

革新的エピタキシーと先端量子プローブ解析を活用した グラデーション正極材における電池性能向上メカニズムの 探究

東北大学 工学研究科応用化学専攻

神永 健一

1. はじめに

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、従来の層状酸化物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) 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遷移金属元素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 1)。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、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に与える本質的な効果は十分に解明されていなかった。

そこで本研究では、ナノスケールで組成を連続制御した 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。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に評価できる点が本研究の特徴である 2)。

2. 研究方法

本研究では、独自に開発されたガルバノミラー走査型パルスレーザ堆積法 3)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 系正極材エピタキシャル薄膜を作製した。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。

具体的には、 $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上に SrRuO_3 下部電極層を形成した後、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (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) ターゲットを用いて、NMC 系正極材薄膜を作製した。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 膜を作製した。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。

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、二次イオン質量分析 (SIMS) により Ni、Mn、Co、Li の深さ方向分布を解析した。また、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。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。なお、当初はリチウムイオン拡散挙動の深さ分解評価として μ SR 測定も視野に入れていたが、本助成期間では NMC 薄膜の作製、電池特性評価、および放射光 XAFS による電子状態解析を優先して実施した。

4. 結晶構造および深さ方向組成分布

XRD 測定の結果、作製した NMC 系薄膜では層状酸化物に由来する回折ピークが確認され、傾斜組成構造を導入した 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、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。

SIMS 測定により、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 濃度を大きく変化させることなく、Ni および Co 濃度を膜厚方向に連続的に制御し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、表面近傍の化学状態が高レート充放電特性に影響している可能性が示唆された。

5. 電気化学特性評価

作製した NMC 系薄膜を正極、Li 金属を負極、1M LiPF₆ 系電解液を用いた CR2032 型コインセルにより、充放電レートを変化させた電池特性評価を行った。均一組成 NMC 膜と UP 型傾斜組成膜を比較したところ、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 (図 1)。

この結果は、Co 含有量を低減した場合でも、Co を表面側に配置した傾斜組成構造を導入することで、高レート充放電特性を維持・向上できる可能性を示している。すなわち、正極材料の性能は単なる平均組成だけでなく、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が明らかとなった。

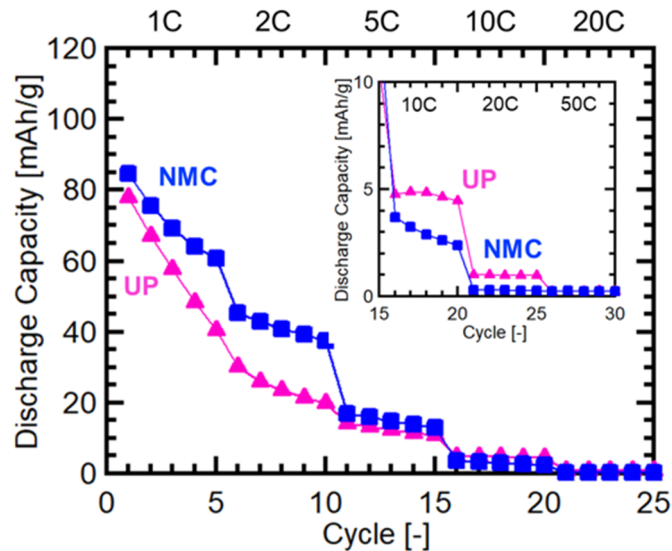


図1. 均一組成 NMC 膜（青）および UP 型傾斜組成膜（ピンク）の放電容量のレート特性。
挿入図は高 C レート領域の拡大図を示す。

6. XAFS による電子状態解析

立命館大学 SR センター BL-11 において、Ni、Mn、Co の L 吸収端 XAFS 測定を実施した。測定では、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、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 Mn^{4+} 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。

これらの結果は、傾斜組成構造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。特に、表面近傍では NMC 的な安定な化学状態を保ちつつ、内部では Ni リッチ化に対応した異なる電子状態が形成されていることが、UP 型傾斜組成膜の高レート特性向上に関与している可能性がある。

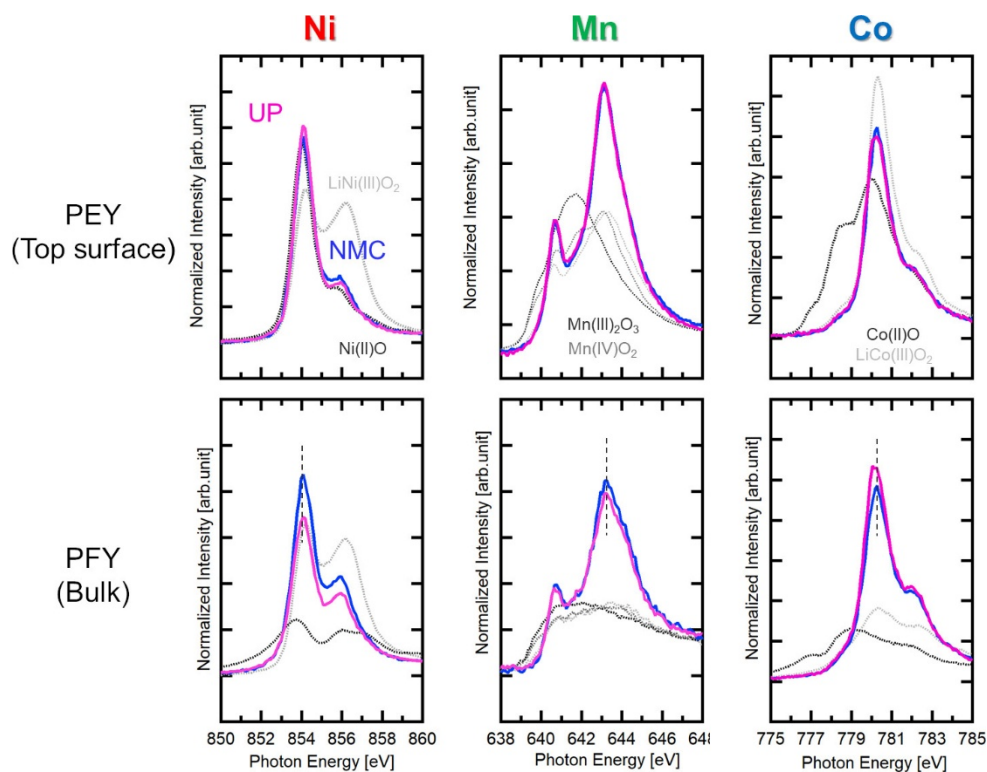


図 2. 部分電子収量 (PEY) モード (上段) および部分蛍光収量 (PFY) モード (下段) で測定した Ni、Mn、Co $L_{2,3}$ 吸収端 XANES スペクトル。PEY および PFY は、それぞれ表面近傍および薄膜内部の電子状態を反映する。

7. 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。

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トレードオフとなりやすい。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。

また、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。

さらに 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、傾斜組成構造が元素濃度分布と電子状態分布を同時に制御する設計自由度であることを示している。特に、表面近傍では均一組成 NMC 膜と大きく異なる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から、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。

以上の考察から、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が示された。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。

8. 成果の公表と今後の展望

本研究で得られた成果は、Pacifichem 2025 において発表した 4)。さらに、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する予定である。

今後は、充放電後試料の深さ方向分析、電気化学インピーダンス解析、表面構造解析を組み合わせることで、Li リッチ表面領域や Ni・Co 価数分布と高レート特性との因果関係をさらに明確化する。また、本助成期間では実施に至らなかった μ SR 測定などのイオン拡散評価へ展開することで、傾斜組成構造が Li イオン輸送に与える影響を微視的に明らかにすることを目指す。将来的には、NMC 系薄膜で得られた設計指針を NCA 系材料や実用粒子系へ展開し、環境負荷の低い高性能リチウムイオン電池正極材料の開発へとつなげる。

9. まとめ

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 濃度勾配が形成されていることを明らかにした。さらに、コインセル評価により、Co 含有量を低減した UP 型傾斜組成膜が、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確認した。加えて、放射光 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、組成勾配が電子状態分布も制御していることを見出した。

以上より、ナノスケール傾斜組成構造は、Co 使用量削減と高レート充放電特性向上を両立する有効な正極材料設計手法であることが示された。本研究成果は、希少元素を材料全体に均一に添加する従来設計から、機能が必要な領域に選択的に配置する空間設計への展開を示すものであり、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に資する知見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 年研究助成を受けて実施されました。ここに深く感謝申し上げます。また、電池特性評価に関してご協力いただいた東京科学大学 安井伸太郎准教授、放射光 XAFS 測定に関してご協力いただいた立命館大学 柴田大輔助教、薄膜作製および解析に関してご助言いただいた静岡大学 丸山伸伍准教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) K.-J. Park, M.-J. Choi, F. Maglia, S.-J. Kim, K.-H. Kim, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun, “High-Capacity Concentration Gradient $\text{Li}[\text{Ni}_{0.865}\text{Co}_{0.120}\text{Al}_{0.015}]\text{O}_2$ Cathode for Lithium-Ion Batteries,” *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 19, 1703612, 2018.
- 2) Y. Matsumoto, S. Maruyama, and K. Kaminaga, “Compositionally graded crystals as a revived approach for new crystal engineering for the exploration of novel functionalities,” *CrystEngComm*, vol. 24, pp. 2359–2369, 2022.
- 3) S. Maruyama, N. Sannodo, R. Harada, Y. Anada, R. Takahashi, M. Lippmaa, and Y. Matsumoto, “Pulsed laser deposition with rapid beam deflection by a galvanometer mirror scanner,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 90, no. 9, 093901, 2019.
- 4) K. Kaminaga, T. Tobe, S. Takei, D. Shibata, K. Suzuki, Y. Abiko, S. Maruyama, S. Yasui, and Y. Matsumoto, “Nanoscale composition engineering in epitaxial cathodes: boosting Li-ion battery performance with reduction in cobalt resource dependence,” *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2025 (Pacifichem 2025)*, Oral presentation, December 16, 2025.