



希土類の特性を活かした高度なサステナビリティを有する材料およびプロセス開発

メタデータ	<p>言語: jpn</p> <p>出版者: 室蘭工業大学</p> <p>公開日: 2014-03-25</p> <p>キーワード (Ja):</p> <p>キーワード (En): Rare earth, Thermoelectric material, Advanced functional material, Recycling</p> <p>作成者: 葛谷, 俊博, 佐々木, 眞, 平井, 伸治, 中根, 英章, 桃野, 正, 田湯, 善章</p> <p>メールアドレス:</p> <p>所属:</p>
URL	http://hdl.handle.net/10258/2824

希土類の特性を活かした高度なサステナビリティを有する材料およびプロセス開発

その他（別言語等）のタイトル	The Development of Advanced Rare Earth Materials and Metallurgical Process with High Sustainability
著者	葛谷 俊博, 佐々木 眞, 平井 伸治, 中根 英章, 桃野 正, 田湯 善章
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	63
ページ	17-21
発行年	2014-03-18
URL	http://hdl.handle.net/10258/2824

希土類の特性を活かした高度なサステナビリティを有する材料およびプロセス開発

葛谷 俊博^{*1, *2}, 佐々木 眞^{*1, *2}, 平井 伸治^{*1, *2}, 中根 英章^{*1, *2}, 桃野 正^{*1, *2}, 田湯 善章^{*1, *2}

The Development of Advanced Rare Earth Materials and Metallurgical Process with High Sustainability

Toshihiro KUZUYA^{*1, *2}, Makoto SASAKI^{*1, *2}, Shinji HIRAI^{*1, *2}, Hideaki NAKANE^{*1, *2}

Tadashi MOMONO^{*1, *2}, and Yoshiaki TAYU^{*1, *2}

(原稿受付日 平成 25 年 9 月 30 日 論文受理日 平成 26 年 1 月 24 日)

Abstract

Rare earth related materials have been widely used for luminescent, magnetic and electronic materials. In the last decade, these materials are essential in the energy storage, energy saving and renewable energy technology, which enable us to realize the sustainable society. Rare earth elements except for several middle / heavy rare earths are plentiful in the Earth's crust. However, the uneven distribution of exploitable rare earth mineral makes it difficult to maintain their stable supply. In order to solve this problem, not only searching for new resource but also novel application development of unused rare earth elements is required. In this task, we dedicated to research on the following topics; the development of rare earth sulfide thermoelectric materials, environmental and economic friendly materials and the rare earth recycling processes.

Keywords: Rare earth, Thermoelectric material, Advanced functional material, Recycling

1 はじめに

希土類は、発光、磁性、電子材料として他元素にはない性質を示し、サステナブル社会実現に必要な高性能発電機や蓄電池をはじめとするエネルギーデバイスには欠かせない元素である。2009 年の尖閣諸島領有権を巡る争いを発端とした希土類問題は希土類元素が日本の産業界に欠かせない資源であり、その供給ルートが脆弱であることを浮き彫りにした。現在、希土類問題に対処すべく資源探索や供給先の多角化が模索されている。しかしながら、本問題の特質はディスプレイ（Dy）などの一部の元素を除き、同時に産出される放射性元素の処理や他の希土類元素が供給過剰

となることにあり、資源探索ばかりでなく希土類の新規用途開発など包括的な施策が必要である。我々のタスクでは、乾式製錬や希土類化合物合成技術などのメンバーが得意とする技術を活用し、希土類の機能探索による余剰希土を利用したエネルギー材料の開発および含希土類廃棄物からの希土類回収プロセスの開発に取り組んでいる。余剰希土の有効利用では、(1) 希土類硫化物熱電材料、(2) 資源の供給安定性を考慮した代替材料の開発および、(3) 主に有価物を含む二次電池を中心とした廃棄物からの希土類回収プロセスに取り組んでいる。

2 研究ネットワーク

*1 室蘭工業大学 もの創造系領域

*2 室蘭工業大学 環境調和材料工学研究センター

我々のタスクでは、ロシア科学アカデミー・シベリア支部・ニコラエフ無機化学研究所 (NIIC)

およびヨッヘ物理技術研究所 (IPTI) から研究者を招聘し、共同研究を実施している。ニコラエフ無機化学研究所は希土類化合物の研究で世界的に知られた研究機関であり、希土類硫化物の単結晶育成法に膨大なノウハウを有している。一方、ヨッヘ物理技術研究所は 1918 年にサントペテルブルクで設立され、物理学および技術分野ではロシア最大の研究所の一つである。現在までにランダウをはじめとし 5 人のノーベル賞受賞者を輩出した世界有数の研究機関である。この 2 つの研究機関より計 3 人の研究者を 3 ヶ月毎に招聘し共同研究を行った。招聘した研究者は 3 ヶ月間本学で研究を行った後、成果を所属研究機関に持ち帰り研究を継続する。従来のポスドクの採用とは異なり、高い専門性を有した研究者を採用することで、ノウハウの集積と迅速な研究展開が可能となる。また、日本からは産業技術総合研究所 (AIST) と共同研究を行っている (図 1 参照)。



図 1 研究ネットワーク

3 研究成果

このタスクでは 3 つのテーマのもと、以下に示す複数の研究がタスクメンバーおよび共同研究機関により実施されている。
(括弧内は共同研究機関)

(1) 希土類硫化物熱電材料

- ・相転移を利用した結晶粒サイズの制御 (AIST)
- ・Sm モノサルファイドの熱電特性 (IPTI)

(2) 資源の供給安定性を考慮した代替材料

- ・TiS₂ 熱電材料の開発 (NIIC, AIST)
- ・軽・重希土含有セラミックス

(3) 廃棄物からの希土類回収プロセス

- ・Ni-MH 電池からの希土類回収 (NIIC)
- ・Li イオン二次電池のリサイクルプロセス

本稿では筆者が研究を進めているリサイクルに関する研究を中心に研究成果の概要を記す。

3.1 希土類硫化物熱電材料

日本の CO₂ 年間総排出量は 12 億トンに達し、その中で自動車を主とする運輸部門が 2 億 4 千万トン占める。日本は、2020 年までに年間 3 億トンの CO₂ 削減目標を定めているので、運輸部門で 5500 万トンの CO₂ 削減が必要となる。ガソリンエンジンやディーゼルエンジンをはじめとする自動車用内燃機関は、化石燃料の燃焼により動力を発生させるが、そのエネルギーの大部分は 800 °C に達する高温ガスとして排出される。一般的な自動車用ガソリンエンジンで熱効率が 25% 程度、効率が高いとされるディーゼルエンジンでも 35% 程度であり、100 馬力のガソリンエンジンの場合、約 200kW が熱として廃棄されていると見積もられる (図 2)。一方、エアコンを含めた電装品の消費電力は約 4kW であるので、1% の廃熱を電力に変換できれば自動車の総電力消費の 50% をまかなうことが出来る。これにより燃費が 3% 改善され、結果的に CO₂ 排出を 600 万トン削減することが可能となる。本タスクでは排ガスの温度である 400 ~ 800 °C の温度域で使用可能な熱電材料の開発を目指す。

本研究テーマでは CS₂ ガス硫化による希土類硫化物の合成と、それに続く SPS 焼結による焼結体の作製を行い、Th₃P₄ 型希土類硫化物焼結体の熱電特性について検討を行っている。希土類硫化物は α (斜方晶)、 β (Ln₁₀OS₁₄; 正方晶)、 γ (立方晶) と様々な結晶構造を持ち、その構造は温度や硫化物中の酸素濃度に依存する。我々は、希土類硫化物をアニーリングすると、焼結時に β 相を経由した相転移を起こすことを見いだした。この相転移を利用し結晶粒を微細化することで熱伝導度を下げ、熱電特性を向上することが出来た。この他にも、ニコラエフ無機化学研究所と希土類硫化物単結晶の合成法について、ヨッヘ物理科学技術研究所と Sm モノサルファイドの合成と熱電特性について共同で研究を進めている (1)(2)。

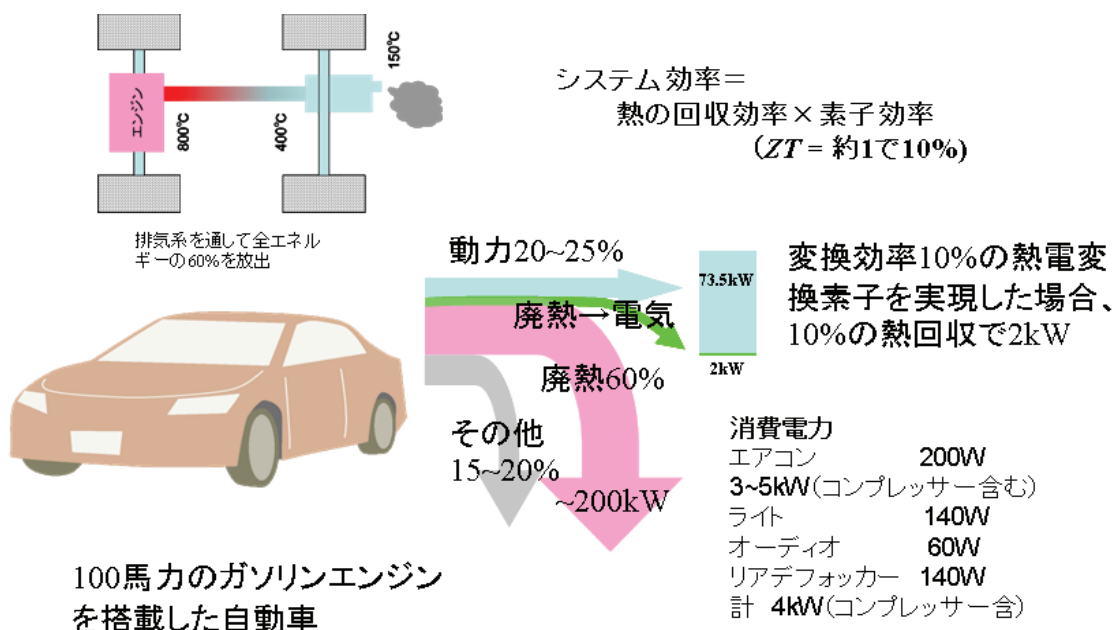


図2 一般的な内燃機関を搭載した輸送機器におけるエネルギーフロー

3.2 代替材料の開発

代替材料では、豊富に存在し無害な元素からなる機能性材料の創成を目指している。また、現在用途がなくだぶついている軽希土の新機能発現による機能性材料の開発を併せて進めている。

チタン硫化物 (TiS_2) は層状化合物で、それを構成するチタン、硫黄とも地殻中に豊富に存在し、かつ比較的無害な元素である。我々は CS_2 ガス硫化と SPS 焼結を組み合わせ結晶粒の配向性を制御した焼結体を作製し、その無次元性能指数 (ZT) が 400°C で 0.4 を示すことを見いだした⁽³⁾。

軽希土含有セラミックスでは、中温度域での酸素センサー材料として $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ を、発光材料として YBO_3 : Ce, Tb 白色蛍光体の研究を行っている。これらの機能性材料の開発により市場でだぶつく Nd, Ce などの軽希土の需要喚起をはかり、Dy を中心とする希土類問題解決の一助となれればと考えている。

3.3 Ni-MH 電池からの希土類回収⁽⁴⁾

ハイブリッドカーには強力なモーターや大容量バッテリーなどが搭載されており、これに伴いレアメタルの使用量が大幅に増加する結果となった。例えば、ハイブリッドカー1台製造するのに約 11 kg の希土類、1 kg のコバルト、ニッケル 10 kg 必要だと言われている。希土類の場合、重量比で 1 %

程度の含有量であり、これは希土類の天然鉱物とほぼ同程度である⁽⁵⁾。

Ni-MH 電池は活物質に希土類とニッケルの希土類-遷移 (RE-TM) 金属間化合物が使用されている。他にも、Co や Mn などのレアメタルを多く含んでおりこの廃棄物は資源的にも価値が高い。現在、ハイブリッドカーや電気自動車用のバッテリーに使用されているが、近い将来、よりエネルギー密度が高いリチウムイオンバッテリーに置き換えられると推察される。よって、活物質の再生ではなく、希土類やニッケルをはじめとするレアメタルを電池スクラップから回収することになる。

活物質である RE-TM 金属間化合物からの希土類やレアメタルの回収方法は多数提案されており、湿式製錬の場合、酸によるリーチングとそれに続く溶媒抽出を組み合わせた方法が一般的である。この方法では、金属状態にあるニッケルやコバルトを溶解した後、もう一度還元を行う必要があり、高純度な素材が得られる可能性があるが、エネルギーコスト的に不利になる恐れがある。

岡部らはこのような問題に対処すべく、熔融金属を抽出剤とした分離プロセスを提案している⁽⁶⁾。この方法では、希土類を金属の状態で回収することが可能である等の利点がある。一方、宇田は金属塩化物を塩化剤とした塩化焙焼法を提案している⁽⁷⁾。この方法では、希土類は利用価値の高

い塩化物とし、遷移金属は金属状態で回収可能である。以上のような流れから、本研究では Ni-MH バッテリーに使用されるミッシュメタルニッケル (Mm-Ni; Mm : Mish metal の略, ここでは La, Ce, Nd の混合物) 金属間化合物のリサイクルに、四塩化炭素 (CCl_4) ガスを利用した塩化焙焼法を提案する。

金属間化合物として LaNi_5 , 塩化剤として塩化ニッケル, 塩化鉄, 塩化アンモニウム, 塩素ガスおよび CCl_4 を選び熱力学データ^⑧から各種塩化剤の挙動について検討を行った。その結果, CCl_4 は強力な塩化剤でありかつ熱分解で生じる炭素は脱酸剤として働き希土類オキシクロライドの生成を防ぐ働きがあることがわかった。また, CCl_4 は塩化ポテンシャルが高いためニッケルやコバルトなどの遷移金属も塩化するが, 物質拡散が律速段階である場合 (すなわち擬似的に $\text{La} / \text{LaCl}_3$ 平衡が成り立っていると考えることが出来る), 遷移金属塩化物 (NiCl_2) の活量が 10^{-35} のオーダーと非常に小さく, 選択的に希土類のみが塩化されると見なすことが出来る。この結果を基に, Mm-Ni 金属間化合物を 673K で CCl_4 ガスにより塩化焙焼した。焙焼後の試料を XRD より分析したところ, 希土類のみを優先的に塩化出来ることを確認した。また, Ce および Nd オキシクロライドの発生を確認したが, そのピーク強度より, その割合は小さいと考えられる。一方で, La オキシクロライドの生成は認められなかった。これは, Nd, Ce オキシクロライドが La に比べ安定なためと考えられる。次に, 焙焼灰を純水によりリーチングしたところ, La, Ce および Nd の抽出率は, それぞれ 97 %, 87 %および 70 %となった。一方, 抽出残渣である合金中に, Ni の 86 %, Co の 87 %をそれぞれ回収することが出来た。この結果は, XRD の結果と対応しており Nd, Ce の抽出率が低いのは, オキシクロライドの溶解度が低いためと考えられる。

以上の結果から, 次のようなリサイクルフローを提案することが出来る (図 3)。始めに, 廃電池をシュレッダーで粉砕し, 篩いにより電極活物質粉末とケースなどのスクラップに分別する。Mm-Ni 金属間化合物は強磁性体, 対極の水酸化ニッケルは反強磁性であり, また比重の差が大きいので, 磁選または重液選別 (比重選別) により活物質の相互分離が可能である。この段階で得られた水酸化ニッケルはこのままニッケルの製錬原料に供される。一方で, Mm-Ni 金属間化合物は塩化

焙焼により希土類を抽出後, 母合金や Ni 製錬の原料として活用することが可能である。

4 最後に

希土類をキーワードに, 材料の開発からその最終段階であるリサイクルプロセスにいたるまで, 希土類材料を包括的に研究するタスクを構築した。ロシア科学アカデミー・ヨッヘ物理科学技術研究所 (IPTI), ニコラエフ無機化学研究所 (NIIC), 産業技術総合研究所 (AIST) とのコラボレートにより室蘭発の新材料およびプロセスの研究を発信出来ればと考えている。最後に本タスクを支えていただいたメンバー, および共同研究機関研究員, また室蘭工業大学材料工学コースの学生諸氏にこの場を借りてお礼を申し上げます。

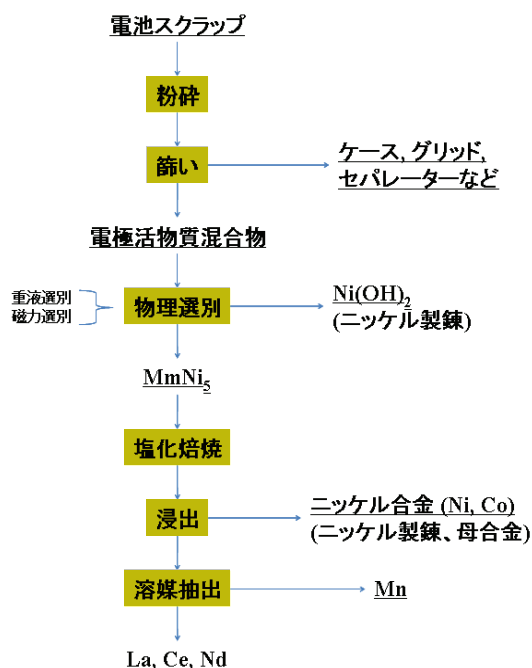


図 3 Ni-MH バッテリーのリサイクルフロー

参考文献

- (1) V. Kaminskii, T. Kuzuya, S. Hirai, S. Solov'ev, N. Sharenkova, M. Kazanin, and V. Kaminskii, Electrical conductivity of SmS polycrystals, Phys. Solid State, **54** (2012) p1345-1347.
- (2) V. Egorov, T. Kuzuya, V. Kaminskii, S. Hirai, and N. Sharenkova, Specific features of the structure of semiconducting SmS polycrystals in the homogeneity region, Phys. Solid State, **54** (2012) p48-52.
- (3) M. Ohta, S. Satoh, T. Kuzuya, S. Hirai, M. Kunii, and A. Yamamoto, Thermoelectric properties of $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$ prepared by CS_2 sulfurization, Acta Mater., **60** (2012)

p7232-7240.

- (4) T. Kuzuya, S. Hirai, and V. Sokolov, Recovery of Valuable Metals from a Spent Nickel–Metal Hydride Battery: Selective Chlorination Roasting of an Anodic Active Material with CCl_4 Gas, *Sep. Purif. Technol.*, **118** (2013) p823-827.
- (5) <http://ednjapan.cancom-j.com/news/2009/9/5471>.
- (6) T. H. Okabe, O. Takeda, K. Fukuda, and Y. Umetsu, Direct Extraction and Recovery of Neodymium Metal from Magnet Scrap, *Mater. Trans.*, **44** (2003) p798-801.
- (7) T. Uda, Recovery of Rare Earths from Magnet Sludge by FeCl_2 , *Mater. Trans.*, **43** (2002) p55-62.
- (8) I. Barin, *Thermodynamical Data of Pure Substances* (3rd edit.), VCH, Weinheim, Germany, 1995.