

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	阿野 大史		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) 和田 雄二
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub) 一杉 太郎

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文はマイクロ波を利用したナノメートルサイズの局所高温場の設計および化学反応への応用に向けた学理を構築する。最初に、固液分散系のナノ構造体および気固系の担持金属ナノ粒子について、ナノメートルサイズでの温度測定手法の開発および局所高温場の評価を行った。また、担持 Pt ナノ粒子を触媒とした 2-プロパノールの気相流通系について、マイクロ波加熱下での触媒反応促進結果が Pt の局所高温場に起因することを実証した。最後に、様々な担持金属ナノ粒子触媒を作製した上で系統的なマイクロ波加熱実験およびシミュレーション解析を行い、最適なマイクロ波加熱および反応促進効果をもたらす担持金属触媒の設計指針を提案した。

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についての報告例を説明した。ナノ構造体触媒や担持金属ナノ粒子触媒を用いた省エネルギー触媒反応の実現をもたらす可能性を主張し、ナノメートル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、固液分散系におけるナノ構造体触媒の局所高温場の温度理解を行うために、温度依存の発光特性を有する分子温度計を層状化合物の層間に導入し、非極性溶媒分散中におけるマイクロ波加熱下でのナノ温度実測を行った。層間温度が溶媒温度よりも 5 °C 高温の局所高温場を観測したが、熱拡散が速い固液系では温度差が小さく、より大きな温度差を持つ局所高温場を設計するために熱拡散が遅い気固系に着目した。

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、温度依存的に変化する Pt 内殻電子の X 線吸収を利用し、担持 Pt ナノ粒子の温度実測をマイクロ波加熱下で行った。大気雰囲気下の Pt/Al₂O₃ ペレットにおいて、X 線吸収に基づく Pt 温度 (T_{Pt}) が放射温度計によって測定したペレット表面温度 (T_{ex}) よりも 100 °C 程度高温であった。ペレットのマクロな温度分布を考慮するためシミュレーション解析により X 線が通ったペレット内部の平均温度 (T_{in}) を算出した。 T_{Pt} との温度差は 25 °C であり Pt ナノ粒子の局所高温化が明示された。一方で、Pt/SiO₂ ペレットにおいて T_{Pt} が T_{ex} よりも 227 °C 高温であり、 T_{in} よりも 132 °C 高温であった。Pt/SiO₂ を用いることで大きな温度差を有する局所高温場を実証できた。

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、担持 Pt ナノ粒子の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、2-プロパノール流通下での触媒反応を行った。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はマイクロ波加熱下において ~25 °C 相当の反応促進結果が得られ、Pt/SiO₂ についてはより大きな ~50 °C 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ており、ここで Pt ナノ粒子の局所温度の高温化により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 °C 相当の大きな反応促進結果が得られ、第 3 章の X 線吸収分光に基づく Pt/Al₂O₃ の T_{Pt} と T_{ex} との温度差 (100 °C) 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が得られることを実証した。

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、局所高温場のさらなる高温化および触媒反応速度の向上に向けた触媒設計指針の提案を目的として、担持量、粒径、酸化数、担持金属種 (Pt, Pd) と担体の種類 (Al₂O₃, SiO₂) を変えた担持金属ナノ粒子について X 線吸収分光に基づくナノ温度測定を行い、局所高温場の温度に対するそれぞれの因子の影響を検証した。

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、実験結果と解析結果をもとにマイクロ波発熱量に影響を与える因子を検証した。特に金属ナノ粒子近傍の高誘電率の担体および分極によってマイクロ波発熱量が大きく変わる現象は、金属ナノ粒子のマイクロ波発熱メカニズムとして初めて提案するものであり、ナノサイズの局所高温場を積極的に利用したマイクロ波化学の開拓に向けて重要な学理となる。

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。本論文はナノサイズの局所高温場を利用したマイクロ波化学の分野を築く指針となり、マイクロ波を利用した革新的化学プロセスの確立につながる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース : Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of (Engineering)
学生氏名 : Student's Name	阿野 大史		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	和田 雄二
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)	一杉 太郎

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This Dr. thesis proposes rational applications of local heating of supported nanoparticles in catalytic systems.

First, I demonstrated a noble *in situ* nano-thermometric analysis with supported Pt nanoparticles under microwave heating. Temperature-dependent Debye Waller factor (σ) from X-ray absorption fine structure (XAFS) of Pt L3-edge is applied to estimate the Pt nano-temperature (T_{Pt}). When Pt/Al₂O₃ pellet was heated by microwaves, the T_{Pt} was 101 K higher than 378 K of the T_{ex} which was the external surface temperature of the pellet. We also found a significant temperature difference in the Pt/SiO₂ pellet as the T_{Pt} was 227 K higher than 376 K of the T_{ex} .

Second, I tested catalytic reaction of 2-propanol dehydrogenation on the Pt catalysts. Applying the Pt/Al₂O₃ catalyst, the reaction under microwaves proceeded at ~25 K lower temperature compared to the conventional heating condition. As for Pt/SiO₂ system, the larger enhancement by ~50 K was observed. It is expected that the larger enhancement is induced by the significant Pt local heating. I also applied the pre-oxidized PtO_x/Al₂O₃ in *operando* XAFS analysis to monitor the PtO_x reduction by 2-propanol. Surprisingly, the Pt oxidation state was changed instantly under microwaves with the dramatic enhancement by 100~ K. This enhancement is consistent with the nano-thermometric results, the T_{Pt} was 101 K higher than the T_{ex} . I conclude that the Pt local heating is effective for enhancing the chemical reaction of the Pt nanoparticles itself.

Finally, I conducted the systematic experiments and simulations with the Pt nanoparticles to propose the key factors to improve the Pt local heating. In particular, I found that the permittivity around the Pt nanoparticles is very effective.

These are the first examples which show a design of the nano-sized local heating under microwaves and its effect on catalytic reactions, leading to noble catalytic processes with dramatic microwave effects.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).