

層状 Li - Ni 系複合酸化物による メタン選択酸化機能の研究

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

メタンは天然に存在する炭化水素の中でも存在比の多い物質だが、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 + H₂ 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。

LiNiO₂ は層状物質で、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が、Li_xNi_{2-x}O₂ (x ≥ 0.65) は 750°C 程度に加熱して O₂ と CH₄ に晒すことで 2 CH₄ + [O] → H₂O + C₂H₄ (+ C₂H₆) 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。このメタン酸化カップリング (OCM) 反応では Li_xNi_{2-x}O₂ 中に含まれる Li の比率が重要であり、Li_xNi_{2-x}O₂ において (x > 0.65) であると先に示した OCM 反応が進行するが、(x < 0.65) であると完全酸化反応 (CO₂ + H₂O) が優位となる。EXAFS による解析の結果では、OCM 反応が進行する (x ≥ 0.65) の条件下において Li_xNi_{2-x}O₂ の構造が変化することから、LiNiO₂ の結晶構造が OCM 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。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_xNi_{2-x}O₂ (0 < x ≤ 1.0) の実際の反応条件下での表面構造や反応プロセスについて調べた。

図に 750°C に加熱した Li_{0.2}Ni_{1.8}O₂、及び LiNiO₂ へ酸素とメタン (各 2 × 10⁻⁶ Torr) を晒したときの O_{1s} 領域の XPS スペクトルを示す。LiNiO₂ ではメタンを晒すことで Li₂O₂ に帰属されるピークが可逆的に変化するが、Li_{0.2}Ni_{1.8}O₂ では殆ど変化が現れない。さらに、メタンのみ晒した場合には LiNiO₂ は殆ど変化しないのに対して Li_{0.2}Ni_{1.8}O₂ では表面の NiO の酸素に由来するピークに大きな変化が現れている。このように OCM 反応と完全酸化反応を起こすサンプルではメタンや酸素に対して明らかに異なる反応を示した。

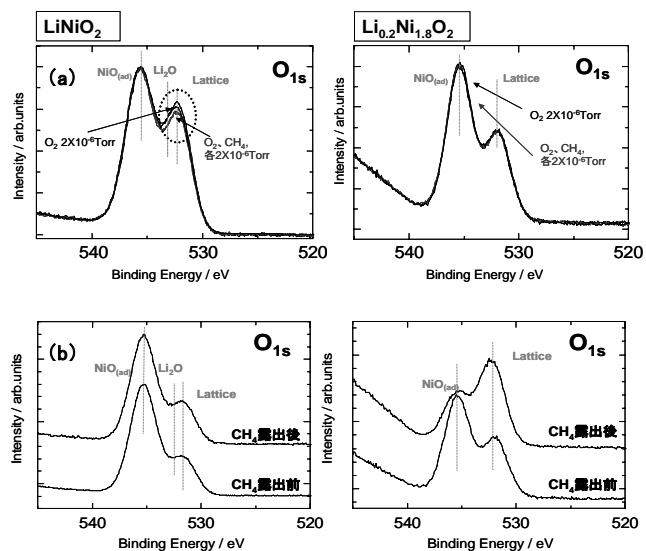


図 Li_xNi_{2-x}O₂ の O_{1s} XPS スペクトル (a) 酸素及びメタン露出 (b) メタン露出