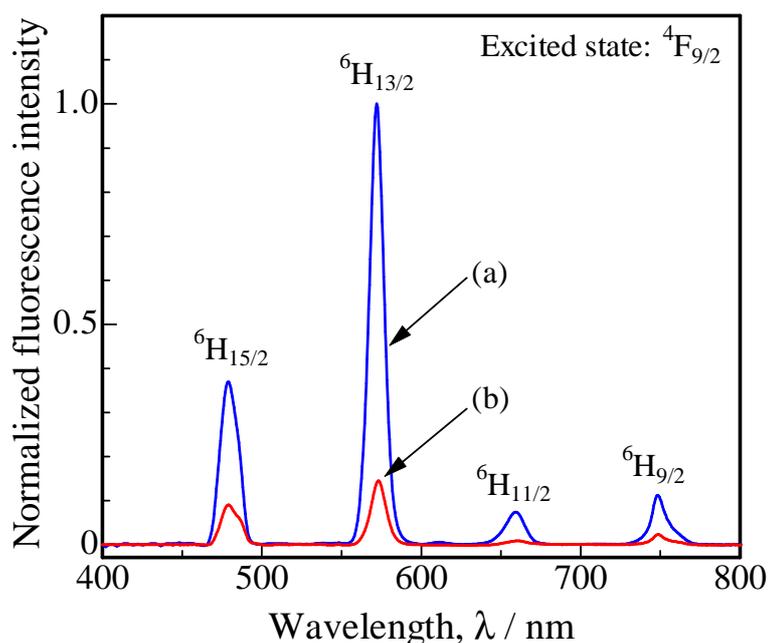


Fig.3-1-32 The fluorescence spectrum of [P₂₂₂₅][TFSA] including Dy(III) or equimolar Dy(II)/Dy(III). (a) Dy(III) and (b) equimolar Dy(II)/Dy(III).

3.1.4 イオン液体電析工程

(a) Nd(III)のイオン液体中での電気化学挙動

Nd 電解析出試験前の基礎的検討として、0.1 mol dm⁻³ Nd(III) in [P₂₂₂₅][TFSA]溶液に対して、三電極系で電気化学測定(Cyclic voltammetry; CV)を行った結果を Fig.3-1-33 に示した。本電極系では Pt 擬似参照極を利用したため、電位はイオン液体系で可逆的な電位基準を示す Fc⁺/Fc 基準に換算した。また、CV 測定結果に基づき、電流値を半積分解析した結果を Fig.3-1-33 に合わせて示した。本図から明らかのように、イオン液体中での Nd(III)の還元挙動は-3.2V 付近から主たる還元電流を生じており、以下で示す Nd(III)の一段階還元に対応することが示唆された。



また、還元ピークに対応する酸化ピークが生じないのは、不可逆過程で進行することが要因であると推測され、Dy(III) in DMF/DMPT[29]等の非水溶液系においても同様の電気化学挙動が報告されている。矩形波ボルタンメトリを利用した電気化学測定の場合にも Nd(III)の一段階還元に対応する還元挙動が観測されていた。

次に[P₂₂₂₅][TFSA]中の Nd(III)の拡散係数をボルタモグラムの半積分解析から評価した。電極反応速度を議論する際、物質輸送過程と電荷移動過程は非常に重要である。特にイオン液体において、拡散による物質輸送過程は、電極反応の様相を決定する主要な要因である。したがって、Nd 金属の電

析について考える際、[P₂₂₂₅][TFSA]中のNd(III)の拡散係数の評価は必要不可欠である。半積分解析法[30]による限界電流値により正確にNd(III)の拡散係数を評価することが可能となる。半積分限界電流値： m^* は同イオン液体系での充電電流を差し引いて決定した。Nd(III)の拡散係数： D_0 は以下の式に基づいて評価した。

$$m^* = nFAD_0^{1/2}C_0^* \quad (3-1-19)$$

ここで n は電荷移動反応の電子数、 F はファラデー定数、 A は電極面積、 D_0 は酸化体の拡散係数、 C_0^* は電極活物質のバルク濃度である。半積分解析から評価したNd(III)の拡散係数は353Kにおいて、 $1.34 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であることが明らかとなった。

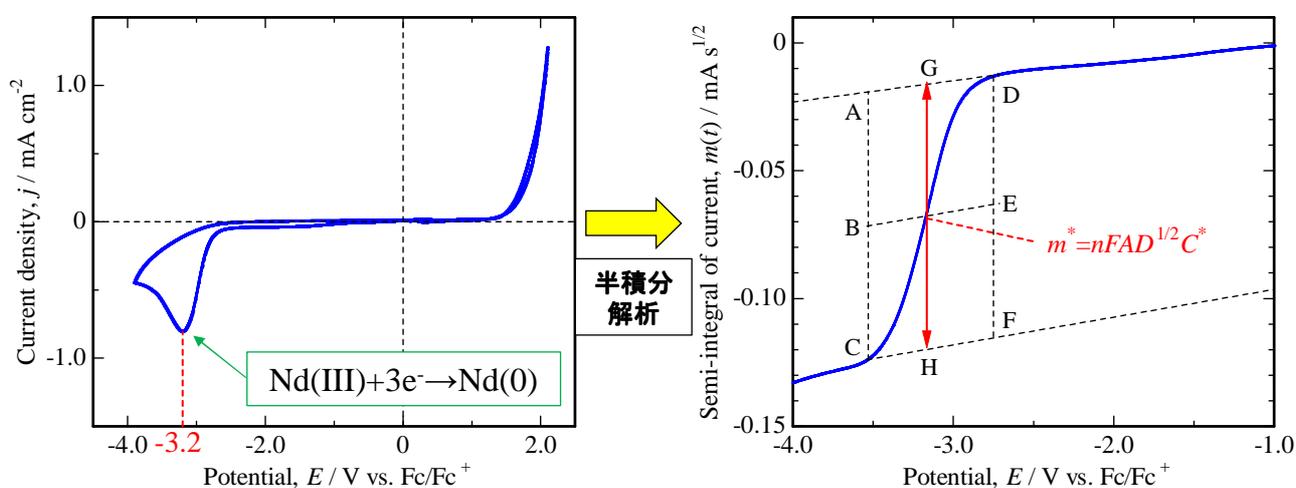


Fig.3-1-33 0.1mol dm⁻³ Nd(III) in [P₂₂₂₅][TFSA]の電気化学挙動及び半積分解析結果

また、半積分解析結果を利用して、以下の式から標準速度定数： k_s を評価することができる。

$$E = E_s + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{k_s}{D_0^{1/2}}\right) + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{m^* - m(t)}{i(t)}\right) \quad (3-1-20)$$

ここで E は電極電位、 E_s は標準可逆電位、 α は移動係数、 $m(t)$ は半積分電流値、 $i(t)$ は Faraday 電流値である。 E vs. $\log[m^* - m(t)]/i(t)$ plot から評価した標準速度定数： $k_s = 1.92 \times 10^{-8} \text{ cm s}^{-1}$ であった。求められた標準速度定数は、以下に示す Matsuda and Ayabe の式[31]から、系の可逆性を評価できる。

$$k_s / (D_0 n F / RT)^{1/2} < 10^{-2(1+\alpha)} \quad (3-1-21)$$

ここで ν は走査速度を示している。本測定系に当てはまる物理定数及び測定条件を代入した結果、不可逆過程の判断基準として、 $k_s < 6.85 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ が算出された。上記、算出された標準速度定数： $k_s = 1.92 \times 10^{-8} \text{ cm s}^{-1}$ は本条件を満たすことから、Nd(III)の還元挙動は不可逆過程で進行することが示唆された。

次に、半微分解析法[32]により Nd(III)の拡散係数を評価した。半微分解析結果を Fig.3-1-34 に示す。以下の式を利用して、半微分ピーク幅： W_p 及び半微分ピーク電流値： e_p より拡散係数を算出した。

$$W_p = 2.94RT/\alpha nF \quad (3-1-22)$$

$$e_p = \alpha n^2 F^2 AvC_0^* D_0^{1/2} / 3.367RT \quad (3-1-23)$$

半微分解析法により評価した Nd(III)の拡散係数は $1.48 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。本結果は半積分解析法から評価した Nd(III)の拡散係数($1.34 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)の値に近いこと、両解析法から算出した Nd(III)の拡散係数は妥当な値であることが示唆された。

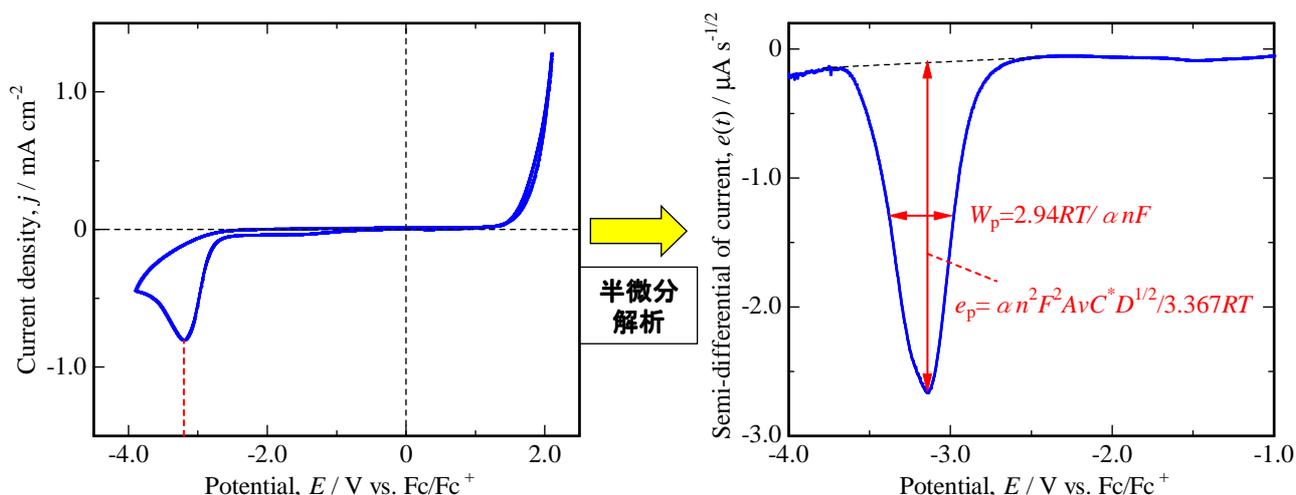


Fig.3-1-34 0.1mol dm⁻³ Nd(III) in [P₂₂₂₅][TFSA]の電気化学挙動及び半微分解析結果

また、拡散係数の温度依存性を用いて拡散の活性化エネルギー($E_{A,D}$)を評価した。一般に電解液中の金属カチオンの輸送は金属錯体を形成するイオンの静電相互作用の影響を受ける。故に、イオン液体中の金属カチオンの拡散は、金属錯体を構成する周辺アニオンとの解離エネルギーを超える活性化エネルギーを必要とする。 $E_{A,D}$ の値は Arrhenius 則により以下のように与えられる。

$$D_0 = A^* \exp(-E_{A,D}/RT) \quad (3-1-24)$$

ここで A^* は頻度因子、 R は気体定数、 T は絶対温度である。温度の逆数に対して Nd(III)の拡散係数の対数値を図示した Arrhenius plot を Fig.3-1-35 に示した。図中には比較のために、Dy(III), Ni(II),

Fe(II)についても合わせて示した。上式から決定した[P₂₂₂₅][TFSA]中での Nd(III)の活性化エネルギーは、 $E_{A,D}=52.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。他の金属成分についても同様の解析を行い、評価した活性化エネルギー値を Table3-1-14 に示した。本結果から、鉄族金属成分は希土類成分に比べて、イオン液体中での拡散挙動が速く、かつ拡散の活性化エネルギーが小さいことが示唆された。すなわち、イオン液体電析工程を実施する場合は、Nd-Fe-B 磁石中の鉄族成分は前段階の湿式分離工程において、完全に分離しておくことが重要であることを示唆している。

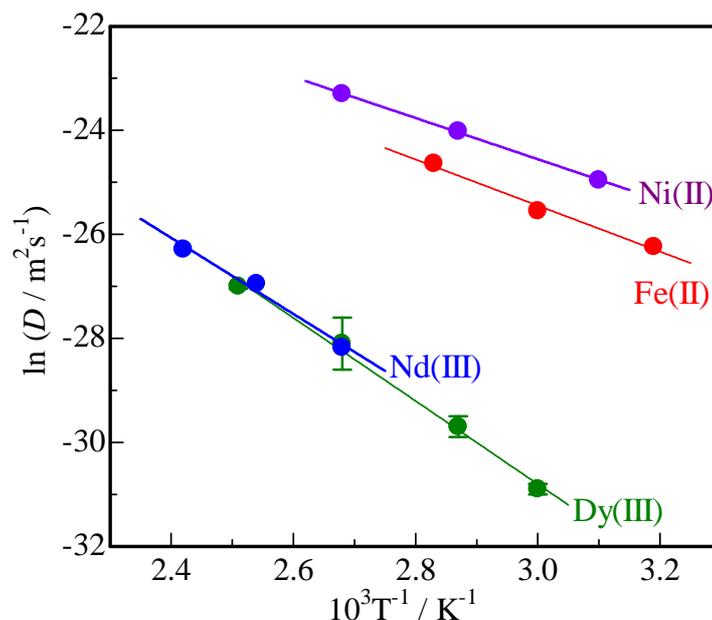


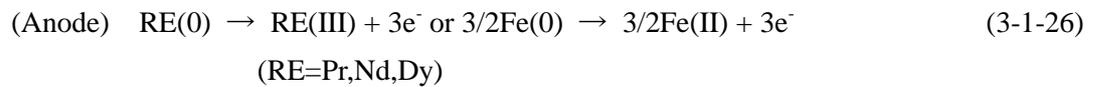
Fig.3-1-35 希土類及び鉄族金属成分の[P₂₂₂₅][TFSA]中での拡散係数の温度依存性

Table 3-1-14 各成分の[P₂₂₂₅][TFSA]中での拡散に対する活性化エネルギー($E_{A,D}$)

Ionic species	$E_{A,D}$ /kJ mol ⁻¹
Fe(II)	26.3
Ni(II)	26.0
Nd(III)	52.8
Dy(III)	53.4

(b) Nd(III)の定電位電解挙動

上記のような Nd(III)の電気化学的挙動の解析結果に基づき、Nd 電解析出試験では定電位電解における設定電位を擬似参照極に対して、-3.2V に保持することを決定した。電極構成として、カソードは Cu 基板、アノードは減磁処理済の Nd-Fe-B rod、擬似参照極は Pt 線を使用した。電解浴は [P₂₂₂₅][TFSA]に上記金属塩生成工程で作製した希土類アミド塩を 0.5mol dm⁻³の濃度で溶解させた。電解温度は 100°Cであり、電析物の酸化作用を防止するため、電解処理は水分量及び酸素量を 1ppm 以下に制御した Glovebox 内で実施した。本電解セルにおいて、アノードは Vycor glass を介したフィルターで隔離されており、[P₂₂₂₅][TFSA]中に浸漬させた。カソードとアノードではそれぞれ次の反応が進行する。



アノード側で溶解した希土類種及び Fe の電解浴への拡散を Vycor glass で抑制した。このようにアノード部材を犠牲アノードとすることで、[P₂₂₂₅][TFSA]を分解・劣化させることなく、電解析出工程が進行できた。電析前後のアノード及び電解浴の状況から、Nd-Fe-B 部材は[P₂₂₂₅][TFSA]に浸漬させた部分のみ溶解していることが確認できた。また、Fe(II)等が拡散することなく、アノード部に蓄積されることも確認できた。さらに、電解浴は電析後でも溶液は変色しておらず、[P₂₂₂₅][TFSA]の分解・劣化を伴わないことも確認できた。(Fig.3-1-36 参照)

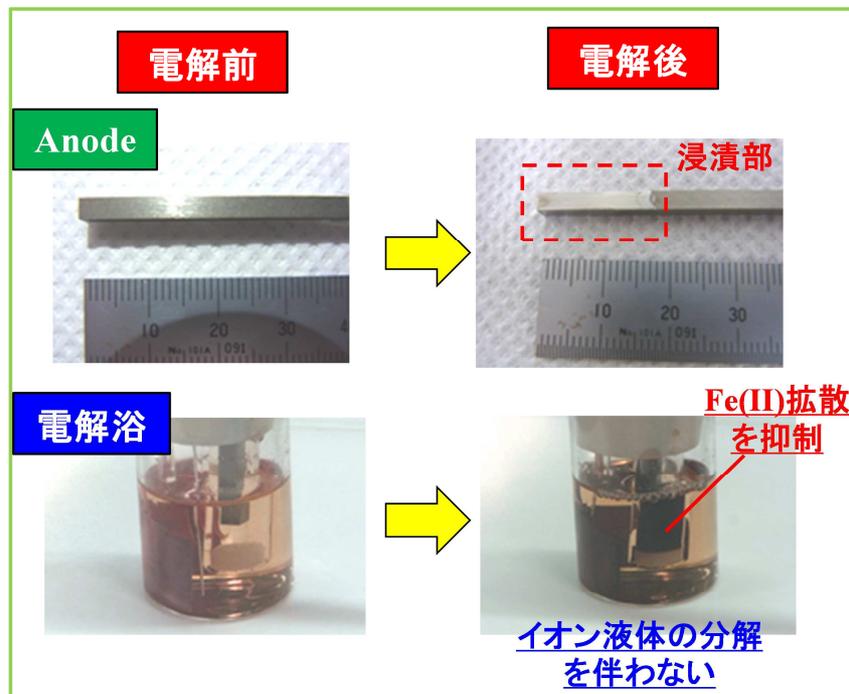


Fig.3-1-36 定電位電解前後のアノード及びイオン液体電解浴の外観図

Nd 電解析出試験(約 61.4h、積算電気量は 365C)において、電位は一定値を保持しており、電流値は拡散律速に伴い、緩やかな減少傾向を示した後、約 18.2mA の電流値に収束した。減磁処理済 Nd-Fe-B 磁石の重量減少から評価した電流効率は 90.2%であった。

電析試験後の陰極では黒色の電析物が得られた。Fig.3-1-37 に定電位電解試験後のカソード外観図を示した。電析物表面はグローブボックス中において、超脱水エタノール(水分量<10ppm)で洗浄後、SEM/EDX 分析を行った。SEM による電析物表面の観察結果を Fig.3-1-37 に示した。電析物表面には粒子状の物質が観察され、金属形態での析出状態を示唆していた。SEM 像で観察された粒子状物質を数百個選定し、粒子径を計測した。計測結果から作成した粒度分布を Fig.3-1-38 に示した。粒子径：0.8-0.9 μm に相当する電析物の粒度分布が高いことが判明した。また、電析物の最表面を EDX 分析した結果を Fig.3-1-39 に示した。電析物表面には Nd が主体的に検出され、それ以外に酸素やイオン液体成分であるフッ素も検出されていた。

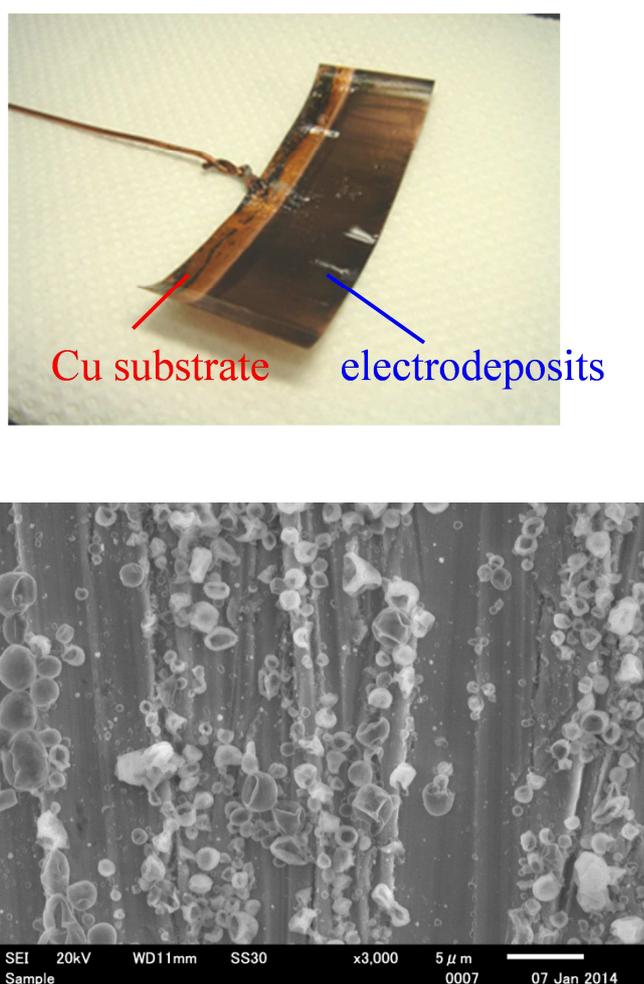


Fig.3-1-37 定電位電解試験後の電析物の外観図及びSEM像

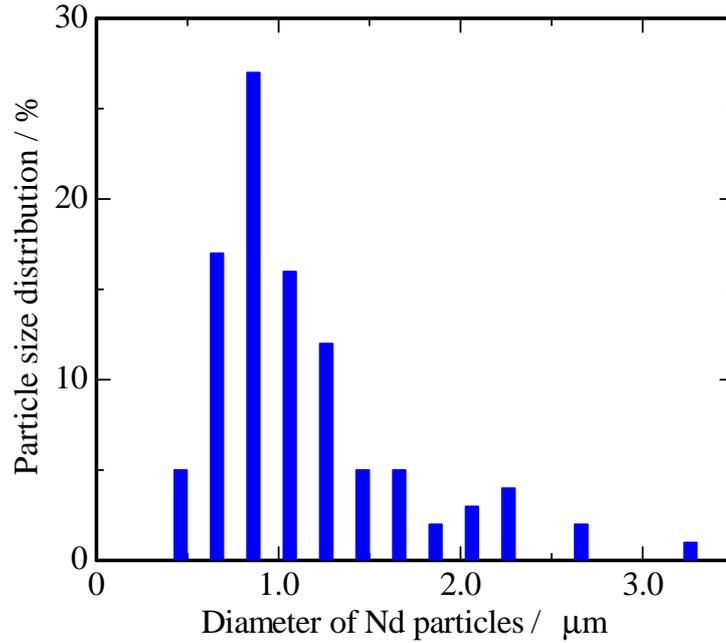


Fig.3-1-38 電析物の SEM 像から評価した粒度分布

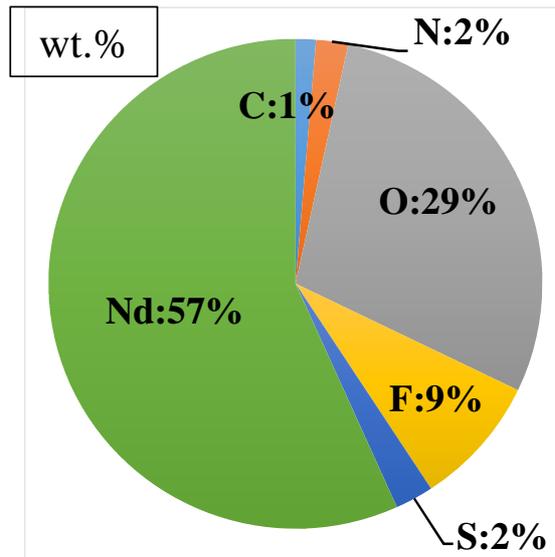


Fig.3-1-39 EDX 分析から評価した電析物の組成分析結果

本電析物の酸化状態評価と深さ方向解析を実施するため、XPS 解析を行った。Nd 電析物の最表面層と-1.7 μm の Nd3d_{5/2} スペクトル結果を Fig.3-1-40 に示す。金属形態の Nd は 981eV に Nd3d_{5/2} ピークを生じることが明らかとなっている。また、酸化物形成を生じた Nd は 982eV と高エネルギー側にシフトすることが知られている。Nd 電析物の最表面層に近い-0.25 μm では Nd3d_{5/2} スペクトルのピークトップは 981.5eV であることが判明し、EDX 分析結果からも明らかなように、Nd 金属層と酸化物層の混在が示唆された。酸化物層形成の要因として、希土類金属塩を含有するイオン液体電解浴中の水分量が真空脱水工程で十分に除去されていないことが考えられる。

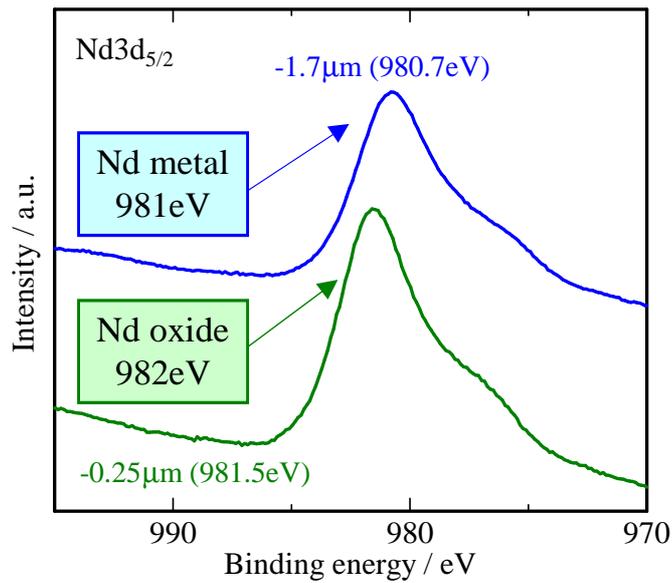


Fig.3-1-40 Nd 電析物の最表面層と-1.7μm の Nd_{3d_{5/2}} スペクトル

次に電析物表面を Ar etching 処理により研削していきながら、C1s, O1s, Nd_{3d_{5/2}}, Cu_{2p_{3/2}} スペクトルを観測した電析物深さ方向解析結果を Fig.3-1-41 に示す。電析物の深さ方向を増加させるにつれて、陰極基板である Cu_{2p_{3/2}} エネルギースペクトルが増大していた。また、C1s, O1s エネルギースペクトルは深さ方向が増加するに従って減少していき、深さ方向 1.7μm 時点で C1s, O1s の含有量が 0.1% 以下になることを確認できた。この領域においても Nd_{3d_{5/2}} のエネルギースペクトルは生じており、約 20at.% の Nd は金属形態で析出していることを確認できた。

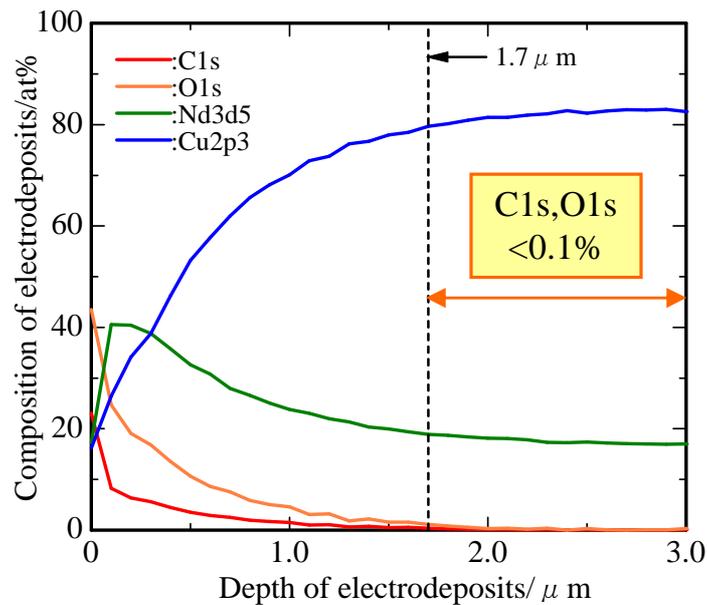
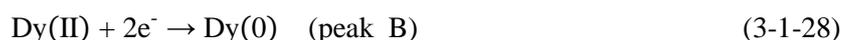


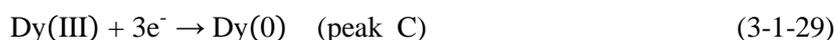
Fig.3-1-41 Nd 電析物の XPS による深さ方向解析結果

(c) Dy(III)のイオン液体中での電気化学挙動

0.1 mol dm⁻³ Dy(III) in [P₂₂₂₅][TFSA]のボルタンメトリー解析は三電極系により、異なる水分比のもとさまざまな走査速度で行った。363 K で 0.1 Vs⁻¹ の 0.1 mol dm⁻³ Dy(III) in [P₂₂₂₅][TFSA]のサイクリックボルタモグラムを Fig.3-1-42 に示す。Fig.3-1-42(a)と(b)に示したボルタモグラムはそれぞれイオン液体中の水分量が 98 ppm、203 ppm の場合に相当する。Dy(0)の酸化に起因するアノードピークはいずれのボルタモグラムにおいても見られなかった。この結果は Dy(III)の還元が非可逆系であることを示唆している。Londermeyer 氏らも DMF や DMPT において Dy(0)の酸化ピークは確認されなかったと述べており、その論文では EQCM 解析により Dy(III)の還元過程は不可逆系[29]であると結論付けている。Fig.3-1-42 に示したように、カソードピークに関して、水分量の異なる試料の間で還元過程に顕著な相違が現れた。イオン液体中の水分量が少ない(98 ppm)場合(Fig.3-1-42(a))、ボルタモグラムの-2.4 V と-3.5 V 付近に二つの還元ピークが生じた。これに対し、比較的水分量の多い(203 ppm)試料の場合-3.5V に還元ピークは一つしか生じなかった(Fig.3-1-42(b))。この結果は電解液中の水分子が[P₂₂₂₅][TFSA]中の Dy(III)の還元過程に顕著に影響することを示唆する。水分量の少ない系に関して、およそ-2.4V 付近の還元ピーク A とおよそ-3.5V 付近の還元ピーク B は以下の二段階の還元反応によって進行するものと考えられる。



一方、イオン液体中の水分量が増加すると以下の式のように一段階で Dy(III)の還元反応が進行する。



後者の一段階の還元反応は Dy(III)に関する我々の先行研究[8]と一致する。この結果は水分子の存在とイオン液体の溶媒和構造が Dy(II)及び Dy(III)の還元挙動に関与する可能性を示している。

先行研究におけるラマン分光法解析では、Nd(III) in [P₂₂₂₅][TFSA]での Nd(III)に対する[TFSA]の溶媒和数は 5.1 であり、[TFSA]分子中の 2 つの O 原子が Nd³⁺イオンと結合し、5 つの[TFSA]アニオンが二座配位子[5]の働きをすることが明らかとなっている。また、二座配位の複数の[TFSA]アニオンをもつ類似した配位構造は、先行研究[27]の DFT 計算からもすでに示されている。以降で後述するが、[P₂₂₂₅][TFSA]中の Dy(III)の配位構造も同様の傾向を持つことが確認されている。

しかし、系に比較的多量の H₂O 分子が[TFSA]ベースのイオン液体中に存在すると、分光化学系列に関して、H₂O 中の O 原子が[TFSA]アニオンよりも大きいため、H₂O 分子の O 原子は優先して中心の Dy³⁺イオンと配位すると考えられる。したがって、[TFSA]錯体と比較し、aqua 錯体の還元のためにより大きな過電圧が必要となり、203 ppm の水分量を持つイオン液体中では Dy(III)から Dy(II)の中間還元反応が起こらないと考えられる。さらに、Fig.3-1-42 に示したボルタモグラムでは Dy(0)の析出電位におけるピーク電流密度(J_p^{red})の値に著しい違いが見られた。98 ppm と 203 ppm の水分量を含む試料の J_p^{red} の値はそれぞれ、-10.4 mA cm⁻² と -7.2 mA cm⁻² であった。この電流密度の増加は

Dy 電析の際の電流効率の増加に大きく貢献する。結論的に、[P₂₂₂₅][TFSA]中の Dy(III)は水分量が 100 ppm 以下のイオン液体系では Dy(II)を経由する二段階の還元過程で析出することが明らかとなった。

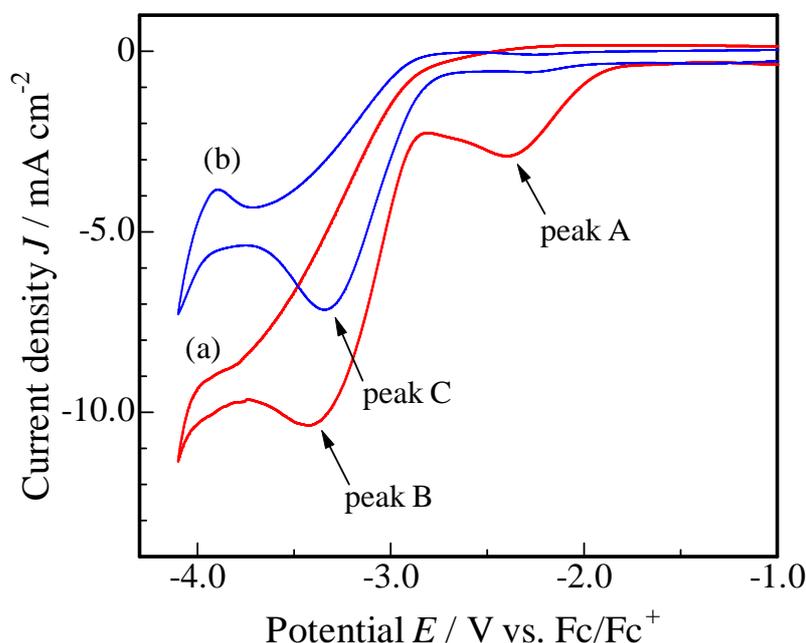


Fig.3-1-42 The cyclic voltammogram of 0.1 mol dm⁻³ Dy(III) in [P₂₂₂₅][TFSA] at 363 K with different water content, (a) 98 ppm and (b) 203 ppm.

EMF 法による反応電子数算出

Dy(II)/Dy(III)混合試料の酸化還元電位と試料の継続時間の関係は[P₂₂₂₅][TFSA]中において 373 K で典型的な挙動を示した。酸化還元電位の値は以下の Nernst 式で決定される。

$$E_{\text{Dy(II)/Dy(III)}} = E^*_{\text{Dy(II)/Dy(III)}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Dy(III)}]}{[\text{Dy(II)}]} \right) \quad (3-1-30)$$

ここで $E_{\text{Dy(II)/Dy(III)}}$ は系の平衡電位、 $E^*_{\text{Dy(II)/Dy(III)}}$ は系の標準酸化還元電位、 n は反応電子数、 $[\text{Dy(II)}]$ と $[\text{Dy(III)}]$ は Dy イオンのモル分率である。373 K での [P₂₂₂₅][TFSA] 中の $[\text{Dy(II)}]$ 、 $[\text{Dy(III)}]$ 濃度の対数比の関数としての Dy(II)/Dy(III) 酸化還元対の平衡電位の変化を Fig.3-1-43 に示す。 $E_{\text{Dy(II)/Dy(III)}}$ と $\ln([\text{Dy(II)}]/[\text{Dy(III)}])$ 間には以下の式に従う、線形性を示した。

$$E_{\text{Dy(II)/Dy(III)}} = -2.4463 + 0.0324 \ln \left(\frac{[\text{Dy(III)}]}{[\text{Dy(II)}]} \right) \quad (3-1-31)$$

Dy(III)の電気化学的還元に伴う反応電子数を、この直線の傾きから算出したところ 0.99 ± 0.01 と算出され、サイクリックボルタモグラムにおける -2.45V での一段階目のカソード反応の反応電子数は Dy(III)から Dy(II)への一電子反応であることが判明した。

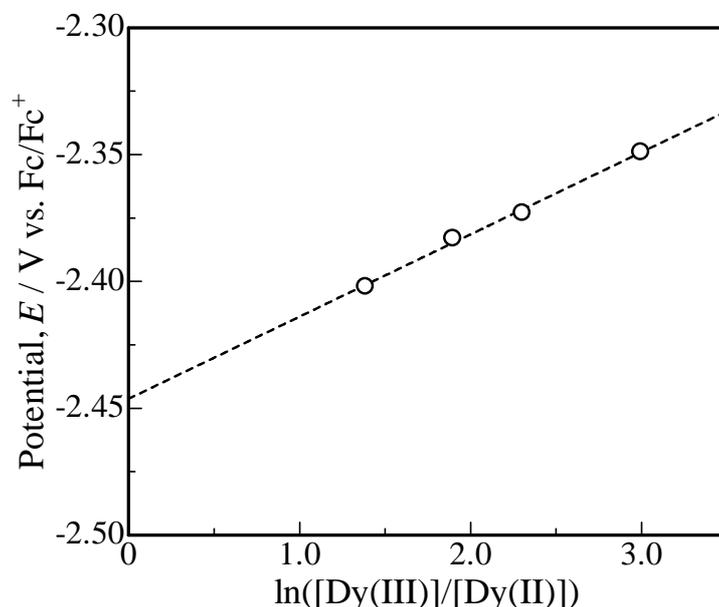


Fig.3-1-43 Variation of the equilibrium potential of the coupled Dy(III)/Dy(II) as a function of the natural logarithm ratio of concentrations [Dy(III)] and [Dy(II)] in [P₂₂₂₅][TFSA] at 373 K.

イオン液体中の Dy(II)及び Dy(III)の拡散挙動

Fig3-1-42(a)の CV の各々のピークがカソード反応(3-1-27)と(3-1-28)に基づくとし、還元ピークの電位走査速度の平方根($v^{1/2}$)に対する電流密度(J_p)のプロットは強い線形関係を示すことを確認した。この結果は Pt 電極を用いた、式(3-1-27)と(3-1-28)の両方の還元反応が拡散律速、つまり半無限の線形拡散状態の物質輸送であることを示している。さらに、 $J_p - v^{1/2}$ プロットの傾きには両者の反応で明らかかな相違が見られた。これは Dy(II)と Dy(III)のそれぞれの電気化学種の拡散係数が異なることを意味している。したがって、[P₂₂₂₅][TFSA]中の Dy(II)と Dy(III)の拡散係数をボルタモグラムの半積分解析から評価した。電極反応速度を議論するうえで、物質輸送と電荷移動過程は非常に重要である。特にイオン液体において、拡散による物質輸送は、電極反応の様相を決定する主要な要因である。したがって、Dy 金属の電析について考えるうえで[P₂₂₂₅][TFSA]中の Dy(II)と Dy(III)の拡散係数の評価は必要不可欠である。半積分による限界電流の解析により非可逆過程において正確に Dy(II)と Dy(III)の拡散係数を評価することが可能となる。363 K での 0.1 mol dm^{-3} Dy(III) in [P₂₂₂₅][TFSA] (98 ppm)のボルタモグラムから得た半積分解析結果を Fig.3-1-44 に示した。 m_1^* と m_2^* の値は充電電流を差し引いて決定した。Dy(II)と Dy(III)の拡散係数 D_0 はそれぞれ以下の等式により m_1^* と m_2^* の値を基に計算した。

$$m^* = nFAD_0^{1/2}C_0^* \quad (3-1-32)$$

ここで n は電荷移動反応の電子数、 F はファラデー定数、 A は電極面積、 D_0 は酸化体の拡散係数、 C_0^* は電解活性種のバルク濃度である。測定温度における Dy(II) と Dy(III) の拡散係数の算出値を Table3-1-15 に示した。得られた [P₂₂₂₅][TFSA] 中の 0.1 mol dm⁻³ Dy(III) の拡散係数は先行研究[8]で示した 0.075, 0.5 mol dm⁻³ Dy(III) の値と同じオーダーであった。さらに Dy(II) の拡散係数は測定したすべての温度において Dy(III) よりも大きいことが明らかとなった。これはカチオンとアニオンの静電相互作用の相違により、Dy(II) に配位する [TFSA] アニオンの数が Dy(III) よりも少ないことを示唆している。

Table3-1-15 The diffusion coefficients and the activation energies of Dy(II) and Dy(III) in [P₂₂₂₅][TFSA] obtained from semi-integral analysis.

	T / K	318	333	348	363	378	$E_{A,D} / \text{kJ mol}^{-1}$
Dy(II)	$D / 10^{-11}$	2.19	2.29	7.87	9.21	8.73	28.0
Dy(III)	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	0.11	0.20	1.01	1.73	1.87	53.4

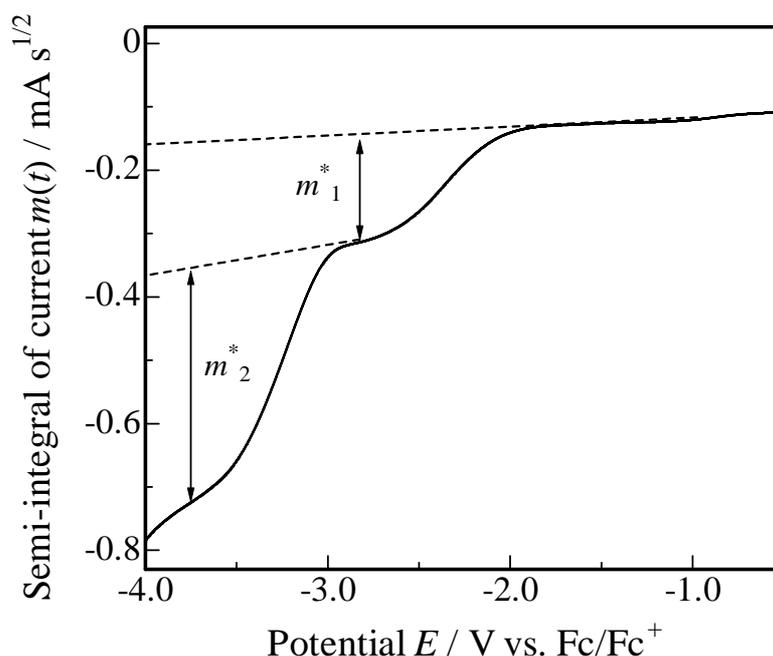


Fig.3-1-44 The semi-integrated curves obtained from the voltammogram of 0.1 mol dm⁻³ Dy(III) in [P₂₂₂₅][TFSA] (water content: 98ppm) at 363 K.

また、拡散係数の温度依存を用いて拡散の活性化エネルギー ($E_{A,D}$) を評価した。一般に電解液中の金属カチオンの輸送は金属錯体を形成するイオンの静電相互作用の影響を受ける。ゆえに、イオン

液体中の金属カチオンの拡散は、金属錯体を構成する周辺アニオンとの解離エネルギーを超える活性化エネルギーを必要とする。 $E_{A,D}$ の値は Arrhenius 則により以下のように与えられる。

$$D_O = A^* \exp(-E_{A,D}/RT) \quad (3-1-33)$$

ここで A^* は頻度因子、 R は気体定数、 T は絶対温度である。温度の逆数に対する Dy(II)と Dy(III)の拡散係数の対数プロットである Arrhenius プロットは Fig.3-1-45 に示した。Table3-1-15 に示したように、(3-1-33)式から決定した[P₂₂₂₅][TFSA]中の Dy(II)及び Dy(III)の $E_{A,D}$ の値はそれぞれ 28.0 kJ mol⁻¹、53.4 kJ mol⁻¹であった。 $J_p - v^{1/2}$ プロットの傾きから推定される拡散係数の傾向と、 $E_{A,D}$ の値は、本半積分評価による拡散係数評価の結果と一致する見解となった。この結果から示唆されることは、Dy(II)は Dy(III)と比較し電荷が小さいため、[TFSA]アニオンと Dy(II)の静電相互作用が Dy(III)のときよりも弱く、拡散に必要とされるエネルギーが Dy(III)の約半分であり拡散しやすいことを示している。

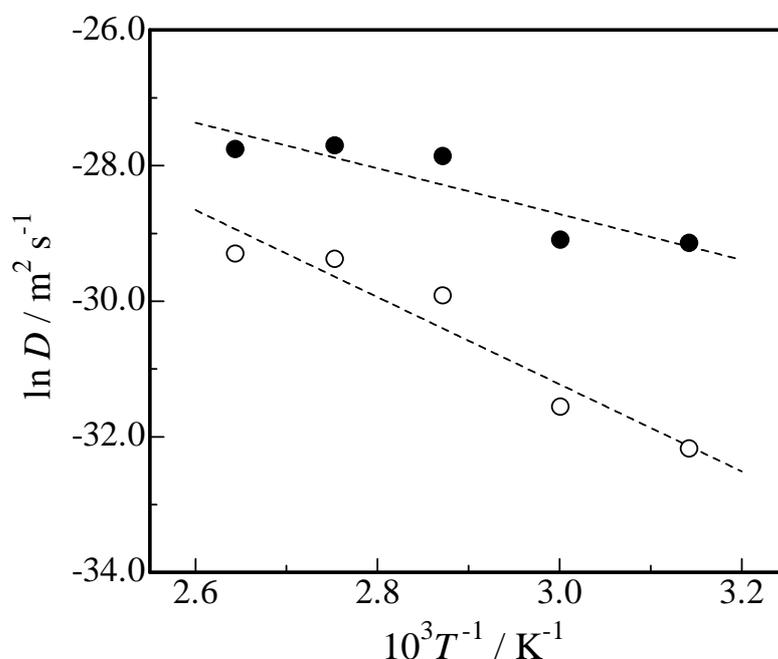


Fig.3-1-45 Arrhenius plots for the diffusion coefficients of Dy(II) and Dy(III) in [P₂₂₂₅][TFSA],
● : Dy(II) and ○ : Dy(III).

核生成挙動

異なる過電圧における定電位応答は核生成と核成長機構を解析するために測定した。Pt 電極の上に得られたクロノアンペログラム(電流-時間曲線)を Fig.3-1-46 に示した。これらのクロノアンペログラム(電流-時間曲線)に関して Dy(III)の還元反応におけるファラデー電流のみを解析するために、[P₂₂₂₅][TFSA]単独溶液の充電電流を差し引いた。 E_p^{red} に近い電位での電流-時間曲線は Dy 核の核生成と核成長のため、ファラデー電流の増加を示した。結局、この増加電流は時間 t_m で最大電流 j_m に

至る。これは Dy 金属核上への三次元成長に起因し、電極面積の増大を生じる。最終的に、電流は最大に至った後、拡散層の厚さの拡大のため減衰する。金属の電析における $j-t$ 曲線を描写するためにいくつかのモデルが展開されてきた。Scharifker 氏と Hills 氏により展開された理論[33]は TFSA 系イオン液体からの金属電析に利用可能なことが既に報告されている。したがって、Hills-Scharifker の理論により [P₂₂₂₅][TFSA] 中の Dy 電析の核生成及び核成長を解析した。この論文によると、核生成過程は 2 つの機構、すなわち同時核生成と逐次核生成により描写される。同時核生成の場合、吸着原子が電極表面に析出し、適用電位に依存した一定の速度で成長する。この核生成過程では $j-t$ 曲線は以下の式によって数学的に表される。

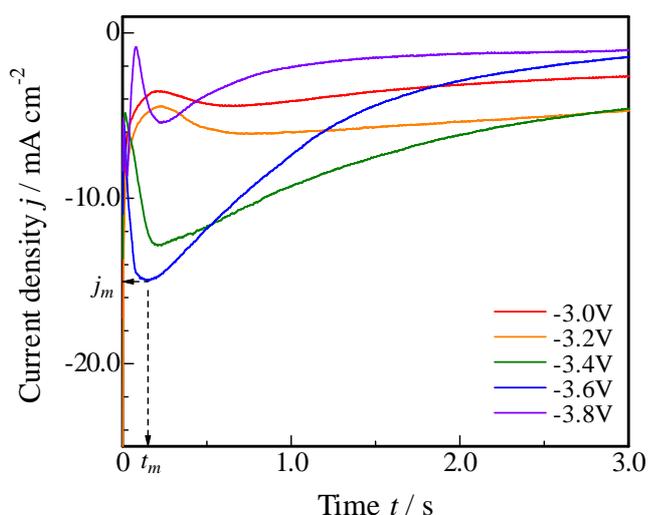


Fig.3-1-46 363K での [P₂₂₂₅][TFSA] 中の 0.1 mol dm⁻³ Dy(III) に対するクロノアンペログラム(電流-時間曲線)

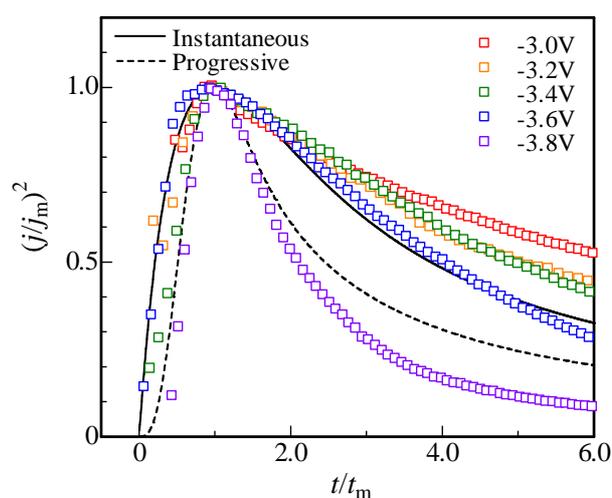


Fig.3-1-47 クロノアンペロメトリから評価された [P₂₂₂₅][TFSA] 中での 0.1 mol dm⁻³ Dy(III) に対する $(j/j_m)^2-t/t_m$ プロット

$$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp\left[-1.2564\left(\frac{t}{t_m}\right)\right] \right\}^2 \quad (3-1-34)$$

逐次核生成の場合、析出した吸着原子が析出時間に依存して様々な速度で成長する。その結果生じる $j-t$ 曲線は以下の式で表される。

$$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp\left[-2.3367\left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right] \right\}^2 \quad (3-1-35)$$

[P₂₂₂₅][TFSA] 中の Dy(III) の還元における $(j/j_m)^2-t/t_m$ の関係及び式(3-1-34)、式(3-1-35)の理論曲線を Fig.3-1-47 に示した。本研究で得られた $j-t$ 曲線は理論曲線と強い相関を示した。Fig.3-1-47 に示したように、-3.6V の過電圧を印加したとき核生成挙動は同時核生成モデルに従った。一方で、-3.8V で

は核生成曲線は逐次核生成モデルに従った。この結果は Dy の核生成機構は印加した過電圧に依存して変化することを示唆している。Dy が電析する電位までの過電圧の値では同時核生成と核成長が起こる。しかし、過電圧がボルタモグラムにおける E_p^{red} よりも卑な電位では逐次核生成及び成長の機構へ変化した。この異なる過電圧における核生成挙動の変化は *N*-butyl-*N*-methyl- pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide; [C₄C₁Pyr][TFSA][34]中での Ag の電析に関する報告例がある。さらに、1-butyl-1-methyl- pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide; [BMP][TFSA]中の Pd[35]及び Sn[36]の両者に関して、印加電圧がボルタモグラムの還元ピーク電位(E_p^{red})よりも卑な側の時、逐次核生成が起こったという報告や過電圧がボルタモグラムの還元ピーク電位(E_p^{red})よりも貴な側の時、[BMP][TFSA]中の Ni[37]は同時核生成が進行したという報告がなされている。つまり、TFSA 系イオン液体における核生成挙動は印加電圧に依存し、特定の金属種に依存しない。この電析機構の相違は電析の初期段階において電析物形態に大きく影響すると考えられる。したがって、望んだ核生成機構に基づく過電圧を適用することにより、電析物の形態と質を電析過程において改善することが可能である。

(d) Dy(III)の定電位電解挙動

電析実験において Cu 基板と Nd-Fe-B rod をそれぞれカソードとアノードに用いた。両電極に正確に過電圧を印加するために本電析系に対して白金擬似参照極を使用した。393K での 0.1 mol dm^{-3} Dy(III) in [P₂₂₂₅][TFSA]からの Dy 金属の電析はグローブボックス内の Ar 雰囲気下($\text{H}_2\text{O} < 1.0 \text{ ppm}$)で行った。定電位電解のカソードへの印加電圧は-3.8 V とした。定電位電解は電極表面への電気化学的活性種 Dy(III)の継続的な供給により電析の電流効率を増加させるために電解液を 500 rpm で攪拌しながら行った。これらの電析条件下での平均電流密度と全電気量は 43.6 h の電解時間においてで、それぞれ-32.9 mA cm⁻²と 300 C である。電析の前後で薄黄色の電解液に色の変化がほとんど認められなかった。この電析条件下ではイオン液体の分解は起こらなかったことを確認した。カソードに関して、Cu 基板に強く吸着した黒褐色の電析物を確認した。-3.8 V で電析した Dy の析出物の微小形態と元素分析は SEM/EDX により調査した。電析物の SEM 画像と EDX マッピングは Fig.3-1-48(a)と(b)にそれぞれ示した。Fig.3-1-48(b)から Cu 基板上の球状の粒子は Dy 金属とその他化合物であることが確認された。電析物の定量分析は Table3-1-16 に示した。EDX マッピングの結果、電析した Dy 金属の表面に酸素があまり検出されなかったため、電析した Dy の大部分は金属状態で構成されていることが判明した。Dy 粒子の粒度分布は Fig.3-1-49 に示した。これはおよそ 0.8-0.9 μm の金属 Dy 粒子が高い分布率であることを示している。この電析実験から電析した Dy の大部分が金属状態であり、表面の極一部が酸化状態であることが示された。XPS による Dy 電析物の深さ方向分析は Al-K α 線で行った。電析物の表面と中間層(0.5 μm 以下)の Dy 3d_{5/2} のスペクトルは Fig.3-1-48(a)と(b)にそれぞれ示した。電析物内部の XPS 解析は Ar sputtering によって行った。sputtering 速度は 27.2 nm min⁻¹で、Si 基準の sputtering 速度から見積もった。理論的に、Dy 金属と酸化物の Dy 3d_{5/2} のスペクトルは 1295.8 eV と 1289.0 eV にそれぞれ生じる[38]。Fig.3-1-50 に示すように、電析物の Dy 3d_{5/2} のスペクトルは 1297.2eV の結合エネルギーであり、Ar エッチングの前後でほとんど変化しなかった。表層と中間層の Dy 3d_{5/2} のスペクトルは理論値と比較的によく一致した。本研究で、一連の Dy 電析の

解析により、電析によりホスホニウム系イオン液体から大部分が金属の状態で Dy を回収できることが判明した。

Table3-1-16 The quantitative analysis of the electrodeposits under the potentiostatic condition by EDX.

elements	C	N	O	F	P	S	Dy	Cu
wt%	10.83	1.15	11.82	3.87	0.86	1.87	9.27	60.33

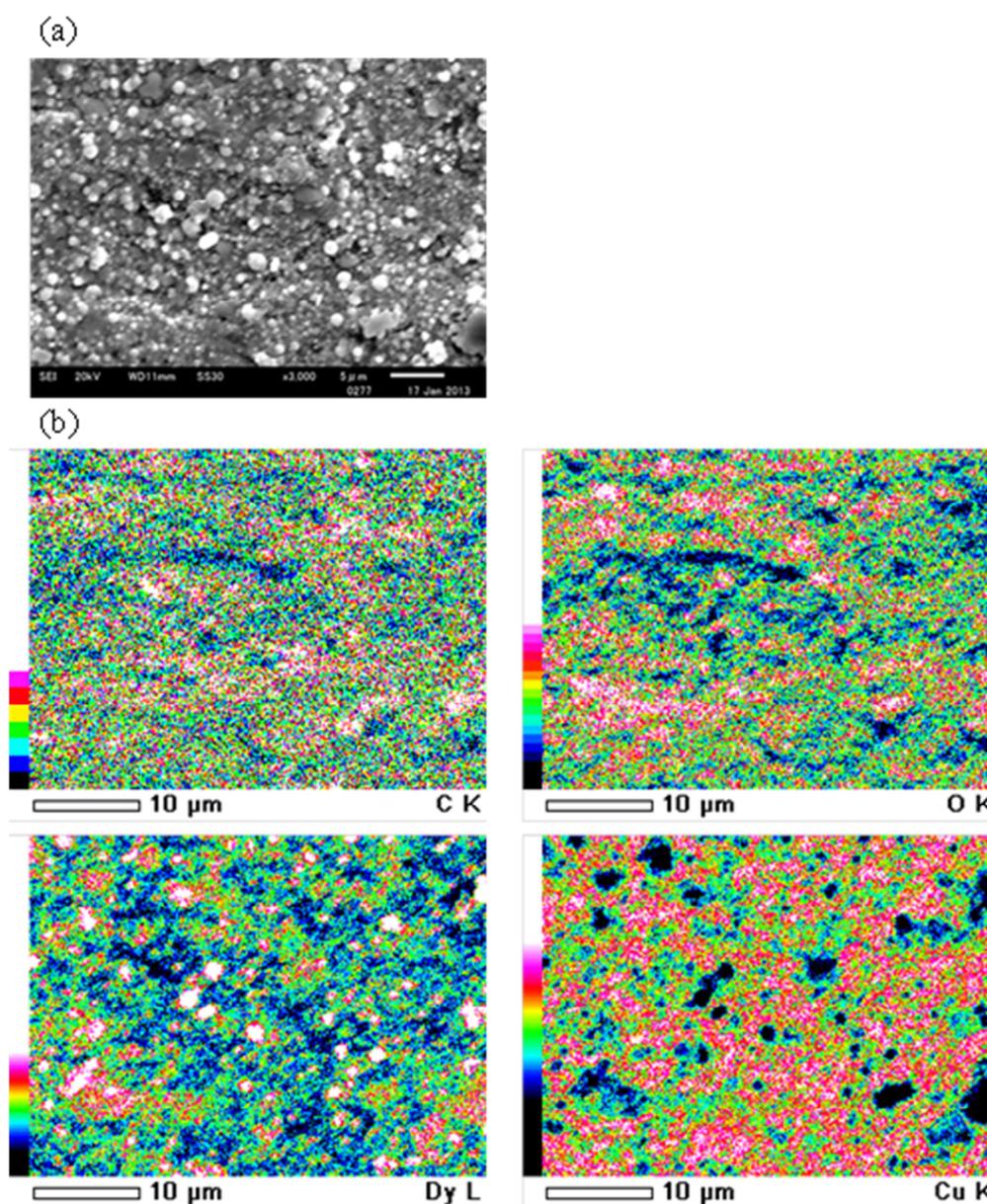


Fig.3-1-48 (a) The SEM image and (b) the EDX mapping of the electrodeposited Dy sample on a Cu substrate under potentiostatic electrowinning at -3.8V in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Dy(III)/[P}_{2225}\text{][TFSA]}$ at 393 K.

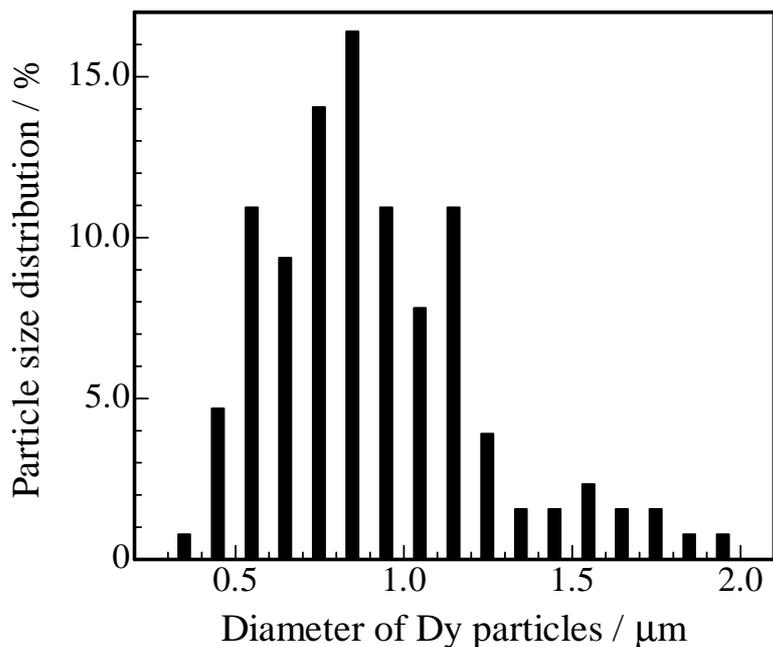


Fig.3-1-49 The size distribution of the electrodeposited Dy particles.

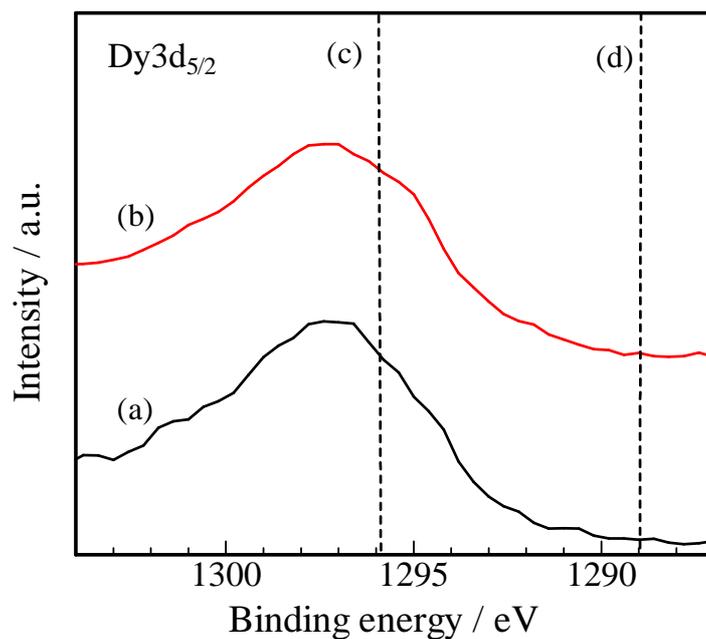


Fig.3-1-50 The Dy $3d_{5/2}$ spectra of the electrodeposits at -3.8V by XPS with Al-K α .

- (a) The spectrum for top surface of the electrodeposits.
- (b) The spectrum for the middle layer under $-0.5 \mu\text{m}$ of the electrodeposits.
- (c) The theoretical binding energy of Dy $3d_{5/2}$ for Dy metal (1295.8 eV).
- (d) The theoretical binding energy of Dy $3d_{5/2}$ for Dy_2O_3 (1289.0 eV).

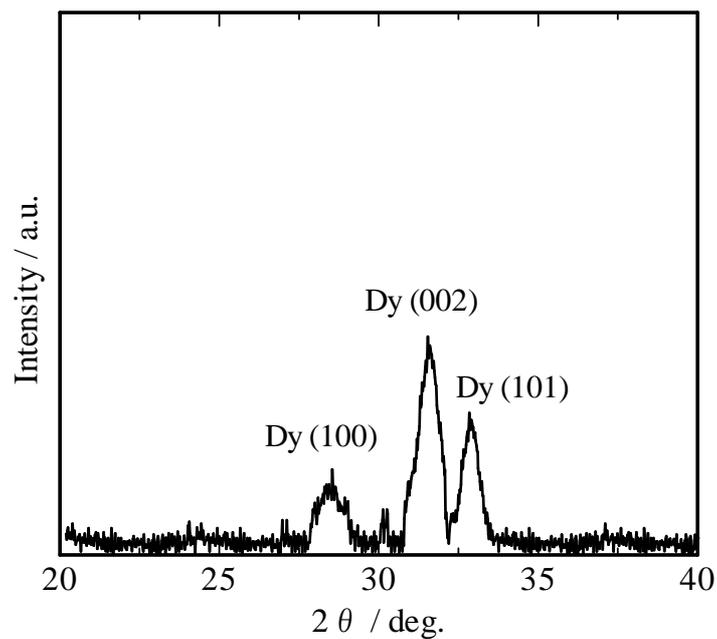


Fig.3-1-51 定電位電解で得られた電析物の XRD 結果

低角側での XRD パターンを Fig.3-1-51 に示した。この図に示す通り、Dy の金属層の結晶面指数は ASTM カードデータとよく一致した。この研究で、一連の Dy 電析の解析により、電析によりホスホニウム系イオン液体からほとんど金属状態で Dy を回収できることが判明した。

3.2 実廃棄物からの希土類金属回収に対するスケールアップ試験

3.2.1 前処理工程

(a) 解体・分別工程

2013年12月のスケールアップ試験では、VCM約40体以上を連携企業側で解体して、後続の熱減磁工程に採用した。

2014年9月のスケールアップ試験では、VCM約100体以上を連携企業側で解体して、後続の熱減磁工程に採用した。

(b) 熱減磁工程

実廃棄物：VCM部材に対して、Fig.3-2-1に示す①~④の測定点において、熱減磁処理前後の残留磁束密度及び減磁率をTable 3-2-1に示す。

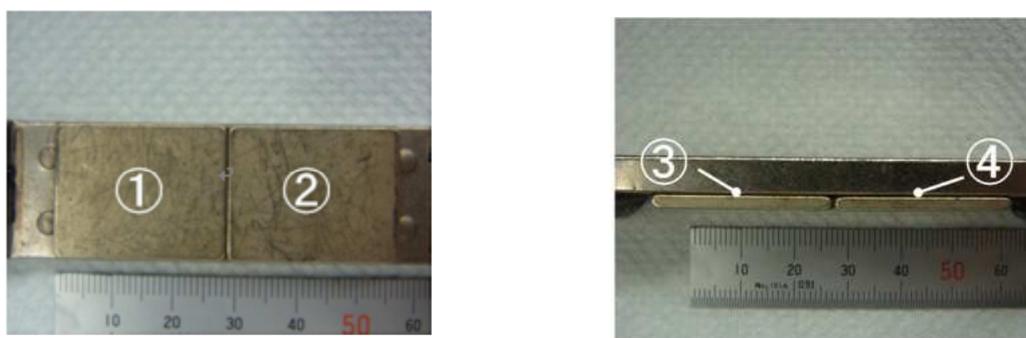


Fig.3-2-1 熱減磁処理前後のVCM部材の残留磁束密度測定場所

Table 3-2-1 VCM部材の熱減磁処理前後の磁束密度及び減磁率

Sample	測定点	減磁前磁束密度/mT	減磁後磁束密度/mT	減磁率/%
A	①	143	0.1	99.9
	②	147	0.4	99.7
	③	210	0.7	99.7
	④	210	0.7	99.7
B	①	146	0.6	99.6
	②	142	0.2	99.9
	③	184	1.0	99.5
	④	200	0.8	99.6

本結果から、VCMの全測定箇所での減磁率は99.5%以上であり、後続の化学処理プロセスに適した状態へと変えることができた。ただし、元の金属色から深黄色へと変化し、窒化の傾向が見られ、メッキ剥離剤による溶解を行う際に、表面上の窒化物が溶解の妨げになる可能性が推測された。また、新製品のNd-Fe-B磁石の磁束密度を測定した結果、530~550mT程度であり、今回の実廃棄物の磁束密度は新製品よりも比較的低いことが明らかとなった。今回の実廃棄物は経年劣化により、実際に使用されていた時よりも磁力が低下したと考えられる。このように減磁処理が必要な実廃棄物

では、経年変化により残留磁束密度が異なるため、実廃棄物の状態に応じて、熱処理温度を変えることで、よりエネルギー投与の少ない熱減磁条件を選定することが有効である。

(c) メッキ剥離工程

2013年12月のメッキ剥離工程では、化学的処理及び物理的研磨処理の両方を採用した。熱減磁処理済のVCM部材に対して、高分子系バインダーで接合されているFeヨークを外した後、Nd-Fe-B磁石を接合部材から解体した様子をFig.3-2-2に示した。Nd-Fe-B磁石のメッキ層を剥離溶剤もしくは物理的研磨処理により全て剥離した状態をFig.3-2-3に示した。

2014年9月のメッキ剥離工程では、物理的研磨処理により、Ni-Cu-Niの3層メッキもしくはNi層の1層メッキの剥離を順次進めることができた。



Fig.3-2-2 VCM から解体した Nd-Fe-B 磁石



Fig.3-2-3 メッキ層剥離後の Nd-Fe-B 磁石

(d) 酸化焙焼工程

基礎的検討にて酸化焙焼条件：860°C×2hの場合は、2回の酸化焙焼処理が有効であることが判明していた。実用化に向けて、熱処理条件の最適化及び酸化焙焼工程の効率化に向けて、更なる酸化焙焼条件(900°C×3h, 950°C×3h, 1000°C×3h)の検討を行った。いずれの酸化焙焼条件においても、酸化焙焼回数は1回とした。各焼成条件における酸化焙焼後の酸化磁粉のXRD測定結果をFig.3-2-4に示した。比較のために、基礎的検討にて実施した860°C×2h×2回の結果も合わせて示した。900°C、950°C、1000°Cいずれの条件においても、 $2\theta=30^\circ$ 付近に、 Fe_2O_3 (hematite)層のピークが明確に確認できた。一方、 Fe_3O_4 (magnetite)層は酸溶出工程において、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} の溶出を伴うことが判明しているが、 $2\theta=37^\circ$ 付近のピークからは Fe_2O_3 (hematite)層と Fe_3O_4 (magnetite)層のピークが重なっており、 Fe_3O_4 (magnetite)層の存在を判断することは困難であった。また、▲で示した $2\theta=32^\circ$ 付近の回折ピークから、 NdFeO_3 層の形成も確認された。 $\text{NdFeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ に関するpH-電位図の報告は存在しないが、 Fe_2O_3 (hematite)層と同様に後続の酸溶出工程において、Ndの溶出が抑制される可能性が示唆された。

それゆえ、 NdFeO_3 層の形成量が小さい条件を酸化焙焼条件として選定した。酸化焙焼温度が高くなるに従い、 NdFeO_3 の回折強度は強くなっていくことが確認できる。特に、1000°C(1223K)以上の温度では顕著なピークとして確認できるため、900°C(1173K)で酸化焙焼処理を行う必要がある。

以上、 Fe_3O_4 (magnetite)層、 NdFeO_3 層の形成抑制の観点から、酸化焙焼条件は900°C×3h×1回が効率的かつ最適であると判断し、スケールアップ試験で採用した。

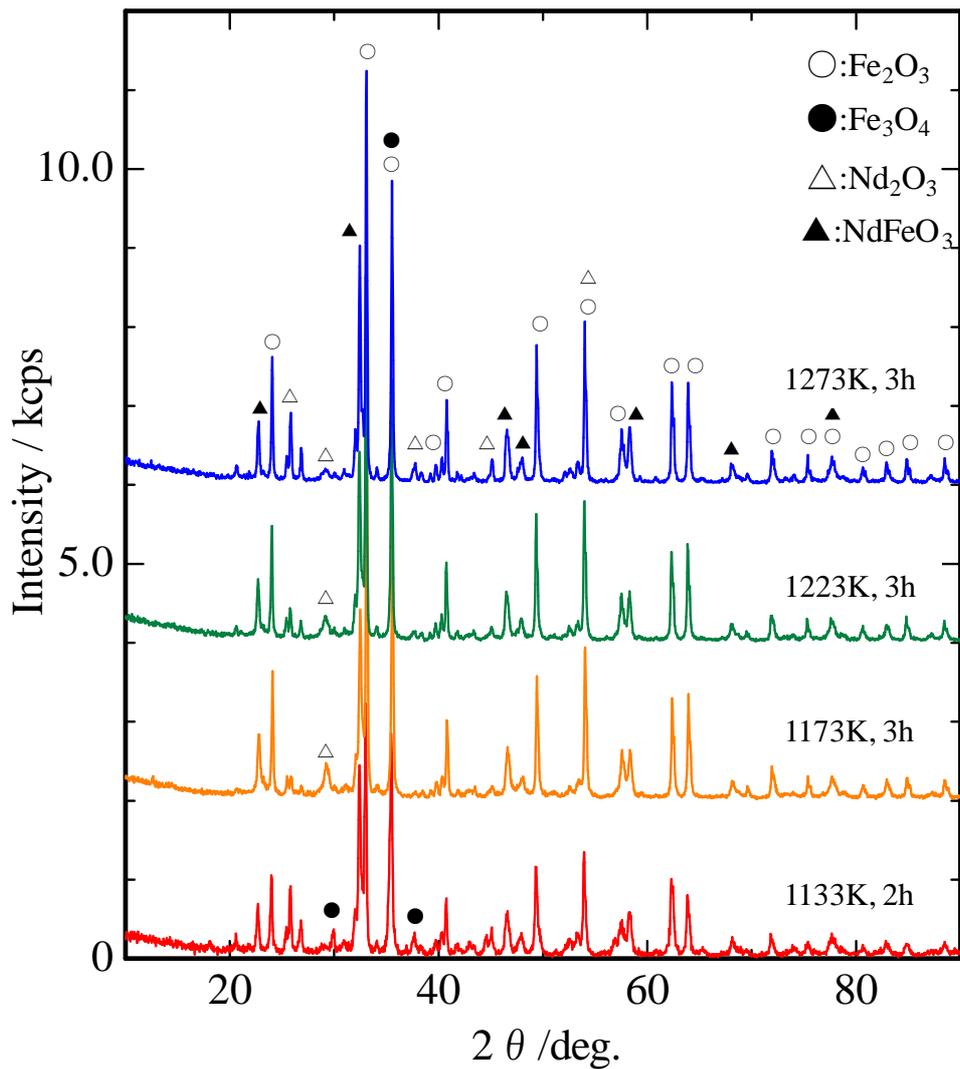


Fig.3-2-4 XRD(Cu-K α) pattern of the Nd-Fe-B powder before and after roasting process.

(e) 微粉化工程

実廃棄物 VCM から酸化焙焼工程を経て得られた再粉碎後の酸化磁粉微粉末の SEM 像を Fig.3-2-5 に示した。微粉化されている状態と 10 μ m 以上の比較的大きい粒径を有する酸化磁粉が混在していることが判明した。酸化焙焼前の Nd-Fe-B 粉末及び再粉碎後の酸化焙焼微粉末の粒度分布測定結果を Fig.3-2-6 に示した。粒径及び BET による比表面積測定結果を Table3-2-2 に示した。酸化焙焼前の Nd-Fe-B 粉末では $D_{50}=28.7\mu$ m であり、均一な粒度分布が観測された。一方、再粉碎後の酸化磁粉微粉末では粒度分布が二段階に分散していた。酸化焙焼工程で一部の粒子は焼結が進んでおり、再粉碎処理を実施しても、焼結した粒子を完全に微粉化できていないことが示唆された。比表面積測定結果は粒度分布の測定結果と合致しており、二段に分散した粒度分布を有する再粉碎後の酸化磁粉微粉末の方が比表面積が大きい結果となった。

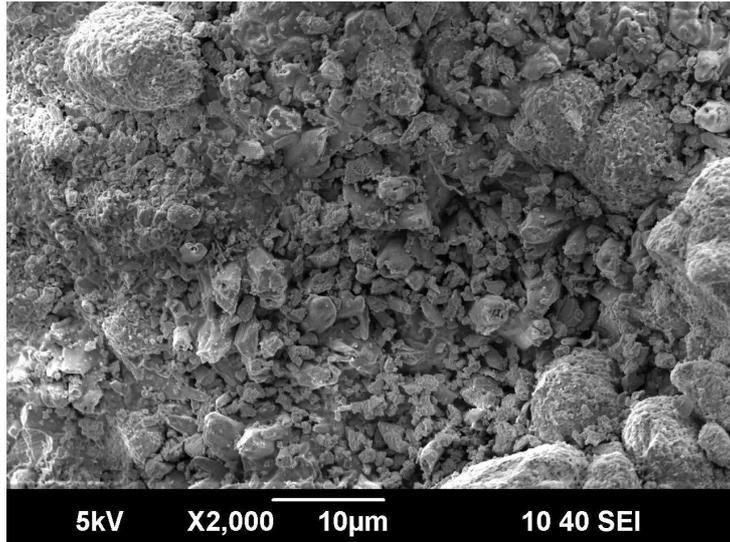


Fig.3-2-5 再粉碎後の酸化磁粉微粉末の SEM 像

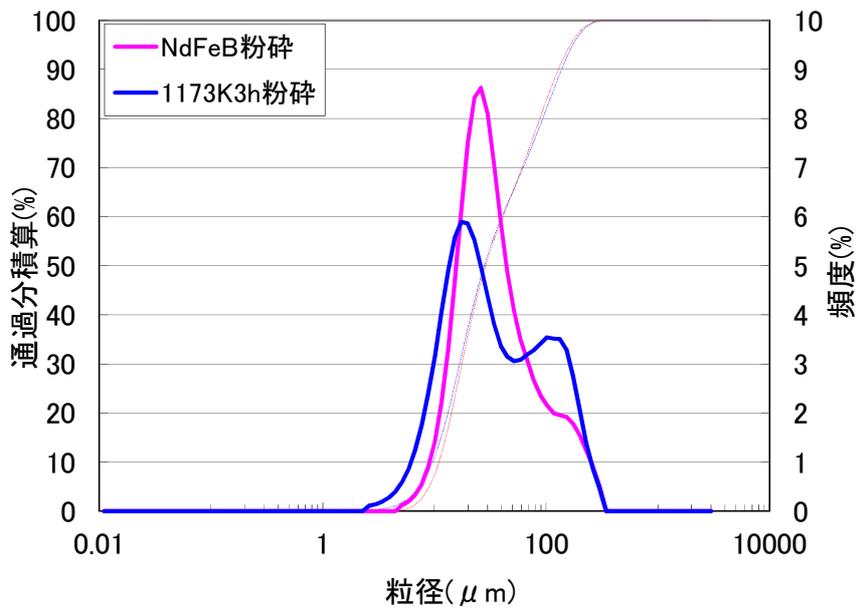


Fig.3-2-6 酸化焙焼前後での Nd-Fe-B 粉末の粒度分布測定結果

Table3-2-2 酸化焙焼前後での Nd-Fe-B 粉末の粒径及び比表面積測定結果

	$D50[\mu\text{m}]$	$D90[\mu\text{m}]$	BET[m ³ /g]
NdFeB粉砕	28.70	115.06	0.36
1173K3h粉砕	28.70	128.87	0.51

3.2.2 湿式分離工程

(a) 酸溶出工程

湿式分離工程のスケールアップ試験を検討する上で、大学内のラボで構築した技術が、連携企業においても実施できることが重要となる。そのため、本湿式分離工程のスケールアップ試験は秋田県大館市にある DOWA エコシステム環境技術研究所で実施した。本研究期間内に現地試験を 2 回 (2013 年 12 月及び 2014 年 9 月)実施した。

酸化磁粉を HTFSA 溶液中で溶出させたスケールアップ時の酸溶解工程の様子を Fig.3-2-7 に示す。酸化磁粉は、酸媒体中で溶出されることが確認できた。また、2014 年 9 月のスケールアップ試験で実施した酸化磁粉中の各金属成分の溶出挙動を Fig.3-2-8 に示した。希土類イオン(Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+})の溶出量は時間とともに増加し、特に Nd^{3+} では初期の溶解速度が速いことが判明した。

本溶出挙動は、酸媒体が鉍酸の場合においても類似の傾向を示しており、酸化焙焼処理に伴う Fe^{2+} 溶出量の抑制効果が示唆された。2013 年 12 月の酸溶出工程のスケールアップ試験では、反応時間：20h まで溶出処理を実施した結果、Nd 溶出率：60.5%、Fe 溶出率：5.0%であった。2014 年 9 月の酸溶出工程のスケールアップ試験では、反応時間：66h まで溶出処理を実施した結果、Nd 溶出率：91.5%、Fe 溶出率：5.8%であった。



Fig.3-2-7 スケールアップ試験時の酸溶出工程の外観図

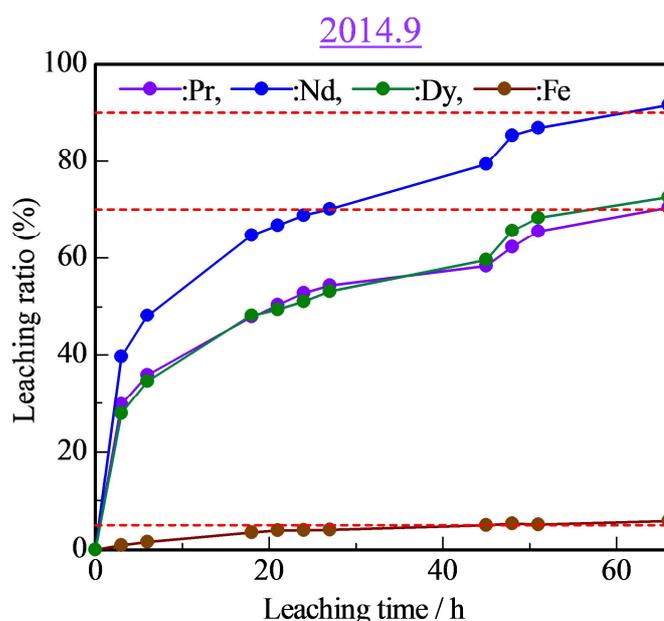
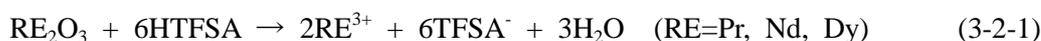


Fig.3-2-8 酸溶出工程での各成分の溶出挙動 (2014 年 9 月スケールアップ試験)

酸溶出工程において、酸化磁粉中の希土類成分： RE_2O_3 層と鉄成分： Fe_3O_4 (magnetite)層に対する HTFSA 溶液への溶出反応は以下で表される。



溶出時に生成された Fe^{2+} の定量分析は重クロム酸カリウム滴定法に基づいて決定した。重クロム酸カリウム滴定法では Fe^{2+} のみの定量が可能である。次に、ICP-AES 分析法では Fe^{2+} 及び Fe^{3+} の両イオン種の合計値が分析結果として得られる。得られた Fe の定量値から重クロム酸カリウム滴定法で決定した Fe^{2+} 定量値を減じることで Fe^{3+} 定量値を決定できた。最終的には、2014 年 9 月のスケールアップ試験では、HTFSA 溶液中へ溶出した Fe 成分は $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1.00:9.95$ の比率であることが明らかとなった。 Fe^{3+} , Nd^{3+} の溶出量に基づいて、電位(E)–pH diagram を作成した結果を Fig.3-2-9 に示した。また、実際の酸溶出過程で測定した pH 値及び ORP(酸化還元電位)値の測定結果も Fig.3-2-9 に合わせて示した。ここで、ORP 値は Ag/AgCl 参照電極の電位から標準電極電位(SHE)基準に変換した値を図示した。溶出時間が 0h~20h に増加するにしたがい、pH 値が上昇している故、 E -pH diagram 中の Fe_2O_3 (hematite)層, Nd^{3+} の安定領域へシフトすることが判明した。すなわち、本溶出条件下では Fe^{2+} , Fe^{3+} と比較して、 Nd^{3+} が選択浸出されていたことが明らかとなった。酸化鉄では Fe_2O_3 (hematite)層は熱力学的に安定であり、 Fe^{2+} , Fe^{3+} の溶出反応は起こらないため、この形態の酸化状態が望ましい。すなわち、酸化焙焼工程と酸溶出工程は相互に評価し、希土類成分の選択浸出に向けた工程を構築することが重要となる。

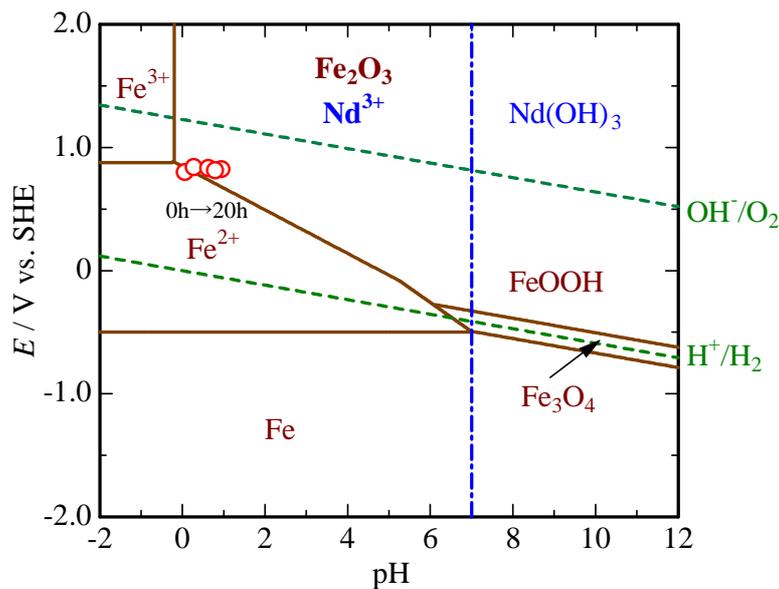


Fig.3-2-9 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 定量値から作成した電位(E)-pH diagram
 ○ : 酸溶出工程の pH 及び ORP 測定結果(溶出時間 : 0h~20h)

(b) 脱鉄工程

アルカリ金属水酸化物(NaOH 等)を沈殿形成剤として適用した場合、HTFSA 溶液中における $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及び $\text{RE}(\text{OH})_3$, ($\text{RE}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}$) の沈殿形成挙動は、以下の順序であることを基礎的検討から明らかにしてきた。



本沈殿形成挙動は $\text{pH-log}[\text{M}^{n+}]$ diagram ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, n=3$)及び各種金属水酸化物の溶解度積の傾向と整合性が取れており、平成 24 年度時点で既に明らかにしてきた。すなわち、 pH の適切な制御により、選択的に $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として沈殿分離できることは検証済である。

2014 年 9 月のスケールアップ試験において、実廃棄物：VCM 部材に本沈殿分離工程を適用した状況を Fig.3-2-10(脱鉄処理前)及び Fig.3-2-11(脱鉄処理後)に示す。ここで、ICP-AES 分析から Fe 分離率は 99.9%以上で完全分離できたことが明らかとなった。

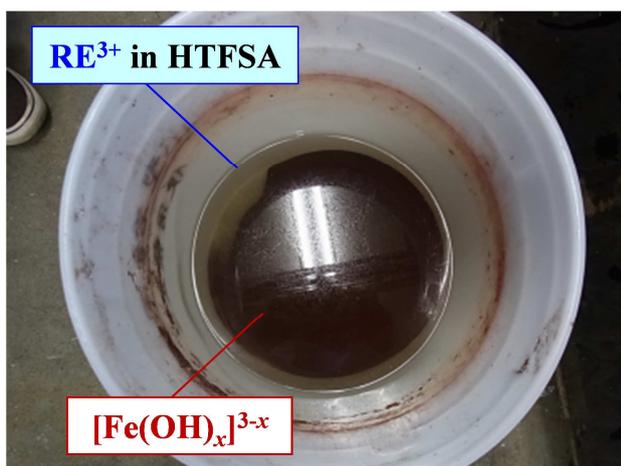


Fig.3-2-10 スケールアップ試験時の脱鉄処理前の外観図
上層は希土類溶出液、下層は鉄系沈殿物

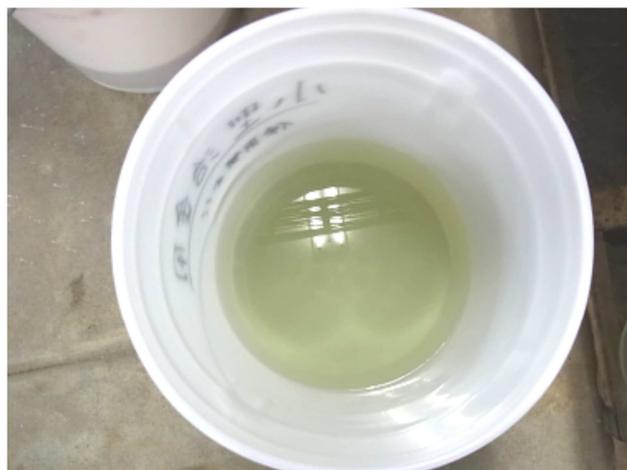


Fig.3-2-11 スケールアップ試験時の脱鉄処理後の外観図
薄青緑色の溶液は Nd^{3+} に特有の着色

(c) 塩生成工程

スプレードライヤーによる連続的な希土類金属塩回収試験

2014 年 9 月のスケールアップ試験において、脱鉄処理済の希土類成分を含有する HTFSA 溶液の噴霧条件は、流速： 2.5mL min^{-1} 、入口温度： 200°C 、出口温度： $56\sim 58^\circ\text{C}$ 、ブロー吸引速度： $0.56\sim 0.70\text{ m}^3\text{ min}^{-1}$ 、Atomizing： $100\sim 110\text{kPa}$ にてスプレードライヤーによる塩生成工程を実施した。

脱鉄処理済の HTFSA 溶液は最大 1.30L をスプレードライヤーの処理量とした。回収部の重量及び回収率、蒸発管部及びサイクロン部の収率からスプレードライヤーによる希土類塩回収率及びブロー吸引部(実質的なロス)の収率を評価した。2.2.2(c)にて説明した通り、以下の計算式を適用した。

$$\text{ブロー吸引部(実質的なロス)収率} = 100 - (\text{回収部収率} + \text{蒸発管部収率} + \text{サイクロン部収率})$$

希土類アミド塩の回収量及び各部の収率結果を Table3-2-3 に示す。全 14 回の連続稼働において、脱鉄処理済の HTFSA 溶液は 13.1L を連続的に乾燥処理できた。回収部の収率は最大で 87.46%に到達して、平均で 77.02%が回収部から希土類アミド塩として得られていた。蒸発管部とサイクロン部の平均収率は 11.73%と 2.95%であり、特にサイクロン部でのロスが少ないことが示唆された。蒸発管部とサイクロン部に残留した希土類アミド塩は蒸留水に溶解後、再度スプレードライヤーを繰り返す。

返し実施することで再生成した希土類アミド塩を順次回収できた。それゆえ、実質的なロスには反映されず、スプレードライヤーによる全 14 回稼働の平均回収率は 91.70%(回収部:77.02%, 蒸発管部:11.73%, サイクロン部:2.95%)であり、高い回収率を維持できた。最終的に、実質的なロスとしてはブローで吸引される 8.31%に相当する。

Table 3-2-3 スケールアップ試験時の連続的な希土類塩回収試験結果

No.	脱鉄処理後 HTFSA/L	回収部金属塩 回収量/g	回収部 収率/%	蒸発管部 収率/%	サイクロン部 収率/%	ブロー吸引 Loss/%
1	0.15	35.10	67.64	11.65	3.14	17.57
2	0.30	73.25	70.58	11.23	2.89	15.30
3	0.45	110.81	71.19	13.53	3.42	11.86
4	0.60	154.13	74.26	12.78	2.82	10.14
5	0.75	201.97	77.85	10.74	3.18	8.23
6	1.05	273.85	75.39	12.89	2.93	8.79
7	1.20	314.59	75.78	13.01	2.78	8.43
8	1.20	320.62	77.24	12.87	3.62	6.27
9	1.20	321.73	77.50	12.56	3.45	6.49
10	1.20	325.64	78.44	12.67	3.24	5.65
11	1.20	329.89	79.47	12.94	2.85	4.74
12	1.20	328.74	79.19	12.48	2.97	5.36
13	1.30	387.83	86.24	7.46	2.05	4.25
14	1.30	393.32	87.46	7.35	1.96	3.23
Total	13.1	3571.5	77.02	11.73	2.95	8.31

総回収量 : 3.57kg 収率 : 91.70%(=77.02+11.73+2.95)

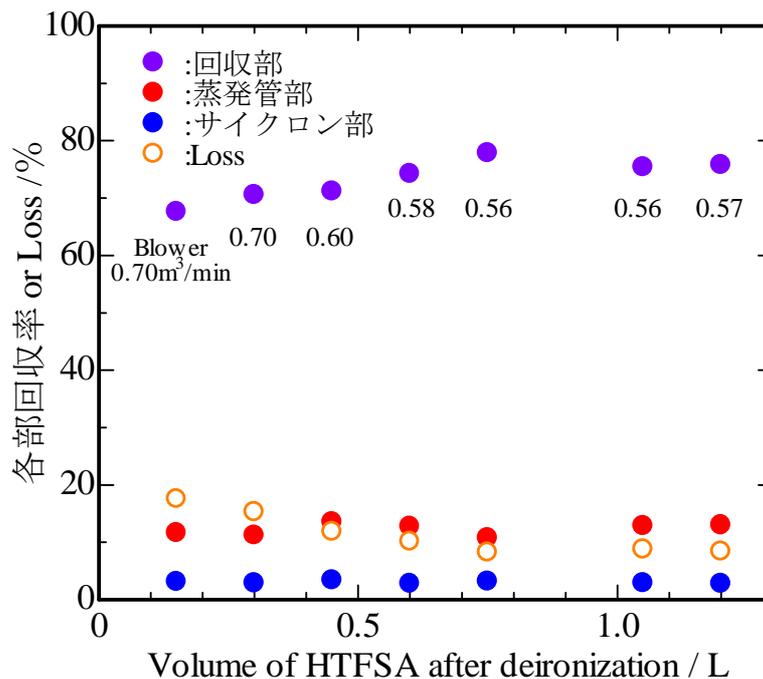


Fig.3-2-12 スプレードライヤーによる各部回収率結果

次に、稼働 No.1～No.7 までの各部回収率と HTFSA 溶液の液量及びブロー条件との関係を Fig.3-2-12 に示した。図から明らかなようにスプレードライヤーで処理する HTFSA 液量が増加しても、実質的なロスに相当するブロー吸引部の収率は減少していたことが判明した。これはブロー吸引条件を $0.70\text{m}^3\text{min}^{-1}$ から $0.57\text{m}^3\text{min}^{-1}$ に減少させた点が大きく寄与しており、ブロー設定条件を適切に制御することでブロー収率を減少させ、各部での希土類アミド塩の回収率を高めることができることが明らかとなった。最終的にスプレードライヤーで回収できた希土類アミド塩は約 $3.57\text{kg}(3571.5\text{g})$ に達した。

さらに、スプレードライヤーで生成した希土類アミド塩の組成分析結果を Table3-2-4 に示す。希土類アミド塩の分子量及び化学量論係数 n は pure $\text{Nd}(\text{TFSA})_3$ の $\text{M.W.}=984.6$, $n=3.00$ に近い値であることから高純度な希土類アミド塩の生成が実現できた。最終的に回収できた希土類アミド塩は 3.57kg であり、希土類成分は $96.0\text{wt.}\%$ 以上であった。

Table 3-2-4 スプレードライヤーで生成した希土類アミド塩の組成分析結果
(2014年9月のスケールアップ試験)

No.	Composition / wt. %					分子量 M(TFSA) _n	係数 n	回収量 /g
	Pr	Nd	Dy	B	RE			
1	20.81	72.87	2.48	3.84	96.16	938.15	3.00	35.10
2	20.76	73.55	2.47	3.22	96.78	943.46	3.00	73.25
3	19.80	74.96	2.06	3.18	96.82	943.77	3.00	110.81
4	19.39	74.78	2.46	3.37	96.63	942.11	3.00	154.13
5	19.83	74.58	2.46	3.13	96.87	944.26	3.00	201.97
6	19.80	74.77	2.40	3.04	96.96	944.26	3.00	273.85
7	19.53	74.85	2.53	3.09	96.91	944.71	3.00	314.59
8	19.86	74.87	2.05	3.22	96.78	943.42	3.00	320.62
9	20.01	74.80	2.00	3.18	96.82	943.78	3.00	321.73
10	20.07	74.84	1.99	3.10	96.90	944.52	3.00	325.64
11	21.05	73.93	1.97	3.05	96.95	944.98	3.00	329.89
12	20.10	74.77	2.13	3.01	96.99	945.40	3.00	328.74
13	19.75	74.99	2.16	3.11	96.89	944.45	3.00	387.83
14	20.01	74.73	2.12	3.13	96.87	944.23	3.00	393.32
Ave.	20.06	74.52	2.23	3.19	96.81	943.68	3.00	-----

希土類純度>96.0wt. %

2013年12月のスケールアップ試験時のスプレードライヤーは、一流体加圧ノズル方式を採用していた。サイクロン部を乾燥窒素ガスに置換した状態で、HTFSA溶液の流速：5.3~7.3mL min⁻¹、熱風温度：145~175℃、出口温度：80~90℃の条件下で連続的に稼働させた。希土類アミド塩の組成分析結果の一例をTable3-2-4に示す。沈殿形成剤及び終点pHを調節することで希土類アミド塩中の希土類含有率を高めることが可能となった。

本研究においてCa(OH)₂を沈殿形成剤として用いた場合は、最終的に希土類アミド塩として3.514kg(Pr:0.214kg, Nd:1.046kg, Dy:0.047kg)を回収できた。また、本希土類アミド塩の生成収率はいずれの場合も90%以上であり、ラボスケールでの塩生成収率はスケールアップした場合も維持できることが平成24年度研究終了時点で確認できていた。

Table 3-2-5 スプレードライヤーで生成した希土類アミド塩の組成分析結果
(2013年12月のスケールアップ試験)

No.	Composition / wt.%							分子量 M(TFSA) _n	係数 n	回収量 /g
	Pr	Nd	Dy	B	Ca	Co	Ga			
1	6.09	30.76	1.40	0.84	60.28	0.16	0.46	666.95	2.19	303
2	5.95	28.74	1.33	0.84	62.55	0.16	0.44	662.26	2.18	497
3	5.79	28.36	1.32	0.81	63.14	0.15	0.44	660.84	2.17	449
4	6.01	28.53	1.34	0.76	62.77	0.15	0.44	661.20	2.17	298
5	5.99	29.27	1.35	0.74	62.09	0.15	0.43	662.37	2.17	311
6	6.65	30.68	1.33	0.72	60.07	0.14	0.41	666.41	2.19	337
7	6.08	30.97	1.33	0.70	60.36	0.14	0.41	665.66	2.18	231
8	6.09	30.78	1.33	0.54	60.71	0.14	0.42	663.58	2.17	1088
Ave.	6.08	29.76	1.34	0.74	61.50	0.15	0.43	663.66	2.18	-----

総回収量: 3.51kg

3.2.3 イオン液体電析工程

(a) Nd 金属の連続回収に向けたスケールアップ試験

基礎的検討で使用してきたイオン液体電析法では、カソード Cu 基板の電極面積: 14.5cm² 及び建浴量として Nd(III) in [P₂₂₂₅][TFSA] を 15mL 使用してきた。本研究におけるスケールアップ試験では、4 段階にわたって順次電極面積と建浴量を増大していき、カソード Cu 基板の最大電極面積: 250cm²(17.2 倍)、最大建浴量 Nd(III) in [P₂₂₂₅][TFSA]:340mL(22.7 倍)まで増大させて、定電位電解試験を実施した。定電位電解試験は浴塩温度: 373K、印加電圧: -3.20V の条件下で電解時間: 48h 以上実施した。定電位電解試験時の電流密度変化の一例を Fig.3-2-13 に示した。定電位電解試験時の電流密度は、電解時間とともに減少していく傾向にあった。拡散律速により生じる限界電流が観測されたため、その時の限界ファラデー電流値と得られた電析物の重量の関係を Fig.3-2-14 に示した。図中の数値は電析物から計算した陽極側のアノード溶解反応に伴う重量減少から算出した電流効率を示している。スケールアップ試験時においても陰極側の Cu 基板上に 214mg~523mg に相当する黒色電析物が得られた。また、スケールアップ試験時においても 70%以上の電流効率でイオン液体電析工程が継続できた。

本スケールアップ試験で得られた黒色電析物の一部は SEM/EDX を用いて表面形態を観察した上で、元素分析を行っており、解析結果の一例を Fig.3-2-15 に示した。電析物表面には最大約 5.0μm に及ぶ粒子状物質が観察された。この粒子状物質を生じている部分で Nd のエネルギースペクトルが顕著に観測された。Nd 析出物を生じた場所の一部分では酸素も検出されていた。このことから電析物の最表面層では Nd 金属層と Nd 酸化物層の混在が示唆された。

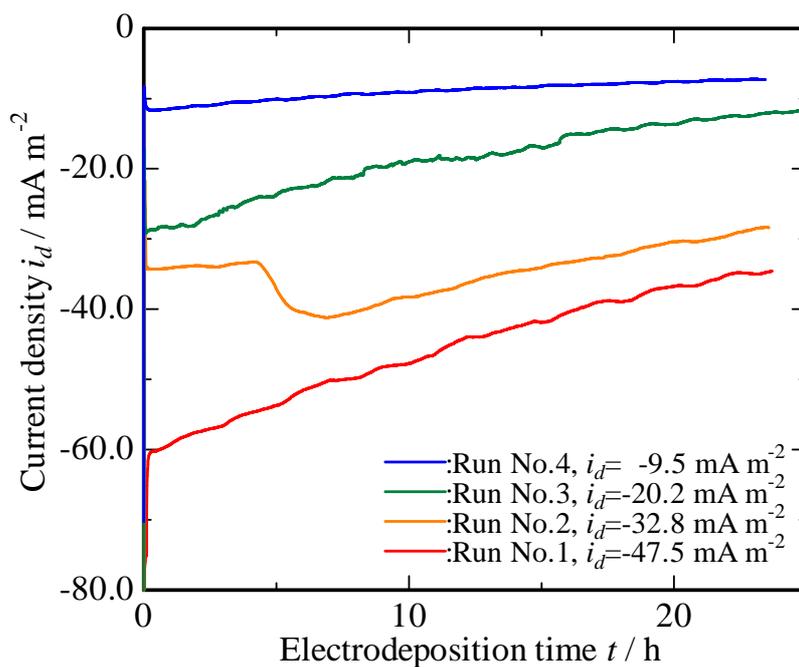


Fig.3-2-13 スケールアップ試験時の電流密度の経時変化

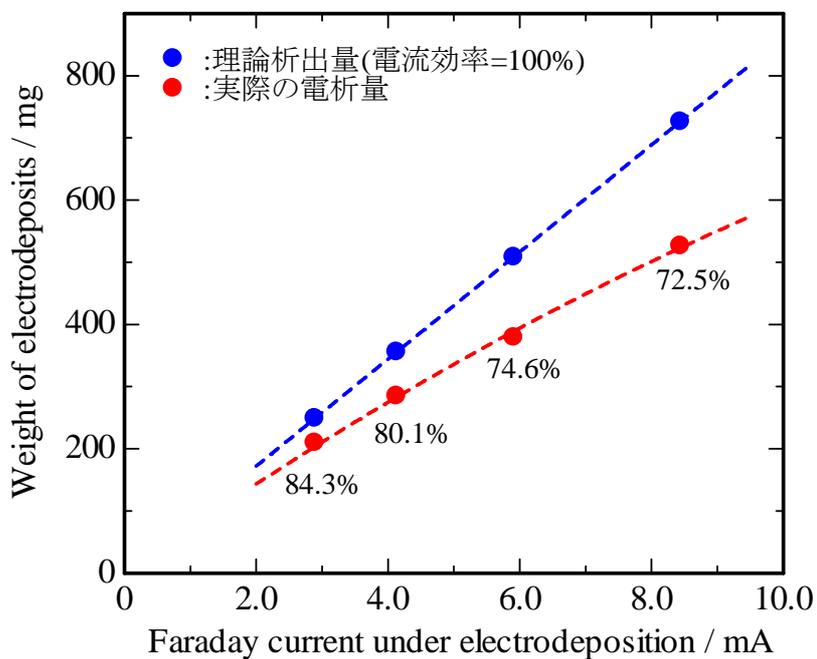


Fig.3-2-14 スケールアップ試験時のファラデー電流と電析物重量の関係

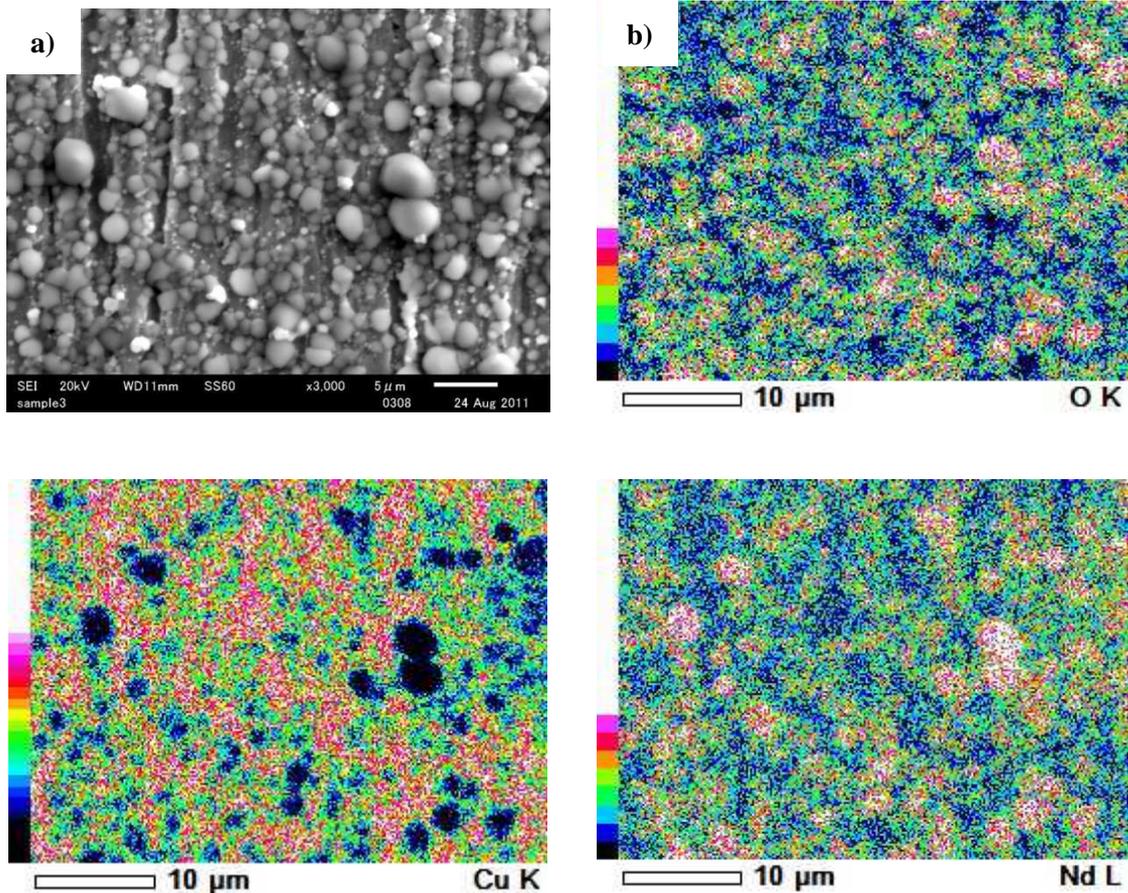


Fig. 3-2-15 スケールアップ試験で得られた
 a) 電析物表面の SEM 像 b) EDX による O, Cu, Nd mapping

また、スケールアップ試験で得られた黒色電析物の一部は 1μm 以上の厚みを有する電析物が得られたので、XRD 用試料として適用した。本試料はグローブボックス中で超脱水エタノールにより入念な洗浄処理を行った後、XRD 用フォルダに固定した。グローブボックスから迅速に取り出した後、即座に大気中で XRD 測定を実施した。XRD 測定結果を Fig.3-2-16 に示した。Nd metal 及び Nd oxide の XRD データベースは ASTM カードから参照し、Fig.3-2-16 に合わせて示した。低角側の回折ピークは Nd metal 及び Nd oxide の回折ピークそれぞれと合致しており、結晶性の Nd 金属を生じていたことが示唆された。しかしながら、XRD 測定を行ったのは電析物の最表面層であるため、Nd 金属層と酸化物層の混在であることも示唆された。

最終的に陰極側の Cu 基板を Nd 電析試験ごとに交換していき、定電位設定条件を保持して連続的な Nd 電解試験を継続させた。合計 8 回の連続的な Nd 電解試験を実施して、総電気量は 2142C であった。8 回の連続的な Nd 電解試験における陽極側の平均電流効率は 87.4% であった。最終的な陰極析出物：1164.3mg を電解回収でき、陰極回収率は 76.3% に達した。

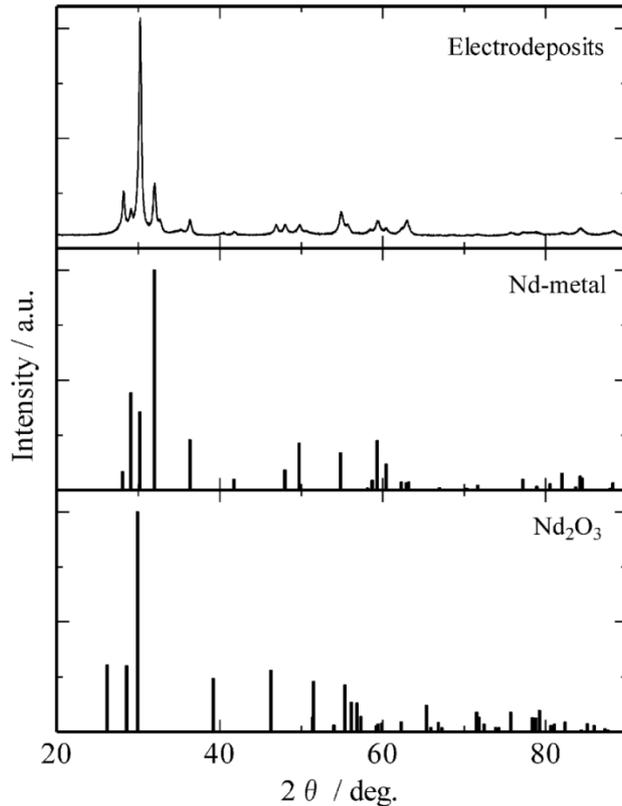


Fig.3-2-16 スケールアップ試験で得られた Nd 電析物の XRD 測定結果

(b) Dy 金属の連続回収に向けた定電位電解試験

本研究では上記、Nd(III)の電気化学測定と同様にして、Dy(III)の電気化学的挙動の解析結果に基づき、Dy 電解析出試験では定電位電解における設定電位を擬似参照極に対して、 -3.8V に保持することを決定した。Dy 電解析出試験(約 32.6h、積算電気量は 128C)において、電流値は拡散律速に伴い、緩やかな減少傾向を示した後、約 16.5mA の電流値に収束した。減磁処理済 Nd-Fe-B 磁石の重量減少から評価した電流効率は 92.8%であった。

本電析試験からも黒色の電析物が得られた。本電析物の EDX 分析結果から Dy エネルギースペクトルの他に OK_a に相当するピークが検出されていた。スペクトルのピークが低エネルギー側で検出されたことより、電析物中の最表面に分布する Dy 金属の一部が酸化物の形態である可能性が示唆された。また、酸化状態評価と深さ方向解析を実施するため、XPS 解析を行った。Dy 電析物の最表面層と $-1.4\mu\text{m}$ の Dy $3d_{5/2}$ スペクトル結果を Fig.3-2-17 に示した。Nd と場合と同様に、酸化物や複塩の形態ではなく金属形態の Dy である場合は $1295.5\text{--}1297.0\text{eV}$ に Dy $3d_{5/2}$ ピークを生じることが明らかとなっている。また、酸化物形成を生じた Dy は 1297.0eV よりも高エネルギー側にシフトすることが知られている。Dy 電析物の最表面層に近い $-0.28\mu\text{m}$ では Dy $3d_{5/2}$ スペクトルのピークトップは 1295.8eV であることが判明した。EDX 分析結果から判断した場合、Dy 金属層と酸化物層の混在が示唆された。酸化物層形成の要因は、Nd の場合と同様に、希土類アミド塩を含有するイオン液体電解浴中の水分量が真空脱水工程で十分に除去されていないことが考えられる。

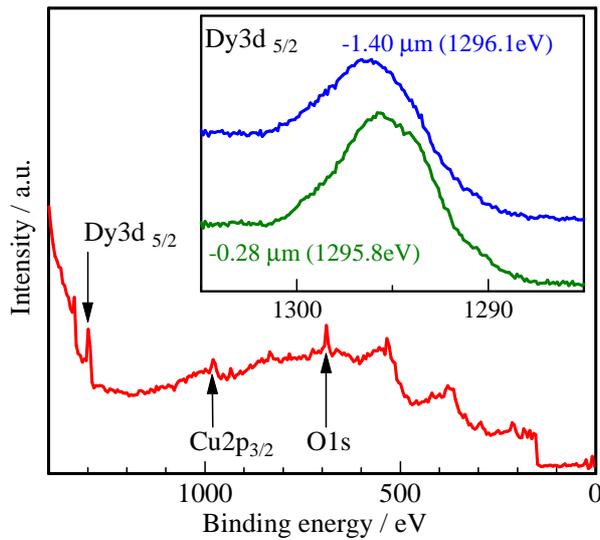


Fig.3-2-17 Dy 電析物の最表面層と-1.4 μm の Dy3d_{5/2} スペクトル

次に電析物表面を Ar etching 処理により研削していきながら、C1s, O1s, Dy3d_{5/2}, Cu2p_{3/2} スペクトルを観測した電析物深さ方向解析結果を Fig.3-2-18 に示した。Dy の XPS 解析ではピーク分離が必要になり、Dy3d_{5/2} スペクトルは Dy3d_{5/2}(1295.8eV)と Dy3d_{5/2}(1296.1eV)の2種類に分離して解析した。O1s スペクトルも同様にして、O1s(528.6eV)及び O1s(531.0eV)の2種類に分離して解析した。その結果、深さ方向が-0.75 μm に増加するに伴い、Dy 金属層に相当する Dy3d_{5/2}(1296.1eV)のピークが増加していた。また、Dy3d_{5/2}(1296.1eV)のピーク増加に伴い、酸化物形成に相当する高エネルギー側の O1s(531.0eV)ピークは減少する傾向にあった。Dy 電析物中では深さ方向-0.75 μm 以上で O1s の含有量減少が確認できた。

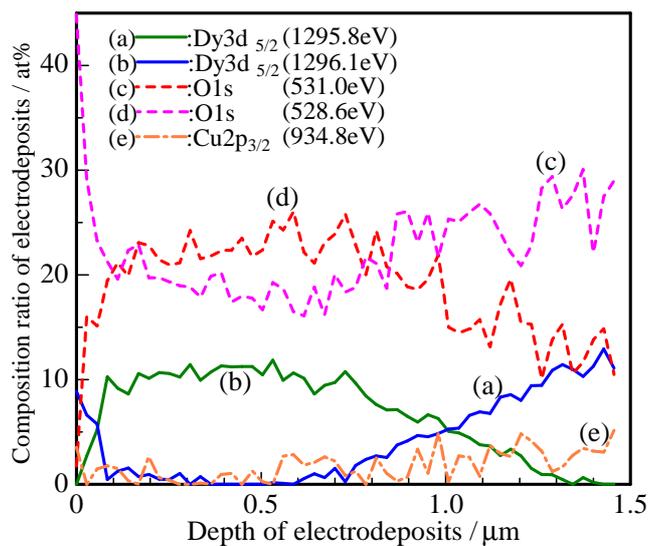


Fig.3-2-18 Dy 電析物の XPS による深さ方向解析結果

3.3 実現性評価

3.3.1 建浴費評価

本研究の実用性を判断する一つの指標として、イオン液体電析の建浴費について、従来技術である熔融塩電解と比較した結果を Table 3-3-1 に示す。熔融塩電解では電解浴の吸湿性や大気雰囲気下での酸化作用を考慮に入れて、塩化物系ではなくフッ化物系：LiF-NdF₃ 共晶組成(LiF:NdF₃=30.15:69.85wt.%)が電解浴として利用されている。LiCl-KCl をベースとする塩化物系共晶塩は、吸湿性があるだけでなく、電解中にオキシクロライドを生成しやすいため、実用的な電解浴としての適用は困難である。次に、フッ化物系電解浴の場合、希土類濃度を約 3wt.%に設定して、実廃棄物由来の希土類酸化物を溶解させている。ここで、希土類酸化物は酸溶出工程で希土類成分を浸出させた後、溶媒抽出法等の複数の湿式分離工程を経て分離・精製された高純度の希土類酸化物が用いられるケースが多い。下記に示した通り、従来技術では建浴費として¥276,300/L を必要とする。

本研究で開発してきたイオン液体電析の場合、実廃棄物中の希土類成分をアミド酸に溶出させて、湿式分離工程を経て、希土類アミド塩を作製し、イオン液体中に溶解させる。イオン液体[P₂₂₂₅][TFSA]は対応するハロゲン化物[P₂₂₂₅]Br とリチウム塩 Li[TFSA]から合成する。イオン液体は一般的にコストを要するという認識が高いが、原料物質から供給し、合成することで比較的安価なイオン液体を利用できる。イオン液体電析での建浴費は、¥131,450/L と算出され、熔融塩電解に要するコストの1/2 以下(47.6%)に相当するので、電解浴の再利用が可能な電解条件下では工業電解の実現性を有すると判断される。

Table 3-3-1 電解工程における建浴費の評価

	熔融塩電解 (従来技術)	イオン液体電析 (本技術)
処理温度	900~1000°C	100~150°C
電解浴	LiF- NdF ₃ 共晶組成 (LiF:NdF ₃ =30.15:69.85wt.%)	[P ₂₂₂₅][TFSA]
溶解方法	希土類濃度を 3wt.%に設定し、 希土類酸化物を溶解させる。	アミド酸(HTFSA)に溶解して、 希土類アミド塩を作製後、イオン液体に溶解させる。
使用薬品	NdF ₃ 99.9% LiF 99.9%	[P ₂₂₂₅]Br 99.5% Li[TFSA] 99.5%
建浴費	¥276,300/L	¥131,450/L
電解方法	定電流電解	定電位電解
電解浴の再利用	可能	電位制御により可能

3.3.2 コスト評価

本研究で実施した研究成果に基づいて、以下のコスト評価を行った。本研究で使用した酸化磁粉は 1.7kg であり、酸溶出～脱鉄処理～希土類塩生成工程を経て回収した希土類アミド塩：RE(TFSA)₃ は 3.51kg であり、kg スケールでの希土類塩回収を達成してきた。これまでに酸溶出の溶出率>90% であり、希土類アミド塩の回収率>90% も実現してきた。そこで、酸化磁粉処理量を 170kg/day に設定した場合(現行の 100 倍スケールアップ)においても、本回収率を維持できることを想定した。希土類アミド塩の成分含有率は ICP-AES 分析から Pr:20.06wt.%, Nd:74.52wt.%, Dy:2.23wt.% であることを明らかにしている。各希土類アミド塩の分子量と金属原子量を考慮に入れて、希土類アミド塩中の金属含有量を計算した結果、Pr:7.914kg/day, Nd:38.32kg/day, Dy:1.268kg/day と算出された。本研究での定電位電解試験に基づき、電流効率：70% に設定した結果、イオン液体電析による金属回収量は Pr:5.540kg/day, Nd:26.82kg/day, Dy:0.888kg/day と算出された。金属の原価価値から判断した結果、金属回収に伴う収益は約 40 万円/day と算出された。

- ・酸化磁粉処理量；170kg/day
- ・湿式分離工程【酸溶出(溶出率>90%)～脱鉄処理(分離率 100%)～希土類塩回収(収率>90%)】
- ・希土類塩回収量；RE(TFSA)₃ 351kg/day
- ・希土類含有率；Pr:20.06wt.%, Nd:74.52wt.%, Dy:2.23wt.%
- ・分子量；Pr(TFSA)₃:946.84, Nd(TFSA)₃:984.662, Dy(TFSA)₃:1002.92
- ・原子量；Pr:106.42, Nd:144.24, Dy:162.50
- ・希土類アミド塩中の金属含有量
 - Pr:351kg×0.2006×106.42/946.84=7.914kg/day
 - Nd:351kg×0.7452×144.24/984.662×1000=38.32kg/day
 - Dy:351kg×0.0223×162.50/1002.92×1000=1.268kg/day
- ・イオン液体電析工程【電流効率：70%設定】
- ・イオン液体電析工程での金属回収量
 - Pr:7.914kg×0.70=5.540kg/day (9,800 円/kg → ¥ 54,289/day)
 - Nd:38.32kg×0.70=26.82kg/day (9,800 円/kg → ¥ 262,847/day)
 - Dy:1.268kg×0.70=0.888kg/day (88,200 円/kg → ¥ 78,300/day)
- ・金属回収に伴う収益；¥ 54,289 + ¥ 262,847 + ¥ 78,300 = ¥ 395,436/day

次に、全工程で要する費用について、設備費、試薬品費、光熱費に限定して算出した結果を以下に説明する。

<設備費>

・前処理工程

前処理工程は解体・分別～熱減磁～メッキ剥離～酸化焙焼～微粉化工程から構成される。廃家電部材の供給から解体・分別の作業については、連携企業側で実施されており、VCM部材以外の金属部材を回収することで、一定の収益を得ることができる。故に、単位時間当たりの解体・分別処理能力と適切な人件費の割り当てにより、遅滞なく遂行できる。更なるスケールアップではジョークラッシャーやバイブロ・ロッドミルを活用できる。また、熱減磁工程については、連携企業側において、別の事業目的にて終夜連続で稼働中のプッシャーキルンを有効利用するため、特別な新規設備の導入は必要ないと判断されている。さらに、メッキ剥離～酸化焙焼～微粉化処理に至る工程についても、連携企業側の既存設備を利用できるため、新規設備の導入は必要ないことが明らかとなっている。故に、前処理工程に要する初期投資としての設備費は¥0となる。

・湿式分離工程

湿式分離工程は酸溶出～脱鉄処理～希土類塩生成工程から構成される。酸溶出工程で利用する溶出反応槽、攪拌装置などは全て連携企業側の既存設備が利用できる。脱鉄処理における濾過装置においても同様に既存設備が利用できる。希土類塩生成工程では、希土類アミド塩回収用に一部構造を改造した Spray dryerが必要になるが、これまでに3回のスケールアップ試験を実施してきており、連携企業側において設備が確立できている。故に、湿式分離工程に要する初期投資としての設備費は¥0となる。

・イオン液体電析工程

イオン液体電析工程は過電圧制御による電解回収工程が2～3段階必要となる。設備としては電解槽及び電極材料が必要になるが、新規設備の導入ではなく、既存の電解装置を一部改造することで対応可能であることが想定されている。故に、イオン液体電析工程に要する初期投資としての設備費は¥0となる。電解装置の改造費については、今後試算を行っていくことを計画している。

<試薬品費>

全工程で主として必要となる試薬品費は、酸溶出工程におけるアミド酸(HTFSA); ¥95,550/L及びイオン液体電析工程におけるイオン液体[P₂₂₂₅][TFSA]; ¥131,450/Lである。ここで、希土類アミド塩をイオン液体に溶解させたアミド塩は希土類金属成分を電解回収後、アミド酸として再利用することを想定している故、酸化磁粉：170kgに必要なアミド酸は¥1,911,000と算出される。イオン液体成分は電解回収工程で分解させない条件下で継続利用することを想定しており、電解建浴費のコスト評価は Table3-3-1 に示した通りである。その他電極材料等の消耗品については、廃材の再利用によるコスト低減を検討している。

<光熱費>

酸化磁粉：170kg に対して、連携企業側との間で実施してきた項目を中心にして、前処理～湿式分離に至る各工程で主として要する光熱費を Table 3-3-2 に示す。ここで、電力量:0～120kWh では電力料金:¥ 19.43、電力量:120～300kWh では電力料金:¥ 25.91 にて算出した。

Table 3-3-2 各工程に要する光熱費

工程	処理	対象	電力量	電力料金
前処理	メッキ剥離	回転部	160kWh	¥ 4,146
	酸化焙焼	加熱部	720kWh	¥ 18,655
	微粉化	粉碎部	200kWh	¥ 5,182
湿式分離	酸溶出	加熱部	264kWh	¥ 8,860
		攪拌部	192kWh	
	脱鉄処理	吸引部	45kWh	¥ 874
	希土類塩生成	加熱乾燥部	2520kWh	¥ 65,293

前処理～湿式分離工程において、総計は¥ 103,000 と算出された。ここで、希土類塩生成工程に 63.4%に相当する電力量が投入されており、今後、低エネルギー化の改善が必要であると判断している。また、イオン液体電析工程に関しては、電解部と加熱部に分割し、電解回収量、総電気量に基づきコスト評価は既に検討してきたが、詳細な要素を公開文書に記載することは困難である。今後更なる電解スケールアップ試験を通して、コスト評価を継続していく。

本プロセスの実現性評価において、実廃棄物の購入、新規設備の導入には多大なコストを要さないことが明らかとなった。ただし、アミド酸とイオン液体については初期投入費が必要となる。本プロセスの実現においては、前処理～湿式分離～イオン液体電析工程に至る全工程においても光熱費をできる限り抑制し、低コスト化を促すことが重要となる。

4. 結論

本研究では実廃棄物：VCM を対象として、「湿式分離工程」と「イオン液体電析工程」を連携させた希土類金属(Nd, Dy)回収技術を開発してきた。廃家電製品中の 3.5inch-HDD 及び 2.5inch-HDD からの VCM 部材解体については、DOWA エコシステム環境技術研究所の協力体制の基で、約 10kg の VCM 部材を解体・分別できた。本部材を熱減磁処理により減磁率：99.9%以上で消磁処理を行った後、VCM 部材の Ni-Cu-Ni メッキ層は物理的研磨処理により剥離させた。メッキ層剥離後、VCM 部材を粉碎して、酸化磁粉微粉末を生成した後、900°C, 3h の酸化焙焼処理を実施した。XRD 測定結果から Fe₂O₃(hematite)層, Fe₃O₄(magnetite)層, Nd₂O₃層の形成を確認した。酸化焙焼処理後、アミド酸に対する溶出挙動を評価した結果、66h 以上の溶出処理で Nd 溶出率：91.5%まで向上させ、Fe 溶出率：5.8%まで減少させた。希土類水酸化物を沈殿形成剤として適用し、環境負荷の小さい酸素バブリングで Fe²⁺→Fe³⁺酸化処理を行い、[Fe(OH)_x]^{3-x} 及び α-FeOOH を選択的に沈殿させた。湿式分離工程での Fe 分離率は 99.9%以上であり、完全なる脱鉄処理を遂行できた。脱鉄処理後の HTFSA 溶液は酸成分をスプレードライヤーで除去した後、希土類純度>96.0wt.%の希土類アミド塩を約 3.5kg 回収できた。塩生成工程では収率 90%以上を達成することができた。

イオン液体電析工程では得られた希土類アミド塩を濃度：0.5mol dm⁻³で溶解させた。陽極に減磁処理済の Nd-Fe-B 磁石を使用し、ガラスフィルター付アノード管の利用により、電解液との導電性は維持した状態で隔離した構造の電解セルとした。陰極に Cu 基板、擬似参照極に Pt wire を使用した上で、水分量 1ppm 以下のグローブボックス中で三電極式電解により Nd 電解試験を実施した。得られた黒色の電析物を SEM/EDX で分析した結果、粒子状物質が確認され、Nd のエネルギースペクトルが検出された。XPS による酸化状態評価から最表面層では Nd 金属層と酸化物層の混在であることが示唆された。深さ方向の増加に伴い、酸素含有量が減少し、Nd 金属の純度向上が確認できた。Dy 電解試験の場合も同様に最表面層では Dy 金属層と酸化物層の混在が確認され、深さ方向の増加とともに Dy 純度向上が確認できた。

最終的に定電位設定条件を保持した上で、連続的な Nd 電解試験を継続できた。合計 8 回の連続的な Nd 電解試験を実施して、総電気量 2142C であった。8 回の連続的な Nd 電解試験における陽極側の平均電流効率：87.4%であった。最終的な陰極析出物：1164.3mg であり、陰極回収率は 76.3%まで達成した。Nd 電解工程では、高電流効率を維持した状態で、イオン液体を分解・劣化を伴うことなく、電析工程を進行できた。

本報告では近年、世界的に研究が旺盛な「イオン液体」という環境調和型物質に着目して、その応用性を希土類金属回収技術に適用したイオン液体電析事例を述べてきた。イオン液体系の電析技術は、従来技術の熔融塩電解法に比べて、電析機構や電析物の評価に関する知見が少ないため、更なる研究蓄積が必要になる。また、イオン液体電析工程だけではなく、実廃棄物から適切な分離工程を経由して、最終的な電析工程に結び付ける湿式分離工程との連携要素も極めて重要である。さらには、次世代型リサイクル技術として、実用化を視野に入れた場合、湿式分離技術の経済性、希土類塩の大量生成技術、長期電解試験の評価が重要となる。

5. 参考文献

- [1] N. Sasaya, M. Matsumiya and K. Tsunashima, *Polyhedron*, **85** (2015) 888-893.
- [2] M. Matsumiya, M. Ishii, R. Kazama and S. Kawakami, *Electrochim. Acta*, **146** (2014) 371-377.
- [3] H. Kondo, M. Matsumiya, K. Tsunashima and S. Kodama, *Electrochim. Acta*, **66(1)** (2012) 313-319.
- [4] H. Kondo, M. Matsumiya, K. Tsunashima and S. Kodama, *ECS Trans.*, **50(11)** (2012) 529-538.
- [5] N. Tsuda, M. Matsumiya, K. Tsunashima and S. Kodama, *ECS Trans.*, **50(11)** (2012) 539-548.
- [6] M. Ishii, M. Matsumiya and S. Kawakami, *ECS Trans.*, **50(11)** (2012) 549-560.
- [7] R. Kazama, M. Matsumiya, N. Tsuda and K. Tsunashima, *Electrochim. Acta*, **113** (2013) 269-279.
- [8] A. Kurachi, M. Matsumiya, K. Tsunashima and S. Kodama, *J. Appl. Electrochem.*, **42(11)** (2012) 961-968.
- [9] M. Matsumiya, Y. Kikuchi, T. Yamada and S. Kawakami, *Sep. Purif. Technol.*, **130** (2014) 91-101.
- [10] K. Ishioka, M. Matsumiya, M. Ishii and S. Kawakami, *Hydrometallurgy*, **144-145** (2014) 186-194.
- [11] K. Tsunashima and M. Sugiya, *Electrochem. Commun.*, **9** (2007) 2353-2358.
- [12] Y. Umebayashi, S. Mori, K. Fujii, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Hayamizu and S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B*, **114(19)** (2010) 6513-6521.
- [13] Y. Umebayashi, T. Mitsugi, S. Fukuda, T. Fujimori, K. Fujii, R. Kanzaki, M. Takeuchi and S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 13028-13032.
- [14] T. Jun, Y. Jingqun, C. Ruan, R. Guohua, J. Mintao and O. Kexian, *Hydrometallurgy*, **101(3-4)** (2010) 166-170.
- [15] U. Schwertmann and R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory*, VCH in New York, (1991) 131.
- [16] R.G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 734-740.
- [17] J. Sugar, *J. Opt. Soc. Am.*, **65** (1975) 1366-1367.
- [18] W. Feitknecht and P. Schindler, *Pure Appl. Chem.*, **6** (1963) 125-206.
- [19] G. Gnanaprakash, J. Philip and B. Raj, *Mater. Lett.*, **61** (2007) 4545-4548.
- [20] Y. Suzuki, T. Nagayama, M. Sekine, A. Mizuno and K. Yamaguchi, *J. Less-Common Met.*, **126** (1986) 351-356.
- [21] A. Apelblat and E. Manzurola, *J. Chem. Thermodyn.*, **31** (1999) 85-91.
- [22] Y. Ren, H. Shui, C. Peng, H. Liu and Y. Hu, *F.P. Equilibria.*, **312** (2011) 31-36.
- [23] K. Peter, *Chem. Rev.*, **93** (1993) 2395-2417.
- [24] W. Gu, S.J. Rahi and V. Heim, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 5806-5814.
- [25] T. Katase, T. Onishi, S. Imashuku, K. Murase, T. Hirato and Y. Awakura, *Electrochemistry*, **73(8)** (2005) 686-691.
- [26] M. Yoshizawa, W. Xu and C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 15411-15419.
- [27] M. Matsumiya, Y. Kamo, K. Hata and K. Tsunashima, *J. Mol. Struct.*, **1048** (2013) 59-63.
- [28] M. Matsumiya, H. Kondo, A. Kurachi, K. Tsunashima and S. Kodama, *J. Japan Inst. Metals*, **75(11)** (2011) 607-612.
- [29] J. Londermeyer, M. Multerer, M. Zistler, S. Jordan, H.J. Gores, W. Kipferl, E. Diaconu, M. Sperl and G. Bayreuther, *J. Electrochem. Soc.*, **153(4)** (2006) C242-C248.
- [30] P.J. Mahon and K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, **445** (1998) 179-195.

- [31] H. Matsuda and Y. Ayabe, *Z. Elektrochem*, **59** (1955) 494-503.
- [32] P. Dalrymple-alford, M. Goto and K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, **85** (1977) 1-15.
- [33] B. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta*, **28** (1983) 879-889.
- [34] A. Basile, A.I. Bhatt, A.P. O'Mullane and S.K. Bhargava, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 2895-2905.
- [35] Y. Bando, Y. Katayama and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **53** (2007) 87-91.
- [36] N. Tachikawa, N. Serizawa, Y. Katayama and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 6530-6534.
- [37] Y.-L. Zhu, Y. Kozuma, Y. Katayama and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 7502-7506.
- [38] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray photo-electron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, 1992.

6. 研究発表

6.1 論文発表

- 1) "Self-diffusion behaviors of ionic liquids by MD simulation based on united-atom force field introduced charge scaling by ab initio MO simulation", M. Matsumiya, K. Hata and K. Tsunashima, J. Mol. Liq., **203** (2015) 125-130.
- 2) "Solvation and electrochemical analyses of neodymium complexes in TFSA-based ionic liquids dissolving the nitrates synthesized from spent Nd-Fe-B magnets", N. Sasaya, M. Matsumiya and K. Tsunashima, Polyhedron, **85** (2015) 888-893.
- 3) "湿式分離とイオン液体電析の連携による実廃棄物 VCM からの希土類回収技術の開発", 松宮正彦, 溶融塩および高温化学, **57(3)** (2014) 105-113.
- 4) "Electrochemical analyses of diffusion behaviors and nucleation mechanisms for neodymium complexes in [DEME][TFSA] ionic liquid", M. Matsumiya, M. Ishii, R. Kazama and S. Kawakami, Electrochim. Acta, **146** (2014) 371-377.
- 5) "Influence of introducing a benzyl group on physical and electrochemical properties of bis(fluorosulfonyl)amide-based phosphonium ionic liquids", K. Tsunashima, C. Nagai and M. Matsumiya, ECS Trans., **58(46)** (2014) 91-97.
- 6) "Extraction of rare earth ions by tri-n-butylphosphate/phosphonium ionic liquids and the feasibility of recovery by direct electrodeposition", M. Matsumiya, Y. Kikuchi, T. Yamada and S. Kawakami, Sep. Purif. Technol., **130** (2014) 91-101.
- 7) "Extraction of rare earth ions from Nd-Fe-B magnet wastes with TBP in tricaprilmethylammonium nitrate", Y. Kikuchi, M. Matsumiya and S. Kawakami, Solv. Extr. Res. Dev. Japan, **21(2)** (2014) 137-145.
- 8) "Development of energy-saving recycling process for rare earth metals from voice coil motor by wet separation and electrodeposition using metallic-TFSA melts", K. Ishioka, M. Matsumiya, M. Ishii and S. Kawakami, Hydrometallurgy, **144-145** (2014) 186-194.
- 9) "Recovery of rare earth metals from voice coil motors using bis(trifluoromethylsulfonyl)amide melts by wet separation and electrodeposition", M. Matsumiya, K. Ishioka, T. Yamada, M. Ishii and S. Kawakami, Inter. J. Min. Process., **126** (2014) 62-69.
- 10) "湿式分離とイオン液体電析の連携による希土類磁石からの Nd, Dy の回収", 松宮正彦, 川上智, セラミックス, **49(1)** (2014) 22-29.

- 11) "Physical and electrochemical properties of phosphonium ionic liquids derived from trimethylphosphine", **K. Tsunashima**, Y. Sakai and **M. Matsumiya**, *Electrochem. Commun.*, **39** (2014) 30-33.
- 12) "Electropolymerization of pyrrole in a bis(fluorosulfonyl)amide-based ionic liquid", **K. Tsunashima**, T. Matsubayashi, Y. Ono and **M. Matsumiya**, *ECS Electrochem. Lett.*, **3(1)** (2014) G1-G4.
- 13) "Electrochemical analysis of diffusion behavior and nucleation mechanism for Dy(II) and Dy(III) in phosphonium-based ionic liquids", R. Kazama, **M. Matsumiya**, N. Tsuda and **K. Tsunashima**, *Electrochim. Acta*, **113** (2013) 269-279.
- 14) "Solvation structure of iron group metal ion in TFSA-based ionic liquids investigated by Raman spectroscopy and DFT calculations", **M. Matsumiya**, Y. Kamo, K. Hata and **K. Tsunashima**, *J. Mol. Struct.*, **1048** (2013) 59-63.
- 15) "Investigation of oxidation state of the electrodeposited neodymium metal related with the water content of phosphonium ionic liquids", H. Kondo, **M. Matsumiya**, **K. Tsunashima** and S. Kodama, *ECS Trans.*, **50(11)** (2012) 529-538.
- 16) "Electrochemical behavior and solvation analysis of rare earth complexes in ionic liquids media investigated by SECM and Raman spectroscopy ", N. Tsuda, **M. Matsumiya**, **K. Tsunashima** and S. Kodama, *ECS Trans.*, **50(11)** (2012) 539-548.
- 17) "Development of recycling process for rare earth magnets by electrodeposition using ionic liquids media", M. Ishii, **M. Matsumiya** and S. Kawakami, *ECS Trans.*, **50(11)** (2012) 549-560.
- 18) "Electrochemical behavior and electrodeposition of dysprosium in ionic liquids based on phosphonium cations", A. Kurachi, **M. Matsumiya**, **K. Tsunashima** and S. Kodama, *J. Appl. Electrochem.*, **42(11)** (2012) 961-968.
- 19) "Attempts to the electrodeposition of Nd from ionic liquids at elevated temperatures", H. Kondo, **M. Matsumiya**, **K. Tsunashima** and S. Kodama, *Electrochim. Acta*, **66(1)** (2012) 313-319.
- 20) "Physicochemical properties of trialkylphosphonium-based protic ionic liquids", **K. Tsunashima**, M. Fukushima and **M. Matsumiya**, *Electrochemistry*, **80(11)** (2012) 904-906.

6.2 学会発表

- 1) 「加温 EQCM 法の適用性評価及びイオン液体系での Nd(III)還元挙動解明」, ○笹屋なお子, 松宮正彦, 網島克彦, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学, 2015 年 3 月 15 日.
- 2) 「イオン液体系抽出法による希土類抽出錯体の錯形成状態及び拡散係数評価」, ○松宮正彦, 山田孝大, 村上勢菜, 網島克彦, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学, 2015 年 3 月 15 日.
- 3) 「テトラシアノボレートアニオンを有するホスホニウムイオン液体の物性と電気化学特性」, ○西畑慶一, 網島克彦, 松宮正彦, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学, 2015 年 3 月 15 日.
- 4) 「FSA アニオン型ホスホニウムイオン液体中でのピロールの電解重合反応」○本間和雅, 網島克彦, 小野恭史, 松宮正彦, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学, 2015 年 3 月 15 日.
- 5) 「乳酸アニオンを有する四級ホスホニウム型イオン液体の合成と物性」○山崎 脩平, 網島克彦, 岩崎和紀, 津田哲哉, 桑畑進, 松宮正彦, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学, 2015 年 3 月 15 日.
- 6) 「沈殿分離/溶媒抽出とイオン液体電析の連携による希土類回収の検討」, ○松宮正彦, 電解科学技術委員会・第 95 回委員会, 電気化学会会議室, 2015 年 2 月 4 日(依頼講演).
- 7) 「湿式分離及び低温溶融塩電析の連携による Nd-Fe-B 磁石からの希土類回収技術の開発」, ○石岡航太, 松宮正彦, 川上智, 第 46 回溶融塩化学討論会, かずさアカデミアホール, 2014 年 11 月 13 日.
- 8) 「ラマン分光法によるアミド系イオン液体中の希土類錯体の配位挙動及び熱力学的解析」, ○風間諒, 松宮正彦, 網島克彦, 第 46 回溶融塩化学討論会, かずさアカデミアホール, 2014 年 11 月 13 日.
- 9) 「加温 EQCM 法によるイオン液体系での Nd(III)の還元・析出挙動解析」, ○笹屋なお子, 松宮正彦, 網島克彦, 第 5 回イオン液体討論会, 横浜シンポジア, 2014 年 10 月 29 日.
- 10) 「希土類アミド塩の高純度化とイオン液体電析による Nd-Fe-B 磁石からの希土類回収技術の開発」, ○米元謙太郎, 石岡航太, 松宮正彦, 川上智, 第 5 回イオン液体討論会, 横浜シンポジア, 2014 年 10 月 29 日.
- 11) 「FSA アニオン型ホスホニウムイオン液体の特性に及ぼす置換基導入の影響」, ○網島克彦, 福島雅広, 山中悠平, 松宮正彦, 第 5 回イオン液体討論会, 横浜シンポジア, 2014 年 10 月 29 日.

- 12) 「イオン液体系溶媒抽出-電解析出法による Nd-Fe-B 磁石からの希土類金属の回収」, ○松宮正彦, 村上勢菜, 山田孝大, 川上智, 第 5 回イオン液体討論会, 横浜シンポジア, 2014 年 10 月 28 日.
- 13) 「湿式分離とイオン液体電析の連携による実廃棄物 VCM からの希土類金属回収技術の開発」, ○松宮正彦, 第 185 回溶融塩委員会, 同志社大学, 2014 年 10 月 23 日(依頼講演).
- 14) 「湿式分離とイオン液体電析の連携による Nd-Fe-B 磁石からの希土類金属の回収」, ○松宮正彦, 川上智, 平成 26 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会, 熊本大学, 2014 年 9 月 17 日(依頼講演).
- 15) 「イオン液体電析用の希土類塩回収工程に対するスケールアップ技術の開発」, ○松宮正彦, 石岡航太, 山田孝大, 石井麻衣, 川上智, 第 31 回希土類討論会, タワーホール船堀, 2014 年 5 月 22 日.
- 16) 「実廃棄物 VCM を利用した希土類 TFSA 塩回収工程のスケールアップ技術に関する研究」, ○松宮正彦, 石岡航太, 山田孝大, 石井麻衣, 川上智, 電気化学会第 81 回大会, 関西大学, 2014 年 3 月 29 日.
- 17) 「イオン液体系溶媒抽出と電解析出の連携による Nd-Fe-B 磁石からの希土類回収技術の開発」, ○山田孝大, 菊地優也, 松宮正彦, 川上智, 電気化学会第 81 回大会, 関西大学, 2014 年 3 月 29 日.
- 18) 「トリメチルホスフィンから誘導されるホスホニウムイオン液体の物性と電気化学特性」, ○網島克彦, 酒井祐輝, 松宮正彦, 電気化学会第 81 回大会, 関西大学, 2014 年 3 月 29 日.
- 19) 「Nd-Fe-B 磁石からの希土類金属回収に向けたイオン液体系抽出-電解技術の開発」, ○松宮正彦, 山田孝大, 菊地優也, 川上智, 第 32 回溶媒抽出討論会, 名古屋大学, 2013 年 11 月 22 日.
- 20) 「イオン液体系抽出法による Nd-Fe-B 磁石からの希土類元素と鉄元素の相互分離及び電解回収技術への応用検討」, ○山田孝大, 菊地優也, 松宮正彦, 川上智, 第 32 回溶媒抽出討論会, 名古屋大学, 2013 年 11 月 22 日.
- 21) 「溶媒和抽出剤によるイオン液体系での希土類抽出機構の評価及び電析媒体への適用性検討」, ○菊地優也, 山田孝大, 松宮正彦, 川上智, 第 32 回溶媒抽出討論会, 名古屋大学, 2013 年 11 月 22 日.

- 22) 「湿式沈殿分離と希土類融解物電析の連携による Nd-Fe-B 磁石からの希土類回収技術の開発」, ○石岡航太, 石井麻衣, 松宮正彦, 川上智, 第 45 回溶融塩化学討論会, 慶應義塾大学, 2013 年 11 月 20 日.
- 23) 「抽出分離とイオン液体電析の連携による Nd-Fe-B 磁石からの希土類回収技術の開発」, ○松宮正彦, 菊地優也, 山田孝大, 川上智, 第 45 回溶融塩化学討論会, 慶應義塾大学, 2013 年 11 月 20 日.
- 24) 「イオン液体系における Nd(III)の電気化学的挙動及び析出機構解析」, ○石井麻衣, 石岡航太, 松宮正彦, 川上智, 第 45 回溶融塩化学討論会, 慶應義塾大学, 2013 年 11 月 20 日.
- 25) 「走査型電気化学顕微鏡を利用したイオン液体中の遷移金属錯体の電析機構評価」, ○津田七瑛, 松宮正彦, 網島克彦, 第 45 回溶融塩化学討論会, 慶應義塾大学, 2013 年 11 月 20 日.
- 26) 「ラマン分光法/定電位電解法の併用によるイオン液体系での Dy(II)/Dy(III)の還元挙動及び配位状態解析」, ○風間諒, 津田七瑛, 松宮正彦, 網島克彦, 第 45 回溶融塩化学討論会, 慶應義塾大学, 2013 年 11 月 20 日.
- 27) 「微小電極法/走査型電気化学顕微鏡によるイオン液体系での遷移金属錯体の拡散挙動及びアプローチカーブ解析」, ○津田七瑛, 松宮正彦, 網島克彦, 第 4 回イオン液体討論会, 慶應義塾大学, 2013 年 11 月 20 日.
- 28) 「希土類硝酸塩を利用したイオン液体系での Nd(III)の分光及び電気化学的挙動」, ○笹屋なお子, 松宮正彦, 網島克彦, 第 4 回イオン液体討論会, 慶應義塾大学, 2013 年 11 月 20 日.
- 29) 「イオン液体系における希土類金属塩の溶解挙動及び熱力学的解析」, ○風間諒, 笹屋なお子, 松宮正彦, 網島克彦, 第 4 回イオン液体討論会, 慶應義塾大学, 2013 年 11 月 20 日.
- 30) 「実廃棄物 VCM からのレアアース回収に向けたイオン液体系抽出-電解技術の開発」, ○松宮正彦, 山田孝大, 津田七瑛, 川上智, 2013 年電気化学秋季大会, 東京工業大学, 2013 年 9 月 28 日.
- 31) 「湿式分離とイオン液体電析の連携による VCM からの希土類リサイクル技術の開発」, ○松宮正彦, 石井麻衣, 風間諒, 川上智, 第 30 回希土類討論会, 北九州国際会議場, 2013 年 5 月 23 日.
- 32) 「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」, ○松宮正彦, 石井麻衣, 石岡航太, 川上智, 電気化学会第 80 回大会, 東北大学, 2013 年 3 月 30 日.

- 33) 「実廃棄物 voice coil motor からの低温熔融物を利用した省エネルギー型レアアース回収技術の開発」, ○石岡航太, 松宮正彦, 川上智, 電気化学会第 80 回大会, 東北大学, 2013 年 3 月 29 日.
- 34) 「イオン液体系における Dy(II), Dy(III) の拡散挙動及び核生成機構解析」, ○風間諒, 松宮正彦, 網島克彦, 電気化学会第 80 回大会, 東北大学, 2013 年 3 月 29 日.
- 35) 「ビス(フルオロスルホニル)アミド型イオン液体を用いたポリピロールの電解重合膜の生成とその電気化学的挙動」, ○網島克彦, 松林高弘, 小野恭史, 松宮正彦, 第 3 回イオン液体討論会, 沖縄県男女共同参画センター, 2012 年 12 月 8 日.
- 36) 「不飽和結合を有する FSA アニオン型ホスホニウムイオン液体の物性と電気化学特性」, ○酒井祐輝, 網島克彦, 小野恭史, 松宮正彦, 米川文広, 第 3 回イオン液体討論会, 沖縄県男女共同参画センター, 2012 年 12 月 8 日.
- 37) 「ホスホニウムイオン液体の物理化学特性に及ぼすフェニル基導入の影響」, ○永井千尋, 網島克彦, 小野恭史, 松宮正彦, 第 3 回イオン液体討論会, 沖縄県男女共同参画センター, 2012 年 12 月 8 日.
- 38) 「粗視化モデルを導入したイオン液体の分子動力学解析」, ○畑克則, 鴨陽一, 松宮正彦, 網島克彦, 第 35 回溶液化学シンポジウム, 早稲田大学, 2012 年 11 月 13 日.
- 39) 「ビス(フルオロスルホニル)アミド型イオン液体を用いたピロールの電解酸化重合反応」, ○網島克彦, 松林高弘, 小野恭史, 松宮正彦, 第 36 回有機電子移動化学討論会, ルミエール府中, 2012 年 6 月 21 日.
- 40) 「イオン液体電析法による廃磁石からの希土類リサイクル技術の開発」, ○松宮正彦, 石井麻衣, 倉知明史, 川上智, 第 29 回希土類討論会, 北海道大学, 2012 年 5 月 15 日.

【国際学会】

- 1) "Influence of aromatic and unsaturated substituents on physical and electrochemical properties of phosphonium ionic liquids", ○K. Tsunashima, S. Kikuchi, C. Nagai, Y. Sakai, M. Matsumiya, 224th Meeting of The Electrochemical Society, San Francisco, 29, October 2013.
- 2) "Investigation of oxidation state of the electrodeposited neodymium metal related with the water content of phosphonium ionic liquids", ○H. Kondo, M. Matsumiya, K. Tsunashima and S. Kodama, 222nd Meeting of The Electrochemical Society, Hawaii, 7-12, October 2012.

- 3) "Electrochemical behavior of rare earth complexes in ionic liquids media investigated by SECM and Raman spectroscopy", ○N. Tsuda, M. Matsumiya, K. Tsunashima and S. Kodama, 222nd Meeting of The Electrochemical Society, Hawaii, 7-12, October 2012.
- 4) "Development of recycling process for rare earth magnets by electrodeposition using ionic liquids media", ○M. Ishii, M. Matsumiya, and S. Kawakami, 222nd Meeting of The Electrochemical Society, Hawaii, 7-12, October 2012.
- 5) "Electrosynthesis of polypyrrole in low-viscosity ionic liquids", ○K. Tsunashima, T. Matsubayashi, Y. Ono, M. Matsumiya, 222nd Meeting of The Electrochemical Society, Hawaii, 7-12, October 2012.
- 6) "Physical and electrochemical properties of ionic liquids based on π -bond-containing phosphonium cations", ○K. Tsunashima, S. Kikuchi, Y. Yamanaka, M. Matsumiya, Y. Ono, 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Prague, Czech Republic, 20, August 2012.

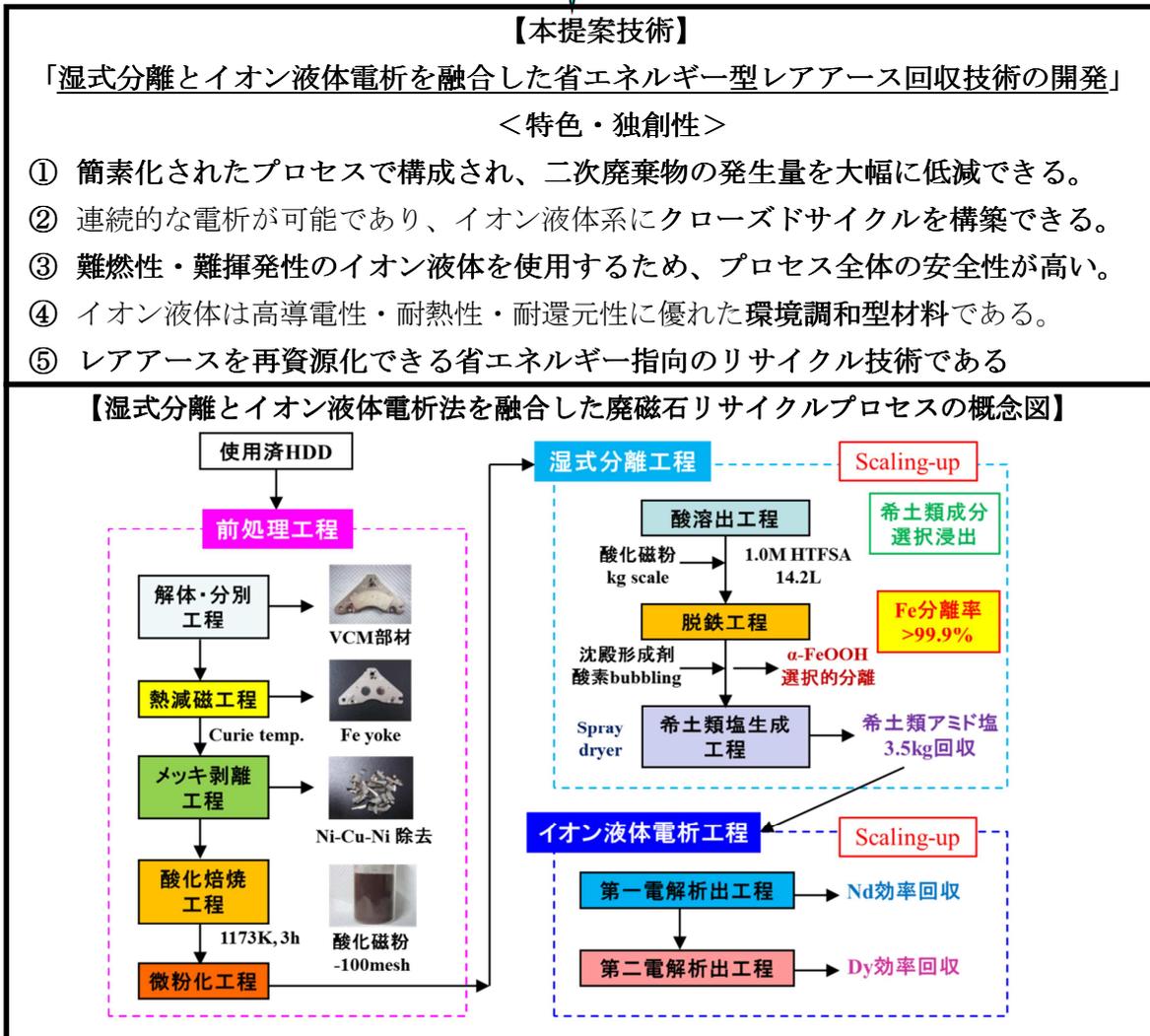
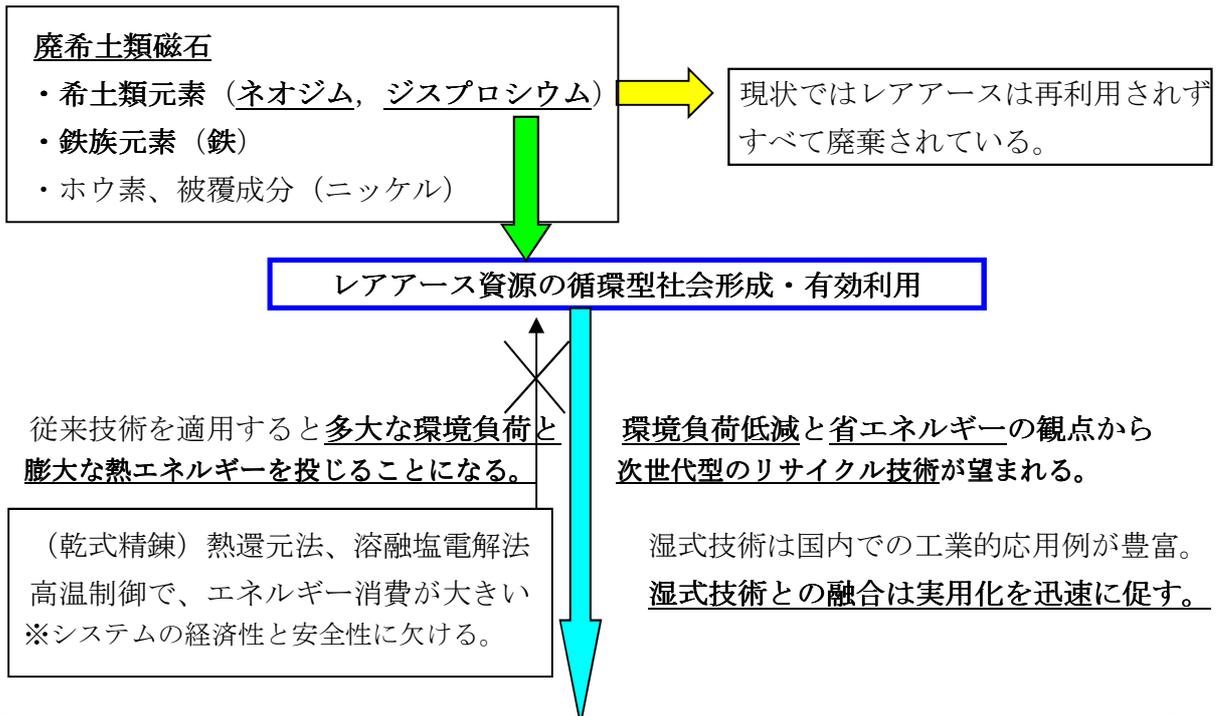
※「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

7. 知的財産権の取得状況

- 1) 特願 2014-152291 「イオン液体を利用した希土類元素の回収方法及び希土類元素の回収装置」, 出願人: 国立大学法人横浜国立大学, DOWA ホールディングス株式会社, 発明者: 松宮正彦, 川上智, 出願日: 2014年7月26日 (特願 2013-155005 に対する国内優先権主張).
- 2) 特願 2014-116256 「希土類元素の回収方法及び希土類元素の回収装置」, 出願人: 国立大学法人横浜国立大学, DOWA ホールディングス株式会社, 発明者: 松宮正彦, 川上智, 出願日: 2014年6月4日.
- 3) 特願 2013-214762 「希土類元素の回収方法及び希土類元素の回収装置」, 出願人: 国立大学法人横浜国立大学, DOWA ホールディングス株式会社, 発明者: 松宮正彦, 川上智, 出願日: 2013年10月15日 (特願 2012-234202 に対する国内優先権主張).
- 4) 特願 2013-155005 「希土類元素の回収方法及び希土類元素の回収装置」, 出願人: 国立大学法人横浜国立大学, DOWA ホールディングス株式会社, 発明者: 松宮正彦, 川上智, 出願日: 2013年7月25日.
- 5) 特願 2012-234202 「希土類元素の回収方法及び希土類元素の回収装置」, 出願人: 国立大学法人横浜国立大学, DOWA ホールディングス株式会社, 発明者: 松宮正彦, 川上智, 出願日: 2012年10月15日.
- 6) 特願 2012-017276 「鉄族元素及び希土類元素の回収方法、並びに鉄族元素及び希土類元素の回収装置」, 出願人: 国立大学法人横浜国立大学, DOWA ホールディングス株式会社, 発明者: 松宮正彦, 川上智, 出願日: 2012年1月30日.

8. 研究概要図



9. 英文概要

“Development of Energy-saving Recovery Process for Rare Earth Metals Applied for Wet Separating and Electrodeposition from Ionic Liquid”

In this study, Nd-Fe-B magnets in voice coil motors (VCMs) were applied as a starting material for the recovery process of rare earth (RE) metals. This novel recovery process was composed of the following steps:

(i) Pre-treatment process

This process was composed of the dismantling, the demagnetization, the stripping coatings, the roasting and the classification

(ii) Wet separation process

This process was composed of the leaching in HTFSA solutions, the deironization and the formation of RE amide salts by spray dryer

(iii) Electrodeposition process using ionic liquids

This process was composed of the first electrodeposition of Nd metals in ionic liquids baths and the second electrodeposition of Dy metals in ionic liquids baths

A large number of Nd-Fe-B magnets were heated in an electric furnace up to Curie temperature on the demagnetization process. After the demagnetization process, the Ni-Cu-Ni triple layers on the VCM coatings were perfectly removed on the chemical etching and mechanically polishing processes. Then, the fine particles of Nd-Fe-B were roasted at 1173K for 3h and the classified oxidized Nd-Fe-B powders less than 150 μ m were finally obtained from a series of pre-treatment process.

On next wet separation process, the amounts of 0.7kg and 1.7kg oxidized Nd-Fe-B powders were leached in 14.2L HTFSA solutions at 343K for 20h and 323K for 66h, respectively. The leaching mechanism of Nd³⁺, Fe²⁺ and Fe³⁺ was determined from the potential(*E*)-pH diagram of Nd-H₂O and Fe-H₂O system. Then, the precipitates of [Fe(OH)_x]^{3-x} and α -FeOOH were generated by adding Ca(OH)₂ or RE(OH)₃ precipitants with O₂ bubbling at pH \sim 4.5 on deironization process. This precipitation behavior of [Fe(OH)_x]^{3-x} was consistent with HSAB rule and the solubility products of each metallic hydroxide. As a result, the precipitates of [Fe(OH)_x]^{3-x} and α -FeOOH goethite were perfectly removed by solid-liquid separation and the separation factor of Fe was more than 99.9%. Then, the total amounts of 3.5kg RE amide salts were efficiently recovered by spray dryer, which were useful method of producing a dry powder from an acid medium by rapidly drying. The final recovery yield of RE amide salts was more than 90%.

Furthermore, the continuous electrodeposition of Nd metals was performed in [P₂₂₂₅][TFSA] ionic liquids under potentiostatic condition of -3.2V at 373K. The blackish electrodeposits were confirmed to be Nd metals on the middle layer analyzed by EDX and XPS. As for the Nd electrodeposits, the carbon content was extremely low and the oxygen content was decreased with the depth of the electrodeposits. Finally, the total amount of 1.16 g Nd metal was recovered from a series of 8th electrodeposition process. The average current efficiency was 87.4 % and the cathodic recovery yield was 76.3%.