〔総 合 論 文〕

有機ホウ素系電解質を利用した選択的リチウムイオン輸送

松見 紀佳

(受付 2010 年 4 月 9 日・審査終了 2010 年 6 月 11 日)

要 旨 リチウムイオン輸送性のイオン伝導性材料としては長きにわたりポリエーテル誘導体が検討されてきた。しかし、エーテル酸素原子のリチウムカチオンへの強い配位は常温におけるリチウムイオン輸率を大幅に低下させることが知られてきた。一方、近年新たな電解質材料として難燃性、難揮発性、高イオン伝導性のイオン液体が検討されている。そのイオン液体においてもマトリックス自身がイオンにより構成されているために、電位勾配下において目的カチオンのみを選択的に輸送することは通常の分子設計では困難である。そこで系内にアニオンレセプターとしての三級ホウ素や高解離性のリチウムボレート塩などを導入することにより、高いイオン伝導性とリチウムイオン輸率の双方を併せ持つ材料も見いだされてきた。また、これらの知見を元に最近では実用展開を意識しつつホウ素系イオンゲル電解質に関する研究を行っているので合わせて紹介する。

1 緒 言

近年の携帯電話やノート型 PC, PDA, 携帯音楽プレーヤーなどのモバイルテクノロジーはリチウムイオン二次電池をはじめとするエネルギー貯蔵デバイスの著しい発達に支えられている。また、その更なる発達の可否は、ハイブリッド車や EV 車などの環境対応技術の浮沈にもかかわる重要課題となっている。リチウムイオン二次電池向けの電解質としてはジメトキシエタン/エチレンカーボネート混合系などの有機溶媒が広く用いられているところであるが、近年安全性の問題がクローズアップされているリチウムイオン二次電池において、揮発性かつ引火性である有機溶媒の使用は決して好ましいものではなく、このような背景からも高分子固体電解質への関心も失われていない¹⁾。

これまで、高分子固体電解質としては数十年来にわたってポリエチレンオキシド (PEO) 誘導体が活発に研究されてきた。しかし、PEO は比較的結晶性が高いことから、一般にそのイオン伝導度は比較的低い。一方で Allcock らにより報告されたオリゴエチレンオキシド鎖を側鎖に有するポリホスフェゼン²⁾や、West らにより報告された二重橋形ポリシロキサン^{3),4)}は高分子固体電解質として極めて高い水準のイオン伝導度を達成している。しかし、そこにも解決されなければならない問題が残っている。塩を添加した高分子固体電解質においては、電位勾配下においてアニオンとカチオンの双方が移動する。また、エーテル酸素原子とリチウムイオンとの

Figure 1. A schematic illustration of binding of ether oxygens to lithium ion.

強い相互作用により、効果的なリチウムイオン輸送は阻害される (Figure 1)。実際に、常温におけるポリエチレンオキシド中でのリチウムイオン輸率は 0.1~0.2 に過ぎず、80%~90%はエネルギー発生に直接関係のないアニオンが系中を移動していることになる。

リチウムイオン輸率を向上させるための典型的なアプ

松見紀佳 (MATSUMI, Noriyoshi) 名古屋大学大学院生命農学研究科応用分子生命科学専攻 (☎464-8601 名古屋市千種区不老町)

平成 7 年 3 月京都大学工学部合成化学科卒業、平成 9 年 3 月京都大学大学院工学研究科修士課程高分子化学専攻修了、平成 12 年 3 月京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了、博士号取得 (工学)、平成 11 年 1 月~平成 12 年 3 月まで日本学術振興会特別研究員 (DC2)、平成 12 年 4 月東京農工大学工学部生命工学科助手、平成 16 年 4 月東京農工大学大学院共生科学技術研究部助手、平成 18 年 4 月名古屋大学大学院生命農学研究科助教授、平成 19 年 4 月准教授に職名変更、現在に至る。

a) Hydroboration Polymerization

b) Dehydrocoupling Polymerization

Scheme 1.

ローチとしては、アニオンの構造を高分子構造中に固定したポリマー/塩ハイブリッドの設計を挙げることができる^{5)~9)}。しかし、イオンの構造を固定することはキャリアイオン数の減少につながるため、高解離性の塩構造を導入する必要がある。一方で、もう一つのアプローチとしては、アニオンレセプターとして働くルイス酸性の有機ホウ素ユニットを電解質マトリックスに導入することが挙げられ、国内外の幾つかの研究グループを中心に検討されてきた^{10)~12)}。筆者らはヒドロボランを利用して各種の構造が明確な有機ホウ素系高分子固体電解質の合成を行ってきた¹³⁾。主鎖にホウ素を有する高分子材料の簡便な合成法として、中條らはヒドロボレーション反応を素反応としたヒドロボレーション重合に関して膨大な論文を報告している^{14)~16)}。ジエン類やジイン類をはじめとする二官能性モノマーのヒドロボレーション重合は穏和な反応条件下で不均化や副生成物の生成を伴うことなく進行する。筆者らはこの手法を、選択的にリチウムカチオンを輸送する各種有機ホウ素系高分子固体電解質の合成に適用した。

2 ヒドロボランモノマーを用いたアニオントラップ型高分子固体電解質の合成^{17),18)}

まず、メシチルボラン¹⁹⁾とトリエチレングリコールジアリルエーテルとの重合により、アルキルボランを有する高分子固体電解質の合成について検討した(Scheme 1a)。重合は THF 溶液中でトリエチレングリコールジアリルエーテルに対して小過剰のメシチルボラン溶液を滴下することにより行った。常温で 6 時間反応させた後、溶媒を除去し、*n*-ヘキサンへの再沈殿、ジエチルエーテルでの洗浄を経て対応するポリマーを得た。また、メシチルボランとオリゴエチレンオキシドとの脱水素カップリング重合についても同様に試み、目的のホウ酸エステル型ポリマーを得た(Scheme 1b)。いずれの系

においても、長いオリゴ(オキシエチレン)鎖を有するモノマーを用いた場合には、オリゴ(オキシエチレン)鎖とホウ素との強い相互作用のために重合は進行しなかった。各ポリマーの構造は ¹H-および ¹¹B NMR スペクトルにより決定した。各ポリマーの数平均分子量は M_n 2900~1000 の範囲であった。

各種リチウム塩を添加後、これらのポリマーのイオン伝導特性を評価したところ、50°C において $3.1 \times 10^{-5} \sim 5.2 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ を観測した(Figure 2)。このことから、これらのポリマーにおけるイオン輸送は、ホウ素上の立体障害の大きな置換基に阻害されないことがわかった。LiTFSI [lithium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide] をホウ酸エステル型ポリマーに添加した系において最も高いイオン伝導度を観測した。アルキルボラン型ポリマーは、ホウ酸エステル型ポリマーと比較して 1 桁低いイオン伝導度を示し、イオン伝導度の温度依存性もより大きかった。これはアルキルボラン型ポリマーのより高い T_g からわかるように、セグメント運動性がより低いことが原因である。

これらのポリマーのイオン伝導特性に関してさらに情報を得る目的で、VFT (Vogel-Fulcher-Tammann) 式^{20)~22)}によるフィッティングを行った。容易に直線状のフィッティングが可能であったことから、イオン輸送メカニズムとしてはポリエチレンオキシド系同様にポリマーのセグメント運動に依存したイオン輸送であることが示唆された。また、本系では VFT 式により最適化される理想の T_g 、すなわち T_0 の値が比較的本来の T_g の値に近いことから、ポリマーと塩との相互作用が比較的弱いことがわかった。これは、ホウ素に隣接した酸素上の電子密度が、ホウ素への流れ込みによって減少している結果と考えられる。また、系のリチウムイオン輸率²³⁾についても測定した。30°C において観測されたリチウムイオン輸率は 0.50~0.35 であり(Table 1)、通常の PEO

Figure 2. Temperature dependence of ionic conductivity for polymers 1 and 2 in the presence of various lithium salts.

Table 1. Lithium Transference Number t_+ for Organoboron Polymer Electrolytes

Polymer/salt or lithium reagent	t_+ ^{a)}	Conductivity (S/cm) ^{b)}
<u>1a</u> /LiCF ₃ SO ₃	0.50	2.11×10^{-6}
<u>2b</u> /LiClO ₄	0.35	2.79×10^{-5}
<u>2b</u> /LiCF ₃ SO ₃	0.39	3.39×10^{-5}

^{a)} Determined by combination of ac impedance/dc polarization methods, at 30°C. ^{b)} Determined by ac impedance method, at 50°C.

と比較して顕著に高いことからホウ素によるアニオンのトラップが起きていることが示唆された。また、比較的ルイス酸性が高いアルキルボランユニットを有する系においてより高いリチウムイオン輸率が観測された。

3 櫛形有機ホウ素高分子固体電解質²⁴⁾

優れたイオン伝導度を示す高分子固体電解質を得るための有効なアプローチとして、高分子側鎖の速い緩和を利用した櫛形高分子固体電解質の設計が広く試みられている。ここでは、リチウムイオン輸送の高い選択性と高いイオン伝導性を兼ね備えた系を構築する目的で、櫛形有機ホウ素高分子固体電解質の合成を行った。合成法としては、PEO鎖を有するヒドロボランモノマーの脱水素カップリング重合について検討した(Scheme 2)。同様の手法により、分岐したPEO鎖を側鎖に有する櫛形有機ホウ素高分子固体電解質の合成も行った。

最初に、オリゴエチレンオキシドモノメチルエーテルを過剰量のボラン・THF錯体と反応させた。溶媒とボラン・THF錯体を留去したのち、得られたオリゴ(エチレンオキシド)鎖を有するヒドロボランモノマーをTHF溶液中にてトリエチレングリコールと常温で脱水素カップリング重合させた。得られたポリマーはn-ヘキサンへの再沈殿及びジエチルエーテルでの洗浄により

Scheme 2.

精製し、構造は¹Hおよび¹¹B NMRにより確認した。ポリマーは4.1~5.7の繰り返し単位から成っていることがわかった。さまざまなリチウム塩の存在下において、各櫛形有機ホウ素高分子固体電解質のイオン伝導度の温度依存性を測定した。その結果、塩種としてはLiTFSIを用いた場合に高いイオン伝導度が観測され、前述の直鎖状有機ホウ素系高分子固体電解質と比較して有意に高い値を示した(Figure 3)。特に側鎖としてPEO550を有する系(3c)では50°Cにおいて $8.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ の値が得られた。この結果は、これまで報告されているポリホスファゼン系やポリシロキサン系の櫛形高分子のように側鎖のPEO鎖長が短い場合に高いイオン伝導度を示し

た系と挙動が異なっているが、本系はそれらの楕円高分子と比較して側鎖の密度が低いことが挙動の違いにつながったと考えられる。側鎖に PEO550 を有する系 (3c) について LiCF_3SO_3 を添加した系のリチウムイオン輸率は 30°C において 0.38 であり、リチウムイオン輸送の選択性においても優れた特性を示した。

4 末端に有機ホウ素ユニットを有する 高分子電解質の合成^{25),26)}

9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナン (9-BBN) は最も一般的なヒドロボレーション試薬の一つである。したがって、この試薬を用いた有機ホウ素系高分子電解質の簡易な合成は工業的にも有意義と考えられる。合成は THF 溶液

Figure 3. Temperature dependence of ionic conductivity for comb like polymers 3 and 4 in the presence of LiTFSI.

中においてポリプロピレンオキシド (PPO) もしくはポリプロピレンオキシド ジアリルエーテルに対して両末端に等モル量の 9-BBN を作用させ、常温でかくはんすることにより行った (Scheme 3)。得られたポリマーの構造は ^1H および ^{11}B NMR スペクトルにより確認した。示差走査熱量分析 (DSC) 測定を行ったところ、得られたポリマーは融点を示さず、完全にアモルファスであることがわかった。添加塩の存在下でイオン伝導度測定を行ったところ、プロピレンオキシドユニット数が $n=7$ のポリマー 5 および 6 は LiCF_3SO_3 の存在下で 50°C においてそれぞれ $4.6 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$, $2.8 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ のイオン伝導度を示した。イオン伝導度の値は PPO/ LiCF_3SO_3 系と比較して低下しているが、それぞれの系の 30°C におけるリチウムイオン輸率は 0.67 および 0.57 であり、著しく高い値となった。高分子末端におけるアニオンレセプターのモビリティの高さがアニオントラップに効果的に作用したものと考えられる。一方で 5/ LiTFSI 系におけるリチウムイオン輸率は 30°C において 0.28 にとどまった。アニオントラップの際の立体障害の大きさが影響したと考えられる。

5 ポリ (有機ホウ素ハライド)ーイミダゾール錯体²⁷⁾

選択的カチオン輸送能を有する高分子固体電解質の更なる設計法として、筆者らはホウ素ーイミダゾール錯体の利用について検討してきた。ホウ素ーアミン錯体²⁸⁾は H.C. Brown らによる初期の研究以来良く知られた一連の物質群であるが、筆者らの知る限り溶媒や電解質として検討された例はなかった。ホウ素ーアミン錯体はイオ

Scheme 3.

Scheme 4.

Figure 4. Temperature dependence of ionic conductivity for poly(organoboron halide)-imidazole complex in the presence of various lithium salts.

ン液体系と異なり、マトリックス由来のイオンを有していないことから、選択的イオン輸送に適したメディアであると期待される。

まず、ポリ(有機ホウ素ハライド)ーイミダゾール錯体を以下のように合成した(Scheme 4)。1,7-オクタジエンとモノプロモボラン・ジメチルスルフィド錯体とのヒドロボレーション重合により、既報での分子量が M_n 23500 とされているポリ(有機ホウ素ハライド)を合成し、次にポリマーユニットに対して 0.5 当量の 1-メチルイミダゾールを作用させ、最後にメタノール処理を行った。得られたポリマーの構造は ^1H および ^{11}B NMR スペクトルにより決定した。さまざまなリチウムイオン濃度におけるイオン伝導度を測定したところ、有機ホウ素ユニットに対して 0.5 当量の LiTFSI を添加した系においてイオン伝導度は最大となり、 50°C において $2.6 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ を示した(Figure 4)。添加塩として LiCF_3SO_3 や LiBr を用いた場合のイオン伝導度は 1 桁以上低下した。ポリマー 7/LiTFSI 系の 30°C におけるリチウムイオン輸率は 0.47 を示し、系内において半数のユニットに導入されているホウ酸エステルユニットにより顕著にアニオン

トラップが機能していることを示唆した。

最近、筆者らは液状の低分子イミダゾールーアルキルボラン錯体に関しても報告した²⁹⁾。得られた液体は常温以下の融点を示し、単に過冷却によって液状化しているのではないことが明らかになった。ソルバトクロミック色素(Reichardt dye³⁰⁾)を用いた極性評価を行ったところ Et(30) 値より液体の極性はアセトンやアセトニトリルに匹敵し、LiTFSI 溶存下でのイオン伝導度は $2.2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ を観測した。これらの錯体の高分子類縁体に関しても、他の機会に報告したい。

6 3級ホウ素系高分子固体電解質の高分子反応によるリチウムボレート型高分子固体電解質の合成^{17),18)}

アニオン席をリチウムボレートとして高分子構造中に固定する目的で、有機ホウ素ポリマー(M_n 2900~1000)と有機リチウム試薬との高分子反応について検討した(Scheme 5)。まず、3級有機ホウ素系ポリマーと *n*-ブチルリチウムとの高分子反応を行ったが、得られたポリマーのイオン伝導度は極めて低く、 ^1H -NMR は複雑なピークを示した。一方でフェニルリチウムを用いた場合には選択的なボレート形成が観測された。得られたリチウムボレート型ポリマーは 50°C において $9.5 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ の伝導度を示した。この値は3級ホウ素系ポリマーにおける塩の溶存下のイオン伝導度よりも低いが、一方でリチウムイオン輸率は非常に高い値(0.82 at 30°C)を示した。

また、高解離性のリチウムボレートを導入する目的で、フェニルリチウム以外にも 2-ナフチルリチウム、9-アントリルリチウム、ペンタフルオロフェニルリチウムを用いた高分子反応を行ったところ、これらの系ではフェニルリチウムを用いた場合よりもイオン伝導度が 1 桁向上した。リチウムボレートへの電子吸引性基の導入により、塩構造の解離性が向上した結果と考えられる。

Scheme 5.

Scheme 6.

7 リチウム メシチルヒドロボレートを用いた リチウムボレート型ポリマーの直接合成³¹⁾

三級ホウ素有する高分子固体電解質と有機リチウム試薬との高分子反応によるリチウムボレート型高分子の合成においては、メシチルボランユニットの大きな立体障害により反応効率が比較的低いという問題があった。さらに、アリアルリチウム試薬の利用により、高分子側鎖に更なるアリアル基が導入されることによってポリマーのガラス転移温度が上昇し、結果として比較的低いイオン伝導度にとどまることとなった。これらの問題を避けるために、モノマーとしてリチウム メシチルヒドロボレートを用いたリチウムボレート型ポリマーの直接合成を検討した(Scheme 6)。重合は THF 溶液中において、常温で小過剰量のリチウム メシチルヒドロボレートをオリゴエチレンオキシドと脱水素カップリング重

合させることにより行った。重合後にアルコールで処理することにより、目的のリチウムボレート型ポリマーが得られた。ポリマーの構造は ¹H, ¹¹B NMR により決定した。

アルコールとしてメタノールを用いて後処理を行って得られたメトキシボレート型ポリマーは 50°C において $8.8 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ のイオン伝導度を示した(Figure 5)。この値はフェニルリチウムを用いた三級ホウ素系高分子の高分子反応で得られたポリマーと比較して 1 桁高い値となっている。また、アルコールとしてヘキサフルオロプロパノールやペンタフルオロフェノールを用いた場合にはさらに高いイオン伝導度が観測された。VFT パラメーターより(Figure 6, Table 2)、フッ素系アルコールを使用した系では系内のキャリアイオン数に相当するパラメーター(A)が大きいことから、これらの系で生成するリチウムボレートの解離性の高さが高いイオン伝導

Figure 5. Temperature dependence of ionic conductivity for lithium borate polymers 9.

Figure 6. VFT plots for lithium borate polymers 9.

Table 2. VFT Parameters for Lithium Borate Polymers 9

polymer	$\sigma_i(\text{Scm}^{-1})$ at 323 K	A ($\text{Scm}^{-1} \text{K}^{1/2}$)	B (K)	T _g (K)	T ₀ (K)
<u>9a</u>	8.77×10^{-6}	0.31	731	221	203
<u>9b</u>	7.44×10^{-5}	0.83	751	226	204
<u>9c</u>	4.52×10^{-5}	1.13	818	234	211

度の主要因であることがわかった。側鎖にヘキサフルオロイソプロポキシ基を有するリチウムボレート型ポリマーは 50°C において $7.4 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ のイオン伝導度を示した。

8 ホウ素安定化イミドアニオンを有するポリマー/塩ハイブリッドの合成³²⁾

さらに高イオン伝導性のポリマー/塩ハイブリッドの合成を目的として、高解離性のホウ素安定化イミドアニオン(boron stabilized imido anion; BSI)の設計について検討した。以前からホウ素には隣接するアニオンを安定

化させる作用があることが知られてきた。例えばホウ素安定化カルバニオンは有機合成において利用価値の高い求核試薬として知られている。最近、筆者らはホウ素安定化カルバニオン上のリチウムイオンの伝導挙動について報告した³³⁾。一方で、ホウ素に隣接した窒素原子上の孤立電子対が効果的にホウ素の空 p 軌道に流れ込むこと(pπ-pπ 相互作用³⁴⁾)が知られている。したがって、ホウ素によって安定化されたイミドアニオンを設計することは、非ハロゲン系の高解離性塩を設計する上で有益なアプローチであると考えられた。

LiBSI を有するポリマー/塩ハイブリッドは Scheme 7 に従って合成した。1,7-オクタジエンとモノプロモラン・ジメチルスルフィド錯体とのヒドロボーション重合により得られる、既報での分子量が 23500 のポリ(有機ホウ素ハライド)に対して、0.5 当量のヘキシルアミン、0.5 当量のオリゴエチレンオキシドを反応させ、生成するイミノボランユニットを水素化リチウムで中和することにより目的のポリマー/塩ハイブリッドを得た。中和反応の前後のポリマーの ¹¹B NMR スペクトル(Figure 7)においてはホウ酸エステル由来のピークに変化はみられない一方で、イミノボランユニットに相当するピークは大きく高磁場シフトし、選択的な中和の進行が明らかになった。得られたポリマー/塩ハイブリッドのイオン伝導度は 50°C において $1.3 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ であり(Figure 8)、側鎖として PEO750 を有する系において最大の値を示し、シングルイオン伝導体としては著しく高い値となった。

9 有機ホウ素系イオン液体の設計およびその高分子化^{35)~37)}

近年、新たな電解質マトリックスとしてイオン液体が極めて活発に検討されている。イオン液体^{38)~40)}は高イオン伝導性を示す一方で、イオンのみによって構成されているために電位勾配下でそれらの構成イオンが移動するという欠点を有する。したがって、ポリエーテル系同様、選択的なカチオン輸送に必ずしも適した系であるとは言えない。そこで、イオン液体へのアニオンレセプターとしてのホウ素ユニットの導入を行い、イオン伝導特性について詳細に検討した。

1-アリル-3-エチルイミダゾリウム プロミドに対してさまざまなヒドロボラン試薬を用いたヒドロボレーション反応を行い、得られた有機ホウ素系イオン液体(M_n 9000~4100)に対して、イミダゾリウムユニットに対して等モル量の LiTFSI を反応させてイオン交換を行い(Scheme 8)、LiBr を除去した。その後、有機ホウ素ユニットに対して等モル量の LiTFSI を添加し、得られたサンプルの特性を評価した³⁵⁾。観測されたイオン伝導度は 50°C において $7.8 \times 10^{-5} \sim 3.5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ であった。

Scheme 7.

Figure 7. ^{11}B NMR spectra (a) before and (b) after neutralization using LiH.

30°Cにおけるリチウムイオン輸率は最大で0.67を観測し、ホウ素によるアニオントラップはポリエーテル系以上に効果的であることがわかった。

これらの有機ホウ素系イオン液体に基づいた高分子固体電解質を合成する目的で、ジアルキルイミダゾリウム型イオン液体のヒドロボレーション重合による高分子化を検討したところ (Scheme 9)³⁶⁾、得られたポリマー PMS-I, PMS-II はホウ素ユニットに対して等モル量の LiTFSI

Figure 8. (a) Temperature dependence of ionic conductivity and (b) VFT plots for polymer/salt hybrids **10**.

の存在下で $3.7 \times 10^{-5} \sim 1.9 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ (at 50°C) のイオン伝導度を示した [Figure 9; PMS-I-(d), PMS-II-(d)]. リチウムイオン輸率は最も高い系で 30°C において 0.87 であり、これまでに報告されているアニオントラップ型の高分子固体電解質において最も高い値を観測

Scheme 8.

Scheme 9.

した。これは、非ポリエーテル系においてはホウ素へのエーテル酸素原子の強い配位の影響がないことがより効果的なアニオントラップを可能にしているためと考えられる。

また、ホウ素を導入したイオン液体とペンタフルオロフェニルリチウムとの反応により、高解離性のリチウムボレートを導入した双性イオン型溶融塩を合成した³⁷⁾。 50°C において $3.0 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ のイオン伝導度を示し、0.69 のリチウムイオン輸率が観測された。

Figure 9. Temperature dependence of ionic conductivity for polymerized organoboron molten salts [(a) boric ester type polymers (b) alkylborane type polymers].

Scheme 10.

Scheme 11.

10 有機・無機ハイブリッド型イオンゲル電解質への展開^{41), 42)}

最近筆者らはリチウムイオン二次電池用電解質に難燃性を付与しうるアプローチとして有機・無機ハイブリッド型電解質の作製を検討している。アルコキシシラン、アルコキシボランの共存下においてゾルーゲル反応とビニルイミダゾリウム型イオン液体のラジカル重合を行うことにより、目的のマトリックスを得た (Scheme 10)。この手法はケイホウ酸ガラスという形でホウ素を極めて安定性が高い状態で容易に系に取り込むことが可能な点においても興味深い。ガラス中のケイ酸/ホウ酸比を検討したところ、一定濃度までのホウ酸ユニットの増加は塩解離を促進し、イオン伝導度の向上につながる事がわかった。LiTFSI 添加系において常温で最大 10^{-4} Scm^{-1} 以上のイオン伝導度が観測された⁴¹⁾。

また、最近、新たなタイプの有機・無機ハイブリッド型イオンゲル電解質として、イオン液体中でのセルロースとホウ酸誘導体との縮合を利用した有機ホウ素系イオンゲル電解質の合成を検討した (Scheme 11)。セルロー

スの優れた力学特性を活かした電解質マトリックスの作製はポリエーテル系コンポジットにおいても検討例があるが、イミダゾリウムクロリド系イオン液体がセルロースの良溶媒であることと、多糖がホウ酸に対して高い反応性を有することから、本手法は有機ホウ素系イオンゲルの簡便な合成法として有用と考えられる。イオン液体中、水酸化リチウム水溶液の存在下で、セルロースとホウ酸/ペンタフルオロフェニルホウ酸を 90°C で縮合させることにより、高解離性のリチウムボレートをも有するイオンゲルが簡便に得られ、 $3.6 \times 10^{-3} \sim 5.4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ のイオン伝導度が観測された。

11 おわりに

ヒドロボランを鍵としたアプローチにより、さまざまな一連の有機ホウ素系高分子固体電解質を合成した。明確な構造を有する各ポリマーを用いた検討により、アニオンレセプターの導入がどのような場合でもリチウムイオン輸率の向上に有意義であり、高解離性のリチウムボレートやホウ素安定化イミドアニオンの導入がシングルイオン伝導体のイオン伝導度向上に効果的であることが

明らかとなった。アニオントラップ型の電解質においては、よりルイス酸性が高いアルキルボランを有する系において PEO 系、イオン液体系を問わず高いリチウムイオン輸率が観測された。多くの系において、添加塩として LiTFSI を用いた場合に最も良好なイオン伝導度が観測されたが、一方で一部の系を除いて LiTFSI 添加系でのアニオンレセプターの効果はやや限定的である。特にホウ素上にメシチル基を有する系ではアニオントラップの際の立体障害も考慮する必要があると考えられる。概して LiCF_3SO_3 を用いた場合には例外なく高いリチウムイオン輸率が観測されている。また、アニオントラップの環境としては、ホウ素—イミダゾール錯体やイオン液体などの非ポリエーテル系においてより効果的に作用することが明らかとなった。一般に高イオン伝導度を達成することが難しいポリマー/塩ハイブリッドにおいても、高解離性リチウムボレートやホウ素安定化イミドアニオンなどの高解離性塩構造を導入することにより、高いイオン伝導度を達成できることがわかった。ホウ素系材料に特有の化合物としての安定性の問題に関しても、有機・無機ハイブリッド化などの手法をさらに発展させながら改善を図っていくことが可能と考えられる。今後、さらに有機ホウ素化合物の多様性に見合った多くの優れた有機ホウ素系電解質が開発され、それらのライブラリーの中から実用に資する材料が生まれることを期待したい。

謝 辞 本稿における研究成果の多くは東京農工大学大学院共生科学技術研究部の大野弘幸教授との共同研究として行われました。また、多糖を利用した最近の研究展開に関しては名古屋大学大学院生命農学研究科の青井啓悟教授との共同研究としても行われています。両先生のご助言に御礼申し上げます。ともに、両研究室における共同研究者の皆様方に深く感謝いたします。また、一連の研究は科学研究費補助金若手研究 A (#19685018)、特定領域研究「イオン液体の科学」(#20031013)、NEDO 産業技術助成事業若手研究グラント(#09B33004a)等の助成により実施されてきました。ご支援に感謝しつつ、関係各位に御礼申し上げます。

文 献

- 1) D. E. Fenton, J. M. Parker, and P. V. Wright, *Polymer*, **14**, 589 (1973).
- 2) P. M. Blonsky, D. F. Shriver, H. R. Allcock, and P. E. Austin, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6854 (1984).
- 3) R. Hopper, L. J. Lyons, D. A. Moline, and R. West, *Organometallics*, **18**, 3249 (1999).
- 4) R. Hopper, L. J. Lyons, M. K. Mapes, D. Schmacher, D. A. Moline, and R. West, *Macromolecules*, **34**, 931 (2001).
- 5) L. C. Hardy and D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3823 (1985).
- 6) E. Tsuchida, H. Ohno, N. Kobayashi, and H. Ishizaka, *Macromolecules*, **22**, 1771 (1989).
- 7) K. Xu and C. A. Angell, *Electrochim. Acta*, **40**, 2401 (1995).
- 8) H. Ohno and K. Ito, *Polymer*, **36**, 891 (1995).
- 9) K. Ito, N. Nishina, and H. Ohno, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1357 (1997).
- 10) M. A. Mehta and T. Fujinami, *Chem. Lett.*, 915 (1997).
- 11) T. Hirakimoto, M. Nishiura, and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **46**, 1609 (2001).
- 12) X. Sun and C. A. Angell, *Electrochim. Acta*, **46**, 1467 (2001).
- 13) N. Matsumi and H. Ohno, "Metal- and Metalloid-Containing Macromolecules", Volume 8, Wiley-Interscience, John Wiley and Sons, Inc., New York (2007), pp. 175–196.
- 14) Y. Chujo, I. Tomita, Y. Hashiguchi, H. Tanigawa, E. Ihara, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **24**, 345 (1991).
- 15) Y. Chujo, I. Tomita, N. Murata, H. Mauermann, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **25**, 27 (1992).
- 16) N. Matsumi, K. Naka, and Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5112 (1998).
- 17) N. Matsumi, K. Sugai, and H. Ohno, *Macromolecules*, **35**, 5731 (2002).
- 18) N. Matsumi, K. Sugai, and H. Ohno, *Macromolecules*, **36**, 2321 (2003).
- 19) K. Smith, A. Pelter, and Z. Jin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **33**, 851 (1994).
- 20) H. Vogel, *Phys. Z.*, **22**, 645 (1921).
- 21) G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 339 (1925).
- 22) G. Tamman and W. Z. Hesse, *Anorg. Allg. Chem.*, **156**, 245 (1926).
- 23) J. Evans, C. A. Vincent, and P. G. Bruce, *Polymer*, **28**, 2325 (1987).
- 24) N. Matsumi, T. Mizumo, and H. Ohno, *Chem. Lett.*, 372 (2004).
- 25) T. Mizumo, K. Sakamoto, and N. Matsumi, *Chem. Lett.*, 369 (2004).
- 26) T. Mizumo, K. Sakamoto, N. Matsumi, and H. Ohno, *Electrochim. Acta*, **50**, 3928 (2005).
- 27) N. Matsumi, T. Mizumo, and H. Ohno, *Polym. Bull.*, **51**, 389 (2004).
- 28) H. C. Brown, H. I. Sclesinger, and S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 325 (1942).
- 29) N. Matsumi, A. Mori, K. Sakamoto, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 4557 (2005).
- 30) C. Reichardt, *Chem. Rev.*, **94**, 2319, (1994).
- 31) N. Matsumi, K. Sugai, K. Sakamoto, T. Mizumo, and H. Ohno, *Macromolecules*, **38**, 4951 (2005).
- 32) N. Matsumi, M. Nakashiba, T. Mizumo, and H. Ohno, *Macromolecules*, **38**, 2040 (2005).
- 33) N. Matsumi, M. Nakashiba, and H. Ohno, *Polym. Bull.*, **50**, 259 (2003).
- 34) K. Niedenzu and J. W. Dawson, "Boron-Nitrogen Compounds", Springer-Verlag, New York (1965).
- 35) N. Matsumi, M. Miyake, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 2852 (2004).
- 36) N. Matsumi, K. Sugai, M. Miyake, and H. Ohno, *Macromolecules*, **39**, 6924 (2006).
- 37) A. Narita, W. Shibayama, K. Sakamoto, T. Mizumo, N. Matsumi, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 1926 (2006).
- 38) T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).
- 39) "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids", H. Ohno, Ed., Wiley Interscience, New York (2005).
- 40) H. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1665 (2006).
- 41) T. Mizumo, T. Watanabe, N. Matsumi, and H. Ohno, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1445 (2008).
- 42) N. Matsumi, Y. Nakamura, K. Aoi, T. Watanabe, T. Mizumo, and H. Ohno, *Polym. J.*, **41**, 437 (2009).

- 43) M. A. S. Azizi, F. Alloin, W. Gorecki, J. -Y. Sanchez, and A. Dufresne, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10845 (2004).
- 44) D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, and W. Wagenknecht, "Comprehensive Cellulose Chemistry" Wiley-VCH, Weinheim (1998), Vol. 2.

[Comprehensive Papers]

Selective Lithium Ion Transport in Organoboron Electrolytes

Noriyoshi MATSUMI^{*1}

^{*1}*Graduate School of Bioagricultural Sciences, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601, Japan)*

A series of organoboron solid polymer electrolytes were prepared and their ion conductive properties were studied in detail. First, PEO based polymer electrolyte bearing alkylborane units was prepared by hydroboration polymerization using mesitylborane. Because of stronger Lewis acidity of alkylborane unit in comparison with boric ester, a high lithium transference number of 0.50 was observed at room temperature. Various polymer/salt hybrids bearing dissociable organoboron lithium salts were also successfully prepared as single ion conductive materials. Incorporation of organoboron anion receptors into the ionic liquid was also examined. Anion trapping of organoboron units worked more efficiently in IL based matrices than that was observed in PEO based systems. The polymerized organoboron ionic liquid exhibited lithium transference number of 0.87, which was the highest among anion trapping type polymer electrolytes reported so far. Organic-inorganic polymer hybrid type ion-gels were also developed by several methods.

KEY WORDS Solid Polymer Electrolytes / Poly(ethylene oxide) / Lithium Ion / Anion Receptor / Organoboron Polymers /

Ionic Liquids / Organic-Inorganic Polymer Hybrid /

(Received April 9, 2010; Accepted June 11, 2010)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **67**, 465—476 (2010)]

©2010, The Society of Polymer Science, Japan