

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18957

研究課題名(和文)表面・粒界を利用した新規ヒドリド伝導体の探索

研究課題名(英文)Development of hydride ion conductor using surface and/or grain boundaries

研究代表者

伊田 進太郎 (Ida, Shintaro)

熊本大学・産業ナノマテリアル研究所・教授

研究者番号：70404324

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：表面・粒界が関与するヒドリドイオン伝導体として、ロジウムドーパ酸化チタン層状体を合成し、ロジウムドーパサイトに吸着したヒドリド種が表面ヒドリド伝導を示すか調査した。伝導特性を軽水素中と重水素中で評価すると、電流電圧特性やインピーダンス特性が変化し、水素が関与するイオン種が伝導していることを示唆する結果が得られた。しかしながら、伝導度は質量の重い重水素雰囲気中の方が高く、通常のヒドリド伝導の機構とは異なる新しいヒドリド伝導がロジウムドーパ酸化チタン層状体では起こっている可能性が示唆された。これらを活用して同位体センサー等への応用も期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素原子に1つの電子が付加したヒドリドは、その酸化還元電位が水素標準電極に対して -2.25V とかなり卑な電位を持つため、単独のヒドリドと酸素で燃料電池が構築できれば、従来の水素燃料電池よりも大きな起電力が得られる可能性がある。しかしながら、この材料は空気中で不安定であり、電池や燃料電池応用にはさらなる開発が必要であるとされている。また、ヒドリド伝導を示す材料は限られており、新しい設計コンセプトをもった材料開発が求められていた。本研究成果は、表面・粒界という切り口でヒドリドイオン伝導体を提案し、従来にはない伝導機構のヒドリドイオン伝導を示す可能性がある材料を創製できたことは学術的価値は高い。

研究成果の概要(英文)：Rhodium-doped titanium oxide layer compounds was synthesized as a hydride ion conductor in which the surface and grain boundaries were involved. We investigated whether the hydride species adsorbed on the rhodium-doped site exhibited surface hydride conduction. The conduction characteristics were evaluated in hydrogen or deuterium. The current-voltage characteristics and impedance characteristics changed when the H<sub>2</sub> gas was changed to D<sub>2</sub> gas, indicating that the ionic species involved in hydrogen are conducting. However, the conductivity was higher in the atmosphere in deuterium, which has a heavier mass, compared to the atmosphere in H<sub>2</sub>. These results indicated that new hydride conduction different from the normal hydride conduction mechanism may occur in the rhodium-doped titanium oxide layered body.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ヒドリド ナノシート 同位体センサー

### 1. 研究開始当初の背景

水素原子に1つの電子が付加した化学記号 H<sup>-</sup> で表記される水素の陰イオンであるヒドリドは、その酸化還元電位 (H<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> → 2H<sup>-</sup>) は、水素標準電極に対して -2.25V とかなり卑な電位を持つ。そのため、もし単独のヒドリドと酸素で燃料電池が構築できれば、従来の水素燃料電池よりも大きな起電力が得られる計算になる。その他、Li 電池のような二次電池への応用も期待できる。このようなデバイスを実現するためには、ヒドリドイオン伝導体が必要であるため、その開発がすすめられている。これまで La-Li 系の酸水素化物である La<sub>2</sub>LiHO<sub>3</sub> の La を Sr で置き換えた La-Sr-Li-H-O 系の材料がヒドリド伝導を示し、実際にそのヒドリド伝導体を用いた電池が動作することを報告されている。この材料のヒドリドは結晶格子中を移動すると考えられている。課題としては、この材料は空气中で不安定であり、電池や燃料電池応用にはさらなる開発が必要であるとされている。一方で、実際にヒドリド伝導を示す材料は限られており、新しい設計コンセプトをもった材料開発が求められていた。

### 2. 研究の目的

本研究では新しいヒドリド伝導体の設計方針として、材料の表面や粒界に注目した。多くの金属は水素と反応してヒドリドを含む水素化物を形成し、一部は水素吸蔵合金として利用されている。つまり、金属水素化物中では、容易にヒドリドが動いている可能性がある。しかしながら、金属は導電体であるため抵抗が低く、ヒドリドの移動を検出することは難しい。しかしながら、金属板を限りなく薄くし、厚さが金属原子1層の厚さになると、シート抵抗は高くなり、ヒドリドの伝導度と電子伝導が拮抗する可能性がある。厚さ 1nm 程度の膜厚を持つナノシートを用いれば、この表面のヒドリドイオンの移動を測定できる可能性がある。また、酸化ロジウムナノ粒子が担持された酸化チタン、ロジウムがドーパされた酸化チタンを水素中で処理すると、ヒドリド種が材料表面に形成するという報告もあり [1]、これらの吸着ヒドリドを積極的に動かすことでもヒドリド伝導が発現する可能性がある。そこで本研究では、ロジウムがドーパされた酸化チタンナノシートを用いて表面もしくは粒界に基づくヒドリド伝導体が創製できないか検討した。

### 3. 研究の方法

ロジウムが担持、もしくはドーパされた酸化チタンナノシートは以下のようにして作製した。Rh x%(x=1,3,5)ドーパ酸化チタンナノシートは、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, RhCl<sub>3</sub> を少量のエタノールと共に乳鉢内に加えて混合し、一日乾燥後、390°Cで2時間仮焼成、800°Cで20時間本焼成を行うことで出発となる層状体を合成した。Rh 10%ドーパ酸化チタンは、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, RhCl<sub>3</sub> を少量のエタノールと共に Pt りつば内に加えて 170°Cで蒸発乾固を行い、一晩乾燥後、390°Cで2時間仮焼成、800°Cで20時間本焼成を行うことで出発の層状体を合成した。ロジウム未ドーパの TiO<sub>2</sub> は Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> を乳鉢内に加えて 30 分間混合し、390°Cで2時間仮焼成、800°Cで20時間本焼成を行うことで作製した。次に得られた層状体を、HCl 中に Cs<sup>+</sup>:H<sup>+</sup>=1:20 となるようにそれぞれ加えて室温で7~10日間攪拌を行うことで、層間の Cs<sup>+</sup> を H<sup>+</sup> に置き換えたプロトン体を得た。次に 0.025M もしくは 0.1M の TBAOH(テトラブチルアンモニウムヒドロキシド)を加えて、1週間超音波に当てることで Rh-ドーパ酸化チタンナノシート分散溶液を得た。得られた Rh ドーパ酸化チタンナノシート分散溶液を遠心分離後、上澄みを捨てた後に残る薄いピンク色のゲルを水分散させたのち、メンブレンフィルターを用いて吸引ろ過を行うことで、薄いピンク色透明の Rh ドーパ酸化チタンナノシートの自立膜も得た。

### 4. 研究成果

図1に酸交換前のロジウムドーパチタン酸セシウムのSEM像を示す。どのサンプルでも板状結晶が見られ、1~2μmほどの大きさであった。酸処理後もその形状は変化しなかった。酸処理後の組成をEDXで分析したところ、酸処理前と比較して大きくCsの量が減少していた。これは酸処理によって層間のセシウムがプロトンと交換したことを示唆している。しかしながら、酸処理により、層間のセシウムイオンをすべてプロトンと交換することはできなかった。また、XRDを利用して、酸処理前後の構造を分析したところ、酸処理後には10°付近に層状構造に由来する鋭い回折ピークが観察された。これらの結果も酸処理により層間のセシウムイオンがプロトンと交換し結晶構造が僅かに変化したことを

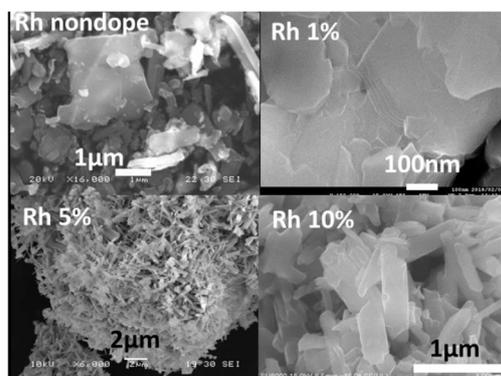


図1 ロジウムドーパチタン酸セシウムのSEM像.

意味している。一方、ロジウムのドーピング量が多くなると、酸化ロジウムに帰属される回折パターンが観察されたことから、一部のロジウムはチタンサイトにドーピングされていないことも示唆された。

図2に酸処理後の剥離反応によって得られたロジウム1%ドーピング酸化チタンナノシートのAFM像を示す。AFM観察によって得られた厚さは1.3nm程度、四方のサイズは1~0.3 $\mu\text{m}$ であることが確認された。また、ロジウムドーピング1%酸化チタンナノシートにおいて、剥離に用いたTBAの濃度が0.025Mよりも0.1Mの方がより効果的に単層のナノシートが観察された。Rhのドーピング濃度が1%以上になると、XRD測定において未ドーピングの酸化ロジウムが観察されたため、以後の実験はロジウム1%ドーピング酸化チタンナノシートを主に用いて実施した。

図3はロジウム1%ドーピング酸化チタン粉末を直径1 $\text{cm}^2$ の円状のペレットにして上下にPtペーストで電極を形成して大気中で室温、100 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $^{\circ}\text{C}$ 、300 $^{\circ}\text{C}$ 、350 $^{\circ}\text{C}$ 、400 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ と温度を上昇させて、電流電圧特性を測定した結果である。13 $^{\circ}\text{C}$ から100 $^{\circ}\text{C}$ に温度が上昇した際に電流値が小さくなったが、100 $^{\circ}\text{C}$ 以降は温度が高くなるほど導電性が高くなった。つまりこの試料は、半導体的の性質を有していることが分かった。また、500 $^{\circ}\text{C}$ の時に容量性を有していることも分かった。13 $^{\circ}\text{C}$ から100 $^{\circ}\text{C}$ に温度を上げた際に導電性が減少した理由は、層状体中の粒界に吸着している水分がプロトン伝導を示し、それが温度上昇とともに大気中に抜けたからだと考えられる。次に各温度(100 $^{\circ}\text{C}$ ~500 $^{\circ}\text{C}$ )におけるI-Vカーブから算出した抵抗値からアレニウスプロットにより、活性化エネルギー $E_a$ とバンドギャップ $E_g$ を算出した。アレニウスプロットにより求められた活性化エネルギー $E_a$ は47.0kJ/mol、バンドギャップ $E_g$ は2.24eVであった。このバンドギャップは紫外可視吸収から求められたバンドギャップにほぼ一致した。今回ヒドリド伝導特性を評価するにあたって、本サンプルは、粒界においてイオンだけでなく電子もしくはホールも共に流れている

混合伝導酸化物であることが示唆された。

ロジウム1%ドーピング酸化チタン層状体のヒドリド伝導特性評価を調べるために、室温において100% $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 及び $\text{D}_2$ 中でI-Vカーブを測定した。ヒドリド伝導がある場合、DはHよりも2倍の重さがあるため、伝導度が変化すると予想された。実際に $\text{D}_2$ 雰囲気下と $\text{H}_2$ 雰囲気下で伝導度が異なることが明らかになった。しかし、 $\text{D}_2$ 雰囲気下の方が伝導度が高くなったため、通常ヒドリド伝導機構には当てはまらないことが分かった。室温条件下、ロジウム1%ドーピング酸化チタン層状体の100% $\text{D}_2$ 雰囲気下と $\text{H}_2$ 雰囲気下においてインピーダンス測定を行うことで、I-V測定と同様な伝導度の違いが見られるかどうか調べた。なお、測定時の温度は上記のロジウム1%ドーピング酸化チタン層状

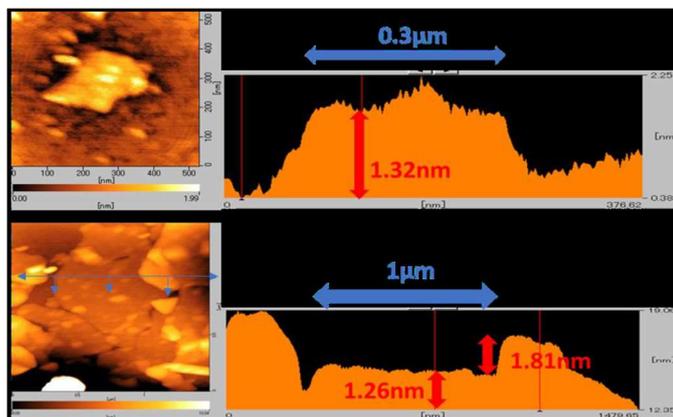


図2 ロジウム1%ドーピング酸化チタンナノシート AFM 像(剥離剤の濃度依存性; 上段 0.025M の TBAOH 水溶液で剥離、下段 0.1M の TBAOH 水溶液で剥離)。

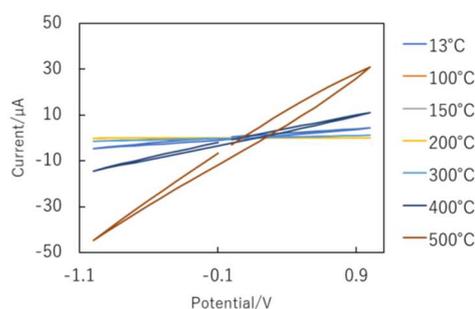


図3. ロジウム1%ドーピング酸化チタン層状体の電流電圧特性の温度依存性(大気中)

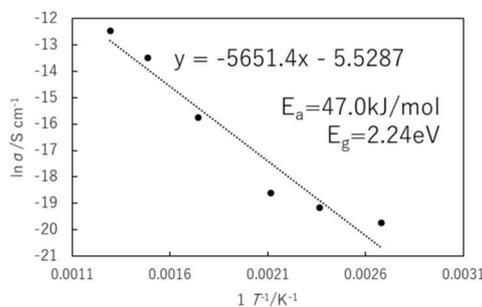


図4. ロジウム1%ドーピング酸化チタン層状体の電導度のアレニウスプロット。

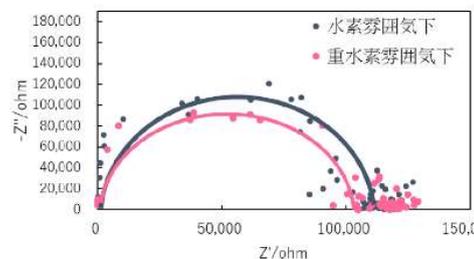


図5.  $\text{H}_2$ 、 $\text{D}_2$  雰囲気中でのロジウム1%ドーピング酸化チタン層状体のインピーダンス測定結果(測定温度:室温)。

体の I-V 測定結果における実験と同じ温度であった。図 5 に示すようにインピーダンス測定結果においても D<sub>2</sub> 雰囲気の方が H<sub>2</sub> 雰囲気下よりも伝導度が高くなったため、通常の水素伝導機構には当てはまらないことが分かった。また、インピーダンス測定結果をもとに算出した各雰囲気下における抵抗値、導電率、容量、時定数を表 1 に示した。表 1 に示すように、H<sub>2</sub> 雰囲気下の伝導度は D<sub>2</sub> 雰囲気下よりも高くなる結果となった。

ロジウム1%ドーパド酸化チタン層状体の水素雰囲気下における起電力を調べるために、室温条件の下、5分間100%H<sub>2</sub>ガスを通気後 V-t カーブを測定した。図 6 にその結果を示した。図 6 より、H<sub>2</sub> 雰囲気下におけるロジウム1%ドーパド酸化チタン層状体の起電力は 0.135V 程度であることが確認された。このような現象は通常の酸化チタンでは観察されないことから、ロジウムドーパド酸化チタン層状体特有の反応であることが明らかとなった。

比較実験として、同様な環境でロジウムをドーパしていない酸化チタンナノシートや酸化スズ、酸化亜鉛の伝導性を評価したところ伝導率に違いは観察されなかった。ロジウムドーパド酸化チタンナノシートの赤外分光スペクトルを軽水素中および重水素中で測定すると Rh-H, Rh-D に帰属される吸収が観察されており、また、ロジウムをドーパしたナノシートはヒドリド種を中間体とする水の完全分解光触媒の徐触媒として機能することから、これらの結果はヒドリド種が本材料表面に存在していることを示唆している。しかしながら、伝導率は軽水素中よりも重水素中での測定時に高く、同じ元素であれば、質量の軽い同位体の方が伝導率が高いという一般的な理論に対応しないことが分かった。伝導機構については今後のさらなる研究が必要である。また、伝導性を異なる軽水素/重水素比中で測定すると混合比に応じて伝導性が変化するため、開発した材料は水素同位体センサーとして機能することを明らかにした。

#### まとめ

表面・粒界が関与するヒドリドイオン伝導体として、ロジウムドーパド酸化チタン層状体を合成し、ロジウムドーパドサイトに吸着したヒドリド種が表面ヒドリド伝導を示すか調査した。伝導特性を軽水素中と重水素中で評価すると、電流電圧特性やインピーダンス特性が変化し、水素が関与するイオン種が伝導していることを示唆する結果が得られた。しかしながら、伝導度は質量の重い重水素中雰囲気の方が高く、通常の水素伝導の機構とは異なる新しいヒドリド伝導がロジウムドーパド酸化チタン層状体では起こっている可能性が示唆された。

#### 引用文献

- [1] Ida, S. Sato, K., Nagata, T., Hagiwara, H., Watanabe, M., Kim, N., Shiota, Y., Koinuma, M., Takenaka, S., Sakai, T., Ertekin, E., Ishihara, T., "Cocatalyst stabilizes a hydride intermediate during photocatalytic hydrogen evolution over rhodium doped TiO<sub>2</sub> nanosheet" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 9073-9077 (2018).

表 1 H<sub>2</sub> もしくは D<sub>2</sub> 雰囲気中におけるロジウム1%ドーパド酸化チタン層状体の抵抗値、導電率、容量、時定数。

	抵抗[Ω]	導電率[S/cm]	容量[F]	時定数[s]
水素雰囲気下	$1.20 \times 10^5$	$1.05 \times 10^{-6}$	$3.33 \times 10^{-11}$	$4.00 \times 10^{-6}$
重水素雰囲気下	$1.10 \times 10^5$	$1.15 \times 10^{-6}$	$2.52 \times 10^{-11}$	$2.77 \times 10^{-6}$

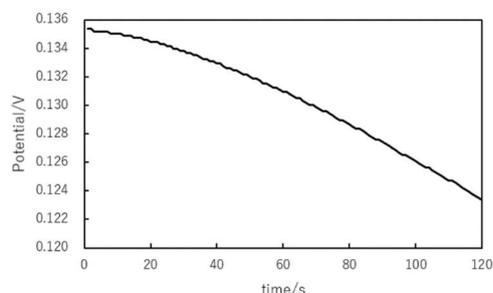


図 6. ロジウム1%ドーパド酸化チタン層状体の起電力の時間依存性(水素 100%中)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hsu Chu-Wei, Awaya Keisuke, Tsushida Masayuki, Miyano Takuro, Koinuma Michio, Ida Shintaro	4. 巻 124
2. 論文標題 Water Splitting Using a Photocatalyst with Single-Atom Reaction Sites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 20846 ~ 20853
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.0c03132	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 3件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 小金丸由紀、鯉沼陸央、伊田進太郎
2. 発表標題 Rh-doped TiO <sub>2</sub> を用いた表面・粒界ヒドリド伝導の探索
3. 学会等名 第56回 化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊田進太郎
2. 発表標題 二次元材料を用いた機能性ナノシートデバイスの開発
3. 学会等名 粉体粉末冶金秋季大会 秋季講演会 2019年10月22日（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shintaro Ida
2. 発表標題 Oxide nanosheet photocatalysts for water splitting
3. 学会等名 Science and Applications of Thin Films, Conference & Exhibition (SATF 2018)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浦川 葵佑、鯉沼 陸央、伊田 進太郎
2. 発表標題 Rh-doped TiO <sub>2</sub> を用いた表面・粒界ヒドリド伝導の探索
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会 2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shintaro Ida
2. 発表標題 Development of nano-structured catalyst using oxide nanosheets
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会(オンライン)(招待講演)(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関