

ミクロ孔の硫黄保持技術による リチウム硫黄電池の高性能化

Sulfur confinement in micropores for high-performance lithium-sulfur batteries

石川 正司

Masashi Ishikawa

関西大学 化学生命工学部(教授)

Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University (Professor)

殿納屋 剛

Takeshi Tonoya

関西大学 化学生命工学部(大学院生)

Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University (Graduate Student)

松井 由紀子

Yukiko Matsui

関西大学 化学生命工学部(特任助教)

Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University (Project Assistant Professor)

KEYWORD ▶

リチウム硫黄電池

硫黄炭素複合正極

ミクロ多孔性炭素

はじめに

01

近年、リチウムイオン電池の用途は、小型デバイスから大型システムへと急速に拡大しており、それに伴いエネルギー密度のさらなる向上が強く求められている状況にある。現在一般的なリチウムイオン電池に採用されているインターカレーション材料は、近い将来、そのエネルギー密度において限界を迎えると予測されている。このため、次世代型の二次電池として、全固体電池、リチウム硫黄(Li-S)電池、そしてリチウム空気電池などが新たな候補として注目され、活発な研究開発が進められている。

この中でも特にLi-S電池は、1970年代から継続的に研究されてきた経緯を持つ^{1),2)}。硫黄は、その軽量性、低コスト性、さらには資源の豊富さといった特徴により、正極活物質として極めて有望視されている。特に硫黄は、酸化還元反応による電子移動がS原子1個あたり2電子($S_8 + 16Li^+ + 16e^- \rightarrow 8Li_2S$)を伴うため、 1672 mAh g^{-1} という非常に高い理論容量を持っている。しかしながら、Li-S電池には実用化を阻むいくつかの重大な課題が存在する。その主要な課題として、充放電過程で生成される反応中間体リチウムポリスルフィドが有機電解液に容易に溶解し、不可逆的な副反応を引き起こす点が挙げられる³⁾。この現象は、電池のエネルギー効率や寿命に悪影響を与える要因となっている。例えば、硫黄正極の放電時に、溶解性の高い長鎖リチウムポリスルフィド(Li_2S_{8-4})が中間体として生成し、リチウム負極に拡散する。これらは、リチウム負極によって不溶性の短鎖リチウムポリスルフィド(Li_2S_{1-2})に還元される。充電過程では、リチウムポリスルフィ

ドは逆反応を起こし、正極に拡散して戻る。このようなシャトル動作は酸化還元シャトル反応と呼ばれ、急速な容量減衰を引き起こす。

硫黄種の溶解対策

02

このような問題を解決するために、さまざまなアプローチがこれまでに報告されており、それらは大きく2つのカテゴリーに分類することができる。第1のアプローチは、電解液の改良を通じてリチウムポリスルフィドの溶解を抑制し、安定化を図る方法である。たとえば、電解液に硝酸リチウム($LiNO_3$)を添加することによって、リチウム金属表面をポリスルフィドから保護する手法が知られている。この手法は比較的効果的であるものの、 $LiNO_3$ が1.6 V以下の電位で不可逆的な還元反応を引き起こすという課題がある⁴⁾。このため、電位窓の制約や充放電サイクル中に $LiNO_3$ が消費されることによる持続性の低下、さらに硝酸イオンによる副産物の発生や安全性への懸念が指摘されている。一方で、渡邊らは、いわゆる「溶媒和イオン液体」を電解液として使用することで、長鎖リチウムポリスルフィドの溶解を抑制し、 $LiNO_3$ を使用しなくても安定した充放電が可能となることを報告している^{5),6)}。

第2のアプローチは、硫黄をホスト材料に含有させることによって、リチウムポリスルフィドの溶解を抑える手法である。硫黄はもともと電子伝導度が低く、そのままでは正極活物質としての

利用が困難であるため、この課題を克服するために硫黄-高分子複合材料 (SPAN, SPEGなど)⁷⁻⁹⁾や硫黄-炭素複合材料 (活性炭、カーボンナノチューブ、グラファイトなど)¹⁰⁻¹²⁾が研究されてきた。特にP. Gaoらは、ミクロ孔 (孔径2 nm以下)を有するミクロ多孔性カーボンは、リチウムポリスルフィドが電解液に溶解して副反応を引き起こすのを防ぐ有望な硫黄ホスト材料であると報告している。¹³⁾しかし、一般的なミクロ多孔性カーボンは細孔径が小さいために細孔容積が限られ、担持できる硫黄の量が少ない (硫黄30 wt%程度)という問題を抱えており、より高質量で硫黄を担持可能な硫黄ホスト材料が求められている。

このような背景を踏まえ、石川らは、ミクロ孔を維持したまま60 wt%以上の硫黄を担持できる活性炭「アズルミックカーボン」(AZC)を報告し、エネルギー密度の向上が期待できることを明らかにした¹⁴⁾。AZCは、シアン化水素ポリマーであるアズルミック酸あるいはアズルミン酸 (AZA)の炭化物として合成される^{15),16)}。このAZCは、賦活剤および賦活温度を調整することで、窒素含有ミクロ多孔性カーボンの細孔容積および比表面積をこれまでに報告された最高値にまで引き上げることに成功した¹⁷⁾。したがって、AZCはリチウム硫黄電池のエネルギー密度向上に向けた有望な材料として位置付けられる。以下では、この材料の特性とLi-S電池正極挙動について詳述する。

AZCの合成と正極としての物性

03

合成の最初の段階として、まずAZAを窒素雰囲気下で800 °C、1時間炭化させる。得られたAZCは細孔の発達が不十分であるため、さらなる細孔の発達を促すために賦活処理を施す。この処理では、AZCとアルカリ賦活剤 (KOHまたはK₂CO₃)を脱イオン水中で混合し、攪拌しながら100 °Cで加熱した後、アルゴン雰囲気下の石英管内で800 °Cまたは900 °Cで1時間賦活する。その後、希塩酸による中和、濾過、洗浄を経て、80 °Cで12時間以上真空乾燥を行う。最終的に得られた4種類のAZC活性炭は、AZC-[賦活剤]-[賦活温度]の順で命名する (例:AZC-KOH-800, AZC-K₂CO₃-900)。

この炭素材料と硫黄を複合化させるため、各活性炭と硫黄を

メノウ乳鉢で混合し、ステンレス製の反応容器に移してから加熱処理を行う。この工程では、155 °Cで硫黄を活性炭の細孔内に拡散させ、その後300 °Cまで温度を上昇させることで、細孔外に残った過剰な硫黄を取り除く。この方法により、硫黄が細孔内に均一に担持される。最終的に正極の調製は、これらの硫黄担持活性炭複合体を基材として、アセチレンブラック (AB)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、およびスチレンブタジエンゴム (SBR)を脱イオン水中で混合し、スラリーを調製してアルミニウム箔上に塗布することで可能になる。電解液はリチウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド (LiTFSI)、テトラグライム (G4)、およびHydro Fluoro Ether (HFE)を10:8:40 (モル比)で混合したものを使用する。この電解液は、リチウムイオンと強く配位した安定な錯体を形成し、電解質の安定性を向上させる。ここで、正極に取り込まれたリチウムイオンが充電時にどの程度放出されるかを評価するために、リチウムイオン利用率 (PLIU)を次式で定義する。

$$\text{PLIU} = (\text{充電時のLi放出量} / \text{放電時のLi吸収量}) \times 100\%$$

この値が100%を下回る場合は、Solid Electrolyte Interphase (SEI)形成などによってリチウムの一部が正極から放出されなくなったことを示し、100%を超える場合はポリスルフィドシャトルの発生を意味する。

AZCは、賦活処理によって窒素部分から選択的に分解され、高比表面積を持つミクロ孔リッチな活性炭として得られる¹⁴⁾。図1 (a)は、急冷固体密度汎関数法 (QSDFT)によって測定されたAZC-K₂CO₃-800およびAZC-K₂CO₃-900の窒素吸着・脱着特性を示し、図1 (b)はAZC-KOH-800およびAZC-KOH-900のデータを提示している。これらの等温線は、相対圧ゼロ付近で300 cm³ g⁻¹を超える顕著な吸着特性を示した。以降は相対圧が向上するにつれて吸着量が飽和する傾向にあった。ここで、相対圧ゼロ付近で2 nm以下のミクロ孔に窒素が吸着し、相対圧の増加でミクロ孔より大きな孔の吸着が飽和する曲線は、IUPAC分類でタイプIと呼ばれ、ミクロ孔を多く有していることを示唆している。AZC-KOH-900はAZC-KOH-800に比べて窒素吸着量がやや少ないが、一方でAZC-K₂CO₃-900はAZC-K₂CO₃-800よりも多くの吸着量を記録し、4種類のサンプルの

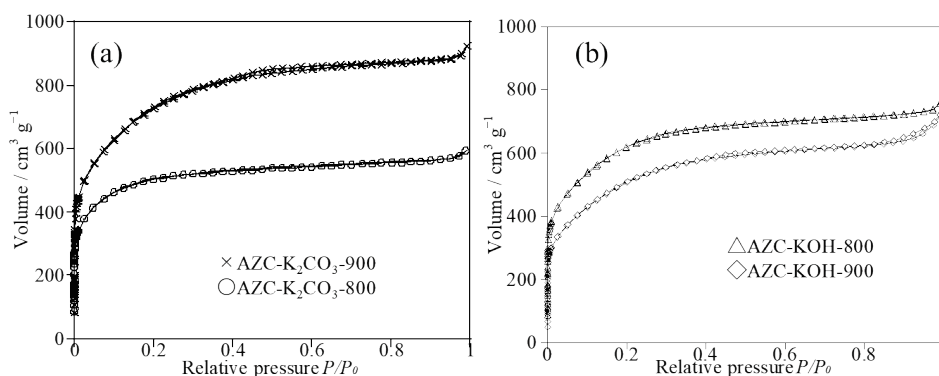


図1 各AZC活性炭の窒素吸着・脱着等温線 (a) K₂CO₃賦活剤 (b) KOH賦活剤

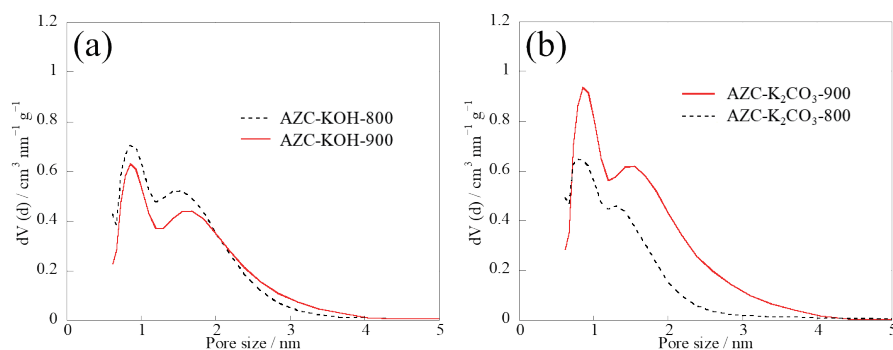


図2 (a) KOH賦活剤 (b) K_2CO_3 賦活剤を用いた各AZC活性炭の細孔径分布

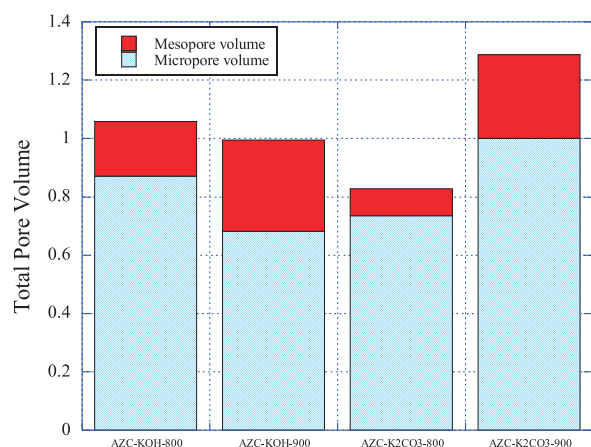


図3 各AZC活性炭のミクロ・メソ孔の容積と全細孔容積

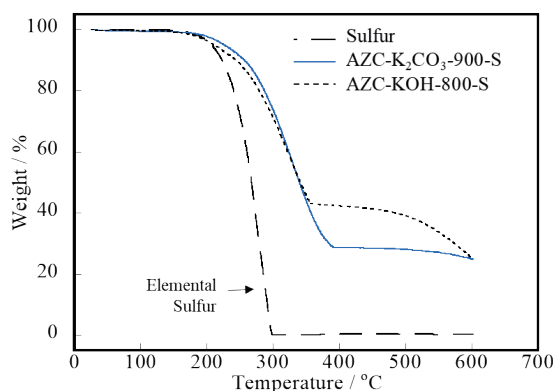


図4 AZC-KOH-800-S および AZC- K_2CO_3 -900-S のTGA曲線

表1. AZC-KOH-800、AZC-KOH-900、AZC- K_2CO_3 -800、AZC- K_2CO_3 -900のBET比表面積、細孔容積、理論硫黄担持割合

	AZC-KOH-800	AZC-KOH-900	AZC- K_2CO_3 -800	AZC- K_2CO_3 -900
BET比表面積 ($m^2 g^{-1}$)	2231	1846	1848	2633
細孔容積 ($cc g^{-1}$)	1.059	0.994	0.827	1.286
理論硫黄担持割合 (wt%)	67.5	66.1	61.8	71.6

中で最高値を示した。さらに、各サンプルの細孔分布は図2(a)、(b)に示されており、すべての活性炭はミクロ孔(2 nm以下)およびメソ孔(4 nm以下)の分布が卓越している。図3は、各サンプルのミクロ孔とメソ孔の体積を比較した結果であり、賦活温度が上昇するにつれてメソ孔が増加する傾向が確認された。また、KOH賦活剤はメソ孔の発達を特に促進する効果を示した。図2(a)によると、AZC-KOH-900はAZC-KOH-800に比べ、ミクロ孔の量が減少する一方でメソ孔が増加しており、過剰賦活によるミクロ孔の崩壊とそれらが連結したことによるメソ孔の増大が示唆される。一方で、 K_2CO_3 賦活剤は賦活作用がより穏やかで、最適条件を提供することが明らかになった。このメカニズムに関しては先行研究も報告されている^{18),19)}。

表1では、AZC- K_2CO_3 -900のBET比表面積が $2633 cm^2 g^{-1}$ 、細孔容積が $1.286 cc g^{-1}$ と測定され、従来のAZC-KOH-800よりも高い値を記録している。また、理論上、AZC- K_2CO_3 -900は71.6 wt%の硫黄を保持できる能力を持ち、

AZC系活性炭の中で最も優れた硫黄保持特性を示した。対照的に、AZC-KOH-900はBET比表面積 $1846 cm^2 g^{-1}$ 、細孔容積 $0.994 cc g^{-1}$ と、やや低い値を示しており、過剰賦活による細孔崩壊の影響が示唆される²⁰⁾。

図4に示される熱重量測定(TGA)の結果によれば、実際の硫黄保持量はAZC-KOH-800で60 wt%、AZC- K_2CO_3 -900で70 wt%であった。以降、硫黄を保持した活性炭は、各サンプル名の末尾に“-S”を付して記述する(例:AZC-KOH-800-S)。先行研究では、窒素含有ミクロ孔炭素を用いた硫黄正極の最大硫黄保持量は62 wt%であったが¹⁴⁾、70 wt%以上を達成した報告は、主にメソ孔やマクロ孔を持つカーボンに限定される^{21),22)}。本研究は、ミクロ孔に基づく多孔性正極材料が70 wt%の硫黄保持を実現できる初の例である。

硫黄含有AZC正極の充放電特性

04

図5(a)および(b)には、硫黄を担持したAZC-KOH-800-SおよびAZC-K₂CO₃-900-Sの充放電試験における電位曲線を示し、図6にはサイクル特性を示している。ここで使用された電解液LiTFSI/G4/HFEは、渡邊らによって設計されたものである⁵⁾。この電解液では、グライム分子がLiイオンと強く配位して安定な[Li(glyme)]⁺複合体を形成する。また、HFEは錯体を分解することなく電解液の粘度を低下させる希釈剤として作用する。さらに、使用したLiTFSI/G4/HFEでは、G4に対してLiTFSIが過剰量(モル比10:8)含まれており、すべてのグライムが錯体形成に関与していると考えられる。このため、遊離したグライムが存在しないことから、硫黄や多硫化リチウムの溶解がより効果的に抑制される。

図5(a)では、AZC-KOH-800-SおよびAZC-K₂CO₃-900-Sの1サイクル目の放電曲線は、共に単一のプラトーを示している。この結果は、ミクロ孔活性炭の典型的な特性を示し、両電極がミクロ孔の特性を保持していることを示唆している^{13), 23), 24)}。一方で、図5(a)、(b)に示される充電曲線は多段階のプラトーから構成されている。図6に示されるPLIUは約15サイクル目ではほぼ100%を維持しており、両セルは安定した充放電特性を示し

ていることが確認できる。先行研究では、ケッチェンブラックを基盤とした硫黄正極において、50サイクル後の放電容量は硫黄重量あたり約800 mAh g⁻¹を若干下回る値が報告されている⁵⁾。これに対して、AZC-KOH-800-Sは50サイクル後に803 mAh g⁻¹という同等の可逆容量を示し、AZC-K₂CO₃-900-Sでは1019 mAh g⁻¹というさらに高い可逆容量を示した。

各AZC活性炭の1サイクル目における放電プラトーは、AZC-KOH-800-Sでは1.95 V、AZC-K₂CO₃-900-Sでは1.85 Vであり、AZC-K₂CO₃-900-Sの方がより大きな分極を示している。これは、AZC活性炭に絶縁性の硫黄が多く含まれ、より大きな分極エネルギーを必要とするためと考えられる。初回サイクルのPLIUは、AZC-KOH-800-Sで65%、AZC-K₂CO₃-900-Sでは49%であった。これらの低い値は、SEI形成による不可逆容量に起因すると考えられる。また、両セルとも初期数サイクルにおいて放電容量が増加する挙動が見られる。この挙動の詳細な要因は完全には解明されていないものの、高粘度の溶媒和イオン液体(グライム電解質)が電極や孔内に拡散するのに時間を要するためではないかと推測される。放電容量が増加する一方で、PLIUが100%を超えることから、一部のポリスルフィドが細孔から漏れ出し、電極間をシャトルしていることが示唆される。このシャタリングは、最終的に正極では硫黄として、負極ではLi₂Sとして沈着し、PLIUが100%以内に収束することが考えられる。

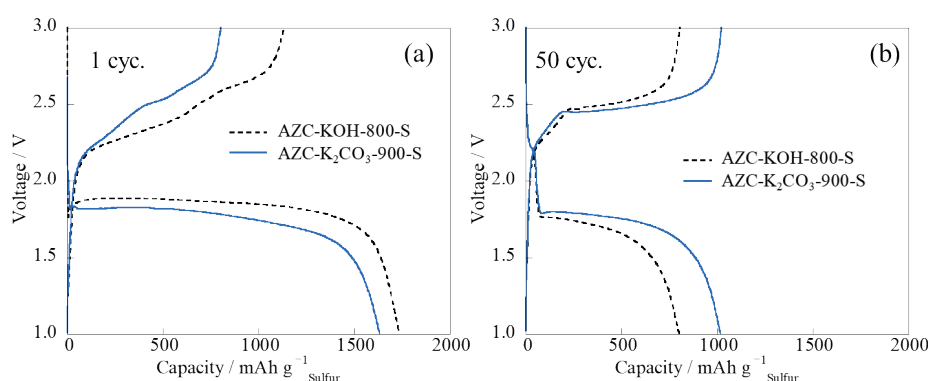


図5 AZC-KOH-800-SおよびAZC-K₂CO₃-900-S正極を用いたLi-S電池の (a) 1サイクル目および (b) 50サイクル目の充放電曲線

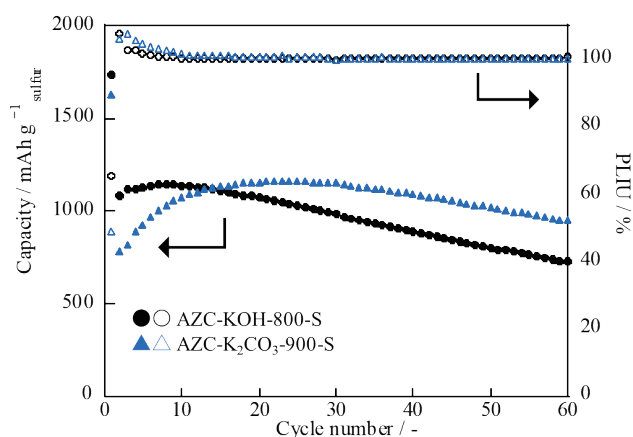


図6 AZC-KOH-800-SおよびAZC-K₂CO₃-900-S正極を用いたLi-S電池の放電容量とPLIUのサイクル変化

高硫黄担持電極の薄型化特性

05

70 wt%硫黄を含有するAZC-K₂CO₃-900-S電極の性能限界を検討するために、意図的に薄膜電極(硫黄含有量:0.8 mg cm⁻²)を作製し、通常厚さの電極とその電気化学的特性を比較した。図7(a)および(b)は充放電曲線を、図8はサイクル特性をそれぞれ示している。図7(a)、(b)に示されたデータによると、薄型電極は標準電極に比べて分極が小さいことが確認できる。この結果は、薄型電極によって電極内部の抵抗値が低減したことにより起因すると推測される。さらに、図8のサイクル特性から、薄型電極(AZC-K₂CO₃-900-S Thin)は初期数サイクルにおいて標準電極(AZC-K₂CO₃-900-S)を上回る容量を示すものの、20サイクル目以降では標準電極の容量をわずかに下回る傾向が観察された。加えて、30サイクルを超えると、両電極ともに容量が徐々に減少していくことがわかる。この現象は、SEI膜の形成による不可逆的な容量損失および体積変化に伴う電極材料の劣化に起因すると考えられる。さらに、両電極のPLIUは約30サイクル後には

100%を下回る。この挙動は、すでに述べたように、ポリスルフィドのシャットリング現象が終了し、それに伴いカソードでは硫黄、リチウムアノードではLi₂Sが析出することを意味している。

本研究における充放電サイクル中の継続的な容量低下に対処するためには、Li₂Sを完全に収容可能なより大きな細孔容積を確保することが求められる可能性がある。この電極系では、すべてのLi₂Sを内部に保持できず、サイクルを繰り返すうちに一部のLi₂SがAZCのミクロ孔から表面へと露出してしまうことが容量低下の要因のひとつとして考えられる(図6および図8)。ただし、この挙動はメソ多孔性カーボンを用いたシステムとは異なり、本研究で紹介した電極は基本的にミクロ多孔性カーボンの反応機構に基づいていることが明らかである。これは、充放電曲線がほぼ単一ステップで進行するという特徴からも裏付けられる^{13), 23), 24)}。しかしながら、50サイクル目における充放電曲線および充放電曲線には、追加的な段階がわずかに観察されることから(図5および図7)、一部のLi₂Sがミクロ孔の外部において充電・放電反応に関与している可能性も示唆される。以上の結果を総合すると、本電極が持つ高硫黄担持量および高PLIUという利点を最大限に

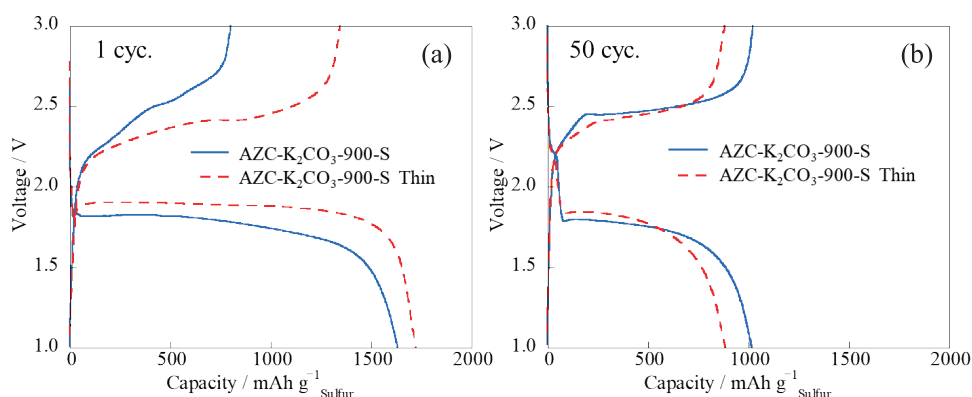


図7 標準AZC-K₂CO₃-900-S (実線) および薄型 AZC-K₂CO₃-900-S (破線) 正極を用いたLi-S電池の (a) 1サイクル目と (b) 50サイクル目の充放電曲線

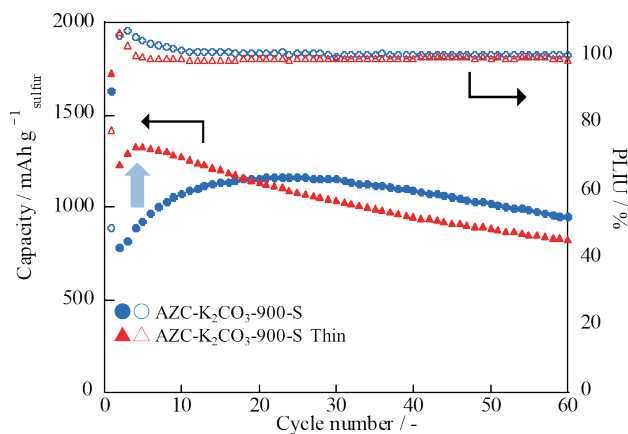


図8 AZC-K₂CO₃-900-S および薄型AZC-K₂CO₃-900-S 正極を用いたLi-S電池の放電容量とPLIUのサイクル変化

活かすためには、長期的なサイクル後も高容量を維持できる技術革新が必要不可欠である。そのためには、より適合性の高い電極用バインダーや電解液の開発が今後の課題として望まれる。

おわりに

06

リチウム硫黄電池を実用化するには、大量の硫黄を保持できる活性炭の開発が不可欠である。アズルミッ酸を原料としてアルカリ賦活の最適化を行うことで、ミクロ孔を維持した状態で最大70 wt%の硫黄を担持可能なAZC活性炭を作製することに成功した。KOHより穏やかな賦活剤である K_2CO_3 を選択することで、過剰な賦活を抑制し、ミクロ孔の構造を損なうことなく硫黄の高担持を実現した。硫黄を70 wt%含むAZC活性炭は、硫黄正極として基本的に可逆的な充放電特性を示す。ミクロ多孔性カーボンに硫黄を保持した正極は、電解液の種類に依存せず、充放電が可能であるため、リチウム硫黄電池の実用化に向けた有望な正極材料として期待される。

なお、本研究で使用したAZA材料は、旭化成株式会社の日名子英範氏より、関西大学との共同研究を通じて提供されたものである。また、本稿で紹介した研究成果の一部は、科学技術振興機構(JST)が推進する先端的低炭素化技術開発(ALCA)および革新的GX技術創出事業(GteX)の支援を受けて実施されたものであり、関係者に深く感謝の意を表する。

参考文献

1. R. D. Rauh, K. M. Abraham, G. F. Pearson, J. K. Surprenant, and S. B. Brummer. A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 1979, 126, 523.
2. H. Yamin, A. Gorenshtein, J. Penciner, Y. Sternberg, and E. Peled. Lithium Sulfur Battery: Oxidation/Reduction Mechanisms of Polysulfides in THF Solutions. *J. Electrochem. Soc.* 1988, 135, 1045.
3. M. Safari, C. Y. Kwok, and L. F. Nazar. Transport Properties of Polysulfide Species in Lithium – Sulfur Battery Electrolytes: Coupling of Experiment and Theory. *ACS Cent. Sci.* 2016, 2, 560-568.
4. Sheng S. Zhang. Role of $LiNO_3$ in rechargeable lithium/sulfur battery. *Electrochimica Acta.* 2012, 70, 344-348.
5. K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J. W. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa, and M. Watanabe. Solvate Ionic Liquid Electrolyte for Li-S Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2013, 160, A1304.
6. K. Ueno, J. W. Park, A. Yamazaki, T. Mandai, N. Tachikawa, K. Dokko, and M. Watanabe. Anionic Effects on Solvate Ionic Liquid Electrolytes in Rechargeable Lithium – Sulfur Batteries. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 20509-20516.
7. J. Wang, J. Yang, C. Wan, K. Du, J. Xie, and N. Xu. Sulfur Composite Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2003, 13, 6, 487-492.
8. S. Resch, A. R. Schneider, R. Beichler, M. B. M. Spera, J. Fanous, D. Schollmeyer, and S. R. Waldvogel. Naphthyridine Derivatives as a Model System for Potential Lithium-Sulfur Energy-Storage Applications. *European J. Org. Chem.* 2015, 5, 933.
9. J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, Å. Andresen, and M. R. Buchmeiser. Structure-Related Electrochemistry of Sulfur-Poly(acrylonitrile) Composite Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Chem. Mater.* 2011, 23, 5024.
10. T. Takahashi, M. Yamagata, and M. Ishikawa. A sulfur-microporous carbon composite positive electrode for lithium/sulfur and silicon/sulfur rechargeable batteries. *Prog. Nat. Sci.* 2015, 25, 612-621.
11. K. Jin, X. Zhou, L. Zhang, X. Xin, G. Wang, and Z. Liu. Sulfur/Carbon Nanotube Composite Film as a Flexible Cathode for Lithium-Sulfur Batteries. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 41, 21112-21119.
12. T. Lin, Y. Tang, Y. Wang, H. Bi, Z. Liu, F. Huang, X. Xie, and M. Jiang. Scotch-tape-like exfoliation of graphite assisted with elemental sulfur and graphene-sulfur composites for high-performance lithium-sulfur batteries. *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 1283-1290.
13. B. Zhang, X. Qin, G. R. Lia, and X. P. Gao. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres. *Energy Environ. Sci.* 2010, 3, 1531-1537.
14. S. Usuki, S. Uchida, Y. Matsui, M. Yamagata, H. Hinago, and M. Ishikawa. Preparation of Micropore-rich High Surface Area Activated Carbon from N-doped Carbon Precursor and its Application to Positive Electrode in Lithium-sulfur Battery. *Electrochemistry* 2017, 85(10), 650-655.
15. C. N. Matthews and R. D. Minard. Hydrogen cyanide polymers, comets and the origin of life. *Faraday Discuss.* 2006, 133, 393-401.
16. B. N. Khare, C. Sagan, W. R. Thompson, E. T. Arakawa, C. Meisse, and P. S. Tuminello. Optical properties of poly-HCN and their astronomical applications. *Can. J. Chem.* 1994, 72, 678.
17. T. Tonoya, Y. Matsui, H. Hinago, and M. Ishikawa. Microporous activated carbon derived from azulmic acid precursor with high sulfur loading and its application to lithium-sulfur battery cathode. *Electrochemistry Communications.* 2022, 140, 107333.
18. M. Sevilla and A. B. Fuertes. A Green Approach to High-Performance Supercapacitor Electrodes: The Chemical Activation of Hydrochar with Potassium Bicarbonate. *Chem Sus Chem.* 2016, 9, 1880-1888.
19. S. E. Chun and J. F. Whitacre. Formation of micro/mesopores during chemical activation in tailor-made nongraphitic carbons. *Microporous and Mesoporous Materials Mater.* 2017, 251, 34-41.
20. T. Tonoya, H. Hinago, and M. Ishikawa. Development of Highly Sulfur-Loadable Microporous Activated Carbon from Azulmic Acid for Lithium-Sulfur Battery. *ECS Meeting Abstracts.* 2020-02, 3454.
21. Z. Yanga, Y. Daia, S. Wang, H. Chenga, and J. Yu. In situ incorporation of a S, N doped carbon/sulfur composite for lithium sulfur batteries. *RSC Adv.* 2015, 5, 78017-78025.
22. Y. Choi, S. Y. Lee, J. S. Bae, S. J. Lee, H. K. Kim, E. D. Jeong, and H. C. Shin. Nitrogen and Sulfur Co-Doped Porous Carbon Derived from Thiourea and Calcium Citrate for Lithium-Sulfur Batteries. *Appl. Sci.* 2020, 10, 1263.
23. Z. Li and L. Yin. Nitrogen-Doped MOF-Derived Micropores Carbon as Immobilizer for Small Sulfur Molecules as a Cathode for Lithium Sulfur Batteries with Excellent Electrochemical Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015, 7, 4029-4038.
24. W. Zhang, D. Qiao, J. Pan, Y. Cao, H. Yang, and X. Ai. A Li+-conductive microporous carbon-sulfur composite for Li-S batteries. *Electrochim. Acta.* 2013, 87, 497-502.

受理日：2025年1月22日