



ナトリウム金属硫化物の電子状態分析

小林 弘明, 奈須 滉, 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おり、Fe と S の両方が酸化還元に寄与し高容量を示す^[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。本研究では、 FeS_4 四面体鎖を有する Na_2FeS_2 の可逆性向上を目指し、充放電時の構造変化と Fe、S の酸化還元反応の相関解析を進めている。本実験では Na_2FeS_2 と部分酸化体 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ ($\text{Na}_{1.5}\text{FeS}_2$) の電子状態解析を行った。

2. 実験内容

Na_2FeS_2 と $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ は、 Na_2S 、Fe、S を化学両論比で混合、圧粉成形後、Ar 下において 5 h 700°C で焼成し合成した。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_2FeS_2 は 2469 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 $\text{Fe}^{2+}\text{-S}^{2-}$ 混成軌道に対応するピークであると推察される。また、 Na_2FeS_2 の部分酸化体である $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ ではピークの低エネルギーシフトが観察された。これは $\text{Fe}^{2+}\text{-S}^{2-}$ 混成軌道から電子が引き抜かれた軌道、すなわち Fe が酸化されたことに対応する。 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ では Na_2S_2 で見られる S-S 結合に由来するピークは見られておらず、 $\text{Na}_2\text{FeS}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ ではカチオンレドックスのみが進行し、より深い酸化で S の酸化反応が起こることが予想される。

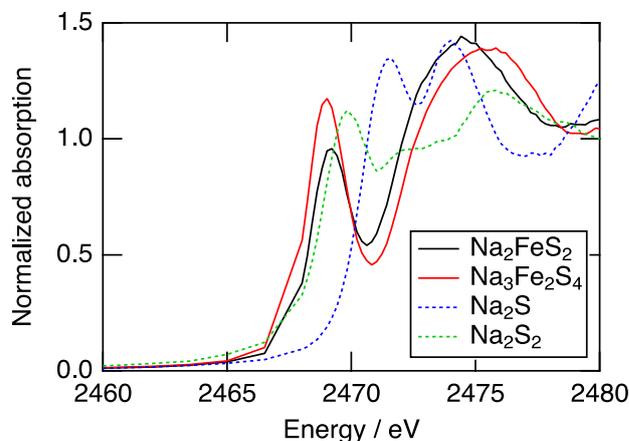


Fig.1 S K-edge XANES スペクトル

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).