

熔融塩化物を用いた電解法による ネオジウム磁石からのDyの 高効率選択回収

秋田大学

大学院工学資源学研究所

材料工学専攻

講師 福本 倫久

従来技術とその問題点

既に実用化されているものには、酸溶液を用いた酸化物の溶解方法があるが、

- ①酸溶液を用いることによって危険性がある
- ②酸溶液を用いることによって装置が複雑化
- ③リサイクルに係るコストが高すぎる

等の問題があり、広く利用されるまでには至っていない。

新技術の特徴・従来技術との比較

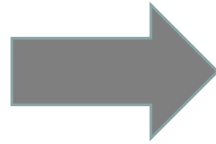
- ①酸溶液を用いることなくリサイクルする方法を確立。
- ②熔融塩を用いるため、回収を容易にすることが可能、かつ装置の簡略化も可能。
- ③従来の回収装置に比べ装置の簡略化によりコストが大幅に削減されることが期待される。

研究背景



電気自動車
ハイブリッド自動車

生産増加



ネオジム磁石
(Nd - Dy - B - Fe)

需要増加

NdやDyといったレアアースは
大半を海外からの輸入に依存

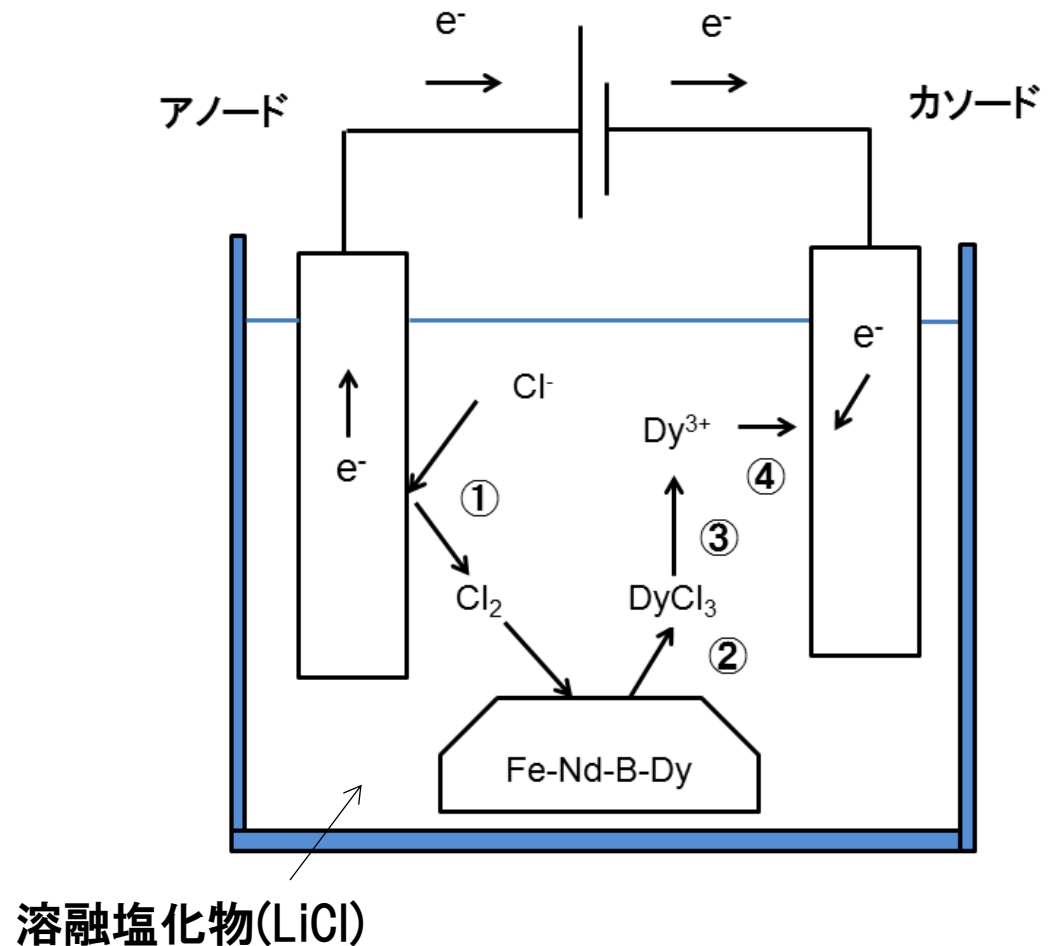
～中国によるレアアースの実質的対日輸出規制～

NdやDyの新たなリサイクル法の確立

原理

- Dy回収プロセス-

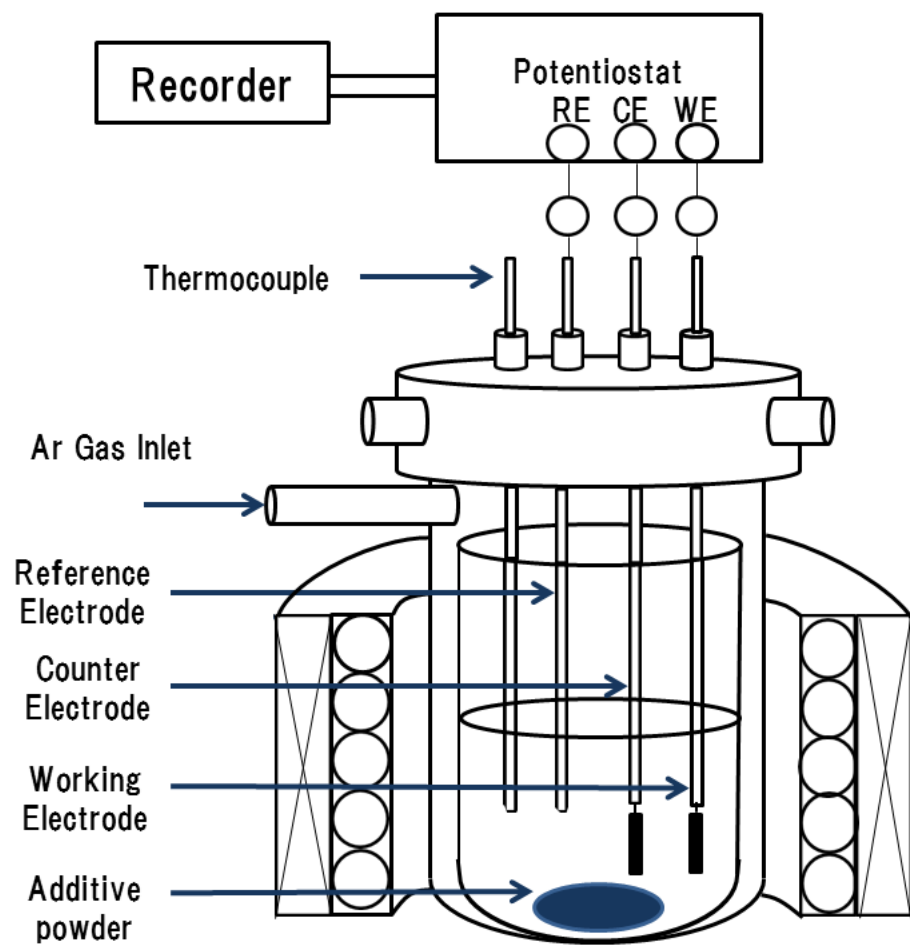
- ① 陽極で塩素が発生
 $\text{Cl}_2 \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + e^-$
- ② 希少金属塩化物の生成
 $3/2\text{Cl}_2 + \text{Dy} \rightarrow \text{DyCl}_3$
- ③ 金属イオンとして塩化物浴中に溶解
 $\text{DyCl}_3 \rightarrow \text{Dy}^{3+} + 3\text{Cl}^-$
- ④ 溶解金属イオンの電析反応による金属への還元
 $\text{Dy}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Dy}$



目的

ネオジム磁石(Fe-Nd-B-Dy)の中から
Dyを選択回収するプロセスの確立

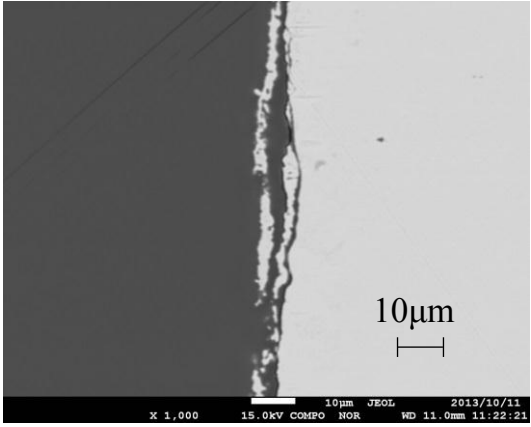
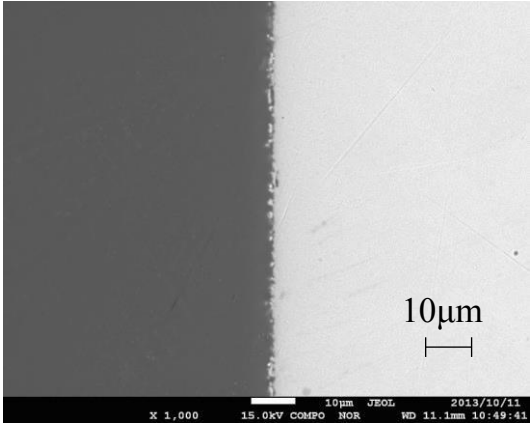
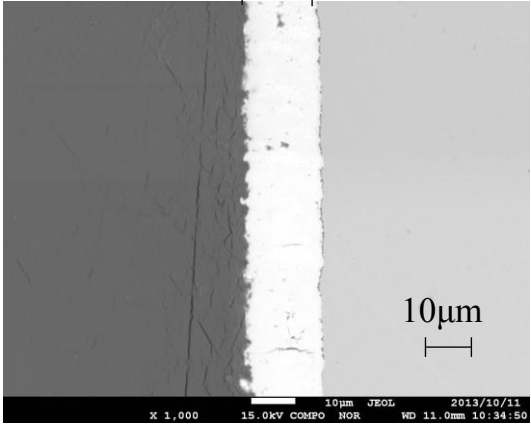
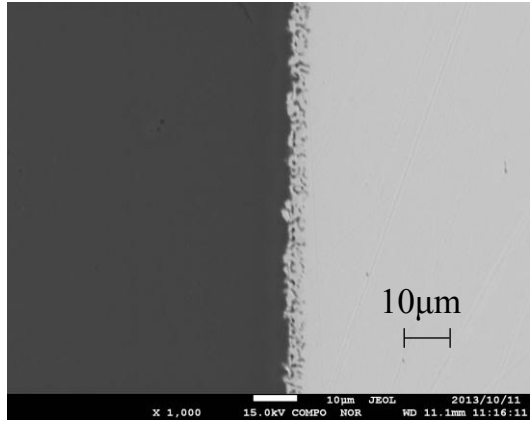
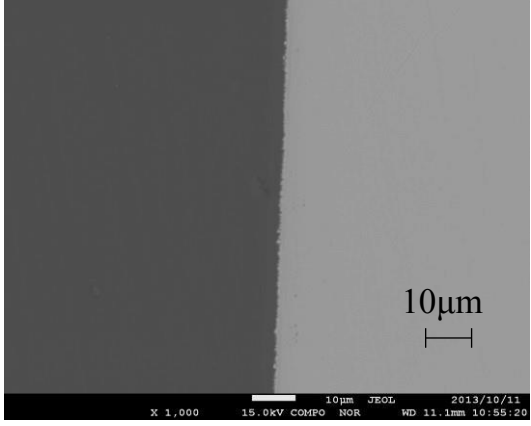
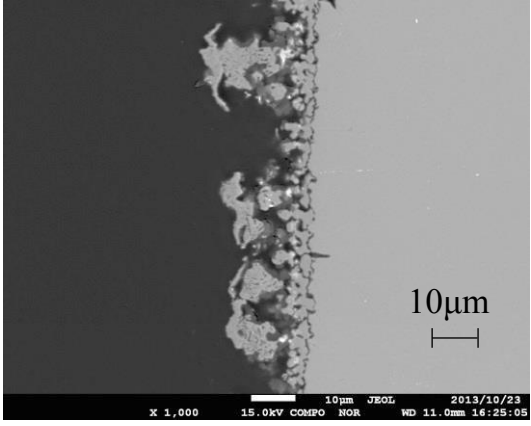
実験方法



装置図

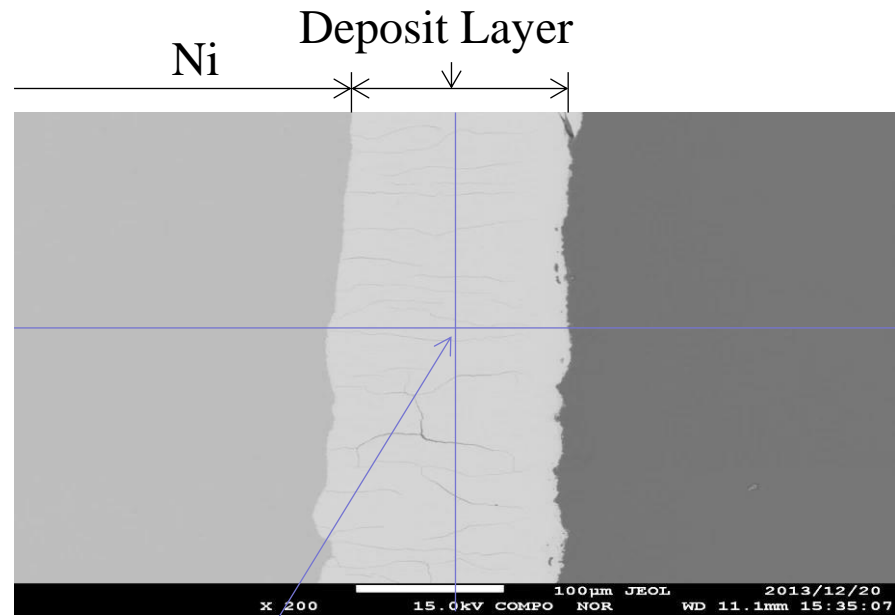
試験塩	LiCl, 2mol%DyF ₃
添加物	Dy, Nd, B, Fe
作用極	Carbon rod
対極	Carbon rod
参照電極	Ag/AgCl(0.1)
電析電位	-2.2~-2.8V
実験温度	1023K
電析時間	3.6ks

実験結果 LiCl-Dy

	0.05g Dy	0.1g Dy	0.5g Dy
-2.5V	 <p>10µm</p> <p>10µm JEOL 2013/10/11 X 1,000 15.0kV COMPO NOR WD 11.0mm 11:22:21</p>	 <p>10µm</p> <p>10µm JEOL 2013/10/11 X 1,000 15.0kV COMPO NOR WD 11.1mm 10:49:41</p>	 <p>Deposit Layer Ni</p> <p>10µm</p> <p>10µm JEOL 2013/10/11 X 1,000 15.0kV COMPO NOR WD 11.0mm 10:34:50</p>
-3.0V	 <p>10µm</p> <p>10µm JEOL 2013/10/11 X 1,000 15.0kV COMPO NOR WD 11.1mm 11:16:11</p>	 <p>10µm</p> <p>10µm JEOL 2013/10/11 X 1,000 15.0kV COMPO NOR WD 11.1mm 10:55:20</p>	 <p>10µm</p> <p>10µm JEOL 2013/10/23 X 1,000 15.0kV COMPO NOR WD 11.0mm 16:25:05</p>

実験結果 1mol%DyF₃

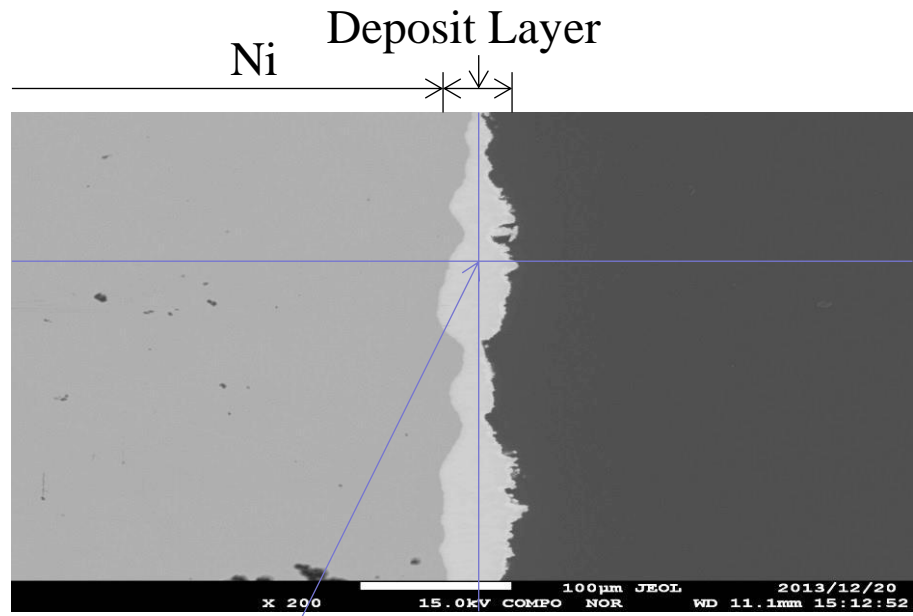
LiCl-1mol%DyF₃, 0.5gDy Nd Fe B
-2.5V, 1023K, 3.6ks, Ni electrode



	Atomic%
Ni	65.1
Nd	8.2
Dy	26.7
Total	100.0

100µm

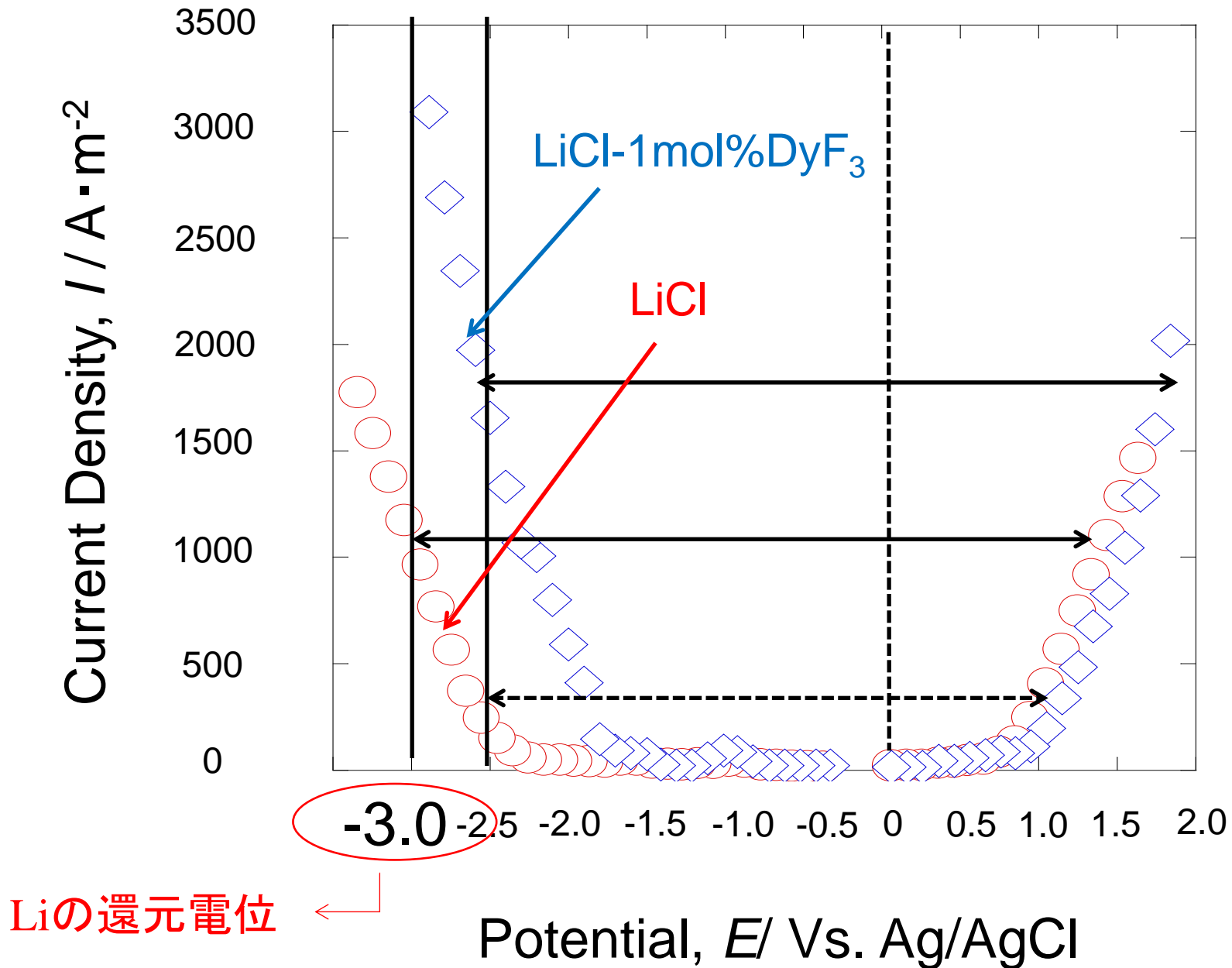
LiCl-1mol%DyF₃, 0.5gNd Fe B
-2.5V, 1023K, 3.6ks, Ni electrode



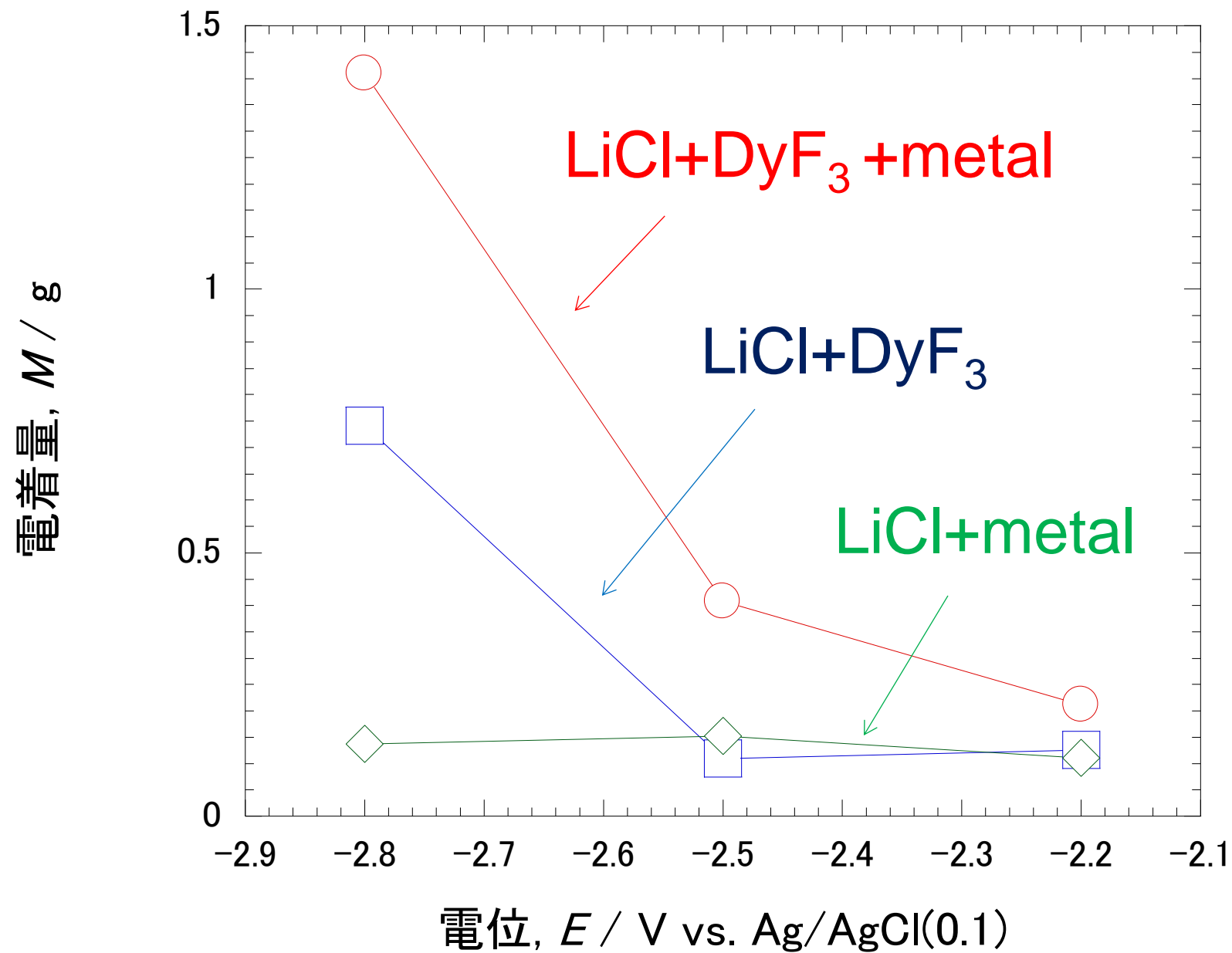
	Atomic%
Ni	73.8
Nd	11.8
Dy	14.4
Total	100.0

100µm

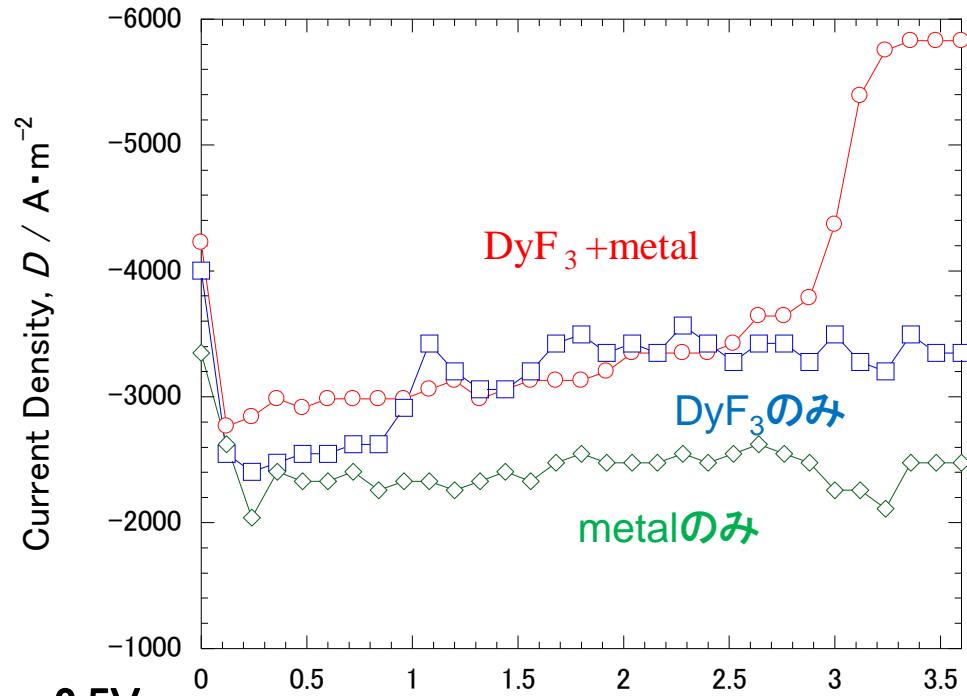
分極曲線



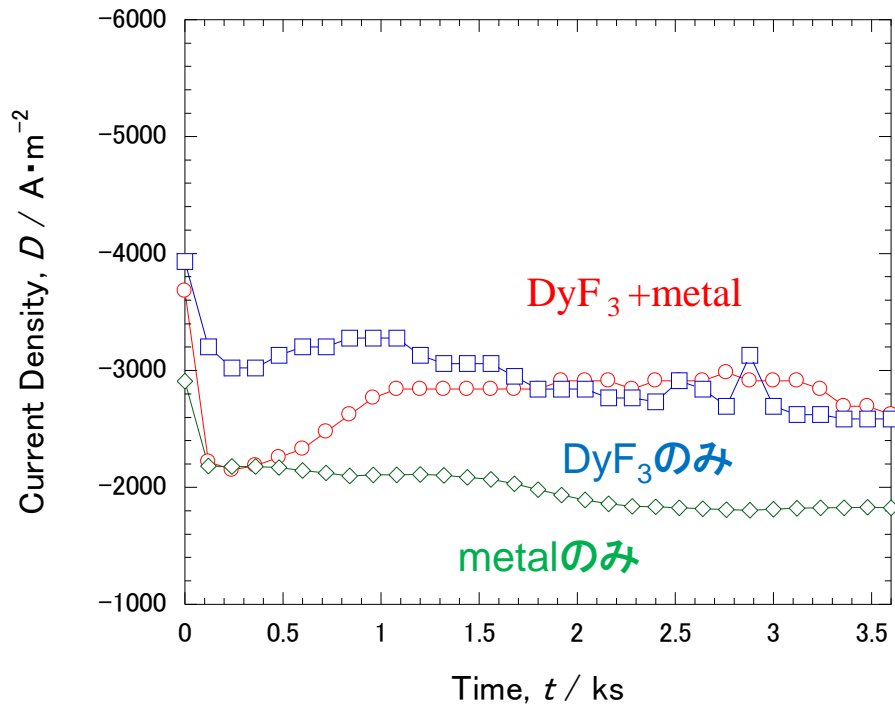
実験結果 電着量 - 電位



-2.8V

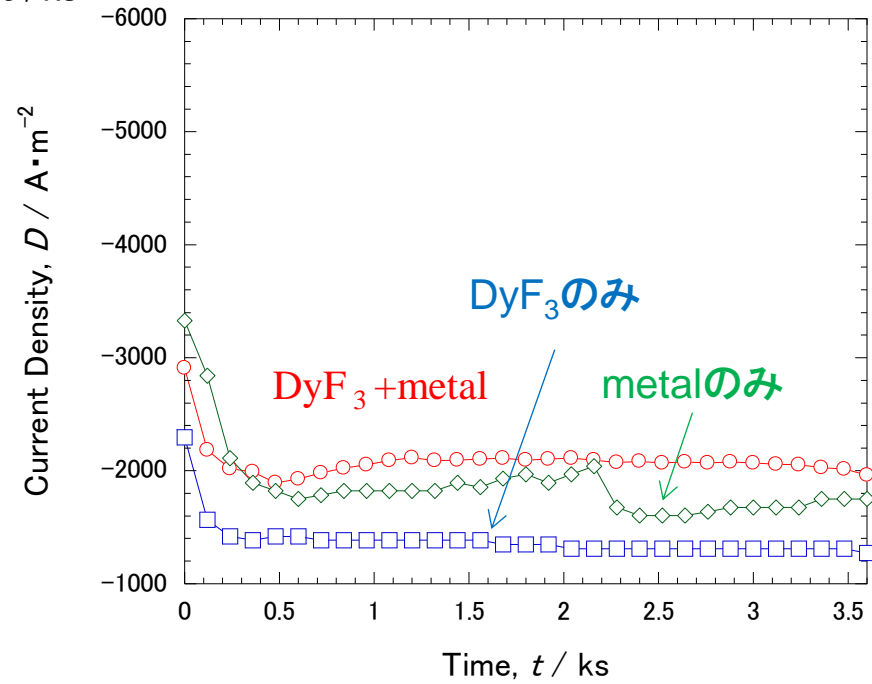


-2.5V




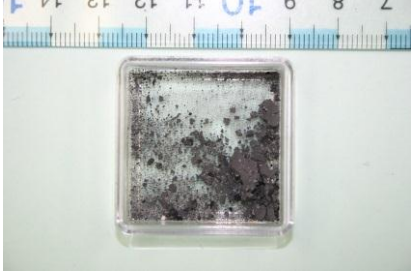

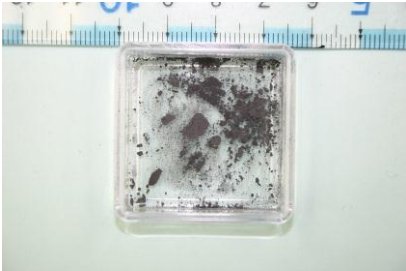



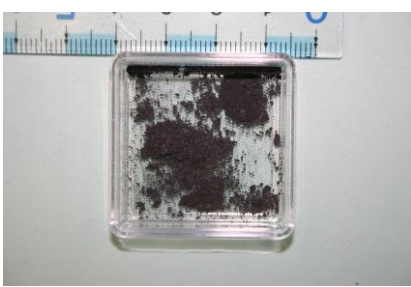
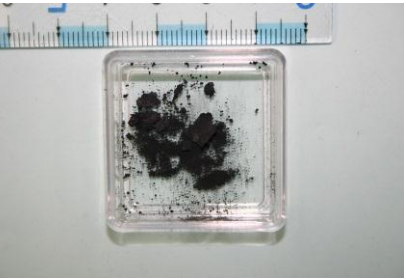
Time, t / ks

-2.2V



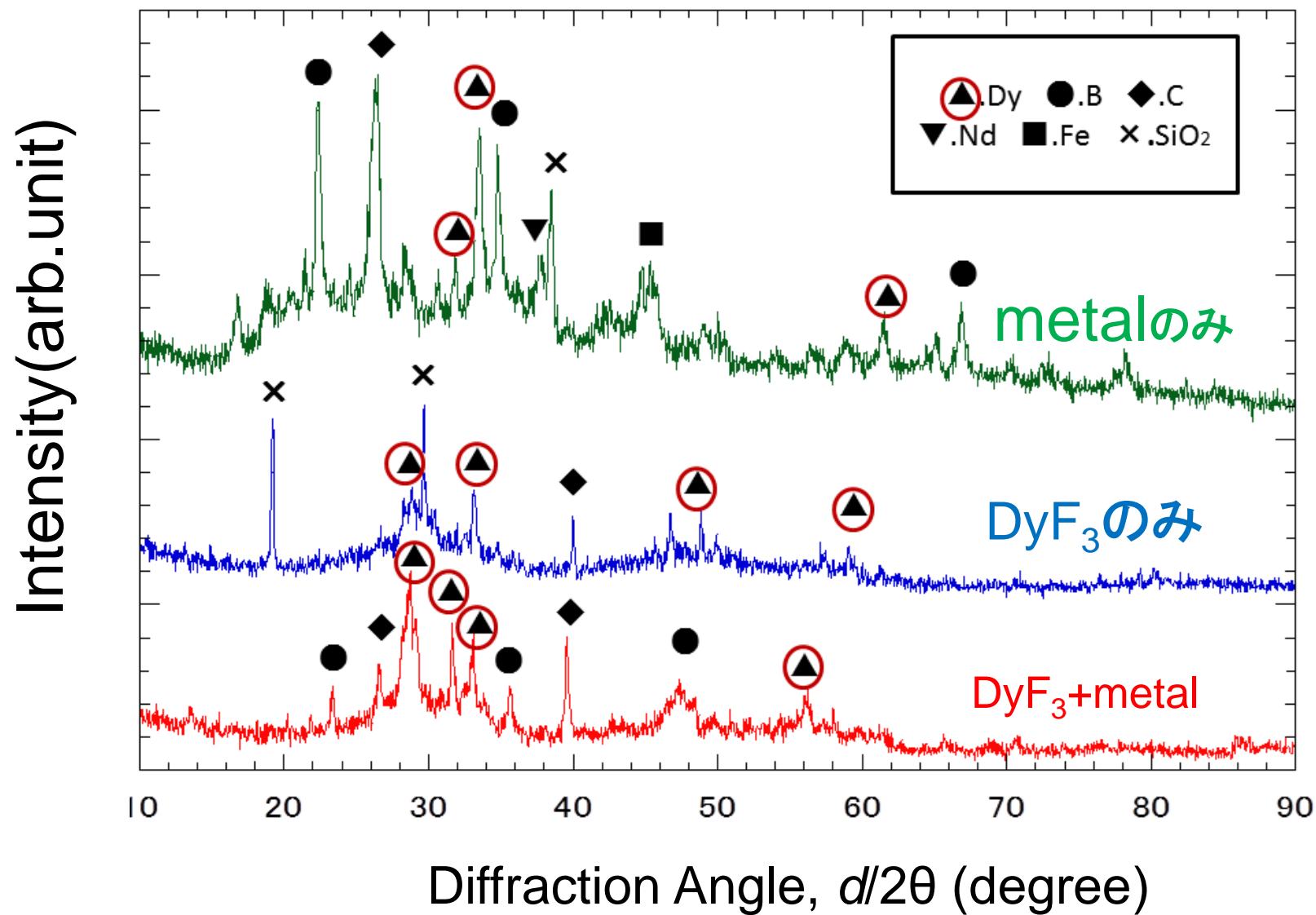
Time, t / ks

実験結果

	2.2	2.5	2.8
LiCl+ DyF ₃ +metal			
LiCl+DyF ₃			
LiCl+metal			

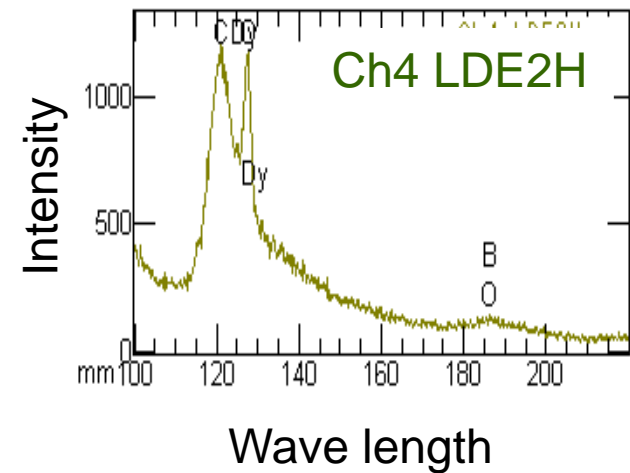
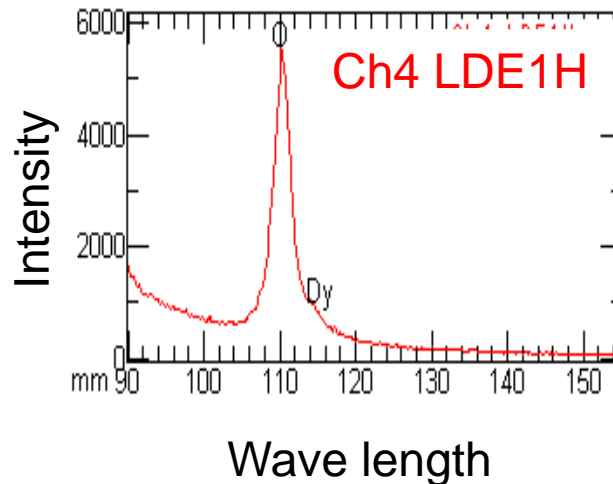
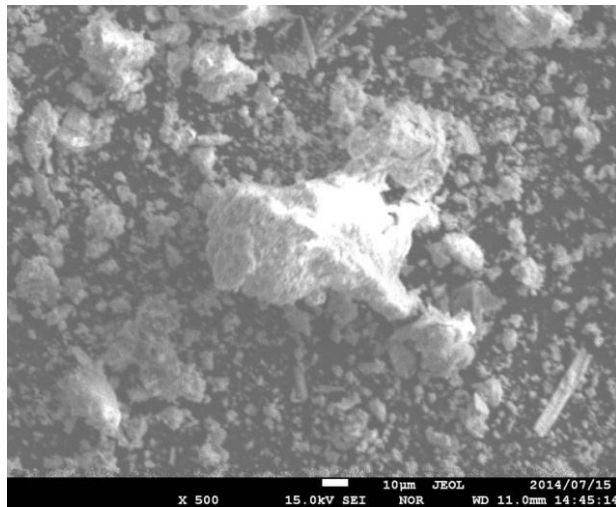
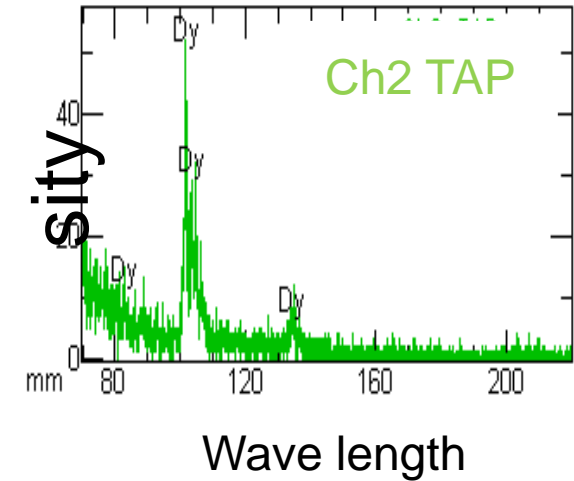
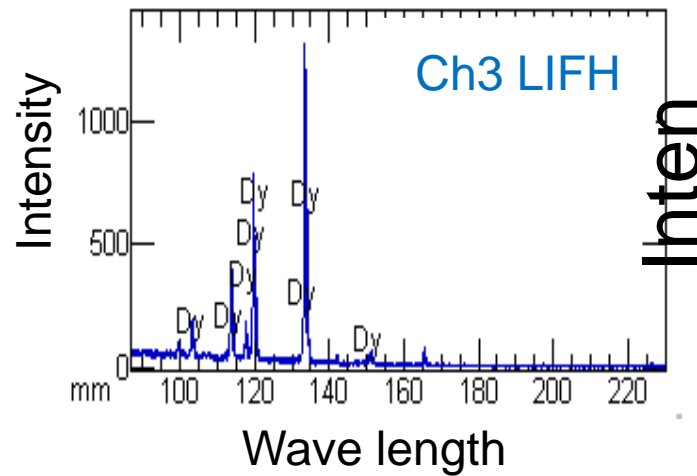
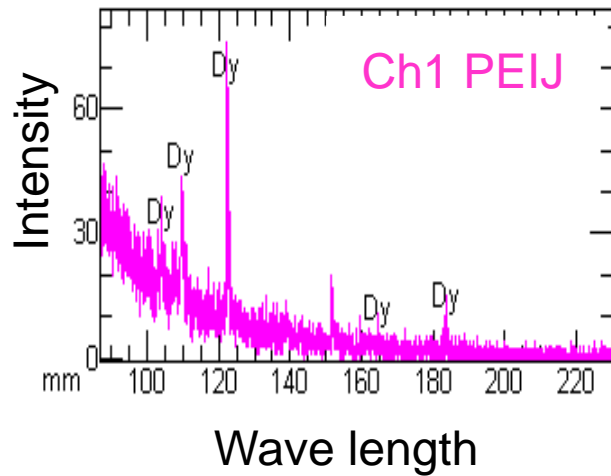
X線回析結果

-2.8V

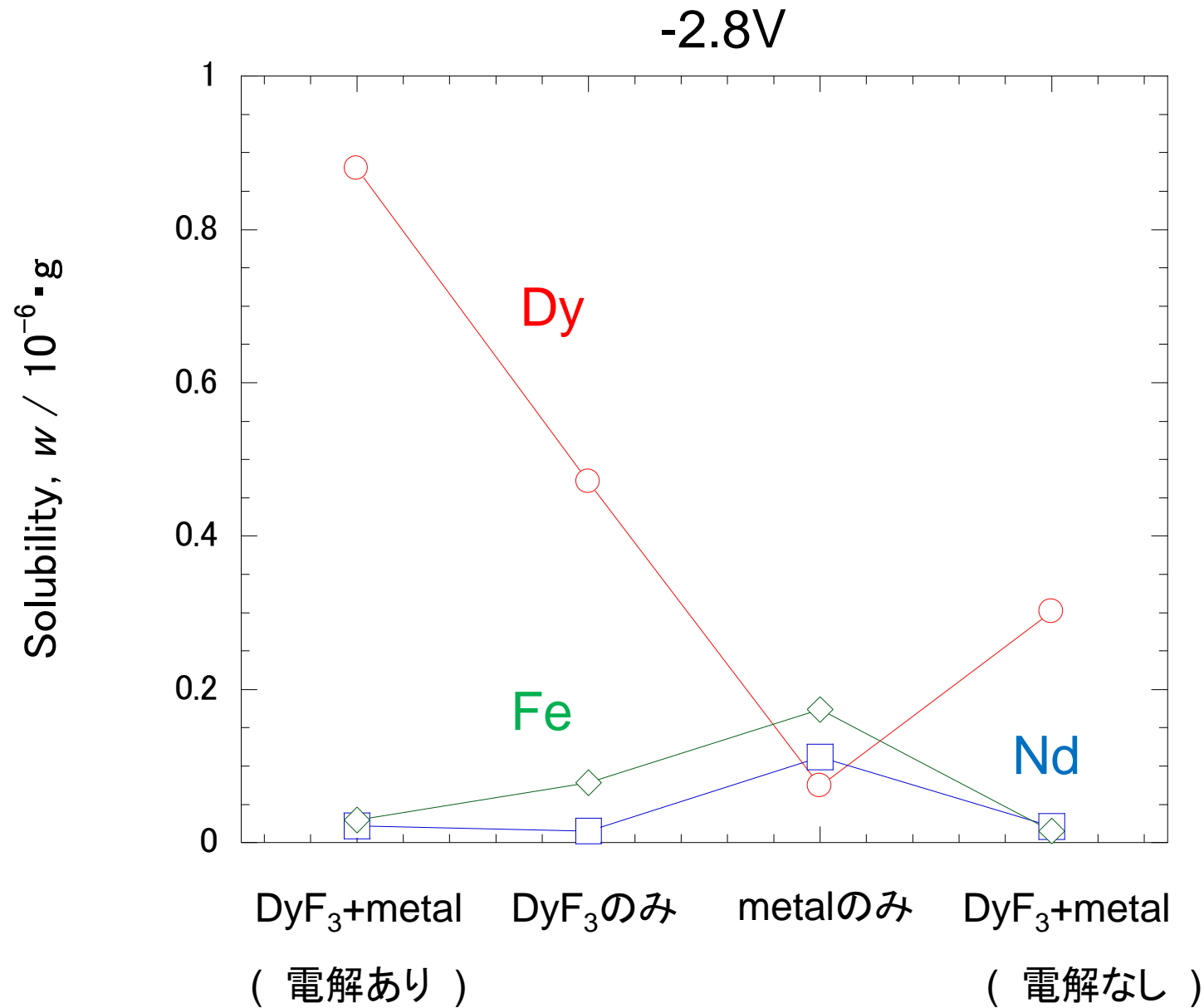


定性分析結果

-2.8V LiCl+2mol%DyF₃+metal



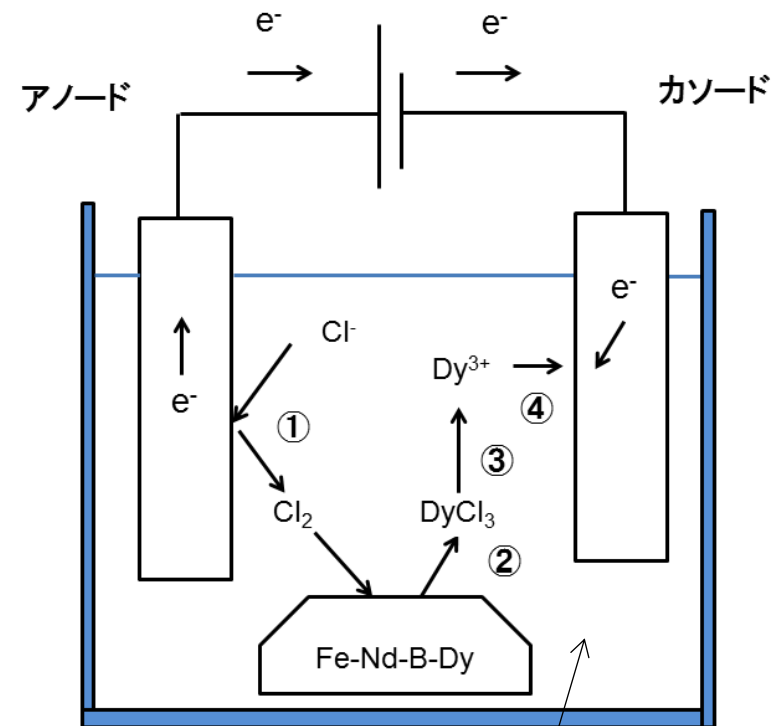
ICP 分析結果



考察

標準自由エネルギー変化 ΔG^0_{1023K}

Equation No.	Equilibrium equation	ΔG^0_{1023K} [kJ·mol ⁻¹]
(1)	$3\text{Cl}_2 + 2\text{Dy} = 2\text{DyCl}_3$	-1629
(2)	$3\text{Cl}_2 + 2\text{Nd} = 2\text{NdCl}_3$	-1739
(3)	$\text{Cl}_2 + 2\text{Fe} = \text{FeCl}_3$	-252
(4)	$3\text{Cl}_2 + 2\text{B} = 2\text{BCl}_3$	-735



溶融塩化物
(LiCl)

melting point 1023K



784°C

solid

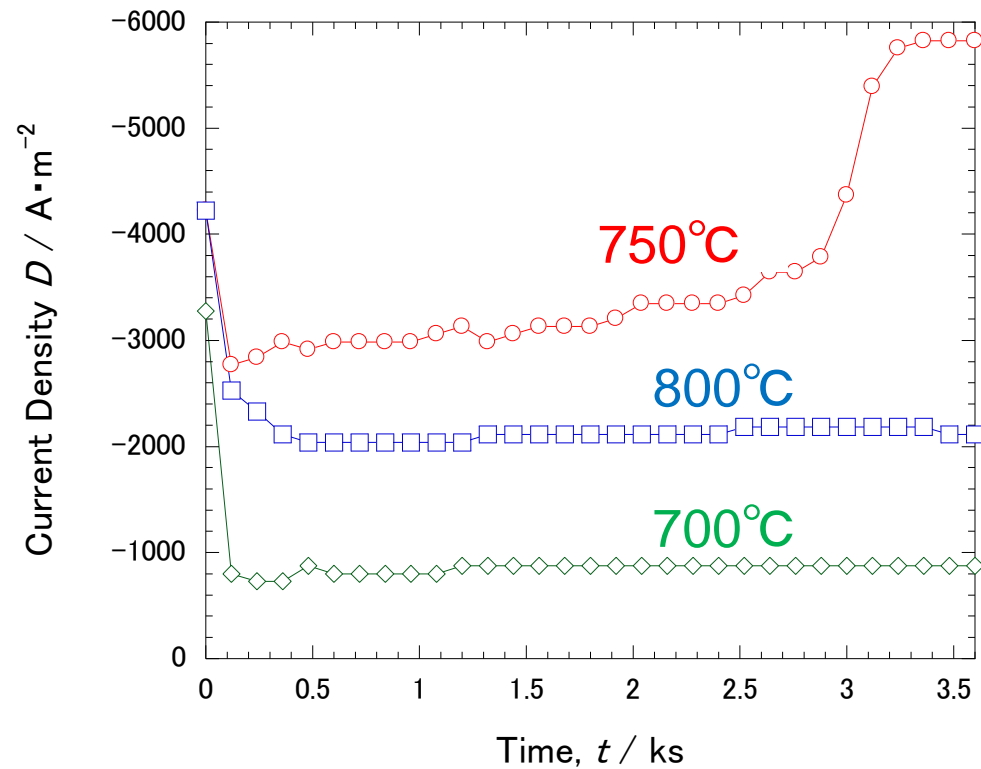
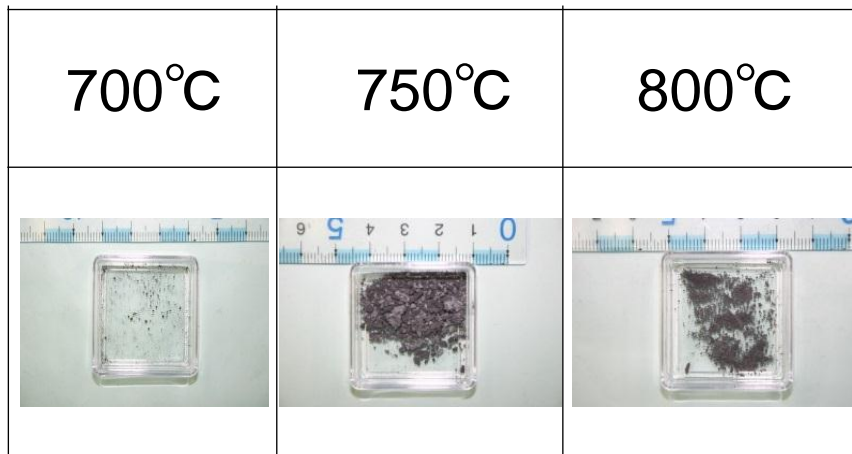


680°C

liquid

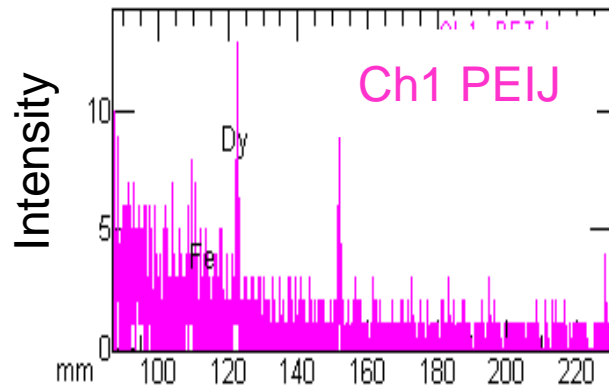
実験結果

-2.8V LiCl+2mol%DyF₃+metal

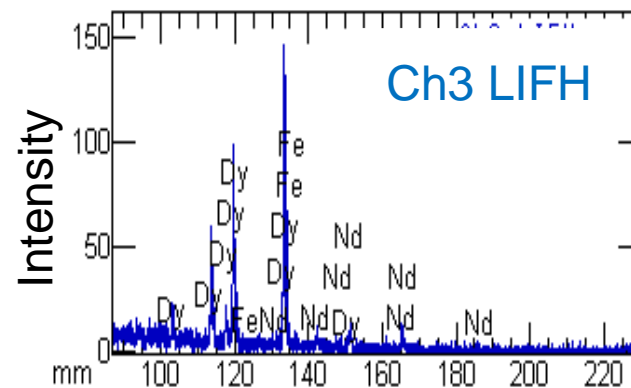


定性分析結果

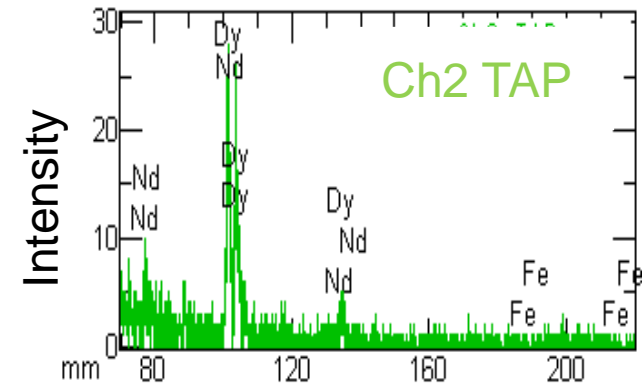
1073K -2.8V LiCl+2mol%DyF₃+metal



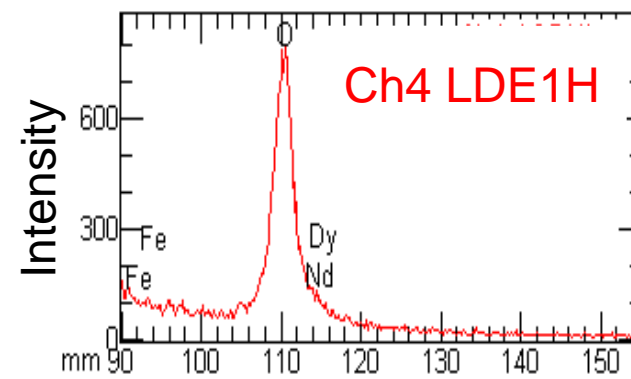
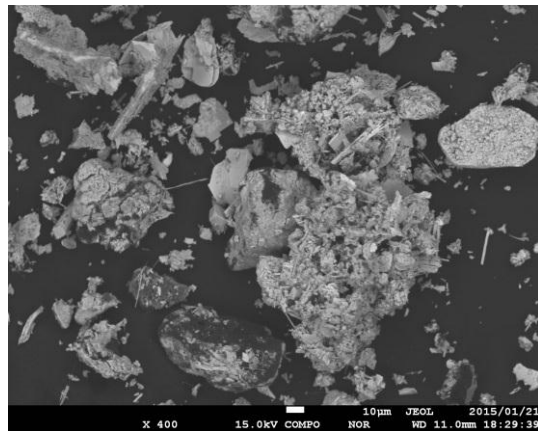
Wave length



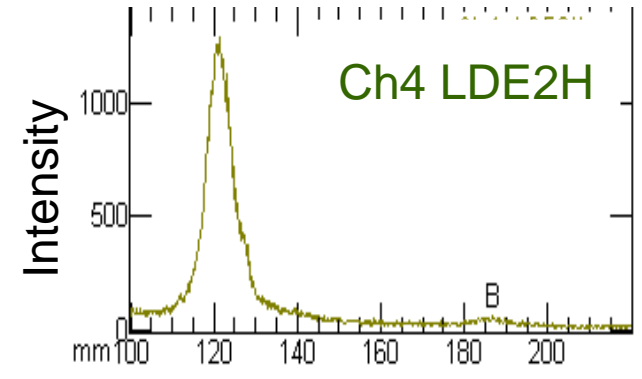
Wave length



Wave length



Wave length



Wave length

結言

- 熔融LiCl-DyF₃に金属Dy,Nd,Fe,Bを添加して、-2.2V, -2.5V,-2.8Vで電析を行った結果、-2.8Vでの電着量が最も多かった。
- 電析で得られた電着物をXRDとEPMAで分析した結果、電着物中にDyが多く含まれてることがわかった。
- 熔融塩中のイオン濃度を測定した結果、熔融LiCl-DyF₃に金属Dy,Nd,Fe,Bを添加し、-2.8Vで電析を行った熔融塩中のDyのイオン濃度が一番高かった。

想定される用途

- ネオジム磁石からのネオジム回収
- ネオジム磁石工場の歩留まり回収
- ネオジム磁石保持剤としてのジスプロシウムの回収

実用化に向けた課題

- ネオジム磁石の構成元素の鉄およびホウ素の分離精製技術の確立。
- 実際のリサイクル現場環境に適用していく場合の条件の設定。
- 歩留まり品回収などの精度向上にむけた抽出技術の確立。

企業への期待

- とともに共同研究を行い、
 - ①ネオジム磁石の構成元素の鉄およびホウ素の分離精製技術の確立
 - ②実際のリサイクル現場環境に適用していく場合の条件の設定
 - ③他の有価金属についても本技術を応用すること

検討して下さる企業を募集しています。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ハロゲン化リチウムを用いた溶融塩電解によるジスプロシウムの回収方法
- 出願番号 : 特願2014-104297
- 出願人 : 秋田大学
- 発明者 : 福本倫久、原 基

お問い合わせ先

秋田大学 産学連携推進機構
リサーチ・アドミニストレーター
伊藤 慎一

TEL 018-889-2712

FAX 018-837-5356

e-mail staff@crc.akita-u.ac.jp