

# 層状 Li Ni 系複合酸化物によるメタン選択酸化機能

隅井良平<sup>1</sup>・宮崎隆文<sup>2</sup>・雨宮健太<sup>1</sup> (<sup>1</sup>KEK-PF, <sup>2</sup>愛媛大院・理工)

メタンは炭化水素の中でも存在比が多いが化学的に安定であるため、その用途は燃料や部分酸化反応による CO + H<sub>2</sub> の合成などに限られている。そのため、簡便な方法でメタンを他の化合物に効率よく変換出来れば、化学工業的に非常に有用である。

LiNiO<sub>2</sub> は Fig.1 のような積層構造をしており、一般的には2次電池の電極材料として広く研究が行われている。その一方で Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> (x 0.65) は 750 程度に加熱して O<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> に晒すことで 2 CH<sub>4</sub> + [O] H<sub>2</sub>O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (+ C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) という反応プロセスでメタンをエチレンに転換するカップリング機能を持つことが分かっている。このメタン酸化カップリング (OCM) 反応では Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> 中に含まれる Li の比率が重要であり、Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> において (x > 0.65) であると先に示したカップリング反応が進行するが、(x < 0.65) であると完全酸化反応 (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) が優位となる。さらに EXAFS 等による解析の結果から、メタン酸化カップリング反応が進行する (x = 0.65) の条件下において Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> の構造が変化することから、LiNiO<sub>2</sub> の結晶構造がメタンカップリング反応に重要な役割を果たしている可能性が示唆されている。このように層状 Li-Ni 系複合酸化物の選択酸化機能を発現させるための諸条件はある程度解明されているが、

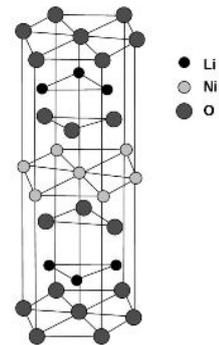


Fig. 1. LiNiO<sub>2</sub> の結晶構造

実際の反応条件下での表面構造や反応プロセスの直接的な解明はできていない。そこで、本研究では実際の OCM 反応時に近い条件での UPS と XPS 測定から Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> (0 < x < 1.0) の表面状態について調べた。

Fig.2 に Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>1.8</sub>O<sub>2</sub>、Fig.3 に LiNiO<sub>2</sub> の室温 ~ 750 における XPS スペクトルを示す。750 及び酸素雰囲気 (3 × 10<sup>-4</sup> Pa) 下での 2 つのサンプルの表面状態に明確な違いが確認できる。まず Li の含有量が少ない Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>1.8</sub>O<sub>2</sub> では酸素に晒した時、O<sub>1s</sub> (NiO 由来) ピークが僅かに増大しているが、目立った変化は観測されていない。一方、Li の含有量が多く層状構造を持つ LiNiO<sub>2</sub> では、750 で酸素に晒すことで Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が表面を覆われてしまうことが分かる。このように Li 含有量の違いに起因する結晶構造の違いが、酸素に対する反応性に大きく影響を与えていることが分かった。

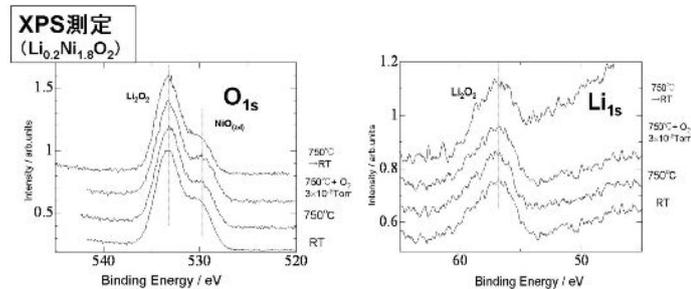


Fig. 2 Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>1.8</sub>O<sub>2</sub> の O<sub>1s</sub> 及び Li<sub>1s</sub> XPS スペクトル

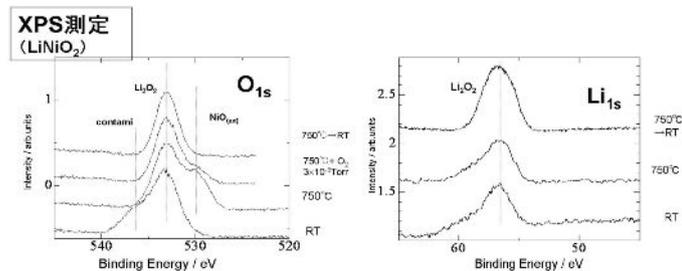


Fig. 3 LiNiO<sub>2</sub> の O<sub>1s</sub> 及び Li<sub>1s</sub> XPS スペクトル