

バイオマス由来化合物の高効率変換にむけた
高活性金属ナノ粒子触媒の局所構造解析
**Characterization of Fine Structures of High Performance Metal
Nanoparticle Catalysts for Biomass Transformations**

金田 清臣^{a,b}, 前野 禅^b, 満留 敬人^b, 水垣 共雄^b,
實川 浩一郎^b, 松田 洋和^c
Kiyotomi Kaneda^{a,b}, Zen Maeno^b, Takato Mitsudome^b, Tomoo Mizugaki^b,
Koichiro Jitsukawa^b, Hirokazu Matsuda^c

^a大阪大学太陽エネルギー化学研究センター, ^b大阪大学大学院基礎工学研究科,
^c株式会社ダイセル
^{a,b}Osaka University, ^cDaicel Corporation

バイオマス由来化合物の高効率変換を目的として、フラン化合物の水素化分解反応に高活性・高選択性を示す固定化金属触媒の開発を行った。活性中心金属種の構造解析に XAFS 法を用いた。ハイドロタルサイトに含浸法により白金を担持したハイドロタルサイト担持 Pt 触媒では、水素化分解反応後も Pt(0)ナノ粒子の状態を維持していることが XAFS により示唆された。

キーワード： XAFS、触媒、金属ナノ粒子、バイオマス変換

背景と研究目的：

地球温暖化対策としての二酸化炭素の排出抑制や、資源・エネルギー源の多様化の観点から枯渇性化石資源を代替する循環型資源として、カーボンニュートラルなバイオマス資源の利用が注目されている。セルロースやリグニンなどの非可食原料は、食糧バランスに影響しないためその高度利用が期待されている。これらの原料から得られるフラン化合物は、工業用溶剤やディーゼル燃料の添加剤などで用いられているが、高付加価値な化学品としての利用は限られており、これらのバイオマス由来原料を「高付加価値化成品」へ高効率に変換する手法の開発が期待されている。これまでに種々の触媒的変換法が精力的に研究されており、工業的実用化に向けた研究が今後ますます進展すると考えられる。フルフラールやフルフリルアルコールなどのフラン化合物を有用物質へ変換する方法の一つとして水素化分解反応が挙げられる。水素化分解法により得られるジオールやモノオールは、溶媒やポリエステル、ポリウレタン原料として極めて重要である。例えば、フルフラールからは炭素数 5 のジオール類が得られ、ポリマー原料や化粧品用途に用いられる。これらの原料から高選択的にジオールやモノオールを合成するプロセスが開発できれば、枯渇性化石資源から再生可能資源への原料転換とともに、二酸化炭素の排出を抑制する環境調和型プロセスが可能となる。

我々の研究グループでは、これまでにバイオマス由来化合物の高選択的変換に注目し、グリセロールの高度変換を目的として種々の固体触媒の開発を行ってきた、Pt-Al-W 触媒系および銅ナノ粒子担持酸化アルミニウムが、それぞれ 1,3-プロパンジオールおよび 1,2-プロパンジオールへの高選択的水素化分解反応に高活性を示すことを見出してきた[1-3]。最近では、グリセロールのアセチル化と酸化・水素化を組み合わせた高選択的な 1,3-ジアセチルグリセロールのワンポット合成反応系や[4]、固体酸触媒によるグリセロールの選択的アセチル化反応を報告している[5]。本研究では、フラン化合物の選択的水素化分解反応に高活性を示す白金ナノ粒子担持触媒の開発を行い、高輝度放射光を用いた XAFS 法による白金ナノ粒子の局所構造解析を検討した。

実験：

白金ナノ粒子担持触媒は、白金塩水溶液と種々の無機担体を用いた含浸法と焼成処理により調製した。Pt L_{III} 殻の透過法 Quick XAFS 測定は、SPring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 にて、分光結晶に Si(311)を用いて行った。反応前後の触媒について、試料を窒化ホウ素で希釈した後、

ディスク状に成型、密封し測定に供した。リファレンス化合物には Pt フォイルおよび酸化白金 (PtO₂)を用いた。データ解析には REX2000 ver.2.5.7(リガク)を使用した。

結果および考察：

フラン化合物の水素化分解触媒として機能する白金担持触媒として、塩基性層状粘土鉱物であるハイドロタルサイト(HT)を担体とするハイドロタルサイト固定化白金ナノ粒子触媒(Pt/HT)の Pt L_{III}殻透過法 Quick XAFS 測定を行った。

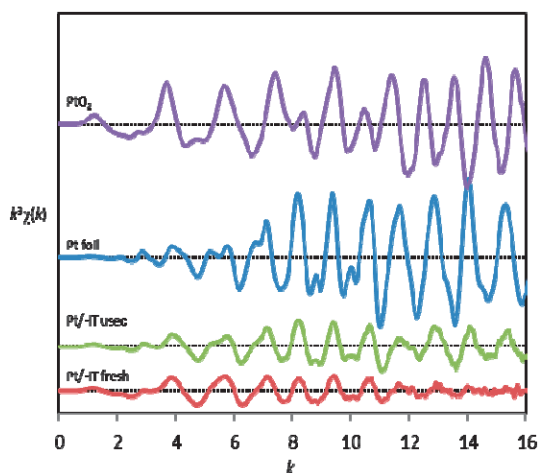


Fig.1. $k^3\chi(k)$ Pt L_{III}-edge XAFS spectrum of various Pt samples.

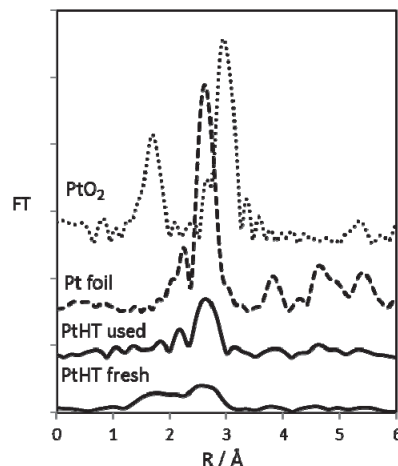


Fig.2. Fourier-transforms of Pt L_{III}-edge XAFS spectrum of various Pt samples.

Fig.1 に示すように、HT に担持した Pt 種の $k^3\chi(k)$ スペクトルは、リファレンス化合物である Pt フォイルと比較すると振幅は弱いものの周期はよく似ており、反応前後の Pt/HT では主に Pt(0)種が存在すると考えられる。また、含浸担持、焼成処理のみの反応前の Pt/HT 触媒(Pt/HT fresh)に比べて反応後の Pt/HT(Pt/HT used)では、振幅の強度が大きくなっている。これらの試料の XAFS スペクトルのフーリエ変換図を Fig.2 に示す。水素化分解反応前の Pt/HT fresh では、1.5-3 Å にかけて Pt-O シェルと Pt-Pt シェルによるブロードなピークがあらわれた。一方、水素化分解反応後の Pt/HT 触媒(Pt/HT used)では、Pt-O シェルに由来するピークが消失し、Pt-Pt シェルに由来するピークのみとなり、反応中に Pt-O 種が還元されていることを示している。2.7 Å 付近の Pt-Pt シェルのピーク強度は、反応前よりも強度が大きくなっているが、Pt フォイルに比べて極めて小さく、ナノサイズの白金粒子の生成が示唆される。これらの結果から、Pt/HT 触媒は、Pt 種の含浸担持、焼成処理により Pt ナノ粒子を生成し、水素化分解反応後は一部残存した酸化物種が還元されたと考えられる。反応後の触媒は空気中での保存性もよく、Pt(0)を維持している。反応後の Pt/HT 触媒の透過型電子顕微鏡(TEM)観察では、平均粒子径約 3.7 nm の白金ナノ粒子の生成が確認されており、XAFS 測定結果は TEM 観察結果とも一致している。

今後の課題：

Pt/HT 触媒は反応後には還元されたナノ粒子の状態が存在することがわかった。水素雰囲気下では、水素の解離吸着により酸化状態が変化すると考えられる。これまでに報告した Pt-Al-W 系触媒[1, 2]との比較を行うことで、水素雰囲気下での Pt ナノ粒子の酸化状態や担体の電子的効果の解明が期待され、特異な選択性を示す Pt/HT 触媒の機能解明が進むと考えられる。

参考文献：

- [1] K. Kaneda et al., *ChemSusChem*, **6**, 1345, (2013).
- [2] K. Kaneda et al., *Chem. Lett.*, **41**, 1720, (2012).
- [3] K. Kaneda et al., *Chem. Lett.*, **42**, 729, (2013).
- [4] K. Kaneda et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2**, 574, (2014). *ACS Editors' Choice*, February 3, 2014.
- [5] K. Kaneda et al., *Heterocycles*, **84**, 371, (2012).