

マイクロ波を用いた金属酸化物の高温還元反応に関する研究

所属：沖縄工業高等専門学校情報通信システム工学科

助成対象者：藤井 知

共同研究者：和田 雄二

概要

スカンジウム(Sc)の用途はアルミニウム-スカンジウム合金として用いられ、軽量・高強度・高硬度の特徴を持つことから、省エネに対する期待から航空機や自動車等の部品への応用が期待されている。これら構造材料に加え、ScAlN薄膜が高い圧電性を示すことから、MEMSデバイス等の有望な材料として期待されている。しかしながら、Scは貴金属に比べ存在量は多いにも関わらず、高コストな製造プロセスとなっていることから、その価格は金の約5倍と高い。そのためスカンジウムの用途は限定されたものになっている。そこで、本研究では、マイクロ波反応の特徴である内部加熱・短時間反応等を活かし、マイクロ波照射によるSc金属の精練プロセスについて実験を行った。その結果、880℃の低温にてフッ化スカンジウムを炭素により還元することが出来た。

abstract

High-Sc-content ScAlN thin films as well as Al-Sc alloy metal as a structure material have attracted significant attention of their strong piezoelectricity. ScAlN's piezoelectric response suggests that a ScAlN thin film on a hard substrate should be a suitable surface acoustic wave (SAW) wideband filter substrate for next-generation wireless communication systems. However, it is often difficult to use ScAlN thin films in MEMS devices, including acoustic devices, because of the extremely high price of Sc metal due to the difficulty of the metal refining process. For the first

time, we have studied a process for refining Sc metal using microwave irradiation. The microwave irradiation process has potential as a Sc metal refining process.

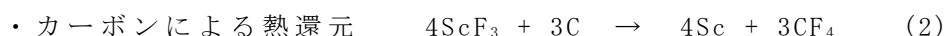
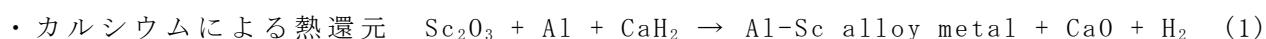
研究内容

1. 背景・目的

スカンジウム (Sc) の用途はアルミニウム-スカンジウム合金として用いられ、軽量・高強度・高硬度の特徴を持つことから、その合金は飛行機等の航空部品に利用されており、今後、自動車のボディとしての応用が期待されている。他の用途としては自動車のヘッドライトに使用されているメタルハライドランプに白色用光源として添加されていることが知られている。また、近年、秋山らは、ScAlN 薄膜における Sc 濃度が高くなると、大きな圧電性を持ち、Al に対し Sc が 43at% の比率にて、圧電係数の d_{33} が AlN の 5 倍となることを報告している。[1] さらに、橋本らは、ScAlN 薄膜と SiC やダイヤモンドなどの硬質基板と組み合わせ、弾性表面波素子 (SAW) を試作したところ、そのデバイス性能が、3.8GHz にて、電気機械結合係数 (K^2) が約 5% となることを示し、次世代無線通信システムの RF フロントエンドモジュールに使えることを示している。[2] このように、構造材料に加え、MEMS デバイス等の有望な材料として期待されている。しかし、金属 Sc の価格は金の約 5 倍と高いことから、現在、その用途は限定されたものになっている。Sc はレアアース元素として知られているものの、クラーク数 22ppm と貴金属に比べ存在量は多い。しかし、酸化 Sc は熱力学的に安定な材料であることから、一旦、フッ化物に変換したのち、還元を行っている。このことから、金属 Sc の価格が高い原因の一つは還元プロセスと考えられる。そこで、岡部らは、金属 Ca 蒸気による熱還元と熔融塩電解方法の 2 つの還元方法を提案している。[3, 4] ただ、いずれの方法も設備が複雑、反応時間が長いなどの問題がある。そこで、本研究では、マイクロ波反応の特徴である急速加熱・選択加熱・内部加熱・短時間反応を活かし、マイクロ波照射を用いた Sc 金属の精練プロセスの応用について検討を行ったので、報告する。

2. 実験内容

今回、提案する還元プロセスは次の 2 つである。



反応式 (1) では還元された Sc がそのまま Al に取り込まれ、Al-Sc 母合金として得るものである。反応式 (2) ではフッ化物への変換はあるものの還元剤を単純なカーボンとして金属 Sc を得るものである。実験は、パウダー状原料をアルミナるつぼに詰め、図 1 に実験装置を示す TE103 の導波管キャビティを用い磁場ピークの場合にセットし、上記、マイクロ波照射による 2 つの還元プロセスを行った。図 2 は、市販されている有限要素法をもちいたシミュレータ (COMSOL Multi-physics) を用いて計算した磁場分布を示す。また、還元反応中、プラズマが発生するため温度測定はアルミナるつぼの側面を放射温度計により行った。式(1)の反応についてマイクロ波出力は 177W、約 780°C – 30 分間の反応を行った。また、式(2)の反応について、マイクロ波出力は 100W、880°C – 15 分間の反応を行った。それぞれの温度やマイクロ波の照射について、図 3 と図 4 に示す。

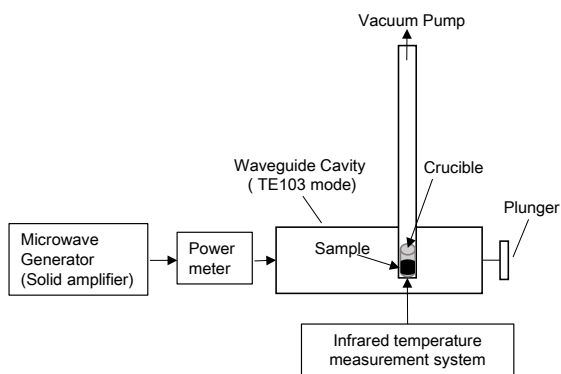


図 1 シングルモードを用いたマイクロ波照射装置

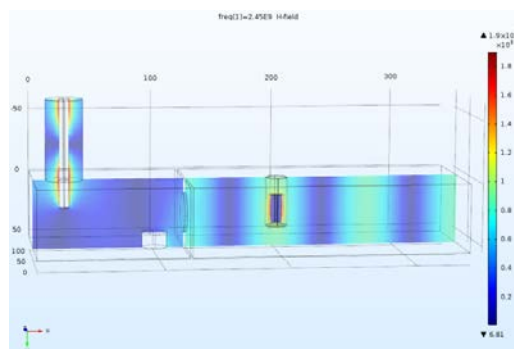


図 2 COMSOL マルチフィジックスシミュレータを用い計算した磁場分布

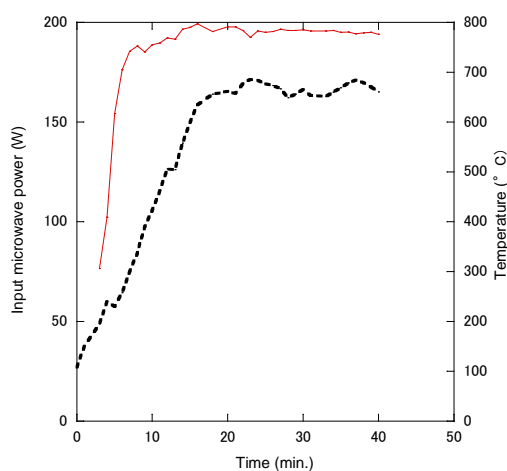


図 3. 式(1)におけるマイクロ波投入パワーとるつぼの温度変化：赤線はるつぼ温度、黒点線は投入パワー

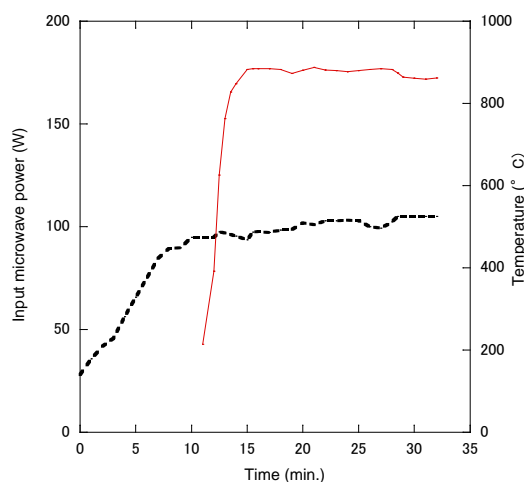


図 4 式(2)におけるマイクロ波投入パワーとるつぼの温度変化：赤線はるつぼ温度、黒点線は投入パワー

3. 実験結果と考察

反応終了後の生成物を同定するために、粉末や石英ガラス管に付着した物質を X 線回折装置測定した回折結果を図 5 と図 6 に示す。図 5 に示すとおり、反応式 (1) にて得た生成物からは、Al や Ca などのピークしか見られず、期待していた Al_2Sc_3 の金属間化合物のピークはであることを同定することが出来なかった。しかし、反応式 (2) にて得た生成物は、Sc の (101)、(101)、(200) 面のピークに加え、酸化 Sc のピークも観測された。酸化 Sc は反応直後、十分、冷えないまま、大気に戻したため、金属 Sc がすぐに酸化したものと考えられる。また、図 6 中に反応後の石英ガラスの写真に示すとおり、金属光沢が見られている。つまり、式 (2) で示される反応が起こったことになる。また、マルチフィジックスシミュレータの結果を図 7 に示す。るつぼ表面と試料内部の温度を示しており、今回、真空中での反応であったことから断熱効果が十分あったため、るつぼ温度と試料内部の温度は同じと考えられ、反応は 880°C で発生したと考えられる。従来の反応温度 1200°C 以上に比べ、低温化を達成した。

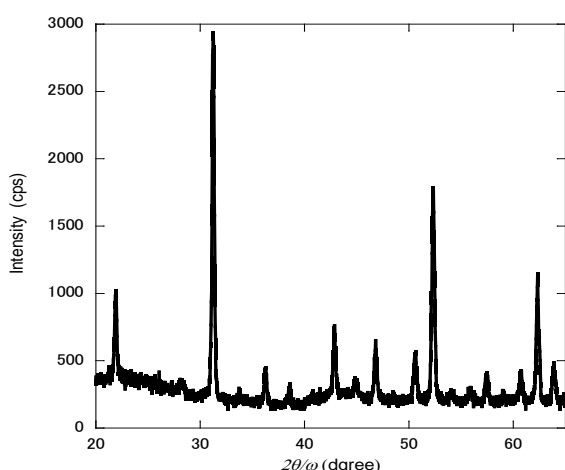


図 6 反応式 (1) にて生じた生成物の X 線回折結果、原料のピークしか見られない

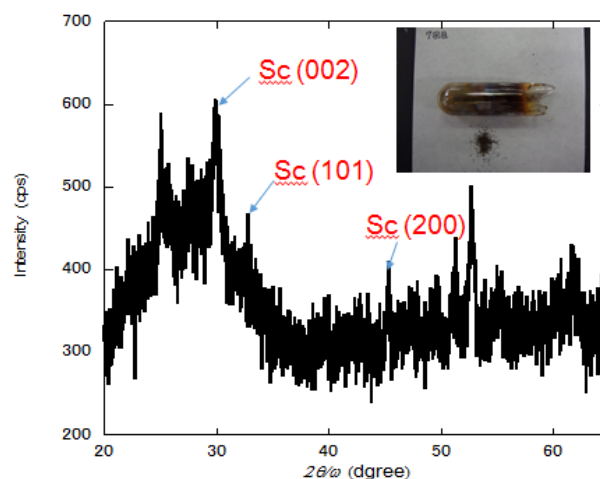


図 7 反応式 (2) にて生じた生成物 (石英ガラス含む) の X 線回折結果と反応後の石英ガラス管の写真

式 (1) の反応が進まなかった原因は、磁場モードにて誘導加熱を主とした加熱であったことからアルミのみが加熱されたため、水素化カルシウムの水素離脱は生じたものの、還元に必要なエネルギーが得られなかったことが想定される。式 (2) では、カーボン自体が発熱し、還元材であることから反応が進んだと思われる。また、反応式 (2) の低温化は、他の材料でも報告されていることから、マイクロ波を用いた場合の特有の現象と考えられている。今のモデルとしては、還元剤や原料の粒子間の接点のみが反応温度になっているからと考

えている。まさに、必要な場所のみにエネルギーが供給されている状況が出来ており、反応に関係のない部分（るつぼ等）を反応温度まで上がってないというマイクロ波照射による低温化が実現し、材料合成など全く手が付けられなかった省エネが出来ることが示唆されている。この省エネ効果は高温反応であればあるほど効果が大きい。

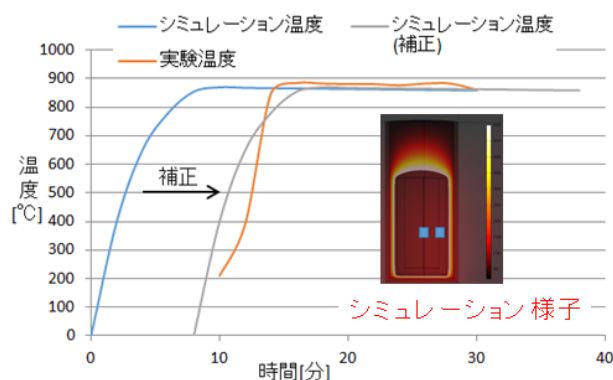


図7 マイクロ波照射時間とるつぼ側面及び試料温度の時間依存；実測値とシミュレーション

4 まとめ

マイクロ波化学では、マイクロ波を照射することで、高速加熱、高効率加熱、高速熱応答、均一加熱、局所・選択加熱、非熱的効果などの現象が報告されている。これらの現象を利用することで、化学反応に必要なエネルギーを劇的に削減出来ることを見出されており、素材産業におけるエネルギー消費の大幅な削減が期待されている。今回、金属材料として付加価値の高いスカンジウムについて、マイクロ波照射還元プロセスについて実験を行った。その結果、880°Cの低温にてフッ化スカンジウムを炭素により還元することが出来、省エネプロセスとして提案可能であることを示した。

引用文献

- 1 M. Akiyama, et al, “Enhancement of piezoelectric response in scandium aluminum nitride alloy thin films,” *Adv. Mater.* , vol. 21, no.5, 2009, pp.593-596
- 2 K. Hashimoto, et al , “High-performance surface acoustic wave resonators in the 1 to 3 GHz range using a ScAlN/6H-SiC structure,” *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect. Freq. Contr.*, vol. 60, no.3, 2013,pp.637-642.
- 3 M. Harata, et al, “Production of Scandium and Al-Sc alloy by Metallothermic Reduction ,” *IMM Transactions sec. C* 117 (2), 2008, pp.95-99

本助成に関わる成果

[論文発表]

1. S. Fujii, S. Kawamura, D. Mochizuki, M. M. Maitani, E. Suzuki, and Y. Wada, "Microwave sintering of Ag-nanoparticle thin films on a polyimide substrate," *AIP Advances* 5, 127226-1~11, 2015 (Impact factor:1.591, 被引用件数 0)
2. S. Fujii, M. M. Maitani, E. Suzuki, S. Chonan, M. Fukui, and Y. Wada, "Injection-Locked Magnetron Using a Cross Domain Analyzer," *IEEE Microwave and Wireless Components Letters* vol. 26, pp. 966-968, 2016
3. Y. Wada, S. Fujii, E. Suzuki, M. M. Maitani, S. Tsubaki, S. Chonan, and M. Fukui, "Refining Magnesium Metal using a Microwave Pidgeon Method", *Nature Comm.* to be submitted.

[口頭発表]

1. S. Fujii, M. M. Maitani, E. Suzuki, S. Chonan, M. Fukui, and Y. Wada, "Study on an Injection-Locked Magnetron," *IMPI'S 50th Annual Microwave Power Symposium*, pp. 108-110, 2016, Florida, USA.
2. S. Fujii, S. Tsubaki, E. Suzuki, S. Chonan, M. Fukui, and Y. Wada, "Study on Metal Refining Process of Sc metal using Microwave Irradiation," *Progress In Electromagnetics Research Symposium*, 2016, Shanghai, China
3. N. Haneishi, S. Tsubaki, M. M Maitani, E. Suzuki, S. Fujii, and Y. Wada, "Efficient reduction of copper oxide with carbon using microwave local heating," *3rd Global Congress on Microwave Energy Application*, 2016
4. 藤井知, 米谷真人, 鈴木榮一, 長南聡, 福井美穂, 新川喬太, 和田雄二, "注入同期されたマグネトロン特性について," *信学技報*, 2016年3月
5. 藤井知, 具志堅匠, 川村慎一郎, 椿俊太郎, 鈴木榮一, 和田雄二, "マイクロ波化学におけるシミュレーションの適用," *日本機械学会第29回計算力学講演会* 8月
6. 具志堅匠, 藤井知, 椿俊太郎, 鈴木榮一, 和田雄二, "マイクロ波照射による金属酸化物の高温還元プロセスのシミュレーション," *平成28年度電気学会九州支部沖縄支所講演会*, 2016年12月

[ポスター発表]

1. 具志堅匠, 藤井知, 川村慎一郎, 椿俊太郎, 鈴木榮一, 和田雄二, ” マイクロ波による Sc 還元プロセスの研究,” 第 10 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, 2016 年 10 月

2. S. Fujii, S. Tsubaki, E. Suzuki, Y. Wada, “Electromagnetic (EM) And Thermal Characterization Of A Microwave Oven In COMSOL Multiphysics® Software,” 2016 COMSOL Conference in Boston

[その他]

なし