

## 局所構造解析を通じた Ta のハロゲン系溶融塩への溶解状態評価 Structural Study of Tantalum Dissolved in the Halide Molten Salts

篠田弘造<sup>a</sup>, 佐藤一志<sup>a</sup>, 秋山大輔<sup>a</sup>, 立山祐資<sup>b</sup>, 佐藤修彰<sup>a</sup>  
Kozo Shinoda<sup>a</sup>, Kazushi Sato<sup>a</sup>, Daisuke Akiyama<sup>a</sup>, Yusuke Tateyama<sup>b</sup>, Nobuaki Sato<sup>a</sup>

<sup>a</sup>東北大学, <sup>b</sup>(株)三徳  
<sup>a</sup>Tohoku University, <sup>b</sup>Santoku Corp.

廃棄物からの回収が困難な高融点レアメタルであるタンタルを、溶融塩電解プロセスを適用して回収する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 NaF (11.5 mol%) を NaCl に置き換えた混合ハライド溶融塩を用い、Ta 源を  $K_2TaF_7$  あるいは  $Ta_2O_5$  として溶製した後、冷却固化した試料に対して Ta L<sub>III</sub> 吸収端における X 線吸収分光(XAS)測定を実施し、それぞれ条件の違いによる Ta 周囲の局所環境構造への影響を調べた結果、処理温度の違いには影響を受けず、Ta 源の違いによりその結晶構造の影響を残した差が生じた。支持塩を構成する NaF を NaCl で置き換えた混合ハライド組成とした場合においても、Cl が直接 Ta に配位することはなく、Ta 周囲の環境構造に影響はないと結論づけられた。ただし、過去に実施した実験の結果と合致しない部分もあり、試料調製がうまくいかなかった可能性も懸念されるが、より低融点・低粘性条件での良好な電解回収を実現するために、支持塩組成の一部を Cl に置き換えても Ta に関連する局所構造に影響がないことが示されるなど、有用な知見が得られた。

**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：

原料として高品位鉍石の入手が難しい、あるいは鉍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を安定に供給するには、製品の再利用に加え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も有用な製造手段である。世界の需要の約 40%をコンデンサ原料という単一の用途が占めるタンタル[1]は、一見リサイクル容易なレアメタルであるが、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。このような化学的に安定な金属の回収には、溶融塩電解法[2, 3]の適用が有効[4, 5]と考えられる。その際には、使用する支持塩の特性として、融点が低いこと、粘性が低く回収対象金属の拡散や移動度が大きいことだけでなく、電解析出に適した局所構造を有すること、特に目的金属原子周囲の配位構造が重要である。タンタルの溶融塩電解回収に使用する支持塩として、融点が 454°C と低温である共晶組成の LiF-NaF-KF 三元フッ化物系溶融塩 (FLiNaK) を選択した。この溶融塩中では、Ta には F が配位すると考えられるが、廃棄物を Ta 源とした場合に混入すると考えられる O、溶融塩の粘性を下げることを期待して添加する Cl が Ta の配位構造に及ぼす影響を評価することは、電解回収プロセス条件の最適化を目指す上で重要と考えられる。

本実験の実施に先立ち、我々はこれまで 2 回の XAFS 実験を実施した。最初の実験 (2014A1800) では、約 600°C で十分に溶融した後固化した FLiNaK 支持塩に、Ta 源となる  $K_2TaF_7$  あるいは  $Ta_2O_5$  を投入して 500°C まで加熱・溶融した状態での Ta L<sub>III</sub> *in situ* 測定を実施した。ここでは、Ta 源の違いにより溶融状態における Ta 環境構造に差異がみられ、冷却・固化状態においてもその最近接配位構造は維持されることを確認した。続いて実施した実験 (2015B1588) では、予め支持塩に Ta 源を加えて 600°C で溶融後に冷却固化した試料を用いて、600°C までの *in situ* XAS 測定を実施したが、Ta 源の種類、フッ化物の一部塩化物への置換という支持塩組成の違い、および測定温度によらず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、十分高温であれば溶融塩中の Ta 周囲の環境構造は溶融塩組成に依存しないと考えられる。

本実験では、これまでの実験で観測されたような、溶融温度依存性、Ta 源化合物依存性、溶融

塩のハロゲン組成依存性について調べるため、Ta 源に  $K_2TaF_7$  あるいは  $Ta_2O_5$  を用い、支持塩に FLiNaK あるいは FLiNaK 組成 (LiF, NaF および KF の組成がそれぞれ 46.5, 11.5 および 42.0 mol%) のうち NaF を NaCl に置き換えた混合ハライド組成のものを使用したときの、500 あるいは 600°C で溶融後冷却、固化した試料について Ta  $L_{III}$  XAS 測定を実施することとした。

#### 実験：

測定試料となる溶融塩は、予め不活性ガス雰囲気グローブボックス中で、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 で溶融、固化粉碎した支持塩粉末を用意する。この支持塩に対して 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カーボン製試料セル (内容量約 0.8 mL) に密封し、電気炉中で所定温度まで加熱、溶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。溶融塩組成は、低融点フッ化物系溶融塩である FLiNaK (LiF-NaF-KF 系、融点 454°C) をベースとし、NaF を NaCl で置き換えたフッ化物-塩化物混合溶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  $L_{III}$  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。

#### 結果および考察：

Ta 源を  $Ta_2O_5$  あるいは  $K_2TaF_7$  としたときの、500°C および 600°C 溶融後冷却試料に対する Ta  $L_3$  EXAFS スペクトルを各 Ta 源の測定データとあわせて図 1 に、そしてこれらのスペクトルから得た動径構造関数を図 2 に示す。この結果から、同じ Ta 源を用いた場合で比較すると溶融温度による Ta 環境構造の違いは小さいが、異なる Ta 源を用いた試料に対する結果を比較すると Ta 環境構造は Ta 源の結晶構造の影響を受けていることがわかる。 $K_2TaF_7$  を Ta 源とした場合には、最近接 Ta-F 原子間距離が Ta 源結晶中に存在する  $TaF_7$  クラスターの Ta-F 距離よりも大きくなっている。EXAFS 振幅の差異が小さいことを考えると、Ta 周囲の F 配位数は大きく変化していないと考えられる。一方、第二近接以遠の領域には明確な原子間相関が現れておらず、 $TaF_7$  構造を大きく崩さずに溶融塩中に分散しているか、もしくは結晶中の構造を比較的広範囲に維持しているとみることができ、もし後者であれば支持塩中への Ta 源の溶解が不十分である可能性も考えられる。また、Ta 源に  $Ta_2O_5$  を用いた場合には、EXAFS スペクトルに Ta 源の結晶構造にはみられない短周期振動が現れており、これは動径構造関数中の  $R = 4 \text{ \AA}$  付近に現れている相関と対応している。Ta に対する最近接原子が O か F か判断が難しいが、 $TaO_n$  もしくは  $TaF_n$  クラスターが複数連結した構造、あるいは Ta-(O or F)-K などアルカリ金属原子が関係した連結構造を形成している可能性を示すものである。

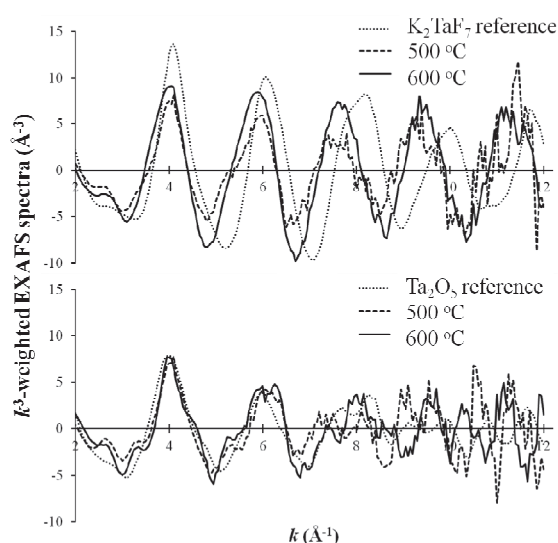


図 1 異なる Ta 源を用いて所定温度で溶融後冷却・固化した試料の Ta  $L_{III}$  EXAFS スペクトル

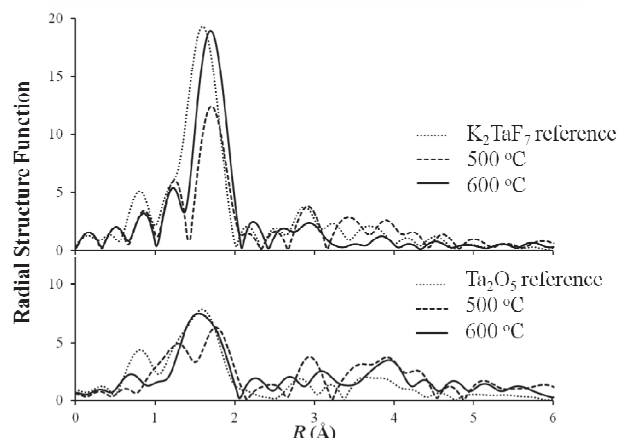


図2 各試料の動径構造関数

これまでに実施した 2014A 期および 2015B 期の実験の結果から、600°C 以上の比較的高温条件で溶融した場合には、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{TaF}_7$  いずれの Ta 源を用いた場合も Ta の最近接配位原子は F であり、O は Ta と直接相関することはなかった。この結果を考慮すると、本実験に用いた試料の溶融においては問題なく温度制御したものの加熱時間が不十分であったか、過去の実験においては測定時に用いた加熱炉の制御温度が正確でなかった可能性が懸念される。実際に 2015B 期に実施した高温 *in situ* 実験では、融点を下回る 400°C の温度条件においてもすでに溶融状態の構造を示す EXAFS スペクトルが観測された。従って、融点に近い比較的低温の条件で溶融する場合には、十分な加熱反応時間を設定するなどの対策が必要と考えられる。

また、FLiNaK 支持塩中に 11.5 mol% 含まれる NaF を NaCl で置き換えたフッ化物・塩化物混合塩を使用し、 $\text{K}_2\text{TaF}_7$  を Ta 源とした試料の XAS 測定結果を、Ta 源である  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ 、および NaCl 置換していない FLiNaK を用いた場合と比較して図 3 に示す。図からわかるように、塩化物を含まない系の場合との Ta 環境構造に関する差異はみられなかった。

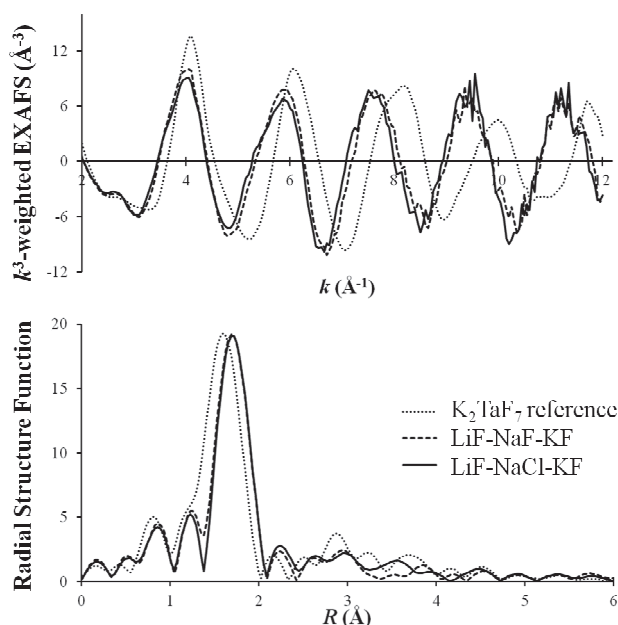


図3 支持塩中に 11.5 mol% 含まれる NaF を NaCl に置き換えた混合ハライド塩中に Ta を溶融した試料の  $\text{Ta L}_{III}$  EXAFS スペクトル (上) と、動径構造関数 (下)

この結果は、溶融塩電解によるタンタル回収において、フッ化物ベース溶融支持塩を混合ハライド組成としても Ta の局所構造への影響がないことを示しており、より低温、より高電流効率での良好なタンタル金属の電析実現が期待されるものである。

#### 今後の課題：

本実験の結果を踏まえ、今後さらに検討すべきいくつかの課題が明らかとなった。それは、Ta 源を低温で熔融する場合に十分な処理時間を設定すること、そして *in situ* 実験のために使用する試料加熱炉の温度を、より正確に制御することである。現在、より高温での試料温度制御に対応し、さらに安定性を向上させるための改造を施した試料加熱炉を準備している。2016B 期に、塩化物含有比をより高めた混合塩中における Ta 環境構造の調査を、より高温までの広い温度領域における *in situ* 実験を通じて実施する予定である。その予備実験として、本実験で得た知見の意義は大きい。

#### 参考文献：

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