

## XAFS 測定によるリチウム硫黄電池正極の局所構造解析

**Local and electronic structure analysis of lithium-sulfur cathode  
by X-ray absorption fine structure**

殿納屋 剛<sup>a</sup>, 松井 由紀子<sup>a</sup>, 日名子 英範<sup>b</sup>, 石川 正司<sup>a</sup>, 光原 圭<sup>c</sup>, 太田 俊明<sup>c</sup>  
Takeshi Tonoyoa, Yukiko Matsui<sup>a</sup>, Hidenori Hinago<sup>b</sup>, Masashi Ishikawa<sup>a</sup>, Kei Mitsuhara<sup>c</sup>, Toshiaki Ohta<sup>c</sup>

<sup>a</sup>関西大学化学生命工学部, <sup>b</sup>旭化成, <sup>c</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, <sup>b</sup>Research and Development Technology Policy Center, Innovation Strategy Dept., Asahi Kasei Corporation, <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: masaishi@kansai-u.ac.jp

我々は、リチウム硫黄電池用正極ホスト材料として、高硫黄担持可能かつマイクロ多孔性カーボンであるアズルミン酸炭化物 (AZC) を開発した。硫黄複合体は AZC と硫黄を混合し熔融拡散法にて細孔内に硫黄を担持することによって作製した。この正極材料は多くの硫黄を担持しながらもサイクル可能であるが、反応機構は明らかになっていない。本研究では各充放電過程における電子・局所構造解析を硫黄の K 吸収端 XAFS 測定により解析した。初回放電時に S<sub>8</sub> から Li<sub>2</sub>S へと変化し、初回充電時にはすべての Li<sub>2</sub>S が S<sub>8</sub> に戻らず一部が他の化学種を形成することが明らかとなった。

We developed azulmic carbon (AZC), which is a high sulfur-supportable microporous carbon, as a cathode host material for lithium-sulfur batteries. The sulfur complex was prepared by mixing AZC with sulfur and loading sulfur into the pores by a melt diffusion method. Although this cathode material can be cycled in spite of a large amount of sulfur, the reaction mechanism is not clear. In this study, electronic and local structural analysis in each charge and discharge process was examined by soft X-ray absorption spectroscopy for S K-edge. This measurement suggested a change from S<sub>8</sub> to Li<sub>2</sub>S at the first discharge. Furthermore, it was revealed that, at the first charge, not all Li<sub>2</sub>S returned to S<sub>8</sub> and some of them formed other chemical species.

**Keywords:** Sulfur, S K-XANES, Activated carbon, Lithium sulfur battery

### 背景と研究目的

リチウム硫黄(Li-S)電池はリチウムイオン電池の約 10 倍の高い理論容量をもつことから、次世代型二次電池として期待されている。正極活物質としての硫黄は高い理論容量を持ち、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。本電池における硫黄は充放電時に生成する反応中間体 Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>(x = 4-8) が電解液中に溶出してしまい、容量減衰につながる問題を抱えている。この問題解決手段として、硫黄を活性炭のマイクロ孔 (2 nm 以下の細孔) に充填することで Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub> (x= 4-8) の溶出を抑制できることが報告されている[1]。

そこで我々は硫黄溶出抑制効果が高くより多くの硫黄が充填可能なマイクロ多孔性カーボンの開発を行っている。AZC は硫黄正極の中でさらに高エネルギー密度化を期待できる材料であった[2]。しかしながら、AZC 硫黄複合体電極の容量発現機構に関しては、充放電曲線からの予測でしかなく十分な解析がなされていない。そこで AZC 硫黄複合体電極中の硫黄の周辺の局所構造と電池特性との関係を明確にするために、硫黄の K 吸収端 XAFS 測定により局所構造解析を行った。

### 実験

AZCと硫黄を重量比にて30:70となるように混合後、428Kまで昇温し5時間保持し硫黄を細孔内に熔融拡散にて担持した。その後573Kまで昇温し2時間保持することによって細孔外に残った余剰な

硫黄を昇華し除去することによって硫黄複合AZCを作製した。硫黄複合AZC、アセチレンブラック、CMC、SBRを重量比にて89:5:3:3で混合し、スラリーをAl集電体に塗布することでAZC硫黄複合電極を作製した。この電極を正極、LiTFSI/G4:HFEを電解液、Liを負極に用いた二極式セルを作製し、所定の電圧になるまで定電流充放電測定を行った。各充放電過程における電極をグローブボックス中にてセル解体し、電極を洗浄しトランスファーベッセルに封入した。

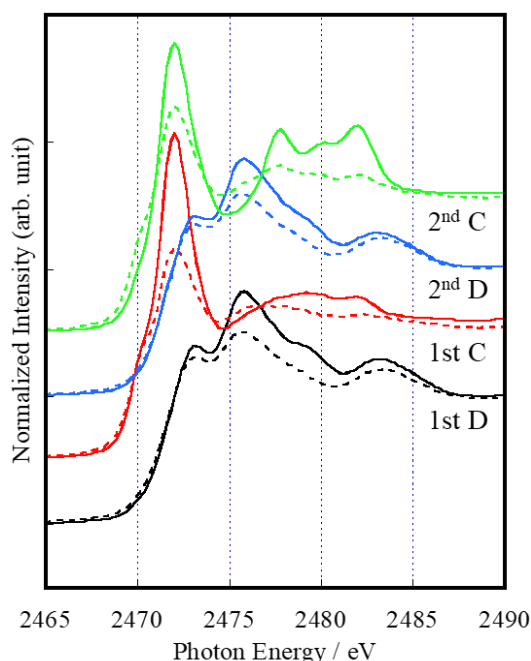
立命館大学SRセンター BL-13において、各充放電過程における電極、および標準試料のSのK吸収端XANES測定を行った。分光結晶はGe(111)を用い、測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)および蛍光収量法(PFY)にて行われた。

### 結果、および、考察

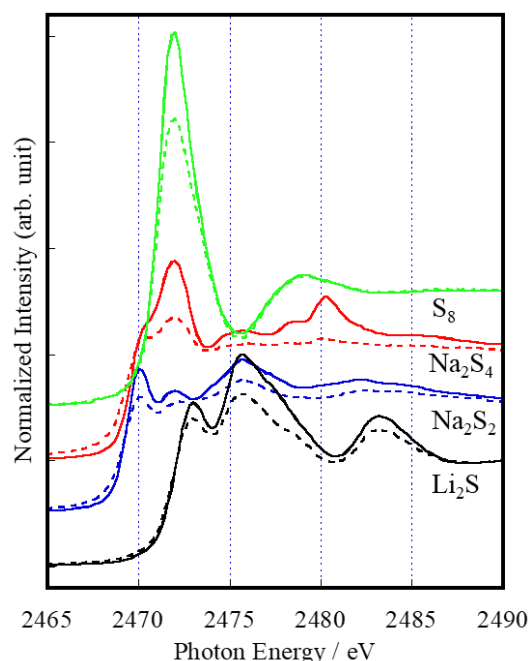
Fig. 1 に 1st, 2nd サイクルにおける満充電(C)・完全放電(D)時の電極の硫黄の K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。なお、各サイクル時の充放電に伴う硫黄の状態を推測するために、今回の測定では標準試料として、Fig.2 に示す硫黄( $S_8$ )、 $Li_2S$ 、 $Na_2S_2$ 、 $Na_2S_4$ を測定した。また、Fig.1,2 ともに実線に全電子収量法(TEY)、点線に蛍光収量法(PFY)を示す。

まず電極の初期状態の確認のため、AZC と硫黄の複合による化学結合の有無を測定した。すなわち、AZC と硫黄の複合前後において XANES 測定を行ったが、硫黄と炭素との特別な化学結合を意味するスペクトルは観測されなかった。このことから溶融拡散で複合化した硫黄は AZC 細孔内にて化学結合をもたず、細孔内に物理的に担持されていることが明らかとなった。

Fig.1 において、1,2 サイクル目放電完了電極(D)から  $Li_2S$  由来のスペクトルが観測され、放電に伴い  $S_8$  から  $Li_2S$  への反応の進行が明らかとなった。また、満充電電極(C)において、2470eV 付近にわずかであるが、リチウム由来と考えられるショルダーが観測された。このショルダーは  $Na_2S_2$ ,  $Na_2S_4$  にも観測されていることから、 $Li_2S$  から  $S_8$  に反応しきらずに残ったリチウムポリスルフィドと考えられる。



**Fig. 1.** Observed S K-edge XANES spectra of charged(C)-discharged(D) electrodes with AZC-S.



**Fig. 2.** Observed S K-edge XANES Spectra of reference samples.

また、2477 – 2482 eV 付近に、サイクルに伴い新たなピークが出現した。Fig.2 に示す各標準サンプルのスペクトルを用いることでは、現在測定したサンプルの 2477 – 2482 eV 付近のピーク成分を完全には再現できない。これらのピーク成分の未同定因子として、細孔内部の硫黄に関わる SEI の被膜や、 $Li_2S$  以外のポリスルフィドと推定できるが、詳しくは今後の解明課題である。

参考文献

- [1] C. Lai, X. P. Gao, B. Zhang, T. Y. Yan, Z. Zhou, J. Phys. Chem., 113 (2009) 4712.  
[2] S. Usuki, S. Uchida, Y. Matsui, M. Yamagata, H. Hinago, M. Ishikawa, Electrochemistry, 85 (2017) 650.

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 成果報告会にて成果を公開した。