

(様式第5号)

XAFS 分析による水素分子を用いたバイオマス変換反応に高活性を発現する貴金属ナノ粒子触媒の活性点構造の同定 Elucidations of the highly-active metal nanoparticle structures for hydrogen-mediate biomass-derived transformations by XAFS method

西村俊・LE Dinh Son・平川大希・大山順也

NISHIMURA Shun, LE Dinh Son, HIRAKAWA Daiki, OHYAMA Junya

北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科・熊本大学大学院先端科学研究部
Japan Advanced Institute of Science and Technology・Kumamoto University

- ※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）

水素分子を用いたバイオマス変換反応をターゲットとした Ru 担持触媒と CuPd 担持触媒について、Ru K-edge または Pd K-edge XAFS 測定を行った。その結果、Ru 触媒では触媒調製時に作用させる有機配位制御剤の種類によってその酸化還元状態と反応中の安定性が変化することが分かった。CuPd 触媒では Cu/Pd の混合比の違いにより、局所構造が大きく変化することが分かった。

(English)

Ru K-edge and Pd K-edge XAFS analysis were applied for Ru-supported and CuPd-supported catalyst, respectively. It was obtained that stability and electronic state of Ru-supported catalyst are differed by kind of capping agent which is used for preparation protocol. While, a large impact on the localized Pd structure were contributed by different Cu contents in CuPd-supported catalyst.

2. 背景と目的

バイオマスは再生可能でカーボンニュートラルな資源であるため、バイオマスを出発資源とした新しい資源・エネルギー変換プロセスの構築は、持続可能な社会基盤のキーとなる重要な技術である。本申請では、これらの「水素分子を用いたバイオマス変換反応」における貴金属ナノ粒子触媒について、主に Ru および Pd を中心とするナノ粒子触媒の酸化状態および局所環境を XAFS 法により行い、反応活性とこれらの物理化学特性と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）

ポリビニルピロリドン (PVP) にて保護された Ru ナノ粒子を担持したハイドロキシアパタイト (HAP) 触媒（以下、Ru-PVP/HAP と表す）は、フルフラールとアンモニアを試剤とし、高圧水素雰囲気下で加熱・攪拌を行うことで、フルフラールの還元的アミノ化を促進しフルフリルアミンを与える有力な触媒である [Nishimura et. al., Res. Chem. Intermed. 2016]。また最近、含窒素配位制御剤を金属触媒表面近傍に作用させることで水素分子を活性化できることが報告されている [参考文献1,2][Nishimura et.

al., ChemCatChem. 2016]。そこで、種々の有機配位制御剤 (X) を作用させたRu-X/HAP触媒を調製しその触媒挙動の評価を進めている。本課題では、調製したRu-X/HAP触媒の酸化還元状態と反応中の安定性をRu K-edge XAFSにより評価した。

一方、単一金属種よりも複数の金属種を同一活性点内に内包した合金触媒の高活性が報告されている[参考論文3,4]。例えば、有機配位制御剤に*N,N*-Dimethyldodecylamine *N*-Oxide (DDAO)、中心金属にPd、第二金属にCo、担体にペーサイト (AlOOH) を用いて調製したPdCo-DDAO/AlOOH触媒はバイオマスの水素化反応に効果的な触媒であることを報告している[Nishimura et al., ChemCatChem 2015]。最近、我々の研究チームでは、新たに有機配位制御剤を用いないCuPd担持触媒による水素分子を用いた高選択的なバイオマス変換反応系を開拓した[未発表]。さらなる調製条件の最適化と触媒機構の解明に向けて、本課題では異なるCu/Pd比を用いたCuPd触媒についてPd周囲の局所構造変化をPd K-edge XAFSにより比較した。

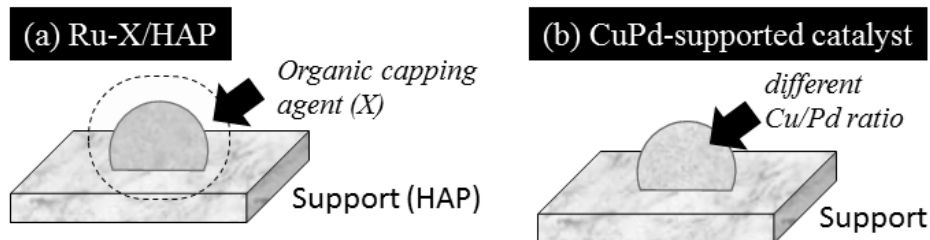


図1 今回用いた金属担持Ru-X/HAP触媒およびバイメタルCuPd担持触媒の模式図

いずれの触媒も粉末であり、事前にペレット成形したサンプルを持参しXAFS測定を行った。XAFSスペクトルは、イオンチェンバーを用いた透過法 (I_0 ではAr(100)、I側ではAr/Kr(75/25)の検出ガスを使用した) およびシリコンドリフト検出器 (SDD) を用いた蛍光法により取得した。

4. 実験結果と考察

3種類の異なるXを作用させて調製したRu-X/HAP触媒について、XANES領域からRu種の酸化還元状態変化を比較した(図2)。興味深いことに作用させる保護配位制御剤の違いによって酸化還元状態が異なることがわかった。標準触媒Ru金属とRu(OH)₂のXANESスペクトルを合成した波形との比較から、Ru金属種の割合はそれぞれ40%(X1)、14%(X2)、57%(X3)と算出された。また、X2について反応後のXANESスペクトルと比較すると、反応後のRu金属種の割合は42%であり反応中にRu種の還元が進行していることが分かった。反応評価の経時変化からは、反応初期に誘導期が認められることから、反応雰囲気中にRu金属種の割合が増加することが触媒活性の向上に関連することが示唆された。

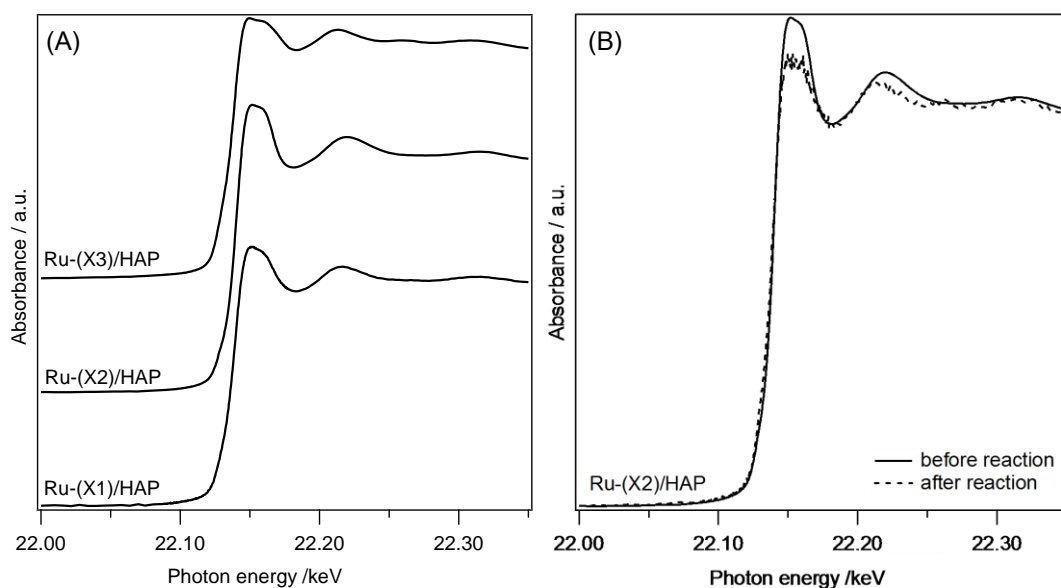


図2 (A)種々の保護配位制御剤を作用させたRu-X/HAP触媒のXANESスペクトルおよび(B)保護配位制御剤(X2)を作用させた触媒の反応前後のXANESスペクトル変化の比較

Cu/Pd 比の異なる条件で調製した Cu(Y)Pd(Z)担持触媒 (Y, Z はそれぞれ百分率に変換した際の含有割合を示す) について、EXAFS 振動を抽出しフーリエ変換した結果を図 3 に示す。Pd(100)の場合には標準触媒の Pd Black と類似の波形を示しており、Pd 金属種が支配的であることが分かった。一方、Cu の含有量を増加させてゆくと徐々に EXAFS 振動および FT 波形に変化が生じ、パターンフィッティングの結果から Pd 種近傍に Pd-Cu の合金結合が形成されていることが考えられた。触媒挙動と Pd 周囲構造の変化との関連については更なる解析を進めている。

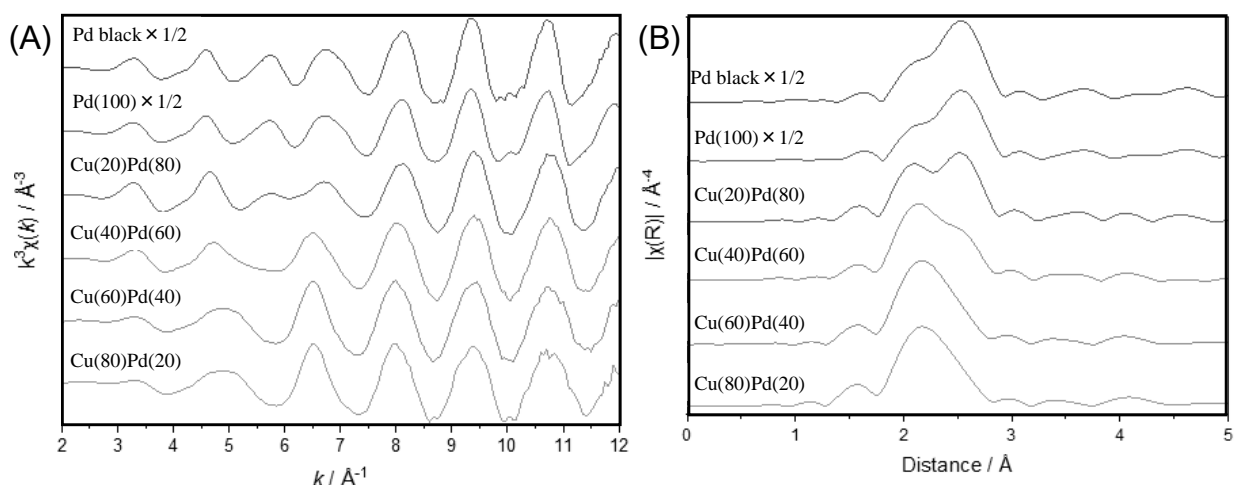


図 3 種々の Cu/Pd 比にて調製した Cu(Y)Pd(Z)担持触媒の EXAFS 振動および FT 波形の比較

5. 今後の課題

いずれの触媒についても得られた酸化還元状態およびナノ構造に関する情報と触媒活性の関連が未解明であるため、触媒反応機構を推定し系統的な議論およびメカニズム解明を進めたい。特に CuPd 触媒については、今後 Cu 元素側からの情報 (Cu K-edge XAFS) を取得しより詳細なナノ構造の同定が必要である。TEM-EDS などの解析と合わせ、ナノ構造の詳細な解明、XAFS の配位数変化の比較、触媒作用機構の関連をさらに追及し、考察する予定である。

6. 参考文献

- [1] I. Schrader, J. Warneke, J. Backenkohler, S. Kunz, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 905-912 (2015)
- [2] L. Schrader, S. Neumann, R. Himstedt, A. Zana, J. Warneke, S. Kunz, *Chem. Commun.*, 51, 16221-16224 (2015).
- [3] S. Furukawa, T. Komatsu, *ACS Catal.*, 7(1), 735-765 (2017) (Review).
- [4] D. R. Pye, N. P. Mankad, *Chem. Sci.*, 8(3), 1705-1718 (2017) (Review).

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] Reductive amination of furfural toward furfurylamine with aqueous ammonia under hydrogen over Ru-supported catalyst, S. Nishimura, K. Mizuhori, K. Ebitani, *Res. Chem. Intermed.*, 42, 19-30 (2016).
- [2] Recent Advances in Heterogeneous Catalysis with Controlled Nanostructured Precious Monometals (Review), S. Nishimura, K. Ebitani, *ChemCatChem*, 8(14), 2303-2316 (2016).
- [3] Bimetallic PdCu Nanoparticle Catalyst Supported on Hydrotalcite for Selective Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol, S. Nishimura, N. Yoshida, K. Ebitani, *MRS Proceedings*, 1760, mrsf14-1760-yy05-32 (2015).
- [4] Hydrothermal Preparation of a Robust Boehmite-Supported *N,N*-Dimethyldodecylamine *N*-Oxide-Capped Cobalt and Palladium Catalyst for the Facile Utilization of Formic Acid as a Hydrogen Source, H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, *ChemCatChem*, 7(15), 2361-2369 (2015).

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)

金属担持触媒、バイオマス変換、水素分子