

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	http://hdl.handle.net/10119/19403
Rights	
Description	Supervisor: 松見 紀佳, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	浅井優作		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	共博工第4号		
学位授与年月日	令和6年9月24日		
論文題目	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		
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
	後藤和馬	同	教授
	西村俊	同	准教授
	當摩哲也	金沢大学	教授
	原正則	豊田工業大学	准教授

論文の内容の要旨

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 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 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 IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/TNT was 0.9 eV lower than that of commercial IrO₂ 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 IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/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 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 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

論文審査の結果の要旨

本研究では、チオフェン構造を両側に有する BIAN（ビスイミノアセナフテンキノン）誘導体を用いて電気化学触媒系ならびにリチウムイオン二次電池系の性能を改善する取り組みが行われた。

水電解用の電気化学触媒としては酸性条件下における高い安定性等をふまえて酸化イリジウムが広く検討されている。本研究においては、酸化チタンナノチューブ上にチオフェン構造を両端に有する BIAN 誘導体を電解重合させ、しかる後に水熱反応を経てイリジウムを担持させた。得られたコンポジット電極を用いて水電解反応を行ったところ、酸化チタンナノチューブ上に直接酸化イリジウムを担持させた系と比較して過電圧は顕著に減少し、酸素発生反応に起因する電流値は 50 倍程度まで向上した。また、クロノポテンシオメトリーにより系の電気化学的安定性を評価した結果、継続的な酸素発生反応において安定した系の電圧を維持し、電気化学触媒系の高い安定性を示した。

BIAN—チオフェン型モノマーの電解重合によって電気化学触媒特性が向上する理由としては、BIAN 構造の高い配位性により、XPS で示唆されたイリジウムの電子状態変化が起こり、Ir⁴⁺組成が増大したことにより酸素発生が促進されたと推察される。また、BIAN 構造がもたらす強い金属—基盤相互作用 (SMSI) は、イリジウムの活性のみならず系の耐久性にも好ましい効果を与えていると考えられる。次に、チオフェン構造を両端に有する BIAN 誘導体をリチウムイオン二次電池用正極 (LiNMC) の安定化剤として活用した。正極を LiNMC とした正極型ハーフセルにおいて、電解液に本化合物を添加し、充放電特性について検討したところ、添加を行った系に関して放電容量や容量維持率の顕著な改善が観測された。一方、過剰な添加剤の添加は添加剤由来の厚い被膜形成につながると考えられ、逆効果であった。

本化合物は電解液よりも高い HOMO レベルを有し、正極近傍において電解液が酸化される以前に酸化重合することから、過剰な電解液の分解を抑制していると考えられる。同時に共役系に起因する導電性の被膜を形成することにより相乗的に界面抵抗を低減させていると考えられる。さらには PF₆ アニオンの分解により生成する HF を BIAN 部位が捕捉することが期待される。結果として本化合物添加系では充放電サイクル後の LiNMC のモルホロジーの変性が抑制された。以上のように、チオフェン構造を両端に有する BIAN 誘導体を合理的に活用することで水電解用電気化学触媒、リチウムイオン二次電池用正極安定化剤として優れた触媒性能ならびに電池性能を発現させることに成功した。本結果の背後にはそれぞれに学術的な裏付けも認められ、博士論文としての価値を十分に有するものと認めた。