



Tokyo Tech

令和2年7月20日

報道機関各位

東京工業大学

マイクロ波による触媒活性点の選択的な加熱を実証 —放射光で担持白金ナノ粒子の局所温度を解析—

【要点】

- マイクロ波照射によって触媒上に担持した金属ナノ粒子を選択的に加熱
- 活性点上の局所的な高温反応場において、低温で触媒反応を促進
- マイクロ波加熱により、触媒反応プロセスの省エネルギー化に貢献

【概要】

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系の阿野大史大学院生（研究当時）、椿俊太郎助教、本倉健准教授、和田雄二教授（研究当時。現 科学技術創成研究院 特任教授）、国際基督教大学の田旺帝教授らの研究グループは、**マイクロ波**（用語1）により**固体触媒の活性点**（用語2）に高選択的に局所加熱が生じることを実証した。

放射光を用いた**X線吸収微細構造（XAFS、用語3）**により、***in situ***（用語4）マイクロ波照射中の金属ナノ粒子の温度を推測する手法を確立した。**広域X線吸収微細構造（EXAFS、用語5）**に含まれる温度依存的な**Debye-Waller因子**（用語6）をもとに、担持白金（Pt）ナノ粒子の温度を推測したところ、周囲の担体と比較して**26～132 K**（ケルビン、用語7）高いことを見出した。

すなわち、マイクロ波により活性点が選択的に高温となり、触媒反応の促進が生じると考えられる。この成果により、物質と相互作用するマイクロ波のエネルギーを触媒反応に効果的に利用できる指針が得られた。

マイクロ波を固体触媒に照射すると、マイクロ波が触媒活性点となる**担持金属ナノ粒子**（用語8）を直接加熱し、触媒反応の加速することができることが示された。今後、マイクロ波加熱により、触媒反応プロセスの省エネルギー化が期待できる。

研究成果は7月3日付けで Nature Research の「*Communications Chemistry*（コミュニケーションズケミストリー）」に掲載された。

●研究の背景

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、マイクロ波加熱手法は化学反応の速度上昇や反応系の低温化による大きな省エネルギー化をもたらすことができる。

マイクロ波を触媒に照射すると「非平衡局所加熱（用語 9、図 1）」とよばれる微視的な領域での局所高温場が生じる。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（参考文献 1、2）。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をマイクロ波加熱されると考えられる。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（図 1、参考文献 3、4）。

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。

本研究で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、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。

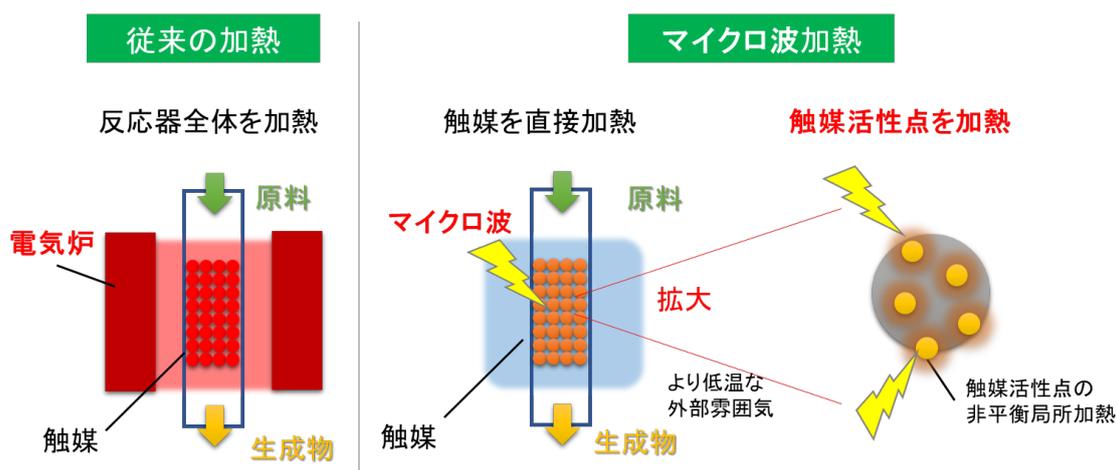


図 1. 従来の伝熱による触媒反応プロセスと、マイクロ波によって触媒活性点を選択的に加熱した触媒反応プロセスの比較

●研究のアプローチ

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確立した（図 2）。このマイクロ波システムは半導体式マイクロ波発振器と円筒型空洞共振器を搭載しており、XAFS 測定中のマイクロ波照射条件を精密に一定に保つことが可能である。

この顕微分光用マイクロ波加熱システムを用い、高エネルギー加速器研究機構においてマイクロ波照射中の担持 Pt ナノ粒子の XAFS 測定を行った。得られた Pt ナノ粒子の EXAFS スペクトル解析から、温度依存性を示す Debye-Waller 因子を求め、温度に対してプロットした。通常の伝熱加熱によって得られた Debye-Waller 因子を検量線として、マイクロ波照射中の Debye-Waller 因子の値を温度として換算し、担持 Pt ナノ粒子の局所温度を推測した。

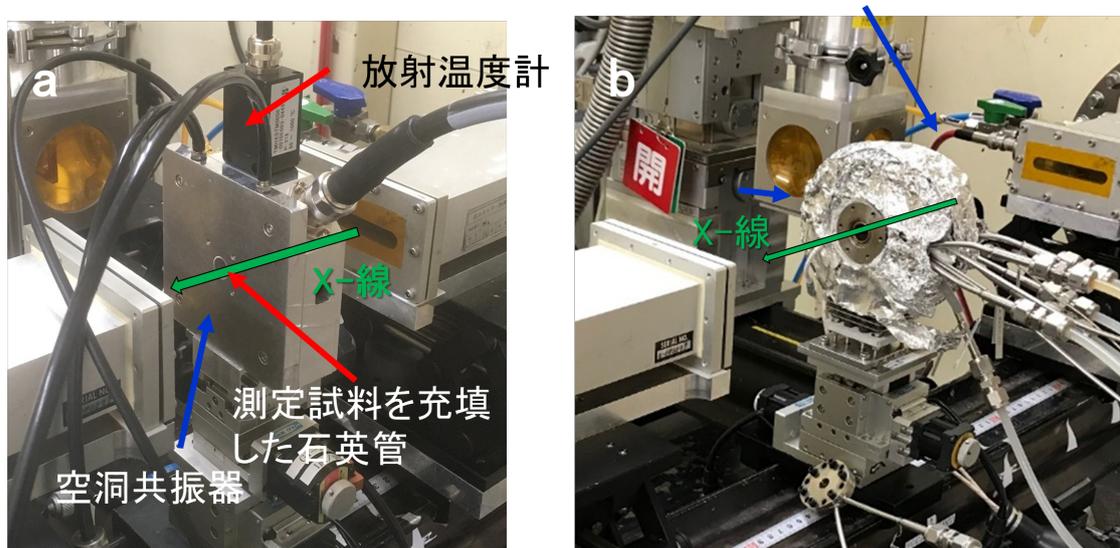


図 2. a マイクロ波 *in situ* XAFS 測定システム、
b 通常の伝熱による *in situ* XAFS 測定システム

●研究成果

マイクロ波加熱および通常加熱中に *in situ* XAFS 測定を行い、マイクロ波加熱による Pt の局所の温度を求めた。図 3 は通常加熱およびマイクロ波加熱中の Pt/Al₂O₃ (白金/アルミナ) 触媒の Pt L₃ edge FT (フーリエ変換) EXAFS スペクトルを示す。2.77 Å (オングストローム、1 Å は 0.1 ナノメートル) の Pt-Pt 間の結合に由来する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 368 K の低温においても急速に減衰した。続いて、スペクトル解析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を確認した。これより、触媒活性点となる Pt ナノ粒子の局所的な高温状態に起因して、Debye-Waller 因子の急減衰が生じることが示された。

続いて、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、マイクロ波照射中の担持 Pt ナノ粒子の局所温度を推測した (図 4)。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、二酸化ケイ素 (SiO_2) を担体として用いた場合、担体と担持 Pt 間の温度勾配は 132 K に達することが示唆された。

そこで、これらの触媒の活性を比較した場合、 SiO_2 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。これらの結果から、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、触媒反応の促進に寄与していること、および、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。

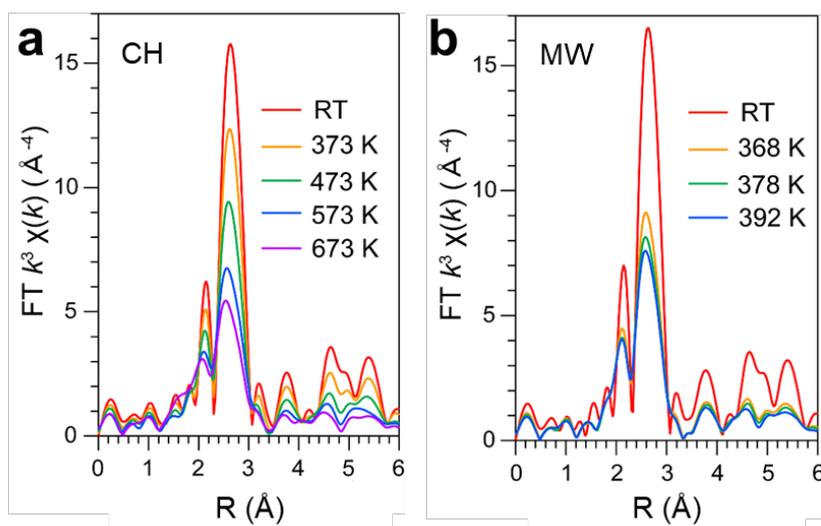


図 3. a 通常加熱、b マイクロ波加熱中の FT-EXAFS スペクトル。
[図中の温度は触媒層表面の温度 (図 4) を示す]

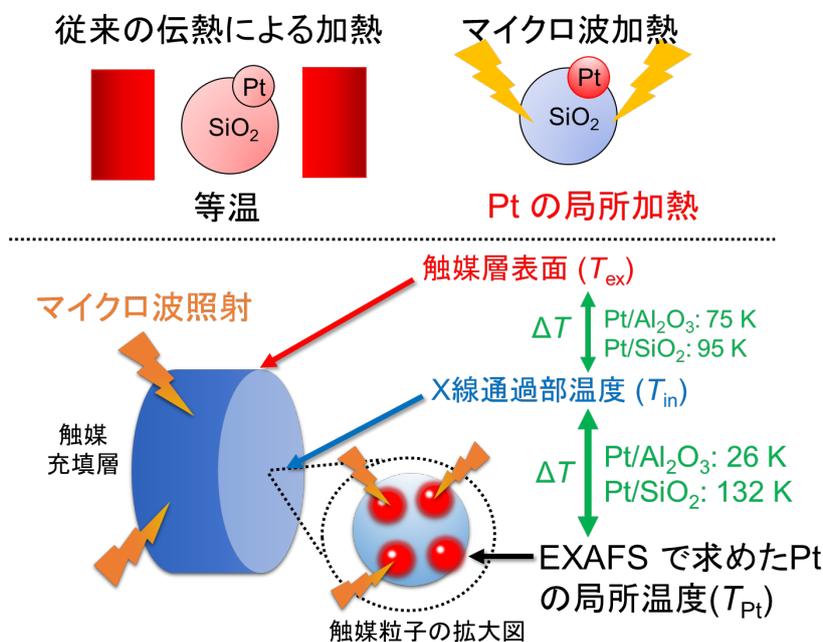


図 4. マイクロ波による担持 Pt ナノ粒子の局所加熱の概要

●今後の展開

今後、再生可能エネルギーの普及が進むにつれて、多くの化学産業が化石資源の使用から脱却し、化学産業プロセスの電化が望まれる。マイクロ波は電力を化学反応に必要なエネルギーに効率的に変換し、触媒反応の大きな省エネルギー化に貢献することができると期待される。マイクロ波を用いた固体触媒反応は、今後、環境浄化触媒反応、メタンや CO₂、バイオマスといった難資源化炭素化合物を有効利用する技術などへの応用が可能である。

●付記

今回の研究は、科学研究費助成事業 基盤研究 (S) 17H06156、同 若手研究 (A) 17H05049、同 特別研究員奨励費 17J09059、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 さきがけ JPMJPR19T6 の成果である。XAFS 測定は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 平成 30 年-令和 2 年「XAFS 測定によるマイクロ波照射下の金属担持触媒上の活性点の電子状態および構造のオペランド解析」のもと実施された。

●参考文献

- (1) Durka, T. et al., *Chem. Eng. Technol.*, 2009, 32, 1301–1312.
- (2) Stankiewicz, A. et al., *Chem. Rec.*, 2019, 1, 40–50.
- (3) Wada Y. et al., *J. Jpn Petrol. Inst.*, 2018, 61, 98-105.
- (4) Jie, X. et al., *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12, 238–249.

【用語説明】

- (1) **マイクロ波**：周波数が 300 MHz～300 GHz の帯域の電磁波の一種。2.45GHz は電子レンジや Wi-Fi で利用される。マイクロ波によって、被照射物が電磁気的な相互作用を伴って加熱される。身近では電子レンジ内でマイクロ波加熱が使用されている。
- (2) **固体触媒の活性点**：固体触媒の表面で、反応物質が触媒作用を受ける部分。
- (3) **X 線吸収微細構造 (XAFS)**：物質に X 線を照射して得られる吸収スペクトルから、物質の酸化状態や電子状態、局所構造を解析する手法。
- (4) **In situ**：ラテン語で「その場で」という意味。マイクロ波照射下での化学反応を行っている際に、直接分光分析を行うこと。
- (5) **広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS)**：XAFS 測定的一种。立体構造に関する情報として、近接原子までの距離や近接原子種、近接原子数などの情報を得ることができる。
- (6) **Debye-Waller 因子**：熱振動による X 線の散乱強度の減衰を表す。ナノ粒子では、構造変化（粒子サイズ）と温度変化等により、Debye-Waller 因

子が増える。

- (7) **K (ケルビン)** : 熱力学温度の単位。0°Cは 273 K に相当する。
- (8) **担持金属ナノ粒子** : 触媒担体に担持された触媒活性を示すナノサイズの金属微粒子。
- (9) **非平衡局所加熱** : ミリメートル以下の微視的な領域において、マイクロ波による熱エネルギーの投入によって生じる非平衡な局所高温状態のこと。

【論文情報】

掲載誌 : *Communications Chemistry*, 3, 86, 2020.

論文タイトル : Probing the temperature of supported platinum nanoparticles under microwave irradiation by *In situ* and operando XAFS

著者 : Taishi Ano, Shuntaro Tsubaki, Anyue Liu, Masayuki Matsuhisa, Satoshi Fujii, Ken Motokura, Wang-Jae Chun, Yuji Wada

DOI : 10.1038/s42004-020-0333-y

【問い合わせ先】

東京工業大学 科学技術創成研究院 特任教授

和田 雄二

Email: wada.y@mac.titech.ac.jp

【取材申し込み先】

東京工業大学 総務部 広報・社会連携課

Email: media@jim.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661