

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289282

研究課題名(和文) 溶融塩化物中でのマグネシウム，リチウム電解用陽極材料の新視点からの開発

研究課題名(英文) Progressive research on inert anode for Li and Mg electrolysis in molten chloride

研究代表者

竹中 俊英 (Takenaka, Toshihide)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：60197324

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：溶融塩化物を用いたMgやLi電解製造法の改善のため，不純物量の酸化物イオンが存在する溶融塩化物中で使用可能な不溶性陽極の開発を目指した．炭素材料やニッケルフェライトでは，これらの溶出を完全に抑制することは非常に困難であった．Mo-Ti合金やMo-Ti-Ru合金では期待したTiO₂被膜の生成は起こらず，多少溶出の抑制が起こったにとどまった．SiCやMoSi₂を陽極とした場合，酸化物イオンの存在によって大きく陽極挙動が変化し，表面にSiO₂被膜が生成した．Cl₂発生環境下でもSiO₂被膜は安定であり，これら材料の溶出はかなり抑制され，不溶性陽極として有望であることがわかった．

研究成果の概要(英文)：Innovative material of inert anode for Li and Mg electrolysis in molten chloride containing oxide ions of impurity-level was studied. The anodic dissolution of carbon/graphite was hardly prevented, and nickel ferrite was dissolved by immersion. A TiO₂ layer was not formed on Mo-Ti or Mo-Ti-Ru alloy, and their dissolution was rarely inhibited. The anodic behaviors of SiC strongly depended on the existence of oxide ions in melt, and a SiO₂ layer was formed on its surface by electrolysis. The formed SiO₂ seemed stable even under Cl₂ gas generation, and its anodic dissolution was considerably lessened. The anodic behavior of MoSi₂ resembled that of SiC. These results indicate that SiC and MoSi₂ are potential as inert anode material in molten chloride containing oxide ions. The formation of a homogeneous and coherent SiO₂ layer with better electric conductivity should be studied to apply them as a practical inert anode.

研究分野：金属生産工学

キーワード：金属生産工学 溶融塩電解 不溶性陽極 SiC MoSi₂ 黒鉛 溶融塩化物 マグネシウム

1. 研究開始当初の背景

Mg 金属・合金は、軽量で高比強度の材料として輸送機器などへの利用が進んでいる。また、Li 金属も Al-Li 合金や Mg-Li 合金の原料として需要の拡大が予想されている。Mg 金属、Li 金属の代表的な製造法の 1 つが熔融塩電解であり、これらの塩化物、すなわち $MgCl_2$ と $LiCl$ を含む熔融塩化物浴を用いて行われている。 $MgCl_2$ や $LiCl$ は強い吸湿性を有しているため、これらの熔融塩電解浴に酸化物イオン (O^{2-}) が混入する原因となる。 Mg や Li の熔融塩電解では、一般には黒鉛陽極を用いるが、 O^{2-} が含まれる場合には、 CO_2 発生反応が起こり徐々に消耗し、最終的には交換が必要となる。このことが、 Mg や Li の熔融塩電解製造法の 1 つの欠点となっている。このため以前より、黒鉛陽極を代替する、このような条件下で消耗しない、いわゆる「不溶性陽極」の研究が行われてきたが、未だに実用に供するには至っていない。

2. 研究の目的

本研究では、 O^{2-} が存在する熔融塩化物中で電解を行うことを前提とし、下記のいずれかのアプローチにより、消耗を抑制することが可能な材料を検討した。

O^{2-} と塩化物イオン (Cl^-) の酸化反応が同時に起こり、かつ陽極を消耗させない

O^{2-} の反応を抑制して、 Cl^- のみを酸化反応させる

上記の視点から、本研究では炭素材料、金属材料、セラミックス材料について詳しく検討した。さらに、これらの特徴を併せ持つ化合物材料についても検討した。

炭素(黒鉛)系電極

従来から熔融塩化物中での金属電解には黒鉛陽極が用いられ、 CO_2 発生に伴い消耗することが知られている。一方研究代表者らは、これまでの研究から、炭素系電極上での CO_2 発生反応電位は著しく貴にシフトし、 Cl_2 発生反応電位に近接していることを明らかにした。また、BDD (ボロンドープダイヤモンドライクカーボン) では O_2 発生反応が起こることも報告されている。

本研究では、 CO_2 発生過電圧をさらに大きくして Cl_2 発生反応が優先されるような炭素電極の開発を目指した。具体的には、結晶構造等の炭素材質の特性が CO_2 発生反応に及ぼす影響について検討した。

金属系電極

本研究では、少量の O^{2-} の存在により、陽極近傍が高い酸素酸化状態になることに着目して、安定な酸化被膜を生成し、その被膜上で Cl_2 ガス発生反応がおこる金属系陽極の開発を目指した。このような酸化物被膜であれば、電解中に損傷しても自己修復できる可能性も高い。

本研究では、研究代表者のこれまでの研究経験に基づき、Ti に焦点を絞って検討した。さらに、塩化物熔融塩中で不動態化をおこす Mo を含む、Mo-Ti 合金についても検討した。

セラミックス系電極

本研究では、代表的な導電性セラミックスであ

るニッケルフェライト ($NiFe_2O_4$)、およびニッケルフェライトに金属を加えたサーメット材料について検討した。これまでの研究成果に基づき、物理的な溶解度、 Cl_2 発生下での安定性を中心に調べた。

化合物材料電極

～ の研究成果に基づき、いずれにも属さない化合物材料の適用を試みた。具体的には、発熱体等として広く用いられ、高温では電導性が向上する SiC と $MoSi_2$ を選び、 O^{2-} を含む熔融塩中での、 SiO_2 被膜の形成と、それによる溶出の抑制効果について検討した。

3. 研究の方法

熔融塩には、研究実績の豊富な共晶組成の $LiCl-KCl$ 混合塩を主に用い、 Li_2O を飽和量 (約 1mol%) 加えたものを電解浴とした。また、実際に Mg 電解用熔融塩浴として利用されている $MgCl_2-NaCl-CaCl_2$ 混合塩の提供を受け、これに CaO を添加したものも用いた。

実験には、観察窓付き電気炉を用いた。気密性の透明石英管内に、上記の混合塩を入れたパイレックスガラス、または石英ガラスピーカーを置き、高純度 Ar 雰囲気とした。これに各種電極を浸漬して実験を行った。

各試料の陽極挙動は、サイクリックボルタンメトリー法を用いて定性的に解析した。その結果に基づき、定電位法による電解を行い、試料電極の変化を調べた。また、必要に応じて発生するガスをガスクロマトグラフ法により分析した。電解後、試料電極を回収して SEM/EDX や XRD のよる表面観察・分析を行うとともに、試料電極の重量変化と電解電流量から各種の電流効率を算出した。

本研究では、試料電極の溶出の有無、あるいは試料電極からのガス発生の有無を確認することが非常に重要である。このため、電解中の試料電極近傍の様子を直接観察記録し、その結果をサイクリックボルタンメトリー法、あるいは定電位電解法で得られた電位や電流の変化と正確に同期させて解析した。

4. 研究成果

(1) 炭素(黒鉛)系電極の陽極挙動

黒鉛化度の異なる数種類の黒鉛棒、不定形構造のグラッシーカーボン (GC) 棒、ダイヤモンド構造を含む DLC (ダイヤモンドライクカーボン、 CH_4 を用いた CVD 法で作成) を被覆した黒鉛棒を用い、陽極挙動を比較検討した。図 1 にこれらの材料を用い、 Li_2O を添加した熔融 $LiCl-KCl$ 浴で得られたサイクリックボルタモグラムのうち、陽分極時で電解電流が流れた部分を拡大して示す。

いずれの材料でも、2.6 ~ 2.7V (Li 電位基準、以下同様) でガス発生を伴う陽極電流の増加が見られた。また、DLC 電極や GC 電極では 3.2V、黒鉛電極では 3.6V 付近でも陽極電流の明らかな増加と気泡発生が見られた。いずれの電極でも 3.7V より貴な電位では陽極電流が急激に増加し、激しい気泡発生が見られた。

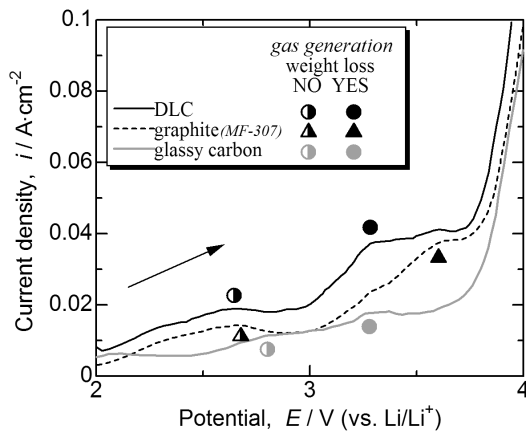


図1 いくつかの炭素(黒鉛)材料の陽極挙動(723K)

3.7Vより貴な電位での陽極電流とそれに伴う気泡発生は、Cl₂発生反応によるものと考えられる。Li₂Oを添加した浴中で2.6~2.7Vで定電位電解を行ったが、いずれの材料も消耗せず、過去の研究結果等を考え合わせると、O₂発生反応が起こったものと考えられる。一方、Li₂Oを添加した浴中で3.6Vで定電位電解を行ったところ、いずれの炭素(黒鉛)電極も消耗し、電気炉から排出されるガスからCO₂が検出された。このことから、次式の反応が起こったものと考えられる。

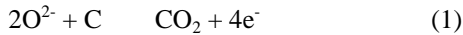


図2に、(1)式を仮定した場合の消耗率と炭素(黒鉛)材料の材質の関係を示す。消耗率は、電解による材料の重量減少量と、電解電流量がすべて(1)式の反応に用いられた場合の値の比により求めた。炭素(黒鉛)材料の材質の指標には、XRD分析により求めた黒鉛化度を用いた。なお、GC材料、DLC材料の黒鉛化度はゼロとしている。

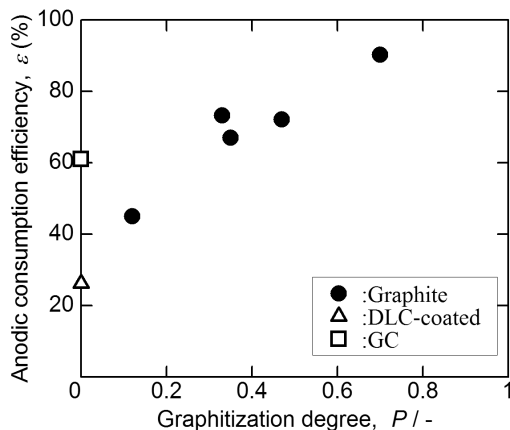


図2 3.6Vの定電位電解による消耗率と炭素(黒鉛)結晶構造の関係(723K)

(1)式のCO₂発生反応について、黒鉛化が進んだ材料は、CO₂発生反応の過電圧はかなり大きいと考えられるが、CO₂発生反応の電解電流への寄与は大きくなった。DLC電極では、CO₂発生反応の電解電流への寄与は小さくなり、前述のBDDで陽極挙動とも一致した。一方、図1に見られるように黒鉛化の進んでいないGCや

DLCではCO₂発生反応の過電圧が小さくなり、Cl₂発生反応が起こる電位で使用した場合には、これらの材料上でもCO₂発生反応は起こるものと考えられる。

結晶構造以外の炭素(黒鉛)の材質を表す物性として、灰分量や気孔率が陽極挙動に及ぼす影響についても検討したが、CO₂発生反応に及ぼす明瞭な影響はみられなかった。

CaOを添加したMgCl₂-NaCl-CaCl₂混合熔融塩中での炭素(黒鉛)材料の陽極挙動を同様の手法で調べた。熔融LiCl-KCl浴同様、炭素材質は陽極挙動に影響を与えることが確かめられたが、CO₂発生反応の抑制につながる結果は得られなかった。

O²⁻を含む熔融塩化物中での炭素(黒鉛)材料の陽極挙動は、材質により変化することが確かめられた。しかしながら、CO₂発生反応を抑制して、Cl₂発生反応を優先的に起こさせることは困難であると考えられる。

(2) 金属電極の陽極挙動

Tiについては、予備酸化したものであっても、Cl₂発生電位より卑な電位から溶出が起こった。MoはCl₂発生反応は起こるものの、溶出も伴った。Ti-Mo合金については、TiやMo単体よりも卑な電位で陽極電流が流れ、特徴的な不動態化現象を起こした。この不動態化は、合金の組成によって影響を受け、Ti-50mass%Mo合金では起こらなくなった。

Li₂Oを含む熔融LiCl-KCl中でTi、Mo、Ti-Mo合金を定電位電解し、電解電流量と前後の重量変化から、材料の溶出に用いられた電流量の割合を求めた。結果を図3に示す。なお、Ti、Moとも3価で溶解し、Ti-Mo合金ではTiとMoの両方が合金組成と同じ割合で溶解するものと仮定した。

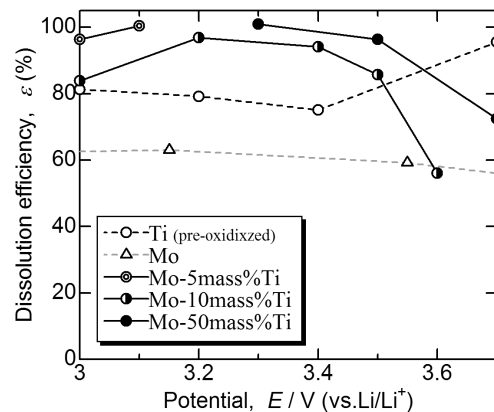


図3 定電位電解したTi、Ti-Mo合金、Moの溶出に用いられた電流の割合。

Moでは溶出に用いられた割合が全体的に低い。これは3価で溶出すると仮定したことによる可能性が大きく、電解中の目視観察結果を含めて考慮すると、Ti、Moは電解電流の大部分が溶出に用いられたと考えられる。Ti-Mo合金については、3.5Vより貴な電位では溶出に用いられる電流の割合が低下した。目視観察からCl₂発生反応の寄与があると考えられるが、電解電流の大部分は溶出によるものと考えられる。

Ti, Ti-Mo 合金とも Li_2O を含む溶融 LiCl-KCl 中での電解後の表面から、 TiO_2 とと思われる物質が検出された。しかしながら、被膜というにはほど遠く、材料溶出を抑制する機能は果たしていないものと考えられる。

TiO_2 生成を利用した不溶性陽極の開発を試みたが、十分な結果を得ることができなかった。さらに、Ru を少量添加して特性の改善を試みたが、十分な効果は得られなかった。

(3) セラミックス材料

以前の研究で、 Li_2O を含む溶融 LiCl-KCl 中でニッケルフェライトを陽分極させると、3.0V 付近で O_2 発生反応が、3.7V 付近で Cl_2 発生反応が起こり、 Cl_2 が発生する電位で用いても顕著な損傷が起こらないことを確認している。ただし、材料自体の電導性が十分ではなかった。

本研究では、ニッケルフェライトに Ni または Mo を NiO とともに添加したサーメット材料を作成し、電導性の向上を目指したが、焼結性の悪化に伴い気孔率が増加し、電導性が悪化した。また、Mo 添加材料は、陽分極させた際に Mo が溶出することが目視により観察された。

ニッケルフェライト、Ni 添加ニッケルフェライト焼結体を 5000s 浸漬し、その後の溶融塩中の Fe 濃度、Ni 濃度を分析した結果を表 1 に示す。ニッケルフェライトは浸漬しただけでもかなり溶解し、特に Ni の溶解が著しかった。 Li_2O 添加の有無によって変化はあるが、変化量は誤差範囲の程度であった。また、Ni 添加などの方法でも溶出量を大きく減らすことはできなかった。

表 1 ニッケルフェライト浸漬後の溶融 LiCl-KCl 中の Ni, Fe 濃度 (ppm)。

	NiFe ₂ O ₄		5Ni-(10NiO-NiFe ₂ O ₄)	
	Li ₂ Oあり	Li ₂ Oなし	Li ₂ Oあり	Li ₂ Oなし
Fe	35.4	44.6	34.4	41.4
Ni	1752	1892	2119	1755

700K, 5000s 浸漬

Ni や Fe は、Mg や Li よりも電気化学的に貴であり、溶融塩中に溶解したものは、Mg や Li より優先的に電析して、金属 Mg や金属 Li の製造では、製品を汚染する。特に、金属 Mg については、微量な Fe や Ni の汚染が大幅な耐食性悪化を招くため、致命的な問題となる。

ニッケルフェライト、およびそれに Ni を添加したものは、陽極溶解することなく、 Cl_2 発生も可能であった。しかしながら、単に浸漬しただけでも溶解するため、Mg や Li 電解用の陽極としては使用しがたいと考えられる。

(4) Si 含有化合物材料

Si を含む導電性物質を用い、 SiO_2 被膜形成による溶出抑制を試みた。Si 化合物としては、通電抵抗を利用した発熱体として広く利用され、表面に緻密な SiO_2 被膜が形成されることが知られている SiC と MoSi_2 を用いた。

SiC

溶融 LiCl-KCl 中で得られる SiC 電極のサイクリックボルタモグラムの、 Li_2O 添加による変化を図 4 に示す。 Li_2O を添加しない浴中では、3.9V

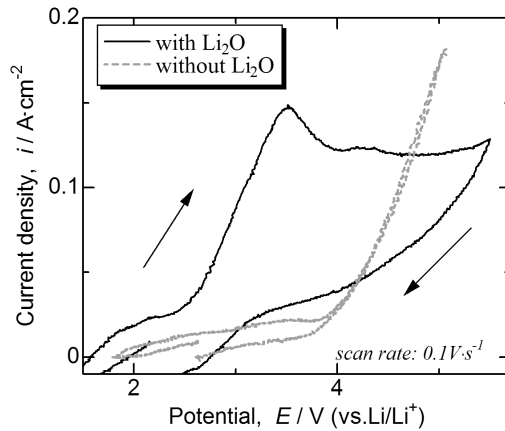


図 4 Li_2O 添加による SiC のサイクリックボルタモグラムの変化。(723K)

より貴な電位で陽極電流が顕著に増加し、 Cl_2 と考えられる気泡が発生した。一方、 Li_2O を添加した浴中では、2.7V からわずかな気泡発生を伴いながら陽極電流が増加し、3.4V 付近で陽極電流ピークが観察された。これより貴な電位では、陽極電流はやや減少するものの、かなりの電流が流れ続けた。また、4.0V より貴な電位では激しい気泡発生が見られた。

Li_2O を添加した浴中、3.6V で定電位電解を行ったところ、排出ガス中に CO_2 が検出され、電解後の表面上には SiO_2 層が形成されていた。この結果から、 CO_2 発生反応と SiO_2 形成が競合して起こっていることがわかった。

今回用いた SiC はかなり気孔が多く、電解では気孔内部表面に SiO_2 が十分に生成されない可能性があった。そこで、1173K の空气中で予備酸化した SiC を用いて、723K、3.6V で定電位電解を行った。排出ガス中の CO_2 量をガスクロマトグラフで定量するとともに、定電位電解による重量変化を測定した。両者の結果を組み合わせ、電解電流量での CO_2 発生反応の寄与と SiO_2 形成反応の寄与を推算し、予備酸化処理の効果調べた。

図 5 に CO_2 発生反応と SiO_2 形成反応の寄与が、予備酸化時間によってどのように変化するかを示す。電解電流量への SiO_2 形成の寄与は予備酸化時間によって、ほとんど変化しなかつ

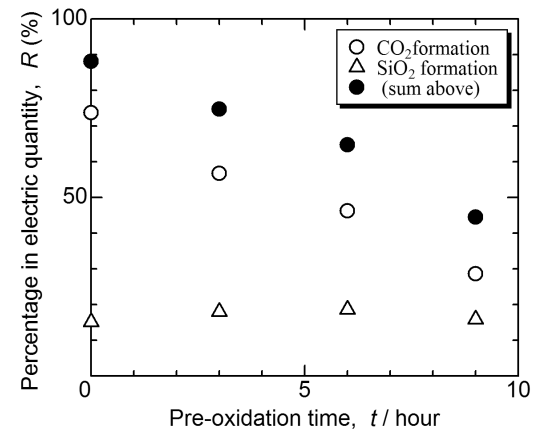


図 5 CO_2 発生、 SiO_2 形成が電解電流量に占める割合と予備酸化時間との関係。

たが、CO₂ 発生の寄与は、予備酸化時間に伴って減少した。この結果から、表面全体を SiO₂ 生成物で覆うことによって、SiC の溶出はかなり抑制できることが明らかになった。

本研究により、SiC は Li₂O を含む熔融塩化物中の不溶性陽極材料の候補となり得ることが明らかになった。ただし、今後 Cl₂ が多量に発生する電位での検討が必要である。また、SiO₂ 層に電導性を付与する研究も必要である。

MoSi₂

熔融 LiCl-KCl 中での MoSi₂ の陽極挙動は SiC と類似していた。Li₂O を添加した浴では、3.1V より貴な電位で急激に陽極電流が増加し、3.6V 付近で電流は極大になった後、急激に減少した。その後、ほぼ一定の陽極電流が流れつづけたが、MoSi₂ 周辺の浴は透明のまま、激しい溶出は起こっていなかった。

Li₂O を添加した浴で定電位電解を行った後の MoSi₂ を XRD で分析したところ、3.1V での電析後の試料からは SiO₂ が検出されなかったが、3.5V、4.2V で電解を行ったものからは SiO₂ が検出され、Cl₂ 発生電位でも SiO₂ は安定に存在することがわかった。また、3.5V より貴な電位で電解した試料の表面は SiO₂ と思われる生成物に覆われていたが、電極を完全に被覆しておらず、孔が多く見られた。

図 6 に定電位電解による重量減少量を電解電流量で割った値を示す。Li₂O の添加の有無や電解電位にかかわらず、定電位電解により MoSi₂ の重量は減少した。Li₂O を含まない浴中では、電解電位 4.2V で非常に大きく減少し、この電位で溶解が起こるといふ目視観察結果と一致した。一方、Li₂O を含む浴中では、電解電位が貴になるほど重量減少量は小さくなり、SiO₂ の生成により溶出が抑制されていることを示唆している。しかしながら、完全には溶出が抑制されてはいなかった。

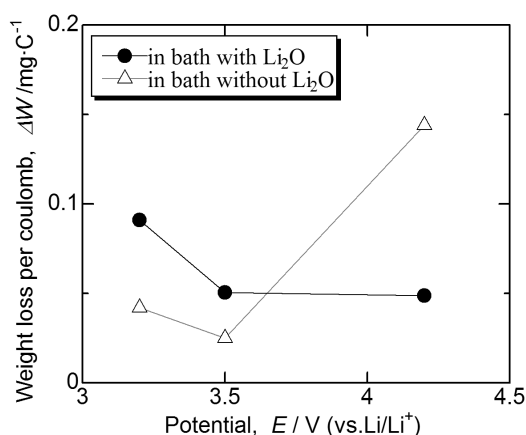


図6 定電位電解による MoSi₂ の単位電気量あたりの重量減少。

上記の結果から、MoSi₂ も Li₂O を含む熔融塩化物中の不溶性陽極材料の候補となり得ることがわかった。しかし、材料の溶出は完全には抑制されておらず、SiO₂ 生成物を層状に形成させるなど、性状の制御を行う必要がある。また、SiO₂ 層に電導性を付与する研究も必要である。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文) (計 1 件)

Yoshihiro Takahashi, Taiki Morishige, Toshihide Takenaka; Availability Evaluation of SiC Anode in Chloride Molten Salt Electrolysis, ECS transactions, 査読有, vol.75(15), 2016, pp.207-214.

(学会発表) (計 10 件)

Hiroki Shiomi, Taiki Morishige, Toshihide Takenaka; Effect of carbon types of the anode on the electrochemical behavior in LiCl-KCl molten salt electrolysis, 9th International Symposium in Science and Technology, 2014/8/18, Chen Shiu University (台湾).

Kohsuke Shibata, Taiki Morishige, Toshihide Takenaka; Effect of Molybdenum addition to titanium anode on dissolution behavior in molten salt electrolysis, 9th International Symposium in Science and Technology, 2014/8/18, Chen Shiu University (台湾).

塩見大樹, 森重大樹, 竹中俊英; 炭素構造の異なる陽極材料の陽極挙動, 第46回溶融塩科学討論会, 2014/11/13, かずさアカデミアホール(千葉県).

柴田浩典, 森重大樹, 竹中俊英; 溶融塩電解における Ti-Mo 合金の陽極挙動, 第46回溶融塩科学討論会, 2014/11/13, かずさアカデミアホール(千葉県).

Yoshihide Takahashi, Hiroki Shiomi, Taiki Morishige, Toshihide Takenaka; Gas generation reaction of substitute carbon anode in chloride molten salt, The 10th International Symposium in Science and Technology 2015., 2015/9/1, Chulalongkorn University, Bangkok(タイ).

高橋佳大, 塩見大樹, 森重大樹, 竹中俊英; 塩化物溶融塩における炭素系代替陽極のガス発生反応, 日本金属学会秋期講演大会 2015, 2015/9/16, 九州大学(福岡県).

高橋佳大, 森重大樹, 竹中俊英; LiCl-KCl 浴中での炭化物と黒鉛の陽極挙動とガス発生, 第47回溶融塩化学討論会, 2015/10/28, 神戸大学(兵庫県).

高橋佳大, 伊勢田勝生, 森重大樹, 竹中俊英; 溶融塩電解での SiC 陽極界面における酸化皮膜の形成と耐久性, 電気化学会第83回大会, 2016/3/29, 大阪大学(大阪府).

Yoshihiro Takahashi, Taiki Morishige, Toshihide Takenaka; Availability Evaluation of SiC Anode in Chloride Molten Salt Electrolysis, PRiME2016, 2016/10/3, Hawaii Convention Center, Honolulu (米国).

高橋佳大, 森重大樹, 竹中俊英; LiCl-KCl 溶融塩電解における SiC 陽極の耐酸化性, 第48回溶融塩化学討論会, 2016/11/24, 新潟大学(新潟県).

(図書)(計0件)

(産業財産権)

○出願状況(計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹中俊英 (TAKENAKA TOSHIHIDE)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号: 60197324

(2) 研究分担者

森重大樹 (MORISHIGE TAIKI)

関西大学・化学生命工学部・准教授

研究者番号: 30530076

西本明生 (NISHIMOTO AKIO)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号: 70330173

(3) 連携研究者

(なし)