

XAFS 法によるルテニウム担持セリウム酸化物触媒の局所構造解析 XAFS Analysis of Local Structure of the Ruthenium-Supported Cerium Oxides Catalysts

金田 清臣^{a,b}, 水垣 共雄^b, 前野 禪^b, 満留 敬人^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}, Tomoo Mizugaki^b, Zen Maeno^b, Takato Mitsudome^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

バイオマス由来化合物から有用化合物への高効率変換を目的として、レブリン酸の選択的な炭素-炭素結合切断反応を進行させる固体触媒の開発を行った。ルテニウムを酸化セリウムに担持した触媒は、水溶媒中、水素加圧下でレブリン酸から 2-ブタノールへの脱カルボキシル化反応に高活性、高選択性を示した。Ru K 吸収端および Ce L₃ 吸収端 XANES 測定から、反応条件下では、Ru はナノ粒子へと還元され、担体の酸化セリウムは完全に還元され水酸化セリウムに変化していることが明らかとなった。

キーワード： in situ XAFS、XANES、ルテニウム、酸化セリウム、水酸化セリウム、レブリン酸

背景と研究目的：

化成品製造プロセスにおいて、石油などの化石資源からバイオマス由来の再生可能資源への原料転換は、近年、喫緊の課題とされる二酸化炭素の排出抑制に貢献すると期待されている。特に植物由来のセルロースやリグニンなどの非可食バイオマス原料は食糧バランスに影響しないため、化学品原料や燃料などへの利用が求められている。

我々の研究グループでは、植物バイオマス由来化合物の高度利用を目的として高機能固体触媒の開発に取り組み、C₃炭素源であるグリセロールや、C₅炭素源であるフラン化合物およびレブリン酸から、それぞれ C₃および C₅化成品への高選択的固体触媒プロセスを開発してきた。グリセロールからは、水素化分解による 1,3- および 1,2-プロパンジオール合成 [1-3]、アセチル化と酸化・水素化を組み合わせた 1,3-ジアセチルグリセロールのワンポット合成[4]、固体酸によるグリセロールの選択的アセチル化反応 [5] などを開発した。また、C₅化合物であるフルフルールからは、1,2-ペンタンジオール [6]、レブリン酸からは、ポリエステルやポリウレタン原料として重要な化合物として、 γ -バレロラクトンや 1,4-ペンタンジオール [7]、2-メチルテトラヒドロフラン [8] の高効率合成に成功した(Fig. 1)。さらに、バイオマス由来化合物の高度変換に向けて、炭素-炭素結合の高選択的な開裂法の開発を行っている。

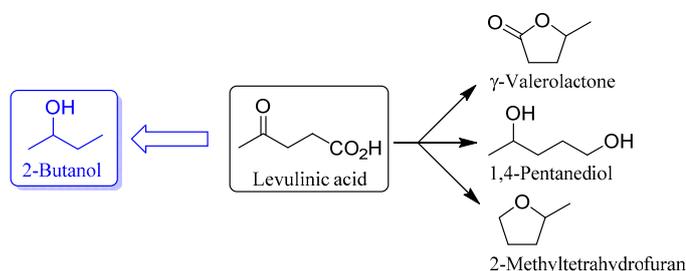


Fig 1. Transformation of levulinic acid to valuable chemicals

本研究では、レブリン酸の高度利用に向けた新規な触媒プロセスの開発を行い、酸化セリウム(CeO₂)上に金属ナノ粒子(MNP)を担持した触媒(MNP/CeO₂)が、還元雰囲気での脱カルボキシル化によりレブリン酸から 1 炭素だけを選択的に減炭された 2-ブタノールの合成に高活性、高選択性を示すことを見出した。特に Ru/CeO₂ 触媒は、水溶媒中、水素加圧下で特異的に反応を進行させる。本研究では、反応前後における金属ナノ粒子(Ru)と担体である酸化セリウムの構造および価数変化について in situ XAFS 法によりキャラクターゼーションを行った。

実験：

金属ナノ粒子担持酸化セリウム(MNP/CeO₂)は、金属塩水溶液と酸化セリウムから含浸法により担持し、空気中にて焼成し調製した。Ru K吸収端およびCe L₃吸収端 XAFS測定は、SPring-8の産業利用ビームライン BL14B2にてそれぞれ分光結晶にSi(311)とSi(111)を用い、透過法 Quick XAFSにより行った。脱カルボキシル化反応後の触媒は、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室温下でin situ測定を行った。リファレンス化合物には、Ruパウダー、RuO₂、CeO₂、Ce₂(CO₃)₃を用いた。データ解析には、Demeter 0.9.21を使用した。

結果および考察：

Ru/CeO₂触媒の反応前後とリファレンス化合物 (Ru粉末、RuO₂)のRu K吸収端XANES測定を行った結果をFig. 2に示す。反応前のRu/CeO₂触媒のXANESスペクトルでは、吸収端の位置はRuO₂とほぼ同じであり、反応後はRu粉末と一致していたことから、CeO₂上に酸化ルテニウム種として担持されているRu種は、還元雰囲気での反応中に0価のRuナノ粒子に変化していることがわかった。一方、Fig. 3に示すように、Ce L₃吸収端XANES測定では、反応の前後でCeO₂種がほぼ消失し、Ce³⁺のリファレンス化合物であるCe₂(CO₃)₃とほぼ同じスペクトルへと変化していた。また、Ruを担持していないCeO₂のみを反応条件で処理したが、まったく還元されなかった。別途行った反応後の触媒のin situ粉末X線回折測定から、Ce(OH)₃の生成が確認された。RuO₂種は反応条件下で速やかに還元されてRuナノ粒子を生成し、Ruナノ粒子上での水素分子の解離吸着とCeO₂担体上へのスピルオーバーにより、Ce種は4価から3価へと還元されたと考えられる。脱カルボキシル反応の進行には水溶媒が必須であり、担体であるCeO₂種からCe(OH)₃への還元は水溶媒中で容易に進行することが示唆される。

今後、水を用いない有機溶媒中での反応後のRu/CeO₂触媒のキャラクタリゼーションや他の金属種を担持したMNP/CeO₂触媒のXAFS測定を行い、Ru/CeO₂触媒の特異な反応性と触媒の構造、電子状態との相関を検討する。

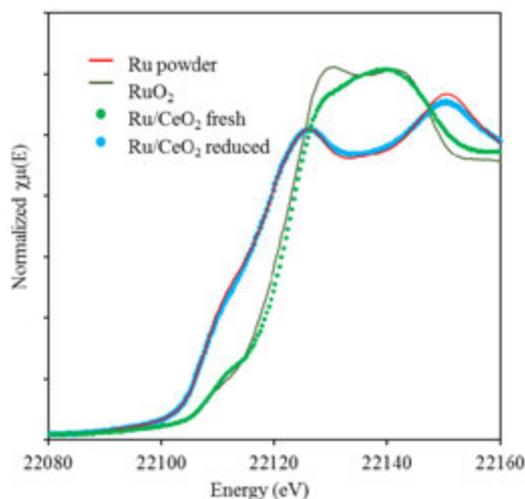


Fig 2. Ru K-edge XANES spectra.

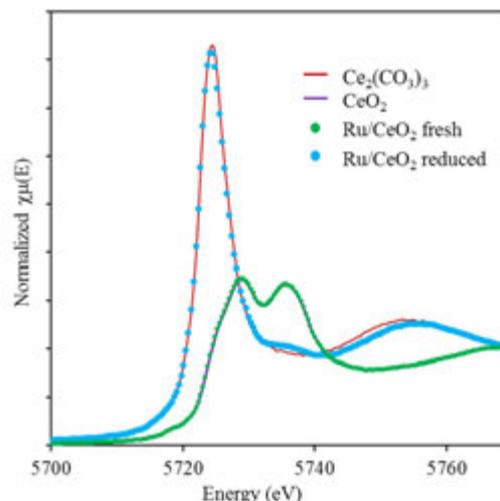


Fig 3. Ce L3-edge XANES spectra.

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).