

(様式第5号)

キャパシタ・二次電池用3次元グラフェン材料中の  
ホウ素・窒素・酸素のXPS解析および軟X線XAS解析  
XPS and soft X-ray XAS analysis of boron, nitrogen and oxygen  
in three-dimensional graphene materials for capacitors and rechargeable batteries

吉井丈晴, 若林佳吾, 清水俊介  
Takeharu Yoshii, Keigo Wakabayashi, Shunsuke Shimizu

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)

キャパシタ・電池関連材料について、XPS法およびXAS法による軽元素(ホウ素・窒素・酸素)の局所構造分析を行った。NK端XAS測定により、3次元グラフェン材料中の窒素種の導入形態を判別可能であることが分かった。また、本手法は酸化物系エネルギー材料である、Nドープ $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に対しても適用可能であることを見出した。

### (English)

Local structure analysis of light elements (boron, nitrogen, and oxygen) in capacitor and battery-related materials was performed by XPS and XAS methods. It was found that the NK-edge XAS method can determine the introduced form of nitrogen species. In addition, this method is applicable not only to graphene-based materials but also to an oxide-based energy material of N-doped  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

## 2. 背景と目的

エネルギー分野において、充放電可能な二次電池の需要が急速に高まっているものの、実社会利用においては充放電速度や容量に問題を抱えており、次世代エネルギー貯蔵材料の開発が急務である。本実験課題では、キャパシタ・電池関連材料について、XPS法およびXAS法による軽元素(ホウ素・窒素・酸素)の局所構造分析を行った。本報告書では、NK端XAS法による窒素種導入形態の判別について詳述する。

3次元グラフェン材料は、広い電位幅を持ち高耐久性を有するキャパシタとして機能することをこれまで報告している<sup>1-7)</sup>。しかしながら、3次元グラフェン材料は活性炭などの炭素材料に比べて、開回路電圧付近の量子容量が小さくなってしまいう問題がある<sup>2)</sup>。そこで、我々は最近3次元グラフェン中に窒素をドープした材料の合成を試み、量子容量の増大を図っている<sup>8)</sup>。この際、窒素の導入形態(化学結合状態)は、キャパシタ性能に大きく影響を与えるため、詳細な分析が必須である。

また、炭素系材料のみならず、酸化物系材料においても、窒素ドーピングにより新たな機能性を付与することができる。例えば、ペロブスカイト型酸化物である $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に窒素種をドープすると、可視光吸収性が発現する。よって、Nドープ $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は新しい可視光応答型エネルギー材料として研究が進められている<sup>9)</sup>。この際も、窒素種の導入形態は可視光応答性能に大きく影響を与えるため、分析方法の確立が望まれている。

そこで、NK端XAS測定を用い、炭素材料および酸化物材料中における窒素種導入形態の解析を試みた。

## 3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

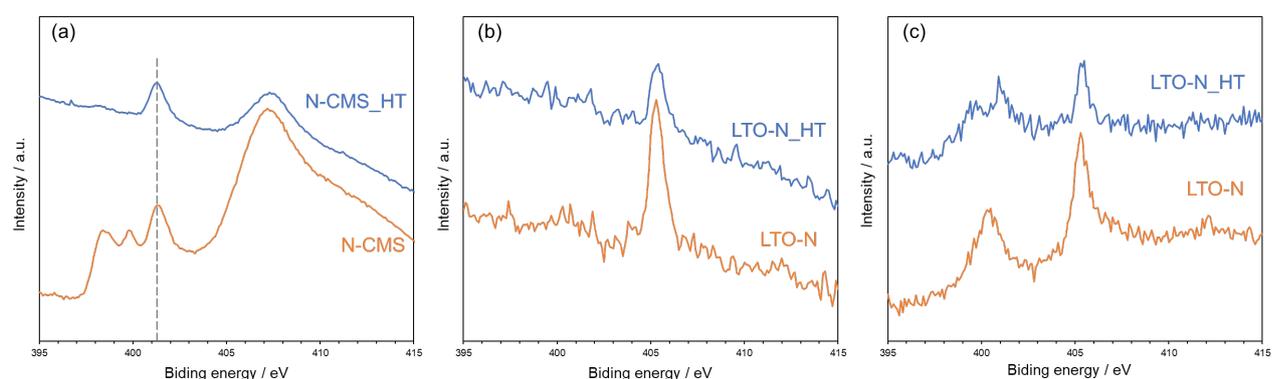
既報に従い、アセトニトリルを炭素源として鋳型法を用いて、Nドープ3次元グラフェン材料(N-CMS)を合成した<sup>8)</sup>。これをさらに、1150℃で熱処理することで、N-CMS<sub>HT</sub>を得た。また、既報に従い、

アンモニア流通下における $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の熱処理により、Nドープ $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO-N)を合成した<sup>9)</sup>。これをさらに、1150 °Cで熱処理することで、LTO-N\_HTを得た。N K端スペクトルは全電子収量法(Total Electron Yield: TEY)および部分蛍光収量法(Partial Fluorescence Yield: PFY)により測定した。

#### 4. 実験結果と考察

Fig. 1aに示すように、TEYモードでのN K端XAS測定において、N-CMSでは397-403 eV付近に明確な3つのピークが観測された。既報において、N 1s XPS測定においても3種にピーク分離された<sup>8)</sup>。よって、XAS測定で観測されたピークは、3種の異なる窒素種に由来するものと考察される。一方、N-CMS\_HTは熱処理を経ているため、熱的に安定な四級型窒素種のみを有しているものと考えられる。ここで、N-CMS\_HTにおいては401.3 eVのみにピークが見られ(Fig. 1a)、本ピークは四級型窒素種に帰属された。

次に、LTO-Nにおいては、既報におけるXPS測定結果から、表面偏析した「侵入型窒素種」およびバルク中に「置換型窒素種」が含まれていることが分かっている<sup>9)</sup>。ここで、Fig. 1bに示すように、表面敏感なTEYモードにおいてはLTO-Nは405.5 eV付近に単一のピークを示した。よって、本ピークは侵入型窒素種に帰属された。一方で、PFYモードにおいては、405.5 eVのピークに加えて、400.5 eV付近にブロードなピークが観測された。新たに見られた400.5 eV付近のピークは置換型窒素種に帰属された。また、LTO-N\_HTでは、熱的安定性の低い侵入型窒素種が一部脱離しているものと考えられる。実際、LTO-N\_HTでは405.5 eV付近のピーク強度がLTO-Nに比べて減少した。



**Fig. 1** N K-edge XAS spectra of (a) N-CMS, N-CMS\_HT in TEY mode, and LTO-N, LTO-N\_HT in (b) TEY mode and (c) PFY mode .

#### 5. 今後の課題

以上のように、N K端XAS測定を行うことで、炭素材料および酸化物中の窒素種の識別ができる可能性が示された。炭素材料中のピーク帰属に関しては、四級型窒素種の帰属を行うことができた。N-CMSで見られた残り2種についても、今後種々の試料測定を通して帰属を試みる。また、酸化物材料については、侵入型窒素種および置換型窒素種の帰属を行うことができた。窒素ドープ炭素材料・酸化物材料は共に、キャパシタ・電池関連のエネルギー材料として注目されている。今後、エネルギー材料開発の加速に貢献するべく、N K端XAS測定による材料分析手法の確立を進めていく。

#### 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, “Prominent Structural Dependence of Quantum Capacitance Unraveled by Nitrogen-Doped Graphene Mesosponge”, *Small*, **20**, 2308066, 2023.

- 9) J. Wang, Y. Asakura, T. Hasegawa, S. Yin, “High-concentration N-doped La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanocrystals: Effects of nano-structuration and doping sites on enhancing the photocatalytic activity”, *Chem. Eng. J.*, **423**, 130220, 2021.

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) 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.*, 2303055, 2023.
- 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, “Prominent Structural Dependence of Quantum Capacitance Unraveled by Nitrogen-Doped Graphene Mesosponge”, *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、エネルギー材料

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： 2024年 6月)