

# セルロース加水分解活性を有する担持ルテニウム触媒の分析 Characterization of Supported Ruthenium Catalysts for Hydrolysis of Cellulose

小林広和<sup>1\*</sup>, 駒野谷将<sup>1,2</sup>, 原賢二<sup>1</sup>, 田旺帝<sup>3</sup>, 福岡淳<sup>1</sup>

<sup>1</sup>北海道大学触媒化学研究センター、〒001-0021 札幌市北区北 21 条西 10 丁目

<sup>2</sup>北海道大学大学院総合化学院、〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

<sup>3</sup>国際基督教大学大学院アーツ・サイエンス研究科、〒181-8585 三鷹市大沢 3-10-2

## 1 はじめに

再生可能な資源としてバイオマスが注目されている。特に、最も豊富に存在し、かつ非可食であり食料と競合しないセルロースを化学資源として有効利用できれば意義深いと考えられる。

セルロースはグルコースがグリコシド結合により多数繋がった分子であり、加水分解すればグルコースを合成できる(図 1)。我々はメソポーラス炭素 CMK-3 に Ru を担持した触媒 Ru/CMK-3 が本反応に高い活性を示すことを見出した[1]。Ru が加水分解を促進することは興味深く、Ru 種の化学状態を XAFS により検討した [2, 3]。

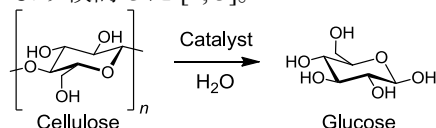


図 1 : セルロースの加水分解反応

## 2 実験

触媒は、RuCl<sub>3</sub> を CMK-3 に含浸担持し、400 °C で水素還元後、室温で空気暴露して調製した。

Ex-situ Ru K-edge XAFS 測定は、He クライオスタットにより 30 K に冷却した後、透過法で測定した。触媒調製の in-situ QXAFS 測定は、Bando らの方法 [4] を参考にして作製した SUS316 製の常圧固定床流通式反応装置を用いて、透過法で測定した。反応の in-situ QXAFS 測定は、PEEK 製の耐圧セルに触媒、基質、水を入れた後、120 °C まで徐々に昇温し、加熱中ならびに恒温中に透過法で測定した。カーブフィッティングには RuO<sub>2</sub> の結晶構造データを用いた。

## 3 結果および考察

Ru/CMK-3 触媒ならびに各種標準試料の XAFS スペクトルを測定した(図 2)。本 Ru 触媒と RuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O のスペクトル形状ならびにカーブフィッティング結果(表 1)はよく一致した。R<sub>f</sub> 値が比較的高いのは、2.2 Å のピークをアサインできていないためである。

RuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O の生成過程を明らかにするため、触媒調製中の in-situ QXAFS を測定した。結果、水素還元後は Ru 金属ナノ粒子であるが、室温の酸素暴露により酸化され、さらに水を吸着させることにより、本化学種が生成することが明らかになった。TEM から見積もった Ru 種の粒子径は 1 nm であり、極めて小さいために容易に再酸化されたと考えられる。

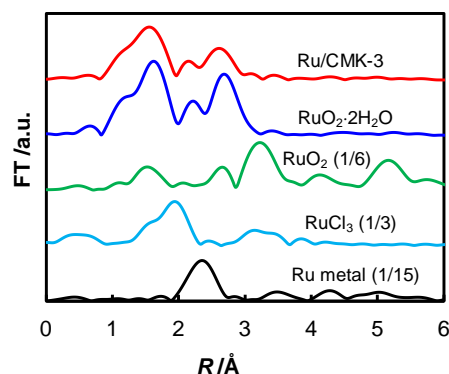


図 2 : Ru K 殻 EXAFS フーリエ変換スペクトル

表 1 : Ru 種のカーブフィッティング結果

sample	shell	CN	R (Å)	R <sub>f</sub> (%)
Ru/CMK-3	Ru-O	6.9 ± 1.4	1.98 ± 0.02	9.7
	Ru-Ru	1.0 ± 0.4	3.06 ± 0.02	
RuO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Ru-O	6.4 ± 1.3	2.01 ± 0.02	13
	Ru-Ru	1.4 ± 0.4	3.10 ± 0.01	

さらに、セロビオースをモデル基質に用いて加水分解中の in-situ QXAFS 測定を行ったところ、120 °C で Ru 種の還元が徐々に進行し、Ru 金属と類似のスペクトルになった。しかし、Ru の K 殻吸収端は依然として金属よりも 2 eV 高く、酸化されていることが示唆された。この Ru<sup>δ+</sup>種が酸触媒として機能する活性種である可能性がある。

## 4 まとめ

CMK-3 上の Ru 種は水和した RuO<sub>2</sub> であり、加水分解中に部分的に還元されて金属の構造に近い Ru<sup>δ+</sup>種になることが示唆された。

## 謝辞

XAFS の解析でお世話になった朝倉清高教授ならびに in-situ 測定セルを作製された向井慎吾氏に感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] H. Kobayashi et al., ChemSusChem, **3** (2010) 440.
- [2] T. Komanoya et al., Appl. Catal. A, **407** (2011) 188.
- [3] H. Kobayashi et al., Catal. Sci. Technol., **2** (2012) 869.
- [4] K.K. Bando et al., J. Synchrotron Rad., **8** (2001) 581.

\* kobayashi.hi@cat.hokudai.ac.jp