

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01994

研究課題名(和文) 超濃厚電解質溶液および溶媒和イオン液体の熱力学と構造・ダイナミクス

研究課題名(英文) Thermodynamics, structure and dynamics of ultra-concentrated electrolyte solutions and solvate ionic liquids

研究代表者

梅林 泰宏 (Umebayashi, Yasuhiro)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：90311836

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：超濃厚電解質溶液や溶媒和イオン液体は、従来の希薄電解質溶液では見られないイオン伝導や電極反応が発現し、Walden則やStokes則のような連続誘電体モデルに基づく従来電解質溶液論の枠組みでは全く説明できない。巨視的な熱力学・輸送論に加え、分子論に立脚して構造・ダイナミクスからアプローチし、超濃厚電解質溶液や溶媒和イオン液体中のイオン輸送や電極反応に関する学理を目指した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超濃厚電解質溶液や溶媒和イオン液体は、従来の希薄電解質溶液とは全く異なるイオン輸どうや電極反応を示し、これまでに確立された連続誘電体モデルに基づく電解質溶液論では全く説明できない。本研究では、超濃厚電解質溶液や溶媒和イオン液体の学理構築を目指した。また、これらは、次世代リチウム(イオン)電池やポストリチウム電池の電解液、および、革新的金属電析の電b回浴よして期待されている。

研究成果の概要(英文)： Super-concentrated electrolyte solutions and solvate ionic liquids exhibit ionic conduction and electrode reactions not found in conventional dilute electrolyte solutions. They are hardly explained in the framework of conventional electrolyte solution theory based on continuous dielectric models such as Walden's law and Stokes' law. In addition to macroscopic thermodynamics and transport theory, we approached from structure and dynamics at the molecular level in order to reveal the ion transport and electrode reaction in super-concentrated electrolyte solutions and solvate ionic liquids.

研究分野：溶液化学

キーワード：超濃厚電解質溶液 溶媒和イオン液体 イオン輸送

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

最近、水やアセトニトリル、ジメチルスルホキシドなどの溶媒をリチウム塩に対し2~4倍しか含まない超濃厚電解質溶液 (Super-concentrated Electrolyte Solutions: SCES) を電解液に用いる次世代リチウム (イオン) 電池が続々と報告されている。また、オリゴエーテルであるグライム類とリチウム塩を1:1で混合して得られる溶媒和イオン液体 (Solvate Ionic Liquids: SIL) は室温で液体であり、不揮発性や難燃性、導電性などイオン液体とよく似た物性を持ち、次世代電池電解液として注目されている。トリグライム ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$; G3) やテトラグライム ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$; G4) は、LiTFSa ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$; TFSa) など種々のリチウム塩との組み合わせでSILを与え、リチウムは錯体イオンとして存在すると考えられている。

電極反応とイオン伝導の高速化は電流増加により電池のエネルギー密度を高める。リチウム塩に対しSLが2~3倍の超濃厚溶液でリチウムイオンがホッピング伝導する。申請者らは、SCESやSIL中の電極反応とイオン伝導の機構を明らかにするため、分子論に立脚してSCESやSIL中のリチウムイオン局所構造とダイナミクスを明らかにしてきた。最近、スルホラン (SL) 中のリチウムイオン溶媒和構造をRaman分光および密度汎関数理論 (DFT) 計算により調べた。

SIL中では接触イオン対 (CIP) の生成で脱離したグライムがリチウムイオンに配位しない遊離グライムとして存在し、電極で副反応として酸化され電池が劣化する。遊離グライムが十分に少なければ、リチウムイオンが黒鉛負極ヘインターカレーションされ、電池が安定に駆動する。一方、遊離グライムが増すとリチウムイオンがグライム錯体として挿入される共挿入が起き、黒鉛が破壊され電池が劣化する。希薄溶液の負極での電極電位は溶媒活量を1と近似でき、 $E = E^0 + (RT/nF)\ln(a_{\text{Li}^+})$ と表される。一方、SILでは遊離グライムの活量 (a_{G_3}) が無視できず、 $E = E^0 + (RT/nF)\ln(a_{\text{Li}^+}/a_{\text{G}_3})$ と電極電位に直接寄与し、 a_{G_3} が0に近づくとき E が急激に増加し ($G = -nFE$)、リチウムイオンのインターカレーションが有利になる。これは、従来の希薄溶液論では全く説明できない電極反応である。

SCESやSILは従来の希薄電解質溶液では見られないイオン伝導や電極反応が発現し、Walden則やStokes則のような従来電解質溶液論の枠組みでは全く説明できない。巨視的な熱力学・輸送論に加え、分子論に立脚して構造・ダイナミクスからアプローチし、SCESやSIL中のイオン輸送や電極反応に関する学理の構築が必要である。

2. 研究の目的

SCESやSILは遊離溶媒が少なく、ある組成近傍で活量が大きく変化する。これは、黒鉛電極におけるリチウムイオンのインターカレーション/共挿入をスイッチし電極反応を支配する。また、溶液中の溶媒交換反応 $\text{MS}_n + \text{S}^* \rightleftharpoons \text{MS}_{n-1}\text{S}^* + \text{S}$ において、従来希薄溶液では遊離溶媒 S^* がバルクとして大量に存在し、活量は1と近似できるため、イオンの溶媒和と分子の交換反応とは一般に無関係である。しかし、SCESやSILでは、遊離溶媒の活量は溶媒交換やイオン対生成の速度論に大きく影響する。本研究では、リチウムイオンホッピングが指摘されている (I) スルホラン系 SCES および (II) リチウムイオンのインターカレーション/共挿入が見出されているグライムおよびその類縁体からなる SIL について、(I) では溶媒のルイス塩基性・電子対供与性に加え、環状・鎖状の効果を中心に、(II) では、単座から多座配位まで一連の溶媒配座数の効果を中心に研究を進め、SCES および SIL について遊離溶媒の濃度及び活量を明らかにするとともに、分子論に立脚して構造とダイナミクスを明らかにし、電極反応の反応性とイオン伝導機構解明を目指す。

3. 研究の方法

SCESやSILと従来希薄溶液の相違点は、電極反応に及ぼす遊離溶媒活量であり、遊離溶媒の定量と黒鉛負極におけるリチウムイオンの電極反応電位との相関を明らかにする必要がある。申請者らは、最近、一連のRamanスペクトルから溶液中の化学種それぞれのRamanスペクトルと生成分布を抽出する相補的最小自乗解析を独自に開発し、LiTFSaとG3の組成を変えた不定比SILに適用した。希薄濃度領域で溶媒共有イオン対 (SSIP) が生じ、LiTFSaとG3が等量付近で接触イオン対 (CIP) や複数のリチウムとTFSaからなる会合体 (AGG) が生じることを明らかにし、これはAGGの生成を分光学的に明快に示した初めての例である。また、図5に示すように遊離G3の定量に成功した。さらに、飽和蒸気圧測定により不定比SIL中の遊離G3活量を決定し、濃度と活量の関係を明らかにした。本研究では、黒鉛電極でのリチウム還元反応をモデルとして焦点を絞り、その電極電位と遊離溶媒の濃度および活量との関係を明らかにするとともに希薄溶液とSCESやSILの学術的定義を明確にする。

溶液中のリチウムイオンの構造を明らかにするには、 ^{67}Li 同位体置換を用いる中性子散乱が最も有用である。中性子は原子核により散乱されるため、その散乱長は同位体に依る。 ^{67}Li は散乱長が正と負で大きく異なり、リチウム同位体比だけが異なり他は全く同じ組成の試料の中性

子散乱データの差からリチウム周りの局所構造を決定できる。最近、申請者らは、G4系 SIL 中のリチウムイオンの動径分布関数と MD シミュレーションで得られた溶媒和構造を明らかにした。G4系 SIL 中のリチウムイオンは、歪んだ 5 配位構造であり、G4 の末端酸素原子は、他の酸素原子に比べ容易に配位と脱離を繰り返すことが示唆された。後述するように、SCES や SIL 中の溶媒交換や CIP 生成の速度は、リチウムイオンホッピングに密接に関係する。リチウムイオン局所構造を明らかにし、伝導機構との相関の解明を目指す。

溶液中のイオン伝導や粘性などの輸送特性には溶媒の回転が重要な役割を果たし、これは双極子の再配向として誘電緩和スペクトル(DRS)に現れる。最近、申請者らは、G2系から G4系 SIL の最も遅い再配向緩和の周波数とモルイオン伝導率()および粘性率()との相関を調べ、SIL の緩和は数 10 MHz であり、この周波数は や と良い直線関係にあることを見出し、この過程がイオン伝導や粘性を支配することを明らかにした。この緩和は非常に遅く従来希薄溶液には見られない。これは溶液中のイオン伝導の緩和を捉えた初めての例である。SCES や SIL 中のイオン伝導では、溶媒交換や SSIP・CIP 生成・解離の速度が重要な鍵を握る溶媒交換の自由エネルギー障壁や TFSA との SSIP や CIP の生成・解離について MD シミュレーションにより考察を進める。

4. 研究成果

リチウム-グライム溶媒和イオン液体(Li-G SIL)および超濃縮電解質溶液(SCES)は、次世代リチウム二次電池の有望な電解質として期待されている。前者はオリゴエーテルグライム溶媒和リチウムイオンとその対アニオンのみで構成され、後者は非常に高い Li 塩濃度のため、溶媒による完全溶媒和 Li⁺イオンを含まない。両者は似ており室温イオン液体(RTIL)の一種と考えられるが、どちらも RTIL であるかどうかはまだ明確ではない。これらの明確な定義を明らかにするために、Li-G SIL および水性 SCES に対してスペシエーション分析を実行し、相補的最小二乗分析(CLSA)と呼ばれる新しい Raman/IR スペクトル分析手法を用いてこれらの溶液の遊離溶媒濃度を見積もった。さらに、熱力学的観点から、試料溶液と平衡にある気相の溶媒活量/活量係数を調べ、これらが SIL の優れた基準になり得ることを見出だした。

リチウム-グライム溶媒和イオン液体(Li-G SIL)は、通常、オリゴエタンのグライムとその対アニオンによって溶媒和されたリチウムイオン(Li⁺)で構成され、リチウム二次電池の有望な電解質として期待されている。さらに、Li-G SIL を用いた電池の電極/電解質界面では、特異的な配位子交換 Li⁺ 伝導メカニズムが提案された。SIL の Li⁺ 伝導を明らかにするために、溶液の構造とダイナミクスに敏感なさまざまな手法を使用して、種々のエチレンオキシド鎖長を持つ Li-G SIL を研究した。誘電緩和で観測された最も遅い誘電モードの緩和時間とイオン伝導率および粘度の間には良好な相関関係があることを見出した。溶媒交換および/または接触イオン対の形成/解離に密接に関連する動的キレート効果が、これらの Li-G SIL の Li⁺ 伝導にとって重要であることを提案した。

さらに、SL系 SCES に研究を進めた。Raman スペクトルの CLSA により、LiBF₄ および LiTFSFA を用いた SL系 SCES では、CIP/AGG が生じることを明らかにした。DRS によれば、グライム系 SIL と同様に、最も遅い緩和モードの緩和時間がイオン伝導率および粘性と良好な直線関係にあることが明らかになった。一方、水系 SCES についても Raman/IR スペクトルの CLSA から CIP/AGG が生成するものの、グライム系 SIL や SL系 SCES で観測された極めて遅い緩和モードは現れず、PFG-NMR による自己拡散係数からも特異的な Li⁺ 伝導 は示唆されなかった。これらは、超濃厚組成で生成する CIP/AGG は、その構造により粘性緩和に寄与するだけでイオン伝導緩和には寄与しない、言い換えると、溶媒や陰イオンの双極子再配向(回転運動)により効率的な高速 Li⁺ 伝導には、これを可能にする特殊な CIP/AGG 構造が必須であることを強く示唆している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計22件（うち査読付論文 22件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Kameda, Yasuo; Amo, Yuko; Usuki, Takeshi; Umebayashi, Yasuhiro; Ikeda, Kazutaka; Otomo, Toshiya	4. 巻 92
2. 論文標題 Origin of the Difference in Ion-Water Distances Determined by X-ray and Neutron Diffraction Measurements for Aqueous NaCl and KCl Solutions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 754-767
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180283	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kameda, Yasuo; Sato, Koichi; Hasebe, Ryo; Amo, Yuko; Usuki, Takeshi; Umebayashi, Yasuhiro; Ikeda, Kazutaka; Otomo, Toshiya	4. 巻 123
2. 論文標題 Solvation Structure of Li ⁺ in Methanol and 2-Propanol Solutions Studied by ATR-IR and Neutron Diffraction with 6Li/7Li Isotopic Substitution Methods	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 4967-4975
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b03477	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsurumura, Tatsuya; Hashimoto, Yasushi; Morita, Masayuki; Umebayashi, Yasuhiro; Fujii, Kenta	4. 巻 35
2. 論文標題 Anion coordination characteristics of ion-pair complexes in highly concentrated aqueous lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide electrolytes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 289-294
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.18P407	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Watanabe, Hikari; Umecky, Tatsuya; Arai, Nana; Nazet, Andreas; Takamuku, Toshiyuki; Harris, Kenneth R.; Kameda, Yasuo; Buchner, Richard; Umebayashi, Yasuhiro	4. 巻 123
2. 論文標題 Possible Proton Conduction Mechanism in Pseudo-Protic Ionic Liquids: A Concept of Specific Proton Conduction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 6244-6252
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b03185	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nana Arai, Hikari Watanabe, Tsuyoshi Yamaguchi, Shiro Seki, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe, Yasuo Kameda, Richard Buchner, Yasuhiro Umebayashi	4. 巻 123
2. 論文標題 Dynamic Chelate Effect on the Li ⁺ -Ion Conduction in Solvate Ionic Liquids	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 30228-30233
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b10770	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kameda Yasuo, Saito Shu, Saji Aoi, Amo Yuko, Usuki Takeshi, Watanabe Hikari, Arai Nana, Umebayashi Yasuhiro, Fujii Kenta, Ueno Kazuhide, Ikeda Kazutaka, Otomo Toshiya	4. 巻 124
2. 論文標題 Solvation Structure of Li ⁺ in Concentrated Acetonitrile and N,N-Dimethylformamide Solutions Studied by Neutron Diffraction with ⁶ Li/ ⁷ Li Isotopic Substitution Methods	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 10456 ~ 10464
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c08021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Hikari, Arai Nana, Kameda Yasuo, Buchner Richard, Umebayashi Yasuhiro	4. 巻 124
2. 論文標題 Effect of Brønsted Acidity on Ion Conduction in Fluorinated Acetic Acid and N-Methylimidazole Equimolar Mixtures as Pseudo-protic Ionic Liquids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 11157 ~ 11164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c07706	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hakim Lukman, Ishii Yoshiki, Matsumoto Kazuhiko, Hagiwara Rika, Ohara Koji, Umebayashi Yasuhiro, Matubayashi Nobuyuki	4. 巻 124
2. 論文標題 Transport Properties of Ionic Liquid and Sodium Salt Mixtures for Sodium-Ion Battery Electrolytes from Molecular Dynamics Simulation with a Self-Consistent Atomic Charge Determination	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 7291 ~ 7305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c04078	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuzuki Seiji, Nakamura Takenobu, Morishita Tetsuya, Shinoda Wataru, Seki Shiro, Umebayashi Yasuhiro, Ueno Kazuhide, Dokko Kaoru, Watanabe Masayoshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Effects of Anion on Liquid Structures of Ionic Liquids at Graphene Electrode Interface Analyzed by Molecular Dynamics Simulations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Batteries & Supercaps	6. 最初と最後の頁 658 ~ 667
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/batt.201900197	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Arai Nana, Watanabe Hikari, Nozaki Erika, Seki Shiro, Tsuzuki Seiji, Ueno Kazuhide, Dokko Kaoru, Watanabe Masayoshi, Kameda Yasuo, Umebayashi Yasuhiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Speciation Analysis and Thermodynamic Criteria of Solvated Ionic Liquids: Ionic Liquids or Superconcentrated Solutions?	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 4517 ~ 4523
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c00906	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 UMEBAYASHI Yasuhiro, ARAI Nana, WATANABE Hikari	4. 巻 69
2. 論文標題 Speciation of Electrolyte Solutions for Next Generation Storage Batteries and Investigation of Their Ionic Conduction Mechanism	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 BUNSEKI KAGAKU	6. 最初と最後の頁 271 ~ 278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/bunsekikagaku.69.271	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 UMEBAYASHI Yasuhiro, ARAI Nana, WATANABE Hikari	4. 巻 88
2. 論文標題 Thermodynamic and structural aspects of solvated ionic liquids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Denki Kagaku	6. 最初と最後の頁 114 ~ 120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/denkikagaku.20-FE0012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuzuki Seiji, Kaneko Tomoaki, Sodeyama Keitaro, Umebayashi Yasuhiro, Shinoda Wataru, Seki Shiro, Ueno Kazuhide, Dokko Kaoru, Watanabe Masayoshi	4. 巻 23
2. 論文標題 Thermodynamic aspect of sulfur, polysulfide anion and lithium polysulfide: plausible reaction path during discharge of lithium-sulfur battery	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 6832 ~ 6840
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp04898d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Seki Shiro, Ono Shimpei, Serizawa Nobuyuki, Umebayashi Yasuhiro, Tsuzuki Seiji, Ueno Kazuhide, Watanabe Masayoshi	4. 巻 28
2. 論文標題 CHAPTER 14. Design and New Energy Application of Ionic Liquids	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Smart Materials	6. 最初と最後の頁 365 ~ 389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/9781788011839-00365	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ishino Yuki, Takahashi Keitaro, Murata Wataru, Umebayashi Yasuhiro, Tsuzuki Seiji, Watanabe Masayoshi, Kamaya Minoru, Seki Shiro	4. 巻 7
2. 論文標題 Effect of Electrolyte Composition on Performance and Stability of Lithium-Sulfur Batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Energy Technology	6. 最初と最後の頁 1900197 ~ 1900197
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ente.201900197	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takahashi Keitaro, Ishino Yuki, Murata Wataru, Umebayashi Yasuhiro, Tsuzuki Seiji, Watanabe Masayoshi, Takaba Hiromitsu, Seki Shiro	4. 巻 9
2. 論文標題 Physicochemical compatibility of highly-concentrated solvate ionic liquids and a low-viscosity solvent	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 24922 ~ 24927
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ra04797b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Seki Shiro, Serizawa Nobuyuki, Ono Shimpei, Takei Katsuhito, Hayamizu Kikuko, Tsuzuki Seiji, Umebayashi Yasuhiro	4. 巻 64
2. 論文標題 Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Binary Room-Temperature Ionic Liquids with Common Cations/Anions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Chemical & Engineering Data	6. 最初と最後の頁 433 ~ 441
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jced.8b00334	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ando Hisanori, Kojima Toshikatsu, Takeichi Nobuhiko, Watanabe Hikari, Umebayashi Yasuhiro, Senoh Hiroshi	4. 巻 225
2. 論文標題 Mixture of monoglyme-based solvent and lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide as electrolyte for lithium ion battery using silicon electrode	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 105 ~ 110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matchemphys.2018.12.058	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kameda Yasuo, Amo Yuko, Usuki Takeshi, Umebayashi Yasuhiro, Ikeda Kazutaka, Otomo Toshiya	4. 巻 91
2. 論文標題 Neutron Diffraction Study on Partial Pair Correlation Functions of Water at Ambient Temperature	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1586 ~ 1595
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180205	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Dokko Kaoru, Watanabe Daiki, Ugata Yosuke, Thomas Morgan L., Tsuzuki Seiji, Shinoda Wataru, Hashimoto Kei, Ueno Kazuhide, Umebayashi Yasuhiro, Watanabe Masayoshi	4. 巻 122
2. 論文標題 Direct Evidence for Li Ion Hopping Conduction in Highly Concentrated Sulfolane-Based Liquid Electrolytes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 10736 ~ 10745
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b09439	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kondou Shinji, Nozaki Erika, Terada Shoshi, Thomas Morgan L., Ueno Kazuhide, Umebayashi Yasuhiro, Dokko Kaoru, Watanabe Masayoshi	4. 巻 122
2. 論文標題 Enhanced Electrochemical Stability of Molten Li Salt Hydrate Electrolytes by the Addition of Divalent Cations	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 20167 ~ 20175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b06251	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Seki Shiro, Hayamizu Kikuko, Tsuzuki Seiji, Takahashi Keitaro, Ishino Yuki, Kato Masaki, Nozaki Erika, Watanabe Hikari, Umebayashi Yasuhiro	4. 巻 165
2. 論文標題 Density, Viscosity, Ionic Conductivity, and Self-Diffusion Coefficient of Organic Liquid Electrolytes: Part I. Propylene Carbonate + Li, Na, Mg and Ca Cation Salts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 A542 ~ A546
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.0081803jes	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計51件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 19件)

1. 発表者名 梅林泰宏
2. 発表標題 エチレングリコール系プロトン性溶媒和イオン液体のイオン伝導性
3. 学会等名 第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒井奈々
2. 発表標題 スルホラン系電解液を用いた正極不溶性リチウム - 硫黄電池のオペランドRaman測定
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺日香里
2. 発表標題 正極不溶性スルホラン系電解液を用いたリチウム - 硫黄電池のオペランドインピーダンス測定
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒井奈々
2. 発表標題 正極不溶性リチウム - 硫黄電池の正極/電解液界面近傍の異常な陰イオン濃縮
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺日香里
2. 発表標題 オペランドインピーダンス法によるスルホラン系電解液を用いた正極不溶性リチウム - 硫黄電池の研究
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒井奈々
2. 発表標題 Raman分光の相補的最小二乗解析および ⁶ Li/ ⁷ Li同位体置換中性子全散乱によるLiBF ₄ スルホラン溶媒和溶融塩のスペシエーション分析とLi+局所構造解析
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺日香里
2. 発表標題 種々のリチウム-グリセリン系プロトン性溶媒和イオン液体とそのLi+ホッピング伝導に関する研究
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 梅林泰宏
2. 発表標題 オベランドRaman分光・インピーダンス測定によるスルホラン不溶型リチウム-硫黄電池の研究
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 梅林泰宏
2. 発表標題 正極不溶型リチウム-硫黄電池の正極/電解液界面近傍の異常なイオン分布：電解液依存性
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡辺日香里
2. 発表標題 オベランドインピーダンス法による正極不溶型電解液を用いたリチウム-硫黄電池の研究：グライム系溶媒和イオン液体およびスルホラン系溶媒和溶融塩
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 弓削眞子
2. 発表標題 Raman分光相補的最小自乗解析によるスルホラン溶媒和熔融リチウム塩のスペシエーション分析
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 弓削眞子
2. 発表標題 スルホラン系溶媒和LiBF ₄ 熔融塩のRamanスペクトル相補的最小自乗法によるスペシエーション分析
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺日香里
2. 発表標題 リチウム - グリセリン系プロトン性溶媒和イオン液体のリチウムホッピング伝導
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 弓削眞子
2. 発表標題 スルホラン系溶媒和LiBF ₄ 熔融塩の分子軌道計算およびRamanスペクトルのスペシエーション分析
3. 学会等名 第33回新潟地区部会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒井奈々
2. 発表標題 オペランド顕微Raman測定による正極不溶型リチウム - 硫黄電池の放電反応に関する研究
3. 学会等名 第33回新潟地区部会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺日香里
2. 発表標題 オペランドインピーダンス測定による正極不溶型リチウム - 硫黄電池の電極/電解液界面反応に関する研究
3. 学会等名 第33回新潟地区部会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 弓削眞子
2. 発表標題 Ramanスペクトル相補的最小自乗解析によるLiBF ₄ スルホラン溶媒和溶融塩中のLi ⁺ 溶存構造
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒井奈々
2. 発表標題 オペランド顕微Raman測定による正極不溶型リチウム - 硫黄電池の充放電反応に関する研究
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺日香里
2. 発表標題 リチウム - グリセリン系プロトン性溶媒和イオン液体の異常なリチウム伝導
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒井奈々
2. 発表標題 正極不溶型スルホラン溶媒和熔融リチウム塩電解液を用いたリチウム - 硫黄電池のオペランドRaman分光
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺日香里
2. 発表標題 溶媒和イオン液体や超濃厚電解質溶液を用いたリチウム-硫黄電池のオペランドインピーダンス測定
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasuhiro Umebayashi
2. 発表標題 Anomalous Li ⁺ transportation and Liquid Structure of the Super-Concentrated Lithium Salt Solutions
3. 学会等名 35th International Conference on Solution Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hikari Watanabe
2. 発表標題 Imidazole and acetic acid equimolar mixture as a pseudo-protic ionic liquids; toward new proton conductors
3. 学会等名 35th International Conference on Solution Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Erika Nozaki
2. 発表標題 Transport Properties and Liquid Structure of the Super-Concentrated Lithium Salt Aqueous Solutions
3. 学会等名 69th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nana Arai
2. 発表標題 Thermodynamics and speciation analysis of non-equimolar Lithium - Glymes solvate ionic liquids as the electrolyte for the lithium-sulfur battery
3. 学会等名 69th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hikari Watanabe
2. 発表標題 Specific Proton Conduction for N-Alkylimidazole and Carboxylic acid Equimolar Mixture as pseudo-Protic Ionic Liquids
3. 学会等名 69th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Erika Nozaki
2. 発表標題 Li ⁺ conduction mechanism in super-concentrated lithium salt aqueous solutions as electrolyte for aqueous lithium batteries
3. 学会等名 the 6th International meeting on ionic liquids for Electrochemical Devices (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nana Arai
2. 発表標題 Speciation analysis and thermodynamics of various lithium-glyme solvate ionic liquids
3. 学会等名 the 6th International meeting on ionic liquids for Electrochemical Devices (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hikari Watanabe
2. 発表標題 Raman spectroscopic speciation analysis and liquid structures of N-alkylimidazole and carboxylic acid equimolar mixture
3. 学会等名 the 6th International meeting on ionic liquids for Electrochemical Devices (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hikari Watanabe
2. 発表標題 High energy X-ray scattering studies on nano-segregated liquid structure of pseudo-protic ionic liquids
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡辺日香里
2. 発表標題 N-メチルイミダゾール 酢酸系不定比擬プロトン性 イオン液体のイオン伝導性とスペシエーション分析
3. 学会等名 第9回イオン液体討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Erika Nozaki
2. 発表標題 Thermodynamics and structure of the super-concentrated lithium salt aqueous solutions; 'Water-in-Salt'
3. 学会等名 35th International Conference on Solution Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nana Arai
2. 発表標題 Thermodynamics, structure and dynamics of lithium-glymes solvate ionic liquids
3. 学会等名 35th International Conference on Solution Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hikari Watanabe
2. 発表標題 Ionic conduction and the nano-segregated liquid structures of pseudo-protic ionic liquids
3. 学会等名 35th International Conference on Solution Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野崎永莉香
2. 発表標題 リチウム塩水和溶融物のスペシエーション分析とリチウムイオン伝導メカニズム
3. 学会等名 第32回新潟地区部会研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒井奈々
2. 発表標題 種々の Li 塩からなる溶媒和イオン液体の熱力学とスペシエーション分析
3. 学会等名 第32回新潟地区部会研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡辺日香里
2. 発表標題 プロトン性溶媒和イオン液体 $Fe((CF_3SO_2)_N)_3$ 水和物のイオン伝導性とスペシエーション分析
3. 学会等名 第32回新潟地区部会研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野崎永莉香
2. 発表標題 種々の超濃厚 Li 塩水溶液中の Li ⁺ 伝導機構と Li ⁺ 局所構造
3. 学会等名 第9回イオン液体討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒井奈々
2. 発表標題 溶媒和リチウム溶融塩中の Li+溶媒和構造
3. 学会等名 第9回イオン液体討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡辺日香里
2. 発表標題 プロトン性溶媒和イオン液体 $\text{Fe}((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N})_3$ 水和溶融塩のイオン伝導性と Raman 分光分析
3. 学会等名 第9回イオン液体討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nana Arai
2. 発表標題 Thermodynamics and species distributions of various Li-glyme solvate ionic liquids
3. 学会等名 the 6th Asian-Pacific Conference on Ionic Liquids & Green Processes (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Erika Nozaki
2. 発表標題 Speciation analysis and Li+ conduction mechanism in "Water-in-salt"
3. 学会等名 the 6th Asian-Pacific Conference on Ionic Liquids & Green Processes (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hikari Watanabe
2. 発表標題 Effects of heterogeneous structure on specific proton conduction in pseudo-protic ionic liquids
3. 学会等名 the 6th Asian-Pacific Conference on Ionic Liquids & Green Processes (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nana Arai
2. 発表標題 The Li ⁺ local structure and liquid structure of various Li-glyme solvate ionic liquids
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nana Arai
2. 発表標題 S8 local structure in CS ₂ solution revealed by neutron total scattering experiments with 32S/34S isotropic substitution technique
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Erika Nozaki
2. 発表標題 Li ⁺ local structure and liquid structure in super-concentrated Li salt aqueous solutions revealed by scattering techniques
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hikari Watanabe
2. 発表標題 Ionic conduction and speciation analysis of protic solvate ionic liquid : Fe((CF3SO2)2N)3 hydrate melt
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 梅林 泰宏;荒井 奈々;弓削 眞子;川名 結衣;渡辺 日香里;都築 誠二;関 志朗;上野 和英;獨古 薫;渡邊 正義
2. 発表標題 正極不溶型リチウム-硫黄電池スルホラン系及びグライム系電解液のオペランド顕微Raman分光測定
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡辺 日香里;上野 和英;弓削 眞子;川名 結衣;板垣 昌幸;獨古 薫;渡邊 正義;梅林 泰宏
2. 発表標題 オペランドインピーダンス法による正極不溶型リチウム - 硫黄電池の放電反応に関する研究
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 梅林 泰宏, 荒井 奈々, 渡辺 日香里, 弓削 眞子, 川名 結衣, 上野 和英, 関 志朗, 獨古 薫, 都築 誠二, 渡邊 正義
2. 発表標題 正極不溶型リチウム - 硫黄電池のオペランド顕微Raman分光 : 電解質依存性
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡辺 日香里, 上野 和英, 弓削 眞子, 川名 結衣, 獨古 薫, 渡邊 正義, 板垣 昌幸, 梅林 泰宏
2. 発表標題 スルホラン系正極不溶型電解液を用いたリチウム - 硫黄電池の充放電中のインピーダンススペクトル解析
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Kiyoshi KANAMURA	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 580
3. 書名 Next Generation Batteries: Realization of High Energy Density Rechargeable Batteries	

1. 著者名 公益社団法人 日本化学会	4. 発行年 2021年
2. 出版社 丸善出版	5. 総ページ数 1534
3. 書名 化学便覧 基礎編 改訂6版	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	亀田 恭男 (Kameda Yasuo) (60202024)	山形大学・理学部・教授 (11501)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	松岡 史郎 (Matsuoka Shiro) (10219404)	新潟大学・自然科学系・教授 (13101)	
研究分担者	渡辺 日香里 (Watanabe Hikari) (90876070)	東京理科大学・理工学部先端化学科・助教 (32660)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関