

XAFS 法によるヒドロキシアパタイト固定化 Pt-Mo バイメタル触媒の局所構造解析

XAFS Analysis of Local Structure of the Hydroxyapatite-supported Pt-Mo Bimetallic Catalysts

金田 清臣^{a,b}, 水垣 共雄^b, 前野 禅^b, 満留 敬人^b,
實川 浩一郎^b, 平井 雄一郎^c, 中谷 哲^c, 福住 謙亨^c
Kiyotomi Kaneda^{a,b}, Tomoo Mizugaki^b, Zen Maeno^b, Takato Mitsudome^b,
Koichiro Jitsukawa^b, Yuichiro Hirai^c, Tetsu Nakatani^c, Noriyuki Fukuzumi^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, ^c Daicel Corporation

バイオマス由来化合物から有用化合物への高効率変換を目的として、レブリン酸の水素化反応に高活性・高選択性を示す固定化金属触媒の開発を行った。酸塩基性の弱いヒドロキシアパタイトに共浸法により白金とモリブデン酸化物ナノ粒子を担持した Pt-Mo ナノ粒子固定化ヒドロキシアパタイト触媒は、レブリン酸の水素化分解反応に高活性を示した。Pt/Mo 比の異なる触媒について Mo-K 殻 XAFS 測定から、ヒドロキシアパタイト上の Mo 種は、水素雰囲気下でわずかに還元された酸素欠損サイトを含むモリブデン酸化物種となっていることが示された。

キーワード： XAFS、白金—モリブデン触媒、ヒドロキシアパタイト、レブリン酸、水素化

背景と研究目的：

石油などの枯渇性の化石資源から、植物性バイオマスなどの再生可能資源への化成品原料の転換は、近年、喫緊の課題とされる二酸化炭素の排出抑制に貢献すると期待されている。中でも、植物由来のセルロースやリグニンなどの非可食バイオマス原料は食糧バランスに影響しないことから、化学品原料や燃料などへの利用を目的とした研究が活発に行われている。

我々は、これまでにバイオマス由来化合物から有用化成品への高選択的変換に向け、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-AlO_x-WO_x 系触媒および Cu@AlO_x 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、グリセロールから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] 反応などを報告している。また、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、ヒドロタルサイト固定化白金ナノ粒子触媒を開発した[6]。

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。レブリン酸はリグノセルロースから得られるケトカルボン酸である。これまで、 γ -バレロラクトン (GVL) や 2-メチルテトラヒドロフラン (MTHF) など、種々の C₅ 化学品への変換反応が報告されている (Fig. 1) [7]。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。従って、レブリン酸から高選択的な 1,4-PeD への変換法を開発できれば、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になると期待される。

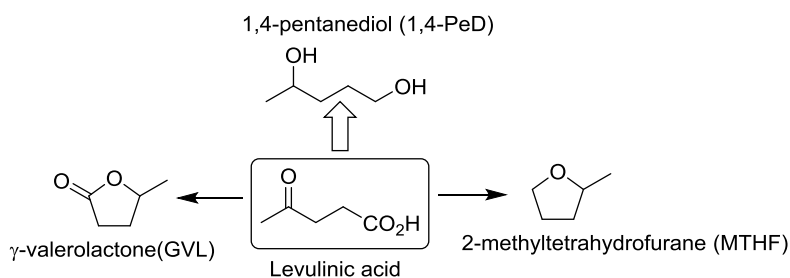


Fig. 1. Transformation of levulinic acid to valuable chemicals

我々の研究グループでは、ヒ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) がレブリン酸から 1,4-PeD への選択的水素化反応に高活性を示すことを見出してきた[8]。また、Pt-Mo/HAP 触媒では、Mo 担持量を変化することで活性、選択性が大きく変化することがわかっている。本研究では、Mo 担持量を変えて調製した Pt-Mo/HAP 触媒について、担体表面上の Mo 酸化物種の局所構造のキャラクタリゼーションを高輝度放射光を用いた XAFS 法により行った。

実験：

ヒ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)は、白金塩水溶液とモリブデン塩水溶液を所定量溶解した水溶液を用いて共含浸法により担持して調製した。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。XAFS 測定用試料は、直径 10 mm のディスク状に成型し、Mo K 殻の透過法 Quick XAFS 測定を行った。また、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。Mo のリファレンス化合物には酸化モリブデン (MoO_3) を用いた。データ解析には、Demeter 0.9.21 を使用した。

結果および考察：

Pt-Mo/HAP 触媒において、Pt 担持量を一定として Mo 担持量を変化させ、Pt/Mo=1、4、10 の三種の触媒を調製した。これらの触媒 (反応前後) と、リファレンス化合物 (MoO_3) の Mo K 殻 XAFS 測定を行った結果を Figs. 2,3 に示す。

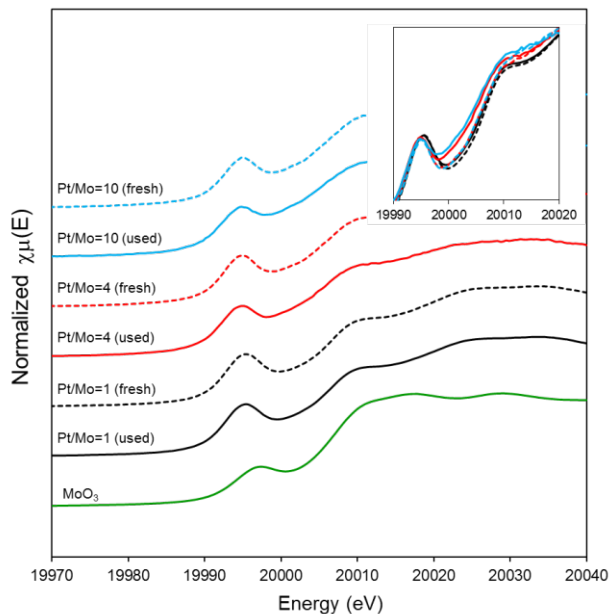


Fig. 2. Mo K-edge Xanes spectra of Pt-Mo/HAP catalysts.

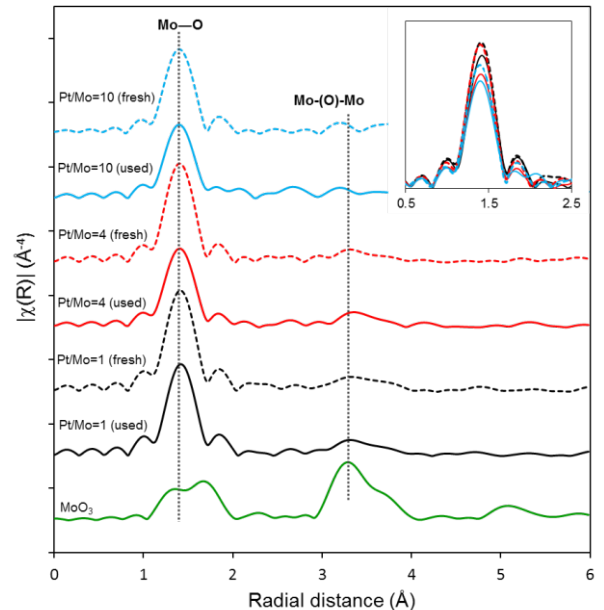


Fig. 3. FT of k^3 -weighted Mo K-edge EXAFS of Pt-Mo/HAP catalysts.

Fig.2に示すように、いずれの触媒においても水素化反応前後で顕著なスペクトルの変化は見られず MoO_3 に近いが、Pt/Mo = 4、10 の触媒では、反応後の XANES スペクトルの吸収端はわずかに低エネルギー側にシフトしていた (Fig.2, inset)。Pt/Mo = 1 の触媒では吸収端のシフトはほとんど見られなかった。Fig.3に示す EXAFS の FT 変換図では、すべての触媒に対して 1.4 Å 付近に Mo-O シェルに由来するピークが現れ、反応の前後で Mo-O の距離は変化していない。しかし、このピーク強度は反応前に比べて反応後で若干低下していることがわかった (Fig. 3, inset)。バルクの MoO_3 にみられる Mo-(O)-Mo シェルに由来する 3.2 Å 付近のピークは、Pt-Mo/HAP 触媒ではほとんどみられなかった。これらの結果から Pt-Mo/HAP 触媒では、ヒドロキシアパタイト上に MoO_x 種が高分散

に担持されていると考えられる。また、XANESおよびFT変換図のスペクトルから、モリブデン酸化物種の構造は反応前後で大きな変化はないが、部分的に還元された酸素欠損サイトの生成が示唆される。実際の触媒反応において、1,4-PeD 生成活性の序列は、Pt/Mo = 4 > 10 >> 1であり、Pt/Mo = 1の触媒では1,4-PeDは得られない。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、活性・選択性の低下なく再使用が可能である。水素加圧下の還元雰囲気にも関わらず、Mo酸化物種の価数や構造が大きく変化しないことが、1,4-PeDへの活性・選択性を維持して再使用にも耐えうる優れた触媒となっている理由と考えられる。

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).
- [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., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 682 (2016).
- [8] K. Kaneda et al., *Green Chem.*, **17**, 5136 (2015).