

# 2020年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」 調査研究報告書(公開版)

【研究題目】 フローケミストリー詳細解明のためのオペランド計測技術開発の調査研究

【整理番号】 TK20-007

【代表機関】 国立研究開発法人産業技術総合研究所

【調査研究代表者(氏名)】 日隈 聡士

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】 高エネルギー加速器研究機構：武市 泰男

【TIA 外連携機関】 該当なし。

【報告書作成者】 日隈 聡士

【報告書作成年月日】 2021 年 3 月 23 日

【連携推進(具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等)】

国立研究開発法人産業技術総合研究所などの若手研究員約 30 名(内 産総研研究者 25 名)とオンライン研究会を開催した。この他、国立大学法人筑波大学 局所電気化学反応による CO<sub>2</sub>-アルコール低温転換反応に関する共同研究を開始し、茨城県予算案件で『筑波大-産総研合わせ技ファンド』に採択された。当該研究はボトムアップ的な触媒合成を行い、外部から電圧を印加することでバイポーラ電気化学システムとして動作させ、反応の大幅な加速を行うものである。これによって、反応の効率を大幅に上げ、非貴金属触媒を用いたフロー反応炉における CO<sub>2</sub>-アルコール低温転換を実現させることができる。今後、その非貴金属触媒も本かけはしで開発した測定システムで分析を検討し、さらに本研究のかけはしを広げていきたい。

【調査研究内容(実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果)】

化学製品製造において固体触媒を用いる不均一系反応は、化成品の連続フロー生産と触媒の回収・再利用が可能であるため低環境負荷なプロセスである。本調査研究では、XAFS 測定可能な放射光施設の高エネルギー加速器研究機構の武市 泰男助教とともに触媒反応のフロー(流路)方向をその場計測できる『XAFS-IR 測定技術』を開発する。触媒反応中の『触媒の局所構造』と『触媒上の反応物吸着形態』を可視化して flow chemistry の詳細解明を達成する。

『放射光施設を用いる X 線吸収微細構造(XAFS)』や『赤外分光法(IR)』は、固体触媒の『局所構造』と『反応中間体』を解析できる強力な測定手法である。加えて、ガス供給機器や温度制御セルを使用することにより、触媒反応を模擬した *in-situ* や *operando* 観察が可能となり、反応機構を解明できる。しかしながら、一段階のフロー反応でも中間体を含めると多段階反応機構で進行していると予想され、触媒層のフロー(流路)方向の空間で逐次的に進んでいる。実際に、NH<sub>3</sub>による NO<sub>x</sub>還元反応の出入口で異なる触媒作用が報告されており[J. Phys. Chem. C, 118, 10204, 2014. 等]、世界中で触媒解析技術とフロー反応機構解明が深化している。そこで本研究でも、フロー反応の流路方向を *operando* 観察する XAFS-IR の同時測定システムを開発し、触媒反応中の『触媒の局所構造』と『触媒上の吸着形態』を同時に可視化する。

本研究開始時、連携機関代表者の武市 泰男助教(高エネルギー加速器研究機構)とフローセルの形状・構造を議論し、X 線ならびに IR 光の入射部分などの設計にはいった。X 線は Kapton ウィンドウ、IR 光は ZnSe ウィンドウで入射部分を保護することにした。リークのないガスフロー流路を確保し、ロッドヒータによる温度制御構造とした。また、高エネルギー加速器研究機構の武市助教と放射光施設フォトンファクトリーのビームライン(主に BL-9C)のハッチ内の実験台の機器設置環境を調べ、あらかじめハッチ内への設置を考慮した設計としている。その後、測定対象の触媒とともに作製を進めた。

今年度対象とした触媒は、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 担体に 5wt% Ru に相当する  $\text{RuCl}_3$  を含浸後、空气中 600 °C, 3 h で焼成して得た。武市助教と触媒反応のフロー方向を測定可能なフランジならびにセルを設計後、調製した 5wt% Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  をセル内に設置した。FT-IR (Arcoptix S. A., OEM model) を用いて、作製したセルに IR 光を照射して拡散反射光を検出器によって測定できるセットアップを施した。セットアップはセルに設置した XYZ 軸メカニカルスタンドを調節して、FT-IR スペクトルの S/N を向上させ最適化した。最適化後、温度ならびにガスフローを制御し、実際の FT-IR スペクトルを得た。

XRD 測定より、Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  の Ru に関する回折線は  $\text{RuO}_2$  に帰属され、酸化物として存在していることが分かった。Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  を入れた作製したセルならびに測定のためのセットアップを示す。フロー方向の横軸には耐熱性 Kapton テープを貼り、XAFS 測定用の X 線光路とした。Gas in から不活性ガスである Ar を流し、リークチェックが生じていないことを確認した。その後、150 °C で 1%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  を測定セルに流すと、gas out に水が生成していたため、 $\text{RuO}_2$  の還元が進行していると示唆された。XYZ 軸を調節して FT-IR スペクトルを確認したところ、全反射のスペクトルも認められ、S/N を向上させるにはセルの位置の最適化が重要であると推定された。今年度は COVID-19 の影響を考慮し、所外での測定を控えたが、武市助教とはフォトンファクトリーの BL-9C では本研究のセルを導入することを想定した治具や制御環境の整備を行った。

#### 【今後の活動予定】

今後の活動については、まずは作製セルを用いて FT-IR スペクトルの S/N の改善を引き続き進める。申請者の既にこれまでの経験である『固体触媒解析技術』と『XAFS-IR 同時測定技術』確立を補助した経験がある [*European Journal of Inorganic Chemistry*, Issue 17, pp. 1847-1853, 2018]。そのため、その技術を今後もさらに発展させ、明瞭な FT-IR スペクトルを得る。現在普及している *operando* XAFS や IR 測定技術は、フロー(流路)方向と同じ方向にそれぞれの光を入射する反応・測定装置(セル)であるため、フロー方向の詳細な解析はできておらず総合的な情報収集にとどまっている。すなわち、化学製品製造における不均一系反応の真の flow chemistry の詳細解明に至っていない。しかしながら、今後の改良によりまず明瞭な FT-IR スペクトル測定が可能になれば、ミクロな触媒の『局所構造』と『反応機構』解明が達成できる。加えて、それらを開発条件にフィードバックできれば、これまでにない考察で触媒開発を発展させることができる。開発技術は全てのフロー反応に応用可能であるため汎用性が高く、それらの反応機構解明の深化に貢献できる。その後、連携機関代表者の武市 泰男助教(高エネルギー加速器研究機構)と XAFS-IR 測定セルをハッチ内にセットアップして、入射ビーム(X線)の軸調整、ハッチ外の反応ガスフローシステム構築、XAFS 予備実験などを行う。

以上