

(様式第5号)

## 共鳴光電子分光によるエネルギー材料の基礎物性解析 Fundamental physical properties of energy materials studied by resonant photoemission spectroscopy

朝倉 大輔<sup>1</sup>, 大平 昭博<sup>1</sup>, 小林 英一<sup>2</sup>  
Daisuke Asakura<sup>1</sup>, Akihiro Ohira<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>Saga 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(LIB)電極材料等のエネルギー材料においては、主に室温以上の物性研究が進められているが、低温領域での電子物性については未知な点が多い。本研究ではLIBの正極材料のひとつLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に対して、室温と163 KでMn 2*p*-3*d*共鳴光電子分光(RPES)を実施し、フェルミ準位近傍のMn 3*d*電子状態の温度依存性を調べた。その結果、室温と163 Kにおいてスペクトルに差異が生じた。結晶構造解析から提唱されている低温領域でのMnサイトの電荷整列との関連性が示唆される結果である。

#### (English)

For energy materials such as electrode materials of Li-ion batteries (LIBs), the electronic properties in low-temperature region are still unclear while the physical properties above room temperature are well investigated. Using Mn 2*p*-3*d* resonant photoemission spectroscopy (RPES) at room temperature (RT) and 163 K, we studied the temperature-dependent Mn 3*d* electronic structure for LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> which is a cathode material of LIB. The valence-band photoemission spectra showed differences between RT and 150 K, which indicates some relevancy with charge ordering of the Mn sites in the low-temperature region suggested by previous crystal-structure analyses.

### 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、反応機構の根幹であるLi脱挿入による電子状態変化を詳しく調べることは非常に重要である。近年、X線吸収分光(XAS)などを用いたLIB正極の電子状態解析が広く行われているが、通常、LIBは室温以上の領域で運用されるため、ほぼ室温での分光測定に限定されている。一方で、正極材料にはLiCoO<sub>2</sub>などのリチウム遷移金属酸化物が用いられる場合が多く、強相関電子系に準ずる豊富な物性を示す材料群という見方も可能である。例えば、正極材料のLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は250 K付近で構造相転移を示し、電子線回折等の結果からMnサイトの電荷秩序も示唆されている[1]。このような、正極材料の低温領域での基礎物性を調べることは電子状態の完全な理解に通じ、正極としての性能を向上させることに資すると考えられる。

本研究では、室温(298 K)と163 KでLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の共鳴光電子分光(RPES)を実施し、フェルミ準位近傍のMn 3*d*電子状態の変化を調べ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)

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>試料は、フラックス法によって合成し、導電助剤のカーボン、および結着材のPTFEと混合しペースト状の合材電極を作成した。BL12の光電子分光装置を用いて、Mn 2*p*-3*d* RPES、および全電子収量によるMn L<sub>3,2</sub>端X線吸収分光実験を行った。今回は、Mn L<sub>3</sub>端XASのピーク位置2点 (図1のA, B) 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1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、298 K、163 Kいずれも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[2]。Mn<sup>3+</sup>のL<sub>3</sub>メインピークに対応する励起エネルギー (642.1 eV) の光で測定したMn 2*p*-3*d* RPESの結果を図2(a)に示す。フェルミ準位近傍の0.5 eVから2.5 eV領域にかけて、温度変化による差異が認められた。また、3 eV付近のピークも形状が変化している。Mn<sup>4+</sup>のL<sub>3</sub>メインピークに対応する励起エネルギー (643.1 eV) の光で測定した結果についても、フェルミ準位近傍から4 eVあたりにかけて、温度変化による差異が生じた (図2(b))。Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>の電荷整列の有無を調べることを念頭に、類似物質との比較や理論計算による詳細な検討を今後行う予定であるが、室温から低温領域に向かってMn 3*d*電子状態が変化することを確認することができた。

### 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] J. Rodrigues-Carvajal *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 4660 (1998).
- [2] 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(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。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2021年 12月)

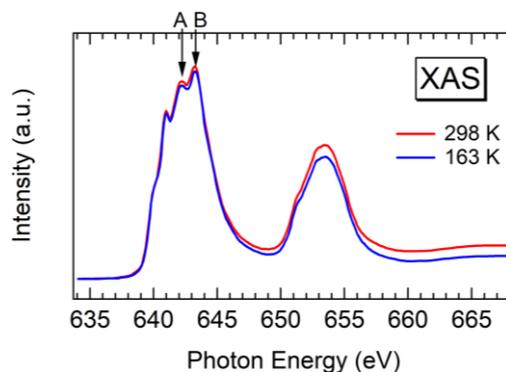


図1. 298 K, 163 KにおけるLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のMn L<sub>3,2</sub>端XAS。

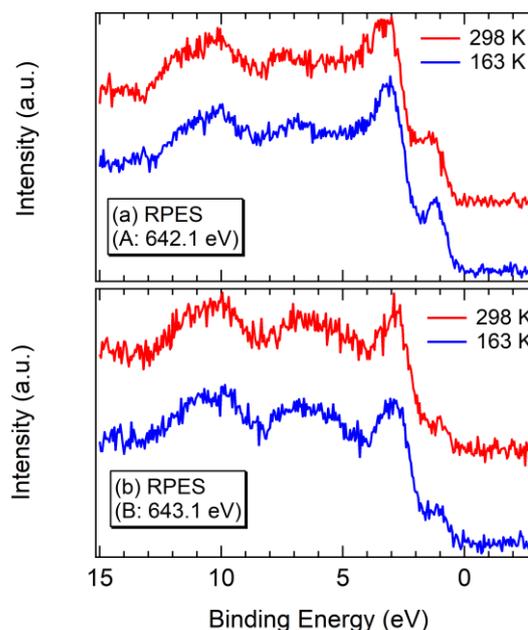


図2. 298 K, 163 KにおけるLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のMn 2*p*-3*d* RPES (励起光エネルギー: (a) 642.1 eV, (b) 643.1 eV)。