

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 $\text{CO} + \text{H}_2$ 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する方法が求められてきた。

LiNiO_2 は Fig.1 に示すような層状物質で、2 次電池の電極材料として広く研究が行われているが、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($x \geq 0.65$) は 750°C まで加熱して O_2 と CH_4 に晒すことで $2\text{CH}_4 + [\text{O}] \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ ($+ \text{C}_2\text{H}_6$) 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) 反応は $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ を $600 \sim 750^\circ\text{C}$ に加熱することで進行するが、 600°C 以下では Li_2CO_3 の不動態膜に覆われてしまい反応は停止する。さらに Li の含有量が ($x < 0.65$) では OCM 反応は殆ど進行せず完全酸化反応 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) が優位となる。さらに EXAFS による解析の結果から Li の含有量の変化に伴う $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ の結晶構造の変化と OCM 反応の進行に相関があることが示唆されているが、実際の表面上でどのような反応プロセスが進行しているかは明らかになっていない。そのため本研究では実際の OCM 反応時に近い条件での XPS 測定から $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.0$) の実際の反応条件下での表面構造の変化を調べた。

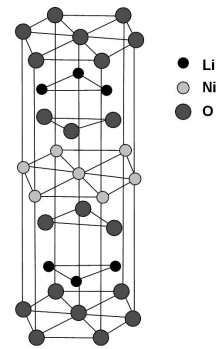


Fig. 1. LiNiO_2 の結晶構造

Fig. 2 に 750°C に加熱した $\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{1.8}\text{O}_2$ (完全酸化反応が優位)、及び LiNiO_2 (OCM 反応が優位) 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。 LiNiO_2 は酸素とメタンを晒すことで Li_2O_2 に帰属される成分が可逆的に変化するが、 $\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{1.8}\text{O}_2$ 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 LiNiO_2 は殆ど変化しないのに対して $\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{1.8}\text{O}_2$ では $\text{NiO}_{(\text{ad})}$ の酸素に由来する成分に大きな変化が現れている。このように $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ は Li の含有量の違いにより、メタンに対して明らかに異なる反応サイトを持つことが明らかになった。

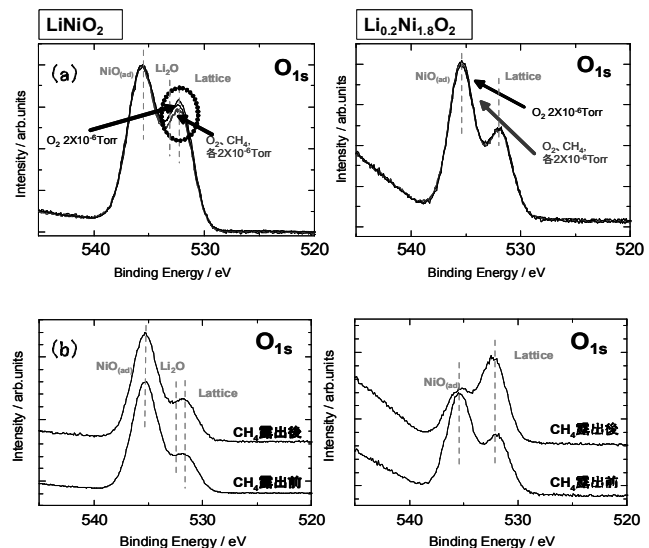


Fig.2 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ の O_{1s} XPS スペクトル

(a) 酸素及びメタン露出 (b) メタン露出