

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25281047

研究課題名(和文) 溶融塩電解と低融点液体金属を用いた希土類金属の分離・回収プロセス

研究課題名(英文) Separation and recovery process for rare earth metals using molten salt electrolysis and liquid metals

研究代表者

小西 宏和 (Konishi, Hirokazu)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60379120

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円

研究成果の概要(和文)：溶融塩電解と液体金属を用いた希土類金属の分離・回収プロセスの確立を目指し、450 の溶融LiCl-KCl-DyCl₃-NdCl₃中で液体Zn、Sn、Bi電極を用いて電解を行ったところ、Dy-Nd-Zn、Dy-Nd-Sn、Dy-Nd-Bi合金を形成させることができた。合金中のDy/Nd質量比はZnとBiで約2となり、DyとNdの高精度な相互分離は難しいことがわかった。また、溶融塩中の希土類金属とFeは液体金属電極中の存在位置又は電位によって分離できることがわかった。一方、液体Snに浸漬したNd-Fe-B永久磁石を陽極に用いて電解を行ったところ、DyとNdが溶融塩中に溶出することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We proposed new separation and recovery process for rare earth metals using molten salt electrolysis and liquid metals. The alloy samples were prepared by potentiostatic electrolysis using liquid Bi, Sn and Zn electrodes in molten LiCl-KCl added DyCl₃ and NdCl₃ at 723 K. The formation of Dy-Nd-Zn, Dy-Nd-Sn, Dy-Nd-Bi alloys were confirmed. The atomic ratios of Dy/Nd in Bi, Zn alloy samples were about 2. Rare earth and Fe could be separated by controlling the area of liquid electrodes or applied potential. Dy and Nd of Nd-Fe-B magnets in liquid Sn electrodes could be dissolved into the molten salt as RE ions.

研究分野：環境学

キーワード：リサイクル 希土類金属 溶融塩 液体金属 電解プロセス

1. 研究開始当初の背景

2009～2011 年度において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、新規なプロセスとして、溶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[希土類金属の回収方法，特願 2009-111503，特開 2009-287119]。このプロセスは、本申請者らが溶融塩中で希土類-遷移金属合金の電解形成を研究する過程において見出した、特定の合金相のみが極めて高速に形成する現象および形成した合金を陽分極したときに希土類金属のみが高速かつ選択的に溶出する現象を応用したものである。陽極に希土類磁石、陰極にモリブデンまたは鉄等の合金母材、隔膜に希土類-遷移金属合金隔膜（バイポーラー電極）を用いて溶融塩電解を行うと、陽極中の希土類金属はイオンへと陽極溶解され、隔膜の陽極室側表面で還元されて合金を形成する。さらに合金隔膜中を高速拡散して陰極室側表面でイオンとして陰極室へ溶解し、最終的に陰極上で回収される。一方、不純物の大部分は陽極に残留するか、一部溶解しても希土類合金隔膜の陽極室側表面に析出するに留まるため簡単に分離できる。しかし、このプロセスでは電解を長時間続けると、使用している合金隔膜が破損する可能性がある。また、隔膜に使用する合金の種類によっては、希土類金属の固相内拡散が進行しにくい可能性もある。

そこで、本研究では合金隔膜を使用せず、低融点液体金属を電極として用いて、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する。動作原理を図 1 に模式的に示す。

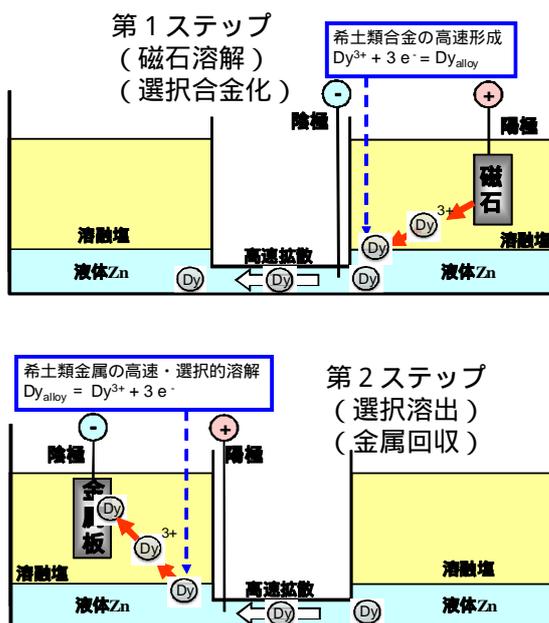


図1 溶融塩電解と低融点液体金属を用いた希土類金属の分離・回収の原理

先ほど同様、陽極に希土類磁石を用いて、陰極には液体金属(Zn, Sn, Bi)電極を用いて溶融塩電解を行うと、陽極中の希土類金属はイオンへと陽極溶解され、液体金属表面で還元されて合金を形成し、液体合金となる(第1ステップ)。さらに電解を行うと、液体金属中を高速拡散して陰極室側表面でイオンとして陰極室へ溶解し、最終的に陰極上で回収される(第2ステップ)。このプロセスでは、液体金属を希土類金属の拡散媒体の電極として使用するため、金属の強度を考慮する必要がない。また、液体中の元素の拡散であるため、固体中の拡散よりも格段に速いことが期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、溶融塩電解と低融点液体金属を用いた希土類金属の分離・回収プロセスの確立を目指し、比較的データの豊富な塩化物系溶融塩における基礎研究により、希土類金属と低融点液体金属との高速合金化および溶融塩と低融点液体金属との界面での反応機構の解明を行い、希土類金属の分離・回収に適した低融点液体金属、電解条件の最適化を行った。

3. 研究の方法

まず、Nd-Fe-B 永久磁石に約 20%含まれている Nd、約 5～10%含まれている Dy を取り上げ、1 種類の希土類金属イオンが共存する系での固体・液体 Zn 合金と液体 Sn, Bi 合金の形成を検討した。溶媒には共融組成の LiCl-KCl (58.5:41.5 mol%、融点 352) 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 200 で数日間真空乾燥させた後、Ar 雰囲気下で溶融した。実験前には Ar バブリングを数時間行い、浴温度 380 , 450 で実験を行った。各金属イオン源として、 $DyCl_3$ 、 $NdCl_3$ 、 $FeCl_2$ (高純度化学研究所、99.9%) を 0～0.50 mol% 適宜添加した。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 × 1 mm、99.95%)、Ni, Zn 線(いずれも、ニラコ、5 mm × 1 mm、99%)、あるいは Ni, Zn 板(いずれも、ニラコ、20 mm × 5 mm × 0.2 mm、99%)、坩堝に入れた粒状の Zn, Sn, Bi (和光純薬工業、特級試薬) 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 × 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、電氣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、Ni 線上に電析させた Li と浴中の Li^+ の平衡電位を基に較正した。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 2 と図 3 に示す。反応容器はパイレックス製のものを使用した。反応容器内は、Ar ガスを流すことにより、内部を不活性雰囲気にした。つばには、高純度アルミナ製のものを用いた。電解で作製した合金については、各元素の析出量を ICP 分析により算出し、Dy と Nd の相互分離可能な電解条件を検討した。

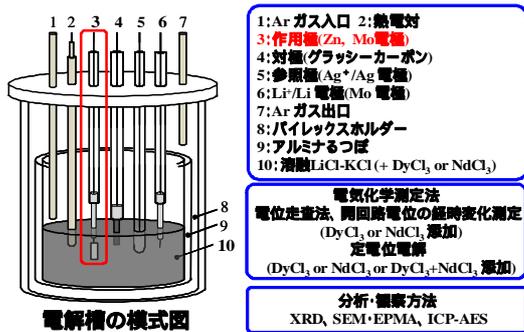


図 2 固体 Zn 電極を用いた実験の装置

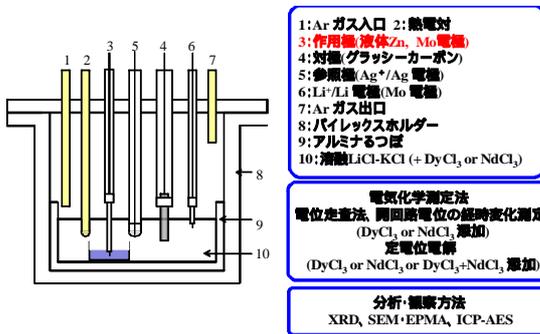


図 3 液体 Zn, Sn, Bi 電極を用いた実験の装置

4. 研究成果

(1) 固体 Zn 電極を用いた Dy と Nd の分離

380 の溶融 LiCl-KCl 中に DyCl₃、NdCl₃ を 0.50 mol% 添加し、走査速度 0.050 V s⁻¹ で得られたサイクリックボルタモグラムを比較した(図 4)。DyCl₃ を添加した系で Zn を作用極に用いた場合、Dy-Zn 合金の形成に起因する小さなカソード電流が 1.10 V 付近から流れ始める。一方、NdCl₃ を添加した場合、Nd-Zn 合金の形成を示唆する大きなカソード電流が 1.20 V 付近から流れ始め、0.60 V までの電位領域においては DyCl₃ を添加した際よりも大きなカソード電流が流れた。このことから、Dy と Nd の混在する系において固体 Zn 電極を 0.60 ~ 1.20 V に保持すれば、Nd との合金化が優先的に進行すると考えられる。

サイクリックボルタメトリーの結果を踏まえて、DyCl₃、NdCl₃ をいずれも 0.50 mol% 添加した LiCl-KCl 系溶融塩において、固体 Zn 電極を用いて定電位電解により作製した合金を溶解、ICP 測定することにより各元素の析出量を算出した。結果を図 5 に示す。1.00 V で 1 時間の定電位電解により得られた

合金試料中の Nd/Dy の質量比は約 3.3 となることがわかった。以上の結果から、Nd が優先的に析出する電位 (1.00 V) を明らかにした。以上のことを踏まえると、Dy と Nd の混在する系において固体 Zn 電極を 1.0 V に保持すれば、Nd との合金化が優先的に進行すると考えられる。

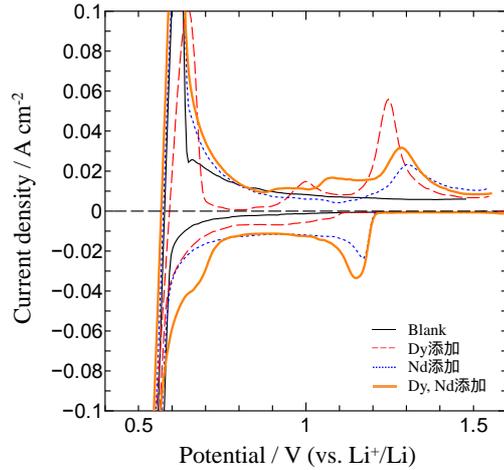


図 4 溶融 LiCl-KCl 中に DyCl₃ (0.50 mol%)、NdCl₃ (0.50 mol%) 添加した系における Zn 電極のサイクリックボルタモグラム。温度：380 。電位走査速度：0.050 V s⁻¹。

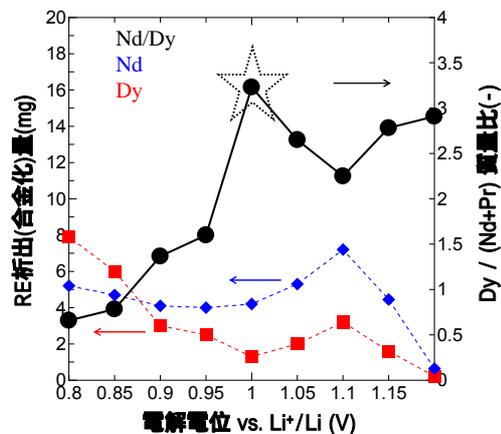


図 5 溶融 LiCl-KCl 中に DyCl₃、NdCl₃ (各 0.50 mol%) 添加した系において定電位電解により作製した合金中の各元素の析出(合金化)量および Nd/Dy 比と電解電位との関係。温度：380 。

(2) 液体 Zn 電極を用いた Dy と Nd の分離

液体 Zn 電極を用いて Dy と Nd を分離できる電解条件を検討するために、450 の溶融 LiCl-KCl 中に DyCl₃、NdCl₃ を 0.50 mol% 添加し、走査速度 0.050 V s⁻¹ で得られたサイクリックボルタモグラムを比較した(図 6)。DyCl₃ および NdCl₃ を添加した系で Zn を作用極に用いた場合、どちらも Zn 合金の形成に起因する大きなカソード電流が 1.10 V 付近から流れ始める。また、そのカソード電流は DyCl₃ を添加した方が大きなカソード電流が流れた。以上の結果から、Dy と Nd の混在す

る系において液体 Zn 電極を 1.10 V より卑な電位に保持すれば、Dy との合金化が優先的に進行すると考えられる。

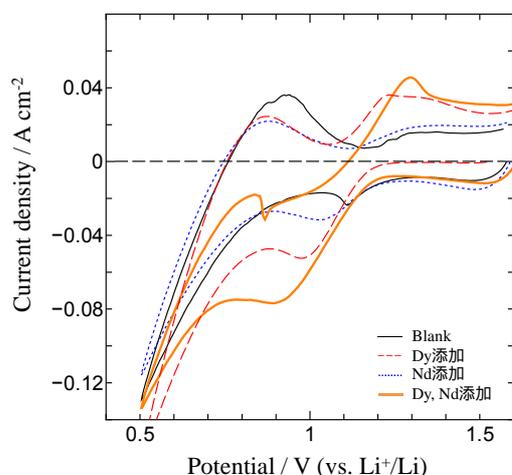


図6 溶融 LiCl-KCl 中に DyCl_3 (0.50 mol%), NdCl_3 (0.50 mol%) 添加した系における液体 Zn 電極のサイクリックボルタモグラム。温度：450。電位走査速度：0.050 V s⁻¹。

サイクリックボルタメトリーの結果を踏まえて、 DyCl_3 、 NdCl_3 をいずれも 0.50 mol% 添加した LiCl-KCl 系溶融塩において、液体 Zn 電極を用いて 0.60 V、0.80 V、1.00 V、1.20 V で定電位電解を 1 時間行い、試料を作製した。得られた EDX 分析の結果から析出した Dy と Nd は Zn と合金化しており、その Dy/Nd の原子量比は、最大約 2 程度であることがわかった。

一方、 DyCl_3 、 NdCl_3 、 FeCl_2 をいずれも 0.50 mol% 添加した LiCl-KCl 系溶融塩において、液体 Zn 電極を用いて 0.80 V、1.00 V で定電位電解を 1 h 行い、試料を作製した。得られた断面 XRF マッピング像および EDX の結果から、Dy と Nd が Zn 電極の上部に存在していた。下部には Fe が多く存在していた。EDX 分析の結果から、下部には Dy はほとんど存在しなかった。EDX 分析の結果から析出した Dy と Nd は Zn と合金化しており、その Dy/Nd の原子量比は、約 1.3 程度であった。また、1.0 V の試料の XRF マップ分析結果から、Dy と Nd が Zn 電極の上部に少量存在していた。EDX 分析の結果から析出した Dy と Nd は Zn と合金化しており、その Dy/Nd の原子量比は、約 1.4 程度であった。一方、0.80 V と同様に下部には Fe が多く存在している。

以上のことを踏まえると、Dy、Nd と Fe の混在する系において液体 Zn 電極を用いた場合、Dy と Nd の相互分離は難しいが、希土類金属と Fe とは液体 Zn 電極内の存在位置あるいは電位によって分離できる可能性が示唆された。

(3) 液体 Sn 電極を用いた Dy と Nd の分離
液体 Sn 電極を用いて、 DyCl_3 を 0.50 mol% 添

加した浴、 NdCl_3 を 0.50 mol% を添加した浴、 DyCl_3 と NdCl_3 をともに 0.50 mol% 添加した浴で走査速度 0.050 V s⁻¹ でサイクリックボルタメトリーを行い得られた結果を図 7 に示す。 DyCl_3 を添加した場合、1.20 V 付近より大きなカソード電流が生じた。これは Dy-Sn 合金の形成により生じたことが示唆される。 NdCl_3 を添加した場合、1.20 V 付近より大きなカソード電流が生じた。これは Nd-Sn 合金の形成により生じたことが示唆される。 DyCl_3 と NdCl_3 をともに添加した場合、 DyCl_3 および NdCl_3 をそれぞれ添加し、得られたサイクリックボルタモグラムを合成したカソード電流の挙動を確認した。

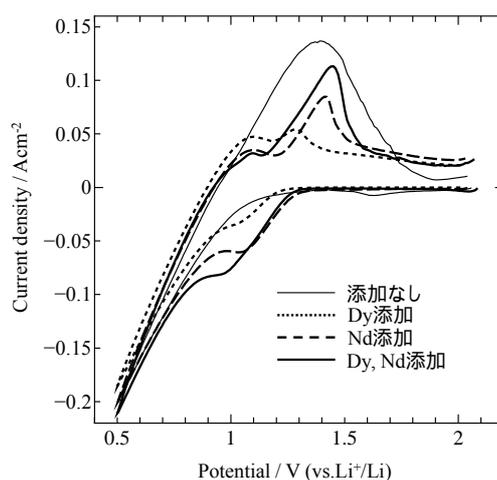


図7 溶融 LiCl-KCl 中に DyCl_3 (0.50 mol%), NdCl_3 (0.50 mol%) 添加した系における液体 Sn 電極のサイクリックボルタモグラム。温度：450。電位走査速度：0.050 V s⁻¹。

DyCl_3 、 NdCl_3 をともに 0.50 mol% 添加した浴中において液体 Sn 電極を用いて 0.50 V、0.60 V、0.70 V、0.75 V で定電位電解を 0.5 時間行い、試料を作製した。得られた試料を XRF および SEM により分析した。いずれの試料においても XRF マップ分析結果より Dy、Nd とともに試料上部に存在していた。また、Nd の濃度が低い NdSn_3 合金が形成したことが示唆された。ほとんどの合金試料において Nd が優先的に合金化しており、Nd/Dy の原子量比は 0.60 V において最大で約 2.08 程度であることがわかった。

一方、 NdCl_3 、 FeCl_2 をともに 0.50 mol% 添加した浴中において液体 Sn 電極を用いて、まず Fe を回収するために 1.42 V で 17.5 時間の定電位電解を行った。EDX による定量分析結果から、1.42 V において Nd がほとんど存在せず、Fe が多く回収できたことが確認された。

以上のことを踏まえると、Dy、Nd と Fe の混在する系において液体 Sn 電極を用いた場合、Zn の場合と同様、Dy と Nd の相互分離は難しいが、希土類金属と Fe とは液体 Sn 電極内の存在位置あるいは電位によって分離できる可能性が示唆された。

(4) 液体 Bi 電極を用いた Dy と Nd の分離
 DyCl_3 、 NdCl_3 をそれぞれ0.50 mol%添加した浴中において、作用極に液体Bi電極を用いて走査速度 0.05 V s^{-1} でサイクリックボルタノメトリーを行った。得られた結果を図8に示す。1.20 Vからカソード電流が生じ、これは Dy, Nd-Bi 合金形成に起因するものであると示唆される。また、 DyCl_3 、 NdCl_3 をともに添加し得られたカソード電流密度は、それぞれ添加し得られたものを合成した値とほぼ一致した。以上の結果から、723 Kの熔融 LiCl-KClにおいて、Dy, Nd-Bi合金形成の可能性が示唆された。特に、Nd-Bi合金形成に起因するカソード電流密度の方が $0.90 \text{ V} \sim 1.20 \text{ V}$ で大きいため、Nd-Bi合金が選択的に形成することが示唆された。

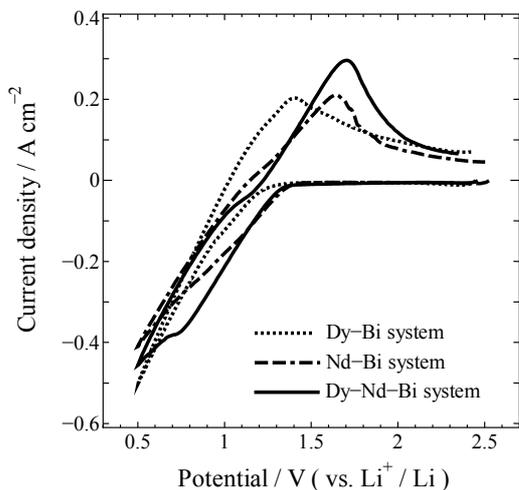


図8 熔融 LiCl-KCl 中に DyCl_3 (0.50 mol%)、 NdCl_3 (0.50 mol%) 添加した系における液体 Bi 電極のサイクリックボルタノグラム。温度：450。電位走査速度： 0.050 V s^{-1} 。

サイクリックボルタノメトリーの結果を踏まえて、各電位において1時間の定電位電解により試料を作製したところ、 $0.50 \text{ V} \sim 0.90 \text{ V}$ では、Dy-Nd-Bi合金を形成させることができた。また、もっとも卑な電位である 0.50 V ではDy/Ndの質量比が1.92となり、Dy量が比較的多い合金を作製することができた。一方、 0.90 V ではNd/Dyの質量比は1.36となり、Nd量が比較的多い合金を作製することができた。

(5) Nd-Fe-B永久磁石からの希土類金属のアノード溶出

450 の熔融 LiCl-KCl 中において、液体 Sn に浸漬した Nd-Fe-B 永久磁石を陽極として用いて、定電位電解によって Dy と Nd のアノード溶出を検討した。電解条件は 2.10 V で 18 時間とした。電解後、得られた試料はどの分析領域でも Dy、Nd が認められず、電解により希土類金属が熔融塩中に完全に溶出した。

一方、無電解で液体 Sn 中の Nd-Fe-B 永久

磁石からの Dy と Nd の溶出を検討するために、液体 Sn に浸漬した Nd-Fe-B 永久磁石を Ar 雰囲気下で浴中に 75 時間保持した。得られた試料の断面 XRF マッピング像および定量分析結果から、浴中に保持することで無電解でも液体 Sn を解して磁石から Dy と Nd が溶出したことがわかった。

(6) 結論

本研究では、熔融塩電解と低融点液体金属 Zn, Sn, Bi を用いた希土類金属の分離・回収プロセスの確立を目指し、比較的データの豊富な塩化物系熔融塩における基礎研究により、希土類金属の分離・回収に適した低融点液体金属、電解条件の最適化を行った。

DyCl_3 、 NdCl_3 をいずれも 0.50 mol% 添加した 380 の LiCl-KCl 系熔融塩において、固体 Zn 電極を用いて定電位電解により作製した合金を溶解、ICP 測定することにより各元素の析出量を算出したところ、 1.00 V で 1 時間の定電位電解により得られた合金試料中の Nd/Dy の質量比は約 3.3 となることがわかった。

Dy, Nd, Fe が各 0.50 mol% 混在する 450 の LiCl-KCl を熔融塩中において液体 Zn 電極を用いて定電位電解を行ったところ、Dy と Nd の相互分離は難しいが、レアアースと Fe は液体 Zn 電極内の存在位置あるいは電位によって分離できる可能性が示唆された。

DyCl_3 と NdCl_3 をいずれも 0.50 mol% 添加した 450 の系で、液体 Sn 電極を用いて 0.5 時間の定電位電解により合金を作製したところ、いずれも試料上部で合金形成していることがわかった。さらに、すべての合金試料において Nd が優先的に合金化しており、Nd/Dy の原子量比は 0.60 V において最大となり、約 2.08 程度となることがわかった。

DyCl_3 と NdCl_3 をいずれも 0.50 mol% 添加した 450 の系で、液体 Bi 電極を用いて、1 時間の定電位電解により試料を作製したところ、卑な電位である 0.50 V では Dy/Nd の質量比が 1.92 となり、Dy 量が比較的多い合金を作製することができた。一方、 0.90 V では Nd/Dy の質量比は 1.36 となり、Nd 量が比較的多い合金を作製することができた。

450 の LiCl-KCl 熔融塩において、液体 Sn に浸漬した Nd-Fe-B 永久磁石を陽極として用いて、Dy と Nd のアノード溶出させるために、 2.10 V で 18 時間の定電位電解を行ったところ、Dy と Nd は電解後の電極試料には存在せず、液体 Sn を介して Dy と Nd がすべて熔融塩中に溶出したことがわかった。一方、液体 Sn に浸漬した Nd-Fe-B 永久磁石を浴中で 75 時間保持したところ、実験後の試料の定量分析結果から、無電解でも液体 Sn 中を介して Dy と Nd が一部溶出したことがわかった。

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 6 件)

Hirokazu Konishi, Tetsuo Oishi, Toshiyuki Nohira, Hideki Ono and Eiichi Takeuchi, Dy Permeation through an Alloy Diaphragm Using Electrochemical Implantation and Displantation, ECS Transactions, 査読有, Vol.75, No.15, 2016, pp.105-111.

DOI: 10.1149/07515.0105ecst

Atsushi Kuriyama, Kohei Hosokawa, Hirokazu Konishi, Hideki Ono, Eiichi Takeuchi, Toshiyuki Nohira and Tetsuo Oishi, Electrochemical Formation of RE-Sn (RE=Dy, Nd) Alloys Using Liquid Sn Electrodes in a Molten LiCl-KCl System, ECS Transactions, 査読有, Vol.75, No.15, 2016, pp.341-348.

DOI: 10.1149/07515.0341ecst

Hirokazu Konishi, Hideki Ono, Eiichi Takeuchi, Toshiyuki Nohira and Tetsuo Oishi, Electrochemical Separation of Dy from Nd Magnet Scraps in Molten LiCl-KCl, Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C-Miner. Process. Extr. Metall., 査読有, Vol.125, 2016, pp.216-220.

DOI: 10.1080/03719553.2016.1188482

小西宏和, 野平俊之, 大石哲雄, 希土類磁石スクラップからの希土類金属分離・回収プロセス, 化学工業, 査読無, Vol.66, No.9, 2015, pp.703-707.

Hirokazu Konishi, Hideki Ono, Eiichi Takeuchi, Toshiyuki Nohira and Tetsuo Oishi, Separation of Dy from Nd-Fe-B Magnet Scraps Using Molten Salt Electrolysis, ECS Transactions, 査読有, Vol.64, No.4, 2014, pp.593-600.

DOI: 10.1149/06404.0593ecst

Hirokazu Konishi, Hideki Ono, Eiichi Takeuchi, Toshiyuki Nohira and Tetsuo Oishi, Electrochemical Formation of RE-Zn (RE=Dy, Nd) Alloys in a Molten LiCl-KCl System, ECS Transactions, 査読有, Vol.61, No.28, 2014, pp.19-26.

DOI: 10.1149/06128.0019ecst

[学会発表](計 5 件)

Hirokazu Konishi, Dy Permeation through an Alloy Diaphragm Using Electrochemical Implantation and Displantation, PRiME2016 (230th Meeting of the Electrochem. Soc.), October 4, 2016, Honolulu, Hawaii, US.

Hirokazu Konishi, Electrochemical Formation of RE-Zn (RE=Dy, Nd) Alloys Using Liquid Zn Electrodes in a Molten

LiCl-KCl System, ECS Transactions, ECS Transactions, 229th Meeting of the Electrochem. Soc., June 1, 2016, San Diego, CA, US.

Hirokazu Konishi, Investigation of Dy Permeation through Dy Alloy Diaphragm Using Molten Salt Electrolysis, ECS Transactions, 227th Meeting of the Electrochem. Soc., May 26, 2015, Chicago, IL, US.

Hirokazu Konishi, Separation of Dy from Nd-Fe-B Magnet Scraps Using Molten Salt Electrolysis, ECS Transactions, 226th Meeting of the Electrochem. Soc., October 9, 2014, Cancun, MEXICO.

Hirokazu Konishi, Electrochemical Formation of RE-Zn (RE=Dy, Nd) Alloys in a Molten LiCl-KCl System, ECS Transactions, 225th Meeting of the Electrochem. Soc., May 14, 2014, Orlando, Florida, US.

[図書](計 1 件)

Hirokazu Konishi et al., TMS, Springer, Rare Metal Technology 2017, 2017, pp.93-101.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小西 宏和 (KONISHI, Hirokazu)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 60379120