

アルミニウム電池材料の軟X線吸収分光解析

折笠 有基¹,津田 哲哉² 1立命館大学生命科学部,2大阪大学大学院光学研究科

キーワード: 二次電池, アルミニウム電池, 硫黄, XAFS

1. 背景と研究目的

アルミニウムを金属負極とした二次電池は体積当たりの理論容量が 8046 mAh cm⁻³ と既存の二次電池を凌駕することから次世代二次電池としての実用化が期待されている。正極材料にはグラファイト系材料が広く知られているものの、その充放電容量は 100 mAh g⁻¹ を超えない。そのため、リチウムイオン電池と比較して、作動電圧が低い欠点を補うだけの容量が得られず、高エネルギー密度化に課題がある。近年、アルミニウム電池用正極として硫黄と炭素を複合した材料が、200 mAh g⁻¹ の容量とともに 600 サイクルを超える優れた特性を示す報告がなされた[1]。このような優れた特性を示す反応機構を解明することは、アルミニウム電池用正極のさらなる性能向上に資することができる。本研究では、硫黄-炭素複合材料の活物質を用いて、アルミニウム二次電池として動作させた正極材料の反応機構解明を S K-edge の軟 X 線吸収分光によって行った。

2. 実験内容

実験室にて合成した硫黄-炭素コンポジットを用いて、充放電試験を行い、セルをグローブボックス内で解体し、電極を取り出した。あいちシンクロトロンセンターから貸与されたサンプルプレートに電極をカーボン両面テープ上に塗りつけ、BL6N1の測定室へ輸送した。S-K 吸収端 X 線吸収スペクトルを高真空下にて、全電子収量法および部分蛍光収量法にて測定した。

3. 結果および考察

アルミニウム挿入脱離時には硫黄の酸化還元 反応が進行し、初期の硫黄とは電子構造が大き く変化することが想定される。したがって、酸 化数が異なるアルミニウム-硫黄化合物の S K-edge XAFS が変化するかどうかを確認した。 Fig. 1 は高酸化状態である Al-S-Cl 粉末、還元状 態である硫化アルミニウムの XAFS スペクトル を硫黄と比較した結果である。硫黄では 2472 eV 付近にメインピークが観測され、2478 eV 付近に ブロードなピークが見られた。一方で、酸化数 が異なる粉末のスペクトルは大きく形状が変化 した。高酸化状態ではメインピーク付近では 2472, 2473, 2475 eV の 3 カ所にピークが確認さ れ、2477 eV, 2482 eV にも大きな構造が見られた。 また、硫化アルミニウムではメインピークが高 エネルギー側へシフトして、ピーク強度の増大 が見られた。

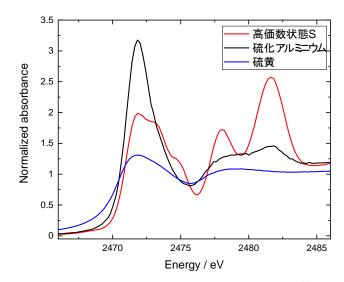


Fig. 1 異なる酸化数を有するアルミニウム-硫黄化 合物粉末の S K-edge XAFS.

[1] 津田哲哉, 佐々木淳也, 上村祐也, 小島敏勝, 妹尾 博, 桑畑 進, 第60回電池討論会, 1H23