

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | ELECTROCHEMICAL STUDIES ON TRANSITION METAL OXIDES WITH ELECTRONIC CONDUCTIVITY   |
| Author(s)    | Matsumoto, Yasumichi  |
| Citation     | 大阪大学, 1977, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/1555">https://hdl.handle.net/11094/1555</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

|         |                              |         |         |                   |
|---------|------------------------------|---------|---------|-------------------|
| 氏名・(本籍) | まつ<br>松                      | もと<br>本 | やす<br>泰 | みち<br>道           |
| 学位の種類   | 工                            | 学       | 博       | 士                 |
| 学位記番号   | 第                            | 3       | 9       | 3                 |
| 学位授与の日付 | 昭和52年3月25日                   |         |         |                   |
| 学位授与の要件 | 工学研究科 応用化学専攻<br>学位規則第5条第1項該当 |         |         |                   |
| 学位論文題目  | 導電性遷移金属酸化物に関する電気化学的研究        |         |         |                   |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授                   | 田村      | 英雄      |                   |
|         | (副査)<br>教授                   | 吉川      | 彰一      | 教授 田中 敏夫 教授 庄野 利之 |
|         | 教授                           | 塩川      | 二郎      | 教授 三川 礼 教授 戸倉仁一郎  |
|         | 教授                           | 永井      | 利一      |                   |

## 論文内容の要旨

本論文は、燃料電池の正極反応として最も重要な電気化学プロセスの一つである、酸素還元反応に対する遷移金属酸化物の電極触媒作用に関して、統一的に研究したものであり、緒言、本文4章および結論からなっている。

第1章は緒言であり、ここでは本論文の目的および意義について述べている。

第2章では高い電子導電性を有する数種の遷移金属酸化物の電気化学的基礎特性について検討し、アルカリ性電解液中においてペロブスカイト型構造を有する酸化物は、電解液と同酸化物の電極との間での酸素イオンの授受による電気化学的反応性が高いことを明らかにしている。

第3章では遷移金属酸化物の電気化学的酸素還元触媒作用に関して、既に報告されている結果と本研究の結果とを総合して、酸化物における電子のバンド構造に基礎を置く全く新しい観点からこれらを統一的に検討して、一般に遷移金属の酸化物が高い電気化学的酸素還元触媒能を有するためにはi)  $\sigma^*$ バンドを形成している、ii) その $\sigma^*$ バンドに電子を有している、という二つの条件を満足せねばならないことを見い出している。

第4章では $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  および  $\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  (M: Co, Fe) 系酸化物の触媒作用に着目し、単純レドックス系の場合の電荷移動と Goodenough の導電機構の概念を、酸素還元反応に適用することにより、これらの酸化物の比抵抗 (R) と酸素還元交換電流密度 ( $i_0$ ) との関係式、 $\ln i_0 = -(1/n) \ln R + C$  を理論的に導き、実験値がこの式によく適合していることを確認している。

第5章では本研究で発見されたところの、すぐれた酸素還元触媒能を有する  $\text{LaNiO}_3$  を取り上げ、その合成条件の変化に伴う触媒活性の変化について検討し、硝酸塩分解法によって得られたものは、

比較的高い比表面積を有しており、これを電極として用いた場合、数10mA/cm<sup>2</sup>の高い酸素還元電流密度が得られることを見出している。またこの電極の作動時間に伴う活性の低下は少なく、LaNiO<sub>3</sub>が燃料電池用酸素極として実用される可能性のあることを示している。

第6章では結論として、以上の各章で述べてきた電子導電性を有する遷移金属酸化物の電気化学的基礎特性、および酸素還元触媒作用に関して総括している。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は常温で電子導電性を有する、遷移金属の各種酸化物を対象としてこれらの電気化学的酸素還元反応に対する触媒能について検討し、これを総合し統一的に、金属の酸化物における電子のバンド構造と触媒活性との関連を考察して、独創的な結論を導き、さらにこの結論を新しい酸素還元用電極触媒の開発によって立証した結果をまとめたもので、次のごとき新しい知見と結論を得ている。

遷移金属酸化物の中でペロブスカイト型構造をとる酸化物の電極では、酸性電解液中で溶解やその他の複雑な反応が進行するが、アルカリ性電解液中では電解液と接触する酸化物電極の表層で、電解液と酸素イオンの授受による電気化学的酸化還元反応が進行する特異性を示すことを見出している。

さらにこのペロブスカイト型構造を有する遷移金属酸化物電極上での電気化学的酸素還元反応に対しては、酸化物表面の遷移金属イオンのe<sub>g</sub>軌道が最も重要なものであり、要するにその酸化物がσ\*バンドを形成し、しかもσ\*バンドに電子が存在することが、高い触媒活性をもたらす、とする新しい独創的な結論を導いている。これは例えば燃料電池の酸素極触媒に関する重要な基礎特性を示すものである。しかも本論文では電気化学的酸素還元用触媒として新しくLaNiO<sub>3</sub>を開発し、これについて詳細な検討を行って上記の結論を実証している。

以上の結果は学術的にも工業的にも電気化学の発展に貢献するところ大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。