

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01759

研究課題名(和文)放射光XAFSその場観察による熔融塩電析ミクロ機構の解明

研究課題名(英文)Understanding micromechanism of molten salt electrodeposition using in-situ XAFS with synchrotron radiation

研究代表者

打越 雅仁(Uchikoshi, Masahito)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：60447191

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,200,000円

研究成果の概要(和文)：レアメタルの一つであるタンタルの再利用のために、熔融塩電解中のタンタル周囲の環境構造を解析し、効率的な平滑電着膜作成および省エネルギープロセス構築のための基礎的知見を得ることを目的として研究を行なった。環境構造解析手法確立のために、塩酸水溶液中の塩化鉄(Ⅲ)錯体を用いて、分布や錯体構造の解析方法を検討した。熔融塩への塩素の添加は、より強い電気陰性度を持つフッ素の配位に影響し、タンタルの電着を容易にすることが分かった。また、従来に比べて低温である600℃での電着が可能になることが分かった。その一方で、平滑電着は厚さ20マイクロメートルにとどまり、攪拌などの促進作用が必要であることをうかがわせた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来700℃以上が必要であったタンタルの熔融塩電解が600℃でも可能であることがわかった。熔融塩に塩素を添加することで、タンタル周囲の環境構造が変化し、また、粘性が低くなったことで、タンタルの拡散が容易になったことが主要因であると推測される。より確実な成分分析法を確立した。本手法は、錯体分布を求めるものであり、錯体が関与する電極反応をはじめ、吸着脱離などの反応解析の基礎データを提供する。本研究の成果は、効率的タンタルリサイクルプロセス構築のための基礎的知見として非常に有用である。

研究成果の概要(英文)：For the reuse of tantalum, which is one of the rare metals, the purpose of the present study was analysis of the environmental structure around tantalum during molten salt electrolysis to obtain basic knowledge for formation of smooth electrodeposition and construction of energy saving process. In order to establish an environmental structure analysis method, the analysis method of distribution and complex structure was developed using iron (III) chloride complex in hydrochloric acid aqueous solution. It has been found that the addition of chlorine to the molten salt affected the coordination of fluorine, which has a stronger electronegativity, and facilitated electrodeposition of tantalum. Furthermore, it was found that electrodeposition can be performed at 600 °C., which is a lower temperature than the conventional process. On the other hand, smooth electrodeposition attained only 20x10<sup>-6</sup> m thickness, suggesting that a promoting action such as stirring would be required.

研究分野：金属生産工学

キーワード：タンタル 熔融塩電解 錯体 X線吸収分光 X線吸収端近傍構造 X線吸収微細構造 高温その場観察

### 1. 研究開始当初の背景

レアメタルの一つであるタンタルのリサイクルは、持続的社会形成の上で欠かすことのできない重要なテーマである。文科省・東北発素材先導プロジェクト(平成24年~28年、以下、素材先導プロ)では、タンタルリサイクルを目的とする低温でのタンタル平滑電析法の検討を行ってきた。素材先導プロにおいて、LiF-NaF-KF系の共晶組成である46.5LiF-11.5NaF-42.0KF(mol%) (以下FLiNaK)に塩素を添加した溶融塩を用いて600°Cにおける平滑な初期電析膜を確認したが、その後樹枝状晶が成長することを確認した(図1)。電析過程の初期では、適量のタンタルイオンが電気二重層に供給されるが、時間経過によりタンタルイオンの供給が過剰、あるいは不足することにより、表面粗度の悪化が生じ、突出した箇所を起点とする電流経路が形成され、樹枝状晶の原因となると考えられている。

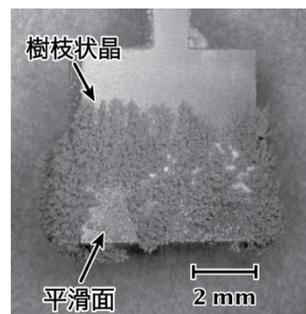


図1 Ta電析物(素材先導プロ)。

タンタルは支持溶融塩中のハロゲンと錯体を形成することが分かっている。電極反応により還元されるためには、タンタルから配位子が外れる必要があり、電離に要する過電圧が全体の電極反応の過電圧に付加される。すなわち、タンタルイオンの供給には溶融塩中のタンタルハロゲン化物錯体の拡散と電離が関わっている。このように電気二重層内部のタンタルの化学状態は電極反応及び電析膜の性状と密接に関係するが、詳細は不明である。

ある溶媒中に存在するイオンの化学状態、すなわち酸化数や近接配位子数などの情報を得るためには、X線吸収分光のスペクトル解析、構造解析が有用である[1]。支持溶融塩中のタンタルの化学状態を調査するためには、実際の電解温度でのその場観察が必須であるため、高温X線吸収分光測定装置およびその発展形である時間分解溶融塩電解X線吸収分光その場観察装置を開発し、解析に必要な測定を実施する。

支持溶融塩中のタンタル周囲の環境構造を解析する上での重要なツールが成分分析法を基にする錯体分布および構造解析[2]である。本研究ではフッ素および塩素という二つのハロゲンイオンを考慮するが、フッ素と塩素の比率の変化に伴うX線吸収分光の変化を解析することで、タンタルの化学状態変化を明らかにする。この解析技術は統計的情報を駆使するものであるが、いくつかの解析工程で判断基準が曖昧であり、解析対象と解析技術の基本が同じであるにも関わらず、複数の異なる結果が報告されており、タンタルの化学状態解析に支障を及ぼすことが懸念される。そこで、高温溶融塩に比較して取り扱いの容易な銅(II)イオンあるいは鉄(III)イオンを溶解した室温の塩化物水溶液の溶質成分の銅(II)塩化物と鉄(III)塩化物それぞれの錯体分布と構造解析を通じて、解析技術の確立を図る。

電析機構および電着物性状と密接に関係する支持溶融塩中のタンタルの化学状態は、不明な点が多く、タンタルリサイクル技術としての溶融塩電解法を実用的な工程とするために、その素過程を原子レベルで解明する学術的取り組みが求められている。

### 2. 研究の目的

原子レベルでのタンタル溶融塩電析機構解明のために支持溶融塩中におけるタンタルハロゲン化物錯体の化学状態を明らかにすることを本研究の目的とする。また、この目的遂行に必要な成分分析を基とする錯体分布および構造解析技術の確立を図る。

タンタル溶融塩電析機構解明のために、比較対象とするのは溶融塩中に溶解するタンタル周囲の環境構造である。これまでの定性的な解析では、室温で固体の結晶である $K_2TaF_7$ の状態に比較して溶融FLiNaK中ではフッ素の配位数が単純に減少するのに対し、塩素を添加した(F,Cl)LiNaK中では、ピークが二つに別れてフッ素と塩素がそれぞれ配位する可能性が示唆された。本研究ではさらに定量的な解析を目指し、フッ素と塩素の比を変えて測定する支持溶融塩中タンタルのX線吸収分光の成分分析によりフッ素と塩素の配位数を決定し、電気二重層内部のタンタルの電離過程の解明のための標準スペクトルを得る。この解析を実行するための準備として、塩化物水溶液の溶質成分の銅(II)あるいは鉄(III)塩化物錯体の分布と構造解析を通じて、成分分析法を基とする解析技術を確立する。

タンタル周囲の環境構造を明らかにするのと併行して、タンタル溶融塩電解に最適な支持溶融塩組成を決定する。溶融塩電解実験を行い、溶融塩である(F,Cl)LiNaK中のフッ素と塩素の組成比を最適化する。タンタルリサイクルを目的とした溶融塩電解では、コスト低減のためにできるだけ低温での平滑電析が求められており、電解温度の電着物性状に及ぼす影響も考慮して、溶融塩組成の最適化を図る。

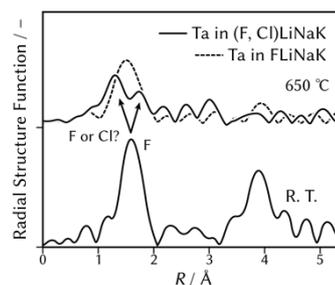


図2 (F,Cl)LiNaK中タンタルの動径構造関数温度依存性。

### 3. 研究の方法

#### (1) タンタルの熔融塩電解

グローブボックス内に設置した電解装置を用いて実験を実施した。電解セルには白金製のつぼ、カソードにはステンレス鋼、アノードにはタンタルを使用した。参照電極は用いず、アノードとカソード間に槽電圧を負荷して電解した。所定量に秤量した試薬を白金製のつぼ内に入れ、電解温度よりも高温に一時間保持して、充分熔融させてから凝固させて、タンタルを含む熔融塩を作製した。

電解を実施する前に、電解温度で一時間保持を行ない、熔融塩の均質化を図った。電解は、定電流密度で六時間行い、電着物性状の表面状態の観察、X線回折による解析を行なった。

#### (2) 熔融塩中タンタル周囲の環境構造

開発した時間分解熔融塩電解 X線吸収分光その場観察装置を用いて、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のフォトンファクトリー (Photon Factory、以下 PF) で X線吸収分光を測定した。タンタルを含む熔融塩は電解に用いたものと同様にして作製した。熔融塩を炭素製のつぼに充填し、赤外線ランプで所定の温度まで昇温し、測定を行なった。

#### (3) 成分分析法を基とする錯体分布構造解析技術の確立

透過法、蛍光法により銅 (II) あるいは鉄 (III) が溶けている塩酸水溶液の銅あるいは鉄吸収端の X線吸収分光を測定し、測定結果から抽出される、X線吸収端近傍構造 (XANES)、X線吸収微細構造 (EXAFS) とそのフーリエ変換図を用いて成分分析を行う。同じ構成成分からなる水溶液の紫外可視吸収分光 (UV-vis) の成分分析結果と比較する。

### 4. 研究成果

#### (1) タンタルの熔融塩電解

熔融塩組成を  $\text{FLiNaK-5.75mol\%Cl}$  とし、電流密度  $250 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $600^\circ\text{C}$  で 6 時間電解を行なった時のタンタル熔融塩電解後の電着物写真を図 3 に、図 4 に電位曲線を示す。

電流密度  $250 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  で、電着膜は厚さ  $20 \mu\text{m}$  までほぼ均一に生成したが、図 3 に示すように最終的にはスポンジ状になった。電位の変化とあわせて考察すると、電流密度  $125 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $250 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  では、電位は安定しており、かなり理想的な電析反応が起こっていると推測される。しかしながら、最終的にスポンジ状電着物が生成するため、浴の攪拌などにより、熔融塩の均一化が必要である。電流密度  $500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  以上では、電解初期からスポンジ状電着物が成長した。電位曲線は、初期から、 $250 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  以下に比較して槽電圧が非常に大きくなっており、タンタルの電極反応への供給が追いつかず、タンタルの熔融塩中の拡散を促進するために大きなエネルギーが必要であることがうかがわれる。

従来は平滑電析には  $900^\circ\text{C}$  必要であると考えられていたタンタルの熔融塩電解[3]であるが、支持熔融塩に塩素を添加することで、 $600^\circ\text{C}$  での平滑電析の可能性が示された。次節のタンタル周囲の環境構造解析結果と合わせて考察することで、平滑電析に必要な条件を明らかにすることができた。

#### (2) 熔融塩中タンタル周囲の環境構造

図 5 に、フッ素、塩素比を変えた支持熔融塩中の Ta の X線吸収分光から求めた動径構造関数を示す。測定温度は  $900^\circ\text{C}$  である。予備試験の結果と異なり、ピークが二つに別れることない。予備試験では測定上の様々な不具合が生じたため、不測の汚染が生じたためであると推測している。図 5 が本来のグラフである。

塩素比が大きくなると、フッ素の配位数が少なくなり、代わりに塩素の配位が増加すると予想していた。ポーリングによるフッ素と塩素のイオン半径[4]は、それぞれ  $136 \text{ pm}$ 、 $181 \text{ pm}$  であり、1.3 倍ほど異なっているため、同じ距離で配位することは受け入れ難いため、塩素が配位する場合はフッ素より長い距離で配位し、動径構造関数は二つのピークを持つと予想していた (図 2)。しかしながら、ピークは分離しておらず、フッ素と塩素の比が 2:8 で塩素の配位がないことも認めることが難しいため、フッ素と塩素はほぼ同じ距離で配位するものと判断した。

動径構造関数は、配位子の配位数を反映している。図 5 では、塩素比の増加に伴ってピークが

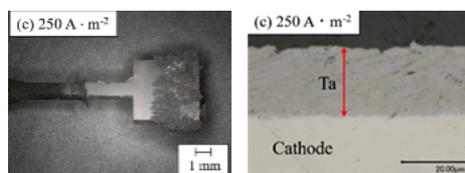


図3 Ta電析物。表面と断面。

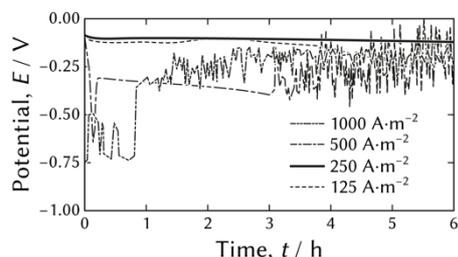


図4 電位の変化。

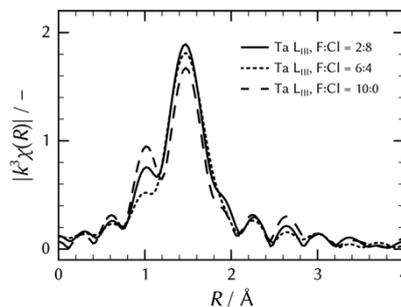


図5 (F,Cl)LiNaK 中タンタルの動径構造関数組成依存性。

大きくなっているため、塩素添加によってタンタルへの配位子は増加し、一部のフッ素は塩素に置換していると推測される。フッ素よりも塩素の電気陰性度は小さいため、配位子が外れ易く、そのため、従来より低温でのタンタル還元の電極反応が進行し易くなると結論づけた。

### (3) 成分分析法を基とする錯体分布構造解析技術の確立

図6に塩酸水溶液中の鉄(III)のX線吸収微細構造分光を示す。この分光を成分分析したが、スペクトルが徐々に変化すること、値が正負にわたるために分解時の制約に非負条件をつけられないことなどの要因が重なり、良好な分解結果が得られなかった。そこで、紫外可視吸収分光を分解した解析結果を応用したところ、良好な分解結果が得られ、各錯体の構造解析が可能となった。

紫外可視吸収分光の解析の結果、5種類の錯体の存在が分かった。イオン半径を考慮した見積りの結果、塩素の配位数は0から6まで可能であり、15種類の配位数の組み合わせが考えられた。各組み合わせを用いて、紫外可視吸収分光へのフィッティング解析を行い、紫外可視吸収分光を最も良く再現する組み合わせを決定した。このモデルによりX線吸収微細構造分光を解析し、良好な構造解析結果を得ることができた。それ以外のモデルを用いると、構造解析に失敗した。すなわち、分解したX線吸収微細構造分光の解析の可否を検討することで、モデルの妥当性を決定することが分かった。

以上の結果は、銅(II)塩化物錯体の解析でも同様に得られ、解析技術を確立するに至った。

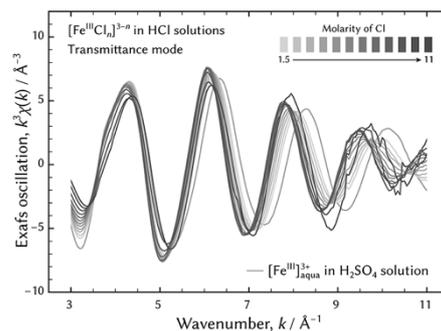


図6 塩酸水溶液中の鉄(III)のX線吸収微細構造分光。

### 参考文献

- [1] G. Bunker, Introduction to XAFS, (Cambridge University Press, 2010).
- [2] M. Uchikoshi, *B Chem Soc Jpn* **92**, 1928–1934 (2019).
- [3] S. Senderoff and G.W. Mellors, *Science* **153**, 1475–1481 (1966).
- [4] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **32**, 751–767 (1976).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 打越雅仁, 松本高利
2. 発表標題 成分分析と第一原理計算による塩酸水溶液中の銅(II)塩化物錯体の分布と構造の決定
3. 学会等名 資源・素材2020(仙台)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 打越雅仁, 松本高利
2. 発表標題 紫外可視/X線吸収分光成分分析および第一原理計算による塩酸水溶液中銅(II)クロロ錯体分布と構造の決定
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 君島堅一, 渡邊稔樹, 篠田弘造, 打越雅仁, 秋山大輔, 武市泰男, 丹羽尉博, 木村正雄
2. 発表標題 硬X線XAFSにおける高温測定環境の開発
3. 学会等名 第22回XAFS討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 打越雅仁, 秋山大輔, 篠田弘造, 佐藤修彰
2. 発表標題 タンタルの熔融塩電解
3. 学会等名 一般社団法人資源・素材学会 平成31(2019)年度 春季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	篠田 弘造  (Shinoda Kozo)  (10311549)	東北大学・多元物質科学研究所・准教授   (11301)	
研究 分担者	秋山 大輔  (Akiyama Daisuke)  (80746751)	東北大学・多元物質科学研究所・助教   (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------