

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5011468号  
(P5011468)

(45) 発行日 平成24年8月29日(2012.8.29)

(24) 登録日 平成24年6月15日(2012.6.15)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C25C</b>	<b>3/26</b>	<b>(2006.01)</b>	C 25 C	3/26
<b>C25C</b>	<b>3/28</b>	<b>(2006.01)</b>	C 25 C	3/28
<b>C25C</b>	<b>3/32</b>	<b>(2006.01)</b>	C 25 C	3/32
<b>C25C</b>	<b>3/34</b>	<b>(2006.01)</b>	C 25 C	3/34
			C 25 C	Z

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-523976 (P2006-523976)
(86) (22) 出願日	平成16年8月18日 (2004.8.18)
(65) 公表番号	特表2007-502915 (P2007-502915A)
(43) 公表日	平成19年2月15日 (2007.2.15)
(86) 國際出願番号	PCT/US2004/026660
(87) 國際公開番号	W02005/019501
(87) 國際公開日	平成17年3月3日 (2005.3.3)
審査請求日	平成19年8月3日 (2007.8.3)
(31) 優先権主張番号	60/496,981
(32) 優先日	平成15年8月20日 (2003.8.20)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	10/828,641
(32) 優先日	平成16年4月21日 (2004.4.21)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	501365022 マテリアルズ アンド エレクトロケミカル リサーチ コーポレイション アメリカ合衆国 アリゾナ州 85706 ツーソン サウス コルブ ロード 7 960
(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一
(74) 代理人	100088915 弁理士 阿部 和夫
(74) 復代理人	100133721 弁理士 主代 静義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属または金属合金の生成方法、電解セル、および溶融塩電解質

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属または金属合金の生成方法であって、  
前記対象の金属が、チタン、クロム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、タンタル、タングステン、バナジウム、およびジルコニアから選択され、  
融解塩電解質中で、対象の金属イオンを有する前記融解塩電解質に可溶である金属の酸化物と、炭素との複合体で形成されたアノードを、電気化学的に還元する方法であって、  
前記融解塩電解質が、NaAlCl<sub>4</sub>を含むか、又は前記電解質が、塩化ナトリウム、塩化リチウム、および塩化カリウムの共晶物と、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、およびフッ化リチウムの共晶物と、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、および塩化カリウムの共晶物と、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、およびフッ化ナトリウムの共晶物と、塩化ナトリウム、塩化カリウム、およびフッ化ナトリウムの共晶物とからなる群から選択されることを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の生成方法であって、  
前記対象の金属が精製されたチタンを含み、  
前記アノードは亜酸化チタン - 炭素複合体で形成されることを特徴とする方法。

## 【請求項 3】

前記対象の金属がチタンであり、前記対象金属酸化物が精製されたルチルであり、  
前記精製されたルチルはルチルと炭素を不活性雰囲気の中で 1200 を超える温度で

反応させて生成させることを特徴とする請求項1に記載の方法。

**【請求項4】**

前記対象金属はチタンであり、

前記アノードの炭素は0.01~100ミクロンの粒子径を有する炭素薄片を含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

**【請求項5】**

対象の金属または金属合金を生成するための電解セルであって、

前記対象の金属は、チタン、クロム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、タンタル、タンゲステン、バナジウム、およびジルコニウムから選択され、

前記セルは、

10

前記電解質に接触するカソードおよび金属イオンを有する対象の金属の酸化物と炭素との複合体から成るアノードと、セル内に配置され融解塩電解質との組合せからなり、

前記対象金属酸化物は前記融解塩電解質に可溶であり、

前記融解塩電解質が、NaAlCl<sub>4</sub>を含むか、又は前記電解質が、塩化ナトリウム、塩化リチウム、および塩化カリウムの共晶物と、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、およびフッ化リチウムの共晶物と、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、および塩化カリウムの共晶物と、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、およびフッ化ナトリウムの共晶物と、塩化ナトリウム、塩化カリウム、およびフッ化ナトリウムの共晶物とからなる群から選択されることを特徴とするセル。

**【請求項6】**

20

金属または金属合金を生成するための融解塩セルに用いる請求項5に記載の融解塩電解質であって、塩化ナトリウム、塩化リチウム、および塩化カリウムの共晶物、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、およびフッ化リチウムの共晶物、又は塩化ナトリウム、塩化カルシウム、および塩化カリウムの共晶物から選択される一種以上の共晶物を含むことを特徴とする溶融塩電解質。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、金属の生成に関する。本発明は、チタンの生成に関して特に有用性があり、そのような有用性に関して以下に記述するが、他の有用性も考えられ、例えば、他の高付加価値多原子価および高(2以上)原子価金属の生成、特に、例として挙げられるクロム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、タンタル、タンゲステン、バナジウムおよびジルコニウムなどの、耐熱金属の生成においても有用と考えられる。

30

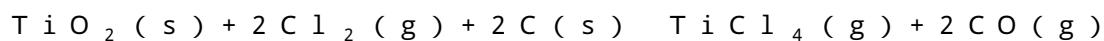
**【背景技術】**

**【0002】**

チタンの性質は、軽く、強力で、耐食性のある金属であることが長い間認識されており、そのため、過去20~30年にわたり、チタンをその鉱石から抽出するための数多くの様々な手法がもたらされてきた。これらの方法は、Henryによってその概要が示された[1]。チタン生成のため研究がなされた多くの方法にも関わらず、現在商業的に利用されている方法は、KrollおよびHunterの方法のみである[2、3]。これらの方法は、下記の反応に従って、精製した二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)の含炭塩素化から生成される、四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)を利用する。

40

**【0003】**



Kroll法[2]では、TiCl<sub>4</sub>を、アルゴン雰囲気中約800で、溶融マグネシウムで還元する。これは、下記の反応に従って、スポンジ状の塊として金属チタンを生成する。

**【0004】**

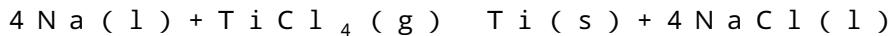


上記反応から、過剰なMgおよびMgCl<sub>2</sub>を、約1000の真空中で揮発させること

50

によって除去する。次いで  $MgCl_2$  を分離し、電気分解により再生して、 $TiCl_4$  をさらに還元するための還元剤として、 $Mg$  を生成する。Hunter法[3、4]では、ナトリウムを、下記の反応による還元剤として使用する。

**【0005】**



Kroll法およびHunter法のいずれかによって生成されたチタンは、有用なチタン形態へのさらなる処理に向けてチタンスポンジを遊離させるため、真空蒸留によって、および/または酸性化溶液に浸出させることによって、還元剤であるハロゲン化物から分離しなければならないだけでなく、電気分解による還元剤の再生も必要とする。これら多数のステップが原因で、得られるチタンは非常に高価であり、したがってその使用は、コストの影響を受けない用途に制限される。

10

**【0006】**

【特許文献1】WO 09964638

【特許文献2】米国特許第6663763号明細書

【特許文献3】国際公開第02/066711号パンフレット

【特許文献4】国際公開第02/083993号パンフレット

【特許文献5】国際公開第03/002785号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

**【0007】**

20

米国鉱山局は、Kroll法およびHunter法を改善するために、広範な追加の研究を行った[1、5~8]。プラズマ技法[9~13]、溶融塩化物塩電解法[14]、溶融フッ化物法[15]、Goldschmidt法[16]、およびアルカリ金属-カルシウム技法[17]を含む、多くのその他の方法について、研究がなされてきた。研究がなされたその他の方法は、 $TiO_2$  のアルミニウム、マグネシウム、炭素熱、および炭素-窒素熱還元と、 $TiCl_4$  のプラズマ還元[18]とを含んでいたが、はっきりとした成功は見られなかった。 $Mg$  または水素化カルシウム( $CaH_2$ )の適切な還元剤による、ボールミリングの機械化学的処理を使用した $TiO_2$  または $TiCl_4$  の直接還元についても研究がなされたが[19]、はっきりとした成功は見られなかった。チタン産業の父と見なされるKrollは[20]、チタンが融解電解によって競合的に作製されることを予測したが、今日まで、これは実現されていない。

30

**【0008】**

900度で操作した塩化カルシウム電解質中で、カソードとして $TiO_2$  を利用し、アノードとして炭素または黒鉛を利用する電解法が報告されている[21]。この方法により、 $TiO_2$  カソード上にはカルシウムが堆積し、その結果、 $TiO_2$  が還元されてチタンと酸化カルシウムになる。しかしこの方法は、 $TiO_2$  カソード内へのカルシウムの拡散、およびセル内での酸化カルシウムの蓄積によって制限され、したがって、酸化カルシウムを除去するための動作時間、または電解質の交換が、制限される。また、 $TiO_2$  カソードは完全に還元されず、 $TiO_2$  の汚染を残したままであり、あるいは、 $TiO$ などの還元酸化物、チタン酸カルシウムなどの混合酸化物、ならびに炭化チタンがカソード表面に形成され、その結果、やはりチタンが汚染される。したがって、現行の $TiO_2$  カソード電解法は、その前の電解法よりも、決して商業的に実現可能なものではない。

40

【課題を解決するための手段】

**【0009】**

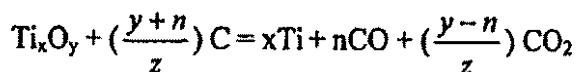
本発明は、炭素または複合体のアノードであって、対象の金属の金属酸化物を含有するアノードを供給電極として利用する、熱的および電気化学的方法の組合せである。本明細書で使用する「炭素」という用語は、例えば黒鉛も含め、そのいくつかの結晶形態のいずれかにある炭素を含むことを意味する。例えば、精製チタンの生成では、供給電極が、 $TiO_2$  を含むべきであり、これは、高純度のルチル、合成ルチル、発光体、またはその他のチタン供給源でよく、炭素供給源と混合されたものであり、熱分解において炭素供給源

50

でもある結合剤と共にまたはそのような結合剤なしで押圧することができ、その結果、 $TiO_2$  - C複合体の未処理の電極またはビレットを形成することができるものである。次いで、炭素成分が酸化しないように空気のない状態で、 $TiO_2$ 中のチタンの+4価がより低い価数になるような十分な温度まで、 $TiO_2$  - C複合体ビレットを加熱する。加熱温度、およびその温度での時間は、 $Ti_xO_y$ で表すことができる酸化チタン、すなわちこの式で  $y/x$  の比が 0 から 2 以下であり、かつ  $y$  がチタン種の原子価電荷を相殺する酸化チタンの、還元酸化物の化学量論量を決定することになる。還元酸化チタン化合物のいくつかの例には、 $TiO$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $Ti_3O_5$ 、および  $Ti_4O_7$  と、これらの混合物が含まれる。十分な残留炭素を、熱還元ステップ後に残す必要があり、または十分な残留炭素を別個に添加して、化学量論的に還元酸化チタンと反応させ、それによってカソード上にチタンを、またアノード上に  $CO_2$  および / または  $CO$  を、電気化学的に生成することができる。還元チタン状態の酸化物複合体アノードでの一般的な反応の全体は、下記の通りである。

【0010】

【数1】

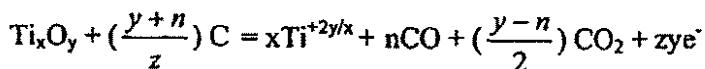


【0011】

アノードでは、下記の式の通りであり、

【0012】

【数2】

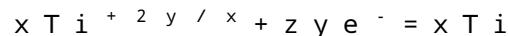


【0013】

ただし  $2y/x$  は、電解質中のチタンの酸化物状態であり、

カソードでは、下記の式の通りである。

【0014】



【0015】

本発明のその他の特徴および利点は、添付図面と併せて解説される、下記の詳細な記述からわかるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明は、新規な金属酸化物 - 炭素複合体アノードから、熱的および電気化学的な方法の組合せによって、チタンおよびその他の金属を生成するために、新規な電気化学システムを用いる。より詳細には、本発明は、溶融塩電解質中で金属酸化物 - 炭素アノードを使用する、熱 / 電解還元複合体アノード法によって、精製チタンまたはその他の金属粉末を生成する。

【0017】

これまで、酸化チタン ( $TiO_2$ ) の電気分解は、 $TiO_2$  が溶融塩電解質中にほとんど溶解しないため、首尾良く行われていなかったが、これはその他のチタン化合物についても言えることである。四塩化チタン ( $TiCl_4$ ) は、融解塩への溶解度に限りのある共有化合物であり、その他の無機塩と容易に錯体を形成しない。また、非常に揮発性が高く、ほとんどの融解塩から素早く失われる。しかし、チタンは多原子価であるので、 $TiCl_4$  は、より低い原子価のイオン種である  $Ti^{+3}$  および  $Ti^{+2}$  に還元されることが示されており、これは、一部の融解塩に若干溶解することを示している。しかし、電流効

10

20

30

40

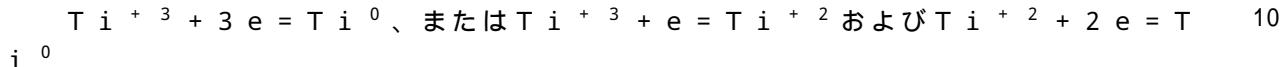
50

率の損失と質の悪い金属をもたらす2次的な可逆反応により、これまで、 $TiCl_4$ 供給材料からチタンを電解採取するための実用的な方法が、発展しなかった。低い電流効率で、酸化と還元とが交互に生じないように、アノード液とカソード液とを分離するための研究では、工業的規模で首尾良くなされることが証明されなかった。

#### 【0018】

チタン $^{+3}$ (y/xの値、1.5に対応する)およびチタン $^{+2}$ (y/xの値、1.0に対応する)はイオン種であるので、カソードでのチタンの堆積が可能であるべきであり、すなわち融解塩電解質から、下記の反応によって可能であるべきである。

#### 【0019】



#### 【0020】

しかし、このような反応は商業的に実証されていないが、それはこれまでに、 $Ti^{+2}$   
y/xまたはより低い原子価のイオンであってy/xが2未満であるものを、融解塩電解質に連続的に供給するための許容可能な方法が、実証されなかつたからである。本発明は、一様において、 $Ti_xO_y$ を含有する金属酸化物/炭素複合体アノードを提供するものであり、これは、 $Ti^{+4}$ などの高原子価金属が+4未満の原子価に熱還元され、かつこの還元チタンイオンは、融解塩電解質への連続供給に使用されるものである。酸素は、アノード内で炭素と化合して、 $CO_2$ および/またはCOガスを生成する。アノード内の過剰な炭素のすべては、融解塩電解質の最上部に浮かび上がり、そこで、必要に応じて周期的に除去することができ、したがって連続電解法の妨げにならない。 20

#### 【0021】

熱還元は、電気化学的還元よりもはるかに経済的であることが、十分に確立されている。したがって、 $TiO_2$ を熱還元することは、 $TiO_2$ -炭素の複合体アノード内で電気化学的に還元するよりも、経済的である。 $TiO_2$ を炭素と共に加熱する場合、熱力学的予測および反応物の動力学に基づいて、炭素熱還元が進行することになる。例えば、適正な割合の $TiO_2$ と炭素とを様々な温度に加熱した場合、還元酸化物が生成されることがわかっている。例示的な反応は、 $2TiO_2 + C = Ti_2O_3 + CO$ である。チタンが+3の原子価状態にある $Ti_2O_3$ は、1250~1700の温度範囲にわたって生成することができる。生成物は固体の $Ti_2O_3$ と気体のCOであるので、圧力が低下すると、反応速度が増大する。 30

#### 【0022】

また、反応 $TiO_2 + C = TiO + CO$ 、または $Ti_2O_3 + C = 2TiO + CO$ に従つて、亜酸化物 $TiO$ を生成することも可能である。どちらの反応も、減圧下で促進される。 $TiO$ 中のチタンは、+2の原子価状態にある。競合反応は、 $TiO_2 + 3C = TiC + 2CO$ 、または $Ti_2O_3 + 5C = 2TiC + 3CO$ である。亜酸化物を、複合体アノード用の供給材料として使用する場合、最低の原子価であることが最も望ましい。したがって、チタンが+4の状態にある $TiC$ が、形成されないようにすることが望ましい。 $TiO$ は、圧力が0.01気圧以下に低下した場合、1700よりも高い反応温度で生成できることがわかっている。圧力が0.1気圧ほどに高い場合、 $TiC$ を含まない $TiO$ を生成するには、1800よりも高い反応温度が必要とされる。大気圧では、 $TiC$ を含まない $TiO$ を生成するのに、2000よりも高い反応温度が必要とされる。 40

#### 【0023】

複合体アノードと呼ばれる、還元酸化チタンと炭素供給源とからなる複合体アノードから、チタンを生成することに加え、酸化物ではないその他のチタン化合物からチタンを電解採取することも可能である。これらの化合物には、窒化チタン( $TiN$ )が含まれる。窒化チタンは導体であり、したがって亜酸化チタンを持つ炭素のような、いかなる導電層も必要としない。 $TiN$ は、 $TiO_2 + 2C + N = TiN + 2CO$ の反応を行うことによって、生成することができる。 $TiN$ を押圧し、窒素雰囲気中で焼結することにより、固体の $TiN$ が生成される。次いで $TiN$ を、融解塩中でアノードとして利用して、カソー 50

ドにチタンを電解採取／堆積することができ、アノードには窒素ガスが発生することになる。

#### 【0024】

別の化合物は、炭化チタン（ $TiC$ ）である。炭化チタンは、 $TiO_2 + 2C = TiC + 2CO$  の反応によって生成される。 $TiC$  は導体であり、 $TiC$  粒子を押圧し焼結して固体にした場合、その固体は、アノードとしての役割を果たすことができる。 $TiC$  をアノードとして使用する場合、セパレータまたはダイアフラムは、カソード区画とアノード区画とを分離すべきである。チタンイオンは、電気分解によってアノードから溶解し、カソードでチタン金属に還元される。放出された炭素は、固体の形をとることになり、全体的な物質収支の中で説明されなければならない。炭素について説明すると、アノードは、酸素により減極することができ、そこで酸素は炭素と反応して、気体の  $CO_2$  および／または  $CO$  を形成することになる。したがって、酸素ガスはアノードを通って炭素と反応するが、チタンは酸素に対して非常に感受性があるので、堆積したチタンに酸素が接触しないよう、ダイアフラムでカソードをアノードから分離すべきである。

10

#### 【0025】

特許文献 1、2、3、4、および 5 には、 $TiO_2$  が、塩化カルシウム融解塩中でカソードとして働くことができると教示されており、そこでは  $TiO_2$  がチタン金属に還元され、不活性アノードを使用した場合にはそのアノードで酸素が生じ、炭素／黒鉛アノードを使用した場合には  $CO_2 / CO$  が生ずる。これらの教示は、チタン金属の生成の際、 $TiO_2$  を還元するのに必要とされるよりも少ない電気化学エネルギーしか必要としないチタンの還元酸化物、または亜酸化物については考慮していない。したがって、 $Ti_2O_3$  または  $TiO$  の還元酸化物は、カソードとして働くことができ、融解塩化カルシウムまたはその他の融解塩電解質中で、電気化学的に還元することができる。

20

#### 【0026】

これまで、アルミニウムの電解採取、すなわちアルミナ（ $Al_2O_3$ ）が融解氷晶石（ $NaAlF_4$ ）中に可溶であり、電気分解によってアルミニウム金属が生成されると共に  $CO_2 / CO$  が炭素アノードに生じるようなアルミニウムの電解採取に類似した、チタンを生成するための電気化学システムはなかったが、それは、 $TiO_2$  が溶解する融解塩組成物が、特定されなかったからである。 $TiO_2$  を溶解する既知の融解塩化合物または化合物の組合せは、存在しない。しかし、導電性の高いイオン性化合物である還元された亜酸化物  $TiO$  を溶解する、融解塩組成物がある。例えば  $TiO$  は、融解塩化カルシウム混合アルカリおよびアルカリ土類塩化物ならびにフッ化物、または混合塩化物およびフッ化物に可溶である。したがって  $TiO$  は、 $CaCl_2$  またはその他の塩混合物に溶解することができ、さらに炭素／黒鉛アノードを使用して電気分解することができ、それによって、カソードにチタンが、またアノードに  $CO_2 / CO$  が生成され、または不活性アノードを使用した場合には酸素が生成される。チタンは酸素に対して感受性があるので、アノードとカソードとの間にはセパレータまたはダイアフラムを使用すべきである。

30

#### 【0027】

溶媒の温度が高くなるほど、溶質の溶解度が高くなることは、周知である。この場合、融解塩の温度が高くなるほど、 $TiO$  または  $Ti_2O_3$  などの亜酸化チタンの溶解度が高くなる。前述の考察において、使用塩温度はチタンの融点よりも低く、したがってチタンは、粒状形態の固体として堆積する。酸化アルミニウムが 900 を超える温度で氷晶石に溶解するような、アルミニウムの電解採取の場合、そのアルミニウムは融解状態にあり、したがって、融解塩／氷晶石からより容易に分離される。チタンと同じ利点を実現するために、融解塩使用温度は、チタンの融点よりも高いか、または約 1670 であるべきである。1670 またはそれよりもわずかに高い温度で容易に揮発しない、高い融解温度を有する融解塩には、フッ化カルシウム（ $CaF_2$ ）1360、およびフッ化バリウム  $BaF_2$  1280 が含まれる。亜酸化チタン、特に  $TiO$  は、1670 よりも高い温度で  $CaF_2$  にかなり溶解することがわかった。したがってチタンは、電界によって  $CO$  および  $CO_2$  を生成する炭素／黒鉛アノード、または電気分解によって酸素を生成す

40

50

る酸素安定アノードを使用して、1670よりも高いCaF<sub>2</sub>またはその他の塩に溶解したその亜酸化物から、容易に電解採取される。1670よりも高い温度で生成されたチタンは融解状態にあり、したがって、使用温度で密度が3.0g/cc未満である融解塩から容易に分離可能であり、またチタンは、使用温度で約4.0g/ccであるので、容易に分離できるように沈降する。

#### 【0028】

図1を参照すると、本発明による金属酸化物・炭素複合体アノードの形成が、概略的に示されている。ボールミル混合機を使用して、粒径が0.001~1000ミクロン、好みしくは0.01~500ミクロン、より好みしくは0.1~10ミクロンの酸化チタンと、平均粒径が0.001~1000ミクロン、好みしくは0.01~100ミクロン、より好みしくは0.01~1ミクロンの炭素の薄片とを、TiO<sub>2</sub>と炭素との重量比が7:1から4:1になるように、混合する。TiO<sub>2</sub>粉末および炭素薄片を、ボールミル混合機内で4~24時間、乾式混合し、または任意選択で結合剤と混合した。得られたTiO<sub>2</sub>粉末/炭素薄片ミックスを、鋼製のダイで押圧して、機械的に安定な未処理の電極またはビレットを形成した。次いでビレットを炉内に置き、空気のない状態で1000から2200に、好みしくは約1100から1800に、0.1から100時間、好みしくは約2時間加熱して、亜酸化チタン/炭素複合体電極を形成した。

#### 【0029】

図2および2aを参照すると、従来の金属製、例えば鋼製の電極24およびアルカリ金属融解塩電解質26と共に、上述のように作製された酸化チタン/炭素複合体電極20が、電気化学セル22のアノードとして用いられている。

#### 【0030】

セル22で使用される融解塩電解質26の組成物は、カソードで生成されるチタンに影響を及ぼす。電解質は、還元状態のTi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Cアノードと共に、アルカリフッ化物および/またはカリウムチタンフッ化物などのフッ化物添加剤を任意選択で含有した、150ほどの低い温度で融解するNaAlCl<sub>4</sub>などの強ルイス酸配合物を、含むべきである。その他の有用な電解質組成物には、2元、3元、および4元アルカリおよびアルカリ土類塩化物、フッ化物、および混合塩化物-フッ化物であって、その融点温度が300~900の範囲にあるものが含まれる。チタンの生成では、好みしい電解質に、モル比が50:50:20であるNaCl-CaCl<sub>2</sub>-KCl; モル比が20:60:40であるNaCl-LiCl-KCl; モル比が70:30:20であるAlCl<sub>3</sub>-NaCl-NaF; 20wt%のNaFとのLiCl-KCl共晶物、LiF-KFの共晶物などが含まれる。さらに、陽イオンの極性強度は、チタンへの電析の電解還元に、直接影響を及ぼすことになる。さらに、例えば電解質中のリチウムイオンなど、わずかに高いイオン強度および立体効果によって、カソードでの極性強度が高められ、したがってチタンの電解還元が生ずる。そのような、イオン性の高い他のイオンは、融解塩電解質中で、Ti<sup>+</sup><sup>3</sup>および/またはTi<sup>+</sup><sup>2</sup>イオンの安定化を助けることができると共に、カソードでこれらの電解還元を助けることができる。

#### 【0031】

電解採取されたチタンである金属状態のチタンと、Ti<sup>+</sup><sup>3</sup>などのより高いチタンイオンとの間での電気分解中、不均化反応を回避するために、溶液中には、金属に還元されるとアノードからのその他のTi<sup>+</sup><sup>2</sup>イオンに置き換えられるTi<sup>+</sup><sup>2</sup>イオンだけを有することが好みしく、したがって、アノード中にはTiOが必要である。したがって、融解塩は、望ましくは1/2から20%の濃度範囲にあり、より望ましくは1から10%、最も望ましくは2から8%の能動範囲にあるTi<sup>+</sup><sup>2</sup>イオンを、最初に含有することが望ましい。

#### 【0032】

陰イオンは、チタン種の立体および溶媒効果にも影響を及ぼす可能性があり、したがってカソードでのチタン堆積にも影響を及ぼす可能性がある。例えば、Ti-F結合はTi-C1結合よりも強く、これは、融解塩電解質中のチタンイオンの活性に増大をもたらし

10

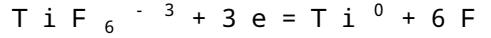
20

30

40

50

、その結果、カソードに堆積されたチタンの形態に影響を及ぼす。陰イオンおよびチタンイオン錯体は、カソード上でのいくつかの結晶化中心を利用可能にし、したがって、チタンカソード堆積物の形態に影響を及ぼす。錯体  $TiF_6^{-3}$  および  $TiF_6^{-2}$  陰イオンが知られており、チタンに直接還元することができる。 $TiF_{6-N}Cl_N^{-3}$  などの混合陰イオンも知られている。強ルイス酸は、チタンイオンの活性をこのように安定化し、増大させる。理論に拘泥するものではないが、反応は、下記の通りに進行すると考えられ  
、



#### 【0033】

アノードでは、 $Ti^{+3}$  イオンが複合体アノードから放出されて、 $TiF_6^{-3}$  を生成する。このようにチタンは、+3の原子価から金属へと直接還元される。チタンは多原子価であるので、 $Ti^{+3}$  を  $Ti^{+2}$  に還元し、次いで金属  $Ti^0$  に還元することも可能である。しかし上述のように、溶液中のすべてのチタンイオンが+2の原子価である場合、その還元は、 $Ti^{+2} + 2e = Ti^0$  である。

#### 【0034】

この分析に基づき、アルカリフッ化物は、塩化物融解塩電解質中の安定化剤と見なすことができる。したがって  $F/C1$  および / または  $Ti/F$  の比は、チタンの電解還元に影響を及ぼすことになる。実際に、すべての塩化物融解塩電解質は、小さくおよび / または樹状のチタン堆積物を生成することが、実証されている。フッ化物を融解塩電解質に添加すると、堆積物の形態は、より大きく密集した粒状堆積物に変化する。電解質の大部分またはすべてがフッ化物に変化するにつれ、チタン堆積物は薄片状になって、完全接着被膜になる。主な形態変化は、 $F/C1$  比が約 0.1 のときに始まり、固体の被膜は、約 1.0 の比のときに可能になる。

#### 【0035】

チタン堆積物の形態およびサイズは、カソードの電流密度によっても影響を受ける。電流密度が高くなるにつれ、粒径は小さくなる。典型的なカソード電流密度は、0.05から 5 アンペア /  $cm^2$  の範囲にある。カソードで望まれるチタンの形態に応じて、最も望ましいカソード電流密度は 0.1 から 2.0 アンペア /  $cm^2$  の範囲にあり、好ましいカソード電流密度は 0.25 から 1 アンペア /  $cm^2$  の範囲にある。電解質の高い質量流量下、および複合体アノードの使用のもと、非常に高い電流密度をカソードで使用できることもわかっている。速い速度でのガスのバーリングまたはポンピングを介して、カソード表面全体に電解質を移動させることにより、最大で 125 アンペア /  $cm^2$  のカソード電流密度でチタン微粒子を電解生成することが可能になる。

#### 【0036】

電流のパルス送出は、形態、粒径、およびカソード効率に影響を及ぼすこともわかっている。電流は、極性を周期的に替えることによってだけではなく、四角形や正弦波などの様々な波形のオンオフシーケンスによりパルス送出することもできる。電流のパルス送出によって、より密集した堆積物、およびより大きい粒子、ならびに固体被膜が、カソード表面に生成されることがわかった。また、2つの複合体電極同士の極性を周期的に反転させることによって、電極内にチタンが生成されることもわかった。すなわち、電極中の  $Ti_xO_y$  がチタンに還元され、このチタンが、当初の複合体電極の場合と同じ形をしたチタン粒子の固体凝集塊として、残される。

#### 【0037】

本発明による、チタンを生成するためのベンチスケール電解セルを、図 3 に示す。セル 30 は、バルブ 36 で閉じられた漏斗形状の底部を有する、円筒形状の鋼製壁付き容器 32 を含む。この容器の壁部 32 は、抵抗加熱器（図示せず）に包まれ、この抵抗加熱器は、断熱材 40 によって覆われている。炭素繊維メッシュで形成された多孔質バスケット 42 が、容器 30 内に吊り下げられ、アノードコネクタ 44 を介して DC 電流源の正極側に接続されている。鋼製容器の壁部 32 は、導体 46 を介して DC 電流源の負極側に接続されている。バスケット 42 には、上述のように作製された、亜酸化チタン - 炭素薄片アノ

10

20

30

40

50

ード材料のペレットまたはディスク 4 8 が、投入されている。このセルに、融解塩電極 ( 6 0 : L i C l - 4 0 : K C l ) を満たし、セルを蓋 5 0 で密閉し、アルゴンパージにより一掃して空気を除去し、電圧 3 を印加することにより、樹状チタンスポンジ粒子の沈殿が生ずる。次いでチタンスポンジ粒子を、バルブ 3 6 を介して除去して電解質から分離し、99.9% の純度を有することがわかった。

#### 【 0 0 3 8 】

その他の金属を同様に堆積させることができ、可能である。例えば、 $T i_x O_y$  の他にその他の金属酸化物を含む複合体アノードを使用することによって、チタンの合金を生成することが可能である。例えば、酸化アルミニウム、酸化バナジウム、および $T i O_2$  と、アノードを形成する炭素とを混合することによって、 $T i - A l - V$  の合金を生成することができ、それによって、 $T i - A l - V$  の合金微粒子または固体被膜が生成される。 $E_0$  および電流密度は、精密な組成の合金粒子が堆積するように調節すべきである。他の金属または合金は、本発明によるアノードの他の金属酸化物を組み込むことによって、生成することができる。

#### 【 0 0 3 9 】

粉末冶金製作において微粒子を直接使用することができ、または引き続き行われるシートへの圧延または鍛造等に向けて微粒子をビレットに圧密化することができる、チタン微粒子の生成という実用的な商業的見地から、できる限り低いコストで微粒子を生成することが望ましい。商業上の用途に望ましい粒径をもたらす、高い物質移動および高い電流密度は、図 4 に示すようなセル構成で実現することができる。

#### 【 0 0 4 0 】

この場合、アノードの容器は、多孔質炭素 - 炭素または他の陽極製容器にすることができる、その中には $T i_x O_y - C$  アノードセグメント 6 0 が配置され、またこの構造容器をカソードにすることができ、および / またはこの構造容器 ( 図示せず ) 内部に配置されたカソード 6 2 にすることができる。高電流密度での電解質の I R / ジュール加熱によって、熱中和性を実現するために、容器は、融解塩電解質中に熱が維持されるように絶縁することが好ましい。また、望むなら、融解塩電解質を、サイクロンシステムおよびフィルタに通してポンピングし、それによって、チタン粒子を生成されたまま連続的に収集することができる。商用のポンピングシステムは、融解金属をポンピングするアルミニウムおよび大量はんだ付け産業で使用されるように、融解塩電解質をポンピングするよう容易に取り扱うことが可能である。物質移動の高いセル設計に望ましく、かつ図 4 に示されるものが単なる一例である融解塩電解質には、 $N a A l C l_4$  およびフッ化物組成物などの強ルイス酸組成物と、フッ化物または塩化物アルカリおよびアルカリ土類金属塩と、これらの混合物とが含まれる。融解塩電解質を攪拌するための、速い攪拌速度および / または超音波によって、融解塩電解質がカソード表面全体にポンピングされる、物質移動の高いセル設計、あるいは還元原子価 $T i_x O_y - C$  アノードに連結されたカソードそのものを利用することにより、比較的速い速度でかつ比較的低いコストで、チタン微粒子を生成することができる。さらに、電流のパルス送出ならびに電流の周期的な反転によれば、上述の高物質移動速度セルに連結したときに、チタン微粒子の生成をさらに高めることができる。

#### 【 0 0 4 1 】

これまで、アルミニウムおよびマグネシウムは、 $A l_2 O_3 - C$  または $M g O - C$  のアノードを利用する複合体アノード法によって生成されてきた [ 2 3 ~ 2 6 ] 。しかし、従来技術のいずれにおいても、複合体アノード法によって高原子価 ( 4 以上 ) または多原子価金属を生成できることを示唆している教示はない。より重要なことは、チタン、クロム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、タンタル、タンゲステン、バナジウムおよびジルコニアなど、高付加価値の高原子価または多原子価金属が、本発明と同様の複合体アノードを利用して生成されることが、認識されなかったことである。また、高原子価金属酸化物を熱還元して、複合体アノード中でより低い原子価状態にすること、または還元原子価状態の金属酸化物 - 炭素アノードを使用して、電解還元により粒状金属を生

10

20

30

40

50

成できることも、認識されていなかった。

**【0042】**

融解金属アルミニウム（融点は約660）およびマグネシウム（融点は約650）の生成とは対照的に、本発明によれば、粒子の幾何形状およびサイズを制御することが可能になり、粒子の粒度は、融解塩組成物、その使用温度、およびカソード電流密度によって制御することができる。さらに、本発明によれば、融解アルミニウム[23、25、26]またはマグネシウム[24]を生成する従来技術の方法とは異なって、粉末化／粒状固体状態にある金属を直接生成することが可能になる。

**【0043】**

さらに、金属をより低い原子価状態に還元するための熱処理と、より低い原子価状態の金属を融解塩中に放出するための、アノード中の炭素の使用と、完全に還元された金属がカソードで生成されるように、より低い原子価状態の金属を安定化させる融解塩の選択との組合せは、本発明の独自のかつ有利な特徴である。10

**【0044】**

融解塩中のチタンの原子価を減少させる代替例は、アノードでより低い原子価のチタンの再酸化を防止することができかつ全セル電圧を低下させることができるように、カソードでの水素化チタンの形成を可能にすることもできる水素を使用して、カソードを減極することである。水素化チタンは、酸化に向かうチタンよりもさらに安定している。したがって本発明によれば、超低酸素チタンを生成することが可能になる。

**【0045】**

さらに本発明は、電流を流すために、かつ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ または $\text{MgO} - \text{C}$ 複合体アノードの不十分な導電率に起因した高電圧降下を防止するために、複合体アノードを介してのアルミニウムまたはマグネシウム金属導体の使用を必要とした、本発明者による以前の複合体アノード法[23～26]の、金属酸化物・炭素アノードの導電性が不十分であるという問題を、克服する。本発明において、不十分なアノード導電率は、複合体アノード中の主な炭素供給源として、非常に導電率の高い炭素薄片を使用することによって克服される。エネルギー消費量を増大させる、高抵抗率およびより大きな電圧降下をもたらす可能性のある、大きいサイズのアノードとは対照的に、小さいサイズの複合体アノード片も、図3に示すように電圧降下を低下させるのに利用することができる。原子価が減少した状態にある酸化チタン炭素アノードでの、低抵抗率の例を、図5に示す。さらに、 $\text{TiO}_2$ が $\text{TiO}$ に還元されると、 $\text{TiO}$ は非常に導電率が高くなり、黒鉛よりも高くなる。したがって、 $\text{TiO}$ で作製されたアノードは、かなり導電性があり、1回の実行では、片状黒鉛またはその他の炭素形態の複合体に圧入する必要がない。 $\text{TiO}$ は導電性が高く、バスケット内で炭素／黒鉛と簡単に混合することができ、これが、バスケットまたは黒鉛棒でよい導体と共にアノードとして働く。20

**【0046】**

以下の非限定的な実施例では、本発明についてさらに明示する。

**【実施例1】**

**【0047】**

粒径が0.3ミクロンである純度99%の二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )と、粒径が40ミクロンである片状黒鉛とを、ボールミル混合機を使用して、 $\text{TiO}_2$ が80gになり片状黒鉛が20gになる割合で混合した。得られた $\text{TiO}_2$ -片状黒鉛混合物を、50,000psiで鋼製のダイに押し込み、それによって、いかなる結合剤系も用いることなく、機械的に安定なビレットが得られた。 $\text{TiO}_2$ -片状黒鉛ビレットを、空気のない状態で2時間、1100に加熱した。XRD分析は、得られた複合体アノードが、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 、および $\text{Ti}_4\text{O}_7$ と、黒鉛とからなることを示していた。得られた酸化チタン-黒鉛複合体アノードを、長さ1インチ(2.54cm)のセグメントに切り分け、そのセグメントを、図3に示すような炭素-炭素複合体バスケット内に、すなわち膜として働く残留気孔率を有し、かつdc電源機構の正極が接続されたバスケット内に入れた。鋼製の壁付き容器(図3に示す)を使用して、 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{KCl}$ 共晶物から40

なる電解質を、650 の温度で融解した。この鋼製壁付き容器を、d c 電源機構の負極に接続した。鋼製壁付き容器を、覆い、密閉し、アルゴンバージにより一掃して、このシステムから空気をすべて除去した。電気分解を、0.5 アンペア / cm<sup>2</sup> のアノードおよびカソード電流密度で実施し、それによって、鋼製カソードにチタン微粒子を生成した。チタン微粒子を、スクリーンスコップで収集し、次いで真空中 1200 にかけて、微量の電解質すべてを除去した。粒径は、1 から 10 ミクロンの範囲内にあり、大部分は 5 ~ 10 ミクロンであった。チタン粉末を、酸素に関して分析し、800 ppm 有することがわかった。電流効率は、電流を流したときのアンペア時を計算し、生成されたチタンを計量することによって測定したが、その結果、カソードでは 95 % であり、アノードでは 99 % であることがわかった。

10

## 【実施例 2】

## 【0048】

TiO<sub>2</sub> と片状黒鉛との混合物を、実施例 1 で述べたように混合し、圧縮操作中に粒子を結合するのに、フェノール系樹脂結合剤を使用した。次いで圧縮体を、不活性雰囲気中で 1300 に加熱した結果、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および若干の Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> の混合物と、少量の TiC および黒鉛とからなる、十分に結合された強力な複合体アノードが生成された。電気分解は、1.0 アンペア / cm<sup>2</sup> のカソード電流密度で、実施例 1 の場合と同様に実施した。チタン粉末は、平均粒径 10 ミクロンで、90 % の効率で生成された。

## 【実施例 3】

## 【0049】

電気分解を 0.25 アンペア / cm<sup>2</sup> のカソード電流密度で行って、実施例 2 を繰り返したことにより、約 20 ミクロンの平均粒径で 97 % の効率が得られた。

20

## 【実施例 4】

## 【0050】

複合体アノードを、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、および V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合物を使用して、元素比が Ti - 6 Al - 4 V になるよう生成した。化学量論比の片状黒鉛を酸化物と混合し、コールタールピッチ結合剤を使用した。成型された複合体アノードを、不活性雰囲気中で 1200 まで熱処理した。複合体アノードを、実施例 1 で述べたようにアノードバスケットに入れたが、カソードとしてはチタンシートを使用した。電解質は、NaCl - LiCl - KCl 共晶物と、20 モル % の LiF とからなるものであった。電気分解は、1.25 アンペア / cm<sup>2</sup> のカソード電流密度で実施し、それによって、サイズが主に 10 ~ 80 ミクロンの範囲内にある粒子を生成した。収集した粒子を分析し、Ti - 6 Al - 4 V の比を含有することがわかった。

30

## 【実施例 5】

## 【0051】

複合体アノードを、実施例 1 で述べたように調製し、1150 に加熱処理した。融解塩電解質は、650 で操作した KF - NaF - LiF 共晶物からなるものであった。カソードはニッケル金属であり、このとき電気分解は、0.25 アンペア / cm<sup>2</sup> のカソード電流密度で実施した。チタンの厚さ 10 ミクロンのコヒーレント被膜が、ニッケルカソード上に堆積された。

40

## 【実施例 6】

## 【0052】

複合体アノードを、化学量論比にある Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および片状黒鉛を使用して、実施例 2 で述べたように生成した。アノードを、実施例 2 の場合と同様に電気分解することにより、粒径 10 ~ 30 ミクロンのイットリウム金属を生成した。

## 【実施例 7】

## 【0053】

複合体アノードを、化学量論比にある HfO<sub>2</sub> および炭素を使用して、実施例 2 で述べたように生成した。0.5 アンペア / cm<sup>2</sup> のカソード電流密度で、実施例 4 の場合と同様に、融解塩電解質中のアノードを電気分解すると、10 ~ 100 ミクロンの粒径を有す

50

る金属ハフニウム金属微粒子が生成された。

**【実施例 8】**

**【0054】**

複合体アノードを、化学量論量の  $Ti_2O_3$  - C およびピッチ結合剤を混合することによって、生成した。複合体アノードを、空気のない状態で 1400 に加熱し、次いで実施例 4 の場合と同様に、融解塩電解質中で、0.25 アンペア /  $cm^2$  のカソード電流密度で電気分解した。5 ~ 40 ミクロンの粒径を有するクロム微粒子が生成された。

**【実施例 9】**

**【0055】**

約 95 % の  $TiO_2$  を含有するルチル鉱を、乾燥し、片状黒鉛および樹脂結合剤と混合して、化学量論比の酸化物 - 炭素を生成した。この混合物を、20,000 psi で圧縮し、不活性雰囲気中で 1200 に熱処理した。アノードを、実施例 4 の場合と同様に電気分解することによって、主にチタンと少量の鉄、アルミニウム、ニオブ、バナジウム、およびケイ素を含有し、かつ 1 ~ 80 ミクロンの粒径を有する粉末が、カソードで生成された。

**【実施例 10】**

**【0056】**

(65  $AlCl_3$  - 35  $NaCl$  モル%) - 20 モル% NaF の塩組成物を、190 の使用温度で電解質として利用した。複合体アノードを、実施例 1 で述べたように利用し、ただし電気分解は、電流を 3 秒間オンにし、さらに 1 秒間オフにしたパルス電流を用いて実施した。薄片形態の結晶質チタン堆積物が、1 アンペア /  $cm^2$  のカソード電流密度で生成された。

**【実施例 11】**

**【0057】**

カソード電流密度を 0.25 アンペア /  $cm^2$  にした状態で、実施例 10 を繰り返した。得られたチタン堆積物は、カソード表面の固体被膜であった。次いでパルススキームを、周期的な極性反転と共に 3 秒間のオンと 1/4 秒間のオフとに変更し、次いでこのサイクルを繰り返した。堆積物は、非常に微細な粒状ミクロ構造の固体被膜であった。その他の形態のパルスでも、同様の結果が得られた。

**【実施例 12】**

**【0058】**

パルス電流と共に、またはパルス電流なしで、実施例 10 と同様に、水素を電解セル内のカソードで使用した。セルの電圧は、約 10 から 15 % だけ低下し、水素化チタン粉末が、金属チタン粉末の代わりにセル内の原位置で形成された。水素化チタンを洗浄することにより、200 ppm 以下の酸素ピックアップを生成した。次いで、得られた水素化チタンを約 650 に加熱することによって、脱水素化し、その結果、400 ppm 以下の酸素を持つ金属チタン粉末が生成された。この酸素レベルは、任意のその他の方法によって生成されるチタン粉末よりも 1 衡低いレベルである。

**【実施例 13】**

**【0059】**

酸化チタンを、化学量論量のカーボンブラックと混合し、アルゴン中、0.01 気圧の減圧下で 1450 の温度に加熱することにより、 $Ti_2O_3$  の亜酸化チタンを生成したが、このとき、その他の亜酸化物または  $TiC$  などの汚染物質は存在しなかった。 $Ti_2O_3$  を、片状黒鉛、フェノール系樹脂結合剤と混合し、ブロックに圧縮した。このブロックを、空気のない状態で 1100 に加熱することにより、アノードを形成した。得られた複合体アノードを、500 で操作した  $LiCl$  -  $KCl$  共晶物からなる融解塩中で使用した。電気分解は、1 回目の試行では、カソード表面で 1 アンペア /  $cm^2$  で実施し、それによって、1 から 10 ミクロンのサイズのチタン微粒子を生成した。2 回目の試行では、チタンスポンジを融解塩の底部に置き、 $TiCl_4$  をそのスponジ表面にバーリングすることによって、塩浴中に  $TiCl_2$  を生成した。 $TiCl_4$  は、5 % の  $TiCl_2$  濃

10

20

30

40

50

度が生ずるまで継続させた。次いで電気分解を、1回目の試行の場合と同様に行い、最大400ミクロンのサイズを持つチタン微粒子が生成され、したがって溶液中のチタンイオンによって、より大きいサイズのチタン微粒子が生成された。

#### 【実施例14】

##### 【0060】

実施例13の場合と同一のシステムを先に作製し、 $TiCl_2$ を発生させ、1回目の試行では、電気分解を40アンペア/ $cm^2$ で実施した。生成されたチタン微粒子は、20から100ミクロンのサイズ範囲内にあった。2回目の試行では、電気分解を125アンペア/ $cm^2$ で行うことにより、電流密度が40アンペア/ $cm^2$ である試行の場合とほぼ同じサイズのチタン粒子を生成した。3回目の試行では、カソード表面にアルゴンガスをバーリングしながら、やはり電気分解を125アンペア/ $cm^2$ で行い、その結果、大量の質量流量がもたらされた。125アンペア/ $cm^2$ で、高い質量流量で生成されたチタン微粒子は、40から200ミクロンのサイズ範囲内にあった。亜酸化チタン-炭素複合体アノードは、非常に高いカソード電流密度で、かつ高い質量流量のレジームで動作する機会を提供する。10

#### 【実施例15】

##### 【0061】

$TiO_2$ および炭素を、0.01残留アルゴン気圧の圧力下、1850に加熱して、 $TiO$ およびCOを生成した。 $TiO$ を、化学量論量の炭素および結合剤と混合し、プロックに成型し、これを1100に加熱することにより、複合体アノードを形成した。得られた複合体アノードを、600で操作した塩化物塩混合物に対して60  $NaCl$ -40  $MgCl_2$ と20モルパーセントのNaFとの塩混合物中に置いた。1回目の試行では、電気分解を0.15アンペア/ $cm^2$ で行い、50から300ミクロンのサイズ範囲にあるチタン微粒子を生成した。2回目の試行では、チタンスポンジを、塩浴に浸漬した小さい坩堝内に置き、スポンジ表面に $TiCl_4$ をバーリングすることにより、塩中の $TiCl_2$ 濃度が8%になるまで $TiCl_2$ を生成させた。電気分解を、0.15アンペア/ $cm^2$ で行うことにより、200から500ミクロンサイズのチタン微粒子を生成した。酸素含量は380ppmであった。20

#### 【実施例16】

##### 【0062】

以下の組成を持つルチルと、残りのチタンとを、見出しに示すように処理した。30

##### 【0063】

##### 【表1】

不純物	単位	受け取ったときの組成	炭素と共に1700°Cまで加熱した後	電解により生成されたチタンの純度
Al	ppm	5300	4200	700
Ca	ppm	570	530	<100
Cr	ppm	300	150	100
Fe	ppm	4390	140	100
Mg	ppm	1470	1270	500
Si	ppm	12000	<100	<100
V	ppm	2290	2290	2000
Zr	ppm	360	250	300

および残りのチタン

##### 【0064】

ルチルと炭素を、1.1から化学量論の比になるよう混合し、大気圧のアルゴン中で1700に加熱した。加熱後の組成を、第2列に示すが、これは、ルチルが精製され、特40

にその鉄およびケイ素の場合には、後者がチタン金属の不純物として最も望ましいことを示している。

【0065】

精製されたルチルを、炭素および樹脂と混合し、ブロック状に成型し、これを1250まで熱処理した。この複合体ブロックを、650で操作したNaCl-CaCl<sub>2</sub>の塩浴内で、アノードとして利用した。電気分解を、0.5アンペア/cm<sup>2</sup>で行うことにより、上記第5列に示される純度を有する、50~350ミクロンのサイズ範囲の微粒子を生成した。アルミニウムおよびバナジウムは、チタンに望ましい合金元素であり、ほとんどのチタン合金で使用される。したがって、比較的純粋なチタンは、低コストの国産供給源であるルチルから生成されるが、これは、厳しい航空宇宙要件を除いた事実上すべての市場要求を、満たすことができるものである。

10

【実施例17】

【0066】

TiO<sub>2</sub>を炭素と混合し、90%の窒素および10%の水素雰囲気中で、1600に加熱することにより、窒化チタン(TiN)を生成した。TiNを押圧し、窒素雰囲気中で、2000で焼結した。TiNブロックを、700で操作した(NaCl-KCl)-20モル%NaFの塩混合物中で、アノードとして使用した。電気分解を0.5アンペア/cm<sup>2</sup>で行うことにより、20から350ミクロンのサイズ範囲のチタン微粒子が生成され、窒素ガスがアノードで発生した。

20

【実施例18】

【0067】

TiO<sub>2</sub>と炭素とを、化学量論量を超えて1~1.5の比で混合し、アルゴン中1600で加熱することにより、炭化チタン(TiC)を生成した。TiCを押圧し、2000で焼結した。TiCを、実施例17の場合と同じ塩内で、アノードとして使用した。1アンペア/cm<sup>2</sup>での電気分解中、TiCアノードの下で、チタンを生成する電流と等しい量だけ酸素をバーリングし、それによって、酸素が遊離炭素と反応してCO<sub>2</sub>/COを生成するようにしたが、これをしばしば電極の減極と呼ぶ。多孔質アルミナのダイアフラムを、アノードとカソードとの間に置いて、わずかな酸素も堆積したチタン微粒子と接触しないように、かつその微粒子を酸化しないようにした。生成されたチタン微粒子の粒径は、20から200ミクロンのサイズ範囲であった。

30

【実施例19】

【0068】

亜酸化物TiOは、1850の温度で0.01気圧の真空中、TiO<sub>2</sub>を化学量論量の炭素と反応させることにより生成した。次いでTiOを押圧し、1450で実質的に焼結し、その結果、900で操作した5%の酸化カルシウムを含有した塩化カルシウムの融解塩浴で、カソードとして働く多孔質体をもたらした。黒鉛アノードを利用し、電気分解を、3.0Vの定電圧で12時間にわたり実施した。TiOをチタン金属に還元したが、このとき、酸素は、アノードに引き付けられてCO<sub>2</sub>/COを生成した。

【実施例20】

【0069】

40

Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を出発材料として使用して、実施例19を繰り返した。

【実施例21】

【0070】

電解質が、750で操作したCaCl<sub>2</sub>-NaClの共晶物であること以外、実施例19を繰り返した。亜酸化物TiOの場合、より低い温度の塩浴を使用して、TiOをチタン金属に還元することができる。

【実施例22】

【0071】

900で操作したCaCl<sub>2</sub>の融解塩浴電解質は、チタンの還元亜酸化物TiOが、かなり溶解することを示した。900で操作した塩浴では、5wt%のTiOを添加し

50

、電気分解を炭素アノードで行った。チタン微粒子が、1アンペア /  $\text{cm}^2$  の電流密度でカソード表面に堆積した。2回目の試行では、多孔質アルミニナダイアフラムをアノードの周りに使用して、カソードに堆積したチタンに酸素が少しも拡散しないように、かつ堆積したチタン微粒子を汚染しないようにした。

**【実施例 2 3】**

**【0072】**

20モル%のNaFを含有する、 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 共晶物からなる融解塩組成物に、750で操作して、2wt%のTiOを添加することにより、塩浴に溶解するようになった。炭素アノードを使用し、電気分解を、0.25アンペア /  $\text{cm}^2$  のカソード電流密度で行った。チタン微粒子がカソードに堆積し、 $\text{CO}_2/\text{CO}$ が炭素アノードから発生した。

10

**【実施例 2 4】**

**【0073】**

TiOを、実施例15で述べたように生成し、炭素微粒子と混合した。TiO-Cの混合物を、アノード導電体として働く多孔質炭素-炭素バスケット内に置いた。TiO-Cが入っているアノードバスケットを、680で操作した、20wt%のNaFを含有する $\text{LiCl-KCl}$ 共晶物の塩内に置いた。電気分解を1アンペア /  $\text{cm}^2$ で行うことにより、50~500ミクロンのサイズ範囲にあるチタン微粒子が生成されたが、これは、TiO-Cの物理的混合物が、アノードとして働くことができることを実証している。

20

**【実施例 2 5】**

**【0074】**

実施例13で述べたように生成されたアノードを、実施例13で得られた電解質中で利用し、カソードの下で水素のバーリングを行うと同時に、1アンペア /  $\text{cm}^2$ で電気分解を行った。堆積物は、50~800ミクロンのサイズ範囲にあるチタン微粒子であった。堆積物を加熱すると、質量分析計で検出されるように、水素が発生したことが示された。

**【実施例 2 6】**

**【0075】**

黒鉛坩堝を、蓋を備えた鋼製のセル内に設置し、密閉して、不活性雰囲気にアルゴンページを行った。抵抗器として働く、先細りの先端を備えた黒鉛棒を、セルの蓋の中に、標準的なフィードスルーを通して配置した。フッ化カルシウムを黒鉛坩堝内に置いた。黒鉛棒を、この黒鉛棒に対する接続と、鋼製セルとの間で抵抗加熱することにより、温度を1700まで上昇させ、それによってフッ化カルシウムを融解した。次いでTiOを、5wt%添加した。電気分解を、別の黒鉛アノードと、カソードとして働く坩堝との間で、1アンペア /  $\text{cm}^2$ で行った。電気分解の6時間後、実験を停止し、システムを冷却した。塩の破壊により、融解塩中に生成されていたチタンビーズが現れた。

30

**【実施例 2 7】**

**【0076】**

実施例26を繰り返したが、ここでは、黒鉛抵抗加熱器を2つの黒鉛棒の間に位置付け、それによってフッ化カルシウムを融解し、温度を1710まで上昇させた。次いで $\text{Ti}_2\text{O}_3$ を、融解した $\text{CaF}_2$ の10wt%で添加した。電気分解を、タングステンカソードと白金-イリジウムアノードとの間で、0.5アンペア /  $\text{cm}^2$ の電流密度で行った。電気分解中、 $\text{CO}$ および $\text{CO}_2$ を形成する黒鉛とは対照的に、非消耗不活性アノードとして働くアノードで酸素が発生した。5時間作動させた後、実験を停止し、融解塩の融解部分を割ると、非常に数多くのチタン金属ビーズが現れた。

40

**【0077】**

上述の実施形態および実施例は、本発明の範囲および精神を例示するために示すものである。これらの実施形態および実施例は、本発明が意図する範囲内にある。したがって本発明は、添付される特許請求の範囲によってのみ、限定されるべきである。

**【図面の簡単な説明】**

**【0078】**

50

【図1】本発明による電気化学的反応を、概略的に示す図である。

【図2a】本発明の電気化学的方法の、概略図である。

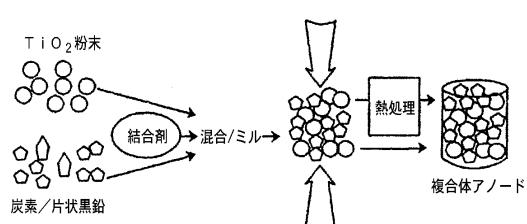
【図2b】本発明による電気化学セルおよび方法の、概略図である。

【図3】本発明による電気化学セルのさらなる詳細を示す、図2bと同様の図である。

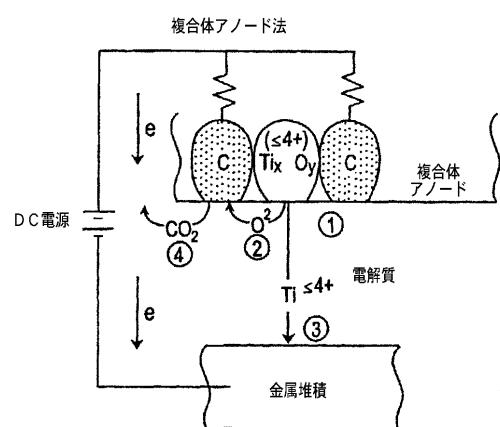
【図4】本発明による電極の詳細を示す、斜視図である。

【図5】経時的な、酸化チタン炭素アノードの表面抵抗率を示すグラフである。

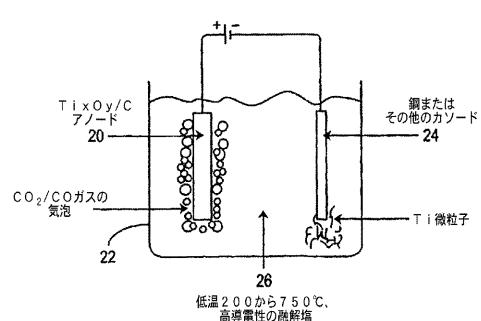
【図1】



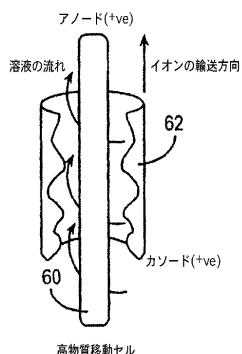
【図2a】



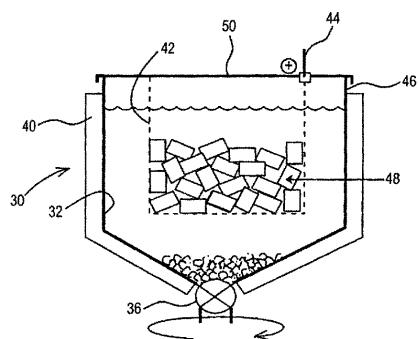
【図2 b】



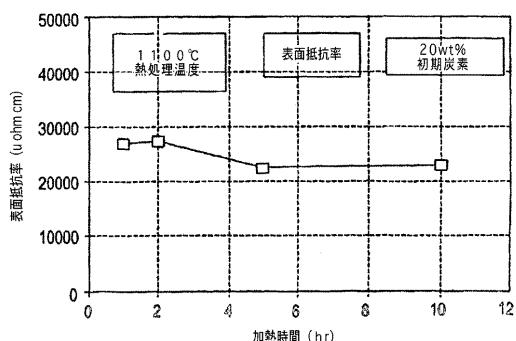
【図4】



【図3】



【図5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ジェームズ シー . ウィザーズ

アメリカ合衆国 85706 アリゾナ州 ツーソン サウス コルブ ロード 7960 マテ  
リアルズ アンド エレクトロケミカル リサーチ (エムイーアール) コーポレイション内

(72)発明者 ラウーフ オー . ルートフィ

アメリカ合衆国 85706 アリゾナ州 ツーソン サウス コルブ ロード 7960 マテ  
リアルズ アンド エレクトロケミカル リサーチ (エムイーアール) コーポレイション内

審査官 市川 裕司

(56)参考文献 特開2000-080491 (JP, A)

特公昭30-007554 (JP, B1)

特公昭43-019739 (JP, B1)

特公昭45-025561 (JP, B1)

特公昭43-008334 (JP, B1)

特開昭61-031302 (JP, A)

特開平01-096390 (JP, A)

国際公開第03/002785 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25C 3/26

C25C 3/28

C25C 3/32

C25C 3/34