

(様式第2号)

水溶液中のモリブデンイオンの XAFS による状態解析 Chemical state analysis of molybdenum ion in aqueous solution

飯原順次、隅谷和嗣、岡島敏浩

Junji Iihara, Kazusi Sumitani, Toshihiro Okajima

住友電気工業(株)、九州シンクロトロン光研究センター
Sumitomo Electric Ind., Ltd., Saga Light Source

1. 概要

高エネルギー領域での強度アップが期待されるウィグラーBL のパイロットユースを実施した。水溶液中の Mo イオンの状態分析を対象とした。SPring-8 での測定結果とも比較を行った結果、十分に実用的な光を利用出来ることを確認した。

Pilot use of wiggler BL(BL07) was carried out, in which the photon flux of high energy x-ray was expected. We tried the chemical state analysis of molybdenum ion in aqueous solution. This results are compared to that of SPring-8. Then this BL is effective for the high energy XAFS analysis.

2. 背景と研究目的：

レアメタルはその存在量の少なさ、存在地域の偏りのため、国家的に資源確保への取り組みが進められている。タングステンは、中国、カナダ、ロシアなどに偏在しており、資源確保が必須の元素である。住友電工グループでは超硬工具に用いられている WC のリサイクル技術の開発を実施している。その概要は、WC が主成分の超硬工具、超硬の研削スラッジ等を NaNO_3 の溶融塩で溶解し、溶融生成物を水溶化して Na_2WO_4 水溶液を得た後、イオン交換樹脂を用いてタングステンイオンを $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 水溶液として回収し、これを加熱・濃縮して APT (パラタングステン酸アンモニウム： $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を晶出させる。APT は精錬工程で精製されるタングステンの中間生成物であり、これを酸化焙焼して WO_3 を得た後、還元して W が得られる。更に、炭化することで WC を得ている。リサイクル原料となる WC-Co 合金にはモリブデンはほとんど含まれないが、同形状であるサーメットにはモリブデンが含まれ、サーメットの選別分離が不十分であるとモリブデンが混入するので、モリブデンの分離技術の開発が必要である。このため、水溶液中でのモリブデンイオンの挙動調査を行っている。これまでモリブデンの状態分析は SPring-8 でのみ実施していた。今回、佐賀 LS の BL07 にウィグラーが設置されパイロットユースの機会を得たことから、実力調査およびモリブデンイオンの水溶液 pH による状態変化挙動を調査した。

3. 実験内容

測定試料は標準試料として、粉末の Na_2MoO_4 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ を用意した。また、水溶液試料としては、 Na_2MoO_4 単独もしくは Na_2WO_4 と混合して蒸留水に溶解した後、pH 調整を行って試料水溶液を作成した。液中のモリブデンおよびタングステン濃度、液の pH を表 1 に示す。

測定は佐賀 LS BL07にて透過法で実施した。入射強度(I0)、透過強度(I1)は 17 cm、31 cm イオンチェンバーにて測定した。使用したガスは I0 測定用には 50 % Ar-N2、I1 測定用には 100 % Ar を使用し、アンプゲインは 1E8 V/A にて実施した。また、SPring-8 での比較データ測定は同様に透過法で実施した。この際のガスは I0 測定用には 50 % Ar-N2、I1 測定用には 30 % Kr-Ar を使用し、アンプゲインは I0 は 1E7 V/A、I1 は 1E6 V/A にて実施した。

表 1 測定試料一覧

番号	Mo濃度 /(mg/L)	W濃度 /(g/L)	pH
(a)	3300	—	7.5
(b)	3300	—	7.0
(c)	3300	—	6.5
(d)	3300	120	7.5
(e)	3300	120	7.0
(f)	3300	120	6.5
(g)	330	—	9
(h)	33	—	9

4. 実験結果と考察

図 1 に佐賀 LS および SPring-8 にて測定した Na_2MoO_4 の Mo K-XANES スペクトルを示す。粉末の透過法測定であることから、いずれも高品質のスペクトルを得ることが出来ている。このスペクトルの特徴はプリエッジピークである。この形状に着目すると、佐賀 LS で測定した結果に比べて、SPring-8 にて測定した結果のほうが、分解能良く測定できている。

図 2 にモリブデン濃度を变化させた Na_2MoO_4 水溶液中の Mo K-EXAFS を透過法で測定した結果を示す。本試料は本 BL での透過法 XAFS での測定限界を比較した結果であるが、理想濃度に比べ約一桁低い濃度の試料においても測定可能であることを確認した。

図 3,4 に Na_2MoO_4 水溶液の pH 依存性を調査した結果を示す。それぞれ、図 3 には EXAFS 振動構造を、図 4 には動径構造関数を示す。同等の pH 領域においてタングステン水溶液の場合には、pH が小さくなるに従って、モノタングステン酸イオンからポリタングステン酸イオンに変化することが分かっている。モリブデンについても挙動が似ていることから同様の変化が多るものと推定していた。図 3 の振動構造を比較したところ、pH 変化させた試料(a)、(b)、(c)においてほとんど変化が認められていない。また、ポリモリブデン酸の標準として用意した試料(d)と比較すると大幅に振動構造が異なっていることがわかる。図 4 の動径構造関数を比較すると、試料(d)では 0.28 nm 近辺に第 2 近接原子のピークが認められているのに対して、試料(a)、(b)、(c)においては同様のピークは認められず 0.14 nm 近辺に強いピークが認められるのみであり、

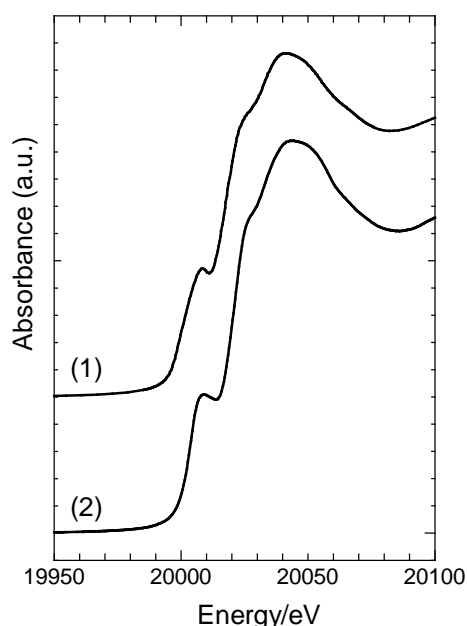


図 1 標準試料の Mo K-XANES 比較
(1) Na_2MoO_4 (佐賀 LS)
(2) Na_2MoO_4 (SPring-8)

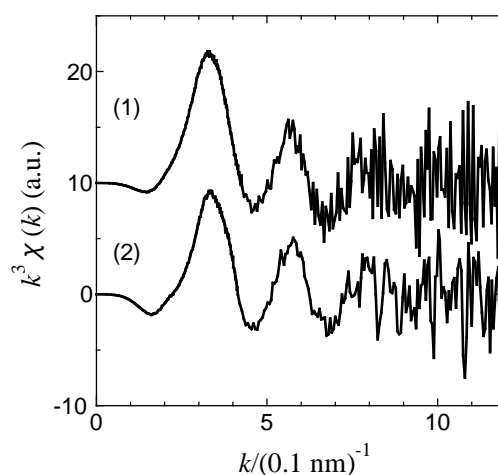


図 2 Na_2MoO_4 水溶液中の Mo K-EXAFS 振動。
(a) 佐賀 LS (2 sec/point, $k < 9$)、
(b) SPring-8 (0.8 sec/point, $k < 10$)

いずれもモノモリブデン酸イオンであることを示している。

今回測定に供した試料のうち、(d)、(e)、(f)に関しては、沈殿が生じていた。この沈殿の量は目視レベルではあるが、(d)、(e)、(f)の順に増加していた。この傾向はタングステニオンがモノ酸イオンからポリ酸イオンへの変化と一致しており、高濃度のタングステニオンがポリ酸イオンを形成し、試料輸送保管中の温度が低くなったため沈殿したものと考えられる。

以上のように佐賀 LS に新規設置された BL07 は吸収端エネルギー約 20 keV のモリブデンの XAFS 測定に対して、非常に有効であることを確認した。

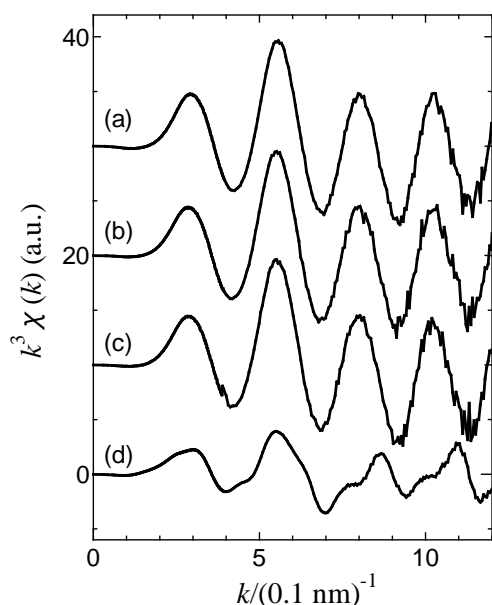


図3 pHを変化させた Na_2MoO_4 水溶液中の Mo K-EXAFS 振動。
(a) pH7.5, (b) pH7.0, (c)pH 6.5、
(d) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$

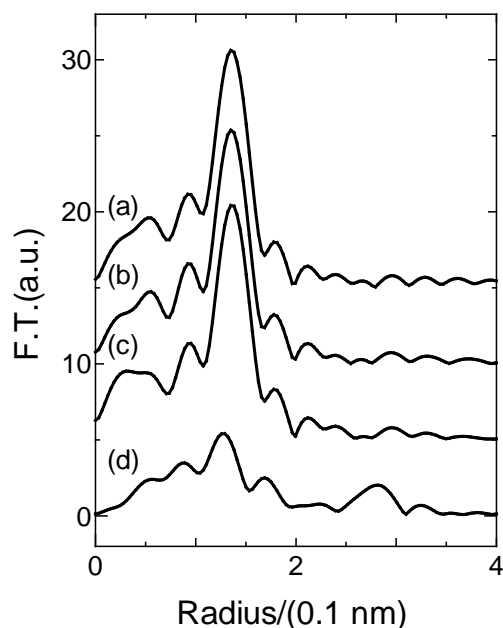


図4 pH 変化させた Na_2MoO_4 水溶液および $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ の動径構造関数

5. 今後の課題：

上記のとおり、タングステン共存下のモリブデンイオン状態の pH 依存性については沈殿生成のため、有効な評価を行うことが出来なかった。このような試料については測定直前に pH 調整を行う必要がある。

6. 論文発表状況・特許状況

本件に関してはパイロットユース終了直後であり、論文発表には至っていない。

7. 参考文献

飯原他、資源・素材 2010(福岡)、p.185。

8. キーワード

XAFS、モリブデン、タングステン、ポリ酸イオン