

層状 Li-Ni 系複合酸化物薄膜の紫外光電子分光

みやざき たかふみ すみいりょうへい ひのしょうじゅん
(愛媛大院理工・分子研) 宮崎隆文・隅井良平・日野照純

緒言

岩塩型立方晶の酸化ニッケル(NiO)のNiをLiに置換したLiNiO₂は層状型六方晶の結晶構造をしている。この積層構造の特性を活用してリチウム2次電池の電極材料として機能する。また、メタンとの接触酸化ではNiOが二酸化炭素を生成するのに対し、LiNiO₂はエチレンとエタンへの選択的な転換機能も有している。LiNiO₂のNiの一部を他の遷移金属などに置換すると選択酸化機能とともに電子構造が変化することを報告¹⁾した。本研究ではLi-Ni系複合酸化物の特性の起源をフェルミ準位近傍の価電子帯構造から解析するために紫外光電子スペクトル(UPS)の測定を行った。また、調製した薄膜試料²⁾の表面処理条件およびシンクロトロン放射光を励起光源とした光電子スペクトルの励起光エネルギー依存性などから電子構造と選択酸化機能との相関についても検証した。

実験

本実験では固相混合法による層状Li-Ni系複合酸化物とその薄膜試料を調製した。薄膜試料はNi基板を酸処理により表面清浄した後、硝酸リチウム溶液を塗布して大気中600~800で焼成により合成した。薄膜試料はX線回折(XRD)パターンとNi2p、O1s、Li1sの各X線光電子スペクトルより同定した。紫外光電子スペクトルは分子科学研究所UVSORの光電子分光装置(BL8B2)を使用し20~75eVの光電子放出強度の励起エネルギー依存性を測定した。また、光電子スペクトル測定前の表面処理として試料の清浄化およびメタンとの接触酸化時を擬似的に再現するためArスパッタおよび酸素酸化を行った。

結果および考察

図1には固相混合法により調製したLi_xNi_{2-x}O₂(0<x<1.1)複合酸化物をArスパッタ処理後、励起光エネルギー-hv=40eVにおける光電子スペクトルを示した。この領域には5つの構造が認められ、Ni3dとO2pの各準位で構成されていると考えられる。Li置換量が多くなるにつれてスペクトル開始点が1.0eVから0.5eVにシフトしていた。また、Aバンドの強度は徐々に増大しているが、立方晶から六方晶へ構造変化するx=0.6付近を境にしてピーク強度は減少に転じている。各バンドの励起光エネ

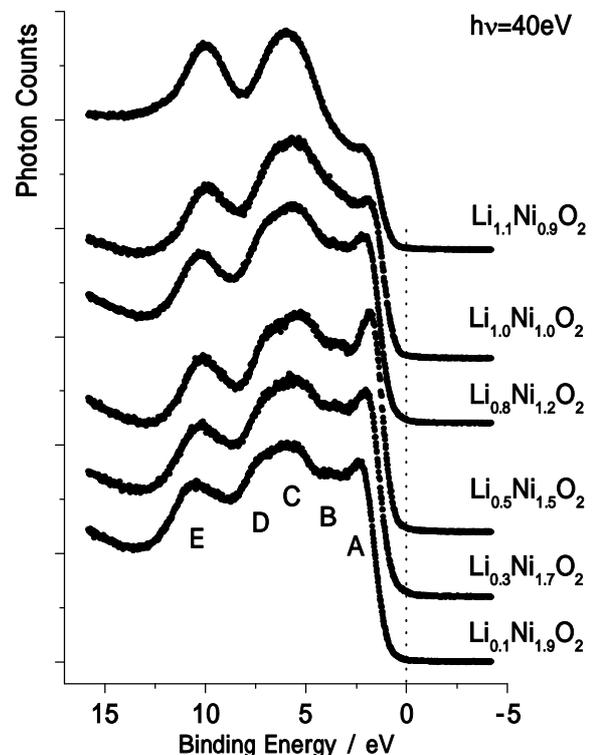


図1. Li_xNi_yO₂複合酸化物の光電子スペクトル

ルギ - に対する強度変化は $h\nu=30\sim 60\text{eV}$ 範囲では単調に変化しているのに対し、励起エネルギー - 65eV 付近で光電子放出強度が顕著に変化していた。これは Ni の内殻励起 ($\text{Ni}3p \rightarrow \text{Ni}3d$) にともなう共鳴吸収による強度変化に対応することから A、B は $\text{Ni}3d$ 軌道、E は $3d$ サテライト、C、D は $\text{O}2p$ 軌道に帰属すると判断された。過剰量の Li を添加すると C、D バンドと比較して相対的に A バンドの強度が減少した。図 2 (左) には層状 Li-Ni 系複合酸化物薄膜の $h\nu=40\text{eV}$ における光電子スペクトルを示した。今回、酸化物試料を薄膜化することにより高温加熱時に発生する大量の脱ガスを抑えることにより in-situ での光電子スペクトル測定が可能となった。図 2-b のスパッタ - 処理後の Li-Ni-O 薄膜試料の UPS は固相混合法で合成された LiNiO_2 の UPS (図 1 参照) と酷似しており、XRD パターンからも層状型 LiNiO_2 の合成が確認されている。図 2(右) には加熱処理した薄膜試料の光電子スペクトルを示す。高真空下において加熱温度が 450 および 600 に上昇するにつれて $\text{Ni}3d$ の強度が著しく減少している。一方、 $5\sim 7\text{eV}$ 付近 (図 2 b) に認められていた構造は 2 つの $\text{O}2p$ 準位であることが明瞭となった。また、 600 では相対的に D バンドの強度が減少していることから、D バンドは吸着酸素、C バンドは格子酸素に由来すると考えられる。この試料を酸素雰囲気下で 450 加熱すると $\text{O}2p$ バンドの強度が増大し、未処理の薄膜試料 (図 2 c) と酷似したスペクトルになった。これは加熱処理により試料表面から脱離した酸素が再吸着して試料表面を被覆していることに対応すると考えられる。討論会当日はこれらの結果に基づいて層状型 Li-Ni 系複合酸化物表面における選択酸化機能と価電子帯領域の電子構造との関わりについて議論する予定である。

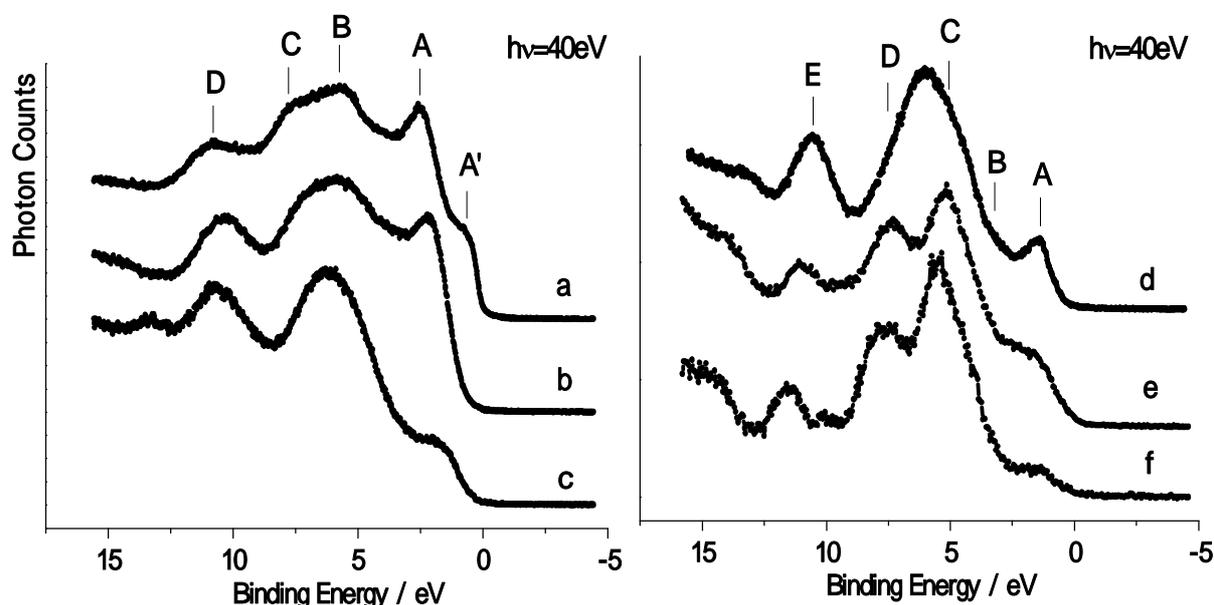


図 2. Li-Ni-O 系複合酸化物薄膜の光電子スペクトル

- a) スパッタ後の Ni-O, b) スパッタ後の Li-Ni-O 薄膜, c) 表面処理していない Li-Ni-O 薄膜,
d) Li-Ni-O 薄膜(酸素雰囲気 450), e) Li-Ni-O 薄膜(450), f) Li-Ni-O 薄膜(600)

参考文献

- 1: T. Miyazaki et al., TOCAT2006, P212, 2: 宮崎 他、分子構造総合討論会 2006、2P008.