

(様式第5号)

二次電池用炭素材料中のリチウム・ホウ素・酸素の  
XPS解析および軟X線XAFS解析  
XPS and soft X-ray XAFS analysis of lithium, boron, and oxygen  
in carbon materials for rechargeable batteries

吉井丈晴, Mengxuan Zhang  
Takeharu Yoshii, Mengxuan Zhang

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)

リチウム空気電池正極に用いる Ru を担持した 3 次元グラフェン材料について、BL12 における O K 端 XAS 測定により、放電後生成物の局所化学構造解析を試みた。Ru 担持電極では、その触媒効果によって LiOH が生成されることが見出され、これが過電圧・サイクル性能に大きく影響を与えているものと考えられる。

### (English)

Chemical structure analysis of post-discharge products of Ru-loaded 3D graphene cathode electrodes for lithium-air batteries was performed by O K-edge XAS measurements at BL12. It was found that LiOH species were formed due to the catalytic effect of Ru species, which may have a significant effect on the overpotential and cycling performance in battery testing.

## 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、酸素還元反応を駆動する二次電池用炭素材料について、XPS 法および XAS 法による軽元素 (リチウム・ホウ素・酸素) の局所構造分析を行った。本報告書では、リチウム空気電池の放電後正極の O K 端 NEXAFS 測定結果について詳述する。

3 次元グラフェン中に導入された 5, 7 員環などの網面欠陥は、酸素還元触媒活性サイトとして機能する。<sup>1)4)</sup>これをリチウム空気電池正極に応用すると、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。<sup>5)7)</sup>これまで、課題番号 2201150T、2309059P での測定において、O K 端の XAS 測定により、放電後生成物である過酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) および炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) が観測可能であることを確認してきた。今回は調製条件の異なる Ru 担持電極について XAS 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詳細な化学構造解析を試みた。

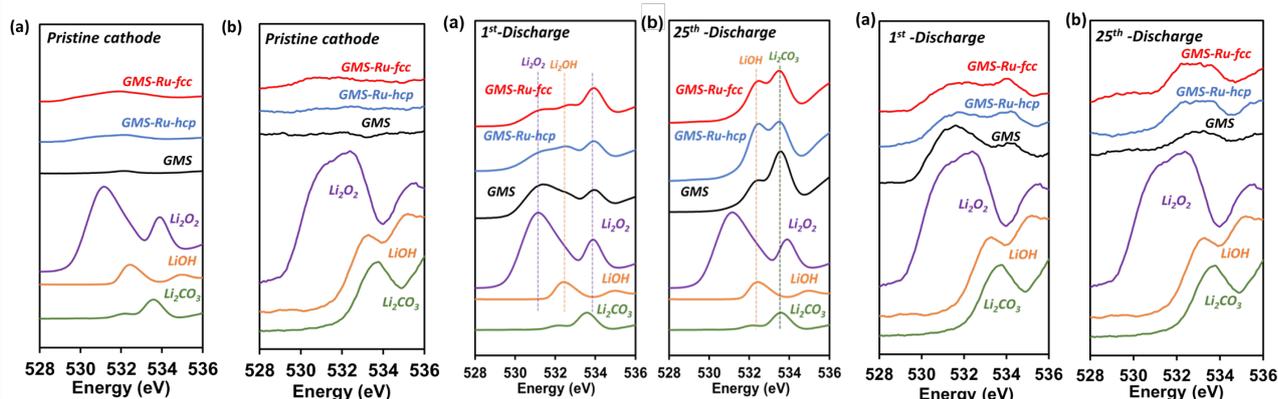
## 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

三次元グラフェン材料であるグラフェンメソスポンジ<sup>1)4)</sup>に対して、ルテニウム前駆体である  $\text{RuCl}_3$  を含浸担持し、エチレングリコール中で  $170^\circ\text{C}$ 、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。一方、Ru 前駆体に Ru アセチルアセトナート錯体 ( $\text{Ru}(\text{acac})_3$ ) を用い、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (TGEDME) 中で  $200^\circ\text{C}$ 、6 h 還流することで、グラフェンメソスポンジ上に Ru の fcc 結晶を担持した。これを GMS-Ru-fcc 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、両者ともおよそ 5 nm の Ru 微粒子の生成が見られた。GMS, GMS-Ru-hcp, GMS-Ru-fcc をリチウム空気電池の正極として用いると、GMS-Ru-fcc < GMS-Ru-hcp < GMS の順に低い過電圧を示した。一方、サイクル性能は GMS

が最も低く、GMS-Ru-fccが最も高くなった。この要因を探るべく、それぞれの放電後試料について、XAS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真空下にて、BL12のNEXAFS測定装置へと導入した。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、対照試料として、市販の $\text{Li}_2\text{O}_2$ 粉末、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末および $\text{LiOH}$ 粉末を測定した。

#### 4. 実験結果と考察

Fig. 1 に示すように、充放電試験前の試料では、TEY モード、FY モードともに、O K 端に明確なピークは観測されなかった。一方、放電後の試料では、何れの試料においても TEY モードにおいて O  $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移に由来するピークが見られた(Fig. 2)。1 サイクル後においては、どの試料も  $\text{Li}_2\text{O}_2$  の生成が顕著に見られた。これに加えて、Ru を担持した試料においては、多くの  $\text{LiOH}$  の生成が確認された。一方、XRD 測定を行うと、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  に由来するピークのみが確認され、 $\text{LiOH}$  や  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は観測されなかった。よって、アモルファス状の  $\text{LiOH}$  が表面偏析しているものと示唆された。その後、25 サイクル後では、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  の生成は明確に確認されず、代わりに  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  が生成していることが見出された(Fig. 3)。この際も、Ru 担持試料においては、多くの  $\text{LiOH}$  の生成が見られた。一方、FY モードにおいては、依然として  $\text{Li}_2\text{O}_2$  に由来するピークが観測された。このことから、生成物粒子内部においては、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  と  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  が共存しているものと推察された。



**Fig. 1** O K-edge (a) TEY XANES spectra and (b) FY XANES spectra of pristine GMS, GMS-Ru-hcp and GMS-Ru-fcc cathodes.

**Fig. 2** O K-edge TEY XANES spectra of GMS, GMS-Ru-hcp and GMS-Ru-fcc cathodes after the (a) 1<sup>st</sup> and (b) 25<sup>th</sup> cycles of discharge.

**Fig. 3** O K-edge FY XANES spectra of GMS, GMS-Ru-hcp and GMS-Ru-fcc cathodes after the (a) 1<sup>st</sup> and (b) 25<sup>th</sup> cycles of discharge.

#### 5. 今後の課題

以上のように、XAS 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。とりわけ、Ru の触媒効果によって  $\text{LiOH}$  が生成されることは、本測定により初めて見出された。このような触媒効果がリチウム空気電池正極としての、過電圧・サイクル性能に大きく影響を与えているものと考えられる。現在、電気化学質量分析法等の手法と組み合わせることにより、触媒反応メカニズムについてより詳細に考察を進めている。

#### 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.*, 2303055, 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) 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. 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

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 3月)