

XAFS を用いた超原子価硫黄・セレン化合物の酸化状態に関する研究

Local structure studies of hypervalent S and Se compounds by XAFS

中野 秀之^a, 今田 康公^b, 山本 陽介^b, 小川 雅裕^c, 太田 俊明^c
 Hideyuki Nakano^a, Yasuyuki Imada^b, Yohsuke Yamamoto^b, Masahiro Ogawa^c, Toshiaki Ohta^c

^a豊田中央研究所, ^b広島大学大学院理学研究科, ^c立命館大学 SR センター
^aTOYOTA CENTRAL R&D Labs., ^bHiroshima University, ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

超原子価 16 属元素(S, Se)アニオンを電気化学的に酸化・還元した際の反応機構を調べるために、S K-、及び Se L3-吸収端の XANES 測定を行った。その結果、S 系では、充電時にアニオン (2472.9eV) が酸化され、新しくラジカルに起因するピークが 2475.6eV に観察された。放電時にはラジカルが再びアニオンに還元される事も明らかになった。これらの結果は、超原子価元素アニオン化合物が電気化学的な酸化・還元により、可逆的にラジカル・アニオンへ変化する事を示している。

To probe the redox mechanism and the electrochemical reversibility of the hypervalent S and Se compounds, K-edge and L3-edge XAFS of starting, fully oxidized, and reduced electrodes were monitored, respectively. In the XAFS experiments, the starting anion sample had one peak (2472.9eV); however, new peak at 2475.6eV could be observed after oxidation (charge). Upon the subsequent reduction (discharge) of the oxidized species, the peak corresponding to the starting anion appeared again, further confirming the reversibility of the oxidation–reduction process.

Keywords: hypervalent compound, radical, S K-XANES, Se L3-XANES, electro chemistry

背景と研究目的: 車載用電源として高速充放電可能な蓄電デバイスに対するニーズが高まりつつあるが、高エネルギー密度と高出力密度を満足するシステムはこれまで報告されていない。一方、超原子価 16 族元素 (S, Se) アニオンは、溶液では比較的高い電位で酸化反応が進行し、酸化により発生する超原子価ラジカルは高い熱的安定性を有していることが知られている。この性質を利用すれば、高い起電力と優れたサイクル特性を有するラジカル電池への応用が期待できる。そこで本研究では、固体状態の電気化学特性と局所構造の相関を明らかにするために、電気化学的に酸化・還元した課題化合物の XAFS 測定を行った。

実験: 試料は下記の手順で調整した。

- (1) S-Et₄N (あるいはSe-Et₄N)、アセチレンブラック、テフロンバインダーを重量比で 70:25:5 に混合したものを SUS メッシュに圧着して電極を作製した。
- (2) 炭素を負極に、(1) を正極に、TEAPF₆/PC を電解液としてセルを組んだ。
- (3) 上限電位を 1.2V、下限電位を 0.1V として、充放電を行い、各電位の試料を XAFS 測定に

供した。

立命館大学 SR センター BL-10 にて、S K 吸収端および Se L3 吸収端の XANES 測定を行った。分光結晶は Ge(111) と Beryl(10-10) を用い、測定モードは蛍光 X 線による部分蛍光収量 (PFY) と試料電流による全電子収量 (TEY) を同時に用いて行われた。

結果、および、考察: Fig. 1 に評価セルの充放電特性を示す。負極に炭素 (~3V vs. Li) を用いているため、セル電位は 1V 級となっているが、充放電可能であることを確認した。この場合、充電容量は正極重量当り 35mAh/g 取り出すこと事できた。S-Et₄N では一電子酸化反応が進行した場合の理論容量は、34.8mAh/g であるため、ほぼ、理論値の容量が得られた事になる。一方、放電容量は 22mAh/g となり、不可逆容量は 13mAh/g であった。つまり、約 1/3 が初期と同じ状態に戻らない事が示された。

Fig. 2 に Fig. 1 中の ①~⑤ で調整した電極試料の S K 吸収端スペクトルを示す。初期 ① の電極は、2472.9eV にピークを持ち、これが超原子価硫黄アニオンのピークである事が示された。引き続き電気化学的に充電が進むと (②→③)、新しく 2475.6eV にピークが現れ

た。一方、放電側では (④→⑤)、2475.6eV のピークが減少し、2472.9eV のピークが再び現れた。なお、2482.0eV は集電体に用いた SUS メッシュ由来のピークである。Fig.1 で得られた充電容量より、③の状態の S-Et₄N は、ほぼ一電子酸化状態にあると考えることができる。従って、Fig. 2 で現れた 2475.6eV はアニオン体が酸化されたラジカル体であると判断できた。Fig. 2 のスペクトル③は、2472.9eV にショルダーがあるものの、ほぼラジカル体へ変化している事が判った。一方、セル電位を 0.1V まで放電しても (⑤)、ラジカル体のピークが残存しており、これは、Fig. 1 の不可逆容量と一致を示した。この原因は現在検討中であるが、試料の電解液への溶解、あるいは立体障害によると推察している。

Fig.3 に Se-Et₄N で S 系と同様に調整した試料の Se L3 吸収端のスペクトルを示す。PFY 蛍光収量法はある程度 S/N 良いスペクトルが得られたが、TEY 電子収量法ではシグナルの小ささから非常にノイジーなスペクトルとなり、有意なスペクトルは得られなかった。

今回の結果より、固体状態の S-Et₄N は電気化学的酸化・還元により、超原子価硫黄アニオンは、超原子価硫黄ラジカルへ可逆的に変化する事が明らかになった。

論文・学会等発表

[1]丸山仁、今田康公、中野秀之、中本真晃、関口章、山本陽介
高周期元素に redox 中心を持つラジカル化合物の電気化学特性とその応用
日本化学会第 94 春季年会

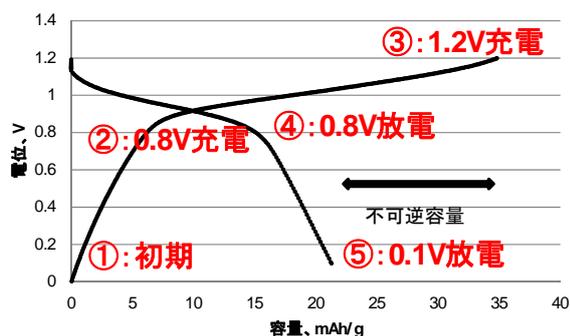


Fig. 1. First charge-discharge curves of S-Et₄N cell at 1C rate between 0.1 and 1.2V. The number is: starting (①), oxidized (③) and reduced (⑤) materials.

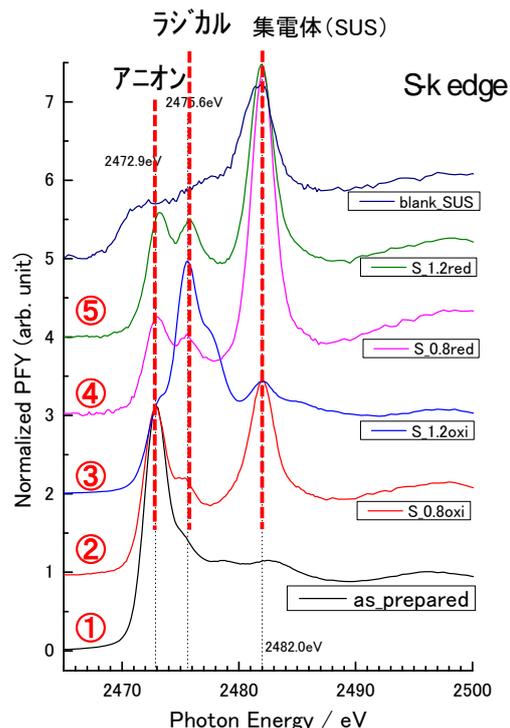


Fig. 2. S K-edge XANES spectra of S-Et₄N

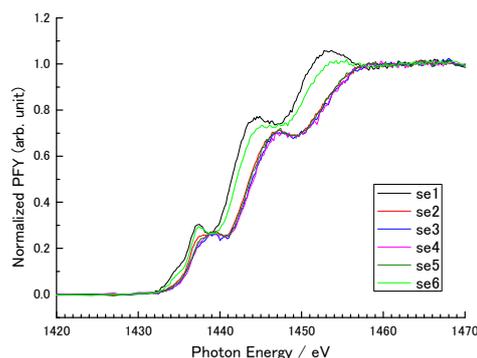


Fig. 3. Se L3 K-edge XANES spectra of Se-Et₄N