

平成 30 年 6 月 24 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14084

研究課題名(和文) ナノカーボン表面機能化による金属-空気電池の高性能化

研究課題名(英文) Effect of Polymer-wrapping on Carbon Nanotubes for Li-O₂ Rechargeable Battery

研究代表者

藤ヶ谷 剛彦 (Fujigaya, Tsuyohiko)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：30444863

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：エネルギー密度の高さから、究極の二次電池ともいえる金属(LiやNa) 空気二次電池実用化に向けた基盤的研究を行う。特に課題とされる「低い過電圧で高いサイクル安定性」を可能にする正極材量開発に向け、独自に展開してきたカーボン表面修飾法(「ナノ被覆法」)を取り入れる。高価な金属ナノ粒子触媒を用いず、カーボンナノチューブ(CNT)表面の機能化により電極表面で均一な反応(析出・溶解)を起こさせることでサイクル安定性の向上を達成した。

研究成果の概要(英文)：In the development of lithium (Li)-oxygen (O₂) rechargeable battery, improvement of the rechargeability is one of the key issues to be solved. Here, a novel strategy to solve these issues is explored, in which polymer-wrapped single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are used for a cathode material. Poly[2,2'-(2,6-pyridine)-5,5'-bibenzimidazole] (PyPBI) employed as the wrapping polymer of SWNTs serves to coordinate Li ion to facilitate the favorable deposition of the discharge products on SWNTs during discharge reaction in the cell cathode. As a result, rechargeability of the cell (SWNT/PyPBI-cell) is improved compared to the cell having non-wrapped SWNTs as the cathode (SWNT-cell).

研究分野：電池

キーワード：金属空気電池 カーボンナノチューブ ポリベンズイミダゾール ポリイミド レドックス

1. 研究開始当初の背景

蓄電池の高エネルギー密度化において、Li-空気電池は究極の二次電池である。これは、負極活物質に単金属の中で最も低い標準電極電位を持ち、軽い元素である Li を用い、正極活物質には大気中酸素を用いるためである。しかし、放電生成物 (主に Li₂O₂) が絶縁性固体として析出することから目詰まりによる反応停止が問題となっている。正極におけるスムーズかつ繰り返し可能な酸素還元反応 (析出と溶解) 実現は実用化への鍵である。そこで、導電性担体としてカーボンブラック (CB) に替え、カーボンナノチューブ (CNT) を用いる電極が提案されている。CNT 電極はメッシュ状構造によりバインダーが不要で、かつ析出のための十分なスペースが存在するからである。しかし、高結晶な CNT 表面ではリチウム酸化物が拡散し、凝集を作りやすいのが問題として指摘されている。

2. 研究の目的

Li-空気電池の充放電時におけるカソード目詰まりの解決を目的とする。

3. 研究の方法

我々は、この問題に対し、独自の炭素表面修飾法「ナノ積層法」で CNT 表面を高分子被覆することで、リチウム酸化物の均一析出 & 堆積が可能になり、飛躍的にサイクル安定性が向上することを見出した。さらなる「過電圧低減」が望ましく、本研究では修飾高分子にリチウム反応性を組み込むことで充放電過電圧の低減を検討した。



本研究の戦略

4. 研究成果

リチウムイオンと相互作用する被覆高分子としてポリイミドを選択した。ポリイミドは、キノンに類似の酸化還元反応を示し、リチウムイオンと可逆的に結合することが知られ、さらに CNT を被覆することも知られているため、必要条件を満たしているためである。また、ポリイミド骨格に含まれるナフタレンジイミドに関して、置換基を変えることによって還元電位をコントロールすることができるという報告があり、本研究においても、ポリイミドの置換基、およびジアミン由来部位を調整し還元電位をコントロールすることで、ポリイミドの Li イオンとの反応性を向上させ、更なる過電圧の低減が可能と考えられる。

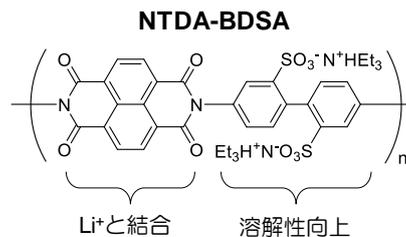


図 1. NTDA-BDSA の構造式

今回、ポリイミドとして、図 1 に示した NTDA-BDSA を選択した。NTDA-BDSA はリチウムイオンとの結合部位であるナフタレンジイミドユニットを含んでおり、またジアミン由来の構造により溶解性が担保されている。さらに、カーボンナノチューブの被覆が可能であることも我々が報告している。

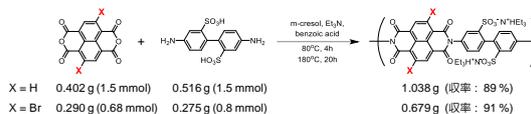


図 2. NTDA-BDSA 合成スキーム

まず、NTDA-BDSA および置換基として Br の導入された NTDA-BDSA-Br の合成を行った (図 2)。収率は NTDA-BDSA が 89%、NTDA-BDSA-Br2 が 91%であった。FT-IR から無水物の C=O 結合由来のピークが消失し、イミドの C=O 由来のピークが出現しており、ポリイミドの合成を確認している。また NMR の積分比からも図 1 の構造が確認できている。

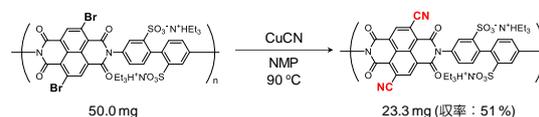


図 3. CN 基導入スキーム

NTDA-BDSA-Br へのシアン導入は、ハロゲン化アリアルとシアン化銅からアリアルニトリルを合成する反応である、ローゼンムント・フォンブラウン反応で行った (図 3)。置換基として Br の導入されたナフタレンジイミド、NDI-Br とシアン化銅を NMP に加え 90 度で過熱攪拌し反応させた (収率: 1%)。得られた生成物について XPS で評価を行ったところ、Br が CN へ置換されたことが示唆された。しかし、得られた NTDA-BDSA-Br は DMSO 等の有機溶媒への溶解性が極めて低く NMR 等の分析および CNT への被覆が困難であった。そこで、モデル実験で合成したジイミドを用いて検討を行った。ポリイミドによる被覆の代わりにジイミドを CNT へ吸着させ複合体とした。吸着の確認は XPS N1s の検出により行った (図 4)。

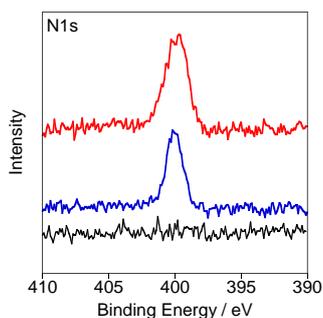


図4. CNT と NDI-Br (青)、NDI-CN (赤) との複合体の XPS N1s ナローズキャン

まず図5に示した条件の3極式電気化学測定で置換ジイミドのCV測定を行った。

測定条件

作用極: Ptリング-GCディスク電極(RRDE)
 参照極: Ag/AgCl
 対極: Pt
 電解質: 0.05 M TBAPF₆ in CH₂Cl₂
 サンプル: 2.0 mMで電解液に溶解
 N₂雰囲気
 測定範囲: 0.5 ~ -1.3 V vs. Ag/AgCl
 (0 V vs. Li/Li⁺ = -3.237 V vs. Ag/AgCl)



図5. CV測定条件(左)と測定セットアップ(右)

図6にはNDI-BrとNDI-CNのCVを示した。NDI-CNは論文とほぼ同等の電位に酸化還元ピークが確認できた。一方、NDI-Brに関しては過去の報告が無いが、無置換のNDIとほぼ同電位に酸化還元のピークがあることが明らかとなった。それぞれの第一還元電位に着目すると、無置換NDIとNDI-Brはほぼ同電位であり、NDI-CNはこれらより高電位に位置していた。

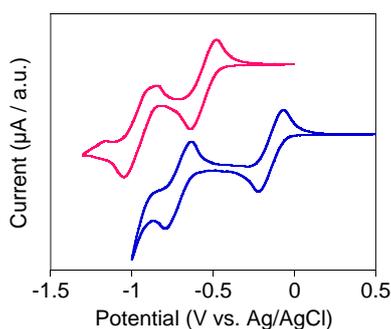


図6. NDI-Br (赤) と NDI-CN (青) の CV

最後にセル測定を行った。図7に1サイクル目の充放電の挙動を示した。放電過電圧に着目すると、CNTのみとCNT/NDI-Brの過電圧はほぼ等しく、CNT/NDI-CNはこれら二つよりも大きくなっていった。

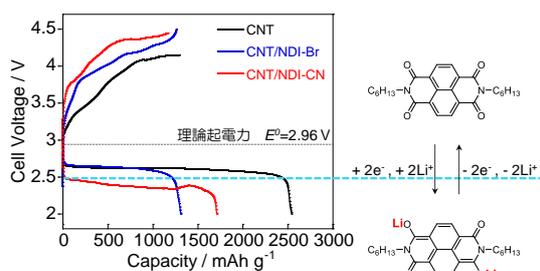


図7. CNT/NDI-Br (赤) と CNT/NDI-CN (青) の充放電曲線

CNT/NDI-Brの還元電位は未修飾のCNTよりも低いことから、NDI-Brのレドックスと無関係にリチウム析出反応が進行し、CNT電極と変わらなかったと考察できる。一方、NDI-CNの還元電位はそれより高電位だったので、効果的に過電圧を低減することを期待したが、過電圧低減には至っていない。引き続き被覆濃度等の制御により、系を最適化している(図8にはセル測定条件を示した)。

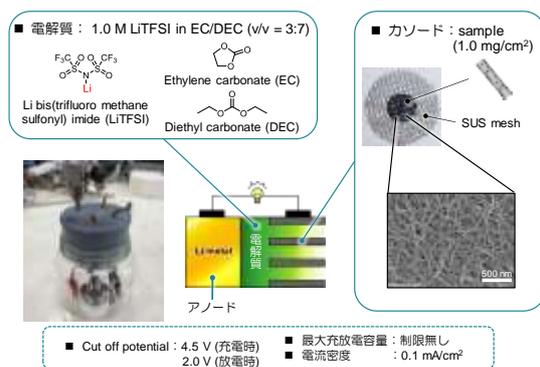


図8. 充放電特性測定条件

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 6 件)

- ① 松本昌修、江口雅人、石原達己、藤ヶ谷剛彦
 カーボンナノチューブ電極の空隙サイズ制御によるリチウム空気電池の充放電容量の向上
 日本化学会第98春季年会
 2018/3/20
- ② 松本昌修、江口雅人、石原達己、藤ヶ谷剛彦
 多孔質カーボンナノチューブ電極によるリチウム空気電池の充放電容量の向上

九州地区高分子若手研究会・冬の講演会
2017/11/18

- ③ 松本昌修、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
カーボンナノチューブ電極の低密度化
によるリチウム空気電池の充放電容量
の向上
第54回化学関連支部合同大会
2017/7/1
- ④ Ryota Kanamori、Tsuyohiko Fujigaya、
Il-Chang Jang、Tatsumi Ishihara、
Naotoshi Nakashima
Development of Lithium Air Battery
Cathode using Carbon Nanotube wrapped
by Polyimide
The 11th SPSJ International Polymer
Conference
2016/12/15
- ⑤ 金森亮太、藤ヶ谷剛彦、Il-Chang Jang、
石原達己、中嶋直敏
ポリイミド被覆カーボンナノチューブ
をカソード極とするリチウム空気電池
の作製と評価
第65回 高分子討論会
2016/9/16
- ⑥ 金森亮太、藤ヶ谷剛彦、張 一讚、石原
達己、中嶋直敏
リチウム空気電池のカソード極として
のポリイミド被覆カーボンナノチューブ
の利用
第53回化学関連支部合同九州大会
2016/7/2

[その他]

ホームページ等

www.chem.kyushu-u.ac.jp/~fifth/jp/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤ヶ谷 剛彦 (FUJIGAYA, Tsuyohiko)
九州大学大学院工学系研究院・准教授
研究者番号：30444863

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

石原 達己 (ISHIHARA, Tatsumi)
九州大学大学院工学系研究院・教授
研究者番号：80184555

(4) 研究協力者

金森 亮太 (KANAMORI, Ryota)
松本 昌修 (MATSUMOTO Masamichi)