

## フルフラール脱カルボニル化反応におけるセリア担持パラジウム触媒 活性種の in situ Pd K-edge XAFS による解析

### Analysis of Active Species on Ceria Supported Palladium Catalysts for Decarbonylation of Furfural using In Situ Pd K-edge XAFS

村山 美乃<sup>a</sup>, 万場 鉄矢<sup>a</sup>, 隈元 勇也<sup>a</sup>, 本間 徹生<sup>b</sup>, 石田 玉青<sup>c</sup>, 徳永 信<sup>a</sup>, 井澤 雄輔<sup>d</sup>  
Haruno Murayama<sup>a</sup>, Tetsuya Mamba<sup>a</sup>, Yuhya Kumamoto<sup>a</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>, Tamao Ishida<sup>c</sup>,  
Makoto Tokunaga<sup>a</sup>, Yusuke Izawa<sup>d</sup>

<sup>a</sup>九大院理, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター, <sup>c</sup>首都大院都市環境, <sup>d</sup>三菱化学(株)

<sup>a</sup>Graduate School of Science, Kyushu University, <sup>b</sup>JASRI,

<sup>c</sup>Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University,

<sup>d</sup>Mitsubishi Chemical Corporation

フルフラール脱カルボニル化反応に高活性を示すセリア担持パラジウム触媒の活性種を in situ Pd K-edge XAFS 測定により解析した。反応前には 0 価パラジウムが単原子状態で担持されていたが、反応の進行と共にパラジウム原子の凝集が起きた。さらに、XAFS 解析から得られた局所構造と反応生成物収率の時間変化を比較したところ、活性種は数原子が凝集したクラスター状の 0 価パラジウム種であることがわかった。

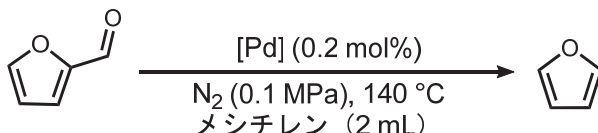
**キーワード：** セリア担持パラジウム触媒, in situ Pd K-edge XAFS,  
フルフラール脱カルボニル化反応

#### 背景と研究目的：

テトラヒドロフランなど、C4 ケミカル化学品は年間数十万トンの規模で生産される重要な化学品である。地球温暖化対策としての低炭素な生産技術の開発の重要性が増すなか、我々はバイオマス原料のフルフラールからの脱カルボニル化によるフラン合成などを行っている。これらの反応に有効な均一系触媒では、活性種は 0 価 Pd であるが、Pd 同士の凝集による失活が課題となっている。また、実用化の観点からは不均一系触媒反応とすることが必須となる。そこで我々は、ZrO<sub>2</sub> や CeO<sub>2</sub> 担持 Pd 触媒を新たに開発し、従来よりも低温の液相条件下で高活性な不均一系触媒反応を実現してきた[1]。不均一系触媒での活性種構造は担体との相互作用や結合など均一系触媒とは異なることが予想され、これらを調べて触媒活性との相関を明らかにすることは、さらに実用的で高性能な触媒の開発にとって非常に重要である。これまでの実験課題（2013B1598, 2014B1832, 2014B1897）で得られた結果より、ZrO<sub>2</sub> 上に担持した Pd は、4 原子程度のクラスター状であり、その構造は反応が充分進行した後も変化しないことがわかった。さらに、この ZrO<sub>2</sub> 担持 Pd 触媒はリサイクル性にも優れており、6 回の触媒再利用に対しても触媒活性の低下は全く見られず、また Pd クラスターの分散状態も保たれていることが示された。一方で CeO<sub>2</sub> 担持 Pd 触媒では、反応前には ZrO<sub>2</sub> 担持よりも Pd 原子の分散度は高く、単原子状態で担持されていることが明らかとなった。この触媒についても反応中に起こる Pd の価数変化や凝集などを観測したところ、反応開始直後には Pd が 0 価でほぼ単原子状だったものが、反応 7 時間経過後には 0 価で 5 原子以上の数原子が凝集し、その後はこの分散状態が保たれていた。さらに、触媒再利用でも、3 回目のリサイクルまでに 70%程度まで活性が低下し、その後はほぼ一定の触媒活性が保たれていた。これらの結果から、5 原子以上の数原子が凝集した状態でもある程度の反応活性は得られるものの真の活性種は、反応初期にみられた単原子状で担体と結合状態にある 0 価 Pd、もしくは、5 原子未満が凝集した 0 価 Pd クラスターと推察されるが、これまでの実験ではバッチ式反応を行っていたため、どちらが活性種であるかを特定するには至っていない。そこで、本課題では反応生成物収率と Pd 局所構造の時間変化の追跡を行い、真の活性種を明らかにすることを目的とした。

## 実験：

これまでと同様の方法で 1 wt% CeO<sub>2</sub> 担持 Pd 触媒を調製した。所定量の触媒を水素下で前処理した後に、in situ XAFS 測定用耐圧セルにセットし、反応基質 フルフラール、反応溶媒 THF と共に窒素 1 気圧の雰囲気下で約 140 度に加熱して触媒反応を行った (scheme)。この反応中の透過法 in situ Pd K-edge XAFS を連続測定した。測定は BL14B2 の Si(311) 二結晶モノクロメータを用い、クイックスキャンにより 1 スペクトルの測定時間は約 7 min とした。XAFS データの解析は REX2000 (Rigaku Corp.) を用いて行った。また、触媒反応は専用の耐圧容器を用いて行い、反応生成物の定量分析にはガスクロマトグラフを用いた。



Scheme. 担持 Pd 触媒上におけるフルフラール脱カルボニル化反応。

## 結果および考察：

触媒反応過程において XAFS スペクトルはそれぞれ Figure 1a-c に示すように変化した。反応前 (start) のスペクトルは、これまでに測定した結果とよく一致しており、単原子状の 0 価 Pd 原子が担体との結合を持った構造となっていると考えられる。吸収端のエネルギーは反応の進行によっても変化せず、全般にわたって Pd は 0 価の状態であることが示された。反応前 (start) の動径構造関数に特徴的なふたつのピーク (1.2–2.0 Å, 2.6–3.4 Å) の強度は、反応開始直後から徐々に減少した。また、反応開始から 47 min 以降では、2.2–2.6 Å 付近に新たなピークが現れた。このことは、担体の酸素と単原子状態の Pd 間の Pd–O 結合配位数が減少し、代わって金属 Pd の構造と同一の Pd–Pd 結合が形成されていく変化を示していると考えられる。この後も反応時間の経過と共にスペクトルの変化は続き、反応開始から 6 時間以上が経過した 375 min 後にはほとんど変化がみられなくなった。これは、これまでに得られている結果とほぼ同じであり、反応開始から 6 時間以降は XAFS スペクトルの変化は見られず、Pd 原子の凝集は 5–9 原子程度で一定となっているものと考えられる。

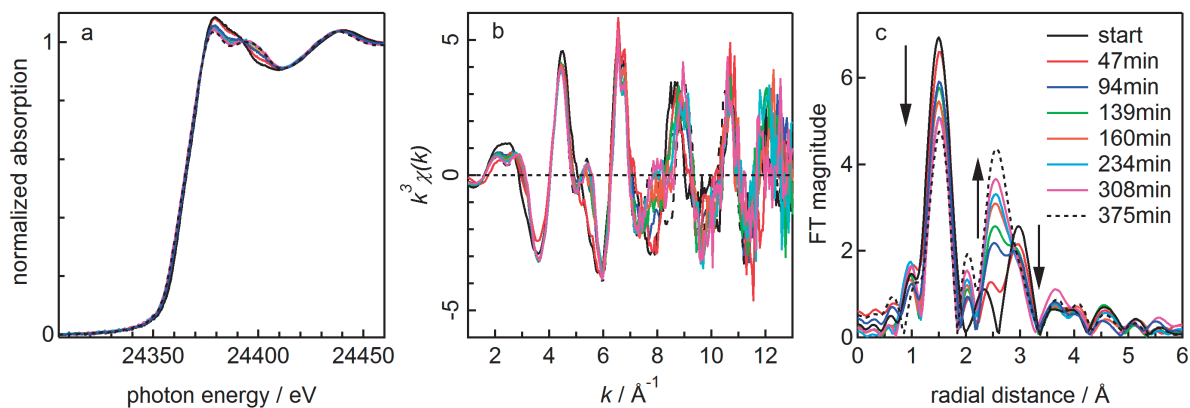


Figure 1. フルフラール脱カルボニル化反応中におけるセリア担持パラジウム触媒の XAFS スペクトル; (a) XANES, (b)  $k^3\chi(k)$ , (c) 動径構造関数. Start および 375 min のスペクトルは室温で、その他は反応温度で測定。

これらの動径構造関数の変化について、PdO および Pd foil を標準物質として、それぞれ Pd–O (1.2–2.0 Å) および Pd–Pd (2.2–2.6 Å) についてカーブフィッティング解析を行い、配位数をはじめとした構造パラメータを得た。代表的なカーブフィッティング解析の結果として、反応前 (start) と 375 min 後の  $k$  空間スペクトルを Figure 2a と b に示す。反応前 (start) は Pd–O (1.2–2.0 Å) のみ、375 min 後は Pd–O (1.2–2.0 Å) と Pd–Pd (2.2–2.6 Å) についてフィッティングし、それぞれ

の R-factor は 0.23%, 6.2% となった。どの解析結果でも結合距離の変化はほとんどみられなかった。配位数と触媒反応による生成物(フラン)収率の経時変化を Figure 2c に示す。反応開始から 120 min まで、配位数と生成物収率はほとんど変化していない。その後、300 min までに Pd-O 配位数の減少と Pd-Pd 配位数の増加がわずかに見られており、これに伴って生成物収率は急激に増加した。さらに、300 min 以降で配位数が急激に変化すると、生成物収率の増加はほとんど見られなくなった。以上の結果をまとめると、パラジウムの局所構造と触媒活性には、次のような時間変化が見られたと推察される。

start → 120 min ; 0 価 Pd が担体上で単原子状に高分散・反応活性はあまり高くない  
 120 min → 300 min ; 0 価 Pd が徐々に凝集した・反応活性は高い  
 300 min 以降 ; 0 価 Pd が 5 原子以上に凝集・反応活性が低下

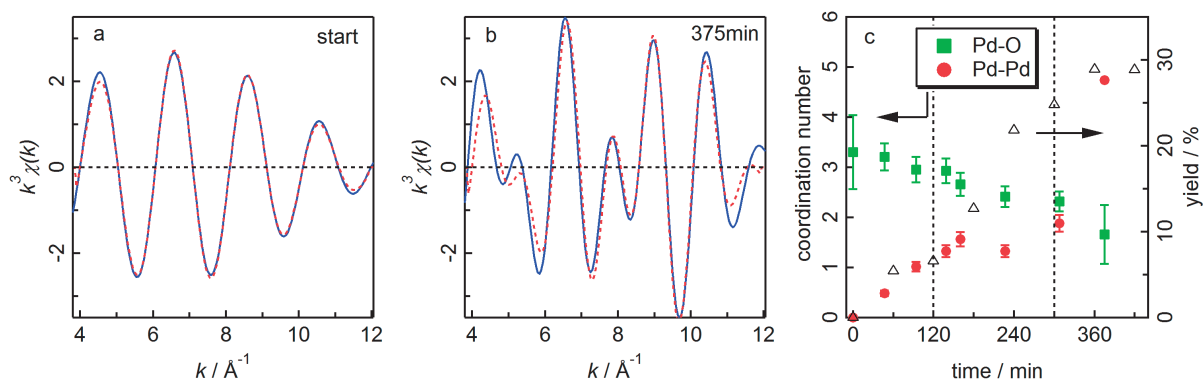


Figure 2. フルフラール脱カルボニル化反応中における  $\text{CeO}_2$  担持 Pd 触媒の XAFS スペクトルのカーブフィッティング解析結果; (a) 反応前スペクトルの Pd-O カーブフィッティング解析結果, (b) 反応開始から 375 min 後スペクトルの Pd-O と Pd-Pd カーブフィッティング解析結果 (実線; 測定値, 点線; 解析値), (c) 配位数と反応生成物収率の経時変化。

以上の結果より、フルフラール脱カルボニル化反応における  $\text{CeO}_2$  担持 Pd 触媒上の活性種は、反応開始から 120 min–300 min の期間にみられた 0 価 Pd クラスター構造であると考えられる。Figure 2 の結果より、このときの Pd-Pd 配位数は約 2 配位であった。つまり、 $\text{CeO}_2$  担持 Pd 触媒上の真の活性種は  $\text{ZrO}_2$  担持触媒とほぼ同じで、3–4 原子程度のクラスター状 0 価 Pd であることが明らかとなった。

#### 参考文献:

- [1] T. Ishida, K. Kume, K. Kinjo, T. Honma, K. Nakada, H. Ohashi, T. Yokoyama, A. Hamasaki, H. Murayama, Y. Izawa, M. Utsunomiya, M. Tokunaga, *ChemSusChem*, **9**, 3441 (2016).