

2006年7月31日

第99回応化セミナー -

層状Li-Ni系複合酸化物の 電子構造とメタンの選択酸化機能

愛媛大学大学院理工学研究科
無機・物性物理化学分野
宮崎隆文

本セミナーの内容

1. 層状Li-Ni系複合酸化物
2. 紫外光電子分光による電子状態分析
3. メタンの化学的な有効利用法
4. 電子構造制御による反応選択制御

層状Li-Ni系複合酸化物の電子状態と選択酸化機能

(Key words)

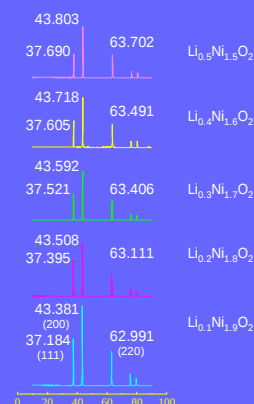
- 層状Li-Ni系複合酸化物
Li, Ni, Oを構成元素として含み、層状構造を有している：
(例) LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, など
- 紫外光電子分光
電気伝導性や反応性に関わる価電子帯(フェルミ準位近傍)の占有されたエネルギー・準位や最表面の電子状態
- メタン(CH_4)
天然ガスの主成分(約90%)、有機物の中で高い安定性



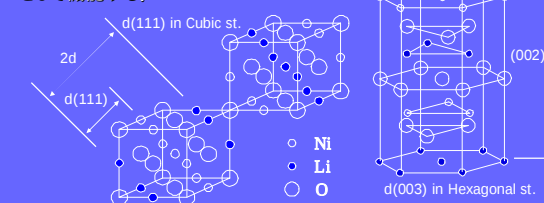
- $(1-x)\text{NiO} + \frac{1}{2}x\text{Li}_2\text{O} + \frac{1}{4}x\text{O}_2 \longrightarrow \text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$
- Ni^{2+} イオンの Li^+ イオンの置換により、 Ni^{2+} イオンは Ni^{3+} イオンへ酸化される。
↓
原子価誘導(または原子価制御)

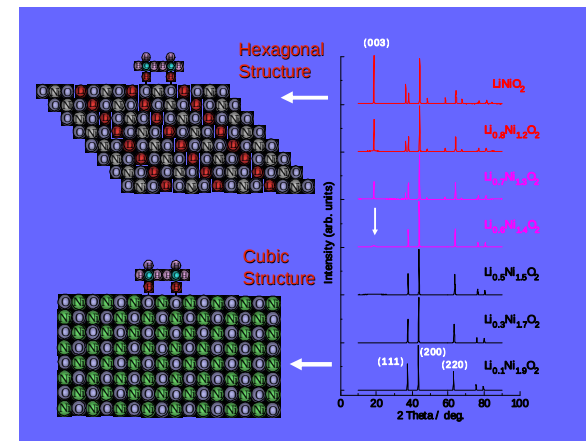
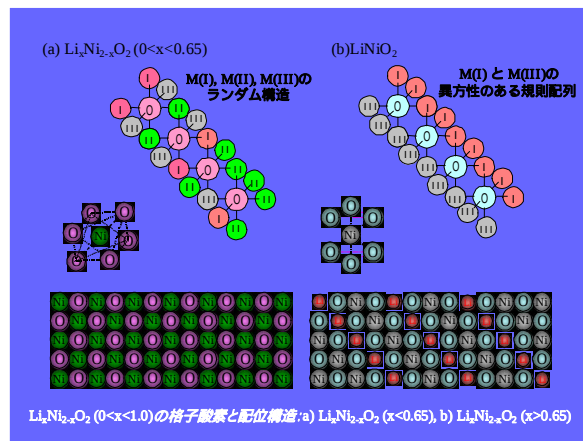
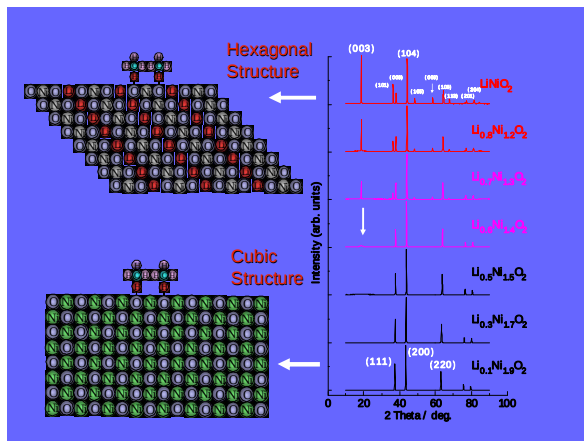
不定比化合物

- ベガード則
・単位格子の大きさは組成と共に
なめらかに変化する。
・基本構造(対称性)は変化しない。
- $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ の格子定数
・ $x=0.1 \rightarrow 2.0861$
・ $x=0.2 \rightarrow 2.0803$
・ $x=0.3 \rightarrow 2.0765$
・ $x=0.4 \rightarrow 2.0708$
・ $x=0.5 \rightarrow 2.0670$

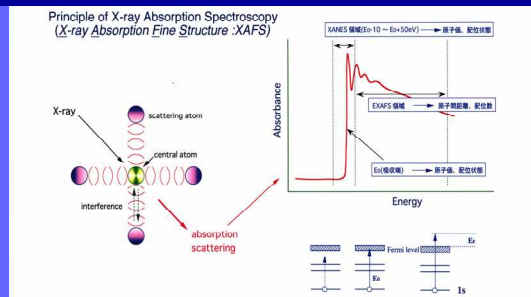


層状アルカリ金属複合酸化物
基本的な構造はNaClやNiOと類似しているが、O層を挟んでLi層とNi層が積層配列構造をとる。
その構造的な特徴は、層間のLiは容易に出入り可能で二次電池の電極材料として機能する。





EXAFS (拡張X線吸収微細構造) (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

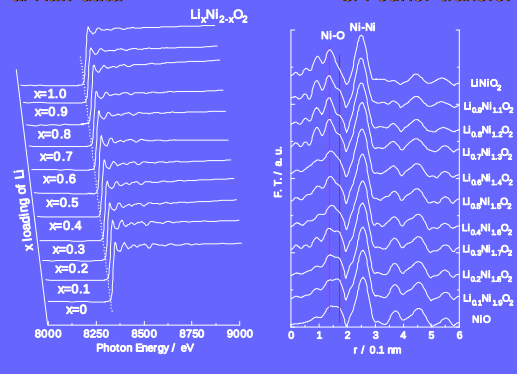


X線吸収スペクトルには、
XANES領域から“原子価や配位状態”、
EXAFS領域から“原子間の距離や配位数”が分かる。

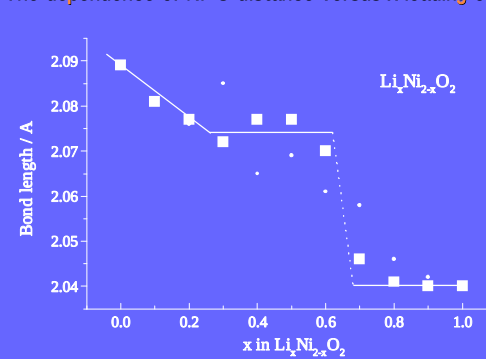
EXAFS spectra of $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)

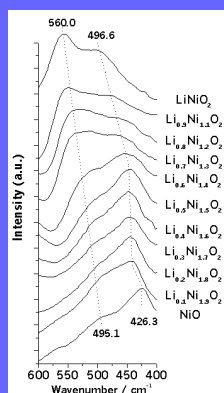
a: Raw data

b: Fourier transfer

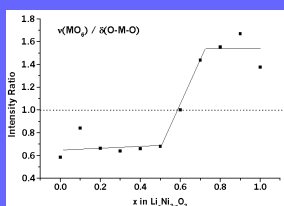


The dependence of Ni-O distance versus x loading of Li





Li_xNi_{2-x}O₂ (0<x<1.0)固溶体の
IRスペクトルの変化
およびスペクトル強度比の変化



メタンと金属酸化物との反応

Li-Ni系複合酸化物による
メタンの選択的な酸化カップリング反応

メタンとエチレン

- 化学式: CH₄
- 有機物中で化学的な安定性が高い。
- C-H結合の解離: 411 kJmol⁻¹ (平均)
- (C-C結合 (C₂H₆) の解離: 366 kJmol⁻¹)
- CH₄ + 2O₂ → CO₂ + 2H₂O : 890.4 kJmol⁻¹
- 天然ガスやメタンハイドレートに多く含まれる。
- 燃料としての利用価値あり。
- 化学式: C₂H₄
- 化学的な反応性は高い。
- C=C結合の解離: 588 kJmol⁻¹
- C₂H₄ + 3O₂ → 2CO₂ + 2H₂O : 1410 kJmol⁻¹
- 石油成分であるナフサを熱分解する。
- 高分子材料の原料となる。
- 工業化学的に高い利用価値あり。
- 日本の生産量: 757万^{トン} (2004)
- 工業の消費量: 299万^{トン} (2004)

メタンのC-H結合を順次に切断

- CH₄ → CH₃ + H : 435 kJmol⁻¹
- CH₃ → CH₂ + H : 450 kJmol⁻¹
- CH₂ → CH + H : 427 kJmol⁻¹
- CH → C + H : 339 kJmol⁻¹
- CH₄ → C + 4H : 1651 kJmol⁻¹

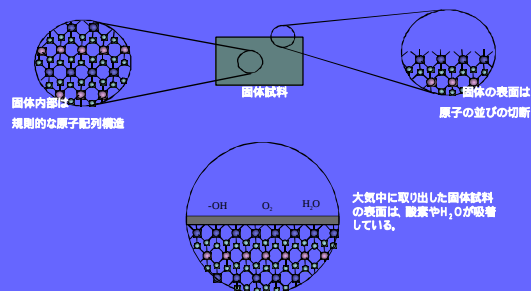
メタンから水素を引き抜くためには、
約 4.7 eV に相当する結合エネルギー - を切断する必要がある。

Li_xNi_{2-x}O₂ (0 ≤ x ≤ 1) とメタンの接触酸化反応

Comp.	CO ₂ / μmolmin ⁻¹	C ₂ H ₆ / μmolmin ⁻¹	C ₂ H ₄ / μmolmin ⁻¹	$\frac{C_2H_4}{C_2H_4+C_2H_6}$
NiO	277.0	< 0.1	< 0.1	--
Li _{0.3} Ni _{1.7} O ₂	19.8	7.9	7.1	0.47
Li _{0.5} Ni _{1.5} O ₂	12.6	4.5	6.5	0.59
Li _{0.7} Ni _{1.3} O ₂	< 0.1	1.3	4.1	0.76
Li _{0.8} Ni _{1.2} O ₂	< 0.1	13.0	20.5	0.61
LiNiO ₂	< 0.1	12.6	32.9	0.72

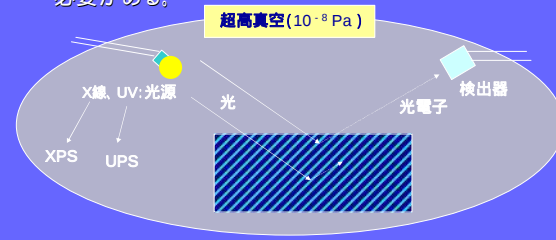
光電子分光法による 表面の電子状態の解析

固体の内部と表面



光電子スペクトル

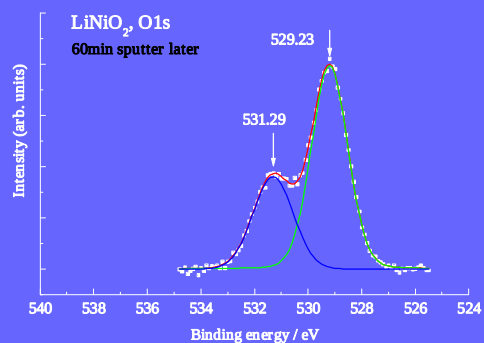
- 試料に単色光を照射し、励起されて試料外に放出される光電子のエネルギー分析を行う分光法である。
- 光電子の放出を伴うので試料を真空中の保持する必要がある。



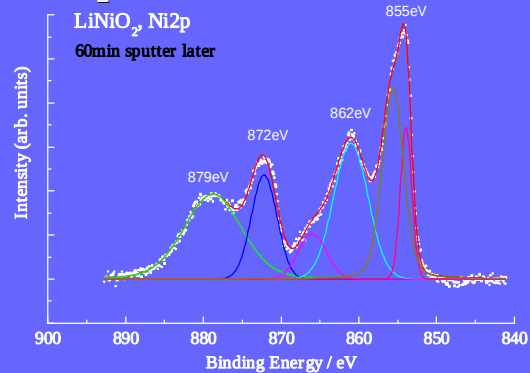
表面・界面の電子状態の測定

得られる所見	占有電子状態	空電子状態	最表面の電子状態	内殻電子単位	界面電子状態	結合状態	仕事関数
測定手法							
UPS			○				○
XPS							

LiNiO₂のXPSスペクトル



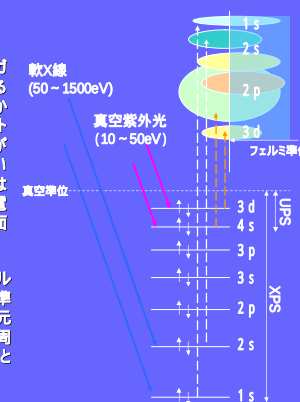
LiNiO₂のXPSスペクトル

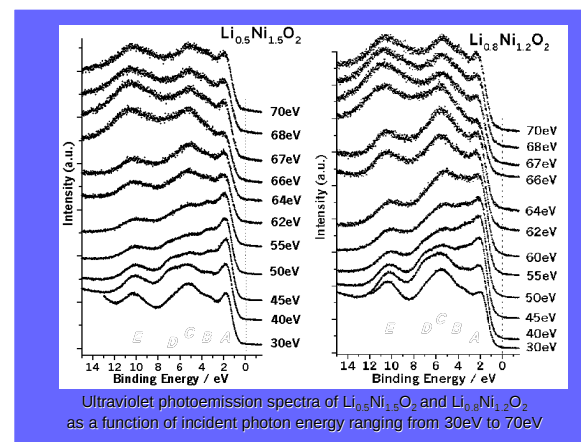
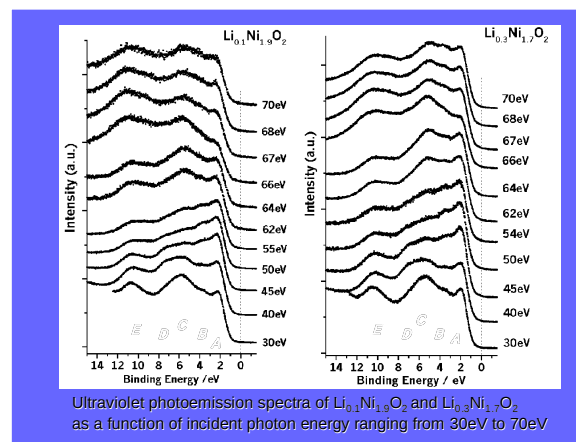
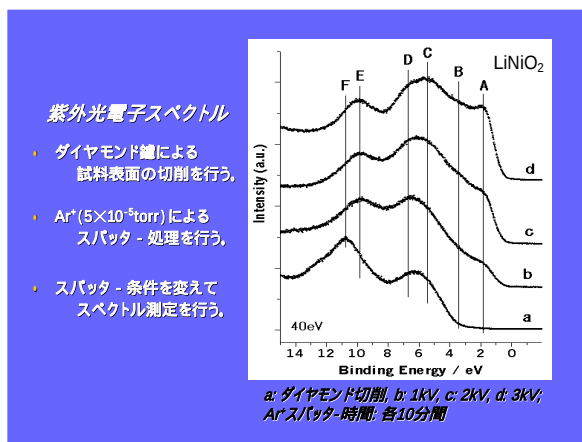
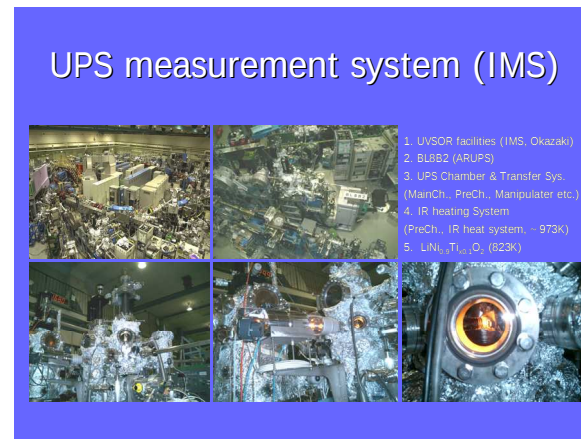
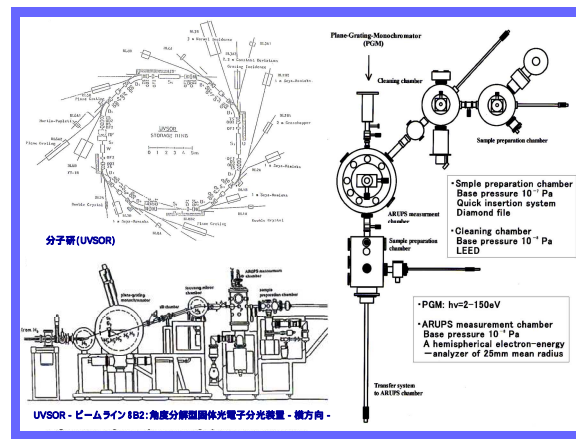
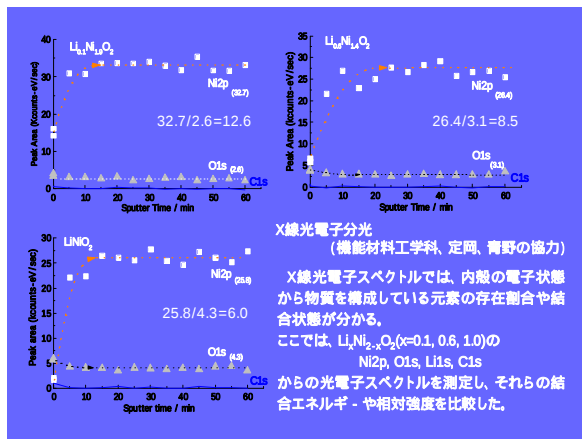


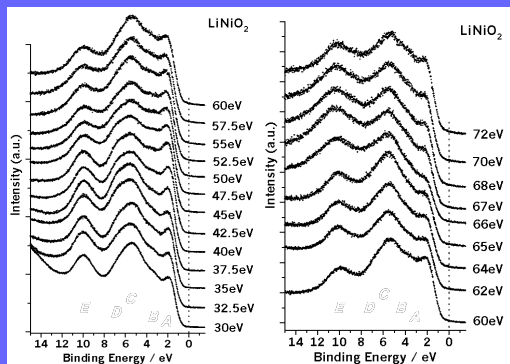
XPSとUPS

UPSの励起光源は、Heなどの希ガスの放電ランプがよく用いられているが、最近では放射光施設で明るくかつ可変である特徴を有するシンクロトロン放射光を光源を利用する場合がある。UPSでは価電子帯などの浅い電子準位の知見が得られる、UPSはXPSに比べると真空中に飛び出す電子のエネルギーが小さいため、表面に敏感な測定が可能である。

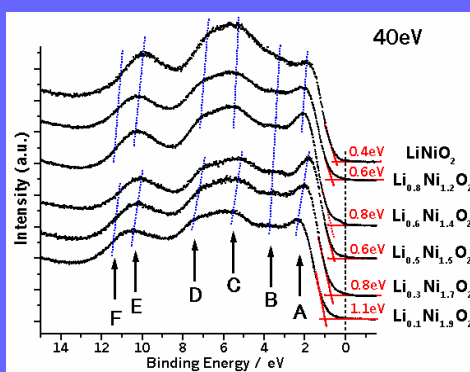
XPSでは、内殻電子の結合エネルギーを測定することができる。内殻準位の結合エネルギーはそれぞれの元素によって決まっているが、原子の周りの電子数、すなわち価数が異なると結合エネルギーに差が現れる。





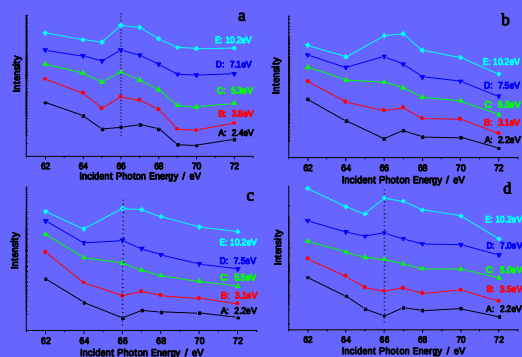
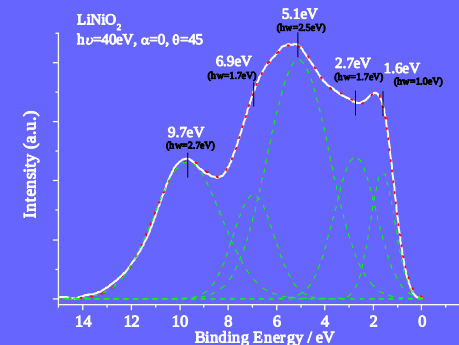


Ultraviolet photoemission spectra of LiNiO_2 as a function of incident photon energy ranging from 30eV to 72eV



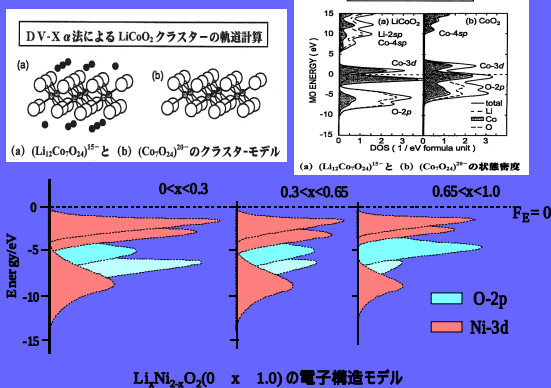
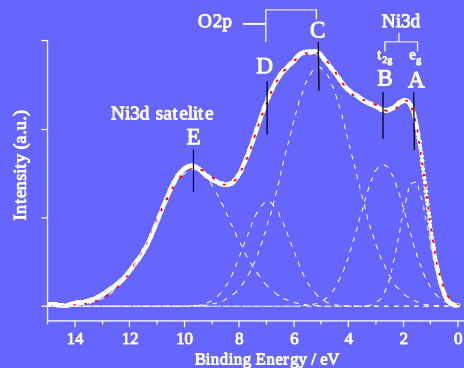
Ultraviolet photoemission spectra of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) at 40eV

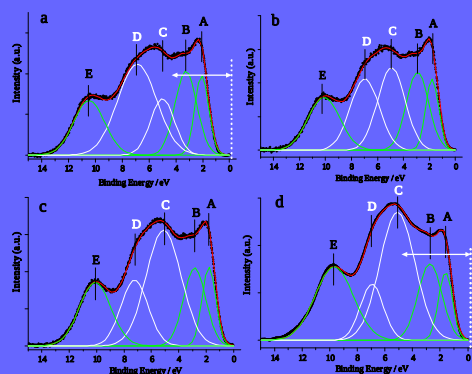
波形 (Gaussian) 分離



$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1.0$)のCISスペクトル: a) $x=0.1$, b) $x=0.5$, c) $x=0.8$, d) $x=1.0$

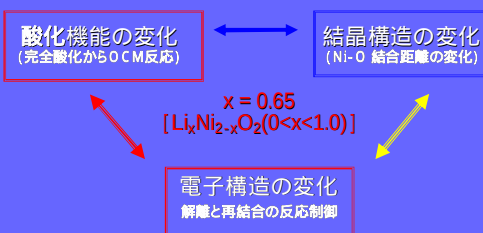
波形 (Gaussian) 分離





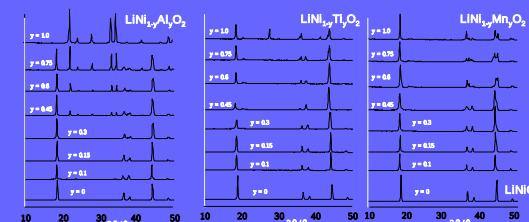
$\text{LiNi}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1.0$) の UPS スペクトルと波形分離: a) $x=0.1$, b) $x=0.5$, c) $x=0.8$, d) $x=1.0$

OCM反応に対する $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1.0$) の反応選択性、結晶構造と電子構造 (非積層型構造から積層型構造へ)



Results and discussion I

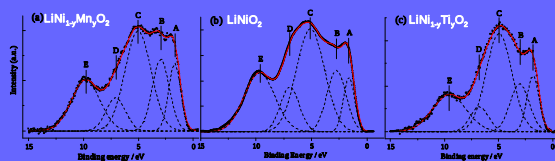
Structural analysis of $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ by XRD



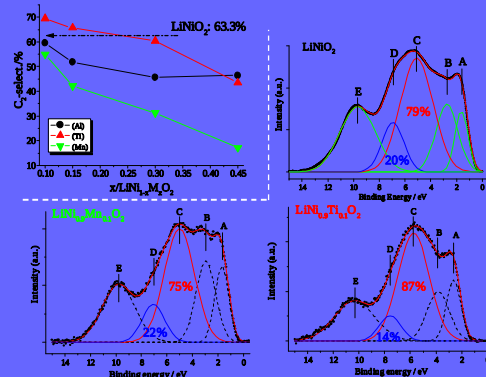
From the powder X-ray diffraction patterns, the structure of LiNiO_2 and $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Mn}, \text{Ti}, y < 0.3$) could be structurally classified into same groups of single component.

Results and discussion IV

UPS of LiNiO_2 and $\text{LiNi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Ti}$)



UPS spectra of LiNiO_2 and $\text{LiNi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Ti}$) with reference to E_F as the zero of the energy scale and the Gaussian curve fitted data. There were at least five structures on the top valence region. The overall features in the spectra of NiO were similar as far as the peak positions were concerned.



Li-Ni系複合酸化物($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$; $\text{M}=\text{Ti}, \text{Mn}; x=0.1$) の スペクトル

Results and discussion V

The C_2 -selectivity and $\text{O}2\text{p}$ band intensity

The C-band of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ occupied about 75% for area intensity of total $\text{O}2\text{p}$ orbit, and it was less or equivalent to 79% in case of LiNiO_2 . The C-band of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ meanwhile increased to 87%.

The C_2 -selectivity for the OCM reaction was

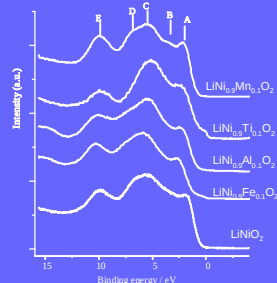
$$\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 (61\%) < \text{LiNiO}_2 (63\%) < \text{LiNi}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2 (70\%)$$

It was possible to conclude a direct relation in electronic state of the metal oxide surface and the selective oxidation.

Results and discussion VI

UPS spectra of LiNiO_2 & $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($y=0.1$)

The UPS structures of C and D at E_F = 4.9~5.4eV and 7.0~7.5eV below the Fermi level should be contributed to O2p orbitals, respectively. The C_2 selectivity is lower in making LiNiO_2 to be a standard, the O2p levels of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ was shifting in higher binding energy-side, but those of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ was shifting to lower binding energy-side. And, the (D/E) relative intensity of O2p level became the highest result in these five layered compounds.



総括と展望

- 紫外光電子分光法を使って、価電子帯領域の電子構造と酸化反応との関連を調べ、電子構造と反応選択性の相関が示唆された。
- その結果、価電子帯の電子構造制御することによる反応制御技術へ結び付く可能性が示した。
- 選択的にメタン(C_1)をエチレン(C_2) (またはエタン) に転換することは可能であるが、(実用化という観点から)
 $\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_2$ への転換効率の低さが問題点である。
- 現在は、高分散化と高密度化された、

“層状Li-Ni系複合酸化物の薄膜化”

の改良を検討している。