

## XAFS 測定による硫黄-炭素コンポジット材料の解析

### Local and electronic structure analysis of sulfur-carbon composites by X-ray absorption fine structure

竹市 信彦<sup>a</sup>, 小島 敏勝<sup>a</sup>, 安藤 尚功<sup>a</sup>, 妹尾 博<sup>a</sup>, 中西 康次<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Nobuhiko Takeichi<sup>a</sup>, Toshikatsu Kojima<sup>a</sup>, Hisanori Ando<sup>a</sup>, Hiroshi Senoh<sup>a</sup>, Koji Nakanishi<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>産業技術総合研究所電池技術研究部門, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Research Institute of Electrochemical Energy, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: n.takeichi@aist.go.jp

我々は、新奇な硫黄系正極材料として、高容量で比較的高いサイクル安定性を有する安価な硫黄-炭素コンポジット材料(SPEG)を開発した。SPEG は、硫黄とポリエチレングリコールを還流・熱処理することにより作製した。SEPG はその合成条件により、充放電容量が大きく異なっており、この電池特性と局所構造との相関関係を調べるため、主な構成成分である硫黄(S)の K 吸収端 XAFS 測定を行い、その局所構造解析を行った。この結果、合成条件により S 原子の局所構造は大きく変化することが分かった。高容量を呈す SPEG 中の S は、環状分子の S<sub>8</sub> 構造を有するのではなく、S-C 間に特有な結合を有することがわかった。この結合状態によって、サイクル特性が優れて高容量な電池特性が発現したと考察する。

We developed a new sulfur cathode material, sulfurized polyethylene glycol (here after denoted as SPEG) produced by heat-treatment of the mixture of polyethylene glycol and sulfur, and found to show a high discharge capacity and excellent charge-discharge cycles in a coin cell. In this study, we synthesized SPEG at various conditions and investigated local structure and chemical state of S in SPEG to discuss electrochemical properties of SPEG. From the results of S K-edge XANES measurement, we speculate that free S, such as S<sub>8</sub> molecule, is absent in the composite and that new chemical states are formed between S and C in the composites. The electrochemical properties, good capacity and relatively good cyclability as Li-ion battery cathode, are influenced by those chemical states.

**Keywords:** Sulfur, S K-XANES, Li-ion battery

#### 背景と研究目的

正極活物質としての硫黄は高い容量を持ち、安価で資源量豊富かつ環境負荷の低い次世代の正極材料として開発が行われている。しかし、これまで多くの報告では硫黄系正極は Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub> の電解液への溶出と、酸化還元シャトルによりサイクル劣化が起きることが知られている。この硫黄の溶出を抑えるために、これまで硫黄は種々のカーボン材料とのコンポジット化や、PAN などの高分子材料との反応により得られた材料が検討されてきた[1]。

このような状況の中、我々は、安価なポリエチレングリコールを硫黄と還流・熱処理を通じて、新たに高容量な硫黄-炭素コンポジット材料 (SPEG) を創製した[2]。しかしながら、合成条件の違いにより、この材料の充放電容量が大きく変化することがわかってきた。これらは SPEG 中の硫黄の存在状態が電池特性に影響を及ぼしていると推察できる。そこで、SPEG 中の S の周辺の局所構造と電池特性との関係性を明らかにするために、S の K 吸収端 XAFS 測定により、局所構造解析をおこなった。

## 実験

硫黄-炭素コンポジット材料は下記の手順で合成した。

- (1) 硫黄(325g)とポリエチレングルコール(230.2g)を混合。
- (2) 窒素中で561 Kで5時間還流。
- (3) 冷却後、乳鉢を用いて粉碎。
- (4) 粉碎した試料を、再度、窒素中で573 ~ 1073 K、2時間熱処理を施す。

なお、嫌気性、吸湿性試料が含まれるため、グローブボックス中にてトランスファーベッセルに試料を充填した。

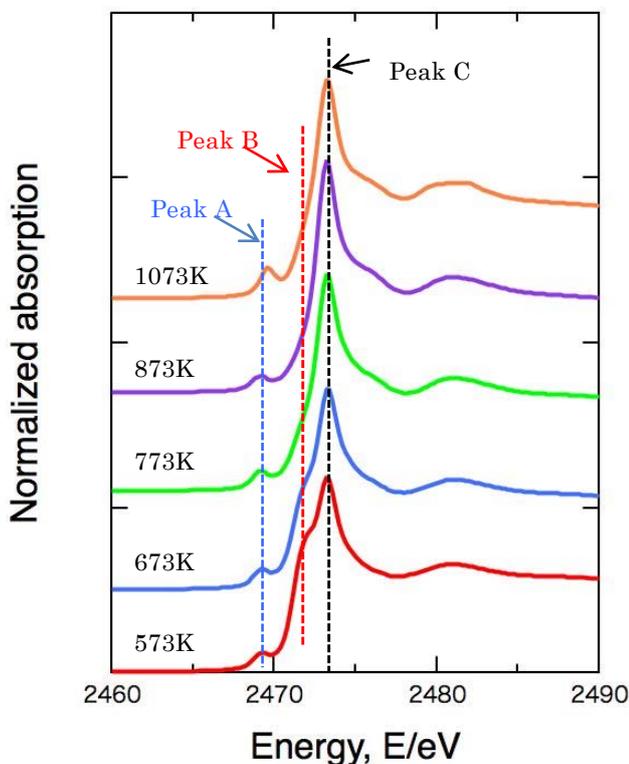
立命館大学SRセンター BL-13において、コンポジット試料、および標準試料のSのK吸収端XANES測定をおこなった。分光結晶はSi(111)を用い、測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)にて行われた。

**結果、および、考察：** Fig. 1、2 に、様々な条件下で合成した SPEG および標準試料の S K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。その構造を推測するために、今回の測定では標準試料として、硫黄、L-シスチン、ルベアン酸を選択した。

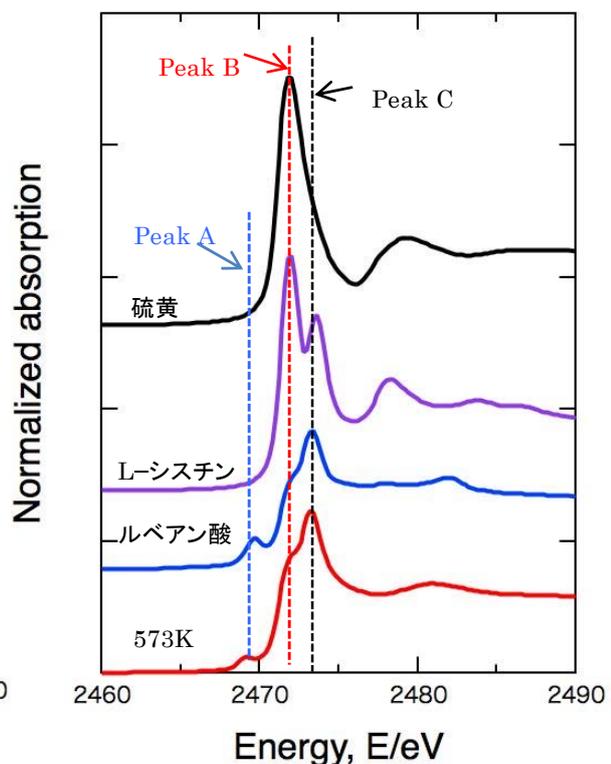
Fig.1 に示した S K 吸収端において、2469 (Peak A)、2472 (Peak B)、および、2473 (Peak C) eV に特徴的なピークを有する吸収スペクトルが得られた。異なる温度で熱処理を施した試料において、Peak A および Peak C の強度は、殆ど変化していない。一方で、2472eV に出現した Peak B の強度は、高温で熱処理を施したコンポジット材料ほど、そのピーク強度は減少する傾向を得た。

Fig.2 に、SPEG と標準試料の S K 吸収端で観察されたスペクトルを比較する。3つのピークを有する SPEG の吸収スペクトルは、環状分子(S<sub>8</sub>)からなる硫黄のスペクトルやジスルフィド結合(S-S 結合)を分子に持つシスチンのスペクトルとは大きく異なることがわかる。一方で、分子内にチオカルボニ基(>C=S)を持つルベアン酸から得られた3つの特徴的なピークを有するスペクトルが、コンポジット材料の吸収スペクトルとほぼ同じスペクトルであった。

以上の結果から、我々が合成した SPEG において、SPEG 中での硫黄は環状分子(S<sub>8</sub>)としては存在



**Fig. 1.** Observed S K-edge XANES spectra of SPEG.



**Fig. 2.** Observed S K-edge XANES spectra of SPEG and references.

せず、炭素と結合しチオカルボニ基を有することがわかった。また、この材料に特有な硫黄と炭素間の結合が、合成温度の上昇とともに消滅することがわかった。

今後、EXAFS 測定を実施し、合成条件によるコンポジット材料の構造変化、例えば、硫黄-硫黄、硫黄-炭素間距離や配位数の変化を評価し、全散乱測定から得られる二体分布関数と対比しつつ、詳細な構造変化を議論したい。

#### 参考文献

[1] T. Miyuki, T. Kojima, Y. Okuyama, and T. Sakai, *Sen-i Gakkaishi*, **68**, (2012) 179.

[2] T.Kojima, H. Ando, N.Takeichi and H.Senoh, *ECS Trans.*, **75**, (2017) 201.

#### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は、JST が主催する ALCA-SPRING 成果報告会、および、MRS fall meeting 2016 にて成果を公開した。