

マイクロ波による触媒反応制御

-*In situ* XAFS による局所温度計測とその応用

椿 俊太郎

大阪大学大学院工学研究科

マイクロ波加熱により固体触媒反応の加速現象が生じる。マイクロ波照射中には「ホットスポット」と呼ばれる非平衡な局所加熱が生じ、見かけ上低温で反応加速が生じものと考えられている。しかし、マイクロ波加熱中には触媒充填層中に mm~nm スケールの複雑な温度勾配が生じるため、どのように局所高温場が形成されるのか、十分に理解されていない (図 1)。

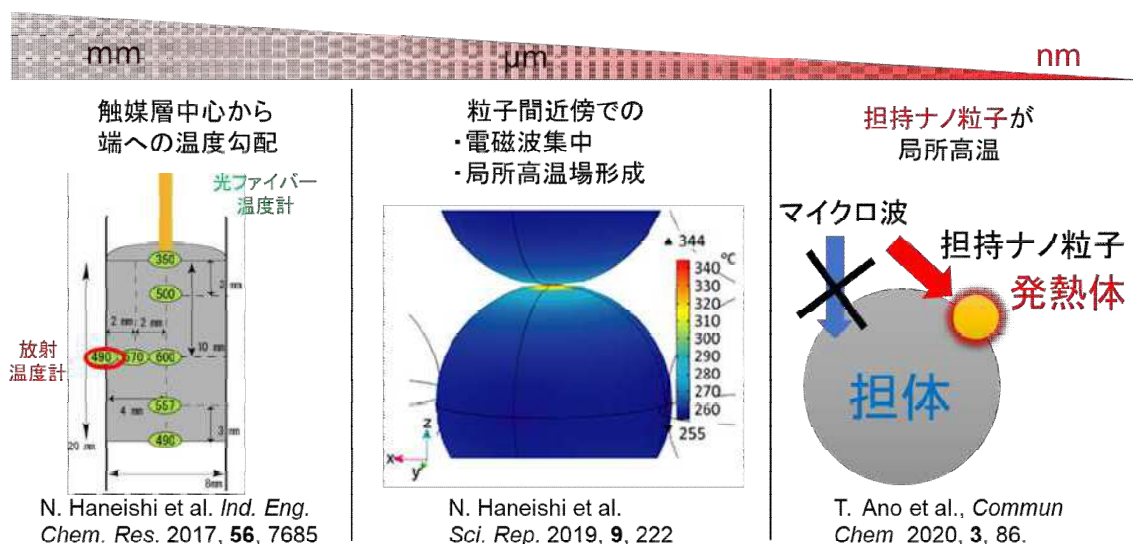


図 1、マイクロ波により固体触媒に形成される局所高温場

担持金属触媒において、マイクロ波により担持金属ナノ粒子上に局所的な高温場が形成される可能性が議論されてきた。しかし、従来の温度計測法では、担持金属ナノ粒子の温度を測定することはできない。そこで、マイクロ波 *in situ* XAFS 測定を行い (図 2A)、EXAFS から求めた Debye-Waller 因子の温度依存性からマイクロ波照射下の Pt ナノ粒子の温度を推定した。マイクロ波照射下では、担持 Pt が周囲より 26 K (Pt/Al₂O₃) ~132 K (Pt/SiO₂) 高い温度に達しており (図 2B)、マイクロ波によって担持金属ナノ粒子が選択加熱され、担持金属触媒の反応加速が生じるものと考えられた。

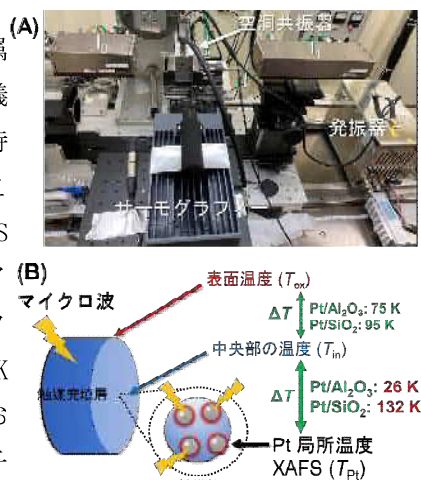


図 2、(A) SAGA-LS BL-06 での MW *in situ* XAFS の概要、および (B) 固体触媒上の温度分布



マイクロ波による触媒反応制御 -In situ XAFSによる局所温度計測とその応用

第15回研究成果報告会
2021年8月23日（月）

大阪大学大学院工学研究科
JSTさきがけ
樫 俊太郎

自己紹介

樫 俊太郎

2010年3月 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
博士(農学)京都大学 取得

2010年-2011年 京都大学大学院農学研究科地域環境科学専攻産官学連携研究員

2011年-2015年 高知大学 総合科学系 特任助教

2015年-2016年 東京工業大学大学院理工学研究科応用化学専攻 助教

2016年-2020年 東京工業大学 物質理工学院応用化学系 助教(改組)

2019年-現在 JSTさきがけ研究者

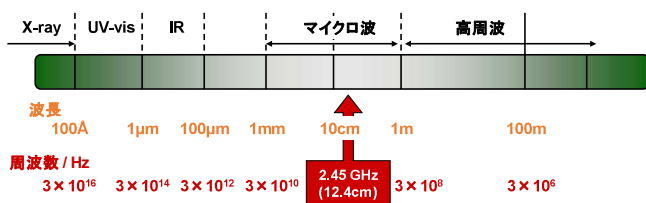
「電子やイオン等の能動的制御と反応」領域 (統括 早稲田大学 関根 泰 先生)

2021年 大阪大学 大学院工学研究科 応用化学専攻 特任講師

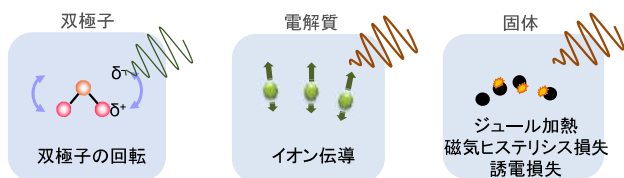
【研究内容】

- ・ マイクロ波を用いた固体触媒反応の促進機構の解明
- ・ マイクロ波の機能を活かした新化学プロセスの研究開発
- ・ 電磁波駆動触媒反応によるリグノセルロースの熱化学変換

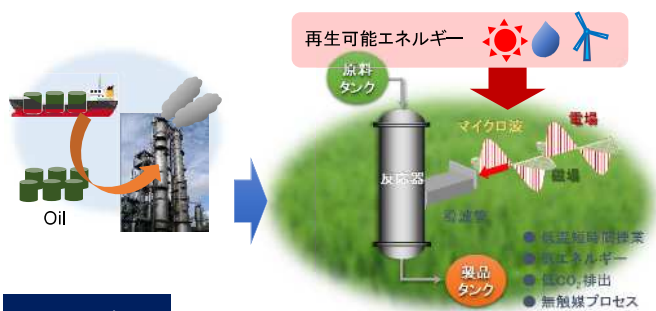
マイクロ波



マイクロ波加熱機構



マイクロ波を用いた化学反応プロセス



既存の化学プロセス

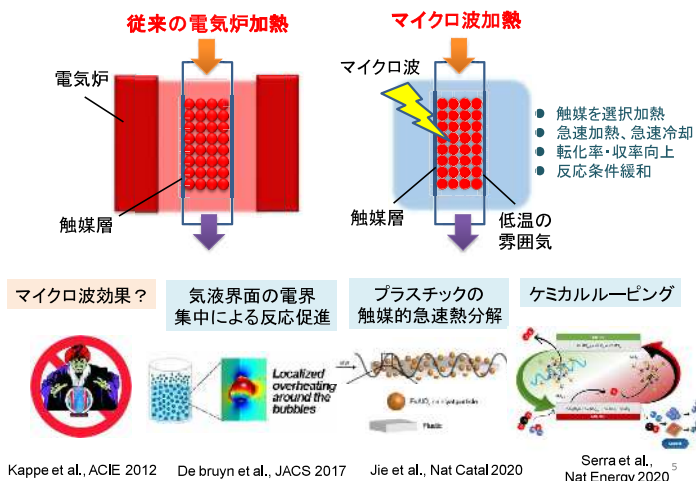
課題

- マイクロ波加熱は変動の大きな電力に合わせて瞬時に駆動
- 被加熱物質を目的温度に急速加熱
- オンデマンドでの物質生産が可能

石油化学資源
CO₂・煤煙排出

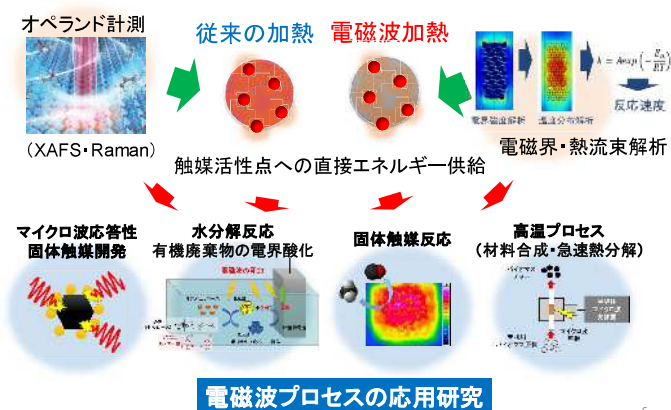
再生可能エネルギー時代の新産業プロセス

マイクロ波を用いた固体触媒反応



マイクロ波を用いた固定床流通系反応

電磁波によって生じる特異的反應促進効果の機構解明

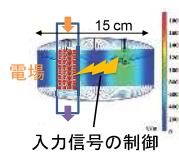
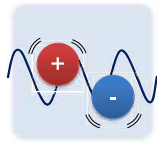
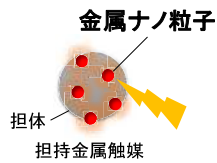


マイクロ波の機能を活かした反応制御

①ナノスケールの局所温度の制御

②イオンの制御

③局所の電場強度の制御



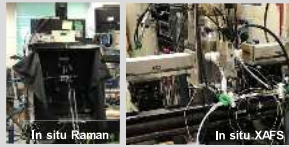
装置開発

27MHz (11 m) ~ 30GHz (10 mm)

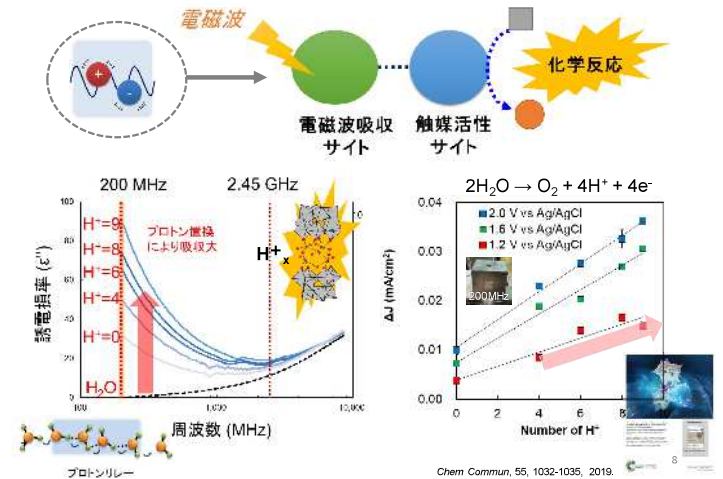


電磁波照射中の「その場」観察

In situ Raman, XAFS



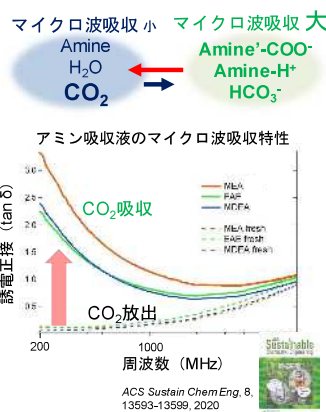
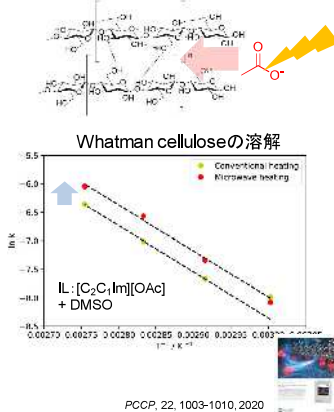
イオンの制御



イオンの制御

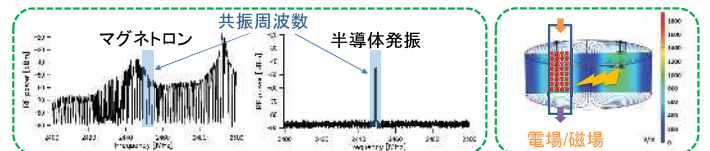
結晶性セルロースのイオン液体への溶解加速

アミン吸収液からのCO₂回収 (CCUS)

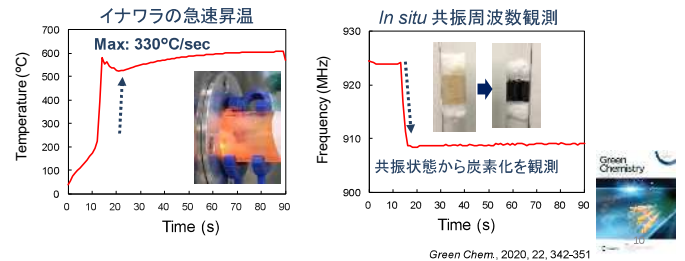


局所の電場強度の制御

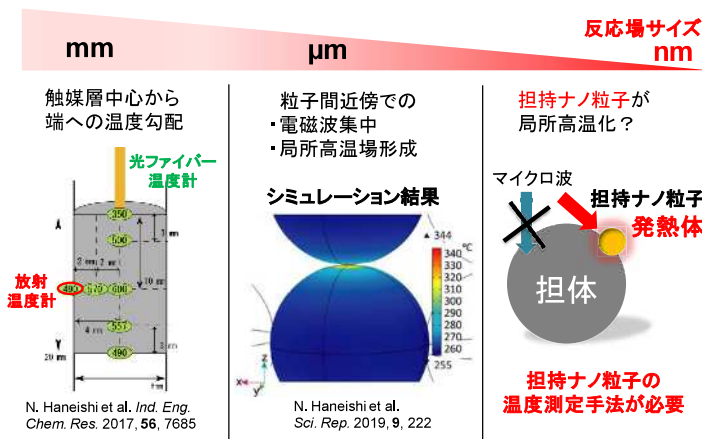
鋭い共振状態による“超”急速加熱



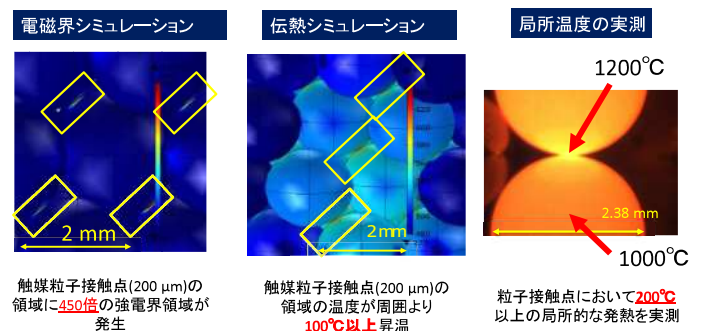
リグノセルロースの“超”急速熱分解



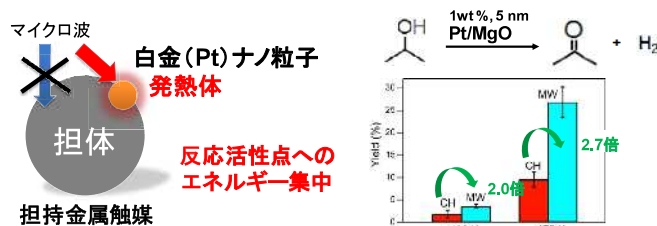
局所高温場の影響



マイクロ波を用いた固定床流通系反応

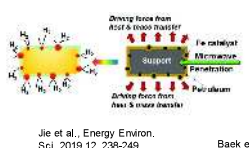


担持触媒系におけるマイクロ波加熱効果

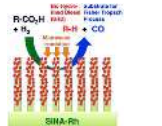


マイクロ波による担持金属触媒反応の加速

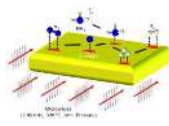
炭化水素の脱水素反応



脂肪酸の水素化反応



アンモニア合成



マイクロ波による担持金属の選択加熱

Perry, W. L., Cooke D.W., & Katz, J. D. On the possibility of a significant temperature gradient in supported metal catalysts subjected to microwave heating. *J. Catal.* 47, 1-4 (1997).

熱流束計算により、担持金属から気相への熱の移動が大きく担持金属上の局所高温は形成されない

Durka, T., van Gerven, T., & Stankiewicz, A. Microwaves in heterogeneous gas-phase catalysis: experimental and numerical approaches. *Chem. Eng. Technol.* 32, 1301-1312 (2009).

周波数および担持金属粒子のサイズによって、ナノ粒子と担体間に最大60Kの温度差が生じる

Ashley, B. Dyer, C.M. Owens, J. Strouse, G. F. Influence of Microwave Frequency and Power on Nanometal Growth. *JPCC*, 122, 3617-3627 (2018).

金属ナノ粒子の合成において、粒子径とマイクロ波の周波数(2.45GHz-18GHz)が影響

Gracia, J. Escuin, M. Mallada, R. Navascues, N. Santamaria, J. Nano-heaters: New insights on the outstanding deposition of dielectric energy on perovskite nanoparticles. *Nano Energy*, 20, 20-28 (2016).

マイクロ波に透明な石英上にLaCoO₃ペロブスカイトナノ粒子を担持すると、660 K/sの急速加熱が生じる



本研究

EXAFSを用いたマイクロ波照射中の担持金属の局所温度の推測



K吸収端1回散乱の式

$$\chi(k) = S_0(E) \sum_i \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i r_i^2} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin[2k_i r_i + \phi_i(k_i)]$$

S_0 : 多体効果による振幅の減衰

N_i : i番目の配位層に対する配位数

$F_i(k_i)$: 後方散乱強度 (k_i はi番目の配位層の波数)

r_i : i番目の配位層に対する結合距離

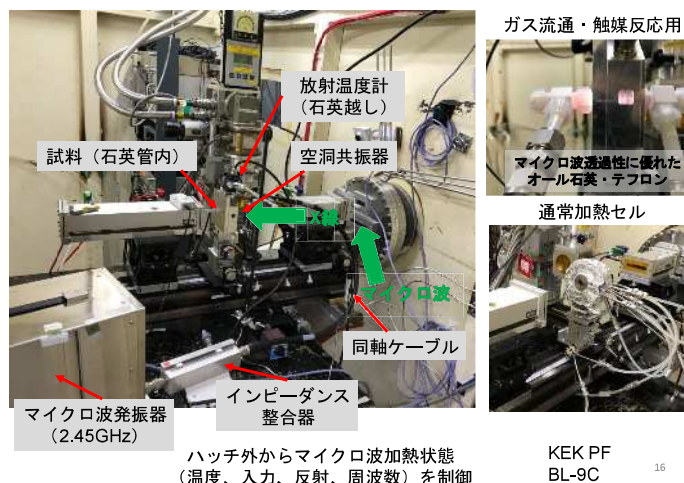
σ_i : デバイ・ワラー因子: 無秩序性 (温度依存)

$\phi_i(k_i)$: 位相シフト

- 担持金属の粒子径や担体による局所発熱
- 局所発熱による触媒反応促進

15

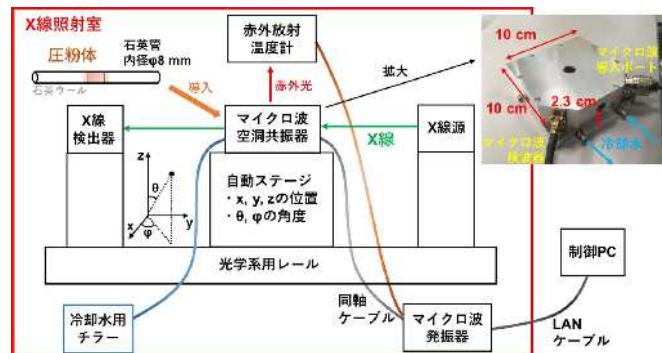
マイクロ波 in situ XAFS測定



16

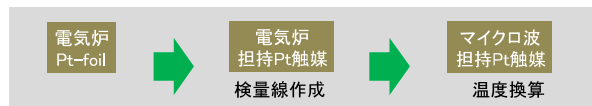
マイクロ波 in situ XAFS測定

In situ XAFS測定系の構築

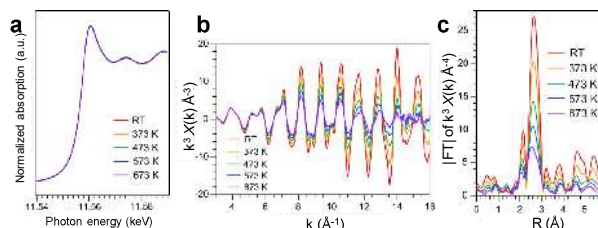


17

マイクロ波 in situ XAFS



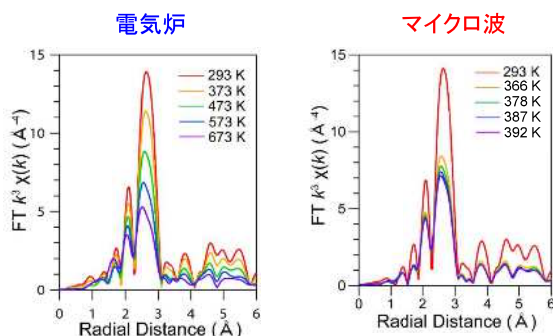
Pt foil XAFS



Ano T. et al., *Commun Chem* 3, 86 (2020).

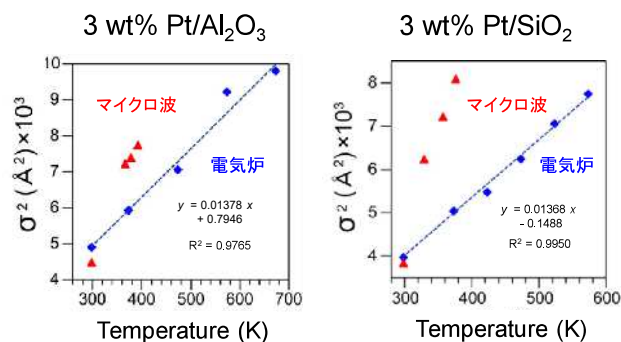
FT-EXAFS Pt L_{III} edge

3 wt% Pt/Al₂O₃ (粒子径 1.9 ± 0.35 nm)



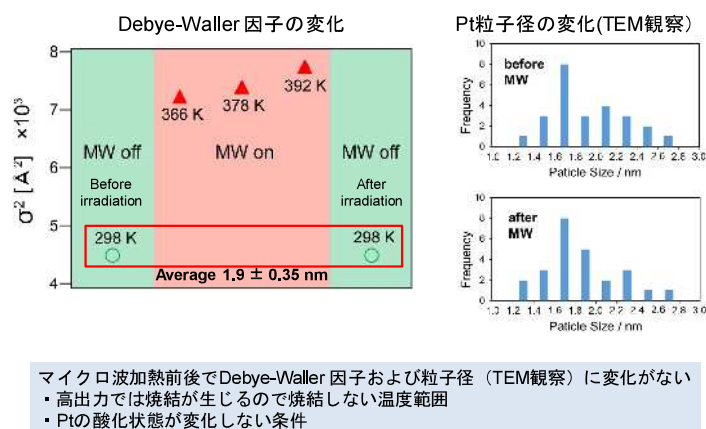
19

Debye-Waller 因子の温度依存性



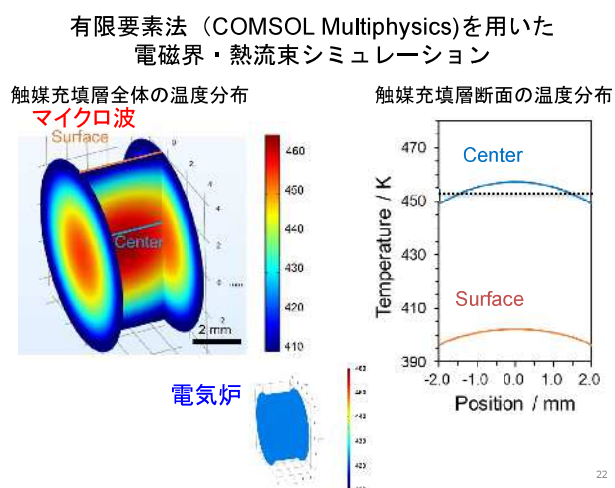
20

Debye-Waller 因子における温度・構造変化の影響



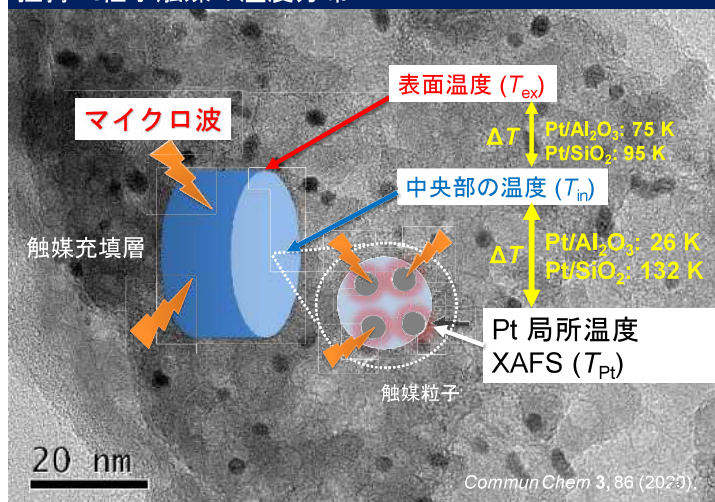
21

触媒充填層内の温度分布の検証

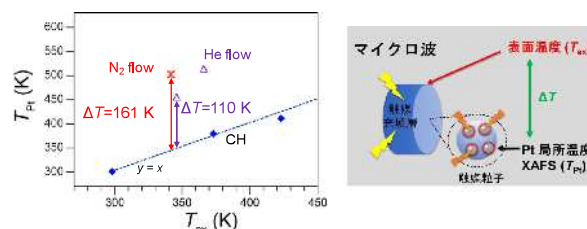


22

担持Pt粒子触媒の温度分布



雰囲気の効果



Thermal properties of air, N₂, and He gas from the COMSOL Multiphysics database.

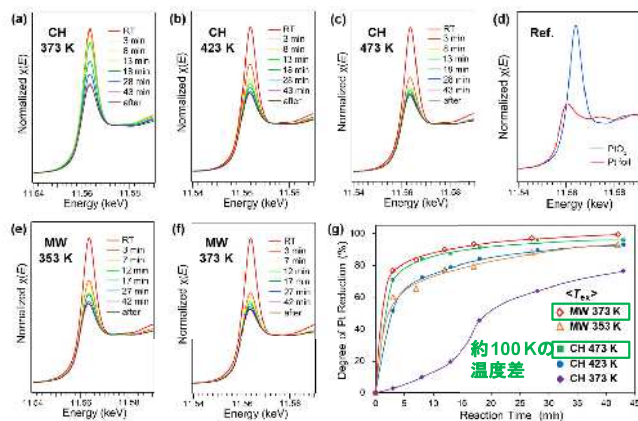
T (K)	Thermal conductivity: κ [W/(m·K)]			Volumetric heat capacity at constant pressure: C_p [J/(m³·K)]		
	Air	N ₂	He	Air	N ₂	He
298	0.026	0.026	0.141	0.0118	0.0117	0.0084
373	0.032	0.031	0.171	0.0094	0.0094	0.0067
423	0.035	0.035	0.185	0.0084	0.0083	0.0059
473	0.039	0.038	0.198	0.0076	0.0075	0.0053

Ano T. et al., Commun Chem 3, 86 (2020).

MW operando XANES

XANES spectra of Pt L_{III} -edge (Pt/Al₂O₃)

CH:外部加熱, MW: マイクロ波加熱



ΔT by in situ EXAFS = 101 K

一致

ΔT by operando XANES $\approx$ 100 K

25

局所選択加熱 × 局所電場強度

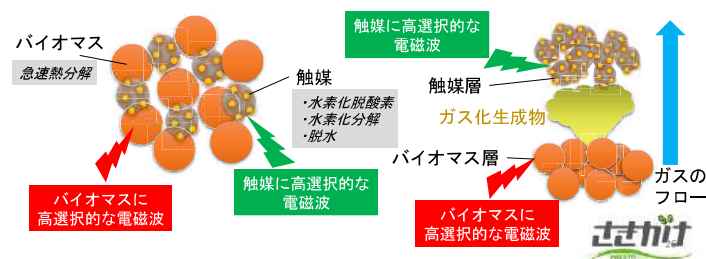
熱分解促進
改質反応促進、
選択性の制御、触媒寿命の向上

バイオマス → Gas: CO, H₂, CO₂, CH₄, C₂H₆
 Tar: 無水糖, リグニン由来芳香族
 Char: 炭素, 灰分

合成ガス CO, H₂
 炭化水素
 炭素材料

基質・触媒混合型 (in situ)

反応場分離型 (ex situ)



謝辞

大阪大学
 安田 誠 先生
 東京工業大学
 和田 雄二 先生
 藤井 知 先生
 鈴木 榮一 先生
 阿野 大史 博士
 松久 将之 氏

東北大学
 滝澤 博胤 先生
 福島 潤 先生
 産業技術総合研究所
 西岡 将輝 博士
 国際基督教大学
 田 旺帝 先生
 九州大学
 永長久寛 先生
 杉山 武晴 先生
 横浜国立大学
 本倉 健 先生



九州シンクロトン光研究センター 九州大学ビームライン利用課題
 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所放射光共同利用実験

科研費
 KAKENHI

さかけ
 PRESTO

27

第15回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム オンライン

【主催】特定非営利活動法人 日本電磁波エネルギー応用学会
 【協賛団体】一般社団法人 触媒学会、公益社団法人 日本化学会、一般社団法人 日本鉄鋼協会 (協賛決定)
 IEEE-MTT-S Japan, Kansai Nagoya Chapter、公益社団法人 化学工学会、公益社団法人 高分子学会、
 一般社団法人 電気学会 リニアドライブ技術委員会、ナノ学会、
 一般社団法人 日本エレクトロヒートセンター (JEHC)、日本学術振興会 R024電磁波励起反応増進委員会、
 公益社団法人 日本セラミックス協会、公益社団法人 有機合成化学協会

特別講師
 Professor Bela Torok, PhD
 (Department of Chemistry University of Massachusetts Boston)
 “Microwave Activation in Green and Sustainable Applications”

ショートコース
 -マイクロ波技術の新潮流 ~ AI/ML技術&バイオへの融合 ~ -

「JEMEA」で検索
<https://www.jemea.org/?p=51633>

28