

博士学位論文審査要旨

2021年1月14日

論文題目： **Electrochemical Processing in Molten Salt for In-Situ Resource Utilization**

(資源その場利用のための熔融塩中の電気化学プロセッシング)

学位申請者： 鈴木 祐太

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 後藤 琢也

副査： 理工学研究科 教授 盛満 正嗣

副査： 宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所 教授 稲富 裕光

要 旨：

月あるいは火星近傍における持続可能な宇宙空間利用のために、月面および火星表層を覆う複合酸化物から成るレゴリスを資源としたその場資源利用に関する技術の発展が求められている。レゴリス中にはシリコン、ヘリウム-3やトリウムなどが存在するため、これらの資源を活用することで、シリコン太陽光発電や核融合発電さらには熔融塩炉などの各種エネルギーシステムのその場での構築が期待できる。これらのシステムを可能とするためには、資源その場利用技術の実用化が必要不可欠である。そこで、申請者は、不揮発不燃性の熔融塩を反応媒体に用い、電気化学プロセッシングにより、その場資源であるレゴリスに含まれる有用な元素の分離・回収・利用に関連する技術を新たに提案した。まず、本提案のモデルケースとして、電気化学プロセスによるシリコン膜形成が可能であることを実験的に実証した。さらに、高温下での電気化学的・分光学的実験により、酸化物イオンを含む熔融ハライド塩中での各種金属元素やイオン及びその酸化物等について、特に熔融塩中における融体構造および物理化学特性を明らかにした。また、活性金属を液体電極上で析出させると液体電極との界面に流動現象が発現することを明らかにした。さらに、プロセス構築に必要な不可欠な構造材料についても材料科学的観点から耐食性について電気化学的に評価を行うことで、熔融塩を反応媒体として用いる資源その場利用技術に使用できる構造材料の候補を明らかにした。

以上のように、分光学的なその場分析を組み合わせることで、高温熔融塩電気化学プロセッシングの基礎データを明らかにした本研究は、資源その場利用プロセス構築に寄与すると考えられる。よって、本論文は、博士（工学）（同志社大学）の学位論文として十分な価値を有すると認められる。

総合試験結果の要旨

2021年1月14日

論文題目： **Electrochemical Processing in Molten Salt for In-Situ Resource Utilization**

(資源その場利用のための熔融塩中の電気化学プロセッシング)

学位申請者： 鈴木 祐太

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 後藤 琢也

副査： 理工学研究科 教授 盛満 正嗣

副査： 宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所 教授 稲富 裕光

要 旨：

本論文提出者は、2018年3月同志社大学大学院理工学研究科数理環境科学専攻博士課程（前期課程）を修了後、同年4月に本学大学院理工学研究科数理環境科学専攻博士課程（後期課程）に入学し、現在在籍中である。

本論文の主たる内容は、*Electrochemistry Communications, Journal of The Electrochemical Society, Journal of Fluorine Chemistry* に掲載され、また口頭およびポスター発表は、国際会議で発表を7件行っており、既に国際的に十分な評価を受けている。

2021年1月14日14時よりおよそ1時間45分にわたり提出論文に関する学術講演会が開かれ、論文の内容に関する種々の質疑応答があり、そのなかで、論文提出者の丁寧な説明により、論文に対する十分な理解が得られた。

講演会終了後、審査委員により学位論文に関連した諸問題につき、口頭試問を実施した結果、提出者が十分な学力を有していることを確認できた。

提出者は、本学大学院博士課程（後期課程）在籍中に本学での語学試験（英語）に合格しており、さらに、主論文を英語で執筆しているほか、国際会議での英語による講演を行っており、十分な英語の語学能力を有すると認められる。以上より、本論文提出者の専門分野に関する学力並びに語学力は十分と認められる。

よって、総合試験の結果は合格であると認める。

博士學位論文要旨

論文題目： Electrochemical Processing in Molten Salt for In-Situ Resource Utilization
(資源その場利用のための熔融塩中の電気化学プロセス)

氏名： 鈴木 祐太

要旨：

月あるいは火星近傍における持続可能な宇宙空間利用のために、宇宙でのその場資源・エネルギーシステムの構築が必要不可欠である。月面および火星表層を覆うレゴリス（複合酸化物）には、大量のシリコンやヘリウム-3 さらにトリウムなどが存在するため、これらの資源を利用できるシリコン太陽光発電やヘリウム-3 を利用する核融合発電さらには、トリウムを利用する熔融塩炉などの各種エネルギーシステムが提案されている。これらのシステムを可能にするためには、持続可能なその場資源利用技術の実用化が、極めて重要であるため、現在、各国で研究開発がなされている。

そこで筆者らも、本質的に不揮発不燃性の熔融塩を反応媒体に用い、レゴリスを資源としたその場で分離・回収・利用する技術を新たに提案した。まずモデルケースとして、酸化シリコンを含むレゴリスを溶解させた熔融塩を用いて、電解によりカソード上に1段階でシリコン膜を得るプロセスを提案した。本提案プロセスの成立性を見極めるためには、得られたシリコン膜の状態に、熔融塩中の溶存イオン種の物理化学特性やカソード材料の種類、酸化シリコンの溶解様式や核発生・成長メカニズムが与える影響についての知見も必要である。しかしながら、酸化シリコンをシリコン源とした熔融塩電解プロセスの報告も少なく、さらに熔融塩中でのシリコンイオンの溶存状態やシリコン電析時の界面現象に関する知見は少ない。一方、陽極反応で生成する熔融塩中の酸素原子等は金属の電気化学的腐食現象に対しても大きく影響を及ぼし、電解装置用材料、原子炉や核融合炉の構造材料の腐食特性の検討も重要となる。熔融塩中においては構造材料の候補となり得る金属の種類によって、金属/熔融塩界面における局所的な電気化学反応に伴う腐食挙動が異なることから、合金の組成等の性質と腐食現象との関連性に関する検討が必要となる。このような背景から、筆者は本論文において、資源その場利用のための熔融塩中での電気化学プロセスの構築に必要な基礎的知見を得るために、酸化物イオンを含む熔融ハライド塩中での各種金属元素やイオン及びその酸化物等について、電気化学的・分光学的実験により物理化学特性を明らかにした。

本論文の構成を以下に示す。

第1章では、宇宙空間の開発に関する近年の取り組み状況、月面あるいは火星上でのその場資源利用による太陽電池および核エネルギー利用について述べ、その中での高温熔融塩の利用と課題について概観し、本論文の全体構成についてまとめた。

第2章では、本論文で使用した試薬および分析機器についての概略をまとめた。

第3章では、873 K の LiF-NaF-KF 浴中に SiO₂ を添加した系において、Si イオンの電気化学挙動の検討、電解還元による Si の形成、表面分析による形態観察および In-situ 高温ラマン測定による浴中での SiO₂ の溶解形態の検討を行い、酸化物イオンが与える Si 電析プロセスへの影響を評価した。作用極に Ag を用いて電気化学測定を行ったところ、Li₂O の添加によって Si イオンの還元起因する還元電流値の大幅な増加が確認された。また、Li₂O の添加前後において、0.2、0.3、0.4 および 0.7 V (vs. K^{+/K}) での各 1 時間の定電位電解試験と電解後試料の SEM、EDS およ

びXRD分析を行ったところ、0.3Vでの電解によって結晶性Si膜の形成が確認され、膜厚はLi₂Oの添加前が1-3 μmであったのに対し、Li₂Oの添加により40-160 μmへと大幅に増加した。また、電流効率もLi₂Oの添加により13.3%から49.9%への増加が認められた。これらの結果により、浴中の酸化物イオンがSi電析の成長過程を促進させる効果があることが明らかとなった。

第4章では、熔融フッ化物中での酸化シリコンの溶存形態の解明を目的とし、分光学的手法および計算化学的手法を用いて、熔融塩中におけるカチオンおよび酸化物イオンがシリコンイオンの配位構造に与える影響を明らかにした。3種のフッ化物浴、LiF-KF、LiF-NaF、NaF-KF浴にSiO₂を添加し、In-situによる高温ラマン測定を行い、密度汎関数理論を用いた計算によりラマンスペクトルの同定を行った。その結果、SiO₂の溶解形態としてイオン状構造(SiF₂O₂²⁻やSi₂O₃²⁻)および分子状構造(SiF₃O-LiやSiF₂O₂-2Li)の2種類の構造が確認された。各浴のラマンスペクトルの比較によって、分子状構造については配位子としてLi原子との相互作用が大きく、浴を構成するその他のカチオン種であるNaおよびKが配位した構造は認められなかった。さらに、酸化物イオン源として各フッ化物浴にLi₂Oを5.0 mol%添加した系において同様の測定を行ったところ、イオン状構造であるSiFO₃³⁻やSiF₃O種が支配的に存在することが判り、酸化物イオンの効果として、SiO₂のSi-O-Si結合を開裂させ、オキシフルオライド構造の形成を促進することが示された。

第5章では、熔融塩中でのカソード材料として液体金属を用いた際の模擬実験として、非水電解質である有機溶媒中において、液体ガリウム上での活性金属(シリコンおよびリチウム)の電析を行った。低融点金属であるガリウムをカソードとして用い、SiCl₄またはLiClO₄を添加したプロピレンカーボネート中において陰分極した際の液体ガリウムカソード/プロピレンカーボネート界面の観察を行った。Liイオンの還元が進行する-1.0 V(vs. Li⁺/Li)において定電位電解を実施したところ、電解初期において液体ガリウム電極の形状変化が見られ、放射状への流動現象が観測された。また、この際の電流時間遷移は固体ガリウム電極を用いた際の典型的な挙動とは大きく異なり、液体金属カソード特有の挙動が観測された。同様の液体金属カソード特有の挙動が液体ガリウム上におけるSi電析の際にも観測された。この界面流動現象は、液体ガリウム電極中への還元されたSiあるいはLi原子の溶解に伴う液体Ga-SiあるいはGa-Li相の形成に伴う界面張力差によるものであることが明らかとなった。

第6章では、月面、火星上での熔融塩原子炉に関わる熔融NaCl-CaCl₂中における構造材料としてのステンレス系材料Ni基合金系材料および純Fe, Ni, Mo金属の電気化学的腐食現象を検討した。各金属を作用極として分極曲線および電気化学インピーダンス測定を行い、各々の腐食速度と電荷移動抵抗を評価したところ、Ni基合金の耐食性が高いことが判り、特にHastelloy-C276が最も腐食速度が低く、0.240 mm year⁻¹であった。一方、組成比においてFeの割合が高い合金は耐食性が低く、18 hの浸漬試験とXRD分析により、Fe₃O₄の生成が原因であることが示された。

第7章では、核融合炉の構造材料として近年注目を集めているJLF-1鋼の腐食過程に関して検討を行った。723 KのLiF-NaF-KF浴中においてJLF-1鋼およびその構成元素であるFe, Ni, Wの各純金属を作用極とし、電気化学インピーダンス測定を行ったところ、W金属が高い耐食性を示し、また、表面分析結果からも、JLF-1のラス境界においてW濃度が高く検出された。これより、LiF-NaF-KF浴と接触する構造材料の耐食性の向上に対してステンレス鋼中におけるWの割合の増加が重要であることが明らかとなった。

第8章では、第3章から第7章で得られた結果をまとめ結論とした。