

## *In situ* XAFS および *in situ* XRD によるマイクロ波駆動固体反応の 加速機構の解明

### Elucidation of the mechanism of microwave-enhanced solid state reactions by *in situ* XAFS and *in situ* XRD

椿俊太郎<sup>1,2,\*</sup>, 福島潤<sup>3</sup>, 樫村京一郎<sup>4</sup>, 君島堅一<sup>5</sup>, 田旺帝<sup>6</sup>, 滝澤博胤<sup>3</sup>, 和田雄二<sup>7</sup>

<sup>1</sup>JST さきがけ 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

<sup>2</sup>大阪大学 大学院工学研究科 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-4

<sup>3</sup>東北大学 大学院工学研究科 〒305-0801 宮城県 仙台市 青葉区荒巻字 青葉 6-6-07

<sup>4</sup>中部大学 工学部共通教育科 〒487-0025 愛知県春日井市松本町 1200

<sup>5</sup>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  
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

<sup>6</sup>国際基督教大学教養学部 〒181-8585 東京都三鷹市大沢 3-10-2

<sup>7</sup>東京工業大学科学技術創成研究院 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

Shuntaro TSUBAKI<sup>1,2,\*</sup>, Jun FUKUSHIMA<sup>3</sup>, Kei-ichiro KASHIMURA<sup>4</sup>, Ken-ichi KIMIJIMA<sup>5</sup>,  
Wang Jae CHUN<sup>6</sup>, Hirotsugu TAKIZAWA<sup>3</sup>, Yuji WADA<sup>7</sup>

<sup>1</sup>JST PRESTO, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

<sup>2</sup>Osaka Univ., Suita 2-4, Osaka 565-0871, Japan

<sup>3</sup>Tohoku Univ., 6-6-07, Aramaki Aza Aoba Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579, Japan

<sup>4</sup>Chubu Univ., 1200 Matsumoto-cho, Kasugai, Aichi 487-8501, Japan

<sup>5</sup>Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,  
High Energy Accelerator Research Organization,  
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

<sup>6</sup>ICU, 3-10-2, Osawa, Mitaka-shi, 181-8585, Japan

<sup>7</sup>Tokyo Tech. Nagatsuta-cho 4259, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa, 226-8503 Japan

#### 1 はじめに

マイクロ波は、外部からエネルギーを注入し固体触媒反応の加速や新材料合成を可能とする、新化学反応制御法として注目される。マイクロ波の反応加速現象について多くの現象論的な報告があるが、本質的な原理は十分に理解されていない。我々の既往の研究で、マイクロ波 *in situ* XAFS 系の確立に成功し、本測定系で担持 Pt 触媒や担持 Pd 触媒の *in situ* EXAFS 測定を行い、DW 値から担持金属上に周囲よりも 100 K 以上高い局所高温場が生じることを実証した。

これまでに開発したマイクロ波照射 *in situ* XAFS 系は、担持金属に高選択的な観察が可能である一方、従来法では局所構造とバルク平均構造の変化の関係性の不明確であった。また、XAFS に適した試料濃度（数%）とマイクロ波加熱に適した試料濃度（バルク）の一致する領域が限定的で、バルク材料の測定が困難である点にも課題があった。そこで、本課題では、マイクロ波 *in situ* XAFS に加えて新たに *in situ* XRD を複合的に用いてマイクロ波照射中の短距離～長距離の秩序構造を解析し、局所高温場の形成

にとまなう局所～平均構造の変化を明らかにすることを目的とした。また、各種温度イメージングによりマイクロ波照射中の試料の温度分布を精密に補正し、局所高温場の反応への寄与を明確化する。これらの結果より、マイクロ波によって局所高温が生じ、固体系反応が加速される機構を理解する。

#### 2 実験

試料粉末を充填した石英管をマイクロ波空洞共振器（2.45GHz, 10 cm×10 cm×2.3 cm）に挿入しステージに設置した。空洞共振器を同軸ケーブルでマイクロ波発振器を接続した。また、マイクロ波空洞共振器後方上部に二次元検出器（Pilatus）を配置した。マイクロ波発振器は LAN ケーブルを介して、照射室外の PC と接続し、ハッチ外からマイクロ波条件を精緻に制御した。また、空洞共振器の壁部を余剰マイクロ波電力による過熱を防ぐために、冷却板を設置し水を循環させることで冷却した。マイクロ波加熱中は、赤外放射温度計およびサーモグラフィによる温度分布を測定した。また、X 線が空洞共振器内部のサンプルを通り、二次元検出器にて回折パターンが得られるように自動ステージを用いて高さに

より調節した。基準として  $\text{CeO}_2$  を用いて、XRD パターンを校正した。本マイクロ波 *in situ* XRD システムを用いて、バルク金属酸化物試料のマイクロ波加熱中の XRD 測定を行った。

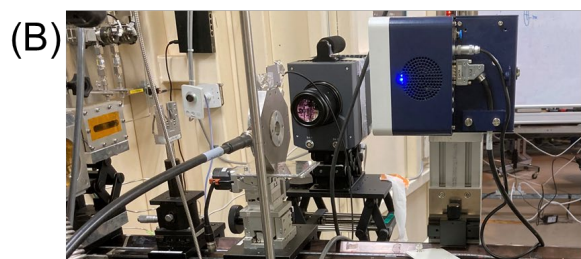
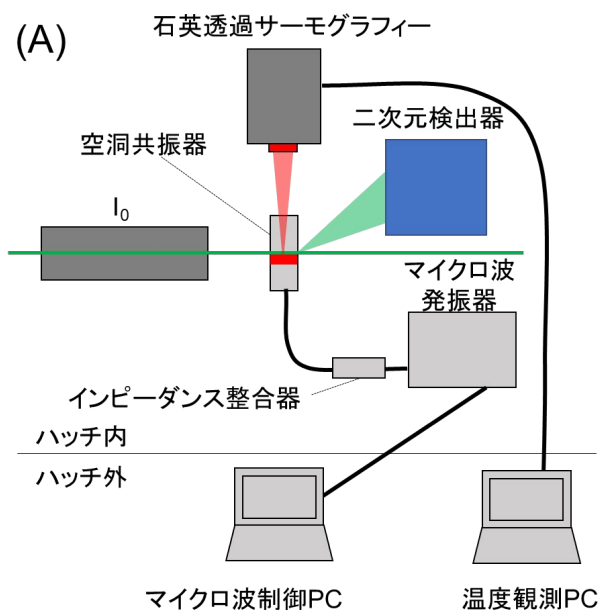


図 1, マイクロ波 *in situ* XRD のセットアップ。(A) 概略図、および (B) 実際に BL-9C に構築したシステム

### 3 結果および考察

マイクロ波空洞共振器内部に  $\text{CeO}_2$  を充填した石英管を配置、キャビティおよび 2 次元検出器の Z 方向、X 線のエネルギーを調節することで、2 次元検出器によって X 線回折パターンが得られた。マイクロ波との相互作用がほとんどない反応管の材質として石英管を選定し、薄肉の石英管を用いることで石英によるハローを低減した。また、15 KeV-20 KeV のエネルギーの X 線を用いることで、X 線が石英を透過し回折パターンを得ることができた (図 2A)。

本装置を用いて、マイクロ波照射中の金属酸化物の XRD 測定を行った。バルク金属酸化物試料は、既往の研究で開発した *in situ* XAFS では濃度が高すぎるが、XRD では問題なく測定が可能であった。また、マイクロ波加熱に必要な十分な試料量を用いることで、120 秒程度のマイクロ波加熱 (2.45 GHz, 100 W) で反応に必要な 500-800°C に容易に加熱することが可能であった。本システムを用いることで、マイクロ波加熱中の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の酸化反応の過程を、~1s の時間分解で観測することが可能となった。

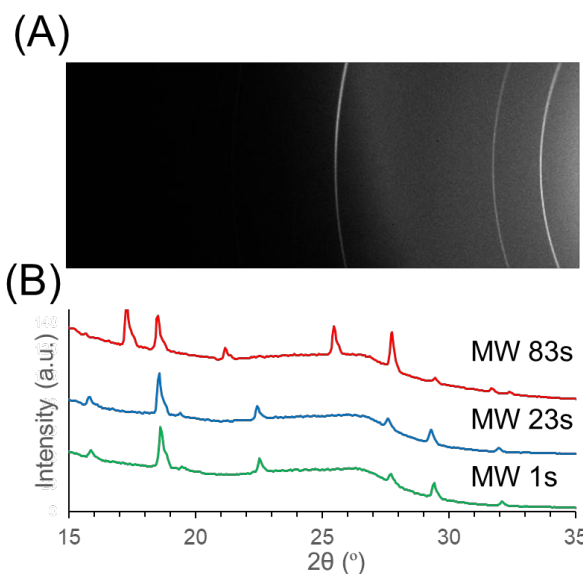


図 2, (A) 本システムを用いて測定した  $\text{CeO}_2$  標準の XRD 回折像, (B) マイクロ波照射中の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の酸化反応の *in situ* XRD パターン

### 4 まとめ

本研究において、マイクロ波照射下におけるバルク金属酸化物材料の *in situ* XRD 測定が可能な観測系の構築に成功した。今後は、マイクロ波照射下および外部加熱下における構造変化を比較することで、高温での固-固反応および固-気反応におけるマイクロ波の反応加速現象を実証する。

### 謝辞

本研究の一部は、科研費基盤研究 (S) 17H06156, 若手研究 (A) 17H05049, JST さきがけ JPMJPR19T6, 2020 年度稲盛財団研究助成の成果である。

### 参考文献

- [1] T. Ano, S. Tsubaki, A. Liu, M. Matsuhisa, S. Fujii, K. Motokura, W.-J. Chun, Y. Wada, *Commun. Chem.*, **3**, 86 (2020).

\*stsubaki@chem.eng.osaka-u.ac.jp