

〈一般研究課題〉 複雑な3次元構造を持つ

卑金属酸化物ナノ粒子の合成と低温CO浄化

助成研究者 名古屋工業大学 瀬上 輝顕



複雑な3次元構造を持つ 卑金属酸化物ナノ粒子の合成と低温CO浄化

瀬上 輝顕
(名古屋工業大学)

Synthesis of complex three-dimensional nanostructured base metal oxide designed for low-temperature CO oxidation

Teruaki Fuchigami
(Nagoya Institute of Technology)

Abstract :

Highly stable and active low-temperature CO oxidation catalysts with no noble materials has been expected to realize a sustainable society. 0-2 dimensional Co_3O_4 nanoparticles show high catalytic activity, but the simple structured nanocrystals easily self-aggregate and are sintered in a reaction. Complex three-dimensional nanostructures are of great interest due to their high stability, however, synthesis of complex shape under control in a nano-meter scale is highly challenging because the synthesis theory has not been established. Herein, we developed novel synthesis method, bridging ligand-assisted hydrothermal treatment, for the formation of complex shaped nanoparticle, and 100 nm of raspberry-shaped nanoparticles composed of 7-8 nm of Co_3O_4 nanoparticles were successfully synthesized. The Co_3O_4 nano-raspberry were highly stable under catalytic tests at 350 °C and showed close to 100% of CO conversion at around room temperature.

1. はじめに

家庭用暖房器具やガソリン車などからの排気ガス中には窒素酸化物(NO_x)や炭化水素(未焼燃料)、一酸化炭素(CO)が含まれており、触媒により無毒化されている。その中でも特にCOは危険な中毒症状を引き起こすため、完全に酸化処理し、 CO_2 に転化しなければならない。一般的に、触媒反応は温度が高くなるほど反応速度が速くなることから、触媒は高温で活性が高くなり、低温に

なるほど活性が低くなる。例えば自動車走行時においては排気ガス温度が約350–450 °Cとなるため触媒は十分に加熱されており、ほぼすべてのCOがCO₂に酸化されている。一方、エンジン始動時において排気ガス温度は室温から約150 °Cであり、まだ触媒が十分に加熱されていないため、COがCO₂に酸化される割合は大幅に低減する。こうした社会的ニーズから、室温以下でも100%の割合でCOを酸化することのできる白金やパラジウム、セリウムなどの貴金属や希土類元素がCO酸化触媒として用いられている。しかし、持続可能型社会を実現するために、貴金属や希土類元素を含まない安価で汎用性の高い卑金属酸化物による代替材料の研究開発が求められている。

研究開発が進められる代替材料候補の中でも、室温から-77 °Cで活性を示す酸化コバルト(Co₃O₄)が有力な代替材料候補として期待されている[1]。酸化コバルト表面でのCO酸化触媒反応は下記の過程で進行すると考えられている。

- ① Co³⁺とCo²⁺に結合する酸素の脱離による酸素欠陥の形成
- ② 酸素欠陥への酸素分子の吸着・Co³⁺へのCOの吸着
- ③ 吸着した酸素分子と吸着したCOの反応によるCO₂の生成、脱離
- ④ Co³⁺へのCOの吸着
- ⑤ 解離した酸素原子と吸着したCOの反応によるCO₂の生成、脱離・酸素欠陥の再生

これより、触媒の比表面積の増加、表面原子割合の増加、さらには配位不飽和性の高いエッジやコーナーの割合の増加が触媒活性の向上に有効である。これらを同時に達成するひとつの方法が触媒材料のナノ粒子化である。粒子を構成する原子数が少ないほど、つまり、粒子が小さいほどテラス、エッジ、コーナーの割合が大きくなり、また比表面積が増大することからナノ粒子化により反応物が吸着しやすくなり、触媒活性が著しく向上することが考えられる。またナノ粒子化の際に、触媒活性な表面を選択的に露出することで触媒能のさらなる向上が期待できる。K. WangらやL. Huらは、酸化コバルトの{110}面を優先的に露出させたナノロッドやナノベルトが約80 °Cで100%のCO転化率を示したことを報告している[2,3]。これは{110}面に他の結晶面には存在しないCOの吸着サイトであるCo³⁺が存在しているためと推測されている。一方、H. Tüysüzらは、優先的に露出した特定の結晶面がない酸化コバルト粒子において、約30 °Cで100 %のCO転化率が得られることを報告している[4]。この報告より、Co³⁺の露出だけが低温でのCO酸化活性の向上の要因ではないことが考えられる。また、X. Xieらの報告では、{110}面を優先的に露出する酸化コバルトナノロッドが-77 °Cにおいても100%のCO転化率を示しているが、25 °Cにおける耐久試験で60時間を超えると急激に活性が低下し、75時間ではCO転化率は10%まで低下してしまっている[1]。一般に、ナノ粒子は表面エネルギーが高いため、単純な構造の単分散ナノ粒子は構造安定性が低く、熱、原子・イオンの拡散や還元によって自己凝集や焼結が起こりやすい。その結果、比表面積が減少し、高い触媒活性をもつ結晶面や活性点が消失する。このように、ナノ粒子化は反応物の吸着を促進することによって触媒活性を向上させる有効な手段であるが、フィルターに担持して幅広い温度下で長期間使用するような実使用環境では耐久性の面で課題が残る。

そこで本研究では、単純な構造のナノ粒子と同様に高い比表面積や高い表面原子割合を持ちながら、自己凝集後も表面構造を維持するなど、高い構造安定性が報告されている複雑な3次元ナノ構

造を合成し、その形態制御された Co_3O_4 ナノ粒子のCO浄化能を評価することで、広い温度域でCO酸化率100%かつ高耐久性を有する触媒の開発を目的とした。複雑な3次元ナノ構造は生成過程が多段的なことから、構造と反応条件の間に規則的な相関は見出されていないため、新たな合成法として、配位子を添加した水熱法を提案した。特に2つ以上の配位サイトを持つ添加剤が3次元ナノ構造の形成に寄与すると考え、その添加効果を検証した。

2. 実験方法

2.1 配位子アシスト水熱法による酸化コバルトナノ粒子の合成

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ をエチレングリコールに加えて、還流しながら160℃で1時間攪拌することでコバルトグリコレート錯体溶液を合成した。2.3 mlのコバルトエチレングリコール錯体水溶液に、蒸留水に溶解させた添加剤7.7 mlを25 mlテフロン容器(HUT-25, 三愛科学株式会社)に封入した。配位サイト数がひとつの酢酸ナトリウム、また配位サイトを2つ持つ硫酸ナトリウムを添加剤として用いた。反応溶液を封入したテフロン容器を分解容器(HUS-25, 三愛科学株式会社)に入れ、180℃で3時間の水熱処理を行った。自然冷却により室温まで徐冷した後、遠心分離によって粒子を回収し、蒸留水で3回洗浄した。得られた粉末試料を60℃で12時間以上乾燥させた。結晶構造は粉末X線回折実験(MiniFlex600-NB, 株式会社リガク)により解析し、微細構造は透過型電子顕微鏡(JEM-2100F, 日本電子株式会社)を用いて観察した。また、窒素吸着測定(BELSORP-mini-II-CM, マイクロトラック・ベル株式会社)から微粒子の比表面積を算出した。

2.2 CO酸化活性試験

合成した粒子のCO酸化触媒活性試験は固定床流通式反応装置を用いて行った。CO酸化活性試験の測定条件を図1に示す。試料0.030 gをサンプル管の中に詰め、前処理として、He流通下、10℃/minで300℃まで昇温後、約30分間保持した。その後、CO : 0.5%, O_2 : 1.0%, He : balanceの雰囲気下で、350℃から25℃までの定常状態活性を評価した。生成ガスはガスクロマトグラフ(C-R8A, 株式会社島津製作所)により分析を行った。

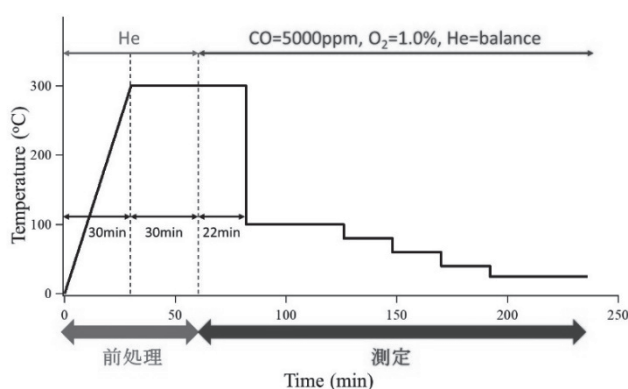


図1. 酸化コバルトナノ触媒を用いたCO酸化試験の測定プログラム

2.3 表面活性の評価

合成した試料の酸化・還元特性を評価するため、ガス吸着量測定装置(BP-1, ヘンミ計算尺株式会社)を用いて水素昇温還元測定を行った。試料0.014 gを石英反応管に入れ、ガス吸着量測定装置内で5% O_2 /Ar流入下、10℃/minで300℃まで昇温後、30分間保持することで前処理を行った。室温まで降温させた後にArでパージし、10℃/minで500℃まで昇温させて H_2 消費量を測定した。

試料表面の化学結合状態を評価するため、光電子分光装置(SSX-100, Surface Science

Instruments)を用いて X線光電子分光分析を行った。試料0.030 gを金型によりプレート状に成形し、前処理室で一晩中、真空雰囲気下に放置した。線源をAl K α とし、初めに測定範囲: 0-1000 eV、step: 0.2 eV、積算回数: 4回の条件で測定を行った。次に、O $_2$ の化学結合状態を詳細に評価するため、測定範囲: 520-540 eV、step: 0.065 eV、積算回数: 20回の条件で測定を行った。さらに、Coの化学結合状態を詳細に評価するため、測定範囲: 770-810 eV、step: 0.065 eV、積算回数: 50回の条件で測定を行った。

3. 実験結果

3.1 酸化コバルトナノ粒子の水熱合成

酢酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、また添加剤を入れずに合成した酸化コバルト粒子のXRDパターンを図2に示す。全ての試料がCo $_3$ O $_4$ の単相であることを確認した。硫酸ナトリウムを添加して合成した試料では、ピークが低角度側へ約0.1°シフトしていた(図2c)。これは硫酸イオンの結晶内部への侵入、もしくは粒径がナノオーダーであることによるサイズ依存性が考えられる。恒川は、セリアナノ結晶の格子定数が粒径の減少とともに増加していることを報告している[5]。

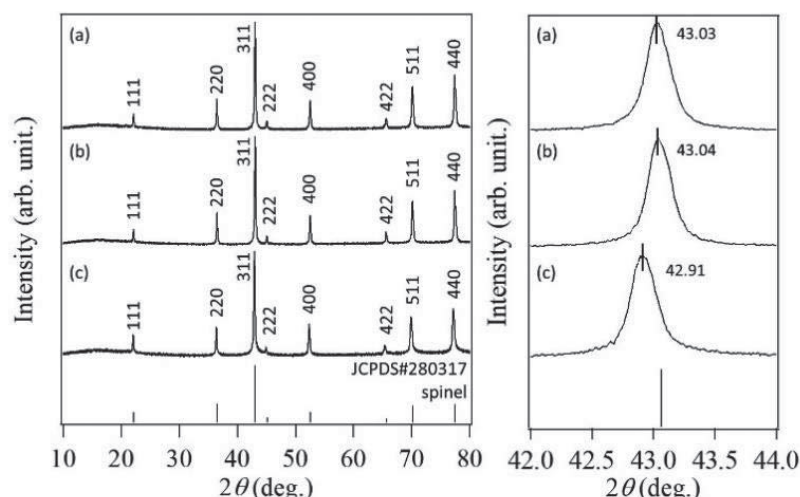


図2. 水熱合成した微粒子のXRDパターン (a)添加剤無し、(b)酢酸ナトリウム添加、(c)硫酸ナトリウム添加

図3に得られたCo $_3$ O $_4$ 粒子のTEM像を示す。添加剤を加えずに合成した試料は、特定の構造を持たない不定形(ランダム)粒子であり、粒径分布は広く100~120 nmの粗大な粒子が観察された(図3a,b,c)。酢酸ナトリウム存在下で合成した粒子は角が丸みを帯びたキューブ状構造を有し、不定形粒子と同様に約120 nmの粗大な粒子が観察されたが、多くの粒子の粒径は30~40 nmと比較的均一であった(図3d,e,f)。これらに対して、酢酸ナトリウム存在下では、7~8 nmの微細な球状粒子が集積した、表面に凹凸をもつラズベリー状構造が観察された(図3g,h)。粒径は約100 nmで、他の粒子と比べて均一な粒径分布を示した(図3i)。硫酸ナトリウムの添加によって得られたラズベリー状粒子の一次粒子径が10 nm以下であることから、XRDパターンで観られた低角度側へのシフトはCo $_3$ O $_4$ のサイズ効果によるものであることが示唆された。

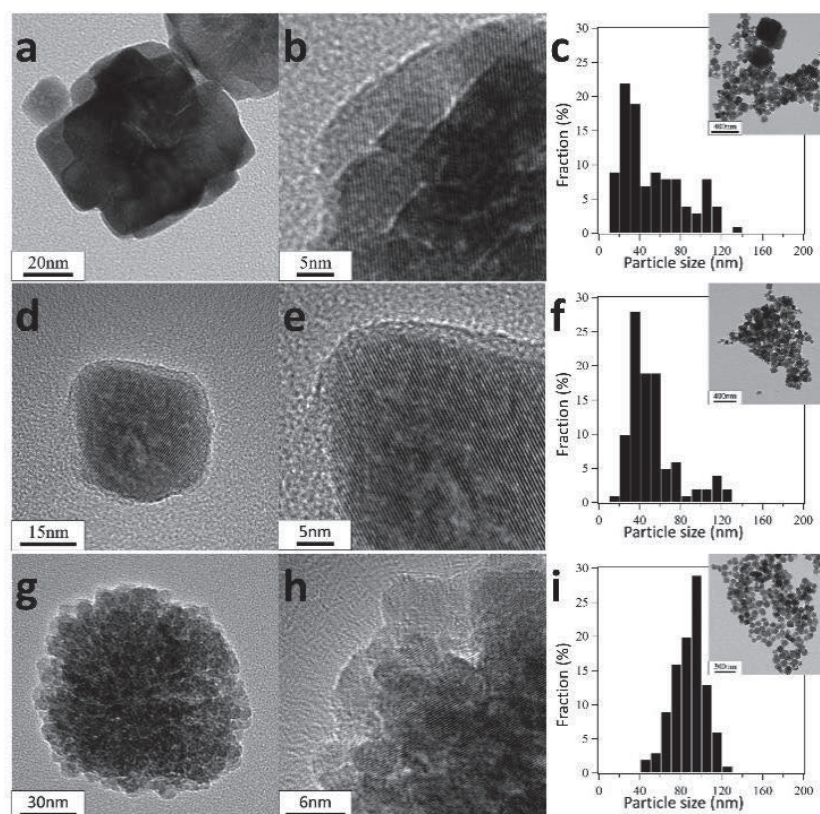


図3. 水熱合成した酸化コバルト粒子のTEM像および粒径分布 (a, b, c)添加剤無し、(d, e, f)酢酸ナトリウム添加、(g, h, i)硫酸ナトリウム添加

図3で観られる0-3次元ナノ構造の形成には、金属酸化物表面に吸着可能な添加剤の配位サイト数の違いが寄与していると考えられる。X. Xieらの報告では、単純な構造である八面体ナノ粒子が生成する実験方法において炭酸や硝酸といった1つの配位サイトをもつ分子が使用されている[6,7]。一方で Y. DingらやY. Shaoらの報告では、ナノフラワーやナノカラムといった複雑な3次元構造体が生成する条件で、尿素やリン酸といった複数の配位サイトをもつ無機イオンが添加されている[8,9]。また、金属有機構造体の合成では硫酸イオンが架橋配位子として骨格形成に利用されており、分子レベルでの架橋結合が確認されている[10]。さらに、バイオミネラルに基づくメソクリスタルの生成モデルでは、微粒子に吸着した有機分子が自己組織化に寄与していると考えられている。これらから、本研究で提案した水熱法におけるナノ構造の形成過程を図4に示した。1つの配位サイト持つ配位性の分子は、酸化物粒子の生成過程において、粒子の表面に吸着することによって凝集、粒成長、特定の結晶面の成長を抑制する。その結果、単純な構造を有するナノ粒子が生成する。一方、複数の配位サイトをもつ配位性の分子は、粒子表面に吸着することで、モノマー供給による粒成長と特定の結晶面成長を抑制しながら、複数の粒子間で架橋吸着することで自己集積化を促進する。その結果、無数のナノ粒子が集積したラズベリー構造のような複雑な3次元構造が形成したと考えられる。本実験では添加したナトリウム塩の電離によって放出された酢酸イオンおよび硫酸イオンが配位性分子として働いたと推察される。

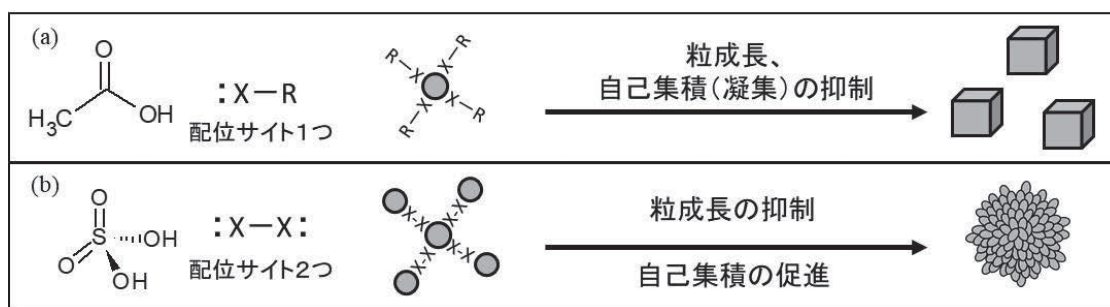


図4. 添加剤の配位サイトの違いによる水熱反応下における酸化コバルト粒子の形成過程
(a)配位サイトが1つの酢酸、(b)配位サイトが2つの硫酸が粒成長と自己集積に及ぼす影響

3.2 CO酸化触媒能の評価

COの酸化触媒能は比表面積に依存するため、窒素吸着等温線によりBET比表面積を算出した。その結果、ランダム粒子は $64 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、キューブ状粒子は $29 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、ラズベリー状粒子は $89 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ のBET比表面積であった。図5にCO転化率(CO_2 への酸化率)を示す。複雑な3次元ナノ構造体であるラズベリー状粒子において、 350°C から室温にかけてほぼ100%のCO転化率が得られた。 90°C 付近でのCO転化率は比表面積と相関関係にある。しかし室温付近では、ランダム粒子とラズベリー状粒子の比表面積の差に比べて、ランダム粒子では40%、ラズベリー状粒子では93%と大きな差が観られた。ラズベリー状粒子が7–8 nmの Co_3O_4 粒子から構成されていることを考えると、ナノサイズ化により表

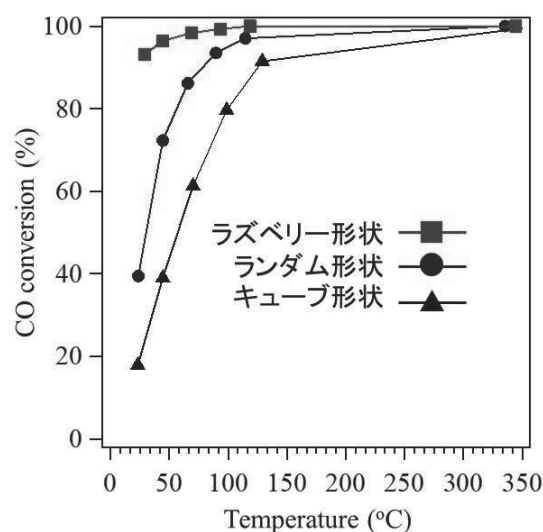


図5. 水熱合成した酸化コバルト粒子のCO転化率
(350°C から降温過程で測定)

面に多くの活性種(酸素およびCo)が存在していると考えられる。また、複雑な3次元ナノ構造が反応中に安定であることも、低温まで触媒活性が維持された要因であると考えられる。そこで次に、 H_2 昇温還元測定による粒子表面の活性酸素種の評価と、X線光電子分光分析による酸素欠陥、 Co^{3+} と Co^{2+} の割合の見積もり、CO酸化試験後のTEM構造観察を行った。

3.3 表面分析

H_2 昇温還元測定の結果を図6に示す。低温域に注目するとランダム粒子、キューブ状粒子に比べてラズベリー状粒子の H_2 消費開始温度がより低温側の 29°C にあり、ピーク面積が大きい。このことから、ラズベリー状粒子はより活性な酸素種をもちその酸素種が豊富に存在していることが考えられる。 90°C 付近の H_2 消費量はキューブ状、ランダム、ラズベリー状粒子の順に多いため、CO酸化率と同様に比表面積の違いを表している。

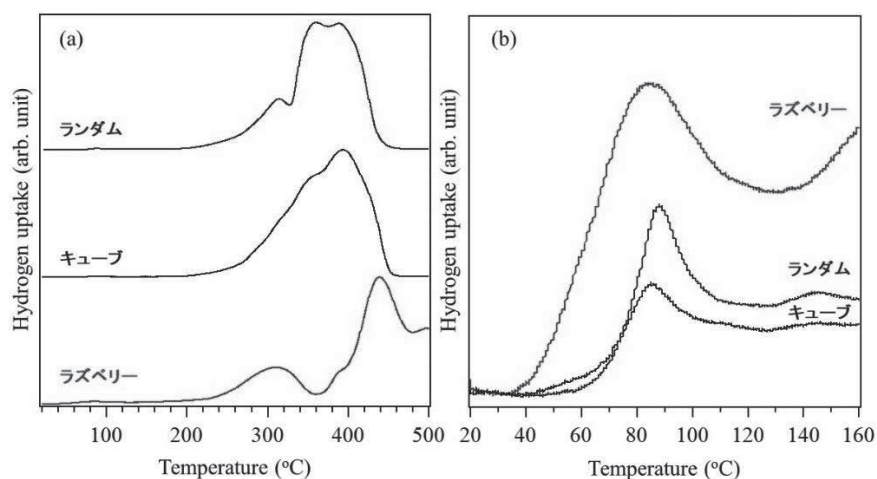


図6. (a)形状の異なるCo₃O₄粒子のH₂-TPRスペクトル、(b)温度域20–160℃の拡大図

X線光電子分光分析(XPS)の結果を図7に示し、定量分析の結果を表1に示す。図7aより約285 eVにC 1sのピーク、約528 eVにO 1sのピーク、約780 eVにCo 2pのピークが観察された。図7bから見積もったCo²⁺に対するCo³⁺の割合は、ランダム、キューブ状粒子では1.11と同等であったが、ラズベリー状粒子は0.17と低い値を示した。K. WangらやS. Xieらは、Co²⁺に対するCo³⁺の割合が低いほど低温で高い活性を示すことを報告している [2,11]。本研究においてもラズベリー状粒子に含まれるCo³⁺の割合が低いことが高い低温CO酸化活性につながったと考えられる。また、図7cより見積もられた格子内酸素(O_L)、酸素欠陥(O_V)、表面炭酸基(O_W)の割合を比較すると、ラズベリー状粒子に最も多くの酸素欠陥が含まれていることが分かった。酸素欠陥の生成は隣接するコバルトの価数を3価から2価に還元するためCo³⁺の割合を低下させることでCO酸化活性の向上に至ったと考えられる。酸素欠陥が多く含まれた原因はラズベリー状粒子を構成する一次粒子径が10 nm以下であるため、格子のソフト化により表面の酸素原子が脱離しやすくなったことが考えられる。

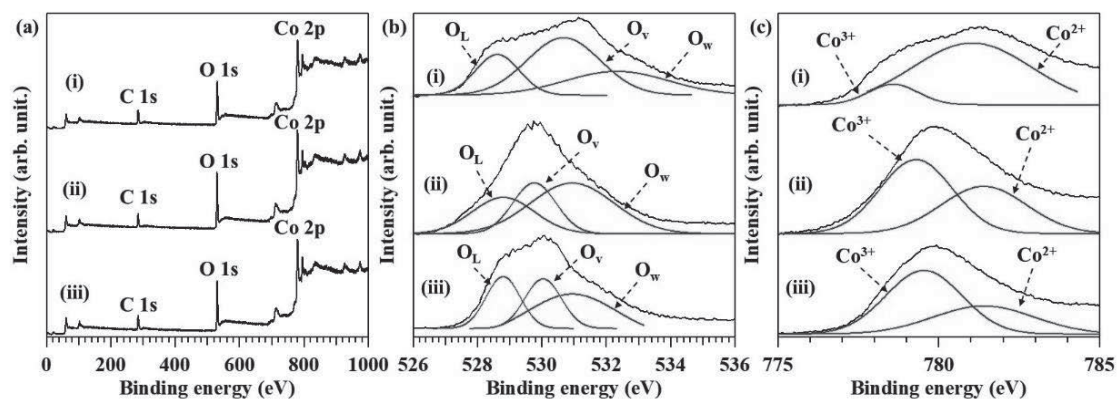


図7. (a)合成したCo₃O₄ナノ粒子の全XPSスペクトル、(b)酸素に由来するXPSスペクトルとフィッティング結果、(c)Coに由来するXPSスペクトルとフィッティング結果、(i)ランダム粒子、(ii)キューブ状粒子、(iii)ラズベリー状粒子

表1. 形状の異なる Co_3O_4 ナノ粒子のXPSスペクトル定量分析

粒子形状	$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	O_L	O_V	O_W
ランダム	1.11	11.8	28.2	60.0
キューブ	1.11	27.0	23.6	49.4
ラズベリー	0.17	21.7	70.6	7.7

CO酸化試験後に粒子を回収し、TEMにより構造観察を行った結果を図8に示す。ラズベリー状 Co_3O_4 粒子の表面構造は350 °Cの高温中でも維持された。図8aの枠線で囲んだ領域を観察すると、CO酸化試験前では結晶配向性が均一であったが、CO酸化試験後では粒界に沿って結晶配向が異なっていた。この結果から、ラズベリー状粒子が2粒子間で焼結

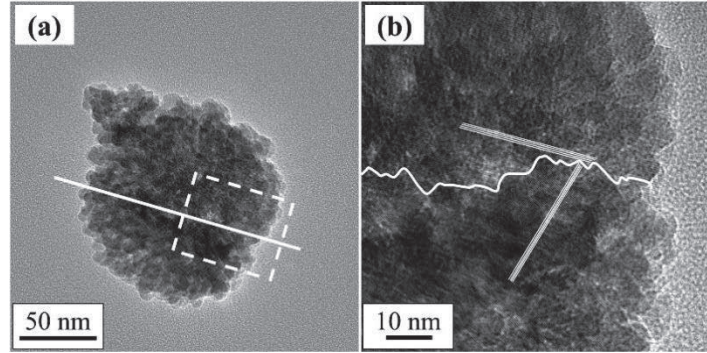


図8. 350 °C-室温のCO酸化試験後に回収したラズベリー状 Co_3O_4 粒子のTEM像

していることが予想される。したがって 結晶面の異なる複数の粒子間では物質移動による焼結が進行するものの、ラズベリー状粒子表面のナノ構造間では焼結が進行しないと考えられる。つまり、ハニカム構造を持つフィルター中にラズベリー状粒子を担持すれば 高い構造安定性とCO酸化活性を両立することができることが示唆された。

おわりに

本研究では配位サイトの数に着目し、配位サイト数の異なる添加剤を加えて酸化コバルトの水熱合成を行うことで、複雑な3次元構造を有する酸化コバルトナノ粒子の合成を試みた。配位サイトが2つ以上の硫酸イオン存在下でコバルト水溶液を水熱処理することで、10 nm以下の Co_3O_4 ナノ粒子が集積したラズベリー状構造が形成することを明らかにした。複雑な3次元ナノ構造の形成過程は多くの理論が提唱されているものの、液中のすべてのイオンの役割が明らかになっていないため ナノ構造の精密な制御には至っていない。本研究で得られた配位性分子の機能と、新たな形成メカニズムは、ナノ構造制御技術の発展に寄与するものと考えている。また、形態の異なる酸化コバルトナノ粒子表面の特性や物性を調べることで粒子形態と低温CO酸化活性の相関調査を行った。100 nmの単純な形状の Co_3O_4 ナノ粒子と比べて、7-8 nmの Co_3O_4 ナノ粒子から構成されたラズベリー状粒子が室温において、93%の高いCO転化率を示した。この高いCO酸化活性は、10 nm以下のナノ構造における酸素欠陥の生成、Coの価数変動によるものであることを明らかにした。また、ナノ粒子によって形成した3次元ナノ構造の構造安定性が、広い温度域での高いCO酸化を達成したひとつの要因であることを示すことができた。3次元ナノ構造制御による触媒活性の向上は、 Co_3O_4 だけではなく、他の卑金属酸化物材料においても有効な手段である。

参考文献

- [1] X. Xie, Y. Li, Z.Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co_3O_4 nanorods, *Nature*. (2009). doi:10.1038/nature07877.
- [2] J.J. Zhang, H.H. Wang, T.J. Zhao, K.X. Zhang, X. Wei, Z.D. Jiang, S.I. Hirano, X.H. Li, J.S. Chen, Oxygen Vacancy Engineering of Co_3O_4 Nanocrystals through Coupling with Metal Support for Water Oxidation, *ChemSusChem*. 10 (2017) 2875– 2879. doi: 10. 1002/cssc. 201700779.
- [3] L. Hu, K. Sun, Q. Peng, B. Xu, Y. Li, Surface active sites on Co_3O_4 nanobelt and nanocube model catalysts for CO oxidation, *Nano Res.* 3 (2010) 363–368. doi:10.1007/s12274-010-1040-2.
- [4] H. Tuysuz, M. Comotti, F. Schuth, Ordered mesoporous Co_3O_4 as highly active catalyst for low temperature CO-oxidation, *Chem Commun.* (2008) 4022–4024. doi:10.1039/b808815b.
- [5] 恒川 信, セリア, チタン酸バリウム, ジルコニアナノ結晶のサイズ効果と今後の酸化物ナノ結晶研究の課題, *日本結晶学会誌*, 2006, 48 巻, 6 号, p. 394-402.
- [6] X. Xie, W. Shen, Morphology control of cobalt oxide nanocrystals for promoting their catalytic performance, *Nanoscale*. 1 (2009) 50–60. doi:10.1039/b9nr00155g.
- [7] F. Dang, K. Mimura, K. Kato, H. Imai, S. Wada, H. Haneda, M. Kuwabara, In situ growth BaTiO_3 nanocubes and their superlattice from an aqueous process, *Nanoscale*. 4 (2012) 1344–1349. doi:10.1039/c2nr11594h.
- [8] T. Fuchigami, K.-I. Kakimoto, Spiky niobium oxide nanoparticles through hydrothermal synthesis, *J. Mater. Res.* 32 (2017). doi:10.1557/jmr.2017.200.
- [9] Y. Ye, J. Chen, Q. Ding, D. Lin, R. Dong, L. Yang, J. Liu, Sea-urchin-like $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{Ag}$ particles: an efficient SERS substrate for detection of organic pollutants, *Nanoscale*. 5 (2013) 5887. doi:10.1039/c3nr01273e.
- [10] M. Shengqian, W. Xi-Sen, Y. Daqiang, Z. Hong-Cai, A Coordinatively Linked Yb Metal–Organic Framework Demonstrates High Thermal Stability and Uncommon Gas-Adsorption Selectivity, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (2008) 4130–4133. doi:doi:10.1002/anie.200800312.
- [11] S. Xie, J. Deng, S. Zang, H. Yang, G. Guo, H. Arandiyani, H. Dai, Au–Pd/3DOM Co_3O_4 : Highly active and stable nanocatalysts for toluene oxidation, *J. Catal.* 322 (2015) 38–48. doi:10.1016/j.jcat.2014.09.024.

