

高活性担持パラジウムクラスター触媒の FDMNESによるXANESシミュレーション

(公財)高輝度光科学研究センター
本間徹生

2019年2月28日 産業利用に役立つXAFSによる先端材料の局所状態解析2019

Outline

- 高活性担持Pd触媒のXAFS分析
 - 高活性脱カルボニル化Pd触媒
 - 担体の比表面積の効果(反応前)
 - 反応中における触媒構造解析

- FDMNESによるXANESシミュレーション
 - Pd (bulk)
 - Pd55 (ナノ粒子)
 - Pd/ZrO₂ (ZrO₂表面上の単原子Pd)

高活性担持Pd触媒のXAFS分析

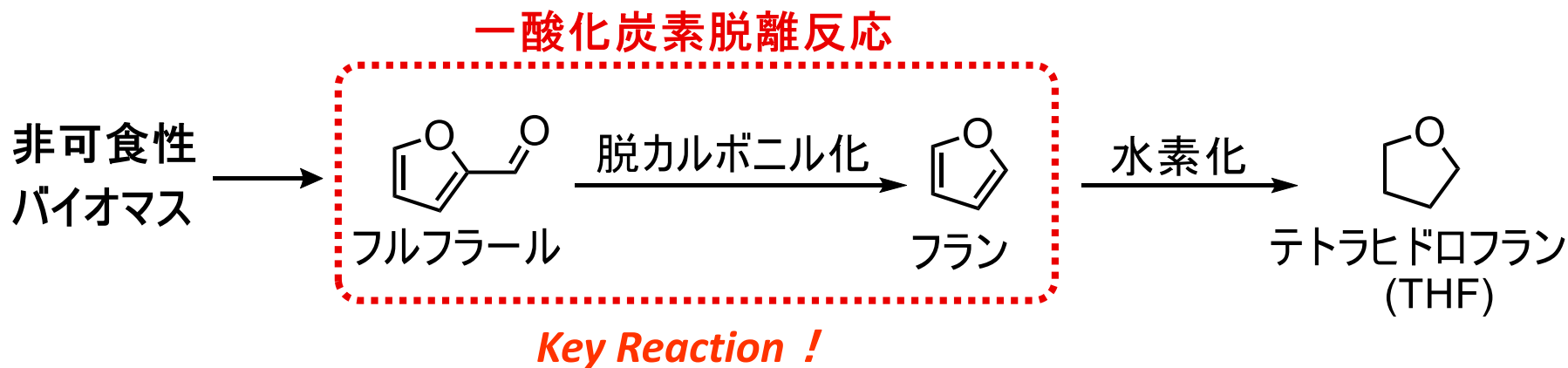
背景

脱カルボニル化反応の活用

非可食性のバイオマス資源であるフルフラールから合成樹脂原料として需要の高いテトラヒドロフラン (THF) への変換プロセスへの利用

フルフラールをTHFの原料とするメリット

- (1) キシロース等の**非可食性物質**が原料
- (2) 石油の代替となりグリーンサステイナブルケミストリーとして有効
- (3) 石油由来物質からの合成より反応段階が少ない



固体触媒による**高収率・高選択的**なフルフラールの脱カルボニル化反応の検討

本研究の目的

現在、Pd/ZrO₂ , Pd/CeO₂が最も高活性

- ・液相条件下150°C以下の温和な条件において高収率・高選択性を達成
- ・0価のPdが反応活性種(触媒の還元処理により実現)
- ・高い比表面積の担体を用いて高活性な触媒の調製に成功
- ・他のアルデヒド類でも高い活性で脱カルボニル化反応が進行
- ・耐久性が高い

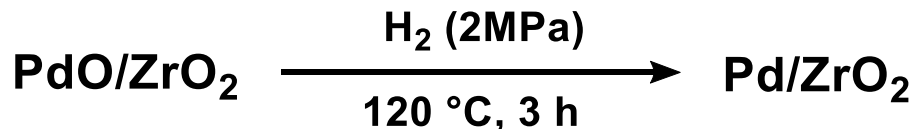
ZrO₂およびCeO₂担体で高い活性が出現した原因の解明



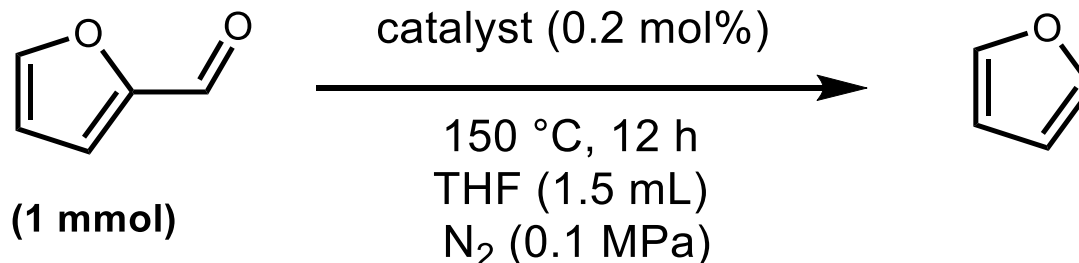
高活性脱カルボニル化触媒の反応中における構造の解明

フルフラールの脱カルボニル化反応

触媒の前処理



反応条件



Entry	Catalyst	担体の比表面積 (m ² /g)	Conv. (%)	Yield (%)
1	Pd/ZrO ₂ _30	30	65	53
2	Pd/ZrO ₂ _91	91	90	72
3	Pd/ZrO ₂ _94	94	100	79
4	Pd/ZrO ₂ _194	194	100	89
5	Pd/ZrO ₂ _280	280	100	98

→ 高比表面積のZrO₂担体を用いたときに高活性

担体の比表面積の効果

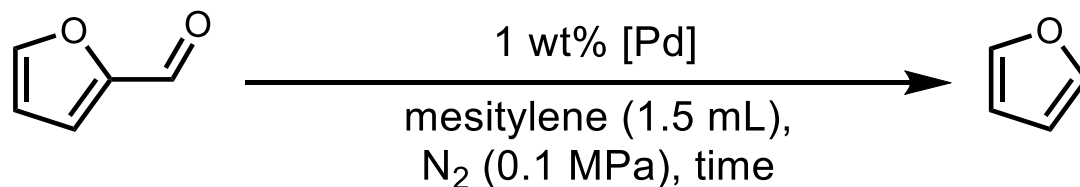
反応前の触媒のEXAFS解析 (Pd K-edge XAFS)

	Pd foil	Pd/ZrO ₂ _30	Pd/ZrO ₂ _94	Pd/ZrO ₂ _194
Bond atom	Pd	Pd	Pd	Pd
CN	12	8.8±0.8	5.7±0.9	2.6±0.2
Particle number	—	~70	~9	3 - 4
Yield (%)	—	53	79	89

→ 数個のPdクラスター担持触媒が高活性

液相 in-situ XAFS測定

フルフラールの脱カルボニル化反応

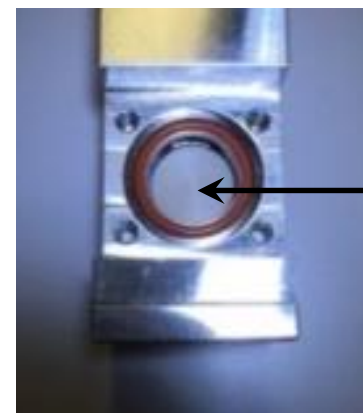


entry	catalyst	time	conv. (%)	yield (%)
1	Pd/ZrO ₂ -280 (1.6 mol%)	27 h	30	8

The reaction was conducted on a 1.0 mmol scale in the autoclave for XAFS measurement.

Pd K-edge XAFS
Transmission

Reaction Temp.
136°C



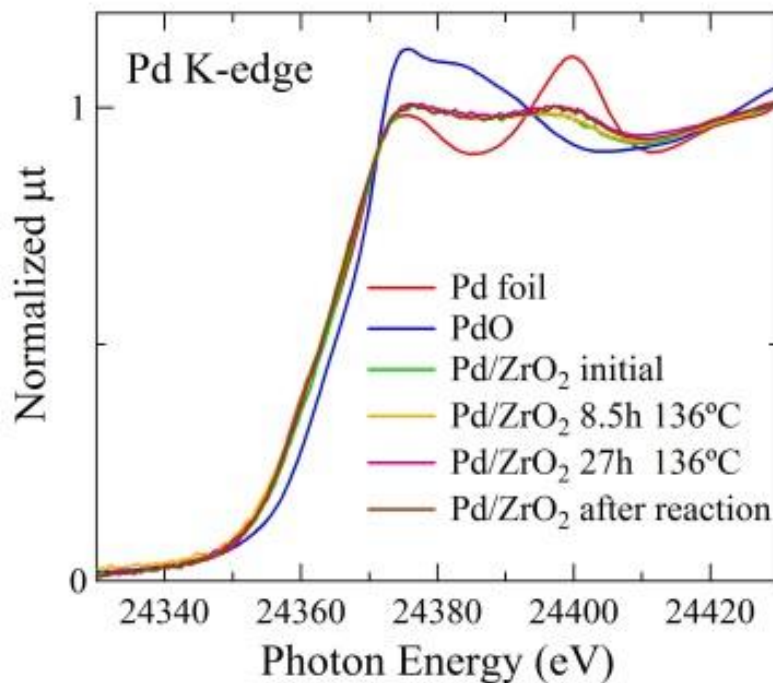
PEEK

耐圧
< 1.0 MPa

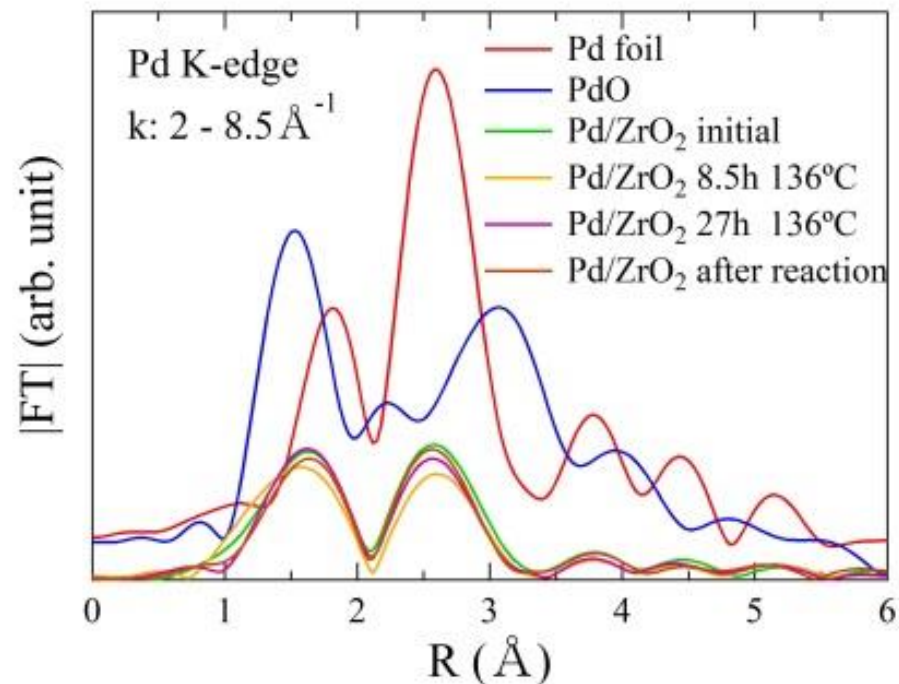
液相 in-situ XAFS測定

Pd K-edge XAFS

XANES



Radial structure function



反応前・中・後のPd触媒の局所構造

Pdクラスターサイズの決定

$$S_0^2 = 0.9$$

$$\Theta_D = 307 \text{ K} \quad \sigma^2 = 0.000266 \text{ (T = 0 K)}$$

	Time (h)	Temp. (°C)	Bond atom	CN	Particle number	R-factor
Pd/ZrO₂_280	0	28	Pd	2.9	~4	0.010
	8.5	136	Pd	2.9	~4	0.013
	27	136	Pd	3.1	~4	0.012
	27	28	Pd	2.8	~4	0.021

→ 反応前、反応中、反応後ともに4個程度のPdクラスターを形成

FDMNESによるXANESシミュレーション

FDMNES code (Revision 5, January 2015)

Finite Difference Method for Near-Edge Structure

FD法(有限差分法)を用いて、シュレディンガー方程式を解く

➡ 電子状態を求める(波動関数とポテンシャルを求める)
Full-potential法 (形状に関しての近似がない)
クラスター計算

FDM

微分方程式(シュレディンガー方程式)の微分を差分に置き換える近似

実空間Mesh 上で差分を取る数値解法の一つ(解析的ではない解法)



電子状態を求める意味ではどちらも同じ

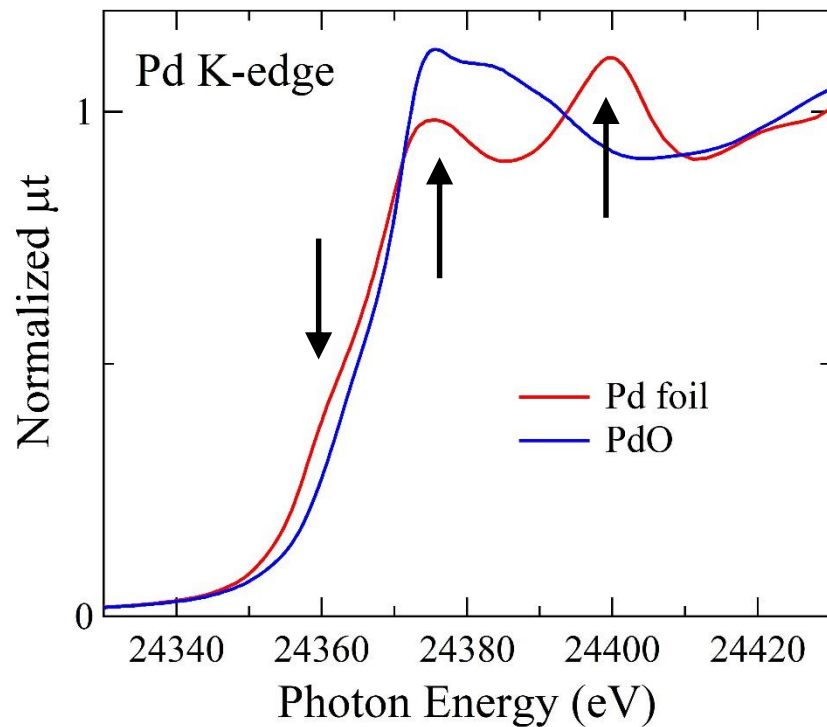
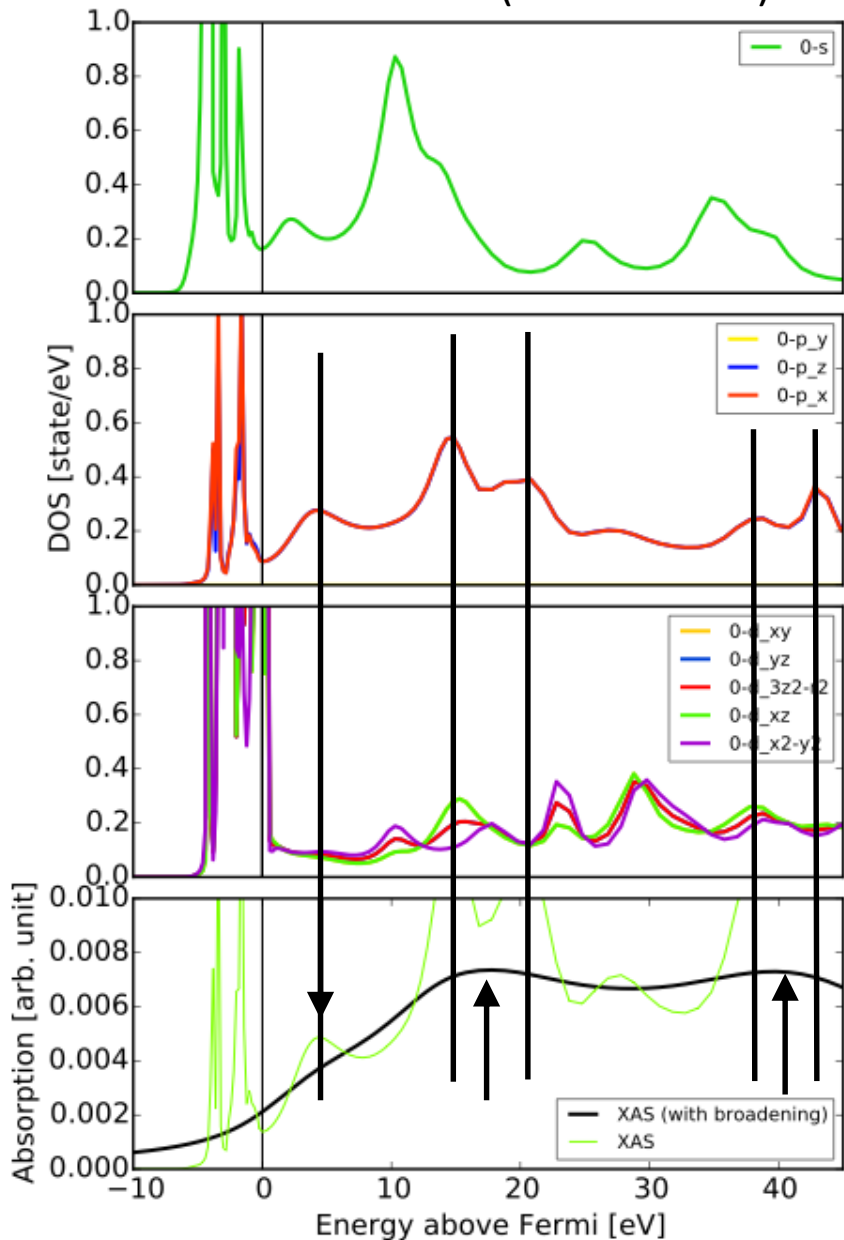
多重散乱理論を用いる (直接シュレディンガー方程式は解かない)

➡ 電子状態を求める(波動関数とポテンシャルを求める)
Muffin-tin 近似 (球対称近似)
クラスター計算

(FEFF)

Pd bulk (FCC-Pd)

absorber-LDOS (Pd with hole)



Pd foilのXANESの特徴を再現

Pdナノ粒子およびZrO₂表面上のPd原子吸着の構造を求める

表面の構造緩和の計算が必要

1) 構造緩和計算

VASP 平面波基底(構造最適化にすごく向いている)

↔ WIEN2K(構造最適化にすごく不向き)

2) 表面の原子分子の吸着計算

VASP 平面波基底(表面の計算はそれなりに得意)

↔ WIEN2K(バルク以外の計算は不向き)

VASP 平面波基底

- ・WIN2k並の計算精度を出せる
- ・収束性が非常に高い
- ・計算速度が非常に速い



平面波基底の計算コードでは最も普及して、基本性能が最も高い

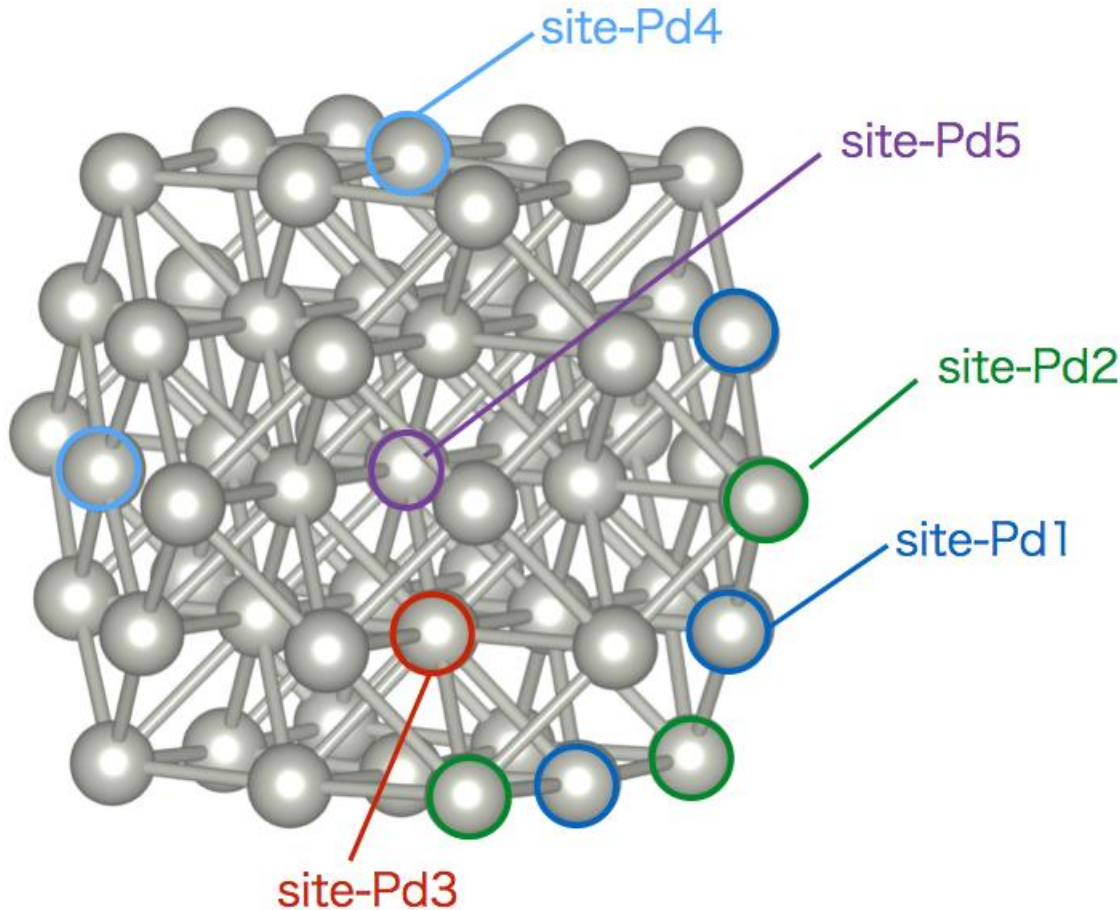
B) 得られた構造における XANES計算



FDMNES
FDMNES

Pd55 (ナノ粒子)

Pd55クラスター



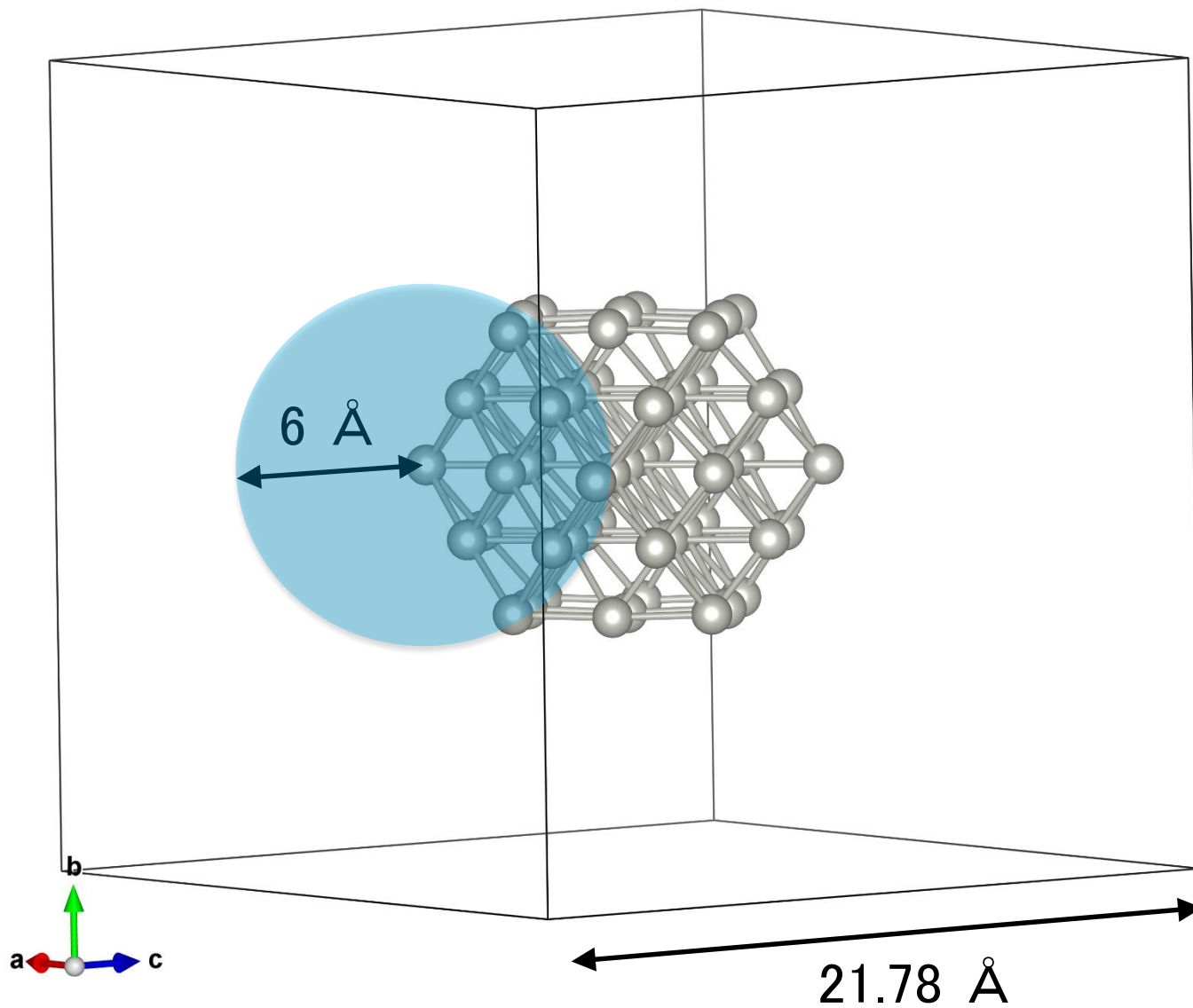
表面のPd原子

Pd1 (24 atoms)
Pd2 (12 atoms)
Pd4 (6 atoms)

内部のPd原子

Pd3 (12 atoms)
Pd5 (1 atoms) 中心

FDTNES



FDI/TNES

表面のPd原子

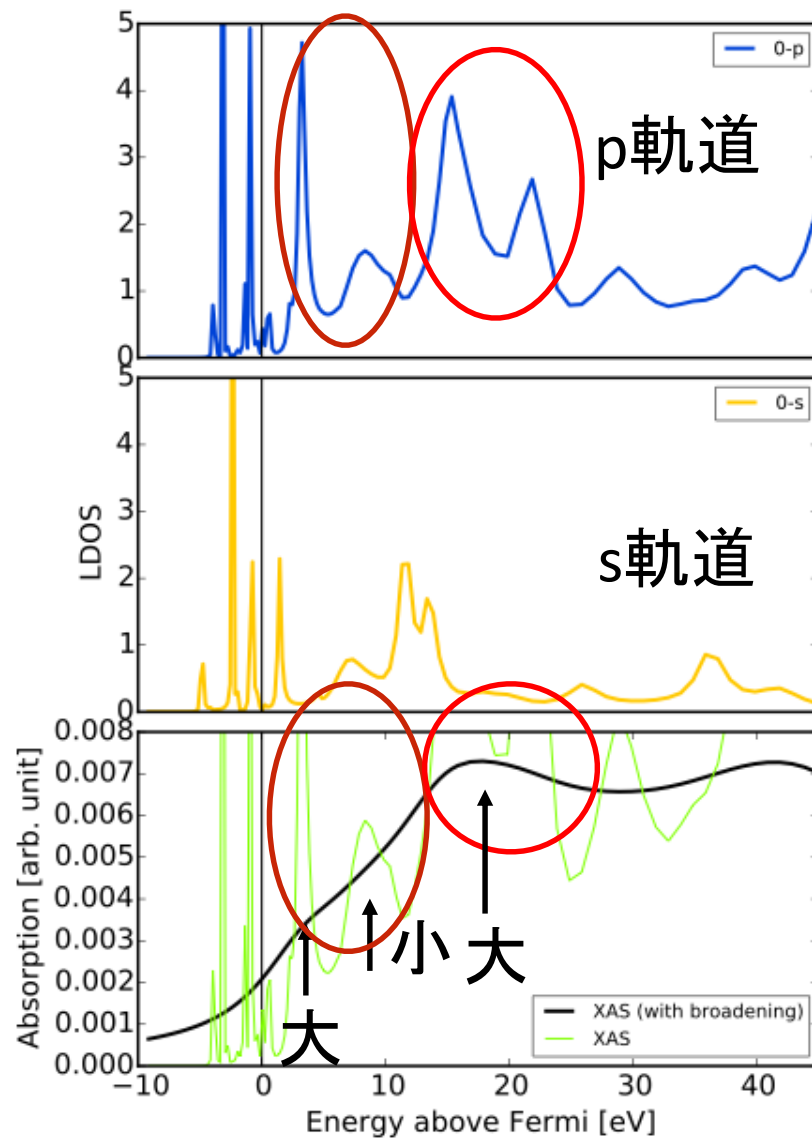
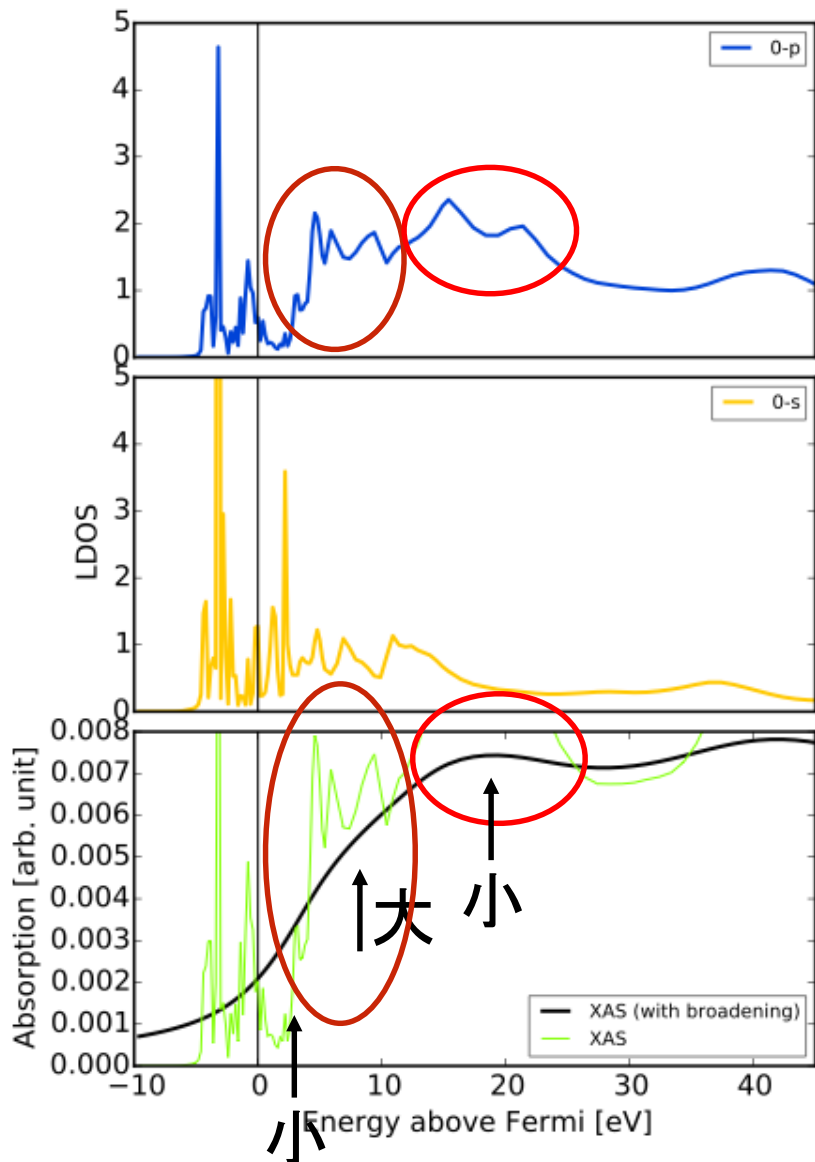
Pd1
(元Pd1)

absorber

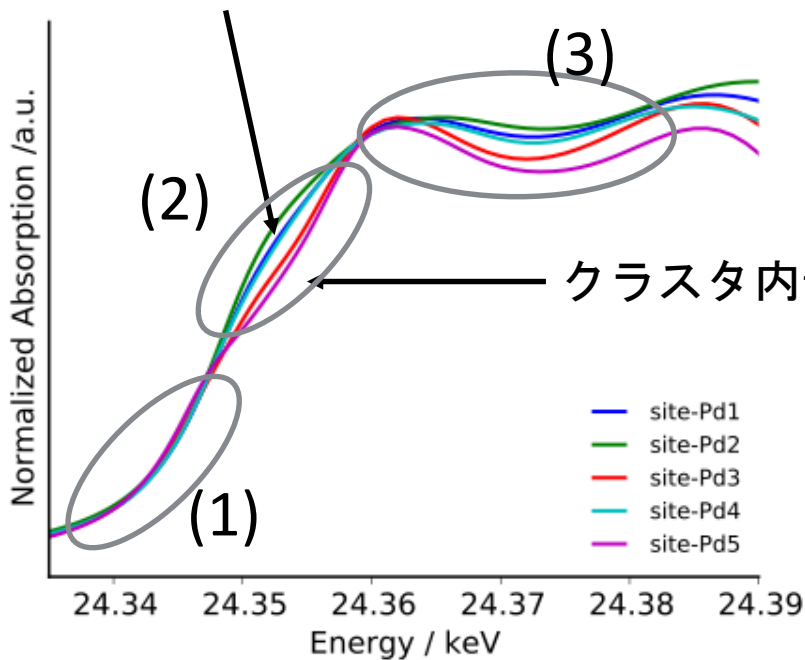
LDOS (with corehole)
原子一つあたりに規格化

内部のPd原子

Pd5
(元Pd36)



クラスタ表面のPd原子 から作られる(Pd1,Pd2,Pd4)

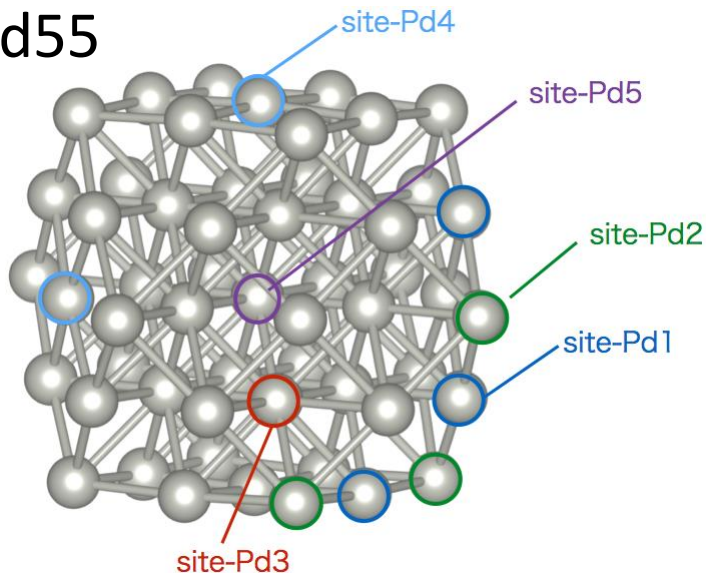


XANES
(with corehole)

FD/TNES

クラスタ内部のPdから作られる(Pd3,Pd5)

Pd55



absorber原子

Pd1 (24 atoms)

Pd2 (12 atoms)

Pd4 (6 atoms)

表面のPd原子

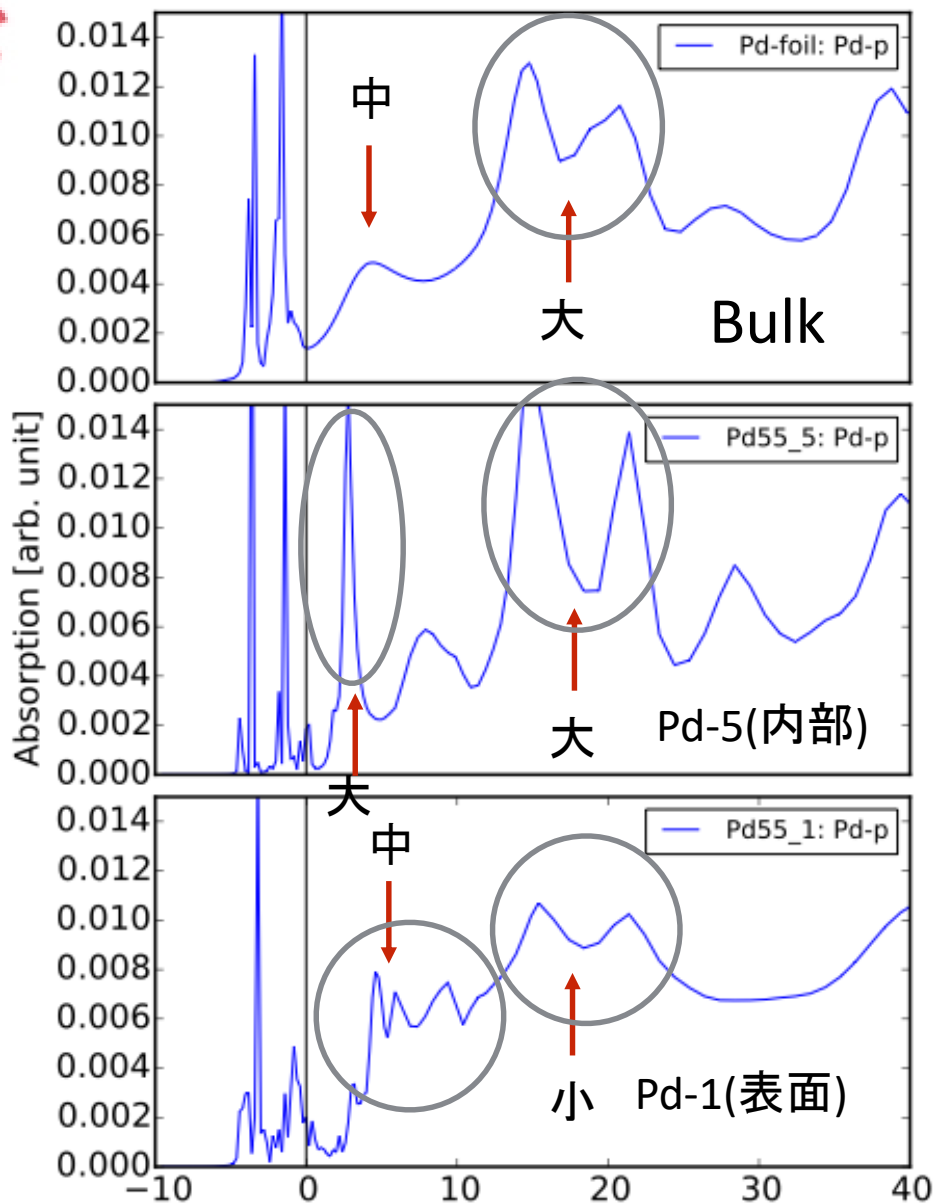
Pd3 (12 atoms)

Pd5 (1 atoms) 中心

内部のPd原子

FDTNES

absorber-LDOS



Pd bulk

Pd55
内部のPd原子

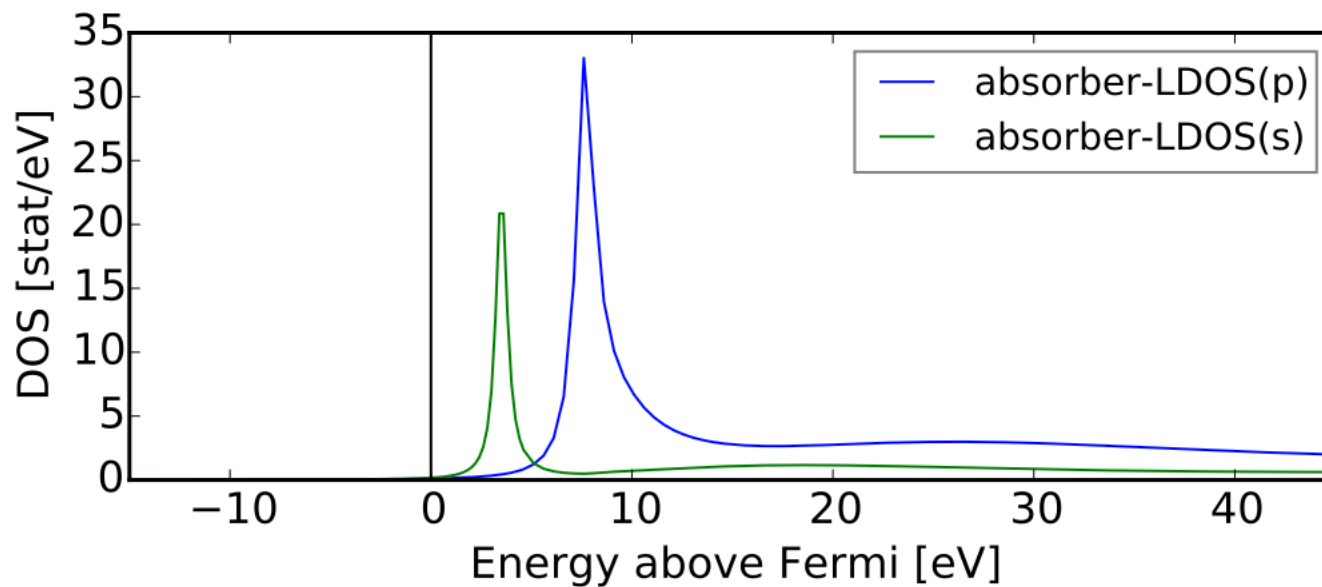
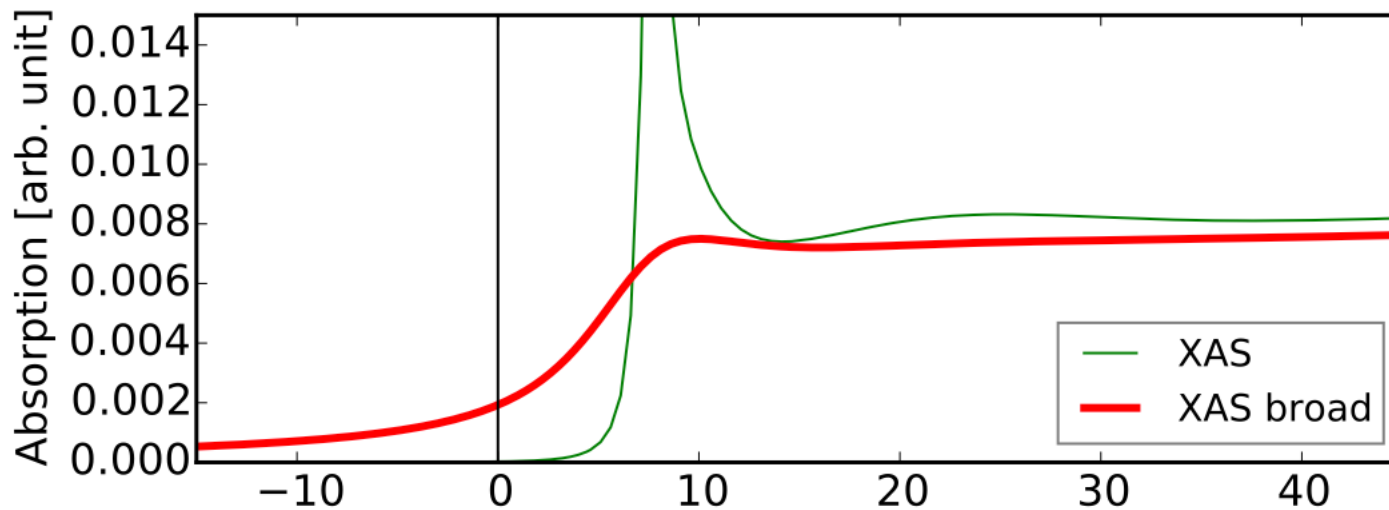
Pd55
表面のPd原子

XAS \cong LDOS (Pd p-orbital)

tetragonal ZrO_2 (111) 表面上のPd吸着原子

孤立Pd原子

FDYNES

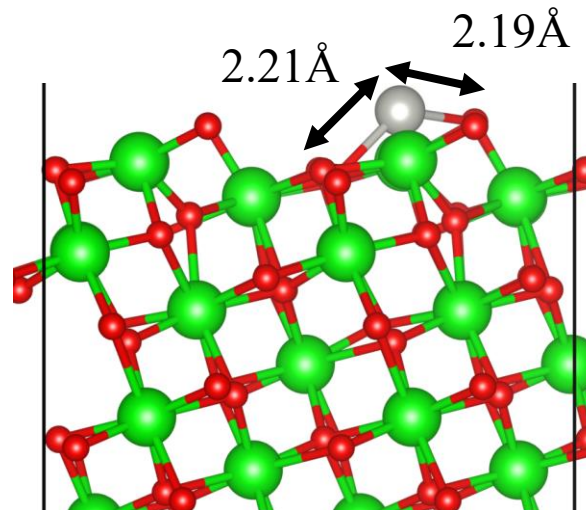
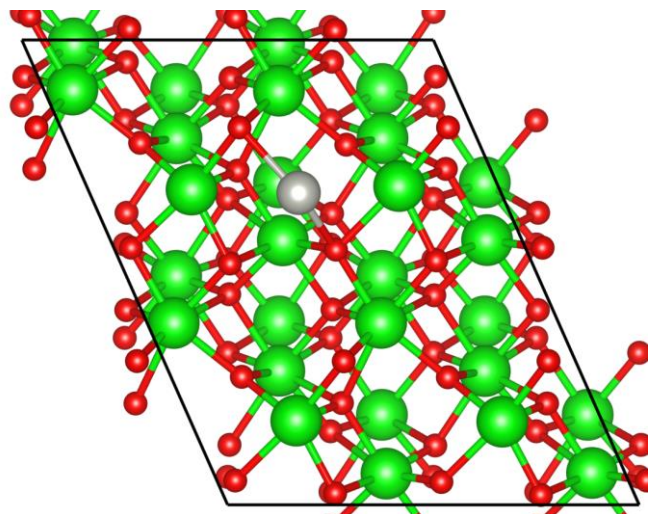


tetragonal (111) ZrO₂

表面エネルギーが低い



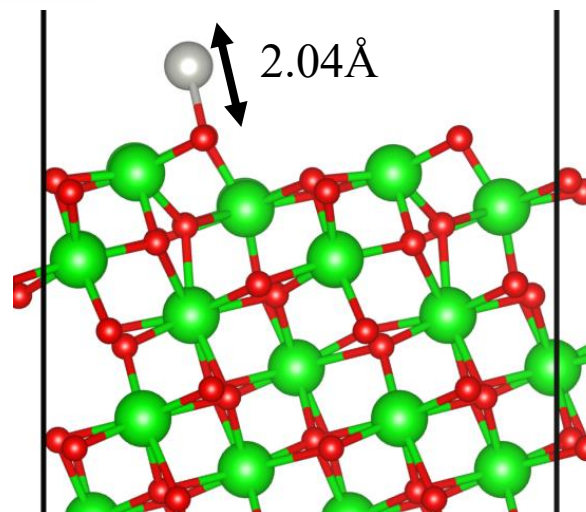
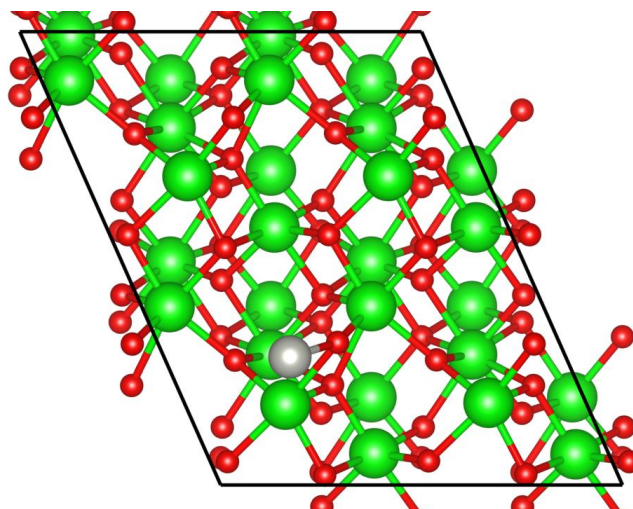
2x2x1 O(95)-site FINAL



最安定吸着サイト

吸着エネルギー
-0.20 eV

2x2x1 O(84)-site FINAL



エネルギー差が極わずか

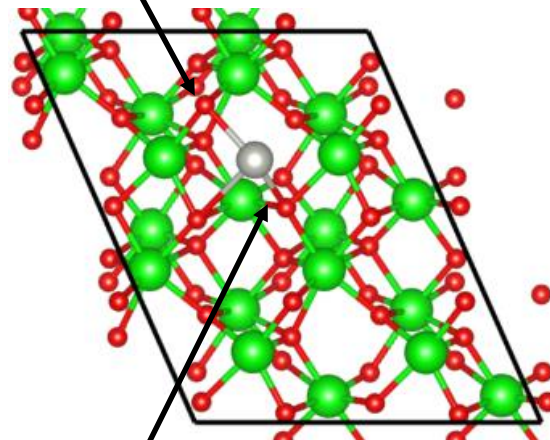
吸着エネルギー
-0.14 eV

電荷密度解析
→Pdはほぼ0価

Final configuration

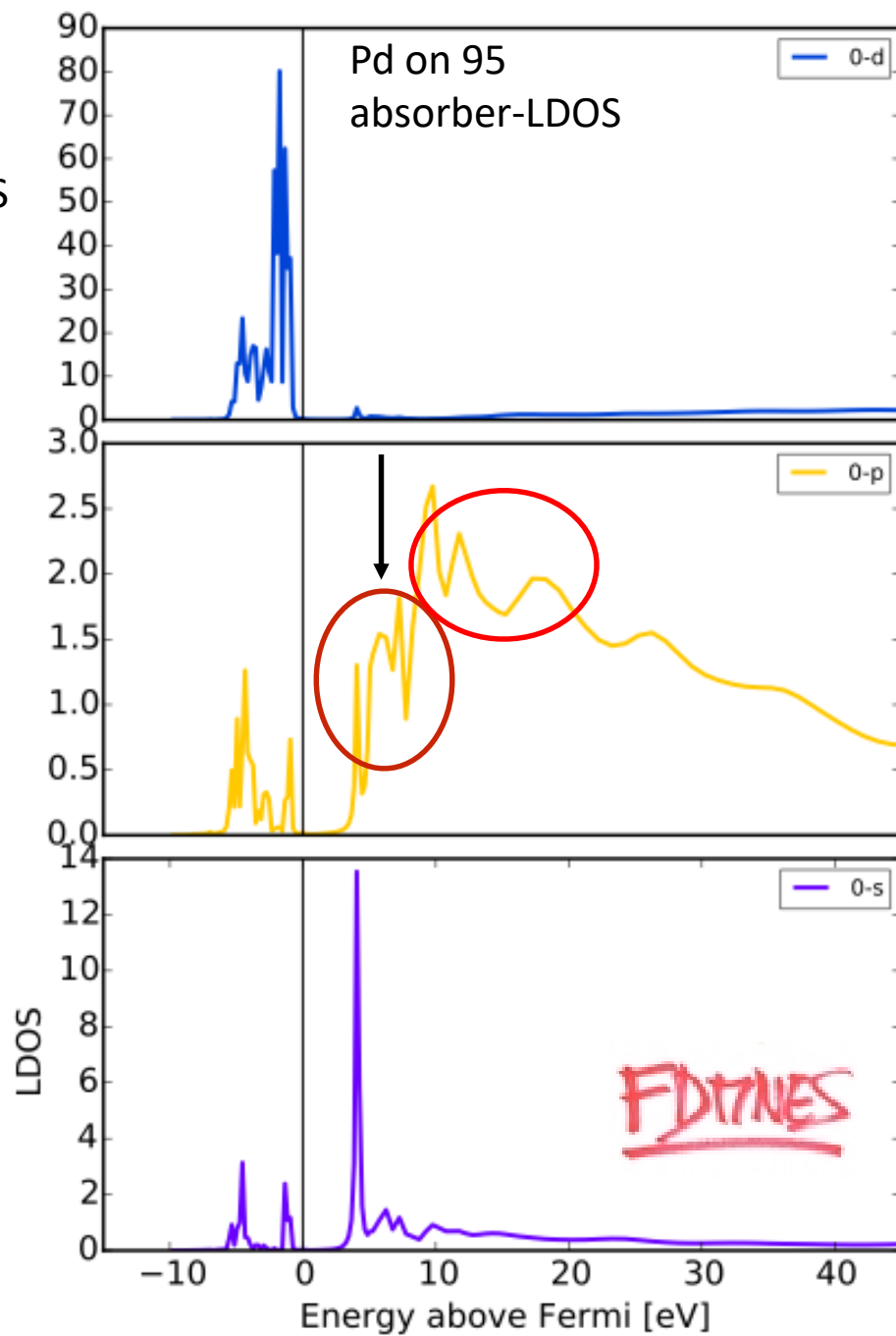
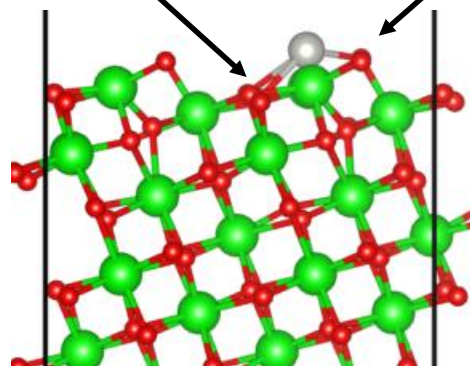
89, O88

Pd on 95
absorber-LDOS
with core hole



96, O95

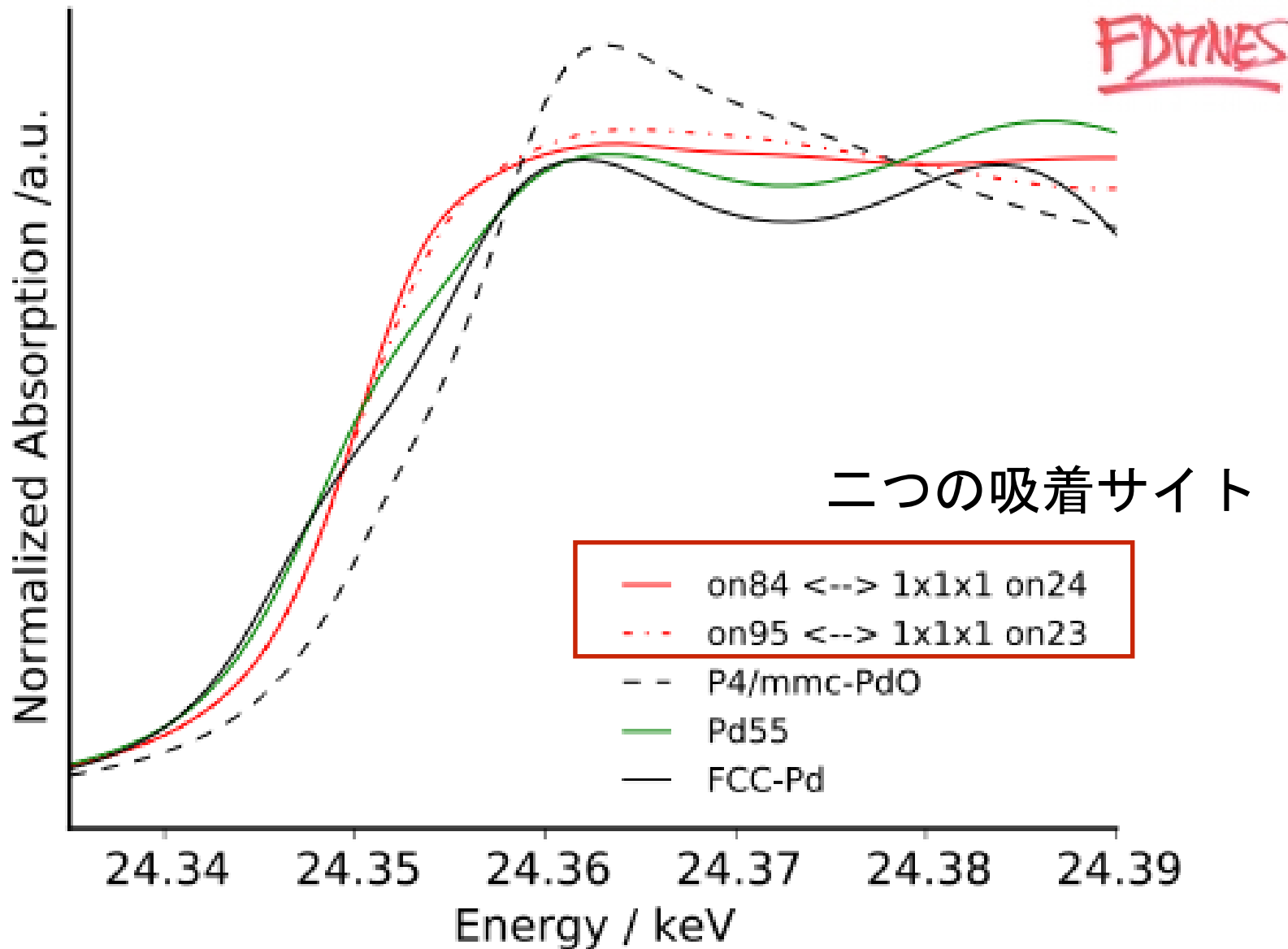
89, O88



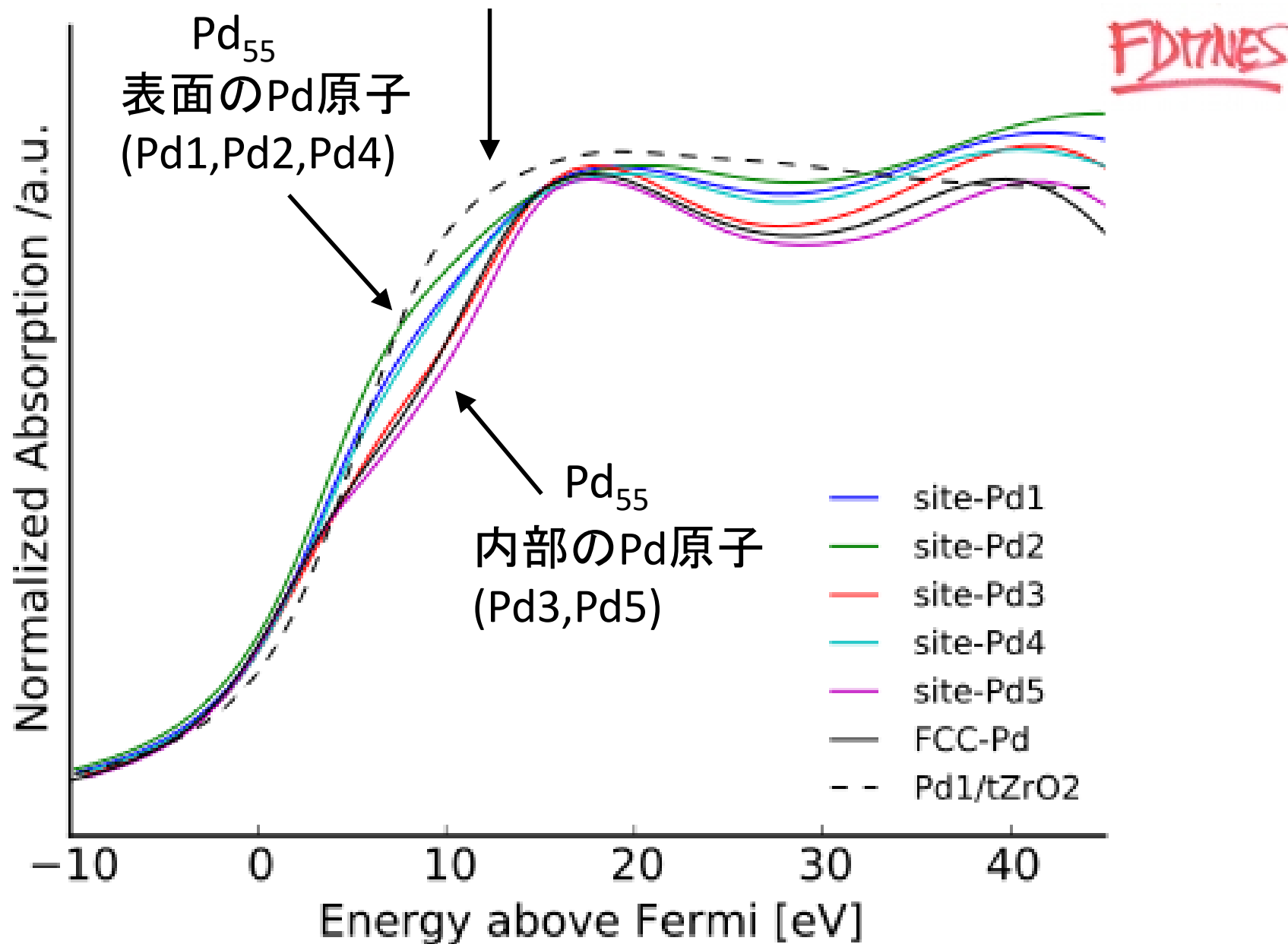
FDMNES (Fullpotential)

R=5.0 Å

tetragonal (111) ZrO₂ 2x2x1



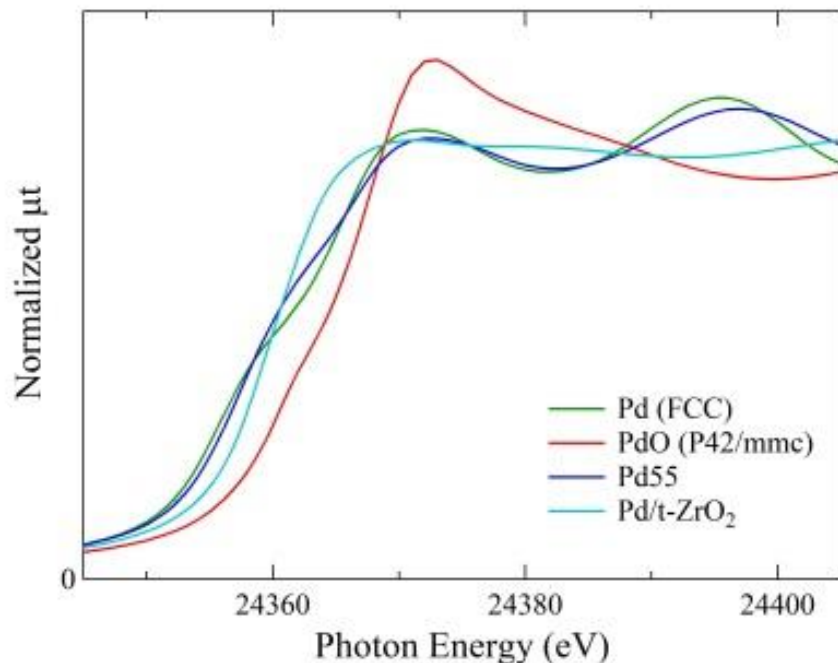
ZrO₂ 上の二つの吸着サイトで平均を取った XANES



FDMNES (Fullpotential)

Pd55クラスター R=6.0 Å

tetragonal (111) ZrO₂ 2x2x1 R=5.0 Å

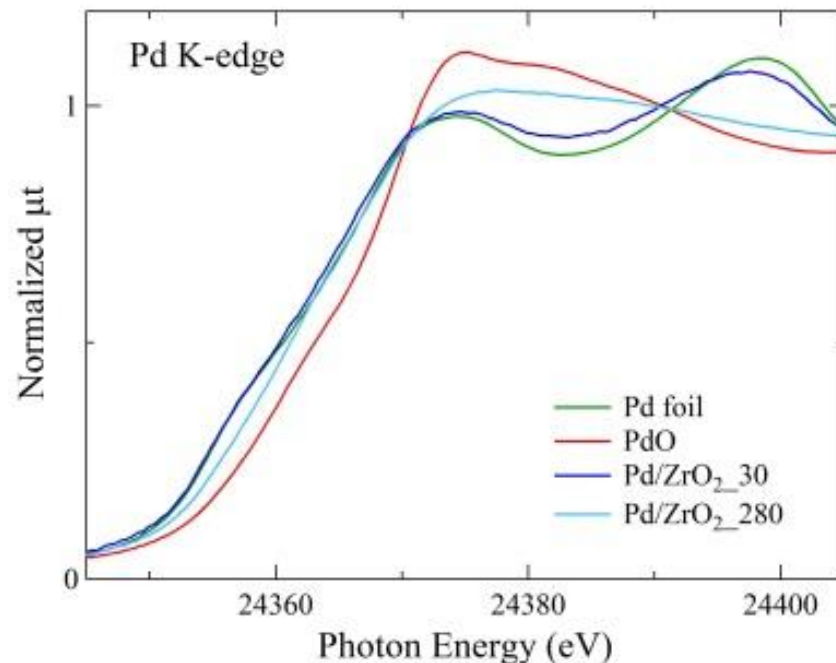


XAFS測定

担体比表面積

Pd/ZrO₂_30 30 m²/g

Pd/ZrO₂_280 280 m²/g



- 高活性脱カルボニル化触媒は、数個のPdクラスターがZrO₂表面の酸素と弱く結合することによって金属Pdのような0価に近い状態になっている。

Ref: T. Ishida *et al.* ChemSusChem 9, (2016) 3441-3447

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々に御指導と御協力を頂き、心よりお礼申し上げます。

九州大学大学院理学研究院 化学部門
徳永研究室の皆様

首都大学東京 都市環境学部 環境応用化学科
石田 玉青 先生

本研究を行うにあたり、研究テーマをご提案頂き、触媒調製からXAFS測定まで全面的にご協力頂きました。

高輝度光科学研究センター
中田 謙吾 博士

本研究を行うにあたり、XANESの理論計算を担当して頂きました。