

(様式第5号)

## 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 XAFS study on the bimetallic catalysts for reduction of biomass-based compound

西村俊・LE Dinh Son  
Shun Nishimura, Son Dinh Le

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）

コハク酸の水素化に高機能（活性、選択性ないしは耐久性に優れる）を発現可能な CuPd 担持複合触媒の XAFS 分析を行った。テトラヒドロフランの高活性・高選択生成を可能とする CuPd 複合触媒では、繰り返し使用時に生じる性能変性が PdCu サイズの増加に起因することが確認された。γ-ブチロラクトン生成に高活性・高耐久性を有する CuPd 複合触媒では、Pd/Cu の混合割合によって局所構造が緩やかに変化する挙動が認められた。

#### (English)

XAFS analysis on the CuPd multi composites for a highly functionalized catalysis (activity, selectivity, or durability) on the hydrogenation of succinic acid was examined. A highly active and selective CuPd composite for THF production with low stability for recycling runs indicated that weak stability of PdCu leading to its growth is a dominant factor for deactivation. While, a highly active and stable CuPd composite for γ-GBL production indicated that the Cu/Pd ratio was contributed to the local electronic and structure configuration in CuPd and leading to the alteration of reactivity.

### 2. 背景と目的

バイオマス資源由来化合物を高効率に有用化成品資源へ変換できる触媒・プロセス技術の確立は、持続可能な低炭素社会の実現に資する技術として注目されている。特に含水・含酸素率が高い資源特性から、水素等を利用した還元的変換プロセスを用いたバイオマスの再資源化触媒の開発が重要である。

ごく最近、水素分子を介したバイオマス由来有機酸の触媒的変換に関して、コハク酸の水素化反応に対して優れた性能（高活性、高選択性、ないしは高耐久性）を発現できる CuPd 複合構造触媒を発見した [ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7, 18483; Appl. Cat. B: Environ. 2021, 282, 119619]。本申請課題では、特に①テトラヒドロフランの高活性・高選択生成を可能とする CuPd 複合触媒における繰り返し使用前後の構造比較と、②γ-ブチロラクトン生成に高活性・高耐久性を有する CuPd 複合触媒における、Pd/Cu の混合割合による電子状態・局所構造変化について、X線吸収スペクトル(XAFS)を取得し、水素還元雰囲気下でのコハク酸変換反応における触媒作用機構との関連を比較・検討した。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

Cu-K吸収端 (8.98 keV) XAFS測定にはSaga-LSのBL15を、Pd-K吸収端 (24.347 keV) XAFS測定には Saga-LS BL07をそれぞれ使用した。一般的なイオンチェンバーを用いた透過法他に、触媒量が少ないサンプルおよび低担持量のサンプルについては、SDD検出器を用いた蛍光法を適用した。図1に各吸収端XAFS測定時に使用した蛍光スペクトルのエネルギー切り出し範囲を示す。Cu-K XAFSでは1350-1405 eVを、Pd-K XAFSでは2077-2160 eVを、それぞれROIの範囲として設定し、蛍光法によるスペクトルを取得した。

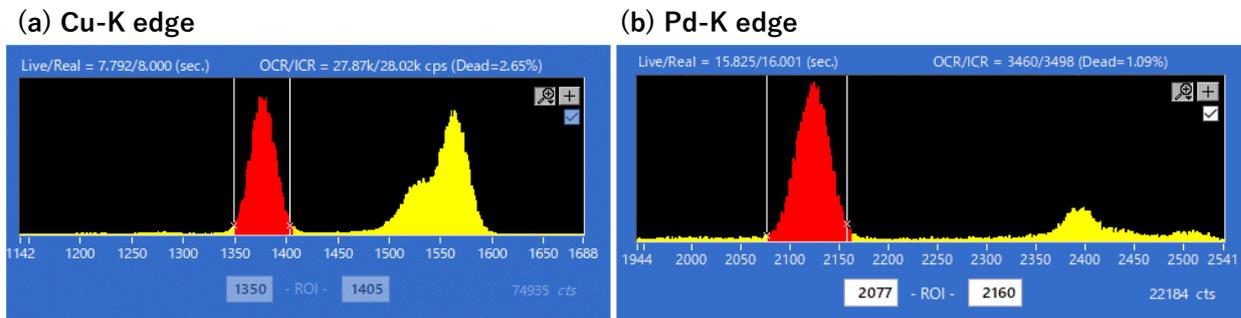


図1 各吸収端XAFS測定時に使用した蛍光スペクトルの切り出しエネルギー範囲

### 4. 実験結果と考察

図2(a)にターゲット①のCuPd複合触媒 (繰り返し使用前後) のPd-K edge EXAFS フーリエ変換後の結果を示す。この時のCu/Pd混合割合はCu-8wt%/Pd-2wt%である。|FT|波形の2.1Å付近のピークはPd-Cu配位に由来し、その強度変化から使用後にPdCu種のサイズの増加が示唆される。またFittingによるPd-Cu由来配位数変化は、 $3.3 \pm 0.4$  から  $4.2 \pm 0.9$  へと増加していることが支持された。繰り返し使用に伴いテトラヒドロフランへの選択率低下が認められていることから、PdCu種のサイズの増大が触媒機能の変性に影響していることが考えられた。

図2(b)にターゲット②のCuPd複合触媒 (Cu/Pd比の影響) のPd-K edge EXAFS フーリエ変換後の結果を示す。|FT|波形の2.1Åと2.5Å付近のピークはそれぞれPd-CuとPd-Pdの配位環境に由来し、Cu/Pdの混合割合変化とともに緩やかに変化する挙動が確認された。従って、Cu/Pd混合割合がPd周囲環境に影響し、Pd-PdやPd-Cu結合の割合を変化させる働きがあることが示唆された。

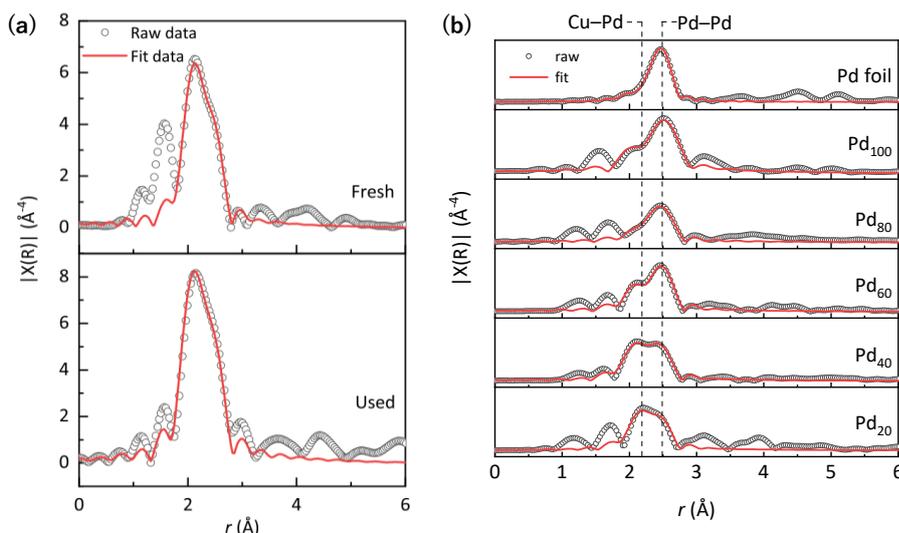


図2 フーリエ変換後のPd-K edge EXAFSの結果 (a) ターゲット①のCuPd複合触媒 (繰り返し使用前後) と(b)ターゲット②のCuPd複合触媒 (Cu/Pd比の影響)

## 5. 今後の課題

ターゲット②の CuPd 複合触媒に関しては、触媒活性の大小と Cu-Pd/Pd-Pd 配位数の関連、酸化還元状態の変化に関して更に詳細な解析を進め、触媒作用機構との関連性を明らかとしたい。

## 6. 参考文献

なし

## 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)

- Son Dinh Le, Shun Nishimura, Effect of Support on the Formation of CuPd Alloy Nanoparticles for the Hydrogenation of Succinic Acid, *Appl. Cat. B: Environ.* **2021**, 282, 119619.  
[DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119619]
- Son Dinh Le, Shun Nishimura, Highly Selective Synthesis of 1,4-Butanediol via Hydrogenation of Succinic Acid with Supported Cu-Pd Alloy Nanoparticles, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 18483.  
[DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b04447]

## 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)

コハク酸、水素化、CuPd 複合触媒

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期： 2021年 7月)