



希土類金属の溶融塩電解採取

メタデータ	言語: jpn 出版者: 電気化学会溶融塩委員会 公開日: 2016-03-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 中村, 英次 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00008589

希土類金属の溶融塩電解採取

株式会社三徳技術部 室蘭工業大学大学院工学研究科

中村 英次

Molten Salt Electrowinning of Rare Earth Metals

Eiji NAKAMURA

R&D Department, Santoku Corporation, Graduate School of Engineering,
Muroran Institute of Technology

Corresponding author: E. Nakamura, e-mail : enakamura@santoku-corp.co.jp

Abstract

In Japan, the mid-1980s, the fluoride source electrolysis of Nd and other rare earths was developed and commercialized. Commercial fluoride source electrolysis is an electrolytic process that was transiently used to change to the oxide source electrolysis, for the release of global warming gas, it is currently not done method. But fluoride source electrolysis is important to consider the characteristics of the electrolysis of rare earth. Single electrolysis of some of the rare earths from the La to Yb, the influence of rare earth impurities, further behavior of each rare earth in rare earth mixed system, in particular, from the viewpoint of the influence of ion valence on the electrolytic, are summarized. Rare earth has generally a trivalent ion. It shows a unique phenomenon in the case of the divalent or tetravalent element is present. Ce has trivalent and tetravalent, in the fluoride source electrolysis, the current efficiency is extremely low, it is presumed that happened $Ce^{4+} \rightleftharpoons Ce^{3+}$ of electrode reaction. Sm has divalent and trivalent, there is $Sm^{2+} \rightleftharpoons Sm^{3+}$ reactions at the electrode, and at the electrolytic temperature, the disproportionation reaction of the $Sm + 2SmF_3 \rightleftharpoons 3SmF_2$ has been found to occurs in the bath. Sm in Nd electrolytic bath results in a decrease in current efficiency. As a result, we have established a mass-production process of oxide electrolysis of Nd-Fe and Dy-Fe, less oxygen and carbon contamination, which can be used as a raw material for functional materials.

1. 緒言

希土類の溶融塩電解に関しては、1980年代にNdを中心に開発製造されたが、Nd以外に公表されたものはあまりなく、技術の継承を考慮して希土類全般の溶融塩電解採取について本稿でまとめることにした。

まず希土類金属の製錬の歴史を概観し当時の背景を述べる。希土類鉱石が1787年に発見されてから118年でPm以外の各希土類元素が発見された。この間に塩化物のK還元により金属Ceが1827年には得られた。1875年には希土類塩化物の溶融塩電解が試みられた。1903年Welsbachの発火石の発明があり、1907年にはオーストリアTreibachが塩化物溶融塩電解でミッシュメタル（以下Mm）の商業生産を開始した。用途では1935年には米国でMmの鉄鋼添加が始まった。

1942年米国のManhattan計画で希土類の分離が研究され、分離希土類金属の製錬・用途の研究が行われた。米国Ames Lab.のBeaudryは希土類元素の還元法の製錬は沸点と融点で4種類のパターンに分類できるとした¹⁾。1960

年代には米鉱山局（以下USBM）のMorriceらはフッ化物溶媒浴を用いた希土類酸化物の溶融塩電解のラボ試験を精力的に行った²⁾。その後1972年に三徳がミッシュメタルの酸化物電解での生産を世界最初に開始した。

日本では1960年代後半希土類の溶媒抽出法による分離が工業化され、その後、各希土類金属の応用も工業化が進むことになる。その最初はSmCo磁石用のSmでありこれは金属熱還元法が用いられた。次いで1982年NdFeB磁石の発明があり、金属Ndの生産の検討を各社始めた。酸素、炭素が少ない低コストで量産向きのNd、Dyの製造方法の確立が喫緊の課題となった。この時期では、希土類ではミッシュメタルの塩化物電解と酸化物電解が工業的に行われていただけで、分離希土類の工業溶融塩電解は実施されてなかった。この段階で、工業電解ではAlと同様の酸化物電解を目指したが、フッ化物原料電解でも、安定に電解できることが判明し、数社はNdのフッ化物電解による工業生産を開始した。

この技術開発から展開して、合金添加材、永久磁石材、ニッ

ケル水素電池材、光磁気記録媒体等の金属の用途の、Mm、Nd、Di（ジジム：NdとPrの混合物）、Nd-Fe、Di-Fe、Dy-Fe、Tb-Fe、Gd-Feが希土類の熔融塩電解により生産された。しかし1990年頃から中国の酸化物電解による希土類金属の輸入が始まり、1995年頃からは、このソースがメインになった。なお、フッ化物電解は電解発生するガスがCF_xの地球温暖化ガスであり日本でNd生産を継続する会社は酸化物電解に切り替えた。2015年時点では日本では三徳が敦賀工場にてDi、Dy-Feの酸化物電解を実施している。

これまで、これら希土類の熔融塩電解については、塩川らの塩化物電解の一連の実験³⁾や、酸化物電解のUSBMのMorriceらの報告^{1, 4-8)}がある。フッ化物電解に関しては、1963年DupontのPorterらのCe電解の実験⁹⁾、Bratlandら¹⁰⁾や、Zwiringら¹¹⁾はGdの精製において一部フッ化電解に言及している。玉村のNd-Feの報告¹²⁾が見られ、金子らの分極特性の報告¹³⁾もあるが、希土類全般についてはほとんど見られない。フッ化物電解では酸化物電解と比較して電解系内に原理的に酸素イオンを含まない系であり、反応因子が1個減じ、より希土類電解の挙動がとらえやすくなる利点がある。商業的にはフッ化物電解は、酸化物電解への移行の過渡的に行われた電解であり、現在は行われていない方法であるが、本稿ではNdをはじめとする軽希土類から重希土類のいくつかの希土類の単味電解、希土類不純物の影響、さらに希土類混合系における希土類の挙動、特にイオン価数の電解に与える影響等を中心に、各種希土類電解の特徴をまとめる。さらに本稿では希土類の熔融塩電解採取電解炉の種類や、フッ化物電解と酸化物電解の工業生産の実際をまとめる。なお、これまで筆者らは一部を報告¹⁴⁾したが、希土類金属の製錬については筆者らの調査結果の総説¹⁵⁾があるので参照されたい。

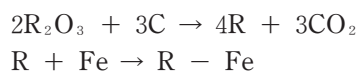
2. 希土類金属の電解採取の実験

2.1 酸化物電解とフッ化物電解

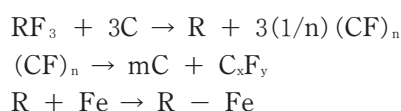
まず、筆者らはMorriceやSheddらの実験⁴⁾を参考に10 A規模の電解を行った。Feの消耗陰極法、NdF₃-30%LiF電解浴、Nd₂O₃を原料に8 A、905℃で定電流電解を試みた。原料のNd₂O₃を過剰に装入し電解を開始した。電解開始後は酸化物の分解電圧を示したが、45分（22千クーロン）電解した後、不連続に電圧がジャンプする（約3 Vから約6 V）現象が観察された。この時点で電解を止め7 gの粒状のNd-Fe合金を得た。この現象は酸化物の溶解度の問題と推察された。

次に、300 A規模の酸化物原料の定電流電解採取を試みた。これは、工業化を目指したベンチスケールの試験炉である。運転条件は10 A規模の時とほぼ同じである。やはりこの場合も不連続な電圧ジャンプの現象がみられた。しかしジャンプ後の比較的低い電圧でも電解が継続できることが判明し、さらに陰極鉄の消耗がみられ、陰極下方に設置した合金溜容器（受器）に生成合金が回収されていることを確認した。そこでこれらの現象を解析すべく排ガスと浴組成の

変化を調べたところ、酸化物電解での排ガスのCO₂に対して、電圧ジャンプ後の排ガスはC_xF_yであることが確認され、また浴組成のNdF₃分の減少も確認された。また、I-V特性からの分解電圧の測定値も酸化物の分解電圧よりも3 Vほど高い値を示しており、フッ化物原料電解が起きていることが判明した。この反応式は、酸化物電解では



であるが、フッ化物電解では



と推定された。このフッ化物電解の状態はAlの電解の陽極効果の状態でありAlでは20 V以上となるが、希土類では低い電圧で継続することから、(CF)_nポリマーが比較的容易に分解するものと考えられた。

この電解の結果から、1000℃以下の温度域では、酸化物の電解浴への溶解度が小さいため酸化物原料電解継続が難しく、より高温での電解が必要と考えられた。一方フッ化物電解は、電解浴の主成分のNdF₃が原料であるため電解条件にフレキシビリティがあり、850℃の温度域でも安定に継続でき、陽極電流密度も工業生産レベルであり、電流効率も比較的良好で、温度が低い炉材の寿命や製品品質の点からも、工業生産に適合しうるものと考えられ、1984年10月には特許出願した¹⁶⁾。しかし、陽極ガスのPFCは地球温暖化ガスであり、この方法の唯一の問題点であった。

2.2 各種希土類の電解採取

2.2.1 10 A実験結果と考察

Table 1に各希土類金属と化合物の物性値を示す。電解採取では液体で回収するのが望ましく、融点は軽希土では比較的低く容易だが、重希土については1300℃を超え、希土類金属-遷移金属の合金の液体で回収することが望ましい。また、一般に希土類は3価であるが、Ce、Prでは4価が存在し、Sm、Ybなどでは2価が存在することで電気化学的には異なった挙動が推測される。また、Fig. 1にフッ化物、酸化物の理論分解電圧を示した。3価の酸化物は3価のフッ化物より3 V程度低く、フッ化物では2価>3価>4価の順となる。

電解試験は定電流電解を行い、I-V特性図、電圧挙動、電流効率、陰極消耗量、陽極消耗量、陽極臨界電流密度（以下ACCD）、合金組成、電解後の電解浴の組成、性状、沈殿の有無などを調査し、総合的に電解の挙動を推察した。例えば、I-V特性は、電解電流Iを変えて電解電圧Vを測定・プロットして、電流0の値を外挿して得られる電圧で、分解電圧が推定できるもので、オンラインで簡単に測定でき

Table 1 Physical properties of rare earths

Element	Sym- bol	Melting p.(°C)*	Boiling p.(°C)*	Stable valence*2
Scandium	Sc	1,541	2,836	2+,3+
Yttrium	Y	1,522	3,338	3+
Lanthanum	La	918	3,464	3+
Cerium	Ce	798	3,433	3+,4+
Praseodymium	Pr	931	3,520	3+,4+
Neodymium	Nd	1,021	3,074	2+,3+,(4+)
Promethium	Pm	1,042	3,000	-
Samarium	Sm	1,074	1,794	2+,3+
Europium	Eu	822	1,527	2+,3+,(4+)
Gadolinium	Gd	1,313	3,273	3+
Terbium	Tb	1,356	3,230	3+,4+
Dysprosium	Dy	1,412	2,567	2+,3+,(4+)
Holmium	Ho	1,474	2,700	2+,3+
Erbium	Er	1,529	2,868	3+
Thulium	Tm	1,545	1,950	2+,3+
Ytterbium	Yb	819	1,196	2+,3+
Lutetium	Lu	1,663	3,402	3+

* Beaudry ; Hand book on the Physics and Chemistry of RE, 1,225(1978)

*2 G. Adachi; No.1 Summer seminar text (1984)

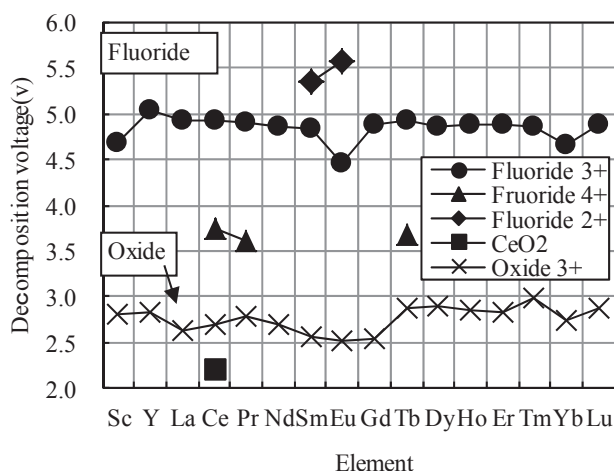


Fig. 1 Decomposition Voltage of rare earths

Fluoride E^0 or ΔG^0 from W. J. Hamer (1965),

O. Greis (1982), Gmelin (1976)

Oxide ΔG^0 from Gmelin (1976), Battelle (1959)

るので酸化物、フッ化物電解の識別に用いた。また、一般に消耗陰極法においては、生成合金は液体で滴下するので、その電解温度の液相線組成をほぼ示す。したがって、陰極で析出した希土類金属量（陰極電流効率）はほぼ推定できる。一方陽極の消耗量の評価で、陽極反応の状態の推定が可能であり、定電流電解を行うことにより、電解電圧の変動から電極反応の進行も推定可能となる。さらに電流効率や、解体時の生成合金の状態も含めた各種の測定を総合して各元素の電解の状態を推定した。

対象元素はY、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Er、であり、Mmや希土類2元混合希土も対象として、主

にフッ化物原料電解を消耗陰極法で10 A電解槽、50 A電解槽で行った。適宜酸化物原料電解も行った。

10 A電解槽の実験は対象希土類の電解の原理的確認を目的とした。陰極材は遷移金属として、Fe、Ni、Co、（一部非消耗のときはMo）の4 mm Φ 棒を用い、陽極は外径40 mm Φ 内径30 mm Φ の高密度黒鉛で浴中初期浸漬量は30 mmとした。浴量は約600 g程度で、受器としてはMoやBNなどを用いた。生成金属・合金はるつぼごと冷却して解体して調査した。

原理的な検討を行った10 A規模電解の結果のまとめをTable 2に示す。3価イオンが比較的安定に存在する元素、Y、La、Pr、Nd、Gd、Dy、Erでは実験の誤差の範囲内で電圧の挙動や陽極の消耗率等同様な結果が得られたが、4価あるいは2価が比較的安定に存在する元素Ce、Tb、Smでは各元素特異な現象を示した。例えば、通常元素の電解では電解電圧は5~7 Vの鋸刃状の電圧を示し、陽極消耗量も陽極黒鉛を4価と見てその電気量で消耗する量を理論消耗量を100%とすると実際の消耗量は大概150%~250%を示す。Ceでは3.9 Vできわめて安定な電圧を示した。4価が安定なCeでは電解電圧が低く極めて安定で、電流効率も低く、陽極消耗も極めて少なく、ACCDがかなり大きいことが判った。USBMも酸化物電解であるが、陽極周囲に陰極を配置する高電流密度タイプのCe炉⁵⁾はLa他炉⁶⁾の陰極周囲に陽極を配置する構造と異なる構造を採っている。以上から陽極では $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ 、陰極では $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ の反応が起こることが推定された。また、Ce電解の後の凝固浴でもポーラスな部分が多くみられた。なお、Tbでも Tb^{4+} が存在するためか、フッ化物電解では、陽極で Tb^{3+} が Tb^{4+} になる反応が予測される陽極の消耗率の低下がみられた。

一方2価が安定に存在するSmのCoを陰極にした電解では、一旦は合金が滴下するのは認められたが、終了後正常な金属は得られなかった。陽極の消耗率も他の一般元素並みであった。電解電圧は初期にはあまり異常は観察されなかったが、電解が進むと電圧の低下と安定化が認められた。解体後、2~5 mm径の球状の茶色の塊が多数見られた、これを割って観察すると芯に金属光沢の部分が観察された。塊の外部からの電解浴との反応が推定され、 SmF_2 の存在が確認された。この観察から、SmはSm-Co合金を形成し、液滴で落下後電解浴と反応したものと推定された。Smの場合本実験では金属回収ということでは電流効率はゼロということになるが、Coの消耗も見られ、Co消耗から、合金組成を推定しての電流効率は25%を示した。MorriceもSm-Coの酸化物電解で、電解槽を高温の電解ゾーンと下部の低温の合金回収ゾーンに分け、液滴として下部に合金を回収することに成功し電流効率53%を得ている⁷⁾。以上のことから、浴中で



Table 2 Results in 10 A scale electrolysis by consumable cathode

Rare earth	Cathode	Source *	Temp. °C	Current A	Voltage V	Anode consumption(%)**	Current efficiency %
Y	Ni	F	839	7.5	6.3	202	67
La	Ni	O	854	4.0	2.8	249	80
Ce	Fe	F	809	9.4	3.8	26	22
Mm	Ni	F	806	9.0	3.8	63	31
Pr	Ni	F	835	4.0	7.5	147	80
Pr	Fe	F	833	5.9	6.7	240	73
Nd-Pr	Fe	F	840	5.2	6.5	184	62
Nd	Fe	F	835	5.9	6.3	171	70
Sm	Co	O	904	4.4	3.0	146	0
Sm	Co	F	837	6.3	6.8	194	0
Gd	Fe	F	880	9.2	6.0	171	58
Gd	Co	F	831	8.0	6.0	173	71
Gd-Tb	Co	F	815	7.5	7.2	146	79
Tb	Fe	O	938	4.0	2.5	236	53
Tb	Fe	F	901	6.2	6.4	89	80
Tb	Co	F	791	7.2	7.1	121	59
Dy	Fe	F	894	9.1	5.9	211	59
Er	Ni	F	899	8.9	5.4		55

* F:Fluorid, O:Oxide, ** Vs. Theoretical value

の不均化反応が推定され、浴中に Sm^{2+} が蓄積されると陽極では $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 、また陰極では $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ の反応が起こることが推定された。

2.2.2 50 A電解結果と考察

一方50 A規模の電解では電解成績や電解の安定持続性等の確認を目的とし、電流効率、各種構成材の耐久性試験、生成合金の品質の安定性確認、フッ化物原料での電解可能なACCD等を測定した。対象元素はLa、Nd、Pr、Tb、Gd、Dyをはじめ、次節以降で述べる希土類2元系、Mm等混合塩系である。50 A電解槽の実験設備をFig. 2に示す。電解は連続的に1週間も継続可能であるように生成合金の断続的な回収も可能である。

ACCDについては、酸化物電解からフッ化物電解に移行するACCDが存在するが、さらにフッ化物電解の電流密度にも限界がある。測定で得られた各種系の値をFig. 3に示す。1000℃以下では酸化物電解のACCDは0.25 A/cm²までであるがフッ化物電解では大きく、元素によって異なるが0.5～1.75 A/cm²であった。さらに高温ではDyはフッ化物で950℃以上で低下した。一方酸化物電解のACCDは温度の上昇により増加し1100℃では1 A/cm²以上になる。工業的には850℃以上1000℃以下でフッ化物電解が好ましく、1000℃以上で酸化物電解が有効であることが判った。なおAl工業電解炉の陽極電流密度は0.8 A/cm²程度である。

以下に、各元素の10 A、50 A実験の分解電圧の結果を

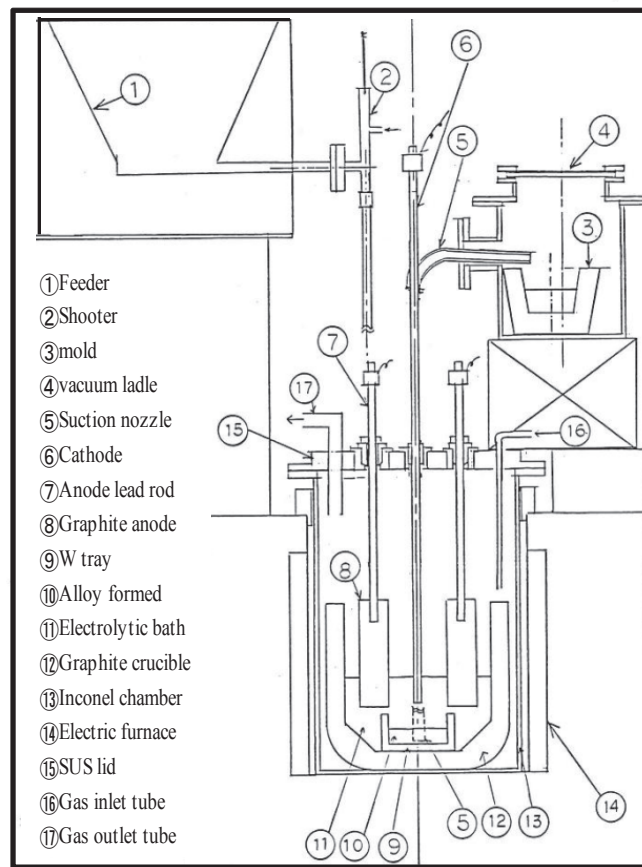


Fig. 2 50 A Electrolytic furnace

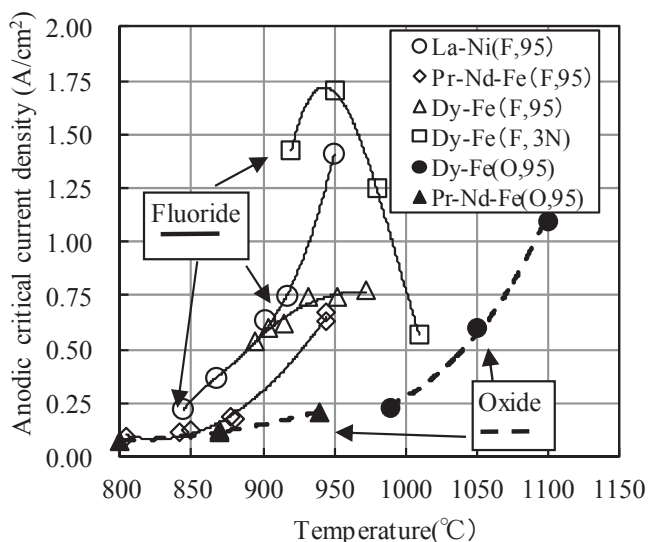


Fig. 3 Anodic critical current density against temperature

O : oxide, F : fluoride, 95:95%grade source,
3N : 3Ngrade source

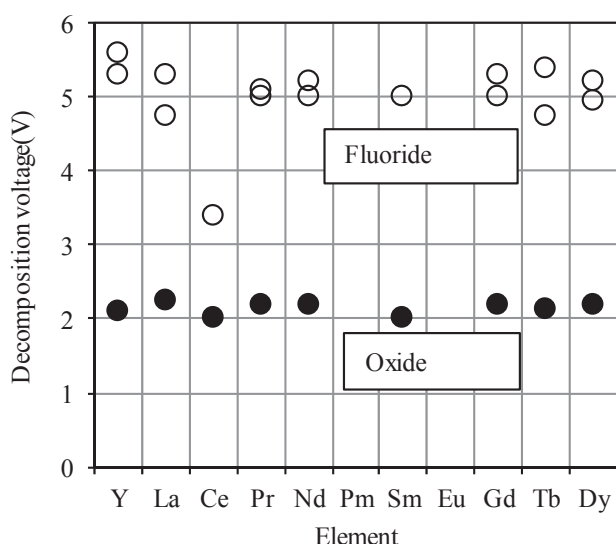


Fig. 4 Decomposition Voltage measured for rare earth fluoride and oxide

Fig. 4に示す。分解電圧では酸化物は2~2.5 V程度、フッ化物は5 V程度であるが、Ceだけは約3.5 Vと低い。一般の元素については3価の理論分解電圧より0.1~0.4 Vほど高い値が得られている。一方、電流効率をFig. 5に示す。Ce、Sm以外は50~85%を示した。ラボ実験の結果では軽希土類よりも重希土類の方が若干低い値を示しているが、合わせ示した1000 Aのベンチスケール規模での値は、ほぼ同様の値で差がないので、ラボ実験の結果は自製したフッ化物の水分などの影響で低く出たものと考えられる。前述のごとくCeやSmは低い値である。なお、工業規模ではフッ化物電解はNd75%、Dy85%で酸化物電解ではこれより5~10%低下するようである。

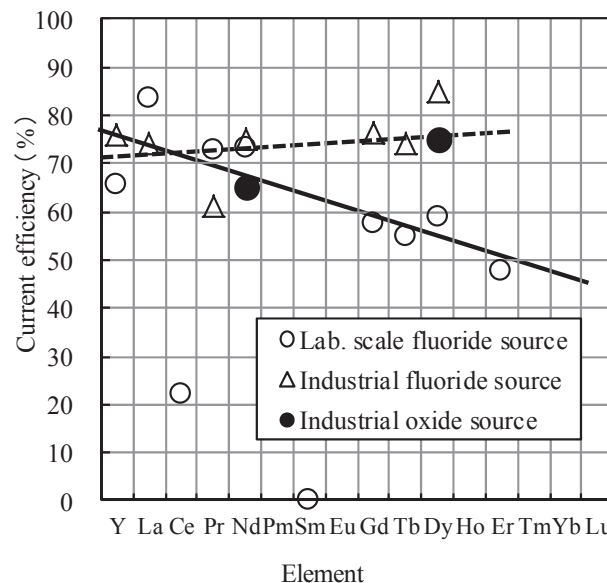


Fig. 5 Current efficiencies obtained in the electrolysis for bench scale and industrial scale

このほか各希土類の電解の2、3の特記事項を記しておく。GdF₃-LiF電解浴でTb₄O₇の電解を行った。全期間酸化物の分解電圧を示したが、生成合金はGd-Tb-Fe合金が得られ、その組成は溶媒浴と添加酸化物の全体のRE比 (Gd/Tb) にほぼ等しかった。酸化物が浴に溶解する段階で置換が起こったものと推定された。これと同じ現象はLaF₃浴にSm₂O₃電解でも見られた。なお、ラボ実験ではないがTb-Feフッ化物電解を1000 Aで月単位の連続製造したが、この電解では他の電解では見られない鉄るつぼの溶解現象が見られた。この理由は4価のTbF₄の腐食性が考えられ、電解浴上面のるつぼ界面の損傷が激しく局部的に10 mm/月程度観察された。

2.2.3 不純物希土類元素の影響

10 A、50 Aの実験では不純物の混入の電解に対する影響もいくつか調査した。3価の希土類に対し2価あるいは4価のイオンが混在する場合には、電解に大きな影響を与えることが判った。Nd 10 A電解においてLa、Ce、Pr、Sm、Gd、Dy、Yの不純物を同時に添加して、電解における挙動を調べた、電解浴中と生成合金の各R/Ndの変化について見ると、Laは析出しにくく、Sm、Yは析出しなかった。Ceは析出しやすいことが判った。Laは理論分解電圧が若干高いが、Yも高い理論分解電圧を示し、析出しにくいと考えられた。

Nd電解におけるSmの影響について調べた。50 A規模電解での結果をFig. 6にまとめた。Nd中のSmの影響については塩化物電解では報告があるが¹⁷⁾、このフッ化物電解でも同様に、Smの2価のイオンの生成により陽極、陰極にてそれぞれ、Sm²⁺→Sm³⁺、Sm³⁺→Sm²⁺の電極反応の電気化学的短絡が起き、Smは生成メタルには検出されず電解浴中に蓄積される。SmF₂の電解浴中濃度の増加と

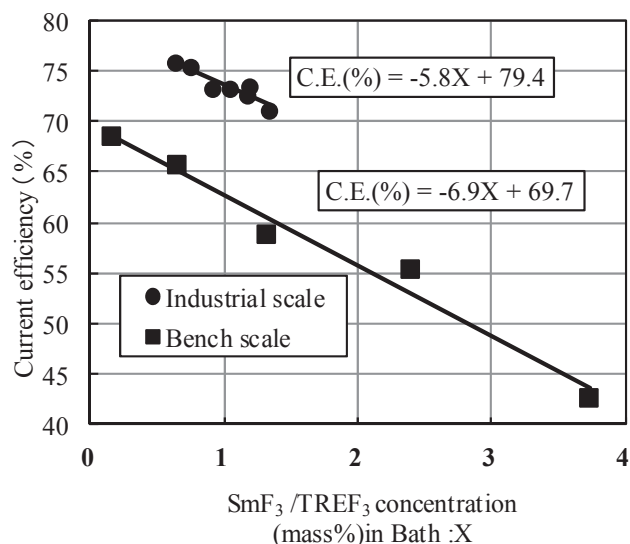


Fig. 6 The effect on the current efficiency of SmF₃ concentration in the electrolyte bath

ともに電流効率は低下し、電解電圧の増加も観察される。また、SmF₂の増加により電解浴の色は特に底部のものは茶色を示してくる。商業炉でも、原料中のSm不純物の仕様を厳しく管理しているのは周知である。

一方、Dy-Fe電解では、希土類の不純物、Tb、Ho、Er、Tm、Ybの電解に対する影響を、この実験では不純物毎に、別々に10 A電解で調べた。対象希土類Rについて電解浴中と生成合金のR/Dyの変化を見ると、TbはややDyより析出しやすく、Ybは析出しなかった。これもTbの4価やYbの2価の存在と考えられた。Ndの時のPrやSmと同様の傾向と考えられた。また、すべての元素はACCDを低下させる効果がありYbは特にその影響が著しかった。実装炉でもこの経験があり、0.3%の濃度でACCDは半減した。

2.2.4 希土類多元系の電解

希土類単味の電解以外にも、Mm、Nd-Pr、Nd-Dyなど混合希土や希土類の2元系で50 A電解を行った。対象2元系は、Nd-Dy、Nd-Pr、Tb-Gd、Tb-Dyである。合金組成比/浴組成比：(R₁/R₂)/(R₁F₃/R₂F₃) で比較すると、それぞれ、予測通り析出しやすさは、Pr、Tbが析出し易く、Nd~Dy、Pr>Nd、Tb>Gd、Tb>Dyであった。

希土類の多元系についてはMm系の原料の50 A電解を実施した。この結果をTable 3に示す。フッ化物電解では、通常のMm (Ce>La>Nd>Pr) の未分離のもの、次にCeをある程度抽出したLaリッチMm (La>Nd>Ce>Pr)、さらに、CeフリーMm (La>Nd>Pr) で検討した、これらについては、Ceが多い浴ではCeは析出しにくく、10 AでのCe電解、Mm電解の結果と合致し、La、Nd、Prは析出しやすく、電流効率は低い。Laが多い浴では、Laは析出しにくく、Ce、Nd、Prは析出しやすいという結果になった。またCeフリーMmでも相対的にLaは析出しにくい、Nd、Prは析出しやすく電流効率は高い。これらフッ化物

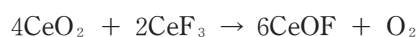
Table 3 Results of various mischmetals electrolysis

Mixed rare earths	Source	Element	Bath composition	Alloy composition	Change ratio of composition (Alloy/Bath)	Current efficiency
	*		%	%		%
Nomal Mm	O	La	27.5	43.8	1.6	57
		Ce	50	26.0	0.5	
		Pr	5.3	7.2	1.4	
		Nd	17.2	22.6	1.3	
	F	La	27.5	36.1	1.3	21
		Ce	50	22.8	0.5	
		Pr	5.3	8.5	1.6	
		Nd	17.2	27.0	1.6	
La-rich Mm	F	La	56.6	41.8	0.7	43
		Ce	13.5	17.6	1.3	
		Pr	8.01	9.8	1.2	
		Nd	21.8	28.9	1.3	
Ce-free Mm	F	La	68.8	23.4	0.3	73
		Pr	8.2	17.6	2.1	
		Nd	22.3	58.8	2.6	
		Dy	0.08	0.2	2.9	

* O:Oxide F:Fluoride

電解でのMmの電解では長期間運転継続可能かどうか疑問が残った。

一方、一般的な組成の酸化物のMm電解も50 A電解で試みた。この結果は電流効率もよいものであり、フッ化物電解では難しいMm電解が酸化物電解では可能であることを確認した。これはPorterのCe電解で電流効率はフッ化物では低い酸化物電解では高いという結果と合致し⁹⁾、USBMでの結果の電流効率37%は低い電解は可能の結果⁸⁾と同様である。三徳のMmの酸化物電解の操業も実際に行われ電流効率80~85%が報告されている¹⁸⁾。また、実験では発泡現象も観察され、電解浴は3価のCeF₃とLiFの混合フッ化物であるが、これに4価のCeO₂を入れることにより、次の反応



が起こり発泡し、電解が進行すると推定した。

2.2.5 電解における希土類元素の挙動、特にイオン価数の影響のまとめ

- (1) 希土類のフッ化物の分解電圧は、2価>3価>4価の順に高く、酸化物では3価>4価である。
- (2) Ceは3価、4価があり、フッ化物原料電解では、電流効率は極端に小さく、Ce⁴⁺⇌Ce³⁺の電極反応が起こっていると推察され生産は困難である。しかし、酸化物の

CeO₂原料の電解は可能である。

- (3) Smは2価、3価があり、電極で $\text{Sm}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sm}^{3+}$ の反応があり、また電解温度では浴中で $\text{Sm} + 2\text{SmF}_3 \rightleftharpoons 3\text{SmF}_2$ の不均化反応が起こることが判った。この結果電流効率は低下する。Nd電解中不純物Smは電解にACCD低下の悪影響を与える。
- (4) YbもSmと同様な挙動を示し、Dy電解にACCD低下、電流効率低下の悪影響を与える。
- (5) Pr、Tbは4価が存在するが、通常の3価の元素との混合した状態では優先的に析出しやすい。
- (6) 安定な3価のLaは他の通常の3価元素の電解に数%の混入では電解析出しにくく、同様にYは析出しない。
- (7) Mmフッ化物電解ではCe多い系ではLaが析出するが、電流効率が低い。Ceの少ない系（La多い系）では、Ceの析出は多いがLaの析出は少ない。

3. 商業規模電解

3.1 希土類金属製造方法

現在中国も含め希土類金属の商業生産に用いられている方法のまとめをTable 4に示す。Smは還元法の還元蒸留法で工業的に製造され、高融点の重希土の単体金属はCa還元法で生産される。希土類の電解は酸化物原料が主体で、塩化物電解は中国では環境問題があり現在行われていない。日本のフッ化物原料は1990年代で中止した。

Ndまでの軽希土では低融点で純金属の形態で液体であり回収は容易である。現状ではDi、Nd、Pr、Mmはこの方法である。一方、Dyのように高融点の場合、液体で回収することが有利であるので、消耗陰極法を用いる。希土類金属としての用途はその大半が遷移金属との合金、金属間化合物の応用であり、遷移金属との合金形態での採取する陰極消耗法も有効である。なお、この時生成する合金の

組成は、標準的な電解条件では、対象希土類金属と陰極遷移金属の状態図の電解温度でのほぼ液相線組成となる。

Table 5に商業規模の電解製造諸元を示す。なお、各種元素の電解製造方法で得られた金属、合金の不純物や合金組成は、各種機能性材料で要求された、酸素（100 ppm以下）、炭素（300 ppm以下、3N級では100 ppm未満）などの不純物の少ない高品質な希土類金属合金ソースとして条件を満たしている。

Table 5 Specification and the results of commercial electrolysis

Type of electrolysis	Oxide or Fluoride electrolysis
Products	Mm, La, Nd, Di, Pr Nd-Fe, Di-Fe, Dy-Fe, Tb-Fe, Gd-Fe
Current	1~30 kA
Voltage	8~15 V
Anode current density	0.3~3 A/cm ²
Cathode current density	0.5~30 A/cm ²
Electric power consumption	7~12 kwh/kgRE
Current efficiency	80~90 %
Yield of products	90~98 %
Content of RE	R:>99%
"	R-Fe:R75~88%

3.2 電解炉の型式

電解炉の型式の分類としては、Alの電解炉と同様に上方から陽極を浸漬し、下方のメタルプールを陰極にするも

Table 4 Classification of production method for rare earths

Method	Source	Type		Lab. Preparation	Comercial production	
						Country in 2015*5
Thermal Reduction	Chloride	Reductant	K, Mg, Ca, Li	La~Nd	-	
	Oxide		La, Mm,	Sm, Eu, Tm, Yb	Sm	C *4
	Fluoride		Ca	Y, La~Lu except Sm, Eu, Yb	Y, La~Lu except Sm, Eu, Yb, (small quantity)	C
Electrolytic winning	Chloride	Cathode	Non-consumable*1	La~Nd	Mm	
			Liquid *3	RE-Al, RE-Mg	Mm	
	Oxide (Fluoride bath)		Non-consumable	La~Nd	Di, Nd, Mm	C,J,V
			Consumable *2	Y~Dy	Dy-Fe	C,J
	Fluoride		Liquid	Y-Mg, Y-Al	Mm	
			Non-consumable	La~Nd	Nd, Di	
			Consumable	La~Er	RE-Fe	

*1 non-consumable: Mo, W *2 consumable: transition metal *3 Liquid alloy with Mg, Al, Zn and liquid Mm

*4 Reduction-distillation method *5 C: China, J: Japan, V: Vietnam

のがあり、水平対向電極式と称され、Mmの電解では用いられている。一方、陽極、陰極ともに上方から電解浴に浸漬させるもので、垂直対向電極式と称され、Ndをはじめ現在広く採用される型式である。陽極電流密度には限界値があり陰極を中心に周囲を陽極で囲む型式が一般で、陽極としては、円柱、円筒、扇状、板状の形がある。

3.3 酸化物電解生産

ラボでのフッ化物電解を中心に開発をすすめ、磁石用のNd-Fe、Dy-Fe、さらに、光磁気ディスク用、超磁歪用に、3N級のTb-Fe、Dy-Fe、Gd-Feのフッ化物電解での商品化を完成して、その後、PFCの問題があり1990年代にフッ化物電解は中止となり、生産の主体は酸化物電解に移行した。

酸化物電解では、希土類酸化物のフッ化物浴への溶解度が、Al電解の場合のアルミナの氷晶石への飽和溶解度が10%程度に対し、高々3%程度であり、酸化物の装入のコントロール、沈澱の形成の抑制が最大のポイントとなる。また、フッ化物原料電解よりも電圧は低い温度が1050～1150℃と高く、エネルギーコストはあまり差がないが設備コストが高い。生成金属の浴への溶解が大きく電流効率は一般に小さい。品質の安定性もフッ化物原料の方よりもやや劣るという特徴を持つが、最近では生産技術の向上もあり差はほとんどないと思われる。

4. 結言

- (1) 希土類の熔融塩電解採取の歴史を概説した。Mmは20世紀初めから行われたが、分離希土ではNdが最初である。
- (2) Ndの電解については、日本では消耗陰極法の酸化物原料電解を目標に開始したが、フッ化物原料電解法による量産が容易で開発が先行し、これを確立した後、酸化物原料電解を確立した。
- (3) 希土類は一般に3価イオンであるが、2価や4価が存在する元素では特異な現象を示す。SmやCeのフッ化物原料電解では電流効率は低い。Sm、Ybの不純物は他の電解に悪影響をあたえる。Ceは酸化物電解が可能である。
- (4) 酸素、炭素のコンタミの少ない、Nd-Fe、Dy-Fe等の量産プロセスを確立した。

希土類金属の電解採取について全般的に概説した。残念ながら日本における希土類の電解採取の生産は減少し、日本では三徳が電解をしているが、他は中国やベトナムにその生産主体を移して中国の技術で生産しているのが現状である。なお、最近の脱希土類、省希土類の流れが強いが、希土類は必要などころに必要なだけ、バランス良く使うことが重要であり、将来余剰が考えられるCe、Sm、Y、Gdの用途開発は急務であることを付記する。

本研究の開始から、当時住友軽金属工業株式会社、技術研究所の伊藤勝久氏に多大なるご指導を戴いただきました。厚く御礼申し上げます。また、研究開発の遂行に協力して戴いただいた、渡辺吉章氏、豊嶋雅康氏、佐々木茂明氏、初野圭一郎氏、中山和則氏に心から感謝を致します。

参考文献

- 1) B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner, Jr., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1, K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Eds.), North Holland Publishing Co., Amsterdam, 173 (1978).
- 2) E. Morrice and M. M. Wong, *Minerals. Sci. Eng.*, 11-3, 125 (1979).
- 3) 塩川二郎, 栗田隆夫, 石野俊夫, *電気化学および工業物理化学*, 35, 496 (1967).
- 4) E. Morrice, E. S. Shedd, and T. A. Henrie, U. S. Bur. Mines Rep. Invest., No.7146, (1968).
- 5) E. S. Shedd, J. D. Marchant and T. A. Henrie, U. S. Bur. Mines Rep. Invest., No.6362, (1964).
- 6) E. S. Shedd, J. D. Marchant and T. A. Henrie, U. S. Bur. Mines Rep. Invest., No.6882, (1966).
- 7) E. Morrice and M. M. Wong, U. S. Bur. Mines Rep. Invest., No.7556, (1971).
- 8) E. S. Shedd, J. D. Marchant and M. M. Wong, U. S. Bur. Mines Rep. Invest., No.7398, (1970).
- 9) J. A. Porter and L. P. Fernandez, *Electrowinning Cerium Metal*, U. S. Atomic Energy Commission, DP-802 (TID-4500, 20th ed.), (1963).
- 10) D. Bratland and K. A. Gschneidner, Jr., *Electrochim. Acta*, 25, 145 (1980).
- 11) G. Zwilling, *Monatsh. Chem.*, 112, 157 (1981).
- 12) 玉村英雄, *電気化学および工業物理化学*, 59, 385 (1991).
- 13) A. Kaneko, Y. Yamamoto, and C. Okada, *J. Alloy Compd.*, 193, 44 (1993).
- 14) E. Nakamura, O. Takeda, Y. Sato, *Proc. of 2008 Joint Symp. on Molten Salt*, 634 (2008).
- 15) 伊藤勝久, 中村英次, 佐々木茂明, *住友軽金属技報*, 29, 127 (1988).
- 16) 伊藤勝久, 渡辺吉章, 中村英次, 豊嶋雅康, 特許第1770343号【特願昭59-207733 (1984)】.
- 17) D. Tang, R. Song, S. Du, M. Zao and W. Yu, *Proc. 1st Intern. Symp. on Molten Salt Chemistry and Technology*, Kyoto, 103 (1983).
- 18) 大町良治, 第15回金属の電解精錬に関する談話会資料, 電気化学協会関東支部・日本鋳業会関東支部, 29 (1983).
(2015年●月●日受理 2015年●月●日修正)