

(様式第 5 号)

二次電池用炭素材料中のホウ素および酸素の軟 X 線 XAFS 解析 Soft X-ray XAFS analysis of boron and oxygen in carbon materials for rechargeable batteries

吉井丈晴, Zhengze Pan, Wei Yu
Takeharu Yoshii, Zhengze Pan, Wei Yu

東北大学多元物質科学研究所/材料科学高等研究所
IMRAM/AIMR, Tohoku University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

ホウ素含有 3 次元グラフェン材料について、BL12 の NEXAFS 法を用いてホウ素の導入形態の解析を試みた。ホウ酸を担持して熱処理した炭素試料において、熱処理前とは異なり 191.0 eV 付近に新たなピークが出現し、ホウ素種がグラフェン網面に取り込まれている可能性が示唆された。

(English)

Chemical structure analysis of boron species in boron-containing 3D graphene materials was performed by B K-edge NEXAFS measurements at BL12. A new peak around 191.0 eV appeared in the boron-containing samples after heat treatment, suggesting that boron species were incorporated into the graphene network.

2. 背景と目的

本実験課題では、酸素還元反応を駆動する二次電池用炭素材料、とりわけ燃料電池およびリチウム空気電池中のカソード電極について、NEXAFS 法による軽元素 (ホウ素・酸素) 局所構造分析を目的とした。

我々は最近、3 次元グラフェン材料の合成法をベースに、ホウ素ドープ炭素材料の新しい合成手法の開発を試みている。¹⁾⁴⁾具体的には、3 次元グラフェン多孔体を合成する際に、ホウ素前駆体であるホウ酸を担持し、1800 °C の高温で熱処理することでホウ素を高濃度でドープすることができる。ドープしたホウ素は酸素還元反応サイトとなるが、XRD や XPS 測定といった実験室設備での測定では詳細なホウ素導入状態解析が不可能である。そこで、NEXAFS 測定を通して、ホウ素導入形態の解析を試みた。

他方、ホウ素などの異種元素ドープを用いない炭素触媒材料合成にも最近成功した。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。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⁾このような特異な活性点上では、シート状のアモルファス過酸化リチウムが形成されることが大きな特徴であるが、詳細な局所化学構造が解明されていない。そこで、NEXAFS 測定により過酸化リチウムの分析を試みた。

本報告では、ホウ素の導入形態の解析結果について以下に詳述する。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

三次元グラフェン材料であるカーボンメソソポンジ¹⁾⁴⁾に対して、ホウ酸(B(OH)₃)を含浸担持した。これをB(OH)₃/Cと称する。B(OH)₃を真空下1800 °Cで熱処理することにより、B-C₁₈₀₀を得た。また、参照試料としてB(OH)₃粉末を準備した。NEXAFS測定はBL12にて行った。4 mm×4 mmに切断したカーボンテープを用いて、各試料粉末をφ=250 mmの平形ホルダーに固定した(Figure 1)。B K端スペクトルを全電子収量(Total Electron Yield: TEY)法により測定した。

4. 実験結果と考察

NEXAFS スペクトルを **Figure 2** に示す。B(OH)₃ および B(OH)₃/C の両者とも、193.8 eV に強いピークが見られた。一方、B(OH)₃/CMS に熱処理を施した B-C_1800 においては、191.0 eV 近傍に B(OH)₃/CMS とは異なる新たなピークが確認された。よって、熱処理を施すことで、B(OH)₃/C に存在する酸化されたホウ素とは異なるホウ素種が生じていることが明らかとなった。新たなピークは低エネルギー側に生じていることから、ホウ素種が熱処理中にグラフェン網面内に取り込まれたか、または熱処理過程で炭化ホウ素(B₄C)が生じたものと考えられる。これらの測定結果は、実験室にて測定した X 線光電子分光法(XPS)の測定結果ともよく一致した。



Figure 1 Samples prepared for NEXAFS measurements.

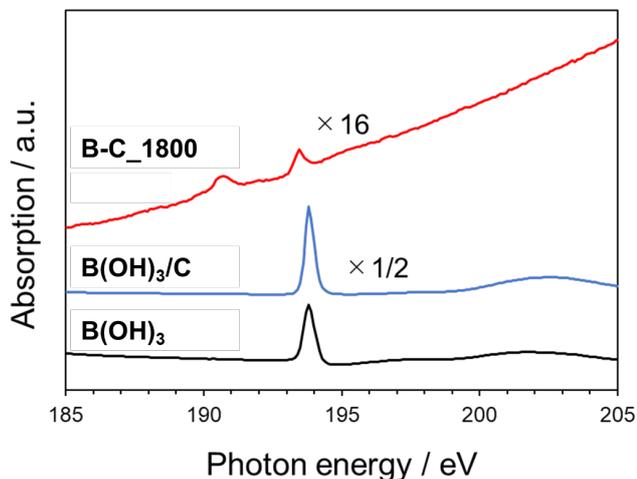


Figure 2 B K-edge NEXAFS spectra of B(OH)₃, B(OH)₃/C, and B-C_1800.

5. 今後の課題

NEXAFS 測定を行うことで、熱処理後試料において酸化ホウ素とは異なる種が生じることが見出された。一方、上述の通りその形態については依然として明らかとなっていない。今後、参照試料である B₄C や計算化学によるシミュレーションを通して、ホウ素の導入形態に関する議論を深める必要がある。また、B-C_1800 の NEXAFS スペクトルにおいては、吸収ピークの強度が小さくバックグラウンドの影響が大きく現れている。より大きなピーク強度を得るために、ホルダーへの試料の固定化方法の改善を試みる予定である。

他方、リチウム空気電池放電後に生じる過酸化リチウムについても、Li K 端および O K 端で観測可能であることが分かった。今後、種々の試料について NEXAFS 測定を行い、放電後生成物の局所構造について詳細に検討する予定である。

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、ホウ素ドーピング炭素材料、3次元グラフェン材料