

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 16 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750181

研究課題名（和文） 遷移金属をベースにした新規酸素貯蔵材料の開発とその応用展開

研究課題名（英文） Oxygen storage materials among transition-metal oxides:
development of new materials and their applications

研究代表者

本橋 輝樹 (MOTOHASHI TERUKI)

研究者番号：00323840

研究成果の概要（和文）：多量の酸素を低温で可逆に吸収放出する金属酸化物は「酸素貯蔵材料」と呼ばれ、酸化還元反応の精密制御を可能にする機能性材料としてエネルギー・環境分野での応用が期待されている。本研究では、遷移金属酸化物において顕著な酸素吸収放出特性を示す材料の開発研究を行った。マンガンをベースにした新規酸素貯蔵材料： $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ および $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{O}_{5+\delta}$ を開発し、酸素吸収放出メカニズムを検討した。

研究成果の概要（英文）：Oxides with remarkable oxygen intake/release capability are called “oxygen storage materials (OSMs)” which have attracted increased attention as potential candidates for energy production/environmental applications. The present work was aimed to search for new OSMs among transition-metal oxides. In this project, two manganese-based OSMs, $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{O}_{5+\delta}$, were developed and their oxygen intake/release mechanism was studied.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：材料化学・セラミックス

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：酸素貯蔵材料、遷移金属酸化物、マンガン酸化物、ペロブスカイト、酸素貯蔵能、酸化還元触媒、酸素濃縮、燃料電池

1. 研究開始当初の背景

酸素は最も身近な元素であり、エネルギー・工業・バイオなどあらゆる分野の化学反応に関与している。近年、酸化還元反応の精密制御による生産性の向上や環境保護への貢献が強くなり求められつつあり、このような要求に応えるため酸素貯蔵材料 (oxygen storage materials, OSMs) と呼ばれる物質が注目され

始めている。酸素貯蔵材料とは多量の酸素を可逆に吸収放出する酸化物であり、その代表物質であるセリアジルコニア固溶体 (CZ) は自動車排ガスの燃焼浄化触媒として現在広く実用されている。酸素貯蔵材料は様々な酸化還元反応への応用も期待することができる。例えば、その顕著な酸素吸収放出特性により、不活性ガスからの酸素除去や固体酸化

物燃料電池 (SOFC) の正極材料へ利用できる可能性がある。このような新規応用分野を開拓するには、優れた特性を示す新規酸素貯蔵材料の開発が強く望まれる。

我々は、コバルト酸化物の一種である $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ が 400°C 以下の低温領域で顕著な酸素吸収放出現象を示すことを発見した [Karpinen *et al.*, *Chem. Mater.* **18**, 490 (2006); Motohashi *et al.*, *Mater. Sci. Eng. B* **148**, 196 (2008)]。この物質はコバルト価数の変化に伴い $\delta = 1.0 \sim 1.5$ もの酸素を可逆に吸収放出する。この酸素量変化は酸素貯蔵能 (oxygen storage capacity = OSC) として $2.8 \sim 4.2 \text{ wt}\%$ に相当し、CZ の理論的 maximum OSC = $2.8 \text{ wt}\%$ を凌駕する。この $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ の例からも明らかのように、柔軟な価数状態を持つ遷移金属酸化物は優れた酸素貯蔵材料の有力候補となる。

2. 研究の目的

本研究では、マンガンなど遷移金属の酸化物に着目し、顕著な酸素吸収放出特性を示す材料の開発研究を行った。さらには、得られた新規酸素貯蔵材料の新しい酸素関連分野への応用展開を検討した。

3. 研究の方法

遷移金属酸化物の粉末試料を作製し、酸素貯蔵能の有無を調べた。試料合成は、固相反応法、錯体重合法、共沈法、酸素ゲッター同時封管法など、目的相に応じて適切な手法を用いて実施した。

生成相の同定および格子定数決定のために粉末 X 線回折を用いた。また、酸素吸収放出に伴う重量変化挙動を熱天秤を用いて熱重量 (TG) 分析した。

4. 研究成果

本研究では、従来材料 (CZ) とは組成・構造が全く異なる物質群での材料創製研究を行い、マンガンをベースにした新規酸素貯蔵材料： $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ および $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{O}_{5+\delta}$ を開発した。以下に成果の概要を述べる。

(1) $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$

当物質は、ペロブスカイト構造の A サイトを Ba と Y が交互に積層したダブルペロブスカイト構造を持つ (図 1)。Y 層内の酸素は還元雰囲気中で容易に脱離し、 $\delta = 0.0 \sim 1.0$ の大きな酸素不定比性を示す。熱重量 (TG) 分析により、 $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ が 500°C 以下の温度で酸素/5%水素のガス切り替えに応じて多量の酸素 ($> 3.7 \text{ wt}\%$) を吸収放出することが明らかになった [Motohashi *et al.*, *Chem. Mater.* **22**, 3192 (2010)]。

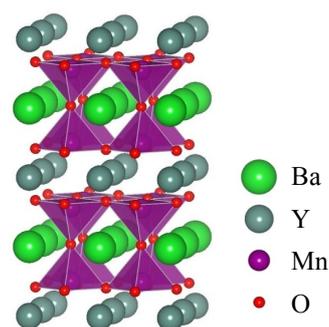


図 1. $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta = 0 \sim 1$) の結晶構造。

図 2 は、温度を 500°C に固定してガス雰囲気を O_2 と $5\% \text{H}_2 / 95\% \text{Ar}$ で交互に切り替えた際の熱重量 (TG) データである。試料重量が酸素中で即座に増加し、 $5\% \text{H}_2$ 中では重量が減少した。注目すべきは、酸素吸収放出現象が 10 分間隔のガス雰囲気変化に反応できるほど高速なことに加え、完璧なサイクル特性を示す点である。

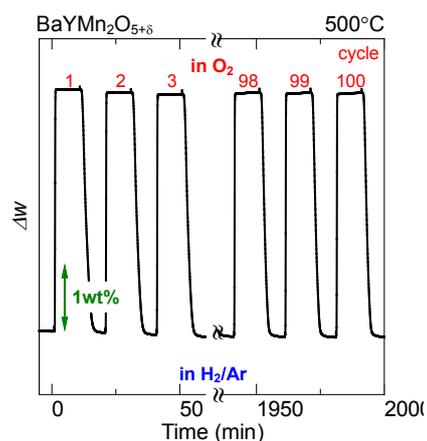


図 2. $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ の 500°C における TG データ。10 分間隔で雰囲気ガスを酸素 \leftrightarrow 5%水素に切り替えて 100 サイクル繰り返した。100 サイクル後でも特性の劣化が全く見られない

本物質のガス雰囲気変化時の酸素吸収放出挙動とそれに伴う結晶構造変化を調べ、酸素吸収放出メカニズムを検討した。粉末試料の熱重量分析およびX線回折分析の結果、本物質は酸素吸収放出過程において酸素量が連続的に変化するのではなく、酸素量の異なる3つの相 ($\delta = 0, 0.5, 1$) に相分離し、各相の割合が変化することにより見かけ上の酸素量が増減することを明らかにした。また、反応率 α の経時変化を解析したところ、酸素吸収放出反応は広い温度範囲で表面反応律速であることが明らかになった。反応の活性化エネルギー E_a は酸素吸収反応および放出反応についてそれぞれ 0.39, 0.80 eV であり、小さな E_a 値が本物質の顕著な酸素吸収放出特性の起源である可能性が示唆された。

(2) $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{O}_{5+\delta}$

当物質は、酸素欠損ペロブスカイト構造の一種であるブラウンミラーライト型をとる。 $x = 0.50, \delta = 0.0$ の組成では B サイトの Al, Mn がそれぞれ四面体および八面体配位を形成して交互に積層する (図 3)。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 $\delta = 0.0 \sim 0.5$ の酸素不定比性を示す。我々は、当物質が酸素気流中や空気中において、約 600°C を境に多量の酸素を吸収放出することを見出した。図 4 に $x = 0.50$ 試料を酸素気流中で 500°C と 700°C の間で温度サイクルした際の TG 曲線を示す。500°C で重量増加、700°C で重量減少が見られ、2.7 wt% の酸素が可逆に吸収放出されることが明らかになった。このように、温度変化のみで顕著な酸素吸収放出が起きるのが当物質の特徴である。

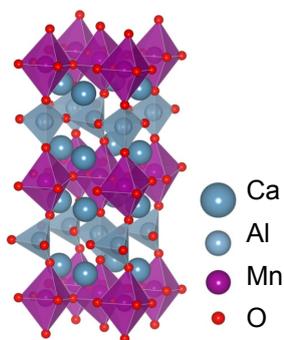


図 3. $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{O}_{5+\delta}$ の結晶構造 ($x = 0.50, \delta = 0.0$).

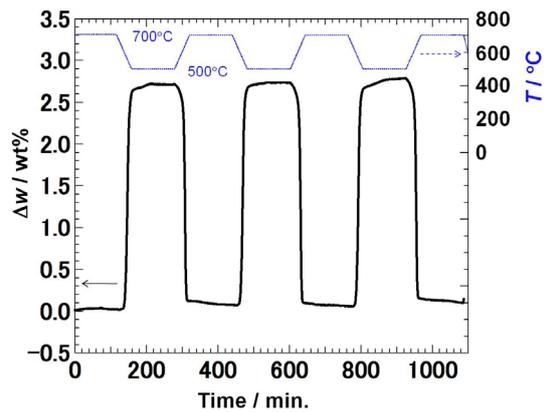


図 4. $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.50$) の温度変化時における TG 曲線 (酸素気流中). $\Delta T = 200^\circ\text{C}$ の温度スイングのみで 2.7 wt% もの多量の酸素を高速・可逆に吸収放出することが確かめられた。

(3) 成果の位置づけ、インパクト、今後の展望

本研究で開発した 2 種類の新規酸素貯蔵材料は、いずれも新たな応用分野を開拓する可能性がある。 $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ については、その顕著な酸素貯蔵特性により画期的な化学原料合成の固体触媒への応用が検討され、実用化を目指した研究に着手している。高性能固体触媒の開発は、環境保護や新たなエネルギー生産技術の確立に貢献する。

一方、 $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{O}_{5+\delta}$ については、温度スイングのみで 3 wt% 近くの多量の酸素を吸収放出する性質をもつことから、低温での酸素吸収プロセスと高温での酸素放出プロセスを組み合わせた酸素ガス濃縮へ応用できる可能性がある。酸素ガス濃縮技術は、燃焼温度の高温化による生産性向上を通じて省エネルギー化に貢献する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① M. Gilleßen, M. Lumeij, J. George, R. Stoffel, T. Motohashi, S. Kikkawa, and R. Dronskowski, The oxygen-storage materials $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ from the quantum-chemical

point of view, *Chemistry of Materials* (2012) in press, 査読あり.

- ② T. Motohashi, T. Ueda, Y. Masubuchi, and S. Kikkawa, Enhanced oxygen intake/release kinetics of $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ fine powders prepared by a wet-chemical route, *Journal of the Ceramics Society of Japan* **119**, 894-897 (2011), 査読あり.
- ③ 本橋輝樹, 上田拓, 鱒渕友治, 吉川信一, 滝口真, 瀬戸山亨, 大島一典, ダブルペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ の酸素貯蔵能, 燃料電池 **10** (No. 1), 145-148 (2010), 査読なし.

[学会発表] (計 8 件)

- ① 平野佑佳, 本橋輝樹, 鱒渕友治, 吉川信一, 大島一典, 瀬戸山亨, ブラウンミラーライト型 $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.50 \sim 0.67$) の酸素貯蔵能, 日本セラミックス協会 2012 年年会, 2012 年 3 月 20 日, 京都大学吉田キャンパス (京都).
- ② 本橋輝樹, マンガンをベースにした酸素貯蔵材料の創製とその応用展開, 平成 23 年度日本化学会北海道支部奨励賞 受賞講演, 2012 年 2 月 1 日, 北海道大学札幌キャンパス (札幌).
- ③ 上田拓, 本橋輝樹, 鱒渕友治, 吉川信一, 酸素貯蔵材料 $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta = 0 \sim 1$) の酸素吸収放出挙動, セラミックス基礎科学討論会第 50 回記念大会, 2012 年 1 月 12 日, 国際ファッションセンター (東京).
- ④ Taku Ueda, Teruki Motohashi, Yuji Masubuchi, and Shinichi Kikkawa, Oxygen intake/release kinetics of double-perovskite type $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta = 0 \sim 1$), The third Symposium on Academic Exchange and Collaborative Research between the Faculty of Engineering, Hokkaido University & the Materials Research Center, ETH Zurich, October 12, 2011, ETH Zurich (Zurich, Switzerland).
- ⑤ 本橋輝樹, 上田拓, 平野佑佳, 鱒渕友治, 吉川信一, 大島一典, 瀬戸山亨, 酸素欠損ペロブスカイト型マンガン酸化物の顕著な酸素貯蔵能, 日本セラミックス協会 第 24 回秋季シンポジウム, 2011 年 9 月 7

日, 北海道大学札幌キャンパス (札幌).

- ⑥ 平野佑佳, 本橋輝樹, 鱒渕友治, 大島一典, 瀬戸山亨, 吉川信一, ブラウンミラーライト型 $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.5 \sim 0.67$, $\delta = 0 \sim 0.5$) の合成と酸素吸収放出特性, 日本化学会北海道支部 2011 年夏季研究発表会, 2011 年 7 月 23 日, 室蘭工業大学 (室蘭市).
- ⑦ 上田拓, 本橋輝樹, 鱒渕友治, 吉川信一, ダブルペロブスカイト型 $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ における酸素吸収放出の速度論研究, 日本セラミックス協会 2011 年年会, 2011 年 3 月 18 日, 静岡大学 (浜松).
- ⑧ T. Motohashi, T. Ueda, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, M. Takiguchi, T. Setoyama, and K. Oshima, $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$: A Potential Material for Oxygen-Storage Applications, 12th International Ceramics Congress (CIMTEC 2010), June 10, 2010, Palazzo dei Congressi, Montecatini Terme, Italy.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

新聞報道

- ① 「北大 高性能な酸素貯蔵材料を汎用元素のみで製造」, 化学工業日報, 2011 年 8 月 31 日.

学会誌の紹介記事

- ② 高性能な酸素貯蔵材料 汎用元素のみで製造, 「トピックス」, セラミックス **47** (No. 1), 51 (2012).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本橋 輝樹 (MOTOHASHI TERUKI)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 00323840

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

吉川 信一 (KIKKAWA SHINICHI)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：10127219

鱒渕 友治 (MASUBUCHI YUJI)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：80466440

(4) 研究協力者

瀬戸山 亨 (SETOYAMA TOHRU)
三菱化学科学技術研究センター・無機系機能材料研究所・所長
研究者番号：-

大島 一典 (OSHIMA KAZUNORI)
三菱化学科学技術研究センター・無機系機能材料研究所・主席研究員
研究者番号：-