

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2026 年 5 月 25 日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 行彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 東北大学大学院工学研究科

職 名 助教

氏 名 神永 健一



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4版3枚以内): 研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者記名捺印

④

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

革新的エピタキシーと量子プローブ解析を駆使したグラデーション正極材の電池性能向上メカニズムの探究

(2)本研究の期間

(西暦) 2025年4月～2026年3月

(3)本研究の目的

リチウムイオン二次電池は、携帯電子機器のみならず電気自動車や再生可能エネルギー利用を支える蓄電システムとして、現代社会に不可欠なエネルギーデバイスとなっている。その性能を大きく左右する正極材料では、高容量化、高出力化、長寿命化、安全性向上に加え、希少金属資源への依存低減が重要な課題である。特に、従来正極材料で広く用いられてきた Co は、資源制約、価格変動、採掘に伴う環境・社会的課題を有しており、Co 使用量を削減しながら電池性能を維持・向上させる材料設計指針の確立が強く求められている。

この課題に対し、Ni、Mn、Co を組み合わせた三元系正極材料 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ (NMC) や、Ni、Co、Al を含む $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ (NCA) は、Co 使用量を抑えつつ高容量化を図る有力な材料系として研究・実用化が進められてきた。さらに近年、粒子内部から表面に向かって Ni や Co の濃度を連続的に変化させる「傾斜組成構造」により、容量とサイクル安定性を両立できる可能性が示されている。一般に、Ni 濃度の高い領域は高容量化に寄与する一方、Co を含む表面領域は構造安定性や界面安定性の向上に寄与すると考えられる。しかし、従来研究の多くはバルク多結晶粒子を対象としており、結晶粒界、粒子形状、結晶多形、局所的な組成不均一性などの影響が重畳するため、傾斜組成構造そのものが電池特性を向上させる本質的な要因は十分に解明されていなかった。

本研究では、この問題を解決するため、ナノスケールで組成を連続制御した三元系 NMC 正極材エピタキシャル薄膜をモデルプラットフォームとして用い、傾斜組成構造が電池性能を向上させる機構を明らかにすることを目的とした。具体的には、独自のガルバノミラー走査型パルスレーザ堆積法を用いて、膜厚方向に Ni および Co 濃度が連続的に変化する NMC 系正極材薄膜を作製し、均一組成膜および勾配方向の異なる傾斜組成膜との比較を通じて、組成プロファイルと電池特性の相関を系統的に検証することを目指した。単結晶エピタキシャル薄膜を用いることで、多結晶粒子で不可避な粒界や粒径分布の影響を排除し、組成勾配、結晶構造、電子状態、電気化学特性の関係を明確化できる点に本研究の特徴がある。

さらに本研究では、コインセルによる充放電特性評価に加え、X 線回折および二次イオン質量分析による結晶構造・深さ方向組成分布の評価、ならびに放射光 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定による Ni、Mn、Co の価数状態解析を組み合わせた。これにより、傾斜組成構造の導入が、単に平均組成を変化させるだけでなく、膜厚方向の遷移金属元素の電子状態分布を制御し、それが高レート充放電時の容量維持や化学的安定性にどのように寄与するかを明らかにすることを目指した。

以上により、本研究は、Co 使用量を削減しながら高性能を維持する三元系正極材料の設計原理を、ナノスケールの組成勾配という観点から確立することを目的とした。最終的には、傾斜組成構造を単なる経験的な材料改良手法ではなく、正極材料における電子状態・イオン輸送・界面安定性を空間的に制御するための設計自由度として位置づけ、環境調和型かつ高性能な次世代リチウムイオン電池正極材料の開発指針を提示することを目指した。

(4) 本研究の概要

本研究では、希少金属である Co の使用量を低減しながら、リチウムイオン二次電池正極材料の高容量化・高出力化・長寿命化を実現するため、三元系正極材料 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ (NMC) にナノスケールの傾斜組成構造を導入したエピタキシャル薄膜を作製し、その電池特性向上機構の解明に取り組んだ。従来の傾斜組成正極材料は主として多結晶粒子を対象としており、粒界、粒子形状、結晶多形、局所的な組成不均一性などの影響を完全に分離することが困難であった。そこで本研究では、単結晶エピタキシャル薄膜をモデル系として用いることで、傾斜組成構造そのものが電気化学特性および電子状態に与える影響を明確化することを目指した。

試料作製には、ガルバノミラー走査型パルスレーザー堆積法を用いた。本手法では、複数の酸化物ターゲットに対するレーザー照射比率を高速かつ連続的に制御できるため、膜厚方向に組成が滑らかに変化するナノ傾斜組成薄膜を作製できる。本研究では、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) ターゲットと、Co を含まない $\text{LiNi}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NM) ターゲットを用い、 SrTiO_3 基板の上に SrRuO_3 下部電極を形成したうえで、均一組成 NMC 膜、Co を含まない NM 膜、平均組成を制御した混合膜、および膜厚方向に NMC/NM 比を変化させた傾斜組成膜を作製した。特に、基板側から表面側に向かって NM から NMC へと連続的に変化する UP 構造、およびその逆向きの DOWN 構造を比較対象として設計し、組成勾配方向の影響を検証できる試料群を構築した。

作製した薄膜について、X 線回折 (XRD) により結晶構造を評価し、傾斜組成構造を導入してもエピタキシャル成長が維持されることを確認した。また、二次イオン質量分析 (SIMS) により深さ方向の元素分布を解析し、Ni および Co 濃度が設計通り膜厚方向に連続的に変化する、Mn 濃度は概ね一定に保たれることを確認した。さらに、SIMS 測定からは、傾斜組成膜の表面近傍に Li に富む領域が形成される可能性も示され、これが電池特性と関連する重要な構造的特徴であることが示唆された。

電気化学特性については、Li 金属を負極とする CR2032 型コインセルを作製し、充放電レートを変化させたサイクル特性評価を行った。その結果、傾斜組成膜は均一組成 NMC 膜と比較して、1C 程度の条件では同等の放電容量を維持しつつ、10C 以上の高レート充放電条件下ではより優れた放電容量を示した。特に、UP 構造では全体の Co 含有量を大幅に削減しているにもかかわらず、高レート条件下で均一組成 NMC 膜を上回る性能が得られた。この結果は、傾斜組成構造が単なる Co 削減手法にとどまらず、高出力条件下での化学的安定性や Li イオン挙動を改善する有効な材料設計自由度であることを示すものである。

さらに、立命館大学 SR センター BL-11 において、Ni、Mn、Co の L 吸収端 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行い、傾斜組成構造に伴う遷移金属元素の電子状態変化を調べた。全電子収量法、部分電子収量法、部分蛍光収量法を組み合わせることで、表面近傍と薄膜内部の電子状態を比較した。その結果、傾斜組成膜では、Mn は主として Mn^{4+} 状態を維持する一方、薄膜内部において Ni は高価数側へ、Co は低価数側へシフトする傾向が確認された。これは、膜厚方向の組成勾配が単に元素濃度分布を変化させるだけでなく、遷移金属元素の価数状態、すなわち電子状態の空間分布も制御していることを示している。

以上の結果から、本研究では、ナノスケールの傾斜組成構造を有する NMC エピタキシャル薄膜を作製し、結晶構造、組成分布、電気化学特性、電子状態を相関づけて評価する研究基盤を構築した。特に、Co 使用量を削減しながら高レート充放電特性を向上できる可能性を実証するとともに、その背景に、Li リッチ表面領域の形成や、Ni・Co の深さ方向価数分布といった傾斜組成構造特有の化学状態が関与している可能性を見出した。本研究により、傾斜組成構造を用いた正極材料設計が、環境負荷低減と電池性能向上を両立する有望なアプローチであることが示された。

(5)本研究の内容及び成果

本研究では、リチウムイオン二次電池正極材料 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ (NMC) を対象として、膜厚方向に Ni および Co 濃度を連続的に変化させたナノ傾斜組成エピタキシャル薄膜を作製し、その構造、組成分布、電気化学特性、および遷移金属元素の電子状態を評価した。特に、均一組成 NMC 膜と傾斜組成膜を比較することで、Co 使用量を低減した場合にも電池特性を維持・向上できるかを検証した。

試料作製には、ガルバノミラー走査型パルスレーザ堆積法を用いた。SrTiO₃(100)基板上に SrRuO₃ 下部電極層を 50 nm 成膜した後、基板温度 520°C、酸素分圧 500 mTorr、レーザーフルエンス約 0.6–0.7 J/cm²の条件で、NMC 系正極材薄膜を約 130 nm 成膜した。ターゲットとして、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) および $\text{LiNi}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NM) を用い、両ターゲットへのレーザー照射比率を制御することで、均一組成膜および傾斜組成膜を作製した。

作製した試料群として、均一組成 NMC 膜、Co を含まない NM 膜、NMC と NM を平均的に混合した Mixed 膜、ならびに膜厚方向に NMC/NM 比を変化させた UP 膜および DOWN 膜を用意した。UP 膜では、基板側から表面側に向かって NM から NMC へと連続的に変化する構造を設計した。一方、DOWN 膜ではその逆向き、すなわち基板側から表面側に向かって NMC から NM へと変化する構造を設計した。これにより、平均組成だけでなく、組成勾配の方向が電池特性に与える影響を比較できる試料群を構築した。

まず、X 線回折 (XRD) により作製薄膜の結晶構造を評価した。面外 XRD 測定では、NMC 系層状酸化物に由来する回折ピークが確認され、各試料において配向成長が得られていることを確認した。また、面内 XRD 測定および ϕ スキャンの結果から、均一組成膜だけでなく、傾斜組成を導入した UP 膜および DOWN 膜においても、基板に対して方位関係を有するエピタキシャル成長が維持されていることが分かった。したがって、本研究では、膜厚方向の組成勾配を導入しながら、単結晶性を有する NMC 系モデル正極薄膜を作製することに成功した。

次に、二次イオン質量分析 (SIMS) により、薄膜中の Ni、Mn、Co、Li の深さ方向分布を評価した。均一組成 NMC 膜では、Ni、Mn、Co の信号が膜厚方向にほぼ一定であることを確認した。一方、UP 膜では、膜表面側から基板側に向かって Ni 信号が連続的に増加し、Co 信号が連続的に減少する傾向が確認された。また、Mn 信号は膜厚方向で概ね一定であった。この結果から、Mn 濃度を保ちながら、Ni および Co 濃度を膜厚方向に連続的に変化させた傾斜組成構造が形成されていることを確認した。さらに、NMC 膜および UP 膜では、表面近傍に Li 信号が相対的に強い領域が観測された。

電気化学特性評価では、作製した NMC 系薄膜を正極、Li 金属を負極、1M LiPF₆ (EC:DEC = 3:7) を電解液とする CR2032 型コインセルを作製し、充放電レートを変化させたサイクル特性評価を行った。均一組成 NMC 膜と UP 膜の放電容量を比較したところ、低レート条件では均一組成 NMC 膜が比較的大きな放電容量を示した。一方、UP 膜は 1C 条件において均一組成 NMC 膜と同程度の放電容量を維持した。さらに、10C 以上の高レート条件では、UP 膜の放電容量が均一組成 NMC 膜を上回る結果が得られた (Fig.1)。

さらに、立命館大学 SR センター BL-11 において、Ni、Mn、Co の L 吸収端 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を実施した。測定に先立ち、Mn₂O₃、NiO、LiCoO₂ などの標準試料を用いてエネルギー校正を行った。各試料について、全電子収量法 (TEY)、部分電子収量法 (PEY)、部分蛍光収量法 (PFY) を用いた測定を実施し、表面近傍および薄膜内部における遷移金属元素の電子状態を比較した。

PEY 測定では、主として薄膜最表面近傍の情報を取得した。その結果、均一組成 NMC 膜と UP 膜の最表面において、Ni、Mn、Co の L 吸収端スペクトルに大きな差異は認められなかった。一方、PFY 測定により薄膜内部の情報を評価したところ、UP 膜では Mn が主として Mn⁴⁺ 状態を維持していることが確認された。また、Ni については均一組成 NMC 膜と比較して高価数側へのシフトが観測され、Co については低価数側へのシフトが観測された。これにより、傾斜組成 NMC 薄膜では、膜厚方向の組成勾配に対応して、Ni および Co の電子状態にも深さ方向の変化が生じていることを確認した (Fig.2)。

以上のように、本研究では、ガルバノミラー走査型 PLD 法を用いて、Ni および Co 濃度をナノスケールで連続制御した NMC 系傾斜組成エピタキシャル薄膜を作製した。XRD により傾斜組成導入後もエピタキシャル成長が維持されることを確認し、SIMS により設計通りの Ni/Co 濃度勾配を確認した。さらに、コインセル評価により、Co 含有量を低減した UP 膜が 1C 条件では均一組成 NMC 膜と同程度の放電容量を示し、10C 以上の高レート条件では均一組成 NMC 膜を上回る放電特性を示すことを明らかにした。加えて、SR センター BL-11 における XAFS 測定により、傾斜組成膜内部の Ni および Co の価数状態変化を確認した。

(6) 本研究の考察

本研究により、三元系 NMC 正極材料において、平均組成だけでなく膜厚方向の組成配置が電池特性に重要な影響を与えることが明らかとなった。特に、Co 含有量を大幅に低減した UP 型傾斜組成膜が、1C では均一組成 NMC 膜と同程度の放電容量を維持し、10C 以上の高レート条件では均一組成膜を上回る放電特性を示した点は重要である。この結果は、正極材料の性能が単なる元素含有量の総量だけで決まるのではなく、Ni、Mn、Co を膜厚方向のどの位置に配置するかによっても制御できることを示している。

UP 型傾斜組成膜では、基板側に Ni を多く含む NM 的な領域、表面側に Co を含む NMC 的な領域が配置されている。この構造は、内部の Ni リッチ領域による容量確保と、表面側の Co 含有領域による界面・構造安定化を空間的に分担させる設計とみなすことができる。従来の均一組成材料では、容量向上と安定性向上のための元素設計が材料全体で平均化されるため、Ni 増加による容量向上と Co 削減による安定性低下がしばしばトレードオフとなる。これに対し、本研究の結果は、組成を膜厚方向に傾斜化することで、容量を担う領域と安定性を担う領域を一つの薄膜内に空間的に共存させられる可能性を示している。

SIMS 測定で観測された表面近傍の Li リッチ領域も、高レート特性向上に関与している可能性がある。高レート充放電では、電極表面近傍での Li イオン移動、電解液との界面反応、表面構造の安定性が性能を大きく左右する。UP 型傾斜組成膜では、表面側が NMC 的な組成であり、さらに Li に富む表面近傍領域が形成されていた。このような表面化学状態は、急速充放電時における Li イオンの出入りを助ける、あるいは表面劣化を抑制する役割を果たしている可能性がある。ただし、現時点では Li リッチ領域と高レート特性との因果関係は直接的に証明された段階ではなく、今後、表面構造解析、電気化学インピーダンス解析、充放電後の深さ方向分析を組み合わせて検証する必要がある。

XAFS 測定により、傾斜組成膜では Mn が主として Mn^{4+} 状態を維持する一方、Ni は高価数側へ、Co は低価数側へシフトする電子状態勾配が形成されることが分かった。この結果は、傾斜組成構造が単なる元素濃度分布ではなく、遷移金属元素の価数状態、すなわち電子状態の深さ方向分布も同時に制御していることを意味する。 Mn^{4+} 状態が維持されていることは、層状酸化物骨格の安定性が保たれていることを示唆する。一方で、Ni および Co の価数シフトは、膜厚方向の局所的な電荷補償状態が均一組成膜とは異なることを示しており、この電子状態分布が高レート条件下での化学的安定性や反応分布に影響している可能性がある。

特に興味深い点は、UP 型傾斜組成膜において、表面近傍では均一組成 NMC 膜と大きく異ならない電子状態が保たれる一方、薄膜内部では Ni および Co の価数状態に明確な差異が現れたことである。これは、電解液と接する表面では NMC 的な安定な化学状態を維持しつつ、内部では Ni リッチ化に対応した異なる電子状態を形成していることを示している。したがって、UP 型傾斜組成膜の優れた高レート特性は、表面と内部で異なる役割を持つ化学状態が連続的に接続されたことに起因する可能性がある。すなわち、傾斜組成構造は、急峻な界面を持つヘテロ構造とは異なり、組成・価数・局所反応性を滑らかに接続することで、電池動作時の局所的な不安定化を緩和していると考えられる。

以上の考察から、本研究で得られた成果は、Co 使用量削減と高レート特性向上を両立するためには、単に Co を減らすのではなく、Co を必要な位置に選択的に配置することが重要であることを示している。すなわち、傾斜組成構造は、希少元素を材料全体に均一に分散させる従来設計から、機能が必要な領域に元素を空間配置する設計への転換を可能にする。本研究はその第一段階として、NMC エピタキシャル薄膜において、ナノスケールの組成勾配が電子状態分布と電池特性を同時に制御し得ることを実証した。今後、NCA 系材料や実用粒子系への展開を進めることで、環境負荷の低い高性能リチウムイオン電池正極材料の設計指針へと発展することが期待される。

④

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

- 東京科学大学、准教授、安井 伸太郎
- 立命館大学 総合科学技術研究機構、助教、柴田 大輔
- 東北大学、准教授、丸山 伸伍

(8)本研究の成果の公表先

【発表済】

・Pacifichem 2025

ナノスケール傾斜組成構造を導入した NMC 正極材エピタキシャル薄膜における Co 使用量削減と高レート充放電特性向上に関する成果を発表。

【発表予定】

・2026 年(令和 8 年)応用物理学会秋季学術講演会

均一組成および傾斜組成構造を有する三元系 NMC リチウムイオン電池正極材エピタキシャル薄膜の XAFS 測定による価数同定について発表予定。

・国際学術誌

傾斜組成 NMC エピタキシャル薄膜の作製、電池特性、深さ依存電子状態解析に関する成果を取りまとめ、エネルギー材料・電池材料・薄膜材料分野の国際学術誌へ投稿予定。

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。

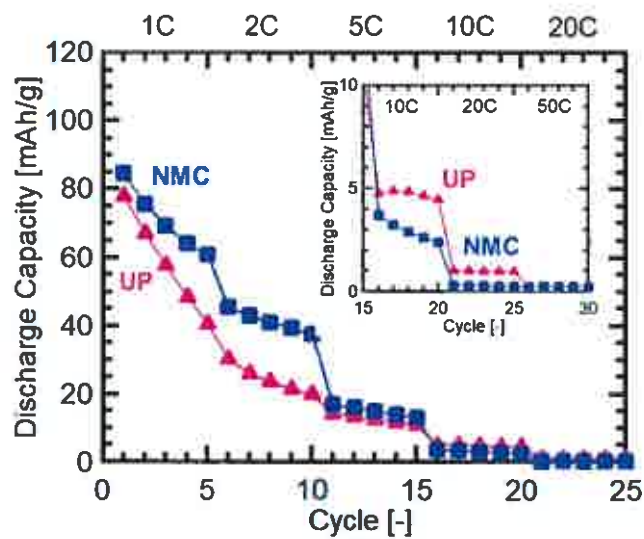


Fig.1 Cycle performance of discharge capacity between NMC (blue) and UP (pink). Inset shows the magnified views in high-C rates.

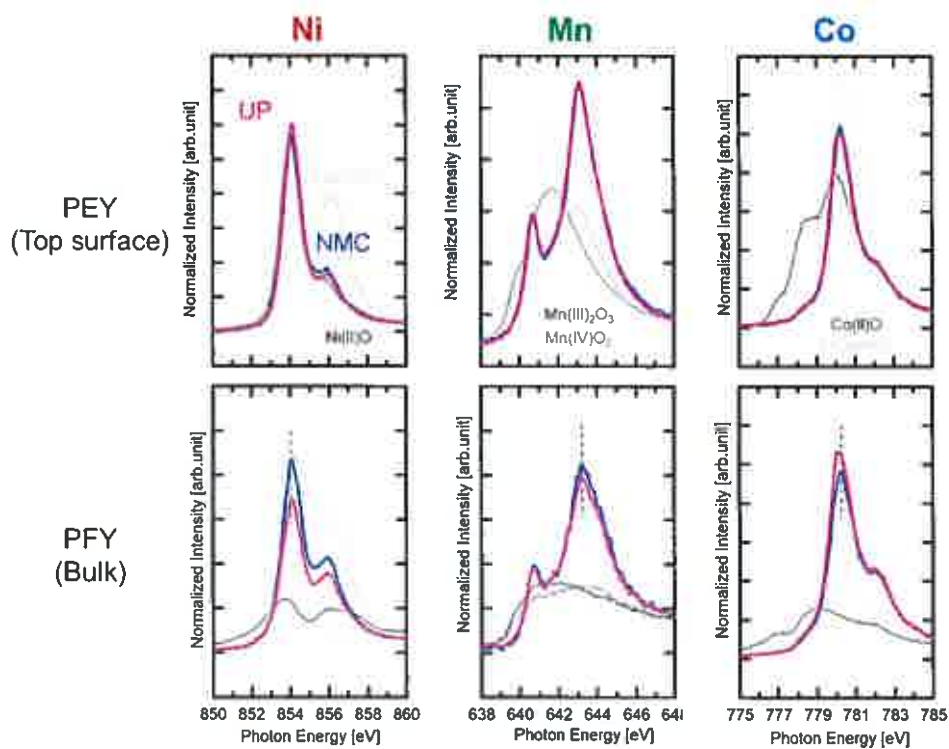


Fig.2 XANES spectra of Ni, Mn, Co L-edge (Upper: PEY mode, Bottom: PFY mode).

