

氏名	Zhou 周	Kang 康	Gen 根
授与学位	工学博士		
学位授与年月日	平成3年3月28日		
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻		
学位論文題目	ニオブの熔融塩電解に関する基礎的研究		
指導教官	東北大学教授 白石 裕		
論文審査委員	東北大学教授 白石 裕	東北大学教授 八木順一郎	
	東北大学教授 杉本 克久	東北大学助教授 梅津 良昭	

## 論文内容要旨

### 第1章 緒 論

金属 Nb は融点が高く、耐熱性、耐蝕性が優れている、熱中性子吸収断面積が小さい、よい超電導特性を示す、各種合金の添加材料として著しく機械的性能を向上させる、などの優れた特性を持っている。そのため、金属 Nb は鉄鋼添加剤、超電導材料、Nb 基耐熱合金、Nb 含有合金などとして用いられ、効率的、経済的な金属 Nb の製錬、精製技術の確立が求められている。

金属 Nb の精製技術として電子ビーム溶解法や水素プラズマ溶解法などの物理的方法が用いられ、これらの精製法は非金属不純物や蒸気圧の高い金属不純物の除去には優れている。しかし、Ta, W, Mo などの高融点金属の除去は困難であり、電気化学的性質の差を利用した溶解塩電解の精製効果が期待されている。

Nb の熔融塩電解に関する研究は、フッ化物を電解浴に用いた研究がほとんどであり、塩化物浴を用いた研究は少ない。しかし、塩化物はフッ化物と比べ腐食性が弱く、特に LiCl-KCl 系は比較的低い温度で電解できるなどのメリットがある。

したがって、本研究では、塩化物溶媒として代表的なものである LiCl-KCl 系共晶塩を用い、これに Nb 塩化物を添加した系、すなわち NbCl<sub>5</sub>-LiCl-KCl 系および Nb<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>-LiCl-KCl 系を選び、これらの浴中での Nb の熔融塩電解に関して、いくつかの基礎的研究を行った。

### 第2章 NbCl<sub>x</sub>-LiCl-KCl 系の状態図と導電率

第2章では熔融塩電解浴として最も重要な基礎的性質である状態図と導電率を測定した。ニオブ

の塩化物として  $\text{NbCl}_5$  と  $\text{Nb}_2\text{Cl}_8$  が最も普通である。 $\text{Nb}_2\text{Cl}_8$ - $\text{LiCl}$ - $\text{KCl}$  三元系の状態図はすでに報告されているが、 $\text{NbCl}_5$ - $\text{LiCl}$ - $\text{KCl}$  三元系の状態図は報告されていない。そこで  $\text{NbCl}_5$ - $\text{LiCl}$ - $\text{KCl}$  系の状態図を示差熱分析、直接観察および X 線回折法を用いて作製した。Fig. 1 にその結果を示した。この系には広い組成範囲にわたって二液相分離の領域が存在していることが判った。また、 $\text{LiCl}$ - $\text{KCl}$  共晶塩は  $\text{NbCl}_5$  に対する溶解度が小さく、 $\text{NbCl}_5$ - $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{0.5}$  系を電解浴とした場合には  $\text{NbCl}_5$  濃度がかなり制限されることが明らかになった。

次に  $\text{NbCl}_5$ - および  $\text{Nb}_2\text{Cl}_8$ - $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{0.5}$  系の導電率をガラス製の密閉型セルを用いた交流 2 端子法によって測定した。 $\text{NbCl}_5$ - $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{0.5}$  系は、 $\text{NbCl}_5$  の蒸気圧が高いため、溶融温度以下の半溶融状態での測定しか出来なかったが、 $\text{Nb}_2\text{Cl}_8$ - $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{0.5}$  系は再現性のよい値が得られた。

最後に  $\text{NbCl}_5$  系と  $\text{Nb}_2\text{Cl}_8$  系を比較し、Nb の溶融塩電解浴としての適応性を検討した。 $\text{NbCl}_5$  系は、 $\text{NbCl}_5$  が比較的得られやすく、Nb の電解の原料として経済的ではあるが、 $\text{NbCl}_5$  の溶解度が低く、蒸気圧が高いなどいくつかの難点が存在することを明らかにした。それに対して、 $\text{Nb}_2\text{Cl}_8$  系は、溶解度が高い、蒸気圧が小さい、取り扱いやすいという面で、 $\text{NbCl}_5$  系より優れていることを明らかにした。

### 第 3 章 LiCl-KCl 共晶塩中の Nb の電気化学的挙動

本章では、サイクリックボルタンメトリーおよびクロノポテンシヨメトリーを用いて、温度 450~500°C における  $\text{LiCl}$ - $\text{KCl}$  共晶塩中の  $\text{Nb}_2\text{Cl}_8$  および  $\text{NbCl}_5$  の電気化学的挙動を調べた。まずアルゴン雰囲気グローブボックス内で  $\text{Nb}_2\text{Cl}_8$  の電極反応を検討した。Fig. 2 に  $\text{Nb}_2\text{Cl}_8$  を含む系のサイクリックボルタモグラムの一例を示した。 $\text{Nb}_2\text{Cl}_8$  が溶融塩中で次の 2 段階の過程で金属 Nb に還元されることを明らかにした。



(1) 式の反応は可逆反応であり、ピーク電位  $-0.27\text{V}$  [vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}(5\text{mol}\%)$ ] であった。(2) 式の反応は準可逆反応であり、ピーク電位約  $-0.65\text{V}$  であった。金属 Nb のアノード溶解反応は、Nb イオン濃度、掃引速度、電折時間などの変化によって変化し、 $\text{NbCl}_4-x^{(2-x)-}$  と  $\text{NbCl}_4^{2-}$  錯イオンに酸化される反応に対応する 2 つのピークが存在した。

次に  $\text{NbCl}_5$  の電極反応を検討した。この場合、一般的な装置では  $\text{NbCl}_5$  の揮発損失が大きいため、ガラス製の密閉型電解セルを考案した。その結果、再現性よく実験を行うことができ、 $\text{NbCl}_5$  が次の還元過程で金属 Nb に還元することを明らかにした。



(3) 式、(4) 式、(5) 式の反応ピーク電位は各々約  $0.50\text{V}$ 、 $-0.25\text{V}$ 、 $-0.65\text{V}$  であった。しかし、Nb イオン濃度が低いときには(3)式と(4)式の反応が重なり、電流ピークが見かけ上 1 つになる現象が観

察された。

これらの測定結果から、 $Nb_3Cl_8$  と  $NbCl_5$  のいずれを用いた場合でも約 $-0.6V$  から金属 Nb が析出するが、 $NbCl_5$  を用いた場合には、浴中の  $NbCl_5$  が析出した Nb を溶解し、これは Nb の電解の際に電流効率を低下させる一因になるという結果を得た。

#### 第 4 章 Nb の熔融塩電解精製

本章では、第 2, 3 章の結果を踏まえ、 $(LiCl-KCl)_{eut}$  に  $Nb_3Cl_8$  を添加した熔融塩を電解浴に用い、粗金属 Nb をアノードに用い、 $550^{\circ}C$  で電解精製を行い、電解条件などを検討した。

金属 Nb は、カソード電位が $-0.6V$  より卑な場合に、粒状、粉末状およびデンドライド状として析出し、電位が $-0.6\sim-1.6V$  の間で卑になる従って、デンドライド状のものが増大することが明らかになった。

電流効率は電位に依存するが、カソード電位 $-0.8\sim-1.2V$  の場合、約80%の値が得られ、報告されている純塩化物溶媒に  $NbCl_5$  を添加した電解浴を用いた場合より高い電流効率で電解出来ることを明らかにした。

さらに、Ta 含有量 2 wt% と 930ppm の Nb の粗金属をアノードに用いて電解精製を行った結果、析出物の Ta 含有量は、各々約 1 wt%, 400ppm と、半分程度に減少し、 $Nb_3Cl_8-(LiCl-KCl)_{eut}$  浴を用いた電解精製により金属 Nb 中の Ta の除去が可能であることが明らかになった。

#### 第 5 章 総 括

本章は総括であり、本研究で得られた主な結論を要約し、 $Nb_3Cl_8-LiCl-KCl$  系電解浴を用いることにより Nb の熔融塩電解精製が可能であると結論した。

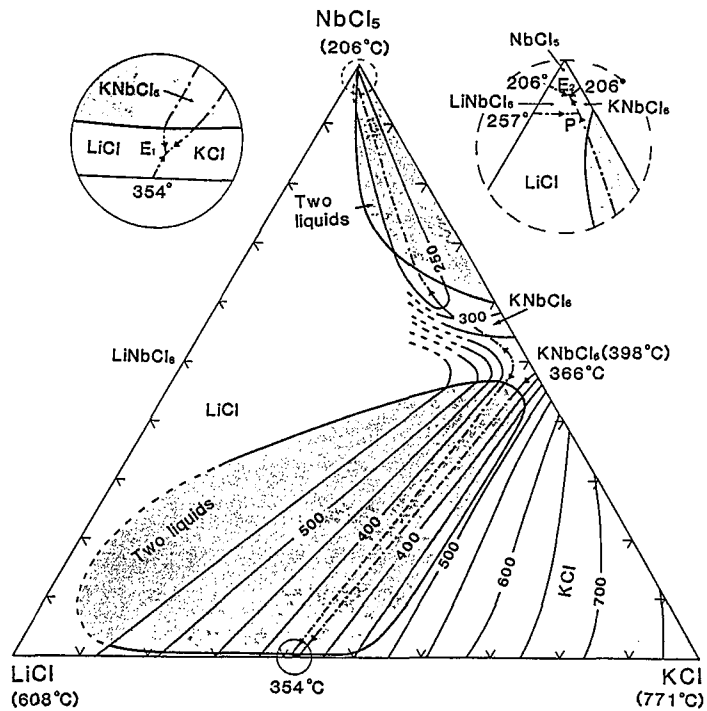


Fig. 1 Phase diagram of  $\text{NbCl}_5$ - $\text{LiCl}$ - $\text{KCl}$  ternary system.

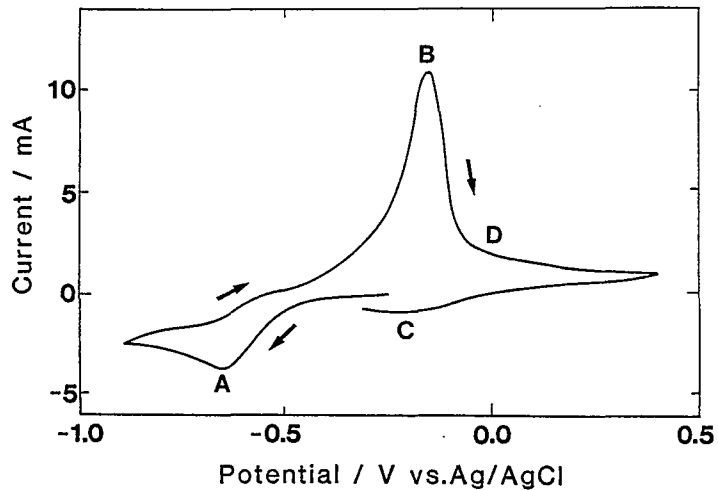


Fig. 2 Typical cyclic voltammogram in molten  $\text{Nb}_2\text{Cl}_9$ - $(\text{LiCl-KCl})_{0.5}$  salts.  
 Temperature :  $500^\circ\text{C}$ ; Scan rate :  $0.2\text{V}/\text{sec}$ ;  
 Nb ion concn. :  $3.4 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$ ; Electrode area :  $0.11\text{cm}^2$ .

## 審査結果の要旨

ニオブの熔融塩電解には主としてフッ化物浴が用いられ、それに関する研究も多い。しかし、低融点でかつふっ化物より腐食性の少ない塩化物浴についての研究は非常に乏しい。本論文は塩化物浴を用いたニオブの熔融塩電解に関する基礎的研究の結果をまとめたものであり、全編5章より成る。

第1章緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章は電解浴として最も重要な基礎的性質である状態図と電気伝導度を測定した結果を述べている。ニオブの塩化物としては $NbCl_5$ と $Nb_2Cl_{10}$ が最も普通で、他方、溶媒として利用し易い低融点の塩化物は $LiCl-KCl$ 系の共晶組成、 $(LiCl-KCl)_{eut}$ である。 $Nb_2Cl_{10}-LiCl-KCl$ 3元系はすでに状態図が報告されているが、 $NbCl_5-LiCl-KCl$ 系は状態図が測定されていない。そこでこの3元系の状態図をDTAとX線回折を用いて測定した。この系は2液相分離を示す領域があり、その領域を目視によって定めている。

$Nb_2Cl_{10}$ -および $Nb_2Cl_{10}-(LiCl-KCl)_{eut}$ 系の電気伝導度を密閉セルを用いた交流2端子法により測定した。これらの電気伝導度と状態図の結果から電解浴としての条件を比較し、 $Nb_2Cl_{10}-(LiCl-KCl)_{eut}$ がNbの電解浴として有望であることを確かめた。

第3章では $NbCl_5$ -および $Nb_2Cl_{10}-(LiCl-KCl)_{eut}$ 系の電気化学的挙動をサイクリックボルタメトリー、クロノポテンショメトリーによって調べている。その結果、 $Nb_2Cl_{10}$ の電極反応は熔融塩化物中で $Nb(III) \rightarrow Nb(II) \rightarrow Nb(0)$ と段階的に還元され、又 $NbCl_5$ は $Nb(V) \rightarrow Nb(III) \rightarrow Nb(II) \rightarrow Nb(0)$ と還元されることを明らかにしている。

第4章では前章までの測定結果に基づき、実際に $Nb_2Cl_{10}-(LiCl-KCl)_{eut}$ 浴を用いて粗ニオブの電解実験を行いカソード電位、電解浴温度等の条件と析出状態の観察を行い、カソード電位 $-0.8 \sim -0.2V$ では80%以上の電流効率でのNbの電解が出来ることを確かめた。また不純物として通常の方法では分離困難なTaを加えたアノード電極を、 $Nb_2Cl_{10}-(LiCl-KCl)_{eut}$ 浴を用いて電解精製し、Taの除去が可能であることを確かめている。

第5章は結論である。

以上要するに本論文は、ニオブの熔融塩電解に従来のふっ化物浴の代わりに塩化物浴を用いることを提案し、そのために必要な基礎的性質を調べて熔融塩化物電解浴の利用の可能性を示したもので、 $NbCl_5-LiCl-KCl$ 系の状態図やニオブ塩化物の電極反応等に有用な新知見を得ており、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。