

# マイクロ波によって触媒上に誘起される 局所高温場の *in situ* 観測

椿 俊太郎

## 1 マイクロ波駆動触媒反応

電子レンジとして広く用いられるマイクロ波は、被加熱物質を直接内部から加熱できるため、高速かつ効率的な加熱を実現する(図1)。従来の触媒プロセスは、電気炉を用いてリアクター全体を加熱するのに対し、マイクロ波は気相を透過して触媒充填層のみを選択的に加熱するため、高い加熱効率を得ることができる。触媒の急速加熱のみならず、転化率や収率の向上が見込め、反応条件も緩和される。さらに、マイクロ波加熱では、再生可能エネルギー由来の電力を直接触媒反応に利用することができる。これによって、二酸化炭素排出量を大きく削減することが期待されており、プラスチック変換、バイオマス変換、CO<sub>2</sub>変換、アンモニア合成などへ応用が進む。

マイクロ波は触媒の mm~nm スケールの局所に高温反応場を形成することで、反応加速が生じると考えられてきた(図2)。しかし、マイクロ波加熱中に触媒表面

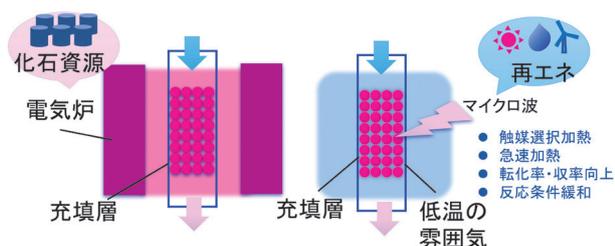


図1 マイクロ波加熱による触媒プロセス

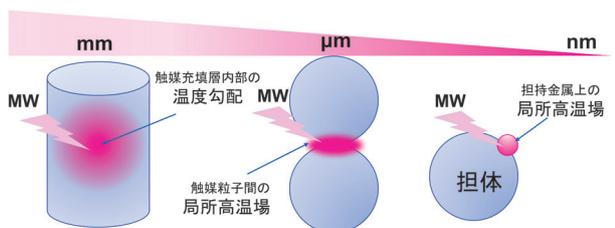


図2 マイクロ波によって生じる局所高温場<sup>1)2)</sup>

の微小な領域に生じる高温場を直接捉えることは困難であった。著者らは、このようなマイクロ波照射中の局所高温を直接観測する、*in situ* 観測系を開発してきた。

## 2 マイクロ波誘起局所高温場の *in situ* 観測

### 2.1 マイクロ波 *in situ* XAFS<sup>3)</sup>

マイクロ波によって、金属ナノ粒子の局所選択的加熱が生じる。2000年代より、マイクロ波を用いた単分散な金属ナノ粒子の合成法が開発されてきた。近年ではハイエントロピー合金の合成にも応用が進む。また、金属ナノ粒子をシリカやアルミナなどの金属酸化物担体に担持した担持金属触媒は、マイクロ波によって加熱しやすく、多くの触媒反応の加速例が報告されている。一方、従来の μm スケールの波長のサーモグラフィーなどの温度計測手法では、数 nm の金属ナノ粒子の局所温度の計測は困難である。そこで、放射光を用いた *in situ* X線吸収微細構造(XAFS)を用い、スペクトルの温度依存性を利用して、担持金属ナノ粒子の局所温度を推測した。

図3Aにマイクロ波 *in situ* XAFS測定システムを示す。イオンチャンバー間に顕微分光が可能な窓穴を設けたマイクロ波空洞共振器(シングルモード型)を配置し、同軸ケーブルを介して精密な出力制御が可能な半導体発振器を接続した。触媒ペレットを石英管内部に充填し、マイクロ波で加熱した。加熱中の触媒温度はキャビティ側面の窓穴から石英透過型サーモグラフィーを用いて測温した。これらのシステムは、ハッチ外からLANケーブルを介して測定中も正確に制御することができる。

本システムを用い、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー(KEK-PF)BL-9CにてPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のXAFS測定を行った。図3BおよびCに電気炉加熱およびマイクロ波加熱中の、Pt-LIII吸収端のFT-EXAFSを示す。電気炉加熱下ではPt-Pt結合に由来する2.7Åに相当するピークの強度が、昇温に伴い徐々に低下した。これは、昇温に伴いPt原子の熱振動が激しくなることに相当する。一方、マイクロ波加熱では、わずかな出力で加熱した場合においても、急激にピーク強度が減衰した(図3C)。そこで、カーブフィッティングによって無秩序性を表すDebye-Waller因子を求めた。Debye-Waller

*In Situ* Observation of Local High-temperature Induced on the Catalyst by Microwave Irradiation.

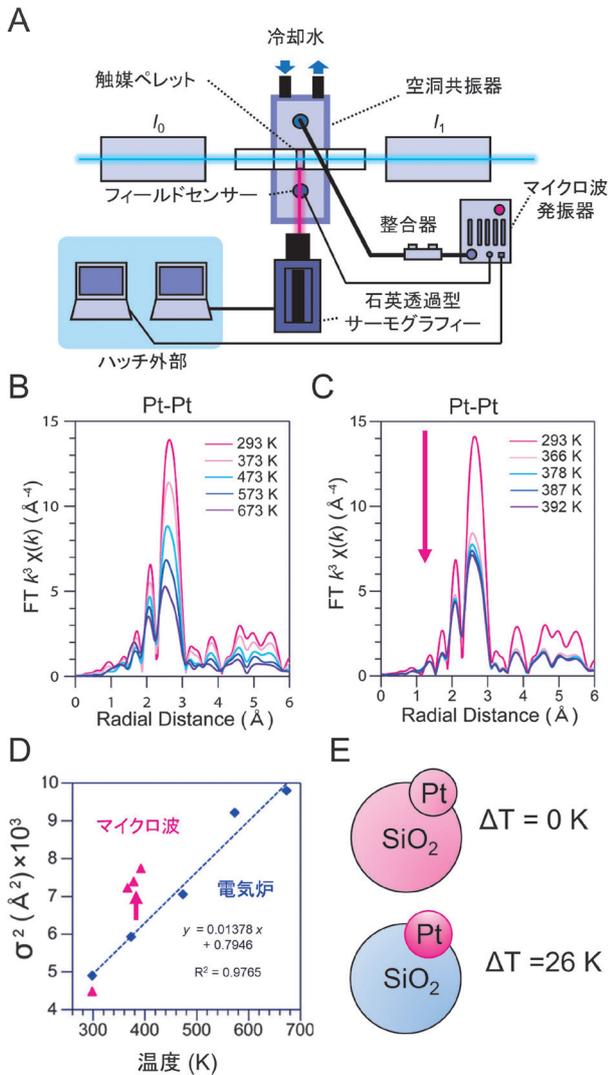


図3 マイクロ波 *in situ* XAFS を用いた担持金属ナノ粒子の局所温度解析

A マイクロ波 *in situ* XAFS 測定システム. B 電気炉加熱および C マイクロ波加熱下の白金担持アルミナ (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の Pt-LIII 吸収端の FT-EXAFS. D Debye-Waller 因子の温度依存性, および E 算出した平均的な温度と Pt の局所温度の差 ( $\Delta T$ )<sup>3)</sup>.

因子には温度因子および構造因子が存在するが, ナノ粒子の構造が一定の条件において, 温度依存的な変化とみなすことができる. マイクロ波照射下では顕著に Debye-Waller 因子が上昇した (図 3D). そこで, 電気炉加熱での Debye-Waller 因子の変化を検量線としてマイクロ波照射下の Pt の局所温度を推測したところ, 触媒の平均的な温度と比較して Pt は 26 K 高いと推測された (図 3E).

## 2.2 マイクロ波 *in situ* XRD<sup>4)</sup>

ゼオライトの多くはマイクロ波加熱されにくい材料であるが, カチオンをナトリウムイオン (Na<sup>+</sup>) などに交換すると, 良好に加熱されるようになる. これは, 電荷を帯びたイオンが, 交番する電界に追従することで生じる「イオン伝導」によるものである. 筆者らは, これま

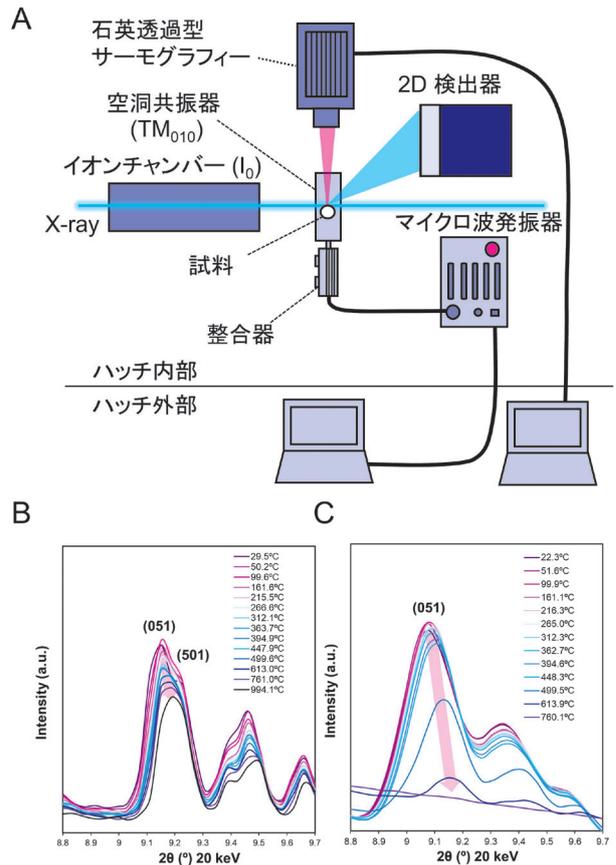


図4 マイクロ波 *in situ* XRD を用いたゼオライトの構造変化の直接観測

A マイクロ波 *in situ* XRD 測定システム. B 赤外線炉加熱 (外部加熱) および C マイクロ波加熱下の Na 置換 ZSM-5 の XRD パターンの変化 (20 keV)<sup>4)</sup>.

でにカチオンを Na<sup>+</sup> に交換した ZSM-5 (Na-ZSM-5) が, オレイン酸メチルのクラッキングによって低級オレフィンへ高選択的に変換する触媒反応に有効であることを見いだしており, 反応加速機構の理解が望まれていた<sup>4)</sup>. 一方, ゼオライトは軽い元素で構成された金属酸化物であり, マイクロ波 *in situ* XAFS には適さない. そこで, 新たにマイクロ波 *in situ* XRD 測定システムを開発した (図 4A). XAFS と同様の顕微分光用マイクロ波空洞共振器を用いて, 薄肉石英管に封入した Na-ZSM-5 に 20 keV の X 線を照射し, 2次元検出器を用いて X 線回折パターンを得た. 図 4B および C に外部加熱 (赤外線炉) およびマイクロ波加熱照射中に得た Na-ZSM-5 の 9.1~9.2° 付近の (051) 面の回折ピークの変化に着目した. 外部加熱ではピーク強度が昇温に伴い徐々に減衰した. 一方, マイクロ波照射下では, 450°C 付近から急激にピーク強度が減衰しはじめ, 760°C では回折ピークが消失した. マイクロ波加熱後の Na-ZSM-5 試料は融解しており, ゼオライトの結晶構造がより低温で崩壊していることを表している. 外部加熱とマイクロ波加熱を比較すると, マイクロ波の 500°C は外部加熱の 1000°C の構造変化に相当した. すなわち, Na-ZSM-5 上に極め

て高い局所高温場が生じ、これにより低温においてもゼオライトの構造変化が生じたと考えられた。

上記の通り、放射光を用いた XAFS や XRD により、マイクロ波による触媒上に生じる局所的な高温場と、これに伴う触媒の構造変化を *in situ* で観測することに成功した。これらの成果をもとに、触媒の局所高温場を精密に制御したマイクロ波駆動触媒反応の合理的な設計が可能になる。さらに、環境に調和した新しい触媒反応プロセスの実現に貢献することが期待される。

#### 文 献

- 1) N. Haneishi, S. Tsubaki, M. M. Maitani, E. Suzuki, S. Fujii, Y. Wada : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 27, 7685 (2017).
- 2) S. Tsubaki, T. Matsuzawa, T. Higuchi, S. Fujii, Y. Wada :

*Chem. Eng. J.*, **433**, 133603 (2022).

- 3) T. Ano, S. Tsubaki, A. Liu, M. Matsuhisa, S. Fujii, K. Motokura, W.-J. Chun, Y. Wada : *Commun. Chem.*, **3**, 86 (2020).
- 4) S. Ota, J. Fukushima, K. Kimijima, M. Kimura, N. Igura, N. Tezuka, T. Sato, H. Einaga, S. Tsubaki : *Chem. Eng. J.*, **497**, 154737 (2024).



椿 俊太郎 (TSUBAKI Shuntaro)

九州大学大学院農学研究院、カーボンニュートラルエネルギー国際研究所 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744)。京都大学大学院農学研究科博士後期課程修了。博士(農学)。《現在の研究テーマ》マイクロ波プロセスの研究開発。《趣味》XAFS、自転車通勤。

E-mail : tsubaki.shuntaro.318@m.kyushu-u.ac.jp

### 原 稿 募 集

創案と開発欄の原稿を募集しています

内容：新しい分析方法・技術を創案したときの着想、新しい発見のきっかけ、新装置開発上の苦心と問題点解決の経緯などを述べたもの。但し、他誌に未発表のものに限ります。

執筆上の注意：1) 会員の研究活動、技術の展開に参考になるよう、体験をなるべく具体的に述べる。物語風でもよい。2) 従来の分析方法や装置の問題点に触れ、記事中の創案や開発の意義、すなわち主題の背景を分かりやすく説明する。3) 図や

表、当時のスケッチなどを用いて理解しやすくすることが望ましい。4) 原稿は図表を含めて4000～8000字(図・表は1枚500字に換算)とする。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2  
五反田サンハイツ 304号  
(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会  
〔E-mail : bunseki@jsac.or.jp〕