

リチウムイオン電池正極材料 Li_xFePO_4 の 共鳴光電子分光法による電子状態の解析

Resonant Photoemission Spectroscopy Analysis of the Cathode Material Li_xFePO_4 for Li-Ion Battery

黒角翔大¹、永村直佳¹、豊田智史¹、堀場弘司^{1,2,3}、組頭広志^{1,2,4}、尾嶋正治^{1,2,3}、
古月翔¹、西村真一¹、山田淳夫¹、水野哲孝¹
東大院工¹、東大放射光機構²、JST-CREST³、JST-PRESTO⁴

リチウムイオン電池正極材料であるオリビン型 LiFePO_4 は低コスト、高い安全性、高出力といった優れた特性を有していることから、次世代正極材料として大きな注目を集めている。これまでに、充放電のメカニズムを理解するために、その電子状態の解明を目的とした研究が精力的に行われているが、実験的に直接電子状態を観察した報告例はほとんどない。そこで今回我々は、 Li_xFePO_4 の電子状態、特に Fe 3d の電子状態について、Li の脱挿入に伴う変化を実験的に明らかとすることを目的として、Fe 2p-3d X 線吸収分光(XAS)及び共鳴光電子分光測定を行った。

図 1(a)に、 Li_xFePO_4 ($x = 0, 0.6, 1.0$) の Fe 2p-3d XAS スペクトルを示す。 $\text{Li}_{1.0}\text{FePO}_4$ については 708.1 eV に、 FePO_4 については 710.2 eV にメインピークが存在し、 Fe^{2+} から Fe^{3+} への価数変化に伴うスペクトルの変化が明瞭に観測された。次に、Fe 3d の価電子帯電子状態密度の直接観察を目的として、XAS スペクトルにおける Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 由来の吸収ピーク位置にあたる入射光エネルギー R1, R2 を励起光に用いて、Fe 2p-3d 共鳴光電子分光測定を行った。結果を図 1(b)に示す。各スペクトルから、 $\text{Li}_{1.0}\text{FePO}_4$ は Fe^{2+} の吸収端である入射光エネルギー R1 において、 FePO_4 は Fe^{3+} の吸収端である入射光エネルギー R2 において、Fe 3d の状態がより強調されていることがわかる。また、Li の脱挿入に伴い、価電子帯のかなり広い領域に亘って Fe 3d の電子状態が劇的な変化を示すことが明らかとなった。当日は理論計算との比較により、この系の電子状態変化と、Li 脱挿入による充放電メカニズムとの関係について議論する。

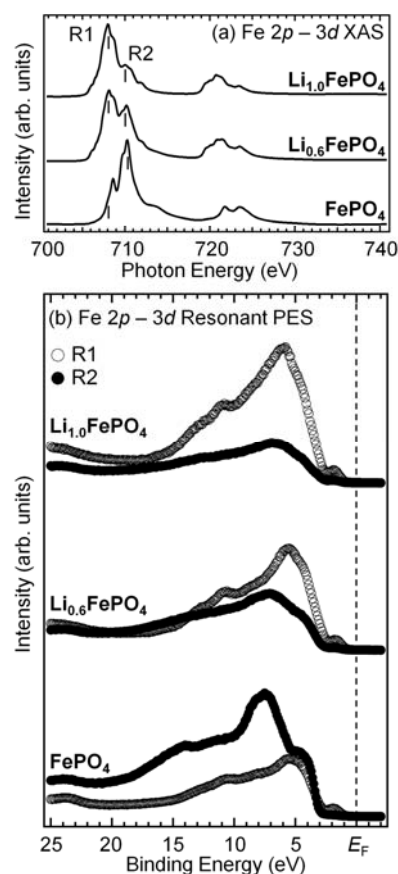


図 1. (a) Li_xFePO_4 ($x = 0, 0.6, 1.0$) の Fe 2p-3d XAS スペクトル、及び (b) 共鳴光電子分光スペクトル