

バイオマス由来ポリオールの有効利用に向けた 高効率金属ナノ粒子触媒の開発 Development of High Performance Metal Nanoparticle Catalysts for Efficient Utilization of Polyols

金田 清臣^{a,b}, 満留 敬人^b, 水垣 共雄^b, 實川 浩一郎^b, 松田 洋和^c
Kiyotomi Kaneda^{a,b}, Takato Mitsudome^b, Tomoo Mizugaki^b, Koichiro Jitsukawa^b, Hirokazu Matsuda^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, ^c Daicel Corporation

バイオマス由来化合物の高効率、高選択的変換反応の実現に向けて、パラジウムの効率的利用に向けた超高分散担持法の開発を目指し、樹状多分岐高分子である dendrimer 内部空孔を利用したサブナノサイズ Pd クラスタを調製した。HR-TEM 法では観察の困難なサブナノ Pd クラスタの構造解析を透過法 XAFS により行った。クライオ装置を用いた 10 K での低温 XAFS 測定により、従来の室温測定に比べ、より S/N の高い XAFS スペクトルを得ることができた。

キーワード： XAFS、触媒、金属ナノ粒子

背景と研究目的：

持続可能な循環型社会の構築に向けて、物質生産における二酸化炭素の排出を抑制するために、化石資源である石油や石炭からカーボンニュートラルなバイオマス資源への化学原料の転換が注目されている。中でも非可食原料由来のバイオマスを高度利用する試みは、従来の化石資源に依存する化学プロセスを一新し、二酸化炭素の排出抑制にも重要な役割を果たすと期待されている。

グリセロールをはじめとするバイオマス由来ポリオールは、バイオディーゼル製造や油脂工業の副産物、木質バイオマスからの中間原料としてその生産量は世界的に増加している。そのため、ポリオールを原料とする有用化学品への効率的かつ選択的な変換は、新たな炭素資源の活用法として期待されている。しかし、分子中に複数の水酸基を有するポリオールは極性がきわめて高く、①一般に用いられる有機溶媒への溶解度は小さい、②分子内に存在する複数の水酸基を選択的に変換することが困難、といった問題があった。

バイオマス変換プロセスの1つとして、すでに発酵法が工業的にも用いられているが、大規模な施設を要することなど問題点も多い。そのため、固体触媒による高効率かつ高選択的変換法の開発が望まれている。石油由来の炭化水素原料と異なり、バイオマス由来原料は化合物中の酸素/炭素比が大きいため、その利用には酸素原子を選択的に除く必要がある。例えば、グリセロールの水素化分解により得られる、1,3-プロパンジオールおよび1,2-プロパンジオールは、高機能ポリマー原料や不凍剤などに用いられる有用な化合物であり、従来、石油化学由来の原料から多段階の反応で合成されてきた。従って、カーボンニュートラルなバイオマス由来グリセロールから高収率でこれらの化合物を得ることができれば、枯渇性化石資源から再生可能資源への原料転換を実現するとともに、二酸化炭素排出抑制も可能とする環境調和型プロセスが可能となる(図1)。我々の研究グループでは、これまでにグリセロールの高度変換を目的として種々の固体触媒の開発を行い、白金ナノ粒子-タングステン酸と酸化アルミニウムを組み合わせた触媒系および銅ナノ粒子担持酸化アルミニウムが、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

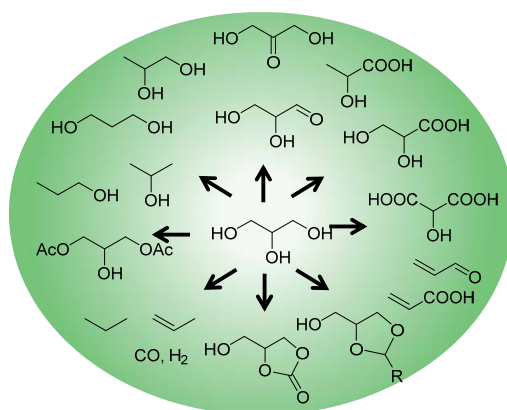


図 1. グリセロールから有用化学品への各種変換反応

化反応を行う。白金ナノ粒子-タングステン酸と酸化アルミニウムを組み合わせた触媒系および銅ナノ粒子担持酸化アルミニウムが、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きた[1, 2]。また、最近では、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系を報告している[3]。

本研究では、種々のポリオールの高選択的変換反応を実現する金属ナノ粒子担持触媒の開発を行った。特に、高価な貴金属種の使用量を低減する高分散担持法の開発に向けて、サブナノサイズ Pd クラスターの調製を行った。TEM 観察によるサブナノ Pd クラスターのサイズ確認が極めて困難であることから、高輝度放射光を用いた XAFS 法によるクラスターサイズの検討を行った。

実験：

サブナノ Pd クラスターは、既報に従い第 5 世代の表面修飾ポリプロピレンイミン dendrimer とパラジウム塩水溶液を用いた錯形成と KBH_4 による還元処理により行った[4]。

Pd K 殻の透過法 Quick 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。Pd 試料は、比較のために室温下と低温(10 K)での測定を行った。測定用試料は酸化を防ぐためにアルゴン雰囲気下で調製し、低温測定用試料ホルダーへの試料のセッティングはグローブボックス内で行った。リファレンス化合物には Pd フォイル(30 μm)を用いた。データ解析には REX2000 ver. 2.5.7(リガク)を使用した。

結果および考察：

微小な Pd クラスターの配位数を検討するため、クライオセルを用いた低温測定(10 K)を検討した(図 2)。リファレンスとなる Pd フォイルの 10 K および室温でのフーリエ変換スペクトルを図に示す。Pd フォイルのフーリエ変換スペクトルでは、約 2.5 \AA に第 1 近接の Pd-Pd シェルに由来するピークが現れる。測定温度を室温から 10 K に温度を下げることで、約 3 倍のピーク強度が得られた。また、第 2 近接以降の Pd-Pd シェルでは、ピーク強度は約 5 倍となった。すなわち、低温測定では、第 1 近接の Pd-Pd シェルのみならず、第 2 近接以降の Pd-Pd シェルの感度も向上することから、ナノクラスターのサイズや形状を検討することも可能になると期待される。

一方、 dendrimer 内包 Pd クラスター(G5-Pd₄)の低温 XAFS 測定結果では、第 1 近接の Pd-Pd シェルは非常に強度が弱く、第 2 近接以降の Pd-Pd シェルはほとんど見られないことから、極めて配位数の小さな Pd クラスターの生成が示唆される。また、1-2 \AA 付近にもピークが現れたことから、 dendrimer 内部で Pd クラスターが安定化されていると考えられる。

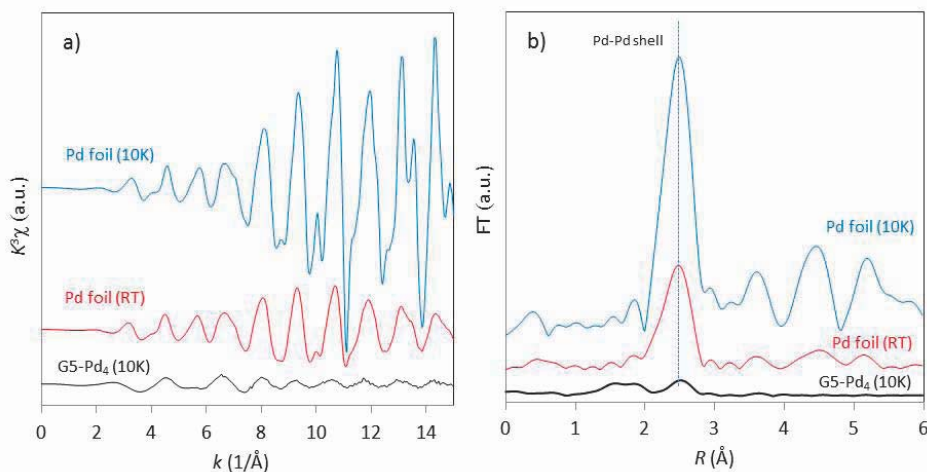


図 2. サブナノ Pd クラスターおよび Pd フォイルの Pd K 殻 XAFS 測定結果。
a) EXAFS スペクトル、b) EXAFS スペクトルのフーリエ変換図

今後の課題：

低温での XAFS 測定を行うことで、これまでの室温測定に比べてより S/N の高い XAFS スペクトルを得ることができた。今後、サブナノ Pd クラスターのカーブフィッティング解析を精度よく行うためには、低温測定が有効である。また、異なる条件で調製した種々のサイズの Pd クラスターの解析を行い、高解像度 HAADF-STEM などの手法と組み合わせてサイズ解析を行う必要があると考えられる。

参考文献：

- [1] K. Kaneda et al., *ChemSusChem*, **6**, 1345, (2013); *Chem. Lett.* **41**, 1720, (2013).
- [2] K. Kaneda et al., *Chem. Lett.*, **42**, 729, (2013).
- [3] K. Kaneda et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2**, 574, (2014). *ACS Editors' Choice*, February 3, 2014.
- [4] K. Kaneda et al., *Chem. Lett.*, **38**, 1118, (2009).