

酸化コバルトをベースとする複合酸化物による低温 CO 酸化反応の実現

河口優祐・西田吉秀・羽田政明

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

Cobalt oxide based binary oxides for low-temperature CO oxidation

Yusuke Kawaguchi, Yoshihide Nishida, Masaaki Haneda

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

The catalytic performance of binary oxides composed of cobalt oxide for low-temperature CO oxidation was investigated. The activity of cobalt oxide was significantly improved by addition of 50 mol% iron oxide, achieving 60% and 100% CO conversion at 50 and 120 °C, respectively. On the basis of structural characterizations, the presence of Co species, which are highly dispersed on the surface of CoFe₂O₄ particles, was suspected to be responsible for high low-temperature CO oxidation activity.

Keywords: Composite oxide, catalyst, cobalt oxide, CO oxidation

1. はじめに

種々の有害物質の中で、一酸化炭素 (CO) はあらゆる燃焼器から排出され、例えば空気中に 0.16% CO が含まれる雰囲気中に 2 時間以上滞在すると死に至るほどの重篤な中毒症状を引き起こす^[1]。CO は無色・無臭であるため暴露したことに気が付きにくく、我が国の CO 中毒の年間患者数は 50,000 人以上とされ、1 兆円を超える社会的損失が算出されている^[2]。ガス検知器などにより CO の発生を感知し、CO 暴露を避けることは重要であるが、一方で生成した CO を無害化できれば CO 中毒の発生を抑えることができる。CO 酸化反応 ($2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$) はギブス自由エネルギー変化 (ΔG^0) が非常に大きな負の値であるが ($-514.5 \text{ kJ mol}^{-1}$)、CO と O₂ の混合気体をガス溜りに室温で放置しても反応は全く進行しない^[3]。CO 酸化反応が進行するためには酸素原子を含む種々のラジカルが関与しており、ラジカル生成が起こる高温で CO 酸化反応が起こる。一方で適切な触媒を使用すれば低温で CO 酸化反応を起こすことができる。これは触媒表面で CO 分子の吸着と O₂ 分子の解離吸着が自発的に起こり (生成系に対して低いエネルギーポテンシャル)、吸着 CO 分子と解離した O 原子が容易に反応するためである。これまでに CO 酸化反応に高い活性を示す触媒は多数報告されている^[4,5]。中でも白金やパラジウムなどの貴金属を活性種とする触媒は低温で高活性・高耐久性を示すことが知られており、実用的に利用されている。しかし、白金やパラジウムの表面に CO は非常に強く吸着するため、CO 濃度が高い条件では CO

浄化性能が低下してしまう。また室温付近の低温域では CO 浄化率はあまり高くない。加えて貴金属の価格は高く、かつ産出量が少ない上に産出国が限定されているため、それらの供給状況は社会情勢の影響を強く受け、その省使用化あるいは代替材料の開発が喫緊の課題となっている。

貴金属に加えて様々な金属酸化物も CO 酸化反応に活性を示すことが知られている^[4]。貴金属触媒のように、吸着した CO と解離吸着した O 原子が反応する Langmuir-Hinshelwood (LH) 機構に従う酸化物もあるが、多くの酸化物では自身の格子酸素を使用して CO を酸化する Mars-van Krevelen (MvK) 機構で触媒機能が説明されている。例えば、2 価と 3 価の Co から構成される四酸化三コバルト (Co₃O₄) は低温で格子酸素を放出できることが知られており^[6]、CO 酸化反応に高い活性を示す^[7]。最近、粒子形状や露出面 (110、011 面) などのナノ構造を制御した Co₃O₄ が室温でも CO を完全浄化できると報告されたが、表面構造が不安定であるため長時間の使用に耐える耐久性はない^[8,9]。金属酸化物を複合化することによる触媒性能の改良も検討されているが、これまでのところ、高活性かつ高耐久性の低温 CO 酸化触媒の開発は実現されていない。

我々はこれまでに酸化セリウム系材料の酸素吸放出特性を改良するために種々の元素の複合化効果を検討してきた^[10-12]。その中で、価数変化が起こりやすい酸素活性化能を有する元素をナノレベルで複合化することで酸素吸放出性能を向上できることを見出した。本研究では

CO 酸化反応に活性な酸化コバルトに着目し、複数の原子価を有する異種元素との複合化による触媒活性の改良を検討した。その結果、酸化鉄 (Fe_2O_3) との複合化が有効であることが明らかとなったため、触媒活性と特性との関連性を整理し、更なる高活性化のための知見を創出するための検討を実施した^[13]。

2. 実験

酸化コバルトをベースとする複合酸化物は水熱法により調製した。所定量の金属 (Co, Fe, Cu, Ce, Ni) の塩とエチレングリコールを蒸留水に溶解後、アンモニア水を滴下することでゾル溶液を得た。得られたゾル溶液をテフロン製容器に移し、オートクレーブ中、 180°C で 4 時間、反応させた。得られた沈殿を捕集・洗浄し、乾燥後、空气中、 500°C で 1 時間焼成した。コバルトと添加元素の組成比は 1 : 1 (モル比) とした。また酸化鉄との複合化においては、鉄含有量を 30 ~ 90 mol% とした複合酸化物も調製した。以降、 $\text{Fe}(x)\text{-Co}_3\text{O}_4$ (x : Fe 含有量) と表記する。

触媒キャラクターゼーションとして、BET 比表面積 (マイクロトラック BELSORP mini-II)、XRD (X-ray diffraction, Rigaku MiniFlex-II, 30 kV, 15 mA)、 H_2 -TPR (Temperature-programmed reduction, ヘンミ計算尺 BP-1)、吸着 NO 種の IR 測定を行った。 H_2 -TPR は、所定量に秤量したサンプルを石英製反応管に充填し、5% H_2/Ar 流通下、室温から 500°C まで $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ の昇温速度で昇温中に消費される水素量を熱伝導度検出器 (TCD) により検出した。吸着 NO 種の IR スペクトルは、JASCO FT/IR-4200 を使用し、disk 状に成型した触媒を 500°C での酸化処理後、室温で 6.7 kPa の NO ガスを吸着させることにより測定した。

加熱制御可能な流通式ガラス反応容器の後段にガス分析装置を組み合わせた固定床流通式反応装置を用いて CO 酸化活性を評価した。所定量 (30 mg) の触媒を石英製反応管に充填し、0.5% CO/1.0% O_2 を含む He ベースの反応ガス流通下 (50 ml min^{-1})、反応温度を 500°C から 20°C 間隔で降温し、各温度での定常状態活性を評価した。生成物 (CO, CO_2) はガスクロマトグラフ (島津製作所 GC-8A、カラム充填剤: Active Carbon) により定量分析を行った。

3. 結果と考察

まず単独酸化物の CO 酸化活性を評価した。Fig.1 に水熱法で調製した酸化コバルト、酸化鉄、酸化銅の反応温度に対する CO 酸化活性を示す。なお XRD 測定より、それぞれ Co_3O_4 、 Fe_2O_3 、 CuO から構成されることを確認した。図より、酸化コバルトが最も低温で高い活性を示し、約 150°C で CO 転化率 100% に到達した。また酸化銅も高い活性を示したが、100% の CO 転化率は約

250°C で到達した。単独酸化物の中で酸化鉄が最も活性が低く、CO 転化率が 100% に到達するためには 400°C 以上が必要であった。そこで、酸化コバルトの更なる活性向上を目指し、異種元素 (Fe, Cu, Ce, Ni) との複合化を検討した。Fig.2 に調製した複合酸化物の CO 酸化活性を比較するが、検討した触媒の中では酸化鉄と複合化した触媒 ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$) が低温域で最も高い活性を示した。酸化銅と複合化した $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ も高い活性を示したが、酸化コバルトと同程度の活性であったのに対し、 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は酸化コバルトよりも高い活性を示した。そこで、酸化鉄と酸化コバルトの複合化による高活性化の要因を解明するために、コバルト含有量が異なる $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 複合酸化物を調製し、詳細な検討を実施した。

まず調製した $\text{Fe}(x)\text{-Co}_3\text{O}_4$ の結晶構造を調べるため XRD 測定を実施した。結果を Fig.3 に示す。酸化鉄の結晶相は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、酸化コバルトの結晶相は Co_3O_4 であった。鉄含有量が多い 50 ~ 90 mol% の $\text{Fe-Co}_3\text{O}_4$ においては逆スピネル構造を有する CoFe_2O_4 に帰属されるピークのみが観察された。 CoFe_2O_4 の生成は理論的には Co/Fe 比が 1/2 で起こることから、 $\text{Fe}(70)\text{-Co}_3\text{O}_4$

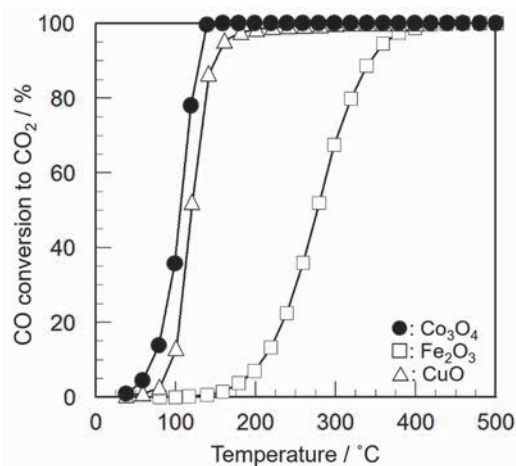


Fig. 1. Catalytic activity of metal oxide for CO oxidation.

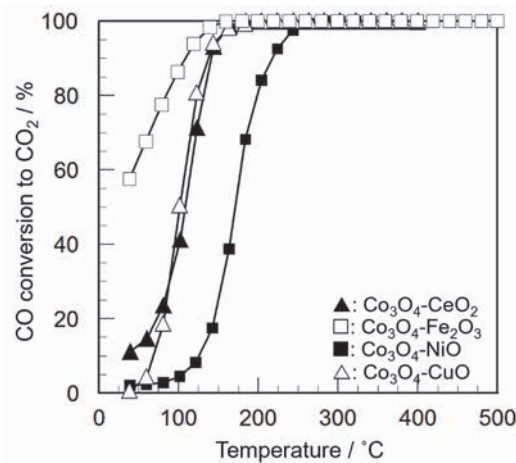


Fig. 2. Catalytic activity of binary oxides composed of Co_3O_4 for CO oxidation.

で均一な複合酸化物となっていると推察される。事実、 CoFe_2O_4 の格子定数は Fe 含有量を 90 mol% から 70 mol% とすることで僅かに増大した (Table 1)。一方、鉄含有量を 50 mol% まで低くすると CoFe_2O_4 の格子定数は僅かに減少した。これは八面体位の Fe^{3+} サイトが Co^{3+} イオンと置換することによるものと説明されている^[14]。鉄含有量が 50 mol% では CoFe_2O_4 の生成のためには不十分であること、換言すればコバルトが過剰量であること、また $\text{Fe}(30)\text{-Co}_3\text{O}_4$ では Co_3O_4 と CoFe_2O_4 に帰属されるピークが観察されたことから、 $\text{Fe}(50)\text{-Co}_3\text{O}_4$ においても XRD では検出限界以下の Co_3O_4 ナノ粒子が生成していると推察される。

Table 1 には $\text{Fe}(x)\text{-Co}_3\text{O}_4$ の BET 比表面積をまとめるが、鉄含有量が 70 mol% までは $70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 以上の比較的高い BET 比表面積を示し、鉄含有量が 50 mol% 以下では徐々に BET 比表面積が低下した。XRD の結果より、 Co_3O_4 の形成が BET 比表面積の低下を引き起こしたものと推察される。

$\text{Fe}(x)\text{-Co}_3\text{O}_4$ の表面状態を解析するために、吸着 NO 分子の FT-IR スペクトル測定を行った。結果を Fig. 4 に示すように、鉄含有量により異なる波数に IR ピークが観察された。単独酸化物の Fe_2O_3 では 1787 cm^{-1} に、また Co_3O_4 では 1851 cm^{-1} にそれぞれ Fe^{3+} サイト^[15] と Co^{2+} サイト^[16] に吸着した NO 種によるピークが観

察された。 $\text{Fe}(90)\text{-Co}_3\text{O}_4$ は Fe_2O_3 と同様の吸着 NO 種の IR ピークを示した。XRD では CoFe_2O_4 の生成が見られたが、鉄含有量が過剰量であるため触媒表面は Fe_2O_3 と同じ状態になっていると考えられる。事実、均一な CoFe_2O_4 の生成が認められた $\text{Fe}(70)\text{-Co}_3\text{O}_4$ はブロードな IR ピークを与えた。一方、 $\text{Fe}(50)\text{-Co}_3\text{O}_4$ では 1849 cm^{-1} と 1787 cm^{-1} に特徴的な IR ピークが観察された。Topsøe らは孤立化した Co^{2+} サイトには二量体の NO 種 ($(\text{NO})_2$) が生成し、 1860 cm^{-1} と 1796 cm^{-1} に 2 本のピークを与えることを報告している^[17]。XRD の結果を考慮に入れると、 $\text{Fe}(50)\text{-Co}_3\text{O}_4$ では CoFe_2O_4 粒子表面に孤立化した Co^{2+} 種が多く存在していると推察される。また $\text{Fe}(30)\text{-Co}_3\text{O}_4$ においても同様の IR スペクトルが観察されたが、 1788 cm^{-1} の相対的なピーク強度が $\text{Fe}(50)\text{-Co}_3\text{O}_4$ と比較して弱いことから、孤立化した Co^{2+} 種の数はいくつか少ないと考えられる。Co 含有量が多く、XRD で観察されたように凝集した Co_3O_4 が存在するためと考えられる。

Fig. 5 には $\text{Fe}(x)\text{-Co}_3\text{O}_4$ の反応温度に対する CO 酸化活性を示す。上述したように、 Co_3O_4 は Fe_2O_3 と比較して低温域で高い CO 酸化活性を示した。 Co_3O_4 に 30 mol% の酸化鉄を添加することで低温域の CO 酸化活性が向上し、さらに鉄含有量を 50 mol% とすることで更なる活性向上が達成された。しかし過剰量の酸化鉄の添加は CO 酸化活性の低下を引き起こし、最適な鉄添加量は 50 mol% であった。 $\text{Fe}(50)\text{-Co}_3\text{O}_4$ では $50 \text{ }^\circ\text{C}$ においても 60% 以上の CO 転化率を示し、 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ で 100% 転化率を達成できた。Fig. 5 には比較のため測定

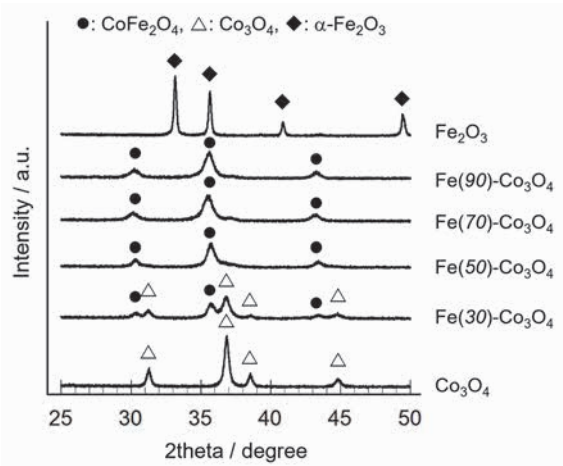


Fig. 3. XRD patterns of $\text{Fe}(x)\text{-Co}_3\text{O}_4$.

Table 1. Lattice constant of CoFe_2O_4 in and BET surface area of $\text{Fe}(x)\text{-Co}_3\text{O}_4$.

	Lattice constant of CoFe_2O_4 / nm	BET surface area / m^2g^{-1}
Fe_2O_3	---	72.7
$\text{Fe}(90)\text{-Co}_3\text{O}_4$	0.8357	74.1
$\text{Fe}(70)\text{-Co}_3\text{O}_4$	0.8382	75.4
$\text{Fe}(50)\text{-Co}_3\text{O}_4$	0.8351	42.1
$\text{Fe}(30)\text{-Co}_3\text{O}_4$	0.8341	26.3
Co_3O_4	---	12.3

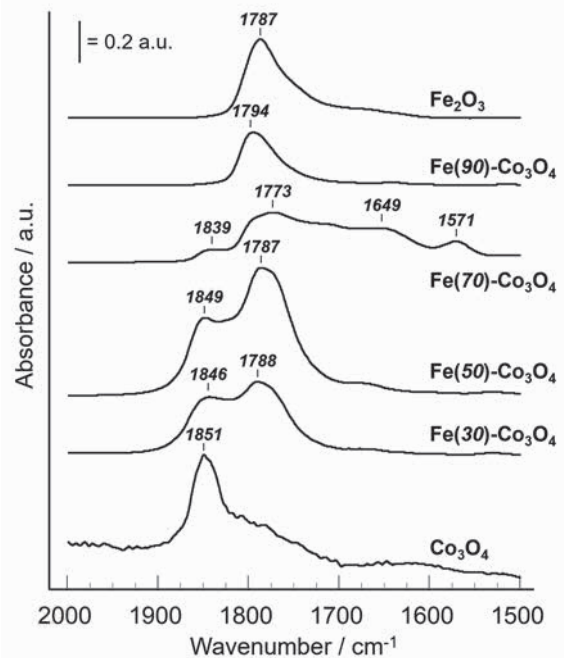


Fig. 4. FT-IR difference spectra of NO species adsorbed on $\text{Fe}(x)\text{-Co}_3\text{O}_4$ remaining after evacuation at room temperature for 5 min.

した 1 wt% Pt/Al₂O₃ の CO 酸化活性も示す (破線)。Pt/Al₂O₃ では 100 °C から CO 酸化活性が発現し、260 °C で 100% 転化率が達成されており、Fe(50)-Co₃O₄ と比較して高温域での活性発現にとどまっている。本研究で開発した Fe(50)-Co₃O₄ は白金触媒も凌駕する高活性な低温 CO 酸化触媒である。

Fig. 5 に示した CO 酸化活性と BET 比表面積 (Table 1) には明確な相関性は見られない。また XRD および吸着 NO 種の IR 測定より、ナノ分散した Co₃O₄ (孤立化した Co²⁺ 種) が活性種として作用し、その化学的狀態が活性発現のための重要因子であると推察される。CO 酸化反応には酸化コバルトの格子酸素が関与することが考えられることから、格子酸素の還元挙動を調べるため H₂-TPR 測定を行った。H₂-TPR では水素流通下、サンプル層の温度を一定速度で昇温時の水素消費量を測定することで、サンプルが還元される温度と還元量を見積もることができる。Fig. 6 (A) に Fe(x)-Co₃O₄ の H₂-TPR プロファイルを示すが、いずれの触媒においても 250 °C 以上の温度域で水素消費ピークが見られた。一方で、低温 CO 酸化活性の発現には 250 °C 以上で活性化される酸素種ではなく、100 °C 以下の温度域で活性化される酸素種が重要であると考えられることから、低温域での水素消費ピークを観察した。その結果、Fig.

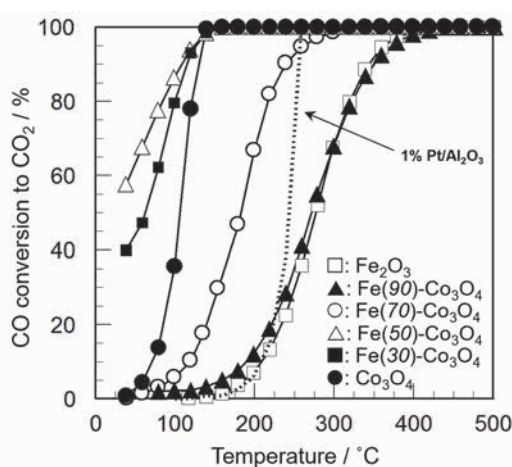


Fig. 5. Catalytic activity of Fe(x)-Co₃O₄ for CO oxidation.

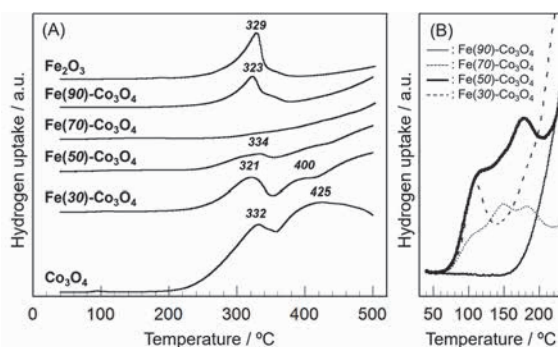


Fig. 6. H₂-TPR profiles of Fe(x)-Co₃O₄ in the entire temperature range and in low temperature region (B).

6 (B) に示すように、ナノ分散した Co₃O₄ の存在が示唆された Fe(50)-Co₃O₄、Fe(30)-Co₃O₄ において 50 ~ 200 °C に水素消費ピークが観察された。ナノ分散した Co₃O₄ が存在しない Fe(90)-Co₃O₄ では水素消費ピークが観察されなかったことから、ナノ分散した Co₃O₄ が酸素活性化に重要な役割を担っており、低温域での高い CO 酸化活性の発現要因であることが明らかとなった。

4. まとめ

本研究では CO 酸化反応に活性な酸化コバルトに着目し、異種元素との複合化による高活性化の検討を行った。その結果、酸化銅や酸化セリウムと複合化した場合に高い CO 酸化活性が得られたが、一方で酸化鉄と複合化することにより酸化コバルトと比較して低温域での CO 酸化活性が大きく向上することがわかった。高活性化の要因としては、CoFe₂O₄ 粒子表面にナノ分散した Co₃O₄ (孤立化した Co²⁺ 種) が生成したことによる酸素活性性能の向上によるものと推察した。

REFERENCES

- [1] 経済産業省ホームページ : https://www.meti.go.jp/policy/safety_security/industrial_safety/sangyo/citygas/aikotobademinashitai/common/co2/
- [2] 合志 清隆, 石竹 達也, 星子美智子, 玉木 英樹, 近藤 豊, 久木 田一朗, 井上 治, *日本職業・災害医学会会誌*, **60**, 18-22 (2012).
- [3] 「表面科学・触媒科学への展開」, 川合 真紀, 堂免 一成 著, 岩波書店 (2003).
- [4] S. Royer, D. Duprez, *ChemCatChem*, **3**, 24-65 (2011).
- [5] J. Lin, X. Wang, T. Zhang, *Chin. J. Catal.*, **37**, 1805-1813 (2016).
- [6] B.A. Sazonov, V.V. Popovskii, G.K. Boreskov, *Kinet. Catal.*, **9**, 255 (1968).
- [7] X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, *Nature*, **458**, 746-749 (2009).
- [8] H. Tüysüz, M. Comotti, F. Schüth, *Chem. Commun.*, 4022-4024 (2008).
- [9] L. Hu, K. Sun, Q. Peng, B. Xu, Y. Li, *Nano Res.*, **3**, 363-368 (2010).
- [10] K. Li, M. Haneda, Z. Gu, H. Wang, M. Ozawa, *Mater. Lett.*, **93**, 129-132 (2013).
- [11] M. Ozawa, H. Yuzuriha, M. Haneda, *Catal. Commun.*, **30**, 32-35 (2013).
- [12] K. Kusatsugu, Y. Nakamura, M. Haneda, *Appl. Catal. A*, **587**, 117268 (2019).
- [13] M. Haneda, Y. Kawaguchi, A. Towata, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125**, 135-140 (2017).
- [14] P. Mountapbeme Kouotou, H. Vieker, Z.Y. Tian, P.H. Tchoua Ngamou, A. El Kasmi, A. Bayer, A. Götzhäuser, K. Kohse-Höinghaus, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 3359-3367

(2014).

[15] M.C. Kun, H.H. Kung, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **27**, 425-460

(1985).

[16] K.I. Hadjiivanov, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **41**, 71-144 (2000).

[17] N.Yu Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, **75**, 354-374 (1982).