

金属酸化物担持 Pd ナノ粒子触媒の XAFS による局所構造解析 XAFS Analysis of Local Structure of Metal Oxide-Supported Pd Catalysts

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
^aOsaka University, ^bDaicel Corporation

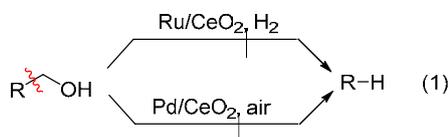
バイオマス由来化合物の高効率・高選択的変換を目的として、アルコール類の位置選択的な炭素-炭素結合切断反応を進行させる CeO₂ 担持 Pd ナノ粒子触媒を開発した。本触媒は一級アルコールの脱ヒドロキシメチル化に空气中で高い触媒活性を示す。Pd K 殻 XAFS 測定から、反応前の PdO 種は空气中において速やかにアルコールにより還元されて Pd(0) ナノ粒子を形成し、Pd ナノ粒子として反応を促進することを明らかにした。

キーワード： Pd K 殻 XAFS、パラジウム、酸化セリウム、金属ナノ粒子、炭素-炭素結合切断

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、二酸化炭素削減を目指した循環型社会構築の中核技術として期待されている。バイオマス資源の中でも食糧バランスに影響しないセルロースやリグニンなど、非可食バイオマスからの化学品原料や燃料への効率的変換法の開発は喫緊の課題と言える。

我々は、バイオマス由来化合物の高度利用を目的として、これまでにグリセロール、フラン化合物やレブリン酸などの、炭素数 C₃~C₅ 化成品への高選択的変換を実現する新規固体触媒を開発している[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、我々はカルボン酸やエステル、一級アルコールの還元的な炭素-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[9]。さらに、酸化セリウムに Pd を固定化した Pd/CeO₂ が一級アルコールの水酸基の隣接位で炭素-炭素結合の切断を空気雰囲気下で進行させることを見出している (eq. 1)。本申請課題では新たに開発した Pd/CeO₂ 触媒について、Pd K 吸収端の XAFS 測定により反応前、反応中、反応後にわけて Pd 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 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。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。反応途中、および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) 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、反応中および反応後: used_0h~16h)とPd foil、PdOのPd K殻XANESスペクトルをFig. 1に示す。反応前のPd/CeO₂-freshはPdOと同様にPd²⁺種であり、反応開始直後においてもPd²⁺種を維持していた(Pd/CeO₂-used_0h)。しかし、反応1時間後では、Pd種はPd foilに近いPd⁰種へと還元され、16時間後においても還元状態が保持されていた(Pd/CeO₂-used_1h、Pd/CeO₂-used_16h)。

一方、Fig 2に示したPd K殻EXAFSのFT変換図では、反応直後の触媒(Pd/CeO₂-used_0h)では、Pd-Oシェルに帰属されるピークが1.5 Å付近に現れるとともに、Pd-(O)-Pdシェルと考えられるピークが、参照試料のPdOに比べて弱いながらも3 Å付近に確認できた。反応1時間後および16時間後では、FTスペクトルはほぼ同じであり、Pd-Pdシェルに由来するピークが2.5 Åに現れた。このピーク強度はPdフォイルのFTピーク強度に比べて非常に小さく、ブロードであり第2、3配位圏のPd-Pdシェルに由来するピークは見られなかった。

これらの結果から、反応直後の種はPd単核に近い高分散なPd²⁺種であり、基質のアルコールが還元剤となり反応開始1時間後にはPdナノ粒子を形成していることが示唆される。また、16時間の反応後においても、シンタリングなどPdの粒子成長は見られず、安定に酸化セリウム上に固定化されているものと考えられる。

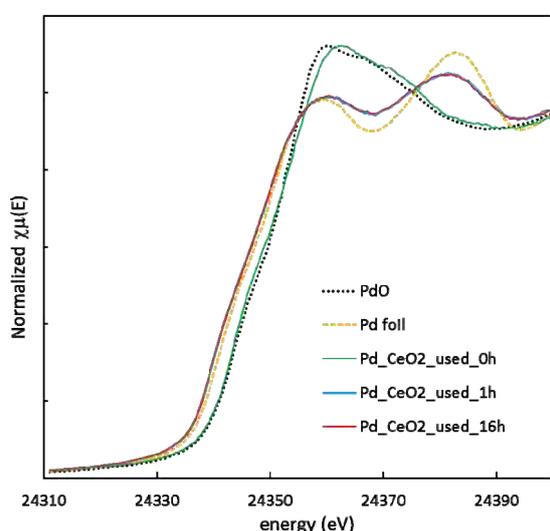


Fig 1. Pd K-edge XANES spectra of the Pd/CeO₂ catalysts with the reference samples.

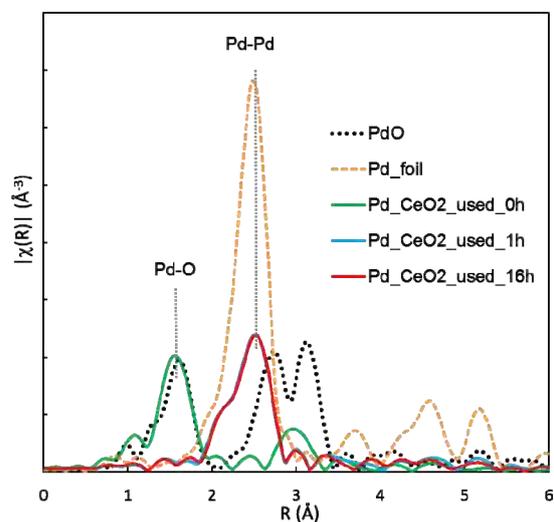


Fig 2. FT of Pd K-edge EXAFS spectra of the Pd/CeO₂ catalysts with the reference samples.

まとめ：

Pd/CeO₂触媒についてPd K殻測定を行い、酸化セリウム上に高分散担持されたPd²⁺種が、空気雰囲気下においてアルコールにより還元されるとともに、安定なPdナノ粒子を形成していることが明らかとなった。今後、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**, 1400 (2017).