

高純度金属バナジウムの新製造法の開発

東大・院 宮内 彰彦, 東大・生研 岡部 徹

1. 緒言

バナジウム(V)は地殻存在度が 120 ppm と大きく、ベースメタルである銅、鉛、亜鉛よりも資源的に豊富に存在する遷移金属元素である。しかし、図 1 に示すように、世界の V 原料の埋蔵量、生産量のほとんどは、ロシア、中国、南アフリカの 3 カ国に占められているため、今後の資源供給という観点からも不安要素を多く含んでいる¹⁾。

バナジウムを鉄鋼に添加すると、一般に抗張力や耐熱性が高まる。このため、バナジウムを含む特殊鋼は、船舶、建築物、自動車用エンジン排気バルブなど広範囲に利用されており、日本をはじめとする工業国には不可欠なレアメタルである。図 2 に示すように、現在の日本の V 製品の 85% 以上が鉄鋼製品に利用されており、バナジウムの化合物は触媒にも利用されている²⁾。さらに、金属 V は、20℃ での水素解離圧が 1.5 気圧と高く、常温常圧下で水素の吸蔵・放出が可能な唯一の単金属である。そのため、近年、電極材料などの用途において、高い水素吸蔵能を持つ金属 V に対する関心が高まっている³⁾。

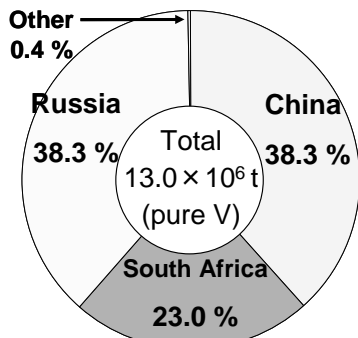


図 1 世界の V 原料の確認埋蔵量

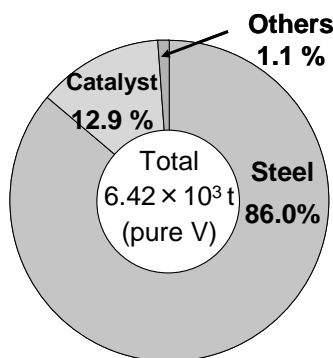


図 2 日本の V 製品の内訳

表 1 種々の金属の生産量と価格(2007)

Element	Amount of production (10 ³ ton / year)	Price (\$ · kg ⁻¹)
V	58	39
Fe	1,100,000	0.06
Al	30,000	3
Cu	15,000	7
Ni	1,600	40
Zn	11,000	3

しかし、表 1 に示すように、バナジウムは資源的に豊富であるにもかかわらず、生産量はベースメタルに比べて圧倒的に少なく価格も高い^{1,2,4)}。そのため高純度金属 V や Ti-V 合金を低いコストで大量に生産することが可能になれば、新たな需要が期待できる。

過去の金属 V 製造プロセスの開発に関する研究では、三酸化バナジウム(V₂O₃)のカルシウム熱還元⁵⁾や、二塩化バナジウム(VCl₂)のマグネシウム還元⁶⁾がある。しかし、いずれの方法も生産性が低く工業化に至っていない。現在、金属 V の製錬は、主にアルミニウム熱還元法(テルミット法)により行われている⁷⁾。テルミット法は、図 3 に示すように、出発原料の五酸化二バナジウム(V₂O₅)を金属アルミニウム(Al)により還元する手法であり、Fe-V 合金を生産する場合にも利用される。

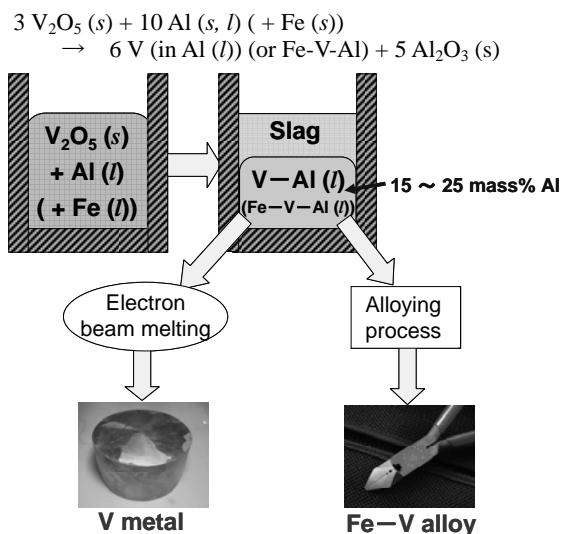


図 3 アルミニウム熱還元法の概要図

高純度金属 V を製造する場合には、還元後に得られる粗 V-Al 合金を真空中で電子ビーム溶解して Al を揮発除去する。このとき、V-Al 合金の不純物酸素も同時に除去される。この製造法では、電子ビーム溶解を何度も繰り返す必要があるため、プロセスが複雑で生産性が低くなるという欠点がある。

このような背景から、筆者は高純度の金属 V を簡便な方法で酸化物から直接製造する新しいプロセスの開発を目的とした基礎的な研究を行っている。今回の報告では、還元方法として、本研究室で開発されたプリフォーム還元法を選択した。プリフォーム還元法は、あらかじめ原料成形体(プリフォーム)を作製し、これを還元剤の蒸気で還元する手法であり、均一かつ微細な高純度の金属粉末を酸化物から直接製造できる新しいタイプの製造法である^{8,9)}。プリフォーム還元法は、反応助剤(フラックス)として用いる溶融塩の使用量が低減できること、プロセスの(半)連続化、大型化が可能で生産性が高いことなどの特長を有している。高純度の金属 V を直接 V₂O₅ から効率良く製造することが可能となれば、次世代の金属 V の製造法として発展する可能性がある。

2. 熱力学的考察

図 4 に種々の金属の蒸気圧の温度依存性を示す¹⁰⁾。プリフォーム還元法により高純度の金属粉末を製造するためには、金属カルシウム(Ca)や金属マグネシウム(Mg)などの蒸気圧の高い還元剤を利用する必要がある。十分に大きな速度で、これらの還元剤の蒸気を供給するには 1173 K 以上の温度を保持しなければならない。しかし、出発原料である V₂O₅ は融点が 963 K と低いいため、本研究ではフラ

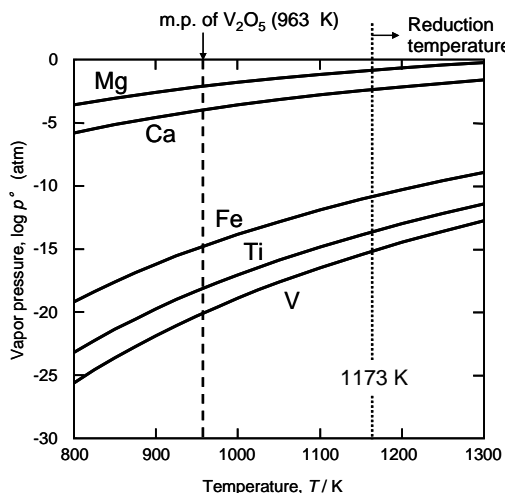


図 4 種々の金属の蒸気圧の温度依存性

ックスを利用して、高温の条件下でも機械的強度を保つことが可能な原料プリフォームを製造することを試みた。

3. 実験方法

図 5 に本研究の金属 V の新しい製造プロセスのフローチャートを示す。出発原料には V₂O₅ 粉末を用い、フラックスには酸化カルシウム(CaO)もしくは酸化マグネシウム(MgO)粉末、粘結剤にはコロジオン 5% 溶液を選択した。これらを混合してスラリーを作製した後、金型に鋳込み、室温の大気下で 12 時間乾燥させてプリフォームを作製した。表 2 にプリフォームを調製した際の原料の質量の代表例を示す。

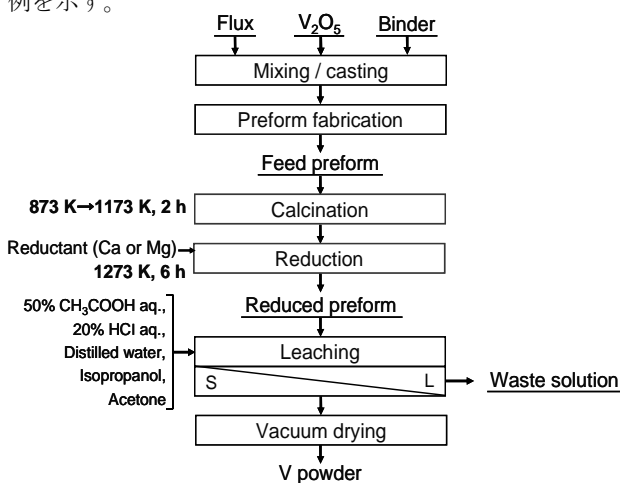


図 5 本研究のバナジウム製造法のフローチャート

表 2 プリフォーム調製時の原料の質量の代表例

Exp. no.	Mass of sample, w _i (g)				Cationic molar ratio R _{Cat./V}
	Feed V ₂ O ₅	Flux MgO	CaO	Binder Collodion	
A	2.68	1.79		4.56	1.5
B	2.69	1.19		4.02	1.0
C	2.69		2.49	5.29	1.5
D	2.69		1.67	4.76	1.0

*R_{Cat./V} = N_{Cat.}/N_V, N_{Cat.}: フラックス中のカチオンのモル量
N_V: バナジウムのモル量.

表にはプリフォーム中のカチオンのバナジウムに対するモル比であるカチオン比 R_{Cat./V} も示す。V₂O₅ は融点が 963 K と比較的低いため、高温での還元時にもプリフォームの原形を保つことができるように、還元に先立ってプリフォームを 873 K から 1173 K まで昇温しながら大気中で 2 時間焼成した。焼成後のプリフォームは、図 6 に示すように、Ca もしくは Mg の小片とともにステンレス鋼製反応容器に入れ、TIG 溶接により反応容器を密閉した。

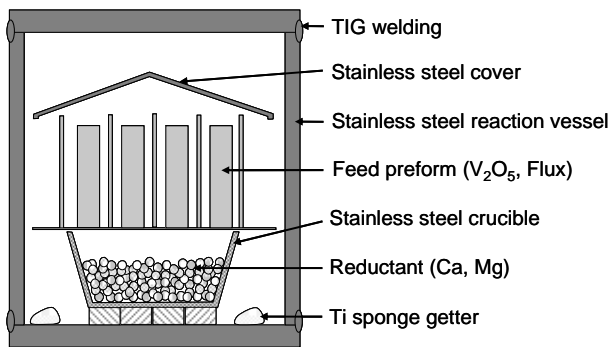


図 6 原料プリフォームを Ca や Mg 蒸気で還元する実験装置

次に反応容器を 1273 K に昇温した電気炉内に投入して 6 時間保持し、Ca または Mg 蒸気でプリフォーム中のバナジウム酸化物を還元した。還元後の試料は、冷却後、50mass% 酢酸と 20mass% 塩酸によりリーチング処理を行った後、蒸留水とアルコールで洗浄し、真空乾燥機で 12 時間以上乾燥した。得られた試料は、X 線回折 (XRD) による相の同定、蛍光 X 線分析 (XRF) による組成分析を行った。

4. 実験結果及び考察

図 7 に焼成後の試料の外観と XRD 測定結果を示す。カチオン比が $R_{\text{Cat./V}} = 1.5$ である Exp. A と Exp. C の試料は、プリフォーム中の V_2O_5 がフラックスと十分反応することで、試料の色がベージュから白と黄の混合色に変化し、融点が 1273 K より高い V 複合酸化物 ($\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$) が得られた。一方、カチオン比が $R_{\text{Cat./V}} = 1.0$ である Exp. B と Exp. D の試料は、焼成後のプリフォームの機械的強度が低く、焼成前の形状を保つことができなかった。表 3 に各プロセス後の試料の質量の測定結果を示す。還元後とリーチング後での質量変化が最大であったのは MgO フラックスと Mg 還元剤を用いた Exp. A-1 であった。また、図 8 に Exp. A-1 の各プロセス後の試料の XRD 測定結果を示す。還元後の試料から V 及び MgO のピークが得られ、リーチング後の試料からは金属 V のみのピークが得られた。リーチング後の試料を XRF により純度分析を行った結果、表 4 に示すように Exp. A-1 の試料のバナジウム純度は 99.7 mass% 程度であり、比較的高純度の V が得られたことも確認できた。図 9 には Ca を還元剤に用いた場合の Exp. C-1 の各プロセス後の試料の XRD 測定結果を示す。フラックスに関係なく、 CaVO_3 などの低級複合酸化物への

還元反応は確認できた。しかし、金属 V が生成するまでは還元が進行していなかった。この結果は、1273 K における還元剤の蒸気圧が、Mg で 0.457 atm、Ca で 0.0175 atm と 26 倍も違うために、速度論的な要因により還元反応が十分に進まなかったと考えられる。しかし現時点では、還元反応のメカニズムの詳細は不明である。

(1-a)



(1-b)

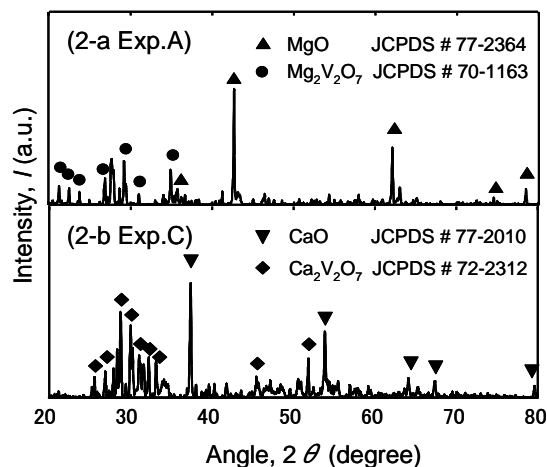
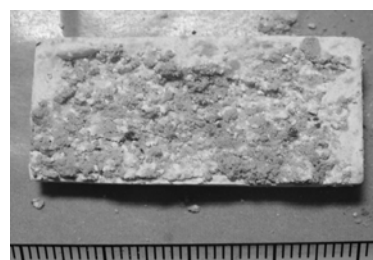


図 7 焼成後のプリフォーム試料の外観及び XRD 測定結果
(1-a, 2-a) フラックス: MgO
(1-b, 2-b) フラックス: CaO

表 3 各プロセス後に得られた試料質量

Exp. no.	Flux	Reductant	Mass of samples, w_i (g)		
			After calcination $w_{\text{cal.}} / \text{g}$	After reduction $w_{\text{red.}} / \text{g}$	After leaching $w_{\text{leach.}} / \text{g}$
A-1	MgO	Mg	3.937	5.086	0.729
A-2	MgO	Ca	3.670	3.955	0.981
C-1	CaO	Ca	3.604	4.435	1.071
C-2	CaO	Mg	3.474	3.642	1.805

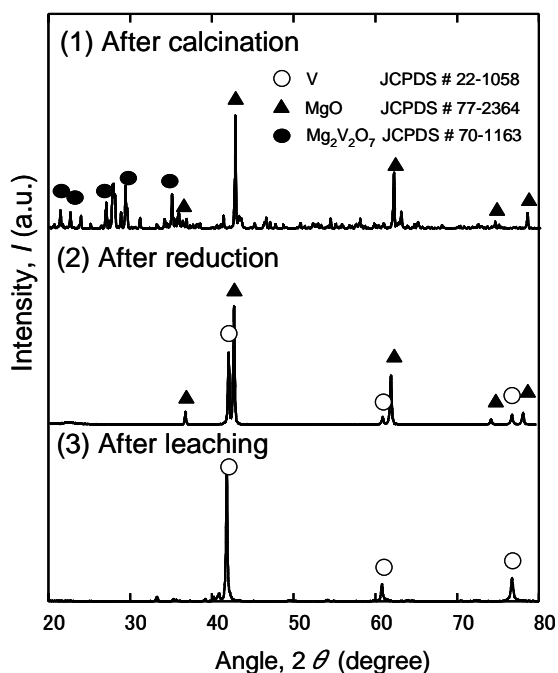


図8 各プロセス後の試料の XRD 測定結果(Exp. A-1)

表4 リーチング後に得られた試料の XRF 分析結果

Exp. no.	Impurity content, C_i (mass %)				
	Vanadium C_V	Magnesium C_{Mg}	Calcium C_{Ca}	Iron C_{Fe}	Chromium C_{Cr}
A-1	99.7	0.2	—	0.01	0.03
A-2	85.4	—	13.0	0.3	0.5
C-1	79.0	—	20.4	0.1	0.4
C-2	86.0	2.4	10.6	0.2	0.4

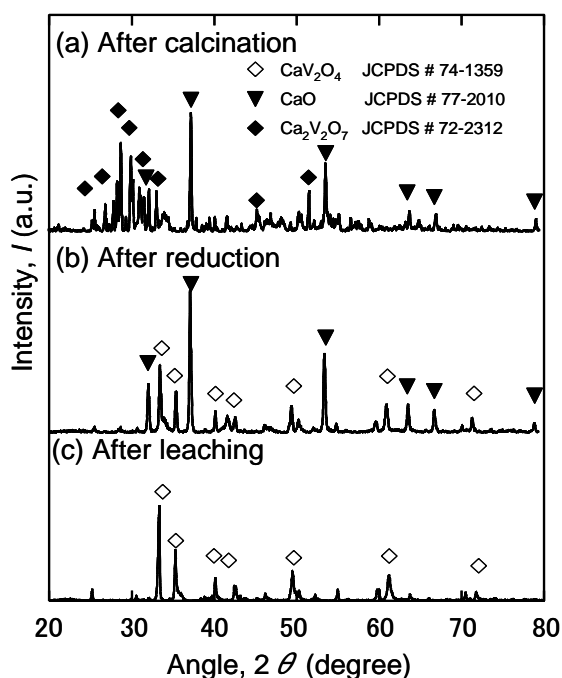


図9 各プロセス後の試料の XRD 測定結果(Exp. C-1)

5. 結言及び今後の方針

本研究では、還元剤として Mg 蒸気を用いたプリフォーム還元法により高純度の金属 V を得ることが原理的に可能であることを明らかにした。

今後は、プリフォーム還元法で得られた金属 V 中の残留酸素濃度の測定および収率の評価を実施する。さらに、 V_2O_5 の融点が低いことを利用した金属 V の新たな製造法の構築を試み、その有効性を評価する予定である。また、金属チタン(Ti)や酸化チタン(TiO_2)をプリフォーム中に混合し、酸化物から直接 V-Ti 合金粉末を製造する新しい方法も考案する予定である。

6. 引用文献

- [1] USGS, 2006. Mineral Industry Surveys, US Dept. of the Interior, US Geological survey, Mar. 2008.
- [2] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, Mineral Resources Information Center, *Metallic Resources Report*, Mar. 2007.
- [3] H. Tamura, *Hydrogen Storage Alloys*, NTS. Inc. (1998).
- [4] アルム出版社, ANNUAL REVIEW 2007 素材編 工業レアメタル, **123** (2007) 77-80.
- [5] E.D.Gregory, W.C.Lilliendahl, D.M.Wroughton, *J.Electrochem. Soc.*, **98** (1951) 395-399.
- [6] T.T.Campbell, J.L.Schaller, F.E.Block, *Metall. Trans.*, **4** (1973) 237-241.
- [7] D. A. P. de Souza, C. A. Nunes, H. R. Z. Sandim, A. S. Ramos, A. C. Neto, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **18** (2000) 55-60.
- [8] T. H. Okabe, T. Oda, Y. Mitsuda, *J. Alloys Comp.*, **364** (2004) 156-163.
- [9] B. Yuan, T. H. Okabe, *J. Alloys Comp.*, **443** (2007) 71-80.
- [10] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3rd ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany (1995).

表 1 プリフォーム調製における試料質量

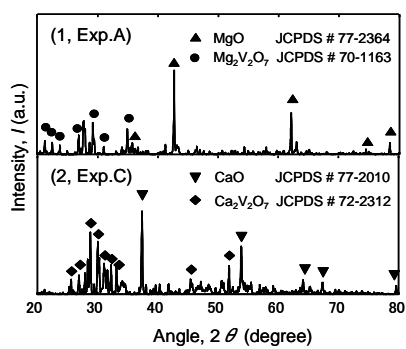


図 4 焼成後の試料の XRD パターン

表 1 プリフォーム調製時の原料の質量