



# 貴金属原子、原子層触媒の局所構造解析

織田晃, 近藤省吾

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：バイオマスプラスチック, 酸化触媒, 単原子複合酸化物触媒

## 1. 背景と研究目的

バイオマスプラスチックとはバイオマスを原料として製造されるプラスチックを意味する。バイオマスプラスチックは植物が空気中の二酸化炭素から取り込んだ炭素から成る材料である。そのため、バイオマスプラスチックを燃やして二酸化炭素が発生しても、もともと空気中にあった二酸化炭素が大気に戻っただけであり、大気中の二酸化炭素濃度は増えていないとみなせる。即ち、カーボンニュートラルである。従って、バイオプラスチックの利用技術の開発は持続可能な社会の実現に欠かせない。5-ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) は糖や炭水化物の熱分解により生成される、再生可能なバイオマス資源である。このHMFの酸化によってバイオマスプラスチック (ポリエチレンテレフタレート) の原料としてのFDCAが得られる。この酸化は不均一系触媒によって促進される。持続可能な社会の実現を目指し、省貴金属化を考慮した卑金属触媒の設計に関する研究が盛んに行われている。ごく最近、高表面積を有する $\beta$ - $\text{MnO}_2$  ナノ粒子がHMFからFDCAへの酸化反応に有効な酸化触媒であることが見出された。卑金属から成る触媒の中では極めて高い活性を示すことから、省貴金属化の壁を解消する可能性を秘めている。しかし、 $\beta$ - $\text{MnO}_2$  の反応駆動温度と圧力は従来触媒 (貴金属ナノ粒子担持触媒) のそれらよりも圧倒的に高く、触媒性能の更なる向上が課題として残っている。当研究グループは $\text{MnO}_2$  担体表面にRuを原子レベルで高分散させ、 $\text{MnO}_2$  表面を活性化することでHMF酸化を低温で高速に酸化する省貴金属触媒の設計に成功している。本研究では構造の観点から活性起源の理解を深めることを目的とし、 $\text{MnO}_2$  上に担持されたRu種の局所構造をextu XAFSによって調べた。

## 2. 実験内容

0.2, 2.0, 10 wt%のRuを担持させた $\text{MnO}_2$ を大気下で焼成して触媒を得た。 $\text{MnO}_2$ には $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ 及び $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ナノロッドを用いた。これらに対してRu K-edge XAFS測定を行った。Si(311)モノクロメーターを用いた。XANESとFT-XAFSの解析にはAthenaを用いた。WT-EXAFSの解析にはESRFのフリーソフトとMorlet関数 ( $\sigma = 1, \kappa = 7$ )を用いた。FTとWTは $k^3\chi(k)$ 関数の $3 < k < 14 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で行った。

## 3. 結果および考察

Fig. 1にXANESスペクトルを示す。 $\text{MnO}_2$ 担持Ru触媒 (赤線, 青線) はいずれも $\text{RuO}_2$  (黒線)と同様の波形を示した。 $\text{Ru-foil}$  (灰色線)とは異なった。従って、担持Ruの電子状態はバルク $\text{RuO}_2$ の $\text{Ru}^{\text{IV}}$ サイトに類似している。Fig. 2にはFT-EXAFSを示した。 $\text{MnO}_2$ 担持Ru触媒はバルク $\text{RuO}_2$ とは異なる第二配位圏構造を示した。これを詳細に解析するために、WT-EXAFSを描写した (Fig. 3)。 $R = 2.5 \text{ \AA}$ 域の後方散乱ピークは $k = 6.5 \text{ \AA}^{-1}$ を与えた。一方、 $R = 3.0 \text{ \AA}$ 域の後方散乱ピークは $k = 12$ を与えた。これら $k$ 値の違いから、前者はRu-O-Mn後方散乱、後者はRu-O-Ru後方散乱として帰属された。これらの結果は、Ru-O-Mn後方散乱が観測されるほど、担持Ruが高分散していることを意味する。HAADF-STEMの解析では、Ru原子とクラスター、原子層が確認された。この結果はEXAFSの解析結果と矛盾しない。

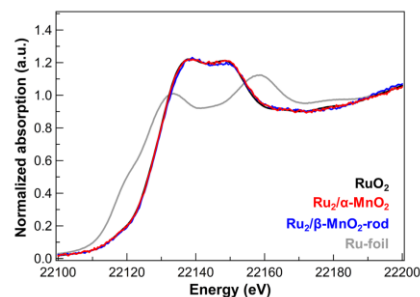


Fig. 1 Ru K-edge XANES.

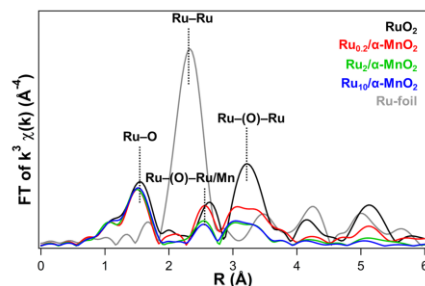


Fig. 2 Ru K-edge FT-EXAFS.

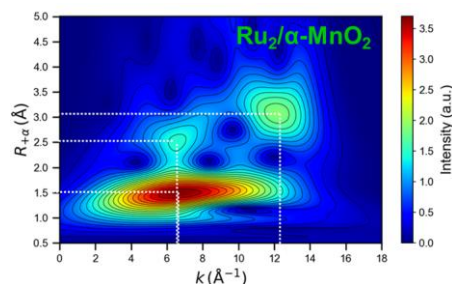


Fig. 3 Ru K-edge WT-EXAFS.