

(様式第5号)

バイオマス資源変換を促進する金属担持触媒の電子状態と 局所構造の解明

Studies on the electronic and structural states on the metal-supported catalysts for biomass transformations

西村俊・LE Dinh Son・LI Xinyue
NISHIMURA Shun, Le Dinh Son, LI Xinyue

北陸先端科学技術大学院大学
Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST)

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

分子状の水素や酸素を用いたバイオマス資源変換をターゲットに、モノメタル金属ないしはバイメタル金属触媒を用いた際の、当該触媒反応活性と中心元素の電子状態・局所構造の関連をXAFSにより検討した。HMF変換では金属状態でサイズが小さなAuないしはRuが優れた活性種であり、コハク酸の水素化ではCuPdの合金構造が特異な触媒性能に関連することが分かった。

(English)

Towards the developments of highly-active monometal and/or bimetal nanoparticle catalysts for the biomass-transformations with hydrogen or oxygen molecule, electronic state and/or local structure of active center are compared by XAFS analytical technique. It is indicated that small metallic species of monometallic Au or Ru nanoparticle are active for HMF transformations whereas the intermetallic conjugations in CuPd catalyst plays a crucial factor for hydrogenation of succinic acid.

2. 背景と目的

バイオマス資源の高効率の変換技術の確立は、再生可能性およびカーボンニュートラルの観点から、次世代の低炭素社会の実現に資する重要な技術革新の一つである。本申請では、水素分子や酸素分子を用いたバイオマス資源変換に着目し、当研究室で開発しているAu, Ru, CuPdナノ粒子触媒の電子状態ないしは局所構造をXAFS法により検討することで、ターゲット反応の触媒活性と触媒構造因子の相関を明らかとすることを目的とした。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

触媒サンプルはすべて適切な母材に固定化された金属担持触媒であり、「粉末」の形態である。担持重量からXANESのジャンプ強度を推計し、イオンチェンバーを用いた透過法による測定サンプルについては、事前に10Φのペレットを作成して持参した。ジャンプ強度が小さいサンプルに関しては、SDD検出器を用いた蛍光法を適用し、この場合のサンプルは粉末ないしはペレットを持参した。測定には2種類のBLを使用し、BL07ではRu-K (22.118 keV) およびPd-K (24.347 keV)、BL11では、Au-L₃ (11.919 keV) およびCu-K (8.98 keV) 殻のX線吸収スペクトルをそれぞれ測定した。透過法および蛍光法の測定中の配置を図1に示す。

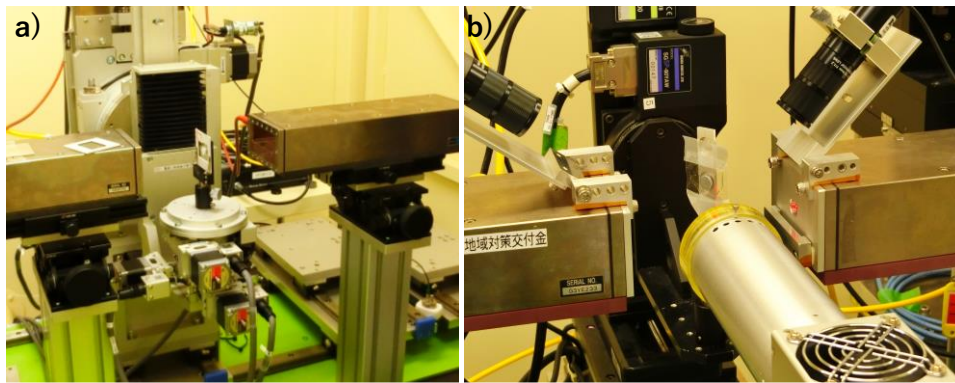


図1 本研究実施時のXAFS測定配置：(a) 透過法（イオンチェンバー）、(b) 蛍光法（SDD）

4. 実験結果と考察

図 2(a)に MgO-ZrO_2 を母材として Au ナノ粒子を表面に構築した固体触媒について、HMF の酸化反応を行った際に最も高活性を発現した触媒について、反応前後の Au-L₃ XANES を示す。参照として、Au 箔 (Au(0)) の XANES をプロットした。反応前では Au 種は金属状態として存在し、HMF の酸化反応後もその金属状態が保持されていることが分かる。なお、XPS では母材の Mg (2s, 89 eV) ピークのオーバーラップにより Au (4f, 84 eV) ピークから得られる情報を判別しにくくするため、XANES により明確な電子状態が得られる意義は小さくない。通常の TEM 像では Au と母材のコントラストが判別できないため、今後、HAADF-STEM 像の取得と EXAFS 領域の解析情報を比較・検討する。

図 2(b)に $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ を母材として異なる担持量の Ru ナノ粒子を固定化した触媒について、Ru-K XANES を比較した結果を示す。参照として、Ru 箔 (Ru(0)) の XANES をプロットした。いずれのサンプルにおいても、大半が Ru(0) 主として存在しているが、担持量の違いにより酸化状態や局所構造が変化することが示唆された。触媒活性は 3wt% および 5wt% が高いため、主に Ru(0) が活性サイトとして寄与していると考えられる。類似反応系では金属-担体相互作用の寄与が提案されていることから [ref-1]、今後、H₂-TPR による還元特性評価、TEM 像から得られる粒子サイズ等を指標に本調製触媒での担体の寄与に関しても考察を深めたい。

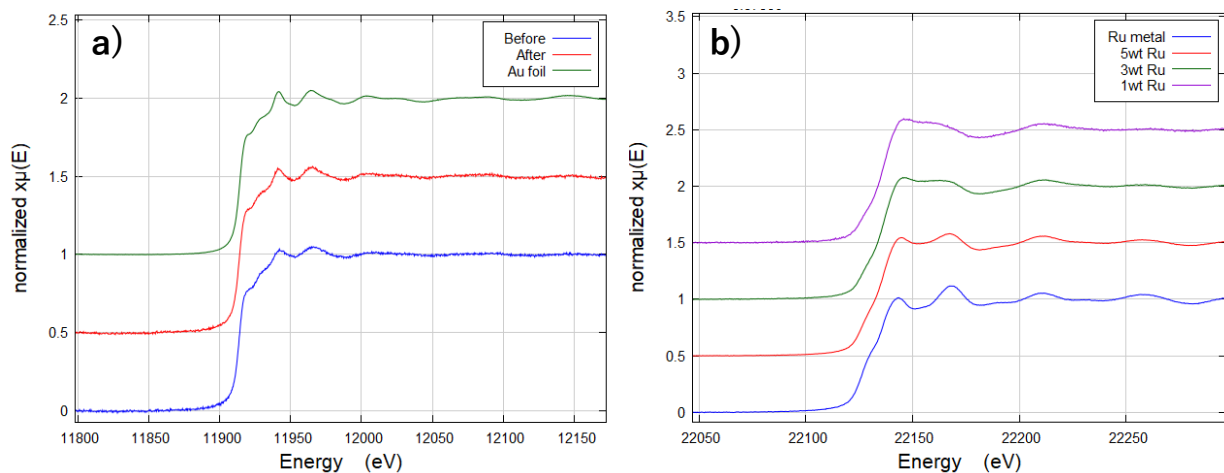


図2 (a) Au/MgO-ZrO₂の反応前後のAu-L₃ XANES、(b) 担持量が異なるRu/SiO₂-Al₂O₃のRu-K XANES

この他に、CuPd ナノ粒子触媒を異なる担体上および調製方法で合成した固体触媒に関して、Cu-K および Pd-K 殻の XAFS を測定し比較検討を進めている。Cu/Pd 割合や調製法によって Cu-Pd 結合の存在割合が変化する挙動が認められており、XPS 等との解析と複合的に議論することで、水素分子を用いたコハク酸変換反応における生成物選択性と触媒の局所構造の関連に関して、より詳細を明らかにしたい。

5. 今後の課題

一部のサンプルにおいて、仕込み通りに金属が担持できず“超低担持量”の金属担持触媒があった。現地では SDD 検出器を用いて比較的長時間を掛けて積算を行ったが、S/N 比の向上が難しかった。特異な触媒性能が発現できているサンプルであることから、より高輝度光源ないしはより高感度な XAFS 検出方法を検討する必要がある。

6. 参考文献

[ref-1] C. Dong, H. Wang, H. Du, J. Peng, Y. Cai, S. Guo, J. Zhang, C. Samart, M. Ding, "Ru/HZSM-5 as an efficient and recyclable catalyst for reductive amination of furfural to furfurylamine", *Mol. Catal.* 2020, 482, 110755.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- [1] A.I.M. Rabee, S.D. Le, S. Nishimura, "MgO-ZrO₂ mixed oxides as effective and reusable base catalysts for glucose isomerization into fructose in aqueous media", *Chem. Asian J.* 2020, 15(2), 294-300.
- [2] N.K. Gupta, S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, "Hydrotalcite-supported gold-nanoparticle-catalyzed highly efficient base-free aqueous oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid under atmospheric oxygen pressure", *Green Chem.* 2011, 13(4), 824-827.
- [3] S. Nishimura, K. Mizuhori, K. Ebitani, "Reductive amination of furfural toward furfurylamine with aqueous ammonia under hydrogen over Ru-supported catalyst", *Res. Chem. Interm.* 2016, 42(1), 19-30.
- [4] S.D. Le, S. Nishimura, "Highly Selective Synthesis of 1,4-Butanediol via Hydrogenation of Succinic Acid with Supported Cu-Pd Alloy Nanoparticles", *ACS Sust. Chem. Eng.* 2019, 7(22), 18483-18492.
- [5] 西村俊、レディンソン、"触媒、1,4-ブタンジオールの製造方法、酪酸の製造方法、テトラヒドロフランの製造方法"、特願 2019-148506 号 (2019 年 8 月 13 日出願)

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

HMF、コハク酸、金属ナノ粒子触媒

9. 研究成果公開について

- ① 論文 (査読付) 発表の報告 (報告時期: 2020 年 10 月)