

© 1990 ISIJ

論 文

LiCl-KCl 共晶溶融塩中における Ti 電解の電極反応

久間 英典*・伊藤 公允*²・川上 正博*²

Electrode Reaction on the Electrolysis of Titanium in LiCl-KCl Eutectic Melt

Hidenori KUMA, Koin ITO and Masahiro KAWAKAMI

Synopsis :

Cathodic reduction of Ti ions and anodic oxidation of Cl ion were investigated in LiCl-KCl eutectic melt. The experiments were carried out under argon atmosphere at higher temperature than 500°C with addition of TiCl₃ and/or Ti chips. The results are summarised as follows.

Two waves on linear sweep voltammograms were observed when TiCl₃ was added to the melt. The first reduction wave appears at the potential near -0.6V, and is attributed to the step of Ti³⁺ → Ti²⁺. The second reduction wave appears at -1.1V corresponding to the step of Ti²⁺ → Ti⁰. Reduction rate of Ti²⁺ → Ti⁰ was proportional to concentration of Ti²⁺. The reduction potentials at which Ti³⁺ → Ti²⁺ and Ti²⁺ → Ti⁰ reductions take place are in good agreement with the theoretical ones calculated from the thermodynamic data. The oxidation of Cl⁻ → Cl⁰ takes place at +1.0V which corresponds well to the theoretical oxidation potential. Electrodeposit at -1.2V in the melt containing Ti²⁺ was found to be titanium metal, by EPMA analysis.

Key words : molten salt ; titanium ; electrodeposit ; reduction potential ; oxidation potential.

1. 緒 言

チタンは比強度および耐食性に優れた金属であり、その特性を生かし構造材として航空機産業、耐食材として化学装置、海水淡水化装置、発電用復水器に用いられている。しかしながら、チタンは高価であるため生産コストの低減やプロセスの単純化の観点から、従来法に代わる新しい製造法の研究開発が進められている。その一つに溶融塩電解法がある。溶融塩電解法の特徴は、特にアルカリあるいはアルカリ土類のハロゲン化物を電解浴として使用すると、アルカリとアルカリ土類金属の析出電位がチタンのそれより卑であることに加えて、浴の電気伝導性が良いことである。

溶融塩中におけるチタン電解の研究は数多く報告されており、アルカリあるいはアルカリ土類の塩化物が用いられている。BOCKRIS ら¹⁾ および DEAN ら²⁾ はチタンの析出は、アルカリ金属イオンが還元された後 2 次の反応として生じると報告している。NARDIN ら³⁾、QUEMPEL ら⁴⁾

はチタンの還元挙動をカソード分極により、Ti⁴⁺ → Ti³⁺ → Ti²⁺ → Ti⁰ と段階的に進行させ、それぞれの反応電位を求めている。一方、溶融塩電解法によるチタンめっきも研究されており⁵⁾⁶⁾、COBEL ら⁷⁾ は最近パイロットプラントで、高純度の金属チタンが得られたと報告している。しかしながら、溶融塩中におけるチタンの還元反応電位は各研究者により異なっており、チタンの還元メカニズムは必ずしも明らかにされていない。

そこで本研究は、電解浴として低融点の LiCl-KCl 共晶溶融塩 (M_p 352°C) を用い、TiCl₃ および Ti 金属箔片を添加し Ti イオンの還元反応が生じるカソードの電極反応機構および Cl イオンの酸化反応が生じるアノードの電極反応機構を明らかにすることを目的とした。

2. 実 験 方 法

2.1 実験装置

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。電解セルは電気

平成元年 9 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 2 月 13 日受付 (Received Feb. 13, 1990)

* 豊橋技術科学大学 (現: 日本ステンレス(株)筑波研究室) (Toyohashi University of Technology, Now Tsukuba Laboratory, Nippon Stainless Steel Co., Ltd., 2-1-6 Sengen Tsukuba 305)

*2 豊橋技術科学大学 工博 (Toyohashi University of Technology)

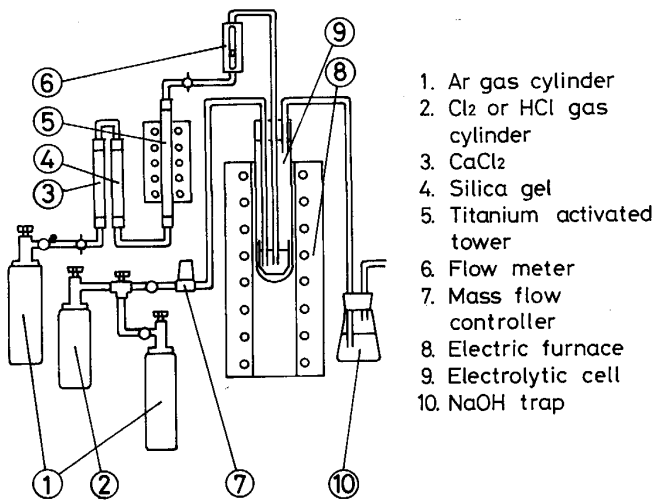


Fig. 1. Experimental apparatus.

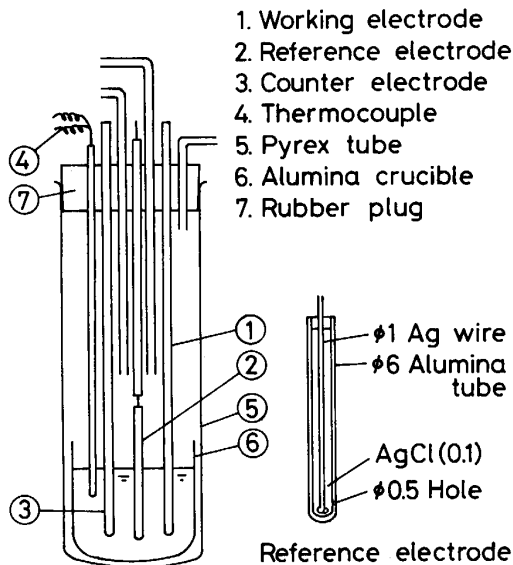


Fig. 2. Electrolytic cell.

炉内の中央におさめ、Ar 雰囲気下所定の温度に保持した。高純度 Ar ガス (99.999% 以上) は 800°C 以上に加熱したスポンジ Ti 塔を通過させ、微量の酸素を除去後セル内へ供給した。HCl および Cl₂ ガスはマスフローコントローラーで流量を調整し、排ガスは NaOH 水溶液でトラップした。ガスラインはステンレス鋼管、ガラス管、およびシリコンゴム管を用いた。

2.2 電解セルおよび電解浴

電解セルおよび照合電極を Fig. 2 に示す。照合電極は高温の熔融塩に適し、安定した電位を示す Ag/AgCl (0.1 mol) 電極を用いた。試料極は $\phi 5$ mm の Ni 棒を用い、エメリー紙で #1000 まで湿式研磨し脱脂、洗浄後供試した。対極は $\phi 11$ mm および $\phi 4$ mm の黒鉛丸

棒を脱脂、洗浄後用いた。電解セルは、パイレックスガラス管の底にるつぼをおさめ、管の上部はバイトンゴム栓で密閉した。るつぼは高純度アルミナ製であり、電解浴のバブリングは $\phi 6$ mm の高純度アルミナ管を用いた。各電極はるつぼに接触しないように電解浴に浸漬させた。

本実験に用いる電解浴は LiCl-KCl 共晶塩であり、特に LiCl は著しい吸湿性を示すため取扱いには十分注意し、浴中の残留水分は極力除去する必要がある。本実験では、浴の前処理として不純物を除去するために Ar ガス、HCl ガス、Cl₂ ガスを用い、電解浴が大気に直接触れない状態で取り扱った。浴の精製は次の順序で行った。

(1) Ar ガス雰囲気グローブボックス中で LiCl, KCl 特級試薬を LiCl 59 mol%, KCl 41 mol% に混合しるつぼに移す。

(2) るつぼを電解セルにおさめ Ar 雰囲気下 200°C 以上で 24 h 以上保ち十分乾燥させる。

(3) Ar 雰囲気下 500°C 以上で混合試薬を熔融させる。

(4) 熔融後 2 h 以上 HCl ガスあるいは Cl₂ ガスバブリングを行う。

(5) さらに 3 h 以上 Ar ガスバブリングを行う。

2.3 測定方法および実験条件

試料極の電極挙動解析は電位走査による電流-電位曲線と、定電位保持による電着物の分析から行った。電位走査は関数発生器でポテンショスタットの電位を走査させ、そのときの電流-電位曲線を X-Y レコーダーで記録した。試料極の電着物は Ar 雰囲気下の電解セル上部で室温まで冷却させた後、取り出し SEM および EPMA で観察、分析した。実験温度は主に 500°C であり 600°C, 700°C についても行った。電位の掃引速度は主に 0.0017 V/s であり 0.005 V/s, 0.017 V/s, 0.05 V/s についても行った。電解浴の Ti 濃度は TiCl₃ 試薬および Ti 金属箔片の添加量で調整した。Ti 金属箔片は 20 μ m の箔を 1 片が 2 mm 以下の四角形に切断し、アセトンで超音波洗浄後添加した。

3. 実験結果

3.1 残余電流の測定

Fig. 3 は Ti イオンを含まない電解浴のカソード分極曲線であり、浴中の不純物を除去するために HCl と Cl₂ のバブリングを比較したものである。カソードは Ni 電極、アノードは黒鉛電極である。自然浸漬電位は両者とも電解浴に浸漬後 30 s~1 min 程度で安定した電

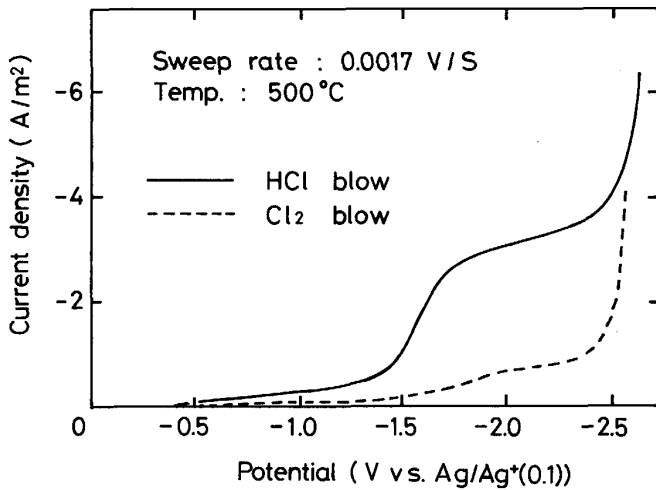


Fig. 3. Effect of purification on cathodic polarization curves in LiCl-KCl eutectic melt.

位を示し、 -0.4 V 付近である。自然浸漬電位が安定した後カソード分極させると、HCl バブリングしたものは -1.4 V と -2.5 V 付近で電流密度の立ち上がりが認められる。 -1.4 V 付近からの電流密度の立ち上がりは、残留している H_2O 、 O_2 等の不純物が電極反応に参与しているためと考えられる。一方 Cl_2 バブリングしたものは -1.4 V 付近からの立ち上がりが小さく、浴中の不純物の除去により効果的であることが確認された。なお電位が -1.4 V での残余電流は HCl バブリング浴で $4\sim 6\text{ A/m}^2$ 、 Cl_2 バブリング浴で 1.5 A/m^2 であった。電位が -2.5 V 付近からの電流密度の立ち上がりは(1)式に示すように Li の析出によるものと考えられる。



3.2 Ti^{3+} 添加浴のカソード分極

電解浴に TiCl_3 を添加し Ti^{3+} を含む浴のカソード分極曲線を Fig. 4 に示す。また、Fig. 5 は Fig. 4 の一部を拡大したものである。グラフ中の破線は Ti イオン無添加浴の結果であり、浴中に Ti イオンが存在すると電流密度は大幅に増加している。これは Ti^{3+} の還元反応が生じているためである。自然浸漬電位は $-0.2\sim -0.3\text{ V}$ を示し、 -0.6 V と -1.1 V 付近の 2 箇所電流密度の立ち上がりが認められた。前者は(2)式の反応、後者は(3)式の反応が生じていると考えられる。



また温度の上昇により電流密度は全体的に増加しているが、電流密度の立ち上がる電位に変化は見られなかった。

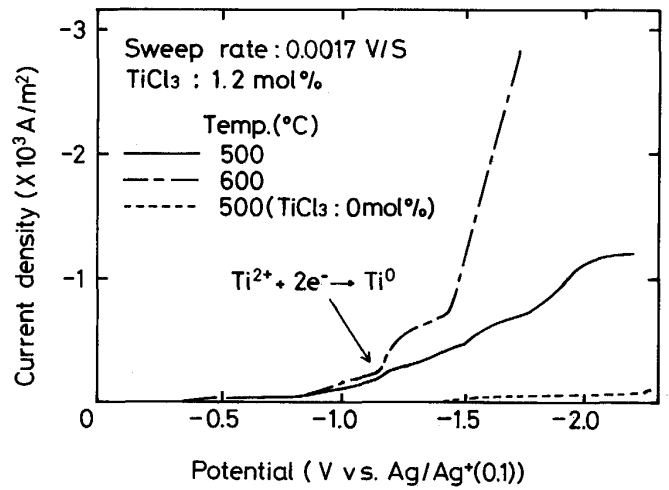


Fig. 4. Cathodic polarization curves of Ni in LiCl-KCl eutectic melt containing Ti^{3+} .

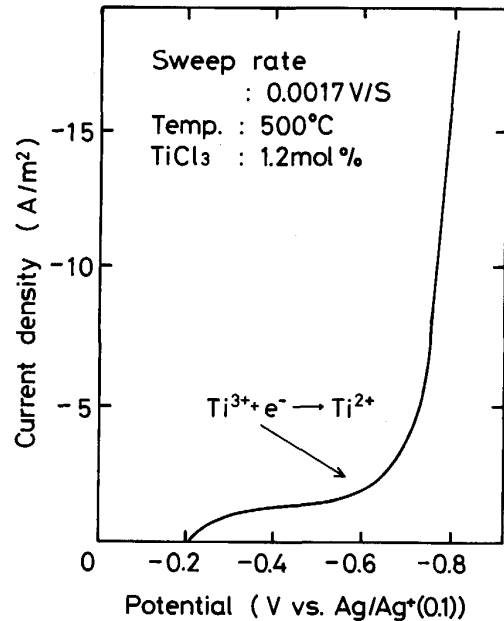


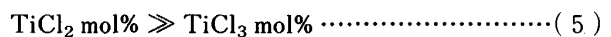
Fig. 5. Magnification of Fig. 4 near -0.6 V .

3.3 Ti^{2+} 添加浴のカソード分極

浴中に Ti^{2+} を存在させるために TiCl_3 と Ti 金属箔片を同時添加した。(4)式の反応平衡が成り立つと仮定し、浴中の Ti^{2+} イオン濃度を標準自由エネルギー変化 $\Delta G^{0(15)}$ から求めた平衡定数 K より推定した。



各物質の活量にモル分率を適用すると、 500°C において $K = 14400$ であるため、 TiCl_2 と TiCl_3 の濃度の関係は



となり、浴中の Ti イオンはほとんどが Ti^{2+} と推定さ

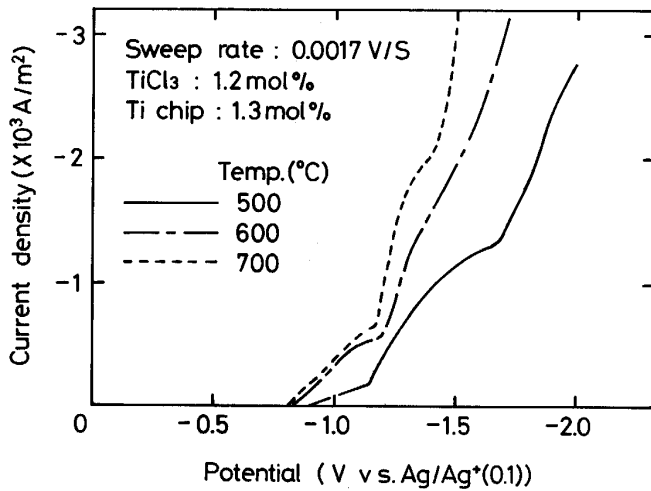


Fig. 6. Cathodic polarization curves of Ni in LiCl-KCl eutectic melt containing Ti^{2+} .

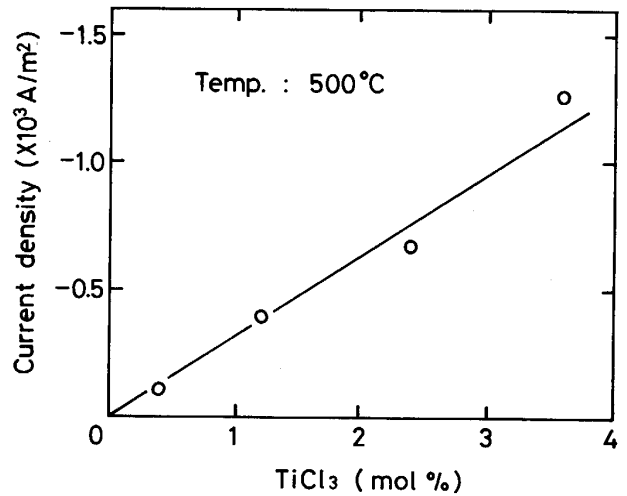


Fig. 8. Effect of Ti^{2+} concentration on current density in LiCl-KCl eutectic melt at $-1.2V$.

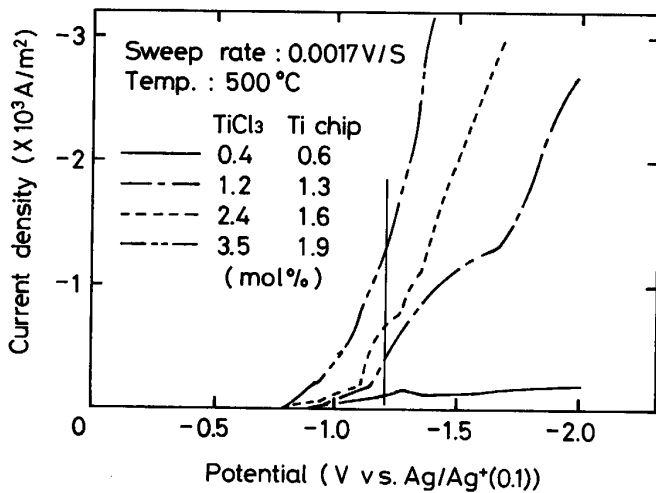


Fig. 7. Effect of Ti^{2+} concentration on cathodic polarization curves in LiCl-KCl eutectic melt.

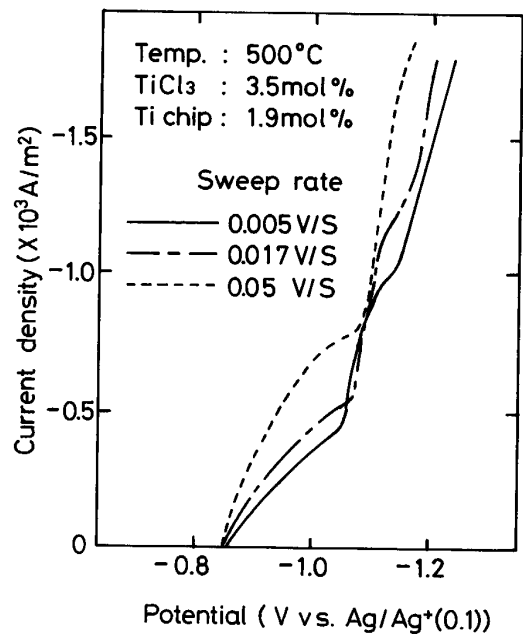


Fig. 9. Effect of sweep rate on cathodic polarization curves in LiCl-KCl eutectic melt containing Ti^{2+} .

れる。Fig. 6 は $TiCl_3$ と Ti 金属箔片を同時添加し、 Ti^{2+} を含む浴のカソード分極曲線である。自然浸漬電位は $-0.8 \sim -0.9 V$ を示し、 Ti^{3+} を含む浴と比較すると $0.6 V$ ほど卑側へ移行している。電位が $-1.1 V$ 付近から、明らかに電流密度の立ち上がりが見られた。これは Ti^{3+} を含む浴の結果と同様に、(3)式で示すような Ti^{2+} から Ti^0 への還元反応が生じていると考えられる。また、 $500 \sim 700^\circ C$ においては温度の上昇とともに電流密度は増加しているが、電流密度の立ち上がる電位に変化は見られなかった。

3.4 Ti イオン濃度の影響

Ti^{2+} の濃度を変えたときのカソード分極曲線の結果を Fig. 7 に示す。 Ti^{2+} 濃度の増加とともに電流密度は

増加しており、電流密度の立ち上がる電位は貴側へ移行している。Fig. 7 で(3)式の $Ti^{2+} \rightarrow Ti^0$ の反応が進行していると考えられる $-1.2 V$ での、電流密度と Ti^{2+} イオン濃度の関係をプロットしたのが Fig. 8 である。両者の間には明らかに比例関係が認められた。

3.5 掃引速度の影響

Ti^{2+} を含む電解浴においてカソード分極の掃引速度を変えたときの結果を Fig. 9 に示す。掃引速度の増加とともに、電流密度の増加が見られる。また $Ti^{2+} \rightarrow Ti^0$

の反応による電流密度の立ち上がる電位はわずかながら卑側へ移行している。

3.6 カソード析出物の酸化反応

カソード析出物の酸化反応は、カソード分極させた後逆掃引を行い酸化反応によるアノード電流密度を測定する往復分極曲線から推察した。Fig. 10 は Ti^{2+} を含む電解浴の往復分極曲線である。測定方法は自然浸漬電位から $-2.0V$ までカソード分極後直ちに逆掃引させ、そのときのカソードおよびアノード電流値を記録したものである。この析出物の酸化反応は次式に示すように(3)式の逆反応と考えられる。

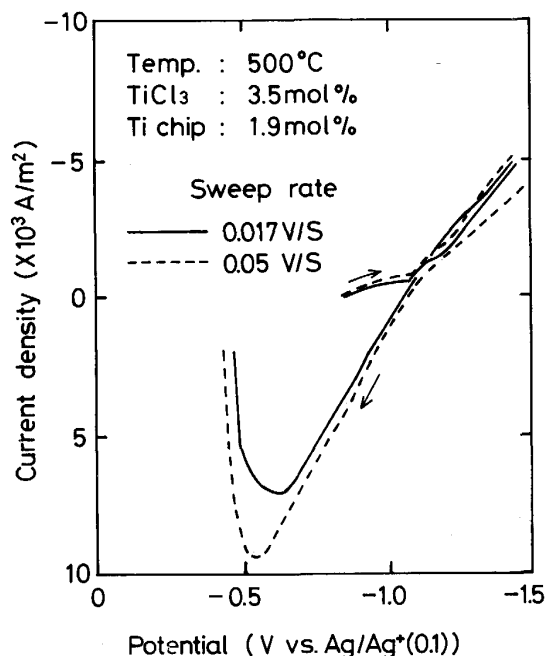
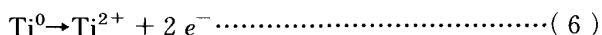
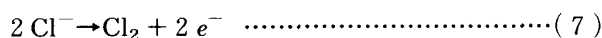


Fig. 10. Cyclic polarization curves of Ni in LiCl-KCl eutectic melt containing Ti^{2+} .

Fig. 10 から得られたアノード電流密度はいずれも $-1.1V$ 付近から直線的に立ち上がっており、カソード電流密度の立ち上がる電位と一致している。これから $Ti^{2+} \rightarrow Ti^0$ の反応は可逆反応と推定される。

3.7 Ti還元反応時の黒鉛アノード上の反応

Ti還元反応時の黒鉛アノード上の反応はアノード分極曲線より推定した。Fig. 11 は Ti^{3+} を含む電解浴において、アノードに黒鉛、カソードにNiを使用したときのアノード分極曲線である。自然浸漬電位は $+0.2V$ 前後であり、 $+1.0V$ 付近から電流密度の立ち上がりが見られる。このアノード反応は(7)式に示すように浴中に存在するClイオンの酸化反応と推定される。



またカソード分極曲線の結果と同様に温度の上昇とともに電流密度は増加している。

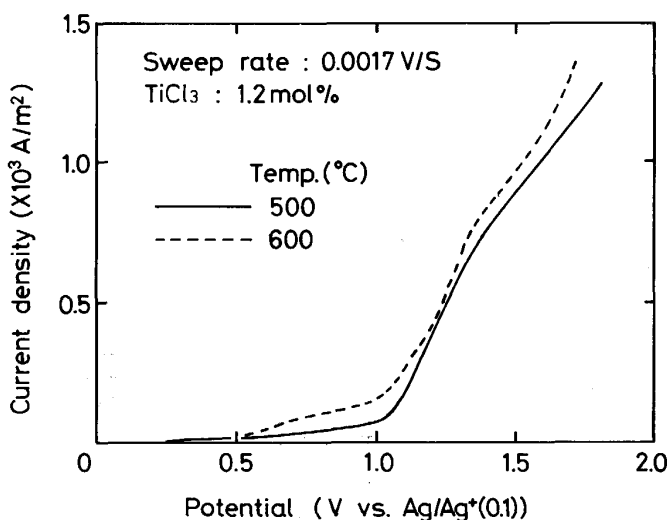


Fig. 11. Anodic polarization curves of C in LiCl-KCl eutectic containing Ti^{3+} .

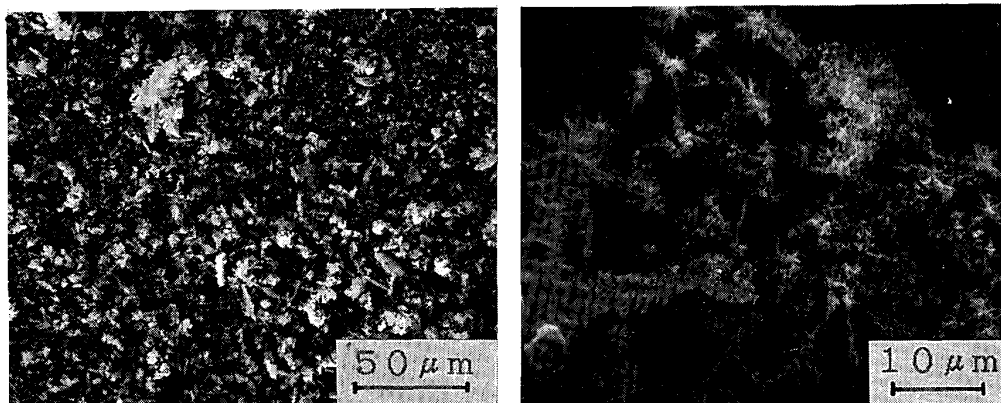


Photo. 1. Scanning electron micrographs of electrodeposited titanium at constant potential $-1.2V$ (vs. $Ag/Ag+(0.1)$).

3.8 定電位電解

Ti²⁺ を含む電解浴において、-1.2 V に 1 h 定電位保持したとき得られた電着物の SEM による表面観察結果を Photo. 1 に示す。電着物は分析の結果、金属 Ti であることを確認したが黒色粉末状で剝離しやすく、表面写真から針状に析出しているのが観察された。また定電位保持しているとき電流密度は上下に変動しているため電着物の析出、剝離がくり返し生じているものと考えられる。

4. 考 察

4.1 電解浴の精製

LiCl-KCl 電解浴は残留水分の分解生成物である H⁺ や O₂ 等が存在すると、Ti イオンの還元反応に悪影響を及ぼすことが考えられる。LAITINEN ら⁸⁾ および沼田ら⁹⁾ は水分を除くため、室温で乾燥した混合試薬を 200~300°C で 8~12 h 真空中に保ち、HCl と Ar ガスバブリングを施している。この方法は塩化物電解浴において一般によく用いられている。一方、MARICLE ら¹⁰⁾ は試薬を直接溶解し、Cl₂ ガスバブリングを行うことによって真空乾燥の必要がなく精製できると報告している。

本研究では HCl および Cl₂ ガスを用いた分極曲線から得られる残余電流値から、浴の精製効果を比較検討した。Fig. 3 に示すように HCl と Ar ガスバブリングしたときの残余電流値は、-1.4 V で 4~6 A/m² であり、LAITINEN らおよび沼田らの値に近い値が得られた。なお、このとき HCl を用いず Ar ガスバブリングのみの残余電流値も前記の値と違いが見られず、HCl ガスバブリングの有用性は見いだせなかった。HCl ガスをバブリングすると HCl の解離による H⁺ を存在させることになり、その後の Ar では H⁺ を十分除去できないものと推察される。また、Cl₂ ガスバブリングを行うと Fig. 3 に示すように残余電流値は -1.4 V で 1.5 A/m² となり大幅に低下し、浴の精製効果が優れていることが判明した。さらに Cl₂ ガスバブリングを 2 h 行うと、試薬の予備乾燥を省略しても残余電流値に変化は見られなかった。

4.2 理論電位と実験結果との比較

本実験の分極曲線から得られた各電極反応の電位と理論電位との比較を行った。理論電位は、各電極反応と照合極の全電池反応を考慮しそのときの Cl₂ ポテンシャルの差から求めた。

4.2.1 Li⁺ の理論還元電位

(1) 式の Li⁺ の還元電位は次の (8), (9) 式から求める。



(8), (9) 式の平衡状態における標準自由エネルギー変化 $\Delta G^{0(15)}$ と各物質の活量 a の関係は任意の温度 T においてそれぞれ(10), (11)式で表せる。

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_{\text{LiCl}}}{a_{\text{Li}} P_{\text{Cl}_2}^{1/2}} \dots\dots\dots (10)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} P_{\text{Cl}_2}^{1/2}} \dots\dots\dots (11)$$

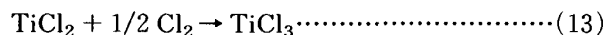
ここで R : 気体定数 8.3144 J/mol K, 各物質の活量はモル分率を適用し, $a_{\text{LiCl}} = 0.59$, $a_{\text{Li}} = 1$, $a_{\text{AgCl}} = 0.1$, $a_{\text{Ag}} = 1$ から(10), (11)式の P_{Cl_2} を計算し、次式に代入すると理論還元電位 E が求められる。

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{Cl}_2} \text{((10)式)}}{P_{\text{Cl}_2} \text{((11)式)}} \dots\dots\dots (12)$$

ここで F : ファラデー定数 96485 C mol⁻¹
(12)式から 500°C における Li⁺ の理論還元電位は -2.56 V である。実験値は -2.5 V 付近であり、理論値とよく一致している。

4.2.2 Ti³⁺ から Ti²⁺ への理論還元電位

(2) 式の Ti³⁺ から Ti²⁺ への理論還元電位は(9)式と次式から求める。



TiCl₂ の活量は不明であるため、(13)式の $\Delta G^{0(15)}$ より $a_{\text{TiCl}_3}/a_{\text{TiCl}_2} = 1$ と仮定し P_{Cl_2} を計算すると、500°C における理論還元電位は -0.62 V となる。実験値の還元電位は -0.6 V 付近であり理論還元電位に近い値を示した。

4.2.3 Ti²⁺ から Ti⁰ への理論還元電位

Ti²⁺ から Ti⁰ への理論還元電位は(9)式と次式から求める。



(14)式の $\Delta G^{0(15)}$ から同様に計算すると、TiCl₂ のモル分率が 1 mol% で 500°C における理論還元電位は -1.10 V となり実験値と一致した。

4.2.4 Cl⁻ の理論酸化電位

(7)式に示す Cl⁻ の理論酸化電位は、(12)式において P_{Cl_2} ((10)式)の代わりに $P_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm}$ を代入すれば求められる。この結果、理論酸化電位 $E = +1.07 \text{ V}$ となる。実測値は +1.0 V 付近であり理論値とよく一致した。

4.3 Ti²⁺ の電極反応

Ti²⁺ → Ti⁰ の反応速度は Fig. 8 の Ti 濃度と電流密度の比例関係から、Ti²⁺ 濃度に比例するものと思われる。Fig. 7 において Ti²⁺ → Ti⁰ の理論電位は電解浴中の Ti

イオンがほぼ2価であるとして求めると Ti 濃度の低い方からそれぞれ -1.11 , -1.08 , -1.05 , -1.04 V となり, 実験結果も Ti 濃度の増加とともに電位が貴側に移行しており理論値の傾向を示している. 同様に Fig. 6 の 500 , 600 , 700°C における $\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^0$ の理論電位はそれぞれ -1.08 V, -1.02 V, -0.98 V と温度の上昇とともに貴側に移行するが, 本実験において上記の結果は得られず, 500 , 600 , 700°C の電流密度の立ち上がりはほぼ同じ電位を示した. 往復分極曲線よりカソード電流とアノード電流の立ち上がる電位は両者とも -1.1 V 付近であり, $\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^0$ の電極反応は可逆反応であることを示している.

4.4 他の研究者との比較

本実験条件に近い他の研究者の報告を Table 1 に示す. (E) を除くその他の実験条件は, 本研究とほぼ同じである. 測定に用いた電位の基準となる照合極もすべて Ag/AgCl (0.1) であるため, 反応電位をそのまま比較, 検討した. その結果, Ti 還元反応電位の実測値から二つのグループに分けられた. 一つは本研究と (C) の NARDIN らの結果である. (C) の実験温度が 455°C であることを考慮すると, $\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^0$ の電位 -1.15 V は本研究結果と一致する. さらに (C) は実験結果が理論還元電位と一致することを述べている. また FERRY ら¹¹⁾も Cl^-/Cl_2 基準ながら $\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^0$ の電位はほぼ同様な値である.

一方, (A)¹²⁾, (B), (D)¹³⁾ は $\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^0$ の電位が $-1.4 \sim -1.5$ V となっており, 前者と測定結果に違いが見られた. これらの著者は電流の立ち上がる電位を卑側から考えて, Li^+ の還元次にくるのは Ti^{2+} の還元と判断したと考えられる. さらに -1.1 V 付近の立

Table 1. The reduction potential of other works.

	Melt	Electrode	Sweep rate	Reduction potential
(A) ¹²⁾	LiCl-KCl (TiCl_4)	WE: Pt CE: C RE: Ag/AgCl (0.1)	?	$\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ -0.9 V $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ -1.0 V $\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^0$ -1.5 V
(B) ⁴⁾	LiCl-KCl (TiCl_4)	WE: C CE: C RE: Ag/AgCl (0.1)	60 mV/min	$\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ $+0.4$ V $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ -0.6 V $\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^0$ -1.4 V
(C) ³⁾	BaCl_2 - LiCl-KCl (TiCl_4)	WE: Ni CE: C RE: Ag/AgCl (0.1)	100~ 200 mV/min	$\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ -0.0 V $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ -0.5 V $\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^0$ -1.15 V
(D) ¹³⁾	LiCl-KCl (TiCl_3)	WE: Pt CE: Pt RE: Ag/AgCl (0.1)	50 mV/min	$\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ -1.2 V $\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^0$ -1.5 V
(E) ¹⁴⁾	KCl-NaCl (K_2TiF_6)	WE: Pt CE: Pt RE: Ag/AgCl (0.1)	60 mV/min	$\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ -0.4 V $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ -0.8 V $\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^0$ -1.4 V

ち上がりは不純物の還元反応と考えている. (D) の沼田らは -1.5 V に定電位電解後, Ti 金属が電着したことを確認しているが, 本研究では -1.2 V で Ti 金属が得られた. なお本実験においても, $-1.1 \sim -2.5$ V の範囲に電流のさらに立ち上がる電位が見られるが, それが多様な反応に起因するかは現時点では不明である. (E) の沖ら¹⁴⁾は塩化物浴に K_2TiF_6 を添加しており, アニオンとして F^- が存在するため Cl_2 ポテンシャルの差から求める電位の理論計算ができず, 電位を直接比較, 検討することができなかった. (B) の QUEMPEL らは -1.2 V 付近の電流密度の立ち上がりは何らかの酸塩化物が還元されるためと報告しており, 一方, (C) は -0.8 V 付近からの電流密度のゆるやかな立ち上がりは, 複合物の還元反応と推定している. 本実験においても, -0.9 V 付近から電流密度はゆるやかな上昇傾向を示し, -1.1 V で立ち上がった後さらに -1.5 V 前後で再度の立ち上がりが見られる. このことは $\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^0$ 以外の何らかの反応がカソードの電極反応に関与していると考えられる. 従って Ti 3 価あるいは 2 価のある種の複合物もしくは不純物が $-0.9 \sim -1.5$ V の範囲で電極反応に関与し, 掃引過程の $-1.1 \sim -1.4$ V では $\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^0$ の反応が抑制され, -1.5 V で完全に分解することによってこの電位で再度, 電流密度が立ち上がるものと推測される.

5. 結 論

電解浴として LiCl-KCl 共晶熔融塩を用い, これに Ti イオンを添加しアノードおよびカソードの電極反応を調べた結果, 以下の結論を得た.

(1) 電解浴中に存在する残留水分の H_2O や O_2 などの不純物を除去するために Ar, HCl, Cl_2 バブリングを施したが, 残余電流値の測定から Cl_2 が最も効果的であった.

(2) Ti^{3+} を含む電解浴においてカソード分極させると, 電位が -0.6 V と -1.1 V で電流密度の立ち上がりが認められた. 前者は $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$, 後者は $\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^0$ の還元反応が生じていると考えられ, これらの電位はおおのの電極反応の理論還元電位とよく一致した.

(3) Ti^{3+} を含む熔融塩に Ti 金属を添加するとほぼ Ti^{2+} だけとなった. この電解浴の自然浸漬電位は $-0.8 \sim -0.9$ V まで移行し, カソード分極させると -1.1 V 付近の電流密度の立ち上がりはより明瞭になった.

(4) Ti^{3+} を含む電解浴において黒鉛アノードを分極させると, 電位が $+1.0$ V 付近で電流密度の立ち上が

りが認められた。この電位は $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^0$ の酸化反応が生じていると考えられ理論酸化電位と一致した。

(5) 往復分極曲線の結果より $\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^0$ の反応は可逆反応と推定される。またこの反応速度と Ti^{2+} 濃度の間には比例関係が得られた。

(6) $\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^0$ の反応が生じていると考えられる -1.2 V に定電位保持すると黒色粉末状の電着物が得られ、EPMA で分析した結果金属 Ti であることを確認した。

最後に、本研究の遂行にあたり実験にご協力いただいた中部電力株式会社に深く感謝いたします。

文 献

- 1) J. O. BOCKRIS, G. J. HILLS, I. A. MENZIES and L. YOUNG: *Nature*, London, **178** (1956), p. 654
- 2) R. S. DEAN: *Metal. Ind.*, London, **90** (1957), p. 143
- 3) M. NARDIN, E. CHASSING and G. LORTHOIR: *Instn. Min. Metal*, London (1977), p. 35
- 4) F. QUEMPEL, D. DEROO and M. RIGAUD: *J. Electrochem. Soc.*, **119** (1972), p. 1353
- 5) M. E. SIBERT and M. A. STEINBERG: *J. Electrochem. Soc.*, **102** (1955), p. 641
- 6) B. J. FORTIN, J. G. WURM, L. GRAVEL and R. J. A. POTVIN: *J. Electrochem. Soc.*, **106** (1959), p. 428
- 7) G. COBEL, J. FISHER and L. E. SNYDER: *TITANIUM '80, Proceeding of the Fourth International Conference on Titanium*, Kyoto (1980), p. 1969
- 8) H. A. LAITINEN, W. S. FERGUSON and R. A. OSTERYOUNG: *J. Electrochem. Soc.*, **104** (1957), p. 56
- 9) 沼田博雄, 春山志郎: *日本金属学会誌*, **42** (1978), p. 882
- 10) D. L. MARICLE and D. N. HOME: *J. Electrochem. Soc.*, **107** (1960), p. 354
- 11) D. M. FERRY, G. S. PICARD and B. L. TREMILLON: *Joint International Symposium on Molten Solt, Proceedings* (1987), p. 517
- 12) S. MORI, T. KURODA and K. KAWAMURA: *Denki Kagaku*, **42** (1974), p. 175
- 13) 沼田博雄, 大野 涼, 春山志郎: *日本金属学会秋期大会一般講演概要* (1988), p. 474
- 14) T. OKI, M. OKIDO and C. GUANG-SEN: *Joint International Symposium on Molten Solt, Proceedings* (1987), p. 507
- 15) 電気化学便覧第4版 (電気化学協会編) (1985), p. 26