

Mn 系酸フッ化物混合正極の多電子大容量化

○岡田重人¹, 藤原誠子¹, 伊藤正人¹ (九大¹)

Capacity Enhancement by Multi-redox Reaction in Mn-based Oxyfluoride Composite Cathode
Shigeto Okada,¹ Seiko Fujiwara,¹ and Masato Ito¹ (Kyushu Univ.,¹)

1. 目的

従来、Liイオン電池用正極の主流だったLiMO₂型二次元層状酸化物正極に対し、ファンデルワールスギャップを持たない不規則岩塩型酸化物においても正極反応が可能であることが見出されている。ここでは、より高電圧が期待できる酸フッ化物の中でも環境負荷の小さなA_xMnO_{1+x-y}F_y不規則岩塩型正極(A=Li, Na)に注目し、LiもしくはNa犠牲塩とMn塩の混合正極にてMn多段レドックスを検討した結果を報告する。

2. 実験

混合正極の調製は、室温にてメカニカルミリング法を用いて行った。Ar雰囲気において、LiFやLi₂O等の犠牲塩とMnF₂やMnO、Mn₂O₃等のMn塩を様々なモル比で雰囲気制御容器に密閉し、これを600 rpmで12時間混合後、さらにアセチレンブラック(AB)を2回に分けて追加混合した。電極ペレットは、混合活物質:AB:PTFEバインダー=70:25:5(重量比)で混合し、ディスク状に成形した。得られた試料の正極特性は、電解液に1M LiPF₆ in EC:DMC=1:1 in vol.、負極にLi金属を用い、またNaF等の犠牲塩を用いた際には、電解液に1M NaClO₄ in PC、負極にNa金属を用いて2032コインタイプセルにて評価した。

3. 結果および考察

Li_xMnO_{1+x-y}F_y不規則岩塩型正極において1電子以上の大容量が報告されている系に、Li₂VO₂F¹⁾、Li₂MoO₂F²⁾、Li₂MnO₂F³⁾がある。中でもLi₂Mn³⁺O₂Fでは1電子理論容量218 mAh/gを凌ぐ可逆容量が得られており、Mn³⁺/Mn⁴⁺に加え、O²⁻/Oⁿ⁻酸素レドックスの寄与が報告されている³⁾。本研究では、構造不安定化が免れない酸素レドックスに頼らず、Mnの多段レドックスだけで大容量化を目指すべく、Mn²⁺/Mn³⁺1段レドックスのLiMnOFから、Mn^{2.5+}/Mn⁴⁺1.5段レドックスのLi₂MnO_{1.5}F_{1.5}、さらにはMn²⁺/Mn⁴⁺2段レドックスが期待されるLi₂MnOF₂組成の混合正極を調整し、その結果Table 1に示すようにLi₂MnO_{1.5}F_{1.5}にてその1電子理論容量221 mAh/gを超える280 mAh/gもの放電容量を得た。さらにこれらのNaカウンターパートとなる一連のNa_xMnO_{1+x-y}F_y不規則岩塩型正極についても同様に混合正極を調整し、その結果Table 2に示すようにNa₂MnOF₂組成の混合正極にて1.36電子関与相当の235 mAh/gの放電容量を得た。このエネルギー密度は約600 Wh/kgと既報Naイオン電池用正極の中でも極めて大きな値を示した。

Table 1 Mechanical milling reaction formula and its cathode properties of Li_xMnO_{1+x-y}F_y disordered rocksalt cathodes.

Redox	Composition	MM rection formula	Theoretical capacity	Practical capacity	Voltage range	Current density
Mn ²⁺ /Mn ³⁺	LiMnOF	LiF+MnO	277 mAh/g (1e)	236 mAh/g (0.85e)	1.5 - 4.8 V	0.2 mA/cm ²
Mn ^{2.5+} /Mn ⁴⁺	Li ₂ MnO _{1.5} F _{1.5}	3Li ₂ O+2LiF+Mn ₂ O ₃ +2MnF ₂	331 mAh/g (1.5e)	189 mAh/g (0.86e)		
		Li ₂ O+6LiF+Mn ₂ O ₃ +2MnO		280 mAh/g (1.27e)		
Mn ²⁺ /Mn ⁴⁺	Li ₂ MnOF ₂	2LiF+MnO	436 mAh/g (2e)	211 mAh/g (0.97e)		
		Li ₂ O+MnF ₂		134 mAh/g (0.61e)		

Table 2 Mechanical milling reaction formula and its cathode properties of Na_xMnO_{1+x-y}F_y disordered rocksalt cathodes.

Redox	Composition	MM rection formula	Theoretical capacity	Practical capacity	Voltage range	Current density
Mn ²⁺ /Mn ³⁺	NaMnOF	NaF+MnO	237 mAh/g (1e)	198 mAh/g (0.84e)	1.3 - 4.5 V	0.2 mA/cm ²
Mn ^{2.5+} /Mn ⁴⁺	Na ₂ MnO _{1.5} F _{1.5}	3Na ₂ O+2NaF+Mn ₂ O ₃ +2MnF ₂	262 mAh/g (1.5e)	221 mAh/g (1.27e)		
		Na ₂ O+6NaF+Mn ₂ O ₃ +2MnO		193 mAh/g (1.10e)		
Mn ²⁺ /Mn ⁴⁺	Na ₂ MnOF ₂	2NaF+MnO	346 mAh/g (2e)	235 mAh/g (1.36e)		
		Na ₂ O+MnF ₂		139 mAh/g (0.80e)		

- (1) R. Chen, S. Ren, X. Mu, E. Maawad, S. Zander, R. Hempelmann, H. Hahn, *ChemElectroChem*, **3**, 892 (2016).
(2) N. Takeda, et al., *J. Power Sources*, **367**, 122 (2017).
(3) A. Kanno, et al., *ACS Energy Lett.*, **8**, 2753 (2023).

謝辞 九大先導研栄部比夏里教授、猪石篤准教授には電池作成と特性評価に際し、ご協力いただきました。