

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008 ～ 2011

課題番号：20360341

研究課題名（和文） 多層循環式塩化カルシウム浴酸化物直接還元による  
高純度チタンの製造研究課題名（英文） Production of highly purity titanium by oxide direct reduction  
in the molten calcium chloride with the multi-circulated baths

研究代表者

鈴木 亮輔 ( SUZUKI RYOSUKE O. )

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80179275

研究成果の概要（和文）：

難還元性の酸化物である  $\text{TiO}_2$  を原料に、直接酸素を  $\text{CaO}$  の形で除去して高純度の金属チタンを製造する方法について実験により検討した。熔融塩化カルシウムを用いた酸化物直接還元・電解再生型製造方法（OS 法）に加え、固体電解質ジルコニアを用いた酸素吸収陽極脱酸素法と、既報の二種類の脱酸素法を、直列多槽式で連結し、段階的な酸素除去を行う手法により、Ti の還元脱酸と副生成物  $\text{CaO}$  の再生を一貫して行う Ca 還元・脱酸プロセスの完成を目指した。

研究成果の概要（英文）：

Titanium dioxides is stable oxide and it can not be reduced to the metal easily. It was taken as the starting material in a new proposal. The oxygen in the oxide is removed directly as the form of  $\text{CaO}$  and reduced to the highly pure metallic titanium. This method was examined experimentally. The direct reduction of oxide using molten calcium chloride and simultaneous recycling using electrolysis is combined with the conventional two deoxidation methods with serial connection. The stepwise deoxidation assist the consequence of reduction-deoxidation of titanium and recycling of by-product  $\text{CaO}$ . This work supplies the fundamental concept and experimental evidences to operate as the complete process.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2009 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010 年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2011 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：金属生産工学

キーワード：金属生産工学、熔融塩、チタン、反応・分離工学、電気化学、複合酸化物

## 1. 研究開始当初の背景

2000年に英国からNature誌に発表された電気化学的還元法(FFC法)は画期的であったが、TiO<sub>2</sub>電極の導電性が悪く大規模工業化には脱酸反応速度に難点があった。TiO<sub>2</sub>還元のために独自に開発したOS法により、研究代表者は2003年の米国Mater. Met. Trans.誌の年間最優秀論文賞を授与された。2005年の溶融塩国際会議およびヨーロッパ材料会議の関連セッションでは、FFC法と本OS法に関する話題が発表総数64件のうち37件を占めた。その後も多くの注目がTiO<sub>2</sub>の還元を集まっている。OS法の実用化研究は、我が国2社の他、米国、オーストラリア、英国、ノルウェーの計6社で進展している。

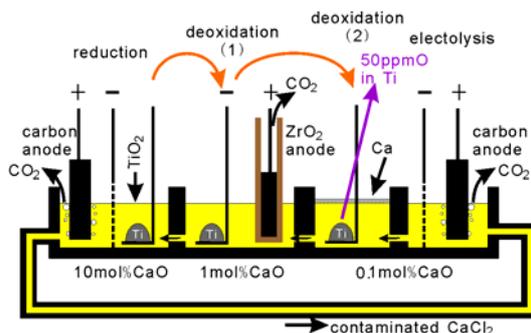
2007年京都開催の世界チタン会議でOS法Mark IIである溶融CaCl<sub>2</sub>循環型の製錬法(JTS法)が政府補助金を受けて国内2社の共同開発として工業化を目指していると発表された。JTS法は流動を用いるものの、OS法からCa還元とCaO電解を分離したので、熱効率、還元効率、製品純度の面で理想からほど遠いプロセスに終わる危険があった。

研究代表者等は1990年初頭よりCa還元・脱酸法の基礎を固めており、Ti還元のOS法開発以後、TaやNb等難還元性酸化物の還元や希土類磁石の脱酸に応用できることを示してきた。2006年からは溶融酸化物V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の還元にあたりZrO<sub>2</sub>固体電解質を陽極に用いると電気化学的に強い脱酸能力を持つことを実証しつつあった。

## 2. 研究の目的

難還元性の安定酸化物TiO<sub>2</sub>から、直接に酸素濃度100mass ppm炭素濃度100ppm以下の高純度Ti金属を連続的に製造する方法を開発する。

従来提案の溶融CaCl<sub>2</sub>を用いた酸化物直接還元・電解再生型製造法(以下OS法と称する)に加え、新提案の炭素汚染のないZrO<sub>2</sub>酸素吸収陽極脱酸素法と、既報の二種の脱酸法等とを図示のように直列多槽式で連結するものである。



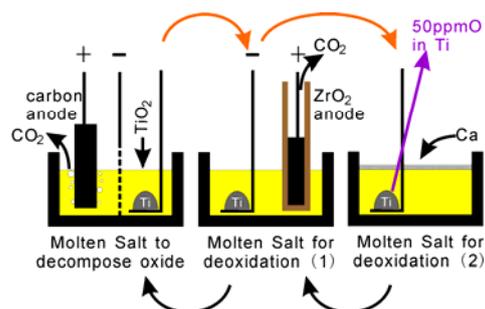
溶融CaCl<sub>2</sub>の流れと段階的な酸素除去により、Tiの還元のみならず、Tiの脱酸と各種濃度の副生成物CaOの再生を一貫して行う。この究極的なCa還元・脱酸プロセスを完成して、安価で高品質なTiを大量に効率よく(対Kroll法比で使用エネルギー40%削減)生産可能、と実証し工業化に資する。

本提案の全反応はTiO<sub>2</sub>の炭素還元であるが、提案のOS法は、(A)酸化物直接還元+副生成物CaOの溶融CaCl<sub>2</sub>への溶解除去と、(B)副生成物を還元剤(Ca<sub>2</sub><sup>2+</sup>もしくはCa<sub>2</sub><sup>+</sup>を含む強還元性溶融塩)へ再生する電解とを、同時に行う従来にない独自に発展させた乾式電解の新製錬法であった。酸素イオン導電性のZrO<sub>2</sub>隔膜と炭素電極リード内包型を用いた酸素吸収陽極は新工夫であり、炭素陽極の場合に発生するCO、CO<sub>2</sub>気泡と強還元性の溶融塩との副次的反応がなく、原理上炭素汚染皆無のTi粉末の製造が可能となる。

電気化学的脱酸法では、過電圧印加によって炭素汚染の余地があったので、電圧を抑制して過度の脱酸を図らず、究極の低酸素濃度は引き続く人為的に加える純Ca、および塩素発生電解による純Ca、による熱還元・脱酸で達成する。極低酸素濃度のTiの製造が可能であり、かつ消費電力及びCa量を最小に抑えることが可能である。本法は連続化を指向し、流動によるプロセス一体化により本質的に熱エネルギー消費が少なく、かつ、高純度Tiを酸化物から直接に製造できる。粉末スクラップ等の表面酸化材のリサイクルも同一装置で可能である。多槽循環式は工業化が容易に可能である。

## 3. 研究の方法

第一段階として、難還元性活性金属Tiの安定酸化物TiO<sub>2</sub>から、図に示すように少なくとも3槽(OS法還元、ZrO<sub>2</sub>酸素吸収陽極による脱酸、Ca熱脱酸)、もしくは電気化学的脱酸を付け加えた4槽、に分離し、還元と脱酸、低酸素化、と役割を明確化する。Tiへの還元およびTi-O合金からの脱酸の実証と最適化を個別に行う。総合して酸素濃度100mass ppm以下でかつ炭素濃度100ppm以下の高純度Ti金属の製造条件を、各槽ごとに個別に検



討する。

第二段階では、大型炉により3槽もしくは4槽を連続的に直列に結合して、段階的な酸素除去により、Tiの還元・脱酸と各種濃度の副生成物CaOの再生までを一貫して行い、工業化の問題点を抽出する。溶融塩の流動と溶融塩の再生過程を検証する。

#### 4. 研究成果

難還元性活性金属Tiの安定酸化物TiO<sub>2</sub>から、OS法還元によって酸素量が0.5-3%程度のTiを製造する条件を定めた。粉末の粒度、電極の配置、陰極内部の構造などを検討し、最適化の方策を示した。続いて、ZrO<sub>2</sub>酸素吸収陽極を導入して陽極室と陰極室を明確に分離した実験に挑戦し、TiO<sub>2</sub>からであれば0.8-4%程度のTiを製造できることを示した。酸素量の低減のためには高い電流密度の実現が必要であり、固体電解質ZrO<sub>2</sub>の酸素吸収能力が全体の反応を律速することを証明した。したがって酸化物からの還元でZrO<sub>2</sub>酸素吸収陽極を用いるのは不利であり、Ti-O合金からの脱酸に適用するのが得策である。

当初重要視していなかったいくつかの新事実を明らかにした。①複合酸化物CaTiO<sub>3</sub>とCaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が還元途中で生成することを見出し、これらは見かけ上反応を遅延させるが、逆手にとって粉末の焼結、粒成長を阻害させる方策として利用する提案を行った。②複合酸化物を含む相平衡関係の調査を行い、インド及びイギリスからの報告に誤りがあることを明示した。③電極の形状と大きさによってこれらの複合酸化物の生成状況が変わることを示して、反応機構を解明した。

NiやNb, Ndなどの酸化物の還元実験を行ってTiとの相違を比較し、複合酸化物を上手に利用することが低酸素濃度のTi製造に繋がることを示した。とくに酸素の拡散が遅い相TiOの生成は避けるべきこと、CaTiO<sub>3</sub>経由の還元経路であれば粉末の微細化と、炭素増埶による高電流密度の作用により低酸素濃度実現が可能であることを示した。

Caを原料に用いたCa熱脱酸法を加味すれば、Ti-O合金からの脱酸が可能であり、総合して酸素濃度800mass ppm程度の高清浄Ti金属の製造が確立した。

大型炉により2槽を連続的に直列に結合して、段階的な酸素除去により、Tiの還元・脱酸と各種濃度の副生成物CaOの再生までを一貫して行った。操作時にわずかに混入する大気によって製品に深刻な酸素汚染が生じることが工業化の問題となった。当初期待した溶融塩の流動は還元能力を低下させることが判明した。

溶融塩の再生過程を検討する基礎研究から、陰極から導入した二酸化炭素がZrO<sub>2</sub>酸素

吸収陽極によってカーボン・ナノファイバーに還元されることを見出した。

以上、ダイオキシン発生可能性のある現在のKroll法のTiCl<sub>4</sub>製造工程は不要となり、炭素・酸素濃度の低いTi粉末が製造できる条件をしめた。またこの方策が他の金属製造にも適用できることを実験的に示した。本研究成果は、電気化学会溶融塩賞、日本工業教育協会著作賞のほか、8件の国内外の優秀ポスター賞や奨励賞に結実した。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計25件)

- 1) Reyna Familia Descallar-Arriesgado, Naoto Kobayashi, Tatsuya Kikuchi and R.O.Suzuki, "Calciothermic reduction of NiO by molten salt electrolysis of CaO in CaCl<sub>2</sub> melt", *Electrochimica Acta*, 56 (24) (2011), p.8422-8429. [dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.027](http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.027) 査読有
- 2) S. Osaki, H. Sakai and R.O. Suzuki, "Direct Production of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Biomedical Alloy from Oxide Mixture in Molten CaCl<sub>2</sub>", *J. Electrochem. Soc.*, 157, No.8 (2010) pp.E117-E121. [dx.doi.org/10.1149/1.3435302](http://dx.doi.org/10.1149/1.3435302) 査読有
- 3) R.O.Suzuki, "Current Activities of OS Process Using Molten CaO+CaCl<sub>2</sub>", *Proc. of 2nd Intern. Round Table on Titanium Production in Molten Salts*, Suzuki-paper.pdf. 査読無 <http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/ecopro/rosuzuki/gakkai/10gakkai/suzuki-paper.pdf>
- 4) 鈴木亮輔, "溶融塩化カルシウム中でのCaO電解を利用した酸化物の還元", *溶融塩および高温化学*, 53[1](2010) pp.5-11. <http://msc.electrochem.jp/journal.html> 査読有
- 5) S. Osaki, H.Sakai and R.O.Suzuki, "Direct Production of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Biomedical Alloy from Oxide Mixture in Molten CaCl<sub>2</sub>", *Proc. Processing and Fabrication of Advanced Materials XVIII*, (Dec.12-14, 2009, Sendai, Japan) Ed. by M.Niinomii, M.Morinaga, M.Nakai, N.Bhatnagar and T.S.Srivatsan, 176th Committee on Process Created Materials Function, Japan Society for the Promotion of Science, Japan, Tohoku University, Sendai, Japan, vol.2, pp.815-824. 査読有
- 6) R.O.Suzuki, "Direct Metal Production from Oxides by Using Molten Salt Electrolysis of CaO in CaCl<sub>2</sub>", *Proc. Processing and Fabrication of Advanced Materials XVIII*, (Dec.12-14, 2009, Sendai, Japan), Ed. by M.Niinomii, M.Morinaga, M.Nakai, N.Bhatnagar and T.S.Srivatsan, 176th Committee on Process Created Materials Function, Japan Society for the Promotion of Science, Japan, Tohoku University, Sendai, Japan, vol.2, pp.701-710. 査読有

7) K.Kobayashi, Y.Oka and R.O.Suzuki, "Influence of Current Density to Direct Reduction of  $TiO_2$  in Molten  $CaCl_2$ ", Materials Transactions, Vol.50 [12] (2009) pp.2704-2708. <http://www.jim.or.jp/journal/e/50/12/2704.html> 査読有

8) R.O.Suzuki, "Calciothermic Reduction and Simultaneous Electrolysis of CaO in the Molten  $CaCl_2$ ", Proc. Processing Materials for Properties III, Ed. by B. Mishra, A. Fuwa, and P. Bhandhubanyong, ISBN:978-0-87339-727-8, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society, USA), 2008, 387-392. 査読無

9) K.Kobayashi, Y.Oka and R.O.Suzuki, "Current Density in OS Process for  $TiO_2$  Reduction", Proc. 2008 Joint Symp. on Molten Salts (MS8), (Oct.19-23, 2008, Kobe, Japan), Ed. by S.Deki, K.Ota, Y.Iwadate and M. Matsunaga, The Electrochemical Society of Japan (Tokyo), 2008, 742-747. 査読無

10) R.O.Suzuki and T. Naito, "Calciothermic Reduction of  $TiCl_4$  Gas by Electrolysis in  $CaCl_2$  Melt", Proc. 2008 Joint Symp. on Molten Salts (MS8), (Oct.19-23, 2008, Kobe, Japan) Ed. by S.Deki, K.Ota, Y.Iwadate and M. Matsunaga, The Electrochemical Society of Japan (Tokyo), 2008, 658-663. 査読無

11) Y.Oka and R.O.Suzuki, "Direct Reduction of Liquid  $V_2O_5$  in Molten  $CaCl_2$ ", Proc. 2008 Joint Symp. on Molten Salts (MS8), (Oct.19-23, 2008, Kobe, Japan) Ed. by S.Deki, K.Ota, Y.Iwadate and M. Matsunaga, The Electrochemical Society of Japan (Tokyo), 2008, 652-657. 査読無

12) H.Sakai, Y.Oka and R.O.Suzuki, "Synthesis of Ti-6Al-4V Alloy Powder by the Electrolysis of Molten  $CaCl_2+CaO$ ", Proc. 2008 Joint Symp. on Molten Salts (MS8), (Oct.19-23, 2008, Kobe, Japan), Ed. by S.Deki, K.Ota, Y.Iwadate and M. Matsunaga, The Electrochemical Society of Japan (Tokyo), 2008, 354-359. 査読無

13) J. Hashizume, Y.Oka and R.O.Suzuki, "Solubility of  $CO_2$  Gas in the Molten  $CaO-CaCl_2$ ", Proc. 2008 Joint Symp. on Molten Salts (MS8), (Oct.19-23, 2008, Kobe, Japan), Ed. by S.Deki, K.Ota, Y.Iwadate and M. Matsunaga, The Electrochemical Society of Japan (Tokyo), 2008, 128-133. 査読無

14) R.O.Suzuki and T. Naito, "Calciothermic Reduction of  $TiCl_4$  Gas during the Electrolysis of  $CaCl_2$  Melt", ECS Transaction, 16[49](2008) pp.265-270. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3159331>

15) Y. Oka, and R.O.Suzuki, "Direct Reduction of Liquid  $V_2O_5$  in Molten  $CaCl_2$ ", ECS Transaction, 16[49](2008) pp.255-264. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3159330> 査読有

16) 酒井 博、岡 佑一、鈴木亮輔, "( $CaCl_2+CaO$ )溶融塩電化による Ti-6Al-4V 合金の還

元合成", (Synthesis of Ti-6Al-4V Alloy by the Electrolysis of Molten  $CaCl_2+CaO$ ), 日本金属学会誌, Vol.72 [12] (2008) pp.921-927. <http://www.jim.or.jp/journal/j/72/12/921-927.htm> 1 査読有

17) 小林圭一、岡 佑一、鈴木亮輔, " $CaCl_2$  溶融塩中での  $TiO_2$  直接還元における電流密度の影響", (Influence of Current Density to Direct Reduction of  $TiO_2$  in Molten  $CaCl_2$ ), 日本金属学会誌, Vol.72 [12] (2008) pp.916-920. <http://www.jim.or.jp/journal/j/72/12/916-920.htm> 1 査読有

18) R. O. Suzuki and H. Ishikawa, "Direct Reduction of Vanadium Oxide in Molten  $CaCl_2$ ", Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C), 117 [2](2008) pp.108-112. 査読有 <http://www.ingentaconnect.com/content/maney/mpem/2008/00000117/00000002/art00007>, [dx.doi.org/10.1179/174328508X290894](http://dx.doi.org/10.1179/174328508X290894)

19) R.O. Suzuki, "Calciothermic Reduction and Simultaneous Electrolysis of CaO in the Molten  $CaCl_2$  - Some Modifications of OS Process", Proc. of 1st Intern. Round Table on Titanium Production in Molten Salts", Deutsches Zentrum fuer Luft- und Raumfahrt, Cologne, Germany, 2-4 Mar. (2008) pp.20-26. 査読無

20) 岡 佑一、鈴木亮輔, "溶融塩化カルシウム浴を用いた酸化バナジウムの直接還元", 日本金属学会誌, Vol.72 [3] (2008) pp.181-187. 査読有

21) K. Kanou and R.O. Suzuki, "Preparation of Hydrogen Storage Ti-V-Cr Alloy from the Oxide Mixture in  $CaCl_2$ ", Proceedings of 11th World Conference on Titanium (Ti-2007), (Kyoto, Japan, June 3-7, 2007), "Ti-2007 Science and Technology", ed. by M.Niinomi, S.Akiyama, M.Ikeda, M.Hagiwara and K.Maruyama, 日本金属学会 (JIM), pp.107-110. 査読有

22) R.O. Suzuki, "Calciothermic Reduction of  $TiO_2$  with  $ZrO_2$  Anode in Molten  $CaCl_2$ ", Proceedings of 11th World Conference on Titanium (Ti-2007), (Kyoto, Japan, June 3-7, 2007), "Ti-2007 Science and Technology", ed. by M.Niinomi, S.Akiyama, M.Ikeda, M.Hagiwara and K.Maruyama, 日本金属学会 (JIM), pp.99-102. 査読有

23) T. Naito, R.O.Suzuki and Y.Tomii, "Reduction of  $TiCl_4$  gas by Ca dissolved in the molten  $CaCl_2$ ", Proceedings of 11th World Conference on Titanium (Ti-2007), (Kyoto, Japan, June 3-7, 2007), "Ti-2007 Science and Technology", ed. by M.Niinomi, S.Akiyama, M. Ikeda, M.Hagiwara and K.Maruyama, 日本金属学会 (JIM), pp.103-106. 査読有

24) R. O. Suzuki and H. Ishikawa, "Direct Reduction of Vanadium Oxide in Molten  $CaCl_2$ ",

ECS Transactions, Vol.3, No.35 (2007) pp.347-356. Proc. 15th Intern. Symp. on Molten Salts, (Oct.29- Nov.3, 2006, Cancun, Mexico), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA. 査読有 <http://ecsd1.aip.org/vsearch/servlet/VerityServlet?KEY=ECSTF8&smode=strresults&sort=rel&maxdisp=25&threshold=0&pjournals=ECSTF8&possible1zone=article&bool1=and&possible4=Ishikawa&possible4zone=author&bool4=and&possible2=Suzuki&possible2zone=author&OUTLOG=NO&viewabs=ECSTF8&key=DISPLAY&docID=1&page=1&chapter=0>

25) R. O. Suzuki, "Direct Reduction Processes for Titanium Oxide in Molten Salt", JOM: The Member J. Minerals, Metals. Mater. Soc., 59 [1](2007) pp.68-71. 査読有 DOI: 10.1007/s11837-007-0014-7

〔学会発表〕(計 57 件)

1) 小林直登, 菊地竜也, 鈴木亮輔, "CaTiO<sub>3</sub>からのチタンの高速還元", 電気化学会溶融塩討論会, 2011年11月22日, 大阪大学中ノ島キャンパス(大阪市)

2) R.O. Suzuki, "Direct Oxide Reduction in CaCl<sub>2</sub> Melt", Inter. Symp. Material Science – Eco-materials and Eco-innovation for Global Sustainability- (招待講演), 2011年11月29日, ホテル阪急エキスポランド(吹田市)

3) 小林直登, 菊地竜也, 鈴木亮輔, "溶融CaCl<sub>2</sub>-CaO 電解におけるCaTiO<sub>3</sub>の還元", 日本鉄鋼協会秋季大会, 2011年11月8日, 沖縄コンベンションセンター(沖縄県)

4) 延命龍之介, 鈴木亮輔, 菊地竜也, "溶融CaCl<sub>2</sub>を用いたNb-Nb-Ti-Ti-Ni合金の低酸素化", 日本金属学会秋期大会, 2011年11月8日, 沖縄コンベンションセンター(沖縄県)

5) R.O. Suzuki, "Thermoelectric Power Generation by Solar Energy and Its Use for Oxide Reduction in Molten CaCl<sub>2</sub>-CaO", International Symposium on Renewable Energy and Materials Tailoring, 2011年9月18日, 京都大学(京都市)

6) R.F. Descallar-Arriegasdo, T. Kikuchi, R.O. Suzuki, "Behaviour of CaO in the electrochemical reduction in molten CaCl<sub>2</sub>-CaO", International Symposium on Renewable Energy and Materials Tailoring, 2011年9月18日, 京都大学(京都市)

7) R. Enmei, T. Kikuchi, R.O. Suzuki, "Production and deoxidation of Nb-Ti-Ni alloy in molten CaCl<sub>2</sub>", International Symposium on Renewable Energy and Materials Tailoring, 2011年9月18日, 京都大学(京都市)

8) N. Kobayashi, T. Kikuchi, R.O. Suzuki, "Reduction of Titanium Oxides in Molten CaO-CaCl<sub>2</sub>", International Symposium on Renewable Energy and Materials Tailoring, 2011

年9月18日, 京都大学(京都市)

9) 鈴木亮輔, "溶融塩電解を利用した酸化物の還元", 電気化学会第23回ライラックセミナー(招待講演), 2011年6月18日, 小樽市おこばち荘(小樽市)

10) R.O. Suzuki, D. Yamada, S. Osaki, R.F. Descallar-A., T. Kikuchi, "Ionic Conduction of Oxygen and Calciothermic Reduction in Molten CaO-CaCl<sub>2</sub>", 9th International Conference on Molten Salts Chemistry and Technology (招待講演), 2011年6月7日, ノルウェー理工学大学(オスロ市、ノルウェー)

11) 鈴木亮輔, 菊地竜也, "中間反応物を介しない酸化物直接還元法の開発", 軽金属学会春期大会, 2011年5月21日, 名古屋大学(名古屋市)

12) R.O. Suzuki, N. Kobayashi, K. Kobayashi, D. Yamada, S. Osaki, R.F. Descallar-A., T. Kikuchi, "Electrolysis of CaO in the Molten CaCl<sub>2</sub> for Direct Reduction of TiO<sub>2</sub>", The 12th World Conference on Titanium, 2011年6月21日, 北京国際会議場(中国、北京市)

13) N. Kobayashi, K. Kobayashi, T. Kikuchi, R.O. Suzuki, "Reduction of Titanium Oxides in Molten CaO-CaCl<sub>2</sub>", The 12th World Conference on Titanium, 2011年6月22日, 北京国際会議場(中国、北京市)

14) R.O. Suzuki, "Current Activities of OS Process Using Molten CaO+CaCl<sub>2</sub>", Second International Round Table on Titanium Production in Molten Salts(招待講演), 2010年9月19-22日, (Tromso-Trondheim、ノルウェー)

15) R.F. Descallar, N. Kobayashi, S. Osaki, T. Kikuchi, R.O. Suzuki, "Nickel oxide electroreduction in Molten CaCl<sub>2</sub> + CaO", 電気化学会溶融塩委員会主催、第42回溶融塩化学討論会, 2010年9月9-10日, 函館ロワジュールホテル、(函館市)

16) N. Kobayashi, K. Kobayashi, T. Kikuchi, R.O. Suzuki, "Reduction of Titanium Oxide in Molten CaO-CaCl<sub>2</sub>", 12th Joint Symposium between Univ. of Science and Technology Beijing and Hokkaido Univ., 2010年10月10-12日, 北京科学技術大学、(北京市、中国)

17) 山田大祐, 菊地竜也, 鈴木亮輔, "CaCl<sub>2</sub>-CaO 溶融塩電解によるCa生成", 日本金属学会秋季講演大会, 2010年9月25-27日, 北大、(札幌市)

18) 小林直登, 小林圭一, 菊地竜也, 鈴木亮輔, "溶融CaCl<sub>2</sub>中におけるTiOの還元", 日本金属学会秋季講演大会, 2010年9月25-27日, 北大、(札幌市)

19) S. Osaki, H. Sakai and R.O. Suzuki, "Direct Production of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Biomedical Alloy from Oxide Mixture in Molten CaCl<sub>2</sub>", Processing and Fabrication of Advanced

Materials XVIII, 2009年12月13日, 東北大学(仙台市)

20) R.O. Suzuki, "Direct Metal Production from Oxides by Using Molten Salt Electrolysis of CaO in CaCl<sub>2</sub>", Processing and Fabrication of Advanced Materials XVIII, 2009年12月13日, 東北大学(仙台市)

21) 小林圭一、鈴木亮輔, "チタン酸化物の電解還元と実験状態図", 日本金属学会秋季大会, 2009年9月17日, 京都大学(京都市)

22) 大崎省吾、酒井博、岡祐一、鈴木亮輔, "熔融 CaCl<sub>2</sub> を用いた生体用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の還元合成", 日本金属学会, 2009年3月29日, 東京工業大学(東京都)

23) 鈴木亮輔、岡祐一、小林圭一、酒井博、内藤豪是, "熔融 CaCl<sub>2</sub> を用いたチタン新製錬法", 日本金属学会秋期大会, 2008年9月23-25日, 熊本大学(熊本市)

24) 小林圭一、岡祐一、鈴木亮輔, "(CaCl<sub>2</sub>+CaO)熔融塩中での Ti 酸化物の電解還元", 日本金属学会秋期大会, 2008年9月23-25日, 熊本大学(熊本市)

25) 酒井博、岡祐一、鈴木亮輔, "(CaCl<sub>2</sub>+CaO) 熔融塩電解による Ti-6Al-4V の還元合成", 日本鉄鋼協会秋季大会, 2008年9月23-25日, 熊本大学(熊本市)

26) 酒井博、岡祐一、鈴木亮輔, "(CaCl<sub>2</sub>+CaO) 熔融塩電解による Ti-6Al-4V の還元合成", 日本鉄鋼協会春期大会, 2008年3月26-28日, 芝浦工業大学(東京都)

27) R.O. Suzuki and T. Naito, "Calciothermic Reduction of TiCl<sub>4</sub> Gas during the Electrolysis of CaCl<sub>2</sub> Melt", PRiME 2008 Meeting, Int. Conf. on Molten Salt, Oct.12-17, 2008, Hilton Hawaiian Village, (Honolulu, HI, USA)

28) K. Kobayashi, Y. Oka and R.O. Suzuki, "Current Density in OS Process for TiO<sub>2</sub> Reduction", 2008 Joint Symp. on Molten Salts, Oct.19-23, 2008, ニチイ会館(神戸市)

29) H. Sakai, Y. Oka and R.O. Suzuki, "Synthesis of Ti-6Al-4V Alloy Powder by the Electrolysis of Molten CaCl<sub>2</sub>+CaO", 2008 Joint Symp. on Molten Salts, Oct.19-23, 2008, ニチイ会館(神戸市) ほか 合計 57 件

[図書] (計 2 件)

1) 鈴木亮輔, "チタンの現製造方法と開発中の新製錬法", 新家光雄監修, 「チタンの基礎・加工と最新応用技術」シーエムシー出版, 東京 (2009) pp.26-39.

2) R.O.Suzuki, "Titanium and Energy", "Frontiers of Materials Science", Ohmsha, Tokyo (2007), ISBN 975-4-274-90639-8, pp.193-216.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 二酸化炭素ガスの還元方法  
発明者: 小澤純仁、松野英寿、鈴木亮輔  
権利者: JFE スチール  
種類: 特許  
番号: 特願 2012-111798  
出願年月日: 2012年5月15日  
国内外の別: 国内

名称: 二酸化炭素ガスの分解装置及び分解方法  
発明者: 小澤純仁、松野英寿、鈴木亮輔  
権利者: JFE スチール、北海道大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2011-244863  
出願年月日: 2011年11月8日  
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/ecopro/rosuzuki/index.html>

<http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/ecopro/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

鈴木 亮輔 (Suzuki Ryosuke O.)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 80179275

### (2)研究分担者 なし

### (3)連携研究者

菊地 竜也 (Kikuchi Tatsuya)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 60374584

柏谷 悦章 (Kashiwaya Yoshiaki)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号: 10169435

木下 博嗣 (Kinoshita Hiroshi)

福島工業高等専門学校・教授

研究者番号: 40177895

### (4) 研究協力者

岡 祐一 (Oka Yuuichi)

小林 圭一 (Kobayashi Keiichi)

橋詰 次郎 (Hashizume Jiro)

酒井 博 (Sakai Hiroshi)

大崎 省吾 (Osaki Shogo)

山田 大祐 (Yamada Daisuke)

大竹 広野 (Ohtake Koya)

小林 直登 (Kobayashi Naoto)

延命 龍之介 (Enmei Ryunosuke)

西山 博道 (Nishiyama Hiromichi)

内山 拓也 (Uchiyama Takuya)

Reyna Familia Descallar-Arriesgado

以上全員、北海道大学大学院工学研究科修士課程・学生