

XAFS による Pt-Mo 二元系金属触媒の局所構造解析 XAFS Analysis of Local Structure of Pt-Mo Catalyst

水垣 共雄^a, 満留 敬人^a, 實川 浩一郎^a, 平井 雄一郎^b, 中谷 哲^b, 福住 謙亨^b
Tomoo Mizugaki^a, Takato Mitsudome^a, Koichiro Jitsukawa^a,
Yuichiro Hirai^b, Tetsu Nakatani^b, Noriyuki Fukuzumi^b

^a大阪大学大学院基礎工学研究科, ^b株式会社ダイセル
^a Osaka University, ^bDaicel Corporation

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。酸化ジルコニウムに白金とモリブデンを共含浸法により担持した酸化ジルコニウム固定化 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。Zr K 殻 in situ XAFS 測定から、Pt 種は水素雰囲気下で 0 価へ還元されていることがわかった。また、Zr 担体の XANES 測定では、Zr の酸化数や構造に変化がないことが示唆された。

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化石資源を基盤とする従来の化学産業から、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)。

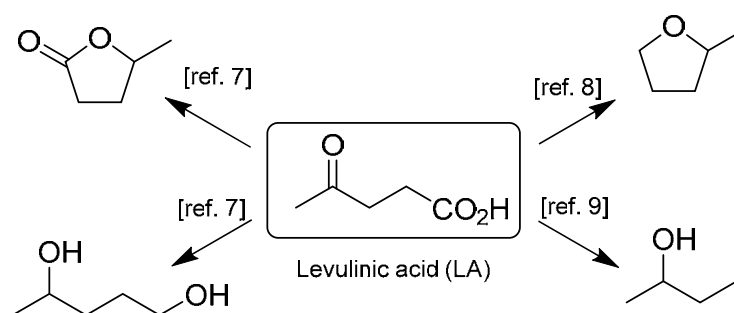


Fig1. Selective transformation of levulinic acid to valuable chemicals

特に、白金ナノ粒子 (Pt) と Mo 酸化物 (MoO_x) を水酸化ヒ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 触媒では反応条件下において Pt ナノ粒子と部分的に還元された MoO_x (x<3) 種が生成することを XAFS により明らかにしてきた。本課題では、Pt-MoO_x/HAP 触媒とほ

ば同等の触媒活性を示した Pt-MoO_x/ZrO₂ 触媒について、Pt および Mo 種、さらに ZrO₂ 担体の酸化状態や局所構造を明らかにし、本反応に優れた活性を示す触媒の活性種の構造決定と、さらなる高活性化のための触媒設計指針を得ることを目的とした。

実験：

酸化ジルコニウム固定化 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。Pt L₃ および Zr 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測定に供した。特に、水素化反応後の触媒は、空気に触れないように真空乾燥し、アルゴンガス雰囲気グローブボックス中で直径 10 mm のディスクに成型し、アルゴンガス下で密封し測定に供した。リファレンス化合物には、ビームライン所有の白金フォイル、酸化白金(PtO₂)、ジルコニウムフォイル、酸化ジルコニウム(ZrO₂)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：

反応前後の Pt-MoO_x/ZrO₂ 触媒およびリファレンス化合物について、Pt L₃ および Zr K 殻 XANES スペクトルを測定した結果を Fig. 2 に示す。

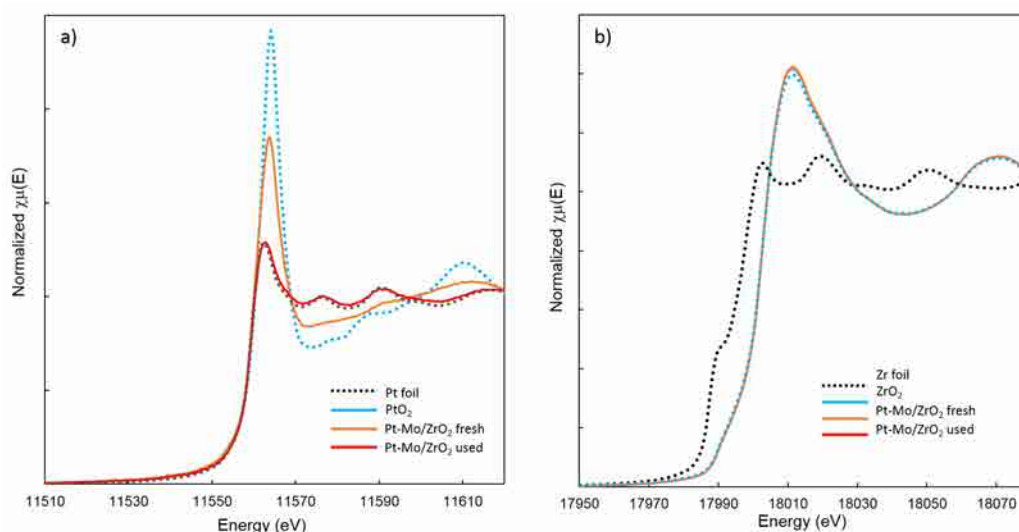


Fig. 2 (a) Pt L₃-edge XANES and (b) Zr K-edge XANES spectra of the Pt-MoO_x/ZrO₂ catalysts and the reference compounds.

Pt L₃ 吸収端 XANES スペクトル (Fig. 2a) では、反応前の触媒 (Pt-MoO_x/ZrO₂ fresh) のホワイトラインピーク強度は PtO₂ よりも低く、調製時の焼成処理によって一部が 0 価に還元されていることが示唆された。また、反応後の触媒 (Pt-MoO_x/ZrO₂ used) の XANES スペクトルは、Pt フォイルとほぼ一致したことから、Pt 種は反応中に完全に還元されたと考えられる。一方、Zr K 吸収端 XANES スペクトル (Fig. 2b) では、反応前後の触媒 (Pt-MoO_x/ZrO₂ fresh、Pt-MoO_x/ZrO₂ used) はともに、リファレンスの ZrO₂ のスペクトルと完全に一致しており、反応前後での価数や構造の変化は無いと考えられる。別途行った TEM 観察では、ZrO₂ 表面上に Pt ナノ粒子が高分散に担持されており、その分散性はこれまでに高活性触媒として開発した Pt-MoO_x/HAP と類似していることが明らかとなっている。レブリン酸の還元反応では、Pt ナノ粒子と MoO_x 種の協奏効果により反応が進行すると考えられており [7]、ZrO₂ 担体上においても Pt ナノ粒子と MoO_x 種が高分散に近傍に固定化されていることが高活性の要因と示唆される。

今後の課題：

今回の試料では Mo K 殻 XAFS 測定も行ったが、Mo 種の担持量が小さいため 19 素子 SSD を用いた蛍光法測定を試みたが、担体の ZrO₂ の影響のため測定時間内に良好なスペクトルを得ることができなかった。今後は、十分な測定時間の確保とともに、光電子分光法など XAFS 以外の手法を用い

てMo種の局所構造を明らかにする必要がある。

まとめ：

Pt-MoO_x/ZrO₂触媒について Pt L₃および Zr K 吸収端 XAFS 測定を行い、Pt 種は水素雰囲気下で 0 価のナノ粒子へと還元されていることがわかった。また、ZrO₂担体は、その酸化数や構造に変化がないことが示唆された。

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.*, **7**, 14007 (2017).