

学位論文及び審査結果の要旨

氏 名 馬 永炳

学位の種類 博士(工学)

学位記番号 理工博甲第56号

学位授与年月日 令和4年9月16日

学位授与の根拠 学位規則(昭和28年4月1日文部省令第9号)第4条第1項及び横浜国立大学学位規則第5条第1項

学 府・専攻名 理工学府・化学・生命系理工学専攻

学位論文題目 Optimization of surface area and conductivity of Nb-doped titanium oxides as carbon-free cathode support for PEFCs
(和訳) PEFC用カーボンフリーカソード担体としてのニオブドーブ酸化チタンの表面積と導電率の最適化

論文審査委員 主査 横浜国立大学 教授 光島 重徳
横浜国立大学 教授 吉武 英昭
横浜国立大学 教授 金井 俊光
横浜国立大学 特任教員(教授) 石原 顕光
横浜国立大学 准教授 黒田 義之
早稲田大学 教授 本間 敬之

論文及び審査結果の要旨

二酸化炭素排出による気候変動を抑制することは喫緊の課題である。水素は再生可能電力で製造可能で利用時に二酸化炭素を排出しないことから、環境負荷が低い。水素を高効率利用する電源として固体高分子形燃料電池(PEFC)の普及が加速している。PEFCカソード触媒の炭素担体の耐久性が低いことは寿命制限要因の重要なものの一つである。酸性条件下での耐久性に優れた酸化チタン系材料は炭素代替材として有力な候補である。

ニオブドーブ酸化チタン担体の高比表面積化は白金触媒の安定性向上に欠かせないが、還元熱処理条件等を系統的に検討した例は少ない。また、マグネリ相の酸化チタンとして高比表面積なもので $11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度に過ぎない。

水熱合成法で 0~30 at% のニオブをドーブした酸化チタンを水素雰囲気 600~700°C で熱処理することにより、比表面積 $15\sim 130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、導電率 $10^{-7}\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ のナノ粒子状のニオブドーブ酸化チタン担体を得られた。ニオブの添加は酸素空孔濃度を増やして導電率を

高めるとともに、耐焼結性を高めて熱処理時の比表面積低下を抑制する。

種結晶を付けたシリカコロイド結晶テンプレートを使った水熱合成法ではニオブドープ量は1at%以上にはできなかったが、900°C、5時間、純水素雰囲気での還元後にテンプレートを除去すると焼結を抑制でき、46 m² g⁻¹の高い比表面積と導電性 10⁻¹ S cm⁻¹の高い導電率を得た。これは高比表面積で導電性が高いマグネリ相 Ti₄O₇を調製できるためである。

この担体を用いてアークプラズマ蒸着法で調製した Pt/Nb- Ti₄O₇触媒の起動停止プロトコルでの劣化を評価した。Pt/Cの白金は球に近いのに対し、Pt/Nb- Ti₄O₇触媒の白金は、2 wt%では半球状、5wt%ではこれが平面的に広がった島状、10 wt%では膜状になった。劣化試験後でも白金の厚さは4nm以上には成長せず島状や膜状で電気化学的有効面積の低下は小さかった。この挙動は担体と白金の親和性が高いことを示すと考えられる。

本研究では、高導電率と高比表面積ニオブドープ酸化チタンの調製法を見出すとともにアークプラズマ蒸着法で調製した Pt/Nb- Ti₄O₇触媒が担体と白金の親和性が高く、高耐久であることを示した。

以上の成果は燃料電池用電極触媒の新たな担体合成法並びに触媒設計法として実用的にも学術的にも価値があり、学位論文として相応しいと判断した。