

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：16301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14191

研究課題名(和文)酸化チタンの電気化学的還元によるチタン板および合金の新規製造方法の開発

研究課題名(英文) Development of a synthesis method of titanium plates and its alloys by electrochemical reduction of titanium oxide

研究代表者

佐々木 秀顕 (Sasaki, Hideaki)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・講師

研究者番号：10581746

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：溶融酸化物中におけるチタンの電気化学的還元を観察するため、酸化チタンを酸化リチウムと混合して電解浴とし、電気化学測定を行った。とくに、安定した電解試験を実現するために使用可能な電解浴の支持容器および対極でのアノード反応について検討した。電解浴の容器にはジルコニアを用い、これを固体電解質として利用するとともに、溶融した鉄炭素合金の酸化をアノード反応として選択し、安定な測定が可能であることを確認した。本研究で探査した手法を用いて、酸化物中のチタンの還元について今後より詳細な知見が得られると期待できる。

研究成果の概要(英文)：Electrochemical measurements were carried out with an electrolyte containing lithium and titanium oxides in order to observe the reduction of titanium ions in molten oxide. Appropriate materials for the electrolyte container and anodic reactions at a counter electrode were discussed. Stable measurements were conducted when a zirconium oxide crucible was used not only as a container for molten oxide but also solid state electrolyte. The zirconia crucible was immersed in molten iron-carbon alloy which acts as the anode. Using the experimental setup developed in this study will elucidate in greater detail electrochemical reactions of titanium in molten oxide.

研究分野：金属生産工学

キーワード：溶融塩電解

1. 研究開始当初の背景

チタンは高い比強度および耐食性を有し、優れた構造材料である。チタンの製造においては、酸化チタンを塩化したのち蒸留し、マグネシウムで還元するクロール法が採用されている。しかし、現在のプロセスはバッチ式であるため製造の効率化が難しい点などが課題とされている。チタンは資源的には豊富な元素であり、より優れたチタンの製造方法さえ開発されれば現在よりも安価に製造できるようになり、その用途は大きく広がると考えられている。このため、新規製造法について様々な研究がなされている。

このような背景で、塩化物をはじめとしたハロゲン浴での熔融塩電解についても、チタンの還元および脱酸への応用が精力的に研究されてきた (FFC 法, OS 法)。近年は、イオン液体など新しい電解浴の利用も調査対象となっている。

電気分解による金属還元は、膜状・板状の金属を直接得られるという利点も有する。表面処理としてのチタンの還元も研究がなされており、チタンの電気化学的還元は今後もますます注目されるべき分野である。

2. 研究の目的

本研究は、電気分解により酸化チタンを直接還元して金属チタンを得るための基礎研究として、熔融酸化物を電解浴とした電解試験を実施する。チタンの原料が酸化鉱石であることから、最も単純な還元方法として考えられるは酸化物融体の直接電解である。ただし、酸化チタンの融点は 1870 度と高いため、塩基性酸化物を加えて、より低温で熔融して電解浴とする。

なお、Ti を還元して金属状態にしたとしても、得られた金属チタンに高濃度の酸素が固溶していれば実用上の課題を解決したことにはならない。しかしながら、酸化物の直接還元の可能性を多角的に検証することは科学的に意味があると考え、熔融酸化物の電気化学的挙動の調査を行うものである。

3. 研究の方法

酸化チタンの融点は 1870 度と高いが、塩基性酸化物に分類される第一族元素や第二元素の酸化物と混合すれば、より低温での溶解が可能である。例えば Na₂O-TiO₂ 系では、1000 度以下においても液相が存在する。ただし、本研究では、酸化物融体中の Ti イオンを還元したいため、Ti より優先的に還元される元素を共存させることは望ましくない。本研究では、TiO₂ よりも還元されにくいと予想される Li₂O を添加して、酸化物融体を得ることとした。図 1 に状態図を示すとおり、Li₂O-TiO₂ 系は、組成によっては 1030 度で液相を形成する。

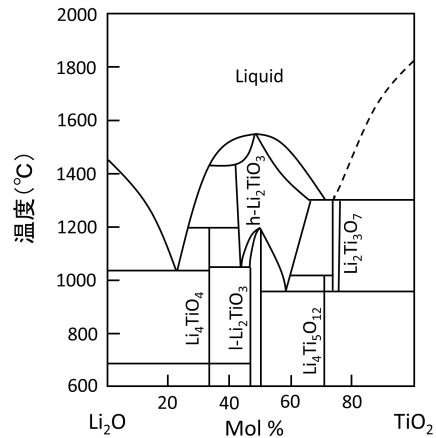
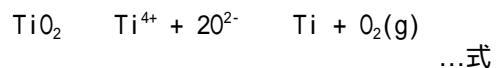


図 1 Li₂O-TiO₂ 系状態図

実験は以下の手順で行う。所定の量比となるように混合した Li₂TiO₃ および Li₂O の粉末を、カンタル炉もしくはシリコニット炉内で液相が形成される 1100 度 ~ 1200 度に加熱し、アルゴン雰囲気下で電極を浸漬して電気分解を行う。チタンの還元を試みる電極 (カソード) としては、ニッケル (一部の試験ではニオブ) を選択した。酸化物融体を保持する容器および電気分解時の対極は、以下 (1) ~ (4) に記す各方針で検討を進めた。

電極にポテンショスタットを接続して、カソードの電位を制御してサイクリックボルタモグラムの測定および一定電位での電解を実施した。このとき、参照電極は使用せず、作用電極と対極との電圧を制御する二電極法を採用した。

TiO₂ の標準生成自由エネルギー (1300K で -710 kJ/mol) から理論分解電圧を計算すると、約 1.8 V となる。



ただし、後述のとおり、本研究においては対極でのアノード反応を酸素発生とするのではなく、消耗性電極として用いる炭素の酸化を利用する方針とする。このため、対極は電位が既定されてはいないものの、その周辺が還元雰囲気には保持されているため、より小さい電圧で反応が進行する条件となっている。

熔融酸化物を保持するつぼの材質と、対極の使用方法について、以下の (1) ~ (4) で説明する。

(1) グラファイトるつぼ型対極の検証

先行実験で実施した SiO₂-Li₂O 系電解浴からのケイ素の還元を参考に、Li₂O-TiO₂ 電解浴をグラファイトるつぼで保持するとともに、るつぼに Ni の板を接触してこれを対極とした (図 2)。Li₂O-TiO₂ 電解浴と接触した両電極に電圧を印加すると、浸漬した Ni

カソード上でチタンのイオンが還元される一方、アノード反応としては式のようにグラファイトるつぼと熔融酸化物の界面で一酸化炭素が生成すると予想した。

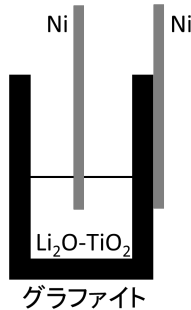
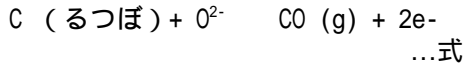


図2 グラファイトるつぼを対極とする実験

(2) Mg 飽和系の検証

(1) のようなグラファイトるつぼを用いずに、TiO₂ を含んだ酸化物融体を MgO るつぼで保持して MgO 飽和系の液相で電解試験を行うことを検討した。MgO は安定性が高いので還元されないことが予想される。ただし、MgO-TiO₂ は 1600 度付近まで液相とならないことが報告されており、本実験では、MgO るつぼ内で Li₂O-TiO₂ を熔融する。融体側が MgO と共存する組成の液相となる一方で、るつぼの大部分は固体のまま残ると予想して試験を行った(図3)。

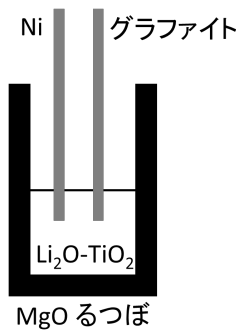
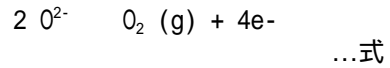


図3 MgO るつぼ内で、グラファイト棒を対極とする実験

(3) 固体酸化物を利用した電解浴の検証

電気化学反応を安定して観察するためには、(1)および(2)のように作用電極と対極が同じ融体に接触しているよりも、両電極を空間的に分離することが望ましい。そこで、固体電解質として利用可能なジルコニア系るつぼで融体を保持し、るつぼの外側に対極を配置する方法を考えた。ZrO₂-CaO 系ジルコニアるつぼ(外径 15 mm, 内径 11 mm, 長さ 100

mm)に保持した Li₂O-TiO₂ にカソードを浸漬し、るつぼの外側に配置した対極との間に電圧を与えれば、ジルコニア内を酸素イオンが伝導するため、対極側で酸素発生が進行すると想定した。



ジルコニアの外側に配置する対極としては、高温での安定性や酸素発生の進行を促進させるために Pt が有力な候補となる。ただし今回は、ジルコニアるつぼと対極の接触を確実にするために、熔融した銀にるつぼの下部を浸漬することとした。熔融銀はグラファイトるつぼで保持し、その壁面にパラジウムの箔と線を付けて電極とした(図4)。

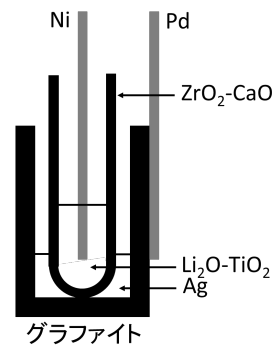


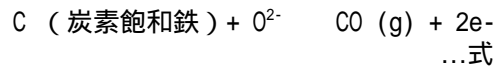
図4 固体電解質を用いた電解実験

(4)炭素飽和鉄を対極とした電解試験

(3) の装置の改良として、固体電解質の外面上に取り付ける対極のアノード反応として炭素の酸化を進行させる方法を検討した。

ただし、ジルコニアるつぼの外面上に固体の炭素を塗布しつつ金属リード線を取り付けるのみでは安定した電解が難しいと予想される。とくに、式 の反応で炭素が酸化された場合に、るつぼと炭素の接触部分が保たれないと考えた。

この問題を解決するために、対極として炭素が高濃度に溶け込んだ熔融金属を利用することとした。これに適するのは鉄炭素系の合金であるため、プリメルトした炭素飽和鉄をグラファイトるつぼに入れ、ここにジルコニアるつぼを浸漬した(図5)。



炭素飽和鉄が液相となるように、本実験では 1200 度での加熱で電解試験を実施した。

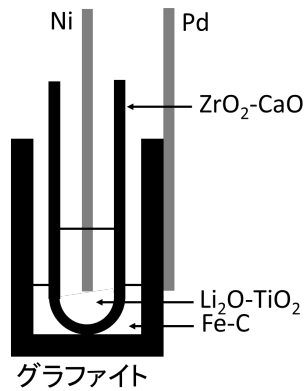


図5 溶融した炭素飽和鉄を対極とした実験

4. 研究成果

(1) グラファイトるつぼ型対極の検証

グラファイトるつぼで $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ 融体を保持しての電解試験を試みた結果、安定な電気化学測定結果は得られなかった。グラファイトと接触した融体中ではもともと +4 価のチタンイオンが +3 や +2 価になる可能性があり、系に存在する化学種の形態を電圧の印加によって制御することができないことが示唆された。このことから、溶融した $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ を支持する容器には還元剤となりうる物質を用いないことが望ましいと判断した。

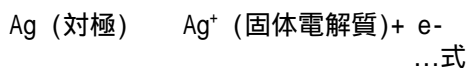
(2) Mg 飽和系の検証

MgO るつぼ内で $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ を溶融したところ、実験を行った時間内では高温でも酸化物融体の液相が存在した。これより、MgO 飽和した $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ 系の液相を電解浴として利用可能とみられたが、安定した電気分解には至らなかった。対極と電解浴の接触性が保てないことが、一つの要因と考えられる。

(3) 固体酸化物を利用した電解浴の検証

ジルコニアるつぼを溶融した銀に浸漬し、これを対極とした場合は、安定した分極曲線を測定することができた(図6)。また、一定の電位で保持して電解を行ったところ、取り出した作用電極上に金属の析出が起こった。析出した金属は、液滴の状態を経由した形状を有しており、SEM-EDS で確認したところ、Ag であることが分かった。

このことから、対極においては期待した式の反応が起こらずに、式に示す銀の酸化が起こったものと見られる。



さらに銀がジルコニアるつぼを通じて

$\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ 浴に混入し、カソード上で還元されたものと考えられる。

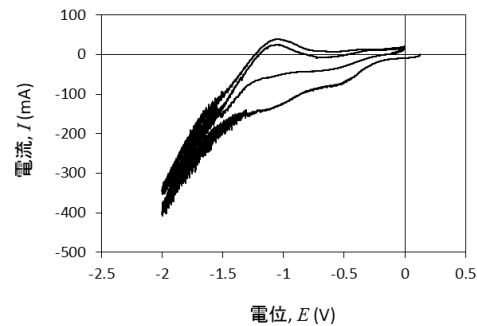


図6 ZrO_2 るつぼと Ag 対極を用いて得た $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ 浴中の Ni 電極の CV。

(4) 炭素飽和鉄を対極とした電解試験

ジルコニアるつぼを溶融した炭素飽和鉄に浸漬し、これを対極として利用した実験においては、安定した分極曲線を得ることができた。また、実験後のジルコニアるつぼの外観からは、外側で気泡が発生した形跡が見られたことから、対極と電解質が期待どおりの挙動を示したと考えた。また、るつぼの内部には鉄などによる汚染はなかったため、炭素飽和鉄を対極とした試験は原理上問題ないと考えた。

今回の実験ではカソード上で金属チタンの還元を確認することはできなかったが、作用電極の選択や電解条件をより広く検証することで、チタンイオンの還元反応について情報が得られると期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 秀顕 (SASAKI, Hideaki)
 東京大学・生産技術研究所・助教(2015)
 愛媛大学・理工学研究科・講師(2016, 2017)
 研究者番号: 10581746

(2) 研究分担者

前田 正史 (MAEDA, Masafumi)
 東京大学・生産技術研究所・教授
 研究者番号: 70143386