

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費補助金 総合研究報告書

廃 LED 素子からのガリウム化合物の乾式リサイクル技術の開発
(3K153012)

平成 27 年度～平成 29 年度

Development of a Dry Process for Refining Gallium Compound from Used LED Devices

法政大学 明石 孝也

平成 30 年 5 月

目 次

I. 成果の概要	1
1. はじめに (研究背景等)	1
2. 研究開発目的	2
3. 研究開発方法	2
4. 結果及び考察	3
5. 本研究により得られた主な成果	13
6. 研究成果の主な発表状況	14
7. 研究者略歴	15
II. 成果の詳細	
II-1 廃LED素子からのガリウム化合物の乾式リサイクル技術の開発 要旨	16
1. はじめに	17
2. 研究開発目的	17
3. 研究方法	18
4. 結果及び考察	18
5. 本研究により得られた成果	48
6. 国際共同研究等の状況	49
7. 研究成果の発表状況	49
8. 引用文献	51
III. 英文 Abstract	52

I. 成果の概要

補助事業名 環境研究総合推進費補助金 循環型社会形成推進研究事業（平成 27 年度～平成 29 年度）

所管 環境省 及び 独立行政法人 環境再生保全機構

研究課題名 廃 LED 素子からのガリウム化合物の乾式リサイクル技術の開発

課題番号 3K153012

研究代表者名 明石孝也（法政大学 生命科学部）

国庫補助金 80,498,000 円（うち平成 29 年度：24,815,000 円）

研究期間 平成 27 年 5 月 29 日～平成 30 年 3 月 31 日

本研究のキーワード 都市鉱石、レアメタル、分離・回収、炭素熱還元、酸化

研究分担者 清野 肇（芝浦工業大学 工学部）

1. はじめに（研究背景等）

LED は、「21 世紀を照らす光」として、今や世界中の注目を集めている。しかし、その主原料となるガリウムがレアメタルであるため、近い将来に原料が枯渇するという資源リスクを抱えていることを忘れてはならない。日本国内では、2011 年 3 月以降の節電意識が高まりによって LED 照明が普及したものの、長寿命をうたった LED 照明も 24 時間営業の店舗などで寿命を迎えつつある。そのため、LED 照明の多量の更新が近々に必要となり、廃 LED 照明のリサイクルなしでは、レアメタルのガリウム枯渇の問題は更に深刻になる。

ガリウムのリサイクルに関しては、製造工程で発生するガリウムスクラップからの湿式法による技術が開発されている。しかし、この技術によっても LED 照明のリサイクルは行われていないのが現状である。LED 照明のリサイクルをターゲットに置いた場合に湿式法を用いると、廃 LED 素子の大部分を占める樹脂がリサイクルの妨げとなるためであると推定できる。一方、当研究グループでは、乾式法によるガリウム微量含有鉱石からのガリウム化合物の分離・回収技術を開発し、PCT 外国出願を行った。国際調査機関（本件に関しては日本特許庁）によって行われた先行技術調査で、「新規性、進歩性を有する」という結論がなされた特許技術である。乾式法によるガリウムのリサイクルに関する世界で初めての技術であり、特許戦略における基本特許となる極めて先導的な技術である。

本研究では、本特許技術を用いて廃 LED 素子からのガリウム化合物の乾式分離・回収法を開発することを目的とする（図 1 参照）。廃 LED 素子をターゲットに置いた場合、本特許技術では湿式法では障害となった樹脂成分を熱源及び還元剤として有効活用できる。

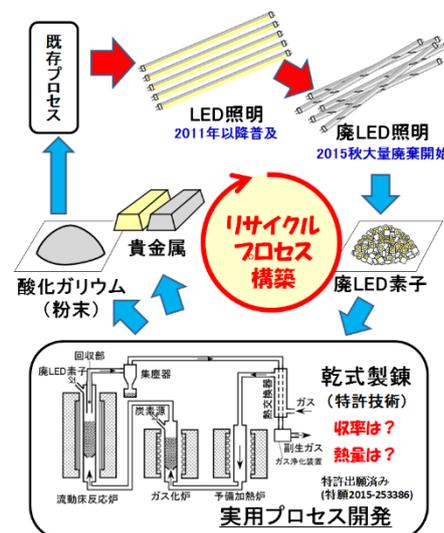


図 1 研究課題イメージ。

2. 研究開発目的

廃 LED 素子からガリウム化合物を乾式でリサイクルするための技術の開発するために、本申請課題は以下の2つに分けて研究を進める。(1)にてプロセス全体を検討し、(2)にて特に問題となる項目のうち、ガリウム含有気相種を酸化ガリウムとして回収する手法の最適化および不純物を含む原料からの酸化ガリウムの選択的回収方法について詳細に検討する。

(1) 廃 LED 素子からのガリウム化合物の乾式分離・回収法の開発

炭素熱還元-酸化法を用いたガリウム化合物の分離・回収技術(PCT 外国出願技術)を、廃 LED 素子からのガリウム化合物の分離・回収に適用する。まずは、廃 LED 素子と同じ成分からなる混合物を原料に用いて最適な装置設計と運転条件を見出した後に、実際の廃 LED 素子からのガリウム化合物の分離・回収を行い、実用化検討のために必要となる収率や投入熱量などのデータを蓄積する。

(2) ガリウム含有気相種からの酸化ガリウム選択的回収方法の検討

(1)において、炭素熱還元によって分離されたガリウム含有気相種を酸化することによって、ガリウム化合物を酸化ガリウムとして回収する。(2)ではこの回収方法(回収部の構造、雰囲気や温度等条件)について、高収率で選択的に回収するための詳細な検討を行う。具体的には、予想される不純物(樹脂や金属など)を混合させた原料を用い、新たな手法を取り入れた炭素熱還元-酸化法により、回収部の構造や雰囲気、温度など条件が酸化ガリウムの収率および選択的回収に及ぼす影響を評価する。これらの研究成果を上記(1)にて設計した新装置に反映させ、ガリウム化合物の収率向上を可能とさせる。

3. 研究開発方法

研究開発目的を達成するため、以下の取り組みと研究開発を行った。

- (1) 廃 LED 素子収集のためのリサイクルスキーム構築
- (2) 噴流床による廃 LED 素子からのガリウム化合物の乾式分離・回収法の開発
- (3) ガリウム含有気相種からの酸化ガリウムの選択的回収方法の検討
- (4) 噴流床による廃 LED 素子からのガリウム化合物の回収率向上に向けた検討

なお、個々の実験条件については「結果および考察」内に記載した。

4. 結果及び考察

(1) 廃 LED 素子収集のためのリサイクルスキーム構築

廃棄物流の上流の分別・解体のコストについての情報入手と廃 LED 素子の調達のため、LED 照明に関する廃棄物流に関する調査を行った。調査の結果、アイリスオーヤマ（株）が、使用済みの直管型 LED 照明を多量に備蓄しているという情報を入手した。そこで、本研究課題で開発する乾式リサイクル技術に対して安定的に廃 LED 素子が供給できるよう、廃 LED 素子収集のためのリサイクルスキーム構築を構築し、使用済み LED 照明の含まれる有価資源を選別して、有価資源を活用することをハリタ金属（株）に提言した。



図2 直管型 LED 照明のリサイクルスキーム。

これにより、図2に示すように、アイリスオーヤマ（株）によって各店舗から回収された使用済み LED 照明の一部 2354 kg（梱包材を含む）を、ハリタ金属（株）のシュレッダー・分別ラインを用いて資源の自動選別を行うこととなった。その結果、再生アルミニウムとして利用可能なレベルにまでアルミニウムを選別した。また、選別によって得られた廃 LED 素子と廃プラ（ポリカーボネート等）と基板を多く含む混合物に関しても、自動選別ラインによる再資源化を検討した。この結果、アルミニウム、銅、貴金属、廃プラスチックのリサイクルに関しては既存の設備で事業化されることとなった。しかし、既存の設備では、廃 LED 素子に金資源としての価値が見出されたが、ガリウム成分は回収されずにスラグに移行している。

(2) 噴流床による廃 LED 素子からのガリウム化合物の乾式分離・回収法の開発

実験条件： 実験に使用した LED 素子のうち Ga が含まれている非金属部分について WDX 分析(ガラスビード法)を行った結果を表1に示す。非金属部は全体の65%程度で、Ga 濃度は 2490 ppm であることから LED 全体に換算し 1600 ppm であることを確認した。還元炉に投入する廃 LED 素子は約 1540 mg(200 個)とし、粉碎等の前処理はせずそのまま原料とした。図3に使用した装置を示す。本装置は窒素ガス(O₂ 50 ppm 以下)を熱交換器部から予備加熱炉、ガス化炉、還元炉の順に流し、集塵器を通過後に再度熱交換器を通過するように設計しており、副生したガスはドラフトへ排気した。リサイクル原料として用いる廃 LED は還元炉内の噴流床部(図4参照)に投入した。廃 LED 素子内の GaN(s) は還元反応により Ga₂O(g)に酸化させ、噴流床の上方で再度 Ga₂O₃(s)にまで酸化することで回収する。還元反応に用いる一酸化炭素の生成にはガス化炉内の窒素ガス(O₂ 50 ppm 以下)を加熱する必要がある。そこで本研究では、600 °C に設定した予備加熱炉にて窒素ガスを加熱し、一酸化炭素の生成用のガス化炉は 700 °C、還元炉中心部温度は 1150 °C または 1250 °C とし検討した。

表1 未使用廃 LED 素子非金属部の WDX 分析結果

成分名	分析値	wt%
Na	0.343	
Mg	0.0704	
Al	7.98	
Si	53.9	
P	0.0461	
S	0.0375	
K	0.0262	
Ga	0.208	
Ti	7.04	
Fe	0.275	
Ni	0.0202	
Cu	12.7	
Ga	0.249	
Sr	0.307	
Sn	4.29	

Ga 濃度を 1600 ppm とした場合、廃 LED 素子は約 1540 mg 中に 2.5 mg 程度の Ga を含有している。GaN(s)の還元反応を十分に進行させるためガス化炉には活性炭(25 mg)を投入した。その他の条件は Al₂O₃-GaN 系での検討結果に従い、還元炉を 1150 °C、予備加熱炉 600 °C、ガス化炉 700 °C とし窒素流量 230 mL/min にて保持時間を 5 時間とし実験した。採集位置にはコイル状の Pt 線(0.3 mm φ)を配置し、Ga 成分の上方への流出防止のため採集位置上方は Pt 網(55 mesh)で被覆した(図4参照)。還元炉内の温度および Pt

網の形状を変化させた実験を行い、これらの条件と Ga 収率との関係について評価した。なお、Pt 網の形状の調整は Pt 網中央に円形の穴を作製することで行った。各実験で得られた回収物は試料 M1～M10 とし、それぞれの条件を表 2 に示した。

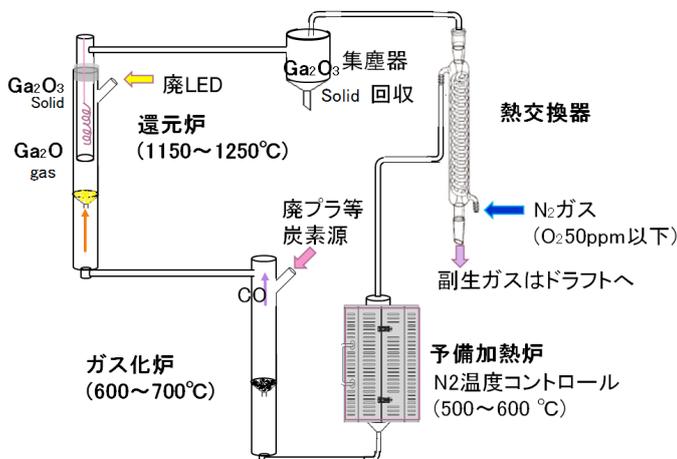


図 3 廃 LED 素子からの Ga 成分回収装置。

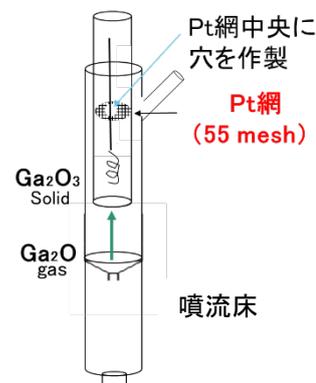


図 4 還元炉内の噴流床と上部に設置した白金線と白金網。

表 2 各試料名と回収部の Pt 網にあけた穴の径と還元温度

試料名	Pt網穴(mmφ)	還元温度(°C)
M1～M4	0	1250
M5	1	1250
M6	5	1250
M7	網無し	1250
M8～M10	1	1150

結果： 試料 M1 では、Pt 線下端からのコイル状部分には白色物質が析出し、Pt 網付近からその上方には黒色物質の析出が見られた。なお、白色物質の一部は針状に析出している様子が見られた。Pt 網での被覆により、還元層上方へのガス成分の流出は減少する傾向が見られ、Pt 網を用いない場合と比較し Pt 線上への析出量は 2 倍程度に増加した。また、Pt 網への析出も確認された。

Pt 線上の析出物について SEM-EDX の分析結果から、Pt 線下端付近の白色物質は Ga 含有率が高く、Ga 回収の最適位置では金属換算で 90 %程度の Ga が検出された。また、同じ Pt 線上で Ga 回収位置の上方に析出した黒色がかった物質の SEM-EDX の分析結果から、Zn、Ag 等が多く検出され、Ga の含有率は 5 %程度に止まった。Pt 線上への析出物は析出位置により Ga の含有率に大きな差がみられたことから、本装置の使用により Ga の選択性が高まる可能性を示唆した。

Ga の収率について確認するため、析出物に覆われた実験後の Pt 線および Pt 網全体を細断し、ガラスビード化したものを用いて WDX 測定を行った。ここで生成物のみ結果にするため、含有率の高い Pt は差し引いた。WDX 分析結果 (表 3) から、原料である廃 LED 素子中の Ga 量を 2.5 mg とした場合、試料 M1 および M2 の Ga 収率は 6～7 %程度であることを確認した。Pt 線上には Ga

表 3 未使用 LED 素子非金属部の WDX 分析結果

試料名 メッシュ穴 収量 / mg	M1 無し 2.745	M2 無し 2.464	残渣
	各成分 wt%		
Mg	0	0	0
Al	4.5	2.69	1.56
Si	12	13.4	38.2
P	0.742	1.25	0.0908
S	2.07	2.42	0.0261
Ca	2.82	3.65	0.0824
Ti	0	0	14.8
Fe	4.31	4.46	1.55
Ni	3.16	2.83	0
Cu	6.52	4.29	20.2
Zn	24.9	26.8	0
Sr	0	0	1.25
Ag	0	0	1.46
Ga	5.85	7.28	0
(Lu)			20.2
—	33.1	30.9	0.614
	99.972	99.97	100.0333

の他に Cu, Zn, Al, Si, Ca, Fe, Ni が多く析出したことを確認した。また、流入孔付近の残渣には Ga の残存がみられなかったことから、反応時間の短縮が可能であると考えられる。

ICP 分析結果 (表 4) から、M3 および M4 は Ga 収率 6.5 ~ 7 % 程度で WDX の場合と同程度であった。M1 および M2 と同条件で実験を行ったため同様の傾向が見られた。M5 は Pt 網付近に白色の析出物が多く析出しており Ga 収率は 16 % であった。Pt 網中心部に作製した径 1 mm 程度の穴により上方へ抜ける流れができたためであると考えられる。

さらに上方へ抜ける流れを増やすため、Pt 網中心部の穴の径を 5 mm φ にした **M6 の Ga 収率は 52 %** であった。

Ga の収率については、Pt 網にあけた穴の径が大きいほど向上する傾向が見られたため、M7 では再度 Pt 網を設置せず、Pt 線のみを回収部にした場合について検討したところ、**M7 の Ga 収率は 64 %** であることを確認した。Pt 網にあける穴の径が小さい場合、還元層中心部の温度は設定温度より高くなると考えられ、Pt 網を設置しなかったことで、温度分布が変わり、収率が向上したのと考えられる。

M8~M10 では下流側への Ga の流出を防ぎつつ、Pt 線上での回収に適した条件を得るため、回収部は穴径 1 mm φ の Pt 網にて被覆し、還元層中心部の設定温度を 1150 °C に下げた場合について検討した。M8~M10 は全て同条件で実験し、Pt 網から Pt 線の回収部の全領域において Ga の割合が高くなる傾向を確認した (図 5)。また ICP 分析結果から、**M8 の Ga 収率は 92 %** であることを確認した。なお、本実験では 35 kWh の電力と 69 L の窒素ガスを使用した。

表 4 未使用 LED 素子全体を投入した場合の回収物の ICP 分析結果

試料名	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Pt 網穴径	穴無し	穴無し	1 mm φ	5 mm φ	網無し	1 mm φ
還元層中心部温度 / °C	1250	1250	1250	1250	1250	1150
Ga 収量 / mg	0.19	0.18	0.4	1.3	1.6	2.3

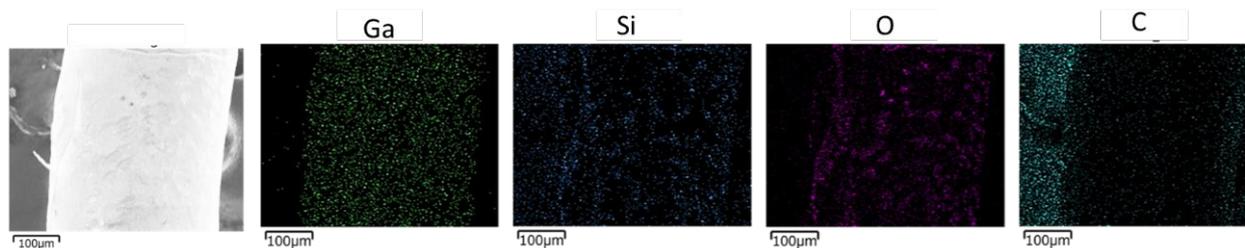


図 5 試料 M8 の Pt 線下方の SEM-EDX 像。

まとめ: 未使用廃 LED 素子を原料とした検討により、Pt 線上への析出物は広範囲に生成し、Au, Cu 他多成分が混在するものの、析出位置により Ga₂O₃ の比率が高くなることを確認した。Pt 線上方に配置した Pt 網(55 mesh)の形状 (被覆方法) により層内の流れおよび温度分布が大きく変わり、析出物の種類および量に影響を与え、Ga 収率が大幅に変化することを確認した。Pt 網の形状 (被覆方法) および反応部温度の調整によりばらつきはあるものの、収率は 52~92 % にまで向上した。

(3) ガリウム含有気相種からの酸化ガリウムの選択的回収方法の検討

本研究課題において、酸化ガリウムは高温の還元雰囲気中で還元されて気化し、気化した化学種は酸化雰囲気中で酸化されて析出する。この二つの反応を利用してガリウムを取り出している。



これらの反応において、析出（式(2)）における基板の検討、および酸化ガリウムが気化（式(1)）し、析出（式(2)）する際の混入元素の影響の評価を行った。

(3) - 1. 酸化ガリウム回収における基板の影響の調査

一般に気相から結晶が析出する際、適当な基板が存在すると、析出場所が限定され、また析出が促進される。基板を用いることで回収が効率的に行えると予想される。本実験ではガリウムを含む気相種 $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ ((1) 式の生成物) からの析出において、電気炉の配置によって二種類の容器で行った。その配置を図 6 に示す。

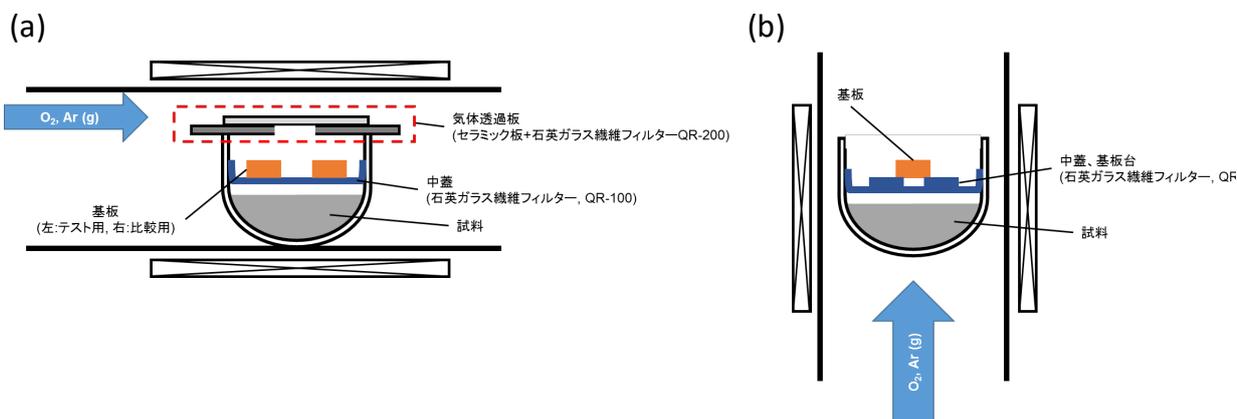


図 6 電気炉の配置による基板設置周囲の配置図 (a)水平炉 (b)垂直炉.

水平炉使用時（図 6(a)）では、るつぼに混合粉末（ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と C）を入れ、その直上に石英ガラス繊維フィルター（アドバンテック QR-200、図中では中蓋を表記）を設置した。このフィルター上に、基板を 2 枚設置した。2 枚のうち 1 枚はテスト基板、もう 1 枚を参照基板とした。このるつぼに次に示す板をフタとして無機接着剤を用いてフタとした。ここではセラミック板に 5 mm ϕ の穴を開け、穴を覆うように石英ガラス繊維フィルターを固定した板を作製し蓋として使用した。この蓋のため、炉心管内に流入させた気体は直接基板に当たらない。高温下では、るつぼ内で $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ が充満し、蓋からわずかに流入する O_2 と反応して基板に析出すると考えられる。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の析出反応（式(2)）にて、基板の材質による析出しやすさといった静的な要因が $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の析出に大きく影響をおよぼすと考えられる。

垂直炉使用時（図 6(b)）ではるつぼに混合粉末（ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と C）を入れ、その直上に石英ガラス繊維フィルター（アドバンテック QR-200 図中では中蓋を表記）を設置した。中蓋の上に基板を設置した。この配置は噴流床方式の廃 LED 素子からのガリウム回収装置の配置に近く、実際の装置における $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の析出に近い条件で基板の影響を見ることができると考えられる。

以上の考えから水平炉の実験においては主に基板の材質の検討を行い、垂直炉の実験においては基板の形状、表面状態の影響を主に検討した。

実験条件： $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ （高純度化学、純度 99.9%）とグラファイト（和光純薬工業）の重量比 1:1 を、乳鉢で 30 min 混合した。水平炉、垂直炉のどちらの実験でも試料約 0.7 g を用いた。

水平炉使用時は、中蓋には石英ガラス繊維フィルター（アドバンテック QR-200）を用い、るつぼの蓋にはセラミック板（ニッカトー製 F 電解隔膜、アルミナ - ムライトの混合物）に 5 mm ϕ の穴を開け、穴を覆うように石英ガラス繊維フィルター（アドバンテック QR-200）を無機接着剤（東亜合成、アロンセラミック）で接着してふたとし、この蓋をるつぼに無機接着剤を用いて固定した。

垂直炉使用時、中蓋には石英ガラス繊維フィルター（アドバンテック QR-200）を用い、中蓋上にフィルター（QR-200）の切片を置き、さらにその上に基板を設置した。

なお、本実験では以下の基板を用いた

- ・ アルミナ焼結体：ニッカトー製 SSA-H
- ・ アルミナ - ムライト多孔質板:ニッカトー製 F 電解隔膜
- ・ アルミナ多孔質板(気孔率 50%)：品川リフラクトリーズ製特注品
- ・ ジルコニア焼結体：ニッカトー製 ZR-Y
- ・ サファイア(0001)基板
- ・ シリコン単結晶基板：シリコン単結晶 (111)

基板を約 5×10 mm にカットした。切断面の整形と表面の性状を整えるため、端面(4 面)と表裏(2 面)の計 6 面すべてを耐水性研磨紙 100 番(ノリタケ, C947H)で研磨した。研磨後の板は蒸留水による超音波洗浄にて研磨剤を除去させ、自然乾燥、その後加熱乾燥した。研磨が不要の場合は、加工後、超音波洗浄し自然乾燥させた。

加熱時は 5 °C/min で昇温し 1150 °C で 1 h 保持、その後放冷した。流通ガスは O₂ と Ar ガスを総流量 100 mL/min で流通させた。両ガスの流量比によって酸素分圧を設定した。

垂直炉を用いた実験において材質の異なる基板に対する結晶の析出の結果を表 5 に示す。アルミナ板とジルコニア板においては再現性の確認も行った。

表 5 垂直炉を用いた析出実験における材質の異なる基板の比較

No.	基板の種類	回収率 [%]	析出量 [mg・mm ⁻²]	備考
17-29	アルミナ板	1.8	0.07	
17-48	アルミナ板	1.5	0.05	再現性の確認
17-25	アルミナ - ムライト板	×	—	
17-30	多孔質板(気孔率 50%)	2.4	0.09	
17-33	ジルコニア板	1.4	0.07	
17-47	ジルコニア板	2.6	0.11	再現性の確認
17-31	サファイア基板	0.6	0.03	
17-44	サファイア基板 (1/2 サイズ)	1.0	0.04	表と裏にし配置.表裏仕上げの違い調査
17-36	シリコン単結晶	0.2	0.01	

共通条件：保持温度 1150 °C, 保持時間 1 h, O₂ 流量 2 mL・min⁻¹, 総流量 50 mL・min⁻¹

すべての試料に基板において、基板表面とエッジ部に β -Ga₂O₃ 結晶が多く析出した。アルミナ焼結体において複数回実験しても β -Ga₂O₃ の析出はほぼ同じ結果となった。アルミナ - ムライト板においては β -Ga₂O₃ の析出はほとんど認められなかった。アルミナ多孔質版においてはアルミナ焼結体とほぼ同じ程度に β -Ga₂O₃ の析出が認められた。

ジルコニア焼結体においてはアルミナ焼結体の場合と比較するとほぼ同じ量の β -Ga₂O₃ が析出した。サファイア基板を用いた場合、析出量は少なくなったが基板表面が薄く白くなり、その他に針状の結晶がわずかに認められた。表面の電子顕微鏡写真では、目視で白く見えた部分で結晶の析出が認められ、サファイア基板上に薄いが一様に析出していると考えられた。サファイア基板は片面が鏡面、裏面は磨りガラス上の仕上げとなっていたので、基板を半分に切断し、一方と鏡面が上、もう一方は裏面を上配置して析出実験を行った。この場合両面とも白く変色しており、SEM の観察から、両仕上げ面において結晶が一様に析出していることが確認された。シリコン単結晶ではエッジの近い部分は薄いですがそれ以外の場所では白く変色した。SEM

の観察から白い部分には結晶の析出が見られ、エッジに近い部分では結晶の析出量が少なくなっていた。シリコン単結晶では析出量は他の基板と比較し少なくなった。

まとめ： 垂直炉を用いた実験で主に基板の材質の影響を検討した。アルミナ焼結体、およびジルコニア焼結体を基板に用いた場合、比較的多く β - Ga_2O_3 が析出した。サファイア基板において、析出量は少ないが、基板表面に全体にわたって β - Ga_2O_3 が析出しており、アルミナ上に β - Ga_2O_3 は比較的良好であると考えられる。

(3) - 2. 酸化ガリウムの還元気化における樹脂を還元材とした場合の影響の調査

本課題で対象としている照明器具から廃 LED 素子が回収される場合、樹脂が混入してくる可能性がある。照明器具の保護材にはポリカーボネートが多く使用され、LED チップ自身も樹脂（ポリアミド系樹脂の可能性はあるが詳細は未公表）に封入されている。これら樹脂が還元気化と酸化析出反応（式(1)、(2)）においてどのような影響するか調査した。

実験条件： 樹脂にはポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)、ポリスチレン、アクリル、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、フェノール樹脂を用いた。PET および PC 以外は、予備実験において加熱時に分解し、反応には関与しないことが分かった。以降では PET および PC について示す。 β - Ga_2O_3 と樹脂に含まれる C が重量比 1:1 になるように樹脂を秤量して混合させ試料とした。比較のために β - Ga_2O_3 と C(グラファイト)の混合試料も用いた。

結果と考察： 試料の TG 分析結果を図 7 に示す。 β - Ga_2O_3 と C(グラファイト)の混合試料では約 1150 °C で重量が減少したため、この温度で還元反応が進行すると考えられた。樹脂混合試料では約 150 °C 低い、960~980 °C 付近で重量が減少した。以上から樹脂が還元材として作用する場合、炭素(グラファイト粉末)が作用する場合と比較してより低い温度で還元されることが分かった。Ga 回収実験において PET, PC 樹脂を還元剤に用いた場合、最も収率が高くなった温度は約 1050 °C で、グラファイト使用時に比べて約 100 °C ほど反応温度が低下し、回収率の向上(3 → 22 %)も見られた。

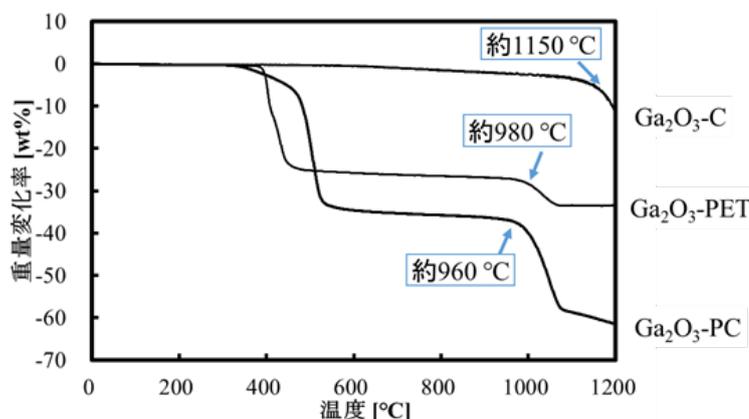


図 7 Ga_2O_3 と PET、PC ならびに C 混合試料の TG 曲線(雰囲気: Ar 100 mL/min 流通下).

図8と表6にはガリウム回収実験の結果の一例を示す。試料をるつぼ内に入れ気体透過能を有する蓋をして加熱して蓋の下面に析出した β - Ga_2O_3 結晶の量から回収率を求めた。試料に β - Ga_2O_3 とグラファイトを混合した試料を用いた場合、1150 °Cで収率は約15 %であったが β - Ga_2O_3 とPCを混合した試料では1040 °Cで収率は約20 %であった。黒鉛を用いた時より約 100 °C低い温度でガリウムを同等に回収できることが示された。

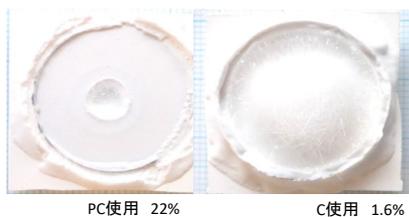


図 8 回収実験における回収された結晶の様

表 6 最適条件において還元剤に PC とグラファイト (C) を用いた場合の比較

還元剤	温度[°C]	収率[%]
PC	1040	22
C	1150	1.6

(3) - 3. 酸化ガリウム還元気化における、スズ、亜鉛が混入した試料におけるこれら元素が回収プロセスに与える影響

スズ、ビスマス、亜鉛は無鉛ハンダに含まれる可能性の高い元素である。特にスズはほぼすべての無鉛ハンダに含まれている。亜鉛も非常に含まれることが多い元素である。また、これらの元素の単体もしくは化合物が高温で気化しやすい性質を有している。よって、これらの単体や化合物はガリウムの回収の際に影響を与える可能性がある。これらの元素の酸化物を用い、混入時の影響を評価した。

(3) - 3 - 1. スズ (Sn) 化合物の混入による影響の調査

実験条件: 試料には β - Ga_2O_3 粉末(高純度化学, 99.9%)と酸化スズ(IV) (SnO_2)粉末(和光純薬工業, 98.0%)、グラファイト粉末 (C, 和光純薬工業)を用いた。 β - Ga_2O_3 および SnO_2 をモル比 1:1 で混合し、この混合粉末とグラファイト粉末を重量比 1:1 で混合した粉末試料を用いた。実験には、水平型の電気炉を用いた。るつぼにはニッカトー製無軸品を用いた。るつぼの蓋には、セラミック板に直径 5 mm ϕ の孔を開け、そこに石英ガラス繊維製フィルタ (ADVANTEC, QR-200) を接着したものをを用いた。水平管状炉に O_2 -Ar 混合気 ($\text{O}_2/\text{Ar} = 2/98$ [kPa]) を 100 mL/min 導入し、昇温速度 5 °C/min で加熱し、1150 °C で 0~120 min 保持した。

結果と考察: 反応を予想するため、熱力学計算を行った。計算は、熱力学計算ソフトウェア (MALT for Windows ver. 1.0) を使用して行った。この系における還元剤として、C および一酸化炭素 (CO) を取り上げた。各還元剤を用いた場合の還元気化反応

について、標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ を算出した。図 9 に計算結果を図示する。 β - Ga_2O_3 と CO の反応では、 $\Delta_r G^\circ$ はグラフの温度範囲で正であり、 Ga_2O_3 は CO によって還元されないと予想された。 Ga_2O_3 と C との反応では、1100 °C 以上で負になったので、1100 °C 以上で還元されると予想される。 SnO_2 と CO および C の反応において $\Delta_r G^\circ$ は実験の温度範囲において負になったので、どちらにも還元され Sn の気体を生成すると予想される。

熱重量 (TG) 分析の結果を図 10 に示す。TG 測定の結果のグラフにおいて、 Ga_2O_3 と C の混合試料では約 1150 °C から急激な重量減少が見られた。一方 SnO_2 と C の混合試料では約 900 °C から急激な重量減少が見られた。熱力学計算によって反応のギブス自由エネルギーを求めると、 Ga_2O_3 と C の反応では約 1100 °C においてギブス自由エネルギーの値が負になったが、 SnO_2 と C の反応では約 1060 °C においてギブス自由エネルギーの値が負になった。以上の結果から 1000 °C においてギブス自由エネルギーの値が負になったが、

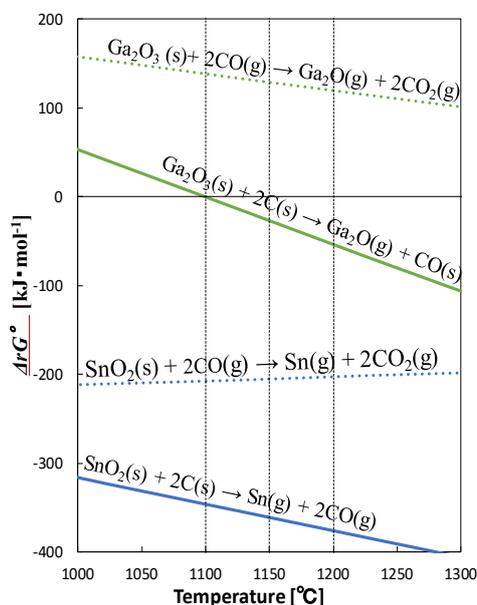


図 9 各酸化物の還元気化反応における熱力学計算。

SnO₂とCの反応では約1060℃においてギブス自由エネルギーの値が負になった。以上の結果から1000~1050℃の範囲ではSnのみが酸化し1100℃以上ではGa, Sn両方が酸化することが推測された。

表7にGa₂O₃-Sn系における各処理温度による析出相を示した。蓋の下面に析出した結晶は1050℃ではSnO₂のみ、1100℃と1150℃ではSnO₂とGa₂O₃が共存し1200℃ではGa₂O₃のみが析出した。よって、蓋下面の析出物は反応温度によって制御できると考えられる。また、るつぼ内の粉末上にはGa₂O₃とSnO₂の両方が析出した。

表7 Ga₂O₃-Sn系における保持温度による析出相の変化 (O₂/Ar = 5/95 kPa 雰囲気)

温度(℃)	Ga ₂ O ₃ -C		SnO ₂ -C		Ga ₂ O ₃ -SnO ₂ C	
	蓋下面	粉末上	蓋下面	粉末上	蓋下面	粉末上
1050	-	△	○	○	△SnO ₂	○Ga ₂ O ₃ +SnO ₂
1100	×	○	○	○	△Ga ₂ O ₃ +SnO ₂	○Ga ₂ O ₃ +SnO ₂
1150	◎	◎	○	○	△Ga ₂ O ₃ +SnO ₂	○Ga ₂ O ₃ +SnO ₂
1200	○	×	○	○	△Ga ₂ O ₃	○Ga ₂ O ₃ +SnO ₂

記号 “-”はデータなし“×”は結晶生成せず△<○<◎の順に結晶量大

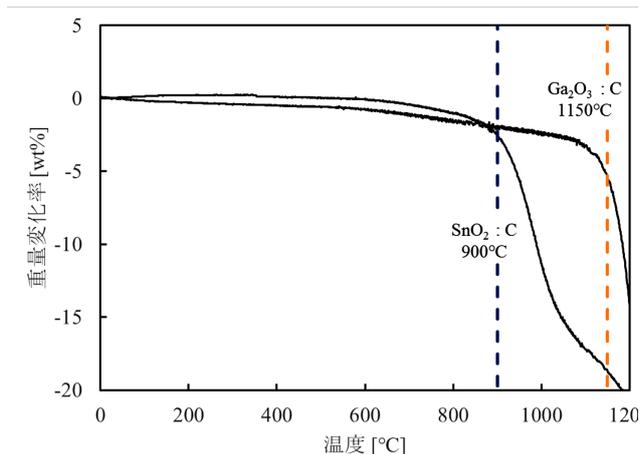


図10 Ga₂O₃, SnO₂とCのTG結果(雰囲気: Ar, 100 mL/min 流通下).

(3) - 3 - 2. 亜鉛化合物の混入による影響の調査

実験方法: 実験条件の検討のため熱重量(TG)分析を行った。β-Ga₂O₃粉末(高純度化学, 99.9%)または酸化亜鉛(ZnO)粉末(関東化学, 純度99.0%)に還元剤としてグラファイト(C)もしくはポリカーボネート(PC)を加えて試料とした。酸化物粉末に対して炭素を重量比で1:1もしくは酸化物とポリカーボネート中の炭素が重量比で1:1となるように混合した。アルミナ製のセルに試料を入れ、雰囲気を100% Ar、5℃/minで1200℃まで昇温し、連続的に重量を測定した。

次に気体透過板を用いた回収実験を行なった。装置には水平炉を用いた。β-Ga₂O₃粉末とZnO粉末をモル比1:1で混合し、この混合粉末に対して樹脂を混合して試料とし、るつぼに入れてふたをした。樹脂にはPC、ポリエチレンテレフタレート(PET)を用いた。5mmφの穴を開けたアルミナ-ムライト板に、石英ガラス繊維製フィルター(ADVANTEC, QR-200)を接着させふたに用いた。O₂-Ar混合気体(O₂/Ar = 5/95 kPa)を電気炉内に100 mL/minで流し、950-1050℃の設定温度で0~120 min保持した。

結果と考察: 図11にTG測定の結果を示した。Cを還元剤に用いた場合、Ga₂O₃-C試料(図11(a))では1100℃付近から重量が減少しはじめた。これは(1)式の反応に由来すると考えられた。ZnO-C試料(図11(b))では1000℃付近から重量が減少しはじめた。これはZnOとCとの反応、



に由来すると考えられた。樹脂を還元剤に用いたGa₂O₃-PC試料(図11(c))では、400℃付近で重量減少

が起き、一定となった後 1000 °C 付近から再び重量が減少した。400 °C 付近の重量減少は PC の分解に由来し、1000 °C 付近の重量減少は PC 由来の炭素と Ga₂O₃ の間で(1)式の還元反応が起こったためと考えられた。ZnO - PC 試料 (図 11(d)) でも同様に二段階で重量が減少し、二段階目の還元による重量減少は約 900 °C から起こった。これは PC 由来の炭素と ZnO の間で(3)式の反応が起こったためと考えられた。Ga₂O₃ と ZnO 両試料とも還元される温度は、PC を用いると、C と反応した場合より約 100 °C 低くなることが分かった。

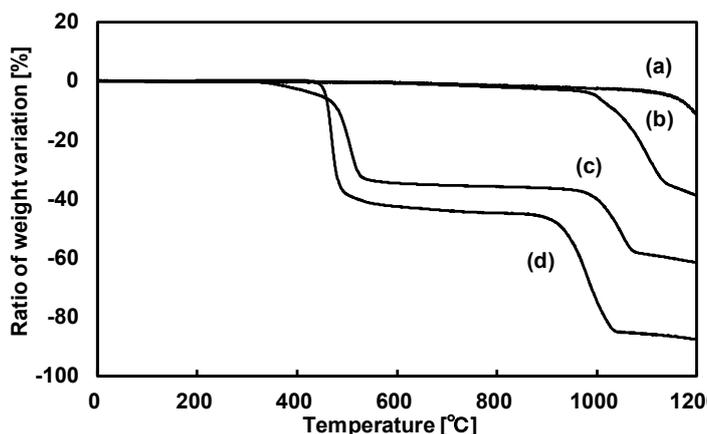


図 11 混合試料の TG 測定結果。試料は(a) Ga₂O₃ + C, (b) ZnO + C, (c) Ga₂O₃ + PC, (d) ZnO + PC.

表 8 に回収実験の実験条件と結果を示した。PC を還元剤に用いた場合、950 °C (実験 1) ではふた付近に析出物が認められず、るつぼ内の残渣は ZnGa₂O₄ となり、1000 ~ 1050 °C (実験 2, 3) ではふた下面に β-Ga₂O₃ と ZnO と ZnGa₂O₄ が析出した。PET を還元剤に用いた場合、1000 °C 以下 (実験 4, 5) ではふた付近に析出物が認められず、るつぼ内の残渣は ZnGa₂O₄ であった。1050 °C

表 8 Ga₂O₃ - ZnO 混合試料における析出量と結晶相

実験番号	温度 [°C]	還元剤	析出量と結晶相				
			ふた上面		ふた下面		残渣
1	950	PC	×	-	×	-	ZnGa ₂ O ₄
2	1000	PC	○	ZnO Zn ₂ SiO ₄	△	Ga ₂ O ₃ ZnO ZnGa ₂ O	Ga ₂ O ₃
3	1050	PC	○	ZnO Zn ₂ SiO ₄	△	⁴ Ga ₂ O ₃ ZnO ZnGa ₂ O	Ga ₂ O ₃
4	950	PET	×	-	×	-	ZnGa ₂ O ₄
5	1000	PET	×	-	×	-	ZnGa ₂ O ₄
6	1050	PET	○	ZnO	○ 1%	Ga ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃
7	1100	PET	○	ZnO	×	-	Ga ₂ O ₃
8	1200	C	○	Ga ₂ O ₃ ZnO	○ 1%	Ga ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃

60 min 保持, 樹脂量 : 混合粉末と等量。×は結晶なし、△<○の順に析出量を示す。

以上 (実験 6, 7) にするとふた付近に析出物が生じ、るつぼ内の残渣は Ga₂O₃ となっていた。PC を用いた場合、グラファイトを用いた場合よりふた下面結晶の析出した量が減少した。PET を用いた場合、PC を用いた場合よりも、ふた付近における結晶の析出量は多かった。

表 8 の実験 6 と同じ条件で、PET と混合粉末の重量比を変化させた回収実験を行った。すべての条件でふた下面に Ga₂O₃ のみが析出した。PET の量を増加させると (酸化物粉末 : PET 重量比 1:1 → 1:2 と変化させた) と回収量が 1 % から 6 % へと増えた。PET を多くした場合、反応が起きやすくなったと考えられた。

まとめ: 以上の結果から、Ga と Zn はグラファイトもしくは樹脂を還元剤に用いて 1050 °C ~ 1200 °C 付近で保持することで分離・回収できることがわかった。C を用いた場合と比較すると樹脂を還元剤に用いた場合約 100 °C 低い温度で回収が行なえることがわかった。実験を行なった範囲で最も Ga の回収率が高くなったのは、還元剤に PET を用い、1050 °C で 90 min 保持した場合で、収率は 14 % であった。

(4) 噴流床による廃 LED 素子からのガリウム化合物の回収率向上に向けた検討

(3) - 1 のるつぼを用いた方法にて、回収基板としてアルミナ焼結体を用いた場合に高い Ga 収率が得られることが確認されたことから、噴流床を用いた装置においても、回収部材にアルミナを用いることで Ga 収率向上に向けた検討を行った。

実験条件: 噴噴流を用いた装置にてガリウム化合物の回収部に白金線ではなく、図 12 のようにアルミナ焼結体を用いた実験を行った。それぞれ、A2 としてタングステン線により固定したアルミナ板、A3 としておよび管内中心部に Pt 線を通した単管、A4、A5 として管内中心部に Pt 線を通した束管を用いて、検討した。Pt の場合と同様、還元層内に投入する廃 LED 素子は約 1540 mg (200 個) とし、粉碎等の前処理はせずそのまま準備した。いずれも予備加熱炉を 600 °C、ガス化炉を 700 °C に設定し、還元炉中心部温度は 1180 °C とした場合について検討した。



図 12 アルミナ焼結体を用いた回収部構造.

結果および考察: 回収部構造 A2 の WDX 分析結果(表 9)から、アルミナ板上の Ga は局所的ではなく全体に広く低濃度で分布する傾向が見られた。回収部構造 A3~A5 について ICP により Ga の収量の測定を行い、

回収構造 A3 での収率が 7%、回収部構造 A4 および A5 では 3%であることを確認した。ICP 分析の試料調整段階において、アルミナを回収部として用いた場合は、Pt 線と Pt 網を回収部として用いた場合と異なり、

場合とは異なり、回収部全体を溶解することが出来なかった。そこで、アルミナ上に析出した Ga をすべて溶出できていない可能性を検証した。回収部構造 A5 の溶出残渣について WDX 測定を行ったところ、84 ppm の Ga が検出されたことから、ICP による収率の測定を定量的に正しく行えていないことが分かった。Pt 線や Pt 網を回収部として用いた場合との Ga 収率の比較は難しいことが分かった。

表 9 アルミナ板の WDX 分析結果

上端(下流)10 mm φ		中心10 mm φ		上端(上流)10 mm φ	
成分名	分析値/wt%	成分名	分析値/wt%	成分名	分析値/wt%
Na	0.378	Na	0.0336	Na	0.0378
Mg	0.158	Mg	0.170	Mg	0.161
Al	90.1	Al	86.5	Al	90.6
Si	8.88	Si	12.2	Si	8.18
P	0.0142	P	0.0269	P	0.0183
S	0.0385	S	0.0418	S	0.0435
Cl	0.0496	Cl	0.0773	Cl	0.0776
K	0.0459	K	0.0418	K	0.0346
Ca	0.129	Ca	0.125	Ca	0.138
Cr	0.0378	Cr	0.184	Cr	0.141
Fe	0.132	Fe	0.465	Fe	0.454
Ni	0.0094	Ni	0.0391	Ni	0.0494
Ga	0.0257	Ga	0.0295	Ga	0.0282
Zr	0.0042	W	0.0633	Zr	0.0040
W	0.0435				

まとめ: 回収基板としてアルミナ焼結体を用いた場合に高い Ga 収率が得られることが予想されたが、アルミナ焼結体に付着したガリウムの分析は ICP 分析では困難であった。アルミナ焼結体を用いた場合に高い Ga 収率が高くなるであろうという見解は変わらないが、本研究では Pt 線と Pt 網を回収部として用いた場合の 52~92 %を本研究課題における Ga 収率とする。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

本技術の独創性は、熱還元を行うことによって、ガリウム含有物からガリウム成分を気相へと分離し、気相へと分離されたガリウム成分を酸化することによってガリウム含有固体として回収するところにある。一般的に、酸化物よりも金属の方が高い蒸気圧を有することが多い。しかし、ガリウムの場合には、Ga(g)単原子の蒸気圧よりも Ga₂O(g)の方が高い蒸気圧を有するため、Ga₂O(g)の蒸気圧が最も高くなるような条件を用いている。この基本的な考えに基づいて PCT 外国出願がなされ、その際に行われた国際調査機関（本件に関しては日本特許庁）による調査で、「新規性、進歩性を有する」という結論がなされている。

本研究課題によって新規開発した噴流床式の装置が、上述の「Ga₂O(g)の蒸気圧が最も高くなるような条件」を作り出すのに有効であることを着想し、卓上型の実験装置の作製と GaN 含有混合物を用いた試運転によってそれを実証したことは科学的観点から大きな意義がある

特に、平成 28 年度の研究においては、原料として GaN 含有混合物ではなく、実際の廃 LED 素子を用いてガリウム化合物の分離・回収を行うことにも成功しており、本技術が極めて多くの成分を含む多成分系にも適用可能であることを実証したことは実用面においても大きな意義がある。

なお、本研究の実用に向けた問題点は、廃 LED 素子に金資源としての価値が見い出されたために、市場に対してガリウムリサイクルへのインセンティブを与えられなかったことである。しかし、本研究課題で新規開発した噴流床式装置では、1150 °C の熱処理によって、廃 LED 素子からガリウムのみでなく金の分離・回収も行えることも明らかにした。金の融点(1064 °C)よりも約 90 °C 高い程度の温度で、金が分離されるという現象は、Au-O 系での熱力学計算では予測できなかった現象である。この現象に関しては、再現性を確認中であるが、金の分離が不十分である場合には、金を残渣として回収することも可能である。廃 LED 素子からの金とガリウムの同時回収への道も見え始めている。

(2) 環境政策への貢献

平成 27 年秋にアイリスオーヤマ(株)から使用済み直管型 LED 照明が大量に廃棄されること予定されていた、しかし、本研究課題の取り組みによって、廃棄予定の使用済み直管型 LED 照明のリサイクルに関する実証試験をハリタ金属(株)と共同で行い、このリサイクルスキームをビジネス展開させるまでに発展させた。アイリスオーヤマ(株)によると、平成 28 年度は 20 万台の LED 照明の回収を見込んでいる。このように、20 万台/年という極めて大量の使用済み LED 照明を廃棄からリサイクルへと方向転換させたことことから、本課題の取り組みの環境への貢献は極めて大きいと言える。

また、同社は、回収による買い替え需要をとらえることで、2016 年 12 月期の LED 売上高を、2015 年 12 月期 (240 億円) に比べて約 5 割増の 360 億円を目指すとしている。本研究課題での取り組みを一つのきっかけとして、環境への貢献をしたのみでなく、120 億円の経済効果も見込んでいた。

さらに、平成 27 年秋当時は、未使用の旧式 LED 素子を多量に在庫として抱えており、処分方法も確定されていなかった。しかし、平成 28 年度になると、未使用の旧式 LED 素子の在庫が一掃された。本研究課題の取り組みを契機に、産業界において未使用の旧式 LED 素子に対する貴金属資源としての価値が見出され、廃 LED 素子のリサイクルへの道が開かれたことが容易に推定できる。本研究課題を遂行したことによる環境への貢献は大きい。

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究課題にて構築した直管型LED照明のリサイクルスキームは、行政の取り組みによっては、全てのLED照明（シーリングライトとLED電球）のリサイクル促進へと展開させることが可能である。また、LED照明からLED素子部分のみを回収する技術開発がなされれば、本研究成果を活用してガリウムを含む有価資源のリサイクルへの道が開ける。なお、前述のように廃LED素子からの金とガリウムの同時回収への道も見え始めている。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付論文>

- 1) Hajime KIYONO, Masatoshi CHINDO, Daisuke MARUOKA, Makoto NANKO, 「Synthesis of gallium nitride nano-wires on nickel–alumina composites from gallium oxide powder under a low partial pressure of ammonia」, Journal of the Ceramic Society of Japan, 125 [1], 50-54, (2017).
- 2) 久保木 友香, 櫻木香里, 松原沙衣, 石鍋 翼, 清野 肇, 明石孝也, “気体透過板を備えた容器による炭素熱還元気化 - 酸化析出反応によるガリウム回収法”, 耐火物, 69, , 485-490 (2017).

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

(2) 主な口頭発表（学会等）

- 1) 明石 孝也, 中根 貴行, 安藤 祐人, 佐々木 健太, 川島 健 : 資源・素材2015（松山）平成27年度資源・素材学会関係学協会合同秋季大会 (2015)
「炭素熱還元－酸化法による国内産鉱石および都市鉱山からの酸化ガリウムの分離・回収」
- 2) 清野 肇, 兼澤 大樹, 飛岡 夏果, 石鍋 翼, 松原 沙衣, 小林 奈都紀, 櫻木 香里 : 資源・素材2015（松山）平成27年度資源・素材関係学協会合同秋季大会 (2015)
「炭素熱還元による供給されたガリウム気相種の気体透過板上への析出」
- 3) 鈴木 翔太, 明石 孝也, 酒井 裕香 : 第54回セラミックス基礎科学討論会 (2016)
「窒素気流中での炭素熱還元－酸化法による窒化ガリウムからの酸化ガリウムの分離・回収」
- 4) 明石 孝也, 石田 敬, 張田 真, 中江 博之 : 日本セラミックス協会2016年年会 (2016)
「使用済み直管型LED照明からのアルミニウム等の有用資源の有効利用と廃LED素子からの酸化ガリウムの分離・回収装置の開発」
- 5) 清野 肇・飛岡 夏果, 櫻木 香里, 久保木 友香, 明石 孝也: 日本セラミックス協会2016年年会 (2016)
「気体透過版を利用した熱炭素還元気化-酸化法による Ga 回収のための反応条件の検討」
- 6) 栗山 真帆, 酒井 裕香, 明石 孝也: 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム, 広島大学東広島キャンパス（広島県）, 2016-9
「炭素熱還元－酸化法を用いた窒化ガリウム含有混合物からの酸化ガリウムの分離・回収に及ぼす水蒸気の影響」
- 7) 兼澤大樹, 小林奈都紀, 久保木友香, 清野 肇, 明石孝也: 資源・素材学会 資源・素材2016（盛岡）, 岩手大学（岩手県）, 2016-9
「気体透過板を用いた還元気化-酸化法によるGa-Sn混合物からの選択回収」

- 8) 久保木 友香, 石鍋 翼, 松原 沙衣, 清野 肇, 明石 孝也: 資源・素材学会 資源・素材2016 (盛岡), 岩手大学 (岩手県), 2016-9
「セラミック製フィルターを利用した還元気化-酸化によるGa回収における還元剤の検討」
- 9) 明石 孝也, 酒井 裕香, 久保木 友香, 清野 肇:, 第55回セラミックス基礎科学討論会, 岡山コンベンションセンター (岡山県), 2017-1
「熱還元-酸化法による窒化ガリウム含有混合物からの酸化ガリウムの分離・回収」
- 10) 清野 肇, 飛岡 夏果, 兼澤 大樹, 久保木 友香, 明石 孝也:日本セラミックス協会2017年年会, 日本大学駿河台キャンパス (東京都), 2016-3
「気体透過板を利用した炭素熱還元気化-酸化によるGa回収とSn混入物からの選択性」,
- 11) Yuka. Kuboki, Hajime. Kiyono, Takaya. Akashi, "Growth of GaN Crystals by Ammonia Nitridation of Ga₂O₃ Powder using a Vessel with Gas Permeable Plate", 9th International Symposium on Nitrides and Related Materials (ISNT2017) & 5th International Symposium on SiAlONs and Non-oxides (ISSNOX5), 北海道大学工学部, 2017,08,29.
- 12) 清野 肇, 久保木 友香, 小沼 憲, 川口智也, 石鍋 翼, 松原沙衣, 明石孝也, “樹脂材料を利用した酸化ガリウムの炭素熱還元の低温度化”, (2017年9月19-21日, 神戸大学, 神戸市).
- 13) 栗山真帆, 明石孝也, “湿潤窒素雰囲気における窒化ガリウムの高温酸化挙動の熱重量分析”, 資源・素材 & EARTH2017 (札幌), (2017年9月26-28日, 北海道大学, 札幌市).
- 14) 酒井裕香, 清野 肇, 明石孝也, “乾式法を用いた廃LED素子からのガリウム化合物の分離回収技術の開発”, 資源・素材 & EARTH2017 (札幌), (2017年9月26-28日, 北海道大学, 札幌市).
- 15) 小林浩平, 飛岡夏果, 久保木友香, 清野 肇, 明石孝也, “気体透過板を用いた容器における還元気化-酸化法による Ga-Zn 混合物からの選択回収”, 資源・素材 & EARTH2017 (札幌), (2017年9月26-28日, 北海道大学, 札幌市).
- 16) 兼澤大樹, 久保木 友香, 清野 肇, 明石孝也: 還元気化-酸化法による Ga-Sn 混合物からの Ga 回収における酸化物の析出過程, 資源・素材学会平成 30(2018)年度春季大会, (2018年3月27~29日, 東京大学本郷キャンパス, 東京都).

7. 研究者略歴

研究代表者：明石 孝也

東京工業大学工学部卒業、東京工業大学大学院理工学研究科修士課程修了、日本鋼管株式会社(現：JFEスチール株式会社)、東京工業大学理工学研究科博士後期課程修了、博士（工学）、東北大学金属材料研究所助手、北海道大学助教授・准教授、現在、法政大学生命科学部教授

研究分担者：

1) 清野 肇

北海道大学理学部卒業、北海道大学院理学研究科修士課程修了、北海道大学院理学研究科博士後期課程単位取得退学、博士（理学）、北海道大学大学院工学研究科助教、芝浦工業大学工学部准教授、現在、芝浦工業大学工学部教授

II. 成果の詳細

II-1 廃 LED 素子からのガリウム化合物の乾式リサイクル技術の開発

[要旨]

噴流床を用いた廃 LED 素子からのガリウムの分離・回収の乾式プロセスを考案した。このプロセスでは、廃 LED 素子中のガリウム化合物は、噴流床中での熱還元によって、 $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ として気相に分離され、噴流床の上方の部分にて $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ の酸化によって $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ として回収される。このプロセスに基づいた卓上型装置を作製した。この卓上型装置は予備加熱炉、ガス化炉、噴流床、回収のための金属線と金属網、集塵器、熱交換器からなっている。この卓上型装置によって、廃 LED 素子から 52%~92%のガリウム収率で酸化ガリウムを回収することができた。この収率の変動は、噴流床上方に設置した金属線と金属網からなる回収部のわずかな構成の違いによるものであると考えられる。

気化分離した $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ から $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ を回収する部分の構成を改良するために、気体透過板を用いた容器中での炭素熱還元によって生成した $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ から、 $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ を回収するための最適な基板を調査した。その結果、回収基板にアルミナ焼結体やジルコニア焼結体を用いた場合に、相対的に多量の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が回収できることを明らかにした。

さらに、酸化ガリウムの還元気化に及ぼす樹脂の影響を調査した。その結果、ポリエチレンテレフタレート (PET) やポリカーボネート (PC) が有効な還元剤であり、還元気化の温度を低下させることができることを明らかにした。また、廃 LED 素子からのガリウム化合物の分離・回収に及ぼす鉛フリーはんだの影響を理解するために、気体透過板を用いた容器中の $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 混合物および $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 混合物からの炭素熱還元による酸化ガリウムの選択的回収を調査した。実験結果と熱力学的計算により、鉛フリーはんだに含まれる Sn や Zn が付着した廃 LED 素子からも酸化ガリウムを選択的に回収できることを示した。

なお、上述のようにガリウム化合物のリサイクルは基礎研究の段階ではあるが、本研究課題による大きな副次的成果は使用済み直管型 LED 照明からの有価資源のリサイクルスキームを構築し、このリサイクルスキームが 2016 年から本格的に事業化されたことである。

1. はじめに

LEDは、「21世紀を照らす光」として、今や世界中の注目を集めている。しかし、その主原料となるガリウムがレアメタルであるため、近い将来に原料が枯渇するという資源リスクを抱えていることを忘れてはならない。日本国内では、2011年3月以降の節電意識が高まりによってLED照明が普及したものの、長寿命をうたったLED照明も24時間営業の店舗などで寿命を迎えつつある。そのため、LED照明の多量の更新が近々に必要となり、廃LED照明のリサイクルなしでは、レアメタルのガリウム枯渇の問題は更に深刻になる。

ガリウムのリサイクルに関しては、製造工程で発生するガリウムスクラップからの湿式法による技術が開発されている。しかし、この技術によってもLED照明のリサイクルは行われていないのが現状である。LED照明のリサイクルをターゲットに置いた場合に湿式法を用いると、廃LED素子の大部分を占める樹脂がリサイクルの妨げとなるためであると推定できる。一方、当研究グループでは、乾式法によるガリウム微量含有鉱石からのガリウム化合物の分離・回収技術を開発し、PCT外国出願を行った。国際調査機関（本件に関しては日本特許庁）によって行われた先行技術調査で、「新規性、進歩性を有する」という結論がなされた特許技術である。乾式法によるガリウムのリサイクルに関する世界で初めての技術であり、特許戦略における基本特許となる極めて先導的な技術である。

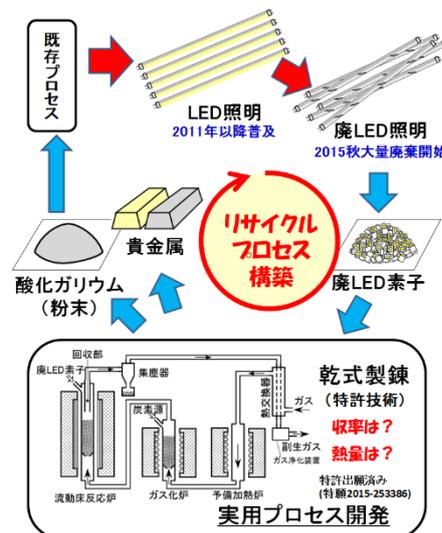


図 II-1 研究課題イメージ。

本研究では、本特許技術を用いて廃LED素子からのガリウム化合物の乾式分離・回収法を開発することを目的とする（図 II-1 参照）。廃LED素子をターゲットに置いた場合、本特許技術では湿式法では障害となった樹脂成分を熱源及び還元剤として有効活用できる。

2. 研究開発目的

廃LED素子からガリウム化合物を乾式でリサイクルするための技術の開発するために、本申請課題は以下の2つに分けて研究を進める。(1)にてプロセス全体を検討し、(2)にて特に問題となる項目のうち、ガリウム含有気相種を酸化ガリウムとして回収する手法の最適化および不純物を含む原料からの酸化ガリウムの選択的回収方法について詳細に検討する。

(1) 廃LED素子からのガリウム化合物の乾式分離・回収法の開発

炭素熱還元-酸化法を用いたガリウム化合物の分離・回収技術（PCT外国出願技術）を、廃LED素子からのガリウム化合物の分離・回収に適用する。まずは、廃LED素子と同じ成分からなる混合物を原料に用いて最適な装置設計と運転条件を見出した後に、実際の廃LED素子からのガリウム化合物の分離・回収を行い、実用化検討のために必要となる収率や投入熱量などのデータを蓄積する。

(2) ガリウム含有気相種からの酸化ガリウム選択的回収方法の検討

上記(1)では、分離されたガリウム含有気相種を酸化することによって、ガリウム化合物を酸化ガリウムとして回収した。(2)では、この回収方法（回収部の構造、雰囲気や温度等条件）について、高収率で選択的に回収するための詳細な検討を行う。具体的には、予想される不純物（樹脂や金属など）を混合させた原料を用い、新たな手法を取り入れた炭素熱還元-酸化法により、回収部の構造や雰囲気、温度など条件が酸化ガリウムの収率および選択的回収に及ぼす影響を評価する。これらの研究成果を上記(1)にて設計した新装置に反映させ、ガリウム化合物の収率向上を可能とさせる。

3. 研究開発方法

研究開発目的を達成するため、以下の取り組みと研究開発を行った。

- (1) 廃 LED 素子収集のためのリサイクルスキーム構築
 1. 直管型 LED 照明のリサイクルスキームの構築
 2. ガリウム化合物の分離回収のための装置設計
- (2) 噴流床による廃 LED 素子からのガリウム化合物の乾式分離・回収法の開発
 1. 未使用廃 LED 素子を用いた Ga 成分分離回収条件の検討
 2. 熱流体解析法による還元層内のシミュレーション
- (3) ガリウム含有気相種からの酸化ガリウムの選択的回収方法の検討
 1. 酸化ガリウム回収における基板の影響の調査
 2. 酸化ガリウムの還元気化における樹脂を還元材とした場合の影響の調査
 3. 酸化ガリウム還元気化における、スズ、ビスマス、亜鉛が混入した試料におけるこれら元素が回収プロセスに与える影響
- (4) 噴流床による廃 LED 素子からのガリウム化合物の回収率向上に向けた検討
 1. 回収位置を Al_2O_3 とした場合の Ga 回収状態および収率の検討

なお、個々の実験条件については「結果および考察」内に記載した。

4. 結果及び考察

(1) 廃 LED 素子収集のためのリサイクルスキーム構築

1. 直管型 LED 照明のリサイクルスキームの構築

廃棄物流の上流の分別・解体のコストについての情報入手と廃 LED 素子の調達のため、LED 照明に関する廃棄物流に関する調査を行った。調査の結果、アイリスオーヤマ（株）が、使用済みの直管型 LED 照明を多量に備蓄しているという情報を入手した。そこで、本研究課題で開発する乾式リサイクル技術に対して安定的に廃 LED 素子が供給できるよう、廃 LED 素子収集のためのリサイクルスキーム構築を構築し、使用済み LED 照明の含まれる有価資源を選別して、有価資源を活用することをハリタ金属（株）に提言した。



図 II-2 直管型 LED 照明のリサイクルスキーム。

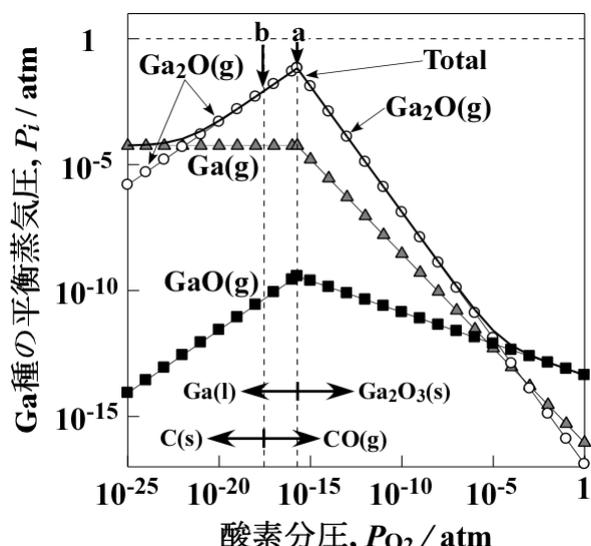
これにより、図 II-2 に示すように、アイリスオーヤマ（株）によって各店舗から回収された使用済み LED 照明の一部 2354 kg（梱包材を含む）を、ハリタ金属（株）のシュレッダー・分別ラインを用いて資源の自動選別を行うこととなった。その結果、再生アルミニウムとして利用可能なレベルにまでアルミニウムを選別した。また、選別によって得られた廃 LED 素子と廃プラ（ポリカーボネート等）と基板を多く含む混合物に関しても、自動選別ラインによる再資源化を検討した。この結果、アルミニウム、銅、貴金属、廃プラスチックのリサイクルに関しては既存の設備で事業化されることとなった。しかし、既存の設備では、廃 LED 素子に金資源としての価値が見出されたが、ガリウム成分は回収されずにスラグに移行している。新たな自動選別技術の開発が急務であることが明らかとなった。

2. ガリウム化合物の分離回収のための装置設計

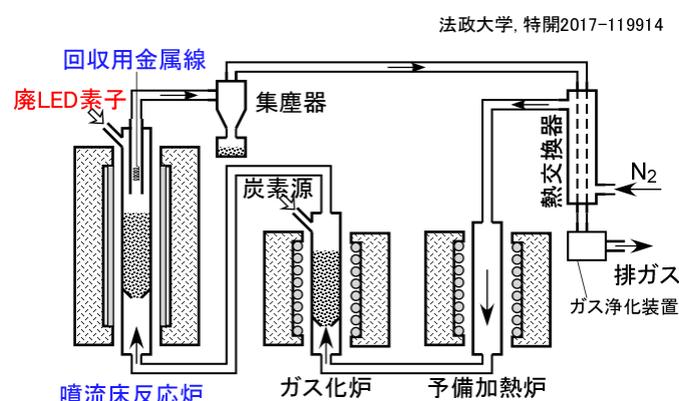
図Ⅱ-3に、熱力学計算によって求めた、Ga-O二元系におけるGa種の蒸気圧の酸素分圧依存性を示す。図中のa点に示す酸素分圧においてGa種の蒸気圧が最も高くなり、その主成分はGa₂O(g)であることがわかる。1400 Kにおいて、a点の酸素分圧は10⁻¹¹ atmであり、極めて低い酸素分圧であることが分かる。

すなわち、ガリウムを含有する廃LED素子からガリウム化合物を気相に分離するためには、10⁻¹¹ atmという極めて低い酸素分圧のガスを多量に供給する必要がある。

そのために、本研究期間で発案した装置設計は図Ⅱ-4に示す噴流床を用いた方法である。噴流床を用いれば、極めて低い酸素分圧のガスを多量に供給し、気固反応を効率的に進行させることが可能となる。本装置設計では、ガスを加熱するための予備加熱炉、低酸素分圧ガスを生成するガス化炉、廃LED素子にガスを供給するための噴流床反応炉、ガリウム化合物を回収するための金属線、下流側流れた粉体を捕集するための集塵機、排ガスの熱を利用するための熱交換機から構成した。この装置設計は特許出願済みである。



図Ⅱ-3 1400 KのGa-O二元系におけるGa種の蒸気圧の酸素分圧依存性。¹⁾



図Ⅱ-4 金属化合物濃縮装置。

表Ⅱ-1 未使用廃LED素子非金属部のWDX分析結果

(2) 噴流床による廃LED素子からのガリウム化合物の乾式分離・回収法の開発

1. 未使用廃LED素子を用いたGa成分分離回収条件の検討

実験条件

図Ⅱ-5に使用した装置を示す。本装置は窒素ガス(O₂ 50 ppm以下)を熱交換器部から予備加熱炉、ガス化炉、還元炉の順に流し、集塵機を通過後に再度熱交換器を通過するよう設計しており、副生したガスはドラフトへ排気している。リサイクル原料として用いる廃LED素子は還元炉内の噴流床内(図Ⅱ-6参照)に投入した。廃LED素子内のGa₂N(s)は還元反応によりGa₂O(g)に気化させ、再度Ga₂O₃(s)にまで酸化することで回収する。還元反応に用いる一酸化炭素の生成にはガス化炉内の窒素ガス(O₂ 50 ppm以下)の温度を高くする必要がある。そこで本研究では、600℃に設定した予備加熱炉にて窒素ガスを加熱し、一酸化炭素の生成用のガス化炉は700℃、還元炉中心部温度は1150℃または1250℃とし検討した。

成分名	分析値 wt%
Na	0.343
Mg	0.0704
Al	7.98
Si	53.9
P	0.0461
S	0.0375
K	0.0262
Ca	0.208
Ti	7.04
Fe	0.275
Ni	0.0202
Cu	12.7
Ga	0.249
Sr	0.307
Sn	4.29

実験に使用した LED 素子のうち Ga が含まれている非金属部分について WDX 測定(ガラスビード法)を行った結果を表 1 に示す。非金属部は全体の 65 %程度で、Ga 濃度は 2490 ppm であることから LED 素子全体に換算し 1600 ppm であることを確認した。還元層内に投入する廃 LED 素子は約 1540 mg(200 個)とし、粉碎等の前処理はせずそのまま準備した。

Ga 濃度を 1600 ppm とした場合、廃 LED 素子は約 1540 mg 中に 2.5 mg 程度の Ga を含有している。GaN(s)の還元反応を十分にすすめるためガス化層には活性炭(25 mg)を準備した。その他の条件は Al_2O_3 -GaN 系での検討結果に従い、還元層を 1150 °C、予備加熱炉 600 °C、ガス化炉 700 °C とし窒素流量 230 mL/min にて保持時間を 5 時間とし実験した。採集位置にはコイル状の Pt 線(0.3 mm ϕ)を配置し、Ga 成分の上方への流出防止のため採集位置上方は Pt 網(55 mesh)で被覆した。(図 II-6 参照)還元層内の温度および Pt 網の形状を変化させた実験を行い、これらの条件と Ga 収率との関係について評価した。なお、形状の調整は Pt 網中央に円形の穴を作製することで行った。各実験で得られた回収物は試料 M1~M10 とし、それぞれの条件を表 II-2 に示した。

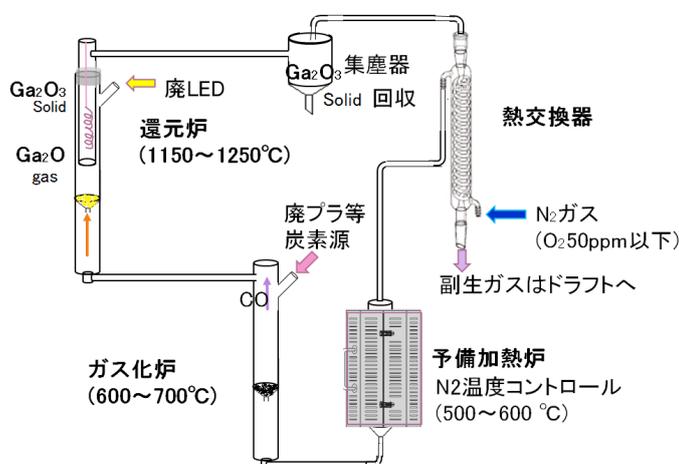


図 II-5 廃 LED 素子からの Ga 成分回収装置。

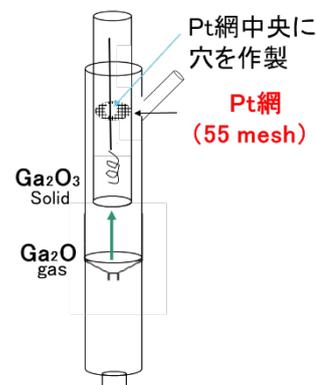


図 II-6 還元層内に設置した白金網。

表 II-2 各試料名と、回収部の Pt 網にあけた穴の径と還元温度

試料名	Pt網穴(mm ϕ)	還元温度(°C)
M1~M4	0	1250
M5	1	1250
M6	5	1250
M7	網無し	1250
M8~M10	1	1150

結果と考察

1-1. 回収部(白金線上)における生成物の分布

図 II-7 に試料 M1 の回収部のマクロ写真を、図 II-8 および図 II-9 に回収部 (コイル状部分) およびその上方の SEM-EDX 像を示す。Pt 線下端からのコイル状部分には白色物質が析出し、Pt 網付近からその上方には黒色物質の析出が見られた。なお、白色物質の一部は針状に析出している様子が見られた。Pt 網での被覆により、還元層上方へのガス成分の流出は減少する傾向が見られ、Pt 網を用いない場合と比較し Pt 線上への析出量は 2 倍程度に増加した。また、Pt 網への析出も確認された。Pt 線上の析出物について SEM-EDX の結果から、Pt 線下端付近の白色物質は Ga 含有率が高く、Ga 回収の最適位置では金属換算で 90 %程度の Ga が検出された。また、同じ Pt 線上で Ga 回収位置の上方に析出した黒色がかった物質の SEM-EDX の結果から、Zn、Ag 等が多く検出され、Ga の含有率は 5%程度に止まった。Pt 線上への析出物は析出位置により Ga の含有率に大きな差がみられたことから、本装置の使用により Ga の選択性が高まる可能性を示唆した。



図 II-7 白金上へのガリウム化合物の回収状態.

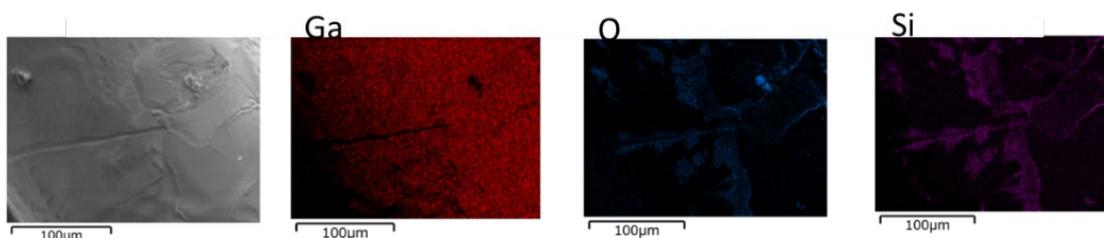


図 II-8 試料 M1 の Pt 線 Ga 回収最適位置 (コイル状部分) に回収された物質の SEM-EDX 像.

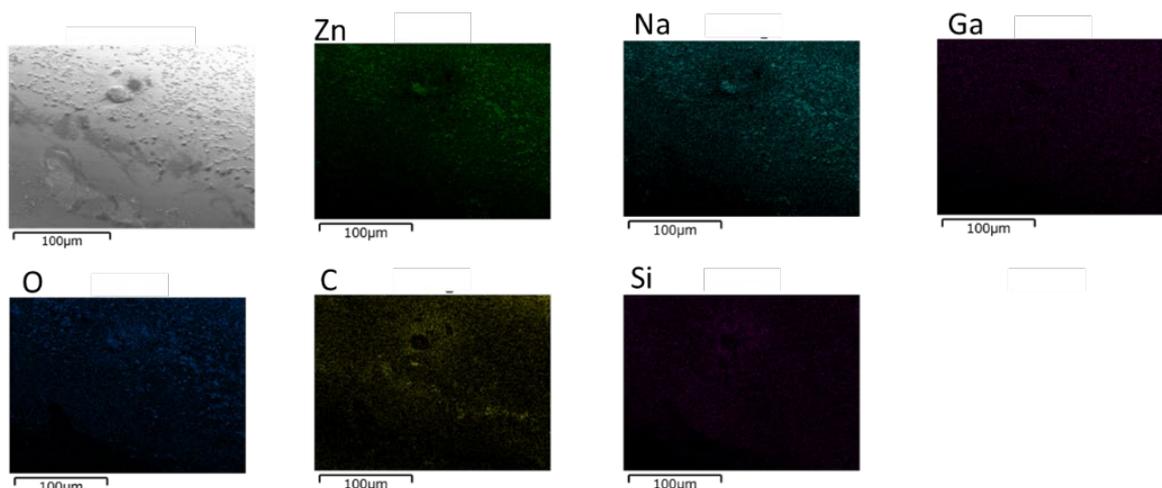


図 II-9 試料 M1 の Pt 網上方に回収された物質の SEM-EDX 像.

1-2. 反応温度および回収部の Pt 網被覆率と Ga 収率の関係

Ga の収率について確認するため、析出物に覆われた実験後の Pt 線および Pt 網全体を細断し、ガラスビード化したものを用いて WDX 分析を行った。ここで生成物のみの結果にするため、含有率の非常に高い Pt は差し引いた。WDX 分析結果 (表 II-3) から、原料である廃 LED 素子中の Ga 量を 2.5 mg とした場合、試料 M1 および M2 の Ga 収率は 6~7 % 程度であることを確認した。Pt 線上には Ga の他に Cu, Zn, Al, Si, Ca, Fe, Ni が多く析出したことを確認した。また、流入孔付近の残渣には Ga の残存みられなかったことから、反応時間の短縮が可能と考えられる。

ICP 分析結果 (表 II-4) から、M3 および M4 は Ga 収率 6.5 %~7 % 程度で WDX の場合と同程度であった。M1、M2 同条件で実験を行ったため同様の傾向が見られたと考えられる。M5 は Pt 網付近に白色の析出物が多く析出しており Ga 収率は 16 % であった。Pt 網中心部の Pt 線近辺の Pt 網を広げ作製した径 1 mm φ 程度の穴により上方へ抜ける流れが出来たためと考えられる。

さらに上方へ抜ける流れを増やすため、Pt 網中心部の穴径を 5 mmφとした **M6 の Ga 収率は 52 %**であった。

Ga の収率については、Pt 網のにあけた穴の径が大きいほど向上する傾向が見られたため、M7 では Pt 網を設置せず、Pt 線のみを回収部にした場合について検討したところ、**M7 の Ga 収率は 64 %**であることを確認した。

Pt 網にあける穴の径が小さい場合、還元層中心部の温度は設定温度より高くなると考えられ、Pt 網を設置しなかったことで、温度分布が変わり、収率が向上したものと考えられる。

M8～M10 では下流側への Ga の流出を防ぎつつ、Pt 線上での回収に適した条件を得るため、回収部は穴径 1 mmφの Pt 網にて被覆し、還元層中心部の設定温度を 1150 °C に下げた場合について検討した。M8～M10 は同条件で実験し、生成物は Pt 網部から Pt 線回収部の全領域において Ga の割合が高くなる傾向を確認した(図 II-10、図 II-11)。また ICP 分析結果から、**M8 の収率は 92 %**であることを確認した。

なお、本実験では 35 kWh の電力と 69 L の窒素ガスを使用した。
表 II-4 未使用 LED 素子全体を投入した形での生成物の ICP 分析結果

表 II-3 未使用 LED 素子非金属部の WDX 分析結果

試料名 メッシュ穴	M1 無し	M2 無し	残渣
収量 / mg	2.745	2.464	
	各成分 wt%	各成分 wt%	
Mg	0	0	0
Al	4.5	2.69	1.56
Si	12	13.4	38.2
P	0.742	1.25	0.0908
S	2.07	2.42	0.0261
Ca	2.82	3.65	0.0824
Ti	0	0	14.8
Fe	4.31	4.46	1.55
Ni	3.16	2.83	0
Cu	6.52	4.29	20.2
Zn	24.9	26.8	0
Sr	0	0	1.25
Ag	0	0	1.46
Ga	5.85	7.28	0
(Lu)			20.2
—	33.1	30.9	0.614
	99.972	99.97	100.0333

試料名	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Pt網穴径	穴無し	穴無し	1 mm φ	5 mm φ	網無し	1 mm φ
還元層中心部温度 / °C	1250	1250	1250	1250	1250	1150
Ga収量 / mg	0.19	0.18	0.4	1.3	1.6	2.3

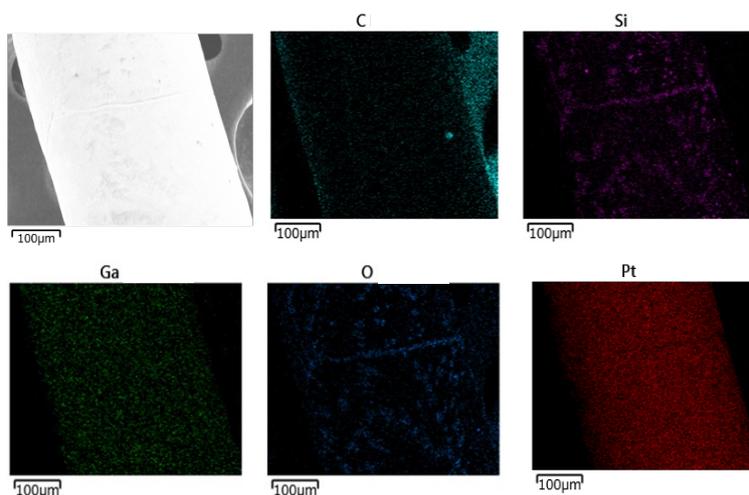


図 II-10 試料 M8 の Pt 線上方の SEM-EDX 像。

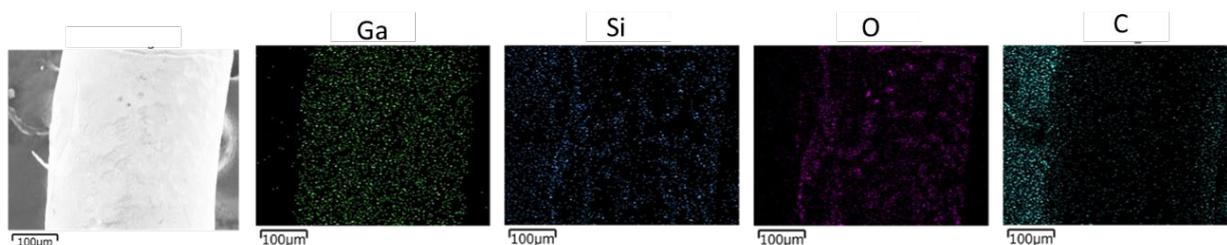


図 II -11 試料 M8 の Pt 線下方の SEM-EDX 像.

まとめ

未使用廃 LED 素子を原料とした検討により、Pt 線上への析出物は広範囲に生成し、Au, Cu 他多成分が混在するものの、析出位置により Ga_2O_3 の比率が高くなることを確認した。白金線上方に配置した Pt 網(55 mesh)の被覆率により層内の流れおよび温度分布が大きく変わり、析出物の種類および量に影響を与え、Ga 収率が大幅に変化することを確認した。Pt 網の形状率および反応部温度の調整により収率は 92 %にまで向上した。

2. 熱流体解析法による還元層内のシミュレーション

計算条件

還元層は実際の装置と同じ石英を用い同じ形状で準備した。回収部も実験同様に Pt 線と Pt 網(55 mesh)を用い、原料部は空隙率 30 %、層内の温度分布および還元ガスの流入温度(40 °C)については実測値を、流入量(230 mL/min)については実験と同様の条件にて、熱流体解析法(CFD: computational fluid dynamics)によるシミュレーションを行った。

結果

熱流体シミュレーションのによる噴流床およびその上方における温度分布を図 II-12 に、流速分布を 図 II-13 に示す。回収部の温度は設定温度の違いによる差はみられたものの、網 (55 mesh) の中央にあけた穴の大きさによる差は小さかった。しかし、実際には、実験開始直後より有機物等が網目に詰まり、抵抗係数が上がると考えられるため、実験では Pt 網により温度や流速 (流れ) についてもより大きな違いが生じたと推定される。

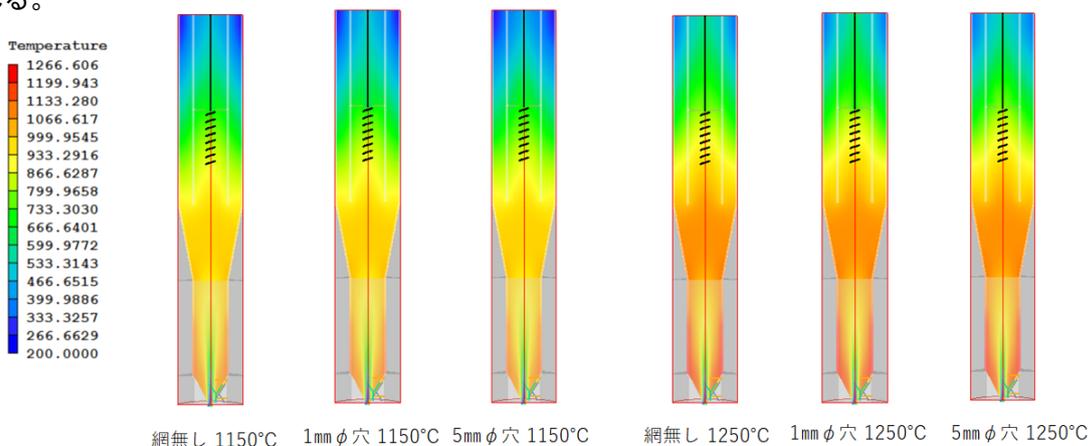


図 II -12 熱流体シミュレーションによる噴流床およびその上方における温度分布.

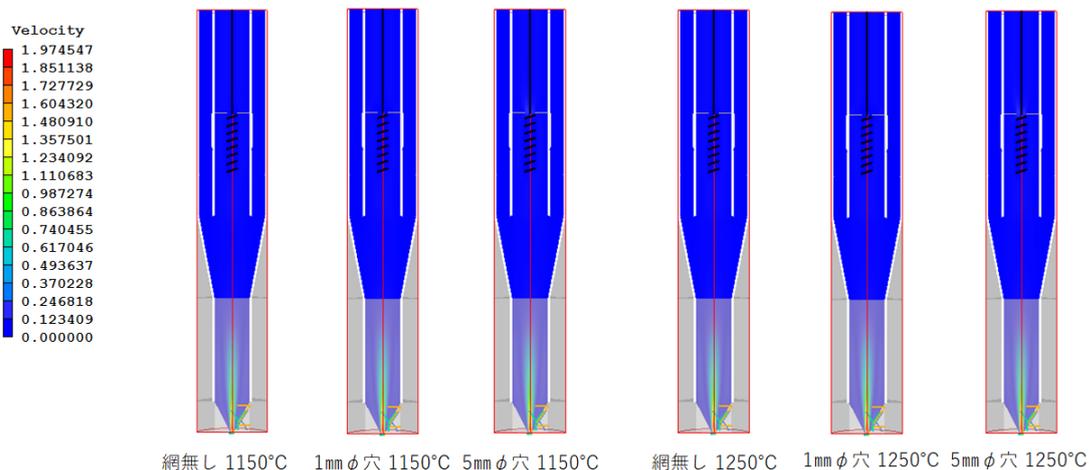


図 II-13 熱流体シミュレーションによる噴流床およびその上方における流速分布。

(3) ガリウム含有気相種からの酸化ガリウムの選択的回収方法の検討

1. 酸化ガリウム回収における基板の影響の調査

1-1. 装置の概要

本研究課題において、酸化ガリウムは高温の還元雰囲気中で還元されて気化する、気化した化学種は酸化雰囲気中で酸化されて析出する、この二つの反応を利用してガリウムを取り出している。



これらの反応において、析出（式(2)）における基板の検討、および酸化ガリウムが気化（式(1)）と析出（式(2)）をする際の混入元素の影響の評価を行った。

一般に気相から結晶が析出する際、適当な基板が存在すると、析出場所が限定され、また析出が促進される。基板を用いることで回収が効率的に行えると予想される。本実験ではガリウムを含む気相種（ $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ (1) 式の生成物）からの析出において、電気炉の配置によって二種類の容器で行った。その配置を図 II-14(a)に示す。

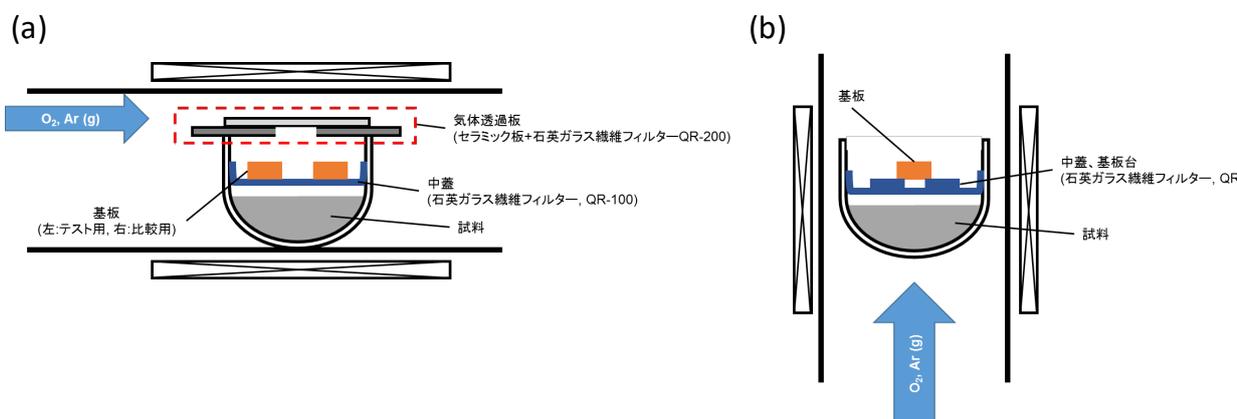


図 II-14 電気炉の配置による基板設置周囲の配置図 (a)水平炉 (b)垂直炉。

水平炉使用時（図 II-14(a)）では、るつぼに混合粉末（ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3, \text{C}$ ）を入れ、その直上に石英ガラス繊維フィルター（アドバンテック QR-200、図中では中蓋を表記）を設置した。このフィルター上に、基板を2枚設置した。2枚のうち1枚はテスト基板、もう1枚を参照基板とした。このるつぼに次に示す板をフタとして向き接着剤を用いてフタとした。ここではセラミック板に5 mmφの穴を開け、穴を覆うように石英ガラス繊維フィルターを固定した板を作製し蓋として使用した。この蓋のため、炉心管内に流入させた気体は直接基板に当たらない。高温下では、るつぼ内で $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ が充満し、蓋からわずかに流入する O_2 と反応して基板に析出すると考えられる。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の析出反応（式(2)）にて、基板の材質による析出しやすさといった静的な要因が $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の析出に大きく影響をおよぼすと考えられる。

垂直炉使用時（図 II-14(b)）ではるつぼに混合粉末（ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3, \text{C}$ ）を入れ、その直上に石英ガラス繊維フィルター（アドバンテック QR-200 図中では中蓋を表記）を設置した。中蓋の上に基板を設置した。この配置は法

政大学実施の廃 LED 素子からのガリウム回収装置の配置に近く、実際の装置における β -Ga₂O₃ の析出に近い条件で基板の影響を見ることができると考えられる。

以上の考えから水平炉の実験においては主に基板の材質の検討を行い、垂直炉の実験においては基板の形状、表面状態の影響を主に検討した。

1-2. 実験条件

試料とるつぼの配置、蓋の構成

β -Ga₂O₃(高純度化学、純度 99.9 %)とグラファイト(和光純薬工業)の重量比 1:1 を、乳鉢で 30 min 混合した。水平炉、垂直炉のどちらの実験でも試料約 0.7 g を用いた。

水平炉使用時は、中蓋には石英ガラス繊維フィルター(アドバンテック QR-200)を用い、るつぼの蓋にはセラミック板(ニッカトー製 F 電解隔膜、アルミナ-ムライトの混合物)に 5 mm ϕ の穴を開け、穴を覆うように石英ガラス繊維フィルター(アドバンテック QR-200)を無機接着剤(東亜合成、アロンセラミック)で接着してふたとし、この蓋をるつぼに無機接着剤を用いて固定した。

垂直炉使用時、中蓋には石英ガラス繊維フィルター(アドバンテック QR-200)を用い、中蓋上にフィルター(QR-200)の切片を置き、さらにその上に基板を設置した。

基板の種類

本実験では以下の基板を用いた

- ・ アルミナ焼結体：ニッカトー製 SSA-H
- ・ アルミナ-ムライト多孔質板:ニッカトー製 F 電解隔膜
- ・ アルミナ多孔質板(気孔率 50%)：品川リフラクトリーズ製特注品
- ・ ジルコニア焼結体：ニッカトー製 ZR-Y
- ・ サファイア(0001)基板
- ・ シリコン単結晶基板：シリコン単結晶 (111)
- ・ SUS304 ワイヤー：ニラコ社製
- ・ Pt ワイヤー：ニラコ社製

基板の形状と処理

基板を約 5×10 mm にカットした。切断面の整形と表面の性状を整えるため、端面(4 面)と表裏(2 面)の計 6 面すべてを耐水性研磨紙 100 番(ノリタケ, C947H)で研磨した。研磨後の板は蒸留水による超音波洗浄にて研磨剤を除去させ、自然乾燥、その後加熱乾燥した。研磨が不要の場合は、加工後、超音波洗浄し自然乾燥させた。

加熱条件

加熱時は 5 °C/min で昇温し 1150 °C で 1 h 保持、その後放冷した。流通ガスは O₂ と Ar ガスを総流量 100 mL/min で流通させた。両ガスの流量比によって酸素分圧を設定した。

評価方法

水平炉を用いた実験では、基板への Ga 析出(回収)量を目視で評価した。析出量が少ない場合が多く、秤量が困難であったためである。垂直炉を用いた実験では、出発試料に対する基板に析出した量(回収率)と基板の単位面積あたりの析出量も算出した。その他評価は、以下の装置を用いて行った。

- ・ 光学顕微鏡(OM)：YDZ-3F, 八重洲光学工業製, VHX-1000, KEYENCE 製
- ・ X 線回析装置(XRD)：RINT TTRⅢ, リガク製
- ・ 走査型電子顕微鏡(SEM)：JSM-7400F, 日本電子製

1-3. 結果と考察

水平炉を用いた実験：

O₂分圧の検討

水平炉を利用して実験を行った。装置図は図Ⅱ-14(a)に示す。基板にアルミナ - ムライト多孔質板を用い、基板上への β -Ga₂O₃析出に最適なO₂分圧を検討した。温度を1150℃とし、保持を1h、酸素分圧を5, 8, 10 kPaに設定した。5 kPaの場合、基板に β -Ga₂O₃の析出が認められ、8 kPaに変更しても析出量にはほとんど変化が認められなかった。10 kPaに変更すると、 β -Ga₂O₃の析出量が少なくなった。

流量計の誤差のため実験中に ± 1.5 kPa程度は酸素分圧が変化することも考慮し、以降の実験では8 kPaに設定して行った。

基板の材質の影響

材質の異なる各基板の析出実験の結果を表Ⅱ-5、図Ⅱ-15に示す。実験において温度は1150℃、1h保持し酸素分圧は約8 kPaとした。水平炉を用いて実験を行った。

アルミナ焼結体においては目視では変化は認められなかったが、光学顕微鏡による観察で表面においてわずかに結晶の析出が認められた。アルミナ - ムライト多孔質板において、目視では結晶は認められなかったが、外観がわずかな肌色から白色へと変化した。ジルコニア板では基板のエッジに針状の結晶の析出が認められたが、平面の部分に目視ではほとんど結晶の析出が認められなかった。よってジルコニアでは表面の凹凸が存在すると、 β -Ga₂O₃が析出しやすいと考えられた。サファイア基板では研磨面を上下どちらに設置しても、研磨面が白色へ変化した。光学顕微鏡とSEMによる観察から、白色に変化した部分には結晶の析出が認められた。

SUSのワイヤーをコイル化した場合、SUS自身が高温の酸化雰囲気下により表面が腐食されていた。目視で β -Ga₂O₃の析出は認められなかった。Ptワイヤーをコイル化した場合、コイルの表面に析出物が認められ、 β -Ga₂O₃が析出した。SEMで観察すると、析出した結晶の形状は針状およびワイヤー状となっていた。

表Ⅱ-5 水平炉を用いた材質の異なる基板における β -Ga₂O₃の析出の比較

基板	析出量	状態
アルミナ焼結体	△	
アルミナ - ムライト板	×	目視では結晶の析出は認められないが、基板全体が白く変色
ジルコニア焼結体	○	
サファイア基板(研磨面を上向)	△	
サファイア基板(研磨面を下向)	△	
SUS コイル	×	表面に若干劣化あり
Pt コイル	◎	

保持温度 1150℃, 保持時間 1 h

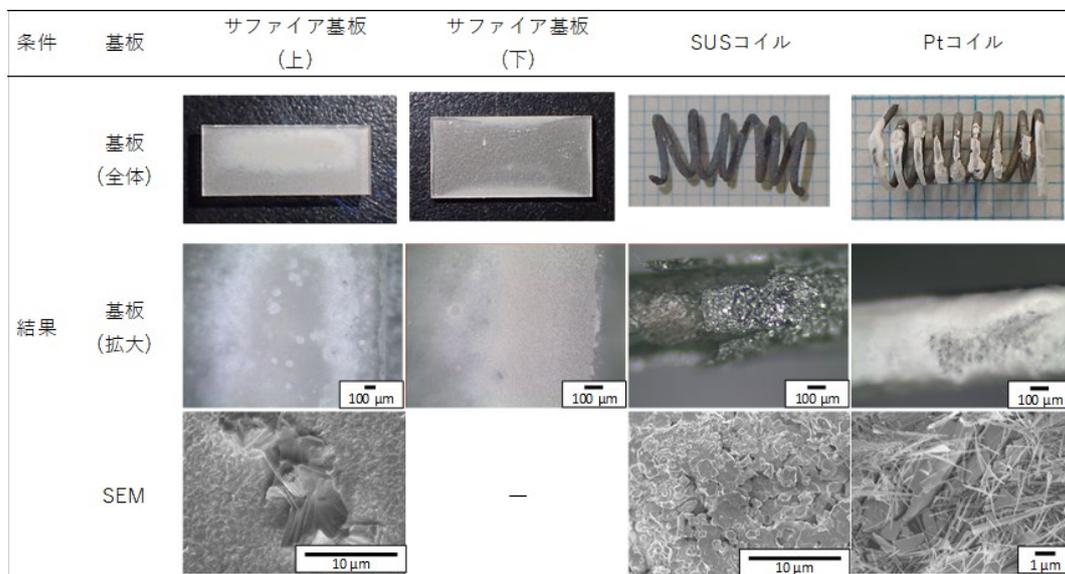
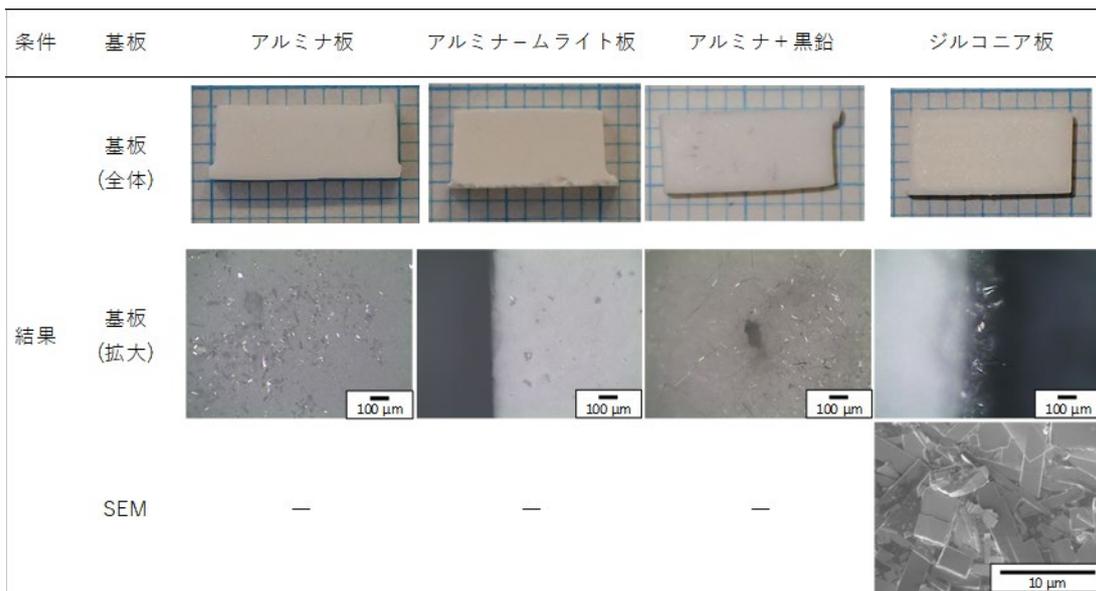


図 II -15 水平炉を用いた材質の異なる基板における $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の析出の比較.

(保持温度 1150 °C, 保持時間 1 h)

水平炉を用いた実験における基板表面の仕上げの影響

表面の研磨状態を変化させて行った析出実験の結果を図 II-16 に示す。実験において温度は 1150 °C、1 h 保持し酸素分圧は 6-8 kPa とした。水平炉を用いて実験を行った。

特に研磨をしなかったジルコニア板では基板のエッジ部分に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が析出する傾向が見られた(図 II-15 のジルコニア板の結果を再掲)。研磨 (#320 にて) を行った基板では $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の析出は確認されなかった。よって基板に存在する凹凸が $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 析出を促進していると考えられた。

特に研磨をしなかったアルミナ焼結体の場合、表面にわずかに結晶の析出が見られた(図 II-15 のジルコニアの結果を再掲)。#320-#800-#1500-#2000 と基板を段階的に研磨し表面の凹凸を減少させた基板(図中で強研磨と表記)では、結晶の析出はほとんど認められなくなった。よってアルミナにおいても基板表面の凹凸が $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 析出を促進していると考えられた。

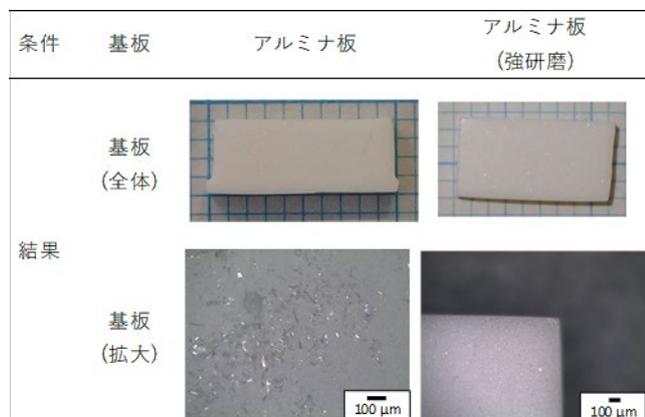
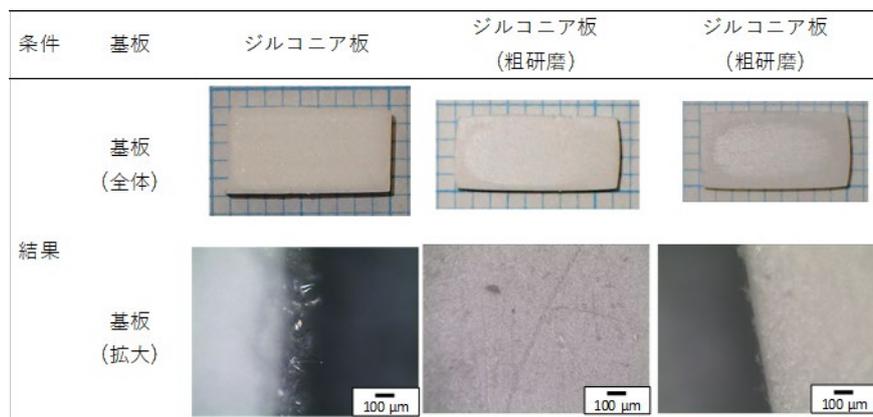


図 II-16 表面の研磨状態の異なる基板における $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 析出の比較.

垂直炉を用いた実験：**O₂流量、総流量の検討**

卓上回収装置（法政大学実施の装置）の配置に近づけるため、電気炉の配置、基板の保持法を見直した。装置の概要は図Ⅱ-14(b)に示した。ガスの流入方向、基板の保持、るつぼの蓋の撤去が大きな変更点である。初めにアルミナ焼結体を基板とし、ガス流量、酸素分圧、を変化させて最適条件を見積もった。さらに、総流量の調整によって Ga₂O(g)の酸化は O₂流量 又は O₂分圧のどちらが関与するかを検討した（以降、O₂, Ar 各流通ガスの条件は流量[mL・min⁻¹]の比で表記）。

各流量条件での析出比較の結果を表Ⅱ-6、図Ⅱ-17に示す。

表Ⅱ-6 垂直炉を用いた O₂流量、総流量の検討

アルミナ焼結体基板、保持温度 1150 °C, 保持時間 1 h

No.	流量 [ml・min ⁻¹]		酸素分圧 [kPa]		総流量		備考
	O ₂	Ar	Ar	O ₂	回収率 [%]	析出量 [mg・mm ⁻²]	
17-19	5	95	100	5	0.8	0.03	
17-20	3	97	100	3	6.0	0.26	P _{O₂} =3 kPa 相当
17-21	1.5	48.5	50	3	3.4	0.13	P _{O₂} =3 kPa に固定し総流量を半減
17-22	3	47	50	6	6.2	0.24	
17-23	2	48	50	4	5.5	0.22	
17-24	4	46	50	8	0.0	0.00	
17-27	2	48	50	4	0.4	0.02	中蓋フィルターを厚くした
17-28	2	48	50	4	1.5	0.06	再現性の確認
17-29	2	48	50	4	1.8	0.07	再現性の確認

条件				結果			
O ₂	Ar	総流量	O ₂ 分圧	備考	基板 (全体)	基板 (拡大テスト)	残渣
/ ml·min ⁻¹			/ kPa				
5	95	100	5				
3	97	100	3			-	
1.5	49	50	3			-	
3	47	50	6			-	-
2	48	50	4			-	-
4	46	50	8				
2	48	50	4	中蓋 filter厚め			
2	48	50	4	再現			-
2	48	50	4	電気炉温度 再調整後			-

図 II-17 垂直炉において O₂ 流量を変化させた場合の結果.

流入させる気体の総流量を $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ とした場合、 O_2 流量を減らして P_{O_2} を小さくすると、基板上への $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 析出量が増加した。流入させる気体の総流量を $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ と固定した場合、 $P_{\text{O}_2} = 3\sim 6 \text{ kPa}$ では基板上への $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 析出は見られたが、 $P_{\text{O}_2} = 8 \text{ kPa}$ では $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の析出がほとんど見られなかった。

垂直炉を用いた実験における基板材質の比較検討

材質の異なる基板に対する結晶の析出の結果を表 II-7、図 II-18 に示す。アルミナ板とジルコニア板においては再現性の確認も行った。

表 II-7 垂直炉を用いた析出実験における材質の異なる基板の比較

No.	基板の種類	回収率 [%]	析出量 [$\text{mg}\cdot\text{mm}^{-2}$]	備考
17-29	アルミナ板	1.8	0.07	
17-48	アルミナ板	1.5	0.05	再現性の確認
17-25	アルミナ - ムライト板	×	—	
17-30	多孔質板(気孔率 50%)	2.4	0.09	
17-33	ジルコニア板	1.4	0.07	
17-47	ジルコニア板	2.6	0.11	再現性の確認
17-31	サファイア基板	0.6	0.03	
17-44	サファイア基板 (1/2 サイズ)	1.0	0.04	表と裏にし配置.表裏仕上げの 違い調査
17-36	シリコン単結晶	0.2	0.01	

共通条件：保持温度 $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ ，保持時間 1 h， O_2 流量 $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，総流量 $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

条件	基板	アルミナ板	アルミナ板	アルミナ-ムライト板	多孔質板 (気孔率 50%)
結果	基板 (全体)				
	基板 (拡大)		—		—
	SEM①	—		—	—
	SEM②	—		—	—

条件	基板	ジルコニア板	ジルコニア板	サファイア基板	サファイア基板 (1/2サイズ)	シリコン単結晶
結果	基板 (全体)					
	基板 (拡大)		—		—	
	SEM①		—			
	SEM②		—			

図 II -18 垂直炉を用いた析出実験における材質の異なる基板の比較.

すべての試料に基板において、基板表面とエッジ部に β -Ga₂O₃ 結晶が多く析出した。アルミナ焼結体において複数回実験しても β -Ga₂O₃ の析出はほぼ同じ結果となった。アルミナ-ムライト板においては β -Ga₂O₃ の析出はほとんど認められなかった。アルミナ多孔質版においてはアルミナ焼結体とほぼ同じ程度に β -Ga₂O₃ の析出が認められた。

ジルコニア焼結体においてはアルミナ焼結体の場合と比較するとほぼ同じ量の β -Ga₂O₃ が析出した。サファイア基板を用いた場合、析出量は少なくなったが基板表面が薄く白くなり、その他に針状の結晶がわずかに認められた。表面の電子顕微鏡写真では、目視で白く見えた部分で結晶の析出が認められ、サファイア基板上に薄いが一様に析出していると考えられた。サファイア基板は片面が鏡面、裏面は磨りガラス上の仕上げとなっていたので、基板を半分に切断し、一方と鏡面が上、もう一方は裏面を上配置して析出実験を行った。この場合両面とも白く変色しており、SEM の観察から、両仕上げ面において結晶が一様に析出していることが確認された。シリコン単結晶ではエッジの近い部分は薄いがそれ以外の場所では白く変色した。SEM の観察から白い部分には結晶の析出が見られ、エッジに近い部分では結晶の析出量が少なくなっていた。シリコン単結晶では析出量は他の基板と比較し少なくなった。

垂直炉を用いた実験における基板の形状の比較

これまでの実験から針状結晶が基板のエッジの凹凸部で多く析出するなど、基板の表面状態により β -Ga₂O₃ の析出に違いが認められた。基板の表面の仕上げや形状を変えて β -Ga₂O₃ の析出の比較をした。結果を表 II-8、図 II-19 に示す。

表 II-8 垂直炉を用いた基板形状による析出の比較

No.	基板	回収率 [%]	面析出量 [mg·mm ⁻²]	備考
17-29	アルミナ板	1.8	0.07	
17-26	アルミナ板(#3200 仕上げ)	0.6	0.02	
17-38	アルミナ板(サイズ大)	1.6	0.04	
17-43	アルミナ板(垂直に配置)	0.9	0.03	

共通条件：保持温度 1150 °C，保持時間 1 h，O₂ 流量 2 mL·min⁻¹，総流量 50 mL·min⁻¹

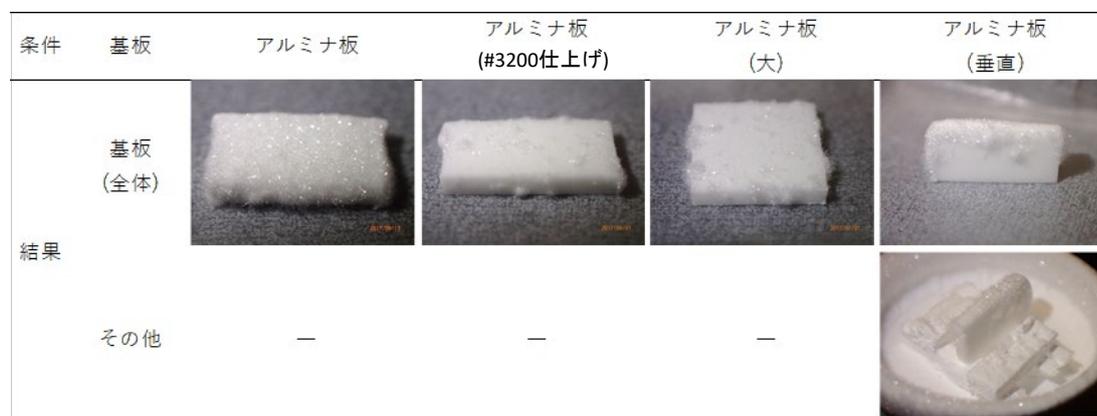


図 II-19 垂直炉を用いた基板形状による析出の比較。

アルミナ板の結果は表Ⅱ-6において示した結果の再掲である。これを研磨して#3200で仕上げた焼結体基板では析出量が少なく(約1/3)になった。アルミナ板で面積を約2倍に大きくしても面積あたりの析出量はわずかに少なくなり、基板の大きさは析出量に大きな影響を与えないことを確認した。基板の保持の向きを縦にしても、析出量に大きな違いは認められなかった。しかしこの際、基板の上端に針状の結晶の析出が多くなっていた。端面における基板の微細構造もしくは気流の変化が影響をおよぼしていると考えられた。

垂直炉を用いた実験における基板への結晶析出の時間変化の観察

基板への結晶の析出機構を確認するため、保持温度直前から、保持時間の経過にそって実験を途中でやめ、試料を取り出して観察した。基板には結晶が全面に析出したアルミナ板とサファイア基板を用いた。基板それぞれに対して各温度および時間に対する変化を表Ⅱ-9、図Ⅱ-20に示す。

表Ⅱ-9 垂直炉を用いた実験における基板への結晶析出の時間変化

No.	基板	温度 [°C]	時間 [min]	回収率 [%]	面析出量 [mg·mm ⁻²]	備考
17-39	アルミナ板	1100		0.0	0.0	
17-35		1150	0	0.1	0.01	
17-34		1150	10	0.5	0.02	
17-48		1150	60	1.5	0.05	
17-50	サファイア基板	1100		0.2	0.01	
17-49		1150	0	0.1	0.00	
17-31		1150	60	0.6	0.03	

共通条件：O₂流量 2 ml·min⁻¹，総流量 50 ml·min⁻¹

<基板：アルミナ板>					
条件	温度 時間	1100°C 0 min	1150°C 0 min	1150°C 10 min	1150°C 60 min
結果	基板 (全体)				
	基板 (拡大)				—
	SEM①			—	
	SEM②			—	

<基板：サファイア基板>					
条件	温度 時間	1100°C 0 min	1150°C 0 min	1150°C 10 min	1150°C 60 min
結果	基板 (全体)			—	
	基板 (拡大)			—	
	SEM①			—	
	SEM②			—	

図 II -20 垂直炉を用いた実験における基板への結晶析出の時間変化.

アルミナ基板を用いた場合、昇温中の 1100 °C の試料では目視および光学、電子顕微鏡観察で結晶の析出は認められなかった。保持温度に達した時点で取り出した試料では、基板のエッジ部に針状結晶が析出していた。SEM 観察から針状結晶が析出している場所以外でも、表面に結晶が析出していることが確認された。10 min まで保持した試料では針状結晶が増加した。目標温度で 60 min 保持した試料では針状結晶が多くなり、基板表面にも結晶が析出していることが確認された。サファイア基板を用いた場合、昇温中の 1100 °C の試料では表面に細かく粉末が認められた。保持温度に達した時点の試料では SEM 観察から基板全面に結晶が析出していることが確認された。最適温度 60 min 経過した試料では表面に結晶が析出し若干成長していた。

まとめ

水平炉を用いた実験では主に基板の材質の影響を検討した。アルミナ焼結体、およびジルコニア焼結体を基板に用いた場合、比較的多く β -Ga₂O₃ が析出した。サファイア基板において、析出量は少ないが、基板表面に全体にわたって β -Ga₂O₃ が析出しており、アルミナ上に β -Ga₂O₃ は比較的良好であると考えられた。垂直炉を用いた実験でもアルミナ焼結体、およびジルコニア焼結体で β -Ga₂O₃ は比較的多く析出した。

2. 酸化ガリウムの還元気化における樹脂を還元材とした場合の影響の調査

2-1. 樹脂の混入の可能性について

本課題で対象としている照明器具から廃 LED 素子が回収される場合、樹脂が混入してくる可能性がある。照明器具の保護材にはポリカーボネートが多く使用され、LED チップ自身も樹脂（ポリイミド系樹脂であるが詳細は未公表）に封入されている。これら樹脂が還元気化と酸化析出反応（式(1)、(2)）においてどのような影響するか調査した。

実験条件

樹脂にはポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)、ポリスチレン、アクリル、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、フェノール樹脂を用いた。PET および PC 以外は、予備実験において加熱時に分解し、反応には関与しないことが分かった。以降では PET および PC について示す。 β - Ga_2O_3 と樹脂に含まれる C が重量比 1:1 になるように樹脂を秤量して混合させ試料とした。比較のため β - Ga_2O_3 と C(グラファイト)の混合試料も用いた。

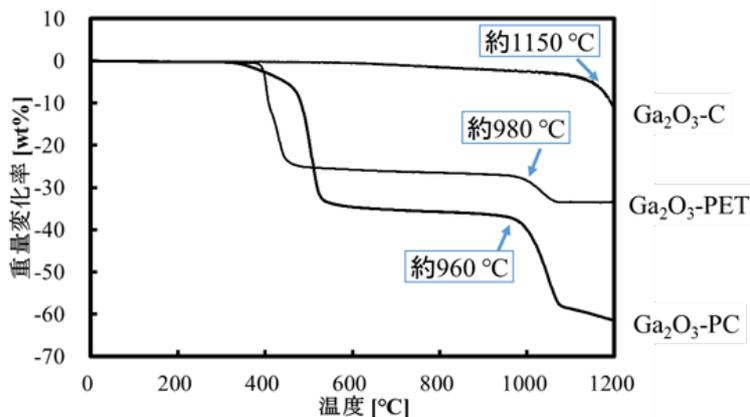


図 II-21 Ga_2O_3 と PET, PC ならびに C 混合試料の TG 曲線 (雰囲気: Ar, 100 ml/min 流通下)。

結果

試料の TG 分析結果を図 II-21 に示す。 β - Ga_2O_3 と C(グラファイト)の混合試料では約 1150 °C で重量が減少したため、この温度で還元反応が進行すると考えられた。樹脂混合試料では約 150 °C 低い、960~980 °C 付近で重量が減少した。以上から樹脂が還元材として作用する場合、炭素(グラファイト粉末)が作用する場合と比較してより低い温度で還元されることが分かった。Ga 回収実験において PET, PC 樹脂を還元剤に用いた場合、最も収率が高くなった温度は約 1050 °C で、グラファイト使用時に比べて約 100 °C ほど反応温度が低下し、回収率の向上(3 → 22 %)も見られた。

図 II-22 には 1000 °C まで Ar 雰囲気にて昇温し、取り出した試料の SEM 写真を示す。 β - Ga_2O_3 とグラファイトを混合した試料(図 II-22(a))ではロッド状の β - Ga_2O_3 粒子と粒径 5~10 ミクロンのグラファイト粒子それぞれが認められた。 β - Ga_2O_3 と PC を混合した試料では(図 II-22(b))ロッド状

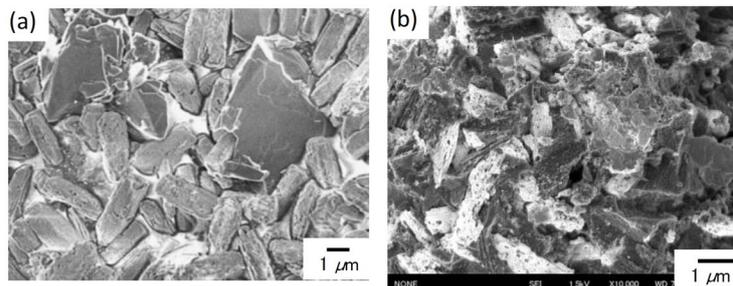


図 II-22 (a) β - Ga_2O_3 --グラファイト (b) β - Ga_2O_3 - PC混合粉を 1000 °C , Ar 雰囲気中で加熱して取り出した試料の SEM 写真。

の β - Ga_2O_3 粒子が暗いコントラストを示す PC の残存物と思われる物質に取り囲まれている様子が見られた。 β - Ga_2O_3 粒子とグラファイトもしくは PC 焼成物との混合および接触の状態の違いが還元反応の温度を変化させる要因の一つと予想される。

表 II -10と図 II -23にはガリウム回収実験の結果の一例を示す。試料をるつぼ内に入れ気体透過能を有する蓋をして加熱して蓋の下面に析出した β -Ga₂O₃結晶の量から回収率を求めた。試料に β -Ga₂O₃とグラファイトを混合した試料を用いた場合、1150 °Cで収率は約1.6 %であったが、 β -Ga₂O₃とPCを混合した試料では1040 °Cで収率は約20%であった。グラファイトを用いた時より約100 °C低い温度でガリウムを高い収率で回収できることが示された。

表 II -10 最適条件において還元剤に PC とグラファイト (C) を用いた場合の比較

還元剤	温度[°C]	収率[%]
PC	1040	22
C	1150	1.6

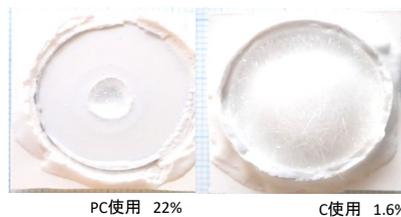


図 II -23 回収実験における回収された結晶の様子.

3. 酸化ガリウム還元気化における、スズ、ビスマスが混入した試料におけるこれら元素が回収プロセスに与える影響

3-1. スズ、ビスマス、亜鉛の混入の可能性について

スズ、ビスマス、亜鉛は無鉛ハンダに含まれる可能性の高い元素である。特にスズはほぼすべての無鉛ハンダに含まれている。ビスマス亜鉛も非常に含まれることが多い元素である。またこれらの元素の単体もしくは化合物が高温で気化しやすい性質を有している。よって、これらの単体や化合物はガリウムの回収の際に影響を与える可能性がある。これらの元素の酸化物を用い、混入時の影響を評価した。

3-2. スズ (Sn) 化合物の混入による影響の調査

実験条件

試料には β - Ga_2O_3 粉末(高純度化学, 99.9%)と酸化スズ(IV) (SnO_2)粉末(和光純薬工業, 98.0%), グラファイト粉末(C, 和光純薬工業)を用いた。 β - Ga_2O_3 および SnO_2 をモル比 1:1 で混合

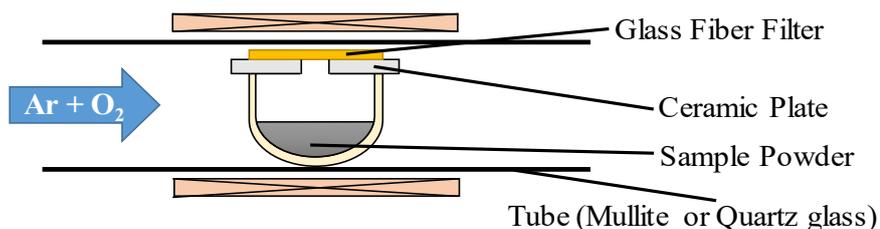


図 II -24 実験装置図.

し、この混合粉末とグラファイト粉末を重量比 1:1 で混合した粉末試料を用いた。図 II-4-17 に実験装置図を示した。

るつぼにはニッケト製無軸品を用いた。るつぼの蓋には、セラミック板に直径 5 mm ϕ の孔を開け、そこに石英ガラス繊維製フィルタ(ADVANTEC, QR-200)を接着したものをを用いた。水平管状炉に O_2 -Ar 混合気($\text{O}_2/\text{Ar} = 2/98$ [kPa])を 100 mL/min 導入し、昇温速度 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し、1150 $^\circ\text{C}$ で 0~120 min 保持した。

結果と考察

反応を予想するため、熱力学計算を行った。計算は、熱力学計算ソフトウェア(MALT for Windows ver. 1.0)を使用して行った。この系における還元剤として、C および一酸化炭素(CO)を取り上げた。各還元剤を用いた場合の還元気化反応について、標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ を算出した。図 II-25 に計算結果を図示する。 β - Ga_2O_3 と CO の反応では、 $\Delta_r G^\circ$ はグラフの温度範囲で正であり、 Ga_2O_3 は CO によって還元されないと予想された。 Ga_2O_3 と C との反応では、1100 $^\circ\text{C}$ 以上で負になったので、1100 $^\circ\text{C}$ 以上で還元されると予想された。 SnO_2 と CO および C の反応において $\Delta_r G^\circ$ は実験の温度範囲において負になったので、どちらにも還元され Sn の気体を生成すると予想された。

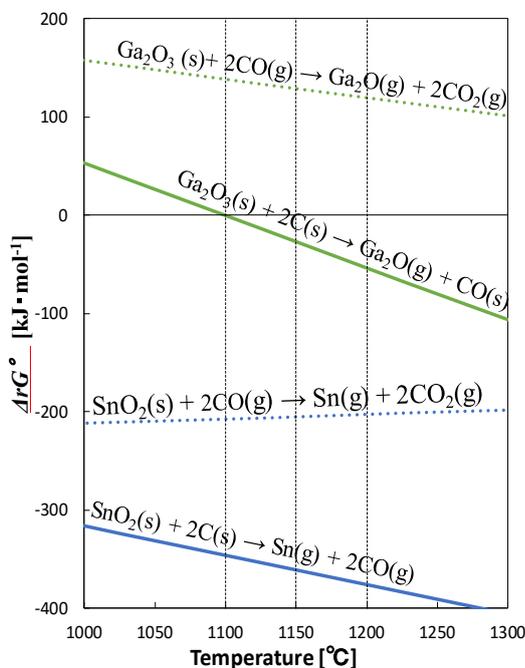


図 II -25 各酸化物の還元気化反応における熱力学計

熱重量(TG)分析の結果を図 II-26 に示す。TG

測定の結果のグラフにおいて、 Ga_2O_3 と C の混合試料では約 1150 $^\circ\text{C}$ から急激な重量減少が見られた。一方 SnO_2 と C の混合試料では約 900 $^\circ\text{C}$ から急激な重量減少が見られた。熱力学計算によって反応のギブス自由

エネルギーを求めると、 Ga_2O_3 と C の反応では約 1100°C においてギブス自由エネルギー符号がマイナスになったが、 SnO_2 と C の反応では約 1060°C においてギブス自由エネルギーの符号がマイナスになった。以上の結果から $1000 \sim 1050^\circ\text{C}$ の範囲では Sn のみが気化し 1100°C 以上では Ga , Sn 両方が気化することが推測された。

表 II-11 に Ga_2O_3 - Sn 系における保持温度による析出相の変化を示した。蓋の下面に析出した結晶は 1050°C では SnO_2 のみ、 1100°C と 1150°C では SnO_2 と Ga_2O_3 が共存し 1200°C では Ga_2O_3 のみが析出した。以上より蓋下面の析出物は反応温度によって制御できると考えられた。またるつぼ内の粉末上には Ga_2O_3 と SnO_2 の両方が析出していた。気化した $\text{Sn}(\text{g})$ は速やかに酸化されて粉末上に析出し、次に生成してきた $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ は移動を阻害され、滞留しているうちに Ga_2O_3 へ酸化されたと考えた。

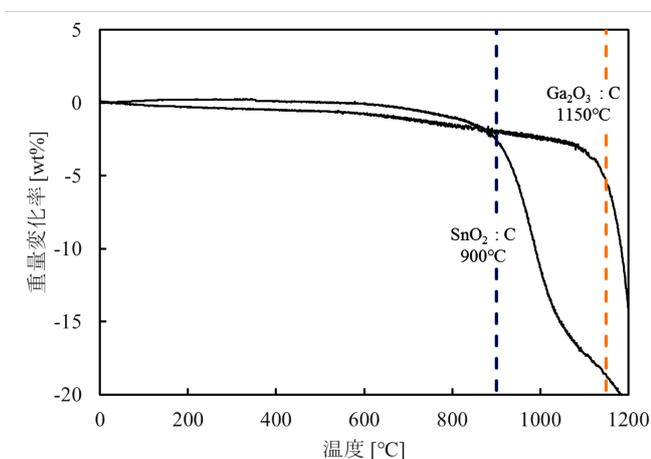


図 II -26 Ga_2O_3 , SnO_2 と C の TG 結果 (雰囲気: Ar, 100 ml/min 流通下).

表 II -11 Ga_2O_3 - Sn 系における保持温度による析出相の変化 ($\text{O}_2 / \text{Ar} = 5 / 95$ kPa 雰囲気)

温度($^\circ\text{C}$)	$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-C}$		$\text{SnO}_2\text{-C}$		$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{C}$	
	蓋下面	蓋下面	粉末上	蓋下面	粉末上	
1050	-	Δ	\circ	ΔSnO_2	$\circ\text{Ga}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$	
1100	\times	\circ	\circ	$\Delta\text{Ga}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$	$\circ\text{Ga}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$	
1150	\odot	\odot	\circ	$\Delta\text{Ga}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$	$\circ\text{Ga}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$	
1200	\circ	\times	\circ	$\Delta\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\circ\text{Ga}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$	

記号 “-”はデータなし“ \times ”は結晶生成せず $\Delta < \circ < \odot$ の順に結晶量大

表 II-12 には Ga_2O_3 - Sn 系における温度と O_2 分圧を変化させた場合の蓋下面に析出した結晶相の変化を示した。酸素分圧によっても析出結晶層は変化し、酸素分圧が大きくなるにつれ Ga_2O_3 は析出しにくくなる一方、 SnO_2 はそれほど変化せず析出する傾向が見られた。これらの結果より、Sn の混在に関しては反応温度または O_2 分圧の制御により Ga 種のみを選択回収すること可能であると考えられる。

表 II-12 Ga_2O_3 - Sn 系における温度と O_2 分圧による析出相の変化

O_2/Ar	2/98	5/95	10/90	20/80
温度 (°C)				
1050	-	SnO_2	SnO_2	×
1100	-	$\text{Ga}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$	$\text{Ga}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$	SnO_2
1150	Ga_2O_3	$\text{Ga}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$	$\text{Ga}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$	SnO_2
1200	$\text{Ga}_2\text{O}_3+\text{Ga}_4\text{Sn}$	Ga_2O_3	$\text{Ga}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$	$\text{Ga}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$

Ga_2O_3 - SnO_2 系における気化した酸化物の析出過程を調べるため、1150 °C で保持時間を 0~120 min で変化させて、析出量の変化を調査した。図 2-14(a)に結晶の析出場所、図 2-14(b)には析出した結晶の重量の推移を示す。

0 min ではるつぼ内に結晶は見られなかった。15 min では粉末の上 (図 II-27(a)中で Periphery of sample と表記) に針状の結晶が集合して綿のようになり析出した。実験によっては蓋の孔付近まで積もるように析出することもあった。30 min では粉末の上に析出した結晶の量が増加し、蓋下面にも孔を埋めるように結晶が析出した。45 min 以降では、粉末の上の綿状結晶は少なくなり、白色の粉状の結晶がごく少量認められた。粉末の上に析出した結晶は 30 min で急増するが、45 min で一旦戻り、その後ほとんど認められなくなった。一方蓋下面への結晶の析出量は、時間と共に増加した。

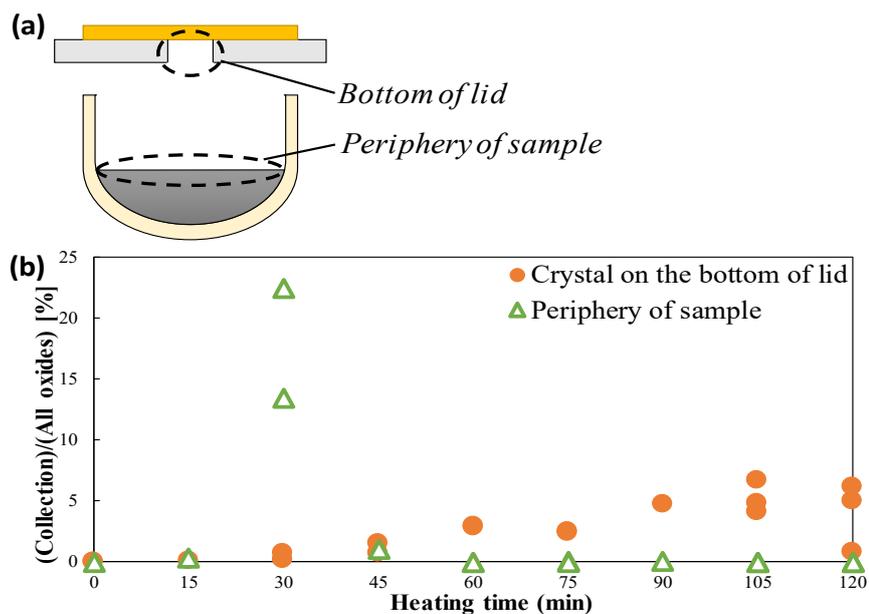


図 II-27 (a)結晶の析出位置 (b)各結晶の重量.

ここで蓋下面に析出した結晶について、XRD データを用いて結晶の組成を見積もった。 β - Ga_2O_3 (ICDD # 411103) の 400, SnO_2 (ICDD # 411445.) の 110 のピーク強度を測定し、以下の(3)式を用いた。

$$\frac{I(\text{Ga}_2\text{O}_3\ 400)}{\{I(\text{Ga}_2\text{O}_3\ 400) + I(\text{SnO}_2\ 110)\}} \quad (3)$$

出発試料において(3)式から得られる値は、0.16 であった。蓋下面結晶における Ga_2O_3 400 と SnO_2 110 ピークの強度比をプロットしてまとめた。

蓋下面に析出した結晶は、出発試料よりも Ga_2O_3 の割合が大きくなっており、またその割合は時間を経ると大きくなった。保持時間 105~120 min では試料の XRD において SnO_2 ピークが認められなくなった。このとき回収された結晶量は、Ga において収率 12 % になった。この収率は、過去に著者らが実験を行った時の Ga_2O_3 と C のみの試料の最大収率 16 %²⁾ に近かった。蓋下面には、 Ga_2O_3

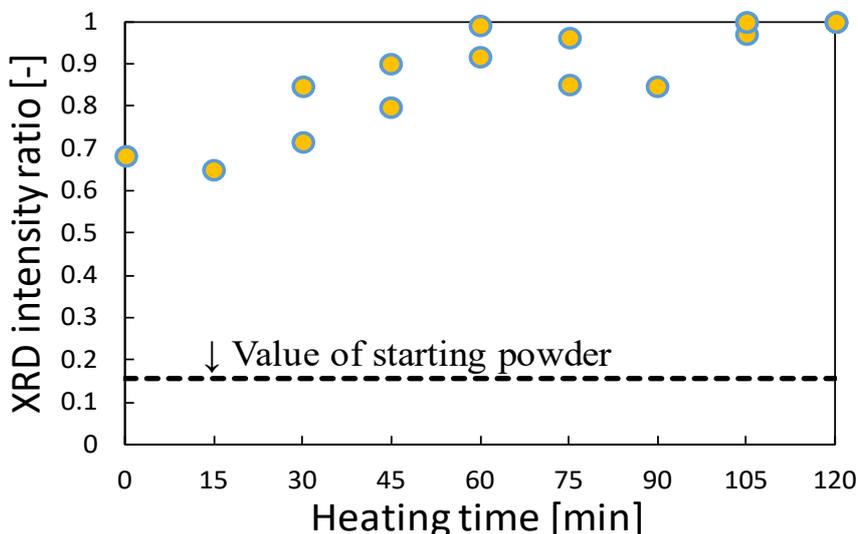


図 II -28 蓋下面析出結晶の組成の見積もり。

と SnO_2 が結晶として同時に析出するが、これらの結晶に対して、るつぼ内で生成した CO が SnO_2 のみ還元させ気化させる（熱力学計算の結果から推定）。よって Ga_2O_3 が残り、析出した結晶において Ga_2O_3 の割合が大きくなったと考えられる。

まとめ

Sn 化合物と Ga 化合物の混合した試料を対象として、気体透過性を有する板を蓋に用いた容器において炭素熱還元-酸化反応を用いて Ga の回収を検討した。酸化物結晶は容器内の試料粉末の上と蓋の下面の 2 カ所に析出した。試料粉末の上に析出した綿状結晶には、保持時間が 0~30 min としたとき Ga_2O_3 と SnO_2 が混在して析出したが、保持時間を 60 min 以上にすると析出がほとんど見られなかった。蓋下面に析出した結晶は保持時間が 90 min 以下の場合 Ga_2O_3 と SnO_2 が混在したが、保持時間を長くすると析出量は増加し、析出した結晶における SnO_2 の割合は小さくなった。以上の結果から、 Ga_2O_3 および SnO_2 はいずれも炭素熱還元-酸化反応により析出するが、その後 SnO_2 のみが分解され、 Ga_2O_3 を分離して回収出来ると考えられた。本研究における最大 Ga 収率は 12 % であった。

3-3. Bi 化合物の混入による影響の調査

実験条件

試料には Ga_2O_3 と Bi をモル比($\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Bi} = 50:50\sim 89:11$)で混合し、Ga - Bi 混合試料と同重量の C を加えたものを用いた。試料をるつぼ内に入れ、蓋をして反応させて選択回収を検討した。当初他の実験と同じく、石英ガラス繊維製フィルターを組み合わせた蓋を用いたが、気化した Bi が石英ガラス繊維製フィルターと反応しフィルターが融解した。そのため、図 II -29 のようなパイプを設置した蓋を用いて実験を行った。この容器は過去に本研究室にて Ga_2O_3 の析出実験を行い、フィルターの代わりに結晶を析出させられることを確認している。反応条件は保持温度(1150 °C)、保持時間(1 h)、雰囲気 O_2 / Ar 混合気(5 / 95 kPa)を総流量 100 mL/min で流通させて行った。

結果

Ga_2O_3 - Bi 混合比による析出相の変化を表 II -13 に示す。Bi 混合比が大きくなると収量が非常に少なくなった。蓋上部では Ga_2O_3 を選択的に回収できたが、収量は Ga_2O_3 だけの系や Sn

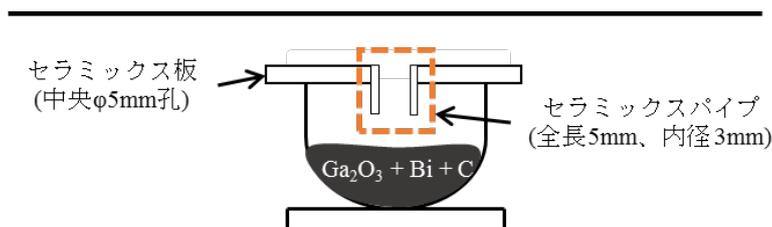


図 II -29 セラミックス板にセラミックスパイプを組み合わせた蓋板の構成.

混入試料における場合と比較すると少なかった。TG 分析から、Bi と Bi_2O_3 の気化量は非常に少ない(重量比で < 0.3 %)こと、また還元剤である C と反応しないことを確認した。Bi と Bi_2O_3 の融点は低いため(それぞれ 271 °C および 825 °C)、加熱されると液化する。そのため、Bi もしくは Bi_2O_3 の融解物が Ga_2O_3 粉末を覆い、 Ga_2O_3 と気体との接触および表面からの気化が抑制され、反応が遅くなったと考えられた。

表 II -13 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}$ 系における混合比による析出相の変化

$\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Bi}$ [mol比]	蓋上部	パイプ下部	粉末上
50 : 50	×	$\triangle \text{Bi}_2\text{O}_3$	$\circ \text{Ga}_2\text{O}_3 + \triangle \text{Bi}_2\text{O}_3$
67 : 33	$\circ \text{Ga}_2\text{O}_3$	$\triangle \text{Ga}_2\text{O}_3 + \triangle \text{Bi}_2\text{O}_3$	$\circ \text{Ga}_2\text{O}_3$
80 : 20	$\circ \text{Ga}_2\text{O}_3$	$\circ \text{Ga}_2\text{O}_3 + \triangle \text{Bi}_2\text{O}_3$	$\circ \text{Ga}_2\text{O}_3$
89 : 11	$\circ \text{Ga}_2\text{O}_3$	$\triangle \text{Ga}_2\text{O}_3 + \circ \text{Bi}_2\text{O}_3$	$\circ \text{Ga}_2\text{O}_3$

“×”は結晶なし、 $\triangle < \circ < \odot$ の順に結晶量大

3-4. 亜鉛化合物の混入による影響の調査

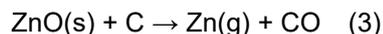
実験方法

実験条件の検討のため熱重量(TG)分析を行った。 β - Ga_2O_3 粉末 (高純度化学, 99.9%)または酸化亜鉛(ZnO)粉末(関東化学, 純度 99.0%)に還元剤としてグラファイト(C)もしくはポリカーボネート(PC)を加えて試料とした。酸化物粉末に対して炭素を重量比で 1:1 もしくは酸化物とポリカーボネート中の炭素が重量比で 1:1 となるように混合した。アルミナ製のセルに試料を入れ、雰囲気を 100 % Ar、5 °C /min で 1200 °C まで昇温し、連続的に重量を測定した。

次に気体透過板を用いた回収実験を行なった。セルの形状はスズ混入時の実験(図 II-29)と同じである。 β - Ga_2O_3 粉末と ZnO 粉末をモル比 1:1 で混合し、この混合粉末に対して樹脂を混合して試料とし、るつぼに入れてふたをした。樹脂には PC、ポリエチレンテレフタレート(PET)を用いた。5 mm ϕ の穴を開けたアルミナライト板に、石英ガラス繊維製フィルター(ADVANTEC, QR-200)を接着させふたに用いた。 O_2 -Ar 混合気体($\text{O}_2/\text{Ar} = 5/95$ kPa)を電気炉内に 100 mL/min で流し、950~1050 °C の設定温度で 0~120 min 保持した。

結果と考察

図 II-30 に TG 測定の結果を示した。C を還元剤に用いた場合、 Ga_2O_3 - C 試料(図 II-30(a))では 1100 °C 付近から重量が減少しはじめた。これは(1)式の反応に由来すると考えられた。ZnO - C 試料(図 II-30(b))では 1000 °C 付近から重量が減少しはじめた。これは ZnO と C との反応、



に由来すると考えられた。樹脂を

還元剤に用いた Ga_2O_3 - PC 試料(図 II-30 (c))では、400 °C 付近で重量減少が起き、一定となった後 1000 °C 付近から再び重量が減少した。400 °C 付近の重量減少は PC の分解に由来し、1000 °C 付近の重量減少は PC 由来の炭素と Ga_2O_3 の間で(1)式の還元反応が起こったためと考えられた。ZnO - PC 試料(図 II-30(d))でも同様に二段階で重量が減少し、二段階目の還元による重量減少は約 900 °C から起こった。これは PC 由来の炭素と ZnO の間で(3)式の反応が起こったためと考えられた。 Ga_2O_3 、ZnO 両試料とも還元される温度は、PC を用いると、C と反応した場合より約 100 °C 低くなることが分かった。

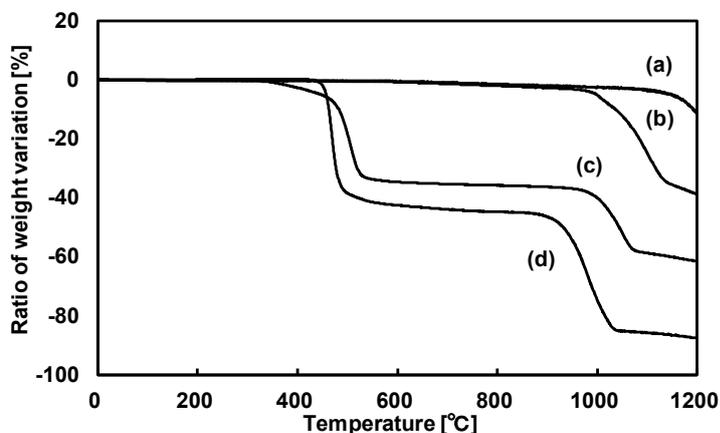


図 II-30 混合試料の TG 測定結果。試料は(a) Ga_2O_3 + C, (b)ZnO + C, (c) Ga_2O_3 + PC, (d)ZnO + PC.

表 II-14 に回収実験の実験条件と結果を示した。PC を還元剤に用いた場合、950 °C(実験 1)ではふた付近に析出物が認められず、るつぼ内の残渣は $ZnGa_2O_4$ となり、1000-1050 °C(実験 2,3)ではふた下面に β - Ga_2O_3 、 ZnO 、 $ZnGa_2O_4$ が析出した。PET を還元剤に用いた場合、1000 °C 以下(実験 4,5)ではふた付近に析出物が認められず、るつぼ内の残渣は $ZnGa_2O_4$ であった。1050 °C

表 II-14 Ga_2O_3 , ZnO 混合試料における析出量と結晶相

実験番号	温度 [°C]	還元剤	析出量と結晶相				
			ふた上面	ふた下面		残渣	
1	950	PC	×	-	×	-	$ZnGa_2O_4$
2	1000	PC	○	ZnO Zn_2SiO_4	△	Ga_2O_3 ZnO $ZnGa_2O_4$	Ga_2O_3
3	1050	PC	○	ZnO Zn_2SiO_4	△	Ga_2O_3 ZnO $ZnGa_2O_4$	Ga_2O_3
4	950	PET	×	-	×	-	$ZnGa_2O_4$
5	1000	PET	×	-	×	-	$ZnGa_2O_4$
6	1050	PET	○	ZnO	○ 1%	Ga_2O_3	Ga_2O_3
7	1100	PET	○	ZnO	×	-	Ga_2O_3
8	1200	C	○	Ga_2O_3 ZnO	○ 1%	Ga_2O_3	Ga_2O_3

60 min 保持, 樹脂量: 混合粉末と等量
×は結晶なし、△<○の順に析出量を示す。

以上(実験 6, 7)にするとふた付近に析出物が生じ、るつぼ内の残渣は Ga_2O_3 となっていた。PC を用いた場合、グラファイトを用いた場合よりふた下面結晶の析出した量が減少した。PET を用いた場合、PC を用いた場合よりも、ふた付近における結晶の析出量は多かった。

表 II-14 の実験 6 と同じ条件で、PET と混合粉末の重量比を変化させた回収実験を行った。すべての条件でふた下面に Ga_2O_3 のみが析出した。PET の量を増加させると(酸化物粉末:PET 重量比 1:1→1:2 と変化させた)と回収量が 1% から 6% へと増えた。PET を多くした場合、反応が起きやすくなったと考えられた。

表 II-14 に実験 6 の時のるつぼ外部の様子を観察した写真を示す。加熱時、980~1000 °C で白煙が出てくるのがみえた。これは ZnO が還元されて気化し、外部へ放出されたためと考えられる。加熱を続けると白煙は一旦おさまるが、1050 °C で 5 分後あたりより、再び認められた。TG の結果を参考にする、980~1000 °C では ZnO が還元気化してるつぼ外部へ放出され、

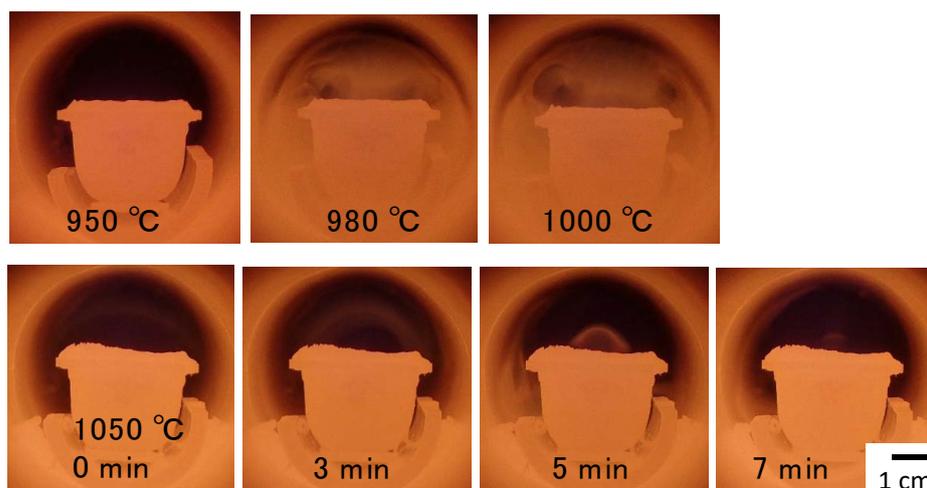


図 II-31 加熱時のるつぼの観察. 写真内の数字は、上段では加熱時の温度、下段では 1050 °C にて保持しているときの経過時間を示す。

1050 °C で 5 分では若干であるが β -Ga₂O₃ が還元気化して外部へ放出され、それぞれ白煙となったと考えられる。

まとめ

以上の結果から、Ga と Zn はグラファイトもしくは樹脂を還元剤に用いて 1050 °C-1200 °C 付近で保持することで分離・回収できることがわかった。C を用いた場合と比較すると樹脂を還元剤に用いた場合約 100 °C 低い温度で回収が行なえることがわかった。実験を行なった範囲で最も Ga の回収率が高くなったのは、還元剤に PET を用い、1050 °C で 90 min 保持した場合で、収率は 14 %であった。

(4) 噴流床による廃 LED 素子からのガリウム化合物の回収率向上に向けた検討

(3) - 1 のるつぼを用いた方法にて、回収基板としてアルミナ焼結体を用いた場合に高い Ga 収率が得られることが確認されたことから、噴流床を用いた装置においても、回収部材にアルミナを用いることで Ga 収率向上に向けた検討を行った。

実験条件

噴流床を用いた装置にてガリウム化合物の回収部に白金線ではなく、図 II-32 のようにアルミナ焼結体を用いた実験を行った。それぞれ、A2としてタングステン線により固定したアルミナ板、A3としておよび管内中心部に Pt 線を通した単管、A4、A5として管内中心部に Pt 線を通した束管を用いて、検討した。(図 15 参照) Pt の場合と同様、還元層内に投入する廃 LED 素子は約 1540 mg (200 個) とし、粉碎等の前処理はせずそのまま準備した。いずれも予備加熱炉を 600 °C、ガス化炉を 700 °C に設定し、還元炉中心部温度は 1180 °C とした場合について検討した。

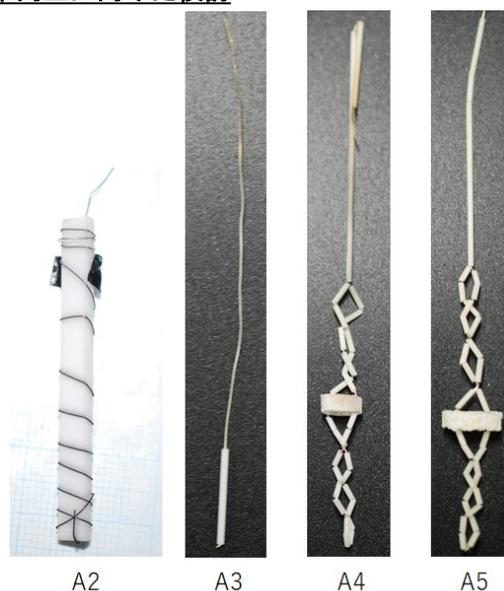


図 II -32 アルミナ焼結体を用いた回収部の構造.

結果および考察

回収部構造 A2 の WDX 分析結果(表 II-15)から、アルミナ板上の Ga は局所的ではなく全体に広く低濃度で分布する傾向が見られた。回収部構造 A3~A5 について ICP により Ga の収量の測定を行い、回収構造 A3 での収率が 7 %、回収部構造 A4 および A5 では 3 %であることを確認した。ICP 分析の試料調整段階において、アルミナを回収部として用いた場合は、Pt 線と Pt 網を回収部として用いた場合とは異なり、回収部全体を溶解することが出来なかった。そこで、アルミナ上に析出した Ga をすべて溶出できていない可能性を検証した。回収部構造 A5 の残渣について WDX 測定を行ったところ、84 ppm の Ga が検出されたことから、ICP による収率の測定を定量的に正しく行えていないことが分かった。Pt 線や Pt 網を回収部として用いた場合との Ga 収率の比較は妥当でないことが分かった。

表 II -15 アルミナ板の WDX 分析結果

上端(下流)10 mm ϕ		中心10 mm ϕ		上端(上流)10 mm ϕ	
成分名	分析値/wt%	成分名	分析値/wt%	成分名	分析値/wt%
Na	0.378	Na	0.0336	Na	0.0378
Mg	0.158	Mg	0.170	Mg	0.161
Al	90.1	Al	86.5	Al	90.6
Si	8.88	Si	12.2	Si	8.18
P	0.0142	P	0.0269	P	0.0183
S	0.0385	S	0.0418	S	0.0435
Cl	0.0496	Cl	0.0773	Cl	0.0776
K	0.0459	K	0.0418	K	0.0346
Ca	0.129	Ca	0.125	Ca	0.138
Cr	0.0378	Cr	0.184	Cr	0.141
Fe	0.132	Fe	0.465	Fe	0.454
Ni	0.0094	Ni	0.0391	Ni	0.0494
Ga	0.0257	Ga	0.0295	Ga	0.0282
Zr	0.0042	W	0.0633	Zr	0.0040
W	0.0435				

まとめ

Ga 収率を評価するためには、ICP 分析の容易さのために Pt 線と Pt 網を用いていた。(3) - 1での検討結果の通り、回収基板としてアルミナ焼結体を用いた場合に高い Ga 収率が得られることが予想されたが、アルミナ焼結体に付着したガリウムの分析は ICP 分析では困難であった。アルミナ焼結体を用いた場合に高い Ga 収率が高くなるであろうという見解に変わらないが、本研究では Pt 線と Pt 網を回収部として用いた場合の 52~92 %を本研究課題における Ga 収率とする。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本技術の独創性は、熱還元を行うことによって、ガリウム含有物からガリウム成分を気相へと分離し、気相へと分離されたガリウム成分を酸化することによってガリウム含有固体として回収するところにある。一般的に、酸化物よりも金属の方が高い蒸気圧を有することが多い。しかし、ガリウムの場合には、Ga(g)単原子の蒸気圧よりも Ga₂O(g)の方が高い蒸気圧を有するため、Ga₂O(g)の蒸気圧が最も高くなるような条件を用いている。この基本的な考えに基づいて PCT 外国出願がなされ、その際に行われた国際調査機関（本件に関しては日本特許庁）による調査で、「新規性、進歩性を有する」という結論がなされている。

本研究課題によって新規開発した噴流床式の装置が、上述の「Ga₂O(g)の蒸気圧が最も高くなるような条件」を作り出すのに有効であることを着想し、卓上型の実験装置の作製と GaN 含有混合物を用いた試運転によってそれを実証したことは科学的観点から大きな意義がある

特に、平成 28 年度の研究においては、原料として GaN 含有混合物ではなく、実際の廃 LED 素子を用いてガリウム化合物の分離・回収を行うことにも成功しており、本技術が極めて多くの成分を含む多成分系にも適用可能であることを実証したことは実用面においても大きな意義がある。

(2) 環境政策への貢献

平成 27 年秋にアイリスオーヤマ(株)から使用済み直管型 LED 照明が大量に廃棄されること予定されていた、しかし、本研究課題の取り組みによって、廃棄予定の使用済み直管型 LED 照明のリサイクルに関する実証試験をハリタ金属(株)と共同で行い、このリサイクルスキームをビジネス展開させるまでに発展させた。アイリスオーヤマ(株)によると、平成 28 年度は 20 万台の LED 照明の回収を見込んでいる。このように、20 万台/年という極めて大量の使用済み LED 照明を廃棄からリサイクルへと方向転換させたことから、本課題の取り組みの環境への貢献は極めて大きいと言える。

また、同社は、回収による買い替え需要をとらえることで、2016 年 12 月期の LED 売上高を、2015 年 12 月期（240 億円）に比べて約 5 割増の 360 億円を目指すとしている。本研究課題での取り組みを一つのきっかけとして、環境への貢献をしたのみでなく、120 億円の経済効果も見込んでいた。

さらに、平成 27 年秋当時は、未使用の旧式 LED 素子を多量に在庫として抱えており、処分方法も確定されていなかった。しかし、平成 28 年度になると、未使用の旧式 LED 素子の在庫が一掃された。本研究課題の取り組みを契機に、産業界において未使用の旧式 LED 素子に対する貴金属資源としての価値が見出され、廃 LED 素子のリサイクルへの道が開かれたことが推定できる。本研究課題を遂行したことによる環境への貢献は大きい。

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究課題にて構築した直管型 LED 照明のリサイクルスキームは、行政の取り組みによっては、全ての LED 照明（シーリングライトと LED 電球）のリサイクル促進へと展開させることが可能である。また、LED 照明から LED 素子部分のみを回収する技術開発がなされれば、本研究成果を活用してガリウムを含む有価資源のリサイクルへの道が開ける。

6. 国際共同研究等の状況

- 1) HIF(Hosei International Found)招聘研究員招聘制度, Recycling of Gallium from LED, Ahmed Abdel-Sattar Ahmed GALHOUM, Lecturer, Nuclear Materials Authority, エジプト, 同氏を2017年4月～9月の期間で法政大学に招き、共同研究を行った。同氏は、吸着剤を用いた湿式法による有価金属の分離・回収に関する研究を行った。

7. 研究成果の発表状況

<論文(査読あり)>

- 1) Hajime KIYONO, Masatoshi CHINDO, Daisuke MARUOKA, Makoto NANKO, 「Synthesis of gallium nitride nano-wires on nickel–alumina composites from gallium oxide powder under a low partial pressure of ammonia」, Journal of the Ceramic Society of Japan, 125 [1], 50-54, (2017)
- 2) 久保木 友香, 櫻木香里, 松原沙衣, 石鍋 翼, 清野 肇, 明石孝也, 「気体透過板を備えた容器による炭素熱還元気化 - 酸化析出反応によるガリウム回収法」, 耐火物, 69, , 485-490 (2017)

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 明石孝也：法政 3月号、第45巻第2号 通巻699号
「化学の知識を使って先駆者となる ～LED照明リサイクルの道を切り開く～」
- (2) 口頭発表(学会等)
 - 1) 明石 孝也, 中根 貴行, 安藤 祐人, 佐々木 健太, 川島 健：資源・素材2015(松山)平成27年度資源・素材学会関係学協会合同秋季大会(2015)
「炭素熱還元-酸化法による国内産鉱石および都市鉱山からの酸化ガリウムの分離・回収」
 - 2) 清野 肇, 兼澤 大樹, 飛岡 夏果, 石鍋 翼, 松原 沙衣, 小林 奈都紀, 櫻木 香里：資源・素材2015(松山)平成27年度資源・素材関係学協会合同秋季大会(2015)
「炭素熱還元による供給されたガリウム気相種の気体透過板上への析出」
 - 3) 鈴木 翔太, 明石 孝也, 酒井 裕香：第54回セラミックス基礎科学討論会(2016)
「窒素気流中での炭素熱還元-酸化法による窒化ガリウムからの酸化ガリウムの分離・回収」
 - 4) 明石 孝也, 石田 敬, 張田 真, 中江 博之：日本セラミックス協会2016年年会(2016)
「使用済み直管型LED照明からのアルミニウム等の有用資源の有効利用と廃LED素子からの酸化ガリウムの分離・回収装置の開発」
 - 5) 清野 肇・飛岡 夏果, 櫻木 香里, 久保木 友香, 明石 孝也：日本セラミックス協会2016年年会(2016)
「気体透過版を利用した熱炭素還元気化-酸化法による Ga 回収のための反応条件の検討」
 - 6) 栗山 真帆, 酒井 裕香, 明石 孝也：日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム, 広島大学東広島キャンパス(広島県), 2016-9
「炭素熱還元-酸化法を用いた窒化ガリウム含有混合物からの酸化ガリウムの分離・回収に及ぼす水蒸気の影響」

- 7) 兼澤大樹, 小林奈都紀, 久保木友香, 清野 肇, 明石孝也: 資源・素材学会 資源・素材2016 (盛岡), 岩手大学 (岩手県), 2016-9
「気体透過板を用いた還元気化-酸化法によるGa-Sn混合物からの選択回収」
- 8) 久保木 友香, 石鍋 翼, 松原 沙衣, 清野 肇, 明石 孝也: 資源・素材学会 資源・素材2016 (盛岡), 岩手大学 (岩手県), 2016-9
「セラミック製フィルターを利用した還元気化-酸化によるGa回収における還元剤の検討」
- 9) 明石 孝也, 酒井 裕香, 久保木 友香, 清野 肇:, 第55回セラミックス基礎科学討論会, 岡山コンベンションセンター (岡山県), 2017-1.
「熱還元-酸化法による窒化ガリウム含有混合物からの酸化ガリウムの分離・回収」
- 10) 清野 肇, 飛岡 夏果, 兼澤 大樹, 久保木 友香, 明石 孝也: 日本セラミックス協会2017年年会, 日本大学駿河台キャンパス (東京都), 2016-3.
「気体透過板を利用した炭素熱還元気化-酸化によるGa回収とSn混入物からの選択性」,
- 11) Yuka. Kuboki, Hajime. Kiyono, Takaya. Akashi, "Growth of GaN Crystals by Ammonia Nitridation of Ga₂O₃ Powder using a Vessel with Gas Permeable Plate", 9th International Symposium on Nitrides and Related Materials (ISNT2017) & 5th International Symposium on SiAlONs and Non-oxides (ISSNOX5), 北海道大学工学部, 2017,08,29
- 12) 清野 肇, 久保木 友香, 小沼 憲, 川口智也, 石鍋 翼, 松原沙衣, 明石孝也, “樹脂材料を利用した酸化ガリウムの炭素熱還元の低温度化”, (2017年9月19-21日, 神戸大学, 神戸市).
- 13) 栗山真帆, 明石孝也, “湿潤窒素雰囲気における窒化ガリウムの高温酸化挙動の熱重量分析”, 資源・素材 & EARTH2017 (札幌), (2017年9月26-28日, 北海道大学, 札幌市).
- 14) 酒井裕香, 清野 肇, 明石孝也, “乾式法を用いた廃 LED 素子からのガリウム化合物の分離回収技術の開発”, 資源・素材 & EARTH2017 (札幌), (2017年9月26-28日, 北海道大学, 札幌市).
- 15) 小林浩平, 飛岡夏果, 久保木友香, 清野 肇, 明石孝也, “気体透過板を用いた容器における還元気化-酸化法による Ga-Zn 混合物からの選択回収”, 資源・素材 & EARTH2017 (札幌), (2017年9月26-28日, 北海道大学, 札幌市).
- 16) 兼澤大樹, 久保木 友香, 清野 肇, 明石孝也: 還元気化-酸化法による Ga-Sn 混合物からの Ga 回収における酸化物の析出過程, 資源・素材学会平成 30(2018)年度春季大会 2018年3月27~29日, 東京大学本郷キャンパス, 東京都

(3) 知的財産権

- 1) 明石 孝也: 法政大学; 「金属化合物濃縮装置」、特願2015-253386、平成27年12月25日.
- 2) 明石孝也: 法政大学; 「金属化合物濃縮装置」、特願2016-249502、平成28年12月22日、特開2017-119914、平成29年7月6日。(国内優先権主張出願)

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 一般公開シンポジウム「LED 照明の資源「リサイクルを考えよう」(主催: 法政大学 生命科学部 環境応用化学科、平成 28 年 3 月 12 日、法政大学小金井キャンパス、観客約 20 名)にて講演
- 2) パネル展示および LED 照明設置、法政大学小金井キャンパス西館 1 階廊下, 2016 年 8 月 5 日オープンキャンパス以降に常時設置

- 3) 法政大学 小金井キャンパス オープンキャンパス 2016 における模擬授業, 「LED 照明の資源リサイクルへの取り組み」(2016年8月6日、参加者約20名)にて成果紹介
- 4) イノベーション・ジャパン 2016 大学見本市, 東京ビッグサイト西展示棟西1ホール, 2016年8月25日~26日, 「廃LED素子からのガリウム成分の卓上リサイクル装置」にて、ショートプレゼンおよび出展
- 5) 茅ヶ崎北陵高校文化祭における講演, 「大学で学ぶ化学」, 2017年9月8日、参加者約10名

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 日刊産業新聞 (2016年3月4日、「廃LED照明 リサイクルシステム構築 ハリタ金属など アルミ、銅を回収」)
- 2) 日経産業新聞 (2016年3月24日、「LED照明を再利用 アイリスオーヤマ、回収から一貫 買い替え需要を狙う ハリタ金属・法政大と組む」)
- 3) 日本経済新聞 日経プレスリリース (2016年3月24日、電子版、「アイリスオーヤマ、使用済みLED照明の回収・リサイクルスキームを確立」)
- 4) 日本経済新聞 (2016年3月26日、地方ニュース 東北、「LED照明再利用 アイリス 法政大などと仕組み」)
- 5) 日経MJ (2016年4月4日、「LED照明リサイクル アイリス 法政大などと仕組み」)
- 6) 日刊工業新聞 (2016年4月12日、「LED照明から再資源化 法政大など」)
- 7) 日本経済新聞 (2016年4月26日、北陸経済、「LEDリサイクルに道 ハリタ金属 アイリス 法政大」)
- 8) 富山新聞 (2016年4月26日、北陸経済、「LEDの再利用確立 ハリタ金属 アイリス、法政大と協力」)
- 9) 北日本新聞 (2016年4月26日、とやま経済、「LED照明 ハリタ金属 アイリスと協力開発」)
- 10) レアメタルニュース (2016年6月24日、「LED照明のリサイクルを業界初の事業化」)
- 11) 日経エコロジー、(2016年7月08日、「アイリスオーヤマが販促強化 廃LED回収で顧客を開拓」)

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 明石孝也, 中根貴行, 安藤裕人, 佐々木健太, 川島 健: 「国内産鉱石および都市鉱石からの炭素熱還元-酸化法を用いた酸化ガリウムの分離・回収」, Journal of the Society of Inorganic materials, Japan, 22, 295-300 (2015).

Ⅲ. 英文 Abstract

Development of a Dry Process for Refining Gallium Compound from Used LED Devices

Principal Investigator: Takaya AKASHI
Institution: Faculty of Bioscience and Applied Chemistry,
Hosei University
3-7-2 Kajino-chou, Koganei, Tokyo 184-8584, JAPAN
Tel: +81-42-387-6242 / Fax: +81-42-387-6257
E-mail: akashi@hosei.ac.jp

Cooperated by: College of Engineering, Shibaura Institute of Technology

[Abstract]

Key Words: Urban ore Rare metal (Minor metal), Separation and recovery, Carbohermal reduction, Oxidation

The smelting process using a spouted bed was invented to recover gallium from discarded LED devices. In this process, gallium compound in the discarded LED devices can be separated into a gas phase in the form of $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ by thermal reduction in the spouted bed, and recovered as $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ by the oxidation of $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ at the upper section of the spouted bed. The bench-top-type equipment of the process was fabricated based on the invention, and comprises a preheating furnace, gasifier, spouted bed furnace, metal wire and mesh for recovery, dust collector, and heat exchanger. The equipment could recover 52% to 92% gallium from discarded LED devices. The variation in the yield is thought to be caused by a small difference in the setup of metal wire and mesh for recovery at the upper section of the spouted bed.

To improve the setup for the recovery of $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ from the separated $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$, various materials were investigated to find a suitable substrate for depositing $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ from $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ formed by carbothermal reduction in a vessel equipped with a gas-permeable lid. The investigation showed that a relatively greater amount of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ was deposited when sintered alumina and sintered zirconia were used as substrates for recovery.

Further, the effect of resins as a reducing agent on the reduction and vaporization of gallium oxide was investigated. It was clarified that polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) are effective reducing agents that can decrease the reduction and vaporization temperatures of gallium oxide. To understand the influence of lead-free solder on the recovery of gallium compounds from discarded LED devices, selective recovery of gallium oxide was investigated from gas phase vaporized $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ and $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ mixtures in a vessel equipped with a gas-permeable lid. The experimental results and thermodynamic calculation indicate that gallium oxide can be recovered selectively from discarded LED devices even if the devices are contaminated by Sn and Zn present in lead-free solders.

A supplemental but important achievement of this project is the development of a scheme for recycling valuable materials from discarded tube-type LED lights, which was industrialized by companies in 2016, although the recovery of gallium is in the stage of fundamental research as mentioned above.