

## 報 文

## 白金電極の濃硫酸溶液中における電気化学的溶解

桑原 優<sup>1</sup>, 小寺 史浩<sup>1</sup>, 滝沢 聡<sup>1</sup>, 中澤 章<sup>1</sup>, 梅田 実<sup>®1</sup>,

濃硫酸中における Pt 電極の腐食現象について, 各種電気化学測定法を用いて研究した. 濃硫酸中では, カソード分極により Pt 電極上に S が析出し, それに続くアノード分極により, その S の溶解と Pt 電極の腐食が起きる. エネルギー分散型 X 線分析器搭載走査電子顕微鏡 X 線光電子分光装置及び電気化学水晶振動子マイクロバランスの測定結果は, これらの電気化学的挙動をよく支持する. S の析出は  $-0.08 \sim +0.02$  V *vs.* 標準水素電極基準 (SHE) における硫酸の還元によって起き, この析出 S の溶解は  $+1.32 \sim +1.52$  V *vs.* SHE で, Pt の腐食は  $+1.62 \sim +1.92$  V *vs.* SHE と  $+1.12 \sim +1.32$  V *vs.* SHE の 2 段階で起きることが分かった. Pt の腐食後の電解質溶液中からは, Pt が検出されなかったが, これは電極から溶出した Pt が電極上に Pt-S 物質として蓄積しているためであると思われる. 回転リング・ディスク電極の測定結果は, 濃硫酸中における Pt の腐食機構がバルク溶液中への単純な Pt イオン化から成るものではないことを示唆している.

## 1 はじめに

Pt は最も腐食されにくい金属の一つであり, その安定性ゆえに電気化学の各分野で従来から多用されてきた<sup>1)</sup>. 固体高分子形燃料電池 (PEFC) においても, Pt は燃料極の電極触媒として重要な役割を果たしており, 実用上, Pt 電極触媒の耐久性向上は重要な課題の一つである. PEFC の長時間連続運転に伴う性能劣化の一要因に Pt 触媒の電気化学的活性表面の減少が考えられている. この電気化学的活性表面の減少機構として, PEFC カソードの貴電位における Pt 溶解が提唱されており<sup>2)3)</sup>, 溶解した Pt が近傍の Pt 粒子上に析出して大きな粒子を形成する現象 (ostwald ripening)<sup>4)</sup> や, 固体高分子電解質膜 (PEM) 中に拡散し Pt 粒子を形成する現象 (白金バンド)<sup>5)6)</sup> などが報告されている.

各種金属の電気化学的安定性・溶解性を熱力学的に詳述した Pourbaix 図 (電位-pH 図) によれば, Pt は, pH < 0 の強酸性溶液中で  $Pt^{2+}$  としてアノード溶出を生じると予想される<sup>7)</sup>. しかし, 実際の Pt 腐食はこの予測どおりには起こらない. 例えば,  $Cl^-$  イオンを含む溶液中では, Pt は  $PtCl_4^{2-}$  や  $PtCl_6^{2-}$  錯体としてアノード溶出する<sup>8)~12)</sup>. 一方, 硫酸や硝酸溶液中では, Pt はアノード分極により不動態化し, これが腐食反応に関与する<sup>8)13)~16)</sup>. 特に,  $0.5 \sim 5$  mol  $dm^{-3}$  硫酸溶液中では, アノード分極によって形成された Pt 酸化皮膜層が反転分極時に腐食を引き起こし, このときの腐食の程度は形成した Pt 酸化物に依存すると考えられている<sup>14)~16)</sup>.

以上のこと<sup>8)~16)</sup> から, Pt 腐食機構は電解質の種類に強く依存するようと思われる. また, PEFC に使用されている PEM は,  $-CF_2SO_3H$  ユニットを有しており, これがプロトン酸の化学構造になぞらえられる<sup>17)</sup>. 実際の PEFC に用いられる PEM は, その化学構造から濃硫酸に近い環境になる可能性が考えられるため, 著者らはこれまでに, Pt/高濃度硫酸をモデル系に選び, Pt の電気化学的腐食現象を検討してきた<sup>18)</sup>. 以上を踏まえて本研究では, 各種分析手段を用いて濃硫酸中の Pt 腐食機構の詳細を明らかにすることを目的とする.

## 2 実験方法

電解質溶液は, 硫酸 (和光純薬, 特級試薬) と Milli-Q 水 (Milli-pore) を用いて調製した. 電気化学測定は, 作用極に Pt フラッグ電極 (直径 5 mm, 厚さ 0.3 mm)<sup>19)20)</sup>, 参照電極に  $Ag/Ag_2SO_4$ <sup>21)</sup>, 対極に Pt コイルを使用して, 脱気した任意濃度の硫酸溶液中, ポテンシオスタット (BAS 製, ALS-600) を用いて電位規制法で行った. 電気化学測定した後に電極電位は標準水素電極基準 (SHE) に変換した. 測定用の三電極式ガラスセルは, 作用極と対極をガラスフィルターで仕切った構造を有し, 作用電極生成物と対極生成物とを分離できる. Pt 作用極は,  $0.5$  mol  $dm^{-3}$  硫酸中で 15 分間,  $50$  mV  $s^{-1}$  で,  $+0.02 \sim +1.42$  V の電位範囲で電位走査を繰り返して清浄化したものを測定に供した. このように前処理した Pt 作用極を各濃度の硫酸溶液中に持ち込み所定時間電位走査した後, 硫酸溶液から取り出し, Milli-Q 水で注意深く洗浄し, 真空乾燥器中で室温乾燥した後, 重量測定と表面観察を実施した. 電極の重量増減は, ミクロ電子てんびん (MX5, Mettler

<sup>1</sup> 長岡技術科学大学工学部物質・材料系: 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

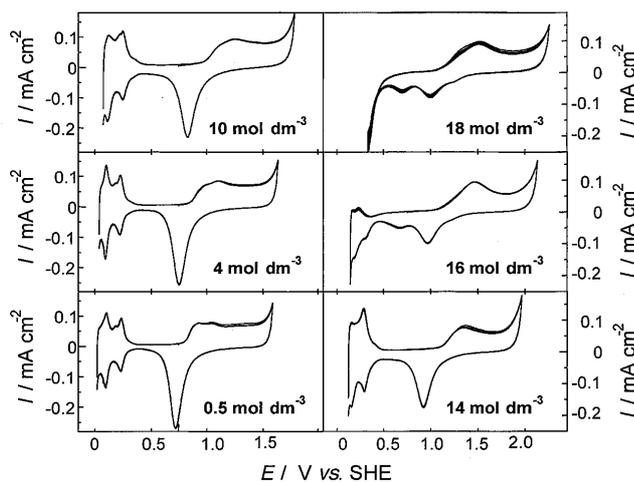


Fig. 1 Cyclic voltammograms of Pt-flag electrode in various sulfuric acid concentrations  
Sweep rate :  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Toledo; 分解能  $0.5 \mu\text{g}$ ) により測定した. なお, 電極重量の増減に関しては, 電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM, PAR, QCM922) を用いた測定も行った. また, 反応生成物・中間体の検出に関しては, 回転リング・ディスク電極 (RRDE, HR-200, 北斗電工製) を用いて行った. 電極表面の観察及び分析は, CCD マイクロスコープ (inf-500-DA, Scopeman 製), エネルギー分散型 X 線分析器搭載走査電子顕微鏡 (SEM-EDS, JEOL 製, JSM-6060A, JED-2300), X 線光電子分光分析装置 (XPS, JEOL 製, JPS-100SX) によった. 電解溶液の分析には, 誘導結合高周波プラズマ発光分光分析装置 (ICP, SPS4000, Seiko 製) を用いた. 測定はすべて室温下で行った.

### 3 結果と考察

#### 3.1 硫酸濃度の影響

硫酸濃度を  $0.5 \sim 18 \text{ mol dm}^{-3}$  の範囲で変えて, サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った. Fig. 1 に結果を示すが, これより  $0.5 \sim 14 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸中では  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸と同様の典型的な CV が得られる<sup>22)</sup>. ところが,  $14 \sim 18 \text{ mol dm}^{-3}$  の範囲で, CV の形状は端的に変化する. 電極電位  $< +0.42 \text{ V}$  で見られるプロトン脱着のアノード電流は, 硫酸濃度の上昇に伴い小さくなり,  $18 \text{ mol dm}^{-3}$  では消失する. このことは, 高濃度硫酸中では白金電極上のプロトン吸脱着が起こりにくくなることを示している. 硫酸溶液中, Fig. 1 に示す電位範囲で, 15 時間連続して電位走査を行ったところ,  $14 \text{ mol dm}^{-3}$  では  $1 \mu\text{g}$  の重量減少に対して,  $16 \text{ mol dm}^{-3}$  では  $44 \mu\text{g}$  の減少を示した. すなわち,  $16 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸中では, 電位走査により Pt の腐食が容易に起こることが分かる. そこで, 次に  $16 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸に注目し, Pt 電極の電気化学挙動と重量

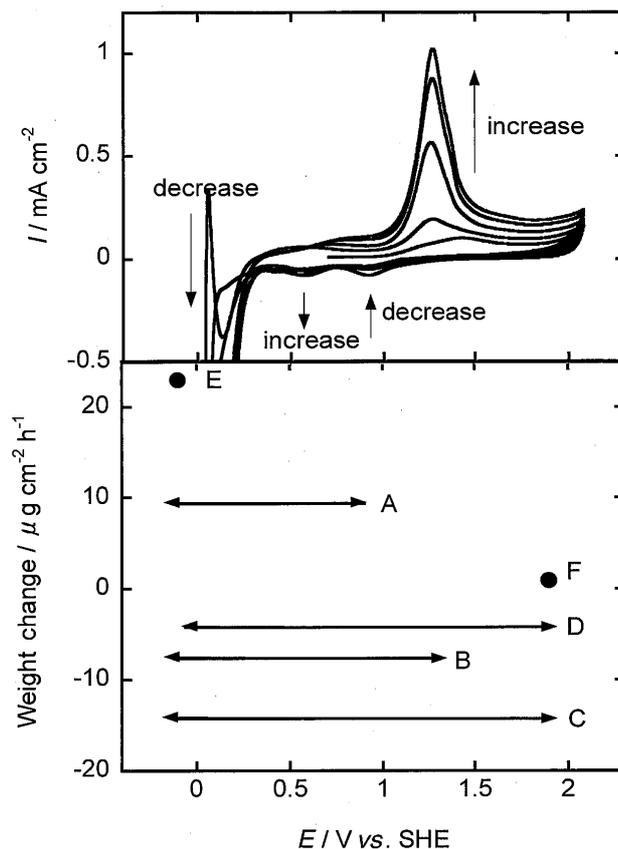


Fig. 2 Upper diagram : cyclic voltammogram of the Pt-flag electrode in  $16 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid during successive potential sweeps at the rate of  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Lower diagram : weight change of the Pt-flag electrode in  $16 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid  
Lines A~D denotes successive potential sweeps in the potential range and, E and F denote controlled potential electrolysis, each for 3 h.

の増減を調べた.

#### 3.2 $16 \text{ mol dm}^{-3}$ 硫酸中の白金電極の重量変化

Fig. 2 上図は,  $16 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸中  $+0.03 \sim +2.1 \text{ V}$  における Pt 電極の 10 回掃引した CV を示す. 電極電位  $< +0.22 \text{ V}$  の酸化電流が徐々に減少し,  $18 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸中の CV (Fig. 1 参照) に近くなる. 同時に,  $+1.32 \text{ V}$  の酸化電流と  $+0.62 \text{ V}$  の還元電流が増加し, また  $+0.95 \text{ V}$  の還元電流が減少する.  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸中の Pt 電極の CV (Fig. 1 参照) との比較から,  $16 \text{ mol dm}^{-3}$  中の第一スキャン時,  $+1.42 \text{ V}$  のアノード電流は Pt 上の酸化皮膜の形成,  $+0.95 \text{ V}$  のカソード電流はそれの Pt への還元と考えられる. 繰り返し電位走査で新たに  $+1.32 \text{ V}$  に現れるアノードピークの増大とカソードピークの減少から,  $+1.32 \text{ V}$  のアノード電流が Pt 重量減少に関係すると仮定できる. これを検証するために  $16 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸中で次の実験を行った.



Fig. 3 CCD camera images of Pt-flag electrode (5 mm diameter)

(a) Electrolyzed at  $-0.08$  V vs. SHE in  $16 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid for 3 h; (b) The electrolyzed electrode (a) at  $+1.52$  V vs. SHE in  $16 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid for 3 h

まず, カソード折り返し電位を  $-0.08$  V に固定し, アノード折り返し電位を変化させ, 3 時間電位走査後の電極重量変化を測定した. その結果を Fig. 2 の下図 A, B, C に示す. 図中に表される線分は, 電位走査範囲を示す. 電位走査範囲が  $-0.08 \sim +0.92$  V であるとき (線分 A) は重量増加し, アノード折り返し電位が  $+1.32$  V 以上 (線分 B, C) で重量減少を生じた. 線分 B, C の比較から, 上で仮定した  $+1.32$  V ではなく,  $+1.32 \sim +1.92$  V の範囲に Pt 溶解の要因が存在することが分かる.

次に, アノード側折り返し電位を  $+1.92$  V に固定し, カソード折り返し電位を変化させ, 電位掃引を各々 3 時間行い重量を測定した. その比較結果を Fig. 2 下図の線分 C, D に示す. カソード折り返し電位が  $+0.08$  V より  $-0.08$  V であるほうが重量減少が大幅であることから, カソード分極で重量増加を伴う電極反応が, アノード分極した際の Pt 溶解と関係すると考えられる. 次に, 重量増加を伴うカソード分極下の反応について調べる.

### 3.3 カソード分極による電極反応

前述の Fig. 2 下図 A で電極重量が増加する結果を踏まえて,  $-0.08$  V と  $+1.92$  V にて 3 時間定電位電解し, Pt 電極重量の変化を測定した. その結果を Fig. 2 下図の点 E, F に示す.  $-0.08$  V で定電位電解した場合 (点 E) において明らかな重量増加が確認されるが,  $+1.92$  V (点 F) では重量変化が認められない.

Fig. 2 下図 E の電極をよく水洗し, CCD マイクロスコopを用いて表面観察を行った結果を Fig. 3 (a) に示す. この画像から, 電極表面上に析出物が生成していることが分かる. また, この電極 E を  $16 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸中に戻し,  $+1.52$  V で 3 時間定電位電解を行った電極について, 同じように CCD マイクロスコopを用いて表面観察を行った結果が Fig. 3 (b) である. この画像から, 電極表面から前述の析出物が消失していることが分かる. また, この違

いは肉眼でも確認でき, (a) の電極表面は光沢のない灰色を呈していたが, (b) の電極表面は Pt に似た金属光沢を示していた. 更に, (a) の電極について SEM-EDS 分析を行った結果, 電極表面には斑点状物質が附着しており, 低レベルの O と 15 at.% の S が検出され, (b) の電極について同様の分析を行うと, 電極表面から斑点状物質は消失し, S は 5 at.% 程度しか検出されなかった. すなわち,  $-0.08$  V の定電位電解によって電極表面に生成した S が,  $+1.52$  V の電解で溶出したと考えられる. 予測される反応を式 (1), (2) に示す<sup>23)</sup>.

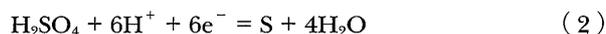
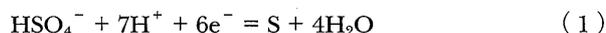


Fig. 4 は, Fig. 3 の電極 (a), (b) の XPS 分析の結果である.  $+0.02$  V で定電位電解を行った Pt 電極を分析した (a) では, Pt への S の原子状吸着に由来するピーク ( $162.5$  eV 付近)<sup>24)</sup> ははっきりと現れたが, 分子状吸着ピーク ( $166$  eV 付近)<sup>24)</sup> は観測できなかったので, 単体 S が析出していると考えられる. その後,  $+1.52$  V で定電位電解を行った (b) では, S のピークは減少していることから, 析出した S は溶解して減少したと考えられる. これに対し, クリーンな Pt 電極を分析した (c) は, S 由来のピークが観測されなかった.

更に, Fig. 4 (a) で Pt 電極表面に析出した物質をヘキササン (和光純薬, 特級試薬) に溶解し, 紫外~可視吸収スペクトルを測定した. 比較のため, 市販の硫黄 (和光純薬, 特級試薬) を用いて, 同様な測定を行った結果, 二つのスペクトルはよく一致し,  $276$  nm に吸収ピークを有していた. このことは, 電極 (a) の表面に析出した物質が, 単体 S であることを裏付けている.

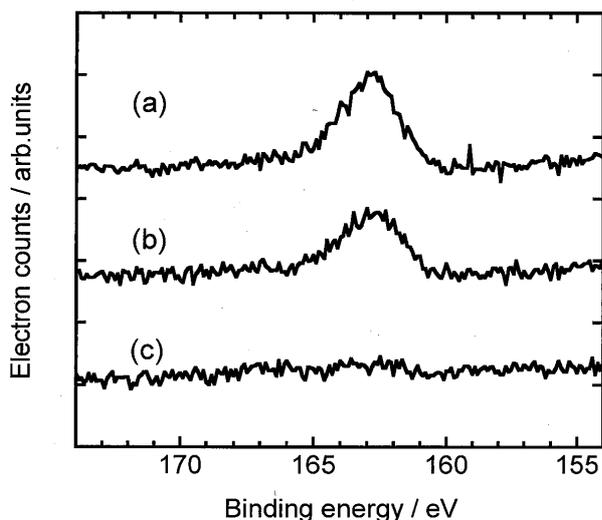


Fig. 4 X-ray photoelectron spectra of Pt-flag electrode

(a) Electrolyzed at  $-0.08$  V vs. SHE in  $16 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid for 3 h; (b) The electrolyzed electrode (a) at  $+1.52$  V vs. SHE in  $16 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid for 3 h; (c) new Pt-flag electrode

### 3.4 回転リング・ディスク電極による測定

次に、Pt 溶解機構に関する知見を得るため、RRDE を用いた電気化学測定を行った。Fig. 5 に RRDE (Pt ディスク電極面積:  $0.196 \text{ cm}^2$ , Pt リング電極面積:  $0.265 \text{ cm}^2$ ) を用いた  $18 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸溶液中のボルタモグラム (電極回転速度  $1500 \text{ rpm}$ ) を示す。上図は Pt ディスク電極のボルタモグラム、下図は  $+0.52$  V に固定した Pt リング電極のディスク電位に対する電流応答を示す。ディスク A はディスク電極への S の析出、B はその析出 S の溶解による酸化電流である。ディスク電極のカソード掃引時に観測される還元電流 C に対応して、 $+1.22$  V でリング電極の電流応答 D が観測される。しかし、この電流応答はディスク掃引時のカソード折り返し電位を  $+1.62$  V とした場合には観測されない。このことから、リング電極の応答電流 D の原因となるディスク電極反応は、電位  $+1.62 \sim +1.92$  V の範囲で起こっていることが分かる。すなわち、 $+1.62 \sim +1.92$  V においてディスク上で酸化した生成物が、C の電位で還元される際に、ディスク上から脱離ないし溶解し、リング電極上で更に還元されると考えられる。このことは、Fig. 2 の結果を基に考察した  $+1.62 \sim +1.92$  V に Pt 溶解の要因があることと符合するとともに、カソード掃引下の  $+1.32 \sim +1.52$  V にも Pt 溶解の要因が存在することを強く示唆する。

### 3.5 EQCM 測定

$18 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸中で、電極電位をステップ状に連続変化させたときの Pt 作用極の重量変化を EQCM により測定

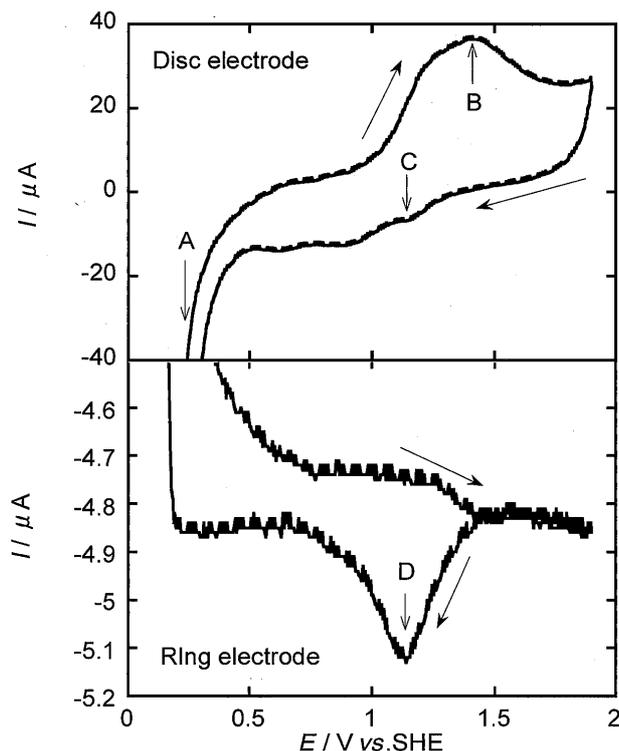


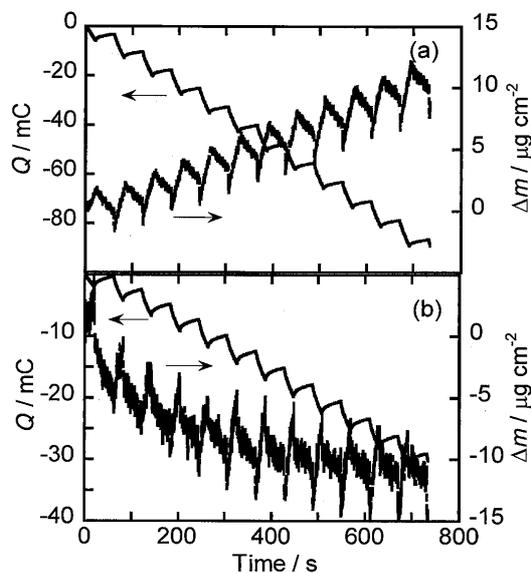
Fig. 5 RRDE voltammograms obtained in  $18 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid

Potential sweep rate of Pt disc electrode was  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Pt ring electrode was fixed at  $+0.52$  V vs. SHE.

した結果を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 (a) は、S が電極に析出する電位の  $+0.02$  V に 20 秒間、析出した S が溶出する電位の  $+1.52$  V に 40 秒間、連続して交互に電位ステップし、Pt 作用極の重量変化を表したものである。作用極の電位変化に応じて、通過電荷量  $Q$  (mC) が小変化しながら負方向に増加し、作用極の重量  $\Delta m$  ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ ) も小変化しながらしだいに増加している。この結果は、カソード分極により析出した S がアノード分極で酸化溶出するが、完全に溶出できず作用極上に残留・蓄積していくためと考えられる。S 析出時間を 10 秒及び 5 秒と減少させても作用極重量の増加が観測された。

次に、カソード電位を  $+0.12$  V に移し、他の条件は変えずに実験を行ったところ、Fig. 6 (b) に示すように、 $\Delta m$  は右下がりに減少し、時間 (s) の経過とともに飽和した。これは作用極重量の減少、すなわち Pt 電極の溶出は起きているが、ある程度以上繰り返すとその溶出量はしだいに低減することを表す。以上は、S が  $+0.12$  V で析出し  $+1.52$  V で溶出すると同時に、Pt 作用極自身も溶出することを意味する。なお、この実験条件下では、アノード側では S の一部が溶出せず、電極表面上に蓄積していくことも同時に起きていて、作用極の溶出がなんらかの理由によりしだい



**Fig. 6** Electrolysis charge at Pt electrode and mass change at quartz crystal microbalance in  $18 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid

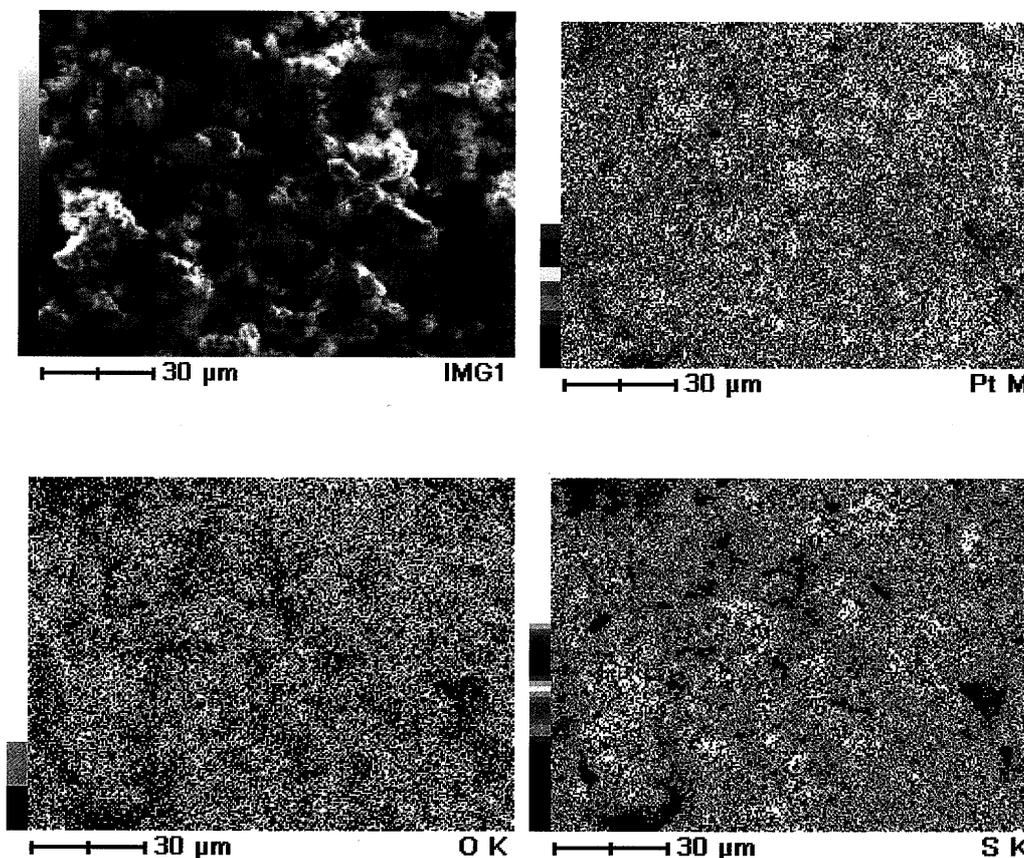
Applied asymmetric square wave: (a)  $+0.02 \text{ V vs. SHE}$  for 20 s and  $+1.52 \text{ V vs. SHE}$  for 40 s, (b)  $+0.12 \text{ V vs. SHE}$  for 20 s and  $+1.52 \text{ V vs. SHE}$  for 40 s

に妨害されると考えられる。

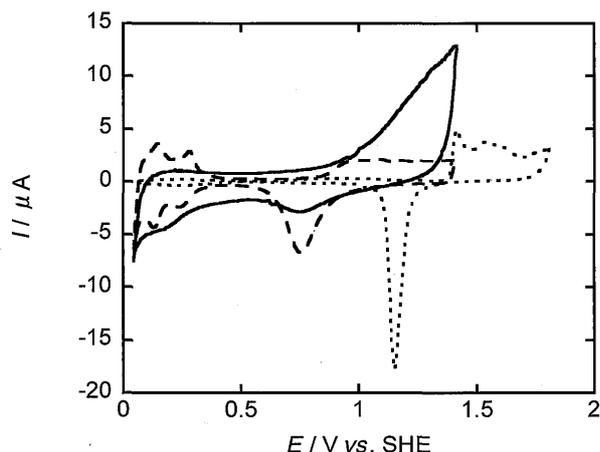
### 3.6 電解生成物の分析

Pt電極の腐食現象をより明確にするために、重量減少したPtの検出を試みた。掃引速度  $100 \text{ mV s}^{-1}$ 、電位掃引範囲  $-0.12 \sim +1.11 \text{ V}$ 、電解時間 30 時間の長時間電位走査を実施した。その結果、Pt作用極表面には黒色物質が電析し、純水中で振動させると、それらが容易に微粒子となって、水に分散、浮遊した。その分散液をデカンテーションし、黒色電析物を十分洗浄後真空乾燥し、SEM-EDS分析を行った結果を Fig. 7 に示す。これから黒色物質は、Ptを 10 wt.% 含有する S 化合物であり、Oは無視できるほど少ないことが判明した。なお、電解後の濃硫酸を  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  に希釈し ICP 発光分析を行った結果、Pt 溶存量は装置の検出感度 ( $0.015 \text{ mg dm}^{-3}$ ) を下回り、Ptを見いだすことができなかった。ここで、もし、この腐食したPtが完全に濃硫酸中に溶出したとすれば、この希硫酸中のPt濃度は  $0.068 \text{ mg dm}^{-3}$  と計算されるので、装置の検出限界を上回り、検出されてもよいはずである。このことは、腐食したPtのほとんどは、黒色物質中に存在することを示唆している。

この長時間電位走査で得られた黒色物質の電気化学特性



**Fig. 7** SEM and EDS elemental analyses of the deposited material on the Pt-flag electrode electrolyzed in  $16 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid for 30 h



**Fig. 8** Cyclic voltammograms at porous micro-electrode packed with the deposited material (solid line) in  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid

Dashed line and dotted line denote cyclic voltammograms obtained at Pt and Au microelectrodes of  $50 \mu\text{m}$  in diameter, respectively. Sweep rate:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

を調べるために、粉体マイクロ電極<sup>25)~27)</sup>を用いた実験を行った。このときの粉体マイクロ電極は、直径  $50 \mu\text{m}$  の Au をエッチングにより先端に深さ  $15 \mu\text{m}$  の空洞を設けたものである。空洞部に黒色物質を充填し、作用極とした。電解液に  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸水溶液、参照電極に Ag/AgCl を使い、掃引速度  $50 \text{ mV s}^{-1}$  で CV 測定した結果を Fig. 8 に示す。図には、比較のため同じ電解液中で測定した Pt, Au 電極の CV を示すが、いずれも Pt と Au に特徴的なボルタモグラムを示している<sup>22)</sup>。黒色物質を充填した作用極の CV は、 $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸水溶液中で測定される清浄な Pt 電極のボルタモグラム (Fig. 1 参照) と懸け離れているが、汚れた Pt 電極のそれに類似した波形を呈している<sup>28)</sup>。この結果は、S を多く含む黒色粒子が金属状 Pt を含有していることを意味するものである。

以上のことから、 $16 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸中での電位掃引による Pt 電極の溶出は、カソード分極 (約  $-0.08 \sim +0.02 \text{ V}$ ) 時に電析した S が遠因となり、アノード (約  $+1.32 \sim +1.92 \text{ V}$ ) 分極時に Pt 溶解する要因を形成し、引き続きカソード分極 (約  $+1.12 \sim +1.32 \text{ V}$ ) により Pt 溶解する機構が考えられる。溶解した Pt は更にカソード分極 (約  $+0.72 \sim +0.52 \text{ V}$ ) することにより、Pt-S を電極上に析出する。

#### 4 結 言

濃硫酸中で Pt が電気化学的に腐食する現象を系統的に調べた。Pt 電極のカソード分極時に S が析出し、更にアノード分極すると S が溶解すると同時に Pt 腐食が起こることが分かった。S の析出・溶解が遠因となり引き起こさ

れる Pt の溶出は、RRDE, SEM-EDS そして EQCM 測定結果からも支持された。S の析出は  $-0.08 \sim +0.02 \text{ V}$  で、S の溶解は  $+1.32 \sim +1.52 \text{ V}$  で、また Pt の腐食は  $+1.62 \sim +1.92 \text{ V}$  と  $+1.12 \sim +1.32 \text{ V}$  で 2 段階の過程で起こることが明らかになった。連続電位掃引による Pt の強制腐食の結果、溶解した Pt は溶液中には存在せず、Pt と S を主成分とする黒色粒子として電極上に堆積することが分かった。以上のように、濃硫酸中の Pt の腐食挙動は粒子状物質を生ずるものであり、その形成プロセスは単純なイオン化による溶解とは異なるものである。

本研究は、NEDO「セル劣化要因の基礎研究と MEA 耐久性の解析」の助成を得て行われたものである。

#### 文 献

- 1) C. R. K. Rao, D. C. Trivedi: *Coordination Chem. Rev.*, **249**, 613 (2005).
- 2) X. Wang, R. Kumar, D. J. Myers: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A225 (2006).
- 3) S. Mitsushima, S. Kawahara, K. Ota, N. Kamiya: *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B153 (2007).
- 4) K. Kinoshita, J. T. Lundquist, P. Stonehart: *J. Electroanal. Chem.*, **48**, 157 (1973).
- 5) M. Inaba, M. Ando, A. Hatanaka, A. Nomoto, K. Matsuzawa, A. Tasaka, T. Kinumoto, Y. Iriyama, Z. Ogumi: *Electrochim. Acta*, **52**, 1632 (2006).
- 6) T. Akita, A. Taniguchi, J. Maekawa, Z. Siroma, K. Tanaka, M. Kohyama, K. Yasuda: *J. Power Sources*, **159**, 461 (2006).
- 7) M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd ed.", p. 378 (1974), (National Association of Corrosion Engineers, Houston).
- 8) A. J. Bard: "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Vol. 6", (1976), (Marcel Dekker, New York).
- 9) Y. Kanzaki, M. Takahashi: *J. Electroanal. Chem.*, **90**, 305 (1978).
- 10) 宮 一晋, 橘 孝二: 防食技術, **37**, 97 (1988).
- 11) G. Benke, W. Gnot: *Hydrometallurgy*, **64**, 205 (2002).
- 12) Y. Sugawara, A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru: *Electrochemistry*, **75**, 359 (2007).
- 13) S. Shibata, M. P. Sumino: *Electrochim. Acta*, **20**, 871 (1975).
- 14) D. A. J. Rand, R. Woods: *J. Electroanal. Chem.*, **35**, 209 (1972).
- 15) K. Ota, S. Nishigori, N. Kamiya: *J. Electroanal. Chem.*, **257**, 205 (1988).
- 16) V. I. Birss, M. Chang, J. Segal: *J. Electroanal. Chem.*, **355**, 181 (1993).
- 17) M. Juhasz, S. Hoffmann, E. Stoyanov, K.-C. Kim, C. A. Reed: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5352 (2004).
- 18) F. Kodera, Y. Kuwahara, A. Nakazawa, M. Umeda: *J. Power Sources*, **172**, 698 (2007).
- 19) M. Umeda, H. Ojima, M. Mohamedi, I. Uchida: *J. Power Sources*, **136**, 10 (2004).
- 20) S. Tanaka, M. Umeda, H. Ojima, Y. Usui, O. Kimura, I. Uchida: *J. Power Sources*, **152**, 34 (2005).
- 21) D. J. G. Ives, G. J. Janz: "Reference Electrodes", (1961), (Academic Press, New York).
- 22) 藤島 昭, 相沢益男, 井上 徹: "電気化学測定法, 上", p. 78 (1984), (技報堂).

- 23) M. Pourbaix : "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd ed.", p. 545 (1974), (National Association of Corrosion Engineers, Houston).  
 24) C. D. Wagner, C. J. Powell, J. W. Allison, J. R. Rumble Jr. : "NIST Standard Reference Database 20", Ver. 2. 0 (1997)  
 25) M. Umeda, M. Kokubo, M. Mohamedi, I. Uchida :  
*Electrochim. Acta*, **48**, 1367 (2003).  
 26) C.-G. Lee, T. Itoh, M. Mohamedi, M. Umeda, I. Uchida, H.-C. Lim : *Electrochemistry*, **71**, 549 (2003).  
 27) 山田昭博, 山田明文, 梅田 実 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 55 (2007).  
 28) 測定法小委員会 : *Electrochemistry*, **70**, 356 (2002).

## Electrochemical Corrosion of Pt Electrode in Concentrated Sulfuric Acid

Yu KUWAHARA<sup>1</sup>, Fumihiko KODERA<sup>1</sup>, So TAKIZAWA<sup>1</sup>, Akira NAKAZAWA<sup>1</sup> and Minoru UMEDA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188

(Received 23 August 2007, Accepted 15 October 2007)

Pt electrode corrosion in concentrated sulfuric acid has been studied by a series of electrochemical measurements in combination with instrumental analyses. It has been found that the cathodic polarization of Pt in 16 ~ 18 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> generates sulfur deposition on the Pt electrode. The following anodic polarization induces sulfur dissolution and Pt corrosion. SEM-EDS, XPS and EQCM results well-supported that the electrochemical behaviors occurred at the Pt electrode. The sulfur deposition was proven to take place by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reduction at -0.08 ~ +0.02 V *vs.* SHE and sulfur dissolution at +1.32 ~ +1.52 V *vs.* SHE, which indirectly causes Pt corrosion. The RRDE result confirmed that Pt corrosion takes place via a two-step electrode reaction at +1.62 ~ +1.92 V *vs.* SHE and +1.12 ~ +1.32 V *vs.* SHE. As a result of Pt corrosion, no Pt was detected in the electrolytic solution, but was found to yield a Pt-S composite accumulated on the electrode. The Pt corrosion mechanism in the concentrated sulfuric acid was thus found to be complicated, which is far from the simple Pt ionization predicted in the Pourbaix's diagram.

**Keywords** : concentrated sulfuric acid ; platinum electrode ; electrochemical corrosion ; sulfur deposition ; successive potential sweep.