— 論 文 —

V_2O_5 中の微量 $VO_{2.17}$ の同定および真空加熱法による V_2O_5 から $VO_{2.17}$ 製造への Fe, Co, Ni 共存の影響

(昭和40年1月30日受理)

渡部 正三*・武内 次夫**・伊藤 醇一**

純粋のメタバナジウム酸アンモニウムの加熱分解により生成した五酸化バナジウムを白金ボートまたは石英ボート中で溶融した試料のX線回折図は、 V_2O_5 のみの回折線しか与えないが、ステンレススチール製のボートを用いて溶融したもののX線回折図は、 V_2O_5 の回折線以外に $2\theta=27^\circ$ 付近のピークを含むいくつかのピークを示した。顕微鏡観察から、不純物を含む試料では黒色微小の針状の結晶が存在していることがわかった。この物質は高温X線回折法により $VO_{2.17}$ と同定され、さらに、この物質を V_2O_5 から製造する際の Fe, Co, Ni 共存の影響について研究し、 $Fe>Ni>Co$ の順に還元が容易に進行することがわかった。

1 緒 言

五酸化バナジウムは気相酸化触媒として工業的に広く使用される。この触媒は一般にメタバナジウム酸アンモニウムを 500°C で加熱分解して生成した五酸化バナジウム微結晶を溶融し再結晶させて適当な大きさの結晶にする。実験室的にこの触媒を作る際、溶融過程で白金ボートまたは石英ボート中で行なえば V_2O_5 のみのX線回折線しか与えないが、ステンレススチール製ボートの中で溶融再結晶を行なう場合には V_2O_5 の回折線のほかに $2\theta=27^\circ$ 付近、 45° 付近などにピークがあらわれる。この試料を光学顕微鏡および電子顕微鏡によって観察すると橙黄色の V_2O_5 結晶と微小の黒色針状結晶がみとめられる。この研究ではこの黒色微小不純物について真空加熱装置をもつX線回折計を用いて実験し、これが $VO_{2.17}$ であることがわかった。

さらにこの不純物がステンレススチールの成分の存在によって生成すると考えられるため V_2O_5 から $VO_{2.17}$ 製造の際の Fe, Co, Ni の共存の影響について調べた。鉄では 0.06 wt% Fe の濃度、 550°C までの温度で7時間できなりよく $VO_{2.17}$ に還元することがわかった。ニッケルの場合には鉄よりこの効果が小さく、コバルトではさらに小さい。

2 実験、結果およびその考察

実験はまず不純物の同定、次いで金属元素の共存の影響について、と2段階にわけておこなった。

2.1 不純物の同定

2.1 (a) 試料 試料として石英ボートを用いて製造した五酸化バナジウム触媒(これを「A試料」とする)、ステンレススチール製ボートを用いて製造したもの(これを「B試料」とする)の2種を使用した。A試料およびB試料のX線回折図形をそれぞれ図1に示す。

これらを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察すると、前者は橙黄色の透明な V_2O_5 結晶のみであったが、後者は V_2O_5 結晶以外に黒色の微小結晶を含んでいた。この結晶はかなりはっきりした

針状の結晶であった。

B試料の化学分析から微量の Fe, Ni, Cu などの金属元素の存在が認められたが、X線回折的に感知しうるほどの量ではなかった。またバナジウム対酸素の比は V_2O_5 における理論比に比較しわずかではあるがバナジウム・リッチであった。また不純物を含む試料を長時間空気中に放置すると不純物が減少する。これらのことから、B試料中に含まれる不純物として考えられるものはバナジウム低級酸化物であるが、この試料中にあまりに微量であるので、そのままでは定性が不可能である。

従来、ASTM X-ray Data にはバナジウム酸化物として $VO_{0.2}$, $VO_{0.9}$, V_2O_3 , V_3O_5 , V_4O_7 , V_5O_9 , V_6O_{11} , V_7O_{13} , V_8O_{15} , VO_2 , V_2O_5 ※1があるが、いずれも不純物のピークに該当しない。Aebi¹⁾ は V_2O_5

図1 試料のX線回折図

(a): A試料, (b): B試料, (c): $VO_{2.17}$
 (b) の矢印は $VO_{2.17}$ の回折線と思われるもの

※1 $VO_{0.2}$ (10-321), $VO_{0.9}$ (10-313), V_2O_3 (1-1293), V_3O_5 (9-387), V_4O_7 (11-3), V_5O_9 (10-55), V_6O_{11} (11-4), V_7O_{13} (10-196), V_8O_{15} (10-349), VO_2 (9-142), V_2O_5 (9-387).

1) F. Aebi, *Helv. Chim. Acta* 31, 8 (1948).

* Masami WATANABE 八幡化学工業株式会社 東京研究所: 川崎市井田町.

** Tsugio TAKEUCHI, Junichi ITO 名古屋大学工学部: 名古屋市中千種区不老町.

~ VO_2 混合物を封管中で加熱して $V_{12}O_{26}$ ($VO_{2.17}$) という化合物を合成し、単結晶を用いてワイセンベルク写真により結晶解析を行なっているが、前記の $2\theta=27^\circ$ 付近および 45° 付近のピークがこれに含まれ、不純物が $VO_{2.17}$ であろうと考えられるため、B 試料中の不純物の濃縮を試み、ここでは真空中で試料を加熱することにより還元を進める方法を採用した。

2.1 (b) 真空加熱実験 真空加熱装置として X 線回折計に付属の試料高温装置 (理学電機 (株) 製) を用いた。試料を白金製試料支持板に充填し白金線加熱炉に挿入する。炉の部分を 10^{-3} ~ 10^{-4} mmHg 程度の真空にした後、温度をあげ、白金-白金ロジウム熱電対を持つ自動温度制御装置で $600\sim 650^\circ\text{C}$ に保つ。加熱開始時点から連続的に $2\theta=15\sim 50^\circ$ の範囲を反復 X 線回折を行なって試料の変化の様子を観測した。

Cu ターゲットを用いた (K_α) X 線回折図の変化の様子を図 2 に示す。横軸は 2θ 角、縦軸は任意の単位であらわした回折強度である。最初にあった不純物ピーク (矢印で示す) は消えないで加熱時間の経過と共に強度が増大する。また五酸化バナジウムのピークは漸次減少し、40 時間をこえるとほとんどピークが消失し、不純物のピークのみになっている。このことは明らかにこの不純物がバナジウム低級酸化物であることを示す。この還元最終生成物の全角度回折図は、五酸化バナジウムの亜硫酸ガス還元生成物²⁾ のそれと一致し、前記 Aebi の $V_{12}O_{26}$ ($VO_{2.17}$) のパラメータから計算した各面間隔および強度ともかなりよく一致した。したがって B 試料中の不純物は $VO_{2.17}$ と同定された。

B 試料とまったく同一の条件で A 試料について実験を行なったが、ほとんど還元が進行しなかった。それゆえ熔融再結晶の際、ステンレススチールの成分がこの $V_2O_5 \rightarrow VO_{2.17}$ の反応に関与するのではないかと考えられる。次に A 試料に少量の鉄、コバルトまたはニッケルイオンを添加し、真空加熱還元して $VO_{2.17}$ を製造する方法を試み、これらの金属元素の影響を調べた。

2.2 金属元素共存の影響

2.2 (a) 試料 この実験に用いた試料の調製方法は次のとおりであった。高純度 V_2O_5 (前節実験の A 試料と同じ) に $FeCl_3$ (または $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2$) の塩酸酸性溶液を加え、 110°C 空気乾燥浴中で乾燥した。これは全量に対し 0.06 wt% Fe (または 0.10 wt% Co, 0.09 wt% Ni) の濃度をもつ。

2.2 (b) 実験操作と結果 こうして調製された試料を前記実験と同じ装置をもちいて、真空加熱を行なった。温度はプログラムにより、 550°C まで実験した。真空度は約 $10^{-3}\sim 10^{-4}$ mmHg であった。

以上の結果、加熱時間、温度、 $VO_{2.17}$ のピーク強度の関係を表 1 (鉄)、表 2 (コバルト)、表 3 (ニッケル) に示す。また鉄、

図 2 B 試料の真空加熱による X 線回折図の変化

(a): 常温 (加熱処理前), (b): 600°C 加熱, 3 時間, (c): 5.5 時間, (d): 9 時間, (e): 12.5 時間, (f): 20 時間, (g): 28.5 時間, (h): 42.5 時間

コバルト、ニッケルおよび無添加の場合ピーク強度を比較して図 3 に示す。

ピーク強度はいずれも $2\theta=27^\circ$ 付近の $VO_{2.17}$ の回折ピークの強度を記録紙の目盛 (1 目盛が 2.5 mm) で示されている。15~ 50° の他のピークは単に相変化があるかいないかの判定に用いられ

表 1 Fe を含む試料

加熱時間 (hr) (min)	温度 ($^\circ\text{C}$)	ピーク強度* 目 盛
0 0	25	0
1 20	290	0
2 20	480	0
3 30	550	14
4 20	"	15
5 10	"	14
5 50	"	18
6 30	"	18
7 20	"	22

* $2\theta=27^\circ$ 付近の $VO_{2.17}$ の線の強度、表 2、表 3 も同様

表2 Coを含む試料

加熱時間 (hr)(min)	温 度 (°C)	ピーク強度 目 盛
0 0	25	0
0 25	120	0
1 20	410	0
2 00	550	0
2 40	"	0
3 20	"	3
4 30	"	3
5 10	"	5
6 20	"	5
7 10	"	5

表3 Niを含む試料

加熱時間 (hr)(min)	温 度 (°C)	ピーク強度 目 盛
0 0	25	0
0 30	160	0
1 10	360	0
1 40	470	5
2 30	550	8
3 10	"	11
4 30	"	12
5 10	"	12
6 30	"	14
8 00	"	13

た。鉄を含む試料では明らかに添加の影響があらわれており、鉄がこの反応に関与していると考えられる。しかし、鉄がいかなる形で存在するか、どのように分布するのかは、これだけでは明ら

図3 金属元素共存の影響
(a): Fe, (b): Ni, (c): Co, (d): 無添加

かでないため、どのような過程で還元が行なわれるかは厳密には不明である。

図3に示すように、金属元素共存下では $V_2O_5 \rightarrow VO_{2.17}$ の還元反応が促進される。3.5 時間以下では鉄よりニッケルの方が高く現われているが、これは添加した濃度および昇温速度に影響されているためと考えられ、実際には共存元素の影響は鉄>ニッケル>コバルトの順序になると思われる。

イオン交換膜を用いた電解濃縮における水素イオンとマグネシウムイオンの選択濃縮性

(昭和40年2月1日受理)

白子 忠男・安積 敬嗣*

イオン交換法により、塩酸と塩化マグネシウムの混合溶液の電解濃縮を行ない、濃縮液が平衡濃度に達したときの各イオンの濃縮の電流効率から、水素イオンに対するマグネシウムイオンの選択濃縮係数を求め、その値が陽イオン交換膜における水素イオンに対するマグネシウムイオンの選択透過係数の値と非常に大きな差があることを認めた。そして、この差は、水素イオンの電流効率の低いことに基因することが明らかである。選択濃縮係数は、原液濃度、原液組成および電流密度等によって影響を受けるが、陽イオン交換膜に対する選択透過係数と各イオンの濃縮室における残存率とに分けて考えると、この選択濃縮係数の変化する傾向は理解できる。

1 緒 言

陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を用いて、混合溶液の電解濃縮を行なう場合に、実際に濃縮されるイオンの比率は工業的に重要な値である。しかし、イオン交換膜の選択濃縮性については、海水の濃縮¹⁾、かん水の脱塩²⁾以外にあまり報告されていない。

著者ら³⁾は、さきに硫酸と硫酸ナトリウムの混合溶液の電解濃縮を行ない、水素イオンとナトリウムイオンの選択濃縮係数の測定を試みたが、この値と陽イオン交換膜に対する選択透過係数との間に相当に大きな差のあることが認められた。すなわち、水素

イオンはナトリウムイオンに比べて陽イオン交換膜を非常に通り易いが、実際に濃縮される水素イオンの量はナトリウムイオンの量とあまり大きな差を示さなかった。これは、一度濃縮された水素イオンが、陰イオン交換膜から多量に逃散する結果であろうと推察される。したがって、選択濃縮性とイオン交換膜の選択透過性とはこのような場合には同一に論ずることはできない。

そこで、本報では、選択濃縮性と選択透過性との関係を調べる目的で、塩酸と塩化マグネシウムの混合溶液の電解濃縮を行ない、水素イオンとマグネシウムイオンの選択濃縮係数を測定し、陽イオン交換膜に対する選択透過係数と比較検討した。

2 実 験

この実験に用いた装置は、図1に示すような陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に組み合わせた9室からなる小型電解槽である。膜の性能、有効膜面積および膜間隔は既報⁴⁾と全く同じ

† 本報を「イオン交換膜に関する研究(第10報)」とする。

* Tadao HAKUSHI, Takatsugu AZUMI 姫路工業大学: 姫路市伊伝居。

1) たとえば、中沢、尾上、水谷、工化 61, 789 (1958)。

2) W. G. B. Mandersloot, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 1442 (1964)。

3) 白子、安積、日塩誌 18, 223 (1965)。

4) 安積、白子、工化 67, 887 (1964)。