

CATALYTIC SURFACE CHEMISTRY

Annual Research Review

(1) Time Scale and Elementary Steps of CO-Induced Disintegration of Surface Rhodium Clusters by DXAFS

In situ time-resolved structural characterization of surface metal clusters and nanoparticles by energy-dispersive X-ray absorption fine structure (DXAFS) is essential to document their dynamic property on an atomic basis, which has been a long-term challenge to be addressed. We showed the time scale and bond sequence in the dynamic structural disintegration of Rh clusters on an Al_2O_3 surface. The dynamic processes through two intermediate states were detected by time-resolved DXAFS every 100 ms (Fig.1).

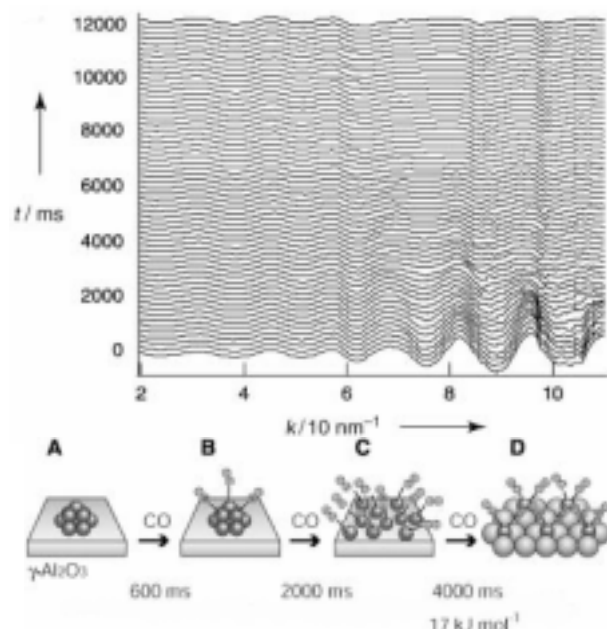


Fig.1 Rh K-edge EXAFS oscillations for Rh/ Al_2O_3 during the carbonylation process at 298 K measured by DXAFS every 100 ms and an illustrative mechanism for the disintegration of Rh clusters on Al_2O_3 .

A-7) *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4795 (2003).

(2) New Trend in Catalyst Design by Molecular Imprinting

We succeeded in preparing molecular-imprinted Rh monomer and dimer catalysts. The catalysts showed a high selectivity in alkene hydrogenation, discriminating a CH_3 group in size and position. The strategy and achievement were summarized in the review papers.

A-5) *J. Mol. Catal. A: Chemical* **199**, 115 (2003).

A-6) *J. Mol. Catal. A: Chemical* **204-205**, 27 (2003).

(3) Self-Limiting Growth of Pt Nanoparticles from MeCpPtMe₃ Adsorbed on TiO₂(110) Studied by Scanning Tunneling Microscopy

Understanding structures and electronic properties of transition metals on oxides at the atomic scale is of fundamental importance to develop their industrial applications, such as catalysts, gas sensors, and electronic devices. We examined the growth of Pt nanoparticles from MeCpPtMe₃ precursor on TiO₂(110) by STM and found that the Pt particle growth showed a self-limiting feature. From observations by STM and site-dependent STS we proposed a new mechanism for the self-limiting growth of Pt nanoparticles, where two competing pathways of decomposition of the Pt precursor at the periphery of Pt particles and its blocking with TiO_x species segregated from the interstitial of TiO₂ bulk determine the particle size (Fig.2).

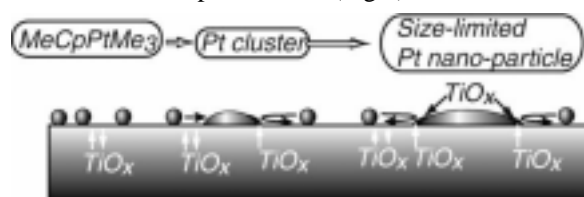


Fig.2 A proposed mechanism for the self-limiting growth of Pt nanoparticles from MeCpPtMe₃ on TiO₂(110).

A-12) *Phys. Rev. Lett.* **42**, 4795 (2003).

(4) A New Chain Reaction Mechanism on a CeO₂(111) Surface Studied by In-Situ Noncontact Atomic Force Microscopy

We applied in-situ NC-AFM to image surface reactions of CH₃OH on CeO₂(111). Successive NC-AFM observations of the same area under methanol atmosphere at RT indicated that the oxygen atoms adjacent to oxygen defects were active for CH₃OH dehydrogenation to provide a chain reaction, resulting in the formation of line defects (Fig.3). Once an oxygen vacancy at a specific site on the CeO₂(111) surface was produced, the CH₃OH dehydrogenation propagated from the vacancy.

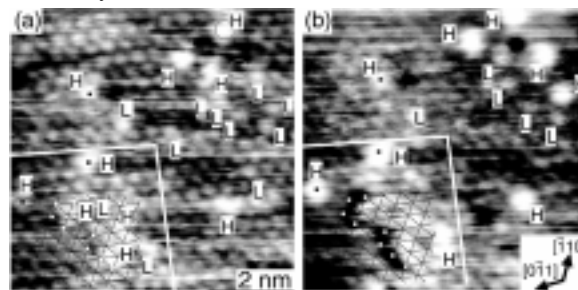


Fig.3 Successive atom-resolved NC-AFM images ($6.5 \times 6.5 \text{ nm}^2$) of the same area on a CeO₂(111) surface under methanol atmosphere ($1.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$). (b) was imaged after 91 s from (a). H and L denote methoxy and hydroxy species, respectively.

A-8) *J. Phys. Chem. B* **107**, 11666 (2003).

A-11) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 5349 (2003).

化学反応学研究室

研究ハイライト

(1)時間分解 X 線吸収微細構造(XAFS)法による担持 Rh クラスターの CO 吸着構造崩壊の追跡

時間分解エネルギー分散型 XAFS(DXAFS)により、100 ms の時間分解能で、 Al_2O_3 上の Rh クラスター構造が CO 吸着に伴って Rh-Rh 結合が切断され、Rh がモノマー状態に分散していく過程を追跡することに成功した(図 1)。まず、Rh クラスターに CO が部分的に配位し(600 ms)、続いて CO が吸着し、Rh-CO が生成すると共に Rh-Rh 結合が伸びて切れ始める(3000 ms)。CO がさらに吸着し、 $\text{Rh}(\text{CO})_2$ になると、Rh は Al 表面と強い Rh-O 結合を形成しながら、モノマー種として分散されることが分かった(図 1)。これより、20 年来も未解決であった担持 Rh クラスターの表面ダイナミック過程の詳細が初めて明らかとなった。

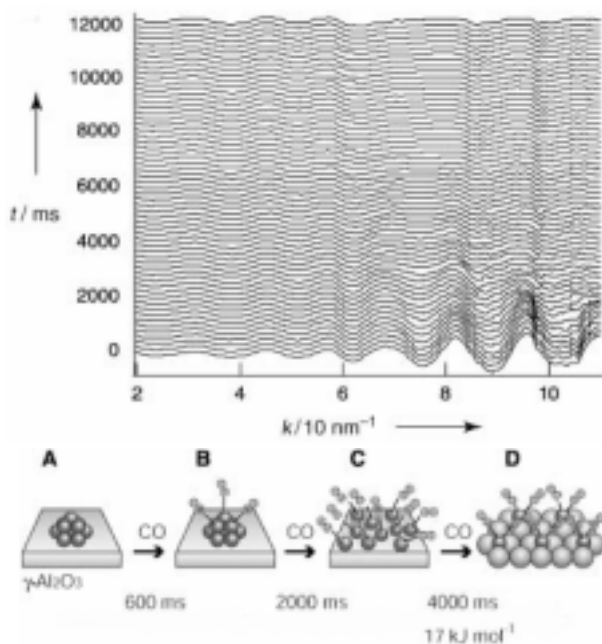


図 1 Rh/ Al_2O_3 触媒の CO 吸着誘起 Rh クラスター崩壊過程の DXAFS スペクトルと構造解析結果

A-7) *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4795 (2003).

(2)Molecular Imprinting 金属錯体触媒の設計と触媒作用

昨年度世界に先駆けて成功した表面を利用した金属錯体の Molecular Imprinting 触媒に関する研究を展開した。その主なところを下記招待総説論文にまとめた。

A-5) *J. Mol. Catal. A: Chemical* **199**, 115 (2003).

A-6) *J. Mol. Catal. A: Chemical* **204-205**, 27 (2003).

(3)STM 観察による有機 Pt 錯体からの均一サイズナノ粒子の形成機構

担持金属触媒における金属微粒子の粒子サイズや分布は触媒活性に大きく影響する。 $\text{TiO}_2(110)$ 表面上に有機 Pt 錯体(MeCpPtMe_3)を前駆体とした MOCVD

(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法により Pt ナノ粒子を調製して、粒子サイズおよび形状などを STM により観察し、新たな粒子成長機構を見出した。MOCVD 法により吸着させた MeCpPtMe_3 錯体を真空下、450 K で加熱すると、四つ葉のクローバー型輝点を示すクラスターが形成する。輝点のサイトと STS から、Pt 原子を 4 つの TiO_x が取り巻くクラスター構造であることが示唆された。一方、これらとは別に比較的サイズが均一な Pt 粒子が成長した。450 K では、 TiO_2 バルクから $\text{Ti}^{n+}(n<3)$ が表面に拡散し、クローバーで見られるように TiO_x suboxide ($x<2$)を形成すること、また、 TiO_x と Pt は強い相互作用を持つことを考え、Pt クラスター上での Pt 錯体の分解とその TiO_x 種によるブロックとの 2 つの競争過程による速度論により、1.5 nm 均一クラスター生成メカニズムを説明することに成功した(図 2)。

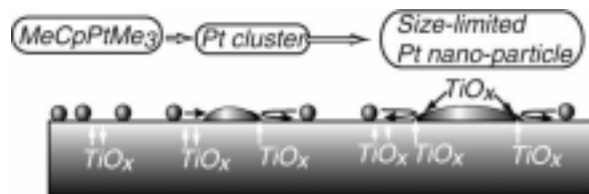


図 2 $\text{TiO}_2(110)$ 表面上における MeCpPtMe_3 錯体からの Pt ナノ粒子生成機構

A-12) *Phys. Rev. Lett.* **42**, 4795 (2003).

(4)非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)による $\text{CeO}_2(111)$ 表面での新規連鎖反応機構の発見

酸化物表面でのメタノール脱水素触媒反応速度は通常 $v=k[\text{CH}_3\text{O}(a)][\text{O}(s)]$ で表され、表面酸素原子 $\text{O}(s)$ の濃度に比例して、反応は表面のどの $\text{O}(s)$ でも万遍なく進むとされていた。 $\text{CeO}_2(111)$ 上のメタノール脱水素反応過程を NC-AFM により、連続観察を行ったところ、局所的に反応が進行して、多原子欠陥が形成されることが分かった(図 3)。このことから、メタノールとの反応により酸素欠陥が形成されると、その隣りの $\text{O}(s)$ が活性となり、次のメタノールと反応し、新たな酸素欠陥が形成され、またその隣りの $\text{O}(s)$ が優先的に反応するというように、連鎖的に反応が進行することを見出した。

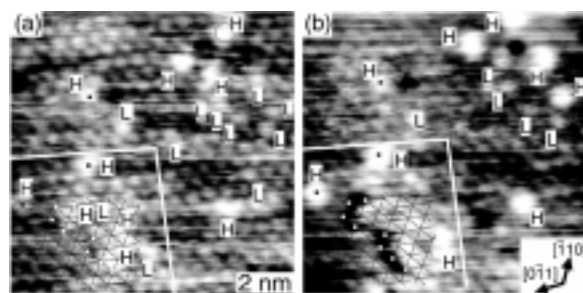


図 3 $\text{CeO}_2(111)$ 上のメタノール脱水素反応過程の連続 NC-AFM 像 ($6.5 \times 6.5 \text{ nm}^2$)

A-8) *J. Phys. Chem. B* **107**, 11666 (2003).

A-11) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 5349 (2003)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) Y. Iwasawa, "In Situ Characterization of Supported Metal Catalysts and Model Surfaces by Time-Resolved and Three-Dimensional XAFS Techniques" *J. Catal.* **216**, 165-177 (2003).
- 2) S. Takakusagi, K. Fukui, F. Nariyuki, and Y. Iwasawa, "STM Study on Structures of Two Kinds of Wide Strands Formed on TiO₂(110)" *Surf. Sci.* **523**, L41-L46, (2003).
- 3) Y. Yuan, K. Tsai, H. Liu, and Y. Iwasawa, "Selective Methanol Conversion to Methylal on Re-Sb-O Crystalline Catalysts: Catalytic Properties and Structural Behavior" *Topics Catal.* **22**, 9-15 (2003).
- 4) R. Tero, K. Fukui, and Y. Iwasawa, "Atom-Resolved Surface Structures and Molecular Adsorption on TiO₂(001) Investigated by Scanning Tunneling Microscopy" *J. Phys. Chem. B* **107**, 3207-3214 (2003).
- 5) M. Tada and Y. Iwasawa, "Design of Molecular-Imprinting Metal-Complex Catalysts" *J. Mol. Catal. A: Chemical* **199**, 115-137 (2003).
- 6) M. Tada and Y. Iwasawa, "Approaches to Design of Active Structures by Attaching and Molecular Imprinting of Metal Complexes on Oxide Surfaces" *J. Mol. Catal. A: Chemical* **204-205**, 27-53 (2003).
- 7) A. Suzuki, Y. Inada, A. Yamaguchi, T. Chihara, M. Yuasa, M. Nomura, and Y. Iwasawa, "Time Scale and Elementary Steps of CO-Induced Disintegration of Surface Rhodium Clusters" *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4795-4799 (2003).
- 8) Y. Namai, K. Fukui, and Y. Iwasawa, "Atom-Resolved Noncontact Atomic Force Microscopic Observations of CeO₂(111) Surfaces with Different Oxidation States: Surface Structure and Behavior of Surface Oxygen Atoms" *J. Phys. Chem. B* **107**, 11666-11673 (2003).
- 9) Y. Namai, K. Fukui, and Y. Iwasawa, "Atom-Resolved Noncontact Atomic Force Microscopic and Scanning Tunneling Microscopic Observations of The Structure and Dynamic Behavior of CeO₂(111) Surfaces" *Catal. Today* **85**, 79-91 (2003).
- 10) Y. Tanizawa, T. Shido, W.-J. Chun, K. Asakura, M. Nomura, and Y. Iwasawa, "Three-Dimensional Structure Analyses of Cu Species Dispersed on TiO₂(110) Surfaces Studied by Polarization-Dependent Total-Reflection Fluorescence X-ray Absorption Fine Structure (PTRF-XAFS)" *J. Phys. Chem. B* **107**, 12917-12929 (2003).
- 11) K. Fukui, S. Takakusagi, R. Tero, M. Aizawa, Y. Namai, and Y. Iwasawa, "Dynamic Aspects and Associated Structures of TiO₂(110) and CeO₂(111) Surfaces Relevant to Oxide Catalyses" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 5349-5359 (2003).
- 12) S. Takakusagi, K. Fukui, R. Tero, F. Nariyuki, and Y. Iwasawa, "Self-Limiting Growth of Pt Nano-Particles from MeCpPtMe₃ Adsorbed on TiO₂(110) Studied by Scanning Tunneling Microscopy" *Phys. Rev. Lett.* **91**, 066102/1-066102/4 (2003).
- 13) K. Onda, Y. Iwasawa, and A. Wada, "Vibrational Relaxation of Adsorbate and Adsorbent in the CO-Adsorbed DM-20 Zeolite System" *Chem. Phys. Lett.* **370**, 437-442 (2003).
- 14) K. Matsuzawa, T. Shido, and Y. Iwasawa, "Reversible Structure Transformation of Antimony Oxides on SiO₂ Relevant to Selective Catalytic Oxidation of Ethanol" *Langmuir* **19**, 2756-2762 (2003).

- 15) N. Viswanadham, T. Shido, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, "Formation of New Re Clusters in HZSM-5 and Their Catalytic Property in Propene Selective Oxidation/Ammoxidation Reactions" *Stud. Surf. Sci. Catal.* **145**, 189-192 (2003).
- 16) M. Kiguchi, H. Inoue, K. Saiki, T. Sasaki, Y. Iwasawa, and A. Koma, "Electronic Structure of Alkali Halide-Metal Interface: LiCl(001)/Cu(001)" *Surf. Sci.* **522**, 84-89 (2003).

(2) その他

- 1) F. Nakagawa, T. Shido, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, "Site Determination of Mo Cation Located in HY Zeolite" *PF Activity Report #20*, Chemistry 20 (2002).
- 2) Y. Izumi, F. Kiyotaki, K. Aika, T. Sugihara, T. Tatsumi, Y. Tanizawa, T. Shido, and Y. Iwasawa, "Structure of Low Concentration of Vanadium on/in Titanium Oxide Determined by X-ray Absorption Fine Structure Utilizing Fluorescence Spectrometry" *PF Activity Report #20*, Chemistry 27 (2002).
- 3) T. Kume, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, "A Novel Pd Catalyst Attached on a SiO₂ Surface via Immobilized Ionic Liquid" *PF Activity Report #20*, Chemistry 28 (2002).
- 4) T. Kusakari, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, "EXAFS Analysis of Zeolite Supported Rhenium Oxide Catalyst for Direct Phenol Synthesis" *PF Activity Report #20*, Chemistry 29 (2002).
- 5) M. Tada, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, "A Novel Molecular-Imprinted Rh-Monomer Catalyst Attached on a SiO₂ Surface" *PF Activity Report #20*, Chemistry 30 (2002).
- 6) A. Suzuki, Y. Inada, A. Yamaguchi, T. Chihara, M. Nomura, and Y. Iwasawa, "Time-Resolved Energy-Dispersive XAFS Study on the Structural Changes of Rhodium Clusters on Alumina Surface during CO Adsorption" *PF Activity Report #20*, Chemistry 31 (2002).
- 7) T. Tsutumi, H. Yasufuku, N. Matsudaira, H. Niimi, S. Suzuki, W. J. Chun, K. Asakura, Y. Kitajima, and Y. Iwasawa, "Development of EXPEEM System" *PF Activity Report #20*, Chemistry 70 (2002).
- 8) M. Tada, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, "Molecular-Imprinted Metal Complexes for Design of Catalytic Structures" *Abstr. 226th ACS National Meeting*, INOR-447 (2003).
- 9) Y. Iwasawa, K. Fukui, S. Takakusagi, A. Suzuki, and M. Nomura, "Structure and Reactivity of Metal Clusters at Oxide Surfaces Characterized by Time-Resolved DXAFS and STM" *Abstr. 226th ACS National Meeting*, PHYS-072 (2003).
- 10) 生井 勝康, 福井 賢一, 岩澤 康裕: 「非接触 AFM 及び STM による CeO₂(111)表面での酸素欠陥構造に依存した表面酸素原子の動的挙動及び吸着分子の反応性に関する研究」 *触媒* **45**, 178-180 (2003).
- 11) 唯 美津木, 佐々木 岳彦, 岩澤 康裕: 「Molecular Imprinting 法を用いた新規固定化 Rh アミン錯体触媒の設計と水素化触媒特性」 *触媒* **45**, 474-476 (2003).

2. 総説・解説

- 1) 岩澤 康裕: 「博士課程学生の徹底英語教育」 *化学* **58**, 11 (2003).
- 2) 福井 賢一, 生井 勝康, 岩澤 康裕: 「非接触原子間力顕微鏡による金属酸化物表面の局所構造とその動的変化の観察」 *セラミックス* **38**, 812-815 (2003).
- 3) 堤 哲也, 大南 祐介, 朝倉 清高, 安福 秀幸, 嘉藤 誠, 境 悠治, 北島 義典, 岩澤 康裕: 「Wien Filter 型 EXPEEM による Au/Ta の光電子エネルギー選別像と分散像の観測」 *表面科学* **24**, 509-511 (2003).

3. 著書

- 1) K. Fukui, R. Lo, and Y. Iwasawa: “Visualization of the Atomic-scale Structure and Reactivity of Metal Carbide Surfaces Using Scanning Tunneling Microscopy ” CARBON ALLOYS ed. by E. Yasuda, M. Inagaki, K. Kaneko, M. Endo, A. Oya and Y. Tanabe, Elsevier Science (2003) pp. 257-267.
- 2) 岩澤 康裕: 「はじめに-触媒化学の貢献と期待」先端化学シリーズ I, 丸善 (2003) pp. 119-121.
- 3) 岩澤 康裕: 「触媒表面科学-現状と展望」先端化学シリーズ I, 丸善 (2003) pp. 122-133.
- 4) 岩澤 康裕, 北川 禎三, 浜口 宏夫 (訳): 「化学・生命科学系のための物理化学」東京化学同人 (2003).

4. その他

- 1) 岩澤 康裕: 「触媒化学の進歩と夢」化学工業 54, 11-16 (2003).