

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

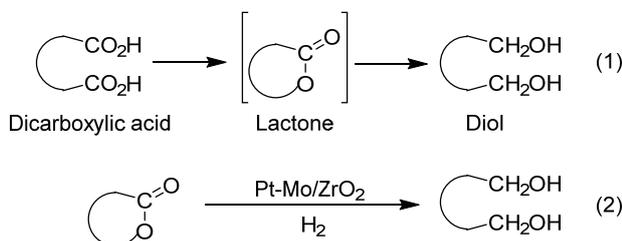
^aOsaka University, ^bDaicel Corporation

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 Pt-Mo 触媒の開発を行った。酸化ジルコニウムを担体として白金とモリブデンを共浸法により担持した酸化ジルコニウム固定化 Pt-Mo 触媒では、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媒中、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ている。今回、Mo K 殻 XAFS 測定の結果からは、Mo 種は 6 価の酸化物種からおおよそ 4 価へ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

背景と研究目的：

循環型の低炭素社会の実現に向けて、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極めて有用な化成品である。これまでに我々は、バイオマス由来化合物であるレブリン酸から、ポリエステルやポリウレタン原料として重要な 1,4-ペンタンジオールを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 (MoO₃) を組み合わせた Pt-Mo 触媒は、カルボキシル基の水素化に高い活性と選択性を示す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)、ラクトンからジオールへの還元反応は比較的遅い反応であり、より効率的な還元触媒の開発が求められている。最近、我々は酸化ジルコニウム担体に白金とモリブデンを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、高い触媒活性、選択性を示すことを見出した (Eq. 2)。これまでの XAFS 測定実験から、Pt-Mo/ZrO₂ 触媒の担体上の Pt 種は反応前の PtO₂ 類似の酸化物種が、反応後には 0 価のナノ粒子を形成していることを明らかにしている。一方、Mo 種については、担持量が少なく透過法 XAFS 測定では十分な質のスペクトルを得ることができず、高活性の鍵を握ると考えられる Mo 種の酸化状態については不明であった [5]。そこで、本課題では還元反応前後の Mo 種の酸化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。Mo K 吸収端 Quick XAFS 測定は、SPring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 を使用した。XAFS 測定に際して分光結晶には Si (311) を使い、Pt-Mo 触媒については 19 素子 SSD 検出器を用いた蛍光法測定を行った。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、触媒を水溶媒中、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Mo K殻XANES測定を行った結果をFig.1に示す。リファレンス化合物であるMoO₃のMo K殻のXANES スペクトルでは、吸収端付近の19998 eVに特徴的なプリエッジピークが見られる。反応前の触媒であるPt-Mo/ZrO₂ freshでは、MoO₃とよく似たプリエッジピークをもつ吸収スペクトルが得られた。4価のMo酸化物の参照化合物であるMoO₂では、MoO₃に比べて吸収端は低エネルギー側へシフトし、かつプリエッジピークは見られない。反応後の触媒であるPt-Mo/ZrO₂ usedでは吸収ピークは、MoO₂と同様の吸収端位置まで低エネルギー側へシフトしており、fresh触媒で見られたプリエッジピークは、わずかにショルダーピークとして認められる程度にまで強度が低下した。これらの結果から、触媒反応前のPt-Mo/ZrO₂ freshでは、Mo種はZrO₂上ではほぼ6価のMoO₃として固定化されており、水素加圧下でのラクTONの水素化反応条件下では、MoO₂のような4価のMo酸化物種に還元されていると考えられる。

従ってPtとMoは合金状態ではなく、Ptナノ粒子とMoOxクラスターが担体上に高分散担持されていることが示唆される。

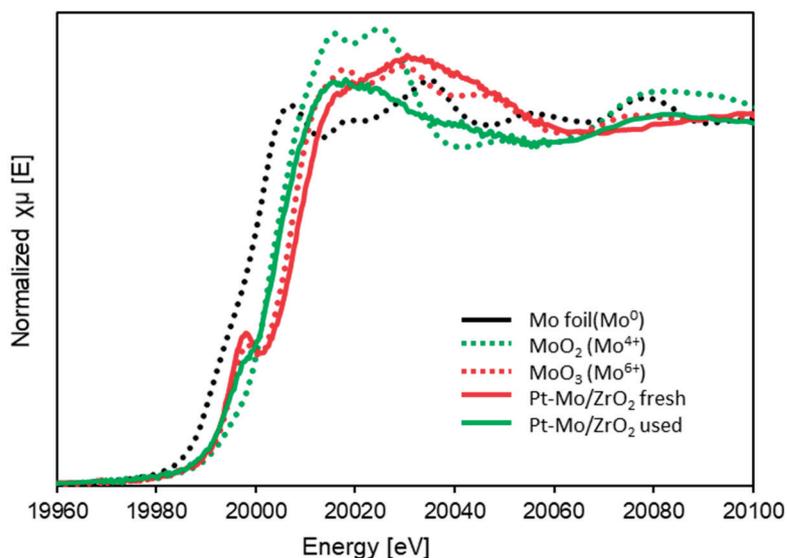


Fig.1 Mo K-edge XANES spectra of Mo catalysts and the standard Mo reference compounds

今後の課題：

今回の実験では、Mo K 殻 XAFS 測定を行ったが EXAFS 領域を解析するだけのデータを得ることができなかった。Mo 種の担持量が少なく蛍光法測定では担体の Zr の蛍光が非常に強くでることが問題である。長時間の積算をかけて透過法測定を試み、Mo 種の局所構造についても明らかにしたい。また、触媒活性には ZrO₂ 表面の状態も強く影響していることが考えられる。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、XPS などによる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.
- [5] SPring-8 一般利用課題（産業利用分野）報告書 課題番号 2019A1649