

Title	BIAN構造を有するポリマー/添加剤設計による電気化学触媒および二次電池の特性向上
Author(s)	浅井, 優作
Citation	
Issue Date	2024-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/19403">http://hdl.handle.net/10119/19403</a>
Rights	
Description	Supervisor: 松見 紀佳, 先端科学技術研究科, 博士

博士論文

BIAN 構造を有するポリマー/添加剤設計による  
電気化学触媒および二次電池の特性向上

浅井 優作

主任研究指導教員 松見 紀佳

北陸先端科学技術大学院大学 金沢大学

融合科学共同専攻

[工学]

令和 6年9月

# Polymer/additive design with BIAN structure to improve properties of electrochemical catalysts and lithium-ion batteries

## Chapter 1: Introduction

Hydrogen energy and lithium-ion batteries (LIBs) will be more widely used from the perspective of environmental issues. Water electrolysis is one of the hydrogen production technologies. The oxygen evolution reaction (OER) is the rate-limiting step in water electrolysis. In this study, we aim to control the electronic structure of  $\text{IrO}_2$  using a conjugated polymer, poly(BIAN-thiophene) to improve the OER catalytic activity. With the increasing demand for LIBs, cathode materials with high working potentials and specific capacities have been actively investigated.  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  electrodes show excellent performance with high reversible capacity at high potentials. However, the organic electrolyte undergoes oxidative degradation the electrode surface at high potentials, resulting in a decrease in capacity and stability. Therefore, in this study, the effect on LIB performance by using BIAN-thiophene as an electrolyte additive was investigated. This additive preferentially decomposes at high potentials and forms a film on the cathode surface.

## Chapter 2: Synthesis of Thiophene Derivatives with BIAN Skeleton

Synthesis of thiophene derivatives with BIAN skeleton (BIAN-thiophene) was carried out. Its application is OER catalysts in water electrolysis and as additives for ternary cathode materials for lithium-ion batteries. BIAN-thiophene was prepared using acetonitrile and methyl 2-aminothiophene-3-carboxylate. The structure of the synthesized BIAN-thiophene was determined by nuclear magnetic resonance analysis and Fourier transform infrared spectroscopy.

## Chapter 3: Control of Electronic Structure of $\text{IrO}_2$ by Conjugated Polymer Support for Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction

Novel nanoparticle catalysts with iridium dioxide supported on conjugated polymers were synthesized and their activity and durability against OER.  $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  were prepared from iridium complexes and poly(BIAN-thiophene)/TNT by hydrothermal synthesis. The synthesized  $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  electrodes were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, photoelectron spectroscopy, and electrochemical techniques. The binding energy of Ir  $4f_{7/2}$  on  $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  was 0.9 eV lower than that of commercial  $\text{IrO}_2$  in XPS measurement. This may be due to the high electron density of Ir due to anchoring of Ir nanoparticles to the polymer via coordination of the nitrogen element. Furthermore, the overpotential of the  $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  electrode was 260 mV, which is sufficient for OER activity under acidic conditions.

## Chapter 4: Improvement of Properties of Ternary Cathode Materials for LIB with BIAN-thiophene as an Additive

Use of BIAN-thiophene as an additive for ternary cathode materials for LIBs was examined and its battery performance was evaluated. It is known that electrolyte additives are preferentially oxidized when their HOMO energy level is higher than that of the electrolyte. Since the HOMO energy level of BIAN-thiophene is  $-4.917$  eV, which is higher than that of EC and DEC, it is expected that BIAN-thiophene is preferentially oxidized and the decomposition of organic electrolyte is suppressed. Charge-discharge cycle tests were conducted on cathode-type half cells with  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  electrodes. The capacity after 100 cycles in the no-additive system dropped to 47 % of the initial discharge capacity, while the system with BIAN thiophene maintained 62 % of the initial discharge capacity after the same cycle.

**Keywords:** Bisiminoacenaphthene (BIAN), oxygen evolution reaction (OER), conjugated polymer, iridium dioxide, Li-ion batteries, electrolyte additive

# 目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 水素エネルギー .....	4
1.3 電気化学的水分解 .....	7
1.3.1 水電解による水素生成.....	7
1.3.2 アルカリ水分解 .....	10
1.3.3 アニオン交換膜水電解.....	11
1.3.4 プロトン交換膜水電解.....	12
1.3.5 固体酸化物形水分解 .....	14
1.4 水電解のアノード材料 .....	15
1.4.1 OER 触媒および HER 触媒 .....	15
1.4.2 二酸化イリジウム.....	17
1.5 リチウムイオン二次電池.....	18
1.5.1 リチウムイオン二次電池の役割・期待.....	18
1.5.2 リチウムイオン電池の構成 .....	20
1.5.2 カソード材料.....	21
1.5.3 電解液添加剤.....	23

1.6	ビスイミノアセナフテン (BIAN) 化合物 .....	25
第 2 章	BIAN 骨格を有するチオフェン誘導体の合成.....	29
2.1	要旨.....	29
2.2	序論.....	29
2.3	材料と方法.....	31
2.3.1	材料.....	31
2.3.2	分析装置.....	31
2.3.3	合成方法.....	31
2.4	キャラクタリゼーション.....	32
2.5	結言.....	34
第 3 章	高効率酸素発生反応を目指した共役系高分子担体による IrO <sub>2</sub> の電子構造制御 .....	35
3.1	要旨.....	35
3.2	序論.....	36
3.3	材料と方法.....	39
3.3.1	材料.....	39
3.3.2	電気化学触媒の作製.....	39
3.3.3	複合電極のキャラクタリゼーション .....	41

3.3.4 電気化学的測定 .....	41
3.4 結果・考察 .....	42
3.5 結言 .....	56
第4章 BIAN-thiophene を添加剤とした LIB 用三元系正極材の特性向上...	58
4.1 要旨 .....	58
4.2 序論 .....	59
4.3 材料と方法 .....	60
4.3.1 材料 .....	60
4.3.2 電解質の作製 .....	61
4.3.3 電気化学的測定 .....	61
4.3.4 カソード表面のキャラクタリゼーション .....	62
4.4 結果・考察 .....	62
4.5 結言 .....	73
第5章 総括 .....	75
第6章 参考文献 .....	78

# 第 1 章 序論

## 1.1 研究背景

世界では人口が増加し、各国に生活水準は向上し続けている。それに伴って、エネルギー消費量が増加しており、2016 年のアメリカのエネルギー情報局は、世界のエネルギー需要が 2030 年までに 50%も増加すると予測している。現在使用されているエネルギーの 95%以上は石油や天然ガスなどの化石燃料由来のエネルギーである。しかし、これらの化石燃料はエネルギーとして使用する際に温室効果ガスを排出するため、地球温暖化や環境汚染などの環境問題の原因となっている。2015 年に開催された国連気候変動枠組条約第 21 回締約国会議（COP21）では、世界の気温上昇を 1.5°C未満に抑えることで、地球温暖化に積極的に対応することを目的とした「パリ協定」が策定され、196 の締約国によって承認された。こうした中、化石燃料の代替であるクリーンな再生可能エネルギーの開発は次世代に向けた世界のエネルギー需要や持続可能な社会の発展を満たすためには不可欠である<sup>1-3</sup>。再生可能エネルギーとは、消費される速度よりも速い割合で補充される自然由来のエネルギーである。一例として、太陽光や風力、地熱、バイオマスなどが挙げられ、化石燃料のように資源の枯渇する恐れがない。これらのエネルギーは従来の化石燃料と比較し、使用時に排出される二酸化炭素などの有害な温室効果ガスの排出量のはるかに少ない。また、化石燃料は

特定の地域に点在しており、日本のような資源の乏しい国や地域は輸入に頼らなければならない。一方、再生可能エネルギーは資源が乏しい国々でも自国で生産が可能である。欧州や中東地域で国際紛争が起き、エネルギー安全保障への危機感が高まっている中、再生可能エネルギーの生産を高めることはエネルギー自給率の向上やエネルギーの多角化を可能にする。

化石燃料から再生可能エネルギーへの転換が進められている中、自動車業界にも 100 年に 1 度の大変革期が訪れている。2016 年のパリのモーターショーでダイムラー社が提案した「Connected (コネクテッド)」「Autonomous (自動運転)」「Shared & Service (シェアリング)」「Electric (電動化)」の頭文字をまとめた「CASE」と呼ばれる 4 つの領域で様々な技術開発が進められている(図 1)。これらの技術が発展すると 1) 閉鎖空間だった車が外界とつながることで渋滞の解消や新たなサービスを受けることが可能になる、2) 人が自動車を運転せず、目的地へ到着することができる、3) 自動車を所有せず、他人と共有して利用する時代となる変化、4) 自動車が内燃機関から電池・モーターで動作するなどの時代へと変化していく。



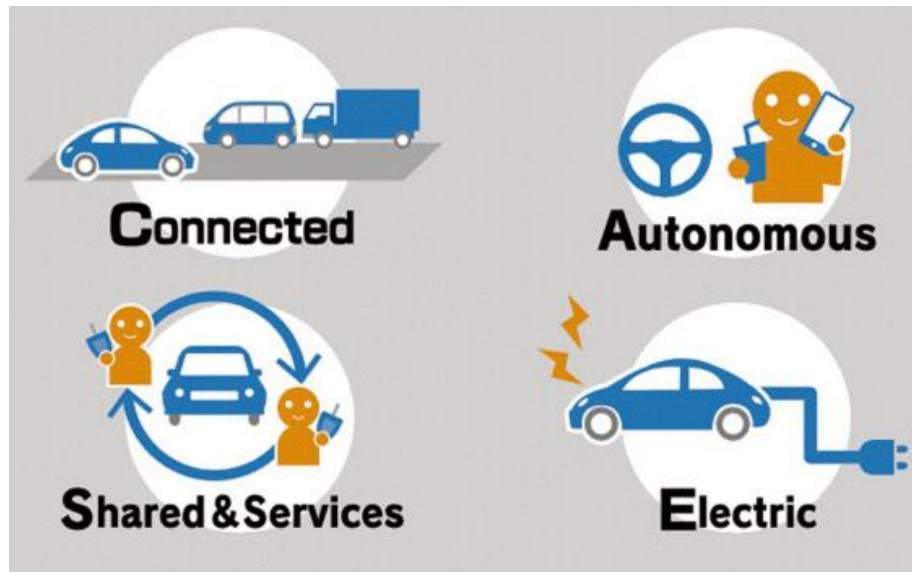


図 1 自動車の次世代技術やサービス「CASE」

(出典)日本経済新聞

このうち、エネルギー分野が直接かかわってくるのが「Electric（電動化）」である。従来のガソリン車やディーゼル車から二次電池を用いた電気自動車（EV）や燃料電池を搭載した電気自動車（FCEV）へと電動化が進められている。EUではガソリン車やディーゼル車の販売を2035年までにゼロにし、EVやFCEVへ移行する政策がとられている。また全世界でのEV販売台数は2020年の約200万台から2040年には約7300万台まで増加すると予想されている。日本では電動化を進めると同時に内燃機関を守る動きもある。本田技研工業株式会社では2040年までに全世界でEV、FCEVの販売比率を100%にする戦略が立てられている。さらに二酸化炭素と水素から合成される「e-fuel」と呼ばれる液体燃料を開発し、ガソリン車やディーゼル車への適応も進められている。トヨタ自

自動車株式会社は 2030 年の EV 販売台数目標を 350 万台とし、さらに FCEV や水素エンジンを搭載した自動車の開発・販売を進めている。こうした様々な動力源・エネルギーを用いた次世代自動車を各社、研究開発が行われている。これらの自動車が普及するには安価かつ容易に製造可能な水素製造法や高容量長寿命の電池が求められる。

## 1.2 水素エネルギー

水素は、環境に優しいエネルギーの一つであり、地球上で最も豊富な元素である。水素分子は質量あたりのエネルギー密度が高い (120 MJ/kg) という特性を持つ<sup>45</sup>。しかし、水素分子として利用することは容易ではなく、水や化石燃料、バイオマスなどの化合物の形で利用される。したがって水素分子として利用するためには経済コストが低く、天然に存在する化合物から高効率で水素を分離する必要がある。主な水素製造方法とその用途は図 2 に示す<sup>6</sup>。水素は水、化石燃料、バイオマスなど様々な原料から製造することができ、その生産量は約 8,700 万トン/年である。しかし、現在製造される水素の 95% は天然ガスや石炭、褐炭などの化石燃料を原材料として製造されている。しかし、化石燃料を使用しているため、8 億 3,000 万トン/年の二酸化炭素を排出している。残り 5% の水素は水の電気分解を含む再生可能エネルギーから製造されている<sup>7</sup>。製造された水素は 1) 半導体ウエハや太陽電池、光ファイバーなどのエレクトロニクス分野、

2)石油精製やアンモニア製造、メタノール製造などの化学分野、3)光ファイバーや石英ガラス製造などのガラス分野、4)ロケット燃料や人工衛星部品などの宇宙開発分野などで利用されてきた。これらの用途に加え、燃料電池や水素発電などエネルギー分野での用途も広がっている。

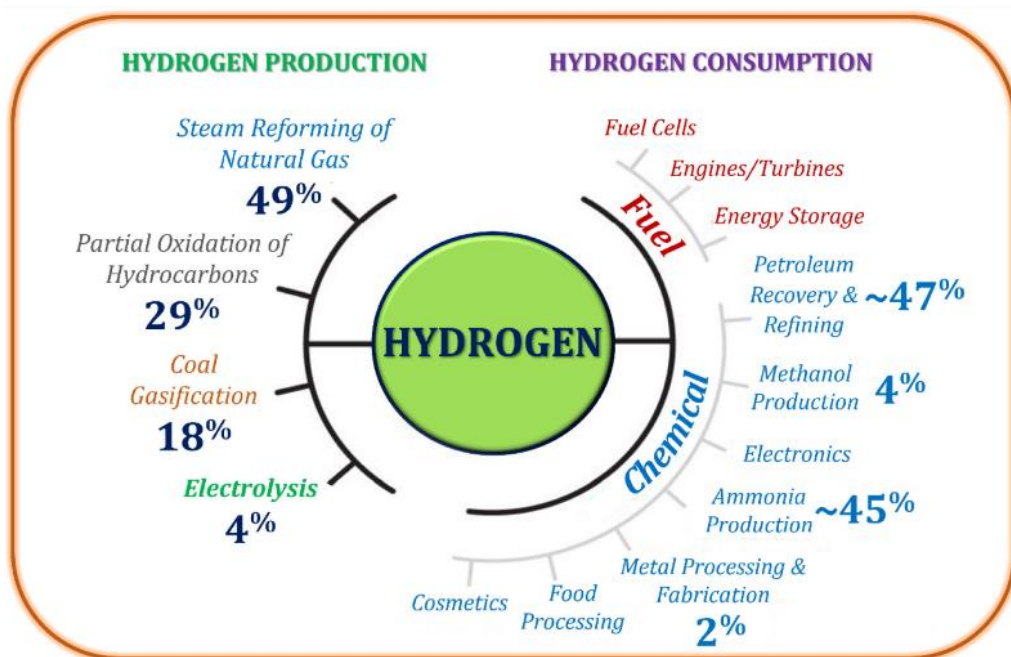


図 2 主な水素製造方法と用途

水素は、水素製造技術、原材料、環境への影響度合いによって、それぞれブラウン、ブラック、グレー、ブルー、グリーンの色調に分けられる（表1）。

現在最も製造されている水素はブラウン水素やブラック水素である。これらの水素は石炭や褐炭、メタンなどの化石燃料をガス化させ、吸収剤や分離膜を使用して他のガスから分離して製造される。しかし、水素1トンにつき10～12トンの二酸化炭素が大気中に排出されるため、水素製造法の中では最も環境負荷

が大きい技術である。

グレー水素は、天然ガスを水蒸気と反応させる水蒸気改質法から製造される水素である。この製造法では反応時、水素のほかに二酸化炭素が生成される。生成される二酸化炭素の量はブラウン・ブラック水素よりも少ないが、直接大気中へ排出される。

ブルー水素とはグレー水素同様に水蒸気改質法から製造される水素である。しかし、グレー水素との相違点は発生した二酸化炭素は炭素回収・貯蔵技術を用いて回収され、地下に貯蔵される。回収される二酸化炭素の量は排出される二酸化炭素の85%～95%といわれている。しかし、回収しきれなかった二酸化炭素は上記の水素製造法と同様に大気中へ放出される。さらに長期的の貯蔵による環境への影響は不明であり、貯蔵庫からの漏洩などによって悪影響を及ぼす可能性がある。

グリーン水素とは、太陽光や風力など再生可能エネルギーから得られた電力を用いて水の電気分解を行うことで製造される水素である。上記の色付き水素と異なり、水素製造時に二酸化炭素が排出されないため、最も環境にやさしい水素であるといわれている。しかし、再生可能エネルギーの不安定な供給により、安定的な水素製造を維持するのが困難である。また再生可能エネルギーの発電コストや触媒・電解質等を含む電解槽のコストが高いため、他の種類の水素より

も高価になる。より安価なグリーン水素の製造にはこれらのコストを下げる必要がある。

表 1 水素の色合いとそれらの製造方法やコスト、CO<sub>2</sub>排出量

水素の種類	手法	原材料	生成物	コスト (ドル kW/H <sub>2</sub> )	CO <sub>2</sub> 排出量
ブラウン水素	ガス化	褐炭、メタン	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	1.2 – 2.1	大
ブラック水素	ガス化	石炭	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	1.2 – 2.1	大
グレー水素	改質	天然ガス	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	1.0 – 2.1	中
ブルー水素	改質+ CO <sub>2</sub> 回収	天然ガス	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	1.5 – 2.9	小
グリーン水素	水電解	水	H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	3.6 – 5.8	なし

## 1.3 電気化学的水分解

### 1.3.1 水電解による水素生成

現在の水素製造法は化石燃料の改質による方法や製鉄所やソーダ工業からの副生ガスからの精製法などである。これらはいずれも水素製造時に二酸化炭素を排出する。電動化に伴う車載用燃料電池や家庭用燃料電池の普及に伴い、水素需要の増加が見込まれる中、二酸化炭素を排出しないクリーンな水素製造法の確立が必要不可欠である。そこで太陽光や風力などの再生可能エネルギーから得た電気を用いて水の電気分解を行うことで製造する方法が挙げられる。水の電気分解は約 200 年前から知られており<sup>8</sup>、電気を印加させることで水を分解させ、カソードで水素発生反応 (HER)、アノードで酸素発生反応 (OER) が起こ

る。エネルギー供給から水素製造まで一貫して、二酸化炭素は排出されない。水分解の基本的な反応は、



であり、熱力学的に 1.23 V 必要になる<sup>6,9-11</sup>。18 世紀以来、水電解技術は継続的に開発され、産業用途に使用されている。この間、工業化や高出力化などに向けて様々なブレイクスルーが起り、発展してきた。これまでの水電解の発展は 5 つの世代に分けられる。各世代とその課題、技術的ブレイクスルー、重要性を図 3 に示す。現在は第 5 世代であり、課題にコストや効率化、耐久性が挙げられている。

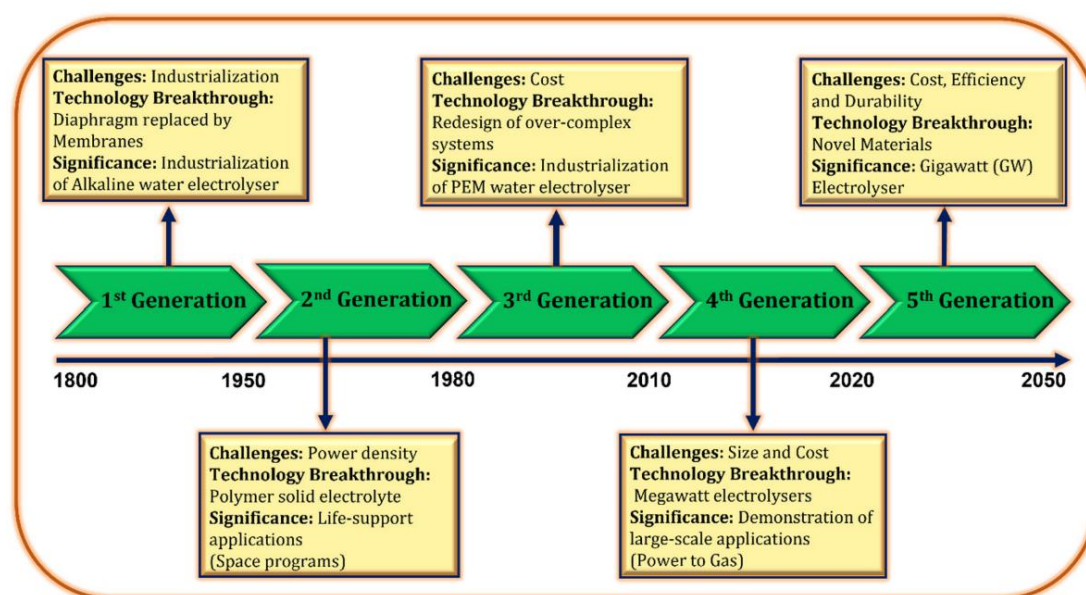


図 3 電気化学的水分解発展の歴史

水電解は大規模の電力を消費するため、安価な電力で効率よく水分解をすることでコストを抑えることができる。また、水分解装置そのもののコストを下げる

ことも重要である。これまでの研究で電解液、運転条件、セパレータの種類によって、(i) アルカリ水電解、(ii) アニオン交換膜水電解、(iii) プロトン交換膜水電解、(iv) 固体酸化物水電解の 4 種類の水電解技術が開発された。各水電解技術とその特徴を利点、欠点とともに以下の小項目と表 2 および表 3 に表した<sup>6,12</sup>。

表 2 各水電解技術の特徴

	Alkaline	AEM	PEM	Solid Oxide
Anode reaction	$2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	$2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$
Cathode Reaction	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$
Overall cell	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$
Electrolyte	KOH/NaOH (5M)	DVB polymer support with 1 M KOH/NaOH	Solid polymer electrolyte (PFSA)	Yttria stabilized Zirconia (YSZ)
Separator	Asbestos/Zirfon/Ni	Fumatech,	Nafion <sup>®</sup>	Solid electrolyte YSZ
Electrode/Catalyst (Hydrogen side)	Nickel coated perforated stainless steel	Nickel	Iridium oxide	Ni/YSZ
Electrode/Catalyst (Oxygen side)	Nickel coated perforated stainless steel	Nickel or NiFeCo alloys	Platinum carbon	Perovskites (LSCF, LSM) (La,Sr,Co,Fe) (La,Sr,Mn)
Gas Diffusion layer	Nickel mesh	Nickel foam/carbon cloth	Titanium mesh/carbon cloth	Nickel mesh/foam
Bipolar Plates	Stainless steel/Nickel coated stainless steel	Stainless steel/Nickel coated stainless steel	Platinum/Gold-coated Titanium or Titanium	Cobalt coated stainless steel
Nominal current density	0.2-0.8 A/cm <sup>2</sup>	0.2-2 A/cm <sup>2</sup>	1-2 A/cm <sup>2</sup>	0.3-1 A/cm <sup>2</sup>
Voltage range (limits)	1.4-3 V	1.4-2.0 V	1.4-2.5 V	1.0-1.5 V
Operating temperature	70-90 °C	40-60 °C	50-80 °C	700-850 °C
Cell pressure	<30 bar	<35 bar	<70 bar	1 bar
H <sub>2</sub> purity	99.5-99.9998%	99.9-99.9999%	99.9-99.9999%	99.9%
Efficiency	50%-78%	57%-59%	50%-83%	89% (laboratory)
Lifetime (stack)	60 000 h	>30 000 h	50 000-80 000 h	20 000 h
Development status	Mature	R & D	Commercialized	R & D
Electrode area	10 000-30 000 cm <sup>2</sup>	<300 cm <sup>2</sup>	1500 cm <sup>2</sup>	200 cm <sup>2</sup>
Capital costs (stack) minimum 1 MW	USD 270/kW	Unknown	USD 400/kW	>USD 2000/kW
Capital costs (stack) minimum 10 MW	USD 500-1000/kW	Unknown	USD 700-1400/kW	Unknown

表 3 各水電解技術の長所・短所

Electrolysis technology	Advantages	Disadvantages
Alkaline water electrolysis	<ul style="list-style-type: none"> <li>Well established Technology</li> <li>Commercialized for industrial applications</li> <li>Noble metal-free electrocatalysts</li> <li>Relatively low cost</li> <li>Long-term stability</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Limited current densities</li> <li>Crossover of the gasses</li> <li>High concentrated (5M KOH) liquid electrolyte</li> </ul>
AEM water electrolysis	<ul style="list-style-type: none"> <li>Noble metal-free electrocatalysts</li> <li>Low concentrated (1M KOH) liquid electrolyte.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Limited stability</li> <li>Under development</li> </ul>
PEM water electrolysis	<ul style="list-style-type: none"> <li>Commercialized technology</li> <li>Operates higher current densities</li> <li>High purity of the gases</li> <li>Compact system design</li> <li>Quick response</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cost of the cell components</li> <li>Noble metal electrocatalysts</li> <li>Acidic electrolyte</li> </ul>
Solid oxide water electrolysis	<ul style="list-style-type: none"> <li>High working temperature</li> <li>High efficiency</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Limited stability</li> <li>Under development</li> </ul>

### 1.3.2 アルカリ水分解

アルカリ水分解は 70°C~90°Cの 5M KOH または NaOH 水溶液に電圧を印加することで水素を生成する技術である。発生する水素や酸素の混合を防ぐ目的やカソードとアノードを分離するためにセパレータを用いる。電極はアノード、カソードともに穴あきステンレス鋼にニッケルをコーティングしたものが採用される。セパレータにはポリフェニレン・サルファイド (PPS) と酸化ジルコニウムを組み合わせたメンブレン膜を用いる。この技術のエネルギー効率は 50 - 78 %である。アルカリ水電解の概略図を図 4 に示す<sup>3,6,13-16</sup>。

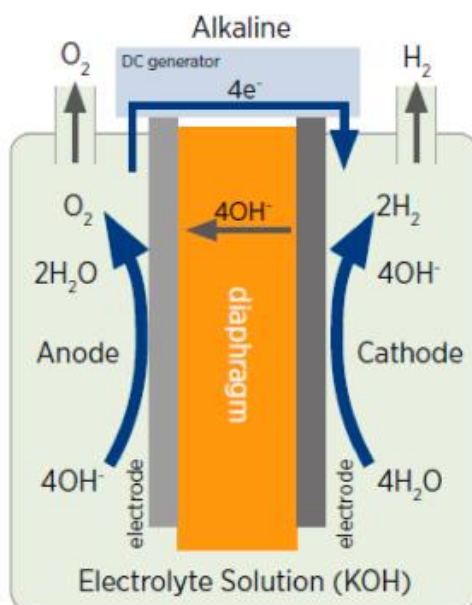
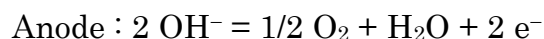
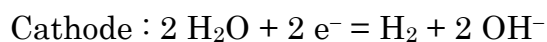


図 4 アルカリ水電解の概略図

アルカリ水分解のカソードとアノードの反応を以下に示す<sup>4,11</sup>。





触媒は上記に示したニッケルのほかに鉄や銅など卑金属を選択することが可能である。さらに電解槽の耐久性が高く、60000 時間以上の連続運転が可能である。そのため、商業用などの大規模な水電解にはアルカリ水分解が適している<sup>17</sup>。しかし、発生したガスが電解液に溶け込み、セパレータをすり抜け、酸素と水素が少量混ざりあうことがある。よって、生成した水素の純度が 99.5～99.9998% と他の水電解技術と比較して低いのが欠点である<sup>6</sup>。また、電解液中の OH<sup>-</sup>移動度が低いことに起因し、電流密度が低い(0.2–0.8 mAcm<sup>-2</sup>)ことも課題である。さらに強アルカリ性の電解液を用いているため、漏洩の際の安全性にも問題がある。

### 1.3.3 アニオン交換膜水電解

アニオン交換膜水電解(AEMWE)は陰イオン交換膜を利用した電気化学的水分解技術の一つである<sup>18,19</sup>。電解質には陰イオン交換膜である DVB ポリマーと純水もしくは 1M KOH/NaOH 水溶液を用いる<sup>6,20,21</sup>。カソード電極にはニッケル、アノード電極にはニッケルもしくはニッケル・鉄・コバルト合金が触媒として用いられる。セパレータには Fumatech が用いられる。アニオン交換膜水電解のエネルギー効率は 57–59%であり、概略図を図 5 に示す<sup>3,22–25</sup>。

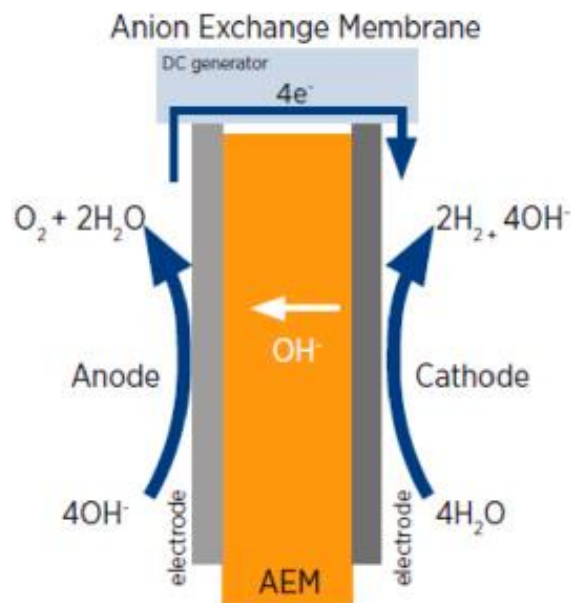
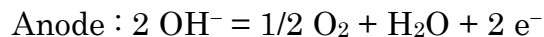
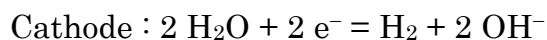


図 5 アニオン交換膜水電解の概略図

AEMWE のカソードとアノードの反応を以下に示す。



アルカリ水電解同様にニッケルなどの非金属を触媒として用いることが可能であるため、電極コストを下げるができる。また陰イオン交換膜水電解で用いる電解液はアルカリ水電解よりも弱いアルカリ性電解液を用いることができるため、安全性が高い。一方、アルカリ条件下におけるアニオン交換膜の安定性が低いため、電解槽の耐久時間が 30000 時間以下と短いことが欠点である<sup>26,27</sup>。

この水電解技術は開発段階であり、実用化には至っていない。

### 1.3.4 プロトン交換膜水電解

プロトン交換膜水電解 (PEMWE) はプロトン交換膜が用いられ、水素と酸素

の生成反応を起こす装置である<sup>28,29</sup>。電解質にはプロトン交換膜である PFSA ポリマー、電気化学触媒としてカソード側では白金、アノード側ではイリジウムやルテニウムが用いられる。セパレータにはナフィオンが採用される。プロトン交換膜水電解のエネルギー効率は 50–83% である。プロトン交換膜水電解槽の概略図を図 6 に示す<sup>3,6,30–35</sup>。

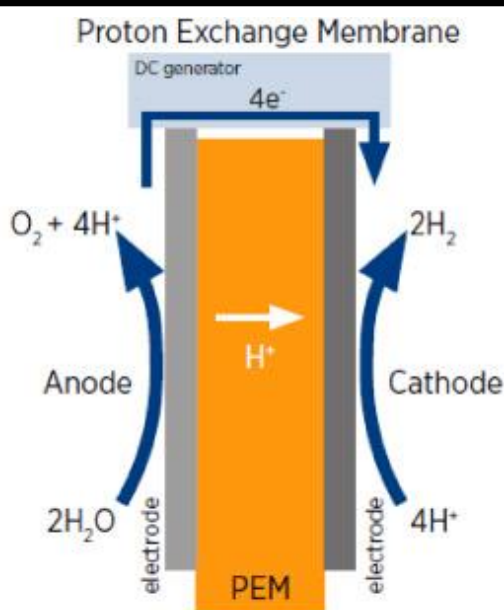


図 6 プロトン交換膜水電解の概略図

AEMWE のカソードとアノードの反応を以下に示す<sup>3,9</sup>。



この技術は、高電流密度での運用が可能であり、電解槽の小型化が可能である<sup>6</sup>。また、カソード側はプロトンと電子のみが反応するため、酸素ガスが混ざり合うことがなく、純度 99.9999% の高純度水素ガスを生成すること可能であることも

利点の一つである。一方、プロトン交換膜水電解は酸性条件下で水分解反応が進行する。アルカリ水電解やアニオン交換膜水電解で触媒として用いたニッケルなどの卑金属は酸性条件下では電解液へ溶出してしまう。そのため耐酸性に優れた電気化学触媒を選択する必要がある、白金やイリジウムなどの高価な貴金属が採用される。よって、電気化学触媒にかかるコストが高くなってしまいうのが欠点である。また酸性電解質を用いるため、これらの電気化学触媒でも劣化が早いこともデメリットである。

### 1.3.5 固体酸化物形水分解

固体酸化物水電解 (SOEC) は、水を高温にして水蒸気の形で分解し、水素と酸素を生成する技術である。電解質はイットリア安定化ジルコニア (YSZ) を使用する。電気化学触媒としてカソード側では YSZ とニッケルから成るセラミック金属 (Ni-YSZ)、アノード側ではランタン、ストロンチウム、コバルト、鉄から成るペロブスカイト材料を用いる。セパレータは固体電解質である YSZ が兼ねている。エネルギー効率は研究段階ではあるが 89 % である。固体酸化物水電解の概略図を図 7 に示す。

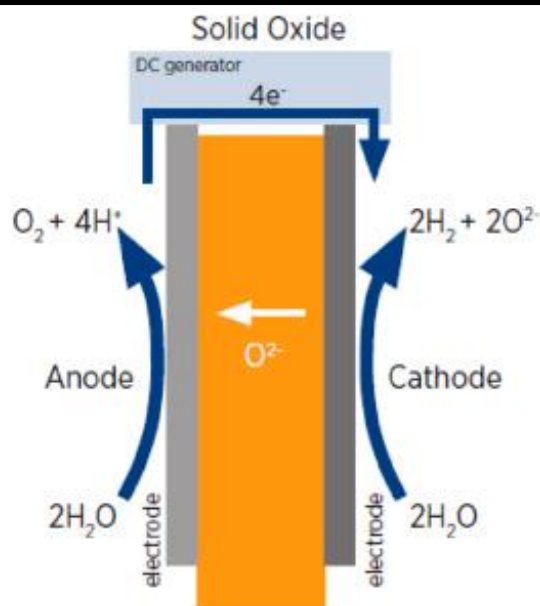
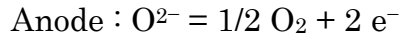
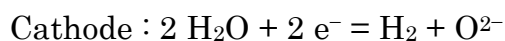


図 7 固体酸化物形水電解の概略図

SOEC のカソードとアノードの反応を以下に示す。



SOEC は 700 ~ 1000°C と高温で動作するため、水電解速度が大きく、水素生成効率が向上するのが利点である。しかし、AEMWE 同様に耐久性が乏しいことや開発段階であり、商業用への転用にはコストがかかってしまうことが欠点である。

## 1.4 水電解のアノード材料

### 1.4.1 OER 触媒および HER 触媒

電気化学的水分解は熱力学的には 1.23 V だが、実際には 1.23 V 以上の電圧が必要となる。アルカリ条件下および酸性条件下における HER と OER 反応は

次の通りである（表 4）。

表 4 電気化学的水分解の全体反応

電解質	HER	OER
酸性条件下	$* + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = * + \text{H}_2 (\text{g})$	$* + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = * + \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$
アルカリ条件下	$* + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- = * + \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^-$	$* + 4 \text{OH}^- = * + \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 4 \text{e}^-$

\* : 電極表面の活性点を示す

HER は 2 電子反応であるのに対し、OER は 4 電子反応である。よって OER は HER に対して反応速度が遅く、より高いエネルギーを必要とするため、水電解のボトルネックとなっている。より効率的に水素を生成するためには、酸素発生反応速度を上げ、過電圧を下げるのが必須である。

水電解技術によって用いる OER、HER 触媒が異なる。電解質がアルカリ性の場合にはニッケルや鉄、銅などの卑金属が挙げられる。酸性条件下ではイリジウムやルテニウム、白金が一般的に用いられる。サバティエの原理<sup>36</sup>によって反応速度や触媒による反応物の吸着熱などの特性をプロットしたものを火山プロットと呼び、頂点に近いほど活性の優れた触媒である。OER、HER 触媒の火山プロットを図 8 に示す<sup>37,38</sup>。

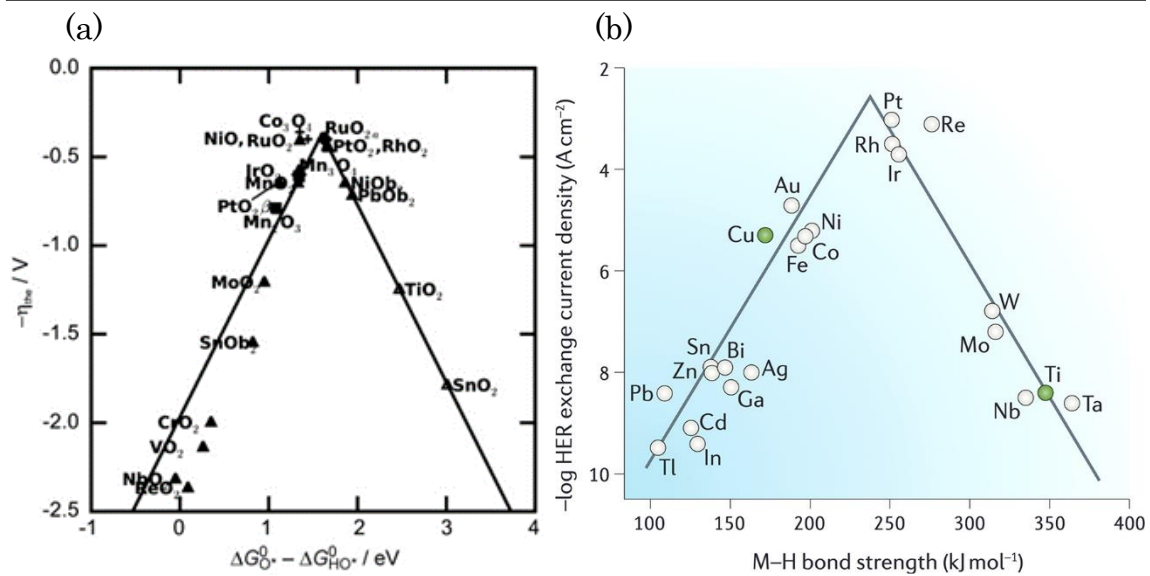


図 8 (a)OER 触媒、(b)HER 触媒の火山プロット

#### 1.4.2 二酸化イリジウム

プロトン交換膜水電解は高電流密度で効率的に水素を生成でき、エネルギー効率が高いことから開発が進められている。しかし酸性条件下で水分解が起こり、ニッケルや鉄などの卑金属の触媒では耐久性に乏しい。そのため、白金やイリジウム、ルテニウムなどの貴金属の触媒が用いられる。二酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ ) は優れた活性を有するが、耐久性が乏しい。そこで十分活性が高い二酸化イリジウム ( $\text{IrO}_2$ ) が挙げられる。 $\text{IrO}_2$  は水電解技術だけでなく、電解銅箔製造の分野でも利用されているため、酸性条件下で優れた安定性を示す。しかし、 $\text{RuO}_2$  や  $\text{IrO}_2$  は高価で電極のコストがかかり、製造される水素のコストに直結する。水素エネルギーが普及するには水電解装置の低コスト化が必須であり  $\text{IrO}_2$  の OER 活性を向上させ、 $\text{IrO}_2$  の使用量を減らす必要がある。

## 1.5 リチウムイオン二次電池

### 1.5.1 リチウムイオン二次電池の役割・期待

現行 EV の航続距離を図 9 に示す。世界的に有名なテスラ モデル S の航続距離は 652 km、また国産 EV である日産 リーフの航続距離は 458 km、トヨタ レクサス UX300e は 367 km である。これはハイブリット車であるトヨタ新型プリウス G の航続距離の 6 割以下である(航続距離:約 1100 km)。車体価格もテスラ モデル S が 1297 万円以上するのに対し、トヨタ新型プリウス G は 320 万以上と経済的にやさしいのが現状である。しかし、ハイブリッド車でさえも走行時に二酸化炭素などの排ガスを排出するため、環境問題の観点から EV の普及が期待される。EV の短い航続距離の問題を解決するにはリチウムイオン電池 (LIB) の容量向上や小型化が必須である。また現行の LIB は遅い充電時間や電解質として用いられている有機電解液に起因する発火の恐れなどの安全性の問題も存在する。



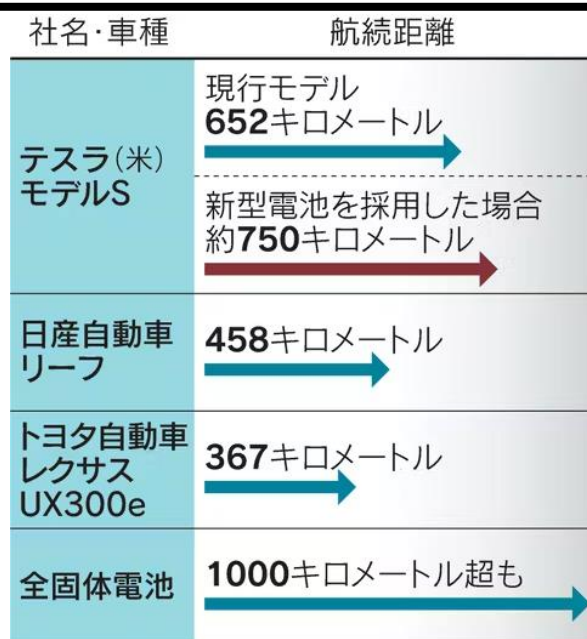


図 9 各電気自動車の航続距離

(出典)日本経済新聞

LIB の容量向上に向けては現行の負極・正極材料であるグラファイトやコバルト酸リチウム、リン酸鉄リチウムよりも理論容量の大きいシリコン系材料やリチウム金属や三元系正極材料の研究が進められている<sup>39,40</sup>。さらに次世代のLIBとして全固体LIBの開発が進められている。これはセラミックやポリマーなどの固体材料を電解質として用い、正極、負極、電解質すべてを固体で構成するLIBである。全固体LIBは固体電解質が難燃性であることや耐熱性が高いため、安全性の向上や急速充電が達成される。また液漏れの恐れがないため液系LIBよりも自由度の高い設計が可能となり、小型化や薄型化などに対応できる。さらに負極・正極材料の選択肢が増えることや現行EVに搭載される冷却装置等が不要になるため、容量・航続距離の向上が見込まれる。トヨタ自動車は出光

興産と固体電解質の量産技術開発や生産性向上、サプライチェーン構築に取り組み、2027～28年の全固体電池実用化を発表した。全固体 LIB が車載されると 1000 km 以上の航続距離が見込まれている。今後量産化されれば EV の価格は下がることが予想され、より EV が普及していくと考えられる。

### 1.5.2 リチウムイオン電池の構成

リチウムイオン電池 (LIB) は、エネルギー密度が非常に高く、サイクル寿命が長い。また、メモリー効果がなく、自己放電が遅いため、ノートパソコンやスマートフォンなどのポータブル機器の電源として最も広く使用されている。近年、プラグインハイブリッド車や EV など LIB の車載用途が拡大している。一般的な LIB の構成は図 10 の通り、大きく分けて正極、電解質、負極の 3 つに分類される。負極は炭素材料やシリコン系材料など、正極はリチウムを含む遷移金属酸化物などが主な活物質として使用される。LIB に採用されている電解質は  $\text{LiPF}_6$  などのリチウム塩を加えたエチレンカーボネート (EC) やジエチルカーボネート (DEC) などの混合有機溶媒である。市販されている LIB の負極材料や正極材料に用いられるグラファイトやコバルト酸リチウムは共に層状構造で結晶構造の空間にリチウムイオンが挿入・脱離されることで充放電される。これら 3 つの構成の他に電解質が有機溶媒の場合、正極・負極間を分離するセパレータが使用される。セパレータの材質として微細な空孔が形成されたポリオレ

フィン系の微多孔膜を用いる。セパレータは電極表面でリチウムが樹枝状の結晶が析出し、成長することで起こる内部短絡を防ぐ役割を持つため非常に重要である。

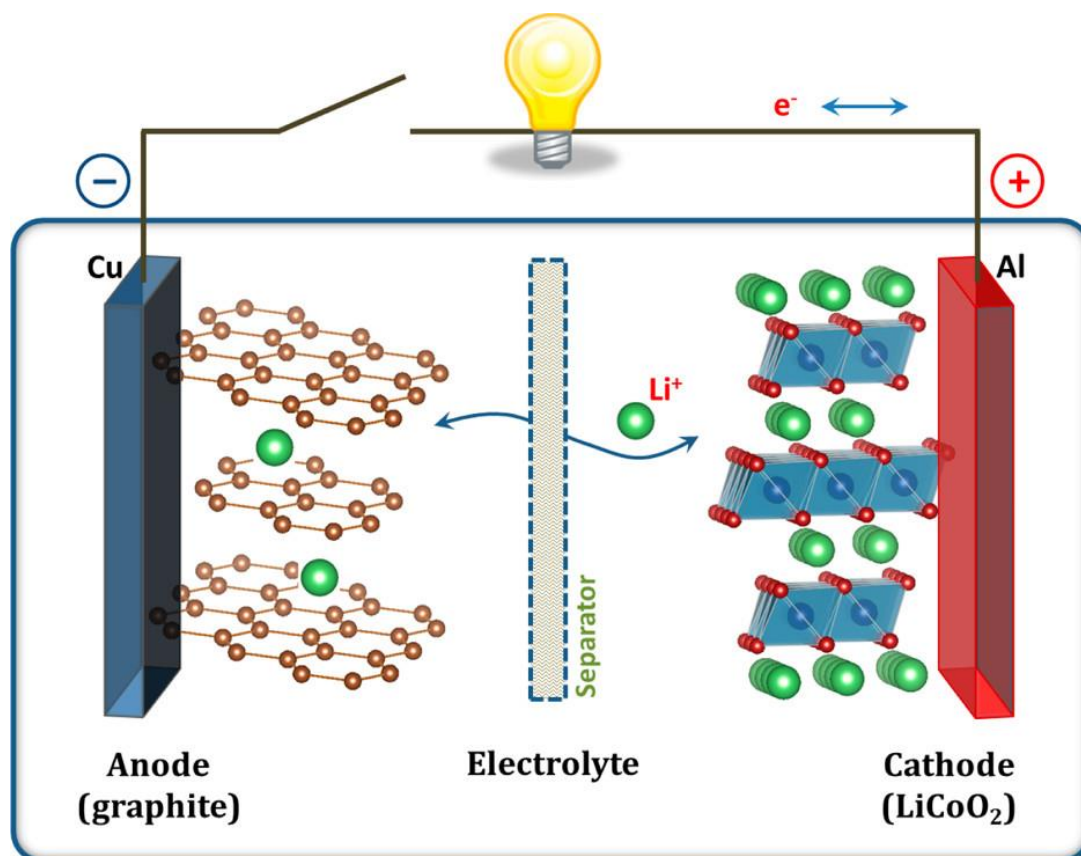


図 10 リチウムイオン電池の模式図

### 1.5.2 カソード材料

正極材料はリチウムイオン電池のエネルギー密度とコストを左右する材料である。主なりチウムイオン電池の正極材料には、層状正極、スピネル正極、オリビン正極の3種類がある<sup>41-43</sup>。

層状正極材料としては、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) が挙げられる。 $\text{LiCoO}_2$

は、電子の構造から良好な電子伝導性を持つと同時に、リチウムイオンが  $\text{CoO}_2$  の層間を二次元的に移動できるため、リチウムイオン拡散も高い。しかし、コバルトの埋蔵量は少ないため価格が高く、安全性の問題もある。さらに、充放電時に電解液の分解物が堆積し、充放電容量の低下が起こる。これらの解決策として  $\text{LiCoO}_2$  の表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  をコーティングすることが挙げられる。 $\text{LiCoO}_2$  を酸化物でコーティングすると、リチウムが脱インターカレーション過程で  $\text{Li}^+$  を部分的に置き換えることができ、 $\text{LiCoO}_2$  の格子構造を安定させ、変形を抑えることができる。同時に、 $\text{LiCoO}_2$  と電解質との直接的な接触を避け、より多くの副反応を抑制することが可能である<sup>44,45</sup>。

主なスピネル正極材料にマンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) が挙げられる。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は、安価で安全性が高く、環境面でも良好な上に 4V 付近まで高電位を示すことが可能である<sup>46</sup>。しかし、Jahn-Teller 効果によるマンガンの溶解や高電位における電解質の分解などの問題点がある<sup>47</sup>。したがって、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  カソードの電気化学的性能を向上させるために、様々なドーピングまたは表面改質方法が挙げられる。

オリビン型正極材料にリン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ ) が挙げられる。 $\text{LiFePO}_4$  正極材料の理論比容量は  $170 \text{ mAhg}^{-1}$  で、良好なサイクル性能を持つ。低コストで安全性が高く、有害元素を含まないが、 $\text{LiFePO}_4$  はエネルギー密度が低く、電

気伝導性が低いため、電気化学的性能に影響を与える<sup>48</sup>。表 5 に各正極材料の利点、欠点をまとめる。

表 5 正極材料の利点、欠点

正極材料	利点	欠点
層状正極材料	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 良好な電子伝導性</li> <li>● 2次元チャンネル</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Coの埋蔵量が少ない</li> <li>● 安全性の問題</li> <li>● 実際の容量は低い</li> </ul>
スピネル系正極材料	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 原料が豊富</li> <li>● 安全性が高い</li> <li>● 3次元チャンネル</li> <li>● 体積変化が小さい</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Jahn-Teller 効果</li> <li>● 重大な副作用</li> </ul>
オリビン系正極材料	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 原料が豊富</li> <li>● 安全性が高い</li> <li>● サイクル性能が良い</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● エネルギー密度が低い</li> <li>● 導電性が悪い</li> </ul>

### 1.5.3 電解液添加剤

電解質は、リチウムイオン電池の電気化学的性能を決定する最も重要な成分の一つである。有機溶媒とリチウム塩のみを含む電解質に比べて、さまざまな添加剤を含む電解質や機能性電解質の需要が高まっており、充放電容量、出力、サ

イクル寿命、安全性能など電池性能に大きく影響している。これは主に (1) 電解質の副反応 (酸化または還元分解) や正極材料から遷移金属イオンの溶出を抑制するための固体/電解質界面 (SEI) 膜の安定化、(2) イオン伝導性、粘度、濡れ性などの電解質の物理的特性の向上、(3) 有機電解質の引火性の低減など、添加剤が果たす役割によるものである<sup>48-50</sup>。しかし電解液に単一の添加剤を加えるだけでは、各電池特性をすべて満たすことは不可能であることが知られており、複数の添加剤の併用や多機能添加剤の開発が進められている。

LIB では SEI 膜に重要な役割がある。SEI 膜はセル全体の反応速度を反映すると同時に、リチウムのインターカレーションの可逆性に影響する。そのため、SEI 膜を安定化させることで電池性能を向上させることが添加剤研究の主な焦点となっている。これらの添加剤には、不飽和有機化合物 (二重結合または三重結合、環状構造、フェニルなど)、有機リン、窒化物、フッ化物、硫化物、リチウム塩などが含まれる (図 11)<sup>49</sup>。

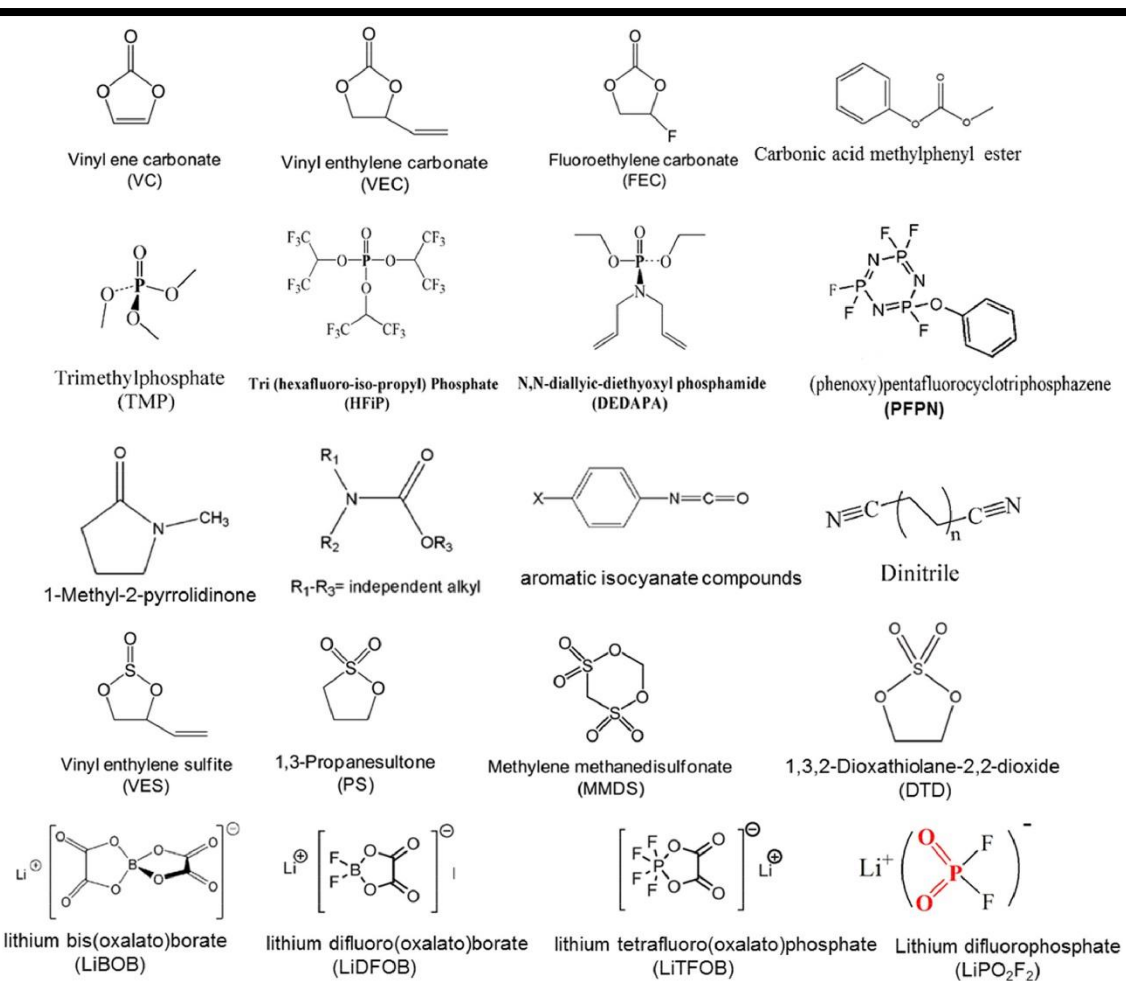


図 11 リチウムイオン電池用電解質添加剤の候補

## 1.6 ビスイミノアセナフテン (BIAN) 化合物

ビスイミノアセナフテン (BIAN) 化合物は、d ブロック金属と安定な錯体を形成することが報告されており<sup>51</sup>、触媒反応における遷移金属の配位子材料として研究されてきた。BIAN 化合物が金属と錯形成するのは、その化合物の構造に由来する (図 12)。α-ジイミン結合による立体構造の剛直性を有し、置換基を選択することで様々な化合物を設計することが可能である。さらにナフタレンが還元され、アルカリ金属とラジカルアニオンを形成することが報告されて

いる<sup>52</sup>。また $\alpha$ -ジイミン結合は、反結合軌道を通じて電子雲を非局在化し、さまざまな金属と安定な錯体を形成する可能性をもつ<sup>53</sup>。ナフタレン環と $\alpha$ -ジイミン結合の組み合わせによってジイミン電子の孤立電子対を非局在化し、電子伝導性を発現する。BIAN 型の遷移金属配位子は、不均化反応を起こすことができるレドックス物質として注目されており、そのいくつかの BIAN 型錯体を表 6 に表す<sup>54</sup>。

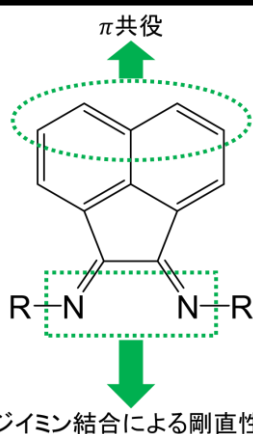
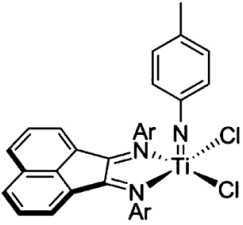
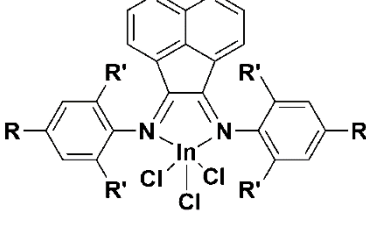
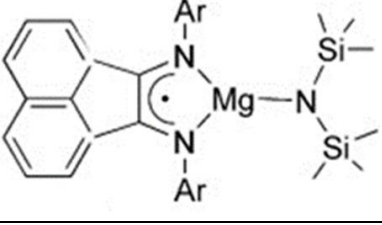


図 12 BIAN 化合物の構造的な効果



表 6 BIAN 化合物との複合体の構造

	<p>BIAN のチタン錯体、優れた活性を有するレドックス物質として働く <sup>54</sup></p>
	<p>BIAN 化合物による主族元素との配位 <sup>55</sup></p>
	<p>BIAN 系アニオンと Mg との可逆的酸化還元錯体 <sup>56</sup></p>

しかし、BIAN 化合物と錯形成する金属は、d ブロック金属だけでなく、s ブロックや p ブロック元素も存在する <sup>51</sup>。Feduskin 氏らは 1 族元素や 2 族元素を用いた数種類の BIAN 型配位子とその応用例を報告した <sup>57</sup>。これらの材料は電子貯蔵として機能するため、金属 Na、Li、Mg と反応する。著者らは BIAN 配位子のモノ、ジ、トリ、およびテトラアニオンと Na 錯体を形成した。X 線を用いた構造解析の結果、2 つの電子がジイミン部位に他の 2 つの電子がナフタレン部位に位置していると報告された <sup>58</sup>。これは窒素原子の寄与が大きい BIAN 化合物の LUMO が低いためと考えられる。

レドックス反応を起こす BIAN 系錯体の特性は、Armand 氏らによって報告

された<sup>59</sup>。著者らは簡単な縮合反応によって合成し、それをレドックス反応によって  $\text{Na}^+$ イオンを可逆的に貯蔵することを報告した。この研究のようにレドックス反応が起こる化合物のエネルギー材料への用途が模索された。

Gourang 氏らは、BIAN-p-フェニレン共重合体を酸素還元反応 (ORR) の電気化学触媒の材料として利用した (図 13a)<sup>60</sup>。また、BIAN 型のジアミン (BIANODA) を電解質添加剤として利用し、LIB の三元系正極材を安定化させるために形成する被膜を調整した (図 13b)<sup>61</sup>。したがって、BIAN 系材料は、適切な前駆体を利用することで、優れたレドックス特性と調整可能なバンドエネルギーを持つ新規化合物を与える。将来の水電解の電気化学触媒材料や LIB への応用に向けた構造改変の可能性を秘めた材料である。

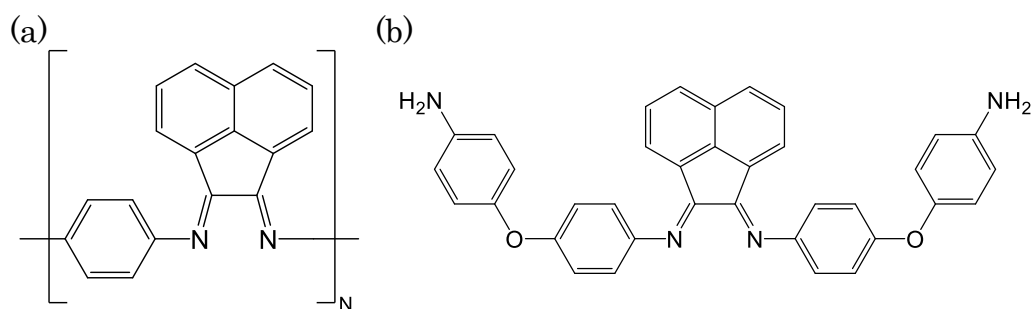


図 13 (a)リチウム空気電池の ORR 触媒として用いられた BIAN-p-フェニレン共重合体、(b)LIB の NMC 正極用電解質添加剤とした BIANODA

## 第 2 章 BIAN 骨格を有するチオフェン誘導体の合成

### 2.1 要旨

本章では、水の電気分解における酸素発生反応触媒やリチウムイオン電池用三元系正極材の添加剤として用いる BIAN 骨格を有するチオフェン誘導体 (BIAN-thiophene) の合成について報告する。BIAN-thiophene はアセトニトリルとメチル 2-アミノチオフェン-3-カルボキシレートから合成することで作製した。合成した BIAN-thiophene を核磁気共鳴分析とフーリエ変換型赤外分光法により構造決定を行った。

### 2.2 序論

1893 年に Werner 氏がアンモニアと白金イオンの配位に関する研究を行って以来、N-donor 配位子はすべての金属イオンとの配位子として利用されており、無機材料、生物無機錯体や高分子合成、医薬品、精密化学品、農薬の合成、電気・光触媒などの触媒と数多くの分野で広く応用されている<sup>62-65</sup>。その中で  $\alpha$ -ジイミン配位性を有するビスイミノアセナフテンキノン (BIAN) 化合物は遷移金属と強固に配位することが報告されている<sup>66-68</sup>。配位された遷移金属は酸化還元反応、磁気特性などの電子的特性や化学的特性が変化する。N-アリアル置換 BIAN (Ar-BIAN) 化合物が最初に報告されたのは 1960 年代であったが<sup>69</sup>、

1990年代に Elsevier 氏らによって Ar-BIAN 化合物が触媒へ応用された<sup>70</sup>。そして Brookhart 氏がオレフィン重合の触媒に BIAN とニッケルやパラジウムとの錯体を用いた<sup>71</sup>。

こうした中、本研究室では BIAN 化合物をエネルギー分野へ応用してきた。BIAN 鉄錯体 (BP-Fe) を酸素還元反応および酸素発生反応の二官能性触媒として応用することを報告した<sup>72</sup>。この触媒は高い OER 活性を示し、電流密度  $250 \text{ mA g}^{-1}$ 、充放電容量  $500 \text{ mAh g}^{-1}$  の条件の充放電サイクル試験において、160 サイクルにわたり、クーロン効率 100%を維持した。また充電時の過電圧は 1.0 V と低く、160 サイクルにわたって放電時の過電圧はほとんど変化しなかった。さらにレート試験において、充放電レートを  $100 \text{ mA g}^{-1}$  から  $500 \text{ mA g}^{-1}$  に変化させても充電時の過電圧は 170 mV しか上昇せず、優れたレート特性を示した。また窒素ドープした炭素材料は、燃料電池や金属-空気電池で生じる酸素還元反応 (ORR) に対する優れた電気化学触媒活性を有することが知られており、Ar-BIAN を有する高分子を酸素還元反応触媒として応用した<sup>60</sup>。Ar-BIAN を有する高分子は 0.1 M KOH 中で 2 つの異なる電位で ORR ピークを示したことから活性点が 2 つ存在することが明らかになった。さらに酸化グラフェン (GO) シートとの複合体 (GO/BP) を作製することで活性や耐久性が向上した。また、LIB 用添加剤として BIAN 化合物 (BIANODA) が利用された<sup>61</sup>。無添加の場

合と比較して、サイクル時の容量維持率の向上、抵抗値の低減、表面形状の安定性の向上など、複数の機能性を示した。

本研究では、酸素発生反応触媒や LIB 用添加剤としての新たな BIAN 化合物を設計し、合成したことを報告する。

## 2.3 材料と方法

### 2.3.1 材料

アセナフテンキノン(>98%)、酢酸 (>99.5%) は東京化成工業株式会社から購入した。メチル 2-アミノチオフェン-3-カルボキシレート (>97%) はシグマアルドリッチジャパン社のものを使用した。アセトニトリル (>99.5%) は富士フィルム和光純薬から入手した。

### 2.3.2 分析装置

BIAN-チオフェンの構造決定は、Bruker Biospin Avance III 400 MHz 装置での  $^1\text{H}$  NMR 測定(dimethyl sulfoxide (DMSO)  $d_6$ , 400 MHz)と Perkin Elmer Spectrum 100 での FT-IR 測定を用いて行った。

### 2.3.3 合成方法

三口ナスフラスコに秤量したアセナフテンキノン(1.20 g, 6.6 mmol)、アセトニトリル 30 mL、磁器攪拌子を入れた。中管には三方コックを取り付けたリービッヒ冷却器、側管にはゴム栓を付けた。系内を窒素雰囲気置換した後、攪拌

しながらアセナフテンキノンを溶解させた。恒温槽を 95°Cまで上昇させたのち、酸触媒である酢酸を 2 mL 加えた。さらにメチル 2-アミノチオフェン-3-カルボキシレート (2.23 g, 14.2 mmol) を溶解したアセトニトリル溶液 20 mL を加えて、還流条件・窒素雰囲気下で 12 時間攪拌した。反応後、溶液を 0°C に冷却し、生成物を沈殿させた。沈殿した生成物を冷アセトニトリルで数回洗浄したのち、エバポレーターによって溶媒を除去して、減圧 80°C で乾燥した。収率は 88 % であった。

BIAN 構造を導入した目的として、この構造は  $\sigma$  ドナー性と  $\pi$  アクセプター性を併せ持つため、イリジウムと安定な錯体を形成し、 $\text{IrO}_2$  の電子構造制御や担持体への固定化による活性や耐久性向上が期待されるためである<sup>73</sup>。また LIB 用添加剤では形成した被膜の  $\alpha$ -ジイミン結合部分の配位性を利用し、電極表面との強固な接着が期待される<sup>61</sup>。さらにチオフェン類を選択した理由としては電解重合や充放電時における酸化によって、導電性を有する高分子を形成するためである<sup>74,75</sup>。

## 2.4 キャラクターゼーション

合成した BIAN-thiophene の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを図 14 に示す。確認されたピークは 3.61 ppm (6H, f)、7.72-7.74 ppm (2H, e)、7.80-7.85 ppm (2H, d)、7.88-7.93 ppm (2H, b)、8.07-8.10 ppm (2H, c)、8.38-8.40 ppm (2H, a) であっ

た。

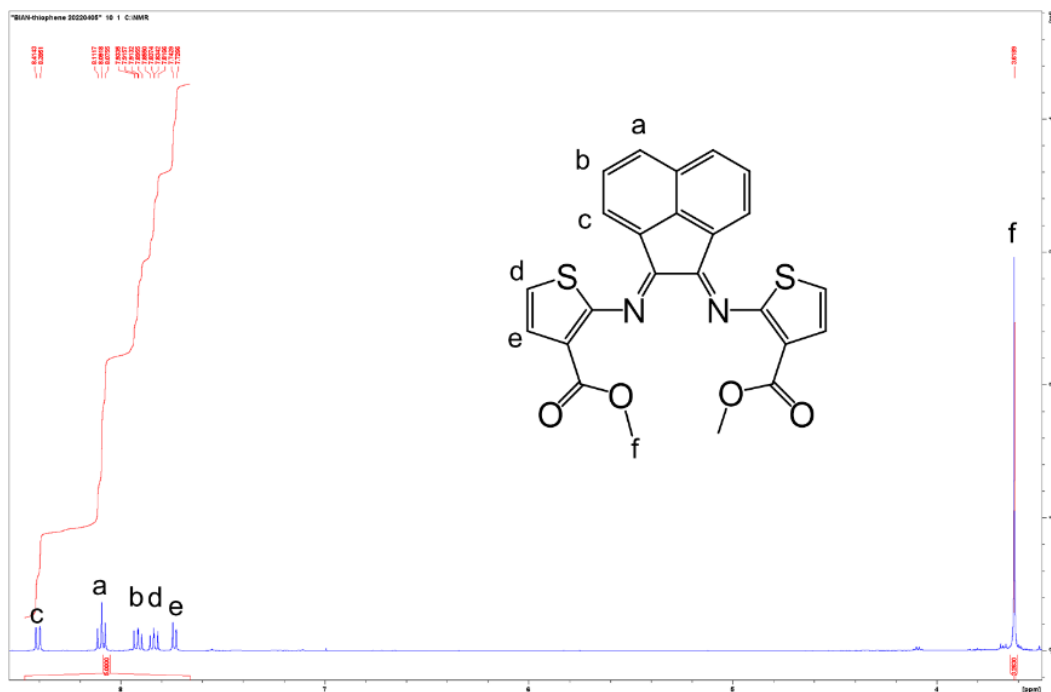


図 14 BIAN-thiophene の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

合成した BIAN-thiophene 等の IR スペクトルを図 15 に示す。上からアセナフテンキノン、メチル 2-アミノチオフエン-3-カルボキシレート、BIAN-thiophene の IR スペクトルである。3450  $\text{cm}^{-1}$  付近における特徴的な第一級アミンのピークがメチル 2-アミノチオフエン-3-カルボキシレートでは存在したが、BIAN-thiophene では消失した。また、BIAN-thiophene の IR スペクトルでは 1660  $\text{cm}^{-1}$  付近の C=N 二重結合の伸縮におけるピークの出現が観測された。これらによりアセナフテンキノンとメチル 2-アミノチオフエン-3-カルボキシレートから合成され、BIAN-thiophene が生成したことが明らかになった。

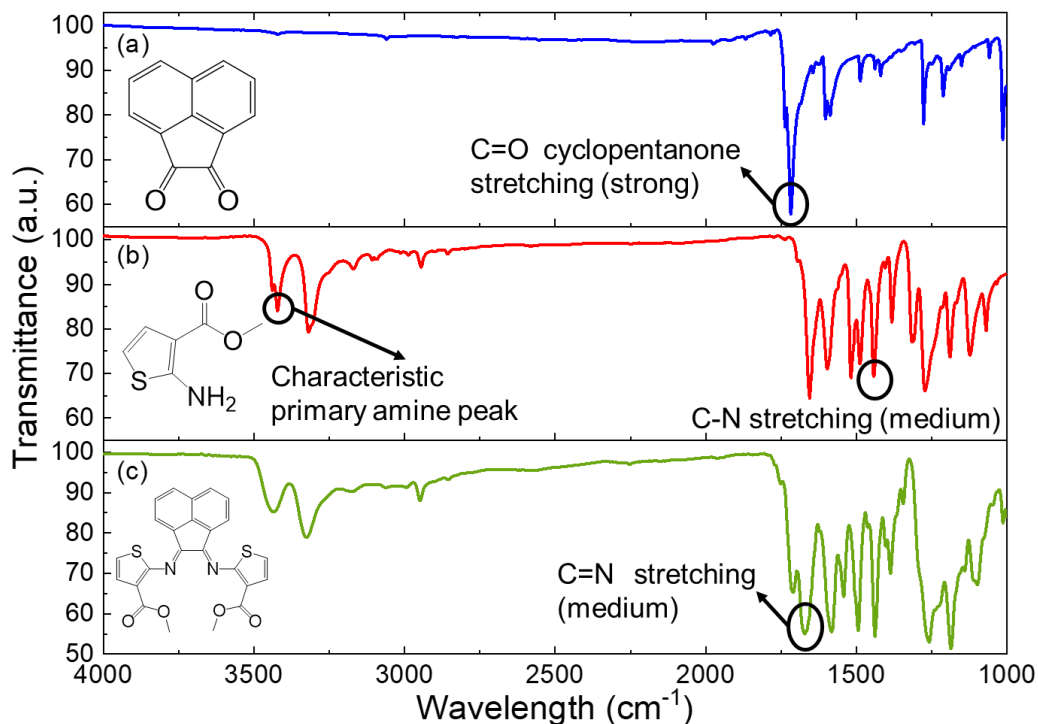


図 15 (a)アセナフテンキノン、(b)メチル 2-アミノチオフエン-3-カルボキシレート、(c)BIAN-thiophene の FT-IR スペクトル

## 2.5 結言

本章では水の電気分解における酸素発生反応触媒やリチウムイオン電池用三元系正極材の添加剤として用いる BIAN 化合物の設計・合成をした。アセナフテンキノンとメチル 2-アミノチオフエン-3-カルボキシレートから合成した生成物を  $^1\text{H}$  NMR や FT-IR により構造確認し、目的合成物であった BIAN-thiophene の生成を確認した。



## 第 3 章 高効率酸素発生反応を目指した共役系 高分子担体による $\text{IrO}_2$ の電子構造制御

### 3.1 要旨

本章では二酸化イリジウム ( $\text{IrO}_2$ ) を共役系高分子に担持した新規電位化学触媒の合成と酸素発生反応 (OER) に対する活性および耐久性の評価について報告する。 $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  触媒は、水熱合成法によりイリジウム錯体と  $\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  から調製した。合成した  $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  電極を走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、フーリエ変換赤外分光法、光電子分光法、電気化学的手法により評価を行った。 $\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  上の  $\text{IrO}_2$  粒子の平均粒子径は 2.5 nm であった。XPS 測定により  $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  の Ir 4f<sub>7/2</sub> の結合エネルギーは、市販の  $\text{IrO}_2$  と比較して 0.9 eV 低下した (図 16(a))。窒素元素の配位性を利用して Ir ナノ粒子をポリマーに固定することにより、イリジウムの高い電子密度が達成されたためと考えられる。さらに  $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  電極の過電圧は 260 mV と酸性条件下における OER 活性としては十分な性能を示した (図 16(b))。

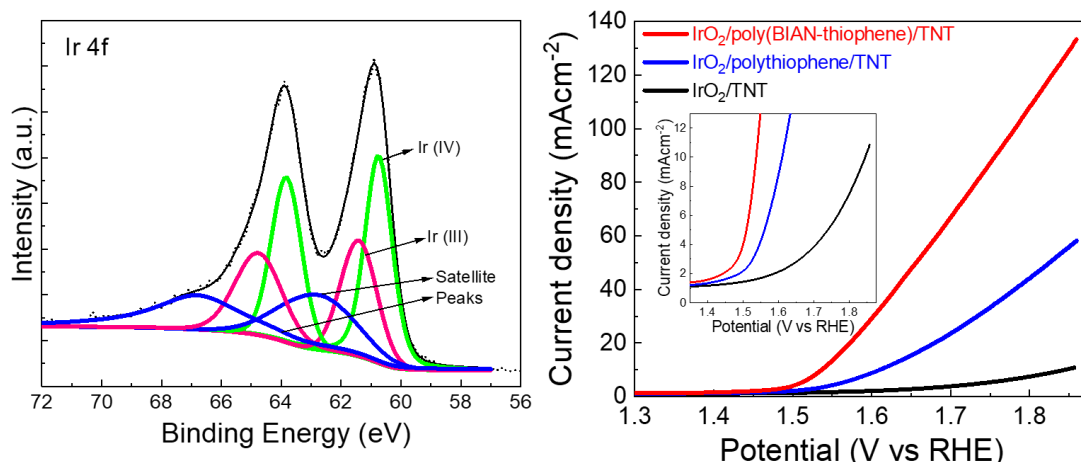


図 16 (a) IrO<sub>2</sub>/poly(BIAN-thiophene)/TNT の Ir 4f ピークの XPS スペクトルと  
(b) 各電気化学触媒のリニアスイープボルタモグラム

## 3.2 序論

近年、地球温暖化や化石燃料の枯渇といった環境・エネルギー問題を解決するために、エネルギー源の多様化が求められている。環境負荷が極めて小さいエネルギー源として、再生可能エネルギーが注目されている。水素もその一つであり、化石燃料を使用し、二酸化炭素が排出される現行の製造技術でなく、二酸化炭素を排出しないクリーンな製造方法の確立が不可欠である。クリーンな水素製造法として電気化学的水分解が挙げられ、電解液やセパレータ等によっていくつかの水分解技術が存在する。ここではプロトン交換膜水電解 (PEMWE) を用い、酸性条件下で行われる電気化学的水分解技術に注目する。この技術はエネルギー効率が高く、電解槽装置の小型化や高純度水素の製造が可能である。電気化学

的水分解はカソードで水素発生反応 (HER)、アノードで酸素発生反応 (OER) が起こる。しかし、OER は 4 電子移動が関与する複雑な反応であるため、律速段階であり、過電圧が大きく、エネルギー効率が低下するため、OER 触媒の改善が重要である。

二酸化イリジウム ( $\text{IrO}_2$ ) は OER 活性の高い金属酸化物触媒であり、OER の電気化学触媒として広く使用されてきた<sup>35,76-79</sup>。イリジウムは貴金属であり、水電解槽の電極コストを抑えるためには  $\text{IrO}_2$  の OER 活性を高め、担持量を減らす必要がある。 $\text{IrO}_2$  の形態や電子構造を制御することで、触媒活性と耐久性を向上させる試みがなされてきた。Nørskov 氏ら<sup>80</sup>は、金属酸化物の d バンド中心と系の過電圧を決定する上で重要な役割を果たす O (中間体) の表面への結合エネルギー ( $\Delta E_0$ ) との間に直線的な関係があることを示した。そのため、銅や鉄、ニッケル、モリブデン、ストロンチウム、フッ素など様々な元素をドーピングする研究が行われている<sup>81-85</sup>。しかし、ドーピングした元素の溶出を防ぎ、反応中の電子構造を維持することは困難である。一方、担体材料からの電子供与によって  $\text{IrO}_2$  の電子構造を調整し、触媒活性を向上させるアプローチがある。Badam 氏らは電気化学的に安定でヘテロ元素をドーピングした炭素基材を用いて、強い金属-基材相互作用により  $\text{IrO}_2$  ナノ粒子の電子構造を変化させることを提案した<sup>79</sup>。窒素を 7 wt% 添加したグラファイトに  $\text{IrO}_2$  を担持させると、過電圧が 260–270

mV に低下し、高い安定性が得られた。IrO<sub>2</sub> ナノ粒子の電子構造の精密制御と担持体への固定化はあまり研究されていないため、さらなる研究の余地がある。

IrO<sub>2</sub> の電子構造を制御するために、導電性高分子の応用は魅力的なアプローチである。数ある導電性高分子の中でもポリチオフェンは興味深く、触媒担体材料として検討されてきた。Schrebler 氏ら<sup>86</sup>はギ酸の電気酸化を行うため、白金および白金/パラジウム金属ナノ粒子の担持によってポリチオフェン修飾電気化学触媒を調整した。この研究では、ポリチオフェンは高い電気化学的安定性を示し、ポリチオフェンを含む複合材料は従来の炭素担体に代わる効果的な担体材料となった。この研究以外にもポリチオフェンが非常に安定な担体材料であることは、他の研究者らも報告している<sup>75,87</sup>。

この観点から、IrO<sub>2</sub> の電子構造を制御するための強い配位部位を持つ担持体として、チオフェン系ポリマーを設計した。二酸化チタンナノチューブ (TNT) を poly(BIAN-thiophene) でコーティングした後、担持体として使用した。この担持体を水熱合成法によって IrO<sub>2</sub> を担持させることで IrO<sub>2</sub>/poly(BIAN-thiophene)/TNT 複合電極を作製し、電気化学触媒として OER 活性を評価した。本研究は、酸性条件下で高効率かつ安定な電気化学触媒を作製するための新たな戦略を提案するものである。

## 3.3 材料と方法

### 3.3.1 材料

チオフェン (>98 %) は東京化成工業株式会社から購入した。ヘキサクロロイリジウム(IV)酸 n 水和物(36.5 %)、塩化イリジウム(III)水和物、フッ化水素酸 (46.0 ~ 48.0 %)、フッ化アンモニウム (>97 %) および硝酸 (61 %) は、富士フィルム和光純薬から入手した。0.5 molL<sup>-1</sup> 硫酸、エチレングリコール (>99 %) および過塩素酸 (60 %) は関東化学から購入した。チタン板はニラコ株式会社から購入した。すべての化学物質は精製せずに入手したまま使用した。BIAN-thiophene は第 2 章で合成したものを使用した。

### 3.3.2 電気化学触媒の作製

まず、酸化チタンナノチューブ (TNT) を陽極酸化法により作製した。Ti チップを 200、600、800 グリットのサンドペーパーで手磨きし、フッ化水素酸：硝酸：純水 (1 : 3 : 16 vol/vol/vol) の混合液に含浸し、Ti チップ表面の酸化膜を除去した。このチップをメタノールで洗浄・脱脂した。Ti チップを陽極、白金チップを陰極として用い、Ti チップを 0.5 wt% のフッ化アンモニウムを含むエチレングリコール:純水 (9 : 1 vol/vol) の混合液中で超音波照射下、50 V の直流電圧で 2.5 時間陽極酸化した。陽極酸化後、試料をメタノールで洗浄し、300°C で焼結して TNT を作製した。

次に TNT を作用極としてチオフェンまたは BIAN-thiophene の電解重合を行った。ポリマー/TNT は、電解重合法による 3 電極システムを用いて調製した。作用電極には TNT チップ、対極には白金、参照電極には Ag/Ag<sup>+</sup>を用いた。電解液としては 0.1 M HClO<sub>4</sub>を加えたアセトニトリルを用いた。走査範囲は-2.0 V から 0 V vs Ag/Ag<sup>+</sup>、掃引速度 50 mVs<sup>-1</sup>、サイクル数 50 回の条件でサイクリックボルタンメトリーを行うことで各モノマーを電解重合した。重合後、ポリマー/TNT をアセトニトリルで洗浄し、モノマーと反応混合物を除去した後に室温で減圧乾燥した。

IrO<sub>2</sub>/poly(BIAN-thiophene)/TNT のみ水熱合成前にイリジウム錯体の形成を行った。錯形成の方法は、IrCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (0.30 g, 1 mmol)を溶解したメタノール：純水 (15:5 vol/vol) 混合溶液に poly(BIAN-thiophene)/TNT を 2 日間浸漬することにより、イリジウム錯体を形成させた。

そして、水熱合成法によって IrO<sub>2</sub> をポリマー/TNT に担持させた。イリジウムが必要量の H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O を 9:1(vol/vol)のエタノール：純水に分散させた混合液に TNT と polythiophene/TNT、イリジウムと錯形成した poly(BIAN-thiophene)/TNT をそれぞれ 2 時間含浸させた。その後、テフロン加工したステンレス製オートクレーブに封入し、120°Cで 6 時間水熱合成した。水熱合成後、9:1(vol/vol)のエタノール：純水混合液で洗浄して、300°Cで 3 時間焼成すること

で IrO<sub>2</sub>/ポリマー/TNT 電極を作製した。

### 3.3.3 複合電極のキャラクタリゼーション

作製した IrO<sub>2</sub>/ポリマー/TNT 複合電極は X 線光電子分光法(XPS)を用いて、電極表面の元素および電子状態を観測した。走査型電子顕微鏡 (SEM) (Hitachi S-4500) を用いて、TNT チップと複合電極の形態を調べた。また複合電極に担持した IrO<sub>2</sub> はエネルギー分散型 X 線分光法を用いた走査型電子顕微鏡(SEM-EDS)によって推定した。透過型電子顕微鏡 (TEM) は、TNT 上のポリマーの成長、および IrO<sub>2</sub> ナノ粒子の粒径と分布を観察するために用いた。

### 3.3.4 電気化学的測定

リニアスイープボルタンメトリー(LSV、OER 活性評価)、クロノアンペロメトリー(耐久性試験)、クロノポテンシヨメトリー(酸素発生試験)などの電気化学測定はすべて室温で行った。電解質として 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用い、ポテンシヨスタット(HSV-110、北斗電工株式会社製)を用いて行った。LSV とクロノアンペロメトリーは 3 電極システムを用いて行った。作製した IrO<sub>2</sub>/ポリマー/TNT 複合電極を作用極、白金メッシュを対極とした。参照電極は 3.0 M Ag/AgCl を用いた。電位は以下の式に従って可逆水素電極(RHE)の電位に変換した<sup>88</sup>。

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + E^{\circ}_{Ag/AgCl} + 0.0591 \times pH$$

また、 $E^{\circ}_{Ag/AgCl}$  は 25 °C では次の値である。

$$E^{\circ}_{Ag/AgCl} = 0.1976 V$$

電気化学触媒の耐久性試験は、クロノポテンシヨメトリーによって行い、2電極システムを採用した。作用極と対極はそれぞれ  $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  と白金メッシュを使用した。15分後と30分後の酸素発生量は島津製作所のGCシステム(GC-8A)を用い、ガスクロマトグラフィーによって定量分析した。ガスクロマトグラフィーのカラムの長さは6m、キャリアガスにヘリウムガスを使用した。

### 3.4 結果・考察

TNTとpoly(BIAN-thiophene)のSEM像を図17に示す。図17(a)から直径140nmのナノチューブ状の形態をしたTNTが確認された。図17(b)と(c)は、poly(BIAN-thiophene)/TNT複合電極のSEM像である。図17(c)はTNT表面や細孔にポリマーの重合、成長が確認された。また、水熱合成法によって作製した $\text{IrO}_2/\text{ポリマー}/\text{TNT}$ 複合電極の表面の元素組成をエネルギー分散型X線分光法(EDS)で分析した。いずれの複合電極においても38~43wt%のイリジウムが水熱合成によってTNTおよびポリマー上に担持されていることが確認された(図18-20)。



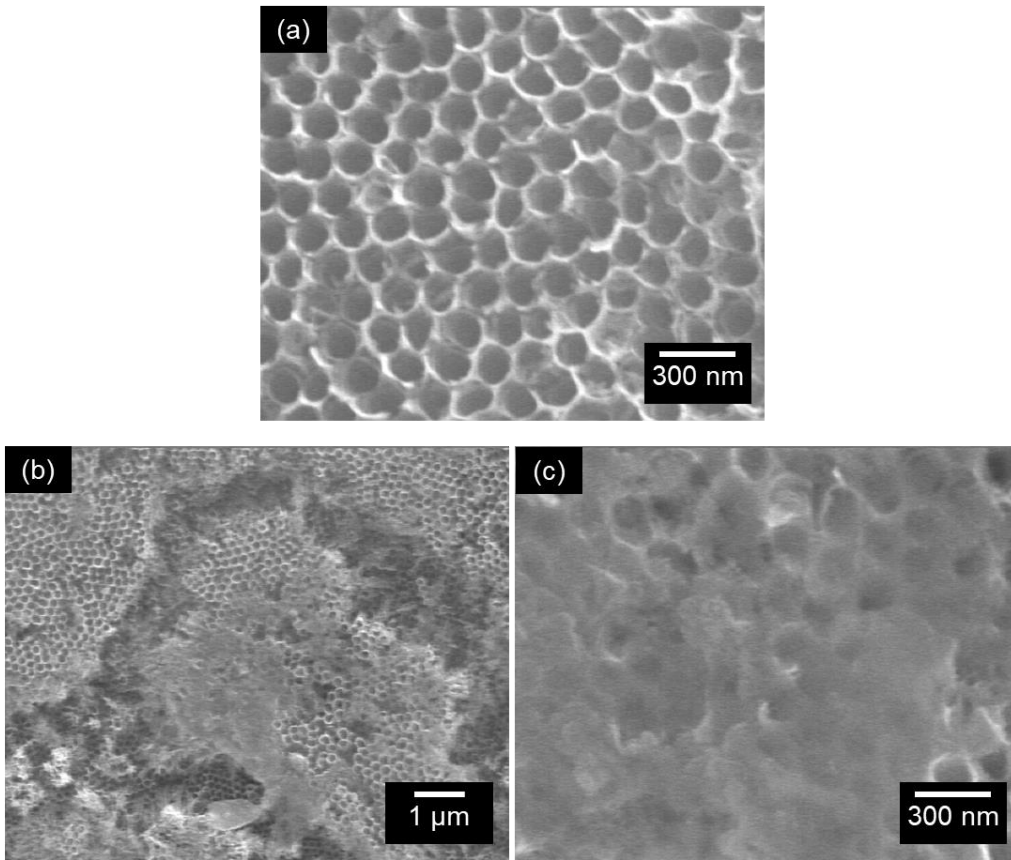


図 17 (a) TNT および(b)、(c)poly(BIAN-thiophene)/TNT の SEM 像

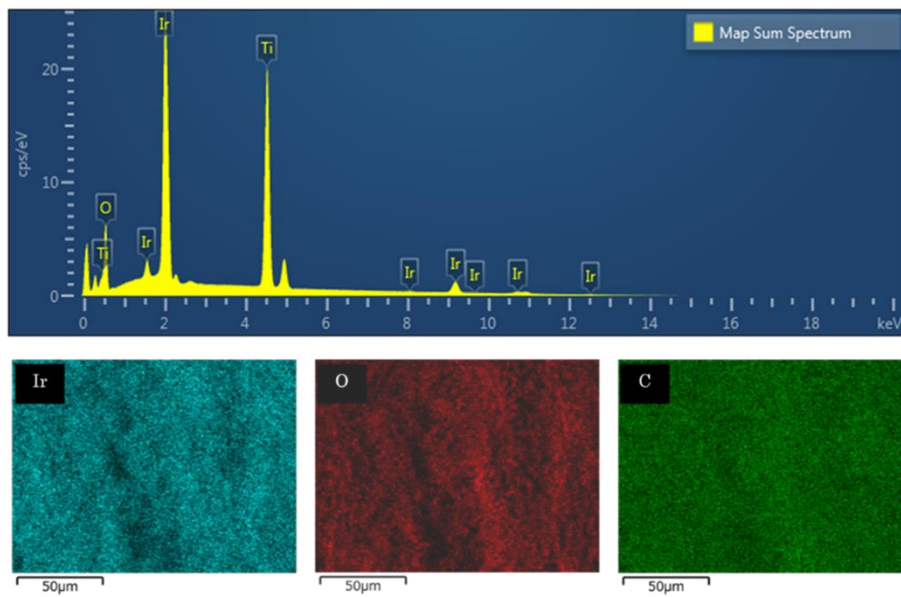


図 18 IrO<sub>2</sub>/TNT の EDS 分析

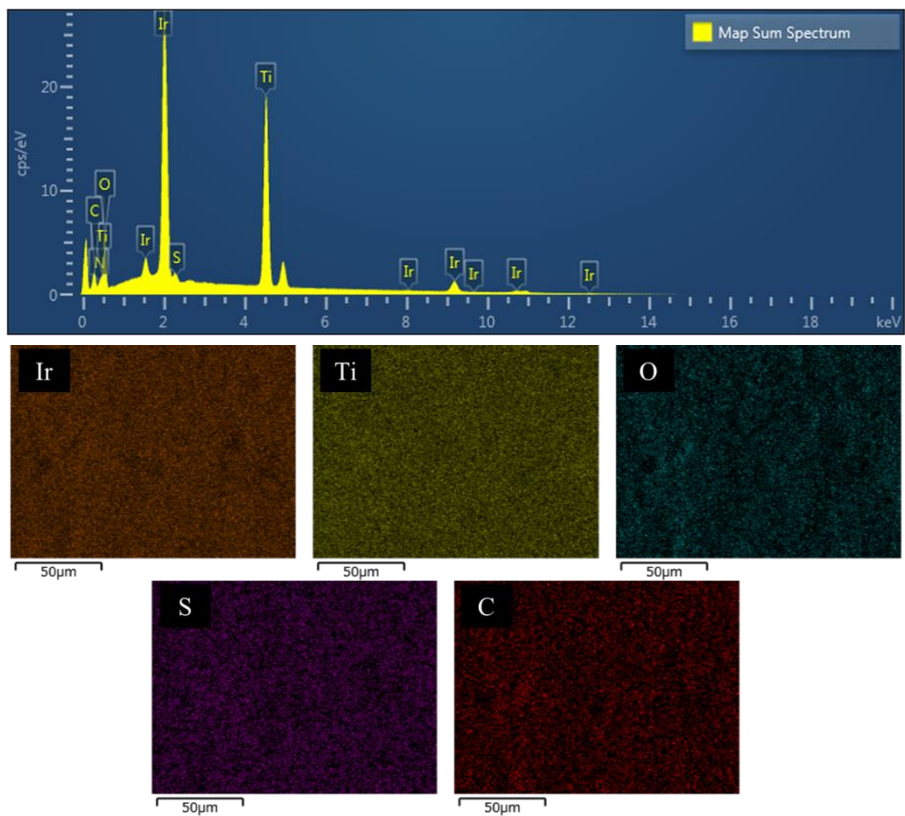


図 19 IrO<sub>2</sub>/polythiophene/TNT の EDS 分析

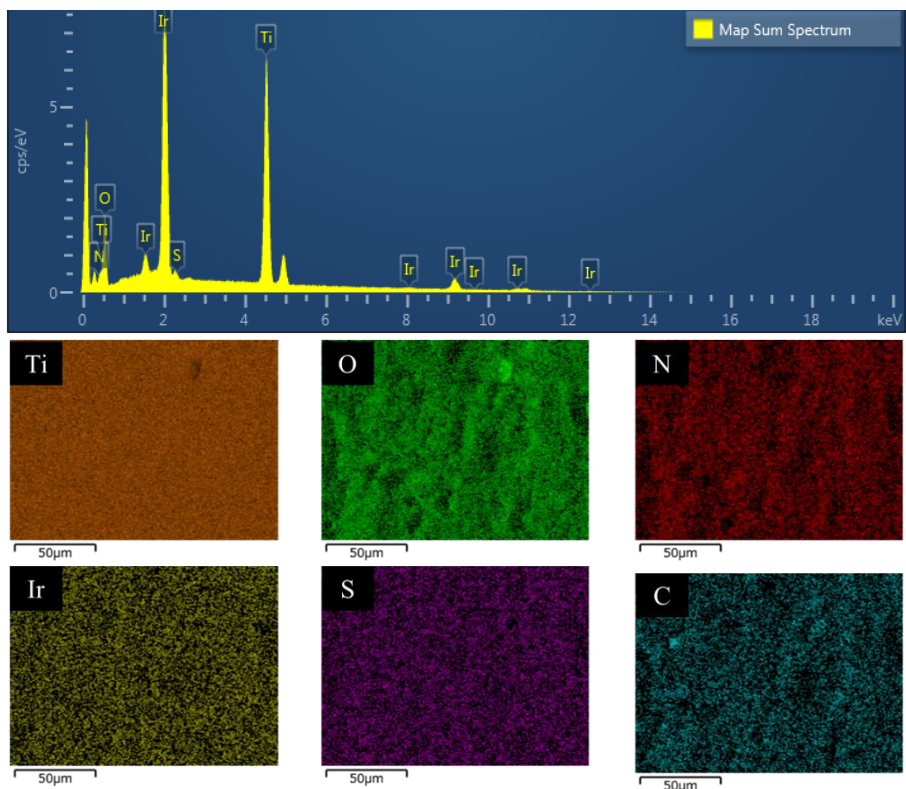


図 20 IrO<sub>2</sub>/poly(BIAN-thiophene)/TNT の EDS 分析

図 21 (a)、(b) は poly(BIAN-thiophene)/TNT 上に担持された IrO<sub>2</sub> ナノ粒子の TEM 像である。TNT 上に poly(BIAN-thiophene) が堆積していることや IrO<sub>2</sub> ナノ粒子が黒い点として TNT や poly(BIAN-thiophene) 上に担持しているのが観察された。図 21 (b) では、IrO<sub>2</sub> ナノ粒子が poly(BIAN-thiophene)/TNT の表面全体に均一に分布していることを示している。IrO<sub>2</sub> ナノ粒子の平均粒子径は  $2.5 \pm 0.3$  nm であった (図 21 (c))。ナノ粒子の比表面積は粒子径の逆数に比例する。市販の IrO<sub>2</sub> 粉末やイリジウム金属粉末の粒子径より 1~2 桁小さいことから水熱合成法から作製した IrO<sub>2</sub> ナノ粒子の比表面積はこれらの粉末粒子よりも 1~2 桁大きいことが示唆される。

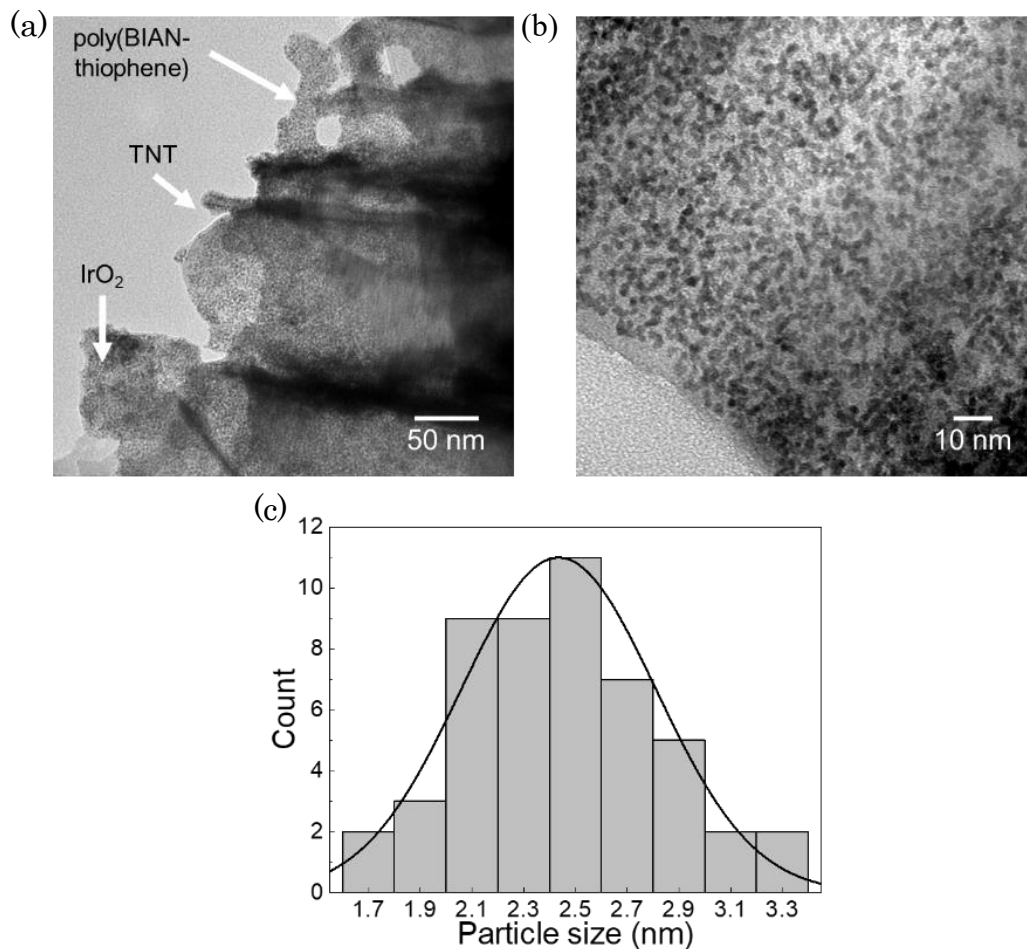


図 21 (a)、(b) IrO<sub>2</sub>/poly(BIAN-thiophene)/TNT の TEM 像および (c) poly(BIAN-thiophene)/TNT に担持された IrO<sub>2</sub> の粒子径

図 22 (a) は、IrO<sub>2</sub>/poly(BIAN-thiophene)/TNT の HAADF-STEM 像であり、IrO<sub>2</sub> ナノ粒子の格子縞が観察される。IrO<sub>2</sub> 粒子の平均格子間隔は 0.226 nm であり、これは IrO<sub>2</sub> ルチル構造の (020) 面に対応している<sup>89</sup>。一方、高分解能 TEM 像で観察された市販の IrO<sub>2</sub> 粉末とイリジウム金属粉末の平均格子間隔は、それぞれ 0.304 nm と 0.345 nm であり、IrO<sub>2</sub> ルチル構造の(110)面とイリジウム面心立方構造の(100)面に対応する<sup>35</sup>。これらの電子顕微鏡像の結果は、水熱

合成法により poly(BIAN-thiophene)/TNT 上に均一に担持した  $\text{IrO}_2$  ナノ粒子を持つ電気化学触媒を作製することに成功したことを示す。

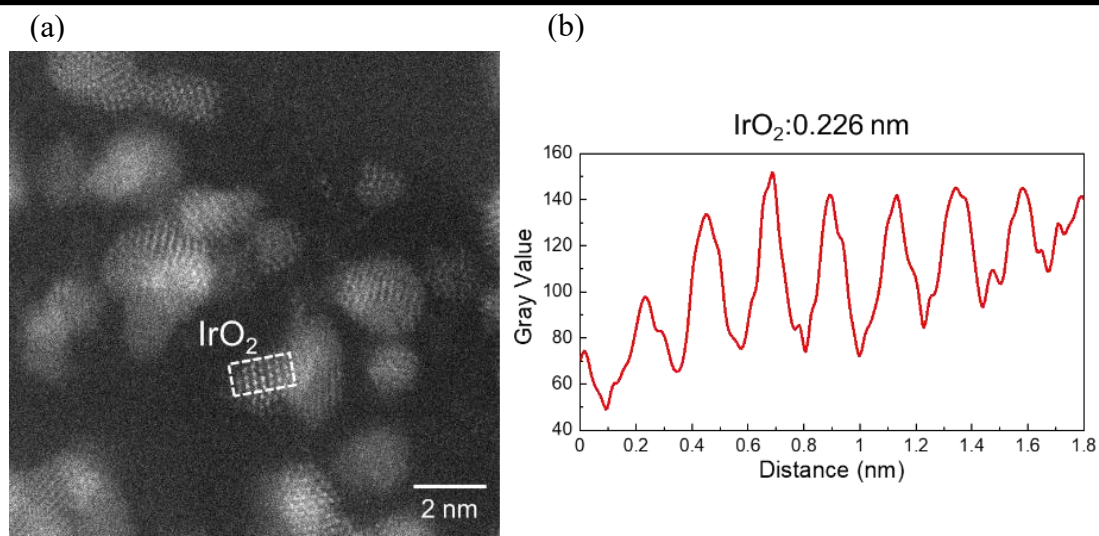


図 22 (a)  $\text{IrO}_2$  の格子間隔を示す  $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  の HAADF-STEM 像、(b)  $\text{IrO}_2$  の格子間隔解析

図 23 (a) は、 $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  の XPS スペクトルである。チオフェン構造由来の硫黄元素やイリジウムのピークが存在することから電子顕微鏡像で確認された  $\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  に  $\text{IrO}_2$  が担持されていることが示された。 $\text{IrO}_2$  ナノ粒子の電子状態を詳細に解析するために、 $\text{IrO}_2/\text{polythiophene}/\text{TNT}$  複合電極および  $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  複合電極上の Ir 4f ピークスペクトルを図 23 (b) および (c) に示す。 $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  複合電極上の Ir 4f ピークは Ir 4f<sub>5/2</sub> ピークが 64.1 eV、4f<sub>7/2</sub> ピークが 61.1 eV、サテライトピークはそれぞれ 66.0 eV と 63.0

eV に観測された。一方、 $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  では、 $\text{Ir } 4f_{5/2}$  と  $\text{Ir } 4f_{7/2}$  のピークがそれぞれ 63.9eV と 60.9eV にあり、サテライトピークは 66.8 eV と 62.9 eV にそれぞれ観測された。 $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  の  $\text{Ir } 4f_{7/2}$  の結合エネルギーは、市販の  $\text{IrO}_2$  粉末触媒と比較して 0.9 eV 低エネルギーシフトした<sup>90</sup>。 $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  の結合エネルギーが低いのは、窒素原子の配位力によってイリジウム錯体が形成され、イリジウムが  $\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})$  に固定され、イリジウムの電子密度が高くなったためと考えられる。このような電子的相互作用は、一般に強い金属-基板相互作用 (SMSI) と呼ばれ、触媒の安定性と電気化学触媒活性の両方を与える重要な要因の一つである  $\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  に担持された  $\text{IrO}_2$  は、イリジウム錯体の形成を介して優れた触媒性能を示すと期待される。

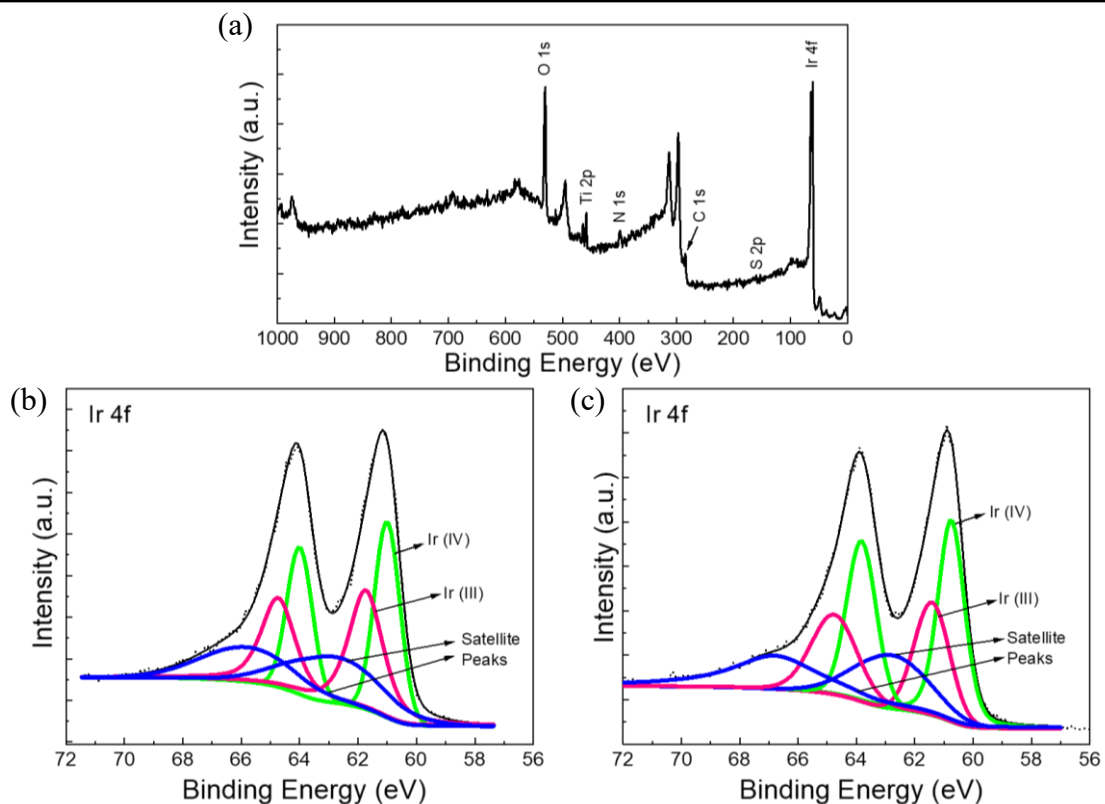


図 23 (a)  $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  の XPS スペクトル、  
 (b)  $\text{IrO}_2/\text{polythiophene}/\text{TNT}$  の Ir 4f ピークの XPS スペクトルと  
 (c)  $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  の Ir 4f ピークの XPS スペクトル

LSV による電気化学触媒の OER 活性評価の結果を図 24 に示す。

$\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  の 1.65 V vs RHE での電流密度は 58.3  $\text{mAcm}^{-2}$  であり、 $\text{IrO}_2/\text{TNT}$  の約 50 倍の電流密度を達成した<sup>91</sup>。また電流密度 10  $\text{mAcm}^{-2}$  における過電圧は、 $\text{IrO}_2/\text{polythiophene}/\text{TNT}$  複合電極で 330 mV、 $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  複合電極では 260 mV であった。共役系高分子を用いることで担持体と触媒との界面が改善されたため、OER 活性が向上し、

過電圧が低下したと示唆される。IrO<sub>2</sub>/poly(BIAN-thiophene)/TNT は、報告されている他の IrO<sub>2</sub>触媒と比較して、電流密度 10 mAcm<sup>-2</sup> で 10~70 mV 低い過電圧を示した (表 7) <sup>35,92-97</sup>。

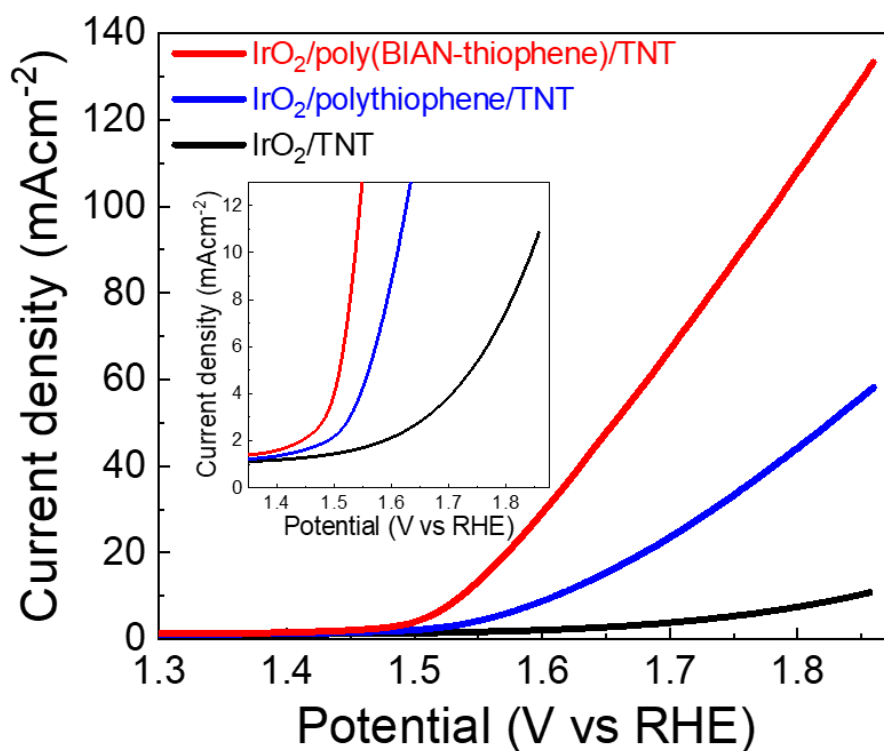


図 24 各電気化学触媒のリニアスイープボルタモグラム



表 7 各 IrO<sub>2</sub> 触媒における過電圧の比較

触媒	過電圧 @10 mAcm <sup>-2</sup>	電解液	参考文献
IrO <sub>2</sub> /poly(BIAN-thiophene)/TNT	260 mV	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	本実験
IrO <sub>2</sub> /polythiophene/TNT	330 mV	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	本実験
IrO <sub>2</sub> /CNT	270 mV	0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	35
IrO <sub>2</sub> /Pt	330 mV	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	92
IrO <sub>2</sub>	282 mV	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	93
IrO <sub>2</sub> /B-rGO	283 mV	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	94
IrO <sub>2</sub> /rGO	535 mV	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	94
TiN/IrO <sub>2</sub>	313 mV	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95
IrO <sub>2</sub> @Ir/TiN (60 wt%)	265 mV	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96
Li-IrO <sub>x</sub>	290 mV	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97

酸素発生反応速度の促進には反応開始電圧（過電圧）の低下とともに反応開始時における電流密度の増加が急峻であることも重要である。この電流密度の増加を評価するためにターフェルプロットを作製した。ターフェルプロットは、次の方程式に従って LSV 測定の結果から計算した。

$$\eta = A \times \log(i/i_0)$$

ここで、 $\eta$ 、 $i$ 、 $i_0$  および  $A$  はそれぞれ過電圧、電流密度、交換電流密度および電極面積を表す。Butler-Volmer 式が成り立つ電荷移動律速過程において電流密度は電位の増加とともに指数関数的に増加するため、ターフェルプロットは直線になる<sup>98,99</sup>。IrO<sub>2</sub>/poly(BIAN-thiophene)/TNT の傾きは 96 mVdec<sup>-1</sup> であり、作製した他の電気化学触媒より小さいことから IrO<sub>2</sub>/poly(BIAN-thiophene)/TNT 電気化学触媒の活性が高いことを示している (図 25) (IrO<sub>2</sub>/polythiophene/TNT : 157 mVdec<sup>-1</sup>, IrO<sub>2</sub>/TNT : 182 mVdec<sup>-1</sup>)。これは poly(BIAN-thiophene) と錯形成を行い、イリジウムの電子構造を制御したことで OER 活性が向上したと推察した。

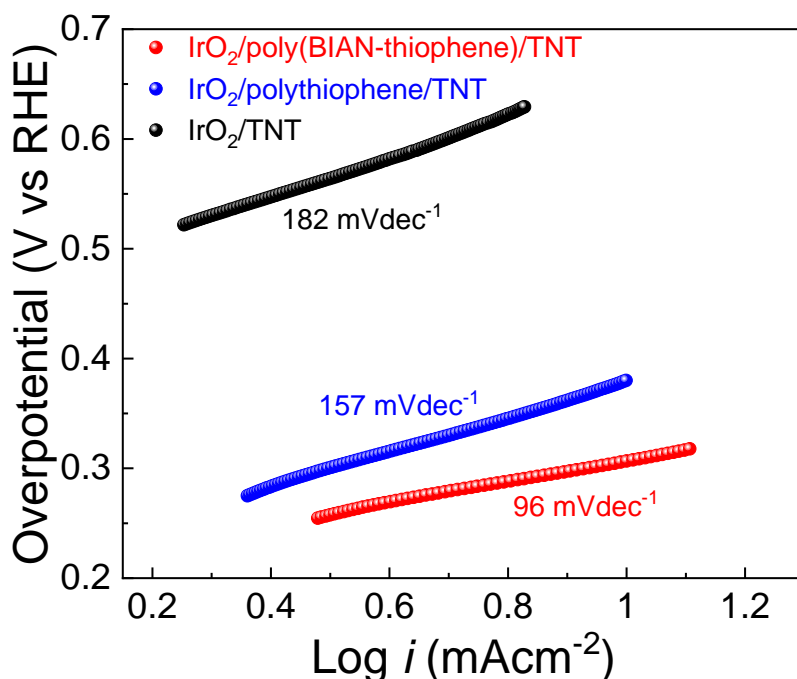


図 25 各電気化学触媒のターフェルプロット

IrO<sub>2</sub>/TNT 電気化学触媒と IrO<sub>2</sub>/poly(BIAN-thiophene)/TNT 電気化学触媒の酸素発生量をクロノアンペロメトリー法によって 15 分間および 30 分間一定の電圧を印加させ、発生した酸素量をガスクロマトグラフィーで評価した (図 26(a))。IrO<sub>2</sub>/poly(BIAN-thiophene)/TNT の酸素発生量は 15 分間で 136 μmol、30 分間で 269 μmol であり、IrO<sub>2</sub>/TNT の約 2.2 倍の酸素が発生した (IrO<sub>2</sub>/TNT : 136 μmol @ 15 min、269 μmol @ 30 min)。したがって、poly(BIAN-thiophene)を用いて調製した電気化学触媒は LSV 測定の通り、OER 活性が向上し、酸素発生効率が高いことが明らかになった。Y. Wang 氏らの報告によると OH の吸着は Ir<sup>4+</sup>サイトに比べて Ir<sup>3+</sup>サイトでは弱い。また、その後起こる H 脱離 (\*OH → \*O + H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>) と O-O 結合形成 (\*O + H<sub>2</sub>O → \*OOH + H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>) の反応ステップは Ir<sup>3+</sup>サイトは抑制されるが、Ir<sup>4+</sup>サイトでは起こりやすくなる。よって Ir<sup>4+</sup>サイトはより OER 活性が高いことが報告されている。本研究では Ir 4f<sub>7/2</sub> の結合エネルギーが低エネルギー側にシフトしたのは Ir<sup>4+</sup>サイトが増加したことに起因し、H 脱離や O-O 結合形成が促進されたため、OER 活性が向上したと考えられる。

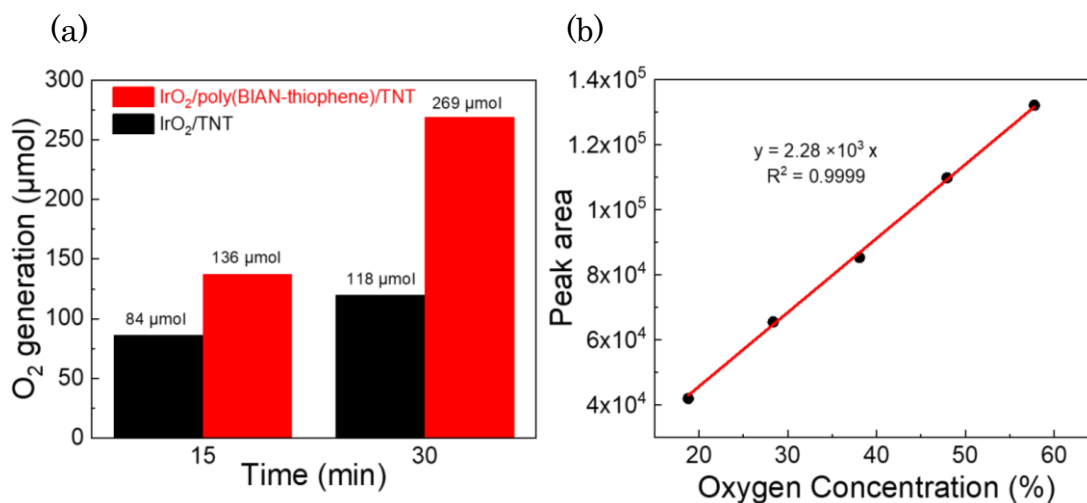


図 26 (a) IrO<sub>2</sub>/TNT 電気化学触媒と IrO<sub>2</sub>/poly(BIAN-thiophene)/TNT 電気化学触媒の 15 分および 30 分後の酸素発生量と (b)酸素濃度の検量線

電気化学触媒の耐久性はクロノポテンシオメトリー法によって測定し、5 時間ごとの開放電位を図 27 に示す。5 時間後の IrO<sub>2</sub>/poly(BIAN-thiophene)/TNT の開放電位は 1.68 V であり、40 時間電位上昇は見られなかった。100 時間後においても開放電位の上昇はわずかであり、電気化学触媒の劣化は見られず、高い耐久性を保持していることを示した。これは poly(BIAN-thiophene)中の窒素原子の配位力により、IrO<sub>2</sub> ナノ粒子がポリマーに固定され、イリジウムの溶解が抑制されたためと考えられる。

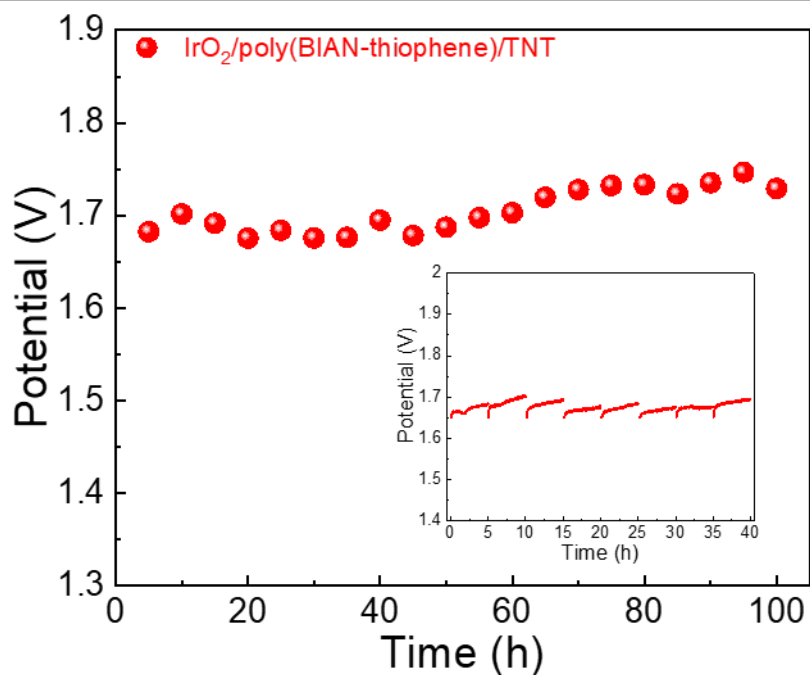


図 27 IrO<sub>2</sub>/poly(BIAN-thiophene)/TNT の耐久試験

図 28 に耐久性試験前後の IrO<sub>2</sub>/poly(BIAN-thiophene)/TNT の XPS スペクトルを示す。耐久性試験後の Ir 4f<sub>7/2</sub> の結合エネルギーは 60.9 eV であった (図 28(b))。耐久性試験前の Ir 4f<sub>7/2</sub> の結合エネルギーも 60.9 eV であったことから、酸性条件下で長時間動作してもイリジウムの電子構造は維持された。このことから poly(BIAN-thiophene)を用いて錯形成を行うことでイリジウムの電子構造を制御し、酸性条件下における OER 活性、耐久性を向上させることができ、水電解分野における有望な材料であると考えられる。

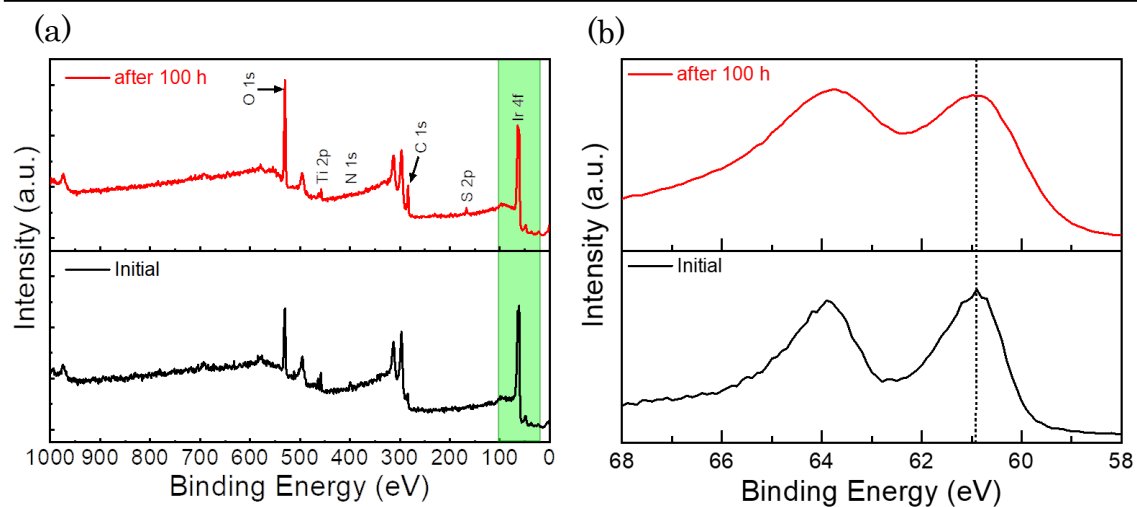


図 28 耐久性試験前後の  $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  の(a)全体および (b)Ir 4f ピーク XPS スペクトル。

### 3.5 結言

本章では共役系高分子である BIAN-thiophene が  $\text{IrO}_2$  の電子構造に影響を与えることにより、酸素発生反応触媒の性能向上を目的とした。高分子化された poly(BIAN-thiophene) 上に担持された  $\text{IrO}_2$  の Ir 4f<sub>7/2</sub> の結合エネルギーが低下することが分かった。さらに電気化学的測定を行ったところ、 $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  は他の  $\text{IrO}_2$  触媒と比較して電流密度  $10 \text{ mAcm}^{-2}$  で 10~70 mV 低い過電圧を示すことが明らかになった。また、poly(BIAN-thiophene) を用いることで酸素発生量は増加し、耐久性も向上することを示した。以上から poly(BIAN-thiophene) の窒素原子の配位力によってイリジウムの電子構造を制御し、OER 活性が高くなったと示唆された。また、イリジウム錯体の形成によ

り、 $\text{IrO}_2$ が poly(BIAN-thiophene)に固定されたため、耐久性が向上したと考えられる。したがって、BIAN-thiophene は電気化学的水分解に有用な新規材料であることを明らかにすることができた。

## 第 4 章 BIAN-thiophene を添加剤とした LIB 用三元系正極材の特性向上

### 4.1 要旨

本章では、LIB 用三元系正極材の添加剤として BIAN-thiophene を用い、電池性能で評価したので報告する。電解質添加剤において、電解質よりも HOMO エネルギー準位が高いと優先的に酸化されることが知られている。有機電解液であるエチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC) の HOMO エネルギー準位はそれぞれ  $-6.961$  eV、 $-6.504$  eV に対して BIAN-thiophene は  $-4.917$  eV と高いことから、BIAN-thiophene が優先的に酸化され、有機電解液の分解を抑制できると期待される。添加する BIAN-thiophene の量を調査したところ、濃度が  $1.0$  mgmL<sup>-1</sup> の系が最も高い充放電容量を示した。また LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 電極や LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 電極を用いたカソード型ハーフセルで充放電サイクル試験を行ったところ、添加剤なしの系では 100 サイクルで初期放電容量からそれぞれ 47 %、45 %まで減少したのに対し、BIAN-thiophene を  $1.0$  mgmL<sup>-1</sup> 添加した系ではそれぞれ初期放電容量の 62 %、80 %を維持した。この結果は、BIAN-thiophene が LIB 用三元系正極材の添加剤の有望な候補の一つであることを示した。



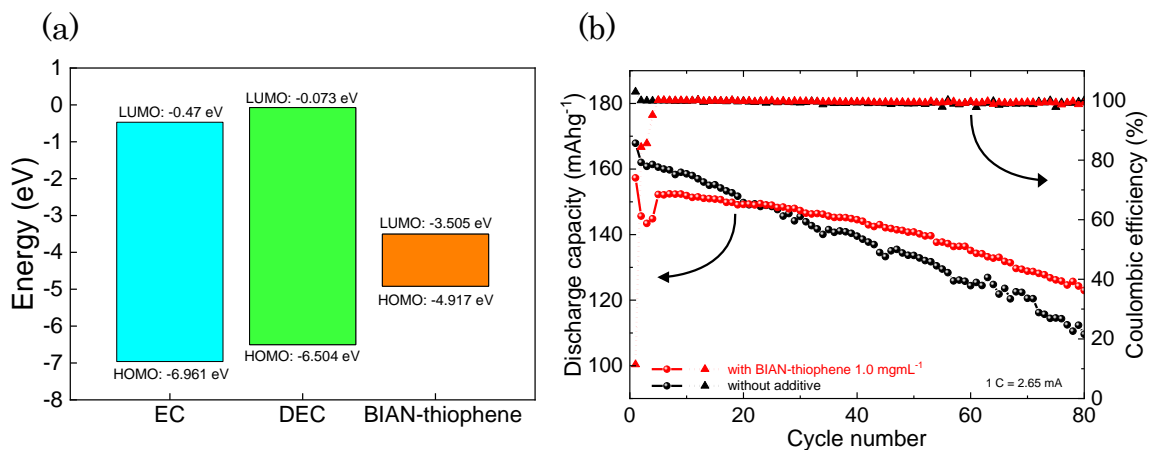


図 29 (a) 電解液及び BIAN-thiophene の HOMO-LUMO レベル、

(b) LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> カソード型ハーフセルの充放電サイクル試験

## 4.2 序論

電気自動車や家電製品、定置・電力網向けのリチウムイオン電池(LIB)の需要が高まる中、高い作動電位と比容量を持つ正極材の研究が盛んに行われている。従来使用されている LiCoO<sub>2</sub> の代替として遷移金属(Ni、Mn、Co)の酸化物をベースとした正極材料は、高い比容量や動作電位を有している正極材料である。中でも LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub> (x + y + z = 1) 電極は、高電位 (~4.5 V vs Li/Li<sup>+</sup>) で高い可逆容量を持つ優れた性能を示すことが知られている(図 30)<sup>100</sup>。しかし、市販の有機電解質は高電位で過剰に酸化分解が起こり、正極表面に高い界面抵抗を持つ不安定で厚いカソード電解質間相 (CEI) が形成される。また、充放電を繰り返すと正極の遷移金属が電解液に溶出する。これらによって、耐久性や可逆容量の低下などの電池性能に深刻な影響を及ぼす。そこで高電位で優先的に酸

化され、正極表面に被膜を作る電解質添加剤を用いることで電解質分解の抑制を図ることが試みられている。チオフェンやその誘導体を LIB 用添加剤として使用すると、有機溶媒が分解する前に電極表面に均一で緻密な被膜を形成し、電解液の分解を抑制する。さらに電気化学的酸化によって生成される高分子は一般に優れた化学的安定性と高い導電性を備えており、充放電サイクル安定性が向上することが期待される<sup>74</sup>。そこで本研究では、電解質添加剤として BIAN-thiophene を用い、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  電極および LIB 性能に与える影響を調べた。

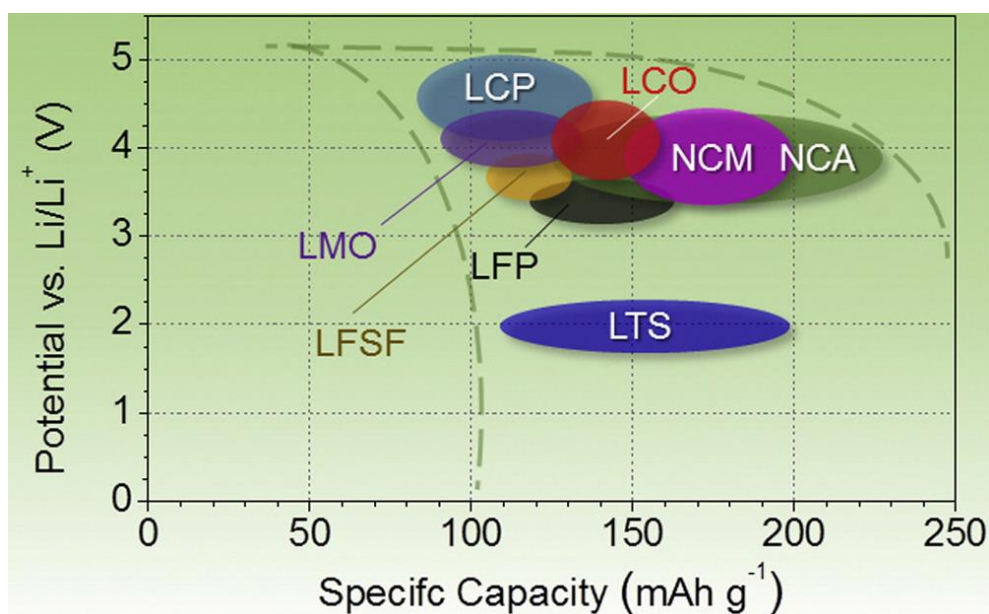


図 30 インターカレーション型正極材料の平均放電電位と実測の比容量

## 4.3 材料と方法

### 4.3.1 材料

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  電極 ( $1.5 \text{ mAh cm}^{-2}$ ) および  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  電極 ( $1.5$

mAhcm<sup>-2</sup>) は PIOTREK 社から購入した。Li 金属は本庄ケミカル株式会社から入手した。1.0 M LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC=50/50 (v/v) は Sigma-Aldrich 社から購入した。使用したコインセルは 2025 型で宝泉株式会社から入手した。ポリプロピレンセパレータは Celgard 社から購入した。BIAN-thiophene は第 2 章で合成したものを使用した。

### 4.3.2 電解質の作製

1.0 M LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC=50/50 (v/v) に BIAN-thiophene を 0.5 ~ 6.0 mgmL<sup>-1</sup> の濃度になるよう加えて一晩攪拌し、調整した。

### 4.3.3 電気化学的測定

LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub> 電極、ポリプロピレンセパレータ、BIAN-thiophene 0.5 ~ 6.0 mgmL<sup>-1</sup> を加えた 1.0 M LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (50/50) 電解液、対極および参照極としてのリチウム金属で構成される 2025 型コインセルを作製した (図 31)。カソード型ハーフセルの作製は、アルゴンガスが充填されたグローブボックス (UNICO UN-650、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> レベル < 0.1 ppm) で行った。充放電試験は充放電装置 (Electrofield-EFT-001) を用いて 25°C で行った。電気化学的特性評価には、ポテンショスタット (BioLogic 社 VMP-300) を使用した。1 C を 2.656 mA とし、レート試験は 1/25 C ~ 2.0 C で充放電を行った。また充放電サイクル試験は 1/10 C で 3 サイクルの後、1.0 C で 100 サイクル行った。リニアスイープポ

ルタンメトリー測定 (LSV) は、走査範囲 0 V ~ 6.0 V vs Li/Li<sup>+</sup>、掃引速度 1.0 mVs<sup>-1</sup> で測定した。サイクリックボルタンメトリー (CV) は、走査範囲 3.0 V ~ 4.5 V vs Li/Li<sup>+</sup>、掃引速度 0.1 mVs<sup>-1</sup> の条件で 5 サイクル行った。電気化学インピーダンス分光法 (EIS) 試験は、10 mV の正弦振幅で 100 kHz~10 mHz の周波数範囲で実施した。

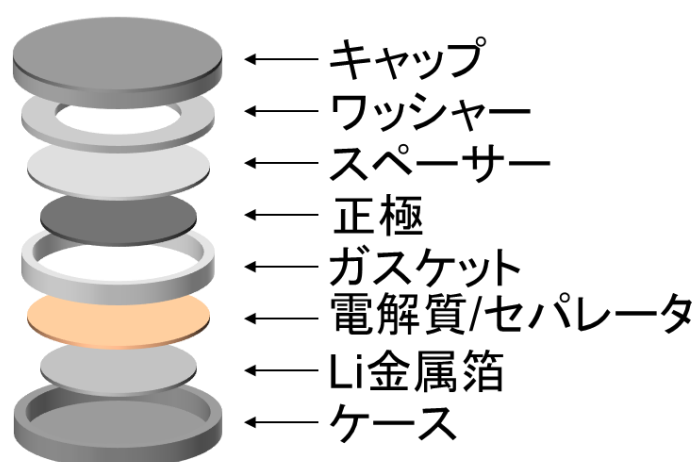


図 31 2025 型コインセルの構成

#### 4.3.4 カソード表面のキャラクタリゼーション

走査型電子顕微鏡 (SEM) (Hitachi S-4500) で充放電後の正極表面の状態を観察した。また、エネルギー分散型 X 線分光法を用いた走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) での測定を行った。

#### 4.4 結果・考察

電極表面での電解液の分解は、CEI の形成につながる。最適な添加剤を設計するには、その最高被占分子軌道 (HOMO) と最低非占分子軌道 (LUMO) の

エネルギー準位の基本的な理解が必要である。HOMO が高い位置にある化合物はカソード表面で酸化されやすく、LUMO が低い位置にある化合物はアノード表面で還元されやすい<sup>67,101,102</sup>。したがって、LIB 用三元系正極材の添加剤は高い HOMO レベルを持つ必要がある。この観点から BIAN-thiophene に関しては Dmol3 ソフトウェアを使用し、Materials Studio で DFT 計算を行った。電解液成分である EC と DEC、添加剤である BIAN-thiophene の HOMO-LUMO エネルギー準位の比較を図 32 に示す。EC や DEC の場合、HOMO がそれぞれ  $-6.961$  eV、 $-6.504$  eV である一方、BIAN-thiophene の HOMO エネルギー準位は  $-4.917$  eV と EC や DEC と比較して HOMO が高い。よって BIAN-thiophene は電解液添加剤として用いると優先的に酸化され、EC や DEC の分解を抑制させることができると示唆された。

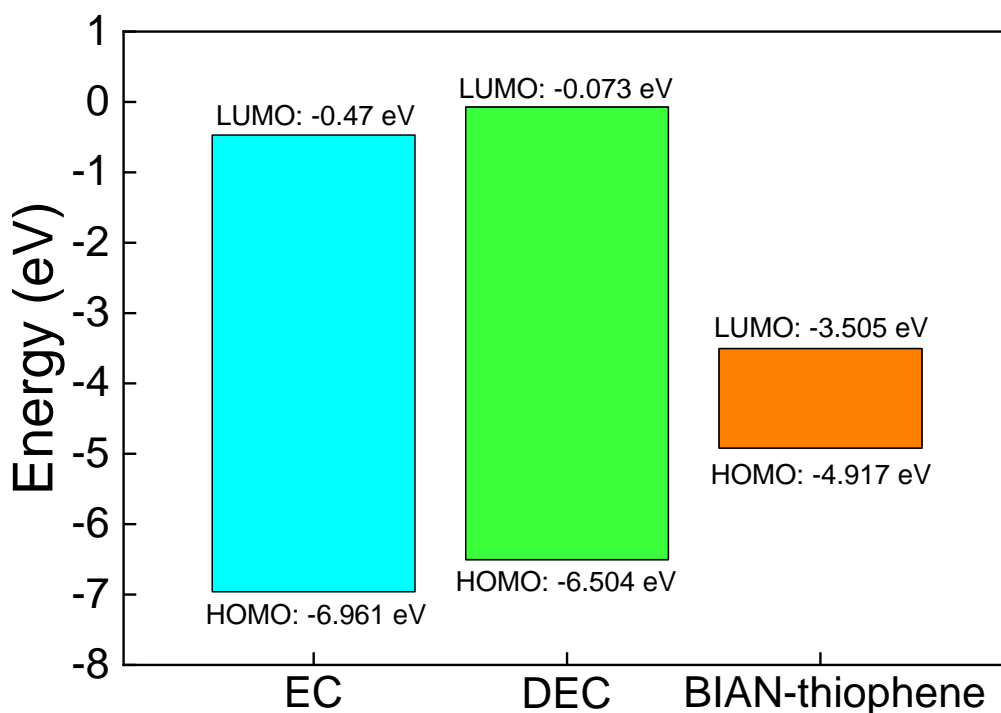


図 32 BIAN-thiophene の HOMO-LUMO レベル

最適の添加量を調査するため BIAN-thiophene を  $0.5 \sim 6.0 \text{ mgmL}^{-1}$  加えた各電解液に関して  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  電極を用いて充放電試験を行った(図 33)。

$0.5 \sim 1.5 \text{ mgmL}^{-1}$  加えた系で無添加の系より高い放電容量を有することが明らかになり、 $1.0 \text{ mgmL}^{-1}$  加えた系で最も高い放電容量を観測した。一方、 $4.0 \text{ mgmL}^{-1}$  以上加えた系では無添加の系よりも低い放電容量となった。これは BIAN-thiophene を過剰に加えると不安定で厚い被膜が形成され、抵抗が増加したためと考えられる。一方、BIAN-thiophene が少量の時は酸化によって適当な被膜が形成されたためと推察した。よって BIAN-thiophene を LIB 用三元系正極材の添加剤として用いる場合、添加量は  $1.0 \text{ mgmL}^{-1}$  が最適であることが分か

った。

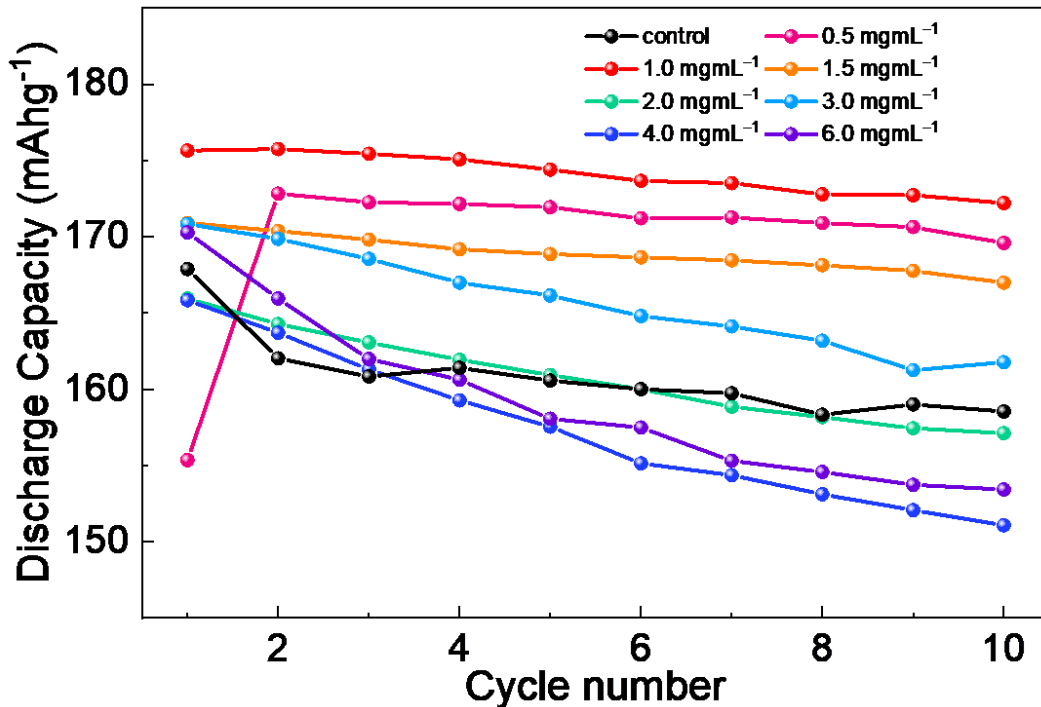


図 33 各添加濃度の充放電試験

添加剤なしの系と BIAN-thiophene を加えた系の LSV 測定において、どちらの系も 5.0 - 5.5 V 付近にピークが観測された。これは有機電解液である EC/DEC の酸化分解に由来したものと考えられる。BIAN-thiophene を添加した系のみにも 4.4 V 付近にもう一つのピークが観測された。このピークは BIAN-thiophene の酸化分解に由来したものと推察した。BIAN-thiophene は EC/DEC よりも先に酸化分解され、添加剤として LIB の性能向上に寄与すると示唆される。

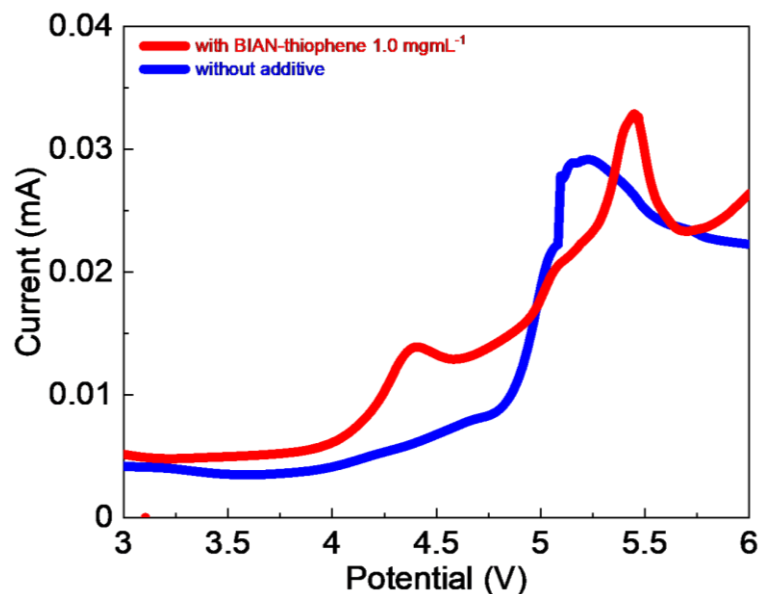


図 34 LSV 測定による酸化ピーク

LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 正極を用いたカソード型ハーフセルのレート試験結果を図 35(a)に示す。レート試験では 1/25、1/15、1/10、1/5、1.0、2.0 C の充放電速度でそれぞれ 6 サイクル充放電を行った。どちらの系も大きな差が見られなかったため、充放電サイクル試験を行い、図 35 (b) に結果を示す。添加剤を含まない系の初期放電容量は 167 mAhg<sup>-1</sup>であったが 100 サイクル目の放電容量は 78 mAhg<sup>-1</sup>と初期放電容量から約 47%まで減少した。一方 1.0 mgmL<sup>-1</sup> BIAN-thiophene を添加した系の初期放電容量は 157 mAhg<sup>-1</sup>と添加剤なしの系より、低い放電容量を観測した。しかし、添加剤を含まない系よりも放電容量の低下が抑制され、100 サイクル目における放電容量は 98 mAhg<sup>-1</sup>と初期放電容量の約 62%を維持した。これは BIAN-thiophene が優先的に酸化分解され、有機電解液の劣化を抑制したためと示唆される。



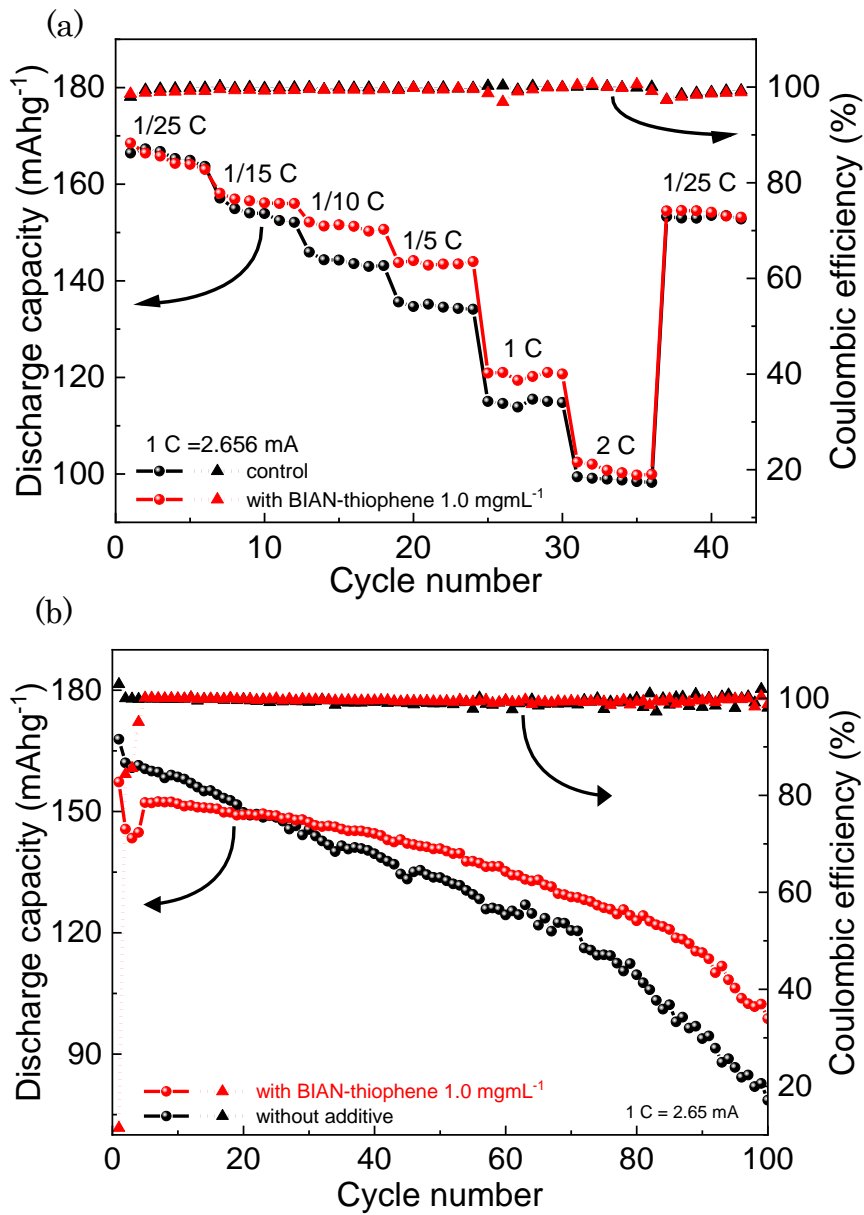


図 35 LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> を用いたカソード型ハーフセルの(a)レート試験と  
(b)充放電サイクル試験

また LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 正極を用いたカソード型ハーフセルのレート試験および充放電サイクル試験の結果を図 36 に示す。添加剤を含まない系の最初の放電容量は 148 mAhg<sup>-1</sup>であったが 60 サイクル以降に急激に放電容量が減少し、

100 サイクル目の放電容量は  $68 \text{ mAhg}^{-1}$  と初期放電容量から約 45 %まで大幅に減少した。Ni 含有が高い正極材を用い、高電流密度で充放電サイクル試験を行うと対極である Li 金属の表面に抵抗が大きい分厚い被膜 (SEI) が形成されることが報告されている<sup>103,104</sup>。60 サイクル目付近で大きく放電容量が低下したのは Li 金属表面に抵抗が大きい SEI が素早く形成されたためと考えられる。一方  $1.0 \text{ mgmL}^{-1}$  BIAN-thiophene を添加した系の初期放電容量は  $145 \text{ mAhg}^{-1}$ 、100 サイクル目における放電容量は  $104 \text{ mAhg}^{-1}$  と初期放電容量の約 80 %と 60 サイクル以降の急激な放電容量を抑制した。これは BIAN-thiophene によって Li 金属表面の SEI の形成を抑制したためと推察した。 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正極においても添加剤として BIAN-thiophene が有用であることが確認された。

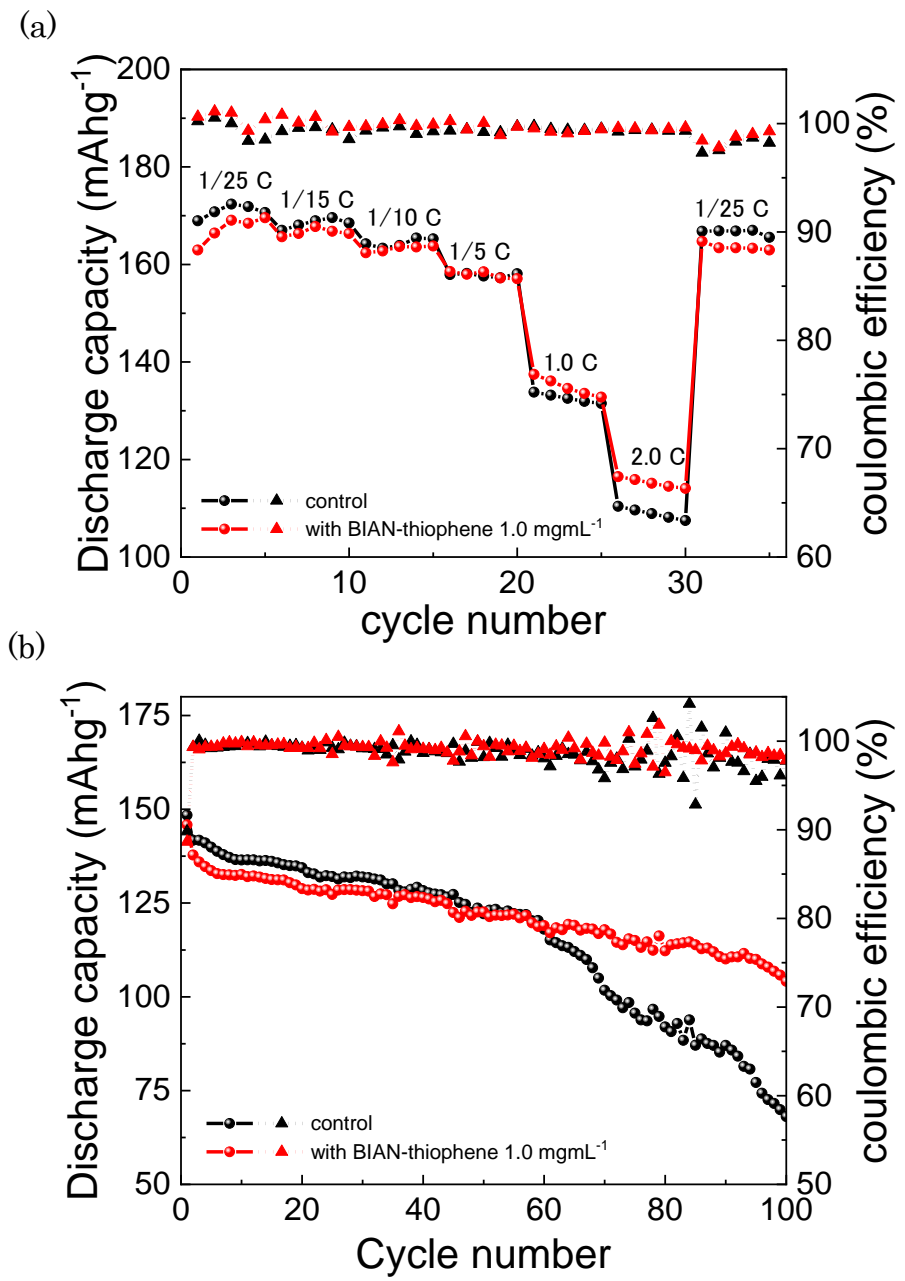


図 36  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  を用いたカソード型ハーフセルの(a)レート試験と  
(b)充放電サイクル試験

カソード型ハーフセルの充放電サイクル中に形成される CEI の特性を確認するため、電気化学インピーダンス分光法(EIS)を実施した。図 37 (a)、(b) にそれぞれ  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  を用いたカソード型ハーフセルの作製直後およびサイクリックボルタンメトリー試験後に記録したナイキストプロットを示す。添加剤なしの系の場合、ハーフセル作製後の内部抵抗は $\sim 157 \Omega$ であった。しかし、BIAN-thiophene を  $1.0 \text{ mgmL}^{-1}$  添加した系のカソードハーフセルは、より低い内部抵抗( $\sim 63 \Omega$ )を示した。さらにサイクリックボルタンメトリー試験後の EIS の結果、BIAN-thiophene を  $1.0 \text{ mgmL}^{-1}$  添加した系のカソードハーフセルは CEI と電荷移動による抵抗 ( $R_{\text{CEI}} + R_{\text{CT}}$ ) が  $11 \Omega$  まで低下した (添加剤なしの系:  $23 \Omega$ )。

また、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  を用いたカソード型ハーフセルの作製直後およびサイクリックボルタンメトリー (CV) 試験後に記録したナイキストプロットを図 37 (c)、(d) に示す。ハーフセル作製後の添加剤なしの系の内部抵抗は $\sim 486 \Omega$ であった。一方、BIAN-thiophene を  $1.0 \text{ mgmL}^{-1}$  添加した系のハーフセル作製後の内部抵抗は $\sim 58 \Omega$ と低い内部抵抗を示した。さらにサイクリックボルタンメトリー (CV) 試験後の CEI と電荷移動による抵抗 ( $R_{\text{CEI}} + R_{\text{CT}}$ ) は添加剤なしの系は  $21 \Omega$ 、 $1.0 \text{ mgmL}^{-1}$  BIAN-thiophene を添加した系は  $14 \Omega$  まで低下した。このことから BIAN-thiophene の酸化により形成される被膜は共役系

高分子であると考えられ、電極と電解液の界面特性を改善して内部抵抗を大幅に低下させることが明らかになった。

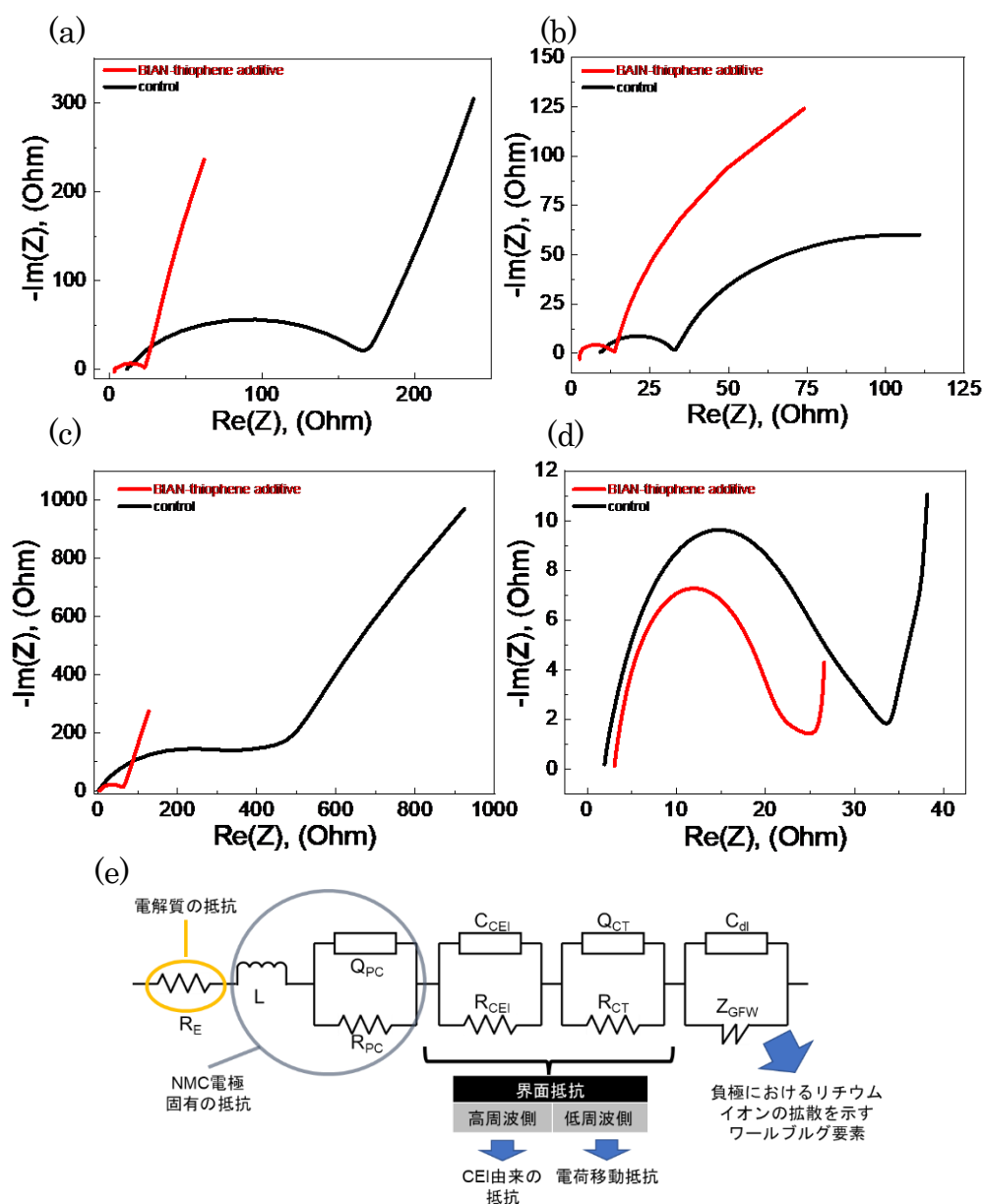


図 37  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  を用いたカソード型ハーフセルの(a) 作製後と(b) CV後のナイキストプロットと  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  を用いたカソード型ハーフセルの(c) 作製後と(d) CV後のナイキストプロット。(e) 等価回路モデル

BIAN-thiophene が酸化によって NMC 電極に与える影響を調べるため、充放電前後における電極表面形態を観察した。各系の充放電前後の  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  正極表面の SEM 像を図 38 に示す。添加剤を含まない系の電極表面にはマイクロサイズの球状粒子が分解された堆積物が見られる。一方、BIAN-thiophene を添加した系の電極表面では電極本来の球状粒子の形態を概ね維持していた。これは BIAN-thiophene のイミノ基が  $\text{LiPF}_6$  と水分が反応して生じる HF を捕捉したためと示唆される。よって、BIAN-thiophene は有機電解液である EC、DEC に対して高い HOMO エネルギーを有しているため、優先的に酸化され、被膜形成することで  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  電極の変性と電解質の分解を抑制したと考えられる。

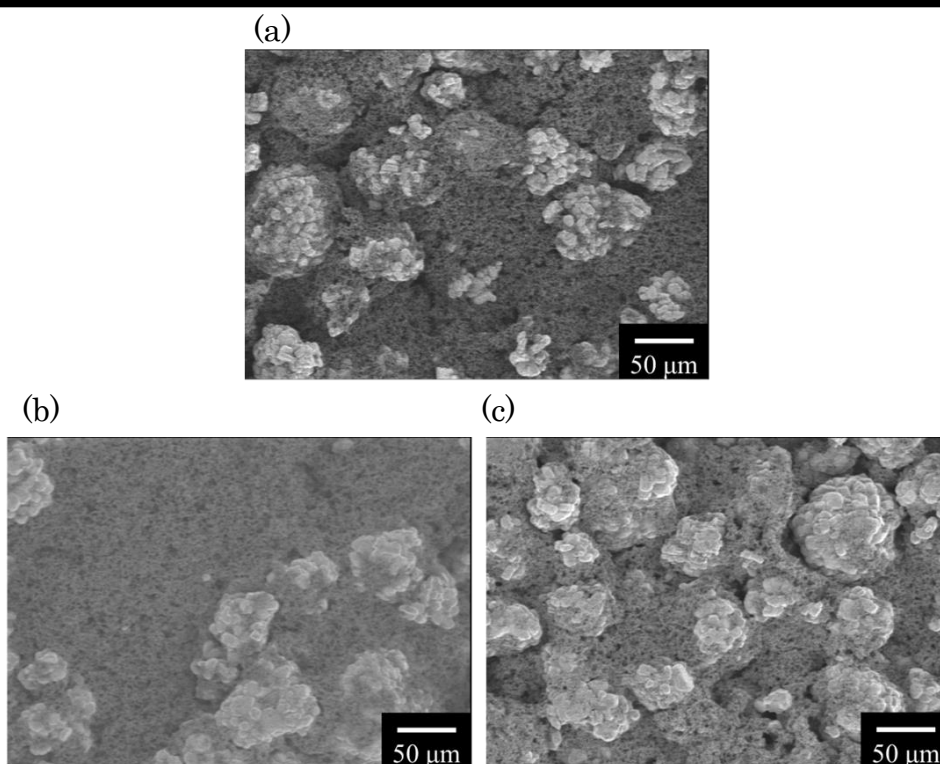


図 38 (a) 充放電サイクル試験前の  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  電極の表面 SEM 像、  
100 サイクル後の  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  電極の表面 SEM 像、(b) 添加剤なしの  
系、(c) BIAN-thiophene を  $1.0 \text{ mgmL}^{-1}$  添加した系

---

## 4.5 結言

本章では BIAN-thiophene が LIB 用三元系正極材に与える影響をについて報告した。BIAN-thiophene の HOMO レベルが有機電解液である EC、DEC 対して高いことが明らかになった。また LSV 測定から低電位側で BIAN-thiophene 由来の酸化ピークが確認されたことから BIAN-Thiophene が EC/DEC より優先的に酸化され、被膜を形成することで有機電解液の分解を抑制することがで

きると示唆した。充放電サイクル試験から BIAN-thiophene を添加した系では電池性能の劣化が抑制された。さらに充放電後においても正極材の形態を維持した。これらより、BIAN-thiophene は優先的に酸化され、被膜形成することで  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  電極の変性と電解質の分解を抑制することを示した。この結果は、BIAN-thiophene は LIB 用三元系正極材を用いたリチウムイオン電池の性能向上に寄与する添加剤の一つであることを示した。



## 第 5 章 総括

本研究は電気化学的水分解における酸素発生反応触媒やリチウムイオン電池用三元系正極材の添加剤として有効な新材料開発を目的として行った。具体的には d-ブロック金属との錯形成や高い HOMO エネルギー準位を有する BIAN 化合物を設計・合成し、酸素発生反応触媒やリチウムイオン電池用三元系正極材の添加剤としての応用を提案した。

### (1) チオフェン構造を有するビスイミノアセナフテンキノンの合成

第 2 章ではチオフェン構造を有するビスイミノアセナフテンキノンである BIAN-thiophene の合成手法を提案した。これまで BIAN 化合物は様々な分野で応用されてきた。本研究ではアセナフテンキノンとメチル 2-アミノチオフェン-3-カルボキシレートから BIAN-thiophene を合成した。

出発物質であるチオフェン化合物の置換基を選択することで BIAN 骨格を有するチオフェン誘導体の設計・合成が可能であることを示した。酸素発生反応触媒や LIB 用三元系正極材用添加剤としての新規材料開発の有用な知見となり得る。

### (2) 共役系高分子を担持体とした酸素発生反応触媒

第 3 章では電気化学水分解の実用化への大きな障害となる高い過電圧を低下させるために poly(BIAN-thiophene)上に  $\text{IrO}_2$  を担持させ、作製した電気化学触

媒の OER 活性に及ぼす効果を評価した。XPS 測定から、 $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  では Ir  $4f_{7/2}$  の結合エネルギーが低下することが明らかになり、より好ましい金属基板相互作用を示した。LSV 測定により共役系高分子を用いた電気化学触媒 ( $\text{IrO}_2/\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})/\text{TNT}$  および  $\text{IrO}_2/\text{polythiophene}/\text{TNT}$ ) では電流密度が大幅に増大し、過電圧が低下することを明らかにした。また  $\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})$  を用いることで耐久性が向上することが確認された。これは  $\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})$  の窒素原子の配位力に起因し、イリジウムと錯形成することで  $\text{IrO}_2$  が  $\text{poly}(\text{BIAN-thiophene})$  に固定されたためと考えられる。

### (3) LIB 三元系正極の性能向上を目指した添加剤

第 4 章では LIB の正極材料である  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  電極の性能を向上させる添加剤に  $\text{BIAN-thiophene}$  を用いることを提案した。HOMO エネルギー準位が高いと優先的に酸化分解されることから、 $\text{BIAN-thiophene}$  は有機電解液である EC、DEC の分解を抑制する添加剤として有用であると示唆され、電気化学的測定によって LIB の電池特性に与える影響を調査した。充放電サイクル試験において、添加剤を含まない系では 100 サイクル後の放電容量は大幅に低下することが確認された。一方、 $\text{BIAN-thiophene}$  を添加した系では放電容量の低下が抑制された。さらに  $\text{BIAN-thiophene}$  の酸化により形成される被膜は共役系高分

子であると考えられ、内部抵抗を大幅に低下させることが明らかになった。また BIAN-thiophene のイミノ基が HF を捕捉したため、充放電時における  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  電極の変性を抑制したことを示した。

#### (4) 今後の展望

電気化学的水分解では金属触媒の電子状態が触媒活性に影響することが明らかになった。しかし、酸性条件下の OER 触媒は耐久性の問題によりイリジウムやルテニウムなどの貴金属しか選択できない。BIAN 化合物はこれまで様々な金属との錯形成に関する研究が報告されている。そのため、銅やニッケル、鉄などと錯形成を行った BIAN 化合物が酸素発生反応に与える影響についても興味をもたれる。また、モノマーであるチオフェン化合物の置換基がイリジウムの電子構造にどのように影響を与えるのかも興味深く、最適化することで更なる OER 活性の向上が可能になると考える。

BIAN-thiophene は LIB 三元系正極材の添加剤として用いることで電池性能を向上させることが明らかになった。BIAN 骨格を有した高分子を LIB 周辺部材の一つであるバインダーとして用いる研究が報告されている。そこで BIAN-thiophene を高分子化し、バインダーとして用いることで LIB に与える影響についても興味をもたれる。

## 第 6 章 参考文献

- (1) Midilli, A.; Kucuk, H.; Topal, M. E.; Akbulut, U.; Dincer, I. A Comprehensive Review on Hydrogen Production from Coal Gasification: Challenges and Opportunities. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46* (50), 25385–25412.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.088>.
- (2) Abe, J. O.; Popoola, A. P. I.; Ajenifuja, E.; Popoola, O. M. Hydrogen Energy, Economy and Storage: Review and Recommendation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44* (29), 15072–15086.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>.
- (3) El-Shafie, M. Hydrogen Production by Water Electrolysis Technologies: A Review. *Results Eng.* **2023**, *20* (July), 101426.  
<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101426>.
- (4) Chi, J.; Yu, H. Water Electrolysis Based on Renewable Energy for Hydrogen Production. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **2018**, *39* (3), 390–394. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8).
- (5) Thomas, G. Overview of Storage Development DOE Hydrogen Program: Sandia National Laboratories Livermore, California. **2000**, 1–14.
- (6) Shiva Kumar, S.; Lim, H. An Overview of Water Electrolysis Technologies for Green Hydrogen Production. *Energy Reports* **2022**, *8*, 13793–13813. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>.
- (7) Balat, M. Potential Importance of Hydrogen as a Future Solution to Environmental and Transportation Problems. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33* (15), 4013–4029.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.047>.
- (8) Stojić, D. L.; Marčeta, M. P.; Sovilj, S. P.; Miljanić, Š. S. Hydrogen Generation from Water Electrolysis - Possibilities of Energy Saving. *J. Power Sources* **2003**, *118* (1–2), 315–319.  
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00077-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00077-6).
- (9) Carmo, M.; Fritz, D. L.; Mergel, J.; Stolten, D. A Comprehensive Review on PEM Water Electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (12), 4901–4934. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>.
- (10) Ulleberg, Ø. Modeling of Advanced Alkaline Electrolyzers: A System Simulation Approach. *Hydrog. Energy* **2003**, *28*, 21–33.

- (11) Grigoriev, S. A.; Fateev, V. N.; Bessarabov, D. G.; Millet, P. Current Status, Research Trends, and Challenges in Water Electrolysis Science and Technology. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45* (49), 26036–26058. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.109>.
- (12) IRENA. *Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5°C Climate Goal*, 2020.
- (13) Landman, A.; Dotan, H.; Shter, G. E.; Wullenkord, M.; Houaijia, A.; Maljusch, A.; Grader, G. S.; Rothschild, A. Photoelectrochemical Water Splitting in Separate Oxygen and Hydrogen Cells. *Nat. Mater.* **2017**, *16* (6), 646–651. <https://doi.org/10.1038/nmat4876>.
- (14) Li, X.; Walsh, F. C.; Pletcher, D. Nickel Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution in High Current Density, Alkaline Water Electrolysers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (3), 1162–1167. <https://doi.org/10.1039/c0cp00993h>.
- (15) Lei, C.; Wang, Y.; Hou, Y.; Liu, P.; Yang, J.; Zhang, T.; Zhuang, X.; Chen, M.; Yang, B.; Lei, L.; Yuan, C.; Qiu, M.; Feng, X. Efficient Alkaline Hydrogen Evolution on Atomically Dispersed Ni-N<sub>x</sub> Species Anchored Porous Carbon with Embedded Ni Nanoparticles by Accelerating Water Dissociation Kinetics. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (1), 149–156. <https://doi.org/10.1039/c8ee01841c>.
- (16) Adolphsen, J. Q.; Sudireddy, B. R.; Gil, V.; Chatzichristodoulou, C. Oxygen Evolution Activity and Chemical Stability of Ni and Fe Based Perovskites in Alkaline Media. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (10), F827–F835. <https://doi.org/10.1149/2.0911810jes>.
- (17) Manabe, A.; Kashiwase, M.; Hashimoto, T.; Hayashida, T.; Kato, A.; Hirao, K.; Shimomura, I.; Nagashima, I. Basic Study of Alkaline Water Electrolysis. *Electrochim. Acta* **2013**, *100* (2013), 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.105>.
- (18) Zeng, K.; Zhang, D. Recent Progress in Alkaline Water Electrolysis for Hydrogen Production and Applications. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, *36* (3), 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2009.11.002>.
- (19) Ayers, K. E.; Capuano, C.; Anderson, E. B. Recent Advances in Cell Cost and Efficiency for PEM-Based Water Electrolysis. *ECS Meet. Abstr.* **2011**, *MA2011-02* (6), 283–283. <https://doi.org/10.1149/ma2011-02/6/283>.
- (20) Filpi, A.; Boccia, M.; Gasteiger, H. A. Pt-Free Cathode Catalyst

- Performance in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Anionic Membrane Fuel Cells (AMFCs). *ECS Meet. Abstr.* **2008**, *MA2008-02* (11), 1074–1074.  
<https://doi.org/10.1149/ma2008-02/11/1074>.
- (21) Crystallography, X. D. Kinetics of Non-Platinum Group Metal Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium. **2008**, *16* (2), 1–23.
- (22) Ng, W. K.; Wong, W. Y.; Rosli, N. A. H.; Loh, K. S. Commercial Anion Exchange Membranes (AEMs) for Fuel Cell and Water Electrolyzer Applications: Performance, Durability, and Materials Advancement. *Separations* **2023**, *10* (8). <https://doi.org/10.3390/separations10080424>.
- (23) Cao, D.; Shao, J.; Cui, Y.; Zhang, L.; Cheng, D. Interfacial Engineering of Copper–Nickel Selenide Nanodendrites for Enhanced Overall Water Splitting in Alkali Condition. *Small* **2023**, *19* (33).  
<https://doi.org/10.1002/sml.202301613>.
- (24) Bai, L.; Liu, Y.; Jia, Q.; Li, P.; Yan, Y.; Yuan, N.; Guo, S. Quenching Modification of NiFe Layered Double Hydroxides as Efficient and Highly Stable Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *J. Colloid Interface Sci.* **2024**, *653* (PA), 108–116.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.09.054>.
- (25) Gao, F. Y.; Gao, M. R. Nickel-Based Anode Catalysts for Efficient and Affordable Anion-Exchange Membrane Fuel Cells. *Acc. Chem. Res.* **2023**, *56* (12), 1445–1457. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.3c00071>.
- (26) Varcoe, J. R.; Atanassov, P.; Dekel, D. R.; Herring, A. M.; Hickner, M. A.; Kohl, P. A.; Kucernak, A. R.; Mustain, W. E.; Nijmeijer, K.; Scott, K.; Xu, T.; Zhuang, L. Anion-Exchange Membranes in Electrochemical Energy Systems. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (10), 3135–3191.  
<https://doi.org/10.1039/c4ee01303d>.
- (27) Luo, X.; Kushner, D. I.; Kusoglu, A. Anion Exchange Membranes: The Effect of Reinforcement in Water and Electrolyte. *J. Memb. Sci.* **2023**, *685* (July), 121945. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121945>.
- (28) Gahleitner, G. Hydrogen from Renewable Electricity: An International Review of Power-to-Gas Pilot Plants for Stationary Applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (5), 2039–2061.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.010>.
- (29) Götz, M.; Lefebvre, J.; Mörs, F.; McDaniel Koch, A.; Graf, F.; Bajohr, S.; Reimert, R.; Kolb, T. Renewable Power-to-Gas: A Technological and

- Economic Review. *Renew. Energy* **2016**, *85*, 1371–1390.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>.
- (30) Goñi-Urtiaga, A.; Presvytes, D.; Scott, K. Solid Acids as Electrolyte Materials for Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolysis: Review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*(4), 3358–3372.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.152>.
- (31) Wei, G.; Xu, L.; Huang, C.; Wang, Y. SPE Water Electrolysis with SPEEK/PES Blend Membrane. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*(15), 7778–7783. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.041>.
- (32) Xu, W.; Scott, K. The Effects of Ionomer Content on PEM Water Electrolyser Membrane Electrode Assembly Performance. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*(21), 12029–12037.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.055>.
- (33) Siracusano, S.; Baglio, V.; Lufrano, F.; Staiti, P.; Aricò, A. S. Electrochemical Characterization of a PEM Water Electrolyzer Based on a Sulfonated Polysulfone Membrane. *J. Memb. Sci.* **2013**, *448*, 209–214. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.058>.
- (34) L. Cao, Q. Luo, J. Chen, L. Wang, Y. Lin, H. Wang, X. Liu, X. Shen, W. Zhang, W. Liu, Z. Qi, Z. Jiang, J. Yang, T. Y. Dynamic Oxygen Adsorption on Single-Atomic Ruthenium Catalyst with High Performance for Acidic Oxygen Evolution Reaction. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4849.
- (35) Badam, R.; Hara, M.; Huang, H. H.; Yoshimura, M. Synthesis and Electrochemical Analysis of Novel IrO<sub>2</sub> Nanoparticle Catalysts Supported on Carbon Nanotube for Oxygen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*(39), 18095–18104.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.034>.
- (36) Sabatier, P. Hydrogénations et Déshydrogénations Par Catalyse. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1911**, *44*(3), 1984–2001.  
<https://doi.org/10.1002/cber.19110440303>.
- (37) Ramírez, A. M. R.; Heidari, S.; Vergara, A.; Aguilera, M. V.; Preuss, P.; Camarada, M. B.; Fischer, A. Rhenium-Based Electrocatalysts for Water Splitting. *ACS Mater. Au* **2023**, *3*(3), 177–200.  
<https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.2c00077>.
- (38) Man, I. C.; Su, H. Y.; Calle-Vallejo, F.; Hansen, H. A.; Martínez, J. I.; Inoglu, N. G.; Kitchin, J.; Jaramillo, T. F.; Nørskov, J. K.; Rossmeisl,

- J. Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces. *ChemCatChem* **2011**, *3*(7), 1159–1165.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.201000397>.
- (39) Patnaik, S. G.; Jayakumar, T. P.; Sawamura, Y.; Matsumi, N. Defined Poly(Borosiloxane) as an Artificial Solid Electrolyte Interphase Layer for Thin-Film Silicon Anodes. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*(3), 2241–2247. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02749>.
- (40) Luo, Z.; Li, W.; Guo, C.; Song, Y.; Zhou, M.; Shi, Y.; Xu, J.; Li, L.; Shi, B.; Ouyang, Q.; Shao, J. J.; Zhou, G. Two-Dimensional Silica Enhanced Solid Polymer Electrolyte for Lithium Metal Batteries. *Particuology* **2024**, *85*, 146–154.  
<https://doi.org/10.1016/j.partic.2023.04.002>.
- (41) Song, G.; Shi, Y.; Jiang, S.; Pang, H. Recent Progress in MOF-Derived Porous Materials as Electrodes for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *2303121*, 1–33.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202303121>.
- (42) Yoshino, A. The Birth of the Lithium-Ion Battery. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*(24), 5798–5800.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201105006>.
- (43) Zhang, S.; Gu, H.; Tang, T.; Du, W.; Gao, M.; Liu, Y.; Jian, D.; Pan, H. Insight into the Synergistic Effect Mechanism between the  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  Phase and the  $\text{LiMO}_2$  Phase (M = Ni, Co, and Mn) in Li- and Mn-Rich Layered Oxide Cathode Materials. *Electrochim. Acta* **2018**, *266*, 66–77. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.175>.
- (44) Andersson, A. S.; Thomas, J. O.; Kalska, B.; Häggström, L. Thermal Stability of  $\text{LiFePO}_4$  - Based Cathodes. **2000**, *3*(2), 66–69.
- (45) Manthiram, A.; Fu, Y.; Chung, S.; Zu, C.; Su, Y. Rechargeable Lithium – Sulfur Batteries. **2014**, *114*, 11751–11787.
- (46) Zhang, H.; Zou, Z.; Zhang, S.; Liu, J.; Zhong, S. A Review of the Doping Modification of  $\text{LiFePO}_4$  as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2020**, *15*(12), 12041–12067.  
<https://doi.org/10.20964/2020.12.71>.
- (47) Hao, G.; Lai, Q.; Zhang, H. Nanostructured Mn-Based Oxides as High-Performance Cathodes for next Generation Li-Ion Batteries. *J. Energy Chem.* **2021**, *59*, 547–571. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.11.035>.
- (48) Zhang, S. S. A Review on Electrolyte Additives for Lithium-Ion



- Batteries. *J. Power Sources* **2006**, *162* (2 SPEC. ISS.), 1379–1394.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.074>.
- (49) Zhao, W.; Ji, Y.; Zhang, Z.; Lin, M.; Wu, Z.; Zheng, X.; Li, Q.; Yang, Y. Recent Advances in the Research of Functional Electrolyte Additives for Lithium-Ion Batteries. *Curr. Opin. Electrochem.* **2017**, *6* (1), 84–91.  
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.10.012>.
- (50) Haregewoin, A. M.; Wotango, A. S.; Hwang, B. J. Electrolyte Additives for Lithium Ion Battery Electrodes: Progress and Perspectives. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (6), 1955–1988.  
<https://doi.org/10.1039/c6ee00123h>.
- (51) Hill, N. J.; Vargas-Baca, I.; Cowley, A. H. Recent Developments in the Coordination Chemistry of Bis(Imino)Acenaphthene (BIAN) Ligands with s- and p-Block Elements. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2009**, *9226* (2), 240–253. <https://doi.org/10.1039/b815079f>.
- (52) Aricò, A. S.; Peter Bruce, B. S.; Tarascon, J.-M.; Schalkwijk, W. van. Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices. *Nanoscale* **2005**, *4* (5), 366–377.  
<https://doi.org/10.1039/c6nr01559j>.
- (53) Rodriguez, A. M. B.; Gabrielsson, A.; Motevalli, M.; Matousek, P.; Towrie, M.; Jakub, S.; Zališ, S.; Vlček, A. Ligand-to-Diimine/Metal-to-Diimine Charge-Transfer Excited States of [Re(NCS)(CO)<sub>3</sub>( $\alpha$ -Diimine)] ( $\alpha$ -Diimine = 2,2'-Bipyridine, Di-*i*-Pr-N,N-1,4-Diazabutadiene). A Spectroscopic and Computational Study. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5016–5025.
- (54) Clark, K. M. Synthesis and Reactivity of Low-Coordinate Titanium Synthons Supported by a Reduced Redox-Active Ligand. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (13), 6443–6448.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00404>.
- (55) Wang, J.; Ganguly, R.; Yongxin, L.; Díaz, J.; Soo, H. Sen; García, F. Synthesis and the Optical and Electrochemical Properties of Indium(III) Bis(Arylimino)Acenaphthene Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (14), 7811–7820.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00539>.
- (56) Fedushkin, I. L.; Morozov, A. G.; Chudakova, V. A.; Fukin, G. K.; Cherkasov, V. K. Magnesium (II) Complexes of the Dpp-BIAN Radical-Anion: Synthesis, Molecular Structure, and Catalytic Activity in

- Lactide Polymerization. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *3* (33), 4995–5003. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900710>.
- (57) Fedushkin, I. L.; Chudakova, V. A.; Skatova, A. A.; Fukin, G. K. Solvent - free Alkali and Alkaline Earth Metal Complexes of Di - imine Ligands. *Heteroat. Chem.* **2006**, *17* (6), 618–618. <https://doi.org/10.1002/hc.20277>.
- (58) Fedushkin, I. L.; Skatova, A. A.; Chudakova, V. A.; Fukin, G. K. Four-Step Reduction of Dpp-Bian with Sodium Metal: Crystal Structures of the Sodium Salts of the Mono-, Di-, Tri- and Tetraanions of Dpp-Bian. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42* (28), 3294–3298. <https://doi.org/10.1002/anie.200351408>.
- (59) Castillo-Martínez, E.; Carretero-González, J.; Armand, M. Polymeric Schiff Bases as Low-Voltage Redox Centers for Sodium-Ion Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53* (21), 5341–5345. <https://doi.org/10.1002/anie.201402402>.
- (60) Patnaik, S. G.; Vedarajan, R.; Matsumi, N. BIAN Based Electroactive Polymer with Defined Active Centers as Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Aqueous and Nonaqueous Media. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1* (3), 1183–1190. <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00293>.
- (61) Patnaik, S. G.; Vedarajan, R.; Matsumi, N. Rational Design of a BIAN-Based Multi-Functional Additive for Higher Durability and Performance of  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  Cathodes. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2019**, *4* (4), 939–950. <https://doi.org/10.1039/c9me00046a>.
- (62) Werner, A. Beitrag Zur Konstitution Anorganischer Verbindungen. *Zeitschrift für Anorg. Chemie* **1893**, *3* (1), 267–330. <https://doi.org/10.1002/zaac.18930030136>.
- (63) Togni, A.; Venanzi, L. M. Nitrogen Donors in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1994**, *33* (5), 497–526. <https://doi.org/10.1002/anie.199404971>.
- (64) Fache, F.; Schulz, E.; Tommasino, M. L.; Lemaire, M. Nitrogen-Containing Ligands for Asymmetric Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (6), 2159–2231. <https://doi.org/10.1021/cr9902897>.
- (65) Pombeiro, A. J. L. Nitrogen Ligands. *Dalt. Trans.* **2019**, *48* (37), 13904–13906. <https://doi.org/10.1039/c9dt90195g>.

- (66) Rosa, V.; Santos, C. I. M.; Welter, R.; Aullón, G.; Lodeiro, C.; Avilés, T. Comparison of the Structure and Stability of New  $\alpha$ -Diimine Complexes of Copper(I) and Silver(I): Density Functional Theory versus Experimental. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (19), 8699–8708. <https://doi.org/10.1021/ic100450y>.
- (67) Villa, M.; Miesel, D.; Hildebrandt, A.; Ragaini, F.; Schaarschmidt, D.; Jacobi von Wangelin, A. Synthesis and Catalysis of Redox-Active Bis(Imino)Acenaphthene (BIAN) Iron Complexes. *ChemCatChem* **2017**, *9* (16), 3203–3209. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700144>.
- (68) Tanahashi, H.; Ikeda, H.; Tsurugi, H.; Mashima, K. Synthesis and Characterization of Paramagnetic Tungsten Imido Complexes Bearing  $\alpha$ -Diimine Ligands. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (4), 1446–1452. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02145>.
- (69) Dvolaitzky, M. CR Acad. Sci. Ser. 1965, pp 1811–1813.
- (70) van Asselt, R.; Elsevier, C. J. Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Alkenes by Zero-Valent Palladium Complexes of Cis-Fixed Dinitrogen Ligands. *J. Mol. Catal.* **1991**, *65* (3). [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(91\)85057-9](https://doi.org/10.1016/0304-5102(91)85057-9).
- (71) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (4), 1169–1203. <https://doi.org/10.1021/cr9804644>.
- (72) Badam, R.; Shibuya, M.; Mantripragada, B. S.; Ohira, M.; Zhou, L.; Matsumi, N. BIAN-Based Durable Polymer Metal Complex as a Cathode Material for Li–O<sub>2</sub> Battery Applications. *Polym. J.* **2022**, *54* (11), 1355–1366. <https://doi.org/10.1038/s41428-022-00699-9>.
- (73) Bernauer, J.; Pölker, J.; Jacobi von Wangelin, A. Redox-Active BIAN-Based Diimine Ligands in Metal-Catalyzed Small Molecule Syntheses. *ChemCatChem* **2022**, *14* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101182>.
- (74) Yin, C.; Wu, X.; Wu, X.; Wu, X.; Zhang, M. Thiophene-2-Carbonitrile: A Bifunctional Electrolyte Additive to Improve the Performance of Lithium-Ion Batteries. *Ionics (Kiel)*. **2023**, *29* (5), 1813–1821. <https://doi.org/10.1007/s11581-023-04939-7>.
- (75) Badam, R.; Vedarajan, R.; Matsumi, N. 3D-Polythiophene Foam on a TiO<sub>2</sub> Nanotube Array as a Substrate for Photogenerated Pt Nanoparticles as an Advanced Catalyst for the Oxygen Reduction

- Reaction. *Polym. J.* **2018**, *50* (2), 213–220.  
<https://doi.org/10.1038/s41428-017-0005-7>.
- (76) Ahmed, J.; Mao, Y. Ultrafine Iridium Oxide Nanorods Synthesized by Molten Salt Method toward Electrocatalytic Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions. *Electrochim. Acta* **2016**, *212*, 686–693.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.122>.
- (77) Sun, W.; Liu, J. Y.; Gong, X. Q.; Zaman, W. Q.; Cao, L. M.; Yang, J. OER Activity Manipulated by IrO<sub>6</sub> Coordination Geometry: An Insight from Pyrochlore Iridates. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (August), 1–10.  
<https://doi.org/10.1038/srep38429>.
- (78) González, D.; Sodupe, M.; Rodríguez-Santiago, L.; Solans-Monfort, X. Metal Coordination Determines the Catalytic Activity of IrO<sub>2</sub> Nanoparticles for the Oxygen Evolution Reaction. *J. Catal.* **2022**, *412*, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.05.023>.
- (79) Hara, M.; Badam, R.; Wang, G. J.; Huang, H.-H.; Yoshimura, M. Synthesis and Evaluation of Iridium Oxide Nanoparticle Catalysts Supported on Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxides. *ECS Meet. Abstr.* **2018**, *MA2018-01* (29), 1664–1664.  
<https://doi.org/10.1149/ma2018-01/29/1664>.
- (80) Hammer, B.; Nørskov, J. K. Theoretical Surface Science and Catalysis—Calculations and Concepts. *Adv. Catal.* **2000**, *45* (C), 71–129. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)45013-4](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)45013-4).
- (81) Zhou, L.; Liu, X.; Wang, K.; Zhao, X.; Pu, H.; Zhang, T.; Jia, J.; Dong, K.; Deng, Y. One-Pot Synthesis of Alloy Ir-Cu Microspheres with Excellent Electro-Catalytic Activity Toward Oxygen Evolution Reaction under Acidic Conditions. *Energy and Fuels* **2020**, *34* (8), 9956–9962. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01581>.
- (82) You, H.; Wu, D.; Si, D.; Cao, M.; Sun, F.; Zhang, H.; Wang, H. M.; Liu, T. F.; Cao, R. Monolayer NiIr-Layered Double Hydroxide as a Long-Lived Efficient Oxygen Evolution Catalyst for Seawater Splitting. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (21), 9254–9263.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.2c00242>.
- (83) Seitz, L. C.; Dickens, C. F.; Nishio, K.; Hikita, Y.; Montoya, J.; Doyle, A.; Kirk, C.; Vojvodic, A.; Hwang, H. Y.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F. Active and Stable IrO<sub>x</sub>/SrIrO<sub>3</sub> Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *Science (80-. )*. **2016**, *353* (6303), 1011–1014.

- (84) Chen, X.; Li, W.; Song, N.; Zhong, M.; Yan, S.; Xu, J.; Zhu, W.; Wang, C.; Lu, X. Electronic Modulation of Iridium-Molybdenum Oxides with a Low Crystallinity for High-Efficiency Acidic Oxygen Evolution Reaction. *Chem. Eng. J.* **2022**, *440* (March), 135851. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135851>.
- (85) Velikokhatnyi, O. I.; Kadakia, K.; Datta, M. K.; Kumta, P. N. Fluorine-Doped IrO<sub>2</sub>: A Potential Electrocatalyst for Water Electrolysis. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (40), 20542–20547. <https://doi.org/10.1021/jp308947h>.
- (86) Del Valle, M. A.; Díaz, F. R.; Bodini, M. E.; Pizarro, T.; Córdova, R.; Gómez, H.; Schrebler, R. Polythiophene, Polyaniline and Polypyrrole Electrodes Modified by Electrodeposition of Pt and Pt + Pb for Formic Acid Electrooxidation. *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28* (9), 943–946. <https://doi.org/10.1023/a:1003415805513>.
- (87) Giacomini, M. T.; Ticianelli, E. A.; McBreen, J.; Balasubramanian, M. Oxygen Reduction on Supported Platinum/Polythiophene Electrocatalysts. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (4), A323. <https://doi.org/10.1149/1.1354610>.
- (88) Upadhyay, S.; Kumar, N.; Tanwar, N.; Priya, R.; Chetana, S.; Joshi, N. C.; Hossain, I.; Pandey, O. P. Hydrothermal Synthesis of Nickel Oxide Nanoflowers as a Blend of 1D and 2D Morphologies for Its Improved OER Activity and Supercapacitance. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2023**, *34* (15), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10662-w>.
- (89) Bolzan, A. A.; Fong, C.; Kennedy, B. J.; Howard, C. J. Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1997**, *53* (3), 373–380. <https://doi.org/10.1107/S0108768197001468>.
- (90) Pfeifer, V.; Jones, T. E.; Velasco Vélez, J. J.; Massué, C.; Greiner, M. T.; Arrigo, R.; Teschner, D.; Girgsdies, F.; Scherzer, M.; Allan, J.; Hashagen, M.; Weinberg, G.; Piccinin, S.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R. The Electronic Structure of Iridium Oxide Electrodes Active in Water Splitting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (4), 2292–2296. <https://doi.org/10.1039/c5cp06997a>.
- (91) Abbott, D. F.; Lebedev, D.; Waltar, K.; Povia, M.; Nachtegaal, M.; Fabbri, E.; Copéret, C.; Schmidt, T. J. Iridium Oxide for the Oxygen Evolution Reaction: Correlation between Particle Size, Morphology,

- and the Surface Hydroxo Layer from Operando XAS. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (18), 6591–6604.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02625>.
- (92) Da Silva, G. C.; Fernandes, M. R.; Ticianelli, E. A. Activity and Stability of Pt/IrO<sub>2</sub> Bifunctional Materials as Catalysts for the Oxygen Evolution/Reduction Reactions. *ACS Catal.* **2018**, *8* (3), 2081–2092.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03429>.
- (93) Li, G.; Li, S.; Xiao, M.; Ge, J.; Liu, C.; Xing, W. Nanoporous IrO<sub>2</sub> Catalyst with Enhanced Activity and Durability for Water Oxidation Owing to Its Micro/Mesoporous Structure. *Nanoscale* **2017**, *9* (27), 9291–9298. <https://doi.org/10.1039/c7nr02899g>.
- (94) Joshi, P.; Huang, H. H.; Yadav, R.; Hara, M.; Yoshimura, M. Boron-Doped Graphene as Electrocatalytic Support for Iridium Oxide for Oxygen Evolution Reaction. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10* (19), 6599–6610. <https://doi.org/10.1039/d0cy00919a>.
- (95) Zhang, K.; Mai, W.; Li, J.; Wang, H.; Li, G.; Hu, W. Highly Scattered Ir Oxides on TiN as an Efficient Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst in Acidic Media. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55* (8), 3507–3520.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-04201-4>.
- (96) Li, G.; Li, K.; Yang, L.; Chang, J.; Ma, R.; Wu, Z.; Ge, J.; Liu, C.; Xing, W. Boosted Performance of Ir Species by Employing TiN as the Support toward Oxygen Evolution Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (44), 38117–38124.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b14172>.
- (97) Gao, J.; Xu, C. Q.; Hung, S. F.; Liu, W.; Cai, W.; Zeng, Z.; Jia, C.; Chen, H. M.; Xiao, H.; Li, J.; Huang, Y.; Liu, B. Breaking Long-Range Order in Iridium Oxide by Alkali Ion for Efficient Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (7), 3014–3023.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b11456>.
- (98) Kapalka, A.; Fóti, G.; Comninellis, C. Determination of the Tafel Slope for Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Electrochem. commun.* **2008**, *10* (4), 607–610.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.02.003>.
- (99) Damjanovic, A.; Dey, A.; Bockris, J. O. M. Kinetics of Oxygen Evolution and Dissolution on Platinum Electrodes. *Electrochim. Acta* **1966**, *11* (7), 791–814. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(66\)87056-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(66)87056-1).

- (100) Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Mater. Today* **2015**, *18* (5), 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- (101) Gao, X.; Guo, Y.; Wei, D.; Luo, Y.; Su, R. Recent Progress on Binders for Silicon-Based Anodes in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Sci. Technol.* **2015**, *6* (2), 35–49. <https://doi.org/10.11949/j.issn.0438-1157.20180699>.
- (102) Huang, J.; Ge, H.; Li, Z.; Zhang, J. Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy of a Three-Electrode Lithium-Ion Battery during Pulse Charge and Discharge. *Electrochim. Acta* **2015**, *176*, 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.017>.
- (103) Zheng, J.; Engelhard, M. H.; Mei, D.; Jiao, S.; Polzin, B. J.; Zhang, J. G.; Xu, W. Electrolyte Additive Enabled Fast Charging and Stable Cycling Lithium Metal Batteries. *Nat. Energy* **2017**, *2* (3). <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.12>.
- (104) Lv, D.; Shao, Y.; Lozano, T.; Bennett, W. D.; Graff, G. L.; Polzin, B.; Zhang, J.; Engelhard, M. H.; Saenz, N. T.; Henderson, W. A.; Bhattacharya, P.; Liu, J.; Xiao, J. Failure Mechanism for Fast-Charged Lithium Metal Batteries with Liquid Electrolytes. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (3), 1–7. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400993>.

## 業績リスト

### 発表論文

(査読あり)

○Y. Asai, K. Higashimine, R. Badam, N. Matsumi, “Electronic structure control of IrO<sub>2</sub> via conjugated polymer support for highly efficient oxygen evolution reaction”, Mater. Res. Express, 11, 035503, March 2024

### 国際学会における発表

(口頭発表・査読なし)

○Rajashekar Badam, **Yusaku Asai**, Agman Gupta, Noriyoshi Matsumi, 「Effort of Functional Substrate on the Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction Activity of IrO<sub>2</sub> Nanoparticles」, 『239th ECS Meeting with the 18th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS)』, I02-1216, Online, (June 2021)

○**Yusaku Asai**, Agman Gupta, Koichi Higashimine, Rajashekar Badam, Noriyoshi Matsumi, 「Electronic structure control of IrO<sub>2</sub> by using conjugated polymer support and its effect on oxygen evolution reaction catalysis」, 『13th International Congress on Membranes and Membrane Processes』, O3.MF-06, Chiba, (July 2023)



(ポスター発表・査読なし)

○ **Yusaku Asai**, Rajashekar Badam, Noriyoshi Matsumi, 「IrO<sub>2</sub>-polymer Composite for Enhanced Oxygen Evolution Reaction」, 『JAIST World Conference 2020』, P12, Ishikawa, Japan, (November 2021)

国内学会・シンポジウム等における発表

(ポスター発表・査読なし) 7件

その他 (受賞歴等)

第 70 回高分子討論会 優秀ポスター賞、「共役系高分子による IrO<sub>2</sub> の電子構造制御と酸素発生反応触媒性能への効果」、『第 70 回高分子討論会』、3Pd056、Online、(September 2021)

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、研究の心構えから論文の執筆、発表の方法に至るまで丁寧にご指導、ご助言を頂いた、指導教員である北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科 融合科学共同専攻 松見紀佳 教授に厚く御礼申し上げるとともに、深く感謝の意を表します。論文をまとめるに際し、北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 融合科学共同専攻 西村俊 准教授、金沢大学大学院 新学術創成研究科 仁宮一章 教授には、有益な御討論、御助言を賜りました。ここに記し、深く感謝致します。さらに研究に関する知識からデータの解釈の仕方まで丁寧に教えて頂き、実験結果に関する議論など、多くの助言やご指導賜りました Rajasherkark Badam 講師、Agman Gupta 博士に心から感謝致します。本研究室で共に学び、共に励まし合い、苦楽を共有しました高森紀行氏に深く感謝致します。また、学会や研究会において多くの先生方、研究者方に様々な御指導を頂きましたことに厚く御礼申し上げます。