

CATALYTIC SURFACE CHEMISTRY

Annual Research Review

(1) "Temporal Analysis of Products (TAP) study of CO oxidation on a highly active Au/Ti(OH)₄* catalyst"

In order to analyze the reaction kinetics of catalysts, the TAP system was developed as shown in Fig. 1. To elucidate the mechanism for the CO oxidation on the active Au/Ti(OH)₄* catalyst, the TAP single-pulse and pump-probe experiments were performed using oxygen isotope ¹⁸O₂. The results revealed that oxygen passed over the catalyst without isotope scrambling and that the lattice oxygen atoms exchanged only with CO₂ formed by the CO oxidation reaction.

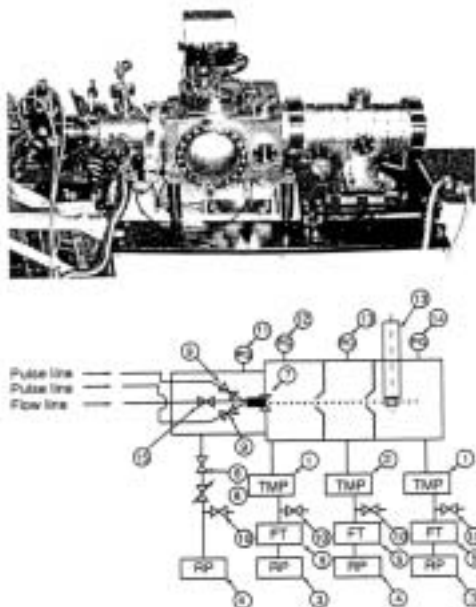


Fig. 1 Photograph and schematic drawing of the TAP system; (1,2) turbomolecular pumps; (3,4) rotary pumps; (5) flow line trap; (6,7,8,15) valves; (9) pulse valve; (10) leak valve; (11-14) pressure gauges; (16) quadrupole mass spectrometer.

A-1) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 627-631 (2001).

(2) "In Situ Time-Resolved Energy-Dispersive XAFS (DXAFS) Study on the Reduction Processes of Cu-ZSM-5 Catalysts"

The dynamic structure change around the Cu species during the reduction process of Cu-ZSM-5 was monitored in situ by DXAFS technique for the first time. The spectra were recorded every second and the entire spectra were analyzed to elucidate the dynamic change of the local structure around the Cu species. It was found that isolated Cu²⁺ species in the channels of ZSM-5 were reduced step by step: Cu²⁺ → Cu⁺ → Cu⁰ and that CuO particles on the outer surfaces were reduced directly to Cu⁰ metallic particles at ca. 450 K.

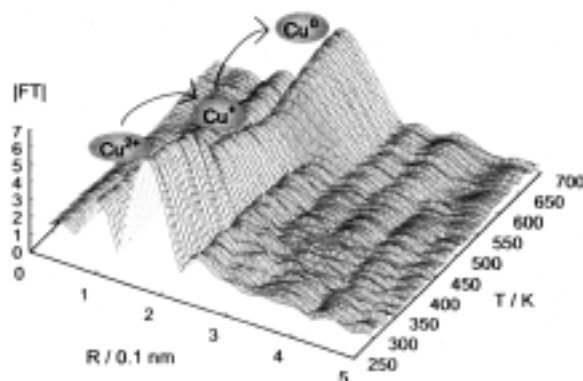


Fig. 2 A series of Fourier transformed k³-weighted EXAFS function against reduction temperature corresponding to the reduction process of Cu cations in ZSM-5.

A-12) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 801-808 (2001).

(3) "Atomic Force Microscopic Study on Thermal and UV-irradiative Formation and Control of Au Nano-particles on TiO₂(110) from Au(PPh₃)(NO₃)"

Formation of Au nano-particles on TiO₂(110) from a gold-phosphine complex Au(PPh₃)(NO₃) was studied by environment-controlled AFM. The growth of Au particles upon thermal process could be monitored. UV irradiation of the Au-complex-deposited sample or of the TiO₂(110) substrate before deposition greatly reduced the size of the Au particles.

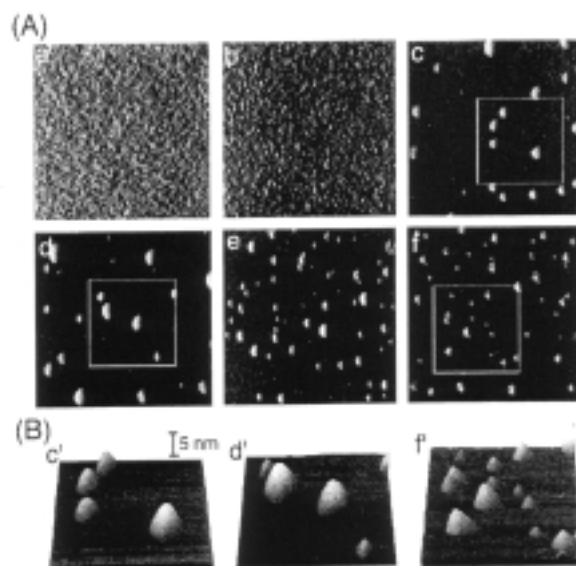


Fig. 3 AFM images (500 x 500 nm²) at different stages of calcination of an Au(PPh₃)(NO₃)-deposited TiO₂(110) surface. (a) RT, (b) 313 K for 30 min, (c) 363 K for 30 min, (d) 423 K for 30 min, (e) 493 K for 30 min, and (f) 493 K for 4 h. (A) Frequency shift images, (B) Topographic images.

A-17) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3871-3877 (2001).

化学反応学研究室

研究レビュー

(1) 高活性 Au/Ti(OH)₄* 触媒上の CO 酸化反応に関する生成物時間分析(TAP)研究

触媒反応キネティクスの解析を目的として、図 1 に示す TAP 装置を開発した。高活性な Au/Ti(OH)₄* 触媒の CO 酸化反応の機構を解明するために ¹⁸O₂ を用いて TAP シングルパルス、ポンプ-プローブパルス実験を行った。CO 酸化反応は、分子状 O₂ と寿命の長い可逆的に吸着した CO との直接反応により進行することが結論された。活性酸素種の生成には約 50 ms-数 100 ms の時間がかかること、その寿命は数秒であることも明らかにされた。これらの現象は Pt や Pd 貴金属触媒上のものと全く異なる。

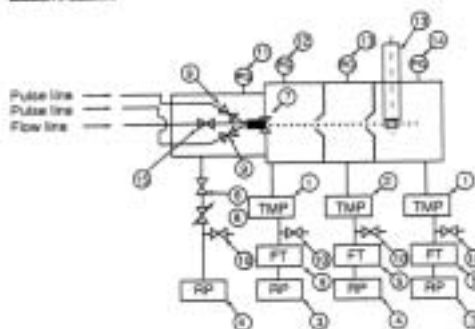
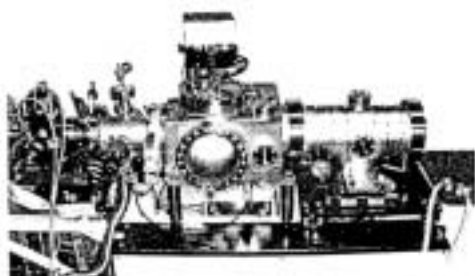


図 1 TAP 装置の写真とスキーム；(1,2)ターボ分子ポンプ；(3,4)ロータリーポンプ；(5)フローライントラップ；(6,7,8,15)パルス；(9)パルスバルブ；(10)リークバルブ；(11-14)圧力ゲージ；(16)四重極質量分析計

A-1) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 627-631 (2001).

(2) In-situ 時間分解エネルギー分散型 XAFS (DXAFS)による Cu-ZSM-5 触媒の還元過程の研究

高エネルギー加速器研究機構(KEK)において、1秒でスペクトル測定が可能な DXAFS 装置を開発し、Cu-ZSM-5 の還元過程における構造変化の時間分解測定・解析に成功した。図 2 にフーリエ変換スペクトルを示す。ZSM-5 のチャンネル内の孤立した Cu²⁺ は Cu²⁺ → Cu⁺ → Cu⁰ と段階的に還元されるが、外表面に存在している CuO 粒子はおよそ 450 K で直接に金属的 Cu⁰ 粒子に還元されることがわかった。本研究は秒スケールで触媒の時間分解 DXAFS を観測し、その解析に成功した最初の例である。

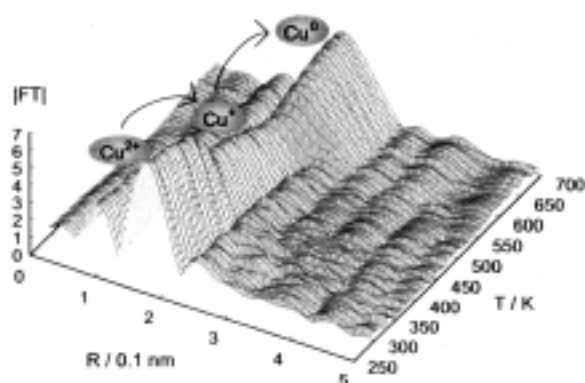


図 2 k³ の重みをつけた EXAFS 関数をフーリエ変換し、還元温度に対して表示。ZSM-5 中の Cu カチオンの還元過程に対応する。

A-12) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 74, 801-808 (2001).

(3) 熱・紫外光照射による TiO₂(110)上の金ナノ粒子制御の AFM 研究

雰囲気制御走査プローブ顕微鏡装置を用いて、TiO₂(110) 基板上的 Au フォスフィン錯体 (Au(PPh₃)(NO₃)) の熱処理による粒子成長を AFM により観測した。また、錯体担持後、あるいは担持前の基板に紫外光照射することで、ナノ粒子の成長が 1nm 以下に抑えられることを見いだした。紫外光照射により表面水酸基が生成し、錯体と強く相互作用することで凝集が抑制されるためと考えられる。

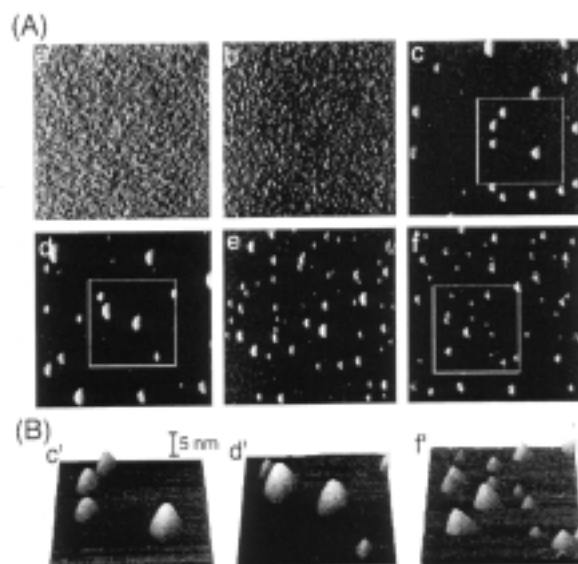


図 3 Au(PPh₃)(NO₃) TiO₂(110) に蒸着し、熱処理をして測定した AFM 像 (500 x 500 nm²)。 (a) RT, (b) 313 K 30 分間, (c) 363 K 30 分間, (d) 423 K 30 分間, (e) 493 K 30 分間, (f) 493 K 4 時間。 (A) 周波数シフト像, (B) トポグラフィー像。

A-17) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 3871-3877 (2001).

A. Original Papers

- 1) M. Olea, M. Kunitake, T. Shido, and Y. Iwasawa, "TAP Study on CO Oxidation on a Highly Active Au/Ti(OH)₄ Catalyst", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 627-631 (2001).
- 2) M. Olea, M. Kunitake, T. Shido, and Y. Iwasawa, "Temporal Analysis of Products (TAP) Study of the Adsorption of CO, O₂, and CO₂ on a Au/Ti(OH)₄ Catalyst", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 255-265 (2001).
- 3) (W. -J. Chun), Y. Tanizawa, T. Shido, Y. Iwasawa, (M. Nomura), and (K. Asakura), "Development of an In Situ Polarization-Dependent Total-Reflection Fluorescence XAFS Measurement System", *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 168-172 (2001).
- 4) Y. Iwasawa, (H. Onishi), and K. Fukui, "In situ STM Study of Surface Catalytic Reactions on TiO₂(110) Relevant to Catalyst Design", *Topics Catal.*, **14**, 163-172 (2001).
- 5) H. Liu, (E. M. Gaigneaux), (H. Imoto), T. Shido, and Y. Iwasawa, "A Crystalline SbRe₂O₆ Catalyst Active for Selective Ammoxidation of Isobutylene and Propene", *Catal. Lett.*, **71**, 75-79 (2001).
- 6) (W. -J. Chun), (K. Asakura), and Y. Iwasawa, "Anisotropic Ordering of Mo Species Deposited on TiO₂(110) Characterized by Polarization-Dependent Total Reflection Fluorescence EXAFS(PTRF-EXAFS)", *Catal. Today*, **66**, 97-103 (2001).
- 7) A. Yamaguchi, A. Suzuki, T. Shido, (Y. Inada), (K. Asakura), (M. Nomura) and Y. Iwasawa, "Energy-Dispersive XAFS Study on the Decarbonylation Process of Mo(CO)₆ in NaY Zeolite", *Catal. Lett.*, **71**, 203-208 (2001).
- 8) T. Sasaki, K. Fukui and Y. Iwasawa, "Behavior of Pyridine on a TiO₂(110) Surface Studied by Density Functional Theory", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **132**, 749-752 (2001).
- 9) S. Suzuki, K. Fukui, (H. Onishi), T. Sasaki, and Y. Iwasawa, "Observation of Individual Absorbed Pyridine, Ammonia, and Water on TiO₂(110) by Means of Scanning Tunneling Microscopy", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **132**, 753-756 (2001).
- 10) Y. Tanizawa, (W.-J. Chun), T. Shido, (K. Asakura) and Y. Iwasawa, "Three Dimensional Analysis of the Local Structure of Cu on TiO₂(110) by In-Situ Polarization-Dependent Total-Reflection Fluorescence XAFS", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **132**, 757-760 (2001).
- 11) A. Yamaguchi, (Y. Inada), T. Shido, (K. Asakura), (M. Nomura) and Y. Iwasawa, "In Situ Energy-Dispersive XAFS Study of the Reduction Process of Cu-ZSM-5 Catalysts with 1 s Time-Resolution", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **132**, 785-788 (2001).
- 12) A. Yamaguchi, T. Shido, (Y. Inada), (T. Kogure), (K. Asakura), (M. Nomura), and Y. Iwasawa, "In Situ Time-Resolved Energy-Dispersive XAFS Study on the Reduction Processes of Cu-ZSM-5 Catalysts", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 801-808 (2001).
- 13) H. Liu, (H. Imoto), T. Shido, and Y. Iwasawa, "Selective Ammoxidation of Isobutylene to Methacrylonitrile on a New Family of Crystalline Re-Sb-O Catalysts", *J. Catal.*, **200**, 69-78 (2001).
- 14) M. Kiguchi, K. Saiki, T. Sasaki, Y. Iwasawa, and A. Koma, "Heteroepitaxial Growth of LiCl on Cu(001)", *Phys. Rev. B*, **63**, 205418 (2001).
- 15) (R. S. Mulukutla), T. Shido, (K. Asakura), and Y. Iwasawa, "Nanoparticles of RhOx in the MCM-41: A Novel Catalyst for NO-CO Reaction in Excess O₂", *Scripta Mater*, **44**, 1695-1698 (2001).
- 16) K. Fukui, R. Tero, and Y. Iwasawa, "Atom-Resolved Structures of TiO₂(001) Surface by Scanning Tunneling Microscopy", *Jpn. Appl. Phys.*, **40**, 4331-4333 (2001).

- 17) K. Fukui, S. Sugiyama, and Y. Iwasawa, "Atomic Force Microscopic Study on Thermal and UV-irradiative Formation and Control of Au Nano-particles on TiO₂(110) from Au(PPh₃)(NO₃)", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3871-3877 (2001).
- 18) (能登屋康晴), (早川久仁子), (藤川高志), (久保田岳志), (紫藤貴文), (朝倉清高), (岩澤康裕), 「多重散乱理論による CO/Pt クラスターの Pt L-edge XANES 解析」, *表面科学*, **22**, 517-521 (2001).
- 19) H. Isobe, S. Sugiyama, K. Fukui, Y. Iwasawa, and E. Nakamura, "Atomic Force Microscope Studies on Condensation of Plasmid DNA with Functionalized Fullerenes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 3468-3471 (2001).
- 20) N. Viswanadham, T. Shido, and Y. Iwasawa, "Performances of Rhenium Oxide-encapsulated ZSM-5 Catalysts in Propene Selective Oxidation/Ammoxidation", *Appl. Catal. A: General*, **219**, 223-233 (2001).
- 21) (K. Onda), (K. Tanabe), (H. Noguchi), (A. Wada), T. Shido, A. Yamaguchi, and Y. Iwasawa, "Studies of the Surface Deuterioxy Group and Adsorbed D₂O on γ -Al₂O₃ Using Picosecond Infrared Pump-Probe Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11456-11461 (2001).
- 22) Y. Tanizawa, (W. J. Chun), T. Shido, (K. Asakura), Y. Iwasawa, "Three Dimensional Analysis of the Local Structure of Cu on TiO₂(110) by In situ Polarization-Dependent Total-Reflection Fluorescence XAFS", *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 508-510 (2001).
- 23) (S. T. Oyama), (D. Lee), S. Sugiyama, K. Fukui, and Y. Iwasawa, "Characterization of a highly selective hydrogen permeable silica membrane", *J. Mater. Sci.*, **36**, 5213-5217 (2001).
- 24) (S. T. Oyama), (P. Clark), (X. Wang), T. Shido, Y. Iwasawa, and (S. Hayashi), "Structural Characterization of Tungsten Phosphide(WP) Hydrotreating Catalysts by X-ray Absorption Spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1913-1920 (2001).

B. Reviews

- 1) 山口有朋, (阿部正彦), (湯浅真), (岩澤康裕), 「時間分解 XAFS—物質の構造変化を追跡する—」, *表面*, **39**, 219-225 (2001).

C. Proceedings

- 1) 鈴木あかね, 紫藤貴文, 岩澤康裕, "Molecular Imprinting を用いた触媒表面設計", *触媒*, **43**, 119-121 (2001).
- 2) マリア・オレア, 国武真紀, 紫藤貴文, 岩澤康裕, "TAP study on the CO oxidation on a highly active Au/Ti(OH)₄* catalyst", *触媒*, **43**, 393-395 (2001).

D. Books

- 1) Y. Iwasawa, "Design and Characterization of Active Surface", in "Micro-Kinetics and Dynamics of Individual Active Sites in Catalytic Reactions", Ed. by M. Terano, N. Otsuka, 20-29 (2001).
- 2) 岩澤康裕, 梅澤喜夫, (澤田嗣郎), (辻井薫), 「界面ハンドブック」, エヌ・ティー・エス, (2001), pp115-118, 592-599.