

第2回 あいちシンクロトロン光センター
成果発表会

2014年12月5日(金)

放射光軟X線分光法と第一原理計算 による炭素材料の化学状態解析

旭化成株式会社 基盤技術研究所

○夏目 穰, 風間 美里, 菊間 淳

背景と目的

AsahiKASEI

旭化成グループの事業領域

グループ理念

世界の人びとの“いのち”と“暮らし”に貢献します。

グループスローガン

昨日まで世界になかったものを。



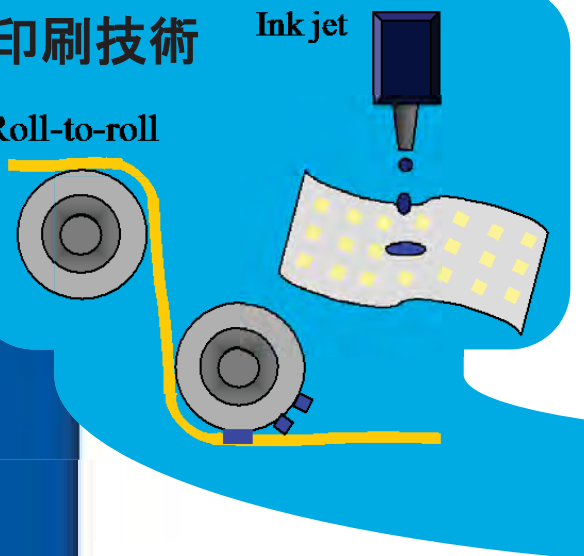
プリンタブルエレクトロニクスへの展開

AsahiKASEI

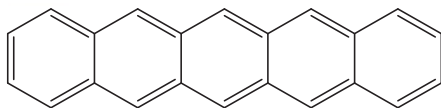
印刷技術

Roll-to-roll

Ink jet

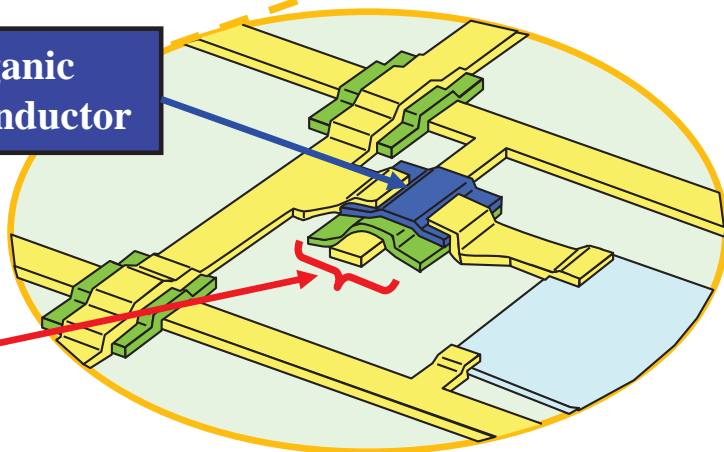


有機半導体

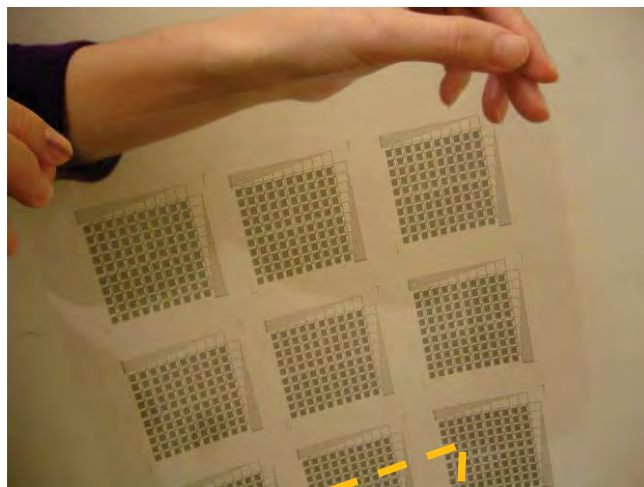


Organic semiconductor

TFT



フレキシブルシート上への素子化



有機エレクトロニクスの応用



Konarka
Power Plastic®



SONY
OEL+OTFT
Display

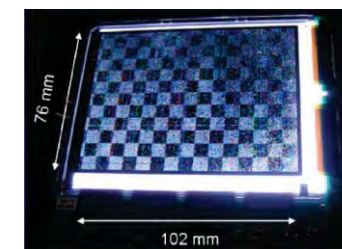
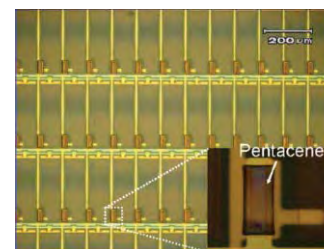


PolyIC
PolyID®
PolyLogo®



<http://www.konarka.com/index.php/power-plastic/>
<http://www.sony.co.jp/SonyInfo/News/Press/200705/07-053/>
<http://www.polyic.com/products.php>
 より転載

半導体材料や電極、絶縁膜材料に
有機材料を用いた電子デバイス



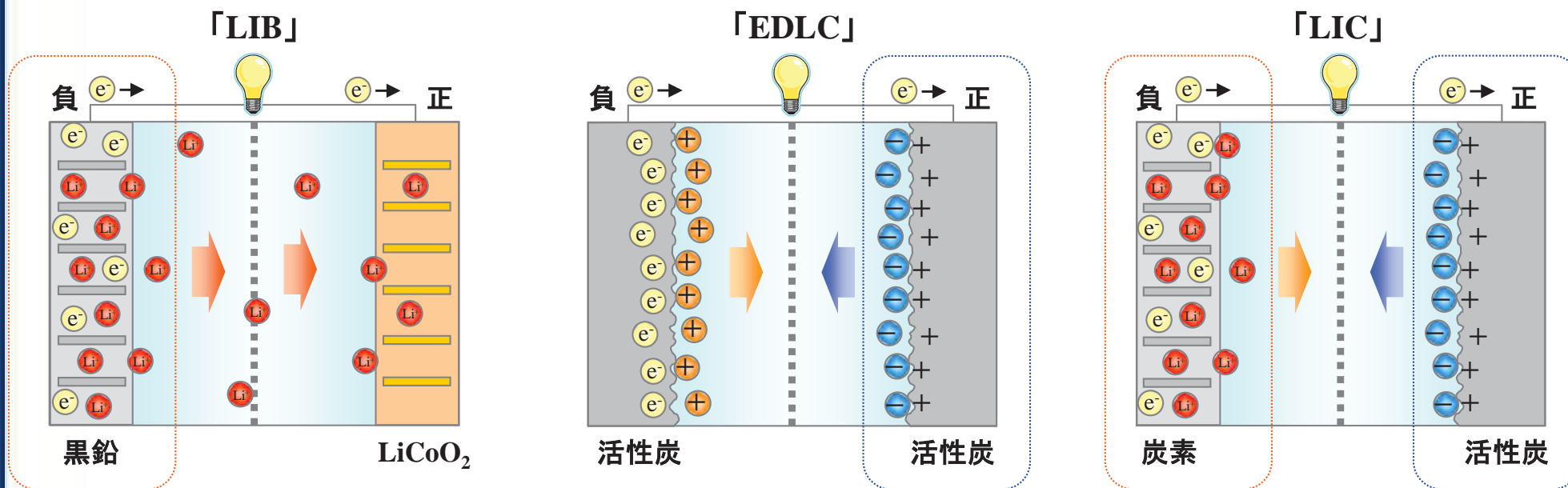
NEDO「高効率有機デバイスの開発プロジェクト」(2002~2007)

蓄電デバイスへの展開

AsahiKASEI

リチウムイオン二次電池

大容量キャパシタ



活性炭

キャパシタの正極・負極やリチウムイオン電池の負極には活性炭やグラファイトなど炭素材料が用いられている

エレクトロニクス・環境エネルギー領域の炭素系材料に着目

⇒炭素骨格や官能基などの構造がデバイス性能に大きく関与

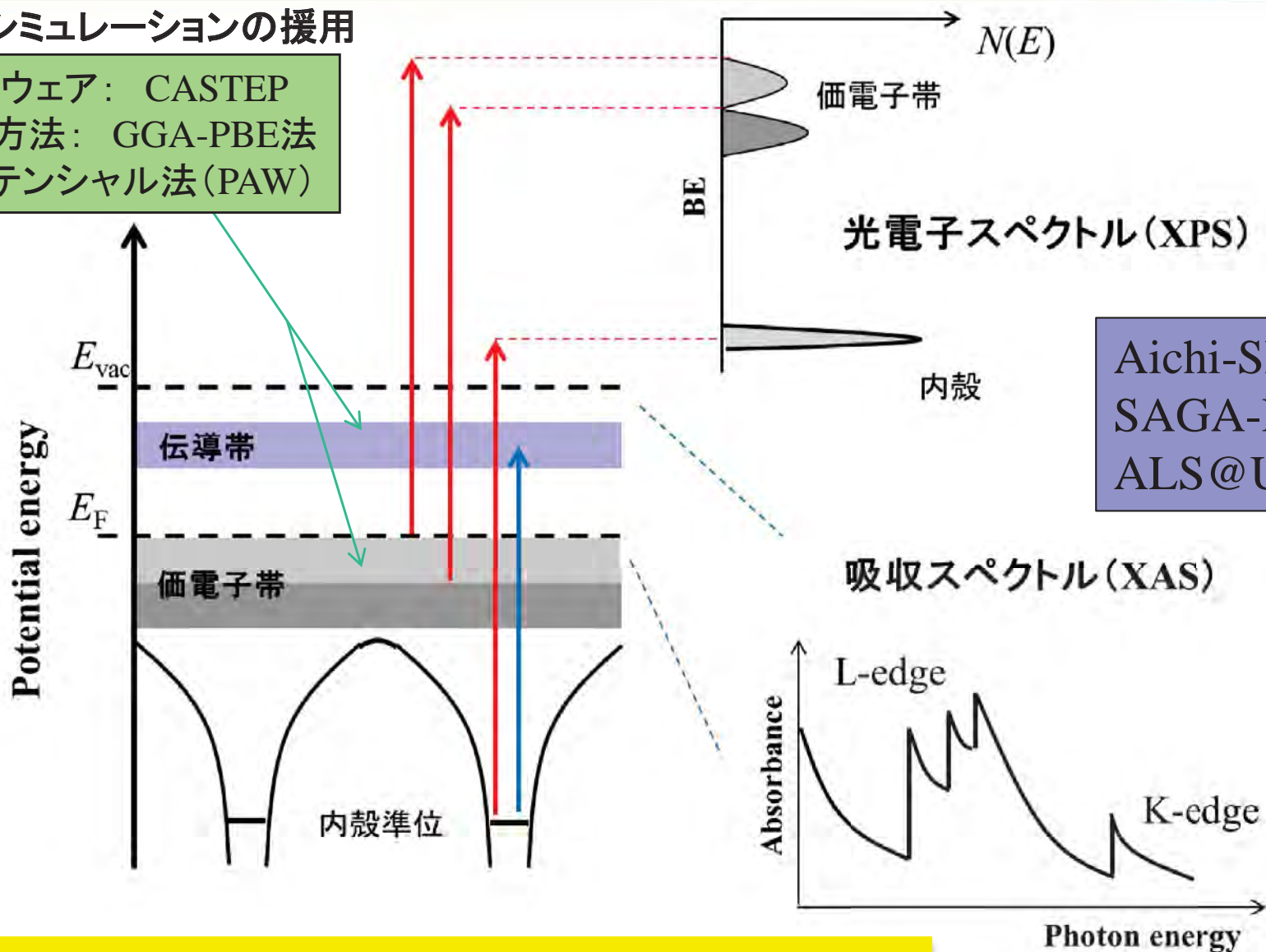
2013年度:有機半導体の加熱劣化 ⇒ 2014年度:活性炭の化学状態

放射光軟X線分光法の応用

AsahiKASEI

第一原理シミュレーションの援用

ソフトウェア: CASTEP
 計算方法: GGA-PBE法
 擬ポテンシャル法 (PAW)



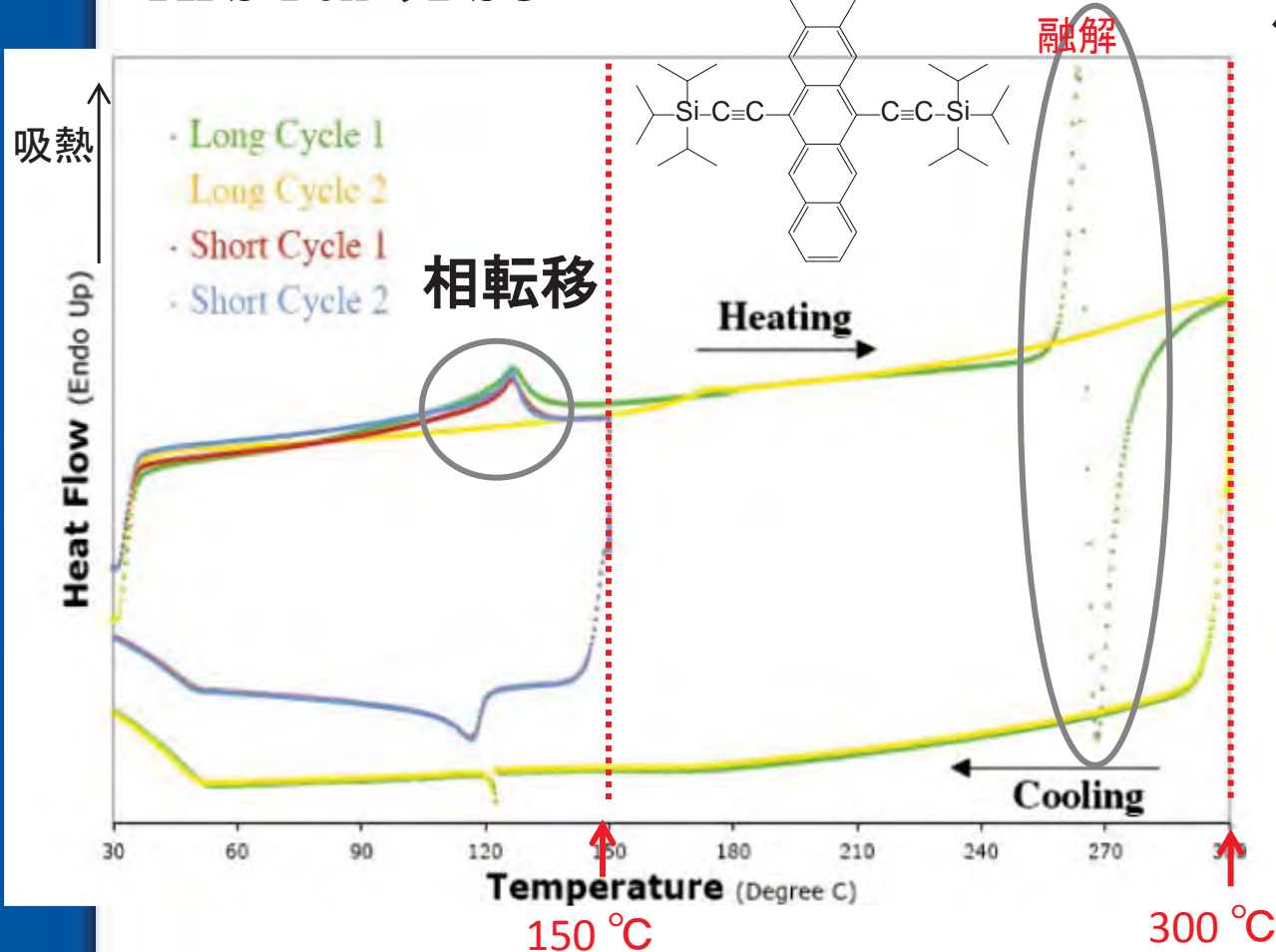
目的

- 電子/化学状態の視点から現象を捉える
- 機器分析とシミュレーションの融合による解釈力の向上

有機半導体の加熱劣化解析

AsahiKASEI

TIPS-PenのDSC



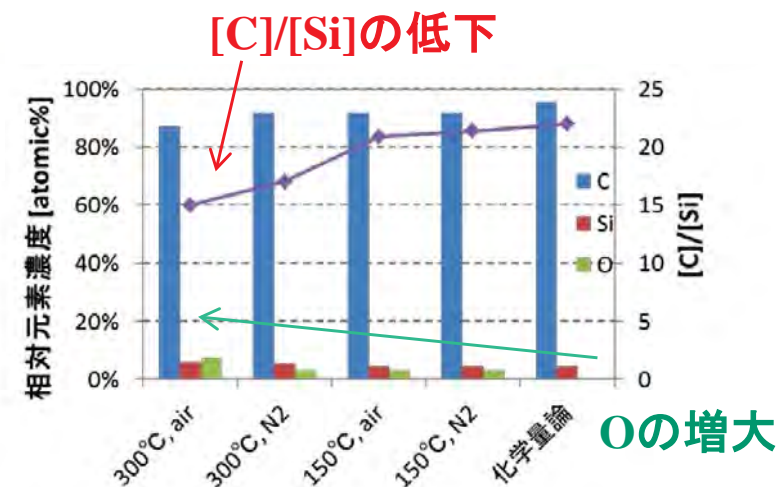
- 124～127 °Cで結晶相転移
- 261～266 °Cで不可逆な化学変化

加熱劣化試料

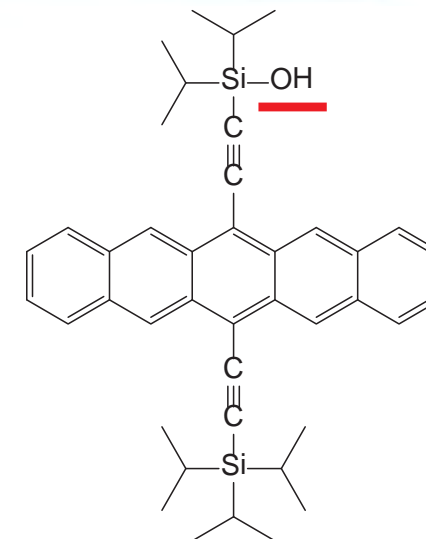
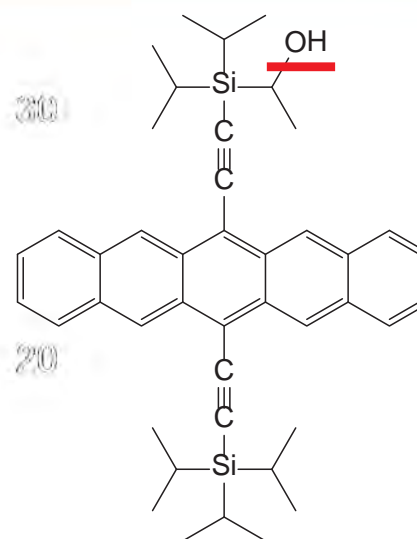
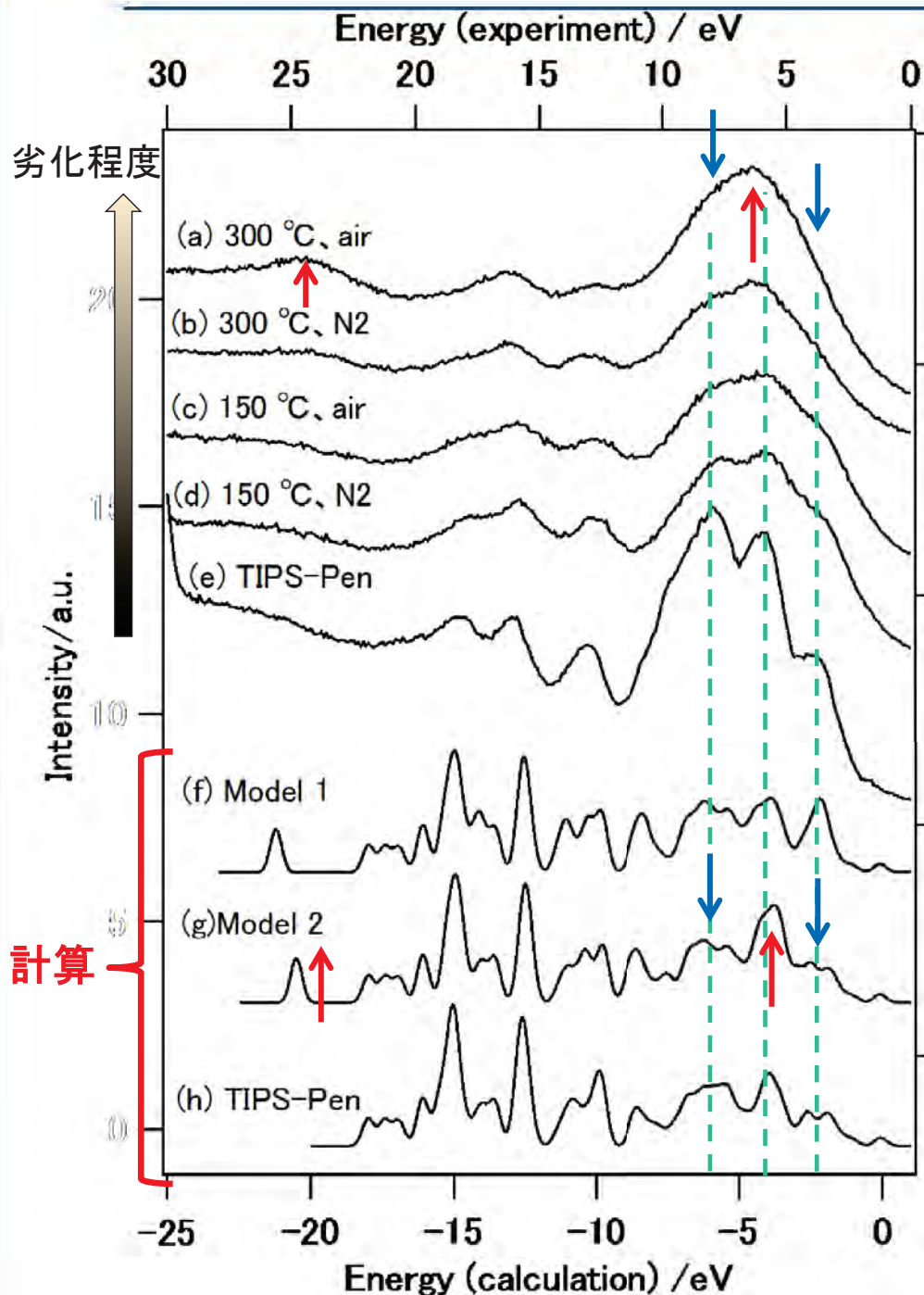
- 300 °C、air
- 300 °C、N₂
- 150 °C、air
- 150 °C、N₂

※大気下、およびN₂下で10 °C/minで昇温

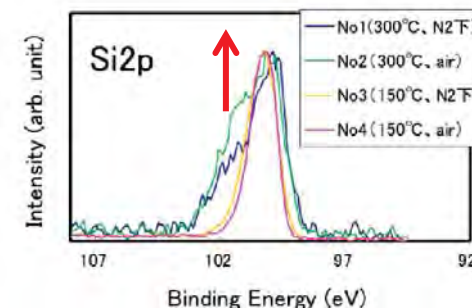
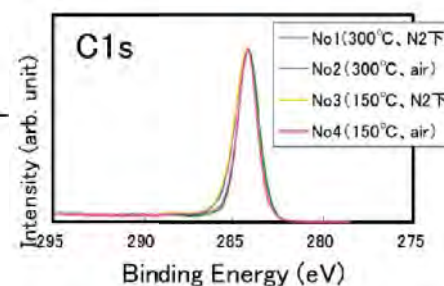
ラボのXPS (相対元素濃度)



XPS価電子帯スペクトル@放射光:70eV



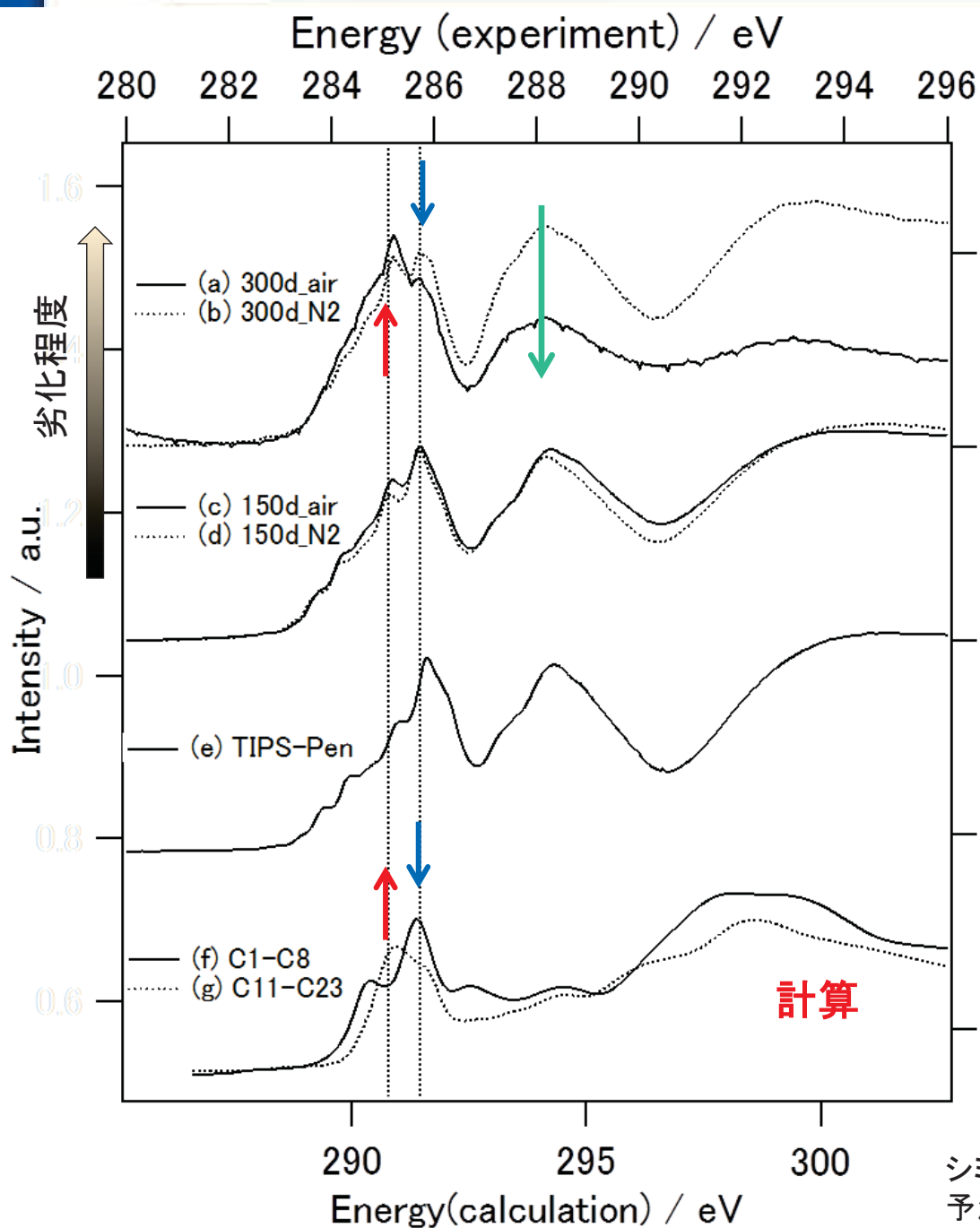
内殻スペクトル



iPr基の脱離に伴うSi-O結合の形成
⇒内殻スペクトルの傾向とも一致

C K端XASスペクトル@放射光

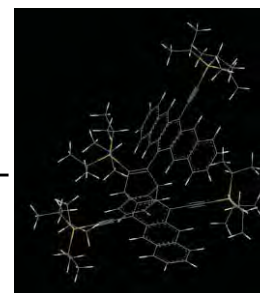
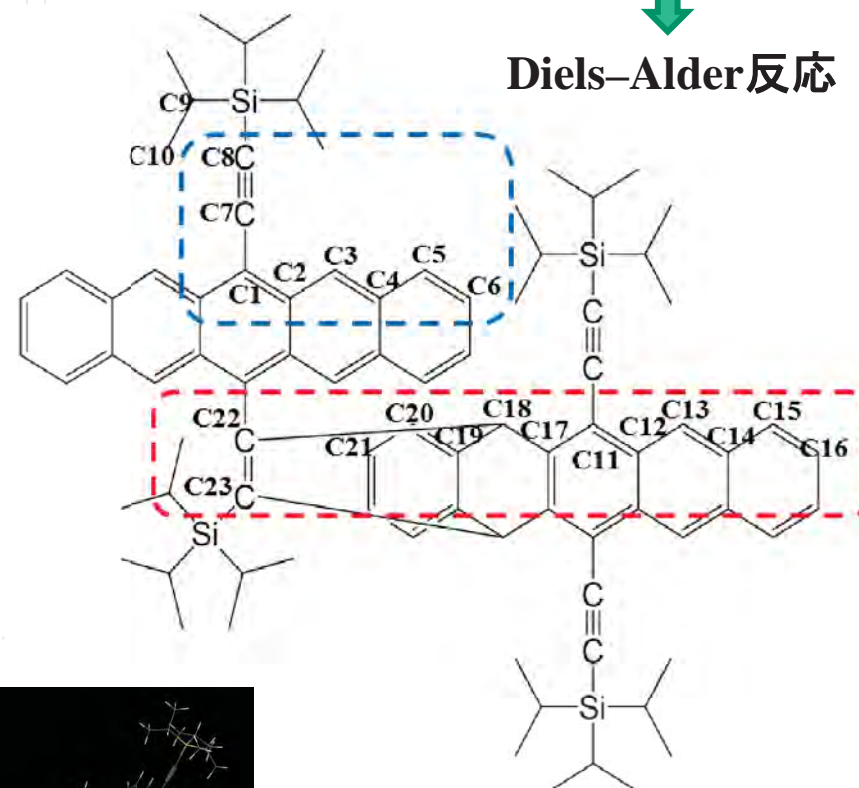
AsahiKASEI



285 eVのピーク増大
286 eVのピーク減少

酸化モデルだけでは説明不可

Diels-Alder反応



シミュレーションにより
予測した構造

隣接するTIPS-Penの
C≡CとPen骨格が
二(多)量化している

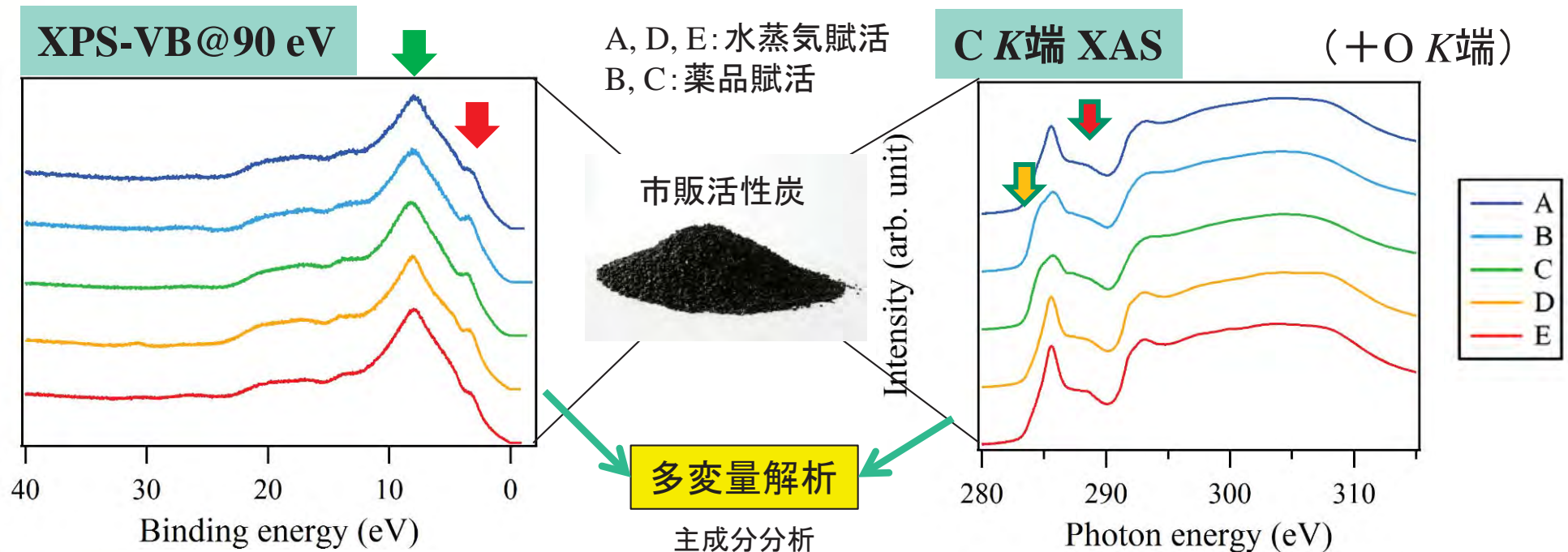
2014年度の取り組み 活性炭材料の化学状態解析

AsahiKASEI

活性炭サンプル一覧

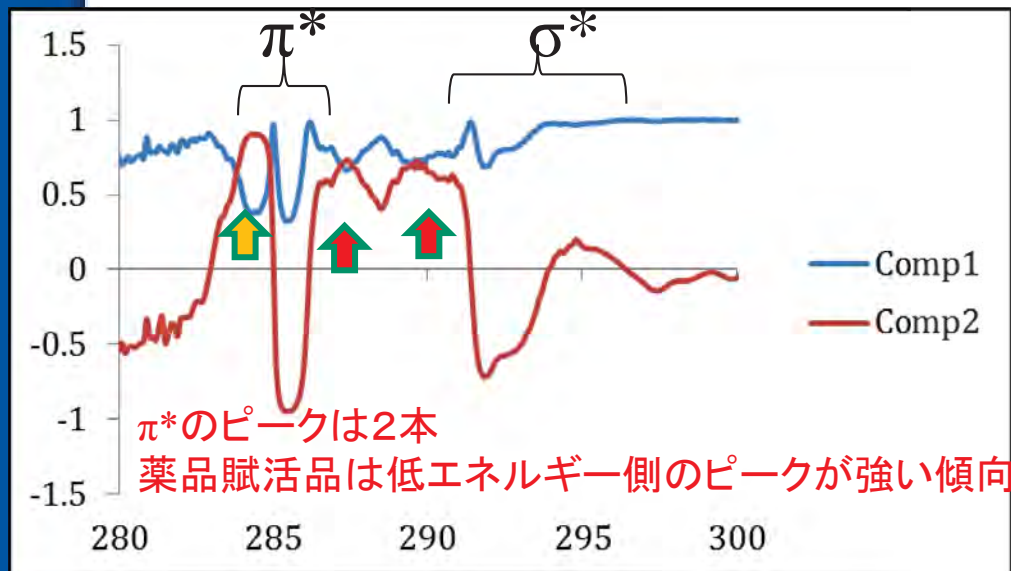
*ラボのXPS (Al K α : 1486.6 eV) で評価

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

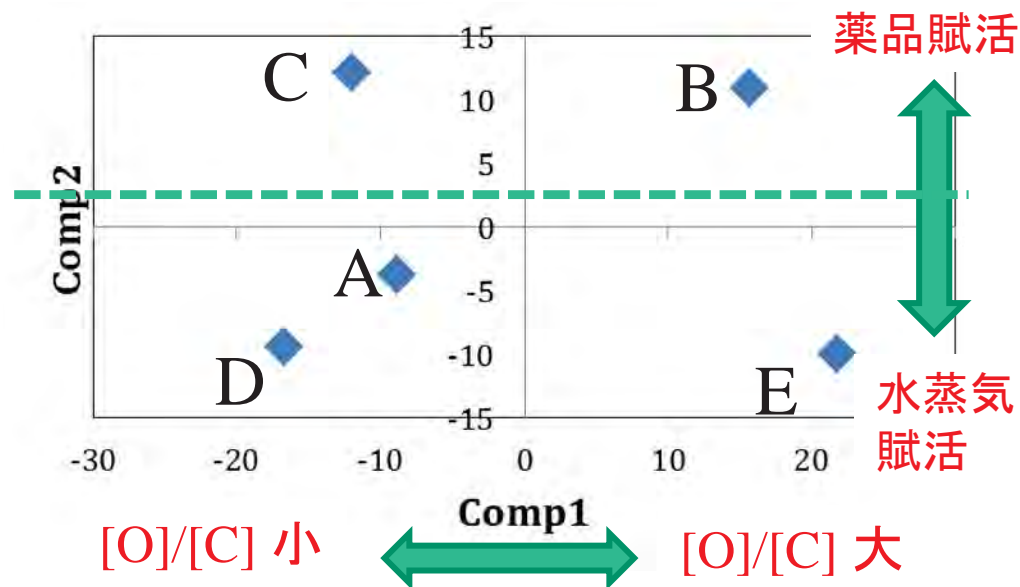


C K端XASの主成分分析とシミュレーション

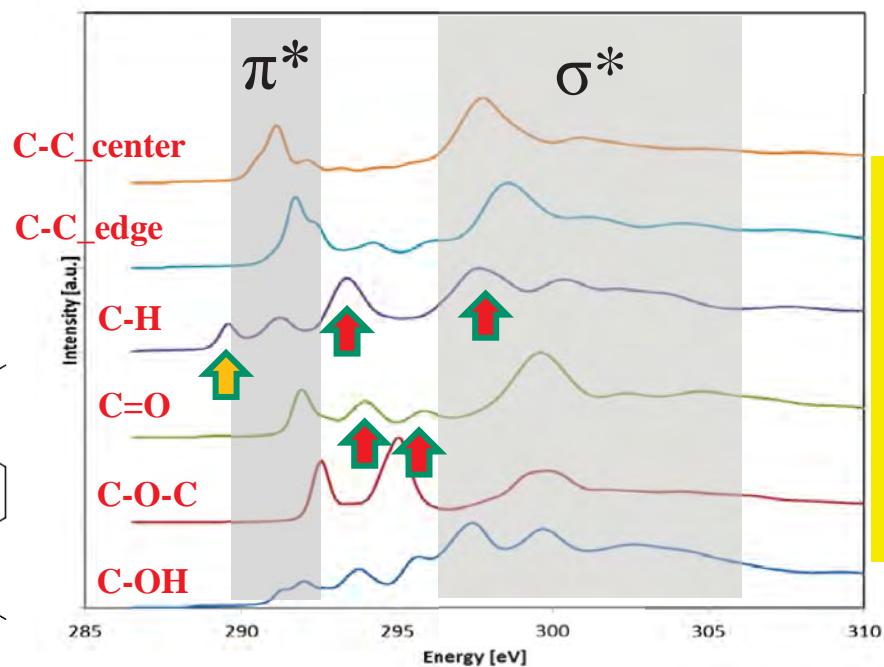
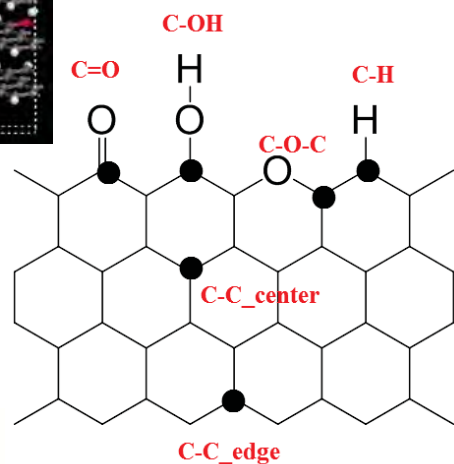
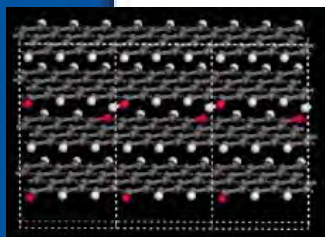
◆ ローディング



◆ スコアプロット



◆ シミュレーション

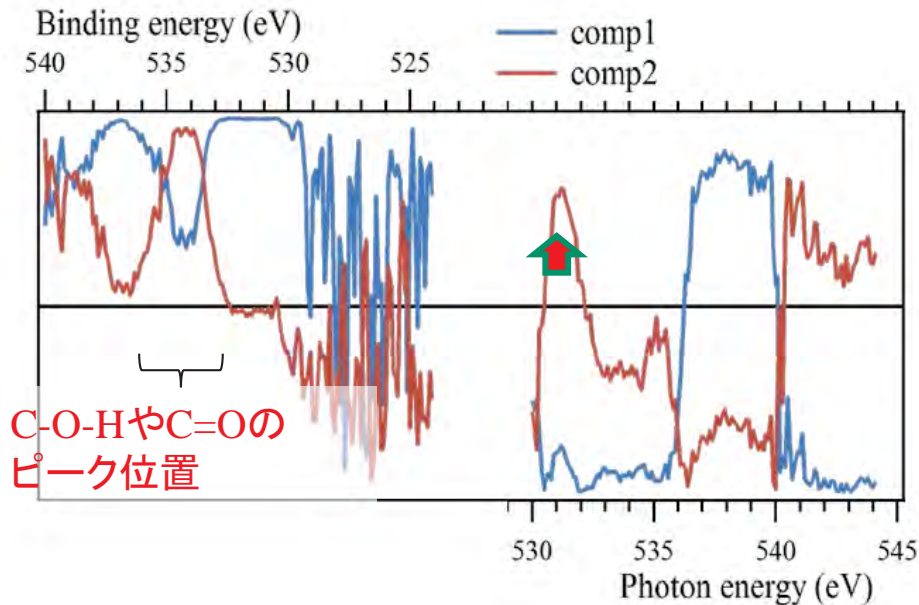


Comp2:
エッジ炭素(C-H)の量を表している
⇒BとCは薬品賦活(低温焼成)のため、網面が未発達

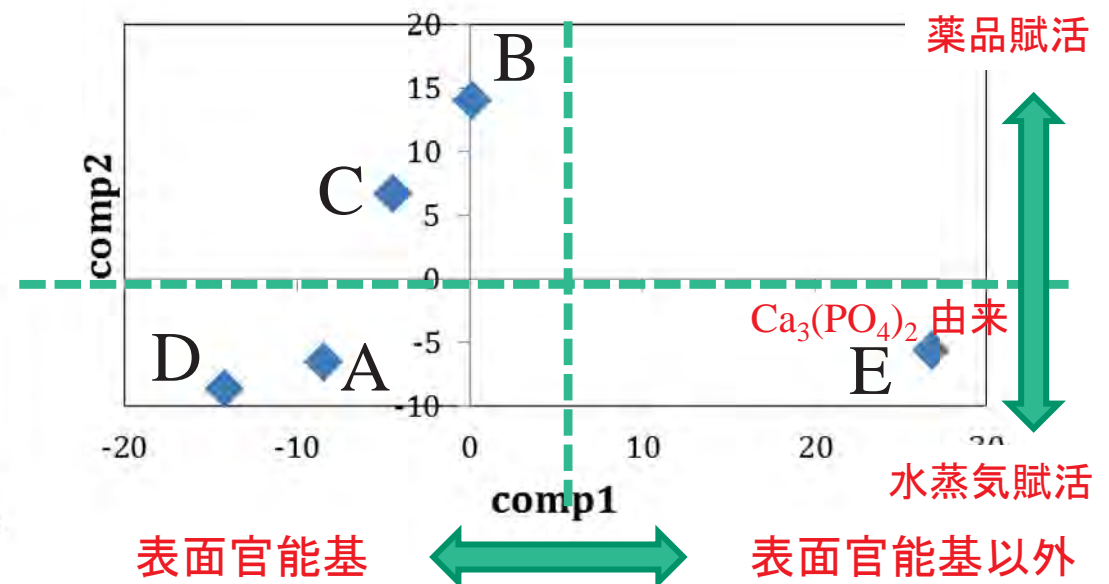
O K端XASの主成分分析とシミュレーション

AsahiKASEI

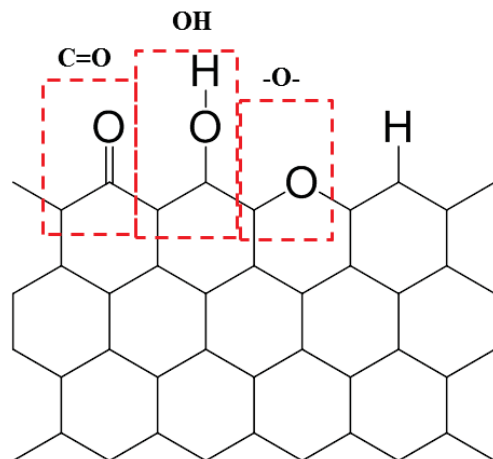
◆ ローディング



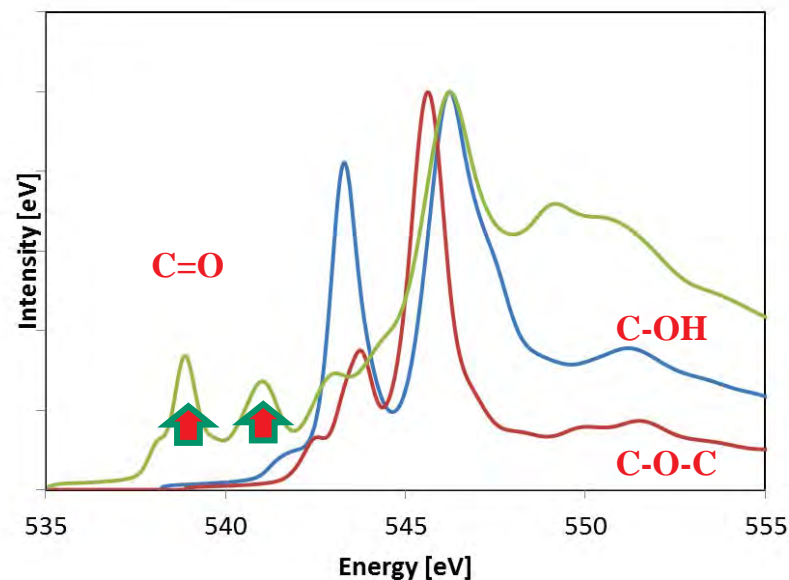
◆ スコアプロット



◆ シミュレーション



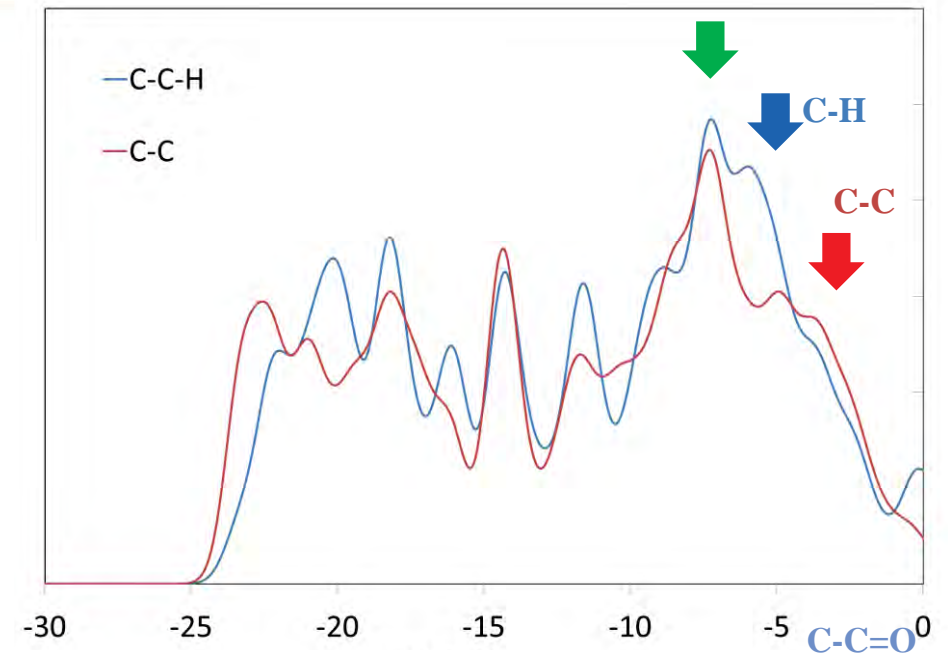
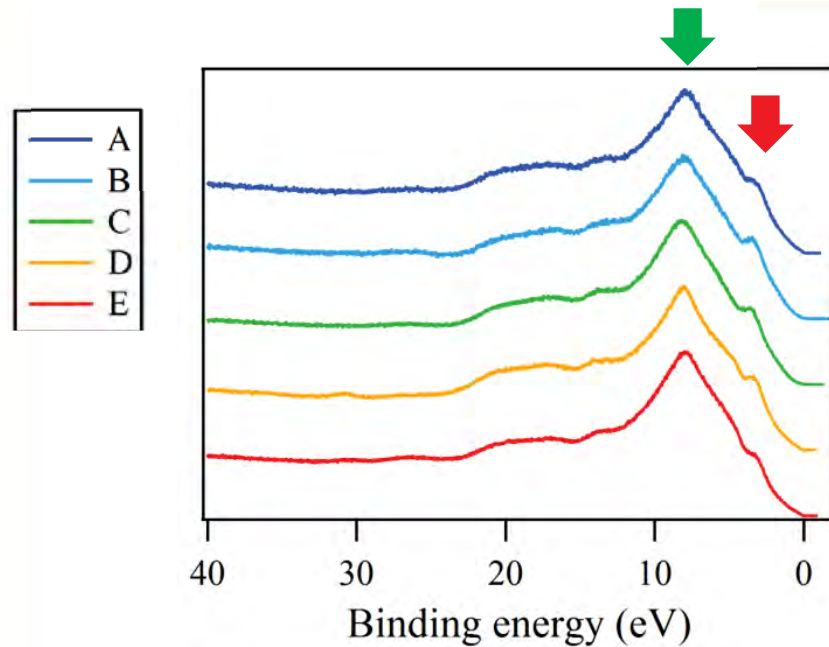
C K端の計算と
全く同じモデルで検証



Comp2:
表面官能基の差
C=O基の量を表して
いると考えられる
⇒BとCは官能基が
多い

XPS価電子帯スペクトルのシミュレーション

AsahiKASEI



XASシミュレーションと同じモデルで検証

3~5 eVのピークの由来

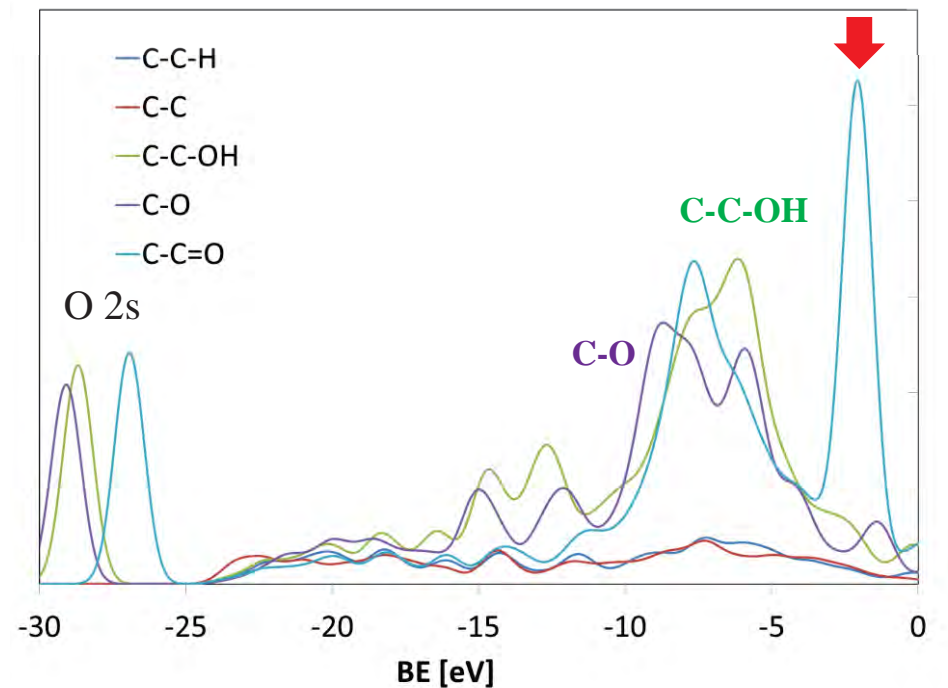
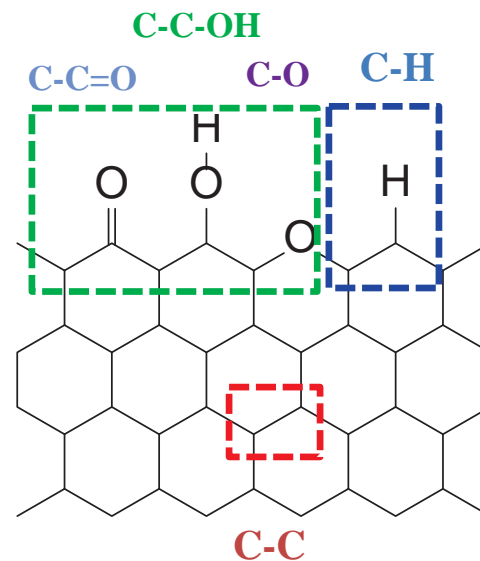
- ・炭素網面の発達
- ・C=O基の存在

A, D, E

⇒炭素網面の発達

B, C

⇒C=O基の存在



まとめ

- ・放射光軟X線分光法(XPS, XAS)を用いて、炭素材料の化学状態を解析した。
- ・第一原理計算によるXPS価電子帯およびXASスペクトルシミュレーション(+多変量解析)を用いて、スペクトル解釈を行うことは有効である。

有機半導体の 加熱劣化	処理条件	XPS-VB	XAS
	150°C、air	変化なし	
	150°C、N ₂		
	300°C、air	iPrの脱離 + 酸化(O付加)	Diels-Alder反応 iPrの脱離
	300°C、N ₂	顕著な変化なし	Diels-Alder反応

活性炭の
化学状態解析

サンプル	原料・賦活法	炭素網面の 相対的 大きさ	酸素について	
			量	化学状態
A	木粉、水蒸気賦活	中	やや多い	表面官能基
B	木粉、薬品賦活	小	多い	表面官能基
C	おがくず、塩化亜鉛賦活	小	多い	表面官能基
D	ピート炭、水蒸気賦活	大	少ない	-
E	ピート炭、水蒸気賦活	大	多い	主にCa ₃ (PO ₄) ₂

XPS-VBおよびXASの実験は、以下の課題において実施した。
測定にご協力頂いた関係諸氏に深くお礼申し上げます。

あいちシンクロトロン光センター(BL7U)

実験番号： 25S001

実験番号： 2014PA004

九州シンクロトロン光研究センター(BL12)

課題番号： 1302002GT

課題番号： 1402008AT