

(様式第 5 号)

エネルギー材料の共鳴光電子分光による電子状態解析 Electronic-structure analysis of energy materials by resonant photoemission spectroscopy

朝倉 大輔¹, 吉岡 聡², 小林 英一³
Daisuke Asakura¹, Satoru Yoshioka², Eiichi Kobayashi³

¹産業技術総合研究所, ²九州大学, ³九州シンクロトロン光研究センター
¹AIST, ²Kyushu Univ., ³Saga Light Source

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

リチウムイオン電池電極材料や光触媒等のエネルギー材料の電子構造を詳しく調べる手段として、元素選択的に価電子帯の情報を得ることができる共鳴光電子分光（RPES）の有効性の検証を行った。ペースト状の電極材料においては、Mn $L_{3,2}$ 端 X 線吸収分光（XAS）測定および Mn $2p-3d$ RPES を実施した。XAS では Mn⁴⁺ の多重項構造が観測され、Mn L_3 吸収端の RPES においては、光電子スペクトルの強度が明瞭に増大した。導電助剤のカーボンや結着材を含むペースト状電極においても、電極活物質に含まれる遷移金属元素の RPES 測定が問題なく行えることが明らかになった。

(English)

We elucidated the utility of resonant photoemission spectroscopy (RPES) for energy materials such as photocatalysts and electrode materials for Li-ion batteries. For a pasted electrode material, we performed Mn $L_{3,2}$ -edge X-ray absorption spectroscopy (XAS) and Mn $2p-3d$ RPES measurements. The Mn $L_{2,3}$ -edge XAS spectrum was attributed to Mn⁴⁺ state and RPES spectra with photon energies for the Mn L_3 -edge showed enhancement of the valence-band signals. It is confirmed that RPES measurement can be utilized for the transition metals in electrode active materials mixed with carbon additive and binder as a paste.

2. 背景と目的

リチウムイオン電池電極材料の研究開発において、反応機構の根幹である Li 脱挿入による電子状態変化、即ち酸化還元反応を詳しく調べることは非常に重要である。X 線吸収分光（XAS）で調べることが可能な非占有状態に加えて、占有電子状態を元素選択的に明らかにすることで、酸化還元反応の理解が深まる。また、光触媒や太陽電池材料においても、非占有、および占有電子状態を詳しく調べることで、バンドギャップの大きさやギャップ中状態の解明につながる。このように各種エネルギー材料の反応機構を明らかにするためには、占有電子状態の観測が必須と考えられる。本研究では、実際の電池で用いられるペースト状のリチウムイオン電池電極材料や光触媒材料に

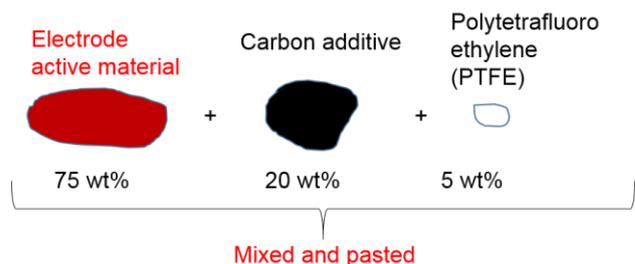


図 1. ペースト電極作成の模式図。

対して、エネルギー材料への適用例が少ない共鳴光電子分光 (RPES) [1]を実施し、その有効性を検証することを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

電極材料には市販の高電位系遷移金属酸化物材料 (Mn, Ni含有) を選択した。図1に示すように、電極材料と導電助剤のカーボン、および結着材のPTFEを混合しペースト状の試料を作成した。BL12の光電子分光装置を用いて、Mn 2p-3d RPES、および全電子収量によるMn $L_{3,2}$ 端X線吸収分光実験を行った。今回は、Mn L_3 端XASのピーク位置2点においてRPESを行った。光電子スペクトルに対しては、測定中のリングカレントの平均値にて規格化を行った。

4. 実験結果と考察

図2に電極材料の、Mn $L_{3,2}$ 端 XAS と Mn 2p-3d RPES の結果を示す。XAS スペクトルは参照試料や多重項計算等との比較から Mn^{4+} に帰属される[2]。RPES スペクトルにおいては、吸収端手前の光子エネルギーで測定した A に対して、 L_3 端のピークに対応する光子エネルギーで測定した B、C においては、明瞭に強度が増大した。 Mn^{4+} 、即ち d^3 高スピン状態にある t_{2g} 軌道を観測できたと考えられる。この試料は、75 wt%の電極材料、20 wt%のカーボン、5 wt%のテフロンから構成されており、Mn 原子のモル比率はかなり低いものの、比較的良好な S/N 比で Mn 2p-3d RPES に成功した。実際の電池で用いるようなペーストに対しても RPES 測定が十分に行えることが確認できた。また、光触媒材料に対しても RPES を実施し、有用性を認めることができた。

5. 今後の課題

今回の実験で、ペースト状試料にも RPES が有効なことを実証したので、他のリチウムイオン電池電極材料にも RPES を広く展開していく。また、第一原理計算等による理論解析も進めていく。

6. 参考文献

[1] S. Kurosumi *et al.*, J. Phys. Chem. C **115**, 25519 (2011).

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 (注：試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

リチウムイオン電池、電極材料、光触媒、共鳴光電子分光

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文 (査読付) 発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください (2019年度実施課題は2021年度末が期限となります)。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

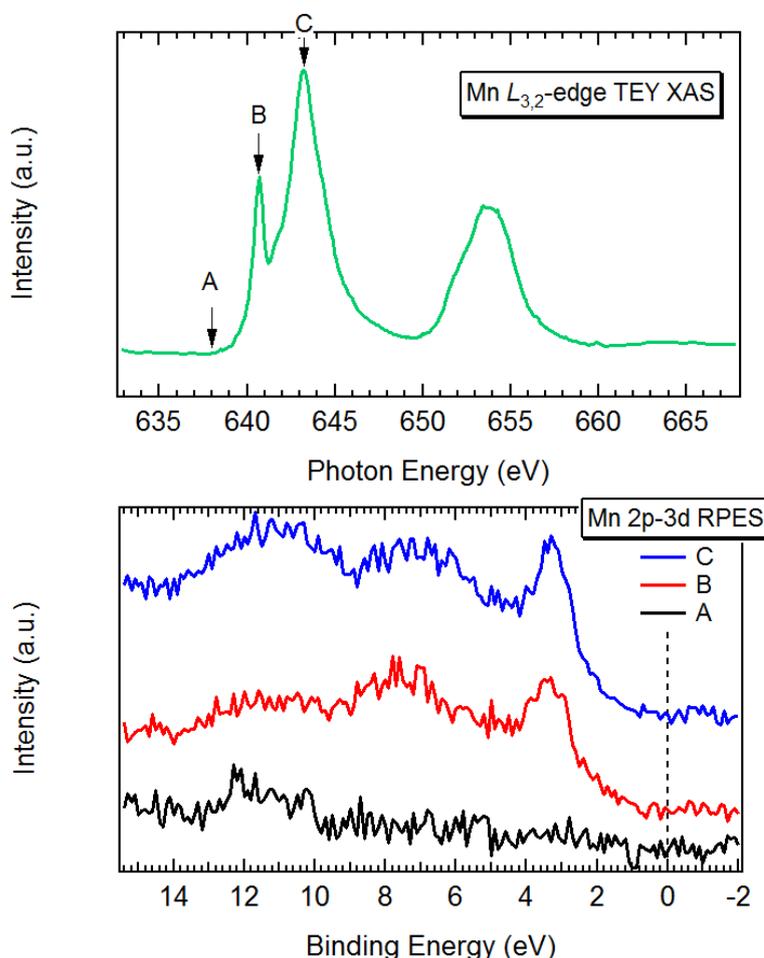


図2. 電極材料の (上) Mn $L_{3,2}$ 端 XAS と (下) Mn 2p-3d RPES。