

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⁻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（H₂SO₄）、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 水溶液において最も顕著に進行することを明らかにしている。</p>			

京都大学

博士（工学）

氏名

池澤 篤憲

第5章では、HOPG電極にPt、および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 mmol dm⁻³ H₂O₂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。