

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

宮崎隆文¹、烏谷隆司¹、隅井良平²、雨宮健太²

1 愛媛大院-理工、2 KEK-PF

メタンの酸化カップリング (OCM) 反応に活性を有する層状複合酸化物 LiNiO_2 は反応初期には高い C_2 選択性を示すが、急速に活性が低下する。本研究では OCM 活性を有する複合金属酸化物の選択酸化機能を調べるために BL-7A の固体光電子分光装置にて OCM 反応活性条件である 750°C および CH_4 雰囲気を作って in-situ XPS 測定を行った。今回は OCM 反応を模した条件での XPS 測定により LiNiO_2 とその Ni の一部に他の金属に置換した $\text{LiNi}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Mn}, \text{Ti}$) の $\text{O}1\text{s}$ と C_2 選択性の関連について報告する。

図1には、 750°C における LiNiO_2 と NiO の $\text{O}1\text{s}$ XPS を示す。OCM 反応に不活性である NiO では 529eV に $\text{O}1\text{s}$ が認められるが、 LiNiO_2 では2つのピークが 532eV (A) と 528eV (B) に観測された。図2には、 750°C 、 CH_4 ($5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$) を試料上に流しながら測定した $\text{O}1\text{s}$ XPS の変化を示す。 CH_4 との接触時間が長いほど A の強度が減少する一方で、B の強度は増大している。反応経過により C_2 選択性は低下することと B の強度が増加することを考えると B の結合エネルギーの酸素種が完全酸化のサイトであると推定できる。同様に、金属置換した複合酸化物にも2つの $\text{O}1\text{s}$ が認められ、OCM 活性との比較からピーク A が OCM 活性サイト、ピーク B が完全酸化サイトと推定された。高結合エネルギー状態の酸素種が多く、低結合エネルギー状態の酸素種の抑制により C_2 選択性の高い OCM 触媒調製につながる可能性がある。

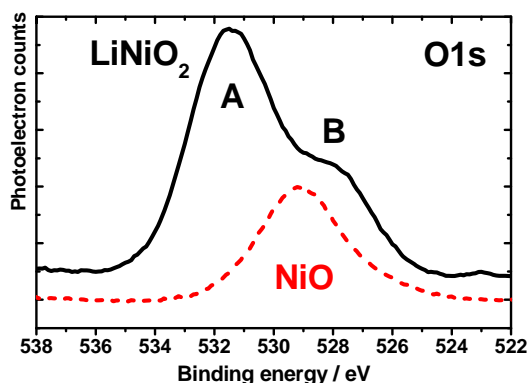


図1. 750°C での LiNiO_2 と NiO の $\text{O}1\text{s}$

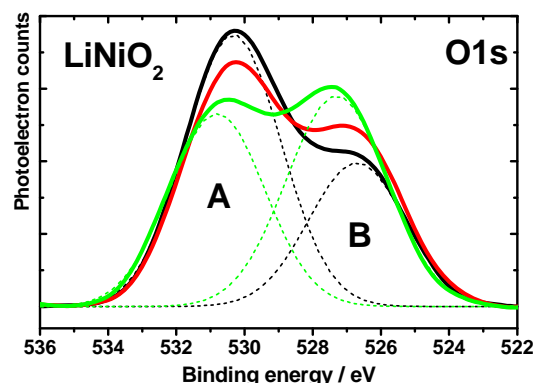


図1. 750°C 、 CH_4 下での LiNiO_2 の $\text{O}1\text{s}$ 変化
($\text{CH}_4: 5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、—: 40 分後と —: 100 分後)