

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289230

研究課題名(和文)電子および光機能を有する水酸化物イオン伝導性層状複水酸化物の創製

研究課題名(英文)Development of hydroxide ion-conductive layered double hydroxides with electron and light functions

研究代表者

忠永 清治 (Tadanaga, Kiyoharu)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90244657

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：色素増感太陽電池用色素として知られているEosin-Yを層間に含むZn-Al系層状複水酸化物(LDH)の薄膜が、色素増感太陽電池の電極として動作することおよびこの粉末が可視光照射下で光触媒活性を示すことを見出した。

層間に炭酸イオンを含む(Ni, Mn)-Al系LDHおよび(Ni, Mn)-Fe系LDHは、Mnを置換しない系よりも高いイオン伝導性を示すことがわかった。これらのLDHを触媒層に用いた空気極は、酸素還元反応において大きな還元電流を示した。Mg-Al系LDHを固体電解質として用いたアルカリ形水素-酸素燃料電池が動作することも確認した。

研究成果の概要(英文)：Zn-Al layered double hydroxide (LDH) thin films intercalated with Eosin Y were prepared by the sol-gel method with hot water treatment. The heat-treated Zn-Al Eosin-Y LDH thin film was confirmed to work as the electrode of a solar cell under visible light irradiation. Powders of Zn-Al layered LDHs intercalated with eosin Y were also found to show the photocatalytic activity under visible light irradiation.

The ionic conductivity of (Ni, Mn)-Al LDHs and (Ni, Mn)-Fe LDHs intercalated with CO₃²⁻ was found to be higher than that of Ni-Al LDH or Ni-Fe LDH. The addition of LDHs to the catalyst layer of an air-electrode increased the current for oxygen reduction reaction (ORR). H₂-O₂ fuel cells with Mg-Al LDHs as an electrolyte were confirmed to be operated.

研究分野：無機材料化学

 キーワード：層状複水酸化物 水酸化物イオン伝導性 可視光応答性光触媒 酸素還元反応 アルカリ形燃料電池
金属-空気二次電池

1. 研究開始当初の背景

層状複水酸化物(LDH)は、水酸化物層と層間のアニオンからなるアニオン交換能を有する層状構造を持つ結晶であり、層を形成するカチオンの種類や、その層間へのインターカレーションによる機能材料化が可能である。これまでに、医薬用制酸剤、陰イオン交換体、ポリマー安定化剤などとして実用化されており、近年では、ドラッグデリバリー材料、環境浄化剤、固体触媒、無機-有機複合体のホストなどとして研究が急増している。研究代表者はこれまでに、LDHの構造が、固体のイオン伝導体として適しているのではないかと着目し、イオン伝導体への応用について検討している。その中で、Mg-Al系層状複水酸化物(LDH)が水酸化物イオン伝導性を示すことを世界に先駆けて見出し、アルカリ形燃料電池の電解質として使用可能であることを報告している。様々な電気化学デバイスにおいて、アルカリ性電解液がよく用いられていることから、この固体の水酸化物イオン伝導体を用いれば、これらの電解液を用いる電気化学素子の全固体化が可能となることが予想される。これを達成していくために、水酸化物イオン伝導性の向上が重要であるが、さらに無機材料の特徴を生かして、水酸化物イオン伝導性に電子伝導性や光機能性を付与できれば、応用範囲が大きく広がることが期待できる。

一方、Silvaらが、Zn-Cr系LDHが可視光応答性の光触媒であることを報告して以来、LDHの光触媒活性に関する研究が活発化している。層間のアニオンの種類が光触媒活性に影響を及ぼすことが報告されているが、その機構はまだ解明されていない。一方で、研究代表者らが着目しているイオン伝導体の観点では、塩化物イオン挿入されたZn-Cr系LDHはプロトン伝導性を示すのに対して、炭酸イオンが挿入されたZn-Cr系LDHは、水酸化物イオン伝導性を示すことが予備的検討でわかった。したがって、これらの光触媒活性と層間のアニオンの関係は、イオン伝導におけるキャリアと大きく関わっているのではないかと着目している。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者らがすでに見出しているLDHの水酸化物イオン伝導性という機能に、電子伝導性あるいは光機能性を付与することにより、新たな複合的な機能を有するLDHを創出することを目的としている。そして、イオン伝導、電子伝導、光吸収、触媒活性といった特性の相関を詳細に検討することにより、これまでにない複合的な機能を有する材料群を開発することを目指す。

3. 研究の方法

様々な2価と3価の金属イオンの組み合わせのLDHを合成する。また、その層間の陰

イオンをイオン交換法により様々な陰イオンが挿入されたLDHを得る。そして、金属イオンの組み合わせや組成比、層間の陰イオンがイオン伝導性や電子伝導性に及ぼす影響について検討する。電子伝導性が高いLDHに関しては、燃料電池の空気極などの電気化学素子の電極としての評価を行う。さらに、これらのLDHに関しての光触媒活性の評価を行う。この際、LDHの電子伝導性やイオン伝導性が触媒活性に及ぼす影響について検討する。色素増感太陽電池用の増感剤として使用される色素などを層間に挿入したLDHを合成し、可視光照射時の光電極挙動、あるいは光触媒活性について評価も行う。以上のようなアプローチにより、電子機能あるいは光機能が付与された水酸化物イオン伝導性LDHの創出とその特性評価を行う。

4. 研究成果

(1) エオシンYを相間を含むZn-Al系LDHの作製と特性

1. 色素増感太陽電池電極への応用

色素増感太陽電池の増感色素としてよく用いられるエオシンYが挿入されたZn-Al系LDH薄膜の作製を行った。

まず、ゾル-ゲル法によりZnO-Al₂O₃系前駆体酸化物薄膜を作製し、これをエオシンYを含む温水中に浸漬し、乾燥した。

X線回折測定により、エオシンYが層間に挿入されたLDH微結晶が析出していることを確認した。図1に、様々なZn/Al比で作製したLDH薄膜のUV-VIS吸収スペクトルを示す。Zn/Al比が小さい、つまり、Alの割合が大きく無機層の電荷が大きいときに大きな吸収を示した。このこともエオシンYが層間に挿入されていることを示している。

無機層の電子伝導性を高くすることを目的として225℃で熱処理を行った場合、エオシンYによる吸収はほとんど変化せず、エオシンYは層間で安定に存在することが確認できた。

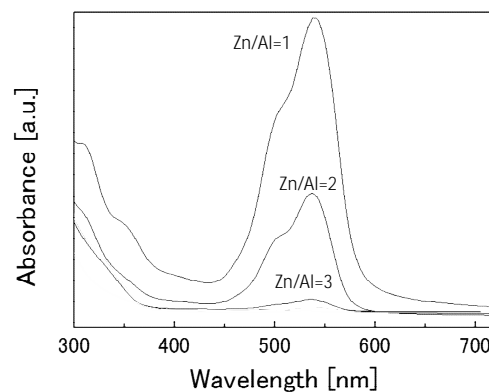


図1 エオシンY水溶液を用いた温水処理によって得られたエオシンYが層間に挿入されたZn-Al系LDH膜の透過スペクトル。

225 で 24 時間熱処理した FTO 上の LDH 薄膜を作用極とし構築した電池に可視光を照射したところ、出力は小さいながらも太陽電池として動作することを確認した。

2. 可視光応答性光触媒への応用

共沈法により層間に CO_3^{2-} を含む Zn-Al 系 LDH を作製した。この LDH 粉末を H_2PtCl_6 水溶液に分散し、さらに還元剤としてメタノールを加えた溶液に紫外光を照射することにより Pt を担持した。次に、得られた Pt 担持 LDH の CO_3^{2-} の一部をまず ClO_4^- にアニオン交換した後、エオシン Y に交換することにより、層間に CO_3^{2-} とエオシン Y の両方が挿入された LDH を作製した。

光触媒活性は、可視域に吸収をもたない 4-クロロフェノール(4-CP)の分解によって評価した。図 2 に、可視光を照射したときの LDH を分散した 4-CP 水溶液の 224 nm における吸光度の変化 (A/A_0) を示す。色素を含まない LDH は可視光照射下では光触媒活性を示さなかった。一方、エオシン Y で表面修飾した LDH および層間に含む LDH のいずれも可視光応答性を示し、4-CP を分解することがわかった。この条件では分解率はほぼ同様であったが、光触媒評価を繰り返したところ、エオシン Y が挿入された LDH は 2 度目の評価でも光触媒活性を示したのに対し、表面修飾された LDH はほとんど活性を示さず、耐久性に大きな違いがあることがわかった。

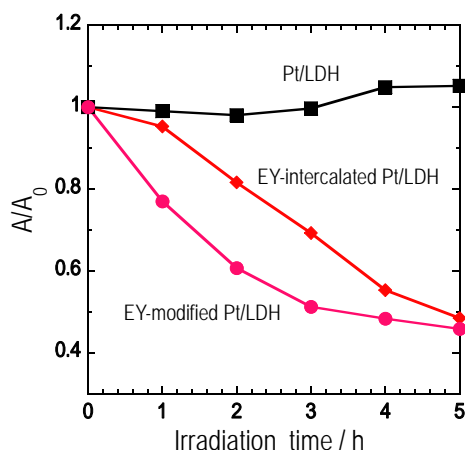


図 2 Pt を担持した Zn-Al 系 LDH、エオシン Y を層間に含む Zn-Al 系 LDH、表面にエオシン Y が吸着した Zn-Al 系 LDH がそれぞれ分散した 4-CP 水溶液に可視光を照射したときの 224 nm における吸光度の変化。

(2) (Ni, Mn)-Al 系および(Ni, Mn)-Fe 系 LDH の合成と評価

研究代表者らは、Ni-Al 系 LDH が高い水酸化物イオン伝導性を示すこと、また、Ni-Fe 系 LDH が高いイオン伝導性と比較的高い電子伝導性を示し、アルカリ性電解質を用いる燃料電池や空気電池の空気極においてアイ

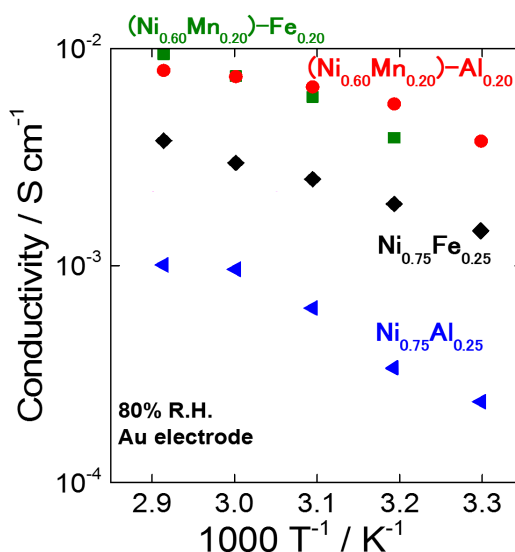


図 3 (Ni, Mn)-Al LDH, (Ni, Mn)-Fe LDH, Ni-Al LDH および Ni-Fe LDH の相対湿度 80% におけるイオン伝導度の温度依存性。

オノマーとして作用することを見出している。一方で、これまでに、Ni-Al 系 LDH に Mn を添加することにより、電子伝導性が向上することが報告されていた。

そこで、本研究では Ni を Mn 置換した(Ni, Mn)-Al 系および(Ni, Mn)-Fe 系 LDH を合成し、その導電率の評価を行った。

図 3 に、層間に炭酸イオンが挿入された (Ni, Mn)-Al LDH, (Ni, Mn)-Fe LDH, Ni-Al LDH および Ni-Fe LDH の相対湿度 80% におけるイオン伝導度の温度依存性を示す。(Ni, Mn)-Al LDH および (Ni, Mn)-Fe LDH のイオン伝導度は Ni-Al LDH または Ni-Fe 系 LDH より高いことがわかる。今回検討した中では、(Ni, Mn)-Al 系が最も導電率が高く、室温、相対湿度 80% において約

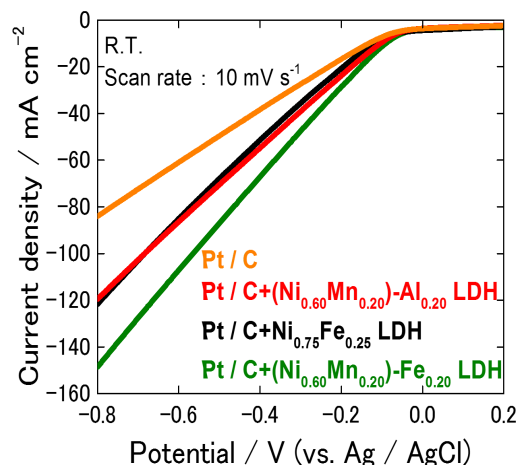


図 4 (Ni, Mn)-Al LDH, (Ni, Mn)-Fe LDH, Ni-Al LDH および Ni-Fe LDH の相対湿度 80% におけるイオン伝導度の温度依存性。

$5 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ であった。

直流測定により、電子伝導度を調べたところ、 $(\text{Ni}_{0.60}, \text{Mn}_{0.20})\text{-Al}_{0.20}$ LDH, $(\text{Ni}_{0.60}, \text{Mn}_{0.20})\text{-Fe}_{0.20}$ LDH および $\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$ LDH はそれぞれ $7 \times 10^{-7} \text{Scm}^{-1}$, $5 \times 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$ および $8 \times 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$ であり、電子伝導性はあまり変化しないことがわかった。

次に、燃料電池用空気極において、これらの LDH を水酸化物イオン伝導性アイオノマーとして触媒層に混合することによって酸素還元電流値が増加することを確認した。

白金触媒とカーボン、さらに LDH を混合したものを空気極として、酸素還元反応活性の測定を行った。その結果を図4に示す。酸素還元反応の開始電位は、いずれの系においてもほとんど同じであったが、いずれの LDH を添加した場合も酸素還元電流は増加することがわかった。今回検討した中では、 $(\text{Ni}, \text{Mn})\text{-Fe}$ 系 LDH を混合した場合に最も大きな酸素還元電流を示すことがわかった。添加した LDH が触媒層においてイオン伝導および電子伝導の両方のパスとして機能するために、イオン伝導度と電子伝導度の両方が比較的高い $(\text{Ni}, \text{Mn})\text{-Fe}$ 系 LDH が高い酸素還元電流を示したと考えられる。

(3)Mg-Al 系 LDH の水素 - 酸素燃料電池用電解質膜への応用と再構築法による緻密膜の形成

これまでに、Mg-Al 系 LDH の粉末成型体をセパレータに用いたダイレクトエタノール形燃料電池については発電特性の評価が行われているが、水素 - 酸素燃料電池についてはほとんど報告されていない。そこで、有機高分子アニオン交換膜では運転が困難な 80 において、Mg-Al 系 LDH の粉末成型体がセパレータに用いた燃料電池の発電を行った。その結果を図5に示す。得られた電力は小さいが、80 において発電することを確認した。

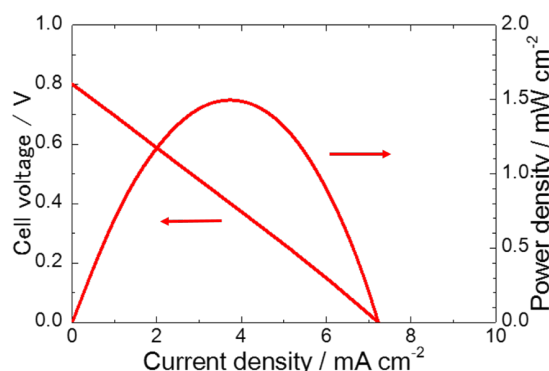


図5 Mg-Al系LDHをセパレータに用いた水素 - 酸素燃料電池の80における発電特性

Mg-Al 系 LDH を燃料電池のセパレータとして用いる場合、水酸化物であるために焼結できないので、これまでは粉末を圧縮成型したペレットをセパレータとして用いていた。

一方で、LDH は仮焼した酸化物前駆体を温水浸漬する再構築法で合成できることが知られている。そこで、Mg-Al 系 LDH の粉末成型体を仮焼し、再構築法による電解質膜の作製を行った。その結果、LDH 粉末に少量の有機高分子バインダーを用いて成型したペレットを仮焼後、再構築法による処理を行うことにより、粉末成型体よりも緻密なペレットを作製することに成功した。これを用いた燃料電池では、より高い開回路電圧 (OCV) を示し、緻密なセパレータが得られることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1. K. Tadanaga, J. Oi, M. Higuchi, Preparation of Zn-Al layered double hydroxide thin films intercalated with Eosin Y by hot water treatment of sol-gel derived precursor films, J. Sol-Gel Sci. Techn., 査読有, 2016, in press.
DOI: 10.1007/s10971-016-4001-8.

2. 忠永清治、無機水酸化物イオン伝導体の創製と応用(総説), Electrochemistry, 査読無, 84, 2016, 31-34.
DOI:10.5796/electrochemistry.84.31

3. K. Tadanaga, K. Igarashi, T. Kubota, A. Miura, M. Higuchi, Development of alkaline fuel cells using hydroxide-ion conductive layered double hydroxides, ECS Transactions, 査読無, 69(17), 2015, 385-389.
DOI:10.1149/06917.0385ecst

4. N. Hirata, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, Photocatalytic O_2 evolution from water over Zn-Cr layered double hydroxides intercalated with inorganic anions, Mater. Res. Bull., 査読有, 62, 2015, 1-5.
DOI:10.1016/j.materresbull.2014.11.013.

〔学会発表〕(計 21 件)

1. 五十嵐滉平、三浦章、樋口幹雄、忠永清治、再構築法を用いた Mg-Al 系 LDH 固体電解質の作製、日本セラミックス協会 2016 年年会、2016 年 3 月 14 - 16 日、早稲田大学(東京都・新宿区)

2. K. Tadanaga, Hydroxide ion conduction in layered double hydroxides and their application to electrochemical devices, Hokkaido University-University of California Berkeley Joint Symposium on Chemical Sciences and Engineering(招待講演), 2016 年 1 月 7 日、北海道大学(北海道・札幌市)。

3. 五十嵐滉平、三浦章、樋口幹雄、忠永清治、Mg-Al 系層状複水酸化物を固体電解質に用いた燃料電池の構築、平成 27 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、2015 年 10 月 16-17 日、山形大学(山形県・米沢市)。

4. K. Tadanaga, K. Igarashi, T. Kubota, A. Miura, and M. Higuchi, Development of Alkaline Fuel Cells Using Hydroxide-Ion Conductive Layered Double Hydroxides, 228th ECS Meeting, 2015 年 10 月 11-15 日、Phoenix (USA)。

5. K. Tadanaga, Y. Arishige, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, Electrochemical Oxygen Separation Using Layered Double Hydroxides As Hydroxide Ion Conductor, 228th ECS Meeting, 2015 年 10 月 11-15 日、Phoenix (USA)。

6. 久保田高志、三浦章、樋口幹雄、忠永清治、日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム、2015 年 9 月 16-18 日、富山大学(富山県・富山市)。

7. 五十嵐滉平、三浦章、樋口幹雄、忠永清治、Mg-Al 系層状複水酸化物を固体電解質に用いた水素-酸素燃料電池の構築、2015 年電気化学会秋季大会、2015 年 9 月 11-12 日、埼玉工業大学(埼玉県・深谷市)。

8. 忠永清治、層状複水酸化物の電気化学素子への応用、公開シンポジウム・層状複水酸化物の最新科学、2015 年 7 月 30 日、慶応大学(東京都・港区)。

9. 五十嵐滉平、三浦章、樋口幹雄、忠永清治、Mg-Al 系層状複水酸化物を固体電解質に用いたアルカリ形燃料電池の構築とその評価、日本化学会北海道支部 2015 年夏季研究発表会、2015 年 7 月 18 日、北海道教育大学(北海道・函館市)。

10. 久保田高志、三浦章、樋口幹雄、忠永清治、Ni-Mn-Fe 系層状複水酸化物をアイオノマーとして用いた金属-空気二次電池空気極の特性評価、2015 年電気化学会第 82 回大会、2015 年 3 月 15-17 日、横浜国立大学(神奈川県・横浜市)。

11. 忠永清治、大井隼一郎、樋口幹雄、温水処理を伴うゾル-ゲル法によるエオシン Y を含む Zn-Al 系層状複水酸化物薄膜の作製と応用、平成 26 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、2014 年 11 月 6-7 日、秋田にぎわい交流館(秋田県・秋田市)。

12. 久保田高志、樋口幹雄、忠永清治、Ni-Mn-Fe 及び Ni-Mn-Al 系層状複水酸化物の合成とアルカリ形燃料電池への応用、2014 年電気化学会秋季大会、2014 年 9 月 27-28 日、北海道大学(北海道・札幌市)。

13. 久保田高志、樋口幹雄、忠永清治、アルカリ形燃料電池への応用に向けた Ni, Mn-Al 及び Ni, Mn-Fe 系層状複水酸化物の作製と評価、日本化学会北海道支部 2014 年夏季研究発表会、2014 年 7 月 12 日、苫小牧高専(北海道・苫小牧市)。

14. 有重裕司、窪大樹、忠永清治、林晃敏、辰巳砂昌弘、水酸化物イオン伝導性を有する Mg-Al 系層状複水酸化物をセパレータ層に用いた金属-空気二次電池の作製、2014 年電気化学会第 81 回大会、2014 年 3 月 29-31 日、関西大学(大阪府・吹田市)。

15. 忠永清治、久保田高志、樋口幹雄、Ni-Mn-Fe 系層状複水酸化物のイオン導電性評価、2014 年電気化学会第 81 回大会、2014 年 3 月 29-31 日、関西大学(大阪府・吹田市)。

16. 平田直也、忠永清治、辰巳砂昌弘、エオシン Y を含む Zn-Al 系層状複水酸化物の光触媒特性、日本セラミックス協会 2014 年年会、2014 年 3 月 17-19 日、慶応大学(神奈川県・横浜市)。

17. 忠永清治、大井隼一郎、樋口幹雄、エオシン Y を含む Zn-Al 系層状複水酸化物薄膜の色素増感太陽電池電極への応用、日本セラミックス協会 2014 年年会、2014 年 3 月 17-19 日、慶応大学(神奈川県・横浜市)。

18. 平田直也、忠永清治、辰巳砂昌弘、Zn-Cr 系層状複水酸化物による水の光分解、日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム、2013 年 9 月 4-6 日、信州大学(長野県・長野市)。

19. 大井隼一郎、樋口幹雄、忠永清治、温水処理を伴うゾル-ゲル法によるエオシン Y を含む Zn-Al 系層状複水酸化物薄膜の作製、日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム、2013 年 9 月 4-6 日、信州大学(長野県・長野市)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

忠永 清治 (TADANAGA KIYOHARU)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：90244657

(2) 研究分担者

樋口 幹雄 (HIGUCHI MIKIO)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：40198990

(3) 連携研究者

なし