

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401  
 研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23710092  
 研究課題名（和文） 熔融塩電解と合金化電極を用いた希土類金属の分離・回収条件の確立  
 研究課題名（英文） Separation and Recovery of Rare-Earth Metals  
 Using Molten Salt Electrolysis and Alloy Electrodes  
 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

研究成果の概要（和文）：450℃の熔融 LiCl-KCl 中において希土類金属 Tb、Nd、Pr の分離・回収に適した電解条件を検討した。0.50 mol% の Tb と Nd を添加した系、Tb と Pr を添加した系、Tb と Nd と Pr を添加した系で Ni 電極を用いて最適な電位で電解を行った場合、各分離率（質量比）が Tb/Nd=56、Tb/Pr=41、Tb/(Nd+Pr)=51 となり、Tb を Nd と Pr から高精度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 Tb separation from Nd and Pr, alloy samples were prepared by potentiostatic electrolysis at several potential for 1 h in LiCl-KCl eutectic melts added TbCl<sub>3</sub>, NdCl<sub>3</sub> and PrCl<sub>3</sub> at 723 K. From the results of ICP-AES analysis, the mass ratio of Tb/Nd and Tb/Pr in the alloy sample was found to be 56 and 41 at 0.70 V and 0.68-0.69 V, respectively. Furthermore, the mass ratio of Tb/(Nd+Pr) in the alloy sample was found to be 51 at 0.65 V.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学

キーワード：熔融塩、希土類金属、リサイクル技術、電気化学、分離

## 1. 研究開始当初の背景

熔融塩電解と合金化電極を用いた希土類金属の分離・回収条件の確立を目指し、比較的データの豊富な塩化物系熔融塩 LiCl-KCl における基礎研究により、希土類金属と基板金属との高速合金化機構の解明を行い、希土類金属の分離・回収に適した基板金属、合金組成、電解条件の最適化を行う。

すでに、Dy-Ni、Fe 合金については既によくの知見を得ているが[J. Electrochem. Soc., 148, C506 (2001)、Electrochim. Acta, 47, 3533 (2002)]、基本的には1種類の希土類金属イオンが存在する系での研究である。複数の希土類金属イオンあるいは不純物としての遷移金属イオンが共存する系での実験例はほとんどない。

## 2. 研究の目的

熔融塩電解と合金化電極を用いた希土類金属の分離・回収条件の確立を目指し、比較的データの豊富な LiCl-KCl 系における Tb-Ni 合金の電解形成と Tb の分離について検討した。

## 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。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、Ar 雰囲気下で熔融した。実験前には Ar 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 TbCl<sub>3</sub>、NdCl<sub>3</sub>、PrCl<sub>3</sub> (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×φ1 mm、99.95%)、Ni 線(ニラコ、5 mm×φ1 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×φ5 mm)を用いた。参照極には、比較的安定した電位を示す Ag<sup>+</sup>/Ag 電極を用いた。Ag<sup>+</sup>/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<sup>+</sup>の平衡電位を基に校正した。以下電位はすべてこの Li<sup>+</sup>/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。るつぼには、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、Tb, Nd, Pr-Ni 合金の電解条件による作り分けの可否、および Tb の分離について検討した。

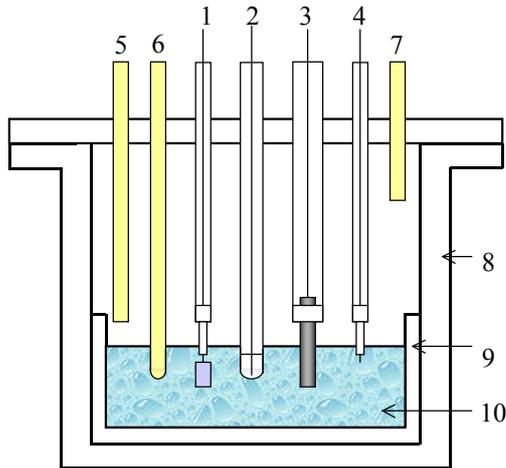


図 1 実験装置の概略図。

- 1: 作用極(Mo, Ni) 2: 参照極(Ag<sup>+</sup>/Ag)
- 3: 対極(グラッシーカーボン)
- 4: Li<sup>+</sup>/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: 高純度アルミナるつぼ
- 10: LiCl-KCl 系溶融塩

#### 4. 研究成果

Tb-Ni 系の状態図によると、実験温度 723 K においては Tb<sub>3</sub>Ni、Tb<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>、TbNi、TbNi<sub>2</sub>、TbNi<sub>3</sub>、Tb<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>、TbNi<sub>5</sub>、Tb<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> の 8 種類の金属間化合物が安定に存在する(図 2)。

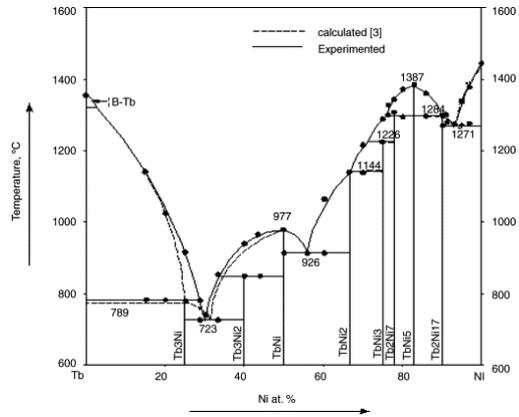


図 2 Tb-Ni 合金の状態図。

##### (1) Ni 電極を用いた Tb の電気化学的挙動

はじめに、TbCl<sub>3</sub> を 0.50 mol% 添加した LiCl-KCl 共融組成塩中で、Tb と合金を形成しないとされる Mo を作用極に用いて、Tb(III)イオンの電気化学的挙動を検討した。得られた典型的なサイクリックボルタモグラムを図 3 に示す。走査速度 0.10 V s<sup>-1</sup> で浸漬電位から卑な方向に電位走査すると、大きなカソード電流が 0.48 V 付近で生じた。Mo が Tb と合金を形成しないことから、ここでの電流は Tb 析出に起因していることが示唆される。

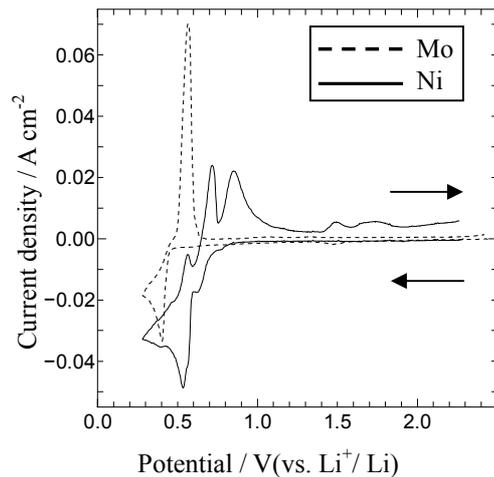


図 3 溶融 LiCl-KCl-TbCl<sub>3</sub> (0.50 mol%) 中における Ni および Mo 電極のサイクリックボルタモグラム。温度: 723 K。電位走査速度: 0.10 V s<sup>-1</sup>。

一方、Ni を作用極に用いた場合、カソード電流が 0.70 V 付近から流れ始めた。ここでのカソード電流は、Mo 電極を用いた際の Tb 析出電位 0.48 V より貴な電位領域で観測されたため、Tb-Ni 合金の形成に起因する可能性がある。また、電位走査方向を反転させると、複数のアノード電流ピークが生じた。これらのアノード電流ピークは、それぞれ複数の異なる Tb-Ni 合金相からの Tb 溶出に起因する可能性がある。

### (2) 開回路電位の経時変化の測定と Tb-Ni 合金相の平衡電位の決定

電位と Tb-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 0.20 V で 300 秒間の定電位電解を行った後、開回路電位の経時変化を測定した。図 4 に示すように、(a)0.66 V、(b)0.80 V、(c)0.95 V、(d)1.56 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 Tb-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、いくつもの合金相が存在していたと判断される。

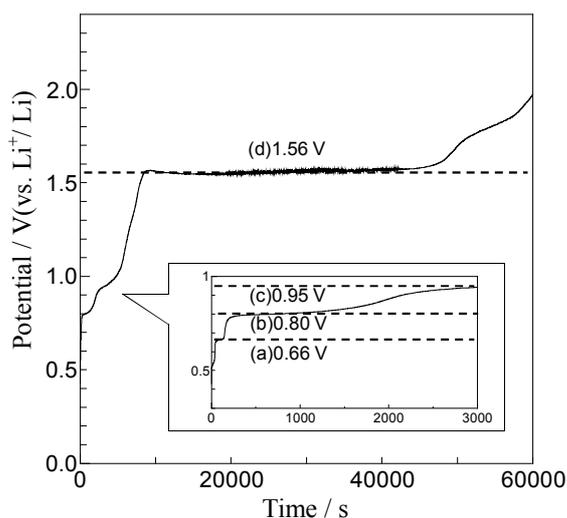


図 4 溶融 LiCl-KCl-TbCl<sub>3</sub> (0.50 mol%) 中における定電位電解による Tb 析出後の電極の開回路電位の経時変化. 温度: 723 K. 定電位電解: 0.20 V, 300 秒間.

### (3) Tb-Ni 合金の電解形成

開回路電位の経時変化の結果を踏まえて、各電位で形成される合金相を確認するために、図 4 の各電位プラトーの前後の電位にあたる 0.60 V、0.70 V、0.90 V、1.20 V、1.60 V で定電位電解を行い、試料を作成した。図 5 と図 6 に 0.60 V、4 時間および 0.70 V、2 時間で定電位電解して得られた試料の XRD パターンと断面 SEM 像をそれぞれ示す。どちらの試料の XRD パターンからも TbNi<sub>2</sub> のピークのみが確認されたことから、Tb 析出電位である

0.48 V から電位プラトー (b) の 0.80 V までの電位領域においてはこの合金相が優先的に形成されることがわかった。

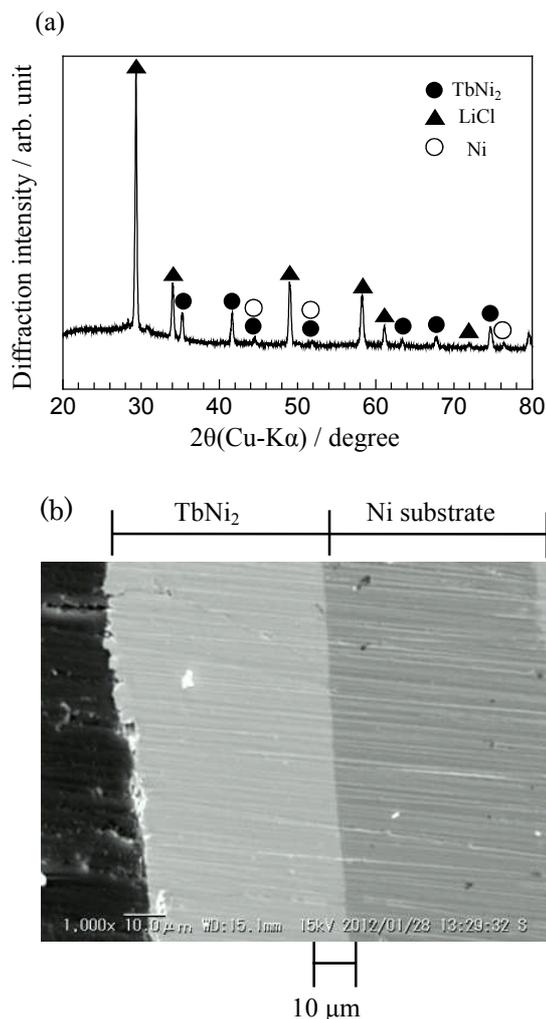
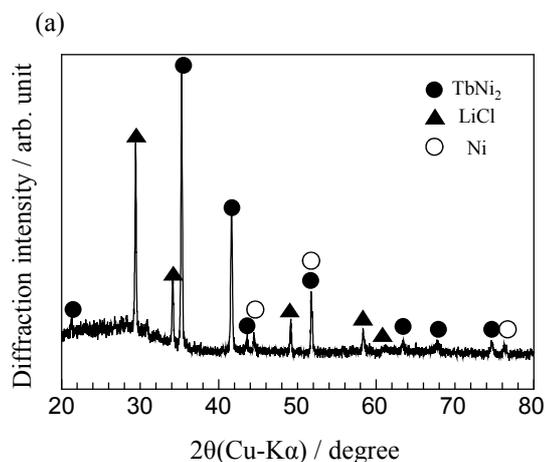


図 5 0.60 V で 4 時間の定電位電解により形成した Tb-Ni 合金の (a) XRD パターンと (b) 断面 SEM 像. 浴: LiCl-KCl-TbCl<sub>3</sub> (0.50 mol%). 温度: 723 K.



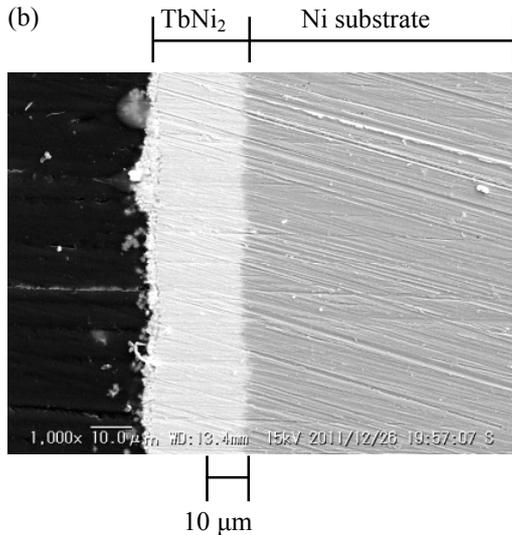


図6 0.70 Vで2時間の定電位電解により形成した Tb-Ni 合金の(a)XRD パターンと(b)断面 SEM 像. 浴: LiCl-KCl-TbCl<sub>3</sub> (0.50 mol%). 温度: 723 K.

今回の実験では電位プラトー(a)0.66 Vに対応する平衡反応を確認することができなかったが、この電位プラトーは Tb-Ni 系の状態図から TbNi と TbNi<sub>2</sub> の二相共存状態に対応すると考えられ、TbNi の相が非常に薄いか分散していたために XRD や SEM で確認できなかったと推測される。

一方 0.90 V、1.20 V、1.60 V では、図3のサイクリックボルタンメトリーの結果からカソード電流が小さく Tb-Ni 合金の形成速度が非常に低いと予想されたため、0.60 Vで1時間の定電位電解によって一度 TbNi<sub>2</sub> を形成させた後、0.90 V、1.20 V、1.60 V に電位を保持し、試料を作成した。図7に0.90 Vで3時間の定電位電解により得られた試料の XRD パターンを示す。XRD パターンから TbNi<sub>3</sub> のピークを確認することができた。図8と図9に1.20 Vと1.60 Vで3時間の定電位電解によって得られた試料の XRD パターンを示す。1.20 V では、TbNi<sub>5</sub> のピークを確認することができた。しかし、1.60 V では、Tb-Ni 合金のピークを確認できず、Ni のピークだけを確認した。これは TbNi<sub>2</sub> 膜から Tb が全て溶出したためであることが示唆された。このことから(b)0.80 Vが TbNi<sub>2</sub> と TbNi<sub>3</sub>、(c)0.95 Vが TbNi<sub>3</sub> と TbNi<sub>5</sub>、(d)1.56 Vが TbNi<sub>5</sub> と Ni の二相共存状態であることが明らかになった。得られた電位と合金相の対応関係から、各電位プラトーにおける平衡反応式は以下のように考えられる。

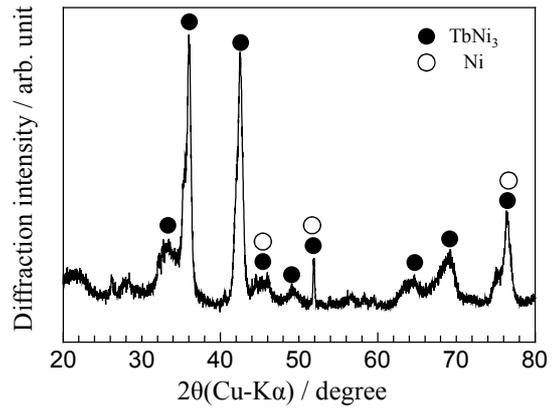
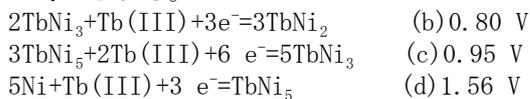


図7 一度 0.60 Vで1時間の定電位電解により TbNi<sub>2</sub> を形成させた後、0.90 Vで3時間の定電位電解により形成した Tb-Ni 合金の XRD パターン. 浴: LiCl-KCl-TbCl<sub>3</sub> (0.50 mol%). 温度: 723 K.

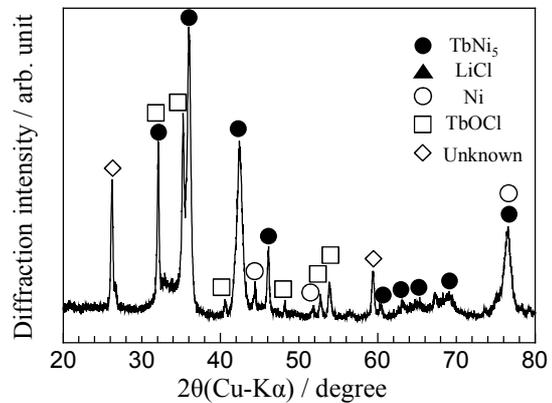


図8 一度 0.60 Vで1時間の定電位電解により TbNi<sub>2</sub> を形成させた後、1.20 Vで3時間の定電位電解により形成した Tb-Ni 合金の XRD パターン. 浴: LiCl-KCl-TbCl<sub>3</sub> (0.50 mol%). 温度: 723 K.

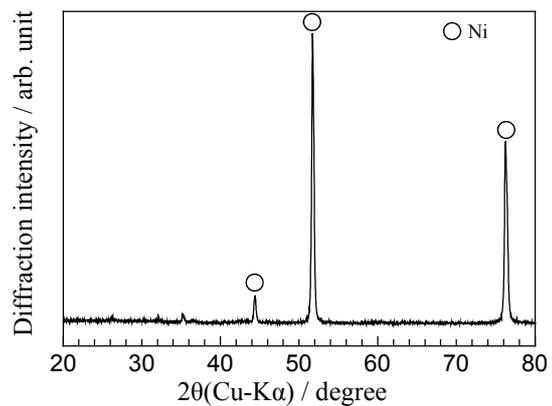


図9 一度 0.60 Vで1時間の定電位電解により TbNi<sub>2</sub> を形成させた後、1.60 Vで3時間の定電位電解により形成した Tb-Ni 合金の XRD パターン. 浴: LiCl-KCl-TbCl<sub>3</sub> (0.50 mol%). 温度: 723 K.

(4) TbNi<sub>2</sub> 合金の成長速度

TbNi<sub>2</sub>の成長速度を検討するために、0.60 V で1、2、3、4時間の定電位電解によって試料を作成し、TbNi<sub>2</sub>の膜厚を測定した。電解時間  $t$  (時間) と形成されたTbNi<sub>2</sub>の膜厚  $h$  ( $\mu\text{m}$ ) との相関を図10に示す。電解時間と膜厚の関係を直線近似すると、TbNi<sub>2</sub>の成長速度は、12  $\mu\text{m}/\text{h}$  となり、以前著者らによって報告されたDyNi<sub>2</sub>の成長速度28  $\mu\text{m}/\text{h}$  と比較すると、0.4倍程度であった。

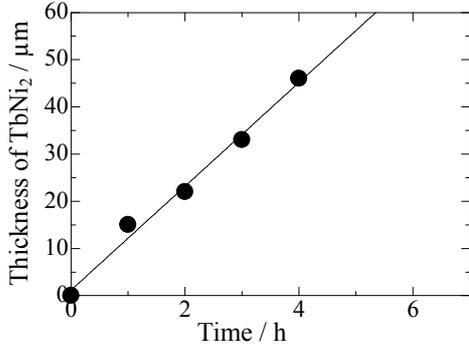


図10 0.60 V で定電位電解により形成した TbNi<sub>2</sub> 合金の膜厚と電解時間の関係. 浴: LiCl-KCl-TbCl<sub>3</sub> (0.50 mol%). 温度: 723 K.

(5) 希土類金属の相互分離

①Tb と Nd の分離

Tb、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 Tb と Nd イオンを 0.50 mol% 添加した系において Ni 板を用いて 0.50~0.80 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、ICP 測定し、各元素の析出量を算出した結果、試料中の Tb/Nd の質量比は、0.70 V で約 56 を示し、適切な電位に保持すれば Tb と Nd を分離できることがわかった(図11)。

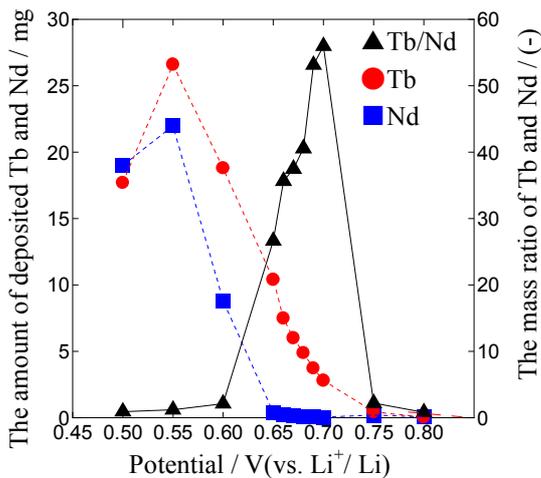


図11 熔融 LiCl-KCl-TbCl<sub>3</sub>-NdCl<sub>3</sub> 中において定電位電解により作成した合金中の Tb、Nd の析出(合金化)量および Tb/Nd 比と電解電位との関係. 温度: 723 K.

②Tb と Pr の分離

Tb、Pr 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 Tb と Pr イオンを 0.50 mol% 添加した系において Ni 板を用いて 0.50~0.80 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、ICP 測定し、各元素の析出量を算出した結果、試料中の Tb/Pr の質量比は、0.68-0.69 V で約 41 を示し、適切な電位に保持すれば Tb と Pr を分離できることがわかった(図12)。

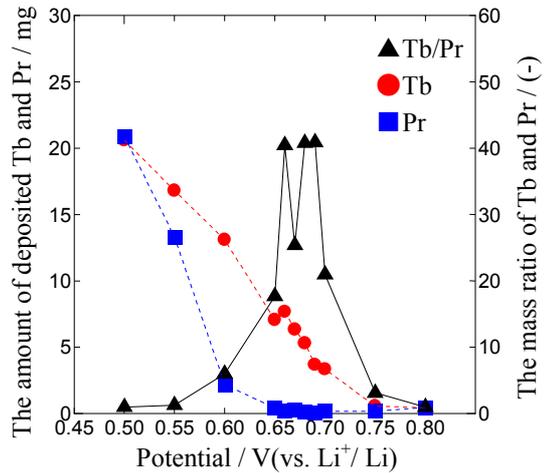


図12 熔融 LiCl-KCl-TbCl<sub>3</sub>-PrCl<sub>3</sub> 中において定電位電解により作成した合金中の Tb、Pr の析出(合金化)量および Tb/Pr 比と電解電位との関係. 温度: 723 K.

③Tb、Nd、Pr の分離

Tb、Nd、Pr 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 Tb、Nd、Pr イオンを 0.50 mol% 添加した系において Ni 板を用いて 0.35~0.90 V で定電位電解を行い試料を作成した。(図13)。

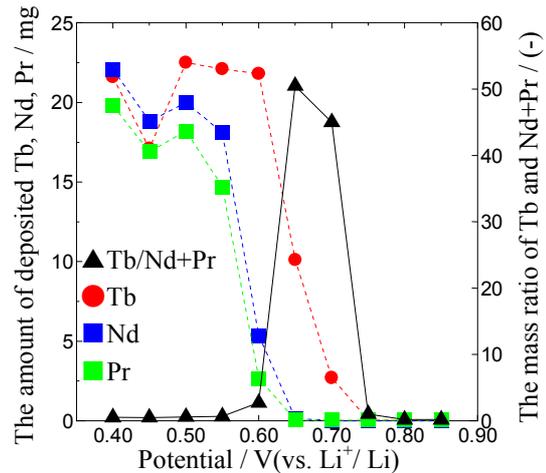


図13 熔融 LiCl-KCl-TbCl<sub>3</sub>-NdCl<sub>3</sub>-PrCl<sub>3</sub> 中において定電位電解により作成した合金中の Tb、Nd、Pr の析出(合金化)量および Tb/(Nd+Pr) 比と電解電位との関係. 温度: 723 K.

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 Tb/Nd+Pr の質量比は、0.65 V で約 51 を示し、適切な電位に保持すれば Tb を Nd と Pr から分離できることがわかった。

このことから、Ni 電極を用いれば Tb、Nd、Pr イオンの混在する塩化物熔融塩中から Tb を分離・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。

#### (6) 結論

熔融塩電解と合金化電極を用いた希土類金属の分離・回収条件の確立を目指し、450℃ の熔融 LiCl-KCl 中における Tb-Ni 合金の電解形成と Tb の分離について以下の結論を得た。

- ① 電位と Tb-Ni 合金相の対応関係から、各電位プラトーにおける平衡反応式を明らかにした。
- ② 電解時間と形成された TbNi<sub>2</sub> の膜厚との関係から、TbNi<sub>2</sub> の成長速度は、12 μm/h であることがわかった。
- ③ TbCl<sub>3</sub> と NdCl<sub>3</sub> あるいは PrCl<sub>3</sub> をいずれも 0.50 mol% 添加した系において、Ni 電極を用いて 0.70 V と 0.68-0.69 V で 1 時間の定電位電解により得られた合金試料中の Tb/Nd と Tb/Pr の質量比はそれぞれ約 56 と 41 となり、適切な電位で保持した場合、Tb と Pr、Tb と Nd を相互分離できることがわかった。
- ④ TbCl<sub>3</sub>、NdCl<sub>3</sub>、PrCl<sub>3</sub> すべて 0.50 mol% 添加した系において、Ni 電極を用いて 0.65 V で 1 時間の定電位電解により得られた合金試料中の Tb/Nd+Pr の質量比は約 51 となり、適切な電位で保持した場合、Tb を Nd と Pr から分離できることがわかった。

#### 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 4 件)

- ① H. Konishi, H. Ono, T. Nohira and T. Oishi, Separation of Dy and Nd (La) Using Molten Salt and an Alloy Diaphragm, ECS Transactions, 査読有, 50(11), (2012), 463-472.
- ② H. Konishi, K. Mizuma, H. Ono, E. Takeuchi, T. Nohira and T. Oishi, Electrochemical Formation of Tb-Ni Alloys in a Molten LiCl-KCl-TbCl<sub>3</sub> System, ECS Transactions, 査読有, 50(11), (2012), 561-569.
- ③ T. Nohira, S. Kobayashi, K. Kondo, K.

Yasuda, R. Hagiwara, T. Oishi and H. Konishi, Electrochemical Formation of RE-Ni (RE=Pr, Nd, Dy) Alloys in Molten Halides, ECS Transactions, 査読有, 50(11), (2012), 473-482.

- ④ H. Konishi, H. Ono, T. Oishi and T. Nohira, "Separation of Dy from Model Magnet Scraps Using Molten Salt Electrochemical Process", Journal of JSEM (Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics), 査読有, 12(Special issue), 2012, 243-248.

[学会発表] (計 4 件)

① H. Konishi, H. Ono, E. Takeuchi, T. Oishi and T. Nohira, Separation of Dy from Nd Magnet Scrap Using Molten Salt and Alloy Diaphragm, Fifth International Congress on the Science and Technology of Steelmaking (ICS2012), October 1-3, 2012, Dresden, Germany.

② H. Konishi, H. Ono, T. Oishi and T. Nohira, Electrochemical Formation of RE Alloys (RE = Dy, Nd) in a Molten LiCl-KCl System and Separation of Dy, Ninth International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (MOLTEN12), May 27-31, 2012, Beijing, China.

③ 小西宏和, 岡田竜太郎, 小野英樹, 竹内栄一, 大石哲雄, 野平俊之, 熔融 LiCl-KCl 中における選択的 Dy 合金化とその Dy(III) 濃度依存性, 電気化学第 79 回大会, 2012 年 3 月 29-31 日, 浜松.

④ 小西宏和, 小野英樹, 大石哲雄, 野平俊之, 「熔融塩電解と合金隔膜を用いた希土類金属の分離」, (社) 日本金属学会 2011 秋季講演大会, 2011 年 11 月 7-9 日, 宜野湾.

[図書] (計 1 件)

- ① 中村崇, 小西宏和 (執筆者の一人), 他多数, (株) 産業調査会 事典出版センター, リサイクル・廃棄物事典, (2012), 536-539.

#### 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