塩化物溶融塩系 Al-Cl₂ 化学電池における塩素ガスの還元反応挙動

近田 昭一*, 佐々木 健, 石川 達雄

Reduction Reaction of Chlorine Gas in an Al-Cl₂ Chemical Cell Composed of Molten Chloride Salts

Shoichi KONDA*, Takeshi SASAKI and Tatsuo ISHIKAWA

Received March 12, 1996 ; Accepted July 26, 1996

An aluminum-chlorine chemical cell for manufacturing aluminum chloride was proposed as one component process of an electrochemical cycle system for reproduction of aluminum from scrap aluminum. Graphite rods were used for the cathodes of the cell, and the performance for the reduction of chlorine was investigated in terms of the output characteristics of the cell by varying the lengths of the reaction zones and the positions of menisci through manipulation of the melt levels. The measurements were carried out in a mixture of 25 mol % MgCl₂-75 mol % NaCl and a NaCl-KCl equi-mol melt at 750°C. On the basis of dividing the inner resistance of the cell into the reaction resistance of chlorine reduction and the electric resistance of the melts, we found that the main depression of the cell voltage was caused by the reaction resistance, though the resistance decreased with the increase in the length of the reaction zones. In the course of a raise of the meniscus levels, output current and voltage increased, whereas during lowering of the meniscus levels the values decreased compared with those of the stagnant state. These suggest that thin melt layers with higher concentration of chlorine than the bulk are formed on the graphite surfaces near the menisci. The product of the reaction resistance and the reaction zone length was nearly constant, and this relation offers a guiding principle to design a new chemical cell.

1 緒 言

著者らは、将来、膨大な量が排出されるアルミニウムスクラップの純アルミニウムへの再生技術の一つとして、下記のようなプロセスから成る溶融塩系電気化学サイクル¹⁾を提案した。この電気化学サイクルは、Fig. 1の中の太枠で示したように、以下に示す3つのステップからなる。すなわち、

- ① アルミニウム・スクラップの塩素化による粗塩化アルミニウムの製造プロセス
- ② 昇華法を主体とした粗塩化アルミニウムの精製プロセス
- ③ 精製塩化アルミニウムを原料とした純アルミニウムの電解採取プロセス

ここで、①の塩化アルミニウム製造に際し、アルミニウムのアノード溶解反応、塩素ガスのカソード還元反応が

らなる塩化物溶融塩系化学電池を作動させるならば、その電力（例えば 1.5 V）を、③の電解採取時に必要な電力（約 2.3 V）の一部として利用することができる。さらに、溶融塩系化学電池に要する塩素ガスは、電解採取

Fig.1 Flow chart of an electrochemical cycle system for reproduction of pure aluminum from scrap aluminum.

北海道大学大学院工学研究科（〒060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目）Graduate School of Engineering, Hokkaido University (Kita-13, Nishi-8, Kitaku, Sapporo, 060, Japan)

Key Words: Al-Cl₂ Chemical Cell, Aluminum Chloride Formation, Chlorine Reduction Resistance, High Temperature Chloride Melt

時のアノード生成物として電気化学的にサイクルすることになる。これらのプロセスのうち、②および③については、当研究室における長年の開発研究²⁻⁵⁾により、それらの問題点を含め、実用化しうるまで実験的に検討され、解析されている。

本研究は、提案した溶融塩系電気化学サイクルのうち、①の AlCl_3 製造プロセスとして、 Al-Cl_2 化学電池の出力特性向上に関して実験的に検討したものである。なお、電池作動温度については、アルミニウムの融点 660°C を境に、固体溶解と融体溶解とがある。前者の低温溶融塩系におけるアルミニウム・アノードの溶解特性に関する研究はすでに多数行われているけれども⁶⁻⁸⁾、 Al-Cl_2 系二次電池ならびに塩素の還元反応については極めて少ない^{9,10)}。一方、 $700\sim 800^\circ\text{C}$ の高温域での Al-Cl_2 化学電池の研究、さらに、本研究のように塩化アルミニウムの製造を目的とした研究は、著者らの研究¹¹⁻¹³⁾を参考にして行われた北村らの論文^{14,15)}のみが公表されている。

Al-Cl_2 化学電池の性能を向上させるためには、炭素質電極面における Cl_2 のカソード還元反応を促進する必要がある。そこで、北村らは、グラファイト電極における溶融塩と塩素ガスとの気液界面、すなわちメニスカスをできるだけ長くするような電極構造を模索しながら電池の出力特性を実験的に検討している。しかし、メニスカスの単位長さ当たりの還元反応速度については、検討が十分なされていない。本論文においては、その定量的な知見を得るため、主にメニスカスの位置を上下に変動させた場合の電池出力特性の変化、および静止条件下の電池出力特性におけるメニスカスの長さ依存性について実験的に検討した。

2 実験方法

実験装置の概略図を Fig. 2 に示した。電池容器として、外径 72mm 、内径 66mm 、高さ約 300mm の透明石英製試験管を使用した。塩素電極は直径 10mm の円柱状のグラファイトであって、その円周側面部がメニスカス部となるように、塩素ガス導入フードの中心に設置した。塩素ガスは、市販ボンベから流量計を介して透明石英製の釣り鐘型フード内に供給した。なお、過剰の塩素ガスは、フード下端側面の切り込み部分から排出される。この切り込み部が溶融塩中にある場合には、バブリング状態で排出される。また、アルゴンガスを導入することにより液面レベルを変化させられるように、槽底部に石英製のガス溜タンクを設置した。このタンクへのガス流入速度と排出時期とを調節することにより、メニスカスの位置を上下に移動させうるので、塩素ガス還元反応のメニスカス上下動に伴う経時変化を追跡できる。

アルミニウム電極には通常の純アルミニウムを使用し、予めグラファイト製ルツボ内に溶融凝固させた後、電極

間距離約 1.5cm で、塩素電極に対向する位置に設置した。電池出力回路には、開閉スイッチと種々の固定抵抗を挿入し、一回の実験で種々の出力電流に対する電圧の関係が得られるようになっている。本報の前半における溶媒塩としては、予め電解精製した $25\text{mol}\%$ $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ 混合溶融塩を使用した。後半部では、予備電解精製操作を要しない NaCl-KCl 等モル混合溶融塩を用いた。なお、両溶媒塩における塩素電極ならびにアルミニウム電極の反応挙動は、電解採取の系においてほぼ同一である⁵⁾。電池容器内の溶融塩の温度は、 $750\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。実験時に排出される Cl_2 ガスおよび AlCl_3 蒸気は、アスピレーターにより吸引して、 10% NaOH 水溶液に吸収させた。

3 結果及び考察

3.1 電池出力特性の解析

まず、電池容器内で所定の溶融塩を調製した後、前述の釣り鐘型フード内に毎分約 80ml の割合で塩素ガスを導入し、アルミニウム電極と塩素電極との間の開回路電圧が定常値になったことを確認する。ここで、所定の固定抵抗を介した電池出力回路を5分間にわたり短絡し、その後開回路状態で5分間放置し、次いで、より小さい固定抵抗に切り替えて回路を短絡するという操作を順次繰り返し、出力電流ならびに電圧の経時変化を追跡する。Fig. 3 には、このようにして得られた電池出力特性の一例を示した。図に示すように、開回路電圧約 1.9V から外部回路を閉じると、初期の大きな出力電流は次第に減少して定常値に到り、それに対応して電圧も低下して定常値に到る。

なお、円柱状のグラファイト製塩素電極は、溶融塩中に部分浸漬状態にあるが、浸漬深さを大幅に変えても出

Fig. 2 Schematic diagram of an experimental cell.

力特性に変化が認められなかった。従って、塩素ガスの還元反応は、グラファイト電極の円周部側面に形成されるメニスカス部分でのみ進行するものと思われる。しかし、チャートに記録された電流と電圧は、いずれも小さく振動している。これは、供給した Cl_2 ガスのうち、過剰分がバブリング状態で排出する際、メニスカスの位置を上下に小さく変動させたためと思われる。そこで、ほぼ定常状態とみられる 3~5 分の間の平均値を採用した。このようにして得られた、定常的な電流 (I_T) と電圧 (V_B) の関係を Fig. 4 に示した。

図中の一点鎖線は、開回路電圧の値であって、電池の起電力に相当する。開回路電圧 (V_D) と定常的な出力電圧 (V_B) との差は、電解液抵抗 (R_M) 及び反応抵抗 (R_R) に基因する電圧降下からなるものとする。すなわち、

$$V_D - V_B = R_M \cdot I_T + R_R \cdot I_T \quad (1)$$

という関係で表現できる。この式 (1) における右辺第一項の $R_M \cdot I_T$ は、第二項の $R_R \cdot I_T$ に比べ、電池回路の開放に際し極めて速い応答を示すものと考えられる。そこで、高速波形記憶装置により $R_M \cdot I_T$ の値を測定し、 $R_R \cdot I_T$ と分離して評価することにした。すなわち、サンプリングタイム $12.5 \mu\text{s}$ で定常電流切断直後の電圧過渡特性を追跡した。測定結果の一例として、定常出力電流 0.23 A の場合、出力回路を開放した直後の電圧変化を Fig. 5 に示す。図から明らかなように、電池電圧 (V_B) は、出力回路を開放すると同時に急激な変化を示し、その後徐々に開回路電圧 (V_D) へと回復する。 V_B からのこの急激な電圧変化を溶抵抗による電圧降下分として、Fig. 4 中に $\times$ 印で示した。種々の定常出力電流に対して得られた $\times$ 印の各点は、よい直線関係 (測定誤差 ± 2

%以下) を満たし、その傾斜が電解液抵抗 (R_M) に相当する。このように、電圧降下のうち R_M の寄与分が判明するので、式 (1) により R_R による電圧降下分を見積もることができる。電池性能の向上を計るということは、この反応抵抗 (R_R) の低減をはかることに他ならない。

本研究で対象としている溶融塩系化学電池においては、供給された塩素ガスが、グラファイト電極上の気・液界面 (メニスカス部) で還元されて塩化物イオンとなるカソード反応 ($\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$) と、対極でアルミニウムが溶出するアノード反応 ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e$) とからなり、最終的には塩化アルミニウムが生成する。反応抵抗は、これら二つの反応の進行に伴って生ずる。

どちらの反応が反応抵抗に大きく寄与するかを判定するため、電池内にアルミニウム照合電極を別個挿入して、両者の分極挙動を調べた北村らの研究¹⁴⁾によれば、溶融アルミニウムのアノード溶解反応に関わる反応抵抗は、極めて小さい。従って、以後の実験的検討においては、

Fig. 4 Output characteristics of an $\text{Al}-\text{Cl}_2$ chemical cell.

Fig. 3 Time variations of output current and voltage at various resistances of an external circuit.

Fig. 5 Transient behavior of cell voltage at switching off the external circuit.

塩素ガスのカソード還元反応における反応抵抗の低減にその主眼を置いた。

塩素電極における反応抵抗には、以下に記すような種々の過程が関与する。

- (a) 塩素ガスの溶融塩中への溶解
- (b) 溶解した塩素ガスのイオン化反応場への移動
- (c) 塩素ガスのイオン化
- (d) 塩化物イオンの反応場から沖合への移動

上記のいずれの過程が律速すると、Fig. 4 に示すように、出力電流の大きさに関せず一定の反応抵抗 (R_R) が観測しうのかを考察してみる。比較的低温で希薄な水溶液系の電解反応の場合と異なり、高温の溶融塩系の電池反応においては、(b) の過程で供給された反応物質量に応じて自発的に進行する (c) の過程が律速する場合、出力電流値の如何に関せず一定の R_R を示すことはあり得ない。一方、(b) および (d) の過程を促進させる目的で溶融塩に流動を与えたところ、逆に反応抵抗が大きくなることを経験した。移動過程を伴う (b) および (d) は、いずれも流動により促進されることを考慮すると、残る (a) の過程が重要な役割を果たしていることになり、メニスカス部における (a) および (b) の過程を詳細に検討する端緒になった。ここで、(a) と (b) の過程を厳密に区別することは困難である。なぜならば、出力電流の値に対応して溶存塩素が定量的に消費されるからである。そこで、一つの反応抵抗 (R_R) として取り扱うことにした。

3.2 反応抵抗に及ぼすメニスカス位置上下変動の影響

前述したように、過剰 Cl_2 ガスの排出に際し、メニスカス部の浴レベルが微小に上下に変動するのに対応して、出力電流、電圧ともに変動するのが観察された。そこで、電池容器の底部に配置した浴レベル可変タンクを用い、所定の時間毎にメニスカスの位置を大きく上下させ、この変動による電流、電圧の変化をくわしく解析することにした。

メニスカスの位置の上下動サイクルに伴う電池出力特性変化の一例を Fig. 6 に示す。すなわち、まず前記のタンクにアルゴンガスを 20 秒間一定割合で導入して、浴レベルを 10 mm 上昇させる。次いで、ガスを急激に排出して初期のレベルに戻し、40 秒間放置する。再びガス導入を開始するという操作を繰り返した際に得られた、電流および電圧の経時変化である。図からわかるように、メニスカスの位置の上昇に際し、出力電流、電圧ともに上昇し続ける。一方、レベルを急激に下降させると、一度急速に最低値まで低下した後、徐々に静止状態の定常値に戻るといったサイクルを規則的に繰り返している。

このメニスカスの位置の上下動サイクルに伴う電池出力特性の変化をより明らかにするため、出力電流、電圧の定常値 (M)、最高到達値 (H) 及び最小値 (L) そ

れぞれにつき、Fig. 4 の電池出力特性のように、開回路電圧との間を直線で結び表示したものが Fig. 7 である。一定電圧における出力電流の値を比較してみると、最高到達値で定常値の約 33% 増、最小値は約 45% 減になっている。

Fig. 8 は、これらの結果を理解するため考察した反応界面のモデル図である。ここで、メニスカスの位置を上下に変動させつつある場合の、塩素還元反応に参与する電極表面に注目する。図に示したように、グラファイト電極面には、かなり上方まで濡れ上がっている溶融塩

Fig. 6 Time variations of cell voltage (middle) and current (bottom) for periodical changes of the melt level.

Fig. 7 Relations between current and voltage for sawtooth movements of the melt level. Relation (M) was obtained under the initial stagnant condition. Relation (H) was for upward movements and relation (L) was for downward movements.

薄膜層が存在する。この薄膜層のうち、反応部位から離れた部分では、溶存塩素が消費されることなく常に塩素ガスと接触しているため、高濃度に維持されている。メニスカスの位置を上昇させた場合、この高濃度層が順次反応部位になるので、塩素ガスとの接触時間の長い、すなわち上部位置にある薄膜層ほど高濃度にあり、出力電流、電圧ともに最高到達値 (H) まで上昇し続ける。一方、急激にメニスカスの位置を下降させた場合には、電極表面に新たに形成される熔融塩薄膜層が、直ちに塩素還元反応部位となるので、出力特性は一旦、最小値 (L) まで低下する。次いで、メニスカスの位置が変化しなくなると、反応部位での塩素消費と気相からの供給がバランスして、定常値の (M) に回復すると理解できる。これらの反応挙動を総合すると、沖合い熔融塩中への溶存塩素の移動過程は、薄膜層内へのそれに比べて極めて遅いといえる。

ここで、メニスカス部熔融塩薄膜層内への Cl_2 ガスの溶解速度ならびに飽和濃度¹⁶⁾の詳細は明らかではない。しかし、拡散支配の溶液内電極反応の場合とは異なり、反応物質の供給促進を目的とした熔融塩浴の流動攪拌は、熔融塩薄膜層自身の更新を伴うので、行わない方がよいということになる。なお、以上述べた短時間の測定では問題にならなかったけれども、静止状態のメニスカス部において電池反応を長時間進行させた場合には、反応生成物の蓄積による影響を考慮する必要があるだろう。このような観点から、反応界面の Cl_2 を高濃度に維持し、反応部位を常に更新しようような電極構造を持つ電池を新たに開発することができれば、より高性能化が期待できる。

3.3 反応抵抗に及ぼすメニスカス長さの影響

これまで述べてきたように、 $\text{Al}-\text{Cl}_2$ 熔融塩系化学電池の出力特性を改善するためには、反応抵抗 (R_R) による電圧降下 ($R_R \cdot I_T$) を出来る限り低減することが

必要である。その低減策に関して、電極形状の改善¹²⁾、塩素ガス還元反応界面の検討など、種々の実験的検討を行ってきたけれども、メニスカスの長さに注目すると、それが長いほど反応抵抗 (R_R) の値が小さくなる^{11~13)}。そこで、メニスカスの長さや反応抵抗値との間には如何なる定量的関係があるのかを、実験的に検討することにした。

そのために、前述同様の円柱状グラファイトの直径を 10mm, 15mm, 20mm と変化させた塩素電極を用いた。すなわち、熔融塩中に部分浸漬した電極側面のメニスカスの長さを規則的に変化させようとしたものである。本実験には、溶媒塩として $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 等モル混合熔融塩を使用した。測定は静止条件下で行い、切り替えスイッチと電池出力回路に挿入した種々の固定抵抗を介して、出力電流に対する電池電圧の関係を測定した。

Fig. 9 は、測定された電圧降下から浴抵抗による電圧降下分を差し引いて、反応抵抗による電圧降下 ($R_R \cdot I_T$) と出力電流 (I_T) との関係をプロットしたものである。電極の直径、すなわち、メニスカスの長さが異なる電極それぞれについて、よい直線関係が認められ、その傾きから算出できる反応抵抗の値 (R_R) は、メニスカスの長さが長くなるほど小さくなる。次いで、Fig. 10 には、出力電流をメニスカスの長さで割った値 (I_T/ℓ)、すなわち、単位長さあたりの出力電流値と反応抵抗による電圧降下 ($R_R \cdot I_T$) との関係を示した。図から明らかのように、メニスカスの長さが異なる全てのデータが、ほぼ同一の直線上にある。この直線の傾きは $R_R \cdot \ell$ に相当するので、 $R_R \cdot \ell$ という値が、メニスカスの長さに関せず一定 (本実験条件下では約 $6.7 \Omega \cdot \text{cm}$) になるということが結論できる。

ここで、反応抵抗 (R_R) とメニスカスの長さ (ℓ) との積が一定になるという関係を考察する。Fig. 9 の直線関係から、反応抵抗 R_R はいわゆる線型抵抗である

Fig. 8 Schematic diagrams of chlorine reduction zones during upward (top) and downward (bottom) movements of the melts.

Fig. 9 Relations between voltage drops owing to reaction resistance and cell currents obtained for various meniscus lengths in a $\text{NaCl}-\text{KCl}$ equi-mol melt containing 1.5 mol % AlCl_3 .

ので、式(2)のような一般式で表現することができる。

$$R_R = \gamma_R \cdot L/S \quad (2)$$

式(2)中の γ_R は、メニスカス部の熔融塩薄膜の比抵抗とし、測定中はほぼ一定と仮定できる。 L はメニスカス部の有効電導距離、 S はメニスカス部における有効電導断面面積である。

Fig. 11は、当面のメニスカス部分を拡大して模式的に示したものである。この図において、式(2)の有効電導断面面積 S は、メニスカスの長さ ℓ と、熔融塩薄膜の平均膜厚 w との積に近似させることができる。また、有効電導距離 L は、沖合いの浴面レベルを基準として、メニスカス部熔融塩薄膜中で平均膜厚 w を与える位置までの高さ、すなわち平均濡れ高さ h に相当するものとする。従って、式(2)は以下のように表すことができる。

$$R_R = \gamma_R \cdot h / (\ell \cdot w) \quad (3)$$

式(3)から、反応抵抗(R_R)とメニスカスの長さ(ℓ)との積は、次式のように表現できる。

$$R_R \cdot \ell = \gamma_R \cdot h / w \quad (4)$$

ここで、メニスカス部熔融塩薄膜の比抵抗 γ_R の値は、容易に確定できないけれども、温度ならびに熔融塩の組成に依存する。また、平均濡れ高さ h および平均膜厚

Fig. 10 Relations between voltage drops owing to reaction resistance and output currents normalized by meniscus lengths.

Fig. 11 Schematic diagram of a meniscus at an electrode surface in a melt.

w は、温度、熔融塩組成ばかりでなく、電極材料とその表面状態にも依存するものである。しかし、これらのいずれも同一の実験条件下ではほぼ一定とみなすことができる。結果として、式(4)で示したように、 $R_R \cdot \ell$ が一定という実験結果が得られたものと理解できる。

反応抵抗(R_R)とメニスカスの長さ(ℓ)との積が一定になるというFig. 10の実験事実は、非常に重要な知見といえる。何故ならば、電池のスケール・アップに際し、任意のメニスカス長さ(ℓ)の設計値に対して、電極間の電解浴抵抗(R_M)を仮定すれば、具体的に反応抵抗(R_R)の値を推定することが出来るので、所定の電圧における出力電流の値を見積もることが出来るからである。

4 結 論

アルミニウム・スクラップを純Alに再生するために、熔融塩電気化学サイクルを $AlCl_3$ 製造プロセスとして位置づけた、 $Al-Cl_2$ 熔融塩系化学電池の性能向上に関して種々実験的に検討した。この電池の出力特性を解析する際、開回路電圧(V_D)からの電圧降下を、電解浴抵抗(R_M)による部分と反応抵抗(R_R)による部分とに区別して評価した。

(1) 電解浴の抵抗(R_M)の値を、定常状態に達した出力電流の切断直後における電圧変化の過渡特性から決定することができた。その結果、反応抵抗(R_R)による部分を見積もることができた。

(2) 反応抵抗による電圧降下分を、直径の種々異なるグラファイト電極について実験的に評価した結果、反応抵抗(R_R)とメニスカスの長さ(ℓ)との積が、メニスカスの長さに関せずほぼ一定であるという関係が得られた。この関係を用いれば、任意にスケール・アップした電池の性能を予想することが可能である。

(3) メニスカスの位置を大きく規則的に上下させ、この間における出力電流、電圧の変化を追跡した結果、出力電流、電圧ともにメニスカス上昇時には大幅に上昇し、下降時には減少することが判明した。これらの挙動を説明するため、溶存塩素に着目したメニスカス部の熔融塩薄膜層モデルを提案した。

本研究の遂行にあたって、平成4年度～6年度の3年間にわたり、文部省科学研究費補助金(一般研究(B))の交付を受けた。また、北海道ソーダ株式会社より塩素ガスを御提供いただいた。謹んで謝意を表する次第である。

文 献

- 1) 石川達雄, 第21回熔融塩化学討論会要旨集, 27 (1989).
- 2) 石川達雄, 近田昭一, 電気化学, 51, 199 (1983).
- 3) T. Ishikawa and S. Konda, Proc. 1st Int. Sympo.

- Molten Salt Chem. and Tech., 5 (1983).
- 4) T. Ishikawa, S. Konda and T. Narita, Proc. 6th Int. Sympo. Molten Salts, **PV 87-7**, 734 (1987).
 - 5) 石川達雄, 近田昭一, 成田敏夫, 溶融塩, **31**, 61 (1988).
 - 6) 佐藤忠夫, 石川達雄, 緑川林造, 電気化学, **41**, 446 (1973).
 - 7) B. C. Knutz, H. A. Hjuter, R. W. Berg and N. J. Bjerrum, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3374 (1993).
 - 8) B. C. Knutz, R. W. Berg, H. A. Hjuter and N. J. Bjerrum, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3380 (1993).
 - 9) P. R. Gifford and J. B. Palmisano, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 650 (1988).
 - 10) F. Lantelme, H. Alexopoulos, D. Devilliers and M. Chemla, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1665 (1991).
 - 11) T. Ishikawa, T. Narita and S. Konda, Proc. 3rd Japan-China Bilateral Conf. Molten Salt Chem. and Tech., 63 (1988).
 - 12) T. Ishikawa, T. Narita and S. Konda, Proc. 8th Int. Sympo. Molten Salts, **PV 92-16**, 174 (1992).
 - 13) T. Ishikawa, T. Sasaki and S. Konda, 北海道大学工学部研究報告, **162**, 255 (1992).
 - 14) 北村寿宏, 柴田 清, 榛原照男, 坂下雅雄, 電気化学, **63**, 412 (1995).
 - 15) 北村寿宏, 柴田 清, 榛原照男, 坂下雅雄, 電気化学, **64**, 32 (1996).
 - 16) 伊藤勝久, 住友軽金属技報, **29-3**, 60 (1988).
- ~~~~~