



小林 弘明

北海道大学 大学院理学研究院 化学部門

「資源制約フリーと高エネルギーを両立する蓄電池正極材料の開発」

現行リチウムイオン電池と同等以上のエネルギー密度を有し、かつ資源的制約を打破する次世代蓄電池の開発が世界的に進められている。本研究ではレドックス元素として鉄やマンガン、酸素を用いた高エネルギーな資源制約フリー蓄電池正極材料開発を実施した。

マグネシウムや亜鉛金属負極を使用した次々世代蓄電池正極開発：マンガン酸化物極小ナノ材料

マグネシウムイオンはリチウムイオンと比べ酸化物固体内イオン拡散係数が 6 桁も小さいため、酸化物内のイオン拡散が非常に遅く、正極反応を進行させることが困難であった。本研究では、7 価のマンガン源を用いた複酸化物極小ナノ粒子合成プロセスを開発、トンネル型やスピネル型マンガン酸化物の極小ナノ粒子化により正極固体内のイオン拡散距離自体を低減させることに成功し、マグネシウム蓄電池の室温動作を初めて実証、次々世代電池としての実現可能性を提示した。さらに、スピネル型酸化物極小ナノ粒子を水系亜鉛イオン電池正極に適用することで、これまで達成できなかった 2 電子反応を利用することに成功、高エネルギー化の糸口を見出した。

【代表論文】 *Small* **21**, 2411493 (2025), *Adv. Funct. Mater.* **34**, 2405551 (2024), *ACS Nano* **17**, 3135 (2023).

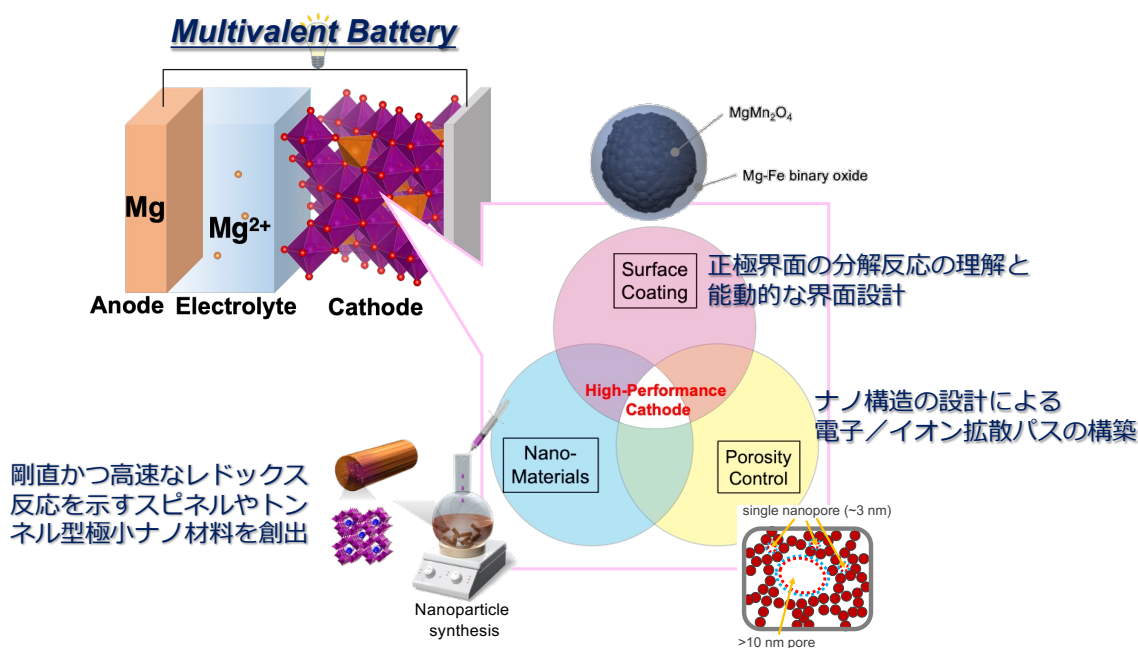


図 1 多価金属蓄電池実現に向けた正極材料の要素技術開発

リチウムイオン電池正極材料開発：逆蛍石型鉄酸化物材料

遷移金属（カチオン）のレドックスに加えて固体内酸素（アニオン）のレドックスを利用する材料群は、高容量化が可能な正極材料として注目されている。特にリチウム含有量の多い領域で安定構造となる、四面体ユニットを持つ逆蛍石型酸化物材料はアニオンレドックスの寄与が大きいことにより理論的な可逆容量が大きく、また鉄を遷移金属として使用可能である。本材料群の歴史を遡ると 1999 年から正極研究が行われてきたが、ごく最近まで正味 1 電子反応しか可逆に進行しないことが通説であった。本研究では、本材料群における多電子反応の不可逆性が充電過程における直方晶から立方晶への構造変化に起因し、その直方晶を形成する要因として逆蛍石構造中の遷移金属と空孔が規則的に配列するためであると推察した。そこで、メカニカルアロイングにより構造中のカチオン配置を不規則化させ、直方晶から立方晶に構造変化させた準安定逆蛍石材料を開発した。これにより、レドックス反応は立方晶間の容易な構造変化となり、実際にカチオン 1 電子レドックスに加えて O^{2-}/O_2^{2-} の 1 電子アニオンレドックス反応が可逆に進行、合計で 2 電子反応となる 300 mAh g^{-1} 超の可逆容量を示した。さらに、充放電サイクル性に乏しい酸素レドックス反応に対し、酸素と共有結合を形成する p ブロック元素をドーピングすることで、酸素種が化学的に安定化し酸素脱離反応が抑制されることを見出し、鉄系正極材料における高可逆性多電子レドックス反応を実証した。

【代表論文】 *ACS Mater. Lett.* **6**, 2072 (2024), *Adv. Energy. Mater.* **13**, 2203441 (2023).

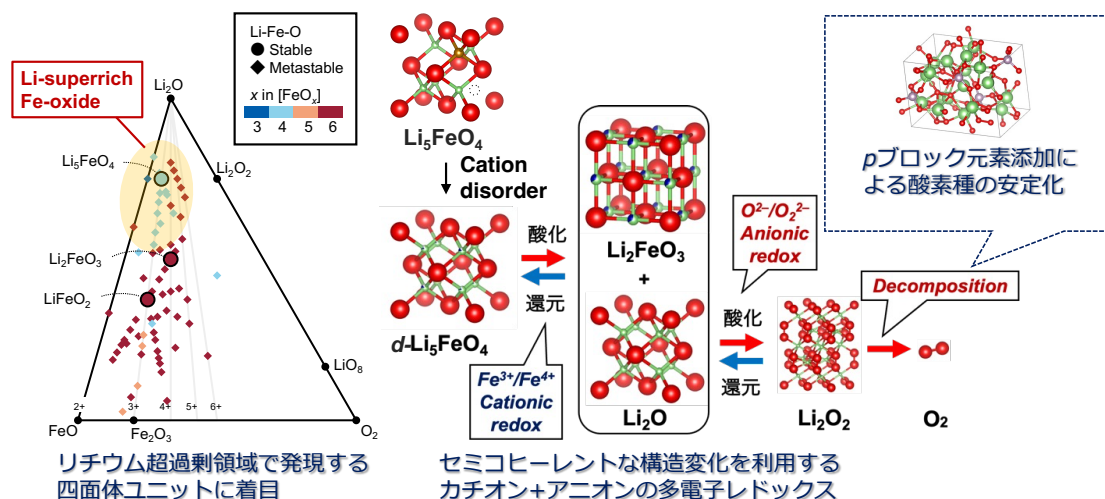


図 2 リチウム超過剰酸化物で発現する可逆な固体内酸素レドックス機構の解明

まとめ

極小ナノ材料・アルカリ超過剰材料などの新しい材料群は、合成難易度の高さやその準安定性により特性を十分に発揮することが難しい一方で、既存の材料の性能を大きく凌駕する可能性を秘めた魅力的な材料群であり、材料化学研究の進展により幅広い分野でのイノベーションが期待できる。

謝辞

本研究は JSPS 科研費・JST ALCA-SPRING・JST GteX の支援を受け、前職の東北大学多元物質科学研究所および現職の北海道大学大学院理学研究院化学部門で行われたものであり、ご指導ご鞭撻を賜りました本間格教授、松井雅樹教授、共同研究の先生方、学生の皆様に厚く御礼申し上げます。引き続き次世代蓄電池正極をはじめとする新しいレドックス材料化学の研究に邁進して参ります。