

整 理 番 号	2024-J-041	報 告 者 氏 名	近藤 慎司
---------	------------	-----------	-------

研究課題名
多機能型ポリアニオンの電着塗装によるリチウム金属負極の二次電池化

<代表研究者> 機関名： 職名： 氏名：

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

リチウム (Li) 金属負極の二次電池への適用が実現すれば、従来比 76%の重量エネルギー密度向上が見込まれ、脱炭素社会の実現を加速する革新的な蓄電デバイスとなり得る。しかし、充放電時の Li 金属の析出・溶解反応の不均一性に起因して、Li がデンドライト（樹枝）状に析出し電池が短絡するという致命的な課題があり、過去 50 年以上にわたり実用化には至っていない。高活性な Li 金属上では電解液の化学的・電気化学的分解を熱力学的に回避することは不可能であり、Li 金属表面には電解液分解物由来の被膜層 (SEI: Solid Electrolyte Interphase) が形成される。この SEI は、電子絶縁性により後続の電解液分解を抑制するとともに、高い弾性により Li 金属のデンドライト析出を物理的に抑制する機能を担うとされる。

申請者はこれまで、イミダゾリウム官能基を有するポリカチオンに種々の化学修飾を施し、生成する被覆層の構造と Li 金属析出形態との相関を解析することで、デンドライト析出を抑制する被覆層の設計指針を得てきた。本期間では、この設計指針の分子論的理解を深めるため、ポリカチオンの構成単位に相当する低分子のイミダゾリウム系イオン液体をモデル物質として用い、イミダゾリウムカチオンの末端修飾に特有の分解物が形成する被膜を評価した。具体的には、原子間力顕微鏡 (AFM) により被膜の力学物性を、交流インピーダンス法 (EIS) によりイオン伝導性をそれぞれ解析した。ポリマー系では被覆層の構造が複雑で個々の分解物の寄与を分離しにくいのに対し、低分子モデル系を用いることで、末端修飾基由来の分解物が SEI の弾性率および Li⁺輸送特性に及ぼす影響を切り分けて評価することが可能となった。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

■ 口頭発表

- [1] 近藤 慎司, “次世代蓄電池に向けたイオン液体型ソフトマター電解質の設計”, 新化学技術推進協会 エネルギー・資源技術部会 講演会 2025 年 12 月 3 日 (招待講演)
- [2] S. Kondou, Rethinking the Ideal SEI for Battery Interfaces, IFM Electromaterials Meeting, Deakin University 2025 年 11 月 24 日 (招待講演)
- [3] S. Kondou, H. Sakurai, N. Eguchi, K. Ueno, M. Watanabe, A. Imanishi, K. Fukui, “Exploring the Ideal Solid Electrolyte Interphase (SEI): Structural Engineering through Chemical Modification of Ionic Liquids”, 10th Congress on Ionic Liquids, Australia, Nov. 20, 2025
- [4] 櫻井 春誓, 江口 奈緒, 藤本 隼斗, 鳶巣 守, 上野 和英, 渡邊 正義, 今西 哲士, 福井 賢一, 近藤 慎司, “Modulated Formation of Solid Electrolyte Interphase for Enhanced Lithium-Metal Anode Reversibility via Tailored Ionic Liquid Additives”, 第 15 回イオン液体討論会 2025 年 11 月 14 日
- [5] 櫻井 春誓, 今西 哲士, 福井 賢一, 近藤 慎司, “ドミノ分解設計法: イオン液体分子の選択的な化学修飾による Solid Electrolyte Interphase (SEI)の構造制御法の評価”, 電気化学会第 92 回大会 2025 年 3 月 18 日

【ポスター】

- [6] Shinji Kondou, Kewei Cai, Kazuhide Ueno, Masayoshi Watanabe, Michel Armand, Maria Forsyth, Fangfang Chen, “Computational Co-Design of Poly(ionic liquid)s-in-Salt Electrolytes Toward Enhanced Alkali Metal Ion Transport”, 19th International Symposium on Polymer Electrolytes, June, 1, 2026.
- [7] H. Sakurai, N. Eguchi, S. Ishii, H. Nakagaki, K. Ueno, M. Watanabe, A. Imanishi, K. Fukui, S. Kondou, “Systematic Molecular Design of Ionic Liquids Toward the Formation of Ideal SEI Layers on Lithium Metal Anodes”, 10th Congress on Ionic Liquids, Australia, Nov. 20, 2025
- [8] 櫻井 春誓, 江口 奈緒, 中垣 洋輝, 上野 和英, 渡邊 正義, 今西 哲士, 福井 賢一, 近藤 慎司, “次世代蓄電池の安定作動を実現する負極被膜(SEI)の能動的な設計手法の実現”, JACI/GSC シンポジウム 2025 年 7 月 15 日
- [9] H. Sakurai, H. Nakagaki, K. Ueno, M. Watanabe, A. Imanishi, K. Fukui, S. Kondou, “Domino-Decomposition Design: Strategy for Tailoring Solid Electrolyte Interphase (SEI) through Chemical Modifications of Ionic Liquids”, 247th ECS Meeting, Canada, 2025 年 5 月 19 日
- [10] 櫻井 春誓, 今西 哲士, 福井 賢一, 近藤 慎司, “イオン液体分子への位置選択的な化学修飾による Solid Electrolyte Interphase (SEI) の構造制御: 「ドミノ分解設計法」の確立”, 日本化学会第 105 春季年会, 2025 年 3 月 26 日.
- [11] 櫻井 春誓, 中垣 洋輝, 上野 和英, 渡邊 正義, 今西 哲士, 福井 賢一, 近藤 慎司, “ドミノ分解設計法: イオン液体分子の選択的な化学修飾による Solid Electrolyte Interphase (SEI)の構造制御法の評価”, 電気化学会第 92 回大会, 2025 年 3 月 18 日.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

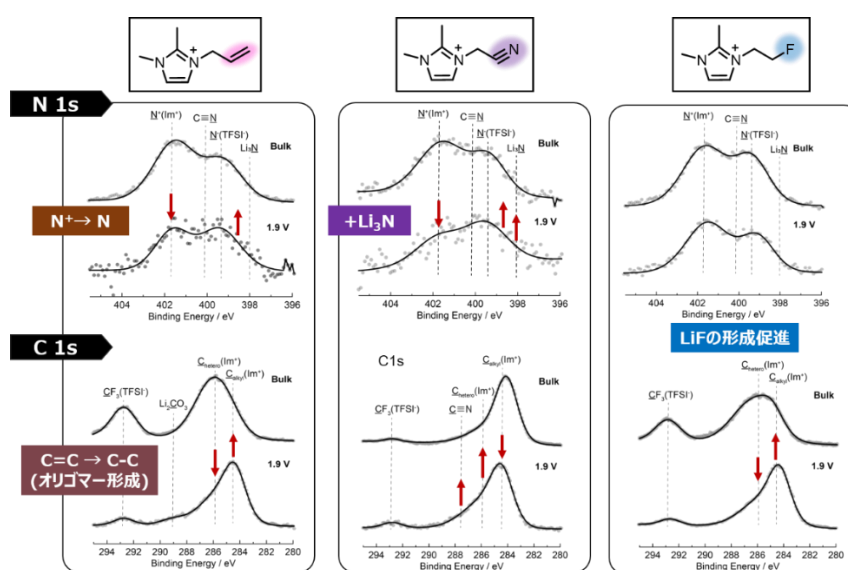
1. 末端修飾種が SEI の化学組成および深さ方向分布に及ぼす影響

これまでに、末端修飾種（fluoro 基、cyano 基、allyl 基）の異なるイミダゾリウム（Im⁺）系イオン液体を合成し、基準系である 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([BDMI][TFSI]) とモル比 1:1 で混合したのち、LiTFSI を 20 mol% 溶解させた電解液を調製した。各電解液を用い、カチオンの還元分解が優先的に進行する 1.9 V vs. Li/Li⁺ に電極を 10 時間保持することで SEI を形成させ、洗浄・乾燥後に X 線光電子分光法（XPS）および飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）により解析した（図 1）。

XPS 測定の結果、N 1s スペクトルではいずれの系においても、1.9 V 保持後に Im⁺環由来の N⁺成分が減少するとともに低結合エネルギー側の中性 N 成分が増大しており、Im⁺環の還元（N⁺→N）を伴う分解が SEI 形成の共通過程であることが示された。このように末端修飾基のみが異なる Im⁺カチオンから形成された SEI は全体として類似した元素組成を示す一方で、修飾基に固有の分解生成物の存在比には明確な差異が認められた。allyl 修飾系では、C 1s スペクトルにおいてアルキル炭素成分の相対強度が増大しており、末端 C=C 結合の還元的な C-C 結合形成、すなわちオリゴマー化を経た有機成分主体の SEI 形成が示唆された。cyano 修飾系では、N 1s の低結合エネルギー側（~398 eV）に Li₃N に帰属される成分が新たに出現し、ニトリル基の還元分解に由来する含窒素無機種の生成が確認された。fluoro 修飾系では、C-F 結合の脱フッ素化を反映して LiF の形成が顕著に促進された。

これらの帰属は、TOF-SIMS による深さ方向分析からも支持された。fluoro 修飾系では、LiF₂⁻（m/z = 45）、Li₂F⁺（m/z = 33）、Li₃F⁺（m/z = 59）などの LiF 由来フラグメントが SEI 内部から電極近傍にかけて高い強度を示し、TFSI アニオンの分解のみでは説明できない LiF 量が末端 fluoro 基の分解によって供給されていることが示された。一方、cyano 修飾系ではこれらの LiF 関連フラグメントの強度は相対的に低く、代わりに CN⁻を含む m/z=26 のシグナルおよび含窒素有機フラグメント（C₃H₆N⁺, m/z = 56）が顕著に検出され、ニトリル基由来の含窒素種が SEI 全域にわたって分布していることが確認された。

以上より、末端修飾基の選択により SEI を構成する無機／有機成分の比率と空間分布を系統的に制御し得ることが明らかとなり、修飾基に固有の分解経路が SEI の化学組成を支配する主要因であることが示された。



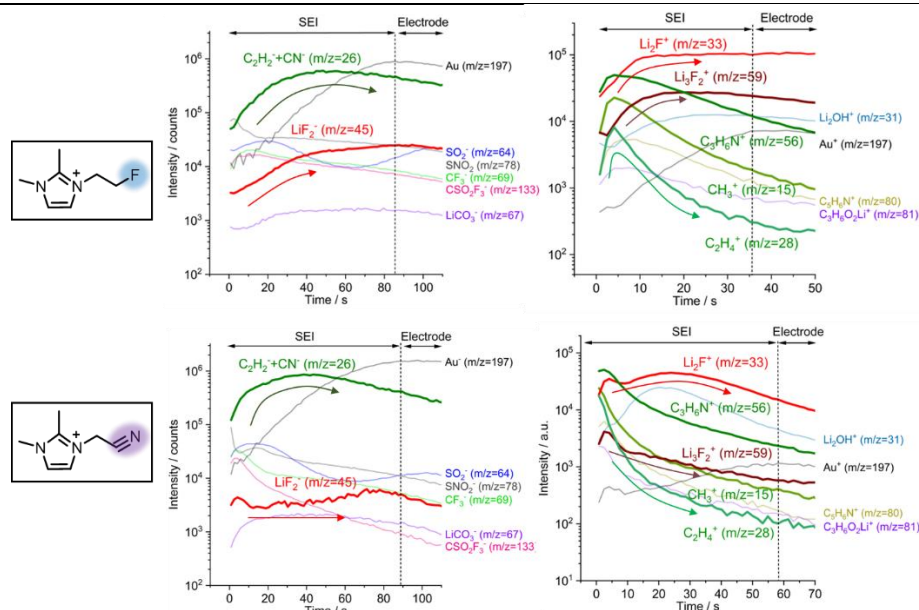


図 1. 各イオン液体電解液から形成した SEI 被膜の XPS, TOF-SIMS 表面プロファイル

2. 末端修飾種が SEI の力学物性およびイオン輸送特性に及ぼす影響

次に、修飾基の違いが SEI の物性に及ぼす影響を明らかにするため、allyl 修飾系および fluoro 修飾系から形成された SEI について、原子間力顕微鏡 (AFM) によるフォースカーブ測定と交流インピーダンス法 (EIS) による界面抵抗評価を行った (図 2)。

AFM フォースカーブ測定では、探針が Au 電極に到達する以前に斥力の立ち上がりが観測され、その開始位置から SEI の厚さを、押し込み変形の応答から弾性率をそれぞれ見積もった。allyl 修飾系では、探針の接近に伴い約 3 nm の範囲にわたって緩やかに斥力が増大する応答を示し、オリゴマーリッチな SEI (厚さ 3.3 nm) が変形を許容する柔軟な層として存在することが示された。一方、fluoro 修飾系ではより短い距離 (約 2 nm) で急峻な斥力の立ち上がりを示し、LiF リッチで緻密な SEI (厚さ 2.4 nm) の形成が確認された。押し込み解析から得られた弾性率は、オリゴマーリッチ SEI で 2.0 GPa、LiF リッチ SEI で 1.4 GPa であった。後者の値はバルク LiF の弾性率よりも大幅に低く、LiF 微粒子が集積した粒子状の被膜構造を反映していると考えられる。

EIS 測定では、allyl 修飾系は明瞭な半円を示さず低い界面抵抗にとどまり、オリゴマーリッチ SEI がイオン輸送を大きく阻害しないことが示された。これに対し、fluoro 修飾系ではナイキストプロット上に明瞭な半円 (R_{SEI}) が出現し、電子絶縁性・イオン絶縁性の高い LiF を主体とする被膜が界面抵抗の増大をもたらすことが確認された。すなわち、有機オリゴマー層は柔軟性とイオン伝導性を、LiF 層は高い緻密性とパッシベーション能をそれぞれ担っており、両者は相補的な機能を持つことが明らかとなった。

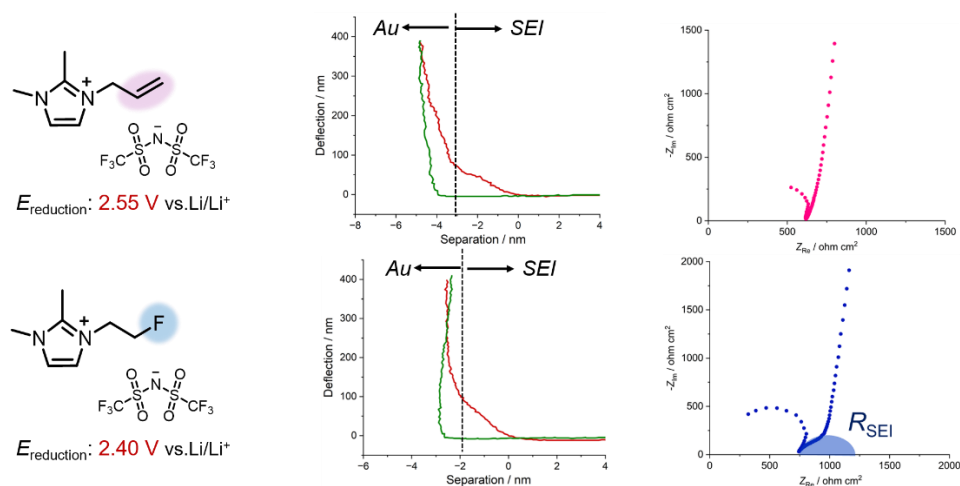


図 2. 各イオン液体電解液から形成した SEI 被膜のフォースカーブ及びナイキストプロット

3. 還元電位の序列を利用した「ドミノ型」逐次分解による SEI の積層設計

前項までの結果から、イミダゾリウムカチオンの末端修飾基は、SEI を構成する分解生成物の化学組成（第1項）だけでなく、形成される SEI の厚さ・力学物性・イオン伝導性（第2項）をも支配する因子であることが明らかとなった。すなわち、allyl 修飾カチオンからは柔軟でイオン伝導を阻害しにくいオリゴマーリッチな有機層が、fluoro 修飾カチオンからは緻密でパッシベーション能に優れる LiF リッチな無機層が、それぞれ選択的に形成される。これらは単独では SEI に求められる機能の一部しか満たさないが、互いに相補的な性質を持つことから、両者を組み合わせた積層構造の構築により、柔軟性と弾性率を両立した理想的な SEI の実現が期待される。

ここで重要となるのが、末端修飾によってカチオンの還元電位そのものを調節できるという知見である。本研究で合成した各成分の還元電位には、allyl 修飾カチオン (2.55 V vs. Li/Li⁺)、fluoro 修飾カチオン (2.40 V vs. Li/Li⁺)、TFSI アニオン (約 1.5 V vs. Li/Li⁺) という序列が存在する。したがって、電極電位が貴な側から卑な側へと変化する過程において、まず allyl 修飾カチオンが分解して柔軟なオリゴマー層を形成し、続いて fluoro 修飾カチオンの分解により LiF リッチな無機層が積層され、最後に TFSI アニオンの分解が進行するという、各成分が電位に応じて段階的に還元される「ドミノ型」の逐次分解経路を設計することが可能となる。この概念に基づけば、電解液組成と各成分の還元電位序列をあらかじめ設計しておくだけで、外部からの追加操作を要することなく、充電過程において自発的に機能分担型の積層 SEI が構築されることになる。

このように、「修飾基による分解生成物の選択」と「還元電位の序列制御」という二つの設計自由度を組み合わせることで、SEI の化学組成と積層構造をボトムアップに制御するという新たな被膜設計指針が得られた。

本研究で用いた低分子イミダゾリウム系イオン液体は、あくまでポリカチオンの構成単位のモデル物質であり、上記の知見の真価は高分子系への展開において発揮される。低分子系では各修飾カチオンが電解液中を独立に拡散するため、分解生成物の空間配置を厳密に制御することは難しい。これに対し高分子系では、異なる末端官能基を有するイミダゾリウムモノマーを共重合することで、allyl 基や fluoro 基といった複数の修飾基を一本の高分子鎖上に任意の比率で共存させることができる。この場合、還元電位の異なる官能基群が高分子鎖を介して互いに近接した状態で電極界面に供給されるため、前述の「ドミノ型」逐次分解が単一分子鎖内で局所的に進行し、有機オリゴマー層と LiF リッチ無機層とがナノスケールで均一に積層した被覆層の形成が期待される。さらに、分解生成物が高分子骨格に係留されることで、低分子系で課題となる分解物の溶出・拡散が抑制され、被覆層の構造安定性の向上も見込まれる。今後は、本期間で確立した修飾基ごとの分解挙動と物性の相関を設計指針として、末端官能基の種類・組成比・配列を制御したポリカチオンを合成し、Li 金属負極上での被覆層構造とデンドライト抑制能の評価へと展開する予定である。