総 説

電解重合導電性高分子膜の リチウム二次電池材料への応用

逢坂 哲彌*, 直井 勝彦*

Application of Electro-polymerized Conducting Polymers to Secondary Battery Material

Tetsuya OSAKA* and Katsuhiko NAOI*

Research and development work on cathode material for rechargeable lithium batteries has been reviewed with particular emphasis on battery systems using electro-deposited conducting polymers. The general features of Li^+ -intercalation compounds and anion-doping conducting polymers are described in the light of their application to in lithium cells, and the criteria for lithium/polymer cells are then summarized to allow appropriate material selection. Examples are also introduced to show of how electro-polymerizing affects the electrochemical properties of deposited polypyrrole film and the charge-discharge performances of $\text{Li}/\text{LiClO}_4/\text{polypyrrole}$ battery. In addition, a technique for the optimization of electrochemical properties of polypyrrole has been suggested, along with a method of morphology orientation using insulating NBR films.

Key Words : Secondary Lithium Battery, Conducting Polymer, Polypyrrole

1. はじめに

1.1 リチウム二次電池正極材料の選択

リチウム二次電池は次のような特徴を有するために、今後の発展が大いに期待されている。1) 常温で動作する、2) 理論エネルギー密度が高い、3) 起電力が高い、4) 充放電効率がよい等である¹⁾。

リチウム二次電池の正極材料として、今後魅力ある材料と考えられるものは、1つは、層状構造を示す遷移金属酸化物、硫化物などの無機インターカレーション化合物、もう1つは、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセンに代表される導電性高分子化合物である。この分野での材料を各々正極材料とした場合の能力を比較したものが図1である²⁾。また、これらの化合物を正極材料に用いたリチウム二次電池の性能を従来のニッケル-カドミウム、鉛蓄電池と比較して示したのが図2である³⁾。この図は1ファラデーの電荷を蓄えるのに必要な活物質の重量と理論エネルギー密度との関係を示したものである。Ni/Cd 電池や鉛電池は理論エネルギー密度が 200 Wh Kg^{-1} とそれほど高い値は示していない。ところが、

Fig. 1 Gravimetric energy density of Lithium/positive material cell systems.

* 早稲田大学理工学部 (〒169 東京都新宿区大久保3-4-1)
Sch. of Sci. and Eng., Waseda Univ. (4-1, Okubo 3-chome,
Shinjuku-ku, Tokyo 169)

Fig. 2 Equivalent weight vs. theoretical specific energy density characteristics of various cell systems.

現在ムーンライト計画で開発課題になっているナトリウム/硫黄 (Na/S), 亜鉛/塩素 (Zn/Cl₂), 亜鉛/臭素 (Zn/Br₂) 等の電池は400~800 Wh Kg⁻¹ と高い理論エネルギー密度を有している。導電性高分子二次電池であるリチウム/ポリアニリン (Li/PAn) およびリチウム/ポリアセン (Li/PAS) 電池はほぼ 400 Wh Kg⁻¹ 程度の値を示しており、やはり Li を用いた場合はグラム当量 (重量当たりのエネルギー密度) は高い値を示している。すでに、国内で商品化しているリチウム二次電池のシステムとその電池特性を表 1 に示す。有機電解液を用いるリチウム二次電池は、現在、日立マクセル㈱、松下電池㈱、東芝電池㈱が生産あるいは試作している^{4), 5)}。

国外では Moli Energy 社による 1.5 Ah の Li/LiAsF₆(PC)/MoS₂(AA サイズ) や Hydro-Quebec 社による Li/Poly (ethylene oxide)-Li⁺/V₂O₅(or TiS₂) 電池、Duracell 社による Li/SO₂-LiAlCl₄ 電池などが実用化に近い研究開発レベルにある^{6)~9)}。

これらの電池の負極には Li 金属、Li-Al, Li-Bi-Cd, Li-Sn-Cd 等のリチウム合金を用い、正極にはリチウムインターカレーション化合物である TiS₂, MoS₂, V₂O₅, V_xO_y・P₂O₅ が用いられている。また溶媒には非プロトン性溶媒である PC (プロピレンカーボネイト), THF (テトラヒドロフラン), DOL (ジオキソラン), SL (スルホラン), DME (ジメトキシエタン) が、電解質には LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆ が用いられている。あるいは高分子電解質としては、PEO (ポリエチレンオキサイド) にリチウム塩をドーピングしたものも用いられている¹⁰⁾。

Table 1 Performances of some rechargeable lithium batteries developed by Japanese companies.

Li-Al	LiPF ₆ , 4-Me-DOL (HMPA)	TiS ₂ (by Hitachi Maxell)
Dimension. 11.6 mmφ×20 mm, 0.6 g		
Cell voltage (nominal) 2.1 V, (practical) 2.1-1.5 V		
Capacity: 6 mAh		
Discharge-charge cycle. 2500 cycles (0.5 mAh discharge)		
Temp. -20~60°C		
Li content limit in Li-Al. 52 atomic%		
Energy density. (nominal) 21 Wh/kg, 60 Wh/l (theoretical) 473 Wh/kg		
Li-Wood metal	LiBF ₄ , BL C	(by Matsushita)
Dimension 20 mmφ×20 mm, 1.6 g		
Cell voltage (nominal) 3.0 V		
Current. 1 μA-5 μA		
Capacity (nominal) 1.0 mAh/V		
Discharge-charge cycle. over 2000 cycles		
Energy density (nominal) 5.7 Wh/kg, 4.8 Wh/l		
Li-Linear Graphite	LiClO ₄ -PC V ₂ O ₅	(by Toshiba)
Hybrid		
Dimension. 12.5 mmφ×16 mm		
Cell voltage 3.0 V		
Capacity: 2 mAh		

1.2 無機インターカレーション化合物

層状構造を示す無機化合物の層間にリチウムイオン (Li⁺) が可逆的にインターカレート (挿入)・脱インターカレートすることを利用して、二次電池反応を起こさせることができる。このような電池では、充電時に Li⁺ が負極に析出する反応が、放電時には Li⁺ の溶出が起こり、全体として、充放電反応の間は電解液の濃度は変化しない。このことは、リチウムイオンが出入りするに必要な最低限の電解液量が存在すればよく、容量エネルギー密度の点で有利である。

材料としては、TiS₂¹¹⁾, MoS₂¹²⁾ が最も注目されている。中でも、Li/MoS₂ 電池に関しては、Moli Energy 社から 600 mAh, 1.8 V の性能を持つものが既に開発されている¹²⁾。さらに可能性の高い酸化バナジウム系、酸化クロム系の材料も検討されている。また、最近では、錳ソーエナジーテックは古くから使われている MnO₂ を改良したものを Li と組み合わせて、Ni/Cd 電池に比べ、4分の1の重さで同じ性能を示し、しかも2.4倍も長持ちする電池を世界で初めて開発し注目されている¹³⁾。

1.3 導電性高分子化合物

導電性化合物は1.2で述べた無機インターカレーション化合物とは異なり、正、負両種のイオンがドーピング・脱ドーピングされる可能性がある。しかし、カチオ

ンがドーブされる材料は少なく（ポリアセチレン，ポリアセン等），その他ほとんどの導電性高分子はアニオンのドーブを行う。したがって，充放電の際に電解液濃度が低下するため多量の電解液を必要とし，容量エネルギー密度の点では，幾分不利である。しかしながら，どんな形にも成形可能であること，また，ガス発生を起こさないなど安全性が高く，無公害であるなど多くの利点がある。本論文では，この導電性高分子材料の開発経緯を述べ，我々が研究してきたポリピロール材料をまとめて報告する。

2. 導電性高分子の電池への応用

2.1 ポリアセチレンの登場

1977年，ペンシルベニア大学の MacDiarmid 教授らのグループにより， π 電子共役系ポリマーであるポリアセチレンが電子受容体および電子供与体のドーピングにより高導電性になることが発見された¹⁴⁾。さらに1979年には，このポリアセチレンが電解液中で電気化学的に可逆なイオンのドーピング（充電）・脱ドーピング（放電）を行うことが見いだされた¹⁵⁾。この原理を応用すると，ポリアセチレンが二次電池の活物質となり得ることが初めて示唆されたわけである。これがプラスチック電池の開発・研究の端緒となっている。導電性高分子材料を用いた二次電池は，軽量かつ高出力であるという従来の二次電池にはみられない特徴を有している。また，その理論エネルギー密度は従来の鉛蓄電池および Ni-Cd 電池の約10倍程度であることが報告されている。このような新しい導電性高分子二次電池はプラスチック電池と呼ばれ，各種のエレクトロニクス小型装置用電源，電気自動車電源，さらには夜間電力を蓄えて昼間の電力を補う小規模エネルギー貯蔵装置（ロードレベリング装置）としての可能性も検討され，実用化に向けて現在盛んに研究されており，すでに多くの総説・解説論文が出されている^{16)~30)}。

研究初期には，主な導電性高分子材料としては最も軽量で，電気化学的活性の高いポリアセチレン（白川法により合成）およびポリパラフェニレンが研究対象であった。しかし，ポリアセチレンは空気中の水分および酸素により劣化するため自己放電性が高く，クーロン効率が低いという大きな欠点がある³¹⁾。したがって，現在では，エネルギー密度は高いが，総合的にみて安定性が悪く（サイクル特性等を含む），実用化は難しいと考えられている。

2.2 電解重合導電性高分子材料

その後の研究開発の結果，ポリピロール，ポリチオフェン，ポリアニリン等，安定でかつ電気化学的に活性な導電性高分子材料が注目されるようになってきた。これらの材料は，電解重合法により簡単に合成可能な導電性

高分子であり，その電気化学挙動はここ5年間に，様々な角度から研究されてきた。これらの電解重合導電性高分子の中でポリアニリン，ポリピロール，ポリアズレンが，材料の安定性，リチウムと組み合わせた時の二次電池特性などの評価から，もっとも可能性のある材料として注目されるようになってきている²⁸⁾。ポリアニリンに関しては，すでに榎ブリジストンにより小型のプロトタイプとしてリチウム／ポリアニリン二次電池が発表されている³²⁾。また，ポリピロール膜は，電解酸化重合法により，成膜しながら膜内にイオンがドーブされ，電極表面にできた膜は密着力が強く機械的に安定な膜として魅力ある材料である^{33),34)}。このように電解重合法は，電池電極として，集電体である電極に密着した導電性高分子膜を直接的に得る有効な手段である。ところが，一般に，電解重合法は電解時のパラメータ（電位，電流，電解モード，共存支持塩）を変えることにより，様々な電気的・電気化学的特性および構造を有する膜を合成することが可能である³⁵⁾。このように，電解重合条件による合成された膜の物性および電気化学的特性に及ぼす効果に対する理解は未だ不十分であるように思われる。本稿では，電解重合法により合成した導電性高分子をリチウム二次電池の正極材料として用いる前段階として，その高分子膜自身の電気化学挙動（ドーピング・脱ドーピング反応）と合成条件との関連性，二次電池正極材料として使用可能な合成の最適条件の探求を行ってきた我々のポリピロールの研究を主として紹介する。また，高エネルギー密度，高容量で安定な二次電池を設計する指針として，充放電容量および充放電電流密度の向上を達成するのに必要な構造的，形態的な要因を検討してきたので，それらと電池特性との関連性も紹介する。

3. 導電性高分子を用いた二次電池 （プラスチック電池）

3.1 使用可能な導電性高分子材料

プラスチック電池の電極活物質として使用可能な導電性高分子を構造的に分類すると，図3のようになる。それらの中で，電解重合可能で，しかも高い電気化学活性を持つものは限られ，複素環化合物やアミノ基を有する芳香族化合物，環状炭化水素化合物をモノマーとする高分子膜が，この対象として有力である。

3.2 プラスチック電池の分類

導電性高分子膜は二次電池の正極，負極および正負両極に用いることができる。導電性高分子の π - π^* エネルギー準位により， p タイプ（アニオンドーピング）， n タイプ（カチオンドーピング）およびその両方（ p/n タイプ）が可能である。このように，充放電時のドーピングの種類により，プラスチック電池を表2のように分類することができる²⁶⁾。

Fig. 3 Classification of organic conducting polymers in terms of the chemical structure.

Table 2 Various types of lithium/polymer batteries.

Battery type	Plastic battery			Lithium battery
	<i>p/n</i>	<i>p</i>	<i>n</i>	<i>n</i>
Construction (+/-)	polymer/polymer	polymer/Li	polymer/Li	inorganic/Li
Electrolyte	non-aq./aq.	non-aq. Li salt	non-aq. Li salt	non-aq. Li salt
Dopant	anion, cation	anion	Li ⁺ ion	(Li ⁺ ion)
Charging	doping	doping	undoping	deintercalation
Cell volt.	fair	high	fair	fair
Electrolyte conc. during doping	decrease	decrease	constant	constant
Charge mechanism
Discharge mechanism
Examples (+/-)	(CH) _x /(CH) _x PPP/PPP	(CH) _x /Li PPP/Li PAn/Li PPy/Li	(CH) _x /Li	TiS ₂ /Li MoS ₂ /Li V ₂ O ₅ /Li

プラスチック二次電池に関する現在までのほとんどの報告は、セルの起電力を高くするため、負極にリチウムを用いて構成したことが多い。*p/n*のように正極、負極両方に導電性高分子を用いた例は少なく、それほど良い性能は得られていない。

*p*タイプおよび*n*タイプのプラスチック電池の場合は、主に、導電性高分子膜は正極に用いられている。それぞれの電池に対して次のような特徴が挙げられる。*p/n*および*p*タイプ電池の場合、充電時に導電性高分子はそれぞれドーブ、脱ドーブされる。また、充電時において、*p/n*または*p*タイプ電池の場合は、電解質溶液は薄くなるが、*n*タイプ電池の場合はその濃度は一定である。

3.3 プラスチック電池の充放電機構（リチウム／ポリアセチレン電池を例として）

導電性高分子は膜の酸化還元反応にともない、電解質溶液中のイオンを可逆的にドーピング・脱ドーピングすることは先に述べた。たとえば、*p*型（アニオンドーピング）および*n*型（カチオンドーピング）高分子であるポリアセチレンを例にあげて、充放電反応を考えてみる。LiClO₄/PC 溶液中に、2枚のポリアセチレンフィルムを浸せきし、それぞれを負極および正極として電池を構成すると各極の電極反応は以下ようになる。

正極反応：

負極反応：

となり、全電池の反応は次のようになる。

即ち、充電時には、ドーピング、放電時には脱ドーピング反応が起こる。

3.4 プラスチック電池活物質の選択基準

プラスチック電池電極材料、特に、二次電池電極材料の評価基準としては次のようなものが考えられる。

1. 起電力／放電電圧（ π - π^* 準位）、2. 充放電容量（ドーピングレベル）、3. エネルギー密度（1.×2.の特性）、4. 最大電流密度、5. 自己放電性、6. サイクル特性、7. 材料コスト。これらの各項について以下に述べる。

1) プラスチック電池の起電力

π 電子共役系導電性ポリマーが固有に持っている π - π^* 軌道のエネルギー準位によって、電池の起電力が決定され、各々の高分子材料によって異なる（図4）。

2) 充放電容量

重量密度に対しては、従来の二次電池より優れているが、体積密度ではそれほど差はなく、実用化に際しては、パッケージングの問題が生じる可能性がある。代表的な導電性高分子の最大ドーピングレベルを表3に示す。

Fig. 4 π and π^* energy levels of some typical conjugated polymers.

Table 3 Doping levels of various conducting polymers.

Conducting polymer materials	Max. doping level
Polyaniline	50–60%
Polyazulene	35–45%
Polypyrrole	25–33%
Polypyrrene	15–28%
Polyfrane	26%
Polythiophene	7–25%
Polybithiophene	12%

Table 4 Performances of several types of lithium / polymer batteries.

Cell construction	E.M.F. V	Energy density Wh/kg	Power density kW/kg
$\left(\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right)_x / \text{LiClO}_4 \cdot \text{PC} / \text{Li}$	3.7	290	36
$\left(\text{C}_6\text{H}_4\right)_x / \text{LiClO}_4 \cdot \text{PC} / \text{Li}$	4.4	320	7
$\left(\text{N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{C} \end{smallmatrix}\right)_x / \text{LiBF}_4 \cdot \text{PC} / \text{Li}$	3.2	290	10
$\left(\text{S} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{C} \end{smallmatrix}\right)_x / \text{LiBF}_4 \cdot \text{PC} / \text{Li}$	3.9	280	12
$\left(\text{N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{C} \end{smallmatrix}\right)_x / \text{LiClO}_4 \cdot \text{PC} / \text{Li-Al}$	3.7	400	0.4
PbO ₂ /H ₂ SO ₄ ·H ₂ O/Pb	2.1	175	1.3
Ni/KOH·H ₂ O/Cd	1.3	210	—

3) エネルギー密度

1)と2)の積で表される特性で、電池材料を評価する基準となる。リチウムとの組合せでは、1)の起電力を大きくとれる利点がある。カソード物質あたりの理論エネルギー密度（重量密度、体積密度）を従来の鉛電池およびニッカド電池と比較して、表4に示した。

4) 最大電流密度

最大電流密度は導電性高分子膜の電気化学的活性度と

モルフォロジーにより決定される。特に、著しく急速な充放電は密な膜においては不可能で、膜内の構造を粗にし、表面積を増大させる工夫が必要である。重合時の電位、電流、支持電解質アニオンの求核性およびサイズの違いから、重合中間体との相互作用の度合いが異なり、そのため、重合速度が速くなったり、遅くなったりするので、膜のモルフォロジーや重合度が変わる。また、自己放電しても充電によりすぐにもとの能力に回復する場合が多い。

5) 自己放電性

この特性に関しては未だ不明な点が多く、原因がはっきり分かっていない。一般的には、ドーパントの基質側および溶液側への膜内拡散あるいは活性サイト(カチオンラジカル)との近傍にあるラジカル種、および溶媒との化学結合による消滅などが考えられる。また、多くの導電性高分子膜の場合、放電電量は低下するが、開回路電圧はそれほど変化しない場合が多い。

6) サイクル特性

この特性は主に、導電性高分子膜の機械的安定性及び充放電の際に起こる高分子膜の伸縮による集電体との密着性等に関係していると考えられる。

7) 材料コスト

チャネル構造を持つ無機インターカレーション化合物

(バナジウム、モリブデン等の酸化物、硫化物)に比べて、少々高くなりそうだが、現在のところはまだ確定できない。

以上のような評価基準で、代表的な導電性高分子を総合的に評価した結果を図5に示す²⁸⁾。この図より、ポリアニリン、ポリアズレン(但し、コストは高い)、ポリピロールが今のところ最も可能性の高い材料であるといえる。

4. リチウム/ポリピロール電池の挙動

4.1 ポリピロール電極の電気化学特性

4.1.1 ドーピング・脱ドーピング反応の膜厚依存性^{26), 27)}

ポリマー電池の充電容量を上げるためには、正極活性物質であるポリピロール膜の重合量を増やすことがまず考えられる。そこで、ポリピロール膜電極の電気化学反応の重合通電量依存性について調べてみた。図6は様々な重合通電量のポリピロール膜(重合時のアニオンは ClO_4^- を用いた)のサイクリックボルタモグラムを示したものである。a)は低電位(0.32 V vs. Ag/Ag^+)で、b)は高電位(0.84 V)で重合した膜に対するものである。a)においては、重合量の増加にともない、アノードおよびカソードピークがシフトするだけで、電流値の増加

Fig. 5 Comparison of the performances of various lithium/polymer batteries.

Fig. 6 Cyclic voltammograms for polypyrrole films formed at a) 0.32 V and b) 0.84 V vs. Ag/Ag^+ with various thicknesses at 5 mVs^{-1} . The formation charges [C cm^{-2}] are represented in the figure.

Fig. 7 Film thickness dependence of peak separation potentials (ΔE_p) and doping charge for polypyrrole film electrodes. Formation potentials : $\circ$; $\bullet$ (0.32V), $\triangle$; $\blacktriangle$ (0.84V).

はみられないが、b)の場合は、電流値はほぼ比例的な上昇を示している。このことより、ドーパントの拡散が全電極反応を律速していないことが分かる。

この二つの膜に対する充電電量とピークセパレーションポテンシャル (ΔE_p) を重合通電量に対してプロットしたのが図7である。高電位重合膜は通電量の増加ともなって、ほぼ比例的に充電量が増えているが、低電位重合膜においては充電量はほとんど伸びず、ただドーピング・脱ドーピング反応の可逆性が低くなっているにすぎない。重合電位によるこれらの違いは、膜の電極反応速度 (膜内のドーパントの拡散速度) の違いによると考えられる。それをポテンシャルステップ法により評価してみた (図8)。この場合、見かけの拡散係数 (D_{app}) をコッレル式から見積っている。高電位重合膜の D_{app} は低電位重合膜に比べて大きな値を示し、重

Fig. 8 Formation charge dependence of apparent diffusion coefficient (D_{app}) and concentration (C_o^*) of dopants within polypyrrole films formed at different potentials.

合通電量の増加にともない $ca. 2.5 \times 10^{-9}$ から $0.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と減少している。しかし、低電位重合膜の場合、 D_{app} は、重合通電量に関係なく $0.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ とほぼ一定の低い値しか示さない。このように、重合電位により膜における電気化学的な性質の重合量依存性が異なることが分かる。二次電池材料として最適化するには、高電位で重合することによりポリマーの成長速度を速くすることにより、ドーパントの膜内拡散が速くかつ高重合量のものを合成しなければならない。

4.1.2 重合時の支持電解質効果^{38), 39)}

電解重合の際よく用いられる電解質である ClO_4^- 以外の Li 塩を形成するアニオン (CF_3SO_3^- , PF_6^-) を用いて重合したポリピロール膜の充電量の変化を重合電位に

Fig. 9 Dependence of polymerization potential on the doping charge of polypyrrole films as a function of formation charge [C cm^{-2}].

Fig.10 Polymerization scheme for polypyrrole formation.

対して調べてみた (図9)。この図において興味深いのは、b)およびc)の場合、充電量は、0.3V付近で、極大値を示しているということである。これは、この電位付近で膜の重合効率が最大であるということを示唆している。この重合電位は、アニオン種により異なり、図10に示すような重合機構を仮定することにより解釈することができる。Bのルートで示されるようにピロールのラジカルカチオンは、アニオン及び溶媒の求核性雰囲気下において電極表面に生成し、アニオン(A⁻)の求核的攻撃のため、いったんA⁻と中間体を形成する。このような中間体の形成によりピロールラジカルは安定化し、ポリマー形成のプロパゲーション(成長反応)を促進する。この中間体ラジカルの安定性は、酸化反応(エレクトロンの引き抜き)のポテンシャルとアニオンの求核性によって主に決定されと考えられる。すなわち、高い電位で重合すればするほど、ラジカルの反応性は高くなり、アニオンの求核性が強ければ強いほど、重合中間体は安定化する。ところが、重合電位が高すぎると、ラジカルの反応性があまりにも高くなりすぎ、ラジカルの周辺にあるさまざまな物質と反応を起こし、溶媒に可溶な化合物を形成することになる(ターミネーション)。また、アニオンの求核性が強すぎても、重合中間体は安定にならず、後続の重合反応は進行しなくなる。

この二つの効果を考えると、重合効率のもっとも高い重合電位が存在し、それは重合アニオンによって異なるのは当然のことである。以上、電池正極材料としてのポリピロール膜の充電容量およびその充放電反応に対する可逆性を向上させる目的からポリピロール膜電極の電気化学特性を調べてきた。これにより、充放電容量、ドーピング・脱ドーピング反応の可逆性は、重合時の電位、アニオン、膜厚に大きく依存することが明らかである。

4.2 リチウム/ポリピロール電池の充放電特性

3.2.1 正極膜の重合量の変化による充放電挙動^{36),37)}

図4に示したものと同一合成条件のポリピロール膜(ClO₄⁻で重合)を正極材料に用い充放電特性を調べた(図11)。膜の重合通電量(Q_f)を0.5~5.0 C cm⁻²と変

Fig.11 a) Charge-discharge curves for Li/LiClO₄ (1 M)/polypyrrole batteries, where polypyrrole films were formed at 0.32 and 0.84 V with various amount of charges. b) Coulombic efficiency vs. formation charge dependence for the charge-discharge curves for a).

化させ、充放電試験を行った。そのときのクーロン効率をb)に示した。高電位重合膜を用いた方が充放電特性は良好で、低電位重合膜の場合は、特に、厚膜において端子間電圧は4.5Vと飽和傾向を示すようになる。これはおそらく、溶媒(PC)の分解に相当すると考えられる。このように低電位重合膜においては膜内のドーパントの拡散が全充放電反応を律速するため、特に、高電流密度充電の場合には端子電圧が急激に上がることになる。

4.2.2 重合支持塩の異なるポリピロール膜を正極材料として用いた場合^{38),39)}

図12(b)は、重合支持塩の異なる同じ通電量のポリピ

Fig.12 a) Typical charge-discharge curves for Li/LiClO₄ (1 M)/polypyrrole (5 C cm⁻²) batteries at 1.0 mA cm⁻² when charged to 45 % of doping level. b) Charge-depth dependence of the coulombic yield (η), where polypyrrole films were formed with various anions.

ロール膜を正極材料として用いたリチウム電池の充放電効率(η)をドーピングレベルを因子として示したものである。また、図12(a)はドーピングレベルが45%の時の典型的な充放電曲線を示している。 PF_6^- で重合したものが充電容量はもっとも高く、次に CF_3SO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- の順にポリピロールの充電容量が増加していることが分かる。これは先に述べた重合機構により、各アニオンに対して、重合効率が違うことによると考えられる。また、充放電電流密度に対しても、同様のアニオン効果が観測され、 PF_6^- で合成した膜が最もかさ密度が低く、高電流密度における充放電に耐えられると考えられる。実際に、様々なアニオンで合成した膜の断面SEM写真をみると、膜厚もこのアニオンの順に大きくなっていることが観測できる。

4.3 絶縁性 NBR 膜による電解重合ポリピロールのモルフォロジー制御

4.3.1 ドーピング・脱ドーピング反応のスイッチング速度の向上⁴⁰⁾

高電流密度における充放電においては、正極ポリピロ

Fig.13 Schematic model for preparation procedure of NBR-guided grown polypyrrole films.

Fig.14 a) Relationship between anodic current peak (i_{pa}) and scan rate (v) (for cyclic voltammograms) for polypyrrole and NBR-guided grown polypyrrole films as a function of NBR thickness. b) Dependence of NBR thickness on the slopes of a), where the thickness regions (A,B,C) are indicated at the top. c) Schematic models for polypyrrole growth at various NBR thicknesses.

ール膜のモルフォロジーは粗である方が望ましいことは先に述べた。そこで、絶縁材料であるNBR(ニトリルブタジエンラバー)膜を予め電極上にコートした状態でポリピロールを電解重合すると、図13のようにNBRが電解質溶液に溶かされてできた細いチャンネルにそってポリピロールの成長方向をコントロールすることが可能となる。このように垂直に配向した膜におけるドーパントの拡散は非常に速いことが確認されている。その一例として、サイクリックボルタモグラムのドーピング・脱ドーピング反応の走査速度依存性の結果をみると全電極反

Fig.15 SEM micrographs of normal polypyrrole and NBR (20 μm)-guided grown polypyrrole films formed with 10 C cm^{-2} .

Fig.16 Comparison of charge-discharge performance of a) Li/LiClO_4 (1 M)/polypyrrole and b) Li/LiClO_4 (1 M)/(NBR/polypyrrole) batteries.

応の律速段階の変化が顕著に現れている (図14)。また、NBRの厚さが厚くなるほど膜内のアニオンの拡散は速くなり、電極反応は電荷移動律速となる。また、ポリピロール膜の成長は、 $\text{NBR}=2 \mu\text{m}$ の時に飽和に達しているような挙動を示し、ちょうど (B) のような成長をしていると考えられる。(C) の場合は (B) と全く同じと考えられる。また、 $\text{NBR}<2 \mu\text{m}$ (A) においては、直接成長した密なポリピロール層が上に張り詰め、ドーバ

ントの拡散速度を遅らせているようである。このことは直接 NBR/ポリピロール膜の断面 SEM を観察することにより確認できる (図15)。NBR を介して成長させた膜の表面の様子はラメラ状で普通の電解重合ポリピロール膜に比べて明らかに粗であると言える。この膜のモルフォロジーの配向度は電解質溶液が NBR を貫通するチャネルの形成速度とポリマーの成長速度の兼ねあいで決まると考えられる。

4.3.2 リチウム/(NBR/ポリピロール) 電池⁴¹⁾

この ClO_4^- を重合アニオンとして用いたポリピロール膜を正極としてリチウム負極と組み合わせ、その電池特性をリチウム/ポリピロール電池と比較し、図16に示した。電流密度および充放電容量の点から考えても、NBR/ポリピロール電極を用いることにより、電池性能の大幅な向上が観測される。特に、高電流密度における速い充放電が可能となる。

5. お わ り に

電解重合導電性高分子を二次電池材料に利用するための研究状況と、我々が研究を行ってきた電解重合導電性高分子の1つであるポリピロールの研究例を中心に、この分野の現状の紹介を試みた。我々はその他の導電性高分子であるポリアニリン⁴²⁾、ポリアズレン⁴³⁾に対しても同様のアプローチを行っている。この分野における有機薄膜材料は今後電池に限らず機能性薄膜材料へと発展する可能性が高く、この解説が新しい電池分野の一助になれば幸いである。

(1988-3-17 受理)

文 献

- 1) 山本準一; 電気化学, **56**, 6 (1988)
- 2) 石原 薫, 寺田信之, 竹井勝仁, 熊井一馬, 新田義孝, 電力中央研究所報告 (T86055) (1987)
- 3) 田中祀捷, 松田好晴, 逢坂哲彌, 電力中央研究所報告 (T86054) (1987)
- 4) N. Koshiba, T. Ikehata, H. Hayama and K. Momose ; Ext. Abs., 3rd IMLB (International Meeting on Lithium Battery), p.256 (1986)
- 5) 南海史朗; 第24回電池討論会要旨, p.209 (1983)
- 6) D.W. Murphy, S. Shinha ; Ext. Abs., 3rd IMLB, p.313 (1986)
- 7) G. Pistoia, M. Pasquali, M. Tocci, R.V. Moshtev, V. Maner ; *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 281 (1985)
- 8) T. Tsuchida, K. Shinoda, Y. Hino, H. Takayanagi, I. Yoshioka ; Ext. Abs., 3rd IMLB, p.298 (1986)
- 9) M. Wakihara, T. Uchida, H. Hinode, T. Morishita, K. Watanabe, M. Taniguchi ; Ext. Abs., 3rd IMLB, p.297 (1986)
- 10) Y. Matsuda ; Ext. Abs., 3rd IMLB, p.319 (1986)
- 11) D.H. Shen, S.S. Rao, S.P.S. Yen, R.B. Somoano ; *J. Pow. Sourc.*, **18**, 127 (1986)
- 12) J.A. Stiles ; Ext. Abs., 3rd IMLB, p.189 (1986)
K. Brandt ; *J. Pow. Sourc.*, **17**, 153 (1986)
- 13) 各社新聞記事 (日本経済新聞, サンケイ新聞, 東京タイムズ, 日本工業新聞, 日刊工業新聞等) 1987年12月18日 (1987)
- 14) H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid ; *JCS Chem. Commun.*, **1977**, 578 (1977)
- 15) P.J. Nigrey, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger ; *JCS Chem. Commun.*, **1979**, 574 (1979)
- 16) 白川英樹, 山辺時雄; 合成金属, [化学増刊87] (化学同人, 1980)
- 17) 千田 貢, 相沢益男, 小山 昇, 高分子機能電極 (学会出版センター, 1983)
- 18) 白川英樹; 高分子, **32**, 431 (1983)
- 19) 雀部博之; 導電性高分子材料 (シーエムシー出版, 1983)
- 20) 高村 勉, 岡本正義, 電気化学, **52**, 42 (1984)
- 21) 大坂武男, 小山 昇; 電気化学, **52**, 55 (1985)
- 22) 金藤敬一, 吉野勝美; 機能材料, **4**, 8 (1984)
- 23) 土田英俊; 高分子, **35**, 124 (1986)
- 24) 城田靖彦; 電気化学, **54**, 302 (1986)
- 25) 山本隆一, 電気化学, **54**, 306 (1986)
- 26) 石原 薫, 田中祀捷; 化学技術誌MOL, 10月号, 21 (1986)
- 27) 木谷 皓, 佐々木和夫; 表面, **25**, 71 (1987)
- 28) 森下眞夫, 安部季記, 野尻昭夫, 篠崎研二, 電学論A, **107**, 177 (1987)
- 29) 日経ニューマテリアル, 10月号, 76 (1987)
- 30) A.G. MacDiarmid ; *Chem. Eng. News*, **62**, 38 (1984)
- 31) D. Macinnes, M.A. Druy, P.J. Nigrey, D.P. Nairns A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger ; *JCS Chem. Commun.*, **1981**, 317 (1981)
- 32) 小川雅男; 第27回電池討論会要旨, p.197 (1986)
- 33) P. Buttel, M. Matstragostino, S. Panero, B. Scrosati ; *Electrochimica Acta*, **31**, 783 (1986)
- 34) T. Osaka, K. Naoi, H. Sakai, S. Ogano ; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 285 (1987)
- 35) 小山 昇; 有機エレクトロニクス材料, p.175 (サイエンスフォーラム, 1986)
- 36) T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano, S. Nakamura ; *Chem. Lett.*, **1986**, 1687 (1986)
- 37) T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano, S. Nakamura ; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2096 (1987)
- 38) T. Osaka, K. Naoi, H. Sakai, S. Ogano ; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 285 (1987)
- 39) T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano ; *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1072 (1988)
- 40) K. Naoi, T. Osaka ; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2497 (1987)
- 41) K. Naoi, A. Ishijima, T. Osaka ; *J. Electroanal. Chem.*, **217**, 203 (1987)
- 42) T. Osaka, S. Ogano, K. Naoi ; *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 539 (1988)
- 43) T. Osaka, K. Naoi, T. Hirabayashi ; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2645 (1987)