

Title	バイオベース窒素ドープカーボンにCoFe ₂ O ₄ ナノ粒子を担持させたリチウム空気電池用両機能性電気化学触媒
Author(s)	Pirapath, Arkasalerks
Citation	
Issue Date	2024-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/19396
Rights	
Description	Supervisor: 松見 紀佳, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	PIRAPATH ARKASALERKS		
学位の種類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 585 号		
学位授与年月日	令和 6 年 9 月 24 日		
論文題目	CoFe ₂ O ₄ Nanoparticles on Bio-based Polymer Derived Nitrogen Doped Carbon as Bifunctional Electrocatalyst for Li-air Battery		
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
	上田 純平	同	准教授
	西村 俊	同	准教授
	HO Anh Van	同	准教授
	柿部 剛史	兵庫県立大学	准教授

論文の内容の要旨

This research work focuses on the utilization of a bio-based polymer-derived nitrogen-doped carbon as a support for CoFe₂O₄ nanoparticles electrocatalyst in Li-air battery application. This work also showcases the electrocatalyst's bifunctional ability to perform robust electrochemical performances. Nowadays lithium-air batteries (LABs) have emerged as a promising prospect due to their unparalleled theoretical energy density of 3,505 Whkg⁻¹. However, despite the promising theoretical advantages, issues such as poor cycling stability, limited lifespan, and unresolved side reactions have hindered their commercial viability and widespread adoption. The major challenges of LABs are sluggish oxygen kinetics from oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) are major issues that hinder their performance. Hence, developing electrocatalysts to promote ORR/OER is essential to reach the theoretical performance of LABs.

In this study, we introduced spinel cobalt iron oxide (CoFe₂O₄) nanoparticles decorated on bio-derived pyrolyzed poly(2,5-benzimidazole) (PYPBI800) as a nitrogen-doped carbon support electrocatalyst for LABs. The electrocatalyst was synthesized through pyrolysis of PBI followed by incipient wetness impregnation calcination on the metal precursors. The Strong Metal-Substrate Interaction (SMSI) between CoFe₂O₄ and PBI800 has been confirmed with X-ray photoelectron spectroscopy. Due to both the intrinsic properties of CoFe₂O₄ and the nitrogen doping effect, these electrocatalysts also modulate the electronic state of metals, facilitating oxygen adsorption and desorption at the electrode.

The electrocatalysts were evaluated as air-breathing electrodes in a CR-2032 coin-type cell LABs compared with other types of carbon supports. The initial discharge capacity for LAB coin cells with CoFe₂O₄ on PBI800 was observed to be 18,356 mAhg⁻¹. Furthermore, the cycling stability of the CoFe₂O₄ on PBI800 cathode was tested through 200 charge-discharge cycles at 400 mAhg⁻¹ with 1,000 mAhg⁻¹ cut-off capacity. The resulting cycle-life data revealed that the battery maintains a discharge capacity as high as 100% even after the 200th cycle, demonstrating exceptional stability with overpotential remains consistently low at 140 mV throughout the examined cycle. The extensive surface area with N

heteroatom defects of the PBI provides abundant nucleation sites for CoFe_2O_4 nanoparticles which serve as active sites for ORR and OER. The CoFe_2O_4 nanoparticles formed on the support exhibit strong metal-substrates interaction which leads to high exceptional stability and electrocatalytic activity.

Based on these findings, the CoFe_2O_4 nanoparticles on bio-based polymer-derived nitrogen-doped carbon suggested through this hold promise as a practical air-breathing electrode for high-performance rechargeable LABs. This work will also benefit future heteroatom-doped carbon support design, specifically nitrogen to enhance LABs performance.

Keywords: Oxygen Reduction Reaction, Oxygen Evolution Reaction, Metal Nanoparticles, Lithium Air Battery, Nitrogen Doped Carbon.

論文審査の結果の要旨

リチウム空気電池は、カソード側における酸素還元反応とアノード側におけるリチウムの酸化反応により放電が行われる高エネルギー密度蓄電池であり、重量エネルギー密度はリチウムイオン二次電池のそれを大幅に上回ることから、次世代用途において期待されている。一方で、それらの実効的な性能をさらに改善しつつ、耐久性を高めていく上で課題も山積している。例えば、電気化学触媒自体の性能に加えて、放電によって生成する Li_2O_2 を酸素発生反応（充電反応）が起こるまでカソード側の細孔に保持できるようなモルフォロジー的な条件も求められる。

本研究においては、電気化学触媒である CoFe_2O_4 との強い SMSI (Strong metal-substrate interaction ; 強い金属-基板相互作用) が期待できる高濃度窒素ドーパカーボンを支持体として採用した。 CoFe_2O_4 と高濃度窒素ドーパカーボンから成るコンポジット電極材料を HRTEM や XPS 等によりキャラクタライズした。

三電極系において、酸素還元反応と酸素発生反応の反応性をそれぞれ評価したところ、いずれの反応においても貴金属触媒系に匹敵する高活性を示していることが明らかとなった。とりわけ、高濃度窒素ドーパカーボンの窒素のコバルトへの配位が酸素還元反応への活性を高めたと考えられる。同時に、高濃度窒素ドーパカーボンのメソポーラスな特性が Li_2O_2 に担持サイトを提供した。

実際にリチウム空気電池セル（コインセル）を構築し、酸素雰囲気下における充放電挙動を検討したところ、 400 mA g^{-1} の電流密度（充放電速度）において $18,356 \text{ mAh g}^{-1}$ （触媒重量当たり）の高容量を観測するに至り、200 サイクルにわたって安定な充放電挙動を示した。また、オーバーポテンシャルも 140 mV と低く、スムーズな電気化学反応を示唆した。

本研究はバイオベースポリマーであるポリベンズイミダゾールから誘導した高濃度窒素ドーパカーボンを用いた貴金属系電気化学触媒である CoFe_2O_4 の活性化に応用した最初の研究であるのみでなく、貴金属系電気化学触媒に匹敵するパフォーマンスを酸素還元反応（放電反応）と酸素発生反応（充電反応）の双方において示している点において、学術的、実学的に共に興味深い。その結果として、実電池セルにおいても可逆的に高い放電容量を発現するに至っており、今後のリチウム空気電池設計においても有益な設計指針を与えていると考えられる。

以上の理由から、本論文は博士学位論文としての価値を十分に有するものと認める。