

令和 6 年度 未来研究ラボシステム 研究成果報告書

研究種目：個人研究 研究期間：令和 6 年 10 月 ～ 令和 7 年 9 月（予定）
研究課題名：イオン液体分子のドミノ式分解機構に基づく固体電解質界面層の構造制御と
次世代蓄電池応用
ラボ長 所属：大学院基礎工学研究科物質創成専攻
職位 助教 氏名：近藤慎司

研究成果：

(概要)

本研究では、蓄電池分野において長年にわたり定性的な議論に留まっている固体電解質界面層 (SEI: Solid Electrolyte Interphase) の構造を能動的に設計する事を目的とした。本期間では、イオン液体分子の選択的な化学修飾を通じて還元分解電位および分解生成物の制御を可能とし、特定の分解電位において高い選択性で特定の分解生成物を形成する SEI 構造設計手法として、「ドミノ式分解設計法」の概念を実証した。

(本文)

次世代リチウム(Li)イオン二次電池の安定作動には、初期充電時に電解質の還元分解によって負極表面に形成される SEI が重要な役割を担うが、多成分の分解生成物が無秩序に混在して構造が複雑となり、その構造と物性の本質的理解は大きく遅れている。これまでに電解液や添加剤の分子設計を通じた SEI の改質により一定の性能向上が多数報告されているが、単純な組成改質レベルでの材料設計に留まり(例：高剛性+電子絶縁性を有する LiF の生成量を高めるために分子構造内のフッ素元素比率を増やす等)、実用レベルに繋がる本質的な理解に到達していない。一方で近年、Horstmann らは SEI の特性が各構成物質のバルク物性の加成性では説明できない事を計算科学的な手法で予測している(*Batteries & Supercaps*, 2022, 5, e202100216.)。この結果は、異種物質が SEI 内部でどのように配置され、相互に影響し合うかといった空間的な構造因子が全体特性に影響する事を示唆している(図 1)。

そこで本研究では、イミダゾリウム(Im)系イオン液体分子へに選択的な化学修飾を施す事で、還元分解電位と分解生成物の制御を可能とし、複数種の Im 系イオン液体を含む電解液中で、狙った分解電位で高選択的に特定の分解物を形成する能動的な SEI 構造設計手法として「ドミノ分解設計法」の実現可能性を評価した(図 2)。本期間では初めに、「1. 修飾種の違いが還元分解電位と分解生成物に与える影響」を個々に解析した後、「2. 複合イオン液体中におけるドミノ式分解設計を利用した構造制御」を検討した結果について、以下に詳細を述べる。

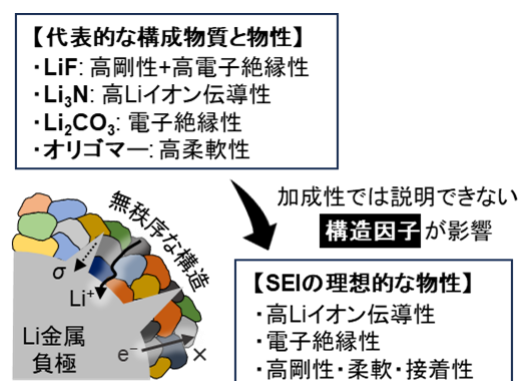


図 1. 不動態被膜(SEI)を構成する代表的な物質とその物性に関する学術的背景

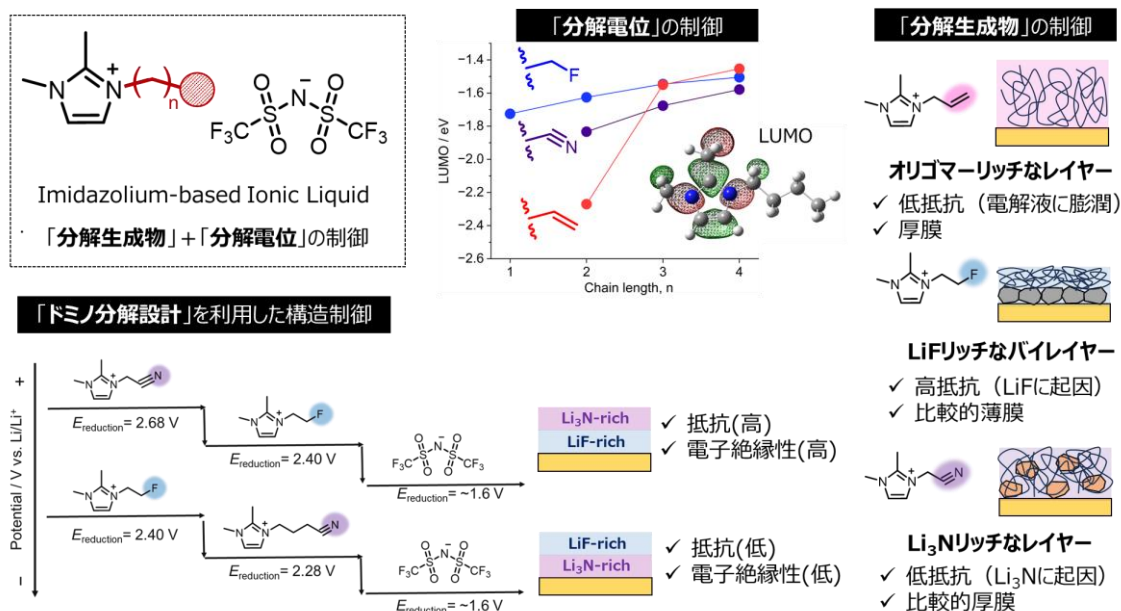


図 2. 本研究成果の概要図

1. 修飾種の違いが還元分解電位と分解生成物に与える影響

アルキル鎖長および末端修飾種(fluoro-, cyano-, vinyl-groups)が異なる Im⁺系イオン液体を合成し、基準系となる 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium [BDMI][TFSI] とモル比 1:1 で混合した後、LiTFSI を 20 mol%溶解させた電解液を調製した。作用極に Au plate, 対極・参照極に Li metal を用いた三極式セルを用いて、Linear sweep voltammetry (LSV, 0.2 mV s⁻¹)から還元分解電位を評価した。基準となる BDMI 系電解液を用いた LSV 測定では、高電位側に 2 つの還元ピークが確認され、表面分析の結果から、Im⁺がより高い電位で優先的に分解することが明らかとなった。続いて、合成した化学修飾イオン液体を含む電解液を用いた LSV 測定より、アルキル鎖長や末端修飾種に応じて還元分解電位がシフトする事を確認した。この結果は、DFT 計算による LUMO 準位のエネルギーと比較的高い相関を示し、LUMO 準位が局在する Im⁺環の電子密度が化学修飾により変化した事に起因する。特に注目すべき点として、同一の末端修飾基を有する場合でも、アルキル鎖長の調整によって還元電位を制御可能である事が示された。更に、カチオンのみが還元分解する電位で保持(1.9 V vs. Li/Li⁺, 10 h)後、電極表面を洗浄・乾燥し、XPS, TOF-SIMS 測定から、SEI 組成と構造を評価した。次に、各化学修飾 Im⁺の分解によって形成された SEI を表面分析により評価した。末端修飾種のみ異なる Im⁺に由来する SEI の組成は類似していたが、修飾基に応じて特定の分解生成物の比率が変化する事が確認された。また、SEI の厚さや界面抵抗に顕著な差異が見られたことから、特定の分解生成物の存在比が SEI の物性に大きな影響を及ぼす事が示唆された。

2. 修複合イオン液体中におけるドミノ式分解設計を利用した構造制御

アルキル鎖長の異なる末端修飾種(fluoro-, cyano-groups)を組み合わせ、SEI の層構造の差異を TOF-SIMS 測定から評価した。cyano 修飾種のアルキル鎖長を変える事で分解の順序を切り替え、各修飾種に特有な分解生成物(LiF, Li₃N)の層構造制御に成功した。この結果は本研究で提案した「ドミノ式分解設計」が実現可能である事を示す成果である。今後は層構造を組み替えた際の物性(イオン伝導・電子絶縁性)や機械的特性に関して種々界面分析を用いて解析を行う予定である。

研究経費（R6 年度）の内訳：

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
0 円	124,638 円	298,660 円	0 円	26,702 円	450,000 円

共同研究者等：

(1) 共同研究者（氏名・所属）

福井 賢一（大阪大学 基礎工学研究科・教授）

今西 哲士（大阪大学 基礎工学研究科・准教授）

渡邊 正義（横浜国立大学 先端科学高等研究員・名誉教授）

上野 和英（横浜国立大学 大学院工学研究院・教授）

Maria Forsyth（Deakin University Institute for Frontier Materials・教授）

Fangfang Chen（Deakin University Institute for Frontier Materials・上級研究員）

(2) 研究協力者（氏名・所属・学年（学生の場合））

櫻井 春誓（大阪大学 基礎工学研究科・博士前期課程 1 年）

篠原 雄馬（大阪大学 基礎工学部 4 年）

発表論文等（令和 7 年 3 月 31 日現在）：

〔雑誌論文〕

- [1] **S. Kondou***, M. Abdullah, I. Popov, M. L. Martins, L. A. O'Dell, H. Ueda, F. Makhlooghiazad, A. Nakanishi, T. Sudoh, K. Ueno, M. Watanabe, P. Howlett, H. Zhang, M. Armand, A. P. Sokolov, M. Forsyth, F. Chen, “Poly(Ionic Liquid) Electrolytes at an Extreme Salt Concentration for Solid-State Batteries”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146, 33169–33178.
- [2] M. Zhang, U. Pal, F. Makhlooghiazad, L. O'Dell, **S. Kondou**, G.A. Elia, C. Gerbaldi, and M. Forsyth, “Synergistic Combination of Crosslinked Polymer and Concentrated Ionic Liquid for Electrolytes with High Stability in Solid-State Lithium Metal Batteries”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 6, 14469–14476.
- [3] G. Shen, **S. Kondou**, G. Wada, H. Nakagaki, M. Watanabe, K. Dokko, K. Ueno, “Interfacially-localized high-concentration electrolytes for high-performance rechargeable aqueous lithium-ion batteries”, *EES Batteries*, **2025**, Advance Article.
- [4] G. Shen, **S. Kondou**, H. Nakagaki, G. Wada, M. Watanabe, K. Dokko, K. Ueno, “Self-assembled Cationic Surfactant-based Electrolytes for Rechargeable Aqueous Zinc Metal Batteries”, *Electrochemistry*, **2025**, Advance Article.
- [5] T. Kakinoki, A. Imanishi, **S. Kondou**, I. Tanabe, K. Fukui, “Molecular insight into the dynamics at the lithium-containing ionic liquid/gold film electrode interface using electrochemical attenuated total reflection spectroscopies”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2025**, Advance Article.

〔著書〕

なし

〔学会発表〕

- [1] **S. Kondou**, Y. Sakashita, H. Nakagaki, “Understanding the Electrochemical Interface in Nonaqueous Polyelectrolyte Solutions for Stable Alkali-Metal Batteries”, The 10th International Symposium on Surface Science (ISSS-10), 2024 年 10 月 22 日.
- [2] 櫻井 春誓, 今西 哲士, 福井 賢一, **近藤 慎司**, “Chemical Modification of Ionic Liquids for Tailoring Cationic Solid Electrolyte Interphase in Lithium Batteries”, 第 14 回イオン液体討論会, 2024 年 11 月 13 日.
- [3] **近藤 慎司**, Ivan Popov, Luke A. O’Dell, 上野 和英, 渡邊 正義, Alexei P. Sokolov, Maria Forsyth, Fangfang Chen, “Poly(ionic liquid)s-in-Salt Electrolytes: Understanding Complex Ion Coordination Structures and Their Correlation with Li-Ion Transport Mechanisms”, 第 14 回イオン液体討論会, 2024 年 11 月 14 日.
- [4] **近藤 慎司**, Ivan Popov, Luke A. O’Dell, 上野 和英, 渡邊 正義, Alexei P. Sokolov, Maria Forsyth, Fangfang Chen, “イオン液体型高分子を媒体に用いた熔融リチウム塩電解質: Poly(ionic liquid)s-in-Salt のイオン配位環境と輸送特性”, 第 56 回熔融塩化学討論会, 2024 年 11 月 28 日.
- [5] 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.
- [6] 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.

〔その他〕

- [1] 第 14 回イオン液体討論会 優秀ポスター賞 (学生の学会受賞)
講演者: 櫻井 春誓, 今西 哲士, 福井 賢一, 近藤 慎司
- [2] 電気化学会第 92 回大会 優秀学生講演賞 (学生の学会受賞)
講演者: 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

外部資金獲得状況・申請状況 :

- 1. JSPS 科研費 2025 年度「若手研究」採択
- 2. JSPS 科研費 2023 年度「海外連携研究」(研究分担者) 継続中
- 3. 公益財団法人 日揮・実吉奨学会 研究助成 継続中
- 4. 公益財団法人 泉科学技術振興財団 研究助成 継続中

参考となる HP 等 :

<https://www.chem.es.osaka-u.ac.jp/surf/>