



報道機関 各位

2026 年 8 月 26 日

国立大学法人信州大学

国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）

## 電池材料の表面をフッ素で変え、内部構造と界面反応を同時に安定化

～高容量リチウムイオン電池の長寿命化につながる新たな材料設計指針～

### 【研究成果のポイント】

Ni リッチ層状酸化物(NCM811)\*<sup>1</sup>の表面近傍にフッ素を適切に配置(フッ素化)\*<sup>2</sup>することで、結晶構造から電極－電解液界面、さらには負極側まで連鎖的に安定化し、Ni リッチ正極の高性能化・長寿命化につながる新たな材料設計指針を示しました。

- NCM811 の表面近傍へのフッ素導入により、結晶構造と電極－電解液界面を同時に安定化。高電圧充電時の c 軸収縮と H<sub>2</sub>→H<sub>3</sub> 相転移\*<sup>3</sup>に伴う構造変化を緩和しました。
- フッ素化が電解液分子の吸着状態を変えることを原子・分子レベルで解明。ジメチルカーボネート(DMC)の選択的な吸着を促し、電解液分解と正極界面被膜(CEI)\*<sup>4</sup>の過剰な成長を抑制しました。
- 正極の表面改質によって負極側の劣化反応まで抑制。正極－負極間のクロストーク\*<sup>5</sup>を低減し、フルセルの 100 サイクル後の容量維持率を 77%から 93%へ向上させました。
- 「表面を守る」から「表面で電池反応を操る」材料設計へ。表面近傍の元素配置によって「結晶構造－界面－電解液－対極」を一体的に制御する、新たな電池材料設計指針を提示しました。

### 【概要】

信州大学アクア・リジェネレーション機構の是津信行教授らとフランス・モンペリエ大学の The Institute Charles Gerhardt Montpellier(ICGM)の Prof. Louvain Nicolas らの国際共同研究グループは、高容量リチウムイオン電池の正極材料として期待される Ni リッチ層状酸化物 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (リチウム-ニッケル-コバルト-マンガン酸化物、NCM811)について、粒子表面近傍にフッ素を導入することで、リチウムイオン電池の充放電反応時に起こる結晶構造の変化と電解液との界面反応を同時に安定化できることを明らかにしました。

ニッケル(Ni)を多く含む NCM811 は、高いエネルギー密度を実現できる有望な正極材料である一方、充放電、特に高い充電状態において結晶格子が大きく収縮するとともに、正極表面で電解液の分解反応が進行することが、長寿命化を妨げる大きな課題でした。これまでフッ素を導入すると電池性能が改善することは報告されていましたが、フッ素が結晶内部の構造変化と電極－電解液界面の反応をどのように関連付けて制御するのか、その全体像は十分に理解されていませんでした。

今回、研究グループは  $\text{XeF}_2$  (フッ化キセノン) を用いた固体－気体反応によって、NCM811 の層状結晶構造を維持しながら、粒子表面近傍にフッ素が濃化した領域を形成しました。X 線回折、X 線光電子分光、電気化学測定、オペラント<sup>\*6</sup> 赤外分光に加えて、第一原理計算<sup>\*7</sup> およびニューラルネットワークポテンシャル(NNP)<sup>\*8</sup> による原子・分子シミュレーションを組み合わせ、結晶構造から表面・界面、電解液分子に至るまで、フッ素化の効果を多階層にわたって解析しました。その結果、フッ素化によって高電圧充電時の結晶格子の収縮が緩和され、Ni リッチ正極の代表的な劣化要因である  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3$  相転移に伴う急激な構造変化が抑制されることが分かりました。一方、電極表面では、フッ素化によって電解液溶媒である DMC (ジメチルカーボネート) の吸着状態が選択的に変化し、電解液の過剰な分解と正極界面被膜 (CEI) の成長が抑制されることを明らかにしました。さらに、この正極側の安定化効果は正極だけにとどまらず、電解液を介して負極側にも波及し、正極－負極間の化学的クロストークを抑制しました。黒鉛負極と組み合わせたフルセルでは、100 サイクル後の容量維持率が未処理 NCM811 の 77% からフッ素化 NCM811 では 93% に向上しました。

本成果は、フッ素化を単なる「表面保護」ではなく、元素をどこに、どのように配置するかによって、結晶内部から固液界面、さらには電池全体の反応までを一体的に制御する材料設計手法として位置付けるものです。高エネルギー密度・長寿命リチウムイオン電池に向けた新しい材料設計指針になることが期待されます。

## 【背景】

電気自動車 (EV) の普及や再生可能エネルギーの有効利用に向けて、リチウムイオン電池にはさらなる高エネルギー密度化と長寿命化が求められています。正極材料は電池のエネルギー密度を左右する重要な材料であり、近年、Ni 含有量を 80% 以上まで高めた「Ni リッチ層状酸化物」が国際的に注目されています。

その代表的な材料が、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (NCM811) です。Ni 含有量を高めることで大きな容量を得られる一方、充電に伴って  $\text{Li}^+$  (リチウムイオン) が結晶から抜けると結晶構造が大きく変化します。特に高い充電状態では、層状構造の積み重なり方向に相当する結晶の c 軸方向 (結晶格子の大きさを表す方向の一つ) が急激に収縮する  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3$  相転移が生じ、粒子内部にひずみが蓄積します。これが繰り返されることで粒子に亀裂が生じ、電池性能の低下につながります。

さらに、Ni リッチ正極の表面は高い充電状態で反応性が高く、電解液の分解を促進します。その結果、正極表面には CEI (Cathode Electrolyte Interphase) と呼ばれる界面被膜が過剰に形成され、 $\text{Li}^+$  の移動を妨げます。正極で生じた分解生成物が電解液を介して負極側へ移動し、負極の界面状態まで変化させる「正極－負極間クロストーク」も電池寿命を左右します。

こうした問題を解決するため、表面コーティング、異種元素の置換、組成勾配構造など、世界中でさまざまな材料設計が研究されています。その中でも、酸素の一部をフッ素で置換する「フッ素化」は有望な方法です。しかし、フッ素化によって性能が向上する一方、過剰なフッ素化では電気抵抗が増加する場合もあります。また、フッ素が「結晶構造」「表面電子状態」「電解液分子の吸着」「界面被膜形成」、さらに「正極－負極間クロストーク」をどのように関連付けて変化させるのかは十分に解明されていませんでした。

## 【研究手法・成果】

### 1. NCM811 の「表面近傍」を選択的にフッ素化

研究グループは、 $\text{XeF}_2$  を用いた固体－気体反応によって NCM811 をフッ素化しました。処理時間を制御することで、NCM811 本来の層状結晶構造を維持しながら、粒子の表面近傍にフッ素が多く存在する状態を形成しました。

X 線光電子分光法(XPS)による解析から、表面近傍には遷移金属－フッ素(F)結合と  $\text{Li}-\text{F}$  結合を含む化学環境が形成されることが分かりました。また、フッ素化によって表面のイオン化ポテンシャルが上昇し、正極から電解液への電子移動に起因する副反応を抑制しやすい電子状態へ変化することも示されました。一方、フッ素を多く導入すればよいわけではありませんでした。適度なフッ素化では界面安定化と  $\text{Li}^+$  輸送が両立する一方、過剰なフッ素化では電氣的に絶縁性の高いフッ化リチウム( $\text{LiF}$ )に富む表面領域が増加して抵抗が大きくなりました。このことから、フッ素量を最大化するのではなく、**表面近傍に適切に配置することが重要**であることが分かりました。

### 2. 高電圧充電時の急激な結晶収縮を抑制

X 線回折による充放電中の構造解析から、フッ素化した NCM811 では、未処理の NCM811 と比較して、高電圧充電時の  $c$  軸方向の収縮が小さくなることが明らかになりました。さらに、第一原理計算によって、フッ素導入に伴う NCM811 の局所構造や充電時の構造変化を原子レベルで解析したところ、フッ素の導入によって  $\text{Ni}$  の価数状態や局所的な結合状態が変化し、 $\text{Ni}-\text{F}$  結合を含む安定な局所構造が形成されることが示されました。また、 $\text{Li}^+$  を抜いていく際の反応経路についても、急激な二相共存反応が起こる領域が減少し、 $\text{Li}$  量が連続的に変化する固溶体反応の領域が拡大しました。その結果、完全に  $\text{Li}^+$  を抜いた状態を想定した計算では、結晶格子の体積収縮率が未処理 NCM811 の  $-3.3\%$  からフッ素化 NCM811 では  $-1.1\%$  まで大幅に低減しました。この結果は、フッ素化が単に粒子表面を保護するだけでなく、**結晶内部の相転移や格子ひずみそのものを制御**できることを示しています。

### 3. 電解液分子の「吸着の仕方」を変える

本研究のもう一つの重要な発見は、フッ素化によって電解液分子が正極表面に接する「仕方」(特異吸着<sup>\*9</sup>)そのものが変化することです。リチウムイオン電池で広く使用される電解液には、EC(エチレンカーボネート)や DMC(ジメチルカーボネート)などの有機溶媒が含まれています。研究グループは全反射減衰フーリエ変換赤外分光法(ATR-FTIR)およびオペランド・フーリエ変換赤外分光法(operando FT-IR)によって、電池作動中のこれらの分子の挙動を調べました。さらに、ニューラルネットワークポテンシャルを用いて多数の分子吸着状態を計算したところ、フッ素化された NCM811 の特定の結晶面では、DMC 分子の酸素原子(O)が、表面の遷移金属(TM: Transition Metal)またはリチウム(Li)と配位する「 $\text{O}\cdots\text{TM}/\text{Li}$  型」の吸着が増加することが分かりました。この分子レベルの吸着変化によって、 $\text{Li}^+$  の脱溶媒和や界面での電荷移動に適した環境が形成されるとともに、反応性の高い正極表面への EC の直接的な接触が抑えられ、電解液の過剰な分解と CEI の成長が抑制されると考えられます。

### 4. 正極の表面改質が「反対側の負極」まで安定化

さらに研究グループは、NCM811 正極と黒鉛負極を組み合わせた実際の電池に近いフルセルを作製し、正極表面のフッ素化が負極へ及ぼす影響を調べました。その結果、フッ素化 NCM811 を用いた電池では、

電解液中の  $\text{LiPF}_6$  (リチウムリンフッ化物) の分解に由来するリン含有化学種が黒鉛負極上で減少しました。これは、正極表面で発生する副反応が抑制された結果、その影響が電解液を介して負極側まで波及する「正極－負極間クロストーク」が低減されたことを示しています。その効果は電池寿命にも明確に現れました。黒鉛負極とのフルセルにおける 100 サイクル後の容量維持率は、未処理 NCM811 では 77%であったのに対し、適度にフッ素化した NCM811 では 93%に向上しました。

これらの結果から、表面近傍へのフッ素導入は、結晶構造の安定化→電解液分子の吸着制御→正極界面反応の抑制→正極－負極間クロストークの低減→電池全体の長寿命化という複数階層にまたがる効果を生み出すことが明らかになりました。

## 5. 本研究の特徴的な解析手法: 実験と AI 計算で電池界面の分子挙動を解明

電池を実際に充放電しながら電解液分子の状態を観測する「オペランド赤外分光法」と、機械学習を利用して多数の原子・分子配置を高速に計算する「ニューラルネットワークポテンシャル(NNP)」を組み合わせました。これにより、フッ素化によって電解液分子が正極表面に「どのように接するか」が変化することを、実験と計算の両面から明らかにしました。

### 【波及効果・今後の予定】

本研究の重要な点は、フッ素化を単なる「正極表面を保護する処理」ではなく、元素を「どこに、どのように配置するか」によって、結晶内部から電極－電解液界面、さらには電池全体の反応までを一体的に制御する材料設計法として捉え直したことにあります。

今後は、フッ素の濃度や空間分布をさらに精密に制御し、Ni 含有量の異なる各種 Ni リッチ正極への展開を進めます。また、実用化に向けて、より高い電極密度や少ない電解液量など、実用電池に近い条件での長期耐久性、安全性、製造プロセスとの適合性を検証する必要があります。さらに、本研究で得られた「構造－界面－電解液－対極」を統合的に設計する考え方は、リチウムイオン電池だけでなく、全固体電池やナトリウムイオン電池など、次世代蓄電池の材料・界面設計にも応用できる可能性があります。

電気自動車や大型蓄電システムでは、「一度の充電でどれだけ多くのエネルギーを蓄えられるか」と同時に、「その性能をどれだけ長期間維持できるか」が重要です。本研究は、電池材料のごく表面近傍に存在する原子の配置を変えることで、材料内部から電池全体にまで及ぶ劣化反応を制御できる可能性を示したものです。高エネルギー密度と長寿命を両立する次世代蓄電池の実現に向けた基盤的な材料設計指針として発展することが期待されます。

### 【論文タイトルと著者】

タイトル: Unified Structural and Interfacial Stabilization of Ni-Rich NCM811 via Surface-Enriched Fluorination

著 者: Nobuyuki Zettsu\*, Attila Taborosi, Daniela Maria Josepetti, Youn Charles-

Blin, Takumi Kondo, Kensuke Tsunoda, Kenjiro Hara, Hiromasa Shiiba, Shunsuke Narumi, Nguyen Tien Quang, Michihisa Koyama, Long Hoang Bao Nguyen, Nicolas Louvain

(\*は責任著者)

【共同研究グループ】

信州大学

- 是津 信行 教授
- Attila Taborosi
- 近藤 拓海
- 角田 健介
- 原 健二郎
- 椎葉 寛将
- 成實 俊介
- Youn Charles-Blin
- Nguyen Tien Quang
- 古山 通久

The Institute Charles Gerhardt Montpellier (CNRS), University of Montpellier, France

- Daniela Maria Josepetti
- Long Hoang Bao Nguyen
- Nicolas Louvain

【研究支援】

- 科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 CREST(JPMJCR21B3)、日本学術振興会(JSPS)科学研究費助成事業国際共同研究加速基金(海外連携研究)(JP23KK0104)

掲 載 誌:Communications Materials

公 開 日:2026 年8月20日(オンライン先行公開)

DOI:10.1038/s43246-026-01330-7

**【問い合わせ先】**

**〈研究内容に関する問い合わせ先〉**

信州大学アクア・リジェネレーション機構

教授 是津 信行

Tel:026-269-5541

E-mail:zetttsu@shinshu-u.ac.jp

**〈報道に関する問い合わせ先〉**

国立大学法人信州大学 総務部総務課広報室

Tel:0263-37-3056 Fax:0263-37-2188

国立研究開発法人科学技術振興機構 広報課

Tel:03-5214-8404 Fax:03-5214-8432

E-mail:jstkoho@jst.go.jp

**〈JST 事業に関する問い合わせ先〉**

国立研究開発法人科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

金山 晋司

Tel:03-3512-3531 Fax:03-3222-2066

E-mail:crest@jst.go.jp

**【用語解説】**

**1 Ni リッチ層状酸化物(NCM811)**

リチウムイオン電池の正極材料として用いられる層状構造をもつ酸化物の一種です。NCM はニッケル(Ni)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)の頭文字で、NCM811はこれらをおおよそ8:1:1の割合で含む材料を指します。ニッケルの割合を高めることで大きな容量が得られる一方、高い充電状態では結晶構造や電極表面が不安定になりやすいという課題があります。

**2 フッ素化**

材料を構成する酸素の一部をフッ素に置き換えたり、材料表面にフッ素を含む化学結合を形成したりする処理です。本研究では、NCM811 の結晶構造を維持しながら、粒子の表面近傍にフッ素が多く存在する状態を形成しています。フッ素を多く導入すればよいわけではなく、適切な量と配置を制御することが重要です。

**3 H<sub>2</sub>→H<sub>3</sub> 相転移**

Ni リッチ層状酸化物を高い電圧まで充電した際に生じる結晶構造の変化です。この相転移に伴って結晶格子が急激に収縮し、粒子内部に大きなひずみが生じます。充放電を繰り返すと、このひずみが粒子の亀裂などを引き起こし、電池の劣化につながる可能性があります。本研究では、表面近傍へのフッ素導入によって、この急激な構造変化が緩和されることを示しました。

#### 4 正極界面被膜(Cathode Electrolyte Interphase:CEI)

充放電中に正極と電解液の反応によって正極表面に形成される被膜です。適切な CEI は正極表面を保護する役割を持ちますが、電解液の分解が進んで被膜が過剰に成長すると、リチウムイオンの移動を妨げ、電池の内部抵抗の増加や性能低下につながります。

#### 5 正極－負極間クロストーク

正極で生じた反応生成物などが電解液を介して負極へ移動し、負極側の界面反応や劣化にも影響を及ぼす現象です。正極と負極は離れていても、電解液を介して化学的に影響し合っています。本研究では、正極表面のフッ素化によって正極側の副反応を抑えることで、負極側の劣化反応も抑制できることを示しました。

#### 6 オペランド(operando)

電池を実際に充放電させながら、その内部で起こっている構造変化や化学反応を測定する手法です。電池を停止・分解して調べる方法とは異なり、作動中の変化を直接追跡できることが特徴です。本研究ではオペランド FT-IR(赤外分光法)を用いて、充放電中の電解液分子の挙動を解析しました。

#### 7 第一原理計算

実験で得られた値を経験的なパラメータとして用いるのではなく、量子力学の基本原則に基づいて、原子や電子の状態、結合、エネルギーなどを計算する方法です。本研究では、フッ素導入による Ni の価数状態や局所的な結合状態の変化などを原子レベルで解析するために用いました。

#### 8 ニューラルネットワークポテンシャル(NNP)

第一原理計算で得られる原子間のエネルギーや力を機械学習によって再現する計算手法です。第一原理計算に近い精度を保ちながら、多数の原子・分子配置を高速に計算できることが特徴です。本研究では、多数の電解液分子の吸着状態を調べ、フッ素化によって NCM811 表面への分子の吸着の仕方がどのように変化するかを解析するために用いました。

#### 9 特異吸着

電解液中の分子が、電極表面の特定の原子や化学状態と相互作用して選択的に吸着する現象です。本研究では、フッ素化によって NCM811 表面への電解液分子の吸着状態が変化し、DMC(ジメチルカーボネート)が特定の状態で吸着しやすくなることを明らかにしました。この吸着状態の変化が、電解液の過剰な分解を抑えることにつながると考えられます。