

様式 I

博士學位論文調査報告書

論文題目

Electrodeposition of Titanium Metal from Fluoride-Chloride Mixed
Molten Salts Consisting of Single Cations

(単一カチオンで構成されるフッ化物-塩化物混合熔融塩
からの金属チタン電析)

申請者 法川 勇太郎 (ノリカワ ユウタロウ)

最終学歴 令和 2年 3月
京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻博士後期課程
研究指導認定見込

学識確認 平成 年 月 日 (論文博士のみ)

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
(主査) 教授 野平 俊之

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 萩原 理加

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 佐川 尚

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	法川 勇太郎
論文題目	Electrodeposition of Titanium Metal from Fluoride-Chloride Mixed Molten Salts Consisting of Single Cations (単一カチオンで構成されるフッ化物-塩化物混合熔融塩からの金属チタン電析)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、フッ化物-塩化物混合熔融塩からの金属チタン電析について検討した結果をまとめたものである。本論文では、カチオンとアニオンの影響を分離して検討することが可能な、単一のアルカリ金属カチオンのみから構成されるフッ化物-塩化物混合熔融塩を用い、アルカリ金属カチオンがチタン電析に与える影響について検討を行っている。また、平滑なチタン膜が得られる条件を明らかにするために、チタンイオン濃度、電流密度ならびに温度の3つのパラメーターが、電析膜の形態に与える影響についても検討を行っている。本論文は、全7章より成っている。</p> <p>第1章は序論であり、現在の金属チタンのプロセス上の問題点を踏まえ、チタンのより広範な利用を達成する方法の一つとして金属チタンの電気めっきに注目し、金属チタンの電析が可能な高温熔融塩を用いた電析法について、その特徴を述べている。また、電解質として選定した KF-KCl と LiF-LiCl について、塩の水洗性や融点の観点から各熔融塩の特徴について述べている。さらに、本研究の目的および各章の内容について述べている。</p> <p>第2章では、初期検討として、923 K の共晶 KF-KCl 熔融塩に 0.1 mol% の K_2TiF_6 と十分な量のスポンジチタンを添加し、Ti(III)イオンを生成させた浴中において、Ti(III)イオンの電気化学挙動の解析と金属チタンの電析を行った。サイクリックボルタンメトリーにおいては、Ti(III)イオンから金属チタンへの還元反応が 0.4 V (vs. K^+/K) 付近から、Ti(III)イオンから Ti(IV)イオンへの酸化反応が 1.5 V 付近から観測された。定電流電解により得られた電析物を XRD で分析した結果、$\{101\}$面に優先配向した金属チタンであった。また、EDX 分析により、電析物に付着した塩は水洗により完全に除去できていることが確認された。さらに、表面および断面 SEM 観察により、緻密かつ平滑な金属チタン膜が得られたことが確認された。</p> <p>第3章では、923 K の共晶 KF-KCl 熔融塩中において、Ti(III)イオンの電気化学的挙動をより詳細に解析した。Ti(III)イオンは、0.50 mol% の K_2TiF_6 と 0.33 mol% のスポンジチタンを添加して浴中で生成させた。矩形波ボルタンメトリーでは、卑な電位範囲において、0.33 V (vs. K^+/K) にピークを持つ還元波が得られた。半値幅からこの還元反応は3電子反応であることが分かり、Ti(III)イオンの金属チタンへの還元であると決定された。貴な電位範囲でのサイクリックボルタンメトリーからは、式量酸化還元電位が 1.82 V である可逆な酸化還元波が観測され、これが1電子反応、す</p>			

なわち Ti(III)イオンと Ti(IV)イオンの反応であることが分かった。また、式量酸化還元電位と浸漬電位との比較から、Ti(III)/Ti(IV)の濃度比が 4.6×10^6 と計算され、浴中のチタンイオンはほぼ Ti(III)イオンのみであることを確認した。

第 4 章では、923 K の KF-KCl-K₃TiF₆ 中において、Ni 基板上に密着性がよく、緻密かつ平滑な金属チタン膜が電析できる条件を決定した。具体的には、K₃TiF₆ 濃度 (0.28、0.70、1.43 mol%) とカソード電流密度 (25–150 mA cm⁻²) を変化させて電析を行った。電析に先立ち、サイクリックボルタンメトリーおよび ICP-AES 分析により K₃TiF₆ の溶解度が 1.48 mol% であることが明らかにした。電析チタンの表面および断面 SEM 観察により、K₃TiF₆ 濃度が 0.70 mol% の場合には電流密度 25–50 mA cm⁻²、K₃TiF₆ 濃度が 1.43 mol% の場合には電流密度 25–75 mA cm⁻² で、密着性がよく、緻密かつ平滑な金属チタン膜が得られることが分かった。また、得られた電析チタン膜は、人工海中でのリニアスイープボルタンメトリーにより、高い耐腐食性を有すること、クラックやボイドが存在しないことが確認された。

第 5 章では、アルカリ金属カチオンの違いが Ti(III)イオンの電気化学的挙動および金属チタン電析に与える影響を検討するために、第 2 章と第 3 章で用いた KF-KCl 熔融塩 (KF:KCl = 45:55 mol%, 923 K) と同じアニオン比でカチオンのみを K から Li に変更した、LiF-LiCl 熔融塩 (LiF:LiCl = 45:55 mol%, 923 K) を用いて検討を行った。第 3 章と同様に電気化学的挙動の解析を行った結果、1.2 V (vs. Li⁺/Li) 付近に Ti(III)/Ti(0) の酸化還元反応、2.78 V に Ti(IV)/Ti(III) の酸化還元反応が確認された。これらの電位を Cl₂/Cl⁻ 電位基準および F₂/F⁻ 電位基準の値として KF-KCl 系のそれらと比較すると、どちらの反応電位も LiF-LiCl 系の方が貴であることが分かった。熱力学的な考察から、チタンイオンは、フッ化物イオンによって配位された錯イオンを作ると考えられ、アルカリ金属カチオンが異なると配位子とチタンイオンとの相互作用の強さが変わり、電位が変わることが示唆された。また、電析によって得られた金属チタン膜は KF-KCl 中で得られたものと同様に、緻密かつ平滑であった。

第 6 章では、共晶 LiF-LiCl 中において、Ti(III)イオンの電気化学的挙動および電析チタンの形態に与える温度の影響について、浴温を 823 K、873 K、923 K、973 K と変化させて検討を行った。各温度での Ti(III)イオンの拡散係数をサイクリックボルタンメトリーによって求め、アレニウスプロットより活性化エネルギーを 33.3 kJ mol⁻¹ と見積もった。この活性化エネルギーは、熔融塩の粘度の温度依存性から算出した値と比較的近く、Ti(III)イオンの拡散は、熔融塩の粘度が支配的であることが示された。浴温を変化させた電析では、温度上昇とともにチタンの結晶粒が大きくなる様子が見られ、823 K において最も平滑なチタン膜が得られた。そこで、823 K において電析時の電気量を増やしたところ、膜厚が約 100 μm の平滑なチタン膜が得られた。

第 7 章では、総括として、本論文で得られた成果について要約している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、フッ化物-塩化物混合熔融塩からの金属チタン電析について検討した結果をまとめたものである。本論文では、カチオンとアニオンの影響を分離して検討することが可能な、単一のアルカリ金属カチオンのみから構成されるフッ化物-塩化物混合熔融塩を用い、アルカリ金属カチオンがチタン電析に与える影響について検討を行っている。また、平滑なチタン膜が得られる条件を明らかにするために、チタンイオン濃度、電流密度ならびに温度の 3 つのパラメーターが、電析膜の形態に与える影響についても検討している。得られた主な成果は次のとおりである。

1. 923 K の KF-KCl 熔融塩に K_2TiF_6 とスポンジチタンを添加した系において、Ti(III)イオンの電気化学挙動の解析を行い、Ti(IV)/Ti(III)および Ti(III)/Ti(0)の酸化還元電位を決定し、また、Ti(III)イオンの拡散係数を求めた。
2. 上記 1 と同じ熔融塩系において、Ti(III)イオン濃度と電流密度を変化させて電析を行い、緻密かつ平滑な金属チタン膜が得られる条件を明らかにした。
3. 923 K の LiF-LiCl 熔融塩に Li_2TiF_6 とスポンジチタンを添加した系において、Ti(III)イオンの電気化学的挙動の解析を行い、LiF-LiCl 中での Ti(IV)/Ti(III)および Ti(III)/Ti(0)の酸化還元電位は、KF-KCl 中と比べて、どちらも大きく貴にシフトすることを明らかにした。また、この電位の変化についてカチオンとアニオンの相互作用に着目した熱力学的な考察を行った。
4. 上記 3 と同じ熔融塩系において、温度を 823 K、873 K、923 K、973 K と変化させて金属チタンの電析を行い、より低温で電析を行うことにより、結晶粒の成長が抑えられ、より平滑な金属チタン膜が得られることを明らかにした。

本論文で得られた知見は、チタンめっきの実用化のために有用であり、産業的価値が高い。また、チタンイオンの電気化学的特性や、カチオンとアニオンの影響に関する知見は、熔融塩科学の分野において学術的に重要である。以上のように、本論文の成果は、エネルギー科学分野の基礎から応用にわたり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 2 年 2 月 14 日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降