

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19082

研究課題名（和文）溶媒和フラストレーションに基づくホッピング伝導性液体電解質の設計

研究課題名（英文）Design of Hopping Conductive Liquid Electrolytes Based on Frustrated Ion Solvation

研究代表者

上野 和英（Ueno, Kazuhide）

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：30637377

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：蓄電デバイスの高性能化は持続可能社会実現の一翼を担う重要な課題である。従来の電解液中のカチオン輸送は系の粘性に支配される。Liイオン電池の高速充放電条件ではLiイオンの物質輸送が律速段階になるため、高出入力密度の二次電池を実現するために、高速カチオン輸送が可能な電解質の開発が望まれている。本研究では、液体中での効率的なイオンホッピング輸送を実現するため、超濃厚電解液中で意図的にカチオンの溶媒和状態を不安定化（溶媒和フラストレーション）させることで、高活性なアルカリ金属カチオンを生成させ、高いイオン伝導率、高いリチウムイオン輸率、容易な界面形成が可能な液体電解質の設計指針を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体電解質はイオン伝導率を最重要因子とした開発が進められてきたが、高速充放電性能の向上のため、カチオン輸率が高い電解質の重要性も認識されるようになってきている。しかし、低分子液体電解質で高いイオン伝導率と高いカチオン輸率の両立した報告例は皆無である。水溶液中のH<sup>+</sup>のホッピング輸送はGrotthuss機構として古くから知られているが、質量の大きなアルカリ金属カチオンのホッピング輸送の原理解明は学問的に極めて興味深い。本成果は溶媒和フラストレーションという新規概念に基づくイオンホッピング電解液の設計指針を示すものであり、関連分野の研究進展に対する貢献、社会へのインパクトや学術的な波及効果が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Improving the performance of energy storage devices is an important issue for realizing a sustainable society. Cation transport in conventional electrolytes is governed by the viscosity of the system; since the mass transport of Li ions is the rate-limiting step under fast charge-discharge conditions in Li-ion batteries, it is desirable to develop electrolytes capable of fast cation transport property. In this study, in order to achieve efficient ion hopping transport in liquid electrolytes, we intentionally destabilized the solvation state of cations in highly concentrated electrolyte (frustrated solvation) and generated highly active alkali metal cations. The design guideline for liquid electrolytes with high ionic conductivity, high lithium ion transference number, and facile interface formation based on the frustrated ion solvation of liquid electrolyte was proposed.

研究分野：エネルギー化学

キーワード：電解液 リチウムイオン輸率 イオン伝導率 溶媒和

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

蓄電デバイスの高性能化は持続可能社会実現の一翼を担う重要な研究開発課題である。従来の電解液中のカチオン輸送は Stokes-Einstein 式および Walden 則で説明されるように、溶媒和されたカチオンの並進運動によって行われ、系の粘性に支配される。Li イオン電池の高速充放電条件では Li イオンの物質輸送が律速段階になるため、高出入力密度の二次電池を実現するために、高速カチオン輸送が可能な電解質の開発が望まれている。近年、イオンホッピングを輸送原理とし、高いイオン伝導性とカチオン輸率( $t_+ \sim 1$ )を示す無機固体電解質を用いた全固体電池が注目を浴びているが、固体電解質/電極間の界面接合や電池作製プロセスに課題を抱えている。

二次電池に用いる液体電解質は高解離性の塩と高極性有機溶媒が主に用いられ、イオン伝導率を最重要因子とした開発が進められてきた。しかし近年、二次電池の高速充放電性能の向上のため、カチオン輸率が高い電解質の重要性が強く認識されている。しかしながら、低分子液体電解質で高いイオン伝導率と高いカチオン輸率の両立を達成した報告例は皆無である。我々は超濃厚電解液中でも粘性に支配されないイオンホッピング輸送を示す特異な系を見出し、この発見を足掛かりに  $t_+ \sim 1$  を示す低分子系液体電解質の開発に取り組んでいる。他方、超強酸と超弱塩基の組合せから成るプロトン性イオン液体中で超 Stokes-Einstein 型の高速度プロトン輸送も見出してきた。これらの発見を元に、弱配位性溶媒を用いた超濃厚電解液中で高活性カチオンを生成させ、配位サイト(溶媒およびアニオン)間のイオンホッピングを促進させることが出来れば、系の粘性に支配されない超 Stokes-Einstein 型の高速度カチオンイオン輸送が可能になると着想した。

### 2. 研究の目的

本研究では、液体中での効率的なイオンホッピング輸送を実現するため、塩を多量に含む超濃厚電解液中で意図的にカチオンの溶媒和状態を不安定化(溶媒和フラストレーション, 図1)させることで、高活性なアルカリ金属カチオンを生成させる方法論を確立する。これにより、液体中でも粘性に支配されない、配位サイト間ホッピング機構によって高速イオン輸送を可能とし、高いイオン伝導性、高いカチオン輸率、容易な電極/電解質界面形成が可能な液体電解質を開発することを目的とした。

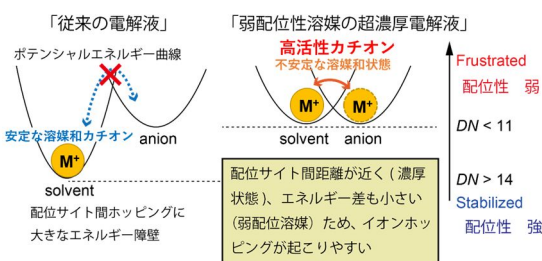


図1. 溶媒和フラストレーションの概念.

### 3. 研究の方法

#### (1) 高活性カチオンの生成・評価

本研究では、まず溶媒和フラストレーション状態を誘起し、高活性なアルカリ金属カチオンを生成させるため、Gutmann のドナー数(DN)を弱配位性の基準として溶媒とアニオンの選択を行った。すなわち、不安定で高活性な溶媒和カチオンを生成するため弱配位性アニオン(TFSA, PF6 等, DN < 11)を有するアルカリ金属塩と低い DN を有する弱配位性溶媒(直鎖型エーテル溶媒や部分フッ素化溶媒など, DN < 11)から成る超濃厚電解液を調製した。溶媒和フラストレーションの導入による高活性カチオンの生成・評価には、M/M<sup>+</sup>平衡電位をある参照極基準で測定することで定量的に評価した。

#### (2) イオンダイナミクスと電解質構造の相関性調査

イオン溶媒和と輸送ダイナミクスはこれまでの研究で培ってきた方法により多角的に評価した。具体的には、FT-IR やラマン分光法や分子動力学シミュレーションによるカチオンの配位環境の調査に加え、電気化学的手法によるイオン伝導率、カチオン輸率の測定など、電解質材料の重要なパラメータを明らかにした。更に、磁場勾配 NMR 法による溶媒、カチオン、対アニオン其々の自己拡散係数の測定や分子動力学シミュレーションによるイオンダイナミクスの解析も併せ、イオン伝導機序の解明を試みた。加えて、電極界面における電荷移動過程(カチオンの脱溶媒和過程)や不動態被膜形成や実際のリチウム二次電池系における充放電特性を電気化学的手法で評価し、高活性カチオンとの関係性を調べた。これらを通してカチオンホッピング輸送を発現させるための支配因子解明を行い、高速カチオン輸送が可能な新規液体電解質の創出とその設計指針の確立を行った。

#### 4. 研究成果

(1) 従来系溶媒 EC および弱配位性 FEC を用いた濃厚電解液

従来系の高い DN を示す EC および弱配位性の低 DN 溶媒 FEC をそれぞれ用いた濃厚電解液の調査を行ったところ、 $[\text{Li}(\text{EC})_{1.5}][\text{FSA}]$  よりも弱配位性溶媒を用いた超濃厚電解液  $[\text{Li}(\text{FEC})_{1.5}][\text{FSA}]$  が高いイオン伝導性 (1.0 mS/cm) と極めて高いカチオン輸率 (0.81) を示すことが分かった (図 2)。また、低ドナー数 (DN) 溶媒を用いた濃厚電解液中で数百 mV も高い  $\text{Li}/\text{Li}^+$  平衡電位を示すことを確認した。

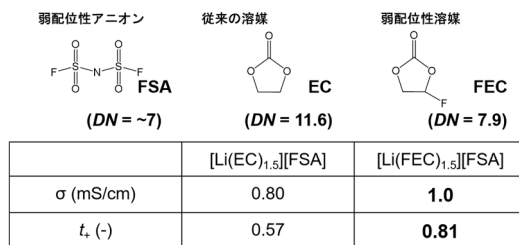


図 2. 従来系溶媒 EC および弱配位性 FEC を用いた濃厚電解液とその輸送特性 .

(2) 直鎖エーテル系溶媒を用いた濃厚電解液

種々の有機溶媒の DN を  $^{23}\text{Na}$ -NMR によって調査したところ、鎖状エーテル系溶媒の多くはドナー数が低い弱配位性溶媒に分類されることが分かった。鎖状エーテルからなる濃厚電解液は室温で 1 mS/cm 以上の比較的高いイオン伝導率を示し、0.7 程度の高いリチウム輸率を示すことが分かった。また、その輸送特性は鎖状エーテルのアルキル鎖長に依存した。各種分光法、量子科学計算、分子動力学シミュレーションによる直鎖エーテル系溶媒を用いた濃厚電解液をリチウム二次電池の電解液として評価する検討を行った。特に、片末端がメチル基の n-butyl methyl ether (BME) とその構造異性体 ethyl propyl ether (EPE) からなる濃厚電解液を比較したところ、アルキル基の立体障害が  $\text{Li}$  イオン溶媒和に影響し (図 3)、イオン輸送特性をも支配することを明らかにした。直鎖エーテル系溶媒を用いた濃厚電解液はその弱配位性 (低いルイス塩基性) によりリチウム硫黄 (Li-S) 電池の電解液として用いた場合に多硫化リチウムの溶出を著しく抑制できることを確認した。また、エーテル系電解液であるためリチウム金属負極に対しても安定な電解液となり、可逆性の高いリチウムの溶解析出が可能なることも確認した。この直鎖エーテル系電解液を用いたリチウム硫黄電池は高いリチウムイオン伝導性により従来の多硫化リチウム難溶性電解液を用いたものよりも優れたレート特性を示すことを明らかにした。

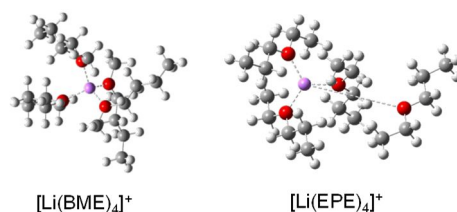


図 3. 直鎖エーテル系溶媒中の  $\text{Li}$  イオン配位構造の最適化構造 .

(3) 溶媒和フラストレーションに基づく電解液設計指針

非対称リチウム塩を用いたスルホン系濃厚電解液においても、溶媒和状態を不安定化することによって高いカチオン輸率を実現し、これが特異な配位構造とその構造に基づく配位サイト間ホッピング機構に起因するものであることを実験的・計算科学的アプローチの両面から明らかにした。さらに、分子動力学シミュレーションによって、様々な溶媒からなる濃厚電解液中でのリチウムイオン-溶媒間の配位寿命 (residence time) を評価したところ、配位寿命とリチウムイオン輸率には良い相関があり、配位寿命が短いほどリチウムイオン輸率が高くなる結果を得た (図 5)。すなわち、これらの結果は本課題で提案している「意図的なカチオンの溶媒和状態の不安定化 (溶媒和フラストレーション) によって生成した高活性なリチウムイオンによる効率的なイオン輸送が行われていることを支持するものであることが分かった。

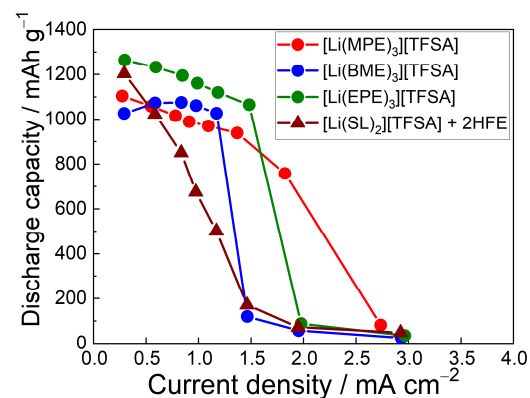


図 4. 直鎖エーテル系電解液を用いた Li-S 電池のレート特性 .

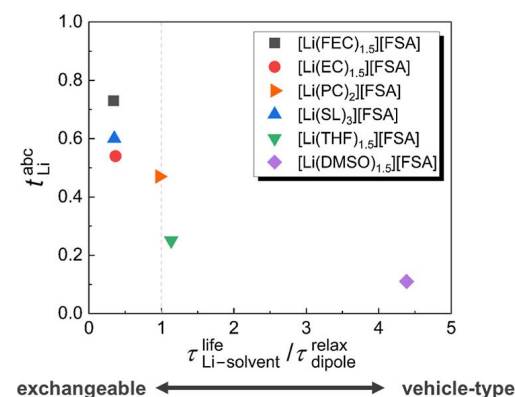


図 5. リチウムイオン-溶媒間の配位寿命と  $\text{Li}$  イオン輸率の関係 .

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shigenobu Keisuke, Philippi Frederik, Tsuzuki Seiji, Kokubo Hisashi, Dokko Kaoru, Watanabe Masayoshi, Ueno Kazuhide	4. 巻 25
2. 論文標題 On the concentration polarisation in molten Li salts and borate-based Li ionic liquids	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 6970 ~ 6978
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CP05710G	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 Shigenobu Keisuke, Sudoh Taku, Murai Junichi, Dokko Kaoru, Watanabe Masayoshi, Ueno Kazuhide	4. 巻 23
2. 論文標題 Ion Transport in Glyme and Sulfolane Based Highly Concentrated Electrolytes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Chemical Record	6. 最初と最後の頁 e202200301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tcr.202200301	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 Philippi Frederik, Middendorf Maleen, Shigenobu Keisuke, Matsuyama Yuna, Palumbo Oriele, Pugh David, Sudoh Taku, Dokko Kaoru, Watanabe Masayoshi, Schonhoff Monika, Shinoda Wataru, Ueno Kazuhide	4. 巻 -
2. 論文標題 Evolving better solvate electrolytes for lithium secondary batteries	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D4SC01492H	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 該当する
1. 著者名 Ishikawa Toru, Haga Shohei, Shigenobu Keisuke, Sudoh Taku, Tsuzuki Seiji, Shinoda Wataru, Dokko Kaoru, Watanabe Masayoshi, Ueno Kazuhide	4. 巻 -
2. 論文標題 Linear ether-based highly concentrated electrolytes for Li-sulfur batteries	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Faraday Discussions	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D4FD00024B	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 Shigenobu Keisuke, Tsuzuki Seiji, Philippi Frederik, Sudoh Taku, Ugata Yosuke, Dokko Kaoru, Watanabe Masayoshi, Ueno Kazuhide, Shinoda Wataru	4. 巻 127
2. 論文標題 Molecular Level Origin of Ion Dynamics in Highly Concentrated Electrolytes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 10422 ~ 10433
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c05864	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 Sudoh Taku, Ikeda Shuhei, Shigenobu Keisuke, Tsuzuki Seiji, Dokko Kaoru, Watanabe Masayoshi, Shinoda Wataru, Ueno Kazuhide	4. 巻 127
2. 論文標題 Li-Ion Transport and Solution Structure in Sulfolane-Based Localized High-Concentration Electrolytes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 12295 ~ 12303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c02112	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23件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 上野和英
2. 発表標題 選択的イオン伝導性電解液の設計指針
3. 学会等名 イオン液体先端課題研究会 Vol. 3. 電池応用に向けた現状と課題 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上野和英
2. 発表標題 次世代電気化学デバイスへ向けたイオン液体に基づく電解質材料設計
3. 学会等名 第 13 回イオン液体討論会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上野和英
2. 発表標題 単一イオン伝導性液体電解質に向けた材料設計
3. 学会等名 23-2 水素・燃料電池材料研究会「主題：エネルギー材料・デバイスの発展に貢献する高分子材料」（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 松山 由奈、Frederik Philippi、須藤 拓、都築 誠二、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 新規の非対称Liイミド塩を用いたグライム系電解液におけるイオン輸送特性の調査
3. 学会等名 電気化学会第91回大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 松山 由奈、Frederik Philippi、須藤 拓、都築 誠二、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 非対称Liイミド塩からなるグライム系溶媒和イオン液体のイオン輸送特性
3. 学会等名 高分子学会 関東支部 神奈川地区 第9回 神奈川地区講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石川 遼、重信 圭佑、須藤 拓、都築 誠二、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 リチウム系二次電池への適用を目的とした単座エーテル系電解液の開発
3. 学会等名 第64回電池討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松山 由奈、Frederik Philippi、須藤 拓、都築 誠二、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 Transport Properties of Glyme-based Solvate Ionic Liquids Consisting of Asymmetric Li Imide Salts
3. 学会等名 第13回イオン液体討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石川 遼、重信 圭佑、須藤 拓、都築 誠二、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 単座エーテル系電解液の基礎物性とリチウム系二次電池への適用
3. 学会等名 2023電気化学秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上野和英
2. 発表標題 選択的イオン伝導性電解液の設計指針
3. 学会等名 イオン液体先端課題研究会 Vol. 3. 電池応用に向けた現状と課題（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上野和英
2. 発表標題 次世代電気化学デバイスへ向けたイオン液体に基づく電解質材料設計
3. 学会等名 第 13 回イオン液体討論会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上野和英
2. 発表標題 単一イオン伝導性液体電解質に向けた材料設計
3. 学会等名 23-2 水素・燃料電池材料研究会「主題：エネルギー材料・デバイスの発展に貢献する高分子材料」（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 松山 由奈、Frederik Philippi、須藤 拓、都築 誠二、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 新規の非対称Liイミド塩を用いたグライム系電解液におけるイオン輸送特性の調査
3. 学会等名 電気化学会第91回大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 松山 由奈、Frederik Philippi、須藤 拓、都築 誠二、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 非対称Liイミド塩からなるグライム系溶媒和イオン液体のイオン輸送特性
3. 学会等名 高分子学会 関東支部 神奈川地区 第9回 神奈川地区講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石川 遼、重信 圭佑、須藤 拓、都築 誠二、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 リチウム系二次電池への適用を目的とした単座エーテル系電解液の開発
3. 学会等名 第64回電池討論会
4. 発表年 2023年



1. 発表者名 松山 由奈、Frederik Philippi、須藤 拓、都築 誠二、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 Transport Properties of Glyme-based Solvate Ionic Liquids Consisting of Asymmetric Li Imide Salts
3. 学会等名 第13回イオン液体討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石川 遼、重信 圭佑、須藤 拓、都築 誠二、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 単座エーテル系電解液の基礎物性とリチウム系二次電池への適用
3. 学会等名 2023電気化学秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 重信 圭佑、都築 誠二、篠田 渉、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 ドナー性の異なる溶媒を用いた高濃度Li塩溶液における溶液構造とLiイオン輸送の関係
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須藤 拓、重信 圭佑、石川 遼、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 高濃度Li塩/スルホラン溶液希釈系におけるイオン相関とLiイオン輸送・電池特性への影響
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石川 遼、重信 圭佑、須藤 拓、都築 誠二、篠田 渉、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 鎖状エーテル系電解液の基礎物性とリチウム硫黄電池への適用
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 重信 圭佑、都築 誠二、篠田 渉、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 高濃度Li塩溶液に用いる溶媒のドナー性と溶液構造・Liイオン輸送の関係
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 重信 圭佑、都築 誠二、小久保 尚、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 The difference in Li ion transport mechanism in Li ionic liquids and molten salts
3. 学会等名 第12回イオン液体討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石川 遼、重信 圭佑、須藤 拓、都築 誠二、篠田 渉、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 鎖状エーテル系電解液の基礎物性とリチウム硫黄電池への適用
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上野 和英
2. 発表標題 シングルイオン伝導性液体電解質へ向けた分子設計
3. 学会等名 第40回 夏の学校 電気化学会関東支部（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 大内幸雄	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 320
3. 書名 イオン液体の実用展開へ向けた最新動向	

〔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

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			
ドイツ	University of Munster			
英国	Kings College London			
イタリア	Consiglio Nazionale delle Ricerche			