

## Operando-XAFS によるマイクロ波照射下における担持金属触媒の活性点の電子状態および構造解明

### Operando XAFS observation of electronic states and structures of active sites of metal supported catalysts under microwave irradiation

椿俊太郎<sup>1,\*</sup>, 阿野大史<sup>1</sup>, 本倉健<sup>1</sup>, 田旺帝<sup>2</sup>, 和田雄二<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東京工業大学 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1 E4-3

<sup>2</sup>国際基督教大学, 〒181-8585 東京都三鷹市大沢 3-10-2

Shuntaro TSUBAKI<sup>1,\*</sup>, Taishi ANO<sup>1</sup>, Ken MOTOKURA<sup>1</sup>, Wang Jae CHUN<sup>2\*</sup> and Yuji WADA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1 E4-3, Meguro, Tokyo, 152-8550, Japan

<sup>2</sup> International Christian University, 3-10-2 Osawa, Mitaka, Tokyo 181-8585, Japan

#### 1 はじめに

既往のエネルギー多消費型の化学プロセスに対してマイクロ波加熱を用いることで、化学反応促進や反応低温化によって大きな省エネルギー化が得られると期待されている [1]。マイクロ波は一般的に周波数が 300 MHz - 30 GHz、波長が 10 m - 1 cm の帯域の電磁波の総称であり、加熱用途には電子レンジで用いられる 2.45 GHz を中心に、915 MHz、5.8 GHz などの ISM バンド（産業、科学、医療用に利用可能な周波数帯域）が使用される。マイクロ波による物質加熱は、印加される電磁波の強度および被照射物質の誘電特性に依存する。マイクロ波応答性が異なる物質を混合した場合、マイクロ波吸収性の高い物質に高選択的に発熱が生じさせることができる（図 1）。

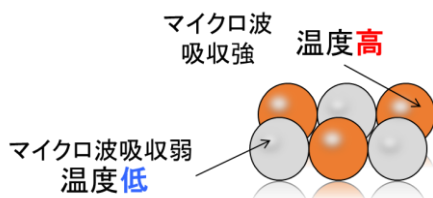


図 1：マイクロ波による選択加熱の概念図。

固定床流通系の気-固反応にマイクロ波加熱を適用した場合、マイクロ波は気相を透過して固体触媒に直接伝搬し、触媒自身を高選択的に加熱することができる。これまでに、固定床流通系反応にマイクロ波加熱を適用することで、反応促進が得られる事例が広く報告されている [2]。一般的に、マイクロ波を触媒充填層に照射すると不均一な電磁波分布の形成に伴い「ホットスポット」と呼ばれる微視的な非平衡加熱状態が生じ、触媒反応が見かけ上、低い温度で進行すると考えられている。たとえば、固体触媒反応系で広く用いられる金属担持触媒による固定床流通系にマイクロ波加熱を用いた場合、マイクロ波は電磁波応答性の低い触媒担体を透過して、より

電磁波感受性の高い担持金属微粒子に伝搬する。担持金属に選択的な加熱が生じることによって、反応活性点にのみエネルギーを集中させることができると考えられている。実際に、我々のグループではマイクロ波によって誘電特性の低い金属酸化物基板上に Pt を担持することによって、特異的な発熱が生じることを見出している。しかし、局所的な発熱が生じる機構は十分に理解されておらず、マイクロ波による反応促進の自在な制御も達成されていない。

我々は、マイクロ波照射下の固定床流通系触媒反応中に生じるホットスポットの起源の解明に取り組んできた。マイクロ波 *in situ* ラマン測定による局所温度解析や [3]、分子温度計と *in situ* 蛍光寿命測定による固体表面の温度測定を実証してきた [4]。さらに、電磁界シミュレーションを用いて、電場振動方向と平行に配置された触媒粒子の接点において、電磁波集中と局所発熱が生じることを見出している [5]。一方、サーモグラフィや分光イメージング手法ではナノスケールの微粒子上での局所発熱を追跡することは困難である。特異的な反応促進の因子である、担体に高分散された金属ナノ粒子の局所構造や担体との結合様式、電子状態などについては明確な理解が望まれる。

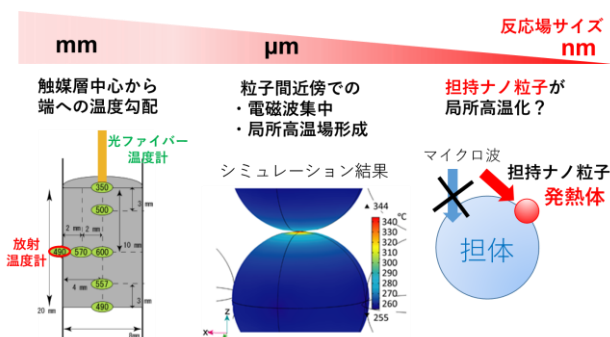


図 2：マイクロ波照射下の固体触媒充填層内部に生じる局所的な温度分布のスケールによる分類。

そこで、本研究ではマイクロ波照射によって生じる触媒活性点選択的な発熱、および特異的な反応促進機構を明らかにするために、マイクロ波加熱中の *in situ* XAFS 測定、および触媒反応中の *operando* XAFS 測定に取り組んでいる。XAFS 法は不均一かつ長距離周期構造が乏しいナノ粒子の構造を原子レベルで決定できる。また、オペランド条件下での構造情報が取得できるため、マイクロ波によって生じる微視的な非平衡加熱状態を理解することが可能になると期待される。そこで、*in situ* XAFS 測定用の設備が充実している BL-9C や NW10A などのビームラインを用いて *in situ* / *operando* XAFS 測定が可能なマイクロ波照射系を構築し、Pt や Pd などの金属粒子を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$  などに担持した触媒の XAFS 測定を行い、マイクロ波加熱特異的に生じる活性点状の構造の直接観測に挑戦している。

## 2 実験

含浸法によって Pt や Pd を 0.5 – 8.0 wt% となるように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$  などの金属酸化物担体に担持した触媒を調製した。マイクロ波加熱条件では、半導体型マイクロ波発振器と円筒型マイクロ波キャビティを用いて、 $\text{TM}_{010}$  モードの電場や  $\text{TM}_{110}$  モードの磁場といった定在波を作り出して、マイクロ波加熱を行った。本装置は、フィールドセンサーを介して内部の共振周波数をモニターし、発振周波数をオートラッキングすることが可能な装置構成となっている [6]。さらに、LAN ケーブルを介してハッチの外部の PC と接続することで、XAFS 測定中に共振周波数や入力パワーと反射パワー、整合および温度を確認することができる。触媒反応の進行によって触媒の酸化状態が変化すると、マイクロ波吸収特性がしばしば変化するが、本システムを用いることにより XAFS 測定中に精密にマイクロ波照射条件をハッチ外部から制御することが可能である (図 3)。

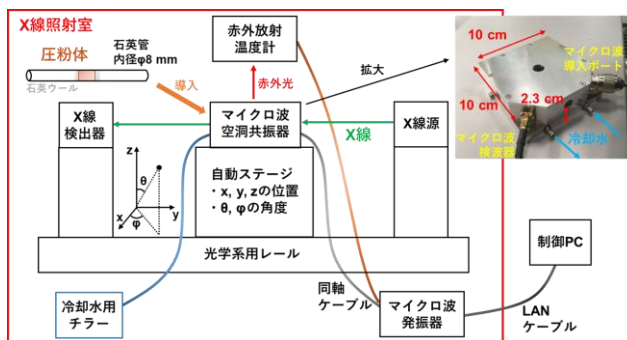


図 3 : マイクロ波 *in situ* XAFS 測定の装置構成。

$\text{TM}_{010}$  モードの電場振動と平行な向きにペレット状に成型した触媒を配置し、このとき、触媒層側面の温度を放射温度計で測定し反応温度とした。EXAFS 測定は Pt L<sub>III</sub>-edge の QXAFS 測定を BL-9C において、Pd K-edge の QXAFS 測定を NW10A におい

て行った。触媒ペレットを充填した石英管を円筒形マイクロ波キャビティ内に設置し、5 – 100 W の出力のマイクロ波を大気雰囲気下で連続照射し、温度が安定してから QXAFS 測定を行った。また、マイクロ波加熱と比較するため、通常の伝熱による加熱は PF の *in situ* セルを使用した。触媒粉末を内径  $\phi 7$  mm の汎用 *in situ* セル内に充填し、大気雰囲気下で 293 – 673 K に加熱することで各温度における EXAFS スペクトルを取得した。その後、 $k = 3\text{--}16 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲でフーリエ変換を行った。*Operando* XAFS 測定については、同様のマイクロ波装置構成を用いて、2-propanol の脱水素反応中の QXAFS 測定を行いつつ、質量分析装置を用いて生成物をモニターした。

## 3 結果および考察

大気雰囲気下において 3 wt% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  の外部加熱下 (293–673 K) における *in situ* QXAFS 測定を行ったところ、Pt L<sub>III</sub>-edge における EXAFS の FT  $k^3\chi(k)$  スペクトルは、昇温に伴い徐々に振幅強度が減少した (図 4)。一方、同じ触媒を出力 20 – 50 W のマイクロ波で加熱し、放射温度計で温度が安定してから QXAFS 測定を行ったところ、マイクロ波加熱条件では低出力の 20 W から EXAFS の FT  $k^3\chi(k)$  スペクトルの振幅強度が大きく減少した。20 W のマイクロ波を入力した場合、放射温度計で測定したペレット側面の温度は 366 K であったが、同条件における EXAFS スペクトルの振幅強度や位相は、外部加熱条件での 473 K のスペクトルと同等であった。さらに、出力を 50 W に上げると、EXAFS スペクトルは放射温度計による温度が 392 K であっても、外部加熱条件における 573 K のものと同等であった。こうした EXAFS の振幅が大きく減少する現象は、担体や担持金属に依存せずに観測された。これらの振幅の減少は、担持金属の局所的な発熱に起因する熱振動による可能性が推測され、現在、継続的に検討している。

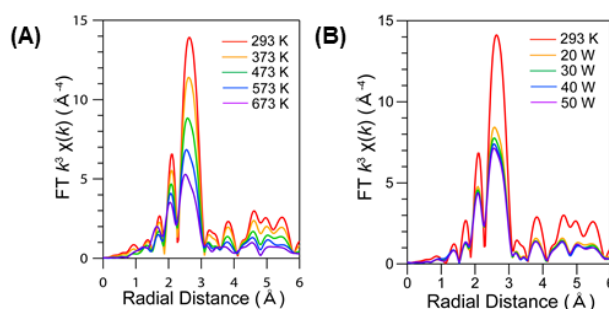


図 4 : 外部加熱およびマイクロ波加熱下の 3.0 wt% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  の Pt L<sub>III</sub>-edge の EXAFS スペクトル。(A) 外部加熱条件における FT  $k^3\chi(k)$  スペクトル、(B) マイクロ波加熱条件における FT  $k^3\chi(k)$  スペクトル [7]。

## 4 まとめ

半導体発振器を搭載したマイクロ波装置を用いて、精密なマイクロ波加熱条件のもと、XAFS 測定が可能なシステムを構築した。本装置を用いて、マイクロ波加熱中の金属担持触媒のその場観察を行った。

Pt 担持触媒において、マイクロ波照射下では Pt の EXAFS の振動が大きく減少することを見出した。本現象はマイクロ波照射による Pt での選択的な発熱に起因すると推測される。

#### 謝辞

本研究は、共同利用実験 2018G601、科学研究費補助金 基盤研究 (S) 17H06156、若手研究 (A) 17H05049、および特別研究員奨励費 17J09059 の支援のもと行われた。

#### 参考文献

- [1] Y. Wada et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 61, 98, (2018).
- [2] T. Durka et al., *Chem. Eng. Technol.* 32, 1301 (2009).
- [3] Y. Tsukahara et al., *J. Phys. Chem. C* 114, 8965 (2010).
- [4] T. Ano et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 13173 (2016).
- [5] N. Haneishi et al., *Sci Rep.* 9, 222 (2019).
- [6] M. Nishioka et al., *Nanoscale*, 3, 2621, (2011).
- [7] 阿野ら、第 123 回触媒討論会 B 講演 予稿集 1B03

#### 成果

1. 阿野大史, 劉安越, 椿俊太郎, 藤井知, 本倉健, 田旺帝, 和田雄二, 担持白金ナノ粒子触媒におけるマイクロ波発熱現象, 第 123 回触媒討論会 B 講演 1B03

\* tsubaki.s.aa@m.titech.ac.jp