

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288111

研究課題名(和文)新規熔融塩電解用セラミックス不溶性陽極の開発

研究課題名(英文)Development of new insoluble oxygen evolution ceramic electrode used for electrolysis in molten salts

研究代表者

廣田 健 (HIROTA, KEN)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：30238414

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：不溶性酸素発生電極としてスピネル構造を有する金属酸化物ヘルシナイト(FeAl_2O_4)に着目し、熔融塩中での導電性および耐久性の向上を目的として、Feイオンを化学量論値から若干増やした固溶体酸化物 $\text{Fe}_{1+x}\text{Al}_2\text{O}_4$ セラミックスを合成した。xを変化させると電気抵抗率は $1.46 \times 10^{-4} \text{ } (\text{ } =0)$ から $4.46 \times 10^{-0} \text{ m } (\text{ } =0.45)$ まで低下した。 $\text{Fe}_{1+x}\text{Al}_2\text{O}_4$ を陽極として、熔融フッ化物中での電解試験を行い、特性を検討した結果、 $\text{Fe}_{1.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ 電極が非消耗性陽極材料としての利用可能性が示唆され、酸化物電極の有用性が確認された。

研究成果の概要(英文)：The present applicants focused attention on a metal oxide of spinel FeAl_2O_4 as the insoluble oxygen evolution electrodes at high temperatures. To improve both the electrical conductivity and the durability in the molten salts, the present applicants have synthesized solid solution $\text{Fe}_{1+x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ceramics by controlling the content of Fe from the chemical stoichiometry of 1. Their electrical resistivity of spinel $\text{Fe}_{1+x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ceramics was much reduced from $1.46 \times 10^{-4} \text{ } (\text{ } =0)$ to $4.46 \times 10^{-0} \text{ } \cdot \text{m } (\text{ } =0.45)$ with increasing x value.

Some physical and chemical properties of the present spinel ceramics have been investigated from the viewpoints of the anode electrode for oxygen generating in the molten fluoride salts during electrolyzing test. The possibility of $\text{Fe}_{1.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ being used as non-consumable anode electrode is suggested and usability of oxide electrodes is recognized.

研究分野：工学(応用化学)

 キーワード：熔融塩電解 不溶性酸素発生電極 ヘルシナイト(FeAl_2O_4) 固溶体酸化物 セラミックスプロセス
熱間静水圧プレス 非化学量論組成

1. 研究開始当初の背景

近年の地球環境問題に対する解決策の一つとして、低エネルギー消費で持続可能な低炭素社会への移行を挙げることができる。これを実現するためには、例えば、わが国の製鉄、非鉄精錬業でも、全産業に占めるCO₂排出量は少なくない。これは本質的に酸化物を原料とし、還元剤として炭素を用いる限り、副生成物であるCOやCO₂の排出から逃れることができないからである。これを回避するため、電解により酸化物を還元製錬する方法が従来から提案されている。確かに再生可能エネルギー由来の電力により還元できれば、COやCO₂は発生しないように思われるが、実際には、酸素発生不溶性電極が開発されない限り、COやCO₂は発生する。しかしながら、もし不溶性陽極の使用が可能となれば、低炭素化社会実現に一步を踏み出すことができる。しかし現状では、このような不溶性陽極は、開発されていない。

2. 研究目的

従来の本申請者等の知見から、不溶性陽極の設計指針として、次のことが明らかになった。骨格をなす母材は、ワイドバンドギャップかつ高融点の化合物であること。さらに、この骨格母材に他の金属元素を添加することにより良好な電気伝導性を確保すること。これらと の要件を双方とも満たすことが必要である。このようなコンセプトの基に、スピネル構造のワイドバンドギャップのヘルシナイト(FeAl₂O₄)に着目し、さらにこれに他の金属元素を添加することにより、良好な電気伝導性を有する新たな酸素発生用陽極セラミックス作製の着想に至った。

本申請者等は一連の研究を通じて、不溶性陽極の探査は、平衡論に基づく化学熱力学的な予想だけでは不十分であることも明らかにしている。即ち、新たに作製した電極材料についても、実際に酸化物イオンが存在する系で電解試験を行い、そこでの酸素発生挙動および耐久性に関するデータ取得を行い、本申請書記載の電極について電解試験を行う。

3. 研究方法

平成 25 年度：ヘルシナイト FeAl₂O₄ セラミックスを作製し、熔融塩電解の電極としての特性を評価する。**平成 26 年度以降：**さらに電気的特性の向上と熔融塩電解の電極特性を改善するため、Fe を化学量論比から過剰にした Fe_{1+δ}Al₂O₄ 固溶体粉末を固相法で調製し、ついで相対密度 95~96% 以上の高密度、高強度セラミックスを作製し、各種の電気的、化学的、電気化学的特性等を評価する。

4. 研究成果

(1) Fe_{1+δ}Al₂O₄ セラミックスの作製

Fe_{1+δ}Al₂O₄ 粉末の合成

Fe_{1+δ}Al₂O₄ は原料に α-Fe₂O₃ と γ-Al₂O₃ 微粒子を用いて固相法により合成を行った。本研究では、N₂-H₂ の混合ガスによる還元雰囲気下で合成を行い、Fe_{1+δ}Al₂O₄ 単一相の合成を試みた。まず、Fe_{1+δ}Al₂O₄ の合成条件の初期的検討し、N₂-1 vol%H₂ 雰囲気下 900 °C、6 h で仮焼を行なった。得られた試料の XRD 分析結果より FeAl₂O₄ に帰属する回折パターンのみが確認され、単一相の FeAl₂O₄ の合成が確認された。次に、Fe イオンの化学量論組成を操作した Fe_{1+δ}Al₂O₄ の合成条件について検討した。δ=0 の試料の合成条件を考慮し、δ=0、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45 の試料について、900 °C、6 h、N₂-1 vol%H₂ 雰囲気下で仮焼を行った。得られた粉末の XRD 分析結果を図 1 に示す。

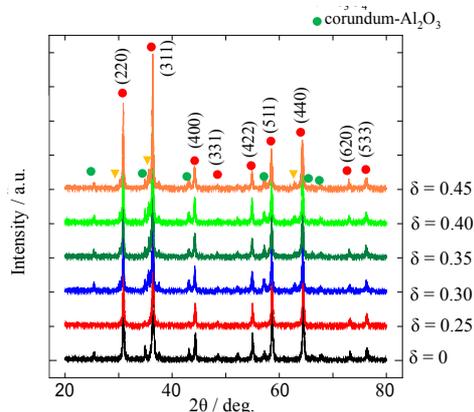


図 1 Fe_{1+δ}Al₂O₄ 仮焼粉の XRD パターン

Fe_{1+δ}Al₂O₄ 粉末の焼結

得られた Fe_{1+δ}Al₂O₄ 粉末を粉砕した後、角柱状あるいは円柱状の金型を用いて 70 MPa で一軸圧成形した後、続いて冷間静水圧プレス装置により 245 MPa で処理した成形体を雰囲気炉内で熱処理を行うことで Fe_{1+δ}Al₂O₄ セラミックスを作製した。各組成での Fe_{1+δ}Al₂O₄ セラミックスの焼結条件を表 1 に示し、それらの条件で作製し得られた Fe_{1+δ}Al₂O₄ セラミックスの XRD 結果を図 2 に示す。

表 1 Fe_{1+δ}Al₂O₄ の本焼条件

δ	温度	時間	雰囲気
0	1350	6 h	N ₂ -0.5 vol%H ₂
0.25	1350	6 h	N ₂ -0.2 vol%H ₂
0.30 ~ 0.45	1350	6 h	N ₂ -0.3 vol%H ₂

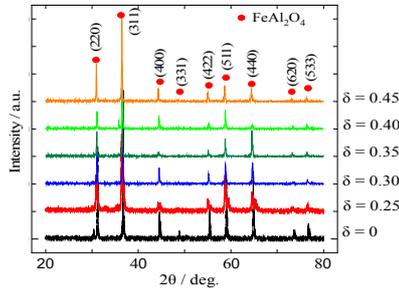


図2 $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Al}_2\text{O}_4$ セラミックスの XRD パターン

図2 に示した $\delta=0, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45$ の試料の XRD 結果より、 FeAl_2O_4 に帰属する回折パターンのみが確認され、各組成での単一相の $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Al}_2\text{O}_4$ の合成が確認された。さらに、それぞれの組成の試料の XRD 結果についてリートベルト解析を行って格子定数を求め、組成と格子定数の関係を図3 に示した。

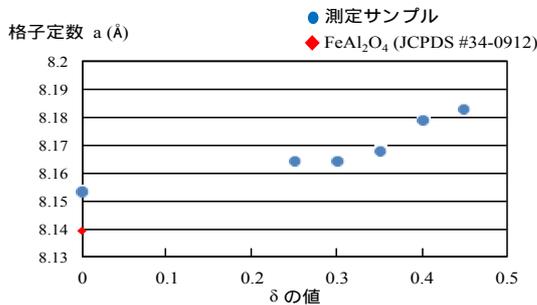


図3 $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Al}_2\text{O}_4$ 組成と格子定数

図3 中の赤い点は既知の FeAl_2O_4 の格子定数 (8.139) をプロットしたものであり、本研究で得られた $\delta=0$ の試料の格子定数は 8.153 と、報告値よりも若干大きい。また、 δ の値の増加とともに格子定数が増加し、固溶体の生成が確認された。

$\text{Fe}_{1+\delta}\text{Al}_2\text{O}_4$ セラミックスの緻密化

溶融塩中で使用する陽極は、緻密な構造であることが望ましいので、一部の試料について熱間等方加圧法 (Hot Isostatic Pressing: HIP) を用いてその密度の向上を試みた。本研究では HIP は 1250°C または 1300°C で 1 h、196MPa の条件で行なった。得られた試料の密度を表2 にまとめ、また得られた試料の XRD 結果を図4 に、さらに HIP 処理後の試料 ($\delta=0.40$) の破面の SEM、EDS 結果を図5 に示した。

表2 HIP 処理を行った $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Al}_2\text{O}_4$ の密度

δ	密度(g/cm^3) (HIP前)	密度(g/cm^3) (HIP後)	相対密度(%) (HIP前)	相対密度(%) (HIP後)
0.25	4.09	4.22	96.4	99.3
0.40	4.02	4.05	94.6	95.6

表2 より、 $\delta=0.25, 0.40$ の試料の密度は HIP

処理前後でそれぞれ $4.09 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $4.02 \text{ g}/\text{cm}^3$ から $4.22 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $4.05 \text{ g}/\text{cm}^3$ へと密度の増加が確認された。図5 の SEM 画像より緻密なセラミックスの構造が観察され、さらに図4 に示す X 線回折パターンより単一相の $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Al}_2\text{O}_4$ セラミックスの合成が確認された。

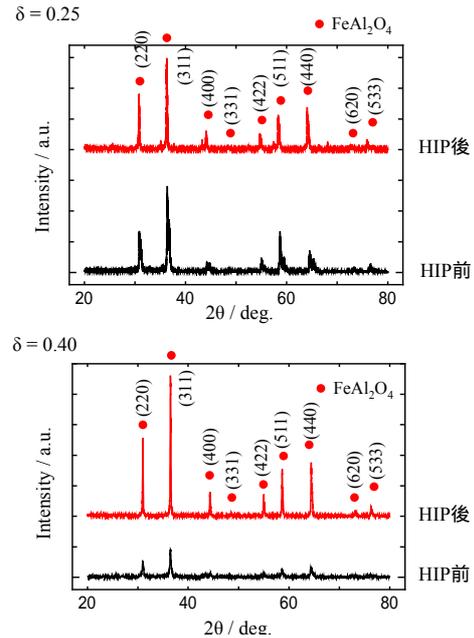
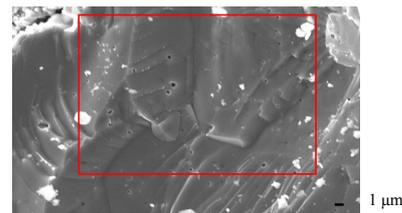


図4 HIP 処理前後の $\text{Fe}_{1.40}\text{Al}_2\text{O}_4$ セラミックスの XRD 分析結果



元素	原子数 at%
O	57
Al	22
Fe	21

図5 HIP 処理後の $\text{Fe}_{1.40}\text{Al}_2\text{O}_4$ の SEM, EDS

(2) $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Al}_2\text{O}_4$ セラミックスの電気特性

作製した $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Al}_2\text{O}_4$ セラミックスの室温での電気特性を四端子法で測定した。得られた各組成の試料についての電流と電圧の関係を図6~8 に示す。オームの法則を適用して試料の抵抗値 R を求め、試料形状から抵抗率 ρ を算出した。得られた組成と抵抗率の関係を図9 に示す。図9 に示すように、 δ を 0 から 0.45 まで変化させることにより ρ が $1.46 \times 10^4 \Omega \cdot \text{m}$ から $4.46 \times 10 \Omega \cdot \text{m}$ まで低下することが確認された。

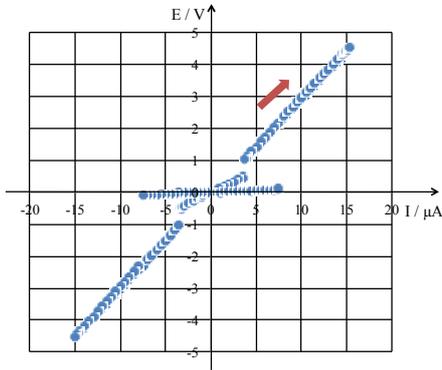


図6 $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($\delta=0$)の電気特性

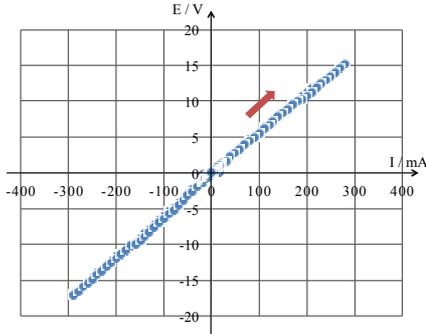


図7 $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($\delta=0.25$)の電気特性

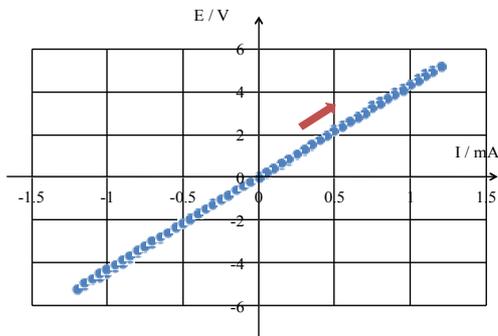


図8 $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($\delta=0.45$)の電気特性

以上より、組成 (δ) を変化させた単相 $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Al}_2\text{O}_4$ セラミックスが作製され、さらに、本研究の目的であった電気伝導性の向上が達成された。

次に、作製した $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Al}_2\text{O}_4$ セラミックスを溶融フッ化物中での電解試験の陽極として用い、その陽極特性を検討した。

抵抗率 ρ (Ωm)

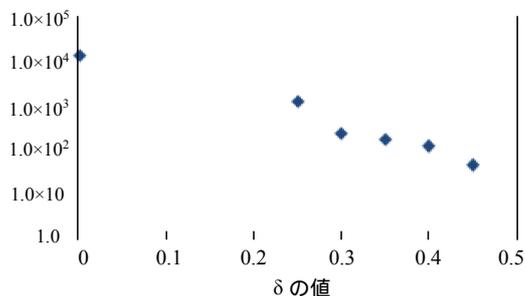


図9 $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Al}_2\text{O}_4$ の組成と電気抵抗率

(3) $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Al}_2\text{O}_4$ 電極を用いた溶融フッ化物系での電解試験

溶融 LiF-NaF-KF フッ化物系での $\text{Fe}_{1.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ 電極の陽分極特性

500 の溶融 LiF-NaF-KF 中で、作用極に今回作製した $\text{Fe}_{1.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ 電極、対極に Al 板、参照極に Ni 線を用い、サイクリックボルタメトリーを行うことにより $\text{Fe}_{1.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ 電極の陽分極特性の検討を行った。得られたサイクリックボルタモグラムを図 10 に示す。

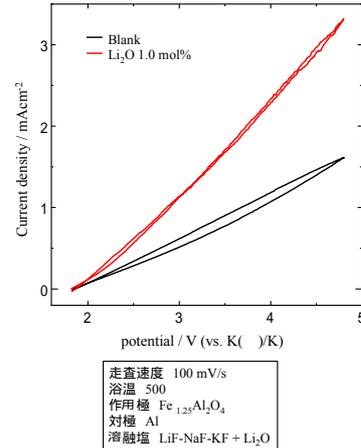
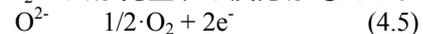


図10 $\text{Fe}_{1.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ 電極の陽分極特性

また、平衡電位 (K^+/K) を測定し、これ以降の電位は全て (K^+/K) 基準で校正した。

図 10 中の黒線が何も添加していない blank の浴中での測定結果であり、赤線が酸化物イオン源として Li_2O を 1.0 mol% 添加することで浴中の酸化物イオン濃度を増加させた系で行った測定結果である。 Li_2O 添加前後で浴中の酸化物イオン濃度の増加に伴い、2.0 V (vs. K^+/K) 付近からの酸化電流密度が増加した。この酸化電流密度の増加について熱力学的観点から考察を行った。まず、以下にこの電解浴を構成する LiF、NaF、KF、 Li_2O の理論分解電圧を算出した。この理論分解電圧は、500 でのそれぞれの生成自由ギブズエネルギーを NIST-JANAF Thermochemical Tables [1] から引用し求めた。

さらに、浴中のイオン種は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 F^- 、 O^{2-} であり、作用極が金属酸化物であることを考慮すると、以下に示す浴中の O^{2-} が酸化され、 O_2 ガスが発生する反応が考えられる。



(4) 溶融 LiF-NaF-KF 系での $\text{Fe}_{1.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ 電極の電解試験

以上に示す様に、溶融 LiF-NaF-KF に Li_2O を添加した系で行った図 10 のサイクリックボルタモグラムの酸化電流密度の増加が確認され、 $\text{Fe}_{1.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ 電極上での酸素発生反応が示唆された。そこで、さらに O^{2-} 濃度を増加させ

るため SiO₂ を 0.5 mol% を添加した系において作用極に Fe_{1.25}Al₂O₄ 電極、対極に Al 板、参照極に Ni 線を用いて、50 mA で 1 h の定電流電解を行い Fe_{1.25}Al₂O₄ 電極の安定性を調べた。

図 11 に定電流電解中の作用極の電位の時間推移を示す。図 11 より、電解中の作用極の電位は 6 V(vs. K⁺/K) 付近を振動して推移していることが確認できる。熱力学検討により算出したこの電解浴中の理論酸素発生電位は 2.04 V(vs. K⁺/K) であり、その電位よりも貴な電位であることから Fe_{1.25}Al₂O₄ 電極上での酸素発生反応が示唆され、かつ電位の振動は酸素発生に伴い電解浴中の電極表面での O₂ ガスの生成脱離により反応表面積が時間とともに変化することが原因であると考えられる。

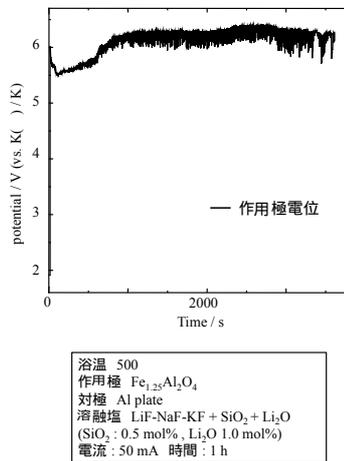


図 11 定電流電解中の Fe_{1.25}Al₂O₄ 電極の電位の時間推移

電解前後の試料について XRD 分析を行った。その結果を電解前の試料では α-Al₂O₃ の回折パターンが確認されたが、これは HIP 処理を行う際に使用したアルミナ砂由来であると考えられる。電解前後で FeAl₂O₄ の回折パターンが確認されることから、電解前後でも結晶構造は変化せず、Fe_{1.25}Al₂O₄ 電極の電解浴中の化学的安定性が確認された。

(5) Fe_{1.40}Al₂O₄ 電極の陽分極特性

600 の溶融 LiF-NaF-KF 中で、作用極として今回作製した Fe_{1.40}Al₂O₄ 電極、対極に Ni 板、参照極に Ni 線を用い、サイクリックボルタメトリーを行うことにより Fe_{1.40}Al₂O₄ 電極の陽分極特性の検討を行った。また、走査速度は 100 mV·s⁻¹ に設定し、得られたサイクリックボルタモグラムを図 12 に示す。

図 12 中の黒線が何も添加していない blank の浴中での測定結果であり、赤線が O²⁻ 源として SiO₂ を 0.5 mol% 添加することで浴中の O²⁻ 濃度を増加させた結果である。この図より、SiO₂ 添加前後で浴中の O²⁻ 濃度の増加に伴い

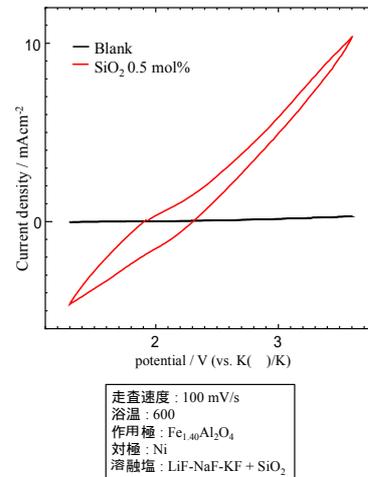


図 12 Fe_{1.40}Al₂O₄ 電極の陽分極特性

1.9 V(vs. K⁺/K) 付近からの酸化電流密度が増加した。

Fe_{1.40}Al₂O₄ 電極を用いた電解試験

上に示す様に、溶融 LiF-NaF-KF に SiO₂ を添加した系で行った図 12 のサイクリックボルタモグラムの酸化電流密度の増加が確認され、Fe_{1.40}Al₂O₄ 電極上での酸素発生反応が示唆された。そこで、作用極に Fe_{1.40}Al₂O₄ 電極、対極に Ni 板、参照極に Ni 線を用いて、50 mA で 1 h の定電流電解を行い Fe_{1.40}Al₂O₄ 電極の安定性を検討した。電解中の作用極の電位は 4.2 ~ 4.4 V(vs. K⁺/K) 付近で推移していることが確認された。熱力学検討により算出したこの電解浴中の理論酸素発生電位は 1.96 V(vs. K⁺/K) であり、その電位よりも貴な電位であることから、Fe_{1.40}Al₂O₄ 電極上での O₂ 発生反応が示唆された。

そこで、電解前後の電極の結晶構造を検討するために電解前後の試料について XRD 分析を行った。その結果を図 13 に示す。電解前後試料の XRD 結果から、Fe_{1.40}Al₂O₄ 電極の表面構造の明らかな変化が観察された。そこで、電解後の結晶構造の変化を詳細に検討した。図 14 に電解後の Fe_{1.40}Al₂O₄ 電極の XRD 分析結果を示す。

図 14 より電解後も FeAl₂O₄ に帰属する回折パターンは確認されたが、その他に Fe₃O₄、Fe²⁺Fe³⁺₂O₄、K₂NaAlF₆ に帰属する不純物の回折ピークが確認された。電極の重量は 1 h の電解前後で、11.9318 g から 11.9141 g と変化した。重量減少量は 0.0177 g と非常に小さい値であるため、電極自身の溶出は殆どなかったと考えられる。

以上より、Fe_{1.40}Al₂O₄ 電極の電解による消耗は見られなかったが電極表面の結晶構造の変化が課題として挙げられる。

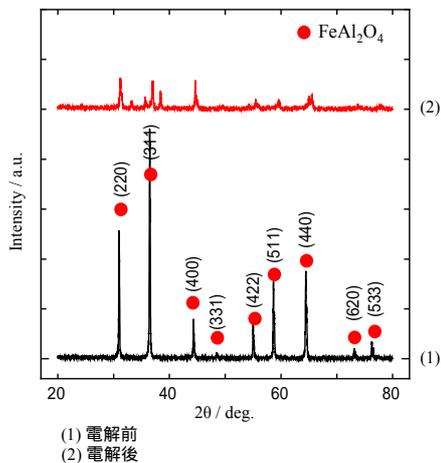


図 13 電解前後の $\text{Fe}_{1.40}\text{Al}_2\text{O}_4$ 電極の XRD パターン

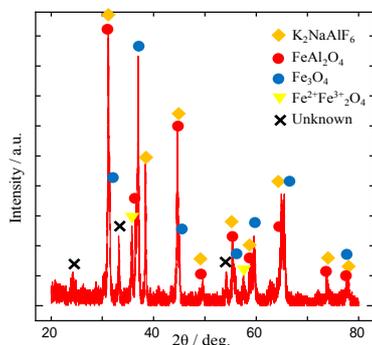


図 14 電解後の $\text{Fe}_{1.40}\text{Al}_2\text{O}_4$ 電極の XRD 分析結果

< 引用文献 >

Malcolm W. Chase, Jr. (Ed.), NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., part II (1998).

5. 主な発表論文

[雑誌論文] (計 1 件)

植田 将弘、加藤 将樹、廣田 健、「スピネル型 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_2\text{O}_4$ 系フェライトのパルス通電加圧焼結と物性評価」、粉体および粉末冶金、査読有、Vol.61、No.4、2014、pp.171 - 178、https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jjspm/61/S1/_contents

[学会発表] (計 4 件)

田伏 章浩、坂中 佳秀、後藤 琢也、廣田 健、溶融フッ化物中でのスピネル系酸化物電極の陽極特性、第 47 回溶融塩化学討論会、2015 年 10 月 29 日、神戸大学百年記念館六甲ホール

Akihiro TABUSHI, Shunichi KIMURA, Yoshihide SAKANAKA, Kazuki KOCHI, Takuya GOTO, Ken HIROTA, New Anode Materials in Molten Oxide Electrolytes for In-Situ Resource Utilization, ISPS2015, 02/05 September 2015, Ryukoku University (国際学会)

クエン酸ゲル法による B-サイト置換スピネル型ヘルシナイト $\text{Fe}(\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$ 粉体の合成と磁気特性、加藤 将樹、廣田 健、田口 秀樹、粉体粉末冶金協会春平成 27 年春季大会(第 115 回講演大会)、2015 年 5 月 27 日、早稲田大学

田伏 章浩、坂中 佳秀、後藤 琢也、廣田 健、加藤 将樹、溶融フッ化物中における $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Al}_2\text{O}_4$ 電極の陽極特性、第 82 回電気化学会、2015 年 3 月 15 日、横浜国立大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 1 件)

名称: 磁性材料およびその製造方法

発明者: 廣田 健、加藤 将樹、他

権利者: 同志社大学、他

種類: 特許

番号: PCT/JP2016/000433

出願年月日: 平成 28 年 1 月 28 日

国内外の別: 国内と pct

取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣田 健 (HIROTA, Ken)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号: 30238414

(2) 研究分担者

加藤 将樹 (KATO, Masaki)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号: 90271006

後藤 琢也 (GOTO, Takuya)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号: 60296754