

論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|--|
| 題目(和文) | |
| Title(English) | Electrochemical Study on Dissolution Mechanism of Pt Catalyst for PEFC by In Situ Channel Flow Double Electrode |
| 著者(和文) | 王 中奇 |
| Author(English) | Zhongqi Wang |
| 出典(和文) | 学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10111号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:西方 篤,多田 英司,須佐 匡裕,河村 憲一,上田 光敏 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10111号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Category(English) | Doctoral Thesis |
| 種別(和文) | 審査の要旨 |
| Type(English) | Exam Summary |

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

| 報告番号 | 甲 第 号 | | 学位申請者氏名 | | Wang Zhongqi | |
|-------------|-------|------|---------|-----|--------------|-----|
| | | 氏 名 | 職 名 | | 氏 名 | 職 名 |
| 論文審査 審査員 | 主査 | 西方 篤 | 教授 | 審査員 | 上田光敏 | 准教授 |
| | 審査員 | 多田英司 | 准教授 | | | |
| | | 須佐匡裕 | 教授 | | | |
| | | 河村憲一 | 准教授 | | | |

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Electrochemical Study on Dissolution Mechanism of Pt Catalyst for PEFC by In Situ Channel Flow Double Electrode」と題し、6章からなる。

Chapter 1「Introduction」では、燃料電池自動車の一般普及のため固体高分子形燃料電池(PEFC)の触媒の高耐久化が重要な課題であることを述べるとともに、現在使用されている白金カソード触媒の劣化機構に関する従来の研究を概観している。さらに、白金ナノ粒子の溶解に関する基礎研究の必要性を指摘し、本研究で白金の溶解の in situ 検出法として用いているチャンネルフロー二重電極(CFDE)法の原理と特徴について説明し、本論文の目的と構成を述べている。

Chapter 2「An In Situ CFDE Method for Monitoring Pt Dissolution under Potential Cycling」では、CFDE 法を白金電極の溶解の In-situ 検出法として確立するため、25°Cの 0.5M H₂SO₄ 溶液中、電位サイクル下で白金溶解の検出電位を検討している。CFDE 法では、上流に白金試料極、下流に金検出極を設置し、上流電極で溶出した白金イオンを下流電極で電気化学的に酸化・還元することにより溶解速度を決定するが、2 価として溶出する白金イオンは検出電極を 1.4V(標準水素電極基準)に設定し 4 価に酸化することにより、4 価として溶出する白金イオンは検出電極を 0.7V に設定し 2 価に還元することにより検出できるとし、それぞれの白金イオンの最適検出電位を提案している。さらに、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)により溶出した白金イオンを定量し、CFDE 法による検出量と比較することにより、CFDE 法により白金溶出の定量化が可能であると結論している。

Chapter 3「Effect of Chloride on Pt Dissolution Studied by a Channel-Flow Multi-Electrode System」では、25°Cの 0.5M H₂SO₄ 溶液中で、電析法により作製した白金ナノ粒子の溶解に及ぼす塩化物イオンの影響を CFDE 法により詳細に検討している。塩化物イオンの供給は直接溶液に添加するのが一般的であるが、本研究では、白金電極の上流に塩化銀電極を配置し、これを電気化学的に還元することにより塩化物イオンを放出するという斬新な供給方法を採用することにより、CFDE 流路系を汚染せずに、また、試験溶液や電極を交換せずに塩化物イオンの影響を検討できる方法を提案している。その結果、1.0V 以下の電位においては PtCl₄²⁻として、1.2V 以上では PtCl₂²⁻として溶出することを明らかにし、特に、1.2V 以上における溶解は塩化物イオンにより著しく促進されると述べている。

Chapter 4「Pt Dissolution from Carbon Supported Nanoparticles」では、カーボンに担持された市販の白金ナノ粒子触媒を電極として使い、電位サイクル下で白金の溶解を CFDE 法により調べている。その結果、アノードおよびカソード電位掃引のいずれにおいても白金溶解は起こるが、上限電位が 1.2V あるいは 1.4V ではカソード掃引時の溶解が著しく、また、いずれの溶解も温度の上昇により促進され、1 サイクル当たりの溶出量は、25°Cで $5 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、65°Cで $2.5 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ となるとしている。さらに、市販の白金ナノ粒子触媒電極と多結晶白金板電極の溶解挙動の比較から、アノード掃引時では前者の溶解量が多いのに対し、カソード掃引時では大きな差異がないことを明らかにし、その溶出機構の違いについて考察している。また、市販の白金触媒の溶出劣化が評価できたことから、今後、新触媒の開発において CFDE 法は有効な評価手法であると述べている。

Chapter 5「Dissolution Mechanism of Carbon Supported Pt Nanoparticles」では、Chapter 2~4 で得られた結果および既報の白金の酸化物形成/還元モデルに基づき、電位サイクル下での白金ナノ粒子からの溶解劣化機構を提案している。すなわち、アノード掃引時には、0.8V 付近から PtO の形成とともに、テラス、キンク、ステップなどに吸着した不安定な白金原子が 2 価のイオンとして溶解し、1.2V 付近に達すると PtO₂ の形成とともに 4 価のイオンとしての溶解が進行し、一方、カソード掃引時にはアノード掃引時に形成された PtO₂ が約 0.8V から還元されるときに 2 価のイオンとして溶解するという溶解機構を提案している。

Chapter 6「Summary」では、各章で得られた成果を総括し、本論文の結論としている。

以上を要するに、本論文は、市販のカーボンに担持された白金ナノ粒子触媒の溶解速度を In situ かつ定量的に検出できる信頼性の高い Pt 触媒の劣化評価システムをはじめ開発し、白金ナノ粒子の溶解機構を提案するもので、PEFC 触媒の耐久性向上および新たな触媒の開発に指針を与え、工学上および工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。