

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔令和2（2020）年度 研究進捗評価用〕

平成29年度採択分
令和2年3月31日現在

マイクロ波誘起非平衡状態の学理とその固体・界面化学反応
制御法への応用展開

The Theory of Microwave-induced Nonequilibrium State
and its Application to the Manipulation of
Solid/Interfacial Chemical Reactions



課題番号：17H06156

和田 雄二 (WADA, YUJI)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究の概要

新奇な外場エネルギー注入による化学反応制御法として、マイクロ波化学の本質的な物理科学的理解に基づく原理解明を、加熱現象の直接観察と解析、ならびに化学反応のオペランド観測により達成し、学理を確立する。マイクロ波吸収の差を利用して形成する熱的非平衡状態により、これまでにない非平衡組織や構造を有する新材料の形成を実現する。

研究分野：触媒化学、無機材料化学

キーワード：マイクロ波、触媒作用制御、非平衡反応場

1. 研究開始当初の背景

近年、マイクロ波を利用した化学反応プロセスの研究が、有機合成、無機合成、セラミックプロセス、触媒化学分野で急速に展開され始めた。内部加熱や急速加熱、選択加熱といった自己発熱現象を活かし、反応速度・収率の著しい向上や立体・位置選択合成の促進、高効率転換・合成が効果的に実現されつつある。マイクロ波は、新奇な外場からのエネルギー注入による化学反応制御法として注目されているが、多くの現象論的な報告があるものの、本質的な物理科学的理解に基づく原理解明はなされておらず、原理の理解と制御因子の明確化が必要とされている。

2. 研究の目的

マイクロ波が固体と固体の界面に集中する振動電磁波としての物理的性質に着目し、マイクロ波照射によって固体粉体充填層に生じる非平衡加熱現象の直接観察と解析、ならびに化学反応中のオペランド観測に力を注ぐ。マイクロ波選択加熱下では、微視的スケールで高温成分と低温成分が存在し、局所的な熱分布によって固体触媒反応の加速や、界面での一方向物質拡散による非平衡構造材料が実現可能となる。マイクロ波によって生じる熱的非平衡状態の形成機構の解明と学理構築を推進するとともに、従来法にない固体触媒反応加速や、バルク非平衡組織新材料を実現する。

3. 研究の方法

既往の東工大 和田 G および東北大 滝沢 G の成果を融合し、マイクロ波により誘起される非平衡局所高温状態の直接観測と原理解明、さらに化学反応系への応用展開に取り組む。

大項目 1：固体表面における非平衡局所高温場の実測と機構解明（東工大 G・東北大 G）

1) マイクロ波照射下の局所温度および物質構造を高空間分解・高時間分解で実測する in situ 観測系の開発と、本システムによる局所非平衡状態の実測

2) 電磁波分布/熱流束シミュレーションによる化学反応系中の不均一な温度分布を統合的解析

3) 非平衡高温場を誘起する局所領域におけるマイクロ波吸収能の解明

大項目 2：マイクロ波非平衡局所高温場の能動的制御による革新的触媒反応系の創製（東工大 G）

大項目 3：マイクロ波非平衡局所高温場の能動的制御による革新的新素材創製（東北大 G）

4. これまでの成果

マイクロ波照射中の非平衡状態の in situ 観測手法群を確立し、本手法を相補的に用い固体表面や固体バルクに、nm~ μ m のマルチスケールで巨大な温度差の非平衡状態が形成されることを実証した。本知見を活用し、大項目 2：新触媒反応開発や、大項目 3：新非平衡無機材料の開発を進めつつある。

大項目1：放射光を用いたX線吸収微細構造解析(XAFS)や、顕微ラマン測定、二次元二色温度計・プラズマ同時観測装置、高解像度石英透過型サーモグラフィを組み合わせた観測系を確立した。

1) 金属ナノ粒子上の局所高温場：マイクロ波 in situ EXAFS 測定により、温度依存的な Debye-Waller 因子を抽出し、振幅から nm スケールの担持白金ナノ粒子の温度情報を得ることに成功した。さらに、in situ XANES により、マイクロ波照射によって担持金属の酸化状態の変化が加速されることを明らかにした。

2) 高空間分解二次元二色温度系による局所温度イメージング：最高 $2.2\ \mu\text{m}/\text{pixel}$ の空間分解能で、局所温度勾配を in situ に定量化できる装置開発に成功した。ZnO-Fe₂O₃ および Al₂O₃-C 選択加熱系において、巨大な温度勾配が生じることを見出した。

3) 粒子接点加熱の実証：電磁界・熱流束シミュレーションにより、電場振動方向に配置された触媒粒子の接点においてマイクロ波電場が集中し、特異的な局所発熱が発生することを予見し、さらに、in situ 発光測定システムを用いてこれを実証した(ref 3)。

4) 局所マイクロ波吸収能解析：スキヤニングマイクロ波顕微鏡により、 μm スケールで $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 電極上の局所的な電磁波吸収性のイメージングを行い、粒界での電磁波吸収が反応加速に重要であることを見出した。

大項目2：マイクロ波照射により、金属酸化触媒によるアルコール脱水反応が、低温かつ高選択的に促進すること、マイクロ波電場による電子移動反応加速現象 (ref 1)、分子状触媒を介したプロトン共役電子移動反応加速効果を見出した (ref 2)。マイクロ波を用いた難資源化炭素化合物の改質反応の促進効果を実証しつつある。

大項目3：Ti 粉末にマイクロ波照射した際の in situ 発光分光により、短時間のプラズマ形成が Ti の窒化プロセスに関与することを明らかにし、窒化反応促進メカニズムを提起した。Ti₄O₇ ナノロッド合成や BaTiO₃-CoFe₂O₄ マルチフェロイック材料を創製した (ref 5)。

5. 今後の計画

これまでの3年間で、様々な反応系において、局所非平衡状態反応場を実証し、マイクロ波非平衡反応の俯瞰的な取りまとめを進めつつある (ref 4)。今後の2年間でこれらの知見をマイクロ波固体反応制御学理の体系化を進める。これらの観測結果をもとにマイクロ波によって能動的に化学反応促進を制御する方法論を確立し、メタン、CO₂、バイオマスなどの難資源化炭素化合物を低温・短時間・低消費エネルギーで高効率に有用物質へ

変換する技術や、難還元金属酸化物の迅速精錬技術、非平衡材料合成技術として確立する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む) 主要論文

1. Fuminao Kishimoto, Masayuki Matsuhisa, Takashi Imai, Dai Mochizuki, Shuntaro Tsubaki, Masato M. Maitani, Eiichi Suzuki, Yuji Wada. Remote control of electron transfer reaction by microwave irradiation: kinetic demonstration of reduction of bipyridine derivatives on surface of nickel particle, *J. Phys. Chem. Lett.*, 10, 3390- 3394 (2019) 査読有

2. Shuntaro Tsubaki, Shogo Hayakawa, Tadaharu Ueda, Satoshi Fujii, Ei-ichi Suzuki, Jie Zhang, Alan Bond, Yuji Wada. Radio frequency alternating electromagnetic field enhanced tetraruthenium polyoxometalate electrocatalytic water oxidation, *Chem. Commun.*, 55, 1032-1035 (2019). 査読有

3. Naoto Haneishi, Shuntaro Tsubaki, Eriko Abe, Masato M. Maitani, Ei-ichi Suzuki, Satoshi Fujii, Jun Fukushima, Hirotsugu Takizawa, Yuji Wada. Enhancement of fixed-bed flow reactions under microwave irradiation by local heating at the vicinal contact points of catalyst particles, *Sci. Rep.*, 9, 222 (2019). 査読有

4. Hirotsugu Takizawa, Survey of new materials by solid state synthesis under external fields: high-pressure synthesis and microwave processing of inorganic materials, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 126, 424-433 (2018). 査読有

5. Jun Fukushima, Kentaro Ara, Tsutomu Nojima, Satoshi Iguchi, Yamato Hayashi, Hirotsugu Takizawa, Linear magnetic field dependence of the magnetodielectric effect in eutectic BaTiO₃-CoFe₂O₄ multiferroic material fabricated by containerless processing, *Appl. Phys. Lett.*, 112, 212903 (2018). 査読有

7. ホームページ等

東京工業大学 和田研究室

<http://www.apc.titech.ac.jp/~ywada/wada/>

／
東北大学 滝澤研究室

<http://www.che.tohoku.ac.jp/~aim/>