

ディビジョン番号	11
ディビジョン名	電気化学

大項目	3. 機能材料／機能表面
中項目	3-2. 工業電気化学
小項目	3-2-4. 工業材料

概要（200字以内）

電解液に無機系溶融塩を用い、電解により機能材料を製造する分野での最近の話題は、クロール法に勝るチタンの電解採取プロセスと三フッ化窒素（NF<sub>3</sub>）用炭素電極の開発である。前者では、溶融塩化カルシウム電解液を用いた酸化チタンの陰極還元法の開発で、後者では、100 mA/cm<sup>2</sup>以上の電流密度でも陽極効果を起こさないポロンドープ型ダイヤモンド（BDD）電極の開発であり、いずれも、10年以内での実用化が期待されている。

表1 着目する工業材料製造に関する問題点と開発内容

開発テーマ	問題点	開発内容
チタンの電解採取プロセスの開発	クロール法は小規模・バッチ式で連続化できない	溶融塩化カルシウム電解液中で酸化チタンを、直接、還元するプロセスの開発。液体状態で採取
三フッ化窒素製造用陽極の開発	ニッケルの陽極溶解とニッケルスラッジの蓄積	ポロンドープ型ダイヤモンド電極(BDD)の開発

現状と最前線

現在、チタンはクロール法で製造されている。溶融塩電解法で製造したマグネシウムを還元剤として、塩化チタンを還元して粉末チタンを得る方法であるが、バッチ式であるので、連続運転が難しく、それがコスト高の主な原因になっている。最近、酸化チタンから、直接、金属チタンを採取する電解法で、酸化チタンの成形体あるいは粉末を入れた金属製の籠を陰極にし、陽極には炭素電極を用いる方法と金属チタンを液体で得る直流エレクトロスラッグ法が有用視されている。図1にそのプロセスの一例を示す。現在、こられの方法を用いて金属チタンを製造することには成功している。しかし、得られる金属チタンの純度や電流効率などの解決しなければならない問題を抱えている。その他、実用化に際しては、電解槽のデザイン、各要素の材料選択、生成した金属チタンの連続取り出し方法の確立が重要課題となると考えられる。

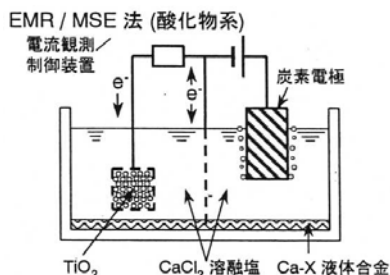


図1 CaCl<sub>2</sub>溶融塩の電解を利用してチタン酸化物を還元するプロセスの一例

三フッ化窒素の電解合成は、現在、ニッケル電極が使用されているが、ニッケルの陽極溶解が通電量の3～5%もあり、ニッケル溶解によるコスト増や蓄積するニッケルスラッジの除去のため、半年ごとに電解浴の交換が問題となっている。溶解しない電極は炭素電極のみであるが、通常は、30 mA/cm<sup>2</sup>以上の電流密度で陽極効果が起こるため、電流密度を高くすることが出来ず、単位セル辺りの生産性の向上が求められている。その問題の解決のため、フッ素電解では、フッ素発生電位よりも低い電位で前電解を行い、炭素電極表面に電気伝導性の炭素-フッ素層間化合物の薄膜を生成させる前処理方法が採用されている。その前処理方法を施すと、三フッ化窒素電解でも、炭素電極の臨界電流密度は120 mA/cm<sup>2</sup>まで増加したが、長時間の連続に耐えられるかどうかは、実際に運転してみなければわからないのが現状である。最近、ポロンドープ型のダイヤモンド電極が開発され、それを陽極に用いると、1000 mA/cm<sup>2</sup>で電解しても陽極効果が発生しないこと、および40 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度では電流効率(72.4%)もニッケル電極の場合(65%)よりも高くなることが明らかになった。図2に、通常の炭素電極、ニッケル電極およびBDD電極についての定電流法による陽極分極挙動を示す。今後の展開としては、電流密度を100 mA/cm<sup>2</sup>で電解を行う際の電流効率減少の対策、電解浴中におけるKF添加の必要性の検討、連続運転の安定性の検討等々に関する実験を行うとともに、大型のBDD電極の作製方法の確立が必要不可欠である。

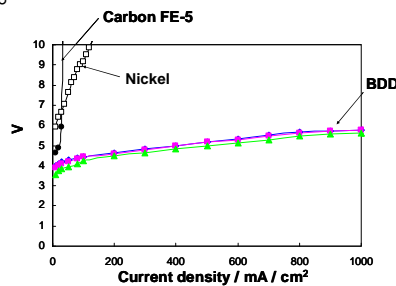


図2 炭素電極、ニッケル電極およびBDD電極についての定電流法による陽極分極挙動

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

金属チタンの電解採取：生成した金属チタンの純度の増加、電流効率の向上

三フッ化窒素用陽極の開発：100 mA/cm<sup>2</sup>でのNF<sub>3</sub>生成の電流効率の向上、KF濃度の決定

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

金属チタンの電解採取：実用化用電解槽のデザイン、各要素材料の確定、連続採取方法の確立

三フッ化窒素用陽極の開発：大型BDD電極の作製方法の確立、実用化電解槽の長期運転実績

キーワード

金属チタンの電解採取：酸化チタン、熔融炭化カルシウム、熔融塩電解

三フッ化窒素用陽極の開発：ポロンドープ型炭素電極、臨界電流密度、NF<sub>3</sub>生成の電流効率、

(執筆者：田坂 明政 )