研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和



機関番号: 11201 研究種目: 基盤研究(C)(一般) 研究期間: 2019~2021 課題番号: 19K05105 研究課題名(和文)液体希土類金属と溶融塩の界面における反応を用いたチタン薄膜の生産プロセス 研究課題名(英文)Production of titanium thin film through the reaction at the interface between molten salt and liquid rare earth metal 研究代表者 関本 英弘 (Hidehiro, SEKIMOTO) 岩手大学・理工学部・助教 研究者番号:50613519

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文):チタン酸化物を出発原料とし、液体希土類金属をカソードに用いる溶融塩電解法によってチタン薄膜を生産するプロセスの開発を目指し、基礎研究を実施した。結果、チタン酸化物の溶融塩への溶解度が小さく、溶融塩電解の実現は困難と示唆された。一方、溶融塩と液体セリウムとの界面反応によるCe-Ti 合金の生成とCe-Ti合金からのTiの偏析によって、チタン薄膜が生成できる可能性を実証した。本成果は、低コ ストでチタン箔や薄板を生産プロセスに繋がると期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義 チタンおよびチタン合金は、軽量・高強度で耐食性にも優れる魅力的な金属ですが、鉱石から金属を抽出する工 程や、溶解、加工が難しいため、鉄やアルミニウムと比較して高価な金属となり、使用に制限があります。本研 究では、界面反応と偏析というこれまでにない原理器に繋がえ可能性を超めています。 は、より低コストなチタン薄板の生産プロセスの開発に繋がる可能性を秘めています。

研究成果の概要(英文):Fundamental study on the molten salt electrolysis using liquid rare earth metal cathode was investigated to develop a new process for production of titanium foil, where the starting feedstocks were titanium oxide. The experimental results indicated that the solubility of titanium oxide in a fluoride molten salt containing CeF3 was negligible. Consequently, the feasibility of the molten salt electrolysis initially aimed was difficult. On the other hand, the new process for fabricating titanium foil based on the interface reaction of liquid cerium and molten salt to form Ce-Ti alloy and subsequent cooling to segregation of Ti from Ce-Ti alloy was demonstrated. This finding has a potential to develop a cost affordable process to produce titanium foils and titanium sheets.

研究分野: 金属·資源生産工学

キーワード:チタン 薄膜 溶融塩

4 年 6 月 1 5 日現在

- 1.研究開始当初の背景
- (1) チタン製錬の現状と課題

金属チタンおよびチタン合金は、比強度や耐熱性、耐食性に優れることから、様々な産業から 高い需要があるが、高価格であるため、航空機用エンジンや火力発電用タービン等ごく限られた 用途にしか用いられていない。金属チタンが高価格である理由は、製錬と加工の難しさに起因す る。

金属チタンの現行製錬法である Kroll 法は、TiO₂を炭素共存下で塩化して得られる TiCl₄の Mg 熱還元を基本原理としている。軟鋼製容器などに液体 Mg を溜めておき、ここに TiCl₄を滴下し 温度 900 ℃ 前後で反応させる。還元反応(TiCl₄ + 2Mg = Ti + 2MgCl₂)の反応熱が非常に大きい が、1000 ℃ 以上で Ti と容器が反応しやすくなるため、TiCl₄供給速度を制限する必要があり、 生産効率が低い一因となっている。また、副生成物の MgCl₂は溶融塩電解によって Mg と Cl₂に再 生できるが、大きな電気エネルギーが必要となる。

Kroll法に替わるチタン製錬法として、溶融塩電解が古くから期待され、様々な研究がされてきた。過去に検討された溶融塩電解法の例を、その問題点と共に下記に挙げる。

- 塩化物溶融塩にTiCl₄を溶解し、電解する方法(Haarberg et al., J. Appl. Chem., 1993 他)
 デンドライト状に成長しやすい。溶融塩中でチタンが複数の価数を取り、電流効率が著し く低い。
- フッ化物溶融塩に TiF₄または K₂TiF₆を溶解し、電解する方法(Mamantov et al., 1973 他)
 アノードでフルオロカーボンが生成し、安定な電解が困難。HF が発生しやすい。
- PbやHg等の低沸点の液体カソードを用いて溶融塩電解によってチタン合金を得たのち、蒸留精製する方法 (M. V. Ginatta, US patent, 1983 など)
 電解後の精製が必要。カソード成分が残留すると、機械的性質に影響する。
- 4. TiO₂カソードを CaCl₂系溶融塩中で電解し、脱酸する方法(FFC 法, Fray et al., Nature, 2000)
 - アノード由来の炭素汚染の抑制が困難。また、反応が Ti 中の0の拡散に律速される。

以上のように、多くの検討がなされたが未だ実用化に至ったプロセスはなく、チタン新製錬法の 開発は、挑戦的な課題を残している。

(2) チタンの溶融塩電解

溶融塩電解法によるチタン製錬プロセスが Kroll 法に替わるためには、少なくとも次の条件 を満たすことが必要と考える。

- (i) 原料は酸化物であり、アノード反応は C + 20²⁻ CO₂ + 4e である。
 Kroll法のエネルギー効率の高さは、マグネシウム電解プロセスによる部分が多い。
 MgCl₂ Mg + Cl₂の理論分解電圧は 1000K で約 2.5V である。一方、TiO₂ + C Ti + CO₂の理論分解電圧は 1000K で約 1.0V で、大幅な分解電圧の低減が期待できる。
- (ii) アノードを上部に配置し、カソードを炉底もしくは溶融塩下部に配置する。
 アノードで発生するガスとカソードで析出するチタンを物理的に分離し、再反応を防 ぐ必要がある。
- (iii) チタンより比重の小さく、炭酸イオンを溶解しにくいフッ化物系溶融塩を用いる。
 アノード由来の炭素汚染は、溶融塩中に溶解する CO₃²⁻の還元が原因で、FFC 法で検討された CaCl₂-CaO 系溶融塩で は抑制困難である。
- (iv) 粉末状または薄膜状に析出 させるなど形状的な付加価 値を付与できる。

以上の条件を満たすプロセスとして、図1に示すような溶融塩電解法を 提案する。アルカリフッ化物(LiF, NaF)とTiF3の共晶塩をベースとし、 これにTi203やTiO2を溶解して溶融塩 とする。Ti203はチタン鉱石を還元す ると得られる。イルメナイトのよう な鉄を含む鉱石の場合、還元時に溶 融塩に不溶の金属鉄が生成するの



図1 本研究で当初提案したプロセスの概念図

で、還元鉱を溶融塩に溶解することで、チタンと鉄の分離も期待できる。アノードには黒鉛を用

いる。カソードには、融点が低く、チタンと化合物を生成しない液体金属を用いる。このような 金属として、希土類金属の一部(La, Ce, Pr, Eu, Yb)が該当する。液体希土類金属と溶融塩の 界面において、化学反応または電気化学反応によって、液体希土類金属表面にチタンを薄膜状ま たは薄板状に成長させ、回収する。溶融塩電解によって、液体金属表面に異種の金属を薄膜状や 薄板状に成長させる試みは過去に例がなく、本研究の特色といえる。

2.研究の目的

液体希土類金属 RE(1)と溶融塩の界面で、化学反応または電気化学反応を用いて、チタンの薄 膜または板を生成させるプロセスの開発を目指し、基礎となる熱力学データの収集と、RE(1)表 面におけるチタンの生成・成長機構の解明を行うことを目的とした。具体的には、I. アルカリ フッ化物-TiF₃系溶融塩へのチタン酸化物の溶解度測定、および II. RE(1)と溶融塩との界面反 応によるチタン生成可能性の検証を行った。

3.研究の方法

(1) Li₂TiF₆および溶融塩試料の作製

本研究では、液体希土類金属 をカソードに用いたチタンの 溶融塩電解法の開発を目指し た。カソード候補となる希土類 金属として、液相へのチタンの 溶解度が希土類の中で比較的 大きく、融点が希土類元素の中 でも比較的低く、かつ資源的に 豊富な Ce が適当と考えた。そこ で初めに、Ce をカソードとした ときにどのような溶融塩が使 用可能か熱力学的に検討した。 図より、金属 Ce 共存下で安定な フッ化物として、LiF, CaF2およ び CeF3 が挙げられる。そこで本 研究では、チタンと空気中で安 定な複塩Li2TiF6を生成するLiF を溶融塩の主成分とした。ま た、融点を下げるために CeF₃を 加えるのが良いと考えた。そこ で、Li₂TiF₆を湿式法により合成





し、これと、CeF₃を用いてLiF-TiF₃系溶融塩およびLiF-CeF₃-TiF₃系溶融塩試料を作製した。 Li₂TiF₆は次の反応によって湿式合成した。

$$H_2 TiF_6 aq. + Li_2 CO_3(s) = Li_2 TiF_6 aq. + CO_2 + H_2 O$$
 (1)

60% H₂TiF₆ 水溶液約 28.7 g と Li₂CO₃約 7.8 g、50% HF 水溶液約 2 mL を混合し、Li₂CO₃が完全 に溶解したことを確認した後、蒸発乾固した。得られた粉末は XRD によって分析した。

次に、作製した Li₂TiF₆ と CeF₃をチタン製ルツボに入れ、これを SUS304 製容器中にアルゴン ガスと共に封入し、温度 900 °C で 3 時間保持した後に炉冷することで、LiF-CeF₃-TiF₃系溶融塩 (Li : Ce = 9 : 2)および LiF-TiF₃系溶融塩の凝固試料を作製した。各溶融塩凝固試料中の Ti および TiF₃濃度を、水素発生法および Fe³⁺による滴定法によって決定した。

(2) アルカリフッ化物系溶融塩へのチタン酸化物の溶解度測定

フッ化物系溶融塩へのチタン酸化物 Ti₂0₃の溶解度を測定するため、溶融塩中における Ti₂0₃の 分解電圧測定を試みた。LiF-CeF₃-TiF₃系溶融塩中に Ti₂0₃が溶解するとき、Ti³⁺と 0^{2-} に電離する と考えられる。そこで、黒鉛をアノード、チタンをカソードとして次式のようなセルを構築した。

$$C(s) \mid 0^{2^{-}}, Ti^{3^{+}} \mid Ti(s)$$
 (2)

このセルの総括反応および分解電圧
しは次のようになると考えられる。

$$4\text{Ti}^{3+} + 30^{2-} + 3\text{C} = 4\text{Ti} + 3\text{CO}_2 \qquad V_d = \frac{\Delta G^\circ}{6\text{F}} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{1}{(a_{\text{Ti}^{3+}})^4 (a_{0^{2-}})^3}$$
(3)

ここで、 ΔG° は総括反応の標準ギブズエネルギー変化、Fはファラデー定数、Rは気体定数、Tは 絶対温度、 $a_{T_{1}^{3+}} \geq a_{\Omega^{2-}}$ はそれぞれ、溶融塩中のTi³⁺、 Ω^{2-} の活量を表す。Ti₂ Ω_{3} が溶解すれば、Ti³⁺、 0^{2-} 濃度が上昇し、 $a_{Ti^{3+}} \ge a_{0^{2-}}$ も上昇するので、分解電圧の Ti₂0₃ 濃度依存性を調べれば、Ti₂0₃の 溶解度が測定できると考えた。

作製した LiF-CeF₃-TiF₃系溶融塩の凝固試料に、Ti₂O₃を 1mass%になるよう秤量して加え、ステンレス鋼製容器に挿入して、アルゴン雰囲気中で温度 900 ℃ まで昇温した。12 時間保持後、黒鉛アノードおよびチタンカソードを溶融塩中に浸漬し、電流密度 10⁻⁶-1.0 A の定電流を 2 分間印加し、セル電圧を記録した。

(3) RE(1)表面を利用したチタン薄膜の作製

本実験は、酸素分圧および水蒸気分圧を1 ppm 以下に制御したアルゴングローブボックス中 で行った。BNで内壁をコーティングした Mo ルツボに Ce インゴットを約8 g入れ、これを電気 炉で温度 900 ℃ まで昇温後、2 時間保持して Ce の溶融を確認した。次いで、LiF 1.4 gとLiF-TiF3 溶融塩試料 1.3 gとから作製したペレットを液体 Ce 上に投下し、12 時間保持した。この 後、温度 700 ℃ まで冷却速度 0.3 ℃ min⁻¹で徐冷した。電気炉の制御を止めて室温まで冷却し た後、炉から試料を取出し、Mo ルツボごとエポキシ樹脂に埋め、研磨することで断面を露出さ せ、Ce と溶融塩界面の近傍を SEM-EDS で観察した。また、Ce を蒸留水で溶かし出して生成した Ti 片を回収し、XRD で分析した。

4.研究成果

(1) 作製した Li₂TiF₆ および溶融塩試料

湿式法によってLi₂TiF₆単相が得られることをXRDによって確認したので、これを用いて溶融 塩の凝固試料を作製した。作製したLiF-TiF₃系溶融塩およびLiF-CeF₃-TiF₃系溶融塩の凝固試料 は薄紫色を呈していた。これより、Li₂TiF₆がチタン製ルツボと反応し、TiF₃が生成したことが 示唆される。

$$3Li_2TiF_6 + Ti = 4TiF_3 + 6LiF$$

(4)

また、試料中には使用したチタン製ルツボに由来すると考えられる金属チタン片が混入していた。そこで、溶融塩試料中のTiF₃濃度を、水素発生法およびFe(III)による滴定法によって決定した。結果、LiF-TiF₃系溶融塩中のTiF₃濃度は34.6mass%,LiF-CeF₃-TiF₃系溶融塩中のTiF₃濃度は41.9mass%であった。

(2) LiF-CeF₃-TiF₃系溶融塩へのTi₂O₃の溶解性

得られた分極曲線を外挿して分解電圧を評価したところ、ほぼ0 V で、式(3)から予想される 値と大きく異なる値となった。これは、アノードとカソードで同じ反応が起こっているためと 考えた。例えば、溶融塩中に残留する TiF4 と TiF3 とのシャトル反応が起こったことが考えられ る。次節でも述べるが、溶融塩中に CeF3 が存在すると、酸化物と反応して CeOF が生成する。 これにより、溶融塩中の 0²⁻濃度が著しく減少し、電極反応に 0²⁻が関与できていなかったと推 察される。言い換えれば、LiF-CeF3-TiF3系溶融塩への Ti₂O3 の溶解度は極めて低いといえる。

(3) Ce / LiF 系溶融塩界面におけるチタン薄膜の生成

図 3 に、LiF-CeF₃-TiF₃系溶融塩と Ce(I)を温度 900 °C で反応させたのち 徐冷した試料の、断面を SEM-EDS によ って観察および成分分析した結果を示 す。図中の下方に広がる灰色の部分が Ce、上部に広がるまだら模様の部分が LiF-CeF₃系溶融塩であった。また、溶融 塩相とCe との間に帯状に広がる白色の 部分は CeOF であった。溶融塩相中にチ タンは検出されず、溶融塩相の間や溶 融塩相の上に存在する灰色の部分のか ら検出された。これより、Ce 表面に残 留していた酸化物が溶融塩中の CeF3と 反応し、CeOFを生成して Ceを覆うこと によって Ce と溶融塩中の TiF3 との反 応を妨害したと考えた。一方で、Ti が 溶融塩中で分散している様子が観察さ れた。これは、Ceと溶融塩中のTiF3と の直接反応以外の機構によってTiが生 成したことを示唆している。本実験で



図 3 Ce と LiF-CeF₃-TiF₃系溶融塩との反応試験後 の断面の反射電子像

は、導電性を示す Mo をルツボに用いていた。そのため、Ce 表面が CeOF で覆われた状態であっても、Mo を介して電気化学反応によって TiF3の Ti への還元が進んだ可能性が考えられる。チタン薄膜を得るには、Ce(I)表面における CeOF の生成を抑制することが重要であると考え、Ce(I)

とLiF-TiF₃系溶融塩との反応試験を実施した。 図4に、Ce / LiF系溶融塩界面近傍の 反射電子像を示す。EDS分析の結果、図中 央部に広がる灰色の帯状の部分がTiであ リ、その下部に存在する白い領域がCe、そ の上部に存在するまだら模様の箇所が LiF-CeF₃系溶融塩、白色の粒状の部分が CeOFであった。図より、溶融塩とCeの界 面で厚さ40 μmのTi薄膜が生成したこと が確認できた。また、LiF系溶融塩相から TiF₃は検出されなかった。したがって、投 入したTiF₃のほぼ全量がCeによって還元 されたと判断できる。XRD分析から、この 薄膜はαTiであるとわかった。

図5に、得られた結果から考えられるTi 薄膜の生成メカニズムを図示する。Ceと LiF-TiF₃系溶融塩が接触すると、溶融塩中 のチタンイオンがCeによって還元され る。Ce-Ti系状態図によれば、温度900 ℃





の断面の反射電子像

では液体 Ce 中に Ti が約 2at%溶解するので、Ce-2at%Ti 合金が生成する。また、Ce-Ti 液体合金 の共晶点における Ti 溶解度は約 1at%であるから、冷却過程で差分の Ti が析出する。Ti の密度 は Ce の密度より小さく、溶融塩の密度より大きいからから、Ti は溶融塩と液体 Ce の界面で偏 析し、膜状に成長すると考えている。このメカニズムが正しければ、還元温度と偏析温度を制御 することで Ti の膜厚を変えることができるので、チタン薄板を直接生産可能なチタン製錬プロ セスに繋がると期待できる。



図 5 液体 Ce / 溶融塩界面におけるチタン薄膜の生成メカニズム

5.主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件(うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件)

1.著者名 Hidehiro Sekimoto, and Kenta Sato	4.巻 52
2. 論文標題	5.発行年
Titanium Film Formation at the Interface Between Liquid Rare-Earth Metal and Molten Salt	2021年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Metallurgical and Materials Transactions B	2842-2846
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1007/s11663-021-02293-5	有
「オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-

〔学会発表〕 計2件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)1.発表者名

佐藤建汰

2.発表標題

液体希土類金属と溶融塩との界面における反応を用いたチタン薄膜の作製

3 . 学会等名

第13回資源・素材学会東北支部若手の会

4.発表年 2021年

1.発表者名 関本英弘、佐藤建汰

2.発表標題

LiF系溶融塩と液体Ceの界面におけるチタン薄膜の生成

3 . 学会等名

第53回溶融塩化学討論会

4 . 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

_ 6.研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8.本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況