

## 多元金属ナノ粒子触媒の再生処理による局所構造変化の XAFS 分析 XAFS Analysis of Local Structure of Regenerated Multi-Metallic Metal Nanoparticle Catalysts for Selective Deoxygenation

水垣 共雄<sup>a</sup>, 満留 敬人<sup>a</sup>, 山口 渉<sup>a</sup>, 平井 雄一郎<sup>b</sup>, 中谷 哲<sup>b</sup>, 福住 謙亨<sup>b</sup>  
Tomoo Mizugaki<sup>a</sup>, Takato Mitsudome<sup>a</sup>, Sho Yamaguchi<sup>a</sup>,  
Yuichiro Hirai<sup>b</sup>, Tetsu Nakatani<sup>b</sup>, Noriyuki Fukuzumi<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 大阪大学大学院基礎工学研究科, <sup>b</sup> 株式会社ダイセル  
<sup>a</sup>Osaka University, <sup>b</sup>Daicel Corporation

カルボン酸誘導体の水素化脱酸素反応に高活性・高選択性を示す Pt-Mo 触媒の開発を行った。酸化チタンを担体として白金とモリブデンを共含浸法により担持した酸化チタン固定化 Pt-Mo 触媒では、反応の進行とともに Mo 酸化物種は 6 価からおおよそ 4 価へ還元されていることがわかった。さらに、Mo 種の還元が進行すると活性が低下することから、再酸化処理の検討を行い、Mo 種の酸化状態を再生することで活性が戻ることを XAFS から明らかにした。

キーワード：XANES、モリブデン酸化物、白金ナノ粒子、酸化チタン、水素化脱酸素反応

### 背景と研究目的：

我々の研究グループでは、これまでに酸素含有率の高いバイオマス由来化合物から脱酸素による有用化成品への変換を目的として高機能固体触媒の開発を行っている [1-4]。米国エネルギー省はバイオマス由来の有用な化成品原料として TOP15 化合物を提案しており、その中には種々のカルボン酸が含まれている [5]。非可食バイオマス由来のカルボン酸類の還元により得られるアルコール類は極めて有用な化成品であり、これまでも還元的な手法で種々の触媒系が報告されているが、高水素圧や高温が必要であるなど、より温和な条件で高活性を示す固体触媒の開発が望まれている。これまでに我々は、バイオマス由来化合物であるレブリン酸の還元により、ポリエステルやポリウレタン原料として重要な 1,4-ペンタンジオールを高選択的に与える高機能固体触媒を報告している [4]。特に、白金ナノ粒子(Pt)と Mo 酸化物(MoO<sub>x</sub>)を組み合わせた Pt-Mo 触媒は、カルボキシル基などアシルカルボニル基の水素化脱酸素に高い活性と選択性を示す [3, 4]。有機溶媒中での反応では、担体として酸化ジルコニウムなどの酸化物担体が有用であることがわかっており、これまでの XAFS 測定実験から、Pt-Mo/ZrO<sub>2</sub> 触媒の担体上の Pt 種は反応前の PtO<sub>2</sub> 類似の酸化物種が、反応後には 0 価のナノ粒子を形成していることを明らかにしている。一方、Mo 種については担持量が少なく、担体の Zr の蛍光による影響が大きいため、蛍光法での XANES 測定が困難という課題があった。上記の各種還元反応において、酸化チタンを担体に用いた触媒が、比較的高い活性を示すことを見出した。そこで本申請課題では、酸化チタン固定化 Pt-Mo 触媒において、蛍光法 Mo K 殻 XANES 測定により、還元反応前後と触媒の再使用時の酸化処理による Mo 種の化学状態の解析を行った。

### 実験：

酸化チタン固定化 Pt-Mo 触媒(Pt-Mo/TiO<sub>2</sub>)は、白金塩とモリブデン塩の混合物水溶液を用いた含浸法により調製し、空気中で焼成処理を行った。Mo K 吸収端 Quick XAFS 測定は、SPring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 を使用した。XAFS 測定に際して分光結晶には Si(311)を用い、19 素子 SSD 検出器を用いた蛍光法測定を行った。XAFS 測定用の参照用試料は、直径 10 mm のディスク状に成型し透過法にて測定を行った。水素化反応はテフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブ中で、触媒を水溶媒中、水素圧 5 MPa、130 °Cで行った。反応後の触媒はグローブボックス中、アルゴンガス雰囲気下でディスク状に成型・密閉し、不活性ガス雰囲気を保持して測定を行った。データ解析は Demeter 0.9.21 を使用した。

## 結果および考察：

Pt-Mo/TiO<sub>2</sub> 触媒 (fresh: 還元反応前、used: 反応後) とリファレンス化合物のMo K殻XANES測定を行った結果をFig.1に示す。リファレンス化合物である(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> (Mo<sup>6+</sup>のリファレンス化合物)のMo K殻のXANES スペクトルでは、吸収端付近の19997 eVに特徴的なプリエッジピークが見られる。反応前の触媒であるPt-Mo/TiO<sub>2</sub> freshでは、(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> とよく似たプリエッジピークをもつ吸収スペクトルが得られた。4価のMo酸化物の参照化合物であるMoO<sub>2</sub>では、(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> に比べて吸収端は低エネルギー側へシフトし、かつプリエッジピークは見られない。4時間の反応後の触媒であるPt-Mo/TiO<sub>2</sub> used (4h)、さらに反応時間を延長したPt-Mo/TiO<sub>2</sub> used (24h)では、吸収ピークはMoO<sub>2</sub>と同様の吸収端位置まで低エネルギー側へシフトしており、fresh触媒で見られたプリエッジピークは、強度が低下しショルダーピークとなった。これらの結果から、触媒反応前のPt-Mo/TiO<sub>2</sub> freshでは、Mo種はTiO<sub>2</sub>上でほぼ6価のMo酸化物として固定化されており、水素加圧下での水素化反応条件下では、MoO<sub>2</sub>のような4価のMo酸化物種に還元されていると考えられる。このとき、Mo<sup>6+</sup>種に由来するショルダーピークがわずかに残っていることから、Mo<sup>6+</sup>の配位構造をとりつつMo種の還元が進行したMoO<sub>x</sub>が主に存在していると考えられる。従ってPtとMoは合金状態ではなく、Ptナノ粒子とMoO<sub>x</sub>クラスターがTiO<sub>2</sub>担体上に高分散担持されていることが示唆される。また、還元されたMo種を酸素雰囲気下で処理したPt-Mo/TiO<sub>2</sub> O<sub>2</sub> では、プリエッジピークの強度がフレッシュの状態に近い程度まで増大した。O<sub>2</sub>処理によって過度に還元されたMo種の酸化状態を再生できたと考えられる。

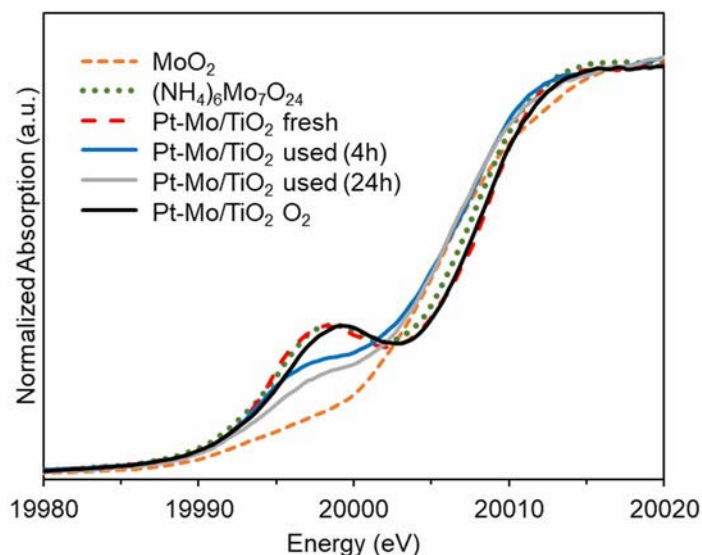


Figure 1 Mo K-edge XANES spectra of Pt-Mo/TiO<sub>2</sub> and reference Mo compounds.

## 今後の課題：

今回の実験ではEXAFS領域を解析するだけのデータが得られなかった。今後は、EXAFS領域における還元雰囲気、参加雰囲気でのin situ XAFS測定を行うことで、Mo種の前処理や失活後の再生処理による局所構造変化と化学状態の変化を明らかにしたい。

## 参考文献：

- [1] T. Mizugaki, K. Kaneda, *Chem. Rec.*, **19**, 1179–1198 (2019).
- [2] T. Mizugaki, K. Togo, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Sci. Rep.*, **7**, 14007 (2017).
- [3] T. Mizugaki, K. Togo, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **4**, 682–685 (2016).
- [4] T. Mizugaki, Y. Nagatsu, K. Togo, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Green Chem.* **17**, 5136–5139 (2015).
- [5] Top Value Added Chemicals from Biomass Vol. I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas; T. Werpy, G. Petersen, Eds.; U.S. Department of Energy: Washington, DC, 2004.