



金属硫化物のレドックス反応分析

奈須 滉, 小林 弘明, 宮本 理気, 松井 雅樹
北海道大学

キーワード：ナトリウムイオン電池, 金属硫化物正極, アニオンレドックス

1. 背景と研究目的

ポストリチウムイオン電池としてナトリウムイオン電池が注目されており、我々のグループでは金属硫化物正極活物質の研究開発を進めている。特に FeS_4 四面体鎖をホスト構造とする材料群に着目している。本材料では Fe と S の両方が酸化還元に参加し高容量を示す^[1]。

一方で、S の酸化還元は不可逆的にホスト構造を変化させることが示唆されており、反応の可逆性の向上には詳細な解析が必要となる。また、酸化還元反応に参加する S^{2-} の電子状態は結合する遷移金属によって大きく変化し、反応の可逆性に影響を与えられとされる。

本研究では、Fe を Co に置換した材料である Na_2CoS_2 の作製を検討し、その電子状態の解析を行なった。加えて、 Na_2FeS_2 と S2p の K 端の電子状態を比較し、中心カチオンが及ぼす電子状態の変化について考察した。

2. 実験内容

Na_2CoS_2 は、 Na_2S 、Co、S を化学両論比で混合、圧粉成形後、Ar 下において 700°C で 5 時間焼成し合成した。S K-edge XAS 測定は全電子収量法と蛍光収量法にて測定し、解析には Athena を用いた^[2]。

3. 結果および考察

Fig.1 に合成材料、参照資料の S K-edge XANES スペクトルを示す。 Na_2CoS_2 は 2469.5 eV にピークを示し、 Na_2S (2471 eV) や Na_2S_2 (2470 eV) で見られるピークよりも低エネルギー側に位置することから、Na-S や S-S 由来ではなく Co^{2+} - S^{2-} 混成軌道に対応するピークであると推察される。

Na_2FeS_2 の Fe^{2+} - S^{2-} 混成軌道に由来するピーク (2469 eV) と比較した際、より高エネルギー側にシフトしており、共有結合性が向上していることが示唆される。

このことから、遷移金属の置換によって、 S^{2-} との間に形成する結合の共有結合性を制御可能であることが示唆される。また、酸化還元時の S の結合乖離の可逆性についても、この共有結合性の違いが影響を及ぼすことが期待できる。

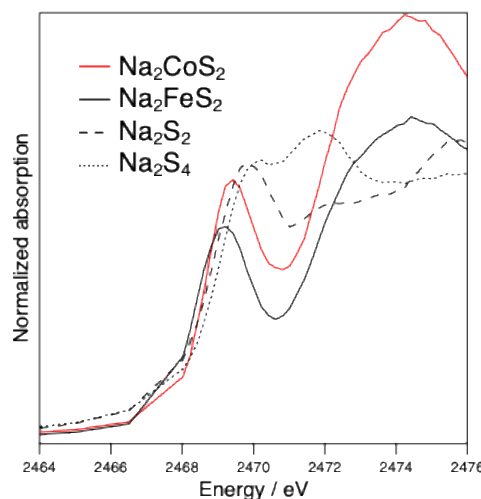


Fig.1 S K-edge XANES スペクトル

4. 参考文献

1. A. Nasu *et al.*, *Small* 18, 2203383 (2022).
2. B. Ravel *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* 12, 537 (2005).