

## その場資源開発を指向した混合酸化物からの金属-酸素分離技術

後藤 琢也 (同志社大学), 坂中 佳秀 (同志社大学), 村田照 (同志社大学), 岩見 和輝 (同志社大学), 石川 毅彦 (JAXA), 福中 康博 (早稲田大学)

### Metal and oxygen extraction using molten salt technology for in-situ resource utilization

Takuya Goto\*, Yoshihide Sakanaka, Akira Mutrata, Kazuki Iwami, Takehiko Ishikawa,

Yasuhiro Fukunaka

\*Doshisha University, Kyotanabe, Kyoto 610-0321, Japan

E-Mail: tgoto@mail.doshisha.ac.jp

**Abstract:** The electrochemical behavior of  $\text{SiO}_2$  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. The electrochemical reduction of lunar regolith was studied in molten KF containing lunar regolith simulant using electrochemical measurements. The results of cyclic voltammograms indicated that the reduction of  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{P}_2\text{O}_5$  occurs at potential  $-1.0$  V on copper electrode, and the reduction of  $\text{FeO}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  occurs at potential  $-0.7$  V on nickel electrode. Potentiostatic electrolysis was conducted using copper electrode and nickel electrode, and the samples were characterized by SEM and EDS. 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), molten salt, lunar regolith simulant, metal extraction

### 1. はじめに

資源その場利用とは、酸化物であるレゴリスを現地で金属と酸素に分離・回収することである。これは将来人類が月面や火星で活動を行う際に、呼吸やロケットの燃料として必要な酸素、構造材料として利用される金属、生命に欠かせない水などの有用な資源を作り出すことの出来る重要な技術として注目されている。一方、月、火星表面を覆っている化合物は、主に酸化物である。そこで、混合酸化物であるレゴリスを還元するプロセスとして、レゴリスを反応式(1)に従って熔融塩に添加・溶解させ、浴中に溶解した金属イオンを反応式(2)に従って、カソード上で単体金属として析出させる方法を提案した。特に月面には、種々の金属元素(例えば Si, Fe, Al など)を豊富に含む酸化物(レゴリス)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、酸化物を熔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  $\text{SiO}_2$  からのシリコン薄膜の形成を報告した<sup>1)</sup>。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、 $\text{MO}_x$  と  $\text{M}$  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( $\text{SiO}_2$ )からのシリコン回収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( $\text{SiO}_2$ )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  $650^\circ\text{C}$  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。

レゴリスシミュラントの電解には、特に次の方法で行った。電解浴には 1000 °C の熔融 KF に、レゴリスシミュラントを添加したものをを用いた。電気化学測定は、3 電極方式で行い作用極として銅線もしくはニッケル線、対極としてグラッシーカーボン棒、参照極としてニッケル線を用いた。全ての実験は大気圧アルゴン雰囲気下で行った。レゴリスシミュラントの還元挙動を調べるためにサイクリックボルタメトリーを行い、定電位電解によって単体金属を析出させることにより試料を作製し、得られた試料は SEM, EDS によって分析を行った。

### 3. 結果及び考察

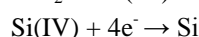
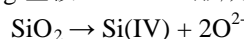
#### 3.1 レゴリスシミュラントに含まれる元素

レゴリスに関する様々な実験を行う際に、本物のレゴリスの代わりに利用されているのがレゴリスシミュラントである。これは粒度などの物理特性や化学組成を模して地球上の玄武岩から製造されている。少量しか含まれていない微量元素であっても、シミュラントと実際のレゴリスの間に濃度の差があると地球上での研究と違いが生じ実際の月面上での実験の操作や結果などに悪影響を及ぼす可能性があるなど、元素組成を詳しく調べることは重要となる。さらに、本研究で使用するレゴリスシミュラントの原料は、富士山とコロラドの玄武岩である。しかし、より本物のレゴリスに近い元素組成をもつ玄武岩が存在する地域が日本にあるのかどうかも明らかにしたい。よって本研究では、レゴリスシミュラントと日本の 6 地点の玄武岩の元素組成を測定し、それらとアポロ計画により得られたレゴリスの元素組成のデータとの比較を行った。日本の玄武岩の試料として、産業技術総合研究所の岩石標準試料 3 個、ニチカの岩石標本 3 個を用いた。レゴリスシミュラントは、JAXA から供されたものをを用いた。全試料に HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HF, HCl を加え加熱溶解し、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。さらに、日本のレゴリスシミュラントのモデルとなっているアポロ 11 号のレゴリスのサンプル 17 個の元素濃度の平均値とアポロ 14 号のレゴリスのサンプル 8 個の元素濃度の平均値<sup>3)</sup>を求めた。そして、それらと測定されたレゴリスシミュラントの主要元素濃度を比較した(Fig. 1)。主要元素はレゴリスと Fig.1 に示す通り比較的良い一致が見られたが、比較した微量元素 19 種類の元素のうち、V, Co, Ni, Ga, Rb, Sr, Zr, Ba, Ge, Mo, Sn, U の 12 種類の元素が、実際のレゴリスの元素濃度より低いことが分かる。しかし Cr, W の 2 種類の元素は、レゴリスシミュラントのほうが元素濃度は高いことが明らかになった。いずれの分析結果からも元素として、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 (SiO<sub>2</sub>) のみを熔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

本研究では浴温 650°C、熔融 BaCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>における SiO<sub>2</sub>の溶解を確認した。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<sub>2</sub>)が溶解して生成した Si<sup>4+</sup>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。また、作用極に Ag と Cu 板、熔融 BaCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>へ SiO<sub>2</sub>を 1 mol%添加した系において、電気化学プロセスを用いて陰極側に Si 及びシリサイドの形成を確認した。作用極に Ag を用いた場合、サイクリックボルタモグラムから -1.50 V より卑な電位領域で Si(IV)の還元起因する電流を確認した。そこで、-1.40 V、-1.50 V、-1.60 V、-1.70 V における 1 時間の定電位電解によって以下の結果を得た。-1.60 V で電解後の試料が EDS、XRD 分析結果により Si の析出を確認した。-1.70 V で電解後の試料が EDS、XRD 分析結果により Si 及び CaSi<sub>2</sub>の形成を確認した。上述から熔融 BaCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>において以下の反応により SiO<sub>2</sub>が溶解し、生じる Si(IV)の還元反応が進行し、Ag 基板上に Si が形成することを確認した。



作用極を Cu にする場合、サイクリックボルタモグラムから -1.70 V より卑な電位領域で Si(IV)の還元起因する還元電流を確認した。そこで、-1.40 V、-1.60 V、-1.80 V において 1 時間の定電位電解を行い、試料を作製した。-1.60 V で電解後の試料は、EDS、XRD

分析結果により  $\text{Cu}_{0.83}\text{Si}_{0.17}$  及び  $\text{Cu}_{0.875}\text{Si}_{0.125}$  の形成を確認した。-1.80 V で電解後の試料は、EDS、XRD 分析結果により  $\text{Cu}_3\text{Si}$  及び  $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$  の形成を確認した。

以上から、熔融  $\text{BaCl}_2\text{-CaCl}_2$  における  $\text{SiO}_2$  が溶解することを確認し、溶解によって生じた  $\text{Si(IV)}$  の還元反応が進行することにより、Ag 基板及び Cu 基板上にそれぞれ Si 及び Cu-Si が形成することを確認した。

### 3.3 模擬月レゴリスからのシリコン元素回収

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。

$\text{LiF-KF-BaF}_2$  において Ni 電極で得られたボルタモグラムから、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によるものと考えられる。873 K の  $\text{LiF-KF-BaF}_2$  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<sup>+</sup>/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  $\text{Ni}_3\text{Si}$  に起因する回折パターンが得られた。この結果より、模擬月土壌に含まれる  $\text{SiO}_2$  からの Si の回収が確認された。

さらに、熔融 KF にレゴリスシミュラントを 10 mol% 添加し、作用極に銅線を用いた走査速度 100 mV/s でのサイクリックボルタモグラムにおいて、-0.4 V 付近から還元電流の増加、-0.5 V, -1.0 V 付近において還元電流のピークが確認された。同様に、作用極にニッケル線を用いたサイクリックボルタモグラムにおいては、-0.4 V 付近から還元電流の増加、-0.7 V 付近において還元電流のピークが確認された。これらから、作用極に銅板を用いて -0.5 V, -1.0 V の 2 つの電位で、ニッケル板を用いて -0.5 V, -0.7 V, -1.0 V の 3 つの電位で 1 時間の定電位電解を行った。

Fig. 2 の右図に示すように銅板上で -1.0 V で定電位電解を行った試料からは、EDS 分析による析出物の元素濃度により、FeO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  の還元による Fe, Ti, P の形成が示唆された。Fig. 2 の左図に示すようにニッケル板上で -0.7 V で定電位電解を行った試料からは、EDS 分析による析出物の元素濃度により、FeO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の還元による Fe の形成が示唆された。

### 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。また、模擬レゴリスと国内の岩石を構成している元素について詳細な調査を行った上で、鉄やその他微量元素の回収についてもその可能性を示せた。今後は、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。

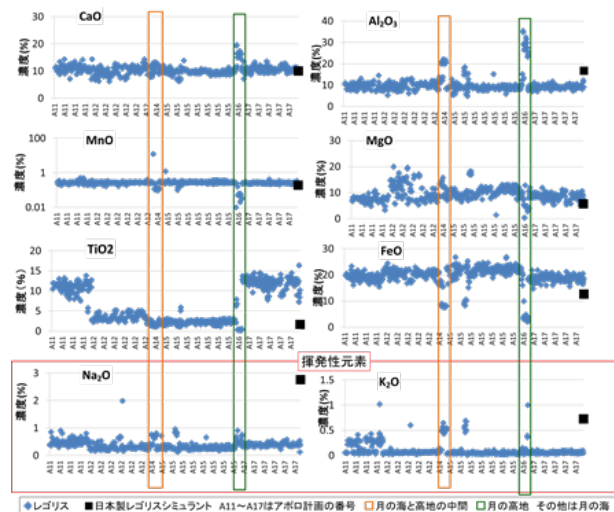


Fig.1 Composition of lunar regolith simulant.

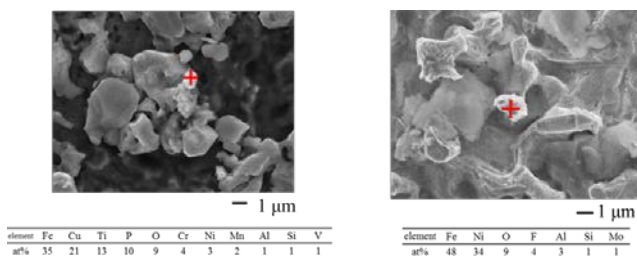


Fig.2 SEM images of samples obtained after conducting electrolysis.

### 参考文献

- 1) Y. Sakanaka, T. Goto, *Electrochimica Acta*, **164**, pp. 139-142 (2015).
- 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
- 3) C. Meyer (2013): The Lunar Sample Compendium, NASA, <http://curator.jsc.nasa.gov/lunar/lsc/> [Cited 2014/12/19].