

氏 名 ^{くず}葛 ^や谷 ^{とし}俊 ^{ひろ}博
 学位(専攻分野) 博 士 (エネルギー科学)
 学 位 記 番 号 エ ネ 博 第 15 号
 学位授与の日付 平成 12 年 3 月 23 日
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
 研究科・専攻 エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻
 学位論文題目 晶析逆抽出法による希土類一遷移金属蓚酸塩粒子の合成

論文調査委員 (主 査)
 教 授 石 井 隆 次 教 授 八 田 夏 夫 教 授 小 野 勝 敏

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は電気自動車開発の必須の技術背景として、ニッケル水素電池負極材料や希土類系磁石材料のリサイクル設計技術を取り上げた。そして希土類金属 (RE) や遷移金属 (TM) を含むスクラップを対象に晶析逆抽出法を応用し、希土類一遷移金属混合シュウ酸塩微粒子の形態制御を試みた成果である。

第 1 章では、持続的発展が可能な生産体系を展開するのに必要なリサイクル設計思想の重要性を記述した。そして資源エネルギー科学分野で実績のある晶析逆抽出法に立脚した希土類一遷移金属間化合物の再利用システムの構築を本研究の目的とする事を述べた。

第 2 章では、晶析反応を加水分解反応、難溶性塩生成による析出および還元反応による析出の 3 種類に分類し、それらと逆抽出反応との組み合わせを検討した。シュウ酸は酸解離定数が大きいため、酸性域でも高い晶析率を期待できるほか逆抽出剤としての働きを持つ。そのために本研究では、シュウ酸を晶析剤として研究を展開することを述べた。

粒子形態の制御に関する基礎的な考え方を第 3 章で整理し、以下に続く第 5 章から第 8 章の晶析逆抽出反応の実験計画における因子や水準設定に対する基礎的指針を示した。pH やシュウ酸濃度、D 2 EHPA 濃度及び攪拌強度などによって逆抽出速度や晶析速度が決定され、粒子形態に大きな影響を与えることを述べた。

第 4 章では、予備実験として D 2 EHPA-Sm 抽出系からの晶析逆抽出を行い、超音波照射効果を検討した。超音波の攪拌効果を均一にするためにインペラーを導入したところ、液相の乳化状態は劇的に改善された。

第 5 章では、含 Co 有機相から晶析逆抽出を行った。晶析物 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は長軸径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度の棒状粒子であった。シュウ酸濃度の増加、PH の低下に伴い析出粒子のアスペクト比が増加し、インペラーの回転速度の増加と共に粒子は微細化した。超音波照射下で得られる晶析物は、シュウ酸濃度が低い領域で粒子が微細化する傾向を示し、高い領域でアスペクト比が大きく増加し繊維状に変化した。

第 6 章では、Ni の晶析逆抽出実験を行った。 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の晶析形態は、サブミクロンオーダーの微粒子であった。シュウ酸濃度、D 2 EHPA 濃度、攪拌強度の増加または pH の低下と共に、1 次粒子構成要素である立方体粒子は微細化する傾向がみられた。また光散乱法で測定される 1 次粒子の凝集物の粒子径分布は、シュウ酸濃度、D 2 EHPA 濃度、攪拌強度の変化によって大きく影響された。このように水相での錯体種や晶析挙動の差異により Co と Ni のシュウ酸塩粒子形態は大きな違いを示した。

第 7 章では、Sm-D 2 EHPA 有機相を晶析逆抽出させた。晶析物は、針状 $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ であった。第 8 章では La-D 2 EHPA 系で $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を晶析逆抽出させた。Sm と同様、晶析逆抽出反応条件による粒子形態の変化は小さかった。このように遷移金属の Co や Ni の場合とは異なり、操作因子による粒子形態の影響に関しては Sm と La の晶析逆抽出反応において類似の傾向が認められた。

第 9 章では、La-Ni 二成分系で複合塩の合成を試みた。シュウ酸濃度と有機相中の金属イオン濃度比率が化学量論比以下の場合、La に比べて Ni が優先的に析出した。これは、分配曲線が La に比べ Ni の方がアルカリ側にあるからだと考えられ

る。X線回折の結果、シュウ酸ランタンとシュウ酸ニッケルが同定され、シュウ酸塩混合物であることがわかった。またSEM観察の結果、シュウ酸ランタン特有の棒状粒子とシュウ酸ニッケル特有の微細粒子が共存していた。

第10章では、得られた混合シュウ酸塩のCa熱還元実験を行い、 LaNi_5 金属間化合物の再利用プロセスの構築を試みた。シュウ酸ランタンを空气中で焼成することにより酸化物が得られた。しかし、シュウ酸ニッケルの場合には、酸化物 NiO と金属 Ni が共存する場合が見られた。混合シュウ酸塩を、焼成すると複合酸化物 La_2NiO_4 などが生成した。しかし、酸化物の混合体は、焼成しても複合酸化物に転化されなかった。これらの違いは、出発試料に起因するものか、焼成条件に起因するかは不明である。分解された酸化物を用いてCa熱還元を行うと共に、対照実験として酸化ランタンと酸化ニッケルの混合粉末、市販のシュウ酸ランタンとシュウ酸ニッケルの混合物、酸化ランタンと金属ニッケルの混合物を用いてCa熱還元を行い LaNi_5 を得ることができた。

結論では得られた本研究の成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は電気自動車開発の技術背景として必要な、ニッケル水素電池や希土類磁石のリサイクル設計の基礎データを得るために晶析逆抽出法による希土類-遷移金属シュウ酸塩粒子の合成とその形態変化に関する研究成果をまとめている。得られた主な結果は以下の通りである。

1) 遷移金属を含む有機相から晶析逆抽出を行った。晶析物 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は長軸径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度の棒状粒子であり、シュウ酸濃度の増加、pHの低下に伴い析出粒子のアスペクト比が大きく増加し繊維状に変化した。 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、サブミクロンオーダーの微粒子であった。水相での錯体種や晶析挙動の差異によりシュウ酸塩粒子形態は大きな違いを示した。

2) 希土類金属を含む有機相から晶析逆抽出を行った。晶析物としては、針状 $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ および $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ が得られた。晶析逆抽出条件による希土類シュウ酸塩粒子形態の変化は小さかった。

3) 超音波照射は晶析粒子群の凝集を防止することに効果があるようではあるが、粒子形態に影響を及ぼしていない。

4) La-Ni二成分系で晶析逆抽出を試みた結果、シュウ酸ランタンとシュウ酸ニッケルが同定され、シュウ酸塩混合物であることがわかった。

5) 得られた混合シュウ酸塩のCa熱還元実験により LaNi_5 金属間化合物を得ることが出来た。また混合シュウ酸塩はその反応性が高い可能性が認められた。これらの結果、晶析逆抽出プロセスによる希土類-遷移金属混合シュウ酸塩の合成により電気自動車搭載ニッケル水素電池負極材料の再利用やリサイクル設計の可能性が確認された。

以上、本論文は地球環境問題を背景としたニッケル水素電池負極材料や希土類系磁石材料のリサイクル設計の基礎研究であり、その成果は学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成12年2月7日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。