



本橋輝樹

(北海道大学大学院工学研究院 物質化学部門)

<研究タイトル>

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

<研究内容>

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。当研究グループでは、従来材料（セリアジルコニア固溶体）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 $\text{Ca}_2(\text{Al}_i\text{Mn}_{1-i})_2\text{O}_{5+\delta}$ を開発した。

(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 wt%)を吸収放出することが明らかになった。図2は、温度を 500°C に固定してガス雰囲気を O_2 と5% H_2 /95%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% 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ตอบสนอง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。

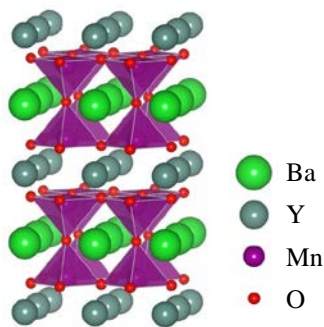


図1. $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta = 0 \sim 1$)の結晶構造。

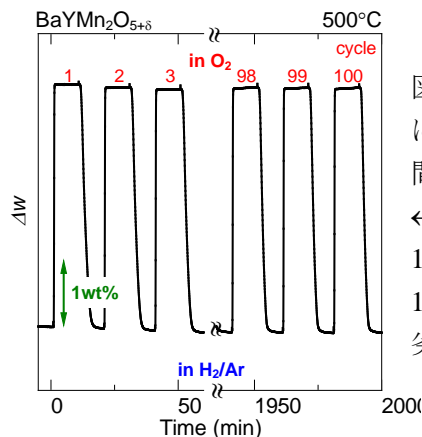


図2. $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ の 500°C におけるTGデータ. 10分間隔で雰囲気ガスを酸素 \leftrightarrow 5%水素に切り替えて100サイクル繰り返した. 100サイクル後でも特性の劣化が全く見られない。

(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、 $2.7 \text{ wt}\%$ 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。

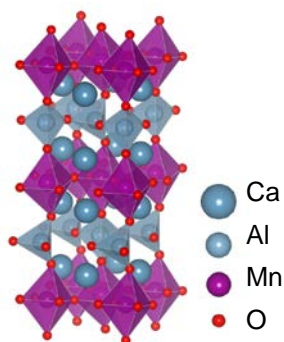


図 3. $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{O}_{5+\delta}$ の結晶構造 ($x = 0.50$, $\delta = 0.0$).

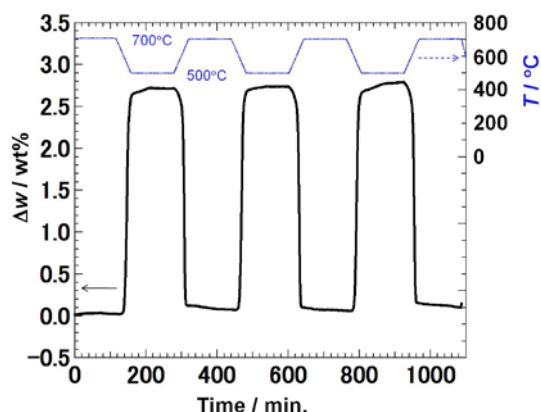


図 4. $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.50$) の温度変化時における TG 曲線 (酸素気流中). $\Delta T = 200^\circ\text{C}$ の温度スイングのみで $2.7 \text{ wt}\%$ もの多量の酸素を高速・可逆に吸収放出することが確かめられた.

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 $3 \text{ wt}\%$ 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。

今回の日本化学会北海道支部奨励賞の受賞を非常に光栄に思っております。このテーマでは北海道で着手した研究が萌芽に繋がっており、この受賞は研究の大きな励みとなりました。今後はこれを大きく育てて環境・エネルギー問題の解決に向けて努力を重ねていきたいと思っております。本研究は北海道大学大学院工学研究院・物質化学部門・構造無機化学研究室で行われたものです。吉川信一教授、鱒淵友治助教、実際に研究を行ってくれた学生、学内外の共同研究者の皆様に深く御礼申し上げます。