

バイオマス変換に高活性を示すバイメタル金属ナノ粒子固定化触媒の  
XAFS 法による局所構造解析  
XAFS Analysis of Local Structure of Supported Bimetallic Nanoparticle  
Catalysts for Biomass Valorization

金田 清臣<sup>a,b</sup>, 前野 禅<sup>b</sup>, 満留 敬人<sup>b</sup>, 水垣 共雄<sup>b</sup>,  
實川 浩一郎<sup>b</sup>, 平井 雄一郎<sup>c</sup>, 中谷 哲<sup>c</sup>  
Kiyotomi Kaneda<sup>a,b</sup>, Zen Maeno<sup>b</sup>, Takato Mitsudome<sup>b</sup>, Tomoo Mizugaki<sup>b</sup>,  
Koichiro Jitsukawa<sup>b</sup>, Yuichiro Hirai<sup>c</sup>, Tetsu Nakatani<sup>c</sup>

<sup>a</sup>大阪大学太陽エネルギー化学研究センター, <sup>b</sup>大阪大学大学院基礎工学研究科, <sup>c</sup>株式会社ダイセル  
<sup>a,b</sup>Osaka University, <sup>c</sup>Daicel 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。塩基性担体であるハイドロタルサイトに含浸法により白金ナノ粒子を担持した白金ナノ粒子固定化ハイドロタルサイト触媒は、フラン化合物の水素化分解反応に高活性を示した。Pt L<sub>3</sub> 殻 in situ XANES 測定から、ハイドロタルサイト上の白金ナノ粒子は、水素雰囲気下でバルクの白金とほぼ同じ酸化状態となっていることが示された。

キーワード： XAFS、触媒、白金 - モリブデンバイメタル、バイオマス変換

背景と研究目的：

世界的な大気中の二酸化炭素濃度の上昇に対して、二酸化炭素の排出抑制と枯渇性の化石資源から循環型の再生可能資源への転換は喫緊の課題である。植物性バイオマスは、カーボンニュートラルな資源として期待されている。中でも、植物由来の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ことから、化学品原料やガソリンなどへの利用を目的とした研究が活発に行われている。

近年、バイオマス由来原料の一つとして、レブリン酸が注目されている。レブリン酸はリグニンセルロースから得られるケトカルボン酸であり、2004年に米国エネルギー省から報告されたバイオマス資源から開発可能もしくは早期に開発を実施すべきトップ 12 化合物の一つにも選ばれており、 $\gamma$ -バレロラクトン(GVL)や 2-メチルテトラヒドロフラン(MTHF)、1,4-ペンタンジオール(1,4-PeD)など、種々の C<sub>5</sub> 化学品への変換反応が可能である。レブリン酸の水素化により得られる 1,4-PeD は、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が、従来、石油由来の炭化水素から多段法により合成されてきた。バイオマス由来のレブリン酸から、高選択的に 1,4-PeD 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が実現し、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と期待される。

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、グリセロールやフラン化合物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。グリセロール変換では、Pt-Al-W 系触媒および銅ナノ粒子担持酸化アルミニウム触媒が、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いる[1][2][3]。さらに、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[4]、固体酸触媒によるグリセロールの選択的アセチル化[5]反応を報告している。また、フラン化合物の中でもフルフラールから 1,2-ペンタンジオールへの高選択的水素化分解触媒として、白金ナノ粒子触媒を開発した[6]。これらの触媒については、XAFS 法による活性金属種の局所構造や酸化状態の解析を行ってきた。

本研究では、レブリン酸の選択的水素化反応に高活性を示す白金 - モリブデンナノ粒子担持触媒について[7]、高輝度放射光を用いた XAFS 法による白金ナノ粒子の酸化状態の検討、モリブデン種の構造解析を行った。

## 実験：

白金 - モリブデンナノ粒子担持触媒は、白金塩水溶液とモリブデン塩水溶液を種々の担体を含む浸法により担持、焼成処理により調製した。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。触媒調製は空気中で行い、バイアル中で保存した。XAFS 測定用試料は、直径 10 mm のディスク状に成型し、Pt  $L_3$  殻および Mo  $K$  殻の透過法 Quick XAFS 測定、Mo 担持量の低い試料については、19 素子 SSD 検出器を用いた蛍光法 Quick XAFS 測定を行った。還元反応後の触媒は、グローブボックス中、不活性ガス雰囲気下で直径 10 mm のディスク状に成型し不活性ガス雰囲気を保持して測定を行った。Pt および Mo のリファレンス化合物については、それぞれ Pt フォイル(Pt)および酸化白金( $PtO_2$ )、Mo フォイル(Mo)および酸化モリブデン( $MoO_3$ )などを用いた。データ解析には、Athena ver.0.8.061 を使用した。

## 結果および考察：

レブリン酸の水素化反応に高活性を示したハイドロキシアパタイト固定化白金 - モリブデンナノ粒子触媒(Pt-Mo/HAP)とリファレンス化合物の Pt  $L_3$  殻透過法 XANES 測定を行った結果を Fig.1 に示す。水素化反応後の触媒では、リファレンス化合物である Pt フォイルとほぼ同じスペクトルを示した(Fig.1a,b)。一方、Pt、Mo 種を含む浸担持後、焼成処理して調製した水素化反応前の Pt-Mo/HAP 触媒では、 $PtO_2$  に極めて似たスペクトルが得られた(Fig.1c, d)。Pt  $L_3$  殻 XANES では、一般に Pt 種の酸化数変化に伴いホワイトライン強度が変化することが知られている。触媒反応前のフレッシュな Pt-Mo/HAP は空気中でも安定な  $PtO_2$  として存在し、反応条件では速やかに還元されて Pt(0)ナノ粒子を形成していると考えられる。

Mo  $K$  殻 XANES の測定結果(Fig.2)から、HAP 上の Mo 周辺構造に反応の前後で大きな価数の変化はなく、その構造は、触媒調製に用いた六価の Mo 酸化物クラスター種である  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  種と類似しており、4 価の Mo 酸化物種である  $MoO_2$  とは異なることが明らかとなった。

Pt-Mo/HAP 触媒の TEM 観察からは、平均粒子径約 3.2 nm の Pt ナノ粒子の存在が確認されており、XANES 測定の結果と一致する。TEM 観察からは、Mo 酸化物種を確認することができなかったが、ハイドロキシアパタイト上で Pt ナノ粒子と隣接した位置に酸化物クラスター種として高分散に担持されていると考えられる。

水素化反応後の Pt-Mo/HAP 触媒は、空気中での分離・回収後に特別な処理を必要とせず再使用が可能であり、空気中での保存性もよい。還元反応中でも Mo 種はその酸化数や構造に大きな変化を示さないことが再使用性の良い触媒となっている理由と考えられる。

## 今後の課題：

Pt-Mo/HAP 触媒は、Mo の担持量を変化することで触媒活性、選択性が大きく変化することを

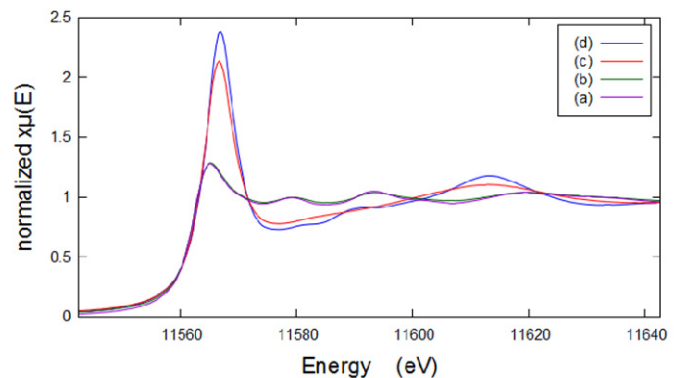


Fig.1. Pt  $L_3$ -edge XANES spectra of (a) Pt foil, (b) Pt-Mo/HAP after hydrogenation, (c) Pt-Mo/HAP fresh, and (d)  $PtO_2$ .

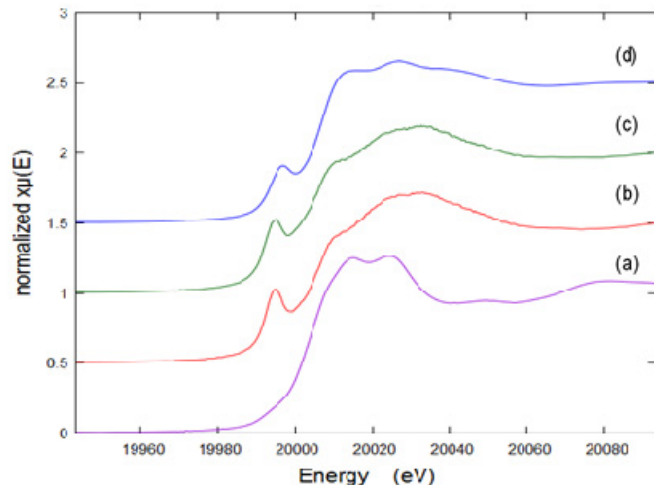


Fig.2. Mo  $K$ -edge XANES spectra of (a)  $MoO_2$ , (b) Pt-Mo/HAP after hydrogenation, (c) Pt-Mo/HAP fresh, and (d)  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ .

見出している。Mo 酸化物種の価数や構造と活性との相関、Pt ナノ粒子への電子的効果の有無など、本触媒の優れた活性と活性点構造との相関の解明が期待される。

**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).
- [5] K. Kaneda et al., *Heterocycles*, **84**, 371 (2012).
- [6] K. Kaneda et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2**, 2243 (2014).
- [7] K. Kaneda et al., *Green Chem.*, **17**, 5136 (2015).