

# 平成 27 年度 エネルギー・マテリアル融合領域研究センター 若手研究員等研究助成 報告書

研究テーマ名： EELS によるマンガン系複合酸化物の電子状態分析	研究室名：マルチスケール機能集積 氏名：齊藤 元貴
--------------------------------------	------------------------------

## 1. 研究成果の概要

2種類以上の金属イオンと酸素から構成されるスピネル構造やペロブスカイト構造などの複合酸化物は、安定な構造をとり、単独の酸化物とは異なる物性を示すことから、触媒や蛍光体、半導体、電池電極材料、圧電材料、磁性材料、超伝導材料など様々な機能性材料へ応用されている。特に、マンガン、ニッケル、鉄などの遷移金属は、容易に複数の化学価数をとるため、これらを含む複合酸化物は、酸素吸蔵材料やリチウムイオン二次電池材料等に適用可能である。これら材料の特性発現機構の解明および性能改善のためには、その原子構造の同定に加え、遷移金属の価数変化や、酸素の電子状態の分析が重要である。そこで本研究では、透過型電子顕微鏡(TEM)および電子エネルギー損失分光法(EELS)により、複合酸化物中のマンガンおよび酸素の電子状態の分析を行った。特に Mn と O の EEL スペクトルに着目し、まず EELS 測定条件の最適化およびデータ解析法の確立を行い、続いて第一原理計算との比較によりスペクトルを解釈し、最終的にブラウンミラーライト型酸素吸蔵材料およびスピネル型電池材料を分析し、その電子状態を解析した。

## 2. 測定および解析手法の検討

材料によって最適な EELS 測定条件を検討する必要があるため、まず、構造が明らかな試薬 (MnO、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub> 等) を用い、試料厚みや照射方法が測定結果に与える影響を調査した。TEM は FEI Titan cubed を用い、Mn-L 端および O-K 端の EELS を平行ビームおよび集束ビーム(収束角 21.9mrad)で測定した。その結果、試料厚みは Mn-L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub> 強度比に影響した。試料が平滑な破片状の場合、Zero-loss スペクトルのデコンボリューションにより試料厚みの影響を除去できたが、微粒子の場合は誤差が大きくなった。照射方法に関しては、集束ビームは平行ビームより試料へのダメージが大きく、MnO<sub>2</sub> では酸素欠陥を生じてスペクトルが変化した。照射領域の電流密度は、集束ビームではプローブ径を 1 nm と仮定し、電流 0.05 nA より 0.06 nA/nm<sup>2</sup> であり、平行ビームでは制限視野絞り径 80 nm、電流 0.6 nA より 0.01 nA/nm<sup>2</sup> と計算された。以上より、より正確にスペクトルの強度比を求めるためには厚みの均一な試料を用い、分解されやすい材料に対しては電流密度を抑えた分析が適切との結論を得た。これらの知見に基づき、Mn-L 端 EEL スペクトルを解析した結果、Mn 価数の増加に伴い Mn-L 端ピークが高エネルギー側にシフトし、Mn-L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub> 強度比は減少した。この結果は、Mn と結合している酸素が増えることにより Mn-d 軌道の電子の減少による 3d 軌道と 2p 軌道のクーロン反発力の低下に起因すると推察された。試薬の Mn 価数変化によるピークシフト量や Mn-L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub> 強度比の変化には線形性が認められ、価数が未知のマンガン化合物の価数解析にも適用可能であることが明らかとなった。取得した Mn 酸化物試薬の O-K 端スペクトルは、第一原理状態計算より得られた、内殻のホールを考慮した部分状態密度(PDOS)とはほぼ一致した。スペクトルの形態は、Mn の価数変化に伴う e<sub>g</sub> 軌道および t<sub>2g</sub> 軌道の変化を反映しており、O-K 端の解析により化学結合状態を解明できる可能性が示唆された。

## 3. マンガン系複合酸化物の解析

### 3-1. 酸素吸蔵材料の解析

Al 四面体と Mn 八面体の積層した構造を有するブラウンミラーライト型 Ca<sub>2</sub>MnAlO<sub>5</sub> は、Al 四面体が周期的に八面体構造へ変化し、2 個の酸素が配位することで最大 3.3wt% もの酸素を可逆的に吸脱蔵可能な酸素吸蔵材料として注目されている。吸蔵特性の改善など、材料の理論設計に向けて、酸素吸蔵前後の結合状態を解明し、酸素吸蔵特性の起源を明らかにする必要がある。そこで、STEM-EELS 法により酸素吸蔵前後の局所電子状態を解析した。図は[001]方向から観察した酸素吸蔵前後の HAADF-STEM 像を示し、最も明るい輝点が Mn 原子列、暗い部分が Al に対応する。吸蔵前は 300kV、吸蔵後は不安定なため 60kV の加速電圧で観察した。マルチスラ

イス法による像計算結果との比較より、酸素吸蔵後は、矢印で示した Al 原子列に酸素が吸蔵された。Mn-L 端 EEL スペクトルの解析より、酸素吸蔵に伴い Mn 価数が 3 価から 4 価に変化し、ヤーン・テラー効果に基づく八面体[010]方向長さの変化が示唆された。サイト分解酸素 K 端スペクトルでは、Al 四面体の酸素では見られなかったプレピークが、Mn 八面体の酸素において観測された。結晶場や Mn 価数の変化、および第一原理計算による解析の結果、得られた酸素 K 端スペクトルは、サイトごとの酸素の化学結合状態の違いによく対応することが示された。

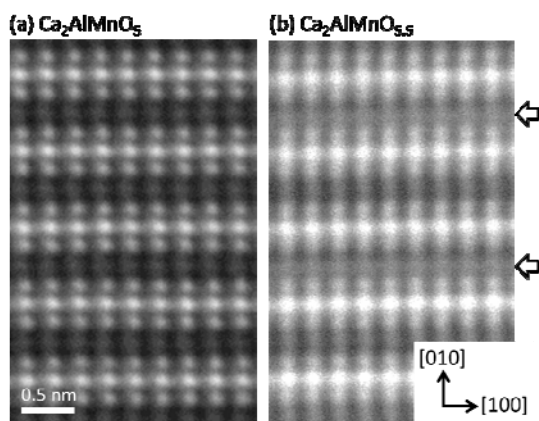


Fig. HAADF-STEM images of  $\text{Ca}_2\text{MnAlO}_{5+\delta}$

### 3-2. リチウムイオン電池正極材料の解析

スピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は、Co フリーで高い安全性を有するリチウムイオン電池正極材として注目されているが、サイクル特性の低下が著しいことが課題である。この原因は、 $\text{Mn}^{3+}$  の溶出や、結晶中の  $\text{Mn}^{3+}$  がヤーン・テラー効果により正方晶へ変化し、粒子の歪や粉化の原因となるためと考えられている。そこで Mn サイトに Bi および La を共ドーピングしたところ、サイクル特性が改善した。ドーピング前後の試料を TEM および EELS により解析した結果、試料はスピネル構造を保持しており、Mn-L 端 EELS の解析から Mn 価数の増加が確認されたことから、Bi および La のドーピングによる Mn 価数の増加が正極材のサイクル特性の向上に寄与したと推察された。

### 4. まとめ

本研究では EELS によるマンガ系複合酸化物の電子状態分析について、試料厚みや電子線照射方法などの測定条件を最適化した後、ブラウンミラーライト型  $\text{Ca}_2\text{MnAlO}_5$  およびスピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の解析に適応した。Mn-L 端からは Mn 価数を解析でき、O-K 端 EEL スペクトルは第一原理計算により解釈が可能であることを明らかにした。これらの知見は、様々な材料の解析に有用と考えられ、特に今後はサイト分解 EELS による局所電子状態の解析への展開大いに期待できる。

最後に、本研究に助成をいただいたエネルギー・マテリアル融合領域研究センターに深く感謝申し上げます。

## 2. 研究成果発表リスト (口頭発表・論文等)

### ①既発表

1. 齊藤元貴, 國貞雄治, 坂口紀史 “マンガン酸化物の EELS 測定条件の検討” 日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同サマーセッション, 室蘭, 2015 年 7 月
2. C. Han, C. Zhu, G. Saito, T. Akiyama, “Improved electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with the Bi and La co-doping for lithium-ion batteries” RSC Advances, Vol. 5, pp. 73315–73322 (2015).

### ②発表予定

1. 齊藤元貴, 速水一輝, 國貞雄治, 能村貴宏, 坂口紀史, 秋山友宏 “ブラウンミラーライト型  $\text{Ca}_2\text{MnAlO}_{5+\delta}$  の局所電子状態の解析” 日本顕微鏡学会 第 72 回学術講演会, 仙台, 2016 年 6 月 14 日～16 日

## 3. 研究結果のプロジェクト研究等への活用・展開予定

2-1 で得られた酸素吸蔵材料の解析に基づき、酸素吸蔵材料の特性向上に向けて取り組む予定である。民間助成金への申請や大型プロジェクト等への展開を予定している。

## 4. 特記事項

注：全体で 2 ページ以内であれば枠の大きさを自由に変更可。