

基礎科学部会における最新研究動向

Research Trend in Division of Basic Science in The Ceramic Society of Japan
 Key-words : Catalysis, Separation, Recycle, Li⁺ rechargeable battery

今中 信人・布谷 直義・難波 徳郎・
 佐々木 洋和・中島 章

Nobuhito IMANAKA^{*1}, Naoyoshi NUNOTANI^{*1}, Tokuro NANBA^{*2}, Hirokazu SASAKI^{*3} and Akira NAKAJIMA^{*4}
 (*¹Osaka University, *²Okayama University, *³Shouei Chemical Co., *⁴Tokyo Institute of Technology)

1. はじめに

基礎科学部会は、世の中の情勢に惑わされずセラミックスの基礎研究の深化を目的として設立され、これまでに部会事業において幅広い分野の研究が発表・議論されてきた。今後も横断的な研究成果を議論する場として期待されていることから、図1に示すように、特別の分野に傾倒せずセラミックスの幅広い分野に共通すると思われるテーマについてロードマップを作成している。しかしながら、昨今のセラミックス研究の動向をみると、活発化しつつある研究テーマがある。

本稿では、そのような研究テーマから特に活発化している分野の研究動向について紹介する。

2. 環境触媒

環境破壊が問題となっている現代、健康被害を及ぼす有毒ガス、大気汚染を引き起こすガス、地球温暖化の要因となる温室効果ガスなど、環境破壊を引き起こすガスを浄化・無害化することは極めて重要である。

環境破壊を引き起こすガスとして、例えば、塗料、インク、接着剤などに含まれる揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds; VOCs) があげられる。これらは極低濃度であっても、シックハウス症候群や化学物質過敏症の原因となることで知られている。このため、大気汚染防止法で規制されているものの、浄化装置は大型かつ高価なものが多く、中小事業所への導入は困難である¹⁾。また、メタンは都市ガスの主成分であるが、地球温暖化に及ぼす影響が二酸化炭素に次いで大きいガス (単位量あたりの温室効果は二酸化炭素の約20倍) であるため、早急なメタン排出削減が要求されており、さまざまな対策が検討されている。

これら VOCs やメタンを効率的に除去する手法としては吸着法、直接燃焼法、蓄熱燃焼法、触媒燃焼法などが提案されている。中でも、酸化触媒に接触させるだけで炭酸ガスと水に分解する触媒燃焼法は、環境負荷の点からも優れているだけでなく、簡易な設備で構築でき、連続使用可能なことから、最も実用的な浄化方法として注目されている²⁾。しかし、これまでに提案されている燃焼触媒では、VOCs の完全燃焼のために触媒を少なくとも 150℃ 以上に、また、熱力学的に非常に安定なメタンでは 350℃ 以上まで加熱しなければならない。

このような背景から、これら炭化水素類をできる限り低温で完全燃焼できる新しい環境調和型触媒の創成が盛んに行なわれている。特に近年では、触媒の燃焼活性を向上させる助触媒に関する研究が盛んになっている。一例として、格子内酸素を供給可能な材料を助触媒として用いることで、炭化水素類の酸化分解を促進させた研究がある。

この助触媒では、気相中の酸素分子を酸化物イオンとして格子内に取り込み、固体内を酸化物イオンの形

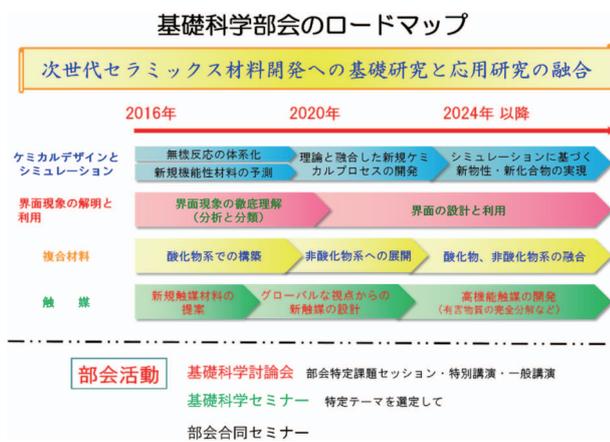


図1 基礎科学部会におけるロードマップ

で酸化活性点までイオン伝導させることで、酸化活性点上での炭化水素類の酸化に利用している。このような酸素貯蔵放出特性を有する材料としては、自動車排ガス浄化触媒の助触媒として実用化されている酸化セリウム-酸化ジルコニウム複合酸化物 ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) が既に知られていたが、 800°C 以上でしかイオン伝導を示さないため、低温でも機能させるために、従来の触媒分野においてほとんど考慮されていなかったイオン伝導性固体のアイデアが設計指針に取り入れられた。すなわち、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ に第三成分として酸化ビスマス (Bi_2O_3) を固溶させて格子内に多量の酸化物イオン欠陥を導入し、酸化物イオンを移動させやすくすることで、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ において酸素貯蔵放出特性の大幅な改善が達成された³⁾。これを、酸化パラジウム (PdO) とともに比表面積が高い $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に担持した触媒は、メタンを 320°C で完全燃焼できる⁴⁾。さらに、 Ce^{4+} や Zr^{4+} より低価数でありかつ複数の価数を取る $\text{Ni}^{2+/3+}$ を $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 格子内に導入した $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-NiO}$ においては、 Bi^{3+} を導入した場合よりも酸素貯蔵放出特性が向上し、この $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-NiO}$ を助触媒として用いることでさらに低温の 300°C でのメタン完全燃焼が実現されている⁵⁾。

上記以外にも、価数変化しやすい $\text{Sn}^{4+/2+}$ イオンを含む酸化スズを導入した $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2$ ⁶⁾ や、耐熱性を向上させつつ酸化物イオン欠陥を導入するために酸化亜鉛を $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ に導入した $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ZnO}$ ⁷⁾ においても、酸素貯蔵放出特性が向上することが見いだされていることから、今後はさまざまな遷移金属イオンをドーピングすることにより更なる最適化、より高い特性の発現が期待される。(今中信人・布谷直義)

3. ケミカルプロセス：有用資源や有害物質の分離回収技術の開発

資源の乏しい我が国では輸入資源に頼らざるを得ないのが現状である。しかし、産出国の資源囲い込みや価格の高騰などにより、資源確保が困難になることが危惧される。輸入に過度に依存することなく、資源の安定確保・安定供給を可能にするためには、資源の循環再利用を促進する必要がある。資源の循環再利用システムの構築においては特にケミカルプロセスが重要であり、有用資源のみならず有害物質も含めた分離回収技術の開発が不可欠である。そこで、本誌の特集号などを参考にまとめた最近の研究動向を紹介する。

3.1 有用元素の分離回収技術

今後必要性が増すと考えられるリチウムイオン電池の構成元素の分離回収では、電池の放電処理-焼成-

粉碎-分級を経て、粗粒から磁力選別などにより Fe, Al, Cu が分離される。さらに微粉中の Li などのレアメタルが湿式処理により回収される。Mn, Co, Ni は溶媒抽出法により順次回収される⁸⁾。

希土類元素の回収には、金属熱還元法や熔融塩電解法が利用されてきた⁹⁾。しかし、いずれも高いエネルギーを必要とし、消費エネルギーの削減が課題であった。イオン液体を電析媒体として用いるイオン液体電析法は従来法の 1/10 のエネルギーで希土類元素を回収できることから注目されている。一例として、Nd-Fe-B 系磁石から Nd, Dy を分離回収するプロセスを紹介する⁹⁾。酸化焙焼-微粉化の後、酸処理などを経て得られた希土類金属塩をイオン液体に溶解させ、定電位電解により金属 Nd, Dy の順に析出させ回収する。電解析出条件は電気化学解析¹⁰⁾により決めることができる。水熱処理法による Nd-Fe-B 系磁石構成元素の分離回収プロセスも開発されている¹¹⁾。

リンの回収については多くの技術が開発されており、水環境中の比較的低濃度のリンについては接触脱リン法 (HAP 法)、生物学的脱リン法、リン酸マグネシウムアンモニウムを形成させる MAP 法等が知られており、下水処理汚泥のようにリンを高濃度で含む場合には MAP 粒子を粗粒子化することで回収効率を高めることができる¹²⁾。水環境中のリンは、回収というよりも除去が主目的となっていた^{13),14)}。再利用も進んでいるが、主にリン肥料としての用途がほとんどである。今後は、リン鉱石などの代替物質としての再利用が期待される。筆者の研究グループでも、リンの選択的分離回収に関する研究を行っている¹⁵⁾。

3.2 有害元素の分離回収技術

ブラウン管 (CRT) ガラスに代表される鉛ガラスは海外向けに再商品化されるほか、国内では鉛精錬所で鉛原料として再利用されている¹⁶⁾。鉛ガラスから鉛を回収する方法としては、乾式処理として熔融還元法、塩化揮発法や溶融分相法が、また湿式処理としてアルコール浸出、電解還元、酸抽出、メカノケミカル法がある¹⁷⁾。熔融還元法では還元した鉛の粒成長や沈降を阻害しないように、還元剤と共に融液の粘度を低下させる Na_2CO_3 などの減粘剤が添加される¹⁸⁾。さらに除去率を高めるために、熔融還元後のガラス残渣を CaCl_2 とともに還元雰囲気下で溶融することにより PbCl_2 として揮発させることで、除去率を 99% 以上に高めることができる¹⁸⁾。溶融分相法ではホウ酸を添加した鉛ガラスを溶融後、熱処理により分相させ鉛をボレート相に集積させ、酸に溶出させるが¹⁷⁾、還元剤を同時添加した還元分相法も提案されている¹⁹⁾。

これまでは金属あるいは陽イオンの分離回収について紹介した。もちろんリンのように、水中ではリン酸アニオンとして存在するものもある。ここでは、その他の陰イオンの分離回収技術を紹介する。層状複水酸化物(LDH)はハイドロタルサイト $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ を代表とする粘土鉱物で、層間の CO_3^{2-} イオンを NO_3^- , Cl^- , カルボン酸イオンなどの陰イオンに交換することができる²⁰⁾。Mg, Alを他の元素に置換したり、量比を変化させたりすることで、陰イオン交換量が変化するとともに、交換可能な陰イオンに選択性を持たせることができる²¹⁾。凝集沈殿法では除去できない硝酸性窒素などの除去法として期待される。(難波徳郎)

4. リチウムイオン電池用正極材料の動向

リチウムイオン二次電池は、今年年間2兆円規模の市場に成長した。近年はハイブリット車、電気自動車などの輸送機械の動力源として実用化が進んでおり、電力の平準化やスマートグリッドのための蓄電装置としても精力的に研究されている。各種モバイル機器の消費電力の上昇は今後も続くと思われ、車載用途としては燃費面から軽量化が望まれるため、今後リチウムイオン二次電池は高エネルギー密度化がますます求められることから、NEDOのロードマップ(図2)では2012年比で2020年までに約2.5倍までエネルギー密度を引き上げることを目標としている²²⁾。

リチウムイオン二次電池では、負極には主に炭素材料が用いられている。正極には $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$ などの各種のインターカレーション系リチウム複合酸化物が用いられている。負極ではリチウムイオン自体が直接酸化還元されるが、正極では、リチウムイオンが正極材料に挿入脱離されるとともに、遷移金属が酸化還元される。したがって正極では酸化還元

対となる遷移金属とともに、インターカレーションするためのイオンの拡散経路が必要になる。負極では酸化還元対が不要であるため、黒鉛系材料の約10倍の理論容量(4200mAh/g)を持つSi負極のような物質が知られている²³⁾が、インターカレーション系の正極材料では理論容量は300mAh/g程度に留まる。正極材料の重量は電池全体の40%程度にもなり、そのエネルギー密度の向上は極めて重要な課題である。

インターカレーション系以外の正極材料の候補としてはコンバージョン系(Liと遷移金属の間で酸素やフッ素が酸化還元の過程でやり取りされる系でコバルトドープ Li_2O (理論容量712mAh/g) や FeF_3 (理論容量897mAh/g) など^{24), 25)} や硫黄(理論容量1675mAh/g) が検討されている。前者は放電時に金属まで還元された遷移金属とLi化合物が充電時に元に戻らないという課題がある。一方、後者は有機電解液中では多硫化リチウムとしてLiの溶出がみられ実用化は困難であったが、全固体電池用正極材料の有力な候補として開発が加速している。これまで全固体電池には、電解質のLiイオン伝導率が高くない、電極材料と電解質の界面抵抗が高いなどの課題があったが、この数年で大きな進歩が見られた。特に電解質のイオン伝導率の改善は目覚ましく、東京工業大学の菅野らのグループとトヨタ自動車が開発した硫化物系の固体電解質材料は既存の電解液のイオン伝導率を上回った²⁶⁾。電極材料と電解質の界面抵抗に対しては、非晶質電極材料の開発、表面処理、電解質-電極材料の海島構造の最適化等、種々の検討が進められている。

負極にLi、正極に硫黄を用いるLi-S全固体電池はこれまでのインターカレーション系の炭素材料、酸化物の容量密度を大きく上回るため、一つの理想形であり早期の実用が望まれるものの、当面の間はインターカレーション系の正極材料を用いたエネルギー密度の向上が検討されるであろう。インターカレーション系正極材料のエネルギー密度の向上には、①遷移金属に対する出し入れ可能なリチウム量の増加、②構造骨格の単純化、という方向性が考えられる。現在、それらを目指してLi過剰系材料^{27)~29)}、理論容量が大きいシリケート系材料^{30)~32)}の利用等が検討されており、特にLi過剰型 $Li_2MO_3-LiMO_2$ は以前から研究が盛んに行われている。Li過剰系材料の欠点は充電時の酸素の離脱について、東京電機大学の数内らのグループは、安価な元素のみを用いて $Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ という組成にすることにより酸素の離脱を抑えることを試みているが、現状確認されたサイクル回数は数十サイクルであり、今後の改善が望まれている³³⁾。



図2 NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013²²⁾

ここまでリチウムイオン電池正極材料の動向を俯瞰してきたが、やはり先に起こるべきは電池の全固体化である。2015年後半から、全固体リチウム電池を開発・製造しているベンチャーがBosch（米Seeo社）やダイソン（米Sakit3社）などの資本力の大きい企業に買収された結果、全固体電池の開発は加速度的に進むと思われる。全固体電池の実用化を見据えることができ始めると、これまで電解液系では困難であった材料系の開発も積極的に進められるものと思われる。高電位系材料の使用、既存材料の高電位下での使用等が可能になり、材料の選択肢が飛躍的に広がるものと思われる。（佐々木洋和・中島 章）

文 献

- 1) 今中信人, 化学, **64**, 28-30 (2009).
- 2) 岩本正和監修, “環境触媒ハンドブック”, エヌティーエス (2001).
- 3) N. Imanaka et al., *Adv. Mater.*, **19**, 1608-1611 (2007).
- 4) K. Yasuda et al., *J. Mater. Sci.*, **46**, 4046-4052 (2011).
- 5) M. Jeong et al., *J. Asian Ceram. Soc.*, **4**, 259-262 (2016).
- 6) K. Yasuda et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **85**, 522-526 (2012).
- 7) M. Y. Kim et al., *Catalysts*, **3**, 646-655 (2013).
- 8) 芝田隼次, セラミックス, **49**, 10-13 (2014).
- 9) 松宮正彦ほか, セラミックス, **49**, 22-29 (2014).
- 10) H. Kondo et al., *Electrochim. Acta.*, **66**, 313-319 (2012).
- 11) 伊藤秀章, セラミックス, **49**, 35-39 (2014).
- 12) 萩野隆生ほか, セラミックス, **49**, 49-53 (2014).
- 13) 嶋村彰紘, セラミックス, **50**, 101-103 (2015).
- 14) 袋布昌幹, セラミックス, **50**, 126-130 (2015).
- 15) 難波徳郎ほか, *Phosphorus Lett.*, **86**, 40-46 (2016).
- 16) 中村 崇, セラミックス, **47**, 86-89 (2012).
- 17) 環境省, “ブラウン管ガラスカレットのリサイクル・処分に係る技術検討会とりまとめ” (2011).

- 18) 稲野浩行ほか, セラミックス, **47**, 96-100 (2012).
- 19) 門木秀幸ほか, 第24回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, **207-208** (2013).
- 20) 成田榮一ほか, セラミックス, **43**, 11-15 (2008).
- 21) 笹井 亮, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **22**, 377-383 (2015).
- 22) NEDO 二次電池技術開発ロードマップ2013: <http://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf>.
- 23) 大森滋和ほか, *JFE 技法*, **37**, 76-79 (2016).
- 24) H. Kobayashi et al., *J. Power Sources*, **306**, 567 (2016).
- 25) K. Kumagae et al., *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A1633 (2016).
- 26) Y. Kato et al., *Nature Energy*, **16030** (2016).
- 27) M. M. Thackeray et al., *J. Mater. Chem.*, **17**, 3112 (2007).
- 28) F. Zhou et al., *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A187 (2011).
- 29) T. Ohzuku et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 10179 (2011).
- 30) H. Sasaki et al., *Ceram. Int.*, **41**, S680 (2015).
- 31) M. Moriya et al., *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A97 (2014).
- 32) H. Sasaki et al., *J. Ceram. Soc. Japan*, **124**, 1-4 (2016).
- 33) N. Yabuuchi et al., *Nature Commun.*, **7**, 13814 (2016).

筆 者 紹 介

今中 信人 (いまなか のぶひと)

大阪大学大学院工学研究科 教授.

[連絡先] 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻

E-mail: imanaka@chem.eng.osaka-u.ac.jp

布谷 直義 (ぬのたに なおよし)

大阪大学大学院工学研究科 助教.

難波 徳郎 (なんば とくろう)

岡山大学大学院環境学研究科 教授.

佐々木 洋和 (ささき ひろかず)

昭栄化学工業(株)企画室開発企画 G.

中島 章 (なかじま あきら)

東京工業大学大学院理工学研究科 教授.