

# 不動態被膜の構造設計に基づくアルカリ金属電析形態の制御

大阪大学 大学院基礎工学研究科物質創成専攻

近藤 慎司

## 1. はじめに

電気化学界面の精密制御は、デバイスの高性能化に不可欠である。しかし、非平衡かつ動的な界面の理解は未だ不十分であり、材料設計に十分に活かされていない。蓄電池分野における代表例が、負極上で化学・電気化学的に分解形成する不動態被膜(SEI: Solid Electrolyte Interphase)である。電解液の分解を抑制する電子絶縁性と Li イオン伝導性の機能を両立し、低電位負極の適用を可能にしているが、詳細な機構は未だ明らかでない。今後、高容量負極の有力候補である Li 金属の二次電池化には、Li 金属の針状析出や体積膨脹に対応できる優れた力学的機能(高剛性・柔軟性・

接着性)が求められる。既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見られるものの、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<sup>1)</sup>。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)。

## 2. 不動態被膜を能動的に制御することは可能か

これまでに、被膜の物性を制御する事を目的とした人工的な SEI 形成手法、例えばスピノコートによる高分子被膜の形成<sup>2)</sup>やスパッタリングによる LiF 薄膜の形成<sup>3)</sup>など多く報告されているが、電解液への溶出による膜の不均一化も相まって完全な分解抑制は実現出来ていない。更に、Li 金属を含む低電位負極では、電解質の熱力学的な化学・電気化学安定性の限界を超え、電極表面には分解物が形成される可能性が高い。すなわち、分解を「抑え込む」設計思想ではなく、分解を「意図した方向へ誘導する」設計思想への転換が必要である。

申請者はこれまでに、イオン液体のイミダゾリウムカチオン(Im<sup>+</sup>)への選択的な化学修飾により、「修飾基」の種類によって分解生成物を選択できることに加え、「修飾位置」によって分解電位を制御できることを見出した<sup>4)</sup>。これに基づき、狙いの電位で特定の分解生成物を高選択的に形成させる SEI 設計手法として「ドミノ分解設計法」を提唱した(図 2)。イミダゾリウム骨格へ電子求引性の末端官能基の導入及びそのアルキル鎖長を変える事で、還元分解電位を制御できることを DFT 計算と電気化学測定から明らかにした。また修飾基を変えることで、

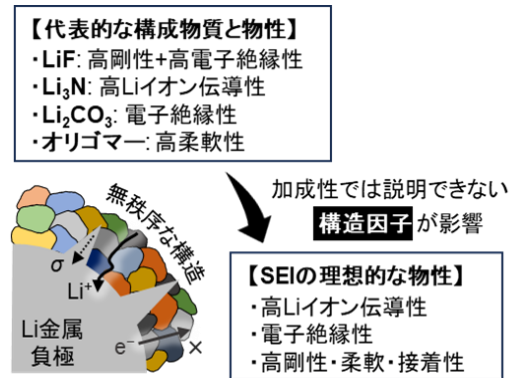


図 1. 不動態被膜(SEI)を構成する代表的な化合物とその物性

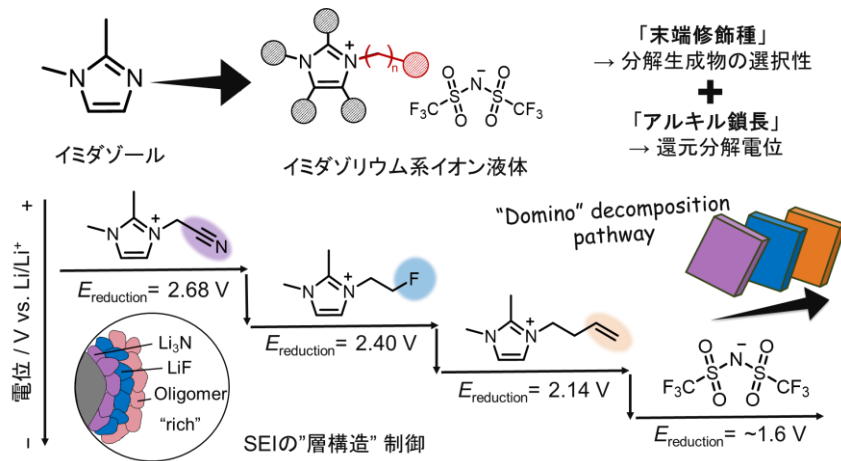


図 2. イミダゾリウムカチオンの化学修飾を利用した SEI の能動的な構造設計手法の概要図

LiF 主体の無機リッチ SEI から窒素系有機分解物を含む SEI まで、分解生成物種の制御が可能であることも併せて示した。

これらの成果は、電解液中の分子設計を介して SEI の「分解電位」と「分解物」の両者を独立に制御し得ることを示すものである。しかし、単一のイオン液体を主溶媒として用いる系では、イオン伝導性やコストの観点で課題が残る。そこで本研究では、イオン液体を「主溶媒」ではなく「少量添加剤」として機能させることで、SEI 構造の能動的制御が可能かを検証した。

### 3. イオン液体添加剤のスクリーニング

主電解液として ethylene carbonate (EC) + dimethyl carbonate (DMC) (EC:DMC = 3:7 vol.) に 1 M LiFSI を溶解したものを用い、これに化学修飾を施したピロリジニウム系イオン液体(Py<sup>+</sup>)添加剤を 5 wt% 添加した系について、Aurbach 法<sup>5</sup>に基づく Li 金属析出/溶出試験を実施し、クーロン効率(CE)によって可逆性を評価した(図 2)。基準電解液(無添加)の CE は 86.6 ± 1.9 % (10 セルの平均値)であり、ここを基準に添加剤効果を評価した。

初めに、ドミノ分解設計の概念を踏まえ「主溶媒より高電位で分解する」添加剤を LUMO 準位基準で設計した。Py<sup>+</sup>骨格にシアノ基・アシル基・フルオロ基などを導入し LUMO を系統的に引き下げた一連のイオン液体を合成・評価したところ、基準電解液に対する CE の有意な向上は得られず、むしろシアノ基・アシル基修飾では CE が低下した(図 3 上段)。続いて、LiF リッチな「fluorinated SEI」形成を指向し、分子構造中にフッ素原子を導入したイオン液体を検討したが、こちらでも CE は 84–89 % の範囲に留まり、LiF 生成量の増大は Li 金属可逆性向上に直結しないことが明らかとなった。

これらの結果は、「分解電位」「分解生成物種」という独立因子のみでは添加剤効果を説明できないことを示している。生じた分解物が被膜中にどう分散・配置されているか、被膜全体と

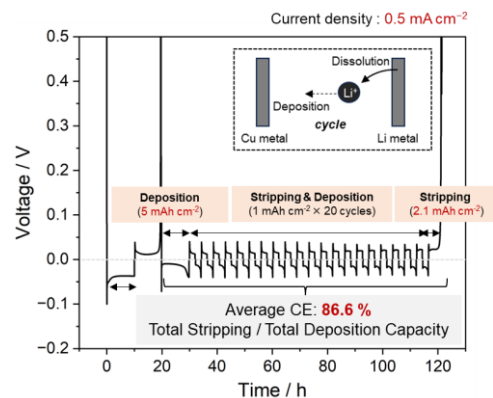


図 3. 不動態被膜(SEI)を構成する代表的な化合物とその物性

しての組成分布がどうなっているか、すなわち SEI の空間的構造が設計指針として不可欠である仮説が得られた。

#### 4. 特定元素を導入したイオン液体添加剤による SEI 構造内の分解物分布の追跡

分解物の空間的な配置に着目するため、基準電解液中の主要元素(C, N, O, F, S)とは独立に検出可能な「トレーサー元素」を導入した  $\text{Py}^+$ 系イオン液体を合成した。具体的には、Si を含む trimethoxysilane-PyFSI、B を含む trifluoroborate-Py (双性イオン液体)、P を含む diethylphosphonate-PyFSI の 3 種である (図 4)。これらを 5 wt% 添加した系での CE は、silane 種 95.9 % (劇的向上)、borate 種 86.4 % (変化なし)、phosphonate 種 88.8 % (やや向上) と、添加元素によって明瞭に差異が生じた。

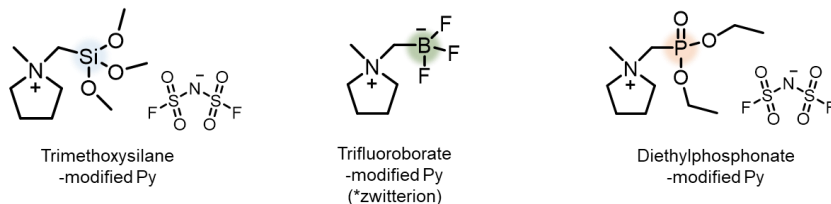


図 4. 合成した特定元素(Si, B, P)含有  $\text{Py}^+$ 系イオン液体. いずれもアニオンは FSI.

各系の SEI について、XPS および TOF-SIMS により組成・深さ方向分布を評価した。いずれの系でもトレーサー元素由来の分解生成物ピーク(Si 2p: Si-O, Si-C; B 1s: B-F, B-O; P 2p: P-O, P-C)が検出され、5 wt% という少量添加であっても分解物が SEI 中に取り込まれることが確認された。より重要なのは、TOF-SIMS 深さ方向分析によって、3 種の添加剤で分解物の空間分布が全く異なる挙動を示したことである (図 5)。

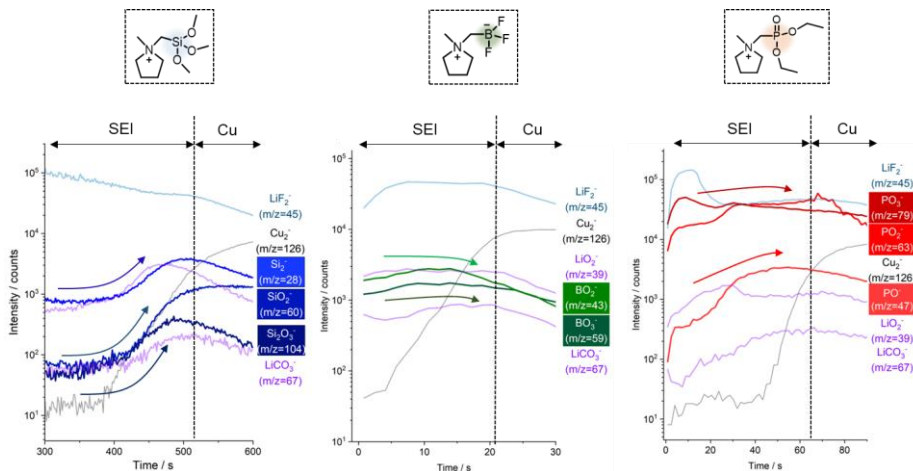


図 5. 各イオン液体添加系における SEI の TOF-SIMS 深さ方向プロファイル.

最も高い CE を示した trimethoxysilane-PyFSI では、Si 含有フラグメント( $\text{Si}_2^-$ ,  $\text{SiO}_2^-$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_3^-$ )が電極/SEI 界面近傍に急峻に増加していた。更に表面マスマスペクトルでは  $m/z = 200-500$  の高質量域に多数のフラグメントが確認され、シロキサンネットワーク(Si-O-Si 三次元架橋構造)の形成が示唆された。一方、borate 種では B 含有フラグメント( $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{BO}_3^-$ )が SEI 最表面 (電解液側) に偏在し、電極界面には到達していなかった。phosphonate 種では P 含有フラグメントが SEI 全域に均一分布を示した。

これらの結果は、同程度の少量添加かつ同じ  $\text{Py}^+$ 骨格・FSI<sup>-</sup>アニオンの中でも、導入元素の化学的特性に応じて分解物の SEI 内分布が劇的に変化すること、そして電極界面近傍に三次元架橋構造を構築することが Li 金属可逆性向上の鍵であることを直接的に示すものである。silane 種で観察された銅基板近傍のシロキサン層は、Li 析出の起点となる電極表面を物理的に保護し、体積変化への柔軟な追従とデンドライト成長抑制を両立する「理想的な SEI」として機能していると考えられる。

## 5. 複合添加系における分解順序の制御と SEI 構造への反映

第 4 章で得られた「空間配置の制御が性能を決定する」という知見を踏まえ、複数の添加剤を組み合わせることで分解物の空間分布を能動的に設計できるかを検証した。trimethoxysilane 種 (2.5 wt%) と trifluoroborate 種 (2.5 wt%) を共添加した複合系では、CE は 91.0% となり、silane 単独系 (95.9%) を下回った。相乗効果ではなく、むしろ相互に効果を打ち消す方向に作用したことになる。この低下の機構を XPS および TOF-SIMS の深さ方向分析から検証した (図 6)。複合系では B/Si 元素比が SEI 最表面から電極界面に向かって単調に増大しており、B 含有分解物が電極側(内層)、Si 含有分解物が電解液側(外層)に多く存在していた。

これらの結果から、trimethoxysilane 単独系では、電極界面に沿って高密度のシロキサンネットワークが形成され、Li 析出起点を効果的に保護する。一方、複合系では先に分解する borate 種由来の B 含有分解物が内層を占有し、後に分解する silane 種の Si 含有分解物が電極界面に到達できない。その結果、外層に散在する部分的なシロキサン断片は形成されるものの、界面保護機能が失われ CE が低下したと解釈される。

以上の結果は、数 wt% レベルの組成変化であっても、添加剤の分解電位・分解速度の差が SEI 組成の深さ方向分布に明瞭に反映されることを直接的に示している。裏を返せば、各添加剤の分解順序を分子レベルで設計することで、SEI 内部の組成勾配そのものを設計対象にできる。「分解電位を系統的に調整した複数添加剤をドミノ倒しのように順次分解させる」というドミノ分解設計法の本質が、実用的な汎用電解液系でも機能することが示唆された。

## 6. まとめ

本研究では、ドミノ分解設計法の実用的な汎用カーボネート系電解液用添加剤へと展開し、イオン液体添加剤の分子設計を通じて、SEI の化学組成のみならず内部構造・空間配置まで能動的に制御し得ることを示した。特に、分解電位や分解生成物種といった従来の記述因子のみでは説明困難であった Li 金属電極の可逆性の差異が、SEI 内部における分解生成物の深さ方向分布、なかでも電極界面近傍に形成される三次元架橋ネットワークの有無に強く支配されることを、Si/B/P トレーサー元素を活用した直接観察により明らかにした。さらに、複合添加系の検討により、複数添加剤の分解順序が SEI 内部の組成勾配として反映されること

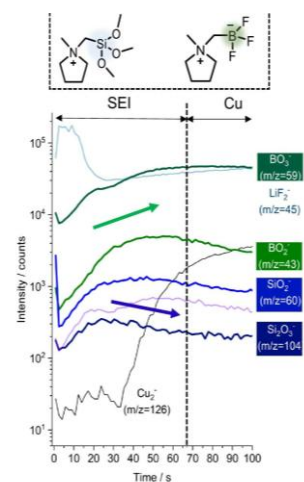


図 6. 複合添加系の TOF-SIMS 深さ方向プロファイル

を実証し、新たな電解液設計指針を提示した。以上の知見は、次世代アルカリ金属二次電池を実用水準へと導く合理的な添加剤設計の学理基盤を与えるものである。

## 謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2025年度研究助成を受けて実施されました。

## 参考文献

- 1) L. V. Kolzenberg, A. Latz, B. Horstmann, “Chemo-Mechanical Model of SEI Growth on Silicon Electrode Particles,” *Batter. Supercaps.*, **2022**, 5, e202100216.
- 2) Z. Tu, S. Choudhury, M. J. Zachman, S. Wei, K. Zhang, L. F. Kourkoutis, L. A. Archer, “Designing Artificial Solid-Electrolyte Interphases for Single-Ion and High-Efficiency Transport in Batteries”, *Joule*, **2017**, 1, 394-406.
- 3) J. Sun, S. Zhang, J. Li, B. Xie, J. Ma, S. Dong, G. Cui, “Robust Transport: An Artificial Solid Electrolyte Interphase Design for Anode-Free Lithium-Metal Batteries”, *Adv. Mater.*, **2023**, 35, 2209404.
- 4) 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”, *247<sup>th</sup> ECS Meeting*, 2025, MA2024-02, 3743.
- 5) D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyosef, M. Koltypin, “The electrochemical behaviour of 1,3-dioxolane—LiClO<sub>4</sub> solutions—I. Uncontaminated solutions”, *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, 625–638.