

高耐久アモルファスベース複合正極を新開発

—電子顕微鏡で“劣化の正体”を視覚化し、設計指針を確立—

一般財団法人ファインセラミックスセンター（JFCC）

大阪公立大学

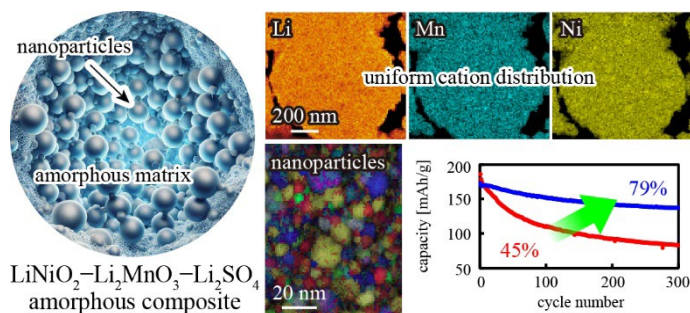
I 【概要】

一般財団法人ファインセラミックスセンター（JFCC）の野村優貴博士、山本和生博士、平山司博士と大阪公立大学の平岡大幹氏（研究当時：博士前期課程2年）、本橋宏大助教、作田敦准教授、林晃敏教授らの研究グループは共同で、全固体Li電池^{※1}向けのアモルファスベース複合正極^{※2}を開発しました。この材料は、従来のLi過剰系正極が抱えていた“急速な劣化”を大幅に抑制できることが分かりました。さらに、JFCCが開発してきたその場電子顕微鏡技術^{※3}を組み合わせることで、充放電中のナノスケールの構造変化・劣化メカニズム・イオン移動の様子を直接観察することにも成功しました。

電気自動車の普及にともない、電池にはより高いエネルギー密度と耐久性が求められています。有望な正極材料であるLi過剰系正極^{※4}は高容量を示す一方で、充放電を繰り返すと結晶構造が崩壊し、急速に劣化することが課題でした。本研究では、Li過剰系正極材料（ $\text{LiNiO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ ）に Li_2SO_4 を組み合わせたアモルファスベース複合材料の新規合成方法を開発し、本材料の耐久性を大幅に向上することに成功しました。また、JFCCが開発してきたその場走査透過電子顕微鏡法^{※5}、電子エネルギー損失分光法^{※6}、ナノビーム電子回折法^{※7}を組み合わせることで、材料中の結晶・アモルファス相の分布と充放電中のLiイオンの移動、Mn・Niの局所電子状態の変化をナノスケールで可視化することにも成功しました。その結果、MnとNiの偏析とそれにとまなう材料中の高酸化状態がアモルファスベース複合正極材料の劣化要因であることが判明しました。

特に重要な発見として、①アモルファスベース複合正極は柔軟な膨張収縮が可能であり、材料中のクラック・界面剥離が生じにくいいため耐久性が優れること、②材料中の数10ナノメートルの大きなLi-Ni-Oナノ粒子が劣化を促進すること、③材料中の結晶相とアモルファス相の両方が電気化学反応に寄与し、高容量を発現していること、が挙げられます。今回得られた知見は、高容量・高耐久な全固体Li電池の設計指針を導くものです。材料内でそれぞれの相がどのような役割を果たすのかが明確化されたことで、今後はより効率的に新材料を開発できる見込みです。

本成果は2025年11月24日に米国化学会誌「ACS Nano」にオープンアクセスで掲載されました。



本図は、掲載論文（DOI: 10.1021/acsnano.5c17388）より、CC-BY 4.0 ライセンスに基づき転載しています。

II【本研究の詳細】

① 現状と課題

電気自動車や定置型蓄電システムの普及により、二次電池には更なる高エネルギー密度化と高耐久化が求められています。特に、安全性に優れることから使用拡大が進む全固体 Li 電池では、正極材料に対して「高容量」と「構造安定性」の両立が必要不可欠です。その有力候補として注目されてきたのが、従来材料を超える高い容量を発現することが知られる Li 過剰系正極です。しかし、充放電を繰り返すと急速に劣化するという深刻な課題を抱えていました。

② 研究手法

一般財団法人ファインセラミックスセンター（JFCC）の野村優貴博士、山本和生博士、平山司博士と大阪公立大学の平岡大幹氏（研究当時：博士前期課程 2 年）、本橋宏大助教、作田敦准教授、林晃敏教授らの研究グループは、 LiNiO_2 - Li_2MnO_3 をベースに Li_2SO_4 を組み合わせたアモルファスベース複合正極の新規合成方法を開発しました。この材料は、従来の結晶性 Li 過剰系正極とは異なり、ナノ粒子とアモルファスのマトリックス構造を持つ点が大きな特徴です。研究チームは独自に合成条件を最適化することで、高い耐久性を有するアモルファスベース複合正極を開発することに成功しました。さらに、材料のどの部分が電気化学反応に寄与し、どの部分が劣化の起点となるのかを明らかにするため、その場走査透過電子顕微鏡法（Scanning Transmission Electron Microscopy : STEM）と電子エネルギー損失分光法（Electron Energy-Loss Spectroscopy : EELS）を用いた解析を行いました。これらの観察によって、これまで観察が困難であった「アモルファスベース複合正極内部の複雑な機能発現過程・劣化過程」を、ナノスケールで可視化することに成功しました。

③ 研究成果

本研究では、開発したアモルファスベース複合正極の特性と、その高耐久性を生み出す仕組みを、その場電子顕微鏡解析によって詳細に解明しました。主要な成果は以下の通りです。

1. Mn と Ni の偏析が抑制され、構造が均一化したことで劣化の進行を大幅に抑制

従来合成法では、粒子内部に Ni が過度に偏析した 40~100 nm の Li-Ni-O 粒子が多数存在し、これらが高電位で深い酸化状態（過充電状態）に陥ることで急速な劣化が生じていました。しかし新規合成法では、 LiNiO_2 と Li_2MnO_3 を先に反応させる二段階プロセスを導入することで、Ni と Mn の均一分散が実現し、Li-Ni-O 粒子の生成を大幅に抑制しました（図 1）。これにより、高酸化状態の局所生成がほとんど消失し、劣化が大幅に抑制されました（図 2）。

2. アモルファスマトリックスが体積変化を吸収し、クラックや界面剥離の発生を防止

その場電子顕微鏡観察により、充放電にともなう粒子の高さ変化（膨張・収縮）が連続的に観察されましたが、材料内のクラックや固体電解質^{※8}との界面剥離は観察されませんでした（図 2）。これは、 Li_2SO_4 の複合化によって材料全体が「柔軟なクッション材」として働き、体積変化を吸収し応力を分散しているためです。この「柔軟性の高いマトリックス構造」こそが、高耐久性の主要因の一つです。

3. 結晶相とアモルファス相の両方が電気化学反応に寄与

従来は「アモルファスマトリックス相は反応に寄与しにくい」と考えられていました。しかし、本研究の高空間分解能のその場観察では、ナノ粒子とアモルファスマトリックスの両方で Li の挿入/脱離が観察されました（図 3）。これは、材料全体が反応することを示しており、高容量と高耐久性の両立に寄与しています。

4. 固体電池において 300 サイクル後も 79%の容量保持を達成

硫化物固体電解質を用いた全固体電池では、新材料が初期容量 173 mAh/g、300 サイクル容量保持率 : 79% という優れた耐久性を示しました。コーティングなしで 4.6 V (vs. Li) という高電圧での長期安定性が得られた点は、従来の Li 過剰系正極では難しかった大きな成果です。

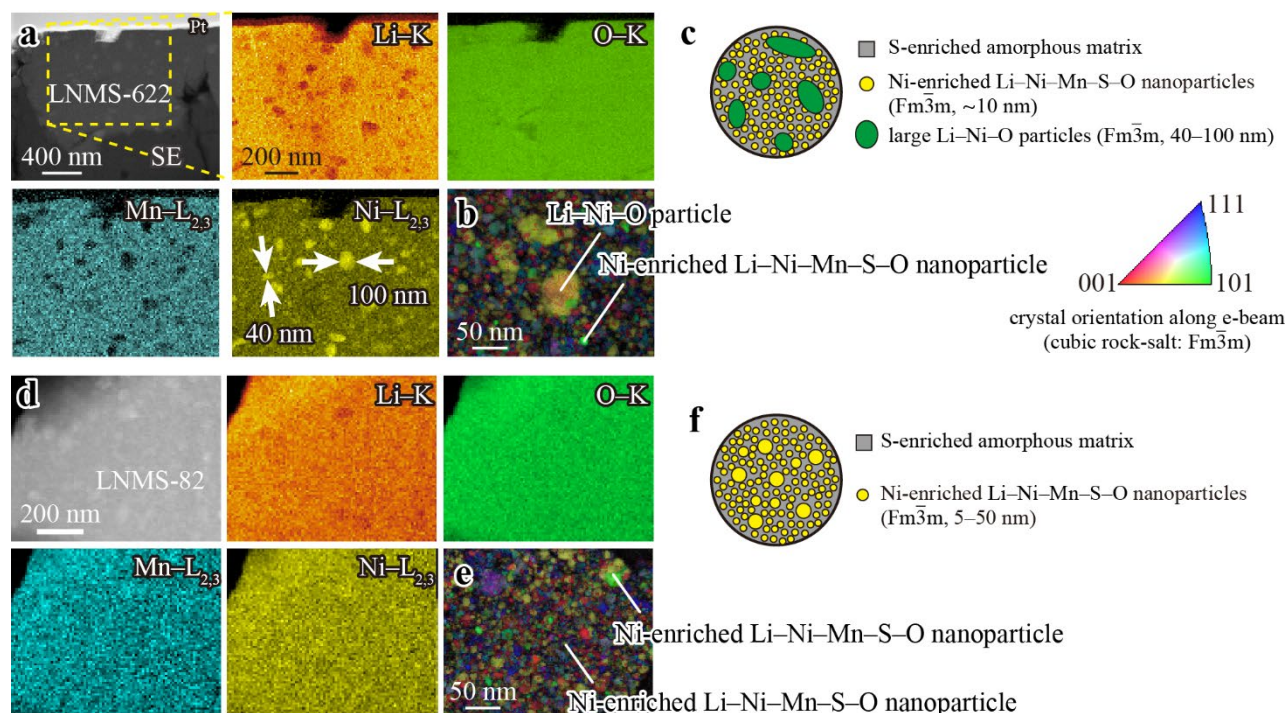


図1 アモルファススペース複合正極のナノ構造解析。(a) 従来材料(LNMS-622)の環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (ADF-STEM) 像とLi, O, Mn, Niの分布。(b) 従来材料の結晶方位分布。(c) 従来材料の構造の模式図。材料中に 40–100 nm のLi–Ni–O粒子が存在。(d) 新材料 (LNMS-82) のADF-STEM像と元素分布。(e) 新材料の結晶方位分布。(f) 新材料の構造の模式図。材料中のNiの偏析は解消され、Li–Ni–O粒子が消失。本図は、掲載論文 (DOI: 10.1021/acsnano.5c17388) より、CC-BY 4.0 ライセンスに基づき転載しています。

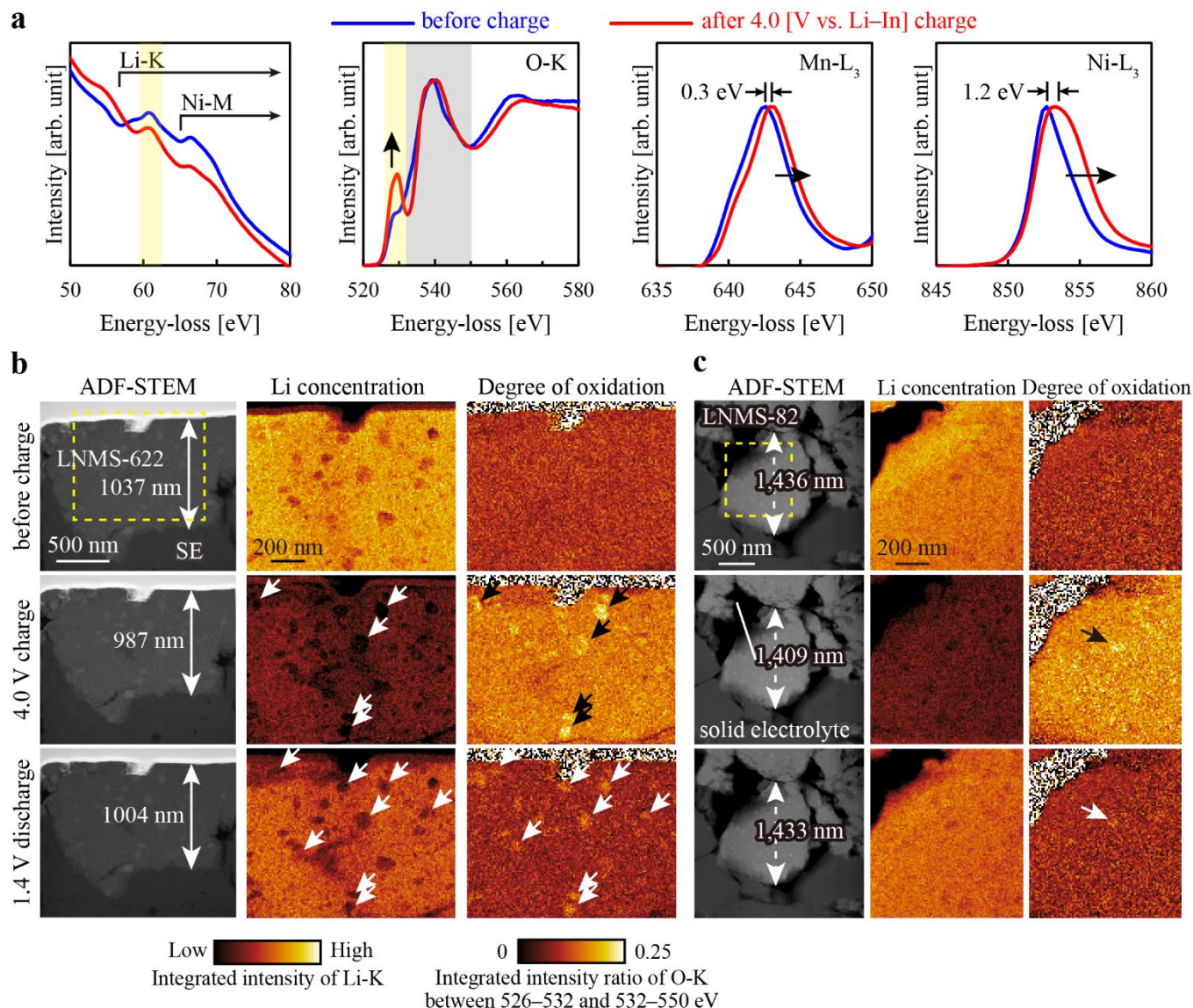


図2 アモルファスベース複合正極のその場 STEM-EELS 解析。(a) 充電前後の Li-K, O-K, Mn-L₃, Ni-L₃ 端の EELS スペクトルの変化。Li 濃度の低下 (Li-K スペクトル強度の低下) にともなう、O-K, Ni-L₃ 端のスペクトル形状が変化する。(b) 充放電にともなう従来材料 (LNMS-622) の ADF-STEM 像, Li 分布, 遷移金属の酸化状態分布の変化。矢印は Ni が偏析した Li-Ni-O 粒子を示す。充電後 (中段) は、Li-Ni-O 粒子の Li 濃度が低く、高酸化状態であることが分かる。(c) 充放電にともなう新材料 (LNMS-82) の ADF-STEM 像, Li 分布, 遷移金属の酸化状態分布の変化。Li-Ni-O 粒子の高酸化状態が解消されていることが分かる。本図は、掲載論文 (DOI: 10.1021/acsnano.5c17388) より、CC-BY 4.0 ライセンスに基づき転載しています。

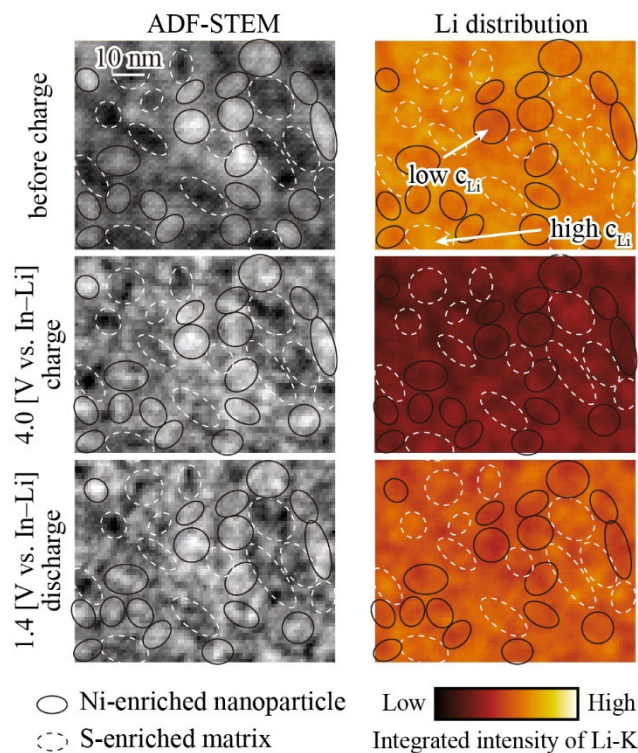


図3 高分解能その場 STEM-EELS 解析。左列はADF-STEM 像、右列はLi イオン分布を示す。実線楕円はナノ粒子を示し、破線楕円はアモルファスマトリックスを示す。充放電にともなって、ナノ粒子とアモルファスマトリックスの両方のLi イオン濃度が変化しており、材料全体が電気化学反応に寄与していることを示している。本図は、掲載論文 (DOI: 10.1021/acsnano.5c17388) より、CC-BY 4.0 ライセンスに基づき転載しています。

④ 今後の展開

本研究で明らかになった「劣化を引き起こす組成の偏り」や「アモルファスマトリックス相が果たす応力緩和・反応寄与の役割」は、次世代正極材料の設計につながる重要な指針となります。今後は、①ナノ粒子サイズ・組成の最適化によるさらなる容量・耐久性向上、②全固体電池向け界面設計への応用、の観点での発展が期待されます。

⑤ 論文情報

本成果は2025年11月24日に米国化学会誌「ACS Nano」にオープンアクセスで掲載されました。

タイトル: Enhancing the Cycling Stability of Amorphous-Based $\text{LiNiO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ Positive Electrodes: Insights from In Situ Transmission Electron Microscopy

著者: Yuki Nomura,^{1,*} Daiki Hiraoka,² Kazuo Yamamoto,¹ Tsukasa Hirayama,¹ Kota Motohashi,² Atsushi Sakuda,^{2,*} and Akitoshi Hayashi²

著者所属: ¹Japan Fine Ceramics Center, ²Osaka Metropolitan University, *責任著者

掲載誌: ACS Nano

DOI: 10.1021/acsnano.5c17388

⑥ 研究助成

本研究の一部は、文部科学省特色ある共同利用・共同研究拠点支援プログラム(JPMXP0723833161)、日本学術振興会・科研費 基盤研究 (A)「電子顕微鏡による全固体電池固固界面イオンダイナミクス計測」(23H00241)、若手研究「全固体 Li 電池の低ドーズオペランド透過電子顕微鏡法の開発」(23K13837)、基盤研究 (B)「透過電子顕微鏡を用いたイオン拡散機構の解析」(25K00078)、NEDO「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発 (SOLiD-Next,

JPNP23005)」、安全保障技術研究推進制度「AI 的画像解析によるオペランド電子顕微鏡計測技術に関する研究」(PJ004596)、(公財) 風戸研究奨励会の研究助成支援を受けて実施されたものです。

【用語説明】

※ 1 全固体 Li 電池

液体の電解質ではなく、無機固体の電解質を用いる Li 電池。電池全体が固体の材料で構成される。

※ 2 アモルファスベース複合正極

ナノ粒子とアモルファスのマトリックス構造を持ち、柔軟な体積膨張や低い界面抵抗といった特徴から、高い耐久性が期待される正極材料。

※ 3 その場電子顕微鏡法

測定対象が実動環境下でその機能を発現する過程をその場で電子顕微鏡観察する手法。

※ 4 Li 過剰系正極

遷移金属酸化物に通常より多くの Li を含む材料であり、酸素の酸化還元反応を利用して高容量を実現する正極。高いエネルギー密度が得られる一方、構造不安定性や材料劣化が課題である。

※ 5 走査透過電子顕微鏡法

細く絞った電子線で試料を走査し、散乱された電子を検出器で捉えることで、高い空間分解能で材料の構造を可視化する技術。

※ 6 電子エネルギー損失分光法

試料と相互作用してエネルギーを損失した電子を計測し、材料の組成・電子状態を解析する手法。透過電子顕微鏡を用いた分析手法の一つ。

※ 7 ナノビーム電子回折法

細く絞った電子線で試料を走査し、各点での電子回折図形を取得する手法。高い空間分解能で材料の結晶構造を解析することができる。透過電子顕微鏡を用いた分析手法の一つ。

※ 8 固体電解質

液体の代わりに固体中で Li イオンを伝導させる無機材料で、高い安全性を有する電池材料。

<本研究の内容に関するお問い合わせ先>

一般財団法人ファインセラミックスセンター

ナノ構造研究所 電子顕微鏡インフォマティクスグループ 野村優貴

Tel : 052-871-3500

E-mail : y_nomura@jfcc.or.jp

大阪公立大学

大学院工学研究科 物質化学生命系専攻応用化学分野 作田敦

Tel : 072-254-9334

E-mail : saku@omu.ac.jp

<報道に関するお問い合わせ先>

一般財団法人ファインセラミックスセンター

研究企画部

Tel : 052-871-3500、Fax : 052-871-3599

E-mail : ressup@jfcc.or.jp

大阪公立大学

広報課

Tel : 06-6967-1834

E-mail : koho-list@ml.omu.ac.jp