

(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 Electronic structure analyses of cathode materials for rechargeable battery studied by resonant photoemission spectroscopy

朝倉 大輔<sup>1</sup>, 小林 英一<sup>2</sup>  
Daisuke Asakura<sup>1</sup>, Eiichi Kobayashi<sup>2</sup>

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

- ※ 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正極材料の電子構造を詳しく調べるために、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）および伝導帯の情報を得ることができる軟 X 線吸収分光（XAS）を行った。4 V 級正極材料のひとつ  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  においては、多くの既報と同様に Mn  $L_{3,2}$  端 XAS は  $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  の混合状態に帰属できた。この  $\text{Mn}^{3+}$  および  $\text{Mn}^{4+}$  の吸収ピークに対応するエネルギーの励起光で Mn  $2p$ - $3d$  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、価電子帯において価数選択的に Mn  $3d$  軌道の情報を抽出することができた。また、Mn  $3d$  バンドの上端の位置が、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の充電が開始される電圧と矛盾が無いことが明らかになった。

#### (English)

We performed resonant photoemission spectroscopy (RPES: to observe the valence band) and soft X-ray absorption spectroscopy (XAS: to observe the conduction band) to investigate the electronic structure of cathode materials for Li-ion batteries. The Mn  $L_{3,2}$ -edge XAS of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , a 4-V class cathode material, was attributed to mixed states of  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  like previous reports. The Mn  $2p$ - $3d$  RPES measurements with incident photon energies corresponding to the absorption peaks of the  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  states showed significant resonance on the valence band. Moreover, the Mn  $3d$  orbital could be valence-selectively investigated. In addition, it is found that the top of the Mn  $3d$  band is consistent with that the voltage at which the charging process starts in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

### 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、充放電（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、多くの正極材料においては、価電子帯上端のエネルギー位置を調べることで、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り、

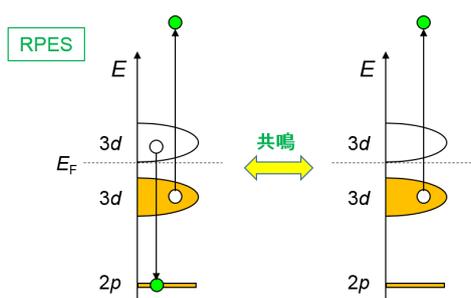


図 1.  $2p$ - $3d$  RPES の原理。

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等の正極材料に対して共鳴光電子分光

(RPES) (図1) を実施し、その有効性を検証することを目的とした。なお、軟X線領域の光電子分光は非常に表面敏感であるため、今回は充放電を行っていない初期の粉末試料のみを対象とした。

### 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LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>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<sub>3,2</sub>* 端XAS実験を行った。RPES測定は、遷移金属 *L<sub>3,2</sub>* 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。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(a)に LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の Mn *L<sub>3,2</sub>* 端 XAS を示す。既報との比較から、Mn<sup>3+</sup>と Mn<sup>4+</sup>が同程度存在していると考えられる[1]。Mn<sup>3+</sup>の *L<sub>3</sub>* 端立ち上がり位置に対応するエネルギー (640.0 eV) の励起光で測定した Mn *2p-3d* RPES と 636.0 eV の非共鳴条件での光電子スペ

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、640.0 eV 励起の共鳴条件では顕著な増大を示している。XAS の既報の結果から 640.0 eV の吸収ピークは Mn<sup>3+</sup>のみと考えられるので[1]、図 2(b)の共鳴条件の結果は Mn<sup>3+</sup>のみの価電子帯に対応すると考えられる。また、他の励起エネルギーでも Mn *2p-3d* RPES を取得しており、Mn<sup>4+</sup>状態についても Mn<sup>3+</sup>と態との峻別を行っていく。

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を正極、金属 Li を負極 (対極) として電池を組むと、初期の開放端電圧は概ね 3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近となる。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のフェルミ準位と金属 Li (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るので、1 電子エネルギーに変換すれば 3 eV 程度の差になると予想される。この電池に対して充電を行うと 4 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 付近から充電 (Li 脱離反応) が始まる。このことから、充電によって電子が引き抜かれる LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の価電子帯上端は、フェルミ準位から 1 eV 程度深い位置にあると考えられるが、図 2(b)の結果より、実際に Mn<sup>3+</sup>状態の価電子帯の上端は、束縛エネルギーで 1 eV 付近にあることが分かる。以上のように RPES を用いることで、正極材料において充電開始電圧と開放端電位の差と価電子帯の上端位置が対応していることが確認できた。

### 5. 今後の課題

今回の実験で、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。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] D. Asakura *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 18363 (2019).

### 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。)

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。

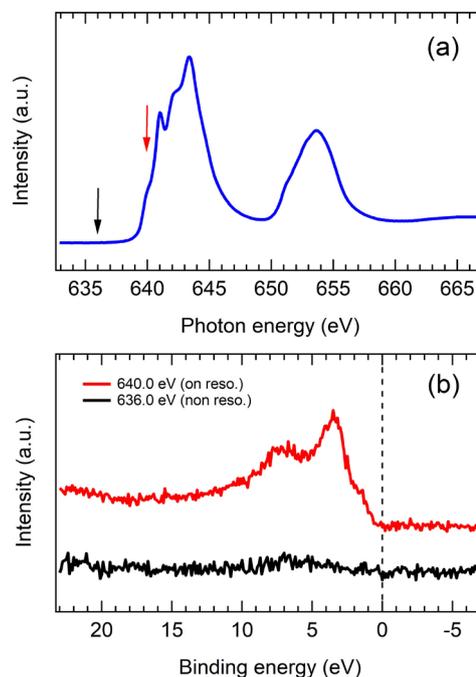


図 2. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の(a) Mn *L<sub>2,3</sub>* XAS、および (b) Mn *2p-3d* RPES。

① 論文 (査読付) 発表の報告

(報告時期: 2026 年 3 月)