

SPring-8 NEWS

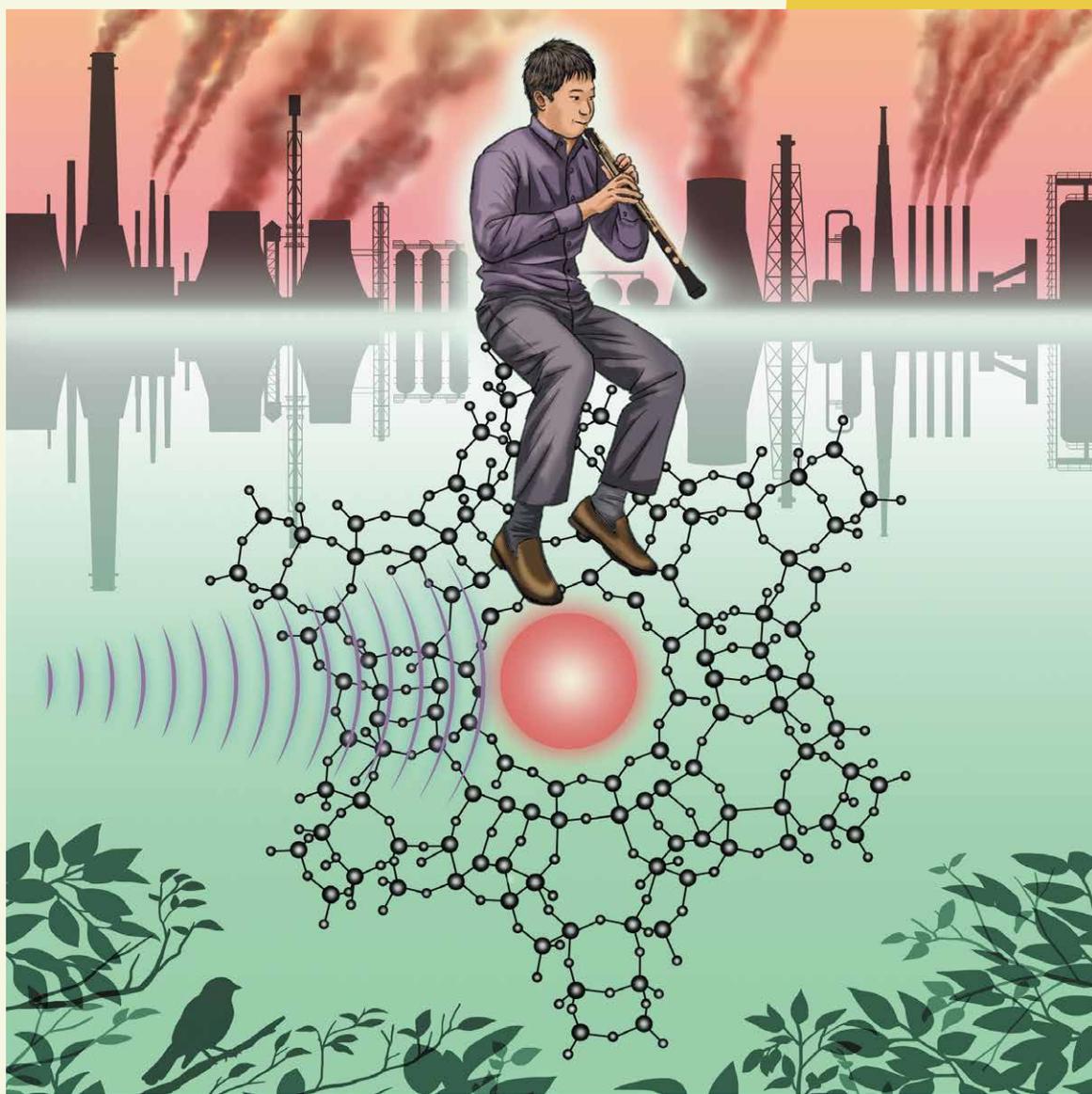
117

2024.9

研究成果トピックス

マイクロ波による触媒加熱で 温暖化の画期的な解決を目指す

SPring-8で触媒の活性点を直接加熱するマイクロ波の挙動をとらえる



SPring-8 NEWS アドレス

http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/publications/news/

登録施設利用促進機関

公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI)

SPring-8


マイクロ波による触媒加熱で 温暖化の画期的な解決を目指す

SPring-8で触媒の活性点を直接加熱するマイクロ波の挙動をとらえる

触媒だけを加熱して 化学産業を省エネ化

石油から有用なものを作り出す化学産業は私たちの生活を多方面から支えています。多くの場合、化学合成を行うには、反応を進行させる触媒の働きを強めるために反応槽を加熱して高温にする必要が生じます。しかし、その加熱プロセスで化学燃料が消費され、結果として大量のCO₂が排出されてしまいます。

東京大学の岸本史直さんは、「マイクロ波」の性質を利用して、CO₂の排出を減らし、エネルギー効率を向上させる新たな化学産業の道を開拓しようとしています。

「マイクロ波は電力を使って発生させるため、工場局所でCO₂を発生させないクリーンな加熱手段と言えます。特に、再生可能エネルギー普及に伴って、このような『産業の電化』に期待が高まっています」

そもそも、マイクロ波とは何でしょうか。

「マイクロ波は、可視光より波長が長く、ラジオの電波よりは波長が短い電磁波です。水（H₂O）のような電荷の偏りがある分子や、イオンのように電荷を帯びた状態の分子は、マイクロ波を吸収します。マイクロ波を吸収した分子は振動して熱を発生させます。その性質を利用して、電子レンジが作られています。マイクロ波が食品中の水分子を振動させ熱を発生させることで、食品を温めているのです」

一方、電気的な偏りがない物質はマイクロ波を透過させます。たとえば、化学合成に用いられる有機物質はマイクロ波を透過させます。ということは、マイクロ波を吸収しやすい触媒を設計すれば、マイクロ波で触媒だけを加熱することが可能になると岸本さんは考えました。

「マイクロ波で触媒だけを加熱することができれば反応槽全体を温めなくても化学合成を行うことができます。もっといえば、化学反応が起こる触媒活性点だけを原子レベルで選択的に加熱することができれば、省エネルギー化や高度な化学反応の

制御も実現できます。そうすれば化石燃料の使用もCO₂の排出も大幅に削減でき、カーボンニュートラルの実現に大きく近づくと考えています」

SPring-8で 原子レベルの温度変化を観察する

このような触媒を作るためには、マイクロ波がどのような仕組みで物質を加熱しているのかを詳細に知る必要があります。マイクロ波が触媒の活性点だけを加熱できることを確かめるには、触媒反応が起こっている試料の温度変化を原子レベルで測定しなくてはなりません。しかし、そのような技術はまだ開発されていませんでした。

そこで岸本さんは、SPring-8を利用して、マイクロ波照射下での試料や触媒の温度を精密に評価することを試みました。まず、ゼオライトの細孔の中に触媒の活性点となるセシウムイオンを閉じ込めたモデル触媒を作成しました。マイクロ波を照射するとゼオライトを透過し、セシウムイオンに吸収されるため、セシウムイオンの温度が周りのゼオライトより高くなることが予想されます。この触媒とマイクロ波を照射する装置をSPring-8に持ち込んで、試料中の原子の温度を放射光X線全散乱測定法（HETXS）で局所加熱評価を可能にするシステムを作り上げました(図1)。

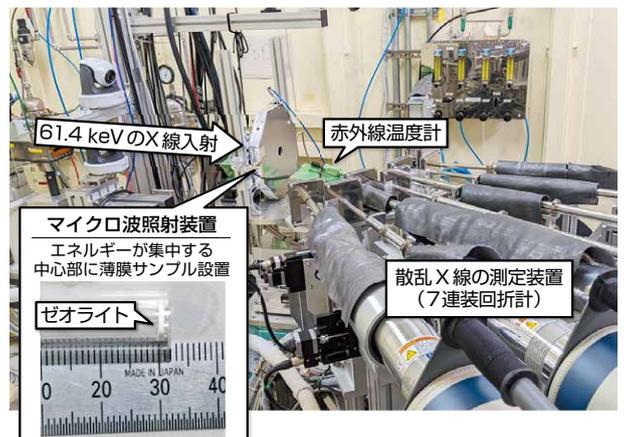


図1 マイクロ波照射その場での高エネルギー X線全散乱測定の様子

この記事は、東京大学大学院工学系研究科 講師 岸本史直さんにインタビューをして構成しました。

「最初に試みたのはメタン (CH₄) と酸素 (O₂) からセシウムイオン触媒によって一酸化炭素や二酸化炭素を作る反応です。反応中の触媒の温度を知るためには、触媒を反応条件で留めるために気体 (CH₄、O₂) を大流量で流し続けた状態でマイクロ波を照射して測定する必要がありました。固体触媒分野で、反応条件下でのHEXTS測定を行った先例は少なく、触媒のセットアップにも非常に苦労しました。反応させるための気体を強く流しすぎて試料が飛び出てしまったり、厳密な試料の位置合わせに苦労したりなど、たくさんのトライアンドエラーを繰り返しながら、システムをひとつひとつ作り上げていきました」

マイクロ波の局所加熱の証拠を捉える

測定の結果、得られたのが図2です。いったい、この図はどのように見ればよいのでしょうか。

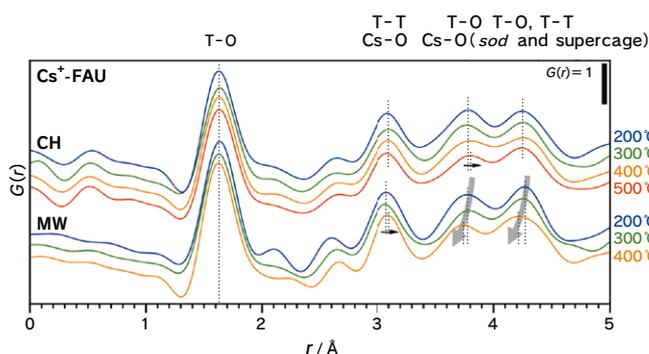


図2 放射光実験で得られた二体分布関数

「図2は、HEXTSで測定した、通常の伝熱加熱方法 (CH) でゼオライトを加熱したときの原子分布と、マイクロ波加熱 (MW) で触媒の活性点であるセシウムイオンのみを加熱したときの原子分布を示しています。それぞれのピークが、ゼオライト内のどの原子対に対応するかは、計算によって解析しました。右側の数値は赤外線温度計で測定した触媒の表面温度です。もし、MWでも触媒全体が同じ温度になれば、CHとMWは同じ形になるはずですが、右から2つのMWの山を見てもらうと形が変わっています。これは、セシウムイオンの温度が全体の温度と異なることを表しています」

理論計算を行って温度を求めたところ、全体が500℃になっているときに、セシウムイオンは

周囲より250℃も高い750℃になっていることがわかりました。SPring-8の高エネルギー X線を利用することで初めて、このような局所的な温度変化をとらえることができ、マイクロ波が実際に触媒となる原子を直接加熱していることが示されたのです。

また、伝熱により触媒全体を加熱した場合とマイクロ波によって触媒の活性点を直接加熱した場合との比較では、反応生成物の選択率が向上することもわかりました。触媒全体を加熱した場合、730℃のときのCOやCO₂などの含酸素生成物の選択率は86.5%ですが、マイクロ波加熱では500℃ (触媒活性点は730℃相当) で、選択率は97.3%でした(図3)。

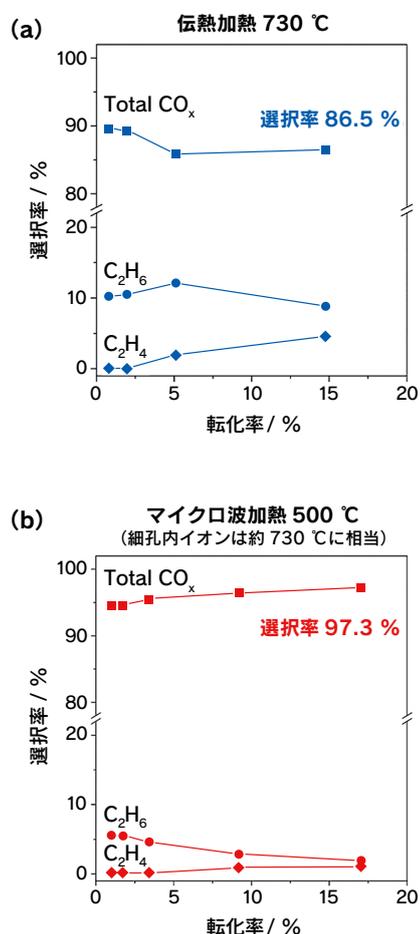


図3 (a) 伝熱加熱および (b) マイクロ波加熱におけるメタン酸化反応の結果。横軸の転化率は触媒に流通させたメタンのうち化学転換された割合、選択率は転換されたメタンからCO_x、C₂H₆、C₂H₄が生成される割合を表している。

「このようにマイクロ波によって反応の選択率を向上させられることは、化学工業への応用を考える

うえで非常に重要です。大量に生産を行う工業の世界では、目的生成物の選択率が1%増えるだけで、コストを大幅に削減することができるからです。資源やエネルギーも節約できます。今回はモデル反応としてCO₂を生成しているのでカーボンニュートラル社会への貢献はイメージしにくいかもしれませんが、このマイクロ波による触媒加熱システムを応用して、CO₂から有用な分子を作ったり、メタンとCO₂から水素を取り出すような有用な反応にも応用できると考えています」

マイクロ波によって触媒活性点を原子レベルで選択加熱できたことを世界で初めて示したこれらの研究成果は、2023年に『Science Advances』誌で発表されました。現在、岸本さんの研究グループは、ゼオライトに閉じ込める金属イオンの種類をさまざまに変えてマイクロ波の加熱の影響を詳細に調べたり、実用化に向けた研究を進めたりしています。最初は1つのデータを取るのに24時間以上かかっていましたが、今は1時間もあればセットアップが終わって、連続で複数のデータが取れるようになりました。

立ち上げの初期の頃には、マイクロ波の装置がひとつしかなかったので、ぎりぎりまで研究室で実験をしてから車に乗せて、はるばる東京からSPRING-8まで運転してやってきていたそうです。今では装置も研究メンバーも増えて、研究のスピードも加速しています。

「私たちのこの研究には、非常に波長の短い硬X線領域の光を高強度で発生させることのできる放射光設備が不可欠です。世界中を見渡しても、このような放射光施設は片手で数えられる程度です。さらに、マイクロ波の装置を持ち込める自由度のある空間をもった実験ハッチと、組み立てる技術が揃っているこの場所でないと、実現できなかったと思います。いろいろな人の力を借りてここまで来たという感じがしています」

マイクロ波を利用した、これまでにない触媒システムの開発が進んでいけば、産業の電化を推し進めることができ、地球温暖化という大きな課題に新たな光が差し込んできます。岸本さんの研究の今後楽しみです。

Column コラム



岸本さんがマイクロ波化学という研究分野に出会ったのは、大学四年生のときでした。所属したのは、マイクロ波化学研究の第一人者である和田雄二教授（東京工業大学）の研究室です。当時の和田先生はまだマイクロ波化学の研究をメインにはしていなくて、マイクロ波化学という研究分野が始まっていくところに岸本さんは立ち会ったのです。

「当時はマイクロ波化学の基礎研究者は少なく、マイクロ波の影響を正しく評価できる実験系もありませんでした。みんなが好き勝手なことを主張している状態でした。その状態を打破する研究を行い、正しい現象を見たいという想いが私の

モチベーションのひとつになっています。一つ一つの現象を丁寧にひも解くことで、ようやく分野外でも認めていただけるようになってきました。現在は、研究室を共同運営している高鍋和広教授（東京大学）の協力もいただきながら、分野開拓に邁進しています」

大学時代の岸本さんは、クラシック音楽（吹奏楽・管弦楽）にも打ち込みました。オーボエを演奏するだけでなく、自分たちでオーケストラを立ち上げたのだそうです。2011年に発足した岸本さんが代表を務める「TBSK管弦楽団」は、メンバーが入れ替わりながらも総勢140名程度の団員で現在も活動中です。

「年に何回か定期演奏会もしていて、海外公演も行っています。今年の夏にはチェコの作曲家のスメタナの生誕200周年の音楽祭があるので、チェコに演奏に行ってきます」

既にある楽団に加わるだけでなく、自分で作り上げ育てていく岸本さんの音楽活動は、研究のスタンスと通じるところがありそうです。

文：チーム・パスカル 寒竹 泉美

利用者のみなさまへ

BL04B2における高エネルギー X線全散乱測定

「研究成果・トピックス」で紹介されたゼオライトへのマイクロ波照射によるその場での高エネルギー X線全散乱測定は、ビームラインBL04B2で実施されました。BL04B2は、偏向電磁石を光源とするビームラインであり、61~113 keVという高エネルギーのX線を用いた回折・散乱実験が可能です。特に、高エネルギー X線全散乱測定で得られた散乱パターンをフーリエ変換して得られる二体分布関数 (Pair Distribution Function, PDF) を用いた解析に使用されています。PDF解析により、試料の周囲における局所構造 (近接原子間の距離、配位数、原子種、配位構造など) を定量的に評価することが可能であり、液体や非晶質から結晶材料まで、幅広い物質に対して適用されてきました。

BL04B2に設置された7連装PDF解析装置には、比較的大きな試料スペースが確保されています(図1)。今回紹介された研究では、このスペースにマイクロ波発生装置を設置し、その場での高エネルギー X線全散乱測定を行いました。また、BL04B2では、無容器試料の加熱に用いるCO₂ガスレーザーを用いた高温溶融体の高エネルギー X線全散乱測定も可能です。さらに、2023年10月からは、従来の装置よりも10倍以上測定時間を短縮できるハイスループットPDF解析装置が導入され(図2)、実験条件に応じて使い分けられています。ハイスループットPDF測定装置には、キャピラリーに封入された最大50個のサンプルを搭載可能で、高温/低温窒素ガスを吹き付けることで、サンプルの温度を100 Kから1100 Kの範囲で変化させた高エネルギー X線全散乱測定にも対応しています。



図1 検出器7連装PDF解析装置

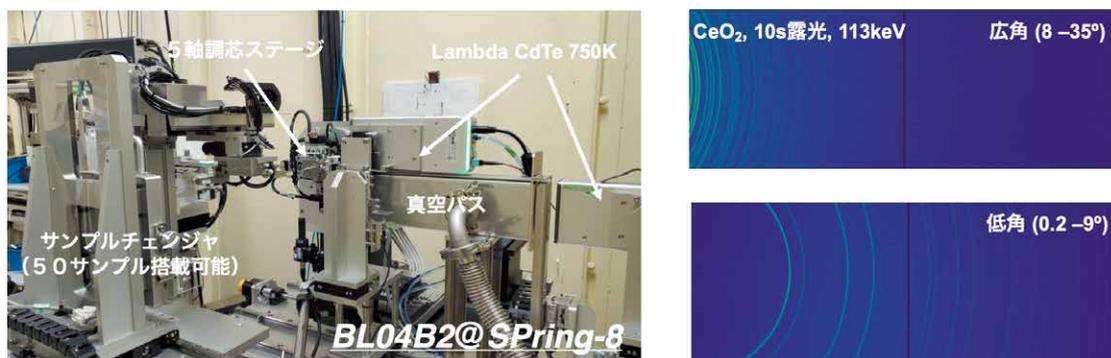
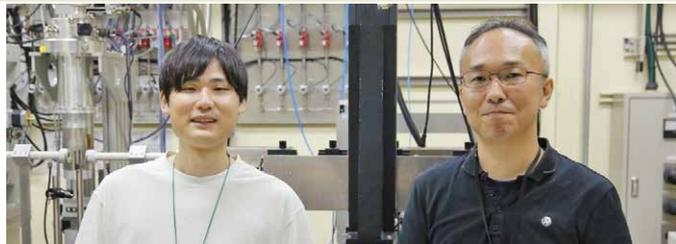


図2 ハイスループットPDF測定装置



関西大学 大洞研究室 D3

田原 一輝

JASRI 産業利用・産学連携推進室 主幹研究員

渡辺 剛

SPring-8を利用し、有機化合物の化学反応の研究で成果を出された、関西大学D3・田原 一輝さんと、SPring-8での測定を担当された、JASRI技術者の渡辺 剛さん。
お二人の対談から、SPring-8で研究される若き研究者の姿と、放射光施設の技術者の思いをお届けします。

— 田原さんの研究 —

有機化合物を作るための化学反応の開発は、学術的にも工業的にも重要な研究です。新しい化学反応を研究している田原さんの研究テーマは、Pd (パラジウム)金属錯体を用いた酸化的アミノ化反応に関するものです。

酸化的アミノ化反応は、炭素と窒素の結合を作りだせる反応ですが、これまでは、反応に用いるアルケンについて、共役ジエン化合物を使う例はありませんでした。(図1)

従来では、反応の中間体(πアリル中間体)にさらに求核剤が反応したり、その後の脱水素反応では、脱水素位置によって副反応が多く予想されるためです。(図2)

田原さんは、複数のパラジウム原子(Pdナノクラスター)を用いて、課題を乗り越えることに成功しました。(図3)

[編集(以下、[編])] 今回、新しい化学反応の研究をされましたが、狙ったところに化学結合をつくったりするのは、難しいことなのでしょうか？

渡辺: 僕も簡単にできないの？って思ってしまう(笑)。

僕はデバイスを作る方の研究室の出身なので、ユーザー目線で試薬のカatalogとかを眺めて、こんな化合物あったら使いやすいのに、とか思ってしまうです。

田原: 難しいですね(笑)。難しいからこそ、金属錯体触媒は学術的にも産業的にもすごく重要だと思います。私の所属する研究室では、金属錯体を使って狙った化合物を得るような化学反応を開発する研究を行っています。

今回、Journal of the American Chemical Societyに論文を載せることができたのですが、Pdナノクラスターを使った新しい合成ルートの開拓と、反応機構の解析が出来た、と言うのが一番のポイントです。

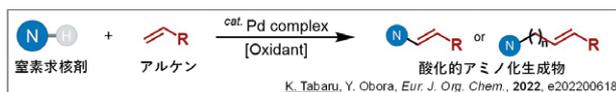
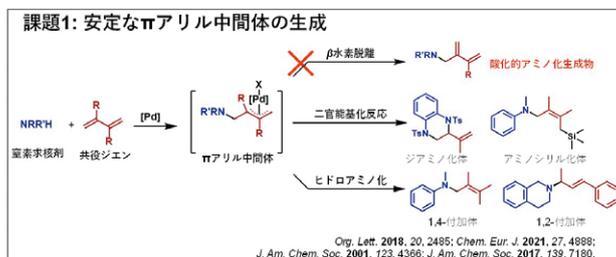
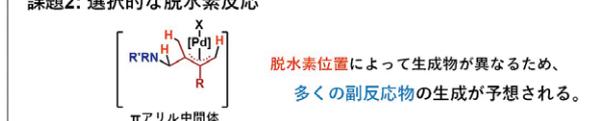


図1: 従来の酸化的アミノ化反応



課題1: 安定なπアリル中間体の生成



課題2: 選択的な脱水素反応

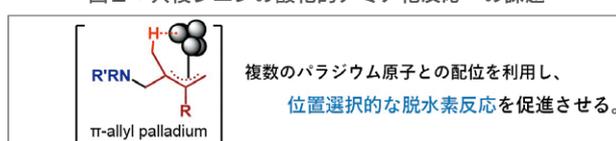


図3: Pdナノクラスターを用いた共役ジエンの酸化的アミノ化反応

(次号へ続く)

行事報告

第24回SPring-8夏の学校を開催しました。

2024年7月7日(日)～10日(水)の日程で、第24回SPring-8夏の学校が開催されました。

今年のSPring-8夏の学校の参加者は大学院生が中心で、今回は全国26の大学から総計84名が参加されました。天候にも恵まれ、最初はやや緊張した面持ちで来校されましたが、今回のSPring-8夏の学校の参加者は、講義・実習・見学に加えて懇親会などを通し、「コロナが明けて思い切り人との交流もできた」と喜びの声が多く聞かれた4日間となりました。時間が経つにつれ全国から集った仲間たちと打ち解け、最終日には笑顔で帰途につかれました。皆さんもSPring-8夏の学校/秋の学校に参加して放射光について学びませんか？



第24回SPring-8夏の学校における集合写真

表紙について:

オーボエを吹く岸本史直さんが乗っているのはセシウムイオンを閉じ込めたゼオライト。今回、マイクロ波を使うことでゼオライトを透過し、中のセシウムイオンだけを加熱することが確認できた。こうした触媒だけを加熱できる技術はエネルギー効率を向上させCO₂削減につながることから、背景を工場と自然のコントラストで表現した。イラスト: 大内田美沙紀

SPring-8
SPring-8 NEWS
No.117 September 2024
SPring-8 Document D 2024-013

編集 SPring-8 NEWS 編集委員会
発行 公益財団法人高輝度光科学研究センター
Japan Synchrotron Radiation Research Institute
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1番1号
TEL (0791) 58-2785 FAX (0791) 58-2786
E-mail: jasri-event@spring8.or.jp http://www.spring8.or.jp/