

## XAFS 測定によるマイクロ多孔性炭素の表面酸化処理が Li-S 電池の電気化学特性に与える影響の解析

### Analysis of the effect of oxidized microporous carbon on lithium-sulfur battery performance by X-ray absorption fine structure

吉田 瑠那<sup>a</sup>, 殿納屋 剛<sup>a</sup>, 松井 由紀子<sup>a</sup>, 石川 正司<sup>a</sup>, 光原 圭<sup>b</sup>, 山岸 弘奈<sup>b</sup>,  
小島一男<sup>b</sup>, 稲田康宏<sup>b</sup>, 太田俊明<sup>b</sup>

Luna Yoshida<sup>a</sup>, Takeshi Tonoya<sup>a</sup>, Yukiko Matsui<sup>a</sup>, Masashi Ishikawa<sup>a</sup>, Kei Mitsuhara<sup>b</sup>, Hirona Yamagishi<sup>b</sup>,  
Kazuo Kojima<sup>b</sup>, Yasuhiro Inada<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>関西大学化学生命工学部, <sup>b</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>The SR Center, Ritsumeikan University

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

酸化処理を施したマイクロ多孔性炭素を硫黄のホスト材料として使用したリチウム-硫黄 (Li-S) 電池用正極は未処理のマイクロ多孔性炭素を使用した場合と比較して高い放電容量を示す [1]。このマイクロ多孔性炭素に対する酸化処理が Li-S 電池の電気化学特性に与える影響を解析するため、充放電前後の Li-S 電池正極について S および O の K 吸収端 XANES 測定を行った。この結果、満充電時において、酸化処理を施すことでより多くの放電生成物 (Li<sub>2</sub>S) が充電生成物 (S<sub>8</sub>) に移行していることが明らかになった。また、酸化処理を施すことで硫酸種の生成が抑制され、さらに酸化処理の有無で充放電に伴う電解液の主な分解生成物に違いがあることが分かった。

Oxidized microporous carbon-sulfur composite cathodes for lithium-sulfur batteries show high specific discharge capacity [1]. To investigate the effect of oxidation for microporous carbon on electrochemical performance of lithium-sulfur batteries, untreated or oxidized microporous carbon-sulfur composite cathodes were investigated by S and O K-edge XANES. As a result, it was revealed that Li<sub>2</sub>S was effectively generated on oxidized microporous carbon-sulfur composite cathodes at full charge. More importantly, the oxidation of microporous carbon suppressed formation of sulfuric species and led to a difference of decomposition products of electrolyte.

**Keywords:** Sulfur, S K-XANES, O K-XANES, Oxidation, Microporous carbon, Lithium-sulfur batteries

#### 背景と研究目的

Li-S 電池の正極として使用される硫黄は、現行のリチウムイオン電池正極の約 10 倍の理論容量を持つことから、次世代型二次電池用材料として注目されている。しかしながら、硫黄は絶縁性であり、また充放電時に生成する反応中間体 Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub> (n = 4-8) が電解液中に溶出することで実放電容量が乏しくなるという問題がある。この問題に対して、関西大学石川研究室では酸化処理を施したマイクロ多孔性炭素 (細孔径が 2 nm 以下の細孔を多く有する活性炭) に対して硫黄を担持することで安定して充放電させることに成功し、実容量を大幅に向上させた [1]。

しかしながら、マイクロ多孔性炭素に対して酸化処理を施すことで実容量が向上する原因については詳細な解析がなされていない。そこで我々は酸化処理を施したマイクロ多孔性炭素および未処理のマイクロ多孔性炭素について硫黄正極を作製し、硫黄および酸素の K 吸収端 XANES を測定することで、それぞれの容量発現機構の解析を実施した。

#### 実験

未処理マイクロ多孔性炭素-硫黄複合正極 (以下、AC-S 正極) および酸化処理マイクロ多孔性炭素-

硫黄複合正極（以下、oxidized AC-S 正極）の作製方法は以下の通りであった。

・ AC-S 正極

- (1) ミクロ多孔性炭素と硫黄を 52:48 の重量比で混合し、155°C で 5 時間加熱することで、細孔内に硫黄を担持した。
- (2) ミクロ多孔性炭素-硫黄複合体、アセチレンブラック、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴムを 89:5:3:3 (by wt.) の割合で混合し、スラリーを調製した。
- (3) アルミニウム箔上にスラリーを塗布して、12φ の円盤状に打ち抜くことで電極とした。

・ oxidized AC-S 正極

- (1) ミクロ多孔性炭素と 69 wt.% HNO<sub>3</sub> を混合し、120°C で 2 時間還流した。
- (2) 上記の溶液を真空濾過して濾液が中性になるまで純水で洗浄し、80°C で真空乾燥させた。
- (3) 以下、未処理ミクロ多孔性炭素硫-黄複合正極と同じ手順で電極を作製した。

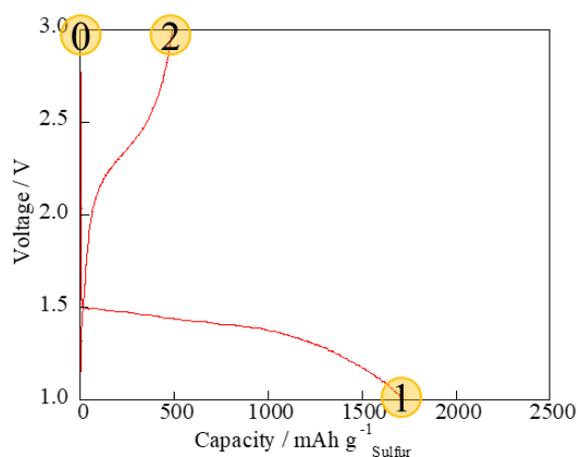


Fig.1 Charge-discharge curves for AC-S cathode.

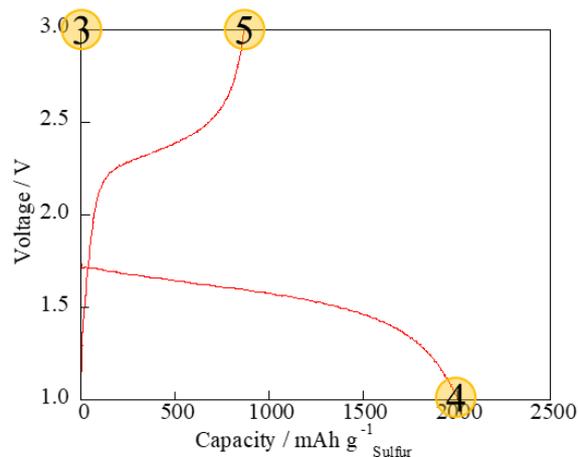


Fig.2 Charge-discharge curves for oxidized AC-S cathode.

作製した電極を正極、金属リチウムを負極、LiTFSI/G4:HFE を電解液とし、二極式セルを構築して定電流充放電試験を行った。充放電は電圧範囲を 1 - 3 V、電流密度を 167.2 mA h g<sup>-1</sup> として 1 サイクルのみ行った。

Fig. 1、2 に示す ① - ⑤ の電位における電極をXAFSで測定した。なお、① および ③ は、電解液にも接触していない作製したままの電極、① および ④ は完全放電時の電極、② および ⑤ は満充電時の電極である。また、①、② および ④、⑤ の電極はグローブボックス内でセルを解体し、電極を取り出して DMC で洗浄を行った後に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-11、13 にて、O および S の K 吸収端 XANES 測定を行った。測定モードは全電子収量法および蛍光収量法にて行われた。

### 結果、および、考察

Fig. 3、4 に各電位におけるそれぞれの電極の S K 吸収端 XANES 測定の結果、Fig. 5、6 に O K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。また、標準試料として Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を測定した結果を Fig. 7、8 に示す。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> は S 及び O K 吸収端 XANES の両方で測定した。それぞれの図において、実線に全電子収量法、点線に蛍光収量法を示す。

Fig. 3 において、AC-S 正極の充電時 (Charge) では 2472 eV のピークと 2476 eV のピークが同程度の強度で検出されている。一方、Fig. 4 において、oxidized AC-S 正極の Charge では、2476 eV のピークと比較して 2472 eV のピークがより強く検出されている。2472 eV のピークは単体硫黄、2476 eV のピークは Li<sub>2</sub>S に由来する[2]。Li-S 電池の充電では Li<sub>2</sub>S が S<sub>8</sub> に酸化される反応が起こるので、この結果から酸化処理をすることで電気化学反応の可逆性が向上することが示唆された。これは酸化処理を施すことで実容量が増加することと一致する結果である。

また Fig. 3 より、AC-S 正極では電解液にも接触していない作製したままの電極 (pristine) にお

いて 2482 eV にピークが確認された。これは Fig. 7 の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  のピークに一致していることから、AC-S 正極では硫酸種が生成していることが示された。一方、Fig. 4 において oxidized AC-S 正極では 2482 eV にピークが検出されなかった。このことから、マイクロ多孔性炭素に対して酸化処理を施すことで硫酸種の生成が抑制されることが示された。また、AC-S 正極において、2482 eV のピークは充放電を行っても残存していることから、硫酸種となった硫黄は充放電に関与しない可能性がある。このため、oxidized AC-S 正極と比較して AC-S 正極は実容量が乏しくなると考えられるが、硫酸種の存在が硫黄正極の電気化学性能に対してどのような影響を及ぼすかについては、今後の課題とする。

さらに、Fig. 5 において、AC-S 正極の放電時 (Discharge) では 532 eV にピークが検出された。一方、Fig. 6 において、oxidized AC-S 正極の Discharge では、532 eV のピークに加えて 533 eV にもピークが検出された。Fig. 8 より、532 eV のピークは  $\text{Li}_2\text{O}$ 、533 eV のピークは  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  に由来すると考えられる。この結果から、酸化処理の有無により初回放電で形成される電極界面の被膜成分が異なることが示唆された。電極反応は電極界面で起こるため、被膜成分が充放電反応に影響を与える可能性が考えられるが、詳細については今後検討する必要がある。

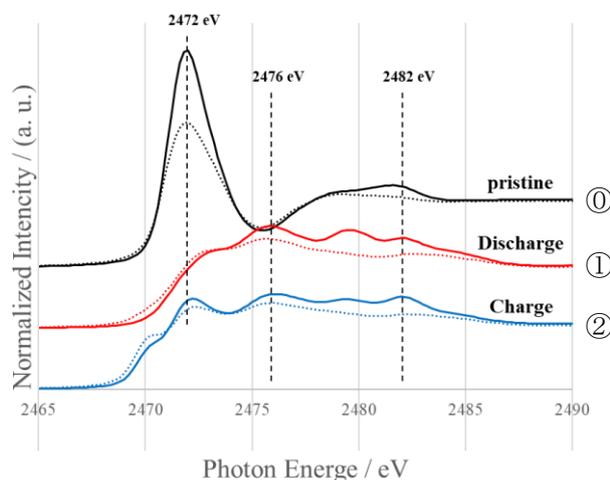


Fig. 3 Observed S K-edge XANES spectra of AC-S cathodes.

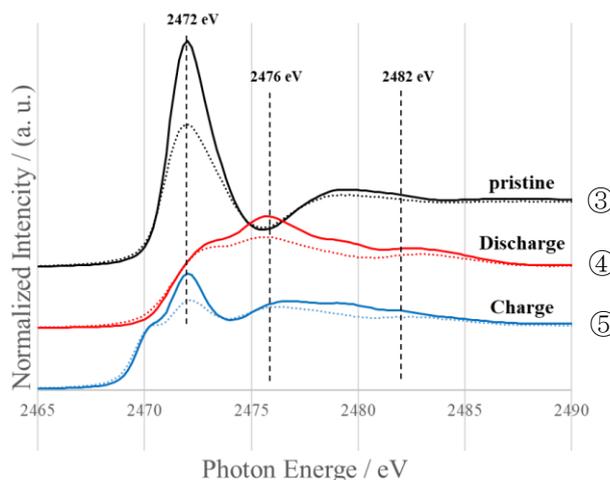


Fig. 4 Observed S K-edge XANES spectra of oxidized AC-S cathodes.

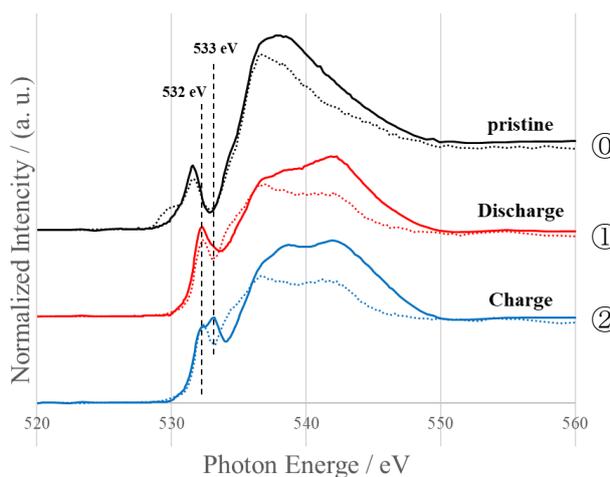


Fig. 5 Observed O K-edge XANES spectra of AC-S cathodes.

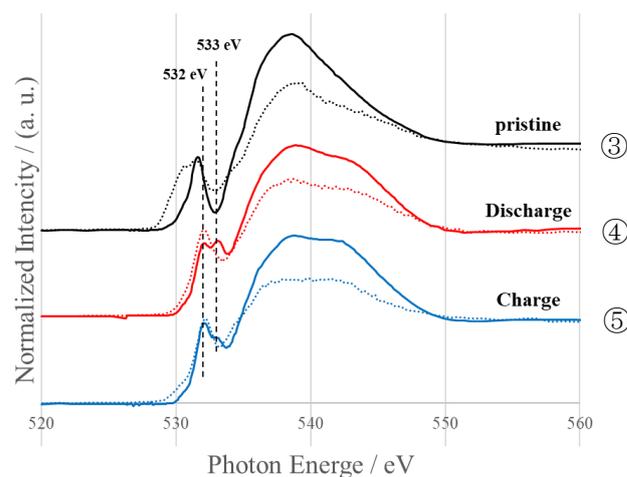


Fig. 6 Observed O K-edge XANES spectra of oxidized AC-S cathodes.

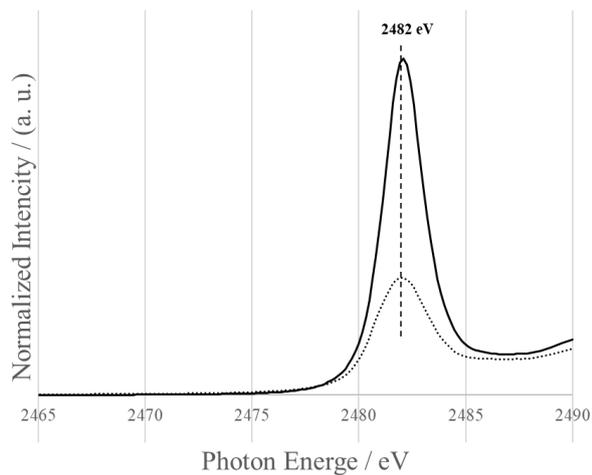
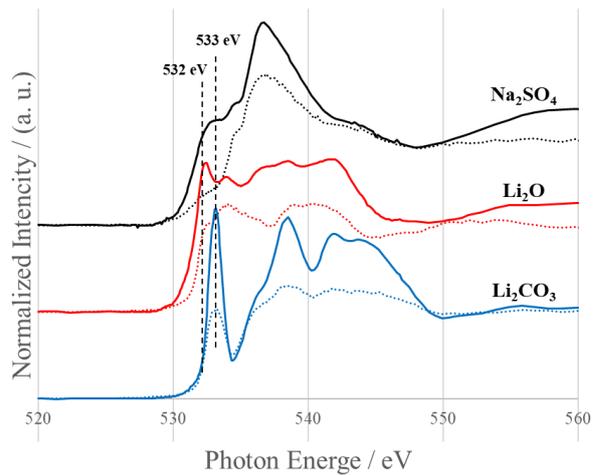
Fig. 7 Observed S K-edge XANES spectra of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Fig. 8 Observed O K-edge XANES spectra of reference samples.

### 参考文献

- [1] S. Okabe et al., *Electrochemistry*, **85**,671(2017).  
[2] T. Tonoya et al., 立命館大学 SR センター 成果公開型利用報告書, S18007.

### 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 にて成果公開予定である。