

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25249113

研究課題名(和文) マイクロ波を用いた非平衡触媒化学プロセスの研究

研究課題名(英文) Catalytic processes based on non-equilibrium chemistry induced by microwaves

研究代表者

和田 雄二 (Wada, Yuji)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：40182985

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,200,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ波によって生じる、1) 非平衡局所加熱現象、および2) 電場・磁場による電子エネルギー振動現象の存在の検証と機構解明に取り組みつつ、固体触媒反応や薄膜表面処理への応用に向けた工学的基盤体系を整備した。

[主な成果]

1) マイクロ波により粒子接触点に生じる非平衡加熱、異種材料接合界面に生じる非平衡局所加熱を見出した。分子温度計を用いた非平衡局所温度の実測に成功した。コアシェル型ゼオライトを開発し、非平衡局所加熱による触媒反応促進を実証した。2) マイクロ波振動電場によるCdSナノ粒子上での電子移動加速現象、マイクロ波振動電場による γ -Fe₂O₃電極上での水の酸化反応の促進現象を見出した。

研究成果の概要(英文)：This work clarified the existence and mechanisms of 1) microwave-generated non-equilibrium local heating and 2) acceleration of electron transfer under oscillating electric field. The advantages of microwave special effects were further applied to heterogeneous catalytic reaction and surface treatment of thin films.

[Major accomplishments]

1) Microwave-generated non-equilibrium local heating: The local heating at the contact points of particles and heterojunction interface. Direct temperature measurement of microwave-generated local heating by the molecular temperature probe. Enhancement of microwave-driven catalytic reaction over core-shell zeolite. 2) Electron transfer under oscillating electric field: Acceleration of electron transfer at the CdS nano particle. Acceleration of water oxidation over γ -Fe₂O₃ electrode due to oscillating electric field.

研究分野：触媒化学

キーワード：非平衡加熱 非平衡局所加熱 マイクロ波特殊効果 マイクロ波非熱的特殊効果 電子移動反応

1. 研究開始当初の背景

マイクロ波照射によって化学反応速度促進、生成物制御、が起こるとする研究報告は、過去10年間だけでも、1,000報を越える。ひとつの重要な例として、Leadbeaterの2003年ならびに2006年のSuzuki Coupling反応の報告をあげたい。彼らは、マイクロ波照射下で、パラジウム触媒無しで、あるいは30ppbの濃度でもこの反応が、合成的な意味を持つ収率で進行することを述べている。Loupouyeは、マイクロ波照射によって加速するあるいは選択性が変化する数々の有機化学反応の報告をまとめ、その理由をマイクロ波電場と極性を有する遷移状態の相互作用として説明している(2006.)。彼は、極性な反応遷移状態を経る化学反応では、マイクロ波電場により遷移状態が安定化し、活性化エネルギーが低下すると説明している。一方、反応速度定数のアレニウス式中において、頻度因子すなわち反応エントロピー項にマイクロ波が影響するという説明を行う論文もある。ここで重要なことは、マイクロ波効果の解明が困難なのは、系の“非平衡性”を扱うため、これを扱う手法と研究方針の決定が、鍵となる認識を持つことである。

研究代表者は、マイクロ波照射が化学反応系に熱的な“非平衡定常状態”を引き起こすという認識をもとに、特に固体表面を反応場とする化学反応を中心にマイクロ波化学の本質に迫る研究を進めてきた。

無機ナノ粒子合成反応研究：溶液中において無機ナノ粒子合成反応をマイクロ波加熱によって行くと、シングルナノサイズで粒径分布の極めて狭い粒子が生成する。これは、反応溶液にマイクロ波が直接エネルギー注入され、反応初期の極短時間に核発生が均一に起こるためである。ここでは、熱伝導加熱とは異なり、熱的非平衡状態が生起している。続く粒子成長過程において、発生した核は、マイクロ波によって選択的かつ局所的な非平衡加熱状態を作り出し、粒子成長反応は核表面でのみ選択的に進行する。

磁性金属粒子表面反応研究：デカリン中にコバルト粒子を分散し、マイクロ波照射すると、コバルト粒子表面は、デカリン沸点をはるかに超える高温となる。この“非平衡局所加熱”現象のマイクロ波照射下 *in situ* 観察に、ラマン分光プローブを用いて研究代表者らは初めて成功した(J. Phys. Chem. C, 114, 8965-8970 (2010).)。金属表面に発現する“非平衡局所加熱”現象は、表面反応場における化学反応促進効果として現れる。実際、有機ハロゲン化物の脱ハロゲン反応は、この分散系中で大きく促進される。

固体表面における酸化還元反応(電子移動反応)のマイクロ波促進：酸化クロム、酸化マンガン酸化剤とするアルコールの酸化反応は、マイクロ波の振動電場・磁場の照射下で数倍の加速を受けることを見出した。

2. 研究の目的

3つのステージの研究成果を基に、研究代表者は、マイクロ波化学は、1)電磁波エネルギーの熱への転換を引き金とする非平衡加熱現象、2)電場・磁場による電子エネルギー振動現象について、非平衡現象を化学反応系に誘起する機構を提起した。本研究では、これらを証明し、固体触媒反応や薄膜選択加熱による薄膜表面処理、へのマイクロ波技術利用への工学的基盤体系を整備することを目的とした。

1)電磁波エネルギーの熱への転換を引き金とする非平衡加熱現象：上記、ステージ1ならびに2で記述した非平衡局所加熱現象の系統的实验とシミュレーションによる解析を行い、生起する非平衡温度分布を物質の物性定数から予測する技術を確立する。

2)電場・磁場による電子エネルギー振動現象：電子移動反応に対する“マイクロ波効果”の存在を証明する。コバルト表面における還元的脱ハロゲン化反応のマイクロ波促進をすでに観測しており、電子移動反応に対する効果として一般化する。電子移動反応に対するマイクロ波の振動電場と振動磁場の影響を独立に分離して立証し、さらにその促進機構を明らかにする。ここでは、電子移動に伴う周囲環境再配向エネルギー変化も同時に検討する。

3. 研究の方法

1)電磁波エネルギーの熱への転換を引き金とする非平衡加熱現象：

1)-1 マイクロ波により粒子接触点に生じる非平衡加熱現象：マイクロ波加熱下での気固系の触媒粒子充填層について、有限要素法(COMSOL Multiphysics)を用いた電磁場分布および伝熱の連成解析を行った。また炭化ケイ素の真球粒子の系について赤熱発光をもとに局所高温場の温度分布観察を試みた。

1)-2 異種材料接合界面に生じる非平衡局所加熱：

異種金属酸化物を接合させ、高いマイクロ波吸収能を持つと期待される界面分極由来するマイクロ波発熱を検証した。

1)-3 分子温度計による非平衡局所温度の実測：

チタン酸バリウム粒子の表面に温度敏感な発光寿命を有するローダミンBを配置した。ヘプタンを溶媒とした固液分散系中でマイクロ波加熱下での *in situ* 発光寿命測定を行い、触媒粒子表面の局所温度を算出した。

1)-4 コアシェル型ゼオライトの開発と非平衡局所加熱による触媒反応促進の実証：

マイクロ波吸収能の高い炭素を細孔内に充填したゼオライトをコアとし、触媒反応に適した空孔を有するゼオライトをシェルとしたコアシェルゼオライトを合成した。これを触媒とした1-フェニルエタノールの脱水反応をモデルとして行い、マイクロ波による触媒促進効果を検証した。

2) 電場・磁場による電子エネルギー振動現象:

2) - 1 マイクロ波振動電場による CdS ナノ粒子上での電子移動加速現象: 光で駆動する電子の動的な過程を、マイクロ波によって促進できることを実証するために、CdS 量子ドットによるピピリジン誘導体の光還元反応に対するマイクロ波効果を検証した。発光性の CdS 量子ドットを電子ドナーとすることで、CdS の発光減衰から光還元反応の速度定数を見積もった。また、マイクロ波照射下での CdS 量子ドットとピピリジン誘導体に励起光を照射して発光を観測することで、電子移動反応に対するマイクロ波の効果を直接観測した。ここでは、非断熱型の電子移動反応に関するマーカス理論を適用し、反応に対するマイクロ波の効果を定量的に議論した。

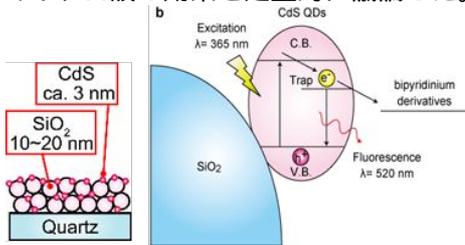


図 1、CdS からピピリジン誘導体への電子移動過程のエネルギー図

2) - 2 マイクロ波振動電場による $-Fe_2O_3$ 電極上での水の酸化反応の促進: 本研究では、電着法とパルスレーザー堆積(PLD)法により Rutile TiO_2 単結晶基板上に $-Fe_2O_3$ を堆積した電極を作製し、薄膜の電子状態がマイクロ波照射下での水の酸化反応に及ぼす影響について検証した(図 2)。

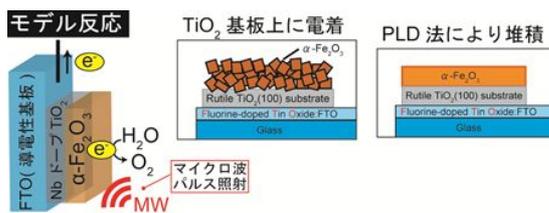


図2、電極反応概念図と作製した薄膜

導波管型キャビティを接続した半導体式マイクロ波発振器(2.45 GHz)を用いてマイクロ波の電場成分のみを電極に照射し、電極近傍の電場強度を光電界センサで測定した。この系を用い、マイクロ波による水の酸化反応促進の電場強度依存性の検証と電気化学特性の評価を行い、マイクロ波電子移動促進機構について議論した。

4. 研究成果

1) 電磁波エネルギーの熱への転換を引き金とする非平衡加熱現象:

1) - 1 マイクロ波により粒子接触点に生じる非平衡加熱現象: シミュレーション解析

によって、粒子接触点近傍の数 $10 \mu m$ の領域に周囲の 450 倍の強電場集中が発生し、周囲よりも $100 \text{ }^\circ C$ 以上の局所高温場が見られた。また SiC 系でも、粒子接触点が周囲に比べて $100\text{-}250 \text{ }^\circ C$ 高温となることを実測した。

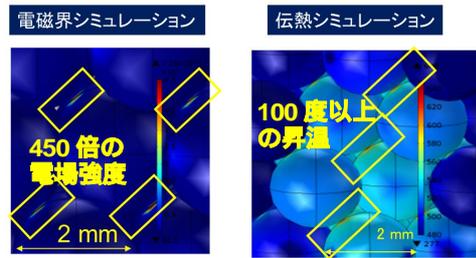


図3、シミュレーション解析結果

1) - 2 異種材料接合界面に生じる非平衡局所加熱: 導電性のフッ素ドープ酸化スズの (FTO) 基板上に種々の金属酸化物のナノ粒子を堆積させ、出力 5 ワットのマイクロ波加熱実験を行った。300 秒後の到達温度を比較すると、 $150\text{-}220 \text{ }^\circ C$ の範囲で $スズ < タンタル < チタン < ビスマス < ニオブ < マンガン$ の序列となり、この傾向は金属酸化物の仕事関数差と一致することが分かった。

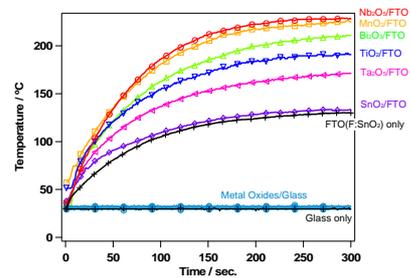


図4、さまざまな異種材料の界面を有する基板サンプルのマイクロ波加熱結果の比較

1) - 3 分子温度計による非平衡局所温度の実測: マイクロ波加熱下において in situ で測定した発光寿命をもとにチタン酸バリウム表面の温度を算出することに成功した。出力 24 ワットのマイクロ波照射直後にファイバー温度計で測定した分散液の温度が $25 \text{ }^\circ C$ であったのに対して、分子温度計で測定した粒子表面温度は $50 \text{ }^\circ C$ 程度であり、粒子表面が瞬時に高温となることを観察した。

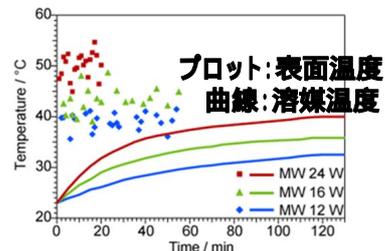


図5、出力を 24, 16, 12 W としたときのマイクロ波加熱結果の比較: プロットはローダミン B の発光寿命をもとに算出したチタン酸バリウムの粒子温度, 曲線はファイバー温度計で測定した分散液の温度

1) - 4 コアシェル型ゼオライトの開発と非平衡局所加熱による触媒反応促進の実証：
マイクロ波加熱下において 1-フェニルエタノールの脱水反応が促進された。反応促進量はアレニウスプロットによる解析を用いて 6-11 °C の高温反応場の形成に帰属される。このことはマイクロ波加熱下において炭素が発熱源となりゼオライトシェル内に局所高温場が形成したためであると結論づけた。

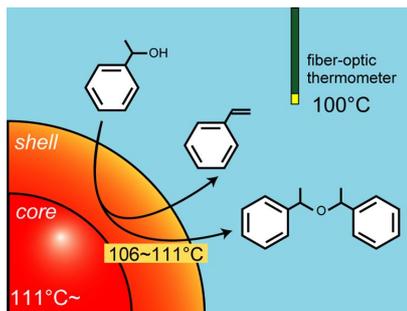


図 6 反応温度の推定イメージ

2) 電場・磁場による電子エネルギー振動現象：

2) - 1 マイクロ波振動電場による CdS ナノ粒子上での電子移動加速現象：CdS 量子ドットの光励起によって生じた表面欠陥準位の電子の緩和過程で発される蛍光の寿命を測定した。通常加熱において、PVS(ピピリジン誘導体)の添加により、CdS 量子ドットから PVS への電子移動が起こり、蛍光寿命が短くなった。PVS が無い時、マイクロ波照射による蛍光寿命の変化はなく、PVS が存在する時、マイクロ波照射によって蛍光寿命が短くなった。この結果は、マイクロ波照射によって電子移動過程が促進されたことを示す。同様の測定を DQS(ピピリジン誘導体)についてもを行い、蛍光寿命から Stern-Volmer 式を用いて電子移動速度定数を算出した。算出した速度定数をマーカスの電子移動理論式に代入することで、電子カップリング H_{AB}^2 と再配向エネルギーを算出した(表 1)。この結果から、非断熱型の光誘起電子移動反応に対してマイクロ波照射を行うと、電子カップリングが 2 倍以上に増大するという結論を導いた。

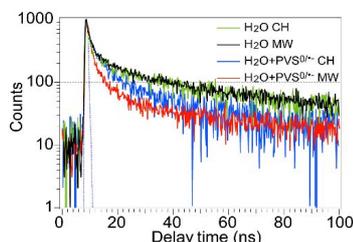


図 7、蛍光寿命プロファイル

表 1、マーカス理論から算出されたパラメーター

	λ (kJ/mol)	H_{AB}^2 (kJ ² /mol ²)
Oil bath	23.8	2.7×10^{-26}
Microwave	23.2	5.6×10^{-26}

2) - 2 マイクロ波振動電場による -Fe₂O₃ 電極上での水の酸化反応の促進：電着法および PLD 法で Rutile TiO₂ 基板上に作製した -Fe₂O₃ 電極での定電位印加による水の酸化反応において、マイクロ波のパルス照射により、水の酸化電流が瞬間的 (~0.02 s 間) に増大した(図 8(a))。異なる出力のマイクロ波照射による水の酸化電流の増大量を、同時に光電界センサで測定した電場強度に対してプロットした(図 8(b))。マイクロ波照射による電流増大量は電場強度と直線関係を示し、2 種の電極の直線の傾きは異なった。この電流増大の起源を明らかにするために、電気化学インピーダンス分光測定を行ったところ、電極表面近傍に形成される空乏層由来の容量成分が小さいほど、マイクロ波による水の酸化電流の増大量が大きくなることを見出した。これらの結果より、マイクロ波による電子移動反応促進は、電極表面に蓄積したキャリアとの相互作用によって起こり、その促進度合いは電場強度に依存すると結論した。

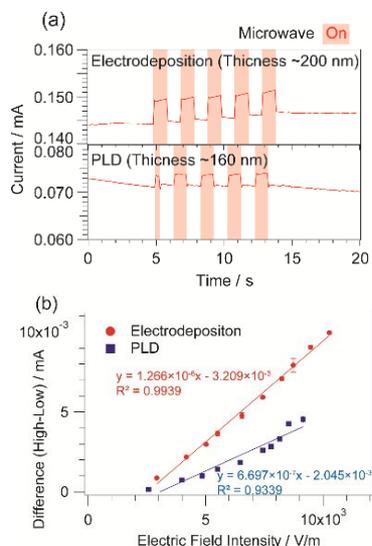


図 8(a) 電着法(上)と PLD 法(下)で作製した電極の電流プロファイル、(b) 電流増大量と電場強度の相関

3) 総括：

本研究において、誘電体固体粒子の接触点における非平衡局所加熱、異種材料接合界面における非平衡局所加熱現象の発現が観測できた。ゼオライト粒子コア部分に炭素材料を包埋することで、マイクロ波誘起による非平衡局所加熱現象を化学反応制御に利用する基本的な試みにも成功した。一方、化合物半導体の表面における電子移動が、マイクロ波照射下では加速される現象を見出すことにも成功した。これらの 2 つの発見は、本研究において世界にさきがけて成し遂げたものであり、今後のマイクロ波化学の体系化にとって極めて重要な発見となった。これら 2 つのマイクロ波ならではの特殊な現象の機構解明を進めることが今後の課題である。よ

り、マイクロな電磁波分布のシミュレーション予測と実測、そしてマイクロな温度分布の測定が、より精密な化学反応系設計には不可欠となる。また、電子移動の加速効果は、その機構が明確になると、多くの電子移動を鍵過程として含む化学反応の制御・促進にとって重要なマイクロ波効果となると予想できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 31 件)

- (1) F. Kishimoto, (5 名省略), Y. Wada, Specific electronic absorptions of the alternate layered nanostructures of two metal oxides synthesized via thiol-ene click reaction, RSC Advances, 査読あり, 6, 2017, 73830-73841, 10.1039/C6RA13785G
- (2) M. M. Maitani, (3 名省略), Y. Wada, Self-oriented TiO₂ nanosheets in films for enhancement of electron transport in nanoporous semiconductor networks, Materials Chemistry Frontiers, 査読あり, 1, 2017, 2094-2102, 10.1039/C7QM00239D
- (3) M. M. Maitani, (4 名省略), Y. Wada, Hetero-epitaxial growth control of single-crystalline anatase TiO₂ nanosheets predominantly exposing the {001} facet on oriented crystalline substrates, CrystEngComm, 査読あり, 19, 2017, 4734-4741, 10.1039/C7CE00754J
- (4) M. M. Maitani, (3 名省略), Y. Wada, Microwave application to efficient annealing process of CH₃NH₃PbI₃ perovskite crystalline films, Electrochemistry, 査読あり, 85, 2017, 236-240, 10.5796/electrochemistry.85.236
- (5) Y. Wada, (7 名省略), Smelting magnesium metal using a microwave pidgeon method, Scientific Reports, 査読あり, 7, 2017, 10.1038/srep46512
- (6) F. Kishimoto, (4 名省略), Y. Wada, Acceleration of water electrolysis by accumulation of Microwave Energy at a Pt Disk Electrode, Chemistry Letters, 査読あり, 46, 2017, 1593-1596, 10.1246/cl.170686
- (7) M. M. Maitani, (5 名省略), Y. Wada, Microwave effects on Co-Pi Co-catalysis on -Fe₂O₃ for application to photocatalytic oxygen evolution, ACS Applied Materials & Interfaces, 査読あり, 9, 2017, 10349-10354, 10.1021/acsami.6b16319
- (8) S. Fujii, (4 名省略), Y. Wada, Injection-locked magnetron using a cross-domain analyzer, IEEE Microwave and Wireless Components Letters, 査読あり, 26, 2016, 966-968, 10.1109/LMWC.2016.2615030
- (9) F. Kishimoto, (6 名省略), Y. Wada, Enhancement of anodic current attributed to oxygen evolution on -Fe₂O₃ electrode by microwave oscillating electric field, Scientific Reports, 査読あり, 6, 2016, 35554, 10.1038/srep35554
- (10) T. Ano, (5 名省略), Y. Wada, Distance-depending photoinduced transfer at two-dimensional interface in alternate stacked structures of tantalate nanosheets and tungstate nanosheets, Chem. Lett., 査読あり, 45, 2016, 1111-1113, 10.1246/cl.160526
- (11) T. Ano, (5 名省略), Y. Wada, In situ temperature measurements of reaction spaces under microwave irradiation using photoluminescent probes, Physical Chemistry Chemical Physics, 査読あり, 18, 2016, 10.1039/c6cp02034h
- (12) M.M. Maitani, (5 名省略), Y. Wada, Low temperature annealing of mesoscopic TiO₂ films by interfacial microwave heating applied to efficiency improvement of dye-sensitized solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells, 査読あり, 147, 2016, 198-202, 10.1016/j.solmat.2015
- (13) F. Kishimoto, (3 名省略), Y. Wada, Microwave assisted synthesis of high-surface area WO₃ particles decorated with mosaic patterns via hydrochloric acid treatment of Bi₂W₂O₉, RSC Advances, 査読あり, 2015, 77839-77846, 10.1039/C5RA15167H
- (14) F. Kishimoto, (5 名省略), Y. Wada, Microwave-enhanced photocatalysis on CdS quantum dots - Evidence of acceleration of photoinduced electron transfer, Scientific Reports, 査読あり, 5, 2015, 11308, 10.1038/srep11308
- (15) D. Mochizuki, (4 名省略), Y. Wada, Catalytic reactions enhanced under microwave-induced local thermal non-equilibrium in a core-shell, carbon-filled zeolite@zeolite, Journal of Catalysis, 査読あり, 323, 2015, 1-9, 10.1016/j.jcat.2014.12.003
- (16) D. Mochizuki, (3 名省略), Y. Wada, Precise control of photoinduced electron transfer in alternate layered nanostructures of titanium oxide-tungsten oxide, Journal of Physical Chemistry C, 査読あり, 118, 2014, 22968-22974, 10.1021/jp507941a
- (17) M. M. Maitani, (3 名省略), Y. Wada,

- Influence of co-existing species on charge transfer in dye-sensitized nanocrystalline oxide semiconductors in aqueous suspension for H₂ evolution under visible light, Applied Catalysis B, 査読あり, 147, 2014, 770-778, 10.1016/j.apcatb.2013.10.016
- (18) S. Fujii, (4 名省略), Y. Wada, (1 名省略), Chemical reaction under highly precise microwave irradiation, The Journal of Microwave Power & Electromagnetic Energy, 査読あり, 48, 2014, 89-103, 10.1080/08327823.2014.11689874
- (19) C. Xu, (2 名省略), Y. Wada, Electron transfer from excited [Ir(2-phenylpyridyl)₃] through a coexisting electron relay in zeolite, European Journal of Inorganic Chemistry, 査読あり, 2014, 1470-1476, 10.1002/ejic.201301431
- (20) F. Kishimoto, (4 名省略), Y. Wada, Visible-light-induced electron transfer between altering stacked layers of tungstate and titanate mediated by excitation of intercalated dye molecules, Physical Chemistry Chemical Physics, 査読あり, 16, 2014, 872-875, 10.1039/C3CP53579G
- (21) Z. Chen, (2 名省略), Y. Wada, Facile synthesis of bimetallic Cu-Ag nanoparticles under microwave irradiation and their oxidation resistance, Nanotechnology, 査読あり, 24, 2013, 265602, 10.1088/0957-4484/24/26/265602
- (22) D. Mochizuki, (2 名省略), Y. Wada, Rigidochromic Phosphorescence of [Ir(2-phenylpyridine)₂(2,2-bipyridine)]⁺ in C₁₆TMA⁺: Layered silicate and its Förster resonance energy transfer, European Journal of Inorganic Chemistry, 査読あり, 13, 2013, 2324-2329, 10.1002/ejic.201201277
- (23) D. Mochizuki, (4 名省略), Y. Wada, A photostable Bi-luminophore pressure-sensitive paint measurement system developed with mesoporous silica nanoparticles, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 査読あり, 13, 2013, 2777-2781, 10.1166/jnn.2013.7383
- (24) M. M. Maitani, (3 名省略), Y. Wada, Influence of co-existing alcohol on charge transfer of H₂ evolution under visible light with dye-sensitized nanocrystalline TiO₂, Applied Catalysis B, 査読あり, 140-141, 2013, 406-411, 10.1016/j.apcatb.2013.04.044
- (25) M. M. Maitani, (5 名省略), Y. Wada, Collaborational effect of heterolytic layered configuration for enhancement of microwave heating, Chemical Communications, 査読あり, 49, 2013, 10841-10843, 10.1039/C3CC46258G
- 〔学会発表〕(計 81 件)
- (1) T. Ano, In Situ Temperature Measurement of Interlayer Nanospace of Layered Tungstate under Microwave using Europium(III) as Molecular Thermometer, 2016 International Symposium for Young Chemical Engineers, 2016
- (2) N. Haneishi, Efficient reduction of copper oxide with carbon using microwave local heating, 3rd Congress on Microwave Energy Application, 2016
- 〔図書〕(計 2 件)
- (1) Z. Chen, D. Mochizuki, Y. Wada, Wiley-VCH, Microwaves in Nanoparticle Synthesis, 2013, 325.
- (2) 竹内和彦, 和田雄二, シーエムシー出版, マイクロ波化学プロセス技術 II, 2013, 300.
- 〔産業財産権〕
- 出願状況 (計 3 件)
- 名称: マイクロ波を利用した金属蒸気の発生方法
- 発明者: 鈴木榮一、藤井知、椿俊太郎、和田雄二、稲津直美
- 権利者: オリコン・エナジー(株)、東京工業大学
- 種類: 特許
- 番号: 特願 2017-034841
- 出願年月日: 2017 年 2 月 27 日
- 国内外の別: 国内
- 取得状況 (計 3 件)
- 名称: マイクロ波を利用したマグネシウム製錬装置及び製錬方法
- 発明者: 和田雄二、鈴木榮一、米谷真人、藤井知、二宮貞治、長南聡、福井美穂
- 権利者: オリコン・エナジー(株)、東京工業大学
- 種類: 特許
- 番号: 第 5945373
- 取得年月日: 2016 年 6 月 3 日
- 国内外の別: 国内
- 〔その他〕
- ホームページ
- <http://www.apc.titech.ac.jp/~ywada/wada/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

和田 雄二 (WADA, Yuji)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号: 40182985