

マグネシウム電池の 室温動作化に資する ナノ酸化物正極設計

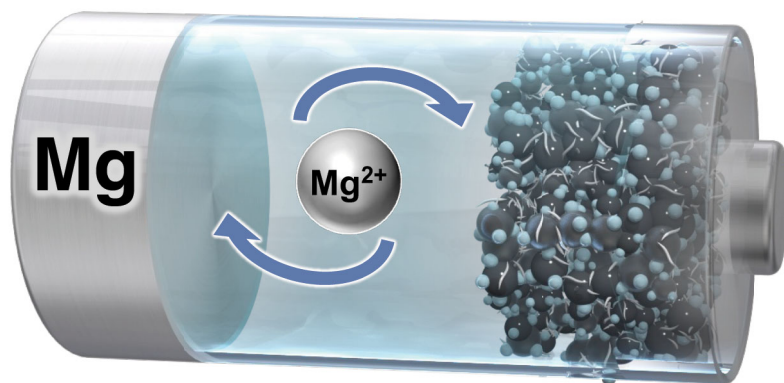
- 飯村 玲於奈 (NIMS, 東北大)
- 万代 俊彦 (NIMS)
- 本間 格 (東北大)
- 小林弘明 (東大, 北大)



GREEN

FBM

先進電池材料グループ
Frontier Battery Materials Group

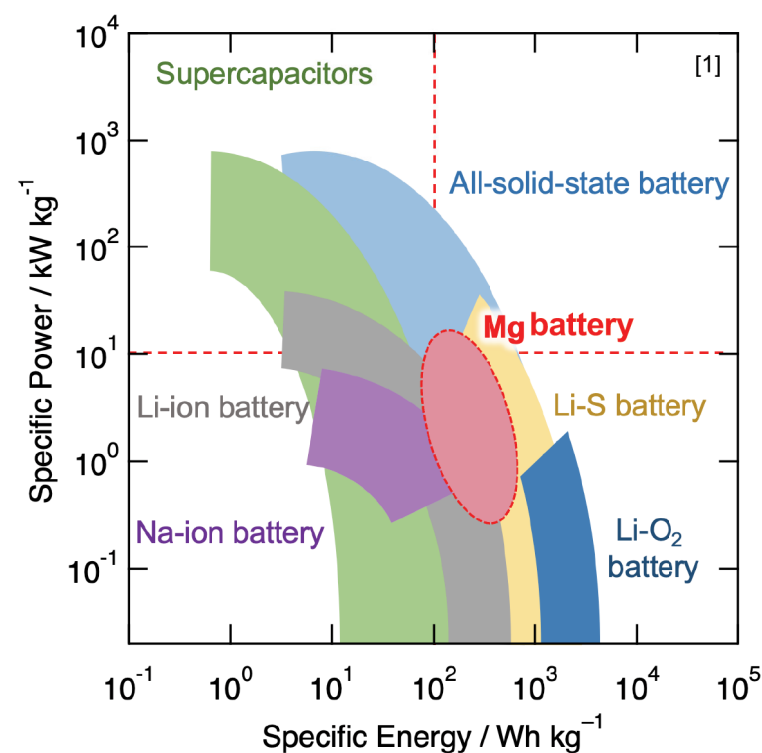
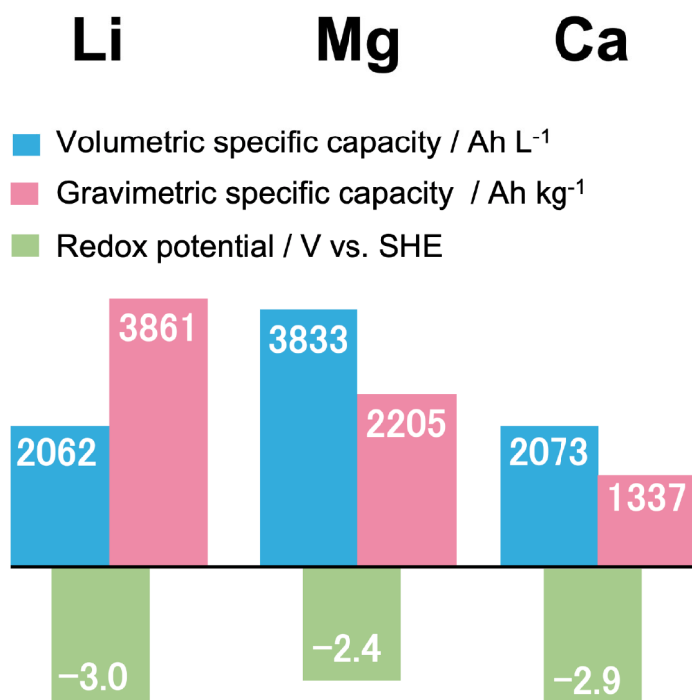


資源性

(2023 year)

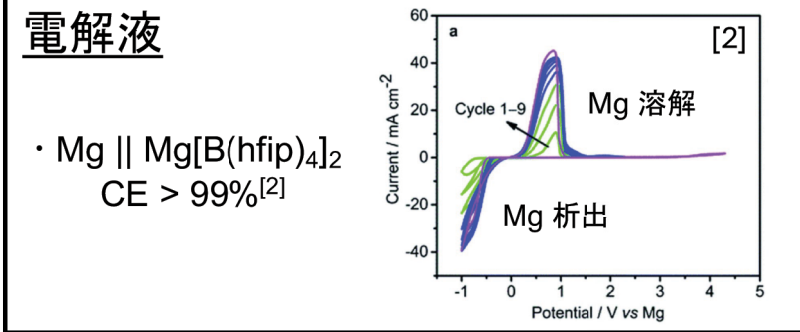
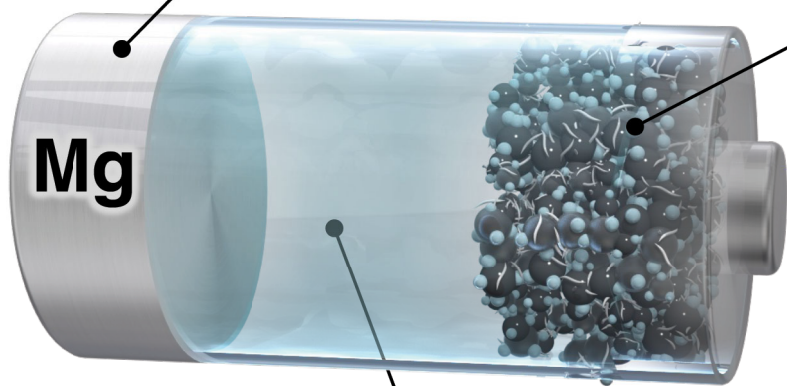
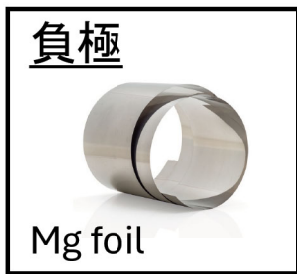
	Clarke number	Price (USD / ton)
Li	0.002 %	46,000 (Li ₂ CO ₃)
Mg	2.3 %	600 (MgCO ₃)

電池性能

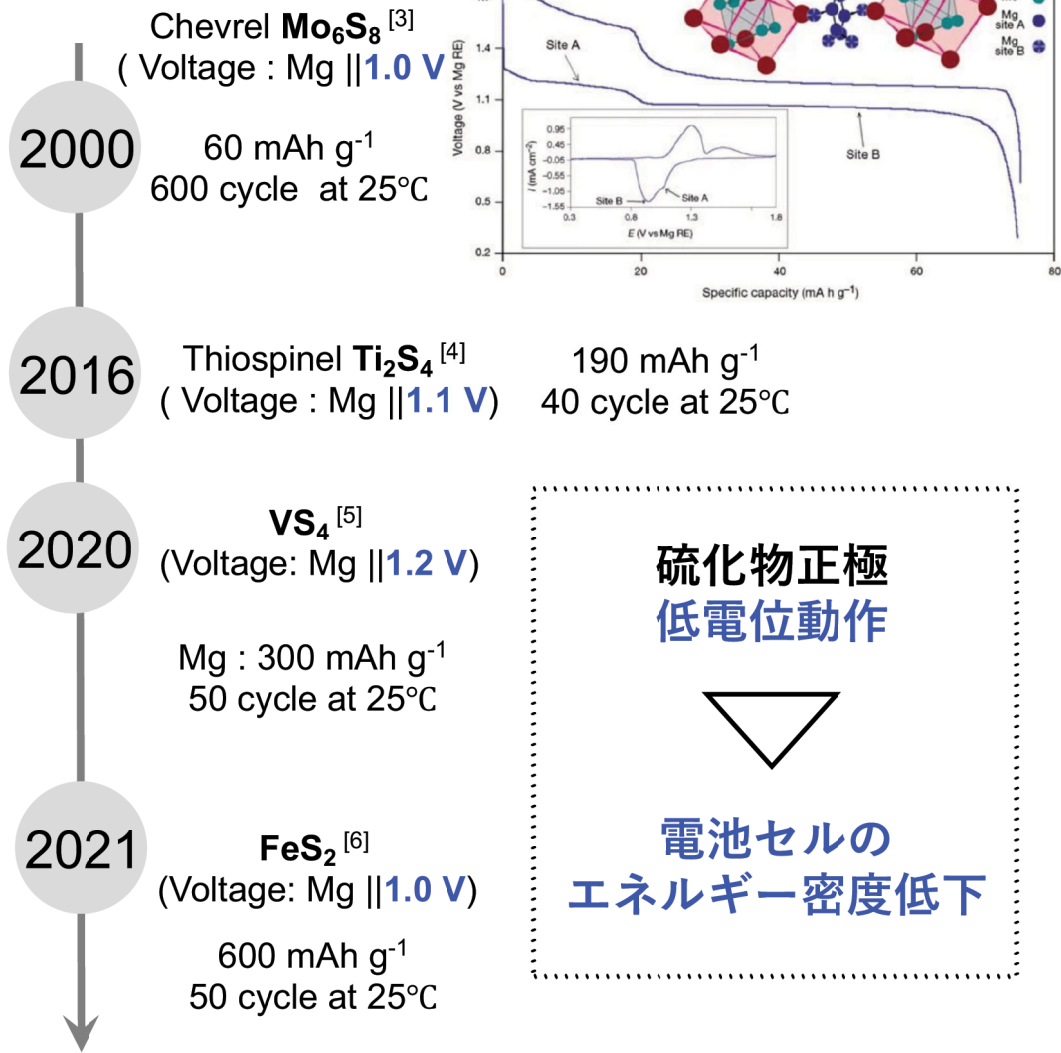


資源制約のない次々世代蓄電システム

[1] Y. Kato et al., Nat. Ener., 2016.



正極



硫化物正極
低電位動作

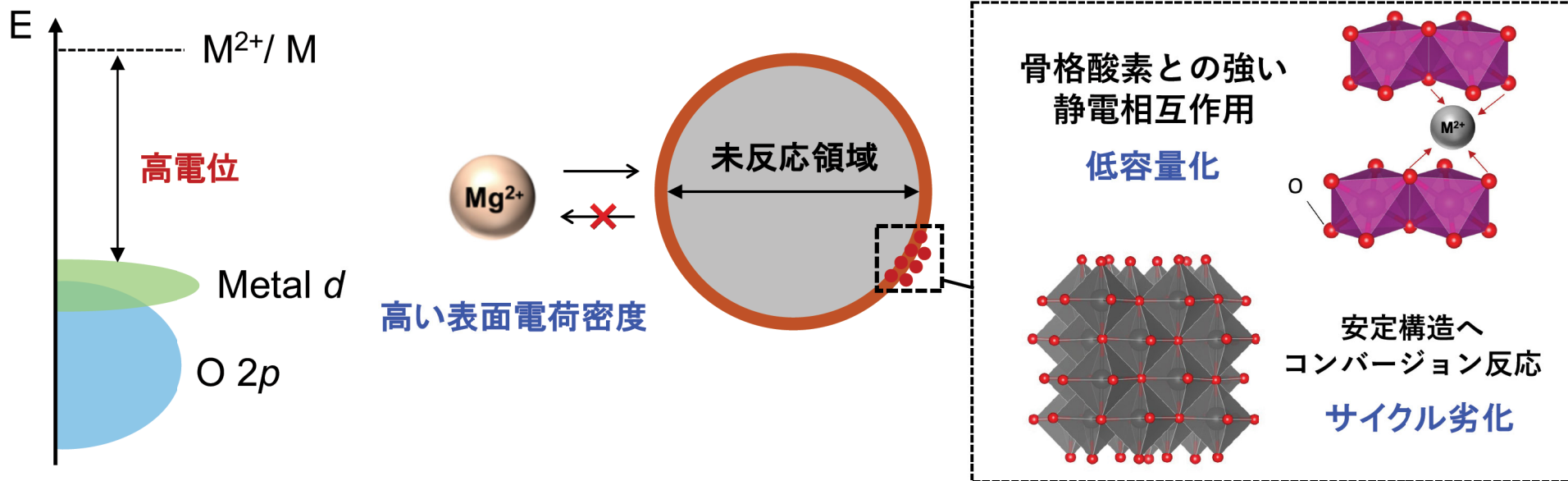
▽

電池セルの
エネルギー密度低下

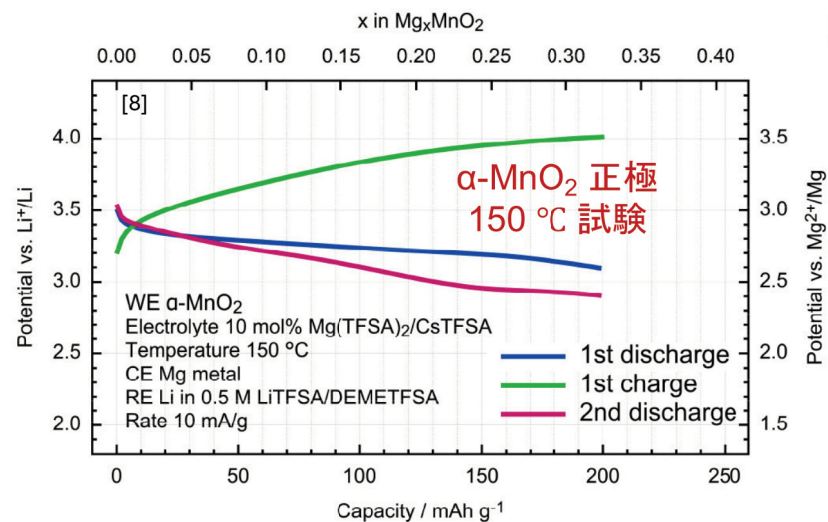
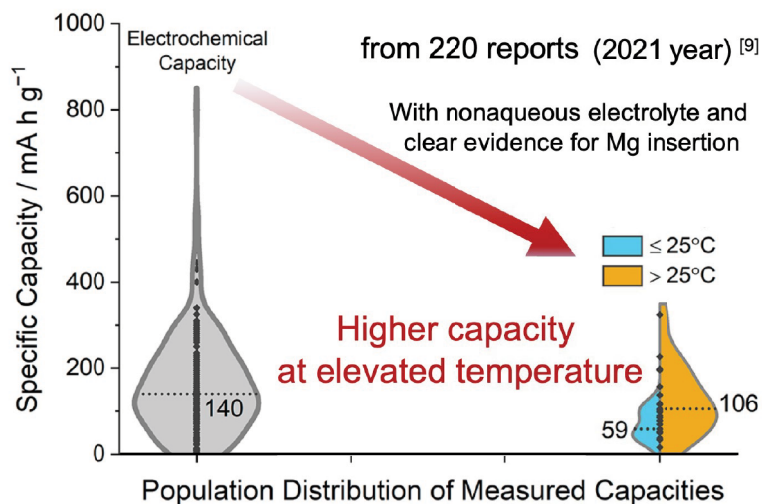
近年の負極・電解液の研究進歩に対して適応する正極材料は一部に限定
→ **高エネルギー密度化に向けた正極開発のブレイクスルーが必須**

[2] Z. Zhao-Karger et al., J. Mater. Chem. A, 2017. [3] D. Aurbach et al., Nature, 2000.
[4] X. Sun et al., Energy Environ. Sci. 2016, [5] Z. Li et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2020. [6] Y. Shen et al., Adv. Mater., 2021.

酸化物正極の特徴とMg電池正極としての課題

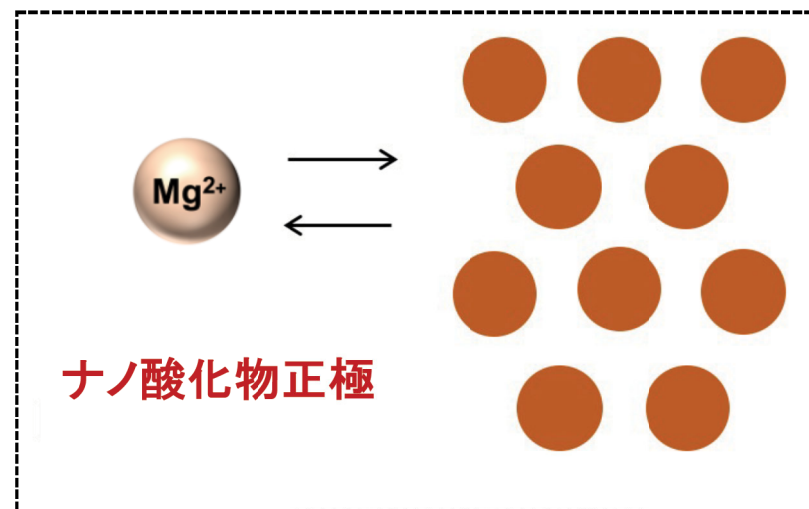
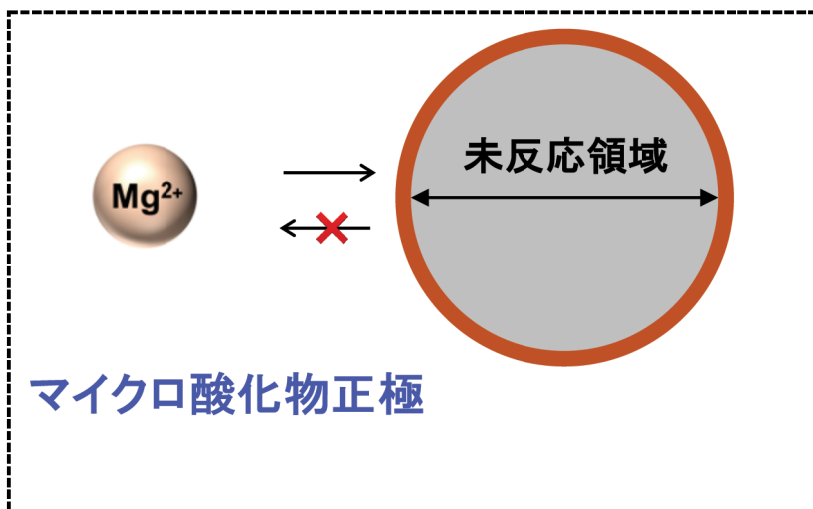


従来の研究方針: 高温動作による試験

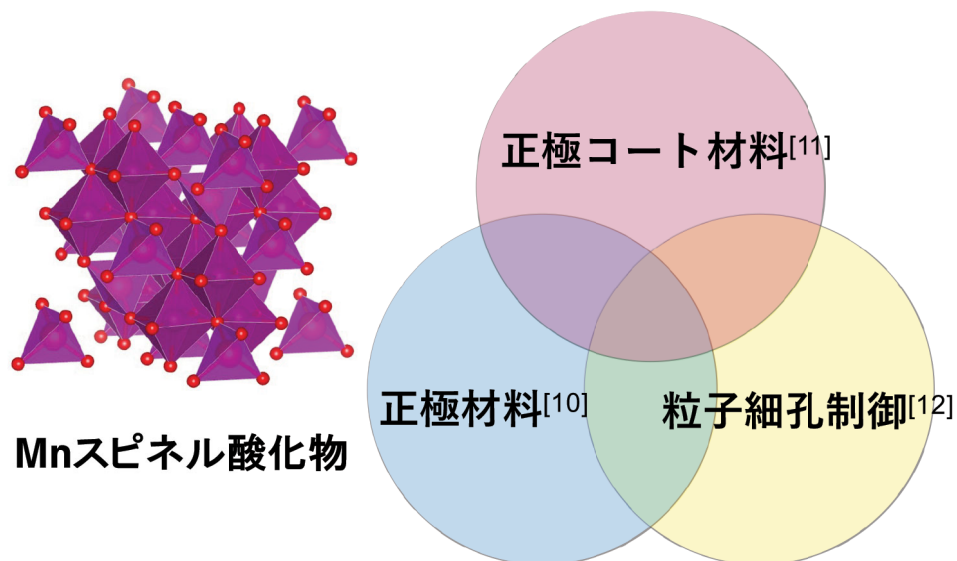


✓ 高温動作により固体中のイオン拡散を促進

✓ 実用化に向けては非現実的

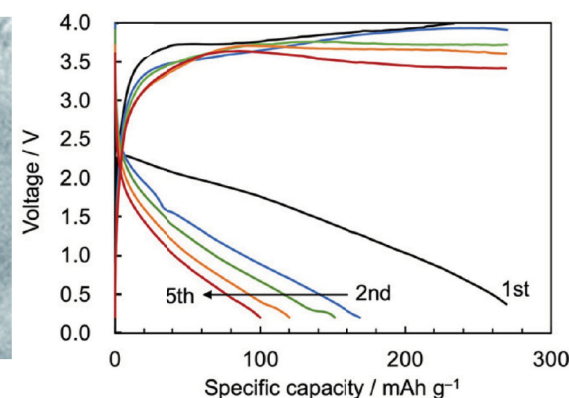
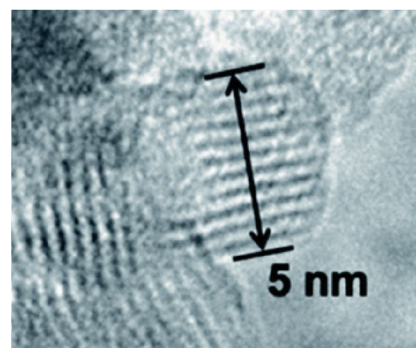


修士課程の研究：Mnスピネル酸化物を対象とした極小ナノ粒子化とMg電池正極特性

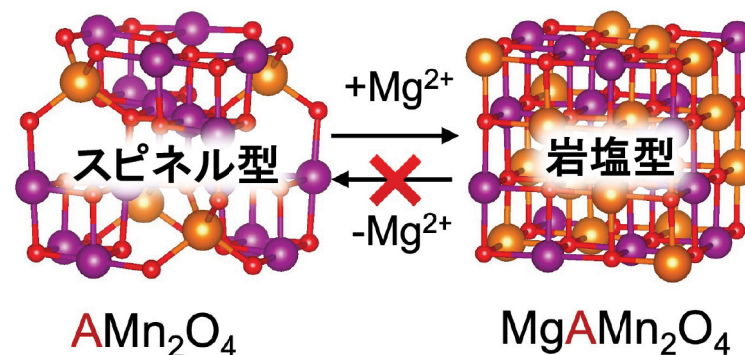
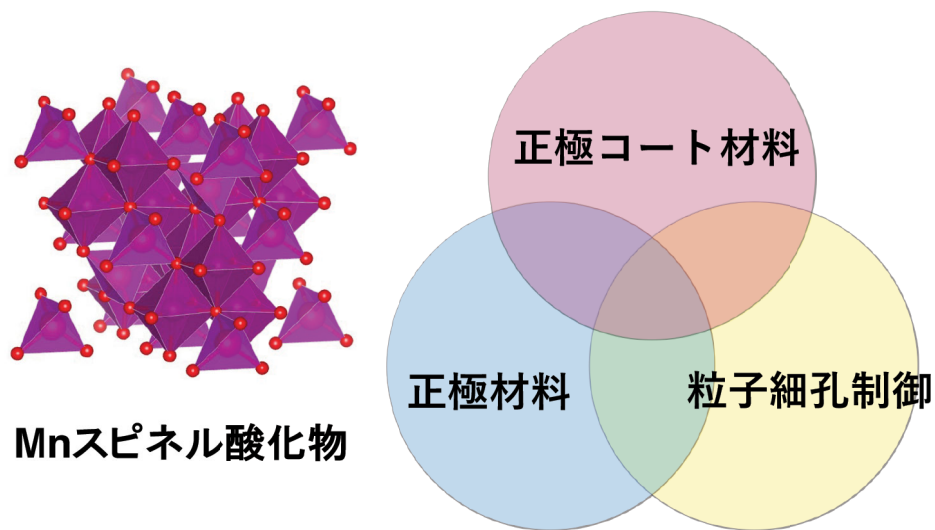


粒子細孔制御

極小ナノMg-Mnスピネル酸化物



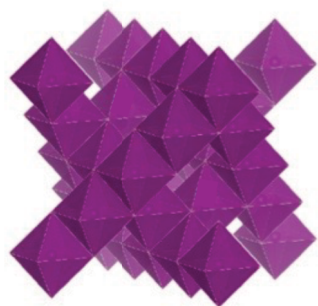
ナノ酸化物正極を用いたMg電池の室温動作を実証



極小ナノ粒子化を中心とした要素技術を用いても、サイクル劣化は顕著

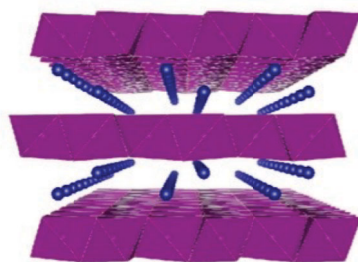
ナノ粒子化と適切な結晶構造の選択・設計を組み合わせることが重要

Mg²⁺脱挿入に適切な結晶構造は？



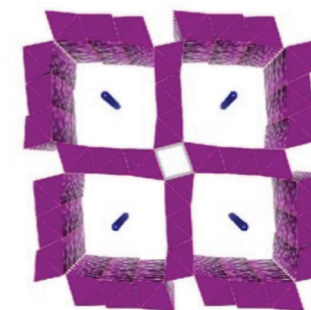
3次元スピネル構造

電気化学的に安定な岩塩型に相転移($MgMn_2O_4$ [8])



2次元層状構造

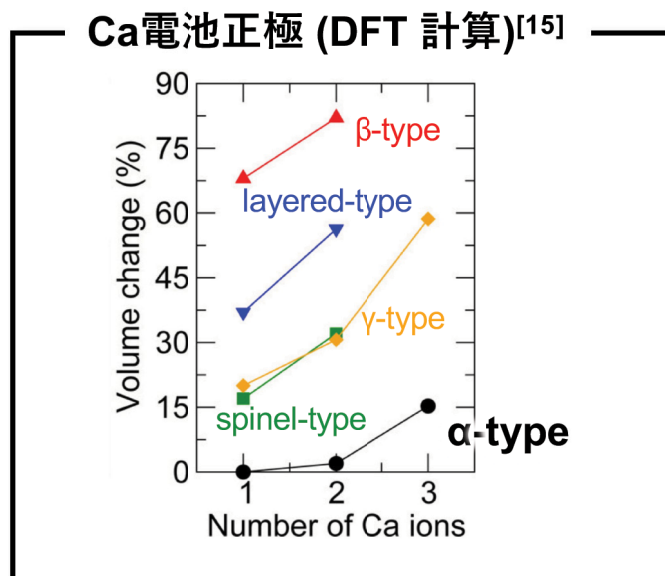
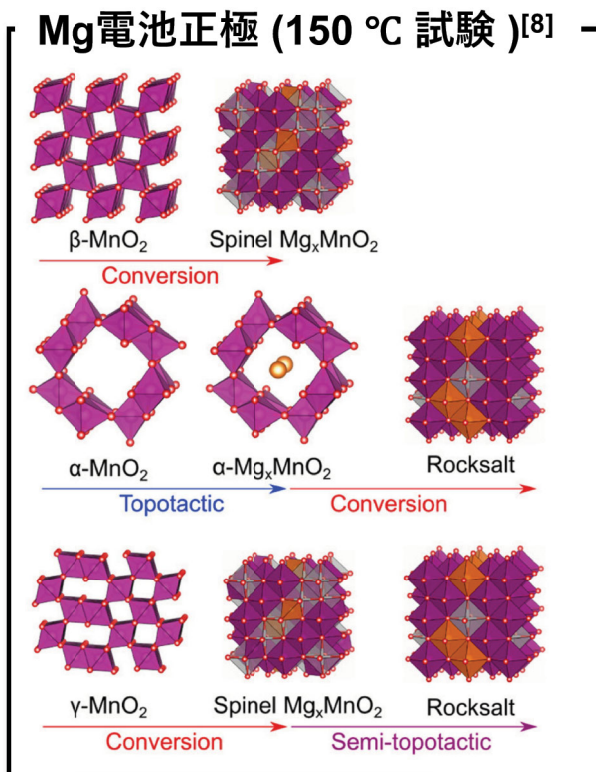
層間にイオンが拘束 ($\alpha-V_2O_5$ [13], $\alpha-MoO_3$ [14])



1次元トンネル構造

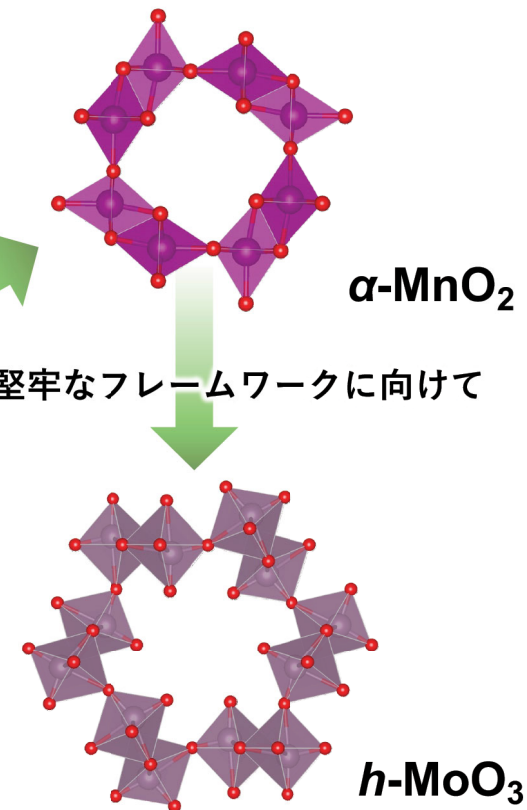
可逆的なイオン脱挿入が可能？

先行研究と1次元トンネル構造の有用性



$\alpha\text{-MnO}_2$ 正極は多価イオン脱挿入に適切なフレームワーク

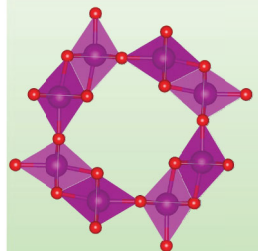
より堅牢なフレームワークに向けて



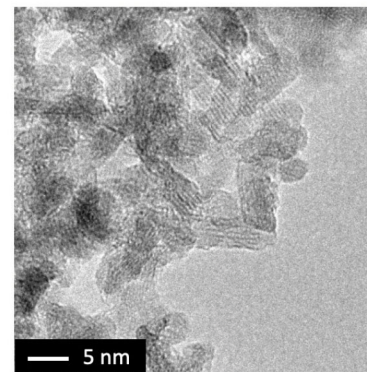
本研究の目的

1. 1次元トンネル構造とナノ粒子化を掛け合わせた正極材料で **Mg電池正極の室温動作を実証**
2. 詳細な電気化学測定および結晶構造解析を通じて、**可逆的なMgイオンの脱挿入に資する正極設計指針を構築**

1



極小ナノ α - MnO_2 の合成と Mg電池正極特性



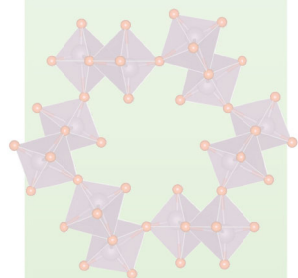
$$c/a \sim 2$$

$$a = \sim 4 \text{ nm}$$

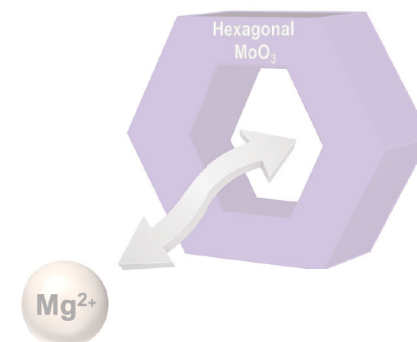
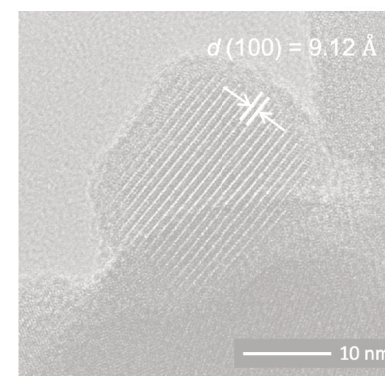
$$c = 8.4 \pm 3 \text{ nm}$$

R. Iimura *et al.*, *Small*, **21**, 2411493 (2025).

2



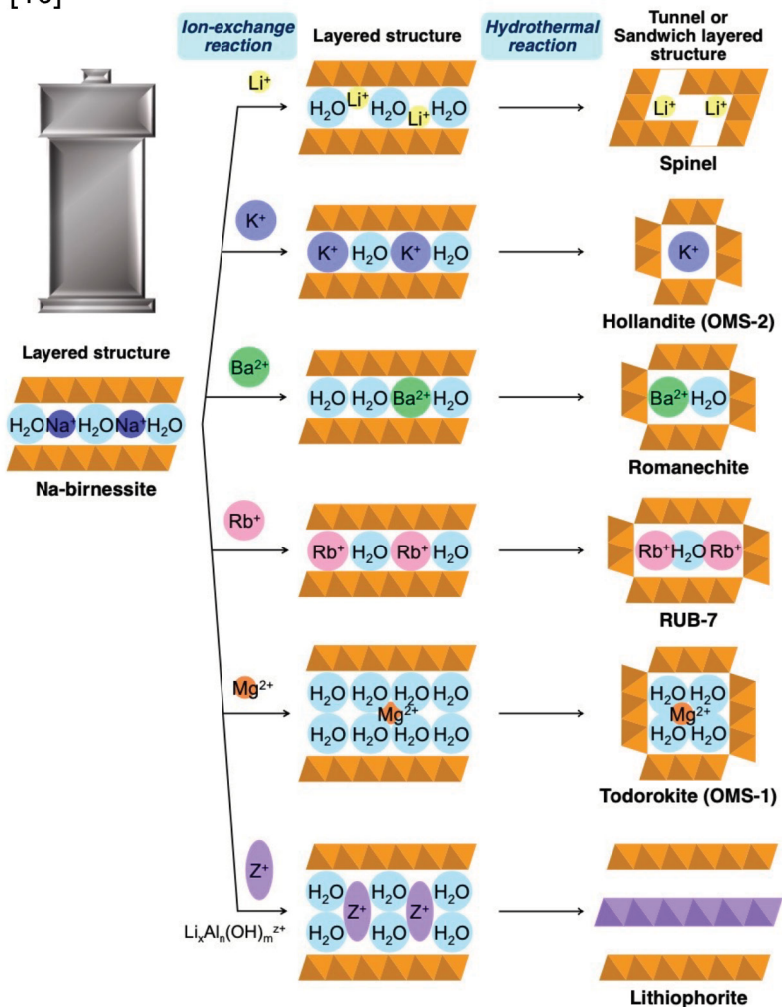
ナノ h - MoO_3 を用いた 可逆的 Mg^{2+} 脱挿入の実証



R. Iimura* *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, e71006 (2026).

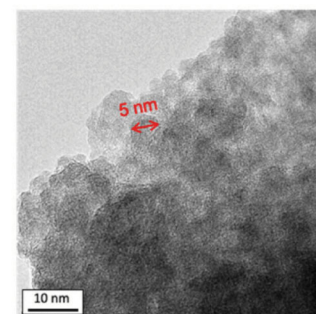
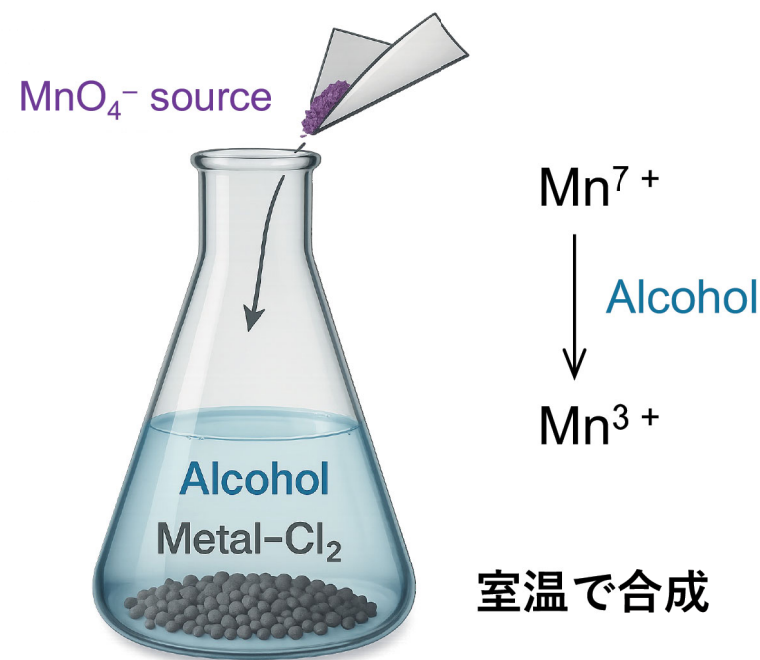
従来の水熱法

[16]

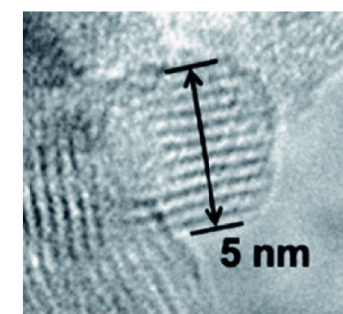


- ✓ 合成系のカチオン種によりトンネル多形を合成可能
- ✓ 合成系の H₂O および熱が結晶化と結晶成長に重要な因子

アルコール還元法



Cu-Mn spinel [10]

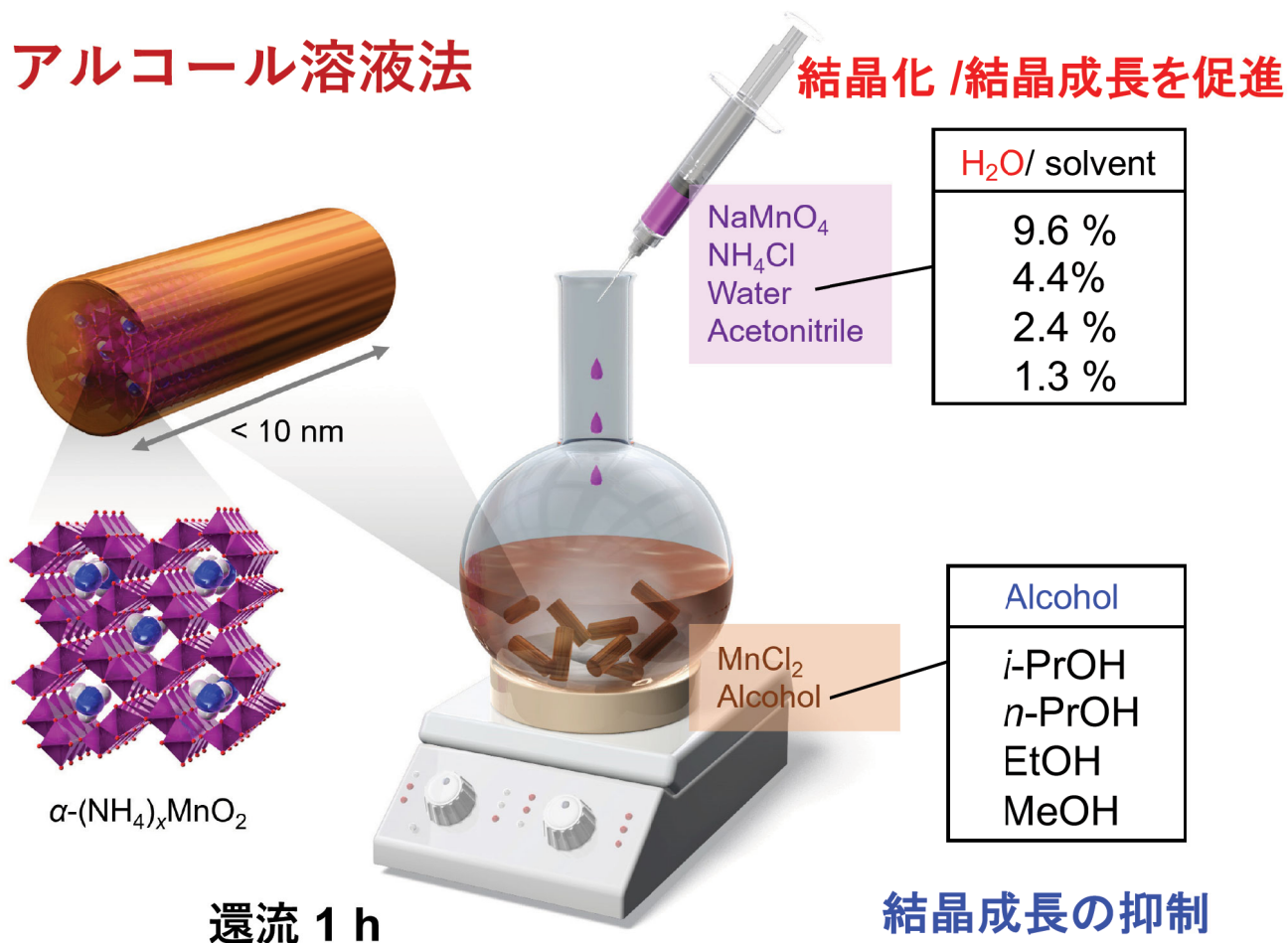


Mg-Mn spinel [12]

- ✓ シングルナノサイズのMnスピネル酸化物を合成可能

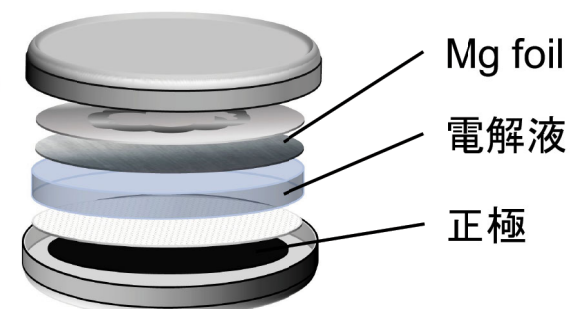
極小ナノ α -MnO₂合成

アルコール溶液法



α -MnO₂-(アルコール種)-(H₂O割合)

電気化学測定



Cathode: Sample/AB/PVDF
= 70/20/10 on Al or SUS foil

Anode: Metal
(Mg ribbon, Ca plate)

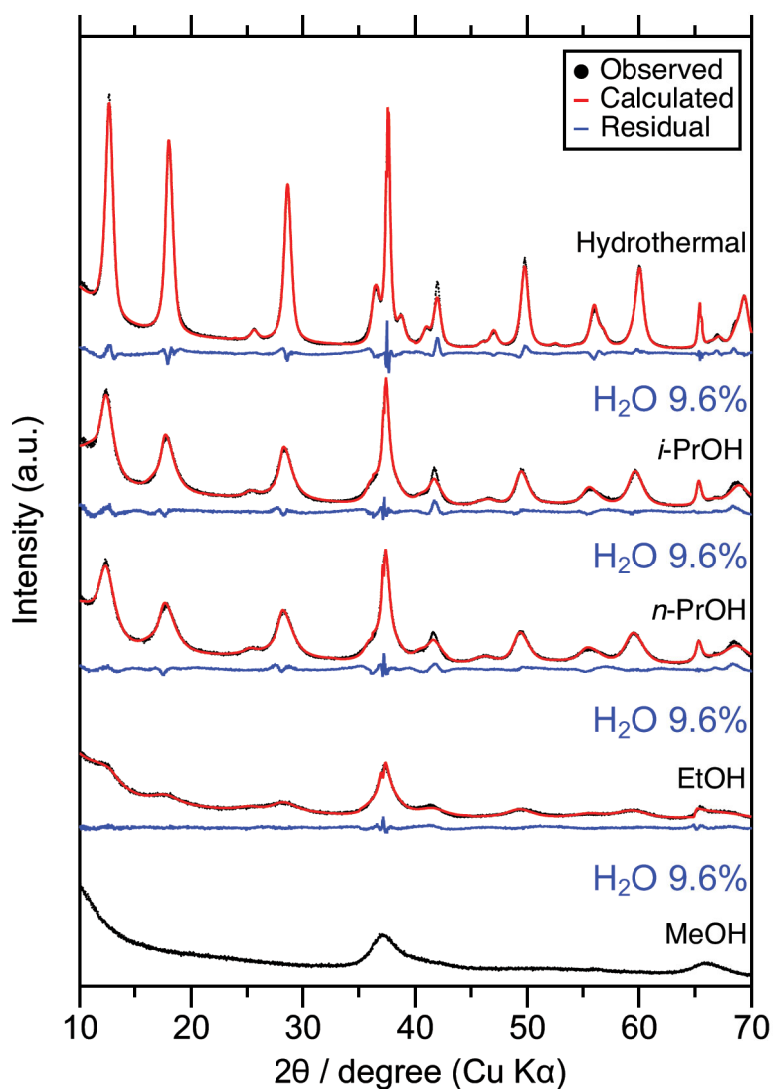
Electrolyte:
0.3 M Mg[B(HFIP)₄]₂/G3

(HFIP: hexafluoroisopropyl)

Current density: 10, 100 mA g⁻¹

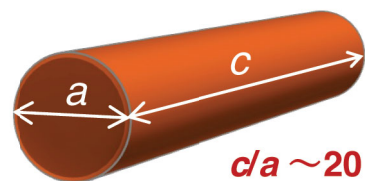
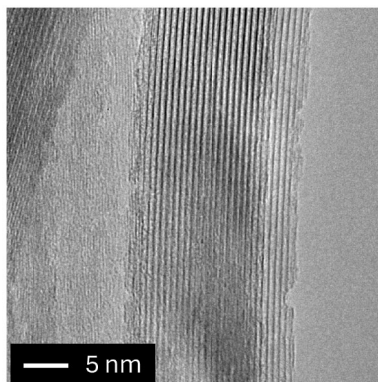
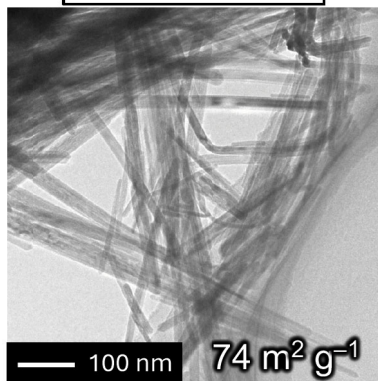
Temperature: 25 °C

XRD・Rietveld analysis・HR-TEM



水熱法

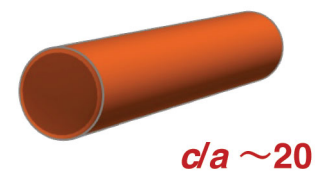
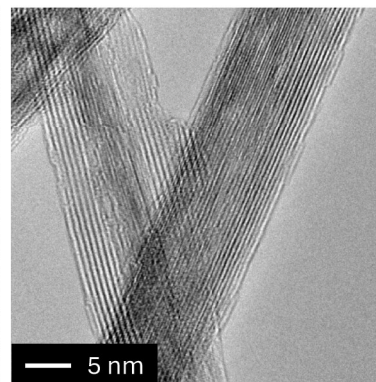
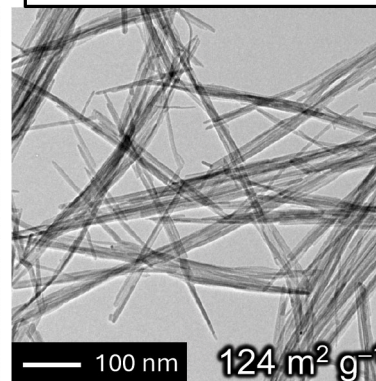
α -MnO₂-hydro



$a = 20 \text{ nm}$
 $c = 430 \pm 60 \text{ nm}$

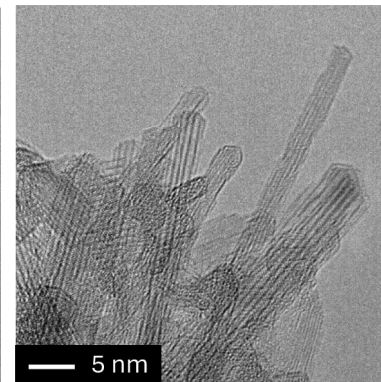
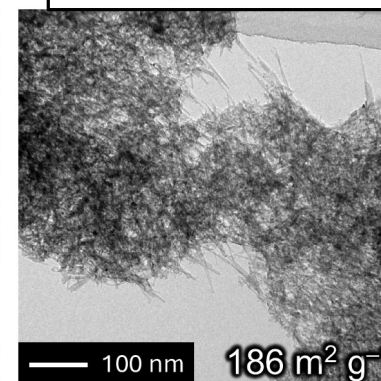
アルコール溶液法

α -MnO₂-*i*-PrOH-9.6%



$a = 14 \text{ nm}$
 $c = 280 \pm 81 \text{ nm}$

α -MnO₂-EtOH-9.6%

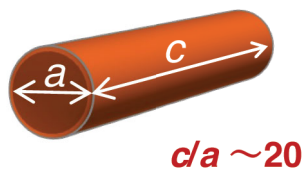
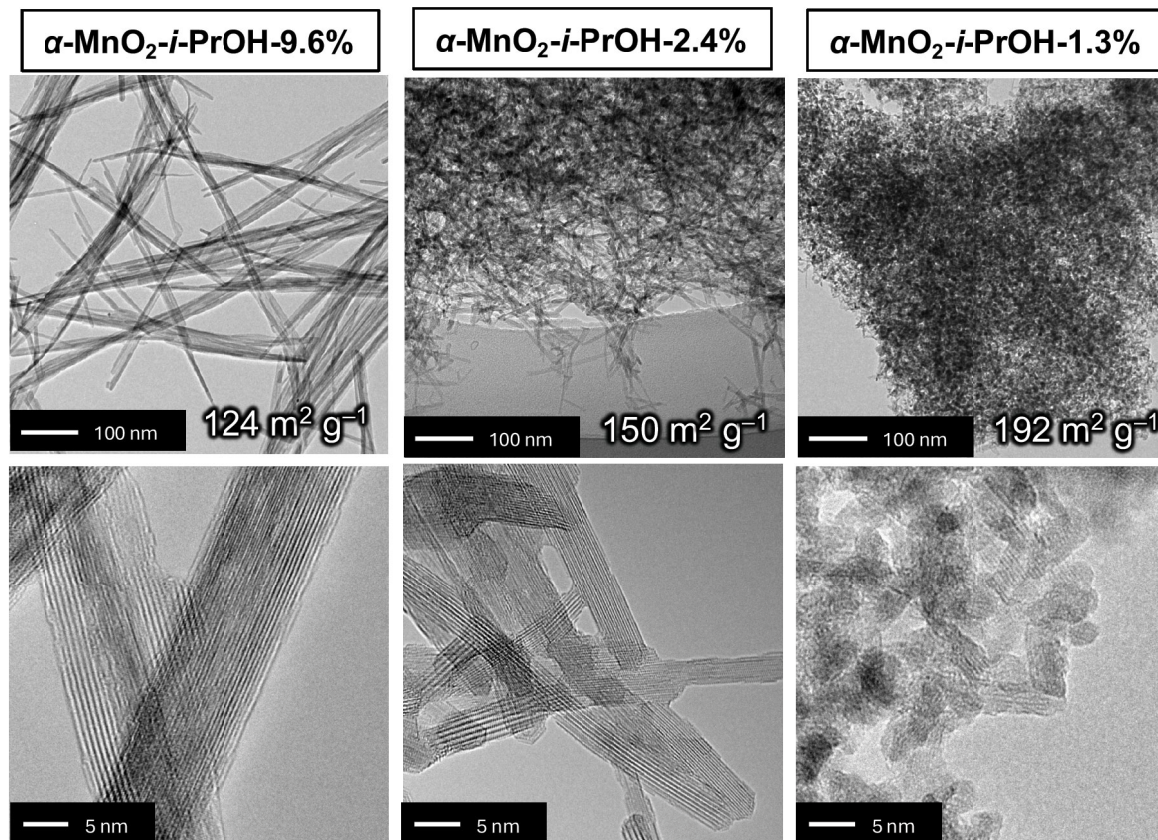
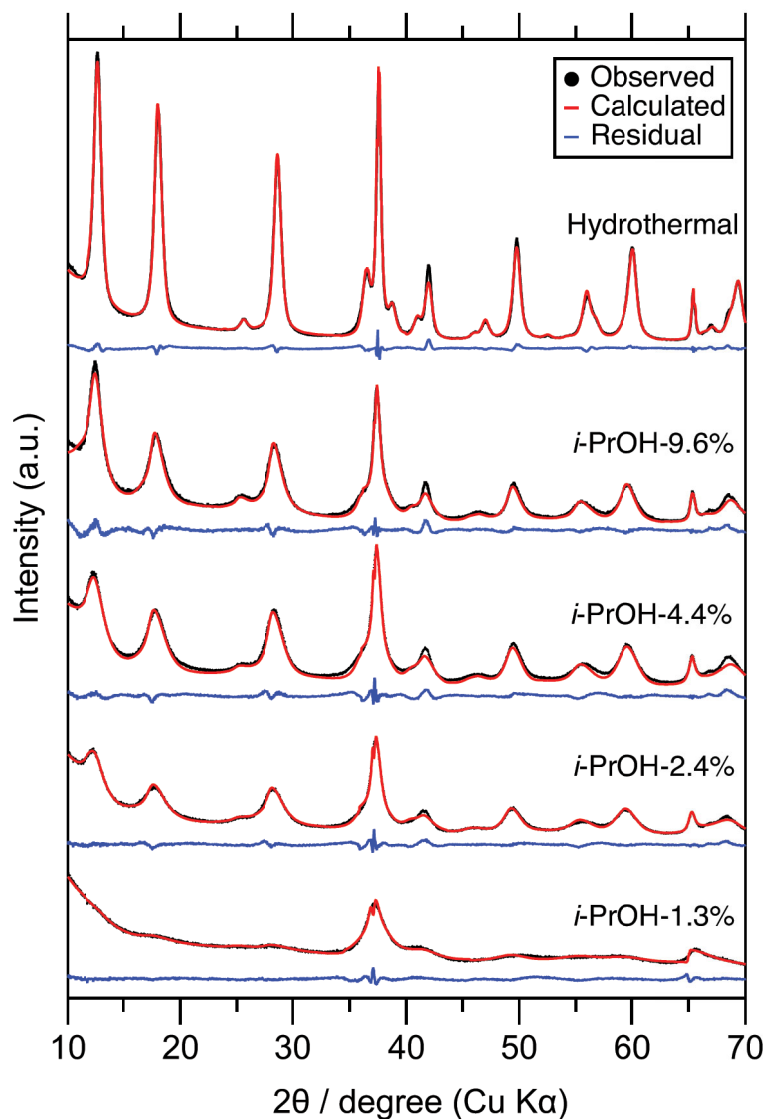


$a = 3 \text{ nm}$
 $c = 59 \pm 18 \text{ nm}$

アルコール種における誘電率の増大に従い、粒子径が等方的に縮小

XRD・Rietveld analysis・HR-TEM

アルコール溶液法



$a = 14 \text{ nm}$
 $c = 280 \pm 81 \text{ nm}$



$a = 5 \text{ nm}$
 $c = 81 \pm 17 \text{ nm}$

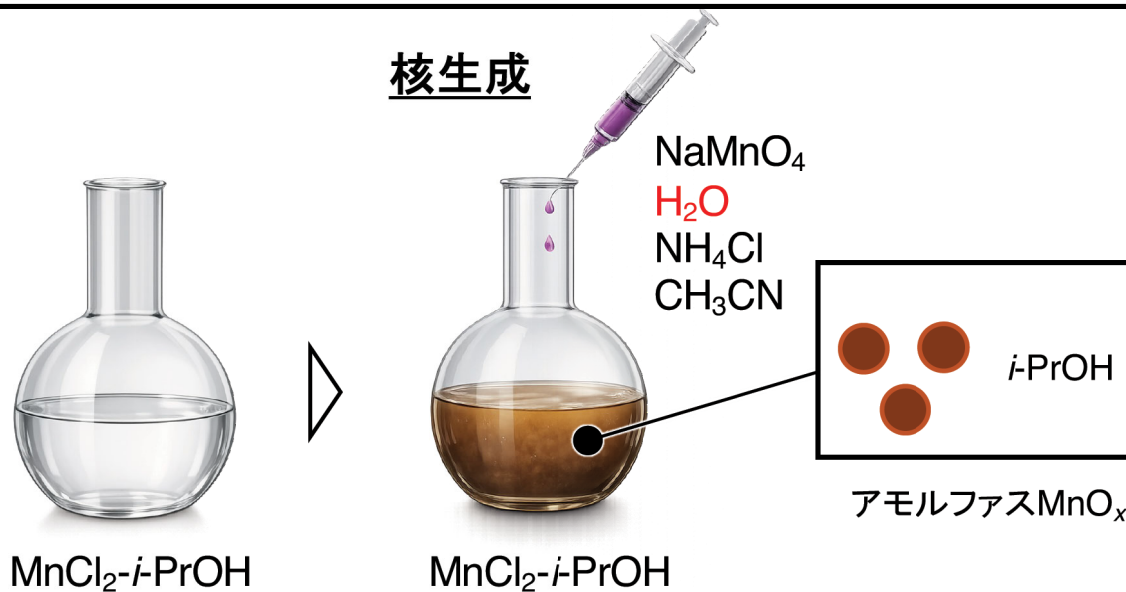


$a = 4 \text{ nm}$
 $c = 8.4 \pm 3 \text{ nm}$

H₂O割合減少に伴い、粒子径およびアスペクト比が減少

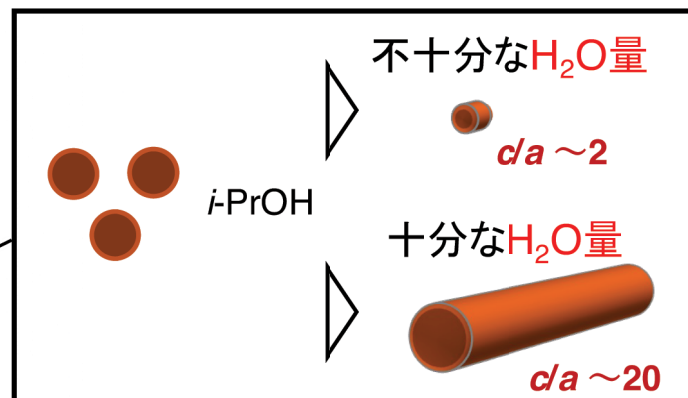
1.

核生成

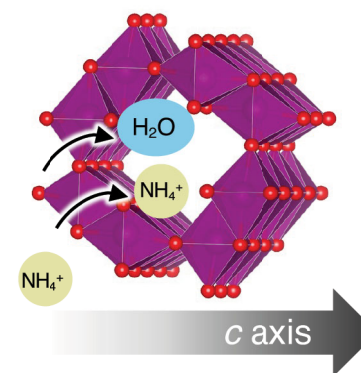


2.

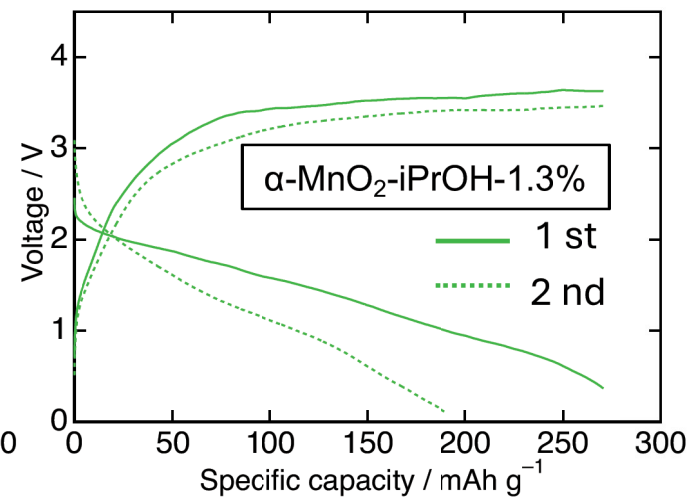
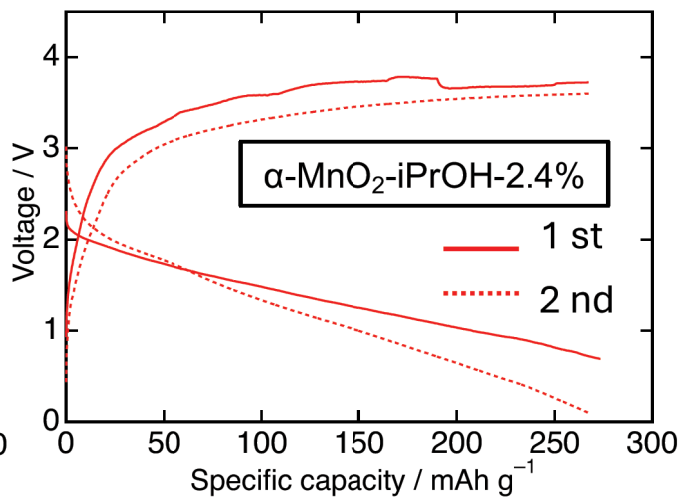
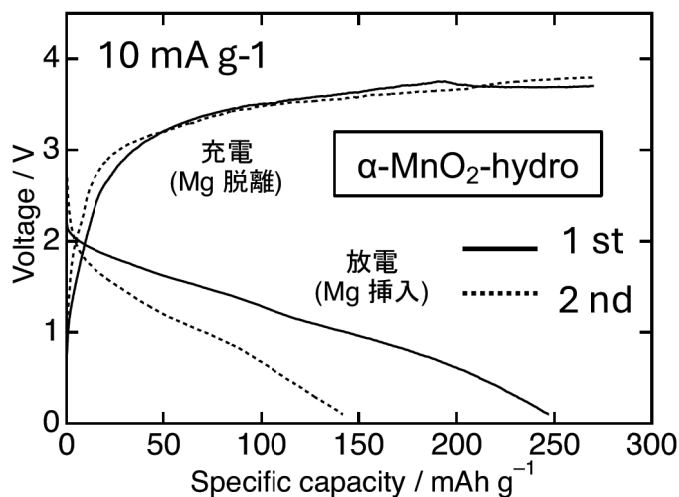
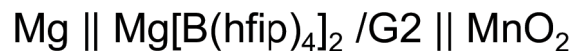
結晶化と結晶成長



結晶成長機構

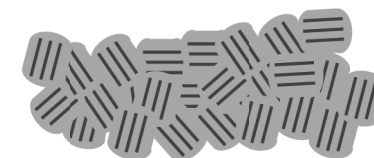
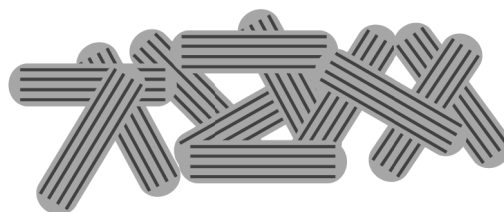
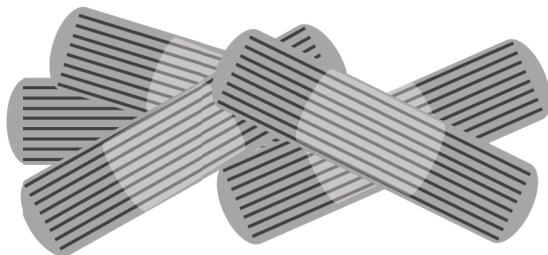


不十分なH₂O量により*c*軸方向の結晶成長が抑制



● Mg²⁺ 挿入領域

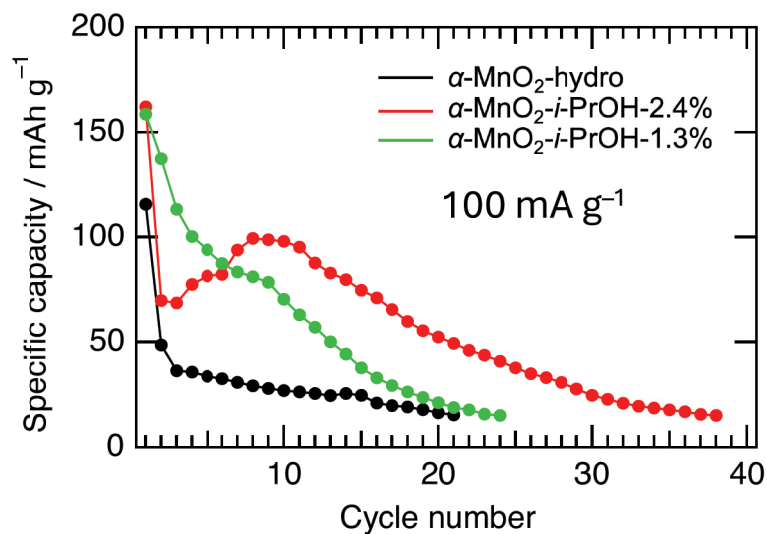
● 未反応領域



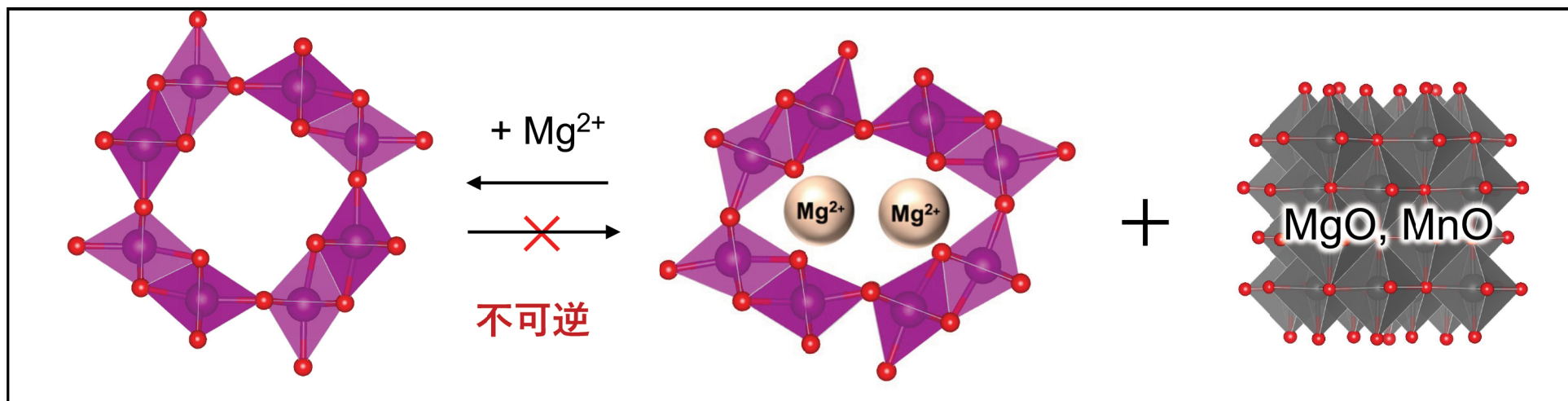
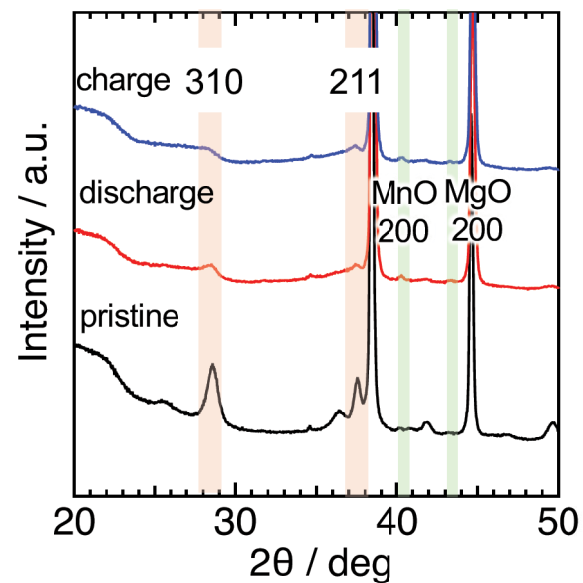
より小さな粒子径になるほど粒子同士が強く凝集
→粒子界面抵抗増加でMg²⁺拡散を阻害

ナノ粒子化効果と凝集力抑制を兼ね備えたα-MnO₂-iPrOH-2.4% が優れた正極特性

サイクル特性

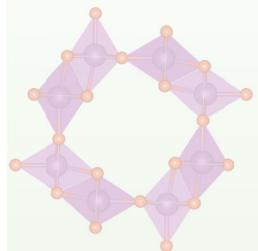


電極のXRD測定 Mg || $\alpha\text{-MnO}_2\text{-hydro}$

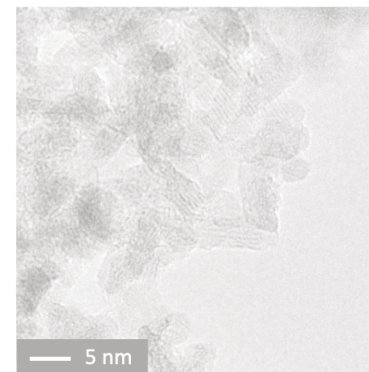


室温で可逆的な Mg^{2+} 脱挿入を実現するために、より堅牢な正極構造が必要

1



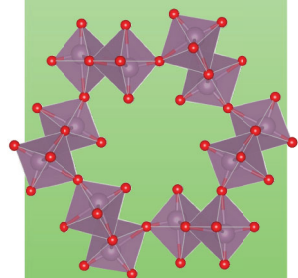
極小ナノ α - MnO_2 の合成と Mg電池正極特性



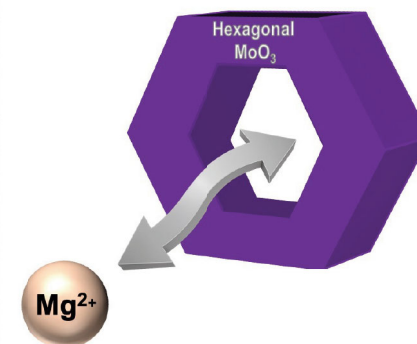
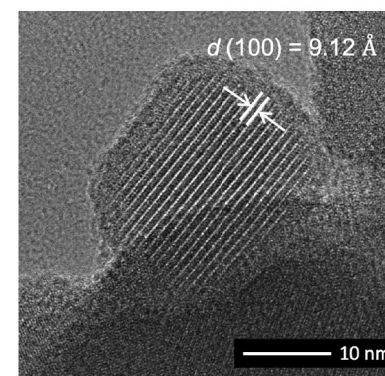
$a = \sim 4 \text{ nm}$
 $c = 8.4 \pm 3 \text{ nm}$

R. Iimura *et al.*, *Small*, **21**, 2411493 (2025).

2

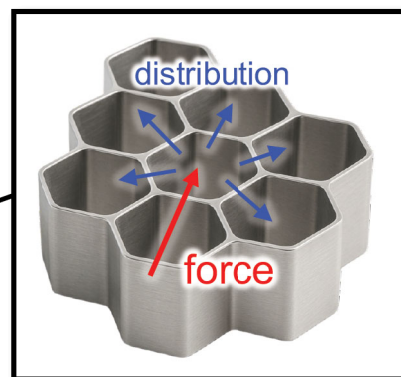


ナノ h - MoO_3 を用いた 可逆的 Mg^{2+} 脱挿入の実証

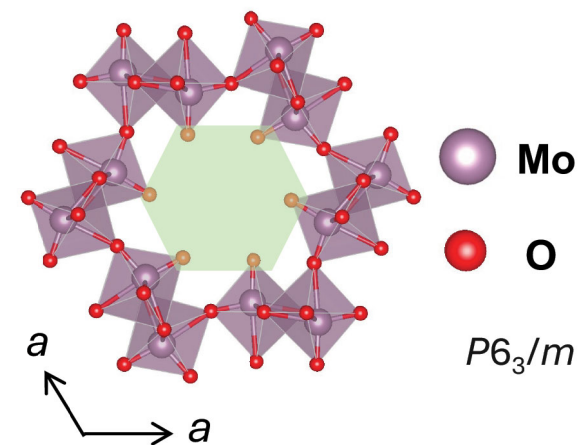


R. Iimura* *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, e71006 (2026).

ハニカム型アルミニウム



軽量かつ応力緩和に優れる

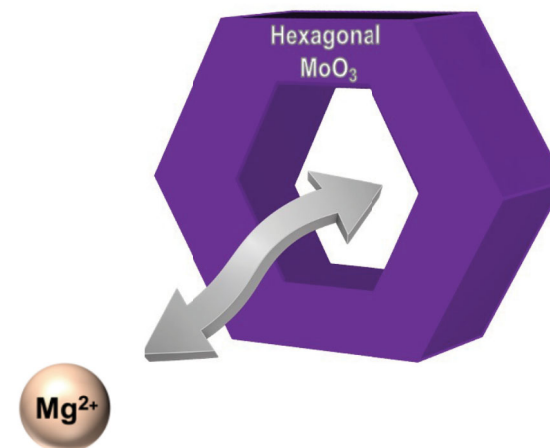


Hexagonal MoO_3 ($h\text{-MoO}_3$)

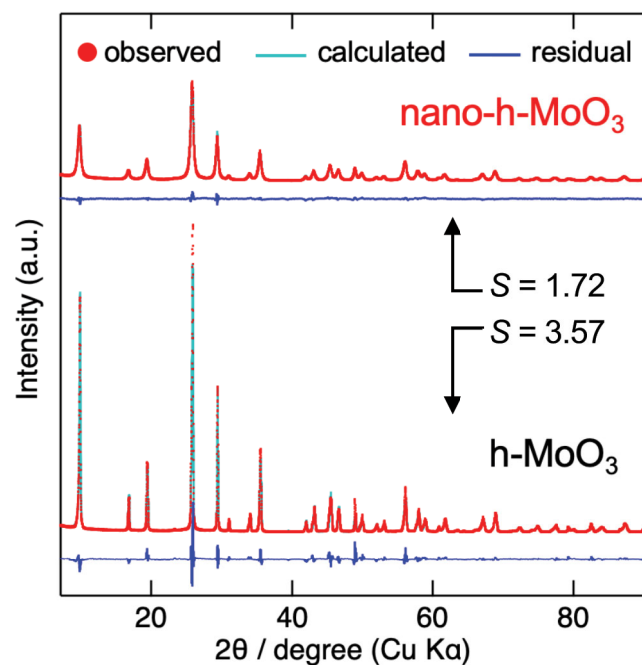
幾何学的に安定な六角形トンネル構造は Mg^{2+} 脱挿入にも耐える可能性

本研究

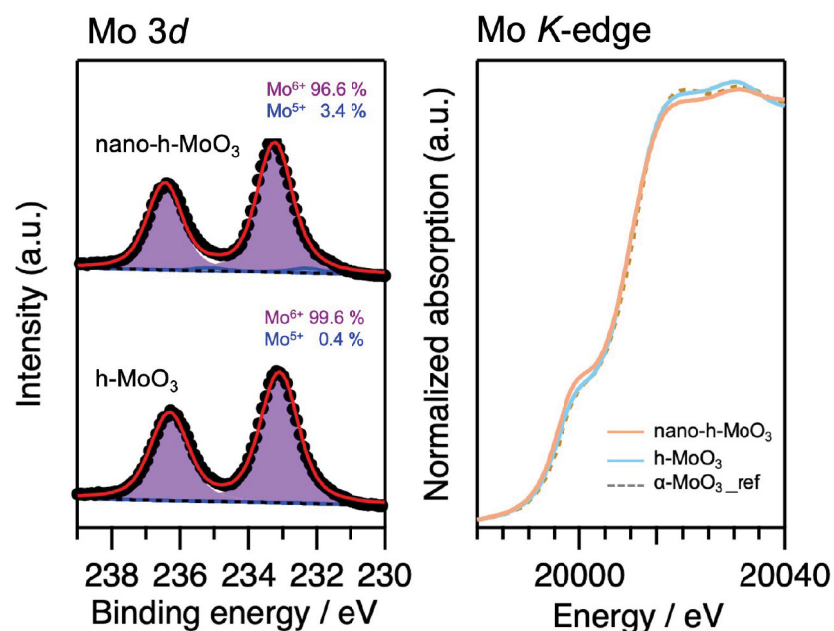
- ✓ 室温動作化のため、ボールミル法を用いたトップダウン的手法により $h\text{-MoO}_3$ をナノ粒子化
- ✓ 計算科学を相補的に用いた結晶構造解析により Mg^{2+} の可逆的脱挿入に資する構造要因を解明する



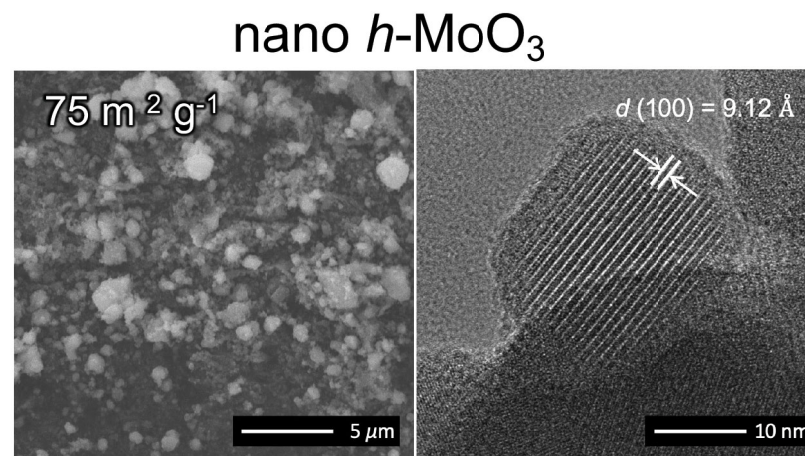
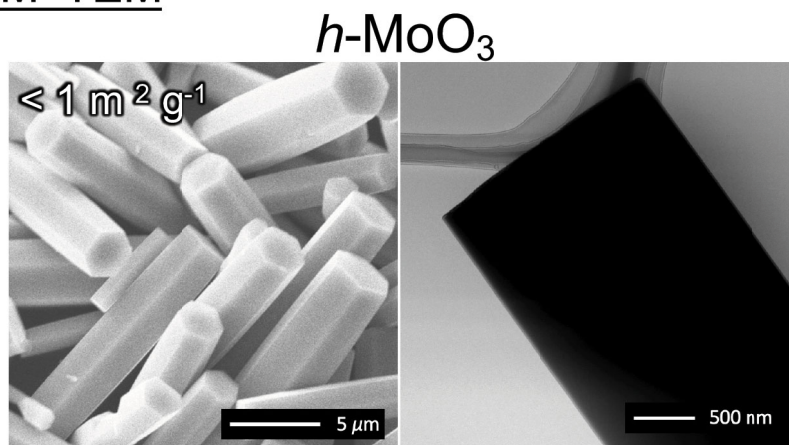
XRD・Rietveld refinement



XPS・XANES

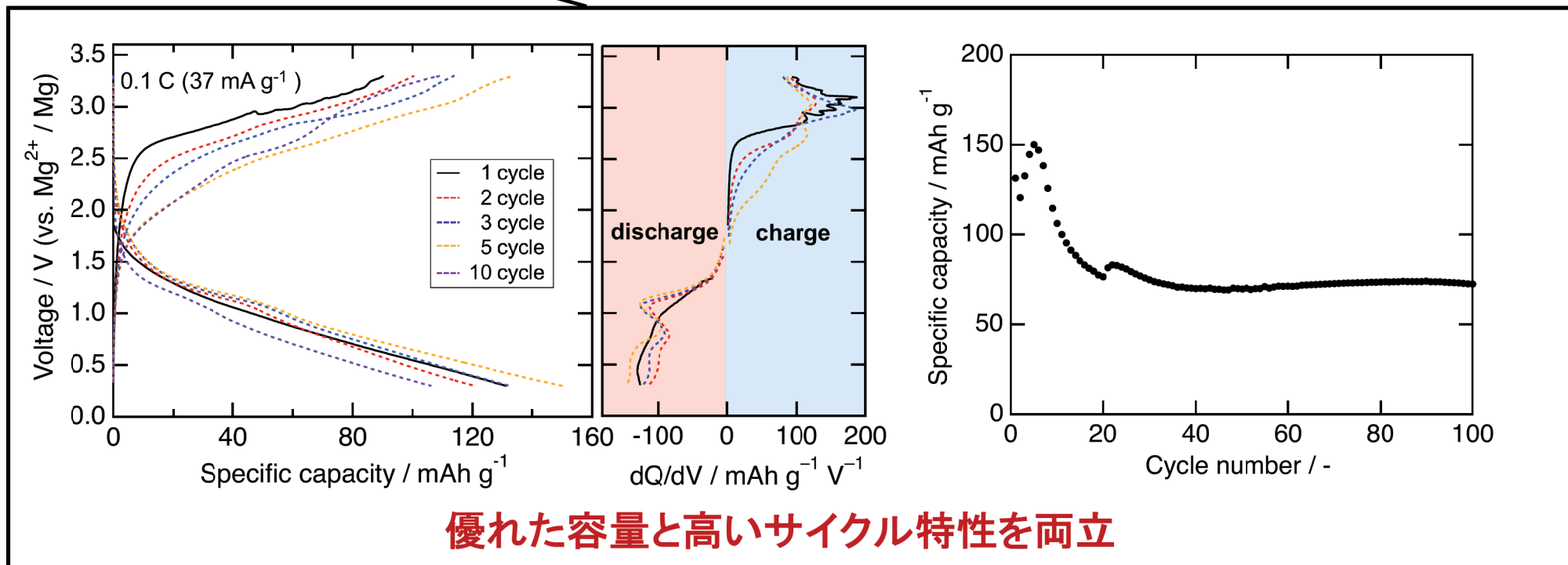
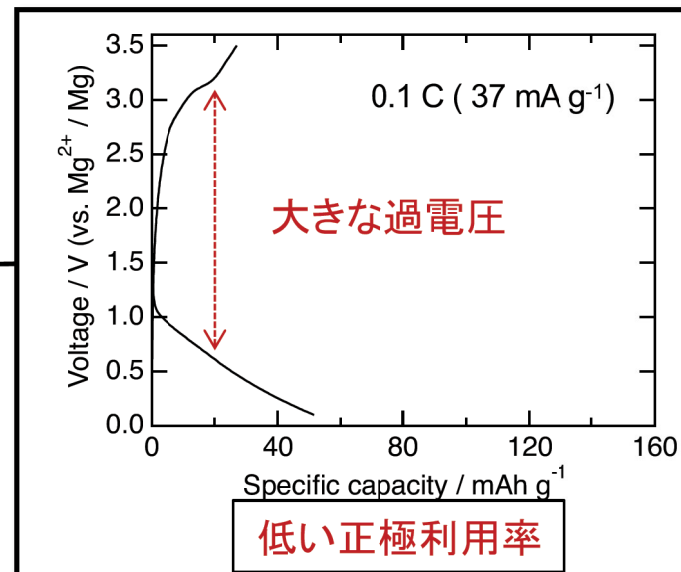
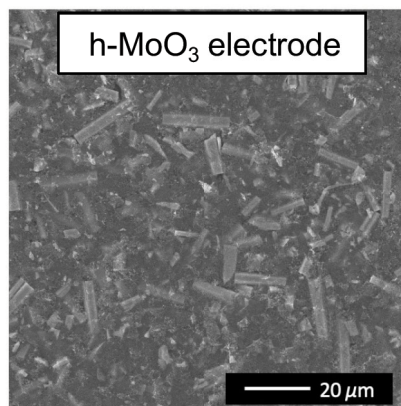
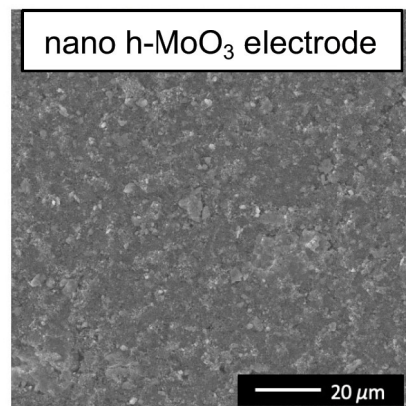


SEM・TEM



30 nmの一次粒子径を有するnano *h*-MoO₃の合成に成功

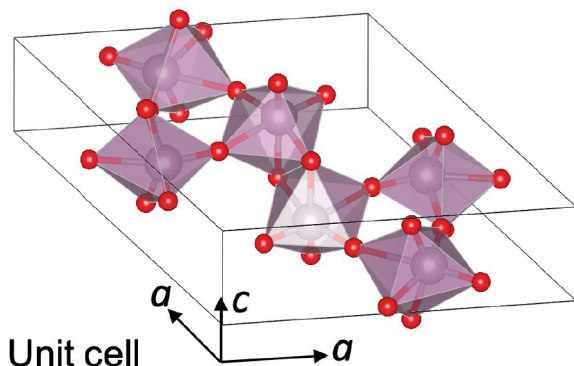
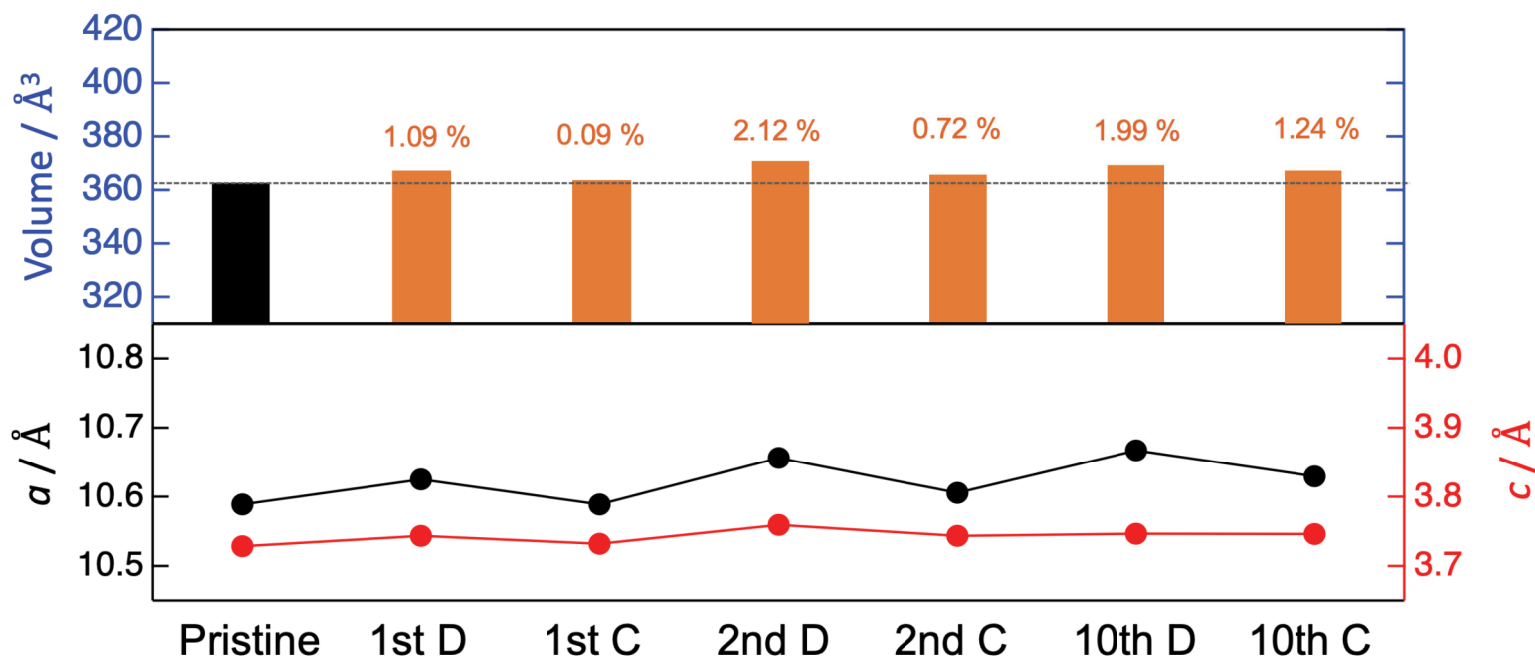
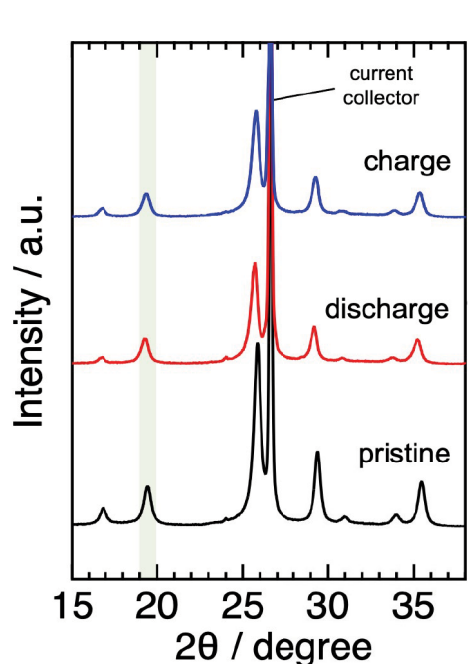
SEM (電極表面)



優れた容量と高いサイクル特性を両立

Ex situ XRD (nano h - MoO_3 電極)

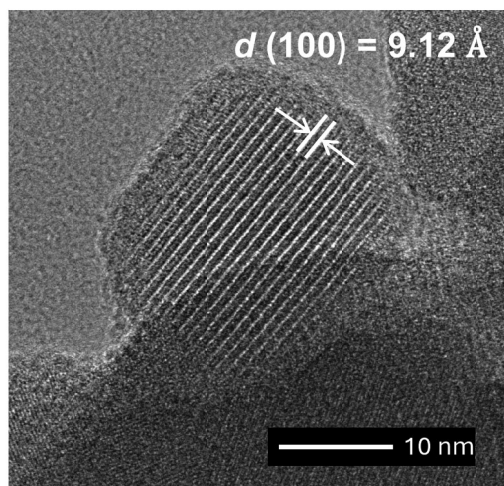
Rietveld 解析によるnano h - MoO_3 の格子定数変化



- ✓ 充放電前後で構造変化なし
- ✓ 10サイクルまで2%以下の非常に小さな体積変化

電気化学的かつ結晶学的に堅牢な正極構造

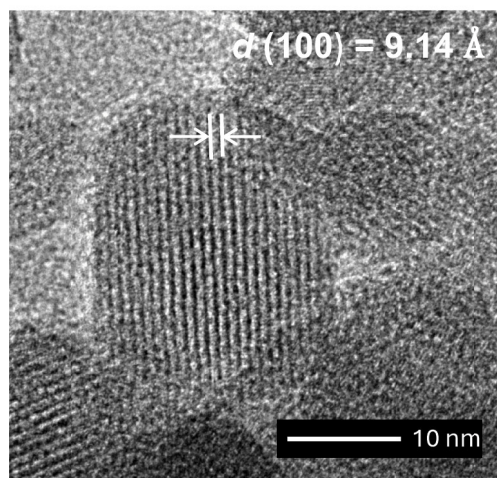
HR-TEM / ICP-OES



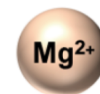
+ 0.24



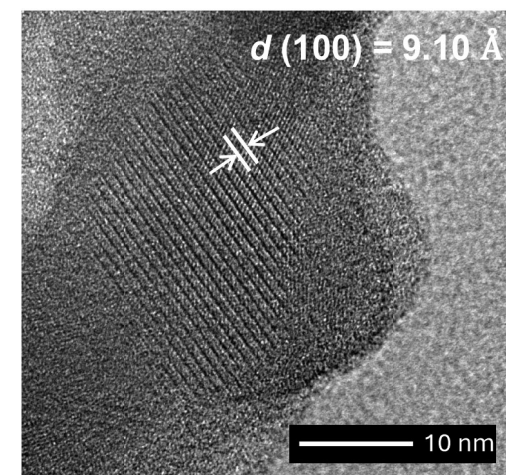
放電



- 0.19



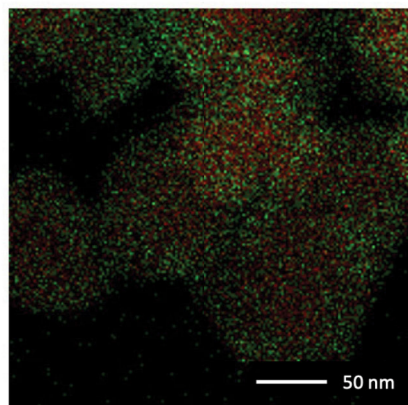
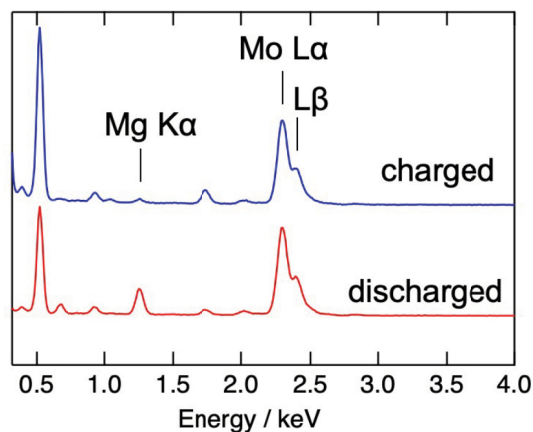
充電



格子縞の間隔に変化なし

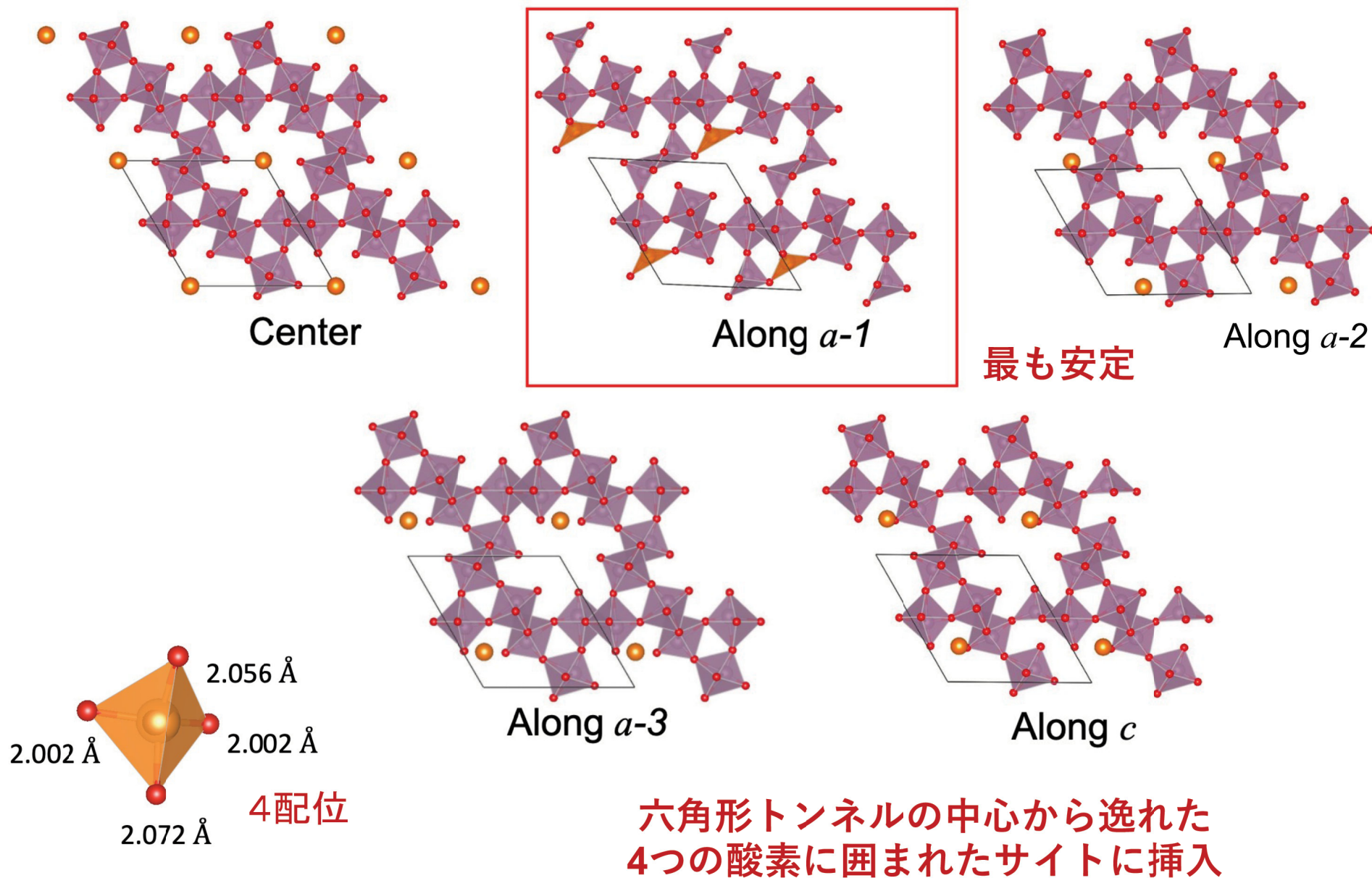
TEM-EDS (放電後の電極)

Mo ■ Mg ■

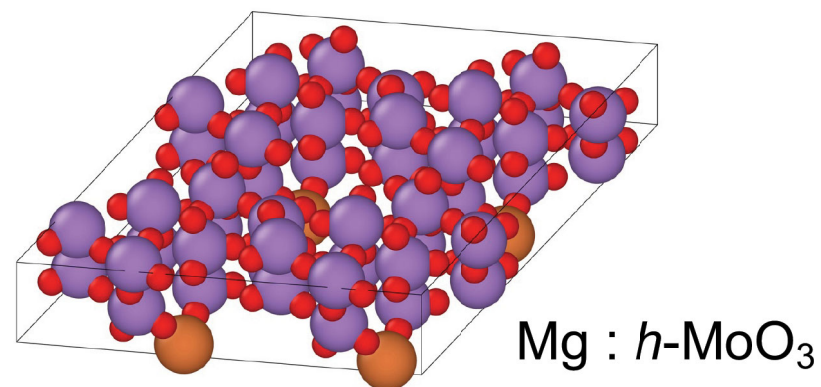
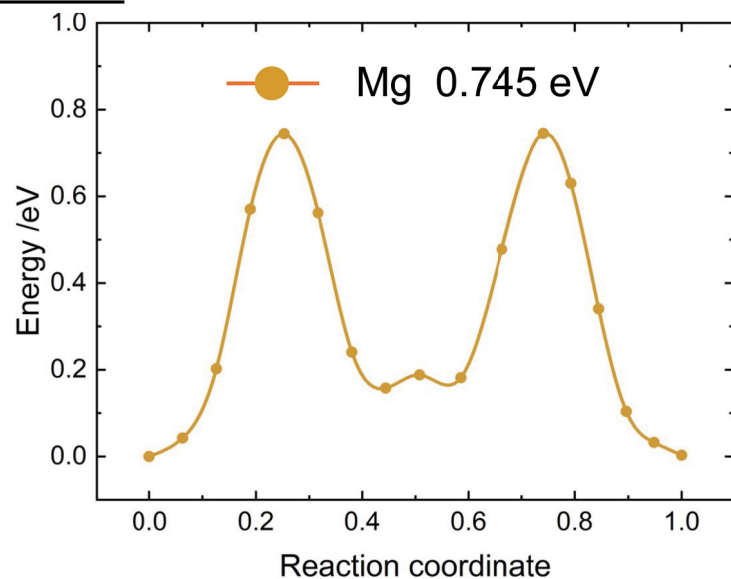


副反応の中心である
 コンバージョン反応でなく、
 構造内への可逆的なMg²⁺脱挿入を確認

DFT計算

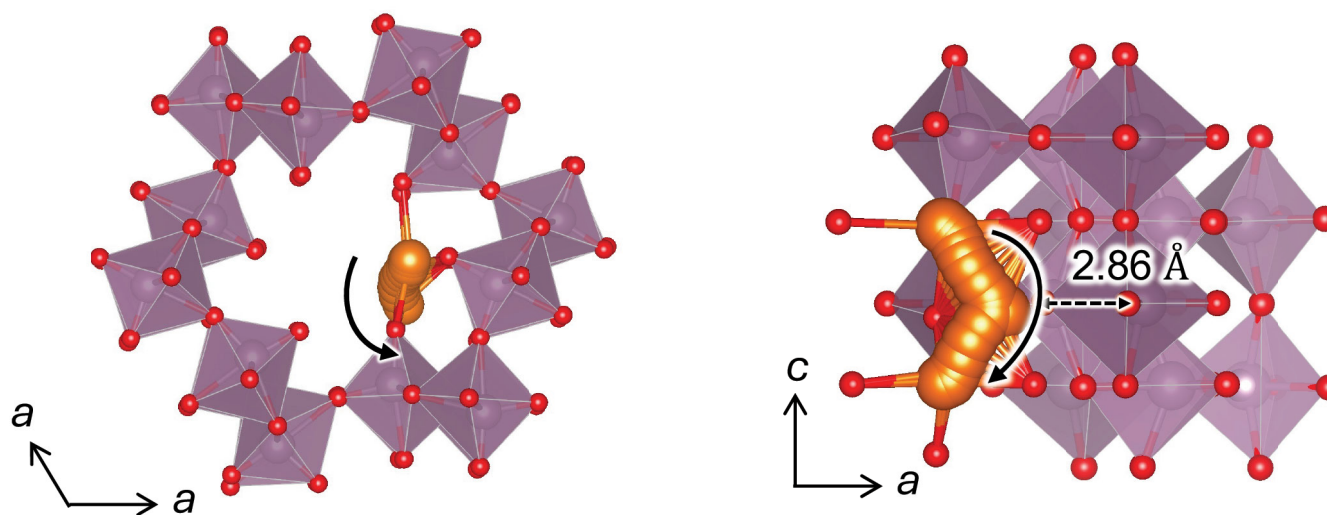


CI-NEB計算



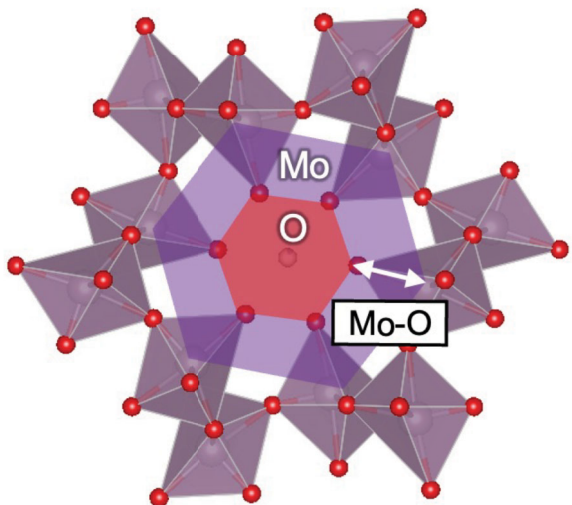
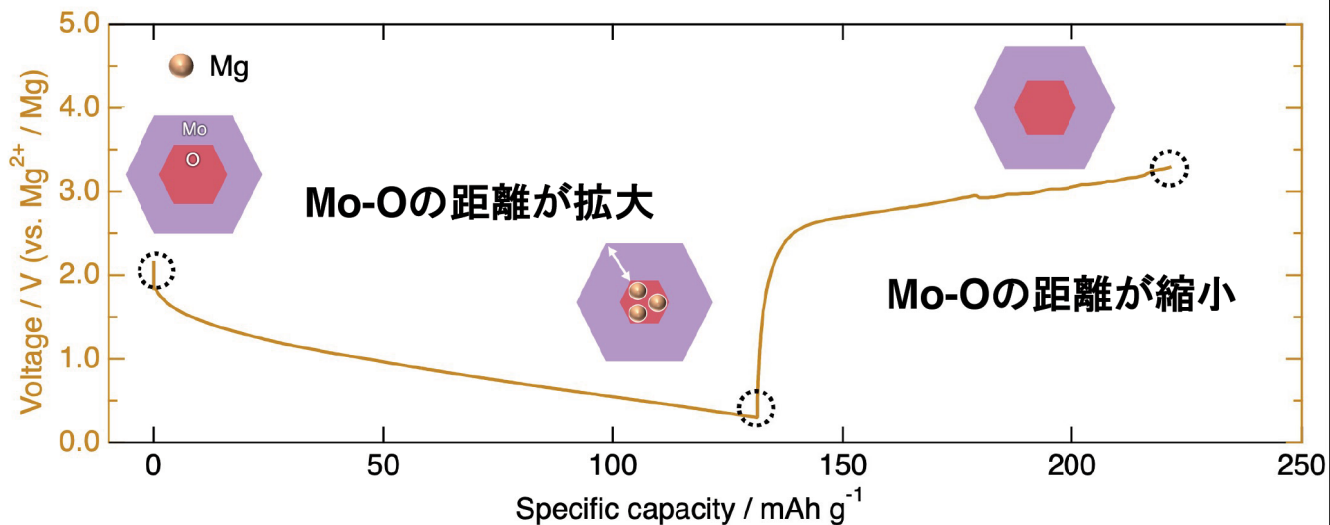
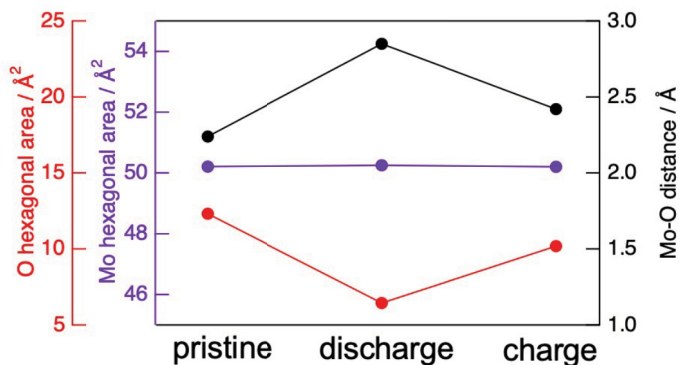
比較的高い拡散エネルギー障壁

Mg²⁺拡散パス

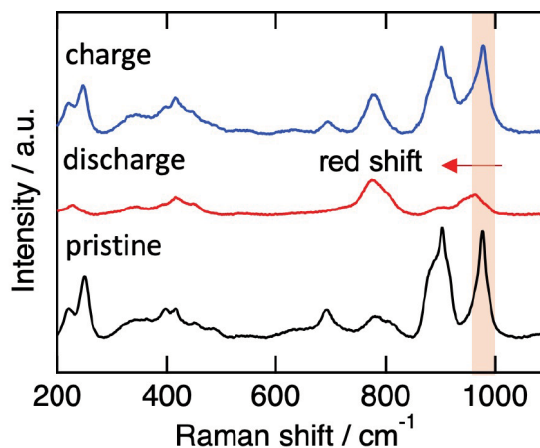


拡散途中でトンネルフレームワーク内部にMg²⁺が侵入するような拡散パス
→ 高いエネルギー障壁

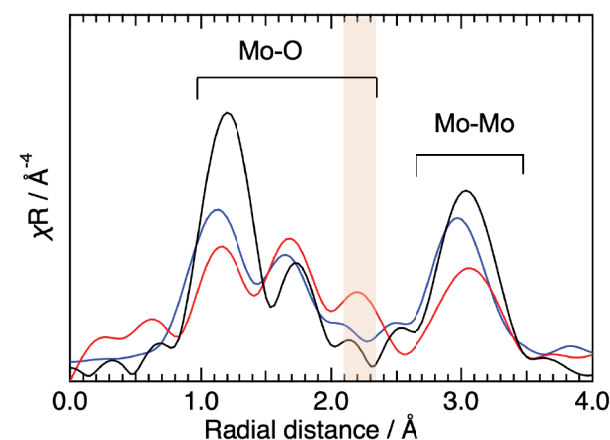
XRD・Rietveld refinement



ラマン分光



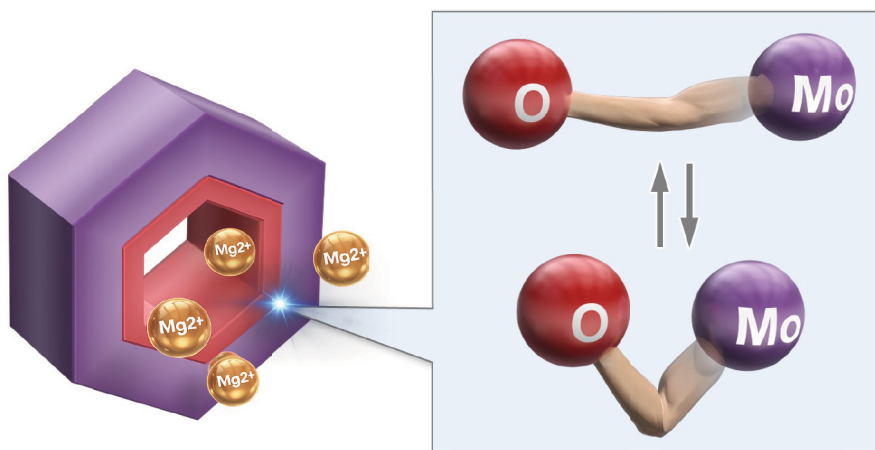
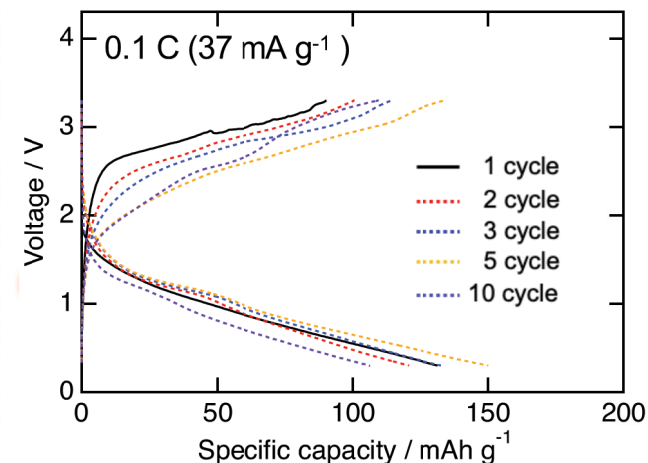
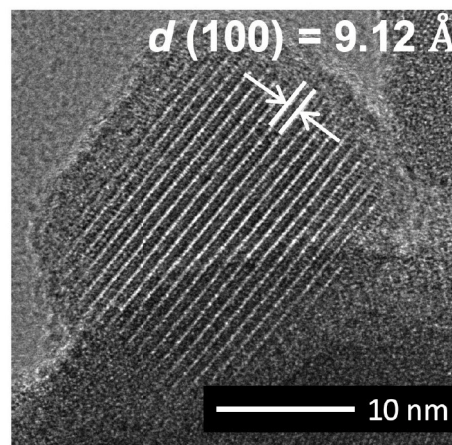
XAS 分析 (EXAFS領域)



**Mo六角形のフレームワークは変化せず、
トンネル内側のMo-Oの距離が可逆的に伸縮することで
Mg²⁺脱挿入を実現**

✓ Nano h-MoO₃ 正極材料により、
室温で高い容量とサイクル特性を両立

✓ 構造変化および格子体積変化なしに
室温での可逆的Mg²⁺脱挿入を達成



室温動作型Mg電池正極において

1. 酸化物材料ののナノ粒子化
2. 堅牢な結晶骨格
3. イオン拡散経路における原子結合の柔軟性

可逆的なMg²⁺脱挿入を実現する重要な設計指針

2026.5.1 東北大学プレスリリース
(結晶構造の堅牢性と柔軟性が鍵！
～多価金属電池正極材料に新たな設計指針～)



公益財団法人東洋アルミ軽金属みらい財団
特別奨学生研究費補助
(2022年4月～2026年3月)



JSPS 特別研究員奨励費
(23KJ0214)



東北大学材料科学国際共同大学院プログラム
(GPMS)

4年間のご支援、ご指導をありがとうございました。