

球状中空酸化コバルトの調製とその触媒的一酸化炭素酸化活性

Preparation of hollow spheres of cobalt oxide and its catalytic activity for oxidation of carbon monoxide

○井上拓也¹, 梅垣哲士², 小嶋芳行²*Takuya Inoue¹, Tetsuo Umegaki², Yoshiyuki Kojima²

Abstract: Cobalt oxide (Co_3O_4) has high CO oxidation activity and is lower-cost than noble metal. Therefore, it is expected to be good alternative catalyst. CO oxidation activity of Co_3O_4 catalyst has been reported to strongly depend on the morphology. However, there are few reported cases that were examined systematically the effect of the morphology on the catalytic activity. Therefore, we focused on the hollow sphere as the shape of the catalyst in order to clarify the correlation between structure and activity. In this study, we investigated the effect of calcination temperature of precursor on the morphology and CO oxidation activity of catalyst.

1. 緒言

一酸化炭素 (CO) は炭素を含む燃料の不完全燃焼により発生する無色無臭の有毒な物質である。CO を酸化, 除去する触媒として, 白金やパラジウムなどの貴金属触媒は触媒性能が高い一方で, コストが高いという欠点が挙げられる。これに対し, 酸化コバルト (Co_3O_4) は, 高い触媒活性をもち, 貴金属に比べコストが低いため, 代替触媒として期待されている。また, Co_3O_4 の活性は形状に強く依存していることが報告されている。たとえば, 板状, 棒状, 立方体状および球状の Co_3O_4 ナノ結晶の触媒活性を比較した結果, 板状の Co_3O_4 が最も低い温度で一酸化炭素を酸化することが報告されている^[1]。以上のことから, Co_3O_4 の形状を制御することによって, 高活性の触媒を調製することが期待されている。しかし, Co_3O_4 の形状が活性に与える影響を系統的に検討した報告例はあまりない。そこで, 当研究グループでは球状中空体に着目している。球状中空体は均質な形状をもつため形態が活性に与える影響を解明しやすい。また, 球の外面だけでなく, 内面でも触媒反応が進行するため, 高い活性が期待できる。本研究では, 異なる焼成温度にて球状中空酸化コバルトを調製し, 焼成温度がその形状および CO 酸化活性に与える影響について検討した。

2. 方法

エタノール 20.4 cm^3 , アンモニア 8 cm^3 およびテトラエトキシシラン 1.68 cm^3 を室温で 1 h 攪拌し, その後 3 サイクル遠心分離することで犠牲層である粒径約 500 nm の球状シリカを得た。球状シリカ 0.4 g をエタノール 20.4 cm^3 に分散させ, 硝酸コバルト $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ を添加した後, 室温下にて攪拌しつつ $0.92 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の炭酸カリウム水溶液 5.0 cm^3 を滴下し, その後室温で 24 h 攪拌することで犠牲層にコバルト塩をコートした。コート後の試料を昇温速度 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度 $150 \sim 600^\circ\text{C}$, 保持時間 4 h で焼成することで, コートしたコバルト塩を分解し, 酸化コバルト/シリカコアシェル前駆体を得た。焼成後の試料を $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の水酸化ナトリウム水溶液 20 cm^3 に添加し, 50°C で 15 h 攪拌することで犠牲層シリカを除去し, 球状中空酸化コバルトを得た。得られた試料のキャラクタリゼーションは走査型電子顕微鏡 (SEM), 赤外分光法 (IR) および X 線光電子分光法 (XPS) にて行った。得られた試料の CO 酸化活性は, 反応器に固定した触媒 10 mg に対し, $1.0\% \text{ CO}/0.5\% \text{ O}_2/98.5\% \text{ N}_2$ の混合ガスを $10.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ で供給し, 反応器出口ガス中の CO 濃度をガスクロマトグラフィーにて測定することで算出した。

3. 結果

各焼成温度にて調製した試料を SEM にて観察した結果, いずれも焼成前と同様の形状であることが確認でき, 焼成温度は触媒の形状に大きな影響を与えないことが示唆された。

Figure.1 に各温度にて焼成した試料および塩基処理後の試料の IR スペクトルを示す。焼成後の試料に関して, いずれの試料からシリカ由来の吸収が観察された。焼成温度 200°C 以上では酸素 4 配位のコバルト (以下 Co^{4e}) および酸素 6 配位のコバルト (以下 Co^{6e}) 由来の吸収が確認できたことから, Co_3O_4 が生成していることが確認できた。しかし, 焼成温度 300°C 以下の試料からは炭酸基由来の吸収が確認され, コートされた炭酸コバルト (CoCO_3) の脱炭酸が完了していないことが確認された。 350°C 以上では, CoCO_3 由来の吸収は観察されず, 完全に脱炭酸したことが確認できた。

1: 日大理工・院 (前)・応化, 2: 日大理工・教員・応化

塩基処理後の IR スペクトルでは、いずれの試料からシリカ由来の吸収は観察されなかったことから、塩基処理によって犠牲層が除去されていることが確認できた。また、いずれの試料から Co^{4+} および Co^{3+} 由来の吸収が確認できたことから、 Co_3O_4 の存在が示唆された。しかし、焼成温度 150°C および 200°C にて調製した試料は Co^{4+} 由来の吸収の強度が低いことが確認された。これは、焼成時に残存した CoCO_3 が塩基処理によってオキシ水酸化コバルト ($\text{CoO}(\text{OH})$) に変化したことが原因と考えられる。

CoCO_3 の脱炭酸が完了した焼成温度 350°C 以上における塩基処理後試料の Co_{2p} XPS スペクトルを Figure.2 に示す。いずれの試料から、 $\text{Co}_{2p_{1/2}}$ および $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ のピークが確認できた。焼成温度が高くなるに伴いピークが高エネルギー側にシフトしていることが確認された。そこで、XPS スペクトルの波形分離を行った結果、焼成温度の上昇と共に Co^{2+} のピーク強度が増大し、 Co^{3+} のピーク強度が減少していることが確認できた。この結果より、焼成温度の上昇と共に Co_3O_4 表面の Co^{3+} が減少し、 Co^{2+} が増加していることが示唆された。

各焼成温度にて調製した試料に関して、CO 酸化活性試験を行った結果を Figure.3 に示す。いずれの試料も反応温度の上昇と共に CO 転化率が上昇していることが確認できた。焼成温度 150°C から焼成温度の上昇と共に CO 酸化活性が向上していることが確認できた。これは、焼成温度が上昇することで CoCO_3 の脱炭酸が進行し、 Co_3O_4 が生成しているためと考えられる。焼成温度 350°C にて調製した試料は最も CO 酸化活性が高く、 140°C の反応温度にて CO を完全に除去していることが確認できた。しかし、焼成温度 350°C 以上においては、焼成温度の上昇と共に活性が低下していることが確認された。これは、 Co_3O_4 における活性種である Co^{3+} が減少していることが原因と考えられる。

4. まとめ

本実験の結果より、球状中空 Co_3O_4 調製において、焼成温度 350°C にて CoCO_3 が完全に Co_3O_4 に脱炭酸し、高い CO 酸化活性を示すことが明らかになった。一方、さらに焼成温度が高くなることで Co_3O_4 における活性点である Co^{3+} が減少するため、CO 酸化活性が低下することが明らかとなった。

5. 参考文献

[1] Yonghong Teng, Yoshihiro Kusano, Masaki Azuma, Masatake Harutac and Yuichi Shimakawa : “Morphology effects of Co_3O_4 nanocrystals catalyzing CO oxidation in a dry reactant gas stream”, Catalysis Science & Technology, Vol.1, No.6, pp920-922, 2011.

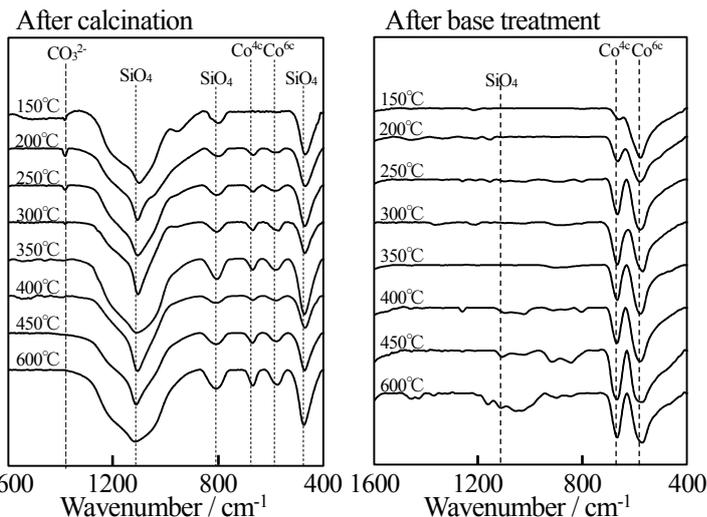


Figure 1. IR spectra of samples prepared in each calcination temperatures

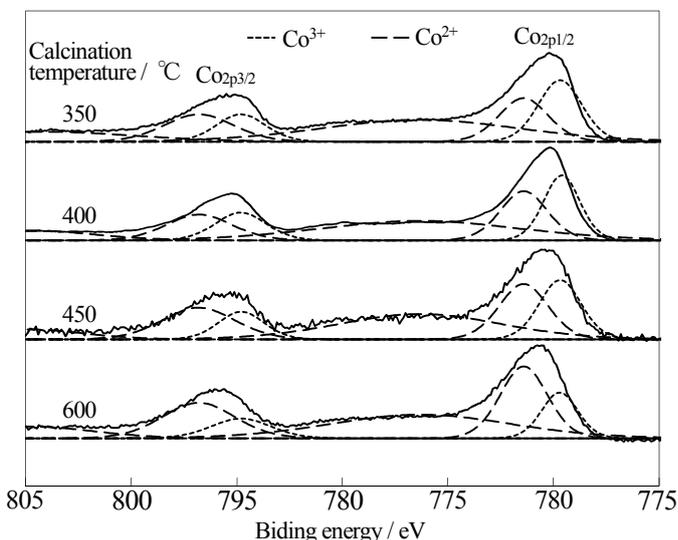


Figure 2. XPS spectra of samples prepared by base treatment

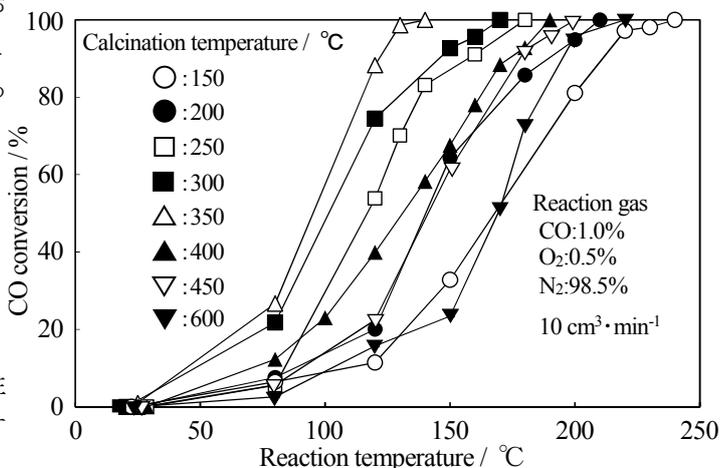


Figure 3. The activity of CO oxidation over hollow cobalt oxide spheres prepared in each calcination temperatures.