

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23655185

研究課題名（和文） 機能性ジスルフィド化合物の高効率合成法の開拓と電池材料への応用

研究課題名（英文） Development of highly-efficient synthetic method of functional disulfide compounds and their applications to battery electrodes

研究代表者

吉川 浩史 (YOSHIKAWA HIROFUMI)

名古屋大学・理学研究科・助教

研究者番号：60397453

研究成果の概要（和文）：高容量を有する次世代二次電池を創製するうえで、新しい正極活物質の開発は必要不可欠である。本研究では、ジスルフィド基における電気化学的な酸化還元挙動に着目し、新規なジスルフィドポリマーを正極とする二次電池の実現を目的に、高効率な新規ジスルフィドポリマーの作製と二次電池への応用を試みた。有機基としてエチレンなどからなるジスルフィドポリマー、およびエチレンと *o*-フェニレンなどからなるジスルフィドコポリマーについて、チオスルホン酸エステルとジチオールからなる無溶媒クロスカップリング反応を用いて高効率に合成することに成功した。このようなジスルフィドポリマーを正極活物質とするリチウム電池の充放電特性を検討したところ、いずれも従来のリチウムイオン電池と遜色ない電池特性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Much attention has been attracted to development of novel cathode active materials to realize high performance rechargeable batteries. Among of various materials, disulfide compounds are promising due to their stable electrochemical redox behavior based on disulfide groups. In this work, we tried to develop a novel and convenient method to synthesize functional disulfide polymers under solvent-free conditions for the applications to cathodes. As a result, we synthesized these polymers by coupling reactions of thiosulfonic S-ester with dithiol. We fabricated Li batteries including synthesized disulfide polymers as cathode active materials. Their battery performances were better than those of the usual Li ion batteries.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：物性化学

科研費の分科・細目：有機工業材料

キーワード：二次電池・ジスルフィドポリマー・正極材料

## 1. 研究開始当初の背景

近年、環境問題やエネルギー問題などの観点から、効率良くエネルギーを保存し、ユビキタスにエネルギーを供給できる新しい電池システムの開発が急がれている。とりわけ「高容量」、「急速充電」、「高耐久性」は電池性能に求められるもっとも重要な課題であり、今後の高度情報社会で用いられ

る様々な電子機器には必須の技術である。これまでに高性能な次世代二次電池の実現を目指して、様々な正極材料が開発されてきたものの、実用化にはほど遠い。そこで我々は、ジスルフィド化合物が S-S 結合の可逆的な開裂-再結合挙動を安定に示すことに着目し、様々なジスルフィドポリマーの電池正極活物質への応用を着想した。しかしな

がら、S-S結合が示す特異的な反応性が理由となり、合成化学的な機能性ジスルフィド材料の開発はあまり行われていない状況であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、高性能電池正極材料として機能するジスルフィドポリマー及びコポリマーの合成を目的に、モノマーとして結合形成が起こる反応点を2カ所以上有するチオスルホン酸エステルを無溶媒反応によって合成することを試みた。さらに、このモノマーをチオールと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、これらの電池特性を検討することで、構造-電池特性の相関に関する情報を得ることを最終目標とした。

## 3. 研究の方法

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)。

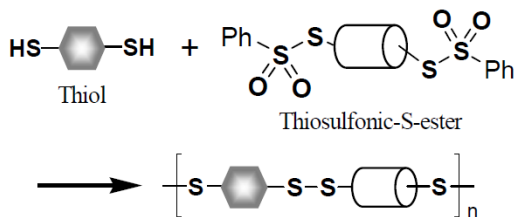


図1、ジスルフィドポリマーの新規合成法

モノマーのチオスルホン酸エステルの合成は図2(a)を用いて行い、図2(b)に示す非対称ジスルフィド化合物の合成反応を応用することで、ジスルフィドポリマー・コポリマーの作製を行った。その結果、モノマーとジチオールの組み合わせによって、図1のよ

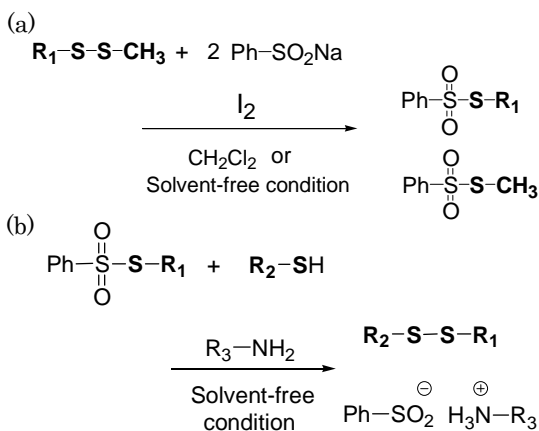


図2、(a)チオスルホン酸エステルの合成反応、(b)ジスルフィドの合成反応

うな様々なジスルフィドポリマーを作製することが可能となる。

このような新規反応によって合成したジスルフィドポリマーについて、その二次電池特性を検討するため、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%、バインダーであるPVDFを20wt%とする正極を作製した。負極にリチウム金属を用いて二次電池を作製し、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検討した。

## 4. 研究成果

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(図2(a))。この反応で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る。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ている。

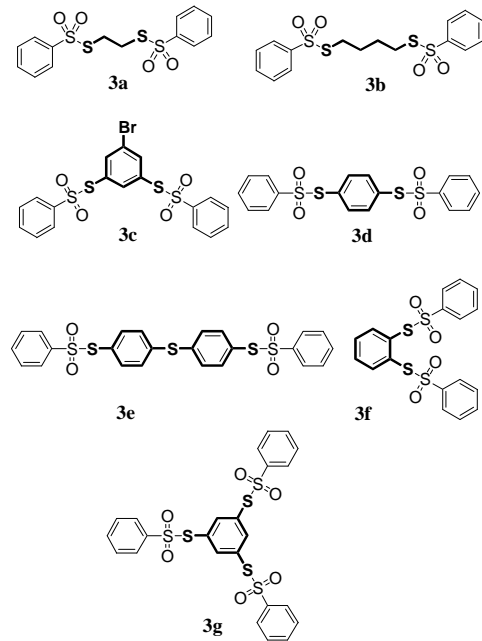


図3、合成したチオスルホン酸エステル

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、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であり、反応の選択性および収率を改善することができた。さらに、この反応は有機溶媒を用いずに基質を混合するだけで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も **3b**、**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** については溶液状態では蛍光灯の光でも分解される性質を持つことからであり、無溶媒反応によって今回初めて単離することで明らかにできた。このように、本研究の系では、酸化剤として昇華特性のあるヨウ素を用いることにより、無溶媒反応に特異的な合成反応を誘起できる例を見出したと言える。

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)。これによって、チオール・チオスルホン酸エステルを選択することで以下に示す様々なジスルフィドポリマー・コポリマーが合成できた(図4)。

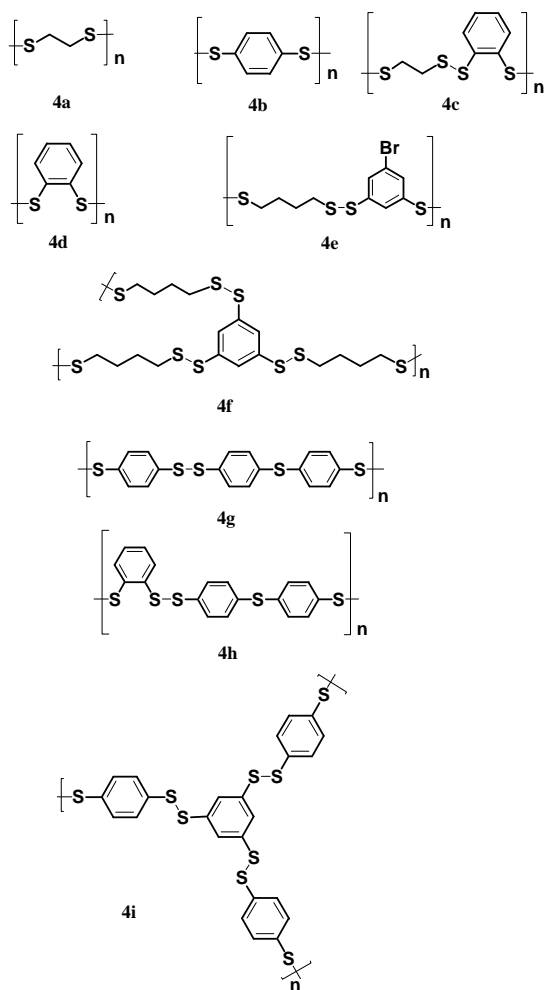


図4、合成したジスルフィドポリマーおよびコポリマー

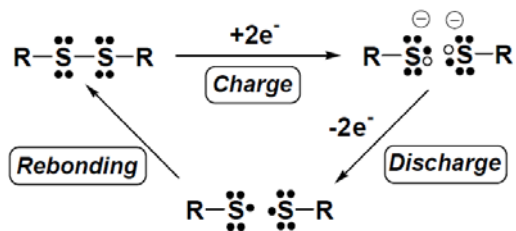


図5、ジスルフィド化合物の充放電過程におけるS-S結合の開裂-再結合挙動

合成したポリマーについて、その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大変有用である。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**4a**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 $\sigma$ -フェニレンで構成されるコポリマー**4c**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))。

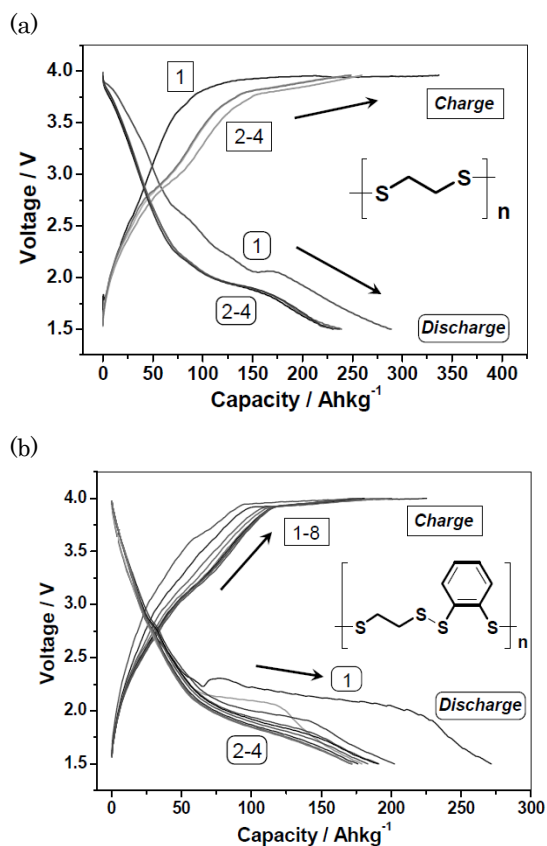


図6、ジスルフィドポリマー**4a**(a)および**4c**(b)を正極活物質とするリチウム二次電池の充放電曲線

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されており、今後の構造最適化によって電池性能のさらなる高機能化に向けた改善が期待できると考えている。

以上、本研究では、ジスルフィドポリマーの新規合成法の開拓に成功した。これらを正極活物質とする二次電池の充放電特性を検討したところ、既存のリチウムイオン二次電池のものと同色ない性能を示した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ①H.-L. Cai, Y. Zhang, D.-W. Fu, W. Zhang, T. Liu, H. Yoshikawa, K. Awaga, R.-G. Xiong, Above-Room-Temperature Magnetodielectric Coupling in a Possible Molecule-based Multiferroic: Triethylmethylammonium Tetrabromoferrate (III), *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 18487-18490、査読有, DOI: 10.1021/ja3073319
- ②B. Li, S. Dalgleish, Y. Miyoshi, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, and K. Awaga, Electric double layers allow for opaque electrodes in high performance organic optoelectronic devices, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101, 173302-1 - 173302-5, 査読有, DOI: 10.1063/1.4762823
- ③H. Wang, N. Kawasaki, T. Yokoyama, H. Yoshikawa and K. Awaga, Molecular Cluster Batteries of Nano-hybrid Materials between Keggin POMs and SWNTs, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 9863-9866, 査読有, DOI: 10.1039/C2JM33079B
- ④S. Dalgleish, M. M. Matsushita, L. Hu, B. Li, H. Yoshikawa, K. Awaga, Utilizing Photocurrent Transients for Dithiolenes-Based Photodetection: Stepwise Improvements at Communications Relevant Wavelengths, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 12742-12750, 査読有, DOI: 10.1021/ja304228c
- ⑤B. Li, Y. Noda, L. Hu, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita and K. Awaga, Highly-efficient organic optoelectronic conversion induced by electric double layers in ionic liquids, *Appl. Phys. Lett.* 2012, 100, 163304/1-163304/4, 査読有, DOI: 10.1063/1.3697988

[学会発表] (計5件)

- ①松井郁也、濱橋大樹、赤井大気、谷藤尚貴、

吉川浩史、「ヨウ素を用いた無溶媒条件で進行する S-S 結合形成反応の開発と二次電池材料への応用」、2012 ハロゲン利用ミニシンポジウム (第5回臭素化学懇話会年会)、2012年11月30日、岡山大学

- ②赤井大気、松井郁也、濱橋大樹、谷藤尚貴、吉川浩史、「リチウム二次電池材料を指向した有機ジスルフィドの無溶媒合成と電池特性」、2012年日本化学会西日本大会、2012年11月10-11日、佐賀大学
  - ③谷藤尚貴、山本耕平、村尾彰郁、原聡、吉川浩史、「無溶媒反応を用いたジスルフィドポリマーの合成とリチウム二次電池材料への応用」、日本化学会第93春季年会、2013年3月22-25日、立命館大学びわこくさつキャンパス
  - ④吉川浩史、「In situ XAFS を用いた分子クラスター電池の反応機構解明」、第2回名古屋大学シンクロトロン光研究センターシンポジウム、2012年11月26日、名古屋大学
  - ⑤吉川浩史、「固体電気化学を基盤とした多核金属錯体の機能開拓」、第1回東北大学卓越大学院研究会「金属錯体の固体物性最前線—金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域を目指して—」、2013年2月4-5日、東北大学
- [図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 電気二重層コンデンサ

発明者: 阿波賀邦夫、吉川浩史、佐藤正春

権利者: 名古屋大学、村田製作所

種類: 特許

番号: 特願 2012-207080

出願年月日: 平成 24 年 9 月 20 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://advmat.chem.nagoya-u.ac.jp/yoshikawa.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉川 浩史(YOSHIKAWA HIROFUMI)

名古屋大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 60397453

(2) 研究分担者

谷藤 尚貴(TANIFUJI NAOKI)

米子工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：80423549

(3) 連携研究者

阿波賀 邦夫(AWAGA KUNIO)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・教授

研究者番号：10202772