溶融 Na_2SO_4 の電気分解を利用した Dy_2O_3 と Nd_2O_3 の溶解と Dy および Nd 金属の回収

福本 倫久*, 小寺正由紀*, 横山 健次*, 原 基*

* 秋田大学 大学院工学資源学研究科 材料工学専攻

Dissolution of Dy_2O_3 and Nd_2O_3 by Electrolysis of Fused Na_2SO_4 and the Recovery of Dy and Nd

Michihisa Fukumoto*, Masayuki Odera*, Kenji Yokoyama* and Motoi Hara*

* Department of Materials Science and Engineering,
Graduate School of Engineering and Resource Science, Akita University

The dissolution behavior of Dy_2O_3 and Nd_2O_3 powders under the control of the O^{2-} activity of fused Na_2SO_4 by electrochemical polarization of platinum electrode was investigated. The solubility of Dy_2O_3 and Nd_2O_3 in fused Na_2SO_4 increased in the anodic potential region, while their solubility did not increase in the cathodic potential region. The both oxides were subject to acid dissolution. The cathodic current density in the molten salt after the acid dissolution of both the oxides was higher than that in the molten salt without the oxide dissolution. Therefore, it was found that the cathodic reduction reaction of dissolving metal ion occurred. It was observed that Dy and Nd were deposited on electrode surface by potentiostatically cathodic polarization using the molten salt after the oxide dissolution experiment.

Key words : dysprosium, neodymium, dysprosium oxide, neodymium oxide, recycle, fused sodium sulfate, electrolysis, polarization, basicity, solubility

1. 緒 言

近年、ハイブリット自動車向け高出力モーターに使用する磁石として Nd, Fe, B の化合物であるネオジム磁石 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) が用いられている。この磁石には、高温での保磁力を保持させるために Dy が添加されている。この磁石に含まれている Dy および Nd は日本国内で採掘できないため、供給は中国など海外からの輸入に依存している。さらに両元素は、中国の生産輸出制限による価格高騰により安定供給に不安がある。そのため、両元素を有効利用するためのリサイクル技術の確立が求められる。現在、ネオジム磁石のリサイクルについては、Fe-Nd-B 焼結磁石の製造工程で発生する工程くずの再利用がすでに実施されている¹⁾。しかし、工程くずには数種類の元素が混ざり合っており、それらの分離・抽出技術がまだ十分に確立されていない。さらに、分離にかかるコストが高く、再生の工程で発生する廃酸、残渣の処理費も高い。したがって、ネオジム磁石をリサイクルする安価な技術を開発する必要がある。以上の観点から本研究では、溶融 Na_2SO_4 の電気分解による O^{2-} の活量制御を利用して Dy および Nd 酸化物を溶解させ、溶出した Dy および Nd イオンを電気化学的に還元することで Dy および Nd 金属を効率よく回収する方法を検討する。

著者らはこれまで、溶融 Na_2SO_4 中における Pt 電極のアノードおよびカソード分極挙動を調べ、アノード分極下では SO_4^{2-} イオンの酸化反応により SO_3 ガスが発生し²⁾、発生した SO_3 と浴中の O^{2-} が反応することにより

O^{2-} 活量が低下すること、カソード分極下では SO_4^{2-} イオンの還元反応により O^{2-} が生成し³⁾、 O^{2-} 活量が上昇することを示してきた。さらには、このような O^{2-} 活量の制御を利用して、 Al_2O_3 、 NiO および Cr_2O_3 などの金属酸化物の溶融 Na_2SO_4 中への溶解挙動を調査してきた^{4), 5)}。本研究では、始めに Pt 電極を用いた溶融 Na_2SO_4 の電気分解により、溶融 Na_2SO_4 中における O^{2-} 活量を変化させ、これに伴う Dy_2O_3 および Nd_2O_3 の溶解挙動を調べた。次いで、この方法により溶融 Na_2SO_4 中に溶出した Dy および Nd イオンを電気化学的に還元することによって回収することを試みた。Dy および Nd イオンの電気化学的還元電位は水の還元電位よりも低いため、両イオンとも水溶液中において還元されないイオンである。しかし、水を含まない溶融塩中では還元される可能性がある⁶⁾。以上の方法は、従来法⁷⁾⁻⁹⁾と比べ装置構成が簡単であり、一つの溶融塩で酸化物の溶解と金属の回収を行うため、コストを低く抑えられるという特長がある。

2. 実験方法

Fig. 1 に、本研究で使用した実験装置の概略図を示す。電解セル容器には内径 44 mmφ、高さ 155 mm のアルミナるつぼを用いた。このセルをさらに外径 63 mmφ、高さ 332 mm の石英製の管に入れ、縦型電気炉中に設置した。また、内径 20 mmφ、高さ 120 mm のムライト管 ((株)ニッカトール, NC タンマン管) を用いて作用極と対極を隔離した。作用極と対極には厚さ 1 mm の Pt 板を約 10 mm×10 mm の面積に切断したものを使用した。両電極表面はエメリー紙 800 番まで研磨した後、アセトン中で超音波洗浄した。参照電極には、外径 6mmφ、長さ 500 mm のムライト管 ((株)ニッカトール, NC 保護管) の中に

* 〒010-0852 秋田市手形学園町 1 番 1 号 (1-1, Tegata Gakuen-machi, Akita, 010-0852 Japan)

Fig. 1 Electrochemical set-up used for solubility measurements of a metal oxide.

Na_2SO_4 - Ag_2SO_4 (90 : 10 mol%) 混合塩を入れ、この中に Ag 線を浸漬したものを使用した。

用いた酸化物試料は、市販の酸化ジスプロシウム (Dy_2O_3) および酸化ネオジム (Nd_2O_3) 粉末試薬である。これら粉末試薬 (3 g) を電解塩の Na_2SO_4 とともに Pt 作用電極を設置したアルミナ管の中に入れた。作用極側のアルミナ管に入れた Na_2SO_4 の質量は 50 g とした。酸化物粉末の溶解実験は、1173 K の熔融 Na_2SO_4 中、Pt 電極の定電位分極下で行った。Pt 電極の定電位分極における電位は、 -2.5 V ~ 1.1 V まで変化させ、分極時間は 3.6 ks とした。定電位分極中、電流密度の時間変化を測定し、電気化学反応における電気量を求めた。以上の電気化学測定に際しては、塩の昇温前に、高純度 Ar ガスを導入し、セル中を Ar 雰囲気にした。塩の昇温中ならびに定電位分極実験中には Ar ガスを流速 $1.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ でセル中に流し込んだ。定電位分極後、冷却凝固した塩 (作用極側) を $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ のイオン交換水で溶解した。溶液中の金属イオン濃度は、ICP 発光分光分析装置 (SII SPS3000 型) を用いて測定した。

1.1 V の定電位分極下で Dy_2O_3 および Nd_2O_3 を溶解させた後、溶出した Dy および Nd イオンの電気化学的還元挙動は、カソード分極曲線の測定により調査した。カソード分極曲線の測定に際しては、電解セルから隔膜管を外し、試料極および対極にはそれぞれ黒鉛棒を用いた。電位送り速度は $1.67 \times 10^{-3} \text{ V/s}$ とした。さらに、カソード分極曲線の測定により明らかとなった Dy および Nd イオンの還元電位で 3.6 ks 定電位分極を行い、両金属の電析を試みた。この際、試料極には黒鉛棒を使用した。電析後の黒鉛棒表面について塩を付着させたまま XRD による分析を行った。この際、X 線源には $\text{Cu K}\alpha$ 線を使用した。その後、黒鉛棒表面に付着した塩をイオン交換水中において超音波洗浄することにより除去し、表面近傍

Fig. 2 Quantity of electricity passed during potentiostatic polarization of platinum for 3.6 ks, as a function of polarization potential.

Fig. 3 Solubility of Dy_2O_3 and Nd_2O_3 after potentiostatic polarization of platinum for 3.6 ks, as a function of polarization potential of platinum.

の断面を SEM により観察し、その一部について EPMA を用いて元素分析した。

3. 結果および考察

3.1 電気量の分極電位依存性

Fig. 2 に、Pt 電極を各分極電位で 3.6 ks 定電位分極したときの電気量を示す。アノード反応に費やされた電気量は、0.5 V を過ぎると急激に増加し、カソード反応に費やされた電気量は、 -2 V 以下の電位域で急激に増加した。

3.2 Dy_2O_3 および Nd_2O_3 の溶解量の分極電位依存性

Fig. 3 に、Pt 電極を各電位に 3.6 ks 定電位分極した時に同じ浴中に浸漬した Dy_2O_3 および Nd_2O_3 の溶解量を Pt 電極の分極電位に対して示す。 Dy_2O_3 および Nd_2O_3 の溶解量は、0 V 以上の電位域において分極電位の上昇に伴うアノード電気量の増加に対応して増加した。また、 Nd_2O_3 の溶解量は Dy_2O_3 に比べ少なかった。一方、 -0.7 V 以下の電位域では、 Dy_2O_3 および Nd_2O_3 とも電位が低

Fig. 4 Cathodic polarization curves of graphite at 1173 K in the Na_2SO_4 melts with and without oxide dissolution after potentiostatic polarization of platinum at 1.1 V.

下し、カソード電流量が増加しても溶解量の増加は見られなかった。

3.3 酸化物溶解後のカソード分極曲線

1.1 V の定電位分極下で Dy_2O_3 および Nd_2O_3 を 3.6 ks および 7.2 ks 溶解させた後の Na_2SO_4 浴を試験浴とし、作用極、対極に黒鉛棒を用いてカソード分極曲線の測定を行った。Fig. 4 にこの結果を示す。比較のために、両酸化物を溶解させていない Na_2SO_4 浴中での結果も合わせて示す。酸化物を溶解させていない Na_2SO_4 浴では、 -1.4 V 付近までは低いカソード電流密度を示し、さらに電位を低下させるとカソード電流密度の上昇を示した。一方、酸化物を溶解させた Na_2SO_4 浴では、酸化物を溶解させていない浴に比べ高い電位域においてカソード電流密度の上昇が観察された。さらに、酸化物の溶解時間を 3.6 ks から 7.2 ks に長くすることによって、カソード電流密度が大きな値を示すようになった。したがって、酸化物の溶解実験を行った浴でのカソード電流密度の上昇は、溶解した金属イオンが電気化学的に還元されたことによると考えられる。

3.4 定電位カソード分極後の電析物の形態

Fig. 4 のカソード分極曲線の結果より、 Dy_2O_3 および Nd_2O_3 を溶解した後の Na_2SO_4 浴を試験浴として用い、 -1.6 V に 3.6 ks の定電位分極を行うことにより Dy および Nd の電析を試みた。Fig. 5 に、電析処理後の黒鉛棒表面について XRD 測定を行った結果を示す。XRD 測定には、電析後、水洗いをせず塩が付着した試料を使用した。Fig. 5 より、それぞれの試料において、付着した Na_2SO_4 に相当する回折ピークとともに Dy および Nd に相当する回折ピークが観察された。

Dy_2O_3 を溶解させた浴での定電位分極後の黒鉛棒表面近傍の断面を Fig. 6 に、 Nd_2O_3 の場合を Fig. 7 に示す。SEM 像では両試料とも樹脂と黒鉛棒の間に白く見える薄い層が観察された。この層を EPMA により分析した結果、Dy の電析を試みた試料では Dy 98.3 mass%, S 1.7 mass% であり、Nd の電析を試みた試料では Nd 99.12 mass%, S 0.88 mass% であった。したがって、それぞ

Fig. 5 X-ray diffraction profiles of graphite with Dy and Nd deposit after potentiostatic polarization.

Fig. 6 Cross-sectional micrograph of graphite with Dy deposit after potentiostatic polarization at -1.6 V for 3.6 ks.

Fig. 7 Cross-sectional micrograph of graphite with Nd deposit after potentiostatic polarization at -1.6 V for 3.6 ks.

れの層が主に Dy および Nd で構成されることが確認された。

Fig. 8 Basicity of fused Na_2SO_4 measured after potentiostatic polarization of platinum for 3.6 ks, as a function of polarization potential.

4. 考 察

4.1 塩基度の分極電位依存性と酸化物溶解量の塩基度依存性

著者らはすでに、Pt 電極を各電位に 3.6 ks 定電位分極したときの熔融 Na_2SO_4 中における塩基度 ($-\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$) を O^{2-} プロブを用いて測定し、塩基度の分極電位依存性を報告している^{4), 5)}。その結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8 に示すように、分極電位の上昇に伴うアノード電気量の増加とともに塩基度は増大し、分極電位の低下に伴うカソード電気量の増加とともに塩基度は減少する。換言すれば、アノード反応量が増大すると O^{2-} 活量は減少し、カソード反応量が増加すると O^{2-} 活量は増加する。

Fig. 9 に、1173 K, Ar ガス雰囲気下で Dy_2O_3 および Nd_2O_3 を添加した熔融 Na_2SO_4 中において、各電位で定電位分極を 3.6 ks 行ったときの Dy_2O_3 および Nd_2O_3 の溶解量 (Fig. 3) を塩基度に対して示す。この図は、Fig. 8 に示した分極電位 (Pt 電極)-塩基度・曲線⁴⁾ と Fig. 3 に示した分極電位 (Pt 電極)-溶解量・曲線から得られたものである。すなわち、Fig. 3 における分極電位-溶解量・曲線における分極電位を塩基度に置き換えて示した。Fig. 9 より、 Dy_2O_3 および Nd_2O_3 は塩基度が 12 以下の範囲では溶解しないが、12 以上になると溶解し、塩基度の増加に伴い溶解量が増加したことがわかる。すなわち、 Dy_2O_3 および Nd_2O_3 は O^{2-} 活量が減少する環境で酸性溶解を起こすと考えられる。

一方、塩基度が低い領域では両酸化物とも溶解しないため、両酸化物は塩基性溶解を起こさないと考えられる。

Dy_2O_3 および Nd_2O_3 の両酸化物を酸性溶解させた後に、黒鉛棒を作用極としてカソード分極を行った結果、Fig. 5 および 6 に示すように黒鉛棒表面に Dy および Nd が析出した。これは式 (1) および (2) の酸性溶解により溶出した Dy^{3+} および Nd^{3+} が式 (3), (4) によりカソード還元されたことによると考えられる。

Fig. 9 Solubility of Dy_2O_3 and Nd_2O_3 in fused Na_2SO_4 at 1173 K, as a function of the basicity of the fused Na_2SO_4 .

すなわち、熔融 Na_2SO_4 の電気分解を利用して Dy および Nd の酸化物を溶解させ、さらにカソード還元することでこれらを金属として回収できる。

5. 結 言

熔融 Na_2SO_4 の電気分解下で Dy_2O_3 および Nd_2O_3 の溶解挙動を調査した。さらに、溶出した Dy および Nd イオンのカソード還元挙動を調べ、これに基づき両金属の電析を試みた。得られた結果は以下の通りである。

(1) Dy_2O_3 および Nd_2O_3 の溶解量は、Pt 電極のアノード電気量が増大する塩基度が 12 以上のときに塩基度の増加とともに多くなる。

(2) 熔融 Na_2SO_4 中、Pt のアノード分極下で Dy_2O_3 および Nd_2O_3 溶解させた後にカソード分極曲線を測定した結果、酸化物が溶解していない熔融塩中に比べ、より高電位域でカソード電流密度は上昇する。さらに、カソード電流密度が上昇する電位で定電位分極することにより、Dy および Nd は電析する。

参 考 文 献

- 1) T. Tode, Y. Makino and H. Miyazaki, Japanese Unexamined Patent Application Publication No.03-140490.
- 2) M. Hara, Y. Shinata and Y. Nishi, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **35**, 67 (1986).
- 3) M. Hara, K. Takahara and Y. Shinata, *Corro. Sci.*, **35**, 1125 (1993).
- 4) M. Hara and M. Hirade, *Materials at High Temperature*, **18**(S), 163 (2001).
- 5) M. Fukumoto, T. Suzuki, M. Sano, M. Hirade and M. Hara, *Mater. Trans.*, **45**, 2994 (2004).
- 6) M. Hara and M. Fukumoto, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **58**, 384 (2007).
- 7) H. Tamamura and M. Aoyagi, *Sigen · Sozai*, **3**, 188 (1999).
- 8) H. Tamamura, *Electrochemistry*, **59**, 385 (1991).
- 9) H. Tamamura and M. Aoyagi, *Molten Salt*, **38**, 39 (1995).

(Manuscript received January 4, 2012;
in final form April 26, 2012)

要 旨

溶融 Na_2SO_4 中における O^{2-} 活量を Pt 電極を用いた電気化学的分極法により制御し、 Dy_2O_3 および Nd_2O_3 の溶解挙動を調査した。 Dy_2O_3 および Nd_2O_3 の溶融 Na_2SO_4 中への溶解量は、アノード電位域では増加したが、カソード電位域では増加せず、両酸化物とも酸性溶解を起こした。両酸化物を酸性溶解させた後の溶融塩中でのカソード電流密度は、酸化物を溶解させていない溶融塩中でのそれよりも大きかった。したがって、溶出した金属イオンのカソード還元反応が起こっていることがわかった。酸化物の溶解実験をした後の溶融塩を用い、定電位カソード分極を行うことにより、電極表面に金属 Dy および Nd を析出させた。

キーワード ジスプロシウム, ネオジム, 酸化ジスプロシウム, 酸化ネオジム, リサイクル, 溶融硫酸塩, 電解, 分極, 塩基度, 溶解量