

バイメタル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 Supported Bimetallic Catalysts

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

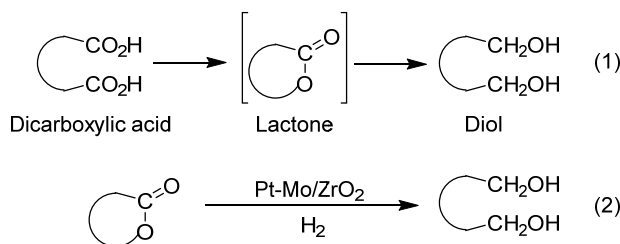
^a大阪大学大学院基礎工学研究科, ^b株式会社ダイセル
^aOsaka University, ^bDaicel Corporation

高選択的還元反応によるバイオマス由来化合物から有用化学品への変換を目的として、ラクトン類からジオールへ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、種々のラクトンから相当する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。Pt L3 殻 XAFS 測定から、白金種は反応前の 4 価の酸化物種から水溶液中、水素加圧下で 0 価のナノ粒子へと還元されていることがわかった。

キーワード： XANES、モリブデン酸化物、白金ナノ粒子、ラクトン

背景と研究目的：

脱化石資源による循環型社会の構築に向けて、化学品製造において石油由来原料から再生可能資源であるバイオマス由来原料への転換が望まれている。我々の研究グループでは、これまでに酸素含有率の高いバイオマス由来化合物から脱酸素による有用化成品への変換を目的として高機能固体触媒の開発を行っている [1-4]。非可食バイオマス由来のカルボン酸類の還元により得られるアルコール類は、多量に製造される樹脂や繊維の製造原料として極めて有用な化成品である。我々は、ポリエステルやポリウレタン原料として重要な 1,4-ペンタンジオールをバイオマス由来化合物であるレブリン酸から、高選択的に与える高機能固体触媒を報告している[4]。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-Mo/HAP 触媒は、カルボキシル基の水素化に高い能力をもつことを見出している。ジカルボン酸の還元反応においてラクトンが中間体として得られるが (Eq.1)、ラクトンからの還元反応は比較的遅い反応であり、より効率的な触媒の開発が必要であった。最近、我々は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 触媒が、ラクトンからジオールへの還元反応において、Pt-Mo/HAP 触媒に比べてより高い触媒活性、選択性を示すことを見出した(Eq. 2)。そこで本課題では、Pt-Mo/ZrO₂触媒の担体上の Pt 種と Mo 種の状態の解明を目的として、還元反応前後の触媒の XAFS による局所構造解析を行った。



実験：

ジルコニウム固定化 Pt-Mo 触媒 (Pt-Mo/ZrO₂) 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 吸収端 Quick XAFS 測定は、SPring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 にて行い、分光結晶には Si (311) を用いた。XAFS 測定用の参照用試料は、直径 10 mm のディスク状に成型し透過法にて測定を行った。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。反応後の触媒はグローブボックス中、アルゴンガス雰囲気下でディスク状に成型・密閉し、不活性ガス雰囲気を保持して測定を行った。データ解析は Demeter 0.9.21 を使用した。

結果および考察：

Pt-Mo/ZrO₂ 触媒 (fresh: 還元反応前、used: 反応後) とリファレンス化合物のPt L3殻XANES測定を行った結果をFig.1に示す。Pt L3殻のXANES スペクトルでは、特徴的なホワイトライン吸収ピークが見られ、価数によってその強度が大きく変化することが知られている。反応前の触媒であるPt-Mo/ZrO₂ freshでは、PtO₂と比べて若干強度が低いものの、ほぼ同様の特徴的な吸収スペクトルが得られた。一方、反応後の触媒Pt-Mo/ZrO₂ usedでは吸収ピークは、Ptフォイルのスペクトルと一致した。これらの結果から、調製後のPt-Mo/ZrO₂ freshでは、Pt種はZrO₂上でほぼPtO₂として固定化されており、水素加圧下でのラク톤の水素化反応条件下では、Pt(0)種に完全に還元されていることがわかった。

次に、Pt L3殻のEXAFS解析を行った結果をFig.2に示す。Fig. 2aでは、反応前後のEXAFSスペクトルでは、それぞれ振動周期はリファレンスのPtO₂とPtフォイルと同じであり、振幅強度が小さいことからそれぞれナノ粒子化された状態と推察される。Fig.2bのフーリエ変換図では、反応後にはPt-Ptシエルに由来するピークのみが観察された。これらの結果は、以前に報告したカルボン酸還元優れた活性を示すPt-Mo/HAP触媒と同じであり、両者の触媒における活性変化は、Ptナノ粒子側ではなく、Mo種あるいは担体の影響が大きいことが示唆された。

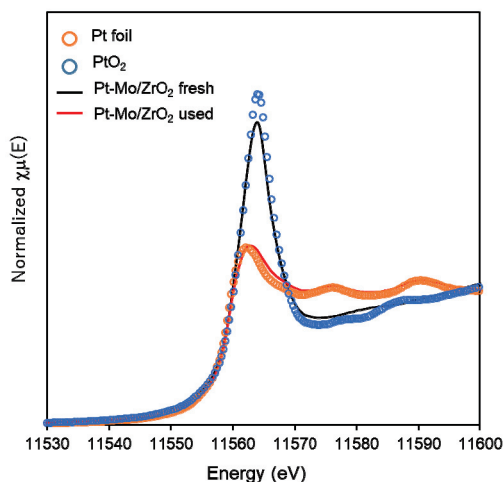


Fig. 1 Pt L3-edge XANES of Pt compounds

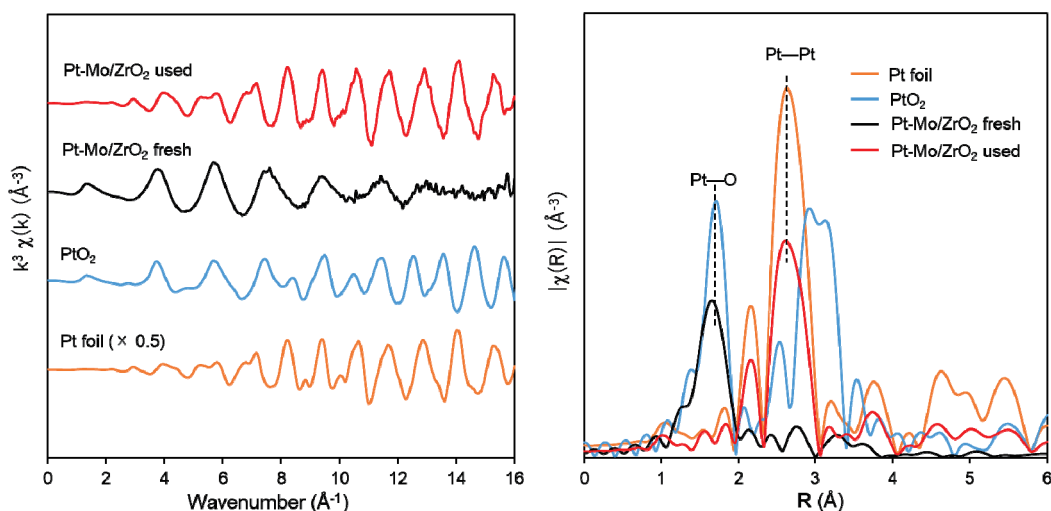


Fig. 2 (a) Pt L3-edge EXAFS spectra and (b) the Fourier-transform of the EXAFS spectra of various Pt compounds

今後の課題：

今回の実験では、Mo K 殻 XAFS 測定ができなかった。Mo 種の担持量が少なく、測定には蛍光法が必要となる。また、担体の ZrO₂ の表面近傍の化学状態を解明する必要があると予想されるため、XAFS に加えて XPS などを用い担体の表面解析も検討を行う。

参考文献：

- [1] T. Mizugaki, K. Kaneda, *Chem. Rec.*, **19** (2019) 1179-1198.
- [2] T. Mizugaki, K. Togo, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Sci. Rep.*, **7** (2017) 14007.
- [3] T. Mizugaki, K. Togo, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **4** (2016) 682-685.
- [4] T. Mizugaki, Y. Nagatsu, K. Togo, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Green Chem.* **17** (2015) 5136-5139.