

機関番号：14401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760683

研究課題名 (和文) 溶融塩を反応媒体として用いた希土類金属分離・回収用新材料の創出

研究課題名 (英文) Preparation of New Materials for Separation and Recovery of Rare Earth Metal by Utilizing Molten Salt

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

研究成果の概要 (和文)：450℃の溶融 LiCl-KCl 中において希土類金属 La と Ce、および Dy と Nd の分離を検討した。0.50 mol%の La と Ce を添加した系、および同量の Dy と Nd を添加した系で、それぞれ Ni 電極を用いて最適な電位で電解を行った場合、分離率が質量比 84 (Ce/La) および質量比 72 (Dy/Nd) となり、ほぼ Ce および Dy のみを選択的に分離できることが明らかになった。

研究成果の概要 (英文)：In order to investigate the probability of Ce separation from La, alloy samples were prepared by potentiostatic electrolysis at 0.55–60 V (vs. Li⁺/Li) for 1 h in a molten LiCl-KCl-CeCl₃-LaCl₃ system at 723 K. From the results of ICP-AES analysis, the mass ratio of Ce/La in the alloy samples were found to be 84 at 0.51–53 V. Secondly, in order to separate Dy from Nd, an alloy sample was prepared by potentiostatic electrolysis at 0.55–85 V for 1 h in a molten LiCl-KCl-DyCl₃-NdCl₃ system at 723 K. From the result of ICP-AES analysis, the mass ratio of Dy/Nd in the alloy sample was found to be 72 at 0.65 V.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：溶融塩、希土類金属、リサイクル、電気化学、分離

1. 研究開始当初の背景

本研究者は、溶融塩中での電解(溶融塩電解)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(電気化学インプラメンテーション)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メンテーション)を見出した[J. Electrochem. Soc., 148,

C506 (2001)、Electrochim. Acta, 48, 563 (2003)]. この形成および溶出速度は希土類金属の種類、基板、電解浴の種類や電極電位等に強く依存するうえ、通常の金属の固相内拡散より遥かに高速であるという特徴を持つ。また、この研究は本研究者が京都大学大学院エネルギー科学研究科在籍時に所属研究室で行ったもので国外にも類例はほとんどなく、上記以外にも多数の論文が出されて

いる[例えば、Electrochim. Acta, 47, 3533 (2002)、Electrochem. Solid-State Lett., 5, B37 (2002)、Electrochim. Acta, 48, 1403 (2003)]。

一方、本研究者は金属の分離・回収技術の研究もしており、近年社会的要請が強まっている希土類金属のリサイクルに上記現象を応用できないかと考え、検討を行っている。しかし、上述の電気化学インプラネーションおよびディスプレイインプラネーションは、これまで合金膜の形成法として主に研究されており、希土類金属の分離・回収に適した希土類金属吸収・放出材料としての検討はなされていない。現象自体も未知な部分が多い。その一方で希土類金属のリサイクルなどの重要な応用の可能性があることから今回の提案に至った。

2. 研究の目的

本研究では、電気化学インプラネーションおよびディスプレイインプラネーションの機構を応用した希土類金属吸収・放出材料による希土類金属の分離・回収の有用性を明らかにすることで、希土類金属のリサイクルを含む新しい分離・回収技術の創出を目指す。具体的には、比較的データの豊富な LiCl-KCl 系における Ni-RE (RE は Ce と La, Dy と Nd) 合金について検討を行う。これにより希土類金属吸収・放出材料として適した合金および分離・回収に適した電解条件の最適化を行う。

3. 研究の方法

溶媒には共融組成の LiCl-KCl (58.5:41.5 mol%, 融点 625 K) を 300 g 用いた。ここで用いた共融組成の LiCl-KCl は、熱力学データが豊富であり、比較的広い温度範囲、広い電位領域での実験が可能、また高い導電率を有するなどの利点がある。調製法として LiCl および KCl (和光純薬工業、特級試薬) を秤量・混合し、水分を除去するために 473 K で数日間真空乾燥させた後、アルゴン雰囲気下で溶解した。実験前にはアルゴンバブリングを数時間行い、浴中温度 723 K で実験を行った。各金属イオン源として CeCl_3 、 LaCl_3 、 DyCl_3 、 NdCl_3 (高純度化学研究所、99.9%) を各 0.50 mol% 添加した。電気化学測定には三電極方式を用いた。作用極には Mo 線 (ニラコ、5 mm × ϕ 1 mm、99.95%)、Ni 線 (ニラコ、5 mm × ϕ 1 mm、99%)、あるいは Ni 板 (ニラコ、10 mm × 5 mm × 0.2 mm、99%) を用いた。電極表面は、エメリー研磨およびアルミナ研磨を行った。対極には、グラッシーカーボン (東海カーボン、50 mm × ϕ 5 mm) を用いた。参照極には、比較的安定した電位を示す Ag^+/Ag 電極を用いた。 Ag^+/Ag 電極は、電気的コンタクトを取るために先端部の肉厚を薄く加工したパイレックス管中に塩化銀を 1 mol% 含んだ共融

組成の LiCl-KCl を入れ、そこに銀線を浸漬させたものである。また、参照極の電位は、Mo 線上に電析させた Li と浴中の Li^+ の平衡電位を基に校正した。以下電位はすべてこの Li^+/Li 電位を基準として表している。

実験装置の概略を **図 1** に示す。反応容器はパイレックス製であり、内部にアルゴンガスを流すことで不活性雰囲気を保った。つばには、高純度アルミナ製のものを用いた。温度測定および制御には、クロメル・アルメル熱電対を用いた。電気化学測定としては、電位走査法および開回路電位の経時変化測定を行った。分析用の合金試料は定電位電解により作成した。電解後の試料の分析には、SEM、XRD および ICP-AES を用いた。これらの結果を比較検討し、希土類金属の相互作用を探るとともに、(Ce, La)-Ni および (Dy, Nd)-Ni 合金の電解条件による作り分けの可否を確認する。最終的に、La と Ce、および Dy と Nd の分離を検討した。

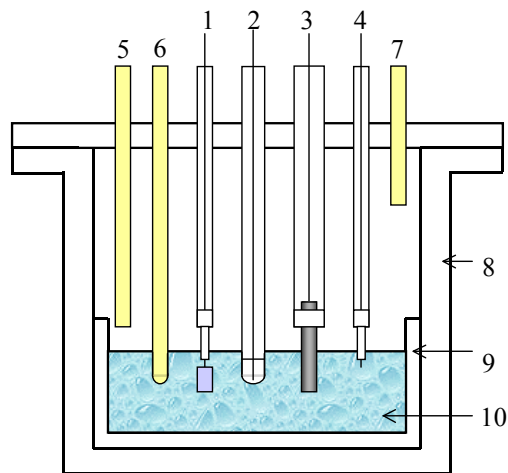


図 1 実験装置の概略図

- 1: 作用極 (Mo, Ni) 2: 参照極 (Ag^+/Ag)
- 3: 対極 (グラッシーカーボン)
- 4: Li^+/Li 電極 (Mo 線) 5: Ar ガス導入口
- 6: 熱電対 7: Ar ガス排出口
- 8: パイレックスホルダー
- 9: 高純度アルミナつば
- 10: LiCl-KCl 系溶融塩

4. 研究成果

(1) 開回路電位の経時変化の測定と各合金相の平衡電位の決定

① Ce-Ni 合金

電位と Ce-Ni 合金相との対応関係を確認するために、Ni 板を作用極として 0.40 V で 20 秒間の定電位電解を行い、Ce を析出させた後、開回路電位の経時変化を測定した。図 2 に示すように、(a) 0.54 V、(b) 0.72 V、(c) 1.19 V、

(d) 1.64 V に電位プラトーが観測された。これらの電位プラトーは、組成の異なる Ce-Ni 合金相の共存状態に対応すると考えられ、これが複数見られることから、いくつかの合金相が存在していたと判断される。

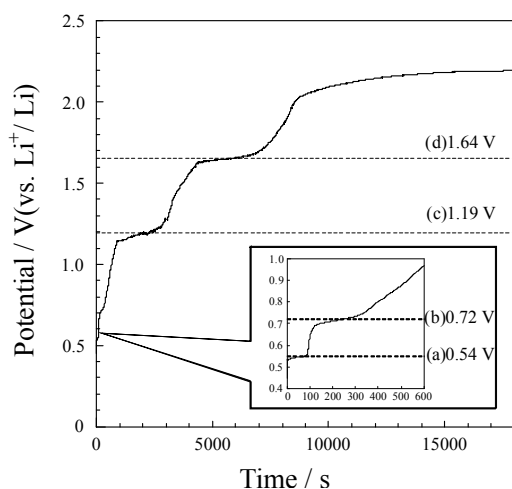


図2 溶融 LiCl-KCl-CeCl₃ (0.50 mol%) 中における定電位電解による Ce 析出後の電極の開回路電位の経時変化. 温度: 723 K. 定電位電解: 0.40 V, 20 秒間.

上記の結果を踏まえて、各電位で形成される Ce-Ni 合金相を確認するために、図 2 の各電位プラトーの前後の電位にあたる 0.50 V、0.65 V、0.80 V、1.40 V、2.00 V で定電位電解を行い、試料を作成した。図 3 に 0.50 V で 1 時間の定電位電解により得られた試料の XRD パターンと断面 SEM 像を示す。試料の XRD パターンから CeNi₂ のピークのみが確認された。一方 0.65 V、0.80 V、1.40 V、2.00 V では、カソード電流が小さく Ce-Ni 合金の形成速度が非常に低いと予想されたため、0.50 V で 1 時間の定電位電解によって一度 CeNi₂ を形成させた後、0.65 V、0.80 V、1.40 V、2.00 V に電位を保持し、試料を作成した。図 4 に 0.65 V で 1 時間の定電位電解により得られた試料の XRD パターンと断面 SEM 像を示す。CeNi₃ 合金膜の形成を確認することができた。さらに、0.80 V で 1 時間の定電位電解を行い、試料を作成したところ、得られた試料の XRD パターンと断面 SEM 像から、Ce₂Ni₇ 合金膜の形成が確認できた(図 5)。さらに、1.40 V では、CeNi₅ の形成を確認した。2.00 V で保持した試料からは、Ce-Ni 合金の形成は観測されず、多孔質構造を有する Ni 膜が形成していることがわかった(図 6)。以上の結果と Ce-Ni 二元系状態図とを併せて考えると、電位プラトーと二相共存状態の対応は、0.54 V : (CeNi₂ + CeNi₃), 0.72 V : (CeNi₃ + Ce₂Ni₇), 1.19 V : (Ce₂Ni₇ + CeNi₅), 1.64 V : (CeNi₅ + Ni) であることがわかった。

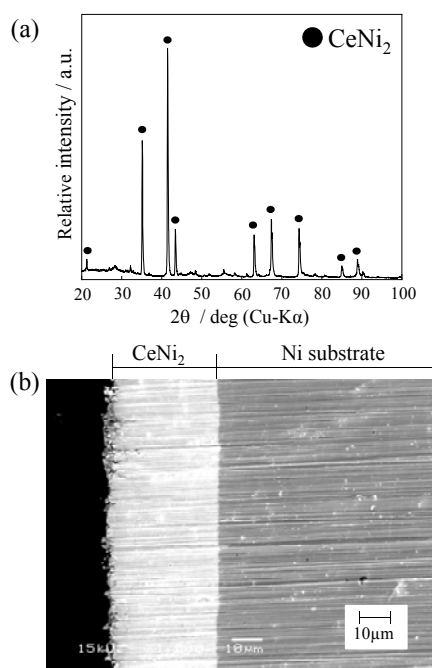


図3 0.50 V で 1 時間の定電位電解により形成した Ce-Ni 合金の(a)XRD パターンと (b)断面 SEM 像. 浴: LiCl-KCl-CeCl₃ (0.50 mol%). 温度: 723 K.

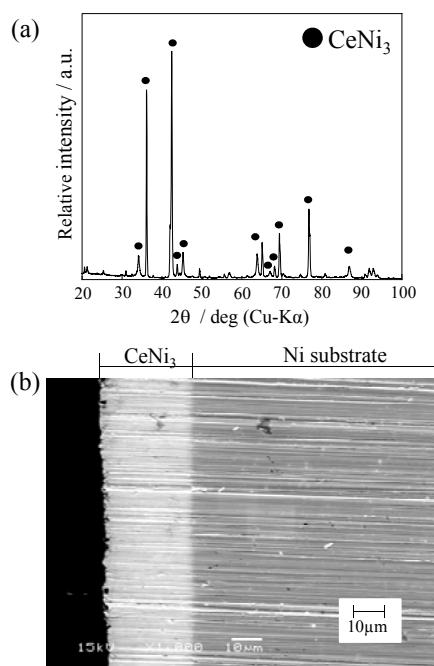


図4 一度 0.50 V で 1 時間の定電位電解により CeNi₂ を形成させた後、0.65 V で 1 時間の定電位電解により形成した Ce-Ni 合金の(a)XRD パターンと (b)断面 SEM 像. 浴: LiCl-KCl-CeCl₃ (0.50 mol%). 温度: 723 K.

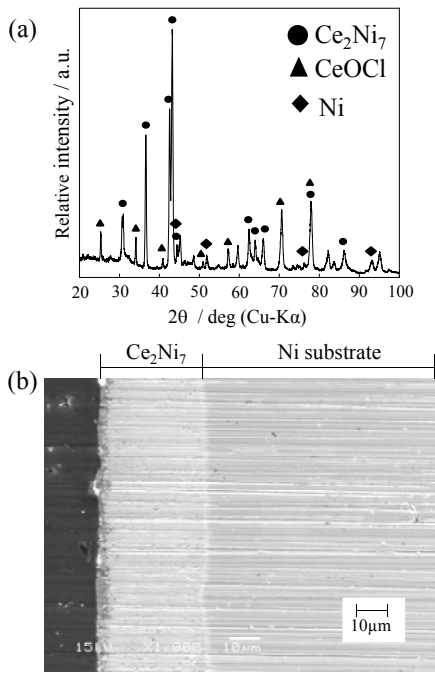


図5 一度 0.50 V で 1 時間の定電位電解により CeNi_2 を形成させた後、0.80 V で 1 時間の定電位電解により形成した Ce-Ni 合金の (a) XRD パターンと (b) 断面 SEM 像。浴：LiCl-KCl-CeCl₃ (0.50 mol%)。温度：723 K。

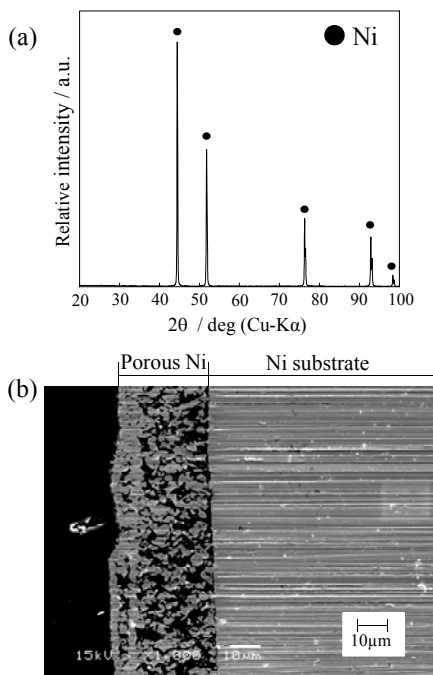


図6 一度 0.50 V で 1 時間の定電位電解により CeNi_2 を形成させた後、2.00 V で 1 時間の定電位電解により形成した多孔質 Ni の (a) XRD パターンと (b) 断面 SEM 像。浴：LiCl-KCl-CeCl₃ (0.50 mol%)。温度：723 K。

②La-Ni 合金

電位と La-Ni 合金相との対応関係を確認するために、Ce-Ni 合金と同様の測定を行った結果、図 7 に示すように、(a) 0.52 V、(b) 0.62 V、(c) 0.75 V、(d) 1.42 V に電位プラトーが観測された。これらの電位プラトーも、組成の異なる La-Ni 合金相の共存状態に対応すると考えられる。

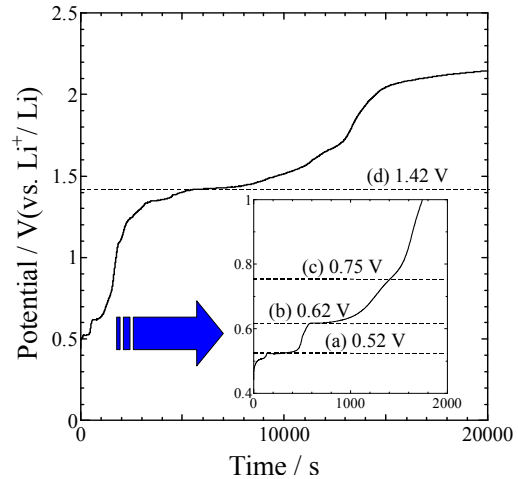


図7 熔融 LiCl-KCl-LaCl₃ (0.50 mol%) 中における定電位電解による La 析出後の電極の開回路電位の経時変化。温度：723 K。定電位電解：0.40 V、60 秒間。

これらの結果を踏まえて、Ni 電極を用いて、0.48 V で 1 時間の定電位電解を行った。得られた試料の XRD パターンから $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ の合金相を確認することができた。また、試料の断面 SEM 観察の結果図 8 から、5 μm 程度の密着性の良い緻密な $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ 薄膜が形成していることがわかった。

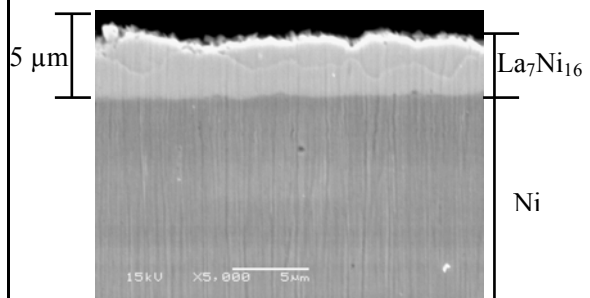


図8 0.48 V で 1 時間の定電位電解により形成した La-Ni 合金の断面 SEM 像。浴：LiCl-KCl-LaCl₃ (0.50 mol%)。温度：723 K。

一方、他の合金相の形成を検討するために、一度 0.48 V で 1 時間の定電位電解を行い、緻密な $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ 薄膜を形成させた後、0.58 V、0.68 V でそれぞれ 1 時間、1.00 V、1.80 V

でそれぞれ 2 時間保持し、試料を作成した。得られた試料の相の同定を XRD 分析した結果、0.58 V では LaNi_3 、0.68 V では La_2Ni_7 、1.00 V では LaNi_5 、1.80 V では Ni へ相変化していることがわかった。また、断面 SEM 観察の結果から、形成させた LaNi_5 、Ni は多孔質構造に変化していることがわかった(図 9, 10)。

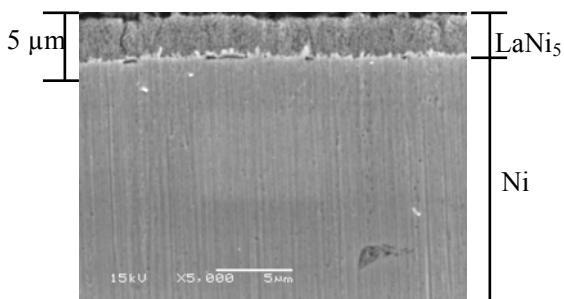


図 9 一度 0.48 V で 1 時間の定電位電解により $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ を形成させた後、1.00 V で 2 時間の定電位電解により形成した La-Ni 合金の断面 SEM 像。浴：LiCl-KCl-LaCl₃ (0.50 mol%)。温度：723 K。

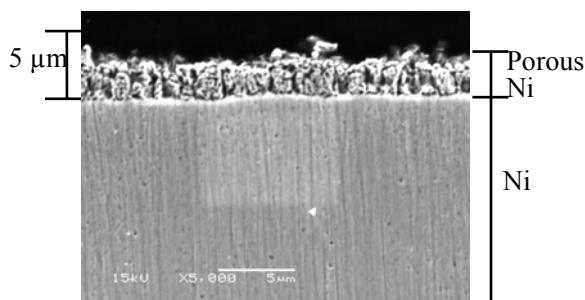


図 10 一度 0.48 V で 1 時間の定電位電解により $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ を形成させた後、1.80 V で 2 時間の定電位電解により形成した多孔質 Ni の断面 SEM 像。浴：LiCl-KCl-LaCl₃ (0.50 mol%)。温度：723 K。

以上の結果から、電位プラトーと二相共存状態の対応は、0.52 V : ($\text{La}_7\text{Ni}_{16} + \text{LaNi}_3$)、0.62 V : ($\text{LaNi}_3 + \text{La}_2\text{Ni}_7$)、0.75 V : ($\text{La}_2\text{Ni}_7 + \text{LaNi}_5$)、1.42 V : ($\text{LaNi}_5 + \text{Ni}$) であることがわかった。

③Nd-Ni 合金

上記と同様の調査を Nd-Ni 合金についても行った結果、電位プラトーと二相共存状態の対応は、0.62 V : ($\text{NdNi}_2 + \text{NdNi}_3$)、0.79 V : ($\text{NdNi}_3 + \text{Nd}_2\text{Ni}_7$)、0.87 V : ($\text{Nd}_2\text{Ni}_7 + \text{NdNi}_5$)、1.16 V : ($\text{NdNi}_5 + \text{Ni}$) であることがわかった。

Dy-Ni 合金については過去に本研究者らが報告しているため、成果から省く。

(2) 合金の成長速度

723 K での各合金の成長速度を求めるために、 CeNi_2 、 LaNi_2 、 NdNi_2 の形成電位で数時間の定電位電解を行い、複数の試料を作成した。得られた試料の断面 SEM から、成長速度は CeNi_2 が $23.1 \mu\text{m h}^{-1}$ 、 LaNi_2 が $2.9 \mu\text{m h}^{-1}$ 、 NdNi_2 が $9.8 \mu\text{m h}^{-1}$ であることが明らかになった。それぞれ合金の融点よりも 200-300 K ほど低い実験温度にしては高い成長速度であったが、以前本研究者らによって報告された DyNi_2 の成長速度 $28.2 \mu\text{m h}^{-1}$ と比較すると、低かった。

(3) 希土類金属の相互分離

①Ce と La の分離

La、Ce の分離・回収に適した電解条件を検討するために、熔融 LiCl-KCl 中に La と Ce イオンを 0.50 mol% 添加した系において Ni 板を用いて 0.50~0.60 V で定電位電解を行い試料を作成した。得られた試料を酸溶解した後に ICP 測定し、各元素の析出量を算出した結果、試料中の Ce/La の質量比は、0.51-0.53 V で約 84 を示し、適切な電位に保持すれば Ce を高い選択性で分離できることが示された(図 11)。

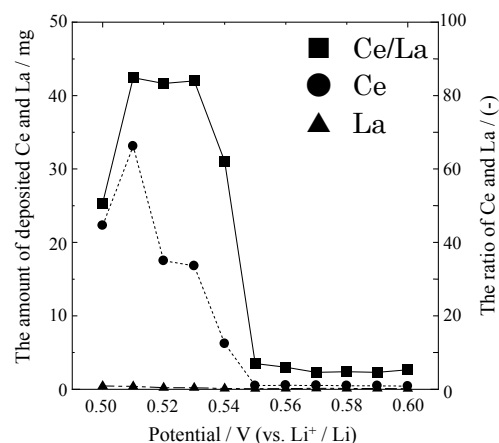


図 11 熔融 LiCl-KCl-CeCl₃-LaCl₃ 中において定電位電解により作成した合金中の Ce、La の析出(合金化)量および Ce/La 比と電解電位との関係。温度：723 K。

②Dy と Nd の分離

Dy、Nd の分離・回収に適した電解条件を検討するために、熔融 LiCl-KCl 中に Dy と Nd イオンを 0.50 mol% 添加した系において、Ni 電極を用いて 0.55~0.85 V で定電位電解を行い試料を作製した。得られた試料を酸溶解した後に ICP 測定し、各元素の析出量を算出した結果、試料中の Dy/Nd の質量比は、0.65 V で最大値である約 72 を示し、適切な電位に保持すれば Dy を高い選択性で分離できることが示された(図 12)。

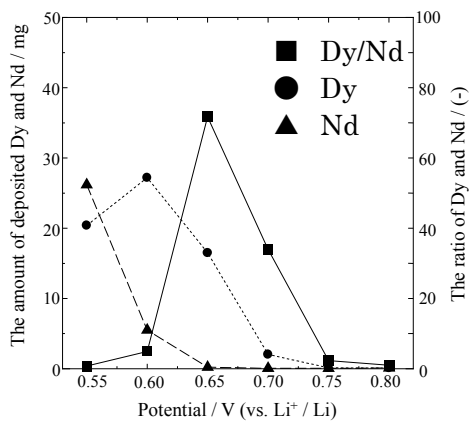


図 12 溶融 LiCl-KCl-DyCl₃-NdCl₃ 中において定電位電解により作成した合金中の Dy、Nd の析出(合金化)量および Dy/Nd 比と電解電位との関係。温度：723 K.

このことから、Ni 電極を用いれば Ce と La、さらに Dy、Nd イオンの混在する塩化物溶融塩中から Ce のみ、および Dy のみを選択的に回収できることが明らかになり、希土類金属の相互分離の可能性も示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

①小西宏和、小野英樹、野平俊之、大石哲雄、溶融塩電解と合金隔膜を用いた希土類金属の選択的分離、溶融塩および高温化学、査読無、54 巻、1 号、(2011)、21-28

②H. Konishi, Y. Yoshihara, H. Ono, T. Usui, T. Oishi and T. Nohira, Electrochemical Formation and Phase Control of La-Ni Alloy Films in LiCl-KCl Eutectic Melts, Journal of JSEM (Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics), 査読有, 10(Special issue), (2010), 215-220

③大石哲雄、小西宏和、野平俊之、田中幹也、碓井建夫、溶融塩電解と合金隔膜を用いた希土類金属の分離回収プロセス、化学工学論文集、査読有、36 巻、4 号、(2010)、299-303

[学会発表] (計 7 件)

①小西宏和、西浦正樹、小野英樹、大石哲雄、野平俊之、溶融塩電解と合金隔膜を用いた Dy と Nd の選択的分離、電気化学第 78 回大会、2011. 3. 30、横浜国立大学

②小西宏和、小野英樹、野平俊之、大石哲雄、溶融塩電解と合金隔膜を用いた希土類金属の選択的分離、第 174 回溶融塩委員会、2011. 1. 27、大阪大学

③小西宏和、稲垣史紀、碓井建夫、小野英樹、大石哲雄、野平俊之、「溶融塩電解と合金隔膜を用いた Dy の選択的分離、第 42 回溶融塩化学討論会、2010. 9. 10、ロワジュールホテル函館

④小西宏和、一色信太郎、碓井建夫、小野英樹、大石哲雄、野平俊之、電気化学インプラネーション/ディスプレイネーションを利用した希土類金属の分離、電気化学秋季大会、2010. 9. 2、神奈川工科大学

⑤小西宏和、溶融塩電気化学プロセスを用いた希土類金属の分離回収(研究奨励賞受賞講演)、(社)日本鉄鋼協会 第 159 回春季講演大会、2010. 3. 29、筑波大学

⑥小西宏和、碓井建夫、大石哲雄、野平俊之、電気化学インプラネーション/ディスプレイネーションを利用した希土類金属分離・回収プロセスの初期検討(溶融塩奨励賞受賞)、第 41 回溶融塩化学討論会、2009. 11. 19、京大会館

⑦小西宏和、吉原幸秀、碓井建夫、大石哲雄、野平俊之、電気化学インプラネーション/ディスプレイネーションによる La-Ni 合金薄膜の形成、電気化学秋季大会、2009. 9. 11、東京農工大学

6. 研究組織

(1) 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