

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656481

研究課題名(和文)チタンサブハライド混合熔融塩からのチタンの電解採取法の基礎的研究

研究課題名(英文)Fundamental study on Titanium electro-winning from $TiCl_2$ (In-situ formed)-KCl-NaCl molten salt

研究代表者

不破 章雄 (Fuwa, Akio)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：60139508

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円、(間接経費) 660,000円

研究成果の概要(和文)：NaCl-KCl混合熔融塩中で $TiCl_4$ 気泡とTi電極との接触反応による $TiCl_2$ 生成反応、 $TiCl_2$ -NaCl-KCl混合熔融塩の生成、Ti電析プロセス、すなわち、 $TiCl_4$ からのチタン直接電解還元(電析)反応の実験的知見を得るために、1) $TiCl_4$ 溶解速度、2) $TiCl_2$ 生成速度測定、3) Ti電析条件、4) $TiCl_4$ からの直接電析実験を行った。本研究成果として、電析は $TiCl_4$ 供給濃度、気泡の接触状況、電流密度に依存するが、針状・粒状の金属Ti電析物が得られ、 $TiCl_4$ からのチタン直接電解還元(電析)反応は可能であること、熔融塩の脱水・脱酸が重要なこと等が判明した。

研究成果の概要(英文)：In order to elucidate the experimental knowledge relating a direct electro-deposition of Ti metal from $TiCl_4$, i.e. from the molten mixed $TiCl_2$ -KCl-NaCl salt, whereby $TiCl_4$ gas bubbles are introduced and reacted with Ti electrode, thus continuously forming $TiCl_2$ in molten KCl-NaCl mixed salt, the following experiments have been conducted; 1) $TiCl_4$ dissolution rate, 2) $TiCl_2$ formation rate in molten KCl-NaCl salt, 3) electrochemical requirement of Ti electro-deposition from $TiCl_2$ in the mixed salt, and 4) direct Ti electro-deposition from $TiCl_4$. The following experimental result has been observed or obtained; firstly, metallic Ti metal deposit is obtained, where it depends on $TiCl_4$ feed concentration, bubble Ti electrode contact scheme and electro-current density and secondly, de- H_2O and O_2 from the molten salt are far important in this Ti deposition scheme.

研究分野：理工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：チタン 直接電解還元 サブクロライド 熔融塩電解 新製錬法

1. 研究開始当初の背景

金属チタン (Ti) は優れた特性により航空機、原子力発電装置等の先端産業への適用が拡大しつつある。しかしながら、ルチル鉱原料から金属チタンの製錬法 (製造法) は50数年前に開発されたクロール法であり、塩化チタン中間生成物、四塩化チタン (TiCl₄) のマグネシウム還元法である。近年、より効率的な新製錬法の開発が望まれており、各国で活発に研究開発が行われている。これらの背景のもと、本研究はより効率的製錬法の開発を目指し、四塩化チタン中間生成物の直接電解還元法の基礎的な研究である。

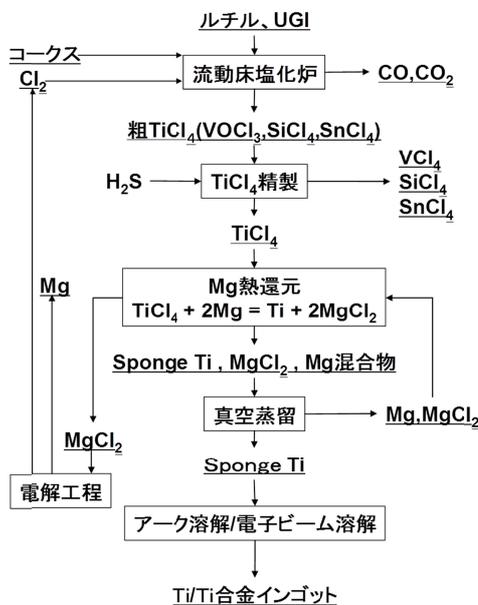


図1 クロール法、フローチャート

2. 研究の目的

(1) 研究の目的は革新的な金属チタン (Ti) の新製錬法、すなわち、四塩化チタン (TiCl₄) の電子による直接電解還元採取法に係る実験的な検証ならびに電気化学的な知見の習得である。従来のクロール法ではルチル鉱石から塩化焙焼反応で得られる四塩化チタンのマグネシウム還元であり、マグネシウムを還元媒体とする、間接還元法である。本研究では四塩化チタンを出発原料とし、チタンカソード電極との反応により TiCl₂-KCl-NaCl 等の混合溶融塩の生成、混合溶融塩中の TiCl₂ の電解採取により金属チタンを得る四塩化チタンの電子による直接還元法である。

この方法に関わる目的となる基礎的な知見は大きくは次の項目等である：
混合溶融塩生成反応； $Ti(s) + TiCl_4(g) \rightarrow 2TiCl_2 \cdot mxs$ 、電解・チタン電析反応； $TiCl_2 \cdot mxs \rightarrow Ti(2+) + 2Cl(-)$ 、 $Ti(2+) + 2e \rightarrow Ti(s)$ 、 $2Cl(-) \rightarrow Cl_2(g) + 2e$ 、ここで mxs は溶融 KC-NaCl 混合溶融塩。従って、総括反応式は下記となり、TiCl₄(g) の電子による還元反応である。



(2) 混合溶融塩生成反応での実験的な変数は、反応温度、気固接触状況等であり、電解・チタン電析反応において、分解電圧、電流密度等が実験変数となる。総括反応式においては、TiCl₄(g) より、電解・析出反応により、金属チタンを得ることになる。電析されるチタンの性状等の SEM 観察を行う。

3. 研究の方法

図2に、実験設備の概略図を示す。本実験設備は加熱設備、電解設備、電解セル、排気設備、TiCl₄供給設備より構成される。

(a) 加熱設備

電気炉用ヒーターとして、カンタル社製フィブロタルモジュールヒーター (ID:250, OD450, h:250) を4つ使っている。ヒーターは上下に分けており、電子温度調節機 (OMRON, E5CN-C2T), シース熱電対 (チノー, K熱電対、保護官材質 SUS310S、寸法 上段 4.8mm×1000 下段 4.8mm×80mm) およびサイリスレギュレーターによって温度を測定しながら、電気炉用電源でコントロールできる。実験では炉内にレンガを置き、その上に Ni 製るつぼ (ID:160, OD:166, h:180) を置いている。また、電気炉の上面は Oリングとフランジ (Fig.3.3) フランジの穴にはパイトン栓 (No.8) をすることによって密閉とし、不活性雰囲気を保つため、アルゴンガスが流れるようになっており、アスピレーターで排気できる。

(b) 電解セル

電極は、グラファイト電極を作成し、脱水時には、アノード、カソードともにグラファイト電極を使用した。また、電気化学測定 (LSV) を行う際はカソードとして、Ti電極を使用した。電解時には、カソードを半円形のチタン板) を SUS316

製の棒につなげ、電極とした。

(c) 電解設備

電解用電源として、松定プレジジョン製直流電源装置 PRK30-53 と電気化学測定器 Hz-5000 を用いた。PRK30-53 は脱用水用に使い、Hz-5000 はサイクリックボルタメントリ など電気化学測定に用いる。

(d) 排気設備

排気設備は、空の 500ml 広口ビンと 10%NaOH 溶液（関東化学株式会社製、5N 水酸化ナトリウム溶液から作製）が入った広口ビンでできている。炉内から吸引された気体は、まず逆流対策用の空のビンに入る。次に、10%NaOH 溶液が入ったビンに入る。ここでは、塩素を除去するためである。

(e) $TiCl_4$ 供給設備

$TiCl_4$ 供給設備の概略図を図 3 に示す。電子天秤（SIMADZU, UW220H）に $TiCl_4$ 用の 50ml 三角フラスコを乗せる。三角フラスコには、バイトンチューブを通したもので栓をする。バイトンチューブは、ペリスタポンプ（ATTO 製 SJ-1211）に繋げ、さらにバイトン栓に穴を空けたものを通し、深型シャーレに繋げている。深型シャーレには、アルゴンガスを流せるようになっており、また電気炉への供給管が繋がっている。 $TiCl_4$ を気化させ供給するため、深型シャーレ、供給管にはヒーターをつけ、170 に設定している。 $TiCl_4$ は、和光純薬工業株式会社製 202-12592（25g, 99.0+%）を用いた。

(f) 分析装置

- ・ ICP Thermo SCIENTIFIC IRIS-Intrepid
- ・ XRD RIGAKU RINT-ULTIMA
- ・ SEM-EDX S-3000N 形

ICP 分析手順：内標準法を用いる：(i) メスフラスコ 100ml に秤量した NaCl-KCl 溶解塩 0.5g を入れ、10%希塩酸で溶解する。(ii) メスフラスコにチタン標準溶液を 0.1ml、0.2ml、0.3ml を入れる。さらにコバルト標準溶液 1ml をそれぞれに入れ、10%希塩酸でメスアップする。(iii) 事前にサンプリングした溶解塩を 0.05g 秤量し、分析用容器に入れ、10%希塩酸で溶解する。さらにコバルト標準溶液 0.1ml をそれぞれに入れ、ホールピペットを用いて全体量を 10ml に調整し分析

用試料作製。(iv) ICP 分析装置を用いて試料の濃度を測定する。

本研究の目的達成のため、図 2、図 3 に示す装置を用いて、温度 700 度 C、KCl-NaCl 混合溶解塩（共晶組成、等モル比）を用いて、下記の実験を行った。

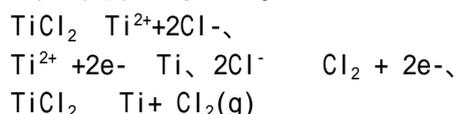
(1) ブランク実験：混合溶解塩へのチタン板の溶解および $TiCl_4$ の溶解量、速度測定； $TiCl_2$ 生成実験において NaCl-KCl 系溶解塩中で生成・溶解されると思われる Ti^{2+} イオンと Ti^{3+} イオン濃度を精確に得るため、ブランクとしてチタン板の溶解・ $TiCl_4$ の溶解による Ti イオン濃度の測定を行う。(a) Ti 板溶解測定実験：NaCl-KCl 系溶解塩中での Ti 板の溶解による Ti イオン濃度の測定、(b) $TiCl_4$ 溶解測定実験：NaCl-KCl 系溶解塩中への $TiCl_4$ の溶解による Ti イオン濃度の測定。

(2) $TiCl_2$ 生成実験：：混合溶解塩中で金属チタンと四塩化チタンを反応させることにより、 $TiCl_2$ -NaCl-KCl 混合溶解塩の生成実験：NaCl-KCl 系溶解塩中で $TiCl_4(g)$ と Ti 板を反応させることにより、 $TiCl_2$ を生成・溶解させ、NaCl-KCl- $TiCl_2$ 混合溶解塩を作製し、その混合溶解塩中に溶解した Ti イオン濃度の測定実験：(a) $TiCl_4(g)$ とチタン板の反応-NaCl-KCl 系溶解塩中で $TiCl_4(g)$ と Ti 板の接触により $TiCl_2$ を生成・溶解させ、溶解塩中に溶解した Ti イオン濃度の測定実験。

(b) 溶解塩中の Ti^{4+} とチタン板の反応 NaCl-KCl 系溶解塩中に供給した $TiCl_4(g)$ が溶解し、溶解塩中の Ti^{4+} と Ti 板の反応により、生成した Ti イオン濃度を測定する。

(3) Ti 析出電位測定実験：：電気化学測定により溶解塩中に溶解した Ti の電析電位を測定；

$TiCl_2$ 生成実験にて作製した NaCl-KCl- $TiCl_2$ 混合溶解塩を用いて、Ti 析出電位を測定するものである。対極をグラファイト、作用極をチタン板とし LSV を行う。電位 電流曲線を作成し、Ti 析出電位を求める。



(4) TiCl_2 連続生成電解実験; $\text{TiCl}_4(\text{g})$ バブリングによる TiCl_2 - NaCl - KCl 混合溶融塩生成、定電位電解還元実験: $\text{Ti} + \text{TiCl}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{TiCl}_2 \rightarrow 2\text{Ti} + \text{Cl}_2(\text{g})$
 この実験は、 TiCl_2 生成実験と Ti 析出電位での定電位電解を同時に行うことによって、連続的な製錬プロセスの検証を目的としている。チタン板を溶融塩中に浸漬し、チタン板と接触する $\text{TiCl}_4 + \text{Ar}$ 混合ガスを供給しながら、対極をグラファイト、作用極を Ti 箔とし定電位電解を行う(図4参照)。析出物を SEM - EDX で形状観察、定性分析を行う。

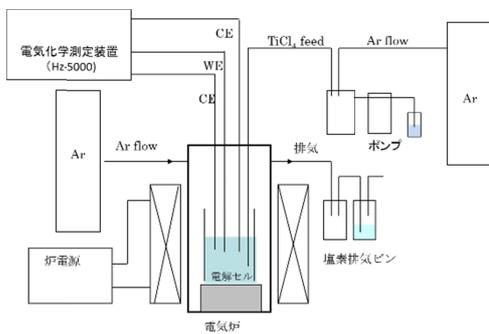


図1 実験装置概略図

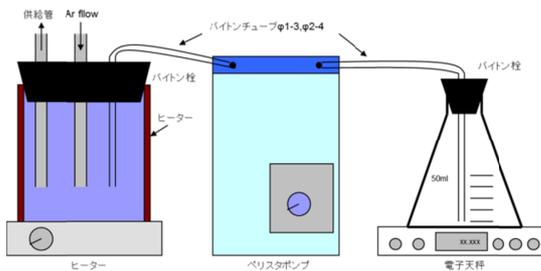


図2 TiCl_4 供給装置概略図

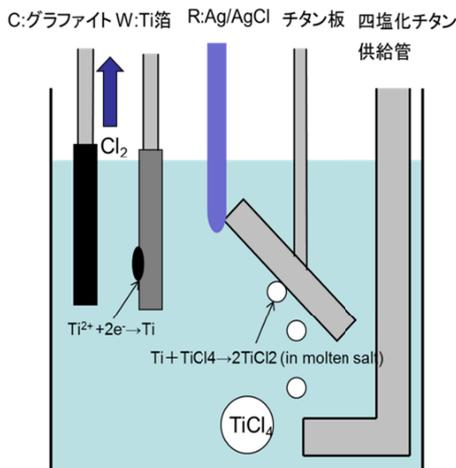


図4 TiCl_2 連続生成電解装置概略図 (反応機構図)

4. 研究成果

主要な研究成果を下記に示す。

(1) 四塩化チタンの溶解速度実験:

図5に四塩化チタン、アルゴン混合ガス(流量比、1:1)の溶解度速度を示す。これにより混合溶融塩にブランクとして溶解することが分かる。

(2) TiCl_2 生成実験:

混合溶融塩中で金属チタンと四塩化チタンを反応させることにより、 TiCl_2 - NaCl - KCl 混合溶融塩の生成の実験結果を図6に示す。これにより、チタンサブライドの生成が確認された。

(3) Ti 析出電位測定実験:

カソード分極測定により溶融塩中に溶解したサブライド化学種からの金属チタンの電析電位を測定: TiCl_2 連続生成電解測定の際、印加する電析電位が判明し、次の連続生成電解実験の電析条件とした。図7にCV結果を示す。

(4) TiCl_2 連続生成電解実験:

$\text{TiCl}_4(\text{g})$ バブリングによる TiCl_2 - NaCl - KCl 混合溶融塩生成、定電位電解還元実験:

$\text{Ti} + \text{TiCl}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{TiCl}_2 \rightarrow 2\text{Ti} + \text{Cl}_2(\text{g})$

(5) 電析チタンのXRD、SEM像: これらの実験結果より、金属チタンの電析が確認された。図8, 図9参照。

(6) チタン電極表面の状態改善
 本研究の結果より明らかになったことで最も重要なことは、チタン電極表面の酸化除去である。このため、電解操作の前に十分な脱水処理が必要である。

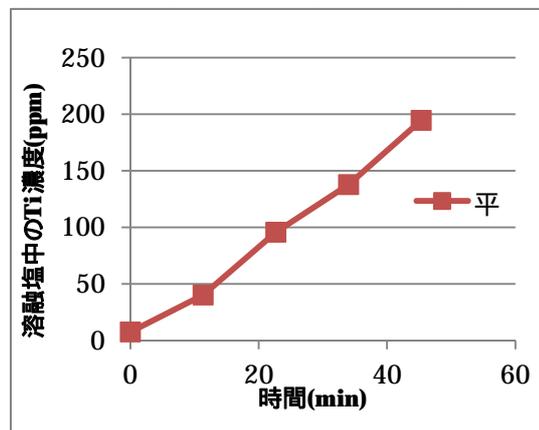


図5 四塩化チタンの溶解速度

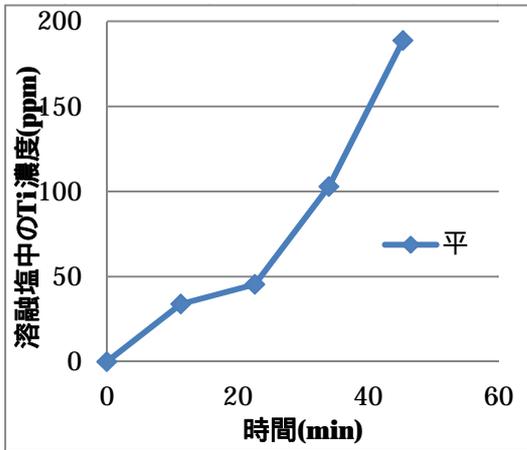


図6 四塩化チタンとチタン板の反応速度

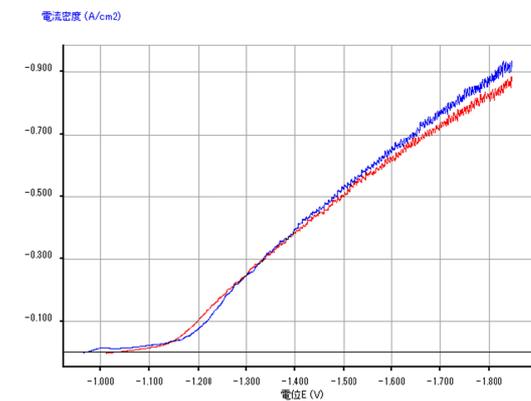


図7 カソード分極曲線
(横軸 - 電位、縦軸 - 電流密度)

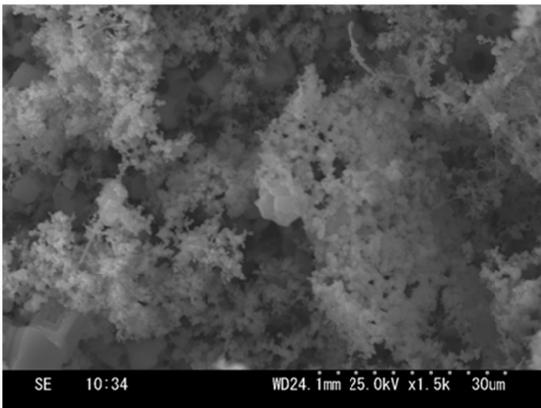


図8 電析チタン SEM 観察図

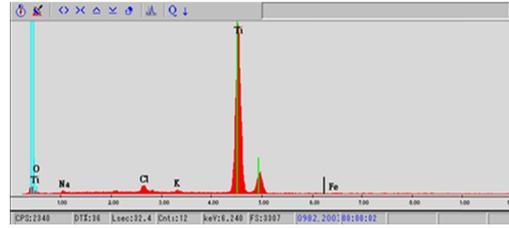


図9 電析チタン XRD 結果

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計0件)

[学会発表](計1件)

Granata, G., Sumiuchi, R., Kobayashi, Y. and Fuwa, A.
 “An Innovative Electro Winning Process for Titanium Production”,
 TMS 2014, Feb. 16-20, 2014, San Diego, USA

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

不破 章雄 (FUWA, Akio)

早稲田大学理工学術院・教授

研究者番号: 60139508

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし