

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：2409061P

B L 番号：BL12

(様式第 5 号)

3 次元グラフェンを用いた Na イオン電池・Li 空気電池・ 電気二重層キャパシタ電極の軟 X 線 XAS 解析 Soft X-ray XAS analysis of 3D graphene-based electrodes in Na ion batteries, Li-air batteries, and electric double-layer capacitors

吉井丈晴, Liu Tianshu, Shen Zhaohan
Takeharu Yoshii, Liu Tianshu, 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、次世代蓄電材料を対象とし、XAS 法により軽元素の局所構造解析を行った。特に、ナトリウムイオン電池負極における 3 次元グラフェン電極を対象とし、固体電解質界面相(SEI)の形成機構を解析した。F K 端および Na K 端測定から、放電中に NaF が生成し、これは充電後も安定に存在することが明らかとなった。

(English)

In this study, we focused on next-generation energy storage materials and performed local structural analysis of light elements using X-ray absorption spectroscopy (XAS). In particular, we investigated three-dimensional graphene anodes in sodium-ion batteries to elucidate the formation mechanism of the solid electrolyte interphase (SEI). From F K-edge and Na K-edge measurements, it was revealed that NaF is generated during discharge and remains stable even after subsequent charging.

2. 背景と目的

現代社会において、二次電池の需要は近年ますます拡大しているが、既存のリチウムイオン電池技術には依然として資源制約や容量・寿命の限界といった課題が存在する。そのため、次世代エネルギー貯蔵材料の開発は、学術的にも産業的にも極めて重要な研究課題である。我々はこれまでに、空気電池やキャパシタを含む多様な電極材料について軟 X 線分光法を用いた解析を行い、その局所構造や反応機構を検討してきた¹⁻⁸⁾。本研究では、3 次元グラフェンを基盤として次世代電極材料を合成し、軟 X 線 XAS 法により軽元素の局所構造の解析を行った。

本報告書では特に、ナトリウムイオン電池における 3 次元グラフェン負極上での Na イオン貯蔵挙動と界面に形成される SEI 構造の解明に焦点を当て、軟 X 線 XAS 測定によって得られた知見を中心に詳述する。電池性能を決定づける要因の一つは、電極と電解液界面に形成される「固体電解質界面相(SEI)」である。安定で均一な SEI は電解液分解を抑制し長寿命化に寄与するが、不均一や過剰な生成はイオン輸送を阻害し、容量低下を招く。特にナトリウムイオン電池では、その形成機構が十分に解明されていない。我々は、この課題に取り組むために 3 次元グラフェンを選択した。酸化物鋳型 CVD 法により合成される本材料は、2000 m²/g を超える比表面積と高い導電性を併せ持ち、界面反応を観測・制御する上で優れた舞台を提供する¹⁻³⁾。

本研究では、軟 X 線 XAS 測定を用い、3 次元グラフェン負極上での Na K 端・F K 端スペクトルを解析することで、SEI の形成挙動を追跡した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

3 次元グラフェンは酸化物鋳型 CVD 法により合成し、1800 °C 熱処理によって連続したメソ多孔性グラフェン構造を得た¹⁾。これを PTFE と混合して負極とし、正極に Na、電解液に NaPF₆ を溶解した DEGDME を用いてコインセルを構築し、異なる充放電状態で試料を回収した。グローブボッ

クス中でコインセルを解体し、洗浄後、充放電後負極を平形ホルダーに固定し、試料搬送装置を用いて真空中にて、BL12 の NEXAFS 測定装置へと導入した。BL12 において全電子収量法(TEY)にて、Na K 端および F K 端の XAS 測定を行った。

4. 実験結果と考察

Fig. 1 に F K 端および Na K 端 XAS 測定結果を示す。F K 端の XAS 測定において、未使用状態の電極では電極結着材である PTFE に由来するピークのみが観測された。しかし、セルを 0.6 V まで放電した後のスペクトルでは、新たに NaF に特有の吸収ピークが顕著に現れ、放電過程で NaF が界面に生成することが明確に示された。さらに、セルを全放電した後、2.5 V まで充電した状態でもこの NaF 由来のピークは保持されており、一度形成された NaF は充放電に対して安定に残存することが確認された。

同様の挙動は Na K 端の測定でも観測された。初期状態では顕著なシグナルは見られなかったが、1.2 V の放電後には吸収ピークが出現し、これは洗浄後にも一部残存した NaPF₆ に由来するものと考えられる。0.6 V まで放電した後には NaF に帰属可能な特徴的なピークが新たに立ち上がり、2.5 V まで再充電しても消失せずに保持された。すなわち、F K 端と Na K 端の双方からの結果が一致しており、放電過程で NaF 生成が起こり、充電に伴う大きな分解や消失は起きないものと結論づけられた。

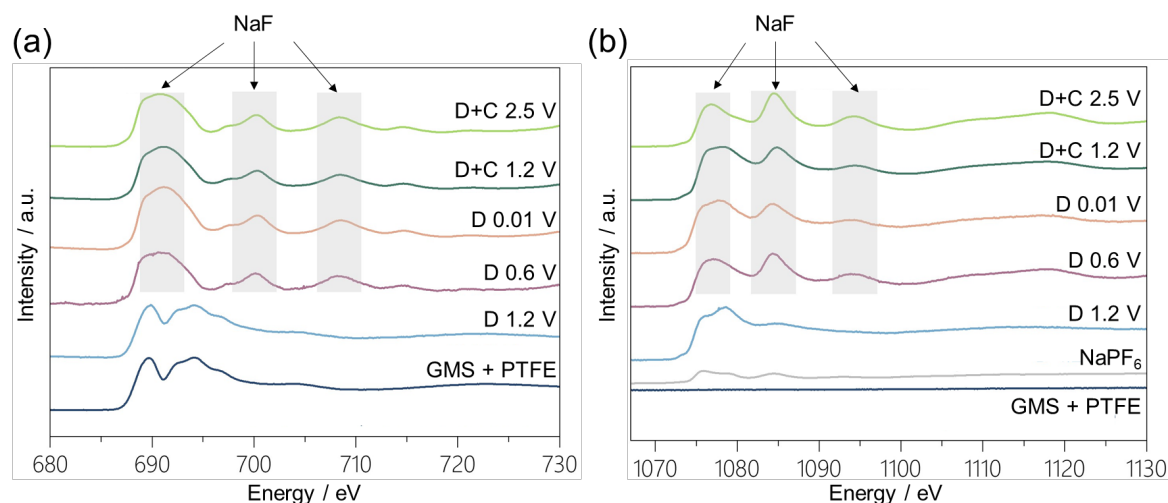


Fig. 1 (a) F K-edge and (b) Na K-edge XAS spectra in TEY mode of GMS-based anode electrode.

5. 今後の課題

本研究では、3次元グラフェン負極において NaF が主要な SEI 成分として形成され、充放電後も安定に残存することを明らかにした。一方で、SEI は NaF のみならず有機分解物やポリマー種を含む複合体である可能性が高く、今後は XPS などの他の分析手法を組み合わせることで有機系成分の寄与を明らかにする必要がある。このような研究を推進し、SEI 形成機構や組成の理解が進むことで、Na イオン電池の高効率化と長寿命化に直結する電極設計指針を確立できると期待される。

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.

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.

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、Na イオン電池

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）