

(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 (III)

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

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た。13種類の市販活性炭について、C-KおよびO-K吸収端NEXAFSの測定を行い、多変量解析を用いて特徴を明らかにした後、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官能基が多く、炭素網面が発達していないことが示唆された。

Chemical state characterization of 13 kinds of activated carbon was conducted using NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) spectroscopy at the C and O K-edge. 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 functional 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リゼーションすることは難しい。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、市販の活性炭について、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】 3社のメーカーから入手した出発原料や賦活方法の異なる13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C-KおよびO-K殻吸収端のNEXAFSスペクトルの測定を行った。いくつかの試料については価電子帯XPSスペクトルの測定も行ったが、特徴的なピークがみられなかったため、今回はNEXAFSの結果について報告する。

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

試料	原料	賦活	相対元素濃度 (atomic%)								[O]/[C]	
			[C]	[O]	[F]	[Cl]	[Si]	[Ca]	[K]	[Na]		
F-1	木粉	水蒸気	95	4.7	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.050
F-3	ヤシ	水蒸気	94	5.2	0.5	0.2	0.4	ND	ND	ND	ND	0.055
F-6	木粉	薬品	92	7.0	0.2	ND	0.8	ND	ND	ND	ND	0.076
F-9	ヤシ	水蒸気	93	5.9	0.4	0.2	0.2	ND	ND	ND	ND	0.064
W-P	おがくず	薬品	92	6.8	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.074
W-A	ビート炭	水蒸気	92	5.6	0.6	ND	0.4	0.6	ND	0.4	ND	0.060
W-T	ビート炭	水蒸気	89	10.0	0.3	ND	ND	1.0	ND	ND	ND	0.112
W-B	ビート炭	水蒸気	93	4.7	0.6	ND	0.2	ND	ND	0.2	ND	0.051
W-K	ヤシ	水蒸気	92	5.4	0.4	0.7	0.3	0.5	0.7	0.3	ND	0.058
P-K	ヤシ	水蒸気	93	6.2	0.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.067
P-W	木質	水蒸気	89	7.6	0.7	2.4	ND	0.5	2.4	ND	ND	0.086
			1.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.098
			1.6	ND	0.3	ND	ND	ND	ND	0.3	ND	0.085

4. 実験結果と考察

図1、2に各試料の C-K 端、O-K 端 NEXAFS スペクトルをそれぞれ示す。図1では F-6、W-P においてプリエッジ領域に特徴がみられたが、その他の試料については、きわめて類似したスペクトルとなった。図2においては、530~537eV 領域に試料ごとに特徴がみられた。多変量解析の結果、これらの違いは、①薬品賦活、②無機不純物、③造粒の影響などに分類された。

図3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。531eV 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。また、535eV 付近のピークは、OH 基に由来するものと推定される。C-K 殻スペクトルの多変量解析も含めて考察した結果、薬品賦活系の活性炭は、エッジ構造が多く、炭素網面が発達していないことが示唆された。

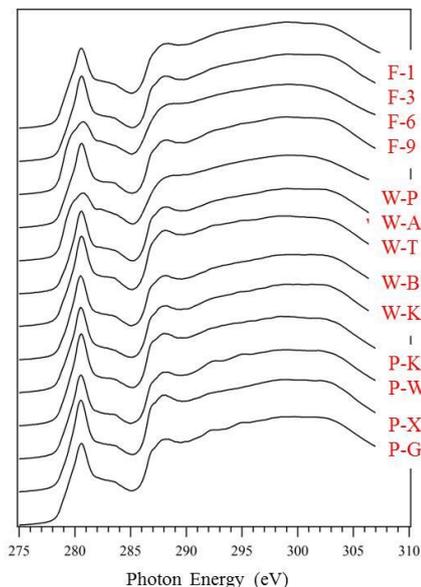


図1. C-K殻NEXAFSスペクトル

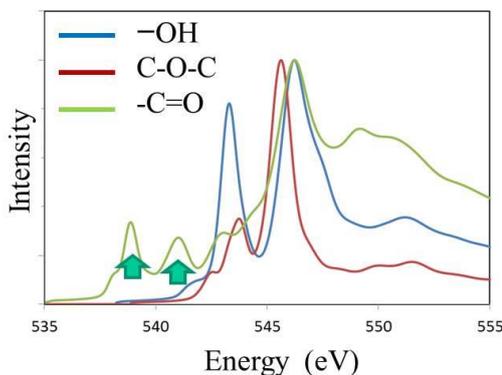
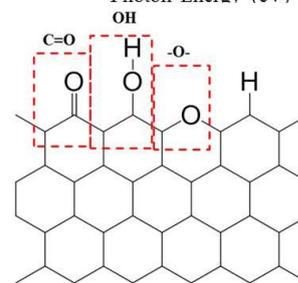
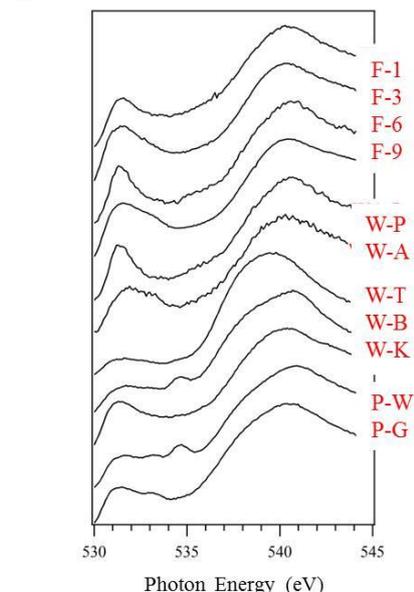


図3. グラファイトに導入された官能基モデルと第一原理計算による吸収スペクトル計算

5. 今後の課題

電池部材としての性能に結び付けるためには、今後、Li のインターカレートによる炭素網面の変化などに着目した解析が有効と思われる。

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

風間, 夏目, 菊間, 第 50 回 X 線分析討論会要旨 (2014)

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。