

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 °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 °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

我々の身の回りには多くの製品があり、その高機能性を実現するため金属材料を用いている。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金属を溶かす湿式法[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金属成分をガスとして分離する。この生成ガスを輸送し、酸化雰囲気の中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

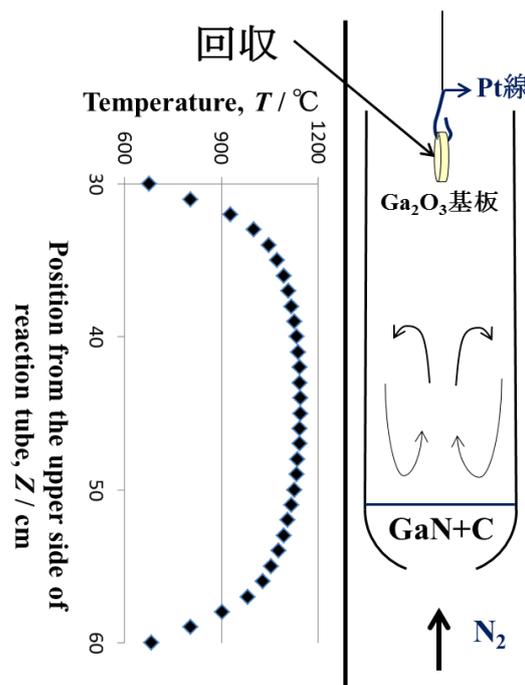


Fig. 1 Reaction tube and its temperature profile.

(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0.5gタンマン管に充填して、炉内927°C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°C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 $\text{In}_2\text{O}(\text{g})$ を分離し、下部熱源で酸化反応により $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$ 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0.20g秤量し、反応管(底に直径約7mm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°Cの位置につらした。電気炉は昇温速度400°C/hで1150°C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。

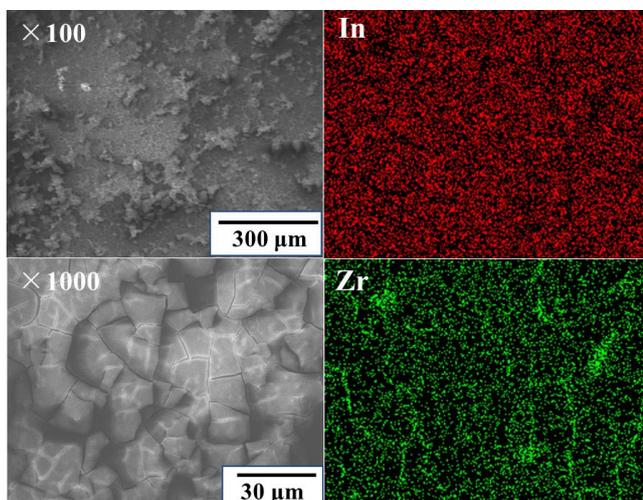


Fig. 2 SEM image and EDS map for the surface of YSZ substrate after carbothermal reduction and oxidation.

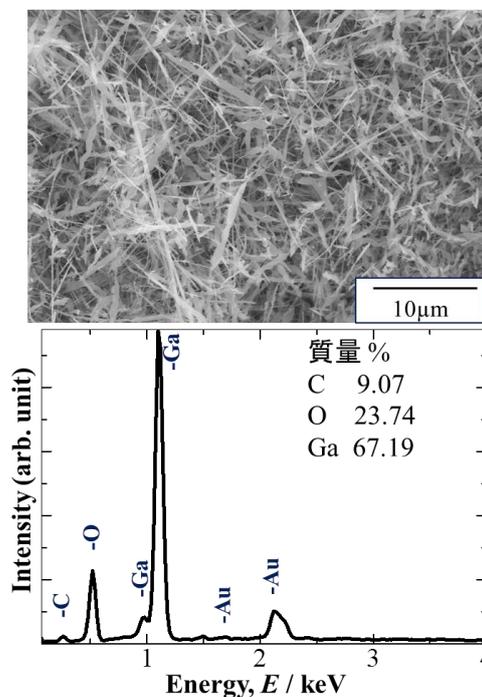


Fig. 3 SEM image and EDS spectrum for the surface of the Ga_2O_3 substrate after the experiment.

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 Ga_2O_3 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0.0024g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.