

2023年1月30日

報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所
東北大学金属材料研究所
慶應義塾大学
東京農工大学
名古屋工業大学

**室温でマグネシウム蓄電池から
大量のエネルギーを取り出せる正極材料を開発**
— リチウムイオン電池を置き換える安価で
高性能の蓄電池実現に向け大きな一歩 —

【発表のポイント】

- 次世代蓄電池「マグネシウム蓄電池」^{注1}に利用可能な酸化物の正極材料^{注2}を開発
- オールジャパンの研究チームとして技術を結集し新材料を開発
- マグネシウム蓄電池の室温における高エネルギー動作が可能に

【概要】

日常生活に欠かせない蓄電池のリチウムイオン電池^{注1}ですが、今後益々の需要や資源のサプライチェーンリスクの増大から、次世代蓄電池の開発が世界的に進められています。希少金属（レアメタル）のリチウムの代わりに地球上に豊富なマグネシウムを用いた蓄電池「マグネシウム蓄電池」は、安全・安価な蓄電池として注目されています。現在はマグネシウム蓄電池の高エネルギー密度^{注3}化を目指し研究が進められていますが、現行のリチウムイオン電池のエネルギー密度を超える正極材料の開発が大きな壁となっています。

東北大学多元物質科学研究所 小林弘明講師および慶應義塾大学 今井宏明教授らの研究チームは、マグネシウム蓄電池の正極材料として有望視されているスピネル型^{注4}のマグネシウムマンガン系酸化物（ $MgMn_2O_4$ ）の開発を行いました。オールジャパンの研究チームとして、個々の研究機関が得意とするナノ粒子化技術、多孔質化技術などを結集した新しい材料合成技術を開発し、超多孔質かつ極小ナノ粒子スピネルの合成に成功しました。開発したスピネル材料を正極に用いることで、マグネシウム蓄電池の室温での高エネルギー動作が可能となりました。

本成果は2023年1月20日に米国化学会のナノテクノロジー専門誌 ACS Nano にオンライン掲載されました。

【研究の背景と経緯】

リチウムイオン電池はスマートフォンをはじめとする様々なポータブル電子機器に搭載され、今や生活必需品となっていますが、今後は電気自動車用の車載電池など大型蓄電池の需要が益々増大すると見込まれます。一方で、リチウムイオン電池にはコバルトやニッケルなどのレアメタルが使用されており、その金属資源の枯渇や世界情勢の変動によりレアメタル価格が高騰するなど、サプライチェーンリスクが増しています。レアメタルの資源的制約とサプライチェーンリスクを回避し、さらに産業競争力向上も目指すためにはレアメタルフリーな金属資源を用いた次世代蓄電池（ポストリチウムイオン電池）の開発が必要です。

リチウムの代わりに資源豊富なマグネシウムを用いることで、低コスト化が期待できます。さらに、リチウムイオン電池では安全性の観点でエネルギー密度の小さな炭素材料を負極に用いる必要がありますが、マグネシウムの場合は安全性が高く、金属マグネシウムを直接負極に用いることが可能です。これにより大幅な体積エネルギー密度増大が期待できます。金属マグネシウムを用いた蓄電池は低コスト・高安全性・高い体積エネルギー密度が期待できる電池として世界的に研究が進められています。

マグネシウム蓄電池の正極材料としては、これまで硫化物材料が開発されてきましたが、硫化物正極は動作電圧が小さいためエネルギー密度が小さく、現行リチウムイオン電池のエネルギー密度を超えるためには高電圧動作が可能な酸化物材料を用いる必要があります。しかしマグネシウムイオンは酸化物イオンとの親和性が強く、高速にマグネシウムを出し入れ可能な酸化物正極材料は見つかっていませんでした。

【研究の内容】

研究グループは、有望材料の一つである MgMn_2O_4 スピネルに着目しました。酸化物正極材料へ高速にマグネシウムを出し入れ可能にする方法として、酸化物粒子を「ナノ粒子化」し、酸化物内部へのマグネシウム移動距離自体を減らすアプローチと同時に、酸化物粒子を「多孔質化」し酸化物表面までのマグネシウムイオンの移動経路を十分に確保するアプローチが有効です。本チーム研究において、東北大学多元物質科学研究所 小林弘明講師が得意とするナノ粒子化技術と、慶應義塾大学 今井宏明教授が得意とする多孔質化技術を融合し、ナノ粒子と多孔質を両立した正極材料開発を行いました。その結果、粒子サイズ 5 nm 以下の極小ナノ粒子を合成することが可能な「アルコール還元法」と、多孔質粒子合成が可能な「凍結乾燥法」を組み合わせた技術を開発し、これにより粒子サイズ 2.5 nm 以下、比表面積 500 m^2/g 以上の超多孔質極小ナノスピネルを合成することに成功しました。これまでの研究で開発されたスピネル材料の多くは、粒子サイズ 10 nm 程度や比表面積 100 m^2/g 程度であり、開発した材料が非常に特異的な材料であることがうかがえます。今回開発した材料は表面が水と強く結合していましたが、低温で熱処理し、酸化物表面を活性化させることによって、

理論容量となる 270 mAh/g の放電が室温で進行することを見出しました。

【今後の展望】

今回開発した技術は、高エネルギーマグネシウム蓄電池の室温動作を可能とするものであり、実用化に向け大きな研究開発の進展が期待されます。材料としても、資源豊富なマグネシウム、マンガンから構成されるため、マグネシウム蓄電池のレアメタルフリー化も可能です。また、今回開発した超多孔質極小ナノ粒子は次世代蓄電池正極材料だけでなく、触媒材料や吸着材料などへの応用も期待でき、研究進展による低炭素化社会・地球温暖化対策への貢献が期待されます。

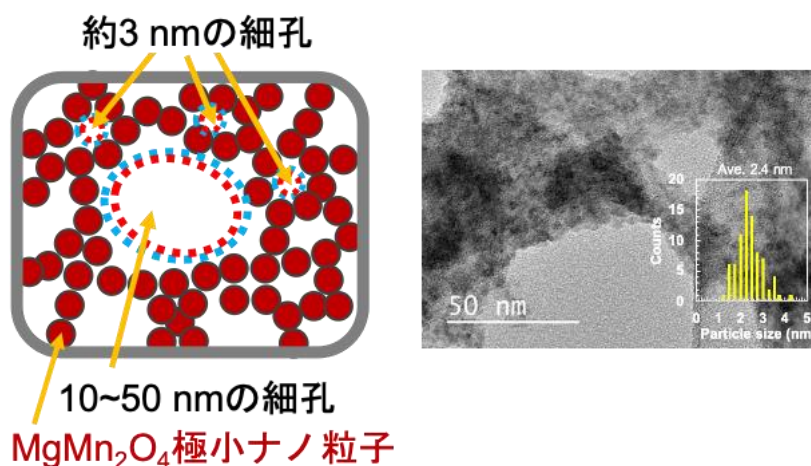


図1 超多孔質MgMn₂O₄極小ナノ粒子の模式図（左）と電子顕微鏡像（右）。

【研究について】

本研究は、東北大学多元物質科学研究所 小林弘明講師、本間格教授、金属材料研究所 市坪哲教授、東京農工大学 富永洋一教授、物質・材料研究機構 万代俊彦主任研究員、名古屋工業大学大学院工学研究科 中山将伸教授、慶應義塾大学 今井宏明教授らの共同研究により得られたものです。また、本研究は、科学技術振興機構（JST） 戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発・特別重点技術領域「次世代蓄電池」（ALCA-SPRING）（JPMJAL1301）の支援を受けて実施されました。

【論文情報】

タイトル： Ultraporous, Ultrasmall MgMn₂O₄ Spinel Cathode for a Room-Temperature Magnesium Rechargeable Battery

著者： Hiroaki Kobayashi,* Yu Fukumi, Hiroto Watanabe, Reona Iimura, Naomi Nishimura, Toshihiko Mandai, Yoichi Tominaga, Masanobu Nakayama, Tetsu Ichitsubo, Itaru Honma, Hiroaki Imai*

掲載誌： ACS Nano

DOI： 10.1021/acsnano.2c12392

*責任著者

【用語説明】

注1 マグネシウム蓄電池、リチウムイオン電池

「マグネシウム蓄電池」は、負極に金属マグネシウム、正極に酸化物や硫化物を用いて繰り返し放電と充電ができる二次電池(蓄電池)。放電時は電解質中を負極から正極に電荷担体(キャリア)のマグネシウムイオンが移動する。一回の放電で使い切る一次電池は「マグネシウム電池」と呼ぶ。キャリアがリチウムイオンの電池は二次電池が「リチウムイオン電池」、一次電池が「リチウム電池」。

電荷担体(キャリア)	一次電池	二次電池(蓄電池)
リチウムイオン(Li ⁺)	リチウム電池	リチウムイオン電池
マグネシウムイオン(Mg ²⁺)	マグネシウム電池	マグネシウム蓄電池

注2 正極材料

電池の放電時に負極から電解質を通して移動してくるイオンを受け取る電極。二次電池の場合には充電時にイオンを放出する。マグネシウム蓄電池の正極材料には、これまで硫化物材料が開発されてきた。しかし硫化物正極は動作電圧が小さいためエネルギー密度が小さく、現行リチウムイオン電池のエネルギー密度を超えることはできなかった。

注3 エネルギー密度

「エネルギー密度」は電池から取り出せるエネルギー量の単位体積または単位質量当りの値。前者は(W_h/ℓ)、後者は(W_h/kg)で表す。また単位質量あたりの取り出せるパワー、言いかえると1秒間に取り出せる最大電力量を「出力密度」と言い(W/kg)で表す。エネルギー密度と出力密度が電池の性能を示す指標となる。

注4 スピネル型

「スピネル」はマグネシウム(Mg)とアルミニウム(Al)からなる酸化物の天然鉱物で、組成は MgAl₂O₄。スピネルの結晶構造をスピネル構造あるいはスピネル型の結晶構造と呼び、AB₂O₄(AとBは元素を表す)の組成を持つ。

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学多元物質科学研究所
講師 小林 弘明 (こばやし ひろあき)
電話:022-217-5816
E-mail:h.kobayashi@tohoku.ac.jp

東北大学金属材料研究所
構造制御機能材料学研究部門
教授 市坪 哲 (いちつぼ てつ)
電話:022-215-2372
E-mail:tichi@tohoku.ac.jp

慶應義塾大学 理工学部 応用化学科
教授 今井 宏明 (いまい ひろあき)
電話:045-566-1556
E-mail:hiroaki@applc.keio.ac.jp

東京農工大学
大学院工学研究院 応用化学部門
教授 富永 洋一 (とみなが よういち)
電話:042-388-7058
E-mail:ytominag@cc.tuat.ac.jp

物質・材料研究機構
主任研究員 万代 俊彦 (まんだい としひこ)
電話:029-860-4464
E-mail:MANDAI.Toshihiko@nims.go.jp

名古屋工業大学大学院工学研究科
工学専攻(生命・応用化学領域)
教授 中山 将伸 (なかやま まさのぶ)
電話:052-735- 5189
E-mail:nakayama.masanobu@nitech.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学多元物質科学研究所
広報情報室
電話:022-217-5198
E-mail:press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

東北大学金属材料研究所
情報企画室広報班
電話:022-215-2144
E-mail:press.imr@grp.tohoku.ac.jp

慶應義塾広報室
電話: 03-5427-1541
E-mail:m-pr@adst.keio.ac.jp

東京農工大学
総務部企画課広報係
電話:042-367-5930
E-mail:koho2@cc.tuat.ac.jp

名古屋工業大学 企画広報課
電話:052-735-5647
E-mail:pr@adm.nitech.ac.jp