

R1118

X線吸収分光測定によるアルミニウム二次電池正極材料の反応機構解明

XAFS study on reaction mechanism of aluminum ion secondary battery cathode

森 拓弥^a, 折笠 有基^a, 中西康次^b, 太田俊明^b, 内本 喜晴^a
 Takuya Mori^a, Yuki Oriokasa^a, Koji Nakanishi^b, Toshiaki Ohta^b, Yoshiharu Uchimoto^a

^a京都大学大学院人間・環境学研究科, ^b立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Human and Environmental studies, Kyoto University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

硫化鉄系材料は資源豊富なため安価、かつ硫黄原子を介した多電子反応が予測されるため、高い理論容量を有する事から、アルミニウム二次電池用正極材料として注目されている。本研究では硫黄原子の多い FeS₂ に注目し、その Al 二次電池への適応を試みた。その反応機構について S K-edge XAFS 測定を行い検討したところ、本電池系において硫黄がその反応の電荷補償を担っており、相変態を起こすコンバージョン反応による充放電反応の進行が示唆された。

Iron sulfide has attracted attention for cathode material of aluminum battery because of abundant and high theoretical capacity. We investigated the reaction mechanisms of iron sulfide in aluminum electrolyte by sulfur K-edge XAFS. The edge structure change shows the average valence of sulfur is compensated during charge/discharge reaction of aluminum ion.

Keywords: aluminum secondary battery, S K-XANES

背景と研究目的: アルミニウム二次電池は現行のリチウムイオン電池と比して、高容量で低コスト・高安全性を期待できる二次電池系として注目されている。電池構成の要である正極、電解質溶液の内、後者はすでに常温でアルミニウムを可逆的に溶解析出でき、またイオン伝導性に優れる AlCl₃-EMIC (1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride)系が有望視されている。そのため、現状の問題点は主に正極にある。本研究では正極内に拡散パスを持たないようなコンバージョン反応により反応が進行し、また大容量を有する硫黄系化合物に注目した。中でも FeS₂ は高温熔融塩を用いたアルミニウム二次電池に適用した系はすでに報告[1]されているが、その中間反応は複雑でありまた、その利用効率は低いものである。また AlCl₃-EMIC系での研究例は報告されていない。そこで、Al/FeS₂ 二次電池に対して FeS₂ ナノ粒子、AlCl₃-EMIC イオン液体を適応し、その充放電メカニズムに対し、ex situ sulfur XAFS 測定によるアプローチを試みた。**実験:** 充放電測定は Table 1 の条件で行った。

charge-discharge test

作用極	FeS ₂ : VGCF: PTFE = 70:25: 5 (wt %) Ar 雰囲気 GB 内で作製
集電体	Mo
対極	Al rod(螺旋状,99.99%)
セパレーター	ガラス繊維フィルター
電解液	AlCl ₃ : EMIC=2:1(mol %) FeS ₂ 飽和溶解
測定温度	55°C
レート	0.01C (FeS ₂ → Fe)

それぞれ所定の容量まで放電・充電を行った Sample に対して S K-edge XAFS 測定を行った。

XAFS 測定は立命館大学 SR センター BL-10 にて、分光結晶は Ge(111) を用い、測定モードは試料電流による全電子収量 (TEY) にて行われた。

Table.1. Measurement condition of

結果、および、考察：

Figure 1 に 55°C、0.01C で行った際の充放電曲線を示す。FeS₂ の理論容量は 894mAhg⁻¹ であり、コンバージョン反応による大きな容量を発現させることに成功した。充放電過程での FeS₂ の電子状態を検討するため、初回充放電後のサンプルについて XRD 測定を行ったところ、非常にブロードではあるが、生成物由来と推測される、FeS のピークが確認された。しかしながら、コンバージョン反応下では生成物の結晶性が悪く、XRD は有効な手段とならない。このため、XAFS を用いて、電子状態を検討することで、アルミニウムの出入りに伴う、化学状態を解析した。

Figure2 は放電状態の試料について S K-edge XANES を示したものである。放電とともに、FeS₂ 由来のピーク強度は減少し、定エネルギー側のピークが増加していることがわかる。このピークは FeS のピークとも一致することから、放電によって S が電荷補償を行い、FeS が生成したものと考えられる。(この結果は FeS₂ にリチウムをキャリアとしたときのコンバージョン反応とよい一致を示しており [2]、アルミニウム二次電池正極としても有用であることが示された。) この結果は、提唱されている高温熔融塩における反応とよい一致を示し [1]、FeS₂ は常温領域においても、アルミニウム二次電池正極として有望であることが示された。

一方 Al K-edge についても同様の測定を行ったところ、量は少ないものの、Al₂S₃ 由来のピーク形状がみられたことから、FeS の生成と同時に Al₂S₃ が生成していると推測される。つまり、Al の出入りが正常に行われていることを示すことに成功した。

以上から、常温領域においても FeS₂ が Al イオンとコンバージョン反応を進行させることで、FeS と Al₂S₃ が生成する反応機構が初めて明らかになった。

文 献

- [1] T. Inoue and N. Koura *Electrochemistry*, **12**, 761 (1981)
 [2] R. Fong, J. R. Dahn, and C. H. W. Jones, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3206 (1989)

論文・学会等発表 (予定)

- [1] T. Mori, Y. Orikasa, K. Nakanishi, Y. Uchimoto, and T. Ohta,
J. Power Sources(投稿予定)

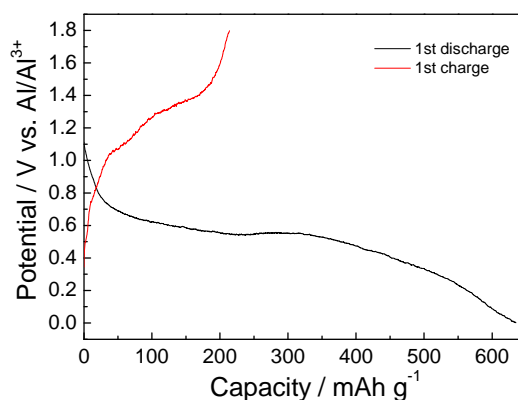


Fig. 1. Charge discharge potential curve for FeS₂ with 0.01 C rate at 55°C.

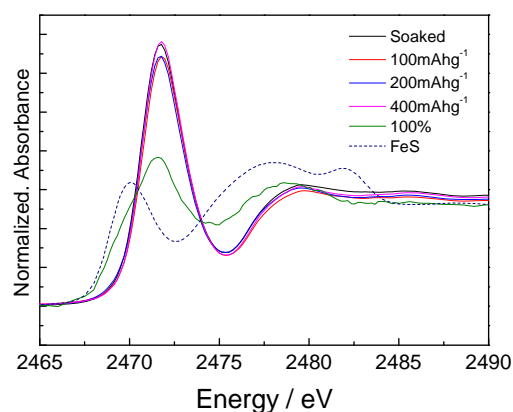


Fig. 2. Observed S K-edge XANES Spectra of Charge reaction