

# 大型リチウムイオン電池のための 有機 - 無機複合固体電解質の創製

## Development of Organic-Inorganic Hybrid Solid Electrolyte towards Large-sized Lithium Ion Battery

研究代表者

岡山大学大学院自然科学研究科 助教授 西原 康師

The Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University;

Associate Professor. Yasushi NISHIHARA

現在、自動車の大量普及による化石燃料の枯渇と二酸化炭素などの環境負荷物質の許容限界が大きな課題となっている。これらの課題を解決する方策として、エネルギーを効率よく利用でき、環境負荷物質の排出を飛躍的に低減する電気自動車が注目を集めている。その電気自動車に搭載するリチウム二次電池の高性能化にはその電解質の機能向上が不可欠である。これまでに開発されている液体状電解質は、可燃性などの安全面に問題があるから全固体型の電解質の実用化が望まれている。本研究では、大型化に耐えうる電気自動車用リチウムイオン電池の開発を指向し、有機 無機ハイブリッドな含ホウ素固体電解質の創製を目的としている。

Nowadays, drain of a fossil fuel and an excess of the permissible limit of environmentally loaded substances such as carbon dioxide caused by the extensive spread of automobiles, has been an important subject. As a policy which solves these subjects, the electric automobile has been paid attention, because it uses energy efficiently and reduces environmentally harmful materials. The improvement of the electrolyte is indispensable to render the lithium secondary battery for the electric automobile highly efficient. And utilization of the solid-type electrolyte is desired, since the developed liquid electrolyte, up to date, has drawbacks such as inflammability. In this research, the invention of boron-containing organic-inorganic hybrid solid electrolyte will be a final target towards development of the enlarged lithium ion battery for electric automobile.

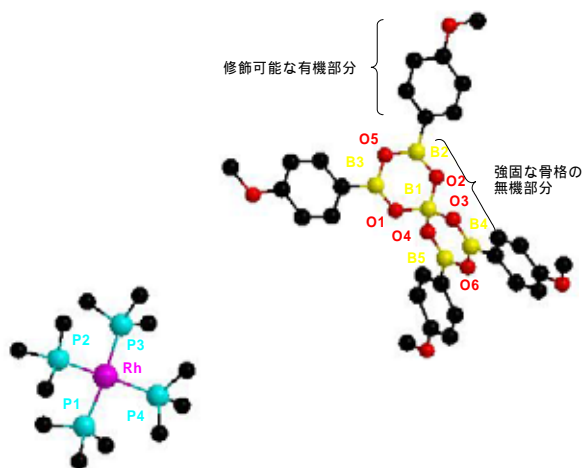
### 1. 研究目的

燃料電池自動車やハイブリッド電気自動車 自動車用リチウム二次電池の高性能化、大型化、  
は高性能二次電池の搭載が不可欠であり、電気 低コスト化が求められている。特に、電解質の

改良は安全な電池開発にとっては重要な要素であるが、それへの対応はほとんどなされていない。現在小型電池に用いられている炭酸エステル系有機液体電解質はその引火性のため、短絡時における発火の危険性が重大となり、電池の安全性にとって新規固体電解質の開発が必要とされている。そのためには、液漏れの心配もなく引火性も低い全固体電解質が最も望ましい。固体(高分子)電解質は、柔軟性、弾性、易加工性などの特長を有し、電池の高エネルギー密度化、薄膜化、形状自由化も可能であることが期待されており、有機高分子と熱的に安定な無機分子を同時に含むハイブリッドな固体電解質の開発が待たれているのが現状である。

ごく最近われわれは、遷移金属であるロジウムと有機ホウ素化合物の反応に関する研究をおこなう過程で全く予期しないテトラアリアルペンタボラートを得ることに成功した(下図)。

#### テトラアリアルペンタボラートアニオン



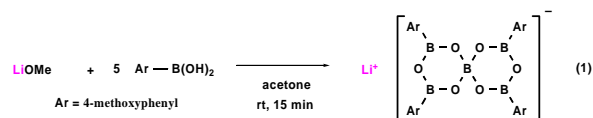
このような有機基を有するボラートアニオンは、これまでに報告例の無い化合物群であり、分子内に有機部分と無機部分を同時に有する

高いアニオン種である。このアニオンは、熱的にも安定であり高いイオン伝導性などの新規な物性を秘めている可能性が予想される。本研究では、このアニオン部を含む高分子を合成し、リチウム二次電池の全固体電解質として利用することを立案し研究に着手した。

## 2. 研究経過

### 2.1. リチウムイオンを対カチオンとするテトラアリアルペンタボラートの合成

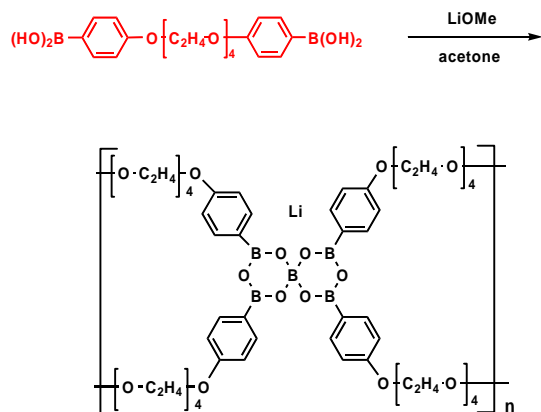
まず、リチウムをカチオンとして有するテトラアリアルペンタボラートの合成法を確立するために、様々なアリアルボロン酸を用いて反応条件検討をおこなった。その結果、2,6-ジメチルフェニルボロン酸とリチウムメトキシドの組み合わせのときに最も高い収率(98%)でリチウムイオンを対カチオンとして有するテトラアリアルペンタボラートを合成することに成功した(式1)。



### 2.2. ポリエチレンオキシド (PEO) 部位を含むアリアルボロン酸 (モノマー) の合成

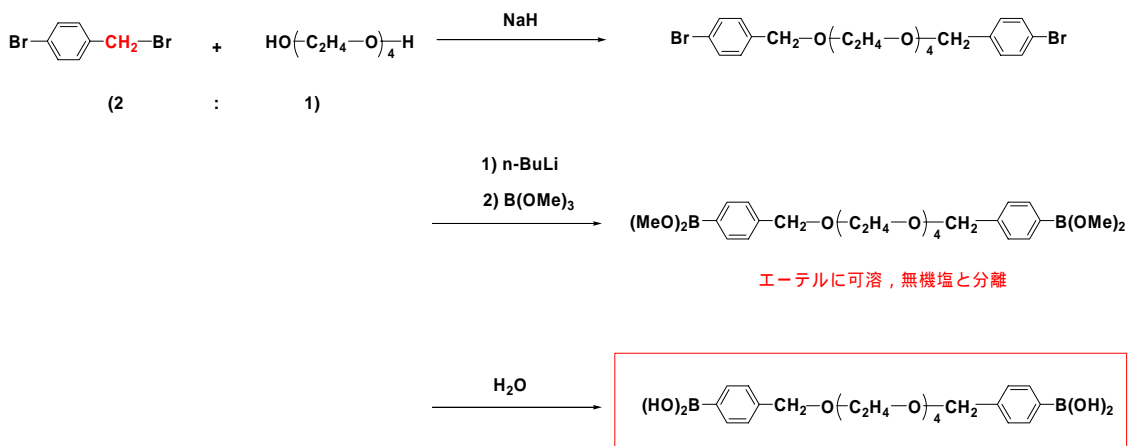
テトラアリアルペンタボラートの合成法が確立できたので、モノマーの合成に着手した。モノマーのデザインとしてイオン導電性ポリマーにおけるリチウムイオンは、エーテル鎖のセグメント運動によって移動するという知見を参考にし、ポリエチレンオキシド (PEO) 部位をアリアル基のパラ位に導入することにより架橋した2官能性のアリアルボロン酸の合成を計画した。PEOの長さは高い結晶性のた

めにイオン導電率が低くなることを避けるために、(CH<sub>2</sub>O) 鎖を 4 とした。



初めに、2,6-ジメチルフェニルボロン酸を用いると生成するテトラアリールペンタボレートが安定に存在できることが上記のようにわかっていたので、PEO (CH<sub>2</sub>O) の長さを 4 としたままアリール基の 2,6-位にメチル基を導入したモノマーの合成を試みたが、前駆体のボロン酸エステルをボロン酸に変換するための加水分解をおこなっている過程で、ホウ素 炭素結合が加水分解されてしまった。このホウ素 炭素結合の開裂がなぜ進行するのかは現在のところよく分かっていないが、アリール基のパラ

Scheme 1



3 steps overall

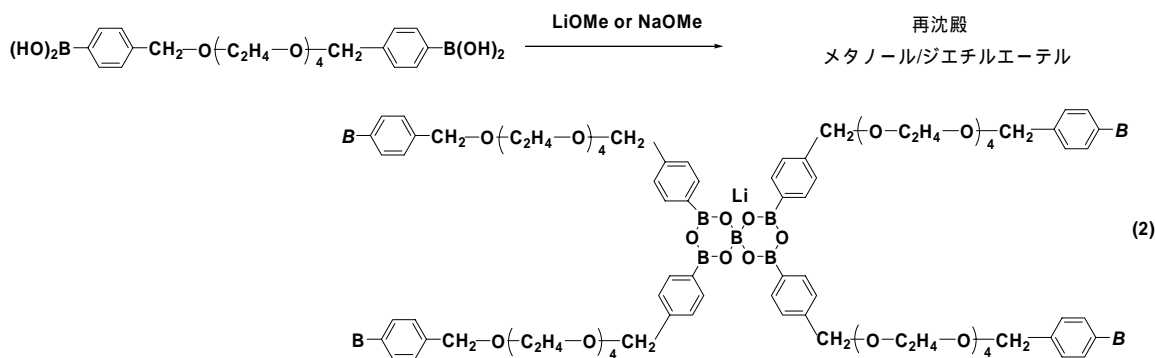
17%

位に直接酸素官能基を導入したことが原因であると考えている。

そこで次に、単離に耐えうるより安定なモノマーを設計した。つまり、アリール基のパラ位に直接酸素官能基を導入するのではなく、メチレン鎖をさらに導入し、より安定な炭素 炭素を介して PEO で架橋するというものである。対応するジブROMO体から Williamson エーテル合成により架橋し、さらにボロン酸に誘導したところ目的としたモノマーを 17% (3段階) の収率で単離することに成功した (Scheme 1)。

### 2.3. テトラアリールペンタボレートアニオンを導入したポリマーの合成

上で合成したモノマーの高分子化をおこなった。モノマーに対し 20 mol% のリチウムメトキシドを作用させた。反応はアセトンでおこない、室温で 30 分後に反応系内が透明な均一溶液になったところで溶媒を除去し、メタノール/THF から再沈殿をおこなうことで白色のポリマーを得た。分子量は、8000 程度、分子量分布は 3 であった (式 2)。



## 2.4. 合成ポリマーの導電率測定

合成高分子をメタノールに溶解し、スピニング法で製膜すると、良質な薄膜を形成した。しかし、その状態で導電率を測定したが、絶縁体であった。そこで、生成高分子に対して PEO を混合して薄膜を成形し導電率を測定した。用いた PEO は、分子量 800 のジメチルエーテルであり、ポリマー 0.1 g に対して PEO を 0.1 g を混合した。先と同様にこの混合物をメタノールに溶解し薄膜を成形した。その導電率は、30 度で  $5.2 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  であり、60 度で  $3.6 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  であった。

## 3. 研究成果

本研究では、新規な有機 無機複合体であるテトラアリアルペンタボラートアニオンを PEO 鎖で架橋したポリマーの主鎖部分に導入するとイオン導電性を発現することを明らかにした。これらのポリマーは、PEO の長さや有機部位を自由に変換できるためより高いイオン導電性を示す固体電解質として期待される。

## 4. 今後の課題と展望

今後、モノマーにおける PEO の長さやアリアル基上の置換基をさまざま変化させること

でイオン導電率の向上が期待できる。また、アリアルボロン酸とリチウムメトキシドの比をかえることによりテトラアリアルペンタボラートを部分的に高分子主鎖内に導入することにより合成高分子のイオン導電率の変化を期待できる。具体的には、他のモノマー（二官能性のアリアルボロン酸）として以下のものを合成する。

1) アニオンに隣接する基に電子求引性基を導入しアニオンの電荷密度を下げる。例えば、フッ素、ニトロ基、シアノ基をアリアル基のメタ位に導入する。

2) アニオンの周囲に嵩高い置換基を導入して、リチウムイオンがアニオンに接近するのを防ぐ。例えば、*t*-ブチル基やシリル基をベンゼン環に導入する。

また、テトラアリアルペンタボラートを高分子（特に PEO を用いる）の側鎖に結合することにより、適当な割合でテトラアリアルペンタボラート部位を導入でき、イオン導電率のチューニングがおこなえる可能性がある。最終的には、室温で  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  オーダーのイオン導電率を達成したい。

## 5. 発表論文リスト

2. 2 に関して特許出願準備中である。