

バイオマス変換用酸化物担持金属ナノ粒子触媒の in situ XAFS による局所構造解析

In situ XAFS analysis of local structure of the oxide-supported metal nanoparticle catalysts for biomass transformation

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, ^cDaicel Corporation

カーボンニュートラルなバイオマス由来化合物から有用化学品への高選択的かつ高効率な有用化合物への変換を目的として、レブリン酸や種々のカルボン酸類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。ハイドロキシアパタイトに白金とモリブデンを共含浸法により担持したハイドロキシアパタイト固定化 Pt-Mo 触媒は、レブリン酸から 1,4-ペンタンジオールへの高選択的な水素化反応に高活性、高選択性を示した。Mo K 殻 in situ XAFS 測定から、モリブデン種は水素雰囲気下で 6 価から低原子価の酸化物へ還元されており、本反応の効率的な進行には Pt ナノ粒子と MoO_x (1 < x < 3) が重要な役割を果たすことが示唆された。

キーワード： in situ XAFS、XANES、白金ナノ粒子、モリブデン酸化物、レブリン酸

背景と研究目的：

カーボンニュートラルなバイオマスを原料とする化学品や燃料製造技術は、大気中の二酸化炭素濃度上昇の一因とされる枯渇性の化石資源を基盤とする従来の化学産業から、21 世紀の低炭素・循環型社会の構築に向けた革新技術として位置づけられている。特に食糧バランスに影響しない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を原料とする化学品原料への高効率、高選択的な利用法の開発は喫緊の課題である。

我々の研究グループでは、バイオマス由来化合物の高度利用を目的として高機能固体触媒の開発を行っている。特に、C₃炭素源であるグリセロールや C₅炭素源であるフラン化合物から、それぞれ高付加価値な C₃および C₅化成品への高選択的な固体触媒を開発し、水素化分解による選択的な炭素-酸素結合の切断や高難度な水素化反応などを見出している [1-6]。非可食バイオマス由来の C₅化合物として注目されるレブリン酸は、分子内にケトンとカルボキシル基の二つの官能基を有し、種々の有用化成品の前駆体になり得る。我々はこれまでに、レブリン酸から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(1,4-PeD)や γ -バレロラクトン(GVL) [7]、溶剤として有用な 2-メチルテトラヒドロフラン(MTHF) [8] をそれぞれ高選択的に与える高機能固体触媒を報告してきた(Fig. 1)。特に、白金ナノ粒子(Pt)と Mo 酸化物(MoO_x)をハイドロキシアパタイト(HAP)に固定化した Pt-MoO_x/HAP 触媒は、レブリン酸のケトンとカルボキシル基をともに水素化して 1,4-ペンタンジオールへと変換し、さらなる炭素-酸素単結合の水素化分解を抑制する特徴をもつ。これまでの研究から、Pt-MoO_x/HAP 触媒では反応後に空気中で触媒を取出すと Pt ナノ粒子と Mo⁶⁺種の生成が確認されていたが、Mo 種は空気中の酸素により極めて容易に酸化されることから、実際の反応条件下での Mo 種の状態は不明であった。そこで本課題では、Pt-MoO_x/HAP 触媒の反応条件下での Mo 種の状態に着目し、レブ

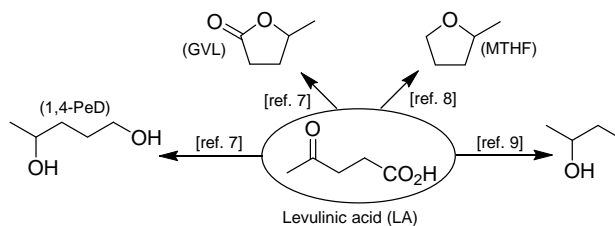


Fig 1. Transformation of levulinic acid to valuable chemicals

リン酸の還元反応後の触媒を空気に触れさせることなく in situ XAFS 測定を行い、Mo 種の局所構造解析を行った。

実験：

ハイドロキシアパタイト固定化 Pt-MoO_x 触媒は、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、空气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 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、透過法あるいは 19 素子 SSD 検出器を用いた蛍光法 Quick XAFS 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、触媒を水溶液中、水素圧 5 MPa、130 °C で行った。反応後の触媒は真空乾燥後、グローブボックス中でアルゴンガス雰囲気下、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。モリブデンのリファレンス化合物には、酢酸モリブデン (Mo(OAc)₂; Mo²⁺) と酸化モリブデン (MoO₂; Mo⁴⁺、MoO₃; Mo⁶⁺) を用いた。データ解析は Demeter 0.9.21 を使用した。

結果および考察：

Pt-MoO_x/HAP 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. 2 に示す。Mo²⁺、Mo⁴⁺ および Mo⁶⁺ のリファレンス化合物である Mo(OAc)₂、MoO₂、および MoO₃ ではそれぞれ価数に応じて吸収端位置は異なり、反応前の触媒である Pt-MoO_x/HAP-fresh では、MoO₃ と同様に特徴的なプレッジピークをもつスペクトルが得られた。一方、反応後の触媒 Pt-MoO_x/HAP-used では吸収端は Mo(OAc)₂ と MoO₂ の間に位置した。また、fresh 触媒で見られた特徴的なプレッジピークはわずかにショルダーピークとして認められる程度に減少し、価数の変化に伴い Mo 原子周辺の配位構造が大きく変化していることが示唆された。また、反応後の触媒を空气中で焼成処理すると再び Pt-MoO_x/HAP-fresh と同様のプレッジピークを示すスペクトルが得られた。これらの結果から、調製後の Pt-MoO_x/HAP-fresh では、Mo 種は MoO₃ 同様の Mo⁶⁺ の酸化物としてハイドロキシアパタイト上に固定化されており、水素化反応条件下では MoO_x (2 < x < 4) 種として Mo²⁺ ~ Mo⁴⁺ 程度まで還元されていることがわかった。

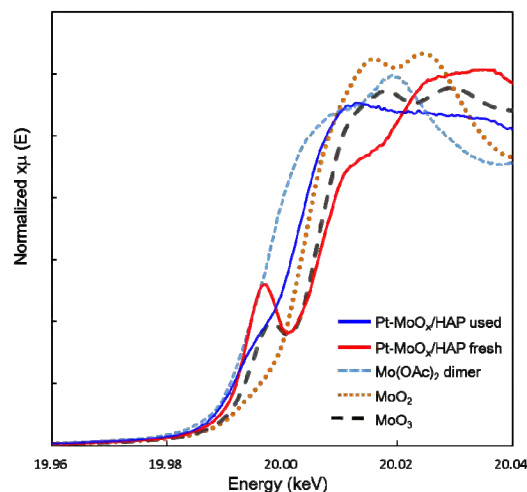


Fig 2. Mo K-edge XANES spectra of the Mo compounds

まとめ：

レブリン酸の選択的還元反応に高活性を示した Pt-MoO_x/HAP 触媒について、SPring-8 の高輝度放射光を利用した Mo K 吸収端 in situ XANES 測定を行い、反応条件下では MoO₃ 類似の Mo⁶⁺ 種から還元された MoO_x (2 < x < 4) 種を形成していることがわかった。この Mo 種の還元状態が、本選択的水素化反応の重要な活性種として寄与することが示唆された。

参考文献：

- [1] K. Kaneda et al., *Chem. Lett.*, **41**, 1720 (2012).
- [2] K. Kaneda et al., *ChemSusChem*, **6**, 1345 (2013).
- [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).
- [8] K. Kaneda et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 682 (2016).
- [9] K. Kaneda et al., *Sci. Rep.*, submitted.