

N-18

## ヒドロキシプロピルセルロースを用いたゲル電解質の調製

## Preparation of Gel Electrolyte using Hydroxypropyl Cellulose.

○佐藤 健太<sup>1</sup> 大倉 数馬<sup>2</sup> 星 徹<sup>3</sup> 萩原 俊紀<sup>3</sup> 澤口 孝志<sup>3</sup> 矢野 彰一郎<sup>3</sup>\*Kenta SATO<sup>1</sup>, Kazuma OKURA<sup>2</sup>, Toru HOSHI<sup>3</sup>, Toshiki HAGIWARA<sup>3</sup>, Takashi SAWAGUCHI<sup>3</sup>, Shoichiro YANO<sup>3</sup>

**Abstract:** The electrolyte of aluminum electrolytic capacitor is a liquid, and there is the risk of the fire by leaking.

Therefore, switching from a liquid to gel electrolyte is required for the safety improvement. The hydroxypropyl cellulose (HPC) is one of the cellulose derivatives. HPC gel electrolyte was synthesized by crosslinking reaction of HPC ester with acryloyl groups in the electrolytic solution.

## 1. 緒言

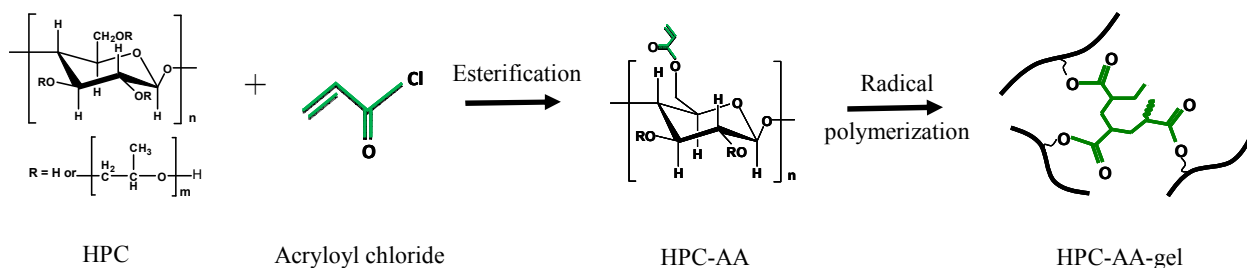
現在の携帯用電子機器は小型・軽量化や薄型に伴って、電池などの電子部品もより小型・軽量化が求められている。現在のアルミ電解コンデンサの電解質は液体であり電解液は主に可燃性有機溶媒を使用しているため液漏れすることで事故の危険性がある。そこで電解質は液体から固体へと転換していったが、固体電解質の導電率は液体電解質に比べると大幅に低下するため、現在、液体と固体、両方の性質を持つゲル電解質への転換が求められている。ゲル電解質は電解液をゲルに保持させることで液漏れしにくく導電率を維持したまま、薄膜化による小型・軽量化、安全性の向上が期待されている。ゲル電解質に求められる条件として、液体電解質と同等程度の導電率と100℃までの耐熱性や電極間を保持できる強度が必要である。

近年、地球環境問題や石油資源の有限性などから、環境への負荷が低く、石油由来の合成高分子の代替となる天然多糖類が注目を集めている。天然多糖類は自然界に豊富に存在し、分子鎖中に多くの水酸基を持ち、分子間相互作用が強いため機械的強度や耐熱性に優れた特性があるため工業や医療分野への応用が期待されている。本研究で用いるヒドロキシプロピルセルロース (HPC) は側鎖にヒドロキシプロピル基と水酸基をランダムに持つ多糖類であり、多くの有機溶剤に溶解するという特徴を持ち、電解液の主溶媒であるエチレングリコール (EG) に溶解性を示す。そのため電解液中でHPCをゲル化することでゲル電解質への応用が期待される。

本研究ではエステル化反応によりHPCの側鎖にアクリル酸(AA)を付加したHPC-AAを合成し、ラジカル重合によるアクリロイル基の架橋反応によって電解液を分散媒としたHPC-AA-gelの合成を試みた。

## 2. 実験

HPCを脱水THFに溶解し、蒸留トリエチルアミン (ET<sub>3</sub>N) を加え、アクリロイルクロリドを仕込み、HPC-AAを合成した。HPC-AAと過酸化ベンゾイル(BPO)を電解液 (エチレングリコール/ジカルボン酸+アンモニア pH6.23) に溶解し、80℃で2時間加熱しラジカル重合によってHPC-AA-gelを合成した。



1:日大理工・院・応化 2:日本ケミコン株式会社 3:日大理工・教員・応化

## 3. 結果・考察

Table Synthesis of HPC-AA-gel.

Conditions	Results			
	HPC [mmol]	AA [mmol]	ET <sub>3</sub> N [mmol]	
			DS [AA/-OH (mole ratio)]	
Run.1	18.5	3.7	5.5	0.20
Run.2	18.5	11.1	16.6	0.58

Tableに各AA仕込量で合成したHPC-AAの合成結果を示す。合成したHPC-AAは高い収率で得られ、AA仕込量を増加させることによりHPCへのAA付加量を増加出来ることがわかった。Fig.1にHPC-AAの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す。HPC-AAではa、c、bのシグナルが新たに出現したことから、反応の進行を確認した。さらにFT-IRスペクトルにおいて、1750 cm<sup>-1</sup>付近にカルボン酸のカルボキシル基(-C=O)に由来する吸収が確認できたことから、エステル化反応の進行を確認した。以上の結果よりHPC-AAの合成が確認された。

Fig.2 に各 AA 付加量で合成した HPC-AA-gel の TGA 曲線を示す。各 AA 付加量の HPC-AA-gel は共に 30°Cから 150°C付近まで分散媒である EG の揮発による減量、160°C~260°Cでは電解液に含まれるジカルボン酸の分解、そして 280~380°Cでは HPC-AA の多糖主鎖の分解と糖単位の分解による減量を示した。現在アルミ電解コンデンサに使用されているセルロース系セパレーターと比較し結果、これと同等程度の耐熱性を示す HPC-AA-gel の生成が確認された。

Fig.3 に各 AA 付加量で合成した HPC-AA-gel の圧縮測定の結果を示す。Fig.3 より HPC-AA の付加量を増やすことにより初期弾性率は大幅に大きくなることからゲルの強度が高くなることがわかった。これは付加量が多いと架橋点が増加するためゲルの強度が増したと考えられる。

以上の結果より HPC-AA の付加量を変化させることによりゲル強度のコントロールが可能であることがわかった。電気特性については当日報告する。

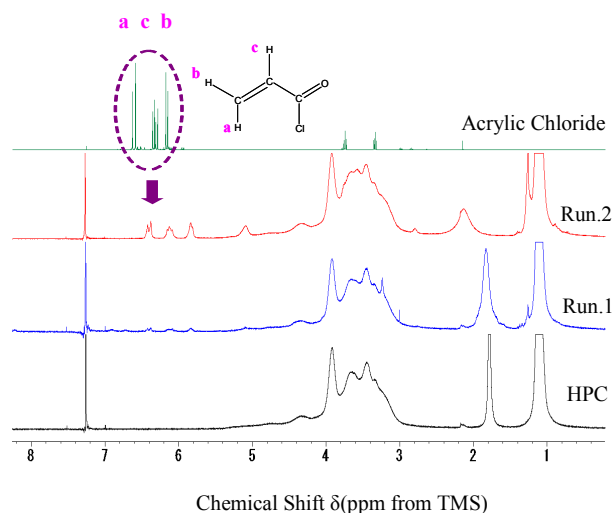


Fig. 1 <sup>1</sup>H-NMR spectra of Acrylic Chloride, HPC-AA and HPC (400MHz, CDCl<sub>3</sub>).

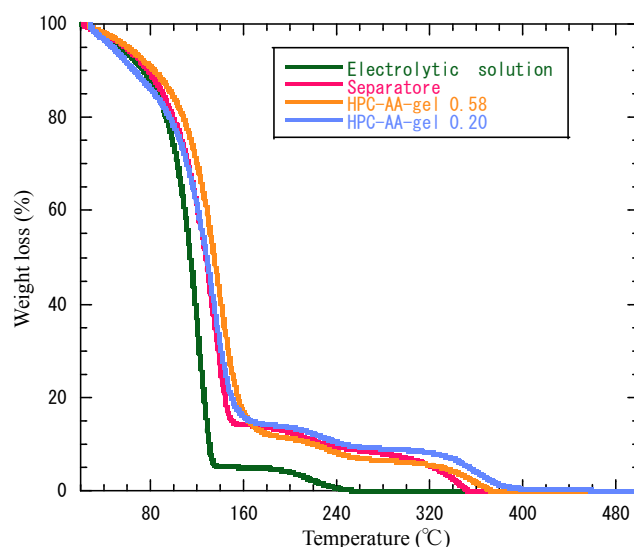


Fig. 2 TG curves for Separator, Electrolytic solution and HPC-AA-gel : 10°C/min, N<sub>2</sub> atmosphere.

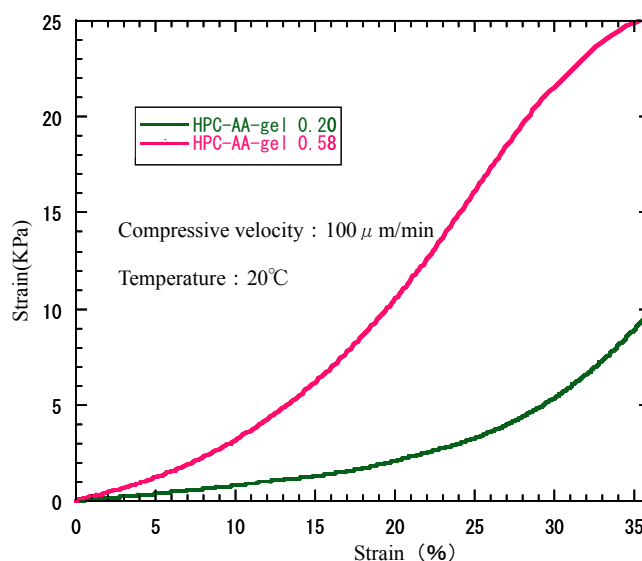


Fig.3 Compression stress-strain curves of HPC-AA gels. (n=5)