JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	Pt/Ir ナノ粒子を修飾したデュアル機能剥離アセチレンブラックのリチウム空気電池への応用
Author(s)	周, 立航
Citation	
Issue Date	2024-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/19078
Rights	
Description	supervisor: 松見 紀佳, 先端科学技術研究科, 博士

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

氏名	周　立航
学位の種類	博士（融合科学）
学位記番号	共博融第 3 号
学位授与年月日	令和 6 年 3 月 22 日
論文題目	Bifunctional Pt/Ir nano-particles decorated functionalized acetylene black and its application in Li-air batteries
論文審査委員	松見　紀佳　北陸先端科学技術大学院大学　教授
	西村　俊　同　准教授
	Ho Anh-Van　同　准教授
	當摩　哲也　金沢大学　教授
	梅山　有和　兵庫県立大学　教授

論文の内容の要旨

Li-air batteries offer superior energy density compared to traditional Li-ion batteries , aligning with the global shift toward sustainable electric vehicles. The cathodic efficiency crucially hinges on the oxygen reduction reaction (ORR), for which platinum supported on carbon (Pt/C) has been a prevalent catalyst. However, the challenge in Li-air batteries lies in the simultaneous requirement for oxygen evolution reaction (OER) alongside ORR. This predicament has spurred investigations into amalgamating Pt with high OER activity metals like Ir, Co, and Fe. Despite their promising performance, the stability and potential leaching of these catalysts remain significant challenges [1].

This study exploits a carbon substrate demonstrating strong metal substrate interaction (SMSI) for heightened electrocatalytic durability. Building upon prior work [2], a novel functionalized acetylene black (Pt-FAB) was introduced, exhibiting remarkable catalytic activity due to efficient interfacial interactions with nanoparticles and electrolyte. The current study augments OER activity by incorporating Ir into the Pt-FAB catalyst. This unique Pt-Ir/FAB combination is anticipated to offer both high activity and durability, owing to efficient interfacial properties [3].

Acetylene Black (AB) is treated with a mixed strong acids to improve dispersion in water or organic solutions, enabling the formation of a catalyst with multiple functions. ORR and OER experiments are performed in an organic electrolyte, using TEGDME with 0.1 M LiFSI or LiTFSI. The next step involves constructing a Li-air battery, where a cathode slurry with active materials is coated on a carbon cloth. The electrolyte, consisting of 0.1 M LiI and 1 M LiTFSI in TEGDME, is used, and the battery operates under a 99.9% oxygen atmosphere at 0.1 MPa. The capacity is limited to 1000 mAh/gPt-Ir at charge-discharge rates of 125 mA/g and 250 mA/g to evaluate the material's long cycle life.

Acetylene Black (AB) treated with mixed strong acids enhances dispersion, which is crucial for forming a catalyst with controlled size and distribution. This work introduces a pioneering bimetallic Pt-Ir catalyst on functionalized acetylene black (FAB) for Li-air batteries. FAB, modified with -COOH functional groups, serves as a stable substrate for metal nanoparticle deposition. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirms successful Pt^0 and Ir^{4+} deposition on FAB. Electrochemical measurements reveal satistactory activities in ORR and OER, sustaining over 250 cycles in organic electrolytes. Cyclic voltammetry underscores its potential for Li-air battery. FAB180-Pt/Ir 1:1 with a 1000 mAh/g charge-discharge capacity maintained constant performance over 70 cycles, showcasing outstanding OER and ORR activity.

Bibliography

< References >

[1] Girishkumar, G., McCloskey, B., Luntz, A. C., Swanson, S., & Wilcke, W. The Journal of Physical Chemistry Letters, 1(14), 2193-2203 (2010).

[2] Badam, R., Vedarajan, R., & Matsumi, N. Chemical Communications, 51(48), 9841-9844 (2015).

[3] da Silva, G. C., Fernandes, M. R., Ticianelli, E. A., ACS Catal, 8, 2081e92 (2018).

Keywords: Oxygen reduction reaction, Oxygen evolution reaction, Dual electrocatalysts, Li air batteries, Rechargeable battery

論文審査の結果の要旨

本研究では、剥離アセチレンブラック上にイリジウムナノ粒子及び白金ナノ粒子の双方を担持させ、酸素還元反応（ORR）への電気化学触媒活性と酸素発生反応（OER）への電気化学触媒活性の双方の活性を有したデュアル型電気化学触媒としてリチウム空気電池への適用を行い、性能を評価した。リチウム空気電池においては、充電を担う酸素発生反応と放電を担う酸素還元反応の双方が効果的に進行する必要がある。そのような観点から、酸素還元反応触媒として優れた白金と酸素発生反応触媒として優れたイリジウムとを組み合わせたデュアル型電気化学触媒が研究されている。

本系では、とりわけ両金属触媒の担持体として剥離アセチレンブラックを選択した。剥離アセチレンブラックは電解液の吸収能が高く、電気化学プロセスにおける低い界面抵抗を与える特色がある。加えて、官能基密度が高いため、金属ナノ粒子の安定的な担持にも有利であり、数多い担持サイトの存在によりナノ粒子サイズも抑制することが可能である。本研究では、異なる酸化反応時間を経て作製した２種の剥離アセチレンブラック上に、白金/イリジウム比が異なるコンポジット電気化学触媒をそれぞれ作製した。電池系に適用する前に三極セルを用いて、作製したコンポジット電気化学触媒の酸素還元反応活性、酸素発生反応活性のそれぞれに関して直線走査ボルタンメトリー法により評価し、両電気化学反応に対する高い活性が確認された。本電気化学触媒をカソード触媒とし、金属リチウムをアノードとしたリチウム空気電池を作製し、酸素雰囲気下における充放電特性評価を行った。放電容量を 1000 $mAhg^{-1}_{(Pt+Ir)}$に限定し充放電を行ったところ、70 サイクルまで安定な充放電挙動を示した。白金：イリジウム比の影響としては、イリジム比が高い電気化学触媒系において、酸素還元反応と酸素発生反応のバランスが改善されることから、より低い過電圧が観測された。また、充放電サイクルを重ねるにつれてイリジウムの酸化が促進されることに伴い、酸素発生反応効率が改善されていく挙動がサイクリックボルタンメトリーから明らかとなった。

以上のように、官能基密度の高い剥離アセチレンブラックを用いて安定的に異種の金属ナノ粒子を担持させ、デュアル電気化学触媒として機能させ、高性能なリチウム空気電池を作製できることが見出された。本成果は実学的に価値を有することに加えて、他の電池系においても波及効果を有するものと期待され、学術的価値も認められることから、博士論文として十分な価値を有すると認めた。