

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)	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	大井 梓	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	西方 篤	教授	河村 憲一	准教授
	審査員	山中 一郎	教授		
		須佐 匡裕	教授		
多田 英司		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「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」と題し、6章から構成される。

第1章「緒論」では、地球温暖化などエネルギー問題の解決策として固体高分子形燃料電池 (PEFC) の重要性とその課題について述べている。その中で、電極触媒の白金使用量の低減が PEFC の一般普及に不可欠であり、白金触媒の合金化が白金量低減及び酸素還元に対する触媒能の改善には有効であるが、カソードにおける電極触媒の耐久性の低下が問題となると指摘している。さらにカソード触媒の溶解劣化に関する従来研究を概括し、本論文の目的と構成を述べている。

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観察、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) からの金属 M の選択溶解により形成する Pt 濃縮層の構造を調べている。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としている。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ている。

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、電位サイクル下で Pt-M 合金 (M: Fe, Cu) から選択溶解する金属 M を In-situ で定量するための検出電位とその定量性について検討している。その結果、溶解種である Fe²⁺, Fe³⁺ および Cu²⁺ の検出電位をそれぞれ、1.0 V, 0 V および 0 V (標準水素電極基準) と決定している。これら決定した検出電位により、Pt-M 合金から溶解する M の検出を実施したところ、PEFC 作動環境を模擬した電位サイクル中に溶解する数 ng の微量な M を溶解価数も含めて検出できることを明らかにし、Pt-M 合金からの金属 M の選択溶解を In-situ で検出するための手法を確立している。

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 および M の同時検出を行っている。その結果、Pt は Pt と O (酸素) の Place exchange の起こる 1.1 V 以上の電位領域で Pt⁺ として溶解し、Pt の高次酸化物 (PtO₂) の還元が起こるカソード掃引時の 0.9 - 0.6 V の電位範囲で Pt²⁺ として溶解するとしている。一方、Fe の選択溶解に関しては、Pt-50 at% Fe 合金の場合、アノード及びカソード掃引時の 0.25 - 0.75 V (電気二重層の充放電領域) の電位範囲にて Fe²⁺ として溶解し、Place exchange が起こる 1.1 V 以上の電位領域と PtO₂ の還元が起こるカソード掃引時の 0.9 - 0.5 V の電位範囲にて Fe³⁺ として溶解することを明らかにしている。また、Pt-75 at% Cu 合金からの Cu の Cu²⁺ としての溶解は、電位サイクルにおいて 0.7 V 以上の電位領域で連続的に発生していることを明らかにしている。Pt-25 at% Fe および Pt-50 at% Cu においては、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ることから、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としている。

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 濃縮層の構造と In-situ で検出した Pt および 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およ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 合金の溶解機構を提案している。すなわち、Pt-M 合金からの M 溶解は、Pt の溶解および表面拡散と強く関連していること、そしてこれらが M の溶解を促進していることを提案している。

第6章「総括」では、Pt-M 合金触媒の高耐久化への指針を提案し、本論文を総括している。

以上、本論文は、PEFC の稼働を模擬した電位サイクル下での白金合金の溶解の In-situ モニタリング法を確立し、その溶解劣化機構をはじめ明らかにし、白金合金触媒の高耐久性化の指針を提案するもので、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。