

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書 (PF 協力利用)

(様式第 2 号)

課題番号 : 1105040PF

PF 受理番号 : 2010G700

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
Takafumi Miyazaki

愛媛大学大学院理工学研究科
Graduate School of Science and Engineering, Ehime University

1. 概要

メタン酸化カップリング (OCM) 反応に活性を有する Li-Ni 系複合酸化物の電子状態を調べるために、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.0$) の光電子スペクトルを測定した。その結果、OCM 反応に対する C_2 選択性の低い $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ には低い結合エネルギーの酸素種のみが存在しているのに対し、高い C_2 選択性の LiNiO_2 には高エネルギー側、約 4eV に新たな酸素種の形成などが明らかになった。

(English)

Ultraviolet photoelectron spectra (UPS) and X-ray photoelectron spectra (XPS) of lithium nickel complex oxides were measured in order to examine a relationship between the electronic state of $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.0$) and their C_2 -selectivities for an oxidative coupling of methane (OCM). $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ was observed a peak of XPS O1s, while LiNiO_2 were appeared another O1s peak to higher binding energy side of 4eV. The selectivity of the OCM reaction should be decided by the formation of the surface oxygen species with the higher binding energy.

2. 背景と研究目的:

我々は天然ガスの主成分であるメタンを化学的に有効利用するための触媒探索を行ってきた。今回の放射光利用実験では、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はその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、詳細な反応機構などは未だ解明されていない。そこで、今回の利用実験ではリチウムニッケル複合酸化物 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.0$) の表面の電子構造を調べるために、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、内殻準位および価電子帯上部の電子構造から選択酸化機能と表面電子構造の基礎データを収集する。 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.0$) の XPS では Ni2p, Li1s, O1s, C1s の内殻準位、UPS では 40eV の光励起による価電子帯上部の Ni3d と O2p のスペクトル測定を行う。これまでに KEK-PF の BL7B における XPS 測定では Li1s のスペクトル強度は弱く、1 本のスペクトルを測定するのに長時間の測定が必要であった。今回の実験では $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.0$) の選択酸化機能における Li 化学種の役割も調べたいので、Li1s XPS スペクトルを高いクオリティで測定できることを期待している。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

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、愛媛大学の所属研究室において、 $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{1.3}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 を調製した。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。

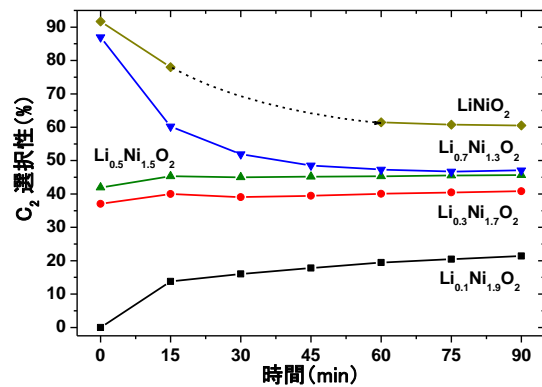
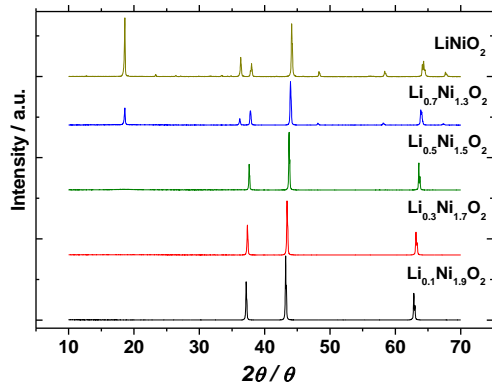


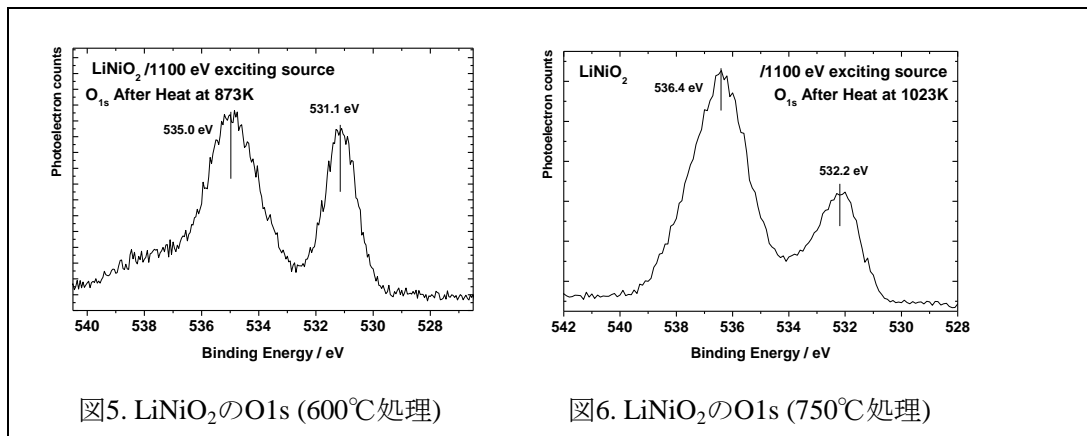
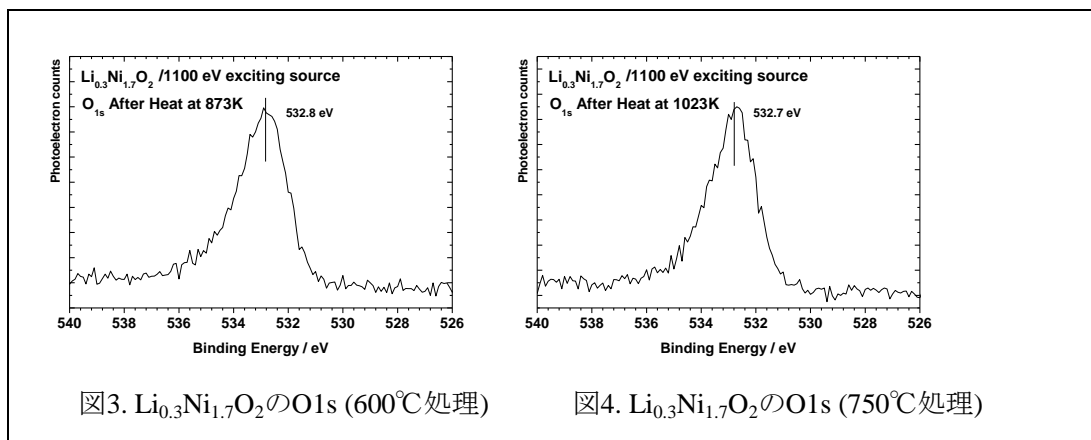
図1. Li-Ni系複合金属酸化物のXRDパターン

図2. Li-Ni系複合金属酸化物のOCM活性

これらの試料のOCM活性と表面の電子状態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。専用の試料ホルダーに3種類の試料を平板で固定した。プレチャンバーにてUPS測定およびXPS測定の前処理として600°Cと750°Cの加熱を行った後、室温で光電子スペクトルの測定を行った。温度測定用の熱電対はマニピュレーターの先端にあるため試料温度は表示温度より数~十数°C低いと考えられる。

4. 実験結果と考察

今回のマシントイムでは立方晶 $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ と六方晶 LiNiO_2 の UPS および XPS の測定実験を行った。当初の 5 個の試料を測定する予定であったが、試料の加熱処理やスペクトル測定に予想以上の時間が必要であったために 2 種類の試料しか測定できなかった。 $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ と LiNiO_2 の 600°C および 750°C に加熱した後の $\text{O}1\text{s}$ 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、1 本の $\text{O}1\text{s}$ ピークしか見らず、加熱前後では $\text{O}1\text{s}$ 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 $\text{O}1\text{s}$ ピークが認められ、 LiNiO_2 の場合には $\text{O}1\text{s}$ ピークが高結合エネルギー側にシフトしており、OCM 活性を示す 750°C に加熱した後では、高エネルギー側のピークの相対強度が増大しており、2 つの $\text{O}1\text{s}$ ピークの相対強度比が変化している事がわかる。



また、 $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ と LiNiO_2 の 750°C に加熱した試料の $\text{Li}1\text{s}$ スペクトルを比べると、 $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ の $\text{Li}1\text{s}$ 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。 $\text{Li}1\text{s}$ ピークは結合エネルギーが 54.7eV 付近に観測されるはずであるが、 10eV 以上高エネルギーシフトして 65eV 付近に観測されたが、その原因については詳細不明である。現在検討中である。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。

5. 今後の課題：

今回の BL10 での光電子スペクトルの測定実験では、シンクロトロン放射光の強度と VG Scienta R4000WAL の光電子エネルギー分析器の感度は触媒表面の電子状態を調べるのに十分であったことから研究実験計画の遂行する上で十分な研究成果が期待できる。今後の研究では、光電子スペクトルの結合エネルギーの基準とその補正や試料表面の温度においてより正確な測定方法の検討が必要である。

6. 論文発表状況・特許状況

H24 年放射光学会(第 25 回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム、佐賀)での研究発表を予定している。

7. 参考文献

- (1) Ultraviolet Photoemission Study of Lithium Nickel Oxide: A Contact of Valence Band Structure and Selective Oxidation, T. Miyazaki, D. Yoshimura, and K. Okudaira
Applied Catalysis A, 338 (2008) 79-82.
- (2) On the Behavior of the Selective Oxidation by LiNiO₂: Oxidative Coupling of Methane, T.Miyazaki, K. Michitani, M. Ookawa, and T. Yamaguchi
Research of Chemical Intermediates, 28 (2002) 479-484.
- (3) Photoemission Spectra of LiNiO₂ Catalyst for Oxidative Coupling of Methane,
T. Miyazaki, M. Aoki, and O. Takayasu
Japan Journal of Applied Physics, 38 (1999) 51-54.

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

1. OCM 反応 (Oxidative Coupling of Methane) 酸化的な雰囲気でのメタンのカップリング反応により、2 分子のメタンからエタンやエチレンを直接合成する反応。
2. 光電子分光法 (Photoelectron Spectroscopy) 光電効果によって物質の表面から飛び出した光電子のエネルギー分析により物質の組成や電子状態を調べる手法
3. 金属複合酸化物 (Mixed metal Oxide) 2 種類以上の金属元素が結晶格子を形成する酸化物

