

カルボン酸誘導体の選択的還元を可能にする二元金属ナノ粒子触媒の局所構造の解明

Characterization of Local Structure of the Supported Bimetallic Catalyst for Selective Reduction of Carboxylic Acid Derivatives

水垣 共雄^a, 満留 敬人^a, 山口 渉^a, 平井 雄一郎^b, 中谷 哲^b, 福住 謙亨^b
Tomoo Mizugaki^a, Takato Mitsudome^a, Sho Yamaguchi^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

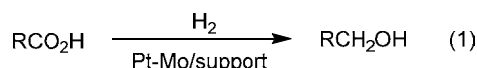
^aOsaka University, ^bDaicel Corporation

カルボンからアルコ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。酸化チタンを担体として白金とモリブデンを共含有浸法により担持した酸化チタン固定化 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、酸化チタン

背景と研究目的：

資源循環型の低炭素社会の実現に向けて、再生可能資源であるバイオマス由来の化学品原料を効率的に製造する手法の開発が望まれている。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(MoO_x)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 (Eq. 1)。担体として酸化ジルコニウムを用い、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、良好な触媒活性を示すことを見出しているが、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。蛍光法での XANES 測定においても、Zr と Mo の原子番号が近く、担体の Zr の蛍光による影響が大きく、還元反応前後の Mo 種の酸化状態の解明が困難という課題があった。上記のカルボン酸の還元において、さらに触媒探索を行い、酸化ジルコニウムの代わりに酸化チタンを用いた触媒が、比較的高い活性を示すことを見出した。そこで本申請課題では、酸化チタン固定化 Pt-Mo 触媒において、Mo K 殻 XAFS を用いて還元反応前後の Mo 種の局所構造解析を行った。

実験：

酸化チタン固定化 Pt-Mo 触媒(Pt-Mo/TiO₂)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、空気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)を用い、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、触媒を水溶液中、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/TiO₂ 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 19997 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/TiO₂ fresh では、(NH₄)₆Mo₇O₂₄ (Mo⁶⁺ のリファレンス化合物) 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、(NH₄)₆Mo₇O₂₄ 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/TiO₂ 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、強度が低下しショルダーピークとして認められる程度であった。これらの結果から、触媒反応前の Pt-Mo/ZrO₂ fresh では、Mo 種は ZrO₂ 上でほぼ 6 価の MoO₃ として固定化されており、水素加圧下で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。このとき、MoO₃(Mo⁶⁺) に由来するショルダーピークが残っていることから、Mo⁶⁺ の配位構造をとりつつ還元が進行した Mo⁴⁺ が主に存在し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 MoO_x クラスタが TiO₂ 担体上に高分散担持されていることが示唆される。

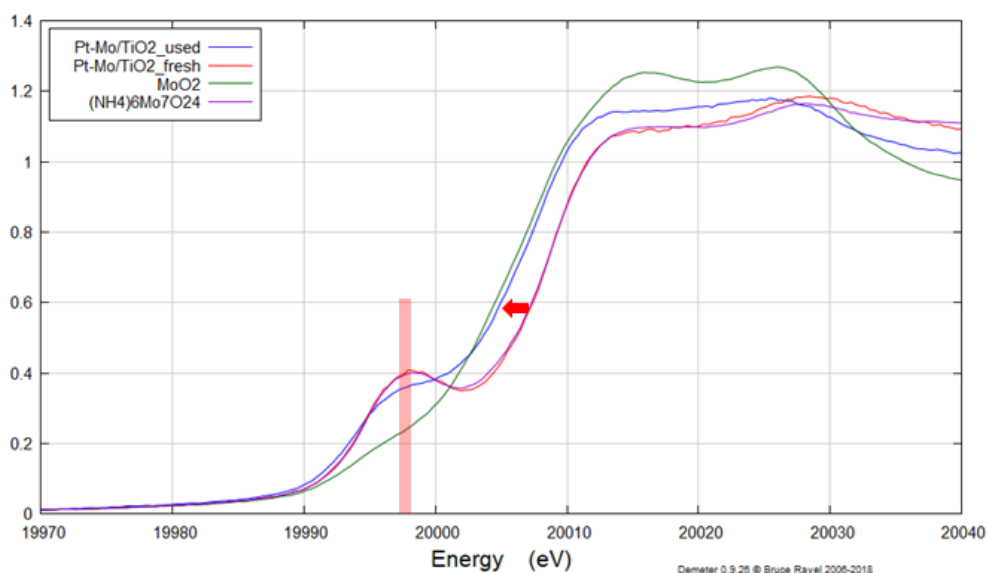


Fig. 1 Mo K-edge XANES spectra of Pt-Mo/TiO₂ and reference Mo compounds

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が得られなかった。今後は、Pt と Mo の両面から EXAFS の解析も行いたい。また、触媒活性には TiO₂ 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 TiO₂ 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、XPS などによる表面解析も検討を行う。

参考文献：

- [1] T. Mizugaki, K. Kaneda, *Chem. Rec.*, **19**, 1179–1198 (2019).
- [2] T. Mizugaki, K. Togo, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Sci. Rep.*, **7**, 14007 (2017).
- [3] T. Mizugaki, K. Togo, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **4**, 682–685 (2016).
- [4] T. Mizugaki, Y. Nagatsu, K. Togo, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Green Chem.* **17**, 5136–5139 (2015).