

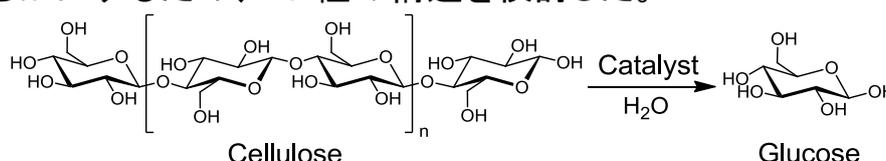
# セルロースの加水分解反応に活性を示す 担持ルテニウム触媒の構造解析

## 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>

1 北海道大学触媒化学研究センター、2 北海道大学総合化学院、3 国際基督教大学理学研究科

再生可能な資源としてバイオマスが注目されている。特に非可食バイオマスであり、かつ豊富に存在するセルロースを化学資源として有効利用できれば極めて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、加水分解できればグルコースを合成できる(下図)。我々は Ru をメソポーラス炭素 CMK-3 に担持した触媒 Ru/CMK-3 がセルロースの加水分解反応に高い活性を示すことを見出した。<sup>1)</sup>本触媒の作用機構を明らかにするため、Ru 種の構造を検討した。<sup>2,3)</sup>



触媒は、RuCl<sub>3</sub> を CMK-3 に含浸担持し、水素流通下 400 °C で還元後、室温で空気暴露することにより調製した。

まず XRD 測定から、Ru/CMK-3 上の Ru 種は粒子径が非常に小さいか非晶質であることが分かった。そこで、Ru/CMK-3 ならびに各種 Ru 標準サンプルの Ru K-edge XAFS 測定を実施した。Ru/CMK-3 のスペクトルは、XANES 領域、EXAFS 領域とも RuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O のスペクトルと高い相同性を示した一方、RuO<sub>2</sub>、RuCl<sub>3</sub>、Ru 金属とは明らかに異なり、反応前の Ru 種は RuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O であることが示唆された。また、TEM 観察により、その粒子径が 1 nm であることを確認した。触媒調製中の TPR、酸素パルス滴定実験から、RuCl<sub>3</sub> は水素還元されて Ru 金属になるものの、その粒子径が極めて小さいために空气中で酸化されて RuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O に変化することが明らかになった。

次に、Ru/CMK-3 触媒によるセロビオース加水分解反応の *in-situ* XAFS を測定し、反応中の Ru 種の状態を検討した。その結果、Ru 種はセロビオースの還元末端により還元され、Ru 金属に近い状態になることが明らかになった。しかし、Ru K 殻吸収端は Ru 金属に比べて約 2 eV 高エネルギー側にシフトしており、本 Ru 種は依然少し酸化された状態にあると考えられる。この Ru<sup>δ+</sup> 種が真の活性種である可能性がある。

1) H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *ChemSusChem*, 3, 440 (2010).

2) T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W.-J. Chun, A. Fukuoka, *Appl. Catal. A*, 407, 188 (2011).

3) H. Kobayashi, H. Ohta, A. Fukuoka, *Catal. Sci. Technol.*, doi: 10.1039/C2CY00500J.