

特別賞

次世代型二次電池を指向した
新規有機系正極活物質の開発と電池性能評価

米子工業高等専門学校 専攻科 物質工学専攻 2年

山本 耕平

米子工業高等専門学校 物質工学科 5年

原 聡

1. 緒 言

近年、地球環境やエネルギー問題の視点から効率良くエネルギーを保存し、ユビキタスにエネルギー供給できる新しい電池システムの開発が急がれている。「高容量」、「急速充電」、「高耐久性」は電池性能で常に求められる恒久的な課題であり、今後の高度情報社会で用いられる様々な電子機器が次世代型の機能を搭載するためには必須の技術である。

現在の電池研究において、リチウム二次電池は高充放電容量を有するデバイスでありながら、構成する材料の改善次第では従来の性能を大幅に上回ることが可能な潜在的容量を有している^[1]ため、現在の二次電池技術よりも更なる容量改善が可能である。それ故に、次世代型電子デバイス用の二次電池の創生を目指すためには、新しい正極活物質を創出する材料開発が必要不可欠となっている。しかしながら、これまでに報告されている有機系活物質の中で、容量や耐久性において要求を満たす性能を示す素材についての報告例は無い。その理由は、酸化還元状態での有機系活物質の安定化が不十分であることや、充放電過程における電子の授受に伴う共有結合の開裂-再結合に関与する反応部位の合成化学的な改善ができない点にある。そこで、本研究ではジスルフィド(-S-S-)結合の持つ可逆的な反応性を有機化学的にチューニングすることで新しい活物質が開発できると着想した。

ジスルフィド化合物はS-S間の結合が示す可逆的な開裂-再結合挙動(図1)が電池材料として有望であることが報告されている^[2]が、他の有機系活物質と同様にジスルフィド結合の優れた電気化学的反応性の高さによる分子の安定性の低さが原因となり、充放電サイクルの繰り返しによる容量の低下が起こる性質を解決した報告は無い。そこで、この問題に対して新たに開発した独自のチオール^[3]およびジスルフィド合成法^[4]を用いることにより、有機系活物質であるジスルフィド材料の改善および新規合成を試みた。

ジスルフィド結合は還元により共有結合が開裂した際の化学安定性が他の共有結合に比べて高く、その特性が活物質として有効であることが知られている。しかし、実用化のためには他の電池が有する、繰り返し耐久性や急速充電能が必要なために、ジスルフィド基に結合する有機基により物性をチューニングすることによって、充放電特性を改善する必要があると予想される。そこで本研究では、任意の有機基の導入が可能となるチオスルホン酸とチオールをモノマーとしたクロスカップリングによる重合反応を用いて、新しいジスルフィドポリマー及びコポリマーの合成を行った(図2)。

モノマーのチオスルホン酸エステルの合成は2-2、ジスルフィドポリマー・コポリマーの合成に応用可能な非対称ジスルフィド化合物の合成は2-3に記載した反応^[5]を用いて合成した。モノマーとジチオールの組み合わせによってジスルフィドポリマーのライブラリー

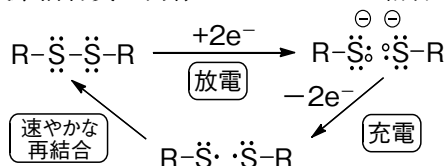


図1. 正極におけるS-S系活物質の充放電挙動

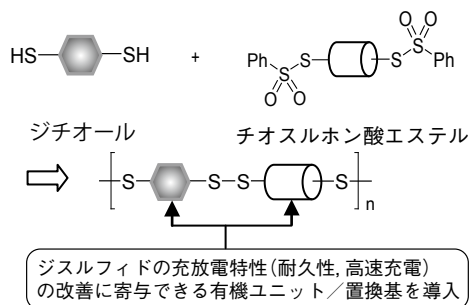


図2. ジスルフィド及びポリマーの合成と機能設計

が作成可能となり、これをリチウム二次電池の正極活物質として導入した際の機能性評価を行なうことによって電池の高性能化に向けた有機基の最適化に関する検証を行った。

2. 実験

2-1. 使用機器

NMR 測定は JEOL 製 JNM-MY60FT 及び JEOL 製 JNM-GSX 500N NMR spectrometer, Varian 社製 Mercury 200 MHz NMR spectrometer を用いた。赤外分光光度計は Hitachi-Nicolet 製 FT-IR 5020 及び日本分光(株)製 FT/IR-4100ST を用いた。質量分析装置は JEOL 製 JMS SX-102 (EI, FAB) 及び島津製作所製 GC-MS QP5050A を用いた。粉末 XRD 測定はリガク社製 X 線回折装置 MiniFlex を用いた。無溶媒における合成実験は、専用の共栓付き試験管に試薬を導入したものをドライサーモユニット TAITEC 社製 Dry Thermo Unit DTU-1C を用いて反応速度をコントロールしながら行なった。反応の確認は、メルク社製アルミシート Silicagel 60 F₂₅₄ を用いた薄層クロマトグラフィーによって行った。

2-2. チオスルホン酸エステルの合成反応

5 mL 共栓付試験管に基質としてジスルフィド **1** とベンゼンスルフィン酸ナトリウム塩、酸化剤としてヨウ素(モル比 = 1 : 3 : 2) を添加し、試験管ミキサーで攪拌した後、ドライサーモユニットで 50 °C に保ち 1 日間静置した。反応物は十分に砕き、ジクロロメタン 50 mL で抽出操作を行った後に、チオ硫酸ナトリウム水溶液で 1 回、食塩水で 2 回洗浄した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥剤をろ別した溶媒を減圧留去すると目的物の **2** 以外に **3** が生成したため、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで目的物の **2** を単離した。**3** は **1** の原料となるため、これも単離した後に回収した。

基質のジスルフィドを変更して、同様の操作を行うことにより、図 3 に示す反応が進行して **2a-2g** が得られた。これらの生成物は NMR, IR, MS スペクトル測定により構造を確認した。反応時間と収率は表 1 に示す。

基質のジスルフィドについては分子内のジスルフィド基の個数を規準として反応比を定めた。

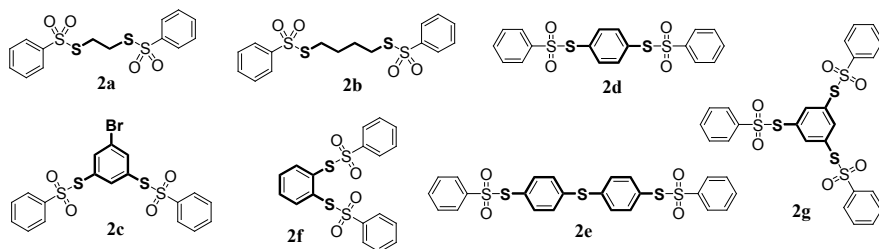
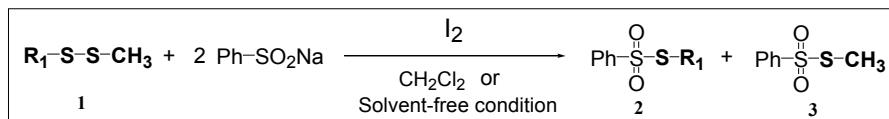
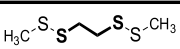
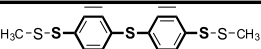
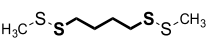
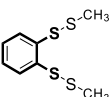
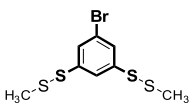
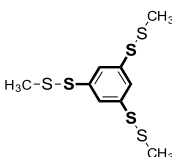



図3. チオスルホン酸エステルの合成反応と合成したチオスルホン酸エステル

表1. 基質として用いた各ジスルフィドにおけるチオスルホン酸エステルの合成結果

ジスルフィド	生成物	反応時間 (h)	収率 (%)	ジスルフィド	生成物	反応時間 (h)	収率 (%)
	2a	48	71		2e	48	78
	2b	24	90		2f	48	75
	2c	48	88		2g	48	65
	2d	48	74				

2-3. ジスルフィド化合物の合成反応

めのう乳鉢上に基質としてチオスルホン酸エステルとチオールをすり合わせ、これに触媒として *p*-トルイジンを加えてさらにすり合わせると、混合物中からのチオール臭は速やかに消失して、図4に示す反応が進行した。この反応混合物に対してジクロロメタンでデカンテーションを行い、抽出溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：*n*-ヘキサン)により単離した溶液をエバポレーターで濃縮乾固すると、ジスルフィドポリマー **4** が得られた。この反応で得られたジスルフィドポリマーの種類は図4、収率については表2に示した。

チオスルホン酸エステル：チオール：トルイジンの反応比は 1.5 : 1 : 2 として反応させた。チオスルホン酸エステルについては $-\text{S}-\text{SO}_2-$ 部位，チオールについては分子内の $-\text{SH}$ 基の個数を規準とした反応比にした。

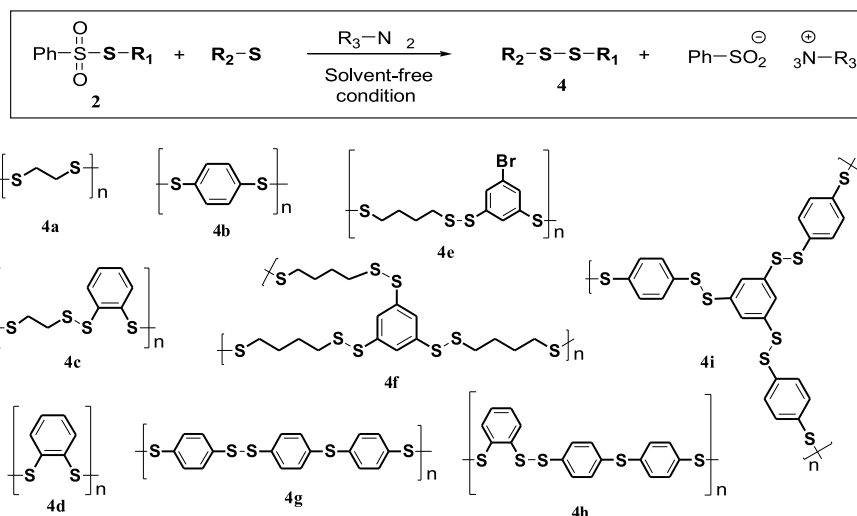


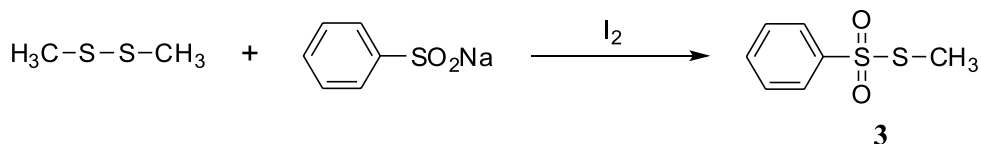
図4. ジスルフィドの合成反応と合成したジスルフィドポリマー・コポリマー

表2. 基質として用いたチオスルホン酸エステルとチオールの組み合わせ別によるジスルフィドの収率

チオスルホン酸 エステル	チオール	ポリマー	収率 (%)	チオスルホン酸 エステル	チオール	ポリマー	収率 (%)
		4a	85			4f	85
		4b	70			4g	34
		4d	81			4h	71
		4c	30			4i	30
		4e	84				

2-4. 一般的合成操作

(1) ベンゼンチオスルホン酸 -S- メチル 3 の合成

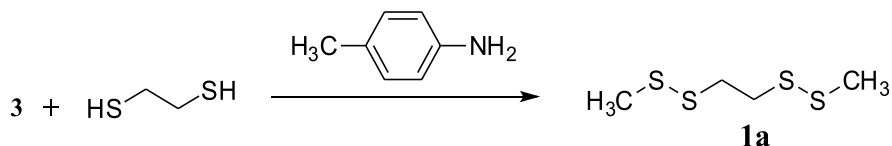


5 mL 共栓付試験管にジメチルジスルフィド(188 mg, 2.0 mmol)とベンゼンスルフィン酸ナトリウム無水物(984 mg, 6.0 mmol), ヨウ素(1.01 g, 4.0 mmol)を入れた後, 試験管ミキサーで攪拌し, ドライサーモユニットで 50 °C に保ち 1 日間反応させた. 反応物をスパーテルで良く碎きながらジクロロメタン 50 mL で抽出後, チオ硫酸ナトリウム水溶液で 1 回, 蒸留水で 2 回洗浄後に有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた. 乾燥剤をろ別し, エバポレーターで溶媒を減圧留去することで無色透明の油状の **3** を 652 mg (収率 87%) 得た.

¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz): δ 7.6-7.9(d, 5H), 2.5(s, 3H).

MS(EI): *m/z* [M]⁺ = 188(65), 141(100), 125(13).

(2) ジスルフィド 1a の合成



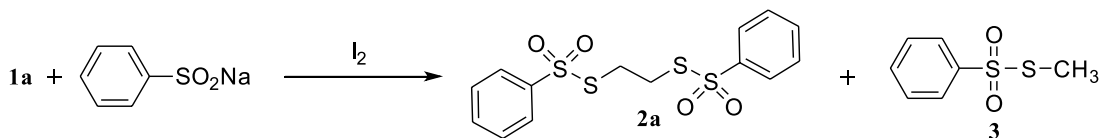
めのう乳鉢上に **3**(1.88 g, 10 mmol)と 1,2-エタンジチオール(471 mg, 5.0 mmol)を入れて攪拌した後に, *p*-トルイジン(803 mg, 7.5 mmol)を加えて 5 分間すり合わせた. 反応物を *n*-ヘキサン:ジクロロメタン = 1:3 の溶媒に抽出し, 抽出液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:*n*-ヘキサン:ジクロロメタン = 1:3)で精製し, 溶液を濃縮乾固するこ

とで無色透明油状の **1a** を 763 mg (収率 82%) 得た.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 200 \text{ MHz})$: δ 3.01(s, 4H), 2.44(s, 6H).

$\text{MS}(\text{EI})$: m/z $[\text{M}]^+$ = 139(94), 124(22), 107(100).

(3) ジスルフィド **2a** の合成



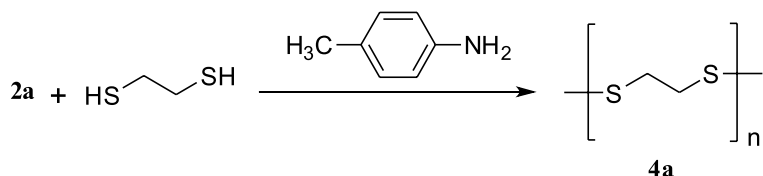
5 mL 共栓付試験管に **1a** (745 mg, 4.0 mmol) とベンゼンスルフィン酸ナトリウム無水物 (1.96 g, 12 mmol), ヨウ素 (2.03 g, 8.0 mmol) を入れた後, 試験管ミキサーで攪拌し, ドライサーモユニットで 50 °C, 2日間加熱した. 反応物をよく碎きながらジクロロメタン 50 mL で抽出後, チオ硫酸ナトリウム水溶液で 1回, 食塩水で 2回洗浄後に有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた. 乾燥剤をろ別した後にエバポレーターで溶媒を留去させると目的物の **2a** 以外に副生成物の **3** が生成した. これらをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: *n*-ヘキサン:ジクロロメタン = 2:3) で分離することで無色固体の **2a** を 1.04 g (収率 71%) 得た.

mp: 79-80°C

$\text{IR } \gamma_{\text{max}}(\text{KBr})$: 1326, 1142, 1075 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 200 \text{ MHz})$: δ 7.7-7.9(d, 10H), 3.3(s, 4H).

(4) ジスルフィドポリマー **4a** の合成



めのう乳鉢上に **2a** (449 mg, 1.2 mmol) と 1,2-エタンジチオール (94 mg, 1.0 mmol) を入れ, 混合しながらすりつぶした後に, *p*-トルイジン (160 mg, 1.5 mmol) を加えて 5分間すり合わせた. 得られた反応物をジクロロメタンに抽出後, シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒:ジクロロメタン) にて精製し, 溶液を濃縮乾固することで無色固体の **4a** を 157 mg (収率 85%) 得た.

$\text{IR } \gamma_{\text{max}}(\text{KBr})$: 2912, 481 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 200 \text{ MHz})$: δ 3.0(s, 4H).

$\text{MS}(\text{EI})$: m/z $[\text{M}]^+$ = 233(19), 141(26), 125(27), 109(9).

3. 結果および考察

3-1. チオスルホン酸エステルの合成

ジスルフィドとベンゼンスルフィン酸ナトリウム塩をヨウ素存在下で反応させると, 基質は溶媒無しでも反応が進行してチオスルホン酸エステルが生成した. この手法を用いると, 図 3 に示す分子群が合成できた (**2a-2g**). 本反応においてスルフィン酸ナトリウム塩は有機

基の種類に限定されずに進行することが知られているが、その中でもベンゼンスルフィン酸ナトリウム塩を基質として選択したのは、アルキル基に比べるとフェニル基の結合した基質では反応が短時間で完結^[6]することが理由である。

この反応のメカニズムは、図5に示す3段階で1分子のジスルフィドから2分子のチオスルホン酸エステルが得られる生成経路が考えられている。従来の合成法には、スルホニル化合物を出発物質とする反応^[7]やスルフィン酸を用いる反応^[8]、ジスルフィドやチオールスルフィナートの酸化^[9]等の報告例があるが、いずれの方法においても複数の反応段階を経なければ目的物まで到達しないことや、反応中間体や生成物の分解により副生成物が生じてしまい収率の良い反応ではなかった。本反応では、基質がジスルフィドとスルフィン酸塩とヨウ素であるために、禁水条件や不活性ガスのような特殊な環境下での反応条件が必要でないことに加えて、分液操作のみで目的物の単離を可能にする操作の簡便化や、反応の選択性と収率を改善するメリットが生まれたと言える。

無溶媒条件における反応では、基質として結晶状の固体を用いる際に基質間の物質移動と接触頻度が溶液状態より不利となるため、反応の進行速度には何らかの影響が生じると予想したが、基質を融点に達しない程度に適度な加温を行うだけで溶媒条件同様に反応は進行してチオスルホン酸エステル類が生成した。無溶媒条件で制約のある分子の移動を克服する理由になる化学的特性が本反応の系には存在すると推測したことから、溶液同様のメカニズムにより反応は進行すると仮定した上で、図5-(1)の反応の基質混合物についてXRD測定を行い、無溶媒反応プロセスの検証を試みた。

反応基質であるベンゼンスルフィン酸ナトリウムは単結晶であることから、反応開始時は明確な回折パターンが観測されたが、ヨウ素を添加して基質を適度に混合した後の固体混合物を再測定すると、回折パターンの強度は著しく減少した(図6)。このピーク変化は、結晶状の基質が反応の進行に伴い、アモルファス状態になっていることを示唆しており、溶媒を用いなくてもスルフィン酸ナトリウムが形成している結晶格子はヨウ素との固体反応が進行するのと同時に壊れていくことが確認された。

本反応は媒質の有無に拘わらず進行する^[6]一方で、**2b**、**2g**については無

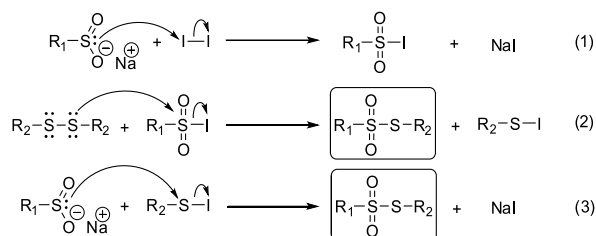


図5. ヨウ素を用いたチオスルホン酸エステル合成反応のメカニズム

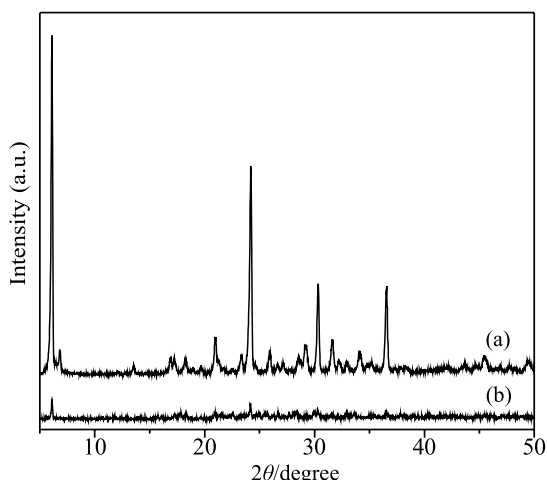


図6. チオスルホン酸エステルの無溶媒合成反応におけるXRDパターン変化、(a) ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、(b) ベンゼンスルフィン酸ナトリウム+ヨウ素

溶媒条件でのみ合成できる分子であることを見出した。2bの合成を溶液中で行うと、ヨウ素は生成物と反応して分解反応が起こり(図7), 2gは溶液状態では蛍光灯の光でも分解する性質を持つことを, それぞれ無溶媒反応によって分子の単離に成功し, その特性を分析することで明らかにした(図8)。すなわち, 本研究の系では昇華特性のあるヨウ素は無溶媒反応を効率良く進行させる酸化剤として機能させることと, 溶媒を使用しない系が特異的な合成反応が誘起する例を開拓できたと考えている。

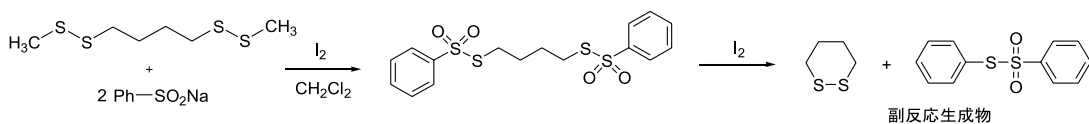


図7. 溶媒中におけるチオスルホン酸エステル生成反応と副反応

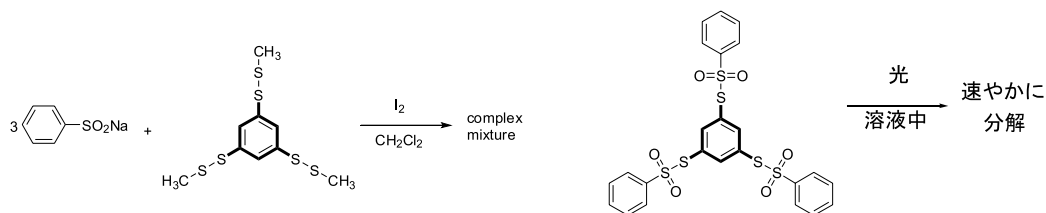


図8. 光により分解する誘導体の例

3-2. ジスルフィドの合成

2-3.の反応を溶媒中で行なった場合, 目的とする非対称ジスルフィドが得られる一方で, 不均化生成物である対称物が生成した。

一般的に溶媒中におけるチオール基の求核力は大きく, 生成物の非対称型ジスルフィドのS-S間の結合は不安定であるために, 図9に示すようにチオールの求核攻撃は, チオスルホン酸エステルのスルホニル基によって電子不足となった2価の硫黄だけでなく生成物のジスルフィドにも起こり, 結果としてS-S, S-Hの組み換えに由来した対称型のジスルフィドが生成する。この非対称ジスルフィドと対称ジスルフィドは一般的に単離が困難であることから, チオールの求核反応によるジスルフィド合成では, これらの副反応をいかに抑えるかが従来のジスルフィド合成の課題となってきた。この反応を無溶媒条件下で実施すると, 反応進行のために固体の塩基を必要とするものの無溶媒条件下で反応は進行して, 目的とするジスルフィドのみが生成した。

不均化の起こらない反応となった要因として挙げられるのは, チオールとアニリンが固体同士であっても, めのう乳鉢で混合する

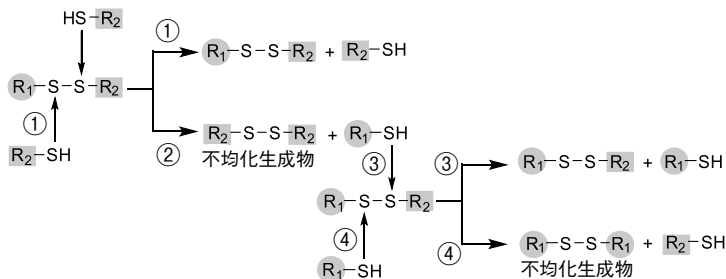


図9. 溶媒中で起こる不均化反応のメカニズム

だけで反応が進行してチオール特有の臭いが消失する様な相互作用が生じるためであると考え、IR スペクトルによって実験的な確認を行った(図 10)。

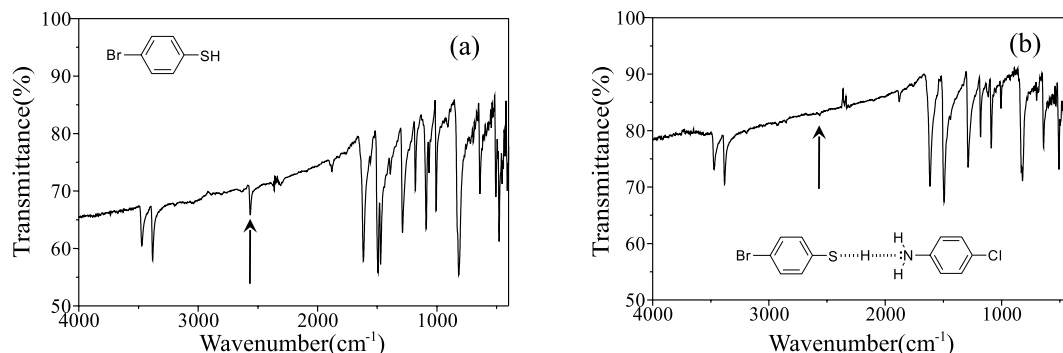


図10. 4-ブロモベンゼンチオールと4-クロロアニリンをすり合わせた固体混合物のIRスペクトル
(a)チオール:アニリン = 1:1, (b)同,1:3

4-ブロモベンゼンチオールは、 2565 cm^{-1} に SH の伸縮振動のピークを持つが、4-クロロアニリンを混ぜ合わせるとこのピークは消失した。これはチオールとアニリンがともに固体であっても、乳鉢上ですり合わせると2分子間では相互作用が起きたことが示唆される。そして、チオールとアニリンは図 11 に示すような水素結合錯体を形成して、その相互作用により生じた SH 基における強い分極は、固体状態におけるチオール基の求核力を高めていると予想している。溶媒和される条件とは異なり、固相における相互作用では添加された塩基の

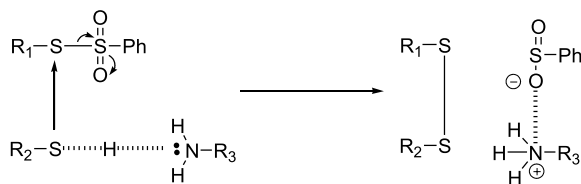


図11. 無溶媒条件・固体のアミン類で起こるジスルフィド生成反応

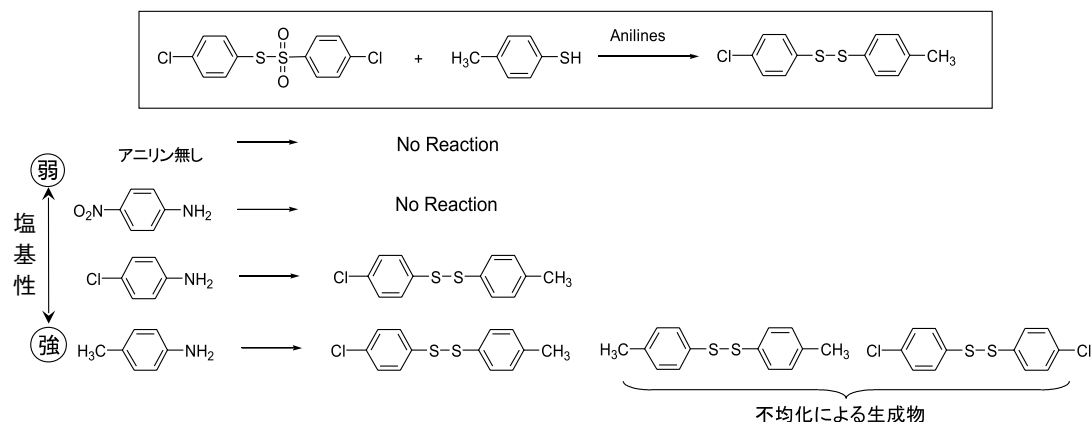


図12. 各アニリン誘導体とチオールの相互作用による求核力の変化と生成物の違い

塩基性度が直接効いてくることが予想される。実際に、アニリン誘導体を用いた反応試験で比較すると、塩基性度の高いアニリンではチオールの活性化が強過ぎて生成物の不均化が起こり、塩基性度が低すぎるとチオールの活性化が弱過ぎて反応は進行しなくなることを確認した。それ故に、本研究において選択的なジスルフィド結合を合成できたのは無溶媒条件におけるチオールの求核力が使用する塩基によってコントロール可能になったことが理由と考えることができる。これは、基質として加える塩基の強度を変えることによって、不均化無しに目的物が得られること、または反応そのものが全く進行しないという実験結果の違いが生じた事実(図 12)を確認したことから証明できる。

この反応を応用して、**2a–2g** のチオスルホン酸エステルと市販のジチオールの選択から様々な新規ジスルフィドポリマーの合成に適用することが出来た。

3-3. 正極活物質材料としての機能性評価

合成したジスルフィドポリマー・コポリマーのうち、**4a, 4b, 4c** を正極活物質として用いたリチウム二次電池の充放電挙動を図 13 に示す。

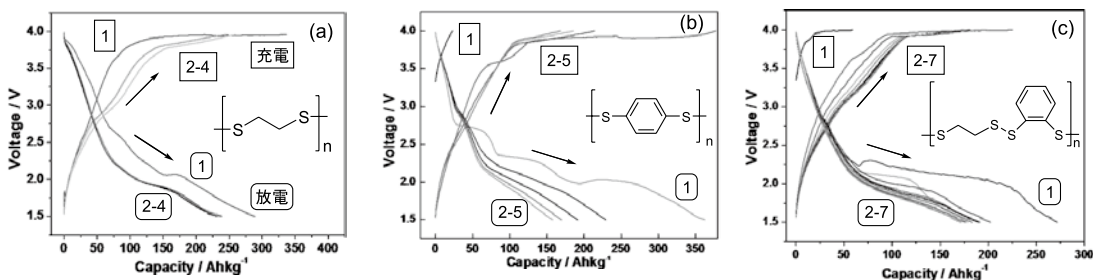


図 13. ジスルフィドポリマーを正極活物質として導入したリチウム二次電池の充放電挙動
 (a) **4a**: Carbon Black:PVDF=10:70:20, (b) **4b**: Carbon Black:PVDF=10:70:20,
 (c) **4c**: Carbon Black:PVDF=10:70:20

S-S 結合をエチレンでつないだ構造のポリマー **4a** で 1 回目の 280 Ah/kg の後、2 回目以降でも 240 Ah/kg と高容量の放電量が観測された。これらは市販のリチウムイオン二次電池の容量密度 148 Ah/kg (正極活物質: LiCoO₂) を上回る値である。注目すべきは 2 回目以降の充放電挙動が安定している点であり、活物質の還元状態における良好な安定性が示唆された。

有機基が *p*-フェニレンのみで構成されるポリマー **4b** では、1 回目の放電時に出力電位の安定性を示す 3 つのプラトー電位と 360 Ah/kg の最も高い放電量が確認された。しかしながら、充放電サイクルを重ねるごとに放電量は減少していき、耐久性は劣っていた。

その一方で、有機基がエチレンと *o*-フェニレンで構成されるコポリマー **4c** を活物質としたときは、放電時に広範に 1ヶ所のプラトー電位が発現した。放電量は 1 回目に 270 Ah/kg, 2 回目以降では 170 Ah/kg 程度と耐久性の面で **4a** に劣るものの 2 回目以降の放電挙動は **4a** に近いものを示した。

4a, 4b, 4c 以外のポリマーを含めたジスルフィドポリマーにおける正極活物質として用いた際の充放電特性評価に関する結果は表 3 にまとめた。測定結果を比較した際に、有機基としてアルキル基を有するポリマーは耐久性が良好で、芳香環を有するものにはプラトー電位が生じる傾向がみられた。耐久性に関しては、充放電サイクルにおける再結合過程で存在す

るラジカルの安定性の違いが影響したと考えている。芳香環に直接結合した2価硫黄上のラジカルはチオアルキルラジカルと比較すると、共鳴安定化により再結合反応の活性化エネルギーを増加させることになる。そのためにジスルフィド結合の再形成は起こりにくくなる(図14)ことで、電解液として用いた炭酸エステル等の化学成分からの水素引き抜き等の副反応は生じやすくなり、充放電を繰り返すごとにジスルフィド成分は減少することが放電量の低下として現れたと推測している。

表3. 正極活物質ごとの充放電特性評価の結果

活物質	理論容量密度 [Ah/kg]	放電実測値 [Ah/kg]		プラトー電位	
		1 サイクル目	5 サイクル目	個数	電位 [V]
4a	582	280	240	-	-
4b	462	270	170	1	2.4
4c	382	360	150	3	2.8, 2.4, 2.2
4d	382	360	200	2	2.4, 2.2
4e	316	210	150	1	2.4
4f	414	330	160	2	2.7, 2.4
4g	414	310	160	1	2.4
4h	454	200	200	-	-

芳香環を有するポリマーでは、ポリマーからオリゴマー、モノマーと段階的に結合が切れていく際の中間体構造の起電力特性の違いがプラトー電位の発現に複数の段階を生じた理由であると考えている。これは硫黄原子上の非共有電子対と芳香環の π 電子が共鳴することでポリマーが大きな π 系になっているためであると考えている。

4f, 4g のポリマーに関しては、一般的にジスルフィド部位の開裂を基準にモノマー単位で受け取る電子数を2として理論容量密度を算出(4f, 4gともに276 Ah/kg)したときに、実測値がそれを上回る結果となった。これは、4f, 4gのポリマーはモノマー単位に3電子以上の還元が生じたと考えられる。

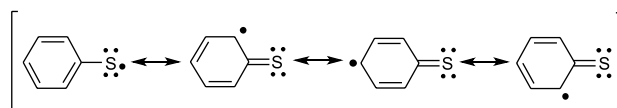


図14. 芳香環を有するラジカルの共鳴構造

3電子以上の還元では有機基部位にも電子を受け取るラジカルアニオン状態になる必要があるが、ジフェニルスルフィド骨格はそれを可能にする骨格であることが示唆される。活物質の容量密度はモノマー単位で受け取る電子数により大きく変化することから、この骨格を元に新たな誘導体を合成することによる比較検討を行なうことで、今後大幅な容量密度の向上を誘起することが出来ると考えている。

以上の通り有機ジスルフィド系活物質における充放電機能の評価の結果からは、耐久性、プラトー電位の発現、容量密度の3点においてポリマー中の有機構造に由来した放電特性が観測されたことから、今後は有機構造の最適化により、電池性能のさらなる高機能化に向けた改善を合成化学的に推進できる可能性を示す知見を見出すことができたと言える。

4. まとめ

本研究では、無溶媒条件を活用した合成反応によって S-S 結合を有する有機化合物の合成を行い、溶媒和の無い反応環境特有の生成物が得られる知見を見出した。

チオスルホン酸エステルの合成では、ヨウ素が有する昇華性が基質を溶液状態としなくても均一に反応を進行させる酸化剤として機能することを見出した他、溶液状態では分解しやすい生成物を、溶媒を用いないことで安定な状態で単離する合成手段として確立することに成功した。

ジスルフィドの合成では、非対称クロスカップリングの際に問題となっていた不均化反応を抑制するための手段として、無溶媒条件が有効であることを見出した。チオールとアニリン類は固体状態でも乳鉢によるすり合わせだけで相互作用の対を成すことを IR スペクトルから明らかにしている。さらに、これらの知見を複合させることで、ジスルフィド結合を主鎖に有するポリマーの合成に成功した。現時点ではチオスルホン酸エステルとチオールの選択によって任意の有機基を有するジスルフィドポリマーの合成を可能にしている。

今回合成したジスルフィドポリマーはリチウム二次電池の正極活物質としての充放電容量を計測したところ、従来のリチウム遷移金属酸化物を大きく上回る容量を有するポリマーであることを見出し、ジスルフィド結合の可逆的な酸化還元挙動が電池の容量改善には有効であることを明らかにした。さらには、ジスルフィド基に結合した有機基について、アルキル鎖では繰り返し耐久性が良好であること、芳香族基では一定の電圧による放電であるプラトー電位の発現が見られることを見出した。この有機基による発電特性の差異が現れる現象は二次電池中の有機系活物質における新しい知見である。

本研究で得られた成果は、有機合成の手法により従来材料を上回る充放電容量を有する材料の創出が可能となる知見を得たことである。今後さらに研究を進展させることにより耐久性や放電特性が改善されれば、現在の民生品の電池材料に置き換わる新素材として商品化することが可能であると考えている。

5. 参考文献

- [1] NEDO 技術開発機構,「次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ 2008」, pp.36-37, (2008)
- [2] Liu, M.; Visco, S. J.; De Jonghe, L. C., *J. Electro Chem. Soc.*, **138**, 1896-1901 (1991)
- [3] 谷藤尚貴, 寺本絵里子, 山本耕平, 日本高専学会誌, **15**, pp.81-84 (2010)
- [4] Ikeda, M.; Tanifuji, N.; Irie, M.; Matsuda, K., *Chem. Commun.*, **13**, 1355-1357 (2007)
- [5] “ジスルフィドポリマーの製造方法及びジスルフィドコポリマー”, 谷藤尚貴(国立高専機構), 特願 2011-098185
- [6] Fujiki, K.; Tanifuji, N.; Sasaki, Y.; Yokoyama, T., *Synthesis.*, **34**, 343-348 (2002)
- [7] Stirling, J. M., *J. Chem. Soc.* **32**, 3597-3604 (1957)
- [8] Bentley, M. D.; Douglass, J. B. and Lacadie, J. A., *J. Org. Chem.*, **37**, 333-334 (1972)
- [9] Billard, T.; Langlois, B. R.; Large, S.; Anker, D.; Roidot, N. and Roure, P., *J. Org. Chem.*, **61**, 7545-7550 (1996)

6. 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、多大なる御指導を頂きました米子工業高等専門学校物質工学科谷藤尚貴准教授に感謝申し上げます。電池特性の測定と評価に関しては、名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻吉川浩史助教に深く感謝いたします。研究を推進する上で用いた器具・材料の調達については科研費補助金(No. 23550169)、公益財団法人中国電力技術研究財団、ヨウ素学会研究助成、株式会社ADEKA、データの議論におきましてはソニー株式会社のご支援を頂きました。深くお礼申し上げます。最後に数々の助言や支援を頂きました、米子工業高等専門学校物質工学科の教職員の皆様に感謝申し上げます。