

(様式第5号)

XAFS を用いたタンタルおよびニオブの新製錬プロセスに 関与する非フッ酸系化合物の解明 Non-fluoride compounds involved in new smelting processes of tantalum and niobium by XAFS

久保 裕也・篠田 弘造
Hironari Kubo・Kozo Shinoda

福岡工業大学・東北大学
Fukuoka Institute of Technology・Tohoku universityxc

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

利用者らは、Ta、Nb 鉱石を硫酸や塩酸などの一般的な酸に溶解可能にする画期的な手法を見出した。このプロセスで生成する熔融塩および白色沈殿の化学形態、つまり反応機構を明らかにすることを目的とした。鉱石および試薬から生成させた白色沈殿をBL07でXAFS分析した結果、いずれも結晶性に大きな差はなく、 $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ に類似の化合物と推定された。

(English)

The users have discovered an innovative method to make Ta and Nb ores soluble in common acids such as sulfuric and hydrochloric acid. The purpose of this study was to clarify the chemical form of the molten salt and white precipitates produced in this process, i.e., the reaction mechanism. XAFS analysis of white precipitates generated from ores and reagents at BL07 showed no significant difference in crystallinity in either case, and the compounds were presumed to be similar to $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$.

2. 背景と目的

利用者らは、通常フッ化水素酸を用いなければ溶解しないTa、Nb鉱石を硫酸や塩酸などの一般的な酸に可溶とする画期的な手法を見出した。これは、従来のTa、Nb製錬プロセスにおいて問題であった含フッ化水素酸廃液処理の不要化による生産コスト削減、省エネルギー促進、さらにはTa、Nb含有廃棄物からの簡易かつ高効率回収プロセス実現につながると期待される。本手法は、鉱石と硫酸水素アンモニウムを加熱したときに生成する熔融塩を放冷後、水浸出することにより白色沈殿を得るという極めてシンプルなプロセスである。この白色沈殿は、硫酸や塩酸などの各種酸に易溶である。

現在残されている課題は、反応過程で生成する熔融塩および白色沈殿の化学形態変化、つまり反応機構が不明なことである。本提案の目的はXAFS分析によってこれらの構成化合物を同定することである。これらの化合物を同定できれば、効率的なプロセス設計に有益な情報となるのみならず、Ta、Nbの化学に新たな知見を追記することになる。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

我々が提案する製錬工程を図1に示す。試験管に0.05 gのTa、Nb鉱石と1.5 gの NH_4HSO_4 を添加し、

ガスバーナで5分間加熱することにより均一な熔融塩が生成する。これを放冷した後に50 mLの水を加えることにより白色の沈殿物が析出させる。このスラリーを濾過して得られた白色ゲル状試料に対し、BL07においてNb *K*吸収端におけるXAFS測定を実施した。分光結晶はSi(220)、測定試料はポリエチレン袋に密封して透過法により測定した。鉬石はTaとNbの組成比が異なる2種類を用意した。ひとつはNb比が高く、もうひとつは低い。

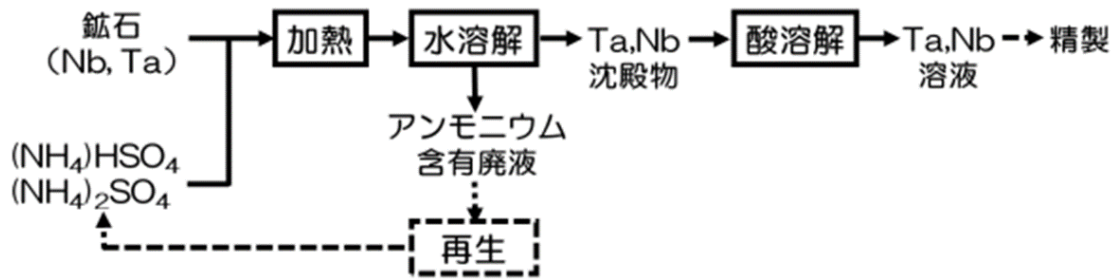


図1 利用者らが提案している製錬方法

4. 実験結果と考察

鉬石から作製した白色沈殿および参照試薬のNbの*K*端EXAFSスペクトルを図2に示す。いずれの鉬石、試薬から生成させた白色沈殿も結晶性に大きな差はなかった。Nbは生成条件によって水酸化物も含めNb₂O₅・nH₂O(図2(b))が生成することが知られているが、その本プロセスにより得られた白色沈殿のEXAFSスペクトル(図2(d))に対し、酸化物Nb₂O₅を含め2種の鉬石から得られた白色沈殿(c), (e), (f)はいずれも形状がよく一致しており、類似の化合物と推定される。また、Nbが少量で相対的にTa含有量の多い鉬石から得られた白色沈殿(図2(f))では、ほぼ同様のスペクトル形状を示すが若干異なっており、白色沈殿中に共存するTaが、Nbの局所構造に影響を与えている可能性が考えられる。

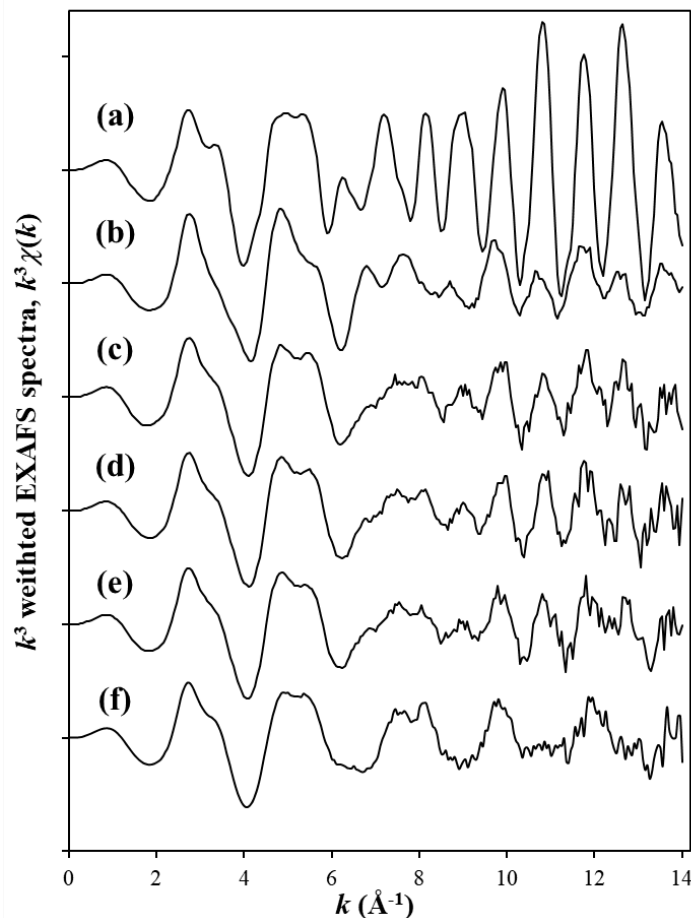


図2 Nb₂O₅ (a)、Nb₂O₅・nH₂O (b)とそれらの白色沈殿物(c), (d)、Nb-rich 鉬石およびNb-pure かつ Ta-rich 鉬石から得た白色沈殿物(e)および(f)のNb *K* EXAFS スペクトル

5. 今後の課題

ニオブ酸については詳細が判明している試薬が複数存在するため、それらを調達して XAFS 測定を実施し、比較することにより Nb 周囲の局所環境構造解析をさらに詳細に進める。

6. 参考文献

なし

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

久保裕也, 西田拓翔, 増田彩香: ニオブ, 及びタンタルの液化処理方法,
特願 2021-041753, 特許第 6910690 号, PCT: JP2022/005190.

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

タンタル・ニオブ鉱石、硫酸水素アンモニウム、フッ化水素酸

9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文 (査読付) 発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください (2018 年度実施課題は 2020 年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文 (査読付) 発表の報告 (報告時期: 2024 年 11 月)