

整理番号	2021-J-060	報告者氏名	夏井 俊悟
------	------------	-------	-------

研究課題名

高温熔融体ソノ電解法に基づく新規チタン系材料の創成

<代表研究者> 機関名：東北大学 職名：准教授 氏名：夏井 俊悟

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

Ti は軽量かつ高強度で耐熱性、耐食性にも優れた金属だが、その生産に広く用いられるクロール法は、出発原料である TiO<sub>2</sub> の流動層塩化処理、TiCl<sub>4</sub> の蒸留、TiCl<sub>4</sub> の Mg による還元および MgCl<sub>2</sub> の電解と多くの工程を経由するため、製造コストが高い。そこで OS 法による Ti の安価かつ簡便な製造方法が検討されている。OS 法は熔融した CaCl<sub>2</sub>-CaO 混合塩を電解することで生じる Ca によって TiO<sub>2</sub> を還元する手法で、単一の工程で Ti を製錬することが可能である。本法の問題として TiO<sub>2</sub> 還元時の電流効率が低いことが挙げられ、先行研究では Ti の酸素濃度を工業規格を満たす 2500 ppm まで減少させるのに理論値の 6 倍の電気量が必要であった。要因として TiO<sub>2</sub> を Ca により還元した際に生じる CaO が未反応の TiO<sub>2</sub> 表面を覆い還元反応を妨げるためと考えられる。本研究では電極に振動や回転など物理的作用を印加して TiO<sub>2</sub> 周辺の熔融塩を攪拌することで、CaO の熔融塩中への溶解を促進し、TiO<sub>2</sub> 還元反応の効率向上およびそれに伴う Ti の酸素濃度の低減を試みた。

超音波印可による熔融塩中のカソード反応に及ぼす影響を検討するため、定電位電解を実行した。電位印可時の超音波印可による電流値の変化は大きくないものの、ハイスピードカメラによる直接観察結果からは、超音波印可時には明らかに霧状黒色 Li が分散され、カソード表面は液体 Li に覆われた。超音波は電極表面から金属霧を効率的に除去し、拡散層の厚さを減らすことに寄与すると考えられる。超音波が電極表面を活性化し、電気抵抗の低下に寄与する可能性を示唆し、電解効率の向上が考えられる。現状、高温融体への超音波印可には、電極長さが必要となり、大きな制限となることが明らかとなった。試行錯誤を行い、OS 法による TiO<sub>2</sub> 還元において Ti 中の酸素濃度を低減するため、カソード電極への回転印加を試みた。充填した TiO<sub>2</sub> を全て還元するのに理論上必要となる電気量を通電したところ、通常条件では時間経過に伴い電流値は徐々に減少していたが、回転あり条件では電流値の減少が抑制され大きな電流が流れた。必要な電解時間も 7500 s から 3400 s と大きく減少した。電極の回転によって熔融塩が攪拌された結果、Ca の析出反応における反応物の供給および生成物の拡散が促進されたことが要因として考えられる。酸素濃度も回転なしの条件より低いことから、回転印加によって CaO 溶解とそれに伴う TiO<sub>2</sub> 還元反応が促進される可能性が示唆された。

## &lt;研究発表（口頭、ポスター、誌上別）&gt;

## 口頭発表：

山本玲維, 夏井俊悟, 埜上 洋, “溶融  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  中  $\text{TiO}_2$  電解還元にあぼすカソード電極への振動・回転印加の影響”, 第 54 回溶融塩化学討論会, 2A10, 岩手大学, 2022.9.30.

## ポスター発表：

山本玲維, 夏井俊悟, 埜上 洋, “溶融塩電解を用いた  $\text{TiO}_2$  還元反応に対するカソード電極への回転印加の影響”, 第 183 回日本鉄鋼協会春季講演大会, PS-18, オンライン, 2022.3.15-17

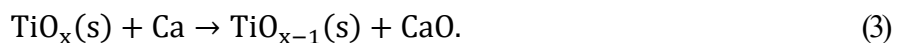
## 誌上：

山本玲維, 夏井俊悟, 埜上 洋, “溶融塩電解を用いた  $\text{TiO}_2$  還元反応に対するカソード電極への回転印加の影響”, 材料とプロセス, Vol. 35 (2022), PS-18. (査読無し学会要旨集)

Shungo Natsui, Rei Yamamoto and Hiroshi Nogami, “Effect of vibration and rotation applied to the cathode electrode on  $\text{TiO}_2$  electroreduction in molten  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ ”, 投稿準備中.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

熔融塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)からの Ca の電解析出によるその場での熱還元は、難還元性金属の直接抽出、特に二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)からの Ti 抽出に適した手法として広く注目されてきた [1-3]。現在唯一の Ti 精錬法であるクロール法は、原料のルチル鉱石(TiO<sub>2</sub>)の塩化により得られた粗四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)を蒸留して 99.95%以上に高純度化した後、熔融マグネシウム(Mg)を保持した鋼鉄製容器内に 1173K で導入することで Mg により還元するという複雑なバッチ式プロセスである。これに対して前述の直接還元法の代表的な手法の一つである OS プロセスは、塩化マグネシウム電解を含むエネルギー集約型の液体マグネシウムと塩素ガスのリサイクル過程の代替として期待され、クロール法プロセスでの高エネルギー消費を避ける効果的な方法として研究されてきた。CaCl<sub>2</sub>のみならず KCl、LiCl、MgCl<sub>2</sub>、CsCl を用いた熔融塩は、提案されたプロセスで金属 Ti を生成するための電解質として使用されてきたが[4-7]、CaCl<sub>2</sub>は熱還元反応の副生成物である CaO の溶解度が高く、プロセス高効率化に大いに寄与するとして現在最も注目を集めている [8, 9]。カソードに電気化学的に析出した液体 Ca は、1173 K で部分的に CaCl<sub>2</sub>に溶解して酸化物を効果的に還元すると考えられ、カソード付近の酸化チタン(TiO<sub>x</sub>)の金属熱還元は、次のように表される：



熱力学的平衡論に基づき、液体 Ca 金属を使用した場合には Ti 中の非常に低い酸素レベル (< 100 質量 ppm 酸素) を達成できることが示唆される [10]。ただし、 $\alpha$ -Ti 中の酸素の高い溶解度 (約 14.2mass%) は、熔融塩電解による高品質 Ti 金属製造の大きな制限となっている。つまり現在においては、電析 Ca を還元剤として使用した直接還元法では、そのような純度レベルに達していない。

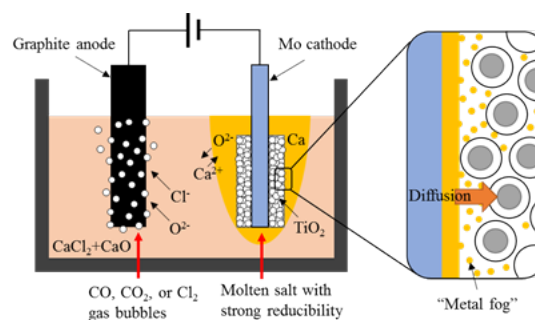


Fig. 1. 熔融 CaCl<sub>2</sub>-CaO 中で電析した Ca による TiO<sub>2</sub> の直接還元

本法の最適化には、電位-電流応答のみならず、熱挙動プロファイル、熱力学データ解析により、複合的に生じる電気化学反応の非定常な変化を推算し、本質的に動的界面の移動現象メカニズムを追求することが求められる。申請者はこれまで、熔融塩浴中で金属融体が  $\mu\text{m}$ ~ $\text{mm}$  スケールの液滴で安定的に存在する一方、超微細な分散相(コロイダルメタル)として熔融塩中へ拡散する現象を詳細に可視化し、この制御が反応高速化に寄与すると着眼してきた。また、"metal emulsion"と呼ばれるような融体中の分散熔融金属相の問題は、製錬法における共通かつ経済的にも非常に重要な問題であることを見出した。この分散相を操作することは従来困難だったが、最近のセンシング精度、イメージング技術の時空間分解能、数値計算速度は従来と比較して大幅な飛躍を遂げ、現在でもなお発展を続けている。高温融体を反応場とすることで高い反応速度が実現できるが、常温実験と異なり 1173K 以上

の高温場では測定そのものが制限される。熔融塩電解時の構造変化分析の最先端研究として、Merwinら米国研究グループは、Li-LiCl 融体を対象として in-situ 顕微 Raman 分光法や X 線による構造解析を継続的に実施して、金属 Li 分散の安定性についても議論している[11]。ナノスケールの分散相ダイナミクスと本研究で観測されるマクロスコピックな単極反応エントロピー変化の両方を相補的にクロススケールで考察する新たな試みであり、分散相の安定性から還元電流効率の変化までを結びつけて理解することで、高温界面化学プロセスのさらなる理解が期待されている。また、最近では、熔融塩中でのバスケット型カソード中の酸化物還元プロセスについて、粒子法シミュレーションのひとつである SPH 法によって、金属相と酸化物相の間の界面形態を効果的に特定する方法が提案された[12]。このモデルによると、バスケット内部の酸素輸送のモデル化に焦点が当てられており、輸送された副生成酸化物(OS 法では CaO)はバスケット表面で直ちに除去されると仮定をおいたところ、積極的な塩の攪拌による十分な還元剤(OS 法では Ca)の供給と、バルク熔融塩中の副生成酸化物の拡散率が低い場合に有効となるが、シミュレーションの結果は、バスケット内の流れが停滞し、分子拡散のみに依存している場合、燃料ペレットのサイズと分布は削減時間の重要な要因ではないことが示された。したがって、バスケット内の CaO の対流輸送が、酸化物表面で積極的に酸素を除去することにより、酸化物還元プロセスが加速されることを意味する。

流体中に超音波を印可すると、圧力波の伝播により、キャビテーション気泡が形成される。低い照射強度では、気泡は音場内で非線形に振動し、キャビテーション閾値を超えると、気泡の数が劇的に増加する。これらの気泡の崩壊は、衝撃波とマイクロストリーミングに関連づけることが知られている。つまり、懸濁液中の固体粒子の断片化、非混和性液体の乳化などの機械的攪拌が発生する。超音波によって誘発される化学として定義される「ソノケミストリー」においては、このような機械的攪拌と化学反応との相関が議論される。超音波照射は、反応生成物の形成速度の増加、収率の向上、時には異なる生成物の分布が得られることが知られている。ソノ電気化学 (例えば、電気メッキ、電着、電気合成) において、超音波は反応速度を高め、電析物を変える可能性が示唆される[13]。本研究では、電極に超音波振動の物理的作用を印加して TiO<sub>2</sub> 周辺の熔融塩を攪拌することで、CaO の熔融塩中への溶解を促進し、TiO<sub>2</sub> 還元反応の効率向上およびそれに伴う Ti の酸素濃度の低減を試みた。

まず、超音波印可による熔融塩中のカソード反応に及ぼす影響を検討するため、以下の条件で定電位電解を実行した。作用極：Ti 製プローブ(先端径 1.5 mm, エスエムテ製 UH-50 で約 20 kHz の振動を印可した, 出力は 50 W)、対極：炭素棒、参照極：Ag/Ag<sup>+</sup>、熔融塩：LiCl-KCl、実験温度：450°C、設定電位：-3 V vs Ag/Ag<sup>+</sup>、電解時間：6 s(その後 OCP とした)とした。Fig. 2 に結果の一例を示す。電位印可時において、ほとんど電流値の向上は見られなかった一方、OCP としたときの Li 溶解反応時の電流値は超音波印可による増加が見られた。電位印可時の超音波印可による電流値の変化は大きくないものの、ハイスピードカメラによる直接観察結果からは、超音波印可時には明らかに霧状黒色 Li の生成が抑制(あるいは攪拌による分散)されており、カソード表面は液体 Li に覆われている。したがって、超音波は電極表面から金属霧を効率的に除去し、拡散層の厚さを減らすことに寄与すると考えられる。超音波が電極表面を活性化し、電気抵抗の低下に寄与する可能性を示唆し、電解効率の向上が期待されるが、現状その定量化には至っていない。

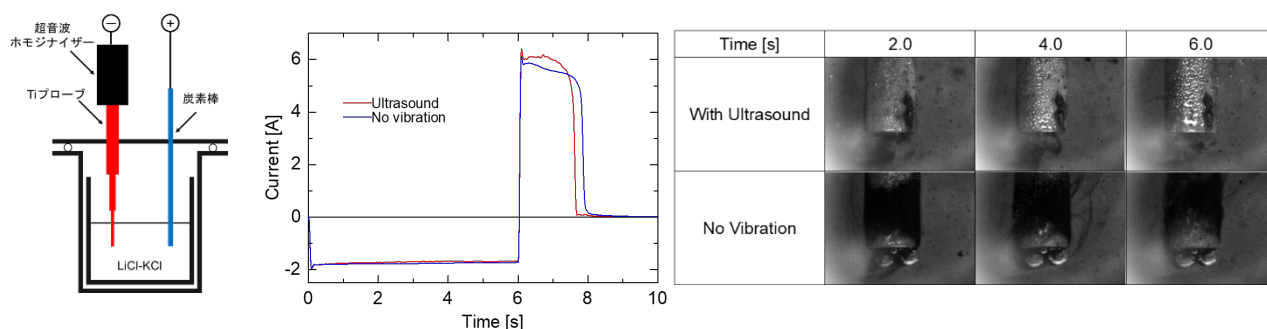


Fig. 2. 熔融 LiCl-KCl 中での定電位電解および電析した Li の高速度観察結果

続いて、熔融  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  中で  $\text{TiO}_2$  を保持するための円筒状の Ti 製バスケット ( $\phi 15 \times H 600$ 、100 mesh)への超音波振動印可について検討を行った。水モデルとして KCl を充填したバスケットを蒸留水中に浸漬して溶解速度を計測したところ、振動なし条件と比べ、高周波数および低周波数振動印可の場合、バスケット内部の反応速度に大きな影響を与えなかった。一方で、試行錯誤を行い、電極に回転を与えた条件では KCl 溶解速度が顕著に増加した。振動なし条件においてバスケット近傍に KCl の高濃度領域が観察されたが、回転運動を印可すると、バスケットを中心に回転する渦を作るように溶液が対流し、全体が攪拌された。これによってバスケット近傍の KCl 濃度が低下し、バスケット内外での KCl の濃度勾配が大きくなるため溶解速度が上昇したと考えられる。超音波振動に回転印可を加えることによって効率的な物質移動が実現できることが示された。現状、高温融体への超音波印可には、電極に 500 mm 程度の長さが求められ、印可条件最適化には加熱方式の改善が必要となる。

さらに、OS 法による  $\text{TiO}_2$  還元において Ti 中の酸素濃度を低減するため、カソード電極への回転印可を試みた。 $\text{CaCl}_2 600 \text{ g}$  と  $\text{CaO} 1.5 \text{ g}$  を  $\text{MgO}$  りつぼ ( $\phi 900 \times H 2100$ ) に充填し、873 K で 9 時間真空脱水した後、Ar 雰囲気中で 1173 K まで昇温・熔融した。カソード電極には前述の円筒状の Ti 製バスケットを使用し、内部には  $\text{TiO}_2$  粉末を 4 g 充填した。アノード電極には炭素棒 ( $\phi 10 \text{ mm}$ )、参照電極には  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  電極を用いた。 $-1.8 \text{ V vs Ag}/\text{Ag}^+$  で定電位電解を行い、充填した  $\text{TiO}_2$  を全て還元するのに理論上必要となる電気量 ( $1.9 \times 10^4 \text{ C}$ ) を通電した。以上の実験を回転なしおよび 180 rpm での回転ありの条件で行い、電解後のバスケット内部の試料について、XRD 測定および酸素濃度測定を行った。Fig. 3 に電解中の電流値の時間変化を示す。通常条件では時間経過に伴い電流値は徐々に減少していたが、回転あり条件では電流値の減少が抑制され大きな電流が流れた。 $1.9 \times 10^4 \text{ C}$  通電するのに必要な電解時間も 7500 s から 3400 s と大きく減少した。電極の回転によって熔融塩が攪拌された結果、Ca の析出反応における反応物の供給および生成物の拡散が促進されたためだと考えられる。電解還元後の試料に対する XRD 測定および酸素濃度測定の結果を Fig. 3 に示す。回転なしの条件では O を固溶した  $\alpha\text{-Ti}$  および  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が確認された。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は副生成物として生じた CaO が試料中に残留して還元実験後に空気中の水分と反応して生成したと考えられる。一方、回転ありの条件では  $\alpha\text{-Ti}$  のみが生成し Ca 化合物が検出されなかったことに加え、酸素濃度も回転なしの条件より低いことから、回転印可によって CaO 溶解とそれに伴う  $\text{TiO}_2$  還元反応が促進される可能性が示唆された。

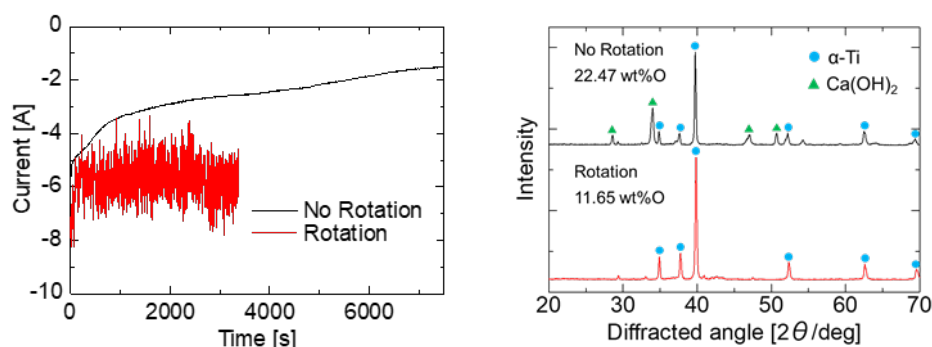


Fig. 3. 電解中の電流値の時間変化および電解後試料の XRD 分析、酸素濃度結果

参考文献:

1. Suzuki RO, Natsui S, Kikuchi T (2021), Mater Trans 62:905–913.;
2. Song Y, Dou Z, Zhang TA, Liu Y (2020), Miner Process Extr Metall Rev 42:535–551.;
3. Suzuki RO (2005), J Phys Chem Solids, 66 2:461–465.;
4. Lu X, Ono T, Takeda O, Zhu H (2019), Mater Trans 60:405–410.;
5. Wu J, Song J, Zhu H, Shu Y, He J (2019), Mater Trans 60:374–378.;
6. Zhu F, Li L, Cheng X, Ma S, Jiang L, Qiu K (2020), Electrochim Acta 357.;
7. Kumamoto K, Kishimoto A, Uda T (2020), Mater Trans 61:1651–1656.;
8. Suzuki RO, Ono K (2002) A new concept of sponge titanium production by calciothermic reduction of titanium oxide in the molten  $\text{CaCl}_2$ , ECS Proc., 1:810.;
9. Xie HW, Zhao HJ, Qu JK, Song QS, Ning ZQ, Yin HY (2019), J Solid State Electrochem, 23 3:903.;
10. Okabe TH, Suzuki RO, Oishi T, Ono K (1991) Mater Trans, 32:485–488.;
11. Guo, J., Merwin, A., Benmore, C. J., Mei, Z. G., Hoyt, N. C., & Williamson, M. A. (2019). The Journal of Physical Chemistry B, 123(47), 10036-10043.;
12. Kim, J. W., Yoo, T. S., Kim, E. S., & Yoon, S. J. (2022). Chemical Engineering Science, 261, 117974.