

令和元年6月17日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05946

研究課題名(和文) ホウ酸塩フラックスを用いた重金属の低温における還元分離・成型技術の開発

研究課題名(英文) Development of low-temperature reductional segregation and molding technique of heavy metals using borate flux.

研究代表者

露本 伊佐男 (TSUYUMOTO, Isao)

金沢工業大学・バイオ・化学部・教授

研究者番号：60282571

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：我々が見出した微量の鉄を含有するアルミノシリケート系材料にホウ酸ナトリウムを融剤(フラックス)として混合し、950℃で水素還元すると鉄の還元析出が促進される知見を基に、同様の融剤を使用した焼成が他の粘土鉱物中の微量元素の還元析出、及び黒鉛の結晶化促進などに適用できないか検討を進めた。その結果、従来よりも低い温度で、モンモリロナイトから単体のケイ素が析出すること、炭素材料の黒鉛化が進行することを新たに見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々が確立したホウ酸ナトリウムを融剤として用いて焼成し還元析出や結晶化を促進する技術を用いることにより、従来の工業プロセスよりも低い温度での合成が可能になる。現在、ケイ素の製造は酸化ケイ素を原料に炭素を還元剤として加熱することにより行われているが、水素を還元剤として1000℃以下での製造が可能になれば、省エネルギー、炭酸ガス排出削減に大きく寄与できる。また、炭素材料の黒鉛化を低温で進めることにより、炭素繊維の製造コストの削減も可能になる。

研究成果の概要(英文)：Reductional deposition of trace amount of iron from aluminosilicate materials has been found to be promoted by heating with sodium borate as a flux in hydrogen at 950°C. This technique using the borate flux was applied to the reductional segregation of trace heavy metals from other clay minerals and the graphitization of carbon materials. It was found to allow silicon deposition from montmorillonite and the graphitization of carbon materials at much lower temperatures than the conventional methods.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ホウ酸ナトリウム アルミノシリケート 水素還元 フラックス 粘土鉱物 炭素繊維

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

#### (1) 金属の精錬に関する技術的背景

金属酸化物を還元して金属にする製錬工程は古くから実用化された歴史を有しており、近年になっても精力的に研究が進められている。酸化鉄から鉄を得る工程は、コークスによる還元が主流だったが、CO<sub>2</sub> 排出削減のため、水素を使った還元プロセスの研究が進んでいる [1]。一般的に金属の精錬時には融点以上の高温が必要となる。この温度を金属の融点以下に下げることができれば省エネルギーに大きく寄与することが期待できる。また、金属を鑄造により成型する場合、金属を融点以上に加熱して融かし鑄型に流し込む必要がある。タングステンなど高融点金属の場合、金属粉末を成型し、融点以下で焼結する粉末冶金法が開発されている [2]。高融点金属を融点以下で成型加工できれば、粉末冶金法に代わる新しい技術に発展する可能性がある。

#### (2) 研究開始当初までの我々の実績

我々は研究開始時までに先行する科学研究費補助金基盤研究(C)「ホウ酸リチウムを還元して導かれる新しい導電性酸化物の電気的・光学的性質」の研究を進める過程で、当初の目的以外の研究成果として、アルミノシリケート中に固溶状態で約 0.5%含まれる酸化鉄が、ホウ酸ナトリウムを加えて 950 の水素雰囲気中で 2 時間加熱することにより、金属単体の鉄となって析出することを見出した。ホウ酸ナトリウムを加えない条件では鉄の析出が見られなかったことから、ホウ酸ナトリウムがフラックス(融剤)として作用し、還元析出を促進しているものと考えられる。固溶状態にある微量の酸化鉄をアルミノシリケートのマトリックスから還元性の違いを利用して、鉄の融点以下での鉄を小さな塊の状態で分離できたことになり、この技術を新たな分離技術、成型技術として進展させることを考えた。

#### (3) 研究開始当初における内外の研究動向

ホウ酸ナトリウムをフラックスとして加えることにより、固溶体として微量に含まれる金属酸化物の還元析出が促進されるという研究報告はこれまでになく、我々が報告したものが初めてである。類似の研究報告としては、クロム鉱石をコークスで還元して金属クロムを得る際、ホウ酸ナトリウムを 1%添加すると、1200 において還元速度が増加するという和文報告があるのみである [3]。

### 2. 研究の目的

ホウ酸ナトリウムをフラックスとして混合し、水素中で焼成するとアルミノシリケート中の微量重金属が還元析出する現象を、様々な粘土鉱物、産業廃棄物焼却灰などに展開し、応用することを目的とする。各種粘土鉱物を試料として用い、含有されている微量重金属が、ホウ酸ナトリウムとともに水素中で焼成することで、還元析出するか、この現象に粘土鉱物による違いはあるか等を明らかにする。微量重金属が複数含まれる場合、還元条件の違いによってこれらを分離することが可能か検証する。さらに、試料として、多種類の重金属を含む産業廃棄物焼却灰を試料に用いて、含有される重金属を還元析出、及び分離することが可能かを調べる。また、ホウ酸塩フラックスが結晶成長を促進しているのではないかという観点から、炭素材料を同様の条件で焼成し、黒鉛化(黒鉛の結晶成長)が見られないかを検討する。

### 3. 研究の方法

粘土鉱物の中でも層状ケイ酸塩鉱物には、1 枚の四面体(SiO<sub>4</sub>)シートと 1 枚の八面体(AlO<sub>6</sub>)シートが複合層を作る 1:1 型構造と、2 枚の四面体シートが 1 枚の八面体シートをサンドイッチ状に挟み込んだ 2:1 型構造がある。前者の例としてカオリナイト、後者の例としてモンモリロナイト、タルク、パイロフィライトを試料として用いた。さらに産業廃棄物処理業者から産業廃棄物焼却灰を入手し、含有金属の還元析出を調べた。炭素材料サンプルとしては、天然黒鉛を原料にした黒鉛棒を用いた。元素組成は加圧成型器でペレット状に加圧成型した後、蛍光 X 線分析(XRF)で求めた。析出物の結晶構造は粉末 X 線回折で解析し、析出物を同定した。試料の外観は走査電子顕微鏡(SEM)で観察した。焼成には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 99.7%以上含有する高純度アルミナ製焼成ポート(東京硝子器械 CB-3A)を使用し、雰囲気を変えられる石英製管状炉内で加熱した。

### 4. 研究成果

#### (1) 固溶体として微量に含まれる金属酸化物の還元促進について

粘土鉱物としてモンモリロナイト、タルク、パイロフィライト、カオリナイトにホウ酸ナトリウムをフラックスとして混合し、950 の水素雰囲気中で 2 時間還元焼成した結果、すべての試料が黒色から黒灰色に変化し、モンモリロナイト還元物の表面だけに金属光沢のある銀白色の析出物も共存して見られた。導電率測定の結果からはモンモリロナイト還元物の表面のみ高い導電性が確認できた。これらの試料はホウ酸ナトリウムを加えずに水素還元した場合にはモンモリロナイトのみ黒色に変化し、その他は焼成前とほぼ同じ白色から灰白色を示し、導電性はどの還元物にも確認できなかったものである。XRF より析出物は鉄と考えられ、ホウ酸塩を

加えることにより、鉄の還元析出と結晶化が促進されたと言える。モンモリロナイト表面に析出した鉄の SEM 像を図 1 に示す。また、ホウ酸ナトリウム存在下でモンモリロナイトを水素還元した際の析出物を粉末 X 線回折により調べたところ、鉄だけでなく単体のケイ素のピークも確認できた。950 の水素中でケイ素が析出したことになる。熱力学計算によれば、水素中で酸化ケイ素をケイ素に還元するには 4300 以上が必要であり、必要な温度を大幅に低減できたことになる。このメカニズムの詳細な検討を進めている。シリコンは現在、酸化ケイ素をコークスで還元して製造されており、モンモリロナイトから水素還元して析出した単体のシリコンを分離できれば、シリコンの新しい工業的製法とすることが期待できる。

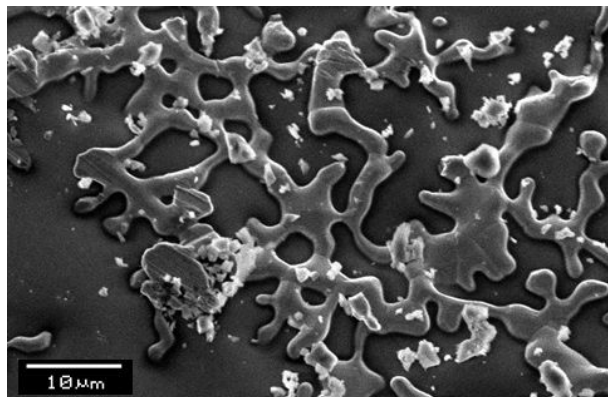


図 1 モンモリロナイトにホウ酸ナトリウムを加えて、950 の水素中で 2 時間加熱することにより表面に析出した鉄の SEM 像。鉄は微量の固溶体として含まれていたもの。

### (2) 多種類の微量重金属を含む産業廃棄物焼却灰からの金属酸化物の還元促進について

産業廃棄物焼却灰（ボトム灰）を乾燥後、XRF で元素分析を行った結果、カルシウム 15.09%、ケイ素 5.50%、アルミニウム 3.14%、硫黄 0.90%、チタン 0.89%、マグネシウム 0.88%、鉄 0.73%、リン 0.26%、亜鉛 0.13%、クロム 0.09%、ストロンチウム 0.06%、銅 0.05%、マンガン 0.03%であった。水素還元により、銀色の光沢をもつ球状の粒子が析出し、X 線回折により金属鉄の単体と同定できた。この粒子の SEM 像を図 2 に示す。XRD パターンを比較した結果、ホウ酸塩の添加の有無により析出物が変化することがわかった。また、マトリックスにカルシウムを含む場合、ホウ酸ナトリウムフラックスの作用がアルミノシリケート系の場合と異なることが示唆された。



図 2 産業廃棄物焼却灰から析出した鉄の単体の SEM 像。

### (3) 炭素材料の黒鉛化促進について

黒鉛を単独で水素中、またはアルゴン中で焼成したもの、および黒鉛をホウ酸ナトリウムフラックスと混合して水素中、またはアルゴン中で焼成したものの XRD パターンを比較した。反射指数 002 のピークプロファイルの比較を図 3 に示す。黒鉛とホウ酸ナトリウムを混合して 950 で加熱することにより、ピークが低角側にシフトする傾向が見られた。ホウ酸ナトリウムが黒鉛化を促進していると考えられる。黒鉛はファンデルワールス力のできた層が c 軸方向に積層した構造をとっている。c 軸方向の格子定数が変化したことから、c 軸方向の積層時の規則性が増加し、a 軸方向の格子定数が変化したことから a 軸方向に共有結合で形成している面が成長したと考えることができる。従来の炭素繊維製造時の黒鉛化プロセスでは 2200~3000 の高温が使用されており、本プロセスの適用で大幅な低温化が期待できる。

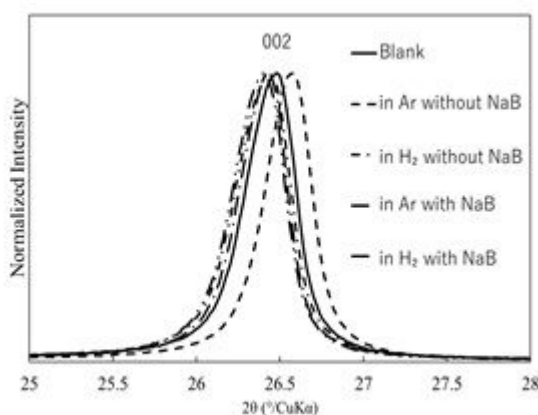


図 3 反射指数 002 のピークプロファイルの比較。

<引用文献>

A. Pineau et al., *Thermochimica Acta* 447, 89 (2006).

R. M. German, *Powder Metallurgy*, 2005.

片山博ら, 鉄と鋼, 72, 1513 (1986).

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計8件)

"Characterization by X-Ray Diffraction of Non-c-Axis Epitaxial Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>+ Thin Films." K. Endo, S. Arisawa, T. Kaneko, I. Tsuyumoto, S. Tateno, P. Padica, IEEE Trans. Appl. Supercond. 2016, 26 [3], 7500104. 査読有

<https://ieeexplore.ieee.org/document/7405281>

"Facile Synthesis of Nanocrystalline Hexagonal Tungsten Trioxide from Metallic Tungsten Powder and Hydrogen Peroxide." Isao Tsuyumoto, J. Am. Ceram. Soc. 2018, 101 [2], 509-514. 査読有

DOI: 10.1111/jace.15250

"High flame retardancy of amorphous sodium silicate on poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA)." Isao Tsuyumoto, Polymer Bulletin, 2018. 査読有

DOI: 10.1007/s00289-018-2311-4

「特集 先端材料の創製と実用化 ポリホウ酸ナトリウム水溶液の含浸、塗布による新しい難燃化技術」: 露本伊佐男, 化学工業(化学工業社), 2017, 68(1), 19-25. 査読無

<http://www.kako-sha.co.jp/newvol.htm>

「ホウ酸塩を使った新規難燃技術 紙, 木綿の難燃化から不燃木材の開発まで」: 露本伊佐男, 月刊ファインケミカル(シーエムシー出版), 2017, 46(4), 27-33. 査読無

[https://www.cmcbooks.co.jp/products/detail.php?product\\_id=5252](https://www.cmcbooks.co.jp/products/detail.php?product_id=5252)

「ポリホウ酸ナトリウムによるウレタンフォームの新しい難燃加工技術」: 露本伊佐男, Material Stage(技術情報協会), 2017, 17(2), 64-67. 査読無

[http://www.gijutu.co.jp/doc/b\\_1847.htm](http://www.gijutu.co.jp/doc/b_1847.htm)

「応用化学統合演習におけるマードルング定数の数値計算を活用した PBL 教育」, "The Calculation of the Madelung Constant as a Problem Based Learning in 'Interdisciplinary Studies of Applied Chemistry'," 露本伊佐男, Isao TSUYUMOTO, KIT PROGRESS - 工学教育研究 -, 2018, 26, 221-229. 査読有

[http://kitir.kanazawa-it.ac.jp/infolib/meta\\_pub/G0000002repository\\_20180524023](http://kitir.kanazawa-it.ac.jp/infolib/meta_pub/G0000002repository_20180524023)

「粉末 X 線回折/リートベルト法の Excel による開発とその教育的活用」, "Development and Educational Practice of Powder X-ray Diffraction / Rietveld Method by using Excel," 露本伊佐男, Isao TSUYUMOTO, KIT PROGRESS - 工学教育研究 -, 2019, 27, 11-20. 査読有

[http://kitir.kanazawa-it.ac.jp/infolib/meta\\_pub/ssearch](http://kitir.kanazawa-it.ac.jp/infolib/meta_pub/ssearch)

### [学会発表](計12件)

「パワーエレクトロニクス応用に向けた Bi 系酸化物 MOCVD 膜の配向制御 (第2報)」

河合 伸哉・和田 倫明・土屋 哲男・有沢 俊一・露本伊佐男・館野 康史・Petre Badica・遠藤 和弘 日本セラミックス協会 第29回秋季シンポジウム 広島・広島大学 2016.9.8 2T07.

"Preparation by MOCVD and Evaluation of Bi-based Copper Oxide Superconductor Films toward Power Electronics Module Application.": S. Kawai, T. Tsuchiya, S. Arisawa, Y. Tateno, I. Tsuyumoto, P. Badica and K. Endo, 1st Asian ICMC (International Cryogenic Materials Conference) and CSSJ (Cryogenics and Superconductivity Society of Japan) 50th Anniversary Conference, Kanazawa Kageki-za, Kanazawa, Japan, November 8, 2016, 1P-P36.

「プラズマ照射による金属と樹脂の直接接合」 和田倫明・露本伊佐男・遠藤和弘, 第6回 CSJ 化学フェスタ 2016(日本化学会主催) 東京・タワーホール船堀 2016.11.14-16 P3-117.

「非晶質ケイ酸塩による EVA の難燃化」 松本 康平・桑田 怜・露本伊佐男, 第19回日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会 福井・アオッサ 2016.11.18 P6.

「プラズマ照射による樹脂と金属の直接接合」 和田倫明・露本伊佐男・遠藤和弘 第19回日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会 福井・アオッサ 2016.11.18 P5.

「パワーエレクトロニクス応用に向けた MOCVD 法による Bi 系酸化物薄膜の作製」 河合伸哉・土屋 哲男・有沢 俊一・毛塚 博史・露本伊佐男・館野 康史・Petre Badica・遠藤和弘, 電気学会 フィジカルセンサ研究会センサ関連センシングシステム, セキュリティー関連および一般 石川・金沢工業大学 2016.11.25 PHS-16-053.

"Preparation of c-Axis and Non-c-Axis Oriented Thin Films of Bi-based Oxide Superconductor by MOCVD Targeting Power Electronics Application.": S. Kawai, T. Tsuchiya, S. Arisawa, Y. Tateno, I. Tsuyumoto, P. Badica and K. Endo, 26th Annual Meeting of MRS-J, Yokohama Port Opening Plaza, Kanagawa, Japan, December 21, 2016, A3-P21-017.

「非晶質ホウ酸ナトリウムによる難燃化とウレタンフォームへの適用事例」(依頼講演) 露本伊佐男 セミナー「断熱材料の熱物性の計測・制御と難燃性の付与技術」(技術情報

協会主催), 東京・技術情報協会 8F セミナールーム, 2017.3.14.

「有機モンモリロナイトの混練による EVA 樹脂の難燃化」 松本康平・露本伊佐男, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017 (日本化学会主催) 東京・タワーホール船堀 2017.10.16-18 P6-131.

「ケイ酸塩鉱物の水素還元による単体ケイ素の析出」 服部真生・露本伊佐男 第 20 回 日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会 石川・地場産業振興センター 2017.11.24 P4.

「リン酸ホウ素の合成と高分子材料の難燃剤への応用」 後藤史樹・露本伊佐男 日本化学会第 98 春季年会 千葉・日本大学理工学部船橋キャンパス 2018.3.21 2PA-26.

「白華を低減した難燃木材の開発」 ○若山恵英・露本伊佐男・吉井良介 日本建築学会大会 宮城・東北大学川内北キャンパス 2018.9.5 1G47.

「リン酸ホウ素の混練による難燃性ポリプロピレンの開発」 後藤史樹・露本伊佐男 第 21 回日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会 富山・大学コンソーシアム富山 2018.11.23 P1.

〔図書〕(計 2 件)

「基礎から学ぶ機器分析化学」(化学同人), 露本伊佐男, pp.112-129, 分担執筆, 2016 年 4 月

「発泡樹脂,多孔性樹脂の高強度化と応用技術」(技術情報協会),露本伊佐男, pp.144-151, 共著, 2018 年 3 月

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.kanazawa-it.ac.jp/eco/>

[https://kitnet.jp/laboratories/lab0153/index.html?\\_ga=2.234268574.1064822601.1557207681-411643603.1549946079](https://kitnet.jp/laboratories/lab0153/index.html?_ga=2.234268574.1064822601.1557207681-411643603.1549946079)

6. 研究組織

(1) 研究分担者  
該当なし

(2) 研究協力者  
該当なし