

膜透過高濃度塩水からマグネシウムの省エネルギー 熔融塩電解採取とその物性評価

池田 進, 田尾 晋太郎

佐賀大学総合分析実験センター

概要 国外においてレアメタルなど資源物質の輸出規制が強まる中、わが国内では海水の淡水化設備等から排出する高濃度塩水を利用した有用資源物質の回収技術に関する調査が行われ、その対象資源物質としてリチウム、マグネシウム(Mg)、カリウム、ウランが取り上げられた。しかし、国策による本格的な資源回収の技術開発はリチウム資源に限られ、それ以外の金属資源については未だに進んでいない。調査対象の Mg は中国の低価格を背景に 100%が輸入に頼っている。この価格競争に打ち勝つための革新的な Mg 資源回収の技術開発を早急に進める必要がある。今後、Mg は自動車、電気、航空機など基幹産業に必要な不可欠な素材のみならず、チタン製造の還元金属や次世代二次電池の負極材料として期待されている。

現在、Mg 製錬方法の熱還元法(中国)は製造コストが安い反面、莫大な CO₂ 排出を伴うために環境悪化が危惧されている。一方、Mg 電解精錬方法の Daw 法(米国)は石灰石の焼成や海水の濃縮など精製に多大の製造コストが掛かる。このことから、Mg 電解採取では環境負荷や電力消費を抑制できる技術開発に取り組むことが重要である。我々は海水を利用した造水の副産物である高濃度塩水から食塩を回収。ろ過液であるにがりから低温晶析法で塩化マグネシウム6水和物(MgCl₂ 6H₂O)結晶を採取。その後、塩化アンモニウム添加あるいは、塩素ガスを導入する無水化(脱水)の処理方法で電解用原料の無水 MgCl₂ が採取できることを明らかにした。さらに、熔融塩電解では高温安定性、耐薬品性、機械的強度、導電性などに優れた電極材料の開発も重要となる。我々はその候補としてダイヤモンド被覆電極を開発することができた。そこで、本研究では開発したダイヤモンド被覆電極を用いた Mg 電解採取および、採取した Mg の物性評価を検討したので報告する。

1. はじめに

国外においてレアメタルなど資源物質の輸出規制が強まる中、わが国内では海水の淡水化設備等から排出する高濃度塩水を利用した有用資源物質の回収技術に関する調査が行われ⁽¹⁻²⁾、**図 1** で示す潜在的に有望な資源物質としてリチウム、マグネシウム(Mg)、カリウム、ウランが取り上げられた。しかし、国策による本格的な資源回収の技術開発はリチウム資源に限られ⁽³⁾、それ以外の金属資源については未だに進んでいない。調査対象の Mg は中国の低価格を背景に 100%が輸入に頼っている。この価格競争に打ち勝つための革新的な Mg 資源回収の技術開発を早急に進める必要がある。今後、Mg は自動車、電

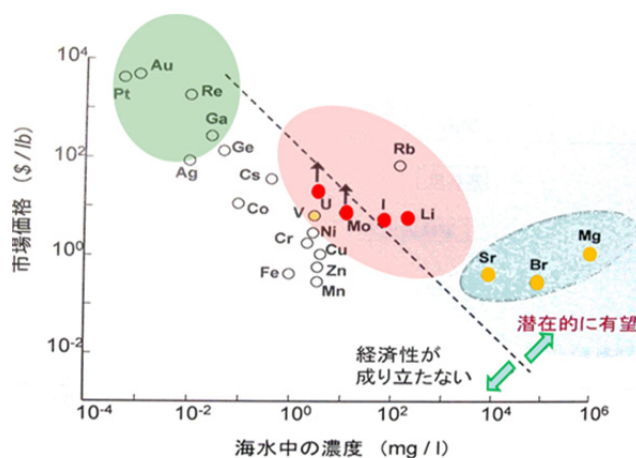


図 1. 資源回収の経済性⁽¹⁾

気、航空機など基幹産業に必要な不可欠な素材のみならず、チタン製造の還元金属や次世代二次電池の負極材料として期待されている。

現在、Mg 製錬方法の熱還元法(中国)は製造コストが安い反面、莫大な CO₂ 排出を伴うために環境悪化が危惧されている。一方、Mg 電解精錬方法の Daw 法(米国)は石灰石の焼成や海水の濃縮など精製に多大の製造コストが掛かる。このことから、Mg 電解採取では環境負荷や電力消費を抑制できる技術開発に取り組むことが重要である。図 2 で示すように、我々は海水を利用した造水の副産物である高濃度塩水^(4,7)から食塩を回収⁽⁸⁾、ろ過液であるにがりから低温晶析法で塩化マグネシウム6水和物(MgCl₂ 6H₂O)結晶を採取、その後、塩化アンモニウムの添加もしくは、塩素ガスを導入する脱水(無水化)の処理方法で電解用原料の無水 MgCl₂ が採取できることを明らかにした⁽⁹⁾。さらに、熔融塩電解では高温安定性、耐薬品性、機械的強度、導電性など優れた特性を持った電極材料の革新的な開発が急がれている。我々はこれら特性を十分に兼ね備えた電極材料の候補としてボロンドープダイヤモンド(BDD)被覆膜の開発に取り組んできた。そこで、本研究では傷つけ処理と成膜プロセスの新規改善でこれまでにない付着強度を持った BDD 被覆膜の作製法に加えて、作製した BDD 被覆電極を用いて Mg の熔融塩電解採取および、採取した Mg の物性評価を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 ボロンドープダイヤモンド(BDD)被覆膜の作製

先の報告ではモリブデン下地基材に超音波傷つけ処理を行うことで均一な被覆膜が得られることを明らかにした⁽¹⁰⁾。ところが、下地基材の両面に繰り返し成膜を行った電極は熔融塩電解の電解中に下地基材から被覆膜の剥離が起こり易いことが分かった。そこで、剥離解消に向け、下地基材の傷つけ処理や成膜方法による付着強度の改善を図った。ボロンドープダイヤモンド(BDD)被覆膜は図 3(a)のマイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて作製した。合成条件を図 3(b)に示す。マイクロ波は導波管を通して縦型の石英反応管(内径 46 mm)内に導入した。マイクロ波を導入することでプラズマを発生させ、基板支持台にセットした下地基材上へ BDD 被覆膜を析出させた。基板温度はマイクロ波の出力によって制御し、赤外放射ピロメータを用いて測定した。電極の下地基材には板状や円板状のグラファイト、モリブデンを用いた。下地基材のサイズは円板状が 25 mm φ × 1 mm、板状が 5 × 25 × 1 mm であった。下地基材の種類で傷つけ処理方法や成膜プロセスを考慮した剥離の課題改善に取り組んだ。グラファイト下地基材はアンカー効果(付着強度)を高める技術としてパフ研磨機で一段階目の傷つけ処理を両面に施した。さらに、25 μm のダイヤモンド砥粒が入ったエタノール溶液中で二段階目の超音波傷つけ処理を両面に 1 時間施した。次に、アセトン(5 分間)、エタノール(5 分間)、蒸留水(5 分間)

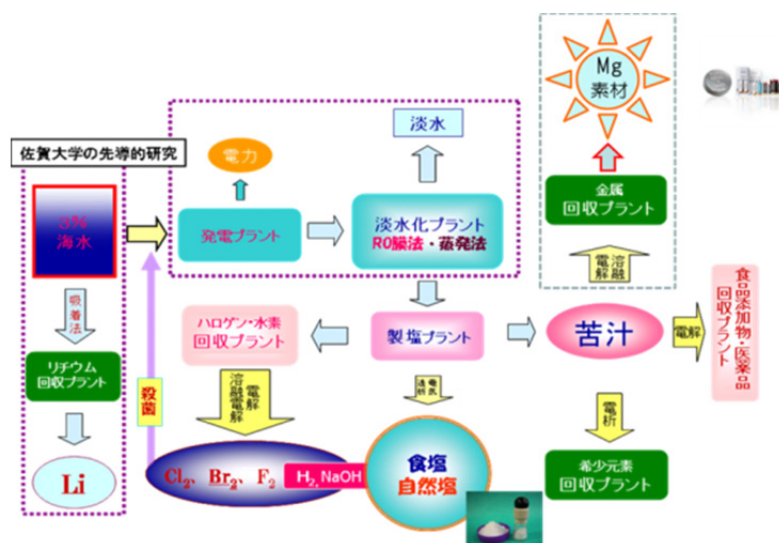
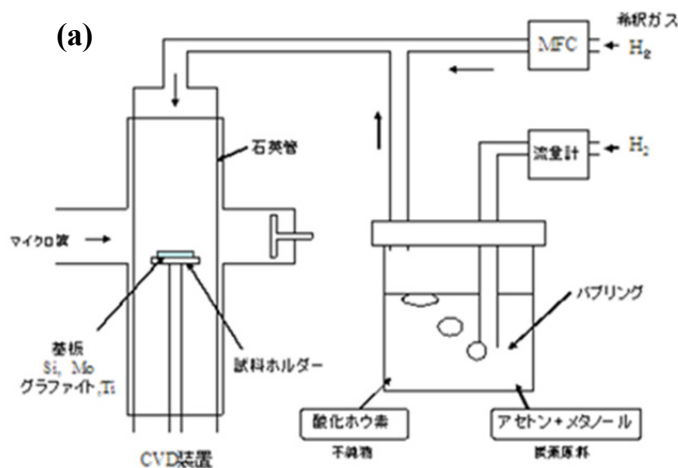


図 2. 海水の総合利用プロセスを利用した有用資源物質の分離・回収技術



(b)

マイクロ波電力 (W)	700~850
基板	グラファイト、モリブデン、Si
基板温度 (°C)	810~900
圧力 (Torr)	60~75
合成時間(h)	2.5~35
希釈用H ₂ ガス流量 (ccm)	200
炭素源 (アセトン:メタノール)	9:1
ホウ素濃度 B/C (ppm)	7.5×10 ⁴
不純物+炭素源のH ₂ ガス流量 (ccm)	2~25
不純物源の温度 (°C)	23

図3. ボロンドープダイヤモンド(BDD)薄膜合成装置 (a) と合成条件 (b)

1. グラファイト

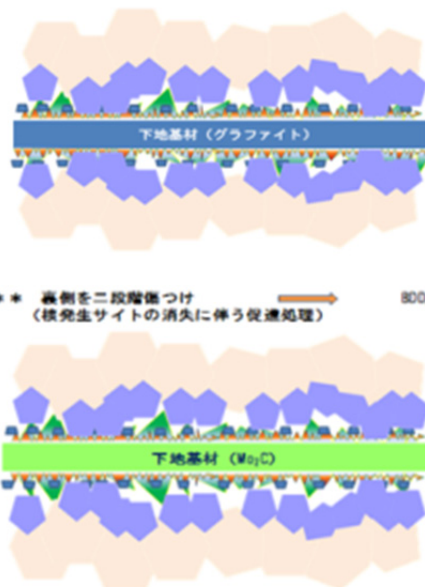
(a) 二段階傷つけ

* アンカー効果の付与と核発生サイトの促進



(b) 成膜プロセス

表側にBDD成膜 ⇔ 裏側にBDD成膜



2. モリブデン (炭化物形成金属)

(a) 二段階傷つけと成膜プロセスに新規性

* 表側を二段階傷つけ → BDD成膜



** 裏側を二段階傷つけ (核発生サイトの消滅に伴う促進処理) → BDD成膜

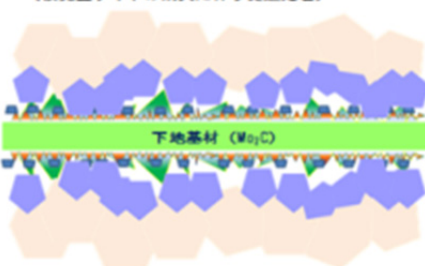


図4. 核発生・成膜のプロセス技術

の順に超音波洗浄を行った。その後、片面毎に成膜を交互に繰り返した。片面の成膜時間は35hとした。一方、モリブデン下地基材はグラファイトと同様の二段階傷つけ処理を施した。その後、表側の片面へ成膜を5時間行った。成膜後の裏側の片面はグラファイトと同様に二段階傷つけ処理を施し、その後、裏側の片面への成膜を5時間施し、成膜を交互に繰り返した。図4にグラファイトとモリブデン下地基材の傷つけ処理および、成膜プロセスを模式的に示している。炭素源の原料には9:1のアセトン-メタノール混合溶液を調製し、その混合溶液にボロン濃度が

7×10⁴ ppmになるように三酸化ホウ素(B₂O₃)を溶解させた。B不純物を含むB/C炭素源の溶解液に水素キャリアーガスを流してバブリングした。そこで発生した気化ガスを5~25 ccmの流量範囲で流した。さらに、別系列からはB/C濃度を希釈するための水素キャリアーガスを200 ccm流した。これら二系列からなるキャリアーガスを混合して反応容器内へ導入した。下地基材の片面毎に成膜を繰り返した。片面の成膜時間は35hとした。成膜して得られた表面SEM像を図5(c)に示している。

BDD被覆膜の作製において、下地基材と被覆した

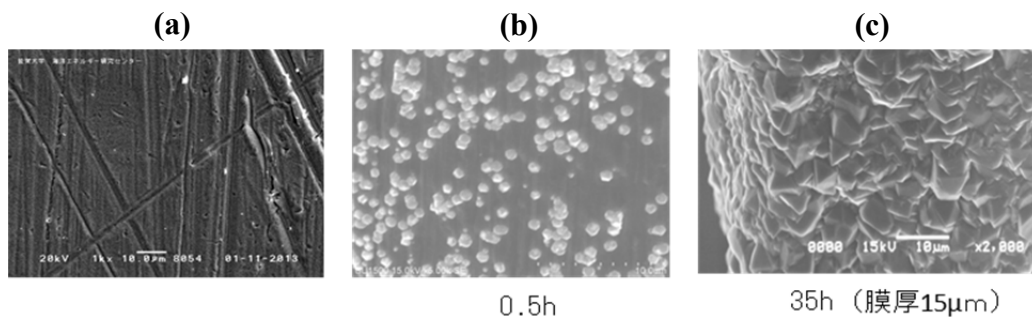


図 5. 二段階の傷つけ処理を施した下地基材上に成膜した BDD 被覆膜の表面 SEM 像。反応条件:70 Torr, 900°C, B/C:10 ccm, (a) グラファイト下地基材, (b) BDD の初期成長, (c) BDD 被覆膜

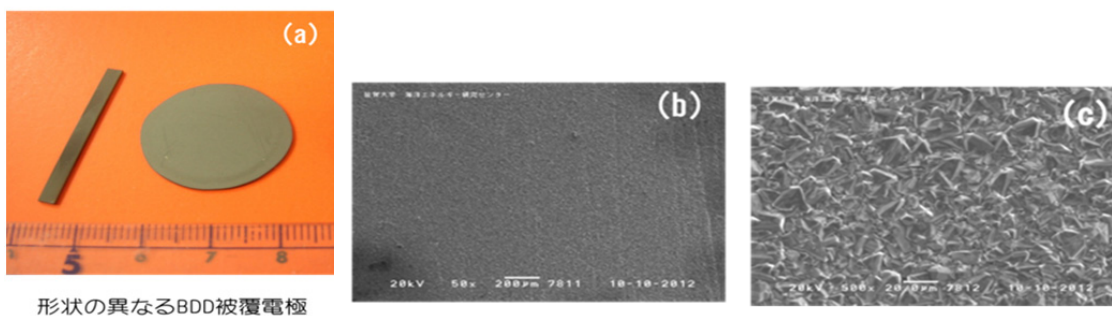


図 6. 成膜した BDD 被覆膜の外観 (a) と表面 SEM 像。反応条件: 70 Torr, 900°C, B/C: 10 ccm, 片面 35 h。下地基材: グラファイト (b), Mo (c)

BDD 膜との間では大きな熱膨張率の差が生じ、BDD 被覆膜の膜厚が増大するに従って下地基材からの剥離が起こる。そこで、剥離解消に向けて、高いアンカー効果の付与が期待できるパフ研磨機による一段階の傷つけ処理に引き続き、超音波傷つけの二段階傷つけ処理をグラファイトの下地基材について検討した。その結果、二段階の傷つけ処理を施すことで剥離の殆どない BDD 被覆膜を作製することに成功した。アンカー効果が期待される傷つけ痕跡の SEM 像を図 5(a) に示している。二段階の傷つけ処理を施したグラファイトの下地基材に BDD 被覆膜の合成を行った。その初期段階における SEM 像を図 5(b) に示している。被覆膜合成の初期段階では傷つけ痕に沿ってダイヤモンド粒子の析出が確認された。このことから、傷つけ痕がダイヤモンド核の発生サイトとなって粒子が析出する。また、下地基材の傷つけ痕に析出したダイヤモンド粒子は埋め込まれた状態で成長する。その結果、アンカー作用を強め合っつけて付着強度(剥離の抑制)が高まったと考えられる。図 5(c) は BDD 被覆膜に成長した SEM 像を示している。成長した BDD 被覆膜と下地基材との付着

強度の測定は実施していないが、ピンセットの傷つけで亀裂や剥離は確認できなかった。したがって、下地基材と高い付着強度を有し、かつ剥離を抑え、高導電性の BDD 被覆膜を作製するためにはアンカー効果を付与する傷つけの一段階処理に加えて、超音波傷つけの二段階処理を施すプロセスが重要であると考えられる。図 4 に各下地基材における核発生・成膜のプロセスを示している。

2.2 ボロンドープダイヤモンド(BDD)被覆膜の表面形状

二段階の傷つけ処理を両面に施したグラファイト下地基材では表側の片面と裏側の片面に剥離のない BDD 被覆膜を成膜することができた。一方、モリブデンの下地基材はグラファイトと同様の二段階傷つけ処理を両面に施したにも関わらず表側の片面にのみ BDD 被覆膜が析出した。そこで、再度、裏側の片面をグラファイトと同様の二段階傷つけ処理を施した。その裏側の片面に BDD 被覆膜を成長させた表面・エッジ部分の SEM 像を図 6(c) に示している。図 6(a) は円板状と板状の裏側の片面に成膜した BDD 被覆膜の外観写真である。表側の片面への成膜で

は二段階傷つけ処理を施すことで剥離が殆どない BDD 被覆膜が得られた。しかし、裏側の片面は炭化物の生成に伴ってダイヤモンド核の発生サイトが消失し、析出が見られなかった。そこで、二段階傷つけ処理を再度施すことで BDD 被覆膜が得られた。また、厚膜の BDD 被覆膜を得るためには両面を交互に繰り返して成膜を行った。以上のことから、下地基材と高い付着強度を有し、かつ剥離を抑え、高導電性の BDD 被覆膜を作製するためにはアンカー効果を付与する傷つけの一段階処理に加えて、超音波傷つけの二段階処理を施すプロセスが重要であると考えられる。

2.3 BDD 被覆膜の評価

2.3.1 X線回折とラマン分光分析による作製した BDD 被覆グラファイトの評価

二段階の傷つけ処理で得られた BDD 被覆グラファイトの XRD パターンとラマンスペクトルを図 7、8 に示している。

XRD パターンでは 43.95° ($2\theta^\circ$) にダイヤモンドの (111) 面に対応した回折線および、下地基材のグラファイト (0004) 面に対応する回折線も顕著に現れた。B/C ガス流量 10 ccm のラマンスペクトルでは $1,334\text{ cm}^{-1}$ にダイヤモンドに対応するピークが顕著に現れた。一方、25 ccm ではアモルファス状炭素に対応するピークが $1,360\text{ cm}^{-1}$ と $1,580\text{ cm}^{-1}$ に現れていた。これらの結果から、B/C ガス流量が 10 ccm、反応温度が 900°C の成膜条件で結晶性が良く、アモルファス成分の少ない高品質な BDD 被覆膜を作製することができる。

2.3.2 ホウ素-炭素源ガス流量が BDD 被覆膜の抵抗率や結晶構造に及ぼす影響

図 9 はホウ素/炭素源 (B/C) ガス流量による抵抗率と結晶構造の関係を示している。点線はこれまでに報告された文献の抵抗率 ($0.01\text{ ohm}\cdot\text{cm}$) を示している。B/C ガス流量が 10 ccm 以上では文献の抵抗率と同等の BDD 被

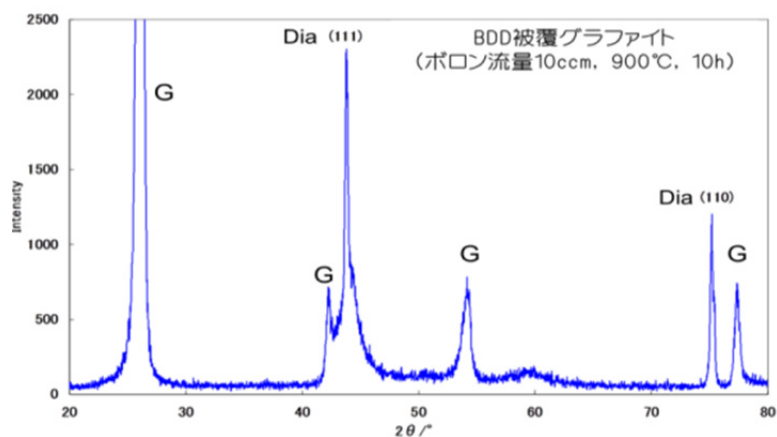


図 7. BDD 被覆グラファイトの XRD パターン

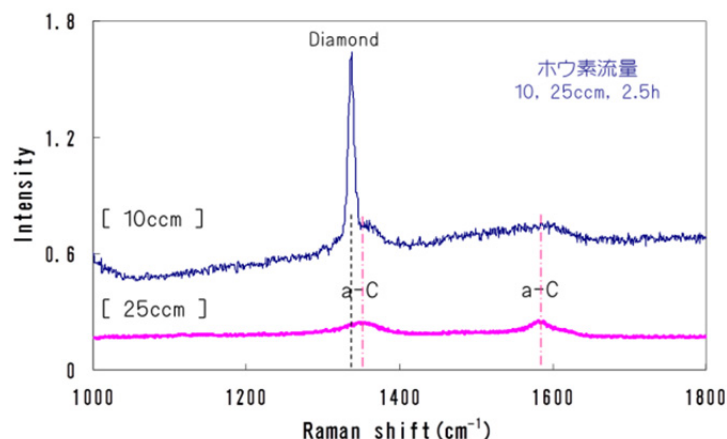


図 8. BDD 被覆グラファイトのラマンスペクトル

覆膜が得られた。また、作製した BDD 被覆膜は B/C ガス流量が増加すると(111)面→(110)面→(100)面→無定形へと結晶の面構造に変化が見られた。さらに、抵抗率が低下することも確認された。これらの結果から、B/C ガス流量を変化させることで結晶の面構造が異なった BDD 被覆膜を作製することができる。また、結晶の面構造が異なった BDD 被覆電極を水溶液や熔融塩の電解に利用できれば電極界面での電気化学的な反応に変化を与えることができ、また、電解効率の向上に繋がると考えられる。

2. 4 BDD 被覆電極の電気化学特性

サイクリックボルタムメトリー (CV) 装置が組み込まれた電解セルの概略を図 10(a) に示している。先ず、作製した

BDD 被覆電極の電気化学特性を評価するために、アノード極に BDD 被覆モリブデン電極、カソード極に白金電極、参照電極に Ag/AgCl を設置、支持電解液として 0.5 mol-H₂SO₄ 水溶液の CV 測定を行った。その CV 曲線を (b) に示している⁽¹¹⁻¹³⁾。アノード極では 2.0 ボルトの電位で酸化電流が流れ、酸素ガス発生による分極が起きた。また、カソード極では -1.0 ボルトの電位で還元電流が流れ、水素ガス発生による分極が起きた。有意義な電気化学測定が可能な電位領域である電位窓は 3.0 ボルトであった。また、分極(分解)電圧に達するまでの微小の電流すなわち残余電流は小さいことが分かった。これらの結果から、作製した BDD 被覆膜の電位窓(3.0 ボルト)とこれまでに報

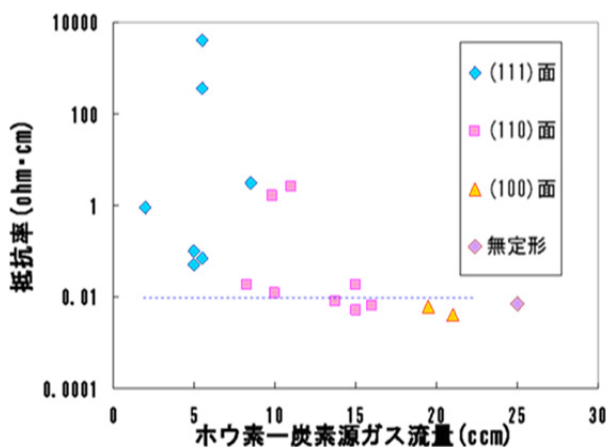


図 9. ホウ素－炭素源(B/C)ガス流量が作製した BDD 被覆膜の抵抗率や結晶構造に及ぼす影響。反応条件：70 Torr, 900°C, 片面 35 h

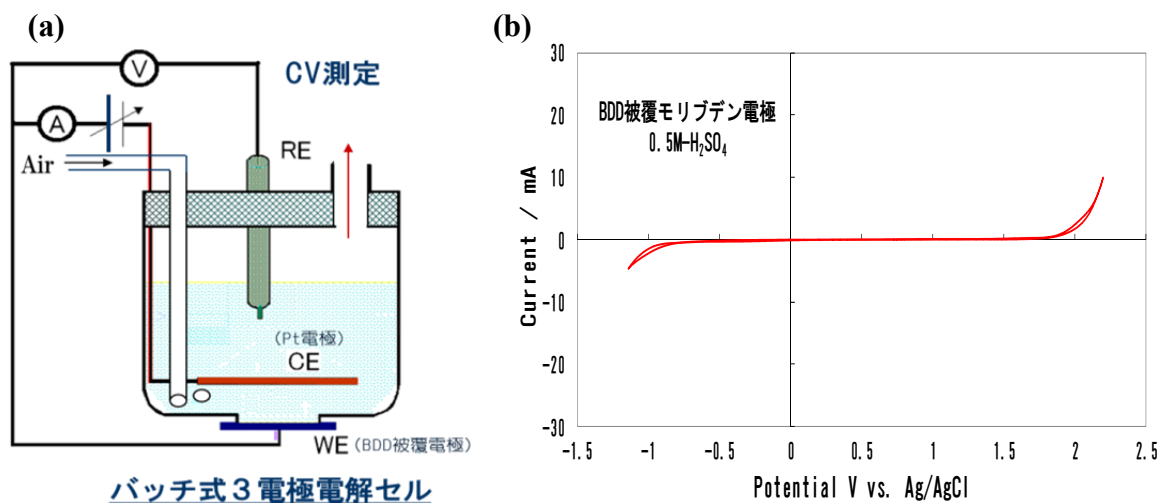


図 10. CV 測定用電解セルの概略図 (a) と BDD 被覆モリブデン電極による CV 曲線 (b)

告された文献の電位窓 (2.9 ボルト) の電気化学特性が同じである。また、広い電位窓を持った BDD 被覆膜が得られたことは水溶液電解や過酷な熔融塩電解に有用な電極材料として利用が期待できる。

3. 熔融塩電解におけるマグネシウムの省エネルギー電解採取技術

3.1 背景

Mg の採取は国内唯一の製錬企業が 1994 年に撤退しており、100%が海外(中国)に頼っているのが現状で、海外に頼らない安定供給と製錬コストの低減に向けた新規の電解採取法の革新的な技術開発が重要となりつつある。従来の Mg 採取法を表 1 に示している。Mg の製錬法には電解法と熱還元法がある。これまで、電解採取の Mg 素材分野を除いては casting、塑性加工、熱加工など加工分野について国家プロジェクトや地域イノベーション事業として盛んに研究開発が行われた。今後、Mg は自動車、電気、航空機など基幹産業に必要な材料のみならず、Li 二次電池に代わる次世代二次電池の負極材料として特に注目される金属である。また、チタン製造の還元剤として有用な金属でもある。ところが、金属塩化物の熔融塩電解では電解の妨げとなる電解現象(アノード効果や金属霧発生)が起こり電解効率の低下、Mg 生産量の減少が起きる。この電解現象が製造コストを高める要因になっている。現在、Dow 法(米国)の熔融塩電解では陽極にグラファイト、陰極に鉄の電極材料が用いられ、電解採取が行なわれている。しかし、陽極と電解浴との間でハロゲン化炭素の気体皮膜が生成し、電極反応の妨げとなる電解現象が

確認されている。したがって、海水から回収した無水塩化マグネシウムを原料に熔融塩電解を実施し、マグネシウムの電解採取を目的とする。これまで、陰極にグラファイト、陽極に鉄電極を用いた従来法の熔融塩電解では電極現象(アノード効果や金属霧発生)の課題が指摘されている。その電極現象は電解効率の低下に伴う Mg 生産量の減少がみられる。したがって、開発した高温安定性、耐薬品性、導電性、機械的強度に優れた BDD 被覆電極を用いて塩化マグネシウムの熔融塩電解によるマグネシウムの電解採取を検討する。本研究では熔融塩電解における BDD 被覆電極の電気化学的な特性や電解採取した Mg の物性評価を明らかにする。

3.2 BDD 被覆電極の電気化学的特性

図 11 は代表的な電極材料の CV 測定における分極曲線を示している。CV(サイクリックボルタンメトリー)測定で

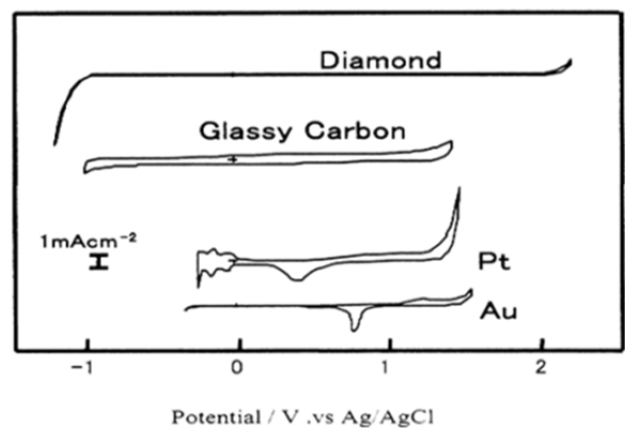


図 11. 代表的な電極材料の CV 測定における電流・電位曲線 (0.5 mol-H₂SO₄, 25°C, 100 mV/s)

表 1. 従来のマグネシウム採取法

精錬法	出発原料	主な生産者企業名(国名)
電解法 (IG法)	海水 / ドロマイト / マグネサイト (MgCO ₃ :Mg < 28%)	Norsk Hydro (カナダ)、ロシア企業
電解法 (Dow法)	海水	米企業など
電解法 (新電解法)	鹹水	Magnesium Cop. of America(米) Dead sea magnesium(イスラエル)など
熱還元法 (ピジョン法)	ドロマイト (MgCO ₃ ・CaCO ₃ :Mg < 12%)	中国企業
熱還元法 (マグネテルム法)	ドロマイト	Northwest Alloys(米)、Sofrem(仏)、中国企業など

は 1) 酸化・還元種の安定性、2) 吸着の有無、3) 分極電圧、4) 電気化学反応の可逆性、不可逆性を評価することができる。ダイヤモンド電極は他の電極に比べ広い電位窓 (2.9 V) を持ち、分解電圧以下の過電圧で流れるわずかな電流すなわち、残余電流は非常に小さいことが分かる⁽¹²⁾。水素原子で終端化された sp^3 炭素構造を持つ BDD 被覆電極はイオン種の吸着に対して不活性な特徴を示すため、酸素、水素の発生は大きな過電圧のもとでしか起こらない。これは、従来の電極材料を使用できない電位領域に酸化電位、還元電位をもつ物質の分解が可能になることを意味している。

3.3 熔融塩電解

熔融塩電解はイオン性の固体を高温にて熔融させ電解する。そのため、アノードでは酸化が起こり、カソードでは還元が起こる。この電解は水溶液電解と同じである。他に、分極現象、電解電導、電極電位、分解電圧、過電圧など電気化学的な基礎的概念は変わりなくて適用できる。

熔融塩電解が水溶液電解と異なる点としては、溶媒としての水が存在せず、高温であることが挙げられる。溶媒としての水が存在しないため、水溶液電解のときのように水素や酸素発生との競争が起こることがなく、アルカリ金属やフッ素などの電解採取が可能となる。また、高温であるため、一般的には熔融塩の電気電導度は水に対して極めて大きい。よって、熔融塩の CV 測定では電位窓が狭くなる傾向が見られる。これは、反応速度が大きく物質の拡散が速やかに行われるためである。また、熔融塩電解の電極界面では金属霧や陽極効果、生成物と熔融塩の反応、蒸発など電解現象に伴う電流損失などのリスクを伴うことが挙げられている。

電解現象について、金属霧 (metal fog) とは熔融した金属が熔融塩と接しており、ある温度以上になると熔融した金属の表面から熔融塩に向かって着色した霧のようなものが立ち昇る。また、金属が熔融塩の中に着色した均一の液体となって溶解拡散してゆく現象のことで、この金属霧は反応性に富むため電解浴の表面で外気と反応し、電流効率の低下を招くことが指摘されている。

陽極効果 (anode effect) とはグラファイト電極のような不溶性電極を陽極に用い、気体が発生するような熔融塩電解を行うと、一般に限界電流密度以上に電流を流すと急に電圧が上昇し、電流の通過が困難になる現象のことで、

この現象が著しいときは陽極が赤熱状態となる。これは発生した気体が陽極の表面に皮膜を生成するために起こるが、高電圧をかけることで皮膜破壊を起こし電流が流れる。また、高電圧の印加は電極の破損リスクを伴うことが指摘されている。

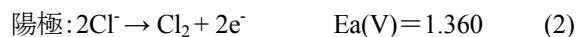
3.4 塩化マグネシウム熔融塩の電解反応

金属塩化物 ($NaCl$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ など) の熔融塩電解でよく知られているアノード極での塩素発生、カソード極での金属の析出が起こる電解反応である。塩化マグネシウムの電解浴から熔融塩電解によるマグネシウムの電解採取について、塩化マグネシウム熔融塩の電解反応を式 (1) に示す。



$MgCl_2$ の電解浴は Mg^{2+} と Cl^- のイオンの電導体からなり、しかもそれが高温で高い運動エネルギーを持つので導電率は常温における水溶液の場合よりも 10~20 倍程度高くなる。塩化マグネシウムの水溶液電解における陽極、陰極での電極反応と標準電極電位 E/NHE (25°C) を式 (2)、(3) に示す。

電極反応



また、電解の適用電位範囲は水素、酸素の発生の制約を受けず、その電解浴を形成する塩の分解電圧によって決められる。それぞれの熔融塩の理論分解電圧を表 2 に示す。この表 2 から水溶液の場合よりもかなり広い範囲の浴電圧を用いることが可能で、すなわち、陽極では極めて貴な反応を、陰極ではきわめて卑な反応を行わせることが可能である。

3.5 実験

実験室に設置されている Mg の熔融塩電解装置を図 12 に示す。真空容器内に電気炉を設置。電気炉内にはグラファイト坩堝の電解槽を置いた。電解浴の原料には無水 $MgCl_2$ を用いた。陽極、陰極の両極に板状グラファイト電極または、板状 BDD 被覆電極を設置。参照電極には金線を使用した。アルゴン雰囲気、720°C の電解浴温度で CV (サイクリックボルタンメトリー) 装置による分極曲線を測定し、電気化学的な電解挙動を調べた。電解製錬はアルゴン雰囲気、720°C、電解電圧 2.5 V、3.5 V、4.0 V を 4 h

表 2. 熔融塩の分解電圧⁽¹⁴⁾

組成	LiCl	NaCl	NaOH	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂
温度 [°C]	630	714	340	810	738	772
分解電圧 [V]	2.63	2.75	2.20	2.80	2.23	2.70

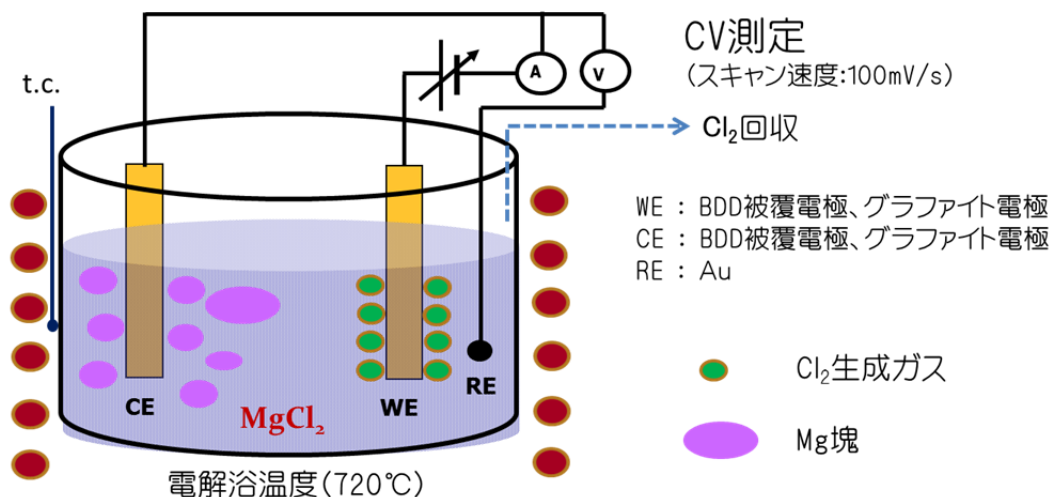


図 12. 熔融塩電解装置

行った。電解製錬で採取された金属 Mg 塊の物性(生成量、組成など)は粉末 X 線回折装置、蛍光 X 線分析装置、SEM などを用いて評価を行った。

3. 6 電極材料が熔融塩電解の分極電圧に及ぼす影響

グラファイトやモリブデンの下地基材に被覆した BDD 電極及び、グラファイト電極の 3 種類を準備した。MgCl₂ (720°C) 電解浴に同一の電極を両極に設置して CV 測定を行った。参照電極に金線を用いた。その分極曲線を図 13 に示す。被覆した BDD 電極のカソード極では -0.70 V 付近から Mg 析出に起因する大きな還元電流が確認された。さらに、電位を -0.75 V から -0.20 V に掃引すると溶解反応に伴う酸化電流が確認された。また、アノード極では 0.35 V で Cl₂ の発生に起因する大きな酸化電流が流れた。酸化還元の電位である電位窓は 1.05 V と見積もられた。一方、グラファイト電極では -1.20 V 付近まで不安定な還元電流が流れた後に Mg 析出に対応する大きな還元電流が流れた。また、0.60 V で Cl₂ の発生に起因する大きな酸化電流が流れるが還元電流は確認されなかった。電位窓は 1.80 V と見積もられた。電極材料の違いで電位窓に差異が見られることから、この差異は電極の仕事関数の違い

や帯電粒子の影響によるものと考えられる。熔融塩電解では電解浴がイオンの電導体であるために荷電粒子の移動が速くなり、水溶液電解に比べて電位窓が狭くなったと考えられる。また、水素原子で末端化された sp³ 炭素構造を持つ被覆した BDD 膜はイオン種の吸着に対して不活性であり、一方、sp² 炭素構造のグラファイトは表面で高い反応性を示す特徴がある。それらの特徴が電位窓の広さに大きく関わっていると考えられる。被覆した BDD 電極のカソード極では Mg の溶解反応に起因する酸化電流が流れているがグラファイト電極では流れない。これは、Mg の溶解反応が電極固有の特性によって起こることを示唆している。このことから、被覆した BDD 電極では Mg の析出・溶解の電解反応が可逆的に進行するのに対し、グラファイト電極では電解反応が不可逆的に進行したと考えられる。栄長ら⁽¹⁵⁾は電位を負から正に掃引させると試料が酸化されて溶液中に溶出し、この際に得られる電流-電位特性から試料を構成する金属が同定できることを明らかにしている。図 13 で示す熔融塩の電解反応は水溶液の電解と同じ電気化学的な電解挙動を示すことが示唆された。

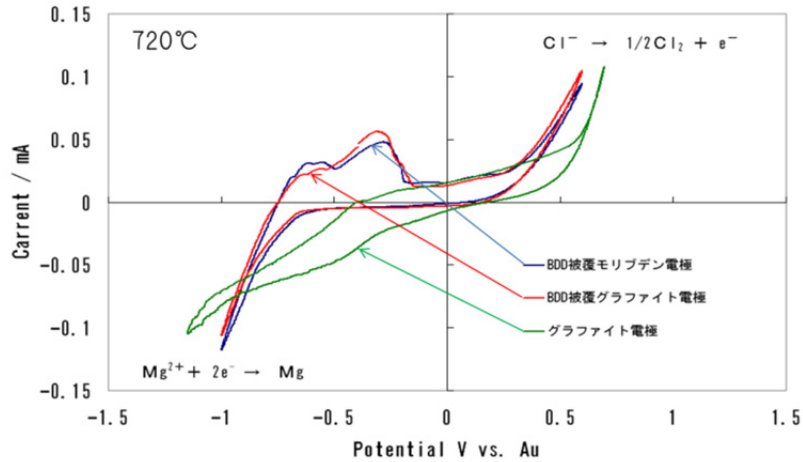


図 13. CV 測定による分極曲線(スキャン速度:100 mV/s)

図 13 の CV 測定から、 $MgCl_2$ の熔融塩電解採取ではグラファイト電極より被覆した BDD 電極を用いることで電力消費が抑えられた電解を行えると考えられる。カソード側で不安定な電解挙動を示すグラファイト電極に比べ、被覆した BDD 電極では鋭い還元電流が確認されることから安定した電解採取が可能になると考えられる。また、被覆した BDD 電極では分解電圧より低い電位で電極に析出する Mg や付着する無機物質を溶出させるファウリングの可能性が示唆されており、電極表面の汚染物質を取り除く役割があるのではないかと考えられる。一方、芹川ら⁽¹⁶⁾は極性転換による電極のファウリング対策について長期的な安定運転のための無機物質のスケーリングを報告している。極性転換では電極消耗や破損リスクを伴うので考慮する必要があると指摘している。被覆した BDD 電極は表面の耐久性や耐食性が高いことから、これらのリスクには十分に耐え得ることでできると思われる。

3.7 各種電極の熔融塩電解における電流安定性

2.1 節で述べたように、二段階傷つけと成膜の繰り返し堆積で付着強度の高い BDD 被覆圧膜を下地基材に作製することが可能になった。そこで、熔融塩電解における作製した BDD 被覆電極の電解安定性について検討を行った。図 14 に各種電極の電解時間における電流密度の経緯を示している。まず、両極にグラファイト電極を用い、印加電圧 3.5 V、電解浴温度 720°C の電解条件で熔融塩電解を行った。電解開始時の電流密度は 420 mA/cm² で、電解時間と共に電流が不安定になった。しかし、電流密度の低下は見られなかった。不安定な電流はグラファイト

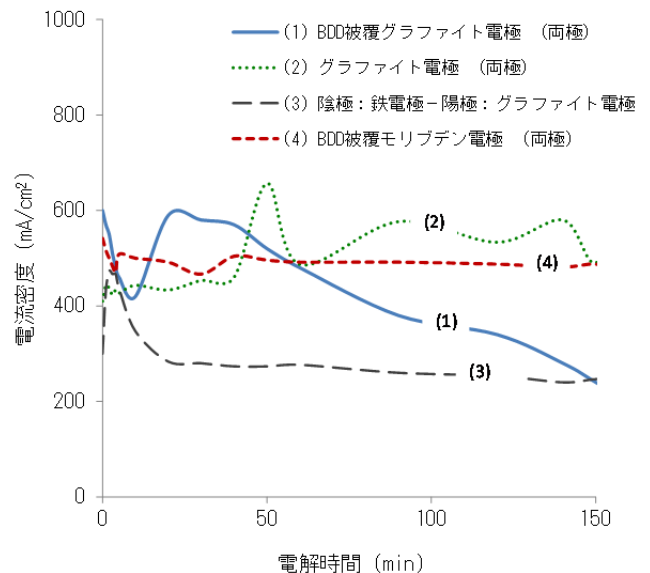


図 14. 各種電極の熔融塩電解における電流安定性(印加電圧 3.5 V, 電解浴温度 720°C)

と塩素との反応でハロゲン化炭素が発生して電極と電解浴の間に薄い気体皮膜を生成することにより、両者の接触を妨げる電解現象が起きたためと考えられる。現在、利用されている電極として、陰極に鉄電極、陽極にグラファイト電極が用いられている。この電極材料による電解では電解開始時の電流密度が 600 mA/cm² と高いが、急激な電流低下がみられるが、その後は安定して 280 mA/cm² 程度の電流が流れた。一方、陰極の鉄電極は電解浴の Mg イオンと反応性がないことから、急激な電流低下は鉄電極と塩素イオンが反応して塩化鉄皮膜を生成したためと考えられる。両極に BDD 被覆グラファイト電極を用いた電解で

は電解開始時の電流密度は 600 mA/cm² でグラファイト電極と同等の電流が流れた。しかし、急激な電流低下後、開始時の電流に戻った。その後、電解時間と共に電流の低下がみられた。この原因として、BDD 膜は電解浴のイオン種に対して不活性であることから、BDD 膜とグラファイト基材との間で亀裂や剥離などを起こしている可能性が考えられる。それに対し、BDD 被覆モリブデン電極は電解開始時の電流密度が 600 mA/cm² 程度で、その後の電流は安定して流れた。よって、BDD 被覆膜とモリブデン基材の間では頑丈なアンカー作用が働いているために剥離が抑えられ、安定して電流が流れていると考えられる。しかし、BDD 被覆膜の長時間電解ではハロゲン化炭素発生による電解現象および、歪による亀裂やピンホールの発生が剥離の誘発を招き、電流の安定性が損なわれるか否かについては明らかになっていない。今後の課題である。

3. 8 Mg の収率

Mg の収率は式 (4) により求めている。表 3 は精製して得られた MgCl₂ を原料に熔融塩電解で採取した Mg 塊の収率を各種電極について示している。2.5 V-4 h の電解において生成物の析出は確認されなかったが、3.5 V - 4 h 以上に電解電圧を挙げることで金属様の丸みのある生成物が確認された。採取した金属様の塊を秤量して収率を求めた結果、グラファイト電極よりも BDD 被覆電極において収率が高くなる傾向にあることが分かった。これは図 13 に示した CV 測定の方極曲線から BDD 被覆電極がグラファイト電極に比べて低い電圧で分極が起きているために電解採取した Mg の収率が増したと考えられる。4.5 V-4 h の電解では BDD 被覆モリブデン電極で 22% の収率が得られた。それ以外の電極では生成物の塊が電極に付着あるいは、浮遊状態にある塊が電極と接触。そのため、電解を中止したことで収率を計量することができなかった。一方、グラファイト電極の陰極側ではアノード効果による電極の消耗が顕著であることが分かった。

$$\text{収率(\%)} = \left[\frac{\text{採取した Mg}(\text{mol})}{\text{投入した MgCl}_2(\text{mol})} \right] \times 100 \quad (4)$$

3. 9 熔融塩電解における生成物の物性評価

図 15 に BDD 被覆グラファイト電極を用いて 3.5 V、4 h 電解精錬後、採取した Mg 塊の外観 (a)、蛍光 X 線分析

表 3. 採取した Mg 塊の収率

電極	2.5V-4h	3.5V-4h	4.5V-4h
グラファイト電極	0	12	電極に付着、計量不可
BDD 被覆グラファイト電極	0	15	電極に付着、計量不可
BDD 被覆モリブデン電極	0	16	22



(b) 定量分析結果

分析対象	分析結果
Mg	99.026 %
Si	0.566 %
S	0.172 %
Ca	0.123 %
Sc	0.066 %
Cu	0.032 %
Zn	0.014 %

図 15. 採取したマグネシウム塊の外観写真 (a) とその EDX 評価 (b)

(EDX) による定量分析結果 (b) を示す。得られた生成物の塊は表面が灰色の酸化被膜で覆われているが、表面を研磨したところ銀白色の金属光沢を呈する面が現れた。これを EDX 分析したところ、生成物の組成は 99% の高品質なマグネシウムから構成されていることが分かった。

3. 10 採取したマグネシウム塊の構造評価

図 16 に生成物の粉末 X 線回折 (XRD) による回折パターンを示している。BDD 被覆グラファイト電極を用い、3.5 V、4 h の電解条件で採取した Mg 塊の生成物について構造評価を行ったものである。その結果、生成物と市販の金属 Mg のピークは一致していることが分かった。その結果、

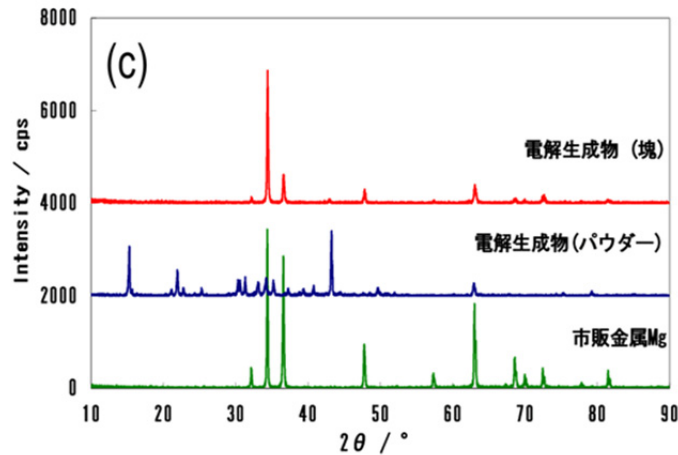


図 16. 熔融塩電解で採取したマグネシウム塊および残留物の XRD パターン

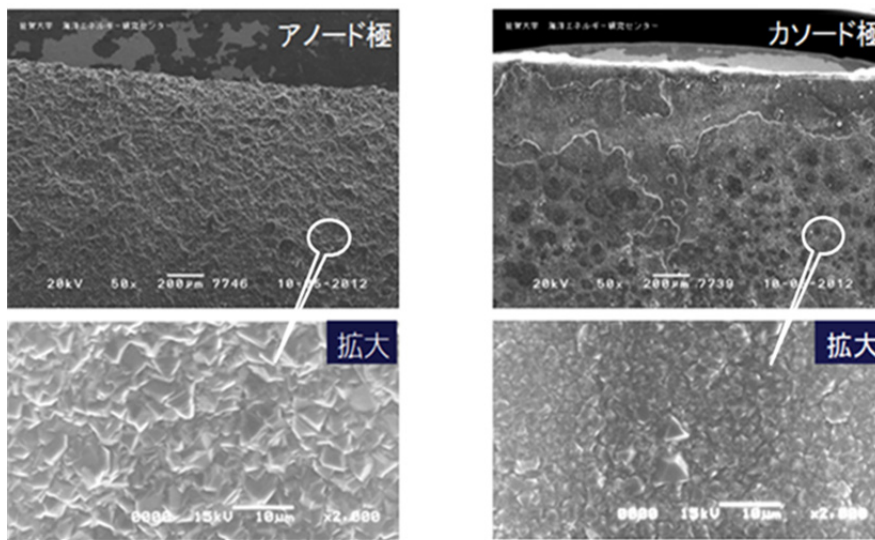


図 17. 電解後の BDD 被覆グラファイト電極表面の SEM 像。3.5 V, 4 h, 720°C, アルゴン雰囲気

生成物の塊は Mg であることを同定できた。また、生成物と Mg のピーク強度に違いが見受けられるのは生成物の塊が熔融塩電解法であり、市販の Mg がビジョン法といった製造法の違いによるものだと考えられる。また、パウダー状の固形物質は電解されずに残った原料の $MgCl_2$ であった。しかし、回折ピークの強度は弱く、その原因としてグラファイト坩堝を容器に用いたために熔融状態の $MgCl_2$ と反応を起こしたためでないかと考えられる。

3.11 電解による電極の耐久性

図 17 は熔融塩電解後の BDD 被覆グラファイト電極の SEM 像である。被覆した BDD 表面の拡大像を観察した結果、表面には電解で未反応の $MgCl_2$ 残留物が付着し

ているが、金属霧や陽極効果の電解現象による電極表面の劣化や消耗は確認されなかった。BDD 被覆モリブデン電極についても同様な電解劣化や消耗は観察されなかった。しかし、今回の電解時間は 4 h であり、工業的な電解時間と比較すると短時間であることから、長時間電解による BDD 被膜表面の劣化・消耗や剥離の可能性についてはこれから詳細に検討する課題である。水溶液電解における BDD 被覆膜の耐久性について、芹川ら⁽¹⁶⁾は下地基材から BDD 被覆膜が剥がれない防止策を講ずることが重要であると指摘している。その防止策として被覆膜の合成時および、電解時に生じるピンホールの発生が剥離を起こす原因になっていることから、BDD 析出粒子の微細化

に取り組んだことがよい成果に繋がったと報告している。よって、BDD 被覆膜の耐久性を向上させるためには新たな厚膜作製法や析出結晶の微細化技術などの確立。さらに、電解収率の向上には表面形状など(平滑化など)を柔軟に変えて対応する必要があると考えられる。

4. 結 論

傷つけ処理と成膜プロセスの新規改善でこれまでにない付着強度を持った BDD 被覆膜の作製方法を確立した。BDD 被覆グラファイト電極を使用した無水 MgCl_2 の熔融塩電解で Mg の採取を確認した。Mg の析出は分解電圧 -0.70 V 以上の陰極側で起こった。また、分解電圧 -0.70 V より電圧が低くなると析出した熔融 Mg は熔融 MgCl_2 (電解浴) へ溶解拡散を起こし、平衡関係の熔融状態に戻った。グラファイト電極の Mg 析出は緩やかな還元電流の流れを経て、分解電圧 -1.20 V 以上の陰極側で起こった。しかし、分解電圧が -1.20 V より低い電圧になると溶解反応による酸化電流は流れなかった。このことは、電極材料の吸着特性などによって析出した熔融 Mg の熔融 MgCl_2 (電解浴) への溶解拡散が抑えられたためと考えられる。電解現象による被覆した BDD 両電極の表面劣化(熱的な腐食、剥離等)は確認されなかった。一方、グラファイト電極の陽極ではアノード効果による電極消耗がみられた。 3.5 V 、 720°C 、 4 h の電解条件における Mg の収率は BDD 被覆電極で 16%程度、グラファイト電極で 12%であった。

謝 辞

本報告は公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団助成研究(助成番号 1201)、および、24 年度佐賀大学海洋エネルギー研究センター全国共同利用研究の助成(採択番号 12003A)を受けて行われたものである。また、福岡地区水道企業団海の中道奈多海水淡水化センターから高

濃度塩水の提供を受けて研究を行ったものである。記して、謝意を表す。

文 献

- (1) 独立行政法人 物質・材料研究機構 エコマテリアル研究センター、金属元素の製錬・精製段階における環境負荷算定に関する調査 調査報告書
- (2) Driscoll *et al.*, MIT Report (1982)
- (3) 大井健太、無機イオン交換体、(株)エヌ・ティー・エス (2010)
- (4) 福岡地区水道企業団淡水化センター パンフレット
- (5) 茅陽一監修、新エネルギー大辞典、工業調査会 (2002.02)
- (6) S.J. Kim *et al.*, "Direct seawater desalination by ion concentration polarization", *Nature Nanotech.*, Vol. 5, 297 (2010)
- (7) 橋本壽夫、たばこと塩産業新聞「塩百科」記事
- (8) J. Hisamatsu, S. Ikeda、日本海水学会誌 Vol. 64 No. 5, 250-255 (2010)
- (9) 池田進、田尾晋太郎、平成 24 年度佐賀大学共同利用・共同研究成果発表会講演論文集 (2012-9-25)
- (10) 池田進、公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団平成 22 年度助成研究報告集 (平成 24 年 3 月)
- (11) 特開 2012-097334「臭素回収方法およびその装置」
- (12) 本多、藤島 *New Diamond*, Vol. 18(3) 17-23 (2002)
- (13) ペルメック電極(株) カタログ
- (14) 沖 猛雄 *金属電気化学 共立出版株式会社*(1969)
- (15) 栄長、藤島;*New Diamond*, Vol. 16 (No.2) 18-23 (2000)
- (16) 芹川、佐々木、千田;*エバラ時報 No.223 p11-19* (2009.4)

Electro-Winning of Magnesium from Chloride Metal Using the Diamond Coating Electrode

Susumu Ikeda, Shintaro Tao

Analytical Research Center, Saga University

Summary

With the worldwide strengthening of regulations on the export of resource materials such as rare metals, Japan has investigated the suitability of technologies for collecting useful resource materials from high-concentration salt water discharged from desalination plants using seawater. The target resource materials have so far been lithium, magnesium, potassium, and uranium. However, only lithium has been focused on in the full-scale technological development for resource collection as part of a national strategy, and technologies for other metal resources have not yet been developed. For magnesium, the target of this investigation, Japan has been completely dependent on overseas suppliers (particularly from China, where the prices are low) for its supply of magnesium. It is urgently required for Japan to develop innovative technologies for collecting magnesium to become more self-sufficient in terms of magnesium supply. In the future, magnesium will become an essential material for use in key industries, such as the automobile, electric, and airplane industries, as well as a reducing metal in titanium production and a cathode material used in next-generation secondary cells. As a means of smelting magnesium, the thermal reduction method, currently adopted in China, can reduce the production cost but produces a huge amount of CO₂, which is considered to adversely affect the environment. Meanwhile, the Dow process, an electrolytic smelting method used to obtain magnesium in the USA, requires extremely expensive refinement processes including the sintering of limestone and the condensation of seawater. In the development of technologies for electro-winning magnesium, the reduction in environmental impact and power consumption should therefore be focused on. Previously, we collected salt from high-concentration salt water, a by-product of the desalination of seawater, and extracted magnesium chloride hexahydrate (MgCl₂·6H₂O) crystals from bittern, a filtrate, by low-temperature crystallization. We found that dehydrated magnesium chloride (MgCl₂), used as a raw material for electrolysis, can be extracted by adding ammonium chloride or introducing chlorine gas in the dehydration process. In molten salt electrolysis, it is also essential to develop electrodes with desirable properties such as high temperature stability, chemical resistance, mechanical strength, and conductivity. We successfully developed a diamond-coated electrode as a candidate electrode. In this paper, we report the results for the electro-winning of magnesium using the diamond-coated electrode and the evaluation of the properties of the extracted magnesium.