

ハイパーブランチポリフェニレンの合成とリチウムイオン電池電極への応用

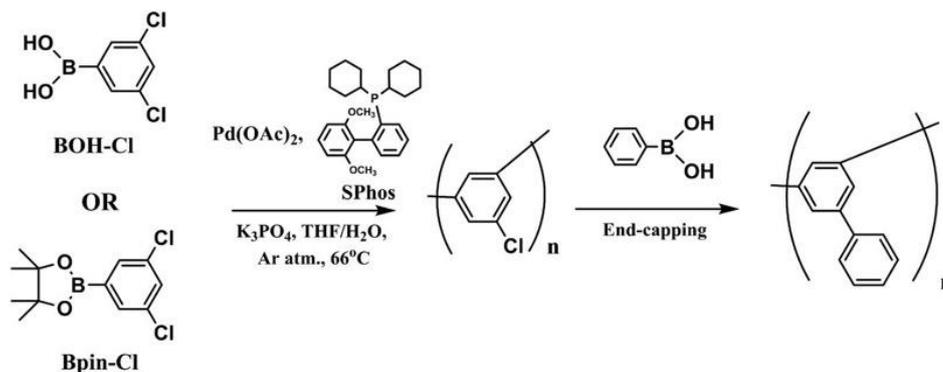
秋田大院理工 Lobo Laurel Simon・松本和也・大川浩一・寺境光俊・

Abstract

Hyperbranched polyphenylenes were synthesized from dichloride monomers via Suzuki coupling and evaluated as an electrode for Li-ion batteries. Soluble and thermally stable hyperbranched polyphenylenes synthesized by self-polycondensation of dichloride monomers showed high surface area of 48.6 m²/g caused by rigid aromatic architecture. Li-ion battery performance for the hyperbranched polyphenylene/multiwall carbon nanotube composite anode electrode showed good cyclic stability and high specific capacity (ca. 450 mAh/g at 100 mA /g). The porous hyperbranched architecture helped easy access and rapid movement of Li ions in the electrode resulted in improved charge-discharge performance.

【緒言】ハイパーブランチポリマーは多分岐骨格により分子内空隙の形成が期待されるが、バルク状態では空隙が分子間相互作用により潰れてしまう。我々は剛直鎖を持つハイパーブランチポリマーとして塩化物モノマーを出発物質としたハイパーブランチポリフェニレン(HBP)を合成したところ、極めて優れた耐熱性と多孔質性を示すことを見いだした。本研究ではこのハイパーブランチポリフェニレンを電極材料としたリチウムイオン電池を作製し、分子内空隙をリチウムイオンの配位場として利用したリチウムイオン電池電極材料への応用²⁾について検討したので報告する。

【実験】下記の反応式に従い、塩化物モノマーから HBP を合成した。



HBP(M_w 25,500, $M_w/M_n = 1.85$) (210 mg), マルチウォールカーボンナノチューブ(MWCNT) (30 mg), アセチレンブラック(30 mg), カルボキシメチルセルロースバインダー(30 mg)を水中で分散させ、これを銅箔上に均一にコートした。Li箔を対極、LiFP₆を電解質(1M,エチレンカーボネート・ジメチルカーボネート(1:1))に用いてコインセルを作成し、充放電特性を評価した。

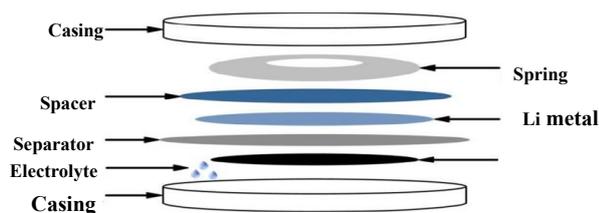


Figure 1. Coin-cell setting for Li-ion battery

【結果と考察】パラジウム触媒を用いたカップリング反応により塩化物モノマーから

ハイパーブランチポリフェニレンを合成した。ボロン酸モノマーとボロン酸ピナコールエステルはどちらも重合可能であったが、ピナコールエステルを用いたポリマーの方がGPC 曲線にて単峰性であり、重合に適したモノマーであると判断した(Table 1)。¹³C NMR 測定から分岐度は50%と算出された。得られたハイパーブランチポリフェニレンはTHF、ジオキサン、シクロヘキサノン、ハロゲン系溶剤、アミド系溶剤に可溶であった。

ハイパーブランチポリフェニレンの熱安定性を熱重量分析により評価した (Figure 2)。熱安定性は出発物質のモノマー構造に強く依存し、塩化物モノマーを用いた方が耐熱性が高いことが明らかとなった。特に、塩化物モノマーから合成したハイパーブランチポリフェニレンを260°Cで3時間不活性ガス雰囲気下で熱処理すると極めて高い耐熱性($T_{d1\%} = 402^\circ\text{C}$, $T_{d10\%} = 602^\circ\text{C}$)を示し、かつ、THFに可溶性を示した。AB₂型モノマーの自己重縮合の場合、主鎖中に繰り返し単位と同数のB官能基が残ることになる。C-Br結合より安定なC-Cl結合が高い熱安定性に寄与していると考えられる。

BET法により評価したハイパーブランチポリフェニレンの比表面積は48.6 m²/gである。

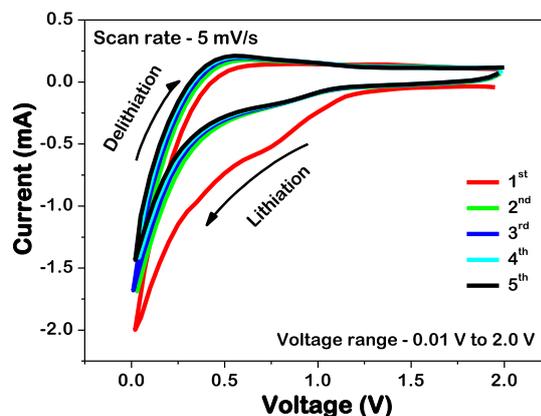
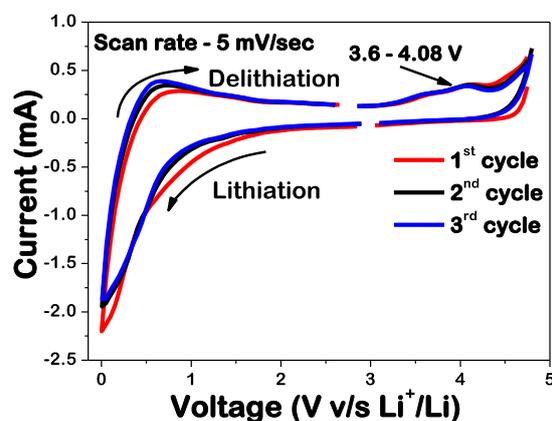


Figure 3. Cyclic voltammograms of hyperbranched polyphenylene from 0.01 to 4.8 V.

Table 1. Synthesis of hyperbranched polyphenylenes via Suzuki polycondensation

S. No.	Time (h)	Yield (%)	Mol. Wt. (M _w , g/mol)	M _w /M _n	S. No.	Time (h)	Yield (%)	Mol. Wt. (M _w , g/mol)	M _w /M _n
1	6	30	16300	1.52	1	6	78	11100	2.65
2	12	45	16000	1.91	2	12	75	18400	1.97
3	24	60	18426	2.09	3	24	80	22600	2.28
4	36	70	22100	1.89	4	36	75	23000	1.57
5	48	75	22400	1.90	5	48	85	24500	4.36

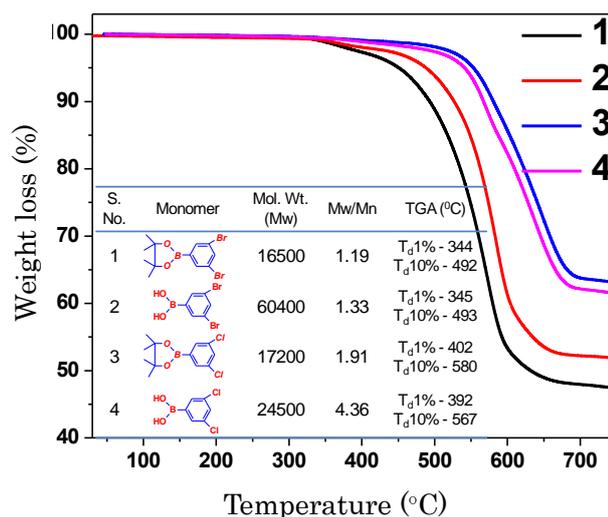


Figure 2. Thermal gravimetric curves of hyperbranched polyphenylenes synthesized from various monomers.

った。一般的な直鎖芳香族系高分子（ポリスルホン，ポリイミドなど）は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることから剛直鎖分岐により，潰れない空隙の形成が示唆された。

ハイパーブランチポリフェニレンを電極活物質としたコインセルを作製し，リチウムイオン電池電極材料としての特性を評価した。サイクリックボルタメトリー測定の結果を Figure 3 に示す。低電位側(0.01-1.5 V)と高電位側(3.4-4.3 V)に2つのレドックスピークが確認された。ハイパーブランチポリフェニレンがバイポーラー特性を示すことが示唆される。低電位領域での酸化・還元は無機材料電極におけるリチウム化，脱リチウム化挙動と類似していた。低電位側に焦点を当て，多重走引したときの CV カーブにおいて，リチウム化，脱リチウム化の可逆性が確認された。なお，1 回目の酸化・還元において固体電解質界面(solid electrolyte interface: SEI)の形成が認められた。

ハイパーブランチポリフェニレンを作用極とし，アセチレンブラックを導電助剤として Li/Li^+ を対極としたときの定電流充放電特性(0.01-3.0 V)を Figure 4a に示す。50 mA において，最初のリチウム化では 1207 mAh/g という高い容量が観察された。これは骨格中のベンゼン環炭素がすべてリチウム化された理論値(1144 mAh/g)に近い値で，既存のグラファイト電極(372 mAh/g)よりはるかに高い。一方，脱リチウム化では 607 mAh/g となり，50%と低い可逆性を示した。これは配位したすべてのリチウムを脱離させるにはより高電位が必要であるためである。この低い可逆性は最初の充放電により電極界面に SEI が形成されたことに対応する。電流値を変えたときに充放電サイクル特性を Figure 4b に示す。最初の数回の充放電後は充放電効率がほぼ 100%であることが観察された。充放電を繰り返した後（55 回）の 100 mA における充電/放電容

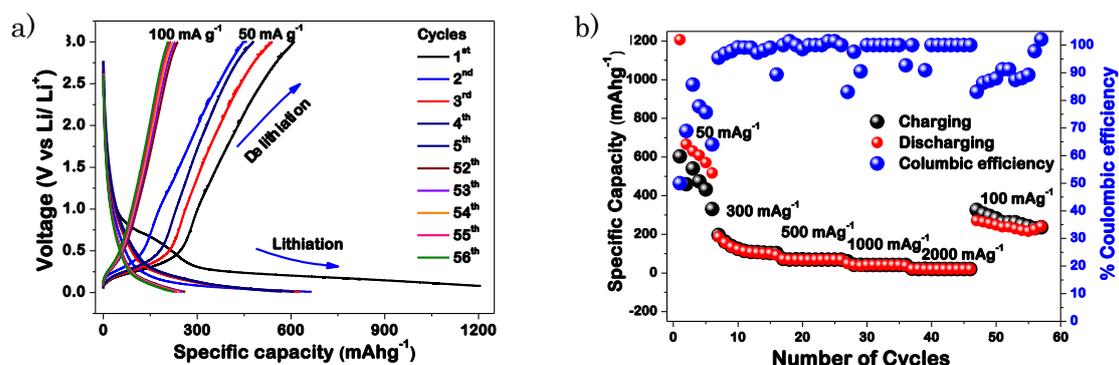


Figure 4. Charge-discharge profile (a) and current rate performance (b) of hyperbranched polyphenylene electrode.

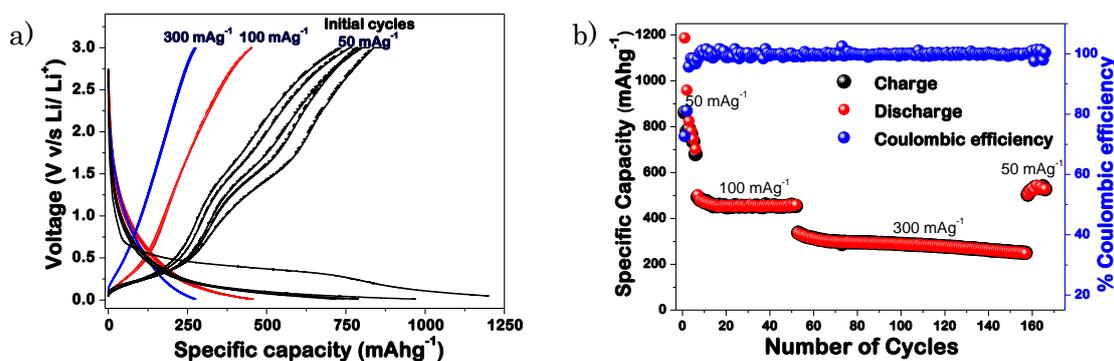


Figure 5. Charge-discharge profile (a) and current rate performance (b) of hyperbranched polyphenylene-multiwall carbon nanotube composite electrode.

量（リチウム化／脱リチウム化）は 241 mAh/g / 236 mAh/g であった。充電／放電容量は繰り返すにより徐々に低下していく現象が観察され、これはハイパーブランチポリマー電極が低い電子伝導性であることが原因と考えられる。

ハイパーブランチポリフェニレン電極相の電子伝導性を高くするため、アセチレンブラックに加え、多層カーボンナノチューブを添加してコインセルを作製し、充放電特性を評価した(Figure 5a)。50mA におけるリチウム化／脱リチウム化の容量は 1187 mAh/g / 836 mAh/g となり、73%の効率に向上した。SEI 形成に伴う可逆性の低下は確認できるものの、その後のサイクル特性などは大きく向上が見られた。電流値を変えたときの充放電特性(Figure 5b)では、電流密度 100 mA/g において市販のグラファイト電極(372 mAh/g) を越える高い容量(450 mAh/g)が観察され、充放電特性はほぼ 100%であった。300 mA/g における安定した容量は 275 mAh/g であり、充放電 100 サイクル後も 909%以上の値を示した。カーボンナノチューブ添加により電子伝導性が向上すると共に、分岐骨格内部がリチウムイオンの配位場として活用され、高い容量が達成されたと考えられる。

【結論】

塩化物モノマーからの鈴木カップリングにより極めて耐熱性が高く、多孔性をもったハイパーブランチポリフェニレンを合成した。このポリマーを用いたコインセルを作製しリチウムイオン電池電極材料としての性能を評価したところ、カーボンナノチューブとの複合体にしたとき市販のグラファイトを越える容量を示した。剛直鎖を持つハイパーブランチポリマーにより形成される分岐による内部空間がリチウムイオンの配位・脱配位場として有効に機能することを見いだした。

【参考文献】

- 1) L. S. Lobo, K. Matsumoto, M. Jikei, *Polym. Adv. Tech.*, 31, 1875-1882 (2020)
- 2) L. S. Lobo, K. Matsumoto, M. Jikei, S. Ikeda, H. Okawa, *Energy Technol.*, 2100374 (2021)

Synthesis of Hyperbranched Polyphenylene Using Aryl Dichloride Monomer and Its Evaluation as an Electrode for Li-Ion Batteries

Lobo Laurel Simon, Kazuya Matsumoto, Hirokazu Okawa, [Mitsutoshi Jikei](#) (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering Science, Akita University, 1-1, Tegatagakuen-machi, Akita-shi, Akita 010-8502, Japan)

Tel/Fax: +81-18-889-3074, E-mail: mjikei@gipc.akita-u.ac.jp