

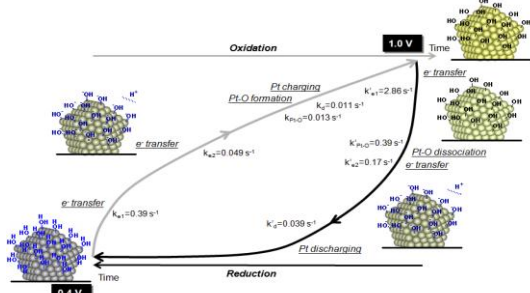
SURFACE CHEMISTRY AND CATALYSIS

Annual Research Highlights

(1) “In situ time-resolved dynamic surface events on the Pt/C cathode in a fuel cell”

To make fuel cell automobiles a reality, the activity and life of the Pt/C cathode catalyst must be improved. Towards this goal, we have developed a novel time-gating quick XAFS (QXAFS) technique with 1 s time resolution and an energy-dispersive XAFS (DXAFS) system with 4 ms time resolution. Using these techniques, we have observed the electrochemical reaction mechanism and found evidence for dynamic surface events involving Pt dissolution at the Pt/C cathode, the reaction kinetics of the electron transfer processes, redox structural changes (eight elementary steps), and a significant time lag among those events for the first time under operando fuel-cell conditions (Fig.1). Significant time lag between the electron transfer, the redox structural changes and the Pt charging of the Pt/C catalysts characterizes the property of Pt nanoparticles on a carbon support as well as the population of the bound OH species, which is crucial for the performance of Pt/C catalyst in a fuel cell.

Fig. 1 Reaction mechanism for changes of the Pt/C fuel-cell



catalysts in cell voltages of 0.4/1.0 V under H_2 (anode) and N_2 (cathode) at 333 K. The kinetic parameters were obtained from the data measured by the potentiostat and time-gating QXAFS.

1.(1)-4) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4310 (2007).

(2) “A SiO_2 -immobilized 3-coordinated Ru catalyst active for alkene epoxidation”

A novel 3-coordinated unsaturated Ru complex highly active for alkene epoxidation was successfully isolated on SiO_2 by the exothermic reaction-induced selective elimination of a stable *p*-cymene ligand in an immobilized Ru-*p*-cymene complex. Molecular oxygen and isobutylaldehyde (IBA) stoichiometrically drove a *p*-cymene ligand out of the immobilized Ru center to create selectively a coordinatively unsaturated active Ru structure at the surface, which was quite stable in air and tremendously recyclable for catalytic alkene epoxidation (Fig.2). The unsaturated Ru complex can not be produced

by ligand elimination and exchange, but can be produced in conjunction with the exothermic reaction in the coordination sphere.

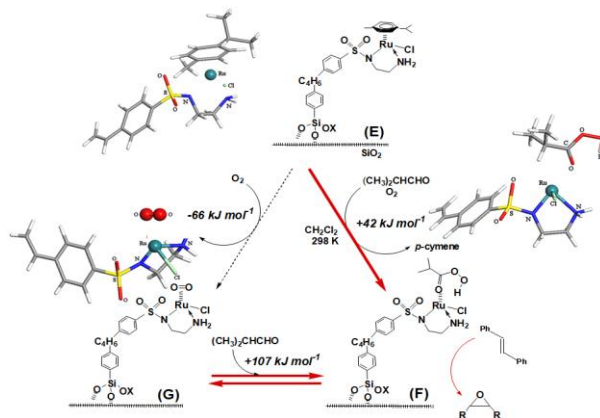


Fig. 2 The preparation and structures of supported Ru complex and the single-site unsaturated active complex on SiO_2 .

1.(1)-11) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7220 (2007).

(3) “Origin and dynamics of oxygen storage/release in a Pt/Ordered CeO_2 - ZrO_2 catalyst”

Electronic and structural dynamics of an industrially practical Pt/ CeO_2 - ZrO_2 catalyst during oxygen storage/release processes at 573-773 K were successfully characterized by real-time XAFS of 2 ms time-resolution at Zr K-edge and 300 ms time-resolution at Ce L_3 -edge, which revealed the new aspect and key issue of the tremendous dynamic functions at Ce and Zr sites in the mixed-oxide catalyst (Fig.3). The present DXAFS study evidenced the dynamics and roles of each of Ce and Zr ions in the industrially practical Pt/ CeO_2 - ZrO_2 catalyst for the first time, indicating the promising application of the dynamic DXAFS to a variety of mixed oxide catalyses.

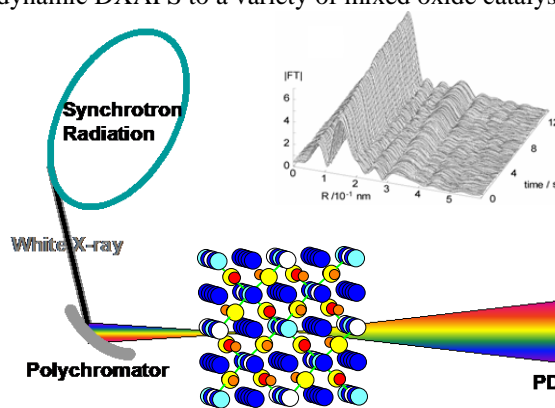


Fig. 3 DXAFS setup and serial k^3 -weighted DEXAFS Fourier transforms at Zr K-edge for Pt/ $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ in the oxygen release process at 773 K.

1.(1)-16) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 9253 (2007).

研究ハイライト

(1) 燃料電池Pt/Cカソード触媒表面のダイナミクス

燃料電池作動条件下におけるカソード白金ナノ微粒子の酸化還元挙動を1秒の時間分解能を持つTime-gating QXAFS法を開発することで初めて捕らえ、電池作動時の電圧変化によって引き起こされる陽極表面の電気化学過程、Pt触媒の構造変化、表面反応メカニズムを明らかにすることに成功した。0.4 V-1.0 Vの電圧変化過程におけるカソード表面の電気化学反応の機構をまとめたものを図1に示した。今回初めてPt/C陽極触媒表面で起こる8つのダイナミック素過程の存在を見出し、全ての速度定数を決定した。両過程は可逆であるにも関わらず、その構造変化の詳細にはヒステリシスがあることが示された。

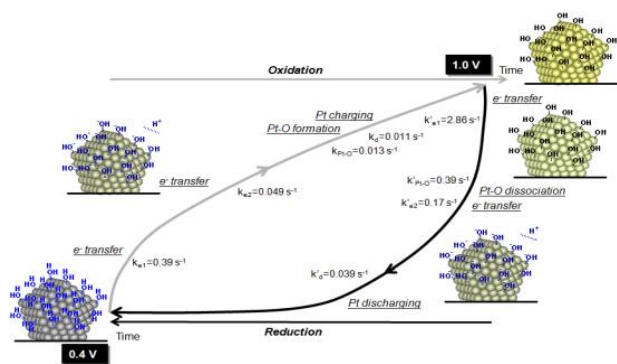


図1 燃料電池セル電位をN₂下で0.4 → 1.0 Vに変化させた時のPt/C陽極触媒表面の構造と電子状態のダイナミック変化過程。

1.(1)-4) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4310 (2007).

(2) アルケンエポキシ化活性な3配位Ru固定化錯体

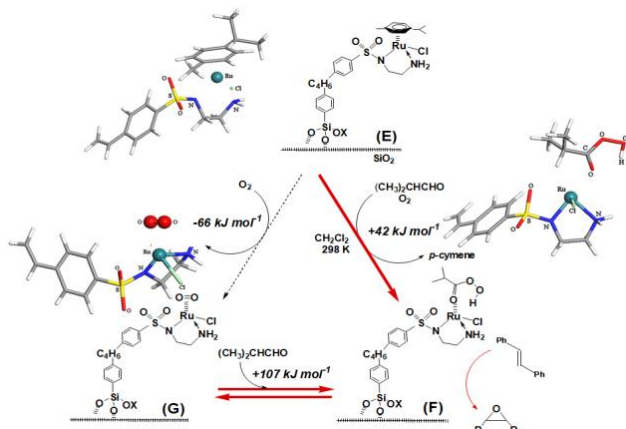


図2 シリカ表面へのRu錯体の固定化と表面構造変換。DFTモデリング構造も示す。

触媒活性な配位不飽和な金属錯体を溶液中で合成しようとする凝集や分解が容易に起こり目的の活性錯体を得ることは困難である。シリカ表面に固定化した Ru-*p*-cymene 錯体の安定な *p*-cymene を exothermic 反応とカップルさせることにより脱離させ新規 3 配位 Ru 固定化錯体を得ることに成功した。本手法は新たな配位不飽和な活性金属錯体を設計する方法として有効である。表面合成した 3 配位 Ru 錯体はスチルベンのエポキシ化に高い活性を示した。XAFS, XPS, FT-IR, DFT などにより決定された表面構造転換過程及び活性構造を図2に示す。

1.(1)-11) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7220 (2007).

(3) 自動車排ガス触媒作用のリアルタイム解析

自動車排ガス浄化助触媒 Pt/Ce₂Zr₂O₈ の酸素の吸蔵・放出過程を世界最速と最高の解析精度を持つエネルギー分散型 XAFS (DXAFS) によりリアルタイム観察し、本触媒の高性能の原理を捉えることに成功した(図3)。κ-Ce₂Zr₂O₈ は酸素を放出してハイクリア型 Ce₂Zr₂O₇ に転換し、Ce₂Zr₂O₇ は酸素を吸蔵して元の Ce₂Zr₂O₈ に戻る。酸素吸蔵放出過程は、自動車排ガス浄化触媒が効率的に機能するために極めて重要なプロセスである。そのダイナミック過程の詳細は全く分かっていなかった。エネルギー分散型 X 線吸収微細構造 (DXAFS) 法を用いて、Ce 吸収端及び Zr 吸収端の XANES 及び EXAFS をリアルタイム測定することに初めて成功した。その結果、完全固溶体でありながら、Ce サイトでの酸化還元過程と Zr サイトでの構造変換過程とが同期せず明らかな時間差を持って進行し、しかも酸素吸蔵放出量と量論的に対応しない新現象を発見した。

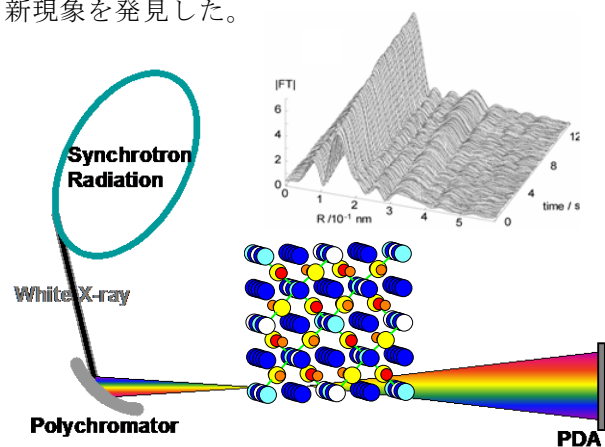


図2 自動車排ガス浄化助触媒 Pt/Ce₂Zr₂O₈ の酸素吸蔵放出過程のリアルタイム DXAFS 測定セットアップと得られたフーリエ変換。

1.(1)-16) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 9253 (2007)

1. 原著論文

(1) Refereed Journal

- 1) S. Tanaka, M. Tada, and Y. Iwasawa, "Enantioselectivity promotion by achiral surface functionalization on SiO₂-supported Cu-bis(oxazoline) catalysts for asymmetric Diels-Alder reactions", *J. Catal.*, **245**, 173-183 (2007).
- 2) W.-J. Chun, Y. Koike, K. Ijima, K. Fujikawa, H. Ashima, M. Nomura, Y. Iwasawa, and K. Asakura, "Preparation of atomically dispersed Cu species on a TiO₂(110) surface premodified with an organic compound", *Chem. Phys. Lett.*, **433**, 345-349 (2007).
- 3) M. Olea, M. Tada, and Y. Iwasawa, "TAP study on carbon monoxide oxidation over supported gold catalysts Au/Ti(OH)₄* and Au/Fe(OH)₃*: Moisture effect", *J. Catal.*, **248**, 60-67 (2007).
- 4) M. Tada, S. Murata, T. Asaoka, K. Hiroshima, K. Okumura, H. Tanida, T. Uruga, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Y. Inada, M. Nomura, and Y. Iwasawa, "In situ time-resolved dynamic surface events on the Pt/C cathode in a fuel cell under operando conditions", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4310-4315 (2007).
- 5) M. Tada, R. Bal, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, "NH₃-promoted direct phenol synthesis from benzene with molecular oxygen on *N*-Interstitial Re₁₀-cluster/zeolite catalysts", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **172**, 381-384 (2007).
- 6) T. Taniike, M. Tada, R. Coquet, Y. Morikawa, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, "A New Aspect of Heterogeneous Catalysis: Highly reactive *cis*-(NO)₂ dimer and Eley-Rideal mechanism for NO-CO reaction on a Co-dimer/ γ -alumina catalyst", *Chem. Phys. Lett.*, **443**, 66-70 (2007).
- 7) M. Tada, R. Bal, T. Sasaki, Y. Uemura, Y. Inada, S. Tanaka, M. Nomura, and Y. Iwasawa, "Novel Re-cluster/HZSM-5 catalyst for highly selective phenol synthesis from benzene and O₂: Performance and reaction mechanism", *J. Phys. Chem. C*, **111**, 10095-10104 (2007).
- 8) M. Tada, T. Taniike, and Y. Iwasawa, "Understanding of novel surface events on a supported Co²⁺-ensemble catalyst promoted by gas-phase molecules: Increases in the amount and reactivity of adsorbed NO by CO undetectable at the catalyst surface", *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11663-11675 (2007).
- 9) K. Motokura, M. Tada, and Y. Iwasawa, "Heterogeneous organic base-catalyzed reactions enhanced by acid supports", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9540-9541 (2007).
- 10) M. Olea, M. Tada, Y. Iwasawa, "Temporal analysis of products (TAP) study on low temperature carbon monoxide oxidation on supported Au catalysts", *Topics Catal.*, **44**, 137-143 (2007).
- 11) M. Tada, R. Coquet, J. Yoshida, M. Kinoshita, Y. Iwasawa, "Selective formation of a coordinatively unsaturated metal complex at a surface: A SiO₂-immobilized, three-coordinate ruthenium catalyst for alkene epoxidation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7220-7223 (2007).
- 12) M. Tada, R. Bal, X. Mu, R. Coquet, S. Namba, and Y. Iwasawa, "Low-temperature PROX (preferential oxidation) on novel CeO₂-supported Cu-cluster catalysts under fuel-cell operating conditions", *Chem. Commun.*, 4689-4691 (2007).
- 13) Y. Uemura, T. Taniike, M. Tada, Y. Morikawa, and Y. Iwasawa, "Switchover of reaction mechanism for the catalytic decomposition of HCOOH on a TiO₂(110) surface", *J. Phys. Chem. C*, **111**, 16379-16386 (2007).
- 14) R. Coquet, M. Tada, and Y. Iwasawa, "Energy-gaining Formation and catalytic behavior of active structures in a SiO₂-supported unsaturated Ru complex catalyst for alkene epoxidation by DFT calculations", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 6040-6046 (2007).
- 15) Z. Chongmin, S. Takehiko, A. Jimbo-Kobayashi, E. Fujiwara, A. Kobayashi, M. Tada, and Y. Iwasawa, "Syntheses, structures, and properties of a series of metal ion-containing dialkylimidazolium ionic liquids" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 2365-2374 (2007).
- 16) T. Yamamoto, A. Suzuki, Y. Nagai, T. Tanabe, F. Dong, Y. Inada, M. Nomura, M. Tada, and Y. Iwasawa, "Origin and dynamics of oxygen storage/release in a Pt/Ordered CeO₂-ZrO₂ catalyst studied by time-resolved XAFS analysis", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 9253-9256 (2007).
- 17) S. Gritschneider, Y. Iwasawa, and M. Reichling, "Strong adhesion of water to CeO₂(111)", *Nanotech.* **18**,

1-6 (2007).

(2) その他

- 1) 唯美津木, 村田成亮, 朝岡賢彦, 廣嶋一崇, 奥村和, 谷田肇, 宇留賀朋哉, 稲田康宏, 野村昌治, 中西治通, 松本信一, 岩澤康裕: 「In-situ 時間分解 XAFS 法による Pt/C 燃料電池触媒の起電過程の解明」, *触媒*, **49**, 93-95 (2007).
- 2) 唯美津木, 上村洋平, 佐々木岳彦, R. Bal, 稲田康宏, 野村昌治, 岩澤康裕: 「ゼオライト担持窒素内包型 Re クラスター触媒によるベンゼンと酸素からのフェノール直接合成反応の機構解明」, *触媒*, **49**, 406-408 (2007).
- 3) 本倉健, 岩澤康裕: 「シリカアルミナ固定化有機アミンを酸・塩基両機能触媒として用いる不均一系炭素-炭素結合形成反応」, *触媒*, **49**, 423-425 (2007).

2. 総説・解説

- 1) M. Tada and Y. Iwasawa, "Advanced design of catalytically active reaction space at surfaces for selective catalysis", *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 2702-2716 (2007).
- 2) 唯美津木, 岩澤康裕: 「世界一のフェノール合成 Re 触媒の発見とその触媒活性構造の解明」, *放射光*, **20**, 99-105 (2007).
- 3) 唯美津木, 岩澤康裕: 「表面モレキュラーインプリンティング固定化金属錯体触媒」, *ファインケミカル「有機金属錯体触媒の最前線」*, **36**, 33-41 (2007).
- 4) 岩澤康裕: 「ノーベル化学賞: 受賞者の素顔と研究業績」, *パリティ*, 丸善, **22**(No.12), 32-34 (2007).
- 5) 岩澤康裕: 「2007 年ノーベル化学賞: 固体表面の化学反応機構 触媒反応のブラックボックス解明をして」, *現代化学*, **12**月号、東京化学同人, pp. 32-35 (2007).

3. 著書

- 1) 岩澤康裕, 桜井弘 (監修): 「「イオン」のすべて 身近な化学変化の“カラクリ”がわかる」, *Newton*, **27**(No.4), 26- 63 (2007).
- 2) 唯美津木, 岩澤康裕: 「設計表面の触媒反応」, *表面物性工学ハンドブック*, 第2版, 丸善, pp. 783-804 (2007).
- 3) 唯美津木, 岩澤康裕: 「固体表面を媒体とした触媒反応」, *固定化媒体のルネッサンス*, (株)シーエムシー出版, pp. 99-111 (2007).
- 4) 唯美津木: 「分子で作る化学工場」, *ものづくりー化学の不思議と夢*, クバプロ, 126-138 (2007).

4. その他 (新聞掲載)

- 1) 日経産業新聞, 2007 年 3 月 20 日掲載 (燃料電池 劣化検証, 詳細に)
- 2) 日刊工業新聞, 2007 年 3 月 20 日掲載 (燃料電池触媒 リアルタイム解析に成功)
- 3) 電気化学新聞, 2007 年 3 月 20 日掲載 (触媒劣化の新解析法で FCV 実用化に貢献/東大院研究グループ)
- 4) 科学新聞, 2007 年 3 月 30 日掲載 (燃料電池車実現へ一歩 触媒のリアルタイム解析成功)
- 5) Yahoo ニュース, 2007 年 3 月 20 日掲載 (東大・トヨタなど 燃料電池触媒のリアルタイム解析に成功)
- 6) 日経産業新聞, 2007 年 11 月 8 日掲載 (触媒作用 瞬時に解析 東大など)
- 7) 日刊工業新聞, 2007 年 11 月 8 日掲載 (東大など 酸素の動きを即時解析)
- 8) 化学工業日報, 2007 年 11 月 8 日掲載 (自動車排ガス触媒のリアルタイム解析実現)
- 9) 日経テレコム 21 (FujiSankei Business), 2007 年 11 月 9 日掲載 (排ガス浄化触媒 新現象を発見)
- 10) 科学新聞, 2007 年 11 月 23 日掲載 (自動車排ガス触媒 DXAFS 法でリアルタイム解析)
- 11) 朝日新聞, 2007 年 12 月 17 日掲載 (排ガス触媒で未知の現象発見)