

結晶構造化学に基づく無機材料の創製：環境・エネルギー応用への将来展望

神奈川大学工学部 物質生命化学科 本橋 輝樹

1. はじめに

当研究室では、環境・エネルギー応用のための機能性セラミックス開発を行っている。近年、環境破壊・エネルギー枯渇が世界的な大問題となっており、これらを打開する切り札として革新的な機能性材料の創製が期待されている。「セラミックス」に代表される無機材料は周期表にある多彩な元素を含み、その組み合わせは無限に存在するため、無機材料の中には未知の性質を示すものが数多く眠っていると期待される。特に結晶中で複数の元素を組み合わせると、相乗効果により単純化合物には見られない「個性」がしばしば発現する。我々は、「珍しい個性は何か役に立つ」との信念に基づき、結晶構造化学を駆使した革新的機能性無機材料の創製を目指している。

研究の重点分野として、エネルギー・工業などあらゆる分野の重要元素である酸素に着目し、酸素が関与する化学反応の機能性材料を手がけている。例として、(1) 温度やガス雰囲気の変化に応答して顕著な酸素吸収放出を示す「酸素貯蔵材料」、(2) 酸素分子が関与する酸化還元反応を促進する「酸素反応触媒」、(3) 天然ガスの主成分であるメタンからより有用な化学原料を生成する「メタン転換触媒」などが研究対象である。以下に、各トピックの代表的な研究成果を紹介する。

2. 酸素ガス製造応用のための酸素貯蔵材料 $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$

多量の酸素を高速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、その顕著な酸素吸収放出を利用して酸素ガス製造・酸化還元剤などへの応用が期待されている。当研究室では、従来材料（セリアジルコニア固溶体 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ ）とは組成・構造が全く異なる物質群での材料探索研究を行い、マンガンをベースにした新規酸素貯蔵材料 $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ (CAMO) [1] を開発した。

CAMO は、図 1 のように Al と Mn が交互に並んだ層状構造をもつ。Al 層には酸素欠損が存在し、低温・酸化雰囲気中において過剰酸素を取り込み、最大で $\delta = 0.5$ の酸素量となる。我々は、本材料が空気中において約 600 °C を境に大量の酸素を高速可逆に吸収放出することを発見した。この特性を活かして、酸素ガス製造（空気中の酸素を選択的に回収分離する技術）への応用を検討している [2]。

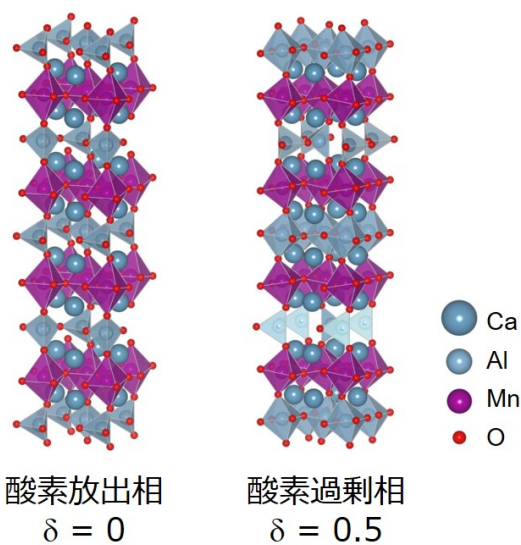


図 1. 酸素貯蔵材料 $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$.

(左) 酸素放出相 ($\delta = 0$)

(右) 酸素過剰相 ($\delta = 0.5$)

3. 金属空気電池のための電極触媒材料 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$

電気自動車 (EV) の普及に向け、現行のリチウムイオン電池を超える革新型蓄電池の候補として「金属空気電池」の研究が進められている (図 2)。この電池では、正極の活物質に大気中の酸素、負極の活物質に亜鉛などの金属を用いて金属の酸化反応から電気エネルギーを得る。正極には活物質を格納する必要がなく、電池容量の大部分を負極に充てることができるため、大きいエネルギー密度を達成できるのが特長である。

金属空気電池の実用化には、正極における酸素反応：放電時の酸素還元反応 (ORR) および充電時の酸素発生反応 (OER) を促進するための高活性触媒が不可欠である。我々は、上記の酸素貯蔵材料の研究をヒントに材料探索を行った結果、CAMO と同じ構造をもつ $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ (CFCO) が優れた OER 触媒であることを発見した [3]。CFCO は触媒性能・耐久性・コストパフォーマンスのいずれについても従来触媒を圧倒しており、将来の実用化を目指して本格的な実用化の検証実験を行っている。

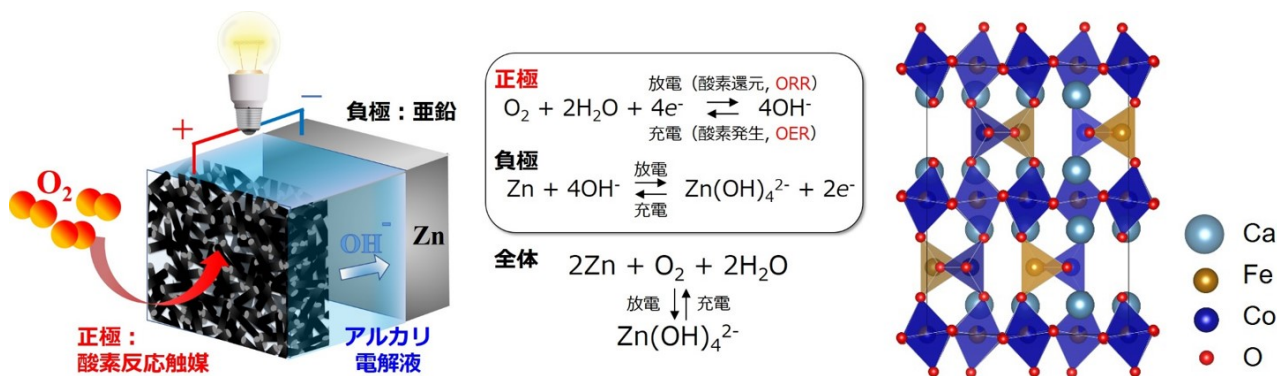


図 2. (左) 金属空気電池の模式図. (右) OER 触媒 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$.

4. メタン酸化カップリング反応における新規高活性触媒 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$

天然ガスの主成分であるメタンからさまざまな化学製品の原料となるエチレンへ直接転換する「メタン酸化カップリング (OCM; $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)」は、用途が少ないメタンを高付加価値化する反応として魅力的である。しかし OCM では阻害反応であるメタンの完全燃焼 ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) を抑制するのが大変困難であり、収率や耐久性に優れた実用触媒が見出されていない。

過去の研究が複雑な混合物触媒に着目していたのに対し、当研究室では単一相の複合金属酸化物において触媒探索を行い、結晶性 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ が既知の混合物触媒に対して同等またはそれ以上の OCM 活性を示すことを発見した [4]。興味深いことに、類似組成をもつ触媒 Li_2SiO_3 , CaSiO_3 , $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{CaSiO}_3$ 混合物は OCM に対して活性が低く、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可能性が示唆されている。

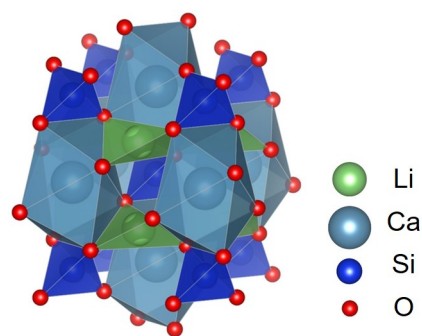


図 3. OCM 触媒 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$.

謝辞

上記の研究は、SIP 革新的炭素資源高度利用技術、NEDO 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2)、科研費新学術領域研究「複合アニオン化合物の創製と新機能」などにより行われた。

参考文献

- [1] T. Motohashi *et al.*, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 372. [2] 本橋輝樹, *耐火物* **2016**, 68, 554.
 [3] E. Tsuji, T. Motohashi *et al.*, *ChemSusChem* **2017**, 10, 2864.
 [4] 松本知大, 本橋輝樹, 他, 第 124 回触媒討論会 (長崎大学) 2019 年 9 月 20 日, 他.