法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-21

炭素熱還元:酸化法による酸化インジウム および酸化ガリウムの分離・回収

鈴木, 翔太 / SUZUKI, Shota

(出版者 / Publisher)法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要.理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要.理工学・工 学研究科編

(巻 / Volume)
57
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
2
(発行年 / Year)
2016-03-24
(URL)
https://doi.org/10.15002/00013659

炭素熱還元-酸化法による 酸化インジウムおよび酸化ガリウムの分離・回収

SEPARATION AND RECOVERY OF INDIUM OXIDE AND GALLIUM OXIDE BY CARBOTHERMAL REDUCTION AND OXIDATION

鈴木翔太

Shota SUZUKI

指導教員 明石孝也

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Indium tin oxide and activated carbon were mixed and heated to 927 °C in a nitrogen flow from the top. After heating, crystals containing indium were formed on the YSZ substrate at the lower position at 200 °C. It was confirmed that indium was recovered in the form of indium compound from an indium tin oxide.

The mixed powder of gallium nitride and activated carbon was placed in the reaction tube (Tamman tube with a hole at the bottom) and heated to $1150 \,^{\circ}$ C in a nitrogen flow from the bottom. After heating, the needle-shaped crystals were formed on the gallium oxide substrate at the upper position at 600 $\,^{\circ}$ C in the reaction tube. Gallium and oxygen were detected in the crystals. It was confirmed that gallium was recovered in the form of gallium oxide crystals from a mixture of gallium nitride and activated carbon.

Key Words : Indium Oxide , Gallium Oxide, Carbothermal Reduction and Oxidation, Recycle

1. 諸言

我々の身の回りにある製品の多くは、その高機能性を 実現するためアメタルを用いている.例えば、生活必需 品となっているスマートフォン等のディスプレイには透 明電極としてインジウムスズ酸化物(ITO)が用いられて いる.また、家庭用照明や街を彩るイルミネーションと しても用いられる省電力照明、発光ダイオード(LED)に は半導体として窒化ガリウム(GaN)が用いられている.

インジウムやガリウムはその特性と偏在性から資源と して重要であり,自国で備蓄可能な都市鉱石からの製錬 技術の開発は,資源循環型社会の実現という面だけでな く,供給価格の安定にもつながる重要な課題である.従 来から研究されているリサイクル技術としては酸によっ てレアメタルを溶かす湿式法[1]が挙げられる.この手法 は都市鉱石のリサイクル研究によく用いられており,極 少量の元素を抽出するに向いているが,強酸の廃液が出 る,廃棄物中の樹脂の処理が困難であるなどといったデ メリットが存在する.

そこで本研究では,乾式法である炭素熱還元-酸化法[2] を用いる. ITO, GaN をそれぞれ炭素とともに熱処理す ることにより,炭素熱還元を起こしレアメタル成分をガ スとして分離する.この生成ガスを輸送し,酸化雰囲気 の強くなる位置で酸化物として回収する.この方法では 酸廃液が出ず,樹脂成分を燃料として使用することが可 能である.本研究では ITO および GaN の炭素熱還元-酸 化により分離・回収されたインジウム成分およびガリウ ム成分の評価を行うことを目的とする.

2. 実験



Fig. 1 Reaction tube and its temperature profile.

(1) ITO の炭素熱還元-酸化実験

電気炉とマントルヒータを用い、2 ゾーン式加熱装置 を作製し、これを用いて ITO の炭素熱還元-酸化実験を行 った. ITO と活性炭素の混合試料を 0.5 g タンマン管に充 填して、炉内 927℃の位置に設置した. イットリア安定 化ジルコニア(YSZ)焼結体の回収基板を、炉内下部の 200℃の位置に設置し、99.995%窒素ガスを 100 ml/min の 流量で装置上部から流した.以上の条件で 2.5 h 保持した. 上部熱源で還元反応により In₂O(g)を分離し、下部熱源で 酸化反応により In₂O₃(s)として回収する.熱処理後の YSZ 回収基板表面を走査型電子顕微鏡(SEM)、X 線光電子分 光法(XPS), エネルギー分散型 X 線分析(EDS)で評価し た.

(2) GaN の炭素熱還元-酸化実験

Fig. 1 に示す縦型管状炉内の反応管により GaN の炭素 熱還元-酸化実験を行った. GaN と活性炭素の混合試料を 0.20 g 秤量し,反応管(底に直径約7 mm の穴をあけたア ルミナ管)につめて設置した.酸化ガリウム焼結体を回収 基板として 600℃の位置につるした.電気炉は昇温速度 400℃/hで1150℃まで昇温し 2.5 h 保持した.反応管の下 部から 99.995%窒素ガスを 500 mL/min の速度で,温度の 保持が終了するまで流した.熱処理中における反応管で は,下から吹き上げるガス流と熱により窒化ガリウム炭 素混合試料の流動が起こり,ガリウム成分の炭素による 還元が促進することが考えられる.熱処理後の試料は, SEM と EDS,X線回折(XRD)により評価した.

3. 結果

(1) ITO の炭素熱還元-酸化実験

熱処理後の YSZ 回収基板における XPS スペクトルか ら得られた原子存在比では, In が 20 mol%と高濃度であ り ITO のもう一つの構成元素である Sn は検出されなか った.また,基板の主要構成元素である Zr はわずか 0.4 mol%であり, In が回収基板を覆っていたと考えられ る.



Fig. 2 SEM image and EDS map for the surface of YSZ substrate after carbothrmal reduction and oxidation.



Fig. 3 SEM image and EDS spectrum for the surface of the Ga_2O_3 substrate after the experiment.

Fig. 2 の SEM 像によると棚田のように 3 次元的に膜が 生成していた.また特性 X 線像では,結晶の間隙の部分 に基板の構成元素である Zr が集中し,一方で In は均一 に分散していた.このことから,これらの結晶は In 化合 物であることがわかる.実験前後の YSZ 回収基板の重量 変化は観察されず,収率の評価には至らなかった.

(2) GaN の炭素熱還元-酸化実験

熱処理後, 白色粉末が Ga₂O₃ 基板上に析出していた. Fig. 3 の SEM 像からその白色粉末が針状結晶であること がわかった. EDS スペクトルではガリウムと酸素のスペ クトルが強く検出され, 微量の炭素がされた. XRD から も酸化ガリウムのピークが検出され, この粉末は酸化ガ リウムであると同定した.実験前後の重量変化は 0.0024 g であり, ガリウム原子としての収率は約 2%であった.

4. 結言

ITO の炭素熱還元-酸化により In の分離と回収ができることを実証した.回収されたインジウム化合物は基板表面に膜の形態で成長していた.

窒化ガリウムと活性炭素を混合し窒素気流中において 高温で熱処理することで、ガリウム成分を窒化ガリウム 含有混合試料から分離し、酸化ガリウムとして回収でき ることがわかった.回収された酸化ガリウムの形状は針 状であり、約2%の収率を得ることができた.

参考文献

- 1) Basudev Swain et al. Journal of Power Sources 281, (2015) 265-271.
- 2) 明石孝也ら Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan 22, (2015) 295-300.