



Title	塩化アルミニウム含有塩化物溶融塩におけるアルミニウムの電析形態ならびにその評価法
Author(s)	近田, 昭一; Konda, Shoichi; 松田, 隆明 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 162, 265-272
Issue Date	1993-01-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42351
Type	departmental bulletin paper
File Information	162_265-272.pdf



塩化アルミニウム含有塩化物溶融塩におけるアルミニウムの 電析形態ならびにその評価法

近田 昭一* 松田 隆明** 石川 達雄*

(平成4年9月18日受理)

Electrodeposition Forms of Solid Aluminum and Estimation of their Smoothness in Low-Temperature Chloride Melts containing AlCl_3 .

Shoichi KONDA, Takaaki MATSUDA, Tatsuo ISHIKAWA

(Received September 18, 1992)

Abstract

This report is concerned with the morphology of solid aluminum electrodeposited in chloride melts containing AlCl_3 of over 50 mol% at 200 °C. The rotation of electrodes has a leveling effect on such deposits, especially at linear velocities over 0.5 m/sec, and compact polycrystalline aluminum is more easily formed in melts with AlCl_3 concentrations of over 55 mol%. The ratio of the quantity of electricity for deposition (Q_c) to dissolution (Q_a) of the aluminum on a nickel electrode is a criterion for the smoothness of the deposits.

1. 緒 言

塩化アルミニウムを50mol%以上含む塩化物系混合溶融塩における、アルミニウムの電解採取、および、電解精製は、比較的低温で操業できるため、従来から多くの実験的研究が行われている。しかしながら、これらの系から得られる固体アルミニウムは、平滑な電析形態を取りにくいところに問題があった。

最近、常温型溶融塩を用いた純Alのメッキ技術¹⁾、および、上記の溶融塩系におけるAl-Mn合金メッキ技術²⁾が提案され、平滑な電析物の得られることが報告されている。これらはいずれも、鉄鋼材料等への耐食性表面処理の立場から開発されたものである。

これに対して、本研究は、上記の低温溶融塩における電解精製により、スクラップ・アルミニウムから高純度の固体アルミニウムを得ることを最終目的として、まず、回転カソード法を採用して電析形態の改善を試みたものである。すなわち、種々の速度でカソードを回転させる³⁾流動条件下において、電析形態が如何に変化するかについて実験的に検討したものである。

2. 実験方法

実験装置全体の概略図を図1に示す。電解槽は、直径90mm、高さ300mmのパイレックスガラ

* 金属工学科 金属工学第五講座

** 住友金属工業(株)

ス製であって、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 二元系混合熔融塩約600gが入る。 AlCl_3 を52~56mol%含む熔融塩は、予め高純度 Al 金属片により十分に置換精製処理をしたものである。実験温度は200°Cとした。

カソードの材質は、高純度 Al または Ni であって、直径20mm、高さ5 mm(表面積約3 cm²)の円筒状側面のみが電極機能面となるよう、電解槽中心部に設置したステンレス鋼製の回転軸に上下のテフロンブロックにより固定した。なお、回転軸の上端にある水銀プールを介して導線を取り付けた。一方、対極は、側面に観察窓をあけた円筒状の高純度 Al(直径60mm、高さ100mm)であって、カソード面を取り囲むように同心円状に配置し、電流分布が均一になるように配慮した。また、カソードを熔融塩から取り出すことなくアルミニウムの電析形態を観察できるように、電気炉の側面にも対極と同位置に観察用窓を付した。

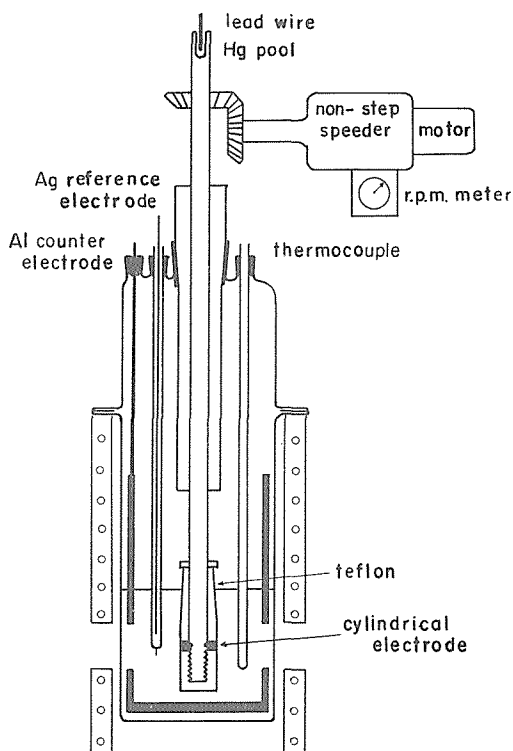


図1 実験装置の概略図

電析実験に際しては、無段変速機とモーターにより、カソードを種々の速度(0~1225RPM.)で回転し、Ag/AgCl 照合電極³⁾に対する、種々の一定電位での電析形態を比較検討した。また、所謂アノディック・ストリッピング法により、電析形態のその場評価を試みた。

3. 実験結果及び考察

3.1 Al 電極の平衡電位及びカソード分極特性に及ぼす AlCl_3 濃度の影響

図2は、 $\text{AlCl}_3\text{-53mol\%}$ の場合につき、電析初期における Al カソードの分極特性とその回転数依存性を示したものである。図の縦軸は、初期の電極面積に対する見かけの電流密度、横軸は、Ag 照合電極に対する電位である。図から明らかなように、Al 電極の平衡電位から約-1.3V までの電位域においては、拡散限界電流の様相を示し、その値は、カソード回転数に対応して増大す

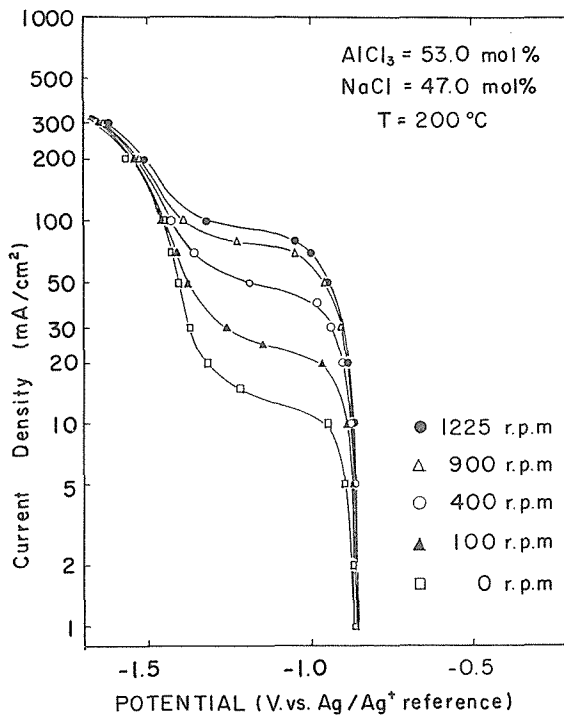


図2 分極曲線の電極回転数依存性

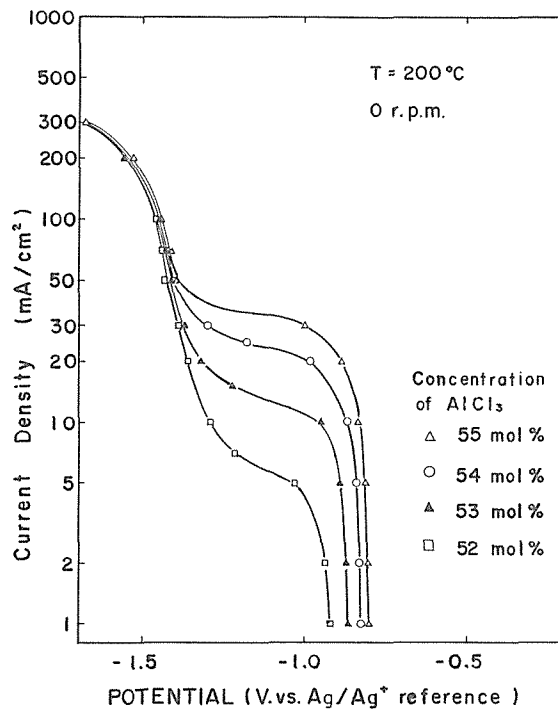


図3 分極曲線の AlCl_3 濃度依存性

る。一方、これより卑な電位域では、回転数依存性を殆ど示さない。以前明らかにしたように、 -1.3V より卑な電位域では、最初にNaが電析し、それと AlCl_4^- との置換反応によりAlが析出する、所謂間接電析域である⁴⁾。

また、図3は、静止条件下で得られたカソード分極曲線の AlCl_3 濃度依存性である。Al電極の平衡電位は、 AlCl_3 濃度の増加につれて貴な値となる。一方、Na電析の始まる電位は殆ど変化しない。従って、 AlCl_3 濃度が増すにつれて、直接電析域が広がると共に、この電位域における限界電流値も順次増大している。本熔融塩系においては、 AlCl_3 濃度の増加と共に、以下に示す反応式に対応して、 AlCl_4^- の一部が Al_2Cl_7^- へと変化する⁵⁾。直接電析域においては、この Al_2Cl_7^- がカソード反応に関与し、その拡散過程が重要であると理解できる⁴⁾。



3.2 電析物の形態観察

写真1は、カソードにNi電極を用い、種々の一定電位、静止条件下で150クーロン(約 $50\text{C}/\text{cm}^2$)の通電後における電析形態を示したものである。直接電析域、 -0.9V における細針状形態から、 -1.0V ではより幅の広い形となる。さらに、 -1.1V では、密な細かい形状へと変化している。一方、 -1.4V の間接電析域においては、熔融状態の電析Naが浮上するために、電極面の上半分にガルバニー置換したAlの微粉状形態として認められる。

写真2は、直接電析域、 -1.1V における電析形態の回転数依存性を示したものである。静止条件下の樹枝状電析物は、電極回転数の増大につれて次第に変化し、特に、400 RPM.以上の回転数では、十分緻密な形態になる様子がわかる。一方、写真3は、間接電析域、 -1.4V において同様に電析させた際の、電極回転数依存性を示したものである。静止条件下における間接電析特有の微粉状析出物は、100RPM.において電極全面に広がり、400RPM.ではやや密に、1225RPM.ではかなり緻密になって、直接電析域のものとはほとんど区別出来なくなる。

これらの観察結果から明らかのように、カソードを回転させることは、電析形態を大きく変化させ、より緻密な電析物が得られる。特に、間接電析域においてその効果は顕著である。これら電析物の体積を写真画像から推定してみると、通常の平滑電着の場合に比較して数百倍の値になる。しかし、回転数の大なる場合には、静止条件下のそれに比べ約 $1/3$ 程度になり、電析物の浴中浮遊懸濁状態から容易に沈降採集しうるようになるので、取り扱い上大幅に改善されることが明らかになった。

3.3 アノード溶解特性による電析物形態の評価

本熔融塩系は、空気中の水分と容易に反応する塩化アルミニウムを多量に含む系である。従って、Al電析物の形態観察は、熔融塩中においてのみ可能であって、その評価も極めて定性的にならざるを得ない難点があった。この点を克服するため、電析物のアノード溶解特性を調べ、その溶出に要する電気量の大小から電析形態の良否を検討することを試みた。なお、その際の下地電極としては、溶出完了の終点が判別できるようなものを用いなければならない。すなわち、Al電極では不可能であって、本研究では、Ni電極を使用した。

上述のような電析形態の電気化学的評価のための実験操作を、図式的に図4に示す。図の上部左側にはカソード電析時の、右側にはアノード溶解時の電位変化を示す。また、図の下部には、それぞれに対応した電流密度変化を示した。横軸は電解経過時間である。図に示すように、 -1.1V ,

AlCl₃ = 54.0 mol % Ni electrode
 NaCl = 46.0 mol %
 T = 200 °C
 0 r.p.m.
 Q_c = 150 coulomb

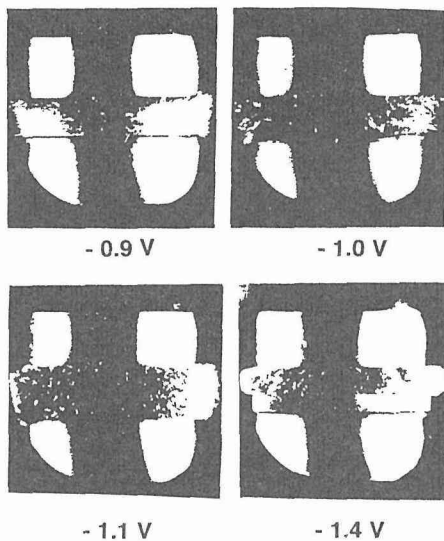


写真1 電解電位の違いによる電析形態の変化

AlCl₃ = 54.0 mol % Ni electrode
 NaCl = 46.0 mol %
 T = 200 °C
 Potentiostatic -1.1V
 Q_c = 150 coulomb

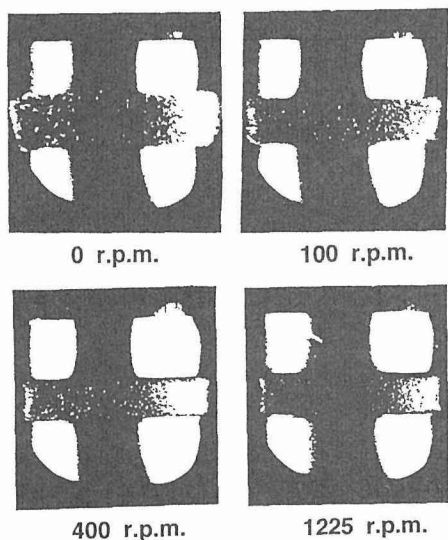


写真2 直接電析域の電析形態に対する電極回転の効果

AlCl₃ = 54.0 mol % Ni electrode
 NaCl = 46.0 mol %
 T = 200 °C
 Potentiostatic -1.4V
 Q_c = 150 coulomb

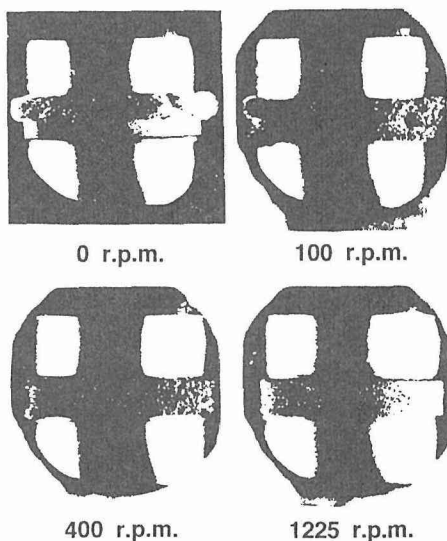


写真3 間接電析域の電析形態に対する電極回転の効果

900RPM. の条件で定電位電析させると、下部左側に示すように、電極表面積の増大に伴い時間と共に見かけのカソード電流密度は増大して行く。電気量が $50\text{C}/\text{cm}^2$ になった時点で電析を中断すると、この時点までに通電したカソード電気量 Q_c が算出できる。

電極電位が、溶融塩中の AlCl_3 濃度に対応した平衡電位 (E_{Al}) に到達した後、下部右側に示すように、静止条件下で一定のアノード電流 ($200\text{mA}/\text{cm}^2$) を通電して、電析した Al を電気化学的に溶解させる。その際、上部右側に示したように、電極電位は徐々に貴な方向に移行し、電析 Al の溶解終了とともに急激に変化する。この電位急変までに要したアノード電気量 Q_a と、電析に要したカソード電気量 Q_c との比を、アノード溶出効率 $\eta (Q_a/Q_c)$ と定義して、電析物の粗密の程度を評価した。

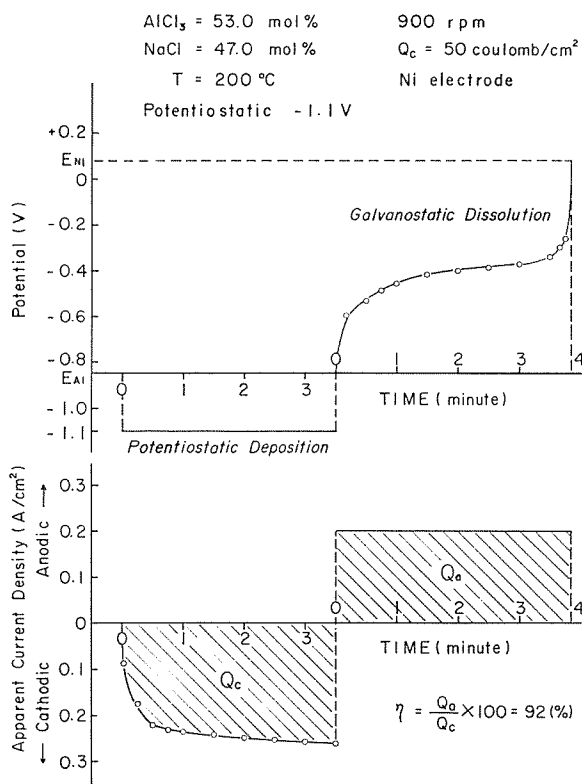


図4 アノードティック・ストリッピング法の模式図

即ち、 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ の比較的高い電流密度でアノード溶解させると、電析形態が粗の場合には、電析物の一部が結果として溶融塩中に離散することになり、 Q_a が小さな値となる。一方、密な電析形態の場合には、その大部分がアノード溶解に関与するため、 Q_a の値が大きくなる。

図5は、電析電位 -1.1V 、カソード析出電気量 $Q_c = 150$ クーロンで得られた電析物のアノード溶出効率 $\eta (\%)$ の AlCl_3 濃度依存性を、種々の電極回転数について整理したものである。図から明らかのように、アノード溶出効率 η の値は、溶融塩中 AlCl_3 濃度とともに上昇する傾向が認められるけれども、電極回転の影響が極めて大である。すなわち、いずれの AlCl_3 濃度においても、400 RPM 以上の回転数では90%以上の値が得られる。これは、前節で述べたように、流動条件下において電析形態がより緻密になるという観察結果と極めて良く対応している。なお、 AlCl_3 濃度

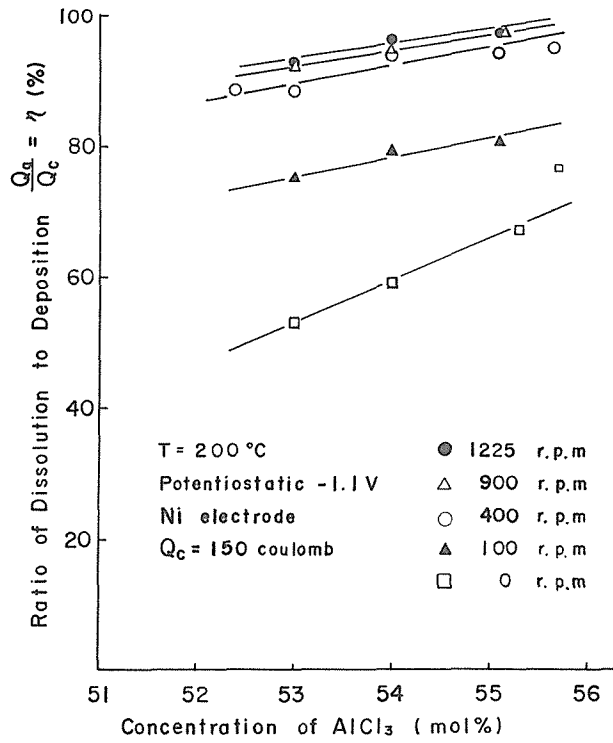


図5 溶出効率 η の電極回転数及び AlCl_3 濃度依存性

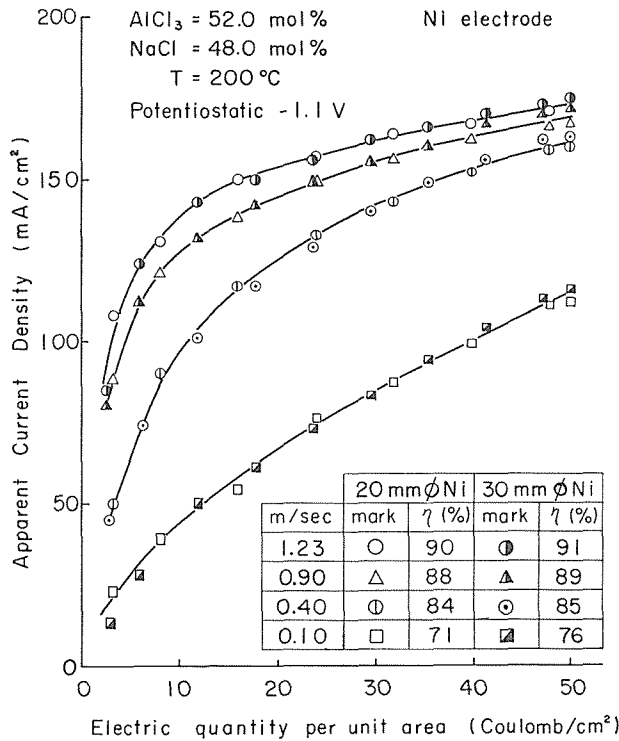


図6 直径の異なる二種類の電極による電流密度と η の同一線速度における比較

の増大とともにアノード溶出効率が增大することから、カソード表面に供給される Al_2Cl_7^- イオンの大小が Al の電析形態に大きく影響しているといえる。

3.4 電極面線速度の効果

これまで用いてきた直径20mmの電極に対して、1.5倍の直径を持つ30mmの電極を用い、電極の回転数を2/3に減少（例えば900RPM. に対しては600RPM.）させて、同一の線速度のもとで比較する実験を行った。図6にその結果を示す。カソード電流密度の経時変化は、両電極ともほぼ一致した経過をたどっている。従って、カソードにおける核生成速度、及び、有効表面積変化等を支配する因子は電極面線速度であって、電極回転数そのものではないことを示している。また、図中の表に示したように、電極直径の大小にかかわらず、 η の値は、線速度のみに依存しており、その大幅な増大をもたらす臨界の線速度が、約0.5m/sec 付近にあるものと思われる。

4. 結 論

アルミニウムの固体電解精製法に関する基礎的研究として、塩化アルミニウム～塩化ナトリウム混合熔融塩中で、カソード電極を種々の速度で回転し、電析形態の違いを肉眼観察及び電気化学的手法により比較検討した結果、以下のような結論を得た。

- 1) カソード電極を回転させることにより、直接電析域における樹枝状電析物、及び、間接電析域における微粉状電析物のいずれの結晶成長も抑制され、より緻密な電析物が得られる。
- 2) カソード析出電気量とアノード溶出電気量を比較する所謂アノーディック・ストリップング法は、カソードを浴中から取り出すことなく、電析物の粗密の評価をする際に有効である。
- 3) 52～56mol%の範囲で塩化アルミニウム濃度を変化させた結果、濃度の高い場合の方が、良好な電析物が得られる。
- 4) 電極の直径を変化させた実験結果から、電析形態の改善効果は、電極回転数ではなく熔融塩の流動条件、即ち、電極面線速度依存性として整理することができる。

参 考 文 献

- (1) 高橋節子，他：表面技術，4，(1989)，p. 42
- (2) 渋谷敦義，他：熔融塩，2，(1990)，p. 129
- (3) 佐藤忠夫，安中弘行，石川達雄，緑川林造：電気化学，41，(1973)，p. 713
- (4) 佐藤忠夫，石川達雄，緑川林造：電気化学，41，(1973)，p. 446
- (5) 佐藤忠夫，石川達雄，緑川林造：電気化学，41，(1973)，p. 123