

# 海水からマグネシウムの電解回収技術

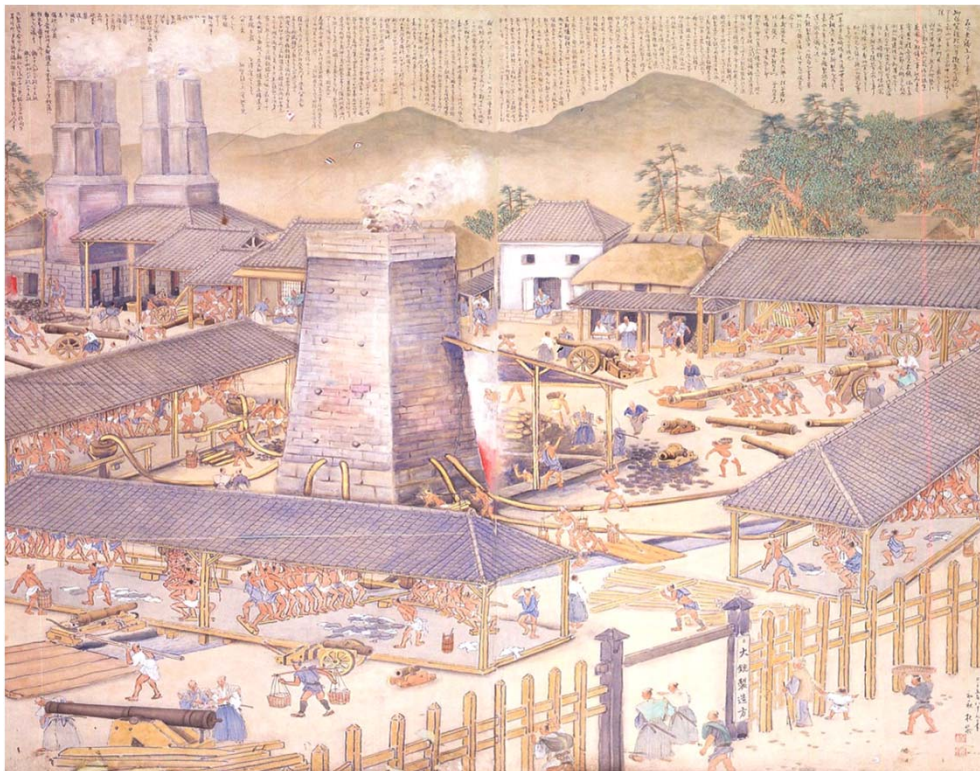
*Electro-winning of magnesium from metal using the diamond coating electrode*

佐賀大学 総合分析実験センター

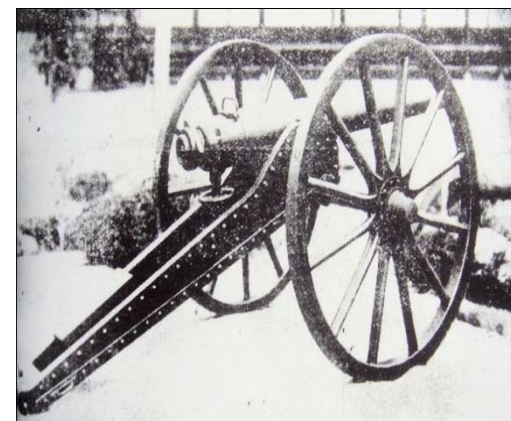
池田 進



## 歴史背景



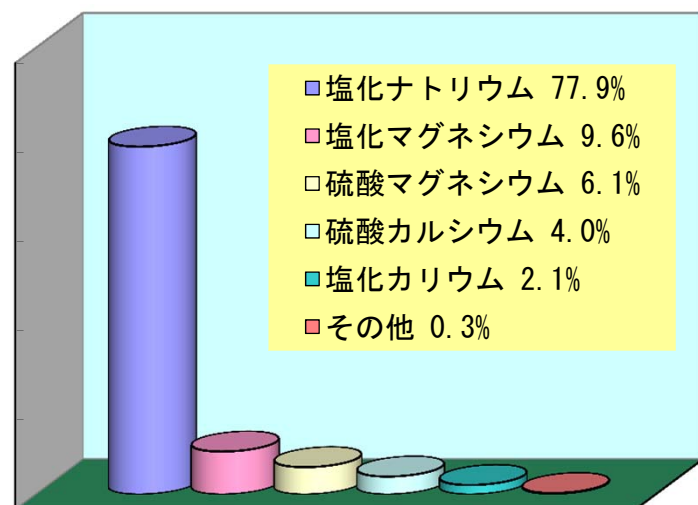
日本最初に反射炉  
(溶解炉) が作られたんだヨ！



佐賀藩には精錬方という科学技術の研究機関が創設され、鉄鋼、加工技術、大砲、蒸気機関、電信、ガラスなどの研究・開発・生産が行われた。幕末期における最も近代化された藩の一つとなった。

# 資源に乏しい日本

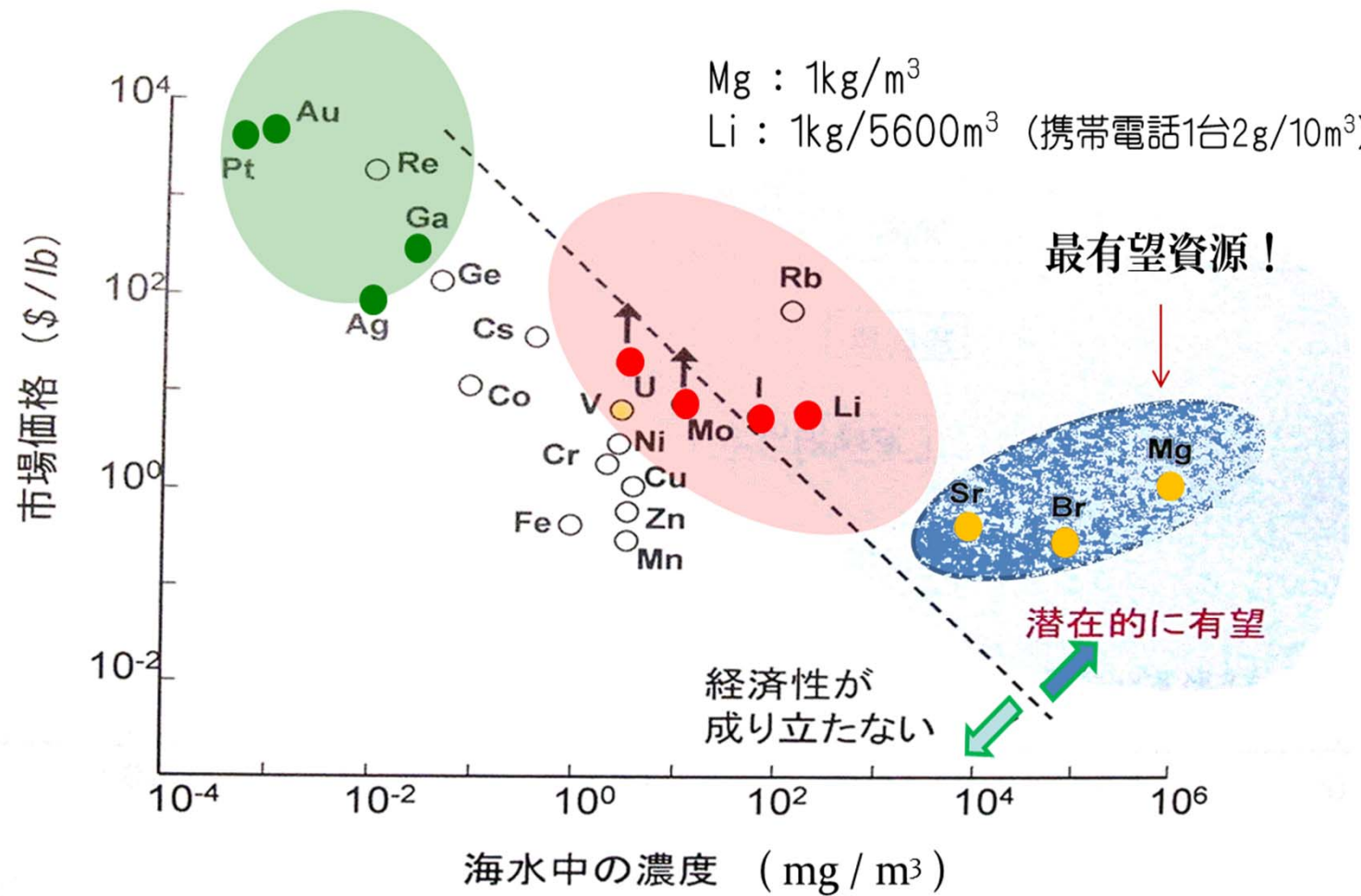
## 海水の溶存資源に着目



海水の塩分に含まれる物質の割合



## 海水から採取可能な資源の経済性

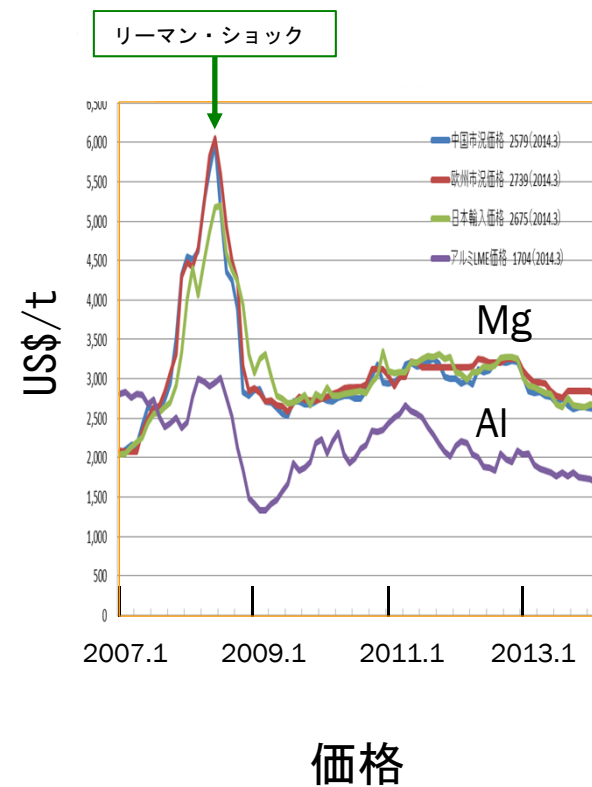
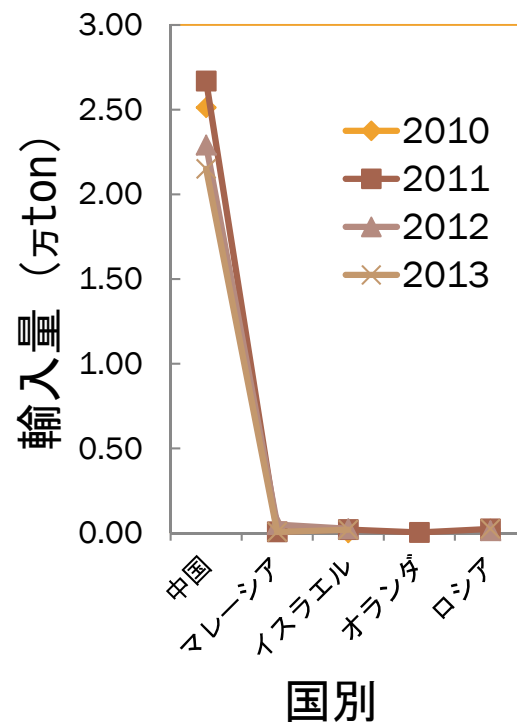
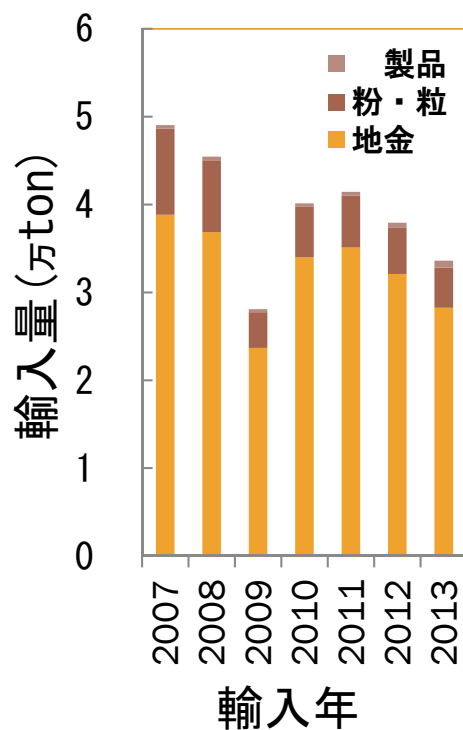


文献1: Driscoll et al., MIT Report(1982)



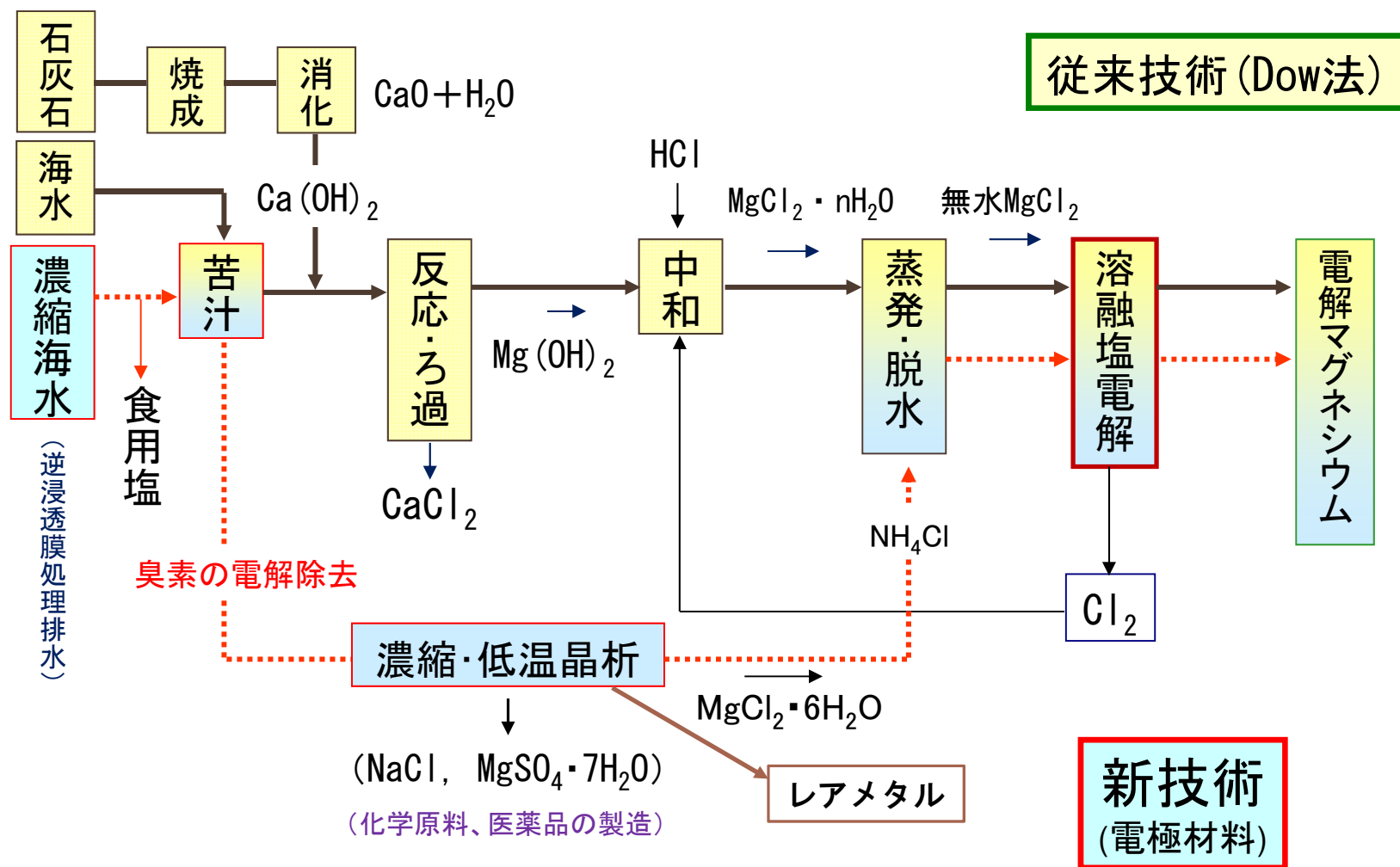
# Mgの輸入量, 国別輸入量, 価格推移

参考：日本マグネシウム協会



国外依存の低減

## 新技術の特徴・従来技術との比較



## マグネシウム回収の現状

---

精錬法	出発原料	主な生産者企業名（国名）
電解法（IG法）	海水 / ドロマイト / マグネサイト ( $\text{MgCO}_3$ : $\text{Mg} < 28\%$ )	Norsk Hydro（カナダ）、ロシア企業
電解法（Dow法）	海水	米企業など
電解法（新電解法）	鹹水	Magnesium Cop. of America(米) Dead sea magnesium(イスラエル)、など
熱還元法 （ビジョン法）	ドロマイト : $\text{Mg} < 12\%$ ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ )	中国企業
熱還元法 （マグネテルム法）	ドロマイト	Northwest Alloys(米)、 Sofrem(仏)、中国企業など

# 電極材料の開発

---

## 従来法

(電解現象に課題)

- ・ アノード電極 (グラファイト) ----- 電極の消耗
- ・ カソード電極 (鉄) ----- 不純物の混入

金属塩化物の熔融塩電解では電解の妨げとなる電解現象(アノード効果や金属霧発生)が起こり電解効率を下げ、Mgの生産量を減少させる。

改善

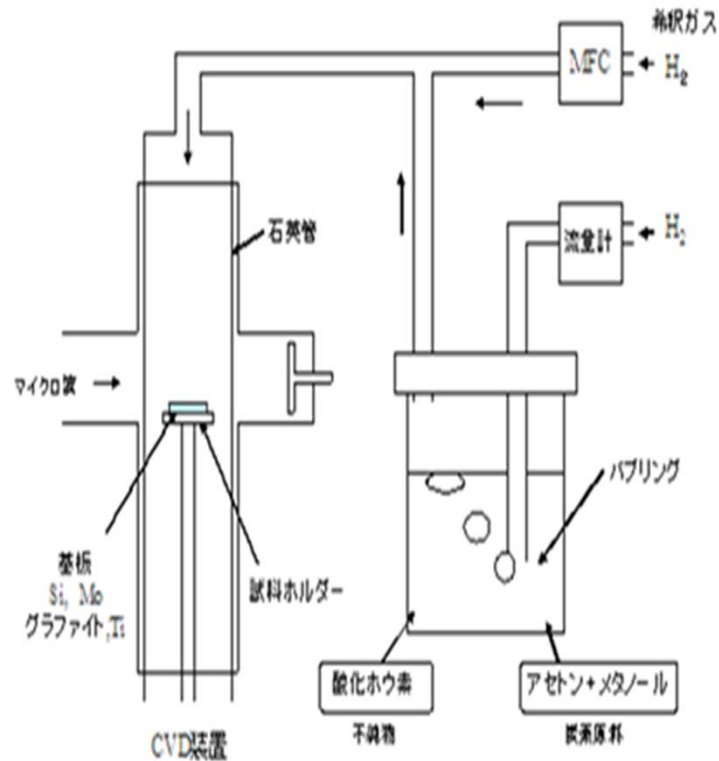


## 新技術

- ・ ダイヤモンド被覆電極による電解回収



# ボロンドープダイヤモンド(BDD)被覆電極の作製

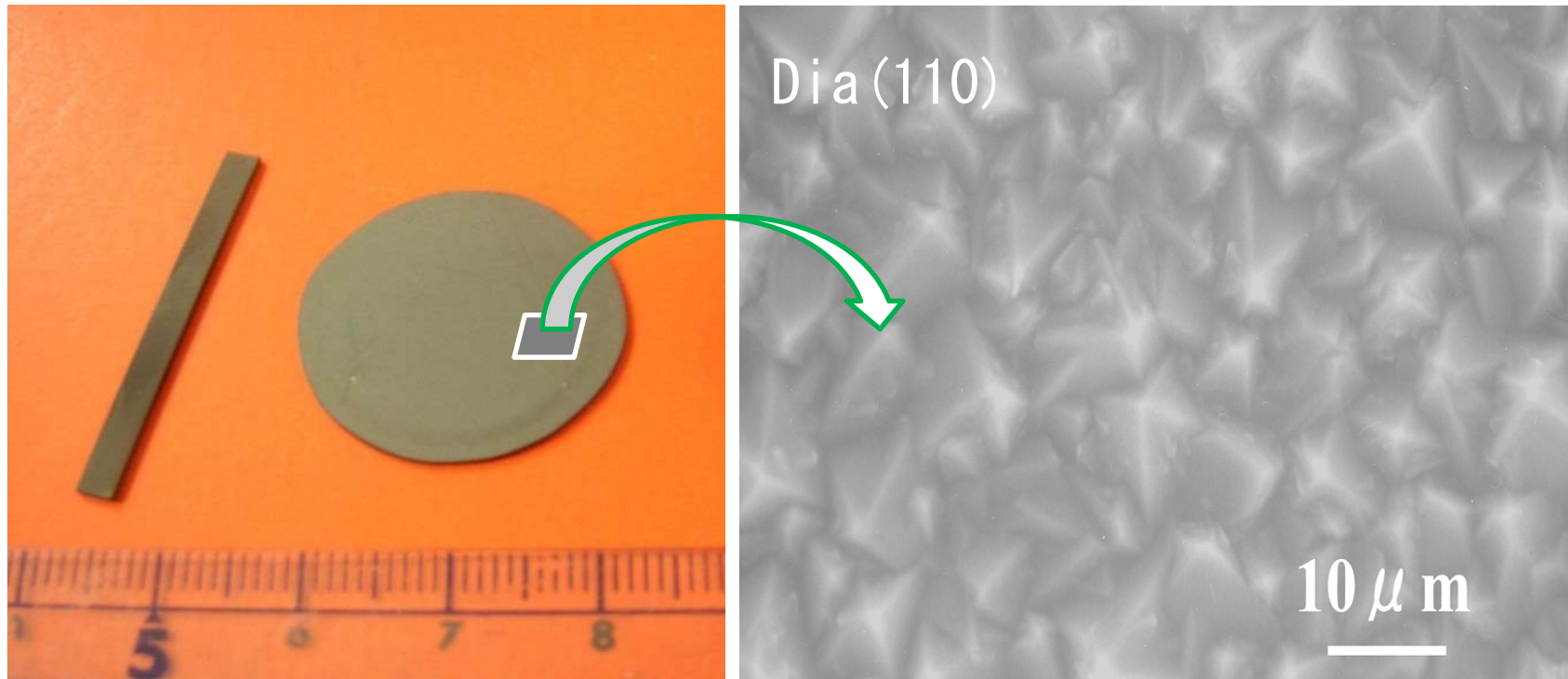


マイクロ波P-CVD装置

## 合成条件

マイクロ波電力 (W)	700~850
基板	グラファイト、モリブデン、Si
基板温度 (℃)	810~900
圧力 (Torr)	60~75
合成時間(h)	2.5~35
希釈用H <sub>2</sub> ガス流量 (ccm)	200
炭素源 (アセトン:メタノール)	9:1
ホウ素濃度 B/C (ppm)	$7.5 \times 10^4$
不純物+炭素源のH <sub>2</sub> ガス流量(ccm)	2~25
不純物源の温度 (℃)	23

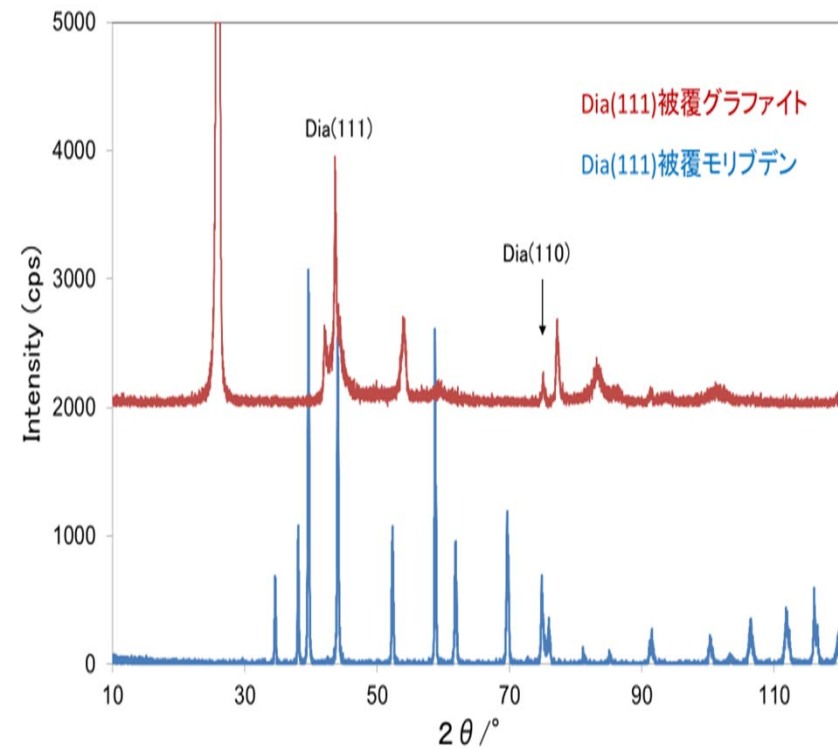
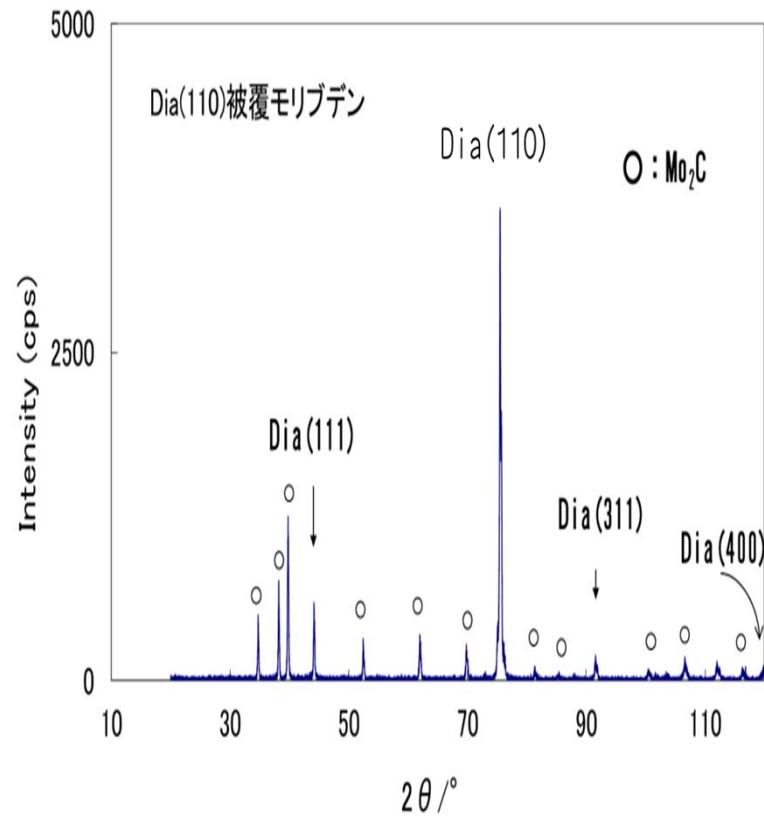
## ダイヤモンド被覆電極



BDD電極の外観

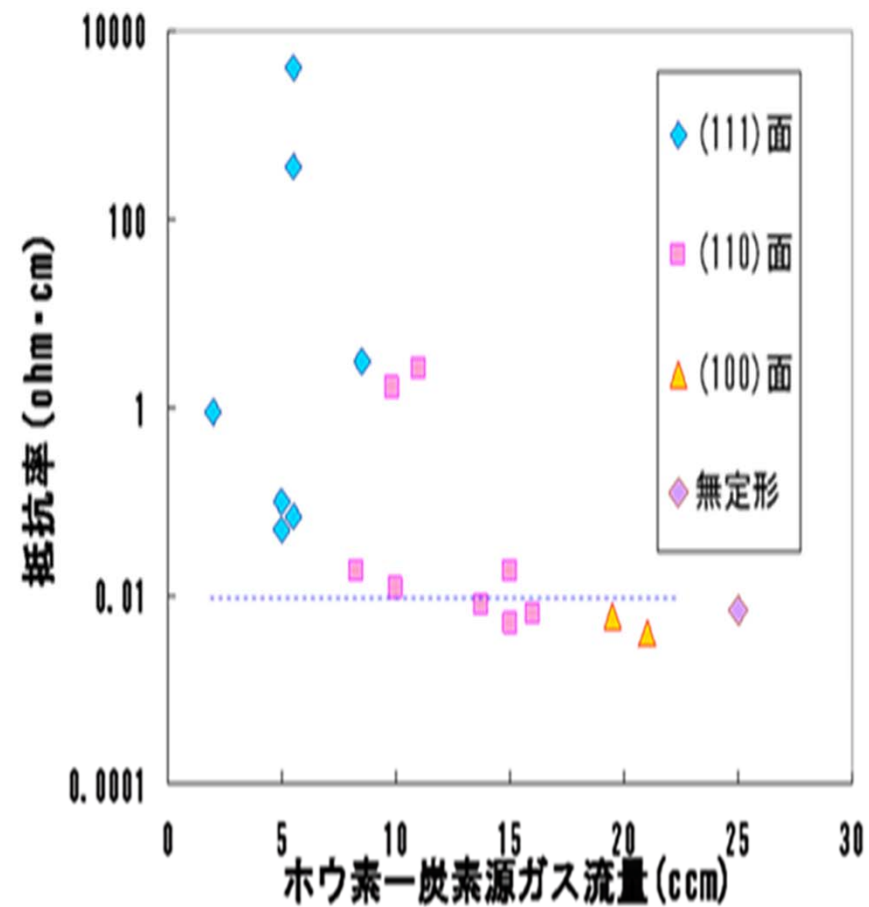
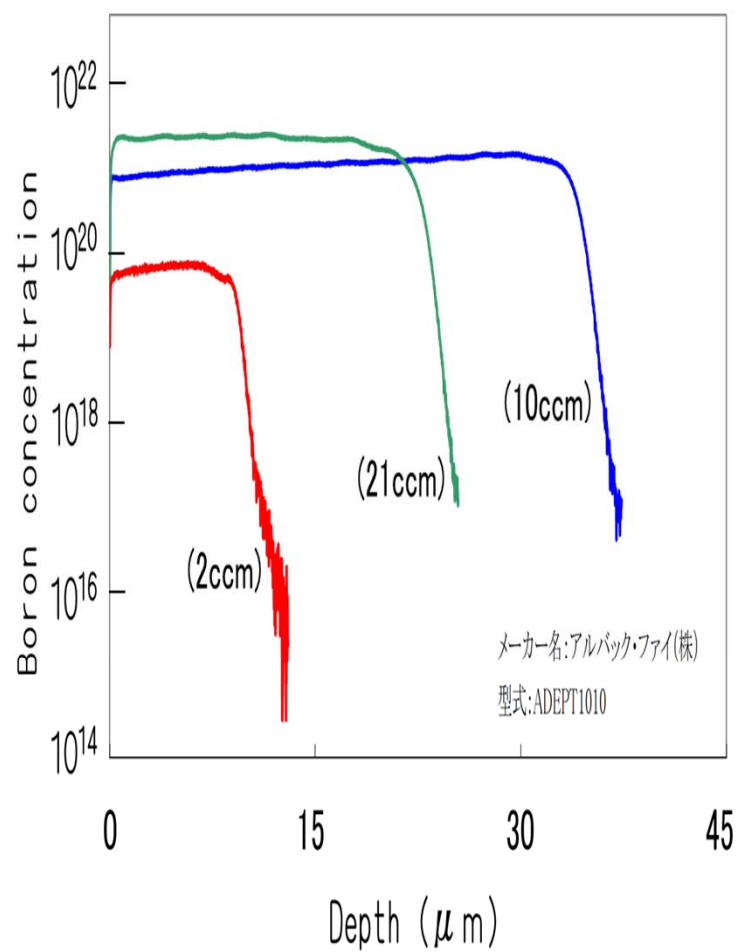
表面SEM像

# BDD被覆膜の構造



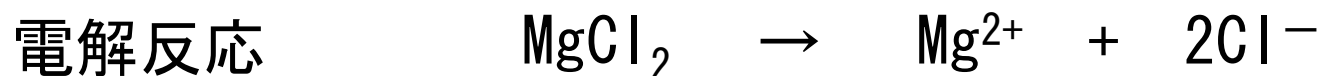
BDD被覆膜のXRDパターン

## BDD被覆膜のボロン濃度および導電性

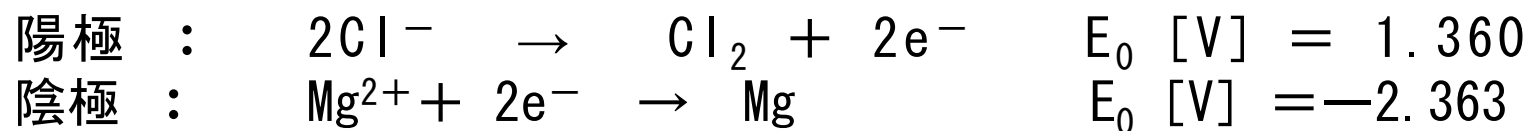


# BDD被覆電極を用いた新規電解技術

## 熔融塩電解



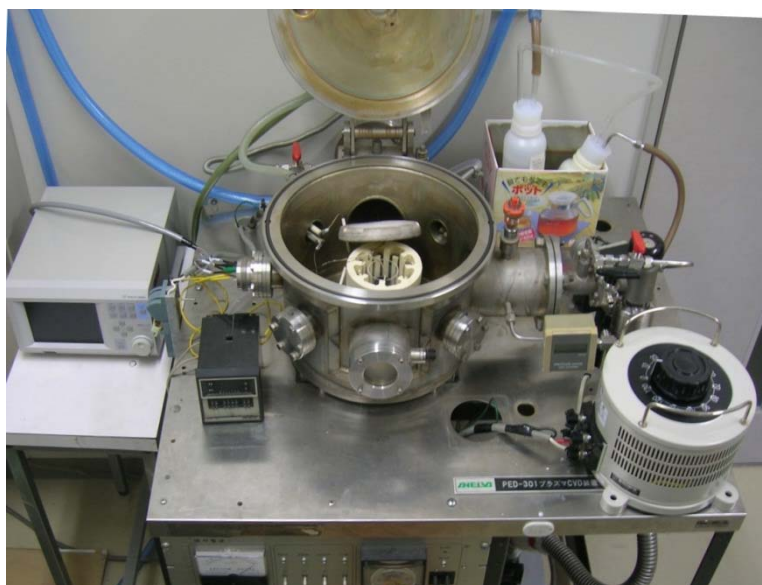
電極反応 標準電極電位/NHE (25°C)



熔融塩の分解電圧 (田村、松田共著 現代電気化学 培風館)

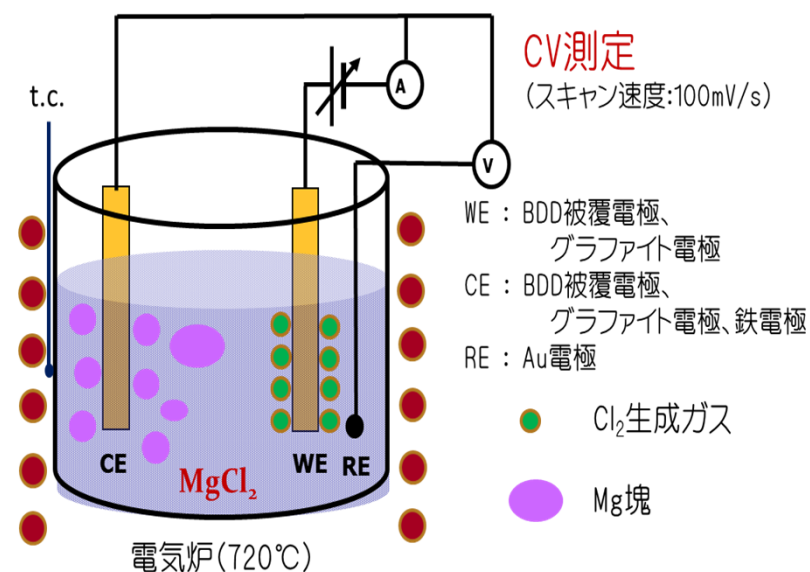
組成	LiCl	NaCl	NaOH	KCl	<b>MgCl<sub>2</sub></b>	CaCl <sub>2</sub>
温度[°C]	630	714	340	810	<b>738</b>	772
分解電圧[V]	2.63	2.75	2.20	2.80	<b>2.23</b>	2.70

# 熔融塩電解装置の外観と電解セル



外観

## 金属霧、ハロゲン化炭素の発生



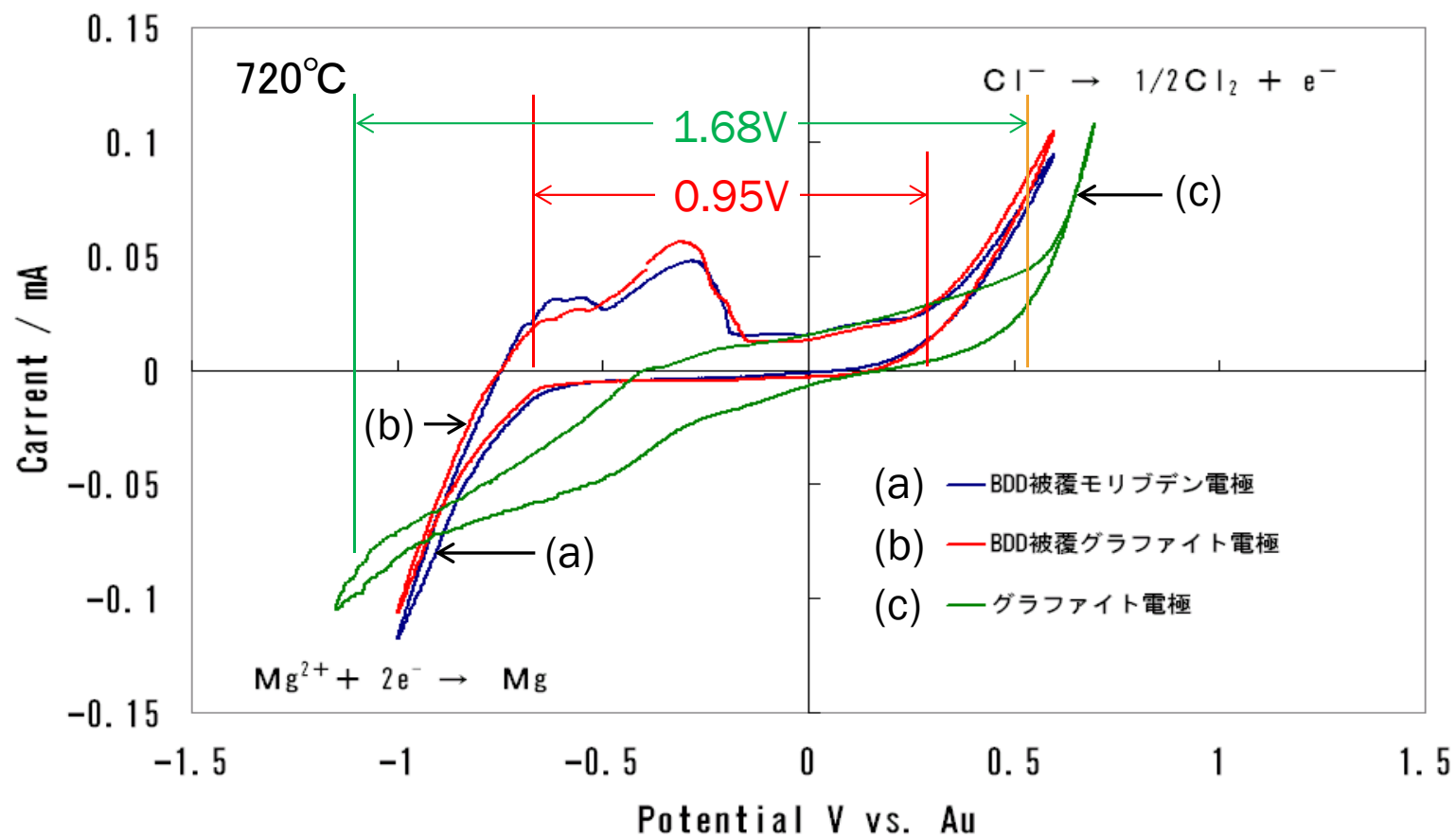
電解セル

### 電解条件

- ・ 印加電圧 :  $\sim 10V$
- ・ 電流 :  $\sim 3.5A$
- ・ アルゴン雰囲気



## CV測定による分極曲線



(スキャン速度: 100mV/s)

## Mg回収量の比較

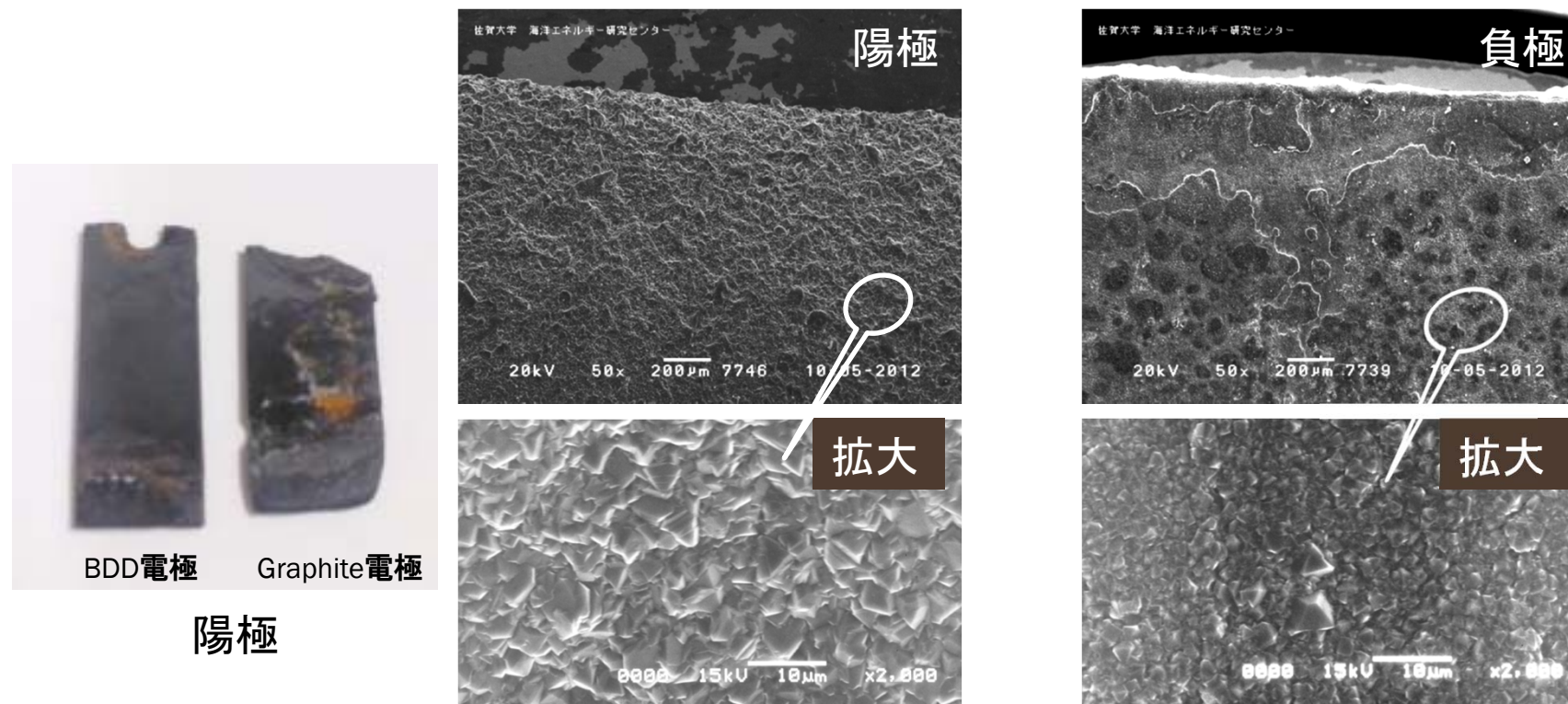
印加電圧：～10V, 電流：～3.5A

電極(両極)	電解時間 (h)	理論回収量 (g)	回収量 (g)	電解効率 (%)
グラファイト	18	13.67	10.25	75
Dia(110)被覆	4	3.08	2.41	78

$$\text{電解効率 (\%)} = \left[ \frac{\text{回収量 (g)}}{\text{理論回収量 (g)}} \right] \times 100$$

$$\text{理論回収量} = \left[ \frac{\text{総クーロン数 (流した電流} \times \text{合成時間 (h)} \times 3600 \text{ (s))}}{1F (96485)} \right] \times \text{Mg (0.5mol)}$$

## BDD被覆電極の電解消耗



電解後のBDD被覆電極の外観と表面SEM像



電解生成物

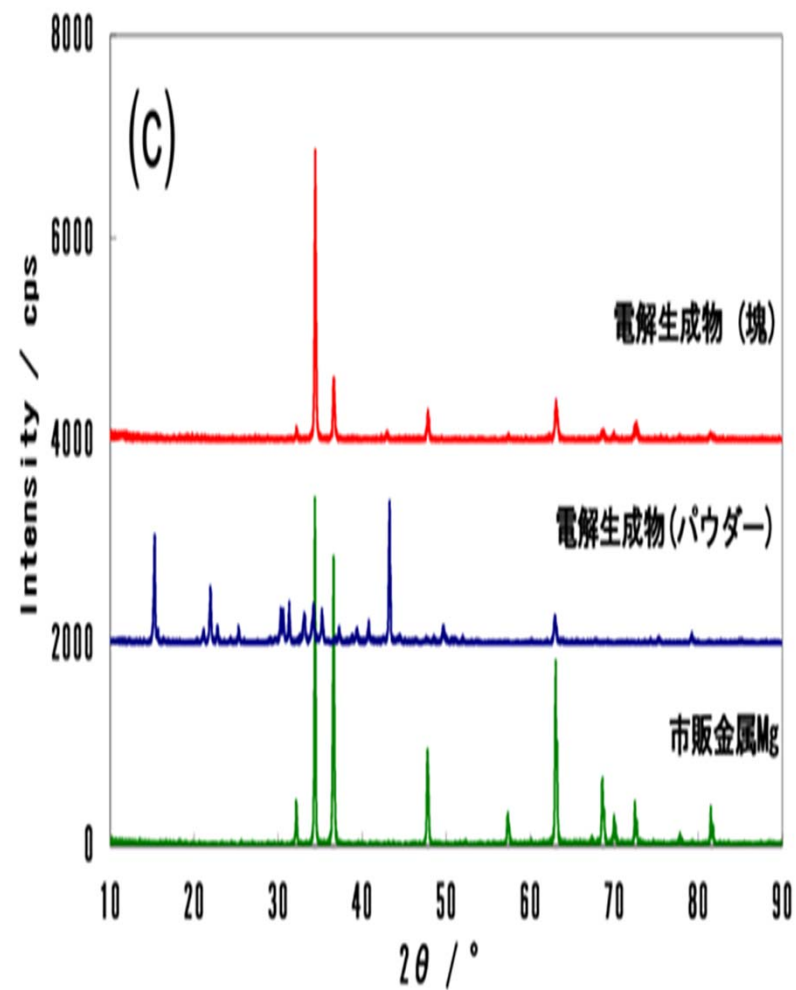
(b)

定量分析結果

分析対象

分析結果

Mg	99.026 %
Si	0.566 %
S	0.172 %
Ca	0.123 %
Sc	0.066 %
Cu	0.032 %
Zn	0.014 %



XRDパターン

## 新技術と従来技術との特徴の比較

---

- ・ 従来の熔融塩電解ではアノード効果によるグラファイト電極の電解消耗および金属霧発生による鉄電極からの鉄の不純物混入など電解現象に課題があり、Mgの生産効率や品質低下を招いていた。
- ・ 新技術では電解に高温安定性、耐薬品性、導電性などに優れるダイヤモンド被覆電極を用いた結果、電極消耗や不純物混入の抑制を確認することができた。

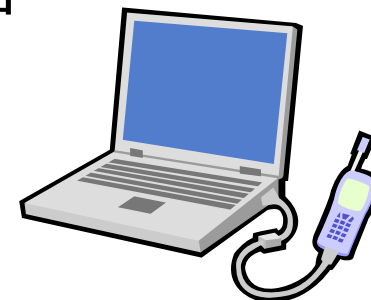
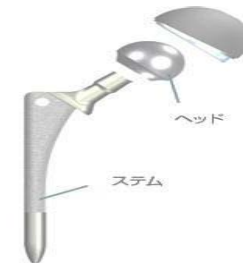
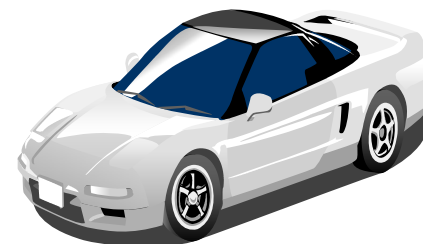
## 想定される用途

---

回収マグネシウムは、

- 難燃性マグネシウム合金の素材原料  
(不燃性合金、構造用、燃料電池など)
- 再生医療用  
(人工骨や歯槽骨の欠損に伴う骨芽細胞増殖の足場材  
(スキャホールド)、カテーテル治療のステント材など)
- 安定した電磁シールド効果が必要な精密機器  
(通信機器、電子機器の外枠材料など)

に活用が想定される





## 実用化に向けた課題

---

### ○現在までの成果

海水からの晶析プロセスで精製した塩化マグネシウムから金属マグネシウムを電解回収する際の電極にボロンドープダイヤモンド(BDD)電極を両極に使用することで電極の消耗と不純物の混入が抑制できることなどの優位性を明らかにすることができた。

### ○今後の課題

- ・ 電解回収の電流効率の確認・改善
- ・ マグネシウム合金製造原料としての回収マグネシウムの実用化

## 企業への期待

---

- マグネシウムの電解製錬、リサイクル、電池材料、ダイヤモンド薄膜製造などの事業を手掛ける企業
- 蓄電池や軽量材としてマグネシウムを利用する自動車製造企業
- 医療用器具の製造企業

との共同研究を希望。

## 本技術に関する知的財産権

---

- 1 発明の名称 : 導電性電極活物質、導電性電極活物質製造方法、及びマグネシウム回収方法
  - 出願番号 : 特願2013-103060
  - 出願人 : 国立大学法人佐賀大学
  - 発明者 : 池田進、宮脇博巳、嘉数誠
  
- 2 発明の名称 : 臭素回収方法およびその装置
  - 出願番号 : 特願2010-247477
  - 出願人 : 国立大学法人佐賀大学
  - 発明者 : 池田進、大津康之、三沢達也
  
- 3 発明の名称 : 多孔質金属箔製造方法および多孔質金属箔
  - 出願番号 : 特願2013-113276
  - 出願人 : 国立大学法人佐賀大学
  - 発明者 : 池田進、竹内佑、古庄大樹、岩崎倫士

## お問い合わせ先

---

佐賀大学 産学・地域連携機構  
知財戦略・技術移転部門（佐賀大学TL0）  
知財戦略コーディネーター 末安（すえやす）

TEL 0952-28-8151

FAX 0952-28-8186

e-mail [tlo@mail.admin.saga-u.ac.jp](mailto:tlo@mail.admin.saga-u.ac.jp)

