



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。これまで、硫黄とポリアクリロニトリルを複合・焼成した材料(SPAN)を中心に解析してきたが、本研究では、硫黄とカーボンナノチューブの複合体活物質を用いて、アルミニウム二次電池としてサイクルさせた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

硫黄、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

これまでの解析結果より、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、充電状態の SPAN 正極では 2472 , 2475 , 2477 eV の 3 カ所にピークが確認される(課題番号 2021L5002)。Fig. 1 は硫黄カーボンナノチューブ複合正極をアルミニウム電解液中で充放電サイクルさせた合剤電極の S K-edge XANES である。充放電サイクルにより、 2472 eV 付近にピークを持つブロードな構造が消失し、 2472.5 eV 付近にシャープなピークが出現している。この傾向はサイクル数の増加とともに顕著になっている。したがって、アルミニウム電解液中で、硫黄正極でのイオンの挿入脱離反応が進行して、徐々に構造が変化していくことを示唆している。

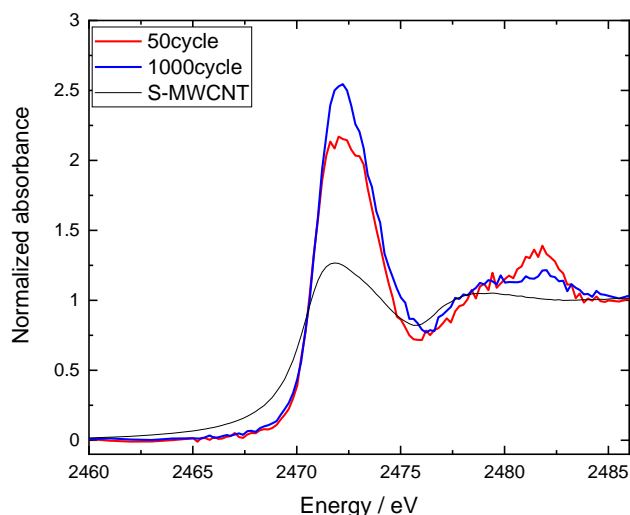


Fig. 1 充放電サイクル前後のアルミニウム電池用硫黄-カーボンナノチューブ複合正極の S K-edge XAFS.

[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.