

2P002 層状 Li-Ni 系複合体薄膜の電子状態と選択酸化機能

みやざき たからみ すみい りょうへい よしむら だいすけ 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・吉村大介・日野照純

《緒言》

層状 Li-Ni 系複合酸化物はリチウム二次電池の電極材料としての電気特性やメタンの活性化および選択的な酸化機能に興味深い特性を示す。メタンとの接触酸化反応では非積層型 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.65$) が二酸化炭素を主に生成する一方、積層型 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0.65 < x \leq 1.0$) ではメタンカップリング反応が優先的になることから 2 次元的な層状構造の形成が機能性発現に深く関連している。そこで、本研究では選択酸化機能を有する LiNiO_2 の Li と Ni の一部を他の遷移金属元素と置換した層状 Li-Ni 系複合酸化物 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}; 0 < y < 0.3$) とそれらの薄膜を調製して、表面状態に敏感な真空紫外光励起による光電子スペクトル測定を行った。また、シンクロトロン放射光を使って光電子放出強度の励起エネルギー依存性から価電子帯領域の電子構造を決定して選択酸化機能との相関について検証した。

《実験》

$\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}; 0 < y < 0.3$) の各試料調製法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した後、加圧成型したペレットを焼成した。薄膜合成では Ni 金属基板に硝酸リチウム水溶液をキャストした後、酸素雰囲気下 600~800°C で焼成により合成した。また、表面分析では Ni2p、O1s、C1s、Li1s の各 X 線光電子 (XPS) スペクトルと真空紫外光電子 (UPS) スペクトルを測定した。UPS では分子科学研究所極端紫外光実験施設の光電子分光装置 (BL8B2) を使用して 20~75eV の入射光エネルギーに対する光電子放出強度の依存性を測定した。なお、光電子スペクトル測定の前処理として試料表面の清浄化とメタン接触酸化反応時の表面状態を擬似的に再現するために Ar^+ スパッターによる表面処理を行った。

《結果および考察》

図 1 には薄膜調製試料の X 線回折パターンと Ar^+ スパッター時間 (= 試料の深さ) に対する XPS スペクトルを示した。薄膜試料には LiNiO_2 の (003) 面に相当する回折ピークが現れ、 LiNiO_2 類似の積層構造が基板上に形成されていることが確認された。しかし、金属 Ni や NiO に帰属される回折ピークも認められた。表面分析では薄膜の表面から深さ方向に沿って Ni2p 強度の増加および O1s 強度が減少していたことから、基板上には Li-Ni-O、NiO、金属 Ni からなる複層薄膜が形成されていると

考えられる。図 2 には層状 Li-Ni 系複合酸化物の励起光エネルギー $h\nu=40\text{eV}$ における光電子スペクトルを示した。価電子帯領域 ($E_b < 15\text{eV}$) には 6 つの電子構造が認められ、Gaussian 波形分離した結果、それぞれのピーク位置はフェルミ準位側から (A) $0.3\sim 0.8\text{eV}$ 、(B) $1.7\sim 2.2\text{eV}$ 、(C) $2.7\sim 3.2\text{eV}$ 、(D) $4.9\sim 5.4\text{eV}$ 、(E) $7.0\sim 7.5\text{eV}$ 、(F) $10.0\sim 10.5\text{eV}$ であった。また、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。これは Ni の内殻励起 ($\text{Ni}3\text{p}\rightarrow\text{Ni}3\text{d}$) に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, C, F バンドには Ni3d 軌道の寄与があることが分かった。この領域にある D と E の 2 つの構造は O2p に帰属することができる。一方、これらの複合酸化物表面によるメタンの接触酸化反応では C_2 炭化水素への選択性の序列は $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ $<$ Li-Ni-O 薄膜 $<$ LiNiO_2 $<$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ であった。LiNiO₂ を基準にして C₂ 選択性の低い酸化物では O2p (D と E) が高い結合エネルギー側にシフトしていたが、LiNi_{0.8}Ti_{0.2}O₂ では低結合エネルギー側へシフトしていた。また、それらの相対強度 (D/E) も化合物中で最も高い結果となった。これらのことから層状 Li-Ni-O 格子への金属置換がメタンの選択酸化機能に対する酸素の電子状態制御に有効であり、価電子帯領域の電子構造が反応選択性に深く関わっていることが示唆された。

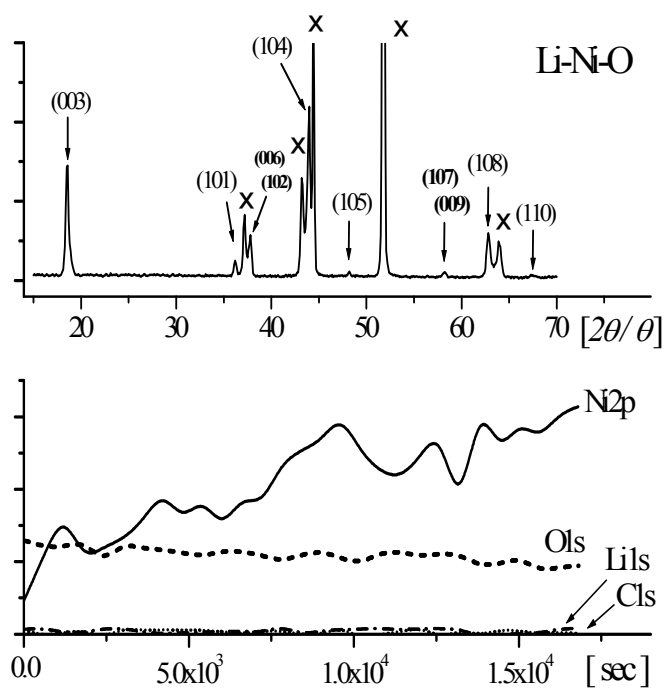


図 1. Li-Ni-O 薄膜の XRD パターン(上)、Ar⁺スパッタ時間に対する Ni2p, O1s, Li1s, C1s の強度の変化(下)

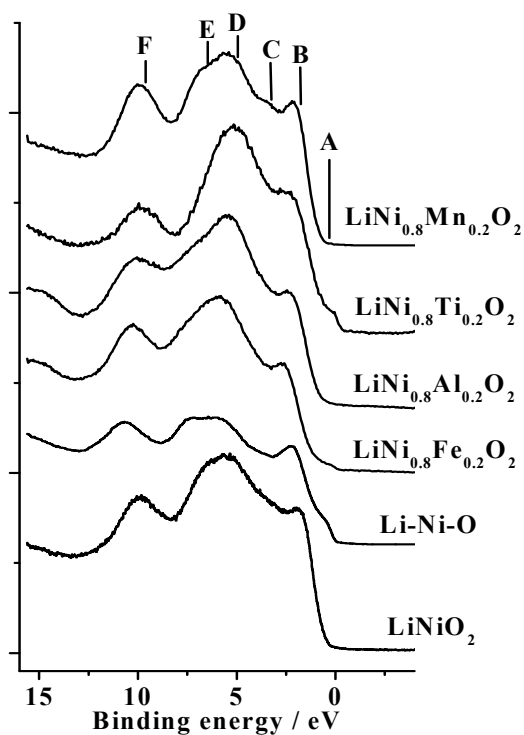


図 2. 層状 Li-Ni 系複合酸化物とその薄膜の真空紫外光電子スペクトル