



Mg 蓄電池用硫化物/硫黄複合正極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, 硫黄

1. 背景と研究目的

負極にマグネシウム金属, 正極に硫黄を用いる Mg-S 蓄電池は, 現行のリチウムイオン電池に対し, 高エネルギー密度・豊富な資源・高安全性という優位性を示すことから, 次世代電池の候補の1つとして注目されている. 一方で, 硫黄正極では (i) 低い電子伝導率による硫黄利用率の低下や (ii) 反応中間体の電解液への溶出によるサイクル特性の低下が問題である. 従来は, 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硫黄利用率およびサイクル特性の向上が試みられてきた^[1,2]. しかし, こ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, より簡便な電極の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, その実行可能性を検討している. 本実験では, 充放電機構の解明を目的として硫黄の X 線吸収分光 (XAS) 測定を行った.

2. 実験内容

硫化鉄の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トランスファーベッセルに封入し, 大気圧 He 雰囲気下での蛍光収量法により, 硫黄の K 吸収端での XAS 測定を行った. 標準試料には硫黄単体粉末と MgS 粉末を用いた.

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 (硫黄単体と MgS) の X-ray absorption near edge structure (XANES) スペクトルを示す. 放電後には, pristine に比べて, 2475 eV 付近の極小部の吸収量が増加することで, この部分のスペクトル形状が MgS のそれに近づくことが観測された. 一方, 充電後には, 2475 eV 付近の極小部の吸収が再び減少し, 硫黄のスペクトル形状に近づくことが明らかとなった. 以上より, 充放電に伴って硫黄元素が活物質として可逆的に Mg と反応していることが示唆された. 今後は, 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進める.

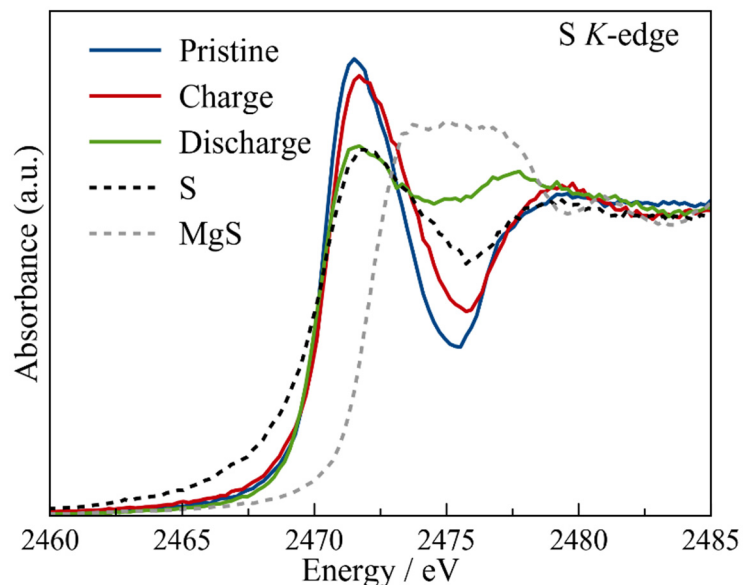


Fig. 1 充放電前後の試料の硫黄 XANES スペクトル

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.