



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]。容量の向上には、硫黄の酸化反応機構を解明することが重要であるが、一般的な実験室の分析手法では、アルミニウム電池用正極の酸化還元反応機構を解析することが難しい。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酸化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

酸化状態の異なるアルミニウム化合物の XAFS スペクトルを比較すると、硫黄では 2472 eV 付近にメインピークが観測される一方、高酸化状態の $\text{SCl}_3\text{AlCl}_4$ 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ることがわかっている。

Fig. 1 は電気化学的に酸化（充電）した硫黄正極の S K-edge XAFS であり、セパレータのスペクトルも付記している。充電反応により、矢印で示す部分に新たなピークが生成していることが確認された。このような高エネルギー側のピークは硫黄では観測されないことから、電気化学的な酸化反応で硫黄が高価数状態に変化していることを示唆するものである。

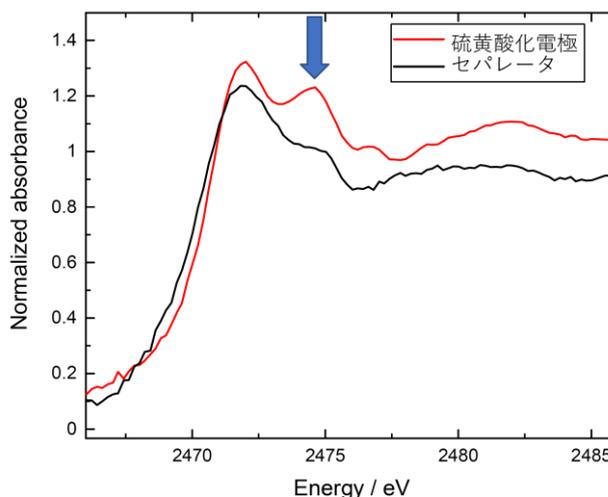


Fig. 1 アルミニウム電池用正極として充電（酸化）した硫黄電極およびセパレータの S K-edge XAFS.

4. 参考文献

[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.