



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	熔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
Author(s)	鈴木, 亮輔
Citation	熔融塩および高温化学, 53(1), 5-11
Issue Date	2010-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/50984
Type	journal article
File Information	YOK53-1_5-11.pdf



熔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

北海道大学工学研究科材料科学専攻
鈴木 亮輔

Reduction of Oxides Using CaO Electrolysis in Molten Calcium Chloride

Ryosuke O. Suzuki
Department of Materials Science, Hokkaido University

Corresponding author: R.O. Suzuki, e-mail:rsuzuki@eng.hokudai.ac.jp

Abstract

The molten salt electrolysis of CaO dissolved in CaCl_2 melt was conducted among the decomposition voltages of CaO and CaCl_2 . It can serve a strong reducing atmosphere near the cathode, which is used for the solid oxide reduction to the pure metals. Many oxides were experimentally reduced but some were not recovered as the pure metals probably because they made an alloy with Ca. The mixed oxides were also reduced to form an alloy powder. The subsequent annealing of the reduced powder could homogenize to the same level of the commercial alloy. The liquid oxide (for example, V_2O_5) and gaseous oxide could be reduced. The electrolysis of CO_2 needs a non-reactive anode, and the ZrO_2 solid electrolyte was applied. Fine amorphous or graphite carbon particles were obtained above the molten salt as well as carbon sheet on the anode surface.

1. 緒言

周期律表で Fe より左側に位置する金属元素群は鉱石として酸化物で算出することが多い。これらの金属元素（たとえばチタン）は一般に酸素との親和力が Fe より強く、さらにこれら金属への酸素溶解度が大きい。従って、これらの高純度金属を酸化物から直接かつ純度よく得るためには酸素を強力な還元力で引きはがし、さらに金属中に溶解する酸素を除去（脱酸）する必要がある、概して製造コストは高くなる。現在工業生産されているこれら活性金属、特にその粉末は、直接還元ではなく塩化物などを經由した数段の還元工程と脱酸工程、粉末化工程を経て生産されるので、多量の熱エネルギー消費、多くの設備投資と管理、人件費などを要し、結果として極めて高価な粉末となっている。

著者らは強力な還元剤であるカルシウムやマグネシウムによって、酸化物を原料に、わずか一段の還元反応で直接、酸素濃度の低い金属粉末に転換できないかと期待し、高品質と簡略なプロセスを両立する設計に努力してきたが、副生成物（たとえば CaO）が Fig.1(a)に示すように還元された金属（たとえば Ti）粒子表面に強く付着するため、なかなか高品質の金属を得ることができなかった¹⁻⁵⁾。CaO が CaCl_2 に溶解することを利用すれば、チタン中の酸素除去に有効であることが岡部ら⁶⁻⁹⁾によって検討され、チタンなど活性な金属からの脱酸に適用された⁸⁻¹⁰⁾。脱酸のみならず、酸化物からの還元にも応用が可能であり、特に TiO_2 からの Ti の製造に当たっては Ca が熱力学的に可能なほぼ唯一の還元剤であることから Ca 還元が期待されている^{5,11)}。酸化物のカルシウム還元と脱酸を熔融 CaCl_2 中で同時に行わせることによって、副生成物 CaO を CaCl_2 に溶解させ、工業品質レベルの金属粉末を得る実証がなされつつある¹¹⁻²²⁾。

Fig.1(b)に示すように還元剤である Ca と副生成する CaO の両者が、共に CaCl_2 に適量溶解することが重要である。反応温度は CaCl_2 の融点 1042K 以上で、Ca の蒸気圧が低い 1273K 程度まで、となるが、酸素の粉末金属中の拡散はこの温度域ではかなり早く、また Ca は CaCl_2 と二液相分離する。 CaCl_2 を用いると反応終了後の凝固塩の水洗除去処理も他の塩に比べ容易で、残留 Ca 分の少ない粉末を得ることが可能である。その酸化物が CaO より熱力学的に安定で Ca では還元できない希土類酸化物等を除けば、Ca 還元法は原理的に広く各種金属、合金の製造に応用可能である。

本誌で先に、人為的に添加した還元剤 Ca を用いた CaCl_2 中での熱還元の有用性について、まとめて報告した²³⁾ ので、本稿では、副生成物 CaO からの Ca の再生を考慮した CaO 電解法(OS 法)の概念^{15,16,22)}とその酸化物還元への応用例について述べる。

2. OS 法の概念

Ca 還元法では副生する CaO が廃棄物になってしまうことから、CaO を原料に還元剤 Ca の形に再生することが望まれる。このためには CaO を溶解している熔融 CaCl_2 に通電し CaO のみを電気分解するのが簡便である。すなわち、Fig.2 に示すように、CaO の理論分解電圧（約 2.6V）は CaCl_2 の理論分解電圧（約 3.2V）よりも低いので、これらの電圧の間で CaCl_2 中の CaO のみを電気分解して、金属 Ca を得ることが可能であると考えられる。特に炭素陽極を用いれば CaO の理論分解電圧を約 1.6V にまで低減が可能である。 CaCl_2 に CaO が溶解している効果を活量 a_{CaO} という形で見積もっても分解電圧は Fig.2 に示したように 0.1-0.2V 上昇する程度である。すなわち、約 1.8V 以上で、かつ CaCl_2 を電気分解しない 3.2V 以下に電圧を設定すればよいはずである。ところが実際には、陰極で析出する Ca は CaCl_2 に数 mol%溶解するので、過去の研究は液体 Ca の直接回収に成功していない。熔融塩内を光学的に観察した竹中ら²⁴⁾によれば、陰極近傍にいわゆる metal fog が発生しているとのことである。

この陰極で析出し直ちに CaCl_2 に溶解してしまう Ca を脱酸に用いるという岡部らによる「電気化学的脱酸」提案は、陰極板とした粗金属チタンを脱酸する場合に大きな効果があり、100mass ppmO 以下というきわめて低酸素のチタン製造に成功した⁷⁻¹⁰⁾。一方、この Ca を還元を用いるには通常絶縁体である酸化物保持の方法と陰極との関係が難しい。著者らは Fig.3 のように金属網を陰極として用い、網状陰極内部に酸化物粉末を装填することで、1173K で数時間で酸素濃度 0.2% の $\alpha\text{-Ti}$ 粉末を得ることに成功した^{15,16)}。

3. 陰極形状

OS 法は Ca 還元そのものに比べると数倍遅い反応であるが、外部から与える還元剤が不要で、外部へ排出される副生成物も原理的に存在しない反応であり、酸化物の酸素濃度 40% から市販のスポンジチタンと同程度の酸素濃度 0.15-0.3% まで一度に酸素を除去する優れたプロセスである。

OS 法は原理が簡単なだけにその工業的適用には詳細な注意が必要である。 TiO_2 をペレット状に焼き固め、その中心に陰極線を挿入し炭素陽極との間に 2V 以上を印加する²⁵⁻²⁷⁾と、主として熔融塩に接するペレット表面から還元が生じる。もちろん、ミクロな観点からは酸化物と陰極金属と熔融塩の 3 つが出会う位置から還元が始まる^{28,29)}。還元生成物が Ti のように導電性金属の場合はこれに電子が流れるから、ペレットの外周が陰極となって益々還元が進むのでペレット表面が優先的に金属化し、内部の酸化物は還元されないで残留することがある。 UO_2 塊³⁰⁾や SiO_2 板の還元²⁸⁾でも同様に電極と触れる表面が優先的に金属元素に転換される。表面が金属膜で覆われてしまうために還元剤 Ca の侵入が阻止され、また還元副生成物 CaO の排出が行われないため、ペレット内部に CaTiO_3 のような CaO との複合酸化物が形成されたと考えている¹⁸⁾。

一方、固体酸化物たとえば TiO_2 は陰極から離れた場所におかれると、還元はされるものの、陰極から拡散してくる Ca 濃度が低いために Ti_2O_3 や TiO などの低級酸化物までにしか還元されない¹⁸⁾。高い Ca 濃度を保ちつつ、副生成物 CaO の濃度を低くすること、すなわち、次式



で定まる CaO と Ca の活量の比 $r = a_{\text{CaO}}/a_{\text{Ca}}$ を出来るだけ小さくすること、が、生成金属 M の残留酸素濃度 [%O in M] を熱力学的に低く保つことになる^{11,15,16)}。 CaO の熔融 CaCl_2 中の拡散は比較的早いものの、 TiO_2 一次粒子径の数倍の範囲までは CaO の濃度が高いことが示されている²³⁾。すなわち、一次粒子径と同程度の近傍に隣の粒子が存在するような焼結ペレットは CaO の排出が遅れ、活量比 r が大きくなるので非還元体として望ましくない。できれば粉末として非還元物を陰極と連結した反応器に挿入することが還元の高速度の観点から望ましいと考えられる。

電極の配置や、陰極の形状も還元の程度を左右することがある³¹⁾。還元の初期では電流密度は低めにすると効率のよい還元が行われるが、還元後期、すなわち、金属中からの脱酸を図るには高い電流密度が必要となる。これは生成する Ca が効率よく還元と脱酸に使われるように、陰極近傍の Ca 濃度と CaO 濃度の適切な制御が必要であることを示している。還元の後期では焼結が進む金属粉末間に効率よく Ca を供給することが必要である。

4. 酸化チタンの還元経路

種々のチタン酸化物、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiO 、 CaTiO_3 、などを入手し、それぞれを同じ粒度の 300 メッシュに粉砕し網状陰極内に入れて電解すると、電解時間によって生成する相が異なる。試料中の酸素濃度は、試料の量や電極間距離による電流によって異なるが、還元に必要な Ca 生成量を生じさせるに必要な理論電気量 Q_0 で通電量 Q を規格化すると比較できることが判った。Fig.4 に示したように、試料中の酸素濃度は Q/Q_0 に対して単調に減少する。Fig.5 は還元途中の試料内に存在する結晶相の相同定結果(Fig.4 に示した)を Ti-Ca-O 三元系等温断面図に書き入れたもので、これらの還元経路はチタン酸化物と Ca との反応として相変化を理解できることが判った。すなわち、チタン酸化物と Ca を結ぶ線上を全体組成が Ca に向けて移動すると考えると、全ての酸化物からの還元過程が上手く説明できる³²⁾。 Ca の存在を考慮しないと CaTi_2O_4 や CaTiO_3 相の生成は説明がつかない。なお、この共存相の関係は別途調査したアルゴンガス中での Ti-Ca-O 三元系相平衡関係とおおむね合致する。

5. 液体酸化物の還元

種々の固体酸化物が OS 法を適用すると金属まで還元される。著者らが確認した元素では、 Mg 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Zr 、 Nb 、 In 、 Hf 、 Ta 、 Bi は安定酸化物から還元して金属が得られる。Fray ら³³⁾もほぼ同じ結果を報告している。このうち、 In と Bi は電解温度では液体であり、コップ状の陰極内で回収した。 Al 、 Ga 、 Sn は同様に液体であるが、おそらく Ca と液体合金を形成したために冷却後、金属を単体で回収することが出来なかった。試行的な実験のため、今後ひとつひとつ丁寧に検証しなければならないが、 Al などの金属は容易に陰極材料とも容易に反応するため苦労している。

V_2O_5 は融点 963K で電解温度では液体酸化物である。金属 V 製円筒に酸化物を厚さ 50mm になるように詰め通電した

ところ、熔融塩と接触する最上部は金属 V にまで還元できたが、中央部は CaV_2O_4 を主成分とする複合酸化物、下部は溶融後凝固した V_2O_5 であった³⁴⁾。試料量を数 mm 厚に調節すると試料全体が均一に還元され、1800ppmO の金属バナジウム粉末を得ることが出来た。Fig.6 はその粉末の形態の変化を示す³⁴⁾。針状の CaV_2O_4 が還元の際極めて初期に生成し、液体酸化物は固体化する。 CaV_2O_4 は液体の還元に伴う生成物であるため、比較的大きな針状粒子である。これがさらに還元され微細な球状 V 粉末が得られる。通電を続けると金属 V 粒子は焼結し、二次粒子の大きさは数百 μm のオーダーまで粗大化する。 CaO の排出が遅れることと液体 V_2O_5 の還元、固化、に深い関係があるようである。Nb や Ta では針状の CaO との複合酸化物がそのままの針状の形態で金属粉末に還元されるため、焼結して収縮しづらい粉末を生成することが出来る^{35,37)}。表面積が多いほど、空隙率が高いほど望ましいコンデンサー用金属粉末に利用される^{35,37)}。

さて、V-O 系では酸素濃度は生成相の相違によらず、Fig. 7 に示したように、およそ一本の直線で減少した³⁴⁾。低級酸化物安定濃度域でも V-O 固溶体領域でも共通の減少傾向を有することは、反応の律速段階は固体粒子内の酸素拡散ではなく、粒子表面から CaCl_2 沖合への酸素の拡散、もしくはその逆の方向の Ca の拡散、が重要な因子となっていることを示す。このような低速の脱炭反応は他の競合反応の効果が強くなるので望ましいものではない。 CaCl_2 の攪拌は陰極近傍の Ca 高濃度領域を拡散させてしまうために反応促進になっていない。実用化にはさらに工夫が必要である。

6. 酸化物混合体の共還元・合金化

陰極室へ酸化物混合体を装填すると酸化物は同時に還元され、やがて CaCl_2 液体中にもかかわらず、金属同士が焼結して合金化する。 CaCl_2 を用いない Ca 共還元法は発熱反応の熱を如何に逃がすか、が問題になるほど高速であるが、OS 法では比較的還元が遅いことから、熱力学的に段階を踏んで酸化物が低級酸化物を経て金属に還元される。このため、合金化はやや弱く遅れる。それでも Ca 共還元法に比べ Ca 成分の混入が少なく、酸素濃度を低減できる利点が魅力である。

Fig.8 は、3つの酸化物粉末 TiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 を Ti-6Al-4V の比に乳鉢で混合し、 $\alpha+\beta$ 二相合金作成を狙って還元したもので、還元後では β 相の生成は判別付けがたいが、得られた粉末を焼結した試料では市販品と同様の X 線回折図形を示している³⁸⁾。Fig.9 は、試料のエネルギー分散分光分析 EDX を走査電子顕微鏡内で行ったもので、還元後の試料は目標組成を中心にかなりの組成範囲にバラツキを示した。焼結後は数%以内の組成範囲に集中し、組成のばらつきは市販品と大差がない。OS 法で得られた粉末は粉末冶金に供せられ、いずれ成型のために焼成されるのであるから還元後に組成の変動が多少あっても差し支えないかもしれない。

最近では、大崎³⁹⁾は生体用に開発されているチタン基合金(TNTZ 合金 Ti-Nb-Ta-Zr)で同様に酸化物混合体の還元を試み、熱力学的に還元されやすい Nb と Ta の還元が先行し、Ti, Zr の還元は CaTiO_3 や CaZrO_3 を経由して還元されるので遅れるが、最終的に焼鈍すれば所望の組成の成型体が得られることを報告している。4 元素であってうまく合金粉末を作ることが可能となってきた例である。

7. 気体酸化物の還元

「固体でも液体でも陰極近傍に存在していれば Ca 還元される」原理は、気体酸化物にも当てはまるのではないかと考え、二酸化炭素ガスの炭素と酸素への分解反応を試みた⁴⁰⁾。 CaCl_2 は温度と CO_2 分圧に応じ、相当量の CO_2 ガスを吸収するし、 CaO 共存下では CaCO_3 として析出も可能である。最大吸収 CO_2 量は Fig.10 に示すように報告している^{41,42)}。

さて、陽極に炭素を用いると再び CO_2 ガスを生じてしまうので意味がなくなる。酸素吸収陽極⁴³⁻⁴⁵⁾として提案されている ZrO_2 酸素イオン固体電解質を用いると、Fig.11 のような CO_2 分解装置の概念が組み上がる。現在までのところ、熔融塩中の CO_2 気泡の還元で生じる炭素は、溶液表面に浮遊しており TEM 観察によれば極めて細かい非晶質もしくはグラファイト結晶である。期待したフラーレンなどはいまだ明瞭には確認できていない。一方、陽極に緻密に付着したシート状物質はおそらく炭酸イオンの還元によって生じた炭素である。ジルコニア坩堝を用いた場合、排出される酸素ガスを直ちに系外に排出しなければならないが、実験が未達で効率を算出する段階には到達していない。 CO_2 ガスの電解の成否はたとえ自然エネルギー由来の電力を用いたとしても、電解効率と製品の品質が鍵であるので、早急に調査したい。 CO_2 ガスのみではなく、 NO_x や SO_x の分解反応に応用することも考えて生きたい。 CaCl_2 は Ca イオンと酸素イオンの両方が移動する可能性があり、単純化するために酸素イオンしか移動しないとされる $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 系でも調査している。

8. 結言

CaCl_2 溶液は CaO をわずかに溶解することが出来、炭素陽極と外部からの電位によって CaO は Ca と CO/CO_2 ガスに電気分解する。このとき陰極近傍に生成した Ca は CaCl_2 溶液に溶解するが、陰極近傍に酸化物が存在すればこれを還元する。現在までに多くの酸化物の還元の実験的に成功している。酸化物混合体の還元は還元のみならず合金化も可能で、焼結を行うと市販品と遜色がない。固体酸化物のみならず液体酸化物、気体酸化物の還元挑戦している段階である。

装置材料の適切な選択と酸化物粒子への通電量の制御等にさらに工夫が必要であるが、OS 法の基礎的な側面はかなり

解明が進んできたと考えている。

本研究は鈴木が京都大学に在任中に名誉教授小野勝敏先生との厳しいディスカッションに端緒があり、小野先生および小野研究室の学生諸君、および北大に鈴木赴任後の学生諸君の真摯な実験努力があつて初めて達成した。深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) P. P. Alexander, U. S. Patent 2.038.402 (1936); U. S. Patent 2.043.363 (1936); U. S. Patent 2.082.134 (1937).
- 2) R. O. Suzuki, H. Sakamoto, T. Oishi, K. Ono, *Mem. Etud. Sci. Rev. Metal.*, **86** (10), 655-658 (1989).
- 3) R. O. Suzuki, M. Ikezawa, T. H. Okabe, T. Oishi, K. Ono, *Mater. Trans. JIM.*, **31** (1), 61-68 (1990).
- 4) R. O. Suzuki, M. Aizawa, K. Ono, *J. Alloys Comp.*, **288** 173-82 (1999).
- 5) 小野勝敏, 岡部 徹, 小川正人, 鈴木亮輔, 鉄と鋼, **76** (4), 568-575 (1990).
- 6) 岡部 徹, 鈴木亮輔, 大石敏雄, 小野勝敏, 鉄と鋼, **77** (1), 93-99 (1991).
- 7) T. H. Okabe, R. O. Suzuki, T. Oishi, K. Ono, *Mater. Trans. JIM.*, **32** (5), 485-488 (1991).
- 8) T. H. Okabe, T. Oishi, K. Ono, *J. Alloys Comp.*, **184**, 43-56 (1992).
- 9) 岡部 徹, 中村正信, 植木達彦, 大石敏雄, 小野勝敏, 日本金属学会報, **31**, 315-317 (1992).
- 10) T. H. Okabe, M. Nakamura, T. Oishi, K. Ono, *Metall. Trans. B*, **24B**, 449-56 (1993).
- 11) R. O. Suzuki, S. Inoue, *Metall. Mater. Trans. B*, **34B** (6), 277-286 (2003).
- 12) T. H. Okabe, T. N. Deura, T. Oishi, K. Ono, D. R. Sadoway, *J. Alloys Comp.*, **237**, 150-154 (1996).
- 13) T. H. Okabe, D. R. Sadoway, *J. Mater. Res.*, **13**, 3372- 3377 (1998).
- 14) T. H. Okabe, I. Park, K. T. Jacob, Y. Waseda, *J. Alloys Comp.*, **288** (1-2), 200-210 (1999).
- 15) K. Ono, R.O. Suzuki, JOM: The Member J. Minerals, Metals. Mater. Soc., **54** (2), 59-61 (2002).
- 16) R. O. Suzuki, K. Teranuma, K. Ono, *Metall. Mater. Trans. B*, **34B** (6), 287-295 (2003).
- 17) R. O. Suzuki, Y. Maki, 材料とプロセス, **17** (3), 514 (2004).
- 18) R. O. Suzuki, S. Fukui, *Mater. Trans.*, **45** (5), 1665-1671 (2004).
- 19) M. Baba, Y. Ono, R.O. Suzuki, *J. Phys. Chem. Solids*, **66** (2-4), 466-470 (2004).
- 20) R. O. Suzuki, M. Baba, Y. Ono, K. Yamamoto, *J. Alloys and Comp.*, **389** (1-2), 310-316 (2005).
- 21) M. Baba, R. O. Suzuki, *J. Alloys and Comp.*, **392** (1-2), 225-230 (2005).
- 22) R. O. Suzuki, *J. Phys. Chem. Solids*, **66** (2-4), 461-465 (2004).
- 23) 鈴木亮輔, 熔融塩および高温化学, **49**[1] 27-32 (2006).
- 24) 竹中俊英, 私信(2009).
- 25) G. Z. Chen, D. J. Fray, T. W. Farthing, *Nature*, **407**, 21 Sept., 361-364 (2000).
- 26) D. J. Fray, JOM: The Member J. Minerals, Metals. Mater. Soc., **53** (10), 26-31 (2001).
- 27) G. Z. Chen, D. J. Fray, T. W. Farthing, *Metall. Mater. Trans. B*, **32B**, 1041-1052 (2001).
- 28) T. Nohira, K. Yasuda, Y. Ito, *Nature Materials*, **2**, 397-401 (2003).
- 29) Y.Deng, D.Wang, W.Xiao, X.Jin, X.Hu, G.Z.Chen, *J.Phys.Chem.*, **B**, **109** 14043-14051(2005).
- 30) Y.Sakamura, M.Kurata, T.Inoue, *J.Electrochem.Soc.*, **153**(3) D31-39 (2006).
- 31) 小林圭一, 岡 佑一, 鈴木亮輔, 日本金属学会誌 **72**(12) 916-20 (2008). K.Kobayashi, Y.Oka and R.O.Suzuki, *Mater. Trans.*, **50**(12) 2704-2708 (2009).
- 32) R.O.Suzuki, *Proc.Processing and Fabrication of Advanced Materials XIII*, (Dec.12-14, 2009, Sendai, Japan) 176th Committee on Process Created Materials Function, Japan Society for the Promotion of Science, Japan, vol.2, 701-710 (2009).
- 33) D.J.Fray, G.Z.Chen, *Mater.Sci. Tech.*, **20**(3) 295-300 (2004).
- 34) 岡 祐一, 鈴木亮輔, 日本金属学会誌, **72**(3) 181-187 (2008). Y. Oka, R.O.Suzuki, *ECS Transaction*, **16**[49] 255-264 (2008).
- 35) T.Wu, X.Jin, W.Xiao, X.Hu, D.Wang, G.Z.Chen, *Chem.Mater.*, **19**(2) 153-60 (2007).
- 36) H.Xiaofeng, X.Qian, *Acta Metall.Sinica*, **42**(3) 285-289 (2006).
- 37) M. Baba, R. O. Suzuki, *J. Alloys Comp.*, **392**[1-2] 225-230 (2005). R. O. Suzuki, M. Baba, Y. Ono, K. Yamamoto, *J. Alloys Comp.*, **389**[1-2] 310-316 (2005). M. Baba, Y. Ono, R. O. Suzuki, *J. Phys. Chem. Solids*, **66**[2-4] 466-470 (2004).
- 38) 酒井 博, 岡 佑一, 鈴木亮輔, 日本金属学会誌, **72**(12) 921-927 (2008).
- 39) S.Osaki, R.O.Suzuki, to be published.
- 40) H.Sakai, R.O.Suzuki, to be published.

- 41) J.Hashizume, Y.Oka, R.O.Suzuki, Proc. 2008 Joint Symp. on Molten Salts, (Oct.19-23, 2008, Kobe, Japan) The Electrochemical Society of Japan (Tokyo), 128-133, (2008).
- 42) M. Maeda, A. Mclean, ISS Transactions, 8, 23-27(1987).
- 43) A. Krishnan, X. G. Lu, U. B. Pal, Metal. Mater. Trans. B, 36B, 463-473 (2005).
- 44) N. Asahara, M. Yoshida, Y. Matsuoka, R. O. Suzuki, Proc. 14th Intern. Symp. on Molten Salts, (October 3-8, 2004, Hawaii, USA), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, 1063-1070 (2006).
- 45) P. D. Ferro, B. Mishra, D. L. Olson, W. A. Averill, Trans. Ind. Inst. Met., 51, 69-77 (1998).

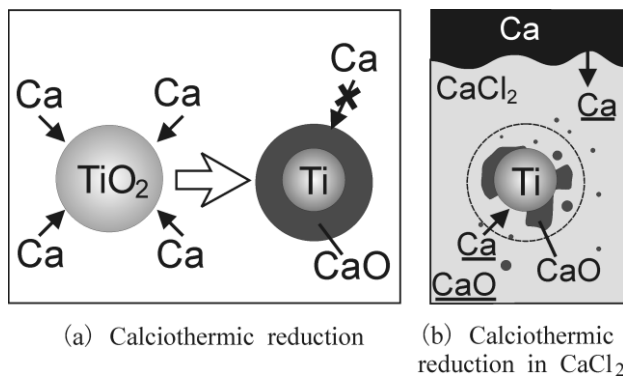


Fig. 1 Reactions between calcium and a solid oxide particle such as TiO_2 .

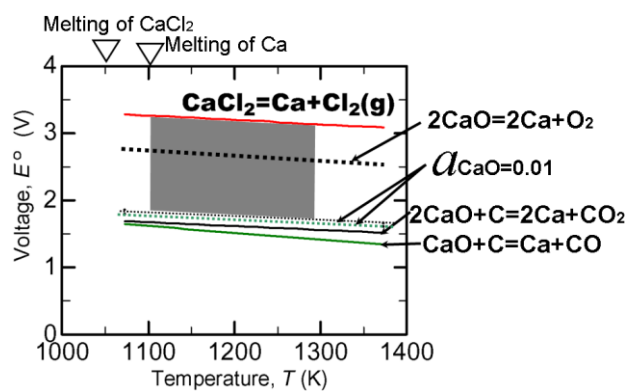


Fig.2 Decomposition voltages of CaCl_2 and CaO . The dashed lines show when $a_{\text{CaO}} = 0.01$. The electrolysis is operated within the shaded area

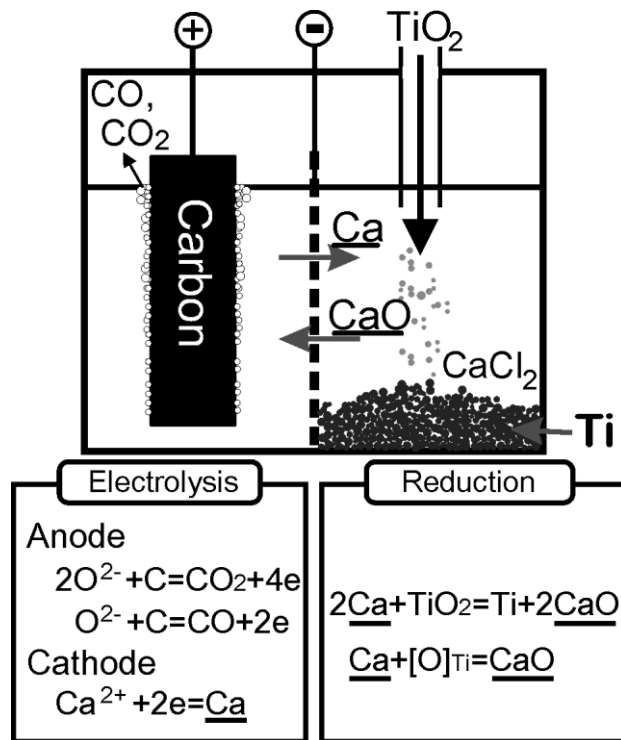


Fig. 3 Concept of OS Process for TiO_2 reduction.

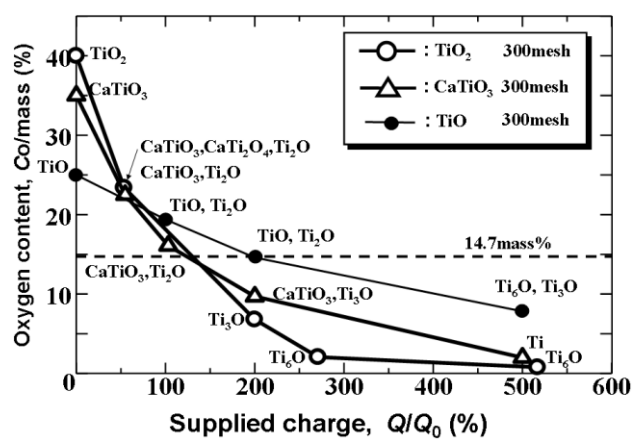


Fig.4 Oxygen concentration in the samples starting from TiO_2 , TiO and CaTiO_3 powders.

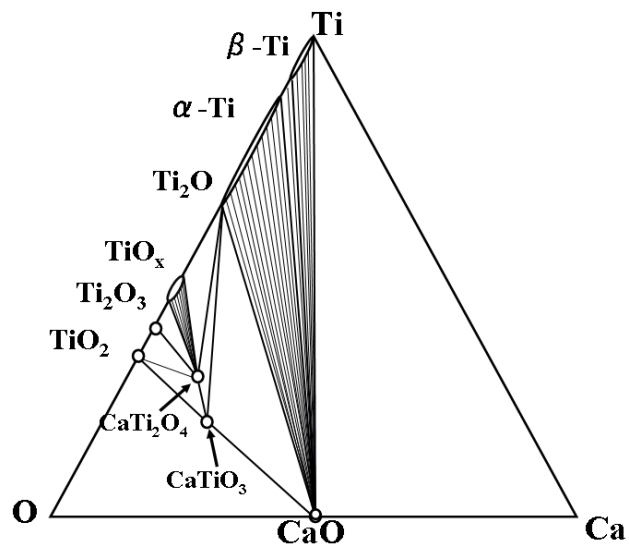


Fig. 5 Identified phases during electrolysis of CaO.

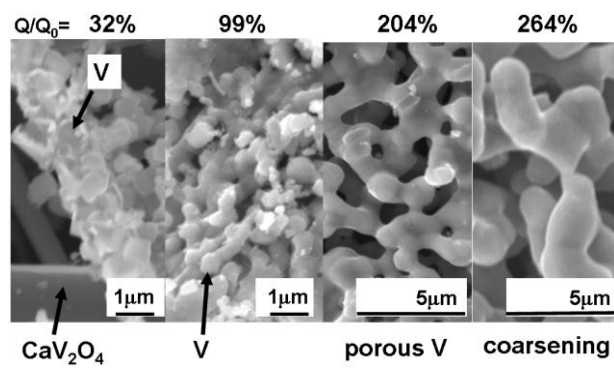


Fig. 6. Scanning electron micrographs (SEM) of the obtained samples[8].

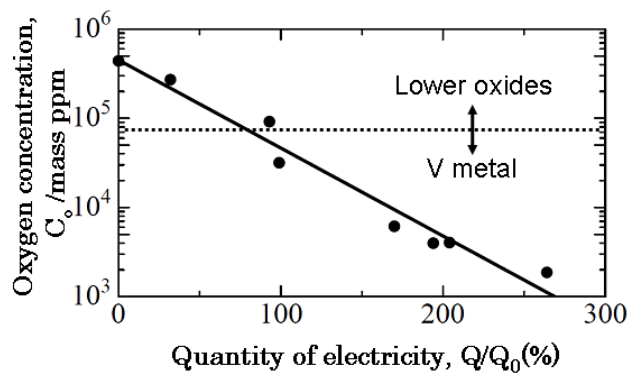


Fig. 7 Oxygen concentration in the obtained samples. The V-O solid solution can be obtained below 7 mass% at 1173 K according to the phase diagram[19]. This phase boundary corresponded to the XRD phase identification.

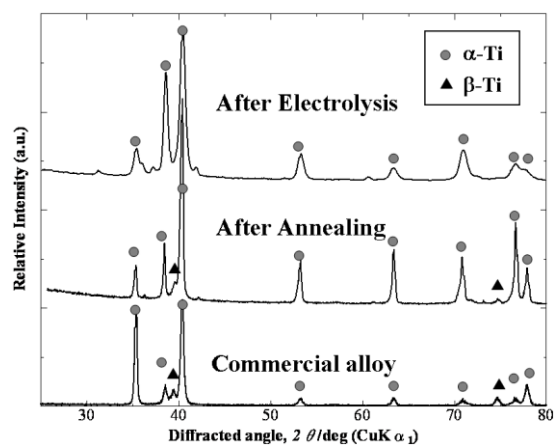
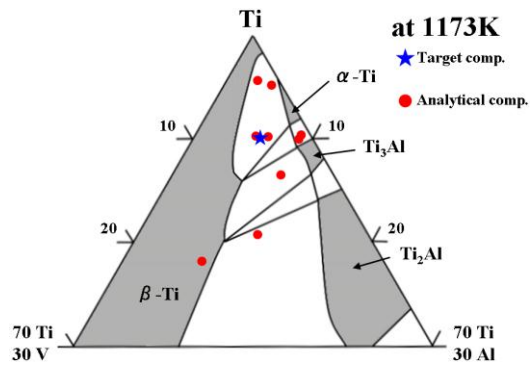
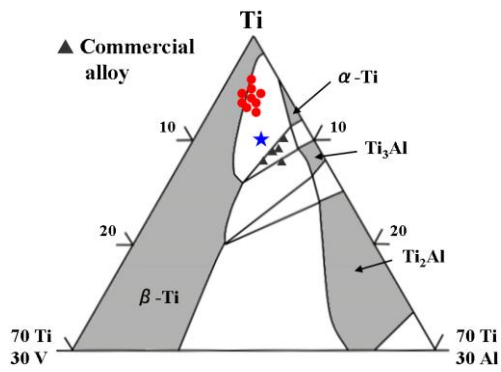


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the samples after the electrolysis, after the subsequent annealing in Ar gas atmosphere, and of the commercial alloy.



(a) after the electrolysis ($Q/Q_0=517\%$)



(b) after annealing at 1400 K for 86.4 ks in Ar

Fig.9 Metallic concentrations analyzed by energy dispersive X-ray (EDX) equipped to SEM. The isothermal phase equilibria is also shown.

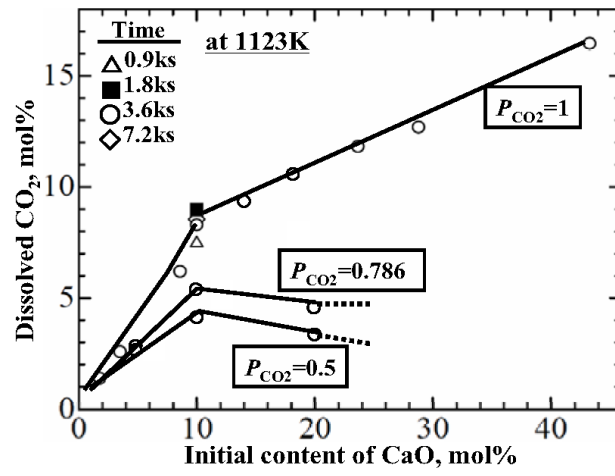


Fig.10 CO_2 solubility in the molten CaO-CaCl₂ at 1123K.

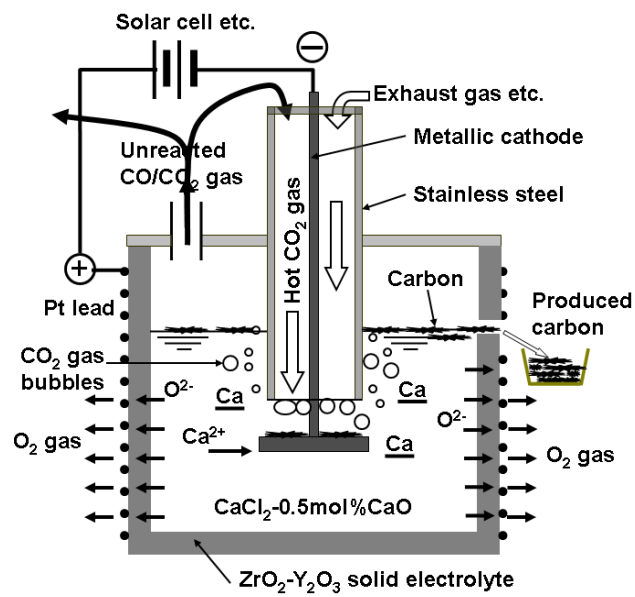


Fig. 11 Schematic illustration of CO₂ decomposer using molten CaCl₂ melt and ZrO₂ solid electrolyte.