



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	TiO ₂ 溶融塩電解還元時のガス発生反応
Author(s)	原口, 靖史; 澁谷, 凌太; 夏井, 俊悟 他
Citation	日本金属学会誌, 83(11), 441-448 https://doi.org/10.2320/jinstmet.JAW201901
Issue Date	2019-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76008
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Met. 83(11) 441.pdf



TiO₂ 溶融塩電解還元時のガス発生反応

原口靖史*¹ 澁谷凌太*² 夏井俊悟*³ 菊地竜也 鈴木亮輔

北海道大学大学院工学研究院

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 83, No. 11 (2019), pp. 441–448

© 2019 The Japan Institute of Metals and Materials

Gas Generation Reactions during TiO₂ Reduction Using Molten Salt

Yasushi Haraguchi*¹, Ryota Shibuya*², Shungo Natsui*³, Tatsuya Kikuchi and Ryosuke O. Suzuki

Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

Titanium dioxides were reduced to metallic titanium via molten salt electrolysis using CaCl₂. It was reported that the efficiency was low because some side reactions produced carbon precipitates. To produce titanium more efficiently, these electrochemical side reactions were examined by cyclic voltammetry (CV). O²⁻ reacted with the carbon anode to form CO and CO₂ gas bubbles, which easily dissolved into the molten salt and formed CO₃²⁻, subsequently generating carbon powder. CV was performed after interrupting electrolysis temporarily. The electrochemical reduction of CO₃²⁻ in the cathodic scan was not observed, suggesting that CO₃²⁻ was spontaneously reduced by Ca during electrolysis. Anodic reactions preceding Cl₂ gas generation occurred in three steps: CO and CO₂ gas generation related to O²⁻, and successive CO₂ generation related to CO₃²⁻. [doi:10.2320/jinstmet.JAW201901]

(Received April 25, 2019; Accepted September 5, 2019; Published October 21, 2019)

Keywords: molten salt, calcium chloride, titanium dioxide, cyclic voltammetry, carbonate ion, gas evolution

1. 緒 言

軽量で高耐食性を示す金属チタンは、その優れた特性により航空宇宙産業や医療機器といった様々な分野に利用されている¹⁻³⁾。現在工業的に利用されている製造法である Kroll 法は、純度の高い金属チタンが得られ、副生成した塩化マグネシウムを溶融塩電解により再利用できるといった利点があるが、複数の高温工程が必要であり、エネルギーロスが大きいため⁴⁾。さらに、製造に 1 週間程度を要し生産効率が低い⁴⁾ため、新規製造法の開発が急務である。

チタンのような難還元性の酸化物から直接金属を得る手法として、溶融塩を用いたプロセスが提案されており、代表的なものに FFC 法⁵⁾と OS 法⁶⁻¹¹⁾がある。

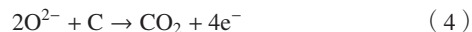
FFC 法は Fray らによって提案された手法であり、酸化物そのものに電圧を印加することで酸化物がイオン化し、電子による還元が進行する方法である。FFC 法ではアノードとして炭素棒、カソードに酸化物のペレットを用い、溶融塩は主に CaCl₂ が用いられる。カソードでは電子による直接還元が生じ、アノードでは、当初は酸素発生と報告されたが、近年では CO/CO₂ が発生すると報告されている。一方 OS 法は酸化物に還元剤の金属 Ca を作用させることで、熱還元によ

り金属を得る手法である。OS 法ではアノードに炭素棒、カソードには酸化物粉末を充填したバスケットを用い、溶融 CaCl₂-CaO が用いられる。カソードでは金属 Ca による金属酸化物の熱還元が生じ、アノードでは CO/CO₂ が発生する。本研究では OS 法の立場から、TiO₂ 還元時に生じる電気化学反応の経時変化を検討した結果を述べる。

我々はチタンを単純な工程で、カルシウム還元により製造する OS 法を検討している。OS 法は Kroll 法と同じ原料である二酸化チタンから中間生成物を經由せず、直接金属カルシウムを還元剤として、金属チタンを得る。そのため省エネルギー化が見込め、チタンの安価な製造が期待される。OS 法は、酸化カルシウムを添加した塩化カルシウムを浴として用いた溶融塩電解と、金属カルシウムを還元剤とした熱還元を組み合わせた手法である。Fig. 1 に OS 法の概念図を示す。CaO は CaCl₂ 中に溶解するため、CaO は式(1)に従い電離する。



電解により、式(2)に示すようにカルシウムイオンはカソード上で金属カルシウムとして析出する。一方酸化物イオンは、アノード材料である炭素と反応し、式(3)もしくは式(4)に示すように、一酸化炭素もしくは二酸化炭素となって系外へと排出される。



カソードで析出した金属カルシウムは式(5)に示すように、還元材料である酸化チタンを還元することにより、酸化カルシウムと金属チタンが生成する。

*¹ 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University)

*² 北海道大学学生、現在：北海道大学大学院生 (Undergraduate Student, Hokkaido University, Present address: Graduate Student, Hokkaido University)

*³ 現在：東北大学多元物質科学研究所 (Present address: Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

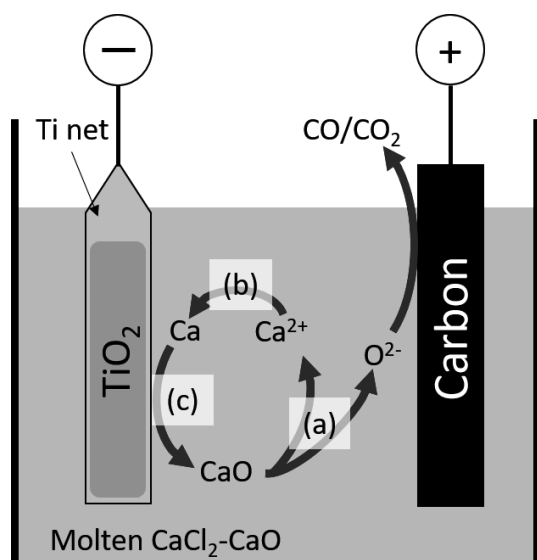


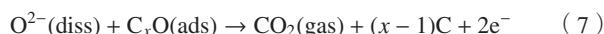
Fig. 1 Illustration of mechanism of OS process.



またここで副生成する酸化カルシウムは、再び式(1)の反応が生じることで、サイクルが繰り返される。

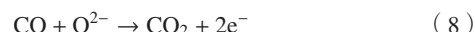
本法における課題点として、電流効率が低く、酸素濃度の低減が困難な点が挙げられる^{8,9)}。本研究では電流効率の低下を引き起こす副反応に着目し、これを特定すべく電気化学的観点から副反応の調査を試みた。

これまでに、CaOを含む溶融CaCl₂を用いた電解における反応機構および副反応として、様々な研究例が報告されている。例えばMohamediら¹²⁾はCaCl₂-CaO系溶融塩において、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定によりアノード反応として2種類が存在することを見出している。彼らは、酸化物イオンがアノード材料である炭素に電気化学的に吸着してC_xO(ads)となる反応、および酸化物イオンと吸着物であるC_xOが反応してCO₂ガスとなって排出される反応と推定した。

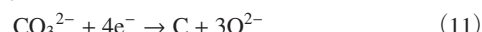


OS法で考え得る副反応として、本研究では浴中への水分の溶解およびアノードで発生した気体の浴への再溶解による炭酸イオンの寄与を検討する。溶融塩の主成分である塩化カルシウムはその強い吸湿性から浴中に水分を持ち込みやすく、高温の溶融塩中にも水分が存在していることが知られている^{9,10)}。水分の存在により水の電気分解が生じ、TiO₂の還元に関する電流効率が低下する。真空かつ高温で長時間保持する真空脱水および反応が進行しない定電圧を溶融塩に印加することによる予備電解である程度除去はできるが、依然影響は懸念されている⁹⁻¹¹⁾。また先行研究より、OS法による酸化チタンの電解還元後に、溶融塩の浴表面に非晶質の炭素が形成したとの報告がある⁹⁻¹¹⁾。これは、アノードで発生した一酸化炭素および二酸化炭素が浴に溶解することによって生じる炭酸イオンが関連していると推論されてきた。Tomkuteら¹³⁾は、CaCl₂系溶融塩にはCO₂が溶解するが、1177-1223 Kの温度帯でCaCO₃が分解すると報告している。Maedaら¹⁴⁾とHashizumeら¹⁵⁾は、CaCl₂-CaO浴にCO₂ガス

を飽和させることで、CO₂ガスが1173 Kで約12 mol%まで溶解することや、CaO濃度が高くなると溶解度が増加すること、高いCO₂分圧でCO₂溶解度が増加することを報告している。したがって浴に溶解したアノードガスのうち、一酸化炭素の一部は式(8)に従って二酸化炭素となったのちに、CO₂と同様に式(9)に従って炭酸イオンを形成すると考えられる。



この炭酸イオンがSuzukiらの報告⁸⁾のように式(10)に従って、カルシウムにより還元される、もしくはTripathyらの報告¹⁶⁾のように式(11)に従って、電気分解されることで、炭素が生じ得る。



Otakeら¹⁷⁾やMatsuuraら¹⁸⁾によれば、CaCl₂-CaO浴にCO₂ガスを吹き込みつつ3.0 Vの定電圧電解を行うと、非晶質の炭素粉末が浴表面に多量に生成するとともに、陰極に炭素がカーボンナノロッドとして析出することを報告している。彼らによれば、式(12)に示すような、CO₂ガス気泡がCaO電解によるCa金属濃化融体と反応して気泡表面に非晶質を析出させる化学反応と、式(11)に示すようなCO₂ガス気泡がO²⁻と反応してCO₃²⁻となりこれが陰極で炭素を析出させる電気化学的な反応、の2種類がほぼ同時に生じることを報告している。



特にMatsuuraらは、CO₂ガス分解時に、炭素の他にCOガスが生じていることをガス分析により報告している¹⁸⁾。二電極系ではあるが、印加電圧により発生するガス成分が異なることや経時変化を報告しており、CaCl₂-CaO浴がCO₂ガスにさらされるとき、電気化学的条件が刻一刻と変化して、反応メカニズムが推移していくことが示されている。しかしながら三電極法の適用は、溶融塩の強い腐食性のために当時は難しく、その電気化学的な検討は未だなされていなかった。

このような反応式は間接的に推定されてきたが、OS法の反応場で生じているとの直接的な実証はなかった。これらの反応が生じると、CO₃²⁻の電気分解による電流効率の低下だけでなく、炭素の生成による電極反応の阻害もあり得る。Schwandtら¹⁹⁾はFFC法において、炭酸イオンが生成する反応は可逆反応であり、電解後期において酸化物イオンが減少した際には炭酸イオンは分解すると推定した。OS法の電流効率の低下を引き起こし得る、これらの炭素生成反応を抑制することが肝要であり、そのためにはOS法による二酸化チタン還元にあたり、電解中に生じている副反応の詳細を直接的に理解することが重要である。

本研究の目的は、上記のようなTiO₂の電解還元中に生じる副反応の調査にある。特に、炭酸イオンが電気化学的に電解還元されるという反応に着目し、アノード側およびカソード側に掃引するサイクリックボルタンメトリー(CV)を行うことで、炭酸イオンの電解を含む各極板上での副反応の調査を試みた。炭酸イオンの関与する反応の調査にあたり、炭酸

イオンはアノードガスである一酸化炭素および二酸化炭素が浴中の酸化物イオンと反応して生じるため、炭酸イオンはある程度電解が進行した際に、浴中に存在していると考えられる¹¹⁾。そこで本研究では、電解進行に伴う CV の変化に着目した。炭酸イオンが生成し電気化学的に還元される^{17,18)}のであれば、電解進行に伴って炭酸イオンの還元ピークはより顕著にあらわれることが期待される。また従来多くの研究成果が報告されている二酸化チタンの還元進行度^{11,20)}ではなく、本研究は還元進行に伴う浴状態の変化を調査した。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本研究では Fig. 2(a) に示した抵抗加熱型電気炉を用いた。これをプログラム調節計によって ± 5 K で温度を制御した。実験容器はステンレス鋼製チャンバー (内径 110 mm, 高さ 350 mm) とフランジに 2 分割できる構造であり、電気化学測定を行う際には石英ガラス製、気体分析を行う際にはステンレス製のフランジを用いた。フランジには電極挿入口を 4 つとガス導入口を 1 つ取り付け、シリコンゴム栓を用いて高温下でも密閉を保ちながら電極等の高さを調整した。電気化学測定には北斗電工 (株) 製のポテンシostat (HZ-5000) を使用し、電源装置は北斗電工 (株) 製の HAG1550B を用いた。気体分析は横河電機 (株) 製の赤外線ガス分析計 (IR400 型) を

用いた。これは CO ガスと CO₂ ガスを同時に 0-40 vol% まで測定できるが、排ガスとして系外に導き出す必要があるため、およそ数十分程度の時間遅れが生じる分析となった。

2.2 電極

溶融塩電解を行うにあたり、適当な電極材を工夫して用いた。カソードは、電極付近で発生した金属カルシウムが粉末の酸化チタンと反応できるよう、チタン製バスケット状の電極を作成し、そのバスケット中に酸化チタンを装填した。バスケットは、直径 6 mm のチタン棒の先端に直径 12 mm のチタン製ディスクを取り付け、チタン製のメッシュを巻き付け、タンタル線を用いて 3 か所を固定して作製した。アノードは高温の溶融塩下でも安定して存在しうる炭素棒 (直径 10 mm, 高さ 70 mm) を、直径 6 mm のチタン棒の先端に取り付けた。また参照電極は Ag/Ag⁺ を採用した^{21,22)}。石英管ガラスの先端部に白金線を封入して閉じ、浴と同じ組成の塩および微量の AgCl を装入したのち、塩に Ag 線を浸漬しこれを導線として参照電極を作成した。Pt 線は石英管との濡れ性が悪いため、Pt 線と石英管との間に微小な細孔を形成することができる。また Pt 線はすべての実験において溶出することはなかった。参照電極内の雰囲気は Ar とした。また、CV のカソード測定の際の作用極は直径 1.5 mm のモリブデン棒とした。

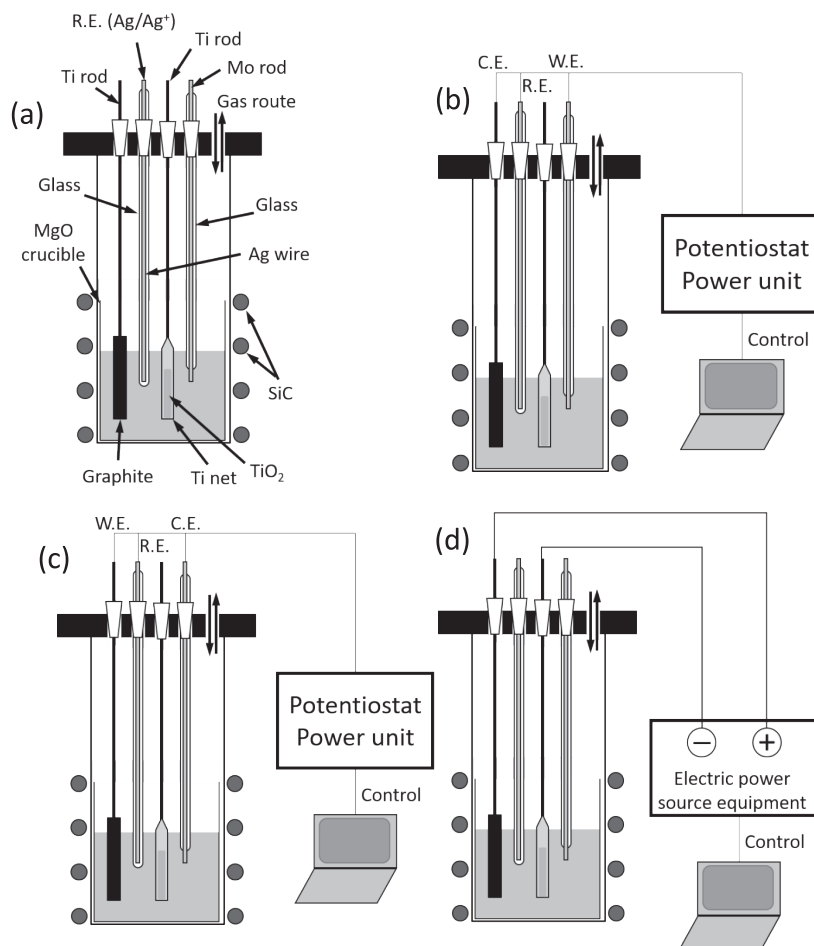


Fig. 2 Schematic illustration of (a) furnace, (b) cathodic CV measurement, (c) anodic CV measurement and (d) electrolysis.

2.3 実験手順

2.3.1 電解進行に伴う CV 測定

マグネシア製のつば(内径 90 mm, 高さ 200 mm)に 600 g の塩化カルシウム粉末(純度 90%以上)を装入し, CaCl_2 -0.1 mol% CaO となるよう酸化カルシウム(純度 99.9%)を添加した. 真空下で 1173 K まで昇温し, 1.8 ks 静置することで溶融塩中の水分を除去した. その後雰囲気を Ar に置換し, $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ の流速で通気した. 電解用および CV 測定用の炭素陽極, CV 測定用の Mo 電極, 参照電極を差し込み, Fig. 2(b)のような配線でカソード方向の CV を測定した. 測定後直ちに Fig. 2(c)に配線を繋ぎ変え, アノード方向の CV を測定した. CV 測定後, 二酸化チタン(アナターゼ型, 純度 98.5%)を含むチタン陰極を差し込み, Fig. 2(d)のような配線で電解を行った. この際, 式(5)に従って還元試料である酸化チタンの使用量を還元しうるカルシウムが式(2)に従って析出する電気量を理論電解電気量 Q_0 と定義し, 印加電気量 Q との比である $Q/Q_0(\%)$ で制御した. 所定の電気量を印加後, 再度配線を組み替えて CV 測定を行った. これらの操作を電解各段階で行うことで, 電解進行に伴う浴の変化に対応する CV を測定した. CV 測定はカソード側から行い, カソード側は自然浸漬電位から -2.2 V まで測定し, アノード側は自然浸漬電位から $+1.5 \text{ V}$ まで測定した. 走査速度は 50 mV/s とした. なお, 各々の電位を走査する前処理として 30 s 以内で自然浸漬電位を測定し, さらに 30 s 自然浸漬電位で保持した.

2.3.2 CaCO_3 を添加した CV 測定

2.3.1 と同様のつばに 600 g の塩化カルシウム粉末を装入し, 真空下で 1173 K まで昇温した. 真空下で 24 h 以上静置することで溶融塩中の水分を可能な限り除去した. その後, 雰囲気を Ar に置換し, $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ の流速で通気した. CV 測定用の炭素電極, Mo 電極および参照電極を差し込み, 安定化した後に CV を測定した. CV 測定後, ペレット状に成形した所定量の CaCO_3 を炉上部から浴に挿入し, 溶解するまで 3.6 ks 静置した後に CV を測定した. CV 測定条件は 2.3.1 と同様である.

2.3.3 定電位電解による気体分析

2.3.1 と同様の手順で $Q/Q_0 = 50\%$ まで電解した後, CV のピーク値から電位を決定してアノードに対して定電位電解を行った. 定電位電解前, 気体分析装置が 0% を示していることを確認した後に 60 s の定電位電解を行った. 定電位電解後, 十分気体を排出させて気体分析装置が 0% を示していることを確認した後, 異なる電位で 60 s の定電位電解を行った. 発生した気体の濃度と流量から, 気体発生量を定電位電解時の電荷量 Q で除することで電荷当たりの気体発生量を算出した.

3. 結果と考察

3.1 カソード反応

所定の電気量 Q を印加後に Fig. 2(b)の配線でカソード方向の CV を測定した結果を Fig. 3 に示す. このとき作用極は

モリブデン, 対極は炭素棒とした. 温度は 1173 K, 印加電気量 Q は $Q/Q_0 = 0\%, 50\%, 100\%, 200\%$ とし, それぞれ電解前および電解開始から 1.8 ks, 7.7 ks, 21.1 ks 後の CV である. Fig. 3 より, A から D の 4 つのピークが確認でき, B とその逆反応である C のピークはそれぞれ Ag/Ag^+ 参照電極に対して約 -1.7 V であり, 金属カルシウムの析出および溶解に対応している. これは後述するアノード反応の CV において塩素発生がおおよそ $+1.4 \text{ V}$ であり, 塩化カルシウムの分解電圧である $3.1 \text{ V}^{23)}$ と一致することから, 加算則の成り立つような精度の測定であったといえる. また, A および D のピークは, D と A がおおよそ同程度の電位で反応が生じていることから, D は A の逆反応であると考えられる. また浴中に外部から混入した不純物は考えにくいことから, 系内に存在する化学種によるものである. 考え得る化学種は参照電極やモリブデン電極に使用したシリコン, つばに使用したマグネシウムや酸素等と考えられる. チタンは, カソード測定の際の作用極をモリブデンとしたことでチタンは反応に寄与しない. さらに, チタンがイオン化するもしくは二酸化チタンのまま溶融塩中に溶出したとの報告はなくチタンが寄与しているとは考えにくい. また, 測定後のモリブデン電極が黒色に変色していたことから, D の反応で析出した物質の一部が電極に付着したままであることが考えられる. そこでモリブデン電極の横断面を SEM および EDS を用いて観察した.

Fig. 4 にカソード測定の際に作用極として用いたモリブデン棒を切断し, エポキシ樹脂に埋めて断面を観察した際の SEM および EDS 元素マッピングを示す. SEM 像より, モリブデン電極表面に色の異なる層が確認できる. EDS 元素マッピングの結果, カルシウムや炭素, 塩素などは均一に分布している一方, 電極材であるモリブデンの他にシリコンが濃縮している部分が確認できる. SEM 像の結果と合わせることで, モリブデン表面がシリコンと何らかの合金を形成していることがわかった. この要因として, (A) Fig. 5 のように SiO_2 が金属 Ca により還元される反応, もしくは, (B) 式(13)に示すような酸化物イオンによる SiO_2 の化学溶出²⁴⁾が生じる反応, が可能であると考えられる.



(A) の場合は, カソード測定や電解により生じた金属カルシウムが, 参照電極もしくはモリブデン電極に用いられてい

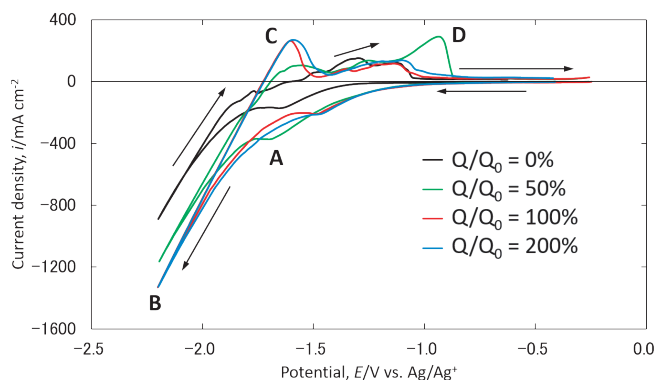


Fig. 3 Cyclic voltammogram of cathode at various steps of electrolysis.

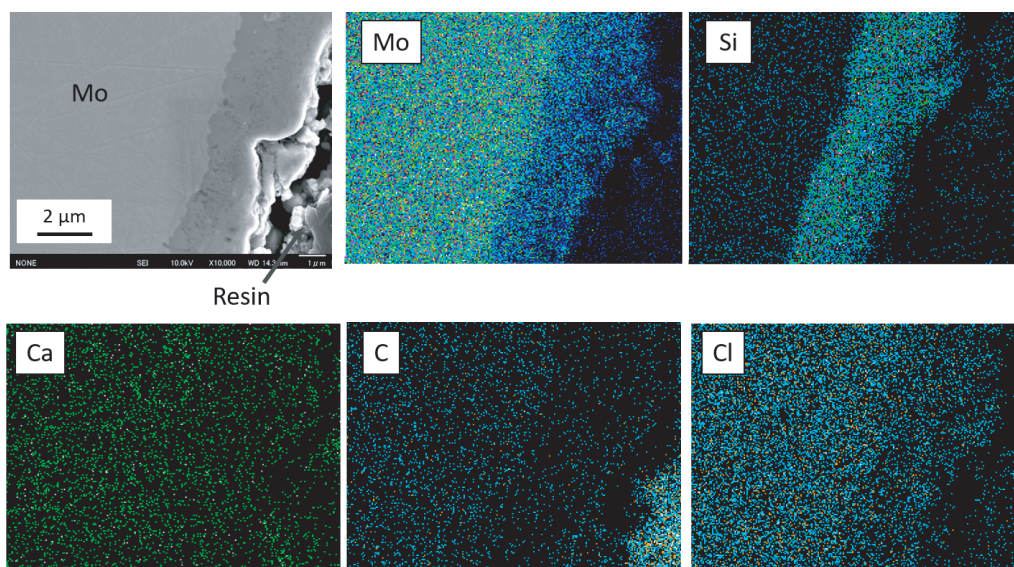


Fig. 4 SEM and EDS images of Mo electrode using working electrode at CV.

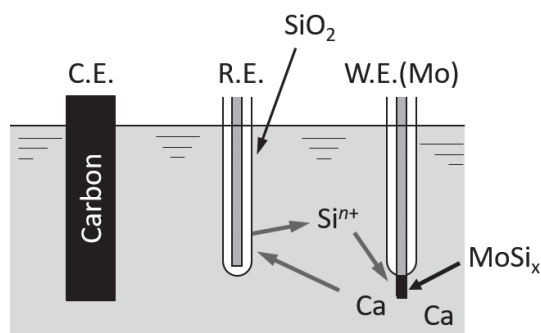
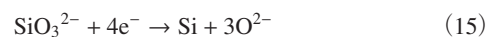


Fig. 5 Schematic image of Si deposition on Mo electrode.

る石英ガラスを還元することで生じたケイ素イオンがモリブデン表面においてシリコンを析出したものと考えられる。(B)の場合は溶出した SiO_3^{2-} がモリブデン電極上で還元され、シリコンを生じたものであると考えられる。石英ガラスを用いた Ag/Ag^+ 参照電極は溶融塩における電気化学測定および電位制御には有効であるとの報告がある^{21,22)}が、本研究においては不適であると考えられる。また Yasuda ら²⁵⁾、および Xiao ら²⁶⁾は、溶融 CaCl_2 を用いて石英の還元を行っており、電子を介した還元が進行したと報告されている。また (A) について、 SiO_2 を金属 Ca で還元する反応である



について、熱力学データベース²³⁾によると、1173 K において反応の自由エネルギーは -176.7 kJ/mol であることから、金属 Ca の析出があれば SiO_2 の還元は十分起こりうる反応である。またモリブデン表面に無電解であってもシリコンが共存すればシリサイドが形成しやすく、Suzuki らは塩化物とフッ化物の混合溶融塩を用いてモリブデンの表面にシリコンとの合金が形成したと報告している^{27,28)}。本研究においても、参照電極および Mo 電極を覆う石英管が還元されて Mo-Si 合金を形成し易かったものと考えられる。また (B) について、Xiao ら²⁴⁾は SiO_3^{2-} から Si が析出する反応である式 (15) が、カルシウム析出電位より 0.75 V 貴であると報告している。



この値は本研究とおおよそ一致する値である。これらを踏まえると、Fig. 3 の A および D の反応はそれぞれ Si の析出および溶解に対応していると考えられる。

また、当初存在を検討していた式 (11) に示す炭酸イオンの電解反応について、経時変化に伴う有意な差は確認できなかった。Si の析出電位と CO_3^{2-} に関する反応の電位が近いために、ピークが埋もれた可能性がある。そこで溶融 CaCl_2 に人為的に CaCO_3 を添加することによる CV の変化を調査した。

Fig. 6 に、溶融 CaCl_2 、 $\text{CaCl}_2 + 0.2 \text{ mol\% CaCO}_3$ 、 $\text{CaCl}_2 + 0.5 \text{ mol\% CaCO}_3$ のカソード方向への CV 測定結果を示す。これより、 -2.0 V 付近に大きな電流増加が確認でき、 CaCO_3 添加量とともにさらに大きく増加している。このピークは明らかに CaCO_3 添加によるものであり、式 (11) に示した CO_3^{2-} の電気分解が生じていると考えられる。またその立ち上がり電位である -1.2 V は、Fig. 3 に示した反応 A の立ち上がり電位とよく一致している。これより、反応 A には CO_3^{2-} の電解が含まれた反応であると考えられる。一方、Hu ら²⁹⁾は CO_3^{2-} 電解に関わるピークは -0.5 V 程度であると報告している。これは本研究で得られた値とは大きく異なる。本研究の参照電極の安定性や、Fig. 6 に示した本研究の CV 形状が CO_3^{2-} 添加により大きく変化しているため、本研究での炭酸イオン電解に関する反応の立ち上がり電位である -1.2 V は、十分妥当なものであると考えられる。

CO_2 の溶融塩への溶解度¹³⁻¹⁵⁾を考慮すると、電解の進行とともに、発生する CO_2 は浴に溶解するため、 CO_3^{2-} の増加はほぼ自明であるといえる。また CO_2 の溶解度と Fig. 6 における電流密度の上昇値から、 CO_3^{2-} の関与する反応は CO_3^{2-} の増加に伴い、電流密度が大きく上昇するはずである。しかしながら Fig. 3 において電解進行に伴う反応 A の電流値は、 $Q/Q_0 = 0\%$ からは僅かに増加が確認できるものの、それ以降ではあまり増加はなかった。本研究における実験条件では CO_3^{2-} の浴への溶解が少ないことも考えられる。

が、炭素を生成させる副反応としては、 CO_3^{2-} は式(11)に従って電解により還元される量はわずかであり、式(10)に示すように、主にカルシウムにより熱化学的に還元されることが示唆された。

3.2 アノード反応

所定の電流量を印加した後に、Fig. 2(b)に示した配線方法でカソード方向の測定を行い、そののち直ちに Fig. 2(c)の配線に切り替えてアノード方向の測定を行った。Fig. 7はこのような手順で測定した CV のアノード側の測定結果である。カソード方向への測定の際と同様に、温度は 1173 K、 $Q/Q_0 = 0\%$, 50% , 100% , 200% の測定はそれぞれ電解前および電解開始から 2.8 ks, 8.5 ks, 21.9 ks 後に CV を測定した。

このとき、Fig. 7で E から H に示すように 4つの反応が存在した。ただしいずれも明白なピークにはなっておらず単調増加となっており、逆方向に掃引したときのカソード電流は確認されなかった。これは電極から離脱する気体発生反応に特有の CV であり、E から H はすべて気体発生反応であると考えられる。このうち、H は溶媒の CaCl_2 の分解に伴う塩素発生としてすでに知られている²²⁾。また Fig. 7の $Q/Q_0 = 0\%$ の CV では、アノード方向への掃引中には E と H のピークしか確認できず、反転して掃引している際に F と G の間の電位において電流上昇が確認された。これは他の Q/Q_0 においては確認できないため、電解開始前に存在していた不純物が関与していると考えられる。従来報告している OS 法の

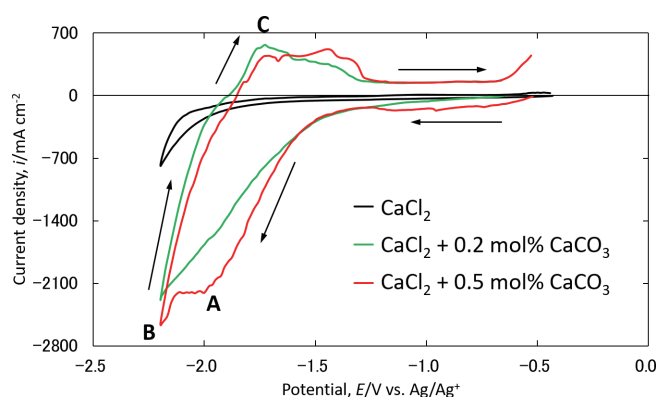


Fig. 6 Cyclic voltammogram of cathode at various concentration of CaCO_3 in CaCl_2 .

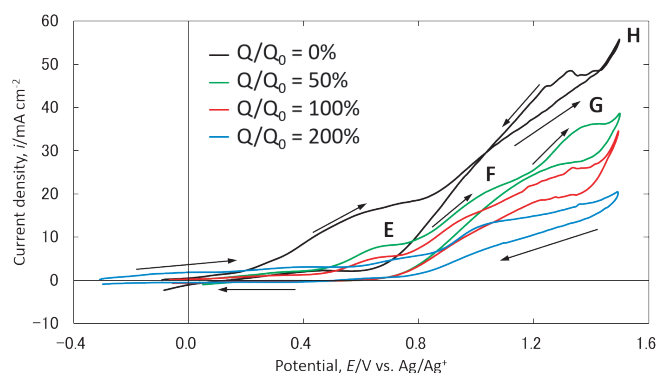


Fig. 7 Cyclic voltammogram of anode at various steps of electrolysis.

理想的な反応では、アノード付近での反応は、式(3)に示した一酸化炭素発生もしくは式(4)に示した二酸化炭素発生の2つのみであり、今回の実験結果である塩素発生を除いた3つの反応 E, F, G の存在と合致しない。そこでそれぞれの電位で生じている反応をさらに詳細に調査するため、所定の電位で定電位電解を行い、定電位電解時の排出ガスを調査した。その結果を Fig. 8 に示す。これより、+800 mV で定電位電解を行った際に発生した気体は CO のみであった。この +800 mV は反応 E のみが生じている電位であるため、Fig. 7の E は一酸化炭素発生のピークであることがわかる。また電位を +1200 mV に制御すると、Fig. 8 に示したように一酸化炭素に加えて二酸化炭素も生じた。この +1200 mV は E および F が同時に生じている電位であり、Fig. 7の F は二酸化炭素発生のピークであることがわかる。走査速度や溶融塩の組成などにも大きく依存するが、一酸化炭素発生および二酸化炭素発生は電位にして約 0.2 V 程度の差があることがわかっている²³⁾。更に炉内を直接観察することで、実際に気泡の生成も確認した。このことから、E は式(3)に示した一酸化炭素発生、F は式(4)に示した二酸化炭素発生であることがわかった。また同様に式(8)も電気化学的な二酸化炭素発生であり、式(4)と同時に F で生じているものと考えられる。E および F の対極反応はカルシウム析出であり、E および F とカルシウム析出反応である B の電位差は酸化カルシウムから CO および CO_2 が発生する際の電位差と一致する必要がある。本研究における B と E, B と F の電位差は約 2.1 V, 約 2.4 V であった。Gao ら²²⁾は、1123 K における酸化カルシウムからの、Ca と CO 発生および Ca と CO_2 発生に対応する分解電圧はそれぞれ 2.2 V および 2.3 V と報告している。これより本論文で示した結果は、ほかの研究^{22,24)}ともよく一致する結果であり、参照電極の安定性および測定された反応の同定についての正確性を示すものである。

F の反応で発生した二酸化炭素の一部は炭素電極の表面に長時間張り付いた形となることから、二酸化炭素は溶融塩中の酸化物イオンと反応し、式(9)に従い比較的容易に炭酸イオンを形成する。Fig. 7の E では、炭素電極上で一酸化炭素ガス気泡が発生し離脱する。Fig. 7の F では炭素電極上で二酸化炭素ガス気泡が発生し離脱するとともに、炭酸イオンとして溶出するメカニズムを示した。一方、Fig. 7の G での反

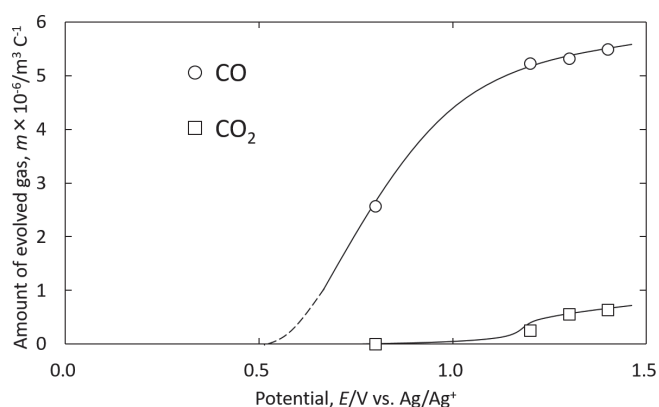


Fig. 8 Amount of evolved gas per coulomb during constant potential electrolysis of anode.

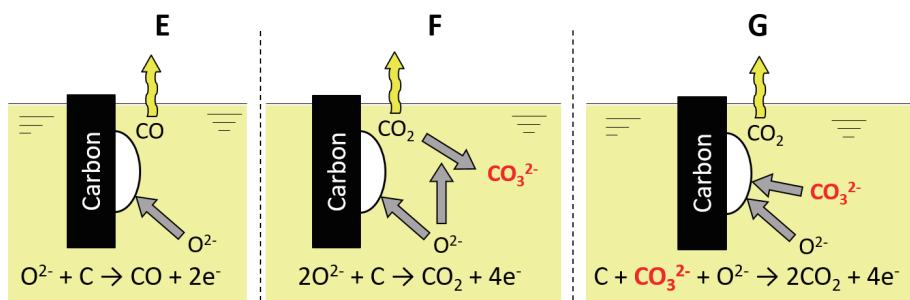
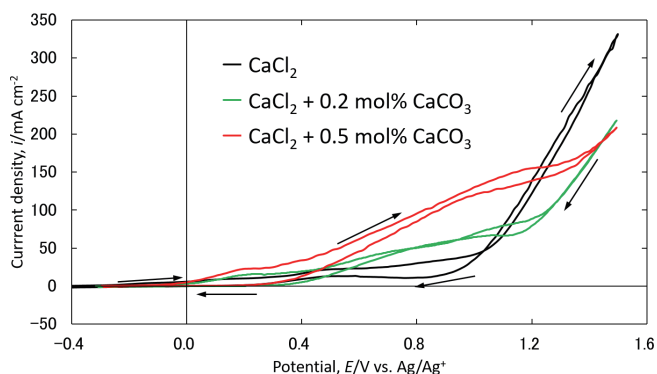


Fig. 9 Schematic image of three steps of anodic reactions.

Fig. 10 Cyclic voltammogram of anode at various concentration of CaCO₃ in CaCl₂.

応は式(16)に示すように、Fで生成した炭酸イオンが浴中の酸化物イオンおよび電極材料である炭素と反応して二酸化炭素を形成する反応であると考えられる。



以上の反応を模式的に表したものをFig. 9に示す。

また、電解還元の進行度合いを示すパラメータである Q/Q_0 で 50%, 100%, 200% の 3 段階での CV を Fig. 7 において比較すると、E, F, G の 3 つの電流値、すなわち反応量は Q/Q_0 の増加、つまり電解進行に伴い減少している。これは電解が進行したことによる、還元材料由来の酸化物イオンがアノードでの反応によって浴中から減少したためである。また反応の各段階における CV 曲線の電流値の減少量は、E および F の反応ピークではわずかであるのに対し G は大幅に減少している。これは、TiO₂ 電解還元の進行によって、溶融塩中に供給される酸化物イオンが減少するためである。酸化物イオンが減少すると CV 測定時の CO₂ 発生である F の反応量が減少するために、副生成物として生成する CO₃²⁻ イオンもまた減少するため、炭酸イオンの生成量も減少する。つまり G の反応の出発物質が減少していることが、G の反応ピークが大きく減少した原因である。

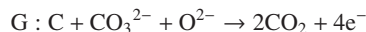
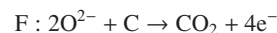
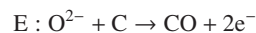
また G の反応を調査するため、溶融 CaCl₂, CaCl₂+0.2 mol% CaCO₃, CaCl₂+0.5 mol% CaCO₃ のアノード方向への CV 測定結果を Fig. 10 に示す。これは Fig. 6 と同じ実験において測定したものである。Fig. 10 より、CaCO₃ 添加量に伴い +1.2 V 付近の電流値が上昇していることがわかる。つまりこのピークは CaCO₃ に関連した反応であり、式(16)に示した G の反応を裏付けるものである。

4. 結 論

本研究では OS 法を用いた酸化チタン溶融塩電解還元において電解進行時における浴の性質の変化を、CV 測定を行うことで、電解還元の電流効率を低減する副反応の調査を試みた。その結果得られた知見を以下にまとめる。

(1) 酸化チタン溶融塩電解還元後に浴表面に生成する非晶質炭素は、炭酸イオンの電気化学的な電解還元によるものではなく、主としてカルシウムで熱化学的に還元されることにより生じる。

(2) アノード側での塩素発生を除く気体発生反応は、以下の 3 種類が存在する。



以上本研究で得られた知見は塩化カルシウム浴を用い、炭素をアノードに用いた酸化物電解還元に通ずる結果と考えられることから、酸化チタン還元のみならず他の酸化物の還元や二酸化炭素ガス分解など、広い範囲に適用されることを期待している。

走査型電子顕微鏡の操作は八島悠太氏の助力を得た。本研究の一部は科学研究費補助金 17H034340, 18K14036 および日本鉱業振興会研究助成の援助を受けた。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) I. Inagaki, T. Takechi, Y. Shirai and N. Ariyasu: Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report **396** (2013) 23-28.
- 2) S. Nishikiori: Light Metal **55** (2005) 557-560.
- 3) T. Hanawa: Light Metal **55** (2005) 553-556.
- 4) H. Kusamichi, A. Moriya, T. Nishimura, T. Kusamichi, J. Iseki, A. Kanai and H. Kanayama (eds.): *Titanium Industry and its new Technology in Japan*, (AGNE Gijutsu Center, Tokyo, 1996).
- 5) G.Z. Chen, D.J. Fray and T.W. Farthing: Nature **407** (2000) 361-364.
- 6) K. Ono and R.O. Suzuki: JOM **54** (2002) 59-61.
- 7) R.O. Suzuki and S. Inoue: Metall. Mater. Trans. B **34** (2003) 277-285.
- 8) R.O. Suzuki, K. Ono and K. Teranuma: Metall. Mater. Trans. B **34** (2003) 287-295.
- 9) H. Noguchi, S. Natsui, T. Kikuchi and R.O. Suzuki: Electrochemistry **86** (2018) 82-87.
- 10) R.O. Suzuki, H. Noguchi, H. Hada, S. Natsui and T. Kikuchi: Mater. Trans. **58** (2017) 341-349.
- 11) R.O. Suzuki, H. Noguchi, Y. Haraguchi, S. Natsui and T. Kikuchi:

- ECS Trans. **86** (2018) 45–53.
- 12) M. Mohamedi, B. Børresen, G.M. Haaberg and R. Tunold: J. Electrochem. Soc. **146** (1999) 1472–1477.
- 13) V. Tomkute, A. Solheim and E. Olsen: Energy Fuels **27** (2013) 5373–5379.
- 14) M. Maeda and A. McLean: ISS Transactions **8** (1987) 23–27.
- 15) J. Hashizume, Y. Oka and R.O. Suzuki: Proceedings of 2008 Joint Symposium on Molten Salts (Kobe, Japan, 2008).
- 16) P.K. Tripathy, M. Gauthier and D.J. Fray: Metall. Mater. Trans B **38** (2007) 893–900.
- 17) K. Otake, H. Kinoshita, T. Kikuchi and R.O. Suzuki: Electrochim. Acta **100** (2013) 293–299.
- 18) F. Matsuura, T. Wakamatsu, S. Natsui, T. Kikuchi and R.O. Suzuki: ISIJ Int. **55** (2015) 404–408.
- 19) C. Schwandt, D.T.L. Alexander and D.J. Fray: Electrochim. Acta **54** (2009) 3819–3829.
- 20) R. Bhagat, D. Dye, S.L. Raghunathan, R.J. Talling, D. Inman, B.K. Jackson, K.K. Rao and R.J. Dashwood: Acta Mater. **58** (2010) 5057–5062.
- 21) K. Yasuda: *Textbook of 44th Molten Salt Workshop*, (Molten Salt Committee, The Electrochemical Society of Japan, Kyoto, 2014) pp. 17–63.
- 22) P. Gao, X. Jin, D. Wang, X. Hu and G.Z. Chen: J. Electroanalytical Chem. **579** (2005) 321–328.
- 23) A. Roine: *HSC Chemistry v. 6.12*, (Outotec Research Oy, Finland, 2006).
- 24) W. Xiao, X. Wang, H. Yin, H. Zhu, X. Mao and D. Wang: RSC Advances **2** (2012) 7588–7593.
- 25) K. Yasuda, T. Nohira, K. Amezawa, Y.H. Ogata and Y. Ito: J. Electrochem. Soc. **152** (2005) D69–D74.
- 26) W. Xiao, X. Jin, Y. Deng, D. Wang, X. Hu and G.Z. Chen: ChemPhys-Chem. **7** (2006) 1750–1758.
- 27) R.O. Suzuki, M. Ishikawa and K. Ono: J. Alloy. Compd. **306** (2000) 285–291.
- 28) K. Tatamoto, Y. Ono and R.O. Suzuki: J. Phys. Chem. Solids **66** (2005) 526–529.
- 29) L. Hu, Y. Song, J. Ge, J. Zhu and S. Jiao: J. Mater. Chem. A **3** (2015) 21211–21218.