東北大学
TOHOKU UNIVERSITY

Press Release

2026 年 11 月 11 日

報道機関　各位

国立大学法人東北大学

電池材料に入り込むイオンの「居場所」の違いを解明
―東北大学東北先端顕微鏡センターと 3GeV 高輝度放射光施設 NanoTerasu を活用し、原子レベルの変化を明らかに―

【発表のポイント】

- 一次元トンネル構造をもつ蓄電池の電極材料において、イオンの種類によって、トンネル内での占有位置と粒子内部・表面における濃度分布が大きく異なることを明らかにしました。
- 東北大学東北先端顕微鏡センターと 3GeV 高輝度放射光施設 NanoTerasu の先端計測技術を組み合わせ、イオンの入り込む位置と、それに伴う原子配列や電子状態の変化を原子レベルで解明しました。
- イオンの占有位置と局所的な結晶骨格のゆがみが電極の反応挙動や性能劣化に影響することを示し、高容量かつ長寿命な次世代蓄電池に向けたトンネル型電極材料の設計指針を提示しました。

【概要】

リチウムに代わり、資源豊富なナトリウム（Na）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）を利用する次世代蓄電池に向けた正極材料の開発では、イオンの移動しやすさと電極材料の安定性の両立が求められます。特に、イオンの通り道となる一次元トンネル構造をもつ材料では、イオンの挿入と構造変化の関係が十分に分かっていませんでした。

東北大学金属材料研究所の李弘毅助教、市坪哲教授らは、東北大学東北先端顕微鏡センターの電子顕微鏡と 3GeV 高輝度放射光施設 NanoTerasu の X 線吸収分光を活用し、ホランダイト型二酸化マンガンを解析しました。その結果、イオンの種類によってトンネル内の占有位置や粒子内部の分布、周囲の電子状態の変化が異なることを解明しました。また、結晶骨格のゆがみと電極性能劣化の関係も明らかにし、次世代蓄電池の正極材料設計に新たな知見を示しました。

本研究成果は、2026 年 11 月 4 日に米国化学会（ACS）の学術誌 *Chemistry of Materials* に掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景

脱炭素社会の実現に向けて、再生可能エネルギーの有効利用や電気自動車の普及を支える高性能な蓄電池の開発が求められています。現在広く利用されているリチウムイオン電池に加え、資源が豊富なナトリウム（Na）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）を利用する次世代蓄電池の研究が進められています。しかし、これらの元素は、リチウムに比べイオンのサイズが大きいことや、電極材料を構成するイオンとの静電相互作用が強いことなどから、固体内部での移動が難しく、円滑な充放電反応を実現することが課題となっています。

こうした課題に対し、イオンの移動経路として一次元トンネル構造(注1)をもつ材料が注目されています。トンネル型材料は、イオンの移動に適した空間と、それを支える強固な結晶骨格を兼ね備えており、イオンを取り込んでも元の結晶構造を維持できる可能性があります。中でも、ホランダイト型二酸化マンガン（α-MnO_2）(注2)は、比較的大きなトンネルと安定した骨格構造をもち、ナトリウムやマグネシウム、カルシウムなどを利用する次世代蓄電池の正極材料として期待されています。

一方、トンネル構造がイオンの移動に適した空間と強固な結晶骨格を備えていても、イオンの種類によって、その入り込みやすさや挿入後の構造安定性は大きく異なります。こうした違いには、イオンがトンネル内で占める位置や、周囲の原子との相互作用が深く関係していると考えられます。しかし、従来の電気化学測定では、イオンの出入りに伴う反応の特徴は把握できても、具体的な挿入位置までは分かりません。また、X 線回折（XRD）(注3)によって結晶構造の変化を調べることはできますが、得られる情報は主に結晶全体の平均像であり、特に少量のイオンが占める位置や、粒子表面付近に限られた局所的な構造変化を捉えることには限界があります。このため、イオンの挿入位置とそれに伴う構造変化を原子レベルで明らかにし、電極の反応挙動や性能劣化との関係を理解することが重要な課題となっていました。

今回の取り組み

本研究では、一次元トンネル構造をもつホランダイト型二酸化マンガン（α-MnO_2）を対象に、ナトリウム（Na）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）の各イオンを取り込んだ際の電極反応を比較しました（図 1）。電気化学測定では、Na と Mg は粒子内部へのイオンの移動を伴う反応が大きい一方、Ca は主に粒子表面付近で反応するという違いが分かりました。そこで、これらのイオン

が実際に粒子内部のどこに入り込み、周囲の構造にどのような影響を与えるのかを詳しく調べました。

東北大学東北先端顕微鏡センター（TCEM）では、走査透過電子顕微鏡（STEM）[注4]による原子配列の観察と、X線元素分析（XEDS）[注5]による元素分布の測定を組み合わせ、各イオンの粒子内部での分布やトンネル内の占有位置を明らかにしました（図2）。Naイオンは粒子内部までほぼ均一に分布し、トンネルの中心に入り込んでいました。一方、Mgイオンは粒子内部にも取り込まれるものの、粒子表面付近に多く集まり、トンネルの中心からずれた位置にも入り込んでいました。さらに、Mgイオンの挿入によって、特に表面付近の結晶骨格に大きなゆがみが生じていました。これに対し、Caイオンは主に粒子表面付近にとどまり、内部のトンネルにはほとんど入り込んでいないと考えられます。このように、NaとMgはどちらも粒子内部に取り込まれますが、その入り方や周囲の原子配列への影響は大きく異なっていました。

さらに、イオンの挿入に伴うマンガン（Mn）の電子状態の変化を調べるため、3GeV高輝度放射光施設NanoTerasuの軟X線吸収分光（XAS）[注6]を活用しました。粒子表面付近と内部の電子状態を比較したところ、Naイオンでは Mnの還元が比較的均一に進むのに対し、Mgイオンでは表面付近で Mnがより顕著に還元されることが分かりました。一方、Caイオンでは表面と内部のいずれも Mnの還元に伴う変化は小さく、イオンの種類によって電子の受け渡しの様子も大きく異なっていました。こうした違いは、電子顕微鏡で明らかになったイオンの分布や結晶構造の変化とも関係していると考えられます。

また、Mgイオンの挿入と脱離を繰り返した電極を調べると、結晶全体の基本構造は保たれていましたが、粒子表面付近ではトンネル構造の一部が崩れていました。充放電を繰り返すことで電極材料そのものも減少しており、これが電池容量の低下に大きく関係していることが分かりました。

本研究によって、一次元トンネル構造をもつ電極材料では、イオンを粒子内部に取り込めることだけでなく、イオンがどこに入り込み、周囲の原子配列をどのように変化させるかが、電極の反応挙動や性能劣化を理解する重要な鍵となることが明らかになりました。

今後の展開

今後は、一次元トンネル構造の大きさや内部の原子配置、粒子表面付近の構造を制御することで、イオンを粒子内部まで円滑に取り込みながら、繰り返し充放電しても構造が壊れにくい電極材料の開発を目指します。特に、イオンの通り道

を確保するだけでなく、挿入に伴う局所的な結晶骨格のゆがみを抑えることが、高容量化と長寿命化を両立するための重要な設計指針となります。

また、今回明らかになったイオンの種類による反応機構の違いは、二酸化マンガンに限らず、さまざまなトンネル型材料の特性を理解する上でも重要な知見となります。電気化学測定と原子レベルの構造・電子状態解析を組み合わせることで、従来の測定では捉えにくかったイオンの挿入機構や電極性能劣化の原因を明らかにし、より合理的な材料設計へとつなげることができます。

こうした研究の進展は、ナトリウム、マグネシウム、カルシウムなどの資源豊富な元素を利用した蓄電池の高容量化・長寿命化を支えるものです。将来的には、蓄電池に利用できる資源の選択肢を広げ、太陽光や風力などの再生可能エネルギーを安定的に利用するための大規模蓄電システムをはじめ、持続可能なエネルギー社会を支える技術の発展に貢献することが期待されます。

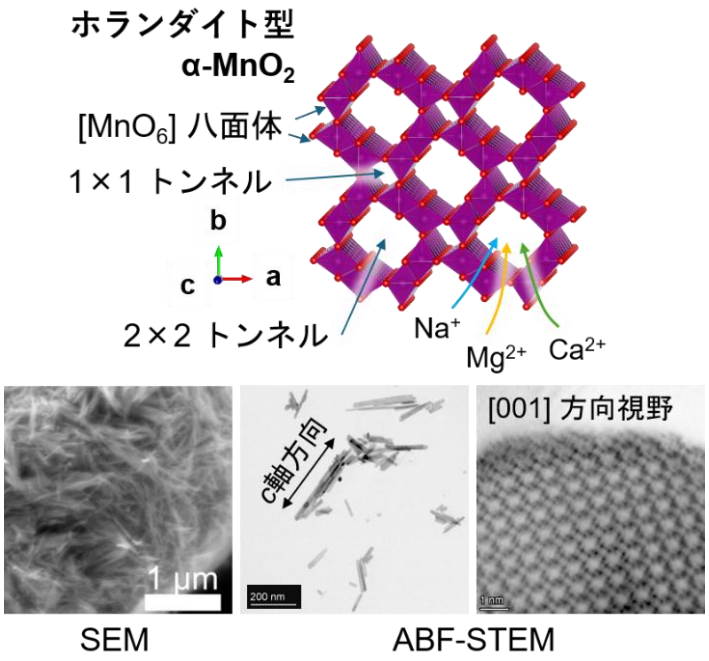


図 1. ホランダイト型 α-MnO_2 の結晶構造と合成粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）と環状明視野走査透過電子顕微鏡（ABF-STEM）画像

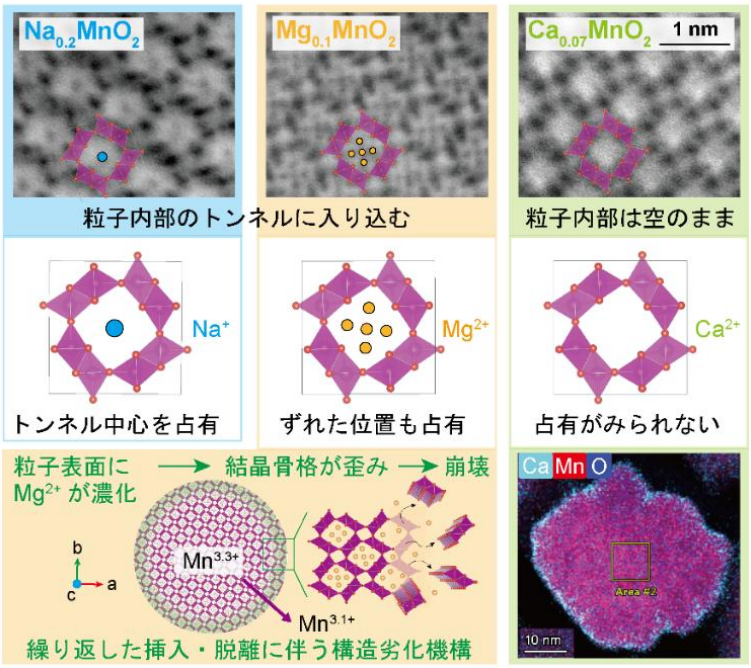


図 2. ナトリウム（Na）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）イオンが入り込んだ α-MnO_2 粒子の ABF-STEM 画像と Mg イオンの挿入・脱離の繰り返しによる粒子の構造劣化機構

【謝辞】

本研究は、日本学術振興会（JSPS）科学研究費助成事業（課題番号：JP23H05452、JP24K17539）および科学技術振興機構（JST）革新的 GX 技術創出事業（GteX、課題番号：JPMJGX23S1）の支援を受けて実施されました。

電子顕微鏡観察には東北大学東北先端顕微鏡センターの共同利用設備を活用しました。また、軟 X 線吸収分光実験は、高輝度光科学研究センター（JASRI）の承認を得て、3GeV 高輝度放射光施設 NanoTerasu のビームライン BL08U で実施しました（課題番号：2026B9306）。さらに、化学組成分析では東北大学金属材料研究所の材料分析コアの協力を得ました。

【用語説明】

注1. 一次元トンネル構造：結晶を構成する原子が骨格を形成し、その内部に金属陽イオン（カチオン）を取り込むことができる細長い空間が、一方向に連続している構造。結晶骨格がイオンを受け入れるホストとしての役割を果たし、トンネル内の空間はイオンの収容場所や移動経路となる。本研究では、トンネル内に取り込まれるイオンの位置と、それに伴う結晶骨格

のゆがみに着目した。

注2.　ホランダイト型二酸化マンガン（α-MnO_2）：マンガンと酸素からなる結晶性材料の一種。マンガンと酸素で構成される強固な骨格の内部に、比較的大きな一次元トンネルをもつことが特徴である。さまざまな金属イオンを取り込める可能性があり、次世代蓄電池の正極材料として研究されている。本研究では、ナトリウム、マグネシウム、カルシウムの各イオンの挿入挙動を比較するためのモデル材料として用いた。

注3.　X 線回折（XRD）：物質に X 線を照射し、結晶中の原子が規則正しく並んでいることによって生じる回折現象を利用して、結晶構造を調べる分析手法。本研究では、イオンの挿入や繰り返しの充放電によって、二酸化マンガンの基本的な結晶構造が維持されているかを確認するために用いた。

注4.　走査透過電子顕微鏡（STEM）：非常に細く絞った電子線を薄い試料に照射し、透過した電子を検出することで、物質内部の原子配列などを高い分解能で観察する装置。本研究では、二酸化マンガンのトンネル構造を原子レベルで観察し、挿入されたイオンの占有位置や、周囲の原子配列の局所的なゆがみを調べた。

注5.　X 線元素分析（XEDS）：電子線を物質に照射した際に発生する、元素ごとに固有のエネルギーをもつ X 線を検出し、試料に含まれる元素の種類や分布を調べる分析手法。本研究では、走査透過電子顕微鏡と組み合わせることで、ナトリウム、マグネシウム、カルシウムが二酸化マンガン粒子の内部や表面付近にどのように分布しているかを可視化した。

注6.　軟 X 線吸収分光（XAS）：比較的エネルギーの低い X 線（軟 X 線）を物質に照射し、その吸収のされ方から、特定の元素の電子状態や周囲の原子との結びつきの状態を調べる分析手法。本研究では、3GeV 高輝度放射光施設 NanoTerasu を利用してマンガンの電子状態を解析し、特に Mg イオンの挿入では、粒子内部よりも表面付近で電子状態の変化が顕著であることを明らかにした。

【論文情報】

タイトル：Atomic-Scale Origin of Spatially Heterogeneous Insertion in Hollandite-Type MnO_2

著者：Hongyi Li, Yue Qi, Shusuke Fukui, Yuichiro Hayasaka, Xiatong Ye, Kakeru Kobayashi, Tomoya Kawaguchi, and Tetsu Ichitsubo*

*責任著者：東北大学金属材料研究所　教授　市坪 哲

掲載誌：Chemistry of Materials

DOI：10.1021/acs.chemmater.6c02510
URL：https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6c02510

【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
助教　李 弘毅
TEL: 022-215-2372
Email: li.hongyi@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
Email:
press.imr@grp.tohoku.ac.jp