

2025 年 9 月 17 日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学
国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)**室温作動する高起電力マグネシウム蓄電池を試作**
資源豊富なマグネシウムを用いて資源制約フリーを目指す

【発表のポイント】

- 繰り返し充放電できる新たな酸化物正極材料を開発しました。
- 原子の通り道を多く含む非晶質材料を用い室温作動を実現しました。
- 本正極を用いたマグネシウム蓄電池で、室温における 200 回以上繰り返し充放電を世界で初めて実証しました。

【概要】

資源として豊富なマグネシウム(Mg)を用いるマグネシウム蓄電池(RMB)^{注1}は、希少金属(レアメタル)であるリチウムを使用するリチウムイオン電池を補完・代替しうる次世代蓄電池として期待されます。RMBの実現には、繰り返し Mg イオンを貯蔵・放出できる正極材料の開発が必須です。この中でも特に、高電位により大量のエネルギーを蓄えられる酸化物材料は有望な候補ですが、Mg イオンの移動が遅いため、室温での使用が困難でした。さらに、繰り返しの充放電による電極の劣化を抑制し、長寿命化する必要もありました。

東北大学金属材料研究所の河口智也助教(研究当時。現在：米国アルゴンヌ国立研究所)、市坪哲教授らの研究グループは、物質・材料研究機構の万代俊彦チームリーダーとの共同研究により、原子配列中に隙間を多く含む非晶質^{注2}の酸化物正極材料を新たに開発しました。この材料には Mg イオンが移動できる隙間が多く含まれるため、室温でも円滑に Mg イオンが出入りできます。さらに電極の劣化につながる原子配列と大きく異なる非晶質の材料にすることで、200 回を超える繰り返しの充放電を実現しました。近年に開発された高性能電解液との化学的な相性も良好で、負極と電解液も含む完全な電池として酸化物正極を用いた RMB のプロトタイプとして室温での稼働を実証しました。本研究の蓄電池を基盤として、RMB の実用化とさらなる高性能化が期待されます。本成果は 2025 年 9 月 17 日 10:00(現地時間)に材料科学専門誌 Communications Materials にオンラインで公開されます。

【詳細な説明】

研究の背景

安全かつ安価で高エネルギー密度^{注3}の蓄電池としてマグネシウム蓄電池(RMB, Rechargeable Magnesium Battery)が注目されています。現在、電子機器や電気自動車などに広く使われるリチウムイオン電池(LIB)では、希少金属(レアメタル)であるリチウムを使用するため、その安定供給が資源戦略上の大きな課題となっています。一方、RMBで使用されるマグネシウム(Mg)は資源として比較的豊富です。さらに負極に用いる金属 Mg は、空气中で比較的安定であり、良好な電極特性を有しています。これらの Mg の長所を利用した RMB では、より安価で安全性の高い大容量の蓄電池が実現できる可能性があります。これらの特性を活かし、大型の蓄電池が必要な定置型電源など、既存の LIB を補完する次世代蓄電池として、RMB の実現が期待されます(図 1)。

RMB の原型は 2000 年に提案され、当時の正極は硫化物でした。しかし、硫化物は一般に電位が低いため、蓄えられるエネルギー(エネルギー密度)も少なく、実用化には至りませんでした。高いエネルギー密度を実現するためには、高起電力^{注4}が得られる酸化物を正極に用いることが有効です。実際、LIB の原型となるリチウム蓄電池も、初期には硫化物を用いた正極材料が使用されていました。しかしその後には、酸化物が正極として開発され、蓄電池の高エネルギー密度化を果たすとともに、現在広く使われる LIB の実現に至りました。

しかしながら、RMB に酸化物正極を用いるのは容易ではありません。加熱状態であれば、正極材料の中を Mg イオンが移動し蓄電池として作動します。しかし、二価のイオンである Mg イオンは酸化物中の酸素と強く相互作用するため、温度が低い室温ではイオンがほとんど動かなくなり、電池として機能しにくくなります。室温でも Mg イオンが移動するためには、Mg イオンと酸化物イオンの相互作用を弱め、Mg イオンが動き回れる隙間が多い原子配列の材料を設計する必要があります。しかし、そのような材料は不安定であることが多く、電解液との相性が良くない場合や、Mg イオンの挿入をきっかけに、イオンの移動が困難で不活性な原子配列に変化することもあります。その結果、電極がすぐに劣化してしまい、繰り返し充放電することも困難でした。

今回の取り組み

本研究では、研究グループが独自に見出したイオン交換反応^{注5}によるカチオン空孔^{注6}導入と微細粒子合成法により、室温でも Mg イオンを挿入・脱離できる新規酸化物正極材料を開発しました。イオン交換反応では、材料中にもともと含まれていた一価カチオンを二価の Mg イオンに置き換えることで、電荷のバランスを保つために「カチオン空孔」が生じます。本研究ではこの仕組みを利用して、Mg イオンの通り道となる「隙間」として、カチオン空孔を大量に導入しました。このようにして得られた材料は、カチオン空孔を「□」で表す

と理想的には、 $\text{Mg}_{0.33}\square_{0.33}\text{Ti}_{0.11}\text{Mo}_{0.22}\text{O}$ (MTMO)と表せます。さらに、合成方法として溶液燃焼法^{注7}と固相反応法^{注8}を組み合わせることで、直径 10 nm 以下の微細な粒子を合成し、Mg イオンが粒子の表面と内部の間を速やかに移動できるようにしました。

繰り返しの充放電性能である「サイクル特性」が向上した理由は、本材料が「非晶質」と呼ばれる不規則な原子配置であるためと考えられます。イオン交換前の材料は、原子が規則正しく並んだ「結晶」で、層状岩塩型構造と呼ばれる構造でした。しかし、驚くべきことに、粉碎やイオン交換を経た MTMO では原子配置が大きく乱れ、非晶質へと変化しました。これまでの研究により、結晶に Mg イオンを挿入すると、岩塩型構造に変化して、劣化が進むことが知られています。しかし、本研究の非晶質の原子配置は岩塩型構造と大きく異なるため、Mg イオンを挿入しても岩塩型構造に変化しにくく、劣化が抑えられました。また、構成元素であるチタン(Ti)やモリブデン(Mo)が岩塩型構造を取りにくいことも、劣化を抑制していると考えられます。

このような特性を有する MTMO 正極材料と、近年開発された高性能電解液($\text{Mg}[\text{B}(\text{HFIP})_4]_2$ 塩のトリグライム溶液)、Mg 金属負極を組み合わせることで蓄電池を試作したところ、酸化物正極材料ならではの高い電圧をもつRMBの作動に成功しました(図 2)。実際に、作動に 2.5 V 以上が必要な青色発光ダイオードを点灯できることも確認し、その高電圧特性が実証されました。またサイクル特性も良好で、充放電を 200 回以上繰り返しても最大容量の 75%を維持し、これまでに同様の条件で作動した電池と比べて 8 倍以上長いサイクル寿命を達成しました。

今後の展開

本研究で提案したイオン交換による空孔導入や非晶質構造の利用などは、今後の正極材料のさらなる開発の重要な指針になると考えられます。さらに、室温で完全に作動する酸化物正極を使用したRMBの試作と実証は、実用化を目指す上で非常に重要な到達点と言えます。また、本研究の遂行過程は、蓄電池のような複合分野のデバイスを実現するには、チーム研究が重要であることも強く示唆します。

RMB の研究は未だ揺籃期(ようらんき)と言え、正極、負極、電解液などのそれぞれの構成要素での部分的な最適化だけでは、蓄電池の実現にはつながりません。例えば、Mg 金属負極と相性の良い電解液が正極を劣化させることや、高温で正極が良い性能であっても、その温度では電解液が分解してしまうこともあります。一方で、各部材の研究はそれ単独だけでも深遠な分野であり、一人の研究者が全てを網羅的に扱うのは困難です。今回報告した正極材料が、RMB が勃興(ぼっこう)した 2000 年にあったとしても、蓄電池としてはおそらく作動しませんでした。当時は本研究のような正極材料の高い電位に耐えられ

る電解液が利用できなかったためです。本研究の酸化物正極材料を用いた RMB の実証は、正極材料の開発だけでなく、チーム研究の中で利用可能になった高性能電解液などの電池部材や、蓄電池作成に関連する様々な知見が結集した成果であると言えます。

本研究における試作 RMB の作動実証は、基礎研究段階での原理実証という観点では重要な到達点であると同時に、実用化に向けた課題も浮き彫りにしました。例えば、商用化 LIB に比べて電圧変動が大きく、電圧の安定化が必要です。また、クーロン効率^{注9}も、商用 LIB が 99.9%以上であるのに対して、今回の蓄電池はそれに遠く及びません。これを解決するためには、電極での電解液の分解挙動を解明し、その制御や抑制が必要です。そのためには、正極や電解液、界面制御や解析の各分野の専門家の協力が不可欠です。本研究の成果は RMB の実用化に一步近づいたという意味だけでなく、そのような分野横断的研究を推進するための基盤となる系を提供したという意味で、学術的にも大きな意義を有するものと考えられます。

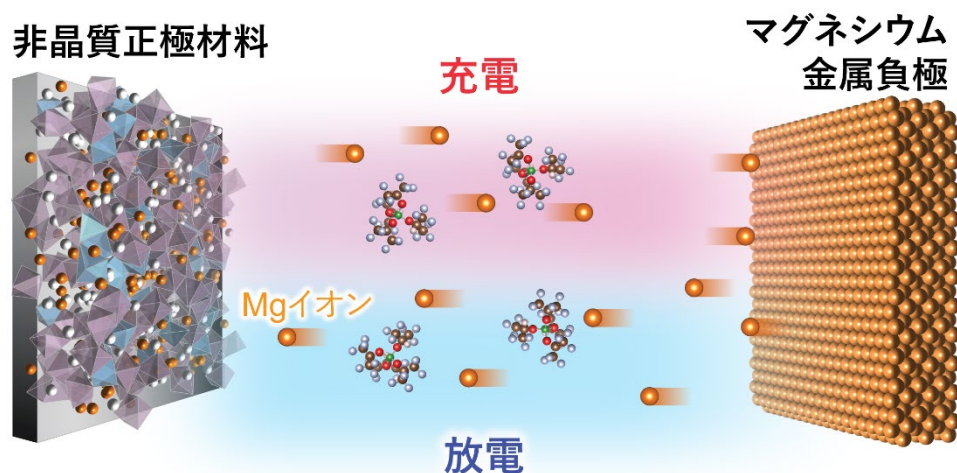


図 1. 本研究の Mg 蓄電池の作動原理の模式図。充電では非晶質正極材料から Mg イオンが脱離し、電解液中を移動するとともに、Mg 金属負極上では電析反応が進行する。一方放電では、Mg 金属負極から Mg イオンが溶解し、電解液中の Mg イオンが正極に挿入される。正極は原子配列が周期的ではない、非晶質の酸化物材料が用いられる。

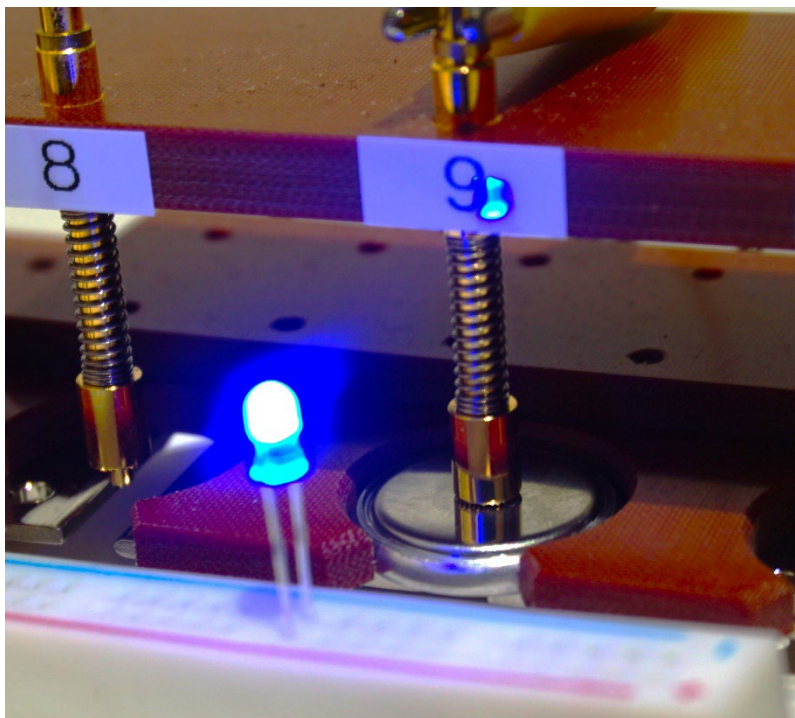


図 2. 本研究で開発した正極材料を用いたコインセル型試作蓄電池^{注 10} で青色発光ダイオードを点灯。青色発光ダイオードを点灯させるためには約 2.5 V 以上の電圧が必要であるため、本試作電池がそれに相当する起電力を発生するとともに、外部回路に電力が供給できることを示す。

【謝辞】

本研究は東北大学、物質・材料研究機構の共同研究成果であり、科学技術振興機構(JST)「革新的 GX 技術創出事業(GteX)」(課題番号：JPMJGX23S1)、および日本学術振興会 科研費(21H01646, 22KK0068, 24K01188, 23H05452)からの支援を受けて実施されました。ICP-OES 分析^{注 11} は、東北大学金属材料研究所材料分析研究コアに協力いただきました。原子配列の描画には VESTA^{注 12} を用いました。

【用語説明】

注1. マグネシウム蓄電池(Rechargeable Magnesium Battery, RMB)：マグネシウムイオンを可動イオンとして用いた充電式の電池。現在広く使われているリチウムイオン電池と同様に、繰り返し充放電が可能。リチウムが希少で高価なのに対し、マグネシウムは海水や地殻に豊富に存在し、資源的に安定して安価に供給できる可能性がある。またマグネシウム金属は空気中で比較的安定であり、電極としても安全性が高いことから、次世代の蓄電池として期待されている。

- 注2. 非晶質：原子や分子が規則正しく並んでいない固体の状態。結晶のように周期的な構造をもたず、一般に知られる透明のガラス(窓ガラスなど)に代表されるように不規則な原子配置を有する。
- 注3. エネルギー密度：電池などのエネルギー源が、体積や重量あたりにどれだけ多くのエネルギーを蓄えられるかを示す指標。数値が高いほど、小型で長時間使える電池を実現できる。携帯電話や電気自動車などでは、エネルギー密度の高さが重要な性能の一つとなる。
- 注4. 起電力：電池が外部につながられていない状態で発生する電圧。電池の正極と負極の間に生じる電位差のことで、どの程度の電圧を取り出せるかを示す基本的な指標となる。起電力が高いほど、より大きな電圧を利用できる。
- 注5. イオン交換反応：固体や溶液中で、ある種類のイオンが別のイオンと入れ替わる化学反応。例えば、固体の結晶中に存在するイオンが、外部から供給された別のイオンと置き換わることで、材料の組成や性質が変化する。水処理や電池材料の合成など、様々な分野で利用されている。
- 注6. カチオン空孔：結晶中に存在する、本来は陽イオン(カチオン)が占める位置が空いた状態のこと。この空孔が多数存在すると、金属イオンが移動できる経路が増えるため、電池材料においてはイオンの出入りを助ける重要な役割を果たす。
- 注7. 溶液燃焼法：金属イオンを含む溶液に燃料となる有機物を加え、加熱によって急激に燃焼させることで酸化物粉末を得る合成方法。高温の燃焼反応により短時間で微細な粒子が生成され、電池材料や触媒材料などの作製に利用される。
- 注8. 固相反応法：固体の原料粉末を混合し、加熱することで化学反応を起こし、新しい化合物を合成する方法。装置や工程が比較的単純で、大量合成に適している。結晶性の高い酸化物材料の作製などに広く用いられている。
- 注9. クーロン効率：電池を充電したときに流れた電気量に対して、放電で取り出せた電気量の割合を示す指標。100%に近いほど、充電で蓄えた電気を無駄なく取り出せることを意味する。
- 注10. コインセル型試作電池：小型のボタン電池の形をした試作用の電池。直径数センチ程度の円盤状で、材料の評価や基本性能の確認に広く用いられる。大量生産前の研究段階で、正極、負極、電解液などの組み合わせを検証するための標準的な形状の一つ。

注11. ICP-OES 分析：「誘導結合プラズマ発光分光分析(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)」の略称。試料を高温のプラズマ中で原子に分解し、各元素が発する光の波長と強度を測定することで、含まれる元素の種類と量を高精度に調べる分析方法。電池材料の化学組成を正確に確認する際に用いられる。

注12. VESTA：原子や結晶の構造を三次元的に可視化するためのフリーソフトウェア。計算や実験で得られた結晶構造データを入力すると、原子の配置や結晶面、電子密度分布などを立体的に表示できる。

【論文情報】

タイトル：Amorphous Oxide Cathode Enabling Room-Temperature Rechargeable Magnesium Batteries

著者：Tomoya Kawaguchi,* Hikari Sakurai, Shusuke Fukui, Xiatong Ye, Hongyi Li, Toshihiko Mandai, Norihiko L. Okamoto, and Tetsu Ichitsubo*

*責任著者：東北大学金属材料研究所 助教 河口智也、教授 市坪哲

掲載誌：Communications Materials

DOI: [10.1038/s43246-025-00921-0](https://doi.org/10.1038/s43246-025-00921-0)

URL: <https://doi.org/10.1038/s43246-025-00921-0>

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学金属材料研究所

構造制御機能材料学研究部門

助教 河口智也(現：アルゴンヌ国立研究所)

Email: tomoya.kawaguchi.b3@alumni.tohoku.ac.jp

教授 市坪哲

TEL: 022-215-2372

Email: tichi@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

TEL: 022-215-2144 FAX: 022-215-2482

Email: press.imr@grp.tohoku.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

TEL: 03-5214-8404 FAX: 03-5214-8432

Email: jstkoho@jst.go.jp

(JST 事業に関すること)

科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部

波羅仁

TEL: 03-3512-3543 FAX: 03-3512-3533

Email: gtex@jst.go.jp