

溶融塩電解プロセス確立のための
ハロゲン系溶融塩中タンタル局所構造解析
**Local Structure Study of Tantalum in the Halide Molten Salts
for Recovery from Industrial Wastes**

篠田 弘造^a, 佐藤 一志^a, 秋山 大輔^a, 打越 雅仁^a, 立山 祐資^b, 佐藤 修彰^a
Kozo Shinoda^a, Kazushi Sato^a, Daisuke Akiyama^a, Masahito Uchikoshi^a, Yusuke Tateyama^b, Nobuaki Sato^a

^a東北大学, ^b(株)三徳
^aTohoku University, ^bSantoku Corp.

高融点かつ物理的・化学的安定性が障害となり、通常のリサイクル手法が適用困難なレアメタルであるタンタルの廃棄物からの回収に有用と考えられる溶融塩電解プロセスを用いた手法確立のための基礎情報として、フッ化物系溶融塩中におけるタンタルの局所構造を調べた。LiF-NaF-KF系溶融塩(FLiNaK)およびその一部を塩化物に置き換えた混合ハライド溶融塩を用い、 K_2TaF_7 をTa源として溶製した後、冷却固化した試料に対してTa L_3 吸収端における高温 *in situ* X線吸収分光測定を実施した。その結果、融点に比較的近い低温条件では、温度およびハライド組成の違いによらず常にTaとFが大きなネットワークを形成しているが、650°Cにおいては混合ハライド塩を用いた場合のみ、そのネットワーク結合が切断されて、より小さな構造単位に分解、分散することを示唆する局所構造が観測された。混合ハライド塩は融点そのものが大きく下がることはなかったが、加えられたClは溶融塩中に形成する大きなネットワーク構造の分解温度をより低下させるはたらきがあると考えられる。このように、より低温で良好なタンタル電析が得られる溶融塩電解条件を探索する上で重要な指針を与える結果が得られた。

キーワード： タンタル、フッ化物溶融塩、溶融温度、蛍光収量 XAS

背景と研究目的：

1980年代に提唱された都市鉱山の概念[1]は、使用済み産業廃棄物を二次的資源として扱うことにより原料として高品位鉱石の入手が難しい希少元素の有効利用を図るという点で重要である。一方、鉱石の産出地域に偏りがあり供給不安定であるような金属の安定供給を図る上でも、使用済み廃棄物や他の金属の製錬副産物からの分離回収は有用な製造手段である。世界の需要の約40%をコンデンサなど電子デバイス用原料という単一用途が占めるタンタル[2]は、一見リサイクル容易な元素であるが、酸・塩基溶液に極めて難溶かつ高融点のため酸浸出など通常の回収手法の適用が困難である。このような金属の回収には、溶融塩電解法[3, 4]が有効[5, 6]と考えられる。その際、実用を踏まえ使用する支持塩に求められるのは、低融点あるいは低温で低粘性を示し回収対象金属の拡散や移動度が大きいことに加え、溶融塩の局所構造、特に目的金属原子周囲の配位構造が電解に適するか否かが重要となる。それらの点を考慮し、454°Cと低融点で共晶組成のLiF-NaF-KF三元フッ化物系溶融塩(FLiNaK)を選択したが、良好な電析には700°Cまたはそれ以上の高温条件が必要という問題がある。この溶融塩中では、TaにはFが配位すると考えられるが、電解温度を下げるための一部Cl置換がTaの配位構造に及ぼす影響を知ることは、電解プロセス条件最適化を目指す上で重要である。

本実験の実施に先立ち、我々はこれまで3回のXAFS実験を実施した。最初の実験(2014A1800)では、溶融した後放冷固化したFLiNaK支持塩にTa源(K_2TaF_7 あるいは Ta_2O_5)を混合した試料を用いて、500°Cまで昇温、溶融状態でのTa L_3 XAFS *in situ* 測定を実施した。ここでは、Ta源の違いにより溶融Ta環境構造に差異がみられ、冷却・固化後も各々の最近接配位構造が維持されることを確認した。続いて実施した実験(2015B1588)では、予め支持塩とTa源を混合した上で溶融、そして冷却固化した試料を用いて *in situ* XAS 測定を実施したが、Ta源の種類、Fの一部Cl置換という支持塩組成の違い、および測定温度によらず融点から600°Cまでの溶融状態においては常に同じ局所構造を示した。これらの実験結果を考えると、測定試料調製時の溶融温度が低い場合に

は Ta 源の構造の影響が残り、十分高温であれば熔融塩中の Ta 周囲の環境構造は熔融塩組成に依存しないとも考えられる。3 回目の実験(2016A1752)では、予め Ta 源と支持塩を混合した上で 500°C および 600°C まで加熱して熔融後冷却した試料を用いて、室温での XAFS 測定を実施した。しかし、それまでの実験とは異なる結果が出た。その要因として、加熱時間が不十分であったことが考えられ、特に融点近くの比較的低温では十分な熔融は困難と結論付けた。また、実際の電解における実験温度条件をカバーできない試料加熱炉の問題から、考察に十分な実験データが得られていなかった。そこで本実験では、予め十分な加熱温度および時間を設定して熔融させた試料を用い、700°C まで加熱可能となるよう試料加熱炉を改造して、より高温条件での熔融塩試料中の Ta 局所構造解析に堪える EXAFS スペクトルを得ることを目指した。

実験：

予め不活性ガス雰囲気中で所定の組成比となるように混合した塩化物・フッ化物試薬粉末を 600°C で熔融、固化粉碎し、支持塩を用意する。この支持塩に対し、Ta 濃度が 1 mass% となるよう秤量した Ta 源試薬粉末を混合してさらに 600°C で熔融後冷却したものを測定試料とした。Ta 源には酸化物 Ta_2O_5 および酸素を含まないフッ化物アルカリ塩 K_2TaF_7 を用いる。支持塩組成は、低融点フッ化物系熔融塩である FLiNaK (46.5LiF-11.5NaF-42.0KF in mol%, 融点 454°C) をベースとし、NaF を NaCl で置き換えたフッ化物-塩化物混合熔融塩も比較のために用意した。X 線吸収スペクトルの測定は Ta L_3 吸収端(9.88 keV)において、ビームライン所有の 19 素子半導体検出器を用いた蛍光収量モードで行った。試料粉末を図 1 に示すような高密度グラファイト製試料セル(内容量約 0.8 mL)中に密封し、入射 X 線および試料からの蛍光 X 線用のカプトン膜を貼った窓を有する加熱炉に設置して、700°C まで加熱したときの熔融状態における *in situ* 測定を実施した。

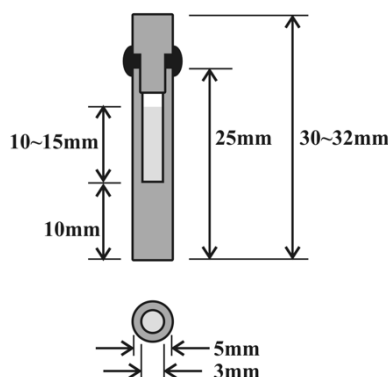


図 1. 高密度グラファイト製試料セル。試料粉末を充填後、キャップをしてカーボン用接着剤で密封する。

結果および考察：

Ta 源を K_2TaF_7 としたときの、700°C 熔融状態における FLiNaK 熔融塩試料の Ta L_3 k^3 -weighted EXAFS スペクトルとその Fourier 変換動径構造関数を図 2 に示す。Ta 源である K_2TaF_7 の結晶構造中では、Ta 原子に 7 個の F 原子が配位した TaF_7 構造単位が形成されており、図 2 に破線で示すようにその局所環境構造を反映したスペクトルが得られるが、熔融塩中ではそれとは異なる局所構造となっていることがわかる。最近接は Ta 源結晶と同様、約 2 Å の距離に F 原子が配位しているが、その配位数は 4 程度に減少している。一方、相関距離およそ 4 Å の位置に第二近接相関が現れており、これは Ta-Ta ペアと同定された。この熔融塩試料における EXAFS スペクトルおよび動径構造関数の温度依存性を、図 3 に示す。700°C から室温まで、最近接 Ta-F 配位および第二近接 Ta-Ta 相関をもつ局所構造は基本的に変化していない。これは、F を介した Ta 間のネットワーク構造構築を示唆し、そのサイズはかなり大きいものと考えられる。同様の測定を、FLiNaK 組成に対して KF の半量を KCl に置き換えた混合ハライド組成とした支持塩(以下、(F,Cl)LiNaK と表記することとする)を用いた熔融塩に対して実施した結果を、図 4 に示す。

(F,Cl)LiNaK 熔融塩試料に対する測定結果を FLiNaK 熔融塩試料のものと比較すると、600°C 以下の温度条件ではほぼ同様の局所構造を示しているが、650°C の場合には Ta 原子周りの配位構造に変化が見られる。すなわち、ほぼ等しい距離に 4 個程度の F 原子が配位する構造から、原子間

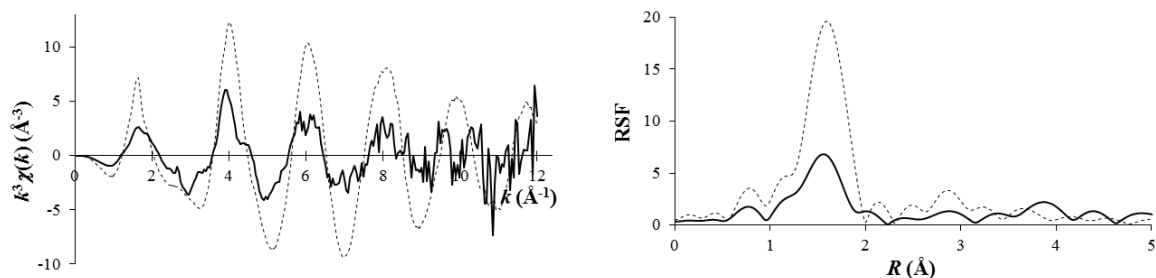


図 2. 1 wt% Ta となるよう K_2TaF_7 を加えた FLiNaK 熔融塩の $700^\circ C$ における Ta L_3 k^3 -weighted EXAFS スペクトルとその Fourier 変換より求めた動径構造関数(実線). 破線のデータは比較のための K_2TaF_7 結晶粉末のもの(室温において透過法で測定).

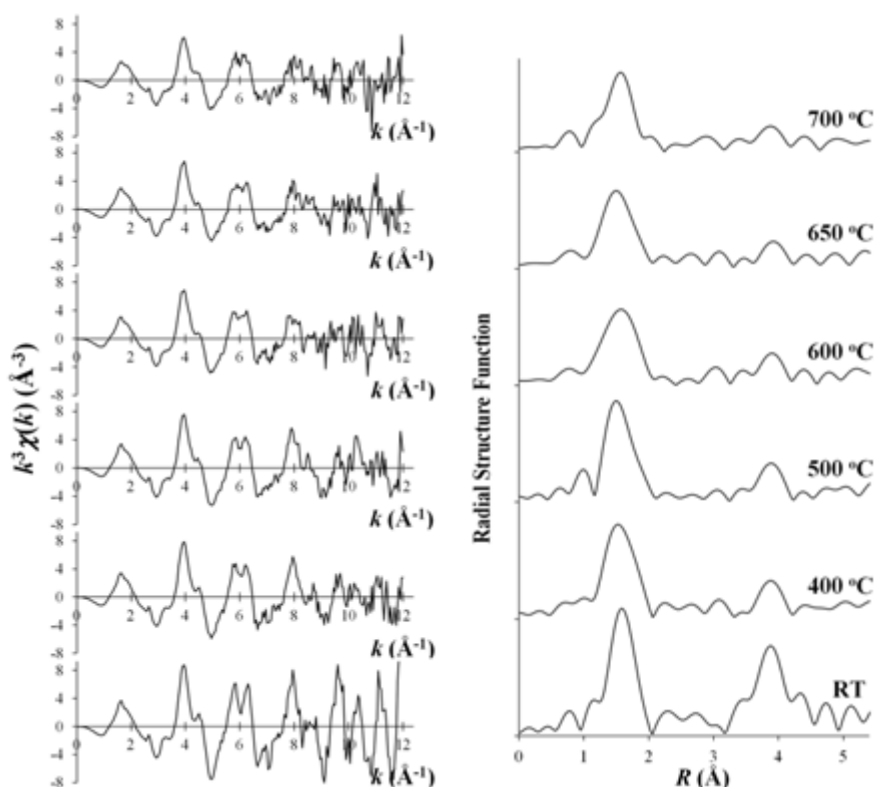


図 3. K_2TaF_7 -FLiNaK 熔融塩試料の Ta L_3 EXAFS スペクトルおよび動径構造関数の温度依存性

距離のばらつき、もしくは配位元素の混合(たとえば F 配位と Cl 配位の混合)に対応すると考えられる最近接領域の配位構造変化、そして Ta-Ta 相関の不明瞭化もしくは消滅という第二近接領域の環境構造変化である。このような局所構造に起きた変化は、純フッ化物である FLiNaK に対して 21 mol% の塩化物で置き換えた混合組成(F,Cl)LiNaK としたことで、すなわち新たに加えられた Cl によってもたらされたものであることは明らかである。ただし、Cl を含む系においても比較的低温の条件下では、純フッ化物系の場合とほぼ等しい最近接原子間距離を示しており、F と Cl のイオン半径(それぞれ 1.19 と 1.67 Å)差がおよそ 0.5 Å であることを考えると、この低温条件において Ta に Cl が配位しているとは考え難い。また、F を介して形成されていると考えられる Ta-Ta 結合と、それが構成する大きなネットワーク構造は、Cl が存在していても影響を受けていない。一方 $650^\circ C$ においては、一部 Ta-F 相関が残り新たに Ta-Cl 相関が生じていることを示すと考えられる最近接領域の配位構造が観測されている。さらに、大きなネットワーク構造形成に対応すると考えられる原子間距離およそ 4 Å の第二近接相関が不明瞭となっていることは、 $600^\circ C$ よりも高温の条件下においては Cl が積極的に Ta に配位し、Ta-F-Ta 結合を切断していることを示すものと考えられる。塩化物の添加は、熔融塩の粘性という点では必ずしもよい条件とはいえないが、FLiNaK 系においては融点からかなり高温まで Ta の移動を著しく低下させていたネットワーク構造形成を、比較的低温条件であっても効果的に抑制するという大きな貢献があると考えられる。

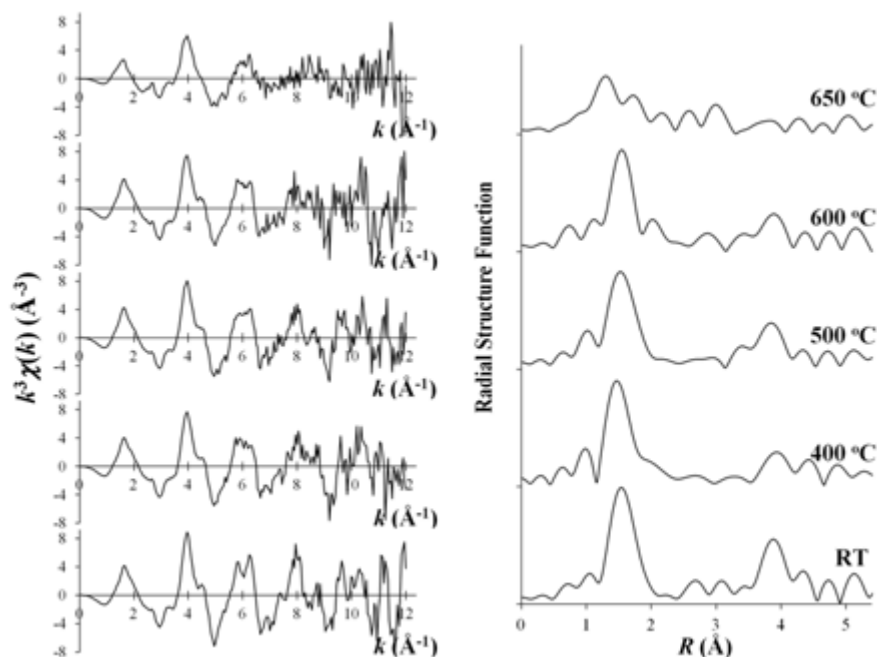


図4. $K_2TaF_7-(F,Cl)LiNaK$ 溶融塩試料に対する EXAFS および動径構造関数の温度依存性

できる。実際に、FLiNaK 系溶融塩では電解温度を $700^\circ C$ としても良好な Ta 金属電析が得られなかったのに対し、(F,Cl)LiNaK 系溶融塩を用いた場合では、 $650^\circ C$ でも電極への密着性のよい平滑な金属析出を得ることができた。この実験事実は、今回の XAFS 測定から得られた局所構造の温度依存性に関する実験結果とよく一致する。

このように、過去に実施した3回の実験結果を踏まえて実施した今回の実験により、低融点の FLiNaK 溶融塩を用いても高温条件が必要である要因、そして混合ハライド組成とすることによって電解温度を下げることで原因を知る大きな手がかりが得られた。現在、支持塩を構成するアルカリ金属およびハライド側からの構造情報を、固体 NMR 測定を通じて解析中である。この結果と今回得られた Ta 周囲の構造情報をあわせて考察することにより、より詳細な溶融塩構造をイメージすることができ、溶融塩電解による産業廃棄物からの Ta 回収技術の確立に向けて強力な指針を与えると期待している。

今後の課題：

本実験では、実際の電解実験における溶融塩温度の領域まで加熱して、溶融状態にある試料中の局所構造情報を得ることにより、当該溶融塩電解プロセス条件の最適化に重要な指針を与える知見を得た。今後、この測定系に電極を導入し実際に定電流電解を行って、電流密度や電位と溶融塩構造との関係や電極表面からの距離に依存した構造分布および Ta の化学状態(価数)分布などを知ることができれば、この電解析出反応の機構をより詳細に理解し、電解条件の最適化を図る上で非常に強力な情報を与えると大いに期待される。

参考文献：

- [1] 南條道夫, 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **43**, 239 (1988).
- [2] 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 金属資源情報 鉱物資源マテリアルフロー2015 タンタル
- [3] F. Matthiesen et al., *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2982 (1994).
- [4] P. Chamelot et al., *Electrochimica Acta*, **47**, 3423 (2002).
- [5] M. Mehmood et al., *Mater. Trans.*, **44**, 259 (2003).
- [6] M. Mehmood et al., *Mater. Trans.*, **44**, 1659 (2003).