トピックス

マイクロ波による固体触媒の局所高温制御

椿 俊太郎

九州大学大学院農学研究科生命機能科学部門 〒819-0395 福岡市西区元岡744 ウェスト5号館611

要旨 電子レンジに用いられるマイクロ波は、非接触で高速に物質を加熱できる。多くのエネルギー消費を伴う化学産業 に対して、マイクロ波加熱は化学反応の速度上昇や反応系の低温化により、大きな省エネルギー化をもたらすと期 待される。マイクロ波を触媒に照射すると「非平衡局所加熱」とよばれる微視的な領域での局所高温場が生じる。 担持金属触媒にマイクロ波を照射した場合、触媒活性点となる担持金属をマイクロ波加熱されると考えられる。し かし、マイクロ波照射中の金属ナノ粒子のサイズが非常に小さいため、サーモグラフィーや放射温度計などの一般 的な温度計測手法では、温度を見積もることは困難であった。著者らは、マイクロ波加熱中の固体触媒(担持白金 触媒)のin situ X 線吸収微細構造(XAFS)解析を行い、温度依存的な Debye-Waller 因子の変化から、担体上に 担持された Pt ナノ粒子の局所的な温度を見積もることに成功した。触媒活性点を選択的に加熱することにより、反 応に必要なエネルギーのみを供給した、革新的な省エネルギー触媒反応プロセスが可能となる。

1. はじめに

パリ協定のもと、化学産業におけるカーボンニュートラ ルの達成が強く求められる。従来の化石資源を大量に消費 し二酸化炭素排出量の大きいプロセスに代わり、再生可能 エネルギーによって駆動する小型かつ省資源・省エネル ギー・高効率な物質生産システムの社会実装が要求されて いる。マイクロ波や高周波をはじめとする電磁波エネル ギーを駆使した化学プロセスは、環境に調和した新たな化 学産業技術として期待が集まる¹⁾。

マイクロ波は300 MHz から30 GHz の電磁波の総称であ り、家庭用電子レンジでのマイクロ波加熱装置として広く 普及している。その他にも,携帯電話やWi-Fi,レー ダーなど通信分野において広く用いられている。マイクロ 波(波長が cm スケール)の特徴は,可視光(nm スケー ル)や赤外光(µm スケール)と比較して波長が長いにも 関わらず、この波長領域において双極子の誘電緩和や、イ オン伝導などにより直接かつ急速な発熱が生じる点にあ る²⁾。マイクロ波加熱の特徴は、物質を直接かつ急速に加 熱することができる。また、マイクロ波吸収特性(誘電特 性)に優れた物質に高選択的な加熱が生じる。こうしたマ イクロ波加熱の特徴を利用することで、加熱を必要とする さまざま産業プロセスの効率化や省エネルギー化、脱炭素 化に貢献することができる。マイクロ波加熱は、ゴム加 硫,木材乾燥,食品乾燥・滅菌技術において,開発・実用 化されてきた。近年,化学(有機合成や無機合成),材料 科学、冶金、環境等の分野における新規な応用技術の可能 性が注目されつつある^{3,4)}。

固体触媒プロセスは,プラスチック製品,合成繊維,洗 剤,医薬品,排気ガスの浄化などのさまざまな化学プロセ

スに利用されている。マイクロ波を固体触媒に照射すると 「ホットスポット」や「非平衡局所加熱」とよばれる微視 的な領域での局所高温場が生じる5,6)。局所的な高温反応 場が、触媒反応の促進に寄与していると考えられてきた。 著者らは、固体触媒充填層内に生じる特異的な温度勾配を 解析し,マイクロ波による固体触媒反応の加速機構の解明 に取り組んできた。たとえば、充填層中央には外表面と比 較して, mm-cm のスケールで110-250℃程度高い領域が 形成される⁷⁾ (**Fig. 1**左)。さらに, 触媒粒子接触点におい ては、電場が粒子接触点に集中することで生じる強電界 が,接触点に特異的な µm オーダーの局所高温場を形成す る(Fig. 1中央)⁸⁾。さらに,触媒の一次粒子に着目する と,表面に担持された金属ナノ粒子が直接加熱されると考 えられている(Fig. 1右)。特に, 担持金属触媒にマイクロ 波を照射した場合、触媒活性点となる担持金属がマイクロ 波加熱されると考えられる5)。触媒活性点を選択的に加熱 することにより,反応に必要なエネルギーのみを供給し た, 革新的な省エネルギー触媒反応プロセスが可能とな る。これまでに担持ロジウム触媒を介した脂肪酸の水素化 反応、担持ルテニウム触媒を介したアンモニア合成、炭化 水素の脱水素反応などの担持金属触媒を介した反応におい て、マイクロ波による大きな反応加速が報告されてい 39-11)

一方,マイクロ波による金属ナノ粒子上の局所高温場の 存在について広く議論されてきたが⁵⁾,マイクロ波照射 中の金属ナノ粒子のサイズが非常に小さいため,サーモグ ラフィーや放射温度計などの一般的な温度計測手法では, 温度を見積もることは困難であった¹²⁾。そこで,著者ら はマイクロ波照射下における in situ X 線吸収微細構造測 定システムを構築し,本装置を用いてマイクロ波加熱中の

放射光 Jan. 2023 Vol.36 No.1 ●

3



Fig. 1 (Color online) Multi-scale temperature gradient on solid catalysts formed by microwave irradiation.



Fig. 2 (Color online) Schematic illustration of microwave local heating of metal supported catalyst.

固体触媒(担持白金触媒)の in situ XAFS 解析を行い, EXAFS スペクトルから得た温度依存的な Debye-Waller 因子の変化から,担体上に担持された Pt ナノ粒子上の局 所的な温度を見積もることに成功した(Fig. 2)¹³⁾。本稿に おいては,マイクロ波による化学反応促進効果について紹 介するとともに, in situ XAFS 測定を用いたマイクロ波 照射下の金属ナノ粒子の温度計測手法について解説する。

2. マイクロ波 in situ XAFS 装置

マイクロ波装置は、長らくマグネトロンを搭載した電子 レンジ型のマルチモード装置が用いられてきた。マグネト ロン式のマイクロ波装置では発振中にマイクロ波のスペク トルが揺らぐ。さらに、キャビティ内部のマイクロ波電磁 界分布が安定しない。そのため、こうした従来型のマイク ロ波装置では、定常的なマイクロ波条件下で in situ 測定 を行うことが困難である。近年、半導体増幅器を用いたマ イクロ波装置が広く普及し始めた。本装置は GaN などの 高出力半導体増幅器を搭載しており、帯域幅がせまく低出 力領域においても安定な出力でマイクロ波を発振すること ができる¹⁴⁾。さらに、半導体発振器は発振周波数を自在 かつ精密に制御することができる。こうした半導体発振器 の機能を活用し、マイクロ波照射中に共振周波数を追従す ることが可能な機能を搭載した自動整合型のマイクロ波装 置も開発されている¹⁵⁾。本装置は、マイクロ波照射中に 共振状態を常に自動で最適化することで、XAFS 測定中 にハッチの外部からマイクロ波の照射条件を一定に保つこ とができる。

上記の半導体発振器を用いて、精緻に制御されたマイク ロ波照射中に XAFS 測定が可能な顕微分光用マイクロ波 加熱システムを開発した(Fig. 3)。高エネルギー加速器研 究機構フォトンファクトリー BL-9C のハッチ内に半導体 式発振器を設置し、同軸ケーブルおよびインピーダンス整 合器を介して、マイクロ波照射部となる空洞共振器を接続 した。空洞共振器は XYZ+あおりの微調整が可能な自動 ステージ上に固定するようになっており、試料を透過する X線の光軸を最適化することができる。空洞共振器の内 部には、石英管に測定試料を充填し、透過法で XAFS 測 定を行うことができる。試料粉末は石英製の充填管を用意 し、さらにこの充填管を石英外筒に挿入することで、ス ムーズに試料を交換することができる。さらに,マイクロ 波と干渉しないテフロン製のT型ジョイントにカプトン フィルムを張り付けた簡易の窓板を作製し,ガス雰囲気下



Microwave generator Impedance Coaxial cable (Semiconductor amplifier matcher at 2.45GHz)

Fig. 3 (Color online) Microwave in situ XAFS system¹³⁾.

でマイクロ波を照射しながら XAFS 測定も可能である。 マイクロ波装置の設置や安全検査,片付けは時間がかかる ため,迅速に設置できるように研究室にて役割分担と練習 を入念に行いビームタイムに臨んでいる。

3. マイクロ波による担持金属触媒上の 局所高温場

前述のマイクロ波 in situ XAFS 装置を用いて、マイク ロ波加熱および通常加熱中における Pt/Al₂O₃ 触媒につい て、クイックモードで Pt LIII-edge の in situ XAFS 測定 を行った(Fig. 4)。FT-EXAFS において、Pt-Pt 間の結 合に由来する2.77 Å のピーク強度に着目すると、通常加 熱では昇温に伴い徐々に減少しているが、マイクロ波加熱 では366 K の低温においても急速に減衰することを見出し た。続いて、スペクトルのカーブフィッティングにより、 温度依存的に変化する Debye-Waller 因子を算出した。 Debye-Waller 因子の急減衰には、温度因子と構造因子の 寄与が考えられる。そこで、透過型電子顕微鏡(TEM)



Fig. 4 (Color online) FT–EXAFS spectra of $3 \text{ wt}\% \text{ Pt/Al}_2O_3(\text{Pt-LIII edge})$ obtained with and without microwave irradiation and their Debye Waller factors¹³.



Fig. 5 (Color online) Change in Debye-Waller factor of catalyst before and after microwave heating and change in Pt particle size by TEM observation¹³.

および XAFS によりマイクロ波加熱前後の Pt ナノ粒子の 形態に変化がないこと,さらに、マイクロ波照射の前後に おいても Debye-Waller 因子が変化しないことを確認した (Fig. 5)。これより, Debye-Waller 因子の変化は温度因子 によるものであり,すなわち,マイクロ波照射によって触 媒活性点となる Pt ナノ粒子の局所的な高温状態が生じ, Debye-Waller 因子の急減衰が生じることが示された。

一方、マイクロ波照射中の固体触媒充填層内部には温度 勾配が生じるため、これを補正する必要がある。マイクロ 波照射中の温度は石英管内部に充填した触媒層表面を、石 英透過型の赤外放射温度計やサーモグラフィーを用いて測 温している。そのため、X線が通る領域の温度を同時に 測定することができない。そこで、電磁界・熱流束シミュ レーションソフトウェアである COMSOL Multiphysics を 用いた有限要素法によって、充填層内部の三次元的な温度 分布を可視化した(Fig. 6)。マイクロ波照射装置内部に石 英反応管および触媒充填層を配置したモデルを作製し, サーモグラフィーで算出した有効熱伝導率の値を用い、マ イクロ波照射時の充填層内部の温度分布を計算した。たと えば、外表面が400 K の条件においては、X 線の透過して いる充填層内の中心部は外表面と比較して約60K高いこ とが示された。こうした、充填層内部の温度分布を補正し なければ、マイクロ波によって生じる温度を、誤って高く 見積もることとなってしまう。また、通常の電気炉加熱に よって加熱した場合においては、このような温度分布は全 く生じず、充填層全体が均一な温度であることが確認され た。

上記の結果より,通常の伝熱加熱での解析で算出した Debye-Waller 因子を元に検量線を作成し(Fig. 4),マイ

Temperature distribution across

クロ波照射中の担持 Pt ナノ粒子の局所温度を推測した (Fig. 7)。マイクロ波によって触媒充填層に生じる温度分 布を補正することで、より正確な局所温度の議論が可能と なった。 γ -アルミナ(γ -Al₂O₃)を担体とした場合,担体 と担持 Pt の間に26 K の温度勾配が生じた。さらに、同様 の手法を用いて二酸化ケイ素(SiO₂)を担体として用いた 場合についても検討したところ,担体と担持 Pt 間の温度 勾配は132Kに達することが示唆された。SiO2では担体 のマイクロ波透過性がより高く, 担持金属ナノ粒子により 効率的にマイクロ波が吸収されたことによると考えられた (Fig. 7)¹⁶⁾。これは、触媒構造の工夫によって、マイクロ 波照射中の局所温度を制御することができる可能性を示し ている。また、ガス雰囲気によっても局所温度が変わるこ とも分かった。窒素や空気と比較して熱伝導率の高いヘリ ウムを用いた場合、ナノ粒子の局所温度は50K近く低下 した。これは、マイクロ波による局所発熱が、ヘリウムガ スへの熱伝導によって低下したことによるものと考えられ



Fig. 7 (Color online) Temperature distribution on supported metal nanoparticles by microwaves¹³⁾.



Temperature distribution in the cross section of the catalyst packing layer



Fig. 6 (Color online) Calibration of temperature distribution in a catalyst bed by the Finite Element Method using COMSOL Multiphysics¹³.



Fig. 8 (Color online) Comparison of microwave (MW) and conventional heating (CH) in the reforming reaction of 2–propanol with (A) 2 wt% Pt/Al₂O₃ and (B) 2 wt% Pt/SiO₂.
(C) Microwave acceleration of PtOx/Al₂O₃ reduction¹³.

た。

続いて、2-propanolの脱水素反応をモデル反応とし て、マイクロ波照射の有無で Pt/Al₂O₃ と Pt/SiO₂の触媒 活性を比較した場合,SiO2担体においてより大きなマイ クロ波による反応加速効果が得られることを確認した (Fig. 8AB)。すなわち、マイクロ波加熱によって、触媒活 性点となる担持金属粒子を選択的に加熱し, 2-propanol の脱水素反応の促進に寄与していること、担体によって担 持金属粒子の温度が変化することが示された。また、担持 白金ナノ粒子の選択加熱は、ナノ粒子の還元反応の加速に も有効であった。予め酸化された Pt/Al₂O₃ 触媒につい て、マイクロ波照射下で2-propanol 蒸気で還元した。In situ XAFS を用いて白金の還元状態を追跡したところ, マイクロ波では低温で還元反応が進行した(Fig. 8C)。こ うした、金属ナノ粒子へのマイクロ波集中は、触媒反応の みならず効率的なナノ粒子材料の合成反応にも応用が可能 である。マイクロ波によるナノ粒子合成はポリオール法に よるニッケルナノ粒子合成や17),コアシェル型ナノ粒 子¹⁸⁾,ハイエントロピー合金の合成¹⁹⁾などへの有効性も 報告されている。

4. まとめ

本稿においては、マイクロ波 in situ XAFS による金属 ナノ粒子上の局所高温場の形成について解説した。半導体 発振器を搭載したマイクロ波照射装置を用いて、精密なマ イクロ波照射条件下で XAFS 測定が可能なシステムを構 築した。本測定システムを用いて, Pt/Al₂O₃ や Pt/SiO₂ などの担持金属触媒の XAFS 測定を行った。得られた FT-EXAFS のカーブフィッティングにより得た Debye-Waller 因子の温度依存性から,マイクロ波照射下の金属 ナノ粒子の局所温度を解析した。マイクロ波と電気炉の比 較から担持金属ナノ粒子の局所温度は,バルクと比較して 26-132 K 高いことが明らかとなった。さらに,この現象 が,固体触媒反応や金属ナノ粒子合成反応に有効であるこ とが示された。

上記のとおり、マイクロ波は狙った物質を高選択的に加 熱し、熱的非平衡状態により反応を加速することが可能で ある。マイクロ波による局所高温場は、nmからcmのマ ルチスケールで生じる。これまで、このような温度分布の 形成は、非常に複雑で解析が困難であった。本研究によ り、目的とする元素に高感度で観測可能な XAFS 測定を 用いることで、マイクロ波によって生じる局所的な高温場 の存在を実証することができた。さらに最近では、上記の マイクロ波加熱装置を改良し、異なる周波数のマイクロ波 照射時の in situ XAFS 測定や、マイクロ波照射中の固体 触媒の in situ XRD 測定などへの応用も進めている。本研 究の結果から、触媒材料の組成や構造によってマイクロ波 照射下の局所温度を制御できる可能性についても、実証す ることができた。マイクロ波によって狙った物質の局所温 度を高精度に制御することができれば、さまざまな化学反 応の自在制御も可能になると期待される。

謝辞

本成果は東京工業大学物質理工学院応用化学系和田雄二教授(現名誉教授)の研究室にて実施した研究によるものです。本研究は、JST戦略的創造推進事業さきがけ(JPMJPR19T6)、科学研究費補助金(17H06156)の支援によります。また、XAFS測定は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーにおける共同利用実験(2018G601)、九州シンクロトロン光研究センターBL06九州大学ビームライン(2020IIK003)のもと実施しました。XAFS測定及び解析は国際基督教大学田旺帝教授、横浜国立大学本倉健教授にご指導いただきました。この紙面をお借りして、感謝申し上げます。

参考文献

- Y. Wada, S. Fujii and S. Tsubaki: Nontraditional Activation Methods in Green and Sustainable Applications, Microwaves; Ultrasounds; Photo-, Electro- and Mechanochemistry and High Hydrostatic Pressure Advances in Green Chemistry (Elsevier, 2021), 27.
- D. M. P. Mingos and D. R. Baghurst: Chem. Soc. Rev. 20, 1 (1991).
- H. J. Kitchen, S. R. Vallance, J. L. Kennedy, N. Tapia-Ruiz, L. Carassiti, A. Harrison, A. G. Whittaker, T. D. Drysdale,

S. W. Kingman and D. H. Gregory: Chem. Rev. **114**, 2, 1170 (2014).

- G. B. Dudley, R. Richert and A. E. Stiegman: Chem. Sci. 6, 2144 (2015).
- 5) T. Durka, T. van Gerven and A. Stankiewicz: Chem. Eng. Technol. **32**, 1301 (2009).
- 6) T. Durka, G. D. Stefanidis, T. Van Gerven and A. Stankiewicz: Meas. Sci. Technol. **21** (2010).
- 7) N. Haneishi, S. Tsubaki, M. M. Maitani, E. Suzuki, S. Fujii and Y. Wada: Ind. Eng. Chem. Res. **56**, 7685 (2017).
- N. Haneishi, S. Tsubaki, E. Abe, M. M. Maitani, E. Suzuki, S. Fujii, J. Fukushima, H. Takizawa and Y. Wada: Sci. Rep. 9, 222 (2019).
- H. Baek, K. Kashimura, T. Fujii, S. Tsubaki, Y. Wada, S. Fujikawa, T. Sato, Y. Uozumi and Y. Yamada: ACS Catal. 10, 2148 (2020).
- C. Wildfire, V. Abdelsayed, D. Shekhawat, R. A. Dagle, S. D. Davidson and J. Hu: Catal. Today 365, 103 (2021).
- X. Jie, S. Gonzalez-Cortes, T. Xiao, B. Yao, J. Wang, D. R. Slocombe, Y. Fang, N. Miller, H. A. Al-Megren, J. R. Dilworth, J. M. Thomas and P. P. Edwards: Energy Environ. Sci. 12, 238 (2019).
- 12) S. Tsubaki, T. Matsuzawa, T. Higuchi, S. Fujii and Y. Wada: Chem. Eng. J. 433, 2, 133603 (2022).
- 13) T. Ano, S. Tsubaki, A. Liu, M. Matsuhisa, S. Fujii, K. Motokura, W.-J. Chun and Y. Wada: Commun. Chem. 8, 86 (2020).
- 14) 弥政和宏,塩出剛士,山中宏治,森 一富,福本 宏,石 崎俊雄,塚原保徳,和田雄二:J. Jpn. Petrol. Inst. 61, 2, 163 (2018).
- 15) F. Kosaka, T. Fukushima, Y. Ando, M. Nishioka, K. Sato and K. Kuramoto: Ind. Eng. Chem. Res. 58, 29, 13007 (2019).
- 16) T. Ano, S. Tsubaki, S. Fujii and Y. Wada: J. Phys. Chem. C

125, 43, 23720 (2021).

- Y. Wada, H. Kuramoto, T. Sakata, H. Mori, T. Sumida, T. Kitamura and S. Yanagida: Chem. Lett. 7, 607 (1999).
- 18) M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa and T. Tsuji: Chem. Eur. J. 11, 2, 440 (2005).
- 19) H. Qiao, M. T. Saray, X. Wang, S. Xu, G. Chen, Z. Huang, C. Chen, G. Zhong, Q. Dong, M. Hong, H. Xie, R. Shahbazian-Yassar and L. Hu: ACS Nano 15, 9, 14928 (2021).

著者紹介

椿俊太郎

九州大学大学院 農学研究院 生命機能科学 部門 准教授

E-mail: stsubaki@agr.kyushu-u.ac.jp 専門:マイクロ波化学,バイオマス変換, 触媒化学,食品科学

[略歴]

2005年京都大学農学部卒業,2010年京都 大学大学院農学研究科地域環境科学専攻 博士後期課程 修了,博士(農学)京都大 学。2010年京都大学産官学連携研究員, 2011年 高知大学総合研究センター海洋部 門 特任助教,2015年 東京工業大学 物質 理工学院 助教,大阪大学大学院工学研究 科応用化学専攻 特任助教・特任講師を経 て,2022年1月より九州大学大学院農学 研究院 生命機能科学分野 准教授 兼 大阪 大学大学院工学研究科 応用化学専攻 招へ い准教授。2019年より JST さきがけ研究 者(反応制御領域)。

Control of local high temperature at the solid catalysts by microwaves

Shuntaro TSUBAKI^{1,2,3}

- ¹ Graduate School of Bioresource and Bioenvironmental Science, Kyushu University, Fukuoka 819–0395, Japan
- ² Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2–1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565–0871, Japan
- ³ PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), 4–1–8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332–0012, Japan
- Abstract Microwaves can rapidly heat materials in a non-contact manner. In the chemical industry, microwave heating is expected to bring about significant energy savings by increasing the speed of chemical reactions and lowering the temperature of the reaction systems. Microwave irradiation of a solid catalyst forms a localized high-temperature field in a microscopic region called a "hot spot" or "non-equilibrium local heating". When a supported metal catalyst is irradiated with microwaves, the supported metal can be selectively heated by microwave and enhances catalytic reactions as the active point. It is, however, difficult to estimate the temperature of metal nanoparticles under microwaves such as thermography and IR thermometer because the size of the metal nanoparticles is much smaller than those wavelengths used for thermography. Therefore, microwave in situ X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis of a solid catalyst (supported Pt catalyst) was used to demonstrate the local high temperature on Pt nanoparticles supported on Al₂O₃ support from the temperature-dependent change of the Debye-Waller factor. By selectively heating the catalytically active sites, an innovative energy-saving catalytic reaction process can be achieved by only applying the energy required for the reaction by microwaves.