

CATALYSIS AND SURFACE CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Direct Phenol Synthesis from Benzene and O₂ on Novel N-Interstitial Re₁₀ cluster/HZSM-5 Catalyst”

Phenol is one of the most important chemicals in industry and it has been produced by cumene processes with 3-steps reactions. Direct phenol synthesis from benzene using O₂ as sole oxidant is highly demanded but there have been no catalysts with high benzene conversion and phenol selectivity for the reaction.

We have succeeded in preparing a novel Re/HZSM-5 catalyst by chemical vapor deposition (CVD) of CH₃ReO₃ and found that the supported Re/HZSM-5 catalyst was highly active (9.9% conversion) and selective (94% selectivity) for the direct phenol synthesis from benzene and O₂ in the presence of NH₃. NH₃ promoted the reduction and clusterization of the supported Re species at 553 K (reaction temperature) and a novel N-interstitial Re₁₀ cluster (Fig. 1 (a)), which is the active species for the direct phenol synthesis using O₂, was selectively produced by NH₃.

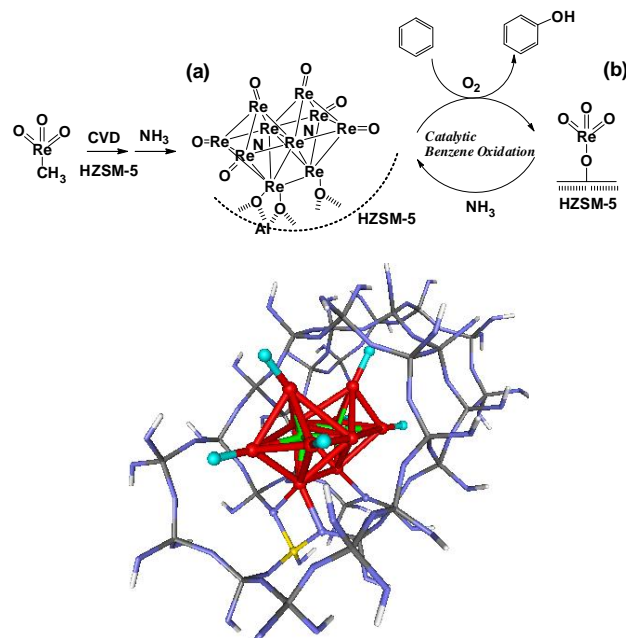


Fig. 1 The surface structures of HZSM-5-supported Re catalysts prepared by CVD of CH₃ReO₃ and a DFT-modeled structure of the N-interstitial Re₁₀ cluster (a) supported inside the pore of HZSM-5.

(1)-1) R. Bal, M. Tada, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 448 (2006) (HOT PAPER).

(2) “Novel Surface Events on NO Adsorption and NO-CO Catalytic Reaction on a γ -Al₂O₃-Supported Co₄-Cluster Catalyst”

A γ -Al₂O₃-supported Co₄-cluster catalyst prepared by CVD of Co₂(CO)₈ is highly active for NO reduction with

CO. We found that the amount and reactivity of NO adsorbed on the active Co₄-clusters were remarkably increased by gas-phase CO undetectable at the surface. The structures of γ -Al₂O₃ surface and Co₂-dimer unit at the surface were determined by DFT calculations (Fig. 2), and the dynamic behavior of adsorbed NO and the catalytic reaction mechanism of the surface event were studied by FT-IR and DFT calculations.

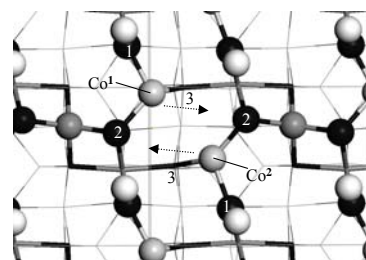


Fig. 2 The structures of γ -Al₂O₃-supported Co dimer and the orientation of unoccupied orbitals (Arrows) calculated by DFT.

(1)-5) T. Taniike, M. Tada, Y. Morikawa, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B* **110**, 4929 (2006).

(3) “Surface-Mediated Visible-Light Photo-Oxidation of HCOOH on Pure TiO₂ (001) imaged by STM”

We used STM to observe visible light photo-oxidation reactions of formic acid on the ordered lattice-work structure of a TiO₂(001) surface and found that the nanostructured surface was photochemically active towards VIS light (~2.3 eV) in spite of the bulk band gap of 3.0 eV. Two photon photoelectron and electron energy loss spectroscopies and DFT calculations revealed that the nanostructured surface makes the band gap significantly smaller than 3.0 eV only at the surface layer and that the surface state of the crystal enables visible light response.

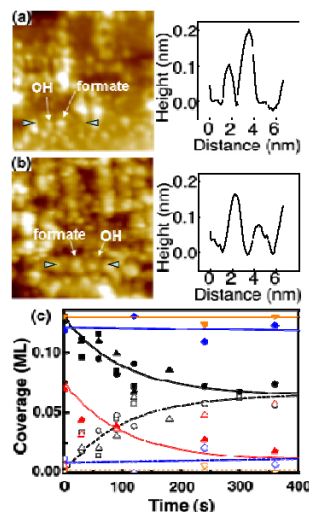


Fig. 3 STM images, their topographic profiles, and time profiles for VIS-light photo-oxidation of formates on TiO₂(001) surface.

研究ハイライト

(1) 新型 HZSM-5 ゼオライト担持 Re クラスタ触媒の調製とベンゼンと酸素からのフェノール直接合成

樹脂原料であるフェノールは工業的に必須の化合物の一つであり、3段階反応のクメン法で合成されている。O₂によるベンゼンからのフェノール直接一段合成は工業的にも実現が強く望まれているが、O₂を酸化剤としたフェノール直接合成は非常に難しく、高フェノール収率を与える触媒は全くなかった。

我々は、CH₃ReO₃のCVD(気相化学蒸着)法を用い、HZSM-5ゼオライト細孔内に担持した新型Re触媒を調製した。この担持Re触媒はNH₃の存在下、553 Kで酸素を酸化剤としたベンゼンからのフェノール直接合成に優れた触媒特性を示し、過去40年誰も超えることのできなかつた転化率5%、選択性50%の壁をはるかに越えるベンゼン転化率9.9%、フェノール選択性94%の非常に優れたフェノール直接合成活性を示すことを見出した。XAFS, XPS, 及びDFT計算による触媒活性構造のin-situ構造解析により、NH₃が窒素内包新型Re₁₀核クラスター(図1(a))を形成させ、これが触媒活性種であることを明らかにした。

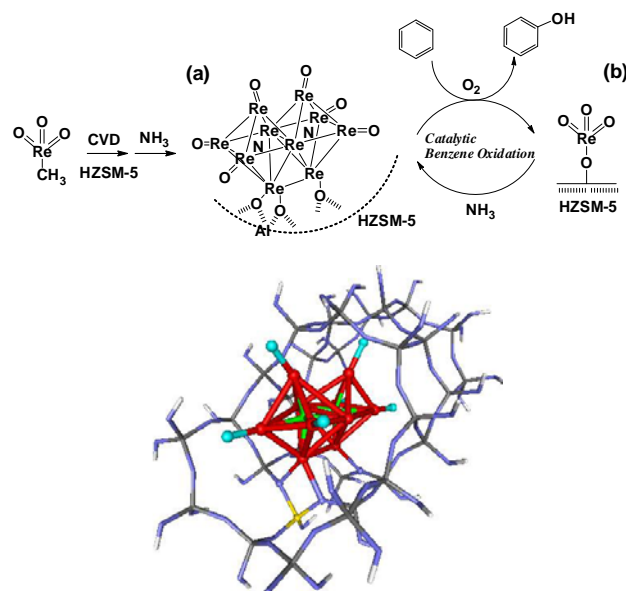


図1 CH₃ReO₃のCVDにより調製したHZSM-5ゼオライト担持Re触媒の構造と密度汎関数計算によるゼオライト細孔内に担持された活性窒素内包新型Re₁₀核クラスター(a)のモデリング構造。

(1)-1) R. Bal, M. Tada, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 448 (2006) (HOT PAPER).

(2) γ -Al₂O₃ 担持 Co₄ 核クラスター触媒上での新規表面現象とNO-CO反応の機構の提案

Co₂(CO)₈を前駆体として γ -Al₂O₃表面に担持したCo₄核クラスターは、COによるNOの還元反応に非常に高い触媒活性を持つ。NO分子は表面のCoクラスターに強く吸着するが、表面に存在しない気相CO分子によって表面の吸着状態及び吸着量が変化する。FT-IR及び密度汎関数計算を用い、これまで不明であった γ -Al₂O₃表面構造を決定し、さらに固定化したCoダイマーユニットの構造(図2)を決定し、特徴的なNOの新規吸着状態及び触媒反応機構を提案した。

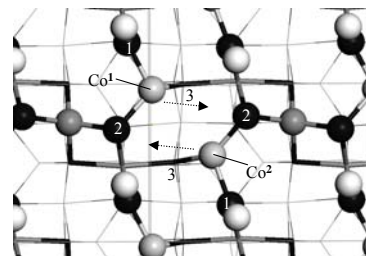


図2 密度汎関数DFT計算により求めた γ -Al₂O₃担持Coダイマーユニットの表面構造及びNO吸着のための非占有軌道方向。

(1)-5) T. Taniike, M. Tada, Y. Morikawa, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B* **110**, 4929 (2006).

(3) STM観察によるTiO₂(001)単結晶表面での可視光照射によるギ酸光分解反応

Pure TiO₂は3.0 eVのバンドギャップを持つため可視光による光反応は進行しないとされているが、TiO₂(001)単結晶表面では可視光酸化反応が進行する新規現象を発見した。STM, EELS, 2PPES, DFT計算により、その機構を解明した。

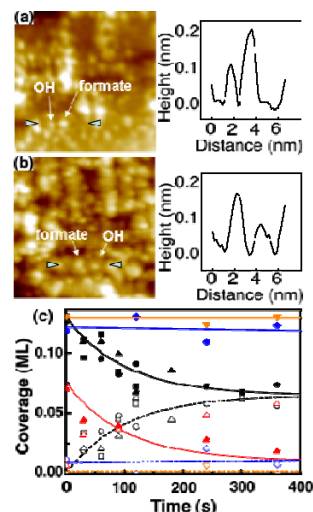


図3 TiO₂(001)単結晶表面でのギ酸イオンの可視光誘起光酸化分解のSTM像と時間プロフィール

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) R. Bal, M. Tada, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, "Direct Phenol Synthesis by Selective Oxidation of Benzene with Molecular Oxygen on an Interstitial-N/Re Cluster/Zeolite Catalyst", *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 448-452 (2006) (HOT PAPER).
- 2) Y. Koike, K. Ijima, W.J. Chun, H. Ashima, T. Yamamoto, K. Fujikawa, S. Suzuki, Y. Iwasawa, M. Nomura, K. Asakura, "Structure of Low Coverage Ni Atoms on the TiO₂(110) Surface – Polarization Dependent Total-Reflection Fluorescence EXAFS Study", *Chem. Phys. Lett.* **421**, 27-30 (2006).
- 3) Y. Sekine, S. Sugita, T. Shido, T. Yamamoto, Y. Iwasawa, T. Kadono, and T. Matsui, "An Experimental Study on Fischer-Tropsch Catalysis : Implications for Impact Phenomena and Nebular Chemistry", *Meteoritics & Planetary Science* **41**, Nr5, 715-729 (2006).
- 4) M. Tada, R. Bal, S. Namba, Y. Iwasawa, "Surfactant-Promoted Novel Synthesis of Supported Metallic Cu Nanoparticles Active for Selective Dehydrogenation of Methanol", *Appl. Catal. A: General* **307**, 78-84 (2006).
- 5) T. Taniike, M. Tada, Y. Morikawa, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, "Density Functional Theoretical Calculations for a Co₂/γ-Al₂O₃ Model Catalyst: Structures of the γ-Al₂O₃ Bulk and Surface and Attachment Sites for Co²⁺ Ions", *J. Phys. Chem. B* **110**, 4929-4936 (2006).
- 6) M. L. Kantam, B. P. C. Rao, B. M. Choudary, K. K. Rao, B. Sreedhar, Y. Iwasawa, and T. Sasaki, "Synthesis of Nanocrystalline Zeolite Beta in Supercritical Fluids, Characterization and Catalytic Activity", *J. Mol. Catal. A: Chem.* **252**, 76-84 (2006).
- 7) C. Zhong, T. Sasaki, M. Tada, and Y. Iwasawa, "Ni Ion-Containing Ionic Liquid Salt and Ni Ion-Containing Immobilized Ionic Liquid on Silica: Application to Suzuki Cross-Coupling Reactions Between Chloroarenes and Arylboronic Acids", *J. Catal.* **242**, 357-364 (2006).
- 8) M. Tada, R. Bal, and Y. Iwasawa, "Catalyst Design for Selective Oxidation with Molecular Oxygen by Metal-Complex Attachment", *Catal. Today* **117**, 141-147 (2006).
- 9) M. Tada and Y. Iwasawa, "Advanced Catalyst Design with Supported Metal Complexes for Selective Catalysis", *Chem. Commun.*, 2833-2844 (2006) (FEATURE ARTICLE).

(2) その他

- 1) 唯美津木, 吉田淳, R. Coquet, 谷池俊明, 岩澤康裕 : 「シリカ固定化 Ru 錯体を用いたアルケンエポキシ化反応とその活性構造の検討」, *触媒*, **48**, 421-423 (2006).

2. 総説・解説

- 1) 唯美津木, 岩澤康裕 : 「時間分解 X 線呼吸微細構造 (XAFS) の現状と触媒反応過程の解析」, *Electrochemistry*, **74**, 412-416 (2006).
- 2) 小池雄一郎, 居島薫, 芦間英典, 藤川敬介, 鈴木秀士, 野村昌治, 岩澤康裕, 田旺帝, 朝倉清高 : 「偏光全反射蛍光 EXAFS による金属単原子の三次元吸着構造解析」, *表面科学*, 第 27 巻 第 7 号 (2006).
- 3) 朝倉清高, 岩澤康裕 : 「時間分析 XAFS による触媒反応研究—分散型 XAFS を中心に」, *SPring-8* の

高輝度放射光を利用した先端触媒開発, 117-128 (2006) .

- 4) 朝倉清高、岩澤康裕：「偏光全反射蛍光 XAFS による金属—担体相互作用の研究」, SPring-8 の高輝度放射光を利用した先端触媒開発, 135-146 (2006) .

3. 著書

- 1) M. Tada and Y. Iwasawa (Ed. R. Richards): “Structure and Reaction Control at Catalyst Surfaces”, *Surface and Nanomolecular Catalysis*, Taylor & Francis, Germany, 229-256 (2006).