

S22029

# Li-S 電池正極用マイクロ多孔性炭素細孔内の酸素官能基が 活物質内 Li<sup>+</sup> 拡散を促進する機構の解明

## Elucidation of Effect of Oxygen Functionalities inside Carbon Micropores on Li<sup>+</sup> Diffusion in Cathode Active Materials of Lithium-Sulfur Batteries

吉田 瑠那<sup>a</sup>, 石川 正司<sup>a</sup>  
Luna Yoshida<sup>a</sup>, Masashi Ishikawa<sup>a</sup>

<sup>a</sup>関西大学化学生命工学部

<sup>a</sup>Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering,  
Kansai University

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

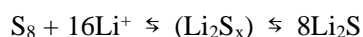
リチウム-硫黄電池 (LSB) の正極ホスト材料として使用されるマイクロ多孔性炭素に酸化処理をすることで、LSB の放電容量は向上する。このメカニズムとして、酸化処理によってマイクロ多孔性炭素表面に生成した酸素官能基が、充放電により Li<sup>+</sup> 拡散性の高い酸化物に変化するためと予想された。この仮説を検証するため、充放電後の LSB 正極について O K-edge XANES 測定を実施し、充放電後の酸化物の特定を試みた。その結果、マイクロ多孔性炭素表面上の酸素官能基は、充放電によって Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> に変化する可能性が示された。

Lithium-sulfur batteries (LSB) with oxidized microporous carbon as sulfur host show improved discharge capacity. This phenomenon is expected because the charge-discharge process transforms the oxygen functional groups formed on the microporous carbon surface by the oxidation treatment into oxides with high Li<sup>+</sup> diffusivity. To confirm this hypothesis, we performed O K-edge XANES measurements on charge-discharged LSB's cathode and attempted to identify the oxide. The results indicated that the oxygen functional groups on the microporous carbon surface would change to Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> by charge-discharging.

**Keywords:** O K-XANES, Oxidation, Microporous carbon, Oxygen functional groups, Lithium-sulfur batteries

### 1. 背景と研究目的

LSB は正極に硫黄 (S)、負極に金属リチウム (Li) を用いた二次電池であり、以下の反応によって充放電を行う。



上記の反応は 16 電子反応であり、LSB はリチウムイオン電池の約 6 倍の重量エネルギー密度を有する。このため、LSB は、ポストリチウムイオン電池として注目されている。

しかしながら、LSB の実用化は、次の課題により難航している。LSB の正極である S は、充放電によって Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub> (x = 4 – 8) に変化し、これはほとんどの電解液に可溶である。正極から溶出した Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub> (x = 4 – 8) は、活物質の損失や Li 負極の汚染、自己放電を招く。このため、LSB のサイクル安定性および放電容量は低下する。

この問題に対し、当研究室は、マイクロ多孔性カーボン (細孔径 < 2 nm) の細孔内に S を担持する手法が有効であると報告した[1]。この方法を適用した LSB では、充放電時に Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub> (x = 4 – 8) を経由しない反応が進行する。このため、Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub> (x = 4 – 8) の溶出が強く抑制され、LSB を安定にサイクルさせることが可能となった。

さらに、マイクロ多孔性カーボンを用いた LSB の放電容量を向上させる手法として、当研究室はマイクロ多孔性カーボンへの硝酸酸化処理を提案した[2]。酸化処理により生成したマイクロ多孔性カーボン表面の酸素官能基量に比例して、LSB の放電容量は増加した[3]。このメカニズムを解明するため、未処理マイクロ多孔性カーボン-S 複合正極または酸化処理マイクロ多孔性カーボン-S 複合正極を用いた LSB について、インピーダンス測定を実施した[4]。その結果、マイクロ多孔性カーボンへの酸化処理により、LSB のワールブルグ係数が低下することが明らかとなった。ワールブルグ係数は活物質内の  $\text{Li}^+$  拡散係数に反比例する。したがって、酸化処理により生成した酸素官能基は、マイクロ多孔性カーボン細孔内に担持した S 中の  $\text{Li}^+$  拡散を促進する可能性があり、このため LSB の放電容量が向上したと考えられる。

酸化処理による  $\text{Li}^+$  拡散の促進メカニズムについて、次の仮説を立てた。酸化処理により生成したマイクロ多孔性カーボン上の酸素官能基は、LSB の充放電によって分解し、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  や  $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  等のリチウム酸化物になると予想される。例えば、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の  $\text{Li}^+$  拡散係数は  $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  である[5]。これは、 $\text{Li}_2\text{S}$  の  $\text{Li}^+$  拡散係数の 106 倍である[6]。したがって、酸化処理マイクロ多孔性カーボン-S 複合正極内では、 $\text{Li}_2\text{S}_x$  とリチウム酸化物のコンポジットが形成され、このため  $\text{Li}^+$  拡散が促進されることが考えられる。

この仮説を検証するため、様々な充放電状態の未処理マイクロ多孔性カーボン-S 複合正極および酸化処理マイクロ多孔性カーボン-S 複合正極について XANES O K-edge を測定した。本測定により、マイクロ多孔性カーボン表面の酸素官能基が充放電によってリチウム酸化物となることを証明し、またそのリチウム酸化物を特定することを試みた。

## 2. 実験方法

### 2.1. 電極作製

S ホストカーボンとして、市販のマイクロ多孔性カーボン粉末 (MC powder) を使用した。MC powder または 69 wt.%  $\text{HNO}_3$  aq. を用いて酸化処理した MC powder (Ox MC powder) と S を、52:48 の重量比で混合した。この混合物を  $155^\circ\text{C}$  で加熱し、各炭素細孔内に S を溶融拡散させた。得られた粉末を MC-S powder、Ox MC-S powder とする。

MC-S powder または Ox MC-S powder、アセチレンブラック (AB)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、スチレンブタジエンゴム (SBR) を 89:5:3:3 の重量比で混合し、スラリーを調製した。スラリーを Al 箔に塗工することで、正極を作製した。各正極を MC-S cathode、Ox MC-S cathode とした。

### 2.2. セル構築

正極に MC-S cathode もしくは Ox MC-S cathode、負極に金属 Li、電解液に  $\text{LiTFSI}:\text{G4}:\text{HFE} = 10:8:40$  (by mol) を使用し、二極式フラットセルを構築した。作業は Ar 充填したグローブボックス内で実施した。

### 2.3. 測定試料の準備 (充放電後の正極)

上記で構築したセルについて、定電流充放電試験を実施した。電圧範囲は 1.0–3.0 V、電流密度は  $0.1 \text{ C} (= 167.2 \text{ mA g}^{-1})$  に設定した。充放電は 10 または 50 サイクル目の放電 (Dis.) 1.5 V または充電 (Cha.) 2.5 V において停止させた。

充放電後のセルをグローブボックス内で解体し、正極を取り出した。その後、各正極を HFE で洗浄、乾燥させた。作製した各試料名は次の通りである。

- MC-S cathode 10th Dis. 1.5 V
- MC-S cathode 10th Cha. 2.5 V
- MC-S cathode 50th Dis. 1.5 V
- MC-S cathode 50th Cha. 2.5 V
- Ox MC-S cathode 10th Dis. 1.5 V
- Ox MC-S cathode 10th Cha. 2.5 V
- Ox MC-S cathode 50th Dis. 1.5 V
- Ox MC-S cathode 50th Cha. 2.5 V

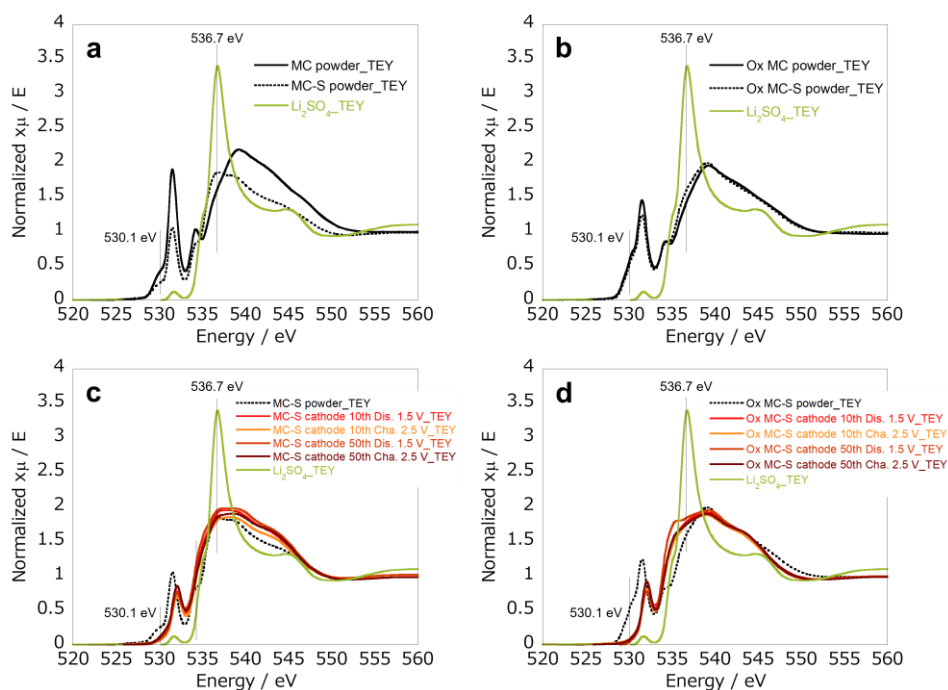
## 2.4. XANES 測定

MC powder、MC-S powder、Ox MC powder、Ox MC-S powder、および充放電後の各正極をトランスファーベッセルに封入した。また、標準サンプルとして、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$  も同様にベッセル内にセットした。立命館大学 SR センター BL-11 にて、O K-edge XANES 測定を行った。測定には全電子収量法 (TEY) および蛍光収量法 (PFY) を使用した。

## 3. 結果と考察

各試料の表面分析を行うため、O K-edge TEY XANES 測定を実施した。MC powder および Ox MC powder の S 複合前後におけるスペクトルを Fig. 1a, b にそれぞれ示す。両スペクトルともに、530.1 eV にプレエッジが確認された。これはカルボキシ基由来である[7-9]。MC powder と比較して、Ox MC powder のプレエッジのピーク強度は増加した。このことから、酸化処理によって、Ox MC powder 上に酸素官能基が生成したことが示唆された。S 複合後、Ox MC powder のプレエッジのピーク強度は維持されていた。このことから、S 複合時の熱処理による酸素官能基の脱離はないことが示された。また、MC-S powder では、硫酸種に帰属されるピーク (536.7 eV) が得られたのに対し、Ox MC-S powder では確認されなかった。この硫酸種の生成メカニズムは次のとおりである[10]。複合時、S と空気中の酸素が反応して  $\text{SO}_2$  が生成する。 $\text{SO}_2$  は活性炭 (MC powder) 表面に吸着し、 $\text{SO}_3$  に酸化される。その後、 $\text{SO}_3$  が水と接触することで  $\text{H}_2\text{SO}_4$  が生成する。一般的に、活性炭表面に酸性官能基が存在すると、 $\text{SO}_2$  の吸着が阻害されることが知られている[10]。このため、カルボキシ基を豊富に持つ Ox MC powder の S 複合体 (Ox MC-S powder) では、硫酸種が検出されなかったと考えられる。

続いて、充放電後の MC-S cathode および Ox MC-S cathode の各スペクトルを Fig. 1c, d にそれぞれ示す。充放電後の各正極において、MC-S powder や Ox MC-S powder に見られたカルボキシ基由来のプレエッジ (530.1 eV) は消失した。また、充放電深度やサイクル数、酸化処理の有無によって、スペクトルは大きく変化しなかった。これらの理由として、以下が考えられる。LSB を充放電させると、正極表面で電解液が分解され、正極表面が電解液の分解生成物 (Cathode Electrolyte Interface: CEI) で覆われる。このため、試料の極浅い範囲の情報を取得する TEY では、Ox MC powder 表面に生成した酸素官能基は検出されず、いずれの試料でも CEI が主に観測されていると考えられる。

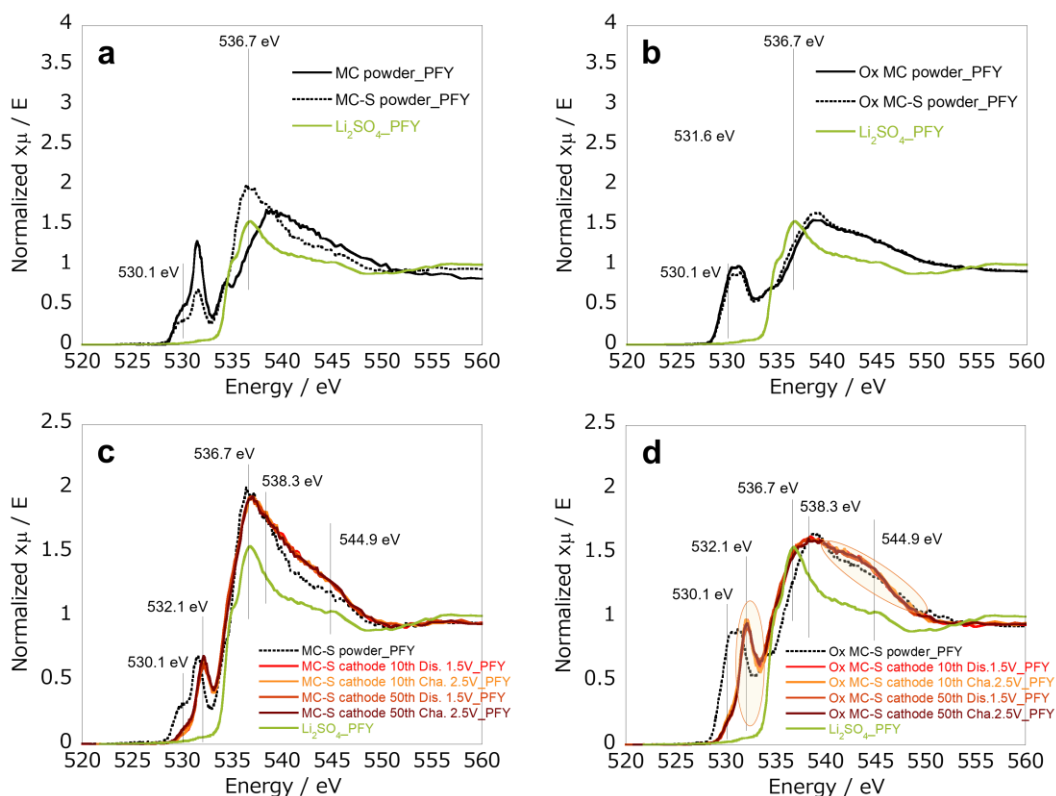


**Fig. 1** O K-edge TEY XANES of (a) MC and MC-S powders, (b) Ox MC and Ox MC-S powders, (c) MC-S cathodes, and (d) Ox MC-S cathodes.

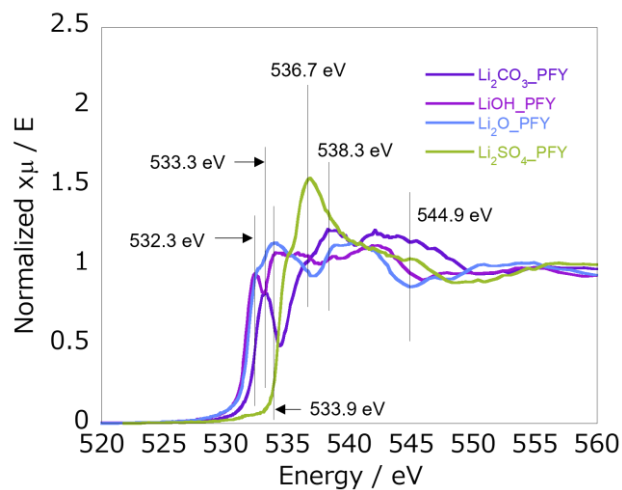
CEI よりも深い範囲の情報を取得するため、PFY を用いて O K-edge XANES 測定を実施した。MC powder および Ox MC powder の S 複合前後におけるスペクトルを Fig. 2a, b にそれぞれ示す。TEY で得られたスペクトルと同様に、MC powder および Ox MC powder では、カルボキシ基由来のプレエッジ (530.1 eV) が確認され、後者の方がそのピーク強度は大きかった。このことから、酸化処理によって MC powder 細孔内部にも酸素官能基が生成していることが示唆された。また、Ox MC powder と Ox MC-S powder のプレエッジのピーク強度はほぼ同じであったため、Ox MC powder 細孔内部の酸素官能基は S 複合後も維持されていると考えられる。

続いて、充放電後の MC-S cathode および Ox MC-S cathode の各スペクトルを Fig. 2c, d にそれぞれ示す。TEY で取得したスペクトルとは異なり、酸化処理の有無でスペクトルの形状に違いが確認された。MC-S cathode では、硫酸種に帰属されるピーク (536.7 eV) が強く検出された。このことから、MC-S cathode では、正極バルクにも硫酸種が存在することが示された。また、Ox MC-S cathode では、538.3 eV にピークが見られ、さらに 544.9 eV 付近にショルダーが見られた。標準サンプルのスペクトルを参照すると、これらのピークは  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  に帰属されると考えられる (Fig. 3)。以上より、Ox MC-S powder 上の表面酸素官能基は、充放電によって  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  に変化することが示唆された。

しかしながら、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (533.3 eV) のプレエッジは各正極のプレエッジ (532.1 eV) と僅かしか異なるため、化合物の決定は慎重に進める必要がある。一方で、充放電後の各正極においてカルボキシ基由来のピーク強度が減少したこと、および酸化処理の有無でスペクトル形状に差が確認されたことから、Ox MC-S cathode では、MC-S cathode とは異なる酸化物が存在することが示唆された。



**Fig. 2** O K-edge PFY XANES of (a) MC and MC-S powders, (b) Ox MC and Ox MC-S powders, (c) MC-S cathodes, and (d) Ox MC-S cathodes.



**Fig. 3** O K-edge PFY XANES of standard samples.

### 参考文献

- [1] T. Takahashi et al., *Prog. Nat. Sci.*, **25** (2015) 612.
- [2] S. Okabe et al., *Electrochemistry*, **85** (2017) 671.
- [3] L. Yoshida et al., ECS PRiME Abstracts, Z01-3455 (2020).
- [4] 吉田瑠那 他、第 23 回化学電池材料研究会ミーティング (2022).
- [5] S. Shi et al., *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 8579.
- [6] V. C. Hoang et al., *Electrochim. Acta*, **210** (2016) 1.
- [7] X. Liang et al., *J Electron Spectros Relat Phenomena*, **196** (2014) 89.
- [8] L. Zhang et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14** (2012) 13670.
- [9] F. Frati et al., *Chem. Rev.*, **120** (2020) 4056.
- [10] A. Lisovskii et al., *Carbon*, **35** (1997) 1639.

### 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。