

(様式第5号)

二次電池用炭素材料中のリチウム・ホウ素・酸素・炭素の 軟 X 線 XAFS 解析

Soft X-ray XAFS analysis of lithium, boron, oxygen, and carbon
in carbon materials for rechargeable batteries

吉井丈晴, Zhaohan Shen, 若林佳吾
Takeharu Yoshii, Zhaohan Shen, Keigo Wakabayashi

東北大学多元物質科学研究所
IMRAM, Tohoku University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

リチウム空気電池用 3 次元グラフェンカソード電極について、BL12 における O K 端 NEXAFS 測定により、放電後生成物の局所化学構造解析を試みた。無担持の 3 次元グラフェン電極では Li_2O_2 と Li_2CO_3 の両方が生成している一方、Ru 微結晶を担持した場合においては Ru の触媒効果により Li_2CO_3 が選択的に生成されていることが見出された。

(English)

Chemical structure analysis of post-discharge products of 3D graphene cathode electrodes for lithium-air batteries was performed by O K-edge NEXAFS measurements at BL12. It was found that both Li_2O_2 and Li_2CO_3 were formed in the unsupported 3D graphene cathode, while Li_2CO_3 was selectively produced in the case of Ru nanoparticle-supported cathode, probably due to the catalytic effect of Ru species.

2. 背景と目的

本実験課題では、二次電池用炭素材料についての NEXAFS 法による軽元素局所構造分析を目的とした。具体的には、酸素還元電極としてのホウ素含有 3 次元グラフェン、およびリチウム空気電池の放電後カソード電極について、それぞれホウ素および酸素を中心とした NEXAFS 測定を行った。本報告書では、リチウム空気電池カソード電極の O K 端 NEXAFS 測定結果について報告する。

3 次元グラフェン中に 5, 7 員環などの網面欠陥を導入すると、特異な電子状態に起因して酸素還元触媒活性サイトとして機能する。¹⁾⁴⁾これをリチウム空気電池カソードに応用すると、従来材料に比べて過電圧を抑制することができ、高耐久電極となることを見出している。⁵⁾⁹⁾この際、アモルファス状過酸化リチウムの形成が高耐久性発現の鍵であることが分かっているが、XRD 測定では観測不能であるため、SEM での直接観察に限定されている。そこで、より詳細な化学状態を分析するため NEXAFS 法の利用を試みた。既に、トライアル測定(課題番号:2201150T)において、O K 端の NEXAFS 測定により放電後生成物である過酸化リチウム(Li_2O_2)および炭酸リチウム(Li_2CO_3)が観測可能であることを確認している。そこで、今回は調製条件の異なる電極について NEXAFS 測定を行い、放電時におけるリチウム含有生成物について化学構造解析を試みた。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

3次元グラフェン材料であるグラフェンメソスポンジ¹⁾⁴⁾に対して、ルテニウム前駆体である RuCl_3 を含浸担持し、エチレングリコール中で 170°C 、3 h 還流することで、グラフェンメソスポンジ上に Ru の hcp 微結晶を担持した。これを GMS-Ru(hcp) と表記する。Ru 微結晶の生成は粉末 X 線結晶構造解析や透過型電子顕微鏡によって確認し、およそ 5 nm の Ru 微粒子の生成が見られた。GMS と GMS-Ru(hcp) をリチウム空気電池のカソード電極として用いると、GMS-Ru(hcp) は GMS よりも低い過電圧を示した。この要因を探るべく、GMS と GMS-Ru(hcp) のそれぞれの放電後試料について、NEXAFS

測定を行った。グローブボックス中で放電後試料を平形ホルダーに固定し、試料搬送装置を用いて Ar 雰囲気下にて、BL12 の NEXAFS 測定装置へと導入した (Figure 1)。O K 端スペクトルは全電子収量法 (Total Electron Yield: TEY) および全蛍光収量法 (Fluorescence Yield: FY) により測定した。また、参照試料として、市販の Li_2O_2 粉末および Li_2CO_3 粉末を測定した。

4. 実験結果と考察

Figure 2 に示すように、放電後の試料において O $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移に由来するピークが見られた。充放電試験前の GMS および GMS-Ru(hcp) 試料について測定を行うと、O K 端にスペクトルがほとんど見られないことから、放電後試料におけるスペクトルは放電時の生成物に由来することを確認した。参照試料である Li_2O_2 および Li_2CO_3 においては、それぞれ 531.2 eV と 533.6 eV に強いピークが見られた。GMS 電極の放電後スペクトルでは、両方のピークが見られたことから、 Li_2O_2 と Li_2CO_3 の両方が生成していることが分かった。より表面敏感な TEY 法において、533.6 eV のピーク強度が相対的に強く見られたことから、 Li_2CO_3 は表面に多く生成しているものと推察された。一方、GMS-Ru(hcp) 電極の放電後スペクトルにおいては、 Li_2CO_3 の生成が見られた一方で、 Li_2O_2 に由来するピークは観測されなかった。よって、GMS の場合と異なり GMS-Ru(hcp) では Li_2CO_3 が選択的に生成されていることが見出された。

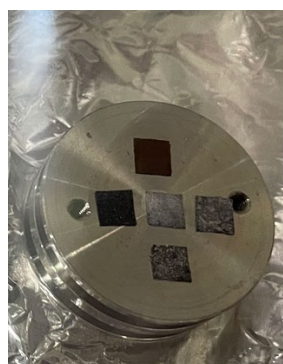


Figure 1 Samples prepared for NEXAFS measurements.

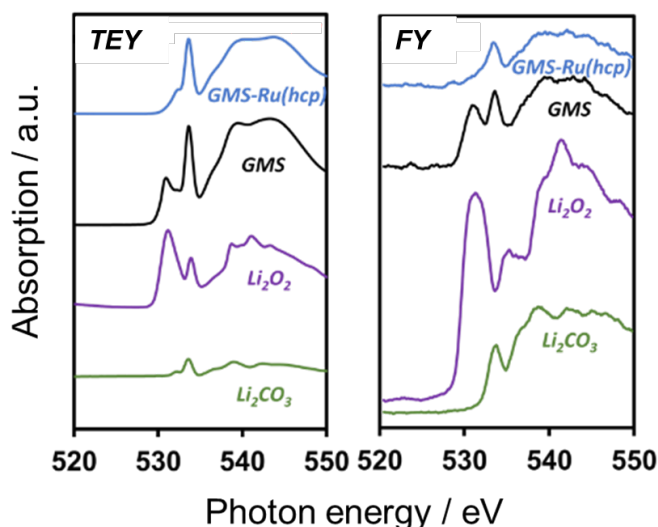


Figure 2 O K-edge NEXAFS spectra of the GMS-Ru(hcp) and GMS post-discharged cathodes and Li_2O_2 and Li_2CO_3 powdered samples.

5. 今後の課題

NEXAFS 測定を行うことで、他の測定法では判別不能であった放電後生成物の局所化学構造を分析することができた。GMS-Ru(hcp) 試料においては、Ru の触媒効果によって Li_2CO_3 が選択的に生成されたものと考えられるが、その生成メカニズム解明にはより詳細な検討が必要である。具体的には、異なる容量で充放電を行った試料や長時間サイクル試験後の試料について今後 NEXAFS 測定を行う予定である。また、他のキャラクタリゼーション結果との比較検討も重要であり、走査型電子顕微鏡や粉末 X 線回折測定を通して、放電後生成物の形態や結晶性について解析を行う予定である。

6. 参考文献

- 1) H. Nishihara, T. Shimura, S. Kobayashi, K. Nomura, R. Berenguer, M. Ito, M. Uchimura, H. Iden, K. Arihara, A. Ohma, Y. Hayasaka, T. Kyotani, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 6418-6427, 2016.
- 2) K. Nomura, H. Nishihara, N. Kobayashi, T. Asada, T. Kyotani, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 1542-1549, 2019.
- 3) S. Sunahiro, K. Nomura, S. Goto, K. Kanamaru, R. Tang, M. Yamamoto, T. Yoshii, J. N. Kondo, Q. Zhao, A. G. Nabi, R. C-. Otero, D. D. Tommaso, T. Kyotani, H. Nishihara, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 14296-14308, 2021.
- 4) R. Tang, K. Nomura, K. Inoue, M. Kotani, T. Kyotani, H. Nishihara, *Electrochim. Acta*, **429**, 141009, 2022.
- 5) W. Yu, K. C. Lau, Y. Lei, R. Liu, L. Qin, W. Yang, B. Li, L. A. Curtiss, D. Zhai, F. Kang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 31871-31878, 2017.
- 6) W. Yu, H. Wang, J. Hu, W. Yang, L. Qin, R. Liu, B. Li, D. Zhai, F. Kang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 7989-7995, 2018.
- 7) W. Yu, H. Wang, L. Qin, J. Hu, L. Liu, B. Li, D. Zhai, F. Kang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 17156-17166, 2018.

- 8) Z. Shen, W. Yu, A. Aziz, K. Chida, T. Yoshii, H. Nishihara, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 6239, 2023.
- 9) W. Yu, T. Yoshii, A. Aziz, R. Tang, Z. Pan, K. Inoue, M. Kotani, H. Tanaka, E. Scholtzová, D. Tunega, Y. Nishina, K. Nishioka, S. Nakanishi, Y. Zhou, O. Terasaki, H. Nishihara, *Adv. Sci.*, **10**, 2300268, 2023.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- 1) H. Nishihara, T. Shimura, S. Kobayashi, K. Nomura, R. Berenguer, M. Ito, M. Uchimura, H. Iden, K. Arihara, A. Ohma, Y. Hayasaka, T. Kyotani, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 6418-6427, 2016.
- 2) K. Nomura, H. Nishihara, N. Kobayashi, T. Asada, T. Kyotani, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 1542-1549, 2019.
- 3) S. Sunahiro, K. Nomura, S. Goto, K. Kanamaru, R. Tang, M. Yamamoto, T. Yoshii, J. N. Kondo, Q. Zhao, A. G. Nabi, R. C-. Otero, D. D. Tommaso, T. Kyotani, H. Nishihara, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 14296-14308, 2021.
- 4) R. Tang, K. Nomura, K. Inoue, M. Kotani, T. Kyotani, H. Nishihara, *Electrochim. Acta*, **429**, 141009, 2022.
- 5) Z. Shen, W. Yu, A. Aziz, K. Chida, T. Yoshii, H. Nishihara, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 6239, 2023.
- 6) W. Yu, T. Yoshii, A. Aziz, R. Tang, Z. Pan, K. Inoue, M. Kotani, H. Tanaka, E. Scholtzová, D. Tunega, Y. Nishina, K. Nishioka, S. Nakanishi, Y. Zhou, O. Terasaki, H. Nishihara, *Adv. Sci.*, **10**, 2300268, 2023.

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

軟X線 XAFS 測定、リチウム空気電池、3次元グラフェン電極