

Ce L₃-edge XAFS によるセリウム酸化物担持金属ナノ粒子触媒の構造解析

Ce L₃-edge XAFS Analysis of the Cerium Oxide-Supported Metal Nanoparticle 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

環境調和型の持続可能社会の実現に向け、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効率変換を目的として、含酸素化合物の位置選択的な炭素-炭素結合切断反応を水溶媒中で進行させる CeO₂ 担持 Ru ナノ粒子触媒を開発した。本触媒は水溶媒中で高活性を示し、有機溶媒中では活性は極めて低い。Ru K 殻 in situ XAFS および Ce L₃ 殻 in situ XAFS 測定から水中で Ru はナノ粒子を形成し、酸化セリウムは Ce(OH)₃ へ還元されることを明らかにした。本反応の効率的な進行には Ru ナノ粒子と Ce(OH)₃ が重要な役割を果たすことを見出した。

キーワード： in situ XAFS、XANES、酸化セリウム、水酸化セリウム、金属ナノ粒子、レブリン酸

背景と研究目的：

バイオマスを原料とするバイオ燃料や化学品製造技術はバイオリファイナリーと呼ばれ、21 世紀の脱化石資源・循環型社会の構築に向けた革新技術として位置づけられている。特に植物由来のセルロースやリグニンなどの非可食バイオマス原料は食糧バランスに影響しないため、化学品原料や燃料などへの利用法の開発が求められている。

我々の研究グループでは、植物バイオマス由来化合物の高度利用を目的として高機能固体触媒の開発に取り組み、C₃ 炭素源であるグリセロールや C₅ 炭素源であるフラン化合物から、それぞれ C₃ および C₅ 化成品への高選択的固体触媒プロセスを開発してきた [1-6]。また、最近では、非可食バイオマス由来原料として注目されるレブリン酸を用いた有用化成品の高選択的合成に取り組み、ポリエステルやポリウレタン原料として重要な化合物である、 γ -バレロラクトンや 1,4-ペンタンジオール [7]、2-メチルテトラヒドロフラン [8] の高選択的合成触媒を開発し報告している。さらに、バイオマス由来化合物の高度変換への取り組みとして、従来から進めている炭素-酸素結合の切断に加えて、新たに炭素-炭素結合の高選択的な開裂法の開発を行っている (Fig. 1)。

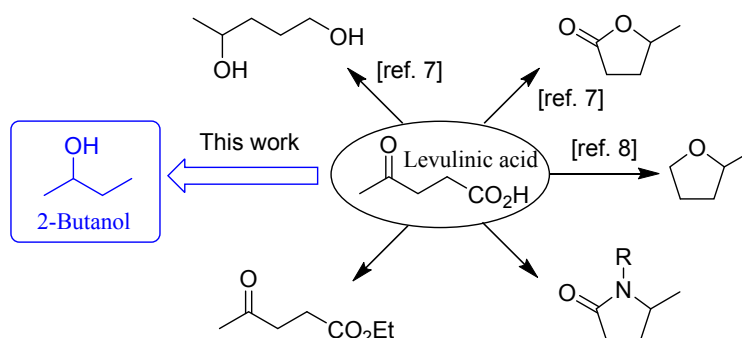


Fig 1. Transformation of levulinic acid to valuable chemicals

本研究では、酸化セリウム(CeO_2)上に種々の金属ナノ粒子(MNP)を担持した触媒(MNP/ CeO_2)が、水素加圧下でレブリン酸から1炭素だけ選択的に減炭された2-ブタノールの合成に高活性、高選択性を示すことを見出した。MNP/ CeO_2 触媒は、水溶媒中、水素加圧下で特異的に反応を進行させる。前回の課題(2016B1546)では、Ru/ CeO_2 触媒について、反応前後における金属ナノ粒子と担体である酸化セリウムの構造および価数変化をin situ XAFS法により明らかにし、還元雰囲気下ではRu種がナノ粒子を形成し、Ce担体は4価から3価へと完全に還元されていることを明らかにした。

今回の課題では引き続き、① Ru/ CeO_2 触媒について、反応活性に大きく変化が見られる各種有機溶媒中で反応させた後のCe L_3 吸収端in situ XANES測定を行い、担体の CeO_2 の価数変化を確認した。また、② Ru以外の金属種を固定化したMNP/ CeO_2 触媒(M = Ir, Pd, Pt, Rh)について、Ce L_3 吸収端in situ XANES測定により担持金属種による担体構造への影響を検討した。

実験：

金属ナノ粒子担持酸化セリウム(MNP/ CeO_2)は、金属塩水溶液と酸化セリウムから含浸法により担持し、空気中にて焼成し調製した。Ce L_3 吸収端XAFS測定は、SPring-8の産業利用ビームラインBL14B2にてSi(111)分光結晶を用い、透過法Quick XAFSにより行った。減炭反応後の触媒は、グローブボックス中、Arガス雰囲気下で直径10 mmのディスク状に成型し、酸素に触れないようAr雰囲気を保持して室温下でin situ測定を行った。リファレンス化合物には、 CeO_2 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ を用いた。データ解析にはDemeter 0.9.21を使用した。

結果および考察：

① 各種有機溶媒中で反応後のRu/ CeO_2 触媒の検討

RuNP/ CeO_2 触媒を水溶媒および種々の有機溶媒中、水素加圧下(3MPa)、150°Cでレブリン酸の反応を行った後の触媒とリファレンス化合物($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 CeO_2)のCe L_3 吸収端XANES測定を行った結果をFig. 2に示す。リファレンス化合物である $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ のXANESスペクトルでは、 Ce^{3+} 種に由来する特徴的な鋭いホワイトラインピークが5724 eVに現れる。一方、 CeO_2 に見られる Ce^{4+} 種のXANESスペクトルではこのような鋭い吸収は見られないことから、 Ce^{4+} から Ce^{3+} への還元の割合をホワイトラインピーク強度から見積もることができる。

水溶媒中では担体の CeO_2 はほぼ還元され、 Ce^{3+} に由来するスペクトルが得られた。一方、ジメトキシエタンや1,4-ジオキサン、2-プロパノール中では、 Ce^{4+} から Ce^{3+} への還元がほとんど進行していないことがわかった。粉末X線回折実験では、有機溶媒中で反応を行った場合はいずれも CeO_2 相に由来する回折パターンのみが確認されたことから、RuNP/ CeO_2 は、水中でのみ Ce^{4+} から Ce^{3+} への還元を進行させ、レブリン酸から2-ブタノールへの変換にはこの Ce^{3+} 種の生成が必須であると考えられる。

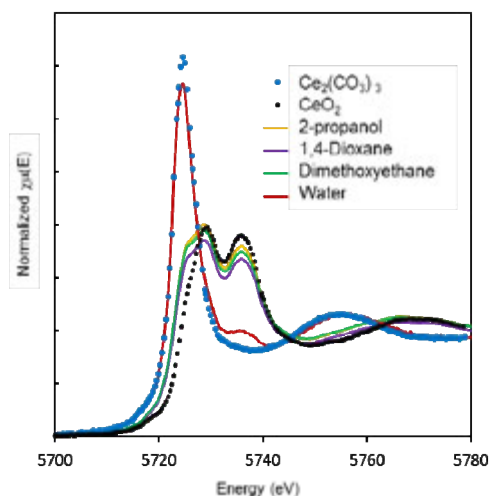


Fig 2. Ce L_3 -edge XANES spectra of Ru/ CeO_2 treated in various organic solvents.

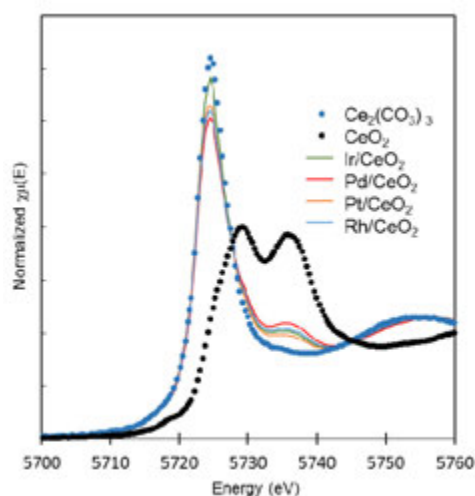


Fig 3. Ce L_3 -edge XANES spectra of MNP/ CeO_2 .

② 反応後のMNP/CeO₂触媒(M = Ir, Pd, Pt, Rh)の検討

金属ナノ粒子担持酸化セリウム(MNP/CeO₂: M = Ir, Pd, Pt, Rh)を用い、水溶媒中、水素加圧下(3MPa)、150°Cでレブリン酸の反応を行った後の触媒についてCe L₃吸収端XANES測定を行った(Fig. 3)。MNP/CeO₂では、それぞれCe³⁺種に由来するスペクトルが得られたが、ピーク強度はリファレンスのCe₂(CO₃)₃に比べて弱く、また、Ce⁴⁺種に由来するピークが残存し、金属種によってCe⁴⁺種の還元程度に差がみられた。これらの結果はRu/CeO₂触媒で得られた結果(2016B1546)とも一致した。すなわち、CeO₂種からCe(OH)₃への還元には、水素とその活性化能をもつ貴金属種、水が必要である。MNP/CeO₂は水素加圧下では、金属ナノ粒子による水素分子の解離吸着とCeO₂担体上へのスピルオーバーにより、Ce種は4価のCeO₂から3価のCe(OH)₃へ還元され、水熱条件下ではCeO₂表面の還元にとどまらず、バルクの結晶構造はCe(OH)₃へと再構成されることがわかった。

まとめ：

新たに開発したバイオマス由来レブリン酸の炭素-炭素結合切断反応に高活性を示す酸化セリウム担持Ruナノ粒子触媒について、SPring-8の高輝度放射光を利用したCe L₃吸収端in situ XANES測定を行い、本触媒が反応条件下でRu種がナノ粒子を形成するとともに、水の存在下で特異的にCe⁴⁺からCe³⁺への還元が効率よく進行し、CeO₂の表面だけでなくバルクの結晶構造がCe(OH)₃へと完全に変化していることを見出した。このCe(OH)₃への構造変化が、本反応の効率的な炭素-炭素結合切断反応に重要な役割を果たすことを明らかにした。また、Ru以外にIr, Pd, Pt, RhでもCe⁴⁺からCe³⁺への還元は水溶媒中で進行し、Ruが最も効率よくCeが還元されることがわかった。

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).