



二次電池正極材料の局所構造解析

小林 弘明, 寒川 洸太, Truong Quang Duc, 本間 格
東北大学

キーワード：硫化モリブデン, 二次電池正極, 硫黄レドックス

1. 背景と研究目的

近年我々のグループが報告した, 硫化モリブデンクラスター $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ が鎖状に連なった $(\text{Mo}_3\text{S}_{11})_n$ ポリマーは水素発生反応(HER)の触媒材料や二次電池正極材料へ利用可能な材料である^{1,2}. 中でもリチウムイオン電池正極特性は S および Mo のレドックス由来と考えられる高い可逆容量を示す. レドックス反応の解明を目的とし, 本実験では電気化学的に還元, 酸化した試料の Mo *K*-edge XAFS 測定を行い, Mo の電子状態および局所構造変化を追跡した.

2. 実験内容

$(\text{Mo}_3\text{S}_{11})_n$ ポリマー電極を正極, 金属 Li を負極, $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ (G4: tetraethylene glycol dimethyl ether)を電解液とするコインセルを作製し, C/10 レートにて充放電を行った. Mo *K*-edge XAFS 測定は電気化学的に還元, 酸化した電極を Ar 雰囲気下にて Al ラミジップに封入, 透過法にて測定した. スペクトルの解析には Athena を用いた³.

3. 結果および考察

Fig. 1 に電気化学的に還元, 酸化した Mo_3S_{11} の Mo *K*-edge XANES スペクトルを示す. 吸収端はほとんど変化しなかった. 実験番号 201802081 での S *K*-edge XANES 測定結果と合わせると, レドックスは Mo の代わりに S が担っていると考えられる. Fig. 2 に示す EXAFS 解析の結果, 放電時に第一配位圏の Mo-S に帰属されるピーク強度が減少した. S-Li 結合が生成したことで構造が変化し, Mo-S 配位数が減少したと考えられる. 今後理論計算結果と合わせ更なる考察を行う.

4. 参考文献

1) P. D. Tran et al., Nat. Mater. 15 (2016) 6640. 2) Q. D. Truong et al., Nano Lett. 16 (2016) 5829. 3) B. Ravel et al., J. Synchrotron Rad. 12 (2005) 537–541.

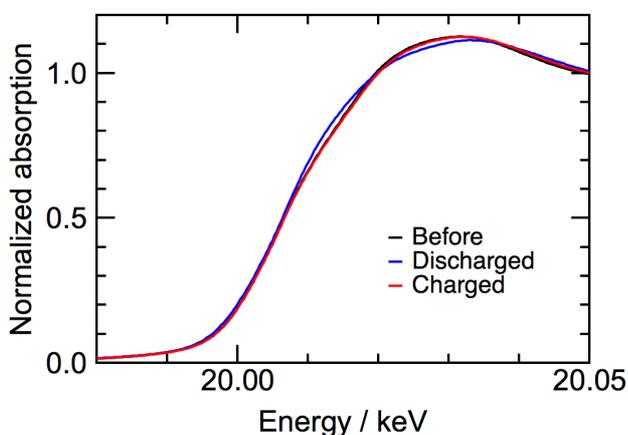


Fig. 1. Mo *K*-edge XANES spectra of $(\text{Mo}_3\text{S}_{11})_n$ polymer cathode during charge/discharge.

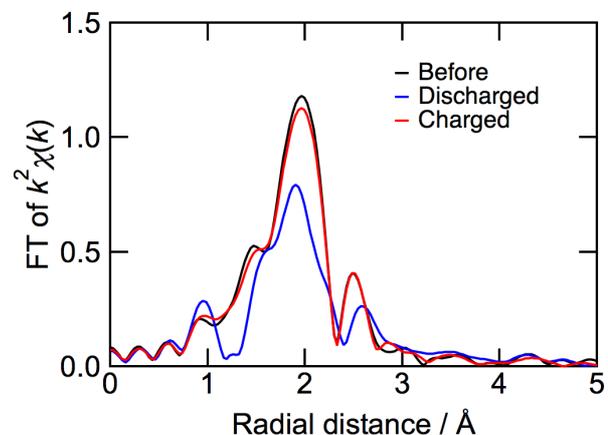


Fig. 2. Pseudo-radial distribution functions (p-RDF) obtained from the Fourier transform (FT) of k^2 -weighted EXAFS spectra.