

# Mn 系酸フッ化物混合正極の多電子大容量化

○岡田重人<sup>1</sup>, 藤原誠子<sup>1</sup>, 伊藤正人<sup>1</sup> (九大<sup>1</sup>)

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

## 1. 目的

従来、Li イオン電池用正極の主流だった LiMO<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>MnO<sub>1+x-y</sub>F<sub>y</sub> 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 Li<sub>2</sub>O 等の犠牲塩と MnF<sub>2</sub> や MnO、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 1 M LiPF<sub>6</sub> 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 1 M NaClO<sub>4</sub> 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<sub>x</sub>MO<sub>1+x-y</sub>F<sub>y</sub> 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、Li<sub>2</sub>VO<sub>2</sub>F<sup>1)</sup>、Li<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>F<sup>2)</sup>、Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>F<sup>3)</sup>がある。中でも Li<sub>2</sub>Mn<sup>3+</sup>O<sub>2</sub>F 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、Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>に加え、O<sup>2-</sup>/O<sup>•-</sup>酸素レドックスの寄与が報告されている<sup>3)</sup>。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、Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> 1 段レドックスの LiMnOF から、Mn<sup>2.5+</sup>/Mn<sup>4+</sup> 1.5 段レドックスの Li<sub>2</sub>MnO<sub>1.5</sub>F<sub>1.5</sub>、さらには Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>4+</sup> 2 段レドックスが期待される Li<sub>2</sub>MnOF<sub>2</sub> 組成の混合正極を調整し、その結果 Table 1 に示すように Li<sub>2</sub>MnO<sub>1.5</sub>F<sub>1.5</sub> 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<sub>x</sub>MO<sub>1+x-y</sub>F<sub>y</sub> 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 Na<sub>2</sub>MnOF<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>MnO<sub>1+x-y</sub>F<sub>y</sub> disordered rocksalt cathodes.

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

Table 2 Mechanical milling reaction formula and its cathode properties of Na<sub>x</sub>MnO<sub>1+x-y</sub>F<sub>y</sub> disordered rocksalt cathodes.

| Redox                                | Composition   | MM reaction formula   | Theoretical capacity | Practical capacity | Voltage range | Current density        |
|--------------------------------------|---|---|----------------------|--------------------|---------------|------------------------|
| Mn <sup>2+</sup> /Mn <sup>3+</sup>   | NaMnOF  | NaF+MnO   | 237 mAh/g (1e)       | 198 mAh/g (0.84e)  | 1.3 - 4.5 V   | 0.2 mA/cm <sup>2</sup> |
| Mn <sup>2.5+</sup> /Mn <sup>4+</sup> | Na <sub>2</sub> MnO <sub>1.5</sub> F <sub>1.5</sub> | 3Na <sub>2</sub> O+2NaF+Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2MnF <sub>2</sub> | 262 mAh/g (1.5e)     | 221 mAh/g (1.27e)  |               |                        |
|                                      |   | Na <sub>2</sub> O+6 NaF+Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2MnO              |                      | 193 mAh/g (1.10e)  |               |                        |
| Mn <sup>2+</sup> /Mn <sup>4+</sup>   | Na <sub>2</sub> MnOF <sub>2</sub>                   | 2NaF+MnO  | 346 mAh/g (2e)       | 235 mAh/g (1.36e)  |               |                        |
|                                      |   | Na <sub>2</sub> O+MnF <sub>2</sub>  |                      | 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。