

平成26年度 戦略的基盤技術高度化支援事業

「使用済みナトリウム－硫黄二次電池からの

ナトリウムの電解精製プロセス技術開発」

研究開発成果等報告書

平成27年3月

委託者 北海道経済産業局

委託先 一般社団法人北見工業技術センター運営協会

# 目次

1.研究開発の概要 .....	1
1.1 研究開発の背景・研究目的及び目標 .....	1
1.1.1 研究開発の背景 .....	1
1.1.2 研究の目的.....	2
1.1.3 研究の目標.....	4
1.2 研究体制.....	5
1.2.1 研究組織及び管理体制.....	5
1.2.2 管理員及び研究員.....	6
1.2.3 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名 .....	7
1.2.4 指導・協力.....	7
1.3 成果概要.....	8
1.3.1 小型金属ナトリウム電解装置の開発.....	8
1.3.2 大型金属ナトリウム電解装置の開発.....	8
1.3.3 未精製ナトリウム供給装置及び精製ナトリウム回収装置の開発.....	8
1.3.4 ナトリウム層と電解液層の境界面検知方法の開発.....	9
1.3.5 金属ナトリウムの不純物定量.....	9
1.3.6 電解槽内の電解液の入れ替え装置の開発 .....	9
1.3.7 各装置を組み込んだ電解槽による総合評価.....	10
1.3.8 プロジェクトの管理・運営 .....	10
1.3.9 当該研究開発の連絡窓口.....	10
2. 本論 .....	11
2.1 小型金属ナトリウム電解装置の開発 .....	11
2.1.1 電解槽外壁材料の検討.....	11
2.1.2 絶縁壁材料の検討.....	12
2.1.3 小型金属ナトリウム電解装置の設計・設置.....	12
2.2 大型金属ナトリウム電解装置の開発 .....	14
2.2.1 金属ナトリウム電解装置の設計概要.....	14
2.2.2 電解槽雰囲気制御装置及びアルゴンガス循環精製装置 .....	15
2.2.3 電源装置 .....	16
2.2.4 電解槽.....	16

2.2.5	電解槽温度制御装置 .....	17
2.2.6	安全対策設備 .....	17
2.3	未精製ナトリウム供給装置及び精製ナトリウム回収装置の開発 .....	19
2.3.1	未精製ナトリウム供給装置及び精製ナトリウム回収装置（小型） .....	19
2.3.2	未精製ナトリウム供給装置及び精製ナトリウム回収装置（大型） .....	20
2.4	ナトリウム層と電解液層の境界面検知方法の開発 .....	21
2.5	金属ナトリウムの製造と不純物定量 .....	21
2.6	電解槽内の電解液の入れ替え装置の開発 .....	23
2.7	各装置を組み込んだ電解槽による総合評価 .....	26
2.7.1	金属ナトリウム製造試験 .....	26
2.7.2	金属ナトリウム製造の評価 .....	28
3.	全体総括 .....	30
3.1	研究開発の成果 .....	31
3.2	今後への対応 .....	32

# 1. 研究開発の概要

## 1.1 研究開発の背景・研究目的及び目標

### 1.1.1 研究開発の背景

ナトリウム(Na) - 硫黄(S)二次電池（以下「Na-S 二次電池」）は、我が国の特殊なセラミックス技術を用いた二次電池であり、自己放電がなく、鉛蓄電池に比べて約3倍の能力を有するなど高密度の出力が達成される。このため、近年、電力会社においてピークカット対策として利用されているほか、変動が大きい自然エネルギー発電の出力安定化対策等として利用が拡大している。また、一般企業等においても、割安な夜間電力を活用してコストダウンを図ることが可能になると同時に、停電時の非常用電源としても使用が可能である等のメリットがあり、本電池の採用は増加している。2010年のデータでは、国内市場が50億円、海外市場で115億円の規模と大きな市場になっている。しかし、Na-S 二次電池については2011年9月21日に火災事故が発生したため、これまでに使われていたNa-S 電池についても交換しなければならない必要性が生じた。したがって、寿命が来る前の電池を大量に処理しなければならない事態となる。現在はその製品に対する対策も十分取られ、改善されたNa-S 二次電池の販売再開が決定されたが、この改善された電池についても、10-15年後には使用済みとして排出されるため、確実に使用済み電池の処理技術が必要になる。

我が国の今後の電力システムを検討する、総合資源エネルギー調査会総合部会・電力システム改革専門委員会の地域間連携線等の強化に関するマスタープラン中間報告書においても、北海道・東北地方において今後風力発電によるエネルギー確保とそのさいの大規模な蓄電池の利用が考えられており、これからは再生可能エネルギーの分野でNa-S 二次電池が絶対的に必要とされ、これまで以上に多くの電池が使われる事を裏付けている。したがって、その電池の寿命がきたさいの大量の電池を処理する技術が必要になる。

本電池の原料となる金属ナトリウムは、現在は国内における生産が無いため、全てを輸入に依存している。使用済みNa-S 二次電池に含まれる金属ナトリウムは水酸化ナトリウムへの再利用をしている。金属ナトリウムは水と激しく反応し、場合によっては爆発することから慎重な取り扱いが必要な金属である。しかし、この金属ナトリウムの活性を利用することで同電池やPCBの分解剤として、より広い分野で再活用できるため、再利用する他、金属ナトリウムとして使用し続ける事が望ましい。

### 1.1.2 研究の目的

前述のような背景より、研究機関である北海道大学・上田は、NEDO 技術開発機構の産業技術開発助成プログラムの中で、平成 20 年度から 24 年度の間使用済み Na-S 二次電池からの金属ナトリウムおよび多硫化ナトリウムの再利用技術の開発について実験室レベルの小規模な検討を行ってきた。この概略図を図 1 に示す。



図 1 先行研究において提案したナトリウム - 硫黄二次電池のリサイクルフロー

使用済み Na-S 二次電池は、外側の容器となるステンレス部分とその内側のナトリウム部、セラミックス部（βアルミナ）、および炭素材料に担持された硫黄部（多硫化ナトリウムとして存在）とに分けられる。残部ナトリウムは電池稼働中に不純物を取り込んでいるため、本提案の電解により電池に再利用できる品位のナトリウムに精製し、多硫化ナトリウムが浸透した炭素材料は、両者を分離させ、重金属吸着剤を製造する。

本技術を安価に工業化することができれば、使用済み Na-S 二次電池を安全に処理するだけでなく、新たな資源として国内で活用できることになり、ナトリウムを輸入だけに頼らなくて済むことから、原料確保の観点からも安定性を向上することに貢献でき、環境負荷低減にも資すると考えられる。

これまで NEDO 技術開発機構の研究助成による先行研究において、使用済 Na-S 二次電池から Na を回収し、これを原料として電解によって高純度 Na を製造する手法を見出してきた。この先行研究において発明した電解精製の電解槽の模式図を以下の図 2 に示す。

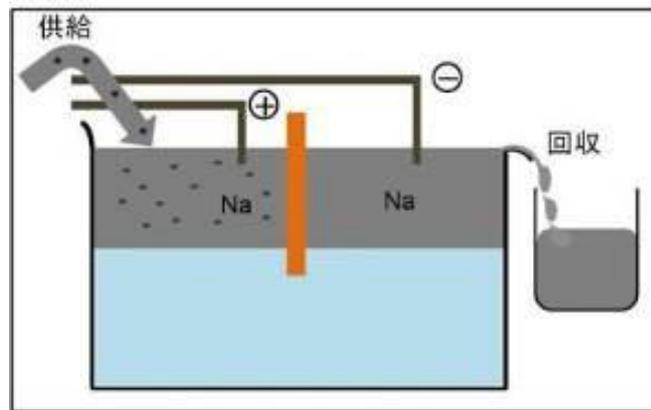


図2 先行研究において提案したナトリウム電解精製槽の模式図

この電解槽の左上部に陽極となる不純物を含むナトリウムが配置され、絶縁壁を隔てて右側上部に陰極としての高純度ナトリウムが配置される。通電により陽極からはナトリウムのみがイオンとなり電解液に溶解し、陰極表面で還元される事で金属ナトリウムになる。100℃以上の温度に保てば金属ナトリウムは液体として回収する事が可能となる。

これは従来の600℃前後で行われるNaClの熔融塩電解ではなく、比較的低温で液体になるイオン液体を電解液として用い、使用済みNa-S二次電池からのナトリウムをアノード電極、電解で析出する高純度ナトリウムをカソードとして用いる手法である。この電解精製はイオン液体電解液を用いることにより200℃以下で行うことができ、電解槽の保温にかかるエネルギーが少ない。また電解精製のため、分解電圧以上の電圧をかけなければならない電解採取法(NaClの熔融塩電解)に比較してもより小さな電解電圧で電解操作が可能となる。現在は、実験室規模の小型のガラス容器を用いて検証を行っているが、これまでの研究結果から、上述の電解採取法に比較して大幅に少ない約6000 kWh/t-Naの電力原単位で金属ナトリウムを生産できる事がわかった。

また分析手法において、これまでの分析手法では、高純度のナトリウムから不純物レベルを測定することは非常に困難であったが、この先行研究の中で、精製されたナトリウムの一部のナトリウムのみを蒸発除去して、ナトリウム中の不純物濃度を相対的に濃化させて、より正確に不純物濃度を測定できる手法を開発した。この分析技術の開発により、10ppm以下の不純物も再現性よく測定できるようになり、純度において小数点以下3桁の精度で分析できる技術が開発できた。この電解手法と分析技術の開発により99.99%級の精製ナトリウムが定常的に得られる事がわかった。しかし、実験室規模の電解で得られるナトリウム量が数g程度であるため、回収できない微量のナトリウムがあり、正確な電流効率等の計算ができなかった。

そこで本研究開発の大型の装置によりナトリウム電解精製が可能になれば、より多くの量のナトリウムが連続的に生産する事が可能になり、そのさいナトリウム純度、生産の電力原単位および生産コストが正確に算出できるものと考えている。

### 1.1.3 研究の目標

#### 【①小型金属ナトリウム電解装置の開発】

実用化レベルの大型金属ナトリウム電解装置を開発するための予備実験で使用する小型金属ナトリウム電解装置を北海道大学に設置し、本装置が設計通りに動作するかの確認試験を行う。また、本装置で使用する電解槽の内壁および絶縁壁の材質を決定する。

#### 【②大型金属ナトリウム電解装置の開発】

北海道大学の試験結果を基に、実用化レベルにスケールアップした電解槽を製作し、大型金属ナトリウム電解装置を野村興産に設置し、装置等が正常に動作するかの確認試験を行う。

#### 【③未精製ナトリウム供給装置及び精製ナトリウム回収装置の開発】

原料タンクに貯蔵された使用済み電池からのナトリウムを電解槽に流入するシステムを開発する。また精製ナトリウムの回収装置も開発し連続操業化への技術開発を行う。

#### 【④ナトリウム層と電解液層の境界面検知方法の開発】

電解精製の進捗により高純度ナトリウムの回収および未精製ナトリウムの供給タイミングと量を決定する必要があるため、電解精製の進捗を判断するためナトリウム層と電解液層との境界面を定量的に検知する方法を検討し開発する。

#### 【⑤金属ナトリウムの製造と不純物定量】

野村興産(株)に設置した大型金属ナトリウム電解装置を用いて金属ナトリウム製造試験を実施する。金属ナトリウム製造の評価として、電力原単位、製造コストを算出し、選定した電解槽内壁、絶縁壁の劣化の程度を評価・検証する。

#### 【⑥電解槽内の電解液の入れ替え装置の開発】

電解の進行に伴い不純物が蓄積した電解液を電解槽から抜き出し、また新しい電解液を電解槽に供給する装置の技術開発を行う。平成24年度に設置した大型金属ナトリウム電解装置(野村興産(株))を活用して、以下の研究を実施し、金属ナトリウム電解装置に電解液入れ替え装置を付加する。

#### 【⑦各装置を組み込んだ電解槽による総合評価】

本研究開発では1日に1kg程度のナトリウムを製造する事を目標とし、99.99%の高純度ナトリウムの回収を行い、そのナトリウム製造の電力原単位として7000kWh/t-Naを目指した。電解槽はアルミナ製のため製造制限により、電解槽の大きさ(電解面積)が当初計画の1/5となったことから目標値を1日に200g程度のナトリウムの製造とした。

設置された金属ナトリウム電解装置が設計どおりに高純度ナトリウムを製造できるかどうか検証する。

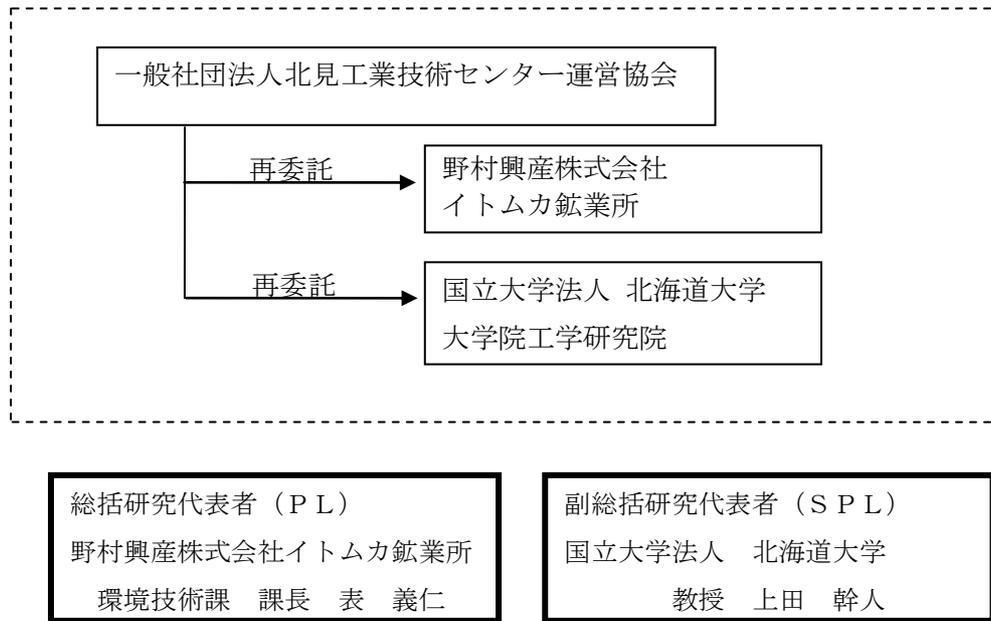
#### 【⑧プロジェクトの管理・運営】

研究開発の進捗管理、成果報告書の作成、今後の研究課題に向けて進めるべき方向などを議論する研究開発委員会を開催する。

## 1.2 研究体制

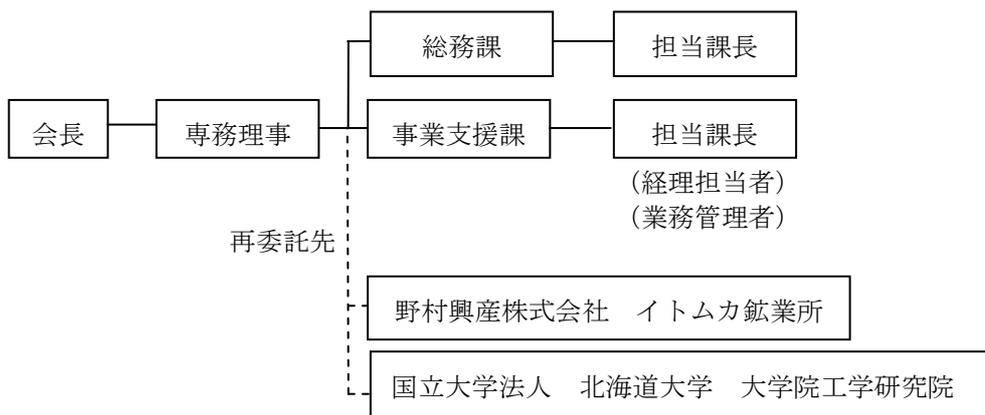
### 1.2.1 研究組織及び管理体制

#### (1) 研究組織（全体）



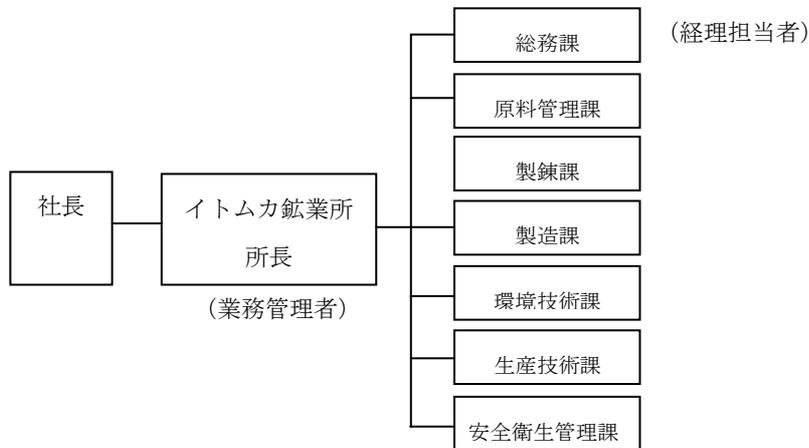
#### (2) 管理体制

##### 1) 事業管理者〔一般社団法人北見工業技術センター運営協会〕

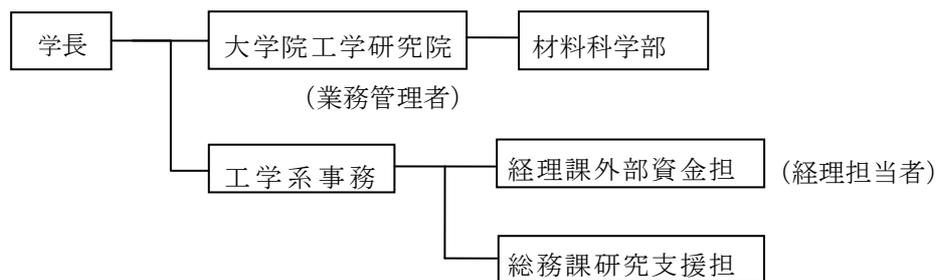


2) (再委託先)

野村興産株式会社 イトムカ鋳業所



国立大学法人北海道大学 大学院工学研究院



1.2.2 管理員及び研究員

【事業管理者】 一般社団法人北見工業技術センター運営協会  
管理員

氏名	所属および役職	実施内容(番号)
進藤覚弥	事業支援課・課長	⑧
菅野修二	事業支援課・係長	⑧
桜井真奈美	事業支援課	⑧

【再委託先】

国立大学法人北海道大学 大学院工学研究院

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
上田幹人	材料科学部門・教授	①, ③, ④, ⑤, ⑦

野村興産株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
早坂 篤	所長	②, ③, ④, ⑤, ⑥, ⑦
表 義仁	環境技術課・課長	②, ③, ④, ⑤, ⑥, ⑦
大竹口博文	製造課	②, ③, ④, ⑤, ⑥, ⑦
高倉直兄	生産技術課・係長	②, ③, ④, ⑤, ⑥, ⑦
田村浩之	環境技術課・主任	②, ③, ④, ⑤, ⑥, ⑦
掛端裕史	製造課・主任	②, ③, ④, ⑤, ⑥, ⑦
卜部将司	製造課	②, ③, ④, ⑤, ⑥, ⑦

### 1.2.3 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(1) 管理法人

一般社団法人北見工業技術センター運営協会  
 (経理担当者) 事業支援課長 進藤覚弥  
 (業務管理者) 事業支援課長 進藤覚弥

(2) 再委託先

野村興産株式会社 イトムカ鉱業所  
 (経理担当者) 総務課長代理 朝貝武弘  
 (業務管理者) 所長 早坂 篤  
 国立大学法人北海道大学 大学院工学研究院  
 (経理担当者) 工学系事務部経理課外部資金担当 小田桐誠  
 (業務管理者) 大学院工学研究院長 名和豊春

### 1.2.4 指導・協力

氏名	所属・役職	指導・協力事項
森 勇介	国立大学法人大阪大学 大学院工学研究科 教授	GaN 結晶の成長媒体としてのナトリウムの評価を依頼する。
高橋 徹	地方独立行政法人北海道総合研究機構 工業試験場 環境エネルギー部長	ナトリウム純度分析における工程の簡易化についてアドバイスを求める。

## 1.3 成果概要

### 1.3.1 小型金属ナトリウム電解装置の開発

今回の研究開発では、ナトリウムの系は回収のし易さを考慮し、電解液の上に浮上させる型式とした。電解槽の底部に電解液を配置しその上に液体ナトリウムのアノードおよびカソードを配置させる本方式は、電解プロセスの中でも特徴ある形状である。

まず電解槽の内壁材料と絶縁壁材料の検討を行い、小型電解槽の設計を行った。小型電解槽のサイズは、従来のガラスピーカー ( $\phi=80\text{mm}$ ) をベースとしたものよりも大きく、グローブボックス内である程度の作業が可能で一辺 100mm 程度の立方体を想定した。

電解槽材料の候補を選ぶために液体ナトリウム中に各種材料を浸漬させた耐食性試験を行い、電解槽材料を検討した。実験温度以上の 180°C の液体ナトリウム中で各種試料材料を浸漬させ、2 週間の耐食性試験を行った結果、電解槽内壁・絶縁壁材料としてアルミナセラミクスが適切であると判断した。

調査の結果、アルミナセラミクスで一体型の焼結体が成形できる事がわかり、アルミナセラミクスを電解槽材料として用い、電解槽の破損のさいに二次的な事故を防ぐ目的で電解槽の外側にステンレス容器を配置する二重構造とした。

### 1.3.2 大型金属ナトリウム電解装置の開発

北海道大学の試験結果を基に実用化の目標である 1[kg/日] の製造能力を持たせた電解槽を設計したが、電解槽がアルミナ一体成型のため、スケールダウンをすることとした。この仕様変更により、電解槽での金属ナトリウムの取扱量は 8[kg]、電解液量は 15.6[kg] の電解槽を設計した。製造能力 190[g/日] となる。

電解温度 160°C に加温・保温を可能とするため、電解槽のヒーターと保温材を組み込んだ外装を設計した。電解雰囲気は酸素および水分のない環境が必要なため、不活性ガス雰囲気とするためのグローブボックスの設置と不活性ガスを循環精製するための設備も考慮した。また安全対策として、金属ナトリウム電解装置の防火区画や消火設備などについても安全リスクも検討した。電解槽・絶縁壁はいずれもアルミナ製、外装をステンレス製で製作した。

### 1.3.3 未精製ナトリウム供給装置及び精製ナトリウム回収装置の開発

電解精製の連続操業を考慮すると、アノードへの未精製ナトリウムの供給とカソードでの精製ナトリウムの回収が連続的に達成されなければならない。このような装置は、市販品として販売されていないため、設計から部品の選定等を検討し、アノードへの未精製ナトリウムを供給する装置の開発とカソードで精製されたナトリウムを回収する装

置の開発に取り組んだ。

ステンレス製の容器と配管をもちいて、供給にはガス圧を利用し、回収には真空ポンプによる吸引を利用する装置を開発した。北海道大学に小型の装置、野村興産には大型の装置を設置し、稼働させた。バルブの開閉によって迅速にアノードへの未精製ナトリウムの供給とカソードからの精製ナトリウムの回収が確認され、設計通りの性能が示される事が確認された。

#### 1.3.4 ナトリウム層と電解液層の境界面検知方法の開発

電解精製の進捗により高純度ナトリウムの回収および未精製ナトリウムの供給タイミングと量を決定する必要がある。電解精製の進捗を判断するためナトリウム層と電解液層との境界面を定量的に検知する方法を検討した。

電解精製の進捗を判断するためナトリウム層と電解液層との境界面を定量的に検知する方法として、上部からプローブを差し込み電気抵抗値の変化によって境界面を検知することが可能であることがわかった。

#### 1.3.5 金属ナトリウムの不純物定量

金属ナトリウムの定量分析方法について、JISに基づく分析手法で精製ナトリウムを水溶液化する手法および精製ナトリウムを加熱溶解後、減圧蒸発させ、ナトリウム中の不純物濃度を相対的に濃化させた手法について検討を行った。最終的にはICP発光分光分析装置による定量分析を行った。両者の方法ともに不純物の定量は可能であるが、不純物を濃化させる方法がより正確に不純物を定量できることがわかった。

#### 1.3.6 電解槽内の電解液の入れ替え装置の開発

電解液中に蓄積した不純物により電解精製に影響がおよぶ可能性があるため、電解液は電解状態を保持したまま電解槽から回収すると同時に新しい電解液を電解槽に供給する装置が必要となる。この電解液の入れ替え装置の開発に取り組んだ。

電解液を搬送する配管にはステンレスを用い電解液を液体の状態に保てるように貯蔵タンクおよび配管の周囲にはヒーターにより160℃程度を保持できるようにした。また電解槽への供給口と吸い込み口は、電解に影響を及ぼさないように導電性のないテフロン製配管を用いた。

電解液の供給と回収の搬送にはラジアルポンプを用いた。ポンプの接液部分は高温対応で耐薬品対応の物を選定した。ポンプはインバーター駆動にて運転し定量供給を可能とした。

電解液レベル検出器を用いると付着物により正しく稼働しない懸念がある他、高温条件による影響も懸念されることから非接触式のレベル検出器の中からレーザー変位計を

選定した。分解能 3  $\mu\text{m}$ の変位センサーにて変位を検出できることを確認した。

電解液の供給量および回収量に違いにより電解液が増減することを防止するためレベル検出面を2箇所、アノード、カソードの双方のナトリウム層上面とし、電解液層のレベルを制御する。電解液の入れ替え操作は電解液相の量を一定に保つため供給ポンプと回収ポンプを同時に稼働するようにPLCにて自動制御した。

### 1.3.7 各装置を組み込んだ電解槽による総合評価

電解試験では目標に対して、製造量 62g/日、ナトリウム純度 99.99%、電力原単位は 7,000kWh/t-Na 以下という結果を得ている。

製造した精製金属ナトリウム中の酸素の分析を行える機器が見つかり実際に酸素分の測定を実施した。測定結果は 740  $\mu\text{g-O}_2/1\text{g-Na}$ 、70  $\mu\text{g-N}_2/1\text{g-Na}$  と想定よりも多い結果となった。今後の精製金属ナトリウムの評価指標と出来ることを確認できた。

金属ナトリウム電解装置を用いて電解を行うに当たり、その安全性、作業性について実作業の中から検証した。グローブボックス内での電解装置の組み直しにともない、電解槽中の金属ナトリウムおよび電荷液を回収し、それらを再利用して電解精製試験を行った。電解後に回収した電解液の保管状態により水分を大量に含むことが分かり再利用には制限があることが分かった。

### 1.3.8 プロジェクトの管理・運営

本研究開発の円滑な推進を図るため、研究開発プロジェクト会議を組織して適宜、研究開発に必要な課題抽出および研究成果の評価、検討を行った。プロジェクト会議は、国立大学法人北海道大学、野村興産株式会社、一般社団法人北見工業技術センター運営協会を中心に構成された。また研究開発の推進に当たっては、アドバイザーとして国立大学法人大阪大学の森教授、北海道立総合研究機構工業試験場の高橋部長より協力が得られる体制をとった。研究開発プロジェクトは当初計画の通りほぼ順調に運営され、その結果、所定の研究成果を挙げる事ができた。

### 1.3.9 当該研究開発の連絡窓口

一般社団法人北見工業技術センター運営協会  
事業支援課長 進藤 寛弥  
北海道北見市東三輪5丁目1番地4  
TEL 0157-31-2705  
FAX 0157-66-2520  
e-mail: shindo@kitami-itc.or.jp

## 2. 本論

### 2.1 小型金属ナトリウム電解装置の開発

本研究で実施する Na の電解精製は、アノードにおける Na の溶解反応とカソードにおける Na の析出反応が組みになって進行する反応系である。この特徴は、電解中の電圧は比較的小さくなるため、省電力化が期待できる点にある。この電解精製装置の概略図を図 2.1-1 に示す。電解液の密度は Na および不純物含有 Na よりも大きな値のものを使うため、両者は電解液の上に浮上した状況で電解は進行する。左側に不純物を含む Na を配置し、右側に純 Na を配置する。これらからリード線を取り、通電すると、左側の不純物含有 Na から  $\text{Na}^+$  のみが電解液に溶解し、右側の純 Na と電解液との界面で還元され金属 Na となり回収することができる。原料の供給および純 Na の回収は上部から行う事ができるため操作は容易になる。長時間電解することで、左側の電極中に S 成分が濃縮され、やがて多硫化ナトリウムが形成される。その多硫化ナトリウムは、別途回収する必要がある。

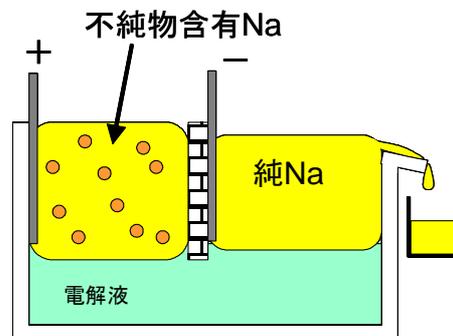


図 2.1-1 電解槽の模式図

電解液については、これまで検討してきた中で電解液になる可能性が高いイオン液体を用いる事とした。

#### 2.1.1 電解槽外壁材料の検討

電解槽材料に求められる材料として、液体ナトリウムと反応しない、絶縁性を有するそして電解液とも反応性が低い事である。そこでアルミナ系セラミクスとマグネシア系セラミクスの 2 種類について 200℃の熔融ナトリウム中で 2 週間の耐食性試験を行った。またセラミクスで電解槽を製作したさいの外側の容器として金属製のものをを用いることを想定し、ナトリウム中に純鉄の棒材とステンレス SUS316L の棒材も同時に浸漬させた。

ここで、耐食性試験前後のアルミナセラミクスと、マグネシアセラミクスの試料写真を図 2.1.1-1、図 2.1.1-2 に示す。この結果より電解槽の内壁の材料としてはアルミナ質のセラミクスを用い、電解槽の外側にはステンレス製の容器を配置する事が妥当であると判断した。

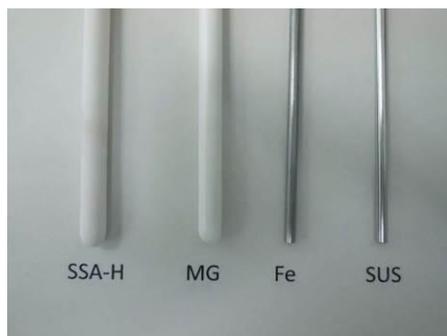


図 2.1.1-1 浸漬前の試料



図 2.1.1-2 二週間浸漬後の試料

## 2.1.2 絶縁壁材料の検討

電解槽内のアノードとカソードを仕切る絶縁壁材料に求められる物性は、高い絶縁性能のほかにナトリウムとの反応性が低い事、そして電解液とも反応性が低い事である。この観点から、電解槽の内壁材料に求められている性能と同じである。これまでの研究室で検討してきた電解精製実験では、アノードとカソードを絶縁する材料に対しても短期間の使用に耐え得るものとして、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)は若干変色する事も経験して来たため、本実験ではアルミナセラミックスの絶縁壁を採用することに決定した。

## 2.1.3 小型金属ナトリウム電解装置の設計・設置

電解槽材料と絶縁壁材料が決定し、当初はステンレスを外壁として、上部の液体ナトリウムと接触する部分にはアルミナセラミックスのタイルを隙間無く貼り合わせ、電解液と接触する部分にはステンレスにガラス繊維を吹き付ける電解槽を考案していたが、アルミナセラミックスで一体型の焼結体が成形できる事がわかり、アルミナセラミックスを電解槽材料として用い、電解槽の破損のさいに二次的な事故を防ぐ目的で電解槽の外側にステンレス容器を配置する二重構造とした。このように成形された電解槽およびステンレス容器の写真を図 2.1.3-1 に示す。

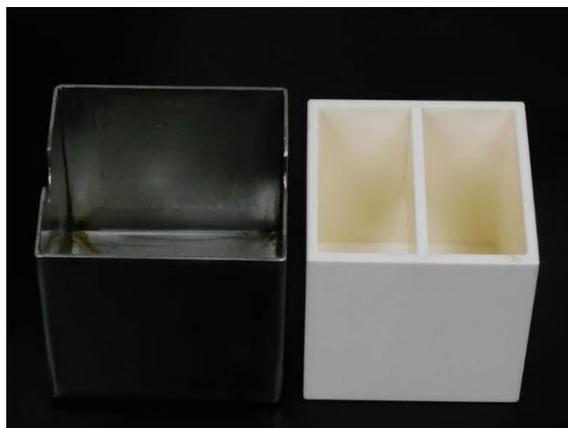


図 2.1.3-1 アルミナセラミックス電解槽 (右) とステンレス容器 (左) の外観写真

この写真よりほぼ立方体の電解槽になっている事がわかる。電解槽の中心部に中仕切りのようなアルミナ板が配置されているのが絶縁壁である。電解槽をステンレス容器の中に収納し、これをグローブボックスの中に移動し電解精製実験に供した。

電解精製実験を行うのにあたり、周辺の設備との構成を以下の表-2.1.3 に示す。

表-2.1.3 金属ナトリウム小型電解装置の構成

装置名	仕様
①電解槽雰囲気制御装置 (既存設備)	グローブボックス 菅製作所製 特注品 W760mm×L1700mm×H1700mm SUS304、蛍光灯 30W×1
②アルゴンガス循環精製装置	UNICO MF-70 W650mm×L500mm×H930mm 90kg AC100V(30A) 循環ポンプ 100V、酸素濃度計、露点計
③電源装置	バイオロジック社 SP-240 本体：W225mm×L205mm×H410mm 7.5kg 制御用 PC、最大出力 ±10V, ±4A 電流レンジ 1・A～500mA
④電解槽	アルミナ製 W89mm×L89mm×H100mm 外装：ステンレス製
⑤温度制御装置 (既存設備)	ヒーター 最大約 1000W

グローブボックスは、既存の設備であり、これにアルゴンガスの循環精製装置 (UNICO 社製 MF-70) を接続し、長時間にわたる低酸素および低水分環境を実現する事が可能になった。循環精製装置に酸素濃度計と露点計が接続され、グローブボックス内の酸素濃度と水分をモニターする事が可能である。電源装置 (バイオロジック社製 SP-240) は、グローブボックスの外に設置されている電極端子と接続し、制御用 PC によって電流値を調節した。そのさい電極端子間にかかる電圧も測定した。電解槽は 160℃に保温されて電解実験を行うが、主としてホットプレート型のヒーターを電解槽の下に配置し、実験温度を保った。補助的なものとして、断熱材やテープヒーターによっても温度制御を行った。電解槽と外側の容器の間には僅かな隙間が生じるが、金属の薄い板をその間に挿入し、熱を効率よく内側の電解槽に伝える工夫をした。このように構成されたグローブボックスと循環精製装置および制御用 PC 等の外観写真を図 2.1.3-2 に示す。



## 2.2.2 電解槽雰囲気制御装置及びアルゴンガス循環精製装置

高純度の金属ナトリウムを電解精製するにあたり化学的に重要な点は、金属ナトリウムと空気中の酸素分や水との接触を防ぐことであり、そのために金属ナトリウム自由液面の表面はカバーガスとしてアルゴンガスで覆うのが一般的である。万一酸素分や水分値が上昇した場合にもその徴候を速やかに検出し、早期に適切な処置を施すことが必要である。

よって金属ナトリウムの電解雰囲気をアルゴンガス雰囲気とするため電解槽雰囲気制御装置としてグローブボックスおよびガス循環精製装置を設置する。

電解槽雰囲気制御装置に対する要求品質を表 2.2.2 に示す。

設置したグローブボックスおよびガス循環精製装置の外観写真を図 2.2.2 に示す。

表 2.2.2 グローブボックス要求品質

項目		品質
循環装置	不活性ガス	アルゴンガス
	酸素濃度	1ppm 以下
	露点	-72℃以下 ※体積分率（水分濃度）1.911ppm（大気圧 1013.25hPa）
計測器	酸素濃度計	運転中の酸素濃度を監視する。
	露点計	運転中の水分濃度を監視する。
グローブボックス	サイズ	横 1800[mm]、奥行き 1000[mm]、高さ 650[mm] ①電解槽 900[mm]×450[mm]×400[mm]（初期設計）が充分に入る大きさであること。 ②電解液の入れ替え試験を実施できるスペースが確保できること ③金属ナトリウムの投入設備および回収設備が設置できるスペースが確保できること
	フランジ (NW-40)	11 個 ①電解槽電源用 2PIN 高電圧対応電流導入端子 (NW-40) ②電解槽温度制御用 12PIN 電流導入端子 (NW-40) ③テープヒーター用 4PIN 高電圧対応電流導入端子 (NW-40) 予備フランジ（電解槽電解用、温度制御用、金属ナトリウム投入排出用、電解液投入排出用、など）



図 2.2.2 電解槽雰囲気制御装置外観

### 2.2.3 電源装置

電解槽サイズ初期設計値 縦 1000[mm]×横 500[mm]×高さ 400[mm]より、電流値を算出した結果、最大電流値 50[A]の要求品質を満たす製品を選定した。ポテンシostatを 図 2.2.3 に示す。



図-2.2.3 ポテンシostat

### 2.2.4 電解槽

電解槽は北海道大学上田研究室の試験結果を基に設計した。電解槽の構成は本体、絶縁壁および蓋となる。電解槽の蓋には電極および熱電対の挿入孔を加工した。またアルミナ電解槽破損時の金属ナトリウムの漏えいリスクを考慮して外側をステンレス容器で保護することとした。

電解槽の大きさについて、アルミナ容器製造業者の製作設備の制限から初期設計の大きさの電解槽は製造できず、スケールダウンをすることとした。アルミナ一体成型とした

ことから、電解槽は内壁、外壁の区別はなくアルミナ製で、絶縁壁および蓋も同様のアルミナで製作した。製作したアルミナ一体成型電解槽を図 2.2.4-1 に示す。



図 2.2.4-1 アルミナ一体成型電解槽

### 2.2.5 電解槽温度制御装置

金属ナトリウムの電解は、北海道大学上田研究室の成果により 160℃で行う。このため電解槽を温度制御する必要がある。加温機器はホットプレートおよびパネルヒーターとして、温度調節器およびタイマーによる温度制御を可能とした。

熱量計算に基づき電解槽の加熱、保温用に 3.4[kW]ホットプレート図 2.2.5-1 及びシリコンラバーヒータ図 2.2.5-2 230[W]、270[W]各 2 枚を用意し、温度調節器図 2.2.5-3 を設置した。



図 2.2.5-1 ホットプレート 図 2.2.5-2 シリコンラバーヒータ 図 2.2.5-3 温度調節器

### 2.2.6 安全対策設備

金属ナトリウムは消防法にて第 3 類危険物の禁水性物質、自己発火性物質に指定されていることから、取り扱い施設には安全対策を施した。

また消防法で定められた金属ナトリウムの指定数量 10kg に対して、本研究開発で使用する金属ナトリウム量は 8kg である。指定数量に対する比率が 0.2 以上 1 未満の場合は消防署へ少量危険物貯蔵・取扱所の届出が必要となる。



图-2.2.6-1 (左) 乾燥砂保管容器、(中) ABC 粉末消火器、(右) 金属火災用薬剤散布器



图-2.2.6-2 乾燥砂保管容器



图-2.2.6-3 乾燥砂小袋



图-2.2.6-4 感知器



图-2.2.6-5 揭示物・標識



图-2.2.6-6 防火区画内部



图-2.2.6-7 防火区画外側

## 2.3 未精製ナトリウム供給装置及び精製ナトリウム回収装置の開発

### 2.3.1 未精製ナトリウム供給装置及び精製ナトリウム回収装置（小型）

ナトリウムの電解精製のための電解槽は、グローブボックス内に配置されるため、未精製ナトリウム供給装置および精製ナトリウム回収装置についてもグローブボックス内に収まるサイズにする必要がある。またその装置に使われる容器や配管の材料として、ナトリウムとの反応性の低いステンレスを用いた。

電解槽と組み合わせたこれらの装置の全体の概略図を図 2.3.1-1 に示す。未精製ナトリウムの供給の駆動力として、ガス圧を利用する事とした。また回収のための吸引にはポンプを用いることとし、それぞれグローブボックスの外に設置し、配管によって内部との導通を確保した。

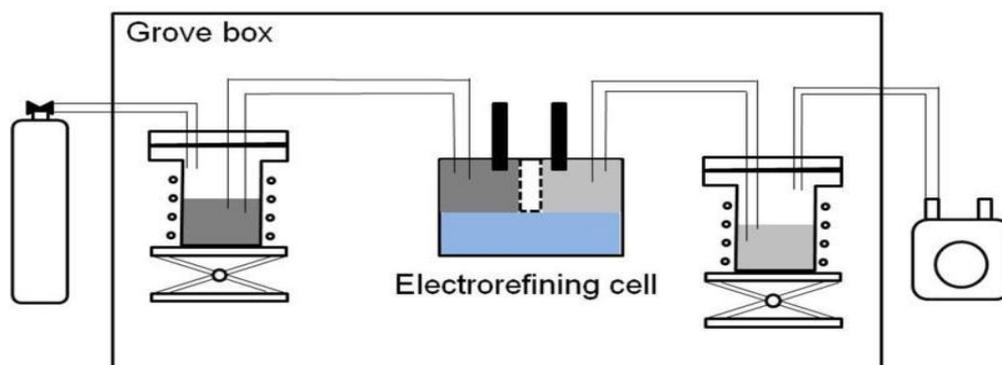


図 2.3.1-1 未精製ナトリウムの供給装置と精製ナトリウム回収装置と電解槽を組み合わせた装置全体

これらの部品から構成された貯蔵容器と回収容器および接続配管の写真を図 2.3.1-2 に示す。



図 2.3.1-2 ナトリウム供給容器と回収容器に接続される配管の写真

図 2.3.1-2 の左手前と右奥に見える容器がナトリウムの貯蔵用の容器とそれを収納しているマントルヒーターである。それらに接続されている配管には白く見えるリボンヒーターのカバーが巻きつけられている。中心部に見える緑色のレバーが、弁になり、これを回転させることで、ナトリウムの供給や吸引が可能になる。

### 2.3.2 未精製ナトリウム供給装置及び精製ナトリウム回収装置（大型）

金属ナトリウムの取扱い実績のある業者により未精製ナトリウム供給装置及び精製ナトリウム回収装置の設計を依頼した。要求仕様は北海道大学と同様である。

設計の課題は電解槽での金属ナトリウムの取り扱いと同様に安全性であった。金属ナトリウムは消防法にて第3類危険物の禁水性物質、自己発火性物質に指定されており、水分および空気中の湿気と反応して発火・爆発する危険性がある。

そこで金属ナトリウムの移送手段として、水分および空気中の水分との接触を避けるために不活性ガスであるアルゴンガスを利用して金属ナトリウムの移送を行う装置とした。

設置設計図を図 2.3.1 に、設置状況を写真 2.3.2 に示す。

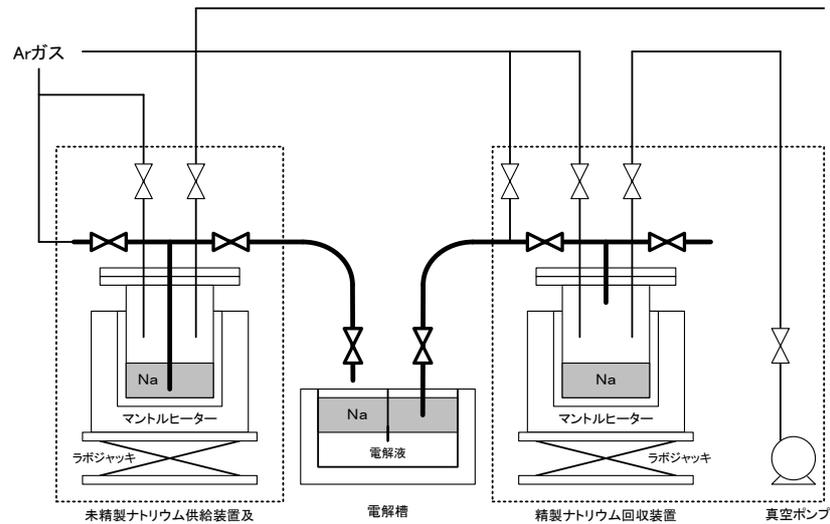


図 2.3.1 設置設計図



写真 2.3.2 設置写真

## 2.4 ナトリウム層と電解液層の境界面検知方法の開発

電解精製の進捗により高純度ナトリウムの回収および未精製ナトリウムの供給タイミングと量を決定する必要がある。電解精製の進捗を判断するためナトリウム層と電解液層との境界面を定量的に検知する方法を検討した。

抵抗測定による境界面の検知を検討した。境界面の観察方法は図 2.4 のとおりである。抵抗測定では、金属ナトリウムおよび電解液での抵抗値に変化が見られた。また電解液の液状によって抵抗値に違いがあることが分かった。

この検討結果から電解精製の進捗を判断するためナトリウム層と電解液層との境界面を定量的に検知する方法としては、上部からプローブを差し込み電気抵抗値の変化によって境界面を検知する方法が適切かと思われる。また電解液の抵抗測定では電解液の劣化の指標となりえる可能性もある。

ただしこの方法だと、①電気抵抗を測定するにあたり電解を一時的に停止する必要がある。②プローブを差し込む作業が生じる。という 2 点の問題点がある。当面は本方法により検知して高純度ナトリウムの回収および未精製ナトリウムの供給タイミングと量を決定することで良いと思われるが、規模が大きくなった際には別の方法も検討する必要がある。

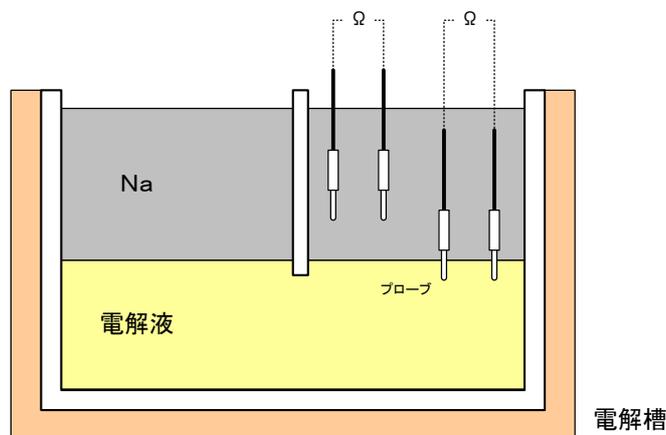


図 2.4 抵抗測定

## 2.5 金属ナトリウムの製造と不純物定量

電解試験では上記目標に対して、製造量 40g/日、電力原単位 4,800kWh/t-Na、ナトリウム純度 99.985%という結果を得ているが、製造量が少ない原因は、電解実験においてこれまで北海道大学の小型電解槽での試験で起こらなかった問題が野村興産の大型電解槽で発生したことによる。主な問題点は①電解液が茶褐色に変色、②褐色の浮遊物が発生、③

電解液からのガス発生、④長時間の電解により金属Na電極中に粘性のある粒状の塊の発生となっている。これら問題が解決の原因究明と対策試験を実施した。

具体的な原因究明と対策試験の内容は、電解液の試験として、負荷試験、減圧乾燥試験、電解液の再生利用を目的とした不純物ろ過試験を実施した。

小型電解試験においても大型電解槽での電解実験と同条件で変色がおこり、電解液負荷試験の結果、原因は過大電圧による電解液の分解と思われた。不純物ろ過試験では電解液中の褐色の浮遊物が除去できたことから、再利用可能か評価した。

また金属Na中に粘性のある粒状の塊が生成し、また金属Naとの接触部分の電極が黒く変色し電気が遮断された原因は、ナトリウム-硫黄電池の解体・リサイクル工程から排出された未精製金属ナトリウム中の不純物が主な原因と考えている。北海道大学の小型電解槽を用いた試験では比較的純度の高い金属ナトリウムを原料としていたが、野村興産ではリサイクル工程から得た金属ナトリウムを原料としている。これらは長時間の電解に支障を来すことから引き続きナトリウム電極中に形成される塊の発生原因と電極の変色原因を特定する試験を継続する。

電流値を増すにしたがい気泡発生や金属ナトリウム表面の焦付きや煙の発生、発火などが見受けられるようになった。これらの試験結果より現装置における電解電流設定値を2000[mA]とした。電流設定値 2000[mA]では、理論生産量 41.2[g/day]、電力原単位 4,759[kWh/t-Na]の結果となる。

未精製ナトリウムおよび精製後のナトリウムにも不純物が含まれており、それらを正確に定量する手法の確立は、製品の評価という観点から重要な要素となる。本研究では主にCa成分について電解精製前後のナトリウム中の濃度変化を調べた。ナトリウム中のCa濃度の定量分析は、以下の手順によって行った。

- ①採取した精製ナトリウムの秤量
- ②秤量したナトリウムの減圧蒸発（専用のチャンバーを使用）
- ③残留したナトリウムの秤量
- ④ナトリウムの蒸留水への溶解
- ⑤HNO<sub>3</sub>によるpH調整
- ⑥ICP発光分析装置による定量分析

※蒸発したナトリウムはコールドトラップの中で固体として回収される。

②の工程において120℃で液体状態のナトリウムが減圧化に置かれるとナトリウムは蒸発し、不純物（ここではCa）は、残存する。ナトリウムを多く蒸発させるほど、残存物中の不純物濃度が高くなるため、より正確に不純物の定量が可能になる。本実験では、約1gの精製ナトリウムから500mg程度のナトリウムを蒸発させて、残部のナトリウムを分析した。

本手法を用いると、ナトリウム中のCa濃度が0.1ppmの桁まで再現性よく定量できた

が、専用チャンバー内の雰囲気中に微量な酸素が存在すると、表面に酸化物皮膜が形成され、液体ナトリウムがスムーズに蒸発しなくなる。この結果、ナトリウムの蒸発に長時間を要し、酸化物に変化した金属ナトリウムのロスも発生する事になる。このことを改善点として、より短時間で蒸発工程を完了するための装置の改良が必要と考えられる。



図 2.5 グローブボックス内の減圧専用チャンバーと電子天秤

## 2.6 電解槽内の電解液の入れ替え装置の開発

本研究で実施する金属ナトリウムの電解精製は、アノードにおける金属ナトリウムの溶解反応とカソードにおける金属ナトリウムの析出反応が組みになって進行する反応系である。この特徴は、電解中の電圧は比較的小さくなるため、省電力化が期待できる点にある。本プロジェクトにおける電解精製装置の概略図を図 2.6-1 に示す。電解液の密度は金属ナトリウムおよび不純物含有ナトリウムよりも大きな値のものを使うため、両者は電解液の上に浮上した状態で電解は進行する。左側に不純物を含む低純度ナトリウムを配置し、右側に高純度ナトリウム配置する。これらからリード線を取り、通電すると、左側の低純度ナトリウムからナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ ) のみが電解液に溶解し、右側の高純度ナトリウムと電解液との界面で還元され金属ナトリウムとなり回収する事ができる。

この電解操作により不純物含有ナトリウム中の不純物や電解液の継続利用による劣化物が電解液中に蓄積する。電解液中に蓄積した不純物により電解精製に影響がおよぶ可能性があるため、電解液は電解状態を保持したまま電解槽から回収すると同時に新しい電解液を電解槽に供給する装置が必要となる。このような装置は、市販品として販売されていないため、設計から部品の選定等を検討し、電解液の入れ替え装置の開発に取り組んだ。

電解液の入れ替え装置は以下の要件を検討のうえ開発を行った。

- ① 電解液の搬送方法の検討
- ② 電解液入れ替え時のレベル検出方法およびレベル制御方法
- ③ 電解液の入れ替え制御方法

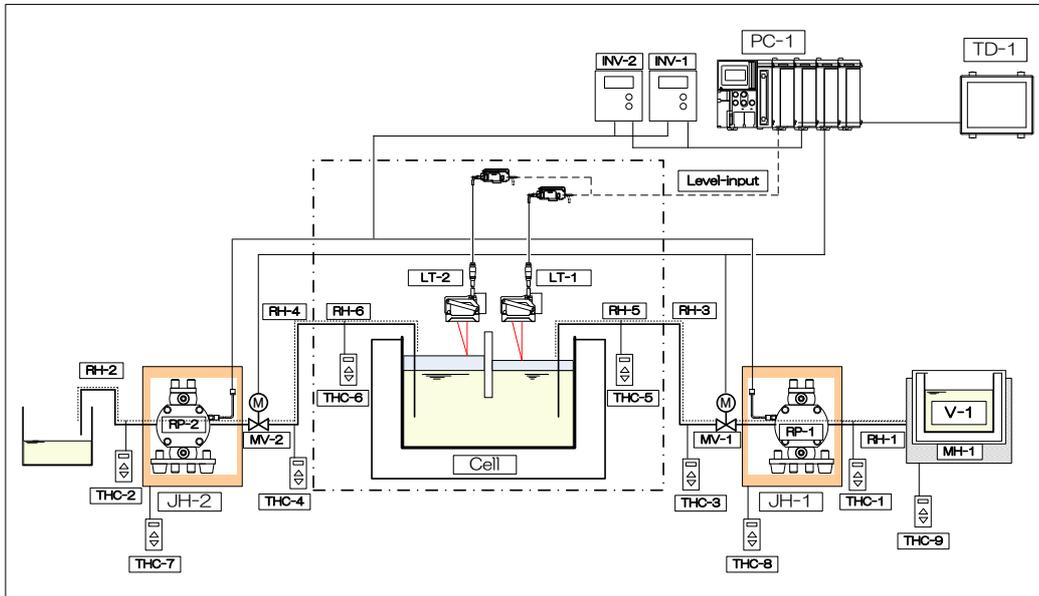


図 2.6-1 電解液入れ替装置の全体概略図

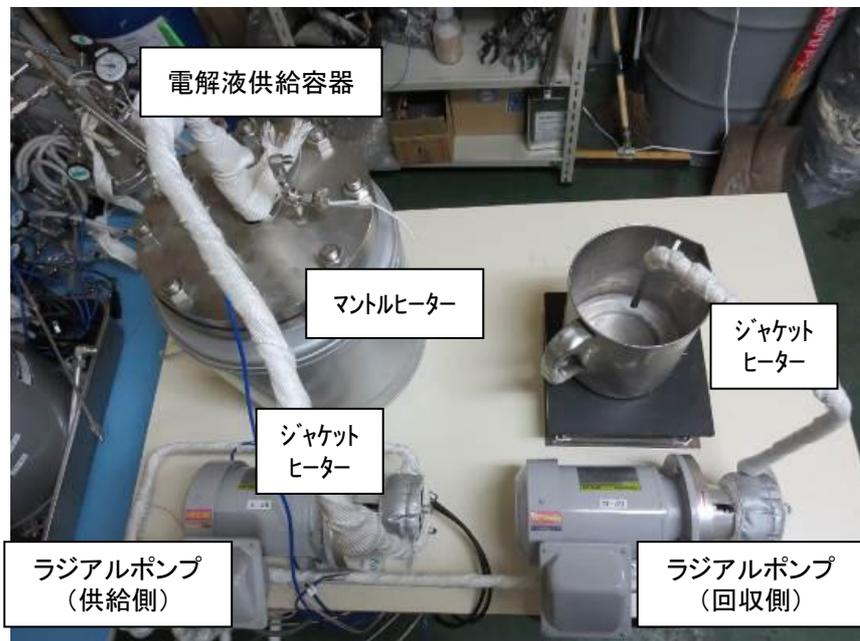


図 2.6-2 電荷液供給容器、ラジアルポンプ、マンテルヒーター、ジャケットヒーター

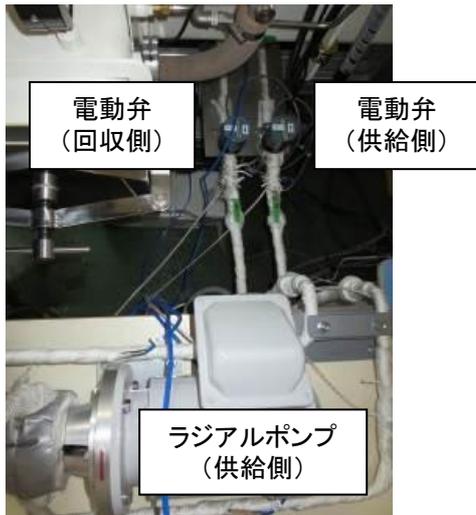


図 2.6-3 電動弁



図 2.6-4 変位センサーアンプユニット



図 2.6-5 PLC(プログラマブルコントローラ)、インバータ



図 2.6-6 タッチパネル

電解液は水分を含んでおり、そのままでは金属ナトリウムと反応してしまうために、電解精製の使用前に減圧乾燥器にて水分を除去する。この電解液を大気中に開放して保存しておくとも再び水分を吸ってしまうため、電解液供給容器には不活性ガスを充填できるように設計した。

また電解液を供給する際に配管での詰りなどポンプによる供給が滞った場合には、この不活性ガス供給ラインから加圧することで供給力を補うことができる。

## 2.7各装置を組み込んだ電解槽による総合評価

### 2.7.1 金属ナトリウム製造試験

金属ナトリウム製造において、電解液に NaTFSI(ナトリウム-ビストリフルオロメチルスルフォニルイミド)と TEATSFI(テトラエチルアンモニウム-ビストリフルオロメチルスルフォニルイミド)との混合イオン液体を用いて電解実験を行ってきた。その際の電解電流密度は、 $5\text{mAcm}^{-2}$ であった。これは電解中の電解液の分解を避けるために選定した電流密度であるが、更に大きな電解電流密度を目指して、新たな混合イオン液体について検討した。

実験に用いた電解槽は当初から用いているものであり、アルミナセラミクスで一体型に焼結したものである。その外側には、電解槽の破損のさいに二次的な事故を防ぐ目的で電解槽の外側にステンレス容器を配置した。電解槽はステンレス容器の中に収納し、これをグローブボックスの中に移動し電解精製実験に供した。

グローブボックス(菅製作所製)およびアルゴンガスの循環精製装置(UNICO社製 MF-70)は昨年使用したのと同じものである。電源装置(バイオロジック社製 SP-240)は、グローブボックスの外に設置されている電極端子と接続し、制御用PCによって電流値を調節した。そのさい参照電極を用い、アノード側とカソード側の電位を同時に測定した。電解槽は $160^{\circ}\text{C}$ に保温されて電解実験を行うが、主としてホットプレート型のヒーターを電解槽の下に配置し、実験温度を保った。構成されたグローブボックスと循環精製装置および制御用PC等の外観写真を図2.7.1-1に示す。



図 2.7.1-1 電解精製用の装置の外観写真

次にこれらの装置を用いての電解精製実験について説明する。

電解槽の底部に混合イオン液体電解液を配置し、このイオン液体電解液の上面にナトリウムアノードとナトリウムカソードを浮かべる。アノードとカソードの間には、絶縁板のアルミナセラミクスが置かれる。またナトリウムの参照電極をカソードのナトリウムの下部に設置した。アノード側には温度制御用の熱電対を挿入した。電解槽の上面には、テフロン製のカバーを配置し、電極のリード線、参照電極、熱電対をそのカバーに固定した。

この電解槽を用いての電解実験は、約 500ml の電解液を用いて電流密度  $10 \text{ mAcm}^{-2}$  で 10 時間の通電を行った。この電解におけるアノードとカソードにおける電位の時間変化を図 2.7.1-2 に示す。この図は参照電極を 0V として、それに対するアノードとカソードの電位の時間変化を示したものである。従ってアノードの電位とカソードの電位の電位差がこの電気における電解槽電圧となる。この図よりアノードにおけるナトリウムからのナトリウムイオンになる酸化反応とカソードにおけるナトリウムイオンからのナトリウムへの還元反応が 10 時間以上にわたる電解中、常に安定して進行している事がわかる。

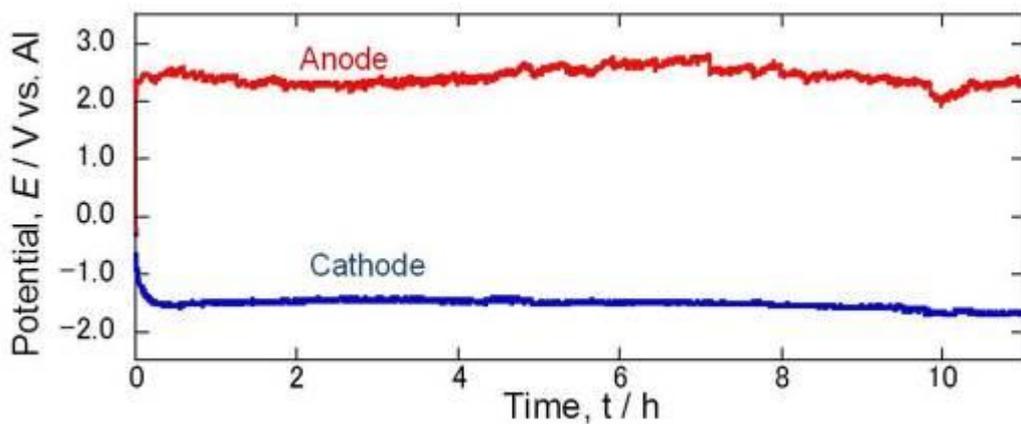


図 2.7.1-2 電解精製におけるアノードとカソードの電位の時間変化

この 2 時間の電解精製実験における電圧は約 4 V であった。これは小型電解槽で検討した際の電解実験結果に比較して大きな値であった。この原因として電解液のレベルが高くなり、想定していたアノードとカソードの電極間距離が少し長くなったため、その分にかかる IR ドロップ分の増加と考えられる。

電解前後のアノードとカソードのナトリウムの一部を水溶液に溶解し、ICP 発光分光分析装置で分析した結果、電解前のアノードナトリウム中のカルシウム濃度、カリウム濃度が 300 ppm、190 ppm であったのに対して、電解後では 60 ppm、1 ppm 以下とどちらも減少していた。一方、電解前のカソードナトリウム中のカルシウム濃度、カリウム濃度も 210 ppm、80 ppm に対して、電解後では 58 ppm、1 ppm 以下とどちらも減少していた。

アノードのナトリウムでは、電解後にカルシウム濃度とカリウム濃度が減少している

ため、電解によってナトリウムがナトリウムイオンになる酸化反応と同時にナトリウム中のカルシウムとカリウムもカルシウムイオンやカリウムイオンとなって電解液に溶解したものと考えられる。電解精製の原理からカソードでは、ナトリウムイオンのみが還元されてカソードのナトリウムの中に取り込まれるはずであるが、電析するナトリウム量を考慮してもカソードでのカルシウムとカリウム濃度の減少は説明がつかない。したがってこの濃度低下は、おそらく電解によってカソードでナトリウムイオンの還元が起こる事と、電解前後の電場が印加されていないときに起こる置換反応によるものと考えられる。

置換反応によってナトリウム中のカルシウムやカリウムが除去できるのであれば、電気を通電しない安価なプロセスとなる可能性があるが、今回の電解精製実験で除去されたうちの置換の割合がどの位を占めているのかは不明である。このような置換反応による不純物除去の効果を調べる事で、置換によって到達できる純度を把握し、これまでに得られていなかった高純度のナトリウムが製造できる事が予想される。

## 2.7.2 金属ナトリウム製造の評価

### ①電力原単位、製造コスト

これまでの電解精製実験により表 2.7.2-1 に示す実験結果を得ている。

この表からわかるように、ナトリウムの生産量が目標値に到達しなかった。この結果は電解槽 1 基での生産量である。本プロジェクトでの電解実験では 1 種類の電解槽のみ電解実験に留まり電解槽の形状などを変更した試験は実施するに至らなかった。

電力原単位については電解精製にかかわる電力原単位については結果 6,760 [kWh/ton] と目標値を達成することができたが、電解槽保温にかかわる電力量 4,468 [kWh/ton] も加えると目標値を上回る電力原単位であった。電解槽の保温方法について本プロジェクト期間では対策をとるに至らなかった。この他に金属ナトリウム供給回収時の電力および電解液入れ替え時の電力が加わるが、一時的な電力であることから電解精製電力からは除いている。製造コストについては、電解精製および電解槽保温にかかわる電力原単位から算出した結果、¥203,438 [円/ton] (¥203 [円/kg]) であった。

表 2.7.2-1 金属ナトリウム製造試験結果

	目標	結果
生産量	200 [g/日・基] ※1	61.8 [g/日・基]
電力原単位	7,000 [kWh/ton]	6,760 [kWh/ton]
電解槽保温原単位		4,468 [kWh/ton]
製造コスト ※2		¥203,438 [円/ton]

※アルミナ製電解槽の製造制限により、電解槽の大きさ（電解面積）が当初計画の 1/5 となったため、生産量目標値 1 [kg/日] も 200 [g/日] と 1/5 になった。

※電力単価 18.12 [円/kWh] 北海道電力 HP 「オフィスビル・商業施設・工場などのお客さま向け」

### ②金属ナトリウムの純度

電解精製実験により得られた金属ナトリウムの不純物分析結果および純度を表 2.7.2-2 に示す。不純物については K, Ca, Fe のみの分析であるが、純度は目標値 99.99% と同等の結果を得られた。

表 2.7.2-2 金属ナトリウム純度

No.	K [ppm]	Ca [ppm]	Fe [ppm]	不純物合計 [ppm]	純度 [%]
1	94	6	52	152	99.98
2	61	4	42	107	99.99
3	20	3	10	33	99.99

③電解槽の内壁、絶縁壁の劣化程度

平成 25 年 3 月よりアルミナ製電解槽を用いた金属ナトリウムの電解精製を約 2 年間にわたり実施したが、電荷槽の内壁、絶縁壁に劣化は見られず長期間にわたり使用できることが分かった。

### 3. 全体総括

本プロジェクトでは金属ナトリウムの電解精製の事業化を目標に、事業化に関連する様々な開発を実施してきた。本研究開発では、金属ナトリウム電解装置の開発として北海道大学が試験・研究を、野村興産株式会社が設計開発・装置設置を主体的に進めた。

初年度（平成 24 年度）は電解槽の大型化に向けた材質等の検討と設置が実施計画内容であった。電解槽の材質検討からアルミナ一体成型への決定し、当該容器による電解実験結果にてナトリウムの電解に成功した。事業化に向けた電解槽の大型化について、本研究開発では純度 99.99%金属ナトリウムを電解精製により 1[kg/日]製造することを目標に電解精製装置の設計を行ったが、電解槽の仕様変更により 190[g/日]の設計能力に変更した。野村興産では金属ナトリウム電解装置の大型化にともない各装置を設計開発し電解槽、温度制御装置と連結した電解槽外装、電源装置と連結した電極、またこれらのグローブボックス内へ組み込み装置全体の設置を終了した。

2 年度（平成 25 年度）は金属ナトリウム電解精製装置へ未精製ナトリウムの供給装置及び金属ナトリウム電解精製装置から精製ナトリウムの回収装置の設計・設置が主な実施計画内容であった。金属ナトリウムの取扱実績のある会社の協力により北海道大学、野村興産ともに計画通り設置し金属ナトリウム移送試験を終了した。

最終年度（平成 26 年度）は金属ナトリウム電解精製装置へ電解液の供給及び金属ナトリウム電解精製装置から電解液の回収装置の設計・設置が主な実施計画内容であった。計画通り野村興産での設置、動作確認に至った。

本研究開発では 1 日に 1kg 程度のナトリウムを製造する事を目標とし、99.99%の高純度ナトリウムの回収を行い、そのナトリウム製造の電力原単位として 7000kWh/t-Na を目指した。電解槽はアルミナ製のため製造制限により、電解槽の大きさ（電解面積）が当初計画の 1/5 となったことから目標値を 1 日に 200g 程度のナトリウムの製造とした。

これに対して電解槽 1 基で約 62[g/日]製造が可能であった。またその際の電力原単位は約 6,800[kWh/t-Na]、ナトリウム純度は 99.99%であった。

ナトリウムの製造量が目標値を下回っているが電解槽の構造的な問題、電解液の電流密度の限界によるものと思われる。これらの問題については電解槽の形状変更や電解液の種類変更などによる電流密度の増加により改善するものと予想するが本プロジェクトの期間内での実施には至らなかった。

一方、目標を達成した電力原単位であるが、電解槽の保温に関わる電力を加えると電力原単位は目標を上回ることから電解槽の保温に関して省電力化の検討が必要である。

その他電解操作に関する作業性などに関する事項としては、電解終了時に回収した電解液およびナトリウムの取扱いや再利用の際の注意点などの知見が得られた。

### 3.1 研究開発の成果

本研究開発で得られた主要な成果概要を以下に記す。

- 1) 電解槽の内壁の材料としてはアルミナ質のセラミックスを用い、電解槽の外側にはステンレス製の容器を配置する事が妥当であると判断した。
- 2) 絶縁壁材料にアルミナ質のセラミックスを採用することに決定した。
- 3) アルミナ質のセラミックスを用い電解槽をスケールアップ化したさいも電解反応はスムーズに進行する事が確認できた。
- 4) 当初計画の生産能力に対応した電解槽のサイズから仕様変更はあったものの、研究室サイズから大幅にスケールアップした電解槽をアルミナ一体成型で製作できることがわかった。絶縁壁、蓋についてもアルミナ製で製作した。
- 5) 電解槽の加温・保温用および電解槽の破損リスクを考慮したステンレス製の外装を設計開発した。この外装を通じて電解槽をヒーターにより加温・保温できる他、断熱層を設けていることから接触による外部機器の破損を回避できる。またアルミナ製の電解槽が何らかの応力により破損した場合もこの外装で金属ナトリウムの漏えいを回避できる。
- 6) 金属ナトリウムの取り扱い上の安全対策として、大型金属ナトリウム電解装置の周りに防火区画として屋根、壁、出入口を設置し、それらを防火設備とした他、火災のリスクに備えて金属ナトリウムの性状に応じた消火設備を設置した。
- 7) 電解液である2種のイオン液体の混合液体の溶解には60分で100℃が必要である。また50℃付近から凝固し始めることからイオン液体の移し替えは60℃以上で行う。
- 8) 電解槽への金属Naの供給装置および電解槽からの金属Naの回収装置を設置した。金属Na移送には不活性ガスであるアルゴンガスを用いることで金属ナトリウムの押し出し効果が得られた。
- 9) 真空ポンプによる吸引によってカソードにおける精製ナトリウムが回収できることがわかった。
- 10) 電解槽への金属Naの供給装置および電解槽からの金属Naの回収装置を設置した。金属Na移送には不活性ガスであるアルゴンガスを用いることで可能としている。
- 11) 電解中に電解液が茶褐色に変色する事や電解液中に茶褐色の浮遊物が発生する問題について、4V以上の電圧を印加すると電極表面における電解液が焦げ、さらに茶褐色のコロイドが生成することが実験により確認できた。電解時には電圧の制御も重要であることが確認できた。
- 12) 電解液からのガス発生する問題について、水分の影響が主要因であると考えられる。2種の電解液にはそれぞれ水分が含まれ、また混合後も水分が多く含まれていることから減圧乾燥機を用いることで電解液中水分を除去することが出来る。
- 13) 金属Na電極中に粘性のある粒状の塊の発生する問題について、電極との接続部か

ら黒く煤けてしまい通電しなくなり、ゲル状の塊が発生することが確認できた。電極形状など金属 Na との接触部に工夫が必要なことが確認できた。

- 14) 劣化した電解液について濾過により、電導度、インピーダンスの物性値においては再生可能なレベルとなることが分かった。
- 15) 電解槽への電解液の入れ替え装置を設置した。電解液の搬送はポンプを用いることで搬送可能であることが確認できた。
- 16) レーザー変位計により液面を検出できることが確認できた。
- 17) 電解液の劣化を防ぐため不活性ガスの供給を可能として制御することが出来た。
- 18) 不活性ガスの副次的な利用として不活性ガスの圧力を補助的に用いて電解液を搬送する方法も併せて開発することができた。
- 19) 電解液の搬送装置にステンレス、テフロンを用いることが出来ることが分かった。
- 20) 金属ナトリウム中の微量の酸素成分を測定できるか調査して試験した結果、分析機器が見つかり分析可能であることが確認できた。
- 21) 置換反応によって金属ナトリウム中の不純物（カリウム、カルシウム）が電解液に溶け出す可能性が示唆される結果を得られた。
- 22) 電解液の保存方法により大量の水分を吸収することが分かった。

## 3.2 今後への対応

本研究開発は純度 99.99% 金属ナトリウムを電解精製により 190[g/日] 製造、電力原単位 7,000[kWh/t-Na] を目標としている。

本年度は本プロジェクトの最終年度にあたり電解液の入れ替え装置の設置を行った。

これにより電解槽の開発・設置、金属ナトリウム電解精製装置へ未精製ナトリウムの供給装置及び金属ナトリウム電解精製装置から精製ナトリウムの回収装置の開発・設置と事業化を想定した一連の装置を開発することができた。

しかしながら精製ナトリウムの製造量は目標を達成できなかったことから、今後の補完研究として電流密度の向上方法を検討して製造量を増やす電解精製技術を開発していきたい。

最後に、プロジェクト会議に参加され適切なアドバイスをいただいた北海道経済産業局の関係者、並びにアドバイザーとして参画された国立大学法人大阪大学 森勇介教授、地方独立行政法人北海道総合研究機構工業試験場 高橋徹環境エネルギー部長に対してここに記して深甚の謝意を表す。

平成26年度  
戦略的基盤技術高度化支援事業

「使用済みナトリウム-硫黄二次電池からの  
ナトリウムの電解精製プロセス技術開発」

研究開発成果等報告書

平成27年3月

北海道経済産業局

事業管理者 一般社団法人北見工業技術センター運営協会  
〒090-0836 北見市東三輪5丁目1番地4  
電話 0157-31-2705