



環境資源工学会 第41回シンポジウム

「希土類元素分離精製技術開発の最前線」



溶融塩電解と合金隔膜を利用した廃ネオジム磁石からの 希土類元素の分離・回収に関する研究

川口健次, 野平俊之

京都大学 エネルギー理工学研究所

2023年11月7日

講演内容

2

- 自己紹介・最近の研究（川口健次）
- 研究背景
- るつぼ状隔膜を用いた溶融 $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3\text{-DyF}_3$ 中における透過試験
- 溶融 $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3\text{-DyF}_3$ 中におけるNd-Dy-Fe合金の電気化学的形成

川口健次 (Kenji Kawaguchi) , PhD

京都大学 エネルギー理工学研究所 (野平研究室) , 特定准教授

E-mail: kawaguchi.kenji.6a@kyoto-u.ac.jp

2020年10月～

・ 溶融塩電解を利用した希土類元素のリサイクルに関する研究

“Electrochemical Dy-alloying behaviors of Ni-based alloys in molten $\text{LiF-CaF}_2\text{-DyF}_3$ and LiCl-KCl-DyCl_3 : Effects of temperature and electrolysis potential”

K. Yasuda, T. Oishi, T. Kagotani, K. Kawaguchi, M. Yaguchi, T. Enomoto and T. Nohira, *J. Alloys Compd.*, **889**, 161605 (2021).

“Electrochemical Formation of Nd-Fe Alloys in Molten $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3$ ”

K. Kawaguchi and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 082503 (2021).

“Electrochemical Formation of Dy-Fe Alloys in Molten $\text{LiF-CaF}_2\text{-DyF}_3$ ”

K. Kawaguchi and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 102504 (2023).

・ ハイドレートメルト電解液を利用した高効率水電解法の開発

“Novel High-Temperature Alkaline Water Electrolysis Using Molten $\text{KOH-H}_2\text{O}$ System”

K. Kawaguchi, K. Goto, A. Konno and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 084507 (2023).

講演内容

➤ 自己紹介・最近の研究 (川口健次)

➤ 研究背景

➤ るつぼ状隔膜を用いた溶融 $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3\text{-DyF}_3$ 中における透過試験

➤ 溶融 $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3\text{-DyF}_3$ 中におけるNd-Dy-Fe合金の電気化学的形成

利点

- 優れた磁気特性
- 機械的強度が高い

利用例

- ボイスコイルモータ (HDD)
- 発電機 (風力発電)
- モーター (HEV, EV)

佐川真人監修, ネオジム磁石のすべて, アグネ技術センター (2011).

ネオジム磁石



http://www.shimonishi.net/magnet_kikaku/magnet_kikaku01/magnet_kikaku01_01

HEV



<http://www.a-nob.com/plug-in-hybrid.html>

HDD



<https://pc.watch.impress.co.jp/docs/2005/1013/seagate.htm>

Nd-Fe-B磁石の
キュリー温度: 310°C



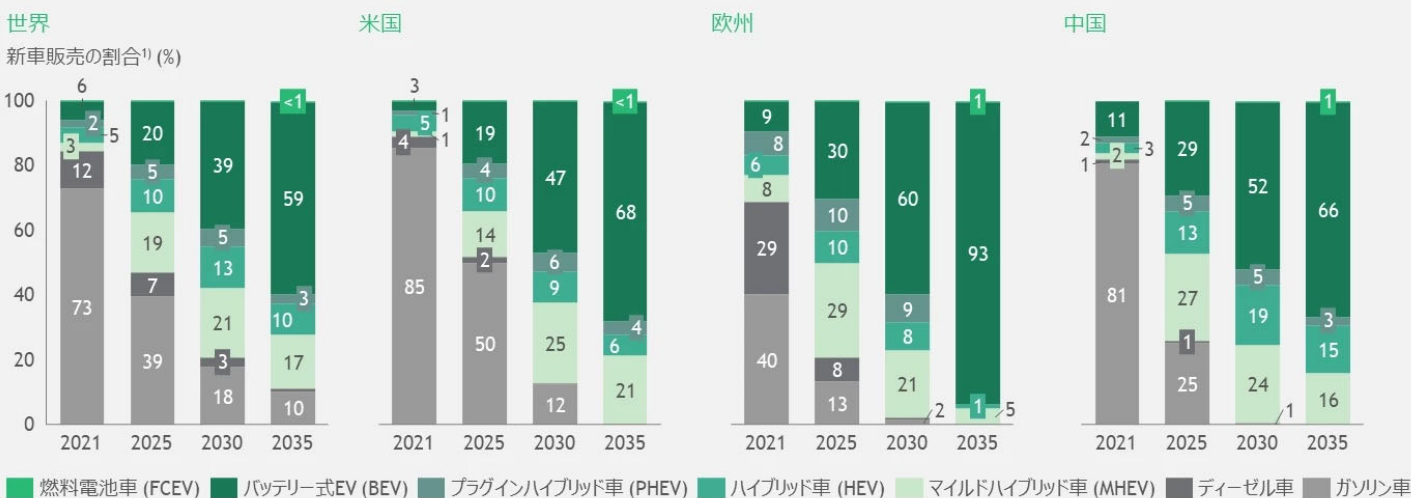
Dy添加: 高温での
磁気特性の低下を抑制



Dy-Nd-Fe-B磁石

電動車の市場予測: 世界市場

図表1: 世界の新車販売に占めるBEVの割合は、2025年に20%に達すると予測



1: 乗用車、スポーツ用多目的車 (SUV) 等を含む。大型商用車は除く

注: 各年のパーセンテージの合計は必ずしも100%にはならない

出所: ポストン コンサルティング グループ分析

© Boston Consulting Group 2022 - All Rights Reserved.

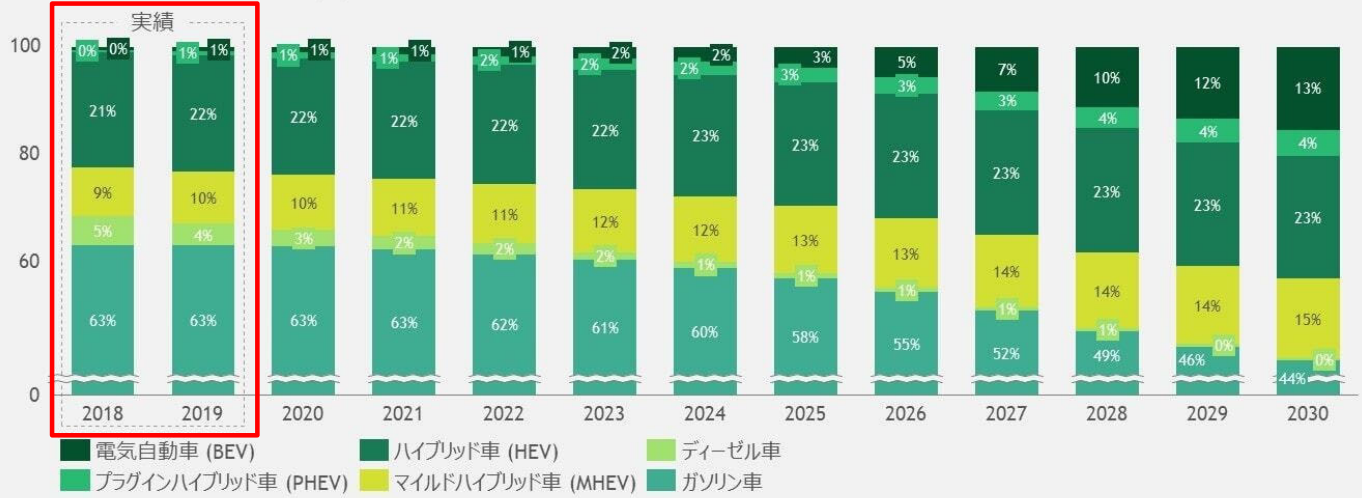
ポストンコンサルティンググループ, プレスリリース,

世界のBEVシェアは2035年に59%へ、欧州では90%以上を占めると予測~BCG調査 (2022年6月13日).

<https://www.bcg.com/ja-jp/press/13june2022-electric-cars-are-finding-their-next-gear>

図表2: 日本では、国内メーカーの戦略により、ハイブリッド車が高いシェアを維持する

国内新車販売台数に占める割合 (%)



注: 新車販売台数は現時点から大きな変化がないと仮定 (約527万台)

出所: ボストン コンサルティング グループ分析

© Boston Consulting Group 2020 - All Rights Reserved.

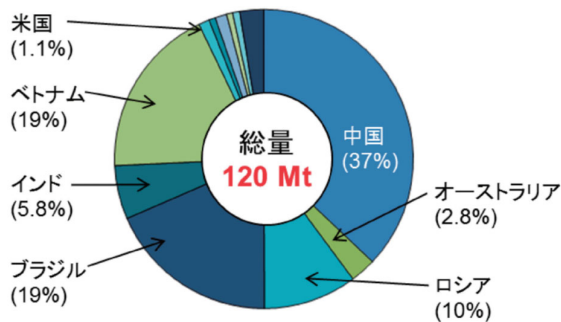
ボストンコンサルティンググループ、プレスリリース、

世界の電動車(xEV)シェアは2030年に51%へ。日本では2030年に55%、ハイブリッド車が引き続きシェアを維持～BCG調査(2020年1月10日)。

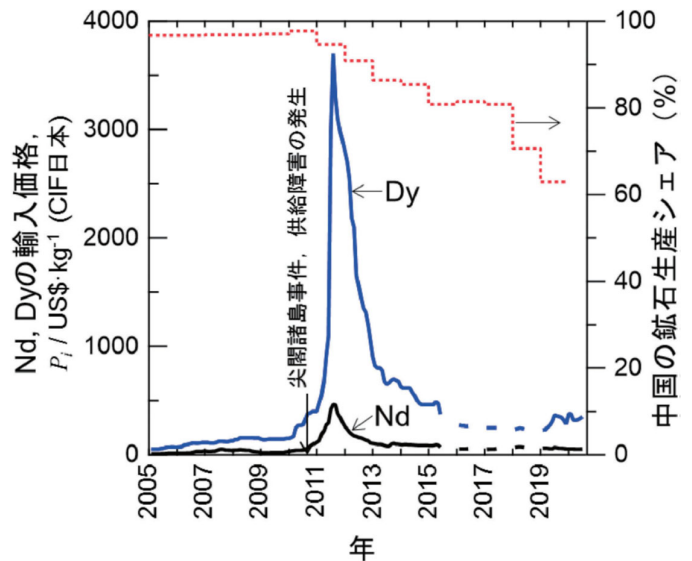
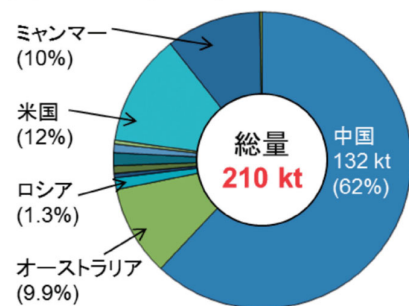
<https://www.bcg.com/ja-jp/press/10january2020-electric-car>

希土類元素の供給問題

(a) 埋蔵量 (2019)



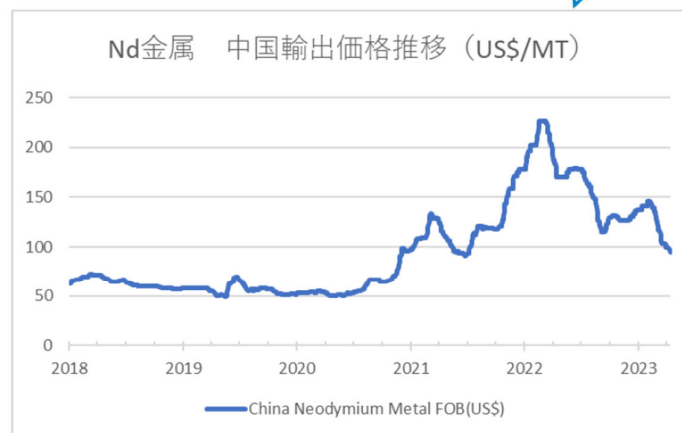
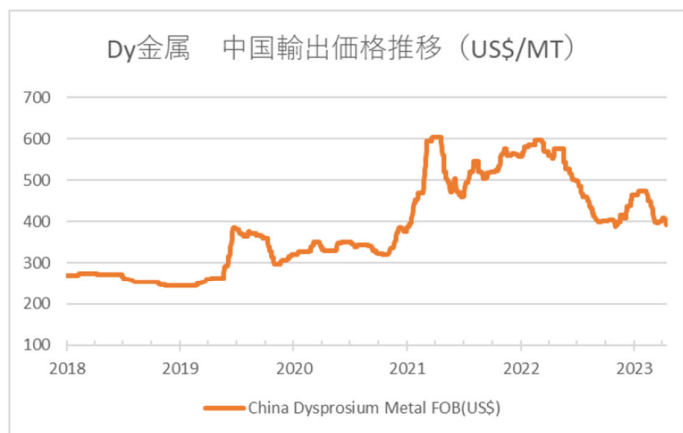
(b) 生産量 (2019)



NdとDyの輸入価格の推移

希土類鉱石の(a)埋蔵量と(b)年間生産量(2019年)

10. 磁石向けレアアース価格動向



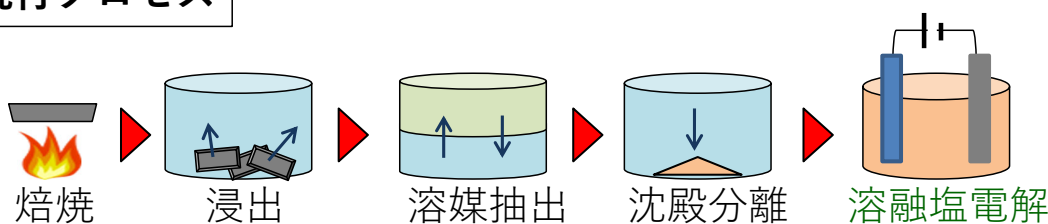
(出典：BloombergよりJOGMEC作成)

独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構, レアアースの需給動向, P15 (2023年4月26日).
https://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2023/04/mrseminar2023_01_03.pdf

希土類元素のリサイクルの現状

製造工程内リサイクルが中心

現行プロセス



多段工程で高コストのため日本国内での製錬困難 ⇒ **廃棄 or 海外流出**

市中からの回収品はほぼリサイクルされない



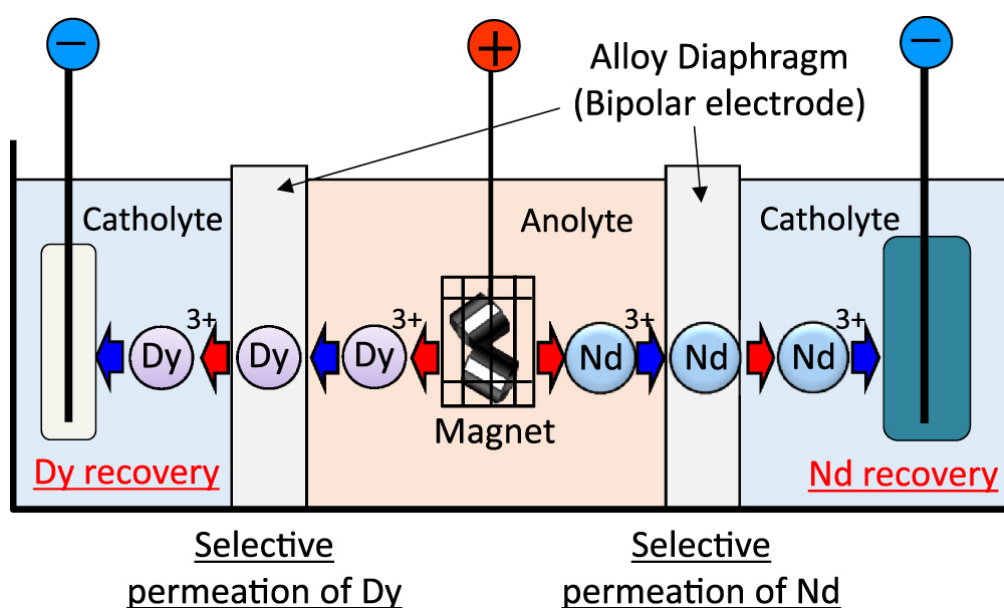
国内実施可能な高効率リサイクル技術の開発が必要

「高効率な資源循環システムを構築するためのリサイクル技術の開発事業」

・溶融塩を利用した濃縮系少量材料のリサイクル技術



溶融塩電解と合金隔膜を用いた希土類元素の分離・回収¹²



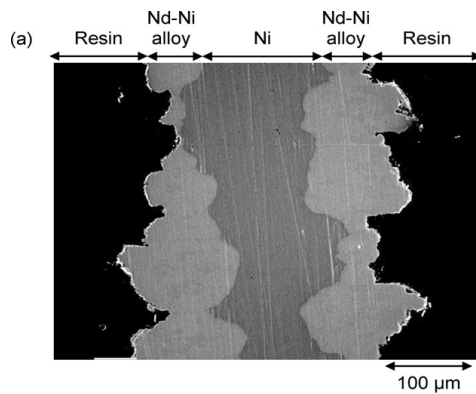
- ① 希土類元素(Dy, Nd)は、磁石から電気化学的に溶解(陽極溶解)
- ② DyまたはNdイオンは、合金隔膜を選択的に透過(合金化・脱合金化)
- ③ DyおよびNdは、金属または合金として回収

◆ 熔融LiF-CaF₂-NdF₃系 (-DyF₃系, 1123 K)

S. Kobayashi, K. Kobayashi, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Oishi, H. Konishi, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, E142 (2011). など.

◆ 熔融NaCl-KCl-NdCl₃系 (-DyCl₃系, 973 K)

K. Yasuda, S. Kobayashi, T. Nohira, R. Hagiwara, *Electrochim. Acta*, **92**, 349 (2013). など.



➡ 比較的高い分離能 (Dy/Nd ≈ 10)

RE-Ni合金

➤ 脆いために耐久性が低く
長期使用に適していない

金属Niは合金隔膜への
実用化に課題あり



耐久性のある隔膜材料の候補として, Niが主成分で
鉄族金属から成るハステロイを検討

K. Yasuda, T. Oishi, T. Kagotani, K. Kawaguchi, M. Yaguchi, T. Enomoto and
T. Nohira, *J. Alloys Compd.*, **889**, 161605 (2021). など.

講演内容

➤ 自己紹介・最近の研究 (川口健次)

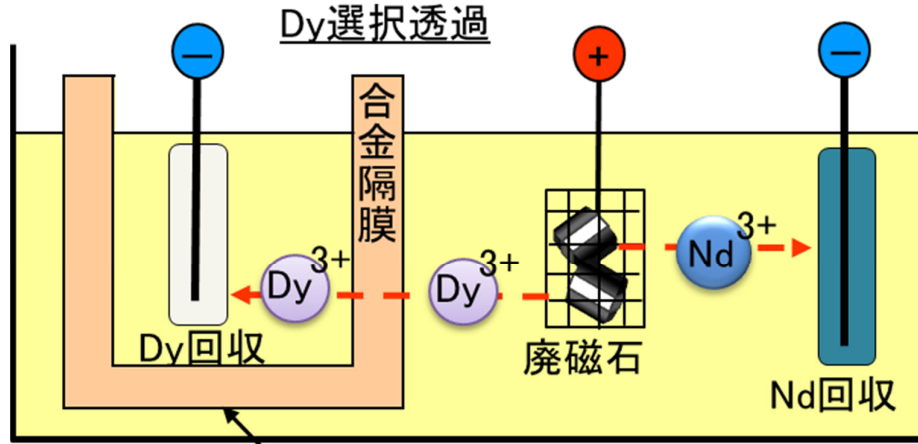
➤ 研究背景

➤ るつぼ状隔膜を用いた熔融LiF-CaF₂-NdF₃-DyF₃中における
透過試験

➤ 熔融LiF-CaF₂-NdF₃-DyF₃中におけるNd-Dy-Fe合金の電気
化学的形成

コンセプト:るつぼ自体を隔膜とする

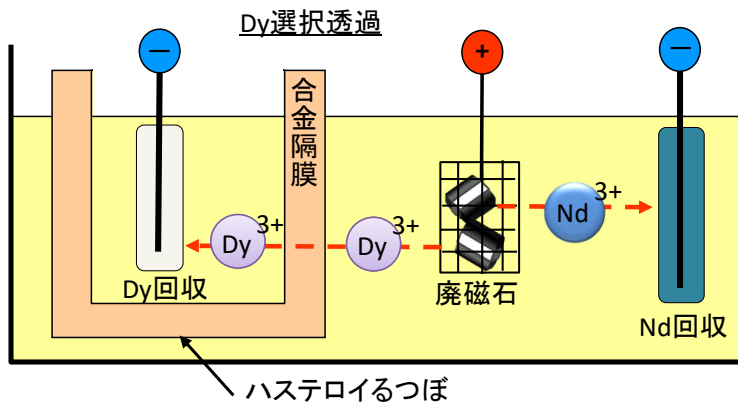
- 溶融塩リーク問題の解決
- 小径チューブのため破損しにくい(応力の緩和)
- スケールアップは深さおよび本数増加で対応可能



ハステロイるつぼ

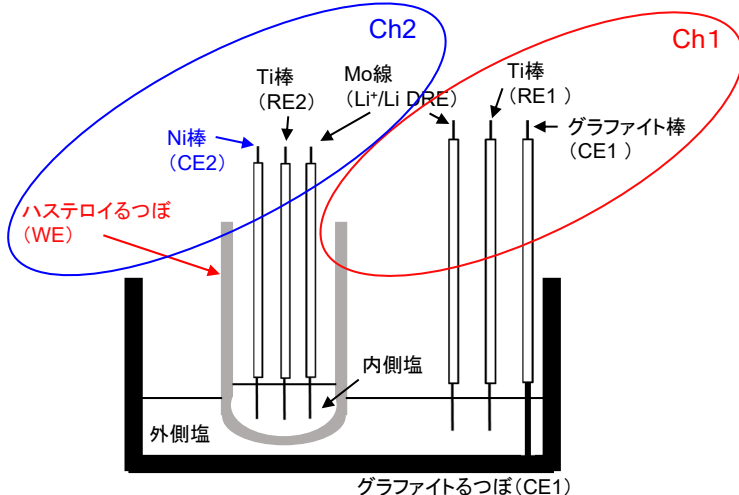
(単位: wt%)

	Ni	Cr	Mo	Fe	W
ハステロイ C-276	57	14.5-16.5	15-17	4-7	3-4.5

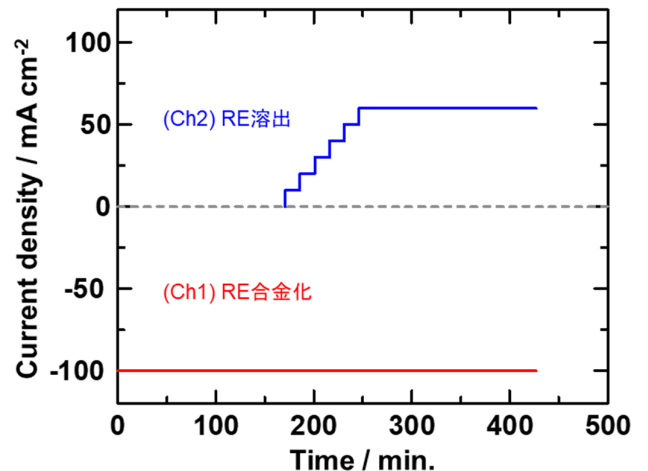


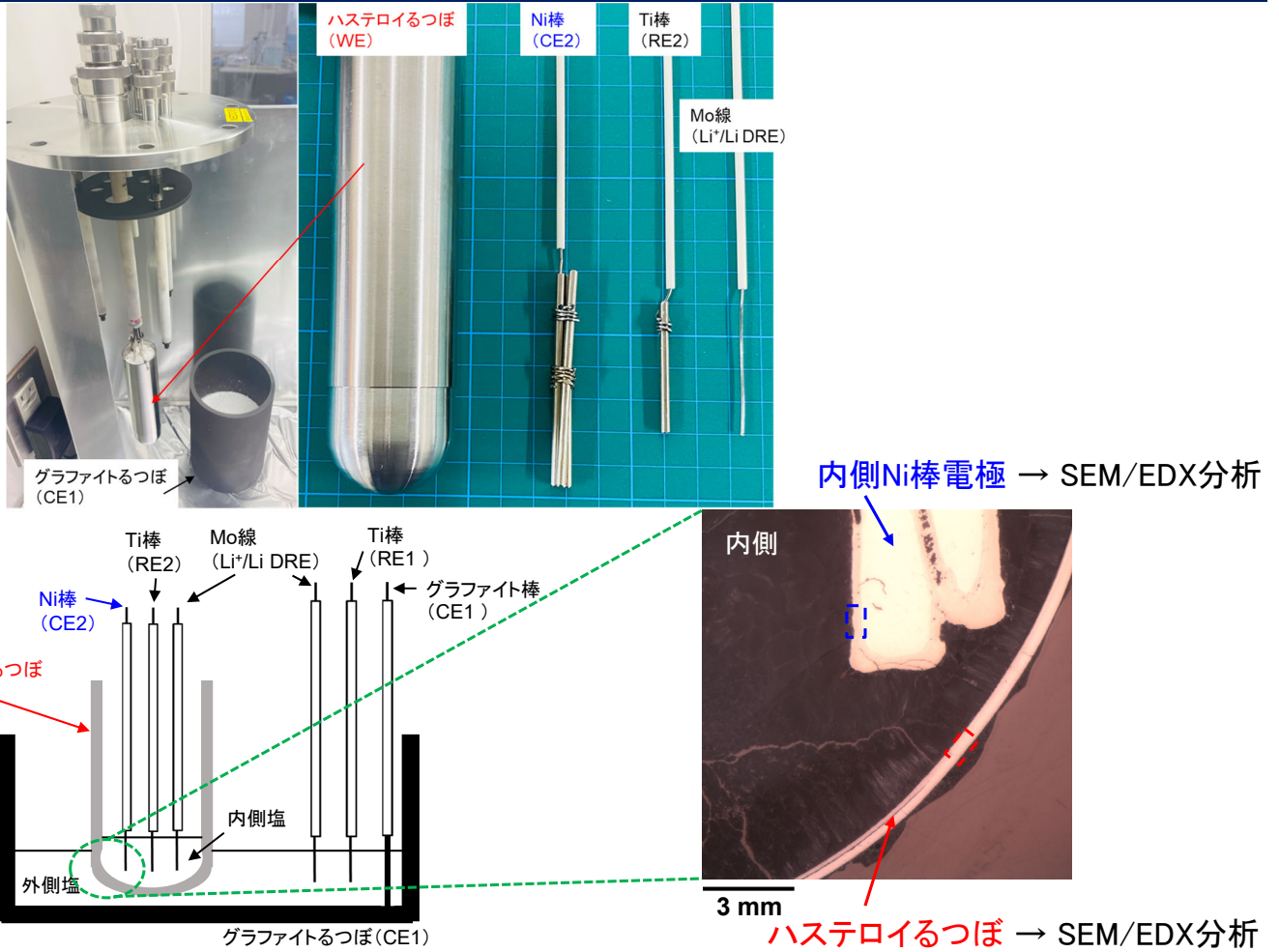
実験条件

- ・ハステロイるつぼ: od 36 × h 150 × t 0.3 mm
- ・溶融塩: LiF-CaF₂共晶(950°C) (内側・外側)
- ・添加塩: LaF₃(0.1 mol%) (内側)
DyF₃(0.5 mol%) + NdF₃(0.5 mol%) (外側)

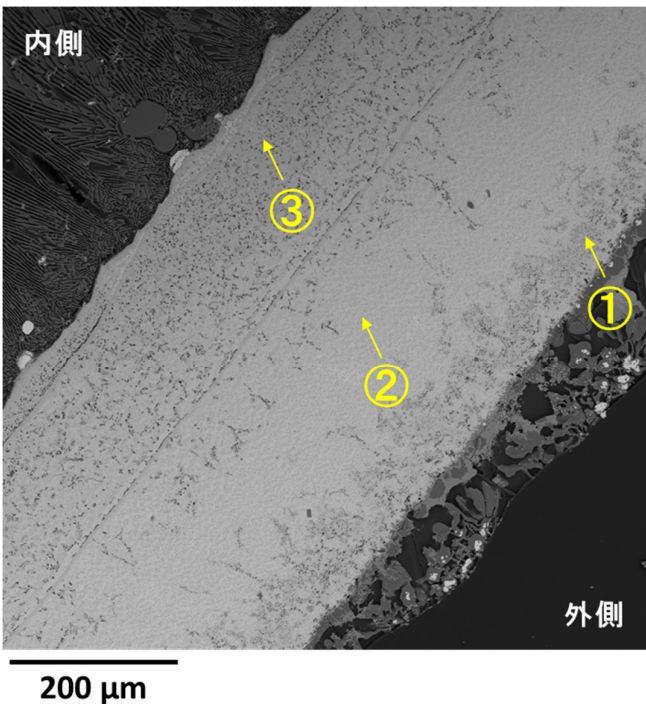


2ch電気化学測定装置を使用





ハステロイるつぼ隔膜の断面



(Ch1)合金化: RE溶出時電解継続
 ・定電流電解: -100 mA cm^{-2} , 427 min
 → 30667 C (RENi₂理論量の6.8倍)

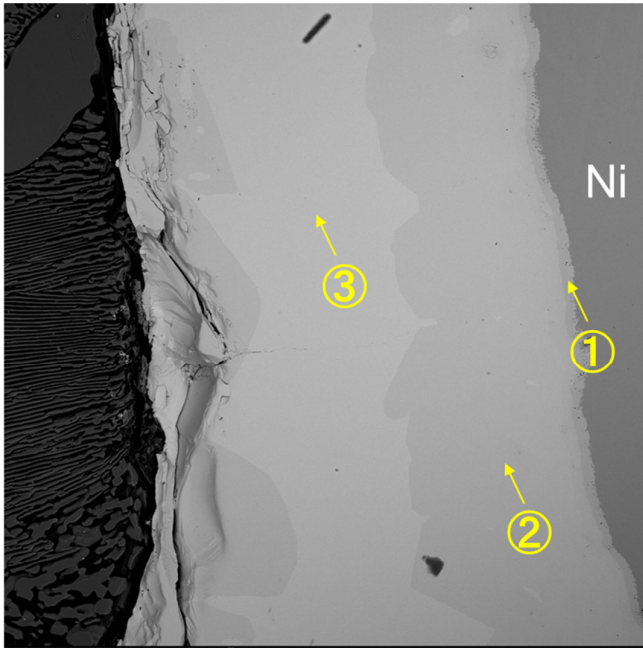
(Ch2)RE溶出: 合金化171 min (RENi₂理論量の2.7倍) 経過後開始
 ・定電流電解: $10 \rightarrow 20 \rightarrow 30 \rightarrow 40 \rightarrow 50 \text{ mA cm}^{-2}$ (15 min x 5)
 → 60 mA cm^{-2} (181 min)
 → 9025 C (RENi₂理論量の2倍)

	(at.%)		
	Ni	Dy	Nd
①	83.77	15.00	1.23
②	74.77	20.40	4.83
③	81.56	15.34	3.10

	(atomic ratio)	
	Dy/Nd	Ni/RE
①	12.2	5.2
②	4.2	3.0
③	5.0	4.4

実験後のハステロイるつぼ電極 ⇒ RE-Ni合金形成(全合金化)を確認
 濃縮率はDy/Nd = 4.2~12.2

内側Ni棒電極の断面



100 μm

(Ch1)合金化: RE溶出時電解継続

・定電流電解: -100 mA cm^{-2} , 427 min
→ 30667 C (RE Ni_2 理論量の6.8倍)

(Ch2)RE溶出: 合金化171 min (RE Ni_2 理論量の2.7倍)経過後開始

・定電流電解: 10 → 20 → 30 → 40 → 50 mA cm^{-2} (15 min x 5)
→ 60 mA cm^{-2} (181 min)
→ 9025 C (RE Ni_2 理論量の2倍)

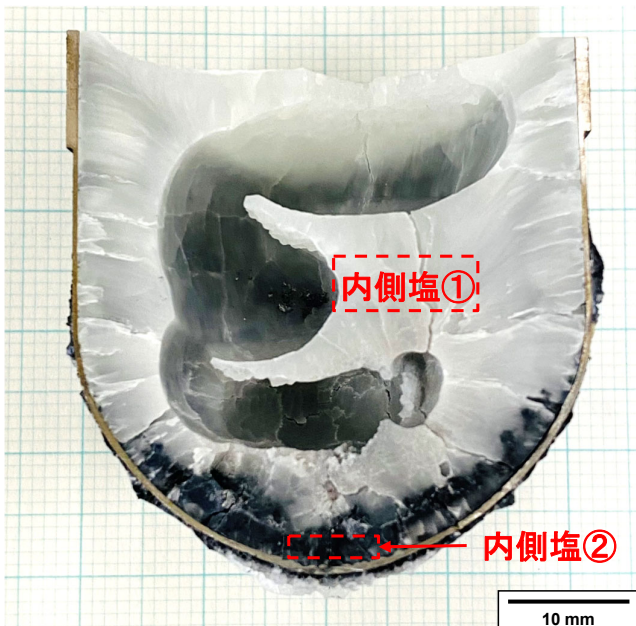
	(at.%)			
	Ni	Dy	Nd	La
①	83.73	1.60	5.15	9.52
②	75.01	12.09	7.23	5.66
③	68.26	18.51	9.94	3.29

	(atomic ratio)	
	Dy/Nd	Ni/RE
①	0.3	5.1
②	1.7	3.0
③	1.9	2.2

熔融塩(外側)から合金化 ⇒ 熔融塩(内側)へのRE透過を確認
濃縮率はDy/Nd = 1.9

実験後の塩分析 (ICP発光分光分析)

ハステロイるつぼ隔膜の断面



	(%)		
	Dy	Nd	La
外側塩	3.8	3.7	0.01未満
内側塩①	0.04	0.07	0.20
内側塩②	1.5	0.18	0.35

	(atomic ratio)
	Dy/Nd
外側塩	1.0
内側塩①	0.6
内側塩②	8.3

実験後の内側塩(ハステロイるつぼ界面)における濃縮率はDy/Nd = 8.3

1223 K(950°C)の溶融 $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3\text{-DyF}_3$ 中において

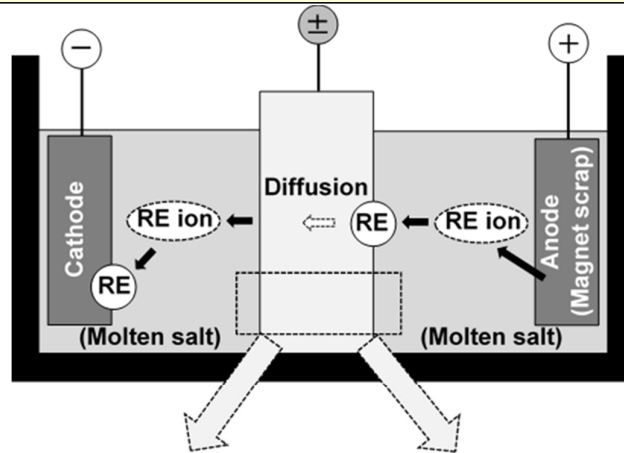
- ハステロイをるつぼ状隔膜材料として検討し, DyおよびNdの透過を確認した.
- 濃縮率は, 内側Ni棒において $\text{Dy/Nd} = 1.9$, 内側塩(ハステロイるつぼ界面)において $\text{Dy/Nd} = 8.3$ であった.
- DyおよびNdの個別回収の可能性を示した.

講演内容

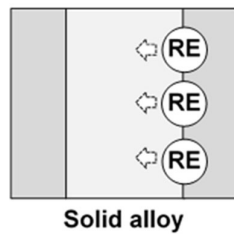
- 自己紹介・最近の研究 (川口健次)
- 研究背景
- るつぼ状隔膜を用いた溶融 $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3\text{-DyF}_3$ 中における透過試験
- 溶融 $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3\text{-DyF}_3$ 中におけるNd-Dy-Fe合金の電気化学的形成

コンセプト: 液体Nd-Fe合金を隔膜とする

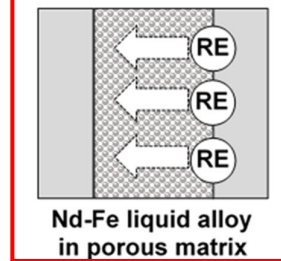
- REの高速透過の可能性
- Feは磁石成分なので不純物とならない



(a) Conventional



(b) New proposal



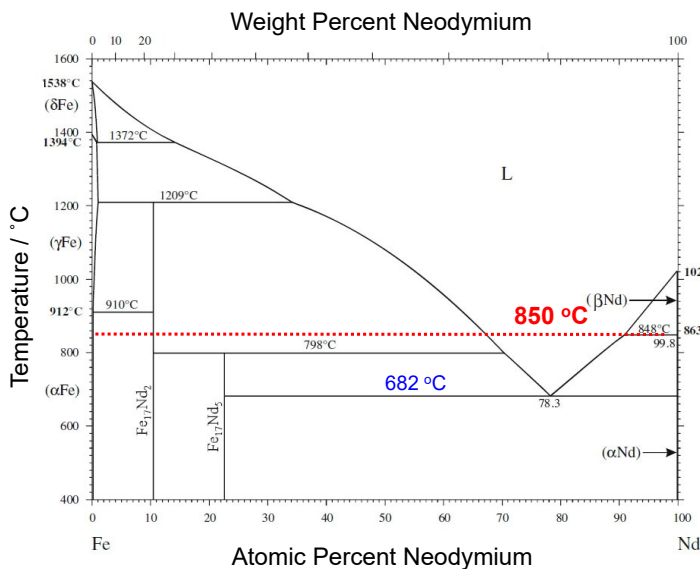
K. Kawaguchi and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 082503 (2021).

液体合金隔膜の適用

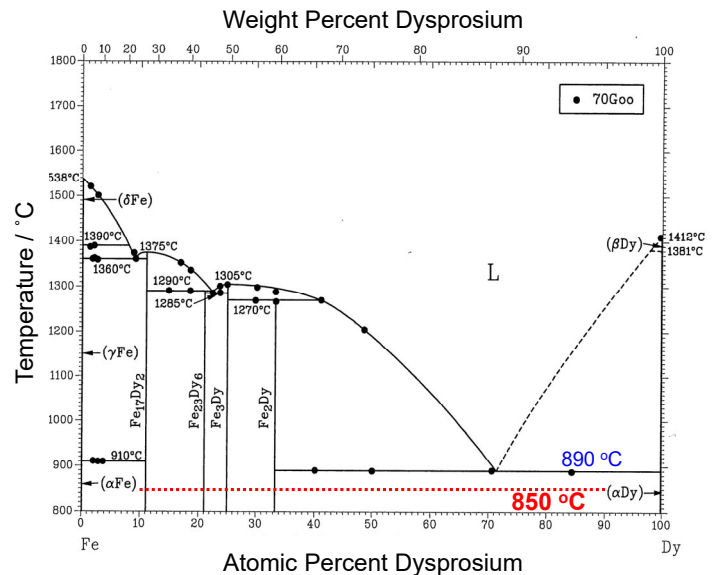
コンセプト: 液体Nd-Fe合金を隔膜とする

- Nd-Fe系とDy-Fe系の融点の違いを利用
- Ndのみ高速透過の可能性

Nd-Fe二元系状態図 1)



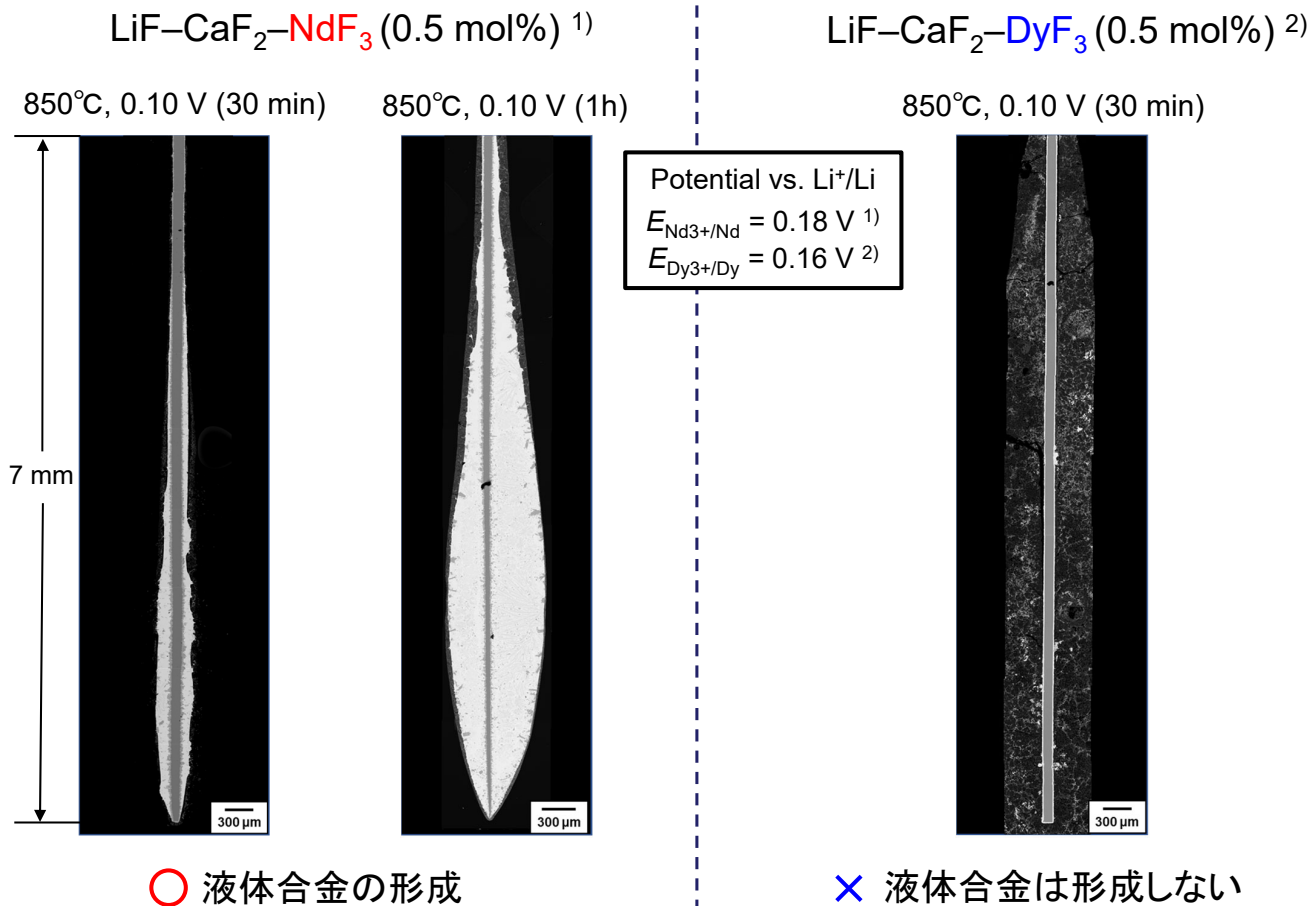
Dy-Fe二元系状態図 2)



1) H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **35**, 2, 195 (2014).

2) H. Okamoto, *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, edited by H. Okamoto, ASM International, Materials Park, p.341 (1993).

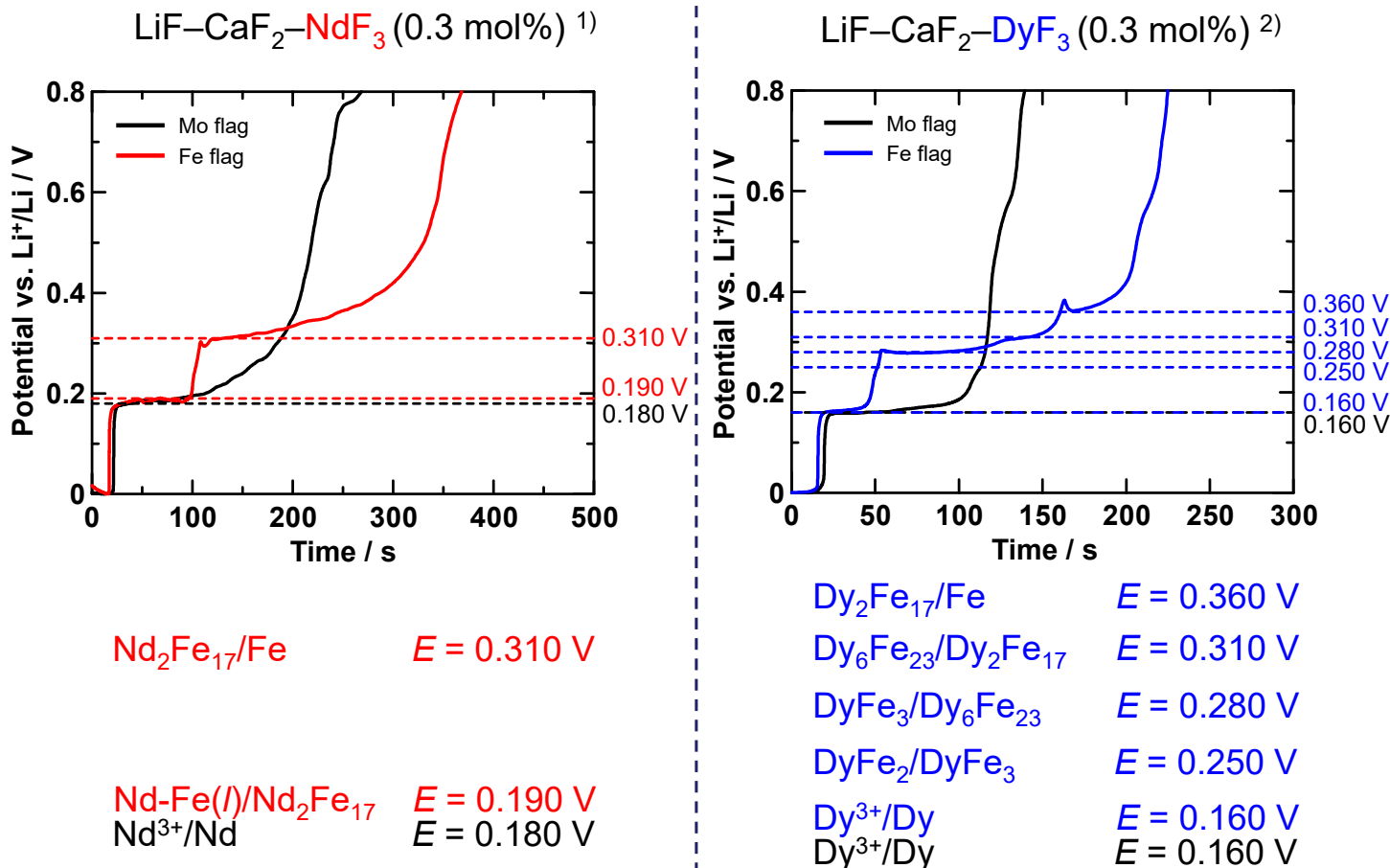
これまでの成果: Nd-Fe合金およびDy-Fe合金の形成



¹⁾ K. Kawaguchi and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 082503 (2021).

²⁾ K. Kawaguchi and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 102504 (2023).

これまでの成果: Nd-Fe合金およびDy-Fe合金の形成



¹⁾ K. Kawaguchi and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 082503 (2021).

²⁾ K. Kawaguchi and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 102504 (2023).

液体合金隔膜の適用を目的とした検討項目

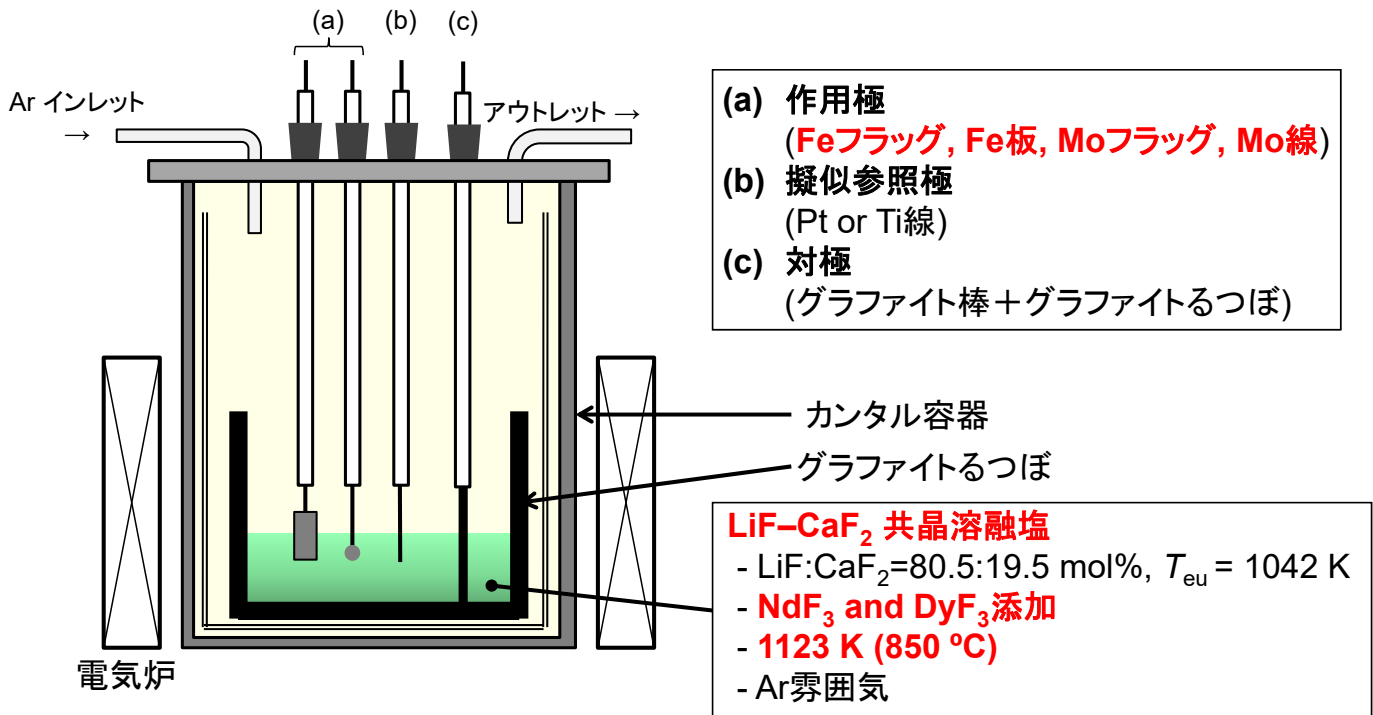
- ① 溶融 $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3$ 中におけるNd-Fe合金の電気化学的形成
K. Kawaguchi and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 082503 (2021).
- ② 溶融 $\text{LiF-CaF}_2\text{-DyF}_3$ 中におけるDy-Fe合金の電気化学的形成
K. Kawaguchi and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 102504 (2023).
- ③ 溶融 $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3\text{-DyF}_3$ 中におけるNd-Dy-Fe合金の電気化学的形成

液体合金隔膜の適用を目的とした検討項目

- ① 溶融 $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3$ 中におけるNd-Fe合金の電気化学的形成
K. Kawaguchi and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 082503 (2021).
- ② 溶融 $\text{LiF-CaF}_2\text{-DyF}_3$ 中におけるDy-Fe合金の電気化学的形成
K. Kawaguchi and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 102504 (2023).
- ③ 溶融 $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3\text{-DyF}_3$ 中におけるNd-Dy-Fe合金の電気化学的形成

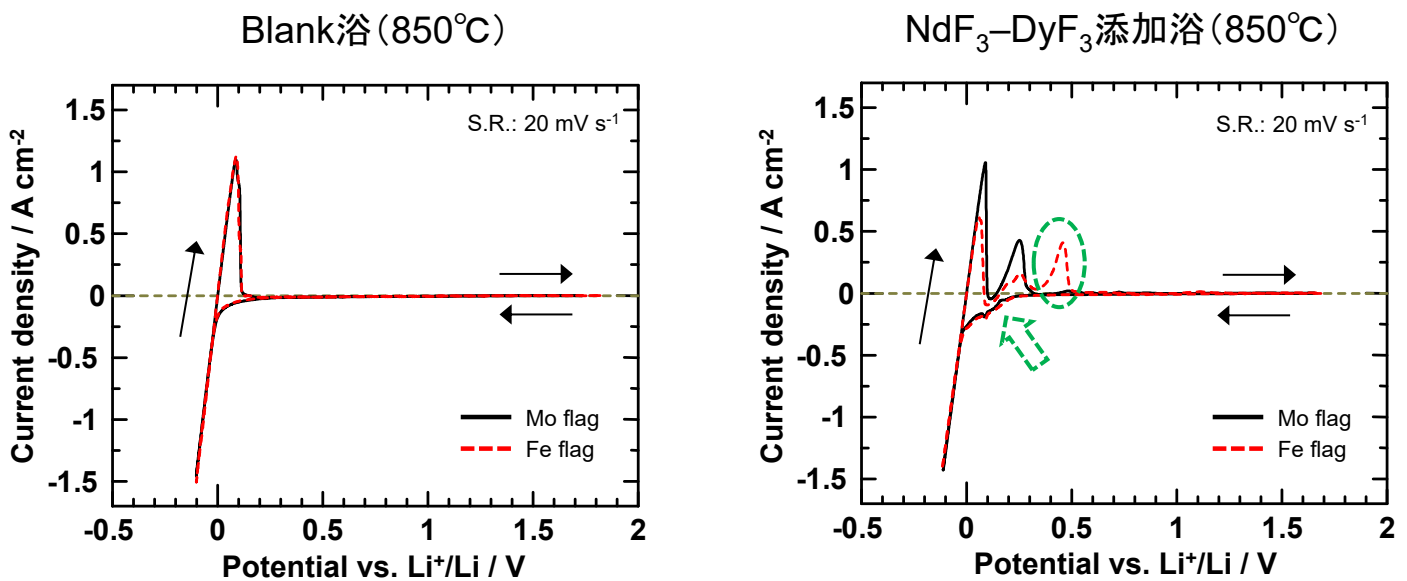
本研究の内容

- サイクリックボルタンメトリー
- 開回路電位測定
- 定電位電解によるNd-Dy-Fe合金の形成



電位は Li⁺/Li で較正

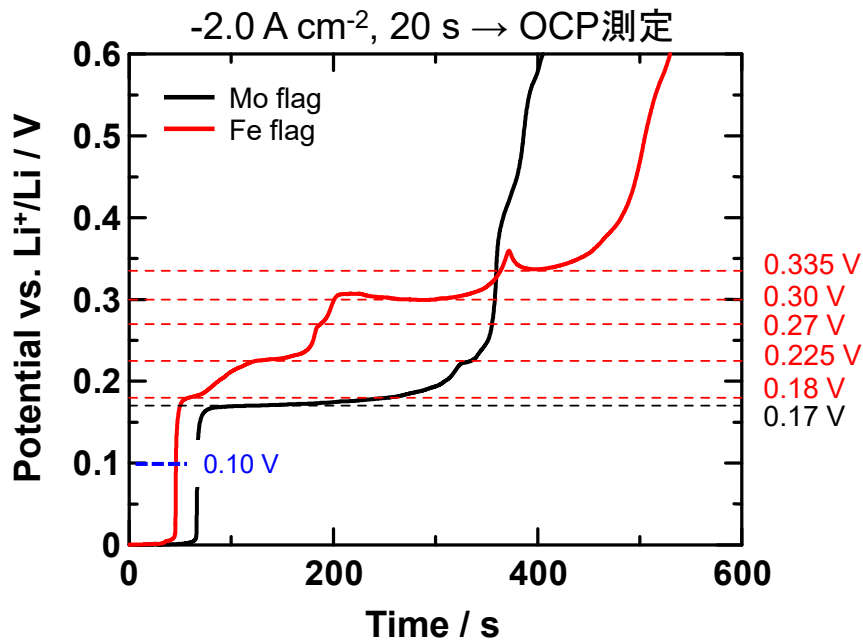
サイクリックボルタンメトリー



Fe電極では金属NdおよびDyの酸化電流ピークに加えて、より貴な電位においても酸化電流ピークを確認

➡ **Nd-Dy-Fe合金形成を示唆**

一方、金属NdおよびDyの析出電位より貴な電位における合金形成は遅く、NdおよびDy析出より卑な電位において合金形成することが示唆



Mo電極において0.17 VにRE金属析出に関連するプラトーを観測

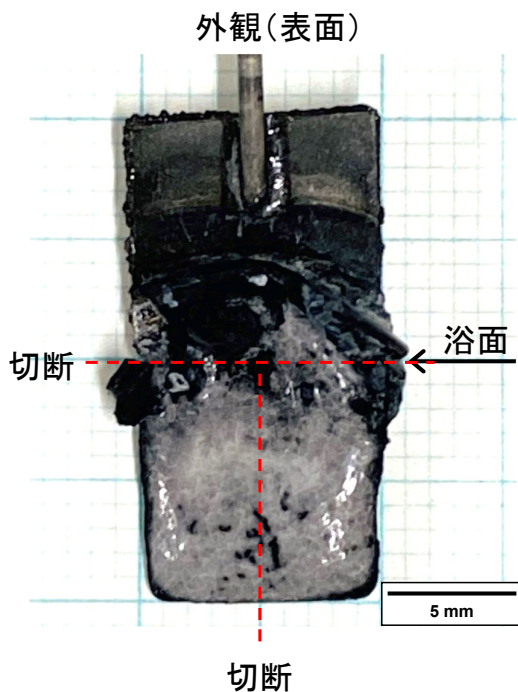
Fe電極において0.18 V, 0.225 V, 0.27 V, 0.30 Vおよび0.335 Vにプラトーを観測

➡ Nd³⁺/Nd ($E = 0.18$ V)¹⁾, Dy³⁺/Dy ($E = 0.16$ V)²⁾よりも卑な0.10 Vで定電位電解

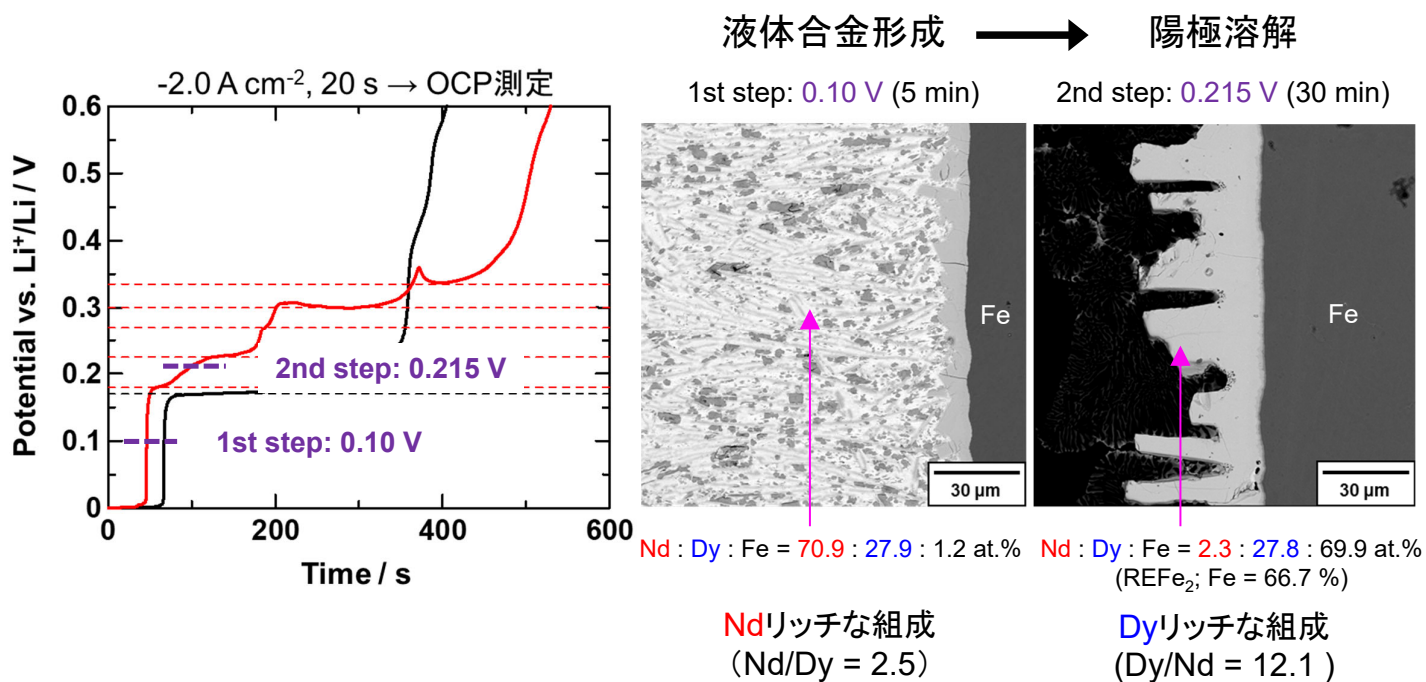
1) K. Kawaguchi and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 082503 (2021). 2) K. Kawaguchi and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 102504 (2023).

Nd-Dy-Fe合金の形成(定電位電解)

850°C, 0.10 V(60 min)電解後



0.10 V, 60 minの定電位電解で最大2 mm厚のNd-Dy-Fe液体合金の形成を確認



液体合金の組成はNdリッチであり、液体合金の陽極溶解後に残存した固体合金の組成はDyリッチであることを確認

➡ 液体合金隔膜からのRE溶出電位の制御により、Ndの選択透過膜としての応用が期待

まとめ

1123 K (850°C) の溶融LiF-CaF₂-NdF₃-DyF₃中において

- 0.10 V, 60 minの定電位電解で最大2 mm厚のNd-Dy-Fe液体合金の形成を確認した.
- Nd-Dy-Fe液体合金の組成はNdリッチであり、液体合金の陽極溶解後に残存した固体合金の組成はDyリッチであることを確認した.
- 液体合金隔膜からのRE溶出電位の制御により、Ndの選択透過膜としての応用が期待される.

NEDO受託研究

「高効率な資源循環システムを構築するためのリサイクル技術の開発事業」

・溶融塩を利用した濃縮系少量材料のリサイクル技術

産業技術総合研究所 大石哲雄 博士, 片所優宇美 博士

大阪大学 小西宏和 先生

株式会社三徳 室田忠俊 氏, 横山幸弘 氏