

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2022

課題番号：17K06802

研究課題名（和文）低温化学溶液還元によって酸化物中の遷移金属元素の価数を制御する

研究課題名（英文）Valence Number Control of Transition Metal Impurities in Oxides using Low-temperature Chemical Solution Reduction Method

研究代表者

井上 亮太郎（INOUE, Ryotaro）

日本大学・医学部・准教授

研究者番号：50397626

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：低温化学溶液還元という還元手法の確立を目指した。まず鉄ドーブニオブ酸リチウム粉末試料をモデル材料として、還元条件（反応温度・還元剤濃度・反応時間）を調べ、鉄の価数を制御した。また当初予想していなかったが、粉末試料の粒径によって、この実質的な終点が影響されることを見出した。次に複数の酸化物強誘電体や酸化物高温超伝導体に対して還元を試み、いずれも成功した。使用するヒドリド還元剤も複数試みていずれも成功した。しかし個々の酸化物に対して、ヒドリド還元剤に求められる還元力の定量的な評価指標の確立には至らなかった。化学溶液還元によって高温超伝導体の超伝導発現を試みたが残念ながら成功していない。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低温化学溶液還元によって、150℃以下という低温で遷移金属元素の価数制御する技術を確認できたことは、酸化物の機能制御プロセスにおける大きなブレイクスルーになる。特に反応の実質的な終点を、反応時間や還元剤のモル数以外の物理量によって制御できるチューナビリティは、この手法の大きな利点である。また粉末試料の粒径によって、この実質的な終点が影響されることを見出した。定量的な解析を進めた結果、酸素空孔の高速化学拡散に由来することが分かった。研究期間中の学会発表および論文出版は間に合わなかったが、現在論文を投稿準備中である。

研究成果の概要（英文）：We aimed the technical establishment of the Chemical Solution Reduction method as a newly reduction process of oxides. First, we selected Fe-doped lithium niobate as a model material, and investigated the change of valence number of Fe atom caused by the control of reduction condition (reaction temperature, reduction agent concentration, reaction time). The substantive end point of the reduction is affected by the grain size of powder samples, which is unexpected.

Next, several oxides were successfully reduced by the chemical solution reductions using several hydride agents. Unfortunately, we could not establish quantitative index of reducing power of hydride agents necessary for the reduction of each oxide.

We tried the occurrence of superconductivity in High-Temperature Superconducting Cuprates using the Chemical Solution Reduction method, which have not succeeded yet.

研究分野：物性物理学

キーワード：酸化物

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

酸化物の電子物性は、結晶を構成する遷移金属元素の価数に大きな影響を受ける。酸化物においては、物質合成後の酸化還元処理が機能制御に大きな役割を担っているが、これは酸素空孔の導入と同時に、電荷中性条件を介して結晶を構成する遷移金属元素の価数を制御することを意図している。

本研究では高温酸素雰囲気中でのアニールクエンチという従来の酸化還元処理に代わる新しい還元処理の手法として、ヒドリド還元剤を用いた化学溶液還元を提案した。この手法には次のような特徴がある。

#### (1) 150°Cという低温で実現することができる

低温プロセスであるために、アンチサイト欠陥など結晶構造の劣化がなく、デバイス作製時にも電極金属の元素が酸化物中に熱拡散する心配がない。また例えば強誘電体ベース太陽電池の場合には、強誘電体ドメイン構造を導入後、それを保ったまま還元できるので、ドメイン壁で発生する光起電力効果を利用しやすい。

#### (2) 反応の終点を時間や還元剤量を介さずに制御できる（チューナビリティ）

還元剤過剰であっても反応の終点を制御できるチューナビリティは、固相液相界面を制御しやすいことに起因しており、例えば金属水素化物( $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$ )などを用いたトポケミカル合成などの手法に比較して、化学溶液還元の大きな利点と考えられる。

化学溶液還元を従来の酸化還元処理に代わる新しい還元処理の手法として確立することを目指した。

### 2. 研究の目的

化学溶液還元を従来の酸化還元処理に代わる新しい還元処理の手法として確立することを目指し、具体的な研究目標を3つ設定した。

#### (1) 酸化物中の遷移金属元素の価数制御技術の確立

不純物として鉄をドーピングしたニオブ酸リチウムの粉末試料をモデル材料に選び、ヒドリド還元剤 LAB（ジメチルアミノ水素化ホウ素リチウム）を用いて化学溶液還元を施す。還元条件（反応時間・反応温度・還元剤濃度）を変えてドーピングした鉄の  $\text{Fe}^{2+}$  率を調べ、それぞれの条件の価数変化への影響を分離して、価数制御技術を確立する。

#### (2) 低温化学溶液還元の機構を解明する

鉄をドーピングしたニオブ酸リチウム以外の酸化物、LAB 以外のヒドリド還元剤を用いて化学溶液還元を試み、還元の機構を解明する。

#### (3) 酸化物強誘電体や酸化物高温超伝導体に適用して電子物性を制御する

遷移金属の価数変化によって引き起こされる電子物性変化に着目し、化学溶液還元による電子物性制御のデモンストレーションを行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) 酸化物中の遷移金属元素の価数制御技術の確立

不純物として鉄をドーピングしたニオブ酸リチウムの粉末試料をモデル材料に選び、ヒドリド還元剤 LAB を用いて化学溶液還元を施した。ドーピングした鉄の  $\text{Fe}^{2+}$  率をメスバウア分光によって決定した。

#### (2) 低温化学溶液還元の機構の解明

鉄をドーピングしたチタン酸バリウム、マンガンをドーピングした鉄酸ビスマスなどの酸化物強誘電体関連物質や、電子ドーピング系銅酸化物高温超伝導体（ネオジムセリウム系）の化学溶液還元を試みた。またヒドリド還元剤として LAB（ジメチルアミノ水素化ホウ素リチウム）に加えて Super Hydride（トリエチル水素化ホウ素リチウム）や水素化ホウ素リチウムによる還元を試みた。鉄以外の遷移金属元素の価数決定には、電子スピン共鳴を利用した。また銅酸化物高温超伝導体における銅の有効価数の決定にヨウ素滴定法を試みた。

電子スピン共鳴などの測定は外部施設を利用せざるを得ないため、コロナ禍では研究活動が大きな制約を受けた。

### (3) 酸化物の電子物性制御

銅酸化物高温超伝導体の超伝導転移温度制御を調べるために、当初は輸送特性測定を考え、自前の冷凍機での測定を準備していた。しかし化学溶液還元処理を基本的に粉末試料で行っていたため、電気測定用の端子をつけることをやめ、磁化率測定・低温比熱測定に切り替えた。磁化率測定・低温比熱測定は外部施設を利用せざるを得ないため、コロナ禍では研究活動が大きな制約を受けた。

## 4. 研究成果

### (1) 酸化物中の遷移金属元素の価数制御技術の確立

還元条件（反応時間・反応温度・還元剤濃度）を変えてドーピングした鉄の  $\text{Fe}^{2+}$  率を調べ、図1のように完全に制御することに成功した。

還元剤過剰であっても20時間程度で  $\text{Fe}^{2+}$  率は一定値に飽和する。これが化学溶液還元の特徴であるチューナビリティである。飽和した  $\text{Fe}^{2+}$  率は反応温度や還元剤濃度と共に増加する。

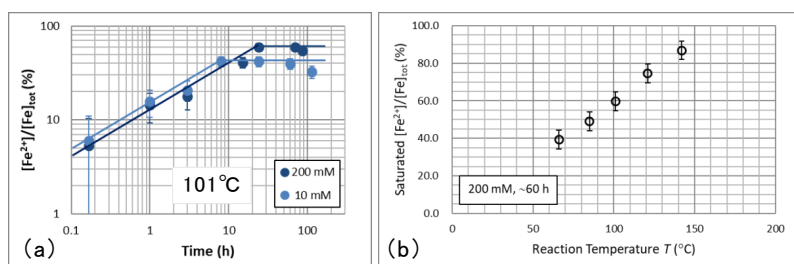


図1 Fe:LiNbO<sub>3</sub> の  $\text{Fe}^{2+}$  率 (a) 反応時間・還元剤依存性 (b) 反応温度依存性

### (2) 低温化学溶液還元機構の解明

低温化学溶液還元を試みた複数の酸化物と複数のヒドリド還元剤の、ほぼすべてで還元成功した。しかしヒドリド還元剤の還元力はかなり激しく変化しており、これらを同じ酸化物と比較して還元力の定量的な指標を作ることではできなかった。具体的にはヒドリド還元剤 Super Hydride は極めて強い還元力を持つため、酸化物中に酸素空孔を導入するばかりでなく、酸化物自身の結晶構造を壊しかねない。一方ヒドリド還元剤水素化ホウ素リチウムの還元力はかなり弱く、なかなか電子物性に顕著な変化を引き起こすに至らない。

### (3) 酸化物の電子物性制御

電子注入型銅酸化物高温超伝導体（ネオジムセリウム系）を化学溶液還元して超伝導転移の発現を試みたが成功しなかった。これら電子注入型銅酸化物高温超伝導体においては、反強磁性絶縁相と超伝導相の競合が広く知られており、還元処理によって反強磁性的磁気秩序が消失すれば超伝導が発現すると考えられる。磁化率測定や低温比熱測定からは、化学溶液還元によって反強磁性的磁気秩序が弱まっている傾向が見られており、より強い条件で還元することによって、超伝導が発現すると期待できる。図2に磁化率測定の結果を示す。

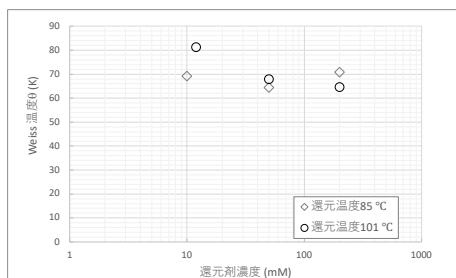


図2 磁化率の温度依存性(60 K以上)のフィットから推定したWeiss温度。Weiss温度は反強磁性的磁気秩序の強さを表していると考えられる。

#### (4) 酸化物中の酸素空孔の高速拡散について

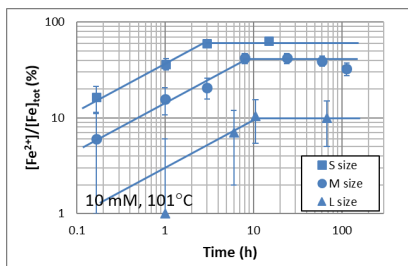


図3 粒径の異なる Fe:LiNbO<sub>3</sub> の Fe<sup>2+</sup>率の反応時間・還元剤依存性

粉末試料の化学溶液還元では、「界面における還元反応」と「反応で導入された酸素空孔および電子の拡散」という2つの過程が関わっている。当初 Fe<sup>2+</sup>率の飽和は、律速過程の切り替わりによって生じていると考えていた。この考えを確かめるために粒径の異なる Fe:LiNbO<sub>3</sub> 粉末試料に化学溶液還元を施したところ、飽和 Fe<sup>2+</sup>率が粒径の影響を受けることが分かった。このデータを図3に示す。

数値計算による定量的な解析を進めたところ、酸素空孔と電子が空間的に分離して粉末グレイン内に存在すると考えているのは、図1に示すような高い飽和 Fe<sup>2+</sup>率は実現しないことが分かった。もし酸素空孔が粉末グレイン表面近傍に堆積しているとする、空間的に分離した酸素空孔と電子の間には強い静電気力がはたらくので、電子も粉末グレイン深部には入り込めず、内部の Fe を還元できない。

粉末グレイン深部の Fe が還元されている以上、界面における還元反応によってグレイン内に導入された電子は粉末グレイン深部まで入り込んでいる。従って酸素空孔も電子と共に粉末グレイン深部まで入り込んでいることになるが、これは 150°C という低温では異例の拡散速度である。その一方で、20 時間程度経過後では Fe<sup>2+</sup>率は一定値に飽和しており、これは酸素空孔の拡散速度が遅いことを示唆している。もし酸素空孔が粉末グレイン内に広く拡散しきってしまったとすると、酸素空孔濃度は粉末グレイン内でほとんど一緒ということになり、飽和 Fe<sup>2+</sup>率が粒径に依存するという実験事実と矛盾する。

結論として酸素空孔は次のような拡散を示すことになる。

- ・ (20 時間以下の)還元進行領域ではきわめて高速に拡散する
- ・ (20 時間以上の)還元進行領域ではきわめて遅く拡散する

価数の変化する不純物元素の存在する状況において、このような拡散が化学拡散として可能であることが分かった。現在この結果を論文にまとめている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	岡澤 厚  (OKAZAWA Atsushi)  (30568275)	日本大学・医学部・助教    (32665)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関