

## 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

## XAS study on reaction mechanism of aluminum ion secondary battery cathode

森 拓弥<sup>a</sup>, 折笠 有基<sup>a</sup>, 中西 康次<sup>b</sup>, 湊 丈俊<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>c</sup>, 内本 喜晴<sup>a</sup>  
 Takuya Mori<sup>a</sup>, Yuki Oriokasa<sup>a</sup>, Koji Nakanishi<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>, Yoshiharu Uchimoto<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学大学院人間・環境学研究科, <sup>b</sup>京都大学産官学連携本部, <sup>c</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Graduate School of Human and Environmental studies, Kyoto University, <sup>b</sup>Office of Society-Academic Collaboration for Innovation, Kyoto University, <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

アルミニウム二次電池用正極材料である FeS<sub>2</sub> は、資源豊富なため安価、かつ多電子反応が予測されるため、高い理論容量を有しており注目されている。本研究では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、FeS<sub>2</sub> 極は主とし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 disulfide has attracted attention for cathode material of aluminum battery because of abundant and high theoretical capacity. We investigated the reaction mechanisms of iron disulfide 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, *ex situ* 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 AlCl<sub>3</sub>-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。中でも資源豊富な元素からなり低コスト化が見込める FeS<sub>2</sub> に注目した。本正極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 AlCl<sub>3</sub>-EMIC系での研究例は報告されていない。そこで、Al/FeS<sub>2</sub> 二次電池に対して FeS<sub>2</sub> ナノ粒子、AlCl<sub>3</sub>-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* S K-edge 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。

Table.1. Measurement condition of charge-discharge test

作用極	FeS <sub>2</sub> : VGCF: PTFE = 70: 25: 5 (wt %) Ar 雰囲気 GB 内で作製
集電体	Mo foil
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 <sub>3</sub> : EMIC=2:1(mol %) FeS <sub>2</sub> 飽和溶解
測定温度	55°C
電流密度	17.88 mA g <sup>-1</sup> (0.02C)

それぞれ所定の容量まで放電を行った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、S吸収端には分光結晶はGe(111)を用い、測定モードは蛍光X線による部分蛍光収量法(PFY)にて行われた。

### 結果、および、考察：

Figure 1 に  $\text{FeS}_2$  の放電曲線を示す。 $\text{FeS}_2$  の理論容量は  $894 \text{ mA h g}^{-1}$  であり、 $0.02\text{C}$  のレートにおいてその約 67%にあたる  $600 \text{ mA h g}^{-1}$  もの大きな放電容量を発現させることに成功した。放電過程での  $\text{FeS}_2$  の結晶相の変化を検討するため、初期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、 $\text{FeS}$  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、アルミニウムの反応に伴う、電子状態を解析した。

Figure 2 は放電反応過程における各試料について S *K*-edge XANES を示したものである。放電とともに、 $2472\text{eV}$  付近のピークの減少と低エネルギー側のシフトおよび  $2477\text{eV}$  付近のピークの増大と高エネルギー側へのシフトといった特徴的な変化が見られ、硫黄の電子構造の変化が見られる。これは放電によって硫黄原子が電荷補償を担っていると考えられる。

その際の反応は、Figure 3 に示すように  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$  で放電時のスペクトルのフィッティングが出来ることからこれらの相の生成によるものだと考えられる。この結果は、提唱されている高温溶融塩における反応とよい一致を示し [1]、また、これらの相は可逆的に元の相に戻ることを観測しており、 $\text{FeS}_2$  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。

以上から、常温領域においても  $\text{FeS}_2$  は Al イオンとのコンバージョン反応により  $\text{FeS}$  と  $\text{Al}_2\text{S}_3$  が生成する反応機構を有することを明らかとした。

### 文献

[1] T. Inoue and N. Koura *Electrochemistry*, **12**, 761 (1981)

### 論文・学会等発表 (予定)

[1] T. Mori, Y. Orikasa, K. Nakanishi, T. Minato, T. Ohta, and Y. Uchimoto

J. Power Sources (投稿予定)

[2] T. Mori, Y. Orikasa, K. Nakanishi, T. Ohta and Y. Uchimoto

ECS220th Prime 2012 A1-167 poster

[3] T. Mori, Y. Orikasa, K. Nakanishi, T. Minato, T. Ohta, and Y. Uchimoto

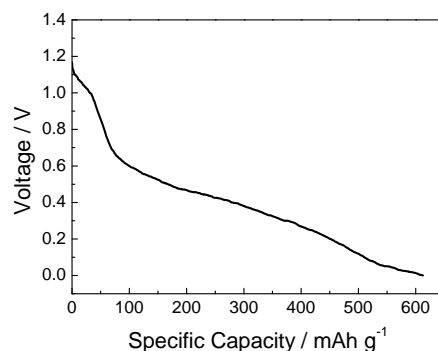
第 53 回電池討論会 3E07 口頭発表

[4] T. Mori, Y. Orikasa, K. Nakanishi, T. Minato, T. Ohta, and Y. Uchimoto

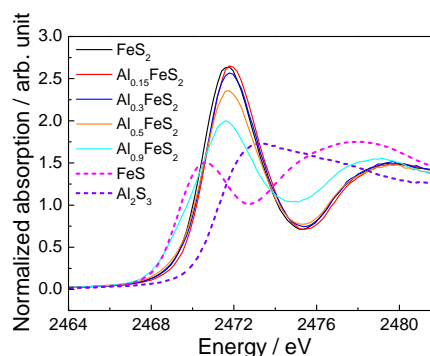
電位化学会創立 80 周年記念大会 3H03 口頭発表

[5] T. Mori, Y. Orikasa, K. Nakanishi, T. Minato, T. Ohta, and Y. Uchimoto

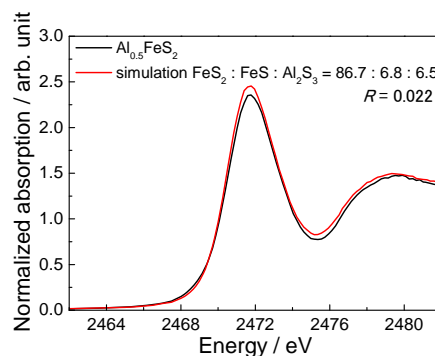
The 19th international conferences of the Solid State Ionics, Japan, Kyoto (予定) poster



**Fig. 1.** Discharge profiles for the  $\text{FeS}_2$  cells in  $\text{AlCl}_3$  – EMIC ionic liquids saturated with  $\text{FeS}_2$  at  $17.88 \text{ mA g}^{-1}$  ( $0.02\text{C}$ ) at  $55^\circ\text{C}$ .



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



**Fig. 3.** Fitting results of the S *K*-edge XANES spectra with spectra of  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ , and  $\text{Al}_2\text{S}_3$ .