

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：32702

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13793

研究課題名(和文)革新的酸素ガス製造技術のための酸素貯蔵材料の高機能化

研究課題名(英文)Highly-functionalized oxygen-storage materials for innovative oxygen-gas production technologies

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、温度変化にตอบสนองして酸素を可逆に吸収放出する「酸素貯蔵材料」を高機能化し、革新的な酸素ガス製造技術への応用展開を目指した。具体的には、ブラウンミラーライト型Ca<sub>2</sub>AlMnO<sub>5</sub>+に着目し、元素置換による動作温度の低温化と酸素吸収放出特性の向上を図った。主な成果は以下の通り。(1) CaサイトへのSr置換により、酸素貯蔵能を維持したまま酸素吸収放出温度の低温化に成功した。(2) Ca<sub>2</sub>AlMnO<sub>5</sub>+およびSr置換体における酸素吸収反応の律速過程を特定した。

研究成果の概要(英文)：The present work dealt with highly-functionalized oxygen-storage materials (OSMs), which can reversibly store and release oxygen, for realizing innovative oxygen-gas production technologies. Our group focused on brownmillerite-type Ca<sub>2</sub>AlMnO<sub>5</sub>+d, aiming for lowered operation temperature and enhanced oxygen intake/release performance by means of chemical substitutions. The main achievements are as follows. (1) The oxygen intake/release temperatures were successfully lowered upon Ca-for-Sr substitution, retaining sufficiently high oxygen storage capacity. (2) For the pristine Ca<sub>2</sub>AlMnO<sub>5</sub>+d and its Sr-substituted phases, the rate limiting processes for the oxygen intake reaction were identified.

研究分野：材料化学・セラミックス・物性化学

キーワード：セラミックス 酸素貯蔵材料 酸素ガス製造

### 1. 研究開始当初の背景

酸素を高速可逆に吸収放出する物質は「酸素貯蔵材料」と呼ばれ、酸化還元反応の精密制御に貢献する機能性材料として注目を集めている。申請者らは最近、マンガンを含む新規材料  $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$  を開発した[1]。本材料は酸素欠損ペロブスカイトの一種であるブラウンミラーライト型構造をとる。 $\delta = 0$  では Al, Mn がそれぞれ四面体と八面体配位を形成して交互に積層する(図1)[2]。低温・酸化雰囲気中では Al 四面体層に過剰酸素を取り込み、最大で  $0 \leq \delta \leq 0.5$  の酸素不定比性を示す[3]。

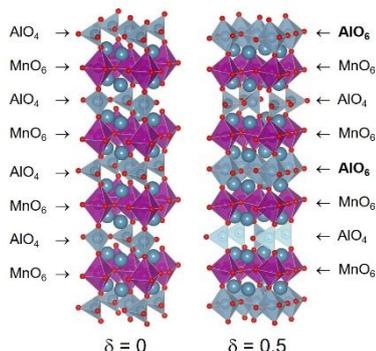


図1. 酸素貯蔵材料  $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$  の結晶構造。酸素量  $\delta = 0$  (左) および  $\delta = 0.5$  (右)。

図2に試料を酸素雰囲気および大気中で温度サイクルした際の熱重量 (TG) 曲線を示す。500°C で重量増加、700°C で重量減少が見られ、2 wt% 以上の酸素が可逆に吸収放出されることが明らかになった。このユニークな特性を活用し、低温での酸素吸収と高温での酸素放出を組み合わせれば温度変化のみで酸素ガスを効率良く製造できる可能性がある。

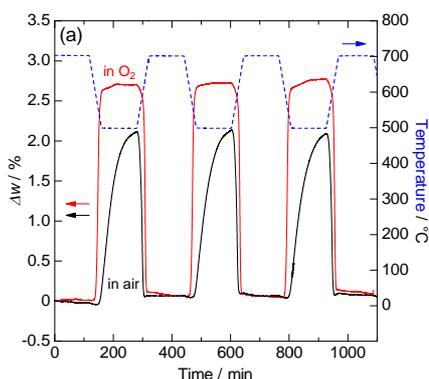


図2.  $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$  における温度変化時の TG 曲線 (大気中および酸素気流中).  $\Delta T = 200^\circ\text{C}$  の温度スイングのみで 2 wt% 以上の多量の酸素を高速・可逆に吸収放出することが確かめられた。

### 2. 研究の目的

当材料を酸素ガス製造に応用するには、酸素吸収放出特性の向上が望まれる。本提案では、将来の本格的な応用研究を促進すべく次

の課題に取り組んだ。(1)  $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$  に元素置換を施して酸素吸収放出現象の支配要因を特定し、より低温で酸素吸収放出する材料を創製する。(2) 酸素吸収反応機構を明らかにするため、一定温度でガス切替した際の酸素吸収反応を反応速度論の視点から調べる。

### 3. 研究の方法

$\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$  およびその元素置換試料をクエン酸錯体重合法により合成した。構成金属元素を含むクエン酸水溶液を約 70 °C で加熱攪拌し、得られた高粘度ゲルを 450 °C で一時間仮焼し前駆体を得た。前駆体を空气中 900 °C (12 時間) で焼成し、得られた生成物を粉碎・錠剤成型したのち、真空ポンプによる減圧下において 1000 °C (12 時間) で本焼成して目的化合物を得た。得られた試料について X 線回折 (XRD) による相同定格子定数の算出、熱重量 (TG) 分析による酸素吸収放出特性評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ の酸素吸収放出特性

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$  を合成し、酸素吸収反応特性に対する Sr 置換効果を調べた。  $0.0 \leq x \leq 0.5$  の全試料について粉末 XRD を行った結果、  $0.0 \leq x \leq 0.3$  の範囲において単一相であった。格子体積は  $x = 0.2$  以下の組成範囲で Sr 置換量に対して直線的に増加したため、Sr 固溶限は  $x = 0.2$  と決定した。

各試料における酸素気流中の TG 曲線を図3に示す。酸素吸収に伴う重量増加は Sr 無置換試料 ( $x = 0.0$ ) において 3.1 wt% に達し、Sr 置換とともに徐々に低下した。これは主に Ca サイトを原子量の大きな Sr で置換することによる化学式量の増加に起因するものである。一方、酸素吸収放出が起こる特性温度は Sr 置換試料の方が 50 °C ほど低く、Ca サイトへの Sr 置換が酸素吸収放出の低温化に効果的なことが判明した。

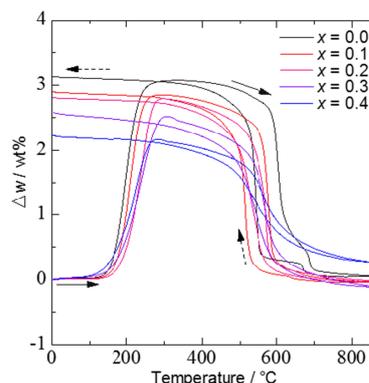


図3.  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) 試料の TG 曲線. 各データは酸素気流中において  $\pm 10^\circ\text{C min}^{-1}$  の昇温・降温速度で測定した。

#### (2) $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ における酸素吸収反応の速度論解析

酸素ガス製造プロセスの鍵を握る酸素吸収挙動の反応機構を明らかにすることを目的とし、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ 試料のTGデータについて反応速度論解析を実施した。

400 °Cで雰囲気ガスを窒素から酸素に切り替えると、酸素吸収による急激な重量増加が観測された(図4)。重量の経時変化グラフの形状はSr量によって異なるため、酸素吸収反応の律速段階が変化したと考えられる。図5に反応率50%に要する時間 $t_{0.5}$ で規格化した「還元時間( $t/t_{0.5}$ )」と反応率( $\alpha$ )の関係を示す。Sr無置換試料( $x=0.0$ )では反応率がS字に増加するのに対し、Sr置換試料では直線的に増加した。当該データについて速度論解析を行った結果、純酸素雰囲気において $x=0.0$ の酸素吸収反応は核生成律速であり、Sr置換により表面反応律速へ変化する可能性が示唆された。

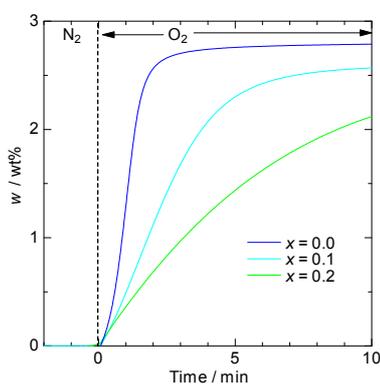


図4.  $x=0.0, 0.1, 0.2$  試料のTGデータ. 400 °Cでガス雰囲気を酸素から酸素に切り換えた際の重量変化を計測した。

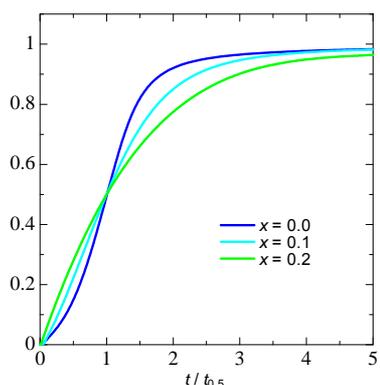


図5.  $x=0.0, 0.1, 0.2$  試料の酸素吸収反応についての反応率 $\alpha$ と還元時間 $t/t_{0.5}$ の関係。

Sr置換に伴い律速段階が核生成から表面反応へと変化した事実は、酸素ガス製造装置の最適化を検討する上で意義深い。なぜなら、図5のグラフ形状からも明らかのように、表面反応律速のプロセスは核生成律速のプロセスに比べて反応初期の速度向上を図る際に有利だと考えられ、後者の利用により装置全体の性能向上が期待できるからである。本研究により、酸素貯蔵材料への化学置換が酸

素吸収放出特性を最適化する上で有効であることが明らかになった。

#### <引用文献>

- [1] T. Motohashi, Y. Hirano, Y. Masubuchi, K. Oshima, T. Setoyama and S. Kikkawa, *Chem. Mater.* **25**, 372-377 (2013).
- [2] A. J. Wright, H. M. Palmer, P. A. Anderson and C. Greaves, *J. Mater. Chem.* **12**, 978-982 (2002).
- [3] H. M. Palmer, A. Snedden, A. J. Wright and C. Greaves, *Chem. Mater.* **18**, 1130-1133 (2006).

#### 5. 主な発表論文等

##### 〔雑誌論文〕(計2件)

本橋輝樹, 新規酸素貯蔵材料の開発と酸素ガス製造・濃縮への応用, 耐火物 **68**, 554-559 (2016), 査読あり。

本橋輝樹, マンガンをベースにした酸素貯蔵材料: 応用に向けた材料開発と材料テーラリング, 神奈川大学工学研究所報 **38**号 pp. 17-21 (2015), 査読なし。  
<http://www.rie.kanagawa-u.ac.jp/publication/pdf/syohou038.pdf>

##### 〔学会発表〕(計6件)

遠藤絵梨奈, 小宮山海兵, 齋藤美和, 本橋輝樹, 微粒化した  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  の温度誘起型酸素吸収放出特性, 第11回セラミックスフェスタ in 神奈川, 2016年12月17日, 神奈川大学(神奈川県, 横浜)。  
秋田谷悠佑, 齋藤美和, 本橋輝樹, 酸素貯蔵材料  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$  の酸素吸収メカニズムに関する反応速度論研究, 第11回セラミックスフェスタ in 神奈川, 2016年12月17日, 神奈川大学(神奈川県, 横浜)。

小宮山海兵, 遠藤絵梨奈, 齋藤美和, 本橋輝樹, 「低結晶性により得られた  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  の顕著な酸素吸収放出特性」, 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム, 2016年9月8日, 広島大学(広島県, 広島市)。

齋藤美和, 秋田谷悠佑, 荻久保雅貴, 本橋輝樹, ブラウンミラーライト型  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$  における酸素吸収放出反応の速度論解析, 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム, 2016年9月8日, 広島大学(広島県, 広島市)。

齋藤美和, 荻久保雅貴, 本橋輝樹, ブラウンミラーライト型  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$  の合成と酸素吸収放出特性, 日本セラミックス協会2016年年会, 2016年3月15日, 早稲田大学(東京都, 東京)。

T. Motohashi, Remarkable energy-related functionalities hidden in strongly-correlated magnetic materials (invited), 25th Annual Meeting of MRS-Japan, Dec. 9, 2015,

Yokohama Port Opening Plaza (Yokohama).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：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：原田隆、辻秀人、山原圭二、本橋輝樹、齋藤美和

権利者：三菱化学株式会社、学校法人神奈川大学

種類：特許

番号：特願 2016-131927

出願年月日：2016年7月1日

国内外の別：国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

神奈川大学工学部物質生命化学科・本橋研究室ホームページ

<http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/motohashilab/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 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

### (2) 研究分担者

齋藤 美和 (SAITO, Miwa)

神奈川大学・工学部・特別助教

研究者番号：60594215