

(様式第5号)

## 二次電池電極材料の共鳴光電子分光 Resonant Photoemission Spectroscopy of Rechargeable-Battery Electrode Materials

朝倉 大輔<sup>1</sup>, 細野 英司<sup>1</sup>, 吉岡 聡<sup>2</sup>, 小林 英一<sup>3</sup>  
Daisuke Asakura<sup>1</sup>, Eiji Hosono<sup>1</sup>, Satoru Yoshioka<sup>2</sup>, Eiichi Kobayashi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所, <sup>2</sup>九州大学, <sup>3</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 Univ., <sup>3</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）

チタン系リチウムイオン電池電極材料の電子構造を詳しく調べるために、チタン含有の酸化物材料とリン酸系材料に対して、BL12においてTi 2*p*-3*d* 共鳴光電子分光 (RPES)、および Ti *L*<sub>3,2</sub> 端 X線吸収分光 (XAS) 測定を実施した。XAS においては、どちらも6配位の Ti<sup>4+</sup>に帰属されたが、ピークの強度比などに差異が認められた。RPES においては、2つの試料間で Ti 2*p*-3*d* の共鳴効果に大きな差異があり、Ti 3*d* 電子状態が異なることが明らかになった。この差異が、2者の反応電位の差に関係していると考えられる。

#### (English)

To study the electronic structures of Ti-based Li-ion-battery electrode materials, resonant photoemission (RPES) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) at the Ti *L*<sub>2,3</sub> edges for a titanium oxide and a titanium phosphate have been performed by using BL12. While the XAS spectra for the both samples were attributed to Ti<sup>4+</sup> state (octahedral), the peak height ratio was different. For RPES, the Ti 2*p*-3*d* resonance effect was greatly different between the two samples, suggesting different Ti 3*d* electronic structures possibly related to their voltages.

### 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。本課題では、同じ Ti<sup>4+</sup>⇌Ti<sup>3+</sup>の酸化還元を示すとされているが、充放電電位の異なる2つのチタン系材料（酸化物: Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO)、リン酸化物: LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LTP))に着目し、占有状態側の電子状態、特に、Ti 3*d* 軌道の電子の有無や価電子帯の上端の様子を明らかにし、電子状態と電位との関係性を調べることを目的とした。本研究では、手法として共鳴光電子分光 (RPES、図1) を用いることを特色としている。RPESによって、特定元素の価電子帯の情報を強調させて抽出することが可能であるが、電極材料への適用例は極めて少ない[1]。

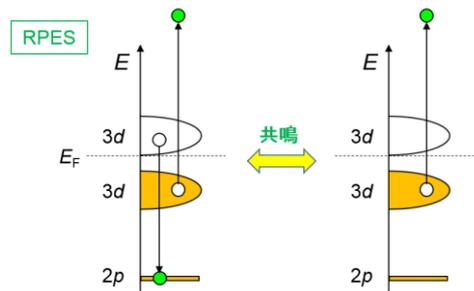


図1. 2*p*-3*d* RPES の原理。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

試料は、市販のLTO粉末、および産総研で作成したLTPを用いた。これらの試料に対して、BL12の光電子分光装置を用いて、Ti 2*p*-3*d* RPES、および全電子収量によるTi *L*<sub>3,2</sub>端X

線吸収分光 (XAS) 実験を行った。今回は、Ti  $L_{3,2}$  端 XAS のピーク位置数点において RPES を行った。また、それぞれの光電子スペクトルに対して、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), (b) に LTO, LTP の、Ti  $L_{3,2}$  端 XAS の結果を示す。LTO は  $L_3$  端、 $L_2$  端それぞれに、 $t_{2g}$  軌道と  $e_g$  軌道への遷移に帰属されるピーク構造を示している。6 配位の  $Ti^{4+}$  状態をとる  $TiO_2$  等の XAS と類似している。一方の LTP においては、概形は LTO に近いものの、ピーク強度比が異なり、また  $t_{2g}$ 、および  $e_g$  遷移におけるピークの分裂が顕著である。したがって、LTO よりも対称性が低いことが示唆される。

次に、非共鳴と  $L_3$  領域の 458 eV で励起した LTO, LTP の RPES の結果を図 2(c), (d) に示す。LTO の非共鳴スペクトルでは、結合エネルギーが 3.7-9.5 eV 付近の領域に O  $2p$  バンドの構造が観測された。共鳴スペクトルにおいて、このバンドが大幅に増大するとともに、結合エネルギー 0.8-2.0 eV 付近と、11 eV 以上に新たな構造が生じている。これは、O  $2p$ -Ti  $3d$  の軌道混成によって電荷移動が生じており、 $Ti^{4+}$  ( $3d^0$ ) 状態でありながら、わずかに Ti  $3d$  電子が存在していることを示唆している。酸化物に特有の強い軌道混成による  $TiO_2$  等と類似した電子状態であると考えられる。一方の LTP においては、非共鳴と共鳴スペクトルの差異は小さく、相対的に O  $2p$ -Ti  $3d$  の軌道混成が弱いことが明らかになった。3 eV 以上の構造は、 $(PO_4)^{3-}$  由来の O  $2p$  バンドと考えられる。リン酸化合物系では、 $PO_4$  四面体における P-O 間の共有結合性が強く、遷移金属と O の間の共有結合性 (軌道混成) は弱い傾向にあり [2]、LTP も同様であることが示唆される。

相対的に充放電電位の低い LTO ( $\sim 1.5$  V vs.  $Li/Li^+$ ) で Ti-O の共有結合性が強く、フェルミ準位近傍に Ti  $3d$  軌道由来の状態があること、また、LTP ( $\sim 2.4$  V vs.  $Li/Li^+$ ) で共有結合性が弱く、価電子帯上端が深い位置にあることが明らかになった。

#### 5. 今後の課題

非占有状態側の情報を頭を含む酸素の  $K$  吸収端 XAS と合わせて、電位と電子状態の関係をより深く議論するとともに、多重項計算による Ti  $L_{3,2}$  XAS の解析やバンド計算による RPES の解析を進めていく。さらに、本手法を他のリチウムイオン電池電極材料にも RPES を適用していく。

#### 6. 参考文献

- [1] S. Kurosumi *et al.*, J. Phys. Chem. C **115**, 25519 (2011).  
 [2] D. Asakura *et al.*, ChemPhysChem **19**, 988 (2018).

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 (2018 年度実施課題は 2020 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: 2020 年 12 月)

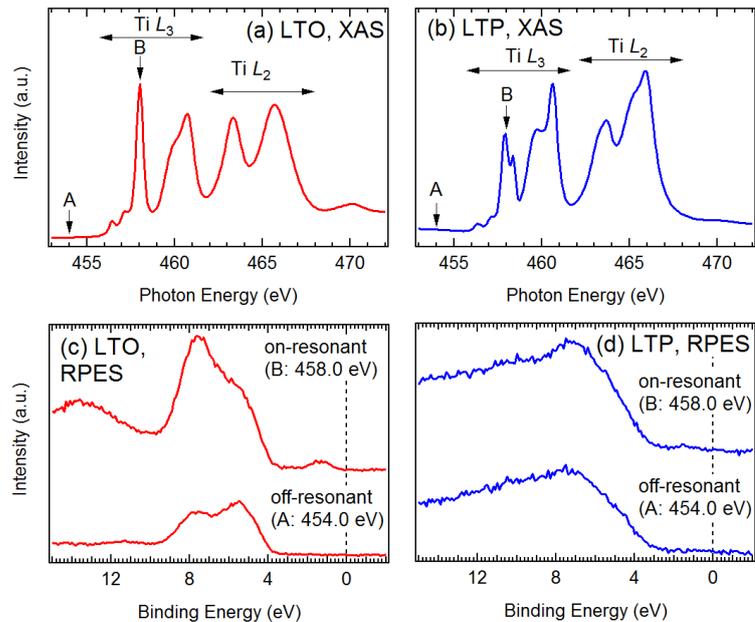


図 2. Ti  $L_{3,2}$  XAS ((a): LTO, (b): LTP)、および Ti  $2p$ - $3d$  RPES ((c): LTO, (d): LTP) の結果。