

課題番号：2006A0213 (XAFS) 2006A0183 (イメージング)

課題名：放射光による熔融塩中電気化学反応の可視化技術の開発

実験責任者所属機関及び氏名：株式会社 東芝 川辺 晃寛

使用ビームライン：BL01B1 (XAFS) BL19B2 (イメージング)

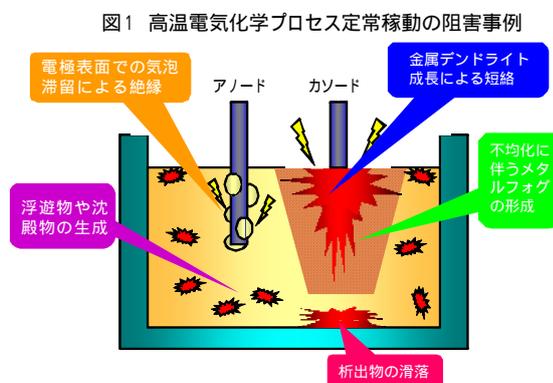
## 1. 緒言

熔融塩電解法は酸化還元電位の卑な元素を析出させることができる利点があり、これまでアルミニウムやナトリウムの電解還元プロセスで実用化が達成されてきた。現在希土類やアルカリ土類金属などの化学的に活性な金属を表面に析出させることによる機能性材料合成、また使用済み核燃料再処理プロセス開発への様々な工学的応用が試みられているが、

それらの実用化を妨げる原因として、構造容器との共存性を系統的に評価し、特殊用途材料を開発せねばならないことと、可視光を透過しない容器を実プロセスで用いることが多いために、実際に電解槽中で起こっている事象を外から観察することが出来ないことが挙げられる。熔融塩電解プロセス稼動中に起こり得る様々な障害事象は図1に示したとおりであるが、安定に電解プロセスを操業するためには、可視光を透過しない容器の外

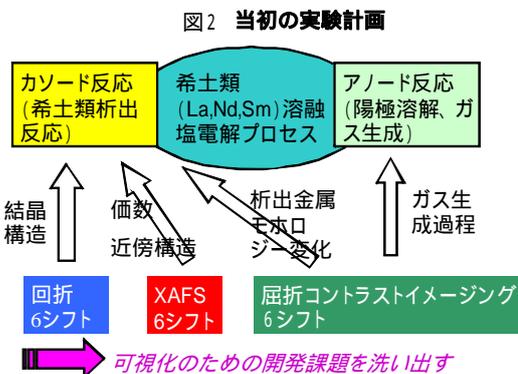
側から、その場で、しかも非破壊で内部の状況をモニタリングする技術の開発が必須である。非破壊で内容物を可視化する技術は、超音波の伝播特性を利用する方法、レーザーの反射を利用する方法、中性子、ガンマ線を透過させる方法等があるが、我々はここで放射光 X 線の利点である多様な系の多様な事象に対応できる汎用性を活かして、高温電気化学反応の電極界面で起こる反応に着目し、総合的に解析を行うことを考えた。電極表面上で起こる反応の可視化技術が確立されれば、これまで電解条件を変えるたびに試行錯誤を繰り返すしかなかった熔融塩電解プロセス開発に要するコストを大きく低減できると期待できる。本課題では、希土類電解析出時におけるカソードおよびアノードで起こる反応を可視化するために、現時点で SPring-8 において実行可能な測定技術を用いた状況に見合った電解槽を設計し試験を行い、今後「可視化技術として完成させるためには」光源と検体両面からどのような開発項目が存在するかを洗い出すことを第一目標として置いている。

本課題では、希土類金属電解析出プロセスの産業への実用化を促進させることを目的として、熔融塩中希土類の電気化学反応のモニタリングに着目して全試験を図2のように立案した。カソードでの析出物が種々の電解条件によりどのように変化するかを観察する目的で、イオン価数や注目イオン局所構造を XAFS (3 シフト) により、表面モロロジー変化



を屈折コントラスト法（6シフト）によるイメージング技術により追うこととした。

希土類金属は電極材料によって電極内にインターカレーションを起こしたり、電極と反応して合金化を起こしたり、また電位、電流密度および塩浴の流動により針状のデンドライトが生成したり平滑化を起こしたりする。それらの電解条件による変化を試行錯誤では



なく、放射光で「電気化学場でリアルタイム」に観察するための技術を開発しようというものである。また、アノード側では、過電圧負荷下で、どのように塩素ガスが生成し成長するかの過程を追うためにイメージング技術を適用することも検討している。具体的な試験対象金属は、ランタンと、永久磁石にこれまで使用されているが不均化反応のため電解還元の達成しにくいネオジムを選択し、タングステン、ニッケル

電極上の金属析出反応と、アノードにおける塩素ガス生成反応に焦点を絞り試験を実施した。

## 2. 実験

XAFS、イメージング共に高温環境下で電気化学実験を行わせることの可能な電気炉を使用して試験を行った。XAFS 測定用の試料容器は石英製で、3本の電極（作用極、対極、参照極）が溶融状態の塩に浸るように設定されており、X線を透過させるため試料厚みを調整した中央部分に作用極を保持し、電解前および電解後の電極近傍におけるXAFSスペクトルを取得した。試料容器を完全に密封することは不可能なので、アノードで僅かに生成する塩素ガスを、終始電気炉内にヘリウムガスパーズして追い出し、スクラバーに出口を繋いで捕捉した。測定吸収端はネオジムのK吸収端 43.569keVである。イメージングでは、石英容器の中に黒鉛製の容器を入れ、その中に保持した溶融塩中での電極近傍のX線透過光を、ズームング管を具備したCCDカメラを用い、種々の電位における電解前後、場合によっては、電解させながら断続的に撮像した。溶融塩試料の温度は700°Cで、浴塩に対し2種の濃度のランタンと1種の濃度のネオジム、作用極はタングステンまたはニッケル、対極には白金を使用した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 XAFS

図3はタングステンを析出極として用いた場合で、BE1からBE3になるに従い、より卑側な電位で電解を行った後に取得したX線吸収スペクトルを示す。図からわかるように、BE3にて顕著にX線吸収が大きくなっていることがわかり、BE3の電位の電解によりネオジムが電極近傍に集積され始めることがわかる。

図4には図3のXAFS振動を抽出後、フーリエ変換して得られる構造関数である。BE3において第一近傍に相当するピークが潰れ、やや長距離の相関が混入し始めることが見て取れる。これは、以前セリウムを用いて行った同様の試験によって得られた結果と類似しており、単にネオジムの3価のイオンが電極近傍に引き付けられただけではなく、それとは異なる価数のネオジムの存在が推察される。

これと同様の電解セルを用いて、ニッケル電極を試験したが、こちらは電解条件を変えても殆どスペクトルに変化が見られなかった。後のイメージングで判明したことであるが、ニッケルはこの実験環境では長時間保持することが困難なようなので、このXAFS試験では、正確な電極位置を放射光で捉えることができなかった可能性がある。

以上、3シフトの間に測定した試料は2種類に留まったが、クイックスキャンを用いずに通常モードのXAFS測定によっても、タングステン電極で電極近傍でのスペクトルの差異を確認することができた。しかし、「電解中」の測定が達成されたわけではなく、現状のペンディングマグネット由来の放射光を利用した場合は現状が限界のように感じる。「その場」の観察を求めるのであれば、もっとビームを小さくクイックにXAFS計測する方法としてアンジュレータ光を利用したXAFSや、試料周りのジオメトリーを根本的に変更する必要があるが、時分割XAFS法の利用が候補として考えられる。

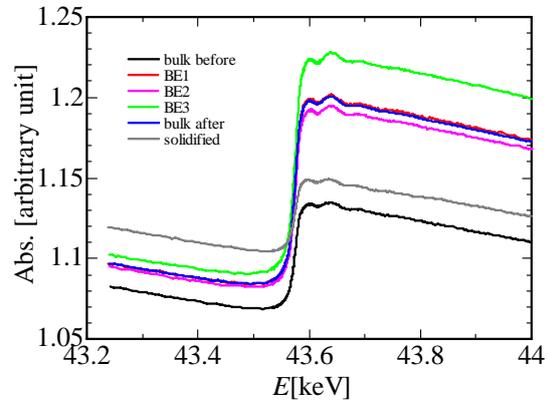


図3 タングステンをを用いたネオジム電解のX線吸収スペクトル

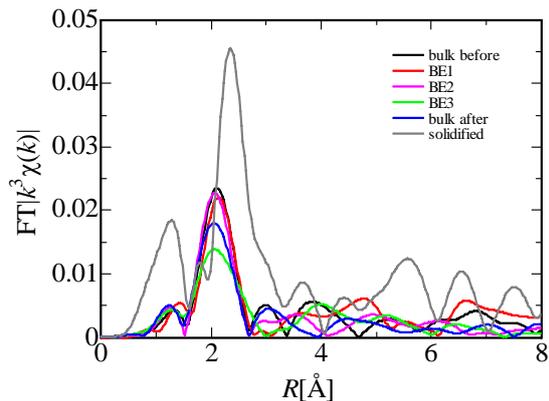


図4 タングステンをを用いたネオジム電解のXAFS構造関数

### 3.2 イメージング

まず、ネオジムを含む溶融塩でタングステン電極を使用した場合の、電解前（図5左）とある電位で10分電解した後（図5右）の画像を示す。電解中の連続撮像により、明らかにネオジムが電極近傍に集積されることが確認されたが、電析物は電極表面に無く、電極を被覆している碍子管の端面を塞ぐように増加する。経験論的にネオジムは塩化物浴からは電解回収することが出来ないとして知られる現象を、不透明な容器の外から確認できた。

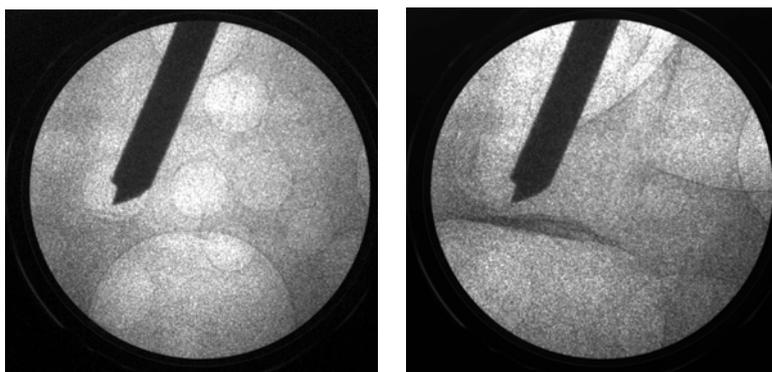


図5 タングステンカソードを使用したネオジム電解、電解前(左)電解後(右)

次にランタンを含む溶融塩でタングステン電極を使用した場合の、電解前（図6左）とある電位で30分電解した後（図6右）の画像を示す。ランタンは非常に電極に密着性良く析出されている。電解種の違いによる電解挙動の相違を本技術により確認できた。

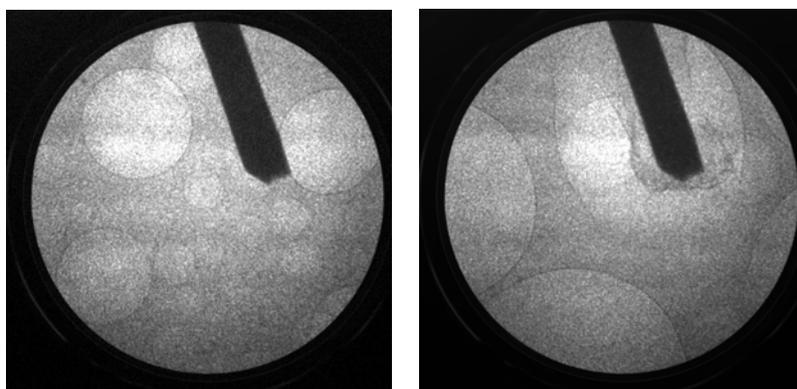


図6 タングステンカソードを使用したランタン電解、電解前(左)電解後(右)

ランタンを含む溶融塩にニッケル電極を使用した場合の塩溶融直後の画像（図7左）と1時間電解した後（図7右）を示す。タングステン電極の場合と比べ、電解前でも電極と塩との界面がはっきりせず、数分塩中に保持しているだけで界面の部分がより不明瞭になっていく現象が観測され、ニッケル極がこの環境ではあまり安定に存在できないことが判る。にもかかわらず電解をさせてみると、右のようにデンドライト状の析出物が徐々に成長するさまが連続撮影により確認された。このように電極の安定性を評価するのにも本技術は有効であることがわかった。

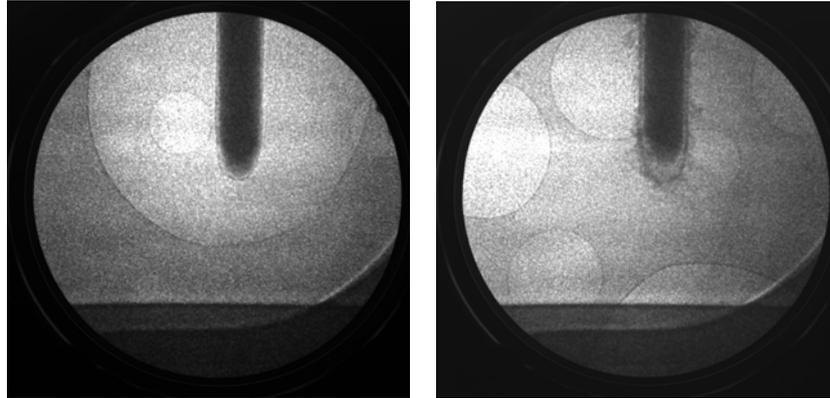


図7 ニッケルカソードを使用したランタン電解、電解前(左)電解後(右)

さらに、ランタンの濃度を高めた浴塩を使用した場合の撮影も試み、X線透過率が理論上あまり稼げない場合でもコントラストを調整することによって、本試験に用いた濃度および試料厚みの条件では可能であることが分かった。濃度の高い試料を用いることによって、電解中析出物のランタンの濃度が変化する様な挙動が観察され、また別の試料では、析出物の成長位置が変動する様も観測することができた。またアノード側の観察も数度試み、電極表面で塩素ガスが発生していると推測される、電極近傍の濃淡のゆらぎが観測された。

以上限られた数の試料を用いた試験でも、電解種、電極、濃度による電解挙動の相違を観測することができ、析出物のその場モルフォロジー評価手法として、本方法は大いに発展の要素があるという感触を得た。今後はよりハンドリングのし易い洗練された電解セル構造を考え、最適なコントラストが得られる条件を探索し、画像解析技術を導入してより定量的な議論ができるよう、本技術を発展させていきたい。

以上の試験だけでは、まだ高温電気化学場を対象とし放射光を利用した可視化のための課題抽出ができたという段階には至っていないが、種々の追試験を経て様々な課題を徐々にクリアーすることにより他の電析プロセス開発にも適用可能な汎用性のある技術として発展すると思われる。とくに、現在当社が研究、開発を進めている核燃料乾式再処理において、熔融塩電解反応が電解その場でモニタリングできるようになれば、アクチニド化合物の電解反応を的確、迅速に把握し、制御できるようになり、プロセス開発が飛躍的に進展すると思われる。数mmのオーダーの電極上数分間程度で終了する電気化学反応をその場で可視化しようとする、SPring-8のような非常に大きなフラックスの放射光が必要であり、本課題を遂行することによって得られた知見は、今後同様の過酷な条件下での試験を希望する潜在的な新しいユーザーを、産業界より惹きつけることを期待したい。

以上の成果は、JASRI 産業利用推進室、梅咲則正氏、西野潤一氏、梶原堅太郎氏の協力を得て行われたものである。ここに謝意を表す。

(文責：東京工業大学 原子炉工学研究所 松浦治明)