



## 軟 X 線分光法によるリン系無機材料の化学状態解析

Chemical state characterization of inorganic phosphate materials  
using soft x-ray spectroscopy

菊間淳、夏目穰、室麻衣子、松野信也  
Jun Kikuma, Yutaka Natsume, Maiko Muro, Shinya Matsuno

旭化成（株）基盤技術研究所  
Analysis and Simulation Center, Asahi-KASEI Corporation

### 1. 測定実施日

2014年3月4日 10時 – 14時 (1シフト) , BL6N1

### 2. 概要

リン酸塩系化合物における P の化学状態の違いが P-K 殻吸収スペクトル (NEXAFS) で識別できるか否かを調べる目的で、Li、Co、Ni、Mn のリン酸塩化合物の NEXAFS スペクトルの比較を行った。その結果、メインピークの強度や pre-edge の位置、post-edge の形状に違いが見られ、NEXAFS スペクトルが異同識別に利用できる可能性が示された。

### 3. 背景と研究目的

蓄電材料の開発において、電極上に形成される皮膜(SEI)の性質を解明することは極めて重要である。リチウムイオン二次電池 (LIB)においては、電解液に LiPF<sub>6</sub> が用いられることが多く、皮膜中にリンが検出されることがしばしば見受けられる。

本課題では、LIB 電極上皮膜中のリンの化学状態を調べる前段階として、正極金属材料である Co、Ni、Mn、および Li の各種標準リン酸塩化合物の NEXAFS 測定を行い、各種リンの化学状態が NEXAFS により識別できるか否かを調べることを目的とした。

### 4. 実験内容

試料は、試薬グレードの ①リン酸コバルト  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、②リン酸マンガン  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、③ピロリン酸ニッケル  $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、④ リン酸三リチウム  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (いずれも三津和化学 (株) 製) を用いた。粉末試料をそのままカーボンテープに保持したものを測定試料とした。NEXAFS 測定は、

BL6N1にて行い、He 雰囲気下、全電子収量法にて測定を行った。

## 5. 結果および考察

Fig.1 に、各試料の NEXAFS スペクトルを示す。縦軸は、エッジジャンプで規格化（2130eV 付近と 2200eV 付近）して表示した。4つの試料のメインピークはいずれも 2152.5eV 付近であり、ピーク位置に明確な違いは見られなかった。一方、メインピークよりも高エネルギー側の吸収ピークには違いが見られ、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  は、2156eV と 2170eV に比較的シャープなピークが見られた。このピークの由来については、状態密度(DOS)計算等による解釈が必要であるが、定性的には、Li と O の結合が強く、空軌道が局在化しているためと推定される[1]。また、ピロリン酸塩である  $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{O}_7$  は、2158eV にピークが見られた。

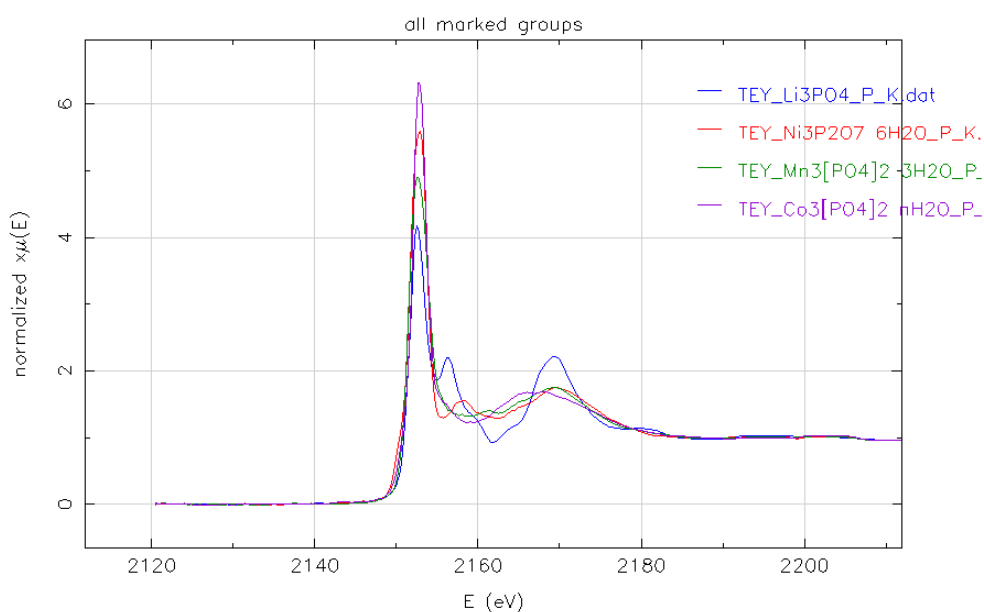


Fig.1 各種リン酸塩化合物の P K-edge NEXAFS スペクトル  
① $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (紫)、② $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (緑)、  
③ $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (赤)、④ $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (青)

Fig.2 にメインピーク近傍の拡大スペクトルを示す。 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  と  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  は類似したスペクトル形状であるのに対し、 $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{O}_7$  は特徴的な位置にピークを有し、ピロリン酸塩とリン酸塩が識別できる可能性が示唆された。

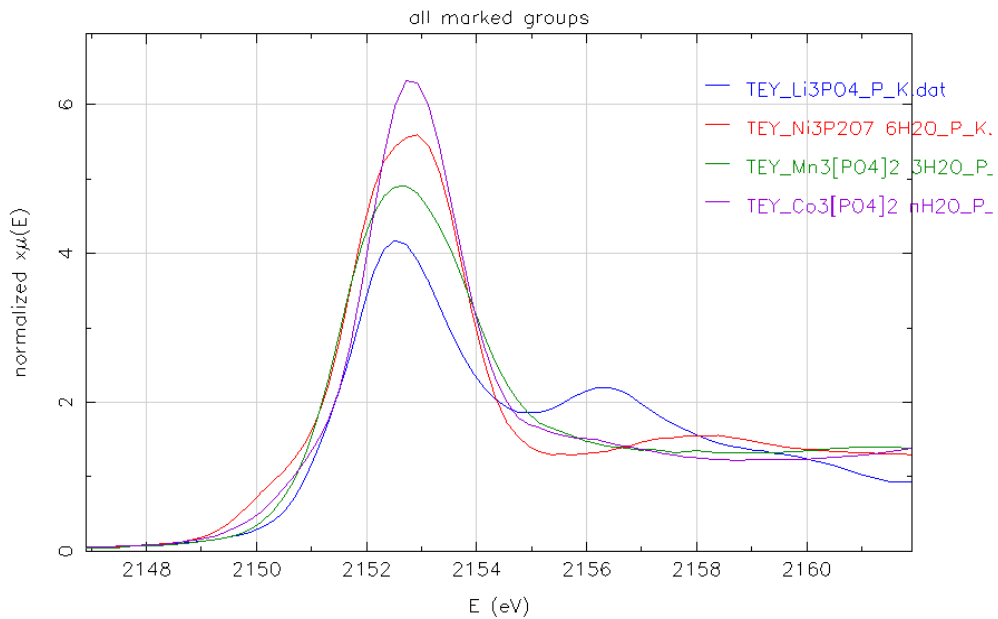


Fig.2 各 NEXAFS スペクトル (Fig.1) のメインピーク付近の拡大図  
 ① $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (紫)、② $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (緑)、  
 ③ $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (赤)、④ $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (青)

## 6. 今後の課題

今回、4種類のリン酸塩系化合物の P K 殻吸収端の NEXAFS 測定を行い、化学状態による識別の可能性を調べ、リン酸リチウム、およびピロリン酸塩において、特徴的なピークが見られた。今後は、さらに多くのリン酸塩のデータを蓄積して系統的な整理をするとともに、第一原理計算等を用いてスペクトルの違いが何に由来するものかを明らかにする必要がある。

## 7. 参考文献

[1] A. A. Rouff et. al., J. Phys. Chem. A, 113, 6895 (2009).