

平成23年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

熔融塩および合金隔膜を用いた廃棄物からの
希土類金属分離・回収プロセスの開発
(K2108, K22068, K2344)

平成24年4月

(研究代表者)	大阪大学	小西宏和
	京都大学	野平俊之
	産業技術総合研究所	大石哲雄

補助事業名	平成23年度環境研究総合推進費補助金 研究事業（平成21年度～平成23年度）
所 管	環境省
国庫補助金	52,920,000円
研究課題名	熔融塩および合金隔膜を用いた廃棄物からの 希土類金属分離・回収プロセスの開発
研究期間	平成21年4月1日～平成24年3月31日
研究代表者名	小西 宏和（大阪大学）
研究分担者名	野平 俊之（京都大学） 大石 哲雄（産業技術総合研究所）

目次

第1章 緒言	1
1.1 研究目的	1
1.2 溶融塩および合金隔膜を用いた新プロセスの原理	1
1.3 研究方法	3
第2章 塩化物系溶融塩における基礎試験	5
2.1 はじめに	5
2.2 実験方法	5
2.3 結果と考察	6
2.3.1 Ni 電極を用いた Dy と La、Fe の分離	6
2.3.2 Ni 電極を用いた Dy と Nd の電気化学的挙動	10
2.3.3 Nd-Ni 合金の電解形成	10
2.3.4 Ni 電極を用いた Dy と Nd の分離	13
2.3.5 Dy-Ni 合金形成速度の Dy(III)イオン濃度依存性	17
2.3.6 Dy-Ni 合金形成速度の温度依存性	22
2.3.7 高電流密度での Dy-Ni 合金形成	24
2.3.8 Cu 電極を用いた Dy と Nd の電気化学的挙動	25
2.3.9 Dy-Cu 合金の電解形成	28
2.3.10 Cu 電極を用いた Dy と Nd の分離	33
2.4 まとめ	34
第3章 フッ化物系溶融塩における基礎試験	36
3.1 はじめに	36
3.2 実験方法	36
3.3 結果と考察	37
3.3.1 サイクリックボルタンメトリー	37
3.3.2 開回路電位測定	38
3.3.3 溶融 LiF-CaF ₂ -NdF ₃ (0.30 mol%)系における Nd-Ni 合金形成	40
3.3.4 溶融 LiF-CaF ₂ -DyF ₃ (0.30 mol%)系における Dy-Ni 合金形成	41
3.3.5 NdF ₃ および DyF ₃ 共存系における(Nd,Dy)-Ni 合金形成	42
3.3.6 (Nd,Dy)-Ni 合金形成における Dy/Ni 比の電位依存性	44
3.3.7 高電流密度での(Nd,Dy)-Ni 合金形成	45

3.4	まとめ	45
第4章	透過実験・実証試験などの応用研究	47
4.1	はじめに	47
4.2	Ni製の箱状電極を用いた原理的な確認	47
4.2.1	実験方法	47
4.2.2	結果と考察	49
4.2.3	まとめ	50
4.3	コバルトとコバルトガラスを用いた試験	50
4.3.1	実験方法	50
4.3.2	結果と考察	51
4.3.3	まとめ	52
4.4	投げ込み式ヒーターを用いた実験	52
4.5	マコール [®] を用いた透過試験－水平配置方式－	53
4.5.1	実験方法	53
4.5.2	結果と考察	55
4.5.3	まとめ	56
4.6	マコール [®] を使った透過実験－鉛直配置方式－	56
4.6.1	実験方法	56
4.6.2	結果と考察	58
4.6.3	まとめ	59
4.7	磁石からの溶出実験	60
第5章	結論	62
	文献	63
	研究発表	64

第1章 緒言

1.1 研究目的

希土類金属は、希土類磁石や水素吸蔵合金、触媒材料、蛍光体をはじめとして様々な産業分野に不可欠な元素であるが、資源の偏在性が高く、元素によっては埋蔵量も非常に限られているなどの理由から、レアメタルの中でも特に供給障害リスクの高い金属と認識されている。そのため、廃棄物からの分離・回収が重要であることは論を待たないが、現状では工程内廃棄物等を対象に一部で行われているに過ぎない。その一因は廃棄物の収集が困難であることだが、技術的な課題も多く残っている。例えば、希土類磁石の主流となっている Nd-Fe-B 磁石には高温での磁力低下を防ぐために Dy などが少量加えられており、Dy の添加量が多いほど高温耐性は向上するが、資源量が少なく高価であることなどから添加量は用途に応じて調整されている。そのため、リサイクルする際は Nd と Dy を相互分離することが望ましいが、これら希土類金属は化学的性質が類似していることから相互分離は困難である。したがって、現状で工程内廃棄物を処理する際には、Nd と Dy の濃度を管理して簡易的な処理を行い上工程に戻す、あるいは多段の溶媒抽出により相互分離するといった対応が取られている。後者の溶媒抽出等を利用したプロセスはいくつか提案されているが、基本的には(1)酸によって全体または希土類金属を選択的に浸出し、(2)必要に応じてろ過して得た溶液から溶媒抽出して希土類金属を相互分離し、(3)炭酸塩や蓆酸塩等で沈澱させ、(4)酸化物等に転換後に熔融塩電解によって希土類金属を回収する方法である^{1,2)}。この方法は、希土類金属の相互分離や不純物の除去が可能であるが、工程が複雑で高コストである。一方、組成が不明で不純物等も多いと予想される廃棄物からのリサイクルを想定した場合、希土類金属の濃度管理はほぼ不可能であり、溶媒抽出を利用した上述のプロセスを適用する場合も現状より更に複雑で高コストにならざるを得ない。

このような背景から、本研究では簡便かつ効率的な希土類金属の分離・回収プロセスの開発を目的として、熔融塩および合金隔膜を用いた新規技術を検討した。

1.2 熔融塩および合金隔膜を用いた新プロセスの原理^{3,4)}

本研究で検討するプロセスの概念図を図 1.1 に示す。まず、希土類金属を含有する廃棄物を陽極に使用し、希土類金属をアノード溶解させる。あるいは、他の手法で得た低品位の希土類化合物を添加する方法も考えられる。これらにより生成した希土類金属イオンを合金隔膜の陽極室側(陰極として作用する)で次式により還元し、希土類合金を形成させるとともに隔膜中を拡散させる。



ここで、RE は希土類金属で熔融塩中では 3 価のイオンとして存在すると仮定しており、M は RE 以外の隔膜の構成元素で主に遷移金属である。合金隔膜内の希土類金属は拡散透過して陰極室側表面(陽極として作用する)にて再びアノード溶解する。

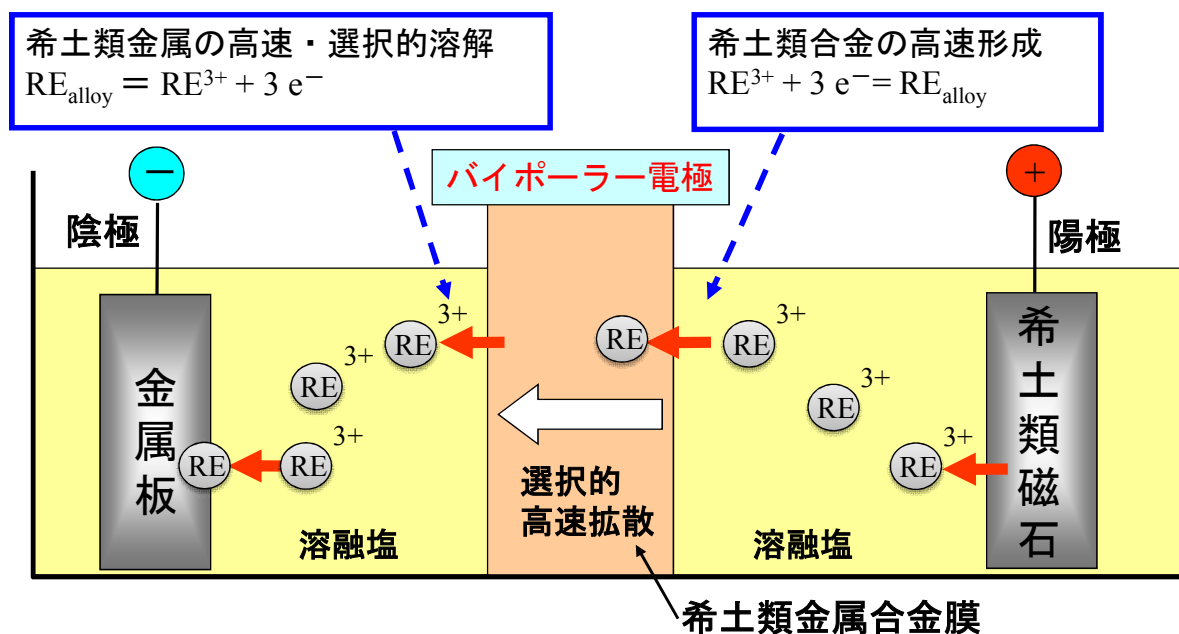


図 1.1 熔融塩および合金隔膜を用いた廃棄物からの希土類金属分離・回収プロセスの原理図

最終的に、陰極室中の RE(III) 希土類金属イオンを陰極上で希土類金属単体又は鉄等との合金として析出させる。このプロセスの特徴は、希土類合金をバイポーラー型電解隔膜に用い、希土類金属イオンを選択的に透過させることである。機能としてはイオン交換膜に類似しているが、合金化とそれからの選択溶解を利用していることから、原理的に全く異なる概念のプロセスである。類似の機構による分離プロセスとしては Pd 等の水素吸蔵金属/合金を利用した水素透過膜が挙げられるが、本手法は電気化学反応を伴う点でこれとも異なっている。また、固体の合金を利用した分離プロセスは本研究者らの知る限りこれまで検討された例は無い。これは、固体内金属の拡散速度が通常は低く、分離プロセスとして十分な処理速度が見込めなかったためと推測される。一方で、本研究者らはこれまで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、ある条件下において特定の RE-M 合金相(例えば RENi_2)が $10\sim 100 \mu\text{m/h}$ の高い速度で形成する現象を見出している⁵⁻⁷⁾。この際の拡散速度は、同じ温度域における通常の固体内拡散に比べ 2 桁程度高いうえ、電位による速度制御が可能であるといった特異な特徴があり⁶⁾、本研究者らはこの現象を電気化学インプランテーションと呼んでいる。また、一度形成した希土類-遷移金属合金を陽分極した場合、希土類金属のみを高速かつ選択的にアノード溶解できることも確認されており⁵⁾、これらの特性を活かせば図 1.1 に示したプロセスが原理的にも速度的にも実現可能と考え

られる。この場合、本プロセスでは希土類金属と遷移金属の分離が可能であるうえ、希土類金属の相互分離にも期待が持てる。すなわち、上記の電気化学インプラネーションは特定の合金相に限られる現象であるうえ、その合金相の安定電位領域および合金形成速度やアノード溶解速度の電位依存性も希土類および遷移金属の組み合わせによって大きく異なることから、比較的高い自由度で各元素の透過速度を制御でき、この速度差を利用することで希土類金属の相互分離が可能と考えられる。さらに、熱力学的に必要な電圧は電解精製と同様にほぼゼロであることから、消費電力も比較的低いと推測される。このように、本プロセスは希土類金属を簡便かつ効率的に分離・回収できる可能性があり、これらの特性が良好であれば廃棄物からの希土類金属回収への応用も期待できる。

1.3 研究方法

本プロセスについては、予察的な原理確認は行っているものの、溶融塩組成、合金隔膜組成、温度、電流密度をはじめ最適化すべき事柄が多く残されている。そこで、以下の3課題に取り組み、基礎的知見を集積するとともに、透過速度の定量的評価や実際の磁石の溶出実験などの応用研究を行った。

a) 塩化物系溶融塩における基礎試験

塩化物系溶融塩、特に共融組成 LiCl-KCl においては、蓄積された学術データが豊富なため、他の課題に先行して複数の希土類および遷移金属イオンが共存する条件での実験、合金形成速度の電位依存性および温度依存性等のデータを蓄積した。本プロセスを応用する対象物として有力な希土類磁石への適用を念頭に置き、 Dy および Nd の挙動を中心に検討を進め、特に Dy と Nd といった希土類相互の分離性、鉄等の不純物と希土類金属との分離性に着目し、希土類金属の分離に適した合金隔膜の形成や電解条件等の最適化等を行った。

b) フッ化物系溶融塩における基礎試験

フッ化物系溶融塩は、蓄積された学術データは少ないが、工業的な希土類金属製錬に使用されていることから、高速処理など応用上期待できるメリットが大きい。そこで、フッ化物系溶融塩として共融組成 LiF-CaF_2 を選定した。フッ化物系溶融塩における基礎試験では、これまでの塩化物系での結果や知見を参考にしつつ、希土類-遷移金属合金の形成について基礎的な研究を行った。また、塩化物系溶融塩よりも高温で使用できる利点を活かして、より高い電流密度での合金形成を試みた。

c) 透過実験・実証試験などの応用研究

本研究の最終目的は廃棄物等から希土類金属を分離回収することにある。そのため、塩化物系溶融塩とフッ化物系溶融塩における基礎試験に並行して実際の利用を念頭

に置いた研究開発、すなわち分離特性の評価や模擬および実廃棄物を用いた実験、効率的な電解装置の開発といった応用研究も重要である。そこで、模擬条件下で本プロセスによる希土類イオンの透過速度等を定量的にするための電解セルを試作し、これらの値を測定した。さらに、実際に希土類磁石を用いた溶出実験を行った。

第2章 塩化物系溶融塩における基礎試験

2.1 はじめに

本研究者らは、塩化物系溶融塩中での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ンテーション)、を見出している⁵⁾。それ以外にも、塩化物系溶融塩においては蓄積された学術データが豊富なため、他の課題に先行して複数の希土類および遷移金属イオンが共存する条件での実験、合金形成速度の電位依存性および温度依存性等のデータを蓄積し、希土類金属の分離に適した合金隔膜の形成や電解条件等の最適等を行った。

具体的には、塩化物系溶融塩の中でも特にデータが豊富である共晶組成 LiCl-KCl 中において、代表的な希土類金属の La と、資源的に貴重で過去の研究データも豊富な Dy との分離、あるいは上記浴中に Fe が添加された系から Dy を選択的に析出させる条件を検討した。また、希土類磁石の構成元素である Dy、Nd が混在する LiCl-KCl 系溶融塩において、Ni 電極あるいは Cu 電極を用いて電解を行い、Dy と Nd との分離性(析出量の比率)とその電位依存性を確認した。さらに、合金形成速度の浴温度および希土類イオン濃度依存性のデータを蓄積し、電流密度 300 A/m² 以上での合金形成を実現した。

2.2 実験方法

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、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 723-823 K で実験を行った。各金属イオン源として、DyCl₃、LaCl₃、NdCl₃、FeCl₂(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×φ1 mm、99.95%)、Cu 線、と Ni 線(いずれも、ニラコ、5 mm×φ1 mm、99%)、あるいは Cu 板とあるいは Ni 板(いずれも、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⁺/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プレス管中に塩化銀を 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 2.1 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。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/EDX および XRD を用いた。

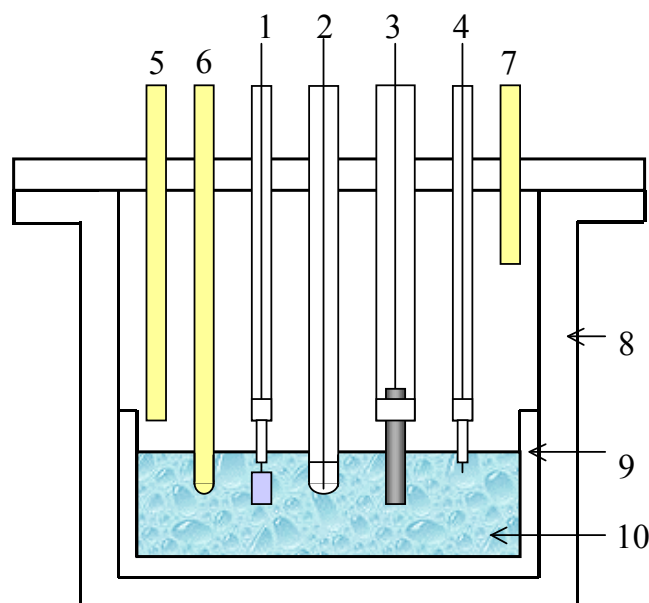


図 2.1 実験装置の概略図

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

2.3 結果と考察

2.3.1 Ni 電極を用いた Dy と La、Fe の分離

本プロセスによる希土類金属の相互分離の可能性を確認するため、まずは代表的な希土類金属の La と、資源的に貴重で過去の研究データも豊富な Dy との分離を試みた。はじめに、 LaCl_3 を 0.50 mol% 添加した LiCl-KCl 共融組成塩中で、La と合金を形成しないとされる Mo を作用極に用いて、La 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 2.2 に示す。走査速度 0.10 V s^{-1} 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 $0.45 \text{ V (vs. Li}^+/\text{Li)}$ 付近で観測された。Mo が La と合金を形成しないことから、ここでの電流は La 析出に起因す

ると考えられる。一方、Ni を作用極に用いた場合、カソード電流が 0.60 V 付近から流れ始めた。これは、Mo 電極を用いた際の La 析出電位 0.45 V より貴な電位領域であるため、La-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、金属 La の溶出によるアノード電流ショルダーの他に、複数のアノード電流ピークが観測された。これらのアノード電流ピークは、組成の異なるいくつかの La-Ni 合金相からの La が段階的に溶出した可能性を示している。

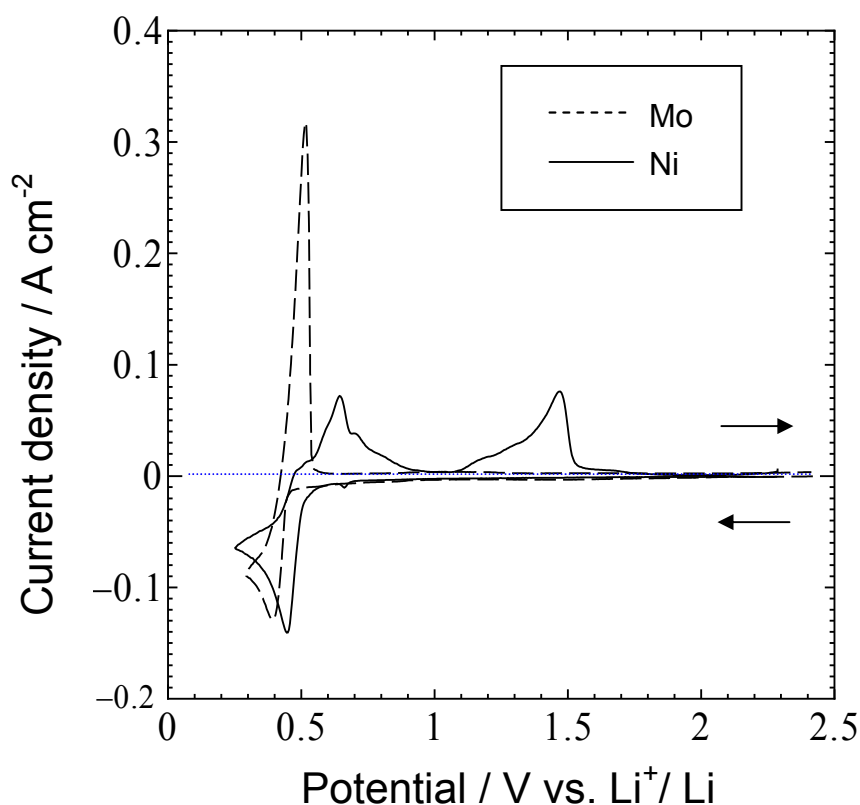


図 2.2 溶融 LiCl-KCl-LaCl₃ (0.50 mol%)中における Ni および Mo 電極のサイクリックボルタモグラム. 温度 : 723 K. 電位走査速度 : 0.1 V s⁻¹.

上記の結果を踏まえて、LaCl₃ を 0.50 mol% 添加した LiCl-KCl 共融組成塩中で、Ni 板電極を 0.48 V で 1 時間定電位電解し、試料を作成した。SEM 観察および XRD 分析の結果、5 μm 程度の密着性の良い緻密な LaNi₂ 薄膜の形成が確認された(図 2.3)。

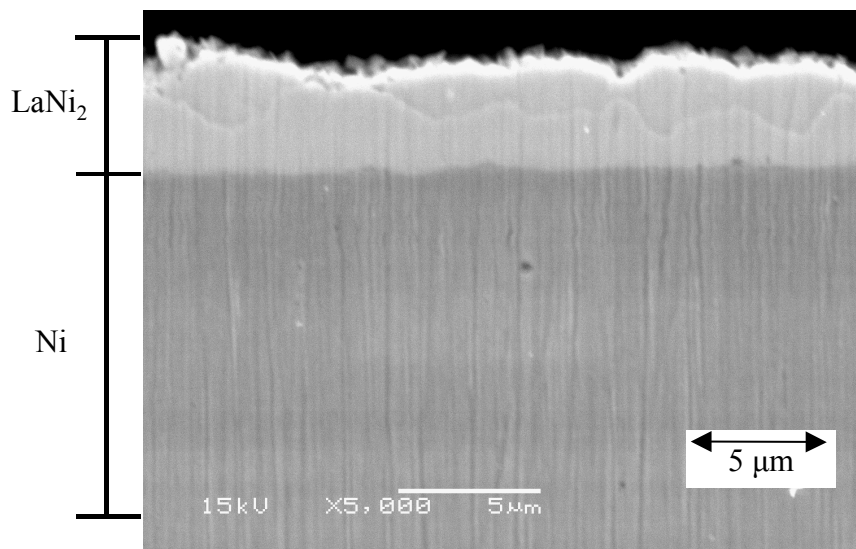


図 2.3 溶融 LiCl-KCl-LaCl₃ 中において 0.48 V、1 h の定電位電解により作成した試料の断面 SEM 像。温度：723 K。

Dy に関しても La-Ni 合金と同様の条件で DyNi₂ 薄膜の形成⁵⁾が確認されているため、Dy と La がいずれも合金を形成しうる条件、すなわち DyCl₃ と LaCl₃ をいずれも 0.50 mol% 添加した系において、Ni 電極を用いて 0.48 V で 2 時間の定電位電解を行った。得られた試料を XRD により測定したところ、DyNi₂ の合金相のみが確認され、LaNi₂ に帰属されるピークは見られなかった。また、同試料を樹脂埋めして断面を SEM 観察したところ、図 2.4 に示すように密着性の良い 100 μm 程度の薄膜が形成しており、EPMA による深さ方向のライン分析の結果からも薄膜が主に Ni と Dy から構成されていることが確認された(図 2.5)。一方、La は試料の表面付近には確認されたが、合金内部ではほとんど存在が認められなかった。このことは、Dy が La よりも遙かに高い速度で Ni 基板中を拡散し、合金化したことを示している。また、同じ浴中で Ni 基板を 0.55 V で保持した場合も同様に DyNi₂ のみが確認された。これらの結果から、少なくとも Dy と La に関しては合金を形成する段階で一定の分離が可能と判断される。

続いて、代表的な不純物になると推測される Fe との分離性を確認した。DyCl₃、LaCl₃ に加えて、FeCl₂ を 0.50 mol% 添加した系において、Ni 基板を 0.55 V で 2 時間定電位電解したところ、約 30 μm の DyNi₂ 薄膜の形成が確認された。さらに、断面を SEM・EPMA で分析した結果、Fe と La は合金表面に付着しているのみで膜中にはほとんど存在しないことが分かった(図 2.6)。この結果は、Fe 等の不純物が浴中に存在しても合金表面に析出するだけでその内部には拡散しないことを示している。

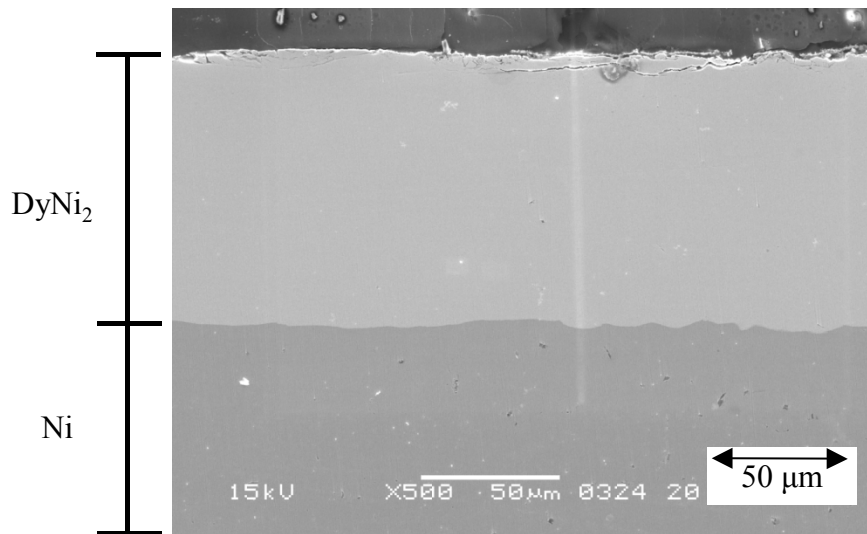


図 2.4 熔融 $\text{LiCl-KCl-DyCl}_3\text{-LaCl}_3$ 中において 0.48 V、2 h の定電位電解により作成した試料の断面 SEM 像. 温度：723 K.

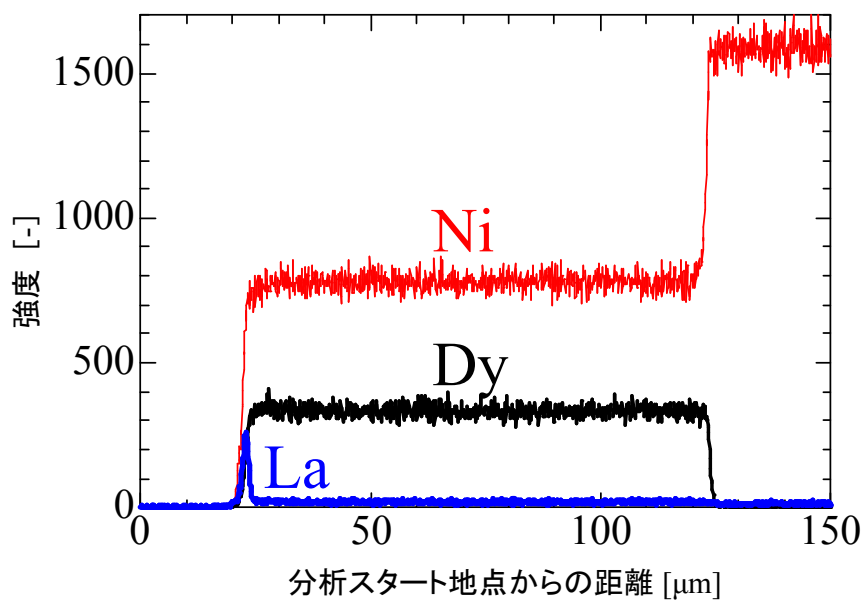


図 2.5 熔融 $\text{LiCl-KCl-DyCl}_3\text{-LaCl}_3$ 中において 0.48 V、2 h の定電位電解により作成した試料の EPMA ライン分析の深さ方向の濃度プロファイル. 温度：723 K.

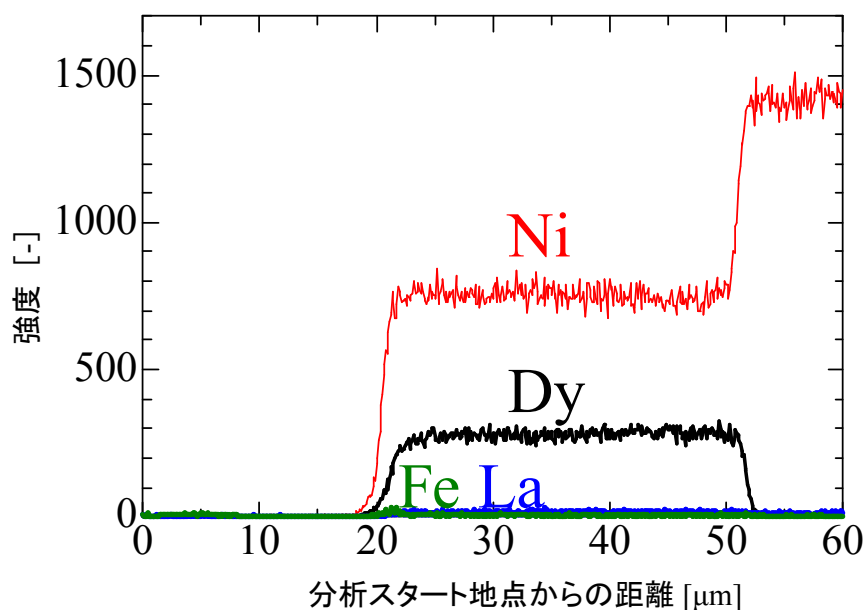


図 2.6 溶融 $\text{LiCl-KCl-DyCl}_3\text{-LaCl}_3\text{-FeCl}_2$ 中において 0.55 V 、 2 h の定電位電解により作成した試料の EPMA ライン分析の深さ方向の濃度プロファイル。温度： 723 K 。

2.3.2 Ni 電極を用いた Dy と Nd の電気化学的挙動

さらに、希土類金属の相互分離の可能性を確認するため、永久磁石の構成元素である Dy と Nd との分離性を検討した。Nd-Ni 系の状態図⁸⁾によると、実験温度 723 K においては 7 種類の金属間化合物が安定に存在する(図 2.7)。はじめに、 NdCl_3 を 0.50 mol\% 添加した LiCl-KCl 共融組成塩中で、Nd と合金を形成しないとされる Mo を作用極に用いて、Nd(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 2.8 に示す。走査速度 0.10 V s^{-1} 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 0.40 V 付近で生じた。Mo が Nd と合金を形成しないことから、ここでの電流は Nd 析出に起因すると考えられる。一方、Ni を作用極に用いた場合、カソード電流が 0.60 V 付近から流れ始めた。これは、Mo 電極を用いた際の Nd 析出電位 0.45 V より貴な電位領域であるため、Nd-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観測された。これらのアノード電流ピークは、組成の異なるいくつかの Nd-Ni 合金相から Nd が段階的に溶出した可能性を示している。

2.3.3 Nd-Ni 合金の電解形成

サイクリックボルタンメトリーの結果を踏まえて、まずは Nd-Ni 合金の形成を確認するために、 NdCl_3 を添加した浴中で Ni 電極を 0.55 V に 1 時間保持して試料を作成した。図 2.9 に得られた試料の XRD パターンと断面 SEM 像をそれぞれ示す。試料の XRD 分析では、 NdNi_2 に帰属されるピークが確認された。また、断面 SEM 像から、合金膜は緻密であり、その膜厚は $15\text{ }\mu\text{m}$ 程度であることがわかった。

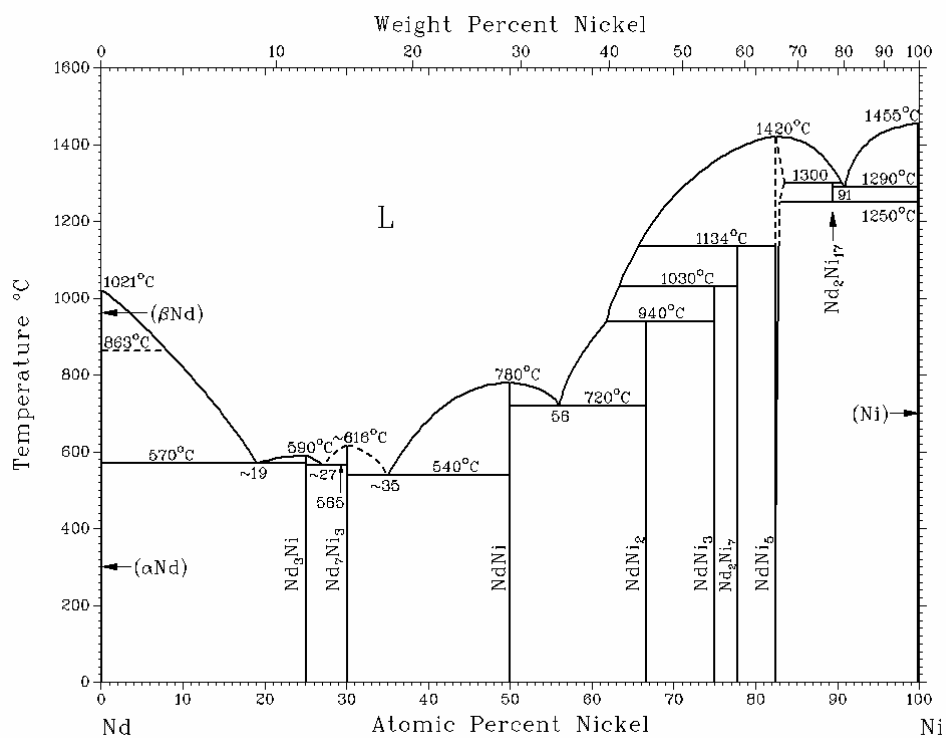


図 2.7 Nd-Ni 合金の状態図⁸⁾.

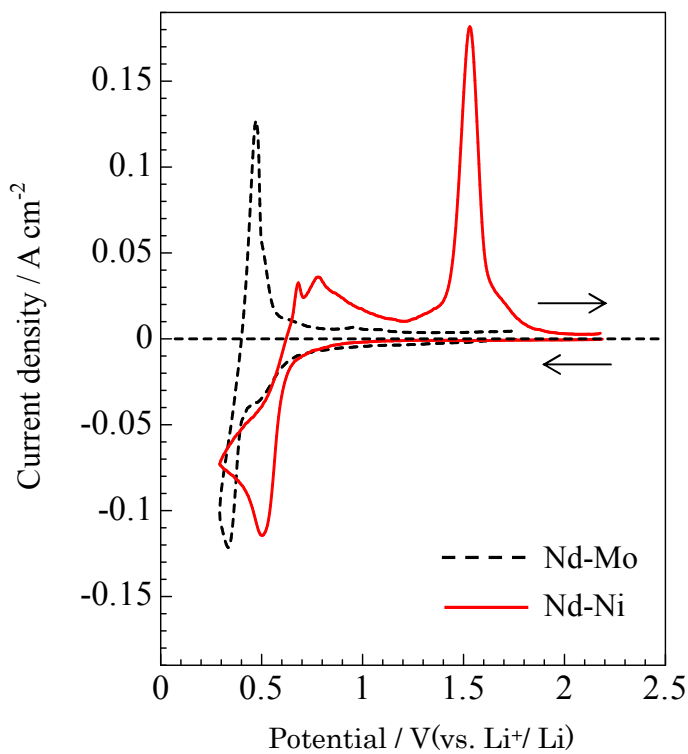


図 2.8 熔融 LiCl-KCl-NdCl_3 (0.50 mol%) 中における Ni および Mo 電極のサイクリックボルタモグラム. 温度: 723 K. 電位走査速度: 0.10 V s^{-1} .

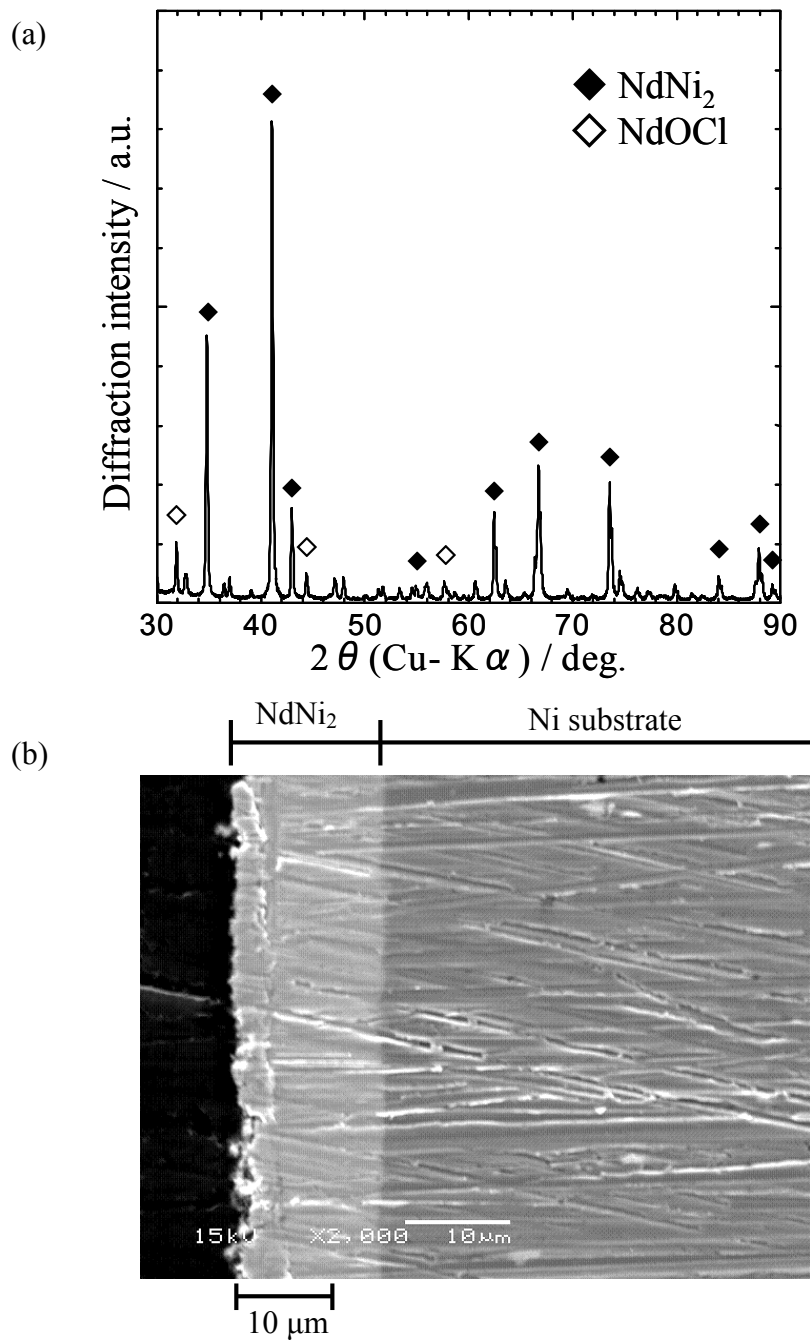


図2.9 0.55 Vで1時間の定電位電解により形成したNd-Ni合金の(a)XRDパターンと(b)断面SEM像. 浴: LiCl-KCl-NdCl_3 (0.50 mol%). 温度: 723 K.

さらに、 NdNi_2 の成長速度を検討するために、0.55 Vで0.5、1、2、3、4、6時間の定電位電解によって試料を作成し、 NdNi_2 の膜厚を測定した。全ての条件で密着性の良い緻密な NdNi_2 合金膜の形成を確認した。電解時間と形成された NdNi_2 の膜厚との相関を図2.10に示す。電解時間と膜厚はほぼ比例関係にあるようであり、原点を通る直線で近似した際の傾き、すなわち NdNi_2 の成長速度は $10 \mu\text{m h}^{-1}$ となった。 NdNi_2 の融点は

1213 Kであり、これよりも500 Kほど低い実験温度にしては非常に高い成長速度であるが、以前著者らによって報告されたDyNi₂の成長速度⁶⁾ 28 μm h⁻¹ (723 K)と同じオーダーであり、Dyの場合と同様の機構によって高い成長速度が発現されたと考えられる。

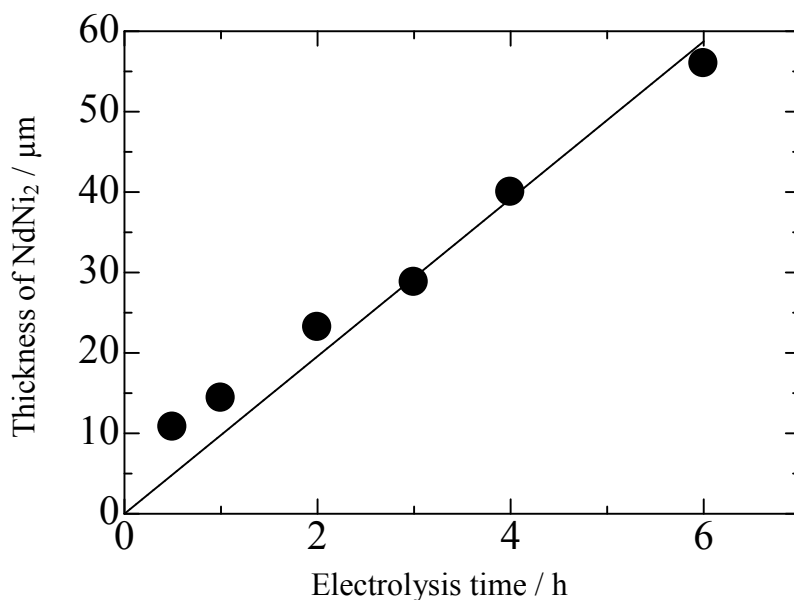


図 2.10 0.55 V で定電位電解により形成した NdNi₂ 合金の膜厚と電解時間の関係。浴：LiCl-KCl-NdCl₃ (0.50 mol%)。温度：723 K。

2.3.4 Ni 電極を用いた Dy と Nd の分離

Dy と Nd を分離できる電解条件を検討するために、熔融 LiCl-KCl 中に DyCl₃ もしくは NdCl₃ のいずれかを 0.50 mol% 添加し、走査速度 0.010 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 2.11)。NdCl₃ を添加した系で Ni を作用極に用いた場合、図 2.8 示したように、Nd-Ni 合金の形成に起因する大きなカソード電流が 0.60 V 付近から流れ始める。一方、DyCl₃ を添加した場合、Dy-Ni 合金の形成を示唆するカソード電流が 1.00 V 付近から流れ始め、0.60 V までの電位領域においては NdCl₃ を添加した際よりも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 Ni を 0.60~1.0 V 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。

サイクリックボルタンメトリーの結果を踏まえて、DyCl₃ と NdCl₃ をいずれも 0.50 mol% 添加した LiCl-KCl 系熔融塩において、Ni 電極を用いて定電位電解により作成した合金を溶解、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 2.12 に示す。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 Dy/Nd の質量比は約 72 となり、Nd がほとんど析出していないことがわかった。以上の結果から、Dy のみが析出する電位(0.65 V)を明らかにし、Dy と Nd の高精度な相互分離の可能性を示した。

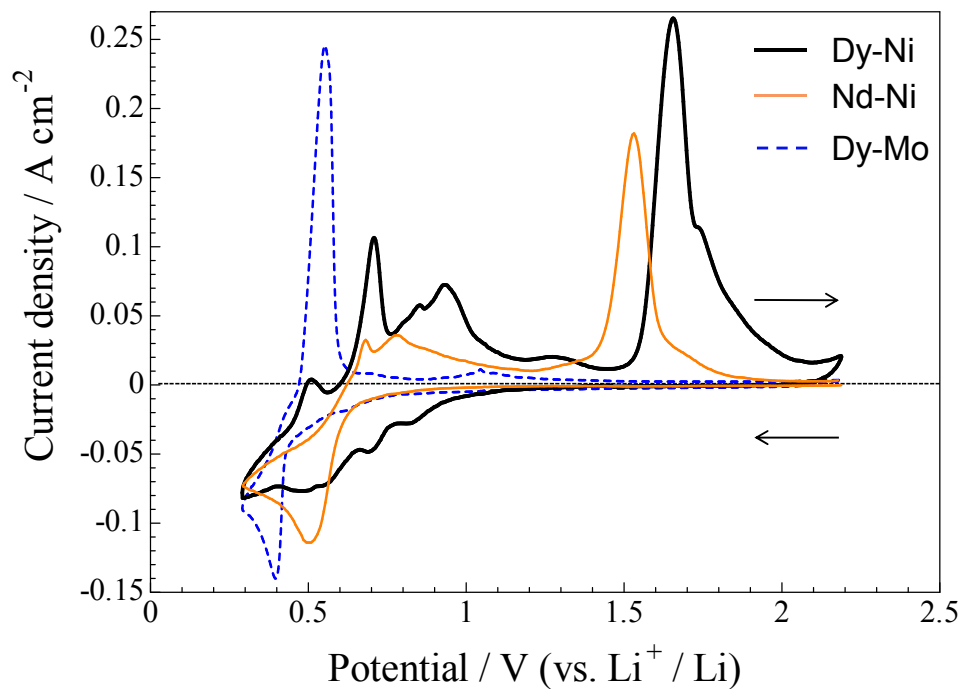


図 2.11 溶融 LiCl-KCl 中に DyCl₃(0.50 mol%)または NdCl₃(0.50 mol%)添加した系における Ni 電極のサイクリックボルタモグラム. 温度: 723 K. 電位走査速度: 0.10 V s⁻¹.

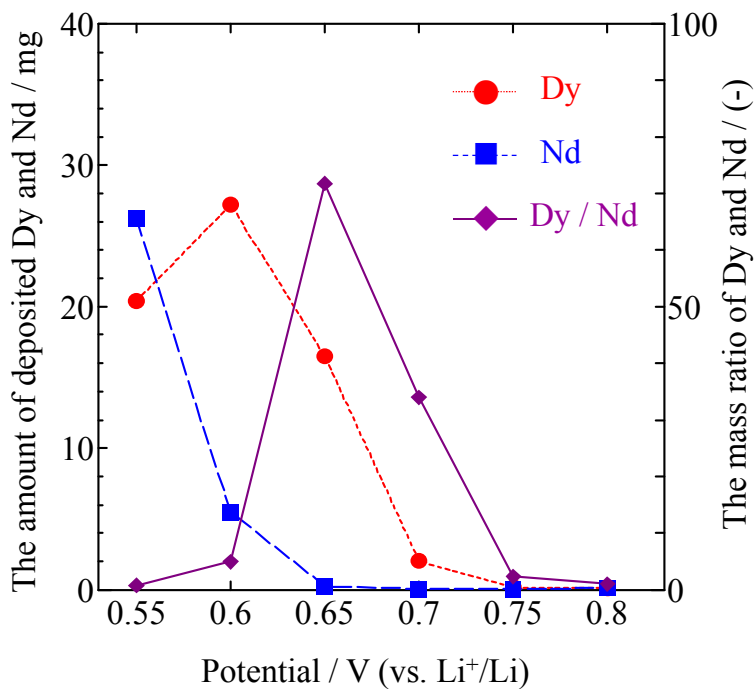


図 2.12 溶融 LiCl-KCl-DyCl₃-NdCl₃ 中において定電位電解により作成した合金中の Dy、Nd の析出(合金化)量および Dy/Nd 比と電解電位との関係. 温度: 723 K.

さらに、最適な電位 0.65 V で電解時間を 2、3、4 時間に延ばし、定電位電解を行った。Dy/Nd の質量比の結果を図 2.13 に示す。4 時間では Dy/Nd の分離係数が 121(質量比)となり、高精度に相互分離できることがわかった。

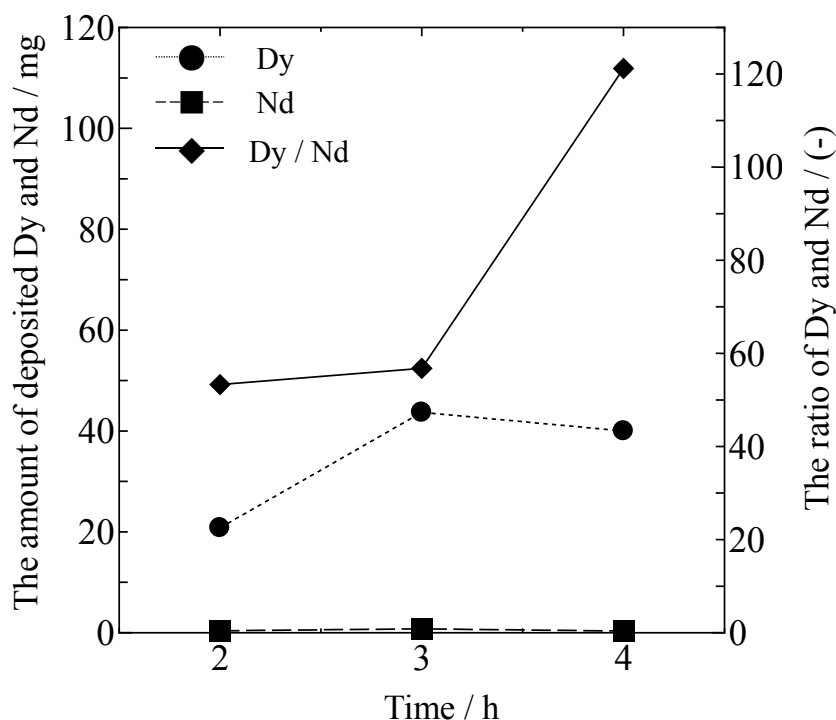


図 2.13 溶融 LiCl-KCl-DyCl₃-NdCl₃ 中において Ni 電極を用いた 0.65 V の定電位電解により作成した合金中の Dy、Nd の析出(合金化)量および Dy/Nd 質量比と電解時間との関係。温度：723 K。

一方、自動車モーター用の希土類磁石のリサイクルを想定し、DyCl₃ と NdCl₃ をそれぞれ 0.20 mol% および 0.50 mol% 添加した浴において、Ni 電極を用いて 0.50~0.75 V の各電位で 1 時間の定電位電解を行った。得られた試料を酸で溶解し、ICP-AES により各元素の濃度を測定して析出量を算出した結果を図 2.14 に示す。電解電位 0.60、0.65、0.70 V の条件では Dy が優先的に合金化しており、Dy/Nd の質量比は 0.65 V で最大 16 であった。Dy/Nd の質量比が予想よりも低かった原因としては、試料の洗浄の際、試料に付着した NdCl₃ を一部取り除くことができなかった可能性がある。

Dy と Nd をより高精度に分離するため、高い分離性を示した 0.65 V において電解時間を 2、3、4 時間に延ばした試料を作成した。その際に析出した Dy/Nd の質量比を図 2.15 に示す。4 時間では Dy/Nd の質量比が 23 となり、1 時間の電解よりも高い割合で相互分離することができた。

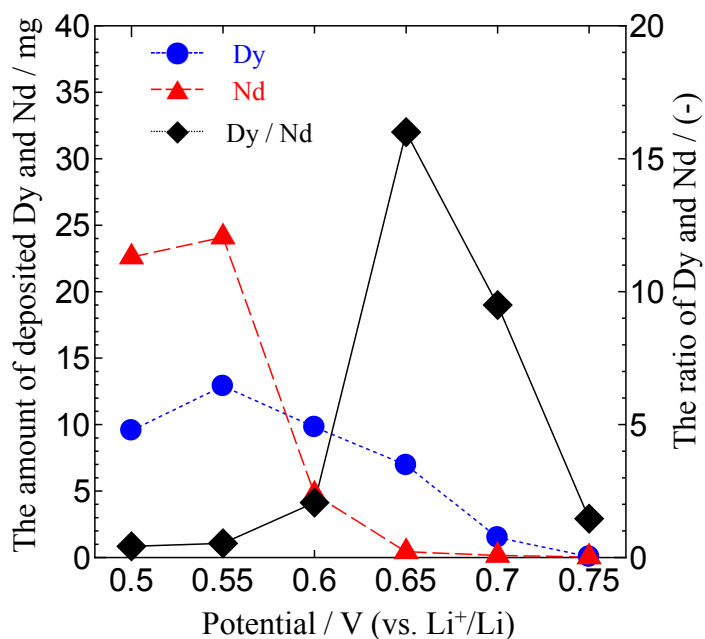


図 2.14 溶融 LiCl-KCl-DyCl₃(0.20 mol%)-NdCl₃(0.50 mol%)中において Ni 電極を用いた定電位電解により作成した合金中の Dy、Nd の析出(合金化)量および Dy/Nd 質量比と電解電位との関係. 温度: 723 K.

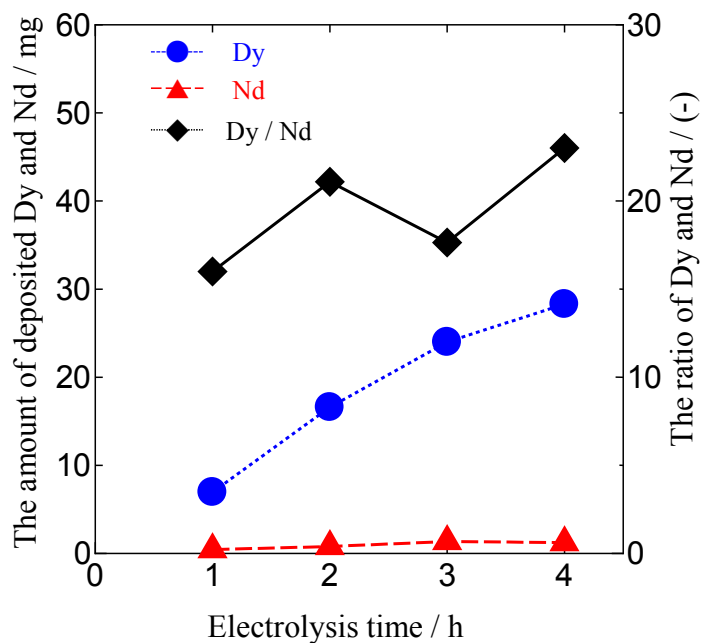


図 2.15 溶融 LiCl-KCl-DyCl₃(0.20 mol%)-NdCl₃(0.50 mol%)中において Ni 電極を用いた 0.65 V の定電位電解により作成した合金中の Dy、Nd の析出(合金化)量および Dy/Nd 質量比と電解時間との関係. 温度: 723 K.

2.3.5 Dy-Ni 合金形成速度の Dy(III)イオン濃度依存性

著者らは、以前、Dy-Ni 合金の電解形成について報告したが⁵⁻⁷⁾、合金形成速度の Dy(III)イオン濃度依存性については、明らかにしていなかった。そこで、723 K で熔融 LiCl-KCl 中に DyCl₃ を 0.50、0.70、0.90、1.00 mol% 添加し、Ni 電極を用いて 0.55 V で 1 時間の定電位電解を行い、Dy-Ni 合金形成速度の Dy(III)イオン濃度依存性について検討した。電解中の電流密度の経時変化を図 2.16 に示す。電流密度は Dy(III)イオン濃度の増加に伴って高くなっており、電流密度は最大で 300 A/m² に到達した。この結果から、合金の形成速度も同様に増加することが示唆される。

得られた各試料の XRD パターンと断面 SEM 像を図 2.17、図 2.18、図 2.19、図 2.20 に示す。XRD パターンから全ての試料で DyNi₂ の生成を確認した。断面 SEM 像から 0.50 mol% では 60 μm、0.70 mol% では 75 μm、0.90 mol% では 110 μm、1.00 mol% では 120 μm の密着性の良い緻密な DyNi₂ 合金を確認できた。

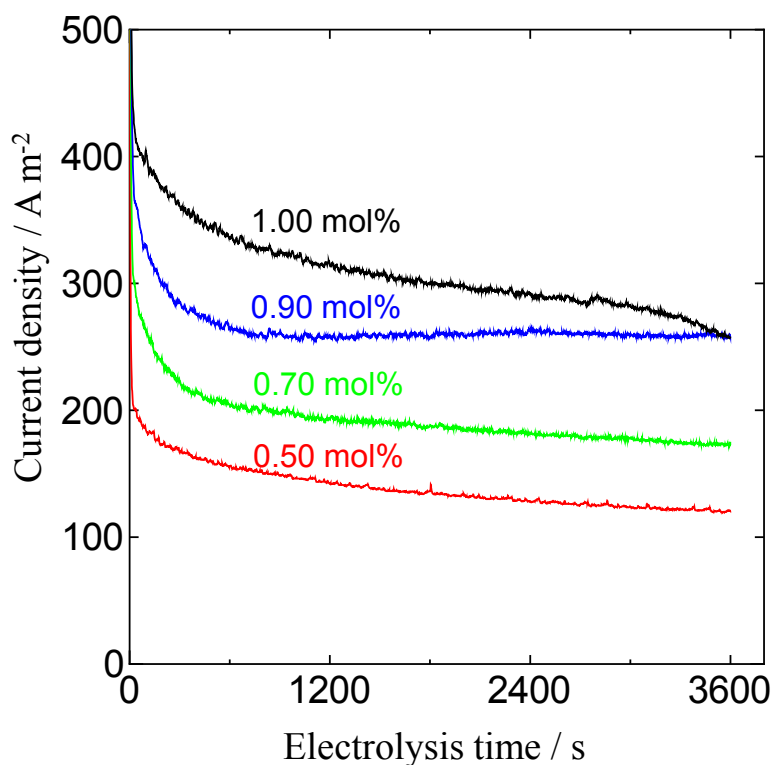


図 2.16 熔融 LiCl-KCl-DyCl₃(0.50-1.0 mol%)中における 0.55 V で 1 時間の定電位電解中の電流密度の経時変化. 温度 : 723 K.

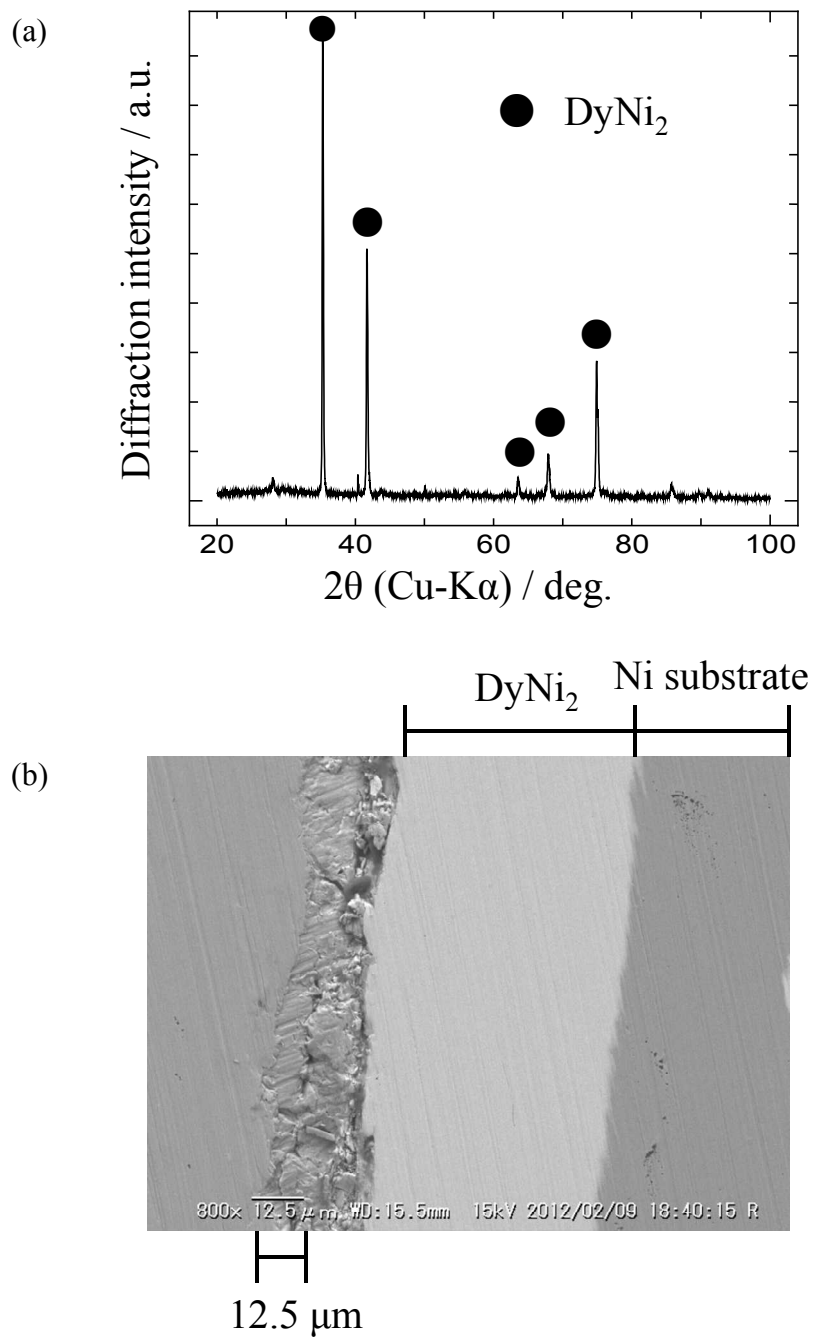


図 2.17 0.55 V で 1 時間の定電位電解により形成した Dy-Ni 合金の(a)XRD パターンと(b)断面 SEM 像. 浴 : LiCl-KCl-DyCl₃ (0.50 mol%). 温度 : 723 K.

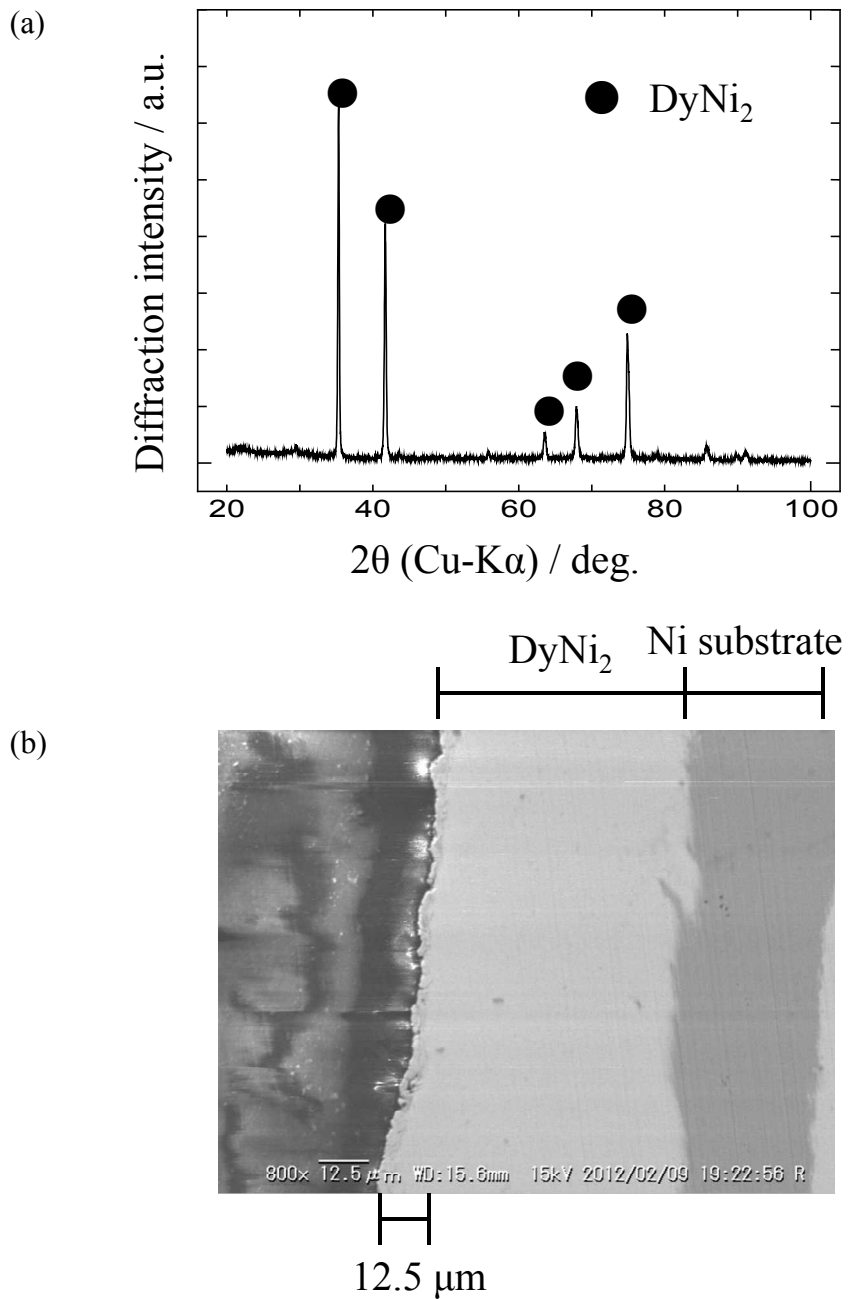


図2.18 0.55 Vで1時間の定電位電解により形成したDy-Ni合金の(a)XRDパターンと(b)断面SEM像. 浴: LiCl-KCl-DyCl₃ (0.70 mol%). 温度: 723 K.

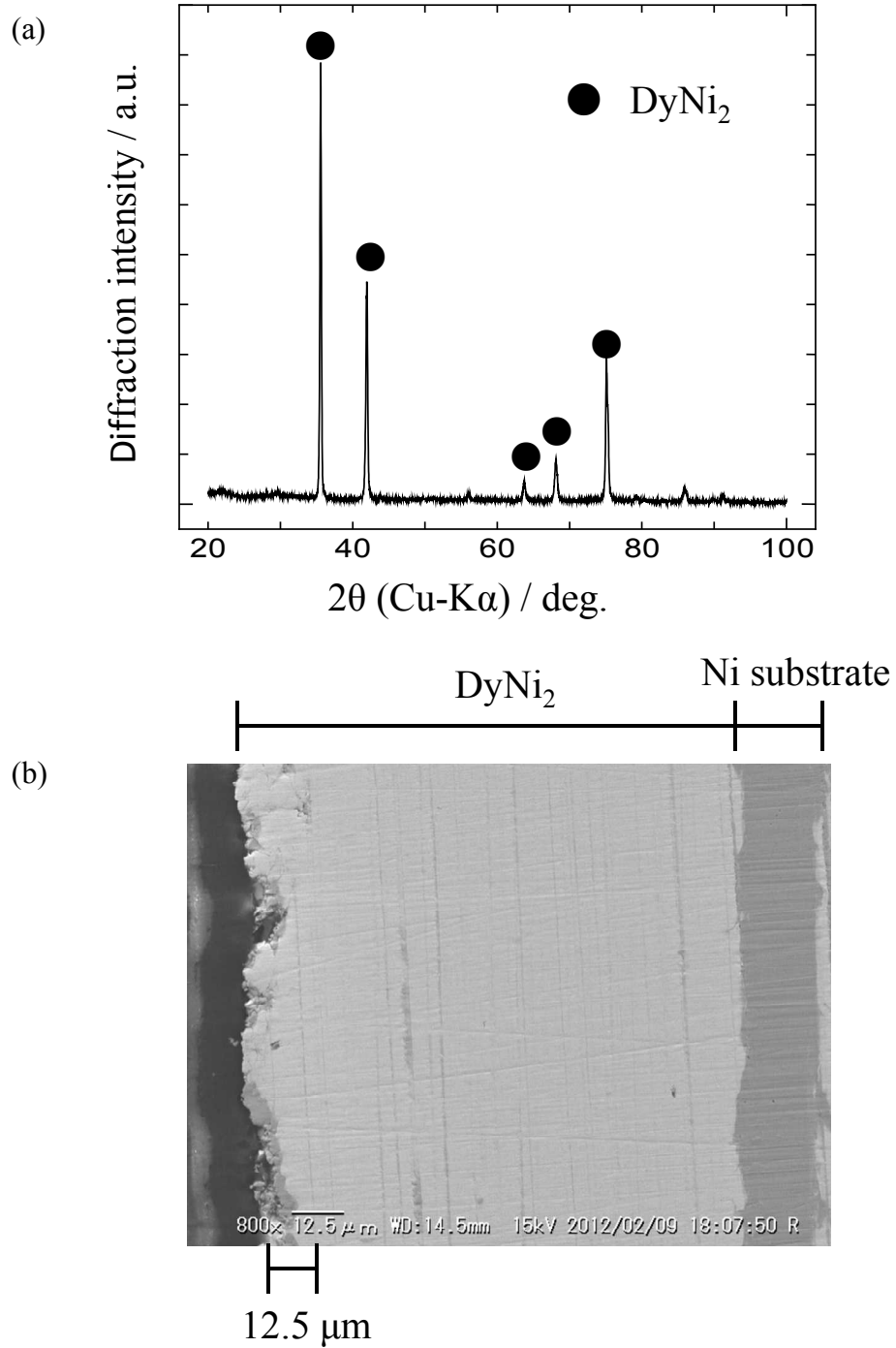


図 2.19 0.55 V で 1 時間の定電位電解により形成した Dy-Ni 合金の(a)XRD パターンと(b)断面 SEM 像. 浴 : LiCl-KCl-DyCl₃ (0.90 mol%). 温度 : 723 K.

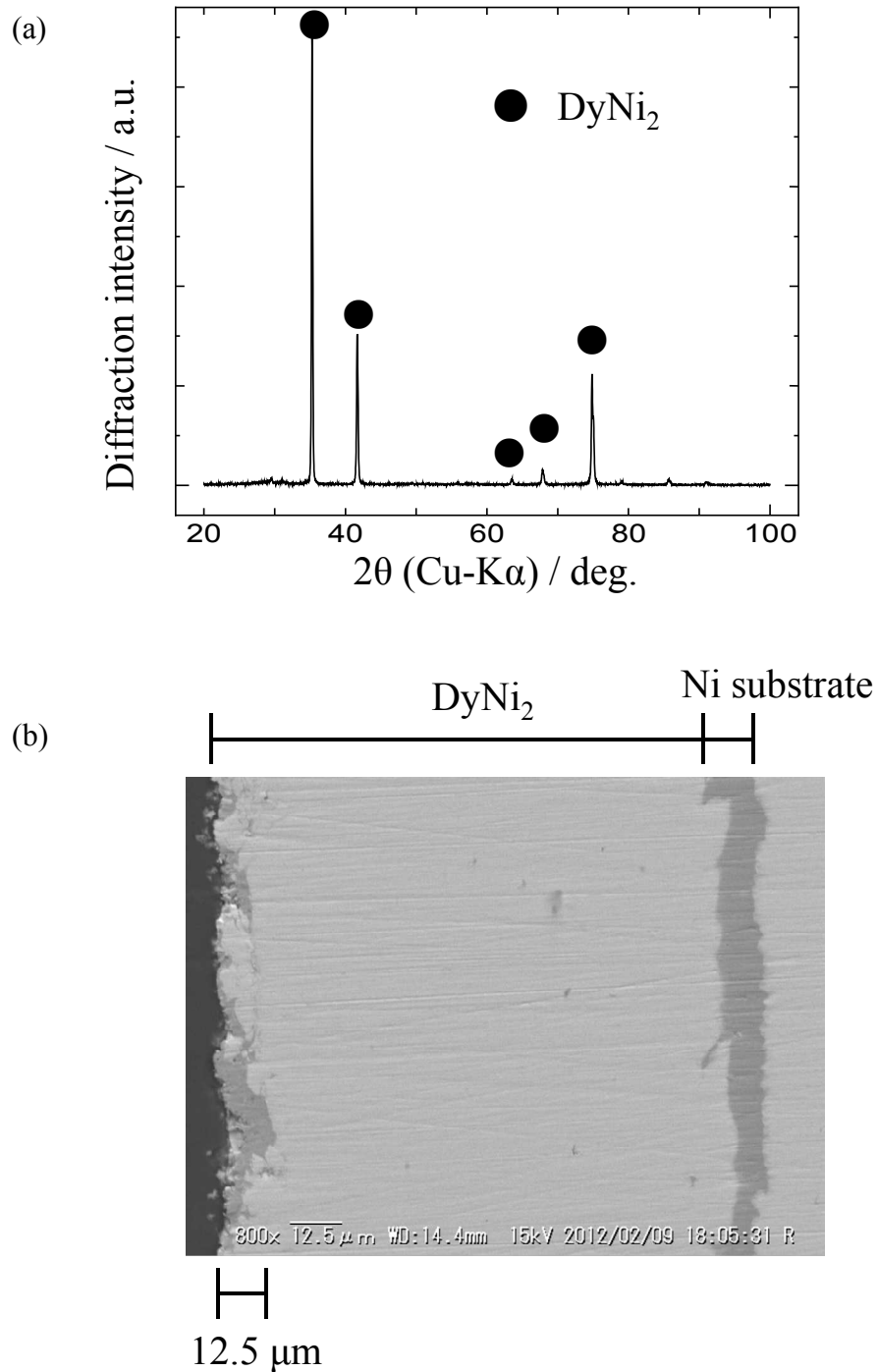


図 2.20 0.55 V で 1 時間の定電位電解により形成した Dy-Ni 合金の(a)XRD パターンと(b)断面 SEM 像. 浴 : LiCl-KCl-DyCl₃ (1.00 mol%). 温度 : 723 K.

図 2.21 に Dy(III)イオン濃度と膜厚の関係を示す。Dy(III)イオン濃度増加に伴って、DyNi₂ 合金の膜厚も増加することがわかった。電解時間を固定していることから、ここでの膜厚は各条件における合金膜の形成速度に対応する。したがって、この結果は Dy(III)イオン濃度と DyNi₂ 合金形成速度に正の相関があることを示している。なお、Dy(III)イオンを 0.90 mol%と 1.00 mol%添加した電解浴において、合金形成速度の差が小さかったことは、Ni 電極の大部分が DyNi₂ となり、Dy 合金化の反応界面積が少なくなったことが原因と考えられる。

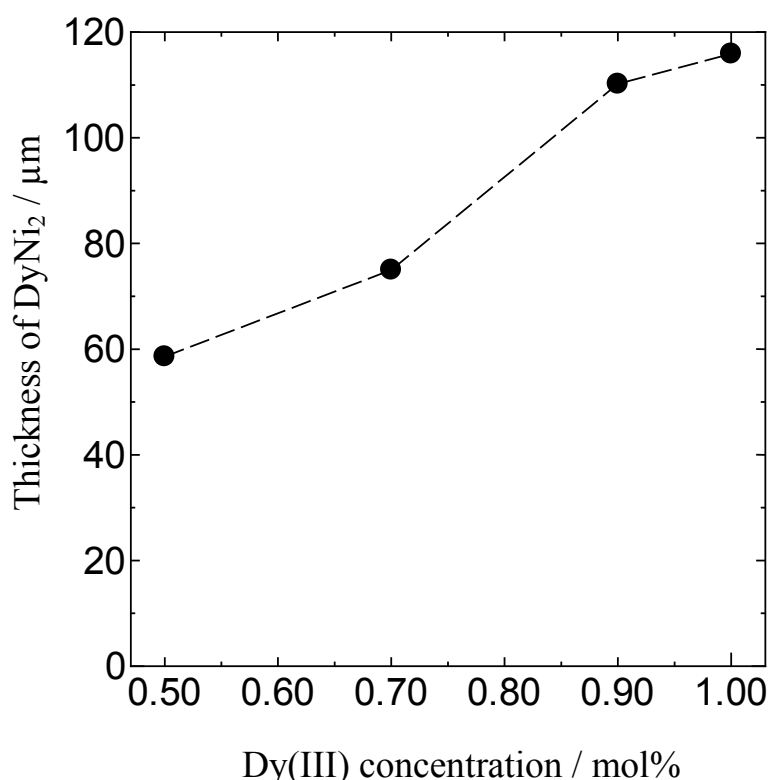


図 2.21 0.55 V で定電位電解により形成した NdNi₂ 合金の膜厚と電解時間の関係。浴：LiCl-KCl-DyCl₃ (0.50 mol%)。温度：723 K。

2.3.6 Dy-Ni 合金形成速度の温度依存性

Dy-Ni 合金形成速度の温度依存性を調べるため、723、773、823 K で熔融 LiCl-KCl 中に DyCl₃ を 0.50 mol% 添加し、Ni 電極を用いて 0.55 V で 1 時間の定電位電解を行った。電解中の電流密度の経時変化を図 2.22 に示す。電流密度は温度の上昇に伴って高くなっており、823 K の電流密度は常時 300 A/m² 以上であった。この結果から合金の形成速度も同様に増加することが示唆される。723 K と 823 K で得られた合金試料の断面 SEM 像を図 2.23 と図 2.24 に示す。723 K では 58.6 μm、823 K では 93.8 μm の密着性の良い緻密な DyNi₂ 合金の形成を確認できた。以上の結果から、浴温度の上昇に伴い、Dy-Ni 合金形成速度も増加することが明らかになった。

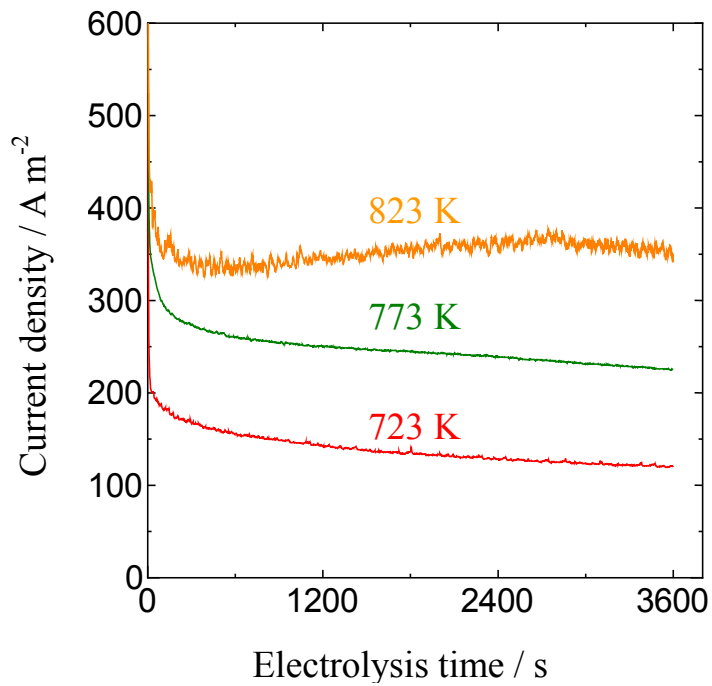


図 2.22 熔融 LiCl-KCl-DyCl₃(0.50 mol%)中における 0.55 V で 1 時間の定電位電解中の電流密度の経時変化. 温度 : 723, 773, 823 K.

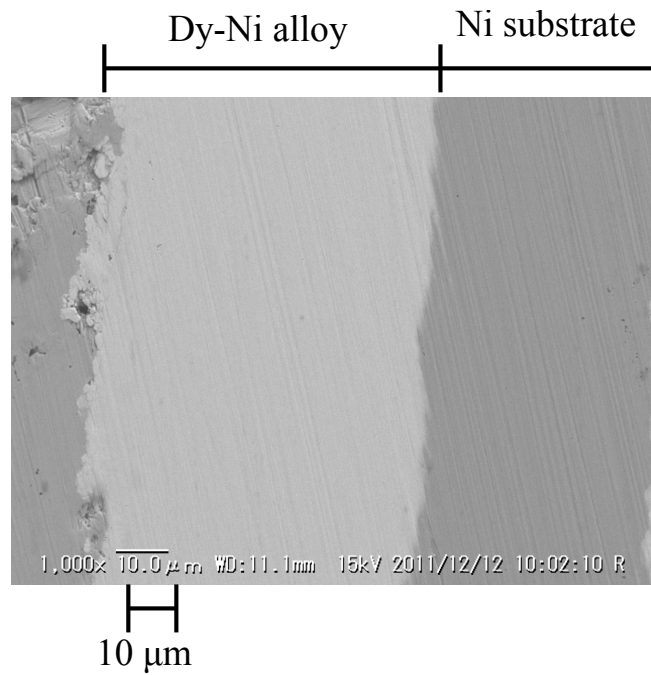


図 2.23 0.55 V で 1 時間の定電位電解により形成した Dy-Ni 合金の断面 SEM 像. 浴 : LiCl-KCl-DyCl₃ (0.50 mol%). 温度 : 723 K.

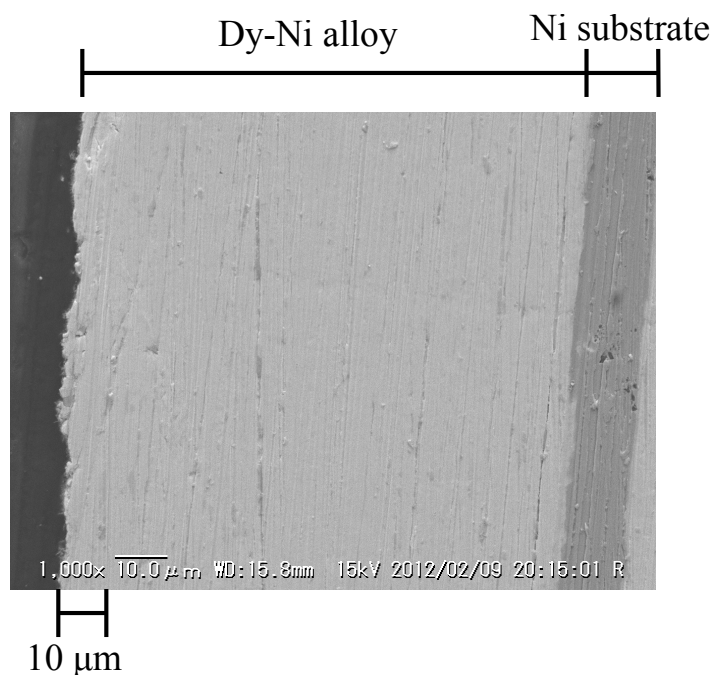


図 2.24 0.55 V で 1 時間の定電位電解により形成した Dy-Ni 合金の 断面 SEM 像.
浴 : LiCl-KCl-DyCl₃ (0.50 mol%). 温度 : 823 K.

2.3.7 高電流密度での Dy-Ni 合金形成

これまでに得られた結果から、Dy-Ni 合金形成速度は Dy(III)イオン濃度と浴温度の増加に伴い上昇することがわかった。このことを踏まえて、本研究で検討した中で、最も温度が高い 823 K で溶融 LiCl-KCl 中に DyCl₃ を 0.50~2.00 mol% 添加し、Ni 電極を用いて 0.55 V で 30 分間あるいは 1 時間の定電位電解を行った。電解中の電流密度の経時変化を図 2.25 に示す。DyCl₃ 濃度 0.50 mol% の条件を除き、電流密度は 500 A/m² 以上を示したが、一定の時間が経過すると急激に減少した。これは、Ni 電極の大部分が Dy-Ni 合金となり、Dy 合金化の反応界面積が少なくなったことが原因と考えられる。実際に、得られた合金試料の断面を SEM 観察したところ、DyCl₃ を 0.80~2.00 mol% 添加した系で作成した合金試料は、いずれも Ni 基板確認されず、全体が合金化していた。以上の結果から、823 K で DyCl₃ を 0.80 mol% 以上添加した系で、0.55 V で定電位電解を行った場合、電流密度が 500 A/m² 以上で Dy-Ni 合金形成が実現できることが明らかになった。

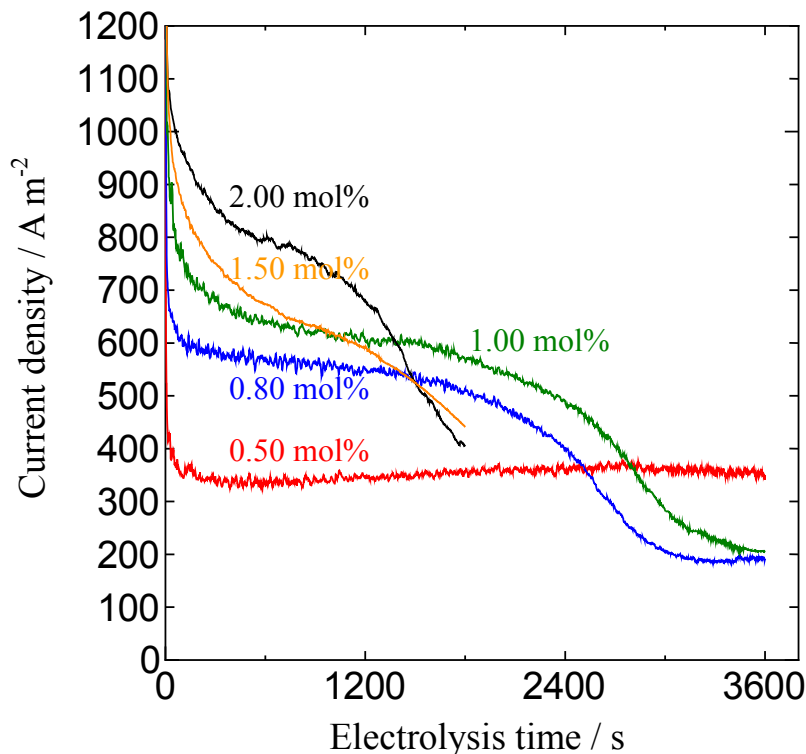


図 2.25 溶融 LiCl-KCl-DyCl₃(0.50-2.0 mol%)中における 0.55 V で 1 時間の定電位電解中の電流密度の経時変化. 温度 : 823 K.

2.3.8 Cu 電極を用いた Dy と Nd の電気化学的挙動

Dy-Cu 系の状態図⁸⁾によると、実験温度 723 K においては DyCu、DyCu₂、Dy₂Cu₉、DyCu₅ の 4 種類の金属間化合物が安定に存在する(図 2.26)。

はじめに、DyCl₃を0.50 mol%添加したLiCl-KCl共融組成塩中で、Dyと合金を形成しないとされるMoを作用極に用いて、Dy(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2.27に示す。走査速度0.010 V s⁻¹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0.45 V付近で生じた。MoがDyと合金を形成しないことから、ここでの電流はDy析出に起因していることが示唆される。一方、Cu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Dy析出電位0.45 Vより貴な電位領域で観測されたため、Dy-Cu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Dy-Cu合金相からのDy溶出に起因する可能性がある。

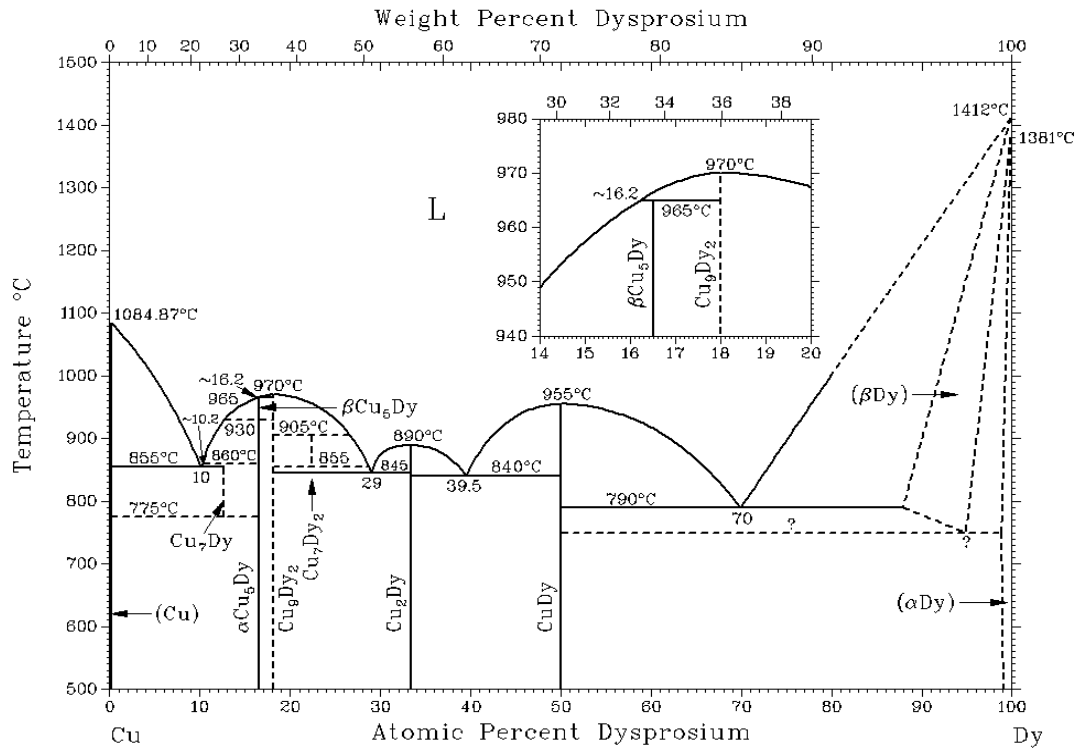


図 2.26 Dy-Cu 合金の状態図⁸⁾.

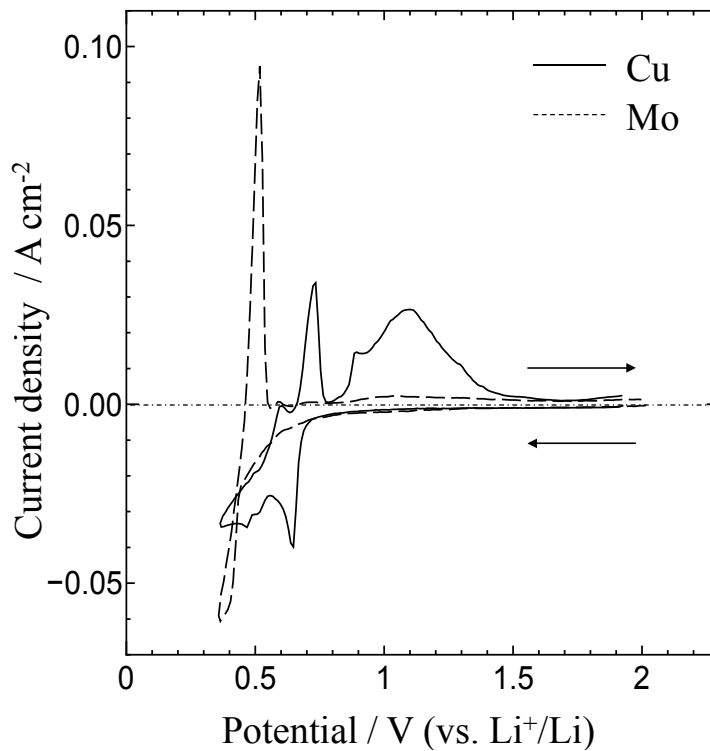


図 2.27 溶融 LiCl-KCl-DyCl_3 (0.50 mol%) 中における Cu および Mo 電極のサイクリックボルタモグラム. 温度: 723 K. 電位走査速度: 0.010 V s^{-1} .

Dy の析出電位を確認するために、Mo 板を作用極として用い、0.30 V で 40 秒間の定電位電解を行った後、開回路電位の経時変化の測定を行った。結果を図 2.28 に示す。図 2.27 のサイクリックボルタンメトリーの結果を踏まえると、0.45 V 付近の電位プラトーは(2-1)式で示す Dy(III)/Dy の平衡反応に対応していることがわかる。



次に、電位と Dy-Cu 合金相との対応関係を確認するために、Cu 板を作用極として 0.40 V で 120 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 2.29 に示すように、(a)0.50 V、(b)0.68 V、(c)0.88 V、(d)0.95 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 Dy-Cu 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。

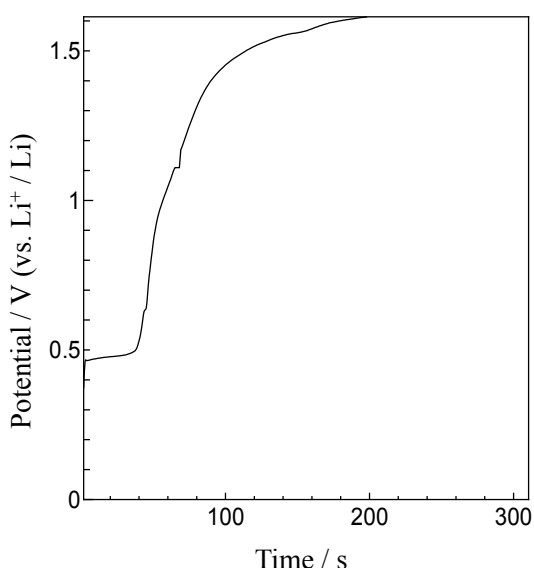


図 2.28 溶融 LiCl-KCl-DyCl₃ (0.50 mol%) 中における定電位電解による Dy 析出後の Mo 電極の開回路電位の経時変化. 温度: 723 K. 定電位電解: 0.30 V, 40 秒間.

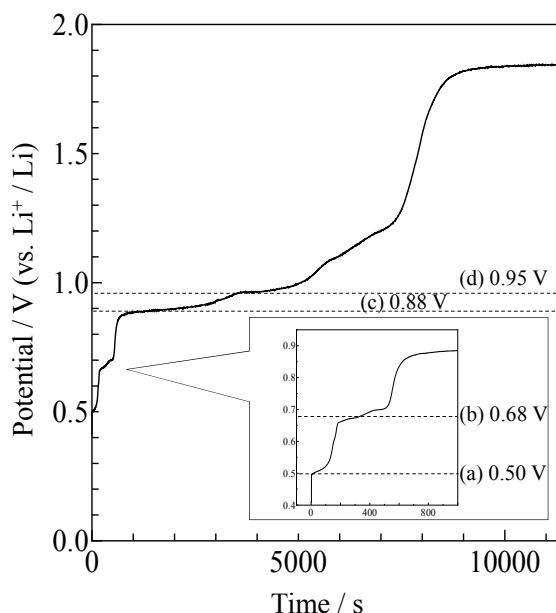


図 2.29 溶融 LiCl-KCl-DyCl₃ (0.50 mol%) 中における定電位電解による Dy 析出後の Cu 電極の開回路電位の経時変化. 温度: 723 K. 定電位電解: 0.40 V, 120 秒間.

Dy(III)/Dy の標準酸化還元電位 E^0 を求めるため、DyCl₃ の添加量を 0.10 mol%、0.30 mol%、0.50 mol% と変化させて、開回路電位の経時変化の測定を行い、(2-1)式の Dy(III)/Dy の平衡電位を測定した。縦軸を Dy(III)/Dy の平衡電位、横軸を DyCl₃ モル分率の対数とし、図 2.30 に示す。平衡電位 E と DyCl₃ のモル分率 C の関係は(2-5)式で示すことができる。

$$E \text{ (V vs. Li}^+/\text{Li)} = 0.612 + 0.0528 \log C \quad (2-2)$$

(2-5)式と(2-6)Nernst 式を比較することにより、標準酸化還元電位 E^0 と反応電子数 n を求めることができる(R は気体定数、 T は絶対温度、 F は Faraday 定数)。

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Dy(III)}] \quad (2-3)$$

その結果、 $E^0=0.612$ V、 $n=2.71$ となることがわかった。ここで、得られた $n=2.71$ については、反応電子数 3 に近いため、(2-1)式の平衡反応は 3 電子反応であることがわかった。

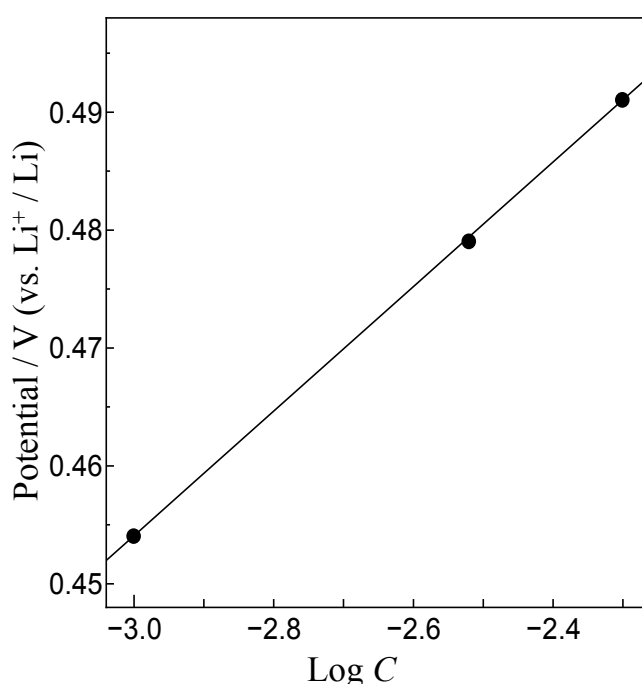


図 2.30 Dy(III)/Dy の平衡電位 E と DyCl_3 のモル分率 C の関係の関係.
浴 : LiCl-KCl-DyCl_3 (0.10, 0.30, 0.50 mol%). 温度 : 723 K.

2.3.9 Dy-Cu 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 2.29 の各電位プラトーの前後の電位にあたる 0.48 V、0.55 V、0.78 V、0.92 V、1.50 V で定電位電解を行い、試料を作成した。図 2.31 と図 2.32 に 0.48 V および 0.55 V で 4 時間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 DyCu_2 のピークのみが確認されたことから、Dy 析出電位である 0.45 V から電位プラトー(b)の 0.68 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。今回の実験では電位プラトー(a)(0.50 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 Dy-Cu 系の状態図⁸⁾から DyCu と DyCu₂ の二相共存状態に対応すると考えられ、DyCu 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。

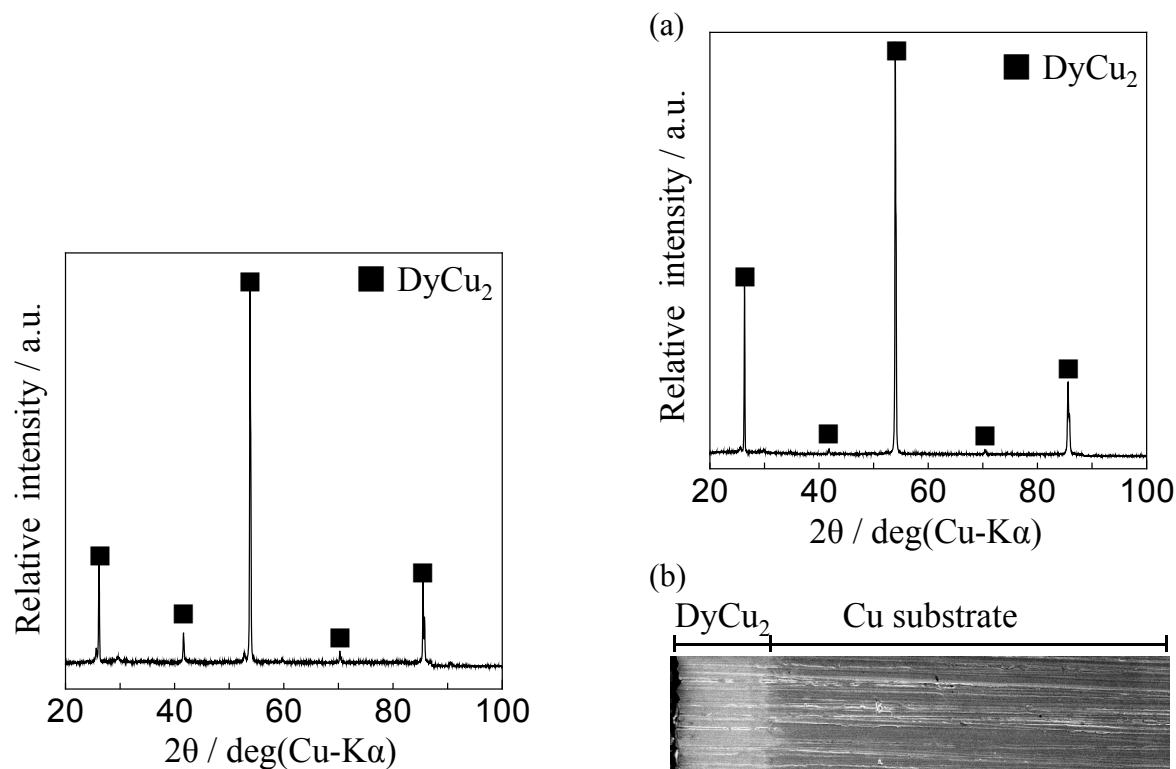


図 2.31 0.48 V で 4 時間の定電位電解により形成した Dy-Cu 合金の XRD パターン. 浴: LiCl-KCl-DyCl₃ (0.50 mol%). 温度: 723 K.

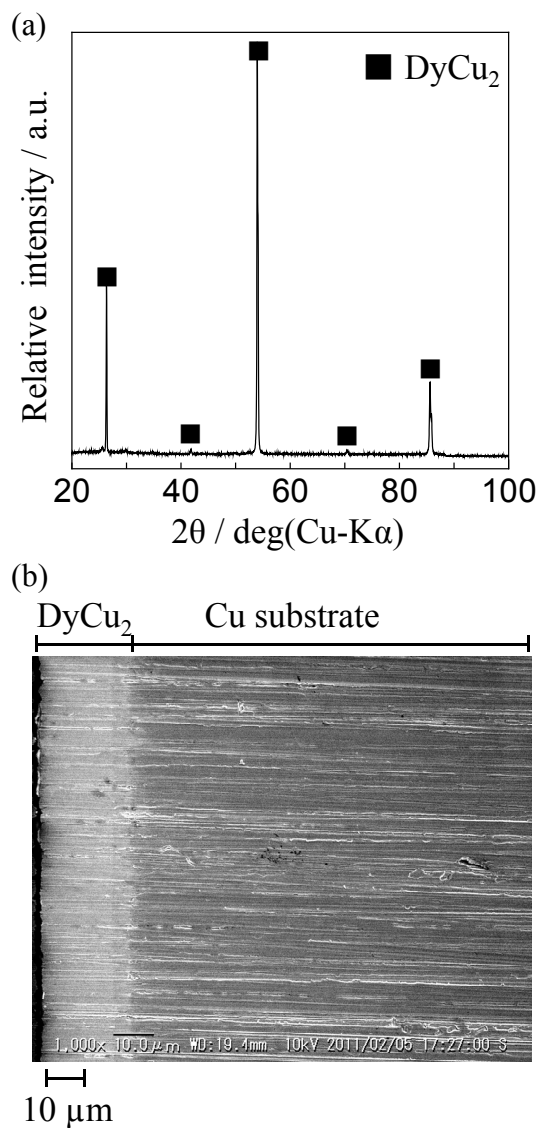


図 2.32 0.55 V で 4 時間の定電位電解により形成した Dy-Cu 合金の(a)XRD パターンと(b)断面 SEM 像. 浴: LiCl-KCl-DyCl₃ (0.50 mol%). 温度: 723 K.

一方 0.78 V、0.92 V、1.50 V では、図 2.27 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 Dy-Cu 合金の形成速度が非常に低いと予想されたため、

0.55 V で 2 時間の定電位電解によって一度 DyCu₂ を形成させた後、0.78 V、0.92 V、1.50 V に電位を保持し、試料を作成した。図 2.33 に 0.78 V で 2 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 DyCu₅ のピークを確認することができた。図 2.34 と図 2.35 に 0.92 V と 1.50 V で 2 時間の定電位電解によって得られた試料の XRD パターンと断面 SEM 像をそれぞれ示す。どちらの試料も Dy-Cu 合金のピークを確認できず、Cu のピークだけを確認した。これは DyCu₂ 膜から Dy が全て溶出したためであり、断面 SEM 像から多孔質構造を有する Cu 膜が形成していることがわかった。このことから 0.88 V が DyCu₅ と Cu の二相共存状態で、0.95 V は水分などの不純物の電位プラトーであることが考えられる。また、Dy₂Cu₉ を確認することができなかったが、Dy₂Cu₉ は Dy₂Cu₇ と DyCu₅ を含む結晶構造をしていると報告されており⁹⁾、Dy₂Cu₇ が状態図に存在しない 1128 K 以下では形成されない可能性がある。

これまでに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。

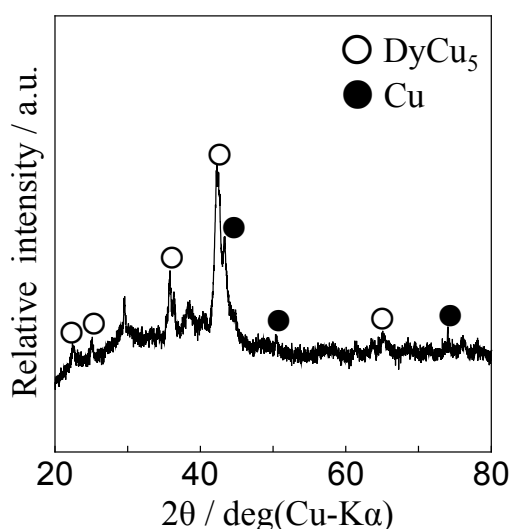
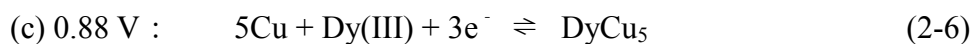
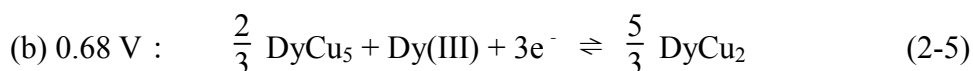
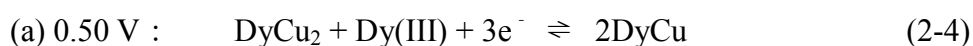


図 2.33 一度 0.55 V で 2 時間の定電位電解により DyCu₂ を形成させた後、0.78 V で 2 時間の定電位電解により形成した Dy-Cu 合金の XRD パターン。浴：LiCl-KCl-DyCl₃ (0.50 mol%)。温度：723 K。

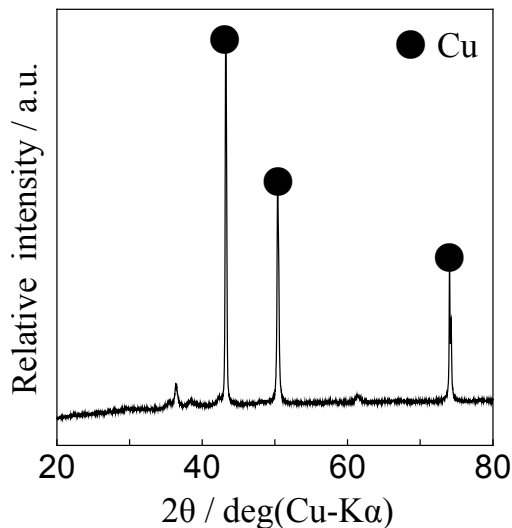


図 2.34 一度 0.55 V で 2 時間の定電位電解により DyCu_2 を形成させた後、0.92 V で 2 時間の定電位電解により形成した Cu の XRD パターン. 浴: LiCl-KCl-DyCl_3 (0.50 mol%). 温度: 723 K.

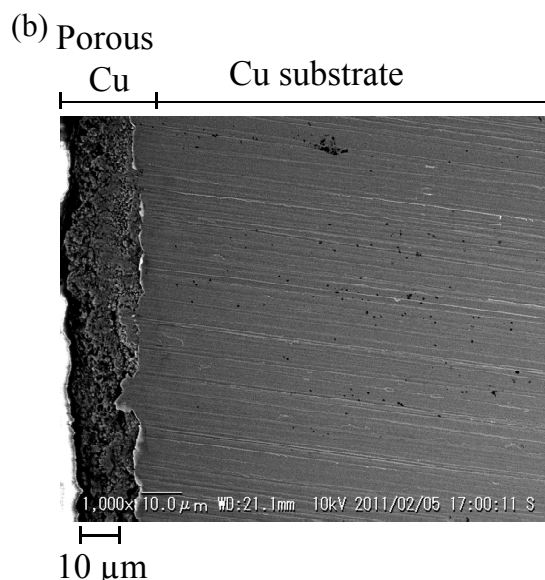
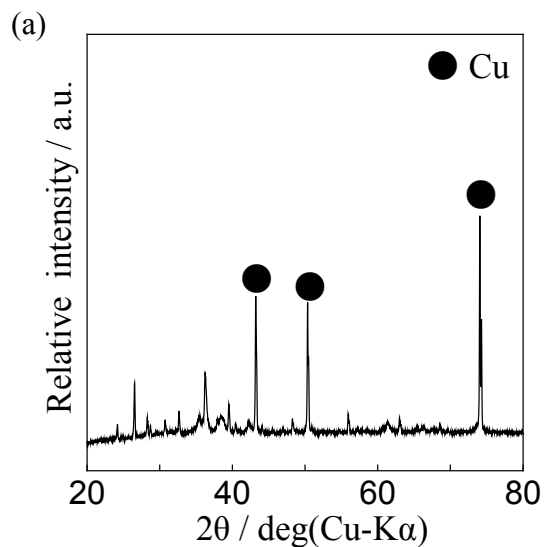


図 2.35 一度 0.55 V で 2 時間の定電位電解により DyCu_2 を形成させた後、1.50 V で 2 時間の定電位電解により形成した Cu の (a) XRD パターンと (b) 断面 SEM 像. 浴: LiCl-KCl-DyCl_3 (0.50 mol%). 温度: 723 K.

DyCu_2 の成長速度を検討するために、0.55 V で 0.5、1、2、3、4 時間の定電位電解によって試料を作成し、 DyCu_2 の膜厚を測定した。作成した試料の断面 SEM 像を図 2.36 に示す。電解初期の 1 時間で $10 \mu\text{m}$ 程度の合金膜が形成している。また、全ての条件で密着性の良い緻密な合金膜の形成を確認した。次に、電解時間 t (時間) と形成された DyCu_2 の膜厚 h (μm) との相関を図 2.37 に示す。電解時間と膜厚の関係を指数関数で近似すると $h = 10\sqrt{t}$ となった。また、 DyCu_2 は電解初期の 1 時間で $10 \mu\text{m}$ 形成していた。 DyCu_2 の融点 [m.p. (DyCu_2) = 1113 K] よりも 400 K ほど低い実験温度にしては高い成長速度であるが、以前著者らによって報告された DyNi_2 の成長速度⁶⁾ (電解初期の 1 時間で $25 \mu\text{m}$ (700 K)) と比較すると、0.4 倍程度であった。

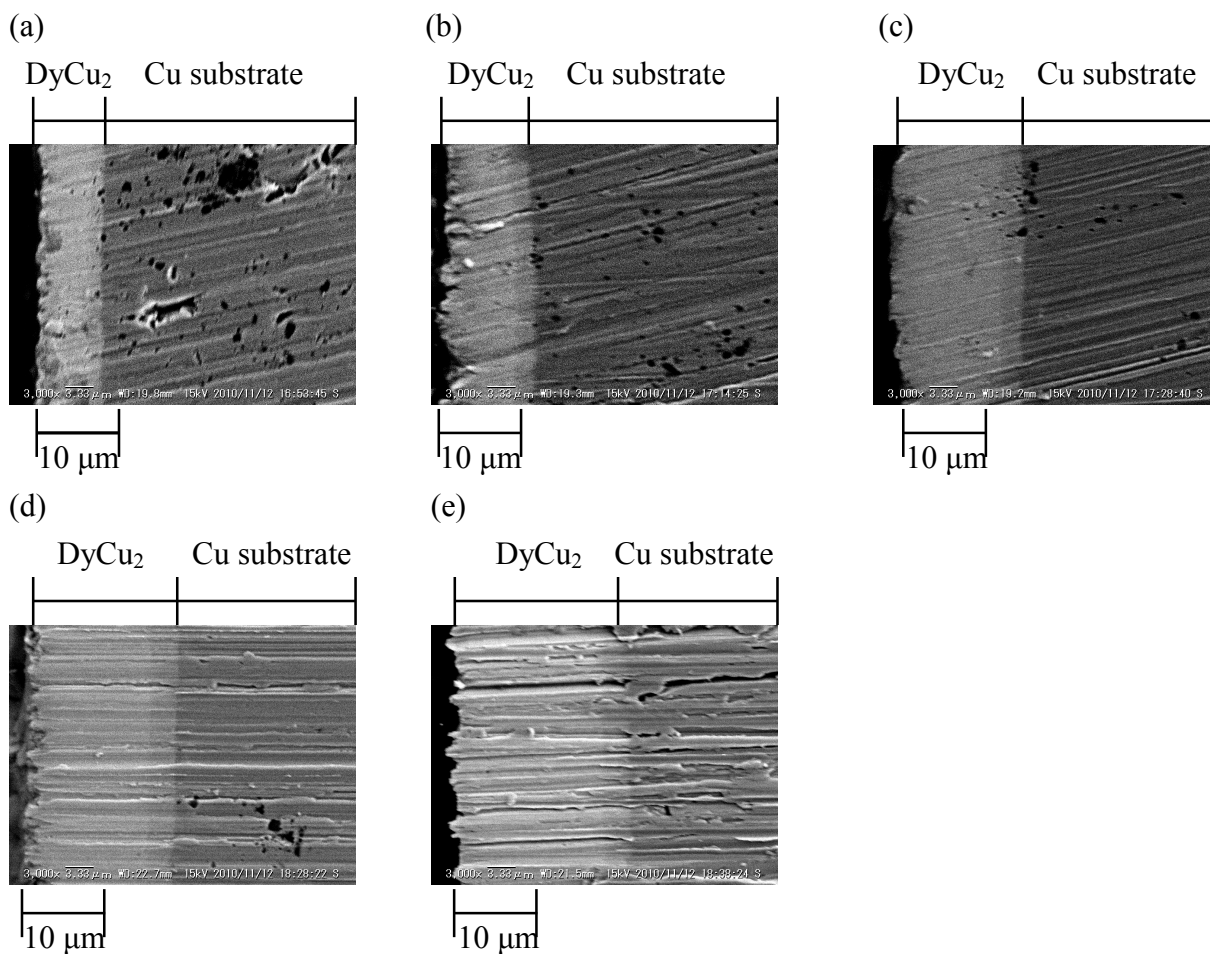


図 2.36 0.55 V で(a)0.5 時間、(b)1 時間、(c)2 時間、(d)3 時間、(e)4 時間の定電位電解により形成した DyCu₂ 合金の断面 SEM 像. 浴 : LiCl-KCl-DyCl₃ (0.50 mol%). 温度 : 723 K.

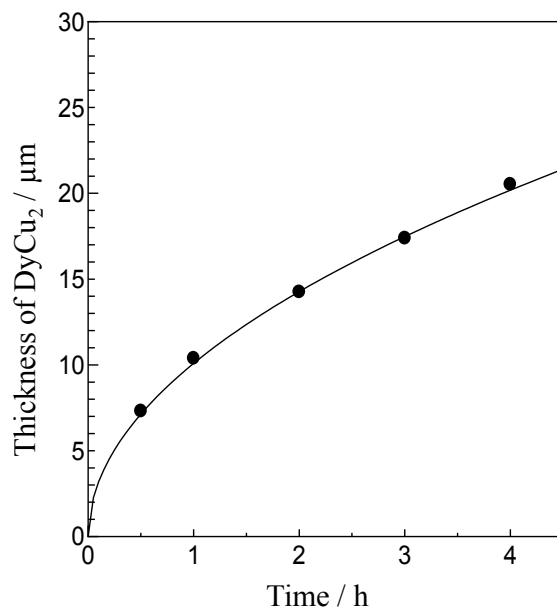


図 2.37 0.55 V で定電位電解により形成した DyCu₂ 合金の膜厚と電解時間の関係. 浴 : LiCl-KCl-DyCl₃ (0.50 mol%). 温度 : 723 K.

2.3.10 Cu電極を用いたDyとNdの分離

DyとNdの分離できる電解条件を検討するために、熔融LiCl-KCl中にDyCl₃もしくはNdCl₃のいずれかを0.50 mol%添加し、走査速度0.010 V s⁻¹で得られたサイクリックボルタモグラムの比較を行った(図2.38)。DyCl₃を添加した系でCuを作用極に用いた場合、図2.27示したように、Dy-Cu合金の形成に起因する大きなカソード電流が0.70 V付近から流れ始める。一方、NdCl₃を添加した場合、Nd-Cu合金の形成を示唆するカソード電流が0.70 V付近から流れ始めたが、Dy-Cu合金形成のカソード電流よりも小さかった。以上の結果を踏まえて、DyCl₃とNdCl₃をいずれも0.50 mol%添加した浴中において、Cu電極を用いてDy析出電位の付近0.45 V~0.75 Vの各電位0.45 V、0.50 V、0.55 V、0.60 V、0.65 V、0.70 V、0.75 Vにおいて1時間の定電位電解により合金を作成した。それらを酸中で溶解させ、ICP-AES測定により各元素の析出量を算出した結果を図2.39に示す。いずれの合金試料においてもDyが優先的に合金化しており、Dy/Ndの質量比は6~12であった。しかし、顕著な電位依存性は見られなかった。

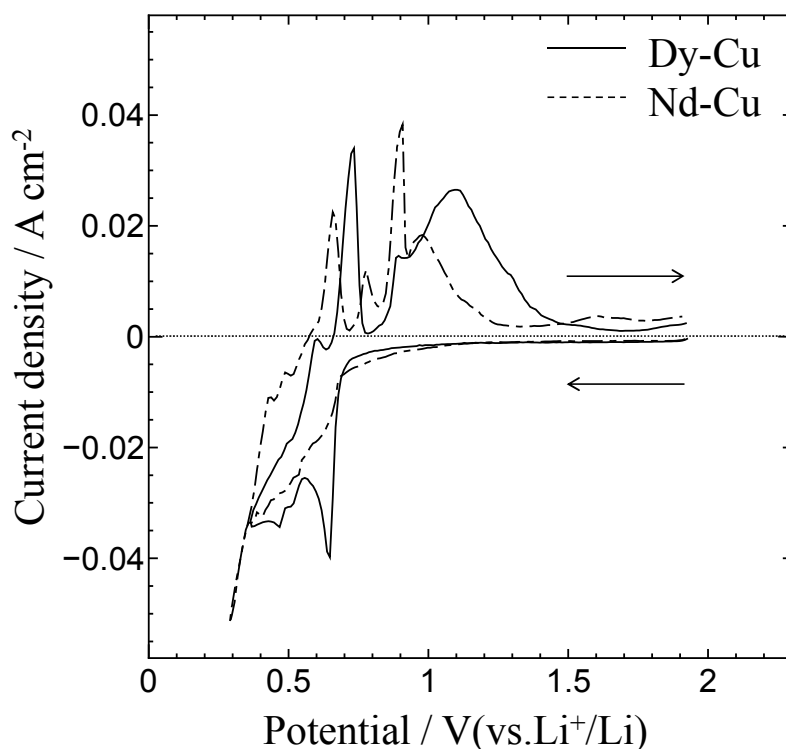


図2.38 熔融LiCl-KCl中にDyCl₃(0.50 mol%)またはNdCl₃(0.50 mol%)添加した系におけるCu電極のサイクリックボルタモグラム。温度：723 K。電位走査速度：0.010 V s⁻¹。

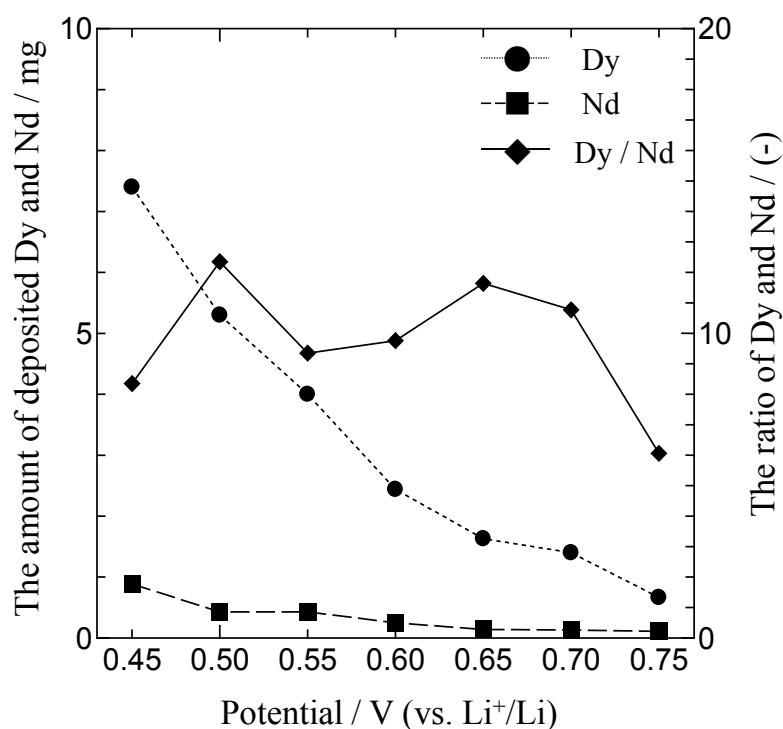


図 2.39 熔融 LiCl-KCl-DyCl₃-NdCl₃ 中において Cu 電極を用いた定電位電解により作成した合金中の Dy、Nd の析出(合金化)量および Dy/Nd 質量比と電解電位との関係. 温度: 723 K.

2.4 まとめ

(1) Ni 電極を用いた Dy と La、Fe の分離

希土類金属を分離・回収するための新規プロセスを提案し、その原理的な確認を行った。まず、723 K の LiCl-KCl を熔融塩に用い、Dy と La が混在する系、Dy、La、Fe が混在する系において Ni 板を用いて定電位電解を行った結果、いずれの条件でも DyNi₂ のみが形成され、La および Fe は合金内部に確認されなかった。これは、本プロセスを用いれば Dy、La、Fe の混在する系から Dy のみを選択的に回収できることがわかった。

(2) Ni、Cu 電極を用いた Dy と Nd の分離

Dy と Nd が混在する 723 K の LiCl-KCl 系熔融塩において、Ni 電極あるいは Cu 電極を用いて電解を行い、Dy と Nd の分離の可能性を検討した。Ni 電極を用いて 0.65 V で 1 時間の定電位電解を行ったところ、試料中の Dy/Nd の質量比は最大値である約

72 を示し、Dy と Nd の相互分離の可能性を示した。さらに、電解時間を 4 時間にした場合、Dy/Nd の質量比は最大値である約 121 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。一方、Cu 電極を用いて 1 時間の定電位電解を行ったところ、Dy/Nd の質量比は 6~12 であった。しかし、顕著な電位依存性は見られなかった。

Dy と Nd を含有する希土類磁石からのリサイクルを想定し、DyCl₃ と NdCl₃ をそれぞれ 0.20 mol% および 0.50 mol% 添加した浴において、Ni 電極を用いて 0.50~0.75 V の各電位で 1 時間の定電位電解を行った。電解電位 0.65-0.70 V の条件では Dy が優先的に合金化しており、合金化した Dy/Nd の質量比は最大 16 であった。また、0.65 V で 4 時間定電位電解したところ、Dy/Nd の質量比は 23 となった。

(3) Dy-Ni 合金形成速度の Dy(III)イオン濃度依存性・温度依存性

723 K で溶融 LiCl-KCl 中に DyCl₃ を 0.50~1.00 mol% 添加し、Ni 電極を用いて 0.55 V で 1 時間の定電位電解を行ったところ、電流密度は Dy(III)イオン濃度の増加に伴って高くなっており、最大で電流密度は 300 A/m² に到達した。また、Dy(III)イオン濃度の増加とともに、Dy-Ni 合金形成速度も高まることが明らかになった。723、773、823 K で溶融 LiCl-KCl 中に DyCl₃ を 0.50 mol% 添加し、Ni 電極を用いて 0.55 V で 1 時間の定電位電解を行った。電流密度は温度の上昇に伴って高くなっており、823 K の電流密度は常時 300 A/m² 以上を示した。また、実際に Dy-Ni 合金の形成速度も高くなっていった。

(4) 高電流密度での Dy-Ni 合金形成

823 K で DyCl₃ を 0.80 mol% 以上添加した系において Ni 電極を 0.55 V に保持することで、電流密度 500 A/m² 以上での Dy-Ni 合金形成が実現できることを明らかにした。

第3章 フッ化物系溶融塩における基礎試験

3.1 はじめに

第1章で述べたように、フッ化物系溶融塩は蓄積された学術データは少ないが、工業的な希土類金属製錬に使用されていることから、高速処理など応用上期待できるメリットが大きい。本研究では、これまでの塩化物系での結果や知見を参考にしつつ、実際の希土類金属分離・回収に適した条件を明らかにすることを目的としている。本研究では、フッ化物系溶融塩として共融組成 LiF-CaF_2 を選定した。一般に、フッ化物系溶融塩中における希土類金属の酸化還元電位は非常に卑であり、例えば Na や K よりも卑である。従って、希土類金属イオンを 0 価まで還元可能な溶融塩の種類はあまり多くない。共融組成 LiF-CaF_2 は、Nd や Dy をはじめとする多くの希土類金属が析出可能と予想され、比較的融点が低く (1042 K)、構成元素も比較的入手しやすいという特徴がある。

研究の流れとしては、共融組成 $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3$ 中における Nd の電気化学的挙動と Nd-Ni 合金形成について調べ、電位と形成合金相の関係を明らかにした。次に、 DyF_3 を添加した浴中で Dy の電気化学的挙動と Dy-Ni 合金形成について検討し、電位と形成合金相の関係を明らかにした。さらに、Nd と Dy を含有する希土類磁石からのリサイクルを想定し、 NdF_3 と DyF_3 をともに添加した浴中で (Nd,Dy)-Ni 合金形成を行い、Nd と Dy の分離可能性に関する検討を行った。また、実プロセスにおける高速処理を目指し、高電流密度での (Nd,Dy)-Ni 合金形成を検討した。

3.2 実験方法

溶媒には共融組成の LiF-CaF_2 (80.5:19.5 mol%, 融点 1042 K) を用いた。調製法として LiF (和光純薬工業、99%) および CaF_2 (高純度化学研究所、99+%) を共融組成 ($\text{LiF:CaF}_2 = 80.5:19.5$ mol%, 融点 1042 K) で混合したものを、グラファイト製またはグラッシーカーボン製るつぼ (東海カーボン、 $\phi 90$ mm \times $\phi 80$ mm \times 120 mm) 中で 773 K において 24 時間以上真空乾燥し、吸着した水分の除去を行った。なお、るつぼは SiO_2 製もしくはカンタル製円筒容器とステンレス蓋からなる気密容器内に静置した。円筒容器内面をフッ化物塩等の蒸気から保護するため、ステンレスまたは SiO_2 製インナーを用いた。気密容器上部はファンで空冷し、Ar 雰囲気下、1123 K で実験を行った。Ar は 200-250 ml min⁻¹ でフローした。Nd(III) および Dy(III) イオン源として、 NdF_3 および DyF_3 (高純度化学研究所、99.9 %) を 0.3-0.5 mol% 添加した。作用極として、Ni 線 (ニラコ、 $\phi 1$ mm), Mo 線 (ニラコ、 $\phi 1$ mm), Pt 線 (ニラコ、 $\phi 1$ mm), Ni 円板 (ニラコ、 $\phi 6$ mm \times 0.1 mm^h) を使い、Ni 円板は電気化学測定を行う前に H_2SO_4 水溶液中で電解研磨処理を施した。対極にはグラッシーカーボンロッド (東海カーボン、 $\phi 3$ mm または $\phi 5$ mm) を用いた。擬似参照極には Ni 線浸漬電極を用い、Ni 線の上に Li を析出させた Li^+/Li 電極の示す電位で電位較正を行った。なお、本章中の電位はすべてこの

Li⁺/Li 電極電位基準で示している。電気化学測定としては、主に電位走査法および合金形成後の開回路電位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、分析には SEM/EDX、XRD を用いた。

3.3 結果と考察

3.3.1 サイクリックボルタンメトリー

希土類イオンを添加する前に、ブランクとして共晶 LiF-CaF₂ 溶融塩中、1123 K において、サイクリックボルタンメトリーを行った。走査速度は 0.1 V s⁻¹ とした。図 3.1 に Ni 電極（実線）および Mo 電極（破線）のサイクリックボルタモグラムを示す。Mo は 1123 K において Nd と合金化しないため、Ni との比較のために用いた。電位をカソード方向に走査すると、Ni 電極, Mo 電極いずれにおいても、0 V からカソード電流の鋭い立ち上がりが観測された。このカソード限界反応は Li 析出と考えられる。折り返してアノード方向に走査すると、Ni 電極上でのみ、0.2 V 付近に微小な酸化電流が観測された。この酸化電流は Ca-Ni 合金からの Ca の溶出に対応するものと考えられる。Ca-Ni 合金は Li 析出電位付近で、次式に従って形成したと考えられる。



図 3.1 において、Ca-Ni 合金形成にともなう還元電流は明確には観測されないが、熱力学データより Ca の析出電位が Li の析出電位に比べおよそ 0.1 V 卑と計算されることを考慮すると、Ca-Ni 合金形成が Li 析出電位付近で進行するために、Li 析出の還元電流と重なっているものと考えられる。一方で、Ca と合金化しない Mo 電極では Li の析出および溶出に起因する電流応答のみが観測された。

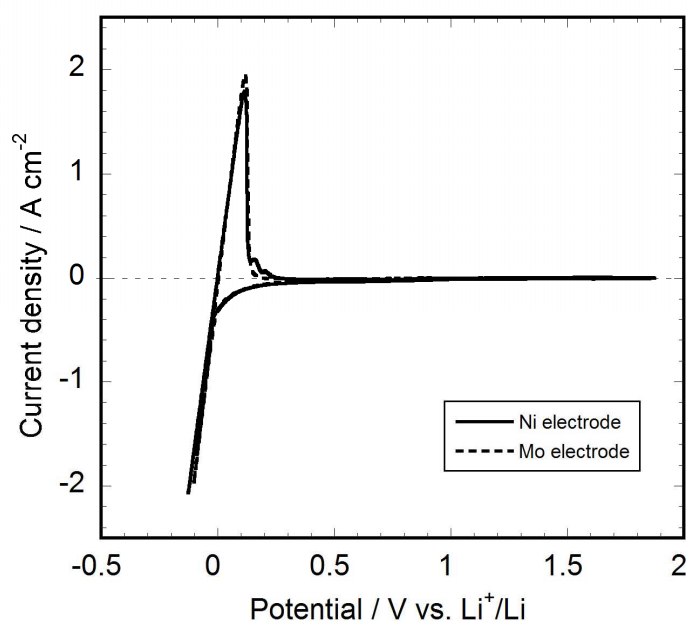


図 3.1 溶融 LiF-CaF₂ 中における Ni および Mo 電極のサイクリックボルタモグラム。温度：1123 K。電位走査速度：0.1 V s⁻¹。

次に、Nd-Ni 合金および Dy-Ni 合金の形成について調べるため、溶融 LiF-CaF₂ 中に NdF₃ もしくは DyF₃ を 0.30 mol% 添加した系において、1123 K でサイクリックボルタンメトリーを行った。走査速度は 0.1 V s⁻¹ とした。図 3.2(a) に NdF₃ 添加系の結果を、図 3.2 (b) に DyF₃ 添加系の結果を示す。ここで、実線は Ni 電極を、破線は Mo 電極のサイクリックボルタモグラムを示す。どちらの場合も Mo 電極上で電位を卑な方向へ走査すると、RE(RE=Nd or Dy) 金属の析出に由来すると考えられる還元電流が 0.2 V より卑な電位領域で観測された。



Mo 電極上でさらに電位を卑な方向へ走査すると、0 V 付近で Li 析出・溶出に起因する電流応答が見られた。

一方、Ni 電極上で卑な方向へ電位走査すると、(a) および (b) とともに、0.7 V 付近から RE-Ni 合金形成に起因すると考えられる還元電流が観測された。



電位走査方向を反転させ貴な方向へ走査すると、Mo 電極では見られなかった複数のアノード電流ピークが観測された。これらは、それぞれ異なる Nd-Ni もしくは Dy-Ni 合金相からの RE(III) イオンのアノード溶出に対応すると考えられる。

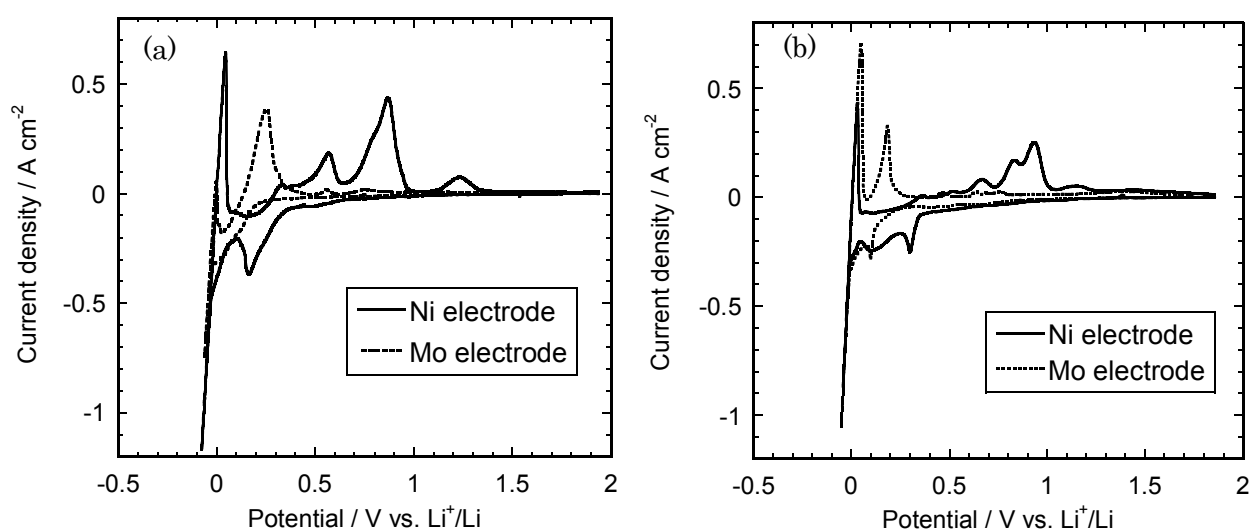


図 3.2 (a) 溶融 LiF-CaF₂-NdF₃ (0.3 mol%) 中および (b) 溶融 LiF-CaF₂-DyF₃ (0.3 mol%) 中における Ni および Mo 電極のサイクリックボルタモグラム。温度：1123 K。電位走査速度：0.1 V s⁻¹。

3.3.2 開回路電位測定

RE 金属の示す RE(III)/RE 電位を測定するため、Mo 電極上で定電流電解により RE 金属(Li 金属)を析出させ、その後の開回路電位を測定した。NdF₃ を 0.30 mol% 添加した浴中において、-1.4 A cm⁻² の電流密度で 5 秒間の定電流電解を行った後、開回路電

位測定を行った。図 3.3 (a)に示すように、 Li^+/Li に対応するプラトーが 0 V に観測され、続いて $\text{Nd(III)}/\text{Nd}$ に起因すると考えられるプラトーが 0.20 V に観察された。同様に、 DyF_3 を 0.30 mol% 添加した浴中において、 -0.6 A cm^{-2} の電流密度で 10 秒間の定電流電解を行った後、開回路電位測定を行った。図 3.3 (b)に示すように、 Li^+/Li に対応するプラトーが 0 V に観測され、続いて $\text{Dy(III)}/\text{Dy}$ に起因すると考えられるプラトーが 0.16 V に観察された。

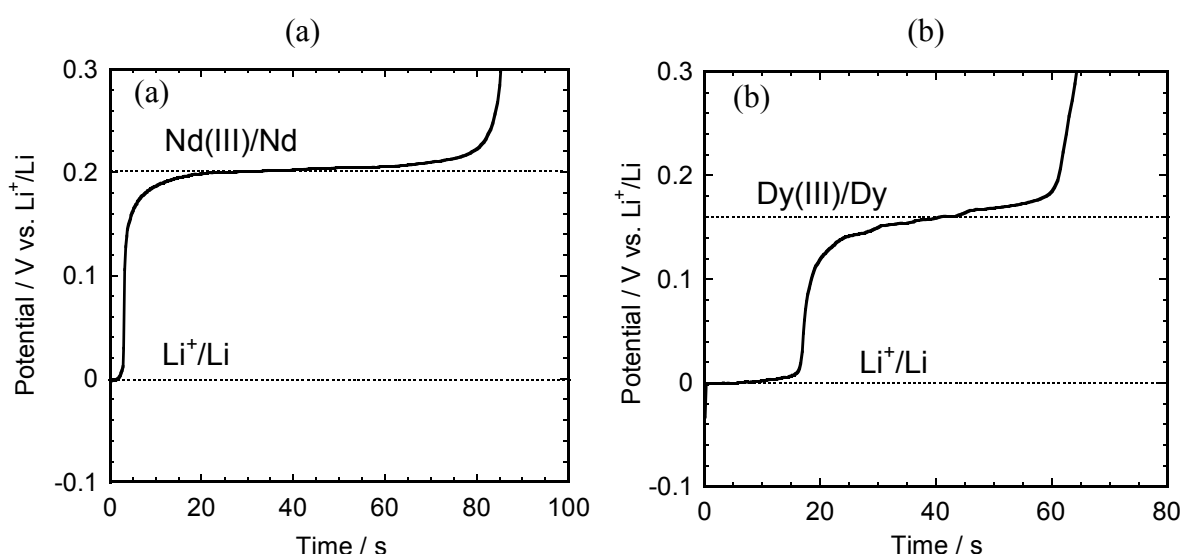


図 3.3 (a)溶融 $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3$ (0.3 mol%)中および(b)溶融 $\text{LiF-CaF}_2\text{-DyF}_3$ (0.3 mol%)中における定電流電解による RE 金属析出後の Mo 電極の開回路電位の経時変化. 温度: 1123 K. 定電流電解: (a) -1.4 A cm^{-2} , 5 秒; (b) -0.6 A cm^{-2} , 10 秒.

次に、各 RE-Ni 合金相の形成電位を検討するため、Ni 電極上で定電流電解により RE 金属(Li 金属)を析出させ、その後の開回路電位を測定した。 $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3$ (0.30 mol%)中、Ni 電極上で -90 mA cm^{-2} で 100 秒間の定電流電解を行った後、開回路電位測定を行った。図 3.4 (a)に示すように 0.34, 0.42, 0.49, 0.73, 0.79, 1.03, 1.27 V に電位プラトーが観察され、これらの電位が Nd-Ni 合金の二相共存状態に対応している可能性が示唆された。

$\text{LiF-CaF}_2\text{-DyF}_3$ (0.30 mol%)中でも同様に、Ni 電極上で -90 mA cm^{-2} で 100 秒間の定電流電解の後、開回路電位測定を行ったところ、図 3.4 (b)に示すように 0.40, 0.57, 0.79, 1.20 V に電位プラトーが観察され、これらが Dy-Ni 合金の二相共存状態に対応している可能性が示唆された。

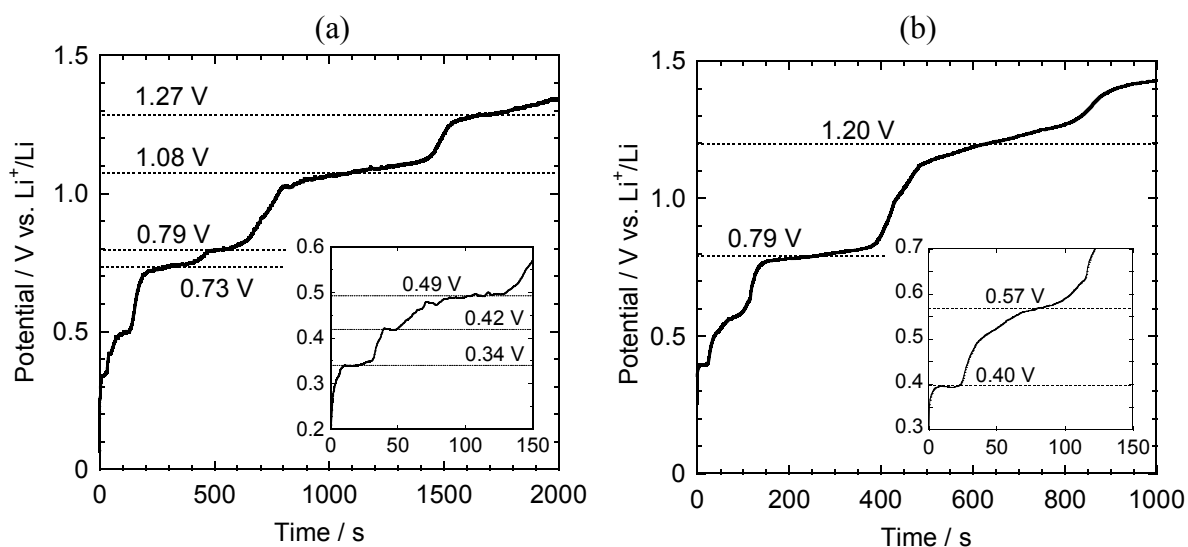


図 3.4 (a)溶融 LiF-CaF₂-NdF₃ (0.3 mol%)中および(b)溶融 LiF-CaF₂-DyF₃ (0.3 mol%)中における定電流電解による RE 金属析出後の Ni 電極の開回路電位の経時変化. 温度: 1123 K. 定電流電解: -90 mA cm^{-2} , 100 秒.

3.3.3 溶融 LiF-CaF₂-NdF₃(0.30 mol%)系における Nd-Ni 合金形成

RE-Ni 合金試料を作製するため、厚さ 0.2 mm の Ni 板電極を用いて定電位電解を行った。これまでの塩化物系溶融塩を用いた研究では、RENi₃ や RENi₅ のような RE 濃度の低い合金を形成させる場合、Ni 電極上で RE イオンを陰極還元するのに比べ、一旦形成させた RENi₂ 電極から RE のみを選択的に陽極溶出させる方が形成速度が高いことがわかっている。本研究のフッ化物系溶融塩中においても同様の傾向が見られたため、以下の手順で合金形成について検討した。まず、Ni 板電極を用いて、溶融 LiF-CaF₂-NdF₃(0.30 mol%)中、0.15 V で 75 分間の定電位電解により主成分が NdNi₂ と考えられる合金を形成させた。作製した試料の断面 SEM 像を図 3.5 (a)に示す。EDX による組成分析を行ったところ、試料全体が NdNi₂ へ変化していることが示唆された。

続いて XRD 分析を行ったところ、図 3.5 (b)に示すように NdNi₂ に帰属される強い回折パターンおよび NdNi₃ に帰属される弱い回折パターンが確認された。0.15 V での NdNi₂ 形成に引き続き 0.35 V で 75 分間または 0.60 V で 50 分間陽分極することにより、Nd 濃度の低い合金の形成を試みた。作製した試料を SEM/EDX および XRD により分析したところ、溶融 LiF-CaF₂-NdF₃(0.30 mol%)系において、0.35 V での安定相は NdNi₃、0.60 V での安定相は NdNi₅ であることが示された。以上の結果と Nd-Ni 二元系状態図とを併せて考えると、プラトー電位と二相共存状態の対応は、0.34 V : (NdNi₂ + NdNi₃), 0.42 V : (NdNi₃ + Nd₂Ni₇), 0.49 V : (Nd₂Ni₇ + NdNi₅), 0.73 V : (NdNi₅ + Ni)であると考えられる。

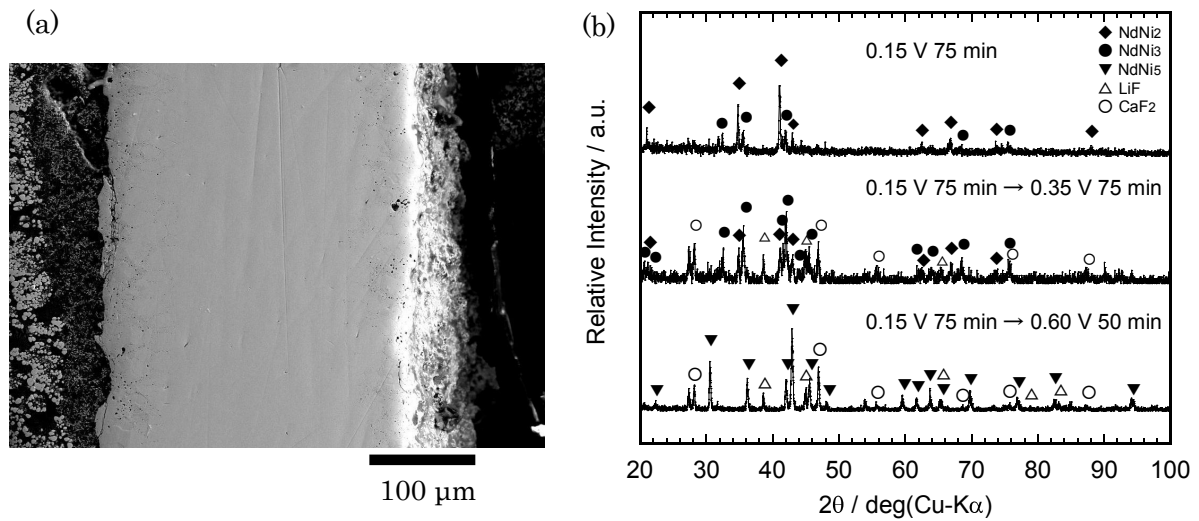


図 3.5 (a) 0.15 V で 75 分の定電位電解により形成した Nd-Ni 合金の断面 SEM 像。(b)種々の電位における定電位電解により作成した試料の XRD パターン。浴：熔融 LiF-CaF₂-NdF₃ (0.3 mol%)。温度：1123 K。

3.3.4 熔融 LiF-CaF₂-DyF₃(0.30 mol%)系における Dy-Ni 合金形成

同様の手法で、熔融 LiF-CaF₂-DyF₃(0.30 mol%)中においても、Ni 板電極を 0.20 V で 120 分間定電位電解することで Dy-Ni 合金を形成させた。作製した試料の断面 SEM 像を図 3.6 (a)に示す。Nd-Ni 合金の場合と異なり試料中心部は Ni のままで、合金化速度が遅いことが分かった。EDX による組成分析を行ったところ、合金部分は DyNi₂ へ変化していることが示唆された。XRD 分析を行ったところ、図 3.6 (b)に示すように DyNi₂ に帰属される強い回折パターンおよび DyNi₃ に帰属される弱い回折パターンが確認された。0.20 V での DyNi₂ 形成に引き続き 0.45 V で 110 分間または 0.62 V で 110 分間陽分極することにより、Dy 濃度の低い合金の形成を試みた。作製した試料を SEM/EDX および XRD により分析したところ、熔融 LiF-CaF₂-DyF₃(0.30 mol%)系において、0.45 V での安定相は DyNi₃、0.62 V での安定相は DyNi₅ であることが示された。以上の結果と Dy-Ni 二元系状態図とを併せて考えると、プラトー電位と二相共存状態の対応は、0.40 V : (DyNi₂ + DyNi₃), 0.47 V : (DyNi₃ + Dy₂Ni₇), 0.57 V : (Dy₂Ni₇ + NdNi₅), 0.79 V : (DyNi₅ + Ni)であると考えられる。

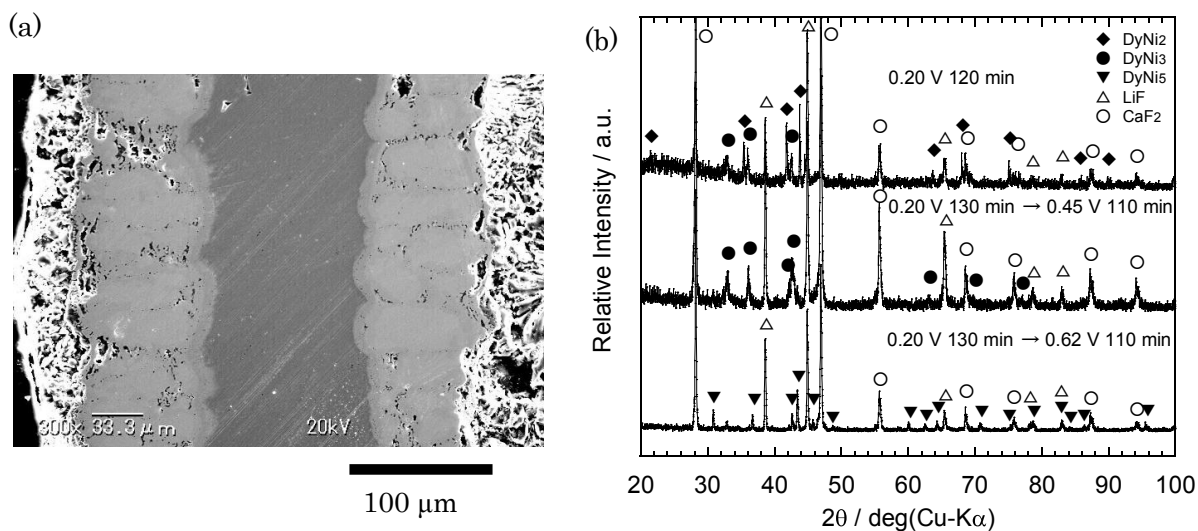


図 3.6 (a) 0.20 V で 120 分の定電位電解により形成した Dy-Ni 合金の断面 SEM 像。(b)種々の電位における定電位電解により作成した試料の XRD パターン。浴：熔融 LiF-CaF₂-DyF₃ (0.3 mol%)。温度：1123 K。

3.3.5 NdF₃ および DyF₃ 共存系における(Nd,Dy)-Ni 合金形成

NdF₃ と DyF₃ をともに 0.30 mol% 添加した浴中における(Nd,Dy)-Ni 合金の電解形成について検討するために、サイクリックボルタンメトリーを行った。電位走査速度は、0.05 V s⁻¹ とした。図 3.7 に Ni 電極 (実線) と Mo 電極 (破線) のサイクリックボル

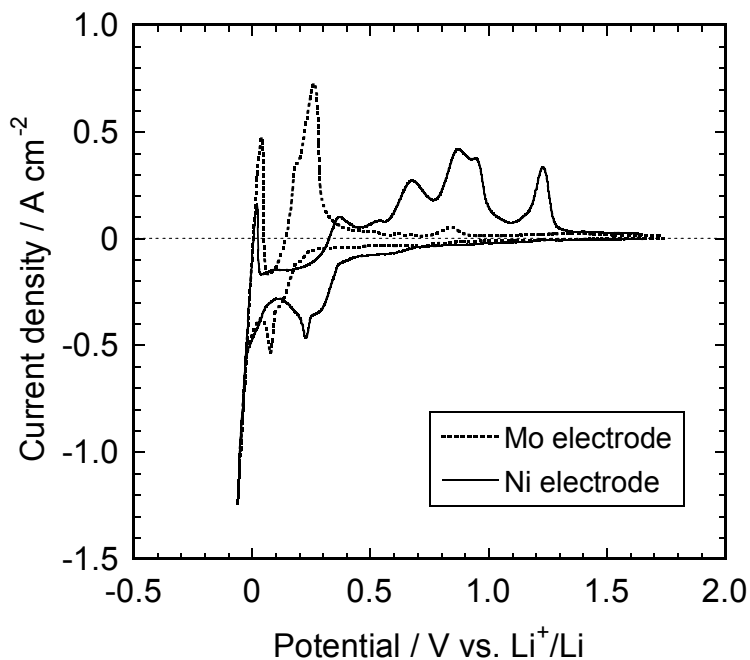


図 3.7 熔融 LiF-CaF₂-NdF₃ (0.30 mol%)-DyF₃ (0.30 mol%) 中における Ni および Mo 電極のサイクリックボルタモグラム。温度：1123 K。電位走査速度：0.05 V s⁻¹。

タモグラムを示す。まず、Mo 電極上で電位を卑な方向へ走査すると、還元電流が 0.2 V より卑な電位領域で観測された。ここで、3.3.1 の結果により、Nd(III)/Nd および Dy(III)/Dy の電位がそれぞれ 0.20 V および 0.16 V と分かっている。従って、観測された還元電流は、0.20 V 付近では主に Nd 金属析出に、0.16 V より卑な電位領域では Nd と Dy の共析に対応すると考えられる。Mo 電極上でさらに電位を卑な方向へ走査すると、0 V 付近で Li 析出・溶出に起因する電流応答が見られる。一方、Ni 電極上でカソード方向へ電位走査すると、0.7 V 付近から RE-Ni 合金形成に起因すると考えられる還元電流が観測された。3.3.3 および 3.3.4 の結果より、0.7 V 付近では、NdNi₅ および DyNi₅ の形成が考えられる。ただし、Nd 合金化と Dy 合金化のどちらが優勢であるかなどの情報を得ることは困難である。

以上を踏まえ、(Nd,Dy)-Ni 合金試料を作成するため、厚さ 0.2 mm の Ni 板電極を用いて 0.20 V で定電位電解を 90 分間行った。作製した試料の断面 SEM 像を図 3.8 (a) に示す。試料全体が合金へ変化しており、EDX 分析の結果、Nd:Dy:Ni=12:22:65 (原子比)であることが分かった。原子比から RENi₂ 相の形成が示唆された。合金試料をグローブボックス中において粉碎した後、粉末 XRD パターンを測定した(図 3.8 (b))。その結果、立方晶ラーベス相である RENi₂ の形成が確認された。ここで、NdNi₂ と DyNi₂ は同じ結晶構造を有するが、格子定数が若干異なり、 $a_{\text{NdNi}_2}=7.2700 \text{ \AA}^{10}$ 、 $a_{\text{DyNi}_2}=7.1574 \text{ \AA}^{11}$ と報告されている。今回得られた XRD パターンからは、 $a_{\text{RENi}_2}=7.179 \text{ \AA}$ と求められた。そこで、EDX 分析による Dy/Nd 組成比を正しいと仮定して、固溶体を形成す

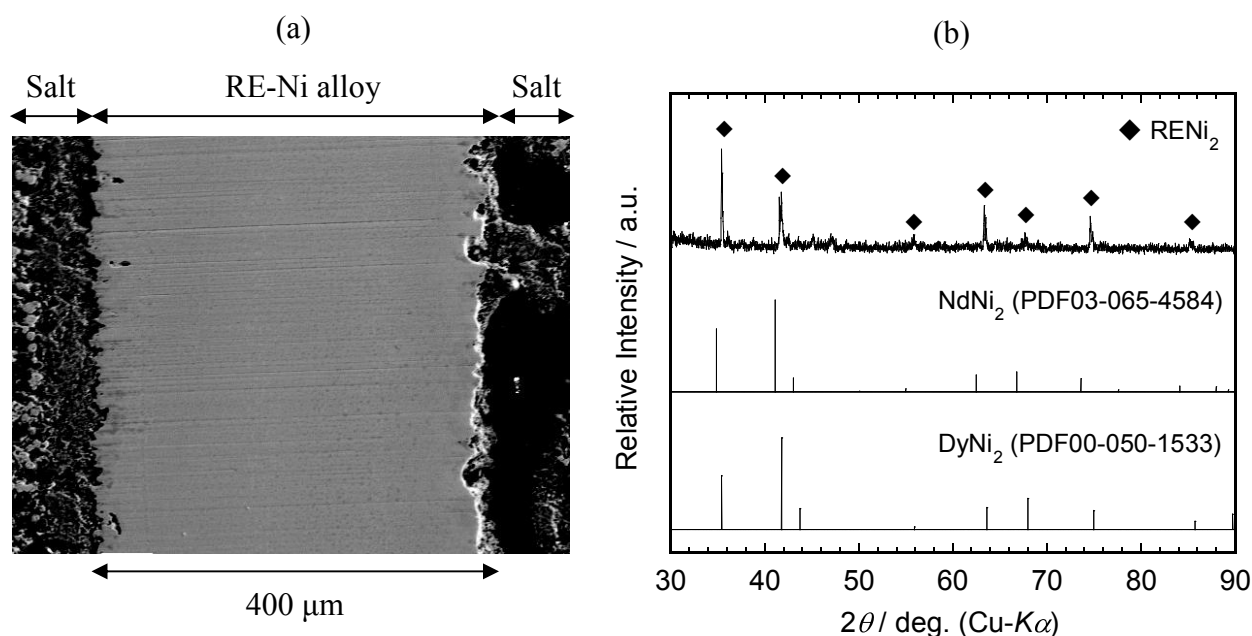


図 3.8 (a) 0.20 V で 90 分の定電位電解により形成した RE-Ni 合金の断面 SEM 像。
 (b) 粉碎した後の粉末 XRD パターン。浴：溶融 LiF-CaF₂-NdF₃ (0.3 mol%)-DyF₃ (0.3 mol%)。温度：1123 K。

る多くの化合物に対して良く当てはまる Vegard 則

$$a_{\text{RENi}_2, \text{Vegard}} = X_{\text{Nd}}a_{\text{NdNi}_2} + X_{\text{Dy}}a_{\text{DyNi}_2} \quad (3-4)$$

を適用し、格子定数を計算した。ここで、 X_{Nd} および X_{Dy} は、それぞれ EDX 分析で求められた合金中 RE に占める Nd および Dy のモル分率であり、 $X_{\text{Nd}} = 0.35$ 、 $X_{\text{Dy}} = 0.65$ である。その結果、 $a_{\text{RENi}_2, \text{Vegard}} = 7.197 \text{ \AA}$ となり、これは XRD の測定値 $a_{\text{RENi}_2} = 7.179 \text{ \AA}$ と比較的近い値となった。従って、得られた合金は、 $\text{Nd}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{Ni}_2$ と推定された。

3.3.6 (Nd,Dy)-Ni 合金形成における Dy/Ni 比の電位依存性

電解形成される (Nd,Dy)-Ni 合金について、Dy/Nd 原子比の電位依存性を検討した。電解電位を 0.20 V、0.25 V、0.30 V、0.35 V とした場合の EDX 分析による結果を図 3.9 に示す。ここで、 NdF_3 および DyF_3 の添加濃度は、どちらも主に 0.50 mol% とし、一部 0.30 mol% の結果も示してある。今回の結果によると、Dy/Nd 原子比は全ての試料で 1 以上であり、電位が貴なほど大きくなる傾向にある。特に、0.35 V のときに最大で 5.6 という試料があった。これは、昨年度までに明らかになっているように、 $(\text{NdNi}_2 + \text{NdNi}_3)$ の平衡電位が 0.34 V、 $(\text{DyNi}_2 + \text{DyNi}_3)$ の電位が 0.40 V であるため、0.35 V では DyNi_2 が優先的に形成したためと考えられる。今後、Dy/Nd 比のより大きな合金を形成するためには、0.36-0.40 V で形成させることが有効と考えられる。ただし、フッ化物系では参照極の電位が塩化物系程安定ではないため、正確な電位制御は注意が必要である。

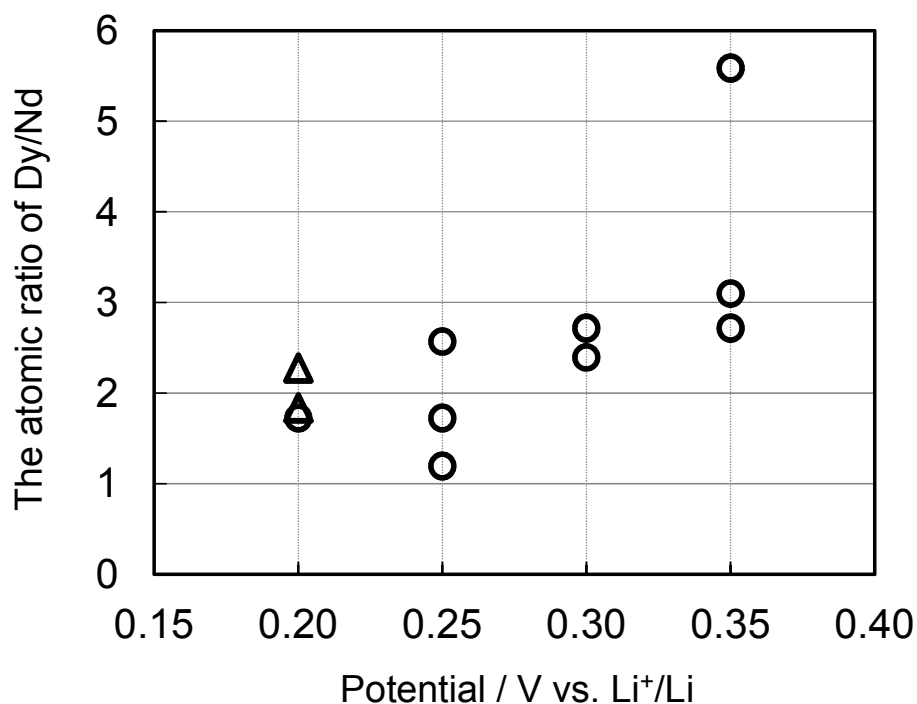


図 3.9 RENi_2 合金中の Dy/Nd 原子比の電解電位依存性. 浴 : 熔融 $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3$ ($x \text{ mol\%}$)- DyF_3 ($x \text{ mol\%}$), $x=0.3$ (Δ), $x=0.5$ (\circ). 温度 : 1123 K.

3.3.7 高電流密度での(Nd,Dy)-Ni 合金形成

実プロセスを考える上では、高電流密度での合金形成が重要となる。そこで、NdF₃ および DyF₃ をともに 1.0 mol% 添加した浴中において、Ni 電極を用い、0.30 V で定電位電解を行った。そのときの電流の経時変化を図 3.10 に示す。電解開始直後には約 0.4 A/cm² (=4000 A/m²) の還元電流が観測され、15 分後においても約 0.16 A/cm² であった。この間の平均電流密度は、0.2 A/cm² (=2000 A/m²) を超える値であった。これは、本プロジェクトのフッ化物系溶融塩での目標値 1000 A/m を大きく超える値であり、将来の実プロセスにおいて高速処理を行う上で大きな利点である。

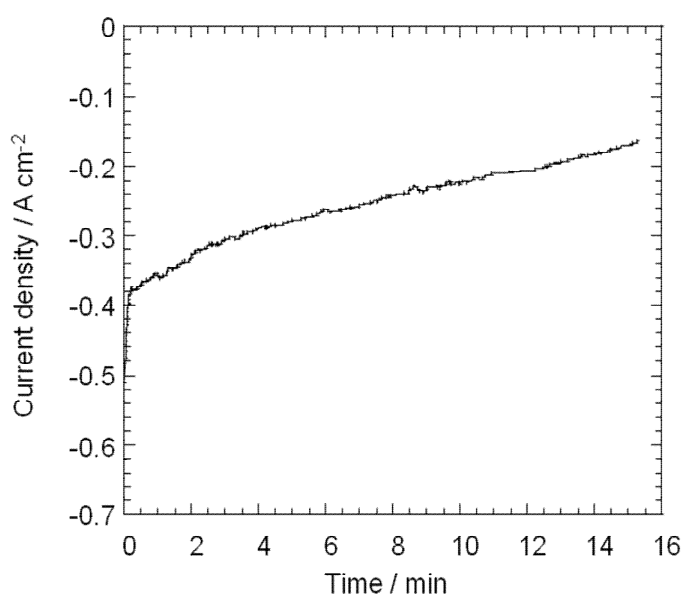


図 3.10 溶融 LiF-CaF₂-DyF₃(1.0 mol%)-NdF₃(1.0 mol%)中における 0.30 V で 15 分の定電位電解中の電流密度の経時変化. 温度: 1123 K.

3.4 まとめ

フッ化物系溶融塩での基礎試験として、1123 K の共融組成 LiF-CaF₂ 中に RE F₃(RE=Nd, Dy) を添加した系において検討を行った。その結果、以下の知見を得た。

(1) Nd F₃ もしくは DyF₃ を 0.30 mol% 添加した浴中において、Mo 電極上へ RE 金属を析出させた後の開回路電位測定より、Nd(III)/Nd 電位が 0.20 V vs. Li⁺/Li、Dy(III)/Dy 電位が 0.16 V であることが分かった。

(2) 上記の溶融塩中における Ni 電極のサイクリックボルタモグラムより、複数の RE-Ni 合金の形成が示唆された。RE-Ni 合金形成後の開回路電位の経時変化測定を行ったところ、RE-Ni 合金の二相共存状態に対応する複数の電位プラトーが観測された。定電位電解により作成した試料の SEM/EDX 分析により、Nd-Ni および Dy-Ni 合金ともに電位と形成合金相の関係を明らかにすることができた。

- (3) 上記の溶融塩中において、Ni 電極を用いて 0.20 V で 90 分間の定電位電解により試料を作成し、EDX 分析を行った結果、Nd:Dy:Ni=12:22:65(原子比)の合金であった。XRD 分析の結果、立方晶ラーベス相 $RENi_2$ の形成を確認し、得られた格子定数は、上記合金組成と Vegard 則から推定された値と良い一致を示した。
- (4) DyF_3 と NdF_3 をともに 0.30 mol%もしくは 0.50 mol%添加した浴中において、生成合金中における Dy/Nd 原子比の電位依存性を 0.20-0.35 V の範囲で調べたところ、電位が貴になるにつれて大きくなり、0.35 V では、最大 5.6 であった。
- (5) 1123 K で DyF_3 と NdF_3 をともに 1.0 mol%添加した浴において、0.30 V で定電位電解を行った場合、 $2000 A/m^2$ を超える大きな電流密度での (Nd,Dy)-Ni 合金形成を実現できることが明らかになった。

第4章 透過実験・実証試験などの応用研究

4.1 はじめに

第1章で述べたように、本研究の最終目的は廃棄物等から希土類金属を分離回収することにある。そのため、第2章及び3章に記載した基礎的な研究に並行して実際の利用を念頭に置いた研究開発、すなわち分離速度や電流効率等の定量的な評価や実際の磁石等を用いた研究が不可欠である。そこで、まずはNi薄膜で作成した箱状の電極をその場で合金化させてプロセス模式図(図1.1)に記載の希土類合金隔膜として用い、陰極と陽極間に通電することで実際に希土類金属イオンが隔膜を透過することを確認した。ただ、この装置構成は原理的な確認には適しているものの、反応面積を規定できない、隔膜のみで電解浴を保持するために浴容量や隔膜材料などの制約が多い。そこで次に、様々な方式の電解セルを試作して分離速度等の定量的な評価を試みた。電解セルの試作にあたり最も注意すべき点は、隔膜によって陽極室と陰極室の熔融塩を確実に分画すること(液漏れがないこと)であり、それ以外にも隔膜を保持する物質の電子伝導性やイオン伝導性が十分に低いこと、隔膜と外部回路との電氣的導通が十分確保できることなども重要である。ここでは、①コバルトという特殊合金と、これと非常に近い熱膨張率を持つように作られたコバルトガラスを用いた方式、②電解浴を部分的に冷却して固化し、それによって隔膜を保持する方式、③マコーラ[®]という精密加工に適したセラミックを用いて隔膜を保持する方式を検討した。最終的には③の方式で信頼性の高いデータが得られたが、他の方式も一定の利点があることから、それぞれの方式について実験方法および結果を記述する。さらに、実際の処理を想定し、希土類磁石の破砕品を用いた陽極溶解試験も行い、溶出率や電流効率を算出するとともに選択性を確認した。

4.2 Ni製の箱状電極を用いた原理的な確認

4.2.1 実験方法

Ni製の箱状電極を隔膜に見立て、図1.1に模式的に示した本プロセスの原理的な確認をした。実験装置の模式図を図4.1に示す。るつぼには300 mlのパイレックス容器を用い、隔膜として作用させる厚さ0.03 mmのNi箔で作成した箱状の容器(約3.5×3.5×3.3(h)mm、以下Ni箱電極と称する。)をセットした(図4.2参照)。あらかじめ190°Cで2日間以上真空乾燥した共融組成のLiCl-KCl(45:55 wt%)を、Ni箱電極の内側に約30 g、外側に約200 g投入して大気圧Ar雰囲気下で昇温・溶解し、浴温が450°C一定になった時点で実験を開始した。以後、Ni箱電極内側の浴をメルトA、外側をメルトBと称する。なお、濡れ上がり等の影響でNi箱電極が各メルトに接していた面積は正確に把握できなかったが、実験後の観察結果からメルトAに対して約20cm²、メルトBには約12 cm²が接していたと推測される。まず、メルトAに無水DyCl₃ 2.1 g(高純度化学研究所製、約1.5 mol%)を添加し、約10 minの間Arバブリ

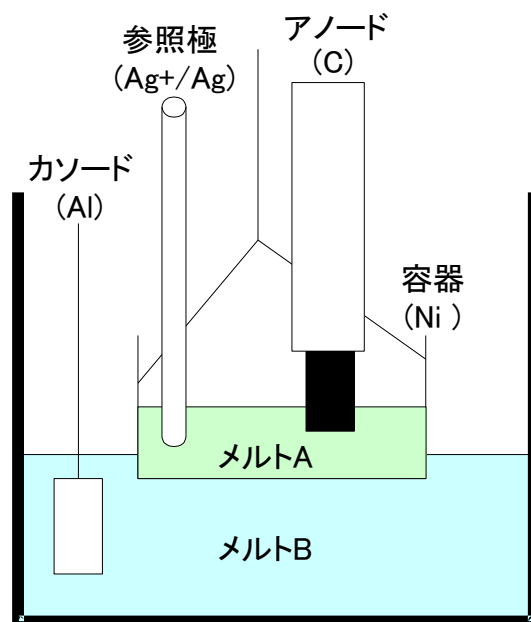


図 4.1 希土類金属イオン透過を確認するための実験装置模式図

ングを行った。その後、メルト A 内に設置した $\phi 8 \text{ mm}$ の炭素電極を対極、Ni 箱電極を作用極として 0.55 V (vs. Li^+/Li) で定電位電解を行い、Ni 箱電極を合金化した。なお、参照極には薄いパイレックスガラスを介してメルト A に接触させた Ag^+/Ag 電極を用い、Ni 線上に Li を析出させた直後に得られる安定した Li^+/Li の平衡電位をもとに電位較正をした。以後、文中の電位はいずれも Li^+/Li の平衡電位基準で示す。合金化後、メルト A に無水 NdCl_3 0.8 g (高純度化学研究所製、約 $0.6 \text{ mol}\%$) を添加し、ピンホール等による Ni 箱電極からの漏れを確認するため約 30 min 保持してから分析用にメルト B を約 1 g 採取した。希土類金属を拡散透過させる試験は、メルト B に浸漬した $10 \times 20 \times 1(\text{t}) \text{ mm}$ の Al 板をカソード、メルト A に浸漬した上述の炭素電極をアノード、合金化した Ni 箱電極をバイポーラー電極型隔膜とし、定電流電解により行った。電流値は 250 または 200 mA とし、約 30 min 毎に通電を停止してメルト B から 1 g 程度サンプリングするとともにカソードの Al 板を交換した。この操作を 7 回繰り返して実験を終了した。採取・固化したメルト B および回収後水で洗浄した Al 板は塩酸で溶解し、ICP-AES により Dy および Nd の濃度を測定した。なお、通電によるメルト A 内の希土類イオン濃度低下を補うため、通電量に応じた量(3 電子反応を仮定)の無水 DyCl_3 を適宜添加した。また、電位測定結果より、合金化した Ni 箱電極中の希土類金属濃度の低下が示唆されたため、3 回目の通電後に上述の合金化の操作を再度行った。この際の通電量は 183 C であった。



図 4.2 塩を入れる前の実験装置外観

4.2.2 結果と考察

メルト B と Al 板中の Dy および Nd の定量分析結果をもとに、メルト B 中に溶解した Dy および Nd の重量を算出した結果を図 4.3 に示す。参考のために、以下の仮定のもと計算した理論値を破線で示す。

- ・ メルト A に添加した塩類は全量溶解していた。(添加量が多いため、実際には消費されながら最終的に全量溶解したと推測される。)
- ・ Dy および Nd が合金隔膜を拡散透過する割合は、メルト A 中の両金属イオンのモル比と同一。
- ・ Dy(III)と Nd(III)はいずれも Ni 箱電極のメルト A 側表面において 3 電子反応により還元・合金化され、メルト B 側表面で同じく 3 電子反応により酸化溶解した。
- ・ 電流効率は 100%であった。

実測値では、最初 3 回の通電での変化はほぼ無かったが、それ以降はおおよそ通電量に応じた重量の増加が認められた。さらに、ピンホール等による漏れは確認されず、透過実験前の合金化の際には添加していなかった Nd イオンもメルト B 中で確認されたことから、これら希土類金属イオンは図 1.1 に示した機構、すなわち、合金化した Ni 箱電極の陽極室(メルト A)側表面で還元されるとともに内部に拡散し、Ni 箱電極の陰極室(メルト B)側表面において酸化溶解することによって透過したと考えられる。また、傾きが理論曲線に近いことから、いずれの希土類金属イオンも 3 電子反応により合金化及び脱合金化したものと推測される。なお、Ni-Dy 合金は脆いため透過実験中にピンホールが開くことも危惧されたが、その場合には希土類金属イオンよりも大量に存在する Li^+ 、 K^+ および Cl^- が主に電気泳動により運ばれると推測され、図 4.3 に示したような相関は見られないはずである。また、透過試験の初期に希土類金属イオンの透過がほとんど確認できなかった理由は、透過した希土類金属イオンがメルト B 中の水分等と反応してオキシクロライドを形成し、沈澱または隔膜表面に付着したた

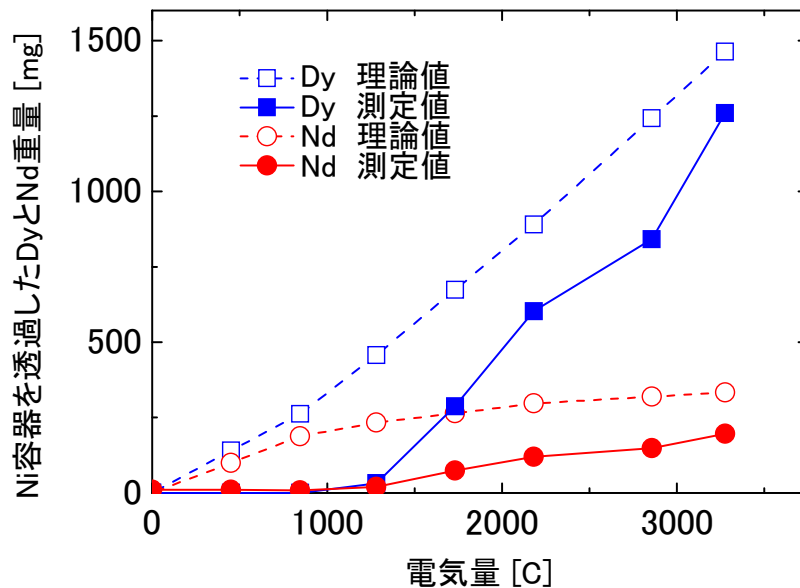


図 4.3 Ni 容器を透過した Dy と Nd 重量と電気量との関係.

めと考えられる。実際に、Dy のオキシクロライドと見られる青白色の付着物が、Ni 箱電極の陰極室(メルト B)側表面において認められた。なお、メルト中の水分は使用した塩に含まれ、真空乾燥の過程で除去しきれなかったものと推測される。

次に、Dy と Nd の選択性について検討する。図 4.3 に示したように今回の実験条件では Dy の透過量が相対的に多くなったが、これは実験方法に記載したように、合金化の際に Dy を用いたこと、メルト A 中の希土類金属イオン濃度低下を補うために $DyCl_3$ を適宜添加したことも大きく影響していると考えられ、今回の実験から選択性や濃縮率などを評価することはできなかった。

4.2.3 まとめ

希土類金属イオンを選択透過する合金隔膜として Ni 薄膜で作成した箱状の電極をその場で合金化したものを用い、その内側のメルトから外側のメルトに希土類金属を拡散透過させる実験を行った。その結果、おおよそ通電量に対応した量の希土類金属が外側のメルトに移動しており、希土類金属イオンが合金隔膜を拡散透過したことが実験的に確認された。

4.3 コバルトとコバルトガラスを用いた試験

4.3.1 実験方法

コバルトとコバルトガラスを用いた予備試験用の電解セル模式図を図 4.4 に示す。コバルトは鉄、ニッケル、コバルトからなる合金の一種であり、コバルトガラスは熱膨張率がコバルトとほぼ等しくなるように設計された特殊ガラスである。ここでは、

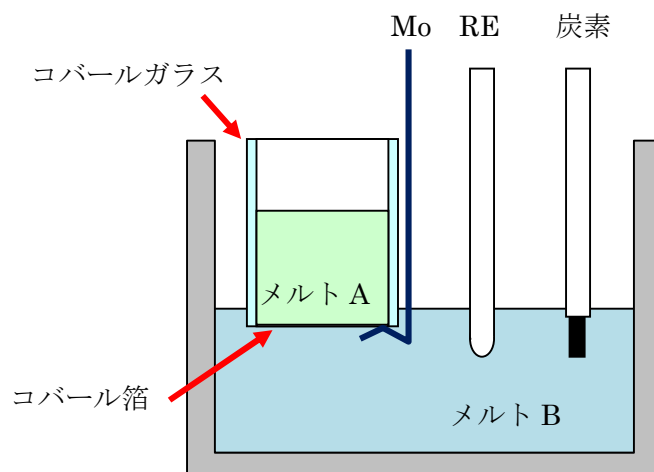


図 4.4 コバルルとコバルルガラスを用いた電解セル.

コバルル箔($t=0.1$ mm)を $\phi 15$ mm の円状に切り出し、コバルルガラスに封入してメルトを分画した。また、アルミナ管で保護した $\phi 0.5$ mm のモリブデン線を押しつけてリードとした。透過試験と同様に真空乾燥した共融組成の LiCl-KCl を、コバルルとコバルルガラスからなる容器の内側および外側に 12.4 g および 200 g 投入・溶解してそれぞれメルト A および B とした。まず、メルト B に無水 DyCl_3 2.0 g を添加し、約 10 min の間 Ar バブリングを行った。その後、コバルル箔を作用極、メルト B 内に設置した $\phi 8$ mm の炭素電極を対極、メルト B に薄いパイレックス管を介して接触させた Ag^+/Ag 電極を参照極として 0.55 V (vs. Li^+/Li) で約 4 時間定電位電解を行い、コバルル箔を合金化させた。合金化後、コバルルおよびコバルルガラスを取り出して十分に洗浄後、樹脂埋めしてコバルル箔の断面およびガラスとの接合部分を SEM により観察した。

4.3.2 結果と考察

合金化後のコバルル箔断面およびガラスとの接合部分の SEM 写真を図 4.5(a), (b)にそれぞれ示す。コバルル箔断面写真の図 4.5(a)左側がメルト B に接していた面であり、そこから $20\sim 30\ \mu\text{m}$ 程度の深さまでコントラストの異なる部分が確認された。これは、図 2.17 に示したものと同様に Dy と合金化したためと考えられる。また、図 4.5(b)は多少認識しにくい縦方向に伸びた暗い部分がコバルル箔断面であり、白い破線で囲んだ部分がコバルルガラスである。接合箇所のガラスが多少薄くなっている点は機械的強度の面から好ましくは無いが、隙間や塩の回り込みは確認されず、良好な密閉性を確保できていたと判断される。また、測定上の誤差は多少含んでいるが、実験後のメルト A の重量を測定したところ 12.5 g であり、投入重量の 12.4 g とほぼ一致したことから、密閉性は十分に確保できていたと考えられる。そこで、この方式の電解セルを用いて透過実験を何度か試みたが、いずれも信頼性の高い結果を得るには至らな

かった。原因は種々あるが、上述のようにガラスが接合部で薄くなりがちであることが主要因と考えられ、実際に合金化に伴う金属の膨張などによってガラスの破損や液漏れが頻発した。

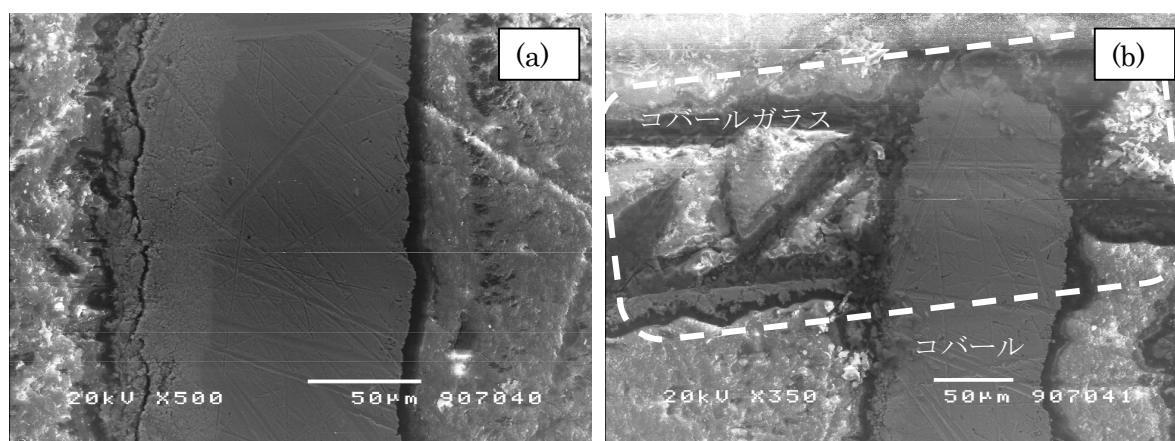


図 4.5 コバルト箔断面およびガラスとの接合部分の SEM 像。

4.3.3 まとめ

定量的評価が可能な電解セル開発に向け、コバルトとコバルトガラスを用いたメルトの分画を検討した結果、コバルトは少なくとも Dy との合金化が可能であり、コバルトガラスに封入することで十分な密閉性を確保できると判断された。ただし、機械強度の点で難があり、処理速度等を定量的に評価するには至らなかった。

4.4 投げ込み式ヒーターを用いた実験

ラボスケールにおける溶融塩の実験には電気炉を使うのが一般的であるが、アルミ電解に代表される実操業レベルでの溶融塩電解においては、浴抵抗を利用した発熱（ジュール熱）により浴温度を維持することが多い。まだ実操業に適した装置構成を議論する段階には至っていないが、このような内部での発熱を利用した方式（内熱式）の検討も今後必要と考えられる。また、内熱式の溶融塩電解では電解槽の縁で冷却されて固化した塩によって溶融塩を保持でき、この塩は溶融塩と同じ成分からなるため、汚染リスクの少ない理想的な反応容器と言える。本プロセスにおいても、実操業レベルでは同様の方式を採用することが十分に想定されるうえ、これを隔膜の保持に利用することも有力な選択肢の一つである。ただ、ラボレベルで通電に伴うジュール熱だけで温度を管理することは極めて困難なため、投げ込み式のヒーターを作成してこれに代えた。その際の写真を図 4.6 に示す。手前側の太い 2 本のパイプの内側にニクロム線コイルを配置し、スライダックで電圧調整した交流電流を流して浴を加熱した。写真からは判断しにくいですが、溶融塩は下側から切れ込みを入れたアルミナるつぼに保持され、切れ込みにはコバルト薄膜を配置して浴を分画している。アルミナるつぼの外側は溶融塩と同一組成で未溶解の LiCl-KCl 混合塩であり、これらを更に大き

いアルミナるつぼで保持している。写真から分かるように、ヒーターで融解された熔融塩は内側のアルミナるつぼ内に留まっており、これは同アルミナるつぼの切れ込み部分で浴の一部が固化して穴を塞いでいたことを示している。ただし、この状態で浴温度を上げると穴を塞いでいた部分も溶解してしまうため、融点に近い温度域しか使えないという問題がある。そこで、冷却管を用いて隔膜周辺を局所的に冷やす装置構成も検討した。この方式では隔膜周辺が局所的に冷却され、適切な条件下であれば長時間に渡って電解浴を融解した状態で保持できることを確認した。ただし、ラボレベルの実験では電解浴の熱伝導性に対して浴のボリューム（今回は 30 ml 程度）が小さすぎることから、この場合でも浴温度は共融点付近に保つ必要性があり、この方式による透過試験は見送った。

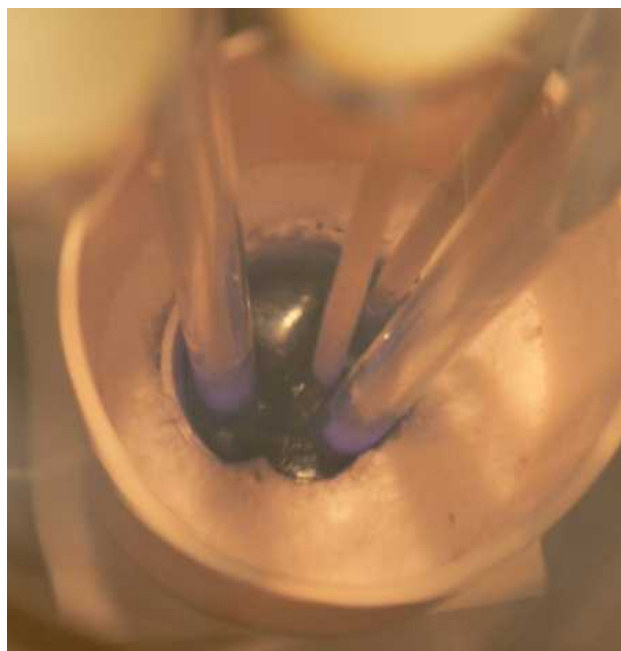


図 4.6 投げ込み式ヒーターを用いた実験の様子。

4.5 マコール[®]を用いた透過試験 —水平配置方式—

4.5.1 実験方法

精密加工に適したセラミックの一種であるマコール[®]を用い、隔膜を水平方向に保持する方式を検討した。その際に用いたマコール[®]加工品の写真と、これを用いた実験の様子を図 4.7 にそれぞれ示す。ねじを切った円筒状のマコール[®]加工品 2 個を用い、隔膜を挟み込むことで密閉性良く保持した。当初は電気絶縁性や化学安定性に優れたアルミナを用いて作成したが、隔膜を挟む部分の平滑性や水平性が不十分であり、実験に耐えるだけの密閉性は確保できなかった。一方、上記のマコール[®]加工品では液漏れは見られず、熔融塩浴を長時間に渡って保持できることが確認された。これを用いた電解装置の模式図を図 4.8 に示す。隔膜原料として厚さ 0.1 mm の Ni 板を用い、



図 4.7 試作したマコール加工品と使用中の様子。

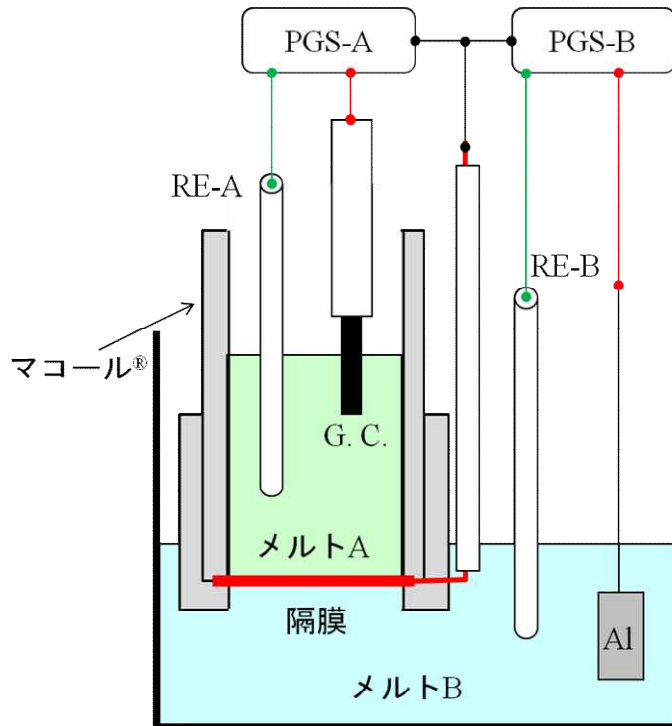


図 4.8 電解セル模式図。

上述のマコール[®]加工品で固定した。Ni 板の一部を水平方向に伸ばして Ni 線と結線し、リードを取った。また、熔融塩と接するリード部分における電気化学反応や電流漏れを低減するため、セラミック系塗布剤とアルミナ保護管を使用した。あらかじめ 180°C で 24 時間以上真空乾燥した LiCl-KCl 共融組成塩 (45 : 55wt%) をセラミック容器の内側と外側に入れて Ar 雰囲気下 450°C において溶解し、それぞれメルト A および B とした。メルト A に無水 DyCl₃ 2 g を添加・Ar バブリングしたのち、メルト A 中の Ag⁺/Ag 電極 (RE-A) を参照極、グラッシーカーボン(G.C.)棒を対極として、ポ

テンショ/ガルバナスタット A (PGS-A) により隔膜を+0.55 V vs. Li^+/Li (in melt A)に保持した。同時に、メルト B 中の Ag^+/Ag 電極 (RE-B) を参照極、Al 板を対極として、別途 PGS-B を用いて隔膜を主に+0.81 V vs. Li^+/Li (in melt B)に保持した。なお、隔膜が浴と接触する面積は当初 3.8 cm^2 であったが、合金化に伴う体積膨張により変形し、最終的には 5 cm^2 程度と見積もられた。また、通電量から計算されるメルト A 中の Dy イオン消費量に応じて、無水 DyCl_3 をメルト A に適宜添加した。

4.5.2 結果と考察

PGS-A および B でそれぞれ測定された電流値の時間変化を図 4.9 に示す。ここで、PGS-A で検出された電流は隔膜のメルト A 側表面において主に Dy イオンが還元されて合金化する電流に、PGS-B の電流は主に合金中の Dy が酸化して溶解する電流にそれぞれ対応すると考えられる。電解時間 14 時間ほどまでは PGS-A の側のみに電流が流れ、PGS-B では微小な電流しか流れなかった。電解開始時において隔膜は Ni であり、その合金化がメルト A 側表面からメルト B 側表面に向けて進行していたと推測される。なお、PGS-B 側で流れていた微小な 10 mA 程度の電流は乾燥の過程で除去しきれなかった微量の水分等に起因するものと考えられる。電解時間が 14 時間を過ぎたところから PGS-B の電流は増加し始め、約 20 時間の段階で PGS-A の電流値とほぼ一致した。これは、合金母材に用いた Ni と Dy との合金化がほぼ完了し、メルト A 側表面にける Dy の還元速度と、メルト B 側表面における Dy の酸化溶解速度が釣り合った状況と考えられ、本プロセスによる Dy の選択的透過が進行していると考えら

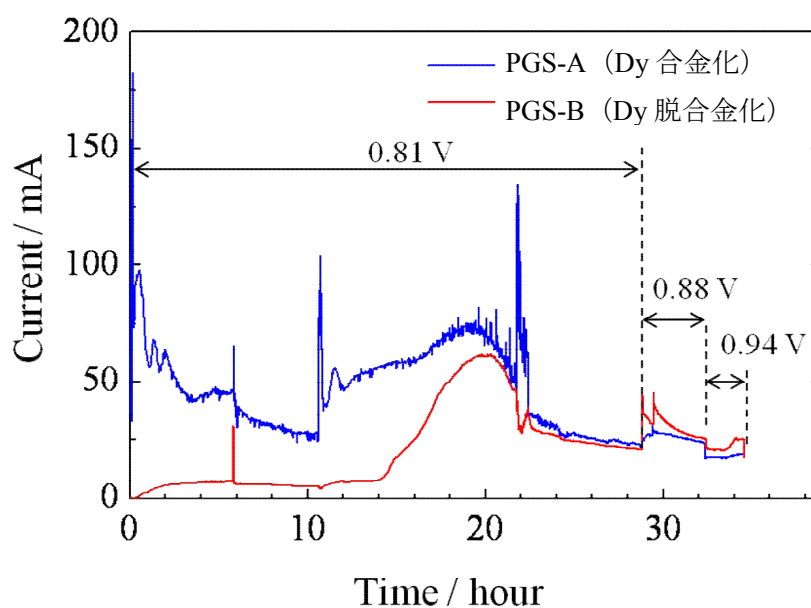


図 4.9 PGS-A および B で測定された電流値の時間変化。図中の電位は PGS-B により制御した隔膜の電位を示す。

れる。さらに、その後 PGS-B の電位を多少変化させたところ、PGS-B の電流値変動に対して PGS-A の電流値もほぼ追従する様子が確認できた。このことから、一定の範囲内であれば Dy イオンの選択透過を発現しつつ隔膜の電位や電流値を変動させることも可能と判断される。これは、電解条件をある程度自由に設定できることを意味しており、第 2 章に記載したような高い分離性の実現を期待させる結果である。ただし、PGS-B で制御する電位を貴な方向にシフトさせた場合は酸化溶解の電流が合金化による電流より大きくなった。これは、隔膜中に保持されていた Dy の物質量が減少したことを示しており、Dy の酸化溶解が促進されることで隔膜のメルト B 側表面における濃度勾配が大きくなった結果と考えられる。さらに、Dy の酸化溶解がより促進されると予想された 0.94 V の電位では、電流値が逆に減少した。より詳細な検討が必要であるが、残留水分と反応して導電性の低いオキシクロライドが形成したためと推測される。また、実験の途中で採取したメルト B の一部と、陰極に使った Al 板を溶解して ICP-AES により Dy を定量し、メルト B 内に移動してきた Dy の物質量を算出した。その結果、メルト B 内に移動してきた Dy の物質量は、3 電子反応として通電量から計算した値とほぼ一致した。なお、図中に数か所見られる電流値の急激な変動は、メルトのサンプリング等のために電解を一時的に中断・再開した時に測定されたものである。このように、図 4.8 に示した電解装置を用いることで希土類イオンの選択透過の発現と、その速度(電流値)をモニタリングすることができ、さらに ICP-AES 等による定量と組み合わせることで電流効率などを定量的に評価できることが示された。ただし、この電解セルも長期間の使用には耐えにくく、これらを実験するには至らなかった。

4.5.3 まとめ

ねじを切ったマコール[®]加工品で隔膜を挟み込む方式を採用し、二台のポテンシオメーターガルバノスタットを用いて隔膜の合金化および合金からの希土類イオンの溶出をそれぞれ測定することに成功した。また、ICP により実際に隔膜を透過した希土類イオン(Dy)の物質量を定量した結果、通電量とほぼ対応することが確認された。しかし、図 4.8 に示したように、隔膜を水平方向に配置するこの方式ではメルト A の重量が隔膜に直接かかることから長時間の電解には耐えられず、電流効率等を評価するまでには至らなかった。

4.6 マコール[®]と合金隔膜を使った透過実験—鉛直配置方式—

4.6.1 実験方法

最終的に、マコール[®]加工品を用いて隔膜を鉛直方向に配置する方式で処理速度や電流効率の定量的な評価に成功した。ここまでに得られた知見をもとに、本プロセスによる電解セルの設計にあたって重要な点を再度整理すると以下ようになる。

- ・ 陽極室と陰極室の熔融塩を確実に分画すること (液漏れがないこと)

- ・ 隔膜を保持する物質の電子伝導性やイオン伝導性が十分に低いこと
- ・ 隔膜と外部回路との電氣的導通が確保できること
- ・ 隔膜に用いる希土類-遷移金属合金が脆いため、隔膜に物理的な力がかからない構造にすること

また、4点目に関連して、隔膜内の合金組成を一定に保つため、電解条件を適切な条件範囲内に収めるなどの操作上の注意も必要である。これらの点に注意して試作した電解セルの模式図と、隔膜を保持するために用いたマコール®加工品の写真を図 4.10 に示す。このマコール®加工品で厚さ 0.1 mm の Ni 板を挟んで合金隔膜の母材とし、図に示したように隔膜を鉛直方向に配置し、分画された各熔融塩浴の液面をできるだけ揃えることで、隔膜にかかる圧力を低減した。これに、あらかじめ真空乾燥した LiCl-KCl 共融組成塩を図中の容器の内側と外側に入れ、Ar 雰囲気下 450°C において溶解し、それぞれメルト A および B とした。メルト A に Dy イオン源として DyCl₃ を添加し、メルト A 中のグラッシーカーボン電極および Ag⁺/Ag 電極（参照極 A）をそれぞれ対極および参照極として、ポテンショスタッド A（図中で実線の丸で囲った 3 電極に接続）により隔膜の電位を +0.55 V (vs. Li+/Li) に保った。塩化物系での過去の研究から、この電位では DyNi₂ 合金の形成が予測される。同時に、メルト B 中の Al 板電極と Ag⁺/Ag 電極（参照極 B）をそれぞれ対極および参照極として別のポテンシ

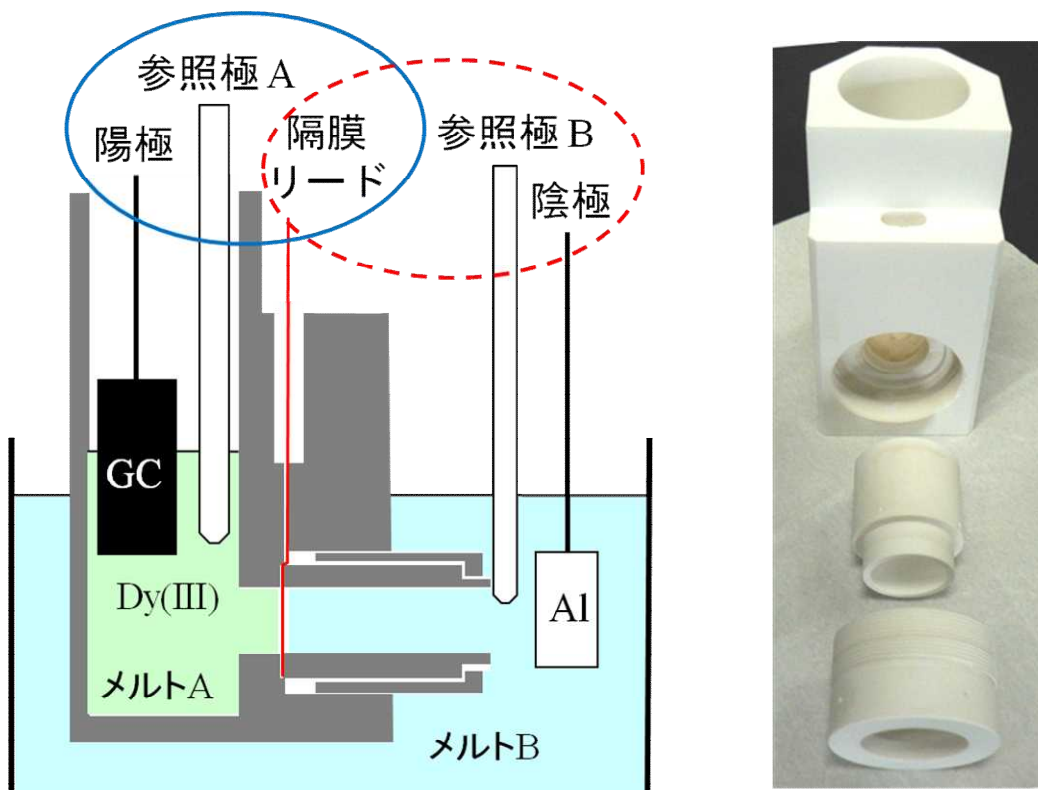


図 4.10 電解セルの模式図(左)と、隔膜の保持に用いたマコール®加工品の写真。

ガルバノスタッド B (図中で破線の丸で囲った 3 電極に接続) により隔膜電位を +1.0 V (vs. Li+/Li) に保った。これは、先述の DyNi₂ より Dy 濃度の低い Dy₂Ni₇ が安定に存在する電位である。

4.6.2 結果と考察

このような装置構成、条件で電解した際に各ポテンショガルバノスタッドで測定された電流値の時間変化を図 4.11 に示す。隔膜は元々純 Ni であるため、電解初期においてはメルト A 側表面での Dy の還元電流(Dy-Ni 合金形成に対応)のみが測定されたが、200 分ほど電解を続けるとメルト B 側表面で酸化反応が起きていることを示唆する酸化電流が流れ始め、図 4.9 と同様に、しばらくするとこれら酸化および還元電流はほぼ同一の値を示した。図 1.1 に示したように、ここでの酸化電流が隔膜を拡散・透過してきた Dy 原子の酸化溶解によるものであれば、この酸化電流の電気量とメルト B 中に存在する Dy の物質量が対応するはずである。そこで、メルト B を所定の時間でサンプリングし、ICP-AES により透過してきた Dy の物質量を測定した。なお、電解装置を不活性雰囲気を保つとともにメルト B 中の Dy 濃度分布を均一にする目的で、電解中はメルト B に Ar ガスを吹き込みバブリングした。透過した Dy の物質量と通電量の関係を図 4.12 に示す。図中の数字は、実験開始時から測定点までの総通電量と透過してきた Dy の物質量から 3 電子反応を仮定して計算した電流効率であり、括弧内の数字は直前の測定点からの差分をもとに同様に計算した値である。これらの数値からも分かるように、通電量と Dy の物質量はほぼ対応しており、特に約

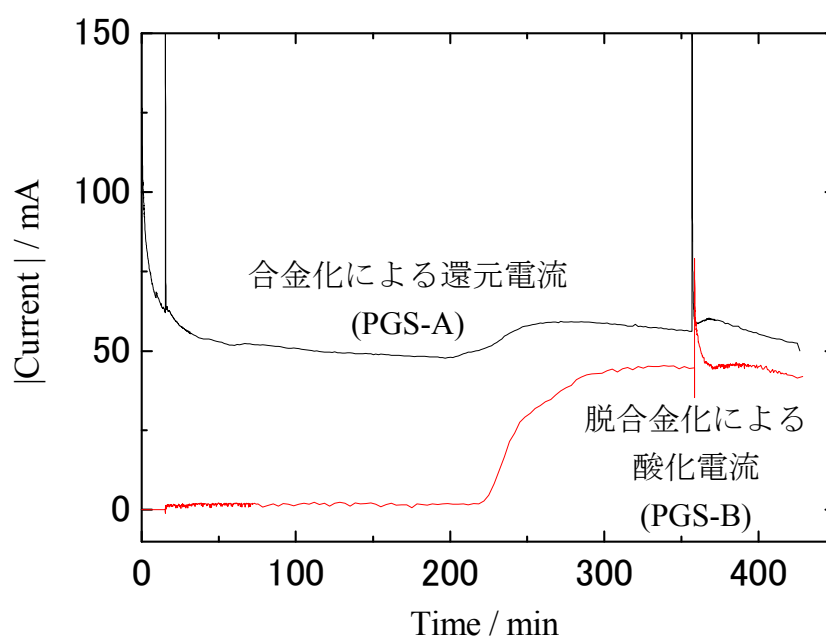


図 4.11 各電流値の時間変化

300 C から 450 C までの変化量は理論値の 98% に達した。この結果から、本プロセスでは高い電流効率で Dy を分離できることが確認され、他の希土類元素でも同様の結果が期待される。一方、酸化電流と還元電流がほぼ一致し、Dy の透過速度が定常値に達した際の電流密度は約 150 A/m^2 であり、目標とした約 300 A/m^2 には達しなかった。そこで、参照極 B に対する隔膜の電位をさらに貴な $+1.5 \text{ V}$ (vs. Li+/Li) に保ったところ電流密度は 280 A/m^2 を示し、ほぼ目標値に達した。ただし、この条件で 5 分ほど電解を継続したところで隔膜が破損した。破損した隔膜の分析等から、これは隔膜のメルト B 側表面での希土類合金組成を急激に変えたことで内部応力が増加した、または膜が脆化したことによって破損したと判断された。したがって、電解条件を適切に設定すれば上記の電流密度でも定常的な電解が可能と考えられる。なお、希土類の熔融塩電解で電流効率が 90% を超えることはラボレベルでも稀であり¹²⁾、今回得られた最大 98% という電流効率は極めて高い値である。電流密度は当初の目標値である 300 A/m^2 にはわずかに及ばなかったものの、この高い電流効率を 280 A/m^2 の条件でも達成できるとすれば、今回の結果は当初の目標を上回る処理速度に対応する。

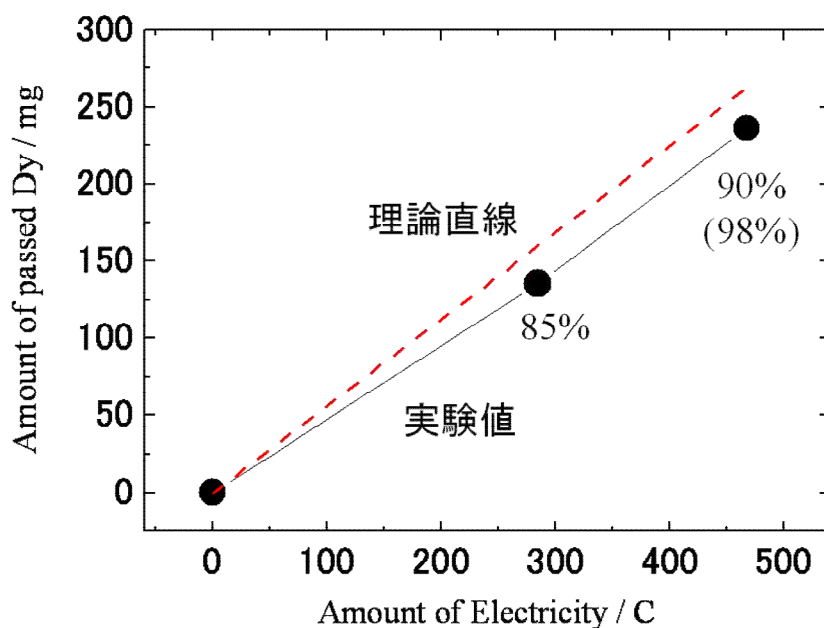


図 4.12 通電量と Dy 透過量の関係

4.6.3 まとめ

試作した電解セルを用い、723 K の LiCl-KCl 共融組成塩中で実際に Dy を透過させる実験を行ったところ、以下の結果が得られた。

- ・ 電流効率は比較的高く、最大で 98% という値が得られた。
- ・ 分離速度は、電流値換算で最大 280 A/m^2 であった。

4.7 磁石からの溶出実験

実際の磁石を用い、希土類金属を選択溶解する実験も同様に LiCl-KCl 共融組成塩を用いて行った。ここでは、図 4.13 に示したように希土類磁石を 2~3 mm 程度に破碎したものの約 0.7 g を Ni メッシュに入れて陽極とし、Al 板を対極として 30 mA の定電流条件で溶解実験を行った。定電流条件で電解を行っていたため時間とともに電位が貴にシフトし、約 4 時間経過した時点で鉄が溶解する電位に達したため電解を終了した。電解後に回収した電解浴および溶解残渣を分析し、残渣中および浴中に溶け出した各元素の重量を算出した結果を表 4.1 に示す。なお、実験前の含有量は、別途磁石を全溶解・測定して得た当該磁石の組成と、実験に供した磁石重量より算出した。また、Ni, Al, B も測定したが、十分な定量性が確保できなかったため割愛した。表に示したように、残渣中の含有量と浴への溶出量の和は実験前の重量とほぼ一致しており、比較的信頼性の高い分析結果と判断される。残渣、浴のいずれの分析結果からも分かるように、主成分である Fe はほとんど溶解せず、Nd, Dy, Pr といった希土類元素が選択的に溶解していた。この結果は、本プロセスの第一段階にあたる希土類磁石の陽極溶解において、希土類金属を高い選択性で溶解できることを示している。続いて、残渣の分析結果と実験前の各元素含有量をもとに溶出率を計算したところ、Nd, Dy, Pr のいずれの元素も約 90% と比較的高い値を示した。電流効率は個別の元素ごとには算出できないため、合計値をもとに計算した。すなわち、各希土類金属がいずれも 3 電子反応で酸化溶解したと仮定して残渣の分析結果をもとにこの溶解に必要な電気量を計算し、実際の通電量である 432 C で割ったところ、96% という値が得られた。まだ改善の余地は多々あるが、ここで得られた選択性、溶出率および電流効率は既に十分高い値と判断される。なお、今回より大きい 1 cm 角程度の磁石片を用いて別途溶出実験を行った際には、電流効率は同程度だったものの浸出率は 50% 未満と低い値であった。このことから、更に粉碎した試料を用いれば、より短時間での処理あるいはより高い浸出率が得られると予想される。

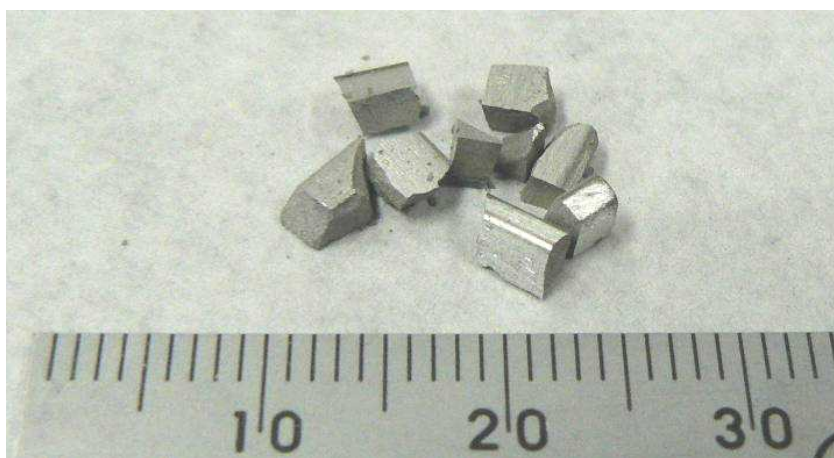


図 4.13 溶出実験に用いた希土類磁石破碎物

表 4.1 磁石溶出実験の結果

元素	含有量		溶解量 (浴分析) (mg)	溶出率 (残渣より)	電気量 (残渣より) (C)
	実験前 (mg)	残渣 (mg)			
Fe	484.3	484.7	0.7	0%	
Dy	37.8	4.5	31.1	88%	59
Nd	149.6	13.1	133.6	91%	274
Pr	43.7	3.8	38.9	91%	82
total	715.4	506.3	204.3		415

第5章 結論

希土類金属を分離・回収するための新規プロセスを提案し、比較的データが豊富な塩化物系溶融塩ではその原理的な確認と、高電流密度での合金形成を行った。まず、723 K の LiCl-KCl を溶融塩に用い、Dy と La が混在する系、Dy、La、Fe が混在する系において Ni 板を用いて定電位電解を行った結果、いずれの条件でも DyNi₂ のみが形成され、La および Fe は合金内部に確認されなかった。これは、本プロセスを用いれば Dy、La、Fe の混在する系から Dy のみを選択的に回収できることがわかった。また、Dy と Nd が混在する 723 K の LiCl-KCl 系溶融塩において、Ni 電極を用いて 4 時間の定電位電解を行ったところ、Dy/Nd の質量比は最大値である約 121 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。Cu 電極を用いた場合、Dy/Nd の質量比は最大 12 であり、一定の分離性を示したが、Ni 電極よりも分離性は低かった。一方、823 K で DyCl₃ を 0.80 mol% 以上添加した系において Ni 電極を 0.55 V に保持することで、電流密度 500 A/m² 以上での Dy-Ni 合金形成が実現できることを明らかにした。

これまでに蓄積された学術データは少ないものの、実用上期待できるメリットが大きいフッ化物系溶融塩についても基礎研究を行った。1123 K の共融組成 LiF-CaF₂ に Nd F₃ もしくは DyF₃ を 0.30 mol% 添加した浴中において、Mo 電極上での Nd(III)/Nd 電位が 0.20 V vs. Li⁺/Li、Dy(III)/Dy 電位が 0.16 V vs. Li⁺/Li であることが分かった。次に、Ni 電極上における Nd-Ni および Dy-Ni 合金形成について調べ、それぞれ電位と形成合金相の関係を明らかにすることができた。さらに、Nd と Dy を含有する希土類磁石からのリサイクルを想定し、NdF₃ と DyF₃ をともに添加した浴中で (Nd,Dy)-Ni 合金形成を行い、合金中 Dy/Nd 原子比の電位依存性を調べた。その結果、0.35 V で最大 5.6 という値を得た。最後に、実プロセスにおける高速処理を目指した検討を行い、DyF₃ と NdF₃ をともに 1.0 mol% 添加した浴において、0.30 V で定電位電解を行った場合、電流密度 2000 A/m² を超える大きな値で (Nd,Dy)-Ni 合金が形成することを確認した。

透過実験・実証試験などの応用研究については、まずは Ni 製の箱状電極を合金隔膜に見立てた実験により、本プロセスの原理的な確認を行った。さらに、希土類透過の処理速度(電流密度)や電流効率等を定量的に評価するためにいくつかの電解セルを試作した。最終的には、快削性セラミックの一種であるマコール[®]加工品を用いて隔膜を保持する方式でこれらの定量的な評価に成功し、電流効率は最大で 98%、分離速度は電流値換算で 280 A/m² という値が得られた。一方、実際の希土類磁石を用いた溶出実験では、4 時間の定電流電解で含有希土類全体の浸出率 90%かつ電流効率 96% という値が得られた。

文献

- 1) N. Takahashi, S. Asano and K. Kudou, "Recovery process for rare-earth elements (Kidoruigenenso no kaisyuu houhou)", Japanese Patent Disclosure H05-287405 (1993).
- 2) K. Yamamoto, "Recovery process of valuable elements from Rare-earth-Iron alloys (Kidorui-tetsukei goukinn karano yuuyougennso no kaisyuuhouhou)", Japanese Patent Disclosure H09-217132 (1997).
- 3) T. Oishi, T. Nohira and H. Konishi, "Recovery Process of Rare-Earth Metals (Kidorui kinzoku no kaisyuuhouhou)", Japanese Patent Disclosure 2009-111503 (2009).
- 4) T. Oishi, H. Konishi, T. Nohira, M. Tanaka and T. Usui, "Separation and Recovery of Rare Earth Metals by Molten Salt Electrolysis using Alloy Diaphragm", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **36**(4), 299-303 (2010). (in Japanese)
- 5) H. Konishi, T. Nohira and Y. Ito, "Formation and Phase Control of Dy Alloy Films by Electrochemical Implantation and Displantation", *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C506-C511 (2001).
- 6) H. Konishi, T. Nohira and Y. Ito, "Kinetics of DyNi₂ film growth by electrochemical implantation", *Electrochim. Acta*, **48**, 563-568 (2003).
- 7) T. Nohira and Y. Ito, "Formation of Rare Earth Alloys by Molten Salt Electrochemical Process" (in Japanese), *Molten Salts*, **47**, 5-12 (2004).
- 8) T. B. Massalski, Editor, "*ASM International Binary Alloy Phase Diagrams*", (1990).
- 9) R. Cerny, L. Guenee, R. Wessicken, "A Single Crystal X-ray and HRTEM Study of New Series of Compounds DyCu_x (x=4.5, 4 and 3.5)", *Journal of Solid State Chemistry*, **174**(1), 125-131 (2003).
- 10) J. H. Wernick, S. Geller, *Trans. Met. Soc. AIME*, **218**, 866-868 (1960). PDF No. 03-065-4584.
- 11) V. Pecharsky, L. Akselrud, V. Davydov, Lviv Inst. of Theoretical Material Research, Ukraine., ICDD Grant-in-Aid, (1998). PDF No. 00-050-1533.
- 12) K. Ito, E. Nakamura and S. Sasaki, "Preparation methods of rare earth metals and their alloys", *Sumitomokeikinanzoku gihou*, **29**(2), 29-46 (1988).

研究発表

[査読付き論文(6件)]

- 1) T. Oishi, H. Konishi, T. Nohira, M. Tanaka and T. Usui, “Separation and Recovery of Rare Earth Metals by Molten Salt Electrolysis using Alloy Diaphragm”, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **36**(4), 299-303 (2010). (in Japanese)
- 2) M. Tanaka, K. Koyama, H. Narita and T. Oishi, “Studies on the Recycling Technologies for Rare Metals Mainly by Hydrometallurgical Methods”, *Materia Japan*, **50** (4), 161-167 (2010). (in Japanese)
- 3) H. 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)*, 10(Special issue), 215-220 (2010).
- 4) S. Kobayashi, K. Kobayashi, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Oishi and H. Konishi, “Electrochemical Formation of Nd-Ni Alloys in Molten LiF-CaF₂-NdF₃”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 158, No. 12, pp. E142-E146 (2011).
- 5) 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)*, in press.
- 6) M. Tanaka, K. Koyama, H. Narita and T. Oishi, “Recycling of Rare Earths from Scrap”, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, accepted.

[査読無し論文(2件)]

- 1) H. Konishi, H. Ono, T. Nohira and T. Oishi, “Selective Separation of Rare Earth Metals by Molten Salt Electrolysis and Alloy Diaphragm”, *Youyuuuen oyobi Kouonkagaku(Molten Salts)*, **54**(1), 21-28 (2011). (in Japanese)
- 2) 小西宏和、大石哲雄、野平俊之、他著者多数、「リサイクル・廃棄物事典」5編近未来技術の開発と可能性、(株)産業調査会、印刷中。

[査読付きプロシーディング(4件)]

- 1) H. Konishi, Y. Yoshihara and T. Usui, "Formation of La-Ni Alloy Films by Molten Salt Electrochemical Process", Proceedings of the 4th International Symposium on Advanced Fluid/Solid Science and Technology in Experimental Mechanics, (CD-ROM), Niigata, Japan, 28-30 November (2009).
- 2) T. Nohira, S. Kobayashi, K. Kobayashi, R. Hagiwara, T. Oishi and H. Konishi, "Electrochemical Formation of Nd-Ni Alloys in Molten LiF-CaF₂-NdF₃", ECS Transactions, **33**(7), 205-212 (2010).
- 3) S. Kobayashi, K. Kobayashi, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Oishi and H. Konishi, "Electrochemical Formation of RE-Ni Alloys in Molten LiF-CaF₂-REF₃ (RE = Nd, Dy)", Proceedings of the 9th International Symposium on Molten Salts Chemistry, pp. 127-134, Trondheim, Norway, 5-9 June (2011).
- 4) H. Konishi, H. Ono, T. Nohira and T. Oishi, "Separation of Dy by Molten Salt Electrochemical Process", Proceedings of the 6th International Symposium on Advanced Fluid/Solid Science and Technology in Experimental Mechanics, (CD-ROM), Osaka, Japan, 3-5 November (2011).

[学会発表 29 件]

- 1) 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/ディスプレイインプラネーションによる La-Ni 合金薄膜の形成」、2009 年電気化学秋季大会、東京、2009 年 9 月 10-11 日。
- 2) 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/ディスプレイインプラ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」、第 41 回溶融塩化学討論会、京都、2009 年 11 月 19-20 日 (溶融塩奨励賞受賞)。
- 3) 小西宏和、大石哲雄、野平俊之、「溶融塩および合金隔膜を用いた廃棄物からの希土類金属分離・回収プロセスの開発」、環境省循環型社会形成推進科研費レアメタル特別枠委員会公開シンポジウム、東京、2010 年 3 月 15 日。
- 4) 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」、(社)日本鉄鋼協会 第 159 回春季講演大会、つくば、2010 年 3 月 28-30 日 (研究奨励賞受賞講演)。
- 5) 大石哲雄、小西宏和、野平俊之、田中幹也、碓井建夫、「溶融塩と合金隔膜を用い

た希土類分離プロセス」、希土類討論会、北九州、2010年5月27-28日。

- 6) 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、「電気化学インプラントレーション/ディスプレイーションを利用した希土類金属の分離」、2010年電気化学秋季大会、厚木、2010年9月2-3日。
- 7) 小林誠太郎、小林克敏、野平俊之、萩原理加、大石哲雄、小西宏和、「熔融LiF-CaF₂-NdF₃中におけるNd-Ni合金の電気化学的形成」、第42回熔融塩化学討論会、函館、2010年9月9-10日。
- 8) 小西宏和、稲垣史紀、碓井建夫、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Dyの選択的分離」、第42回熔融塩化学討論会、函館、2010年9月9-10日。
- 9) T. Nohira, S. Kobayashi, K. Kobayashi, R. Hagiwara, T. Oishi and H. Konishi, “Electrochemical Formation of Nd-Ni Alloys in Molten LiF-CaF₂-NdF₃”, The 218th ECS Meeting, Las Vegas, USA, October 10-15, 2010.
- 10) 小林誠太郎、小林克敏、野平俊之、萩原理加、大石哲雄、小西宏和、「熔融LiF-CaF₂-REF₃中におけるRE-Ni合金の電気化学的形成(RE = Nd, Dy)」、第34回電解技術討論会、横浜、2010年11月18-19日。
- 11) T. Nohira, S. Kobayashi, K. Kobayashi, R. Hagiwara, T. Oishi and H. Konishi, “Electrochemical Formation of Nd-Ni and Dy-Ni Alloys in Molten LiF-CaF₂ Containing NdF₃ or DyF₃”, The 3rd Asian Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Harbin, China, January 6-9, 2011.
- 12) 小西宏和、小野英樹、野平俊之、大石哲雄、「熔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回熔融塩委員会、吹田、2011年1月27日。
- 13) 田中幹也、小山和也、成田弘一、大石哲雄「希少金属リサイクルのための抽出分離技術開発」、シンポジウム「リサイクル設計と分離精錬技術」、東京、2011年2月16日。
- 14) T. Nohira, S. Kobayashi, K. Kobayashi, R. Hagiwara, T. Oishi and H. Konishi, “Electrochemical Formation of RE-Ni (RE=Nd and Dy) Alloys in Molten Salts and its Application for Selective Separation of Nd and Dy”, The 6th Workshop on Reactive Metal

Processing, Pasadena, California, USA, March 4 - 5, 2011.

- 15) 小西宏和、大石哲雄、野平俊之、「溶融塩および合金隔膜を用いた廃棄物からの希土類金属分離・回収プロセスの開発」、環境省循環型社会形成推進科研費レアメタル特別枠委員会公開シンポジウム、東京、2011年3月14日。
- 16) 小林誠太郎、小林克敏、野平俊之、萩原理加、大石哲雄、小西宏和、「溶融 LiF-CaF₂-REF₃ 中における RE-Ni 合金の電解形成(RE = Nd, Dy)」、電気化学会第 78 回大会、横浜、2011年3月29-31日。
- 17) 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、横浜、2011年3月29-31日。
- 18) S. Kobayashi, K. Kobayashi, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Oishi and H. Konishi, “Electrochemical Formation of RE-Ni Alloys in Molten LiF-CaF₂-REF₃ (RE = Nd, Dy)”, 9th International Symposium on Molten Salts Chemistry, Trondheim, Norway, June 5-9, 2011.
- 19) 小西宏和、西浦正樹、小野英樹、大石哲雄、野平俊之、「電気化学インプラントーション/ディスプレイーションを利用した希土類金属の分離」、2011年電気化学秋季大会、新潟、2011年9月9-11日。
- 20) S. Kobayashi, K. Kobayashi, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Oishi and H. Konishi, “Electrochemical Formation of RE-Ni Alloys in Molten LiF-CaF₂-REF₃ (RE = Nd, Dy)”, International Symposium on Renewable Energy & Materials Tailoring (REMT2011), Kyoto, Japan, September 18-19, 2011.
- 21) H. Konishi, H. Ono, T. Nohira and T. Oishi, “Separation and Recovery Process of Rare Earth Metals from Wastes by Using Molten Salt and Alloy Diaphragm”, A Special Symposium on Minor Rare Metals Recycling, Tokyo, Japan, October 24, 2011.
- 22) H. Konishi, H. Ono, T. Nohira and T. Oishi, “Separation of Dy by Molten Salt Electrochemical Process”, 6th International Symposium on Advanced Fluid/Solid Science and Technology in Experimental Mechanics, Izumisano, Japan, November 3-5, 2011.
- 23) 小西宏和、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希

土類金属の分離」、(社)日本金属学会 2011 秋季講演大会、宜野湾、2011 年 11 月 7-9 日.

- 24) 大石哲雄、田中幹也、小西宏和、野平俊之、「合金隔膜を用いた希土類金属の分離回収」、第 43 回溶融塩化学討論会、大阪、2011 年 11 月 21-22 日.
- 25) 小西宏和、西浦正樹、小野英樹、大石哲雄、野平俊之、「溶融 LiCl-KCl 中における RE-Cu(RE=Dy, Nd)合金の電解形成と組成制御」、第 43 回溶融塩化学討論会、大阪、2011 年 11 月 21-22 日.
- 26) 小西宏和、大石哲雄、野平俊之、「溶融塩電解を用いた新規な希土類金属の分離・回収法」、(社)日本鉄鋼協会・(社)日本金属学会 平成 23 年度材料化学研究会・鉄鋼プロセス研究会 合同研究会 特別講演、吹田、2011 年 12 月 16 日.
- 27) 野平俊之、小林誠太郎、萩原理加、大石哲雄、小西宏和、「溶融塩電気化学プロセスを用いた希土類合金の形成と希土類リサイクルへの応用」、「アクチニド元素の化学と工学」専門研究会、大阪、2012 年 2 月 15 日.
- 28) 小西宏和、大石哲雄、野平俊之、「溶融塩および合金隔膜を用いた廃棄物からの希土類金属分離・回収プロセスの開発」、環境省循環型社会形成推進科研費レアメタル特別枠委員会、東京、2012 年 3 月 6 日.
- 29) 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、「溶融 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、浜松、2012 年 3 月 29-31 日.

[特許出願(1 件)]

- 1) 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.