

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

本橋 輝樹*

Manganese-Based Oxygen Storage Materials: Materials Development and Tailoring for Practical Applications

Teruki MOTOHASHI*

1. 緒言

化石燃料の枯渇や地球温暖化などの重大問題を背景に、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いる。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ことから、酸化還元反応の精密制御を実現する酸素貯蔵材料 (oxygen storage materials) 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、構成元素の価数変化に伴う顕著な酸素吸収放出を特徴とする機能性材料である。その代表物質であるセリア・ジルコニア固溶体 (CZ) は、酸素過剰/欠乏状態において酸素を吸収/放出することにより酸素分圧の変動を抑制し、自動車排ガス中の CO, NO_x, 炭化水素を効率良く燃焼浄化する⁽¹⁾。これまでに CZ とその関連物質が広く研究されてきたが、新しい応用分野の開拓には CZ とは化学組成や結晶構造が根本的に異なる新規材料の開発が強く望まれる。

セリウム (Ce) の価数変化を利用する CZ の他にも、多彩な価数状態を示す遷移金属を含む物質が高性能酸素貯蔵材料の候補となり得る。我々のグループでは、マンガンを主成分とする酸素貯蔵材料の探索研究を行い、2種類の新規材料：BaYMn₂O_{5+δ}^(2,3) および Ca₂AlMnO_{5+δ}⁽⁴⁾ を開発した。本稿では、これら材料の結晶学的特徴および酸素吸収放出特性を報告する。注目すべきは、両材料とも酸化還元種としてマンガンを含むものの、互いに全く異なる温度・雰囲気応答性を示すことから別分野への応用が期待される点である。また、これらの材料について実用化を達成するには、用途に合わせた酸素吸収放出特性の制御が不可欠である。本稿では、金属イオンサイ

トへの元素置換に基づく応用を目指した材料テーラリング研究を紹介する。

2. マンガンをベースにした新規酸素貯蔵材料

2. 1. ダブルペロブスカイト型 BaYMn₂O_{5+δ}

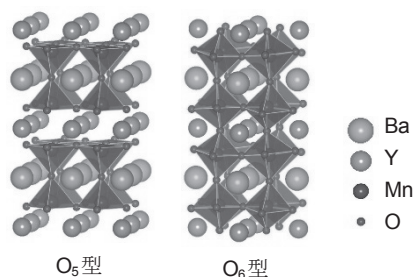


図 1. BaYMn₂O_{5+δ} の結晶構造。酸素量 δ = 0 (左, O₅型) および δ = 1 (右, O₆型)。

BaYMn₂O_{5+δ} は、ペロブスカイト構造の A サイトをイオン半径の大きな Ba と小さな Y が交互に積層したダブルペロブスカイト構造をもつ (図 1)。Y 層内の酸素は還元雰囲気中で容易に脱離し、δ 値が 0 (O₅型) から 1 (O₆型) の範囲で変化する。つまり、BaYMn₂O_{5+δ} はマンガン価数変化 (+2.5 ~ +3.5) を伴いながら大きな酸素不定比性を示す。本物質は、超巨大磁気抵抗 (CMR) 効果を示すペロブスカイト型マンガン酸化物 Ln_{1-x}AE_xMnO₃ (Ln = 希土類元素, AE = Ca, Sr) と組成・構造が類似するため、その磁性および電気特性についての研究が盛んに行われてきた⁽⁵⁻⁷⁾。一方で、温度やガス雰囲気に対する酸素吸収放出は詳しく調べられていなかった。

*教授 物質生命化学科
Professor, Dept. of Materials and Life Chemistry

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%水素のガス切換に応じて多量の酸素を吸収放出することが明らかになった. この実験では, 合成直後の試料を酸素気流中で室温から 600°C の温度範囲で加熱冷却し, 続いて同じ条件で 5% H_2 /95% Ar 混合ガス気流中での分析を行った. 酸素気流中において, 試料重量が 200°C 付近から増加し始め, 390°C 以上で飽和した. この重量増加は酸素量変化によると考えられる. 増加率は 3.75 wt % であり, O_3 型から O_6 型への酸素量変化に期待される増加率 3.85 wt % とほぼ一致する. 続いて還元雰囲気下での分析では, $200, 490^\circ\text{C}$ で重量減少 (酸素放出に対応) がそれぞれ開始および完了した. 分析後の試料重量は分析前の値と完全に一致しており, 酸素が可逆に吸収放出したことを強く示唆している.

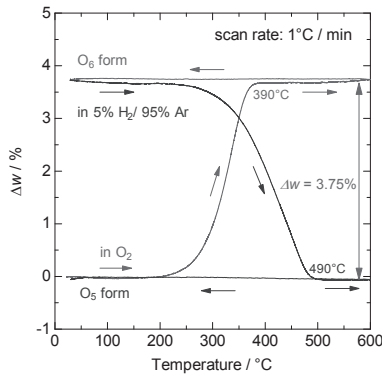


図 2. $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ の TG 分析結果. 合成直後の試料を酸素気流中 600°C 以下の温度範囲で加熱冷却し, 続いて同じ温度条件で 5% H_2 /95% Ar 気流中での分析を行った.

続いて, 温度を 500°C に固定し, ガス雰囲気を O_2 と 5% H_2 /95% Ar 混合ガスで交互に切り替えながら $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 試料の TG 分析を行った. 試料重量が酸素中で即座に増加し, 5% H_2 /95% Ar 混合ガス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応答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.

本材料のユニークな酸素貯蔵能により, 様々な酸素関連分野での応用が期待される. 既に本材料が炭化水素を初めとする揮発性有機化合物 (VOC) の燃焼反応において高い触媒活性を示すことが判明している⁽²⁾. また, その極めて優れた酸素吸収能力=酸素還元反応 (ORR) 活性を考慮すると, 本材料が SOFC の電極材料として応用できる可能性がある.

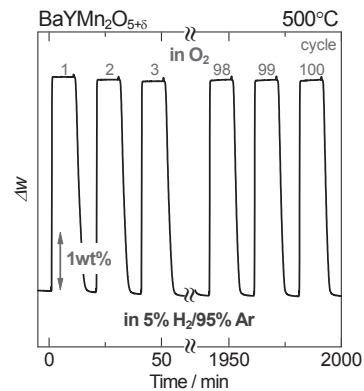


図 3. $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ の 500°C における TG データ. 10 分間隔で雰囲気ガスを酸素 \leftrightarrow 5%水素に切り替えて 100 サイクル繰り返した. 100 サイクル後も特性の劣化が全く見られない.

2. ブラウンミラーライト型 $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$

$\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ 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 (BM) 型をとる. $\delta = 0$ 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し, BM 型構造の一般式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ となる (図 4). 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, マンガン価数が +3 から +4 へ変化するとともに最大で $\delta = 0 \sim 0.5$ の酸素不定比性を示す. 本物質については, 酸素定比相 ($\delta = 0$) および酸素過剰相 ($\delta = 0.5$) の合成とそれらの磁気特性が過去に報告されていたが⁽⁸⁻¹⁰⁾, 温度やガス雰囲気に対する酸素吸収放出の応答性は研究されていない.

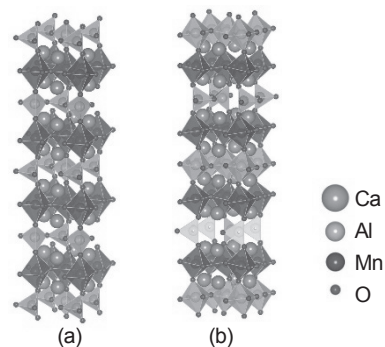


図 4. $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ の結晶構造. (a) 酸素定比相 ($\delta = 0$) および (b) 酸素過剰相 ($\delta = 0.5$).

酸素定比相 ($\delta = 0$) 試料について, 室温から 900°C の温度範囲において TG 分析を行った (図 5). 窒素気流中 (図中点線) では試料の重量 (つまり酸素量) は実質

上変化しないのに対し、酸素気流中（実線）では劇的な変化が観測された。酸素気流中で温度を上げると 200 °C 付近から重量が増加し始め、300 °C で極大値の 3.0 wt % ($\delta = 0.45$) に達した。さらに温度を上げると約 650 °C で重量が急激に減少し、それ以上の温度でほぼ初期重量に戻る挙動が観測された。続いて酸素気流中で試料を冷却すると、酸素吸収による大きな重量増加が 550 °C で見られた。500 °C 以下で酸素放出は見られず、重量値は 2.7 wt % ($\delta = 0.41$) で飽和した。

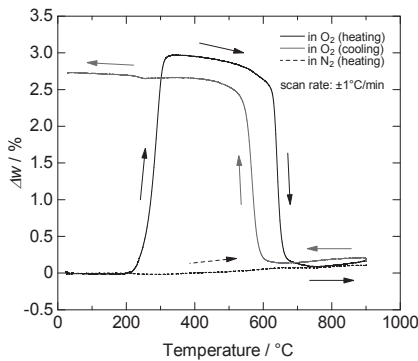


図5. $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5.6}$ における900 °C以下でのTG曲線。実験は酸素気流中（実線）および窒素気流中（点線）で行った。

図5のTGデータより、本材料では550 ~ 650 °Cの狭い温度範囲で酸素量が劇的に変化することが判明した。この酸素量変化は不連続であり、低温の酸素過剰相 ($\delta \approx 0.4$) と高温の酸素定比相 ($\delta \approx 0$) の間で起こる一次相転移に起因すると考えられる。したがって、本材料ではガス雰囲気を変化させることなく小さな温度変化のみで顕著な酸素吸収放出を引き起こせると期待され、実際、図6のように酸素気流中または空气中500 ~ 700 °Cの間で温度サイクルすることにより2.7 wt %の酸素が可逆に吸収放出した。

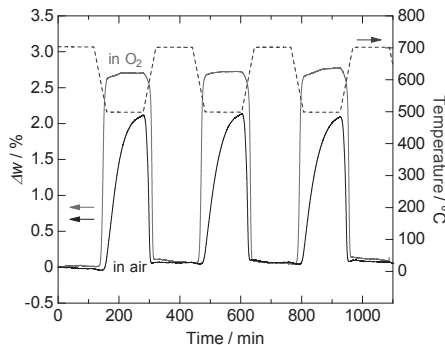


図6. $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5.6}$ の酸素気流中および空气中（いずれも実線）での温度サイクル時のTG曲線。試料温度は点線で示した。

このように、本材料では高酸素濃度においても温度変化のみで顕著な酸素吸収放出が起きるのが特徴である。このユニークな特性に着目し、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の応用が期待される⁽⁴⁾。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。

3. 応用を目指した材料テラリング⁽¹¹⁾

我々が開発したマンガン系酸素貯蔵材料は、従来材料のCZとは根本的に異なる化学組成・結晶構造を有しており、CZでは実現が困難だった新たな応用分野を開拓する可能性を秘めている。これら新規材料の応用を目指すには、用途に合わせた「オンデマンド」酸素吸収放出特性へのチューニングが不可欠である。 $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5.6}$ および $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5.6}$ はいずれもペロブスカイト型を基本とした結晶構造を有しており、その柔軟な骨格構造により各金属サイトへ様々な元素置換が可能だと予想される。特に、酸素吸収放出サイトに隣接する金属、すなわち $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5.6}$ ではYサイト、 $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5.6}$ ではAlサイトへの元素置換による酸素吸収放出特性への影響を調べることは意義深い。

3. 1. $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5.6}$ のYサイトへのランタノイド置換

$\text{BaYMn}_2\text{O}_{5.6}$ のYサイトをよりイオン半径の大きなランタノイド $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{La}$ で置換した $\text{BaLnMn}_2\text{O}_{5.6}$ ($\delta \approx 0$)を合成し、その酸素吸収放出挙動を調べた。 Ln^{3+} イオン半径はY, Gd, Nd, Laの順で大きくなることから知られており（それぞれ8配位において0.1019, 0.1053, 0.1109, 0.1160 nm⁽¹²⁾）、X線回折実験により各相の格子定数が同じ順列で増大することを確認した。酸素気流中で昇温しながら試料重量を計測したところ、試料間の酸素吸収挙動に大きな差が見られた（図7）。 $\text{Ln} = \text{Y}$ 試料が約200 °C以上で酸素吸収するのに対し、Gd, Nd, La試料では重量増加の開始温度がイオン半径とともに系統的に低下し、La試料では80 °C付近から酸素吸収することが判明した。

続いて、一定温度において酸素分圧を変化させた際の酸素量をTG分析により調べた。この実験では、各試料を700 °Cに保ちながら酸素分圧を段階的に低下させ、それぞれの酸素分圧下における飽和重量から δ 値を見積もった。図8に示すように、Y試料では酸素分圧の低下に伴い飽和酸素量が小さくなり、 $P(\text{O}_2) = 10^2 \text{ Pa}$ で δ 値が0.90から0.55へ急激に減少した。これは低酸素分圧下において、酸素吸収相 ($\delta \approx 1$) と酸素放出相 ($\delta \approx 0$) の中間相に相当する部分酸素放出相 ($\delta \approx 0.5$) が出現するこ

とを示している。一方、Gd, Nd, La 試料の酸素放出挙動は明らかに異なり、酸素分圧低下に伴う酸素量の減少が大幅に抑えられ、また Y 試料のような部分酸素放出相が見られなかった。特に、La 試料の酸素量は今回の酸素分圧範囲ではほぼ一定であった。この結果は、大きな (小さな) Ln^{3+} イオンを含む $BaLnMn_2O_{5.8}$ ほど酸化 (還元) が容易であることを表しており、先に述べた昇温時における酸素吸収実験の結果 (図7) と一致している。

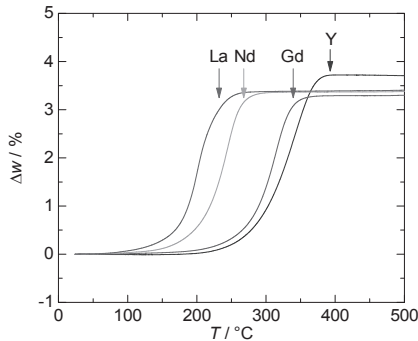


図7. 酸素気流中、昇温時における $BaLnMn_2O_{5.8}$ ($Ln = Y, Gd, Nd, La$) の TG 曲線 (昇温速度 $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) .

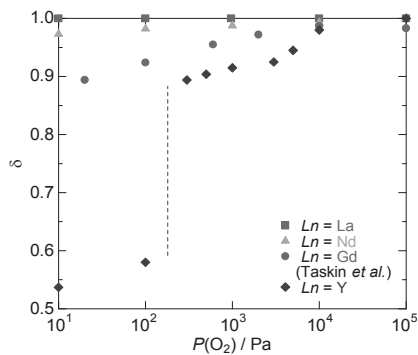


図8. 等温 TG データに基づく $700\text{ }^\circ\text{C}$ での $BaLnMn_2O_{5.8}$ ($Ln = Y, Gd, Nd, La$) の酸素量 δ と酸素分圧 $P(O_2)$ の関係. $Ln = Gd$ のデータは Taskin らの報告⁽¹³⁾を基にプロットした.

3. 2. $Ca_2AlMnO_{5.8}$ の Al サイトへの Ga 置換

$Ca_2Al_{1-x}Ga_xMnO_{5.8}$ ($0 \leq x \leq 1$) の単一相試料を全固溶範囲で合成することに成功した。X 線回折実験より、全ての試料は斜方晶系の BM 型構造をもつことを確認した。Ga 置換に伴う格子定数変化は異方的であり、Ga 量 x とともに積層方向である b 軸長のみが顕著に変化した。この振る舞いより、Ga 置換に伴う結晶構造変化は主に四面体 (Al,Ga) O_4 層の厚さ増大に由来すると考えられる。ヨ

ウ素滴定で酸素量を求めたところ、全ての試料でその値はほぼ 5.0 であった。

得られた $Ca_2Al_{1-x}Ga_xMnO_{5.8}$ について、等温での酸素吸収挙動を TG 分析により調べた。この実験では、試料温度を $400\text{ }^\circ\text{C}$ に保ちながら雰囲気を窒素から酸素に切り替えて重量変化を計測した (図9)。 $x = 0 \sim 0.5$ 試料では酸素中において過剰酸素量 (重量増加値より計算) が速やかに増加し $\delta = 0.40 \sim 0.45$ で飽和するのに対し、Ga 全置換した $x = 1$ 試料 ($Ca_2GaMnO_{5.8}$) では酸素吸収速度が大幅に低下することが判明した。酸素吸収速度に影響を与える結晶粒径には試料間で大きな違いが見られないことから、Ga 置換に伴う酸素吸収速度の低下は本質的であり、Al-O/Ga-O 化学結合の違いに起因する可能性が示唆される。

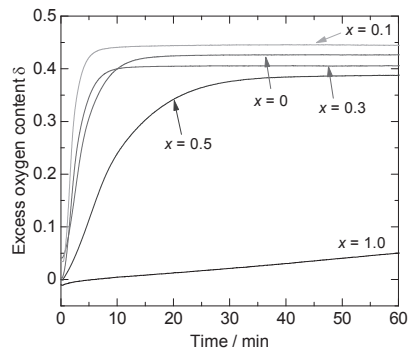


図9. $Ca_2Al_{1-x}Ga_xMnO_{5.8}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0$) の $400\text{ }^\circ\text{C}$ での等温 TG 曲線。データは雰囲気窒素から酸素に切り換えて測定した。

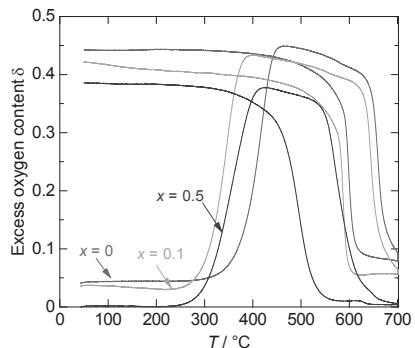


図10. $Ca_2Al_{1-x}Ga_xMnO_{5.8}$ 試料の酸素気流中での TG データ ($x = 0, 0.1, 0.5$) .

次に、各試料について酸素気流中における温度変化時の酸素吸収放出を計測した (図10)。 $Ca_2AlMnO_{5.8}$ ($x = 0$) では昇温時に過剰酸素量が $200\text{ }^\circ\text{C}$ 付近から増加し、 $450 \sim$

640 °C でプラトーとなり、それ以上の温度で急激に減少した。その後の降温時には 610 °C で過剰酸素量が再び増加し、酸素放出することなく低温で δ 値が飽和した。Ga 置換した $x = 0.1$ でも似たような挙動が見られたが、昇温時の酸素放出および降温時の酸素再吸収の開始温度がやや低下した。さらに、酸素吸収放出温度の低下は高濃度 Ga 置換試料でより顕著になり、 $x = 0.5$ 試料では 80 °C 以上の低温化を達成した。一方、全置換した $x = 1$ 試料では酸素吸収速度が極端に遅く、温度変化時の開始温度を正確に決定することができなかった。

5. まとめ

多量の酸素を高速可逆に吸収放出する機能性材料：酸素貯蔵材料の開発研究において、マンガンを主成分とする 2 種類の新規材料：ダブルペロブスカイト型 $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ およびブラウンミラーライト型 $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ を見出した。これらは従来材料である CZ とは異なる酸素吸収放出特性を示すことから、CZ の適用が困難な新たな応用分野を開拓する可能性を秘めている。

興味深いことに、両材料とも酸化還元種としてマンガンを含むものの、互いに全く異なる温度・雰囲気応答性を示す。これは両者間でマンガンの（平均）価数が異なり、 $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ では 2.5~3.5 価、 $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ では 3~4 価の範囲で変動することに起因する。前者はマンガンが低価数に片寄っているため、強力な酸素吸収能をもつ反面、酸素放出には還元ガスを必要とする。一方、後者はその逆の特性を示し、酸素吸収能がやや弱いものの小さな温度スイングのみで顕著な酸素吸収放出が発現させることができる。

これら新規材料の応用を目指すには、用途に合わせた「オンデマンド」酸素吸収放出特性へのチューニングが不可欠である。両材料とも金属イオンの層状構造をもっており、明確な「酸素吸収放出サイト＝活性サイト」を有するのが特徴である。本研究では、このような活性サイトに隣接する金属を同価数元素置換することにより、酸化還元種であるマンガンを変えずに酸素吸収放出特性が可能なることを示した。

$\text{BaLnMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ では、La などイオン半径の大きな Ln 種を選ぶことにより酸素吸収能が向上することが明らかにな

った。この強い酸素吸収能は、本材料を還元剤や酸素除去などへ応用する上で非常に有効である。一方、Ga 置換した $\text{Ca}_2\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_{5+\delta}$ における動作温度の低温化は、本材料を酸素ガス製造／濃縮技術へ応用する際に好ましい。

謝辞

本稿の研究成果の一部は、以下の助成を受けて実施しました。ここに感謝の意を表します。科学研究費補助金（課題番号 22750181, 26288104, 15K13793）、平成 23 年度稲盛財団研究助成、平成 25 年度池谷科学技術振興財団単年度研究助成。

参考文献

- (1) J. Kašpar and P. Fornasiero, *J. Solid State Chem.*, **171** (2003) 19-29; J. Kašpar, P. Fornasiero and N. Hickey, *Catal. Today*, **77** (2003) 419-449.
- (2) T. Motohashi, T. Ueda, Y. Masubuchi, M. Takiguchi, T. Setoyama, K. Oshima and S. Kikkawa, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 3192-3196.
- (3) 本橋輝樹, 上田拓, 鱒淵友治, 吉川信一, 滝口真, 瀬戸山亨, 大島一典, 燃料電池 **10-1** (2010) 145-148.
- (4) T. Motohashi, Y. Hirano, Y. Masubuchi, K. Oshima, T. Setoyama and S. Kikkawa, *Chem. Mater.*, **25** (2013) 372-377.
- (5) J. P. Chapman, J. P. Attfield, M. Molg, C. M. Friend and T. P. Beales, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **35** (1996) 2482-2484.
- (6) F. Millange, E. Suard, V. Caignaert and B. Raveau, *Mater. Res. Bull.*, **34** (1999) 1-9.
- (7) M. Karppinen, H. Okamoto, H. Fjellåg, T. Motohashi and H. Yamauchi, *J. Solid State Chem.*, **177** (2004) 2122-2128.
- (8) A. J. Wright, H. M. Palmer, P. A. Anderson and G. Greaves, *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 978-982.
- (9) H. M. Parmer, A. Snedden, A. J. Wright and C. Greaves, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 1130-1133.
- (10) E. V. Antipov, A. M. Abakumov and S. Y. Istomin, *Inorg. Chem.*, **47** (2008) 8543-8552.
- (11) T. Motohashi, M. Kimura, T. Inayoshi, T. Ueda, Y. Masubuchi, and S. Kikkawa, *Dalton Trans.* **44** (2015) 10746-10752.
- (12) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B25** (1969) 925-946.
- (13) A. A. Taskin, A. N. Lavrov and Y. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 091910/1-091910/3.