



鉄系硫化物における酸化還元反応のその場観測

奈須 滉, 宮本 理気, 小林 弘明, 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

ナトリウム二次電池の開発において、高い容量と可逆性を示す正極活物質の新規探索が必要とされている。中でも遷移金属硫化物系の活物質は、高い電子伝導性やイオン拡散を可能とし、S の酸化還元が可逆に反応に寄与することから、高いエネルギー密度を示すことが期待されている。中でも四面体 FeS_4 が稜共有した鎖状骨格を示す Na_2FeS_2 では、カチオンおよびアニオンが各 1 電子分の反応を可逆に示し、高容量な作動が可能となることが報告されている^[1]。初期の充電反応においては、カチオンの酸化反応後に、アニオンである S の酸化反応が寄与する段階的な反応が観測される。一方で、このアニオンレドックスが引き起こす構造的変化が、放電反応時の酸化還元対の反応順序が複雑に変化するため、その場観測による追跡が必要となる。

本研究では、 Na_2FeS_2 活物質中の Fe の反応をその場観測によって追跡可能とするセットアップ構築を検討した。

2. 実験内容

Na_2FeS_2 は、 Na_2S 、Fe、S を化学両論比で混合し、アルゴン気中で 550°C で 12 時間焼成し、急冷することで合成した。得られた Na_2FeS_2 は、Acetylene Black と PVdF バインダーと 85:5:10 の重量比となるようにスラリー塗工によって複合体電極を得た。Na 金属を対極とし、アルミラミネートパウチに電解液とともに封入したものをハーフセルとした。このセルに対し、Fe K-edge XAS 測定を透過法によって実施し、合成粉末を同様に測定した場合の電子状態と比較することで、その場観測に向けての予備検討を実施した。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(Pristine)とその場観測用ハーフセル(Operando cell)から得られたスペクトル、参照試料 Fe, FeS_2 の Fe K-edge XANES スペクトルを示す。初期に合成した Na_2FeS_2 の吸収端は、7115.4 eV にあり、参照とした Fe (7109.8 eV) や FeS_2 (7115.2 eV) と比較した際、 FeS_2 と近いことから初期は Fe^{2+} の電子状態を示すことがわかる。上記より仕込み組成通りの価数となっており、合成が既報と同様の電子状態を示すことが明らかとなった。

また、Operando cell のスペクトルでは、Fe K-edge 吸収端近傍での吸収が生じていることから、活物質に含まれる Fe 由来の吸収が見られていることがわかる。また、吸収端付近の形状も Pristine と一致しており、 Na_2FeS_2 に由来する吸収であり、セル構築後のカレンダー劣化や電解液との顕著な反応が見られないことが示唆され、その場測定が可能であることが検証された。

4. 参考文献

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

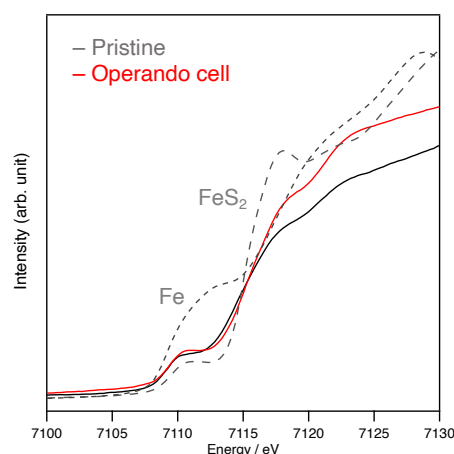


Fig.1 Fe K-edge XANES スペクトル