

2026年4月27日

報道機関 各位

学校法人 千葉工業大学

国立大学法人東北大学

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学

学校法人 日本工業大学

局所的な電気化学反応とラマン分光情報の同時計測が可能なオペランド顕微鏡の開発に成功  
ーリチウムイオン電池の長寿命化などに必要な固液界面の理解を後押しする新手法ー

#### 【発表者】

- 熊谷 明哉（千葉工業大学 工学部電気電子工学科 教授/東北大学 材料科学高等研究所（WPI-AIMR）特任教授(客員)・大学院工学研究科 客員教授）
- 立崎 瑛太（千葉工業大学 大学院工学研究科 修士課程1年）
- 石毛 亮之介（千葉工業大学 大学院工学研究科 修士課程1年）
- 井田 大貴（名古屋大学 大学院工学研究科 講師）
- 高橋 康史（名古屋大学大学院工学研究科(兼 未来社会創造機構 量子化学イノベーション研究所) 教授/金沢大学 NanoLSI 特任教授）
- 白木 将（日本工業大学 基幹工学部環境生命化学科 教授）
- 珠玖 仁（東北大学 大学院工学研究科 教授）

#### 【概要】

熊谷明哉 教授、立崎瑛太、石毛亮之介(千葉工業大学)、井田大貴 講師、高橋康史 教授(名古屋大学)、白木将 教授(日本工業大学)、珠玖仁 教授(東北大学)らの研究グループは、ラマン分光法(注1)とナノ電気化学セル顕微鏡(SECCM)(注2)を統合した 新規オペランド計測手法を開発しました。リチウムイオン電池や電極触媒などの電気化学エネルギーデバイスでは、固液界面での反応が性能・耐久性を左右する重要な要素であり、界面で進行する電気化学プロセスをナノスケールで理解することが求められています。これまで、ラマン分光法などの計測技術を用いて、局所的な電気化学反応と、それに伴う構造変化を反応動作下(オペランド)で同時に観測することは困難でした。通常、電気化学計測と分光手法の同時計測では、電気化学反応場が試料を電解液に浸漬して行うため、広い反応領域で平均化された情報しか得られず、局所情報に乏しいという課題がありました。今回開発された同時オペランド計測法は、ラマン分光計測法と SECCM を統合した計測手法となります。研究グループは、リチウムイオン電

池電極であるリン酸鉄リチウム(注 3)を利用して、電極内で生じるリチウムイオンの可逆的な電気化学反応を SECCM の形成する微小液滴内に限定して起こしつつ、その領域内の化学構造の変化をレーザーの散乱光から評価できるラマン分光法で計測しました。得られた結果から、液滴内にて起こるリチウムイオンのリン酸鉄リチウム電極からの脱離過程、および挿入過程における局所的な化学構造変化を、ラマン散乱光の観測にて確認することができました。

本顕微鏡の開発にて、局所的な電気化学と化学構造の変化の同時オペランド計測が可能となり、ナノスケールでの電気化学反応の界面反応解析に成功しました。これにより、リチウムイオン電池の劣化メカニズムや反応不均一性の解明への貢献が期待でき、高性能・長寿命電池の設計指針を提供する新たな知見を提供することができます。さらに本手法は、リチウムイオン電池のみならず、電気化学反応が関与する全ての固液界面のナノスケールでの理解を可能にし、電池・触媒・腐食分野への基盤科学の前進に寄与する新しい基盤技術となることが期待されます。

本研究成果は 4 月 21 日(米国時間)に、応用物理学分野の学術誌であるアメリカ物理学会(AIP)の学術誌 Applied Physics Letters に掲載され、「Featured Article」に選出されました。また、本論文は、AIP 誌全体から注目すべき成果を特集し解説する AIP 広報メディアである「Scilight」にも取り上げられました。

**キーワード:** オペランド計測、電気化学、リチウムイオン電池、ラマン分光

## ■研究の背景

### 1. 電気化学エネルギーデバイスにおける固液界面の理解

カーボンニュートラル社会の実現に向けて、リチウムイオン電池や水素・アンモニア合成、さらには二酸化炭素の電気化学的還元など、電気化学エネルギーデバイスの重要性が高まっています。これらデバイスの性能向上には、材料の開発とともに、原子レベルでの構造制御が不可欠です。しかし、材料の微細構造が高度に制御されるにつれて、電気化学反応機構はより複雑化し、その影響を詳細に理解する必要が生じます。特に、電気化学反応は電極と電解液が接する固液界面で進行するため、その界面における反応過程の理解がデバイス性能の鍵を握ります。しかしながら、固液界面では反応が時間的・空間的に不均一に進行するため、その場かつ反応動作下(オペランド)での高精度な解析が求められています。

### 2. 従来の解析手法とその課題

固液界面での電気化学反応の時間的・空間的な不均一性を的確なスケールにて解析するために、X 線回折、電子顕微鏡、ラマン分光法などの計測技術の高度化が進められてきました。しかし、それらの従来の計測手法は一般的に試料全体を電解液中に浸漬する必要があり、局所的な固液界面反応を高い空間分解能で評価することは依然として困難です。この課題に対して、SECCM は局所的な電気化学反応を測定でき、固液界面における空間的に局在した反応の解析手法として注目されています。したがって、

SECCM の様に局所的に電気化学測定を可能としつつ、分子・構造情報を同時に取得できる新たなオペランド計測技術の確立が課題となっていました。

### 3. 本研究の動機

本研究では、電気化学エネルギーデバイスの性能向上に必要となる固液界面の精緻な理解のため、ナノスケールでの電気化学反応を計測可能な SECCM とラマン分光測定法を統合させた、同時計測オペランド顕微鏡の開発を目的としました。これにより、今まで切り分けが困難であった、例えば、結晶粒径、結晶粒界、結晶方位、構造転移などの要因を規定した固液界面の理解につながり、今後のリチウムイオン電池を始めとした電気化学エネルギーデバイスの高機能化への貢献を目指しています。

#### ■研究内容

本研究グループは、リン酸鉄リチウムの単結晶のフレークを用意し、これを本測定手法の標準試料としました。リン酸鉄リチウムはリチウムイオン電池の正極材料として充放電のサイクル特性に優れ、計測の安定性や構造変化の計測検証に適したため使用されました。開発した顕微鏡は、図 1 に示すように、SECCM で用いる電解液と疑似参照・対極を充填したガラスピペットの先端にラマン顕微鏡で用いるレーザーの焦点を調整しました。SECCM のガラスピペットが形成する微小液滴を介して、リン酸鉄リチウム内のリチウムイオンの脱離と挿入プロセスを電圧掃引することで行いました。それらのプロセスに伴う電流応答を計測しつつ(図2上)、同時にラマン分光測定も行いました(図2下)。その結果、リチウムイオンの脱離プロセスでは、リン酸鉄リチウム内からリチウムイオンが脱離することで生じる構造の変化により、ラマン分光の反応強度の変化が起こり、逆にリチウムイオンが挿入するとともにラマン分光の反応強度の挙動が変化しました。本結果は、ナノスケールでの電気化学反応の計測と構造変化の同時測定を可能とする新しいオペランド計測が可能であることを示しました。

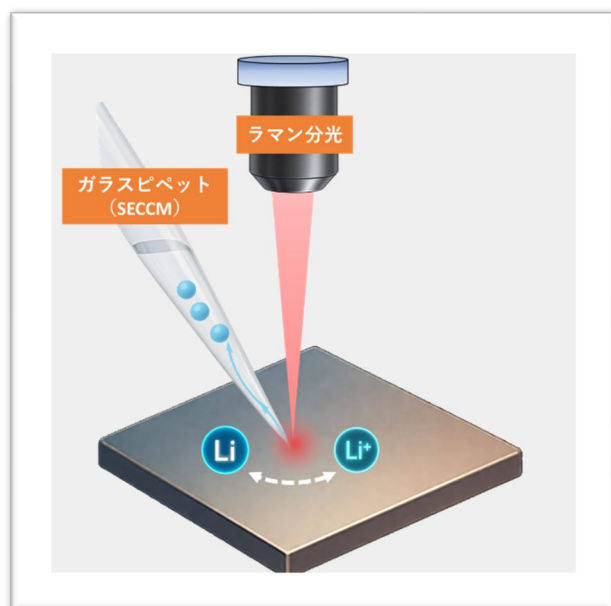


図 1 局所的な電気化学反応とラマン分光情報の同時計測が可能なオペランド顕微鏡の測定の概念図。レーザーの焦点とガラスピペットの先端が一致しており、微小液滴を介して電気化学反応—本論文ではリチウムイオンの脱離・挿入プロセス—とラマン分光測定による構造変化の測定を可能としました。

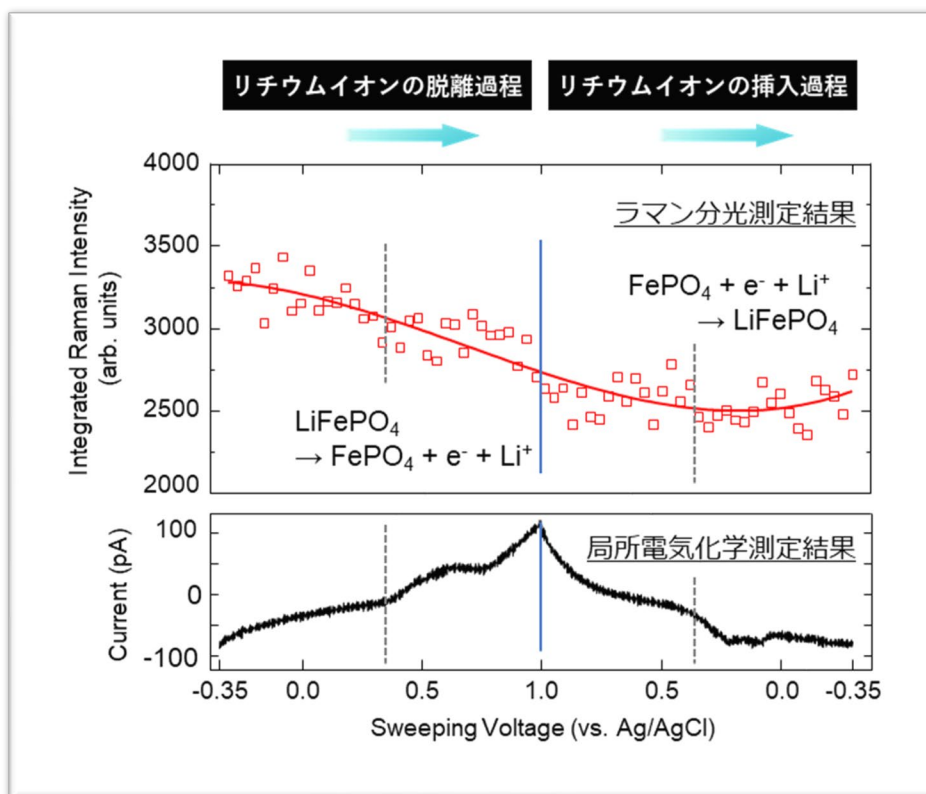


図 2 微小液滴を介して計測された局所的な電気化学反応に起因する電流応答(下)とその印加電圧におけるリン酸鉄リチウムの構造変化に起因するラマン分光情報(上)の同時計測結果の例。

## ■結論と今後の展望

本研究により、固液界面における電気化学反応のナノスケール理解を可能にしました。これにより、ナノスケールでの電気化学における基盤科学の前進が期待されます。例えば、リチウムイオン電池では、局所に絞った劣化メカニズムや反応不均一性の解明に貢献し、高性能・長寿命電池の設計指針提供へつながることが期待でき、高性能電池の実現に近づきます。そのほかにも、単一反応サイトレベルでの電気化学反応の解析手法であるシングルエンティティ電気化学の理解により、脱炭素社会実現(CO<sub>2</sub> 排出削減)への寄与や、持続可能な水素エネルギー社会基盤の構築への貢献、腐食・劣化の理解深化によるインフラの長寿命化・安全性向上も期待できます。今後は、このような多様な電気化学エネルギーデバイスへの応用に向けた研究を進めていきます。

## ■用語説明

注 1) ラマン分光法: 測定物質にレーザー光を照射し、そのレーザーの散乱光のエネルギー変化(ラマン散乱)を測定することで、分子構造や化学結合、結晶状態などを解析する分光測定技術。

注 2) ナノ電気化学セル顕微鏡: サブマイクロメートル( $10^{-6}$  m)以下で開口したガラスピペットに、電解液と疑似参照・対極を挿入し、測定する試料に近づけて微小の液滴を形成する。この液滴を電気化学セルとして電気化学反応場として利用することで、局所的な電流応答の測定とその反応を観察する技術。

注 3) リン酸鉄リチウム(LiFePO<sub>4</sub>): リチウムイオン電池電極(正極)の材料として使われる化合物であり、発火や発熱が起きにくく安全性が高く、資源的に安価な鉄とリンからなる。数千回以上の充放電サイクル特性を有しており、長寿命な材料として既に市販されている。

## ■原著論文情報

雑誌名: Applied Physics Letters (公開日: 2026 年 4 月 21 日)

論文題目: Raman-integrated scanning electrochemical cell microscopy for *operando* localized spectroelectrochemistry

著者: Akichika Kumatani\*, Eita Tachizaki\*, Ryonosuke Ishige, Hiroki Ida, Yasufumi Takahashi, Susumu Shiraki, Hitoshi Shiku

DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0319771>

URL: <https://pubs.aip.org/aip/apl/article/128/16/163905/3387465>

\*contributed equally(共同筆頭著者)

「Scilight」掲載 URL: <https://doi.org/10.1063/10.0043715>

## ■研究費情報

本研究は、以下の支援を受けて行われました。

- JST さきがけ(JPMJPR2274)
- JST 未来社会創造事業(JPMJMI25I1)
- JSPS 科研費 基盤研究(B)(JP25K01668)
- JSPS 科研費 基盤研究(A)(JP23H00301, JP24H00478)
- JST 創発的研究支援事業(JPMJFR214J, JPMJFR203K)
- 住友電工グループ社会貢献基金
- 三菱財団
- 旭硝子財団
- 村田学術振興・教育財団
- トヨタ・モビリティ基金
- 中部電気利用基礎研究振興財団

**【研究に関するお問い合わせ】**

千葉工業大学 工学部電気電子工学科

熊谷 明哉 教授

E-mail: [kumatani.akichika@chibatech.ac.jp](mailto:kumatani.akichika@chibatech.ac.jp)

**【広報に関するお問い合わせ】**

千葉工業大学 入試広報部

大橋 慶子

E-Mail: [ohhashi.keiko@chibatech.ac.jp](mailto:ohhashi.keiko@chibatech.ac.jp)

東北大学 材料科学高等研究所(WPI-AIMR)

TEL:022-217-6146

E-Mail: [aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp](mailto:aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp)

名古屋大学 総務部広報課

TEL:052-558-9735

E-Mail: [nu\\_research@t.mail.nagoya-u.ac.jp](mailto:nu_research@t.mail.nagoya-u.ac.jp)

日本工業大学

白木 将

TEL:0480-33-7741 Fax : 0480-33-7663

E-Mail: [shiraki.susumu@nit.ac.jp](mailto:shiraki.susumu@nit.ac.jp)