

京都大学	博士（工学）	氏名	池澤 篤憲
論文題目	Fundamental Studies on Local Reactions in Bifunctional Air Electrodes (二機能性空気極における局所反応に関する基礎的研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、金属-空気電池の空気極の物質輸送および劣化につながる副反応に関する研究をまとめたものであり、序論および2部5章で構成されている。第1部ではモデル電極を用いた空気極反応場における局所酸素還元反応（ORR）および酸素発生反応（OER）を解析したもので、第2部では触媒担持体である炭素の酸化反応を調べた研究成果をまとめている。</p> <p>序論では、金属-空気二次電池がリチウムイオン電池よりも高い理論エネルギー密度を有することを示し、特に亜鉛を負極に用いた亜鉛-空気二次電池を研究する必要性について述べている。また、これまでの研究報告を俯瞰することにより、金属-空気二次電池の解決すべき重要な課題として、ガス拡散電極反応場における物質輸送挙動および劣化を引き起こす電池副反応の挙動であることを示し、本研究の目的と意義を述べている。</p> <p>第1章では、白金担持ガラス状炭素電極（Pt/GC）をモデル電極触媒とした部分浸漬電極を構築し、電極を引き上げた際の ORR および OER 反応電流を調べている。ORR 反応では電極上に液膜が成長するにつれて電流の増加が認められ、酸素の輸送が速い液膜が良好な反応場となることを明らかにしている。一方 OER では、液膜が成長した状態でより小さな電流が認められたことから、液膜が良好な反応場とならないことを示している。これは、OER においては反応種として OH<sup>-</sup>のみが必要であるため、イオン輸送抵抗の小さい領域が良好な反応場となるためであると考えられる。これらの結果より ORR と OER は逆反応であるにもかかわらず、好まれる反応場が異なることを明確にしている。</p> <p>第2章では、液膜内の物質輸送に関する詳細な知見を得るために、領域分割型白金電極を用いて、電極上の電流分布を測定している。その結果、ORR では液膜内で、OER ではメニスカス内でそれぞれより大きな電流が認められ、第1章で明らかとなったように、ORR と OER では良好な反応場が異なることを示している。また、電気化学測定とデジタルシミュレーションの結果から、液膜内ではオーム損により有効な反応場が制限されることを明らかにしている。</p> <p>第3章ではアニオン交換膜形空気極における反応場であり、厚みの制御や測定が容易なアニオン交換アイオノマー膜に着目した。アイオノマー膜を被覆し、電解液に部分浸漬させた領域分割白金電極上では、液膜と同様に酸素の輸送が速いアイオノマー膜上でより大きな電流が認められた。また、種々の厚みを持つアイオノマー膜を用いて電気化学測定とデジタルシミュレーションを行った結果、イオン輸送特性と酸素輸送特性のバランスが ORR 反応活性を決定する重要な因子であることを明らかにしている。</p> <p>第4章では、高配向性熱分解黒鉛（HOPG）電極を酸性（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）、中性（KCl）、塩基性（NaOH）水溶液において定電位保持により電気化学的に酸化させ、X線光電子分光法（XPS）、走査電子顕微鏡（SEM）、および電気二重層容量の測定によりその酸化状態を評価した。その結果、電気化学的炭素酸化反応は塩基性水溶液である KOH 水溶液</p>			

京都大学

博士（工学）

氏名

池澤 篤憲

において最も顕著に進行することを明らかにしている。

第5章では、HOPG電極にPt、および $\text{MnO}_x$ 粒子を電解析出法により担持させ、電気化学的酸化試験として定電位保持試験を、化学的酸化試験として $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}_2$ を含んだKOH水溶液における浸漬試験を行っている。試験前後の電極のキャラクタリゼーションとしてSEM測定、CV測定および電解液滴の接触角測定を行った。その結果、電気化学的酸化試験では $\text{MnO}_x$ の担持によりカーボン酸化が大きく加速した。一方、化学的酸化試験では、触媒を担持しなかった場合には顕著な酸化が見られなかったが、Ptを担持した際に大きなカーボン酸化が認められた。これらの結果より、電気化学的酸化と化学的酸化に対する触媒の活性序列が異なることを示している。また、Ptを担持した際の化学的炭素酸化反応は、酸性水溶液中と比較して塩基性水溶液中でより加速されることを明らかにしている。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、金属-空気電池の空気極の物質輸送および劣化につながる副反応に関する研究をまとめたものであり、モデル電極を用いた空気極反応場における局所酸素還元反応 (ORR) および酸素発生反応 (OER) を解析した研究と触媒担持体である炭素の酸化反応を調べた研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 部分浸漬電極を用いて塩基性電解液中における ORR および OER の反応場を解析している。その結果、ORR および OER では有効な反応場が異なること、および、ORR において有効な反応場となる液膜の特性は電解液のイオン導電性や酸素輸送特性に大きく依存することを明らかにした。

2. 領域分割電極を用いて液膜内の局所電流を解析し、ORR において反応場となる液膜では、有効な反応場がオーム損により制限されることを明確にした。

3. アニオン交換イオノマー膜を被覆した部分浸漬領域分割白金電極における電流分布を測定し、物質輸送特性を調べている。酸素輸送過程について、1 mm 以下の膜厚では溶解抵抗が支配的となること、また、ORR 活性はイオン輸送と酸素輸送に支配されていることを示した。

4. 高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) をモデル担体炭素として用い、様々な電解液中における炭素酸化反応を解析している。その結果、塩基性水溶液において炭素酸化が最も顕著に起こることを明らかにした。

5. Pt もしくは  $MnO_x$  を電気化学的に担持させた HOPG の化学的および電気化学的酸化挙動を調べている。化学的酸化と電気化学的酸化では触媒の活性序列が異なることを見出され、電極の耐久性を向上させる設計指針を明確にした。

以上、本論文では、二機能性空気極の物質輸送および耐久性について、モデル電極を構築することにより、局所反応を明確にし、高い機能性および耐久性を有する空気極の設計指針を示しており、新規な学術的知見をとまなっている。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年2月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。