

ポピュラーサイエンス

有機分子で電池を創る

木谷 晴・佐々木和夫

広島大学工学部 〒724 東広島市西条町下見

(1989年1月27日 受理)

Batteries Utilizing Organic Molecules

Akira KITANI and Kazuo SASAKI

Faculty of Engineering, Hiroshima University
Shitami, Saijo, Higashi-Hiroshima 724

(Received January 27, 1989)

The basic concept of organic batteries utilizing conducting polymers was briefly explained.

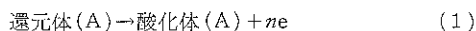
1. はじめに

我々の身の回りには、各種の電子機器の発達にともなう、乾電池をはじめとするいろいろな電池が使われている。乾電池に二酸化マンガンを亜鉛が使われているように、これまで実用電池のほとんどは金属と金属の酸化物が使われており、有機物は使われていなかった。最近有機高分子を使用した新しい電池が注目され、一部は既に実用化された。ここではポリマー電池あるいはプラスチック電池と呼ばれる新しい電池について簡単に解説する。

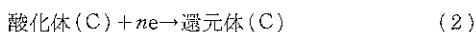
2. 電池とは

電池と言えば通常系の化学変化にともなう自由エネルギー変化を電気エネルギーに変換する化学電池をさす。この外にも太陽電池のような物理電池あるいは生き物を利用する生物電池がある。化学電池（以後単に電池という）には電池活物質（電池反応に関与する物質）を予め電池内に内蔵している場合と、外から供給する場合とがある。後者の代表例が燃料電池で、この場合にはメタノールの様な有機化合物も燃料として使われる。

電池は2つの電極とそれを分けるための隔膜および電気を通すための電解質から構成される。負極（アノード、A）*では次式のような酸化反応が起こり、

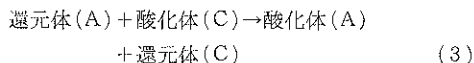


正極（カソード、C）では



* アノード＝正極と思われる方もあろう。電解ではその通りであるが、電池では逆になる。

の還元反応が起こる。2つの電極の間に豆電球などの負荷をつなぐと、負極で余った電子は外部回路を通して正極で消費される（Fig. 1 参照）。電池反応は（1）、（2）式を合わせて（3）式となる。



（3）式の化学反応を利用して電気エネルギーを得るには、電池を組む以外にも、反応のエンタルピー変化を利用して適当な熱機関を動かし、発電機を回すことも出来る。しかしカルノーサイクルの効率を持ち出すまでもなく、これがいかに非効率であるかはお解り頂けると思う。

3. 電池活物質

（3）式の反応が右向きに進行する（自由エネルギー変化が負である）ような組み合わせであれば、原理的には全て電池を組み立てることが出来る。つまり頭の中ではほとんど無限大に近い種類の電池が構成できるが、実際に電池を組み立てるとなると、電池活物質としては次のような条件を満足する必要がある。

1. （1）、（2）式のような電気化学反応が容易に進むこと。

2. 活物質自身導電性を有すること。

金属のような無機化合物に限らず、有機化合物でも電気化学的に酸化あるいは還元される物質は幾らでもある。例えば生化学や写真の現象でおなじみのキノン・ヒドロキノンの系などはその代表例である。しかしながらヒドロキノンの様な有機物は固体のままでは電気を通さないから電池には使えない。どうしても使おうとすれば、カーボンのような導電体と混ぜ合わせるか、あるいは電解質溶液に溶解させる必要があり、そうすれば他の酸化還元系と組み合わせると電池が組める。

組み上げた電池が実用に耐えるかと言う点では、さらに次の条件がある。

3. 単位重量（容積）当り多くの電気量が取り出せること（電池容量）

4. 電池電圧が大きいこと（容量×電圧＝エネルギー）

5. 自己放電が少ないこと（保存性）

6. 経済性、安全性に優れていること

7. 多数回の充放電の繰り返しが出来ること（2次電池の場合）

先に述べたように余分なものを加えて有機物に導電性を持たせた場合、容量の点で著しく不利になる。さらに有機物を電解質溶液の状態でする場合には、自己放電を避けるために、相手の極との分離に注意する必要があるが、活物質を全く通さないで電解質イオンのみ選択的に

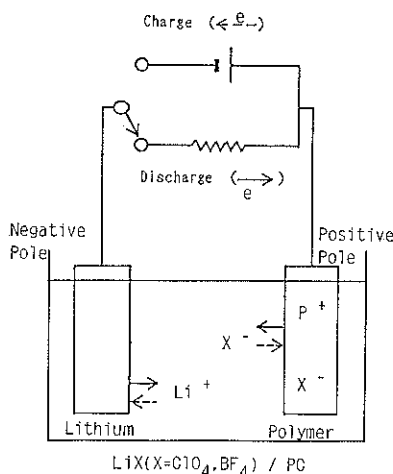
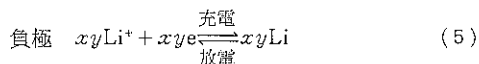
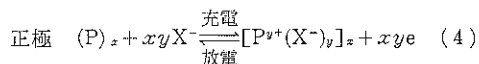


Fig. 1 Potymer-Lithium battery.

通す膜を作るのは難しい。これらの点が、有機化合物がこれまで電池活物質として用いられなかった大きな理由であろう。

4. ポリマー電池

歴史的には決して新しい素材ではないが^{*}、10年ほど前から機能性材料として注目され始めたものに導電性ポリマーがある。これは共役系のポリマーを酸化 (p-ドーピング) あるいは還元 (n-ドーピング) してキャリアを発生させることにより得られるものであるが、電池活物質という立場でみると、その名の通り電気を通す固体であるし、しかもポリマーの電気化学的な酸化還元反応 (電気化学的ドーピング-脱ドーピング反応) が可逆的に起こるので、格好の材料であることがわかる。ポリマーの p-ドーピング反応とリチウムの酸化還元系とを組み合わせた2次電池の概念図を Fig. 1 に、電池反応を (4)、(5) 式に示す。ただし (P)₊ はポリマーを、X⁻ は酸化により生じた正電荷を打ち消すためにポリマー中に取り込まれるアニオンを示す。



ポリマー電池と言えば1981年のMacDiarmidらによるポリアセチレン電池が余りにも有名であり²⁾、実際彼らの研究がポリマー電池の発展に大きく寄与したことは否定できない。ただし彼らの研究が世界で最初と言うの

ではなく、1960年代の終わりにJozefowiczらがすでにポリアニリン電池に関する論文を発表している³⁾。ポリマー電池が世間の注目を浴び始めた数年前の頃、多くの方から“何故導電性ポリマーを電池に使おうと考えたのか?”という質問を受けた。正解は本人に聞かなければ解らないが、電気化学屋の立場からみると、導電性ポリマーが電池に使えるのは当たり前で、問題は“有機物を使って何かいいことがあるのか?”および“実際の程度の電池特性が得られるのか?”と言う点にある。初期の研究が余り注目されなかった1つの理由は、その電池特性が劣っていた点にあると思われる。

有機物を使う利点として考えられることをあげてみる。

- 1) 比重が小さいので重量当りの電池容量が大きくなる。
- 2) 任意の形状のフレキシブルな電池が出来る。
- 3) 資源上の制約がないし、不要になれば焼却処理出来る。
- 4) 水銀、カドミウムなどの有害な重金属を使用しない。

電池特性については、現在最も良い特性が得られているのはポリマーを正極、リチウムを負極とする電池である。ポリアセチレンをはじめいろいろな導電性ポリマーが正極材料として検討されたが、電池容量、自己放電、サイクル特性などの点でポリアニリンが優れている。コイン型のポリアニリン-リチウム電池が既に実用化されたことからみても、現状のポリマー電池の性能はニッケル-カドミウムなどの既存の2次電池と比較して遜色無いと言えるだろう。ただし乾電池などの1次電池と性能の点で競争しようとする、もっと容量を大きくしなければならぬが、それを達成するのは容易ではない。ポリマー電池が乾電池の代わりに使われるかどうかは、繰り返し使用できる2次電池であることや水銀を含んでいないと言う利点がどの程度評価されるかによる。

現在のポリマー電池は、相手の極にリチウムを使っているため、先に述べた有機物を使う利点が100%生かされているとは言い難い。そのためには、多少容量や電圧が落ちるのを覚悟して、両極ともポリマーを使えば良い。電池構成としては、正極にp-ドーブしたポリマーを、負極にn-ドーブしたポリマーを使うのが最も良い。さらに電解質溶液の代わりにポリマーの固体電解質を使い、ケースもポリマーで作れば、ポリマーのみで構成される“オールポリマー電池”を作ることにも可能である。

* 例えばアニリンの電解重合によるポリアニリンの合成については、1世紀以上前の1862年にイギリス化学会誌に論文が発表されている¹⁾。

5. 導電性ポリマーと電池

ポリマー-リチウム電池は、水分に弱いリチウムを使っているため、大気中にさらして使うことは出来ない。亜鉛と組み合わせると水溶液中で動く2次電池が組めるが、この電池の充放電試験を大気中で行うと、条件によっては充電電気量以上の容量が放電によって取り出される場合がある。これは正極の放電生成物であるポリマーの還元体が酸素で酸化され、ドーパ状態のポリマーに戻るためである。余分の“自己充電”の部分は、全体としては酸素によって過剰の亜鉛を酸化する反応が起こっている。つまり電池としてはポリアニリンを触媒（メディエーター）とする亜鉛-空気電池が作動していることになる。ここで亜鉛の代わりにもう一方の極も p-ドーパしたポリマーにして水素を流すと、酸化状態のポリマーは容易に水素を酸化するので、全体としては酸水素燃料電池が構成できる。

またポリマーを触媒とする空気電池の相手としてステンレスを用いると、負極での反応は金属の溶解ではなく、不働体（金属酸化物薄膜）の形成反応となる。不働体領域では金属の溶解は極めておそく、電流はわずしか流れないため、この組み合わせではエネルギー変換装置としては意味をなさない。しかし立場を変えてみると、この空気電池が作動していることによってステンレスは不働体の状態に保持されている。即ち電池を利用して金属の腐食を防いでいることになる⁴⁾。

導電性ポリマーは、電導度の温度依存性から判断すると、ほとんどの場合半導体として振舞う。つまりドーピングの方法と程度を適当に制御すれば、p型あるいはn型の半導体となる。半導体ならば、シリコンと同様に太陽電池が組めることは言うまでもない。

6. おわりに

前項で述べた電池は、いずれも“こんな事も出来ますよ”という程度で、その特性を実用電池と比較するような代物ではない。実用レベルという事を抜きにすれば、導電性ポリマーは電池以外にもいろいろな使い道がある。例えば半導体としての性質を利用してダイオードやトランジスターも組めるし、ドーピングによる電導度の変化を利用すればセンサーにもなる^{5,6)}。光との関連では、太陽電池以外にも表示素子や非線形光学素子として機能する^{6,7)}。ドーパしたポリマーは常磁性を示すが、意外なことにある種の処理をしたポリアニリンは強磁性体としての挙動をすることも報告されている⁸⁾。

先に“導電性ポリマーが電池に使えるのは当然だ”と述べた。ここに挙げた機能のほとんどは、どちらかと言えばその性質から予想される当然の機能を確認している状況である。この種の検討が必要なことは言うまでもないが、出来れば磁性体のような意外な使い道が更に見いだされることを希望する。

文 献

- 1) H. Letheby: J. Chem. Soc. **15**, 161 (1862).
- 2) D. MacInnes Jr., M. A. Druy, P. J. Nigrey, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger: J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1981**, 317 (1981).
- 3) R. deSurville, M. Josefowicz, L. T. Yu, J. Perichon and R. Buvet: Electrochim. Acta, **13**, 1451 (1968).
- 4) D. DeBerry: J. Electrochem. Soc. **132**, 1022 (1985).
- 5) 木谷 晴, 佐々木和夫: 表面 **25**, 71 (1987).
- 6) 吉村 進: “導電性ポリマー” (共立出版, 1987).
- 7) 小林征男: 高分子 **37**, 534 (1988).
- 8) K. Miyazaki: Proc. 33rd Int. Power Sources Symp. Cherry Hill, June 13-16 (1988).