JAIST Repository

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

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
Туре	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



Japan Advanced Institute of Science and Technology

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 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. $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ 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 IrO₂ by Conjugated Polymer Support for Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction

Novel nanoparticle catalysts with iridium dioxide supported on conjugated polymers were synthesize and their activity and durability against OER. IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/TNT were prepared from iridium complexes and poly(BIANthiophene)/TNT by hydrothermal synthesis. The synthesized IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/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, Liion batteries, electrolyte additive

目次

第1章	序論	, 1
1.1 页	开究背景	. 1
1.2 才	k素エネルギー	. 4
1.3 電	氢化学的水分解	. 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 기	k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 J	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	
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	
2.2 序論	
2.3 材料と方法	
2.3.1 材料	
2.3.2 分析装置	
2.3.3 合成方法	
2.4 キャラクタリゼーション	
2.5 結言	
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 ₂ の電子構
造制御	
3.1 要旨	
3.2 序論	
3.3 材料と方法	
3.3.1 材料	
3.3.2 電気化学触媒の作製	
3.3.3 複合電極のキャラクタリゼーション	

3.3.4 電気化学的測定 41
3.4 結果・考察42
3.5 結言
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
4.2 序論
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
第5章 総括
第6章 参考文献

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 ¹⁻³。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がはるかに少ない。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。

 $\mathbf{2}$



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 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 45。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 6。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7。製造された水 素は 1)半導体ウエハや太陽雷池、光ファイバーなどのエレクトロニクス分野、

4

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。



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。

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

表 1 水素の色合いとそれらの製造方法やコスト、CO2 排出量

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 & 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(HER)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、

H₂O + Electricity(237 kJmol⁻¹) + Heat(48.6 kJmol⁻¹) \rightarrow H₂ + 1/2 O₂ であり、熱力学的に 1.23 V 必要になる ^{6,9–11}。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こり、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 6.12。

	F 1			
	Alkaline	AEM	PEM	Solid Oxide
Anode reaction	$20 \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2 \text{O} + \tfrac{1}{2} \text{ O}_2 + 2 e^-$	$20H^- \rightarrow H_2O + \tfrac{1}{2} \ O_2 + 2e^-$	${ m H_2O} ightarrow 2{ m H^+} + rac{1}{2}~{ m O_2} + 2{ m e^-}$	$0^{2-} ightarrow rac{1}{2} 0_2 + 2e^-$
Cathode Reaction	$2~H_2O+2e^- \rightarrow H_2+~2OH^-$	$2 \hspace{0.1cm} H_2 O \hspace{0.1cm} + \hspace{0.1cm} 2 e^- \hspace{-0.1cm} \rightarrow \hspace{-0.1cm} H_2 \hspace{-0.1cm} + \hspace{-0.1cm} 2 O H^-$	$2 H^+ + 2 e^- {\rightarrow}~ H_2$	${\rm H_2O}+2e^-\rightarrow{\rm H_2}+{\rm O^{2-}}$
Overall cell	$H_2 O \rightarrow H_2 + \tfrac{1}{2} O_2$	$H_2 O \rightarrow H_2 + \tfrac{1}{2} O_2$	$2H_2O \rightarrow H_2 + \tfrac{1}{2} O_2$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \tfrac{1}{2} \text{O}_2$
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 [®]	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 ²	0.2–2 A/cm ²	1–2 A/cm ²	0.3–1 A/cm ²
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
H2 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 ²	<300 cm ²	1500 cm ²	200 cm ²
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 2 各水電解技術の特徴

表3各水電解技術の長所・短所

Electrolysis technology	Advantages	Disadvantages
Alkaline water electrolysis	 Well established Technology Commercialized for industrial applications Noble metal-free electrocatalysts Relatively low cost Long-term stability 	 Limited current densities Crossover of the gasses High concentrated (5M KOH) liquid electrolyte
AEM water electrolysis	 Noble metal-free electrocatalysts Low concentrated (1M KOH) liquid electrolyte. 	Limited stabilityUnder development
PEM water electrolysis	 Commercialized technology Operates higher current densities High purity of the gases Compact system design Quick response 	 Cost of the cell components Noble metal electrocatalysts Acidic electrolyte
Solid oxide water electrolysis	High working temperatureHigh efficiency	Limited stabilityUnder development

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 3.6.13-16。



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 4,11。

Cathode : $2 H_2O + 2 e^- = H_2 + 2 OH^-$

Anode : 2 OH⁻ = 1/2 O₂ + H₂O + 2 e⁻

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¹⁷。 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⁶。また、電解液中の OH-移動 度が低いことに起因し、電流密度が低い(0.2–0.8 mAcm⁻²)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 18,19 。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 6,20,21 。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 $^{3,22-25}$ 。



AEMWE のカソードとアノードの反応を以下に示す。

Cathode : 2 H₂O + 2 e⁻ = H₂ + 2 OH⁻

Anode : 2 OH⁻ = 1/2 O₂ + H₂O + 2 e⁻

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ことができる。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 ^{26,27}。 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^{28,29}。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^{3,6,30-35}。



AEMWEのカソードとアノードの反応を以下に示す^{3,9}。

Cathode : $2 H^+ + 2 e^- = H_2$

Anode : $H_2O = 2 H^+ + 1/2 O_2 + 2 e^-$

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 6。 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り、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。



SOEC のカソードとアノードの反応を以下に示す。

Cathode : 2 H₂O + 2 e⁻ = H₂ + O²⁻

Anode : $O^{2-} = 1/2 O_2 + 2 e^{-}$

SOEC は 700 ~ 1000℃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	* + H⁺ + 2 e⁻ = * + H₂ (g)	* + 2 H ₂ O (I) = * + O ₂ (g) + 4 H ⁺ + 4 e ⁻
アルカリ条件下	* + 2 H ₂ O (I) + 2 e ⁻ = * + H ₂ (g) + 2 OH ⁻	* + 4 OH⁻ = * + O ₂ (g) + 2 H ₂ O (I) + 4 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、過電圧を下げることが必須である。

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³⁶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^{37,38}。



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 (RuO₂)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 (IrO₂) が挙げられる。IrO₂ 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、 RuO₂ や IrO₂ 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 IrO₂の OER 活性を向上させ、IrO₂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。



(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^{39,40}。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 LiPF₆ 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。



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。主なリ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⁴¹⁻⁴³。

層状正極材料としては、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)が挙げられる。LiCoO₂

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 CoO₂ 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 LiCoO₂の表面に Al₂O₃をコーティングすることが挙げられる。LiCoO₂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 Li⁺を部分 的に置き換えることができ、LiCoO₂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、LiCoO₂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 ^{44,45}。

主なスピネル正極材料にマンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)が挙げられる。 LiMn₂O₄ 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 ⁴⁶。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 ⁴⁷。したがって、LiMn₂O₄ 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(LiFePO₄)が挙げられる。LiFePO₄ 正極材料の理論比容量は170 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、LiFePO₄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 48。表 5 に各正極材料の 利点、欠点をまとめる。

正極材料	利点	欠点
層状正極材料	 良好な電子伝導性 2次元チャンネル 	 Coの埋蔵量が少ない 安全性の問題 実際の容量は低い
スピネル系正極材料	 原料が豊富 安全性が高い 3次元チャンネル 体積変化が小さい 	 Jahn-Teller 効果 重大な副作用
オリビン系正極材料	 原料が豊富 安全性が高い サイクル性能が良い 	 エネルギー密度が低い 導電性が悪い

表 5 正極材料の利点、欠点

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⁴⁸⁻⁵⁰。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)⁴⁹。



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 ⁵¹、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 52。また α -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 53。ナフタレン環と α -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 54。





表 6 BIAN 化合物との複合体の構造

しかし、BIAN 化合物と錯形成する金属は、d ブロック金属だけなく、s ブロ ックや p ブロック元素も存在する ⁵¹。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 ⁵⁷。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 ⁵⁸。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 ⁵⁹。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 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)⁶⁰。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)⁶¹。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⁶²⁻⁶⁵。その中でα-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⁶⁶⁻⁶⁸。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-アリール置換 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⁶⁹、 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 ⁷⁰。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 ⁷¹。

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⁷²。この触媒は高い OER 活性を示し、電流密度 250 mAg⁻¹、充放電容量 500 mAhg⁻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1.0V 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 mAg⁻¹から 500 mAg⁻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 ⁶⁰。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 ⁶¹。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%)は富士フイ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¹H 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、磁器撹拌子を入れた。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。系内を窒素雰囲気に置換した後、撹拌 しながらアセナフテンキノンを溶解させた。恒温槽を 95℃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 時間撹拌した。反応後、溶液を 0℃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℃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 σ ドナー性と π 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、IrO₂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⁷³。また LIB 用添加剤では形成した被膜の α -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⁶¹。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^{74,75}。

2.4 キャラクタリゼーション

合成した BIAN-thiophene の¹H 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



図 14 BIAN-thiophene の¹H 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-アミノチオフェン-3-カルボキシレート、BIANthiophene の IR スペクトルである。3450 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-アミノチオフェン-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 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-アミノチオフェン-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。

た。



図 15 (a)アセナフテンキノン、(b)メチル 2-アミノチオフェン-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-アミノチオフェン-3-カルボキシレートから合成した生 成物を¹H NMR や FT-IR により構造確認し、目的合成物であった BIANthiophene 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 IrO₂の電子構造制御

3.1 要旨

本章では二酸化イリジウム (IrO₂)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。IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/TNT 触媒は、水熱合成法によりイリジウ ム錯体と poly(BIAN-thiophene)/TNT から調製した。合成した IrO2/poly(BIANthiophene)/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。poly(BIANthiophene)/TNT 上の IrO2 粒子の平均粒子径は 2.5 nm であった。XPS 測定に より IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/TNT の Ir 4f_{7/2}の結合エネルギーは、市販の IrO2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 IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/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) IrO₂/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 (IrO₂) 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 35,76-79。 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 IrO2の OER 活性を高め、担持量を減ら す必要がある。IrO2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⁸⁰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(ΔE_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プ する研究が行われている 81-85。しかし、ドープ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 IrO2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プした炭素基材を用いて、強い金属-基材相互作用により IrO2ナノ粒子の電子構造を変化させることを提案した ⁷⁹。 窒素を 7 wt%添加したグラファイトに IrO2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。IrO₂ 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。

IrO₂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⁸⁶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^{75,87}。

この観点から、IrO₂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 IrO₂を担持させることで IrO₂/poly(BIANthiophene)/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。

38

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、富士フイル ム和光純薬から入手した。0.5 molL⁻¹ 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。BIANthiophene 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)の混合液に含侵し、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+を用いた。電 解液としては 0.1 M HClO₄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⁺、掃引速度 50 mVs⁻¹、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。

IrO₂/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、IrCl₃ nH₂O (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 $IrO_2 をポリマー/TNT$ に担持させた。イリジウ ムが必要量の $H_2IrCl_6 nH_2O$ 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(BIANthiophene)/TNT をそれぞれ 2 時間含侵させた。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 IrO₂/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 IrO₂/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 IrO₂ 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 IrO₂ 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)、クロノポテンショメトリー(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 H₂SO₄ を用い、ポテンショス 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 IrO₂/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 ⁸⁸。

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

また、E[°]_{Ag/AgCl}は25 ℃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、クロノポテンショ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 IrO₂/poly(BIANthiophene)/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 140 nm 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 IrO₂/ポリマー/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 38~43 wt%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)。

42



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





図 21 (a)、(b) は poly(BIAN-thiophene)/TNT 上に担持された $IrO_2 + 7$ 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_2 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、 $IrO_2 + 7$ 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。 $IrO_2 + 7$ 粒子の平均粒子径 は 2.5±0.3 nm であった (図 21 (c))。+7粒子の比表面積は粒子径の逆数に比 例する。市販の IrO_2 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 $IrO_2 + 7$ 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。



poly(BIAN-thiophene)/TNT に担持された IrO2の粒子径

図 22 (a) は、IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/TNT の HAADF-STEM 像であり、 IrO₂ ナノ粒子の格子縞が観察される。IrO₂粒子の平均格子間隔は 0.226 nm で あり、これは IrO₂ ルチル構造の (020) 面に対応している ⁸⁹。一方、高分解能 TEM 像で観察された市販の IrO₂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、IrO₂ 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 ³⁵。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 IrO2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) IrO₂の格子間隔を示す IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/TNT の HAADF-STEM 像、(b) IrO₂の格子間隔解析

図 23 (a) は、IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/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 poly(BIAN-thiophene)/TNT に IrO₂が担持されているこ とが示された。IrO₂ ナノ粒子の電子状態を詳細に解析するために、 IrO₂/polythiophene/TNT 複合電極および IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/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。 IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/TNT 複合電極上の Ir 4f ピークは Ir 4f_{5/2}ピークが 64.1 eV、4f_{7/2}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、IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/TNT では、Ir 4f_{5/2}と 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。IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/TNT の Ir 4f_{7/2} の結合エネルギーは、市販の IrO₂粉末触媒と比較して 0.9 eV 低エネルギーシフ トした ⁹⁰。IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/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 poly(BIANthiophene)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 poly(BIAN-thiophene)/TNT に担持された IrO₂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。



過電圧が低下したと示唆される。 $IrO_2/poly(BIAN-thiophene)/TNT$ は、報告されている他の IrO_2 触媒と比較して、電流密度 10 mAcm⁻² で 10~70 mV 低い過電圧を示した(表 7) $^{35,92-97}$ 。



触媒	過電圧 @10 mAcm ⁻²	電解液	参考文献
IrO2/poly(BIAN- thiophene)/TNT	260 mV	$0.5~\mathrm{M~H_2SO_4}$	本実験
IrO ₂ /polythiophene/TNT	330 mV	$0.5~\mathrm{M}~\mathrm{H_2SO_4}$	本実験
IrO ₂ /CNT	270 mV	$0.1 \mathrm{~M~H_2SO_4}$	35
IrO ₂ /Pt	330 mV	$0.5~\mathrm{M~H_2SO_4}$	92
IrO_2	282 mV	$0.5~\mathrm{M~H_2SO_4}$	93
IrO ₂ /B-rGO	283 mV	$0.5~\mathrm{M~H_2SO_4}$	94
IrO ₂ /rGO	$535 \mathrm{~mV}$	$0.5~\mathrm{M}~\mathrm{H_2SO_4}$	94
TiN/IrO_2	313 mV	$0.5~\mathrm{M}~\mathrm{H_2SO_4}$	95
IrO ₂ @Ir/TiN (60 wt%)	$265 \mathrm{mV}$	$0.5~\mathrm{M}~\mathrm{H_2SO_4}$	96
Li-IrO _x	290 mV	$0.5~\mathrm{M~H_2SO_4}$	97

表7各IrO2触媒における過電圧の比較

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。

$$\eta = \mathbf{A} \times \log\left(i/i_0\right)$$

ここで、 η 、i、i₀およびAはそれぞれ過電圧、電流密度、交流電流密度および ターフェル勾配を表す。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 ^{98,99}。IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/TNT の傾きは 96 mVdec⁻¹ であり、作製した他の電気化学触媒より小さいことから IrO₂/poly(BIANthiophene)/TNT 電気化学触媒の活性が高いことを示している(図 25) (IrO₂/polythiophene/TNT: 157 mVdec⁻¹, IrO₂/TNT: 182 mVdec⁻¹)。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。



IrO2/TNT 電気化学触媒と IrO2/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))。IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/TNTの酸素発生量は15分間で136 µmol、 30 分間で 269 μ mol であり、IrO₂/TNT の約 2.2 倍の酸素が発生した $(IrO_2/TNT: 136 \ \mu \bmod @ 15 \ \min, 269 \ \mu \bmod @ 30 \ \min)$ 。 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 Ir⁴⁺サイトに比べて Ir³⁺サイトでは弱い。また、その後に 起こる H 脱離(*OH → *O + H⁺ + e⁻)と O·O 結合形成(*O + H₂O → *OOH + H⁺+e⁻)の反応ステップはIr³⁺サイトは抑制されるが、Ir⁴⁺サイトでは起こりや すくなる。よって Ir4+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_{7/2}の結合エネルギーが低エネルギー側にシフトしたのは Ir⁴⁺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。





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ョ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 IrO₂/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、IrO₂ 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 28 に耐久性試験前後の IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/TNT の XPS スペクト ルを示す。耐久性試験後の Ir 4f_{7/2} 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_{7/2} 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。



(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 IrO2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 IrO2の Ir 4f_{7/2}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、IrO2/poly(BIANthiophene)/TNT は他の IrO2触媒と比較して電流密度 10 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、IrO₂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⁻¹の系が最も高い充放電容量を示した。また LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 電極や LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ 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、BIANthiophene を 1.0 mgmL⁻¹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。



(b) LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂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 LiCoO₂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_xMn_yCo₂O₂(x+y+z=1)電極は、高電位(~4.5 V vs Li/Li⁺)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)¹⁰⁰。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 ⁷⁴。そこで本研究では、電解質添加剤として BIANthiophene を用い、LiNi_xMn_yCo_zO₂ 電極および LIB 性能に与える影響を調べた。



4.3 材料と方法

4.3.1 材料

LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 電極 (1.5 mAhcm⁻²) および LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ 電極 (1.5

mAhcm⁻²) 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 LiPF₆ 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 LiPF₆ in EC/DEC=50/50 (v/v)に BIAN-thiophene を 0.5~6.0 mgmL⁻¹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_xMn_yCo₂O₂電極、ポリプロピレンセパレータ、BIAN-thiophene 0.5~6.0 mgmL⁻¹を加えた 1.0 M LiPF₆ 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、H₂O、O₂レベル<0.1ppm)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。リニアスイープボ ルタンメトリー測定 (LSV) は、走査範囲 0 V ~ 6.0 V vs Li/Li⁺、掃引速度 1.0 mVs⁻¹ 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⁺、掃引速度 0.1 mVs⁻¹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 67,101,102 。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 Dmol 3 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 BIANthiophene 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。



最適の添加量を調査するため BIAN-thiophene を 0.5~6.0 mgmL⁻¹加えた各 電解液に関して LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂電極を用いて充放電試験を行った(図 33)。 0.5 ~ 1.5 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 mgmL⁻¹加えた系で最も高い放電容量を観測した。一方、4.0 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 mgmL⁻¹が最適であることが分か





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 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 BIANthiophene 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。



LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 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⁻¹であったが 100 サイクル目の放電容量は 78 mAhg⁻¹と初期放電容量から約 47 %まで減少した。一方 1.0 mgmL⁻¹ BIANthiophene を添加した系の初期放電容量は 157 mAhg⁻¹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⁻¹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_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂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_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ 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⁻¹ 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 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 ^{103,104}。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 mgmL⁻¹ BIAN-thiophene を添加した系の初期放電容量は 145 mAhg⁻¹、 100 サイクル目における放電容量は 104 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。LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂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 LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂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 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 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~157 Ωであった。しか し、BIAN-thiophene を 1.0 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(~63 Ω) 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 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_{CEI}+R_{CT}) が 11 Ωまで低下した (添加剤 なしの系: 23 Ω)。

また、LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂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~486 Ωであった。一方、BIAN-thiophene を 1.0 mgmL⁻¹添加した系のハーフセル作 製後の内部抵抗は~58 Ω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_{CEI}+R_{CT}) は添加剤 なしの系は 21 Ω、1.0 mgmL⁻¹ BIAN-thiophene を添加した系は 14 Ω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 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂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 LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂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 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂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 LIPF₆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 LiNi_xMn_yCo₂O₂ 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 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 電極の表面 SEM 像、 100 サイクル後の LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 電極の表面 SEM 像、(b) 添加剤なしの 系、(c) BIAN-thiophene を 1.0 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 LiNi_xMn_yCo_zO₂ 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 IrO₂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、IrO₂/poly(BIANthiophene)/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 (IrO₂/poly(BIAN-thiophene)/TNT お よ び IrO₂/polythiophene/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 poly(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 poly(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 IrO₂ が poly(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 LiNi_xMn_yCo_zO₂ 電極の性能を向上させる 添加剤に 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、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、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 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 LiNi_xMn_vCo_zO₂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 がもたれる。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 BIANthiophene 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 ついても興味がもたれる。

第6章 参考文献

- 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.
- 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.
- (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.egyr.2022.10.127.
- 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.
- (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_x 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.
- 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.pecs.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 H₂/O₂ 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/smll.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.
- 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 IrO₂ 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 Li₂MO₃ Phase and the LiMO₂ 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 LiFePO₄ 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 LiFePO₄ 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. Dalt. 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)₃(α-Diimine)] (α-Diimine = 2,2'-Bipyridine, Di-ⁱPr-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 LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ Cathodes. *Mol. Syst. Des. Eng.* 2019, 4 (4), 939–950. https://doi.org/10.1039/c9me00046a.
- 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 α-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 α-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.
- (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.
- 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–O₂ 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 TiO₂ 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 IrO₆ 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 IrO₂ 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.
- (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.; Norskov, J. K.; Jaramillo, T. F. Active and Stable IrO_x/SrIrO₃ 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 IrO₂: 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/IrO₂ 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 IrO₂ 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) Kapałka, 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.

- (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 IrO₂ 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 IrO₂ 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 IrO₂ by using conjugated
 polymer support and its effect on oxygen evolution reaction catalysis」, 『13th
 International Congress on Membranes and Membrane Processes』, O3.MF O6, Chiba, (July 2023)

(ポスター発表・査読なし)

○ Yusaku Asai, Rajashekar Badam, Noriyoshi Matsumi, 「IrO₂-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 IrO₂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。