

XAFS による二元系金属触媒の局所構造解析 XAFS Analysis of Local Structure of Bimetallic Catalysts

金田 清臣^{a,b}, 水垣 共雄^b, 前野 禅^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。酸化セリウムに担持したルテニウム触媒は、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を示した。Ru K 吸収端 XAFS 測定から、酸化セリウム上の Ru 種は反応条件下でナノ粒子へと還元され、酸化セリウム結晶の形状によって Ru 粒子サイズが異なることが示唆された。

キーワード： Ru K 殻 XAFS、ルテニウム、酸化セリウム

背景と研究目的：

再生可能なバイオマス由来原料からの化学品製造や燃料製造技術は、21 世紀の脱化石資源・循環型社会の構築に向けた中核技術として位置づけられている。特に、食糧バランスに影響しないセルロースやリグニンなどの非可食バイオマス原料からの化学品原料や燃料への効率的変換方法の開発は喫緊の課題である。

我々は、植物バイオマス由来化合物の高度利用を目的として、グリセロールやフラン化合物、レブリン酸などから、C₃~C₅ 化成品への高選択的固体触媒プロセスを開発している [1-8]。これらの研究では、酸素含有量の大きいバイオマス由来化合物から炭素-酸素結合を高選択的に切断し有用化成品へ変換することができる。一方でバイオマスから望みの化合物を得るためには、炭素-酸素結合のみならず、炭素-炭素結合を自在に切断する触媒の開発が望まれている。従来、炭素-炭素結合の切断には、厳しい反応条件下での水素化分解法や強力な重金属酸化剤を用いるなど、環境に負荷のかかる方法が主に用いられ、かつ選択的な結合の切断が困難であるなどの課題があった。これらの課題に対し、我々は種々の含酸素化合物の位置選択的な炭素-炭素結合の切断が、Ru/CeO₂ 触媒により効率的に進行することを明らかにした (Fig. 1) [9]。また、これまで用いていた球状 CeO₂ 以外に、結晶構造の異なる立方体 (CeO₂-NC)、八面体 (CeO₂-NO) およびナノロッド (CeO₂-NR) 状の CeO₂ を担体として用いた Ru/CeO₂ 触媒では、触媒活性に顕著な差が現れることが確認されていた。その要因として、CeO₂ 結晶表面構造によって反応中に生成すると考えられる Ru ナノ粒子の構造や電子状態への影響があることが示唆されていた。

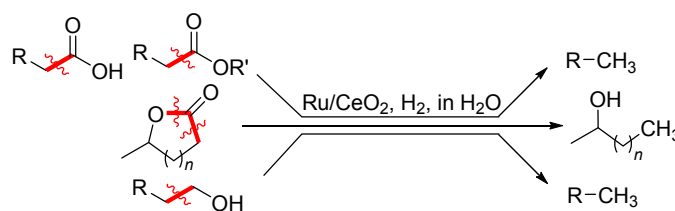


Fig 1. C-C bond cleavage of various oxygenates by Ru/CeO₂ catalyst

本申請課題では、結晶構造の異なる CeO₂ に担持した Ru 種の構造および電子状態を明らかにするために、Ru K 吸収端および Ce L_{III} 殻での XAFS 測定により、それぞれ反応後の Ru 種および Ce 種の局所構造解析を行った。

実験：

立方体(CeO₂-NC)、八面体(CeO₂-NO)およびナノロッド(CeO₂-NR)状の酸化セリウムは既報に従い調製し、粉末 X 線回折 (XRD) および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察より構造確認を行った。これらの酸化セリウムを用いた Ru/CeO₂ 触媒は、酸化セリウムと塩化ルテニウム (RuCl₃) 水溶液、アンモニア水を用いた析出沈殿法により調製し、空气中で焼成処理を行った。触媒反応は、テフロン製内筒を入れたステンレス製オートクレーブに所定量の触媒と基質、水を加え、加圧水素下で所定温度にて加熱攪拌することで行った。Ru K および Ce L_{III} 吸収端 Quick XAFS 測定は、SPring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 にて、それぞれ Si(311)、Si(111) 分光結晶を用いて行った。反応後の Ru/CeO₂ 触媒は真空乾燥後、アルゴンガス雰囲気グローブボックス内で直径 10 mm のディスク状に成型し、アルゴンガス下で密封し測定に供した。Ru のリファレンス化合物には、Ru 粉末 (Ru powder)、Ce のリファレンス化合物には、CeO₂ および Ce₂(CO₃)₃ を用いた。データ解析は Demeter 0.9.21 を使用した。

結果および考察：

種々の Ru/CeO₂ 触媒 (反応後) と Ru(0) のリファレンス化合物である Ru 粉末の Ru K 殻 XANES スペクトルを Fig. 2a に示す。いずれの Ru/CeO₂ 触媒も反応後は Ru 粉末と同様に Ru⁰ 種に還元されていることがわかった。また、Fig. 2b の EXAFS のフーリエ変換図からは、いずれの触媒においても 2.3 Å 付近に第一近接 Ru-Ru シェルに帰属されるピークが確認された。このことから、酸化セリウム上に Ru ナノ粒子が生成していることが示唆される。このピーク強度は、Ru/CeO₂-NC > Ru/CeO₂-NO > Ru/CeO₂-NR > Ru/CeO₂ の順に減少しており、球状酸化セリウム上に生成した Ru ナノ粒子が最も粒子サイズが小さいことが示唆される。

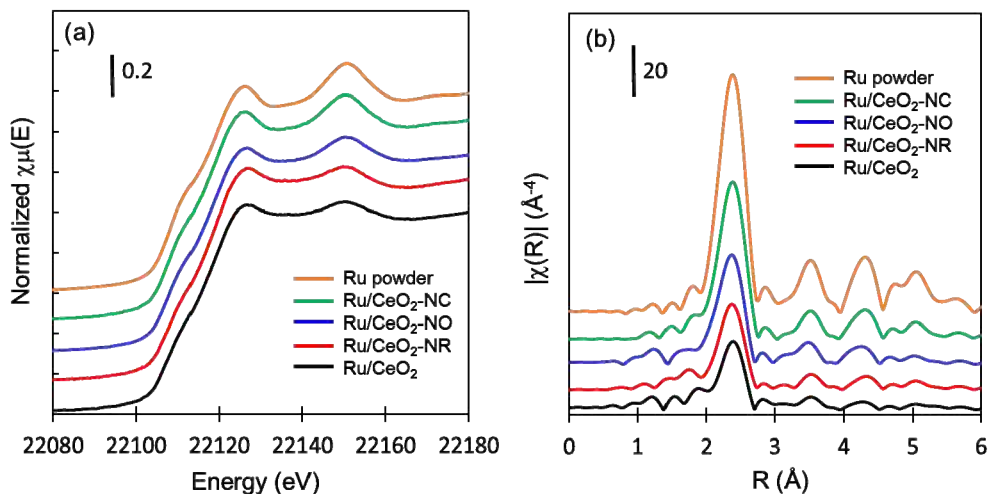


Fig 2. (a) Ru K-edge XANES spectra of the various Ru/CeO₂ catalysts after the reactions and (b) Fourier-transforms of the Ru K-edge EXAFS spectra of the used Ru/CeO₂ catalysts.

一方、Ce L_{III} 殻 XANES スペクトルではその形状に大きな差が見られ、5725 eV に現れるホワイトラインピーク強度は、Ru/CeO₂-NC < Ru/CeO₂-NO < Ru/CeO₂-NR < Ru/CeO₂ の順に増大した (Fig 3)。これらの触媒では、酸化セリウム担体は反応前の Ce⁴⁺ から Ce³⁺ へと還元が進行し、最も高活性な球状 CeO₂ を用いた Ru/CeO₂ では、ほぼ完全に 3 価へ還元されていることがわかった。

まとめ：

Ru/CeO₂ 触媒について Ru K 殻 XAFS 測定を行い、球状、オクタヘドラル、立方体、ナノロッドの 4 種の CeO₂ ナノ結晶にそれぞれ担持された Ru³⁺ 種が、反応中に還元されることでナノ粒子を形成することを明らかにした。その粒子サイズは酸化セリウムの結晶形によって異なり、立方体 > オクタヘドラル > ナノロッド > 球状の順に Ru ナノ粒子サイズが小さくなることが示唆された。また、Ce L₃ 殻 XANES 測定からは Ce 担体の 3 価への還元が進行し、その還元度合いは、球状 > ナノロッド > オクタヘドラル > 立方体の順となることがわかった。今後、カーブフィッティング解析や Ru 種

の分散度測定、表面積測定などから、より詳細な局所構造解析を行うことで、より高活性な触媒開発への設計指針を明らかにする予定である。

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).
- [9] K. Kaneda et al., *Sci. Rep.*, **7**, 14007 (2017).

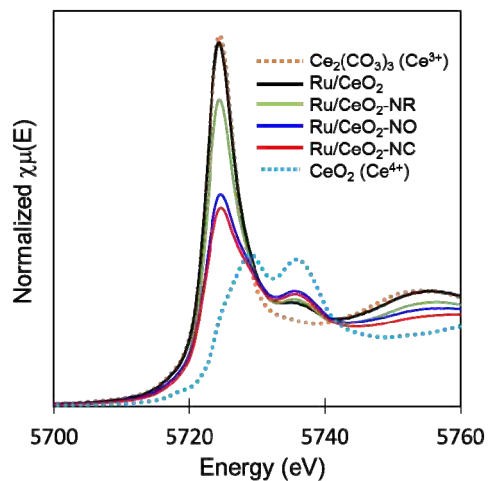


Fig 3. Ce L_{III}-edge XANES spectra of the various Ru/CeO₂ catalysts.