

様式 I

博士學位論文調査報告書

論文題目

High Precision Separation and Recovery Process of Rare Earth Elements from Neodymium Magnet Scrap Using Molten Salt

(溶融塩を用いたネオジウム磁石スクラップからの希土類元素の高精度分離・回収プロセス)

申請者 華 航 (カ コウ)

最終学歴 令和 4年 3月
京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻博士後期課程
研究指導認定見込

学識確認 平成 年 月 日 (論文博士のみ)

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
(主査) 教授 野平 俊之

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 萩原 理加

調査委員 京都大学大学院工学研究科
教授 宇田 哲也

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	華 航
論文題目	High Precision Separation and Recovery Process of Rare Earth Elements from Neodymium Magnet Scrap Using Molten Salt (熔融塩を用いたネオジム磁石スクラップからの希土類元素の高精度分離・回収プロセス)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、ネオジム磁石スクラップから有用な希土類(RE)元素であるネオジム(Nd)およびジスプロシウム(Dy)を分離・回収する新しいリサイクルプロセスについて検討した結果をまとめたもので、6章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、RE元素の分類、現在工業的に利用されているRE金属製造法およびREリサイクル法についてまとめている。次に、他研究者が提案したREリサイクルプロセスも踏まえ、新たなREリサイクルプロセスを提案している。このプロセスには、選択的抽出(selective extraction)、選択的蒸発(selective evaporation)、選択的電解形成(selective electrolysis formation)の3つのステップが含まれているため、「SEEEプロセス」と名付け、各ステップの原理を説明している。さらに、本研究の目的および各章の内容について述べている。</p> <p>第2章では、熔融CaCl₂系の基礎研究として、1123 Kの熔融CaCl₂-NdCl₃ (1.0 mol%)系および熔融CaCl₂-DyCl₃ (1.0 mol%)系において、Nd³⁺およびDy³⁺の電気化学的挙動を1123 Kで調べた。その結果、NdとDyの金属析出電位は、それぞれ0.27 Vと0.33 V (vs. Ca²⁺/Ca)であった。また、Ni電極を定電位電解した後の開回路電位測定では、CaCl₂-NdCl₃系では3つの電位プラトーが、CaCl₂-DyCl₃系では4つの電位プラトーが観測された。これらのプラトーは、RE-Ni合金が二相共存状態であることを示唆している。観測されたプラトーの電位間でいくつかのサンプルを作製し、走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型X線分光(EDX)、X線回折(XRD)で分析した。その結果、CaCl₂-NdCl₃系では、NdNi₂、NdNi₃ および NdNi₅ が形成することを確認した。また、CaCl₂-DyCl₃系では、DyNi、DyNi₂、DyNi₃ および DyNi₅ が形成することを確認した。</p> <p>第3章では、第2章の内容を発展させ、熔融CaCl₂系での電気化学的手法によりRE-Ni合金の熱力学データを求めた。二相共存電位から、REとNiの相対部分モルギブズエネルギーや活量などの熱力学パラメータを計算した。次に、REとNiの相対部分モルギブズエネルギーの温度依存性を用いて、様々なRE-Ni合金の標準生成ギブズエネルギー、エンタルピー、エントロピーを計算した。また、得られたすべての熱力学的データを、異なる方法で計算された他の報告値と比較し、値が近いことを確認した。</p> <p>第4章では、第2章で得られたRE-Ni合金の電位と合金相の関係を踏まえ、種々</p>			

の電位での Nd-Ni および Dy-Ni 合金の形成速度を見積もった。その結果、0.50–0.60 V では Nd-Ni と Dy-Ni 合金の形成速度に大きな差があり、高い Dy/Nd 分離比が得られる可能性が示唆された。また、1123 K の熔融 $\text{CaCl}_2\text{-NdCl}_3(1.0 \text{ mol}\%)\text{-DyCl}_3(1.0 \text{ mol}\%)$ 中で Dy と Nd の電解分離実験を行った。異なる電位で RE-Ni 合金を作製することで、RE-Ni 合金の形成速度と Dy/Nd 分離比の電位依存性を明らかにした。電解電位が卑になるほど合金形成速度は増大すること、0.60 V で最大の Dy/Nd 分離比 96 が得られることを明らかにした。また、SEEE プロセスの初期ステップでは CaF_2 が添加されるため、 CaF_2 を含む熔融塩中での RE-Ni 合金の形成速度と Dy/Nd 分離比の電位依存性についても調べた。RE-Ni 合金の形成速度は CaF_2 濃度の増加とともに低下し、その効果は電解電位が卑であるほど相対的に顕著になった。また、0.40 V と 0.50 V における Dy/Nd 分離比は、 CaF_2 添加量が 6 mol% までは添加と共に増加し、6 mol% 以上の添加では減少した。

第 5 章では、SEEE プロセスを用いて、Nd 磁石スクラップから Nd と Dy を分離・回収する全ステップを調べた。まず、標準生成ギブズエネルギーと蒸気圧を計算し、SEEE プロセスの RE 抽出剤として MgCl_2 の有用性を確認した。RE 抽出と Mg 蒸発の前後で、外観写真、XRD 分析、断面 SEM/EDX 分析、ICP-AES 分析の結果を比較した。ここでは、RE の抽出率への影響を調べるために、異なる量の MgCl_2 と CaF_2 を系内に添加した。その結果、含まれる RE を抽出するための MgCl_2 の理論当量だけ添加した場合でも、全ての RE の抽出率は 90% 以上であった。そして、 F^- の濃度が RE 濃度の 6 倍以下であれば、RE の抽出率に与える CaF_2 添加の影響は小さいことが分かった。また、 CaF_2 添加により RE の蒸発率は明らかに抑制されたが、Mg の蒸発率はほとんど影響を受けないことも分かった。さらに、蒸発した Mg は容器上部の低温部で回収された。最後に、市販の耐熱 Nd 磁石に含まれる RE と近い RE 成分を持つ熔融塩を用意して、Dy と Nd の電解分離実験を行ったところ、Dy/Nd 濃度比が 21 倍に上昇した。加えて、電気自動車やハイブリッド自動車モーター用の Nd 磁石に含まれる RE と近い RE 成分を持つ熔融塩を用意して同様の実験を行った結果、Dy/Nd 濃度比が 84 倍に上昇した。以上のように、SEEE プロセスの各ステップの実行性を検証した。

第 6 章では、総括として、本論文で得られた成果について要約している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ネオジム磁石スクラップから有用な希土類(RE)元素であるネオジム(Nd)およびジスプロシウム(Dy)を分離・回収する新しいリサイクルプロセスについて検討した結果をまとめたものである。このプロセスでは、まず、磁石スクラップを、 $MgCl_2$ を添加した熔融 $CaCl_2$ 中に浸漬し、磁石中の RE 元素を抽出する。抽出により副生する Mg と未反応の $MgCl_2$ は真空蒸発で除去する。最後に、Ni 電極を用いて、Dy/Nd 比が高い $RENi_2$ 合金を電解形成させることによって、Nd と Dy を分離・回収する。本論文で得られた主な成果は、次のとおりである。

1. 抽出過程における $MgCl_2$ の添加量は、RE を抽出するための理論当量でも、全ての RE の 90%以上が抽出できることを確認した。また、RE 成分の蒸発抑制剤である CaF_2 を添加した場合、F-イオンのモル濃度が RE 成分のモル濃度の 6 倍以下であれば、RE 抽出率は低下しないことを明らかにした。
2. 熔融塩中への F-イオンの添加により、抽出 RE 成分の蒸発が効果的に抑制可能である一方、副生する Mg 成分の蒸発除去をほとんど阻害しないことを見出した。
3. 熔融 $CaCl_2$ 系における、 Nd^{3+} および Dy^{3+} の電気化学的挙動を調べ、電気化学的に形成できる Dy-Ni および Nd-Ni 合金の種類と形成電位との対応を明らかにした。また、1173 K ~ 1273 K における各合金の二相共存電位から、これらの合金の熱力学データを求めた。
4. 熔融 $CaCl_2-NdCl_3(1.0 \text{ mol}\%)-DyCl_3(1.0 \text{ mol}\%)$ 中において、Ni 電極を用いて種々の電位で RE-Ni 合金を作製し、分析することで、RE-Ni 合金の形成速度と Dy/Nd 分離比の電位依存性を明らかにした。また、 CaF_2 を添加した熔融塩中での、RE-Ni 合金の形成速度と Dy/Nd 分離比の電位依存性も明らかにした。
5. 市販の耐熱ネオジム磁石および電気自動車モーター用ネオジム磁石に近い RE 成分を持つ 2 種類の熔融塩を用意して、Dy と Nd の電解分離実験を行ない、それぞれ、21 倍および 84 倍の Dy/Nd 比の増加を達成した。

最終的に、一連の実験で得られたデータを元に、本プロセスの各工程の処理速度・分離性能・回収率等を検証した。また、本プロセスの今後の課題を議論し、改善策を提示した。

本論文で得られた知見は、ネオジム磁石から希土類元素を効率的にリサイクルする方法を開発する上で有用である。また、Dy-Ni および Nd-Ni 合金の熱力学的データに関する知見は、材料科学分野において学術的に重要である。以上のように、本論文の成果は、エネルギー科学分野の基礎から応用にわたり、大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 4 年 2 月 24 日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降