

Title	Ionic Liquid-Based One-Pot Synthesis of Pt Metal/Alloy Nanoparticles Supported sp ² Carbon Electrocatalysts for PEM Fuel Cells
Author(s)	姚, 宇
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/77512
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

Abstract of Thesis

Name (YAO YU)

Title

Ionic Liquid-Based One-Pot Synthesis of Pt Metal/Alloy Nanoparticles Supported sp^2 Carbon Electrocatalysts
(イオン液体を用いた sp^2 炭素材料に担持した白金・白金合金ナノ粒子電極触媒のワンポット作製)

Abstract of Thesis

The final goal of this thesis is to synthesize Pt based nanoparticle/ sp^2 carbon catalyst with high catalytic activity and better durability by the IL based one-pot pyrolysis method. The basic idea of this work is to use Ni as the alloy component for Pt nanoparticle and sp^2 carbon materials as the carbon support. The dissertation is consisted of general introduction, chapter 1, chapter 2, chapter 3 and summary.

The general introduction describes the background and goal of this work. Fuel cells are generally accepted as an ultimate energy solution for the high efficiency and unlimited renewable source of reactants. However, Pt nanoparticle-supported carbon electrocatalysts currently used for PEMFC still have several issues that need to be overcome, e.g. large overpotentials for the ORR, use of costly Pt, and insufficient durability. In order to address such issues, Pt-based binary and ternary electrocatalysts have recently been given much attention for the purpose of enhancing their catalytic activities, reducing their costs and improving durability. On the other hand, the sp^2 -hybridized carbon materials emerged as the promising candidates to replace the widely used carbon black as PEMFC catalyst supports for the less corrosion under start-up condition. However, usually the sp^2 carbon support does not present a strong affinity towards catalyst particles without chemical pretreatment of the carbon support. It is reported that metal nanoparticles can be attached onto carbon materials using ionic liquid (IL) as a combination material without hurt of the surface structure. Inspired by previous works, an IL-based one-pot pyrolysis method is hired here to prepare ORR electrocatalysts using the mixtures consisting of IL, carbon supports, and thermally reducible Pt and/or Ni precursors.

Chapter 1 describes the preparation of Pt/MWCNT and PtNi/MWCNTs with different precursors and precursor ratios using IL one-pot pyrolysis method. The particle size of Pt and PtNi alloy nanoparticles on the Pt/MWCNTs and PtNi/MWCNTs was dependent on the precursor species. The use of thermally unstable acetylacetonate (acac)-based precursors made the particle size larger. The electrocatalytic activity before and after durability test of the prepared catalysts were compared to understand the effect of Ni composition in nanoparticles on the ORR performance. The bell-shaped curve constructed in this article allows us to predict the mass activity of the PtNi/MWCNTs from the Ni content in the PtNi alloy nanoparticles.

Chapter 2 describes the formation mechanism of PtNi alloy nanoparticle in PtNi/MWCNTs via a staircase heating process. PtNi/MWCNTs are obtained from two kinds of Ni precursors by the one-pot pyrolysis method. Their morphology, composition variation and electrochemical performance are reported to illustrate the growth mechanism of nanoparticles in this method. Although the final products were similar upon completion of the process, regardless of the precursor species, there was a notable difference between the initial steps of the PtNi nanoparticle formation, depending on the Ni precursor used. Variations in the catalytic behavior strongly suggest that the heating process is crucial for controlling the characteristics of the PtNi/MWCNTs in an IL one-pot pyrolysis process.

Chapter 3 describes the application of hydrous insoluble Ni precursor, $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$, in the PtNi/MWCNT preparation with the one-pot pyrolysis method. The Ni content and crystal structure of the resulting PtNi/MWCNT composites are confirmed. The solubility and existence of crystal water are not significant for a metal precursor used in this method to prepare metal and alloy nanoparticles. The application of this one-pot pyrolysis method is extended by a use of different Ni precursor.

The summary gives the main results and conclusions obtained in each chapter as well as future prospect of the IL based one-pot pyrolysis method.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Yao Yu)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	桑畑 進
	副 査	教授	藤内 謙光
	副 査	教授	櫻井 英博
	副 査	教授	林 高史
	副 査	教授	南方 聖司
	副 査	教授	今中 信人
	副 査	教授	宇山 浩
	副 査	教授	佐伯 昭紀
	副 査	教授	中山 健一
	副 査	教授	能木 雅也
	副 査	教授	古澤 孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文は、イオン液体を用いたワンポット熱反応によって、 sp^2 炭素上に担持した白金ベースの高活性かつ高耐久性の電極触媒を合成することを最終目標として行われた研究をまとめたものである。炭素材料に担持した Pt ナノ粒子電極触媒は、高分子膜電解質燃料電池に必要な不可欠なものであるが、酸素還元反応の過電圧が大きい、Pt が高価である、耐久性が十分では無い等の問題点を抱えている。これらを克服する方法として、ナノ粒子として Pt 単体を用いるのではなく Pt と他の金属の合金を用いること、ならびに、耐久性の高い sp^2 炭素を担体として用いることが注目されている。しかし、両方法も必ずしも容易ではなく、精密な合成技術と多段階な反応過程を必要とする。一方、本申請者は、所属する研究室で開発されたイオン液体を用いる電極触媒合成法をヒントに、ワンポットの熱反応で PtNi 合金ナノ粒子の合成とそれらを sp^2 炭素上へ担持する方法を考案し、実証している。以下、本論文の主たる結果を示す。

(1) Pt および Ni の前駆体に、それぞれのアセチルアセトネート錯体を用い、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) とともにイオン液体に入れて加熱するだけで、MWCNT 表面に担持された PtNi 合金ナノ粒子 (PtNi/MWCNT) が合成できることを見出している。PtNi 合金の組成比は、それぞれの前駆体の濃度比に依存し、酸素還元電極触媒能を調査することで、触媒能の高さが最大となる組成比が存在することを見出している。さらに、触媒を長時間の利用によって PtNi の組成比が変化するが、より電極触媒活性が高まる組成比に変化するという非常に有利な現象を発見している。

(2) 上記の発見の反応機構を明らかにするため、ワンポット熱反応を一定温度で行うのではなく、低温から高温へ階段状に温度を変化させ、それぞれの温度によって合成される PtNi の形状観察、組成調査、電極触媒活性を調査している。また、Ni の前駆体として、熱分解温度の異なる 2 種類の錯体を用いている。その結果、低温から高温へのナノ粒子の特性変化は Ni 前駆体の種類で大きく変化するが、高温になるにつれ、いずれも電極触媒活性が高くなる組成比に収束するという興味深い現象を見出している。

(3) Ni 前駆体として、含水結晶である $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ を用いて MWCNT に担持した PtNi 合金ナノ粒子を合成しており、無水錯体を前駆体に用いたものと遜色ない酸素還元への触媒活性を有することを見出している。含水結晶はイオン液体に溶解せず、水はイオン液体中の反応に悪く作用すると言われている現象を払拭する結果であり、前駆体を用いることができる化合物の範囲を大きく広げる結果を得ている。

以上のように、本論文では触媒活性および耐久性を高める sp^2 炭素材料に担持した PtNi 合金ナノ粒子を 1 回の操作で合成できる方法を提案し、その利便性と実用性を証明し、今後、この方法が多く研究者に知られることになると、新規な電極触媒合成法としての波及効果大きいと予測される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。