

(様式第 5 号)

共鳴光電子分光による蓄電池正極材料の電子状態解析 2
Electronic structure analyses of cathode materials for rechargeable battery studied
by resonant photoemission spectroscopy 2

朝倉 大輔¹, 小林 英一²
Daisuke Asakura¹, Eiichi Kobayashi²

¹産業技術総合研究所, ²九州シンクロトロン光研究センター
¹AIST, ²Kyushu Synchrotron Light Research Center

- ※ 1 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）。
- ※ 2 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 3 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正極材料の電子構造を詳しく調べるために、共鳴光電子分光 (RPES) および軟 X 線吸収分光 (XAS) を行った。代表的なリン酸塩系正極材料である LiFePO_4 においては、多くの既報と同様に $\text{Fe } L_{3,2}$ 端 XAS はほぼ Fe^{2+} 高スピン状態に帰属できた。 $\text{Fe } L_3$ 端 XAS の主な吸収ピークに対応するエネルギーおよび吸収端前のエネルギーの励起光で $\text{Fe } 2p\text{-}3d$ RPES を実施したところ、スペクトル強度の顕著な増大を確認した。また、 Fe^{2+} 高スピン状態において、 $t_{2g}\downarrow$ 軌道の電子に対応付けられる小さなピークを価電子帯上端に確認することができた。

(English)

We performed resonant photoemission spectroscopy (RPES) and soft X-ray absorption spectroscopy (XAS) to investigate the electronic structure of cathode materials for Li-ion batteries. The $\text{Fe } L_{3,2}$ -edge XAS of LiFePO_4 , a typical phosphate cathode material, was mainly attributed to Fe^{2+} high-spin state like previous reports. The $\text{Fe } 2p\text{-}3d$ RPES measurements with incident photon energies corresponding to the L_3 absorption peaks showed significant resonance on the valence band. Moreover, a small peak corresponding to the $t_{2g}\downarrow$ electron for the Fe^{2+} high-spin state was confirmed on the top of the valence band.

2. 背景と目的

リチウムイオン電池 (LIB) 電極材料の研究開発において、各種分光法を用いて電子状態の観点から充放電 (Li 脱挿入) による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) によって非占有状態を観測することに加えて、占有電子状態を元素選択的に観測することで、酸化還元による電子の授受の様子が明らかになる。正極を負極および電解液と組み合わせて LIB として充放電試験を行う際、最初に充電を行うケースがほとんどである。これは正極材料の酸化反応に対応しており、価電子帯上端から電子が引き抜かれることに他ならない。このことから、価電子帯上端を調べることで、充電開始電圧の情報も得ることができると考えられる。このためには、元素選択的に価電子帯を調べるのが重要である。本課題ではリン酸塩

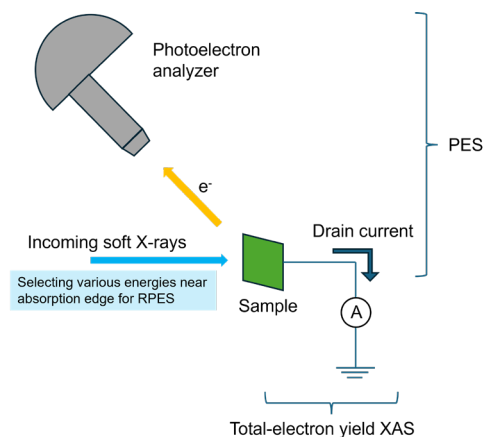


図 1. XAS、RPES の実験配置。

系の正極材料に対して共鳴光電子分光（RPES）（図 1）を実施した。なお、試料には充放電を行っていない粉末試料を用いた。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

XASおよびRPES測定には市販の LiFePO_4 等の正極材料を用いた。いずれも粉末状の試料であり、カーボンテープを用いて試料ホルダに固定した。BL12の光電子分光装置を用いて、遷移金属 $2p$ - $3d$ RPESおよび全電子収量による遷移金属 $L_{3,2}$ 端XAS実験を行った（図 1）。RPES測定は、遷移金属 $L_{3,2}$ 端XASのピークの数点と吸収端直前（非共鳴）の励起エネルギーにて行った。また、標準試料として金薄膜の $\text{Au } 4f$ 内殻ピークを測定し、光電子スペクトルにおける結合エネルギーの補正を行った。

4. 実験結果と考察

図 2(a)に LiFePO_4 の $\text{Fe } L_{3,2}$ 端 XAS を示す。既報との比較から、ほぼ Fe^{2+} 高スピン状態に帰属できる [1]。 L_3 領域の主な吸収ピークである 708.0 eV と 709.8 eV の入射光エネルギー ($h\nu_{\text{in}}$) で測定した $\text{Fe } 2p$ - $3d$ RPES と吸収端前の非共鳴条件 (701.2 eV) での光電子スペクトルの結果を図 2(b)に示す。非共鳴条件では強度がかなり低いが、共鳴条件では顕著な増大が認められる。既報にもあるように XAS の最大ピーク位置に相当する 708.0 eV で 励起した光電子スペクトルは価電子帯頂上（結合エネルギー $1\sim 2 \text{ eV}$ の領域）に小さなピークを示し、 Fe^{2+} 高スピン状態における t_{2g} 軌道に対応する構造と考えられる [1]。

この価電子帯上端の位置は充電開始時の電圧に直接関係すると考えられる。 LiFePO_4 を正極、金属 Li を負極（対極）として電池を組んだ場合、 LiFePO_4 のフェルミ準位と金属 Li ($\text{Li } 2s$ 軌道）のフェルミ準位の差が初期の開放端電圧に対応すると考えられ、フェルミ準位-価電子帯上端のポテンシャルの差 ($\text{eV} \rightarrow \text{V}$ 単位) と開放端電圧の和が充電開始時の電圧に概ね対応すると考えられる。2023 年度に実施した前回の課題で、酸化物系正極材料のひとつ LiMn_2O_4 に対して同様の XAS/RPES 測定と上記の考察を行ったところ妥当な結果が得られており、今後この LiFePO_4 試料についても開放端電位を確認し、考察を行う予定である。

5. 今後の課題

前回の課題に続き、LIB 正極材料の電子状態・基礎物性評価に RPES が有効なことを実証したので、他の電極材料にも RPES を広く展開していく。一方で、 LiFePO_4 以外のリン酸系試料についても実験を行ったが、帯電の影響が大きく RPES 測定が成功しなかった。今後、発光分光などの他の手法を用いるなど、絶縁性の高い試料への対応策を検討していく。

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、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。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期： 2027年 3月）

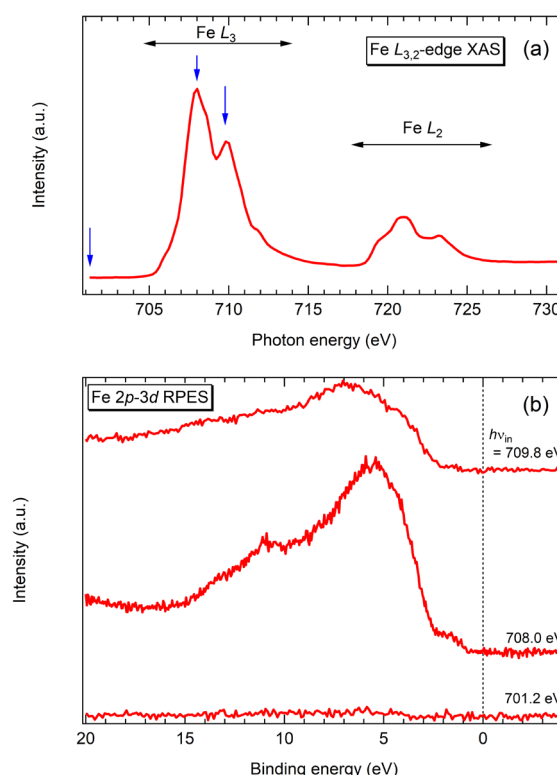


図 2. LiFePO_4 の(a) $\text{Fe } L_{3,2}$ XAS および (b) $\text{Fe } 2p$ - $3d$ RPES。

図 2. LiFePO_4 の(a) $\text{Fe } L_{3,2}$ XAS および (b) $\text{Fe } 2p$ - $3d$ RPES。