

XAFS 法による Pt-Mo バイメタルナノ粒子触媒の局所構造解析 XAFS Analysis of Local Structure of Supported Pt-Mo Bimetallic Nanoparticle Catalysts

金田 清臣^{a,b}, 前野 禅^b, 満留 敬人^b, 水垣 共雄^b,
實川 浩一郎^b, 平井 雄一郎^c, 中谷 哲^c, 福住 謙亨^c
Kiyotomi Kaneda^{a,b}, Zen Maeno^b, Takato Mitsudome^b, Tomoo Mizugaki^b,
Koichiro Jitsukawa^b, Yuichiro Hirai^c, Tetsu Nakatani^c, Noriyuki Fukuzumi^c

^a大阪大学太陽エネルギー化学研究センター, ^b大阪大学大学院基礎工学研究科,
^c株式会社ダイセル

^{a,b}Osaka University, ^cDaicel Corporation

植物性バイオマス由来化合物の高選択的かつ高効率な有用化合物への変換を目的として、レブリン酸の水素化および脱水環化反応に高活性・高選択性を示す固定化金属触媒の開発を行った。酸性担体であるゼオライトに白金とモリブデンを担持したゼオライト固定化 Pt-Mo 触媒は、レブリン酸から 2-メチルテトラヒドロフランへのワンポット変換に高活性、高選択性を示した。Pt L_3 殻および Mo K 殻 in situ XAFS 測定から、ゼオライト上の白金およびモリブデン種は水素雰囲気下でそれぞれ白金ナノ粒子、微小なモリブデン酸化物クラスター種となっていることが示された。

キーワード： XAFS、触媒、白金 - モリブデン、バイオマス変換

背景と研究目的：

石油や石炭などの枯渇性化石資源の利用は大気中の二酸化炭素濃度上昇の一因とされ、その発生抑制に向けた取り組みが化学工業においても行われている。植物性バイオマスは、カーボンニュートラルな再生可能資源とみなせることから、バイオマス由来化合物を原料とする化成品合成プロセスの開発が強く望まれている。中でも、植物由来のセルロースやリグニンなどの非可食原料は食糧バランスに影響しないことから、化学品原料やガソリンなどへの利用を目的とした研究が活発に行われている。

我々の研究グループでは、これまでにバイオマス由来化合物の高選択的変換に注目し、グリセロールやフラン化合物の高度変換を目的として種々の固体触媒の開発を行ってきた。グリセロール変換では、Pt-Al-W 系触媒および Cu-Al 系触媒が、それぞれ 1,3-プロパンジオールおよび 1,2-プロパンジオールへの高選択的水素化分解反応に高活性を示すことを見出している[1][2][3]。さらに、グリセロールのアセチル化と酸化・水素化を組み合わせた高選択的な 1,3-ジアセチルグリセロールのワンポット合成反応[4]、固体酸触媒によるグリセロールの選択的アセチル化反応[5]を報告している。また、フラン化合物の中でもフルフラールから 1,2-ペンタンジオールへの高選択的水素化分解触媒として白金ナノ粒子触媒を開発した[6]。最近では、バイオマス由来原料の一つとして注目されているレブリン酸からの有用化成品の合成に着目し、レブリン酸から 1,4-ペンタンジオール(1,4-PeD)への選択的水素化反応に高活性を示す Pt-Mo バイメタル担持触媒を開発した[7]。本研究では、溶剤や燃料添加剤として有用な 2-メチルテトラヒドロフラン(MTHE)をレブリン酸からワンポットで合成するゼオライト固定化 Pt-Mo バイメタル触媒について、高輝度放射光を用いた XAFS 法による白金ナノ粒子およびモリブデン種の構造解析を行った[8]。

実験：

白金 - モリブデンナノ粒子担持触媒は、白金塩水溶液とモリブデン酸塩水溶液を含浸法により種々の担体に担持し、空気中での焼成処理により調製した。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。触媒調製は空気中で行い、バイアル中で保存した。XAFS 測定用試料は、直径 10 mm のディスク状に成型し、Pt L_3 殻および Mo K 殻の透過法 Quick XAFS 測定、Mo 担持量の低い試料については、19 素子 SSD 検出器を用いた蛍

光法 Quick XAFS 測定を行った。還元反応後の触媒は、グローブボックス中、不活性ガス雰囲気下で直径 10 mm のディスク状に成型し不活性ガス雰囲気を保持して測定を行った。Pt および Mo のリファレンス化合物については、それぞれ Pt フォイル(Pt)および酸化白金(PtO₂)、酸化モリブデン(MoO₂、MoO₃、(NH₄)₆Mo₇O₂₄)などを用いた。データ解析には、Athena ver.0.8.061 を使用した。

結果および考察：

レブリン酸からの水素化反応に高活性を示したベータ型ゼオライト固定化白金-モリブデンナノ粒子触媒(Pt-Mo/H-β、Pt/Mo=15)とリファレンス化合物 (Pt フォイル、PtO₂) の Pt L₃ 殻透過法 XANES 測定を行った結果を Fig.1 に示す。Pt L₃ 殻 XANES では、一般に Pt 種の酸化数変化に伴いホワイトライン強度が変化することが知られている。反応前の触媒では、Pt フォイルに比べてホワイトライン強度は大きく、酸化物種を形成していることが示唆される(Fig.1a)。一方、反応後の触媒ではホワイトラインピーク強度は Pt フォイルとほぼ同じであり、水素加圧下での反応により Pt 種は 0 価に還元されていると考えられる。EXAFS の FT 変換図を見ると(Fig.1b)、反応後の触媒では、Pt-O シェルに帰属されるピークは消失し、Pt-Pt シェルに由来するピークが見られることから、Pt-Mo/H-β触媒は反応条件下で速やかに還元されて Pt(0)ナノ粒子を形成していると考えられる。

一方、Mo K 殻 XANES の測定結果から、H-β上の Mo 周辺構造に反応の前後で大きな変化はなく、触媒調製の前駆体である (NH₄)₆Mo₇O₂₄ と極めて近いことがわかった(Fig.2a)。また、EXAFS の FT 変換図(Fig.2b)において、反応前の Pt-Mo/H-β 触媒(fresh)では (NH₄)₆Mo₇O₂₄ とほぼ同じく 1.1 Å 付近に Mo-O シェルに帰属されるピークが見られる。反応後においてもスペクトルに大きな変化はなく、バルクの MoO₃ で見られる Mo-(O)-Mo シェルに由来する 3.2 Å 付近のピークはない。また、反応前後の Mo-O シェルに由来するピーク強度は (NH₄)₆Mo₇O₂₄ のピークと比べても小さくなっていることから、モリブデン酸化物の微小なクラスターが H-β担体上に高分散に担持されていると考えられる。

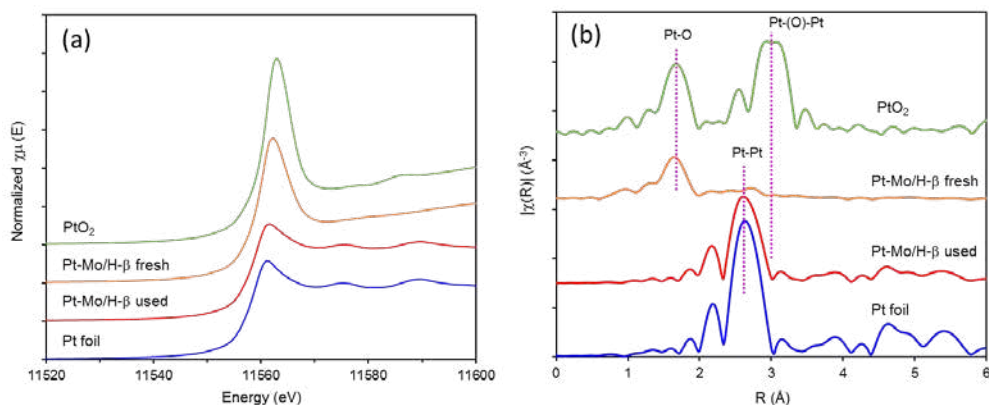


Fig.1. (a) Pt L₃-edge XANES spectra and (b) FT of EXAFS spectra of Pt-Mo/H-β and the reference Pt compounds.

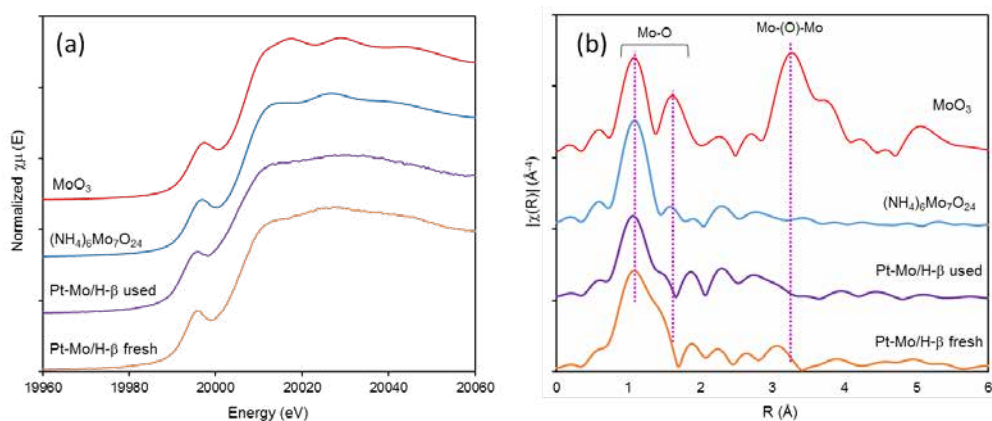


Fig.2. (a) Mo K-edge XANES spectra and (b) FT of EXAFS spectra of Pt-Mo/H-β and the reference Mo compounds.

今後の課題：

Pt-Mo/H- β 触媒は、Mo の担持量を変化することで触媒活性、選択性が大きく変化することを見出していることから、Mo 酸化物種の価数や構造と活性との相関、Pt ナノ粒子と Mo 酸化物種の位置関係など、本触媒の優れた活性と活性点構造との相関の解明が期待される。

参考文献：

- [1] K. Kaneda et al., *ChemSusChem*, **6**, 1345 (2013).
- [2] K. Kaneda et al., *Chem. Lett.*, **41**, 1720 (2012).
- [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).