



硫化モリブデンの電気化学酸化還元時の硫黄の電子状態追跡

小林 弘明, 藤原 優衣, 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硫黄およびモリブデン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 S *K*-edge XAFS 測定を行い, 硫黄の電子状態変化を追跡した.

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. S *K*-edge XAFS 測定は電気化学的に還元, 酸化した電極を Ar 雰囲気下にて試料ホルダーにマウント, トランスファーベッセルを用いてチャンバーに導入し, He 置換後, 大気圧下で部分蛍光収量法にて測定した. スペクトルの解析には Athena を用い, 得られたスペクトルは K_2SO_4 標準試料にてキャリブレーションを行った³.

3. 結果および考察

Fig. 1に電気化学的に還元, 酸化した $(\text{Mo}_3\text{S}_{11})_n$ ポリマー電極の S *K*-edge XANES スペクトルを示す. 還元による吸収端エネルギーの低エネルギーシフトが見られ, S_2^{2-} の S^{2-} への還元が示唆された. また, 再酸化後の XANES スペクトルは放電前とほぼ一致したことから, $\text{S}_2^{2-}/\text{S}^{2-}$ レドックスの高い可逆性が示された. 一方, 実験番号 201802080 での Mo *K*-edge XANES測定において, Mo の *K* 吸収端はほとんど変化せず, 試料中の Mo の価数変化はわずかであった. 以上から, 本材料のレドックス反応は $\text{S}_2^{2-}/\text{S}^{2-}$ レドックスが主であると推察される.

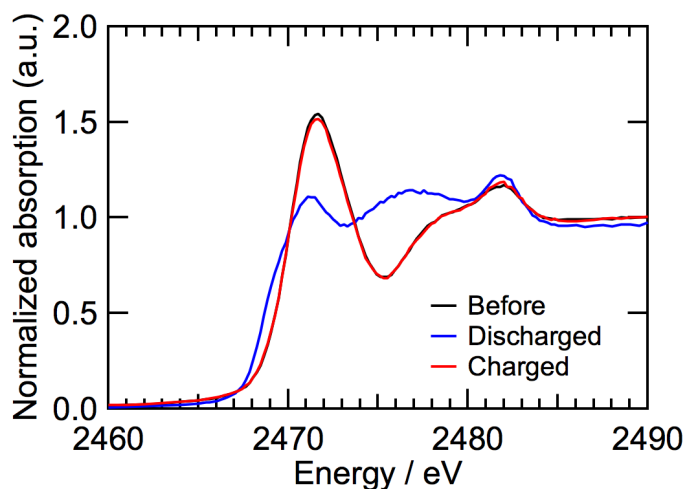


Fig. 1. S *K*-edge XANES spectra of $(\text{Mo}_3\text{S}_{11})_n$ polymer cathode during charge/discharge.

4. 参考文献

- 1) P. D. Tran, T. V. Tran, M. Orio, S. Torelli, Q. D. Truong, K. Nayuki, Y. Sasaki, S. Y. Chiam, R. Yi, I. Honma, J. Barber, V. Artero, Nat. Mater. 15 (2016) 6640.
- 2) Q. D. Truong, M. K. Devaraju, D. N. Nguyen, Y. Gambe, K. Nayuki, Y. Sasaki, P. D. Tran, I. Honma, Nano Lett. 16 (2016) 5829.
- 3) B. Ravel, M. Newville, J. Synchrotron Rad. 12 (2005) 537–541.