

様 式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書



令和 5 年 5 月 21 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02827

研究課題名(和文) 配位不飽和構造をもつ金属酸化物の合成とレドックス機能性の開拓

研究課題名(英文) Synthesis of metal oxides with coordinatively-unsaturated structures: search for their redox functionalities

研究代表者

本橋 輝樹 (Motohashi, Teruki)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号：00323840

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、配位不飽和金属サイトを基本骨格とする複合金属酸化物において新規機能性材料の開発を目的とした。多種にわたる金属酸化物について合成とキャラクターゼーションを行った結果、以下に挙げるようなレドックス機能性を見出した。(1) 酸素貯蔵材料：メリライト型Mn酸化物、酸素欠損ペロブスカイト型Fe酸化物、(2) 酸素発生反応電極触媒：メリライト型Fe/CoおよびFe/Co/Ni酸化物、(3) メタン酸化カップリング触媒：リチウムケイ酸塩。これらの成果により、結晶性材料中の配位不飽和サイトがレドックス機能性の発現に有利に働き、「配位不飽和化合物」がレドックス機能性材料の有力候補であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境・エネルギー材料開発において未踏物質群であった「配位不飽和化合物」がさまざまなレドックス機能性材料の有力候補であることを立証した。手がけた材料は、酸素ガス製造のための「酸素貯蔵材料」、水分子分解による水素製造に応用可能な「酸素発生反応電極触媒」、炭素資源の有効活用に資する「メタン酸化カップリング触媒」である。本研究では、従来材料と同等またはそれ以上の性能をもつ配位不飽和化合物の新規材料の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：The present study dealt with the development of novel functional materials among complex metal oxides consisting of "coordinative unsaturation" cationic sites. The extensive research on the synthesis and characterization of various oxides led to the discovery of several redox functionalities. (1) Oxygen storage materials: a Melilite-type manganese oxide and oxygen-deficient perovskite-type iron oxides. (2) Oxygen evolution reaction electrocatalysts: Melilite-type Fe/Co and Fe/Co/Ni oxides. (3) Oxidative coupling of methane catalysts. These research achievements indicate that coordinative unsaturation sites in crystalline compounds facilitate the appearance of redox functionalities, making such compounds potential candidates as redox functional materials.

研究分野：固体化学、材料化学、環境エネルギー材料

キーワード：結晶構造 金属酸化物 配位不飽和 結晶構造化学 レドックス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1．研究開始当初の背景

近年、省エネルギー化および次世代エネルギー生産が人類の最重要課題となっており、これらの実現に向けて革新的な機能性材料の開発が期待されている。その中でも、酸素が関与する反応：酸化還元（レドックス）に対して活性を示す材料は、環境・エネルギー分野のさまざまな化学反応に寄与できる可能性を秘めているため大変意義深い。着目する酸化還元反応は、(1) 酸素を選択的かつ可逆に吸収放出する「酸素貯蔵 (oxygen storage)」、(2) 排ガス浄化・メタン部分酸化などの酸化還元触媒反応、(3) 燃料電池、金属空気電池、水の電解などに用いる酸素還元反応 (ORR)、酸素発生反応 (OER) 電極触媒であり、いずれも応用展開が強く望まれている。

近年、諸反応の活性向上や高難度反応への適用のため、複数の金属を含む複合金属酸化物の研究が盛んになっている。過去にさまざまな化合物の調査が行われてきたが、そのほとんどがよく知られたスピネル型  $AB_2O_4$ 、ペロブスカイト型構造  $ABO_3$  をもつ酸化物である。これらは酸素原子を高密度に含み、金属原子が構造上許される最大配位数をもつことを特徴とする（スピネル型は最密充填であるため、4, 6 配位の両サイトとも配位飽和である）。この高密度充填構造のおかげで、スピネルおよびペロブスカイト酸化物は多彩な元素の組み合わせで安定構造を形成する反面、過剰酸素を付加することができないため、酸化還元活性に関して不利に働く可能性がある。

## 2．研究の目的

研究代表者（本橋）は、配位数の小さな金属サイトを基本骨格とする「配位不飽和型金属酸化物」（図 1）が酸素の関与する応用分野において新規機能性材料の宝庫となると考えた。実際、ペロブスカイト酸化物に微量の酸素欠損を導入することにより触媒としての酸化還元活性が向上することが広く知られている。また、酸素欠損秩序型ペロブスカイト構造をもつ遷移金属酸化物が顕著な酸素吸収放出を示し「酸素貯蔵材料」として有望であることが判明している。

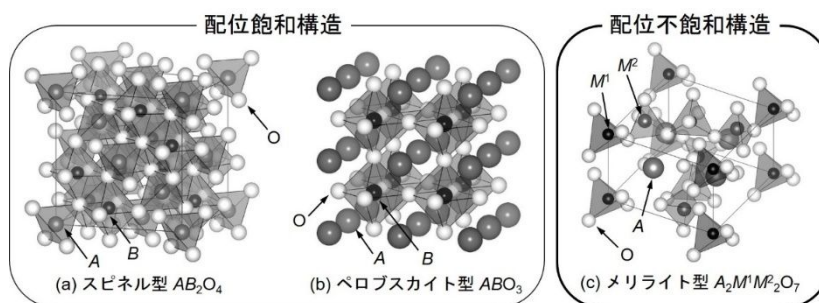


図1. 金属酸化物の結晶構造[1]. 従来材料の代表例として (a) スピネル型、(b) ペロブスカイト型構造、および (c) 本研究で取り扱う「配位不飽和型金属酸化物」であるメリライト型構造（4 配位サイトが基本骨格）を示す。

本研究では、配位数の小さな金属サイトを基本骨格に含む「配位不飽和型金属酸化物」に関して、レドックス機能性材料の創製研究を実施することを研究目的とした。当該化合物の材料設計原理を構築し、配位不飽和サイトを活性点とした酸化還元反応を活用することにより、酸素ガス分離などに適用可能な「酸素貯蔵能」、金属空気電池や水電解のための「酸素反応電極触媒」、メタン部分酸化反応などの「酸化還元触媒」、などへの応用展開を図った。

## 3．研究の方法

以下に示す 3 項目について研究を進めた。

### 1. 研究対象化合物の選定と合成

配位不飽和構造をもつ遷移金属酸化物に着目した。これまでの予備検討に基づき、4 配位 Fe, Co, Mn イオンなどを基本骨格に含むメリライト型・スウェーデンボルグ石型酸化物とその派生化合物に着手した。さらに、4 配位遷移金属を含む候補化合物を無機結晶構造データベース (ICSD, ICDD PDF-2) から抽出・選定し、網羅的に合成実験を行った。各化合物について、アルカリ土類金属 → 希土類元素などの異価数元素置換やポストアニール処理などにより酸素含有量制御を試みた。

### 2. 材料のキャラクタリゼーション

得られた化合物の金属組成を ICP-AES および XRF により、酸素含有量を酸化還元滴定または熱重量 (TG-DTA) 分析により決定した。化合物の相同定にはラボ用 XRD を用いるが、新規構造が得られた場合には放射光 XRD (SPring-8) や中性子回折 (J-PARC) を併用して精密な構造解析を実施した。各化合物の熱安定性や酸素不定比性を TG 分析により調べた。顕著な酸素不定比性が確認された場合には酸素貯蔵材料としての応用を検討するため、酸素吸収放出挙動の温度・雰囲気依存性を詳しく調べた。

### 3. レドックス機能性探索

得られた化合物について、酸素関連分野におけるレドックス機能性材料として以下のような

応用の可能性を検討した。(i) 酸素貯蔵材料：大気中から酸素ガスを選択分離する酸素ガス濃縮・製造、金属酸化物の格子酸素を活用して酸化還元反応を効率化する化学ループ反応、(ii) 酸素反応電極触媒：金属空気電池・水電解への応用を想定したアルカリ電解液中での酸素還元反応 (ORR)・酸素発生反応 (OER) のための触媒、(iii) 高温不均一触媒触媒：メタン酸化カップリング反応 ( $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) に対する触媒、排ガス浄化反応 ( $\text{NO}_x$ , CO, 炭化水素の燃焼分解) のための酸素貯蔵材料、など。

#### 4. 研究成果

本研究において、多種にわたる配位不飽和型金属酸化物について合成およびキャラクタリゼーションを行った。その結果、配位不飽和結晶構造に由来するレドックス機能性を見出した。得られた成果のうち、特に重要なものを以下に示す。これらの成果により、配位不飽和サイトを含む基本骨格がレドックス機能性の発現に有利に働き、「配位不飽和化合物」がレドックス機能性材料の有力候補であることを示した。

##### (1) メリライト型マンガン酸化物 $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_{7+\delta}$ の酸素貯蔵能

$\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_{7+\delta}$  (BMG; 図 2) において酸素貯蔵能を発見した[2]。本化合物の TG 分析において、40 °C から 600 °C の温度変化に応答して約 0.9% の重量変化が繰り返し観察された (図 3)。化合物の色変化および XANES スペクトルより BMG 中の Mn イオンが 2+ と 3+ の間で価数変化することが示された。これらの結果より、BMG は温度・雰囲気変化に応答し、過剰酸素を可逆的に吸収放出することが明らかになった。

BMG 酸素吸収相の結晶構造を単結晶 XRD により解析した。その結果、非常に大きな単位格子をもつ新規の結晶構造モデルが得られた。この結晶構造モデルに基づき放射光 XRD・中性子回折実験のデータ解析を行ったところ、両者により整合性が得られた。

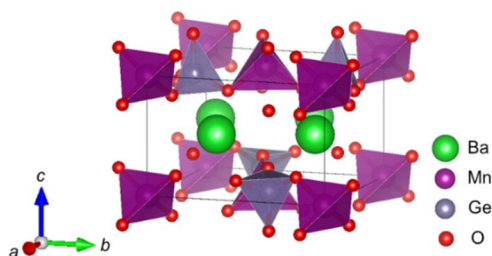


図 2. メリライト型マンガン酸化物  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  (BMG) の結晶構造。

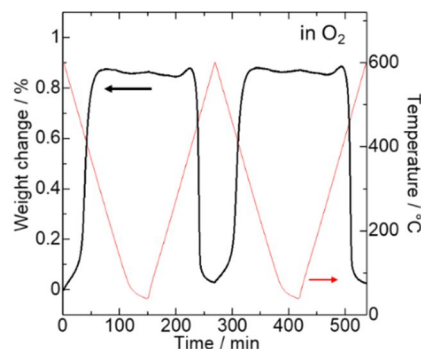


図 3. 酸素気流中 40 ~ 600 °C での温度スイング時における BMG の TG 曲線。

##### (2) ペロブスカイト関連鉄酸化物における顕著な酸素吸収放出挙動

酸素欠損ペロブスカイト  $\text{YBa}_n\text{Fe}_{n-1}\text{O}_{2.5n}$  ( $n = 2 \sim 5$ ) を合成し、Fe/Y 比の変化による酸素吸収放出特性への影響を調べた[3]。 $n = 2, 3$  (それぞれ  $\text{YBa}_2\text{FeO}_5$  および  $\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.5}$ ) では酸素欠損が秩序化した単斜晶ペロブスカイト構造、 $n = 5$  ( $\text{YBa}_5\text{Fe}_4\text{O}_{12.5}$ ) では酸素欠損が無秩序分布した立方晶構造の化合物が得られた。また  $n = 4$  の組成では単一相が得られなかった。単一相の  $n = 2, 3, 5$  試料について、いずれの試料も酸素気流中で 1.0 wt% 以上の可逆な熱重量変化を示したことから (図 4)  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{4+}$  のレドックスサイクルを伴う酸素吸収放出特性をもつことが明らかとなった。 $n = 5$  は 200 °C 以上で直線的な重量変化、 $n = 2, 3$  は狭い温度範囲において急激な重量変化を示し、Fe/Y 比により酸素吸収放出特性が大きく変化することが判明した。 $n = 2, 3$  における温度変化時の急激な酸素吸収放出は、酸素量変化を伴う相転移に起因していると考えられる。

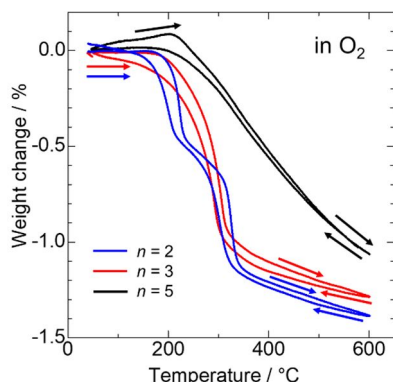


図 4. 酸素気流中 50 ~ 600 °C での温度スイング時における  $\text{YBa}_n\text{Fe}_{n-1}\text{O}_{2.5n}$  ( $n = 2, 3, 5$ ) の TG 曲線。

$\text{RBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.5+\delta}$  ( $R = \text{Y}$  またはランタノイド;  $n = 3$ ) について、XRD データの解析によって酸素定比相および酸素吸収相の結晶構造を決定した。両相の構造中には 2 つの結晶学的に異なる Fe サイト Fe1, Fe2 が存在し、酸素吸収放出に伴い片方のサイトの配位数が変化することが明らかになった。

さらに、鉄を主成分とする酸素貯蔵材料の探索を行った結果、配位不飽和 Fe サイトを含む新規材料を発見した。当該材料は、 $400^\circ\text{C}$  以下で温度や酸素分圧のわずかな変化に応答し約 1.5 wt% の酸素を高速可逆に吸収放出することから、酸素ガス製造・濃縮技術のための酸素貯蔵材料として有力であると考えられる。

### (3) メリライト型 Fe/Co 酸化物の高い酸素発生反応 (OER) 触媒活性

強アルカリ電解液中での酸素発生反応 (OER) 触媒において配位不飽和の遷移金属サイトの存在が活性向上に有利であると考え、メリライト型酸化物  $\text{A}_2\text{BC}_2\text{O}_7$  に着目した。さらに、高活性が期待される Fe/Co 複合組成の新規化合物  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{2-2x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1+x}\text{O}_7$  の合成に成功した。この化合物について OER 触媒活性評価を行ったところ、過去に報告されているペロプスカイト型やスピネル型酸化物触媒に比べてはるかに高活性であり、貴金属触媒  $\text{RuO}_2$  と同等以上の性能を示すことが明らかになった[4]。

さらに、メリライト型酸化物 OER 触媒の金属組成を最適化し、OER だけでなく酸素還元反応 (ORR) に対しても活性を示す二機能性の高活性触媒  $\text{Ba}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_7$  (= “BFCNG”) を開発した[5]。BFCNG を担持したガス拡散電極 (GDE) を作製して金属空気電池の充電放電サイクルテストを実施したところ、 $\pm 40 \text{ mA cm}^{-2}$  の定電流印加条件において ORR/OER 過電圧を 0.756 V に抑えることができた。さらに、BFCNG 担持 GDE はこの条件で 1,000 時間にわたり安定動作し、積算容量は  $20,000 \text{ mAh cm}^{-2}$  に達した (図 5)。

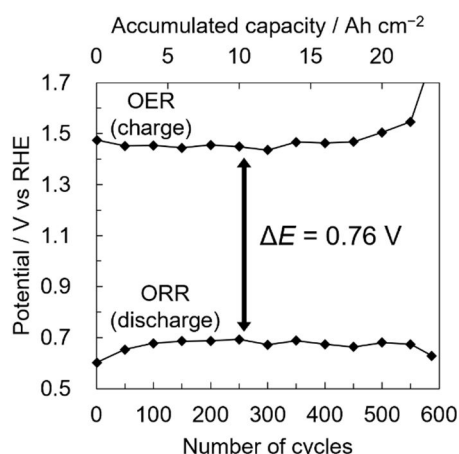


図 5. BFCNG 触媒を担持した GDE の充電放電サイクル試験の結果。この実験では、 $-40 \text{ mA cm}^{-2}$  の ORR 電流と  $+40 \text{ mA cm}^{-2}$  の OER 電流を 1 時間ごとに交互に印加して ORR/OER 電位を測定した。

### (4) 新規メタン酸化カップリング (OCM) 触媒 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$

単一相の複合金属酸化物において、メタンからエチレンを直接生成する「メタン酸化カップリング (OCM)」の触媒探索を実施し、結晶性  $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$  (図 6) が既知の混合物触媒に対して同等またはそれ以上の OCM 触媒活性を示すことを発見した[6,7]。さらに、類似組成をもつ触媒  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{CaSiO}_3$  混合物は OCM に対して活性が低いことが明らかになり(図 7)、同一結晶中における Li/Ca/Si の相乗効果が高活性化のカギを握っていることが示唆された。

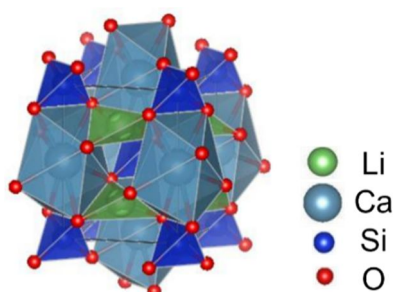


図 6. 高 OCM 活性触媒  $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$  の結晶構造。

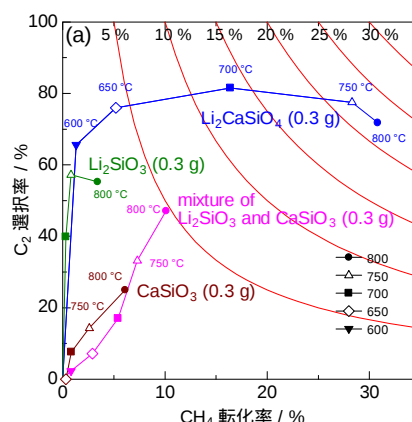


図 7. Li-Si または Ca-Si 系酸化物の OCM 触媒活性。

上記  $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$  触媒について、メタン活性化およびメチルラジカル吸着のエネルギーを DFT 計算した結果、Li, Ca, Si の共存が高い OCM 活性の起源である可能性が示唆された。また、OCM 触媒に関する知見に基づき材料探索を行った結果、複合アニオン化合物の一種である酸フッ化物が高活性触媒として有望であることを見出した[8]。

<引用文献>

- [1] A. F. Wells, “*Structural Inorganic Chemistry*”, Oxford University Press, 1984.
- [2] K. Ohishi, S. Tamura, M. Saito, T. Motohashi, “Oxygen Intake/Release capability of Melilite-type  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_{7+\delta}$ ”, PACRIM13, Okinawa Convention Center, Japan, Oct. 29, 2019.
- [3] 山田崇樹, 田村紗也佳, 齋藤美和, 本橋輝樹「 $\text{YBa}_n\text{Fe}_{n-1}\text{O}_{2.5n}$  ( $n = 2 \sim 5$ ) の合成と酸素吸収放出特性」日本セラミックス協会第 34 回秋季シンポジウム, 2021 年 9 月 1 日, オンライン.
- [4] S. Ogawa, Y. Ogino, M. Yonemura, T. Fukunaga, H. Kiuchi, K. Nakayama, R. Ishikawa, Y. Ikuhara, Y. Doi, K. Suzuki, M. Saito, T. Motohashi, Synthesis of Novel Melilite-Type Iron/Cobalt Oxides and Their Oxygen Evolution Reaction Electrocatalytic Activity, *Chemistry of Materials* **32**, 6847-6854 (2020).
- [5] S. Ogawa, K. Nakayama, M. Katayama, R. Ishikawa, Y. Ikuhara, M. Saito, T. Motohashi, Highly Durable Bifunctional Gas Diffusion Electrodes Fabricated with Melilite-Type Fe/Co/Ni-Mixed Oxide Electrocatalysts, *ACS Applied Energy Materials* **5**, 15502-15509 (2022).
- [6] T. Matsumoto, M. Saito, S. Ishikawa, K. Fujii, M. Yashima, W. Ueda, T. Motohashi, High Catalytic Activity of Crystalline Lithium Calcium Silicate for Oxidative Coupling of Methane Originated from Crystallographic Joint Effects of Multiple Cations, *ChemCatChem* **12**, 1968-1972 (2020).
- [7] T. Matsumoto, S. Ishikawa, M. Saito, W. Ueda, T. Motohashi, Studies on Activation Factors for Oxidative Coupling of Methane over Lithium-based Silicate/Germanate Catalysts, *Catalysis Science & Technology* **12**, 75-83 (2022).
- [8] 松本知大, 石村 真優子, 石川理史, 齋藤美和, 上田渉, 本橋 輝樹, 「メタン酸化カップリングに対する希土類酸フッ化物の触媒活性」第 131 回触媒討論会, 2023 年 3 月 16 日-17 日, 神奈川大学みなとみらいキャンパス.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 0件）

|                                                                                                                                    |                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Hsin-Hui Huang, Shunsuke Kobayashi, Toyokazu Tanabe, Kaihei Komiyama, Miwa Saito, Teruki Motohashi, and Akihide Kuwabara | 4. 巻<br>10                |
| 2. 論文標題<br>Atomic-Level Characterization of Oxygen Storage Material YBaCo407+ $\delta$ Synthesized at Low Temperature              | 5. 発行年<br>2022年           |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Materials Chemistry A                                                                                         | 6. 最初と最後の頁<br>23087-23094 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1039/D2TA03952D                                                                                      | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                             | 国際共著<br>-                 |

|                                                                                                                                     |                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Satoshi Ogawa, Kei Nakayama, Misaki Katayama, Ryo Ishikawa, Yuichi Ikuhara, Miwa Saito, and Teruki Motohashi              | 4. 巻<br>5                 |
| 2. 論文標題<br>Highly Durable Bifunctional Gas Diffusion Electrodes Fabricated with Melilite-Type Fe/Co/Ni-Mixed Oxide Electrocatalysts | 5. 発行年<br>2022年           |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Energy Materials                                                                                              | 6. 最初と最後の頁<br>15502-15509 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1021/acsaem.2c03084                                                                                   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                              | 国際共著<br>-                 |

|                                                                                         |                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1. 著者名<br>E. Palacios, R. Saez-Puche, J. Romero, Y. Doi, Y. Hinatsu, and M. Evangelisti | 4. 巻<br>890               |
| 2. 論文標題<br>Large magnetocaloric effect in EuGd204 and EuDy204                           | 5. 発行年<br>2022年           |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Alloys and Compounds                                               | 6. 最初と最後の頁<br>161847/1-13 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1016/j.jallcom.2021.161847                                | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                  | 国際共著<br>該当する              |

|                                        |                       |
|----------------------------------------|-----------------------|
| 1. 著者名<br>本橋輝樹, 田村紗也佳, 新井健司, 齋藤美和      | 4. 巻<br>56            |
| 2. 論文標題<br>精密・広範囲制御された雰囲気中での機能性無機材料の合成 | 5. 発行年<br>2021年       |
| 3. 雑誌名<br>セラミックス                       | 6. 最初と最後の頁<br>540-543 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>なし          | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著<br>-             |

|                                                                                                                                        |                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Tingru Chen, Takuya Hasegawa, Yusuke Asakura, Masato Kakihana, Teruki Motohashi                                              | 4. 巻<br>13                |
| 2. 論文標題<br>Improvement of the Oxygen Storage/Release Speed of YBaCo407+ $\delta$ Synthesized by a Glycine-Complex Decomposition Method | 5. 発行年<br>2021年           |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Materials & Interfaces                                                                                           | 6. 最初と最後の頁<br>51008-51017 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acsami.1c15419                                                                                     | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                 | 国際共著<br>-                 |

|                                                                                                                                        |                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Tomohiro Iseki, Sayaka Tamura, Miwa Saito, Toyokazu Tanabe, and Teruki Motohashi                                             | 4. 巻<br>13                |
| 2. 論文標題<br>Tunable Oxygen Intake/Release Characteristics of Brownmillerite-Type Ca2AlMnO5+ $\delta$ Involving Atomic Defect Formations | 5. 発行年<br>2021年           |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Materials & Interfaces                                                                                           | 6. 最初と最後の頁<br>53717-53724 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acsami.1c13534                                                                                     | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                 | 国際共著<br>-                 |

|                                                                                                                            |                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 1. 著者名<br>Tomohiro Matsumoto, Satoshi Ishikawa, Miwa Saito, Wataru Ueda, and Teruki Motohashi                              | 4. 巻<br>12          |
| 2. 論文標題<br>Studies on Activation Factors for Oxidative Coupling of Methane over Lithium-based Silicate/Germanate Catalysts | 5. 発行年<br>2022年     |
| 3. 雑誌名<br>Catalysis Science & Technology                                                                                   | 6. 最初と最後の頁<br>75-83 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/D1CY01641E                                                                             | 査読の有無<br>有          |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                     | 国際共著<br>-           |

|                                           |                       |
|-------------------------------------------|-----------------------|
| 1. 著者名<br>田村紗也佳, アリシア クリコウィッツ, 齋藤美和, 本橋輝樹 | 4. 巻<br>57            |
| 2. 論文標題<br>酸素ガス製造応用に向けた酸素貯蔵材料の機能設計        | 5. 発行年<br>2022年       |
| 3. 雑誌名<br>セラミックス                          | 6. 最初と最後の頁<br>234-237 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし            | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難    | 国際共著<br>-             |

|                                                |                       |
|------------------------------------------------|-----------------------|
| 1. 著者名<br>松本知大, 本橋輝樹                           | 4. 巻<br>43            |
| 2. 論文標題<br>元素の複合効果を駆使した金属酸化物触媒のメタン酸化カップリング反応活性 | 5. 発行年<br>2020年       |
| 3. 雑誌名<br>ペトロテック (石油学会情報誌)                     | 6. 最初と最後の頁<br>530-534 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし                 | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難         | 国際共著<br>-             |

〔学会発表〕 計25件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

|                                                                                                                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Tomohiro Matsumoto, Satoshi Ishikawa, Miwa Saito, Wataru Ueda and Teruki Motohashi                                                                               |
| 2. 発表標題<br>Lithium-based silicates Li <sub>2</sub> CaSiO <sub>4</sub> and Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> as highly active catalysts for the oxidative coupling of methane |
| 3. 学会等名<br>The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) (国際学会)                                                                            |
| 4. 発表年<br>2023年                                                                                                                                                             |

|                                         |
|-----------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>田村 紗也佳, 小川 哲志, 齋藤 美和, 本橋 輝樹  |
| 2. 発表標題<br>新規Fe系酸素貯蔵材料の開発: (1) 高機能材料の探索 |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム      |
| 4. 発表年<br>2023年                         |

|                                                      |
|------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>小川 哲志, 田村 紗也佳, 山根 久典, 田邊 豊和, 齋藤 美和, 本橋 輝樹 |
| 2. 発表標題<br>新規Fe系酸素貯蔵材料の開発: (2) 結晶構造と酸素貯蔵特性           |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム                   |
| 4. 発表年<br>2023年                                      |

|                                             |
|---------------------------------------------|
| 1．発表者名<br>青木 美都， 大石 耕作， 齋藤 美和， 細川 三郎， 本橋 輝樹 |
| 2．発表標題<br>メリライト型セリウム酸化物の酸素吸収放出特性            |
| 3．学会等名<br>日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム           |
| 4．発表年<br>2023年                              |

|                                            |
|--------------------------------------------|
| 1．発表者名<br>山口 昇生， 宮路 淳幸， 小柴 慧， 齋藤 美和， 本橋 輝樹 |
| 2．発表標題<br>酸化触媒(V0)2P207の相生成に対する化学ドーピング効果   |
| 3．学会等名<br>第130回触媒討論会                       |
| 4．発表年<br>2023年                             |

|                                    |
|------------------------------------|
| 1．発表者名<br>石村 真優子、松本 知大、齋藤 美和、本橋 輝樹 |
| 2．発表標題<br>酸フッ化物のメタン酸化カップリング触媒活性    |
| 3．学会等名<br>第130回触媒討論会               |
| 4．発表年<br>2022年                     |

|                                             |
|---------------------------------------------|
| 1．発表者名<br>石村 真優子， 松本 知大， 齋藤 美和， 本橋 輝樹       |
| 2．発表標題<br>希土類酸フッ化物の合成およびメタン酸化カップリングに対する触媒活性 |
| 3．学会等名<br>日本セラミックス協会 2023年年会                |
| 4．発表年<br>2023年                              |

|                                            |
|--------------------------------------------|
| 1．発表者名<br>山口 昇生， 宮路 淳幸， 小柴 慧， 齋藤 美和， 本橋 輝樹 |
| 2．発表標題<br>化学修飾(V0)2P207の粒形態変化              |
| 3．学会等名<br>日本セラミックス協会 2023年年会               |
| 4．発表年<br>2023年                             |

|                                                 |
|-------------------------------------------------|
| 1．発表者名<br>松本知大， 石村 真優子， 石川理史， 齋藤美和， 上田 渉， 本橋 輝樹 |
| 2．発表標題<br>メタン酸化カップリングに対する希土類酸フッ化物の触媒活性          |
| 3．学会等名<br>第131回触媒討論会                            |
| 4．発表年<br>2023年                                  |

|                                                    |
|----------------------------------------------------|
| 1．発表者名<br>青木 美都， 大石 耕作， 小川 哲志， 齋藤 美和， 細川 三郎， 本橋 輝樹 |
| 2．発表標題<br>新規Ce系酸素貯蔵材料の酸素吸収放出特性                     |
| 3．学会等名<br>第131回触媒討論会                               |
| 4．発表年<br>2023年                                     |

|                                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 1．発表者名<br>鈴木 健仁、土井 貴弘、遠堂 敬史、内田 悠                                                      |
| 2．発表標題<br>擬一次元構造を持つPbMn <sub>2</sub> Ni <sub>6</sub> Te <sub>30</sub> 18関連化合物の合成と結晶構造 |
| 3．学会等名<br>第16回 東邦大学複合物性研究センターシンポジウム                                                   |
| 4．発表年<br>2022年                                                                        |

|                                                                                                                                                             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Alicja Klimkowicz, Takahiro Toyama, Nur Adilah Binti Norsham, Kacper Cichy, Konrad ?wierczek, Akito Takasaki, Teruki Motohashi, Bogdan Dabrowski |
| 2. 発表標題<br>Oxygen production and storage using hexagonal manganites                                                                                         |
| 3. 学会等名<br>15th International conference on materials chemistry (MC15) (国際学会)                                                                               |
| 4. 発表年<br>2021年                                                                                                                                             |

|                                                    |
|----------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>山田崇樹, 田村紗也佳, 齋藤美和, 本橋輝樹                 |
| 2. 発表標題<br>YBanFen-102.5n (n = 2 ~ 5) の合成と酸素吸収放出特性 |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム                  |
| 4. 発表年<br>2021年                                    |

|                                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>田村紗也佳, 志賀隆憲, 齋藤美和, 本橋輝樹                                                                  |
| 2. 発表標題<br>酸素欠損ペロブスカイト型LnCa <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub> (Ln = 希土類元素) の合成と酸素吸収放出特性 |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム                                                                   |
| 4. 発表年<br>2021年                                                                                     |

|                                          |
|------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>松本知大, 石川理史, 齋藤美和, 上田渉, 本橋輝樹   |
| 2. 発表標題<br>メタン酸化カップリング反応に対する複合金属酸化物の触媒設計 |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム        |
| 4. 発表年<br>2021年                          |

|                                                                  |
|------------------------------------------------------------------|
| 1．発表者名<br>山田崇樹，田村紗也佳，齋藤美和，本橋輝樹                                   |
| 2．発表標題<br>新規Fe系酸素貯蔵材料YBanFen-102.5n (n = 2, 3, 5) の結晶構造と酸素吸収放出特性 |
| 3．学会等名<br>第11回CSJ化学フェスタ                                          |
| 4．発表年<br>2021年                                                   |

|                                                      |
|------------------------------------------------------|
| 1．発表者名<br>小川哲志，高岡謙次，鈴木健太，荻野泰代，齋藤美和，仲山啓，石川亮，幾原雄一，本橋輝樹 |
| 2．発表標題<br>新規メリライト型酸化物の合成と金属空気電池の空気極における触媒活性          |
| 3．学会等名<br>第62回電池討論会                                  |
| 4．発表年<br>2021年                                       |

|                                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 1．発表者名<br>松本知大，前園涼，中野晃佑，本郷研太，石川理史，齋藤美和，上田渉，本橋輝樹                                   |
| 2．発表標題<br>DFT計算を用いたLi <sub>2</sub> CaSiO <sub>4</sub> のメタン酸化カップリング反応に対する触媒活性要因の研究 |
| 3．学会等名<br>第129回触媒討論会                                                              |
| 4．発表年<br>2022年                                                                    |

|                                                                                |
|--------------------------------------------------------------------------------|
| 1．発表者名<br>井関知宏，田村紗也佳，齋藤美和，田邊豊和，本橋輝樹                                            |
| 2．発表標題<br>欠陥構造形成によるブラウンミラーライト型Ca <sub>2</sub> AlMnO <sub>5</sub> +δの酸素吸収放出特性制御 |
| 3．学会等名<br>日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム                                              |
| 4．発表年<br>2020年                                                                 |

|                                                  |
|--------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>下村貴優, 田村紗也佳, 齋藤美和, 本橋輝樹               |
| 2. 発表標題<br>CaBaFe407+ δ およびCo, Mn置換体の合成と酸素吸収放出特性 |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム               |
| 4. 発表年<br>2020年                                  |

|                                                 |
|-------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>松本知大, 齋藤美和, 石川理史, 上田渉, 本橋輝樹          |
| 2. 発表標題<br>結晶性Li-Ca-Si酸化物におけるメタン酸化カップリング反応の活性要因 |
| 3. 学会等名<br>第126回触媒討論会                           |
| 4. 発表年<br>2020年                                 |

|                                                               |
|---------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>大貫英恵, 田村紗也佳, 齋藤美和, 本橋輝樹                            |
| 2. 発表標題<br>YBaCo407+ δ とCa2AlMn05+ δ の酸素吸収放出特性に対する二酸化炭素の影響の比較 |
| 3. 学会等名<br>第33回日本セラミックス協会関東支部研究発表会                            |
| 4. 発表年<br>2020年                                               |

|                                          |
|------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>山田崇樹, 大石耕作, 田村紗也佳, 齋藤美和, 本橋輝樹 |
| 2. 発表標題<br>YBa2Fe05+ δ の酸素吸収放出特性         |
| 3. 学会等名<br>第33回日本セラミックス協会関東支部研究発表会       |
| 4. 発表年<br>2020年                          |

|                                         |
|-----------------------------------------|
| 1．発表者名<br>松本知大，石川理史，齋藤美和，上田渉，本橋輝樹       |
| 2．発表標題<br>塩基性ケイ酸塩におけるメタン酸化カップリング反応の触媒活性 |
| 3．学会等名<br>第127回触媒討論会                    |
| 4．発表年<br>2021年                          |

|                                                                                                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1．発表者名<br>Teruki Motohashi                                                                                   |
| 2．発表標題<br>Crystalline lithium calcium silicate as a highly active catalyst for oxidative coupling of methane |
| 3．学会等名<br>The 8th Workshop on Next-Generation Utilization of Natural Gas (招待講演) (国際学会)                       |
| 4．発表年<br>2021年                                                                                               |

〔図書〕 計2件

|                                                                                                                                 |                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 1．著者名<br>Saburo Hosokawa and Teruki Motohashi                                                                                   | 4．発行年<br>2022年 |
| 2．出版社<br>Springer                                                                                                               | 5．総ページ数<br>397 |
| 3．書名<br>Crystalline Metal Oxide Catalysts / Metal Oxide Catalysts in Relation to Environmental Protection and Energy Conversion |                |

|                                                                     |                |
|---------------------------------------------------------------------|----------------|
| 1．著者名<br>松本知大，本橋輝樹                                                  | 4．発行年<br>2023年 |
| 2．出版社<br>株式会社シーエムシー・リサーチ                                            | 5．総ページ数<br>442 |
| 3．書名<br>メタンと二酸化炭素～その触媒的変換技術の現状と展望 / 1.3.2. 結晶性シリケート触媒によるメタン酸化カップリング |                |

〔出願〕 計6件

|                                 |                       |               |
|---------------------------------|-----------------------|---------------|
| 産業財産権の名称<br>触媒及び炭化水素の製造方法       | 発明者<br>松本知大、本橋輝樹、齋藤美和 | 権利者<br>同左     |
| 産業財産権の種類、番号<br>特許、特願2022-117525 | 出願年<br>2022年          | 国内・外国の別<br>国内 |

|                                             |                             |               |
|---------------------------------------------|-----------------------------|---------------|
| 産業財産権の名称<br>メタン酸化カップリング触媒、及びそれを用いた炭化水素の製造方法 | 発明者<br>本橋輝樹、齋藤美和、松本知大、石村真優子 | 権利者<br>同左     |
| 産業財産権の種類、番号<br>特許、特願2022-121517             | 出願年<br>2022年                | 国内・外国の別<br>国内 |

|                                                                |                                   |               |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------|
| 産業財産権の名称<br>酸素欠損型ペロブスカイト金属酸化物、酸素吸脱着装置、酸素 吸脱着方法、酸素濃縮装置、及び酸素濃縮方法 | 発明者<br>本橋輝樹、齋藤美和、小川哲志、田村紗也佳、西田怜、山 | 権利者<br>同左     |
| 産業財産権の種類、番号<br>特許、特願2022-203302                                | 出願年<br>2022年                      | 国内・外国の別<br>国内 |

|                                          |                       |               |
|------------------------------------------|-----------------------|---------------|
| 産業財産権の名称<br>メリライト型酸化物およびその製造方法、酸素貯蔵材料、触媒 | 発明者<br>大石耕作、本橋輝樹、齋藤美和 | 権利者<br>同左     |
| 産業財産権の種類、番号<br>特許、特願2021-164682          | 出願年<br>2021年          | 国内・外国の別<br>国内 |

|                                |                            |               |
|--------------------------------|----------------------------|---------------|
| 産業財産権の名称<br>酸素過剰型金属酸化物の製造方法    | 発明者<br>山原圭二、本橋輝樹、齋藤美和、田邊豊和 | 権利者<br>同左     |
| 産業財産権の種類、番号<br>特許、特願2022-68484 | 出願年<br>2022年               | 国内・外国の別<br>国内 |

|                                         |                                 |               |
|-----------------------------------------|---------------------------------|---------------|
| 産業財産権の名称<br>金属酸化物、酸素吸蔵材、酸素吸脱着装置及び酸素濃縮装置 | 発明者<br>西田怜、山原圭二、本橋輝樹、齋藤美和、田村紗也佳 | 権利者<br>同左     |
| 産業財産権の種類、番号<br>特許、特願2020-147524         | 出願年<br>2020年                    | 国内・外国の別<br>国内 |

〔取得〕 計1件

|                                                         |                               |               |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------|
| 産業財産権の名称<br>酸素過剰型金属酸化物及びその製造方法と再生方法、並びに、酸素濃縮装置及び酸素吸脱着装置 | 発明者<br>原田隆、辻秀人、山原圭二、本橋輝樹、齋藤美和 | 権利者<br>同左     |
| 産業財産権の種類、番号<br>特許、7235261                               | 取得年<br>2023年                  | 国内・外国の別<br>国内 |

〔その他〕

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 研究テーマ   本橋研究室<br><a href="http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/motohashilab/theme.html">http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/motohashilab/theme.html</a><br>Sr2Fe2-2xGoxGe1+xO7   本橋研究室<br><a href="http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/motohashilab/custom11.html">http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/motohashilab/custom11.html</a><br>LnCa2Fe3O8+δ (Ln = 希土類元素)   本橋研究室<br><a href="http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/motohashilab/theme5.html">http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/motohashilab/theme5.html</a> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

## 6. 研究組織

|           | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                     | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)               | 備考 |
|-----------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|----|
| 研究<br>分担者 | 土井 貴弘<br><br>(Doi Takahiro)<br><br>(20359483) | 東邦大学・理学部・准教授<br><br><br><br>(32661) |    |

|           | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                                | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                 | 備考 |
|-----------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------|----|
| 研究<br>協力者 | 齋藤 美和<br><br>(Saito Miwa)<br><br>(60594215)              | 神奈川大学・工学部・教務技術職員<br><br><br>(32702)   |    |
| 研究<br>協力者 | 小川 哲志<br><br>(Ogawa Satoshi)<br><br>(32702)              | 神奈川大学・工学部・研究員<br><br><br>(32702)      |    |
| 研究<br>協力者 | 田村 紗也佳<br><br>(Tamura Sayaka)<br><br>(70927467)          | 明治大学・理工学部・助教<br><br><br>(32682)       |    |
| 研究<br>協力者 | 細川 三郎<br><br>(Hosokawa Saburo)<br><br>(90456806)         | 京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授<br><br><br>(14303) |    |
| 研究<br>協力者 | 田邊 豊和<br><br>(Tanabe Toyokazu)<br><br>(50509130)         | 防衛大学校・機能材料工学科・准教授<br><br><br>(82723)  |    |
| 研究<br>協力者 | クリコウィツ アリシア<br><br>(Klimkowicz Alicja)<br><br>(90794082) | 芝浦工業大学・工学部・助教<br><br><br>(32619)      |    |

6．研究組織（つづき）

|       | 氏名<br>（ローマ字氏名）<br>（研究者番号）                         | 所属研究機関・部局・職<br>（機関番号）               | 備考 |
|-------|---------------------------------------------------|-------------------------------------|----|
| 研究協力者 | 上田 渉<br><br>(Ueda Wataru)<br><br>(20143654)       | 神奈川大学・工学部・教授<br><br><br><br>(32702) |    |
|       | 石川 理史<br><br>(Ishikawa Satoshi)<br><br>(60813350) | 神奈川大学・工学部・助教<br><br><br><br>(32702) |    |

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|