溶融塩セル反応による Ni, Co および W の析出*

沖 猛雄** 谷 川 純**

Takeo Oki and Jun Tanikawa: Deposition of Ni, Co and W by Molten Salt Cell Reaction. Metallic Co, Ni and W were obtained by the cell reaction of molten salts cell, $\text{Al}(-)/\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}/\text{MCl}_x\text{-NaCl-KCl}/\text{M}(+)$ (M: Co, Ni, W). Their overall cell reactions were:

Optimum conditions for metal deposition in this experiment were obtained as follows: $\text{NaCl}:\text{KCl}=1:1$ (mol ratio), reaction temperature = $770^\circ\sim 800^\circ\text{C}$, concentration of $\text{MCl}_x=1\sim 10$ mol% (for Co deposition), 5 mol% (for Ni deposition) and 3 mol% (for W deposition).

Under these conditions, current efficiencies of the cell reactions were 90~96% (for Co), 89% (for Ni) and 63% (for W), and the deposit metal contained a very small amount (about 30 ppm) of Al (used as reductant).

(Received October 28, 1968)

I. は じ め に

塩化物混合溶融塩中の金属塩化物 MCl_x ($\text{MCl}_x\text{-KCl-NaCl}$ 系) とアルミニウム (Al) との反応による金属の製錬に関して、金属として Ni, Co, Cr, Ta, Nb などについて研究^{(1)~(4)}してきたが、このとき Ni, Co, Cr などは反応の還元用ア

ルミニウムがなくなるまで、反応を完全に行なわせる場合は、アルミニウムの目的金属中への混入はほとんど問題とならないが、これらの反応中間段階や、これら以外の金属たとえば Mn, W や Mo⁽⁵⁾ などでは反応機構上、Al の目的金属への混入および合金化が起こる。本研究は、これまでの溶融塩中 Al 還元法による金属製錬の反応をよく検討解析し、総括反応としては同じである溶融塩セル反応として考え、このときアノライトとカソライトを分離してセル構成を行ない、このセルを短絡することによつて起こるセル反応を利用して目的金属をカソードに得ると同時に、この目的金属への Al の混入および合金化をさけようとするも

(5) 沖: 未発表。

** 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

* 昭和 42 年 11 月 18 日・電気化学協会第 1 回溶融塩化学討論会に一部発表 (横浜)

(1) 沖, 谷川, 沢本: 本誌, **28** (1964), 788.

(2) 沖, 谷川, 沢本: 電気化学, **33** (1965), 24.

(3) 沖, 谷川, 沢本: 電気化学, **33** (1965), 130.

(4) 沖, 谷川, 沢本: 日本鉱業会誌, **81** (1965), 244.

のである。本研究では目的金属として Ni, Co および W を取りあげて実験検討した。

アノライトとしては NaCl-KCl, KCl および NaCl を支持塩とした Al-AlCl₃ 系を使用し、カソードとしては同様に NaCl-KCl, KCl および NaCl を支持塩とした Ni-NiCl₂ 系, Co-CoCl₂ 系, W-WCl₆ 系を使用し、カソードとアノライトの分離方法としては種々の方法が考えられるが、本研究ではパイレックスガラスを隔膜として使用した。

溶融塩中におけるセル反応の総括反応は溶融塩中での金属塩化物のアルミニウムによる還元と同様で、各々

(MCl_x は溶融塩中の溶解 MCl_x を示す)

となり、このときの溶融塩セル構成はつぎのようになる。

(ここで M としては Ni, Co および W である)

このとき、溶融塩中の M や Al の存在形は MCl_y^{z-} (たとえば NiCl₄²⁻, CoCl₄²⁻, AlCl₄⁻ など), M^{z+} (たとえば Ni²⁺, Co²⁺, W⁶⁺, Al³⁺ など) など考えられるが、MCl_y^{z-} ⇌ M^{z+} + Cl⁻ (たとえば, NiCl₄²⁻ ⇌ Ni²⁺ + 4Cl⁻, CoCl₄²⁻ ⇌ Co²⁺ + 4Cl⁻, AlCl₄⁻ ⇌ Al³⁺ + 4Cl⁻ など) の平衡反応を考慮して、主にアノード反応としては Al → Al³⁺ + 3e, カソード反応としては M^{z+} + ze → M をとりあげて考えると、各電極電位はイオンの活量の標準状態として溶融純金属塩化物中の金属イオンをとると

$$E_{\text{Al}^{3+}} = E_{\text{Al}^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{3F} \ln a_{\text{Al}^{3+}}$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}} = E_{\text{Ni}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ni}^{2+}}$$

$$E_{\text{Co}^{2+}} = E_{\text{Co}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Co}^{2+}}$$

$$E_{\text{W}^{6+}} = E_{\text{W}^{6+}}^{\circ} + \frac{RT}{6F} \ln a_{\text{W}^{6+}}$$

となり、これらよりセルの開路電圧 $E_{\text{cell}}(\text{MCl}_x)$ は Al 極を基準としてそれぞれ

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}(\text{NiCl}_2) &= E_{\text{Ni}^{2+}} - E_{\text{Al}^{3+}} \\ &= (E_{\text{Ni}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Al}^{3+}}^{\circ}) + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{Ni}^{2+}}^3}{a_{\text{Al}^{3+}}^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}(\text{CoCl}_2) &= E_{\text{Co}^{2+}} - E_{\text{Al}^{3+}} \\ &= (E_{\text{Co}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Al}^{3+}}^{\circ}) + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{Co}^{2+}}^3}{a_{\text{Al}^{3+}}^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}(\text{WCl}_6) &= E_{\text{W}^{6+}} - E_{\text{Al}^{3+}} \\ &= (E_{\text{W}^{6+}}^{\circ} - E_{\text{Al}^{3+}}^{\circ}) + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{W}^{6+}}}{a_{\text{Al}^{3+}}^2} \end{aligned}$$

800°C を例にとつて考えると AlCl₃ の生成自由エネルギーは、800°C で $\Delta G_{\text{AlCl}_3}(800^\circ\text{C}) = -135, 280 \text{ cal}$ であるので標準理論分解電圧 ($E_{\text{AlCl}_3}^{\circ}$) は

$$E_{\text{AlCl}_3}^{\circ} = -\Delta G_{\text{AlCl}_3} / 3F = 1.975 \text{ V}$$

ここで標準理論分解電圧のとき、アノードでは 1 気圧の Cl₂ ガス雰囲気であると仮定できるから、塩素電極 (塩素 1 気圧-純 AlCl₃ 中の Cl⁻ 系) を基準にして考えると、標準アノード電極電位 $E_{\text{Al}^{3+}}^{\circ}$ は $E_{\text{Al}^{3+}}^{\circ} = -1.957 \text{ V}$ となる。同様にして $E_{\text{Ni}^{2+}}^{\circ} = -0.750$, $E_{\text{Co}^{2+}}^{\circ} = -0.930$, $E_{\text{W}^{6+}}^{\circ} = -0.073$ が得られる。またこの溶融塩セルを短絡して十分セル反応を行なわせしめてしまうと $E_{\text{cell}} = 0$ となるから、

$$E_{\text{Ni}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Al}^{3+}}^{\circ} = -\frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{Ni}^{2+}}^3}{a_{\text{Al}^{3+}}^2}$$

$$E_{\text{Co}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Al}^{3+}}^{\circ} = -\frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{Co}^{2+}}^3}{a_{\text{Al}^{3+}}^2}$$

$$E_{\text{W}^{6+}}^{\circ} - E_{\text{Al}^{3+}}^{\circ} = -\frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{W}^{6+}}}{a_{\text{Al}^{3+}}^2}$$

となり、ゆえに目的金属イオンと Al イオンの比は各々

$$\frac{a_{\text{Ni}^{2+}}^3}{a_{\text{Al}^{3+}}^2} = 9.38 \times 10^{-35}$$

$$\frac{a_{\text{Co}^{2+}}^3}{a_{\text{Al}^{3+}}^2} = 1.11 \times 10^{-29}$$

$$\frac{a_{\text{W}^{6+}}}{a_{\text{Al}^{3+}}^2} = 7.68 \times 10^{-54}$$

となり、ここで予備実験における 800°C での KCl-NaCl 中への AlCl₃ の活量がたとえ 1 にまでなつたとしても最終の M^{z+} 濃度は、

$$a_{\text{Ni}^{2+}} = 4.54 \times 10^{-12} (\text{モル分率}),$$

$$a_{\text{Co}^{2+}} = 2.23 \times 10^{-91} (\text{モル分率}),$$

$$a_{\text{W}^{6+}} = 7.68 \times 10^{-54} (\text{モル分率})$$

となるままで反応が進行すると考えられる。

II. 実験装置および実験方法

溶融塩セル構成については Fig. 1 に示す実験装置の内部ルツボにすでに十分脱水した NaCl, KCl の混合物を所定の組成にして入れ溶解する。この溶融塩の中にあらかじめ磁性ルツボに溶解したアルミニウムに電極棒 (磁性保護管にてシールした W 棒) をさし込んだまま入れ、固定しアノードとする。また別にあらかじめ乾燥し、アルゴンガス雰囲気にしてあるパイレックスガラスルツボ内に所定量の MCl_x と若干の NaCl-KCl 混合塩を混合して入れ、その上に所定量になるように KCl-NaCl 混合塩をよく脱水、乾燥された状態で、微細な粉末にして投入する。さらにアルゴンガス導入管を接続してアルゴン雰囲気にしておき、徐々に電気炉内に入れてゆくと、目的の組成の混合塩のカソードができるので、これをパイレックスルツボに入れたまま、アノードとカソードがこのパイレックスルツボで分けられるように構成される。このパイレックスルツボ中の目的カソード混合溶融塩中にカソード電極棒として W 棒をそう入してカソードとする。

電位測定については以上のように構成されたセルの開路電圧およびセル反応中の極間電位を電位差記録計 (横河製) で測定した。析出実験については銅電量計と電流計をシリ

ーズに入れて、アノードおよびカソードを結線し、所定時間セル反応を行なわしめる。所定時間後にパイレックス

値は同一濃度同一組成 (MCl_x) のときは、理論的 E° の傾向 ($E_{W^{6+}}^\circ > E_{Ni^{2+}}^\circ > E_{Co^{2+}}^\circ$) から容易に推定出来ることと一致

- ① Electric furnace ② Pylex glass
③ Cathode (W) ④ Anode (Al)
⑤ W bar ⑥ Fused salts
⑦ Coulometer ⑧ Thermocouple
⑨ To temp. controller ⑩ Insulator tube

Fig.1 Experimental apparatus

ツボをしずかに引き上げ放冷する。十分常温になったら、パイレックスツボ内に流水を静かに通しながら塩を溶解除去すると、カソード電極棒に析出金属が付着しているからこれを剥がし、水洗、アルコール洗滌後乾燥して析出金属試料とする。

III. 実験結果および考察

1. 開路電圧

800°C における構成熔融塩セルが示す開路電圧 (E_{cell}) は Table 1 の MCl_x 濃度による E_{cell} の変化および Table 2

Table 1 E_{cell} in NaCl : KCl = 1 : 1 at 800°C

Kind of metal chloride	$E_{cell}(NiCl_2)$	$E_{cell}(CoCl_2)$	$E_{cell}(WCl_6)$
Metal chloride conc. mol%			
1	1.02	0.72	1.36
3	1.06	0.78	1.56
5	1.16	0.84	1.70
10	1.24	0.90	—
30	1.44	1.11	—

の NaCl-KCl 混合塩の配合比の変化による E_{cell} の変化に示す。この開路電圧は理論的に推定出来る傾向と同じく、NaCl-KCl 混合塩の配合比が同一の場合には MCl_x の濃度が上昇するにつれて、 E_{cell} が高くなり、また NaCl-KCl 混合塩の配合比が変化しても MCl_x 濃度が等しければ、開路電圧はほとんど変化しないことがわかった。また E_{cell} の

Table 2 Influences of NaCl : on E_{cell} at 800°C

NaCl : KCl (mol ratio)	1 : 3	1 : 1	3 : 1
Kind of metal chloride			
1 mol% $CoCl_2$	0.73	0.72	0.71
1 mol% $NiCl_2$	1.03	1.02	1.03
1 mol% WCl_6	1.34	1.35	1.37

して $E_{cell}(WCl_6) > E_{cell}(NiCl_2) > E_{cell}(CoCl_2)$ の関係が得られる。このセルを短絡することによって生ずる初期電流は熔融塩の抵抗、パイレックスガラス隔膜の厚さ(抵抗)、分極抵抗などによって異なることが考えられるが、本実験ではパイレックスツボの厚さは 1 mm を機械的強度などの点を考慮して選んだが、得られた電流は 0.1~0.2 A であつた。ここでのパイレックスガラス隔膜の影響は大きいと考えられるので、実験装置を工夫してさらに薄い膜を使用出来るようにすると、または抵抗の少ないアノライトとカソライト分離方法を用いれば、さらに大きな電流をうることが期待されよう。このように構成セルの条件によって電流は若干異なるので、以後は収率とか収量で比較するより、電流効率なるもので各種条件の影響を検討したい。また温度による開路電圧の変化を 50 モル % WCl_6 の場合について記すと 1.56 (850°C), 1.49 (800°C), 1.50 (750°C), 1.50 (700°C) のごとく、この実験温度範囲ではほとんど変わらないとみてよい。

2. 反応温度と電流効率の関係

熔融塩セル反応において、温度は最も重要な要素になるが、同時に温度によって、パイレックスガラス隔膜の抵抗がかなり変化するし、またこの物理的強度も変化する事を考慮して、温度としては 700°, 750°, 800°, 850°C を選んで実験した。他の実験条件としては MCl_x 濃度については

Fig.2 Influences of temperature on current efficiency

CoCl₂ および NiCl₂ は 5, WCl₆ の場合には溶解度, 蒸発など考慮して 1 モル%を選び, NaCl : KCl は 1 : 1 で反応時間として比較のために 3 時間を選んだこの実験結果は Fig. 2 に示す。

電流効率は実験反応温度では Co > Ni > W の順に低下しているが, これはこれら塩化物の水和性に関係して, 水和性は Co < Ni < W の順に大きくなっているの, このために他の反応が起こりやすく電流効率が低下しているとも考えられる。とくに Co の場合は 800°~700°C で電流効率がよく 100% に近い値を示している。また Ni の場合は 800°C が最高で 89.8% を示しているが, W は電流効率は低く, 最高でも 800°C で 43.7% である。また析出状況については一般に低温では海綿状に生成するが, 温度が上昇するにつれて樹枝状, 板状と変化している。これは厳密には電流密度や塩組成に大きく影響されることはもちろんである。

これらのことを考え合わせて 770°~800°C を選んで実験を進めた。

3. MCl_x 濃度と電流効率

MCl_x 濃度もこのセル反応の電流効率に影響をおよぼすが, いま比較のために温度 800°C で NaCl : KCl = 1 : 1 モル比および反応時間として 3 hr をとり, MCl_x 濃度として 1, 3, 5, 10, 30 モル% をとり, WCl₆ のときは蒸発のことも考えて 1, 3, 5 モル% 三つのみで行なった。この実験の結果は Fig. 3 に示すとおりである。ここからわかること

Fig. 3 Influences of metal chloride concentration on current efficiency

は, ここでもその電流効率は各 MCl_x 濃度において Co > Ni > W の順に電流効率が下がることがみとめられる。

また各金属についての最高電流効率を示す MCl_x 濃度は Co のときは 1 モル% で 96%, Ni のときは 5 モル% で 89.0%, W のときは 3 モル% で 62.8% となっており, いずれの金属の場合にもそれぞれ 1~5 モル% で良好な電流

効率が得られるといえる。MCl_x の濃度による析出状況は一般的にみて濃度の低いとき (1%) は海綿状に近いが, 3~5% になつてくると海綿状から樹枝状へと変化し, さらに高くなると樹枝状, 板状となつている。

4. その他の条件について

NaCl : KCl 比も析出金属の状態や電流効率などに影響すると思われるが, 開路電圧は前にも述べたように, ほとんど変化ないので, 同一濃度では NaCl : KCl 比による, それぞれの活量はそれほど変化しないと考えてよい。NaCl : KCl 比の電流効率への影響をしらべてみると, ほとんど関係がないといつてよいほどである。ただ NaCl : KCl 比は析出金属の生成状態には若干影響をおよぼすといえる。とくに Ni, Co ではその影響がみられ, 1 モル% MCl_x 濃度ではみられないが, 3~5 モル% MCl_x 濃度のとき NaCl : KCl の KCl の割合が大きくなると樹枝状成分が多く, 10~30% MCl_x 濃度のときも KCl の割合が多くなると板状晶の割合が大きくなることがみられた。

また熔融塩セル反応によつて得られる析出金属は X 線分析の結果 Co は α Co および β Co の混合物であり, 析出 Ni および W はそれぞれ金属 Ni および金属 W の分析結果を示した。また純度については使用 MCl_x の純度にもよるが, いま MCl_x にはほとんどない Al のみを考えると, 化学分析結果から析出金属 Co は 31 ppm Al, (12 ppm Fe) を含み, 析出金属 Ni は 33 ppm Al, (26 ppm Fe) および析出金属 W は 80 ppm Al, (120 ppm Fe) を含むものが得られた。

IV. 総 括

(1) Al (-) | AlCl₃-NaCl-KCl || MCl_x-NaCl-KCl | M (W) (+) なるセル構成のセル反応により, カソードにほとんどアルミニウムを含まない金属を析出させることができた。なおこのセル反応の物質収支的な総括反応は

と示される。

(2) 本実験範囲での良好な析出条件としては, NaCl : KCl 比は 3 金属ともに 1 : 1 (モル比) が, また温度も 770°~800°C がともによい。その他の条件は, Co のときは CoCl₂ 濃度は 1~10 モル% でそれぞれ 90~96%, Ni のときは NiCl₂ 濃度 5 モル% で 89%, W のときは 3 モル% で 63% の電流効率が得られた。

(3) 析出金属は還元剤である Al をほとんど含まない金属が得られた。

終りに本実験に御協力下さった横井克己工学士, 早川清己工学士, 梶野弘工学士に感謝致します。