

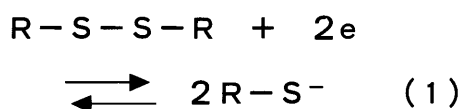
## (10) 高性能二次電池用機能高分子材料の開発と新型電池への応用展開

研究代表者 工学部 堤 宏 守

## 研究目的

携帯電話、ノート型コンピュータなどの携帯用電子機器の携帯性の実現のために、様々な電子部品が、小型化、低消費電力化されてきている。携帯性のさらなる向上には、その電源となる二次電池の高性能化が大きな課題となっている。どんなに優れた電子機器も電源無しでは、“ただの箱”に過ぎない。また、環境対策の大きな柱となる電気自動車についても、その電池は高性能であることと共に、使用後の電池が新たな環境破壊の原因とならないような配慮がなされる必要がある。新規に開発される二次電池は、様々な工業製品が辿ってきた（あるいは今後も辿るであろう）大量生産・消費、そして大量の廃棄物をばらまくことだけは、避けなければならない。本研究では、この二次電池の高性能化と“環境に対する配慮”を可能とする材料として、機能高分子材料に注目し、新しい二次電池構築に不可欠な各種材料の合成とそれらを用いた新型電池の構築を試みた。今回は、正極材料についての報告を中心とする。

ジスルフィド結合を有する有機化合物は、天然物にも存在しており生体中における酸化還元反応にも関与している。反応は、式1で表されるような反応で、この結合1つあたり2電子を貯えることが可能であり、従来の正極活物質に比べ高エネルギー密度のエネルギー貯蔵が可能となる。



我々は既にジスルフィド結合を含むポリマーを数種類合成し、その基本的な特性などについて検討を

行ってきた。今回、主に報告する高分子化合物の構造を Fig. 1 に示す。

## 研究成果

Fig. 1 に示す構造を有するポリアミドの合成は、対応するジアミンとジカルボン酸の重縮合により行った。合成物の構造の確認は、種々の分光法により行い、目的物が得られていることを確認した。

合成したポリアミド中のジスルフィド結合が、有機電解液中で電気化学的に活性であるかどうかをサイクリックボルタンメトリー測定を行い確認した。Fig. 2 にそのボルタモグラムを示す。ポリマー中の

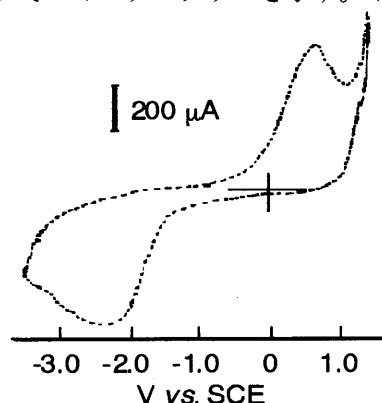


Fig. 2 Cyclic voltammogram for PIDI electrode in a ceto nitrile containing 0.1 mol dm<sup>-3</sup> LiClO<sub>4</sub>. Weight ratio of polymer to graphite is 1:9. Scan rate 0.5mVs<sup>-1</sup>.

ジスルフィド結合の還元に伴うピーク（式1の左から右への反応に対応）が、-2.3Vに、還元により生成したチオラートアニオンの再酸化に対応したピーク（式1の右から左の反応に対応）が+0.3Vにそれぞれ観測されたことから、このポリマー中のジスルフィド結合は、電気化学的に活性であり正極材料として機能することが明らかとなった。また、ピーク

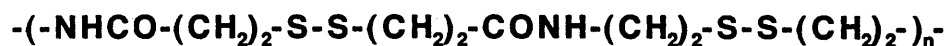


Fig. 1 Structure of PIDI.

面積から求めた容量のサイクルに伴う変化を Fig. 3 に示す。このポリマーの理論容量は、 $328 \text{ Ah kg}^{-1}$  であり、この試験条件では、その利用率は、平均で 13.4% となった。容量は、従来用いられている金属酸化物等に比べ、やや低いものの、この化合物によるエネルギー貯蔵が可能であることが示された。

電極構造の最適化により、容量のさらなる増加は可能になるものと考えられる。さらに、この手法を用いて、使用する電解液などの最適化も行った。

負極にリチウムを用いた試作セルの充放電挙動については、現在検討を続けている。

この高分子化合物の分解性について検討するために、モデル系として種々の pH 水溶液中における分解挙動について検討を行った。Fig. 4 に浸漬日数と残

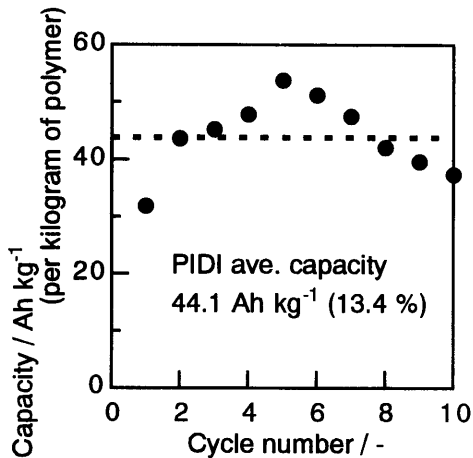


Fig. 3 Variation of capacity for PIDI electrode estimated from peak area of CV curves in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{LiClO}_4/\text{acetonitrile}$  solution with cycle number.

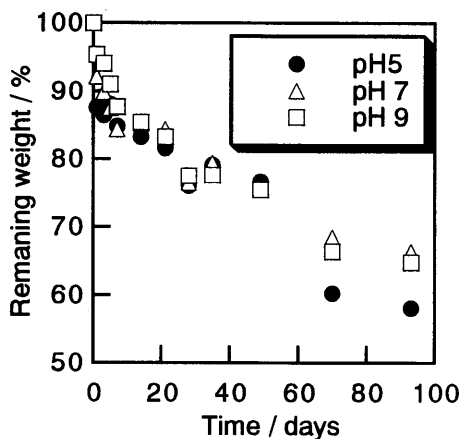


Fig. 4 Mass loss plots of PIDI at  $37^\circ\text{C}$  in citrate-phosphate buffer solution.

存重量の関係を示す。いずれの pH においてもポリアミド部分の加水分解に伴う高分子化合物の分解によ

るとされる重量減少が確認された。分解を一次反応と仮定すると、全体の90%が分解されるまでには、約2年程度かかることが予想された。この分解速度は、モデル系におけるものであり自然界では、微生物の関与などがあるため、この分解は、かなり加速されるものと予想される。

この他のジスルフィド結合を有するポリマーの正極材料への応用については、今後随時発表を予定している。(研究発表欄参考)

今回は、正極材料を中心に検討を行ったが、電池は、様々な材料の組合せの上に成り立つ製品であり、負極・電解質・容器用材料の開発、さらに、各種材料の Life Cycle Accesment を含めて、今後検討を続ける予定である。

#### 産業技術への貢献

本研究で得られた結果が直ちに製品に結びつくわけではないが、従来の電池材料の概念と異なる原理を出発点にしていること、および、環境に対する配慮をその開発理念においていることなど、今後の電池材料に関する考えに影響を与えるものと考えられる。

#### 研究発表

- 1) H. Tsutsumi, et. al., *Electrochimica Acta*, 43, 427-429 (1997).
- 2) H. Tsutsumi, et. al., *Materials Research Society 1997 Fall Meeting*, Boston, U. S. A., December 3, 1997.
- 3) 堤 宏守、他、電気化学会第65回大会発表予定 (平成10年4月6日)

#### グループメンバー

氏名	所属	職(学年)
堤 宏守	工・応用化学	助教授
荒木 美穂	理工・応用化学	M2
大館 嘉晃	理工・応用化学	M2
谷口 明男	理工・応用化学	M2

#### 連絡先

TEL : 0836-35-9426 FAX : 0836-35-9933  
E-mail : tsutsumi@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp  
ghd01343@niftyserve.or.jp