

令和元年6月11日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14443

研究課題名(和文)多成分系希少元素フッ化物溶融塩の複雑構造と融体物性

研究課題名(英文)Local structure and properties in multicomponent molten salts

研究代表者

早稲田 嘉夫(Waseda, Yoshio)

東北大学・多元物質科学研究所・名誉教授

研究者番号：00006058

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：廃棄物からの回収困難な高融点金属の溶融塩電解回収技術確立につながる基礎的知見を、溶融状態における局所構造と電解回収実験結果との比較により得ることを目的とした。主としてX線吸収分光を適用した高温溶融状態におけるその場測定で得られたデータをもとに、溶融塩組成や溶融温度と局所構造との関係を調べ、それを明らかにした。すなわち、低融点のフッ化物の一部を塩化物に置き換えた混合ハライド組成の溶融塩を用いることにより、大きな構造体が分解され、比較的低温の条件でも金属回収可能となることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで回収困難であった高融点金属の回収に溶融塩電解を適用するにあたり、塩組成を調整することによって電解温度の低温化、および得られる電析物の緻密化・平滑化が実現可能という指針を得ることができた。このような成果を挙げるには、多元系試料中の目的金属元素周囲の局所構造を原子レベルで解析可能なX線吸収分光の適用、さらに高温溶融状態におけるその場測定を実施する工夫が重要であり、本研究でそれを実現した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to obtain fundamental knowledge leading to the establishment of the technique of refractory metals recovery from molten salt with electroplating by comparing the local structure in the molten state with the results of the electrolytic recovery experiment. The relationship between the molten salt composition and the melting temperature and the local structure was investigated and clarified based on the data obtained by the in-situ measurement in the high temperature molten state mainly applying X-ray absorption spectroscopy. It has been found that, by using a molten salt of mixed halide composition in which a part of the low melting point fluoride is substituted with chloride, a large structure is decomposed and metal can be recovered even under relatively low temperature conditions.

研究分野：物質科学

キーワード：高融点金属分離回収 廃棄物からのリサイクル 溶融塩電解 X線吸収分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

世界需要の約 40%が電子デバイス原料という単一用途であるタンタルは一見回収・再利用容易であるが、酸・塩基に難溶かつ高融点のため通常の回収手法適用が難しい。このような場合には熔融塩電解法による回収が有効と考えられる。実用上、使用する塩には低融点と流動性が求められ、さらに対象金属原子が関係する局所構造が重要となる。電解温度や塩組成などの条件に対応して、電解の進行や得られる電析物形態が異なることから、冷却・固化した状態の試料と高温熔融状態にある試料、それぞれの局所構造が異なることは容易に想像できる。したがって熔融状態にある対象試料中の局所構造をその場観測することが不可欠と考えられるが、そのためには実験上の工夫が必要である。

2. 研究の目的

希土類元素や Ta 等の金属元素の電解によるリサイクルには、フッ化物を含む熔融塩の利用が最有力であるが、多成分系で構造が複雑なために、融体物性が十分予測できない。そこで、使用済タンタルコンデンサからの熔融塩電解による Ta リサイクルを具体的な対象として、アニオンとカチオンの成分元素の構造と融体物性との相関を求めるために、多成分系熔融塩について原子レベルから巨視的融体物性までを総括的に解析する。そして、熔融塩電解による難回収金属資源化技術の確立に資する基礎的知見を得ることを本研究の目的とする。

3. 研究の方法

多成分系熔融塩の構造を定量化するために、本研究ではアルカリ金属三元系フッ化物 (FLiNaK) 熔融塩を主対象に、その中に溶解した Ta 周囲の局所構造 (短距離構造) を高温 X線吸収分光法により系統的に調べる。高温における熔融塩中の構造を維持していると考えられる急冷固化試料中の ^{19}F 核磁気共鳴構造解析を実施し、F の架橋状態等を調べる。さらに、異なる組成の熔融塩の融点等の熱物性や粘性等の融体物性を精密に測定し、それらの結果を原子レベルの構造情報と対応付ける。

4. 研究成果

測定した Ta L_3 吸収端における EXAFS から得られる Ta 原子周囲の局所環境構造情報より、700 における純フッ化物熔融塩中においては、Ta 源として用いた K_2TaF_7 結晶構造中の TaF_7 構造とは異なっており、さらに結晶構造にはない距離約 4 Å の Ta-Ta と同定される第二近接相関があった。そしてこのような局所構造は、熔融状態では温度に依存せず変わらない。これは、F を介した Ta 同士の強固なネットワーク構造形成を示唆する。一方、純フッ化物組成の一部を塩化物で置換した混合ハライド塩試料においては、比較的低温では純フッ化物と同様であるが、650 において Ta-Ta 相関の不明瞭化がみられた。このような構造変化が新たに加えられた Cl により生じたことは明らかであるが、F、Cl のイオン半径差があるにもかかわらず比較的低温で Cl 存在下でも最近接原子間距離が変わらないことを考えると、このとき Ta への Cl 配位が起き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 連結は、Cl 存在下でも影響を受けていない。一方 650 においては、Ta への最近接配位 F が一部 Cl に置換したと解釈しうるが、高温でも Cl が F より優先して配位することはないとの考えもあり、この点は今後さらなる検討が必要であるが、少なくとも第二近接相関の不明瞭化に関しては、一定以上の高温において Cl が作用し Ta-F-Ta 連結を切断すると考えてよさそうである。塩化物添加は粘性の点では良いとはいえないが、純フッ化物系において Ta-F-Ta 構造形成により融点よりかなり高温まで大きく抑制されていた塩内での Ta の移動が、比較的低温でも容易になるという大きな貢献があると考えられる。実際に、純フッ化物熔融塩では電解温度が 700 でも良好な Ta 金属電析物は得られず、混合ハライド熔融塩使用により 650 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。このように、高温熔融状態における局所構造と熔融塩の性状との関係を明らかとすることは、熔融塩電解による金属回収・資源化システム構築および最適化への有用な指針を与えることが確認された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件)

篠田弘造、鈴木茂

放射光を利用した環境・リサイクル分野への学術的アプローチ

金属 **86** (2016) 56-61.

<https://www.agne.co.jp/kinzoku/>

(査読なし)

[学会発表](計 14 件)

打越雅仁、秋山大輔、篠田弘造、佐藤修彰

タンタルの熔融塩電解

資源・素材学会平成 31 年度春季大会

2019 年

篠田弘造、打越雅仁、佐藤修彰
Ta を含む溶融塩の構造解析
資源・素材学会平成 31 年度春季大会
2019 年

篠田弘造、助永壮平、打越雅仁、鈴木茂、佐藤修彰、早稲田嘉夫
高融点金属回収のための高温溶融塩構造解析
日本金属学会東北支部発表大会
2018 年

篠田弘造、佐藤一志、打越雅仁、秋山大輔、佐藤修彰、鈴木茂、早稲田嘉夫
高融点金属回収のための溶融塩電解の利用と低温化および電析物形態制御
資源・素材学会平成 30 年度春季大会
2018 年

佐藤一志、篠田弘造、打越雅仁、秋山大輔、佐藤修彰、鈴木茂、早稲田嘉夫
混合ハライド溶融塩を用いたタンタルの平滑電析
資源・素材学会平成 29 年度秋季大会
2017 年

篠田弘造、佐藤一志、秋山大輔、助永壮平、鈴木茂、佐藤修彰、早稲田嘉夫、立山祐資
タンタル回収のための溶融塩電解低温化への局所構造解析からのアプローチ
表面技術協会 第 136 回講演大会
2017 年

佐藤一志、篠田弘造、打越雅仁、佐藤修彰、鈴木茂、早稲田嘉夫
混合ハライド溶融塩を用いたタンタルの電解
資源・素材学会東北支部平成 29 年度春季大会
2017 年

佐藤一志、篠田弘造、打越雅仁、金晃澁、佐藤修彰、鈴木茂
混合ハライド溶融塩を用いたタンタルの電解
資源・素材学会平成 29 年度春季大会
2017 年

篠田弘造、佐藤一志、秋山大輔、助永壮平、打越雅仁、立山祐資、佐藤修彰、鈴木茂
ハライド溶融塩中におけるタンタルの局所構造解析
資源・素材学会平成 29 年度春季大会
2017 年

K. Shinoda, Y. Tateyama, D. Akiyama, M. Uchikoshi, S. Sukenaga, S. Suzuki, N. Sato
Local Structure Analysis using high temperature in situ XAS of halide molten salts for
Ta recovery by electrolytic process
Opportunities in Processing of Metal Resources in South East Europe (OPMR2016)
2016 年

この国際会議での発表内容は、査読つきプロシーディングスとしても投稿

篠田弘造、立山祐資、秋山大輔、助永壮平、打越雅仁、鈴木茂、佐藤修彰
高融点金属の溶融塩電解回収を目指した溶融塩および電析物の局所構造解析
第 52 回 X 線分析討論会
2016 年

篠田弘造、立山祐資、秋山大輔、鈴木茂、佐藤修彰
タンタルの溶融塩電解回収に適した溶融塩条件探索のための局所構造解析
資源・素材学会平成 28 年度秋季大会
2016 年

佐藤一志、篠田弘造、秋山大輔、立山祐資、助永壮平、打越雅仁、鈴木茂、佐藤修彰
XAFS による溶融塩および電析物中 Ta 分析

第 19 回 XAFS 討論会
2016 年

篠田弘造、秋山大輔、助永壮平、鈴木茂、佐藤修彰
タンタルの溶融塩電解回収を目指したフッ化物系溶融塩の局所構造解析
表面技術協会第 134 回講演大会
2016 年

〔図書〕(計 1 件)

篠田弘造、鈴木茂
放射光を利用した環境・リサイクル分野への学術的アプローチ
「放射光利用の手引き」アグネ技術センター、p.139-145
2018 年

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：篠田 弘造

ローマ字氏名：SHINODA Kozo

所属研究機関名：東北大学

部局名：多元物質科学研究所

職名：准教授

研究者番号(8桁)：10311549

研究分担者氏名：柴田 浩幸

ローマ字氏名：SHIBATA Hiroyuki

所属研究機関名：東北大学

部局名：多元物質科学研究所

職名：教授

研究者番号(8桁)：50250824

研究分担者氏名：助永 壮平

ローマ字氏名：SUKENAGA Sohei

所属研究機関名：東北大学

部局名：多元物質科学研究所

職名：准教授

研究者番号(8桁)：20432859

研究分担者氏名：打越 雅仁

ローマ字氏名：UCHIKOSHI Masahito

所属研究機関名：東北大学

部局名：多元物質科学研究所

職名：准教授

研究者番号(8桁)：60447191

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。