

## リチウム-ニッケル複合酸化物の表面電子状態と選択酸化機能 (II)

## Surface Electronic Structure and Selective Oxidation of Lithium Nickel Mixed Oxide (II)

宮崎隆文<sup>1\*</sup>, 紋谷祐爾<sup>2</sup>, 近藤寛<sup>2</sup>, 隅井良平<sup>3</sup>, 間瀬一彦<sup>3</sup><sup>1</sup>愛媛大院・理工 〒790-8577 松山市文京町 3 番<sup>2</sup>慶応大・理工 〒223-0061 横浜市港北区日吉 3-14-1<sup>3</sup>KEK-PF 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

## 1. はじめに

メタンの酸化カップリング (OCM: メタンをエタンやエチレンの C<sub>2</sub> 炭化水素へ直接転換) 反応に活性を有する Li-Ni 系層状複合酸化物の選択酸化触媒機能の起源を解明するために、OCM 反応進行時における電子状態の変化を調べた。LiNiO<sub>2</sub> は 700°C 以上で OCM 反応が活性となる。本実験では準大気圧下、600°C 以上での in-situ 光電子スペクトル測定を行った。また、Ni の一部を Al に置換した C<sub>2</sub> 選択性が低い Li<sub>0.9</sub>NiAl<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> の電子状態変化と比較した。

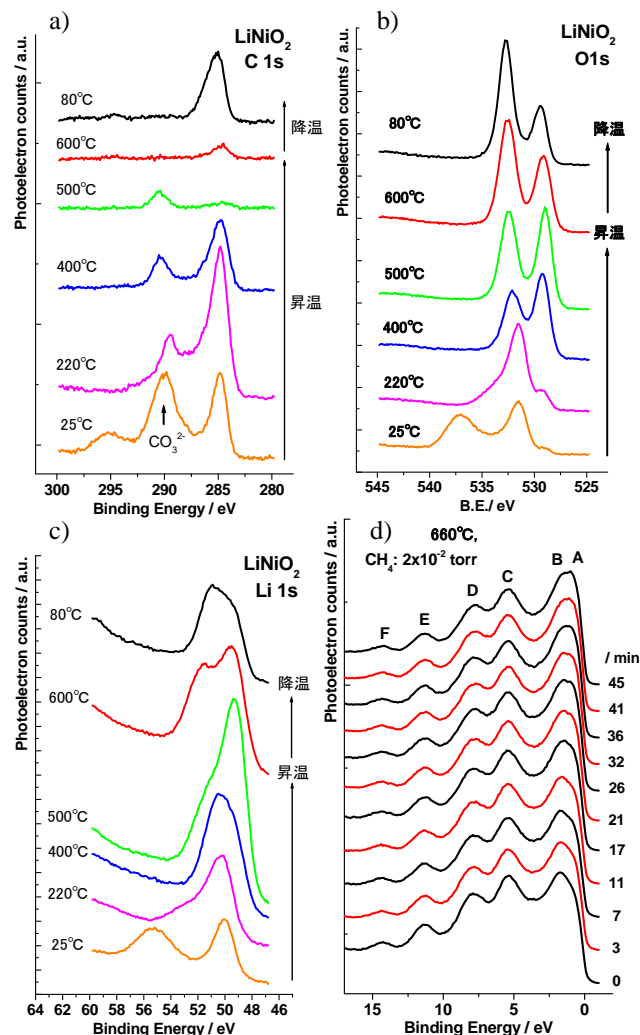
## 2. 実験

実験は BL13A に付設した AP (Ambient Pressure) -XPS 装置を使用して、in-situ 光電子スペクトルを測定した。最高到達温度 665°C での Li-Ni 系層状複合酸化物 LiNiO<sub>2</sub>、Li<sub>0.7</sub>Ni<sub>1.3</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>0.5</sub>Ni<sub>1.5</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> について、励起光エネルギー 100eV および 650eV における光電子スペクトルを測定した。また、室温~665°C までの加熱を行い、1.5×10<sup>-2</sup> torr の CH<sub>4</sub> や O<sub>2</sub> のガス雰囲気下での光電子スペクトルの経時変化を測定した。

## 3. 結果および考察

図 1 (a~c) には室温~600°C までの C1s, O1s, Li1s を示している。室温~500°C までの試料表面には水酸化リチウムや炭酸リチウムなどの不純物が残留されているが、600°C 以上の加熱処理後には、それらのピークが消失している。それに代わって、600°C 以上では結合エネルギー (BE) の異なる Li1s ピークが認められる。また、400°C 以上の試料表面には 2 種類の O1s が確認でき、600°C 以上では高結合エネルギー側の O1s ピークの相対強度が増大している。これらのことから試料表面には [Li-O] 種が生成していることが分かる。hv=100eV (表層) と hv=640eV (バルク) の励起光による価電子帯上部の光電子スペクトルには BE=1.5eV 付近の Ni3d、BE=5.3eV と 7.8eV には O2p に帰属され、試料表層には BE の異なる 2 つの酸素種が共存している。図 1(d) には LiNiO<sub>2</sub> を 660°C まで加熱したまま、メタンガスを導入開始後から約 40 分間の価電子帯上部の電子構造の経時変化を示している。660°C の LiNiO<sub>2</sub> と Li<sub>0.9</sub>NiAl<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> の UPS を比較すると、LiNiO<sub>2</sub> では Ni3d (A:e<sub>g</sub> と B:t<sub>2g</sub>) と O2p (C と D) のピーク強度

は同等であるが、Li<sub>0.9</sub>NiAl<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> では低結合エネルギー側の O2p の相対的なピーク強度が異なる。また、Li<sub>0.9</sub>NiAl<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> の Ni3d の A と B の BE 間隔は LiNiO<sub>2</sub> の場合と異なる。メタン導入直後から LiNiO<sub>2</sub> の O2p の強度が減少し、2 つの Ni3d の相対強度比 (B/A) が顕著に変化していることが観測された。一方、Li<sub>0.9</sub>NiAl<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> の経時変化には特徴的な変化は認められなかった。これらの電子構造の変化の違いが選択酸化機能の違いとして反映されていると考えられる。

図 1. LiNiO<sub>2</sub> の XPS と UPS およびその温度依存性

\* miyazaki@eng.ehime-u.ac.jp