

XAFS によるバイオマス原料転換触媒の局所構造解析 XAFS analysis of local structure of the supported metal catalysts for biomass transformation

金田 清臣^{a,b}, 水垣 共雄^b, 前野 禪^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

バイオマス由来化合物を原料とする有用化学品への高選択的かつ高効率な変換を目的として、グリセロール誘導体の炭素-炭素結合切断反応に高選択性を示す固定化金属触媒の開発を行った。酸化セリウム固定化パラジウム触媒は、ソルケタールの脱ヒドロキシメチル化に空气中で高選択性を示した。Pd K 殻 in situ XAFS 測定から、Pd 種は空气中での反応条件下において、Pd ナノ粒子を形成していることがわかった。

キーワード： in situ XAFS、XANES、パラジウム、酸化セリウム、バイオマス

背景と研究目的：

再生可能資源であるバイオマスからのバイオ燃料や化学品製造技術は、21 世紀の脱化石資源・循環型社会の構築に向けた中核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セルロースやリグニンなどの非可食バイオマス原料からの化学品原料や燃料への効率的変換方法の開発が求められている。

我々は、植物バイオマス由来化合物の高度利用を目的として、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やレブリン酸から、それぞれ C₃および C₅化成品への高選択的固体触媒プロセスを開発している [1-8]。これらの研究では、酸素含有量の大きいバイオマス由来化合物から高選択的に炭素-酸素結合を切断することで、有用な化成品へ変換する技術を開発した。一方、植物由来のバイオマスから望みの化合物を得るためには、炭素-酸素結合のみならず、炭素-炭素結合を自在に切断する触媒の開発が望まれている。従来、炭素-炭素結合の切断には、高温条件やクロム酸などの強力な酸化剤を用いるなど、厳しい反応条件や反応性の高い有害な試薬が必要、かつ選択的な切断が困難であるなどの課題があった。これらの課題に対して、我々はレブリン酸のカルボキシル基の還元的な炭素-炭素結合の切断が、Ru/CeO₂ 触媒により効率的に進行することを明らかにした (Fig. 1) [9]。

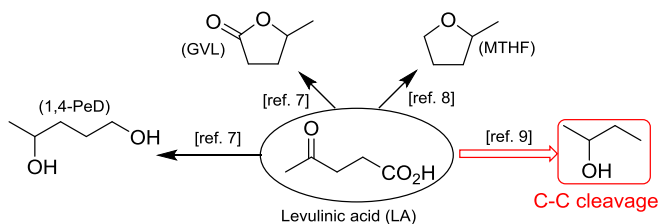


Fig 1. Transformation of levulinic acid to valuable chemicals

また、酸化セリウムに種々の金属種を固定化した M/CeO₂ がグリセロール誘導体であるソルケタールの炭素-炭素結合の切断を空気雰囲気下で進行させることを見出している (Fig. 2)。本申請課題では新たに開発した M/CeO₂ 触媒 (M = Pd) について、Pd K 吸収端での in situ XAFS 測定により反応前後の Pd 種の局所構造解析を行った

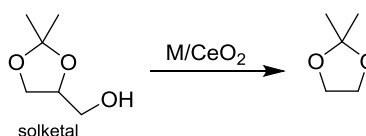


Fig 2. Dehydroxymethylation of solketal using M/CeO₂

実験：

酸化セリウム固定化 Pd 触媒は、酸化セリウムと Pd 錯体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。触媒反応は、耐圧ガラス管に所定量の触媒とソルケタール、溶媒を入れ、空气中で加熱攪拌することで行った。

Pd 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 Si(311) 分光結晶をそれぞれ用いて行った。XAFS 測定用試料は、直径 10 mm のディスク状に成型し測定に供した。反応後の触媒は真空乾燥後、直径 10 mm のディスク状に成型し測定を行った。Pd のリファレンス化合物には、Pd フォイル(Pd foil: Pd⁰)と酸化パラジウム(PdO: Pd²⁺)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：

Pd/CeO₂ 触媒 (fresh: 還元反応前、used: 反応後) とリファレンス化合物の Pd K 殻 XANES 測定を行った結果を Fig. 3a に示す。Pd²⁺ および Pd⁰ 種のリファレンス化合物である PdO および Pd foil では、それぞれの価数に応じて吸収端位置は異なり、反応前の Pd/CeO₂-fresh は、PdO と同様の XANES スペクトルが得られた。一方、反応後の触媒である Pd/CeO₂-used では、Pd/CeO₂-fresh と比べて吸収端はわずかに還元側へシフトし、Pd/CeO₂-fresh で見られた Pd²⁺ 種に特徴的なスペクトルから Pd foil に近いスペクトルへの変化が確認された。このことから、反応に伴い Pd²⁺ から Pd⁰ への還元が進行していることが示唆された。また、Pd K 殻 EXAFS のフーリエ変換図 (Fig. 3b) では、Pd/CeO₂-fresh の Pd 種は、Pd-O シェルおよび Pd-(O)-Ce シェルに帰属されるピークが見られた。しかし、バルクの PdO で確認される第 2、第 3 配位圏の Pd-(O)-Pd シェルに由来するピークは見られなかった。

反応後の Pd/CeO₂-used では、Pd-(O)-Ce シェル由来のピークは消失し、新たに Pd-Pd シェルに帰属されるピークが Pd foil と同じ位置に現れた。また、このとき第 1 配位圏の Pd-O シェル由来のピーク強度は反応前に比べて大きく減少した。これらの結果から、Pd/CeO₂-fresh の Pd²⁺ 種は CeO₂ の結晶構造に取込まれた単核種として存在することが示唆される。また、この Pd²⁺ 種はソルケタールの水酸基により還元されて Pd⁰ 種を生成し、さらに Pd⁰ 種が凝集することでナノ粒子を形成したと考えられる [10]。C-C 結合の切断には、この Pd ナノ粒子が活性種となっていることが示唆される。

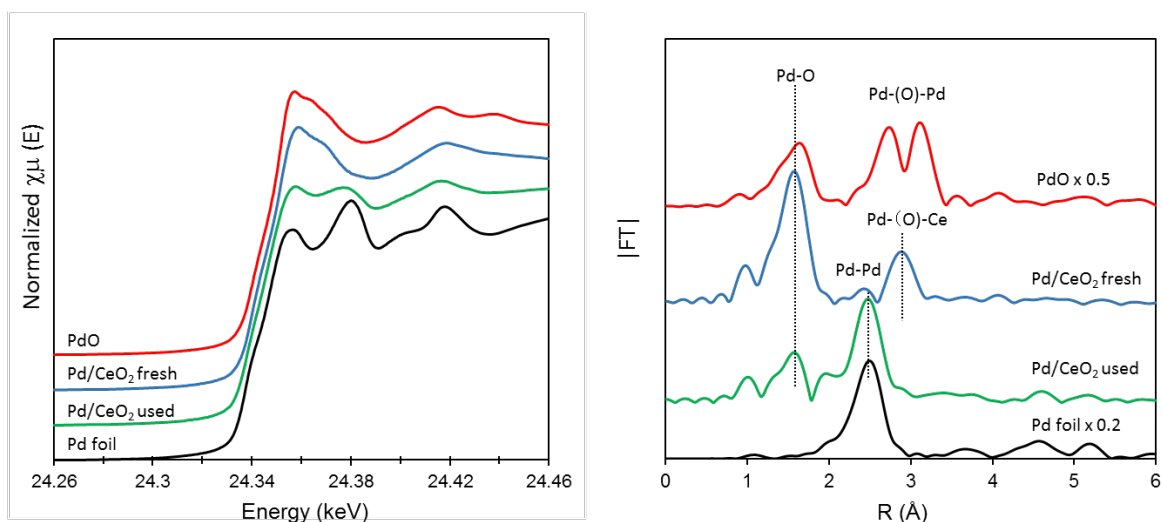


Fig 3. (a) Pd K-edge XANES and (b) FTs of Pd K-edge EXAFS of Pd/CeO₂ and the reference compounds.

まとめ：

新たに開発した Pd/CeO₂ 触媒について Pd K 殻 XAS 測定を行い、XANES スペクトルおよび EXAFS の FT 変換図から、CeO₂ 結晶格子に取込まれた単核の Pd²⁺ 種が生成していることが示唆された。また、反応条件下では Pd 種が還元されて Pd ナノ粒子を形成することが明らかとなった。今後、前処理による触媒構造の変化や担体の CeO₂ についても XAS 測定により詳細な局所構造解析を行うことで、より高活性な触媒開発への設計指針を明らかにする予定である。

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.*, in press..
- [10] K. Kaneda et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10657 (2004).