T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	チャンネルフローマルチ電極法による白金合金の溶解機構に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	大井梓
Author(English)	Azusa Ooi
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10437号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:西方 篤,多田 英司,山中 一郎,須佐 匡裕,河村 憲一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10437号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　工学　）
学生氏名： Student's Name	大井　梓	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	西方　篤
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	多田　英司

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

固体高分子形燃料電池（PEFC）は，小型化・低温稼働が可能なことからクリーンなエネルギー変換装置として注目されているが，その価格が高いことが普及の妨げとなっている．したがって，コストの大部分を占めるカソード触媒として使用される白金（Pt）量を低減するために，Pt の一部を遷移元素（M）で置き換えた Pt–M 合金触媒の使用が求められている．しかしながら，PEFC の作動環境下において Pt–M 合金から Pt 及び M の双方が溶解し，PEFC の性能低下を引き起こすことが懸念されている．そこで本論文では，PEFC 作動環境下において Pt 及び M の溶解に伴い Pt–M 合金表面に形成する Pt 濃縮層の構造評価と，Pt 及び M の溶解をその場測定可能なチャンネルフローマルチ電極法の構築を行い，その手法を用いて Pt–M 合金から溶解する Pt 及び M の同時検出を行った．また，これらの実験結果に基づき，PEFC 作動環境下における Pt–M 合金の溶解機構を提案し，それに基づく Pt–M 合金の高耐久化への指針を提案した．

第 1 章「緒論」では，地球温暖化などエネルギー問題の解決方策として PEFC の重要性とその課題について言及した．特に，Pt–M 合金触媒の溶解劣化に関する従来研究を概括し，Pt–M 合金の溶解機構の解明が PEFC の普及に重大な意義があることを示した．また，本論文の目的と構成を示した．

第 2 章「添加元素の選択溶解により形成する白金濃縮層の構造」では，電気化学試験と誘導結合プラズマ質量分析・電界放出型走査電子顕微鏡・電界放出型オージェ電子分光分析を併用して，Pt–M 合金（M : Co, Fe, Cu）からの M の選択溶解により形成する Pt 濃縮層の構造を調査した．Pt-rich 合金（Co < 60 at. %, Fe < 25 at. %, Cu < 50 at. %）の場合，試験初期にわずかな M の選択溶解が起こるものの，その後合金表面の再構成により緻密な Pt 濃縮層が合金表面に形成し，M の更なる選択溶解は強く抑制される．一方，M-rich 合金（Co > 70 at. %, Fe > 50 at. %, Cu > 75 at. %）の場合，M の選択溶解と合金表面の再構成により Pt 濃縮層が形成するものの，その構造がナノポーラス化し形成したピット底部からの M の選択溶解が抑制されないことを明らかにした．

第 3 章「溶解のその場測定を実現するチャンネルフローマルチ電極法の構築」では，Pt–M 合金（M : Fe, Cu）から選択溶解する M を in-situ で検出可能な検出電極電位とその定量性について検討した．M の溶解種として考えられる Fe^{2+}, Fe^{3+}及び Cu^{2+}について，これら金属塩を含む溶液を用いて検出電極電位をそれぞれ，1.0, 0 及び 0 V と決定した．これら決定した検出電極電位を，Pt–M 合金から溶解する M の検出に適用したところ，PEFC 作動環境を模擬した電位サイクル中に溶解する数 ng と微量な M を定量的にかつ溶解価数も含めて検出できることが明らかになり，Pt–M 合金の溶解機構解明にチャンネルフローマルチ電極法が応用可能であることを示した．

第 4 章「チャンネルフローマルチ電極法による白金合金から溶解する白金及び添加元素の検出」では，Pt–M 合金（M : Fe, Cu）から電位サイクル中に溶解する Pt 及び M の同時検出を試みた．Pt–M 合金から Pt は，place exchange の起こる 1.2 V 以上の領域で Pt^{4+}として溶解し，Pt の高次酸化物（PtO_2）の還元が起こるカソード掃引時の 0.9 – 0.6 V で Pt^{2+}として溶解することを示した．一方，Pt–50 at. % Fe 合金からの Fe 溶解は，アノード及びカソード掃引時の 0.25 – 0.75 V（DL region）にて Fe^{2+}として溶解し，Pt の place exchange が起こる 1.1 V 以上の電位域と PtO_2 の還元が起こるカソード掃引時の 0.9 – 0.5 V にて Fe^{3+}として溶解することを示した．また，Pt–75 at. % Cu 合金からの Cu の Cu^{2+}としての溶解は，電位サイクルにおいて 0.7 V 以上の電位域で連続的に発生していることを明らかにした．一方，Pt–25 at. % Fe 及び Pt–50 at. % Cu から溶解する Fe 及び Cu はチャンネルフローマルチ電極法の検出限界以下であり，合金表面に形成した緻密な Pt 濃縮層が Fe 及び Cu の選択溶解を強く抑制することを明らかにした．

第 5 章「電位サイクル下における白金合金の溶解機構」では，本研究で得られた Pt–M 合金表面に形成する Pt 濃縮層の構造及び in-situ で検出した Pt 及び M の溶解に関する知見と，これまでに報告されている白金の溶解及び表面拡散機構を考慮して，電位サイクル下における Pt–M 合金の溶解機構を検討した．Pt–M 合金からの M 溶解は，Pt の溶解及び表面拡散と強く関連していることを明らかにし，これらが M の溶解を促進していることを初めて提案した．

第 6 章「総括」では，本研究の結果を基に Pt–M 合金触媒の高耐久化への指針を提案し，本論文を総括した．

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).
注意：論文要旨は、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。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　工学　）
学生氏名： Student's Name	大井　梓	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	西方　篤
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	多田　英司

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) is considered as clean energy conversion device because of its low operating temperature and portability. In order to reduce its manufacturing cost, platinum-transition metal (Pt–M) alloy catalysts are expected to be used in PEFC cathode catalysts. However, one of the problem is performance loss of PEFC by both Pt and M dissolution from Pt–M alloy catalysts under its operating conditions. Thus, dissolution mechanism of Pt–M alloys was investigated in this study.

A structure of Pt-enriched layer on Pt–M alloys surface was investigated by electrochemical tests coupled with ex-situ Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS), Field Emission Scanning Electron Microscopy, and Field Emission Auger Electron Spectroscopy. Dense Pt-enriched layer formed on Pt-rich alloys surface due to few selective dissolution of M, and further selective dissolution was suppressed. On the other hand, a large amount of M selectively dissolved from M-rich alloys and consequent Pt-enriched layer had many pits in its structure, and selective dissolution of M continuously occurred from bottom of the pits.

Channel flow triple electrode (CFTE) was successfully established for in-situ and simultaneous Pt and M detection dissolved from Pt–M alloys under PEFC operating conditions. Detection potentials for M ions on collector electrodes were determined, and their quantitativity was confirmed using ex-situ ICP-MS. Accordingly, CFTE is demonstrated to be an effective method for elucidating dissolution mechanism of Pt–M alloys. By using CFTE, we clarified that Pt dissolution is enhanced in the potential range for place-exchange and Pt oxide reduction, while M dissolution is enhanced by not only Pt dissolution, but also Pt surface diffusion.

Finally, dissolution mechanism of Pt–M alloys were proposed on these experimental results for the first time, and this finding would give a good direction for the more durable design of practical catalysts in the future.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、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。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).