



アルミニウム電池材料の軟 X 線吸収分光解析 3

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ポリアクリロニトリルを複合・焼成した材料(SPAN)が、 2600 mAh g^{-1} の容量とともに 50 サイクルを超える優れた特性を示す報告がなされている[1]。一般に、硫黄正極の反応は、硫黄の還元反応が用いられるが、この報告においては、硫黄の酸化状態が安定に存在すると推定される。そこで本研究では、SPAN 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 SPAN、カーボンナノチューブ、PTFE を用いて合剤電極を作製し、充放電試験を実施した。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 S K-edge XANES では、硫黄は 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 $2472, 2473, 2475 \text{ eV}$ の 3 カ所にピークが確認され、 $2477 \text{ eV}, 2482 \text{ eV}$ にも大きな構造が見られることがわかっている(課題番号 202102041)。Fig. 1 は SPAN 正極をアルミニウム電解液中で充放電させた合剤電極の S K-edge XANES である。充電反応により、 2470 eV 付近のプリエッジ構造が消失し、 $2472, 2475, 2477 \text{ eV}$ のピークが増大している。これらは放電反応で初期状態へ戻る様子が見られている。以上から硫黄の高酸化状態が充放電反応に寄与していることが示唆される。

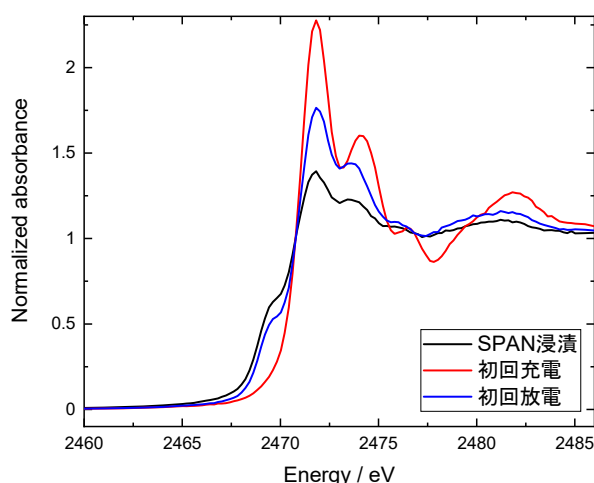


Fig. 1 アルミニウム電池用 SPAN 正極充放電前後合剤電極の S K-edge XAFS.

4. 参考文献

[1] 津田哲哉, 佐々木淳也, 上村祐也, 妹尾 博, 小島敏勝, 内田悟史, 桑畑 進, 電気化学会第 89 回大会, 3G01.