

XAFS によるハロゲン系混合熔融塩中 Ta の局所環境構造評価 Analysis on Local Environmental Structure around Ta in Molten Salts

篠田 弘造^a, 秋山 大輔^a, 立山 祐資^b, 佐藤 修彰^a
Kozo Shinoda^a, Daisuke Akiyama^a, Yusuke Tateyama^b, Nobuaki Sato^a

^a東北大学, ^b(株)三徳
^aTohoku University, ^bSANTOKU CORPORATION

フッ化物ベース熔融塩電解による廃棄物からの高融点レアメタル回収を目指し、より低温での高い電流効率を達成するために重要な、熔融塩中における目的元素の存在状態(主として配位構造)の、熔融塩組成や共存元素条件との関係に関する情報を得ることが重要である。本実験は、Ta L_{III} 吸収端 XAFS 測定を実施するものである。結果、フッ化物ベース熔融塩中の Ta 周囲の局所環境構造は酸素混入や塩化物混合の影響を受けないことが明らかとなった。

キーワード： FLiNaK フッ化物系熔融塩、蛍光収量モード、高温 in situ 測定

背景と研究目的：

レアメタルの安定供給には、リサイクル技術の向上が不可欠である。現在コンデンサの原料として大量に使用されているタンタルは、高融点金属故に通常的手法では廃棄物からの高効率回収は容易でないが、そのような場合には熔融塩電解プロセスの適用が有効と期待される。その際熔融塩には、低融点・低粘性に加え電解効率に大きく関わると考えられる熔融塩構造の最適化が求められる。本課題ではフッ化物系熔融塩を対象とし、実電解時に想定される熔融塩への酸素などの混入がタンタル原子周囲の配位構造、局所構造に及ぼす影響を調べるため、熔融状態での高温 in situ XAFS 測定を実施することにした。

熔融塩には、融点 454°C のフッ化物熔融塩 FLiNaK(LiF:NaF:KF=46.5:11.5:42.0 in mol%)[1]を用いた。この熔融塩中においては、タンタルはフッ素が配位した TaF_x 構造を形成していると考えられる。電解時の運転温度を下げるには、塩化物を添加してフッ化物-塩化物混合熔融塩とすることが有効と考えられるが、系内に入った塩素がタンタル周囲の配位構造に電解効率低下を招くような影響を及ぼす可能性、たとえばフッ素よりイオン半径の大きい塩素の配位によりタンタルの移動度や電極への接近を妨げないか、またそのときの酸素の存在が影響しないか、これら問題となり得る課題に対して局所構造の視点から検討することは有用である。

実験：

タンタルコンデンサスクラップからの熔融塩電解回収を想定し、Ta 濃度 1 wt%となるように K₂TaF₇ 試薬を FLiNaK ベース熔融塩中に溶解して、高温熔融状態における Ta 周囲の局所環境構造を調べる。また、融点を下げるために FLiNaK 組成中 NaF の半量および等モル量を NaCl で置き換えた塩化物混合塩も用意して、塩化物イオン共存の影響も調べることとした。試料は一度アルゴンガス雰囲気下約 600°C で熔融後冷却・固化したものを粉碎して、内径 3 mm、外径 5 mm、外寸長さ 30 mm の測定用グラファイト製試料セルに充填・密封する。蛍光収量モードでの X 線吸収分光測定により、Si(111)モノクロメータで分光した単色 X 線を照射し、Ta L_{III} 吸収端(9881 eV)における EXAFS スペクトルを得るが、熔融状態での高温 in situ 測定実施のために、X 線入射窓および蛍光 X 線取り出し窓を有する真空加熱炉内に試料を封入したセルを設置して 600°C まで加熱し、その場で熔融させる。グラファイト試料セルの側壁は厚さ 1 mm であり、入射 X 線と蛍光 X 線は全体でおおよそ半減するため、19 素子 SSD を用いた蛍光収量法で実施した。得られる EXAFS スペクトルは、high-*k* 領域で著しく振幅が減衰する。特に高温 in situ 測定したスペクトルでその傾向が強いので、ステップスキャンモードで high-*k* ほど蓄積時間が長くなるよう設定し、測定を実施した。一例として、タンタルフッ化物カリウム塩 K₂TaF₇ 粉末を Ta 濃度が 1 wt%となるように溶解した FLiNaK 熔融塩の 600°C 熔融状態での in situ 蛍光収量 XAFS スペクトルを図 1 に示す。

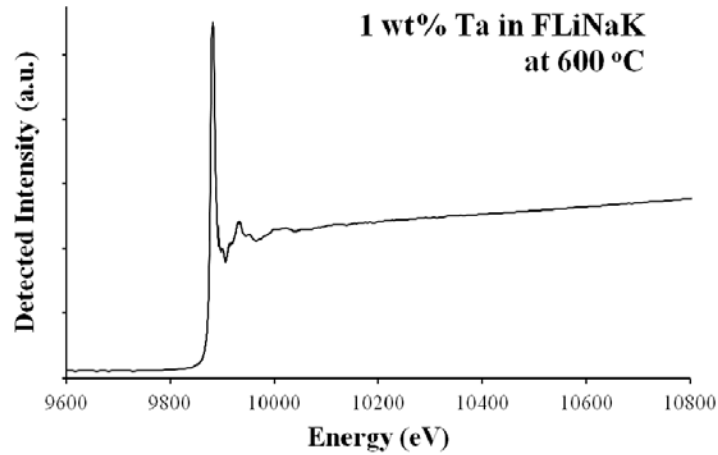


図 1. Ta 濃度 1 wt%となるように K_2TaF_7 を熔融した FLiNaK の Ta L_{III} 端 in situ XAFS スペクトル.

結果および考察：

図 2 に、参照標準試料の K_2TaF_7 粉末およびそれを FLiNaK 中に熔融後放冷・固化した試料に対する Ta L_{III} 端 EXAFS スペクトルとその Fourier 変換で得られる動径構造関数 RSF を示す。両者の EXAFS スペクトル形状および RSF が示す Ta 原子周囲の環境構造は互いに大きく異なっている。特に最近接 F 原子配位構造は、標準物質中では最近接 7 配位であったものが FLiNaK に一度熔融することによって配位数の大きな減少あるいは各 Ta-F 原子間距離の大きなばらつきを生じたとみられ、さらに第二近接領域には標準試料では見られなかった大きな相関が新たに現れている。

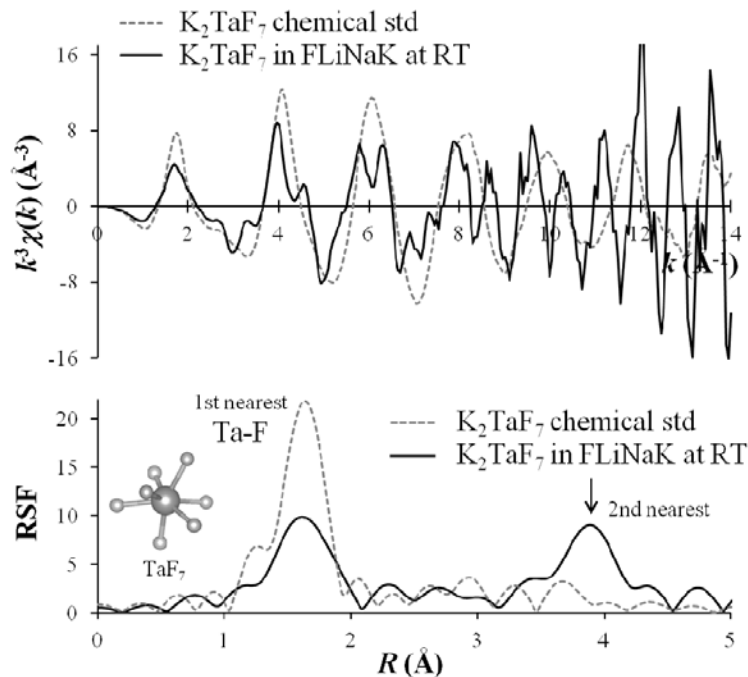


図 2. K_2TaF_7 粉末試料およびその FLiNaK 熔融固化物中の Ta に対する EXAFS スペクトルおよび RSF.

この熔融固化試料を 600°C まで昇温し、再び熔融状態にしても、図 3(a)に示すように熔融に伴う最近接、第二近接相関ピークの減少がみられるものの、基本的な構造は変わっていないことが確認される。さらに、FLiNaK の NaF を半量、NaCl で置き換えた混合熔融塩(46.5 LiF - 5.75 NaF - 5.75 NaCl - 42.0 KF in mol%)中においても、図 3(b)に示す通り、Cl を含まないフッ化物熔融塩中とほぼ同じ局所構造であることがわかる。

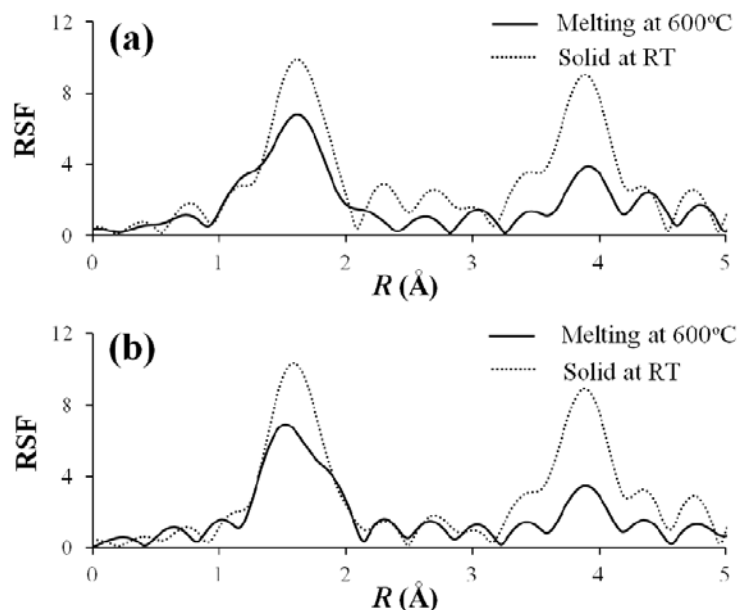


図 3. K_2TaF_7 を溶融した FLiNaK (a) および FLiNaK 中 NaF の半量を NaCl に置き換えた混合溶融塩 (b) の固化室温および溶融 $600^\circ C$ における Ta L_{III} 端 RSF.

今回の実験では、FLiNaK あるいは一部 NaF を NaCl に置き換えた混合ハライド溶融塩に Ta 源化合物を加えて十分高温まで昇温し溶融した試料を測定に用いた。一方、本実験に先立ち、2014A2 期に行った実験(課題番号 2014A1800)では、予め溶融固化した FLiNaK に後から Ta 源を加え、FLiNaK 融点よりわずかに高温の $500^\circ C$ まで昇温し測定を行っていた。Ta 源が酸化物 Ta_2O_5 の場合には、今回得られた RSF と一致する結果が得られ、酸化物 Ta 源由来の酸素混入は Ta 周囲の局所環境構造に影響を与えないことが確認された。一方、Ta 源をフッ化物カリウム塩 K_2TaF_7 とした場合に得られた RSF が示す局所構造は他の試料と異なっていた。今回得られた結果を前回の結果とあわせて考えると、それは以下の重要な事実を示している結論づけられる。すなわち、FLiNaK の融点である $454^\circ C$ に近い温度では Ta 源が K_2TaF_7 では十分に溶融しないのに対し、 Ta_2O_5 はそのような低温条件でも容易にフッ化物溶融塩に溶け込み、あわせて取り込まれる酸素は溶解後の Ta 周囲の配位構造には影響を与えず、さらに塩素が存在する条件下でも Ta は常に F が配位した局所構造を保持するというを示している。このような知見は、廃棄物からのタンタル回収における実操業を考えたとき、ある程度酸素の混入を許容する(廃棄物から回収したタンタルが酸化物であってもかまわない)こと、そして溶融塩としての性状を調整するために塩素を加えたとしても安定に TaF_x 局所構造を保つこと、つまり厳格な無酸素環境への配慮を要しない可能性を示唆するもので、現実的なりサイクルシステム構築を目指す上で極めて重要である。

今後の課題：

フッ化物溶融塩中における Ta の還元には、Ta(V)から Ta(0)まで 1 段階で進むというもの[2]と、Ta(V)から一度 Ta(II)まで還元された後 Ta(0)まで 2 段階で還元されるというもの[1]の二つのプロセスが提唱されている。また酸素や塩化物が混在する溶融塩では、オキシハライド錯体を形成するともいわれている[3]。しかしながら、これらは電気化学的な実験に基づく考察であり、直接 Ta 原子周囲の配位構造を調べたものはない。これまでの結果を基盤に、さらに溶融塩の組成や温度条件等を拡張、また試料セルに電極を導入して高温・電場印加条件下での XAFS 測定および構造解析を実施したいと考えている。

参考文献：

- [1] S. Senderoff, G. W. Mellors, W. J. Reinhart, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 840 (1965).
- [2] P. Taxil, J. Mahenc, *J. Appl. Electrochem.* **17**, 261 (1987).
- [3] V. I. Konstantinov et al., *Electrochimica Acta*, **23**, 713 (1978).