

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	マイクロ波によってナノメートルサイズで誘起される局所高温場の理解と触媒反応系への応用
Title(English)	
著者(和文)	阿野大史
Author(English)	Taishi Ano
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11466号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:和田 雄二,一杉 太郎,多湖 輝興,山中 一郎,本倉 健
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11466号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文の要約

論文題目：マイクロ波によってナノメートルサイズで誘起される局所高温場の理解と触媒反応系への応用

世界のエネルギー需要が益々高まり、多くのエネルギー消費を伴う化学産業における省エネルギー化学プロセスの開発が求められている。マイクロ波加熱手法は材料プロセッシングや化成品合成において特定の箇所のみを選択的に加熱できるため、迅速な昇温と高効率のエネルギー利用が可能となる。特に不均一系の触媒反応においては、反応活性点となる固体触媒のみを選択的に加熱することで、局所高温反応領域の形成に基づく劇的な省エネルギー化学プロセスの実現が期待される。一方で、触媒反応の反応活性点はサブナノメートルスケールであるためにマイクロ波加熱下における温度測定手法が実証されておらず、その局所温度および反応促進効果については不明のままであった。

本研究では、担持 Pt ナノ粒子触媒について *in situ* XAFS 測定を利用したマイクロ波加熱下におけるナノ温度測定手法を実証した (Figure 1)。Pt ナノ粒子の局所温度が放射温度計によって測定した触媒層表面のバルク温度と比較して 100 K 以上の高温となっていることを明らかにした。また、Pt 表面を反応活性点とする 2-プロパノールの脱水素反応を行ったところ、ナノサイズ局所高温場に起因する反応促進結果が得られた。局所高温場の Pt ナノ粒子自身の還元反応を検証したところ、Pt ナノ粒子の局所温度を反映した劇的な反応促進結果が得られた。さらに、局所温度を向上させるために担持金属ナノ粒子のマイクロ波発熱因子を系統的に検証し、最適な担持金属ナノ粒子触媒の構造を提案した。本論文は、マイクロ波誘起の局所高温場を積極的に利用した触媒反応についての学理を構築し、マイクロ波加熱を有効に利用した革新的な省エネルギー化学プロセスの実現に向けた研究指針となる。

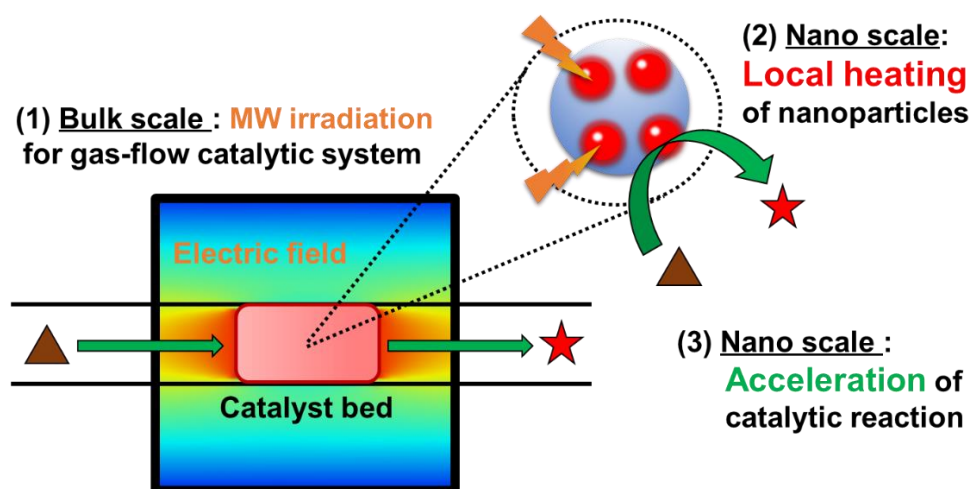


Figure 1. Design of gas-solid catalytic systems by applying microwave heating to obtain locally-heated active sites which accelerates catalytic reaction.

第1章「序論」では、マイクロ波化学プロセスの実証例と研究状況を概説し、マイクロ波の物質選択加熱に基づく局所高温場の形成と触媒反応の促進効果の報告例を詳細に述べた。劇的な省エネルギー触媒反応の実現に向けて、ナノ構造体触媒や担持金属ナノ粒子触媒を用いた反応系に着目し、ナノサイズの局所高温場の温度理解を行う本論文の重要性を論じた。

第2章「分子温度計を利用したマイクロ波加熱下その場ナノ温度測定」では、マイクロ波加熱下の固液分散系においてナノ構造触媒に誘起される局所高温場の温度理解を目的とした。感温性の発光寿命を有するユウロピウムイオンを層間に導入した層状タングステン酸塩を合成し (Figure 2), マイクロ波加熱下における発光寿命測定によって得た層間ナノ温度が周囲の溶媒温度よりも最大で 5 °C 高温となり局所高温場の存在を実証した。一方でその温度差は層間距離を変えても大きくは変わらず, ナノシートから溶媒への非常に速い熱拡散の存在が示唆された。より大きな温度差を持つ局所高温場を設計するために, 気固界面での熱拡散が遅くさらにナノメートルスケールの局所高温場形成が期待される気相流通系の担持金属ナノ粒子触媒に着目した。

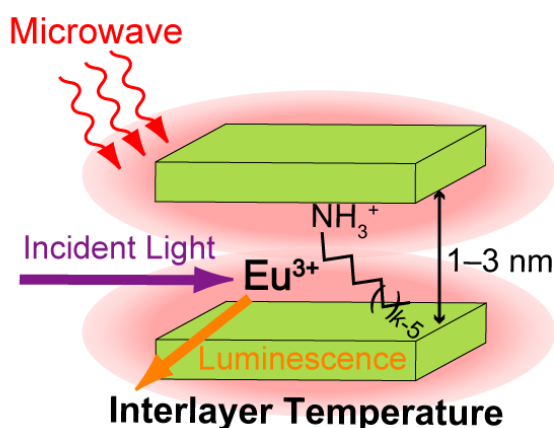


Figure 2. *In situ* luminescence-decay measurement under microwave heating by applying Europium cation as molecular probe and alkyl-ammonium cation which controlled interlayer length.

第3章「放射光 X 線の吸収分光に基づく担持 Pt ナノ粒子のマイクロ波加熱下その場ナノ温度測定」では、マイクロ波加熱によって誘起される担持金属ナノ粒子の局所高温場の温度理解を目的とし、放射光 X 線吸収分光を利用したナノ温度測定手法の開発および担持 Pt ナノ粒子の温度測定を行った。Pt 内殻電子の X 線吸収微細構造 (XAFS) のマイクロ波加熱下その場 (*in situ*) 分析を行い、温度依存的に変化するデバイワラー因子 (σ) の値をもとに担持 Pt ナノ粒子の温度 (T_{Pt}) を推定した。Pt/ γ - Al_2O_3 触媒については、マイクロ波加熱下において放射温度計で測定した触媒層の最表面温度 (T_{ex}) が 378 K であったときに、 T_{Pt} は 479 K と推定され、その温度差は 101 K と算出された。一方で、Pt/ SiO_2 触媒については、 T_{ex} = 376 K のときに T_{Pt} は 603 K と推定され、温度差は 227 K と算出された (Figure 3)。ここで、Pt/ SiO_2 においてより大きな温度差を有する Pt ナノ粒子の局所高温場を観測した。

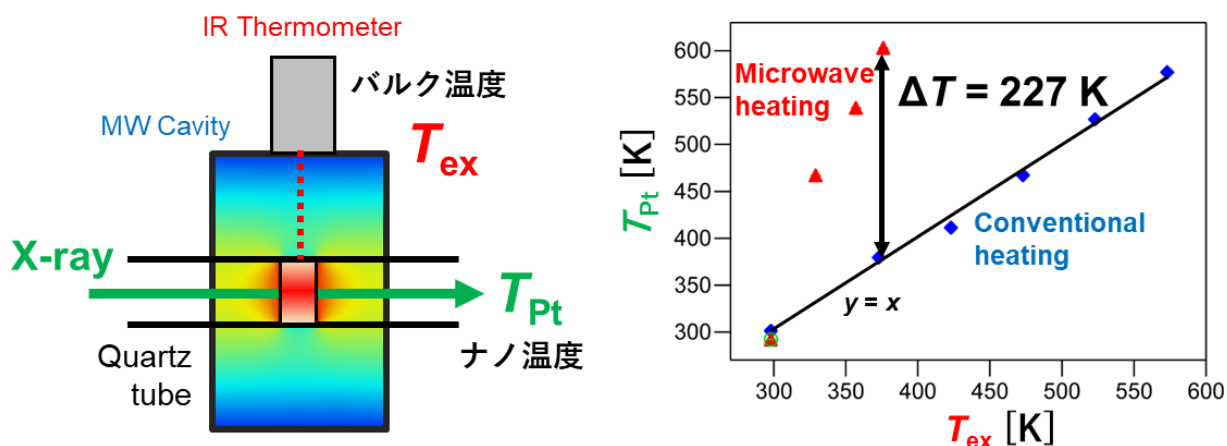


Figure 3. Schematic diagram of *in situ* XAFS measurement under MW heating and nano-thermometry result of Pt/SiO₂ catalyst.

第4章「担持 Pt ナノ粒子触媒の局所高温場に基づく反応促進」では、第3章で観測した局所高温場が気相流通触媒系の反応に与える影響を明らかにするために、担持 Pt ナノ粒子による2-プロパノール流通下での触媒反応を行った (Figure 4). 2-プロパノールの脱水素反応に起因するアセトン収率をもとに、Pt//Al₂O₃を触媒としたときにマイクロ波加熱下において~25 K 相当の反応促進結果が得られ、Pt/SiO₂触媒ではより大きな~50 K 相当の反応促進結果が得られた. 第3章において Pt/SiO₂はより大きな温度差を有する局所高温場を示し、ここで Pt ナノ粒子の局所温度の高温化によって反応促進量が向上することを明らかにした.

さらに、Pt ナノ粒子の局所高温場からの伝熱を必要としない Pt ナノ粒子の還元反応に対する局所高温場のナノ温度の影響を検証するため、2-プロパノール流通下における PtO_x/Al₂O₃の還元反応ダイナミクスを X 線吸収分光で分析した. マイクロ波による 100 K~相当の大きな反応促進結果が得られ、第3章で得られた Pt/Al₂O₃の局所高温場における温度差 (101 K) と類似した. 局所高温場そのものが化学変化する系において劇的な反応促進効果を得られることを実証した.

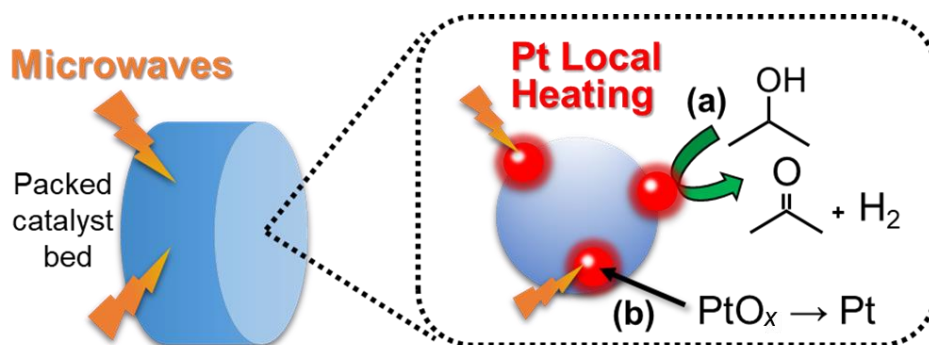


Figure 4. Reaction enhancement by local heating of Pt nanoparticles catalyst.

第5章「担持金属ナノ粒子の局所高温場形成に影響する因子の解明」では、担持金属触媒の担持量、粒径、酸化数、担持金属種 (Pt, Pd), 担体 (γ - Al_2O_3 , SiO_2) を変えて *in situ* XAFS 測定に基づくナノ温度測定を行った。これらの因子を変えたときにもナノサイズ局所高温場の形成を観測しその一般性を実証しつつ、局所高温場の温度に対する影響を明らかにした。

第6章「担持金属ナノ粒子のマイクロ波発熱メカニズムの検証」では、単結晶基板に担持した金属ナノ粒子の担持量と幾何学構造、また担体の種類を系統的に変えてマイクロ波加熱実験およびナノサイズの電磁場・伝熱の連成シミュレーション解析を行い、マイクロ波発熱因子を明らかにした。60秒のPtスパッタリングを行い作製したPt/ Al_2O_3 について、5Wの低出力のマイクロ波加熱によって240℃まで基板温度が上昇し、その昇温は150秒の短時間で完了した。一方、Ptナノ粒子を載せていない Al_2O_3 基板において昇温がまったく起こらなかった。Ptナノ粒子は5.4nm厚の膜状構造によって担体基板の表面を被覆しており、そのネットワーク構造を介した高導電性による高いマイクロ波発熱特性を実証した (Figure 5)。一方で、担体の種類を Al_2O_3 から MgAl_2O_4 , TiO_2 , SrTiO_3 と変えたときにPtナノ粒子のマイクロ波発熱特性が大きく変化した。特に担体の誘電率の変化は基板試料内部のマイクロ波を短波長化させ、最大のマイクロ波発熱量をもたらすPtナノ粒子の導電率を変化させるために、Ptナノ粒子のマイクロ波発熱特性を大きく変えることが明らかとなった。(1) 金属ナノ粒子のネットワーク構造と (2) その周囲の誘電特性は担持金属ナノ粒子のマイクロ波発熱特性を決定づける重要な因子であり、これらをもとにした触媒設計を行うことで、反応活性点の局所高温温度の向上に基づく劇的な触媒反応促進効果の実現が期待される。

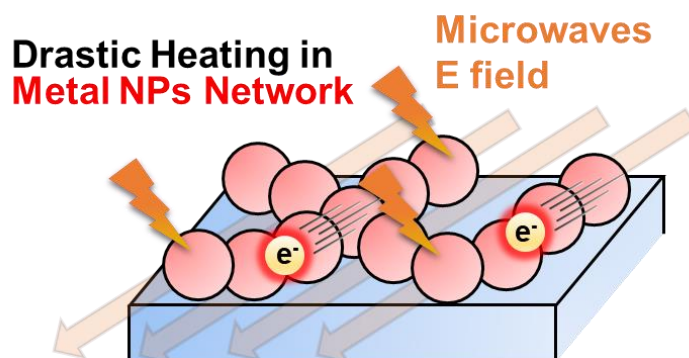


Figure 5. Drastic microwave heating in Pt nanoparticles network.

第7章「結論」では、第2章から第6章の結果および考察をまとめた。*In situ* XAFS を利用したマイクロ波加熱下における担持金属ナノ粒子触媒の局所温度測定手法を初めて実証し、ナノサイズ局所高温場についての温度理解および触媒反応促進の向上に向けた制御技術化を行った。本博士論文は、ナノサイズ局所高温場を積極的に利用したマイクロ波化学の分野を築く重要な学理を提案し、革新的省エネルギー化学プロセスの実現につながる。