

特別賞

有機ジスルフィドへの加硫法を用いた
新規高容量二次電池材料の開発

米子工業高等専門学校 物質工学科5年

田中 裕真

1. 緒言

近年、電子機器の開発技術は急速に進み、現代社会ではスマートフォン等のウェアラブル端末が必需品となっている。しかし、その一方で我々は機器の充電容量の不足を日常的に感じている。これは、技術進歩した電子デバイスに対応した高容量二次電池の開発が滞っていることが理由となっている。現在の二次電池の主流となっている、リチウムイオン二次電池の負極にはリチウム炭素化合物、正極にはリチウム遷移金属酸化物が用いられているが、この負極を金属リチウムに変更すると大幅な容量拡大が可能である [1]。負極の金属リチウムに見合う容量密度を示す正極材料の開発が進むと、同一サイズの電池で飛躍的な高容量化が実現できる。その点に着目して、我々は有機ジスルフィド化合物による電気化学反応を二次電池の正極活物質に用いるための研究開発を行っている。ジスルフィドは硫黄-硫黄間の共有結合であり、その結合部位を電子の受容場所として利用すると現在の正極活物質 (140 Ah/kg 前後) よりも約8倍高い理論容量を示す材料になることが分かっている [2]。しかし、有機系の材料を電池の正極活物質に用いるアプローチは一般的に充放電を繰り返した際の電気化学反応の過程で材料の化学構造を保持する点において課題を残しており、それがこの分野の材料開発においてボトルネックになっている。その問題を克服した例としては阪大森田らのトリオキソトリアンギュレン [3] や京大吉田らのテトラオキソピレンを側鎖に有するポリマー [4] の報告例に限られ、有機基を導入するコスト面も含めると実用化が困難という認識がなされている。しかし、我々は適切な材料設計を用いて合成した有機ジスルフィド、ポリスルフィドを正極活物質として導入したりチウム二次電池により、高機能を有する正極活物質の提案が可能であれば、有機材料による次世代型二次電池の実用的な提案は可能だと考えている。

本研究では、二つの試みを行った。一つ目は先行研究 [5] で明らかとしている、有機ポリスルフィド化合物の有機基が、充放電時の電圧が安定していることと、充電の進行中に材料の抵抗が高まる物性変化を示すロック挙動を発現する等、電池材料としての強みを特定の有機基が機能として付与できる知見を背景として、自分で狙いとする機能を有する有機基を意図的に導入した合成を実施することで、二次電池の動作特性を実用化に近づけるテーラーメイド型の有機機能材料の開発を試みることにした。二つ目は、有極活物質の骨格として、酸化還元に関与する安定な1,3-ジチオール-2-チオン環を導入して、より高容量の活物質開発を試みた。1,3-ジチオール-2-チオン環は酸化を受けることにより芳香族安定性を示す電子ドナー性の有機基であるとともに、硫黄を含んだ高い平面性を持つ構造によって、強い分子間力の誘起が期待できる。その構造的特徴を正極活物質に応用することにした。以上の新しい構造を有する有機ポリスルフィド材料を合成するとともに、それを正極に組み込んだリチウム二次電池を作製し、導電助剤の成分についても条件検討を行うことによって、電池の高性能化を目指すことにした。

2. 実験

2. 1 使用した装置

2. 1. 1 活物質の合成

NMR測定はブルカーバイオスピン社製 AVANCE III HD400 400MHz NMR spectrometer

を用いた。合成時の加温処理はTAITEC社製ドライサーモユニットDTU-1Cを用いた。薄層クロマトグラフィーによる反応追跡では、メルク社製アルミシートSilicagel 60 F254を用いた。合成実験用の試薬は関東化学株式会社製Sulfur(Crystal)、東京化成工業株式会社製1,3-benzenedithiolと*p*-toluidine、4,4'-biphenyldithiolを用いた。1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiole(DMIT)のZn錯体は文献[6]の方法で合成した。

2. 1. 2 測定用電池の作製と評価

正極のベースにはアルミ箔は富士加工紙(株)製(厚さ20 μ m)を用いた。カーボンナノチューブは産総研ナノチューブ実用化センター製[7]のSWCNTを使用した。カーボンブラックは東海カーボン(株)製を用いた。正極に使用する固体試料の混合には日陶科学(株)製ニットー自動乳鉢ANM-1000を用いた。正極試料を薄膜化するためのスラリー化にはArdrich製N-methyl-2-pyrrolidoneを用い、MIT社製塗工機Automatic Thick Film Coater MSK-AFA-IIIを用いて100 μ mの厚みで均一塗布した。正極材の成形は株式会社野上技研製超精密打ち抜きハンドパンチ(ϕ =15.0mm)を用いて切り出しを行った。

コイン型電池は、グローブボックス内で、正極側からガasket、正極材料(直径15.95mm)、セパレーター(直径17mm)、リチウム金属(直径15.5mm)、スパーサー(15.5mm \times 1.0mm)、ウェーブワッシャー(15.0mm \times 1.4mm)の順番で重ねた構造に、電解液1M過酸化塩素酸リチウム/TEGDME(tetraethylene glycol dimethyl ether)溶液を導入後、コインセルかしめ機CR2032により密封して、評価用電池とした。

完成させた電池の充放電評価については、北斗電工(株)製電池充放電システムHJ1010m SM8Aを用いて定電流方式、電圧範囲3.0-1.5V(上限電圧-下限電圧)の条件で、容量密度(Ah/kg)を計測した。

2. 2 分子設計

本研究では、硫黄の有する高い容量密度を活用するための新しい正極活物質創製を目指し、有機ポリスルフィドを基本骨格とした材料設計を行った。有機ポリスルフィドは、我々が先行研究で開発した有機ジスルフィドに加硫する手法を用いて合成を行った。具体的には、有機基にメチルジチオ基(CH₃SS-)を反応点として導入した分子を単体硫黄と混合して加熱溶解させると、脱チオメチル基(CH₃S-)を伴う加硫生成物として得られる[8]。このジスルフィド結合への加硫反応では、導入する有機基は一つだけと制限されることなく、加硫時の仕込んだメチルジチオ基を有する前駆体の種類だけ導入する有機基の数を増やすことが可能である(図-1)。

本研究では、正極活物質として容量が最大の硫黄ではなく、有機ポリスル

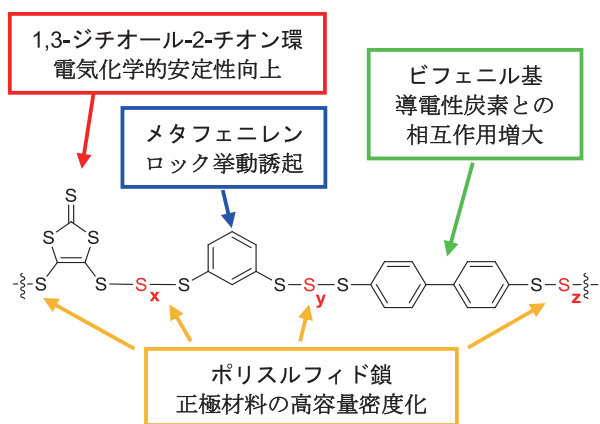
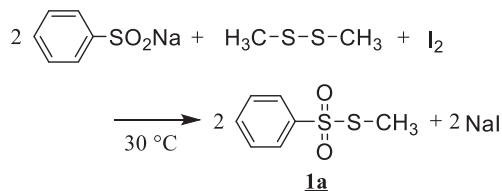


図-1. 新規有機ポリスルフィドの材料設計と有機基に発現を期待する機能

フィドを扱っているが、その理由は導入する有機基によって正極活物質としたときの放電挙動に特徴が発現するためである。現在知られている知見としては、メタフェニレン基や、1,3,5-位から硫黄鎖を拡張したベンゼンを有するポリスルフィドでは、一定量の充電をしていくと電池内部の抵抗値が急上昇して通電しにくくなるロック現象が誘起する知見[9]を見出している。これに加えて、今回は新しい要素として、1,3-ジチオール-2-チオン環の活用を考えた。この有機基は4,5位から硫黄鎖を伸張させたポリスルフィドが容易に合成可能であり、400Ah/kg以上の高い容量密度を示す正極活物質となった[10]、これら知見を組み合わせ、本研究では、2または3種類の有機基を含んだ有機ポリスルフィドの合成を行い、その複数の有機基の特性が有機系正極活物質を用いた二次電池の利点を引き出せるかについて検討することにした。

2. 3 物質合成1：ジスルフィド

2. 3. 1 チオスルホン酸エステル1の合成

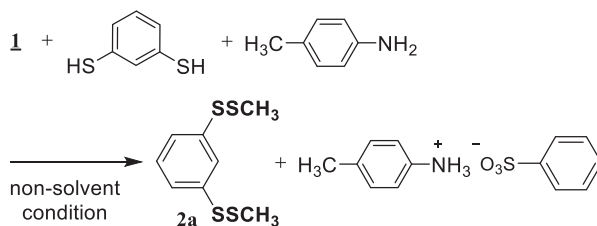


ジメチルジスルフィド(188.4mg、2.0mmol)とベンゼンスルフィン酸ナトリウム(985.0mg、6.0mmol)とヨウ素(1.015g、4.0mmol)を共栓付試験管に入れた後に、乾式恒温器中で30℃で2日間反応させた後に、ジクロロメタンで反応物から抽出を行い、5%チオ硫酸ナトリウム水溶液で溶液中の未反応ヨウ素の色が無くなるまで十分に中和した。中和液を除いた後に食塩水150mLで分液操作を1回を行い、有機層は取り出した後に硫酸マグネシウムで水分を除いた。エバポレーター及び真空ポンプによる乾燥で溶媒を留去すると、無色透明油状の目的物1が692.8mg(収率92%)得られた。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ = 2.52(s, 1H), 7.47-7.61(m, 2H), 7.90-7.97(m, 2H), 7.67(tt, 1H, J = 1.2, 7.3Hz)

$^{13}\text{CNMR}$ (101MHz, CDCl_3) δ = 20.31, 127.6, 130.1, 132.3, 134.3, 139.2

2. 3. 2 1,3-di(methyldithio)benzeneの合成



めのう乳鉢上で1(451.8mg、2.4mmol)と1,3-benzenedithiol(142.2mg、1.0mmol)をすり合わせ、さらに

-

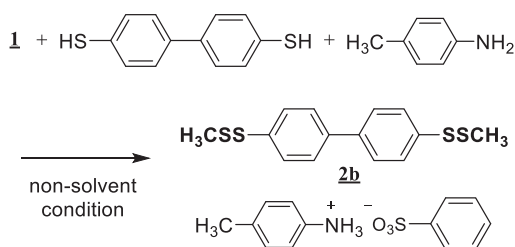
トルイジン(321.5mg、3.0mmol)を加えて10分間混合した。反応物にジクロロメタンを加えて、抽出した溶液を10mLのシリカゲルに吸着させた後にシリカゲルカ

ラムクロマトグラフィー(展開溶媒：*n*-hexane)で精製を行った。溶出液を濃縮乾固することで薄い無色油状物質 **2a** が229.6mg(収率98.1%)得られた。

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ = 2.462 (s, 6H), 7.264 (s, 1H), 7.501 (d, 2H, $J=1.6\text{Hz}$), 7.572 (t, 3H, $J=1.6\text{Hz}$)

$^{13}\text{C NMR}$ (101MHz, CDCl_3) δ = 23.89, 126.1, 126.4, 130.4, 139.2

2. 3. 3 4,4'-di(methyldithio)biphenyl の合成



めのう乳鉢上に **1** (451.8mg, 2.4mmol) と 4,4'-biphenyldithiol (218.34mg, 1.0mmol) をすり合わせ、さらに *p*-トルイジン (321.5mg, 3.0mmol) を加えて10分間混合した。反応物をジクロロメタンに溶かし、抽出液を10mLのシリカゲルに吸着させた後にシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：*n*-hexane)で精製を行った。溶出液を濃縮乾固することで薄い黄色油状物質 **2b** が229.6mg(収率98.1%)得られた。

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ = 2.462 (s, 6H), 7.264 (s, 1H), 7.501 (d, 2H, $J=1.6\text{Hz}$), 7.572 (t, 3H, $J=1.6\text{Hz}$)

$^{13}\text{C NMR}$ (101MHz, CDCl_3) δ = 23.89, 126.1, 126.4, 130.4, 139.2

2. 3. 4 3,4-di(methyldithio)-1,3-dithiol-2-thione の合成

40mL ふた付ガラス瓶に **1** (1.506g, 8.0mmol) をアセトン20mLに溶かした状態で、Zn(dmit)₂ 錯体(718.6mg, 1.0mmol)を加え、マグネティックスターラーを用いて2日間室温で攪拌させた。反応物を減圧下で濃縮後に、ジクロロメタンで溶かし、その溶出液を10mLシリカゲルに吸着させて、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：*n*-hexane)精製により目的物を単離した。この溶出液をエバポレーターで濃縮した後、減圧乾燥することで暗赤色油状物質が406.7mg(収率70.0%)得られた。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ = 2.621 (s, 6H)

$^{13}\text{C NMR}$ (101MHz, CDCl_3) δ = 24.90, 139.3, 211.3

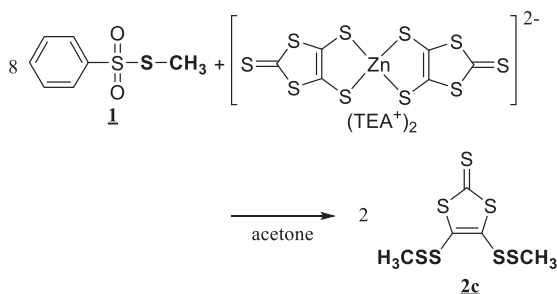
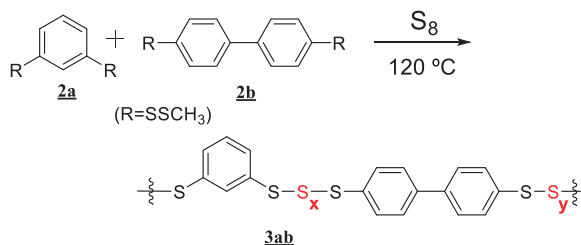


表-1. ジスルフィド前駆体の合成収率

| 原料のチオール及び チオラート | 生成物 | 収率 (%) |
|--------------------|-----------|-----------|
| | 2a | 98 |
| | 2b | 97 |
| | 2c | 70 |

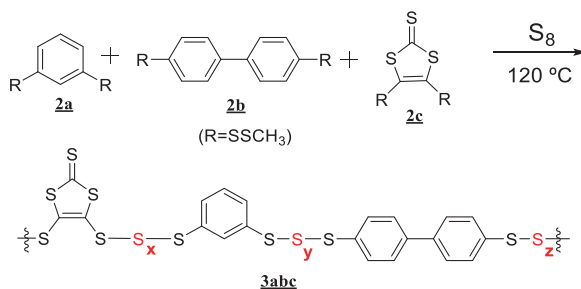
2. 4 物質合成2：ジスルフィド結合への加硫による有機ポリスルフィドの合成

2. 4. 1 有機ポリスルフィド **3ab** の合成



20mL 共栓付試験管でジスルフィド誘導体 **2a** (23.4mg, 0.1mmol) と **2b** (31.0mg, 0.1mmol) と単体硫黄 (51.1mg, 0.2mmol) を混ぜ合わせ、ドライサーモユニット (120℃) で10日間加熱した。試験管上部に生成する液体を適宜取り除き、液体の生成が無くなった時点で反応は終了したとして、試験管底部に黄色アモルファス固体 **3ab** が82.8mg (収率95.0%) 得られた。

2. 4. 2 有機ポリスルフィド **3abc** の合成



20mL 共栓付試験管でジスルフィド誘導体 **2a** (23.4mg, 0.1mmol) と **2b** (31.0mg, 0.1mmol) と **2c** (29.0mg, 0.1mmol) と単体硫黄 (76.8mg, 0.3mmol) を混ぜ合わせ、ドライサーモユニット (120℃) で10日間加熱した。試験管上部に生成する液体を適宜取り除き、液体の生成がなくなった時点で反応は終了したとして、試験管底部に黒色アモルファス固体 **3abc** が 123.1mg (収率93.8%) 得られた。

表-2. 加硫による有機ポリスルフィドの合成

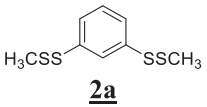
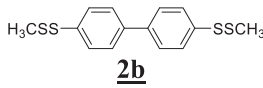
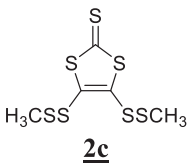
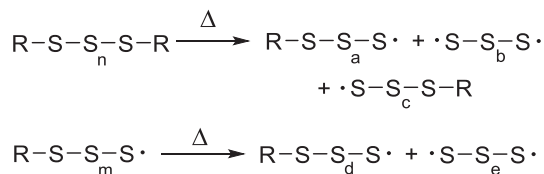
| 基質分子 | 硫黄との モル比 | 生成物 | 収率 (%) |
|---|-------------|-----------|-----------|
|  2a | 1:1 | 3a | 94 |
|  2b | 1:1 | 3b | 95 |
|  2c | 1:1 | 3c | 93 |

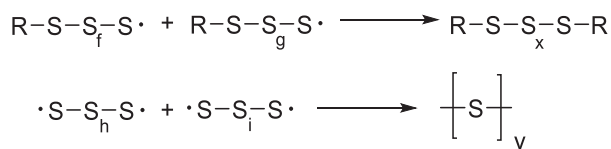
表-3. 加硫による有機ポリスルフィドの合成
(基質のジスルフィドが混合物の場合)

| 基質分子 (モル比) | 基質と硫黄 S ₈ のモル比 | 生成物 | 収率 (%) |
|----------------------------|------------------------------|-------------|-----------|
| 2a:2b (1:1) | 1:1 | 3ab | 94 |
| 2b:2c (1:1) | 1:1 | 3bc | 95 |
| 2a:2c (1:1) | 1:1 | 3ac | 93 |
| 2a:2b:2c (1:1:1) | 1:1 | 3abc | 94 |



(4) 冷却後の再結合

加熱した基質は冷却すると、最終的にラジカルが消失し、ジスルフィド前駆体からチオメチル基が抜けた構造に硫黄が添加された生成物と、ジスルフィドとは反応しなかったゴム状硫黄の混合物になると予想される。基質比を変えた試験を行うと、ジスルフィド結合一つに対して、1/2等量の硫黄(S₈)を仕込むと反応物にはゴム状硫黄が混在せずに、ポリスルフィドが主成分になることが、TLCで確認できた。



3. 2 有機ポリスルフィドの充放電特性

3. 2. 1 加硫体3a-cの充放電特性

機基が一種類の加硫体3a、3b、3cを正極材料として、一般的な有機系二次電池と同様の混合成分である導電性炭素(今回はカーボンブラック)と、活物質との結着剤として機能するポリフッ化ビニリデン(PVDF)を混合成形した電池を作製した他に、今回は導電性炭素の成分として単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を導入した電池を作製した。CNTを導入した理由は、カーボンナノチューブの比表面積の高さが、有機系活物質との接触効率を高めて、電気化学反応がしやすくなると思ったためである。3a:PVDF:CB=30:20:50と3a:PVDF:CB:SWCNT=30:20:40:10の比で混合して正極材としたものを導入したリチウム二次電池の充放電特性評価を行ったところ約800Ah/kgとなり、この材料が理論的に充放電することができる見込まれる容量(計算値)の1217Ah/kgに由来する高い容量を示す活物質であることが分かった(図-2)。その他にも一定量の充電後に電池の抵抗値が上がるロック挙動の発現が確認された。次に、SWCNTを導入した電池を作製し、評価をしたところ、CBのみの電池に比べて初期の放電容量が約100Ah/kg増加した(図-3)。有機基がビフェニルのポリスルフィド3bでも、充電時のロック挙動は起こり(図-4)、導電性炭素にCNTを導入すると、わずかではあるが容量の増大が認められるものの、活物質の明確な改善要素にはならなかった(図-5)。有機基に1,3-ジチオール-2-チオン環を導入したポリスルフィド3c

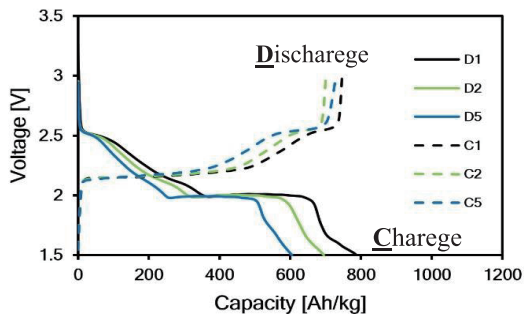


図-2. 加硫体3aの充放電曲線
(3a:PVDF:CB=30:20:50)

でも、多段階の酸化還元反応が見られる興味深い充放電挙動が観測された(図-6)が、活物質と他成分との混合がうまくいかない都合上、CNTを導入した電池を作製して比較することはできなかった。

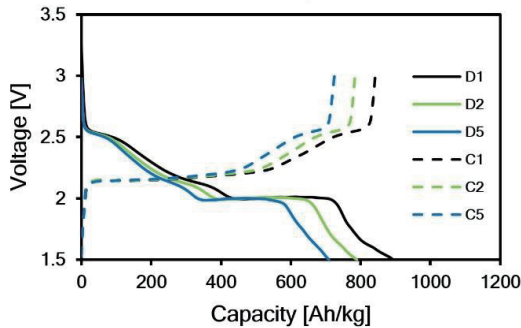


図-3. 加硫体3aの充放電曲線
(3a:PVDF:CB:SWCNT=30:20:40:10)

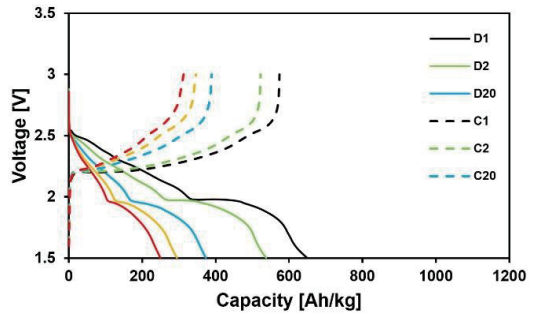


図-4. 加硫体3bの充放電曲線
(3a:PVDF:CB=30:20:50)

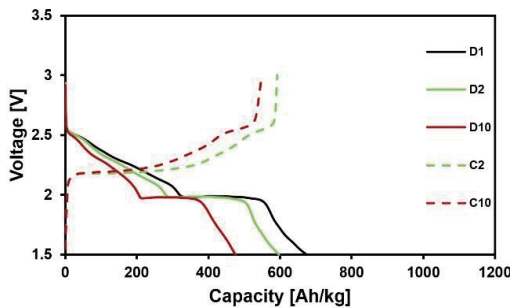


図-5. 加硫体3bの充放電曲線
(3a:PVDF:CB:SWCNT=30:20:40:10)

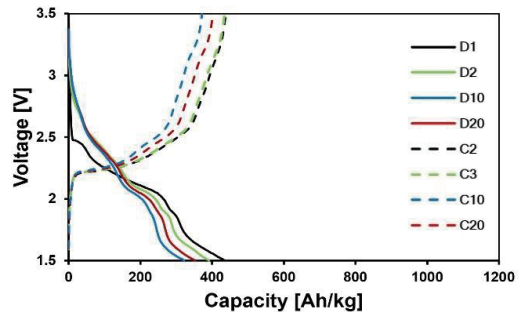


図-6. 加硫体3cの充放電曲線
(3c:PVDF:CB=30:20:50)

3. 2. 2 2種類の有機基を有する加硫体3abの充放電特性

ジスルフィド2aと2bの混合物との加硫で得られたポリスルフィド3abは、有機基が活物質としてロック挙動や、理論容量に近い容量を示す等の電池の高性能化に役立つ特性の発現を期待して合成した。3ab:PVDF:CB=30:20:50の比で混合して正極材料を導入したりリチウム二次電池の充放電特性評価を行ったところ、充電時にロック挙動の発現が確認された(図-7)。さらに、導電助剤としてSWCNTを、3ab:PVDF:CB:CNT=30:20:40:10の比で正極材料に導入したりリチウム二次電池では、20回目の放電時でも初期の容量密度の90%を保持した(図-8)。さらに、放電時の容量密度もCNT導入によって改善している(170→280Ah/kg)ことが分かった。CNTによって電池の性能が改善された理由としては、CNTと相互作用の強いビフェニル骨格の導入によって、活物質と導電助剤との混合・成形プロセス中に相互作用が生じ、作製した正極材料中の活物質が通電しやすくなったために電気化学反応は促進されたのと、それによって活物質が電気化学反応によって構造変化をしても有機基とCNTとの相互作用によって電解液への溶出することによる電極材料の欠損を抑制できたためだと考

えている。しかし、この活物質の理論容量密度は1111Ah/kgであり、理論値の25%程度の容量しか出せていないという点から、活物質の組成検討などによる電池作製方法の更なる改善は必要であると言える。

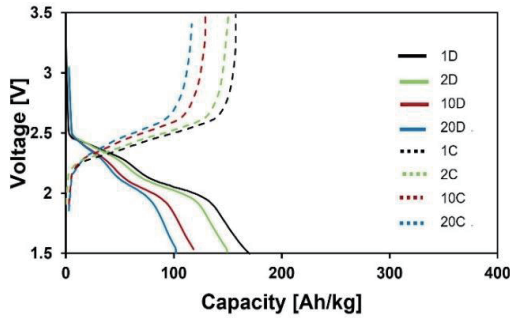


図-7. 加硫体3abの充放電曲線
(3ab:PVDF:CB=30:20:50)

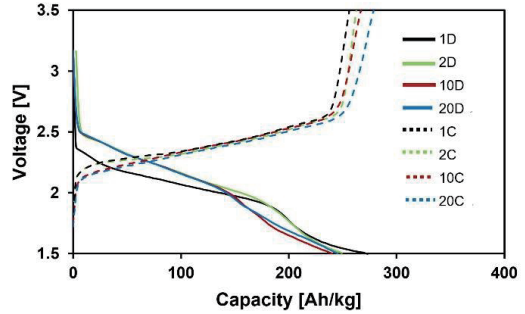


図-8. 加硫体3abの充放電曲線
(3ab:PVDF:CB:SWCNT=30:20:40:10)

3. 2. 3 2種類の有機基を有する加硫体3bc、3acの充放電特性

3bcと3acは、それぞれ2bと2c、2aと2cを混合させた基質を120℃条件下で加硫することで合成したポリスルフィドである。3.2.1と同様に、活物質成分の導電性炭素をCBのみ、またはCB:SWCNT=4:1とした正極材料を作製して電池特性を評価したところ、3bcでは900Ah/kg程度の高い容量を示すものの、導電性炭素組成によって放電時の容量には影響が出なかった(図-9, 10)。しかし、3bcでは導電性炭素をCBのみで作製した二次電池において、理論容量1138Ah/kgに対して994Ah/kgと正極材料中の活物質の多くが化学的に動作し、1000Ah/kgに近づく従来の有機系活物質の中でも大きな容量密度を示す二次電池材料が見出された(図-11)。この電池の平均的な電圧を2.0Vとして、エネルギー密度を見積もると2000Wh/kg以上と、電池材料の開発業界[11]においても最高レベルの容量性能を示す新知見になったと言える。その一方で、CNTを添加した電池では880Ah/kgに容量を示すにとどまり(図-12)、CNTの添加が必ずしも放電容量は増大する因子にはならないことが分かった。

これらの結果から、導電性材料としてCBとCNTの混合条件を検討することによっても、活物質の放電容量は改善されることが分かった。現在の実験手法では、導電性炭素のすべてをCNTにすると、CNT同士の凝集力が強く、薄膜を作製するための溶媒に均一に粒子が分散したスラリー状態が作れないことから薄膜化ができず、電池を作製した評価が行えていないが、今後作製条件を再検討した後に実施する予定である。

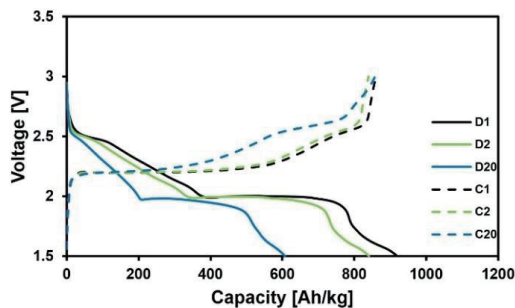


図-9. 加硫体3bcの充放電曲線
(3bc:PVDF:CB=30:20:50)

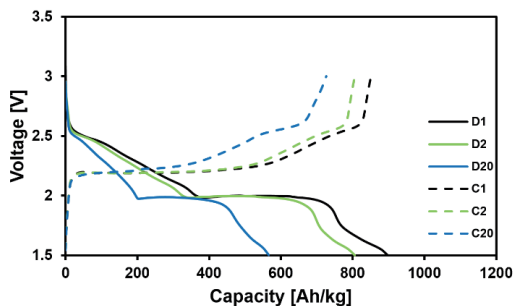


図-10. 加硫体3bcの充放電曲線
(3bc:PVDF:CB:SWCNT=30:20:40:10)

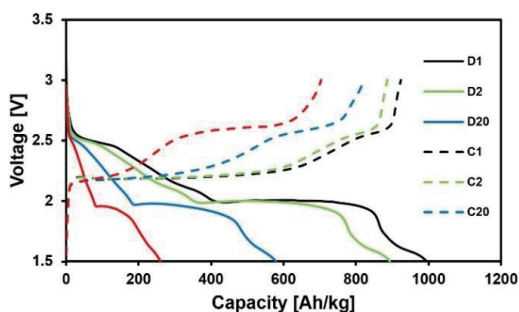


図-11. 加硫体3acの充放電曲線
(3ac:PVDF:CB=30:20:50)

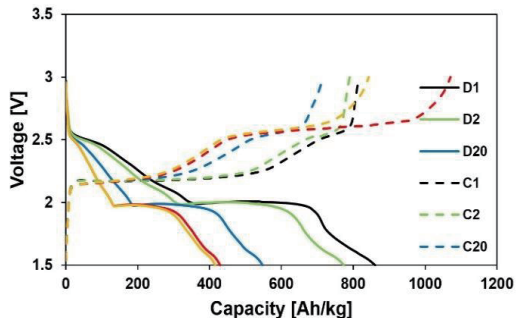


図-12. 加硫体3acの充放電曲線
(3ac:PVDF:CB:SWCNT=30:20:40:10)

3. 2. 4 3種類の有機基を有する加硫体3abcの充放電特性

加硫体3abcは、ジスルフィド2aと2bと2cを硫黄と等モルで混合した後に120℃条件で加熱することにより得られたポリスルフィドであり、活物質成分の導電性炭素をCBのみ、またはCB:SWCNT=4:1とした正極材料を作製して電池特性を評価した結果、CBのみの電池のデータ(図-13)よりも、CNTの添加によって容量の改善効果が得られ、理論容量1097Ah/kgに対して965Ah/kgと正極材料中の活物質の動作割合が高くかつ1000Ah/kgに近づく高容量の二次電池材料になった(図-14)。この導電性炭素の成分による影響は3abと3bcと3acのいずれ結果とも異なるものであり、今後さらなる電池特性の改善をする上では有用な知見であると言える。

3.2.2から3.2.4の結果から、1,3-ジチオール-2-チオン環を含む、複数の有機基を含む有機ポリスルフィドは800Ah/kg以上の高容量の活物質になる傾向があるため、今後の材料設計の参考としてデータを増やしていきたい。

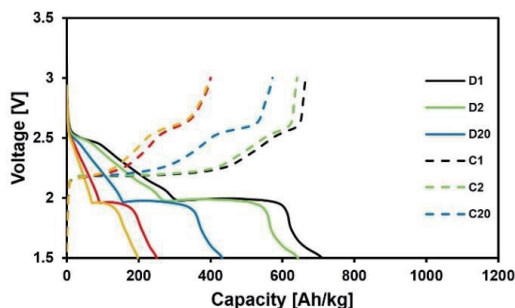


図-13. 加硫体3abcの充放電曲線
(3ac:PVDF:CB=30:20:50)

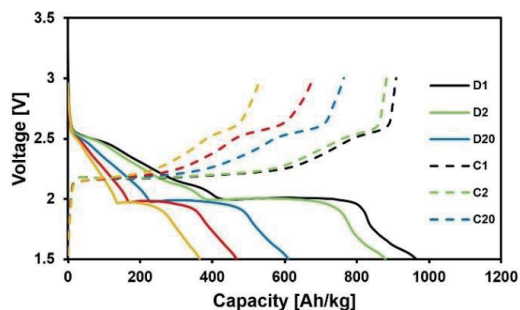


図-14. 加硫体3abcの充放電曲線
(3bc:PVDF:CB:SWCNT=30:20:40:10)

4. まとめ

今回は、複数の有機基を加硫で導入できる有機ポリスルフィドの合成法を用いることによって、新しい有機系正極活物質の作製に成功した。その活物質が示す充放電特性は、導入した有機基によってそれぞれ異なる特性を発現する材料となった。さらに、正極材料の組成や、導電助剤として用いられる物質の化学的、物理的特性に注目した条件検討を行った結果、現行の正極活物質の6倍近い、約1000Ah/kgの容量密度を示す正極活物質の発見に至り、エネルギー密度で換算すると2000Wh/kgを超える、世界最高レベルの高容量密度を有する正極活物質となることが明らかとなった。

5. 参考文献

- [1] 植谷慶雄(1991)、ポリマーリチウム電池、pp.43、シーエムシー出版。
- [2] M. Liu, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, *J. Electro Chem. Soc.*, **138**, 1896(1991)
- [3] Y. Morita, S. Nishida, T. Murata, M. Moriguchi, A. Ueda, M. Satoh, K. Arifuku, K. Sato, T. Takui, *Nature Materials*, **10**, 947(2011)
- [4] T. Nokami, T. Matsuo, Y. Inatomi, N. Hojo, T. Tsukagoshi, H. Yoshizawa, A. Shimizu, H. Kuramoto, K. Komae, H. Tsuyama, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19694(2012)
- [5] 谷藤尚貴、清水剛志、吉川浩史、*ファインケミカル*, **46**(8), pp.5-14(2017)
- [6] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science*, **306**, 1362(2004)
- [7] G. G. Abashev, E. V. Shklyaeva, *Synthesis*, **42**, 423(2006)
- [8] 谷藤尚貴, 有機ポリスルフィド化合物の製造方法及び有機ポリスルフィド化合物、特開2015-54834(2015)
- [9] a) 安部希綱、重永阜月、入澤聰斗、濱橋大樹、谷藤尚貴、吉川浩史、2013年日本化学会中国四国支部大会要約集、pp.32(2013). b) 坂根すず香、石水友梨、谷藤尚貴、吉川浩史、2015年日本化学会中国四国支部大会要約集、pp.46(2015).
- [10] 田中裕真、河野響宇、第7回サイエンス・インカレ予稿集、pp.60(2018)
- [11] 新エネルギー・産業技術総合開発機構 スマートコミュニティ部、TSC Foresight 車載用蓄電池、(2015)

6. 謝 辞

本研究を進めるにあたって、電池の作製と評価でご指導を頂いた関西学院大学理工学科先進エネルギーナノ工学科の吉川浩史准教授、同大学院博士後期課程清水剛志様、原料提供をして頂いた四国化成工業株式会社、単層カーボンナノチューブ(SG法)を提供して下さった産業技術総合研究所、経済産業省産業技術環境局研究開発課エネルギー・環境イノベーション戦略室越野雅至博士、DMIT 錯体の合成指導および提供をして頂いた愛媛大学工学部応用化学科御崎洋二教授、本研究全体でご指導頂いた谷藤尚貴准教授、研究を進める上で貴重な助言を頂いた谷藤研究室卒業生である、大阪市立大学大学院理学研究科大学院博士課程清水章皓さん、東京農工大学大学院工学府大学院修士課程安部希綱さん、名古屋大学大学院工学研究科修士課程西尾幸祐さん、北海道大学大学院工学院修士課程井田健太郎さんに深くお礼申し上げます。