Nb₃Cl₈ を添加した LiCl-KCl 共晶溶融塩浴を用いたニオブの電解精製

周 康根*, 竹中 俊英†, 佐藤 修彰††, 徳田 昌則

Electrorefining of Niobium in LiCl-KCl Eutectic Melt with Nb₃Cl₈

Kanggen ZHOU*, Toshihide TAKENAKA†, Nobuaki SATO†† and Masanori TOKUDA

Received July 17, 1996; Accepted November 13, 1996

The electrorefining of niobium has been investigated in LiCl-KCl eutectic melt with Nb₃Cl₈ at the temperature of 550°C by controlled potential electrolysis. The cathode deposits obtained at various cathode potentials were analyzed by XRD and EPMA. Tantalum content in deposits was measured by ICP. The cathode deposit was granular, powdery or dendritic niobium metal, and its morphology strongly depended on the cathode potential. Cathodic current efficiency was about 80% at the cathode potential of -0.8 to -1.2 V vs. Ag/AgCl [(LiCl-KCl)_{eut.} + AgCl (5mol%)], and it deteriorated above and below this potential range. The tantalum removal ability was affected obviously neither by the cathode potential nor by the tantalum content in the anode. The tantalum content in the cathode deposit was reduced to about a half of that in the anode. However, the tantalum removal ability in the chloride melt was inferior to that in the fluoride melt.

1 緒 言

Nb の溶融塩電解精製は金属 Nb の高純度化に有効な方法の 1 つである。特に Ta、W、Mo などの高融点金属不純物の除去に優れており、これまでフッ化物溶融塩浴を用いた電解精製について数多くの報告が見られる¹⁻⁶⁾。しかし、Nb の塩化物を用いた電解精製はほとんど報告されていない。著者らは融点の低い LiCl-KCl 共晶塩〔以後、(LiCl-KCl)_{eut.} と表す〕浴を用いた Nb の溶融塩電解精製を検討し、すでに基礎研究として LiCl-KCl-NbCl₅ 三元系状態図⁷⁾ と溶融 LiCl-KCl 共晶塩中のニオブの電気化学的挙動⁸⁾ の研究結果を報告してきた。

本研究では Nb₃Cl₈-(LiCl-KCl)_{eut.} 浴を用いた Nb の電解精製について、析出物の形態、電流効率および Nb 中の Ta の除去に対する電析条件の影響を検討した。

2 測定方法

Fig. 1 に Nb の電解精製に用いた電解セルの概略図を示す。このセルは Nb₃Cl₈ の電気化学的挙動の研究に用い

たセルと類似のものである⁸⁾。アノードは粗金属 Nb 棒、カソードは Ni 板を使用した。またカソードのまわりには、カソードから脱落した析出物を回収するためのバイレックスガラス製の受け皿を設けた。受け皿は直径 25mm、高さ 30mm であり、皿の壁に合計 16 個の直径 1mm 程度の穴を開け、溶液が流通できるようにした。参照電極はガラス隔膜を用いた Ag/AgCl [(LiCl-KCl)_{eut.} + AgCl (5mol%)] 電極である。

粗 Nb アノードは Ta 含有量 930ppm と 2.0wt% のものを使用した。Ta 含有量 930ppm のアノードは、市販の直径 4mm の Nb 棒である。Ta 含有量 2.0wt% のアノードはス

Fig. 1 Experimental apparatus for Nb electrorefining.

- A: Cathode (Ni plate); B: Anode (crude Nb rod);
- C: Reference electrode [Ag/AgCl (5mol%)];
- D: Thermocouple; E: Glove box;
- F: Stainless steel container;
- G: Pyrex glass beaker; H: Electric furnace;
- I: Pyrex glass bucket;
- J: LiCl-KCl eutectic + Nb₃Cl₈.

東北大学学際科学研究センター(〒980 仙台市青葉区片平 2-1-1)
Center for Interdisciplinary Research, Tohoku University
(Katahira 2-1-1, Aobaku, Sendai, 980 Japan)

†豊橋技術科学大学(〒441 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)
Toyohashi University of Technology (1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi, Aichi, 441 Japan)

††東北大学素材工学研究所(〒980 仙台市青葉区片平 2-1-1)
Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
(Katahira 2-1-1, Aobaku, Sendai, 980 Japan)

Key Words: Molten Salts, Electrorefining, Niobium, Nb₃Cl₈

ボンジ Nb と Ta (それぞれ 99.9%) をアーク溶解して得た直径約 15mm の棒状のものである。

操作の手順は次の通りである。まず、Ar 雰囲気グローブボックス内で、精製済み⁸⁾の LiCl-KCl 共晶塩 300g ~ 400g をバイレックスガラス製のピーカーに入れ、電気炉にセットした。次に真空中で徐々に 550℃ に升温し、共晶塩を溶融した後、電極をセットし、Nb₃Cl₈ を添加して定電位電解を行なった。最後に析出物を蒸留水中で超音波洗浄し、真空乾燥して秤量後、X 線回折、EPMA による分析を行なった。Nb₃Cl₈ 濃度は約 0.6~3.4wt%、カソード電位は -1.6~-0.5V vs. Ag/AgCl (5mol%) の範囲内で変化させた(注:以後、特に断りがない限り、電位の基準は Ag/AgCl (5mol%) である)。

電流効率の計算に際しては、電子数は Nb₃Cl₈ の見かけの原子価である 2.67 の値を用いた。Nb は 2 価~5 価の原子価を取り得るため、陽極の溶解条件により溶出状態が変化し、電解浴中の Nb の原子価も変化すると思われる。厳密には電子数も変化するはずであるが、本研究では便宜上、電子数を一定と見なして計算を行った。

Ta 含有量は、試料約 0.1g を超高純度フッ化水素酸 10cc と超高純度硝酸 1cc で溶解して 50cc 溶液とし、それを ICP 法で分析した。

3 測定結果と考察

3.1 電析温度と方法の決定

カソード電位 -1.2V、温度 450℃、500℃ 及び 550℃ においてそれぞれ 10 時間定電位電解を行なった。電流効率はいずれの場合でも 80% 前後であったが、温度の増大により、電流密度が増大し、単位時間あたりの金属 Nb の析出量は温度が 50℃ 高くなるたびに約 5 倍増大した。また、温度が高いほど析出物が受け皿に脱落する割合が少なくなった。したがって、電解温度は高い方が望ましいと考えられるが、LiCl-KCl 共晶塩は 550℃ 以上になると塩の蒸発が顕著になり、連続使用には問題がある。そこで、以後の研究では電解温度を 550℃ とした。

また、定電流電解を行ったところ、電解の進行に伴い、デンドライト状の金属 Nb の析出により電極面積が増大し、カソード電位が徐々に貴に移動し、金属 Nb が析出しなくなることが明らかになった。そのため、本研究では定電位電解法を用いることにした。

3.2 電析物の形態に及ぼす電位の影響

電析物の形態に及ぼす電位の影響を調べるために電解浴 Nb₃Cl₈ 濃度 2.5wt%、温度 550℃ においてカソード電位を変化させ、電解を行ない、析出物の EPMA 観察と X 線回折を行った。

(1) 析出物の形態と X 線回折の結果

Fig. 2 にカソード電位 -1.2V で得られた析出物の写真を

Fig. 2 Photograph of cathode deposit.
Cathode potential: -1.2V vs. Ag/AgCl (5mol%).

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of cathode deposit.
Cathode potential: -1.2V vs. Ag/AgCl (5mol%).

示す。後ほど詳しく述べるが析出物は主に粉末状で得られ、塩を巻き込んで塊状となり、電極に付着していた。また、その一部は電極より受け皿に脱落していた。

析出物を洗浄し、付着した溶融塩を除去すると粉末状のものが得られた。Fig. 3 に粉末の X 線回折による結果を JCPDS カードの金属 Nb の X 線回折パターンとあわせて示す。両者のパターンはよく一致しており、析出物が金属 Nb であることが確認された。

カソード電位が貴になると、析出量は減少するが、-0.6~-1.6V での析出物は X 線回折の結果、いずれも金属 Nb であった。-0.5V より貴な電位では金属 Nb が析出しなかった。

(2) EPMA による分析の結果

カソード電位 -1.4V と -0.6V で得られた析出物を洗浄・乾燥した後の粉末の SEM 写真をそれぞれ Fig. 4 (a), (b) に示す。-1.4V の場合では析出物は粒状とデンドライト状の金属 Nb が観察された。-0.6V の場合では電析物には粒状(上)と非常に微細な粉末(右下)が混ざっていた。

カソード電極に析出した金属 Nb は洗浄するとほとんどが電極から脱落するが、電極に緻密な析出層が存在する場合もある。Fig. 5 にカソード電位 -0.6V で電解・洗浄後の電極を切断し、その断面を EPMA で調べた結果を示す。写真(a)は SEM 像と Nb, Ni の線分析結果であるが、電極表面に約 8 μm の Nb 層が存在する様子が示されている。また写真(b)の Nb 元素の特性 X 線分析の結果も

(a) -1.4V vs. Ag/AgCl (5mol%) (b) -0.6V vs. Ag/AgCl (5mol%)
Fig.4 SEM images of cathode deposits.

(a) Line analyses of Nb and Ni (b) Area analysis of Nb
Fig.5 EPMA photographs of cathode after electrolysis
Cathode potential: -0.6V vs. Ag/AgCl (5mol%).

Nbの析出層の存在を明確に示している。このような緻密な析出層は-0.6~-0.7Vの場合にのみ観察された。

3.3 電流効率

Fig.6に温度 550℃, Nb_3Cl_8 濃度 1.2wt%の条件における電流効率とカソード電位の関係を示す。-0.6Vより貴な電位ではNbの析出は認められず、-0.6Vより電位が卑になるにしたがって、電流効率は、最初は徐々に向上するものの、-1.2V付近からは逆に低下するようになった。-1.2V~-0.8Vでは、電流効率は約80%であった。

カソード電位が-1.2Vより卑な場合、逆に電流効率が低下した理由はカソード反応とアノード反応の両方から検討する必要がある。カソード反応として、Nbの析出以外に副反応となるLi金属の析出も考えられるが、Ni電極上のLiの析出電位(約-2.5V)が本実験のカソード電位より著しく低いことから、この反応が実際に起こる可能性は極めて低い。

一方、カソード電位が卑になるにつれ、アノード電位は逆に貴に推移することが予想される。そのため、アノードで、Nbはより高い原子価で溶出する可能性がある。また、アノード電位が貴になると、例えば $\text{Nb(II)} \rightarrow \text{Nb(III)}$ の反応のように、電解浴中の低価のNbイオンが高価のイオンに陽極酸化される可能性が高くなる。

Fig.6 Cathode potential dependence of cathodic current efficiency.

Fig.7 Nb_3Cl_8 concentration dependence of cathodic current efficiency.

Fig.8 Nb_3Cl_8 concentration dependence of cathodic current density in the first one hour.

以上のことから、-1.2Vより卑な電位での電流効率の悪化は、アノード電位の貴への推移により、Nbの溶出原子価が増加し、また低価のNbイオンが陽極酸化されやすくなり、カソード反応に関与するNbイオンの原子価が計算に使用した2.67よりも高かったためと推定される。

Fig.7にカソード電位-1.2Vにおける電流効率と Nb_3Cl_8 濃度の関係を示す。電流効率は Nb_3Cl_8 濃度の増加に伴って、低下する傾向が認められた。Fig.8にカソード電位-1.2Vにおける Nb_3Cl_8 濃度と電解開始後1時間の平均電流密度の関係を示す。 Nb_3Cl_8 濃度の増大に伴って電流密度が増加した。

Fig.9 Cathode potential dependence of Ta content in cathode deposit.

Fig.10 Cathode potential dependence of Ta content in cathode deposit.

Nb_3Cl_8 濃度の増加につれてカソード電流密度が増加するに伴い、アノード電流密度も高くなり、アノード電位が貴に変化すると予想される。前述のように、アノード電位が貴になると Nb が高い原子価状態で溶出し、また低価の Nb イオンが酸化される可能性が増加すると考えられる。原子価を実際よりも低く見積もったため、見掛け上、カソード電流効率が悪化したものと考えられる。

3.4 金属 Nb 中の Ta の除去

Ta 含有量 2.0wt% と 930ppm の粗金属 Nb をアノードに用いて、Nb 中の Ta の除去の可能性を検討した。Fig.9 に Ta 含有量 2.0wt% のアノードを用いた場合の析出物中の Ta 含有量と電位の関係を示す。Ta 含有量は 2.0wt% から約 1wt% に減少した。また、カソード電位は Ta 含有量に顕著な影響を及ぼさなかった。

Fig.10 に Ta 含有量 930ppm の粗金属 Nb をアノードに用いた場合の析出物中の Ta 含有量を示す。Ta 含有量は 930ppm から約 400ppm に減少し、減少の程度は Ta 含有量 2.0wt% のアノードを用いた場合とほぼ同じであった。嶋影¹⁾、Schulze ら³⁾は、 LiF-NaF-KF 共晶塩 (Flinak) 中で Nb の電解精製を行ない、Ta 含有量を著しく低減したと報告しているが、塩化物浴中では Flinak 中ほどの精製効果を得ることができなかった。

溶融 LiCl-KCl 共晶塩中の Ta(II) から Ta(0) への還元電位は -0.74V vs. $\text{Ag/AgCl (5mol\%)}$ であると報告されている⁹⁻¹⁰⁾。Nb (II) から Nb(0) への還元電位は、前報の測定結果、 -0.61V vs. $\text{Ag/AgCl (5mol\%)}$ となっている。一方、Flinak 中の Nb と Ta の析出電位はそれぞれ -1.03V 、 -1.26V vs. $\text{Ni/NiF}_2 (1\text{mol\%})$ と報告されている^{11,12-13)}。

金属 Nb と Ta の析出電位差は Flinak 中では 0.23V であるに対して、塩化物中では 0.13V である。フッ化物浴中に比べ、塩化物中での精製効果が小さいのは、析出電位差が小さいためであると説明できる。

4 結 言

Nb_3Cl_8 を添加した LiCl-KCl 共晶溶融塩を電解浴に用い、Nb の粗金属をアノードに用いて 550°C で電解精製を行なった結果、以下の結論が得られた。

- 1) カソード電位が -0.5V vs. $\text{Ag/AgCl (5mol\%)}$ より貴では、金属 Nb の析出はなかったが、 -0.6V より卑では、金属 Nb が析出した。
- 2) 金属 Nb は、粒状、粉末状、およびデンドライト状として析出するが、 -0.5V ~ -1.6V の間で電位が卑になるに伴って、デンドライト状のものが増大した。
- 3) 電流効率は電位に依存するが、カソード電位 -0.8 ~ -1.2V の場合、約 80% の値が得られた。
- 4) Ta 含有量 2.0wt% と 930ppm の Nb 粗金属をアノードに用いて電解精製し、析出物の Ta 含有量は、それぞれ約 1wt%、400ppm と半分程度に減少した。

文 献

- 1) 嶋影和宜, 電気化学, **64**, 96 (1996).
- 2) 平林宣洋, 中川一兵, 名古屋工業技術試験所報, **30**, 100 (1981).
- 3) K. Schulze, *J. Metals*, **33** (4), 33 (1981).
- 4) G. R. Kamat and C. K. Gupta, *Metall. Trans.*, **2**, 2817 (1971).
- 5) 坂輪光弘, 黒田 正, 電気化学, **36**, 792 (1968).
- 6) G. W. Mellors and S. Senderoff, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 266 (1965).
- 7) 周 康根, 竹中俊英, 佐藤修彰, 南條道夫, 資源と素材, **107**, 227 (1991).
- 8) 周 康根, 竹中俊英, 佐藤修彰, 南條道夫, 電気化学, **59**, 981 (1991).
- 9) T. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **15**, 127 (1970).
- 10) T. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **15**, 303 (1970).
- 11) S. Senderoff, *Metall. Reviews*, **11**, 97 (1966).
- 12) S. Senderoff and G. W. Mellors, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 66 (1966).
- 13) S. Senderoff, G. W. Mellors, and W. J. Reinhart, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 840 (1965).