

蓄電池の性能引き出す導電性高分子バインダーの研究

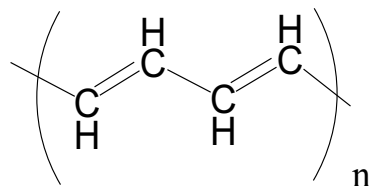
2019.9.13

工学部 環境工学科
教授 大澤 利幸

プラスチックは一般に絶縁性のため、プラスチックの製造過程で帯電防止剤や炭素などの導電性フィラーを練り込むなど帯電防止加工が施されている。こうした混ぜ物とは別に、高分子自体が電気を通す π 電子共役構造を持った導電性高分子は優れた導電性を発現するが、不溶不融のためその成型加工技術が重要である。

- (1) 導電性高分子の可溶化技術
： 塗れるようにする
- (2) 電池バインダーへの応用
： バインダーが均一に集電する

(1)-1 導電性高分子の構造と加工



ポリアセチレン

π 電子共役系
不溶・不融

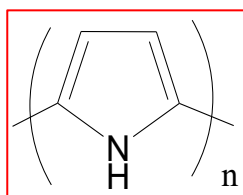


π 電子共役系高分子

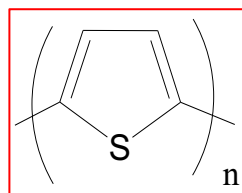
成型加工

電解合成又は可溶化

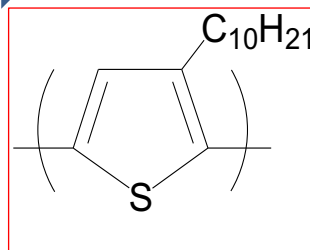
* 電解重合法



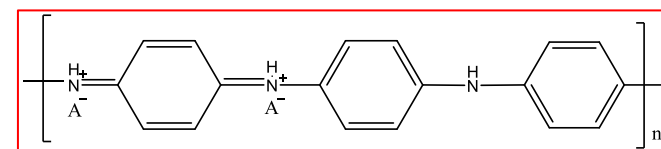
ポリピロール



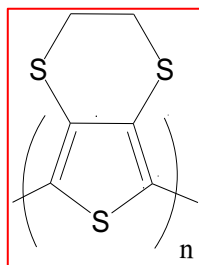
ポリチオフエン



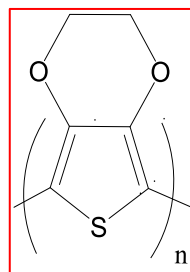
ポリ-3-デシルチオフエン



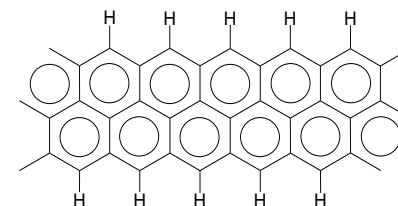
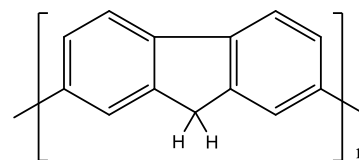
酸化型ポリアニリン



ポリ(3,4-エチレンジチオ)チオフエン

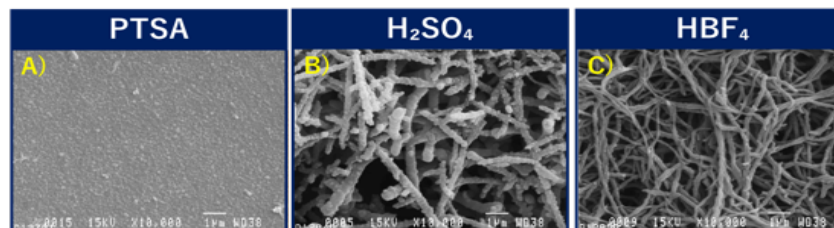
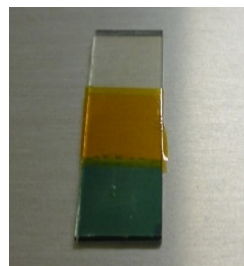


ポリ(3,4-エチレンジオキシ)チオフエン

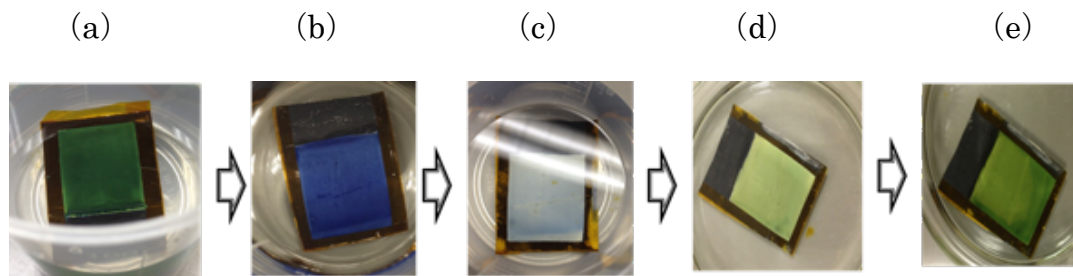


ポリアセノアセン

(1)-2 電解重合PANI膜を用いた電池電極の研究例



- A) 0.3Mアニリン/ 3Mパトトルエンスルホン酸(PTSA)水溶液
B) 0.5Mアニリン/ 2.75M硫酸(H₂SO₄)水溶液
C) 1.0Mアニリン/ 3Mテトラフルオロホウ酸(HBF₄)水溶液



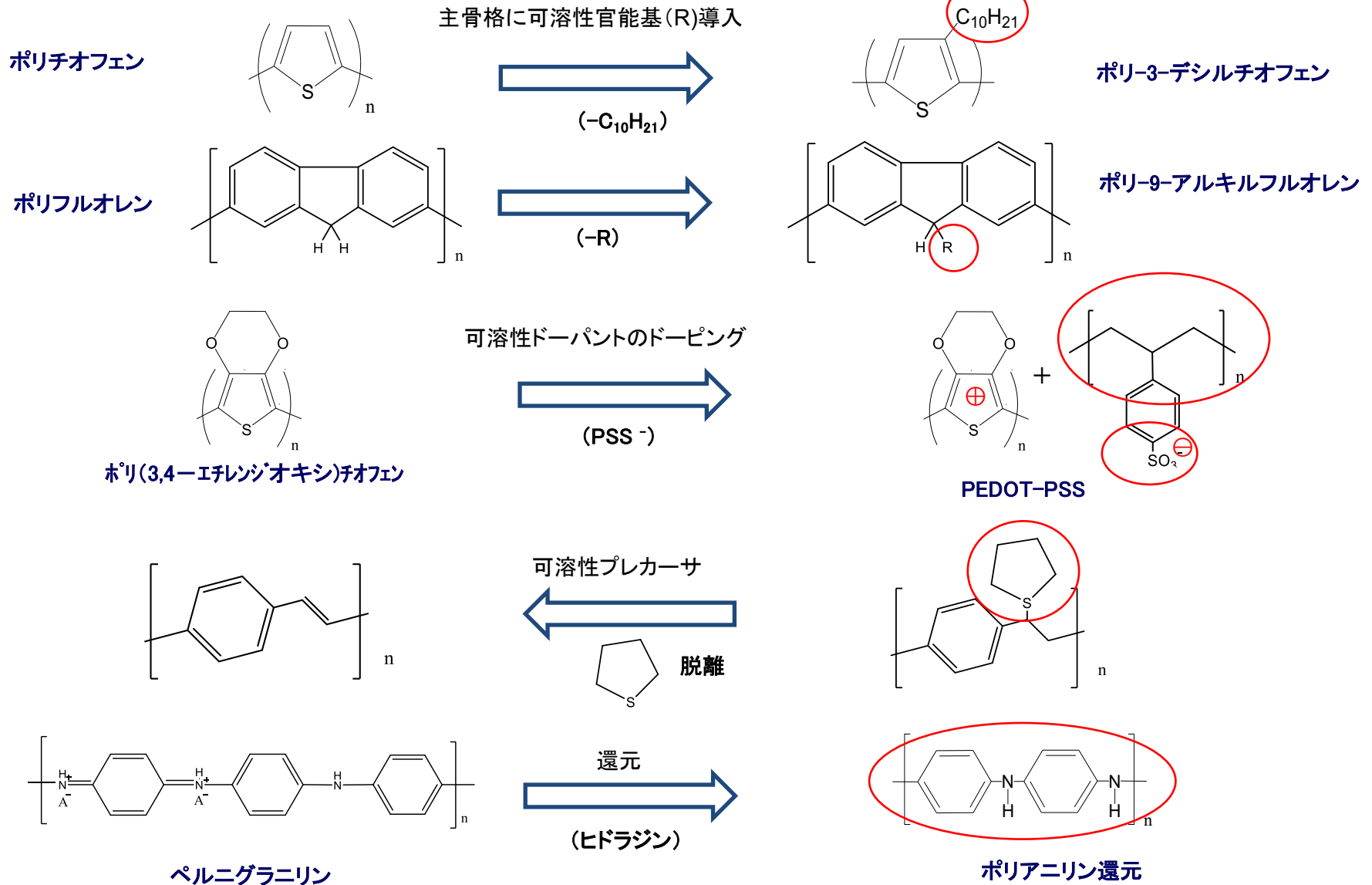
◆ PANI Cathode
128 mAh/g (50%/ 30C)

◆ Composite Electrode

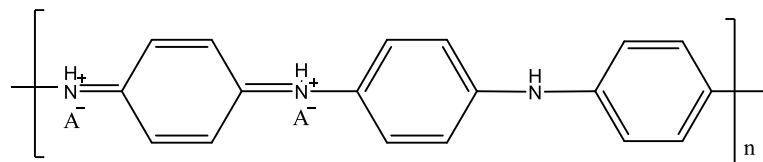
・MnO₂/ PANI Composite Cathode: Capacitance 207F/g

Fanhui Keng, Xiuling Yan, Ye Zhu, and Pengchao Si, Nanoscale Res Lett.2013;8(1):179.

(1)-3 導電性高分子の可溶化技術

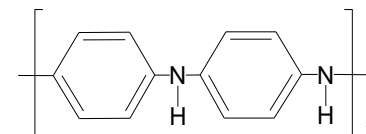


(1)-4 可溶性ドーパントによるドーピング

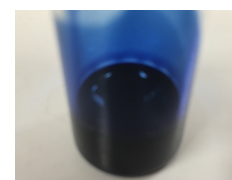


ペルニグラニン A^- :ドーパント

ドーピング(無機酸)

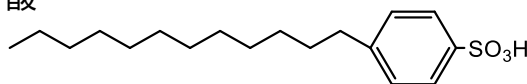


ポリアニリン還元

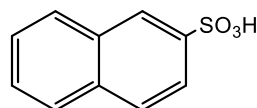


ポリアニリンNMP溶液

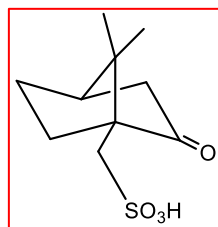
- ① ドデシルベンゼン-4-スルホン酸



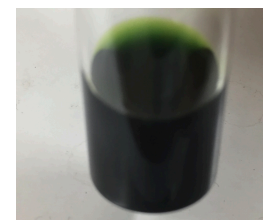
- ② ナフタレン-4-スルホン酸



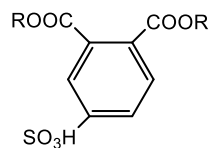
- ③ カンファースルホン酸



ポリアニリンNMP溶液に②を添加

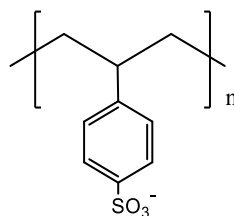


- ④ 1,2-ベンゼンジカルボン酸-4-スルホン酸-1,2-ジ(2-エチルヘキシル)エステル



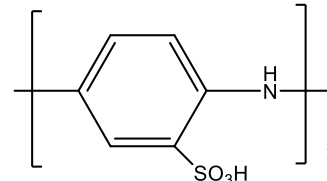
R: $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$

- ⑤ ポリスチレンスルホン酸



(1)-5 導電性高分子複合ポリマーの実用例

- ・STポリ アキレス(株)
ポリピロール／ポリエステル・ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル静電気防止加工
- ・導電繊維ドリーマロン (株)新ニッセン
ポリピロール導電加工繊維
- ・SC-NEO マルアイ(株)
ジメチルホルムアミド可溶化(界面活性剤)ポリアニリン／PMMA複合ポリマー
- ・PETMAX[®] 東洋紡(株)
- ・アクアパス[®] 三菱ケミカル(株)
自己ドーピング型スルホン化ポリアニリン
- ・エルコート 出光興産(株)
ポリアニリン溶液
- ・導電性ポリマー[®]セプルジーダ 信越ポリマー株式会社
- ・デナトロン ナガセケムテック(株)
- ・ベラゾール 総研化学(株)
- ・Orgacon 日本アグファマテリアルズ(株)
PEDOT分散液 ポリ(3,4-ジオキシチオフエン)／ポリスチレン複合ポリマー

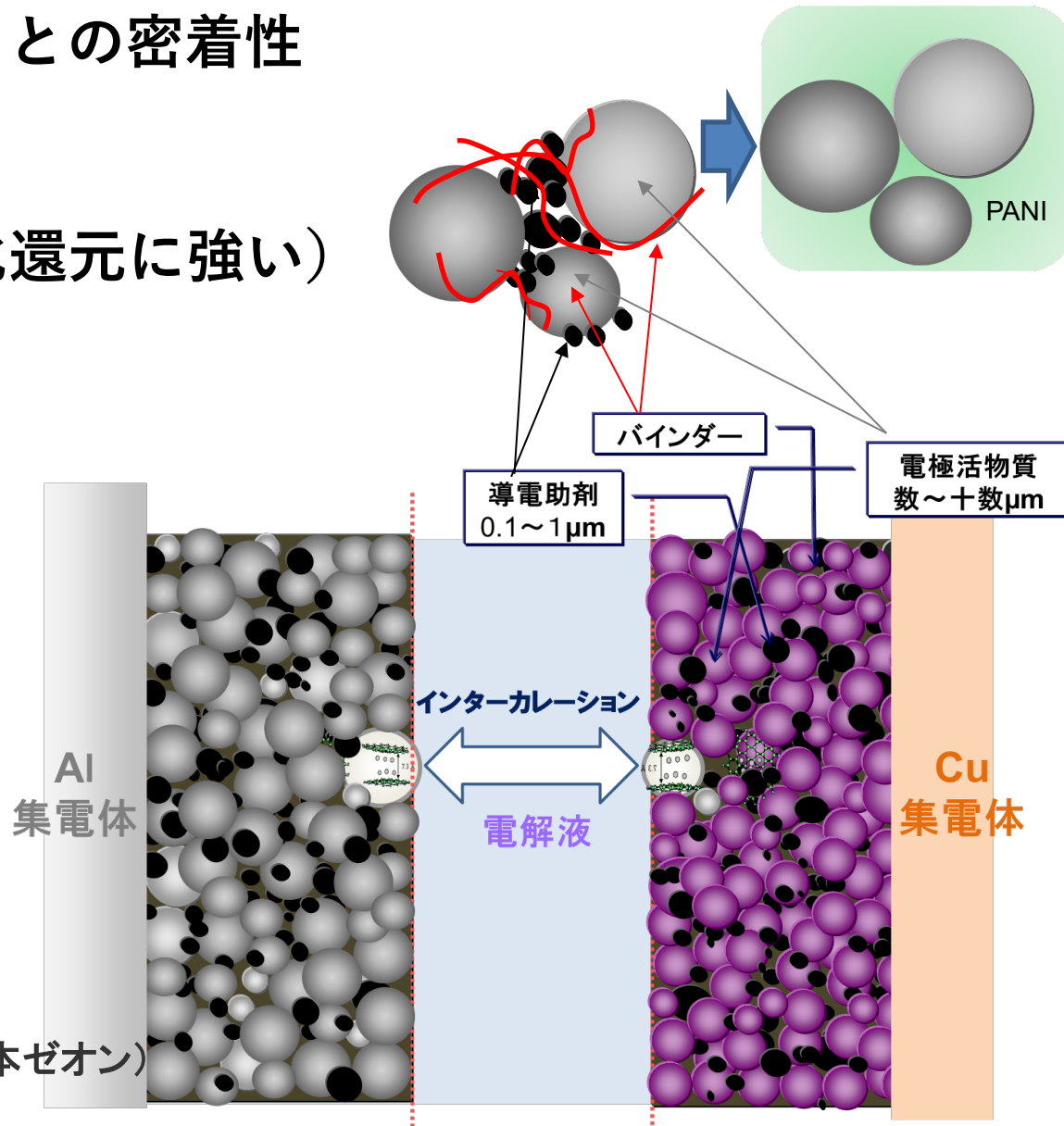


(2)-1 電極及び電極バインダーに求められる性能

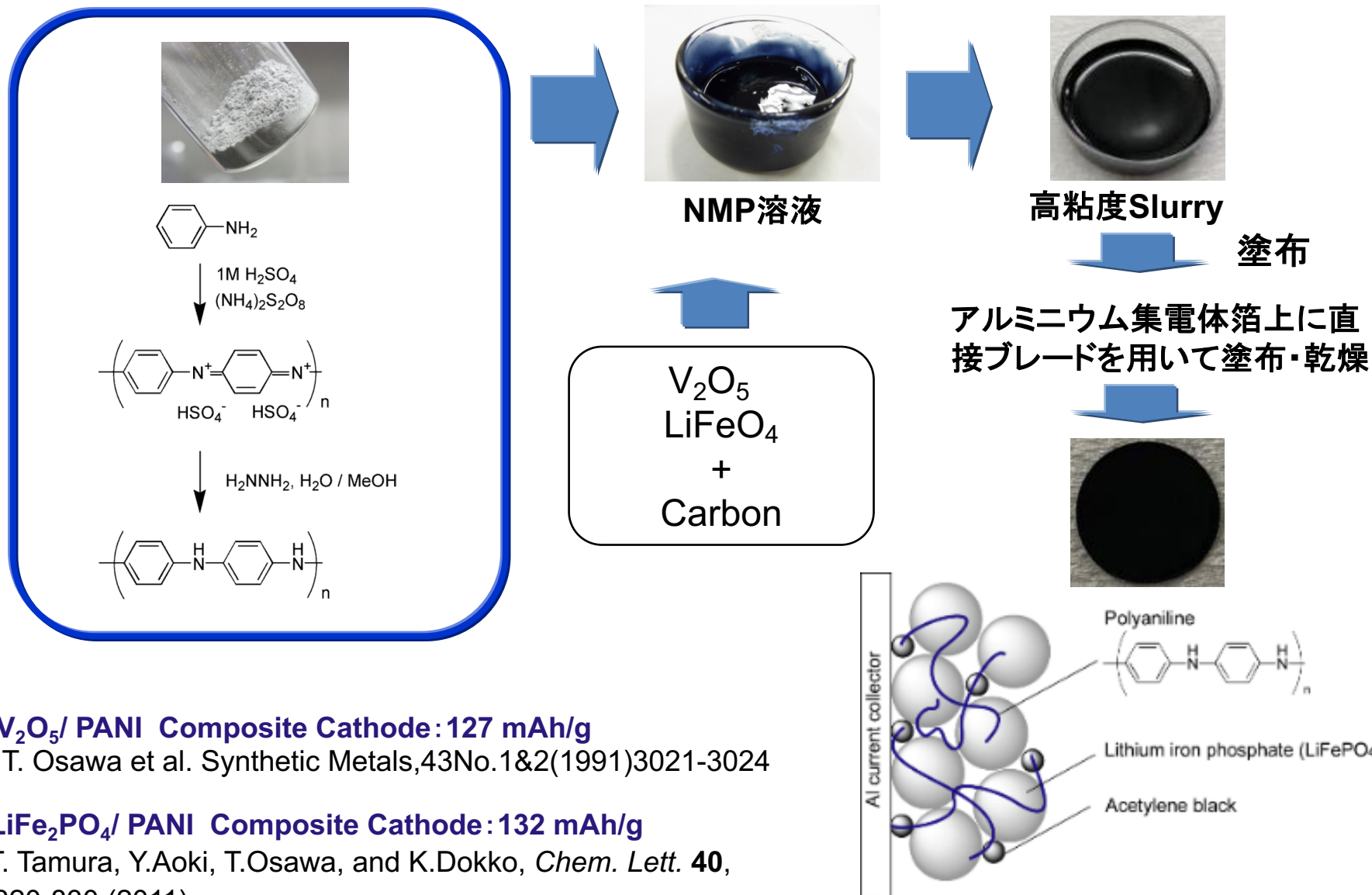
- ・ 金属箔（ $\oplus$ Al, $\ominus$ 銅）との密着性
- ・ 曲げに対する柔軟性
- ・ 耐電解液性
- ・ 耐電気化学特性（酸化還元に強い）
- ・ イオン拡散性
- ・ 導電性

- ・ 金属箔との密着性
- ・ 曲げに対する柔軟性
- ・ 耐電解液性
- ・ 耐電気化学特性
- ・ 厚膜塗工性

- ◇ 正極バインダー：PVdF（クレハ）
- ◇ カーボン負極バインダー：
スチレンブタジエンラテックス
+カルボキシメチルセルロース
水系バインダーシステム（JSR・日本ゼオン）
- ◇ シリコン負極：ポリイミドバインダー



(2)-3 PANIバインダーを用いた複合電極の作製



• V_2O_5 / PANI Composite Cathode: 127 mAh/g
 T. Osawa et al. Synthetic Metals, 43No.1&2(1991)3021-3024

• $LiFe_2PO_4$ / PANI Composite Cathode: 132 mAh/g
 T. Tamura, Y.Aoki, T.Osawa, and K.Dokko, *Chem. Lett.* **40**, 820-830 (2011).

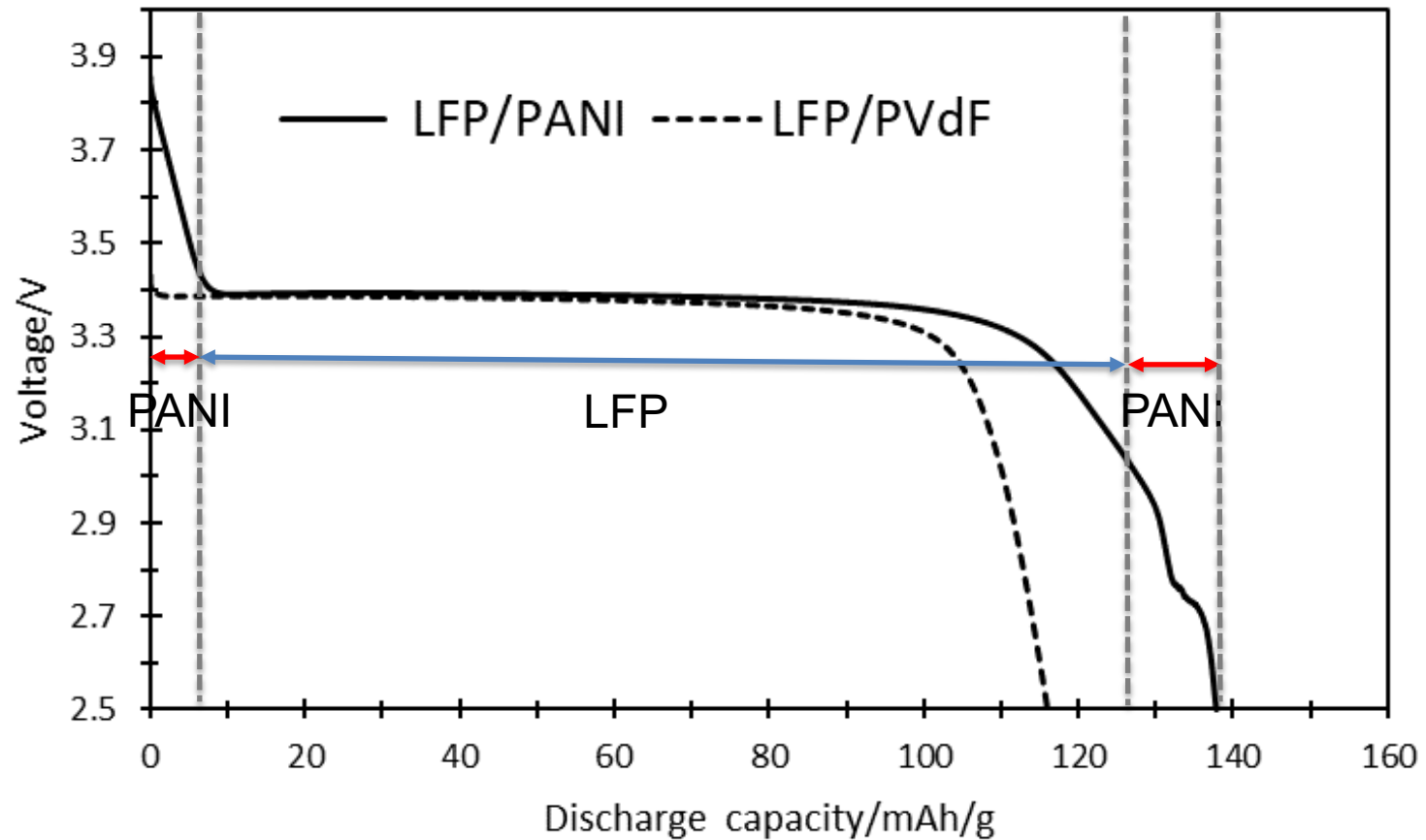
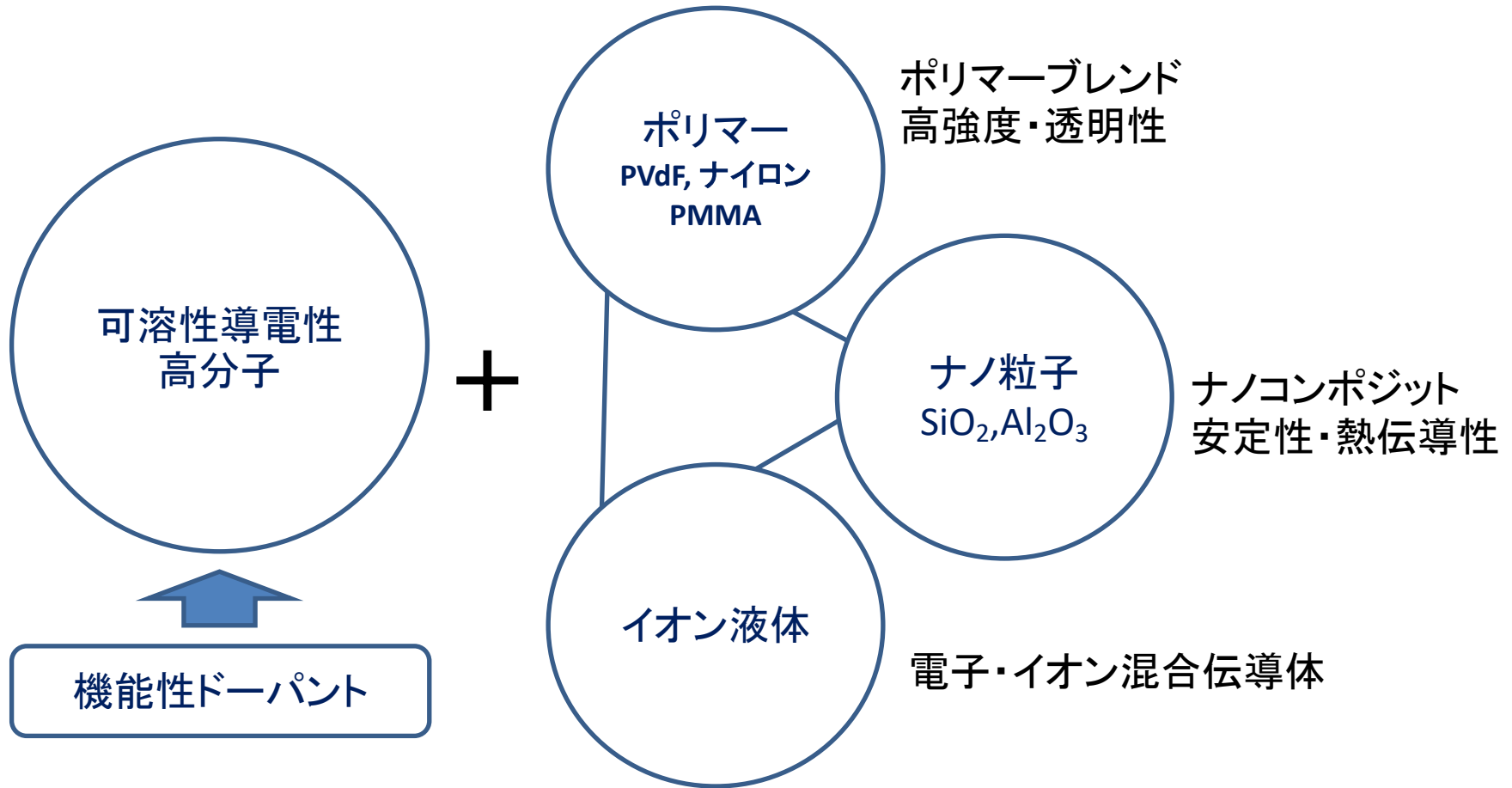


Fig.11 充放電レート(0.2C)における放電曲線



新たな機能性バインダーの創生