

## 学位論文及び審査結果の要旨

氏名 竹内 悠

学位の種類 博士(工学)

学位記番号 博乙第489号

学位授与年月日 令和6年3月25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2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 PEFCカソードへの適応を目指したTi及びZr酸化物系触媒へのFe, N及びFの添加が酸素還元能に及ぼす影響

論文審査委員	主査	横浜国立大学	准教授	松澤 幸一
		横浜国立大学	教授	岡崎 慎司
		横浜国立大学	教授	高橋 宏治
		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	特任教員(教授)	石原 顕光

## 論文及び審査結果の要旨

固体高分子形燃料電池(PEFC)の一層の普及に向け、現行の Pt 系カソード触媒に代わる非貴金属系触媒の開発が重要である。そこで本研究では、Pt 代替材料として4族の Ti 及び Zr 酸化物を用いたカソード触媒の開発を行った。本論文は全体で五章から構成されている。各章の概要を以下に示す。

第一章では、研究の背景と目的を述べた。PEFC の非貴金属系触媒の候補の1つである Ti 及び Zr 酸化物触媒は、Pt を超える高活性化が期待されているが、その活性は未だ十分ではない。そこで本研究では、異元素として Fe, N, F の共添加による Ti 及び Zr 酸化物触媒の酸素還元反応(ORR)の活性向上と、活性影響因子の抽出を試みた。

第二章では、Ti 酸化物の合成における出発物質の検討を行い、N の添加量をパラメータに

ORR 活性への影響を検討した。特に 2-ピラジンカルボン酸を用いると、結晶性の高い Anatase 相が生成し、高い ORR 活性を示した。さらに、触媒中の N の増大に伴い ORR 活性が向上し、N の添加が活性点の形成への有効性を示した。したがって、ピラジンカルボン酸を用いた合成法の有効性を見出した。

第三章では、第二章で見出した触媒合成法を、Ti 系複合酸化物の一種である SrTiO<sub>3</sub> の合成に適用し、Fe および N の添加が ORR 活性に与える効果を検討した。本手法により合成した Fe, N 添加 SrTiO<sub>3</sub> は、N のみを添加、または SrTiO<sub>3</sub> 単独の ORR 活性に比べ、著しい活性の向上が確認された。したがって、Fe, N を共添加による SrTiO<sub>3</sub> への ORR 活性点の形成が有効であることを示した。

また、第二章の手法を Zr に適用し、Fe, N, F を共添加した Zr 酸化物の合成と ORR 活性評価を行った。特に、Fe と F の添加量をパラメータに、Zr 酸化物の結晶相と ORR 活性点の形成に与える効果を検討した。まず、Fe 添加が結晶相と ORR 活性に与える影響を調べた。Fe/Zr=0.1 の組成で Monoclinic 相が形成し、既報の Zr 酸化物系では世界最高活性を示すことを見出した。特に、Monoclinic 相が ORR 活性点として機能する可能性を見出した。次いで、Monoclinic 相と ORR 活性の関係を明らかにするため、F の添加量や焼成条件を検討した。その結果、F の添加量が多いほど Monoclinic 相が成長し、ORR 活性も向上した。さらに、焼成条件の検討により、Monoclinic 相の相分率が活性影響因子となる可能性を見出した。以上より、Fe, N, F を共添加した Zr 酸化物の結晶相制御により、良質な ORR 活性点の形成を見出した。

第四章では、本研究を総括し、今後の展望について述べた。

以上の内容は、博士（工学）として価値あるものとして判断した。