ポリマーリチウム電池

—ポリマー正極材料の開発動向—

解説

キーワード

ポリマーリチウム電池, 導電性高分子, 硫黄化合物, 複合材料

小山 昇
波戸崎 修

東京農工大学

1. はじめに

携帯電話や8ミリビデオカメラそしてラップトップコンピュータなど、多くの携帯電子機器の電源として二次電池は必要不可欠であり、それら電子機器の小型・軽量化を図る上で、二次電池の高エネルギー密度化はキーテクノロジーの一つになっている。また、環境問題やエネルギー問題がクローズアップされる中、クリーンなエネルギー源の一つとして二次電池に対する関心も高まっている。さらに、ロボットや宇宙ステーション用の電源としても高エネルギー密度二次電池の開発が期待されている。このように二次電池の使用範囲は今後ますます広がる予想されるが、それにあわせて二次電池の小型・軽量化、高エネルギー密度化、さらに、電池の薄膜化や積層化など、いわゆる二次電池の高性能化が強く望まれている。本稿では、次世代高エネルギー密度二次電池として注目を集めているポリマーリチウム二次電池に関して、貯蔵エネルギーの高密度化や薄膜化などの実現のキーとなるポリマー正極材料の最近の開発動向について解説する。

2. ポリマーリチウム電池

リチウムイオン電池は、1991年の登場以降、小さく、軽く、そしてエネルギー密度の高い二次電池として、携帯電話をはじめとする多くの携帯電子機器に広く用いられるようになってきた⁽¹⁾。図1に、リチウムイオン電池の作動原理図を示す。現在市販されているリチウムイオン電池では、正極にリチウム酸コバルト (LiCoO_2)、負極に黒鉛などの炭素材料が用いられている。これらの物質は層状構造を有しており、層間にリチウムイオンを取り込むことができる (インターカレーション)。リチウムイオン電池を充電すると、コバルト酸リチウムの層間に取り込まれていたリチウムイオンは正極から放出され、電解質を通過し、負極の炭素材料の層間に取り込まれる。放電過程では逆方向にイオンの移動が起きる。このように充放電にともないリチウムイオンは酸化還元はされないが、両極間を移動して電荷を運ぶ役目を担っており、このような電池は”ロッキングチェア”型リチウムイオン電池と呼ばれている。

一般に用いられているリチウムイオン二次電池では、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネートなどの有機

図1 リチウムイオン電池の原理と構造

溶媒が電解質として用いられている。また、通常、ポリエチレンやポリプロピレンなどの微多孔性薄膜がセパレーターとして用いられており、電解液で満たされた孔の中をイオンが移動する。これに対して、近年、液体電解質の代わりにポリマー電解質を用いた、全固体型のリチウムイオン電池の開発が盛んに行われている。ポリマー電解質の開発は、液漏れのない信頼性の高い全固体型電池の開発だけでなく、電池の薄膜化および積層化にも大きく寄与するため、二次電池の高性能化には極めて重要である。ポリマーマトリックス内に電解質塩と溶媒を安定に閉じこめたポリマーゲル電解質は 10^{-3}S/cm 以上の高いイオン伝導性を有することが知られており、ポリマー電解質として注目を集めている。つい最近、ポリマーゲル電解質を用いたポリマーリチウムイオン二次電池の量産が開始された。さらに、ポリマーゲル電解質がリチウム dendrite の生成に対して抑制効果を示すことが報告されており、ポリマーゲル電解質を用いることにより、金属リチウムを負極に用いた非常に高いエネルギー密度を有するリチウム二次電池の実現も可能になると期待されている。

3. ポリマー正極材料

一般にポリマー電池というと、液体電解質の代わりにポリマー電解質を用いた、いわゆるポリマー電解質電池を指すことが多いが、近年、種々のポリマー材料を、電解質のみでなく正極材料としても用いた、さらに発展したポリ

Polymer Lithium Battery—Development of Polymer Cathode Materials—
By Noboru Oyama and Osamu Hatozaki (Tokyo University of Agriculture and Technology).

マー電池の開発も盛んに行われている。現在リチウムイオン電池で用いられているコバルト酸リチウムのような無機化合物の代わりに有機系ポリマー材料を用いることの利点としては以下のことが考えられる。無機材料と比較してポリマー材料は軽いため、正極の重量当たりの容量を高めることが可能である。また、ポリマー材料は一般に柔軟性および加工性に優れているため、二次電池の薄膜化や積層化をはじめとする、電池の形状に対する様々な要求に答えることができると期待される。さらに、ポリマー（あるいはそのモノマー）の主鎖や側鎖に種々の置換基を導入し、ポリマー材料の物理的、化学的特性を制御することにより、容量や電圧、サイクル特性などの電池特性の向上を図ることも可能である。

高いエネルギー密度を有するポリマー正極材料の開発は、リチウムイオン電池の高エネルギー密度化を図る上で非常に重要である。現在のリチウムイオン電池では、負極材料（ LiCoO_2 ）1分子当たりの反応電子数は0.5であるので、その理論容量は 137Ah/kg であり、正極（ LiC_6 ）の理論容量 372Ah/kg の半分以下しかない。最近、 800Ah/kg を超える高い放電容量を示す炭素負極材料も報告されており、また、エネルギー密度の非常に高い金属リチウムを負極活物質（ 3861Ah/kg ）として用いる研究も行われており、負極と正極間の容量差はさらに拡大する。また、 LiCoO_2 は高価なため、安価な LiMn_2O_4 などの無機電極材料に加えて、種々の有機ポリマー材料が高エネルギー密度正極材料として研究・開発の対象となっている。

3.1 導電性高分子

3.1.1 現状と問題点

導電性高分子は、導電性と電荷貯蔵性を兼ね備えており、古くからポリマー電池の電極材料として研究が行われてきた。図2に代表的な導電性高分子の構造を示す。導電性高分子は、ポリアセチレンに代表されるように、2重結合（ $-\text{C}=\text{C}-$ ）と単結合（ $-\text{C}-\text{C}-$ ）が交互に結合した構造を有しており、高分子鎖に沿って π （パイ）共役系が大きく広がっている(2)。この点で黒鉛は二次元平面上に π 共役系が広がった一種の導電性高分子とみなすことができるであろう。導電性高分子は、酸を加えた水溶液または有機溶液中で、モノマー分子を過酸化二硫酸などの適当な酸化剤を用

図2 主な導電性高分子正極材料の構造

いて化学的に酸化あるいは電極表面で電気化学的に酸化（電解重合）することにより得られる。電解重合では、図3に示すように、電極表面で酸化されたモノマーはラジカルとなり、生成したラジカル同士が反応して二量体を形成する（二量化）。二量体もラジカルへと酸化され他のラジカルと反応する。この酸化-結合反応過程が電極表面で連続して起こることにより高分子が生成・成長する。酸化剤を用いてモノマーを化学的に酸化した場合、粉末状の導電性高分子を大量に得ることができ、電解重合では薄膜状の導電性高分子が電極表面に得られる。

図3 アニリンの電解重合反応機構

導電性高分子の導電性や密度・形状などの物理的特性は合成条件に大きく影響される。例えば、ポリアニリンの電解重合では、塩酸水溶液を媒体として用いることにより硫酸水溶液を用いた場合よりも緻密な薄膜が得られる(3)。さらに、重合溶液に $0.25\text{mol}\%$ 程度のパラフェニレンジアミンを添加することにより密度の高いポリアニリン膜が得ることが知られている(4)。さらに、カンファースルホン酸を加えたメタクレゾールにポリアニリンを溶解させた溶液からキャストされたポリアニリン膜が $200\sim 400\text{S/cm}$ という非常に高い導電性を示すことが報告されている(5)。電池用の電極材料として利用する場合、より高密度で伝導性の高い導電性高分子の合成は、体積当たりの容量やエネルギー密度を高めるのに有用である。また、直径数 μm から数 nm という細孔のあいたポリカーボネートやアルミナ薄膜で表面を覆った作用電極上でアニリンモノマーの電解重合を行うことにより、非常に細いチューブ状からファイバー状のポリアニリンのナノ構造体が電極表面に得られる(6)。このように合成されたポリアニリンは高い配向性を有しているため高い導電性を示すことが知られている(7)。また、ポリアニリンナノ構造体で表面を高密度に覆われたブラシ状の電極は表面積が非常に大きく、電池用電極材料としての利用は興味深い。

通常、導電性高分子は絶縁体であり、導電性の発現にはドーピングと呼ばれるプロセスが必要である。ドーピングは、導電性高分子を化学的あるいは電気化学的に酸化または還元することにより行われる。導電性高分子を酸化することにより正（p型ドーピング）の、また還元することに

より負（ n 型ドーピング）の電荷キャリアが高分子鎖上に生じる。その結果、導電性高分子は導電性を示すようになる⁽²⁾。導電性高分子の導電性は、高分子の種類やドーピングの方法、ドーピングのレベルに大きく依存する。

電池用の電極材料として導電性高分子を用いた場合の電荷貯蔵機能も、ドーピングそしてその逆反応である脱ドーピング反応に基づいている。電池の正極材料としては、正電荷を蓄えることが可能な、ポリピロールやポリアニリンなどの p 型導電性高分子や、ポリアセチレンやポリチオフェンなどの p 、 n 型両方のドーピングが可能な導電性高分子が考えられる。導電性高分子の電池用電極材料としての特性は、導電性の他に、電極材料としての安定性、酸化還元電位、ドーピング・脱ドーピング反応の可逆性、ドーピングレベル（モノマーユニット当たりに蓄えられる電荷数）の高さ、エネルギー密度の大きさ（酸化還元電位、モノマーユニット当たりの重量、ドーピングレベルなどに依存する）などにより左右される。例えば、ポリアセチレンの場合、モノマーユニット（ $-\text{CH}=\text{CH}-$ ）1モル（ 6×10^{23} 個）当たりの重量が最も小さく（26g）、酸化還元電位も正側にあるため、正極材料として用いることができれば高いエネルギー密度が得られると期待される。しかしながら、実際にはポリアセチレンのドーピングレベルは0.1以下であり、安定性に乏しく、また、自己放電やサイクル寿命に問題があるため、電極材料として実用化するのは現時点では難しい。全ての導電性高分子が、電極材料として欠点を有してはいるが、その中でポリアニリンは、他の導電性高分子と比較して、ドーピング・脱ドーピング反応の可逆性や導電性状態における安定性に優れており、また、ドーピングレベルも0.5と高く、さらに、電池用電極材料として用いた場合の自己放電も少なく、正極材料として優れた特性を有しているといえる。また、ポリアニリン正極のクーロン効率も通常95～100%と非常に高い。このように導電性高分子の中でポリアニリンは優れた特性を有しており、ポリアニリンを正極にリチウムとアルミニウムの合金を負極に用いたコイン型のリチウム二次電池が一時実用化された⁽⁸⁾。

図4に、ポリアニリンを正極材料として用い、負極に金属リチウム、電解質にポリマーゲル電解質を用いたポリマーリチウム電池の構成図と反応機構を示す。この電池を充電した場合、ポリアニリン正極は酸化され、正電荷を帯びる。このとき電気的中性を保つために負の電荷をもつアニオン（ドーパント）が電解質から正極内に取り込まれる。一方、リチウム負極側では、電解質／負極界面でリチウムイオンが金属リチウムへと還元される。放電過程では、ポリアニリンは還元され、ドーパントアニオンが電解質中に放出される。リチウム負極では、リチウム金属のイオンへの酸化が起きる。

ポリアニリンを正極材料として用いた場合、一体どれくらいの特性が得られるのだろうか？ポリアニリン正極の単位重量当たりの理論容量は以下のように計算される。ポリアニリンのモノマーユニット（ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}-$ 、還元体）1モル当たりの質量は92g、ドーピングレベルは0.5である。図4に示したように、導電性高分子を電極材料として用いた

図4 ポリアニリン正極を用いたポリマーリチウム二次電池の原理と構造

場合、充放電にはドーパントイオンの移動がともなうため、理論容量の計算にはドーパントの質量を加える必要がある。そこで、ドーパントアニオンとして BF_4^- （約87g）を用いたとすると、ポリアニリン単位重量当たりの理論容量は100Ah/kgになる。ポリアニリンの酸化還元電位はおよそ0.3V（対標準水素電極）付近にあり、金属リチウムを負極として用いた図4の電池の起電力は約3.3Vであり、ポリアニリン正極の単位重量当たりおよそ330Wh/kgというエネルギー密度が得られる。このエネルギー密度の大きさは、鉛蓄電池やニッカド電池よりも大きく、また、3.3Vの起電力もそれらの電池よりも大きい値である。

ポリアニリンは他の導電性高分子よりも正極材料として優れた特性を有している。また、少なくともポリアニリンを正極材料として用いた場合、鉛蓄電池やニッカド電池に匹敵する特性が得られる可能性がある。しかしながら、リチウムイオン電池の正極材料としては、ポリアニリンも含めて、既存の無機正極材料を越える特性はこれまでのところ得られていない。例えば、ポリアニリンの重量当たりの理論容量100Ah/kgは、コバルト酸リチウムの理論容量よりも小さく、体積当たりの理論容量を比較するとその差はさらに広がる。そのため、導電性高分子を正極材料として用いることは、リチウムイオン電池の小型・軽量化にはマイナスとなってしまう。

以上述べたように、現時点では、リチウムイオン電池の正極材料として導電性高分子を用いる利点はあまりない。しかしながら、ポリマー材料の高い加工性や柔軟性は二次電池の薄膜化・積層化を図る上で有効であり、また、導電性高分子を用いることにより有害な重金属を必要としない自然に優しい二次電池が作製できると期待され、導電性高分子のリチウムイオン電池の正極材料への応用が引き続き検討されている。以下に、リチウム系二次電池（リチウムイオン電池と金属リチウム電池）の正極材料としての導電性高分子の開発動向を述べる。

3.1.2 導電性高分子に対する新しい試み

[1] 修飾型ポリアニリン

近年、種々の官能基を導入した修飾型導電性高分子を正極活物質として用いる研究が行われている。その1例として、スルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) を導入したスルホン化ポリアニリンの開発があげられる (図5) (9)。図1および図4に示したように、リチウム系電池の負極 (金属リチウムや炭素材料) では、充放電にともないリチウムイオンの反応 (溶出・析出あるいは放出・挿入) が起きるため、正極側でもリチウムイオンの可逆な脱ドーピング・ドーピングが起きることが望ましい。しかしながら、ポリアニリンをはじめとするp型の導電性高分子では、図4に示すように充放電にともないアニオンのドーピング・脱ドーピングが起きる。そのため、導電性高分子を正極に用いた電池を充電した場合、アニオンは正極に取り込まれ、リチウムイオンは負極に取り込まれるか負極上に析出する。その結果、電解質濃度が減少し、イオン伝導度が低下する。これを防ぐためには電解質量を多くしなければならず、その分二次電池は重く大きくなってしまふ。これに対して、ポリアニリンにアニオン性のスルホン酸基を導入することにより、図5に示すように酸化還元反応にともない正極/電解質界面でカチオンの移動が起きるようになる。このため、このスルホン化ポリアニリンはリチウム系二次電池の正極材料に適していると期待されている。

図5 スルホン化ポリアニリンの酸化反応 (充電反応) とカチオンの移動

ポリアニリンの導電性や導電性状態 (酸化体) における安定性には、窒素原子のプロトン ($=\text{NH}^+$) 化が関係している。ドーピングレベルを0.5以上にした場合、窒素原子からプロトンが脱離し、ポリアニリンの劣化が起きることが知られている。しかしながら、スルホン化ポリアニリンでは、強酸性のスルホン酸基がプロトンの脱離を抑えるので、ポリアニリンの安定性が向上する。そのため、スルホン化ポリアニリンを正極材料として用いた場合、ドーピングレベルを0.5以上にすることができ、エネルギー密度を高めることができる可能性がある。さらに、ポリアニリンは限られた有機溶媒にのみ可溶であるが、スルホン酸基の導入により、水溶液に可溶になり、薄膜化や他の物質との複合化など材料としての加工性も向上する。

[2] 無機化合物との複合化

無機材料の代わりに導電性高分子を用いた場合、どうしても体積当たりのエネルギー密度は小さくなる。このことは、電池の小型化には大きな問題である。そのため、最近では、二酸化マンガンを五酸化バナジウムなどの体積エネルギー密度の高い無機材料と導電性高分子からなる複合材料も正極材料として研究・開発されている (10)。

導電性高分子と金属酸化物との複合化には、(1) 導電性高分子を溶解した溶液に金属酸化物の粉末を混ぜ合わせ、その溶液を電極上に塗布、乾燥させる方法と、(2) 金属酸化物存在下で導電性高分子のモノマーを化学的あるいは電気化学的に重合させることにより、導電性高分子マトリックス内に金属酸化物を取り込む方法がある。導電性高分子と金属酸化物との組み合わせは、それぞれの酸化還元電位の大きさから決められ、ポリピロールと二酸化マンガンを、ポリアニリンと五酸化バナジウムなどの複合材料がこれまで研究対象となってきた。体積当たりの容量を大きくするためには、金属酸化物の含有量を多くする必要があるが、金属酸化物自身を酸化剤としてモノマーを重合することにより、金属酸化物の含有量を90%以上に高めることが可能である。このとき導電性高分子は金属酸化物の層間に生成し、層間を押し広げる。その結果、リチウムイオンの移動が起りやすくなり、容量の低下を防ぐことができる。さらに、負の電荷を帯びた金属酸化物が固定ドーパントとして働くため、複合電極の充放電ではリチウムイオンのみが移動するようになる。このように、導電性高分子と金属酸化物からなる複合材料は、リチウム系二次電池用の高エネルギー密度正極材料として有用であると考えられる。

導電性高分子と金属酸化物からなる複合電極材料では、特に金属酸化物の含有量が多い場合、導電性高分子は電極材料 (活物質) としてより電極に導電性を付与するための導電剤あるいは高分子バインダーとして機能していると考えられる。この場合、複合電極材料では導電性高分子が金属酸化物粒子の表面全体を覆うとともに層間にも入り込んでいるため、金属酸化物と導電性高分子が分子レベルで接触していると推定される。そのため、カーボンブラックなどを導電剤として用いた場合と比較して、金属酸化物の利用率が高くなり、その分容量が増加する。例えば、二酸化マンガンを正極材料として、カーボンブラックを導電剤として用いた正極の単位重量当たりの容量104 Ah/kgおよび単位体積当たりの容量344 Ah/lと比較して、二酸化マンガとポリピロールとの複合電極の容量はそれぞれ129 Ah/kgと433 Ah/lであり、導電性高分子と複合化することにより容量の増加をもたらすことが可能であることがわかる (10)。

4. 有機硫黄化合物/導電性高分子複合正極材料

導電性高分子以外の種々の有機化合物も高エネルギー密度電極材料として研究されている。その中に有機硫黄化合物が含まれる。筆者らは、リチウム二次電池の正極における貯蔵エネルギーの高密度化を図るため、分子内に複数のチオール基 ($-\text{SH}$) を有する有機硫黄化合物に着目して研究

図6 DMcTの酸化(充電)・還元(放電)反応とジスルフィド結合の形成と解離

を行っている(11)。図6に示すように、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール (DMcT) 分子がもつ2個の酸化還元活性なチオール基を酸化した場合、二量体を経て、DMcTモノマーがジスルフィド結合 (-S-S-) で繋がれたポリジスルフィド化合物が生成する。このポリジスルフィド化合物を還元するとジスルフィド結合は切れてDMcTモノマーに戻る。このように、有機硫黄化合物はチオール基1個当たりあるいはジスルフィド結合一つ当たり2個の電荷を蓄えることができるので電池用の電極材料として用いることが可能である。2個のチオール基を持つDMcTの理論容量は362Ah/kgであり、この値はコバルト酸リチウムの理論容量の2倍をはるかに超える大きさである。また、分子内に4個のチオール基を有するN,N,N',N'-テトラメルカプトエチレンジアミンの理論容量は582Ah/kgであり、さらに大きな容量を有する正極材料が得られると期待される。

電極材料として用いる酸化還元物質は、室温でスムーズに酸化あるいは還元されなければならない。しかしながら、一般に有機硫黄化合物の酸化還元反応は室温で遅く、そのため電極材料として用いるためには温度を100°C近くまで上げる必要があった。また、有機硫黄化合物は絶縁性なので電極材料として用いるためには導電性物質と合わせて用いる必要がある。筆者らは、ポリアニリンが有する酸化還元触媒作用に着目し、有機硫黄化合物とポリアニリンからなるポリマー複合材料をリチウム電池の正極材料として用いることを提言した(11)。

ポリアニリンと複合化することにより、ほとんどの電極材料表面では遅い有機硫黄化合物の電子移動反応がスムーズに起きようになる。これは、図7に示すように、有機硫黄化合物の酸化還元反応がポリアニリンの酸化還元反応を介して起こるためと考えられる。例えば、充電過程では、DMcTモノマーはポリアニリンに電子を渡すことによりジスルフィド化合物へと酸化される。電子を受け取ることで還元されたポリアニリンは電極により酸化され、再びDMcTモノマーを還元する。

筆者らのこれまでの研究から、DMcTとポリアニリンからなる複合体において、ポリアニリンは、(1) DMcTの酸化還元反応を速める触媒、(2) 正極材料に導電性を与える分子集電体、(3) 正極活性物質として機能していることがわかってきた。一方、DMcTの一方のチオール基が非

図7 DMcT-ポリアニリン複合正極内の電子の流れ

常に強い酸 ($pK_a=1.4$) として作用することにより、DMcTがプロトン源としてプロトンに与え、脱プロトン化によるポリアニリンの失活を防ぐ役目をしていることもわかった。さらに、DMcTとポリアニリン間の電子移動反応の速度論的評価から、DMcTによりポリアニリンがプロトン化されることにより、DMcTの酸化反応に対するポリアニリンの触媒活性が劇的に高められるということもわかった(12)。

DMcT-ポリアニリン複合体の理論容量は224Ah/kgであるが、これまでに、185Ah/kgを超える高い放電容量が得られており、有機硫黄化合物とポリアニリンが複合体正極内で非常に高い効率で利用されていることがわかる。金属リチウムを負極に用いた場合、放電電圧は3.4Vであり、エネルギー密度は630Wh/kgを与えた。また、複合体正極にポリピロールを添加することにより充放電特性の向上がもたらされた(13)。

さらに、DMcT-ポリアニリン複合正極の集電体として銅箔を用いた場合に、炭素集電体を用いた場合と比較して、より平坦な放電電圧が得られ、また、1~0.5Cでの高電流密度での1000回以上の繰り返し充放電が可能であった(14)。さらに、薄膜正極中に残存する溶剤量を少なくするように組成を工夫することで、理論容量である200をはるかに越える

260~300Ah/kgの大きな放電容量が得られた。理論容量を上回る放電容量が得られたことは、集電体である銅の一部も電極活物質として反応していることを示唆している。また、同様の充放電特性の向上は、複合正極材料に銅イオンを添加した場合にも観察された(15)。これらの特性の向上は、銅イオンとDMcT間の錯体の形成に起因すると考えられている(16)。

現在、この複合正極材料に無機単体硫黄を添加することによる、貯蔵エネルギーのさらなる高密度化が進められており、これまでに、放電電圧3.5V、放電容量500Ah/kgを越える正極活物質が得られている(17)。

5. おわりに

ごく最近、電解質溶液部分をポリマーゲル電解質薄膜で置き換えたリチウムポリマー電池が市販され、携帯電話の電池の厚さが3.5ミリ前後になり、以前と比べて3割程度薄くなった。ケースもアルミのラミネーションタイプに代わっており、二次電池の軽量化が一段と進みつつある(図8)。本稿で紹介しているようなポリマー正極材料の進展により、(1)重量当たりの電池容量が約2倍になり、(2)積層薄膜タイプで高電圧出力ができ、(3)薄くできるので充電時間が大幅に短縮でき(1時間→10分)、(4)しかも安全性が高くなり、(5)価格も安価にできるなどの二次電池の高性能化がもたらされると期待される。1998年における国内のハイブリッド電気自動車(HEV)の生産台数は24000台前後といわれているが、ポリマー正極材料を用いたEV用ポリマー電池が実現すれば、その生産台数は急速に伸びると考えられる。また、小型・中型の電力貯蔵用電源としても使用することができであろう。電気・電子分野で真空管からICへの移行をもたらしたような大きな技術革命が、今後、電池の分野でも起きる可能性がある。(平成11年4月25日受付)

文献

- (1) 西: リチウムイオン二次電池の話, 裳華房, 1997
- (2) 緒方: 導電性高分子, 講談社サイエンティフィク, 1990
- (3) E.M.Genies and C.Tsintavis: "Electrochemical Behaviour, Chronocoulometric and Kinetic Study of the Redox Mechanism of Polyaniline," *J.Electroanal. Chem.*, Vol.200, pp127-145, 1986
- (4) C.M.-Randolph and J.Desilvestro: "Morphology of Electropolymerized Aniline Films Modified by *para*-Phenylenediamine," *J.Electroanal. Chem.*, Vol.262, pp289-295, 1989
- (5) Y.Cao and Paul Smith: "Liquid-crystalline Solution of Electrically Conducting Polyaniline," *Polymer*, Vol.34, pp3139-3145, 1993
- (6) C.R.Martin: Template Synthesis of Electronically Conductive Polymer Nanostructures," *Acc.Chem.Res.*, Vol.28, pp61-68, 1995
- (7) C.R.Martin, R.Parthasarathy and V.Menon: "Template Synthesis of Electronically Conductive Polymers - A New Route for Achieving Higher Electronic Conductivities," *Synth.Met.*, Vol.55-57, pp1165-1170, 1993
- (8) H. Daifuku, *Denki Kagaku*, Vol.57, pp259-264, 1989
- (9) C.Barbero, M.C.Miras, R.Kotz and O.Haas: "Sulphonated Polyaniline (SPAN) Films as Cation Insertion Electrodes for Battery Applications. Part II: Exchange of Mobile Species in Aqueous and Non-aqueous Solutions," *J.Electroanal. Chem.*, Vol.437, pp191-198, 1997
- (10) 米山: 「コンポジット系正極材料」工業材料, Vol.47, No.2, 1999

図8 二次電池の高エネルギー密度化と薄膜電池

- (11) N.Oyama, T.Tatsuma, T.Sato and T.Sotomura: "Dimercaptan-polyaniline Composite Electrodes for Lithium Batteries with High Energy Density," *Nature(London)*, Vol.373, No.6515, pp598-600, February 1995
- (12) O.Hatozaki and N.Oyama: "Studies on the Electron-Transfer Reactions between Organosulfur Compounds and Polyaniline," *Proc. of 49th ISE Ann.Meet.*, p64(1998)
- (13) T.Tatsuma, T.Sotomura, T.Sato, D.A.Buttry and N.Oyama: "Dimercaptan-Polyaniline Cathodes for Lithium Batteries. Addition of a Polypyrrole Derivative for Rapid Charging," *J.Electrochem.Soc.*, Vol.142, No.10, ppL182-L184, October 1995
- (14) T.Sotomura, T.Tatsuma and N.Oyama: "An Organosulfur Polymer Cathode with a High Current Capability for Rechargeable Batteries," *J.Electrochem.Soc.*, Vol.143, No.10, pp3152-3157, October 1996
- (15) N.Oyama, J.M.Pope and T.Sotomura: "Effects of Adding Copper(II) Salt to Organosulfur Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries," *J.Electrochem.Soc.*, Vol.144, No.4, ppL47-L51, April 1997
- (16) F.Matsumoto, M.Ozaki, Y.Inatomi, S.C.Paulson and N.Oyama: "Studies on the Adsorption Behavior of 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole and 2-Mercapto-5-methyl-1,3,4-thiadiazole at Gold and Copper Electrode Surfaces," *Langmuir*, Vol.15, No.3, pp857-865, February 1999
- (17) 小山 昇監修: ポリマーバッテリーの最新技術, CMC, 1998

小山 昇 1972年茨城大学大学院工学研究科修士課程修了。東京工業大学助手、カリフォルニア工科大学博士研究員、東京農工大学助教授を経て1989年同物質生物工学科教授、現在に至る。工学博士(東京工業大学)。薄膜デバイスとしての高エネルギー密度二次電池、高感度センサーなどの研究開発と教育に従事。

波戸崎 修 1992年東京農工大学大学院工学研究科博士課程修了。カリフォルニア工科大学博士研究員、NEDO博士研究員を経て1998年東京農工大学工学部助手、現在に至る。工学博士。高分子被覆電極の電子・物質移動および導電性高分子の電気化学に関する研究に従事。