

S23006, S23017, S23029

## カリウム二次電池用マンガン系正極材料の充放電反応メカニズム解析

**Analysis of charge–discharge mechanism  
for manganese-based positive electrodes for potassium secondary batteries**山本 貴之<sup>a</sup>, 焦 楷<sup>a</sup>, 木内 久雄<sup>b</sup>, 趙 昊憧<sup>b</sup>  
Takayuki Yamamoto<sup>a</sup>, Kai Jiao<sup>a</sup>, Hisao Kiuchi<sup>b</sup>, Haochong Zhao<sup>b</sup><sup>a</sup> 京都大学エネルギー理工学研究所, <sup>b</sup> 東京大学物性研究所<sup>a</sup> Institute of Advanced Energy, Kyoto University, <sup>b</sup> Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

e-mail: yamamoto.takayuki.2w@kyoto-u.ac.jp

我々は安全性の高いイオン液体を電解液に用い、豊富な元素から構成される次世代蓄電池として、カリウム二次電池の構築を目指している。これまでに、 $\text{KFeO}_2$  正極材料の充放電メカニズムを XANES 測定により検討した結果、酸化還元中心が遷移金属ではなく酸素原子にある可能性が示唆された。今回は、マンガン系正極材料として  $\text{K}_x\text{MnO}_2$  ( $x \approx 0.46$ ) に注目し、その充放電メカニズムを XANES 測定により解析した。

Our research goal is the construction of potassium secondary batteries as a next-generation battery composed of abundant resources and highly safe ionic liquid electrolytes. We previously conducted XANES measurements for  $\text{KFeO}_2$  positive electrode, which indicates that the redox center lies in oxygen rather than transition metal. In the present study, we have focused on a manganese-based positive electrode,  $\text{K}_x\text{MnO}_2$  ( $x \approx 0.46$ ), and investigated its charge–discharge mechanism by XANES measurements.

**Keywords:** Potassium secondary battery, Manganese-based positive electrode, Mn L-XANES**背景と研究目的**

化石燃料に依存したエネルギー供給体系から脱却するため、太陽光や風力などの再生可能エネルギーの普及に向けた取り組みが進んでいる。一方で、再生可能エネルギーの場合、常時発電することが難しいため、大型蓄電池などのエネルギー貯蔵デバイスが不可欠である。現在携帯電話などの小型電子機器用電源として広く普及しているリチウムイオン電池は大型蓄電池の有力な候補である。しかし、リチウムやコバルト資源の希少性や偏在性、および有機溶媒系電解液の揮発性・可燃性を考慮すると、これらを電気自動車や定置用途などの大型蓄電池として大量普及することは現実的では無く、低資源リスクかつ高安全性を兼ね備えた蓄電池の開発が必要不可欠である。

このような背景から、我々はイオン液体を電解液に用いたカリウム二次電池に注目している[1–5]。これまでに、 $\text{K}[\text{FSA}][\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$  イオン液体 (FSA = bis(fluorosulfonyl)amide,  $\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}$  = *N*-methl-*N*-propylpyrrolidinium) を電解液に用い、スズ[3]やグラファイト[4]などの負極材料が良好に動作することを報告した。また、正極材料については、豊富な鉄資源からなる  $\text{KFeO}_2$  に注目し、その充放電挙動を詳細に調べた[5]。その結果、先行研究[6]で提唱された  $\text{Fe}^{4+}$  生成のメカニズムとは異なり、可逆的な酸素レドックス挙動および電極表面における不可逆的な被膜生成に起因する容量劣化挙動を明らかにした。本研究では、可逆容量の向上および長寿命化を目指して、マンガン酸化物系材料( $\text{K}_x\text{MnO}_2$ )をカリウム二次電池用正極材料として選定し、イオン液体電解液中における充放電挙動を調べた。さらに、XANES 測定により、充放電中のレドックス反応を解析した。

**実験**

$\text{K}_x\text{MnO}_2$  は  $\text{K}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の粉末を所定の割合で混合し、空气中 1123 K で 15 時間焼成することで合成した。Fig. 1 に示した通り、合成した  $\text{K}_x\text{MnO}_2$  粉末の XRD パターンは、参照パターン (PDF #00-030-0950,  $\text{K}_{0.47}\text{Mn}_{0.94}\text{O}_2$ ) のそれとよく似ており、先行研究[7]から P3 型構造であることが示唆され

た。また、ICP-AESの結果から、カリウム組成  $x \approx 0.46$  と算出された。充放電試験は、二極式2032型コインセルを用いて行った。作用極は、合成した  $K_xMnO_2$  とアセチレンブラック、およびPTFEの各粉末を所定の割合で混練して形成したコンポジット膜をAlメッシュで圧着することで作製した。対極にはカリウム金属を用いた。電解液は、K[FSA] 塩と  $[C_3C_1pyrr][FSA]$  イオン液体を混合し、K[FSA] のモル分率が  $x(K[FSA]) = 0.20$  となるように調製した。充放電試験は、電流密度  $20 \text{ mA g}^{-1}$ 、電圧範囲  $1.5\text{--}4.0 \text{ V}$ 、温度  $298 \text{ K}$  において行った。また、各充放電状態の  $K_xMnO_2$  電極について、立命館大学SRセンター BL-11にて、MnのL吸収端XANES測定を行った。測定モードは、部分蛍光収量(PFY)および全電子収量(TEY)とした。

### 結果および考察：

Fig. 2 に、 $K/K_xMnO_2$  ハーフセルの初回および2サイクル目の充放電曲線を示す。初回充電曲線は、 $3.0\text{--}3.2 \text{ V}$  付近のスロー領域と  $3.8 \text{ V}$  以上のプラトー領域からなり、 $61 \text{ mAh g}^{-1}$  の容量が得られた。それに対して、初回放電曲線は小さな多段プラトーを含むスロー領域であり、初回充電容量よりも大きな  $130 \text{ mAh g}^{-1}$  の放電容量を示した。これは正極活物質に K 欠損が存在することを反映している。2 サイクル目は、初回放電時と同様、スロー領域の充放電曲線が現れ、充電および放電容量ともに  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  を超える比較的高い値を示した。

続いて、初回充放電曲線における代表的な充放電状態について XANES 測定を行った。Fig. 3 に、Mn L 吸収端の XANES 測定結果を示す。表面付近を TEY モードで分析したところ、試験前(Pristine) および  $4.0 \text{ V}$  まで充電した  $K_xMnO_2$  電極は、いずれも標準試料である  $Mn_2O_3$  と  $MnO_2$  を足し合わせたようなスペクトルが観測され、充電後の方が  $640 \text{ eV}$  付近の  $Mn^{3+}$  に特徴的なピークの強度が相対的に減少していた。すなわち、試験前のマンガ原子は 3 価と 4 価の混合状態であり、充電時に 4 価の割合が増加したと考えられ、妥当な結果が得られた。一方、放電時においては、 $3.0 \text{ V}$  に到達した時点で  $Mn^{3+}$  のピーク強度が再び増加していた。その後、 $2.3 \text{ V}$  以下になると、 $636 \text{ eV}$  付近に特徴的なピークを持つ  $Mn^{2+}$  由来のスペクトルが現れ、 $1.5 \text{ V}$  ではその傾向がより顕著となった。

ここで、活物質のバルク部分を含んだ領域を分析する PFY モードで得られたスペクトルに注目すると、充電時および  $3.0 \text{ V}$  までの放電時には、TEY モードのスペクトルと大きな違いが見られなかった一方、 $2.3 \text{ V}$  および  $1.5 \text{ V}$  まで放電しても  $Mn^{2+}$  由来のスペクトルはほとんど検出されなかった。したがって、 $Mn^{2+}$  を含む活物質は、主として電極表層で生成したものと考えられる。

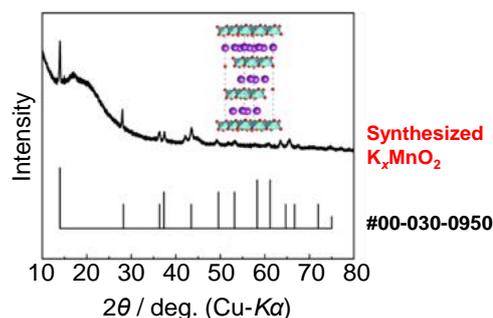


Fig. 1 An XRD pattern of synthesized  $K_xMnO_2$  powder.

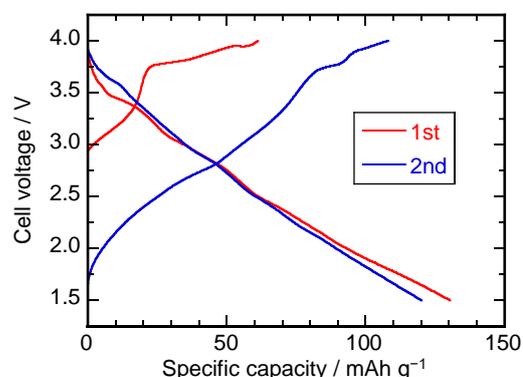


Fig. 2 Charge–discharge curves of a  $K/K_xMnO_2$  half-cell for initial two cycles at  $20 \text{ mA g}^{-1}$ . Electrolyte:  $K[FSA]\text{--}[C_3C_1pyrr][FSA]$  (molar fraction  $x(K[FSA]) = 0.20$ ).

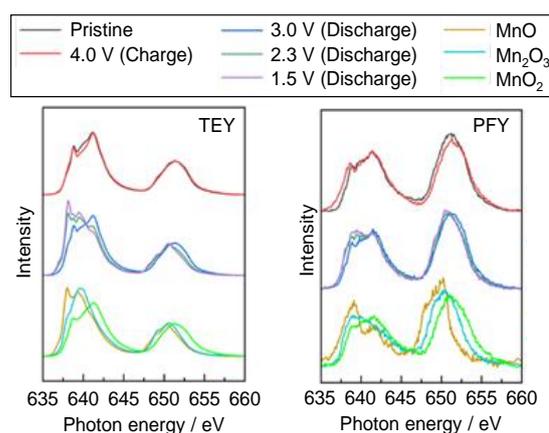


Fig. 3 Mn L-edge XANES spectra of  $K_xMnO_2$  electrodes at different charge–discharge states of the 1st cycle and several manganese oxides as standard samples under total electron yield (TEY, left) and partial fluorescence yield (PFY, right) modes.

参考文献

- [1] T. Yamamoto, T. Nohira, Chem. Rec. **23** (2023) e202300169.
- [2] T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira, J. Phys. Chem. C **121** (2017) 18450.
- [3] T. Yamamoto, T. Nohira, Chem. Commun. **56** (2020) 2538.
- [4] T. Yamamoto, A. Yadav, T. Nohira, J. Electrochem. Soc. **169** (2022) 050507.
- [5] K. Jiao, T. Yamamoto, H. Kiuchi, H. Zhao, T. Nohira, J. Electrochem. Soc. **171** (2024) 040529.
- [6] S. C. Han, W. B. Park, K. Sohn, M. Pyo, J. Solid State Electrochem. **23** (2019) 3135.
- [7] H. Kim, D. Seo, J.C. Kim, S. Bo, L. Liu, T. Shi, G. Ceder, Adv. Mater. **29** (2017) 1702480.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は、第 13 回イオン液体討論会にて発表済みであり、今後国際学術誌に投稿予定である。