



Mg 蓄電池のための硫化鉄正極材料の充放電機構の解明

下川 航平, 古橋 卓弥, 河口 智也, 市坪 哲
東北大学 金属材料研究所

キーワード：マグネシウム蓄電池, 正極材料, 硫化物

1. 背景と研究目的

高エネルギー密度と高安全性を両立し得る Mg 蓄電池は, ポスト Li イオン電池の候補として注目されている. しかし, Mg イオンの脱挿入を必要とするインターカレーション系正極材料の開発は難航しており, その理由として, 2 価の Mg イオンはアニオン格子との静電相互作用が大きく, 正極内部での固相内拡散が極めて遅いことがあげられる. 従って, これらの特性を向上した新規正極材料の探査が強く求められている.

硫黄は従来材料に比べて大きな理論容量 (1672 mAh/g) を有するため, 高エネルギー密度を実現する正極材料として魅力的である. しかし, 反応中間体の溶出によりサイクル特性が乏しいという問題点がある. これまでは, 例えばポーラス状の導電性物質に硫黄を担持することでサイクル特性の向上が試みられてきた^[1,2]ものの, そのような複合材料の作製にはボトムアップ的な工程が不可欠であり, より簡便な作製方法が求められている.

そこで, 本研究ではトップダウン的手法として, 硫化鉄への電気化学的処理を利用した硫化物/硫黄複合正極の作製法を考案し, その実行可能性を調査している. 本実験では, その充放電機構の解明を目的として, 主要な構成元素の一つである鉄の X 線吸収分光 (XAS) 測定を行った.

2. 実験内容

硫化鉄粉末を用いて合剤電極(活物質:カーボン:PVDf = 8:1:1(重量比))を作製し, 電気化学的処理を行った. その後の充放電前後の合剤電極を Ar 雰囲気下で Al ラミネートで封入し, 鉄の K 吸収端近傍で蛍光収量法により XAS 測定を行った. Al ラミネートに微量に含まれる Fe 由来の吸収スペクトルは, 測定した吸収スペクトルから Al ラミネートのみのスペクトルを差し引くことで除去した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に充放電前後の電極試料および標準試料(金属 Fe)の X-ray absorption near edge structure (XANES) スペクトルを示す. 充放電前後で XANES スペクトルの形状に顕著な変化は観測されなかった. なお, 別のビームライン (BL6N1) で同試料に対して行った硫黄の K 吸収端 XANES 測定では, 充放電に伴いスペクトルの形状に顕著な変化が確認された. 以上から, 充放電時の電荷補償は主に硫黄が担っており, 鉄の寄与は非常に小さいことが示唆される. 今後, より詳細な反応機構の解明に向けて, 得られたスペクトルの解析を実施する.

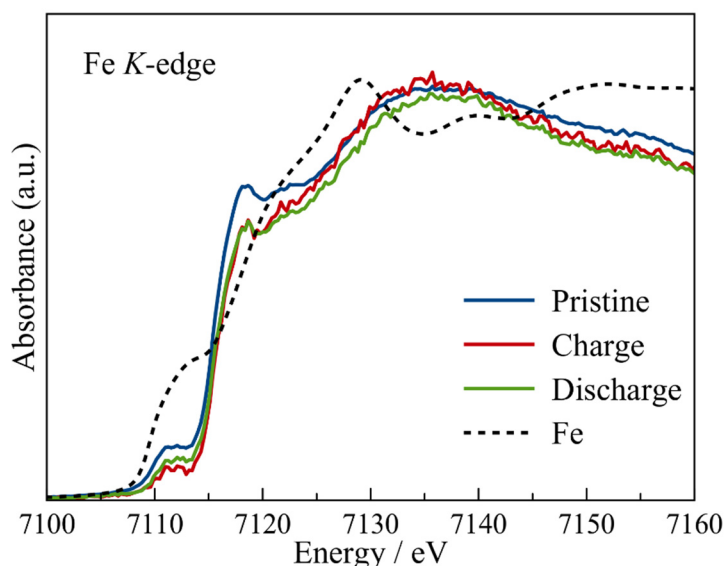


Fig. 1 充放電前後の試料の鉄 K 端 XANES スペクトル

4. 参考文献

- [1] B. P. Vinayan, Z. Zhao-Karger, T. Diemant., *et al.*, *Nanoscale* 2016, **8**, 3296–3306.
- [2] X. Zhou, J. Tian, J. Hu, C. Li, *Adv. Mater.* 2018, **30**, 1704166.