

模擬月レゴリス利用のための溶融塩技術

後藤 琢也 (同志社大学), 坂中 佳秀 (同志社大学), 石川 毅彦 (JAXA), 高柳 昌弘 (JAXA), 福中 康博 (早稲田大学)

Molten Salt Technology for in-situ Resource Utilization in Space

Takuya Goto*, Yoshihide Sakanaka, Takehiko Ishikawa, Masahiro Takayanagi, Yasuhiro Fukunaka
*Doshisha University, Kyotanabe, Kyoto 610-0321, Japan
E-Mail: tgoto@mail.doshisha.ac.jp

Abstract: The electrochemical behavior of SiO₂ and lunar regolith simulant in molten salt was studied. Feasibility of electrochemical separation and recover from lunar regolith simulant was also tested by electrochemical measurements combined with conducting potentiostatic electrolysis of the molten salt containing lunar regolith simulant at 873 K. The electrochemical deposition of metallic silicon was experimentally confirmed from the sample prepared by conducting potentiostatic electrolysis at 0.2 V for 1 h in the melt. Furthermore, from the result of XRD analysis of the sample, the observed peaks were identified as Ni, originating from the substrate, Si and Ni₃₁Si₁₂. This indicated that the proposed process is possible to recover and separate silicon atoms from lunar regolith simulant by controlling electrochemical parameters such as potential, current density, melt temperature and melt composition.

Key words: in-situ resource utilization (ISRU), electrolysis, separation technology, silicon

1. はじめに

月面には、種々の金属元素 (例えば Si, Fe, Al など) を豊富に含む酸化物が存在するため、将来月面利用を検討する場合、これらの元素を効率よく分離・回収する技術が必要となり、種々の方法が提案されている。筆者らは、酸化物を溶融塩に融解させた系において、電解による分離・回収技術の一つのオプションとして提案しており、既に、本提案プロセスによる SiO₂ からのシリコン薄膜の形成を報告した¹⁾。この技術を月レゴリスに応用するためには、複合酸化物である月レゴリスから、必要な元素のみを電解により、効率よく分離・回収することが求められる。



ここで、MO_x と M は、酸化物と金属をそれぞれ表している。

そこで、本研究では月土壌からの資源回収の初期的検討として、最もレゴリスに含まれていると考えられる珪砂 (SiO₂) からのシリコン回収の回収効率について検討を加えた。さらに、複合酸化物で構成される模擬月レゴリスを用い、模擬月レゴリスからの資源回収の可能性について調査した。

2. 方法

電解浴に塩化物浴もしくはフッ化物浴を用い、Si 源として珪砂 (SiO₂) もしくは模擬月シミュラントを実験に応じて適宜、添加した。実験は Ar 雰囲気下、

浴温 650 °C で行った。電気化学測定は 3 電極方式で行い、作用極に Ag, Ni, Fe、対極にグラッシーカーボン、参照極に銀-塩化銀を用いた。電気化学的挙動を調べるために、サイクリックボルタンメトリーを行い、定電位電解により試料を作製した。得られた試料は X 線回折法 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS)、ラマン分光分析により分析を行った。

3. 結果及び考察

3.1 レゴリスシミュラントに含まれる元素

全試料に HNO₃, HClO₄, HF, HCl を加え加熱溶融し、超純水を加え希釈し、高周波プラズマ質量分析装置 (ICP-mass) で、模擬月レゴリスシミュラントの元素濃度を測定した。主要元素としては、Si, Fe, Al, Ca, Mg, Na, Ti が検出された。特に、Si が 23 w%、Fe が 10w%、Al が 9 w% と多く含まれており、実際に月面で採取されたレゴリスに含まれている主要元素濃度の序列と同様であり、本サンプルが、模擬複合酸化物としての使用に適していると判断できる。さらに、月模擬レゴリスには、微量成分として、V, Sr, Ba, Cr, Cu, Zn, Zr, Ni, Co, Ga, Rb, W, As, Mo, Ge, Cd, Sb, Sn などが、約 500 ppm から 0.1 ppm の濃度範囲で含まれていることも ICP-mass の結果から明らかになった。この分析結果から元素として、Si が最も多く含まれている事が明らかになったため、次に、複合酸化物である模擬月レゴリスからの回収に先立ち、まず、珪砂 (SiO₂) のみを溶融塩化物電解質に添加した系を用い、Si 元素の回収効率が、投入電気量に

対する割合を調査し、原理的に本提案プロセスの必要なエネルギーについてのフィージビリティを検討した。

3.2 珪砂からのシリコン回収効率の検討

熔融塩化物(650°C)に SiO_2 添加した系で、Ag を作用極にサイクリックボルタンメトリーを行い得られた結果から、約-1.50 V(vs. Ag^+/Ag)よりネガティブな電位領域で、還元で電流を確認した。更に、この還元電流は珪砂の添加量に応じて増加した。この還元電流は、熔融塩化物中で珪砂(SiO_2)が溶解して生成した Si^{4+} イオンからの電解析出反応に起因した還元電流であると考えられる。そこで、この還元反応が十分に進んでいると考えられる、-1.60 V(vs. $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$)、電解時間を1時間、3時間、5時間、7時間と変化させ Ag 電極を作用極として試料を作製した。1時間電解、3時間電解、5時間電解、7時間電解した後に得られた試料の外観及び XRD 測定結果から、Ag 電極上の析出物は Si のみであること確認した。確認された Si の回折ピークは1時間、3時間、5時間電解した後に得られた試料はミラー指数がそれぞれ(111)面、(220)面、(311)面であり、7時間電解した後に得られた試料は(200)面、(111)面、(220)面、(311)面の多結晶 Si であることを確認した。

この試料における膜厚を調査するため、SEM を用いて断面観察を行った。得られた断面 SEM 像から、Si は基板に対して密着性が良く析出していること、また電解時間を長くすることで Si の膜厚が増加していることを確認した。1時間電解、3時間電解、5時間電解、7時間電解した試料の膜厚はそれぞれ、約 1 μm 、約 5 μm 、約 25 μm 、約 100 μm であった。また、回収に要する見かけの電流効率は、ほぼ 100%であることを確認した。このことは、本提案技術により、電解分離回収操作のために投入した電気量に対して、珪砂からほぼ 100%で、Si を回収できることを原理的に明らかにした。

つぎに、混合酸化物である模擬月レゴリスシミュラントからの、熔融塩を電解質として用いた、電解によるシリコン元素の選択的回収を試みた。

3.3 模擬月レゴリスからのシリコン元素回収²⁾

LiF-KF-BaF_2 において Ni 電極で得られたボルタモグラム(Fig. 1)から、模擬月土壌添加後には、添加前には見られなかった還元電流が 1.0 V より卑な電位で観測された。この還元電流は、模擬月土壌の構成物質である酸化物の還元由来するものと考えられる。873 K の LiF-KF-BaF_2 に複合酸化物を 0.5 wt% 添加した電解浴で、作用極に Ni 板を用い、0.2 V(M/M) で 90 分の定電位電解を行った試料について XRD 分析を行ったところ、多結晶 Si および Ni_3Si に起因す

る回折パターンが得られた(Fig. 2)。この結果より、模擬月土壌に含まれる SiO_2 からの Si の回収が確認された。

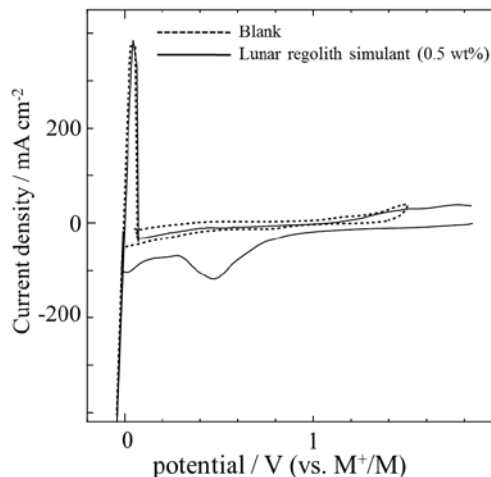


Fig. 1. Cyclic voltammograms for a Ni electrode in LiF-KF-BaF_2 eutectic before and after addition of 0.5 wt% lunar regolith simulant at 873 K. Scanning rate: 0.1 V s^{-1} .

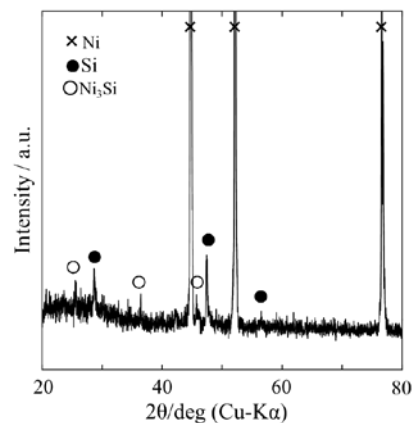


Fig. 2. XRD patterns of the samples obtained by potentiostatic electrolysis at 0.2 V for 90 min using Ni electrode.

4. まとめ

模擬月レゴリス利用のための熔融塩技術を新たに提案し、その原理確認実験を行ったところ、模擬月レゴリスから、シリコン元素のみを電解により分離できることを新たに示した。今後は、シリコン以外の元素についても同様に電解により分離ができることを調査する予定である。また、本プロセスに用いる高温熔融塩および酸化物融体について、電解プロセスに必要な正確な物性値(密度、粘度、拡散係数、電気伝導度)を求める必要がある。ここでは、無容器法を用いてデータの取得を浮遊炉や ISS を利用して行っていく必要がある。

参考文献

- 1) Y. Sakanaka, T. Goto, *Electrochimica Acta*, 2015 in press.
- 2) 坂中佳秀, 辻井文哉, 田伏章浩, 廣田健, 後藤琢也, 石川毅彦, 高柳昌弘, 電気化学会第 81 回大会(吹田) 2014