



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Ionic Conduction in Layered Double Hydroxides and Application to Electrochemical Devices [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	窪, 大樹
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14468号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/81275
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	KUBO_Daiju_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 窪 大樹

学 位 論 文 題 名

Ionic conduction in layered double hydroxides and application to electrochemical devices
(層状複水酸化物のイオン伝導性評価と電気化学デバイスへの応用)

近年、エネルギー問題はさらに深刻化しており、化石燃料に頼った現在のエネルギー消費は続けていくことができず、資源枯渇への対策は急務となっている。中でもクリーンエネルギー源の開発やエネルギーの有効利用は必要不可欠である。

アルカリ電解質を用いるアルカリ形燃料電池は、カソードにおける酸素還元反応が速いことや、非白金触媒の使用可能性から注目されている。また、アルカリ電解質を用いた金属・空気二次電池も低コスト、高い安全性、エネルギー密度から同様に注目されている。しかし、アルカリ電解質を用いた電気化学デバイスは、空気中に含まれる二酸化炭素と電解液中のアルカリ金属カチオンとの反応による炭酸塩の析出による劣化や、良好な三相界面構築のための水酸化物イオン伝導性アイオノマーが未開拓であることなどの課題を抱えている。

これらの課題を解決するため、アルカリ金属カチオンを含まない固体電解質の開発が期待されており、中でもアニオン交換膜が盛んに研究されているが、無機水酸化物イオン伝導体を固体電解質として用いることができれば、高い化学的耐久性・耐熱性・機械的特性が期待できる。

層状複水酸化物(LDH)は2価の金属カチオンの一部が3価の金属カチオンに置換された水酸化物層と電荷補償のためのアニオンが層間に挿入された構造を有するアニオン性粘土鉱物である。LDHは合成が容易、組成の多様性、アニオン交換能など様々な特徴を有するため、触媒やドラッグデリバリーなど幅広い分野で研究されている。近年、LDHを水酸化物イオン伝導体として着目されており、Mg-Al系LDHが加湿下において $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーの高い導電率を示し、ダイレクトエタノール型燃料電池(DEFEC)の固体電解質として応用可能であることが報告された。しかし、LDHのイオン伝導キャリアの発生源やイオン伝導機構など未だ明らかとなっていないことが多く、LDHの水酸化物イオン伝導性を理解した上で実際の電気化学デバイスに適用することは重要である。

そこで本研究では、LDHの水酸化物イオン伝導性評価として、LDHを構成する金属カチオン、層間アニオンが水酸化物イオン伝導性へ及ぼす影響、イオン伝導種の評価および、輸率の測定に加え、イオン伝導経路の検討を行った。また、電気化学デバイスへの応用として、LDHのアルカリ形燃料電池の固体電解質としての応用、および金属・空気二次電池用空気極用アイオノマーへの応用を検討した。

本論文は4章から構成される。

第1章では研究の背景と本論文の概要について述べた。

第2章では、LDHの構成する成分がイオン伝導性に及ぼす影響およびイオン伝導機構について検討した。

まず、層間のアニオンがイオン伝導性に及ぼす影響について検討した。炭酸イオン、塩化物イオンおよび水酸化物イオンを含むNi-Al系LDHを合成し、それぞれのイオン伝導性評価を行った。中で

も炭酸イオンを含む Ni-Al LDH は加湿下において $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーの高い水酸化物イオン伝導性を示すことがわかった。これは層間アニオン自体がキャリアとなるわけではなく、層間アニオンと水の相互作用によってキャリアが発生しているものとする。一方、層間にドデシル硫酸イオンを挿入した Mg-Al LDH は表面吸着水の量が多く、特に低湿環境下において高い導電率を示すことがわかった。

次に、層構造を構成する金属水酸化物層の組成がイオン伝導度に及ぼす影響を検討した。近年、機械強度の向上や耐熱性の向上が見込まれることから、5 種類以上の元素を含んだハイエントロピー合金が注目されている。LDH の利点である組成の多様性を活かし、ハイエントロピー層状水酸化物 (HELH) の合成を検討した。その結果、5 種類の金属が均一に分布する HELH の合成に成功した。

さらに、LDH の水酸化物イオン伝導の伝導機構について検討を行った。Mg-Al 系層状複水酸化物の輸率測定をはじめとした電気化学的特性評価をすることでイオン伝導種およびイオン伝導経路について検討した。水蒸気圧濃淡電池を構築し、プロトン交換膜、アニオン交換膜および Mg-Al LDH を電解質としたときの起電力の比較することより、Mg-Al LDH がアニオン伝導体であることがわかった。さらに水蒸気圧濃淡電池の起電力の分圧依存性を測定したところ、Nernst の式から求められる起電力と同様の傾向を示し、水酸化物イオンの輸率はほぼ 1 であることがわかった。また、層間水を D_2O に置換した層状複水酸化物 (Mg-Al LDH(D_2O)) を合成し、イオン伝導経路についても検討した。Mg-Al LDH(D_2O) ペレットの両面に電極を形成し直流分極処理した後、各電極近傍の試料について IR 測定を行い O-D 伸縮振動に帰属されるピークの強度変化を測定した。その結果、O-D 伸縮振動に帰属されるピークの強度が直流分極処理によって増減することが確認された。これは、層間を重水酸化物イオンが移動したことを示し、LDH の層間もイオン伝導経路の 1 つであることを明らかにした。

第 3 章では、水酸化物イオン伝導性 LDH の様々な電気化学デバイスへの適用について検討した。

Mg-Al 系、Ni-Al 系 LDH を固体電解質として用いた水素-酸素燃料電池および DEFC は発電可能であることを確認した。ガラスペーパーを支持体として用いたバインダーフリーの LDH 薄膜を作製し、水素-酸素燃料電池の固体電解質として用いたところ、粉末成型体を電解質として用いた場合の 6 倍以上の最大出力密度を示した。

さらに、LDH をアルカリ形燃料電池および、金属-空気二次電池の空気極におけるアイオノマーへの応用について検討を行った。触媒層中に LDH を混合して、良好な三相界面の構築を試みた。擬定常分極測定を行ったところ、LDH の中でも Ni-Fe 系 LDH が最も高い酸素還元反応活性を示すことがわかった。Ni-Fe 系 LDH 単体での擬定常分極測定を行ったところ、Ni-Fe 系 LDH も酸素還元および酸素発生反応に対する触媒活性を有することが確認でき、アイオノマーとして有望な多機能性材料であることがわかった。亜鉛-空気二次電池を構築し、充放電測定を実施した。触媒層に Ni-Fe 系 LDH を混合して作製した空気極を用いた場合、LDH を混合していない空気極と比較して、充放電の際の過電圧の低減が見られ、擬定常分極測定の結果とよい一致を示した。

第 4 章では、本研究を総括した。

以上本研究により、水酸化物イオン伝導性を示す LDH はアルカリ形電気化学デバイスの固体電解質およびアイオノマーとして応用可能であり、水酸化物イオン伝導体として有望な材料であることを明らかにした。