

(様式第5号)

価電子帯光電子分光および C-K 端吸収分光による 炭素材料の化学状態解析 (I)

Chemical state characterization of carbon-based materials using valence band
XPS and NEXAFS at the C K-edge (I)

菊間淳、夏目穰、風間美里

J. Kikuma, Y. Natsume, M. Kazama

旭化成株式会社 基盤技術研究所

Analysis and Simulation Center, Asahi-KASEI Corporation

1. 概要

各種炭素材料の化学状態のわずかな違いを明らかにする目的で、価電子帯および非占有準位のバンド構造を調べ、第一原理計算による解釈を検討している。今回は C-K 吸収端の NEXAFS スペクトルと第一原理計算との比較により種々の活性炭の化学状態の違いを調べた。薬品賦活の活性炭において特徴的なスペクトル形状が観測された。モデル構造に基づく計算結果と比較した結果、これらの活性炭においてはグラファイト網面のエッジが多い、すなわち、グラファイト網面が十分に発達していない状態であることが示唆された。

Chemical state characterization of several types of activated carbon was conducted using NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) spectroscopy at the C K-edge. Experimental spectra were interpreted by first-principles calculation using model structure of graphite with various functional groups. It has been revealed that activated carbons with chemical activation show characteristic spectral shape, which can be interpreted by 'edge' structure of the graphite plane, indicating that the graphite plane of these carbons tend to be smaller than others. It should be noted that first-principles calculation will be a useful tool for detailed chemical state analysis.

2. 背景と目的

リチウムイオン二次電池 (LIB) の負極活物質に代表されるように、炭素材料は各種蓄電材料部材の中でもきわめて重要な位置づけにある。これらのデバイスには黒鉛系、活性炭系、ハードカーボン系の炭素材料が用いられ、細孔構造や面間隔に着目した研究が数多く行われている。しかし、それだけでは電池性能をすべて説明できておらず、グラファイト網面の大きさや網面エッジ部の構造や官能基など、化学的性質の重要性が指摘されている[1]。

しかし、構成元素のほとんどが C である炭素材料を、「化学的」観点からキャラクターゼーションすることは難しく、機器分析手法で得られる情報は限定的である。

一方で我々は、価電子帯および非占有準位のバンド構造から物質の化学結合状態や構造情報を引き出すべく、価電子帯 XPS および NEXAFS スペクトルデータと第一原理計算を併用した検討を行っている [2]。本研究では、活性炭を主とした炭素材料について、実験データの計算による解釈を適用し、各種材料の構造の違いを見出すことを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

【試料】

出発原料や賦活方法の異なる 5 種類の活性炭を試料として用いた。試料一覧を表 1 に示す。

【実験方法】

上記試料について、SAGA-LSのBL12において、全電子収量法によるC-K殻吸収端のNEXAFSスペクトルの測定を行った。

第一原理計算には、CASTEPソフトウェア (Accelrys社) を用いた。グラファイト構造にOを含んだ官能基を導入したモデルを作成し、着目する原子についてそれぞれに内殻空孔を導入して計算したエネルギーバンドをもとにNEXAFSスペクトルを計算した。

表1. 試料一覧

| サンプル | 原料・賦活方法 |
|------|-------------------|
| A | 木粉 水蒸気賦活 |
| B | 木粉 薬品賦活 |
| C | おがくず 塩化亜鉛薬品賦活 |
| D | ピート炭 水蒸気賦活 粉末・酸洗浄 |
| E | ピート炭 水蒸気賦活 |

4. 実験結果と考察

図1に各試料のC-K端NEXAFSスペクトルを示す。活性炭の種類によってスペクトルが異なることがわかる。試料B、Cにおいては285eV付近の π^* ピークの低エネルギー側に肩が観測され、287~290eV領域の強度がやや強い傾向がみられた。第一原理計算によるモデル構造の吸収スペクトルによれば、グラファイト網面のエッジに存在する炭素においてこのような特徴がみられることが示唆された。活性炭B、Cはいずれも薬品賦活であり、焼成温度が低温であるためグラファイト網面が十分に発達していないと推察される。このことが特徴的なスペクトルとなって観測されたものと考えられる。

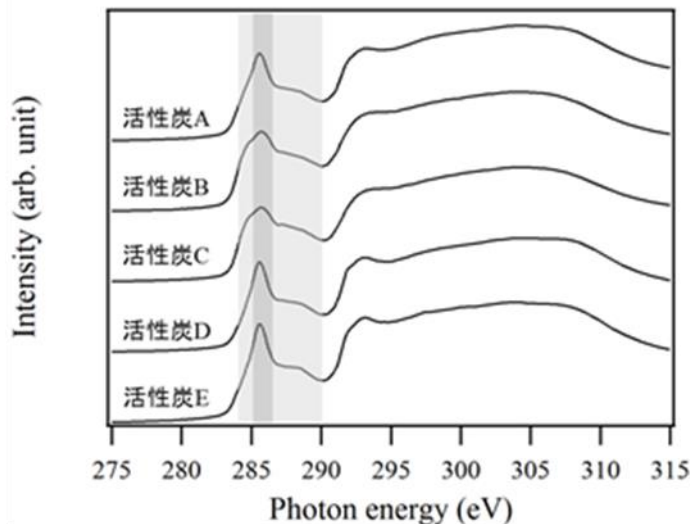


図1. 各試料のC-K殻NEXAFSスペクトル

5. 今後の課題

今後、さらに多くの種類の活性炭やその他の炭素材料についてデータを蓄積するとともに、O-K殻吸収スペクトルや価電子帯XPSスペクトルの情報も加えて詳細な解釈を行っていく。また、電池への適用が想定される材料については、大気非暴露機能を用いてLiインターカレート状態での化学状態変化についても明らかにしていきたい。

6. 参考文献

- [1] H. Marsh: 活性炭ハンドブック, 丸善, 2003, p.73
- [2] 室, 夏目, 菊間, 瀬戸山, X線分析の進歩, 45, 99 (2014).

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)

なし

8. キーワード

活性炭、炭素材料、価電子帯、XPS、NEXAFS、XANES、吸収分光

9. 研究成果公開について

トライアルユースのため、該当なし。