

バイオマス由来含酸素化合物の高選択的還元触媒の XAFS による 局所構造解析

XAFS Analysis of Local Structure of Supported Multi-metallic Catalysts for Hydrogenation of Biogenic Oxygenates

水垣 共雄^a, 満留 敬人^a, 實川 浩一郎^a, 平井 雄一郎^b, 中谷 哲^b, 福住 謙亨^b
Tomoo Mizugaki^a, Takato Mitsudome^a, Koichiro Jitsukawa^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

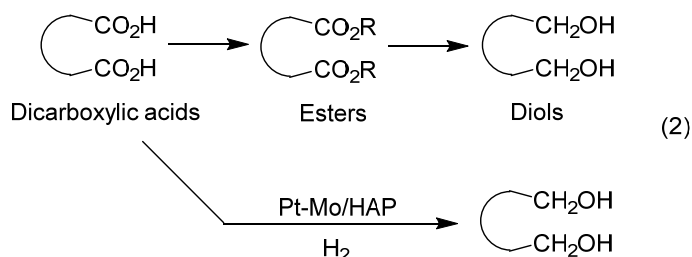
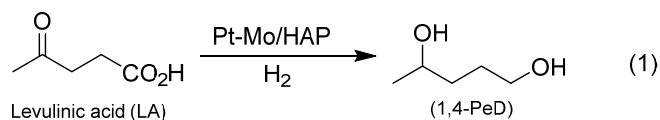
^aOsaka University, ^bDaicel Corporation

カーボンニュートラルなバイオマス由来化合物から有用化学品への高選択的かつ高効率な変換を目的として、種々のジカルボン酸類からジオールへの水素化反応に高活性・高選択性を示す固定化金属触媒の開発を行った。ハイドロキシアパタイトに白金とモリブデンを共含有浸法により担持したハイドロキシアパタイト固定化 Pt-Mo 触媒は、種々のジカルボン酸から相当するジオールへの高選択的な水素化反応に高活性、高選択性を示した。Mo K 殻 in situ XAFS 測定から、モリブデン種は反応前の 6 価の酸化物種から水溶液中、水素加圧下で低原子価の酸化物へ還元されていることがわかった。本反応の効率的な進行にはハイドロキシアパタイト上の近接した Pt ナノ粒子と MoO_x (1 < x < 2) 種の界面近傍が活性サイトであることが示唆された。

キーワード： XANES、モリブデン酸化物、白金ナノ粒子、ジカルボン酸、アパタイト

背景と研究目的：

21 世紀の脱化石資源・循環型社会の構築に向けて、化学品原料を再生可能資源であるバイオマス由来原料へ転換する技術の開発が望まれている。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の高度利用法の開発は喫緊の課題である。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 [1-9]。非可食バイオマス由来のジカルボン酸類の還元により得られるジオール類は、種々の樹脂、繊維などの原料として極めて有用化成品の前駆体である。我々はこれまでに、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(1,4-PeD)を高選択的に与える高機能固体触媒を報告してきた。特に、白金ナノ粒子(Pt)と Mo 酸化物(MoO_x)をハイドロキシアパタイト(HAP)に固定化した Pt-Mo/HAP 触媒は、レブリン酸のカルボキシル基を水素化する能力をもち、さらなる炭素-酸素単結合の水素化分解を抑制する特徴をもつ(Eq. 1)。今回、本触媒がこれまで困難とされてきたジカルボン酸からジオールへの還元反応においても高い触媒活性、選択性を示すことを見出した(Eq. 2)。従来、ジカルボン酸の直接還元は困難とされ、より反応性の高いエステルへ変換してから還元する方法がとられていたが、本触媒系では直接還元が可能となる。pH の低いコハク酸などジカルボン酸水溶液を用いた反応では、Mo 種の状態が不明であった。そこで本課題では、Pt-Mo/HAP 触媒の反応条件下での Mo 種の状態に着目し、バイオマス由来ジカルボン酸であるコハク酸から 1,4-ブタンジオールへの還元反応後の触媒を空気に触れさせることなく in situ XAFS 測定を行い、Mo 種の局所構造解析を行った。



実験：

ハイドロキシアパタイト固定化 Pt-Mo 触媒は、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、空气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 にて分光結晶に Si (311) を用いた。XAFS 測定用のモリブデン参照化合物は、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、触媒を水溶媒中、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密閉し不活性ガス雰囲気を保持して測定を行った。反応後の触媒については 19 素子 SSD 検出器を用いた蛍光法測定を行った。モリブデンのリファレンス化合物には、モリブデンフォイル (Mo foil: Mo⁰)、炭化モリブデン (Mo₂C: Mo²⁺) と酸化モリブデン (MoO₂: Mo⁴⁺、MoO₃: Mo⁶⁺)、モリブデン塩 (Na₂MoO₄、(NH₄)₆Mo₇O₂₄: Mo⁶⁺) を用いた。データ解析は Demeter 0.9.21 を使用した。Mo K XANES スペクトルは、モリブデンフォイルの吸収端エネルギーを 20000 eV としてエネルギー較正を行った。

結果および考察：

Pt-Mo/HAP 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。Mo²⁺、Mo⁴⁺ および Mo⁶⁺ のリファレンス化合物である Mo₂C、MoO₂、Na₂MoO₄、(NH₄)₆Mo₇O₂₄ および MoO₃ ではそれぞれ価数に応じて吸収端位置は異なり、反応前の触媒である Pt-Mo/HAP fresh では、Na₂MoO₄ と同様に特徴的なプレエッジピークをもつスペクトルが得られた。一方、反応後の触媒 Pt-Mo/HAP used では吸収端の位置は、Mo₂C と MoO₂ の間に位置した。また、fresh 触媒で見られた特徴的なプレエッジピークはわずかにショルダーピークとして認められる程度に減少し、価数の変化に伴い Mo 原子周辺の配位構造が四面体構造から八面体へと変化していることが示唆された。反応後の触媒を空气中で焼成処理すると再び Pt-MoO_x/HAP-fresh と同様のプレエッジピークを示すスペクトルが得られた。これらの結果から、調製後の Pt-Mo/HAP fresh では、Mo 種は Na₂MoO₄ と同様の Mo⁶⁺ の酸化物としてハイドロキシアパタイト上に固定化されており、コハク酸の水素化反応条件下では Mo²⁺ と Mo⁴⁺ の中間程度まで還元されていると示唆された。

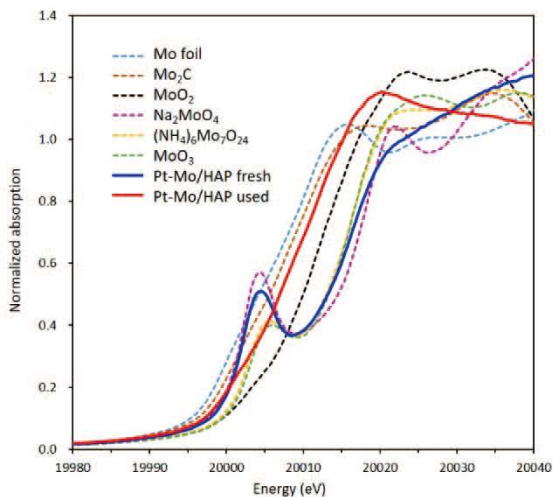


Fig. 1. XANES data for Mo-containing compounds.

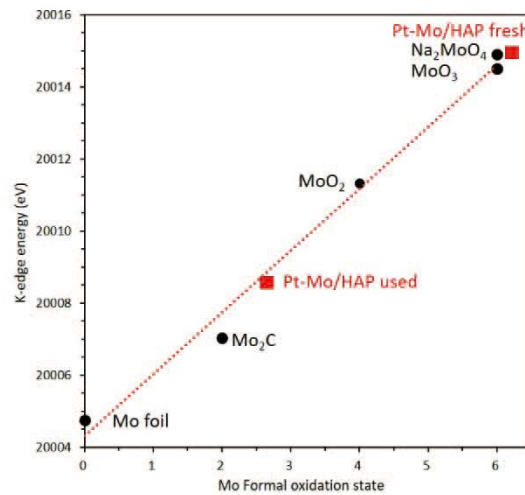


Fig. 2. Mo K-edge energy versus formal oxidation state for Mo compounds. Fitted line has as adjusted R² value of 0.9912.

さらに、リファレンス化合物の吸収端エネルギーの位置と、その形式酸化数をプロットしたところ Fig.2 に示すように良好な直線関係が得られた [10,11]。このプロットを用いて反応前後の触媒について平均酸化数を求めると、反応前は Mo⁶⁺、反応後の触媒中の Mo 種では Mo^{2.5+} となり、水溶媒中での反応では Mo 種は 0 価までは還元されることはなく、HAP 表面上で MoO_x (1 < x < 2) 種として酸素欠陥サイトを有する酸化物種として存在すると考えられる。触媒反応は Pt ナノ粒子と Mo 酸化物種が存在しないと進行しないことから、MoO_x 種が Pt ナノ粒子と隣接する界面付近が活性点と考えられる。

まとめ：

コハク酸の選択的還元反応に高活性を示したPt-Mo/HAP触媒について、SPring-8の高輝度放射光を利用したMo K吸収端XANES測定を行い、 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 類似の Mo^{6+} 種から反応条件下では還元された平均価数 $\text{Mo}^{2.5+}$ の MoO_x ($1 < x < 2$)種を形成していることがわかった。この MoO_x 種がPtナノ粒子と隣接する界面付近が、ジカルボン酸の選択的水素化反応の活性サイトとして機能することが示唆された。

参考文献：

- [1] T. Mizugaki et al., *Chem. Lett.*, **41**, 1720 (2012).
- [2] T. Mizugaki et al., *ChemSusChem*, **6**, 1345 (2013).
- [3] T. Mizugaki et al., *Chem. Lett.*, **42**, 729 (2013).
- [4] T. Mizugaki et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2**, 574 (2014).
- [5] T. Mizugaki et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2**, 2243 (2014).
- [6] T. Mizugaki et al., *Green Chem.*, **17**, 5136 (2015).
- [7] T. Mizugaki et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 682 (2016).
- [8] T. Mizugaki et al., *Sci. Rep.*, **7**, 14007 (2017).
- [9] T. Mizugaki et al., *Chem. Rec.*, **19**, 1179 (2019).
- [10] T. Ressler et al., *J. Catal.*, **191**, 75 (2000).
- [11] T. Ressler et al., *J. Catal.*, **210**, 67 (2002).