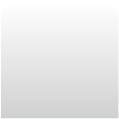
Catalysis Letters https://doi.org/10.1007/s10562-020-03500-9



**安定なPt/MoS2**触媒を用いたテトラヒドロフルフリルアルコールの**触媒**変換

**Xinsheng Li1,2 · Jifeng Pang1 · Wenhao Luo1 · Yu Zhao1 · Xiaoli Pan1 · Mingyuan Zheng1**

Received: 30 August 2020 / Accepted: 12 December 2020

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC part of Springer Nature 2021

# Abstract

MoS2担持貴金属触媒は、テラヒドロフルフリルアルコール(THFA)から1,5-ペンタンジオール(1,5-PDO)およびその誘導体テトラヒドロピラン(THP)への触媒変換に使用されました。最適な4%Pt/MoS 2-FR触媒では、250°Cで8時間反応した後、75.8%の全選択性(1,5-PDOに対して35.4%およびTHPに対して40.4%)および63.7%の5重量%THFA溶液の転化率が得られた。 触媒は5サイクル反応で安定した触媒性能を示し、過酷な水熱および水素化条件下でのPt/MoS2の堅牢性を示しました。CO-DRIFTS、HRTEM、H 2-TPR、ラマン分光法、XPSなどのさまざまな特性評価により、PtとMoS 2の間には、主にPtに対するMoS 2のカバレッジによって引き起こされ、これまでほとんど報告されていない、強金属支持相互作用(SMSI)の典型的な挙動が存在することが明らかになりました。Pt/MoS 2は、SMSIとMoS 2の化学的安定性のおかげで、過酷な条件下でも無傷の構造を持っていました。Pt/MoS2の酸性度はごくわずかであり、反応の活性点はPtとMoサイトが触媒上で密接に相互作用することに起因していた。反応経路は、生成物分布と条件付き実験の結果に従って提案されました。

**Supplementary Information** The online version contains supplementary material available at [https ://doi.org/10.1007/s1056](https://doi.org/10.1007/s10562-020-03500-9) [2-020-03500 -9](https://doi.org/10.1007/s10562-020-03500-9).

\* Mingyuan Zheng myzheng@dicp.ac.cn

1. CAS Key Laboratory of Science and Technology on Applied Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese

Academy of Sciences, 457 Zhongshan Road, Dalian 116023, China

1. University of Chinese Academy of Sciences, 19A Yuquan

Road, Beijing 100049, China

 Vol.:(0123456789)1 3

# Graphic Abstract

**Keywords** Tetrahydrofurfuryl alcohol · Platinum · Molybdenum disulfide · Pentanediol · Tetrahydropyrane · Strong metal-

support interaction

# Introduction

限られた化石エネルギー資源と経済の持続可能な発展に対する懸念は、バイオマスの燃料[1–3]および付加価値化学物質[4–8]への触媒変換に関する広範な調査を刺激しました。1,5-ペンタンジオール(1,5-PDO)およびその誘導体テトラヒドロピラン(THP)は重要な化学物質であり[9、10]、ポリエステル、ポリウレタン、潤滑剤、香水、および高度な溶剤の合成に広く使用されています[11–13]。バイオベースの1,5-PDO調製のために、フルフラール由来の原料の触媒変換に多大な努力が払われてきました[14–22]。テトラヒドロフルフラールアルコール(THFA)は、フルフラール変換から容易に得られる全水素化生成物です[23、24]。 1,5-PDO合成の代表的なプロセスは、二官能性(NM-MOx)触媒(NM = Rh、Ir、Pt、Ru;M = V, Mo, W, Re) [20, 25–30]。ワンポットプロセスでは、触媒中の貴金属が水素化のために水素の活性化を担当し、遷移金属酸化物が反応物の吸着とC-O結合の活性化に重要な役割を果たします[28]。例えば、KosoらはTHFAの水素化分解のためのRh-ReOx/SiO2触媒を開発し、24時間反応後に75%の収率1,5-PDO>得られた[20]。同様に、この反応のためにIr-VOx/SiO2、Ir-Mox/SiO2、およびRh-MoOx/SiO2触媒が開発され、金属触媒と酸化物触媒の相乗触媒作用により、約90%の1,5-PDO選択性が得られました[31, 32]。一方、THFAの触媒水素化分解に広く採用されている水熱条件の有害な影響により、触媒へのMOx成分の浸出が容易に起こり、長時間の触媒の安定性が低下します。バイオマス変換のためには、水熱環境や水素化環境に耐えうる新しい堅牢な触媒を探索することが非常に望まれています。

二硫化モリブデン(MoS2)は、水素移動反応[33]および300°Cを超える高温で行われるもの[34]で首尾よく使用される層状遷移金属ダイカルコゲナイドです。さらに、表面が疎水性[33]であり、熱水条件下での安定した性能に寄与する可能性があります[35]。これらの特徴に動機付けられて、THFAの触媒変換のために異なる金属をサポートするためにMOS2を採用しました。最適な4%Pt/MoS2触媒に対して、1,5-PDOおよびTHPに対する妥当な選択性が得られ、高い安定性を示した。さらに興味深いことに、PtとMoS2の間の強金属-支持相互作用(SMSI)の典型的な挙動は、文献ではほとんど報告されていないさまざまな特性評価に従って最初に観察されました。 包括的な特性評価と分析に従って、Pt/MoS2上の触媒活性点が議論されました。最後に、条件付き実験と生成物分布に従って反応経路を提案した。本研究は、MOS2担持貴金属触媒の特性と、過酷な熱水条件下でのバイオマスの水素化分解への応用に関する新たな知見を提供する可能性があります。

# Experimental

## Catalysts Preparation

すべての化学物質は分析グレードであり、それ以上の精製なしで使用されました。M/MoS2(M = Pt,Pd,Ir,RhおよびRu)触媒は初期湿潤含浸法により調製した。詳細には、MoS2サンプルに設計量の金属を含む水溶液を含浸させた後、25°Cで12時間熟成した後、120°Cで一晩乾燥させた後、300°Cで3時間焼成した。使用前に、触媒を水素気流中300°Cで1時間還元した。Pt/MoS2/MOX(M = Ti, Ce, Zr)触媒の合成のために、MoS2/MOxは、Huらが報告したように堆積法によって最初に調製された[36]。次に、調製したままのMOS2/MOxを、前述の含浸プロセスの支持体として使用した。得られた触媒はPt/MoS2/MOxと表記した。4%Pt/MoS2-FRは、ホルムアルデヒドを還元剤として液相還元法により調製した[37]。詳細には、H2PtCl6溶液およびMoS2を磁気攪拌下でフラスコに添加し、続いて化学量論的ホルムアルデヒド試薬を添加した。懸濁液のpHを5重量%NaOH溶液で9.0に調整し、50°Cで1時間保った後、触媒をろ過し、イオン交換水で3回洗浄し、100°Cで12時間乾燥させました.

## Catalyst Characterization

触媒のX線回折(XRD)パターンは、40kVおよび40mAで動作するCu Kα放射源(λ= 0.15432 nm)を備えたPW 3040/60 X'Pert PRO(PANalytical)回折計で得られました。連続モードは、10°から80°までの2θ範囲で5°/分のスキャン速度で使用されました。

触媒のブルナウアー・エメット・テラー(BET)表面積は、250°Cで3時間前処理した後、液体窒素温度下でマイクロメリティクスケミソーブ2720を使用して測定されました。

触媒のPt担持量と金属浸出は、誘導結合プラズマ発光分光法(ICP–OES)アイリスイントレピッドIIによって測定されました。

熱重量分析(TG)分析は、SDT Q600装置を使用して、30〜900°Cの空気流下で10°C/分の昇温速度で実施しました。

触媒の透過型電子顕微鏡(TEM)画像は、200kVでJEM-2100Fから得られた。特性評価の前に、サンプルを超音波下でエタノール中に10分間分散させた。次いで、調製した懸濁液の滴を炭素層で被覆されたCuグリッド上に堆積させ、グリッドを赤外線ランプ下で乾燥させた。JEM-AFM2000Fから高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)画像を得た。

MCT検出器を備えたBRUKER Equinox 70分光計でCO拡散反射赤外フーリエ変換スペクトル(CO-DRIFTS)を収集し、4cm-1および32スキャンの分解能で操作しました。サンプルを5%H2/Heで180°Cで1時間前処理した後、Heで180°Cで10分間パージしました。温度を実験温度(25°Cまたは−120°C)まで下げた後、バックグラウンドスペクトルを収集しました。次いでCOフローを10分間導入してCO飽和吸着に到達させた。再度、ガスをHeフローに変更し、20分後に吸着したCOのスペクトルを収集した。

触媒のX線光電子分光法(XPS)は、サーモフィッシャーESCALAB 250Xiで測定した。単色AlKα光源は、hυ = 1486.6 eV、15 kV、およびd 10.8 mAで動作しました。すべてのサンプルを5%H2/Heで180°Cで1時間前処理し、C 1 s、Pt4f、Mo 3d、S 2 sおよびS 2pシグナルを得た。結合エネルギー(BE)値は、284.6eVにおけるC1sコアレベルの結合エネルギーを参照した。

## Catalytic Reaction

THFAの触媒変換は、50mLのハステロイオートクレーブ中で行った。典型的な実験では、5重量%THFA水溶液(合計約20g)を0.1g触媒と共に反応器に装填した。次いで、オートクレーブを密閉し、空気を排除するためにH2で3回パージした。反応器内に4MPaH2を仕込んだ後、800rpmで磁気攪拌しながら所望の温度で8時間反応を行った。

## Analytical Method

液体生成物は、FFAPカラムと水素炎イオン化検出器(FID)を備えたGC(ガスクロマトグラフ、アジレント、7890 B)を使用して分析しました。内部標準としてヘキサノールを使用した。ガス状生成物を回収し、Al2O3カラムと熱伝導率検出器(TCD)を備えたGCで分析しました。

# Results and Discussion

## T hermal Stability of MoS2 Support

THFAの触媒変換は、通常、金属硫化物の酸化や水素化分解を引き起こす可能性のある水熱還元条件下で行われることを考慮し、まず、大気中のTGによるMoS2とその担持貴金属触媒の熱安定性を評価しました。図に示すように。図1aにおいて、MoS2については350°C以下では重量減少は認められなかった。熱プロファイルの主要なピークは521°Cと825°Cに現れ、それぞれ高温でのMOS2の部分的および完全な酸化に対応します。貴金属は酸化反応を触媒することが報告されています[38–41]。 MoS2担持貴金属触媒4%Pt/MoS2(図1b)では、Ptの存在により酸化温度が373°Cまでわずかに低下し、バイオマス変換のほとんどの熱水条件よりも高い。これは、MoS2へのPtの担持が触媒の抗酸化能力を損なわなかったことを示している。4%Pd/MoS2触媒でも同様の現象が見られました(図.S1a)。したがって、MOS2担持貴金属触媒は、広範囲の反応温度で酸化条件に耐えることができると考えられる。

水素雰囲気中でのMoS2および4%Pt/MoS2触媒の安定性をH2-TPR実験により評価した。図に示すように。図2において、MoS2はH2によってほとんど還元されず、292°Cおよび381°Cに非常に弱い還元ピークが現れた。 担持触媒4%Pt/MoS2では、-17°Cから827°Cまでの広い範囲にいくつかの還元ピークが存在し、352°Cに主要な還元ピークが現れた。 MoS2の還元挙動を参照すると、350°C未満のピークはPtの減少に大きく起因するはずです[42]。まとめると、MoS2は、通常300°C未満で行われるTHFAの触媒水素化分解のために貴金属をロードするための理想的な担体です。

|  |
| --- |
|  |
| **Fig. 2** H2-TPR profiles of MoS2 support and 4%Pt/MoS2 |

## Catalytic Conversion of THFA Over Different Catalysts

### Different Noble Metal Catalysts

まず、MoS2に担持した各種貴金属のTHFA変換における触媒性能をスクリーニングした。表1に示すように、各種貴金属触媒の中で、4%Pt/MoS2触媒が際立っている。41.2%のTHFA変換で、総選択性が55%(1,5-PDOに対して35.0%、THPに対して20.2%)の1,5-PDOおよびTHP生成物が得られました。反応選択性は、以前に報告されたNM-MOx触媒で得られたものとはかなり異なり、1,5-PDOはTHPが主要生成物として得られませんでした[31、32]。MoS2に負荷をかけたIr、Rh、Pdを含む他の貴金属触媒よりも、1,5-PDOおよびTHPの選択性ははるかに低かった(<20%、表1、エントリ2–4)。これらの反応の炭素収支も非常に低く、ほとんどの副生成物はGCでは検出できません(図。S2)。これは、反応液の色が透明から褐色に変化するなど、高分子フミンの形成や、反応後に反応器内の攪拌パドルに付着した粘着性物質の形成に起因すると考えられる。そこで本研究では、以下のセクションではPt/MoS2触媒に着目した。

|  |
| --- |
|  |
| **Fig. 1** TG analysis of (**a**) MoS2 support and (**b**) 4%Pt/MoS2 catalyst in air |

|  |
| --- |
| **Table 1** Results of THFA conversion over various MoS2 supported metal catalysts |
| |  |  |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | Entry | Catalyst | Conv./% | Selectivity/% |  |  |  |  | | 1,5-PDO | THP | MTHF | Pol | Pe | | 1 | 4%Pt/MoS2 | 41.2 | 35.0 | 20.2 | 2.2 | 4.0 | 1.6 | | 2 | 4%Ir/MoS2 | 12.4 | 15.4 | Trace | Trace | Trace | 1.7 | | 3 | 4%Rh/MoS2 | 17.8 | 17.3 | Trace | Trace | Trace | 0.4 | | 4 | 4%Pd/MoS2 | 11.8 | 17.5 | Trace | Trace | Trace | 0.3 | | 5 | 1%Pt/MoS2 | 1.8 | 84.2 | Trace | Trace | 8.2 | 4.5 | | 6 | 2%Pt/MoS2 | 3.2 | 72.6 | Trace | Trace | 7.6 | 3.7 | | 7 | 6%Pt/MoS2 | 22.1 | 51.9 | 10.4 | 2.1 | 4.2 | – | | 8 | 8%Pt/MoS2 | 10.5 | 57.4 | Trace | Trace | 4.2 | – | | 9 | 4%Pt/MoS2-FRb | 63.7 | 35.4 | 40.4 | 3.5 | 4.3 | 0.1 | | 10 | 4%Pt/MoO3 | 77.1 | 14.0 | 3.7 | 3.2 | 2.3 | ND | |
| a Reaction conditions: 20 g 5 wt% THFA aqueous solution, 0.1 g catalyst, 4 MPa H2, 250 °C, 8 h; Trace: less than 0.1%; ND: not detected. Conv., 1,5-PDO, THP, MTHF, Pol and Pe are abbreviations for conversion, 1,5-pentanediol, tetrahydropyrane, 2-methyl tetrahydrofuran, 1-pentanol and pentane, respectively b The catalyst was prepared by the formaldehyde reduction method |

### Effect of Pt Loading on the Reaction

触媒へのPt担持量は、表1、エントリ1、5–8に示すように、反応に顕著な影響を及ぼしました。1 wt%のPt負荷では、THFA転化率は1.5%と低かったが、1,5-PDOの選択性は最大84.2%であった。Pt負荷量を2重量%に倍増すると、THFA変換率が3.2%にわずかに改善されました。対照的に、Pt負荷をさらに4重量%に増やすと、THFA転化率は1桁(41.2%)大幅に向上しました。一方、反応選択性は支配的な1,5-PDO生成物から1,5-PDOおよびTHPにシフトした。反応活性と選択性の劇的な変化は、触媒サイトの量と特性が異なるPt負荷で変化したことを示唆しています。Pt負荷量を6~8wt%にさらに増加させると、THFA転化率が低下し、これは、後述するTEM画像によって証明されるように、より高い金属負荷でのMoS2に対するPtの分散の減少に起因するはずです。金属負荷効果に関するより多くの議論がSect3.4.で提供されました。

### Pt Dispersion and the Stability of Catalysts

温和な条件下で触媒を還元することは、均一なサイズの金属粒子を生成し、触媒担体上の活性点の数を改善することに寄与する可能性がある[43、44]。そこで,ホルムアルデヒド水溶液還元(FR)法を用いて4%Pt/MoS2-FR触媒を合成した。TEM像から(図3a、S3)、調製した4%Pt/MoS2-FR上のPt粒子は、高温でのH2還元によって調製したものと比較して、より均一なサイズ(3–4.5 nm vs 2–5 nm)を有することが確認できる。EDSマッピング(図3c)は、Ptが、MoおよびSは均一に分布しており、FR法で調製したMoS2上にPtの高分散性が確認された。THFA変換には4%Pt/MoS2-FRを用い,対象生成物のTHFA転化率は63.7%,全選択性は76.2%(1,5-PDOに対して35.0%,THPに対して41.2%)を達成し,H2還元により調製した同等品よりもはるかに高い値を示した。

市販のMoS2の比表面積(5.1m2/g)が低いことを考慮し、TiO2、CeO2、ZrO2など、表面積の大きい酸化物担体にMoS2を担持し、Ptを担持して触媒性能をさらに向上させることを試みた。残念ながら、MoS2担持触媒と比較して、調製時の複合触媒は、比表面積が3〜4倍に拡大したものの、触媒性能の向上を示さなかった(表S1)。これは、MoS2担体の表面積がかなり小さくても、PtがすでにMoS2上に高度に分散していることを示唆しており、これは前述のTEM観察と一致しています。

次に、反応におけるMoS2担持触媒の安定性を最適な4%Pt/MoS2FRにわたって評価した。図に示すように。4、水中250°Cで8時間5回連続して実行した後、1,5PDO(>30%)およびTHP(約40%)に対する全体的な選択性は67〜75%に保たれ、THFA変換率は55〜65%に維持されました。活性のわずかな低下は、触媒リサイクル中の触媒の重量損失によって引き起こされる可能性があります。反応液中に浸出する金属および硫黄の量をICP-OESにより分析した。図2のMoS2の熱解析と一致している。図1および図2では、反応後の溶液中にMoは検出されず、硫黄はわずか0.99%しか検出されず(表S2)、Pt浸出量もごくわずかでした(触媒に負荷されたPtの0.02%を占める)。 したがって、4%Pt/MoS2-FR触媒は、現在の過酷な反応条件下で安定した触媒性能を示し、活性成分を良好に保持することが証明されました。

|  |
| --- |
|  |
| **Fig. 3** TEM and EDS images of (**a**), (**c**) 4%Pt/MoS2-FR-Fresh and (**b**), (**d**) 4%Pt/MoS2-FR-Spent catalysts |

以上をまとめると、MoS2担持Pt触媒は、250°Cの水熱水素化条件下での1,5-PDOおよびTHPへのTHFA水素化分解において合理的な活性と非常に安定した性能を示しました。触媒結果はMoS2へのPt負荷の影響を強く受けた。以下のセクションでは、MoS2担持貴金属触媒のユニークな特性と触媒性能への影響を明らかにするために、さまざまな方法を使用してPt/MoS2触媒の特性を特徴づけることを試みました。

## Physicochemical Properties Characterization of Pt/MoS2 Catalysts

### XRD Patterns and TEM Images

Pt/MoS2触媒の結晶構造をXRDで解析した。図に示すように。図5において、結晶性MoS2に帰属するピークを除き、1%-8%のPt/MoS2触媒では金属Ptに帰属するピークは観察されなかった。これは、PtがMoS2支持体上に高度に分散している可能性があることを示している。使用済みの4%Pt/MoS2-FRについても結晶性変化は見られず、触媒の安定性が良好であった。

|  |
| --- |
|  |
| **Fig. 4** Reusability of the 4%Pt/MoS2-FR catalyst in THFA conversion (Reaction conditions: 20 g 5 wt% reactant aqueous solution, 0.1 g catalyst, 4 MPa H2, 250 °C, 8 h) |

|  |
| --- |
|  |
| **Fig. 5** XRD patterns of the MoS2 support and 4%Pt/MoS2 catalysts |

TEM画像は、MoS2上の金属Ptナノ粒子の分布を明らかにします(図。S3)。Ptを1~4wt%含有したPt/MoS2触媒では、平均Pt粒子径に実質的な差はなく、1.7nmから3.4nmまで変化した。上記のように、触媒活性の10倍増強とPt担持量増加との相関は、このような触媒性能の有意差が単に金属ナノ粒子のサイズの違いによって引き起こされたとは考えにくい。それを説明する他のいくつかの理由があるかもしれません。さらにPt担持量を6重量%および8重量%に増加させると、金属粒子の顕著な凝集がもたらされ、これは高Pt担持量での触媒活性の低下を説明する可能性がある。

反応前後の4%Pt/MoS2-FR触媒試料をTEM分析で比較した。図に示すように。図3a,bにおいて,Pt粒径は触媒5サイクル運転後も良好に保持され,水熱水素化条件下でのPt/MoS2触媒の高い安定性が確認された。より高い解像度では、HRTEM画像(図6)は、MoS2ナノシートにロードされた約3nmのサイズの多数のPt粒子に加えて、いくつかのPt粒子がMOS2の薄層で覆われていることを示しています。さらに、いくつかのPt単原子がPtナノ粒子の周囲のMoS2層に埋め込まれていることが分かった。使用済み触媒に対して、Ptナノ粒子上のMoS2の被覆率は、おそらく反応のための高温による増強のために、より明白である。LiuとQiaoらの研究によると、SMSIは支持体に金属粒子をカプセル化させることができます[45、46]。ここで観察されたMoS2によるPt粒子の容易な被覆は、温和な調製条件下でもSMSIがPt/MoS2触媒上に存在する可能性があることを示唆しています(ホルマーシャルアルデヒド還元は50°Cで行われ、その後サンプルは空気中で120°Cで乾燥されました)。

### H 2 and CO Adsorption Measurement

SMSIをさらに同定し、触媒特性への影響を明らかにするために、4%Pt/MoS2触媒のH2およびCO吸着測定を実施しました。吸着されたプロービング分子の量は、触媒中のPtの高負荷にもかかわらず、周囲温度ではほとんど検出できないことがわかった。これは、触媒表面に金属Ptサイトがほとんど露出していないことを示しており、HRTEM画像で観察されたPtの高分散(直径3nmの金属粒子が約33%の金属分散に相当する)とは正反対です。CODRIFTSは、金属Pt部位をプロービングするためのCO化学吸着よりも感度の高い方法です。CO吸着前に、触媒を5%H2/Heガスフロー中で180°Cで1時間in-situ還元し、Heでパージして触媒表面を新鮮で清潔に保ちました。しかし、Pt0サイトへのCO吸着によるIRピークの強度(図。S4, 2050 cm−1)は、吸着が室温または-120°Cと低い温度で行われたとしても、かなり低いです。 使用済み触媒では、Pt0吸着にインデックス化されたCOのピークがほぼ消失した。繰り返しになりますが、Pt / MoS2が小さなプロービング分子を吸着する能力は非常に弱いことが明らかになっています。

|  |
| --- |
|  |
| **Fig. 6** HRTEM images of (**a**–**c**) 4%Pt/MoS2-FR-Fresh and (**d**–**f**) 4%Pt/MoS2-FR-Spent |

古典的な挙動として、SMSIが触媒上のCOまたはH 2化学吸収を劇的に抑制することは広く受け入れられています[47、48]。したがって、ここで見られる不可解な現象に対する最ももっともらしい説明は、PtとMoS2の間に存在するSMSIであるべきであり、これは私たちが知る限り文献にはまだ報告されていない。SMSIは、PtとS[49]の間の電子移動と、Pt粒子上のMOS2のカバレッジという2つの手段によって引き起こされる可能性があります。これは、触媒の安定性[50–52]、および比表面積が3.8 m2 / gと低いMoS2上の金属Ptの高分散に寄与する可能性があります。一方、SMSIが強すぎると、1%〜2%Pt / MoS2の場合に示されているように、触媒活性が低下する可能性があります。

|  |
| --- |
|  |
| **Fig. 7** TPO-TPR profiles of (**a**) 1%Pt/MoS2, 2%Pt/MoS2 and 4%Pt/MoS2; (**b**) MS signal of 4%Pt/MoS2 during TPR process |

|  |
| --- |
|  |
| **Fig. 8** Raman spectra of (**a**) MoO3, (**b**) MoS2, (**c**) 4%Pt/MoS2-FRFresh and (**d**) 4%Pt/MoS2-FR-Spent |

### T PO–TPR Experiments

PtとMoS2担体の相互作用を明らかにするために、Pt担持量を変化させた触媒についてTPO-TPR実験を行った。Pt/MoS2触媒は、4%Pt/MoS2がMoS2の主相を変えることなく372°C以下のO2酸化に耐えられることを考慮して、O2/N2(10 v/v%)で200°Cで30分間予備酸化し(上記のTG-DTA分析による)、H2-TPR実験を行った。図に示すように。図7において、4つの還元ピークが各TPRプロファイルに現れた。オンラインMS分析では、H2-TPRプロセス中にガス生成物からH2Oのみが検出され、H2Sは検出されなかったことが示されました。これは、還元ピークが金属酸化物還元に属するべきであることを示している。340°C未満の2つのピークはPtOx還元に関連しているようであり[42]、高温でのピークはMoOx還元に属している可能性があります(後述するラマンおよびXPS分析によると、ある程度の量のMo6+種が商用MoS2の内側位置にあるはずです)。しかし、定量分析の結果、340°C以下のH2消費量は、4%Pt/MoS2以上でPtを100%削減した場合の理論H2消費量の2倍であることが分かった。同様の現象は、1%Ptおよび2%Pt/MoS2触媒でも見られました。H2の過剰摂取は、Pt部位に密着したO2/N2処理によるMoS2酸化に由来するMoOx部位に起因すると考えられる。明らかに、PtとMoS2の相互作用は、Ptと接触するMoサイトを活性化して反応の触媒サイトとして機能する。

|  |
| --- |
|  |
| **Fig. 9** XPS spectra of 4%Pt/ MoS2-FR before and after reaction (**a**) Pt 4f; (**b**) Mo 3d; (**c**) survey spectra |

### Raman and XPS Spectra of Catalysts

4%Pt/MoS2表面上のMo種をラマン分光法で調べた。図に示すように。図8では、MoS2に属するピークのみが383 cm-1および409 cm-1で観察されました[53]。使用済みの4%Pt/MoS2に対しても、MoO3のシグナルは存在しなかった。これは、Pt/MoS2表面が酸化モリブデンを担わず、MoS2担体が反応中の高温H2Oによる酸化なしに過酷な条件に耐えるのに十分安定していることを示しています。

XPSの特性評価により、Pt/MoS2触媒の化学組成がさらに明らかになりました。図に示すように。9a、71.54 eVおよび74.86 eVのピークはPt0種に起因し[54]、触媒中のPtの45.3%を占めた。72.17 eVと75.43 eVのピークはPtOx種に属し、これは貯蔵中の触媒の空気への暴露によって引き起こされた。使用済み触媒については、Pt0の割合が良好に保持されていた。Mo 3dスペクトルについては、図2に示す。図9bでは、229.51 eVと232.67 eVの主要なピークはMoS2に起因していました。さらに、強度が低下した233.52 eVおよび236.23 eVのピークは、Mo6+種に起因し、これはMOS2サポート全体の24.7%を占めています。MoS2の表面にMoO3が観測されなかったラマンスペクトルと相関して、Mo6+種は市販のバルクMoS2の内側に位置するはずであると推測しました。反応後、Mo6+の割合がわずかに減少したのは、水素化条件下でのMO4+への部分的な還元(XPSによってMOS2と区別できない)に関連している可能性があります。XPSサーベイスペクトル(図9c)から、使用済み触媒におけるMo3dのそれに対するO1sピーク強度は、新しい触媒におけるそれと比較して減少した。このことは、MoS2担体が水熱条件下での反応において高い酸化能力を有することを示している。

また、XPSサーベイスペクトルから、使用済み触媒におけるMo3dに対するPtのピーク強度は、新触媒と比較して5倍以上減少しており、触媒表面のPt含有量が著しく減少していることが示唆された。しかし、反応液へのPt浸出量と使用済みPt/MoS2触媒に保持されたPtの量分析によると、Ptはそのままの担持で触媒中に存在していた。これは、高温での反応中にPt粒子の大部分がSMSIのためにMoS2で覆われていることを強く示唆しており、これはHRTEM画像と一致しています。

### Acidity of Pt/MoS2 Catalysts

酸サイトは、THFA、HMF、グリセロールなどの化合物を好酸素性遷移金属酸化物修飾触媒上で水素化分解するC-Oに重要な役割を果たすことが広く提案されています[29、32、55–57]。そこで、ピリジンと2,6-ジ-tertブチルピリジン(DTBP)FTIR分光法を用いて4%Pt/MoS2の酸特性の測定を試みた。残念ながら、4%Pt/MoS2を超えるピリジンまたはDTBP吸着は観察されず、MoO3の酸性度を調べるために使用されたピリジン吸着の結果とはまったく異なります[58]。これは、4%Pt/MoS2触媒の酸性度が、MoO3系触媒よりも少なくとも低いことが示唆された。これは、触媒表面にMoOxが存在しなかったという判断の証拠でもあります。Pt/MoS2触媒上の酸点の欠如は、反応を高温で行わなければならなかった理由の1つである可能性があります。

貴金属サイトは、特に水溶液中でH2不均一解離を介してプロトンを生成することができると報告されています[57、59、60]。水溶媒は、プロトン拡散障壁の低減に重要な役割を果たし、その波及に寄与します[60]。イソプロパノール、1,4-ジオキサンなど異なる溶媒を用いて、または溶媒を用いずに条件付き実験を行った。水中では1,5-PDOとTHPがほとんど生成しなかったか、THFAの転化率が非常に低かった(表S3)。これは、反応溶媒を水からn-ヘプタン(非プロトン性および非極性溶媒)に移行すると、1,5-ペンタンジオールの生成が著しく低下するという中川らの結果と一致しています。その理由は、Ir-ReOx/SiO2上の非極性アルカン溶媒中でのアニオン性水素種の形成が困難であることに起因していました[61]。そこで、Pt/MoS2上のH2ヘテロ分解解離が水中で促進され、その場で酸サイトが生成され、THFAの水素化分解に重要な役割を果たしたと推測しました。

## Discussion on Active Sites and Catalyst Stability

上記のHRTEMおよびXRDパターン分析から、1〜4%Pt/MoS2触媒で1.7〜3.4 nmの範囲で変化した平均Pt粒子サイズに大きな違いは見られませんでした。しかし、触媒活性はPt負荷の増加とともに10倍に増強された。一方、触媒上の金属Ptサイトの量は、H2やCO化学吸収などの表面感受性法では検出できませんでした。Pt粒子の一部はMoS2層で覆われていることもわかっており、これはXPS分析と一致しています。TPO-TPR実験は、PtがMo種に密接に接触していることを示した。SMSI効果は明らかにPt/MoS2で発生し、これはおそらくPtとSの間の電子移動によって引き起こされ[49]、およびPt粒子でのMoS2のカバレッジによって引き起こされます。我々は、SMSIがPt粒子の活性を著しく低下させること、特にPt負荷が低く、粒子が2nm未満の粒子に対して、その活性を低下させることを提案した。同様の効果はM-WOx / TiO2触媒でも報告されており、THFA誘導体の水素化ゴノリン分解の活性は、貴金属粒子(<2 nm)への担体のオーバーコートにより2桁異なりました[62]。QiaoとLiらによって報告された別の研究ではごく最近、ナノ金属粒子のサイズが支持体上のSMSIに大きな影響を与えることが判明し、前者の表面張力が高いため、大きいナノ粒子は小さいものよりも支持層にカプセル化されやすい[63]。文献で報告されているこれらの結果は、さまざまな材料でのSMSIの複雑さを反映しています。我々の研究と相関して、Pt負荷量が1から4wt%に増加すると、ナノ粒子サイズがある程度変化し、MOS2上のSMSIに影響を及ぼし、それに応じて触媒性能が変化した。Pt/MoS2触媒上の活性部位は、密接に相互作用したMoおよびPt部位に起因すると考えられる。接触したPt種によって活性化されたMoサイトは反応物を吸着し、近くのPtサイトは水素化を触媒した。

酸性度に関しては、ピリジンおよびDTBP-FTIR分光測定により、反応前後のPt/MoS2触媒上の酸点数が少なすぎて識別できないことが示されました。ラマンスペクトルおよびピリジンFTIRの結果によって示されるように、新鮮または使用済みの触媒表面にMoO3は観察されなかった。4 wt% Pt/MoO3 が 1,5-PDO および THP の選択性を非常に低くした比較実験 (合計 15%、表 1、エントリ 10) では、Pt/MoS2 に対する反応に対する MoOx の寄与 (存在する場合) がさらに除外されました。溶媒効果評価は、水が他の有機溶媒と比較して際立っていることを示しています。私たちの研究結果を世界中のさまざまな研究グループによって報告された以前の研究と相関させ[57、59–61]、THFA水素化分解に必要な触媒上の酸性サイトは、Ptサイト上のH2の不均一分解切断によって生成され、さらに水の助けを借りて近くのMoS2サイトにこぼれるin-situ生成プロトンであるはずであると推測しました。 反応物の環開口を触媒する。

|  |
| --- |
| **Table 2** Results of typical compounds conversion over 4%Pt/MoS2-FR |
| |  |  |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | Entry | Reactant | Conv./% | Selectivity/% |  |  |  |  | | 1,5-PDO | THP | MTHF | Pol | Pe | | 1 | THFA | 63.7 | 35.4 | 40.4 | 3.5 | 4.3 | ND | | 2 | 1,5-PDO | 88.5 | – | 66.2 | 1.9 | 3.9 | ND | | 3 | THP | 30.1 | 7.7 | – | – | 1.3 | ND | | 4 | 1,2,5-PTOb | 100 | 24.5 | 36.4 | – | – | ND | | 5 | Polb | 20.1 | – | – | – | – | 1.2 | |
| a Reaction conditions: 20 g 5 wt% reactant aqueous solution, 0.1 g catalyst, 4 MPa H 2, 250 °C, 8 h; ND: not detected. Conv., 1,5-PDO, THP, MTHF, Pol, Pe and 1,2,5-PTO are abbreviations for conversion, 1,5-pentanediol, tetrahydropyrane, 2-methyl tetrahydrofuran, 1-pentanol, pentane and 1,2,5-pentanetriol, respec-tively b 1 wt% solution, 1 h |

Pt/MoS2触媒は、MoS2の結晶構造を変化させることなく、触媒上での焼結やPtの浸出がなく、高い安定性を示しました。一方で、高い安定性は、反応条件下でのMoS2およびPtの本質的な化学的安定性に起因するはずです。一方、SMSIは、特にMoS2サポートに対するPtの焼結防止特性に大きく貢献するはずです。

|  |
| --- |
|  |
| **Fig. 10** Results of THFA conversion over 4%Pt/MoS2-FR at different time. 1,5-PDO, THP, MTHF, and Pol are abbreviations for conversion, 1,5-pentanediol, tetrahydropyrane, 2-methyl tetrahydrofuran, and 1-pentanol, respectively |

## Reaction Route of THFA Conversion

反応時間に対する触媒性能の依存性は、4%Pt/MoS2-FRにわたって測定された。図2に示すプロットから。10 THFAの低転化率では、1,5-PDO選択性は約80%と高く、8時間で35%まで継続的に減少することが観察できます。これらのデータは、異なるPt担持量のPt/MoS2触媒(表1)で観察されたものと一致しており、THFA転化率が低いほど高い1,5-PDO選択性が得られた。一方、THP選択性は反応の進行とともに徐々に増加し、1,5-PDO選択性の低下を招き、1,5-PDOがさらにTHPに変換される可能性が示唆された。1,2,5-ペンタントリオール(1,2,5-PTO)は、典型的なReOx修飾貴金属触媒を介したフルフラールアルコールからの1,5-PDO形成のマイナールートを介した反応中間体であると考えられていました[64]が、私たちの研究では、反応プロセス全体の生成物には存在しませんでした。これは、1,5-PDOが中間体として1,2,5-PTOを介したTHFA水素化分解で形成される可能性が低いことを示唆しており、これはKosoらによって提案された直接水素化分解経路と一致しています[65]。

THFA変換の可能な反応経路をさらに調査するために、一連の条件付き実験が実施されました。THPと1,5-PDOの関係は、対照実験でさらに調査されました。表2のエントリー2〜3に示すように、THPを反応の原料として用いた場合、THPの30%転化率で1,5-PDOに対する7.7%の選択性が得られた。これに対し,原料として1,5PDOを用いた場合,THPに対する選択性は66.2%,1,5-PDOの転化率は88.5%であった。これは、THPが1,5-PDOよりも安定な生成物であり、反応条件下でTHPにさらに反応する傾向があることを示しています。

|  |
| --- |
|  |
| **Scheme 1** Proposed reaction routes of THFA conversion over Pt/ MoS2 catalysts |

次に、1,2,5-PTO変換をテストし、1,5-PDOに対して24.5%の選択性、THPに対して36.4%の選択性を得ました(表2、エントリ4)。THFA変換よりも1,5-PDOに対する選択性が低いことは、1,2,5-PTO中間体が1,5-PDO形成に必要な経路の1つである可能性があることを示唆している。実際、当社の製品ソリューションでは1,2,5-PTOは検出されません。したがって、リング直接開口は、以前の出版物[66]に示されているように、1,5-PDO形成の主要な経路である可能性があります。条件付き実験と生成物分布の結果に基づき、スキーム1のTHFA水素化分解とPt/MoS2の反応経路を提案した。

# Conclusions

Thfaから1,5-PDOおよびTHPへの触媒水素化分解のためにMoS2担持貴金属触媒を調製した。様々な貴金属触媒の中で、Pt/MoS2は比較的優れた触媒性能を示した。最適触媒4%Pt/MoS2-FRでは、THFAの63.7%変換率で1,5-PDOに対して35.4%の選択性、THPに対して40.4%の選択性が得られた。Pt/MoS2触媒は、250°Cで水中で8時間実施した5回の連続運転で安定した触媒性能を示した。反応中にMo、S、Ptの浸出は見られず、触媒のクリタリン構造は反応後も良好に保持され、MOS2とその担持貴金属触媒が350°C以下の酸化または水素化雰囲気下で良好な熱安定性を示したTPO/TPR実験の結果と一致しました。

SMSIはPtとMoS2の間で観察されたが、これは主にPtに対するMOS2のカバレッジによって引き起こされ、これまでほとんど報告されなかった。SMSIはPt/MoS2の高い安定性に寄与したが,その間,水素化分解の触媒活性を著しく低下させた。反応の活性部位は、密接に接触したPtおよびMo種であるべきである。THFA水素化分解に必要な酸性度は、水溶液中のPtサイトに対するH2不均一解離に起因し得る。Pt/MoS2触媒を介したTHFA水素化分解の経路が提案され、1,5-PDOはさらに脱水を受けて反応中にTHPを形成することができます。

**Acknowledgements** This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21690081, 2172100028 and 21776268), “Transformational Technologies for Clean Energy and Demonstration”, Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences, Grant XDA 21060200.

## Compliance with Ethical Standards

**Conflict of interest** The author declare that they have no conflict of interest.

# References

1. Alonso DM, Wettstein SG, Dumesic JA (2012) Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. Chem Soc Rev 41:8075–8098
2. Li C, Zhao X, Wang A, Huber GW, Zhang T (2015) Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and

Fuels. Chem Rev 115:11559–11624

1. Palkovits R (2010) Pentenoic acid pathways for cellulosic biofuels. Angew Chem Int Ed 49:4336–4338
2. Huber GW, Iborra S, Corma A (2006) Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. Chem Rev 106:4044–4098
3. Melero JA, Iglesias J, Garcia A (2012) Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges. Energ Environ Sci 5:7393–7420
4. Gallezot P (2012) Conversion of biomass to selected chemical products. Chem Soc Rev 41:1538–1558
5. Tuck CO, Pérez E, Horváth IT, Sheldon RA (2012) Valorization of biomass deriving more value from waste. Science 337:695–699
6. Ruppert AM, Weinberg K, Palkovits R (2012) Hydrogenolysis goes bio: from carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals. Angew Chem Int Ed 51:2564–2601
7. Schlaf M (2006) Selective deoxygenation of sugar polyols to alpha, omega-diols and other oxygen content reduced materials-a new challenge to homogeneous ionic hydrogenation and hydrogenolysis catalysis. Dalton Trans. [https ://doi.org/10.1039/B6080](https://doi.org/10.1039/B608007C)

[07C](https://doi.org/10.1039/B608007C)

1. Soghrati E, Choong C, Poh CK, Kawi S, Borgna A (2017) SinglePot Conversion of Tetrahydrofurfuryl Alcohol into Tetrahydropyran over a Ni/HZSM-5 Catalyst under Aqueous-Phase Conditions. ChemCatChem 9:1402–1408
2. Tran LS, De Bruycker R, Carstensen HH, Glaude PA, Monge F, Alzueta MU, Martin RC, Battin-Leclerc F, Van Geem KM, Marin GB (2015) Pyrolysis and combustion chemistry of tetrahydropyran: Experimental and modeling study. Combust Flame 162:4283–4303
3. Tanaka H, Iwanaga Y, Wu GC, Sanui K, Ogata N (1982) Synthesis of Polyesters by Direct Polycondensation with Picryl Chloride. Polym J 8:643–648
4. Chang CC, Chen KS, Yu TL, Chen YS, Tsai CL, Tseng YH (1999) Phase segregation of polyester based-polyurethanes. Polym J 31:1205–1210
5. Mamman AS, Lee JM, Kim YC, Hwang IT, Park NJ, Hwang YK, Chang JS, Hwang JS (2008) Furfural: Hemicellulose/xylosederived biochemical. Biofuel Bioprod Bior 2:438–454

15 . Xing R, Qi W, Huber GW (2011) Production of furfural and carboxylic acids from waste aqueous hemicellulose solutions from the pulp and paper and cellulosic ethanol industries. Energ Environ Sci 4:2193–2205

1. Dutta S, De S, Saha B, Alam MI (2012) Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels. Catal Sci Technol 2:2025–2036
2. Nakagawa Y, Tamura M, Tomishige K (2015) Catalytic Conversions of Furfural to Pentanediols. Catal Surv Asia 19:249–256
3. Li X, Jia P, Wang T (2016) Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C4 and C5 Chemicals. ACS Catal 6:7621–7640
4. Huang KF, Brentzel ZJ, Barnett KJ, Dumesic JA, Huber GW, Maravelias CT (2017) Conversion of Furfural to 1,5-Pentanediol: Process Synthesis and Analysis. ACS Sustain Chem Eng

5:4699–4706

20 . Koso S, Furikado I, Shimao A, Miyazawa T, Kunimori K, Tomishige K (2009) Chemoselective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol. Chem Commun. [https ://doi. org/10.1039/b8229 42b](https://doi.org/10.1039/b822942b)

21. Schniepp LE, Geller HH (1946) Preparation of dihydropyran delta-hydroxyvaleraldehyde and 1,5-pentanediol from tetrahydrofurfuryl alcohol. J Am Chem Soc 68:1646–1648

22 . Huang KF, Won WY, Barnett KJ, Brentzel ZJ, Alonso DM, Huber GW, Dumesic JA, Maravelias CT (2018) Improving economics of lignocellulosic biofuels: An integrated strategy for coproducing

1,5-pentanediol and ethanol. Appl Energ 213:585–594

1. Tamura M, Nakagawa Y, Tomishige K (2019) Recent Developments of Heterogeneous Catalysts for Selective Hydrogenation of Unsaturated Carbonyl Compounds to Unsaturated Alcohols. J Jpn Petrol Inst 62:106–119
2. Huang RJ, Cui QQ, Yuan QQ, Wu HH, Guan YJ, Wu P (2018) Total Hydrogenation of Furfural over Pd/Al2O3 and Ru/ZrO2 Mixture under Mild Conditions: Essential Role of Tetrahydrofurfural as an Intermediate and Support Effect. ACS Sustain Chem Eng 6:6957–6964
3. Amada Y, Watanabe H, Tamura M, Nakagawa Y, Okumura K, Tomishige K (2012) Structure of ReOx Clusters Attached on the Ir Metal Surface in Ir-ReOx/SiO2 for the Hydrogenolysis Reaction. J Phys Chem C 116:23503–23514
4. Nakagawa Y, Tomishige K (2012) Production of 1,5-pentanediol from biomass via furfural and tetrahydrofurfuryl alcohol. Catal Today 195:136–143
5. Liu S, Amada Y, Tamura M, Nakagawa Y, Tomishige K (2014) One-pot selective conversion of furfural into 1,5-pentanediol over a Pd-added Ir–ReOx/SiO2 bifunctional catalyst. Green Chem 16:617–626
6. Chen K, Mori K, Watanabe H, Nakagawa Y, Tomishige K (2012) C-O bond hydrogenolysis of cyclic ethers with OH groups over rhenium-modified supported iridium catalysts. J Catal 294:171–183
7. Tomishige K, Tamura M, Nakagawa Y (2014) Role of Re species and acid cocatalyst on Ir-ReOx /SiO2 in the C-O hydrogenolysis of biomass-derived substrates. Chem Rec 14:1041–1054
8. Rodiansono S, Khairi T, Hara N, Ichikuni S, Shimazu, (2012) Highly efficient and selective hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds using Ni–Sn alloy catalysts. Catal Sci Technol 2:2139
9. Pholjaroen B, Li N, Huang YQ, Li L, Wang AQ, Zhang T (2015) Selective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol over vanadium modified Ir/SiO2 catalyst. Catal Today 245:93–99
10. Koso S, Ueda N, Shinmi Y, Okumura K, Kizuka T, Tomishige K (2009) Promoting effect of Mo on the hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol over Rh/SiO2. J Catal 267:89–92

33 . Bampoulis P, Teernstra VJ, Lohse D, Zandvliet HJW, Poelsema B (2016) Hydrophobic Ice Confined between Graphene and M oS2. J Phys Chem C 120:27079–27084

1. Dufour A, Celzard A, Fierro V, Martin E, Broust F, Zoulalian A (2008) Catalytic decomposition of methane over a wood char concurrently activated by a pyrolysis gas. Appl Catal A 346:164–173
2. Zapata PA, Faria J, Ruiz MP, Jentoft RE, Resasco DE (2012) Hydrophobic Zeolites for Biofuel Upgrading Reactions at the

Liquid-Liquid Interface in Water/Oil Emulsions. J Am Chem Soc

134:8570–8578

36 . Hu KH, Hu XG, Xu YF, Sun JD (2010) Synthesis of nano-MoS2/ TiO2 composite and its catalytic degradation effect on methyl orange. J Mater Sci 45:2640–2648

1. Liang D, Gao J, Wang JH, Chen P, Hou ZY, Zheng XM (2009) Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts. Catal Commun 10:1586–1590
2. Qiao B, Wang A, Yang X, Allard LF, Jiang Z, Cui Y, Liu J, Li J,

Zhang T (2011) Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt1/

FeOx. Nat Chem 3:634–641

1. Lin J, Qiao B, Liu J, Huang Y, Wang A, Li L, Zhang W, Allard LF, Wang X, Zhang T (2012) Design of a highly active Ir/Fe(OH) x catalyst: versatile application of Pt-group metals for the preferential oxidation of carbon monoxide. Angew Chem Int Ed 51:2920–2924
2. Antolini E (2010) Composite materials An emerging class of fuel cell catalyst supports. Appl Catal B 100:413–426
3. Liu J (2016) Catalysis by Supported Single Metal Atoms. ACS Catal 7:34–59
4. Dosso LA, Vera CR, Grau JM (2017) Aqueous phase reforming of polyols from glucose degradation by reaction over Pt/alumina catalysts modified by Ni or Co. Int J Hydrog Energy 42:18853–18864
5. Pei WB, Dai LY, Liu YX, Deng JG, Jing L, Zhang KF, Hou ZQ, Han Z, Rastegarpanah A, Dai HX (2020) PtRu nanoparticles partially embedded in the 3DOM Ce0.7Zr0.3O2 skeleton: Active and stable catalysts for toluene combustion. J Catal 385:274–288
6. Sun SH (2006) Recent advances in chemical synthesis, selfassembly, and applications of FePt nanoparticles. Adv Mater 18:393–403
7. Liu XY, Liu MH, Luo YC, Mou CY, Lin SD, Cheng HK, Chen JM, Lee JF, Lin TS (2012) Strong Metal-Support Interactions between Gold Nanoparticles and ZnO Nanorods in CO Oxidation. J Am Chem Soc 134:10251–10258
8. Britvin SN, Kashtanov SA, Krivovichev SV, Chukanov NV (2016) Xenon in Rigid Oxide Frameworks: Structure, Bonding and Explosive Properties of Layered Perovskite K4Xe3O12. J Am Chem Soc 138:13838–13841
9. Tauster SJ, Fung SC, Garten RL (1978) Strong metal-support interactions : Group 8 noble metals supported on titanium dioxide. J Am Chem Soc 100:170–175
10. Han B, Guo YL, Huang YK, Xi W, Xu J, Luo J, Qi HF, Ren YJ, Liu XY, Qiao BT, Zhang T (2020) Strong Metal-Support Interactions between Pt Single Atoms and T iO2. Angew Chem Int Ed 59:11824–11829
11. Yan QQ, Wu DX, Chu SQ, Chen ZQ, Lin Y, Chen MX, Zhang J, Wu XJ, Liang HW (2019) Reversing the charge transfer between platinum and sulfur-doped carbon support for electrocatalytic hydrogen evolution. Nat Commun 10:4977–4985
12. Tang HL, Su Y, Zhang BS, Lee AF, Isaacs MA, Wilson K, Li L, Ren YG, Huang JH, Haruta M, Qiao BT, Liu X, Jin CZ, Su DS, Wang JH, Zhang T (2017) Classical strong metal–support interactions between gold nanoparticles and titanium dioxide. Sci Adv 3:e1700231
13. Tang H, Liu F, Wei J, Qiao B, Zhao K, Su Y, Jin C, Li L, Liu JJ,

Wang J, Zhang T (2016) Ultrastable Hydroxyapatite/TitaniumDioxide-Supported Gold Nanocatalyst with Strong Metal-Support Interaction for Carbon Monoxide Oxidation. Angew Chem Int Ed 55:10606–10611

1. Xiao Y, Zhang E, Zhang J, Dai Y, Yang Z, Christensen HEM, Ulstrup J, Zhao F (2017) Extracellular polymeric substances are transient media for microbial extracellular electron transfer. Sci Adv 3:e1700623
2. Li H, Zhang Q, Yap CCR, Tay BK, Edwin THT, Olivier A, Baillargeat D (2012) From Bulk to Monolayer M oS2: Evolution of Raman Scattering. Adv Funct Mater 22:1385–1390
3. Baker MA, Gilmore R, Lenardi C, Gissler W (1999) XPS investigation of preferential sputtering of S from M oS2 and determination of MoSx stoichiometry from Mo and S peak positions. Appl

Surf Sci 150:255–262

1. Xiao B, Zheng MY, Li XS, Pang JF, Sun RY, Wang H, Pang XL, Wang AQ, Wang XD, Zhang T (2016) Synthesis of 1,6-hexanediol from HMF over double-layered catalysts of Pd/SiO2 + Ir-ReOx/ SiO2 in a fixed-bed reactor. Green Chem 18:2175–2184
2. Tamura M, Amada Y, Liu SB, Yuan ZL, Nakagawa Y, Tomishige K (2014) Promoting effect of Ru on Ir-ReOx/SiO2 catalyst in hydrogenolysis of glycerol. J Mol Catal A 388:177–187
3. Wang J, Zhao X, Lei N, Li L, Zhang L, Xu S, Miao S, Pan X, Wang A, Zhang T (2016) Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-propanediol under Low Hydrogen Pressure over WOx-Supported Single/Pseudo-Single Atom Pt Catalyst. Chemsuschem 9:784–790

58 . Umbarkar SB, Biradar AV, Mathew SM, Shelke SB, Malshe KM, Patil PT, Dagde SP, Niphadkar SP, Dongare MK (2006) Vapor phase nitration of benzene using mesoporous M oO3/SiO2 solid acid catalyst. Green Chem 8:488–493

1. Zhao X, Wang J, Yang M, Lei N, Li L, Hou B, Miao S, Pan X, Wang A, Zhang T (2017) Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol: Manipulating the Frustrated Lewis Pairs by Introducing Gold to Pt/WOx. Chemsuschem 10:819–824
2. Doudin N, Yuk SF, Marcinkowski MD, Nguyen MT, Dohnalek

Z (2019) Understanding Heterolytic H2 Cleavage and WaterAssisted Hydrogen Spillover on F e3O4(001)-Supported Single Palladium Atoms. ACS Catal 9:7876–7887

1. Nakagawa Y, Mori K, Chen K, Amada Y, Tamura M, Tomishige K (2013) Hydrogenolysis of C-O bond over Re-modified Ir catalyst in alkane solvent. Appl Catal A 468:418–425
2. He JY, Burt SP, Ball MR, Hermans IAC, Dumesic JA, Huber GW (2019) Catalytic C-O bond hydrogenolysis of tetrahydrofurandimethanol over metal supported WOx/TiO2 catalysts. Appl Catal B 258:117945–117954
3. Du X, Huang Y, Pan X, Han B, Su Y, Jiang Q, Li M, Tang H, Li G, Qiao B (2020) Size-dependent strong metal-support interaction in TiO2 supported Au nanocatalysts. Nat Commun 11:5811
4. Liu SB, Amada Y, Tamura M, Nakagawa Y, Tomishige K (2014) Performance and characterization of rhenium-modified Rh-Ir alloy catalyst for one-pot conversion of furfural into 1,5-pentanediol. Catal Sci Technol 4:2535–2549
5. Koso S, Nakagawa Y, Tomishige K (2011) Mechanism of the hydrogenolysis of ethers over silica-supported rhodium catalyst modified with rhenium oxide. J Catal 280:221–229
6. Nakagawa Y, Tamura M, Tomishige K (2013) Catalytic Reduction of Biomass-Derived Furanic Compounds with Hydrogen. ACS Catal 3:2655–2668

**Publisher’s Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.