

解 説

酸素貯蔵材料 $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ ($Ln = La, Nd, Gd, Y$)
による酸素吸収放出反応の熱力学

本橋 輝樹

神奈川大学 工学部 物質生命化学科

(受取日 : 2016 年 10 月 21 日, 受理日 : 2016 年 10 月 29 日)

**Thermodynamics of Oxygen Intake/Release Reactions with
Oxygen Storage Materials $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ ($Ln = La, Nd, Gd, and Y$)**

Teruki Motohashi

Department of Materials and Life Chemistry, Kanagawa University

(Received Oct. 21, 2016; Accepted Oct. 29, 2016)

Here, our recent study on the oxygen-storage materials $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ with $Ln = La, Nd, Gd, and Y$ is reviewed. The redox characteristics of these materials were systematically investigated employing the reductive water dissolution by the deoxygenated $\delta = 0$ form. The $Ln = La, Nd, and Gd$ compounds were found to show a capability to produce hydrogen gas through the water dissolution at 500 °C, whereas the $Ln = Y$ compound was unreactive to water. The present study also revealed that the reactivity significantly depends on the Ln species: the larger the Ln^{3+} ionic size, the higher reactivity the $BaLnMn_2O_{5.0}$ samples exhibit. The experimental data were discussed on the basis of thermodynamic energetics by quantum chemical calculations.

Keywords: oxygen storage materials, $BaLnMn_2O_{5+\delta}$, reductive water dissolution, thermodynamics, quantum chemical calculations



本橋 輝樹
Teruki Motohashi
E-mail: t-mot@kanagawa-u.ac.jp

1. はじめに

近年、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おり、これらの実現に向けて革新的な機能性材料の創製が期待されている。これまでも、リチウムイオン二次電池や白色 LED の例が示すように、新しい機能性材料の出現は人類の社会に変革をもたらしてきた。したがって、機能性材料の開発は環境・エネルギー問題解決に際して切り札となる可能性を秘めている。

筆者は金属酸化物の研究に長年携わり、特に酸素に関連する反応：酸化還元 (redox) に対して活性を示す材料に注目してきた。酸素はもっと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することから、酸化還元制御に貢献する機能性材料は意義深い。酸素貯蔵材料 (oxygen storage materials) とはそのような機能を備えた材料であり、顕著な酸素吸収放出を示すことを特徴としている。実際、酸素貯蔵材料は様々な酸素関連分野へ適用することができる。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、自動車排ガス中の有害成分を効率良く燃焼浄化する三元触媒として利用されている。¹⁾ 一方、他の分野における酸素貯蔵材料の開発研究は発展途上であるが、その多くが次世代エネルギー技術と関連しているため、近年その注目度が高まりつつある。

酸素貯蔵材料の次世代エネルギー技術応用、例えば水の熱化学分解による水素ガス製造、²⁻⁴⁾ 固体酸化物形燃料電池⁵⁾ や金属空気電池⁶⁾ における酸素還元/発生反応 (ORR/OER) 触媒などを実現するには、対象とする酸化還元に適した「オンデマンド材料」の設計指針を確立する必要がある。酸素貯蔵材料の酸素吸収放出現象が材料中の酸化還元種の価数変化を引き金としていることから、各材料の特性は主に酸化還元種 (CZ では $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) により支配される。一方、酸化還元に直接寄与しないサイトへの等価数 (isovalent) 元素置換も効果が期待できる。等価数元素置換は過去に超伝導体や磁性体など物性分野で盛んに行われており、元素置換に伴う結晶構造の変化が酸素吸収放出挙動にも影響を与えうると考えた訳である。

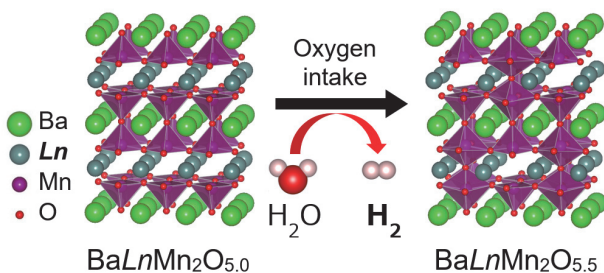
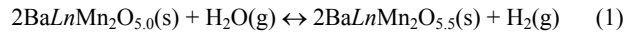


Fig.1 Crystal structures of $\text{BaLnMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ with $\delta = 0$ and 0.5, together with a conceptual illustration for the water dissolution induced by the oxygen intake process. The illustration of the crystals was drawn with VESTA software¹⁰⁾ based on the structural models.

筆者らは、独自に見出したマンガン系酸素貯蔵材料 $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ に着目した。この化合物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 (Fig.1)。⁷⁻⁹⁾ Y 層内の酸素は温度・雰囲気の変化に応じて脱離挿入することにより $0 \leq \delta \leq 1$ の大きな酸素不定比性を示す。これまでに、本材料が 500 °C 以下の比較的低温で酸化/還元雰

囲気的气体切り換えにより多量の酸素を高速可逆に吸収放出することが確認されている。¹¹⁾ この酸素吸収放出挙動は、異なる酸素量をもつ 3 つの結晶相： $\delta \approx 0, 0.5, 1$ への相分離を伴うことが明らかになっている。¹²⁾ Fig.1 から分かるように、 $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ では酸素吸収放出の活性サイトが Y イオンに隣接していることから、Y サイトへのランタノイド元素 (Ln) 置換効果をもっとも顕著であると期待される。

本稿では、 $\text{BaLnMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$) の酸素吸収放出に関する研究¹³⁾ を紹介する。本化合物の酸化還元特性について、(1) 式で示すような水の還元分解反応を適用することにより定量的に調べた。



この反応は水からの水素ガス製造技術の基礎原理につながるため、学術的だけでなく工学的にも非常に興味深い。実験の結果、反応性が $\text{BaLnMn}_2\text{O}_{5.0}$ 中の Ln 種に強く依存し、特に La を含む試料が高い水素生成活性を示すことを見出した。実験データより、本化合物における酸素吸収放出の熱力学を定量的に議論した。

2. 実験結果と考察

既報¹⁴⁾ にしたがって 4 種の試料 $\text{BaLnMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$) を合成した。得られた生成物はいずれも酸素放出相 ($\delta \approx 0$) であり、ヨウ素滴定によって決定した酸素量 ($5+\delta$) はほぼ 5.00 であった。SEM 観察により、全ての試料が 1~2 μm 程度の結晶粒を含んでおり微細組織に大きな違いがないことを確認した。試料キャラクタリゼーションの詳細は文献 14 に述べられている。

水の分解反応実験は、Fig.2 に示す自作の反応装置を用いて実施した。石英反応管中に 0.1 g の $\text{BaLnMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 試料粉末を入れ、この反応管と閉鎖循環ガスラインを接続し、内部のガスを排気した後に水蒸気を含む窒素ガス (= 湿潤窒素ガス) で満たした。水蒸気濃度は、窒素ガスを注入する際に 10 °C の恒温槽中へバブリングすることにより 1.2 vol% に設定した。その後、充填した湿潤窒素ガスを電磁式ダイヤフラムポンプで 50 mL min⁻¹ の流速で循環させながら、試料を 500 °C で加熱して水蒸気と接触させた。ガスライン中の水素濃度は、高速ガスクロマトグラフ (Inficon 3000 micro GC) により分析した。また、水蒸気濃度はデジタル湿度計 (Sensirion SHT75) を用いて計測した。実験手順の詳細については原著論文¹³⁾ を参照して欲しい。

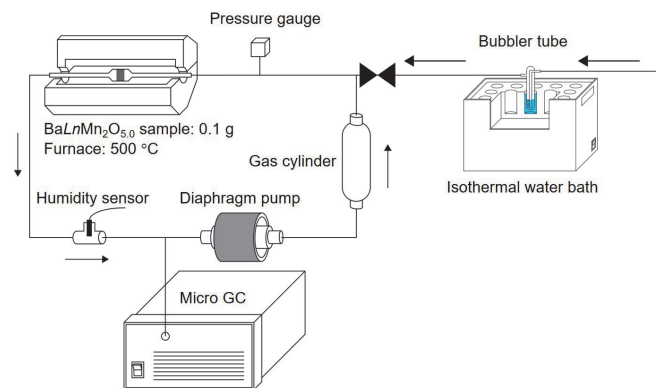


Fig.2 Schematic drawing of the home-made reactor system for the water dissolution experiments.

4 種の $\text{BaLnMn}_2\text{O}_{5.0}$ 試料 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$) を還元剤に用いたときのガスライン中の水素濃度を Fig.3 に示す。Ln =

La, Nd, Gd 試料において水素ガス生成が確認されたのに対し, Y 試料では水素ガスが検出できなかった。さらに注目すべきは, 水素濃度の飽和値が明らかに Ln 種に依存しており, Ln^{3+} のイオンサイズが大きいほど $BaLnMn_2O_{5.0}$ 試料が高い反応性を示している。予備実験により, 水素対水蒸気比 $[p(H_2)/p(H_2O)]$ が初期水蒸気濃度に依存しないことが確認できたため,¹³⁾ 上記の実験において水の分解反応は平衡状態に達したと判断した。また, この反応が過剰酸素量 $\delta = 0.5$ 以下でのみ起こること, および酸素吸収放出が常に 3 つの相: $\delta \approx 0, 0.5, 1$ への相分離を伴う¹²⁾ ことを踏まえて, (1) 式の可逆反応式における平衡定数が (2) 式のように表されると仮定した。

$$K_p \equiv \frac{a_{BaLnMn_2O_{5.5}(s)}^2 \times a_{H_2(g)}}{a_{BaLnMn_2O_{5.0}(s)}^2 \times a_{H_2O(g)}} = \frac{p(H_2)}{p(H_2O)} \quad (2)$$

ここで, a_X は X 相の活量を表している。

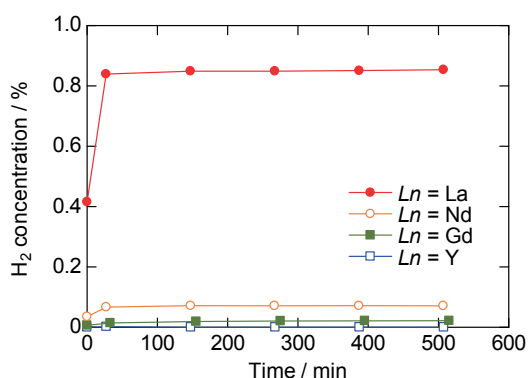


Fig.3 Time-dependent concentration of hydrogen gas produced through the water dissolution reaction (500 °C) by $BaLnMn_2O_{5.0}$ with $Ln = La, Nd, Gd,$ and Y .

Table 1 に平衡定数 $K_p (= p(H_2)/p(H_2O))$ と, 以下の (3) 式から計算される標準ギブズエネルギー変化 ΔG° をまとめた。

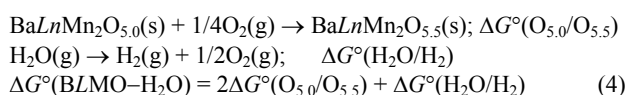
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln \left(\frac{p(H_2)}{p(H_2O)} \right) \quad (3)$$

ここで, R は気体定数である。Y 試料については検出限界以上 (~ 2 Pa) の水素が検出されなかったため, K_p の最大値と ΔG° の最小値を示している。 ΔG° の値は Ln^{3+} イオンサイズとともに系統的に小さくなり, 4 種の試料が似た化学組成と結晶構造を有するにもかかわらず, 両端試料の差は 50 kJ mol^{-1} にも及んでいる。注目すべきは, イオンサイズが最大の La 試料において ΔG° の符号が負に反転していることである。この結果は, La 試料では標準状態でも水素が自発的に生成することを意味している。

Table 1 Saturated $p(H_2)$ and $p(H_2O)$ values for the water dissolution experiments (500 °C) with $BaLnMn_2O_{5.0}$ ($Ln = La, Nd, Gd,$ and Y). The resultant equilibrium constant K_p and standard Gibbs energy ΔG° are also given. The values for the Ln^{3+} ionic radius with $CN = 8$ ($r_{CN=8}$) are referred to Ref. 15.

Ln	La	Nd	Gd	Y
$p(H_2) / \text{Pa}$	863	72	22	< 2
$p(H_2O) / \text{Pa}$	197	861	983	1180
K_p	2.8(2)	0.079(2)	0.022(2)	< 0.002
$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-6.7(4)	+16.3(2)	+24.5(6)	> +41.0
$r_{CN=8} / \text{nm}$	0.116	0.1109	0.1053	0.1019

本研究における水の分解反応実験により, $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ の酸化還元特性に対して Ln^{3+} イオンが重大な影響を及ぼしていることが明らかになった。そこで, 当該反応について, 反応の熱力学パラメータを量子化学計算することにより定量的に考察した。各化合物の全エネルギーおよび電子構造の計算には Vienna ab initio Simulation Package (VASP) を用いた。また, 有限温度における格子振動特性について FROPHO プログラムを用いて計算した。計算手順や初期構造データなどの詳細は文献 13, 16, 17 を参照して欲しい。Table 1 に示した水の分解反応に関する標準ギブズエネルギー変化 (ここでは $\Delta G^\circ(BLMO-H_2O)$ と表記する) は, $O_{5.0}$ 相から $O_{5.5}$ 相への酸素吸収反応エネルギー: $\Delta G^\circ(O_{5.0}/O_{5.5})$ と単純な水の熱分解エネルギー: $\Delta G^\circ(H_2O/H_2)$ を用いて (4) 式のように計算される。



800 K (= 527 °C) における $\Delta G^\circ(O_{5.0}/O_{5.5})$ の理論計算値は $Ln = Y, La$ でそれぞれ $-85.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $-123.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。つまり, La 系の方が負に大きな値をもち, Y 系に比べて酸素吸収反応がよりエネルギー的に有利であることを意味している。800 K での $\Delta G^\circ(H_2O/H_2)$ の文献値¹⁸⁾: $+203.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ を用いることにより, 全反応ギブズエネルギー $\Delta G^\circ(BLMO-H_2O)$ は Y, La 系においてそれぞれ $+32.8, -44.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ と計算される。したがって, $BaLnMn_2O_{5.0}$ の Ln 種に強く依存した水素生成活性だけでなく, Y と La 試料間のギブズエネルギーの符号反転を量子化学計算により再現することができた。

$BaLnMn_2O_{5+\delta}$ における酸化還元特性の Ln 依存性は, 定性的には次のように理解することができる。一般的に, サイズの大きなカチオンはより大きな配位数 (CN) を好む傾向がある。この傾向は希土類酸化物 Ln_2O_3 についてよくあてはまり, サイズの大きな $Ln = La - Nd$ は 7 配位サイトを含む A 型構造, 中間サイズの $Sm - Dy$ は 7/6 配位の B 型構造, サイズの小さな Y は 6 配位サイトの C 型構造となることが知られている。¹⁹⁾ $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ における $O_{5.0}$ から $O_{5.5}$ への酸素吸収プロセスは Ln サイトの配位数増加 ($CN = 8 \rightarrow 10$) を伴うため, 大きな Ln を含む $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ の方がより大きなエネルギー利得が得られると考えられる。

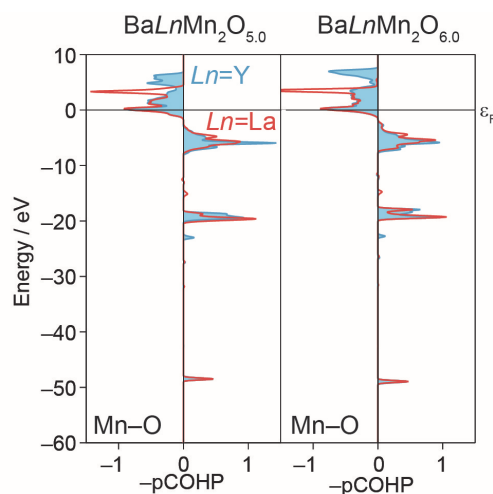


Fig.4 COHP diagrams of one averaged Mn-O bond calculated for $BaLnMn_2O_{5.0}$ and $BaLnMn_2O_{6.0}$ with $Ln = La$ and Y .

Ln 種の違いによる反応活性の変化を考察するため、 $BaY Mn_2 O_{5+\delta}$ と $BaLa Mn_2 O_{5+\delta}$ の電子構造の比較を行った。**Fig.4** に示す $Mn-O$ 結合状態の crystal orbital Hamilton population (COHP) 図²⁰⁻²³⁾ によると、 Y, La 系の両者は酸素放出相 ($O_{5.0}$) と酸素吸収相 ($O_{6.0}$) のどちらについても大きな違いは見られない。この結果は、酸素吸収反応の熱力学パラメータの大きな違いは $Mn-O$ の結合状態に基づいて説明できないことを示している。一方、静電エネルギーの観点から議論することは興味深い。そこで、結晶中における各原子の有効電荷を計算し、²⁰⁻²³⁾ マーデルングエネルギーを求めたところ、¹⁰⁾ La 系における $O_{5.0}$ から $O_{6.0}$ への酸素吸収反応では Y 系に比べて約 10% マーデルングエネルギーの利得が大きいたことが判明した。つまり、 Y 系と La 系の熱力学パラメータ差は、主にイオン間の静電気力の違いに起因していることになる。

この知見は筆者自身にとって少々意外であった。なぜなら、もし各イオンについて形式価数を仮定すれば、 $Ln^{3+}-O^{2-}$ 距離のより小さな Y 系の方がイオン間の静電引力が強いと考えられるからである。大まかに言えば、 La は Y に比べて電気的陽性なため、より強いイオン結合性を反映して $BaLa Mn_2 O_{5.0}$ から $BaLa Mn_2 O_{6.0}$ への酸素吸収反応は Y 系に比べてエネルギー利得が大きくなるのである。大学の化学の講義では、「希土類元素はほとんどが 3 価のイオンとなり、化学的性質が互いに極めて似ている」と教わるが、ポーリングの電気陰性度の値を詳しく調べると、 Y, Gd, Nd, La の値は確かに似てはいるがイオンサイズとともに系統的に値が小さくなる（それぞれ、1.22, 1.20, 1.14, 1.10）。²⁴⁾ 本化合物では、 Ln サイトが酸素吸収放出サイトに隣接しているため、希土類元素のわずかな個性が材料全体の特性として大きくクローズアップされたと理解できる。

最後に、 $BaLn Mn_2 O_{5+\delta}$ の Ln 置換が水の分解（および水素生成）の反応速度にも多大な影響を与えることを示す。

Fig.2 の閉鎖循環反応装置と似た分析設備を用いて、一定濃度で流通した水蒸気からの水素生成量を計測した。具体的には、0.2 g の $BaLn Mn_2 O_{5.0}$ を 500 °C に加熱しながら湿潤窒素ガス (H_2O/N_2 比 2.3/97.7, 流速 11.6 mL min⁻¹) と接触させた。反応ガス組成を高速 GC により約 2 分間隔で定量分析し、各分析での水素生成量を積算して全水素生成量を求めた。**Fig.5** に示すように、 La, Nd, Gd 試料では水素生成が確認されたのに対し、 Y 試料では水素がほとんど検出できなかった。反応がほぼ完了した La, Nd 試料では全水素量が約 5 mL となったが、これは酸素量変化 $\Delta\delta \approx 0.5$ に対応し、化学反応が式 (1) で表されることを支持している。

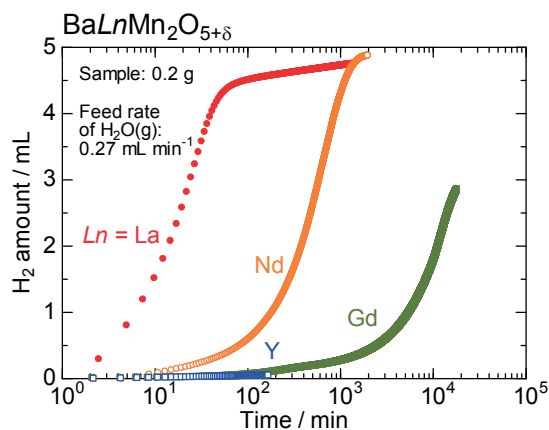


Fig.5 Time variations of the total amount of hydrogen gas produced through the water dissolution (500 °C) by $BaLn Mn_2 O_{5.0}$ with $Ln = La, Nd, Gd,$ and Y .

興味深いことに、水素生成速度は明らかに Ln 種に依存しており、イオンサイズとともに系統的に上昇している。各試料の結晶粒微細組織にはあまり違いがないことから、¹⁴⁾ 水素生成速度は化合物と水との反応性、つまり前半で述べた平衡定数 K_p と関連していると考えられる。実際、反応速度と熱力学平衡の相関は「直線自由エネルギー関係」と呼ばれ、反応が熱力学的に起こりやすいほど速度定数が大きくなる傾向がある。²⁵⁾

3. まとめ

本稿では、酸素貯蔵材料 $BaLn Mn_2 O_{5+\delta}$ における酸化還元特性に関する最近の研究を紹介した。本材料は顕著な酸素吸収放出を示し、酸素放出相 ($\delta \approx 0$) は 500 °C で水分子を還元分解して水素ガスを生成する能力を有することが明らかになった。その反応性は Ln 種に強く依存し、イオンサイズとともに水分解および水素生成の反応性が系統的に向上した。熱力学的には、イオンサイズが最大の La を含む試料では反応のギブズエネルギーが負の値をとり、標準状態においても水素生成することを見出した。

電子構造に関する理論計算により、 Ln 種に依存する反応活性は結晶中の静電相互作用の違いで説明可能であることが示唆された。酸素吸収放出サイトに隣接する Ln サイトの有効電荷が酸化還元特性に強い影響を与えていると考えられる。本研究で得られた知見により、酸化還元触媒の有望な設計指針を提案することができる。すなわち、酸化還元種（遷移金属など）を変えずに、活性サイト近傍の等価数元素置換により反応活性を幅広く制御可能であることが示された。

謝 辞

本研究を行うにあたり、多くの方々に多大な援助を頂きました。北海道大学大学院工学研究院の吉川信一教授および鱒淵友治准教授には実験結果について議論頂きました。同学卒業生の木村誠氏には、試料合成と反応活性評価実験を担当頂きました。また、Janine George 氏と Richard Dronskowski 教授には理論計算で協力頂きました。これらの方々へ深く御礼申し上げます。本研究の一部は、日本学術振興会の科学研究費補助金 (26288104) の支援のもと行いました。ここに改めて御礼申し上げます。

文 献

- 1) J. Kašpar, P. Fornasiero, and N. Hickey, *Catal. Today* **77**, 419-449 (2003).
- 2) P. Singh and M. S. Hegde, *Chem. Mater.* **22**, 762-768 (2010).
- 3) T. Kodama and N. Gokon, *Chem. Rev.* **107**, 4048-4077 (2007).
- 4) G. P. Smeets and A. Steinfeld, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 11828-11840 (2012).
- 5) C. Sun, R. Hui, and J. Roller, *J. Solid State Electrochem.* **14**, 1125-1144 (2010).
- 6) Z.-L. Wang, D. Xu, J.-J. Xu, and X.-B. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7746-7786 (2014).
- 7) J. P. Chapman, J. P. Attfield, M. Molg, C. M. Friend, and T. P. Beales, *Angew. Chem. Int. Ed.* **35**, 2482-2484 (1996).
- 8) F. Millange, E. Suard, V. Caignaert, and B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* **34**, 1-9 (1999).
- 9) M. Karppinen, H. Okamoto, H. Fjellvåg, T. Motohashi, and H. Yamauchi, *J. Solid State Chem.* **177**, 2122-2128 (2004).
- 10) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272-1276 (2011).
- 11) T. Motohashi, T. Ueda, Y. Masubuchi, M. Takiguchi, T. Setoyama, K. Oshima, and S. Kikkawa, *Chem. Mater.* **22**,

- 3192-3196 (2010).
- 12) T. Motohashi, T. Ueda, Y. Masubuchi, and S. Kikkawa, *J. Phys. Chem. C* **117**, 12560-12566 (2013).
 - 13) T. Motohashi, M. Kimura, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, J. George, and R. Dronskowski, *Chem. Mater.* **28**, 4409-4414 (2016).
 - 14) T. Motohashi, M. Kimura, T. Inayoshi, T. Ueda, Y. Masubuchi, and S. Kikkawa, *Dalton Trans.* **44**, 10746-10752 (2015).
 - 15) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* **B25**, 925-946 (1969).
 - 16) M. Gilleßen, M. Lumeij, J. George, R. Stoffel, T. Motohashi, S. Kikkawa, and R. Dronskowski, *Chem. Mater.* **24**, 1910-1916 (2012).
 - 17) M. Gilleßen, M. Lumeij, J. George, R. Stoffel, T. Motohashi, S. Kikkawa, and R. Dronskowski, *Chem. Mater.* **25**, 4460-4460 (2013).
 - 18) I. Barin, and O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, New York, 1973.
 - 19) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press Inc., New York, 5th edn, 1984.
 - 20) R. Dronskowski and P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **97**, 8617-8624 (1993).
 - 21) V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, and R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **115**, 5461-5466 (2011).
 - 22) S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, and R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **34**, 2557-2567 (2013).
 - 23) S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, and R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **37**, 1030-1035 (2016).
 - 24) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. W. M. Haynes, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, Florida, 95th edn, 2014.
 - 25) P. Atkins, J. de Paula, 「アトキンス物理化学(下)第8版」, 千原秀昭, 中村亘男, 訳, 東京化学同人.