

審査の結果の要旨

氏名 大西良治

本論文は、「IV、V族遷移金属系化合物を用いた新規燃料電池カソード触媒の開発と酸素還元反応の触媒活性発現に関する研究」と題し、燃料電池のカソードにおける酸素還元反応(ORR)に用いられる触媒として、IV、V族遷移金属化合物を用いて、現在用いられている白金触媒に替わる非白金触媒の開発を目的として行われた研究の結果をまとめたものである。本論文は日本語で書かれており全部で五つの章から構成されている。

第一章では、燃料電池の原理、ORR のメカニズムを紹介しているほか、現在、ORR 触媒として用いられている白金触媒の問題点が述べられている。また、白金、非白金を含めた ORR 触媒に関するこれまでの論文をまとめ、本研究の目的と意義について説明されている。

第二章では、反応性スパッタ法によって平滑なグラッシーカーボン基板上に作製したニオブ酸化物および酸窒化物薄膜に関し、これらの材料が ORR 触媒活性を有することを見出したことが記されている。酸化数や触媒中の窒素の存在が ORR 触媒活性に及ぼす影響に関して議論されている。最高酸化数である Nb⁵⁺の表面を持つサンプルが高い触媒活性を示すことが述べられている。また、酸窒化物薄膜は酸化物よりも高い触媒活性を示し、可逆水素電極電位に対し 0.86 V より ORR を開始したことが述べられている。一方で、完全な窒化物薄膜が触媒活性を示さなかったことから、酸化物表面が活性に寄与し、窒化物は活性点自体にならないものの、導電性付与により活性点形成に影響すると解釈されている。

第三章では、第二章で得られた知見を元に、平滑基板ではなく微粒子触媒を得ることを目的とし、アークプラズマガンを用いて、カーボンブラック担体上に原子状サイズに高分散に担持させたニオブ酸化物、および酸窒化物材料の ORR 触媒活性に関して述べられている。アークプラズマガンを用いカーボンブラック担体に金属種を析出させる方法について取り組んだことについて詳細に説明されている。調製したニオブ化合物が高い触媒活性を示したとともに、酸

化物材料よりも酸窒化物材料のほうが高い触媒活性を示したことを報告している。また、窒素の導入は導電性付与により **ORR** 触媒活性点の形成に寄与していると解釈している。

第四章にはメソポーラス構造を持つカーボンナイトライド (C_3N_4) をテンプレートとして用いてチタン、ニオブ、タンタルのナノ粒子窒化物を調製し、**ORR** 触媒活性を評価した結果が記されている。窒化物ナノ粒子の調製に成功し、これらナノ粒子が触媒活性を持つことが確認され、それらの中でも **TiN** が高い活性を有することが報告されている。更に、非白金材料にも適用可能な、**ORR** の反応物である酸素の吸着点測定法として吸着酸素の昇温脱離法(**TPD**)による分析法を提案しており、分子状酸素の脱離ピーク温度と触媒活性との間には相関関係があることが確認され、更に触媒活性点密度の向上のためにナノ粒子化が有効であると論じられている。

第五章には、各章に記述された成果が総括されている。また、固体高分子形燃料電池に用いられる白金代替カソード触媒の開発における本論文の位置づけについて記述されている。

以上、本論文は新規白金代替カソード触媒として、ニオブ系酸化物、酸窒化物を始めとしたIV、V族材料の **ORR** 触媒活性および活性発現条件の解明、吸着酸素の分析という新たな測定法による **ORR** 触媒の分析手法の開発において、十分な成果を報告している。一連の研究成果は水素エネルギー社会の構築という社会的要求の高い研究分野に重要な知見を与え、その進展を促すものであると認められ、触媒工学および化学システム工学の進展に大いに貢献するものであると判断される。

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。