

みやざき たかふみ よしむら だいすけ おくだいら こうじ やまぐち つとむ
(愛媛大工・分子研)○宮崎隆文・吉村大介・奥平幸司・山口力

《緒言》Li-Ni 系複合酸化物の中で層状構造を有する $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($x > 0.6$) は選択的なメタンの酸化カップリング反応に対して高活性であることが知られている。リチウムを含有していない NiO ($\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$, $x = 0$) の表面格子酸素はメタンを二酸化炭素まで選択的に完全酸化するが、非積層型構造の $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.6$) では二酸化炭素および C_2 -炭化水素を非選択的に生成する (表 1 参照)。 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.0$) の組成や結晶構造に対してメタンの選択酸化機能に相関が認められたことから、我々は選択的な酸化反応の発現メカニズムを解明するモデル化合物として取り扱ってきた。本研究では選択的な酸化反応と価電子帯領域の電子構造との関連を調べるために $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1$) の紫外光電子スペクトルを測定した。また、Ni の内殻励起 ($\text{Ni}3p \rightarrow \text{Ni}3d$) 共鳴を利用して光電子放出強度の励起光エネルギー依存性から各電子軌道の帰属についても検討した。

表 1 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ とメタンと接触酸化反応

Comp.	CO_2	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_4
	$/\mu\text{molmin}^{-1}$	$/\mu\text{molmin}^{-1}$	$/\mu\text{molmin}^{-1}$	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$
NiO	277.0	<0.1	<0.1	--
$\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$	19.8	7.9	7.1	0.47
$\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_2$	12.6	4.5	6.5	0.59
$\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{1.3}\text{O}_2$	<0.1	1.3	4.1	0.76
$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{1.2}\text{O}_2$	<0.1	13.0	20.5	0.61
LiNiO_2	0.1	12.6	32.9	0.72

《実験》 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1$) の各試料は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と LiNO_3 を相当する化学量論比で混合した後、空气中 600~800℃で 6 時間以上の焼成により合成した。得られた試料の成分組成と結晶構造は粉末 X 線回折法により同定した。また、紫外光電子スペクトルは分子科学研究所/UVSOR の固体光電子分光装置 (BL8B2) を使って測定し、試料表面の清浄化にはダイヤモンド切削および Ar^+ スパッターによる前処理を行った。

《結果および考察》図 1 には $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.0$) の入射光エネルギー $h\nu = 40\text{eV}$ における光電子スペクトルを示した。これらのスペクトルには A~E の 5 つの電子構造が観測され、フェルミ準位側から、(A) 1.6~2.5eV、(B) 3.2~3.9eV、(C) 5.0~6.0eV、(D) 6.8~7.5eV、(E) 9.0~11.5eV に位置している。それぞれのバンドはリチウムの添加および置換とともに低エネルギー側にシフトしているが、構造変化および活性変化を起こす $x = 0.6$ 付近で高エネルギーシフトに転じていることがわかる。既報の

NiO の電子準位の帰属にもとづく価電子帯最上部の各構造はフェルミ準位側からそれぞれに (A) Ni3d、(C) O2p_z、(D) O2p_{xy}、(E) Ni3d サテライトピークに帰属することができる。約 3.5eV 付近の未同定バンドは Ni サイトに Li 置換が起こったことによる新たな構造の出現であると考えられる。積層型複合酸化物の入射光エネルギーに対する各バンドの相対強度の変化は $h\nu=40\sim55\text{eV}$ 範囲では単調に変化するのに対し、非積層型酸化物では顕著に強度変化している。また、 $h\nu=60\sim75\text{eV}$ 範囲の励起エネルギーにおいて光電子放出強度が顕著に変化していることから、Ni の内殻励起 (Ni3p $\rightarrow$ Ni3d) にもとづく共鳴現象が起こっていると考えられる。図 2

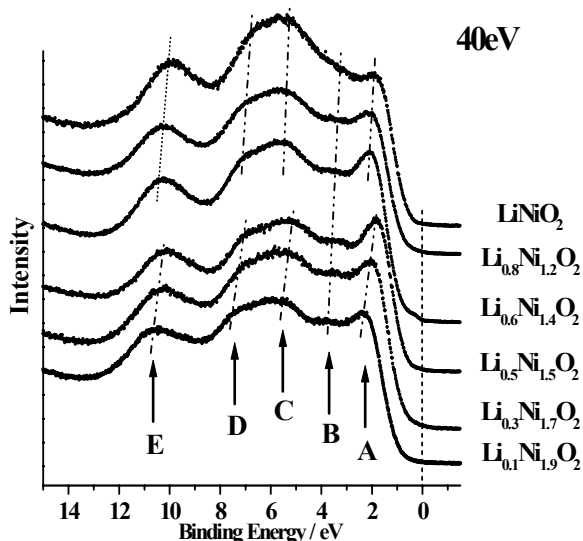


図 1 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 固溶体の UPS スペクトル

と図 3 には Ni の内殻吸収エネルギーに相当する 62~72eV 範囲での励起光依存性を示した。両スペクトルを比較してみると、 $h\nu=65\text{eV}$ 付近に Ni3d 準位に帰属される A と E バンドで顕著な強度変化が観測された。Li_{0.3}Ni_{1.7}O₂ では B、C、D の各バンドにも変化が認められるが、LiNiO₂ ではほとんど強度変化していないことがわかる。これらのことから電子構造の比較から積層型と非積層型酸化物では酸素 O2p や Ni3d の各軌道の混成状態が異なっており、反応選択性の差異を反映していると推察された。

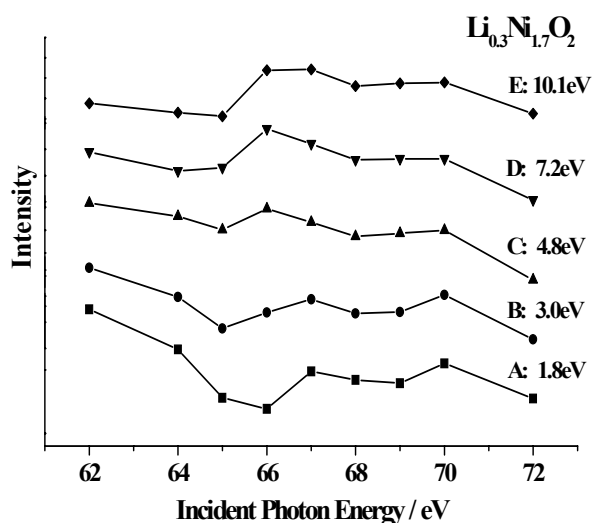
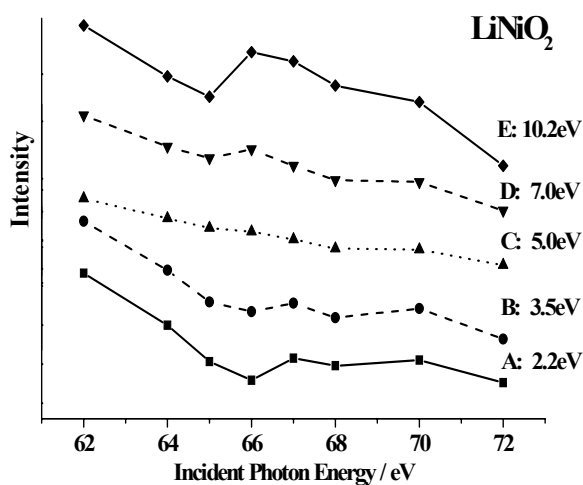


図2 $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ の Ni 内殻共鳴 UPS スペクトル変化図



3 LiNiO_2 の Ni 内殻共鳴 UPS スペクトル変化