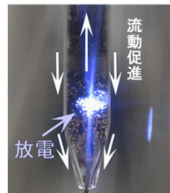


パルス放電噴流床による Ga含有素子からのGaの分離・回収



法政大学 生命科学部 環境応用化学科
教授 明石 孝也

2024年8月19日

パルス放電噴流床の試運転（動画）



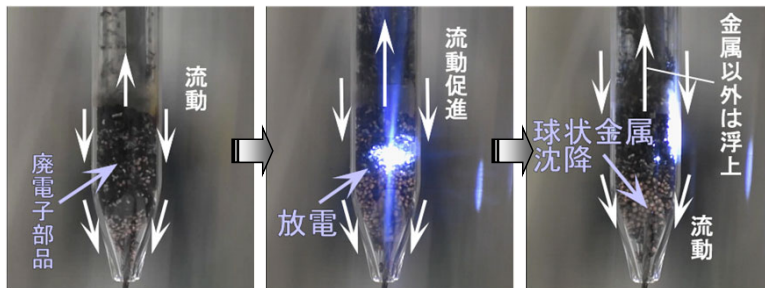
● 試料: LED素子(還元焼成後)



- 放電現象を確認
- 600~700℃※にまで昇温
※ 放射温度計で計測(放射率 $\epsilon = 0.90$)

- 流動の促進
- 金属の球状化
- 比重選別

パルス放電噴流床の試運転（静止画）



放電前
(原料: 焼成後LED素子)



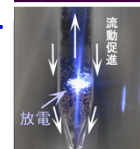
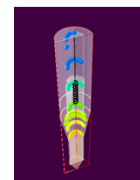
金属選別に適用可能

流動の促進

金属の球状化
比重選別

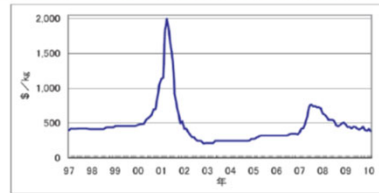
発表内容 ~ パルス放電噴流床開発までの経緯 ~

- 国内産天然鉱石からのガリウムの濃縮
- 産学連携によるLED照明リサイクルスキームの構築
- 還元噴流床を用いた熱還元-酸化による
廃LED素子からの酸化ガリウムの分離・
回収
- パルス放電噴流床によるパワー半導体素子
からのベアチップの単離



法政大学着任直後（2010年秋）の状況

- 機能性材料の需要増加や海外におけるレアメタルの輸出規制により、供給量や価格が大きく変動。



ガリウムの価格動向

引用：レアメタルシリーズ2010
インジウム及びガリウムの需要・供給・価格動向等

- 国内産鉱石からレアメタルを分離・回収できれば、国内需要に対して安定的に供給することが可能。

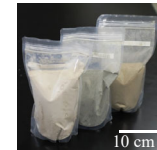
鉱石からのレアメタル濃縮の経済性試算

入手した情報

2010年秋

某鉱山の隣りにGa, Y, Nd, Teが極微量に存在

→ Gaは50 ppm



検討課題（吉澤石灰工業(株)より）

鉱石および原料粉末（吉澤石灰工業(株)提供）

- 鉱物中の濃度何%が経済性の

ボーダーラインになるか？

→ 0.50%

- 鉱石1 kgから得られる試薬価格の概算*

CaCO₃粉 + MgCO₃粉の価格： 1 kg: ¥4,200

Ga₂O₃粉(99.99%)の価格： 鉱石中にGa₂O₃が0.5%

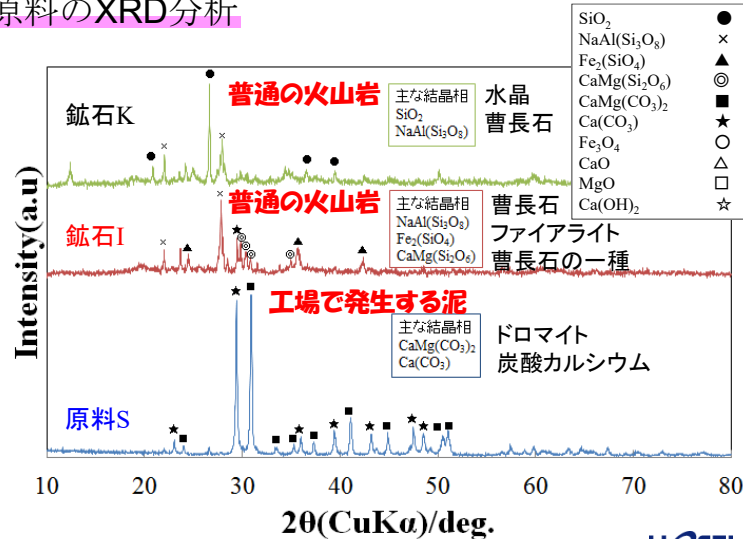
(Ga量: 0.37%)含有すれば、

5g: ¥4,200

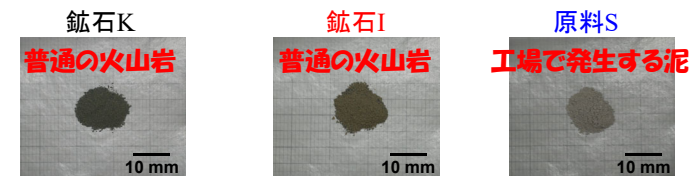
※濃縮のコストは考慮していない。



原料のXRD分析



成分分析データ [吉澤石灰(株)提供]



各鉱石の主成分 単位:wt%

	Ig.loss	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	水分
鉱石K	4.92	50.15	14.33	12.59	3.69	5.97	0.63
鉱石I	10.51	43.79	8.87	13.55	9.45	10.86	4.61
原料S	43.18	3.07	0.55	1.27	38.99	11.97	0.16

(単位:wt%)

含有されている微量金属 単位:ppm ガリウムの濃縮へ

	イットリウム(Y)	ガリウム(Ga)	セシウム(Cs)	セリウム(Ce)	モリブデン(Mo)	ネオジム(Nd)	テルル(Te)
鉱石K	25	25	27	1未満	28	24	24
鉱石I	9	50	34	1未満	5	8	8

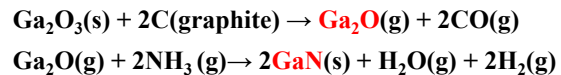
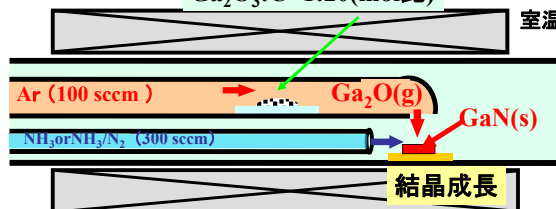
(単位:mg/kg)

着想の元①「GaNの結晶成長に関する研究」

炭素熱還元-窒化法

炭素還元反応
Ga₂O₃:C=1:20(mol比)

低酸素・高温で
Ga₂Oの
蒸気圧は高い
室温ではGa₂O₃が安定



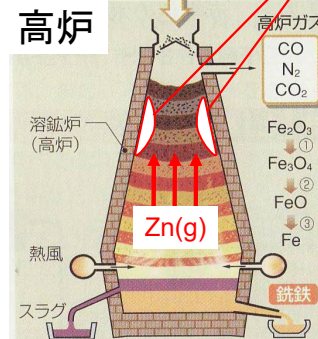
引用:北海道大学 三浦章 博士論文(指導教員:嶋田志郎)

着想の元②「高炉内での熱還元-酸化プロセス」

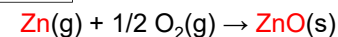


ZnO(s) → 炉の上部に蓄積し、炉況を悪化させる。

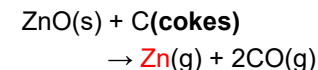
低酸素・高温で
亜鉛(Zn)は
蒸気圧は高い



酸化



還元



※ 日本鋼管(株)(現JFEスチール(株))にて、「高Zn含有高炉ダストのリサイクル」の実機試験に協力した。

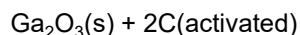
引用:数研出版、高校 化学

当研究グループの技術シーズ(天然鉱石を対象として開始)

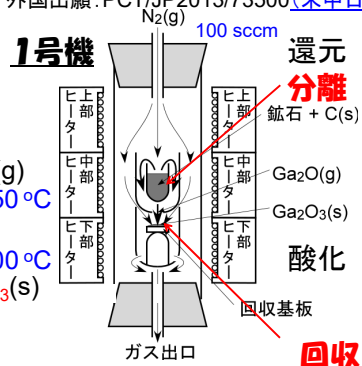
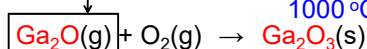
炭素熱還元-酸化法

外国出願:PCT/JP2013/73500(米中日)

炭素による還元



酸化



明石, 中根, 安藤, 佐々木, 川島;
J. Soc. Inor. Mater. Japan 22 295-300 (2015).

蒸気圧の違いを利用したリサイクル

1520倍に濃縮 主成分: O, C, Si, Ga
OとCを除くと36%がGa

S2012-0905-N0

中国における反響

江西省科技创新公共服务平台

日本开发高浓度回收铟技术

科技部 2013-5-20 0:00:00 科技部

世界上只有少数国家有铟矿石产出, 铟和铜、银、硒等元素均应用于太阳能电池和半导体激光器等新处理、新器件, 属于稀缺资源。据日本媒体《日刊工业新闻》报道, 日本法政大学明石孝也教授的研究组开发出以高浓度从矿石等物质中提取微量金属铟的技术, 除矿石外, 利用该技术也可以从废旧电子设备等铟含量较少的物质中回收金属铟。明石教授研究组开发的回收方法称为“碳素热还原-氧化法”, 回收装置包括蒸发和采集两个部分, 由硅、铝等构成并含有微量铟的火成岩在蒸发器中回收铟, 在采集部可用氧化铝烧结体板进行捕捉, 温度降至1000度(℃)时, 铟蒸汽中, 回收装置包括蒸发和采集两个部分, 由硅、铝等构成并含有微量铟的火成岩在蒸发器中回收铟, 在采集部可用氧化铝烧结体板进行捕捉, 温度降至1000度(℃)时, 铟蒸汽中含有的50微克铟能以4.6%的浓度得到回收, 回收浓度提高了920倍。由于减轻了环境负担, 目前试验装置的回收率为每千克矿石数毫克, 预计使用大型装置将循环利用法”, 从废旧手机、数码相机等小型家电以及LED灯中回收铟等稀有:



点击量: 1410

中国が本技術を取り上げた



研究ターゲットの変更

国産の**天然**鉱石



国産の**都市**鉱石

使用済みの廃電子部品
LED 照明、CIGS太陽電池、
IGZO液晶ディスプレイなど

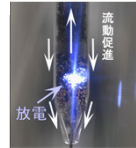
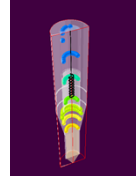


より多くのガリウム(Ga)を含む鉱石にターゲットに

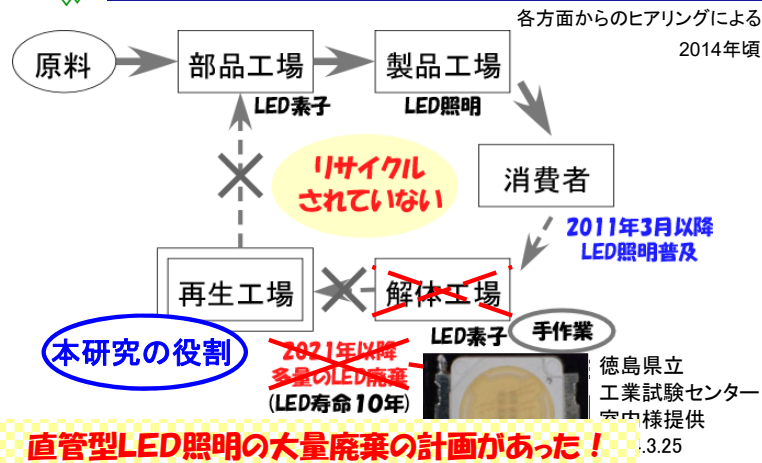
13

発表内容 ~ パルス放電噴流床開発までの経緯 ~

- 国内産天然鉱石からのガリウムの濃縮
- 産学連携によるLED照明リサイクルスキームの構築
- 還元噴流床を用いた熱還元-酸化による廃LED素子からの酸化ガリウムの分離・回収
- パルス放電噴流床によるパワー半導体素子からのベアチップの単離

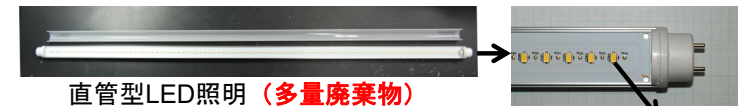


研究の背景(LED照明のリサイクルの現状)



研究の背景(直管型LED照明の大量廃棄開始)

- ニーズの急増 (2015年10月アイリスオーヤマ(株)に確認)
- 2015年秋に多量の直管型LED照明廃棄計画。
(大手スーパー、コンビニの照明を大量更新)



直管型LED照明 (多量廃棄物)

破碎後に埋め立て処理計画

廃棄本数: 70000本/2か月 (2015年秋)

「環境」に対する企業イメージは重要

リサイクルに対する「ニーズ」あり 製造本数は7000本/週

どのようにしてガリウムを分離・回収するか?

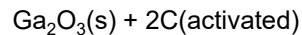
LED素子

当研究グループの技術シーズ (天然鉱石を対象として開始)

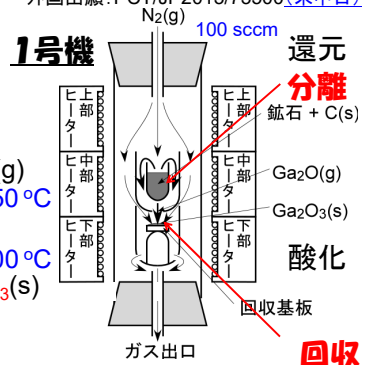
外国出願: PCT/JP2013/73500 (米中日)

炭素熱還元-酸化法

炭素による還元



酸化



明石, 中根, 安藤, 佐々木, 川島:
J. Soc. Inor. Mater. Japan 22 295-300 (2015).

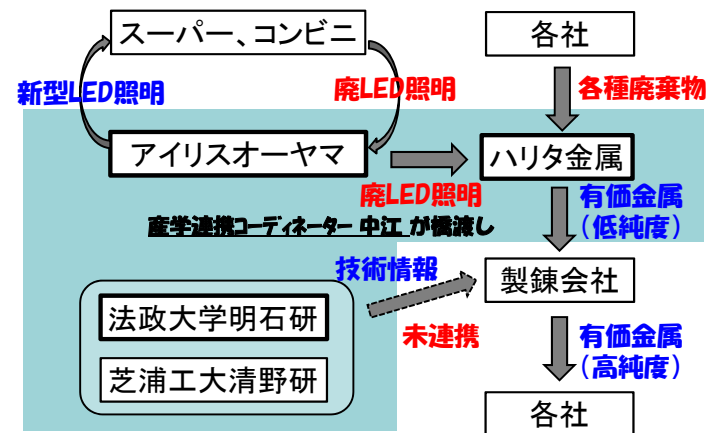
蒸気圧の違いを利用したリサイクル



1520倍に濃縮

主成分: O, C, Si, Ga
OとCを除くと36%がGa

LED照明リサイクルの状況変化



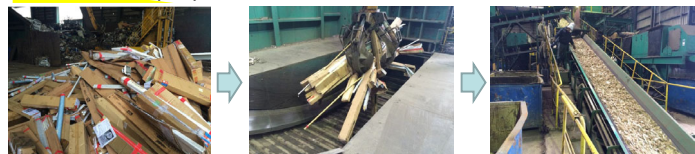
産学による共同研究へと展開



使用済み直管型LED照明からの資源選別試験

2015年12月17日

ハリタ金属(株)シュレッダー・分別ラインにて実機試験



荷姿(投入前) 2354 kg 投入
アイリスオーヤマ(株)から搬入

破碎後選別ラインへ



再生アルミニウム

高比重プラスチック系

破碎残渣

使用済み直管型LED照明からの資源選別試験

2015年12月17日

廃LED素子の選別は不十分



破碎物(13 mmアンダー)

実操業プロセスによる選別では、
この破碎物から酸化ガリウムを濃縮することになる。

後日、実証事業で選別方法の研究をした。

LED照明リサイクルスキーム構築(業界初)



LED照明リサイクル事業スキーム構築(業界初)

LED照明から再資源化
法政大など
カリウム
LED照明再利用
アイリス 法政大などと仕組み
LED照明を再利用
LED販売促進
ビジネス展開へ
「約5割増しの360億円を目指す」
LEDリサイクル試験実施

日刊工業新聞 2016/4/12
日経産業新聞 2016/3/24
日経新聞(東北面) 2016/3/26
日経MJ 2016/4/4
日刊産業新聞 2016/3/4

LED照明のリサイクルスキーム構築
ハリタ金属などアルミ、銅を回収
廃液発生せず処理コスト減

LEDリサイクル試験実施
LED照明のリサイクルスキーム構築
法政大など

LED照明のリサイクルスキーム構築
ハリタ金属などアルミ、銅を回収
廃液発生せず処理コスト減

LEDリサイクル試験実施
LED照明のリサイクルスキーム構築
法政大など

LED照明リサイクル確立(業界初)

日経新聞(北陸経済) 2016/4/16
富山新聞2016/4/16
北日本新聞2016/4/16

LEDのリサイクルに道
「アルミニウム、銅、…
貴金属などを選別」
高純度の金属取り出す
年度内に実用化へ

LEDのリサイクルに道
「アルミニウム、銅、…
貴金属などを選別」
高純度の金属取り出す
年度内に実用化へ

資源リサイクルも
ビジネス展開へ

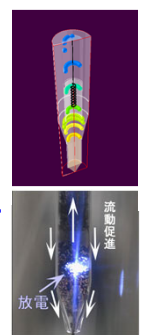
反響大
Gaのリサイクルは
研究段階

日経エコロジー 2016/7/8

法政大学

発表内容 ~ パルス放電噴流床開発までの経緯 ~

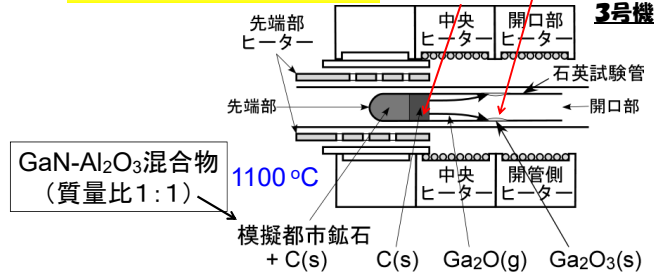
- 国内産天然鉱石からのガリウムの濃縮
- 産学連携によるLED照明リサイクルスキームの構築
- 還元噴流床を用いた熱還元-酸化による廃LED素子からの酸化ガリウムの分離・回収
- パルス放電噴流床によるパワー半導体素子からのベアチップの単離



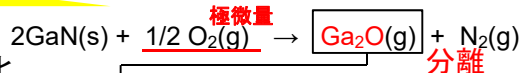
従来の研究(実験方法:酸化ガリウム分離・回収)

炭素熱還元-酸化法

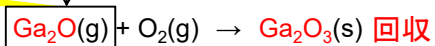
分離 回収



炭素熱還元 (Ga価数: +3 → +1)



酸化



25

明石, 中根, 安藤, 佐々木, 川島, J. Soc. Inor. Mater. Japan 22, 295-300 (2015).

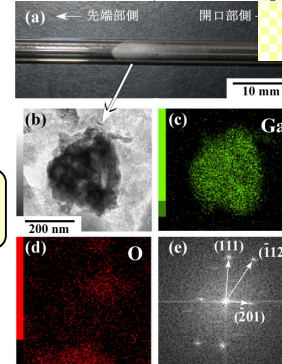


従来の研究(石英製試験管に付着した白色物質)



金属Ga
残留

ガリウムの
分離が不十分



GaN-Al₂O₃から
Ga₂O₃を分離・回収

収率測定不可能
(0.0001 g未満)

β-Ga₂O₃と同等

26

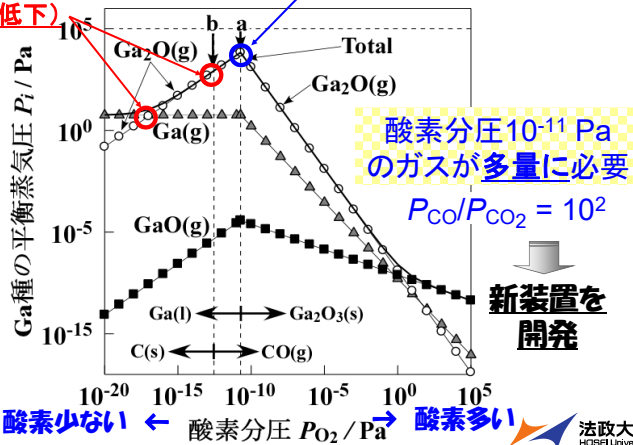
明石, 中根, 安藤, 佐々木, 川島, J. Soc. Inor. Mater. Japan 22, 295-300 (2015).



Ga種蒸気圧の酸素分圧依存性 (1400 K)

金属Ga-C平衡状態
(蒸気圧低下)

Ga種の蒸気圧の最大値

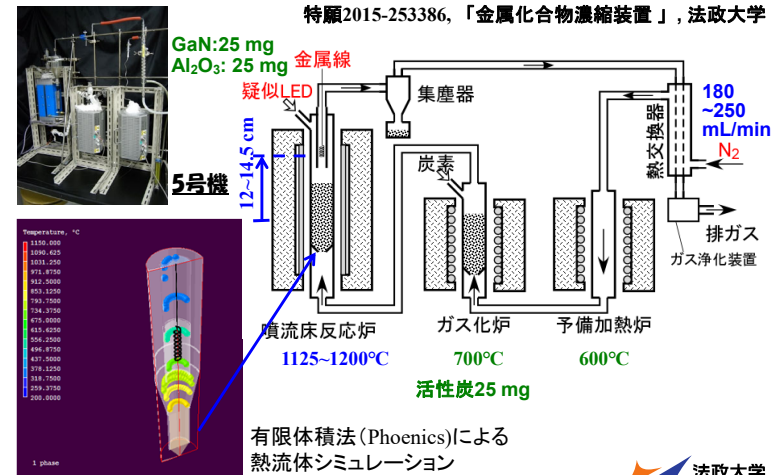


酸素少ない ← 酸素分圧 PO₂ / Pa → 酸素多い



噴流床による酸化ガリウムの分離・回収プロセス

特願2015-253386, 「金属化合物濃縮装置」, 法政大学

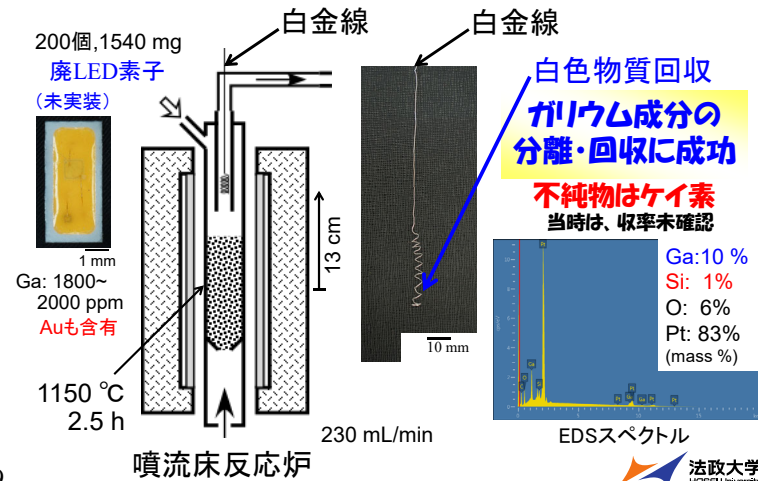


有限体積法 (Phoenix)による
熱流体シミュレーション



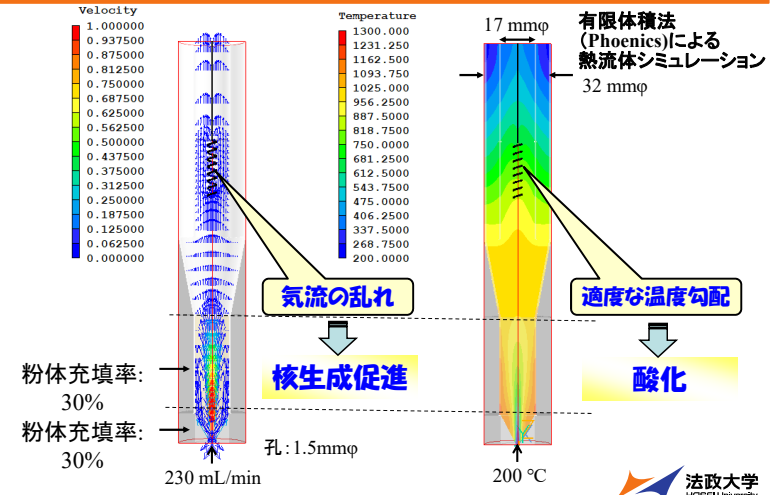
©Copyright Hosei University

廃LED素子から分離・回収された白色物質

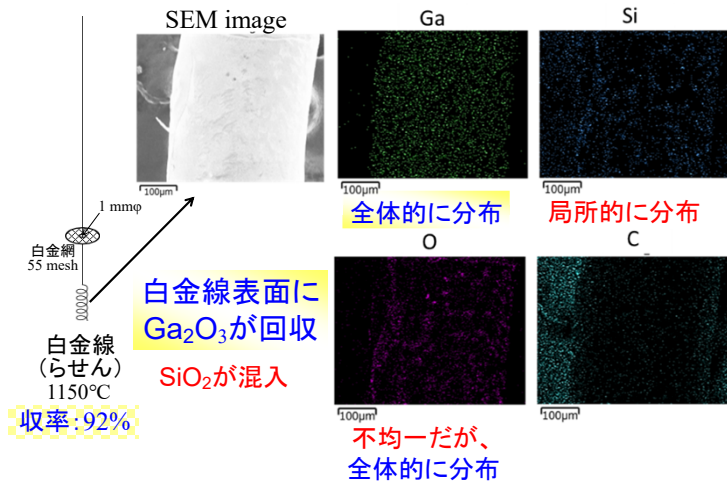


29

噴流床内の気体の流れと温度分布

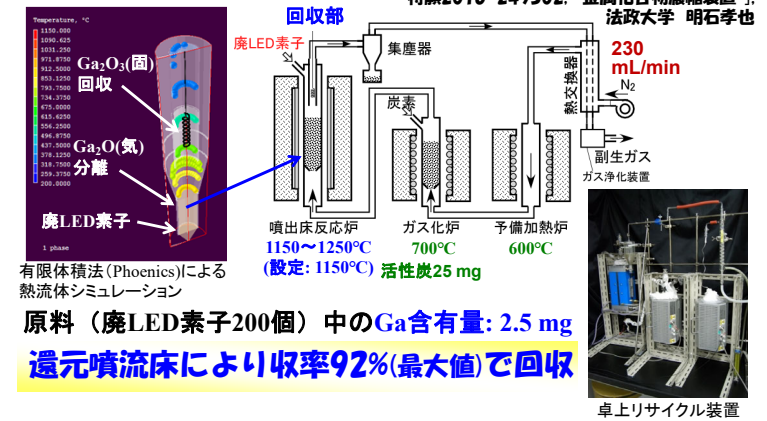


回収部白金線のSEM像とEDSマップ (Ga回収率92%)



LED素子からの酸化ガリウム(レアメタル)の分離・回収

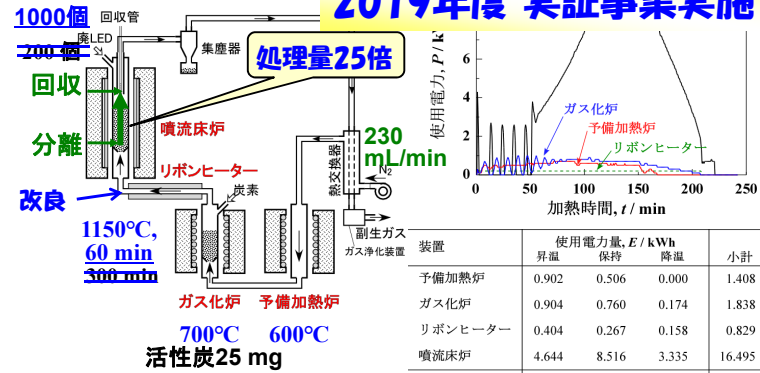
● 廃LED素子から酸化ガリウムを回収する還元噴流床を設計し、卓上装置にて実証した。特願2016-249502, 「金属化合物濃縮装置」, 法政大学 明石孝也



還元噴流床によるGa濃縮・精製条件と使用電力量

特願2015-253386, 「金属化合物濃縮装置」

2019年度 実証事業実施



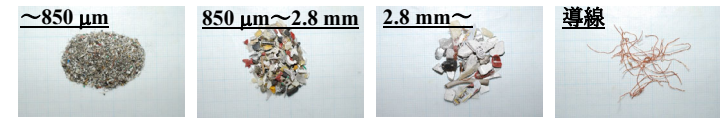
全使用電力量(20.570 kWh)のうち80%を噴流床炉で使用
大幅削減には、加熱方式の変更が必要

©Copyright Hosei University

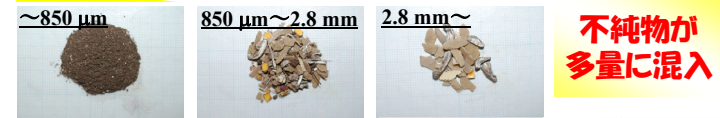
各種破碎装置から得られた試料の外観写真

小規模・中規模実験サンプルによるGa濃縮実験の実施

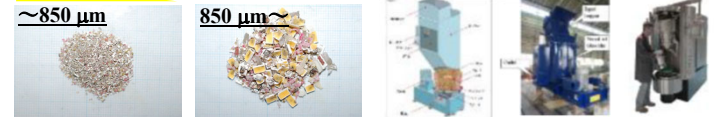
● 堅型破碎試料 チョークリング幅: 50 mm ハリタ金属(株)、早稲田大学より提供



● CFS破碎試料 CFS:クロスフローシュレッダー



● 電気パルス破碎試料



©Copyright Hosei University

各種破碎試料(<4 mm)からの回収物のICP分析結果

還元噴流床を用いた気相分離による

単位:mg

	堅型破碎		CFS破碎		電気パルス破碎	
	熱処理前	回収物	熱処理前	回収物	熱処理前	回収物
	5028.4 mg		5013.6 mg		5046.7 mg	
Ga	0.297	0.009 収率3.0%	0.326	0.048 収率14.7%	1.968	0.058 収率2.9%
Au	0.805	0.006	0.652	0.008		
Ag	6.034	0.12	4.813	0.26		

「現時点では経済性が悪化したと言わざるを得ない。」

本実証では Ga 回収にかかる CO2 排出量が製錬を上回る結果となったが、乾式プロセスにおいて、以下の課題に対応することで、商用化に向けた収益性や CO2 削減効果の実現が期待できることが分かった。

	Fe	Sn	In
熱処理前	115.7	120.7	111
回収物	1.4	0.7	0.9
熱処理前	952.0	9.024	1.1
回収物	1.0	0.6	0.9
熱処理前	111	4.744	1.1
回収物	0.9	<0.3	0.9
熱処理前	111	4.744	1.1
回収物	0.9	<0.3	0.9

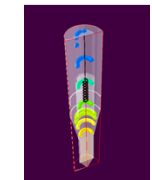
☆ Ga, Au, Ag, Zn, Alは定量分析値、その他は定性分析値

法政大学
Hosei University

©Copyright Hosei University

発表内容 ~ パルス放電噴流床開発までの経緯 ~

- 国内産天然鉱石からのガリウムの濃縮
- 産学連携によるLED照明リサイクルスキームの構築
- 還元噴流床を用いた熱還元-酸化による廃LED素子からの酸化ガリウムの分離・回収
- パルス放電噴流床によるパワー半導体素子からのベアチップの単離



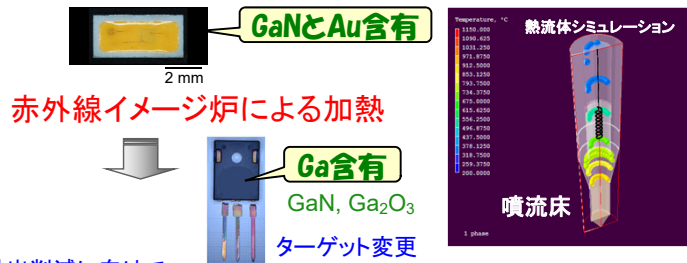
法政大学

自由を生き抜く実践知

©Copyright Hosei University

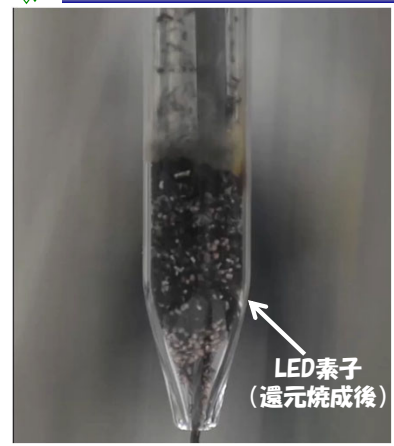
発表内容 ~ パルス放電噴流床開発までの経緯 ~

- 噴流床によるLED素子からの資源リサイクルで
多量のエネルギーを使用(多量のCO₂を排出)



CO₂排出削減に向けて
放電によって原料を直接加熱することを発案

パルス放電噴流床の試運転



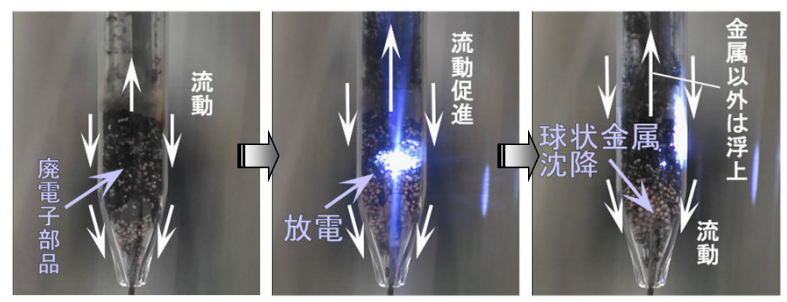
- 試料: LED素子(還元焼成後)



- 放電現象を確認
- 600~700°C※にまで昇温
※ 放射温度計で計測(放射率 ε = 0.90)

流動の促進
金属の球状化
比重選別

パルス放電噴流床の試運転



放電前 (原料:焼成後LED素子)
2 mm x 5 mm

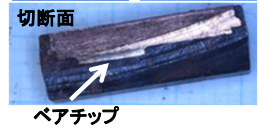
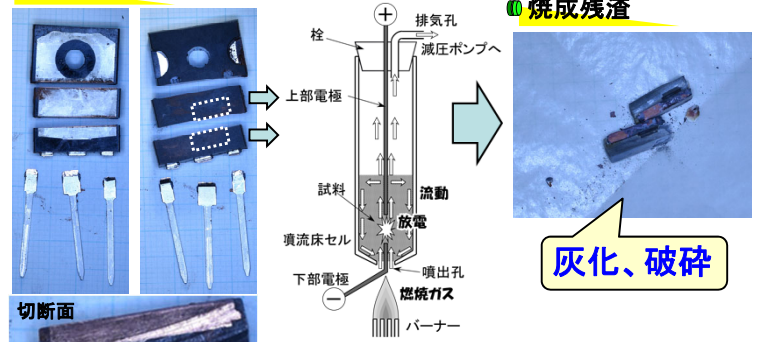
流動の促進
金属製錬に転用

放電中 **金属の球状化**
比重選別

パルス放電噴流床による熱処理

- Ga₂O₃パワー半導体

Ga₂O₃(H) SC



パルス放電噴流床処理
放電: 250 Hz, 22 kV, 60 min

パルス放電噴流床による熱処理温度

消費電力: 220 W(実測値) **省エネルギー**

パターン	放電電圧	放電時間	平均温度 (参考値)	最高温度	最低温度
パターン①	16 kV	20 min	601 °C	792 °C	< 572 °C
パターン②	16 kV	40 min	591 °C	750 °C	< 572 °C
パターン③	16 kV	60 min	680 °C	807 °C	< 572 °C
パターン④	22 kV	20 min	664 °C	807 °C	< 572 °C
パターン⑤	22 kV	40 min	594 °C	759 °C	< 572 °C
パターン⑥-2	22 kV	60 min	673 °C	824 °C	< 572 °C

繰り返し周波数: 250 Hz

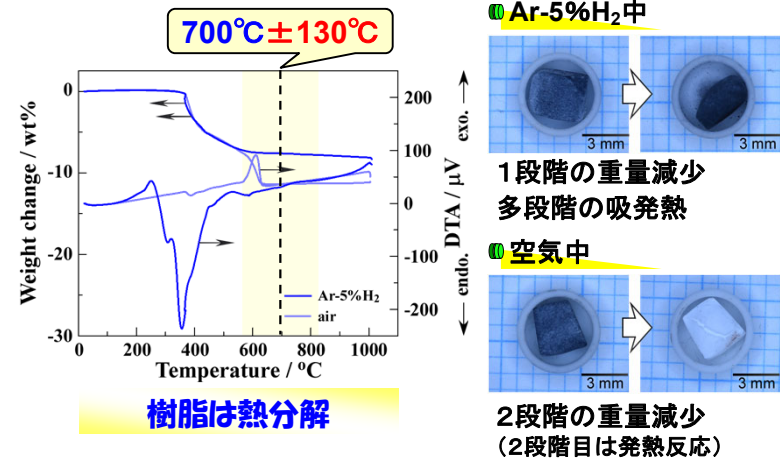
瞬時に昇温 **700°C ± 130°C**

温度の揺らぎが大きい

©Copyright Hosei University

パッケージ樹脂の示差熱-熱重量分析

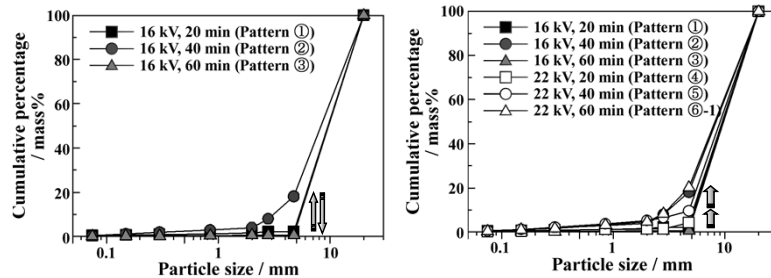
Ga2O3(H) SC



©Copyright Hosei University

PDSB処理後残渣の粒度分布 (ふるい下積算分布)

Ga2O3(H) SC



16 kVでは40 minで最も破碎

偶発的

22 kVでは経時的に破碎進行

再現性あり

放電電圧の高い方が破碎の再現性が良さそう

©Copyright Hosei University

焼成残渣の蛍光X線分析 (放電: 250 Hz, 22 kV, 60 min)

(a)残渣全体 (b) 4.75 mm以上 (c) 2.80 ~ 4.75 mm

元素	質量%(定性)**	元素	質量%(定性)**
Ga	-	Ga	-
Ag	13.8	Ag	0.3
Zn	-	Zn	1.4
Mg	-	Mg	3.3
Al	-	Al	0.5
Si	16.6	Si	93.5
Ca	-	Ca	<0.1
Ti	-	Ti	-
Fe	-	Fe	-
Ni	9.1	Ni	<0.1
Cu	47.4	Cu	0.4
Mo	2.7	Mo	-
Sn	10.3	Sn	-
Ba	-	Ba	-

※ 数値は目安
(試料片面の分析であるため)

<0.1: 極微量検出
- : 非検出

不記載の微量元素:
Cl, S, Se, Sb

©Copyright Hosei University

焼成残渣の蛍光X線分析 (放電: 250 Hz, 22 kV, 60 min)

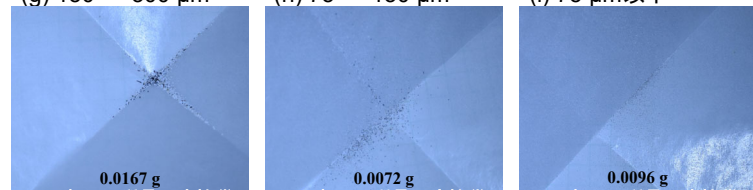
(d) 2.0 ~ 2.80 mm (e) 850 μm ~ 2.0 mm (f) 300 ~ 850 μm



元素	質量%(定性)**	元素	質量%(定性)**	元素	質量%(定性)**
Ga	53.1	Ga	-	Ga	-
Ag	2.4	Ag	<0.1	Ag	0.1
Zn	0.2	Zn	1.4	Zn	1.5
Mg	2.4	Mg	3.3	Mg	3.1
Al	0.2	Al	0.6	Al	0.5
Si	36.9	Si	93.8	Si	90.3
Ca	-	Ca	<0.1	Ca	<0.1
Ti	0.3	Ti	<0.1	Ti	-
Fe	-	Fe	<0.1	Fe	<0.1
Ni	0.2	Ni	-	Ni	<0.1
Cu	3.4	Cu	0.6	Cu	4.1
Mo	-	Mo	<0.1	Mo	<0.1
Sn	0.4	Sn	-	Sn	-
Ba	-	Ba	-	Ba	-

焼成残渣の蛍光X線分析 (放電: 250 Hz, 22 kV, 60 min)

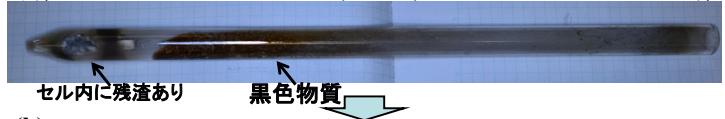
(g) 150 ~ 300 μm (h) 75 ~ 150 μm (i) 75 μm以下



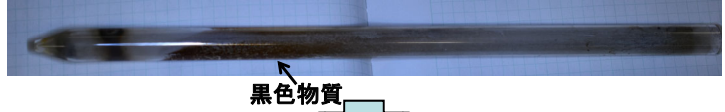
元素	質量%(定性)**	元素	質量%(定性)**	元素	質量%(定性)**
Ga	-	Ga	-	Ga	-
Ag	0.1	Ag	0.1	Ag	-
Zn	0.7	Zn	0.7	Zn	1.6
Mg	3.2	Mg	2.9	Mg	-
Al	0.5	Al	0.5	Al	1.5
Si	91.7	Si	85.9	Si	92.8
Ca	<0.1	Ca	<0.1	Ca	0.1
Ti	0.1	Ti	1.5	Ti	0.5
Fe	0.1	Fe	-	Fe	0.1
Ni	0.2	Ni	0.1	Ni	0.2
Cu	2.8	Cu	5.8	Cu	1.9
Mo	<0.1	Mo	<0.1	Mo	-
Sn	0.2	Sn	-	Sn	-
Ba	-	Ba	1.9	Ba	0.6

熱処理後の噴流床石英管 (Ga₂O₃/パワー半導体の熱処理後)

(a) パルス放電噴流床(PDSB)処理焼成後 Ga₂O₃(H) SC 250 Hz, 22 kV, 60 min



(b) 残渣取り出し後



(c) 大気中焼成後 (700°C × 1 h)



噴流床石英管の付着成分 (Ga₂O₃/パワー半導体の熱処理後)

パルス放電噴流床と大気中焼成後 Ga₂O₃(H) SC 250 Hz, 22 kV, 60 min

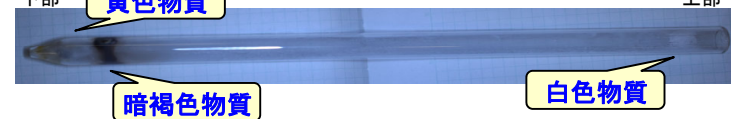
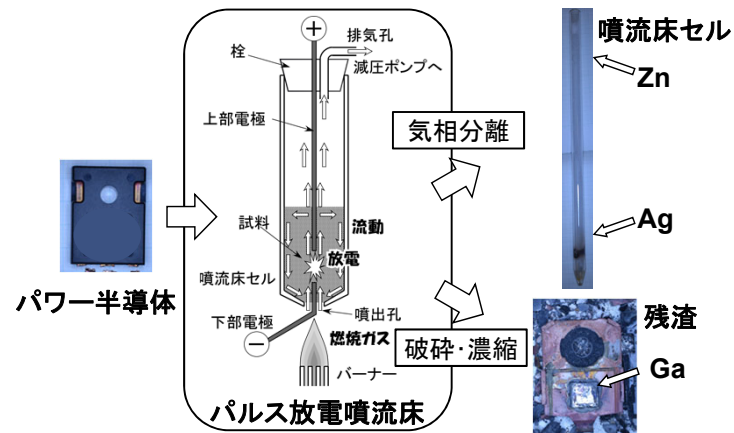


表 同条件での付着物質の成分分析(ICP分析)結果

元素	下部	中部	上部
Ga	非検出	非検出	非検出
Ag	10.8 mg	0.9 mg	0.4 mg
Zn	1.8 mg	2.1 mg	3.0 mg

Gaは気相分離しなかった
AgとZnは気相分離した

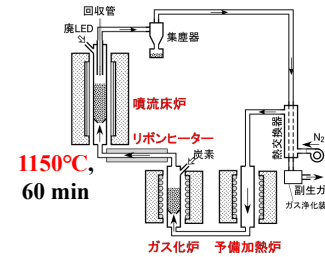
パルス放電噴流床による分離・回収のイメージ



©Copyright Hosei University

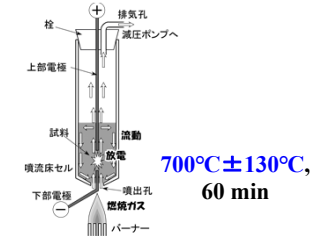
使用電気量比較

還元噴流床(従来型)



装置	使用電力量, E / kWh			小計
	昇温	保持	降温	
予備加熱炉	0.902	0.506	0.000	1.408
ガス化炉	0.904	0.760	0.174	1.838
リボンヒーター	0.404	0.267	0.158	0.829
噴流床炉	4.644	8.516	3.335	16.495
小計	6.854	10.049	3.667	20.570

パルス放電噴流床(新規開発)



■使用電力(概算)
 パルス電源: 0.220 kWh
 エアポンプ(2台): 0.270 kWh
 小計: 0.490 kWh

■その他(概算)
 都市ガス: 0.06 m³

©Copyright Hosei University

まとめ (還元噴流床の開発まで)

- 廃LED照明の資源リサイクルスキームが構築され、事業化された。
- 廃LED素子から酸化ガリウムを回収する還元噴流床※を設計し、卓上装置を作製した。
※特願2015-253386
- 還元噴流床を用いた熱還元-酸化法によって、**廃LED素子から白色粉末(主成分Ga₂O₃)を分離・回収した。**
(従来法: <0.05%)
・ガリウムの選択的分離・回収に成功。収率: 52%~92%
- **実証事業**にて、**各種破碎装置**で得られた**廃LED素子含有試料**からの酸化ガリウムの分離・回収を行った。
収率: 3%~15% (収率不十分)

実験室規模の理想的な条件とは異なり、

経済性向上のためには更なる改良が必要

法政大学 実践知

©Copyright Hosei University

まとめ (パルス放電噴流床の開発)

- **省エネルギーの熱処理技術として、パルス放電噴流床※を開発した。**
※特願2023-203324

220 Wで瞬時に700°C ± 130°Cに



パルス放電噴流床

- **パルス放電噴流床**を用いて、**パワー半導体素子**からの**ペアチップ**を単離した。



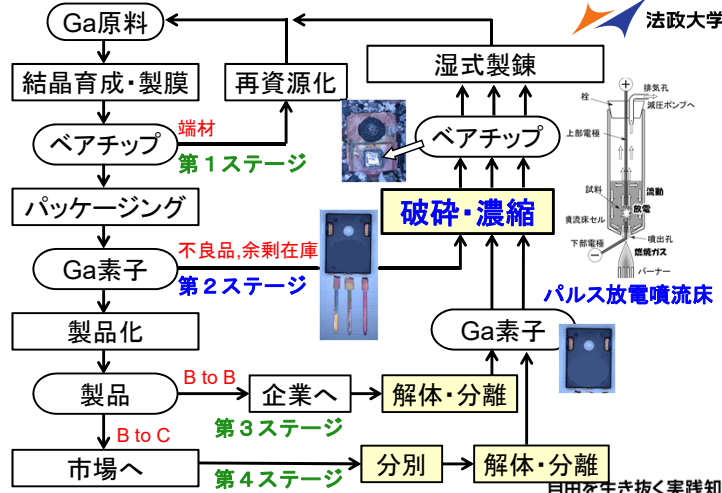
【課題】 破碎の再現性向上

法政大学

自由を生き抜く実践知

©Copyright Hosei University

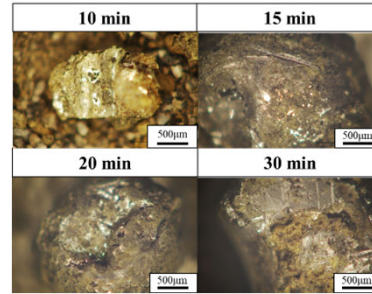
Ga資源化のステージ ~第2ステージに向けて~



【パルス放電噴流床の適用例1】 酸化スズ粉末の還元

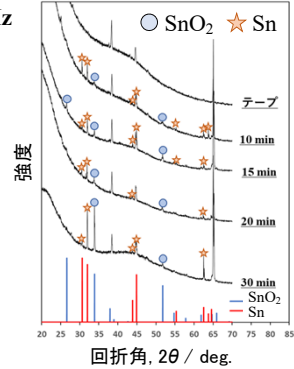
●粒状生成物

消費電力: 220 W 22 kV, 250 Hz



金属光沢のある粒が生成

●X線回折図



金属スズと酸化スズを同定

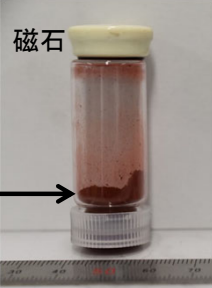
法政大学

目田を生き抜く実践知

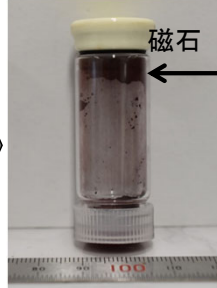
【パルス放電噴流床の適用例2】 酸化鉄粉末の還元

消費電力: 220 W 22 kV, 250 Hz

●処理前



●処理後



実証中

Fe_2O_3

Fe_3O_4
+
 Fe_2O_3

パルス放電噴流床によりマグネタイトにまで還元

日本鉄鋼協会 鉄鋼カーボンニュートラル研究助成にて実証中

法政大学

パルス電源の改造とパーナーの更新を予定

自由を生き抜く実践知

©Copyright Hosei University



ご清聴ありがとうございます。

法政大学 生命科学部 環境応用化学科

教授 明石 孝也

法政大学

自由を生き抜く実践知

©Copyright Hosei University