課題番号　:2018A-E01

利用課題名（日本語）　:固体電気化学反応を利用した光機能性物質の光学特性制御に関する機構解明

Program Title (English)　: Reaction mechanism studies on optical property control of photo-functional materials by using solid-state electrochemistry

利用者名（日本語）　:吉川浩史 1), 王恒 1), 畑尾秀哉 1), 清水剛志 1)

Username (English)　:H. Yoshikawa1), H. Wang1), S. Hatao1) , T. Shimizu1)

所属名（日本語）　:1) 関西学院大学理工学部

Affiliation (English)　:1) School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University

キーワード：XAFS, Electrochemisrty, Layered composite materials

1. 概要（Summary ）

本研究では、これまでの固体電気化学反応を利用した酸化物や金属錯体の磁気特性制御に関する研究を基に、発光性金属錯体の電気化学的光学特性制御を目的とし、発光性金属錯体の電気化学反応過程における反応機構解明を行った。ここでは、発光特性を示すことが期待される金属錯体 $K_3[H_3AgPW_{11}O_{39}]$(AgW-POM)を対象に、AgW-POM そのもの(Asp-AgW-POM)、AgW-POM を 200℃で乾燥したもの(200-AgW-POM)、AgW-POM を硫黄と混合したもの(S-AgW-POM) の W L^I および L^{III}-edge XAFS を測定した。得られた 3 種の W L^{III}-edge EXAFS スペクトルを解析したところ、これらはどれも W-O に帰属される 1～2Åの同じ位置に２つのピークを示し、局所構造変化がないことが明らかとなった。さらに、S-AgW-POM の電気化学反応中の変化を調べるため、その電気化学反応中の W L^I-edge XANES および W L^{III}-edge EXAFS 測定を行ったところ、本研究で用いた電解質溶液の影響により電気化学反応を示さないことが分かった

以上より、発光特性を示すであろう AgW-POM は焼成や硫黄との混合によっても構造が壊れないことを明らかにする一方で、その電気化学反応過程における電子状態や構造変化を検討することはできなかった。

2. 実験（目的,方法）（Experimental）

固体電気化学反応は、数ボルトおよび数ミリアンペアといった微弱な電気信号・刺激の出し入れによって起きる電極材料への電子の授受と電極界面および電極内へのイオンの拡散・集積から成り、電池など様々な電気化学エネルギーデバイスの基本原理となっている。このように応用的側面が重視される一方で、電極材料の基礎物性を変化させることが可能なため、様々な物質の固体電気化学反応を検討することは、新たな機能や現象・原理の開拓につながる。申請者はこれまでに、固体電気化学反応を利用した酸化物や金属錯体の磁気特性制御に関する研究に精力的に取り組み、微弱な電気刺激によるイオン及び電子の出し入れが引き起こす新奇磁性および磁性スイッチングを見出してきた。このように、固体電気化学反応は固体物性を変化させる有用な手法であるが、光学特性についてはエレクトロクロミズムを除くと、報告例は少ない。最近、申請者らは、発光特性を示すであろう金属錯体を用いて、電気化学的な光学特性制御に取り組んでいるが、その機構については明らかではない。本研究では、X 線吸収微細構造(XAFS)分析を利用した電気化学的な光学特性変化の機構解明を目的とする。

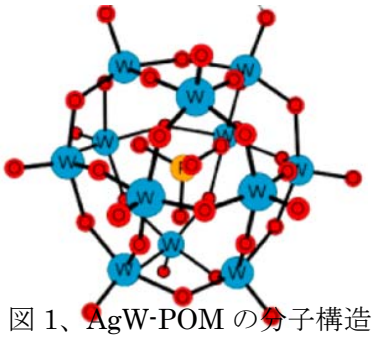

図 1、AgW-POM の分子構造

ここでは、発光特性を示すことが期待される金属錯体 $K_3[H_3AgPW_{11}O_{39}]$(AgW-POM、図 1)を対象に、AgW-POM そのもの(Asp-AgW-POM)、AgW-POM を 200℃で乾燥したもの(200-AgW-POM)、AgW-POM を硫黄と混合したもの(S-AgW-POM)の W L^I および L^{III}-edge XAFS を BL14B1 にて測定した。また、電気化学反応中の金属錯体の変化を見るため、S-AgW-POM、バインダー、導電性付与材からなる電極を作用極、リチウム金属

を対極とする電池を operando XAFS 用の特別な電池セルを用いて作製し、これを BL14B1 ハッチ内に持ち込んで、ハッチ外にある PC と充放電装置から電池の充放電を制御しながら、透過法で W L^{I} および L^{III}-edge XAFS 測定を行った。なお、正極（直径 1.4cm）および Li の厚みを約 0.2mm、正極中の金属錯体濃度を 30-40wt%（正極の全重量は約 40mg）とし、測定対象とする W イオンの正極中濃度が約 20wt%になるようにした。得られた XAFS スペクトル中、W L^{I}-edge XANES からは W イオンの価数を、W L^{III}-edge EXAFS からは W イオン周りの局所構造を解析し、各過程における AgW-POM の電子状態および構造変化について検討した。

3. 結果と考察（Results and Discussion）

まず、Asp-AgW-POM、200-AgW-POM、S-AgW-POM の W L^{I}-edge XANES より、吸収端エネルギーおよびスペクトル形状がほぼ同じであることから、200℃での焼成や硫黄との混合によって、AgW-POM 分子中の W の価数変化は起きないことが分かった。

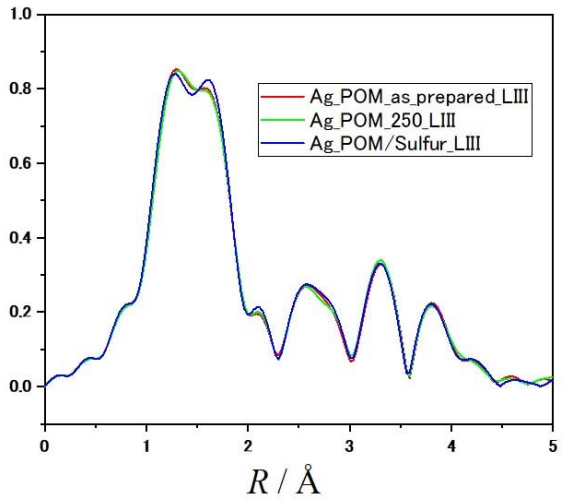

図 2、Asp-AgW-POM、200-AgW-POM、S-AgW-POM の W L^{III}-edge EXAFS スペクトル

また、上記 3 種の W L^{III}-edge EXAFS スペクトル（図 2）を解析したところ、これらはどれも W-O に帰属される 1～2Åの同じ位置に 2 つのピークを示し、局所構造変化がないことが明らかとなった。粉末 X 線回折の結果からは、上記 3 種の回折パターンは大きく異なっており、結晶中の分子配列などは焼成や硫黄との混合により変化するものの、電子状態や分子構造自体はほぼ変化しないことが示唆され、電気化学反応においても分子構造などの維持が期待される。

次に、S-AgW-POM について、その電気化学反応中の W L^{I}-edge XANES および W L^{III}-edge EXAFS 測定を行った。その結果、電極にしただけの状態、充電後および放電後の W L^{I}-edge XANES（図 3）は、S-AgW-POM のものとほぼ同じあった。W L^{III}-edge EXAFS スペクトルについても、電極にしただけの状態、充電後および放電後と S-AgW-POM はほぼ一致しており、このことは、電気化学反応が起きていないことを示唆する。これは、今回用いた電解質および電解液の問題と考えられ、今後は、電気化学反応が起きるような電解質や電解液の選択が非常に重要になると思われる。なお、Ag K-edge XAFS についても上述の化合物群について検討を行ったが、Ag の含有量が少ないために、質的に十分なスペクトルを得ることはできなかった。

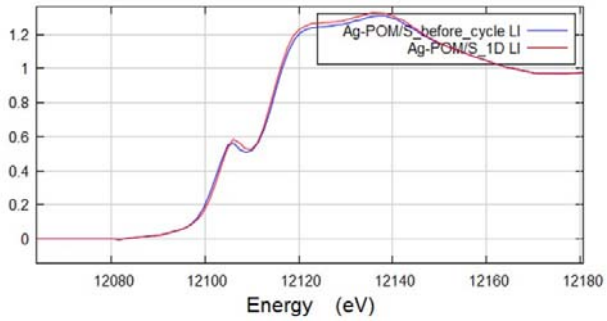

図 3、S-AgW-POM の充放電前及び放電後の W L^{I}-edge XANES スペクトル

以上の結果より、今回の実験からは、AgW-POM の電気化学反応過程における電子状態及び構造変化を検討することはできなかった。一方で、AgW-POM は焼成や硫黄との混合によっても構造が壊れないことが分かった。今後は、AgW-POM の発光特性を検討するとともに、その電気化学反応による発光特性変化と XAFS による電子状態及び構造変化を総合的に検討することで新しい現象を見出す予定である。

4. その他・特記事項（Others）

共同研究者

松村大樹（原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・副主任研究員）