論文特集「超微粒子の化学とその応用」

(日本化学会誌, 1984, (6), p.1042~1049)

© 1984 The Chemical Society of Japan

Co₂(CO)₈ を用いて調製される高活性固定化 コバルト触媒の表面状態と, CO 酸化と エチレン水素化反応におけるその触媒作用

(1983 年 11 月 2 日受理)

山 田 真 人・岩 沢 康 裕^{*,**}

Co₂(CO)₈ を SiO₂ や γ-Al₂O₃ に dry mixing 法により固定化させて得られる C_{3v}-Co₄(CO)₁₂/SiO₂ や D_{2d} あるいは D_{4d}-Co₄(CO)₁₂/Al₂O₃[†] を酸化して得られる (合成図式 1) 固定化 Co₃O₄ 触媒(c) は, 一酸化炭素の酸化 (273 K) やエチレンの水素化 (293 K) において, 従来の含浸法やイオン交換法により得られる担持触媒より 2~3 ケタ以上高い触媒活性を示した。EXAFS (広域 X 線吸収微細構造), UV/VIS 拡散反射, IR, Raman, X 線回折, 電子顕微鏡を基礎にして, Co₂(CO)₈ の固定化反応を出発とした各表面設計過程で形成される固定化構造や環境を検討した。固定化触媒(c) の高活性構造は, 微小 (1.5 nm 以下) raft (いかだ) 状 [Co₃O₄]_n クラスタ (n=3 (Al₂O₃) または 5 (SiO₂)) に存在する配位不飽和な Co³⁺(CUS)-O²⁻(CUS) サイト (CUS: 配位不飽和サイト) (全 Co の 7% (SiO₂) または 12% (Al₂O₃)) であると示唆された。

1 緒 言

遷移金属カルボニルを用いた新しい触媒合成の試みは, (1) 均一系分子触媒と不均一系担持触媒との利点を備えた hybrid 触媒合成, (2) その境界化学の新展開, (3) 特異な触媒物性をもつ表面素材の開発, (4) 不均一系触媒作用の明確化, などの目的をもって, 最近多くの研究例が報告されている¹⁾。しかし遷移金属カルボニルの無機担体(SiO₂, Al₂O₃ など)への担持過程およびそれにつづく触媒反応条件下での熱分解による構造変化は, 以外

と複雑で, 金属 η³-アリル錯体を用いた場合の担体表面との選択反応性や量論的構造転換²⁾のように分子レベルでの理解がされていないものが多い。最近, 著者らは, Fe₃(CO)₁₂³⁾ や Co₂(CO)₈⁴⁾ の SiO₂ や Al₂O₃ への固定化とその表面構造転換の過程を EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) による金属-配位子 (カルボニル, 酸素原子) 結合距離と金属-金属結合距離の決定, IR の ν_{CO} 伸縮振動, UV/VIS 拡散反射による金属-金属軌道や金属-配位子軌道間の吸収ピークの測定などから明らかにし, 担体表面での金属カルボニル種の特異な挙動を見いだしてきた。

本研究では Co₂(CO)₈ を SiO₂ や Al₂O₃ に固定化して得られる種々の表面種の構造, 環境と CO の酸化反応, エチレンの水素化反応における触媒作用について報告する。

横浜国立大学工学部応用化学科, 240 横浜市保土ヶ谷区常盤台

^{**} 現在 東京大学理学部化学教室, 113 東京都文京区本郷

- 1) D. C. Bailey, S. H. Langer, *Chem. Rev.*, **81**, 109 (1981); B. C. Gates, J. Lieto, *Chemtech.*, **10**, 195, 248(1980); B. S. Ramaswamy, *J. Sci. Ind. Res.*, **40**, 644(1981); R. Ugo, R. Psaro, G. M. Zanderighi, J. M. Basset, A. Theolier, A. Smith, *Fundam. Res. Heterogeneous Catal.*, **3**, 579(1979); V. L. Kuznetsov, B. N. Kuznetsov, Yu. I. Yermakov, *Kinet. Katal.*, **19**, 272, 346(1978); A. S. Lisitsyn, V. L. Kuznetsov, Yu. I. Yermakov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **14**, 445 (1980); D. A. Hucul, A. Brenner, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 217(1981); F. R. W. P. Wild, G. Gubitosa, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **148**, 73 (1978); R. B. Bjorklund, R. L. Burwell Jr., *J. Colloid. Interface Sci.*, **70**, 383(1979); M. Ichikawa, *J. Catal.*, **59**, 67(1979); A. Brenner, D. A. Hucul, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2484(1980); R. Nakamura, A. Oomura, N. Okada, E. Echigoya, *Chem. Lett.*, **1982**, 1463.

- 2) Y. Iwasawa, Y. Sato, H. Kuroda, *J. Catal.*, **82**, 289 (1983); Y. Iwasawa, M. Yamagishi, *ibid.*, **82**, 373 (1983); Y. Iwasawa, Y. Nakano, S. Ogasawara, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74**, 2968(1978); Y. Iwasawa, Y. Sasaki, S. Ogasawara, *J. Mol. Catal.*, **16**, 27(1982); Y. Iwasawa, *ibid.*, **17**, 93(1982); Y. Iwasawa, Y. Sasaki, S. Ogasawara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 140; Y. Iwasawa, H. Hamamura, *J. Mol. Catal.*, in press.
- 3) Y. Iwasawa, M. Yamada, S. Ogasawara, Y. Sato, H. Kuroda, *Chem. Lett.*, **1983**, 621.
- 4) Y. Iwasawa, M. Yamada, Y. Sato, H. Kuroda, *J. Mol. Catal.*, **23**, 95(1984).

2 実 験

2.1 触媒調製

コバルト固定化触媒の担体として用いた $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (西尾工業) および SiO_2 (富士デヴィリン化学) は, それぞれ 573, 473 K で空气中 1.5 時間, 熱処理し, さらに 1 時間室温で真空排気 (10^{-5} Torr; 1 Torr = 133.3 Pa) した。表面積は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, SiO_2 が $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった。 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ の固定化は既報のように dry mixing 法により行なった。in situ 処理された $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ や SiO_2 に高純度 (99.9995%) アルゴン下, 所定量の $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (strem chemicals) 粉末を加え, Ar を排気後, 真空下室温で 30 分かきまぜた。 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ と担体表面との固定化反応を完結させるため, さらに, 真空下 313 K で 2 時間熟成した。dry mixing 法は有機溶媒を用いないため, その影響を受けず, 高担持量まで容易に固定化される。また簡便である。こうして得た固定化コバルトカルボニル種は, 酸素による酸化あるいは真空加熱処理により, 種々の表面構造へと転換された。

含浸コバルト触媒は, 通常の方法にしたがい, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を担体に含浸 15 時間放置後水浴上蒸発乾固し, 390 K で 2 時間乾燥後, 473 K 分解を経て, 773 K で空气中 5 時間酸化して得た。

イオン交換コバルト触媒は, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 水溶液を用い, 交換, 汙過, 水洗を経たのち, 390 K で乾燥し 673 K で空气中 2 時間加熱処理して得た。

2.2 反応および分析

反応は閉鎖循環系反応装置 (死容積: $194 \sim 198 \text{ cm}^3$) で行ない, 生成物の分析はガスクロマトグラフ (Adsorb Sil カラム, 1.7 m, 337 K) を用いて行なった。CO 酸化反応は 273 K, $\text{CO} : \text{O}_2 = 24 : 48$ Torr で行なった。エチレンの水素化反応は 293 K, $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{H}_2 = 24 : 48$ Torr で行なった。

表面コバルト種の酸化還元における O_2 や H_2 の取り込みは, 閉鎖循環系 (死容積: 59 cm^3) を用い容量法およびガスクロマトグラフにより決定した。

赤外吸収スペクトルの測定は閉鎖循環系に組み込んだ石英セル ($120 \text{ mm} \phi$ disk) を用い JASCO IR-810 レシオ型分光器により行なった。ラマンシフトは JASCO-R-800 により, $400 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で測定した (Ar レーザー: 514.5 nm , $150 \sim 200 \text{ mW}$)。X 線回折ピークは Rigaku Geigar FLEX により, 対陰極に Cu を用いて測定した。UV/VIS 拡散反射スペクトルは閉鎖循環系に組み込んだ薄型石英セルを用いて JASCO-UVIDEC-505 により得た。粒子径とその分布は電子顕微鏡 (JEOL-200 B) を用いて観察した (15 万倍撮影 60 万倍写真)。

3 結 果

3.1 コバルト固定化触媒合成図式

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を dry mixing 法により, 前処理した SiO_2 や $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面に担持すると二量化し, それぞれ $\text{C}_{3v}\text{-Co}_4(\text{CO})_{12}$ (a) D_{4d} -矩形または D_{2d} -四面体 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ クラスタ (d) として固定化される。これら表面カルボニルクラスターは O_2 による酸化あるいは真空熱処理を経て, 種々の表面構造へと転換される。EXAFS, IR, UV/VIS 拡散反射, TPDE (temperature programmed decomposition), 気相分析に基づく構造転換の各ステップを図式 1 に示した⁴⁾。

3.2 CO 酸化反応

種々の担持コバルト触媒上での一酸化炭素の酸素による酸化反応を図 1 と図 2 に示した。 SiO_2 担持, Al_2O_3 担持触媒とも $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n$ 固定化種 (c) がきわめて高い活性を示し, ほぼ反応物の触媒表面への拡散律速であった。一方通常の含浸法による $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒では同様の反応条件下, CO 酸化反応による CO_2 生成はほとんど観察されない。イオン交換法により得

Scheme 1 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ attachment and subsequent transformations

Fig. 1 CO oxidation with O_2 on various γ - Al_2O_3 -supported cobalt catalysts

- 1: Attached $[Co_3O_4]_n$ (c),
 2: Attached $[Co^{II}]_4$ (f),
 3: Attached $[CoO]_4$ (e),
 4: Impregnated cat., calcined at 823 K,
 5: $[Co(NH_3)_6]Cl_3/Al_2O_3$, followed by decomposition at 673 K

Catalyst; 1~4: 0.287 g (5 wt%), 5: 3.269 g (0.4 wt%)

Fig. 2 CO oxidation with O_2 at 273 K on various SiO_2 -supported cobalt catalysts

- 1: Attached $[Co_3O_4]_n$ (c),
 2: Attached $[Co_3O_4]_n$ (c),
 3: Impregnation cat.,
 4: Attached Co^{II} (b),
 5: Attached Co^{II} (b),
 6: Ion-exchanged cat., decomposed at 673 K,
 7: Cat. after oxidation of 6 at 773 K,
 1, 3, 4: 0.127 g (5 wt%), 2, 5, 6, 7: 1.59 g (0.4 wt%)

られる触媒は、熱分解後でも、773 K, O_2 酸化処理後でも、本実験条件下では実際上不活性であった。 $Co_4(CO)_{12}/Al_2O_3$ (d) の転換反応により得られる $[CoO]_4/Al_2O_3$ (e) はこれらより活性であり、また (e) と表面 OH 基との反応により得られる trigonally にひずんだ 4 配位 Co^{II}/Al_2O_3 (f) は図 1 に見られるようにイオ

Fig. 3 Variation of initial rate of CO oxidation with the Co-loadings in the SiO_2 -attached $[Co_3O_4]_n$ catalysts

Catalyst: 1g,
 React. temp.: 273 K

Fig. 4 CO oxidation on $[Co_3O_4]_n/SiO_2$ (c) at 273 K in the absence of O_2 and effect of O_2 addition on CO_2 formation

Catalyst: 0.197 g (5 wt%)

ン交換触媒や含浸触媒より 240 倍高活性であった。 SiO_2 表面の二価コバルト (b) は Al_2O_3 表面の相当する Co^{II} 種 (f) にくらべはるかに活性は低い。種々の触媒の活性序列はつぎのとおりである。

$[Co_3O_4]_n/SiO_2$ 固定化種 (c) の CO 酸化活性の Co 担持量依存性を図 3 に示した。Co 担持量の増加とともに 2.5 wt% (Co/ SiO_2) 付近から急に活性が上昇し約 6 wt% 以上の高担持量では活性が減少することが見いだされた。

$[Co_3O_4]_n/SiO_2$ (c) を 773 K で排気後、273 K で CO のみ導入すると導入直後に、すみやかな CO_2 生成が見られるが、そこで

Fig. 5 CO_2 formation on the attached $[\text{Co}^{\text{II}}]_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (f) in the course of CO alone (Stage I) $\rightarrow$ evacuation $\rightarrow \text{O}_2$ (Stage II) $\rightarrow$ evacuation $\rightarrow \text{CO}$ (Stage III)

$\text{CO} : 3.23 \times 10^{-4} \text{ mol}$

Fig. 6 Ethylene hydrogenation on various cobalt catalysts at 293 K

- 1: $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c), reduced with H_2 at 723 K for 1 h,
  - 2: $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c),
  - 3: Impreg. cat., reduced with H_2 at 723 K for 1 h,
  - 4: $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{SiO}_2$ (c), reduced with H_2 at 723 K for 1 h,
  - 5: Ion-exchanged cat.,
  - 6: $[\text{Co}^{\text{II}}]_4/\text{Al}_2\text{O}_3$,
  - 7: Impreg. cat.,
- $\text{Co} : 3.97 \times 10^{-4} \text{ mol}$

反応は停止する (図4)。そのときの全 CO_2 生成量は担体上への吸着の影響を除くため, 気相 CO を排気後 500°C までフラッシュ脱離を行ない求めた。その値は表1に与えられているように, Co 原子あたり 0.07 であった。同様に $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒(c)で 0.12 であった。(c)/ SiO_2 上に 273 K で CO のみ導入し, 反応が停止したのち, 図4で示したように O_2 を添加するとふたたび CO_2

Table 1 The amounts of CO_2 formed in the reaction with CO at 273 K and H_2 consumed in the reduction with H_2 at 723 K

Catalyst	CO_2/Co	H_2/Co
$[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{SiO}_2$ (c)	0.07	0.11
$[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c)	0.12	0.195
$\text{Co}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$ (b)	0	0.048
Impreg. cat. (SiO_2)	—	0.35
Impreg. cat. (Al_2O_3)	—	0.40
Ion-exchanged cat. (SiO_2)	—	0.048
Ion-exchanged cat. (Al_2O_3)	—	0.042

生成が触媒的に進行し, その速度は図2と同様きわめて速い。

一方, $[\text{Co}^{\text{II}}]_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (f) に CO を導入しても CO_2 の生成はまったく見られない (図5)。気相 CO を 15 秒排気後 O_2 を導入すると CO_2 が生成し ($\text{CO}_2/\text{Co}=0.95\%$), さらに O_2 排気後 CO を導入すると $\text{CO}_2/\text{Co}=1.9\%$ の CO_2 が生成した。

3.3 エチレン水素化

図6に酸化あるいは還元処理をした固定化触媒(c), 固定化触媒(f), 酸化あるいは還元処理をした含浸触媒, およびイオン交換触媒上での 293 K におけるエチレン水素化反応を示した。活性の序列はつぎのとおりである。

還元 $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{Al}_2\text{O}_3 > [\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{含浸触媒}$
 (723 K 還元) $>$ 還元 $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{SiO}_2 \gg \text{イオン交換触媒}$
 媒 $> [\text{Co}^{\text{II}}]_4/\text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{含浸触媒}$

3.4 固定化コバルト触媒の還元特性

表1に種々の担持コバルト触媒を H_2 で 723 K, 1時間還元したときのコバルト原子あたりの水素消費量を示した。 Co_3O_4 含浸触媒では, SiO_2 を担体とした場合, 平均価数 2+に, また Al_2O_3 担体のときは 1.9+に還元される。一方イオン交換触媒では Co の 4~5%程度しか H_2 消費が見られなかった。 $\text{Co}(\text{CO})_8$ から得られる固定化触媒 $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{SiO}_2$ (c) では 0.11 H_2/Co が取り込まれ, $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c) ではそれより多い 0.195 H_2/Co が消費され, 同時に H_2O が生成した。固定化触媒(c)は相当する含浸触媒よりかなり還元されにくいことがわかる。担持量が 0.4 wt% の $\text{C}_{3v}\text{-Co}_4(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$ から O_2 酸化して得られる触媒ではほとんどイオン交換触媒と同じであった。

3.5 UV/VIS 拡散反射, ラマン, X線回折および電子顕微鏡による表面コバルト種の検討

既報のように⁴⁾, 0.4~5 wt% 固定化 Co^{II} イオン(b)は $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$, $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$, $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{A}_1$ の3本の d-d 吸収ピークを示す4配位構造をとる (図7)。5 wt% 担持 $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{SiO}_2$ (c) は 450 と 700 nm に Co_3O_4 スピネルと同様のピークを与えた。しかし低担持量では $\text{C}_{3v}\text{-Co}_4(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$ (a) を 773 K で O_2 酸化しても主として4配位 Co^{II} イオンが形成され(c)を選択的に得ることはできなかった。図8に示したX線回折ピークは, 773 K O_2 酸化処理した含浸触媒が SiO_2 および Al_2O_3 担持とも, Co_3O_4 スピネルが生成していることを示す。電子顕微鏡によればこの Co_3O_4 粒子の直径は SiO_2 , Al_2O_3 表面とも 2.0~5.0 nm に分布していた。一方固定化 $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{SiO}_2$ 種(c)は1.0~1.5 nm 平均 1.3 nm ときわめて小さく, また薄い。 $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c) では電子顕微鏡で観察されず, 同様の粒径の単分子量 raft クラ

Fig. 7 UV/VIS Diffuse reflectance spectra of attached catalysts

- 1: $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{SiO}_2$ (5 wt%),
 2: $\text{Co}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$ (b),
 3: $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{SiO}_2$ (0.4 wt%),
 4: $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{SiO}_2$ (7.6 wt%)

Fig. 8 X-Ray diffraction peaks

- (A): Co_3O_4 spinel,
 (B): $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{SiO}_2$,
 (C): $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{Al}_2\text{O}_3$,
 (D): Impreg. cat. (SiO_2),
 (E): Impreg. cat. (Al_2O_3)

スターかまたは 1.0 nm 以下のクラスターと示唆された。図 9 のラマンスペクトルでも含浸 Co_3O_4 触媒は Co_3O_4 スピネルのスペクトルと同様 693, 524, 485 cm^{-1} にピークをもち、またそれらの強度比も同様であった。しかし、固定化種(c)の 500 cm^{-1} 付近の二つのピークの強度比は非常に大きな違いを見せている (図 9), SiO_2 と Al_2O_3 ではピーク位置が後者の方が少し高波数側に観察された。

Fig. 9 Raman spectra of Co_3O_4 spinel (1), SiO_2 -attached $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n$ (2), Al_2O_3 -attached $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n$ (3), impreg. cat. (SiO_2) (4), and impreg. cat. (Al_2O_3) (5)

Fig. 10 IR spectra of ^{14}NO and ^{15}NO adsorbed on γ - Al_2O_3 -attached $[\text{Co}^{\text{II}}]_4$ species

- 1: NO adsorption at 293 K, followed by evacuation for 1 min,
 2: Heating to 373 K under vacuum,
 3: Heating to 473 K under vacuum,
 4: ^{15}NO adsorption at 293 K, followed by evacuation for 1 min,
 5: Base line

3.6 固定化 $[\text{Co}^{\text{II}}]_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (f) および $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c) 上の吸着 NO

trigonally にひずんだ Td 対称の Co^{II} イオンは予想どおり強い NO 吸着を示し, 1867 と 1782 cm^{-1} にツイン型 NO の IR 吸収が観察された (図 10)。このツイン型 NO は 373 K 排気でもほとんど脱離せず, 吸収ピークは 473 K 排気で徐々に減少した。

Fig. 11 IR spectra of NO adsorbed on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -attached $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n$ species (c) (1~3) and impregnation catalyst (4~5)

- 1: NO adsorbed on (c) at 293 K, followed by evacuation for 1 min,
- 2: Evacuation at 323 K for 5 min,
- 3: Base line for 1~2,
- 4: NO adsorbed on the impreg. cat. at 293 K, followed by evacuation for 1 min,
- 5: Baseline for 4

その間, ピーク波数は変化せず, 線形吸着種も現われず, 5 wt% 担持 $[\text{Co}^\text{II}]_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (f) の Co^II 環境はほとんど一様であると示唆される。 ^{15}NO では 1846 と 1759 cm^{-1} に同位体シフトした。

$[\text{Co}_3\text{O}_4]_n/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c) の吸着 NO のピークは 1874 と 1800 cm^{-1} に見られ, (f) のものより高波数であった (図 11)。このツィン型 NO は 323 K までの排気でかなり脱離するがやはり吸収ピーク位置は変化しない。一方含浸 Co_3O_4 触媒は 1839 cm^{-1} に相対的に幅の広い線形吸着 NO ピークを示した。

4 考 察

図 1 と図 2 からわかるように, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ から得た固定化種 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$ (a) あるいは $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (d) を 773 K で O_2 酸化して調製した $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n$ 表面種 (c) は, $\text{Co}(\text{NO})_2$ を用いて含浸法により得られる通常の担持 Co_3O_4 触媒にくらべ, 2~3 ケタ高い触媒活性を示した。従来のコバルト触媒が, 373 K 以上の高温領域で酸化触媒作用が認められているのに対し, 固定化コバルト触媒 (c) は 273 K でも気相拡散律速になるほど高活性をもつことは驚くべきことである。また一般的に高活性 CO 酸化触媒として知られている Pt や Pd 触媒よりもかなり高い活性といえる。

SiO_2 表面の $\text{C}_{3v}\text{-Co}_4(\text{CO})_{12}$ と表面ヒドロキシル基との反応 (図式 1) により得られる Td 対称の Co^II イオン (b) (Co-O-Si に基づくラマンシフトは 975 cm^{-1}) は含浸触媒同様活性は低い。しかし UV/VIS 拡散反射スペクトルから (b) と同じ Td- Co^II の存在が指摘されるイオン交換触媒よりはかなり触媒活性は高い。イオン交換触媒は O_2 で高温酸化しても Co^II は安定で大きな活性の変化は見られなかった。イオン交換触媒の Co 担持量は

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と交換可能な担体表面の水素イオン量に限定されてしまうのに対し, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ の dry mixing 法による固定化では, 表面単分子層までの低~高担持領域を任意に設計でき, また交換後の水の除去・乾燥あるいは NH_3 配位子の熱分解除去を必要としない。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面で $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (d) (D_{4d} -矩形または D_{2d} -四面体構造, C_{3v} の Co-Co 結合距離 (0.249 nm) より少し長い 0.254 nm Co-Co 結合 (EXAFS)) と O_2 との量論反応により得られる $[\text{CoO}]_n$ (n はおもに 4)⁴⁾ (e) は含浸触媒より高い酸化活性を持ち, また (e) と担体表面のヒドロキシル基との反応により得られる $[\text{Co}^\text{II}]_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (f) は相当する SiO_2 上の Co^II (b) にくらべはるかに高活性である。(a) から (b) への転換が Co-O-Co 結合をもつ表面種を経ないで調製されるのに対し, (f) では 0.205 nm (EXAFS) の Co-O 結合距離 (CoO 結晶の 0.213 nm より短い) をもつ $[\text{CoO}]_4$ から得られるため, Co-O-Co 結合が一部保持されて, 単核というより $[\text{Co}^\text{II}]_4$ (たとえば $[\text{Co}^\text{II}-\text{O}-\text{Co}^\text{II}]_2$) と近接して Co^II が固定化されていると思われる。UV/VIS 拡散反射は (b) にくらべ (f) の方がより大きく trigonally にひずんでいることを示唆する。

$[\text{Co}^\text{II}]_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (f) における Co^II への NO 吸着は, 図 10 に見られるように 1867 と 1782 cm^{-1} にツィン型吸収を示し, Td 構造から予想される配位不飽和性と一致する。また吸収位置は排気による NO 脱離にともないほとんど変化せず, Co^II -ツィンサイトの一様性が指摘される。担体表面に固定化された Co^II 種 (f) の環境と電子状態は同じ Td 対称をもつゼオライト空孔中の Co^II とかなり異なっている (ゼオライト (X および Y)- Co^II のツィン NO は 1900~1905 cm^{-1} と 1815~1820 cm^{-1})⁵⁾。

SiO_2 上の高活性 $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n$ (c) の Co 担持量に対する CO 酸化活性依存性 (図 3) は約 5 wt% (Co/ SiO_2) 担持で最大活性を示す。0.4~2.6 wt% の低担持固定化触媒の UV/VIS 拡散反射スペクトル (図 7) は, かなりの割合の Td- Co^II イオンの存在を示す。低担持の場合 (a) → (c) の転換よりも表面ヒドロキシル基との反応 (a) → (b) の方が優先しやすいことになる。6 wt% 以上の高担持で活性が減少するのは, 徐々に含浸触媒類似の三次元 Co_3O_4 スピネル種が生成してくるためであり, 事実, 高担持量では若干の Co_3O_4 結晶成長が見られた。約 4~6% の担持量では Co_3O_4 スピネル類似の特殊な表面クラスターが生成していると思われる。

高活性固定化触媒 (c) は Co_3O_4 に特有な⁶⁾ 450 nm と 750 nm の吸収 (図 7) を示すが, まったく X 線回折ピークを与えない (図 8)。電子顕微鏡では SiO_2 担体のとき, 1.0~1.5 nm (平均 1.3 nm) の Co 粒子像 (raft) が観察される。 Al_2O_3 では観測できず, 1.0 nm 以下の薄い raft クラスターと思われる。含浸 Co_3O_4 触媒は 2~5 nm の粒径分布が観察された。特異な固定化 $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n$ クラスター (c) は基本的には Co_3O_4 スピネルと同様のラマンシフト (図 9) を示すが, 低波数の二つのピーク強度比がスピネル結晶とは極端に異なり表面 raft 構造の非対称性 (表面に // と ⊥) が反映されている。(c) に吸着したツィン型 NO (1874

5) J. H. Lunsford, P. J. Hutta, M. J. Lin, K. A. Windhorst, *Inorg. Chem.*, **17**, 606 (1978).

6) M. A. Apecetche, M. Houlla, B. Delmon, *Surf. Interface Anal.*, **3**, 90 (1981).

cm^{-1} と 1800 cm^{-1} (図 11) は $[\text{Co}^{\text{II}}]_4/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{f})$ 上の NO (図 10) より高波数に現われるが, (c) を 293 K, CO で還元したのち NO を導入しても ν_{NO} ピークはほとんど現われないことからこのツイン型ピークは, CO 酸化反応サイトに吸着した NO によるものと思われる。一方, 含浸 Co_3O_4 触媒の吸着 NO は, 線形種に基づく 1839 cm^{-1} に少し幅の広いピークを示した (図 11)。このように高活性固定化触媒 (c) の活性コバルトイオンは通常の担持 Co_3O_4 触媒より配位不飽和性が高い。

以上のように, (1) Co-O-Co 結合を含むクラスターは活性であること, (2) Td-Co^{II} イオンから Co_3O_4 スピネル構造に成長する途中の表面クラスターが高活性であること, (3) 1.5 nm 以下の薄い raft 状クラスターであること, (4) 電子状態および Co-O-Co の振動モードは Co_3O_4 スピネルに類似していること, (5) 活性点に含まれる Co イオンは, Td-Co^{II} より少し陽イオンのため, 二つの空配位座をもつ配位不飽和な環境にあることから, 一酸化炭素酸化反応の活性点近傍の構造として図 12 を提案した。図 12 は Co_3O_4 スピネルの (110) 面の投影図に対応するが, 1~3 層までの単位格子の一部である。 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (a) や $[\text{CoO}]_4$ (e) から (c) に転換するとき, 一部表面ヒドロキシル基と反応することから, 図 12 の酸素原子の一部は元来ヒドロキシル基であった酸素原子であり, それにより表面固定化されクラスター構造を安定に保持していると思われる。またそのため, 部分的にひずんでいるが, 平均 Co-O 結合距離は担持 Co_3O_4 触媒⁷⁾と同様約 0.18 nm と推定される。

完全酸化活性と金属-酸素結合生成熱との間には相関が見出されている⁸⁾。また格子酸素の塩基性と酸化活性との相関も報告されている⁹⁾。図 4 の結果は, $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n(\text{c})$ の高活性酸素の CO 酸化反応への関与を指摘する。したがって, 高活性固定化触媒 (c) 上での CO 酸化反応は, Co_3O_4 上への吸着酸素 ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-O}$)¹⁰⁾ というよりも $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n$ の活性酸素の酸化力による二段階 redox 機構 (式 1, 式 2) で説明される。

Fig. 12 A model for active sites containing a $\text{Co}^{3+}(\text{CUS})\text{-O}^{2-}(\text{CUS})$ pair (CUS: coordination unsaturation site), based on Co_3O_4 spinel (110) face

表 1 が示すように, Co あたり 0.07 (SiO_2)~0.12 (Al_2O_3) が 273 K で, CO と反応し CO_2 を生成するから, $n=5, x=1/5$ (SiO_2) および $n=3, x=1/3$ (Al_2O_3) となる。電子顕微鏡からも SiO_2 上のクラスターの方が Al_2O_3 のものより大きい。こうして図 12 の 4 配位 $\text{Co}_A^{\text{III}}(\text{CUS})$ (CUS: 配位不飽和サイト) に弱く吸着した CO 分子と $\text{O}_B^{2-}(\text{CUS})$ との反応により CO_2 が生成する。 $x=1/3\sim 1/5$ の値はクラスター構造で決まる $\text{Co}^{3+}(\text{CUS})\text{-O}^{2-}(\text{CUS})$ の数と, 還元による ($\text{O}^{2-}(\text{CUS})$ 欠陥生成) 部分的再配列 (ひずみ) により限定される (それ以上還元されない)。還元により Co^{III} がひずみ基定状態が $^1\text{A}_{1g}$ から $^5\text{E}_g$ に変化すると報告されている¹¹⁾。 Co_3O_4 スピネルでは表面に露出する Co^{III} は 0.3% に過ぎないが, 固定化クラスターの表面 $\text{Co}^{\text{III}}(\text{CUS})$ ははるかに多い。723 K では O_B^{2-} サイトだけでなく他の $\text{Co}^{\text{III}}\text{-O-Co}^{\text{III}}$ サイトも反応する (表 1)。

図 6 に見られるように, O_B^{2-} 欠陥表面 (反応条件下で生成) は, エチレン水素反応に高い活性を示す。一方, 通常の担持 Co_3O_4 触媒は 723 K で水素還元することなしには, まったく活性が見られない。

以上のように $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ から担体表面で段階的な転換ステップにより合成される表面 $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n$ ($n=3\sim 5$) クラスターは, 従来の担持触媒にくらべきわめて高い触媒活性を示した。

11) D. Mehamdjiev, E. Nikolova-Zhecheva, *J. Catal.*, **65**, 475(1980).

- 7) R. B. Greeger, F. W. Lytle, R. L. Chin, D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1232(1981).
- 8) M. Iwamoto, Y. Koda, N. Yamazoe, T. Seiyama, *ibid.*, **82**, 2564(1978).
- 9) M. Ai, *J. Catal.*, **54**, 426(1978).
- 10) G. A. El-Shobaky, I. F. Hewaidy, Th. El-Nabarawy, *Surf. Tech.*, **10**, 311(1980).

Special Articles on

Chemistry of Fine Particles and Applications

Surface Characterization of Highly Active Cobalt Catalysts Derived from $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and the Catalyses in CO Oxidation and Ethylene Hydrogenation

Makoto YAMADA and Yasuhiro IWASAWA*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Yokohama National University; Tokiwadai,
Hodogaya-ku, 240 Yokohama-shi Japan

** Present address: Department of Chemistry, Faculty of Science,
The University of Tokyo; Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan

SiO_2 - or $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -attached $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n$ catalyst(c) in Scheme 1 was obtained by the controlled oxidation of $\text{C}_{80}\text{-Co}_4(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$ (a) or $\text{D}_{2a}\text{- or D}_{4a}\text{-Co}_4(\text{CO})_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (d), derived from $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ attached on SiO_2 or $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectively. The $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n$ catalysts showed remarkably higher activities for CO oxidation at 273 K(Fig.1 and Fig.2) and ethylene hydrogenation at 293 K(Fig.6) than the conventional impregnated or ion-exchanged cobalt catalysts by more than two orders of magnitude. The surface species of the catalysts were characterized by EXAFS (extended x-ray absorption fine structure), UV/VIS diffuse reflectance, IR and Raman spectra, x-ray diffraction, and electron microscopy. The results suggest that the high activity of the attached catalyst(c) can be attributed to small(<1.5 nm) thin raft-like $[\text{Co}_3\text{O}_4]_n$ cluster ($n=3(\text{Al}_2\text{O}_3)$ or $5(\text{SiO}_2)$) which have coordinatively unsaturated $\text{Co}^{3+}(\text{CUS})\text{-O}^{2-}(\text{CUS})$ pairs (CUS: coordination unsaturation site) (7%(SiO_2) or 12%(Al_2O_3) of total Co ions).