

令和4年11月22日

報道機関 各位

熊本大学

電解反応途中のプロトン濃度の可視化に成功  
ープロトン伝導機構の解明に期待ー

(ポイント)

- チタンニオブ酸化物ナノシート ( $\text{TiNbO}_5^-$ ) と希土類イオン ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) とが互いに積層した構造体に関し、プロトン濃度 (水素イオン濃度) に応じて緑色～黄色～赤色に発光することを明らかにしました。
- 希土類イオン/酸化チタンニオブナノシート発光体は、反応途中におけるプロトン濃度の変化をリアルタイムに可視化します。
- カーボンニュートラル社会の実現に不可欠な水電解セルや水素燃料電池内におけるプロトン伝導メカニズムの解明につながる技術として期待されます。

(概要説明)

熊本大学産業ナノマテリアル研究所の伊田進太郎教授と栗屋恵介特任助教らの研究グループは、厚さが約1 nmのチタンニオブ酸化物ナノシート ( $\text{TiNbO}_5^-$ ) と希土類イオン ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) からなる混合体 (以下、 $\text{TiNbO}_5^-$ ナノシート/ $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ 混合体) について、紫外線照射下の発光色が溶液中のプロトン濃度 (水素イオン濃度) に応じて変化することを明らかにしました。 $\text{TiNbO}_5^-$ ナノシート/ $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ 混合体は、プロトン濃度が低い環境では緑色、高い環境では赤色、中間では黄色に発光するため、化学反応中のプロトン濃度を目視でリアルタイムに知ることができます。研究グループは、 $\text{TiNbO}_5^-$ ナノシート/ $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ 混合体をゲル電解質として使用し、水の電解反応に伴うプロトン濃度の変化を可視化することに成功しました。同発光体は、水素燃料電池内部におけるプロトン伝導メカニズムの調査に応用できる可能性があり、将来的なカーボンニュートラル社会の実現に向けた新材料として期待されます。本研究成果は令和4年10月31日に英国王立化学会の科学雑誌「Nanoscale」にweb掲載されました。

## (説明)

天気予報に表示される気温や気圧は、各所に設置された温度計や気圧計により知ることができます。しかしながら、細胞やイオン、分子サイズのマイクロな世界では、先述の計測器を使用することは困難です。そこで、マイクロな環境の変化に応じて物性値が敏感に変化するようなナノ材料が新たに必要となります。一部の発光体は、周囲の温度や圧力、特定のイオン濃度に応じて発光強度が変化するため、ナノメートル単位の環境センサーとなります。発光体の材料としては、有機分子に発光中心を配位させたものが多く、紫外線照射下の安定性や機械的強度に課題がありました。そこで、無機ナノ材料の一つである遷移金属酸化物ナノシートに注目し、プロトン濃度(水素イオン濃度)に対しマルチカラーに呈色する発光体の開発を目指しました。

遷移金属酸化物ナノシートは、遷移金属原子と酸素原子からなる厚さ約1 nmの板状結晶が数 $\mu$  mに渡って横方向につながった構造を有しています。本研究で使用したチタンニオブ酸化物( $\text{TiNbO}_5^-$ )ナノシートでは、チタン、ニオブ、酸素の3種類の原子が厚さ0.7 nmの平面状に広がっています。 $\text{TiNbO}_5^-$ ナノシートはマイナスの電荷をもっているため、ユウロピウムイオン( $\text{Eu}^{3+}$ )やテルビウムイオン( $\text{Tb}^{3+}$ )といったプラスの電荷をもったイオンと混合すると、イオンが $\text{TiNbO}_5^-$ ナノシート間にサンドイッチのように挟まれた構造体を形成します(図1a)。図1bは $\text{TiNbO}_5^-$ ナノシート/ $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Tb}^{3+}$ 混合体の走査型電子顕微鏡(SEM)像で、複数のナノシートが折り重なっている様子を示しています。図1cは $\text{TiNbO}_5^-$ ナノシート/ $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Tb}^{3+}$ 混合体を酸性(pH 2)、中性(pH 6)、アルカリ性(pH 12)水溶液中にそれぞれ加え、紫外光を照射した場合の発光色を撮影した写真です。酸性中では $\text{Tb}^{3+}$ による緑色が、またアルカリ性では $\text{Eu}^{3+}$ による赤色が強く呈色します。中性水溶液では、中間色である黄色~オレンジ色を呈しています。このとき、 $\text{TiNbO}_5^-$ ナノシートは紫外光照射下で吸収したエネルギーを発光中心である $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Tb}^{3+}$ イオンに提供する役割を果たします。さらに、 $\text{TiNbO}_5^-$ ナノシート/ $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Tb}^{3+}$ 混合体に電解質として $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を加えることで、電解反応中のプロトン濃度の可視化を試みました。この場合、還元極では $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ (プロトン濃度低下)、酸化極では $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ (プロトン濃度増加)の反応が起こると予想できます。図1dは、2枚の電極板(Pt板)の間に $\text{TiNbO}_5^-$ ナノシート/ $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Tb}^{3+}$ 混合体を充填し、2.0 Vの電圧を印加した場合の発光色を撮影した写真です(写真左側: 還元極, 右側: 酸化極)。電解開始より10分後、32分後の様子では、還元極では黄色から赤色に、酸化極では黄色から淡い緑色に変化しています。これは、還元極において $\text{OH}^-$ イオンが、酸化極において $\text{H}^+$ イオンが生じたことを示しており、先述の予想と合致する結果といえます。

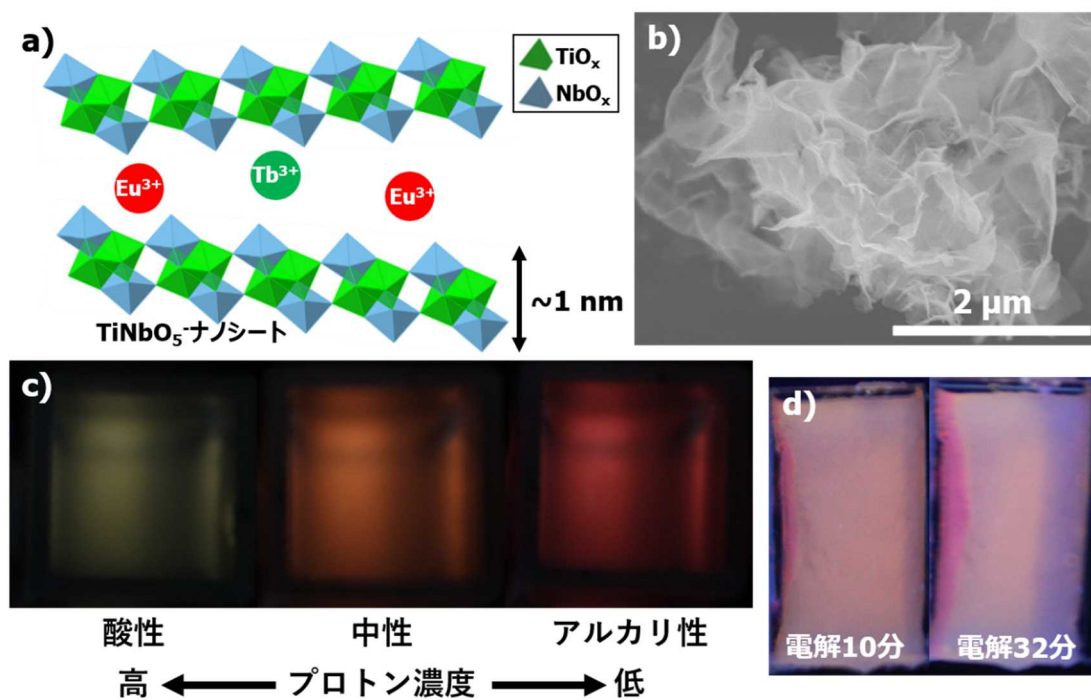


図1. 作製した $\text{TiNbO}_5$ -ナノシート/ $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Tb}^{3+}$ 混合体:

(a)モデル図, (b)走査型電子顕微鏡 (SEM) 像,

(c)酸性 (pH 2)・中性 (pH 6)・アルカリ性 (pH 12) 水溶液中における発光を写した画像,

(d)2.0 V電解中の色変化を写した画像, 左)電解開始10分時点, 右)電解開始32分時点 (Pt/Pt二電極式, 左側が還元極, 右側が酸化極)。

### (今後の展開)

本研究にて開発したプロトン濃度の可視化技術を用いることにより, 無機ナノ材料中のプロトン伝導メカニズムの解明が進み, 水電解セルや水素燃料電池開発を支える優れたプロトン伝導膜の開発につながることを期待します。

(論文情報)

論文名 : Multicolor luminescent material based on interaction between  $\text{TiNbO}_5^-$  nanosheets and lanthanide ions for visualization of pH change in inorganic gel electrolyte

著者 : Keisuke Awaya, Kei-ichiro Iso, Shintaro Ida\*

掲載誌 : Nanoscale

doi : 10.1039/D2NR03806D

URL : <https://doi.org/10.1039/D2NR03806D>

【お問い合わせ先】

熊本大学産業ナノマテリアル研究所

担当 : 伊田 進太郎 教授

電話 : 096-342-3659

e-mail : [ida-s@kumamoto-u.ac.jp](mailto:ida-s@kumamoto-u.ac.jp)