

九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2404002P

B L 番号：BL12

(様式第 5 号)

3次元グラフェンを基盤とした空気電池・キャパシタ中の リチウム・酸素・ホウ素・窒素の XPS・軟 X 線 XAS 解析 XPS and soft X-ray XAS analysis of lithium, oxygen, boron, and nitrogen in air batteries and capacitors based on 3D graphene

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

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)

本研究では、空気電池およびキャパシタ材料を対象とし、XPS 法および XAS 法によりリチウム・ホウ素・窒素・酸素といった軽元素の局所構造解析を行った。特に、N K 端 XAS を用いることで炭素材料中にドーパされた窒素種の帰属を明確に示すことに成功した。Pyridinic-N、Pyrrolic-N、Graphitic-N の三種を識別し、その帰属を XPS との比較によって裏付けた。

(English)

In this study, we investigated air-battery and capacitor materials through local structural analysis of light elements (Li, B, N, and O) using XPS and XAS. In particular, we successfully clarified the assignment of nitrogen species doped in carbon materials by N K-edge XAS. Three types of pyridinic-N, pyrrolic-N, and graphitic-N were distinguished, and their assignments were validated in comparison with XPS.

2. 背景と目的

エネルギー分野における二次電池の需要は近年急速に拡大しているものの、現行技術には依然として充放電速度や容量の限界といった課題が存在している。そのため、実社会に適用可能な次世代エネルギー貯蔵材料の創出は、重要かつ緊急性の高い研究課題となっている¹⁻⁷⁾。本研究では、空気電池およびキャパシタを対象として、X 線光電子分光法(XPS)ならびに X 線吸収分光法(XAS)を用い、リチウム・ホウ素・窒素・酸素といった軽元素の局所構造解析を実施した。本報告書では特に、窒素 K 吸収端 XAS 測定に基づく窒素種の導入形態の解明について詳述する。

窒素ドーパ炭素材料においては、窒素の化学結合状態、すなわち Pyridinic-N、Pyrrolic-N、Graphitic-N (Fig. 1a)といった異なる窒素種の存在が、電気化学的性能や触媒活性に大きな影響を与えることが知られている。これらのドーピング状態は電子構造や局所環境を変調し、電荷移動過程や反応サイトの性質を規定するため、その精緻な評価が不可欠である。例えば、我々はこれまでに、窒素を含有するメソポーラス炭素を合成し、そのキャパシタ性能が窒素種の導入形態に依存することを見出してきた^{8,9)}。このため、窒素の化学状態を詳細に分析することが、エネルギー材料の理解・制御において重要である。

窒素種の分析法として、XPS が広く用いられている。また、我々は最近、超高温領域まで拡張した昇温脱離分析(TPD)を用いることで、これら異なる窒素種を識別できることを示してきた^{10,11)}。一方で、両者ともピーク分離に起因する分析信頼性の問題が残されている。より強固な結論を導くためには、複数の分析手法を組み合わせることが有効である。

そこで本研究では、N K 端 XAS 法を用いて、炭素材料中における窒素の導入形態を詳細に解析することを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

既報に従い、アセトニトリルを炭素源として鋳型法を適用し、窒素ドーピング 3 次元グラフェン材料 (N-CMS) を合成した^{8,10)}。本材料中には主に Fig. 1a に示す 3 種類の窒素種が導入されていることを既に見出している。さらに、本試料を任意の温度でアルゴン雰囲気下にて熱処理することで、N-CMS_x (x は熱処理温度[°C]) を調製した。この操作により、窒素種の存在比を制御し、特定の結合状態に着目した検討が可能となる。

4. 実験結果と考察

TEY モードでの N K 端 XAS 測定の結果、すべての試料において約 400 eV 付近および 407 eV 付近にピークが観測された (Fig. 1b)。前者は $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移、後者は $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移にそれぞれ帰属される。特に $1s \rightarrow \pi^*$ に対応する領域では、熱処理前の N-CMS において 398、399、および 401 eV 付近に 3 つのピークが認められた。熱処理に伴うこれらピークの挙動を詳細に追跡したところ、800 °C 処理では 398 および 399 eV のピーク強度が顕著に減少した。さらに 1000 °C では 399 eV のピークが消失し、398 eV のピークもごく小さく残るのみとなった。一方で、401 eV のピーク強度はこの温度域ではほとんど変化を示さなかった。1200 °C 処理においては 398 eV のピークも消失し、その後 1200~1600 °C の範囲では 401 eV のピークが徐々に減少する傾向が観測された。

これらのピーク強度変化について、既報に基づく XPS ピークの帰属結果と比較した (Fig. 1c)¹⁰⁾。XPS においては、窒素の結合状態は低エネルギー側から順に Pyridinic-N、Pyrrolic-N、Graphitic-N に帰属される。熱処理に伴い、まず 1000 °C にかけて Pyrrolic-N の成分が大きく減少し、続いて Pyridinic-N が脱離する。これに対し、最も安定な構造である Graphitic-N は 1600 °C においても残存し、唯一残る窒素種であった。

この事実を踏まえて XAS ピークを再解釈すると、398 eV、399 eV、401 eV 付近の三つのピークはそれぞれ Pyridinic-N、Pyrrolic-N、Graphitic-N に対応すると考えられる。実際、XAS と XPS 双方の結果は極めて良好に一致しており、両手法を組み合わせることで、N-CMS 中の窒素種を 3 種に明瞭に区別できることが実証された。すなわち、広く用いられる XPS におけるピーク分離の妥当性が、XAS 測定によって強く裏付けられたと結論づけられる。

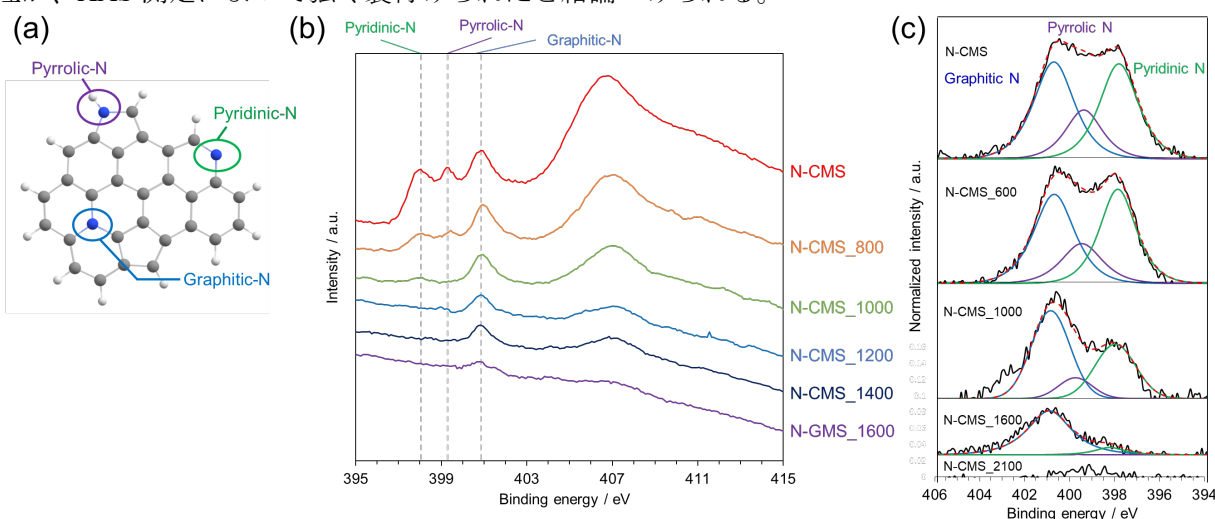


Fig. 1 (a) Model of pyrrolic-, pyridinic-, and graphitic-N species. (b) N K-edge XAS spectra in TEY mode and (c) N 1s XPS spectra of N-CMS_x samples.¹⁰⁾

5. 今後の課題

本研究では、N K 端 XAS を用いた炭素材料中にドーピングされた窒素種の帰属を明確に示すことができた。一方で、ピーク帰属のさらなる確証には理論的裏付けが不可欠であり、第一原理計算などによるスペクトルシミュレーションとの比較が今後の重要課題である。また、より多様な試料を対象とした系統的測定を通じて、解析の普遍性と妥当性を検証する必要がある。これらの課題に取り組むことで、窒素ドーピング炭素材料の構造-機能相関の理解が一層深まり、次世代エネルギー貯蔵材料の設計指針へとつながることが期待される。

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) T. Xia, T. Yoshii, K. Nomura, K. Wakabayashi, Z. Pan, T. Ishii, H. Tanaka, T. Mashio, J. Miyawaki, T. Otomo, K. Ikeda, Y. Sato, M. Terauchi, T. Kyotani, H. Nishihara, *Chem. Sci.*, **14**, 8448-8457, 2023.
- 5) 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.
- 6) Z. Shen, W. Yu, A. Aziz, K. Chida, T. Yoshii, H. Nishihara, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 6239, 2023.
- 7) W. Yu, Z. Shen, T. Yoshii, S. Iwamura, M. Ono, S. Matsuda, M. Aoki, T. Kondo, S. Mukai, S. Nakanishi, H. Nishihara, *Adv. Energy Mater.*, **14**, 2303055, 2024.
- 8) R. Tang, A. Aziz, W. Yu, Z. Pan, G. Nishikawa, T. Yoshii, K. Nomura, E. Taylor, N. Stadie, K. Inoue, M. Kotani, T. Kyotani, H. Nishihara, *Small*, **20**, 2308066, 2023.
- 9) D. Tanaka, N. Takemori, Y. Iba, K. Suyama, S. Shimizu, T. Yoshii, H. Nishihara, Y. Kamimura, Y. Kubota, S. Inagaki, *Microporous Mesoporous Mater.*, **379**, 113294, 2024.
- 10) T. Yoshii, G. Nishikawa, V. Prasad, S. Shimizu, R. Kawaguchi, R. Tang, K. Chida, N. Sato, R. Sakamoto, K. Takatani, D. M-, Rodríguez, P. Škorňa, E. Scholtzová, R. Szilagyi, H. Nishihara, *Chem*, **10**, 2450-2463, 2024.
- 11) S. Shimizu, T. Yoshii, G. Nishikawa, J. Wang, S. Yin, E. Kobayashi, H. Nishihara, *Chem. Sci.*, **15**, 10350-10358, 2024.

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) T. Xia, T. Yoshii, K. Nomura, K. Wakabayashi, Z. Pan, T. Ishii, H. Tanaka, T. Mashio, J. Miyawaki, T. Otomo, K. Ikeda, Y. Sato, M. Terauchi, T. Kyotani, H. Nishihara, *Chem. Sci.*, **14**, 8448-8457, 2023.
- 2) 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.
- 3) Z. Shen, W. Yu, A. Aziz, K. Chida, T. Yoshii, H. Nishihara, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 6239, 2023.
- 4) W. Yu, Z. Shen, T. Yoshii, S. Iwamura, M. Ono, S. Matsuda, M. Aoki, T. Kondo, S. Mukai, S. Nakanishi, H. Nishihara, *Adv. Energy Mater.*, 2303055, 2023.
- 5) R. Tang, A. Aziz, W. Yu, Z. Pan, G. Nishikawa, T. Yoshii, K. Nomura, E. Taylor, N. Stadie, K. Inoue, M. Kotani, T. Kyotani, H. Nishihara, *Small*, **20**, 2308066, 2023.
- 6) D. Tanaka, N. Takemori, Y. Iba, K. Suyama, S. Shimizu, T. Yoshii, H. Nishihara, Y. Kamimura, Y. Kubota, S. Inagaki, *Microporous Mesoporous Mater.*, **379**, 113294, 2024.
- 7) T. Yoshii, G. Nishikawa, V. Prasad, S. Shimizu, R. Kawaguchi, R. Tang, K. Chida, N. Sato, R. Sakamoto, K. Takatani, D. M-, Rodríguez, P. Škorňa, E. Scholtzová, R. Szilagyi, H. Nishihara, *Chem*, **10**, 2450-2463, 2024.
- 8) S. Shimizu, T. Yoshii, G. Nishikawa, J. Wang, S. Yin, E. Kobayashi, H. Nishihara, *Chem. Sci.*, **15**, 10350-10358, 2024.

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、3 次元グラフェン、窒素ドーブカーボン

9. 研究成果公開について

論文（査読付）発表の報告

（報告時期： 2026 年 3 月）