

熔融塩電解による酸素発生速度と電極界面現象

後藤琢也、辻井直哉、及川和彦（同志社大学）、福中康博（JAXA/早稲田大学）

Oxygen Gas Evolution Rate and Electrode Interfacial Phenomena in Molten Salt Electrolysis

T. Goto, N. Tsujii, K. Oikawa (Doshisha Univ.) and Y. Fukunaka (JAXA/Waseda)

E-mail: tgoto@mail.doshisha.ac.jp or fukunaka@energy.kyoto-u.ac.jp

Abstract: Molten salt electrolysis may become the most important technology in the field of in-situ resources utilization on lunar surface. Li_2O was dissolved into LiF-NaF-KF melt in order to measure O_2 gas evolution rate on BDD or Nickel ferrite anode. Preliminary experiment with cyclic voltammetry confirms the soundness of anodic reaction mechanism on BDD anode. Nickel ferrite anode shows a possibility of anode candidate through a slower rate of corrosion rate at such a relatively lower temperature. Further researches with Nickel ferrite or other candidate materials must be designed at higher temperature in order to develop so called the inert anode.

1. 緒言

月面資源利用 ISRU 研究として、熔融塩電解技術は極めて重要である。熔融塩は化学的に安定であり、電位窓が広い、導電率が高い、高温でも蒸気圧が低い等の特徴を持つ。予備研究としてフッ化物電解に着手した。熔融フッ化物は酸化物の溶解度が高く、金属製錬反応媒体として期待される。金属酸化物 MO の電解反応式を示す。

熔融塩中での溶解: $\text{MO} \rightarrow \text{M}^{2+} + \text{O}^{2-}$ (1)

陰極での金属析出: $\text{M}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{M}$ (2)

陽極での酸素発生: $\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$ (3)

陽極上では、(3)式に従い電解により浴中に溶解した酸化物イオン(O^{2-})が酸化され、ガスとして系外へ排出される。フッ化物浴における O^{2-} の特性を定量的に検討することや、酸素ガス発生反応が速やかに進行し、且つ安定に電解を継続することが出来る陽極を開発することは、上記の電解プロセス

の発展に向け重要である。酸化物を原料とする電解プロセスでは、 O^{2-} が存在する浴中で電解を行うことにより陽極で酸素発生反応が進行する。そこで、そのような電解反応を模擬するため、熔融塩に O^{2-} 源として Li_2O を添加した。本報告では、フェライト電極とボロンドープダイヤモンド BDD 電極を用い、酸素発生挙動に関する速度論的・平衡論的検討を行った。

2. 実験方法

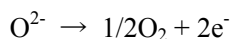
アルゴン雰囲気下の電気炉(Fig.1)で、アルミナるつぽに電解浴として LiF-NaF-KF 共晶 (46.5:11.5:42.0 mol%) 300g を装荷して 500°C で熔融し、電極を挿入した。作用極にはニッケルフェライト($35 \times 5 \times 5$ mm、組成: $\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$)、もしくは、BDD 電極を実験に応じて適宜用いた。対極には Al 板($30 \times 10 \times 1$ mm)、参照極には Au_2Na (Na 金属を 0.4 mmφ の Au 線に電解析出さ

せ、 K^+/K 電位を基準として校正¹⁾を用いた。 O^{2-} 源として Li_2O を添加し、サイクリックボルタメトリーにより陽極反応を調べた。また ICP 発光分析装置により電解浴中の陽極成分の含有量の検討を行い、陽極の消耗率を決定した。

3. 結果・考察

フッ化物浴の特性

CV 走査速度は $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ に設定した。電位の掃引に伴い $2.2 \text{ V vs. } K^+/K$ に電流のピークが現れるが、これは



で示す酸素発生反応であり、 Li_2O 由来の O^{2-} が酸化されたことによると考えられる。これらの電流密度のピーク値は Li_2O 濃度の上昇に伴い増加していることが確認された。

$LiF\text{-}NaF\text{-}KF$ に Li_2O を 0~17 mol% 添加した浴の CV によると、ある添加量を超えるとそれ以上電流の増加は観測れなくなった。(Figs.2 & 3) 図中の点線が交差するところを Li_2O の飽和溶解量とすると、その値は、16 mol% であることが明らかとなった。このように、フッ化物熔融塩は、酸化物をよく溶かし込むことができ、かつ不揮発性であり化学的・物理的に安定である。さらに、イオン融体であるため電気伝導性も優れており、月面などの極端条件下での電解質としても使用可能であると推定される。

陽極の耐久性評価

次に、 30 mA/cm^2 で定電流電解を行い、ニッケルフェライト陽極の消耗特性を検討した。電解前後での陽極の形状は、ほとんど変化がないことが Fig.4 から示唆された。電解前の電極表面の SEM 画像を Fig.5(a)、5 時間電解後の電極表面の SEM 画像を

Fig.5(b)、10 時間電解後の SEM 画像を Fig.5(c)にそれぞれ示す。図より電解時間が長くなるにつれ、電極表面の形状が変化していることが確認される。またこれらの電極の XRD 測定結果(Fig. 6)より、電解後の電極からは電解前に存在した(222)及び(622)のピークが確認されなかった。以上のことから、電解により電極表面の形態が変化したことが示唆された。

続いて、電解に用いた電解浴を回収し、ICP 発光分析によって浴中に含まれる陽極から溶出した成分の定量分析を行った。Table.1 に分析結果より算出した浴中の陽極成分の含有量を示す。電解時間が長くなるに伴い若干、電極の溶解が進行する傾向がある。溶解量の測定結果より、単位時間、単位面積あたり $0.51 \times 10^{-3} \text{ g/h} \cdot \text{cm}^2$ 、比重 4.9 g/cm^3 より厚みに換算して $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm/h}$ と消耗率がわかり、年間消耗量は 8.8 mm/y と求められた。この値から、今回実験した条件での陽極の電解に対する消耗速度は低く、電解に対するニッケルフェライト電極の耐久性が高いと考えられる。

熔融 $LiF\text{-}NaF\text{-}KF$ に Li_2O を 7 mol% 添加し、作用極にニッケルフェライト、対極にアルミ板、参照極に Au_2Na 合金を用いて $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で 5 時間、定電流電解をおこなった (総通電量 540 C)。電位は $2.4 \sim 3.1 \text{ V vs. } K^+/K$ で推移しており、酸素発生電位の範囲であることから、陽極上で O^{2-} が酸化され酸素が発生していると考えられる。

続いて、新たにニッケルフェライト陽極を設置し、電解時間を 10 時間と長くとり、同条件で電解を行った (総通電量 1080 C)。電解の際の電位の経時変化を Fig.7 に示す。5 時間電解を行った際の電位の経時変化と

同様に、 $2.4 \sim 3.2 \text{ V vs. K}^+/\text{K}$ で推移しており、陽極上で酸素が発生していると考えられる。

いずれの電位変化も、電解が続くにつれ電位が貴にシフトする傾向がみられるが、これは陽極上で発生した酸素気泡が陽極周囲に付着し、 O^{2-} の電極への拡散を阻害して電極表面に到達できる O^{2-} の物質移動速度が減少し、電極電位が推移したと考えられる。このように、地上試験においても、電極上で発生した気泡が電解効率を低下させる大きな要因になることがわかった。

今後は、電極と熔融塩すなわち固液界面現象について検討を加えることが重要であることが明らかとなった。固/液/気からなる非平衡 3 相界面現象を濡れ性等の観点から電極反応速度と関連付ければ、不溶性陽極材料を設計する際の新たな基礎データを与えることが可能となると考えられる。

4. 結言

$\text{LiF-NaF-KF-Li}_2\text{O}$ 中で BDD 陽極を用いた酸素発生反応を検討した。 Li_2O の溶解度が約 13 mol% であり、温度が上昇するに従い、溶解量も増加することが分かった。また、フェライト電極を検討したところ、電極の消耗量から、不溶性酸素発生陽極としての利用可能性を示唆するデータが得られた。しかしながら、長時間電解することにより、電極に付着した酸素ガス気泡により、電解電圧が上昇することが分かった。熔融塩中でのガス発生挙動や電解電位と電極との濡れ性との相関について更に高温環境下で検討する必要があることが明らかとなった。データを蓄積する事により、酸化物熔融塩電解技術へと発展させ、月面資源エネルギーの ISRU 研究として発展させたい。

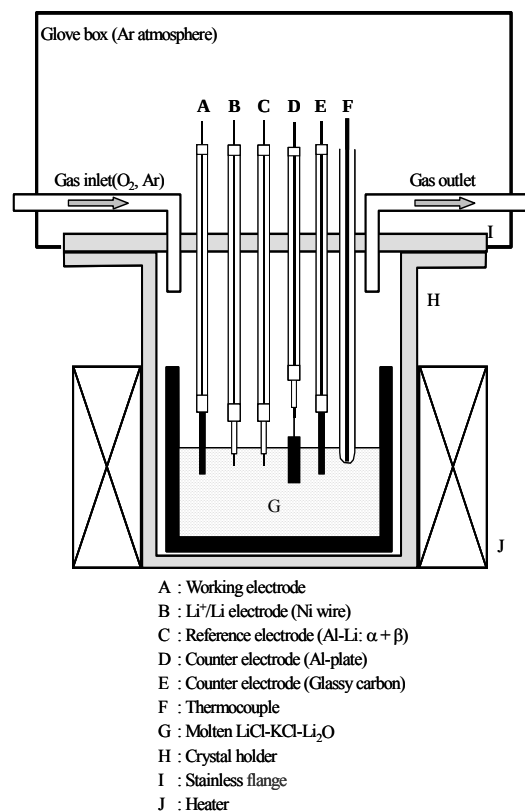


Fig.1 Experimental setup

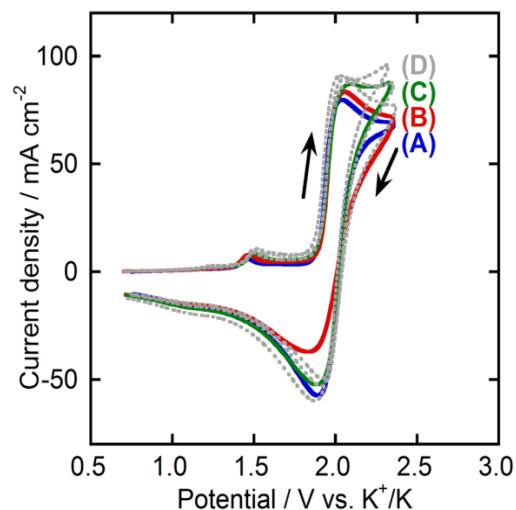


Fig.2 Cyclic voltammograms of a BDD electrode in molten LiF-NaF-KF at 773 K when various amount of Li_2O is added (A: 9, B: 10, C: 11, D: 12, 14, 16 mol%). Scan rate is 1 V s^{-1} .

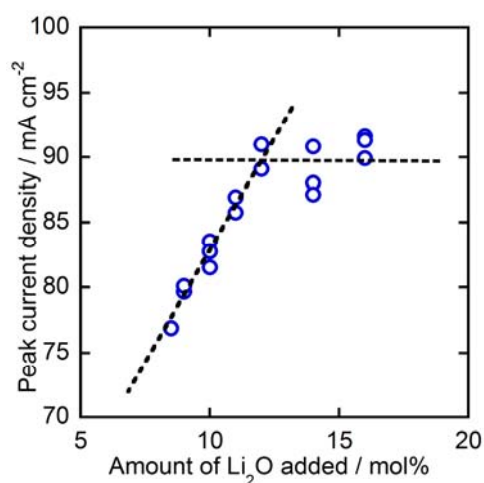


Fig.3 Peak current densities on a BDD electrode in molten LiF-NaF-KF-Li₂O at 773 K.

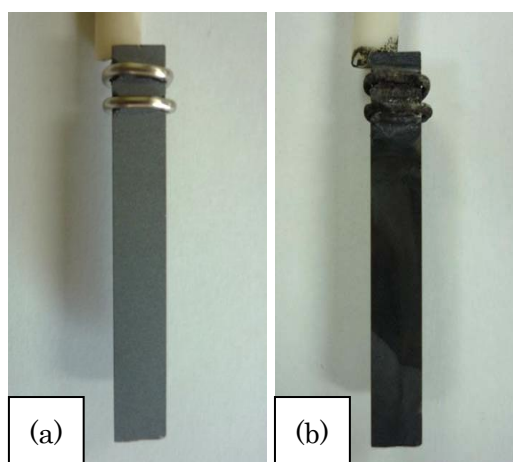


Fig.4 Photos of nickel ferrite: (a) before and after electrolysis for (b) 10h in a LiF-NaF-KF-Li₂O melt at 500°C ($\times 15000$).

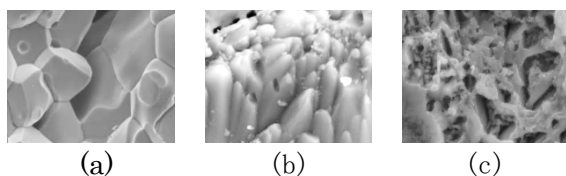


Fig.5 SEM images of nickel ferrite: (a) before and after electrolysis for (b) 5h, (c) 10h in a LiF-NaF-KF-Li₂O melt at 500°C ($\times 15000$).

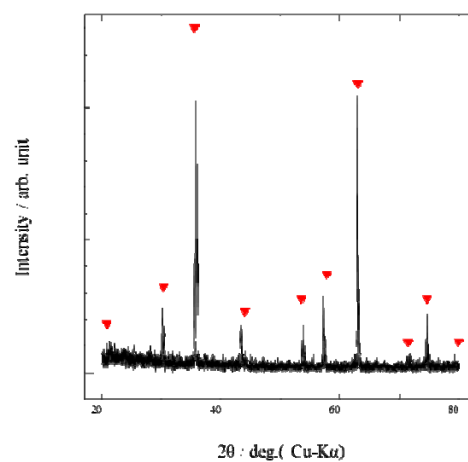
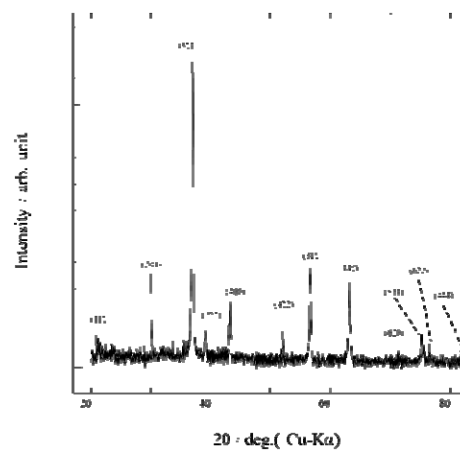


Fig.6 XRD patterns of ferrite electrode before and after potentiostatic electrolysis for 10 h in LiF-KF-NaF containing Li₂O.

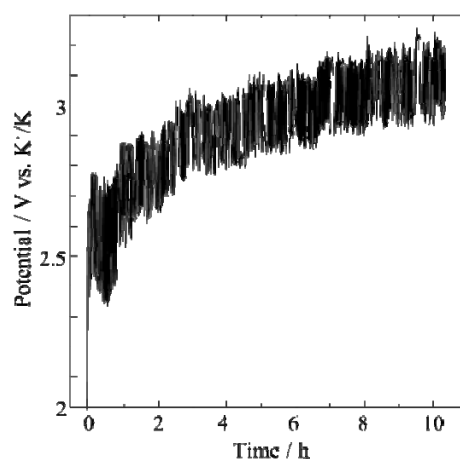


Fig.7 Potential variation with time during galvanostatic electrolysis at 30 mA cm⁻².