

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

研究の目的

近年の情報関連分野の急速な発展に伴い、情報端末としての携帯電話やノート型コンピュータの普及台数も急激な増加をたどっている。図1に携帯電話普及台数の各年度ごとの変化を示す[1]。

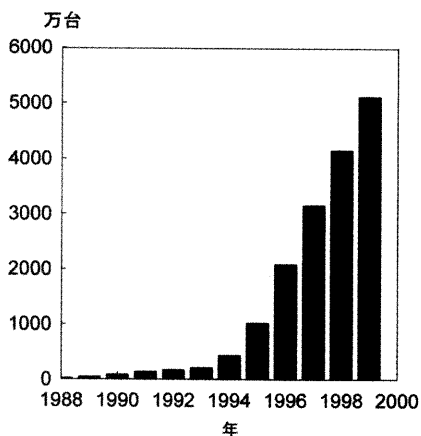


図1 携帯電話普及台数の変化

1988年には、24万台程度であったものが、1999年度では、約5000万台となり、さらに固定加入電話の台数を越えたことが報告されている。このような発展の背景には、社会的な要望なども関連しているが、各種電子機器の小型・軽量化、さらに各種電子部品の小型・軽量化が大きな役割を果たしている。これらの電子部品の集合体である電子機器が作動するためには、そのエネルギー源も重要であり、その小型化、軽量化が大きな課題となっている。このような機器のエネルギー源としては、電池が使用されてきている。図2に主な電池の区分を示す[2]。電池には大きく分けて、一度きりしか使用できない一次電池と、繰り返して使用が可能、すなわち充放電が可能な二次電池とに大別される。携帯用小型電子機器には、従来はコイン型の一次電池などが広く用いられてきたが、使用頻度の増加と機器への多くの機能付与に伴う作動電力の増加などから、繰り返し使用が可能、すなわち充放電可能な二次電池が多用されるようになった。二次電池にも図2に示したように多種にわたっており、現在は機器の使用電力、使用目的、

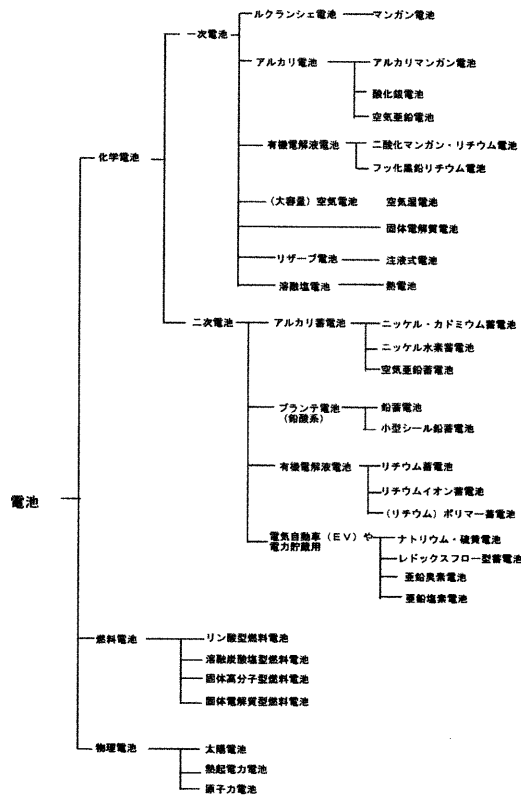


図2 電池の種類

機器本体と電池との価格のバランスなどによって使い分けられている。例えば、ノート型コンピュータの二次電池では、小型シール鉛蓄電池からニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル水素蓄電池、さらにリチウムイオン蓄電池へと変化してきており、最近では、液晶パネルの裏面に (リチウムイオン) ポリマー蓄電池を内蔵させた製品も現れている[3]。

どのような機器で使用する場合においても、二次電池の特性で最も問題となるのは、電池単位重量あるいは単位体積あたり取り出しうる電力 (エネルギー密度) と充放電サイクルの効率である。エネルギー密度の高いものほど、機器の軽量化などに寄与するものであり電池の選択が機器全体の重量を左右する。図3に主な二次電池のエネルギー密度をまとめた図を示す[4]。自動車用バッテリーなどに広く使用されている鉛蓄電池に比べ、現在、携帯用電子機器に広く

使用されているニッケル水素電池やリチウムイオン蓄電池のエネルギー密度が、かなり高いことがわかる。

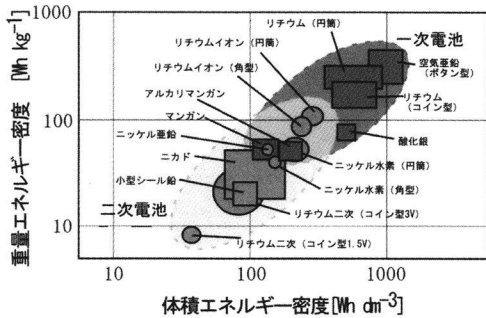


図3 主な電池のエネルギー密度

しかしながら、電子部品の中で多くの部品が小型・軽量化が行われている中で電池の小型化、軽量化は遅れており、エネルギー密度のより高い二次電池開発が急務となっている。

一方、今後、二次電池の使用が期待される分野の一つに、電気自動車、ハイブリッド車などの動力用への応用や自然エネルギーによる発電時の電力供給の平準化などが挙げられている。これらの用途は、環境問題、特に地球温暖化と深く関わりのある二酸化炭素の排出との関係から近年注目を集めている。図4に日本国内における二酸化炭素の年間排出割合をその排出源別にまとめたものを示す[5]。

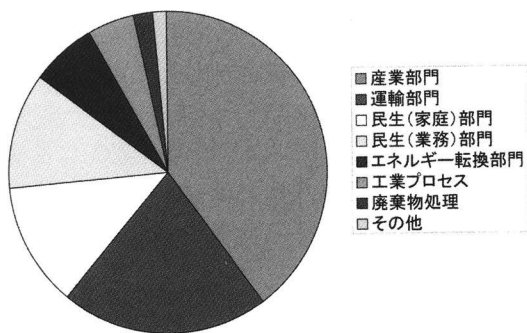


図4 部門別二酸化炭素排出割合

この図から明らかなように、日本国内における二酸化炭素の主な排出源は、運輸にかかわる自動車ならびに発電などを含む産業活動によることが

わかる。このような現状を打開するために自動車からの排出二酸化炭素量を削減することなどを目的として前述したような新しい自動車の開発が行われており、その動力源として、高エネルギー密度貯蔵が可能な二次電池の開発が盛んに行われている。このような大型電池が実用化された場合には、その廃棄物問題も新たに生じてくる。日本国内における二次電池の生産量を図5に示す[6]。

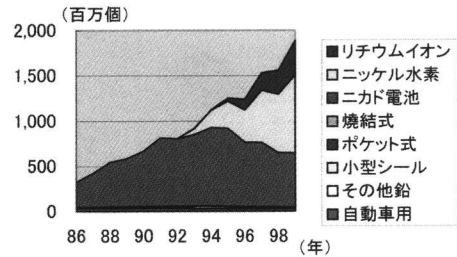


図5 日本国内の二次電池生産量

電池の生産量は、先述した携帯用電子機器の急激な普及により増加しており、特に新しい二次電池であるリチウムイオン蓄電池などの生産が伸びてきている。従って、これに伴う電池廃棄物も同様に増えているものと考えられる。また、電力貯蔵用などの大型二次電池が実用化されると、この電池による廃棄物の増加も懸念される。二酸化炭素の削減に寄与するはずの大型二次電池が新たな廃棄物を生む点も今後解決する必要がある。

本研究では、高性能な二次電池を目指すことはいまでもないが、電池自身のライフサイクルなども念頭に置いた電池用材料の開発を行うこととした。その概念図を図6示す。図を簡単に説明すると、先述したように高性能二次電池の用途は、小型電子機器用の電源としてだけではなく、自然エネルギー利用時の電力供給平準化、電力貯蔵、さらに電気自動車などのエネルギー源として使用されるものと考えられる。その際には、当然のことながら高エネルギー密度で電気を貯蔵できることが二次電池の求められるようになる。さらに大型電池となることから、従来の二次電池以上に信頼性や安全性が求められる。また、電池に使用される資源量も必然的に増加するために、リサイクル性や廃棄後の後処理などが大きな問題となる。そこで我々は、図6に示すような電池の実現を目

指して、そのための材料開発を行うこととした。

ここで、電池の基本的な構造について簡単に述べる。図2に示したように、現在までに開発、実用化されている電池は、多種多様となっているが、いずれの電池も、基本的な材料の構成はほぼ同一であり、図7に示すように、正極、負極と電解質から形成されている。

正極、負極および電解質の開発が必要であり、この3つの適切な組み合わせが電池の性能を大きく左右することになる。そのため、我々は、電極材料と電解質の両方の開発を行うこととした。以下では、それぞれの材料の開発に関して述べていく。

表1 二次電池の種類と構成材料

種類(蓄電池)	正極	電解液	負極	電圧(V)
シール鉛	PbO ₂	H ₂ SO ₄	Pb	2
ニカド	NiOOH	KOH	Cd	1.2
ニッケル水素	NiOOH	KOH	MH(H)	1.2
リチウムイオン	LiCoO ₂	有機	C	3.6
コイン型リチウム	V ₂ O ₅	電解液	LiAl	3

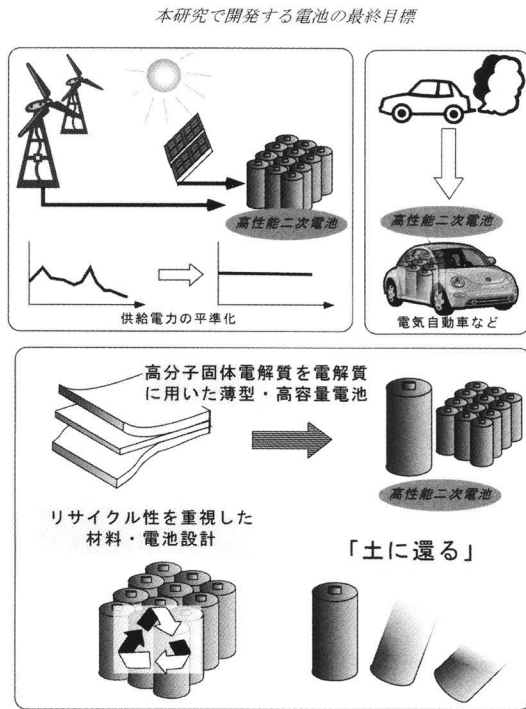


図6 本研究で開発する電池の概念図

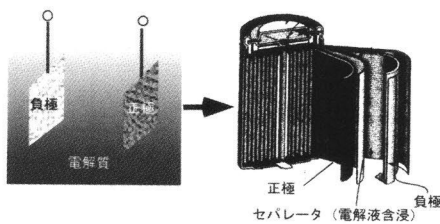


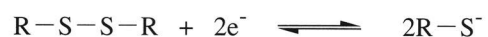
図7 電池の基本的な構成と実電池の構造例[7]

正極や負極は、電池の反応に直接関与する部分であり、電解質は、正極と負極の直接的な接触と電池内部における両極間の電子移動を避けるために使用されている。これらの材料の組み合わせは、多種多様であり、その一例を表1に示す[7]。どのような材料を選択して、どのように組み合わせしていくか、により電池の性能は左右される。電池の開発には、この3種類の材料、

高容量を有する正極活物質の開発

前項までに述べたような二次電池を実現化するためには、正極、負極、電解質などの各材料について新規な材料の開発が必要となる。中でも電池が蓄えることのできる電気量を左右する正極、負極材料の開発が重要である。リチウム二次電池を考える場合には、負極となるリチウムは、その理論容量が3860 Ahkg⁻¹と極めて大きい値となっているものの、この容量に対応した正極材料は未だに開発されていない。研究がよく行われている金属酸化物正極材料の理論容量はコバルト酸リチウム (LiCoO₂) で137 Ahkg⁻¹、マンガン酸リチウム (LiMn₂O₄) で148 Ahkg⁻¹と、リチウム負極の容量に対して十分な値とは言い難い。

そのような中で、ジスルフィド結合 (-S-S-) を含む有機化合物を正極材料として用いることが検討されてきている[8-11]。ジスルフィド結合は、式(1)や図8に示すようにその酸化還元で2電子が関与しており、自然界では生体内での酸化還元系や酵素立体構造保持のための架橋反応に使われている [12]。



このジスルフィド結合を有する有機化合物に関する電気化学的な検討は、水溶液系では様々な研究があるものの有機電解液中などにおける研究は、Viscoらによる検討までほとんど行われていなかった[8-11]。

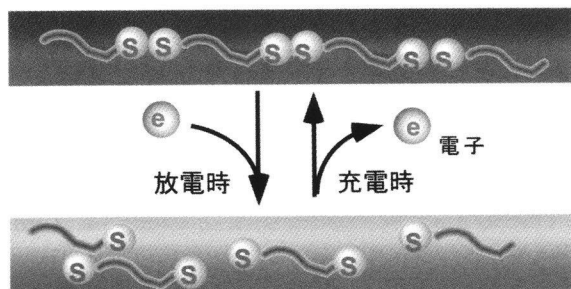


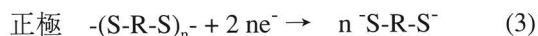
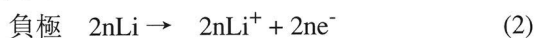
図8 ジスルフィド結合の開裂・再結合

基本的に電池の中で起きている反応は、酸化・還元反応であり、電池としての容量は、この反応に関与する物質の分子量と反応電子数により理論的に決まってくる。また、二次電池としての性能、特にサイクル特性には、反応の可逆性が大きく関与しており、電池としての放電・充電時の速度は、これらの反応速度に大きく依存している。従って、ジスルフィド化合物を電池用の活物質として利用していく場合にも、これらの観点から捉えることが適切であると考えられるので、この点を中心に考えていくこととする。

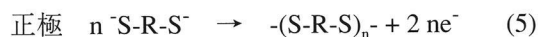
ジスルフィド化合物の理論容量

ジスルフィド結合の酸化還元反応を電池に利用する場合に、起こる反応は、式(1)に示されるような反応であり、二電子反応となっている。また、正極活物質として利用する場合には、ジスルフィド結合を有する高分子化合物 $-(S-R-S)_n-$ として用いられることが多い。これを電池反応に用いる場合には、充電、放電反応として式(2)~(5)のように表すことができる。この例では、リチウム負極との組合せた場合を示しているが、リチウムイオンを吸蔵できる炭素材料などとの組合せも可能である。

放電時：



充電時：



式(2)~(5)では、反応に関与するチオールを、チオラートアニオンの形で表しているが、条件によりプロトンが付加してチオールとなる場合もある。共存するカチオン（リチウム電池の場合はリチウムイオン）が関与する場合について、この反応を有機電解液中で行った場合の生成物、反応の

可逆性について、チオシアヌル酸を用い、*ex situ* と *in situ* で生成物の状態をNEXAFSで解析を行った報告がある[13]。その結果では、有機電解液中で式(3)、(5)に示されるような反応が起き、さらに、印加電圧の変化で反応が可逆的に起こることが報告されている。

式(1)で示される反応が理想的に起こるものとしてジスルフィド結合を有する有機化合物の理論容量が算出できる。電池用のジスルフィド化合物として検討報告されている物質の理論容量についての計算結果を化合物の構造とともに図9に示す。後述するように、よく使用されている2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール (DMcT) では、 362 Ahkg^{-1} となっている。

Name	Formula	Capacity (Ah/kg)
2,5-dimercapt-1,3,4-thiadiazole		361.6
trithiocyanuric acid		461.4
1,2-ethanedithiol	$\text{HS-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$	581.5
tetrathioethylenediamine		581.6
2-mercaptoethylether	$\text{HS-CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$	393.4

図9 ジスルフィド化合物の構造と理論容量

また、我々が合成、検討を行ったジスルフィド結合を有するポリマーの構造を図10に示す。図10に示した高分子化合物の理論容量は、約 $150 \sim 328 \text{ Ahkg}^{-1}$ の範囲であり、現在使用されている各種の正極活物質の理論容量と比較するとかなり大きな値を示すことがわかる。例えば、現在リチウムイオン蓄電池で利用されているコバルト酸リチウム (LiCoO_2) では、その最大理論容量は、 274 Ahkg^{-1} とされているものの、100%充電するためには4.8V以上の高電圧となり電解液の分解等が起こるため、実際の電池では、充電の上限電圧を4.1~4.2Vに規定し、

半分程度の利用率（先述した値， 137 Ahkg^{-1} ）に抑えて使用している。これに対して，含硫黄有機化合物では，図9に示す値となっている。これは，ジスルフィド結合1つに対して2電子が関与していることと炭素原子が中心の有機化合物であるため比較的分子量が低い物質とできることなどが関連している。

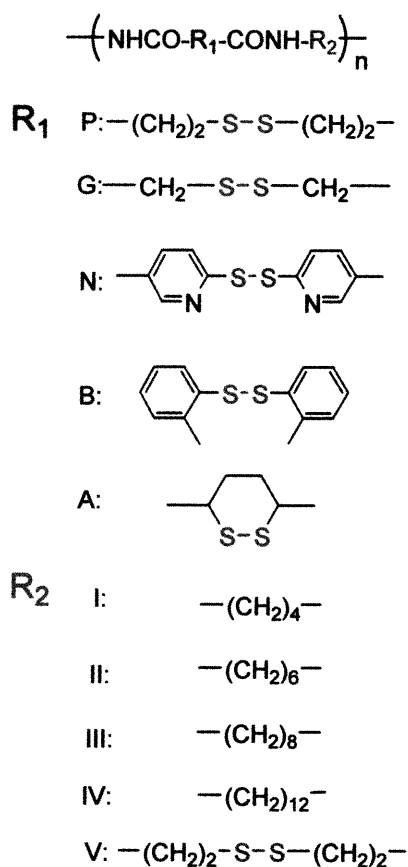


図10 検討を行ったポリマーの構造

実際の検討例

我々のグループで合成し，検討した系についての結果を述べる。先述したような高分子化合物を合成し，最初に有機電解液中でその酸化還元反応が可能かどうかについて検討を行った例を図11に示す。これは，図10のポリマー（A-III）に導電剤としてアセチレンブラックを混練した電極を用い，リチウム電池などでよく使用される有機電解液中でその酸化還元反応が起こるかどうかを確認したものである。図からも明らかのように，ジスルフィド結合の酸化還元

に対応していると考えられる電流ピークが観測され，有機電解液中でこのポリマー中のジスルフィド結合が機能していることが明らかとなった。他のポリマーについても同様な検討を行い，いずれのポリマー中のジスルフィド結合も電気化学的に活性であることを確認した。

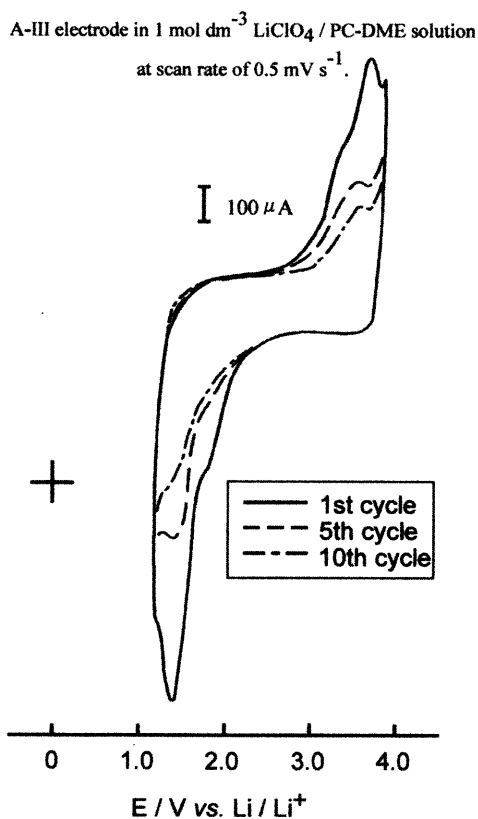


図11 A-IIIポリアミド電極のボルタモグラム

我々が図10に示したようなポリマーを選択した理由について若干述べることにする。先述したようにジスルフィド化合物として様々な化合物が検討されてきているが，よく使用されているDMcTなどは，有機溶媒に可溶であるために有機電解液を用いた電池系では，電極から次第に溶出し，容量が低下することが明らかとなっている。このため我々は，還元時に生成するチオール溶解性を低下させるためにポリマー化を行った。しかしながら，これらのポリマーであっても還元時にジスルフィド結合が切断されると，低分子量化するために容量の低下などの問題が起こった。そこで，ポリアミドの構成成分として，環状ジスルフィドを導入することにより，還元反応時にジスルフィ

ド結合が切断されても、ポリマー主鎖が切断されないポリマー (A-I~A-III) を合成し、その二次電池用正極活物質としての可能性について検討を行った。この結果については後述する。

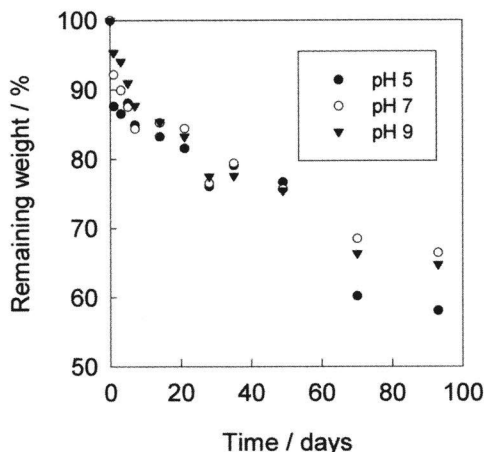


図12 P-IIポリアミドの加水分解実験結果

ジスルフィド結合を有するポリマーは、古くから、酸化還元樹脂という名称で検討は行われてきている。しかしながら、今回、我々が図10に示したポリアミドを用いることにしたのは、先の「不溶化」のほかに、もう一つ大きな理由があった。従来の酸化還元樹脂は、いわゆるビニル系ポリマーの側鎖にジスルフィド結合を有する構造を取るため、通常の実環境下では極めて分解が遅いと考えられ、我々が目指している「土に還る」電池に用いるには不適であった。このため我々は、自然環境下では、主鎖が分解されやすい縮合系のポリマーとすることで、この問題を解決することを試みようとした。ポリマー (P-II) のモデル分解実験を行った結果を図12に示す。

このポリマーの場合には、2年で99%分解されることが明らかとなった。実際の自然環境中では、水分による加水分解のほか、太陽光や酸素による分解の加速や微生物の分泌する酵素などによる分解促進が期待できるため、より短期間で分解するものと予想される。

次に、A-IIIポリアミドなどを正極材料に使用したりチウム二次電池の充放電曲線を図13、充放電容量の比較を図14にそれぞれ示す。

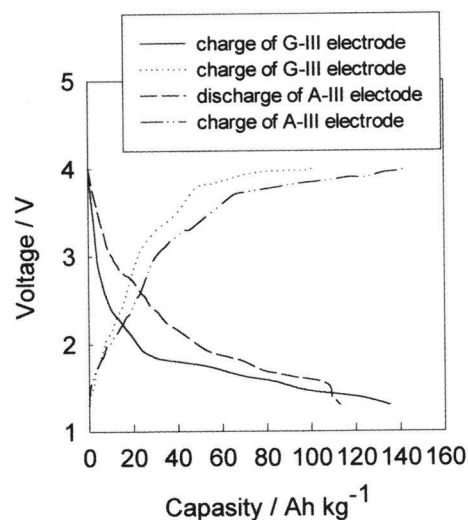


図13 試作電池の充放電曲線の一例

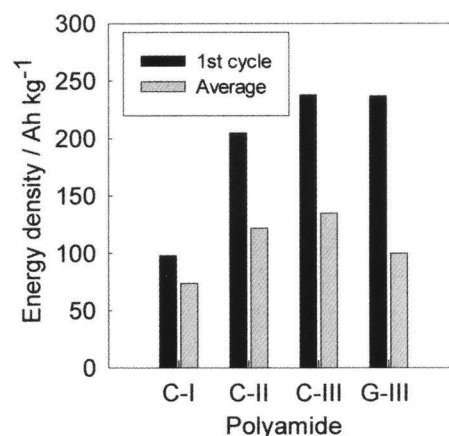


図14 各ポリアミドを用いた電池の容量比較

高分子固体電解質について

電池を構成する材料としては、電荷の貯蔵に直接関与する電極活物質も重要ではあるが、電解質も不可欠な材料であり、いろいろな電池では、それぞれに適した電解質 (電解液) が使用されている。我々は、この電解質についても検討を行ってきた。電解質には、従来電池に使用されてきた液体電解質 (いわゆる電解液) があるものの、いくつかの問題点から、その固体化が検討されてきている。液体電解液を用いるためには電池からの液漏れを防ぐために電池の外装材やシールにかなり工夫が必要であり、電池重量の増加につながっている。表2に乾電池の主な構成材料とその重量を示す[14]。

表2 乾電池の主要成分の重量

構成材料名	マンガン電池 R6P	アルカリマンガン電池 LR6
亜鉛/g	4.5	2.8
二酸化マンガン/g	3.0	6.5
銅板(外装材)/g	4.5	8.5

外装材による重量が活物質である亜鉛や二酸化マンガンと同重量あるいは、活物質よりも多く使用されており、電池の単位重量あたりのエネルギー密度を低下させていることがわかる。

さらに現在、高エネルギー密度貯蔵が可能であることから注目されているリチウムイオンあるいはリチウム二次電池においては、電気自動車あるいは電力貯蔵用を目指して、その大型化が検討されているが、その際にも液体電解質が問題となっている。これは先述した液漏れといった問題のほかに、これらの電池では、可燃性の高い有機溶媒を使用しており、電池の大型化に伴い、電池内の有機溶媒量も増加する。この大量の有機溶媒が、電池破損時（電気自動車では、特に交通事故時など）に引火する危険性があり、電池の安全性という点で大きな問題点を抱えている。そこで有機溶媒を含まない電解質、固体電解質について研究が行われてきている。特に室温付近で高いイオン伝導性を示す材料として、高分子固体電解質が注目され、多くの研究が行われてきている。

通常の液体電解質では、いわゆる電解質塩が溶媒分子により溶媒和され、アニオンとカチオンに解離し、この溶媒和されたイオンが溶液中を移動することによりイオン伝導が行われている。この溶媒分子の果たしている役割、(1)溶媒和による電解質塩のイオンへの解離と(2)イオンの移動、を高分子化合物によって果たそうとする材料が、高分子固体電解質といえることができる。高分子固体電解質の研究は、1975年、Wrightらにより、ポリエチレンオキシドに無機塩を溶解させた系がイオン伝導性を示すことが報告され[15]、さらに電池用電解質に、高分子固体電解質を使用することにより多くの利点があることが報告された[16]。これ以降、多くの高分子固体電解質が合成され、そのイオン伝導性などについて検討が行われてきた。

高分子固体電解質を電池用電解質に用いる利点は、先に述べた安全性や液漏れなどの防止のほか、電池の軽量化や薄型化などが可能になることも挙げることができる。しかしながら、一番の大きな問題点として、イオン伝導度の低さが指摘され、この点を解決するために多くの研究が行われてきている。さらに溶液系と高分子系の利点を取り入れようとするゲル電解質に関する研究も行われてきている。しかしながら、ゲル電解質は、60～70重量%の溶媒を含んでおり、これが漏れたりする可能性があるため、本質的には溶液系の問題点を解決しているとは言い難い。

我々は、高分子固体電解質の高伝導化を目指して、いくつかの系を提案してきている。今回は、高分子固体電解質の伝導度を上昇させることを目指した添加剤の開発について主に述べる。

固体の伝導度 (σ) は、一般的に式(6)のように表すことができる。

$$\sigma = \sum n_i \times e_i \times \mu_i \quad (6)$$

ここで n_i は、電荷を運ぶキャリアー数、 e_i はキャリアーの電荷素量、 μ_i はキャリアーの移動度を表している。従って、伝導度 (σ) を大きくするためには、キャリアー数 (n_i) を増加させるか、移動度 (μ_i) を大きくする必要がある。高分子固体電解質では、キャリアー数 (n_i) の増加には、高分子マトリックス内でのイオン解離を促進させることが対応しており、移動度 (μ_i) を大きくすることは、マトリックス内でのイオンの移動度を大きくすることに対応している。従って、高分子マトリックス中に添加した電解質塩の解離と解離生成したイオンの移動が、高分子固体電解質の伝導性を左右する因子と考えられる。先述したように高分子固体電解質では、高分子化合物が、液体電解質における溶媒分子の役割を担っている。従って、この高分子化合物を分子設計して伝導度の高い高分子固体電解質を得ようとする研究が主に行われてきた。これに対して、演者らは、別の視点から、従来からある高分子マトリックスに添加することにより伝導度を高める作用を発現する樹枝状構造を有する化合物を種々合成し、これを用いることにより高分子固体電解質の高伝導化を図ることを試みてきた。以下では、これについて詳細に述べる。

高分子固体電解質の高伝導化を目指した添加剤の開発

これまでに実験を行ってきた添加剤の基本概念を示す図を図15に示す。添加剤は、(1)樹枝状構造をとり、嵩高い分子形態を有している、(2)分子の末端に極性基を複数個有している、という特徴を持つように考え、選択されている。

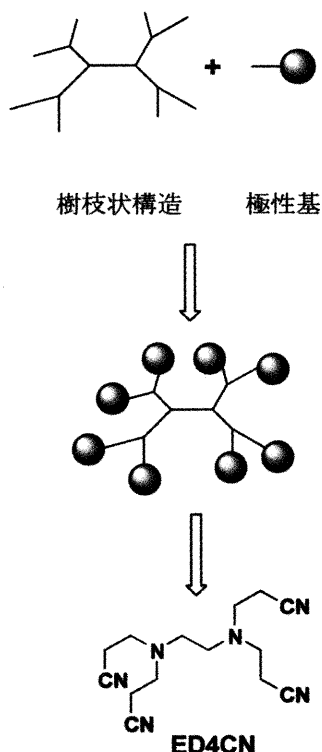


図15 樹枝状構造を有する添加剤の基本的な考え

樹枝状構造を有する分子を添加することは、高分子マトリックス中に、可塑剤として機能する分子を添加することになり、高分子マトリックスのガラス転移点 (T_g) を低下させ、これにより、電解質の作動温度付近 (一般的には、室温付近) でのキャリアーの移動度を上昇させ、電解質の伝導度を高める効果が生ずるものと期待される。一方、複数の極性基を有する化合物の添加は、電解質中に共存するリチウム塩などの解離促進とそれに伴うキャリアー数の増加による伝導度の上昇が期待される。以上、2つの作用の相乗作用により高分子固体電解質の高伝導化が図れるものと期待された。本研究で使用した化合物の構造を図16に示す。

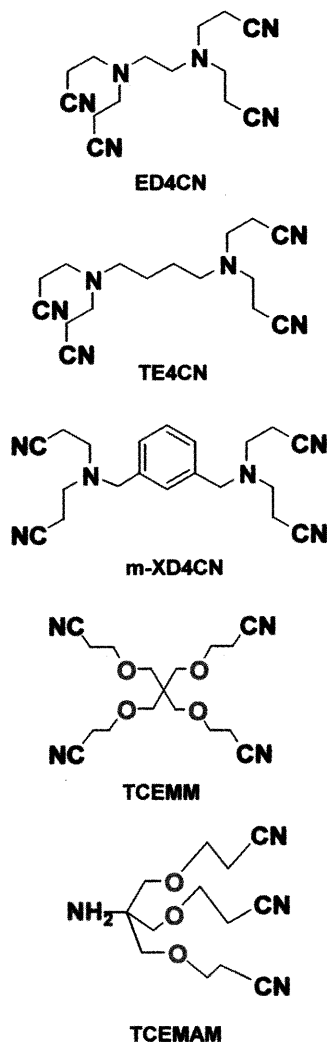


図16 本研究で使用した添加剤の一例

いずれも類似の構造を有しており、基本骨格となるジアミンやポリオールにアクリロニトリルを付加させることにより合成した。これらの化合物を添加した際の伝導度変化の一例を図17に示す。ポリアクリロニトリルをマトリックスとし、調製した高分子固体電解質に、ED4CNなどを添加した際の伝導度は、添加剤の構造により大きく異なっており、ジアミンを骨格とする添加剤の場合には、 $m\text{-XD4CN} > \text{無添加} > \text{TE4CN} > \text{ED4CN}$ の順となった。

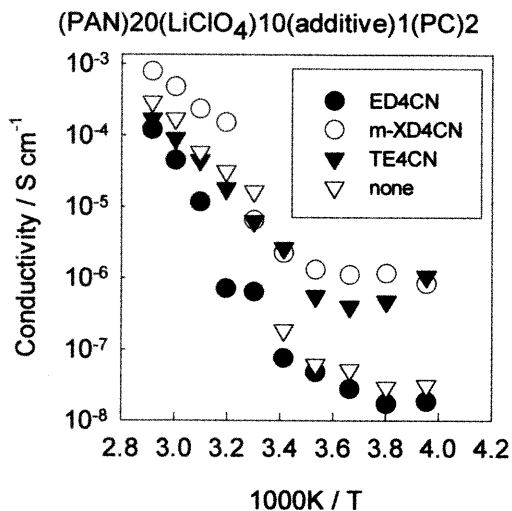


図17 添加剤添加による高分子固体電解質の伝導度上昇

各複合体のDSC測定や粉末X線回折測定の結果から、伝導度の高い複合体を与える添加剤は、塩の添加に伴う複合体のT_g上昇を抑制するほか、複合体の結晶化を抑制することにより、イオンの移動度を上昇させ、伝導度を上昇させることが明らかとなり、予想した機能を発現していることが明らかとなった。しかしながら、類似構造を有する化合物（例えば、ED4CNとTE4CN）であっても、伝導挙動に与える影響が必ずしも同一でないことも同時に明らかとなった。さらに、他の構造を有する添加剤についても、同様の検討を行ったところ、m-XD4CNのような効果を有する添加剤が見いだされた。

高分子固体電解質を用いて、二次電池を作製する際に、もう一つの大きな問題点がある。通常の液体電解液の場合には、電池電極を電解液に浸漬する、あるいは接触させるだけで電解液が電極内に浸透し、良好な電気的な接触が可能となる。これに対して高分子固体電解質の場合には、電解質と電極を圧着した場合でも電極内部までの浸透が困難であり電気的な接触がとれずに内部抵抗が増加したり、充放電に伴う電極の体積変化に固体電解質が追従できずに剥離、電池性能が低下するなどの大きな問題点がある。

本研究で使用した添加剤を加えた高分子固体電解質について、この点を評価する実験を行ったところ、高分子固体電解質中におけるリチウム電極の電極反応の可逆性が、無添加時より改

善されることが明らかとなり、これらの添加剤は、単なる伝導度の上昇だけでなく、高分子固体電解質中におけるリチウム電極の機能改善にも寄与することが明らかとなった（図18）。

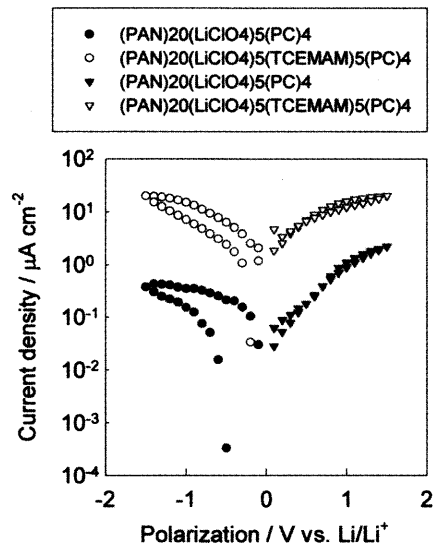


図18 添加剤添加を行った高分子固体電解質内部におけるリチウム電極の分極曲線

新規構造を有する高分子固体電解質の開発

今まで見てきたような従来からある汎用ポリマーを用いた高分子固体電解質の高伝導化を目指した研究のほかに、新しい主鎖骨格を有する高分子化合物を用いた系についても検討を行ってきている。その構造の一例を図19に示す。

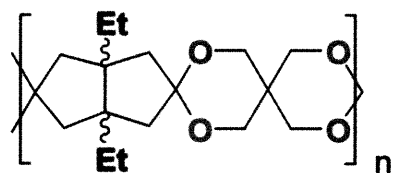


図19 スピロ環構造を有するポリマーの例

図19に示すような1つの原子（この場合は、炭素原子）を2つの環で共有するような構造は、スピロ環構造と呼ばれ、耐熱性や機械的な強度を有するポリマーとして研究が盛んに行われてきている。図19に示したポリマーには、このスピロ環1つに2つの酸素原子があり、この酸素原子により無機塩などを解離できるものと期待される。そこで、我々は、このポリマーを合成し、これを用いた高分子固体電解質を調製し、伝導度などを測定

した。得られた結果を図20に示す。まだ、十分高い伝導度を示したとは言い難いが、今後、側鎖構造などを工夫することにより、より性能の優れた電解質が得られるものと期待される。

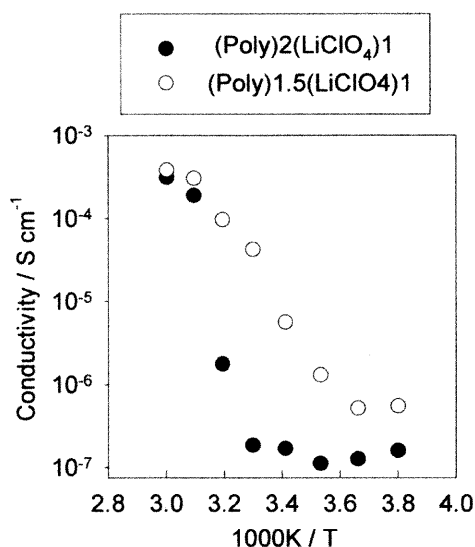


図20 スピロ環構造を有する高分子固体電解質におけるイオン伝導度の温度依存性

産業技術への貢献

電池は、種々の材料を組み合わせ、エネルギー貯蔵を行う素子であるため、一つの材料が優れていても、全体の性能をすぐに向上できるわけではないので、即効的な産業技術貢献は、難しい面が多い。しかしながら、本研究グループの成果を少しずつ積み上げていくことにより、新しいエネルギー貯蔵システムが、構築できるものと考えられる。

参考・引用文献

- [1] 総務省郵政事業庁ホームページ, <http://www.mpt.go.jp/data/index.html>
- [2] 江田信夫, トランジスタ技術, **36**(12), 186 (1999)
- [3] Lavie MXカタログ, NEC株式会社 (Cat. No. APC014)
- [4] 江田信夫, トランジスタ技術, **36**(12), 187 (1999)
- [5] 環境庁 編 平成12年度版環境白書, 総説, 150, (株)ぎょうせい 2000年
- [6] 電池工業会ホームページより引用, 作製 <http://www.baj.or.jp/>
- [7] 江田信夫, トランジスタ技術, **36**(12), 187 (1999)
- [8] S. J. Visco, M. Liu, M. B. Armand, and L. C. De Jonghe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **190**, 185 (1990).
- [9] M. M. Doeff, S. J. Visco, and L. C. De Jonghe, *J. Appl. Chem.*, **22**, 307 (1992).
- [10] M. M. Doeff, S. J. Visco, and L. C. De Jonghe, *J.*

Electrochem. Soc., **139**, 1808 (1992).

- [11] T. Sotomura, H. Uemachi, K. Takeyama, K. Naoi, N. Oyama, *Electrochimica Acta*, **37**, 1851 (1992).
- [12] 例えば, A. R. リース, M. J. E. スタンバーグ著, 野田春彦 訳, 図説分子生物学, p.27, 培風館, 東京, 1986.
- [13] X. Q. Yang, K. H. Xue, H. S. Lee, Y. H. Guo, J. McBreen, T. A. Skotheim, Y. Okamoto, and F. Lu, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 943 (1993).
- [14] 村田徳治, 現代化学, 10月号, 18-23, 1991.
- [15] P. V. Wright, *Br. Polym. J.*, **7**, 319 (1975).
- [16] M. B. Armand, J. M. Chabano, M. J. Duclot, *Fast Ion Transport in Solids* (Ed. by P. Vashista, J. N. Mundy, G. K. Shovy), p. 131, North Holland, New York (1979).

研究成果

<発表論文>

ジスルフィド系正極活物質関連

- 1) H. Tsutsumi, Y. Oyari, K. Onimura, T. Oishi, *J. Power Sources*, **92**, 228-233 (2000).
- 2) H. Tsutsumi, S. Okada, K. Toda, K. Onimura, T. Oishi, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **496**, 323-328 (1998).

高分子固体電解質関連

- 1) H. Tsutsumi, A. Matsuo, K. Takase, S. Doi, A. Hisanaga, K. Onimura, T. Oishi, *J. Power Sources*, **90**, 33-38 (2000).
- 2) H. Tsutsumi, A. Matsuo, K. Onimura, T. Oishi, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **1**, 244-245 (1998).

特許

「高分子固体電解質」特願2000-43473 (山口TLOに譲渡)

「高分子固体電解質」特願 2000-324709

グループメンバー

氏名	所属	職 (学年)
堤 宏守	工・応用化学工学科	助教授
中川 知之	理工・応用化学工学	M 2
城谷 瑠美子	理工・応用化学工学	M 1
住吉 優	理工・応用化学工学	M 1
河野 安孝	工・応用化学工学科	B 4

連絡先

電話 0836-85-9282 (ダイヤルイン)

FAX 0836-85-9201 (学科事務室)

E-mail: tsutsumi@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp