

## 審査の結果の要旨

氏名 ムセル マイク イグナズ

負極に金属水素化物(MH)を正極に二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )を用いた燃料電池・蓄電池(FCB)システムは、電気化学的に充放電するバッテリーモード、燃料と酸素を供給して発電する燃料電池モード、燃料と酸素を供給して化学的に充電しその後、電気化学的に放電する燃料電池・蓄電池モードの3つの使い方ができ、燃料電池並みのエネルギー密度、蓄電池並みの出力密度を持つという特徴がある。本研究は、 $\text{MnO}_2$ を正極に用いた燃料電池・蓄電池の正極側の酸素による化学充電に関して、その充電機構を調べ、酸素による化学充電速度の向上及び充電容量の増大、サイクル特性の向上を図ったもので論文は6章からなっている。

第1章は、緒論であり、金属水素化物を負極に、二酸化マンガンを正極に用いた燃料電池・蓄電池(Fuel Cell/Battery: FCB)システムに関する既往の研究についてまとめるとともに、本研究の目的が、化学充電のための $\text{MnO}_2$ の最適結晶構造とその合成法を探索するとともに、 $\text{MnO}_2$ 正極の酸素による化学充電の反応機構を解明し、活物質粒子のナノ化、ファイバー状電極、触媒などによる電極性能の向上を図ることであると述べられている。

第2章は、FCB正極として最適な $\text{MnO}_2$ の結晶構造が何かを調べたもので、合成条件で異なる粒径、形状の各結晶構造が作り分けることを見出し、 $\gamma$ -及び $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ が、電気容量が大きく、 $-0.4\text{V}$ (vs Hg/HgO)のカットオフ電位とすることで、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ が生成することなく安定な充放電サイクルが可能であることを見出した。

第3章は、 $\text{MnO}_2$ 正極の化学充電機構についてまとめたもので、まず化学充電速度の新しい測定手法を開発し、これを用いて化学充電が、酸素の電極表面への吸着、電極表面の酸化反応およびバルク中からの表面へのプロトンの拡散の3つの段階からなるとして、初期に表面酸化反応が、続けてプロトンの拡散が律速過程であることを見出した。

第4章では、 $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ 及び $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ の表面酸化反応とプロトン拡散の機構に関して詳細に比較し、比表面積、結晶構造、O-H結合の強さなどが酸素による化学充電に及ぼす影響について検討している。そして、 $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ がFCBモードでの酸素による化学充電において表面の充電速度が速く、すべてのモードで結晶のサ

イクル安定性にすぐれていることを見出した。

第5章は、電極構造の改良によって酸素による充電特性の改善を試みたものである。まず、ナノサイズの  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  粒子を合成し、ナノ化によって化学充電速度を大幅に改善できるとともに、酸素還元反応速度、充電容量及び高 C レートでの電気化学的充放電サイクル特性が向上することを見出した。また、カーボンファイバー表面に  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  を電析させた後、 $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  に結晶変換させた  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  ファイバー状電極を作成し、その充放電特性を測定している。放電容量は増加したものの、活物質とカーボンファイバーの接触が悪く、放電ポテンシャルが低下し、さらなる改善が必要と報告している。

第6章は、本論文の結論と今後の展望がまとめられている。

以上要するに、本論文は、燃料電池・蓄電池 (FCB) システムの  $\text{MnO}_2$  正極の酸素による化学充電に関して、最適結晶構造を調べ、その反応機構を解明するとともに化学充電速度の向上、充電容量の増大及びサイクル特性の向上を図ったもので、機械工学およびエネルギー工学に大きな貢献をするものである。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。