



Title	第5回溶融塩中でのチタン製錬国際円卓会議の報告(Ⅱ)
Author(s)	Suzuki, Ryosuke 0
Citation	チタン, 65(1), 36-42
Issue Date	2017-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/67275
Type	journal article
File Information	Suzuki-2.pdf



第5回溶融塩中でのチタン製錬国際円卓会議の 報告（Ⅱ）

鈴木 亮 輔*

SUZUKI, Ryosuke O.* Outline of the 5th International Round Table on
Titanium Production in Molten Salt (II)



Chair of 5th International Round Table on Titanium Production in Molten Salt (Ti-RT2016, 10–14 July 2014, Hokkaido, Japan) briefly summarizes its presentations and activities as the second part in a series.

1. はじめに

第5回溶融塩中でのチタン製錬国際円卓会議（5th International Round Table on Titanium Production in Molten Salt; TiRT2016）は日本チタン協会（以下、チタン協会）の後援のもと、2016年7月10日（日）から7月14日（木）まで北海道大学（以下、北大）と洞爺湖文化センターで開催された。本稿は3回連続でその討議内容や発表者の考え方をお伝えする企画の第2回目である。前回は会合の成り立ちや、初日の基調講演を紹介した。本稿ではその後に続く一般講演などの様子を報告する。一部の論文は2017年3月に発行される *Materials Transaction* 誌に特集号として掲載されたので、正確な内容はこちらを参照して欲しい。

2. 7月11日（月）ポスター発表

昼食後にはコーヒーを楽しみながら6件のポスターセッションを行った。場所が広いので、2間続きのポスターパネルとした。

北大のM1学生・松崎君（**Photo. 1**）は、 CaCl_2 浴中に酸化物ではなく硫化バナジウム V_2S_3 を挿入して還元できることを示した。燃料電池に必須の NH_4VO_3 のリサイクルに当たり、不純物の除去のために一旦硫化物を経ることから、 V_2S_3 を原料としたV金属の製造実験を報告した。理論量の電荷 Q_0 を与えたところ、1%以下の残留硫黄の金属を得たが、酸浸出時の酸化により酸素濃度はやや高くなった。電気量を Q_0 の4倍とすると残留硫黄は210 ppm で酸素濃度も3500 ppm 程度まで低減



Photo. 1 Mr. Matsuzaki.



Photo. 2 Associate Prof. Zou.

することができた。 CaO のように CaCl_2 浴中に溶解しているかどうか不明であるが、 CaS を1.0 mol%以上加えると高い電流密度を得て高速な還元が可能であった。このように硫化物製錬への溶融塩電解還元の適用を明示した。不純物の硫黄濃度を低減させるためには CaS 添加を1.0 mol%以下にするのが効果的であり、理由を追及する必要がある。

上海大学のZou先生（**Photo. 2**）は、 CaCl_2 - NaCl 浴による銅精錬のマットの溶融塩還元を発表した。硫化物は酸化物より概して不安定であって鉱石として安定な硫化物は多くないが、 Cu-Ni 系硫化物は乾式製錬で取り扱うと SO_2 ガスの排出があり、環境問題を引き起こす。溶融塩電解を適用して600℃という低温で還元して陰極で Cu-Ni 固体合金を作ると共に、陽極から S_2 ガスを発生させた。乾式製錬で取り扱いづらい低品位鉱に適用すれば利点があると思われる。

昆明大学のXuさん（**Photo. 3**）は、室温溶融塩でのチタン電析を考えて、耐食性のあるチタン皮膜を多様な材料に被覆することを想定した。 Al-Ti や Zn-Ti 合金の電析は容易であると報告されているのに、純粋なチタンの析出は困難、もしくはほとんど不可能とされている。この理由を探った。 AlCl_3 -BMIC（1-butyl-3-methylimidazolium chloride）混合溶液を用いて、チタ

* 北海道大学 材料科学系 教授
〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目
Professor, Faculty of Engineering, University of Hokkaido
Kita13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628
E-mail: rsuzuki@eng.hokudai.ac.jp



Photo. 3 Dr. Xu.



Photo. 4 Mr. Yamamoto.



Photo. 5 Ms. Sultana.



Photo. 6 Ms. Kitamura.

ンの化学的、電気化学的性質を CV で調査した。 Ti^{4+} のチタンは Ti^{3+} 、 Ti^{2+} 、 Ti と順に還元されるが、 Ti^{3+} は塩素イオンと反応して紫色の $TiCl_3$ を容易に析出させる。また Ti^{2+} まで還元されたチタンイオンは金属チタン基板もしくはすでに析出したチタンと反応してこれを溶解させるため、金属チタンの電析には至らない。 $TiCl_3$ が共存すると特に Ti^{2+} の不均化反応を促進させた。安定な形である Al-Ti として析出すると、チタンの再溶解が抑制されるため、合金析出が確認できる。

神戸大学の大学院生山本君 (Photo. 4) は HF-HNO₃ 混酸中でのチタン金属の腐食を報告した。チタン金属板の高温圧延時に生じる表面酸化皮膜を溶出させるための条件を設定するための基礎として、市販純チタン板と、神戸製鋼所が提供したスケールの付いている圧延板の腐食条件を比較した。電気化学的な分極曲線では、陽極酸化と不動態化も測定された。腐食量とフッ酸濃度、硝酸濃度の関係を示し、フッ素イオンの活量が不動態被膜の破壊に関係することを示した。

慶應義塾大学の留学生 Sultana さん (Photo. 5) は、BMPTFSA というアミド型のルイス酸として働くイオン液体を種々使い、四塩化ジルコニウムの電気化学的挙動を調べた。チタンと異なり、ジルコニウムの塩化物の挙動は余り調べられていない。BMPCl を同時に溶かす場合と溶かしていない場合を比較したところ、BMPCl の添加は $[ZrCl_6]^{2-}$ の生成を仮定すると上手く説明できる挙動となった。このような情報を基礎に定電位電析を試みたところ、100℃で Zr と思われる析出物を得た。なお、彼女にはハラルフードを特別に提供するサービスを行ったところ、随分感謝していただいた。

北大の北村さん (Photo. 6) は、CaCl₂ 電解還元におけるガス発生を直接目視観察に挑んだ。当初は FFC Cambridge 法では酸素ガスが発生するとされていたが、高い電圧では CO₂ ガスが陽極から発生することでおおよそコンセンサスが得られているところである。排ガス中の CO₂ ガス濃度と電解電流のモニタリングの結果を発表した。炭素粉末の発生は電解還元の影響になることから望ましくない反応であるが、ビデオカメラでその発生状況を録画し、多くの PC で分別して動画展示した。これは重い機材を多く並べられるという主催者特権

を利用したものである。特に還元中期に発光スパークが見られること、還元の後期では陽極だけでなく、陰極側からもガス気泡が発生することを明示した。後者は炭酸イオンの電解による CO₂ ガス発生と見なされ、電流効率の大幅な低下につながる反応である。必ずしも望ましい反応のみを発表するのではなく、妨害反応も参加者一同でしっかり把握していきたいと考える。

3. 7月11日(月)午後の一般発表 オキシカーバイド

午後の口頭発表は北京科技大 (USTB) の朱先生 (Photo. 7) から始まった。先生は日本の東北大学の教授でもあるが、発表は USTB での研究成果を纏められた。TiO₂ と C を混合して還元して作成した Ti(C, O) を消耗性陽極として用い、陰極にチタンを還元析出させる USTB 法 (2008 年特許) を説明した。炭素熱還元では TiO₂ から Ti(C, O) までしか還元されないことを利用している。固溶体として TiO に溶け込む窒素の効果を今回検討した。炭素還元の時に雰囲気大気になると作業が簡便になる。状態図の検討から TiO と TiC が等モルで、TiN がやや多い組成で反応温度が 1439 K という液相の最低温に近づく。TiC_xO_yN_z で表される炭窒化酸化物を TiO₂ の炭素還元で作成した。第二段階として酸素イオンを TiO₂ の炭素還元で作成した。第二段階として酸素イオンを溶解しない熔融塩をもちい、陽極 TiC_xO_yN_z からチタンを溶出させ陰極にチタン電析した。陽極ガスを回収したところ、CO と CO₂ ガスが約 500 ppm で NO_x は検出できず、おそらく N₂ ガスとして発生している。分極曲線からはチタンの溶出と余り変わらない挙動となり、2 電子反応と結論づけた。酸素と炭素のモル比が 1 になるような TiO_{0.5}C_{0.5} の組成にしておくともよい結果となった。

なお「朝一番の基調講演で類似性を指摘された Chinuka プロセスとは TiO₂ と C を混合した陽極であり、チタンスラグと炭素を単に混合した電極でもある。本法とは異なるし、あとから出たアイデアである」と Schwandt 先生に反論した。Schwandt 先生からは「不純物の除去法に違いはあるかもしれない」とコメントがあった。USTB 法の独自性を認めさせた瞬間であった。



Photo. 7 Prof. Zhu.



Photo. 8 Mr. Mu.



Photo. 9 Prof. Takeda.



Photo. 10 Prof. Haarberg.

Pangang Group 研究所は中国四川省に本拠を置く企業で、チタンメタルや酸化チタンで中国最大のメーカーの研究所である。当初大挙して参加してくれる予定であったが、僅かに一名の参加となった Mu 氏 (Photo. 8) から $\text{Ti}(\text{C}, \text{O})$ を用いる反応について報告があった。MER 法や Chinuka 法が類似しているが、USTB 法を採用した。あらかじめ TiO_2 と炭素を混合して 2 回焼いた酸素濃度が 10.2% のものと、 TiC と TiO を焼結した酸素濃度が 10.2% のものを準備し比較した。1 回だけの焼成では不完全なので 1500°C 真空で焼結させた。それでも局所的に不均一になりやすく、色によって 3 種類の組織に分類できた。灰白色の TiC (炭素濃度で 20~30%)、黄色の $\text{Ti}(\text{C}, \text{O})$ (炭素を 10~50% 含む)、Auberginge TiCO (炭素を 5~10% 含む) であり、還元に供すると過剰炭素が陽極に残ったり、 Ti_2O_3 や TiO_2 が陽極側に残留する。陽極から発生するガスは CO が主成分であるが、最初に CO_2 濃度がやや高く、やがて CO が優先ガス種となる。完全に C/O 比が 1 ならば残留物のない陽極が完成する。企業規模での応用は装置への投資や、メンテナンスや管理の手間を考慮しての適用となる。

東北大の竹田先生 (Photo. 9) は Zr のオキシカーバイド $\text{Zr}(\text{C}, \text{O})$ から電解還元で Zr を作った。14000 トンの ZrO_2 市場に比べ、金属 Zr は 160 トンの市場でその 80% を核燃料棒のジルカロイに利用されている。現状の安定原料として ZrO_2 を利用し、炭素を加えて USTB 法を適用し Zr の製造を試みた。1773 K で真空熱還元をおこない、 Ar 中で 1973 K でペレットを作成したところ、 $\text{ZrC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$ を得た。 ZrC-ZrN は固溶体を作りうるが、 ZrO は存在しないことに注意したい。 NaCl-KCl-ZrCl_4 の低温熔融塩で電気化学測定を行ったところ、 Zr^{4+} から Zr^{3+} , Zr^{2+} の安定イオン種を得た。 $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{ZrF}_6$ のフッ素を含む浴では低級の Zr イオンは安定ではなく、 Zr^{4+} は一段で Zr まで還元される。低級塩化物の安定性は Zr 中心の Cl^- 最大配位数に関係している。このような知見を下に第 2 段階の $\text{ZrC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$ 陽極の熔融塩電析では、400~80 ppm の CO ガスの発生と共に陽極は溶出し、 Fe 陰極表面上に Zr 金属が緻密に数 μm 厚で析出した。効率は 50% で電流密度は 3 A/cm^2 程度であ

る。USTB 法の適用範囲が拡大したといえる。

4. 7 月 11 日 (月) 午後の一般発表 フッ化物

ノルウェーの Haarberg 先生 (Photo. 10) は、現在はチタンの研究から離れ、ノルウェーから産出するアルミナを原料とするアルミニウム電解の研究に注力している。今回は、熔融フッ化物から Al-Ti 合金の電気化学的合成を試みた研究が紹介された。 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ に 1~2 wt% TiO_2 を加えて 1020°C で電気化学的挙動を試験した。 Na_3AlF_6 -飽和 Al_2O_3 に約 2 wt% TiO_2 が 985°C で溶解するはずであるが、実操業では僅か 10 ppm チタンのレベルである。 TiO_2 が溶解すると TiO_2^+ と TiO_3^{2-} が考えられる。 W 電極を用いた電気化学的挙動からチタンに起因する価数変化があった。3 価から 0 価の析出電位は Al 液体の析出に近く、電極が Al 液体であると Al_3Ti が析出したが、共析は不均化反応が生じて難しい。なお、電解液を 240 分程度電解すると、普通は 15 ppm ぐらいである濃度が 90 ppm チタンに上昇した。この濃度上昇は一日で戻る。

上海にある華東理工大の Bing Li 先生 (Photo. 11) は、 $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 溶液中での NdF_2 の存在と、電流効率への影響について述べた。そもそもフッ化物浴中での酸化物の電析であるので、アルミの電解製錬に似ている。 Nd^{3+} から Nd^{2+} を経由して Nd に還元されることを電気化学的 CV および SWV で 2 段になることから確認した。 300°C で真空脱水、水の予備電解を行うと熔融塩中の酸素濃度は 413 ppm にまで低減され、電流効率は 70% にまで達する。 $\text{NdCl}_3\text{-KCl}$ では効率は 50% 以下でしかない。フッ素系でも不均化反応が生じ、 1150°C では激しく 2 価が 3 価と 0 価に分解する。 LiF-NdF_3 の混合比や操作温度によって効率が変わるのは不均化反応の程度が異なるからである。この証明は高温 XRD などでも可能になれば、と感じた。

京都大学の野平先生 (Photo. 12) はチタンの電析にあたって、水溶性の KF-KCl 浴を用いる提案を行っている。多孔質ニッケルにチタンのめっきが可能になれば、という動機で研究を始めているので、PVD のような高価な手法でなく、三次元的に被覆ができるめっきに期待している。熔融塩化物のめっきは電析物表面が滑ら



Photo. 11 Prof. Li.



Photo. 12 Prof. Nohira.



Photo. 13 Ms. Abbasalizadeh.



Photo. 14 Associate Prof. Guo.

かでなく、フッ化物塩は通常水で溶かし出しづらい。このなかで、KFは水100 gへの溶解度が101.6 gもあってNaFの4.15 gより遙かに優れること、塩化物としてKClは水100 gへの溶解度が35.9 gで塩化物としては物足りないが、まずまずの物性であることから、873 Kで45%KCl-55%KFの共晶点のある本系を選んだ。チタンイオン源として K_2TiF_6 を用い、陽極にチタン、不均化反応を進めるため、塩の底にスポンジチタンを沈める工夫をして滑らかな電析条件を K_2TiF_6 濃度と電流密度から調査した。高濃度でチタンは配向し、高電流密度ではデンドライト状となった。50 μm 程度の厚さのめっきができ、電流効率は80-90%と良好な値を得た。電解採取では電析物の形状には余りこだわらなかったが、めっきとすれば滑らかな表面が望ましい。

オランダのDelft工科大学のAbbasalizadehさん(Photo. 13)はレアアース金属酸化物から金属の電解採取にあたり、フッ化物を添加してレアアース金属酸化物をレアアース金属フッ化物に転換することを考えている。一般に金属酸化物を電解液に溶解させて電解採取を行うが、フッ化物浴は酸化物の溶解度が2~4 wt%程度と小さい。また溶解した酸化物はオキシフッ化物を作り、陰極から金属を回収することが難しくなることも多い。よって、フッ化物のフラックスを用いて酸化物をフッ化物に転換させることを試みた。例えば $Nd_2O_3 + 2FeF_3 = 2NdF_3 + Fe_2O_3$ のような反応を想定した。熱力学的検討から FeF_3 の他、 ZnF_2 や AlF_3 を反応させることが可能だと判明した。これらは実験を行ったところ、 Nd_2O_3 のフッ素化に対して有効であった。例えばNd-Fe-Oのときは磁石スクラップ回収の役に立つことから興味がかれた。その時は FeB_2 等の効果も考慮する必要がある。

会場からの質問では、酸素分圧によって程度が異なるかもしれないと指摘された。また、TiOFのように溶解度の基本データが整っていればよいが、NdOFやNdOClなどの溶解度は未整備ではないかと、コメントされた。

同じDelft工科大学のXiaoling Guo先生(Photo. 14)は熔融LiF-24%CaF₂中への Nd_2O_3 粒子融解の直接観察を報告した。共焦点レーザー顕微鏡を用いて1000℃



Photo. 15 Prof. Mizuhata.

の熔融塩でのその場観察を行い、溶解速度は報告されているように境界層の拡散か、静止流体中の拡散に支配された。この熔融塩では918~1018℃で拡散速度が 1.9×10^{-9} から $5.5 \times 10^{-9} m^2/s$ で、活性化エネルギーは118 kJ/molであった。半球と仮定して半径の縮小具合から溶出速度を算出したが、半円の近似なのか、一次元の拡散と近似なのか、やや議論に不満が残った。

神戸大の水畑先生(Photo. 15)はフッ酸によるチタンの表面処理におけるチタン酸化物スケールの除去で生じる問題点について緻密な分析結果を示した。とくにX線回折法やEDX分析では不十分な微量分析法としてXPSを用いた結果を示した。圧延したチタン板からは圧延ロールに起因するFeとCuを含有し、サンドブラスト法で表面に傷をつけると、砂に起因するSiとAlが検出される。HFで洗浄したものはCaが認められる。これは工業用水洗浄によるCaとHF除去後のFの反応によるCaF₂に起因する。なお、HFは100 mMでpHは2.39、酸解離定数は 6.7×10^{-4} なので解離度半 α は0.14である。TiF₃は黄色で、48時間後には無色のTiF₄になる。

5. 7月11日(月)夜

講演は会場利用限度ギリギリの18:00まで行われた。夕食は23台のタクシーに分乗し、市内南部の中島公園近くにあるキリンビール園を訪れ、札幌名物ジンギスカン料理で交流した(Photo. 16)。

6. 7月12日(火)午前 Mg還元

早朝から荷造りをしていただき、ホテルの裏に止めた



Photo. 16 Dinner at Sapporo Kirin Beer Garden.

バスに積み込んでいただいた。早くも会議は終わったかのような雰囲気になったよしである。広い北大構内をバスで移動したが、キャンパス内の緑のアーケードの早朝散歩を楽しんだ方もおられた。

9:00から口頭発表を続けた。講演者の希望で発表順を変え、米国ユタ大学の Fang 先生 (Photo. 17) から、 TiO_2 の水素雰囲気下での Mg 二段還元によるチタン金属粉末製造が紹介された。Na や Ca に比べ Mg は安価で強い還元性を有するから、 TiCl_4 の Mg 還元 (Kroll 法や水素を使うアームストロング法) のような還元の他、 TiO_2 からの還元を利用できる。酸化チタン原料としてアップグレードスラグ (UGS) を考え、これをアルカリ培焼と溶液浸出によって Fe を除きつつ、適度な粒度の TiO_2 にしてから水素中での Mg 還元でチタンを得たのち、さらに Mg か Ca で脱酸を行う一連のプロセスである。水素は Ti-O 系を不安定にして Mg 還元で極低酸素を達成できると主張し、還元の後、脱酸を行う二段階の反応で数百 ppmO を狙い、ATSM の規格をパスする品質を達成した。水素共存下での Mg 還元 (HAMR と命名) で 0.1%O に近づいた。ARPA-E という米国エネルギー省の Challenging what's possible という挑戦的な研究への支援と、ボーイング、アルコアの経済援助を受けている。

1955年の Mah の熱力学の研究以来、多くの挑戦があったが、達成できなかったほど低い酸素レベルに到達の理由は、 TiH_2 が酸化に強いことと、粒径 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ で比表面積が小さいこと、水素化脱水素で多孔質化するので、水素と熔融塩 MgCl_2 の両者を働かせうること、が効果的であったためと思われる。

南アフリカの材料科学製造研究所である CSIR から van Vuuren 氏 (Photo. 18) が TiCl_4 の金属還元の機構の研究は、結晶の反応析出理論を熔融塩上のチタン析出に適用しようと企てた。ハンター法では金属チタン生成の第二段階の反応は TiCl_2 と Na の反応であるが、核生成と成長の内、 TiCl_2 は熔融 NaCl に溶解しないから過飽和溶体からの析出モデルの適用は不適当である。球の表面張力や Na の NaCl への溶解速度に関係しているはずと考え、表面エネルギーを価数に反比例と仮定し、臨界核濃度と核成長速度を見積もった。核生成には半径に反比例する物質移動も考慮し、核の大きさの分布も考慮



Photo. 17 Prof. Fang.



Photo. 18 Dr. van Vuuren.



Photo. 19 Dr. Zhang.



Photo. 20 Prof. Jiao.

した。

その結果、8 粒子の大きさが不安定で大きくなるにつれて不安定性が減少するとした。例に取ったハンター法以外に Kroll 法や電解採取にも適用できそうであった。

ユタ大学の Ying Zhang さん (Photo. 19) は、先に講演した Zhang 先生の水素を用いる Mg 還元である HAMR プロセス提案を受けて、その具体的な実験結果を示した。とくに熔融塩の効果を調べた。Mg と TiO_2 を $650 \sim 850^\circ\text{C}$ で反応させるとき、熔融 MgCl_2 の共存で酸素レベルが 4%O から 1.6%O に下がった。2016年に岡部先生が示した MgCl_2 中で脱酸すると 0.12%O が 200 ppmO に低減したという結果と符合する。少量の MgCl_2 の混入で著しい効果があるのは局所的に $\text{Mg}^{2+}/\text{MgO}$ を通して反応するからと考えた。さらに、Yuan らが 700°C の MgCl_2 -NaCl-KCl を用いて良好な結果を得たという 2016年の報告を参考にして、熔融塩を混合した。3.63:1 の MgCl_2 -KCl と 4.26:1 の CaCl_2 -KCl で Mg 還元を比較したところ、前者では MgTiO_3 が、後者では CaTiO_3 が生成した。前者では HCl で溶解したところ、 Ti_3O が残留し、後者では $\text{TiO}_{1.3}$ が生成した。Mg 還元には MgCl_2 を含む熔融塩共存で効果があり、 MgCl_2 -KCl に Mg 液体を加えるのが実験からは最良であった。塩を混合すると Mg の溶解度が低下するためか、岡部先生が主張する EMR 機構が働いているのか、MgO 坩堝を使って調べるとよいと指摘された。 MgCl_2 への MgO の小さい溶解度にも気を遣う必要があろう。

7. 7月12日(火)午前 液体での還元

北京科技大の Jiao 先生 (Photo. 20) は液体金属陰極

を使って、アルミ製錬的にチタンを回収しようとした。CVから見るとMoやW電極にチタンを析出させるより、液体電極にすると電位が変わるから挑戦した。Sn液体電極をNaCl-KCl浴にしたところ、通常は Ti^{3+}/Ti^{2+} 、 Ti^{2+}/Ti となる反応が、 Ti^{3+}/Ti の1ステップに変わった。SWVでも3電子反応が確認できた。電析するとTi-Sn化合物が得られた。NaF-KF-LiF-5 wt% K_2TiF_6 でCVを測定すると、 Ti^{4+}/Ti^{3+} 、 Ti^{3+}/Ti の2段となり、電析するとTi-Sn化合物が得られた。Bi液体電極も試していて、1.4%Ti-Bi合金となった。

また、2年前到北京科技大の協力の下 Ningxia Deyun Chuangrun Titanium Co. という会社で1.5億円の費用をかけて工場を建設した。通常の固体電極を用いて工場規模の実機で行った電解採取の実験を紹介した。宿泊施設や大型のグローブボックスも装備した工場で、灰色の400~1,000 μm のデンドライトが陰極に析出し、酸素濃度はわずか200 ppmOであった。大学の実験室での電流効率、純度と、工場での結果はほぼ同じであって、スポンジチタンのレベルに迫るもので他の不純物レベルも低く、低酸素で高純度チタンを得た。現在電子ビーム溶解も準備している。日本のJX金属磯原工場の成果と比べられるレベルに達したようである。

関西大学の竹中先生 (Photo. 21) は $CaCl_2$ 液体中に $CaTiO_3$ を溶出させ、電析できないか検討した。そもそもDC-ESRと呼ばれる高温フラックス内での直流通電による電解を検討していたことから、 TiO_2 をスタートとすると $Ti_2O_3^{2-}$ というイオンが存在するような実験結果が得られていた。1300°Cの $CaCl_2$ 液体中で $CaTiO_3$ が3%溶解することから大きなループのCVが得られた。これは $CaTiO_3$ が高温ほど多く溶解することに符合する。例えば7%まで溶解する。一方、 $Ca_3Ti_2O_7$ を $CaCl_2$ に溶解すると1100°Cでチタンが析出した。 $CaTiO_3$ よりよい条件で電解できそうである。液体チタンはまだ生成に至っていない。

$CaCl_2$ の揮発蒸発があるから1500°Cが操業の最高温度ではないかとのChen先生からの質問には、局所的な加熱で対処したいと返答された。Schwandt先生から古くからCaOも溶ける報告があるから実施例があるだろうとの指摘に、溶体中のCaとチタンの結合であるが、CaOを増やした実験結果から TiO_3^{2-} が主と考えている。F系スラグだがCaO: TiO_2 比が1.5で最大電流を得た自分たちの報告実績があると答えた。

8. 7月12日(火)午前 Kroll法と塩化物

㈱大阪チタニウムテクノロジーズ(OTC)の中村氏(Photo. 22)からKroll法の概説と1952年に始まるOTCの技術開発が発表された。2011年から13トンバッチがOTCでは操業し、年産4万トンにOTCの生産量が達している。2010年頃からは中級から低級の品位の



Photo. 21 Prof. Takenaka.



Photo. 22 Mr. Nakamura.



Photo. 23 Mr. Wang.



Photo. 24 Mr. Igarashi.

チタンの生産が世界的には増えているが、OTCは航空機用認証を受けて高級品の需要に答えている。コンピュータ・シミュレーションや炉の改良でガス成分を除き99.999%チタンがOTCでは生産できる。5 ppmFe, 300 ppmO, 30 ppmNが主たる不純物である。冷却を工夫して100°Cまで冷やし、切断時の雰囲気の問題などで高純度を確保している。蒸留で不純物を取り除くがその廃棄物処理の問題が懸案である。

重慶大学のHaipeng Wang氏(Photo. 23)は $TiCl_4$ 製造時の流動床の実験結果を報告した。MgOとCaOを1.0%以下にした94.24% TiO_2 粉末(96~380 μm)を下に、焙焼とアルカリ浸出により1~100 μm に整えた。石油由来の炭素と塩素ガスを流動床に導入し、チタンの塩素化を行った。塩素流量を増加させると塩化効率は悪くなり、チャンネリングを生じる。典型的な例では1:2.5の比で炭素を混合し、1000°Cで反応させた。0.8~1.4秒の滞留時間があり、120~150 μm の粒子で流動性が最も良好であった。粗大粒では落下が短時間で生じる。2段のサイクロンで捕集したが、98.3%を塩素化できた。ラマン分光でみると不純物が3.4%混じっていた。高さ2mの装置で流動床の高さは1m程度と不十分な高さであるが、基礎的事項の把握に努めている。

早稲田大学の五十嵐君(Photo. 24)はNaCl-KCl浴に $TiCl_4$ ガスを導入して、一段での電解、準連続操業、省エネ操業を目指した。陰極はチタンワイヤとチタン板で斜めの樋のような形をしている。下方から吹き込む $TiCl_4$ ガスが Ti^{2+} となって上昇し、チタンを析出することを期待した。典型的な例では150 gの浴に1.00 g/minでガスを供給し、34Aで2.5時間の電解を行った。



Photo. 25 Prof. Katayama.

0.56 A/cm²に相当する。10～18 g のチタンが回収されたので効率は13～20%である。Ti²⁺/Ti³⁺ のシャトル反応が効率を低下させた。陰極のチタンは消費され重量減少が生じている。陽極電流効率は数%である。陰極を傾けたのは流れを制御して析出時間を取ることで有り、デンドライトの付着位置を変えたり成長方向を制御しようという意図ではない。

慶應義塾大学の片山先生 (Photo. 25) は、イオン液体を用いて金属のナノ粒子を電気化学的に製造する考え方について概説した。イオン液体はナノ粒子を安定化し、広い電解窓が有り、かつ温度範囲も広いからである。ただし、粘度が高いとか、電流密度が大きくはない、などの問題点があり、イオン液体は再生型電池や燃料電池、センサーに適用されているのが現状で、電析への適用が待たれている。電析では TSK モデルでテラスに到着した粒子が表面拡散して成長するメカニズムが想定されるが、大きなイオン液体の分子が金属表面に吸着しているので、金属の核生成が阻害される懸念がある。このようなことから [AuBr₄] や [PtBr₆]²⁻, [PdBr₄], [TaBr₆]²⁻ 等のナノ粒子生成を調べた。Au は 3 nm 程度の粒子となりイオン液体の種類を問わない。Br 配位数の変化などイオン種によって相違はあるが、Pt や Pd も 2.7～3.0 nm 程度の粒子を作る。このようなことから TiBr₄ および TiCl₄ を 25～75℃ で BMP-TFSA 液体を用いて実験したところ、高温溶融塩では Metal fog と呼ばれている現象が室温で生じた。

9. 7月12日(火) 午後 移動

正午過ぎに全員の集合写真撮影の後、2 台のバスに分



Photo. 26 Ti-RT 2016 Logo.



Photo. 27 Buffe Dinner in Hotel.

乗して昼食はすすきのの和食レストラン「かに将軍」で交流した。初来日の皆さんには少しハードルが高かったようである。食後再びバスにて洞爺湖温泉へ移動した。途中で休憩したドライブイン、中山峠とサイロ展望台では快晴で、ロゴマークとした洞爺湖の4つの緑の島はもちろん、遠く羊蹄山もくっきりと眺めることができた。晴れ男の面目が立ち、洞爺湖の丸さのように円満に会議が決着してくれることを鈴木は願ってロゴ (Photo. 26) と湖を眺めていた。

夜はホテル「洞爺湖万世閣ホテルレイクサイドテラス」に合宿のように宿泊交流とし、ビュッフェ料理 (Photo. 27) と夏恒例の湖上花火大会、温泉浴を楽しんでいた。

次号では、洞爺湖町で行った最終日の一般公演と本会議のメインイベントの円卓討論の結果を報告する。