

熔融炭酸塩を用いた超硬工具からのタングステンリサイクル

○安田 幸司^{a,*}, 萩原 理加^b

a: 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻, 〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

b: 京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻, 〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

Recycle of Tungsten from Cemented Carbide Tools Utilizing Molten Carbonates

○Kouji YASUDA^{a,*} and Rika HAGIWARA^b

a: Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

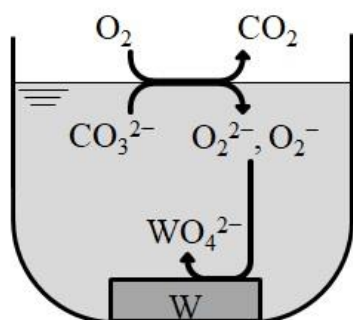
b: Department of Fundamental Energy Science, Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

* Corresponding author: K. Yasuda, e-mail: yasuda.kouji.3v@kyoto-u.ac.jp

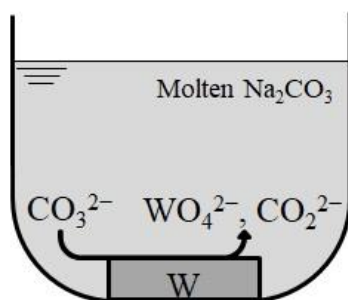
従来反応機構

+

新規反応機構



① O_2^{2-}, O_2^- による酸化



② CO_3^{2-} による酸化

AbstractGraphics

タングステン(W)は高融点と高硬度を有し、耐摩耗性や耐熱性に優れた金属である。これらの特徴から、切削工具や耐磨工具などの超硬工具、さらには高速度鋼や耐熱鋼などの特殊鋼に用いられることで、自動車・航空機、電子機器、土木・建築など幅広い分野において利用されている。白色電球や蛍光灯の使用が減少した現在、家庭用としては携帯電話やスマートフォンのバイブレータが最も身近な用途である。日本の国内需要の約 80%を占めるのは、炭化タングステン(WC)粒子を粘結剤である金属コバルト(Co)で焼結させた、超硬工具と呼ばれる複合材料である¹⁾。一昔前のテレビ番組で「絶対に穴を開けるドリル vs 絶対に穴の開かない金属」という企画が人気を博していたことから、そのドリルだと言えれば多くの方に理解いただけるであろう。我々が直接目にすることは少ないが、超硬工具は自動車用鋼板の加工に必須な材料であり、日本の基幹産業である自動車製造業を裏から支えるキーマテリアルである。

世界におけるタングステン鉱石の生産量は W 金属重量に換算して年間 8.5 万トン、埋蔵量は 320 万トンであるが、地域偏在性があることから生産量の 8 割、埋蔵量の 6 割が中国によって占められている²⁾。原料が寡占状態にある金属は、資源ナショナリズムの台頭や、ストライキ・事故などによる生産の中止が行われると、世界的な供給不足へと陥る可能性がある。このように産業重要性が高いにも関わらず供給リスクの高い金属はクリティカルメタルと呼ばれ、タングステンも日本、米国、欧州のいずれにおいてもリストに加えられている。実際に、2010 年には中国がレアアース、タングステン、モリブデンの輸出量を大幅に削減したことが原因で、市場価格が高騰した。世界貿易機関(WTO)が協定違反と認めたため、現在ではこれらの輸出制限や関税は撤廃されているが、安定供給のためには日本国内での資源セキュリティを強固にする必要がある。

このような背景から、タングステンスクラップのリサイクルは、国内需要の大半を占め

る超硬工具を中心としてすでに進められている^{3,6}。リサイクル事業の多くでは対象物の回収や運搬がボトルネックとなるが、超硬工具では発生個所が工場内に限られるために回収が容易である。それにも関わらず、2018 年におけるタングステンのリサイクル率はわずかに 12.7%に過ぎない¹。リサイクル率が向上しない原因は、スクラップが高値で売れる海外に流出したり、費用がかかるために処理されることなく処分場へ埋められたりしているからである。ゆえに、さらなるリサイクルを推し進めるためには、鉱山からのバージン原料よりも安価な供給を、リサイクル原料の国内処理によって達成することが肝要となる。

3.1 既存のタングステンリサイクル技術

超硬合金のスクラップ品には、ハードスクラップと呼ばれる超硬チップやドリル等の固形廃棄物と、ソフトスクラップと呼ばれる超硬合金の製造工程や成形加工工程で排出される粉末やスラッジ、の二種類がある。これらのリサイクルは種類に応じて多様な手法があるが、基本的にはスクラップを酸化処理した後にアルカリ浸出することで Na_2WO_4 水溶液とする。得られた Na_2WO_4 水溶液は鉱石からのタングステン製錬と同様の工程へと送られ、 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 水溶液や APT(パラタングステン酸アンモニウム)を経て、 WO_3 の水素還元により金属タングステンが得られる。すでにいくつかの総説・解説があるため、詳細はそれらを参照されたい^{3,7-11}。

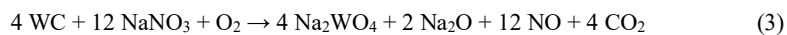
スクラップの処理については、上述の通り酸化処理を如何に行うかが鍵となる。従来技術である酸化焙焼法では、約 1100 K の空气中でスクラップを焙焼する。WC 粒子と粘結剤の金属 Co は共に酸化され、反応式は以下の通りである。



CoWO_4 の生成が酸化焙焼法のネックであり、スクラップ表面で不働態膜となることで、内

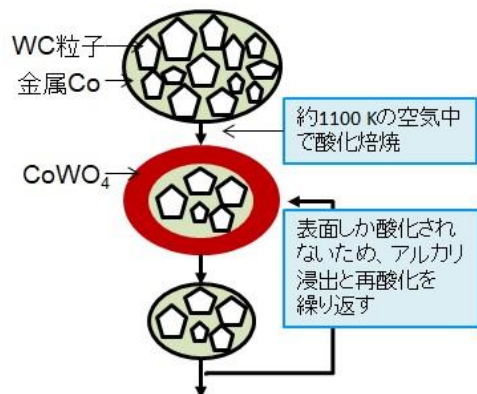
部まで酸化が進行しない。そのため、皮むきと呼ばれる、酸化焙焼とアルカリ浸出を繰り返す作業が必要となる。ゆえに、ソフトスクラップの処理には適しているが、大型のハードスクラップの処理には難がある。

最近の技術として、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)のプロジェクトのもとで、住友電工グループの株式会社アライドマテリアルによって商業化された熔融硝酸塩法がある。この技術では、熔融塩腐食を利用して 1000–1200 K の NaNO_3 熔融塩へ超硬スクラップを酸化溶解させ、 Na_2WO_4 を含む塩を得る³⁻⁵。



熔融塩を用いることで酸化物が塩へ溶解するため、スクラップ表面に酸化物が残留せず、連続的な処理が可能である。硝酸塩の酸化力が強いこともあって反応は超高速で進行し、大型のハードスクラップであっても高効率に溶解することができる。一方、硝酸塩から有害な NO_x ガスが発生するため徹底した排ガス処理対策が必要である。また、表面積の大きいソフトスクラップの処理では、ガス発生を伴う強烈な発熱反応が一気に進行しうするため、爆発を起こさないための制御が必要となる。

(a) 酸化焙焼法



(b) 溶融硝酸塩法



Figure 1 (a)酸化焙焼法と(b)溶融硝酸塩法の原理図.

4.2 溶融炭酸塩中の腐食反応を利用したタングステンリサイクル技術

3.1 溶融炭酸塩法

超硬工具の酸化処理を行うにあたり、溶融塩腐食を用いることで表面に生成する CoWO_4 層を溶解することができ、連続的な処理が可能となるのはすでに述べた。過去には、溶融塩を用いたタングステンのリサイクルプロセスとして、酸化剤に硝酸塩、硫酸塩、酸素を用いる反応やプロセスが報告または提案されている¹¹⁻²⁰。溶融塩腐食において、硝酸塩と硫酸塩は塩自体が酸化剤となる手法であり、炭酸塩を用いた場合には酸化剤として酸素が用いられている。

筆者らは、超硬工具スクラップからタングステンをリサイクルする新規な手法として、溶融炭酸塩法を提案し、その基礎的な研究を行っている^{21,22}。Fig. 2 には、溶融炭酸塩法に

よる超硬工具のリサイクル法のフローチャートを示す。スクラップを熔融炭酸塩へ酸化溶解させ、それを水に溶解することで Na_2WO_4 溶液を得る。その後の湿式処理は、熔融硝酸塩法と同様のプロセスにより行う。熔融炭酸塩は、熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)の電解質にも用いられており、酸素イオン種の化学挙動など電池反応に関する知見は豊富である²³。熔融炭酸塩中では、



の平衡反応が成立しており、高 CO_2 分圧では O^{2-} イオンの活量が下がることから浴は塩基度が低くなり、低 CO_2 分圧では塩基度が高くなる。そのため、熔融炭酸塩中では O_2 分圧により酸化還元電位、 CO_2 分圧により塩基度を制御することができ、水溶液系のような溶液制御が容易である点が特徴である。しかし、熔融炭酸塩と金属 W もしくは WC との反応については、1123 K の真空雰囲気下での報告が存在するのみである²⁴。MCFC の研究においても、炭酸熔融塩中における腐食反応は、カソード材料やセパレータの防食を目的とした報告に限られており、 CO_2 分圧による塩基度の変化の影響についての知見も限られている。本稿では、超硬工具スクラップのモデル材料として金属 W を用い、腐食反応の一種である熔融 Na_2CO_3 中への酸化溶解反応について、電気化学的な反応解析を含めて平衡論と速度論の解明を目的とした研究結果の一部を紹介する。

*** Figure 2 ***

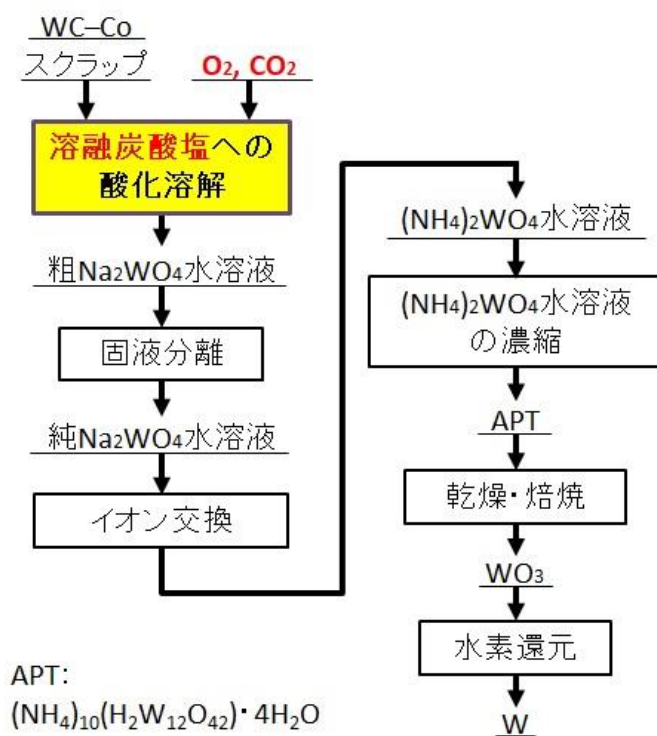


Figure 2 筆者らが提案する溶融炭酸塩法のフローチャート.

3.2 溶融 Na_2CO_3 中の金属タングステンの腐食反応

3.2.1 金属タングステンの酸化溶解反応

金属 W 板の酸化溶解実験は、真空乾燥させた Na_2CO_3 と W 板(厚み 300 μm)をアルミナるつぼ内へ入れて反応管内へ設置し、流量により制御された $\text{Ar}-6.0 \times 10^{-4} \text{ atm CO}_2$ 雰囲気下で 1173 K まで昇温した後に、 $\text{Ar}-0.2 \text{ atm O}_2-6.0 \times 10^{-4} \text{ atm CO}_2$ 混合雰囲気へ切り替え、1173 K

で所定時間保持することで行った。溶融時の Na_2CO_3 層の深さは、4.0 mm, 6.0 mm, 9.0 mm となるようにした。Ar 雰囲気下で炉冷後に、るつぽと W 板を回収し、塩は粉碎して分析に供した。W 板は重量減少値から、溶解厚みの評価を行った。なお、W 板の重量減少値が ICP-AES による塩の分析結果から計算される W 溶解量とほぼ一致することは確認している。

代表的な結果として、回収された塩試料の XRD パターンを Fig. 3(a)に示す。 Na_2CO_3 に加えて Na_2WO_4 の回折ピークが得られ、W 板の酸化溶解が確認された。実際に W 板試料の重量減少も確認されたため、溶解厚みの反応時間依存性を Fig. 3(b)に示した。反応時間 0 時間のプロットからは、1173 K に達する前に、板表面の約 10 μm が酸化溶解していることがわかる。また、溶融 Na_2CO_3 層の厚さが小さいほど、W 板の溶解厚みが大きくなった。 O_2 含有雰囲気下の溶融炭酸塩における金属腐食では、酸素が化学溶解して生成する過酸化物イオン(O_2^{2-})および超酸化物イオン(O_2^-)が酸化剤となる²³。



O_2^{2-} イオンや O_2^- イオンの拡散距離である溶融塩層厚み(生成箇所である溶融塩表面と消費箇所である金属タングステンとの距離)は、Fig. 3(b)で示すように W 溶解速度と負の相関があることから、 O_2 ガスによる金属 W の酸化溶解反応の律速過程は、反応初期では O_2^{2-} , O_2^- イオンの拡散過程であると考えられる。

また、特筆すべきは、反応時間 0 時間すなわち O_2 ガスが供給されていない場合においても W 板が溶解している点である。ゆえに、W 板の酸化溶解は、一般的に知られている O_2 ガス由来のイオン種(O_2^{2-} , O_2^- イオン)が酸化剤となる反応以外に、別の酸化剤によっても進行していることが示唆された。そこで、 O_2 ガスを含まない Ar- CO_2 雰囲気において W 板の酸化溶解反応を行い、反応管からの排ガスを IR により分析した。Fig. 4 に、Ar- CO_2 (0.2 atm) 雰囲気で行った実験における、排ガスの IR スペクトルを示す。成分ガスの CO_2 に加え、

CO ガスが検出された。この結果から、Fig. 5 に示すように、金属 W 板の酸化反応は従来から知られている① O_2^{2-} , O_2^- イオンによる酸化以外に、② CO_3^{2-} イオンも酸化剤として働いていることが結論付けられる。



過去の MCFC 分野において Ni やステンレスなどで行われた研究からは、 CO_3^{2-} イオン自身は金属と直接反応しないことが知られており、「 CO_3^{2-} イオンが酸化剤として機能すること」自体が本分野では大きな新発見にあたる。

*** Figure 3 ***

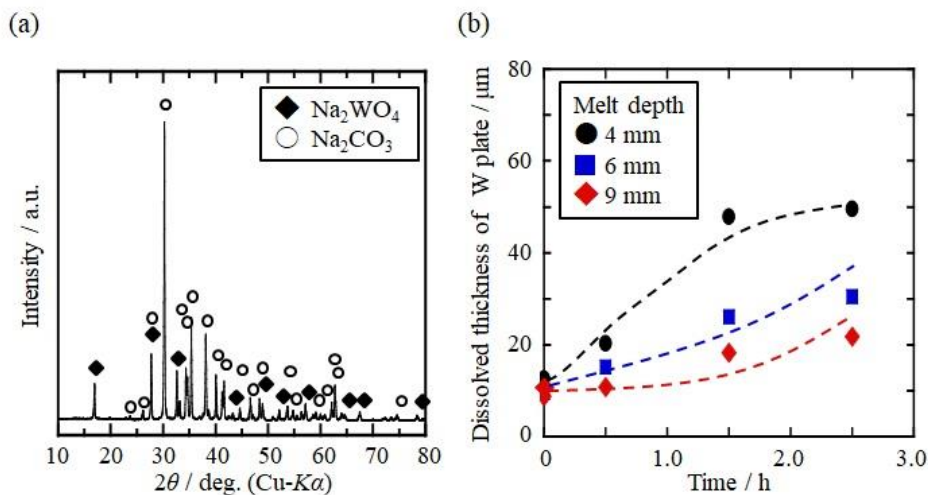


Figure 3 1173 Kの $\text{Ar-O}_2(0.2 \text{ atm})\text{-CO}_2(6 \times 10^{-4} \text{ atm})$ 雰囲気中の溶融 Na_2CO_3 中での金属W板の酸化溶解結果。(a) 溶融塩深さ6 mmで2.5時間の反応後に回収された塩のXRD回折パターン。(b) 各溶融塩深さにおける金属W板の溶解厚み。

*** Figure 4 ***

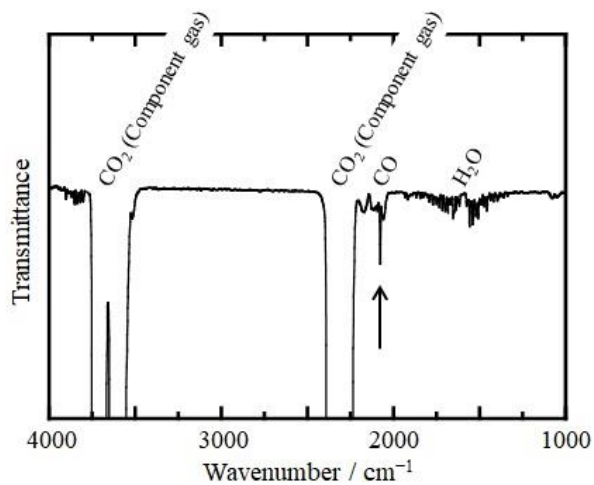


Figure 4 1173 KのAr-CO₂(0.2 atm)雰囲気中の溶融Na₂CO₃中で金属W板を酸化溶解させた際の排ガスのIRスペクトル²².

*** Figure 5 ***

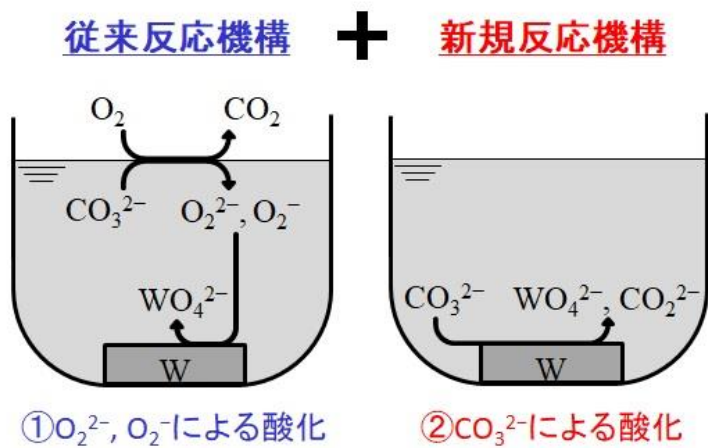


Figure 5 溶融Na₂CO₃中における(a) O₂²⁻/O₂⁻イオンと (b) CO₃²⁻イオンによる金属タングステンの酸化溶解の原理図²².

3.2.2 熔融 Na_2CO_3 系の電位- p_{CO_2} 図

CO_3^{2-} イオンが酸化剤として働きうることが実験的に示されたため、熱力学データから 1173 K の Na_2CO_3 系の電位- p_{CO_2} 図を作成し、その妥当性を平衡論的に検討した。電位- p_{CO_2} 図は水溶液系における電位- pH 図に相当し、炭酸熔融塩では反応(4)の平衡があることから、 CO_2 分圧によって塩基度が変化した条件下で、どの化学種が安定であることを示した化学ポテンシャル図である。化学種の熱力学データは文献 25 と 26 を用い、関連イオン種の標準生成ギブズエネルギーは、 $\text{O}_2(\text{g}, 1\text{atm})/\text{O}^{2-}(\text{l}, a=1)$ の平衡電位を基準電位、 $\text{O}^{2-}(\text{l})$ を基準イオンとすることで求め、 $\text{O}_2^{2-}(\text{l})$ および $\text{O}_2^-(\text{l})$ の値は文献 27 の実験値を用いた。作成した 1173 K における Na_2CO_3 系の電位- p_{CO_2} 図を Fig. 6 に示す。中央部の青線で囲まれた領域が、全圧 1 atm での実験下における熔融 Na_2CO_3 の電気化学的な安定領域を示す。熔融 Na_2CO_3 中で酸化剤となりうる O_2^{2-} , O_2^- イオンと CO_3^{2-} イオンの酸化力についてこの図から議論でき、貴な電位領域で金属の酸化が起こる場合には、酸化還元電位が貴である(a1)~(b2) O_2^{2-} , O_2^- イオンのみが酸化剤となりうる。一方、 $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}$ 平衡よりも卑な電位領域で酸化が進行する場合には、 O_2^{2-} , O_2^- イオンによる酸化に加えて、 CO_3^{2-} イオン自身が酸化剤となって CO ガスを発生しうる。ただし、 CO ガスは熔融炭酸塩へ $10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ のオーダーで物理溶解し、また、 $10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ のオーダーで化学溶解して CO_2^{2-} イオンを生成することが報告されている^{28,29}。そのため、反応により生成した CO ガスは、気泡として気相へ放出、物理溶解して熔融塩中に存在、もしくは化学溶解して CO_2^{2-} イオンとして存在、のいずれかの形態となる。さらに、タングステン化学種の電位- p_{CO_2} 図では、 $\text{WO}_4^{2-}/\text{W}$ ならびに $\text{WO}_4^{2-}/\text{WC}$ 平衡電位は、 Na_2CO_3 のカソードリミット反応の平衡電位よりも卑にある。ゆえに、金属 W が CO_3^{2-} イオンにより酸化されるのは熱力学的に優位な反応($\Delta G^\circ < 0$)であり、 O_2 ガスを含まない Ar-CO_2 雰囲気でも酸化反応が進行して CO ガスが発生した結果と一致

コメントの追加 [大石哲雄1]: 半角「,」+半角スペース以下、 O_2^{2-} , O_2^- については同様に

するものである。このように、熔融 Na_2CO_3 中の金属 W の酸化は、 O_2^{2-} , O_2^- イオンと CO_3^{2-} イオンの両方が酸化剤となって進行することが妥当であることが示された。

*** Figure 6 ***

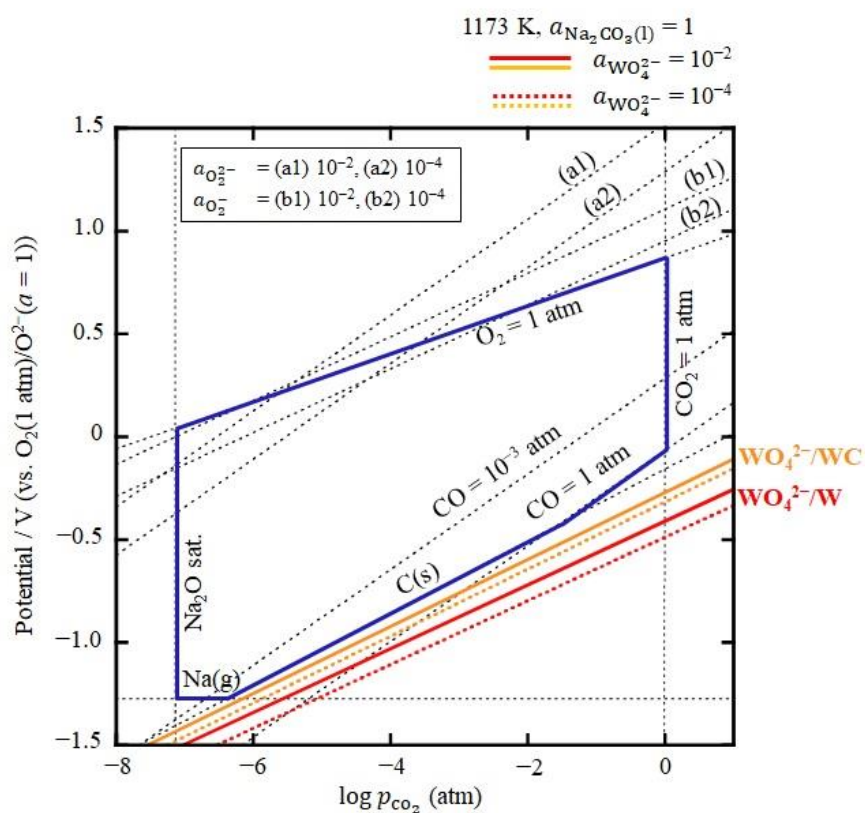


Figure 6 1173 Kの熔融 Na_2CO_3 系における電位- p_{CO_2} 図²²。青線：熔融 Na_2CO_3 の安定領域。赤線：金属Wの平衡条件。オレンジ線：WCの平衡条件。 WO_4^{2-} イオンの活量： 10^{-2} (実線)， 10^{-4} (点線)。

3.2.3 金属タングステンの腐食反応の電気化学測定

電気化学測定は、雰囲気ガス中の O_2 分圧と CO_2 分圧を変化させて行った。サイクリックボルタンメトリーは 1173 K の溶融 Na_2CO_3 浴中で行い、作用極に W 板と Au 線、対極に Au 板、擬似参照極には Au 線を用いた。Ar-0.2 atm O_2 - 6×10^{-4} atm CO_2 雰囲気下におけるボルタモグラムの Fig. 7 に示す。参照極の電位は雰囲気ガスのガス分圧条件における O_2/O^{2-} 平衡電位を示すため、Fig. 6 の電位- p_{CO_2} 図の値への換算から、各電位での反応を解析することができる。黒線で示す Au 電極のボルタモグラムのアノードスイープにおいて、0 V vs. Au RE 付近から、 O_2 発生に伴う酸化電流 a が観測された。電位走査をカソード方向に折り返したところ、0 V 付近から O_2 ガスの還元に伴う還元電流 b が観測された。さらに、-0.8 V 付近で傾きが変わり、 CO_3^{2-} の還元に伴う還元電流 c が観測された。この電位における CO 分圧は 10^{-3} atm であり、 CO ガス発生ではなく CO_3^{2-} イオンの生成が起こっていると予想される。-1.7 V 付近からは Na 析出に伴う還元電流 d が観測された。次に、赤線で示す W 電極のボルタモグラム（連続して 3 サイクル走査を行った 3 サイクル目）では、浸漬電位である -0.94 V から貴な方向に電位走査すると酸化電流が流れ始め、-0.50 V でピーク e を形成した。-0.1 V で折り返すと -0.6 V 付近からは還元電流 f が流れ始めた。図の下部で示すように浸漬電位が (C) CO_3^{2-} 還元領域内にあることから、 O_2^{2-} 、 O_2^- イオンだけでなく、 CO_3^{2-} イオンも W の酸化剤となり得ることが示された。

次に、W の腐食に関する速度論や酸化剤に関する解析を行うため、W 電極を用いてターフェルプロット測定を行った。腐食電位付近での定電位電解では約 5 s で定常電流値に到達したため、その時点で得られた電流密度の絶対値を対数プロットした。Fig. 8 の Tafel プロット上で、赤のプロットがアノード領域の定常電流値であり、その回帰直線を赤線で示している。また、青のプロットがカソード領域の定常電流値であり、回帰直線を青線で示している。

している。黒のプロットは、部分アノード電流もしくは部分カソード電流のいずれかを無視することができない範囲であり、直線関係からは外れる測定値である。アノード反応であるタングステンの溶解反応だけでなく、カソード反応のプロットも線形関係が確認される。ゆえにカソード側の電位領域では同一の反応が起こっており、図下部の矢印が示すように、カソード反応は(C)CO₃²⁻の還元であることが示唆される。(B)O₂還元反応も同時に起こる領域ではあるが、その電流密度が小さいために、2つの反応機構が同時に進行しても電流の大きな(C)CO₃²⁻の還元のみが見かけ上観測されている。ターフェルプロットの2本の回帰直線の交点から、腐食電位は-0.96 V、腐食電流は 18.9 mA cm⁻²と求められた。腐食電位はサイクリックボルタンメトリーで測定した浸漬電位-0.94 V とほぼ一致し、妥当な結果である。また、W 溶解反応が 6 電子反応であると仮定し、腐食電流より腐食速度を算出すると 11.2 μm h⁻¹となる。この速度は Fig. 3(b)で示す化学反応での酸化溶解速度の値と比較的近い(熔融塩層の深さによって異なるのは、O₂²⁻, O₂⁻イオンによる酸化の寄与によるもの)ことから、水溶液系で用いられる腐食速度の測定法により、熔融炭酸塩中での腐食速度評価が可能であることを示している。

*** Figure 7 ***

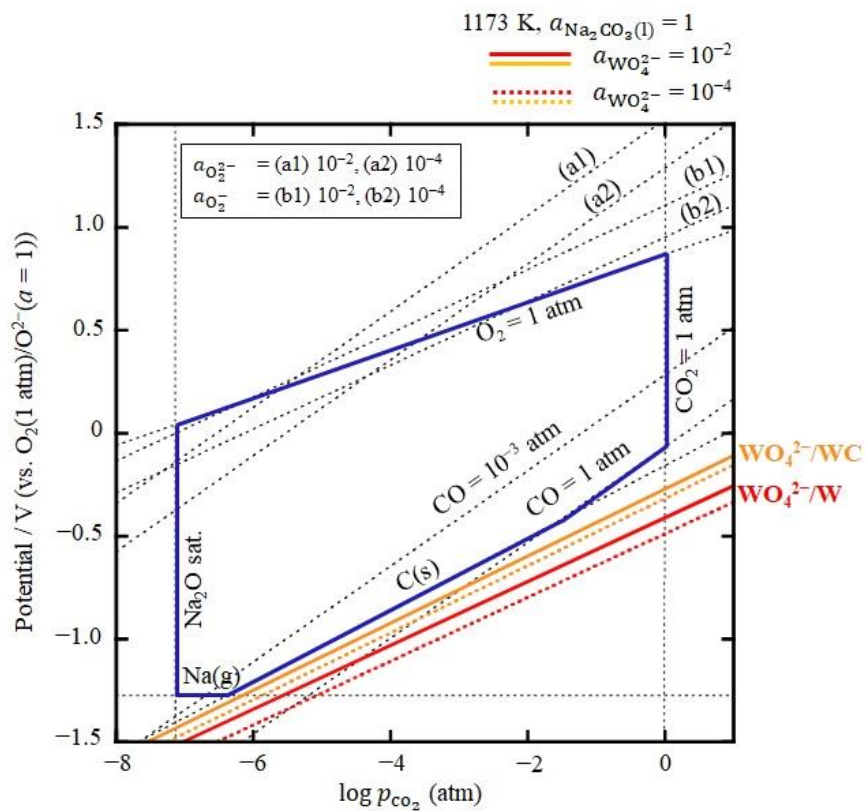


Figure 6 1173 Kの熔融 Na_2CO_3 系における電位- p_{CO_2} 図²². 青線：熔融 Na_2CO_3 の安定領域. 赤線：金属Wの平衡条件. オレンジ線：WCの平衡条件. WO_4^{2-} イオンの活量： 10^{-2} (実線), 10^{-4} (点線).

*** Figure 8 ***

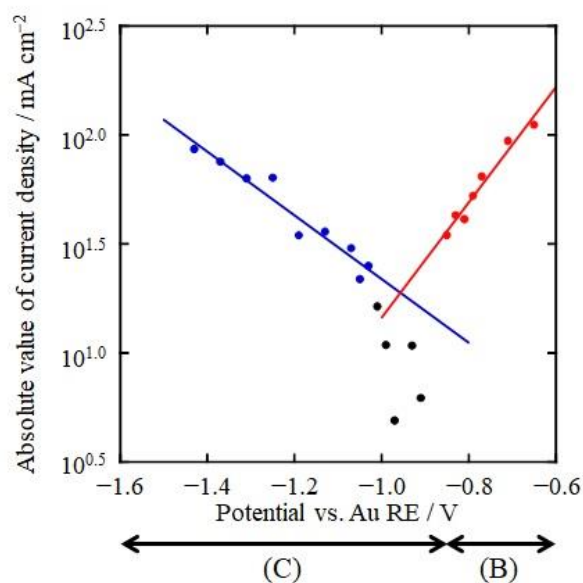


Figure 8 1173 KのAr-O₂(0.2 atm)-CO₂(6 × 10⁻⁴ atm)雰囲気中の溶融Na₂CO₃中で測定した金属W板のターフェルプロット．領域(B) O₂還元，領域(C) CO₃²⁻還元．

5.3 まとめと今後の展望

タングステンは日本の基幹産業を支える材料であり，その安定確保のためには超合金のリサイクルを推し進める必要がある．ハードスクラップやソフトスクラップを国内で処理して，安価な二次資源にするプロセスを開発することが，一つの解決策になりうる．本稿で紹介した内容以外に，筆者らも最近では酸化溶解反応のCO₂分圧依存性（塩の塩基度への依存性）や，実際の超硬チップを用いて高速溶解へ向けた研究を行っており，タングステンのリサイクルプロセスの構築を目指した研究を展開している³⁰⁻³²．今後，高温溶融

塩中における酸化－還元反応や酸－塩基反応の物理化学の解明とともに，各種リサイクルプロセスの技術開発を通して資源の安定的確保を進めることが期待される．

参考文献

1. JOGMEC, 鉱物資源マテリアルフロー 2019, 11. タングステン(W) (2020).
2. U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2020* (2020).
3. 石田友幸, 板倉剛, 森口秀樹, 池ヶ谷明彦, SEI テクニカルレビュー, 181, 33 (2012).
4. 林武彦, 佐藤史淳, 笹谷和男, 池ヶ谷明彦, SEI テクニカルレビュー, 189, 8 (2016).
5. 山本良治, 笹谷和男, 不動貴之, 中埜明, 山中俊佑, 井口剛寿, 佐藤史淳, 池ヶ谷明彦, PCT 国際特許 WO2010104009 (2010).
6. 一般社団法人 産業環境管理協会, 平成 29 年度 資源循環技術・システム表彰 レアメタルリサイクル賞, http://www.cjc.or.jp/commend/pdf/senshinjirei/h29/14_sys_13.pdf
7. 天満屋泰彦, 金属資源レポート, JOGMEC, **2008.11**, 407 (2008).
8. 原田幸明, 中村崇 監修, レアメタルの代替材料とリサイクル, シーエムシー出版, 東京 (2008).
9. 岡部徹, 野瀬勝弘 監修, レアメタルの最新動向, シーエムシー出版, 東京 (2012).
10. 伊藤秀章, *J. MMIJ*, **129**, 97 (2013).
11. 大石哲雄, 金属, **87**, 771 (2017).
12. F. H. Scott, United Kingdom Patent, GB791925 (1955).
13. R. Simon, German Patent, DE3144295 (1981).
14. A. D. Douglass, K. T. Reilly, and J. E. Landmesser, US Patent, US4603043 (1986).
15. S. N. Bhosale, S. Mookherjee, and R. M. Pardeshi, *High. Temp. Mater. Processes*, **9**, 147 (1990).
16. E. Lassner, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **13**, 35 (1995).
17. M. Lohse, PCT International Patent, WO9641768 (1996).
18. K. B. Shedd, *Tungsten Recycling in the United States in 2000*, U.S. Geological Survey (2005).
19. 板倉剛, 池ヶ谷明彦, 山本良治, 日本国特許 6018958 (2016).
20. 森下政夫, 山本宏明, 池邊政昭, 柳田秀文, 上野智之, 日本国特許 6224601 (2017).
21. 野崎史恭, 安田幸司, 萩原理加, 資源・素材&EARTH 2017 講演要旨集, 3401-09-07 (2017).
22. K. Yasuda, F. Nozaki, R. Uehata, and R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 131501 (2020).
23. 伊藤靖彦 編, 熔融塩の科学, アイピーシー出版 (2005).
24. M. C. Ball, D. S. Brown, D. Page, and R. R. T. Thurman, *Brit. Ceram. Trans. J.*, **66**, 307 (1967).
25. I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3rd Edition, VCH, Weinheim (1995).
26. M. W Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition*, American Chemical Society and American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, New York (1998).
27. B. K. Andersen, *Acta Chem. Scand.*, **A31**, 242 (1977).
28. A. J. Appleby and C. V. Drunen, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1655 (1980).
29. A. Borucka and A. J. Appleby, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **73**, 1420 (1977).
30. 鈴木滉平, 安田幸司, 萩原理加, 資源・素材学会 2020 年度春季大会 講演要旨集, 3K62101-08-06 (2020).
31. 鈴木滉平, 上畑涼太郎, 安田幸司, 萩原理加, 第 52 回熔融塩化学討論会 講演要旨集, 2B06 (2020).
32. 安田幸司, 鈴木滉平, 萩原理加, 日本国特許 特願 2020-194356 (2020).

図キャプション

Figure 1 (a)酸化焙焼法と(b)溶融硝酸塩法の原理図.

Figure 2筆者らが提案する溶融炭酸塩法のフローチャート.

Figure 3 1173 K の Ar-O₂(0.2 atm)-CO₂(6×10⁻⁴ atm)雰囲気中の溶融 Na₂CO₃ 中での金属 W 板の酸化溶解結果. (a) 溶融塩深さ 6 mm で 2.5 時間の反応後に回収された塩の XRD 回折パターン. (b) 各溶融塩深さにおける金属 W 板の溶解厚み.

Figure 4 1173 K の Ar-CO₂(0.2 atm)雰囲気中の溶融 Na₂CO₃ 中で金属 W 板を酸化溶解させた際の排ガスの IR スペクトル²².

Figure 5 溶融 Na₂CO₃ 中における(a) O₂²⁻, O₂⁻イオンと (b) CO₃²⁻イオンによる金属タングステンの酸化溶解の原理図²².

Figure 6 1173 K の溶融 Na₂CO₃ 系における電位- p_{CO_2} 図²². 青線: 溶融 Na₂CO₃ の安定領域. 赤線: 金属 W の平衡条件. オレンジ線: WC の平衡条件. WO₄²⁻イオンの活量: 10⁻²(実線), 10⁻⁴(点線).

Figure 7 1173 K の Ar-O₂(0.2 atm)-CO₂(6×10⁻⁴ atm)雰囲気中の溶融 Na₂CO₃ 中で測定した金属 Au 線(黒線)と金属 W 板(赤線)のサイクリックボルタモグラム. 走査速度: 0.1 V s⁻¹. 領域(A) O₂ ガス発生, 領域(B) O₂ 還元, 領域(C) CO₃²⁻ 還元, 領域(D) Na ガス発生.

Figure 8 1173 K の Ar-O₂(0.2 atm)-CO₂(6×10⁻⁴ atm)雰囲気中の溶融 Na₂CO₃ 中で測定した金属 W 板のターフェルプロット. 領域(B) O₂ 還元, 領域(C) CO₃²⁻ 還元.