

(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 (II)

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

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。前回のC-K吸収端NEXAFSの解釈に引き続き、今回、O-K吸収端NEXAFSスペクトルについて、測定および第一原理計算による解釈を行った。その結果、賦活方法によるスペクトルの違いが観測され、モデル構造に基づく計算結果と比較により、薬品賦活品においてC=Oを含む官能基が多く存在することが示唆された。また、一部の活性炭ではOの化学状態としてリン酸塩由来の成分が支配的であることがわかった。

Chemical state characterization of several types of activated carbon was conducted using NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) spectroscopy. Experimental spectra were interpreted by first-principles calculation using model structure of graphite with various functional groups. Spectra at the O K-edge showed slight difference between chemically activated carbons and steam activated carbons. It has been implied that chemically activated carbons have more C=O group on their surface.

2. 背景と目的

リチウムイオン二次電池 (LIB) の電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。電極部材としてさまざまな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ず、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化することは難しい。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。表1に試料の一覧およびラボXPS装置で測定した表面組成を示す。

【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O-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 および ラボXPSによる表面組成 (at.%)

試料	原料・賦活法	相対元素濃度 (atomic%)							[O]/[C]
		[C]	[O]	[F]	[Si]	[Ca]	[P]	[Na]	
A	木粉、水蒸気賦活	93	4.3	2.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.046
B	木粉、薬品賦活	91	6.6	1.2	0.8	N.D.	N.D.	N.D.	0.073
C	おがくず、塩化亜鉛賦活	94	5.4	0.6	0.3	N.D.	N.D.	N.D.	0.057
D	ピート炭、水蒸気賦活	93	3.5	1.7	0.4	0.6	N.D.	0.4	0.038
E	ピート炭、水蒸気賦活	88	8.5	1.4	0.5	0.6	1.1	N.D.	0.097

4. 実験結果と考察

図1に各試料のO-K端NEXAFSスペクトルを示す。活性炭B、Cにおいては、531eV付近のプリエッジピークがシャープであるという特徴がみられた。図2に第一原理計算によるモデル構造の吸収スペクトルを示す。5313eVのプリエッジピークは、C=Oに由来する可能性が高いといえる。活性炭B、Cはいずれも薬品賦活であり、前回のC-K吸収端の結果においても賦活方法によってスペクトルに違いが表れたことから、出発原料よりも、賦活方法によって化学状態が特徴づけられていると考えられる。なお、活性炭Eのスペクトルは文献におけるリン酸塩のスペクトルと非常によく一致しており、XPSでPが検出されていることから、骨炭などが混合されていることが推定された。

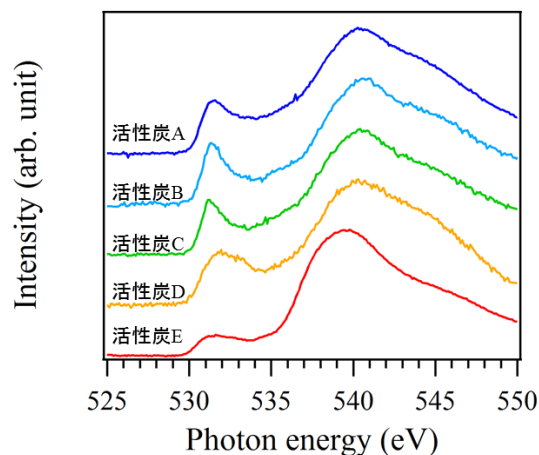


図1. 各試料のO-K吸収端NEXAFSスペクトル

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し、C-K、O-K 殻の吸収スペクトルおよび価電子帯 XPS スペクトルから、総合的に化学状態を考察していく。

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

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。

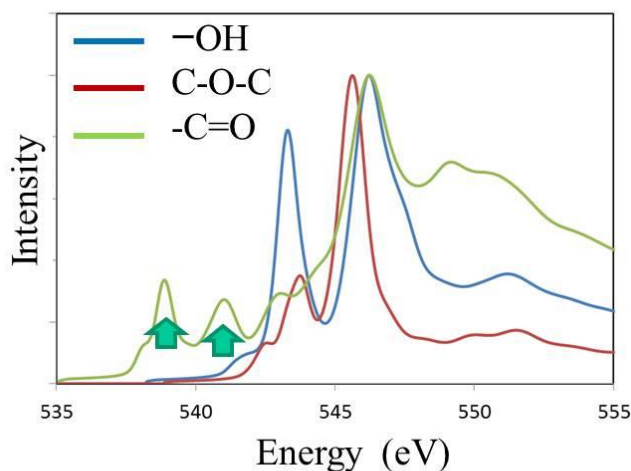
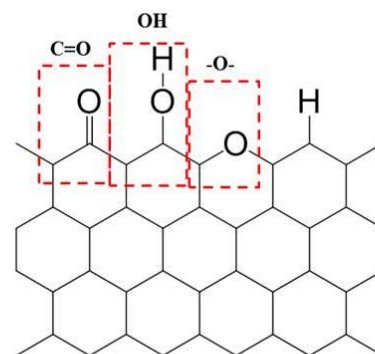


図2. グラファイトに導入された官能基モデルと第一原理計算による吸収スペクトル計算