

希土類酸化物固定化金属ナノ粒子触媒の XAFS による局所構造解析 XAFS Analysis of Local Structure of Rare-Earth Metal Oxide-Supported Pd 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, ^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効率変換を目的として、含酸素化合物の位置選択的な炭素-炭素結合切断反応を進行させる CeO₂ 担持 Pd ナノ粒子触媒を開発した。本触媒は一級アルコールの脱ヒドロキシメチル化を効率よく進行させる。Pd K 殻および Ce L3 殻 XAFS 測定から Pd 種は反応中に還元されてナノ粒子を形成し、酸化セリウムの一部が Ce³⁺へ還元されることを明らかにした。

キーワード： Pd K 殻 XAFS、Ce L3 殻 XAFS、パラジウム、酸化セリウム、金属ナノ粒子

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、C₃~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

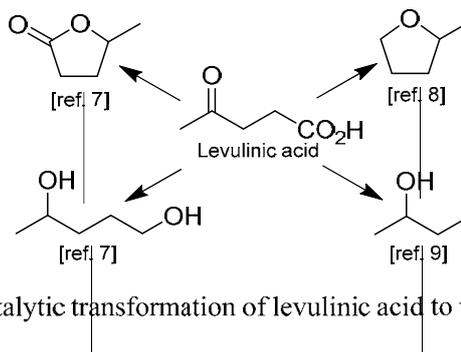
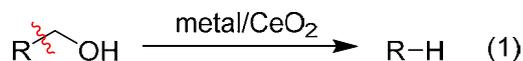


Fig 1. Catalytic transformation of levulinic acid to valuable chemicals

(Fig. 1) [9]。また、酸化セリウムに種々の金属種を固定化した M(metal)/CeO₂ が一級アルコールの水酸基の隣接位で炭素-炭素結合の切断を進行させることを見出している (eq. 1)。



本申請課題では metal/CeO₂ 触媒 (metal = Pd) について、Pd K 吸収端および Ce L3 吸収端での XAFS 測定により、それぞれ反応前後の Pd 種および Ce 種の局所構造解析を行った。

実験：

酸化セリウム固定化 Pd 触媒は、酸化セリウムと Pd 前駆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基質、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)分光結晶を用いて行った。Ce L3 吸収端 Quick XAFS 測定には、Si(111)分光結晶を用いた。

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)と酸化パラジウム(PdO)、Ce のリファレンス化合物には、CeO₂と Ce₂O₃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(反応前：fresh、反応後：used)と Pd foil、PdO の Pd K 殻 XANES スペクトルを Fig. 2a に示す。反応前の Pd/CeO₂-fresh は PdO と同様に Pd²⁺種であり、反応後の Pd/CeO₂-used では、Pd 種は Pd foil に近い Pd⁰種へと還元されていることがわかった。

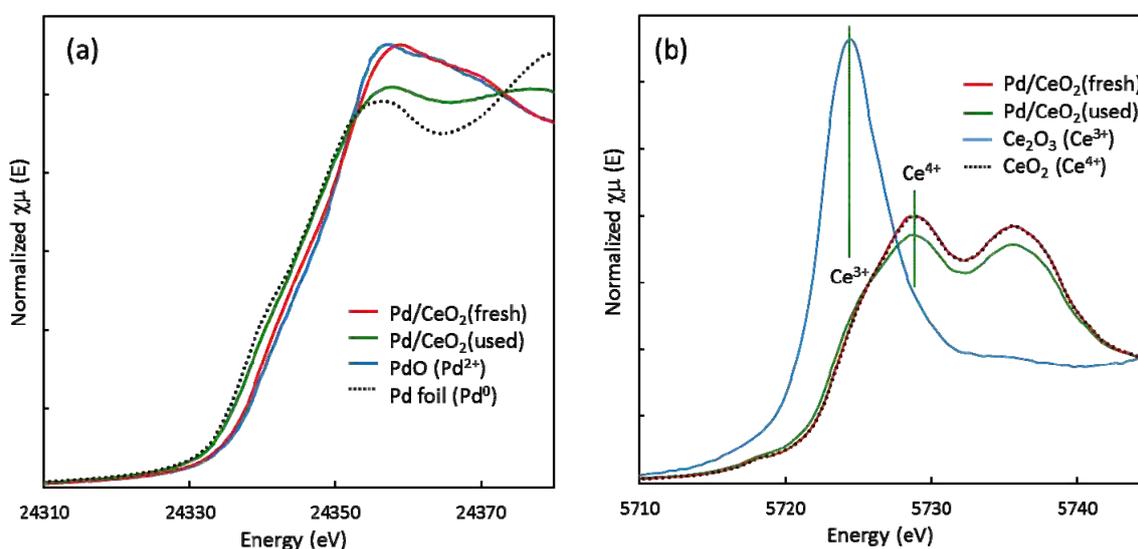


Fig. 2. (a) Pd K-edge and (b) Ce L3-edge XANES spectra of the fresh and the used Pd/CeO₂ catalysts with the reference samples.

一方、Fig 2b に示した Ce L3 殻 XANES スペクトルでは、反応前の Pd/CeO₂-fresh では参照試料である CeO₂ とまったく同じ Ce⁴⁺種であり、反応後の Pd/CeO₂-used では、CeO₂ に比べて強度が少し下がるとともに、低エネルギー側にわずかにシフトしていることから、一部還元されていると考えられる。Fig 2b において、Pd/CeO₂-used の Ce L3 殻 XANES スペクトルを CeO₂ と Ce₂O₃ を用いた線形結合フィッティング解析を行ったところ、およそ Ce 種の約 7% が Ce³⁺へと還元されていることがわかった。CeO₂ 表面は容易に酸素欠陥を生じて Ce⁴⁺種から Ce³⁺へと還元されることが知られている。従って、反応条件において、本触媒ではアルコールを還元剤として Pd 種が還元され Pd 粒子を形成するとともに、担体表面の Ce⁴⁺種も Ce³⁺へと還元されていると考えられる。

まとめ：

新たに開発した Pd/CeO₂ 触媒について Pd K 殻および Ce L3 殻 XANES 測定を行い、CeO₂ 結晶格子に担持された Pd²⁺種が反応中に還元されるとともに、触媒表面の Ce 種も還元されていることが明らかになった。今後、前処理による触媒構造の変化や担体の CeO₂ について Ce K 殻 XAS 測定など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.*, **7**, 14007 (2017).