



# 金属硫化物のレドックス反応分析

奈須 滉, 宮本 理気, 松井 雅樹, 小林 弘明  
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。FeS<sub>4</sub>四面体鎖を宿主構造とする材料群では、アニオンであるSが酸化還元に参加することで、容量の増加が報告されている<sup>[1]</sup>。一方で、Sの酸化還元は不可逆的に宿主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<sub>4</sub>四面体鎖を有するNa<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub>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<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub>の電子状態解析と局所構造解析を行った。

## 2. 実験内容

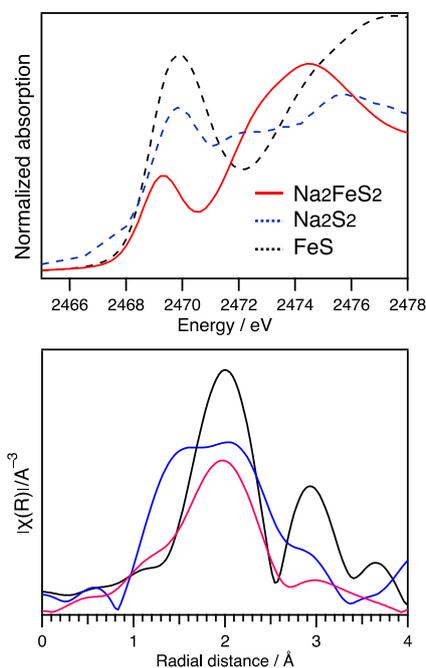
Na<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub>とNa<sub>3</sub>FeS<sub>4</sub>は、Na<sub>2</sub>S、Fe、Sを化学両論比で混合、圧粉成形後、Ar下において5 h 700°Cで焼成し合成した。S K-edge XAS測定は全電子収量法と蛍光収量法にて測定し、解析にはAthenaを用いた<sup>[2]</sup>。

## 3. 結果および考察

Fig.1に合成材料、参照資料のS K-edge XANES スペクトルおよび動径分布関数を示す。Na<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub>は2469 eVにピークを示し、FeS (2470 eV)と同様にFe<sup>2+</sup>-S<sup>2-</sup>混成軌道に対応するピークが観測されていると考えられる。Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>で観察された2472 eVのS<sup>2-</sup>-S<sup>2-</sup>混成軌道に由来するピークは、初期状態では観測されず、充放電前の構造では、アニオンのダイマーは形成されていないと推察される。

Na<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub>の動径分布関数では、2 Åに強いピークを示し、FeSと類似の原子相関を示すことから、Sに対してはFeが第一近接となることが示唆されている。また、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>におけるS-Sダイマーに由来の短距離秩序が観察される一方で、Na<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub>では、短距離の相関は観察されておらず、S-S間は十分に離れていると考えられる。

上記から初期の構造では、概ねS-S同士の結合による構造の歪みが生じていないことが明らかとなった。



## 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).

Fig.1 S K-edge XANES スペクトル(上段)  
動径分布関数 (下段)