

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
東北大学 多元物質科学研究所	准教授	夏井 俊悟

研究テーマ

高温熔融体の電気化学測定とカロリメトリによる界面制御技術の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

社会基盤となるベースメタルの生産過程は、ほとんどが環境負荷の極めて大きい高温融体を反応場とした高温乾式製錬プロセスに依存する。長期的な所用エネルギー量削減を視野に、現実の高温融体反応場の非平衡状態での効率を決定付ける支配因子とは何かを明らかにした、近視眼的でない高温場の制御技術開発が求められている。化学反応が進行中の金属融体-熔融塩(あるいは熔融酸化物スラグ)界面の形態を特徴づけるのは極めて困難であったが、局所的に生じる様々な外乱要素を極力排除した高速・高感度のその場観察によって、その困難さは大幅に緩和される。今回実装する高温電解中のカロリメトリにおいては、制御された電気化学ポテンシャル場において製錬反応が進行する金属融体界面の動力学的挙動および熱挙動を同時に計測できる。本手法は、今まで明示的に追跡することが困難であった電気化学反応の不均一性に対する直接計測アプローチといえる。本研究では熔融塩あるいは熔融スラグ中の電位制御された金属液滴の界面現象の理解・制御のために、特に、反応時の電位-電流応答と電気化学反応が進行するときの熱挙動計測、界面流動その場観察を実行した。現在のベースメタル生産における最大の問題である不純物元素による汚染のさいの界面現象を明らかにして、具体的には現状未解決な問題であるチタンの直接還元および鉄中トランプエレメントの除去に関するプロセス構築ための知見を得ることに挑戦した。

2. 研究成果および考察

2. 1. 水含有熔融塩中におけるカソード反応界面および熱挙動の追跡

1173 K, 熔融CaCl₂中において、Ca電析の反応場を対象とした場合、
 At cathode: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$; simultaneously $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
 then, $\text{Ca} + \text{H}_2 = \text{CaH}_2$ ($\Delta G^\circ = -65.9$ kJ); or $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ ($\Delta G^\circ = -276.4$ kJ)
 のように表される。本系は、チタン酸化物など難還元物質をカソード反応で生成したアルカリ金属によって還元する代表的なものであり、混入した水分が電流効率を大幅に下げること知られている。ここで、本系ではH₂O(g)は、油回転ポンプで吸引除去できるが化学的に溶解状態で存在し、電解によって生成したH₂はCa生成反応を阻害する。ただし、H₂とCa間の動的相互作用の詳細は不明であり、微量の水分の影響は電気化学測定のみでは十分に理解することは困難であった。そこで本研究では、カソードで生成するH₂気泡を高速度カメラでイメージ化し、H₂Oを含むCaCl₂を電気分解するときの陰極反応に対するH₂Oの影響を定量化した。さらに、定電位電解中のその場観察画像にリンクした熱測定システムを構築し、熱分析により電気化学反応を推定する方法を提案する。微量の水を含む熔融塩においても、電極内部に装入された微細熱電対によって、電気化学反応時の電極の熱挙動を検出することが可能である。得られた気泡体積から数値解析を併用することにより、Ca生成に対するH₂の比率を推定した。

実験装置図および代表的な電流-カソード温度-時間曲線をFig. 1に示す(研究発表成果1より引用)。成分を無水CaCl₂ (> 95 wt%, m.p.= 1055 K) およびCaCl₂ · 2H₂O (99–103 wt%) により調製し、熔融CaCl₂中のH₂Oを混合することによって変化させた。なお脱水のために、無水CaCl₂を平らな表面の石英るつぽに入れ、2~3 Paで保持した。さらに、無水CaCl₂を523 Kで72時間保持した後、1173Kで2時間加熱した。本実験は、Ar雰囲気 (> 99.9995vol%) で実施した。熔融温度は、石英保護管を備えたK型熱電対 (TC) を使用して測定した。無水CaCl₂を熔融させた後、特定量のCaCl₂ · 2H₂Oを装入した。ここでは装入するCaCl₂ · 2H₂Oの量を制御したが、H₂Oの蒸発が同時に生じたことを注意する必要がある。電気化学的測定のためのシールを維持しながら、電極を熔融CaCl₂に浸漬した。モリブデン (Mo) は、不活性で高温腐食に強く、熔融塩や電解析出したCaに対する反応性が低いため、作用電極 (WE) 材料

として使用した。TCを細いチューブに成形されたWEに配置して、WE内部の温度を測定した (i.d. : 1.57 mm、> 99.95%)。挿入された微細TCは、電気化学反応に寄与する回路から完全に分離される必要があり、Moチューブと埋め込まれたTCはMgOナノ粉末を使用して絶縁した。なお、熱起電力は電圧増幅してローパスフィルタを通じることで測定できた。WEは、絶縁保護Al₂O₃チューブを使用して5mmの深さで浸漬した。対極はグラファイトロッド (径10mm) であり、参照電極はAg⁺/Ag電極とした。分極システムHZ-5000(Hokuto Denko Corp.)を使用して電気化学的測定を実行した。結果は、Moシース熱電対を溶融CaCl₂の作用電極として使用した場合の、定電位電解中の電流-温度-時間曲線の変化を例示した。最初の保持電位 (E₁) は自然浸漬電位 (静止電位)、2番目の保持電位 (E₂) は任意の電位 (-2.4~-1.4 V vs Ag⁺/Ag、0~2 s)、3番目の保持電位 (E₃) はE₁ (2~4 s) と等しく、その後開回路電位 (OCP) とした。WEに挿入されたTCの熱起電力時間データから得られた温度は、浴中に装入した別のTCによって測定された浴温で示差的に求めた。E = E₂では、CaCl₂・2H₂Oの量の増加に対応して温度増加した。その場観察結果より、H₂O含有量が増加すると、Caの電析と同時に生成するH₂ガスの増加が認められた。電気化学反応に寄与する電荷量に対するH₂生成の比率を、観察された気泡の体積から直接計算して求めたところ、クーロン効率によって推定されたH₂の生成量は10%以下と小さいことが判明した。したがって、気泡の形でのH₂の生成以外の形態、すなわち電析したCaとの化合物(水素化カルシウムなど)形成が新たに示唆された。

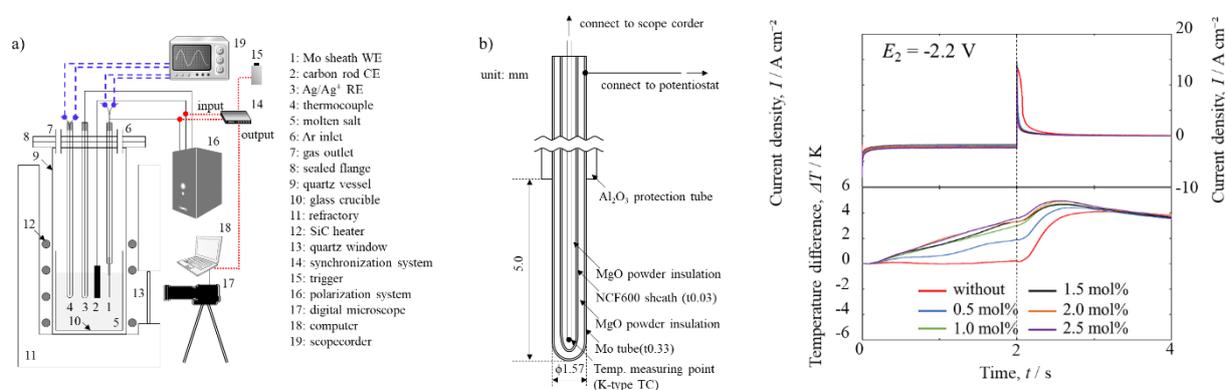


Fig. 1. 実験装置図および1173K, CaCl₂・2H₂O含む溶融CaCl₂中のシース熱電対WEの電流-温度時間変化

2. 2. 溶融酸化物電解による炭素飽和溶鉄からの銅溶解の加速の試み

銅を含む炭素飽和溶鉄(メタル相)-溶融酸化物(スラグ相)界面をアノード分極することで、Cuの溶鉄からスラグへの除去プロセスの新たなコンセプトを提案し、本法の動作機構の基礎検討を行った。溶鉄中Cuの溶融スラグ中への溶解を電気化学的に促進することができれば、現行プロセス中の融体に電極を挿入した後電圧印加するのみで実装が可能であると考えた。ただし溶鉄中Cuを溶融スラグ中への溶解促進を検討する上で、最適なプロセス設計を行なうためには、基礎的な物理化学的知見を拡充する必要があり、特にメタル-スラグ界面挙動を明らかにする必要がある。メタル-スラグ界面の安定性要因は現時点で十分には明らかになっておらず、界面を含む混相流としての挙動を解明する必要がある。積極的に溶融鉄相にアノード反応を誘起したときの現象に着眼した研究は少ない。本研究では、溶融スラグ中で銅含有炭素飽和溶鉄をアノード分極したときの界面挙動を実験的に検討した。

Fig.2に模式図および代表的な実験結果を示す。1773 K, Ar雰囲気中で溶融メタル相(Fe - 10 wt%Cu - 5.0 wt%C)および溶融スラグ相(27 wt%CaO - 27 wt%SiO₂ - 45 wt%Al₂O₃ - 1.0 wt%CaS)界面をアノード分極し、約1時間の定電位電解を実施したところ、電解後のスラグ中のCu濃度が増加することがわかった。分極によって溶融メタル相中のCu濃度分布が変化することを発見した。分極しない場合、比重分離によってCu-rich相は底部に集中した。一方で、+1.0 V vs. Pt, 3600 s電解後のメタル試料には赤褐色の金属光沢が試料中広範囲にわたって分散して観察された。電子プローブマイクロアナライザ(EPM A)分析によってメタル-スラグ界面付近では局所的に高濃度のCuが検出されたが、中心部では顕著には見られなかった。電気毛管現象によってFe-rich相-スラグおよびCu-rich相-スラグ間界面エネルギーが減少し、本系では流体力学的因子よりも界面張力が支配的因子となって、界面形態が決まる可能性が示唆された。

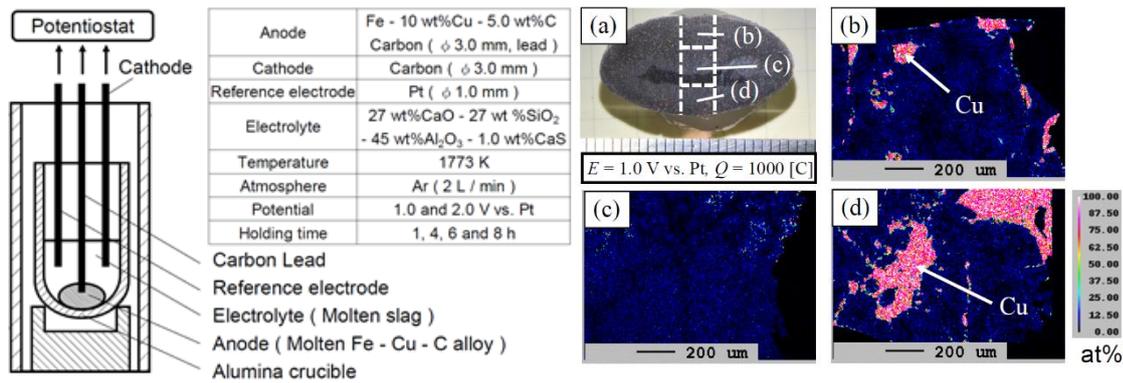


Fig. 2. 実験装置図および実験後のEPMA鋼中銅分布

3. 将来展望

本研究により、高温の熔融塩や熔融スラグ中の電位制御された金属液滴の界面現象の理解に向けた新たなスキームを提案できた。今後は、実用的なプロセス開発に向けて系内組成や温度など条件最適化を実行し、工学的に有用なプロセスを模索していく予定である。

4. 研究発表

- 1) Shungo Natsui, Ryota Shibuya, Ryosuke O. Suzuki, Tatsuya Kikuchi, Akihisa Ito, Takahiro Sato, Rei Yamamoto and Hiroshi Nogami, “Quantification of the impact of residual H₂O on cathodic behavior in molten CaCl₂ electrolysis”, *Journal of Sustainable Metallurgy*, Vol. 8, 532–540, 2022.
- 2) 招待講演：Shungo Natsui, Ryota Shibuya, Hiroshi Nogami, Tatsuya Kikuchi, Ryosuke O. Suzuki, “Synchronized High-speed Microscopy and Thermo-analytical Measurement for sub-mm/sub-ms-scale Cathodic Behavior in Molten Salt Electrolysis”, 2021 TMS 150th Annual Meeting & Exhibition, Symposium "Advanced Real Time Imaging", Orlando, FL, USA, 3.14-18. 2021.
- 3) 一般講演：佐藤丘郭, 夏井俊悟, 埜上洋, “熔融酸化物電解による炭素飽和熔融鉄からのCu分離”, 電気化学会第53回熔融塩化学討論会, 2021. 11. 18, オンライン開催, 1A11.