

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 Surface Electronic Structure and Selective Oxidation of Lithium Nickel Mixed Oxide

宮崎隆文^{1*}, 吉村大介², 瀬戸山寛之², 隅井良平³, 間瀬一彦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) 反応に活性をもつ Li-Ni 複合酸化物触媒の選択的な酸化反応機能の解析を目的としている。この反応では触媒上の表面格子酸素がメタンの活性化と生成したメチルラジカルを選択的にカップリングする重要な役割を担っていることが示唆されている。しかし、OCM 反応の選択酸化機構を解明するには酷しい反応条件のために従来の表面解析手法の適用が難しく、その詳細は分かっていない。今回の利用実験では加熱前後のリチウムニッケル複合酸化物 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.0$) の表面状態を調べるために、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) を測定して、表面電子構造の基礎データを収集する。

2. 実験

リチウムニッケル複合酸化物 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.0$) の表面電子構造の変化を調べるために、図 1 には調製した各試料の XRD パターンを示す。 $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_2$ は立方晶、 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{1.3}\text{O}_2$ と LiNiO_2 は六方晶に帰属され、目的物以外の不純物のピークは認められなかった。図 2 には、これらの試料を使った OCM 反応の C_2 選択性の経時変化を示す。 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{1.3}\text{O}_2$ と LiNiO_2 の反応開始直後の C_2 選択性は約 90% であるのに対し、 $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ と $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_2$ は約 40%、 $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{O}_2$ では OCM 初期活性は確認できなかった。これらの試料の OCM 活性と表面電子構造の相関を見るために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。光電子スペクトルの測定は、九州シンクロトロン BL10 の角度分解光電子分光装置を使用した。予備真空槽にて 600°C と 750°C の加熱処理した後、室温で光電子スペクトルの測定を行った。

3. 結果および考察

立方晶 $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ と六方晶 LiNiO_2 の UPS および XPS の測定実験を行った。 $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ と LiNiO_2 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。 $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ の場合、O1s ピークは 1 本しか見られず、加熱前後でも O1s の結合エネルギー

はほとんど変化していない。一方、 LiNiO_2 では 2 本の O1s ピークが認められ、加熱処理により LiNiO_2 の場合には O1s ピークが高結合エネルギー側にシフトしている。また、750°C の加熱後の試料では、高エネルギー側のピークの相対強度が増大しており、O1s ピークの相対強度比が変化している事がわかる。750°C 加熱後の $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ と LiNiO_2 の試料の Li1s スペクトルを比べると、 $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ の Li1s は明瞭に観測されなかったが、 LiNiO_2 では 65eV のショルダーを伴った強いピークとして観測された。OCM 反応に対する低い選択性の立方晶 $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ では、完全酸化反応に寄与する低結合エネルギーの酸素種がメタン分子の酸化過程に関与している。一方、OCM 反応に対する高い選択性のある六方晶 LiNiO_2 では、完全酸化反応に寄与する低結合エネルギーの酸素種は認められるが、より高結合エネルギーの酸素種が触媒表面に出現しており、この酸素種が OCM 反応に深く関わっていると推察される。

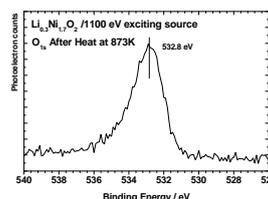


図3. $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ の O1s (600°C 処理)

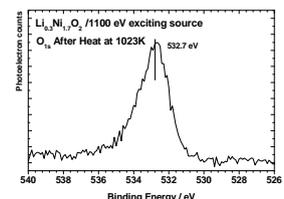


図4. $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ の O1s (750°C 処理)

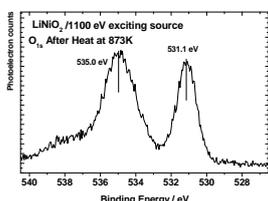


図5. LiNiO_2 の O1s (600°C 処理)

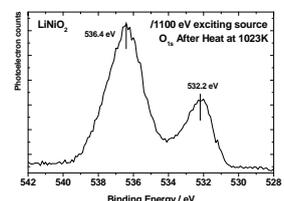


図6. LiNiO_2 の O1s (750°C 処理)

[謝辞]

この実験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の皆様にはマシンタイム調整、受入準備、実験サポートなど、大変お世話になりました。心より御礼申し上げます。

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