

複合金属酸化物の選択酸化機能に関する in-situ 光電子分光 In-situ photoelectron spectroscopy of mixed metal oxides for selective oxidation

宮崎隆文^{1*}, 白方宏幸¹, 吉村大介², 瀬戸山寛之², 隅井良平³, 雨宮健太³

¹愛媛大院・理工 〒790-8577 松山市文京町 3 番

²九州シンクロトロン光研究センター 〒841-0005 鳥栖市弥生が丘 8-7

³KEK-PF 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

1. はじめに

今回、メタン酸化カップリング (OCM) 反応に活性を有する AB_2O_4 型複合酸化物の触媒機能解析を目的とした。この酸化物では A サイトと B サイトの金属元素の組み合わせにより C_2 収率が増減するという報告がある。そこで、 AB_2O_4 型複合酸化物である $CaFe_2O_4$ 、 $ZnLa_2O_4$ 、 $ZnFe_2O_4$ 、 $NiFe_2O_4$ を調製して、活性温度域まで加熱処理した各試料の紫外光電子スペクトル (UPS) および X 線光電子スペクトル (XPS) を測定した。内殻準位および価電子帯上部の電子構造から選択酸化機能と表面電子構造の基礎データを収集する。XPS では構成元素である Fe2p, Zn2p, O1s, C1s の各内殻準位と UPS では 40eV の光励起による価電子帯上部の詳細な電子構造を調べた。

2. 実験

AB_2O_4 型複合酸化物の光電子スペクトルを測定して表面電子構造を調べるため、 $CaFe_2O_4$ 、 $ZnLa_2O_4$ 、 $ZnFe_2O_4$ 、 $NiFe_2O_4$ を調製した。図 1 にはこれらの試料の XRD パターンを示す。調製した試料の XRD パターンには目的生成物とは異なる、帰属不能な不純物と思われる回折ピークも観測されているが、これらの試料を用いた OCM 活性には差異が認められた。 C_2 選択性から見ると $ZnLa_2O_4$ (42%) > $NiFe_2O_4$ (14%) \approx $ZnFe_2O_4$ (13%) > $CaFe_2O_4$ (0%) の順であった。そこで、今回のマシンタイムでは $CaFe_2O_4$ と $ZnLa_2O_4$ の光電子スペクトルの測定実験を行った。実験では表面清浄化のために 600°C の加熱処理後および OCM 反応活性温度である 750°C の加熱処理後の光電子スペクトルを測定して表面の電子状態の比較を行った。

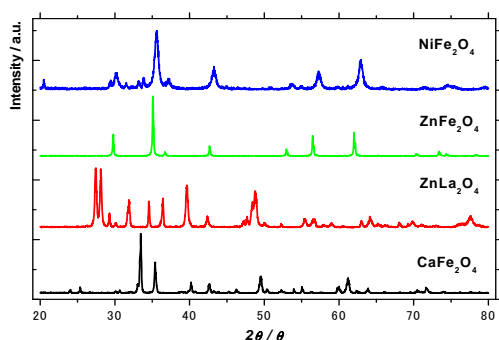


図 1. AB_2O_4 型試料の XRD パターン

3. 結果および考察

今回のマシンタイムでは $CaFe_2O_4$ と $ZnLa_2O_4$ の UPS および XPS の測定実験を行った。 $CaFe_2O_4$ と $ZnLa_2O_4$ の 600°C および 750°C に加熱した後の O1s スペクトルを図 3~6 に示す。600°C で加熱処理された $CaFe_2O_4$ では O1s はブロードなピークとして観測された。また、750°C の熱処理後では高エネルギー側に僅かにピーク幅は増大していることが分かる。一方、600°C で加熱処理した $ZnLa_2O_4$ には 2 本の O1s ピークが認められ、750°C まで加熱処理した試料では、それらのピーク形状が増大して明瞭になった。特に、高エネルギー側のピーク強度が相対的に増大している事が分かる。これらの結果は OCM 反応に対して高選択性の $LiNiO_2$ においても 2 本の O1s ピークがあり、 AB_2O_4 型複合酸化物の中で比較的に活性の高い $ZnLa_2O_4$ でも結合エネルギーの異なる 2 種類の表面格子酸素種が共存している事が分かった。特に、高結合エネルギー側の格子酸素種の生成が OCM 活性に関連していることが推察される。

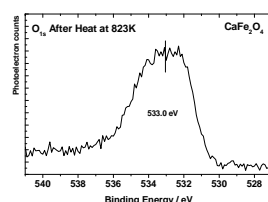


図 3. $CaFe_2O_4$ の O1s (600°C 処理)

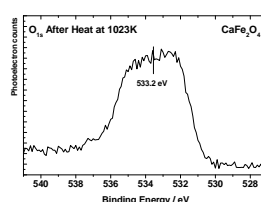


図 4. $CaFe_2O_4$ の O1s (750°C 処理)

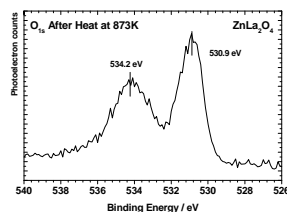


図 5. $ZnLa_2O_4$ の O1s (600°C 処理)

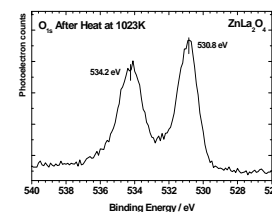


図 6. $ZnLa_2O_4$ の O1s (750°C 処理)

謝辞

この実験研究を実施するに当たり、九州シンクロトロン光研究センターのスタッフにはマシンタイム調整、受入準備、実験のサポートなど、大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

* miyazaki@eng.chime-u.ac.jp