

溶融塩電解法による廃棄物からのレアメタル回収を目指した
XAFS による溶融塩構造評価
Structural Analysis on Fluoride-base Molten Salts by XAFS for Recovering
Rare Metals from Industrial Wastes by Using the Molten Salt Electrolysis

篠田 弘造, 藤枝 俊, 佐藤 修彰, 石井 翼
Kozo Shinoda, Shun Fujieda, Nobuaki Sato, Tasuku Ishii

東北大学多元物質科学研究所
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

高融点レアメタルであるタンタルを、溶融塩電解によりコンデンサスクラップから回収するプロセス条件を検討するため、フッ化物系溶融塩中における Ta 周囲の局所環境構造を Ta L_3 吸収端 XAFS 測定を通じて調査した。結果、わずかな酸素や一部塩化物の混入が Ta の形成する構造ユニットに影響を及ぼすことが示された。

キーワード： LiF-NaF-KF フッ化物系溶融塩、タンタル、高温 in situ XAFS

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となっている。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の、スクラップからの高効率回収技術が望まれているが、高融点金属であるタンタルの回収には溶融塩電解プロセス[1, 2]の適用が有効と期待されている[3, 4]。その際、溶融塩には低融点・低粘性だけでなく、電解に適したタンタルの存在状態を実現することが求められる。本研究では、フッ化物系含タンタル溶融塩を対象とし、実際の電解プロセス時に想定される溶融塩中での酸素、塩素などの混入が Ta 周囲の配位構造、局所構造に及ぼす影響を調べるため、溶融状態での高温 in situ XAFS 測定を実施した。

実験：

溶融塩には、ベースとしてフッ化物系 FLiNaK(LiF-NaF-KF, 46.5-11.5-42.0 mol%)を用いた。タンタルコンデンサスクラップからの Ta 回収を想定し、Ta 濃度 1 wt%となるように K_2TaF_7 あるいは Ta_2O_5 試薬を溶融塩中に溶解して、反応系内に存在する酸素が局所構造に与える影響を調べることとした。また、融点を下げるために NaF と等モル量および倍モル量の NaCl を投入した塩化物混合塩も用いて、塩化物イオン共存の影響も調べることにした。

試料は一度アルゴンガス雰囲気下で溶融し、冷却・固化したものを粉砕して、測定用グラファイト製試料セル(内径 3 mm、外径 5 mm、外寸長さ 30 mm)に密封する。Ta L_3 吸収端(9881 eV)における XANES, EXAFS を蛍光収量法で測定するが、溶融状態での高温 in situ 測定実施のために、X 線入射窓および試料から発生する蛍光 X 線取り出し窓を有する真空加熱炉内に設置して 500°C まで加熱し、溶融させる。セルの側壁は厚さ 1 mm であり、入射 X 線と蛍光 X 線は全体でおよそ半減するため、特に EXAFS スペクトルの測定には放射光の利用が不可欠である。測定実験は、BL14B2において、分光結晶に Si(111)を使用し、19 素子 SSD を用いた蛍光収量モードで実施した。

結果および考察：

Fig.1 に、参照試料の酸化物 Ta_2O_5 およびフッ化物カリウム塩 K_2TaF_7 、そしてそれらを FLiNaK 中に溶融した状態で測定した Ta L_3 吸収端 XANES スペクトルを示す。環境の異なる参照試料の XANES スペクトルパターンは異なっているが、FLiNaK 中での溶融状態においてはいずれの参照試料とも異なり、むしろ酸素混入の有無に関わらず同様のパターン形状を示している。Ta 周囲の環境構造に大きな違いはないようにみえるが、2つの FLiNaK 溶融試料に対する EXAFS スペクトルをみると、Fig.2 に示すように Ta 周囲の局所環境構造に差異があり、わずかな酸素の存在が溶融塩中における Ta の存在状態に影響を与えることが示された。特に、Ta-Ta 相関を示すと考えら

れる第二近接ピークの位置が異なっており、その差はおよそ 1 Å である。すなわち、Ta-anion 多面体構造ユニットが配位 anion を共有し連結していると考え、酸素を含む場合は多面体連結ネットワークが比較的緩やかであると推測される。Ta に直接配位する anion の中に酸素が一部含まれるか否かは明確ではないが、この局所構造への影響が、Ta の電解析出回収の効率に直接大きな影響を及ぼす可能性があり、今後さらなる調査が必要である。

フッ化物熔融塩である FLiNaK に塩化物を添加した場合の Ta 周囲の環境構造について、同様に Ta L₃ 吸収端における XANES および EXAFS を比較すると、塩化物イオンが存在することにより Ta 周囲の環境に変化が現れることが確認された。Fig.3 は、NaCl を FLiNaK 熔融塩中に含まれる NaF と等モルあるいは倍モル量添加した場合の EXAFS スペクトルの Fourier 変換を、塩化物添加なし試料のものとあわせて示したものである。最近接領域の環境構造の違いに加えて、第二近接相関ピークが Cl 添加量とともに明瞭となることわかる。

これが Ta-halide クラスタネットワーク構造の、より大きな構造ユニット形成を反映しているものとするれば、たとえ融点が下げられるとしても、Ta の電解析出による回収時の効率低下を引き起こす可能性が懸念される。

今後、各熔融塩組成条件において実際に電解電析実験を進め、局所構造との関連を詳細に考察する必要があると考えられるが、今回の結果は、熔融塩電解によるレアメタル回収システム確立に向けて、基礎的知見を与えたという点で重要である。

参考文献：

- [1] F. Matthesen et al., *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994), 2982.
- [2] P. Chamelot et al., *Electrochimica Acta*, **47** (2002), 3423.
- [3] M. Mehmood et al., *Mater. Trans.*, **44** (2003), 259.
- [4] M. Mehmood et al., *Mater. Trans.*, **44** (2003), 1659.

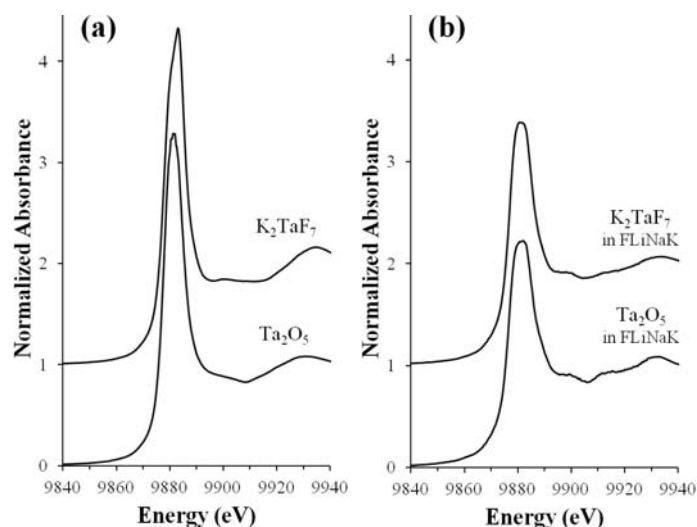


Fig.1. Ta L₃ XANES spectra for reference oxide and potassium fluoride (a), and their melt samples in FLiNaK (b).

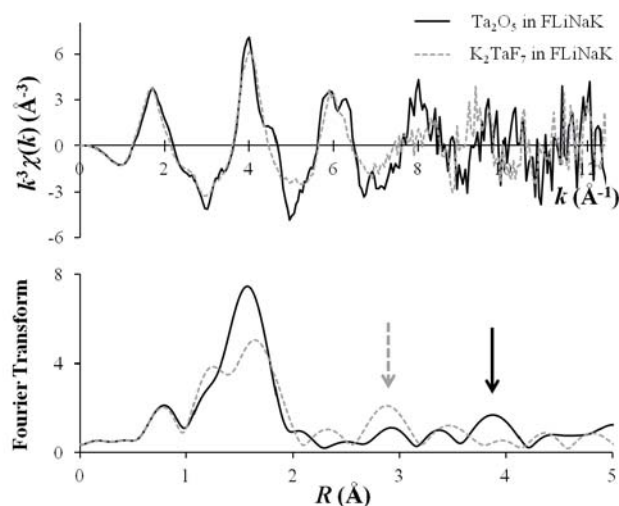


Fig.2. Ta L₃ k^3 -weighted EXAFS spectra and their Fourier transforms of Ta compounds in melting FLiNaK.

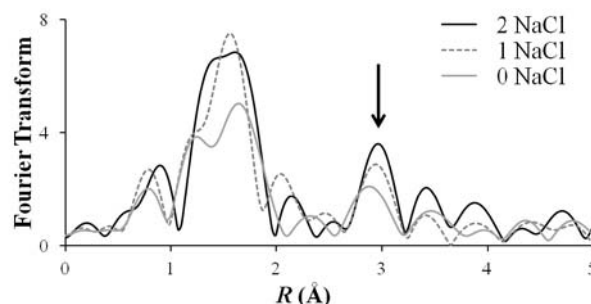


Fig.3. Fourier transforms for the samples with/without NaCl in FLiNaK.