

電気化学的な手法によるスカンジウムの新しい製造法に関する研究

代表研究者 東京大学 生産技術研究所 サステイナブル材料国際研究センター
准教授（現：教授）岡部 徹

共同研究者 東京大学 生産技術研究所 岡部研
学術研究支援員（ポスドク、現：特任助教）安田 幸司
東京大学 生産技術研究所 岡部研 研究生（交換留学生）
（現：ノルウェー科学技術大学 大学院生）
Oeyvind Oestrem（オイビンド オイストレム）

1. はじめに

スカンジウム(Scandium, Sc)は、極めて稀少で、非常に高価なレアメタルであると一般には思われている。しかし実際は、一般に思われているほど資源的に稀少な元素ではない。スカンジウムは、地殻中に平均 22 ppm 程度含まれ（全元素中 31 位）、ベースメタル(Base metal)である鉛(Pb)や錫(Sn)よりも多く存在する。しかし、ほとんどの Sc は地殻中に分散した状態で存在し、Sc の濃縮した鉱石が発見されるのはごく稀である。主な Sc 鉱石としては、ノルウェーやマダガスカル、モザンビークなどで産出するトルトベイト石(Thortveitite)や、アメリカのユタ州で産出するコルベック石(Kolbeckite)がある。近年新しく発見された天然鉱物も存在するが、いずれも極めて希少な鉱物で産出量が少ないため、商業的な製錬対象にはなっていない。そのため、現在 Sc は、レアアース鉱石やウラン(U)鉱石などの副産物としてわずかに分離・回収され、ごく小規模に製錬が行われている^[1]。微量ではあるが Sc は様々な鉱石中に含まれており、Sc を含む鉱石は 800 種以上に上るといわれている。Sc は燐(P)鉱石、タングステン(W)鉱石、ボーキサイトなど様々な鉱石からも回収が可能であるが^[1]、近年、ニッケル(Ni)湿式製錬から低コストで多量に Sc を回収できる可能性が高まり注目を集めている^[2]。

スカンジウムは、原子番号 21 の元素であり、イットリウムと共に希土類元素に分類される。比重は、2.99、融点は 1541°C、沸点は 2831°Cの銀白色の金属で、軽金属にも分類される。室温での結晶構造は、六方最密充填構造（HCP、 α -Sc）である。安定な原子価は 3 価で、酸化物(Sc₂O₃)は化学的に非常に安定であり、酸化物を還元して金属を

製造するのが困難である。アルミニウム(Al)合金に Sc を 0.2~0.5 mass%程度添加するだけで Al 合金の機械強度が飛躍的に向上するだけでなく、溶接性、 casting性、耐食性など様々な特性が改善されるため、航空機や自動車の構造材料への応用が期待されている^[3]。このため、Al-Sc 合金が安価に製造できるようになれば、その利用価値と社会的なインパクトは大きい。Al-Sc 合金の用途としては金属バットや競技用自転車、ラクロススティックなどのスポーツ用品が現時点ではほとんどではあるが、過去にはソ連の戦闘機の構造材料として使用されていたこともある^[3]。その他にはメタルハライドランプ、レーザ結晶、ブラウン管のカソードなどにも利用されている^[1,4,5]。近年では、固体酸化物形燃料電池やルイス酸触媒など様々な分野への応用が期待されている^[6,7]。

現時点での金属 Sc の価格が非常に高いため、一般には、金(Au)や白金(Pt)などより存在量が少ないと思われがちであるが、地殻中の存在量としては、これらの貴金属の 1000 倍以上の賦存量がある。しかし、Sc は、前述のように地殻中に広く分散、希釈されて存在しており、バナジウム(V)と同様、商業利用できる優良な鉱床が存在しない。さらに、Sc 化合物を還元して金属を製造するのが非常に困難であるため、現時点では、工業的な利用はあまり進んでおらず、非常に高価なレアメタルの一つである。

現在 Sc は、ウラン(U)やタングステン(W)製錬などの副産物としてわずかに回収されるにとどまっており、生産量が極めて少なく、値段が高いため、工業的にはほとんど利用されていない。しかし、近年、ニッケル(Ni)鉱石の品位の低下により Ni 製錬が乾式法から湿式法に移行しつつあり、湿式法で発生する浸出液から Sc が低コストで多量に回収できる可能性が高まっている^[8-10]。今後、ニッケル鉱石の品位が低下し、湿式製錬法が本格化すれば、Sc 化合物が低いコストで生産できる可能性がある。また、効率の良い Sc の還元プロセスが開発されれば、一層、Sc 合金の用途は拡大する可能性がある。このような背景から、今後、Sc の需要が高まることが予想され、Sc または Al-Sc 合金を低コストで効率良く製造するプロセスの開発が重要な課題となっている。

スカンジウムの生産は、現在、主として金属熱還元法を利用して行われている。原料である酸化スカンジウム(Sc_2O_3)が熱力学的に極めて安定なため、現在、Sc は還元が容易なフッ化スカンジウム(ScF_3)に変換し、これを還元剤の金属カルシウム(Ca)を用いて 1873 K で還元して製造している^[11]。このプロセスはフッ化工程を経るため、コストが高く、環境負荷が大きいという問題を抱えている。

本研究では、フッ化工程を経ることなく原料である Sc_2O_3 を還元し、直接金属 Sc お

よび Al-Sc 母合金を製造する新プロセスの開発を目的とする。具体的には、原料である Sc_2O_3 を電気化学的な手法（溶融塩電解法）を用いて還元し、酸化物から直接、金属 Sc および Al-Sc 母合金を効率よく製造する新プロセスの開発を目的とする。電気化学的な手法による Sc の還元実験に先立って、金属熱還元法による Al-Sc 合金の製造実験も行った。

2. 実験方法

2-1. 金属熱還元法

本実験では出発原料として Sc_2O_3 、還元剤として金属 Ca を用い、実験によっては抽出剤として Al、フラックスとして塩化カルシウム(CaCl_2)を用いた。Fig. 1 に示すように、ステンレス鋼製反応カプセルの底部に金属 Ca とともに酸素や窒素の捕捉剤となるスポンジチタン(Ti)を入れ、反応カプセル上部に原料や抽出剤などを入れたタンタル(Ta)製坩堝を設置した。反応カプセルはステンレス鋼製容器にまとめて4つ入れ、TIG 溶接により封入し、1273 K の電気炉内で6時間保持し、Ca 蒸気による還元を行った。還元実験後、容器ごと水冷し、中の試料を回収した。得られた試料は純水でリーチングを行い、粉末X線回折装置(XRD)および電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)で分析を行った。

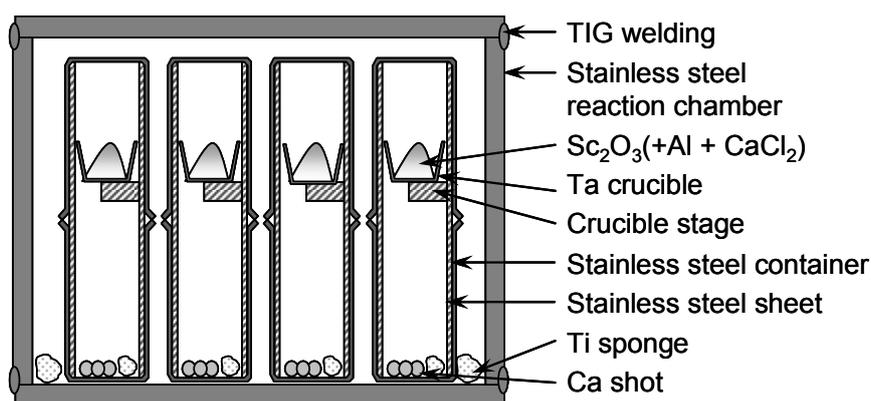


Fig. 1 Schematic illustration of the experimental apparatus for metallothermic reduction

2-2. 熔融塩電解法

グラファイト坩堝の上に Sc_2O_3 (0.21 g) および 423 K で 3 日以上真空乾燥した CaCl_2 (40 g) を設置し、不活性雰囲気下で 1173 K まで昇温して CaCl_2 を熔融した後、サイクリックボルタンメトリー測定(CV)により $\text{CaCl}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 熔融塩の電気化学的性質を調査した。本測定では、酸化反応を測定する場合は、作用極にグラファイト (C) 棒、対極にモリブデン (Mo) 線を用い、還元反応を測定する場合は、作用極に Mo 線、対極に C 棒を用いた。参照電極はニッケル (Ni) 棒を擬似参照電極として用いた。測定は 20 ~100 mV/s の掃引速度で行った。CV 測定後、Al-Sc 合金製造を目的とした電解実験を行った。電解実験で用いた装置を Fig. 2 に示す。グラファイト坩堝内に粒状の Al(2.66 g) を入れ、これを陰極とし、陽極には C 棒を用いた。電解実験は熔融塩の組成や電流密度 ($i_e = 0.095 \sim 0.38 \text{ A/cm}^2$) などのパラメータを変化させて行った。電解実験後、回収した合金試料をエタノールに浸漬して熔融塩を除去し、XRD および EPMA で分析を行った。

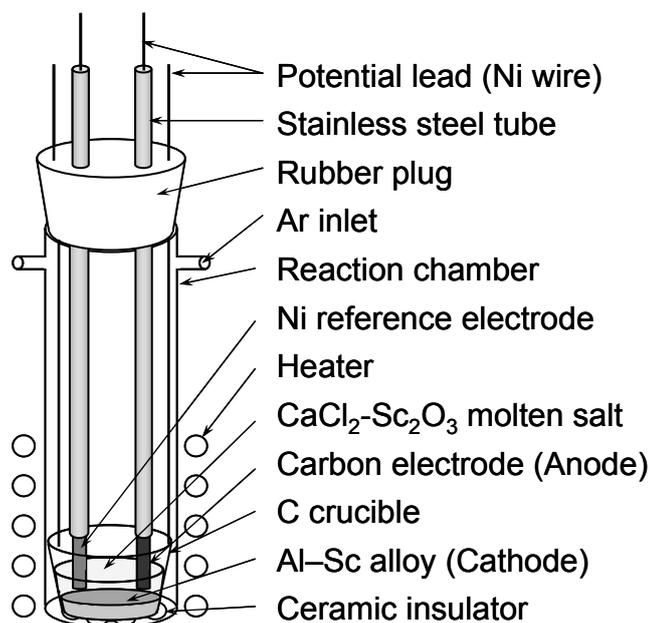


Fig. 2 Schematic illustration of the experimental apparatus for molten salt electrolysis.

3. 実験結果

3-1. 金属熱還元法

Sc_2O_3 を Ca 蒸気により 1273 K で 6 時間還元した実験では CaSc_2O_4 が生成し、還元が十分に進行しなかったが、Al を抽出剤として用いることによって、 Sc_2O_3 を還元し、直接 Al-Sc 合金を製造することができた。しかし、Al を加えて還元しても、金属相とスラグ相の分離性が悪く、金属相と反応生成物である CaO を分離することが困難であった。そこで、金属相とスラグ相の分離性を改善するためにフラックスとして CaCl_2 を加えて還元実験を行った。還元後の試料は金属相とスラグ相を容易に分離することができ、粒状 (4mm 程度) の金属光沢のある合金試料が得られた。得られた試料の XRD 測定結果を Fig. 3 に示す。図より、Al、 Al_3Sc 、 Al_4Ca 相の存在が確認され、CaO、 CaCl_2 などからなるスラグ相を分離できたことが分かる。これは、反応生成物である CaO が CaCl_2 に溶解し、リーチングの際に CaCl_2 とともに除去されたためであると考えられる。Fig. 4 に、EPMA による試料断面の分析の結果を示す。図に示すように Al 母相中に金属間化合物の Al_3Sc 相および Al_4Ca 相が析出したことが分かった。熱力学的に極めて安定で還元が困難な Sc_2O_3 を比較的低い反応温度で還元して、Al-Sc 合金を直接製造できたことは特筆すべき点である。しかし、還元剤である Ca と Al が Al_4Ca 相を生成し不純物として合金中に存在しているため、真空蒸留などにより Ca を除去する必要がある。

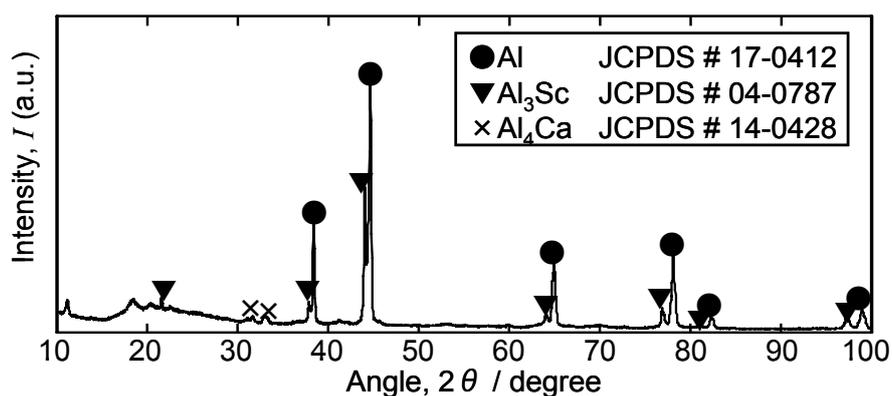


Fig. 3 XRD pattern of the sample obtained after the reduction experiment. (Temp., $T=1273$ K, holding time, $t^r=6$ h)

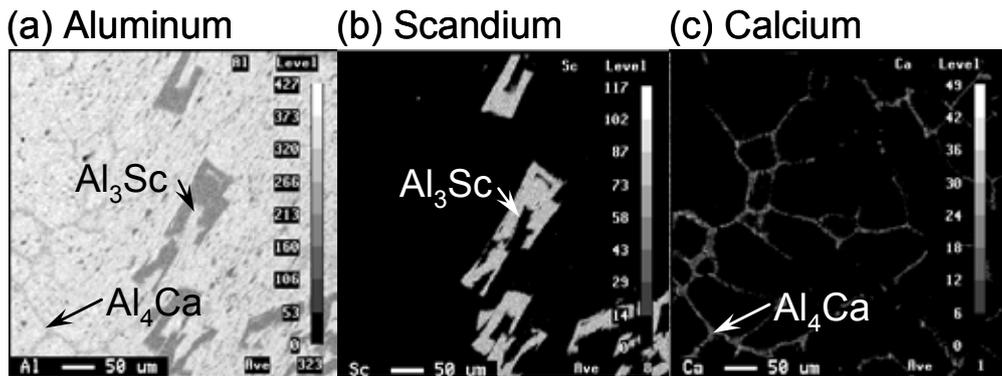
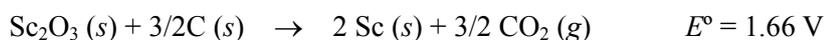
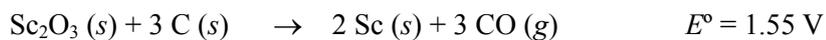


Fig. 4 Elemental mapping of sectioned aluminum alloy sample obtained after the reduction experiment. (Temp., $T = 1273$ K, holding time, $t' = 6$ h)

3-2. 溶融塩電解法

Fig. 5 に 1173 K における CaCl_2 溶融塩および $\text{CaCl}_2\text{-}2\text{mol}\%\text{Sc}_2\text{O}_3$ 溶融塩の CV 測定の結果を示す。(a)は CaCl_2 溶融塩、(b)は $\text{CaCl}_2\text{-}2\text{mol}\%\text{Sc}_2\text{O}_3$ 溶融塩の測定結果である。(a)からは -1.8 V 付近で Ca の析出および $+1.4$ V で Cl_2 ガスの発生に対応する電流が観察された。これは、 CaCl_2 の 1173 K における理論分解電圧 3.20 V^[11]と一致する。一方、(b)からは Ca の析出および Cl_2 ガス発生の電流の他に、 -1.1 V と $+0.4$ V 付近からも電流が観察された。以下の反応式で示される反応の理論分解電圧が $1.55\sim 1.66$ V であることから、 -1.1 V の電流は Sc の析出、 $+0.4$ V の電流は CO_x ガス^[12,13]の発生に対応していると考えられるが、現時点では詳細は明らかでない。



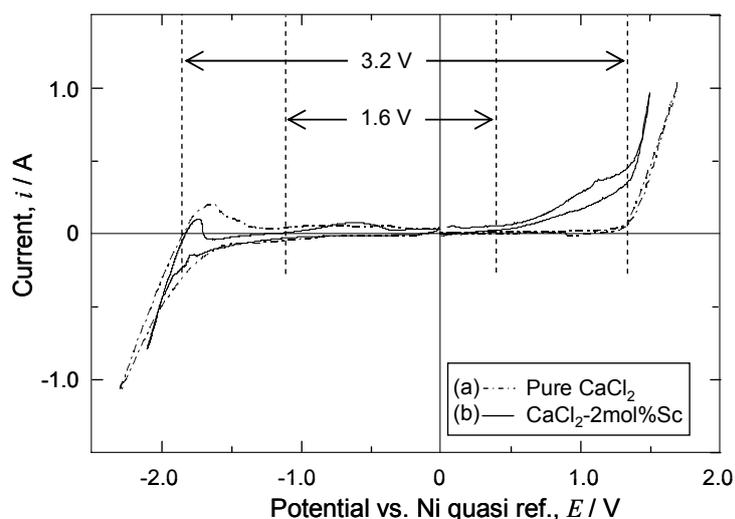


Fig. 5 Cyclic voltammograms for the $\text{CaCl}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ system.
 Anode: C rod (6 mm ϕ), Cathode: Mo wire (1 mm ϕ),
 scan rate: (a) 20 mV/s, (b) 100 mV/s.
 (a) Pure CaCl_2 molten salt at 1173 K.
 (b) $\text{CaCl}_2\text{-2mol}\%\text{Sc}_2\text{O}_3$ molten salt at 1173 K.

Fig. 6 に $\text{CaCl}_2\text{-2mol}\%\text{Sc}_2\text{O}_3$ 熔融塩を電流 1 A (電流密度 0.38 A/cm^2) で 1 時間電解した後
 に得られた試料の XRD 測定結果を示す。回折パターンから Al、 Al_3Sc 相のみが観察
 され、Al-Sc 合金が製造できたことが分かる。Fig. 7 に示す EPMA による試料の断面観
 察では、Al 母相中に Al_3Sc 相の析出が観察された。熔融塩電解法を用いた場合、Fig. 4
 で観察されたようなデンドライト状の Al_4Ca 相の析出は観察されず、Ca による汚染の
 少ない Al-Sc 合金が製造できた。

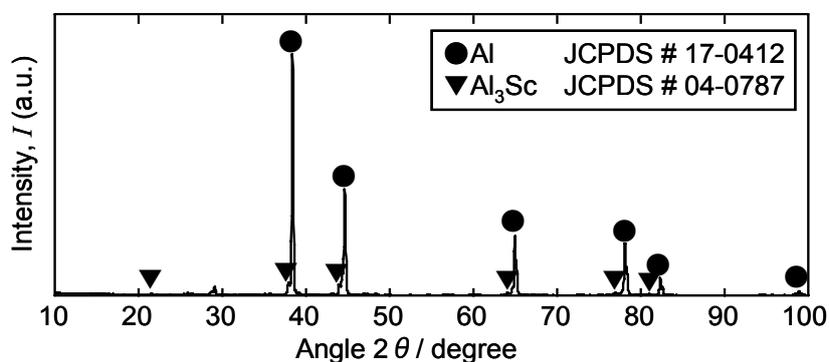


Fig. 6 XRD pattern of the sample obtained after the electrolysis of
 $\text{CaCl}_2\text{-2mol}\%\text{Sc}_2\text{O}_3$ molten salt. (Temp., $T=1173 \text{ K}$,
 Electrolysis time, $t=1 \text{ h}$, Current, $i=1 \text{ A}$)

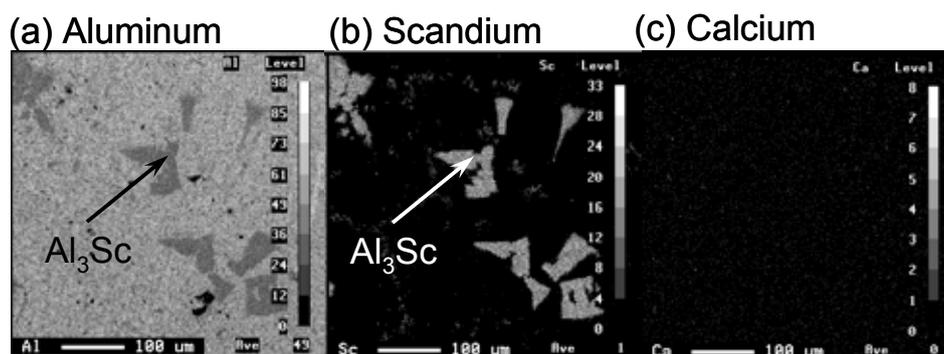


Fig. 7 Elemental mapping of the sectioned sample obtained after the electrolysis of $\text{CaCl}_2\text{-}2\text{mol}\%\text{Sc}_2\text{O}_3$ molten salt. (Temp., $T = 1173 \text{ K}$, Electrolysis time, $t' = 1 \text{ h}$, Current, $i = 1 \text{ A}$)

4. おわりに

本研究では Sc および Al-Sc 合金の新製造プロセスとして金属熱還元法および熔融塩電解法を検討した。金属熱還元法では、還元剤として金属 Ca、抽出剤として Al、フラックスとして CaCl_2 を用いることにより、比較的低い温度で Sc_2O_3 から直接 Al-Sc 合金を製造できることが分かった。しかし、Ca 還元剤が Al と反応し、金属間化合物 Al_4Ca を生成するため、Ca の除去が困難であった。一方、熔融塩電解法では、 Al_4Ca などの金属間化合物の生成は観察されず、金属熱還元法と比較して、より純度の高い Al-Sc 合金を製造することができた。

一連の基礎研究により、Al-Sc 合金などの高性能構造材料の原料である Sc 金属を、電気化学的な手法を用いて直接製造する新しいプロセス技術の要素技術の有効性を実証した。資源的に豊富なスカンジウムが、プロセス技術のイノベーションにより、将来、低いコストで製造できるようになれば、高性能アルミニウム合金などの添加元素として、広く一般に普及する可能性は大きい。

次世代の高強度合金素材として Al-Sc 合金などが普及し、自動車などの輸送機械の高性能化、軽量化が進めば、地球環境に対する負荷が低減される。こうした意味では本研究は環境技術の一つとして発展することも期待される。また、本研究を通じて、若手研究者の研究教育に対しても一定の成果があった。資源を持たない我が国が、今後もレアメタルのプロセス技術や環境技術において世界をリードし、日本がレアメタルの技術“超”大国として存続し、国際社会に貢献し続けることを願う。

謝辞

本研究の一部は、財団法人 JFE21 世紀財団の 2007 年度・技術研究助成のもとに行われました。ここに記して深く謝意の意を表します。また、本研究を遂行するにあたり、東京大学大学院生の原田正則氏、久保淳一氏、原口秀幸氏、大井泰史氏、千葉工業大学・研究実習生の中村卓央氏の各氏が、各種研究支援を行ってくれたことに感謝いたします。

参考文献

- [1] 彌富信義, 南條道夫, “レアメタルの精製錬 スカンジウム”, 東北大学選鉱製錬研究所彙報, Vol. 45 No. 1 (1989) pp. 66–76.
- [2] 薬師寺弘昌, 木村皓, 村井浩介, “レアアースメタルの濃縮分離回収方法”, 日本公開特許公報, (1997) No.143589.
- [3] J. Røyset, N. Ryum, “Scandium in aluminium alloys”, Maney for the Institute and ASM International, International Materials Reviews, Vol. 50 No. 1 (2005) pp. 19–44.
- [4] 佐野金治郎, “電子管用酸化物陰極”, 日本公開特許公報, (1993) No. 182580.
- [5] W. P. Lapatovich, S. Ernest, S. L. Callahan, R. J. Karlotski, “Mercury free discharge lamp with zinc iodide”, U.S. Patent, (2003) No. 0189408 A1.
- [6] 秋山雅英, “ジルコニア固体電解質”, 日本公開特許公報, (1994) No. 116026.
- [7] 相原一洋, “半導体装置”, 日本公開特許公報, (2005) No. 26563.
- [8] 木村皓, 村井浩介, 若松隆三, “レアアース金属の回収方法”, 日本公開特許公報, (1997) No. 291320.
- [9] A. D. Dalvi et al. “The past and the future of nickel laterites”, PDAC 2004 International Convention Proc. (2004).
- [10] H. Kimura, K. Murai, H. Yakushiji, “Process for recovering scandium from nickel-containing oxide ore”, European Patent Application, (1997) No. 0775753.
- [11] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd ed., VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, Germany, 1995.
- [12] G. M. Haarberg, N. Aalberg, K. S. Osen, R. Tunold, “Anodic oxidation of dissolved oxides in chloride melts”, Proc. Electrochem. Soc., PV 93-9 (1993) p. 376.
- [13] M. Mohamedi, B. Borresen, G. M. Haarberg, R. Tunold, “Anodic behavior of carbon electrodes in CaO-CaCl₂ melts at 1123 K”, J. Electrochem. Soc., Vol. 146 (1999) pp. 1472–1477.