

Title	Studies on Metal Extraction and Materials Preparation Using Chemical Vapor Transport
Author(s)	尾崎, 哲也
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3169359">https://doi.org/10.11501/3169359</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	尾崎 哲也		
博士の専攻分野の名称	博士(工学)		
学位記番号	第 15396 号		
学位授与年月日	平成12年3月24日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻		
学位論文名	Studies on Metal Extraction and Materials Preparation Using Chemical Vapor Transport (化学気相輸送反応を利用した金属分離および材料調製に関する研究)		
論文審査委員	(主査) 教授 足立 吟也		
	(副査)		
	教授 城田 靖彦	教授 平尾 俊一	教授 甲斐 泰
	教授 大島 巧	教授 野島 正朋	教授 小松 満男
	教授 新原 皓一	教授 田川 精一	

### 論文内容の要旨

本論文は、金属ハロゲン化物気相錯体を媒体とする化学輸送反応の金属分離プロセスおよび材料調製プロセスへの応用に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論4章、および結論からなっている。

緒論では、金属ハロゲン化物気相錯体に関するこれまでの研究および応用例を紹介するとともに、本研究の目的と意義、およびその背景について述べている。特に、従来法では困難を要する希土類元素の分離に化学輸送反応を利用した場合の有用性や気相錯体の高揮発性に着目した材料化プロセスの特長について詳述している。

第1章では、希土類ハロゲン化物の混合物をアルカリ金属およびアルミニウムのハロゲン化物と錯形成させ、温度勾配を化学輸送させることによる希土類の相互分離プロセスについて検討している。その結果、各希土類は気相錯体の安定性の違い、および物理的な拡散能の違いに基づいて異なる温度領域に析出し、良好に分離がなされ、さらに、混合酸化物を原料として、塩素化反応と化学輸送反応を連続的に行った場合に、各酸化物の塩素化速度の違いにより分離特性が向上することを明らかにしている。一方、ヨウ化物気相錯体は塩化物気相錯体と比較して低温でも高い輸送能を有することを見いだしている。

第2章では、種々の形態の希土類原料から塩素化反応と化学輸送反応により希土類元素を選択的に揮発させ分離抽出するプロセスの最適反応条件を調べ、廃ガラス研磨剤からの希土類回収プロセスへの応用を検討している。その結果、原料中の希土類は塩化物としてほぼ完全に化学輸送され、きわめて純度の高い混合希土を得ることに成功している。さらにその中から高純度のランタン、セリウムの抽出が可能であることを見いだしている。

第3章では、塩素化反応および化学輸送反応における元素間の反応性の違いに着目し、複合酸化物表面から特定元素を選択的に揮発させることによる表面処理プロセスを検討し、自動車排ガス触媒材料であるセリアージルコニア複合酸化物へ適用している。表面処理を施した試料に関しては表面構造および組成の変化が観察され、未処理試料と比較して50k 以上低温で酸素を放出し、低温での排ガス浄化に有用であることを明らかにしている。さらに、この処理試料は高温での酸化還元サイクル後も酸素放出特性の低下は見られず、排ガス触媒において重要となる耐熱性が大幅に改善されることも見いだしている。

第4章ではメタルハライドランプ内の各気相化学種の蒸気密度の実測値と熱力学データからの計算値を比較することにより金属ヨウ化物およびその気相錯体の高温での解離反応のシミュレーションを試みている。その結果、主に水銀蒸気の対流による拡散から金属ヨウ化物は熱力学的平衡から予想されるよりも高温まで見かけ上安定化し、その拡

散の影響の大きさはヨウ化物の分子量に依存することを見いだしている。

結論では、以上の研究成果についての総括を述べている。

### 論文審査の結果の要旨

本研究は金属ハロゲン化物気相錯体を經由する化学気相輸送反応の金属分離プロセスおよび材料調製プロセスへの応用を目的としたもので、主な結果を要約すると以下の通りである。

- 1) 二成分の希土類混合物を原料に使用した化学輸送反応において金属ハロゲン化物はそれぞれ異なる温度域に析出し、これは気相錯体の解離平衡だけではなく、物理的拡散の影響を強く受けることを明らかにしている。物理的拡散の拡散距離は各ハロゲン化物の分子量に依存することから、輸送反応条件の変化によって、分離特性が大きく変化することを見いだしている。
- 2) 酸化物の混合物を原料として用い、塩素化反応と化学輸送反応を連続的に行った場合、各酸化物の塩素化速度の違いにより、混合塩化物を直接原料として使用した場合と比較して高い相互分離能が得られることを明らかにしている。
- 3) 希土類ヨウ化物気相錯体を媒体とする化学輸送プロセスでは、塩化物気相錯体を媒体とするプロセスと比較して、反応温度を下げても、化学輸送量の低下が見られず、高い蒸気圧を有することを明らかにしている。
- 4) 化学気相輸送プロセスにおける輸送条件を最適化し、これを使用済みガラス研磨剤からの希土類の回収に実際に適用した結果、原料中に含まれる希土類の94%が塩化物として化学輸送され、95%以上の純度の混合希土として回収することに成功している。
- 5) 使用済みガラス研磨剤の主成分であるランタン、セリウムが化学輸送反応を經由することによりきわめて高い純度で抽出可能であることを見いだしている。
- 6) 塩素化反応と化学輸送反応に対する元素間の反応性の違いを利用して、複合酸化物表面から原子を取り除く表面改質プロセスを新たに検討し、これを自動車排ガス浄化助触媒材料であるセリアージルコニア複合酸化物に適用した場合、試料表面における構造、組成が表面処理により大きく変化することを明らかにすると共に、処理を施した試料が未処理試料と比較して、大幅に低温で酸素を放出することや、耐熱性が大幅に改善され、優れた助触媒材料となることを見いだしている。
- 7) 金属ヨウ化物およびヨウ化物気相錯体の高温での分解反応に関して実測値と熱力学データからの計算値からの比較を行った結果、メタルハライドランプ内では金属ヨウ化物が熱力学的平衡から予想されるよりも、見かけ上安定化することを見いだしている。さらに、この安定化を水銀蒸気の対流に基づく拡散現象と関係づけ、安定化の程度が分子量に依存することを明らかにしている。

以上のように、本論文は高揮発性の金属ハロゲン化物気相錯体に着目し、これを媒体とする化学輸送反応を熱力学的に考察し、他に類を見ない希土類元素の分離プロセスおよび材料の表面処理プロセスへの応用の可能性を明らかにしたものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。