

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K11711

研究課題名(和文) ガス電極と電池反応を利用した省エネルギー型希土類金属リサイクルプロセスの開発

研究課題名(英文) Development of energy-saving rare earth metal recycling process using gas electrode and battery reaction

研究代表者

小西 宏和 (Konishi, Hirokazu)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：60379120

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ネオジウム磁石をアノード電極、ガス電極をカソード電極に用いた電池反応を利用した省エネルギー型希土類金属リサイクルプロセスの開発に関する基礎研究を行った。723 Kの熔融塩化物中において作用極にネオジウム磁石を用いて電位を1.35-2.00 Vに保持した場合、希土類元素のみが選択的に溶出することがわかった。カソードに酸素ガス電極、アノードにNd磁石電極を配置し、両極間に抵抗器を接続すると49.94 mAの電流が流れ、カソードは1.48 V、アノードは1.41 Vに分極し、自発的に希土類元素の酸化反応と酸素の還元反応が生じた。また3時間後まではFeがほぼ溶出せず、希土類元素のみ溶出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

使用済みネオジウム磁石とガス電極を用いて電池反応を利用した省エネルギー型希土類金属リサイクルプロセスは、独創性に富んだプロセスである。本プロセスを開発した場合、多段かつ複雑な工程を必要としている希土類磁石切削くず、蛍光材料、電極材料からの希土類元素の電解採取(工程内リサイクル)の際、電気エネルギーを供給することが可能である。また、新規なリサイクルかつエネルギー製造プロセスであるため、学術分野への波及効果、さらには今回技術の実用化は国家レベルの課題の対策技術として期待できる。将来的には、希土類以外の金属廃棄物からの電気エネルギーの製造、鉱石からの製錬プロセスへの省エネルギー化も視野に入れている。

研究成果の概要(英文)：Basic research was conducted on the development of an energy-saving rare earth metal recycling process using a battery reaction using a neodymium magnet as an anode electrode and a gas electrode as a cathode electrode. It was found that only rare earth elements were selectively dissolved when the potential was maintained at 1.35-2.00 V using a neodymium magnet as the working electrode in the molten chloride at 723 K. When an oxygen gas electrode is placed on the cathode and an Nd magnet electrode is placed on the anode and a resistor is connected between the two electrodes, a current of 49.94 mA flows, the cathode is polarized to 1.48 V and the anode is polarized to 1.41 V, and the oxidation of rare earth elements and reduction reaction of oxygen spontaneously occurred. In addition, Fe was hardly dissolved until 3 hours later, and only rare earth elements were dissolved.

研究分野：電気化学

キーワード：熔融塩 希土類元素 ネオジウム磁石 ガス電極 分離

1. 研究開始当初の背景

本申請者は、熔融塩中での電解(熔融塩電解)による希土類合金の形成を系統的に研究しており、その過程で特定の合金相のみが極めて高速に形成する現象(電気化学インプラネーション)および形成した合金を陽分極したときに希土類金属が高速かつ選択的に溶出する現象(電気化学ディスプレイネーション)を見出した¹⁻³⁾。一方、現在、ネオジウム磁石は希土類元素を用いる製品の中で消費量が最も多い製品であり、また、ネオジウム磁石はハイブリッドカーや電気自動車のモーターや省エネ家電(エアコン)のコンプレッサ等、今後も需要増加が見込まれる製品に適用されている。しかしながら、全量輸入に頼っており、今後も希土類生産国の中国の輸出入調整によっては、国内での供給不足のリスクを有している。価格の面においてもネオジウム磁石に使われているジスプロシウムも安定してきたが、他元素と比べると現在も高価である。このような背景から、申請者らは2009年に採択された環境省の循環型社会形成推進科学研究費補助金の研究において、熔融塩および合金隔膜を用いた希土類金属分離・回収プロセスを提案した⁴⁾。さらに、住友電気工業(株)との共同研究において実用化を見据えた希土類金属の高精度分離回収プロセスを提案した⁵⁾。一方、2013年に採択された日本学術振興会科学研究費補助金の基盤研究(B)において、合金隔膜を使用しない低融点液体金属を電極として用いた、希土類金属を選択的に分離・回収するプロセスを新たに提案した[2013-2015年基盤研究B採択]。このような研究の経緯を踏まえて、新たに本研究課題において、ネオジウム磁石からの希土類溶出の際に電気エネルギーを消費しない、ガス電極と電池反応を利用した省エネルギー型希土類金属リサイクルプロセスの開発を提案する。これまでに北大の上田教授らがアルミニウム-ハロゲン燃料電池、京大の野平准教授らが住友電工(株)と低温作動のナトリウム熔融塩電池、京大の伊藤名誉教授らがリチウム水素(窒素)熔融塩電池を提案してきたが、使用済みネオジウム磁石とガス電極を用いた電池反応を利用した省エネルギー型希土類金属リサイクルプロセスといった、現在の社会情勢にマッチングしたリサイクルプロセスの開発は行われておらず、独創性に富んだ研究テーマである。本プロセスを開発した場合、現在多段階かつ複雑な工程を必要としている希土類磁石切削くず、蛍光材料、電極材料からの希土類元素の電解回収(工程内リサイクル)の際、電気エネルギーを供給することが可能である。また、まったく新規なリサイクルかつエネルギー製造プロセスであるため、学術分野への波及効果、さらには今回技術の実用化は国家レベルの課題の対策技術として期待できる。将来的には、希土類以外の金属廃棄物からの電気エネルギーの製造、鋳造からの製錬プロセスへの省エネルギー化も視野に入れている。

2. 研究の目的

本研究は、リサイクルかつエネルギー製造プロセスの開発を目指した研究であり、使用済みとなって廃棄処分された製品を解体して回収されたネオジウム磁石をアノード電極、ガス電極をカソード電極に用いた電池反応を利用した省エネルギー型希土類金属リサイクルプロセスの開発を目的としている。例えば、熔融LiCl-KClまたは他の塩化物熔融塩中において、アノード電極にはネオジウム磁石スクラップ、カソード電極には塩素ガス電極を用いて、塩素ガスを導入した場合、ネオジウム磁石スクラップから卑な金属である希土類金属(Dy, Nd, Pr, Tb)が選択的に溶出する(図1)。その際、熱力学データから電圧が約2~3 Vの電池が形成される。このように本研究は、アノード電極にはネオジウム磁石スクラップ、カソード電極には塩素電極を用いた電池反応を利用した省エネルギー型希土類金属リサイクルプロセスの開発という、まったく新規なリサイクルかつエネルギー製造プロセスの研究である。さらに、このプロセスで溶出した希土類元素については、申請者らが提案した手法^{4,5)}を用いて、回収することができるというメリットがある。また、得られた電気エネルギーについては、希土類元素の回収時にエネルギーとして供給することが可能である。一方、カソード電極に供給している塩素ガスについては、塩素イオンに還元されなかった塩素と、希土類金属回収の際に発生する塩素を何度もリサイクルして、利用することができる。以上のことから、希土類金属の溶出の際に、電気エネルギーを消費せず供給できる点、塩素ガスを何度もリサイクルできる点が、通常のプロセスとは異なり、斬新性を有している。



図1 電池反応を利用した省エネルギー型希土類金属リサイクルプロセスの開発

3. 研究の方法

(1) 電解浴

溶媒となる電解浴にはLiClおよびKCl(和光純薬工業(株)、特級試薬)を共晶組成(LiCl 58.5 mol%, KCl 41.5 mol%, m. p. 625 K)に混合し、水分除去のため473 Kで1日間真空乾燥させた後、Ar雰囲気下で熔融したものを用いた。実験前にはArバブリングを10 h以上行い、浴中温度723 Kで実験を行った。また、電解浴のイオン源としてLi₂O((株)高純度化学研究所、純度99%)を0.50 mol%添加した。

(2) 電解槽

Nd 磁石の定電流、アノード分極実験における電解槽の模式図を図 2 に、酸素ガス電極のカソード分極実験における電解槽の模式図を図 3 に示す。また、塩素ガス電極のカソード分極実験は、作用極にグラッシーカーボン、対極に Al 板を用いた定電流電解(900 mA)を3時間行うことでCl₂ガスを発生させ、電解槽内をCl₂雰囲気とした。ガス電極を利用した希土類金属の溶出実験における電解槽の模式図を図 4 に示す。つばには高純度アルミナ製のものを用いた。温度の測定および制御にはクロメル・アルメル熱電対を用いた。浴中の温度測定用熱電対はアルミナ製保護管で被覆し、あらかじめ電極と同じ高さになるよう設置した。ホルダー内部は200 ml/min程度でArガスを流しAr雰囲気とした。Nd 磁石の定電流、アノード分極実験では、作用極に露出部分の長さが5 mmになるようにアルミナ管で覆った直径1 mmのNi線を用い、その先端に同様のNi線を巻き付け固定したネオジウム磁石を接続して浴中に浸漬するように設置した。用いたNd磁石の組成を表1に示す。対極には、Al板を用いた。ガス電極のカソード分極実験では、作用極(ガス電極)にステンレスSUS304管もしくはグラッシーカーボン管を配管チューブにより酸素ガスポンペに接続し、用いた。対極には、グラッシーカーボンを用いた。

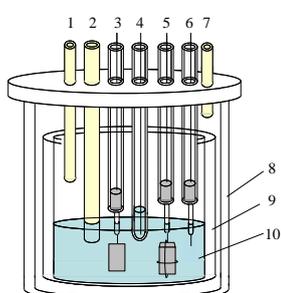


図2 アノード分極実験の電解槽

- 1: Ar ガス導入口, 2: 熱電対,
- 3: 対極(Al) 4: 参照極(Ag⁺/Ag),
- 5: 作用極(ネオジウム磁石),
- 6: Mo 電極, 7: Ar ガス排出口,
- 8: パイレックスホルダー,
- 9: アルミナつば,
- 10: LiCl-KCl 熔融塩

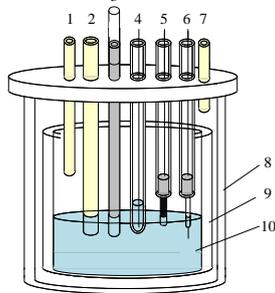


図3 カソード分極実験の電解槽

- 1: Ar ガス導入口, 2: 熱電対,
- 3: 作用極(酸素ガス電極),
- 4: 参照極(Ag⁺/Ag), 5: 対極(Al),
- 6: Mo 電極, 7: Ar ガス排出口,
- 8: パイレックスホルダー,
- 9: アルミナつば,
- 10: LiCl-KCl-LiO₂ 熔融塩

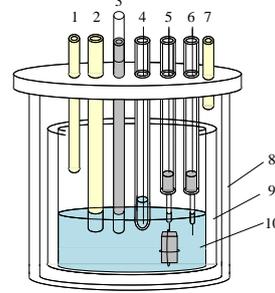


図4 希土類金属の溶出実験の電解槽

- 1: Ar ガス導入口, 2: 熱電対
- 3: 対極(酸素ガス電極),
- 4: 参照極(Ag⁺/Ag),
- 5: 作用極(ネオジウム磁石),
- 6: Mo 電極, 7: Ar ガス排出口,
- 8: パイレックスホルダー,
- 9: アルミナつば,
- 10: LiCl-KCl-LiO₂ 熔融塩

表1 使用したNd磁石の組成

Nd / [mass%]	Pr / [mass%]	Dy / [mass%]	Fe / [mass%]	B / [mass%]	Al / [mass%]
20	5.9	5.0	65	1.0	0.3

ガス電極を利用した希土類金属の溶出実験では、カソードにグラッシーカーボン管を配管チューブによりO₂ガスポンペに接続したO₂ガス電極を用いた。また、多孔質Ni(気孔率:96-97%、気孔径:300-500 μm)をグラッシーカーボン菅の先端に挿入した。アノードには前述のNd磁石を用いた。いずれの実験でも、参照極には比較的長時間安定した電位を示すAg⁺/Ag電極を用いた。Ag⁺/Ag電極は電氣的コンタクトをとるため、先端の肉厚を薄くしたパイレックス管中に1 mol%のAgClを含んだ共融組成LiCl-KClをいれ、銀線を浸漬させたものである。また、参照極によって得られた電位はMo線上に析出させたLiの電位を基に校正した。以下電位はすべてこの電位を基準として表す。電気化学測定に、電気化学測定装置を用いた。ガス電極を利用した希土類金属の溶出実験ではカソードの電位測定にHZ-5000を、アノードの電位測定と二極間の電流測定にデジタルマルチメーターを用いた。

4. 研究成果

本研究では、使用済みとなって廃棄処分された製品を解体して回収されたネオジウム磁石をアノード電極、塩素又は酸素ガス電極をカソード電極に用いた電池反応を利用した省エネルギー型希土類金属リサイクルプロセスの開発に関する基礎研究を行い、以下の成果が得られた。

(1) 熔融塩中でネオジウム磁石単極と酸素ガス単極の電気化学的挙動を調査した。723 K の共晶組成の LiCl-KCl 中において作用極にネオジウム磁石、対極にグラッシーカーボン、参照極に銀-塩化銀 (Ag⁺/Ag) 電極を用いて、0.26 mA cm⁻² のクロノポテンシオメトリーを行ったところ、ネオジウム磁石の主相である Nd₂Fe₁₄B 相からの Nd(III) と少量に含まれた他の希土類イオン (Dy(III), Pr(III)) の溶出が 1.35 V (vs. Li⁺/Li) より貴な電位で生じることがわかった (図 5)。また、同様に 5.05 mA cm⁻² のクロノポテンシオメトリーを行ったところ、Nd₂Fe₁₄B 相からの Fe(III) イオンの溶出が 2.00 V より貴な電位で生じることがわかった。これらの結果を踏まえると、ネオジウム磁石を 1.35–2.00 V に保持した場合、希土類元素のみを選択的に溶出することがわかった。一方、723 K の共晶組成の LiCl-KCl 中に Li₂O を 0.50 mol% を添加した浴中において、酸素ガス電極を作用極に用いて 1.20–2.40 V カソード分極したところ、ステンレス製のガス電極で 1.6 V で 15 mA、2.0 V で 12 mA のカソード電流が流れた (図 6)。以上の結果から、ネオジウム磁石をアノード電極、酸素ガス電極をカソード電極に用いた電池反応を利用した省エネルギー型希土類金属リサイクルプロセスの開発に関する基礎的な知見が得られた。

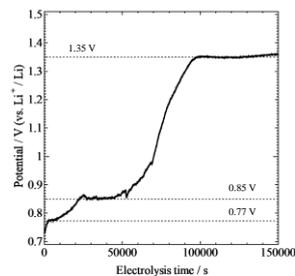


図 5 ネオジウム磁石のクロノポテンシオメトリーの結果

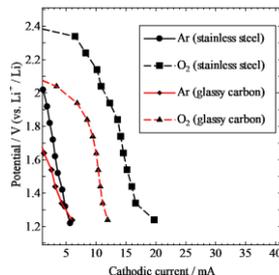


図 6 酸素ガス電極のカソード分極特性

(2) 723K の熔融 LiCl-KCl 中で酸素ガス電極 (O₂/O²⁻) の標準電極電位 2.471 V は、Nd₂Fe₁₄B 相と Nd(III), Dy(III) の平衡電位よりも貴な値を示すことから、ネオジウム磁石との間で電池反応が生じることが示唆された。酸素ガス電極単極の電気化学的挙動の調査のために、Li₂O を 0.50 mol% 添加した熔融 LiCl-KCl-Li₂O 中においてグラッシーカーボン製の作用極を用いて、カソード分極実験を行った。流量 50 ml/min で、熔融塩への浸漬長さを 0.5~2.5 cm で変化させても電流値の変化は見られなかった。このことから、ガス電極での電気反応が生じる界面はガス電極の先端 0.5 cm 以下であることがわかった。また、ガス流量を 10, 50, 100, 150 ml/min で変化させたところ、流量の増加に伴い電流値は増加した。さらに、ガス電極の反応界面積を増加させるため、ガス電極に金属多孔質体の導入を行った。金属多孔質体には多孔質 Ni (気孔率: 96.5%、気孔径: 400 μm) を選択し、グラッシーカーボン管の先端に装着し、カソード分極特性を調べた結果、多孔質 Ni を使用していない電極では 1.84 V では 8.28 mA であったが、使用した電極では 32.21 mA と電流値が 4 倍程度増加した (図 7)。他の電位範囲でも電流値は大幅に増加しており、酸素ガスの還元反応の界面積が増加したことがわかった。さらに、723 K で酸素ガス電極を作用極、ネオジウム磁石を対極として極間電圧 0.50 V で 26 h 電圧印加したところ、熔融塩に溶解した Dy と Nd を ICP 分析で確認できたことから、ネオジウム磁石からの希土類金属溶出を実証することができた。

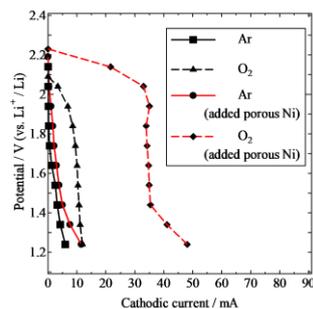


図 7 723 K の熔融 LiCl-KCl 中における多孔質 Ni 酸素ガス電極のカソード分極特性

(3) Li₂O を 0.50 mol% 添加した 723 K の熔融 LiCl-KCl 中において、カソードには多孔質 Ni の酸素ガス電極、アノードには Nd 磁石電極を配置し、両極間に 0.515 Ω の抵抗器を接続して電池反応を確認した。反応中の各電極の電位と、二極間発生した電流を測定した。初めの 1 分間はカソードとアノードを接続しなかったため、カソードでは 2.20 V (vs. Li⁺/Li)、アノードでは 1.09 V と酸素の還元反応と希土類元素の酸化反応の平衡電位を示した。測定 1 分後に二極間を接続すると、49.94 mA の電流が流れ、カソードは 1.48 V、アノードは 1.41 V に分極した (図 8, 9)。このことは、酸素ガス電極と Nd 磁石電極で電池を形成し、希土類元素の酸化反応と酸素の還元反応が生じたことを示した。その後、電流値は低下し続け、電極電位は共に貴な方向に遷移した。このことは、Nd 磁石表面の希土類元素が消費されたため、希土類元素の酸化反応が減少とともに、酸素の還元反応も低下したためである。測定 30 分後から 70 分後まで一旦定常状態となり、電流値は平均 20.01 mA、電位はカソード 2.02 V、アノードは 2.00 V となった。アノードの電位は、鉄の酸化還元反応の平衡電位であることがわかった。測定 70 分後に電流値は増加し始め、電位はカソード、アノード共に卑に遷移し始めた。これは Nd 磁石

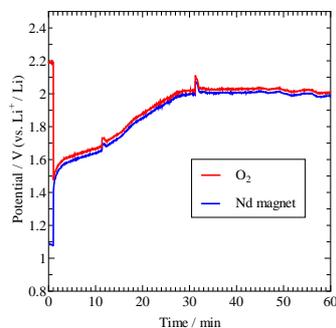


図 8 723 K の熔融 LiCl-KCl 中においてカソードに酸素ガス電極、アノードにネオジウム磁石、両極間に抵抗器を配置した際の反応開始後の電位の変化 (60 分まで)

表面に亀裂によって磁石内部の希土類金属が熔融塩と接触したためであり、再び希土類金属の酸化反応が生じたことが示唆された。

- (4) 723 K の熔融 LiCl-KCl 中においてカソードに酸素ガス電極、アノードにネオジム磁石電極を配置し、両極間に抵抗器を接続し、その際、選択的に溶出する希土類イオンの濃度を ICP によって分析した。ネオジム磁石から溶出した希土類元素は酸素ガス導入開始から 3 時間後に多量に検出され、16 時間後まで溶出量が増加した(図 10)。一方、Fe イオンは酸素ガス導入開始から浴中で確認されたが、その溶出量は 3 時間後まで微量であった。これは 3 時間後までは Fe がほとんど溶出せず、希土類元素のみ選択的に溶出したことを示した。さらに、同様の熔融塩系においてガス電極とネオジム磁石電極との電池反応を検討するために、同じ反応面積を有する塩素ガス及び酸素ガス電極を用いてカソード分極実験を行った。酸素ガスの分極実験は、Li₂O を 0.50 mol% 添加した浴中で行った。また、酸素ガスを電解槽内に導入し、酸素ガス雰囲気とした。塩素ガスの分極実験は、電解槽内を 3 時間の定電流電解によって塩素ガス雰囲気にした後、行った。塩素ガス電極の平衡電位は 3.56 V を示した。一方、酸素ガス電極の平衡電位は 2.16 V を示した。この結果から、ネオジム磁石との電池反応では塩素ガス電極では酸素ガス電極より 1.40 V 程大きな起電力が得られることを実証できた。また、それぞれの平衡電位から約 0.20 V 単な電位でのカソード電流値を比較すると、塩素ガス電極では 3.36 V で 3.55 mA、酸素ガス電極では 1.89 V で 3.54 mA となった。

以上の結果を踏まえると、塩素ガス電極を用いた場合、ネオジム磁石との電池反応時に得られる電気エネルギーの増加が期待できる。また酸素ガス電極を用いた際、ネオジム磁石から溶出した希土類元素の一部は酸化物として沈殿するが、塩素ガスでは浴中に希土類イオンとしてとどまり、後に電解採取できることが示唆された。

<引用文献>

- 1) H. Konishi, T. Nohira and Y. Ito, Formation and Phase Control of Dy Alloy Films by Electrochemical Implantation and Displantation, J. Electrochem. Soc., Vol.148, No.7, pp.C506-C511, (2001).
- 2) H. Konishi, T. Nohira and Y. Ito, Kinetics of DyNi₂ Film Growth by Electrochemical Implantation, Electrochim. Acta, Vol.48, No.5, pp.563-568, (2003).
- 3) H. Konishi, T. Nishikiori, T. Nohira and Y. Ito, Thermodynamic Properties of Dy-Ni Intermetallic Compounds, Electrochim. Acta, Vol.48, No.10, pp.1403-1408, (2003).
- 4) 大石哲雄, 野平俊之, 小西宏和, 希土類金属の回収方法, 特願2009-111503, 特開 2009-287119, 特許第 5504515 号.
- 5) 小西宏和, 粟津知之, 坪倉光隆, 真嶋正利, 希土類金属の製造方法, 特願 2013-220773, 特開 2015-81379, 特許第 6234160 号.

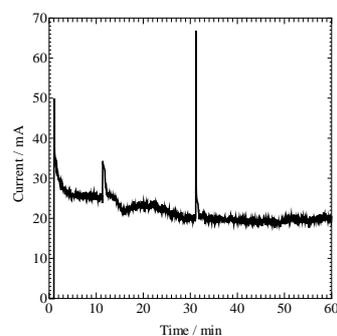


図 9 723 K の熔融 LiCl-KCl 中においてカソードに酸素ガス電極、アノードにネオジム磁石、両極間に抵抗器を配置した際の反応開始後の電流の変化(60 分まで)

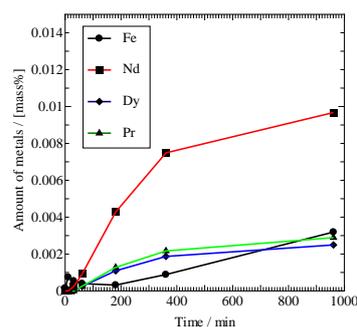


図 10 723 K の熔融 LiCl-KCl 中においてカソードに酸素ガス電極、アノードにネオジム磁石、両極間に抵抗器を配置した際の反応開始後のネオジム磁石から溶解した元素量

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Hirokazu Konishi and Yuichiro Koizumi
2. 発表標題 Separation of Rare Earth Elements from Nd Magnet Scraps Using Gas Electrodes in Molten Chlorides
3. 学会等名 MS&T19 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirokazu Konishi and Yuichiro Koizumi
2. 発表標題 Dissolution of Rare Earth Elements from Nd Magnet Scraps Using Gas Electrodes in Molten Chlorides
3. 学会等名 236the ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirokazu Konishi
2. 発表標題 Investigation of Molten Salt Chemical Cell Using Nd Magnet Scraps and Gas Electrodes in Molten Chlorides
3. 学会等名 IBA2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------