

Mn系混合正極の多電子大容量化



九州大学グリーンテクノロジー研究教育センター

岡田重人、藤原誠子、伊藤正人

OUTLINE

1. 研究目的とアプローチ
2. 研究対象(不規則岩塩系Mn酸フッ化物大容量MM正極)
3. 研究手法(メカニカルミリングと充放電条件)
4. Li犠牲塩とMn塩の混合比依存性
5. Na犠牲塩とMn塩の混合比依存性
6. 総括

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

表1 Liイオン電池からポストLiイオン電池へのGame change

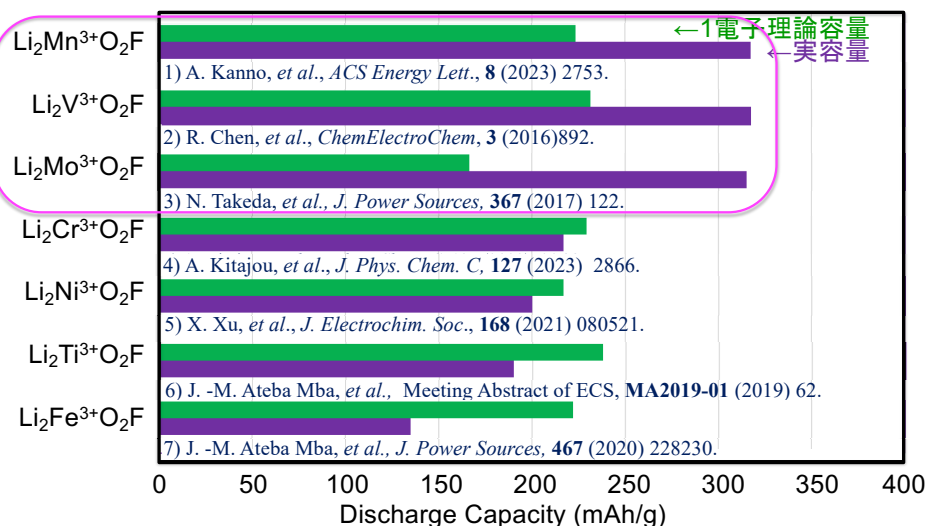
	Liイオン電池	ポストLiイオン電池
主要アプリケーション	携帯情報端末	EV、グリッドストレージ
最優先特性	エネルギー密度 [Wh/kg]	コストパフォーマンス [Wh/\$]
低コスト化	レアメタルベース	レアメタルフリー
プロセス低温化	高温焼成	メカニカルミリング
大容量化	1電子レドックス反応	多電子レドックス反応
高電圧化	酸化物系	酸フッ化物系



KYUSHU UNIVERSITY

1. 研究目的とアプローチ

1

図1 既報Li₂MO₂F型Li過剰不規則岩塩系正極の容量密度比較¹⁻⁷⁾

Li₂VO₂F、Li₂Mo₂F、Li₂Mn₂Fは1電子容量を凌ぐ実容量を示す2電子レドックス系

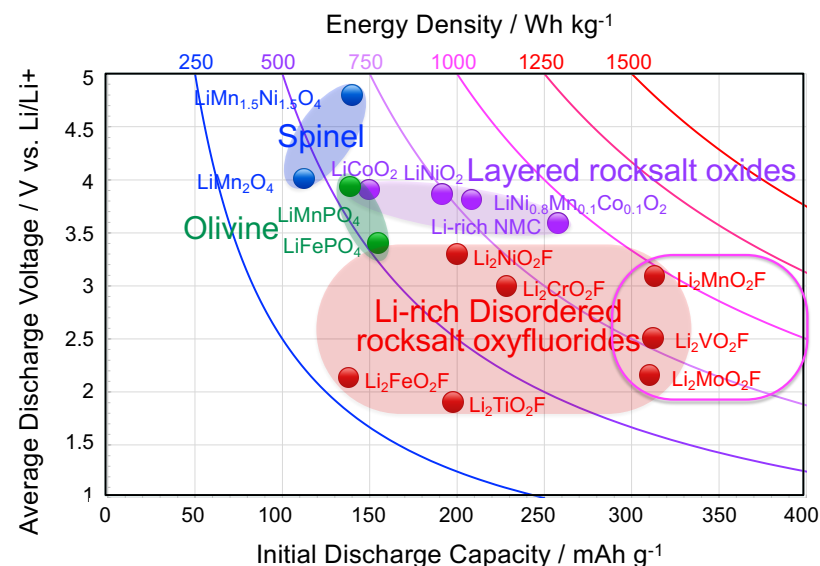


図2 Li過剰不規則岩塩系正極のエネルギー密度

Li過剰不規則岩塩型酸フッ化物は高エネルギー密度正極物質群として有望



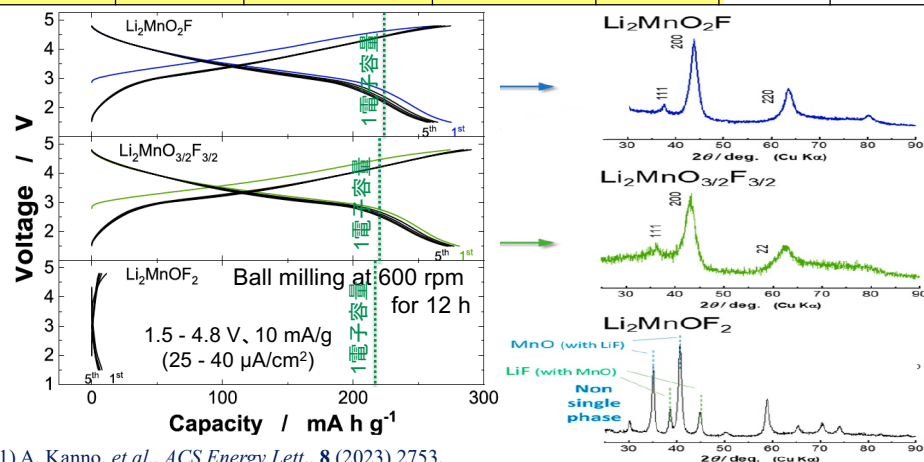
KYUSHU UNIVERSITY

2. 研究対象(Li₂MnO₂F型不規則岩塩正極)

3

表2 Mn系不規則岩塩型酸フッ化物混合正極の報告例¹⁾

レドックス	想定組成	混合正極想定反応式	理論容量	実容量	電圧範囲	電流密度
Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺ O ²⁻ /O ⁻	Li ₂ MnO ₂ F	LiF+LiMnO ₂	224 mAh/g (1e) 448 mAh/g (2e)	275 mAh/g ¹⁾	1.5 - 4.8 V	10 mA/g (25 - 40 μA/cm ²)
Mn ^{2.5+} /Mn ⁴⁺	Li ₂ MnO _{3/2} F _{3/2}	3LiF+LiMnO ₂ +MnO	331 mAh/g (1.5e)	280 mAh/g ¹⁾		
Mn ²⁺ /Mn ⁴⁺	Li ₂ MnOF ₂	2LiF+MnO	436 mAh/g (2e)	10 mAh/g ¹⁾		



1) A. Kanno, et al., ACS Energy Lett., 8 (2023) 2753.

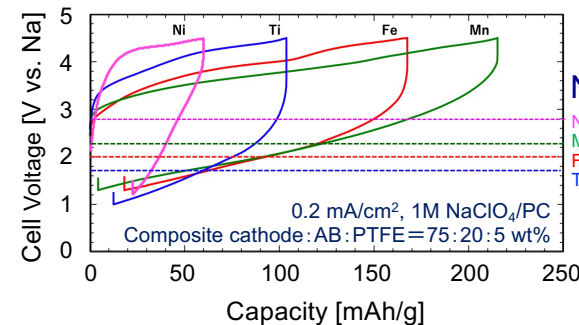


図3 NaF+MO混合正極の充放電曲線⁸⁾

8) 岡田他、特許5779286号 (2015年登録)

NaF + MO (Ni, Mn, Fe, Ti)

Ni: 65 mAh/g (0.28Na) × 2.8 V = 182 Wh/kg
Mn: 210 mAh/g (0.9Na) × 2.2 V = 462 Wh/kg
Fe: 150 mAh/g (0.66Na) × 2.0 V = 300 Wh/kg
Ti: 90 mAh/g (0.4Na) × 1.7 V = 153 Wh/kg

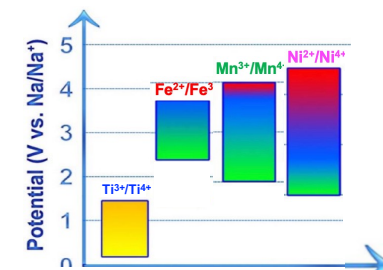


図4 対Naレドックス電位比較⁹⁾

9) Y. Zhang, et al., Front. Chem., 7 (2019) Article 335.

2. 研究対象(Mn系不規則岩塩型酸フッ化物正極)

3. ③ Composite cathodes for NIB (NaF+MO)

表3 Li_xMnO_{1+x-y}F_y系不規則岩塩型酸フッ化物混合正極の想定反応式

レドックス	想定組成	混合正極想定反応式	理論容量	電圧範囲	電流密度
Mn ²⁺ /Mn ³⁺	LiMnOF	① LiF + MnO	277 mAh/g (1e)	1.5 - 4.8 V	0.2 mA/cm ²
Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺ O ²⁻ /O ⁻	Li ₂ MnO ₂ F	LiF+LiMnO ₂ ¹⁾	224 mAh/g (1e) 448 mAh/g (2e)		10 mA/g
Mn ^{2.5+} /Mn ⁴⁺	Li ₂ MnO _{3/2} F _{3/2}	3LiF+MnO+LiMnO ₂ ¹⁾	331 mAh/g (1.5e)		10 mA/g
		② 3Li ₂ O + 2LiF + Mn ₂ O ₃ + 2MnF ₂			0.2 mA/cm ²
		③ Li ₂ O + 6LiF + Mn ₂ O ₃ + 2MnO			0.2 mA/cm ²
Mn ²⁺ /Mn ⁴⁺	Li ₂ MnOF ₂	2LiF+MnO	436 mAh/g (2e)		10 mA/g
		④ 2LiF + MnO			0.2 mA/cm ²
		⑤ Li ₂ O + MnF ₂			0.2 mA/cm ²

1) A. Kanno, et al., ACS Energy Lett., 8 (2023) 2753.

表4 Li系混合正極出発原料コスト

試薬	重量当り価格	モル当り価格
LiMnO ₂	¥1360/g	¥127672/mol
Li ₂ O	¥830/g	¥24801/mol
MnF ₂	¥252/g	¥23419/mol
Mn ₂ O ₃	¥20/g	¥3157/mol
MnO	¥43/g	¥3050/mol
LiF	¥41/g	¥1063/mol

低コスト化

高コスト正極へのアプローチ

- 1) 酸素レドックスを使わず、Mn²⁺/Mn⁴⁺レドックスでの大容量化
- 2) LiMnO₂を使わず、安価一般試薬のみでのA₂MnOF₂不規則岩塩相の室温合成

2. 研究対象(Li_xMnO_{1+x-y}F_y混合正極)

表3 Li_xMnO_{1+x-y}F_y系不規則岩塩型酸フッ化物混合正極の想定反応式

レドックス	想定組成	混合正極想定反応式	理論容量	電圧範囲	電流密度
Mn ²⁺ /Mn ³⁺	LiMnOF	① LiF + MnO	277 mAh/g (1e)	1.5 - 4.8 V	0.2 mA/cm ²
Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺ O ²⁻ /O ⁻	Li ₂ MnO ₂ F	LiF+LiMnO ₂	224 mAh/g (1e) 448 mAh/g (2e)		10 mA/g
Mn ^{2.5+} /Mn ⁴⁺	Li ₂ MnO _{3/2} F _{3/2}	3LiF+LiMnO ₂ +MnO	331 mAh/g (1.5e)		10 mA/g
		② 3Li ₂ O + 2LiF + Mn ₂ O ₃ + 2MnF ₂			0.2 mA/cm ²
		③ Li ₂ O + 6LiF + Mn ₂ O ₃ + 2MnO			0.2 mA/cm ²
Mn ²⁺ /Mn ⁴⁺	Li ₂ MnOF ₂	2LiF+MnO	436 mAh/g (2e)		10 mA/g
		④ 2LiF + MnO			0.2 mA/cm ²
		⑤ Li ₂ O + MnF ₂			

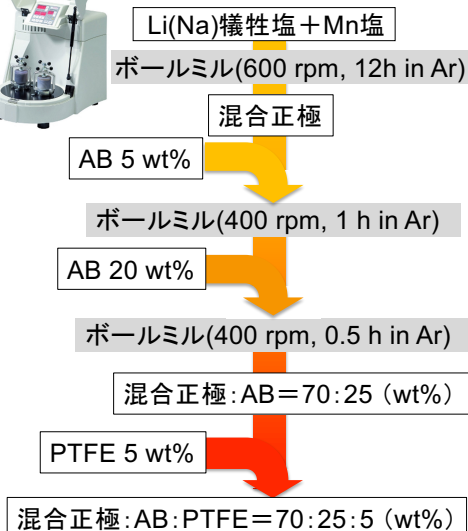
表5 Na_xMnO_{1+x-y}F_y系不規則岩塩型酸フッ化物混合正極の想定反応式

レドックス	想定組成	混合正極想定反応式	理論容量	電圧範囲	電流密度
Mn ²⁺ /Mn ³⁺	NaMnOF	❶ NaF + MnO	237 mAh/g (1e)	1.3 - 4.5 V	0.2 mA/cm ²
Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺ O ²⁻ /O ⁻	Na ₂ MnO ₂ F	❷ NaF+LiMnO ₂	176 mAh/g (1e) 353 mAh/g (2e)		
Mn ^{2.5+} /Mn ⁴⁺	Na ₂ MnO _{3/2} F _{3/2}	❸ 3Na ₂ O + 2NaF + Mn ₂ O ₃ + 2MnF ₂	262 mAh/g (1.5e)		
		❹ Na ₂ O + 6NaF + Mn ₂ O ₃ + 2MnO			
Mn ²⁺ /Mn ⁴⁺	Na ₂ MnOF ₂	❺ 2NaF + MnO	346 mAh/g (2e)		
		❻ Na ₂ O + MnF ₂			

2. 研究対象(Li/Na_xMnO_{1+x-y}F_y混合正極)



正極材の作製方法と充放電条件



正極: ペレット
混合正極: AB:PTFE=70:25:5(wt%)

負極: Li金属 or Na金属

電解液: 1M LiPF₆/EC:DMC(1:1)
or 1M NaClO₄/PC

セパレータ: ガラスフィルター +
ポリオレフィン系(セルガード)

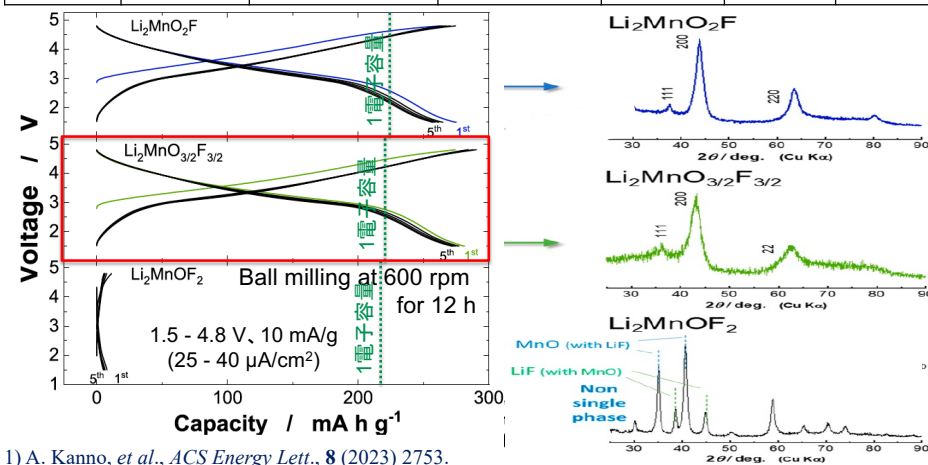
セルタイプ: コインセル(2032型)

電圧範囲: 1.5 V ~ 4.8 V
or 1.3 V ~ 4.5 V

電流値: 0.157 mA (0.2 mA cm⁻²)

表2 Mn系不規則岩塩型酸フッ化物混合正極の報告例¹⁾

レドックス	想定組成	混合正極想定反応式	理論容量	実容量	電圧範囲	電流密度
Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺ O ²⁻ /O ⁻	Li ₂ MnO ₂ F	LiF+LiMnO ₂	224 mAh/g (1e) 448 mAh/g (2e)	275 mAh/g ¹⁾	1.5 - 4.8 V	10 mA/g (25 - 40 μA/cm ²)
Mn ^{2.5+} /Mn ⁴⁺	Li ₂ MnO _{3/2} F _{3/2}	3LiF+LiMnO ₂ +MnO	331 mAh/g (1.5e)	280 mAh/g ¹⁾		
Mn ²⁺ /Mn ⁴⁺	Li ₂ MnOF ₂	2LiF+MnO	436 mAh/g (2e)	10 mAh/g ¹⁾		



1) A. Kanno, et al., ACS Energy Lett., 8 (2023) 2753.

1) A. Kanno, et al., ACS Energy Lett., 8 (2023) 2753.

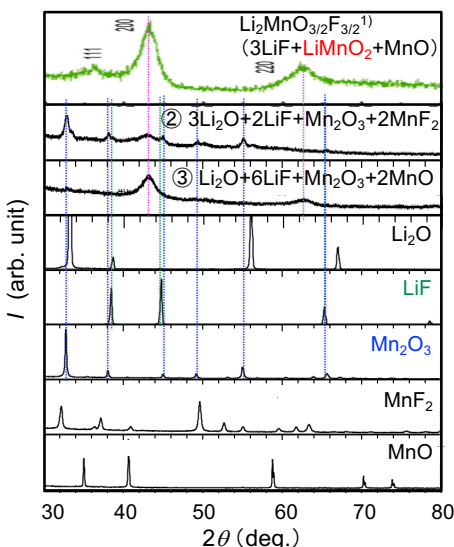


図5 Li₂MnO_{3/2}F_{3/2}混合正極のX線回折結果

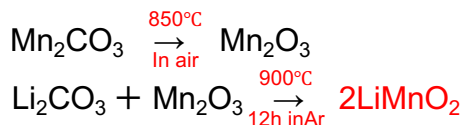


表4 Li系混合正極出発原料コスト

試薬	原料試薬代	
	重量当り	モル当り
LiMnO ₂	¥1360/g	¥127672/mol
Li ₂ O	¥830/g	¥24801/mol
MnF ₂	¥252/g	¥23419/mol
Li ₂ CO ₃	¥47/g	¥3502/mol
Mn ₂ O ₃	¥20/g	¥3157/mol
MnO	¥43/g	¥3050/mol
Mn ₂ CO ₃	¥12/g	¥2039/mol
LiF	¥41/g	¥1063/mol

1) A. Kanno, et al., ACS Energy Lett., 8 (2023) 2753.

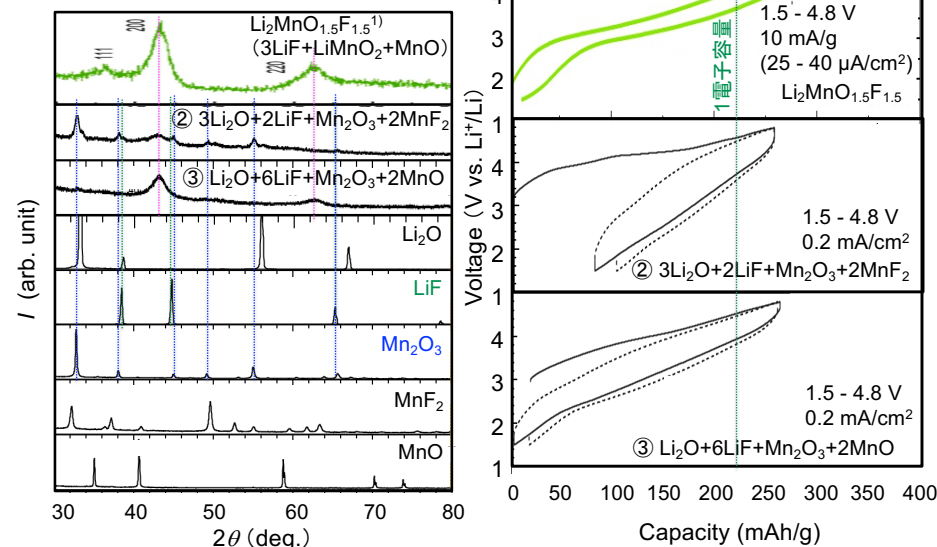
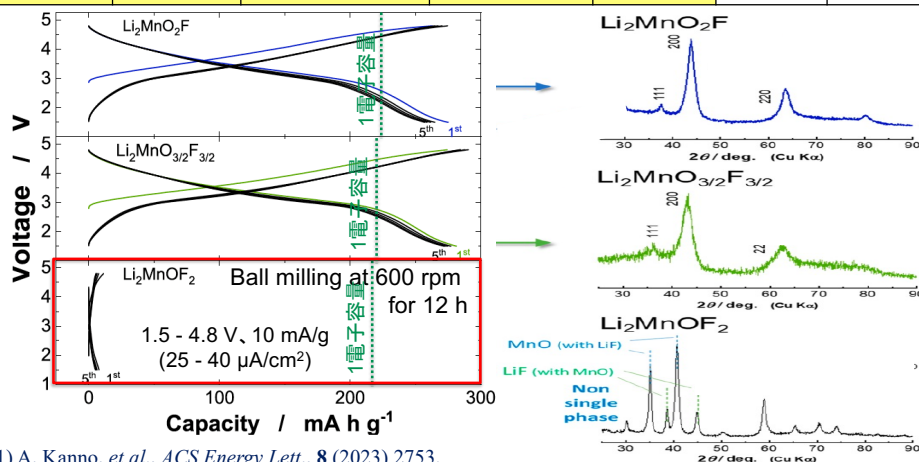


図5 Li₂MnO_{3/2}F_{3/2}混合正極のX線回折結果(左)と正極特性比較(右)

表2 Mn系不規則岩塩型酸フッ化物混合正極の報告例¹⁾

レドックス	想定組成	混合正極想定反応式	理論容量	実容量	電圧範囲	電流密度
$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ O^{2-}/O^-	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	$\text{LiF}+\text{LiMnO}_2$	224 mAh/g (1e) 448 mAh/g (2e)	275 mAh/g ¹⁾	1.5 - 4.8 V	10 mA/g (25 - 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
$\text{Mn}^{2.5+}/\text{Mn}^{4+}$	$\text{Li}_2\text{MnO}_{3/2}\text{F}_{3/2}$	$3\text{LiF}+\text{LiMnO}_2+\text{MnO}$	331 mAh/g (1.5e)	280 mAh/g ¹⁾		
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$	Li_2MnOF_2	$2\text{LiF}+\text{MnO}$	436 mAh/g (2e)	10 mAh/g ¹⁾		



1) A. Kanno, et al., ACS Energy Lett., 8 (2023) 2753.

1) A. Kanno, et al., ACS Energy Lett., 8 (2023) 2753.

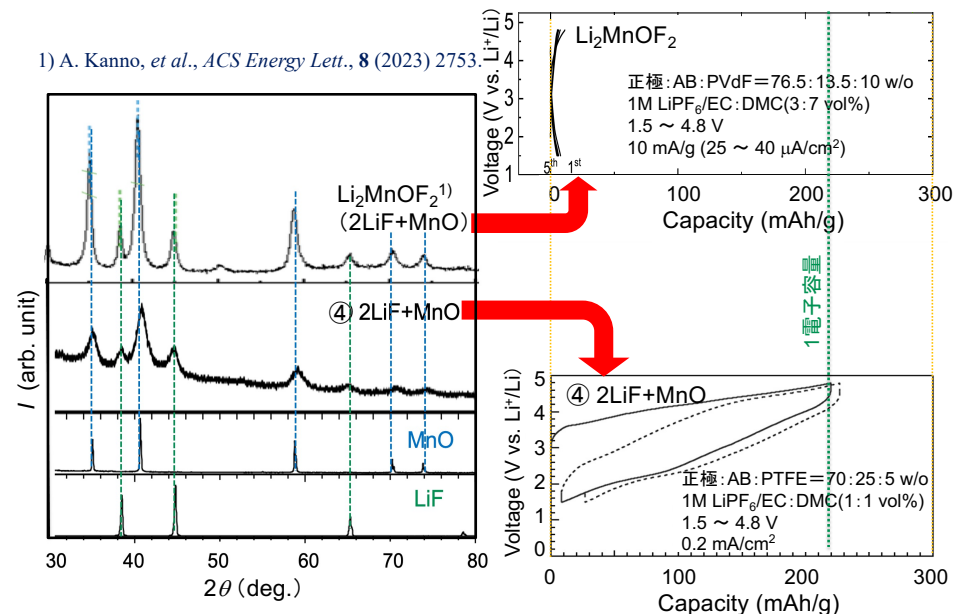


図6 Li_2MnOF_2 混合正極のX線回折結果(左)と正極特性比較(右)

KYUSHU UNIVERSITY

4. Li犠牲塩とMn塩の混合正極の混合比依存性¹²

KYUSHU UNIVERSITY

4. Li犠牲塩とMn塩の混合正極の混合比依存性¹³

表4 Li系混合正極出発原料コスト

Li_2O	¥830/g	¥24801/mol
MnF_2	¥252/g	¥23419/mol
Mn_2O_3	¥20/g	¥3157/mol
MnO	¥43/g	¥3050/mol
LiF	¥41/g	¥1063/mol

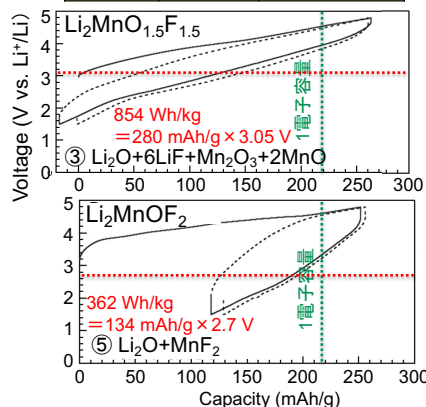
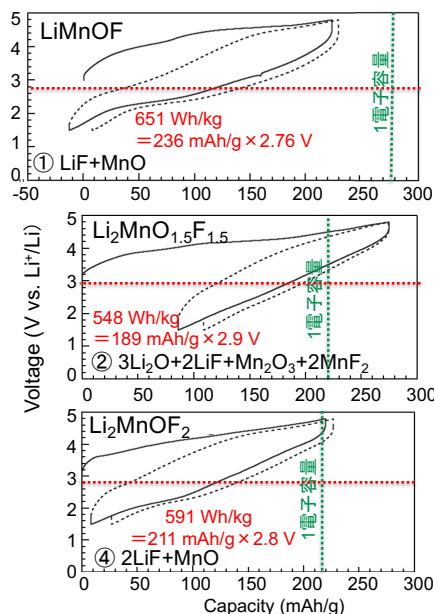


図7 $\text{Li}_x\text{MnO}_{1+x-y}\text{F}_y$ 系不規則岩塩型酸フッ化物混合正極の充放電曲線

KYUSHU UNIVERSITY

4. Li犠牲塩とMn塩の混合正極の混合比依存性¹⁴

KYUSHU UNIVERSITY

4. Li犠牲塩とMn塩の混合正極の混合比依存性¹⁴

表6 Na系混合正極出発原料コスト

MnF_2	¥252/g	¥23419/mol
Na_2O	¥184/g	¥11404/mol
Mn_2O_3	¥20/g	¥3157/mol
MnO	¥43/g	¥3050/mol
NaF	¥18.8/g	¥789/mol

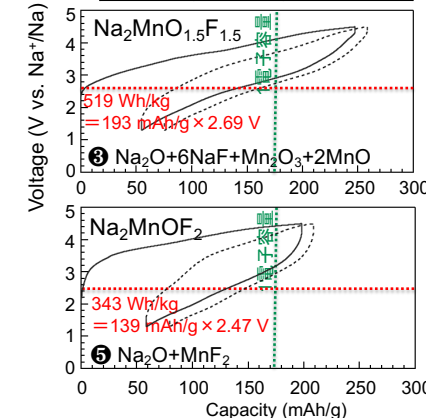
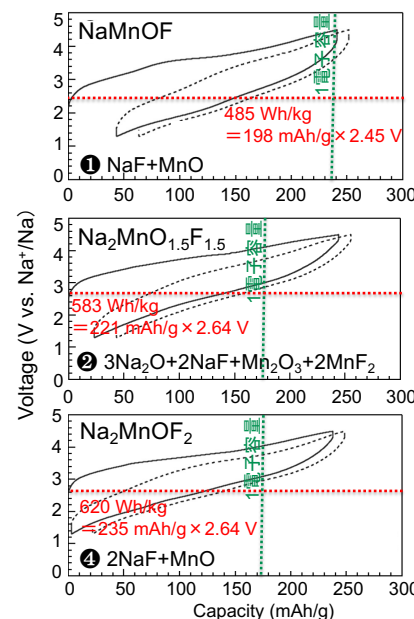


図8 $\text{Na}_x\text{MnO}_{1+x-y}\text{F}_y$ 系不規則岩塩型酸フッ化物混合正極の充放電曲線

KYUSHU UNIVERSITY

5. Na犠牲塩とMn塩の混合比依存性

KYUSHU UNIVERSITY

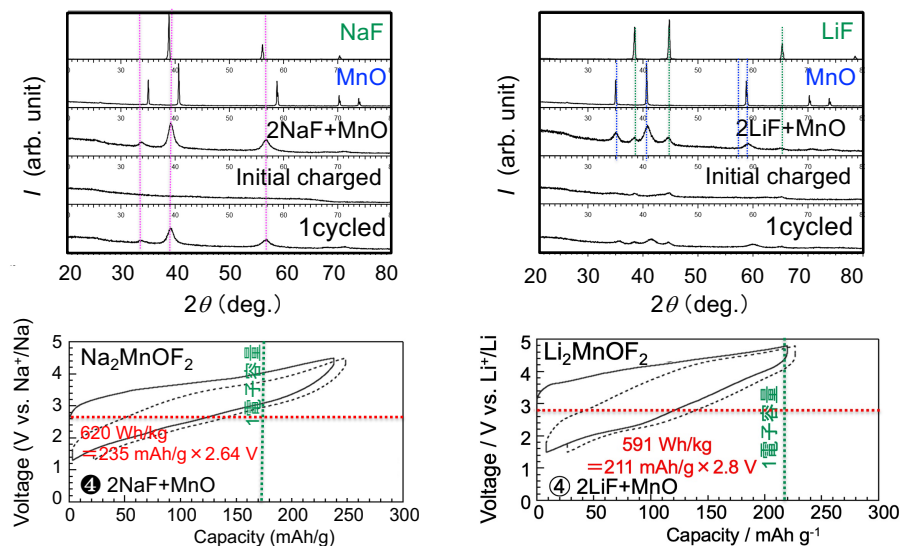


図9 Na_2MnOF_2 (左)と Li_2MnOF_2 (右)のX線回折曲線と充放電曲線

④ Li系ではボールミル後も混合物のままなのに対し、
④ Na系では不規則岩塩単一相が得られ、多段レドックス可能

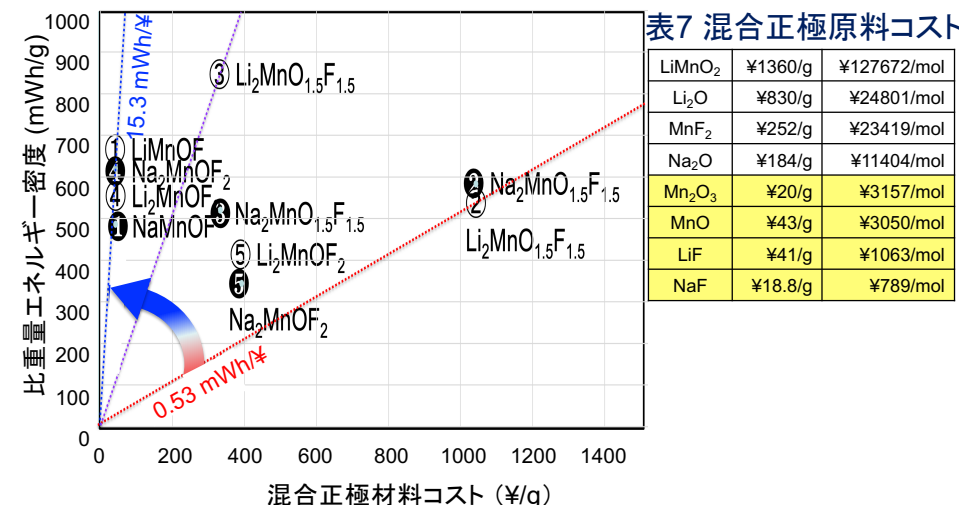


図10 $\text{Li}_x\text{MnO}_{1+x-y}\text{F}_y$ 系および $\text{Na}_x\text{MnO}_{1+x-y}\text{F}_y$ 系不規則岩塩型酸フッ化物混合正極のコストパフォーマンス(mWh/¥)比較

Mn塩としては酸化物、犠牲塩としてはフッ化物を選択することで劇的にコスパ向上

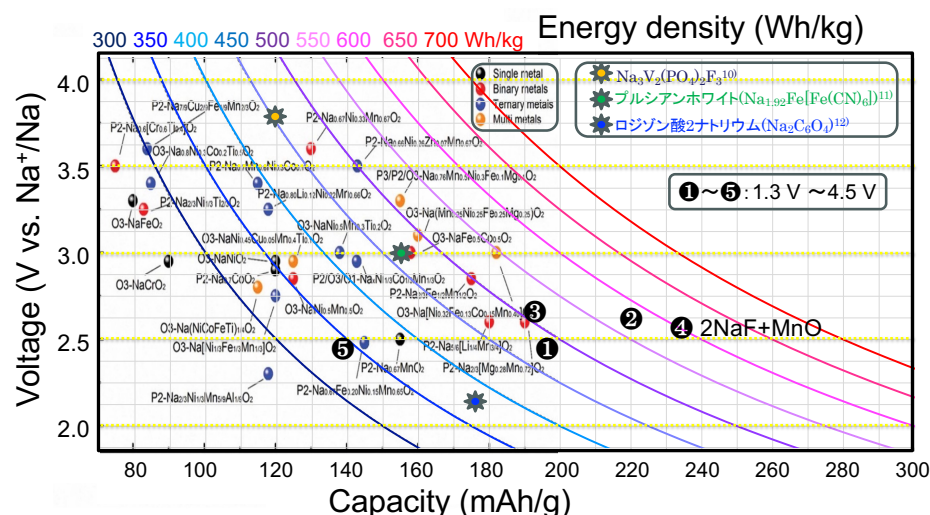


図11 既報Naイオン電池用正極¹³⁾との比較

10) K. Chihara, *et al.*, *J. Power Sources*, **227** (2013) 80. 11) L. Wang, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 2548.
12) K. Chihara, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **110** (2013) 240. 13) N. Tapia-Ruiz, *et al.*, *J. Phys. Energy*, **3** (2021) 031503.

Naイオン電池用正極活物質の中で現在、最もエネルギー密度の高い物質はなんですか？

ナトリウムイオン電池（Naイオン電池）の正極活物質の中で、現在最も高いエネルギー密度を持つものとして、**層状酸化物、オリビン型リチウム酸塩、NASICON型材料**などが研究されています。これらの材料は、リチウムイオン電池の正極材料をナトリウムに適合させたものであり、ナトリウムイオンの大きなイオン半径に対応するための構造設計が行われています。

What is the highest energy density cathode active material for Na-ion batteries at present?

As of March 2025, the highest energy density reported for a sodium-ion (Na-ion) battery cathode material is 600 Wh/kg. This was achieved using a novel cathode material developed by researchers at the Massachusetts Institute of Technology (MIT). The material, a layered organic solid known as bis-tetraaminobenzoquinone (TAQ), not only offers high energy density but also exhibits excellent cycling stability and high power density.

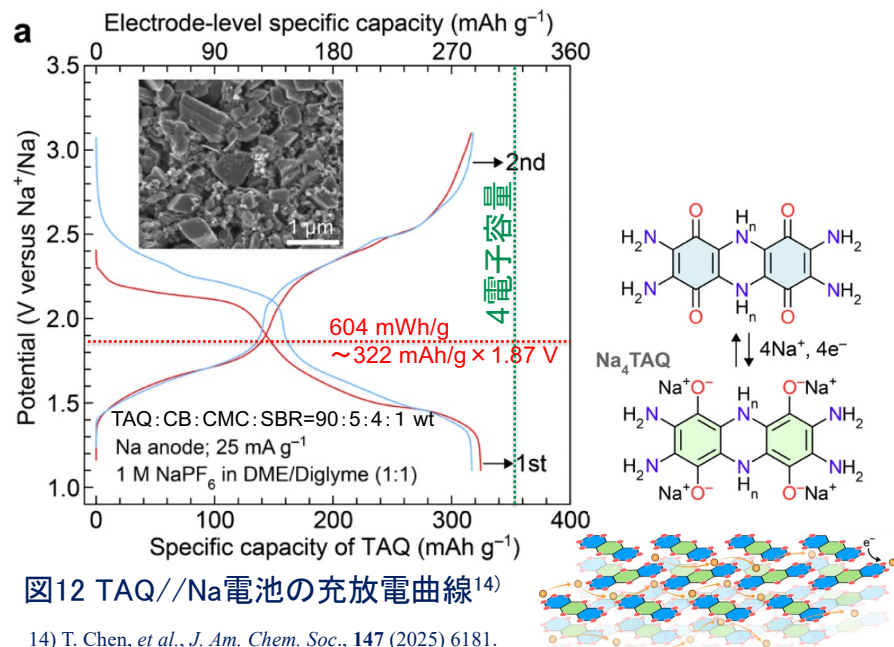


図12 TAQ//Na電池の充放電曲線¹⁴⁾

14) T. Chen, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **147** (2025) 6181.

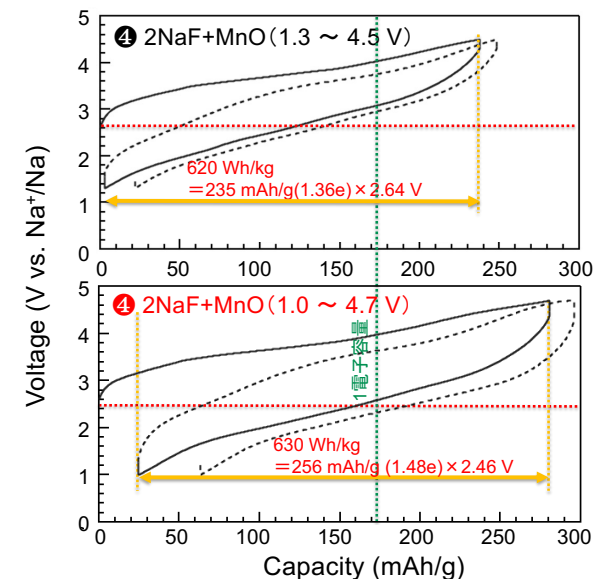


図13 Na_2MnOF_2 の充放電曲線の電圧依存性

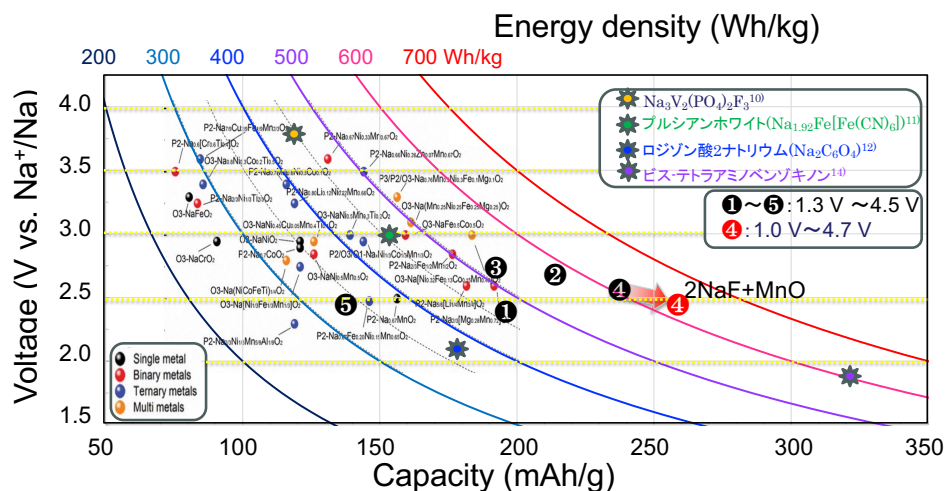


図14 既報Naイオン電池用正極¹³⁾との比較

10) K. Chihara, et al., *J. Power Sources*, **227** (2013) 80. 11) L. Wang, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 2548.
12) K. Chihara, et al., *Electrochim. Acta*, **110** (2013) 240. 13) N. Tapia-Ruiz, et al., *J. Phys. Energy*, **3** (2021) 031503.
14) T. Chen, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **147** (2025) 6181.

④ 2NaF+MnOは既報Naイオン電池用正極の中でもトップレベルのエネルギー密度

1. 研究目的

酸素レドックスに頼らない高コストパフォーマンス正極物質群の開拓

2. 研究対象

Mn多段レドックスのみによるLi/Na過剰不規則岩塩系酸フッ化物正極

3. 研究手法

安価で入手容易な試薬のみを原料とする室温メカニカルミリング合成

4. Li犠牲塩とMn塩の混合比依存性

* LiMnO_2 を使わず、安価な $\text{Li}_2\text{O} + 6\text{LiF} + \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{MnO}$ 試薬の出発原料のメカニカルミリングでも1.3電子関与相当の多段レドックス確認
* これまで報告のなかった $2\text{LiF} + \text{MnO}$ の混合正極では不規則岩塩の単相ができなかったものの1電子関与相当の可逆容量動作

5. Na犠牲塩とMn塩の混合比依存性

* $2\text{NaF} + \text{MnO}$ の混合正極で単相不規則岩塩が得られ、Naイオン電池用正極としてトップレベルのエネルギー密度(620 Wh/kg)

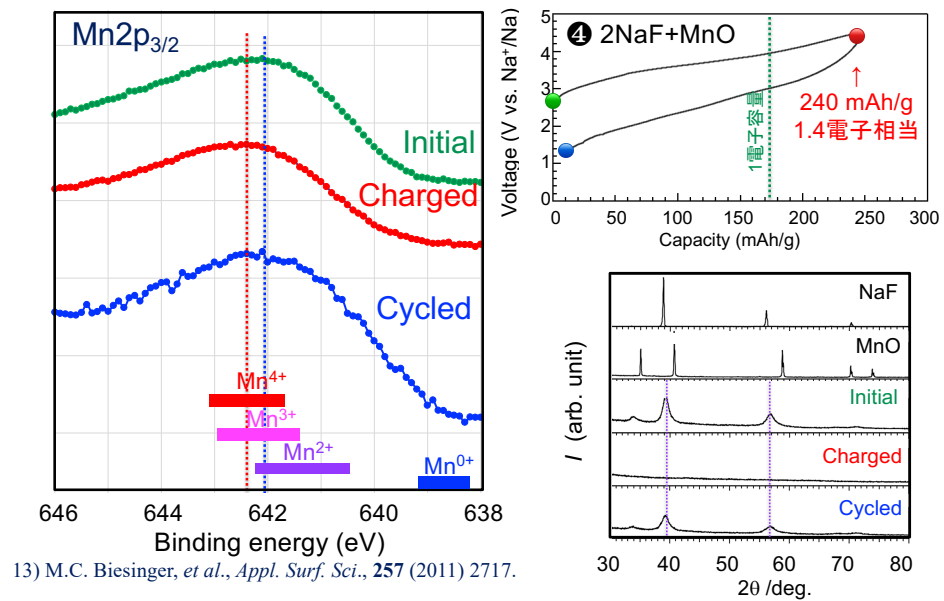


図15 ④ 2NaF+MnOの初回充放電に伴うXPS(左)とXRD挙動(右)