

2022年度 若手・女性研究者奨励金 レポート

研究課題	安価な金属を使用した新規酸素貯蔵材料の研究開発
キーワード	① 酸素貯蔵材料、② 酸素ガス製造、③ 遷移金属酸化物

研究者の所属・氏名等

フリガナ 氏名	タムラ サヤカ 田村 紗也佳
配付時の所属先・職位等 (令和4年4月1日現在)	明治大学理工学部・助教
現在の所属先・職位等 (令和5年7月1日現在)	株式会社NTK セラテック・社員
プロフィール	2019年3月東海大学大学院総合理工学研究科総合理工学専攻 博士課程修了。博士(理学)。神奈川大学工学部・博士研究員、同・客員研究員、明治大学理工学部応用化学科・助教を経て、2023年4月より株式会社NTK セラテックに勤務。

1. 研究の概要

本研究では、酸素ガス製造への応用に向け、低コストと性能を両立した遷移金属酸化物における新規酸素吸脱着材料の設計・開発を目的として研究を推進した。酸素の吸収放出特性を発現する遷移金属化合物として原料コストが安価な鉄に着目し、ペロブスカイト型関連構造鉄系酸化物やその周辺化学組成の鉄系酸化物の合成と酸素貯蔵特性の調査を行った。鉄は存在量が多くコスト面で非常に有利であるが、報告されている低コストな鉄系酸素貯蔵材料は、動作温度が550℃と高い。本研究では、既報の鉄系材料よりも100℃以上低い400℃以下の温度で動作する優れた新規酸素貯蔵材料を見出した。

2. 研究の動機、目的

【動機】

近年、地球温暖化や化石燃料の枯渇などを背景に、省エネルギー化は重要な課題となっており、産業界では2030年までに原油換算で1,042万kLのエネルギー削減が求められている(経済産業省省エネルギー小委員会, 2021年5月資料)。酸素ガスは製鉄・ガラス・化学品合成など多くの分野で使用され、例えば、製鉄所の高炉では燃焼効率を高めるために酸素が使用され

表1 酸素ガス製造方法の比較

	基本動作	吸脱着材料	動作温度	最高酸素濃度	電力源単位 (kWh/Nm ³)	備考
深冷分離法	O ₂ /N ₂ の液化温度差を利用	—	-183℃ (O ₂ 液化温度)	>99%	0.32	技術的に成熟、電力源単位 の大幅な低減は難しい
従来型PSA法	圧カスイングによるN ₂ 吸脱着	ゼオライト	室温	93%	0.40	
酸素吸着型PSA法	圧カスイングによるO ₂ 吸脱着	酸素貯蔵材料	300℃~ 400℃目標	>99%	0.20目標	排熱の有効利用

る。酸素は空気からのガス分離により得られるが、酸素と窒素は物性が似ているため、分離には大きなエネルギーを必要とする。そこで、製造時のエネルギーを大きく低減させる革新的な技術が期待されている。現在、酸素ガス製造技術としては主に深冷分離法と圧力スイング吸着 (PSA) 法の2種類が適用されている (表 1)。深冷分離法では空気の冷却・液化によって窒素と酸素を分離するため消費電力は高い。PSA 法は、吸着剤のガスに対する吸着特性の違いを利用して、加圧・減圧を交互に繰り返して目的ガスを分離する方法であり、小容量では省エネルギーの観点から PSA 法が有利である。

現行の PSA 装置では空気分離用の吸着材にはゼオライトが用いられており、空気中の窒素を吸着して酸素濃縮する方法が適用されている。空気中の窒素濃度は約 78%、酸素濃度は約 21% であることから酸素を選択的に吸着するほうが効率的であり、PSA 操作のエネルギーを低減できる可能性がある。

そこで、**酸素を選択的に吸着・吸蔵する「酸素貯蔵材料」**の吸着材への利用が期待されている (図 1)。同材料は、酸素を構成元素の価数変化に伴い可逆的に吸収・放出する機能性材料である。また、この材料が機能する動作温度 (酸素吸収放出現象の発現温度) は高温である必要があるが、利用工場内での排熱を安価にかつ有効に利用して装置を駆動することにより、酸素ガス製造にかかるコストの削減が可能となる。

この技術の実現のためには、**酸素貯蔵能・動作温度・酸素吸収放出速度・耐久性などの点から、所望の特性をもつ材料の開発**が求められている。

【 目的 】

酸素ガス製造に適した金属酸化物は、 $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ [M. Karppinen et al., *Chem. Mater.*, **18**, 490 (2006)] や $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ [T. Motohashi et al., *Chem. Mater.*, **25**, 372 (2013)] が報告されている。これらの材料は構成元素にイットリウム、コバルト等、希少なため高価な金属元素を含有する、または、安価な金属元素のみを使用した材料では動作温度が高くなるため、酸素ガス製造装置の耐熱性の点で問題が生じる。低コストな酸素製造のためには、酸素貯蔵材料自体のコストも重要であり、希少金属を含有しないことも実用化に求められる要素である。

鉄は存在量が多くコスト面で非常に有利であるが、報告されている低コストな鉄系酸素貯蔵材料 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [N. Miura et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 3091 (2016)] は、動作温度が 550°C と高い。そこで本研究では、希少元素を含有しない**低コストでありながら高性能かつ安定性のある新規酸素貯蔵材料の開発**を目的とする。

3. 研究の結果

本研究では、低コストと性能を両立した遷移金属酸化物として、まだ酸素貯蔵特性が明らかにされていないペロブスカイト型関連構造鉄系酸化物やその周辺化学組成の鉄系酸化物の合成と酸素貯蔵特性の調査を行い、高機能新規酸素貯蔵材料を探索した。

予備検討において、酸素欠損ペロブスカイト $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ にカルシウム (Ca) を置換した $\text{Ba}(\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ (以後、BCFO と示す) が大きな酸素貯蔵能を示すことを見出した。BCFO は希少金属を含有せず、存在量が豊富なバリウム・カルシウム・鉄のみで構成されることから、原料コストの面で非常に有利である。従来の鉄系酸素貯蔵材料である $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [N. Miura et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 3091 (2016)] は、動作温度が 550°C と高い。酸素ガス製造装置の耐熱性の点から動作温度は 500°C 以下である必要があり、さらに、排熱の有効

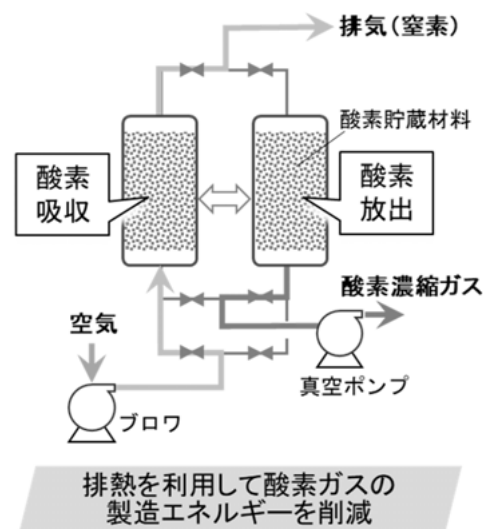


図1 酸素貯蔵材料を用いた酸素ガス製造 PSA 装置の模式図

利用という点からは 400 °C 以下が望ましい。酸素貯蔵材料の性能は酸化還元種と結晶構造に依存することから、金属組成比を調整して酸化還元種である Fe イオン周りの局所構造を変化させることにより、材料の性能を向上できる可能性がある。そこで、BCFO についてカルシウム置換量などの組成比の最適化を行った。

酸素貯蔵特性が未調査である既知相 $\text{Ba}_4\text{CaFe}_3\text{O}_{9.5+6}$ (BCFO-413) をターゲット化合物として、組成比を変えて周辺化学組成の探索を行った結果、従来組成やその他の既知化合物とは一致しない XRD パターンを示す試料が得られ、この組成範囲に未知の鉄系酸化物相が存在することが明らかになった。BCFO-413 および当該鉄系酸化物の温度スイング時の TG 曲線を図 2 に示す。この結果、BCFO-413 と異なる酸素吸収放出挙動を示す新規 BCFO を発見した。酸素気流中の温度変化に対して、BCFO-413 は 100–800 °C 付近で緩やかかつ連続的な重量変化を示す。一方で新規 BCFO は、400 °C 付近のより狭い温度範囲で急激な重量変化が起きている。このように、新規 BCFO は酸素含有雰囲気中でのわずかな温度変化に応じて顕著な酸素放出挙動を示す。また最大酸素吸収量も、BCFO-413 の約 2.0 wt% に対して、新規 BCFO では約 2.7 wt% と大幅な向上が確認された。新規 BCFO の最適組成は $\text{Fe}/\text{Ca} = 4.0$ であった。この最適組成は可逆的かつ不連続な重量変化を示すことから、BCFO-413 よりも大きな構造変化を伴う酸素貯蔵材料であることが示唆された。構造解析の結果、新規 BCFO は三斜晶系の酸素欠損秩序ペロブスカイト型 $\text{Ba}_5\text{CaFe}_4\text{O}_{12}$ であることが分かった。

本材料は 400 °C 以下の温度において、ガス切り替えのみでも安定した酸素吸収放出挙動を示す。370 °C における窒素/合成空気の雰囲気切り替えでは、約 1.2 wt% の酸素を吸収放出する (図 3)。酸素吸収は 1.5 分、酸素放出は 4 分と素早い酸素吸収放出が可能であることも分かった。申請者が以前発見した鉄系酸素貯蔵材料 $\text{SmCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+6}$ の PSA 動作温度は 550 °C であったが、新規 BCFO は希土類フリー化合物であるためより低コストであり、動作温度のさらなる低温化にも成功した。また、酸素吸収放出時間も新規 BCFO は $\text{SmCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+6}$ と比較して圧倒的に速く、単位時間当たりのサイクル数を増やすことができるため、 $\text{SmCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+6}$ の約 1.5 倍の酸素生成が可能になる。このように新規 BCFO は低コストでありながら低温・高速動作が可能な酸素貯蔵材料であり、PSA 法による酸素ガス製造に有望だと考えられる。

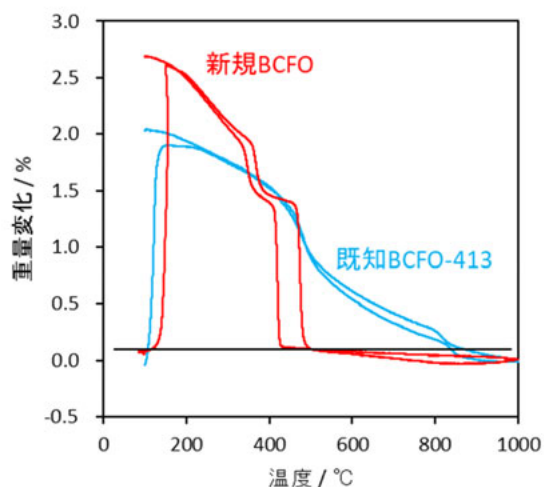


図 2 $\text{Ba}(\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ の酸素気流中における温度変化に対する酸素吸収放出特性

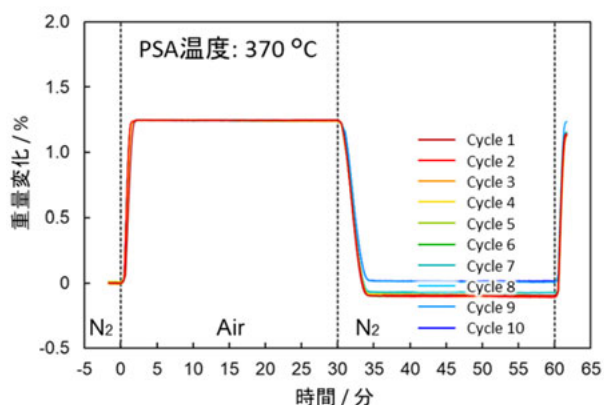


図 3 新規 BCFO の窒素/合成空気ガス雰囲気切り替えによる酸素吸収放出サイクル特性

4. 研究者としてのこれからの展望

環境・エネルギー問題は世界的な課題であり、機能性材料の創出はこれらを打開するための一つの手段であると考えられる。酸素貯蔵材料はその特性が非常に興味深いのと同時に、環境・エネルギー問題の解決のために注目され、実用化に向けたスケールアップ等の取り組みが進め

られている材料である。私にとってこの材料との出会いは材料合成の難しさ・面白さを改めて実感するものであり、ラボレベルの基礎研究から実用化に向けた開発へと移行する過程に接した貴重な機会だった。学術的な興味だけでなく実用化のために必要なことに目を向けるという点で、研究者としての視野が広がったように思う。

大学での基礎研究を経て、現在は企業でよりユーザーに近い立場で開発研究に携わることになった。研究室と比べて大きなスケールでの合成・製造になるが、材料合成という面では変わりなく、これまでに得た知見は大いに活用できるものである。様々な機能性材料の合成を行ってきた経験を社会に還元していきたい。

5. 支援者（寄付企業等や社会一般）等へのメッセージ

本研究を行うにあたり、ご支援くださいました皆さまに心より御礼申し上げます。奨励金の獲得は研究者として大きな励みとなりました。材料合成を進める上で結晶構造は重要かつ必須情報ですが、情報を得るためのデータベースは高額であり、本奨励金によりそれらを購入できたことは研究推進に大変役立ちました。

今後も材料合成を通して、社会の発展に貢献してまいります。