

## XANES による Mo 含有 TiO<sub>2</sub> の局所構造解析 XANES Analysis of Mo containing TiO<sub>2</sub>

水垣 共雄<sup>a</sup>, 満留 敬人<sup>a</sup>, 山口 渉<sup>a</sup>, 平井 雄一郎<sup>b</sup>, 中谷 哲<sup>b</sup>, 福住 謙亨<sup>b</sup>  
Tomoo Mizugaki<sup>a</sup>, Takato Mitsudome<sup>a</sup>, Sho Yamaguchi<sup>a</sup>,  
Yuichiro Hirai<sup>b</sup>, Tetsu Nakatani<sup>b</sup>, Noriyuki Fukuzumi<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 大阪大学大学院基礎工学研究科, <sup>b</sup> 株式会社ダイセル  
<sup>a</sup>Osaka University, <sup>b</sup>Daicel Corporation

我々はこれまで各種のバイオマス由来化合物の脱酸素反応に高活性・高選択性を示すモリブデン含有酸化物触媒の開発を行っている。今回、モリブデン酸化物種の構造と活性の安定化を目的として、酸化モリブデンと酸化チタンを複合化させた新たな触媒の開発に取り組んだ。酸化チタンを担体として含浸法によりモリブデン種を担持したモリブデン担持酸化チタン触媒では、加圧水素下でも比較的安定に存在し、モリブデン酸化物種は 6 価からわずかに還元される程度であることが XANES 測定から明らかとなった。

**キーワード:** XANES、モリブデン酸化物、酸化チタン、脱酸素化反応

### 背景と研究目的:

我々の研究グループでは、バイオマス由来化合物の脱酸素化による有用化成品の合成を目的として、種々の高機能固体触媒の開発に取り組んでいる [1–10]。酸素含有量の高いバイオマス由来化合物の選択的な脱酸素化は、化石資源の選択酸化による含酸素化合物合成とは逆のアプローチであり、これからの循環型の社会実現に向けた重要な反応と言える。カルボン酸は安価でバイオマスに多く含まれる化合物であるため、カルボン酸やその誘導体を化学品原料として用いることでバイオリファイナーリーに貢献できる。しかしながら、アルデヒドやケトン等のカルボニル化合物と比べて反応性が低く、さらにはその酸性によって金属種のリーチングが起きやすいためカルボン酸を用いた反応は困難である。

これに対して、我々はこれまで各種のカルボン酸誘導体の反応に対して Pt-Mo 系触媒が優れた活性を示すことを見出してきた[3,4,10]。Mo 種は反応前は 6 価の酸化物の状態に担持されているが、還元雰囲気での反応においては、反応条件や反応基質、貴金属ナノ粒子や担体との組み合わせに応じて Mo 酸化物の還元が進行することがわかっている。しかし、Mo の過還元が進行すると、カルボン酸やエステルの水素化脱酸素反応が阻害される。Mo 種の構造を安定化することは触媒の長寿命化に必須であると考えられる。

本申請課題では、Mo 種を酸化チタンに固定化した Mo-TiO<sub>2</sub> において、還元反応前後の Mo 種の構造、電子状態に関する情報を得るために透過法 Mo K 殻 XANES 測定を行った。

### 実験:

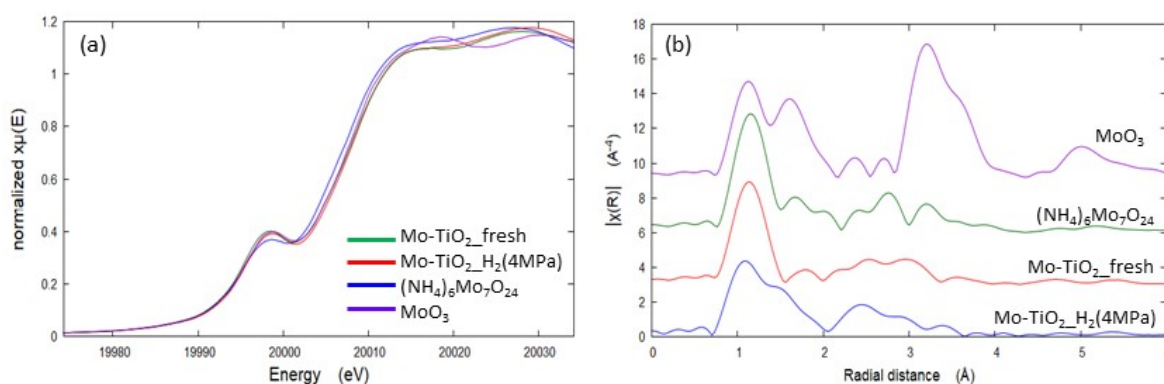
Mo-TiO<sub>2</sub> は、モリブデン塩を含浸法により酸化チタンに担持して調製し、空気中で焼成処理を行った。Mo K 吸収端 Quick XAFS 測定は、SPring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 を使用した。XAFS 測定に際して分光結晶には Si(311)を用い、透過法測定を行った。XAFS 測定用の参照用試料は、直径 10 mm のディスク状に成型し透過法にて測定を行った。水素処理はテフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブ中で、水素圧 4 MPa、180 °Cで行った。反応後の触媒はグローブボックス中、アルゴンガス雰囲気下でディスク状に成型・密閉し、不活性ガス雰囲気を保持して測定を行った。データ解析は Demeter 0.9.26 を使用した。

### 結果および考察:

Mo-TiO<sub>2</sub> (Mo-TiO<sub>2</sub> fresh: 還元反応前, Mo-TiO<sub>2</sub> H<sub>2</sub> (4MPa): 反応後) とリファレンス化合物として、前駆体の(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>のMo K殻XANES測定を行った結果をFigure 1に示す。反応前の触媒で

あるMo-TiO<sub>2</sub>\_freshでは、MoO<sub>3</sub>や前駆体として用いた (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> (Mo<sup>6+</sup>)のMo K殻XANES スペクトルとほぼ同じであり、吸収端付近の19997 eV付近に特徴的なプリエッジピークが見られる。したがって、TiO<sub>2</sub>上にMo<sup>6+</sup>の酸化物として担持されていると推定される。一方、水素処理を行ったMo-TiO<sub>2</sub>\_H<sub>2</sub> (4MPa)では、プリエッジピーク強度がわずかに低下し、かつ吸収端のスペクトルも低エネルギー側へシフトしていることがわかった (Figure 1a)。この吸収端のシフトはわずかであり、既報のMo<sup>4+</sup>のMoO<sub>2</sub>などに比べると極めて小さく、還元は部分的なものと推定される。

一方、Figure 1bのEXAFSのフーリエ変換図を見ると、Mo周辺の酸素の配位状況には変化が見られた。Mo-TiO<sub>2</sub>\_freshでは、1.1 Å付近の最近接のMo-Oシェルによるピークが現れ、これは前駆体のMo酸化物クラスターである(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>と極めて近い。また、バルクのMoO<sub>3</sub>で見られる1.8 Åと3.3 Åのピーク強度は非常に弱いことから、単核あるいは微小な酸化物クラスターが生成していると思われる。これに対して、Mo-TiO<sub>2</sub>\_H<sub>2</sub> (4MPa)では、1.1 Å付近の最近接のMo-Oシェルのピーク強度はMo-TiO<sub>2</sub>\_freshのものに対して減少し、新たに1.5 Å付近にショルダーピークが現れた。水素処理により、Moの最近接の酸素原子数が減少し、Mo周囲の配位構造にはあまり影響がない程度に酸素欠陥が生じたことを示唆するものと考えられる。



**Figure 1** (a) Mo K-edge XANES spectra of Mo-TiO<sub>2</sub> fresh, Mo-TiO<sub>2</sub> after treatment of 4MPa of H<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, MoO<sub>3</sub> (reference Mo compounds). (b) Fourier-transforms of Mo K-edge EXAFS spectra.

#### 今後の課題：

今回の実験では Mo の担持量による影響や長時間の還元処理による構造安定化の検証はできなかった。今後は、水素雰囲気での昇温実験なども含めて Mo 種の周辺構造を明らかにし、長期間にわたって安定な触媒活性を示す触媒開発につなげたい。また、貴金属種を担持した場合の Mo 種の局所構造の変化と安定性についても明らかにしたい。

#### 参考文献：

- [1] T. Mizugaki, K. Kaneda, *Chem. Rec.*, **19**, 1179–1198 (2019).
- [2] T. Mizugaki, et al., *Sci. Rep.*, **7**, 14007 (2017).
- [3] T. Mizugaki, et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 682–685 (2016).
- [4] T. Mizugaki, et al., *Green Chem.* **17**, 5136–5139 (2015).
- [5] S. Yamaguchi, et al., *Green Chem.*, **23**, 2010–2016 (2021).
- [6] S. Yamaguchi, et al., *ChemCatChem*, **13**, 1135–1139 (2021).
- [7] S. Yamaguchi, et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **9**, 6347–6354 (2021).
- [8] H. Ishikawa, et al., *ACS Catal.*, **11**, 750–757 (2021).
- [9] H. Ishikawa, et al., *JACS Au*, **2**, 419–427 (2022).
- [10] K. Sakoda, et al., *JACS Au*, **2**, 665–672 (2022).