



# 全固体電池における鉄系活物質 $\text{Na}_2\text{FeS}_2$ の電子状態解析

土本 晃久<sup>1</sup>・大久保 将史<sup>1</sup>・奈須 滉<sup>2</sup>・作田 敦<sup>2</sup>  
山田 淳夫<sup>1</sup>・辰巳砂 昌弘<sup>2</sup>・林 晃敏<sup>2</sup>  
1 東大院工, 2 阪府大院工

キーワード：全固体ナトリウムイオン電池，鉄系硫化物正極，軟 X 線 XAFS

## 1. 背景と研究目的

持続可能な社会の実現に向け、再生可能エネルギーの電力系統への連系化を可能にする大型蓄電デバイスの開発は急務である。全固体ナトリウムイオン電池は、従来の有機電解液系リチウムイオン電池と比較し、安全性と元素戦略の観点から大型化に適している。近年、室温で良好なイオン伝導特性を示す電解質材料として  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  ガラスセラミックが報告された一方で<sup>1</sup>、 $\text{Na}_3\text{PS}_4$  電解質の電位窓内で高エネルギー密度を実現する安価な正極材料の開発には至っていない。この課題を解決する材料として、安価な鉄を用い、一次元ナトリウムイオン拡散経路を持つ  $\text{Na}_2\text{FeS}_2$  が、120 サイクルに渡り 300 mAh/g の高い充放電容量を示すことが報告された<sup>2</sup>。 $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}\text{S}_2 \leftrightarrow \text{Na}_1\text{Fe}^{3+}\text{S}_2$  の反応に相当する約 160 mAh/g を超える充放電容量については、硫化物イオンが可逆的に電荷補償に寄与すると考えられる。本研究では、充放電試料を用いた軟 X 線吸収分光を通して、 $\text{Na}_2\text{FeS}_2$  の反応機構を明らかにする。

## 2. 実験内容

$\text{Na}_2\text{FeS}_2$  は過去の報告に基づき<sup>2</sup>、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、Fe、S を化学量論比で混合し、熱処理することで得られた。充放電試料の調製には、 $\text{Na}_2\text{FeS}_2$  活物質、 $\text{Na}_3\text{PS}_4$  電解質、アセチレンブラックを 40:60:6 の重量比で混合した正極複合体、 $\text{Na}_3\text{PS}_4$  電解質、Na-Sn 対極を積層した全固体セルを用いた。全固体セルより剥離した  $\text{Na}_{2-x}\text{FeS}_2$  及び  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  を含む粉末を、大気圧 XAFS 用サンプルホルダーに糊付したカーボンテープに塗布し、BL6N1 にて S K 吸収端軟 X 線吸収分測定を行った。

## 3. 結果および考察

$\text{Na}_2\text{FeS}_2$  は、3.2-0.8 V vs. Na-Sn の電圧範囲において  $\text{Na}_2\text{FeS}_2 \leftrightarrow \text{Na}_{0.2}\text{FeS}_2$  の反応に相当する約 300 mAh/g の充放電容量を示した。Fig. 1 に  $\text{Na}_2\text{FeS}_2$  活物質、 $\text{Na}_2\text{FeS}_2$  第一サイクル満充電試料、及び  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  電解質の S K 吸収端軟 X 線吸収分光スペクトルを示す。 $\text{Na}_2\text{FeS}_2$  では、2469 eV 付近に pre-edge ピークが観察され、これは S 1s 軌道から S 2p-Fe 3d 混成軌道への遷移に対応すると考えられる。満充電試料では、混合した  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  電解質のスペクトルが支配的であり、定量的・定性的解析は困難であった。

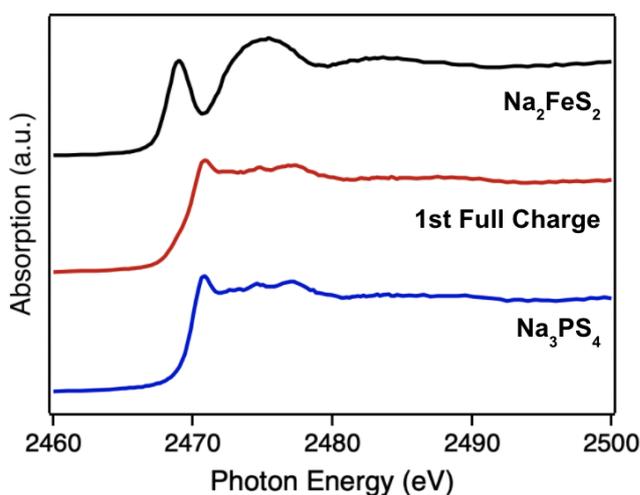


Fig.1  $\text{Na}_2\text{FeS}_2$  活物質、 $\text{Na}_2\text{FeS}_2$  第一サイクル満充電試料、及び  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  電解質の S K 吸収端軟 X 線吸収分光スペクトル

## 4. 参考文献

1. HAYASHI, Akitoshi, et al. *Nature communications*, 2012, 3.1: 1-5.
2. 奈須 滉 他, 第 45 回固体イオニクス討論会講演要旨集, 2019, 3A-09.