

層状 Li-Ni 系複合体の電子構造と酸化機能に関する研究

みやざき たかひみ よしむら だいすけ やまぐち つとむ
(愛媛大工・分子研) 宮崎隆文・吉村大介・山口力

緒言

固体の表面や界面が関わる伝導性や反応性はフェルミ準位近傍の電子構造と関連深いことから、様々な遷移金属酸化物の電子構造の研究が理論計算からのアプローチのみならず、光の吸収や放射過程の精密な測定実験から行われてきた。その結果、占有電子状態や内殻電子準位の化学シフトなどから構成元素の酸化状態や結合状態が明らかとなり、様々な輸送現象や表面物性について議論されてきた。我々は LiNiO_2 の表面格子酸素がメタンを C_2 炭化水素に転換（メタンの酸化カップリング反応）していることから、選択的な酸化反応制御モデル触媒として、その機能の発現メカニズムと価電子帯の電子構造の相関について検討してきた。本研究では選択酸化機能を有する層状 Li-Ni 系金属複合酸化物として LiNiO_2 および Ni の一部を他の遷移金属元素と置換した $\text{LiNi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Ti}$) を調製して、表面状態に敏感な紫外光励起による光電子スペクトル測定を行った。特に、内殻励起共鳴吸収が起きる励起光エネルギー領域を選び、光電子放出強度の励起エネルギー依存性からフェルミ準位近傍の電子構造を決定すると共に表面格子酸素の選択酸化機能との相関について検証した。

実験

層状 Li-Ni 系金属複合酸化物である LiNiO_2 と $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Ti}; x=0.1$) の各試料調製は硝酸リチウムと各金属硝酸塩または金属水酸化物を原料として相当する化学量論比で混合後、600 ~ 800 °C で焼成により合成した。試料の成分組成と結晶構造は X 線構造解析から同定を行った。紫外光電子スペクトルは分子科学研究所/極端紫外光実験施設 (UVSOR) の固体光電子分光装置 (BL8B2) を使って光電子放出の励起光エネルギー ($h\nu = 30 \sim 72\text{eV}$) に対する強度依存性を測定した。試料表面の清浄化は超高真空下において Ar^+ スパッタ - または赤外線加熱による前処理を行った。

結果および考察

図 1 には 40eV の励起光による LiNiO_2 の光電子スペクトルを示した。このスペクトルは 5 つの構造 (A ~ E) に分離され、各ピークはフェルミ準位から A : 1.6eV、B : 2.7eV、C : 5.1eV、D : 6.9eV、E : 10.1eV にそれぞれ位置することが分かった。3d 遷移金属元素酸化物の価電子帯は酸素の 2p 軌道と遷移金属の 3d 軌道から形成されてい

ると考えられる。各バンドの励起光エネルギー - 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。この励起光エネルギー - 依存性は 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していることから A, B, D, E バンドには Ni3d 軌道の寄与があることが分か

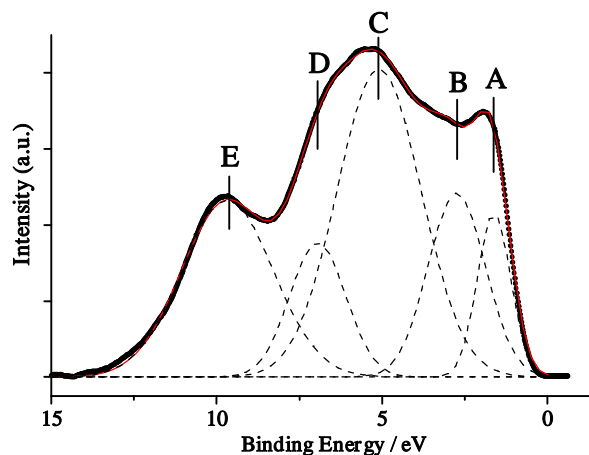


図 1. LiNiO₂ の UPS スペクトル

った。しかし、C バンドには相当する励起エネルギー - 領域に強度変化が認められなかったことから Ni3d 軌道との混成の寄与が非常に小さく、O2p 軌道のみからなる局在したバンド形成であることが示唆された。図 2, 3 には LiNi_{0.9}Ti_{0.1}O₂ と LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂ の紫外光電子スペクトルおよび Gaussian 波形分離の結果を示した。Mn 置換体の C バンドは O2p の約 80% を占めておりであり、LiNiO₂ の場合の 78% とほぼ同等であった。しかし、Ti 置換体の場合には低い結合エネルギー - 状態にある酸素種が形成拡大されたことにより C バンドの割合は約 87% まで増大した。メタンの酸化カップリング反応に対する選択酸化性の序列が LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂ (C₂: 60%) < LiNiO₂ (C₂: 63%) < LiNi_{0.9}Ti_{0.1}O₂ (C₂: 70%) であったことから¹⁾、価電子帯の最上部の O2p と Ni3d の混成状態と酸化反応の選択性との相関が認められた。当日は、固体表面の選択酸化サイトの形成とその反応制御機構についても考察する予定である。

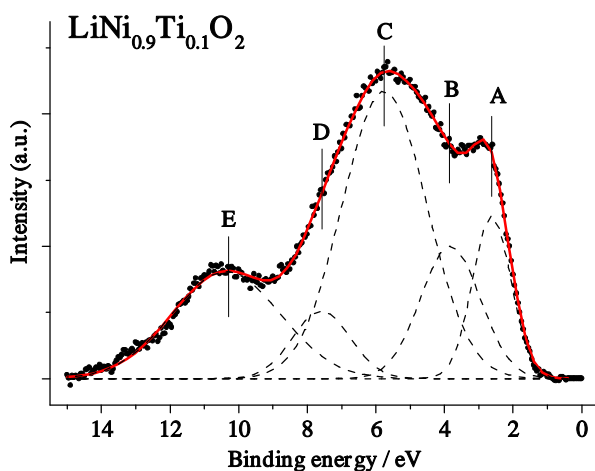


図 2. LiNi_{0.9}Ti_{0.1}O₂ の UPS スペクトル

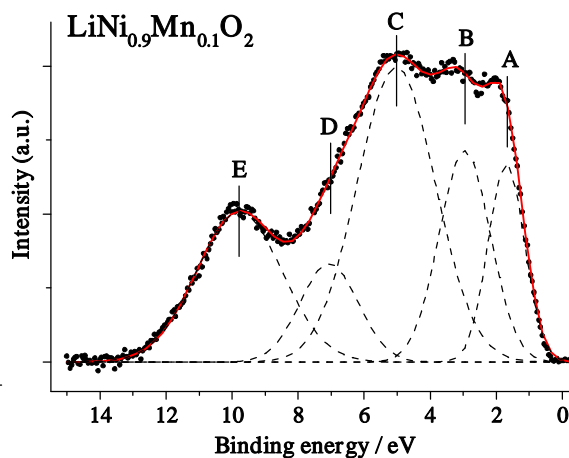


図 3. Li Ni_{0.9}Mn_{0.1}O₂ の UPS スペクトル

参考文献

- 1). 宮崎、竹野、吉村、奥平、山口、第 94 回触媒討論会 A 予稿集, p9 (2004).