

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410244

研究課題名(和文)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氣的・光学的性質

研究課題名(英文)Electrical and optical properties of novel conductive oxides derived by reduction of lithium borates.

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) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ホウ酸ナトリウムをフラックス(融剤)として添加することで、典型金属の酸化物に固溶体として微量に含まれる鉄、コバルトなどの元素が、水素雰囲気中で還元が促進され、金属単体として表面に析出することを見出した。鉄を0.50質量パーセント固溶体として含むアルミノシリケートにホウ酸ナトリウム(ナトリウム/ホウ素比3)を添加して950℃の水素中で2時間焼成したところ、金属光沢を有する鉄が表面に析出した。さらに、固溶体として含まれるコバルト、インジウムなども熱力学的な機序に従って、還元分離できることが示唆された。この現象は廃棄物等からの希少金属の分離、高融点金属の低温における精錬などへの応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We found that hydrogen reduction of trace amount of iron or cobalt oxide contained as a solid solution in aluminosilicate was enhanced by adding sodium borate as a flux and that iron or cobalt metal was easily deposited on the surface. Iron with metallic luster was deposited by heating aluminosilicate containing 0.50 wt% of iron as a solid solution in hydrogen at 950°C with a sodium borate (3Na₂O·B₂O₃) flux. Furthermore, it was suggested that cobalt and indium could be also separated by the reduction according to the thermodynamic control. It is expected our findings will lead to the separation of rare metals from industrial wastes and low-temperature refining process of high melting metals.

研究分野：無機材料化学

キーワード：還元 ホウ酸 フラックス 鉄 酸化鉄 分離 固溶体

1. 研究開始当初の背景

リチウム化合物のイオン導電性は全固体型電池への応用を念頭に古くから研究されている。我々はホウ酸リチウムと酸化アルミニウムの混合物系に水素をドーピングする実験を試みていたところ、酸化アルミニウムを含まない単独の非晶質ホウ酸リチウムを 900 以上の水素中で還元すると、色が黒くなり導電性が向上することを見出した。この研究の当初の着想はこの発見から生じたものである。電子伝導性を有する酸化物として IT0, タングステンブロンズなどが古くから知られているが、これらとは異なる導電メカニズムであると予測される。また、遷移金属を含まない電気伝導性酸化物として細野らによる $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) に関する研究がよく知られているが、典型元素だけから構成される電気伝導性酸化物が複数の系で発見されたと位置づけることが可能である。

2. 研究の目的

非晶質ホウ酸リチウムを 900 以上の水素中で還元することで導電性物質を得た知見をもとに、導電性ホウ酸リチウムの生成条件を明らかにし、その導電メカニズムを構造解析、電気的・光学的アプローチで明らかにすることを目的とする。具体的には粉末 X 線回折で結晶性を明らかにし、X 線光電子分光法で価電子帯、伝導帯などのバンド構造を解明する。さらに、導電率、吸収スペクトルの温度依存性を調べ、キャリア濃度、導電率、吸収スペクトルの相関を明らかにする。以上を当初の目的として実験を進めた。後述するが途中、並行して、ホウ酸塩がフラックスとして作用し、固溶体として微量に含まれる鉄、コバルトなどの還元析出が促進されることも見出したので、還元析出促進現象についても併せて研究を進めることにした。

3. 研究の方法

不純物の影響を極力避けるため、原料などには高純度のものを用い、合成条件、すなわち原料組成、還元条件、塩の種類を最適化し、最も適切な合成条件を抽出する。その上で導電率、反射・透過スペクトルの温度依存性、キャリア濃度依存性を調べる。粉末 XRD, XPS などを体系的に使用し、結晶構造、バンド構造などを確認する。また、SEM, EDX などにより不均質構造の有無を確認し、導電性との相関を探る。

4. 研究成果

焼成容器（焼成ポート）に由来する不純物の影響を避けるため、酸化アルミニウム含有率 99.5% 以上の高純度アルミナポート、または石英製ポートを使用して、非晶質ホウ酸リチウムを 900 以上の水素雰囲気中で焼成したところ、元は白色だった粉末がグレーがかった色に変色し、導電率の向上が観察された。非晶質ホウ酸リチウムが何らかの形で還元

され導電性が付与されているものと考えられる。後述する成果との関係であるが、石英ポート、非晶質ホウ酸ナトリウムには、不純物としての鉄の存在は確認できないので、鉄の影響ではないと結論した。

焼成容器に不純物の多いタイプを使用した場合は、上記とは様相の異なる金属光沢を有する導電性物質が析出することを見出した。原料を精査し、様々な実験条件で再現性を確認した結果、微量の鉄、コバルトなどの酸化物が固溶状態で不純物として含まれる場合、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸リチウムなどがフラックス（融剤）として作用し、鉄、コバルトなどの還元析出が促進されることを見出した。ホウ酸ナトリウム、ホウ酸リチウムなどを加えない場合は、還元析出は観察されない。以下にその成果について詳述する。

Na/B モル比が 3.0 となるよう水酸化ナトリウムとホウ酸の混合物を調製した。この混合物をアルミノシリケート粉末と 1:3 から 3:1 の重量比で混合した。アルミノシリケートは酸化鉄(III)を 0.50%、酸化コバルト(III)を 0.03% 固溶体として含むものである。この混合物を水素 100% 雰囲気中、950 で 2 時間還元焼成した結果、図 1 に示す外観の生成物が導かれた。アルミノシリケート単独では還元析出は進行しないが、ホウ酸塩を等量以上混ぜると金属光沢のある鉄が析出することを見出した。図 1(a) の生成物の SEM-BSE (反射電子) 像を図 2 に示す。外観が黒色の部分（抵抗 $1\text{ k} \sim 32\text{ k}$ ）は鉄が小島状に孤立して析出しており、金属光沢の部分（ $3 \sim 14$ ）は鉄の相がつながり連続していることがわかる。

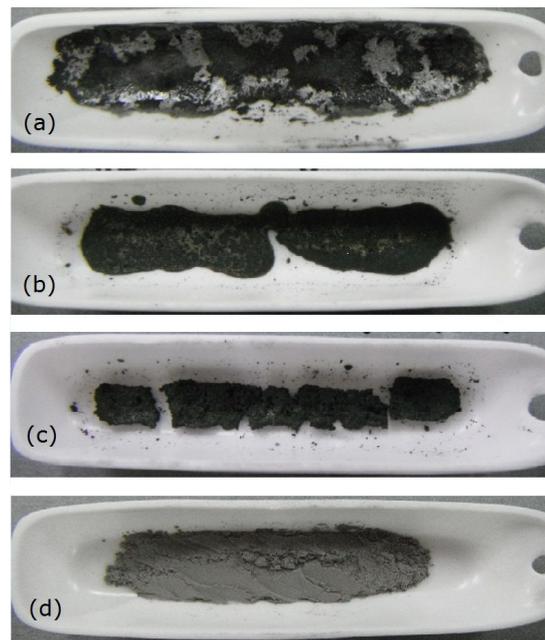


図 1 アルミノシリケートを 950 , 水素中で 2 時間焼成後の生成物の外観。ホウ酸塩とアルミノシリケートの混合比は(a) 1:1 (b) 1:2 (c) 1:3。 (d) はアルミノシリケート単独。

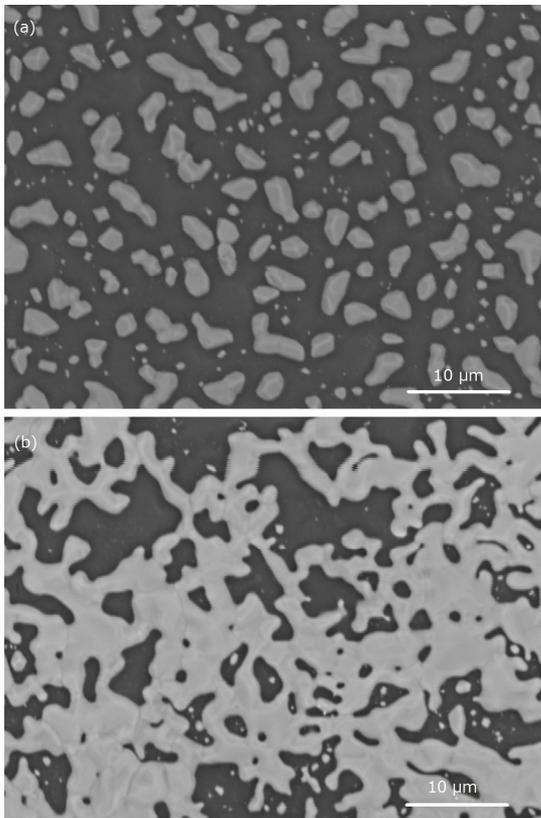


図2 図1(a)の生成物のSEM-BSE像。外観が(a)は黒色部,(b)は金属光沢部。

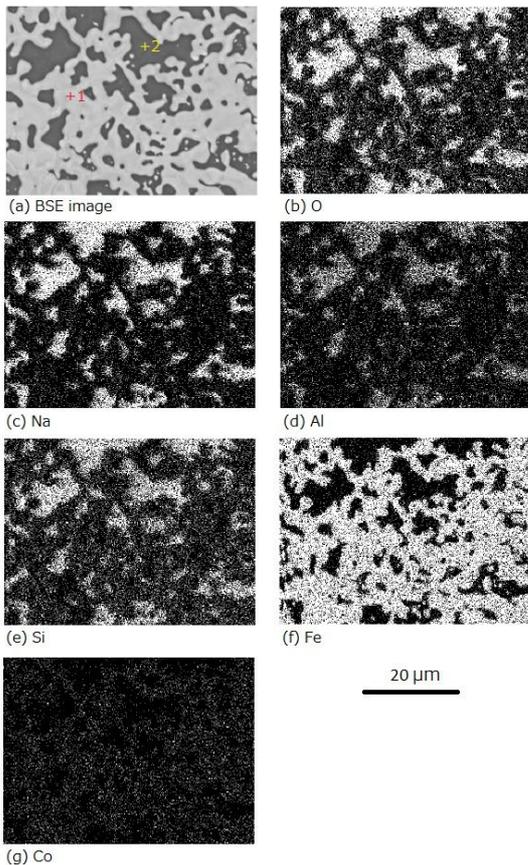


図3 図2(b)のEDXによる元素分布図 (b) O, (c) Na, (d) Al, (e) Si, (f) Fe, (g) Co。

EDXにより、鉄の相が繋がった図2(b)の元素分布を調べた結果を図3に示す。析出した鉄の分布とコバルトの分布が一致し、逆に鉄とコバルトの少ない部分では酸素、ナトリウム、アルミニウム、ケイ素の濃度が高いことがわかる。これらのことは、アルミノシリケートと鉄、コバルトが分離し、その表面に析出していることを示している。原料のアルミノシリケートに鉄は金属として0.35%、コバルトは0.02%含まれていたが、還元析出により、図2(b)の白色部分における鉄の濃度は87.1%、コバルトは0.4%になっていることがわかった。また、図4に示すように粉末XRDにより、金属鉄による反射指数110の鋭いピークも観察された。

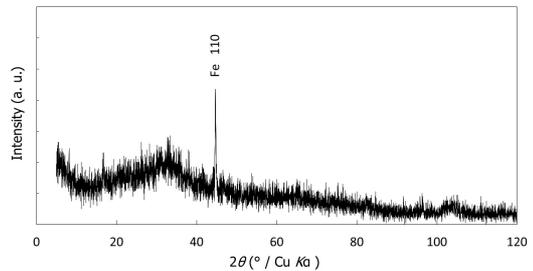


図4 導電性析出物の粉末XRDパターン

さらに、酸化鉄(III)を2.0%含む標準ポルトランドセメント(OPC)を用いて、同様の現象が観察されるか検証したところ、アルミノシリケートの場合と同様に等量以上のホウ酸塩を混合した場合に金属光沢を有する析出物が観察され、高い導電率を示した。

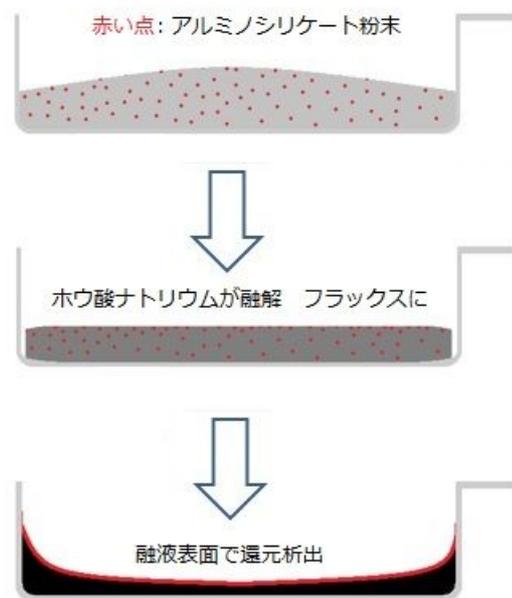


図5 固溶状態にある微量の鉄の還元析出メカニズムの模式図。鉄は還元析出後、ホウ酸塩ガラス表面上にある。

図5にホウ酸塩フラックスによる還元析出促進現象の模式図を示した。ホウ酸ナトリウムが融解し、融液中にアルミノシリケート粉末が分散した状態となる。融液表面に出てきた微量成分が水素還元されて、融液表面で析出するものと考えられる。フラックスとして用いた Na/B モル比 3 のホウ酸塩の融点は DTA-TG より 713 であることがわかっている。本実験では析出速度を大きくするために 950 まで昇温したが、フラックスの融点 713 を超えていれば還元析出の促進現象は観察されるものと考えられる。エリンガム図に従えば、水素中での析出温度には鉄、コバルト、クロムで十分な差があり、これらの金属同士を分離できる可能性がある。

以上より、ホウ酸塩を加えることにより、固溶状態にある微量の鉄などの還元析出が促進されると結論できる。非晶質ホウ酸リチウムを還元する研究の過程で、新しく得た本知見は、廃棄物中等に固溶状態で含まれる微量の希少金属の分離、高融点金属の低温における製錬技術などに応用可能である。今後、ホウ酸塩フラックスによる還元析出促進について体系的に知見を蓄積することで、実用的なプロセスとしての応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

Isao Tsuyumoto, "Iron Deposition from Aluminosilicate Containing Trace Amount of Iron Oxide by Borate - Enhanced Hydrogen Reduction." *J. Am. Ceram. Soc.* 2015, 98 [12], 3666-3669. 査読有
DOI: 10.1111/jace.13987

Isao Tsuyumoto, Takumi Moriguchi, "Synthesis and lithium insertion properties of ramsdellite Li_xTiO_2 anode materials." *Mat. Res. Bull.* 2015, 70, 748-752. 査読有
DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.06.014

Isao Tsuyumoto, Yuya Nakakura, Satoru Yamaki, "Nano-sized Layered LiVO_2 Prepared from Peroxo-polyvanadic Acid and its Electrochemical Properties." *J. Am. Ceram. Soc.* 2014, 97, 3374-3377. 査読有
DOI: 10.1111/jace.13267

Isao Tsuyumoto, Kazuki Kobayashi, "Lithium Ion Insertion Properties of Nanocrystalline Anatase Titanium Oxides Prepared from Peroxo-Polytitanic Acid." *Solid State Ionics* 2013, 255, 60-64. 査読有
DOI: 10.1016/j.ssi.2013.11.048

Isao Tsuyumoto, Akihiro Kihara, "Synthesis, Characterization and Charge Discharge Properties of Layer Structure Lithium Zinc Borate, LiZnBO_3 ." *Mater. Sci. Appl.* 2013, 4 [4], 246-249. 査読有
DOI: 10.4236/msa.2013.44030

Isao Tsuyumoto, Kazuki Kobayashi,

"Amorphous and Nanocrystalline Anatase Titanium Dioxides Prepared from Peroxo-Polytitanic Acid and Their Electrochemical Properties." *ECS Transactions*, 2013, 50 [48], 17-24. 査読有
DOI: 10.1149/05048.0017ecst

〔学会発表〕(計20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」 河合 伸哉・和田 倫明・土屋 哲男・有沢 俊一・露本 伊佐男・金子 俊幸・館野 康史・Petre Badica・遠藤 和弘 日本セラミックス協会 第 28 回秋季シンポジウム 富山・富山大学 2015.9.16 1H19

"Orientation Engineering for the Growth of c-axis and Non-c-axis Epitaxial $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ Thin Films by MOCVD." : ENDO Kazuhiro, ARISAWA Shunich, KANEKO Toshiyuki, TSUYUMOTO Isao, TATENNO Yasushi, YAMASAKI Hirofumi, BADICA Petre, 12th European Conference on Applied Superconductivity, Lyon, France, September 6-10, 2015, A51646KE.

"New Sodium Borate-Based Flame Retardants for Wood and Polyurethane Foam." : Isao Tsuyumoto, 1st Asia-Oceania Symposium on Fire Safety Materials, Suzhou, China, October 11, 2015 (Invited, Keynote Lecture) K-19.

「ビスマス系銅酸化物超伝導薄膜の配向制御」 金子俊幸・有沢俊一・山崎裕文・露本伊佐男・Petre Badica・遠藤和弘 フィジカルセンサ研究会 石川・金沢工業大学 2014.12.19

「ビスマス系銅酸化物超伝導薄膜の配向制御技術」 金子俊幸・館野康史・有沢俊一・Petre Badica・露本伊佐男・遠藤和弘 日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会 富山・富山大学工学部 2014.11.14

「ラムスデライト型チタン酸リチウムの合成とその電気化学的性質の評価」 森口拓文・露本伊佐男 日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会 富山・富山大学工学部 2014.11.14

「ポリホウ酸ナトリウムを用いたポリアクリロニトリル系樹脂の難燃化技術」 能登雄祐, 露本伊佐男 日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会 富山・富山大学工学部 2014.11.14

「MOCVD 法による非 c 軸配向 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 薄膜の作製と評価」 金子俊幸・館野康史・有沢俊一・Petre, Badica・露本伊佐男・遠藤和弘 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014(日本化学会主催) P1-107 東京・タワーホール船堀 2014.10.14

「ポリホウ酸ナトリウムを用いたポリアクリロニトリル系樹脂の難燃化」 能登雄祐・露本伊佐男 第 4 回 CSJ 化学フェスタ

2014 (日本化学会主催) P4-104 東京・タワーホール船堀 2014.10.15

「ラムスデライト型チタン酸リチウムの合成とリチウムイオン電池負極材料への応用」
森口拓文・露本伊佐男 電気化学会第 81 回大会 PS12 関西大学千里山キャンパス 2014.3.29

「ホウ酸ナトリウムとケイ酸アルミニウムを原料とした新規導電性酸化物の開発」
大和隆之・亀田光平・露本伊佐男 電気化学会第 81 回大会 PS14 関西大学千里山キャンパス 2014.3.29

「有機金属化学気相成長法を用いたビスマス系銅酸化物超伝導薄膜の作製と構造評価」
金子俊幸・井上裕貴・露本伊佐男・南戸秀仁・竹井義法・遠藤和弘・有沢俊一・P. Badica 日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会 P12 金沢・文教会館 2013.11.29

「ケイ酸塩とデンブンを複合化した難燃塗布膜の開発とその評価」 茶木健志，露本伊佐男 日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会 P13 金沢・文教会館 2013.11.29

「層状岩塩型 LiVO_2 ナノ結晶の合成とその電気化学的性質」 露本伊佐男 日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会 2 金沢・文教会館 2013.11.29

「有機金属化学気相成長法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 薄膜の作製と評価」 金子俊幸・山崎裕文・露本伊佐男・有沢俊一・Petre Badica・遠藤和弘 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013 P8-100 東京・タワーホール船堀 2013.10.23

「過酸化ポリバナジン酸を原料とした LiVO_3 の合成と電気化学的性質」 八巻 悟・露本伊佐男 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム 1PK01 信州大学 長野キャンパス 2013.9.4

「有機金属化学気相成長法によるビスマス系銅酸化物超伝導薄膜の作製」 金子俊幸・池永昭昭・森口拓文・井上裕貴・露本伊佐男・南戸秀仁・竹井義法・遠藤和弘・山崎裕文・有沢俊一・Petre Badica 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム 1PQ04 信州大学 長野キャンパス 2013.9.4

「電子伝導性を有する新しいホウ酸リチウム還元体の開発とその応用」 亀田 光平・露本伊佐男 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム 2PN04 信州大学 長野キャンパス 2013.9.5

"Preparation and Evaluation of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ Superconducting Films by MOCVD.": T. Kaneko, H. Yamasaki, S. Arisawa, P. Badica, I. Tsuyumoto, K. Endo, 23rd Annual Meeting of MRS - J, Yokohama, Japan, December 10, 2013 E-P10-003.

"Nanocrystalline TiO_2 and LiVO_2 Derived from Peroxo-polyacid and Their Electrochemical Properties.": Isao Tsuyumoto, 23rd Annual Meeting of MRS - J,

Yokohama, Japan, December 9, 2013 (invited) E-I9-004.

〔図書〕(計 7 件)

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

露本伊佐男 他, 分担執筆, 「理工系の基礎化学」(培風館), pp.41-65, 2016 年 3 月

露本伊佐男 他, 分担執筆, 「自動車航空機用樹脂の最新技術」(技術情報協会), pp.98-102, 2016 年 2 月

露本伊佐男 他, 分担執筆, 「難燃剤・難燃化材料の最前線」(シーエムシー出版), pp.157-164 & 213-219, 2015 年 4 月

露本伊佐男 他, 分担執筆, 「地球環境の教科書 10 講 改訂版」(東京書籍), pp.143-144 & 189-198, 2014 年

露本伊佐男 他, 共著, 「難燃化の最新技術と難燃剤の選定・使用法」(R&D サポートセンター), pp.106-115, 2013 年

露本伊佐男 他, 共著, 「次世代自動車 (EV・HV) に向けた自動車材料の樹脂化による車体軽量化 -新材料開発・加工技術の事例とこれからの展開-」(技術情報協会), pp.678-686, 2013 年

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 難燃組成物, それを用いた難燃化処理方法および難燃材料

発明者: 露本伊佐男

権利者: 学校法人金沢工業大学

種類: 特許出願

番号: 2013-032181

出願年月日: 2013 年 2 月 21 日

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

「大学見本市 イノベーションジャパン 2013」に出展, 東京ビッグサイト (有明), 2013 年 8 月 29 日 ~ 30 日

6. 研究組織

(1) 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