

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6571985号
(P6571985)

(45) 発行日 令和1年9月4日 (2019.9.4)

(24) 登録日 令和1年8月16日 (2019.8.16)

(51) Int. Cl.

F 1

C22B 26/22 (2006.01)
C22B 5/12 (2006.01)C22B 26/22
C22B 5/12

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2015-102618 (P2015-102618)
 (22) 出願日 平成27年5月20日 (2015.5.20)
 (65) 公開番号 特開2016-216780 (P2016-216780A)
 (43) 公開日 平成28年12月22日 (2016.12.22)
 審査請求日 平成30年5月7日 (2018.5.7)

(73) 特許権者 390029012
 株式会社エスイー
 東京都新宿区西新宿六丁目5番1号 アイ
 ランドタワー43階
 (74) 代理人 110001014
 特許業務法人東京アルパ特許事務所
 (72) 発明者 滝沢 力
 東京都新宿区西新宿6丁目5-1 新宿ア
 イランドタワー 株式会社エスイー内
 (72) 発明者 坂本 雄一
 東京都立川市富士見町六丁目32-201
 審査官 萩原 周治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属マグネシウムの製造方法とその製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

大気圧以下の減圧下で、無水ハロゲン化マグネシウムを水素ガス雰囲気中でプラズマに晒すとともに、前記無水ハロゲン化マグネシウムを活性種によって加熱し、前記無水ハロゲン化マグネシウムを還元させて、金属マグネシウムを得ること、
 を特徴とする金属マグネシウムの製造方法。

【請求項 2】

無水ハロゲン化マグネシウムが、塩化マグネシウムであること、
 を特徴とする請求項 1 に記載の金属マグネシウムの製造方法。

【請求項 3】

プラズマが、マイクロ波プラズマであること、
 を特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の金属マグネシウムの製造方法。

【請求項 4】

プラズマを照射中に、原料である無水ハロゲン化マグネシウムをプラズマ雰囲気下で昇華開始温度まで加熱する加熱手段で加熱すること、
 を特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の金属マグネシウムの製造方法。

【請求項 5】

容器と、
 前記容器の中を減圧する真空装置と、
 前記容器の中に水素ガスを供給するガス供給装置と、

10

20

前記容器の中の無水ハロゲン化マグネシウムを加熱して金属マグネシウムに還元するプラズマを照射するプラズマ装置と、
を備えること、
を特徴とする金属マグネシウムの製造装置。

【請求項 6】

前記無水塩化マグネシウムをプラズマ雰囲気下で昇華開始温度まで加熱する加熱手段を有していること、
を特徴とする請求項 5 に記載の金属マグネシウムの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、金属マグネシウムの製造方法とその製造装置に係り、更に詳しくは、無水ハロゲン化マグネシウムを原料とする金属マグネシウムの製造方法、及びその製造装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

金属マグネシウムは、地球上で 8 番目に多い物質であり、生命活動には不可欠な物質である。この金属マグネシウムの特徴は、1：比重が約 1.7 で実用金属中では最も軽い、2：比強度、非合成が鋼やアルミニウムよりも優れている、3：振動吸収性や耐くぼみ性に優れている、4：切削性に優れている、5：熱膨張係数が小さい、6：リサイクルして再使用することができる、等である。

20

【0003】

このように、多くの優れた点があることから、例えば、マグネシウム合金化することで、小型パソコン、カメラ、時計、携帯電話機、PDA (Personal Digital Assistant)、自転車、自動車などばかりでなく、電池の電極などに幅広く使用されている。

【0004】

そこで、前記金属マグネシウムを得るために、金属マグネシウムの精錬法があり、大きく分けると、従来から熱還元法と電解法との二つの精錬方法が知られている。例えば、熱還元法は、ビジョン法とも呼ばれ、ドロマイド鉱石を焼成した中にフェロシリコンを混合したもの（ブリケット）を真空中、高温下で加熱還元し、金属マグネシウムを冷却凝集させ、取り出したものを溶解し地金としている。この方法は、設備費が安く、低労賃である。

30

【0005】

また、電解法は、主に海水などを原料に塩化マグネシウムを電気分解して地金を製造する方法である。

【0006】

更に、近年では、特許文献 1 に記載の発明のように、プラズマを用いたマグネシウムの還元法に係る装置によって、プラズマビームで酸化アルミニウムや酸化マグネシウムを、イオン（アルミニウム、マグネシウム）と中性粒子（酸素）に分離させて、前記イオンを集めることで還元する方法が知られている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2014-231630 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、従来の金属マグネシウム製造方法においては、前記熱還元法では石炭を使用した高温加熱法のために、二酸化炭素 (CO₂) が大量に発生し、環境破壊の要因となる。また、前記電解法は、IG 法 (Alcan) と Daw 法が代表的であるが、エネルギーと

50

しての電気代が高く、現在では殆ど用いられていない。

【0009】

更に、前記プラズマを用いた方法では、プラズマビームは、電子ビームでありプラズマビームを反応させる範囲が小さく、大量処理に不向きであると共に、装置全体がプラズマガンおよび磁気装置が必要となっていて複雑であり、製造コストが嵩むという課題がある。本発明に係る金属マグネシウム製造方法は、このような課題を解決するために提案されたものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明に係る金属マグネシウム製造方法の上記課題を解決して目的を達成するための要旨は、大気圧以下の減圧下で、無水ハロゲン化マグネシウムを還元ガス雰囲気中でプラズマに晒すとともに、前記無水ハロゲン化マグネシウムを活性種によって発熱反応を起こさせることにより、前記無水ハロゲン化マグネシウムを還元させて、金属マグネシウムを得ることである。

10

【0011】

前記無水ハロゲン化マグネシウムが、塩化マグネシウムであることである。

【0012】

前記還元ガスは、水素ガスであることを含むものである。

【0013】

更に、前記プラズマが、マイクロ波プラズマであることである。

20

【0014】

前記プラズマを照射中に、原料である無水ハロゲン化マグネシウムをプラズマ雰囲気下で昇華開始温度まで加熱する加熱手段で加熱することである。

【0015】

本発明に係る金属マグネシウムの製造装置の上記課題を解決するための要旨は、容器と、前記容器の中で原料の無水ハロゲン化マグネシウムを載置する載置台と、前記容器の中を減圧する真空装置と、前記容器の中に還元ガスを供給するガス供給装置と、前記容器の中の前記原料に当該容器に設けられたプラズマ照射窓からプラズマを照射するプラズマ装置とからなり、上記本発明に係る金属マグネシウムの製造方法によって、金属マグネシウムを製造することである。

30

【0016】

また、前記原料である無水塩化マグネシウムをプラズマ雰囲気下で昇華開始温度まで加熱する加熱手段を有して、前記金属マグネシウムの製造方法により金属マグネシウムを製造することを含むものである。

【発明の効果】

【0017】

本発明の金属マグネシウム製造方法とその製造装置によれば、還元ガスをプラズマ化して、それにより無水ハロゲン化マグネシウムを分解させて金属マグネシウムを得るので、安価で大量の金属マグネシウムを得ることができる。原料の無水ハロゲン化マグネシウムも入手が容易であるので、金属マグネシウムの製造が容易でコスト低減となる。また、製造装置も構成が簡単であって、量産に適しており、製造コストが低減される。これからエネルギーの可搬性や財蓄性に優れた製環境負荷の少ないエネルギー資源として、各方面に需要が拡大すると見込まれる金属マグネシウムを安価に入手し、国際競争力を高めることができると言う優れた効果を奏するものである。

40

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明に係る金属マグネシウムの製造方法に使用する、製造装置1の概略構成断面図である。

【図2-A】同本発明に係る金属マグネシウムの製造装置1に、加熱手段である直流バイアス方式により電極を設けた例の概略構成断面図である。

50

【図2-B】同本発明に係る金属マグネシウムの製造装置1に、加熱手段である電極通電加熱によりヒーターを設けた例の概略構成断面図である。

【図2-C】同本発明に係る金属マグネシウムの製造装置1に、加熱手段である光源を設けた例の概略構成断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明に係る金属マグネシウムの製造方法は、図1に示すように、減圧下において還元ガスをプラズマ化して、それと衝突する無水ハロゲン化マグネシウムをプラズマ処理することで、容易に金属マグネシウムを得るものである。

【実施例1】

10

【0020】

本発明に係る金属マグネシウムの製造装置1は、図1に示すように、容器2と、前記容器2の中で原料3aの無水ハロゲン化マグネシウムを載置する載置台3と、前記容器2の中を減圧する真空装置4と、前記容器2の中に還元ガスを供給するガス供給装置6と、前記容器2の中の前記原料3aに当該容器2に設けられたプラズマ照射窓(石英窓)5aからプラズマを照射するプラズマ装置5とからなる。

【0021】

この金属マグネシウムの製造装置1を使用して、以下のように、金属マグネシウムを得るものである。前記容器2として、アルミナ(Al_2O_3)容器を使用する。原料として、無水ハロゲン化マグネシウムである、フッ素マグネシウム、塩化マグネシウム、臭素マグネシウム、ヨウ素マグネシウムなどがあり、これらのうち、最も適当なものとして無水塩化マグネシウムを使用する。

20

【0022】

前記容器2内を大気圧以下に減圧する真空ポンプ4aとして、ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ、等の公知のものを使用する。プラズマ装置5は、マイクロ波表面波プラズマを発生させる装置であり、例えば、マイクロ波発生器が発信周波数2.45GHz、出力1500W(UM-1500IS:ミクロ電子製)である。また、アイソレータ、パワー・モニター、EHチューナ、そのほか、導波管、分光器、窓5aがある。

【0023】

前記プラズマは、マイクロ波表面波プラズマとしたが、これ以外にも、高周波プラズマ(RFプラズマ:13.5MHz)を用いても良いが、その場合、無水ハロゲン化マグネシウムの温度上昇が極めて遅いので、例えば、原料である無水ハロゲン化マグネシウムをプラズマ雰囲気下で昇華開始温度まで加熱する加熱手段(例えば、抵抗加熱、誘導加熱、誘電加熱、赤外線加熱、レーザ加熱、電子線加熱、マイクロ波加熱など)を設けるようにするのが好ましい。

30

【0024】

前記加熱手段の例として、図2-A乃至図2-Cに概略構成断面図を各々示す。図2-Aに示すように、直流バイアス方式で、容器2の外部に直流バイアス電源9を設け、電極(タンゲステン等)10aを載置台3の上の試料容器の底に設置し、その上に原料(塩化マグネシウム)3aを置く。電極10aを電源9のプラス側に接続し、電源9のマイナスは金属製容器2の外壁に接続する。プラズマ点灯中にプラスの直流バイアス(約2V~数十ボルト)を印可すると、電極10aに加速した電子が集まるため、電極10aが加熱すると塩化マグネシウムをプラズマ雰囲気中での発火温度まで加熱し反応が開始する。電極10aは、高温になるため、タンゲステン、モリブデン、タンタル、炭素、あるいは、これらの合金が好ましい。

40

【0025】

図2-Bに示すように、載置台3の上の試料容器の底にヒーター(フィラメント、板)10bを設け、容器2の外部に設ける電源(直流若しくは交流)9に接続する。電流を流してヒーター10bを加熱し、原料(塩化マグネシウム)3aをプラズマ雰囲気中での発火温度まで加熱すると、反応を開始する。

50

【0026】

図2-Cに示すように、光源11として、赤外線、レーザ等を用意する。光源11から出た光は、原料3aに照射される。原料3aを光によりプラズマ雰囲気中での発火温度まで加熱すると、反応を開始する。

尚、前記マイクロ波表面波プラズマの場合においても、適切に反応速度を高める上で、前記加熱手段を使用するようにしても良い。

【0027】

前記窓5aは、円形の石英板であり、この板の真空側の板面にマイクロ波表面波プラズマが励起されるものである。尚、前記載置台3と窓5aとの距離は、一例として3cm程度である。

10

【0028】

前記還元ガスは、水素ガスが還元ガス供給装置6から、10cm程度で供給される。尚、この水素ガス以外にも、メタン(CH_4)、エタン(C_2H_6)などの還元ガスでも良い。また、プラズマ点灯を容易にするためにヘリウム(He)、ネオン(Ne)、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)等の不活性ガスを混合してもよい。

【0029】

このように本発明に係る金属マグネシウムの製造装置1を用意して、金属マグネシウムの製造方法により実施する。容器2の載置台3に原料3aを、原料取出し口8の外から内部へ差し入れて置く。

20

【0030】

容器2の外から還元ガス供給装置6により、還元ガス(水素ガス)を容器2内に供給する。真空装置4の真空ポンプ4aを駆動させて、容器2内を減圧(10~20Pa、一例として17Pa)する。

【0031】

プラズマ装置5によりマイクロ波を導波管から窓5aに導き、プラズマを発生させる。このマイクロ波プラズマにより、還元ガス(例えば水素)をプラズマ化する。更に詳しくは、マイクロ波により、供給した水素ガスから荷電粒子(電子と水素イオン)と、活性種(水素ラジカル、励起水素など)と、プラズマ発光により光子(紫外や可視光)が発生する。

30

【0032】

前記荷電粒子や活性種と、無水ハロゲン化マグネシウムと出会うことや、プラズマ発光した紫外や可視光からの光子からエネルギーを受け取ることにより、化学反応が起きる。例えば、塩化マグネシウムでは、当該塩化マグネシウムの温度が高まる。塩化マグネシウムが分解して、マグネシウム、塩素、塩化水素、水素、あるいは、マグネシウムイオン、塩素イオン、塩化水素イオン、水素イオンを生成する。また、電子+イオン(マグネシウムイオン等) 中性粒子(マグネシウム、水素分子、塩酸など)、光子+水素分子 水素イオン+電子、光子+塩化マグネシウム マグネシウム+塩素、等が生成される。

【0033】

こうして、得られたマグネシウムやマグネシウムイオンは、壁に衝突して金属マグネシウムが得られる。

40

【0034】

具体的には、このプラズマ(電子温度が1eV、電子密度が $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$)を、載置台3の原料3aに均一に照射して、その加熱により還元反応を起こさせる。

この還元反応は、

$\text{MgCl}_2 + \text{H}_2$ (活性種としての励起水素) $\text{Mg} + 2\text{HCl}$ である(発熱反応、マグネシウム、塩酸、マグネシウムイオン、塩酸イオン、塩素、塩素イオンなど)。

【0035】

塩化マグネシウムと水素との反応は吸熱反応であるため、解離温度以上の非常に高い温度まで加熱しないとマグネシウムと塩素との結合を解くことができないので、この反応は

50

起きない。しかし、本プラズマ中にのように、活性種としての励起水素あるいは水素イオン等やエネルギーの大きい光子が大量にある環境下では、塩化マグネシウムと反応し発熱するが、このとき、周囲の温度が低い固体や液体の状態では、反応熱が周囲に奪われてしまうために、反応は持続すること無く停止する。

【0036】

しかし、ある程度以上の温度（点火温度）になると塩化マグネシウムは気体になり、真空中を自由工程の範囲内で他の粒子と出会うこと無く飛び回るようになる。気体の塩化マグネシウムが活性種、電子、光子と出会うと発熱反応を起こしたり、電子、光子、イオン、励起状態等を産み出す。反応で発生した熱は、周囲を熱する。例えば、固体であった塩化マグネシウムは液体化（融解）もしくは気体化（昇華）する。気体になった塩化マグネシウムは活性種や、電子、光子と出会うと更に周囲温度を高める。温度が高まると上記を更に繰り返すために、熱が出る現象が発生し、連続した発熱反応が開始する。

10

【0037】

前記発熱反応の大きさはプラズマ中の活性種の量や、イオンや、電子密度、光子によつてきまる。即ち、マイクロ波の周波数やパワーが大きければプラズマ密度が高まり、活性種の量や電子、光子が多くなり、反応速度が高まる。以上のように、連続したかかる反応を起動するには、上記の火種温度以上にプラズマ中の塩化マグネシウムを加熱することが必要である。

【0038】

前記発熱反応により、塩化マグネシウムと活性種との反応速度を速め、塩化マグネシウムを昇温し、融解、昇華、沸点へと温度を高めることで、気体状の塩化マグネシウムとなる。この気体状の塩化マグネシウムは、マイクロ波により塩化マグネシウムプラズマ（電子 + マグネシウムイオン、塩素イオン）となってプラズマ化する。このプラズマにより水素が活性種になり、プラズマ中の活性濃度が高くなる。そして、前記塩化マグネシウムと活性種との反応速度を速める、というような循環が引き起こされる。

20

【0039】

マイクロ波プラズマは、その電子温度がイオンや中性粒子と比べ約2桁若しくは3桁ほど温度が高く、質量も数千倍～数万倍、高いという非平行プラズマである。よつて、粒子速度は、電子の方が圧倒的に早いので、電子と粒子との衝突周波数と比べて、イオンとイオン、イオンと中性粒子、中性粒子と中性粒子との衝突周波数は低い。そこで、マグネシウムあるいはマグネシウムイオンが、塩素（ハロゲン）や塩酸と反応する反応速度は遅いので、壁面温度を下げることで、壁面に付着したマグネシウムが再反応する反応は、起きにくくすることができる。実施例では、照射時間3分後に、前記窓5aの真空側板面に、マグネシウム蒸着物が確認された。

30

【0040】

石英板の窓5aの真空側板面に付着した前記金属マグネシウムの確認は、
 1. 蒸着物の金属光沢を目視で確認、
 2. テスターでの導通を確認（3cm離れた場所で5オーム以下）、
 3. SEM（走査型電子顕微鏡）によるEDS（エネルギー分散形分光器）解析で製膜部でのマグネシウムの検出、
 4. プラズマ分光分析にて約525nm近辺のマグネシウム発光（青）あり、
 5. 金属光沢部に水滴をたらして放置すると、水滴部は透明化する。

40

【0041】

以上のことにより、無水ハロゲン化マグネシウムが水素ガスによるマイクロ波表面波プラズマに晒されて、マグネシウム還元が行われたことが確認できる。マグネシウム発光は、マイクロ波分光分析では、無水塩化マグネシウムが約700以上に加熱が進むと、マグネシウム発光が観察された。

【0042】

これはプラズマ雰囲気で塩化マグネシウムが昇華を始める。気体となった塩化マグネシウムは、プラズマ雰囲気においてイオンやプラズマ中の活性種との反応（発熱反応）を開

50

始する。火種となる発熱反応が小さい場合はすぐに冷却してこの反応は停止する。しかし、火種となる反応がある程度以上大きくなると、発熱した熱が更に塩化マグネシウムを加熱するため温度が高くなり、昇華して気体になる塩化マグネシウムが多くなり、更に、この反応が大きくなる。発熱反応の大きさは、プラズマ中の活性種の量によって決まるので、ある一定の大きさにとどまる。このため、火種となる加熱手段があれば、塩化マグネシウムの加熱温度を低く抑えることができる。

【0043】

還元ガスに関しては、水素ガス以外のメタンガスあるいはエタンガスなどの混合ガスを使用できるが、炭素成分を含む不純物がマグネシウムとのコンタミが生じる恐れがある。水素ガスはそのようなことが無く、還元ガスとして好ましいものである。

10

【0044】

前記金属マグネシウムの蒸着物は、前記容器2の排気流路部に、冷却したコンデンサを設置する(図示せず)。なお、塩化マグネシウムの融点(712)と、マグネシウムの融点(650)とが近い温度であるので、両者のコンタミを避ける上で、マグネシウムの融点以上、塩化マグネシウムの融点以下の温度にコンデンサを設置して、ガス状の塩化マグネシウムをトラップ後、マグネシウムを凝縮させるのが好ましい。

【0045】

以上の様にして、大気圧以下の減圧下で、無水ハロゲン化マグネシウムを還元ガス雰囲気中でプラズマに晒すことにより、前記無水ハロゲン化マグネシウムを還元させて、金属マグネシウムを得るのである。

20

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明に係る金属マグネシウムの製造方法とその製造装置によれば、金属マグネシウムの入手方法として、安価で広く採用できるものである。

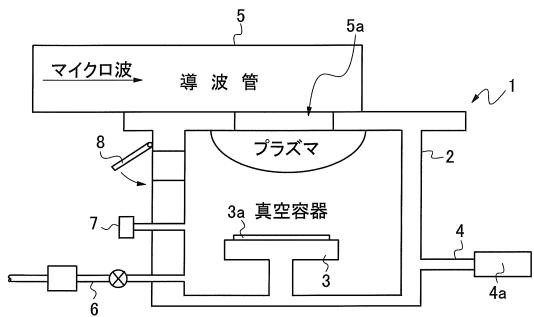
【符号の説明】

【0047】

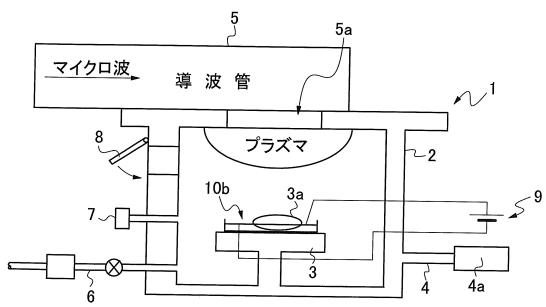
1	金属マグネシウムの製造装置、			
2	容器、			
3	載置台、	3 a	原料、	
4	真空装置、	4 a	真空ポンプ、	
5	プラズマ装置、	5 a	窓、	
6	還元ガス供給装置、			
7	真空圧計器、			
8	原料取り出し口、			
9	電源、			
10 a	電極(タンクステン等)、			
10 b	ヒータ(フィラメント等)、			
11	光源。			

30

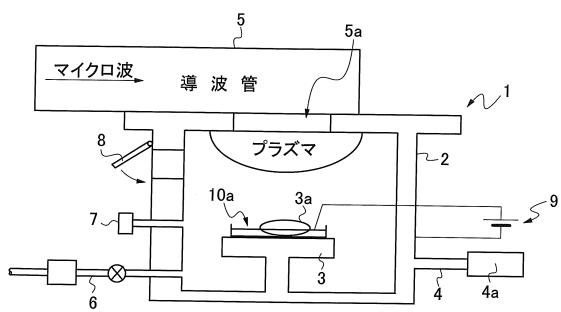
【図1】



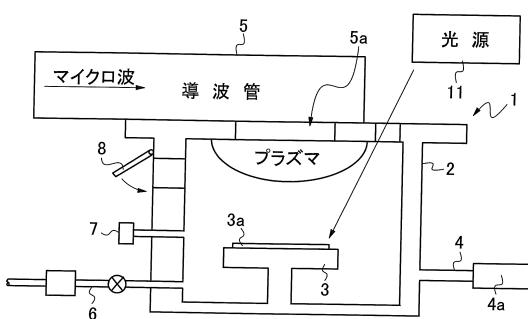
【図2-B】



【図2-A】



【図2-C】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭56-035733 (JP, A)
特開2013-185582 (JP, A)
特開昭58-176126 (JP, A)
特開平10-258262 (JP, A)
特表2015-513002 (JP, A)
特開2014-231630 (JP, A)
特表2014-532120 (JP, A)
米国特許出願公開第2009/0107290 (US, A1)
特開2001-040428 (JP, A)
Vaivads.A, Thermodynamic parameters of reduction of chlorides in a hydrogen plasma, LA
TVIJAS PSR ZINATNU AKADEMIJAS VESTIS, KIMIJAS SERJIA, 1973年, No.2, Page.161-166

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22B 26/22
C22B 5/12
JST Plus / JMED Plus / JST7580 (JDreamIII)
Caplus / REGISTRY (STN)