

令和2年3月

学位論文要約

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–塩化物混合溶融塩からの金属チタン電析)

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
法川 勇太郎

第1章では、本研究の背景と目的を述べている。チタンは高い比強度や耐食性、耐熱性、生態親和性などの様々な優れた特性を持っており、現在では航空機や工業プラントをはじめ、メガネなどの民生品やインプラントなどの医療分野でも利用されている。また、チタンは地殻中の元素としては9番目に豊富であり、その量は銅やニッケルの約40倍にもなる。このようにチタンは、様々な分野での利用が期待できる金属であるが、鉄や銅などのコモンメタルのように一般に広く普及しているとは言い難く、レアメタルに分類されている。チタンの普及を妨げている一番の要因は、その価格の高さである。チタンの価格が高いのは、現行のチタンの製錬法であるクロール法の生産性が悪いことに加え、チタン金属や合金の加工性の悪さにより、加工が高コストであることが原因である。このような生産および加工プロセス上の問題を解決できれば、チタンはさらに幅広く普及することが期待される。

チタンの利用法の中には、耐食性や生態親和性など、チタンの持つ表面特性を利用したものも多い。そこで、チタンの普及を促進する方法の一つとして、加工性がよく、安価な基板上にチタンをめっきすることが考えられる。チタンめっきは、半導体分野で物理蒸着法を用いて一部実用化されているものの、成膜速度が遅いこと、装置の大型化が難しくコストが高いこと、さらには使用できる基板形状に制限があり、複雑な形状のものにめっきできないなどの問題があるため、一般には普及していない。本研究では、原理上、上記の問題を解決できる可能性のある電気めっき(電析)に注目した。

チタンの電析については、高温溶融塩を電解質に用いた方法がこれまでに報告されており、主にアルカリ金属フッ化物溶融塩(LiF–NaF–KF など)およびアルカリ金属塩化物溶融塩(LiCl–KCl など)が用いられてきた。フッ化物溶融塩を用いた場合に平滑なチタン膜が得られているものの、浴の腐食性が高く、電析物に付着した固化塩が除去しにくいという課題がある。また、塩化物溶融塩からは平滑なチタン膜を得るのが困難であることが知られている。さらに、より望ましい溶融塩系として、塩化物溶融塩にフッ化物塩を添加した浴を用いて、フッ化物イオンがチタン電析に与える影響に関して検討した報

告例がある。しかし、これまでのフッ化物-塩化物混合溶融塩の研究においては、フッ化物イオン添加の影響のみが検討されており、アルカリ金属カチオンの違いがチタン電析に与える影響について検討された例は無い。また、これまで研究されてきたフッ化物-塩化物混合溶融塩は、すべてがアルカリ金属カチオン混合系であり、カチオンとアニオンの影響を分離して検討することが難しかった。そこで本研究では、単一のアルカリ金属カチオンのみからなる、フッ化物-塩化物混合溶融塩を用いることで、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た。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た。本研究では、使用する単一カチオンフッ化物-塩化物混合溶融塩として、構成塩がともに水に溶けやすいことから電析物表面に付着した塩の後処理が容易である KF-KCl (共晶組成: $\text{KF:KCl} = 45:55 \text{ mol\%}$ 、融点: 878 K)と、共晶組成での融点が比較的低い LiF-LiCl (共晶組成: $\text{LiF:LiCl} = 30:70 \text{ mol\%}$ 、融点: 774 K)を選定した。

第2章では、初期検討として、 923 K の共晶 KF-KCl 溶融塩に 0.10 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 0.3 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されたことが確認された。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。

第3章では、 923 K の共晶 KF-KCl 溶融塩中において、 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、 $\text{Ti(III)}/\text{Ti(IV)}$ 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 $\text{KF-KCl-K}_3\text{TiF}_6$ 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、 K_3TiF_6 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 K_3TiF_6 の溶解度が 1.48 mol%であることを明らかにした。電析チタンの表面および断面 SEM 観察により、 K_3TiF_6 濃度が 0.70 mol% の場合には電流密度 $25\text{--}50 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 K_3TiF_6 濃度が 1.43 mol% の場合には電流密度 $25\text{--}75 \text{ mA cm}^{-2}$ 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、人工海水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 ~ 第 4 章で用いた KF-KCl 熔融塩 ($\text{KF}:\text{KCl} = 45:55 \text{ mol}\%$, 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 ($\text{LiF}:\text{LiCl} = 45:55 \text{ mol}\%$, 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、1.19 V (vs. Li^+/Li) に $\text{Ti(III)}/\text{Ti(0)}$ の酸化還元反応、2.78 V に $\text{Ti(IV)}/\text{Ti(III)}$ の酸化還元反応が確認された。これらの電位を Cl_2/Cl^- 電位基準および F_2/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により活性化エネルギーを求めたところ、 33.3 kJ mol^{-1} であった。この値は、熔融塩の粘度の温度依存性から算出した活性化エネルギーと比較的近く、 Ti(III) イオンの拡散は、熔融塩の粘度と強い相関が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 $100 \mu\text{m}$ の平滑なチタン膜が得られた。

第 7 章では、以上の結果をまとめており、次の結論を得た。本研究では、単一の金属カチオンからなるフッ化物-塩化物混合熔融塩 (KF-KCl 、 LiF-LiCl) を用い、カチオンの違いを含む各種条件が金属チタン電析に与える影響を調べた。本研究により、緻密かつ平滑な金属チタン膜を電析するための条件に加え、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など、基礎から応用に至るまで幅広い成果が得られた。これらの成果を基礎として、熔融塩中での電析によるチタンめっき技術の実用化が期待される。

以上