

# 銅とパラジウムから構成される合金触媒のXAFS解析 -コハク酸からTHFを一段階合成可能な複合構造の解明に成功-

## ■論文情報■

タイトル: Influence of metal ratio on alumina-supported CuPd catalysts for the production of tetrahydrofuran from succinic acid

著者: Son Dinh Le, Shun Nishimura

雑誌: Applied Catalysis A: General

公開年月日: 2021年3月4日

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118063>

## ■課題情報■

課題番号: 1910092R

実施課題名: 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

BL番号: BL07, BL11

課題番号: 2010105R

実施課題名: バイオマス資源の還元的変換を指向した複合触媒のXAFS解析

BL番号: BL07

## ■概要■

再生可能な循環型資源であるバイオマスの利用は、次世代の持続可能な（環境負荷が小さい）社会の実現に資する研究課題です。従来の天然炭素資源を基盤とする供給プロセスをバイオマス資源により代替するためには、バイオマス資源変換プロセスをターゲットとした触媒・資源化プロセスの開発が必要です。またバイオマス資源は水分や骨格内に含まれる酸素が多い資源特性を有しているため、特に脱水・脱酸素反応を介した触媒技術の確立に高いニーズがあります。

本研究論文では、バイオマスから得られるコハク酸の水素化プロセスに着目し、銅とパラジウムから構成されるバイメタル触媒が元素の構成割合（Cu/Pd比）に応じて異なる生成物を与える挙動に着目しました。我々が合成したCuPdバイメタル触媒では、銅の含有量が多い場合にはテトラヒドロフラン（THF）生成経路が、パラジウムの含有量が多い場合には酪酸生成経路が、それぞれ促進されるといった特性が確認できていました【スキーム1】。X線吸収スペクトル（XAFS）は、測定サンプルの中のターゲット元素に関して、その元素に関する電子状態/配位環境/局所構造等の情報を与えることができる手法です。そこで我々が合成したCuPdバイメタル触媒について銅とパラジウムのXAFSを取得し【図1】、XAFS解析から特にTHF生成経路における構造特性の違いを比較・検討しました。

様々なCu/Pd比にて調製したCuPdバイメタル触媒についてXAFS解析を行った結果から、いずれの混合割合（Cu/Pd比）の場合でもCuとPdは合金構造を伴った構造を形成していることが分かりました。合金構造の形成に関する事前の検討では、i) 汎用的な合金の評価手法であるX線回折（XRD）は母材である $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の回折情報が邪魔となりCuPd合金形成の評価が困難であること、ii) 光電子分光法（XPS）と還元特性（H<sub>2</sub>-TPRプロファイル）の比較からは単一の銅やパラジウムの性質とは異なる構造を有すること、がそれぞれ分かっていました。XAFS法を用いた解析を行うことで、Cu/Pd混合比の変化に伴う電子状態と配位環境に関する情報が得られ、CuPd合金構造の存在を強く支持することができました。

更に、銅の含有量が多くTHF生成経路を促進する触媒では、XAFS解析からCuPd合金構造以外に分離されたCu種が存在することが確認されました。また、その触媒を繰り返し使用することで中間生成物である $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）の生成割合が増加し、変性後の触媒のXAFS解析から、分離したCu種に由来するピークが消失し同時にCuPd合金サイズが増加していることが

明らかとなりました。

従って、CuPd合金構造がコハク酸の水素化に有効なサイトであり、更に分離したCu種の共存ないしは小さなCuPd合金の存在がGBLからのTHF生成経路の促進に重要な複合構造であることが明らかとなりました。

スキーム1：コハク酸の水素化反応における触媒特性と生成物選択性経路

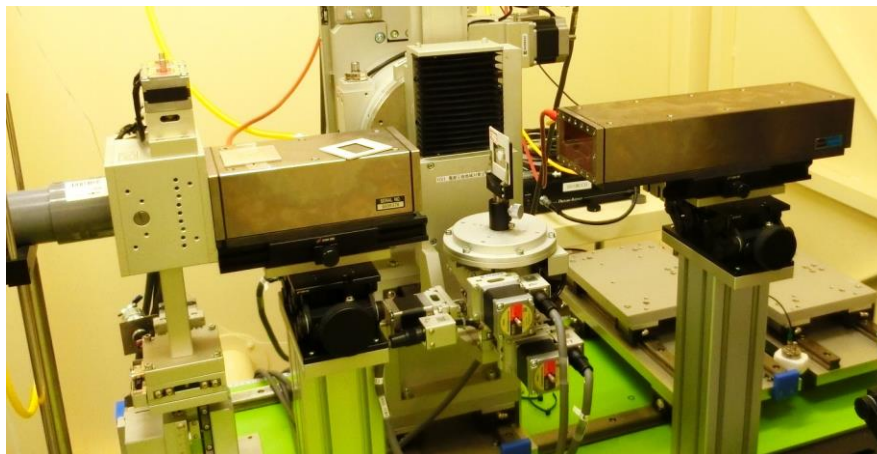
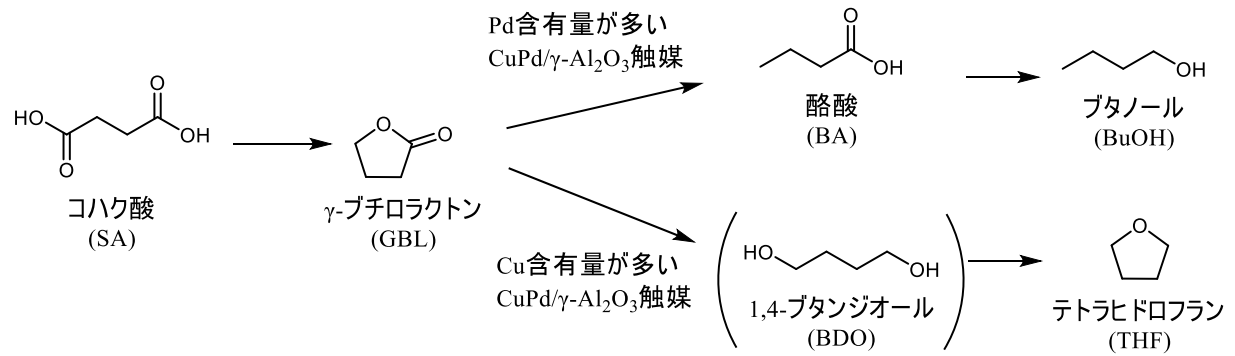


図1：X線吸収スペクトル（XAFS）測定の様子

### ■問い合わせ■

国立大学法人 北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科（融合科学系）  
准教授 西村俊 s\_nishim@jaist.ac.jp