



|                     |                                                                                                                                                             |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 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             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/81275">https://hdl.handle.net/2115/81275</a>                                                                           |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>                                                     |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                                                             |
| File Information    | KUBO_Daiju_review.pdf, 審査の要旨                                                                                                                                |



## 学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称      博士（工学）      氏名 窪 大樹

|       |         |        |
|-------|---------|--------|
| 審査担当者 | 主 査 教 授 | 安住 和久  |
|       | 副 査 教 授 | 長谷川 靖哉 |
|       | 副 査 教 授 | 渡慶次 学  |
|       | 副 査 教 授 | 島田 敏宏  |
|       | 副 査 教 授 | 忠永 清治  |
|       | 副 査 准教授 | 分島 亮   |
|       | 副 査 准教授 | 三浦 章   |

## 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)

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。

一方、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アニオンが層間に挿入された構造を有する粘土鉱物である。近年、LDHは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 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーの導電率を示すことが報告された。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明らかにされておらず、さらにLDHの様々な電気化学デバイスへの適用を検討することも重要である。

そこで本論文では、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。

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ところ、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。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。その中で、LDHの利点である組成の多様性を活かし、5種類の金属が均一に分布するハイエントロピー層状水酸化物の合成に成功した。

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。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<sub>2</sub>Oに置換した層状複水酸化物(Mg-Al LDH(D<sub>2</sub>O))を合成し直流分極処理した場合に、赤外吸収スペクトルにより、層間を重水酸化物イオンが移動したことが確認され、LDHの層間もイオン伝導経路の一つであることを明らかにした。

電気化学デバイスへの適用に関しては、まず、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ダイレクトエタノール燃料電池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を混合した触媒層を作製し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。さらに、Ni-Fe系LDH自身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。触媒層にNi-Fe系LDHを混合して作製した空気極を用いた亜鉛-空気二次電池を構築したところ、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されることがわかった。

これを要するに、著者は、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ものであり、今後の固体電解質を用いたアルカリ形電気化学デバイスの開発に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。