

研究成果報告書

研 究 題 目		有機ジスルフィド化合物の新規合成を基盤とした リチウムイオン電池の高性能化	実 施 年 度
			H23-24 年度
代 表 研 究 者	所 属	独立行政法人国立高等専門学校機構 米子工業高等専門学校・物質工学科	
	氏 名	谷藤 尚貴	印
1. 研究の目的・背景 <目的> 本研究では、高性能電池正極材料として機能すると予想される有機材料としてジスルフィドポリマー及びコポリマーを新規設計し、これを合成するためのモノマーとして S-S 結合の形成する反応点を 2 カ所以上有するチオスルホン酸エステルの合成を行った。さらに、このモノマーとチオールを反応させることにより、主鎖にジスルフィド結合を有する様々なジスルフィドポリマーの合成を行い、これらを電池の正極活物質として導入した際の充放電特性を検討することで、容量の改善とともに有機構造と電池特性の相関に関する情報収集を試みることとした。それによって、含硫黄系有機活物質を導入することによる高容量型リチウム二次電池の新規開発に関する開発指針を定めることを目的とした。 <背景> ユビキタスにエネルギー供給できる高機能電池システムが求められている理由は、化石燃料依存からの脱却が人類のエネルギー利用に関する将来のための課題になっている事実が浸透したためであり、それはシェールガス革命などの燃料供給に関する明るいニュースの出たきた現在でもその需要に代わりはないからである。その状況下で、資源豊富な元素の低環境負荷による利用を考えた場合、有機材料は電池材料として非常に魅力的であるが、リチウム二次電池の有機系正極活物質としてこれまでに報告されてきたポリチオフェン・ポリピロールなどの性能は、LiCoO_2 のような既存のリチウム遷移金属酸化物に大きく劣る。その一方で、ジスルフィド化合物が S-S 結合において可逆的な開裂-再結合挙動を示すことは電池材料としては有望なことが知られており、二次電池の正極材料として高充電密度を示すことが報告済みである。それにも関わらず、低回数 of 充放電サイクルで容量の著しい低下が起こる性質や、ジスルフィド結合の反応性の高さに由来する合成上の難しさ等から、応用発展は見込めない状況にあった。その状況に対して、我々はこれまでに独自の有機チオール・ジスルフィド合成法を開発して、ナノエレクトロニクスを指向した応用研究も行ってきた (<i>Chem. Commun.</i>, 2007, 13, 1355) が、これらの知見は電池の材料としても活用できると考え、本研究では正極活物質として動作が期待できるジスルフィド化合物の新規合成と、その性能評価を試みるに至った。			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

<実験方法>

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 1）。

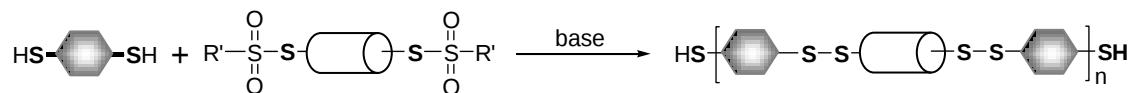


図 1. ジスルフィドポリマーの新規合成法

モノマーのチオスルホン酸エステルの合成は図 2(a)，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図 2(b)の反応を用いて作製した。このモノマーとジチオールに含まれる有機構造を適切に組み合わせることによって、様々なジスルフィドポリマーを作製することを可能にした。

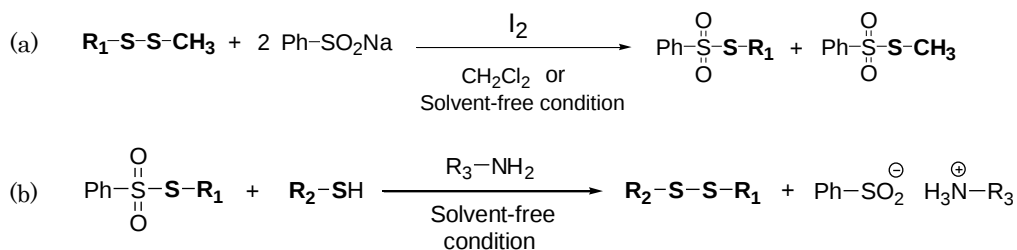


図 2. (a)チオスルホン酸エステルの合成反応，(b)ジスルフィドの合成反応

この反応によって合成したジスルフィドポリマーが示す二次電池特性を評価するために、ジスルフィドポリマーを 10wt%，導電性付与剤であるカーボンブラックを 70wt%，バインダーとして PVDF を 20wt%混合した正極材料を作製した。負極にはリチウム金属を用い、定電流充放電測定によって各ジスルフィドポリマーの電池特性を求めた。

<成果と考察>

ジスルフィドとベンゼンスルフィン酸ナトリウムを基質，ヨウ素を酸化剤として用いると、チオスルホン酸エステルが生成するカップリング反応が進行した。この反応は非プロトン性の溶媒中で 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た。現在までに図 3 に示すような様々なチオスルホン酸エステルの合成に成功した。従来の合成法では、目的物や反応中間体の不均化などから生じる副生成物を精製によって除去しなければならないことや複数の反応ステップが必要になることが問題となっていた。しかしながら、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、特殊な環境下での反応条件が必要ではないことに加えて、反応終了後は分液操作のみで目的物の単離が可能となり、反応の選択性と収率を改善することができた。

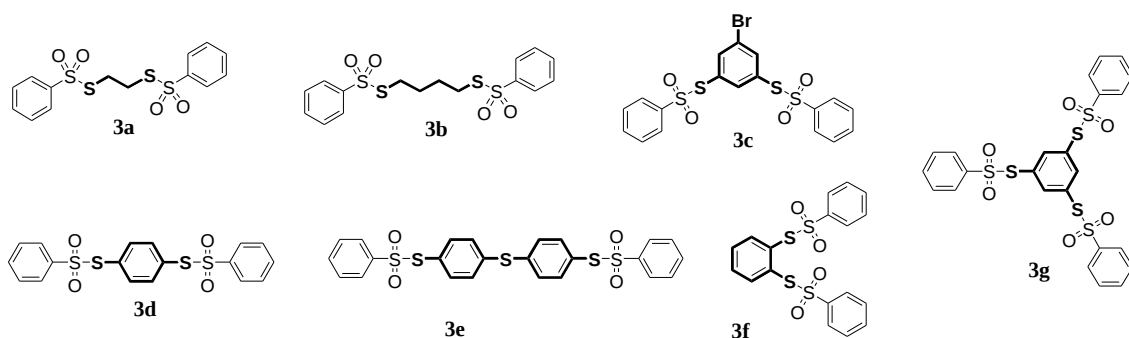


図 3. 本研究にて合成したチオスルホン酸エステル

この反応は有機溶媒を用いずに基質を混合するだけでも進行させることが可能であり、反応後の処理は溶媒を用いた場合と同様の操作を行うことによって目的物が得られることを明らかにした。また、本研究で合成したチオスルホン酸エステルの中で、3b と 3f については無溶媒条件でのみ合成できる分子であることが分かった。この理由は、3b が溶液中ではヨウ素と反応して生成物に対しての過剰な酸化による分解反応が起こること、3f は溶液状態では蛍光灯の光により容易に分解される性質を持つことを単離した分子を用いた検証によって確認した。それによって無溶媒反応はこれらの分子を合成する適切な反応であることを明らかにした。本研究の系では、酸化剤としてヨウ素を用いてきたが、今回用いた無溶媒反応では昇華特性のあるヨウ素の使用は基質全体への酸化剤の拡散を十分に可能とし、無溶媒反応に特異的な合成反応を誘起できる例を見出すことに寄与できたと考えている。

次に、これらの分子へ各種ジチオールを求核剤として作用させるとチオスルホン酸エステルの 2 価硫黄上での求核置換反応が起こり、ジスルフィド結合の形成に伴うポリマーが生成した (図 1)。この反応をもとにチオール・チオスルホン酸エステルを選択して反応を行うと、以下に示すジスルフィドポリマー・コポリマーが合成できた (図 4)。

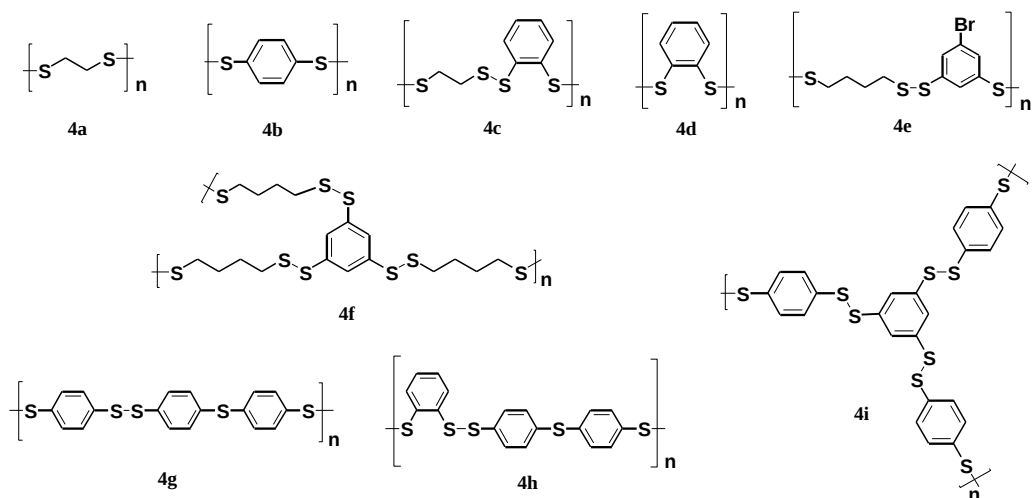


図 4. 本研究にて合成したジスルフィドポリマーおよびコポリマー

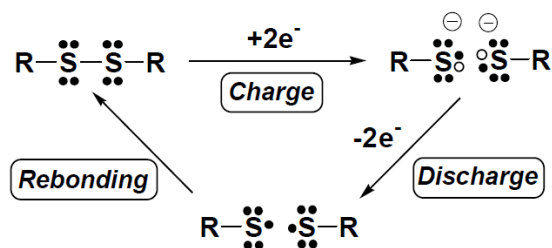


図 5. ジスルフィド化合物の充放電過程における S-S 結合の開裂-再結合メカニズム

次に合成したポリマーについて二次電池特性評価を行った。ジスルフィド化合物は S-S 間の有する電気化学挙動が可逆的かつ高効率で起こる（図 5）ことから、安定な電極活物質として有用である。本研究で合成したジスルフィド結合をエチレンでつないだポリマーでは 1 サイクル目に 280Ah/kg, 2 サイクル目以降では 230Ah/kg の放電を示した（図 6(a)）。また、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では耐久性が劣るものの、放電時に広範なプラトー電位が観測された（図 6(b)）。

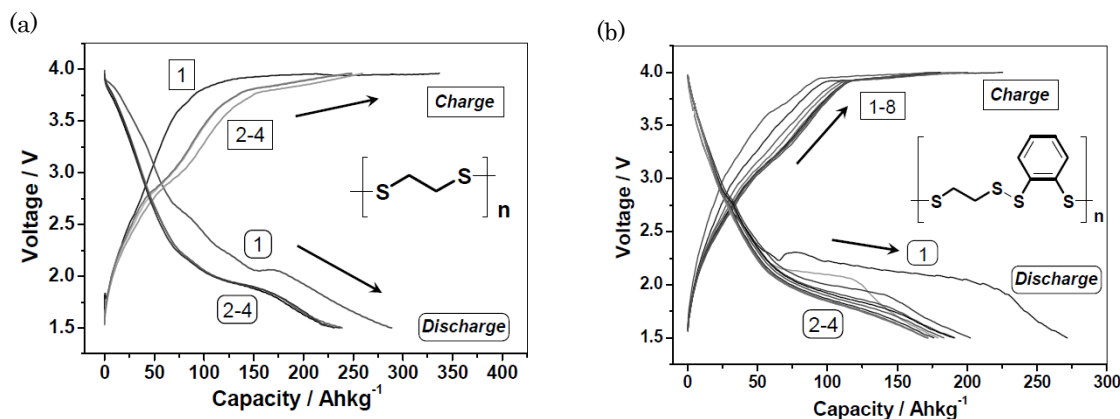


図 6. 4a(a)および 4c(b)を正極活物質とするリチウム二次電池の充放電曲線

その他のポリマーについても分子構造（置換基）に依存した放電特性が観測した結果、芳香族系の有機基を含むポリマーではプラトーが現れる一方で耐久性に問題があり、脂肪族系ではプラトーがないものの耐久性が良好な結果が得られた。これらの結果から、今後の有機基構造の最適化によって電池の放電特性の更なる改善が可能であると考えている。

<計画に対する達成度>

申請時は、ジスルフィドポリマーの試作と試料種類についての充放電特性を検討しただけであったが、本研究助成による研究推進によって、現在 12 種類のジスルフィド化合物について電池材料としての評価を行い、有機基による放電特性の傾向を見出すことに成功した点で、本申請テーマの達成度を 80%とした。今後、有機系電池材料の実用化へ向けた改善を進めるには、耐久性が高い活物質を開発する必要があり、それに要する研究を 20%として見積った。将来展望に具体案を示す。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

	計画	受入及び実績（単位：千円）
備品費	19	0
消耗品費	1520	1179
旅費	200	151
間接経費	100	70
計	2000	1400（＝受入額）

受入額に合わせ、使用額を修正して予算執行した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

<今後の発展性>

現時点において、本研究で合成した一連のジスルフィド化合物が電池内で正極活物質として動作し、その有機構造によって放電特性はチューニングできることを確認しているため、今後は有機構造の改変による耐久性改善の指針に関する情報を明らかにしていく。これまでの結果では、硫黄原子にアルキル基を結合させたものが良い傾向を示すことが分かっており、その部位の構造は保持した上で分子拡張によって耐久性と安定なプラトー、高容量を示すジスルフィド系有機活物質を開発していくことが可能である。

<実用化の見込み>

現在の実験系に基づいて調達が必要な試薬からコストを見積もると、実用化までの到達は見込めない状況に見えるが、日本は世界有数の硫黄産出国であり数少ない自給 100%の資源であり、機能が十分に証明された有機硫黄系材料が見出された場合は、国内の資源で合成開発を実施してコストも大幅に下げていくことが可能であると考えている。そのために、今後分子の設計を終えた後に多少の容量の低下は犠牲にしても、合成が容易な骨格による材料設計に基づく改良を進めていけると、企業との連携はし易くなると考えている。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

＜学術誌への投稿，出版等＞

- ・「有機ジスルフィド系正極活物質の開発状況」，ケミカルエンジニアリング，2012 年 8 月号
- ・フोटクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出（9 章），シーエムシー出版，2012 年
- ・「次世代蓄電池の“新しい蓄電材料”開発全集」，株式会社技術情報協会，2013 年

＜学会発表（口頭発表）＞

- ・第 38 回有機典型元素討論会，O-49，2011 年 12 月
- ・日本化学会第 92 春季年会，3D1-47，3J1-55，2012 年 3 月
- ・化学工学会第 44 回秋季大会，L309，2012 年 9 月
- ・日本化学会第 93 春季年会，2C3-04，2013 年 3 月

＜学会発表（学生の入賞）＞

- ・2011 年日本化学会西日本大会，1P-92，2011 年 11 月（優秀ポスター賞）
- ・第 14 回ヨウ素学会シンポジウム，P-30，2011 年 11 月（最優秀賞）
- ・第 38 回有機典型元素討論会，P-49，2011 年 12 月（優秀ポスター賞）
- ・第 1 回サイエンス・インカレ，8，2013 年 3 月（JST 理事長賞）
- ・第 26 回フジサンケイビジネスアイ 独創性を拓く先端技術大賞，2012 年 7 月（特別賞）
- ・2012 年日本化学会西日本大会，2P-101，2012 年 11 月（優秀ポスター賞）
- ・2012 ハロゲン利用ミニシンポジウム，P-27，2012 年 11 月（ポスター賞）
- ・第 2 回サイエンス・インカレ，103，2013 年 3 月（協力企業賞）

＜特許出願＞

出願番号：特願 2011-098185

発明の名称：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

出願日：平成 23 年 4 月 26 日