

S24003/S24011

超軟 X 線 XAFS を用いた窒素ドーピンググラフェン (N-rGO) の微細構造の解析

**Analysis of fine structure of nitrogen-doped graphene (N-rGO)
using ultrasoft X-ray XAFS**石川 隼平^a, 出口 三奈子^a, 石川 正司^a, 柴田 大輔^b, 家路豊成^b
Jumpei Ishikawa^a, Minako Deguchi^a, Masashi Ishikawa^a, Daisuke Shibata^b, Toyonari Yaji^b^a関西大学,^b立命館大学 S R センター
^aKansai University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: masaishi@kansai-u.ac.jp

当研究室で合成した還元型窒素ドーピンググラフェン (N-rGO) を正極活物質に用いた充放電挙動は、ファラデー反応であるにもかかわらず、電圧が直線的に変化するキャパシタライクな挙動を示す。これは、初回アニオン挿入過程によって拡大されたグラフェン層間が、その後の充放電サイクルにおいても拡大された状態で固定されていることが要因であることが明らかとなった。この拡大されたグラフェン層間が固定される要因を調べるため、主な構成成分である C、O、N、F、P の K 吸収端 XANES 測定を行い、その局所構造解析を行った。この結果、充放電状態で特に P 原子の局所構造が大きな変化が確認され、PF₆⁻ に由来するピークは満充電状態で減少、完全放電で増加し、アニオンの挿入脱離挙動と逆傾向を示すことが明らかとなった。

Charge-discharge behavior of reduced nitrogen-doped graphene (N-rGO) synthesized in our laboratory as cathode active material shows capacitor-like behavior with linear voltage change in spite of faradaic reaction. This is due to the fact that the graphene layers, which were expanded by the initial anion insertion process, are fixed in the expanded state during the subsequent charge-discharge cycles. In order to investigate the factor that fixes the expanded graphene interlayer, we performed K-edge XANES measurements of the main components, C, O, N, F, and P, and analyzed the local structure of the graphene. The results showed that the local structure of P atoms, in particular, changed significantly under charge-discharge conditions, with the PF₆⁻ derived peak decreasing in the fully charged state and increasing in the fully discharged state, showing an inverse trend to the anion insertion-desorption behavior.

Keywords: battery, anion intercalation, carbon cathode, C K-XANES, O K-XANES, N K-XANES, F K-XANES, P K-XANES

背景と研究目的

近年、二次電池はハイブリッド自動車や定置用電源などの大型用途にまで需要が拡大している。それらの用途には、現在主流である高いエネルギー密度を有するリチウムイオン電池が使用されている。しかしながら、二次電池を使用する機器の性能向上に伴い、さらなる高エネルギー密度化が必要とされている。そこで従来のリチウムイオン電池に代わるポストリチウムイオン電池の開発が行われている。当研究室では、そのような二次電池として、Dual Carbon Batteries (DCBs) の開発を行っている。DCBs は充放電過程において、正極および負極にそれぞれアニオンおよびカチオンが挿入脱離反応することで電荷補償が行われる。この反応において、カーボン正極側でのイオンサイズの大きいアニオンの反応はグラフェン層の利用率が減少し、容量が制限される問題がある。その問題点を解決するために、当研究室では従来のグラファイトより広い層間を有する還元型窒素ドーピンググラフェン (N-rGO) を合成し、DCBs の正極活物質に適用した。その結果、N-rGO はグラファイトと比較して高い比容量を示すことが明らかになった。一方、その時の N-rGO を正極活物質とした充放電曲線にはステージ構造に由来するプラトー領域が確認されず、初回充電サイクル以降、電圧が直線的に変化した。この結果から、N-rGO のアニオン挿入脱離反応は従来のグラファイトの反応とは異なるエネルギー貯蔵機構であることを示唆する。このことについて、初回アニオン挿入過

程によって拡大されたグラフェン層間が、その後の充放電サイクルにおいても拡大された状態で固定されていることが要因であることが明らかとなった。この拡大されたグラフェン層間が固定される要因を調べるため、主な構成成分である C、O、N、F、P の K 吸収端 XANES 測定を行い、その局所構造解析を行った。

実験

XAFS測定は下記の手順で実施した。

- (1) 活物質(N-rGO)、導電助剤(アセチレンブラック)、分散剤(カルボキシメチルセルロース)、バインダー(スチレンブタジエンゴム)、溶媒(水)を混合しスラリーを作製。
- (2) ドクターブレード法にてエッチドアルミニウム箔上にスラリーを塗工。
- (3) 真空化で加熱して乾燥後、ディスク状に打ち抜き電極を得る。
- (4) 上記の方法で作製した合材電極を作用極、リチウム金属を対極、1M リチウムヘキサフルオロホスフェート/エチレンカーボネート:ジメチルカーボネート=1:1を電解液とし、二極式フラットセルを構築(アルゴン雰囲気下)。
- (5) 電流密度150mA/g、電圧範囲2.0-4.8Vの条件下で二サイクル間、Pristine、SOC50、SOC100、DOD50、DOD 100の計9サンプルを作製。
- (6) 充放電後、セルを解体し、電極を取り出しジメチルカーボネートで洗浄(アルゴン雰囲気下)。
- (7) この電極を試料とし、XAFS測定を実施。

立命館大学SRセンター BL-10にて、P K吸収端XANES測定、BL-11にて、C、O、N、F K吸収端XANES測定を行った。測定モードはTEY、PFYにて行われた。

結果、および、考察： Fig. 1 に N-rGO 成分である C、O、N K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。C K-edge スペクトルより、285.6 eV, 288.7 eV, 292.5 eV に位置するピークはそれぞれ C=C, C-OH, C-O 結合であると帰属される。これらのピークについて、充放電前後のピークを確認すると、どちらのモードにおいても充電過程により C=C 結合のピーク強度が減少した。これはアニオンの挿入により N-rGO 層間構造が拡大されたことで、 π - π^* 遷移の吸収強度が低下したことを示唆している。O K-edge スペクトルより、531.5 eV, 538.5 eV に位置するピークはそれぞれ O=C, O-H 結合であると帰属される。これらのピークについて、充放電前後のピークを確認すると、PEY モードにおいて放電過程により O=C 結合のピーク強度が減少し、新たに 556 eV に新たなピークが検出された。この新たなピークは充電過程においては検出されないことから、O-Li に由来するピークであると同定される。また、PFY モードでは確認されないことから、電極表面でのみ Li と相互作用していると推察される。N K-edge スペクトルより、400 eV 付近に複数のピークが検出され、399 eV, 400 eV, 401 eV はそれぞれ pyridine N, pyrrol N, graphite N であると帰属される[51]。これらのピークは、どの充放電条件においても大きな変化は確認されなかった。

Fig. 2 にアニオン成分である F、P K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。F K-edge スペクトルより、691.9 eV, 696.2 eV に位置するピークはそれぞれ F-Li, F-P 結合であると帰属される。これらのピークについて、充放電前後のピークを確認すると、PEY モードにおいて、放電過程では F-P 結合のピーク強度が減少し、F-Li 結合のピーク強度が増大した。また、それに伴い 1D100, 2C50, 2D50, 2D100 の時、717.5 eV に新たなピークが検出された。また、この同様のピークは PFY の 2D100 にも確認された。これらのことから、充放電過程において LiF 相が電極表面および N-rGO 層間に隣接して形成されたと考えられる。P K-edge スペクトルより、2152.6 eV, 2157.6 eV に位置するピークは P-F 結合に由来し、酸化数の違いからそれぞれ PF_5 , PF_6^- であると帰属される[94]。これらのピークについて、充放電前後のピークを確認すると、どちらのモードにおいても満充電および完全放電により、 PF_5 結合のピーク強度が増大、 PF_6^- 結合ピークが減少する傾向が確認された。また、1D50, 2C50, 2D50 の時、 PF_5 結合ピークは明らかに低いピーク強度、 PF_6^- 結合ピークは明らかに高いピーク強度を示した。これらの結果から、充電過程により挿入されたアニオンは N-rGO 層間内では PF_5 として存在していることを示唆している。その後、放電過程が進行するにつれ、層間内の PF_5 が PF_6^- へと変化しアニオンの脱離過程が起こる。N-rGO 正極の開回路電圧は約 3.2 – 3.4 V vs Li/Li+ であり、その電位を境に電荷密度の高い Li+ が N-rGO 正極に近づき、 PF_6^- と相互作用することで、 PF_5 として LiF 相にトラップされると考えられる。このことは、放電過程でのみ

PF₅ が検出されていることから放電過程でアニオンが N-rGO 表面近傍でトラップされていることを裏づけている。

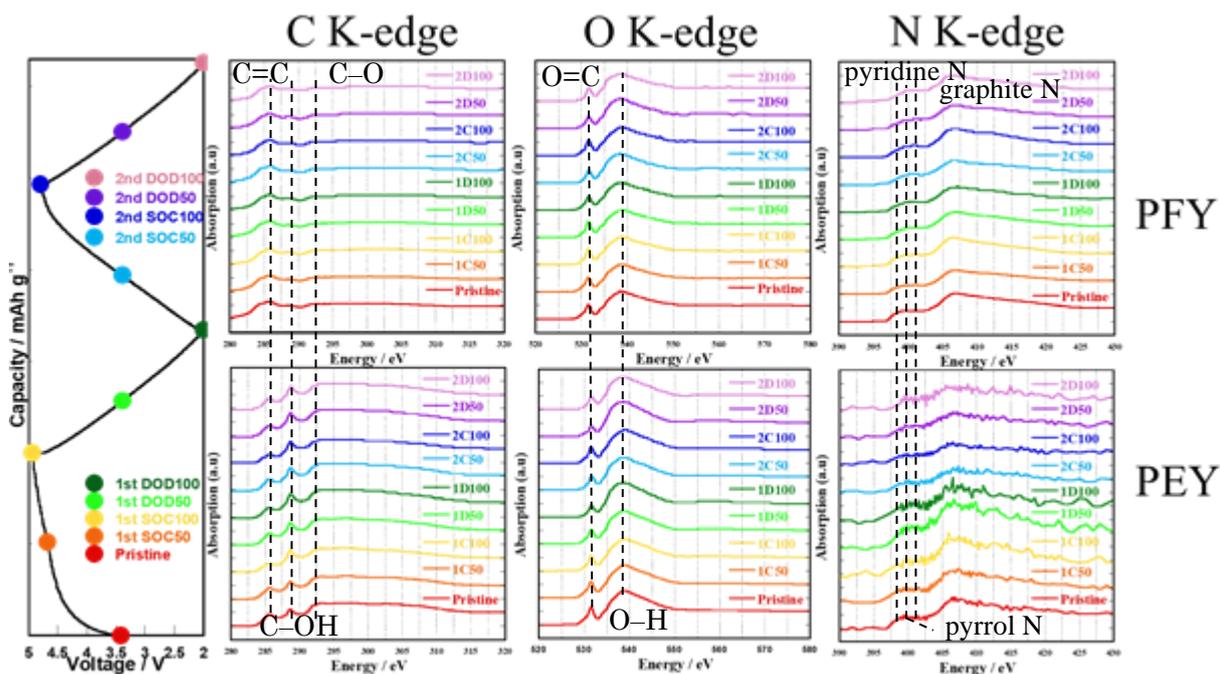


Fig. 1. Observed C, O, N K-edge XANES spectra in PFY and PEY mode.

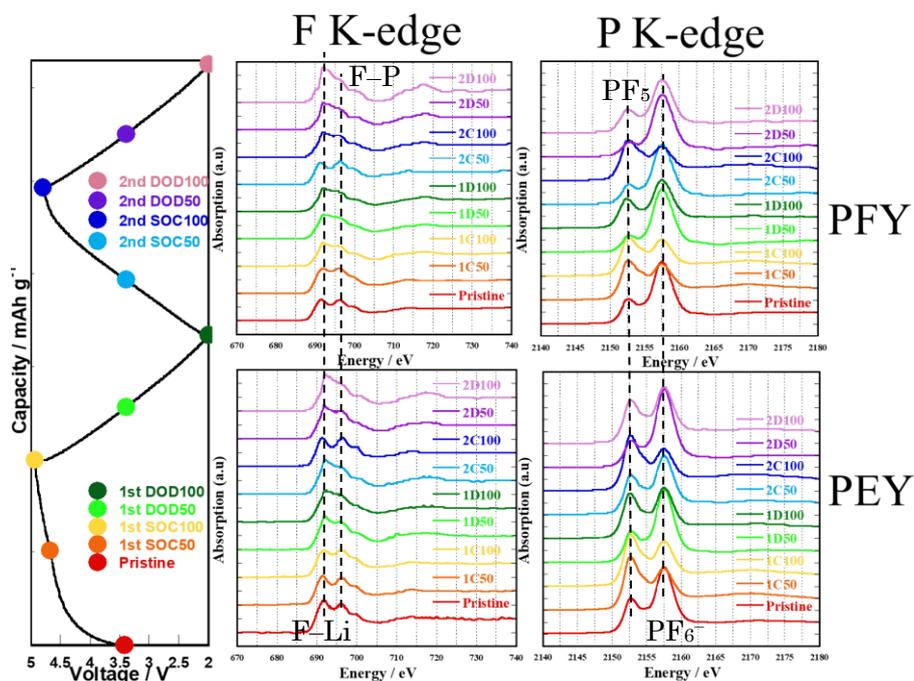


Fig. 2. Observed F, P K-edge XANES Spectra in PFY and PEY mode.

参考文献

- [1] 石川隼平他, 電気化学会第 92 回大会, S8-3_1_22 (2024)
- [2] A. Yadav et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24** (2022) 1059.
- [3] S. Shikata et al., *Appl. Phys. Lett.*, **110** (2017) 072106.

研究成果公開方法/産業への応用・展開について

- ・本研究成果は電気化学会第 92 回大会にて成果公開した。