

山口勉功研究室

RE_xO_y-Al₂O₃-SiO₂-Na₂B₄O₇系スラグを用いた 電動車モータからのレアアースの分離・回収に関する研究

1. はじめに

本研究室では、金属製錬と金属リサイクルの高温プロセスに関する研究を実施している。今年度は自動車企業と共同で開発したRE_xO_y-Al₂O₃-SiO₂-Na₂B₄O₇系スラグ系を用いたEVやHEVなどの電動車モータからのレアアース回収に関する研究例を紹介したい¹⁾。

現在、電動車用の駆動モータにはレアアースを含むネオジム磁石が使用される場合が多い。ネオジムなどのレアアースは、資源の偏在性、精製プロセスと磁石合金製造の中国への依存、EVやHEVなどの電動車の普及と風力発電の市場拡大に伴う需給の逼迫、需給の逼迫に伴う価格高騰、鉱石採掘と精製錬における環境負荷など多くの懸念があり、鉱山から採掘される一次原料の使用量の最小化を目的として、自動車で使用されるレアアース量の削減と、使用済みの自動車からのレアアースを回収するリサイクルが重要となっている。

自動車で使用されるレアアース量の削減は、日産自動車の取り組みに代表されるように、磁石の重希土類元素の削減技術の開発、ジスプロシウム粒の粗粒拡散技術や磁石の結晶粒を微細化する技術などが挙げられる²⁾。一方、将来多量に発生する使用後の自動車からの資源の再利用が重要となっている。ネオジム磁石と鉄が混在するような廃棄物からレアアースを回収する方法として、フラックスを用いて磁石中のレアアースを溶融酸化物(スラグ)とする乾式法がある。乾式法はモータの解体を必要とせず、多量でプロセスリードタイムも短くできることから、レアアースを効率よくリサイクルできる可能性がある。レアアース酸化物のフラックスとしては、B₂O₃、CaO-B₂O₃系、ケイ酸塩、酸化鉄などが、ネオジム磁石、模擬磁石合金およびネオジム磁石のスラッジに対して検討が行われている。B₂O₃系フラックスを用いた方法はSaitoら³⁾より提案されていたが、本研究室ではその手法を発展させ、Nd₂O₃-B₂O₃二元系の二液相分離によりネオジム磁石から希土類元素を溶融酸化物として回収する方法を報告している^{4,5)}。しかしながらB₂O₃融体は粘性が高く、Nd₂O₃-B₂O₃二元系の二液相分離を用いた場合、B₂O₃が富化したスラグ相は粘性が高く流動性が悪いことが分かった⁴⁾。そこで、より実用的なプロセスを目指し、B₂O₃より粘性の低いNa₂B₄O₇系フラックスを用いた溶融処理により、電動車のロータ(回転子)からレアアースを回収できることを報告した⁵⁾。しかしながら、B₂O₃やNa₂B₄O₇系フラックスには排水規制元素であるホウ素が含まれており、ホウ素を含むフラックスの使用量の低減が望まれている。

本研究ではNa₂B₄O₇系フラックスの使用量低減のため

に、Al₂O₃やSiO₂を共存させたNd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-Na₂B₄O₇系スラグによりEVロータからレアアースを分離、回収することが可能か実験を試みた。

2. 実験方法

RE_xO_y-Al₂O₃-SiO₂-Na₂B₄O₇系の相平衡の実験では、純度99.9 mass%のNd₂O₃とSiO₂、純度99.5 mass%以上のNa₂B₄O₇、純度99 mass% Al₂O₃試薬を目的組成になるように秤量、混合し、全量を約1gとして内径8mm、厚さ1mm、高さ50mmの鉄ルツボに試料を挿入した。試料は電気炉にて1400℃、Arガス雰囲気、24時間保持し、その後、水冷により急冷した。急冷した試料に対して走査型電子顕微鏡、SEMによる組織観察と、X線回折装置、XRDによる相の同定を実施した。これらの結果に基づき、均一融体になる組成範囲の決定を行った。今回の実験に用いたRE_xO_y-Al₂O₃-SiO₂-Na₂B₄O₇系スラグの組成は、モータの構成元素の組成に基づきNa₂B₄O₇系フラックス、SiO₂、Al₂O₃の量を変化させている。

ロータ実機を用いたレアアースの回収の実験では、各務記念材料技術研究所が保有する100kg溶解可能な高周波溶解炉を使用した。高周波溶解炉を備え付けられた日本ルツボ株式会社製のSiCルツボ内に、ネオジム磁石と鋼材から成るEVロータ1台と鉄の融点降下剤として加炭材を挿入し、加熱、溶融した。ロータの電磁鋼板には合金元素としてSiおよびAlが含まれている。1400℃に昇温し、ロータの溶け残りが無いことを確認した後、溶湯に磁石中のレアアースを酸化させる目的でFe₂O₃を添加した。その後、試薬を用いて決定したNd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-Na₂B₄O₇系の均一液相範囲の組成においてNa₂B₄O₇濃度が最小となるような条件で実験を実施した。フラックスを投入後、傾注によりルツボ内からレアアース富化相であるRE_xO_y-Al₂O₃-SiO₂-Na₂B₄O₇系スラグ(RE: Nd, Pr, Dy, Tb)と溶融Fe-C相とをそれぞれ取り出し、空冷した。

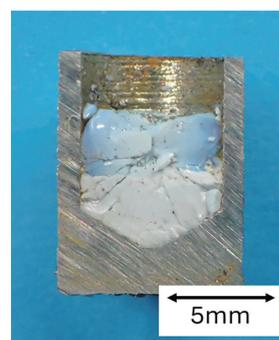


図1 $W_{Na_2B_4O_7} / (W_{Nd_2O_3} + W_{Na_2B_4O_7}) = 41 \text{ mass\%}$ 試料の断面写真

乾式処理により得られたスラグからのレアアースの回収は、スラグを酸で浸出し、シュウ酸沈殿法を用いてレアアースシュウ酸塩の沈殿物を得た。その後、レアアースシュウ酸塩を大気雰囲気、900℃で1時間焼成し、レアアースの混合酸化物を回収した。

3. 実験結果および考察

一例として、EVモータの構成元素の濃度を考慮した $W_{Na_2B_4O_7} / (W_{Nd_2O_3} + W_{Na_2B_4O_7}) = 0.41$ の試料の溶解実験後の試料の断面写真とXRDの結果を図1と2にそれぞれ示す。ここで、Wは試薬の質量を示す。

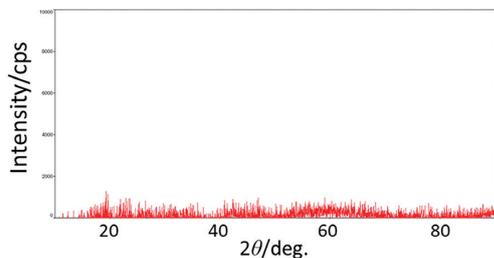


図2 $W_{Na_2B_4O_7} / (W_{Nd_2O_3} + W_{Na_2B_4O_7}) = 41$ mass% 試料のXRD結果

図1で色が異なっているのは冷却速度によるものであり、SEMによる組織観察とXRDの結果からは固相は確認できず、 $W_{Na_2B_4O_7} / (W_{Nd_2O_3} + W_{Na_2B_4O_7}) = 0.41$ の試料組成は均一液相と判断した。

従来の研究により決定されたNd₂O₃-Na₂B₄O₇ 擬二元系状態図に本研究結果をプロットし、図3に示す⁵⁾。図より1400℃においてSiO₂とAl₂O₃を含む本研究のRE_xO_y-Al₂O₃-SiO₂-Na₂B₄O₇系の $W_{Na_2B_4O_7} / (W_{Nd_2O_3} + W_{Na_2B_4O_7}) = 41 \sim 60$ mass% Na₂B₄O₇ で均一液相の発現を確認できた。すなわちNd₂O₃-Na₂B₄O₇系にAl₂O₃とSiO₂が加わることで液相の領域が広がることが確認された。

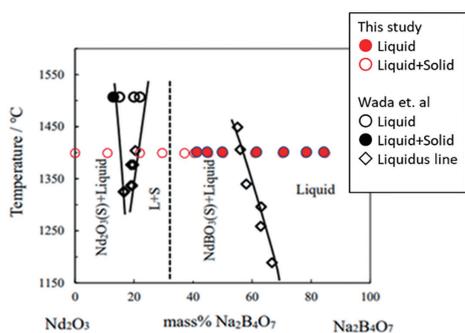


図3 Nd₂O₃-Na₂B₄O₇ 擬二元系状態図⁵⁾

試薬の実験結果に基づき、EVロータ実機を用いてレアアースの回収を試みた。炉内から傾注により取り出した試料を目視で確認した結果、レアアースを含むスラグ相の下に溶鉄相が存在していた。回収されたFe-C相とスラグ相の成分濃度をICP-AES法により決定した。Fe-C相中のRE (RE: Nd, Pr, DyおよびTb) 濃度は合計で0.01 mass%程度と非常に低く、ネオジム磁石中のレアアース成分はスラグ

相に移行していることが確認できた。また、Fe-C相のAlとSiも0.6 mass%以下の低い値を示し、電磁鋼板中のアルミニウムとシリコンはスラグ相に移行していると考えられる。

スラグ相を酸浸出し、シュウ酸沈殿法によりレアアースシュウ酸塩を生成し、それを焼成することでレアアース酸化物を回収した。回収されたレアアース酸化物のICP-AESおよびICP-MSにより分析した結果を表1に示す。Nd₂O₃、Pr₂O₃、Dy₂O₃、Tb₂O₃のレアアース酸化物の合計の濃度は99 mass%以上であり、高純度のレアアース酸化物を回収できることがわかった。

表1 回収されたレアアース酸化物の成分濃度

Substance	mass%
Nd ₂ O ₃	69.0
Pr ₂ O ₃	20.7
Dy ₂ O ₃	8.77
Tb ₂ O ₃	1.36
FeO	0.01
Na ₂ O	0.01
B ₂ O ₃	0.01
Al ₂ O ₃	0.01
SiO ₂	0.15

4. おわりに

電動車のモータの電磁鋼板は合金元素としてAlとSiが含有されており、本乾式法のリサイクルプロセスでは磁石中のレアアースとともに電磁鋼板中のAlとSiも酸化するためRE_xO_y-Al₂O₃-SiO₂-Na₂B₄O₇系 (RE: Nd, Pr, Dy, Tb) スラグが形成される。RE_xO_y-Al₂O₃-SiO₂-Na₂B₄O₇系スラグの利用は、従来法に比べてNa₂B₄O₇系フラックスの使用量を削減すると共に、スラグに含まれる環境規制元素のホウ素量を低減させることが可能となる。

RE_xO_y-Al₂O₃-SiO₂-Na₂B₄O₇系スラグを用いて、EVロータ実機の溶融実験を行った。スラグ相から回収されたレアアース酸化物のNd₂O₃、Pr₂O₃、Dy₂O₃、Tb₂O₃の合計の濃度は99 mass%程度であり、高純度のレアアース酸化物を回収可能である。

参考文献

- 1) 小川和宏, 福田賢人, 関沢和也, 山口勉功, 資源・素材学会 2025年度春季大会, (2025), 1K0301-06-01
- 2) 例えば: 日産自動車サステナビリティレポート2022, P72, (2022)
https://www.nissan-global.com/JP/SUSTAINABILITY/LIBRARY/SR/2022/ASSETS/PDF/SR22_J_All.pdf
- 3) T. Saito, H. Sato, S. Ozawa, J. Yu, and T. Motegi, J. Alloy. Compd., 353 (2003), pp. 189-193.
- 4) 久保貴寛, 関本英弘, 山口勉功, 資源・素材学会 秋期大会講演集B, (2012), pp. 453-454
- 5) 和田浩樹, 荒井誠也, 小川和宏, 山口勉功, 日本金属学会誌, 85 (2021), pp. 359-365

著書・論文

<p>山口勉功 銅 ふえらむ, 5 (2024), 44-51</p>
<p>Y. Takahashi, T. Murata, K. Yamaguchi Distribution of Rhodium between SiO_2-CaO-CrO_x Slag System and Molten Copper Mater. Trans., 65 (2024), 624-529</p>
<p>Y. Takahashi, T. Murata, K. Yamaguchi Distribution of Platinum between the SiO_2-CaO-Al_2O_3-TiO₂ Slag System and Molten Copper Mater. Trans., 65 (2024), 652-656</p>
<p>山下 雄, 高橋純一, 山口勉功 熱分析による Ni-Co-Cu 系の状態図に関する研究 J. MMIJ, 140 (2024), 153-156</p>
<p>H. Mizuno, T. Murata, K. Yamaguchi Solubility of Silver in FeO_x-CaO-SiO₂ Slag Coexisting with Silver and Silver Bromide at 1473 K Mater. Trans., 65 (2024), 1508-1513</p>
<p>山口勉功 車載テクノロジー (技術情報協会, 2024), Vol. 12, pp. 52-56</p>
<p>Y. Yamashita, J. Takahashi, K. Yamaguchi Distribution Behavior of Nickel, Cobalt, and Copper between Al_2O_3-Li₂O-CaO Slag or Al_2O_3-Li₂O-SiO₂ Slag and Molten Ni-Co-Cu Alloy at 1623 K Mater. Trans., 66 (2025), 60-65</p>

講演・発表

<p>乾式製錬反応の基礎 2024年度製錬・リサイクル研修, 2024.5.16, 招待</p>
<p>溶融フラックス法による EV モーターからのレアアースの回収 電気学会調査専門委員会, 2024.5.29, 招待</p>
<p>廃棄モーターからレアアースを取り出す技術 時代を刷新する会, 2024.9.24, 招待</p>
<p>解体の省力化を試みた高温プロセスによる電動車モーターからのレアアースの回収 三重県工業研究所, 2024.11.28, 招待</p>
<p>溶融 Mg を用いた Tb-Fe 合金からの Tb の抽出 資源・素材学会 資源・素材2024 (秋田), 2024.9.11, 一般</p>
<p>1273 K における金属銅の硫化挙動と反応速度に関する研究 資源・素材学会 資源・素材2024 (秋田), 2024.9.11, 一般</p>
<p>鉄飽和下における Al_2O_3-TiO_x-CaO-SiO₂ 系状態図 資源・素材学会 資源・素材2024 (秋田), 2024.9.11, 一般</p>
<p>酸化精製による銀からの銅の除去に関する研究 資源・素材学会 資源・素材2024 (秋田), 2024.9.11, 一般</p>
<p>乾式法による太陽光パネルからの金属シリコンとガラスの分離 資源・素材学会 資源・素材2024 (秋田), 2024.9.11, 一般</p>
<p>量子化学計算に基づいた二酸化炭素の回収・有効利用に向けたシリコン廃棄物の活用 資源・素材学会 資源・素材2024 (秋田), 2024.9.11, 一般</p>
<p>CuO を用いた SiC 製ディーゼルパキュレートフィルタのスラグ化 日本金属学会 2024年秋期大会, 2024.9.18, 一般</p>
<p>$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスを用いた Sm-Co 磁石からのレアアースの分離・回収 日本金属学会 2024年秋期大会, 2024.9.18, 一般</p>

シリコン固体還元によるドロマイトからの金属マグネシウムの製造 日本金属学会 2024年秋期大会, 2024. 9. 18, 一般
M. Cai, T. Murata, K. Yamaguchi Oxidation removal of antimony from the liquid Ag-Sb alloy using the Na ₂ O-SiO ₂ slag in air Earth 2024, 2024. 11. 1, 一般
M. Ishikawa, T. Murata, K. Yamaguchi Oxygen partial pressure behavior between FeO _x -SiO ₂ slag and the liquid Cu-Pb alloys with solid iron saturation Earth 2024, 2024. 11. 1, 一般
T. Murata, H. Mizuno, K. Yamaguchi Effect of bromine on the solubility of silver in the FeO _x -SiO ₂ -CaO slag at 1473 K Earth 2024, 2024. 11. 1, 一般
Biを用いたTb-Fe合金からのTbの液体金属抽出 日本鉄鋼協会 2025年春季大会, 2025. 3. 19, 一般
炭素飽和下でRE _x O _y -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Na ₂ B ₄ O ₇ 系スラグを用いた電動車モータからのレアアース, 鉄の分離回収に関する研究 資源・素材学会 2025年度春季大会, 2025. 3. 12, 一般