



硫化物における S の酸化還元反応と局所構造変化の解析

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 の酸化還元が反応に寄与することから、エネルギー密度の向上が可能となることが期待されている。現在最も広く利用されている活物質として層状の TiS_2 が知られているが、酸化還元機構は複雑であり、古くは Rouxel らの研究にあるようにカチオンとアニオンが反応に寄与し¹⁾、組成と構造によってホール-2 量体化を含む大きな構造変化を生じる。

本研究では、 TiS_2 と比較し、さらに高容量が期待できる Na_2TiS_3 に注目し、その S の電子状態を評価する。 Na_2TiS_3 では、2 電子反応が観測される一方で、遷移金属となる Ti は d^0 の電子状態となることが予想される。酸化還元対と予想される S で特異的な電子状態変化が生じると考えられる。

2. 実験内容

Na_2TiS_3 は、 Na_2S 、 TiS_2 を化学両論比で混合し、圧粉成形した。ペレットをアルゴン気中で 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_2TiS_3 は、Acetylene Black と PVdF バインドと 85:5:10 の重量比となるようにスラリー塗工によって、電極を得た。これらを Na 金属を対極としたハーフセル中で充電、放電し取り出したものを軟 X 線による XAFS 測定を実施した。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(Pristine)と 2 電子酸化反応後(Charged)、還元後(Discharged)の試料および参照試料 TiS_2 の S K-edge XANES スペクトルを示す。合成した Na_2TiS_3 は、2469 eV および 2471.0 eV にピークを示した。参照試料となる TiS_2 の Ti^{4+} - S^{2-} 混成軌道への遷移に対応する吸収と一致しており、類似の電子状態を示すことが示唆される。また、 Na_2S_4 (2470, 2473 eV) で見られるピークとも異なることから、合成時に S-S 二量体が形成されていないことが示唆されている。

また、充電後の Ti^{4+} - S^{2-} 混成軌道に由来するピーク(2471.4 eV)では、合成試料と比較して高エネルギー側にシフトしており、 S^{2-} の酸化し、ホールが形成していると考えられる。放電後には、 Ti^{4+} - S^{2-} 混成軌道に由来するピーク(2471.4 eV)は、低エネルギー側へのシフトが観測されず、合成試料とも一致しないことから S^{2-} の還元が可逆でない。S の酸化還元を主とした反応によって不可逆な変化を示すことが示唆された。

4. 参考文献

1. J. Rouxel *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 9 (1996) 1053.
2. A. Nasu *et al.*, *Chem. Lett.*, 48 (2019) 288.

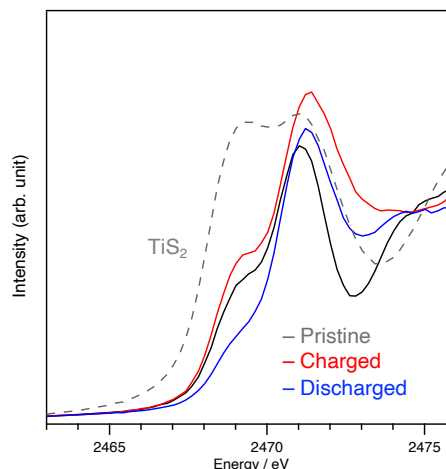


Fig.1 S K-edge XANES スペクトル