

学術論文

周波数同期マイクロ波リアクター (Symwave リアクター) を
用いたカーボン担持 Pd@Pt コアシェル粒子の連続合成
Continuous syntheses of carbon-supported Pd@Pt core-shell nanoparticles using
frequency synchronized microwave reactor (Symwave reactor)

宮川正人¹、甲田秀和²、渡辺健一²、日吉範人¹、
国上秀樹²、国上溥²、宮沢哲¹、西岡将輝^{1*}

1. 産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門、2. (株) 新光化学工業所
1. 〒983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1, 2. 〒343-0012 埼玉県越谷市大字増森 1544-19

1. *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST,*
4-2-1, Nigatake, Miyagino-ku, Sendai, 983-8551, Japan
2. *Shinko-Kagaku Co. Ltd.*
1544-19, Mashimori, Koshigaya-shi, Saitama, 343-0012, Japan

corresponding author*, e-mail address : m-nishioka@aist.go.jp

キーワード: マイクロ波反応器、シングルモードマイクロ波、固体素子、連続合成、ナノ粒子
Keywords: microwave reactor, single-mode microwave, solid-state device, continuous synthesis, nanoparticles

Abstract

Continuous syntheses of carbon-supported Pd and Pd@Pt core-shell nanoparticles were performed by microwave-assisted flow reactor with frequency synchronized microwave (Symwave) devices. Pd nanoparticles were homogeneously dispersed on the carbon support, and the particle size became larger as the Pd concentration increased. Carbon-supported Pd nanoparticles synthesized by the 915 MHz apparatus suitable for mass production showed the same particle size as those synthesized by the 2.45 GHz apparatus. The synthesis of core Pd nanoparticle followed by direct coating of Pt shell was performed, and the core-shell structure was confirmed by TEM-EDS elemental mapping. It was concluded that the homogeneous Pt shell was formed by the evaluation of durability.

1. 緒言

ナノ粒子化された金属は、バルク状態とは異なる新規な物理的・化学的性質が発現されることから様々な用途が期待され、バイオ標識材料や燃料電池用電極、太陽光発電材料、配線材料などとして実用化、あるいは今後の幅広い応用が見込まれる材料といえる。更な

る応用展開においては、ナノ粒子の連続合成プロセスの確立が重要となる。プロセス化においては、粒子径分布を制御するなどの品質面、産業利用に適したコストでの生産、さらには市場規模に見合った大量合成が可能であるかがポイントとされる。液相法によるマイ

クロ波加熱合成は、これらの要求を満たす有効な合成法の一つであり、2000年頃から盛んに研究が行われてきた[1-9]。

マイクロ波加熱合成の特徴は、反応系全体の均質な加熱が可能であり、一般的には、反応時間の大幅な短縮や、収率や選択率の高い化学反応の促進が可能とされる。マイクロ波加熱による湿式法でのナノ粒子合成の優位点としては、反応溶液全体の急速・直接加熱により、核発生および粒子成長が一樣に進行し、均一な粒子径のナノ粒子製造が可能となる点が挙げられる。ただし、従来型のマイクロ波合成装置の工業利用には、いくつかの課題や工夫が必要であった[10-16]。具体的には、均一照射が困難である点や、バッチ型装置にほぼ限定されていたため、攪拌機構を付与することが前提となり、流通型反応器への展開が難しかった。さらには、マイクロ波の浸透深さの制約からバッチ型装置でのスケールアップにも制約が生じやすいなど、工業生産用途への応用が阻害されていた。近年、これらの課題解決に向けた装置開発が加速し[17-30]、我々のグループも流通型に適したマイクロ波均一加熱技術の開発[21, 22, 24, 25]および、装置特性を活かした反応例として、様々な金属ナノ粒子の連続合成へと展開してきた[17, 31-33]。

流通型反応器に適したマイクロ波均一加熱技術に関して、円筒型の共振空洞を用いた TM_{010} モードの定在波を形成する電界集中型マイクロ波反応装置を構築した (Fig. 1a)。円筒中心軸に定在波が形成されるように円筒内径を設計し、Fig. 1bに示す電界シミュレーションより、中心軸に電界が集中し、軸上の電界強度は均一になることを確認している。マイクロ波発生器として従来のマグネトロンを用いると、温度上昇などによる反応管内部の誘電率変化に伴い、 TM_{010} モードの電界分布は維持できなくなるが、周波数可変型の半導体式マイクロ波発生器を用いることで、電界分布を維持し、精緻に反応管温度を制御することができる。これを周波数同期マイクロ波照射技術 (Frequency synchronized microwave irradiation: Symwave) と名付け、本技術をベースに、均一なマイクロ波加熱を担保した化学プロセスの開発に成功した。

これまでに実施した金属ナノ粒子合成例を挙げると、

ポリオール法による Ag ナノ粒子合成の場合、エチレングリコールに硝酸銀を溶解させた溶液と、粒子サイズを制御するための保護剤である、ポリビニルピロリドン(EtOH)をエチレングリコールに溶解させた溶液とを反応場直前でミキシングし、マイクロ波加熱を行うことで、均質な粒子径の Ag ナノ粒子が合成できることを明らかにした[17]。同様に、Pt や Cu ナノ粒子での合成法も確立している[22, 32]。標準的な 2.45 GHz 装置でのマイクロ波出力は 100 W であるが、反応溶液の工夫により、一日あたり金属重量で約 300 g の生産が可能となるケースも確認している。

単一金属ナノ粒子の他に、先の Ag ナノ粒子をコアとして、その周囲をシリカで被覆するコアシェル型金属ナノ粒子の合成も実施した[31]。流通型マイクロ波加熱装置を二段繋げて、一段目で Ag ナノ粒子を合成し、その次にミキシングする機構を付与し、シリカ原料のテトラエトキシシラン、反応触媒のジメチルアミンと水を加えることで、二段目のマイクロ波加熱にて加水分解反応が生じ、コアシェル型粒子が合成された。

金属ナノ粒子はカーボンやアルミナなどの担体に担持して触媒として利用するケースが多いため、本研究では流通型マイクロ波加熱装置での担体担持金属ナノ粒子の連続合成を試みた。今回は燃料電池電極向けのカーボン担持 Pd@Pt コアシェル粒子に着目した。従来的には、導電性が高く表面積が大きいカーボン上に Pt ナノ粒子が担持されてきたが、Pt は希少かつ高価であ

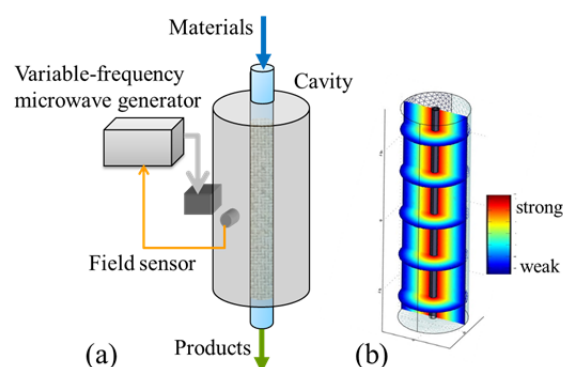


Fig. 1: (a) Schematic showing of the frequency synchronized microwave reactor (Symwave reactor) system. (b) Electric field distribution depicted by simulation on the COMSOL Multiphysics Program.

るため、コアシェル構造として表面にのみ Pt を用いることで Pt 使用量を削減し、さらには、コア金属と Pt 間の電子的・構造的な相互作用による電気化学的な特性向上への期待も加わり、ここ 10 年程度、盛んに研究がなされてきた材料である[34-40]。

本研究では、まず流通型マイクロ波加熱装置を用いてカーボン担持 Pd 粒子の合成を実施し、合成時の温度安定性の確認および、合成された粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。加えて、ナノ粒子の産業利用においては大量合成が重要となるため、装置面からのアプローチとして、反応管の大口径化に好適な 915 MHz 帯のマイクロ波発生器を用いた装置での合成も実施した。カーボン担持 Pd ナノ粒子に Pt 原料を加えて合成された、カーボン担持 Pd@Pt コアシェル粒子の評価には、TEM およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を用いた。さらに、均質な Pt シェルが形成されているかを確認するために、酸性溶液中にてコアシェル粒子の耐久性評価を行った。

2. 方法

2-1. 流通型の周波数同期マイクロ波リアクター (Symwave リアクター) の概略

Fig. 2 に 2.45 GHz 帯のマイクロ波発生器を内蔵した流通型の周波数同期マイクロ波リアクターの外観写真を示す。マイクロ波リアクターは、主に円筒型の空洞共振器 (Cavity) と周波数可変な半導体デバイスによるマイクロ波発生器から構成される。

本装置では、空洞共振器内の中心軸上に均一なマイクロ波を形成するために TM_{010} のシングルモードを用いている。 TM_{010} モードの定在波を形成する場合、空洞共振器の円筒半径 a (cm) は式 1 のように表される[41, 42]。

$$a = \frac{11.5}{\sqrt{\varepsilon\mu \cdot f}} \quad (1)$$

ε および μ は空間内の比誘電率と比透磁率であり、 f (GHz) は定在波形成時の共振周波数に相当する。なお、 ε および μ は空洞共振器内の空間、反応管、反応溶液全体の合成された比誘電率および比透磁率である。このため、実際の空洞共振器の円筒半径 a を求めるには、

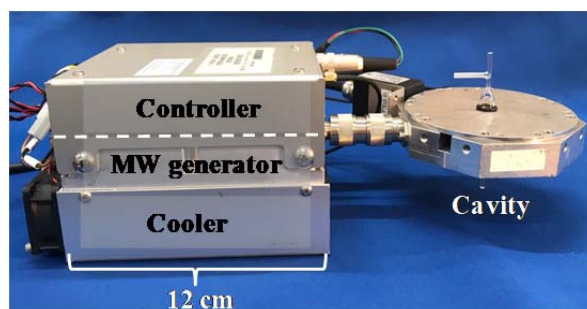


Fig. 2: The photograph of the 2.45 GHz-type Symwave reactor system.

電磁界シミュレータを用いた。Fig. 3 のブロック回路図で示されるように、本装置では、この共振周波数を微調整できるという観点から、VCO (Voltage-Controlled oscillator : 電圧制御発振器) を用い、マイクロ波増幅器によって出力を増幅する機能を有している。また、空洞共振器内で発生する反射波の影響を抑制し、マイクロ波発生器を保護するためのアイソレーターを内蔵し、さらにマイクロ波の進行波、反射波を計測できるよう、マイクロ波発生器内に方向性結合器、パワーメータを内蔵している。本研究では、これらが一つの筐体に収まった、マイクロ波発生器を用いた。本発生器は外部からのアナログ信号により、周波数、マイクロ波電力を任意のタイミングで変更できるものである。

本発生器から出力されるマイクロ波は、外付けの整合器 (Fig. 2 には示していない) を介し、空洞共振器内部側壁に取り付けたループアンテナを用いて共振器内に照射した。ループアンテナにより円筒側壁付近に励振された磁界により、空洞共振器内に定在波が形成される。 TM_{010} モードの共振周波数に一致した周波数のマイクロ波を照射すると、共振器内部に定在波が形成され、円筒中心軸において電界強度は最大となり、この中心軸上に反応管を設置することで、反応溶液の均一かつ高効率な加熱が可能となる。

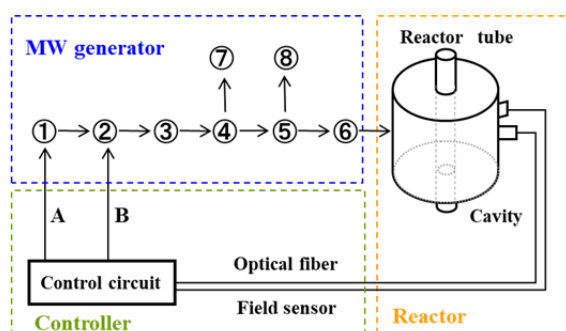
共振周波数のフィードバック回路に関して、空洞共振器内の中心軸上で電界が最大の時、共振器側壁付近では磁界が最大となる。この磁界変化を検知するループアンテナとダイオードによる検波器を壁面に設置することで、共振器内での定在波の形成状態を検知することができる。この変化をフィードバックしてマイク

ロ波照射を行うことで、反応溶液の誘電率等が変化した際も、常に共振周波数に一致する周波数のマイクロ波を照射し続け、 TM_{010} モードの定在波を形成し続けることができる。同時に温度計からのフィードバックにより、マイクロ波出力の調整がなされる。この制御アルゴリズムは、12 cm×9 cmのマイコンボード上に制御回路とともに構築しており、マイクロ波発生装置と一体型のモジュール構造（凌和電子製 MWRS-H100）とした（Fig. 2）。

本実験では2種類のマイクロ波リアクター（ 2.45 ± 0.1 GHz, 最大出力 100 W あるいは、 915 ± 15 MHz, 最大出力 300 W）を用いた。電界が集中する円筒中心軸上にテフロン製あるいは石英製の反応管を配置し、内部に反応溶液を流通させた。反応管の表面温度を放射温度計にて測定し、反応溶液の温度とした。反応管の内径は、2.45 GHz 装置では 1 mm を使い、915 MHz 装置においては 6 mm を使用した。

2-2. カーボン担持 Pd ナノ粒子およびカーボン担持 Pd@Pt コアシェル粒子の合成

合成方法の概略図を Fig. 4 に示す。カーボン担持 Pd 粒子合成に関して、カーボン担体 Ketjen Black EC-300J（0.1 wt %）をエチレングリコールに分散させ、引き続きテトラクロロパラジウム酸ナトリウム $Na_2[PdCl_4]$ （2, 4, 5 mM）を溶解させた後、5 M の水酸化ナトリウム水



- | | |
|---------------------------------|----------------------|
| ① Voltage controlled oscillator | A: Frequency control |
| ② Variable attenuator | B: Power control |
| ③ High power rf amplifier | |
| ④ Circulator | |
| ⑤ Directional coupler | |
| ⑥ Impedance matching device | |
| ⑦ Dummy load | |
| ⑧ Power meter | |

Fig. 3: Block diagram of the Symwave system.

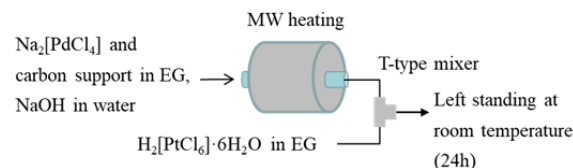


Fig. 4: Schematic showing continuous synthesis of carbon-supported Pd and Pd@Pt core-shell nanoparticles.

溶液を加えてアルカリ性（pH 試験紙にて pH 11）に調整した。溶液の調整条件は、以前に我々が行った Pd@Pt コアシェル粒子の合成結果に基づき、Pt シェル形成反応が生じやすいと予想される条件とした[33]。この溶液をシリンジポンプあるいはダブルプランジャーポンプにて 100-700 ml/h で送液し、90 °C でマイクロ波加熱することでカーボン担持 Pd ナノ粒子を得た。この溶液にエチレングリコールに溶解させたヘキサクロロ白金酸六水和物 $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ （10 mM）を T 型ミキサーにて混合し、室温にて 24 時間静置することでカーボン担持 Pd@Pt コアシェル粒子を得た。

2-3. 合成された粒子の分析

合成された粒子の観察には、主に TEM (FEI 製 Tecnai G2) を用いた。コアシェル構造の観察には高分解能な TEM-EDS (JEOL 製 JEM-ARM200F) を用いた。カーボン担持 Pd ナノ粒子の合成収率およびコアシェル粒子の耐久性評価において、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES、SII 社製 SPS3100) を用いて溶液の組成分析を行った。

3. 結果と考察

3-1. カーボン担持 Pd ナノ粒子の連続合成

Fig. 5 にカーボン担持 Pd ナノ粒子合成時におけるテフロン製反応管の表面温度と共振周波数の経時変化を示す。2.45 GHz のマイクロ波発生器を搭載した装置を用い、反応管はテフロン製内径 1 mm（反応部長さ：100 mm）を用いた。設定温度は 90 °C であり、流速は 100 ml/h（滞留時間 3 s）である。加熱開始から数秒で設定温度に到達し、30 分間の連続合成において温度は ± 2 °C にて安定的に推移した。加熱中の反応管を目視にて観察し、カーボン含有溶液のマイクロ波加熱で懸念され

るスパークの発生は確認されなかった。また、共振周波数の変動もほとんど見られず、合成後の反応管内に金属析出等は見られなかった。なお、連続合成時のマイクロ波出力は平均 25 W であった。

Fig. 6 に、得られた合成液の TEM 像を示す。半透明状として観察されるカーボン担体上に、数ナノメートルサイズの Pd ナノ粒子が均質に分散していることを確認した。合成収率を確認するために、合成液を遠心分離機にて担持触媒と上澄み液に分離し、上澄み液の ICP-AES 測定を行った結果、原料溶液中に含まれる 98 % 以上の Pd 成分がカーボン上に担持されていることが確認された。

さらに Pd 濃度を変えた条件にて合成を行った結果、Pd 濃度が高くなるにつれて Pd ナノ粒子の平均粒子径は大きくなる傾向を示し (Fig. 7)、粒子径は 2 nm から 4 nm の範囲で制御可能であることを確認した (Fig. 8)。TEM 観察において、カーボン担体から遊離した Pd ナノ粒子は皆無であったことから、カーボン表面を起点として核発生および粒子成長が進行したと推察される [43]。以上より、本装置構成にてカーボン担持 Pd ナノ粒子の連続合成は可能であるといえる。

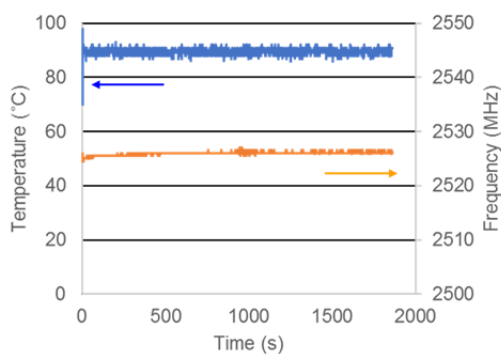


Fig. 5: Time profile of the temperature and the resonance frequency during continuous synthesis of carbon-supported Pd nanoparticles. The concentration of $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ was 4 mM. Flow rate 100 ml/h.

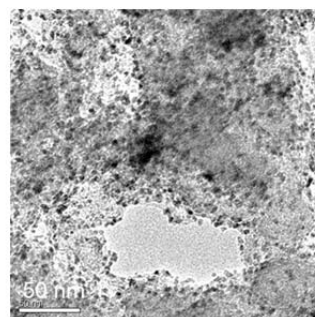


Fig. 6: TEM image of carbon-supported Pd nanoparticles synthesized using the Symwave reactor. The concentration of $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ was 4 mM. The particle size was 3.8 ± 0.8 nm.

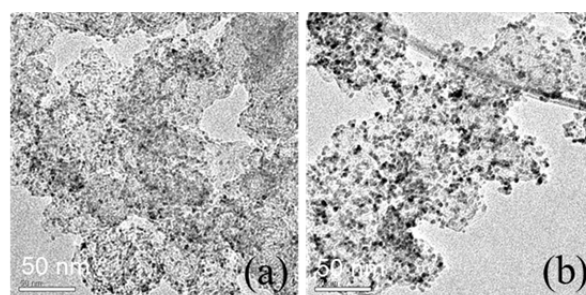


Fig. 7: TEM image of carbon-supported Pd nanoparticles synthesized using the Symwave reactor. The concentrations of $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ were (a) 2 mM and (b) 5 mM. The respective particle sizes were (a) 2.3 ± 0.6 nm and (b) 4.1 ± 0.9 nm.

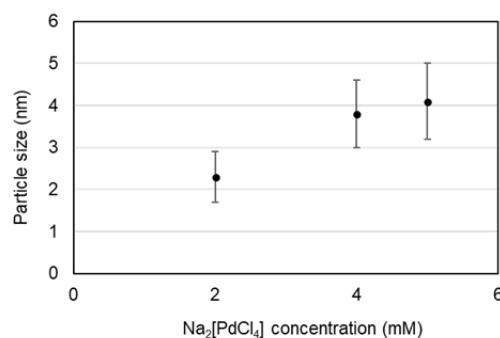


Fig. 8: $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ concentration dependence of Pd nanoparticle size.

3-2. カーボン担持 Pd ナノ粒子の大量合成

2.45 GHz 装置の場合、エチレングリコールを主とした反応溶液にて定在波を形成させるためには、反応管内径は 2 mm 程度に制限される。カーボン担体を流通させた場合、凝集した粒子が一時的に反応管を閉塞させ、その部分にマイクロ波が集中し、反応管を破損するトラブル等のリスクがある。工業利用で求められる大量生産の観点も踏まえて、反応管内径を大きく出来る可能性のある 915 MHz 装置において合成を行った。

Fig. 9 は 915 MHz と 2.45 GHz 装置に対応する円筒共振器の外観写真、Fig. 10 は 915 MHz 装置一式の外観写真である。式 1 に基づいて共振器を設計することで、915 MHz 装置では円筒半径が 2.45 GHz 装置よりも 3 倍程度大きくなった。ただし、共振器の厚さを薄く設計することで、従来の 915 MHz 装置と比べてコンパクトな装置となっており、一般的なドラフト内で実験可能な大きさとなっている。

本共振器にて内径 6 mm (反応部長さ: 20 mm) の石英製反応管を用い、カーボン担持 Pd ナノ粒子の合成を行った。本実験での設定温度は 90 °C であり、流速は 700 ml/h (滞留時間 3 s) とした。設定温度にて安定した時のマイクロ波出力は平均 80 W であった。Fig. 11 に合成されたカーボン担持 Pd ナノ粒子の TEM 像を示す。2.45 GHz 装置と同様、平均粒子径 3.8 nm の Pd ナノ粒子が分散性良く担持されていることを確認し、本装置においても連続合成は可能であることが実証された。

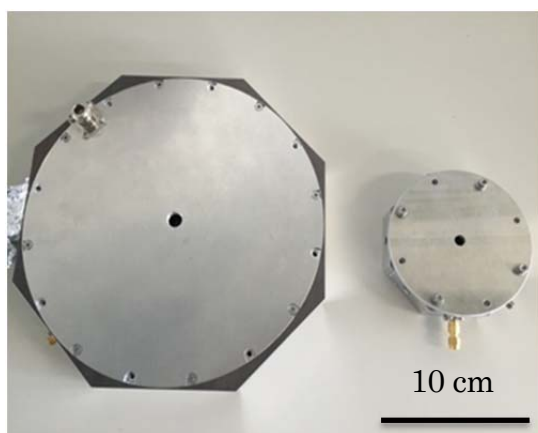


Fig. 9: Photograph of the TM₀₁₀ single-mode cavity. Left is 915 MHz-type, right is 2.45 GHz-type.

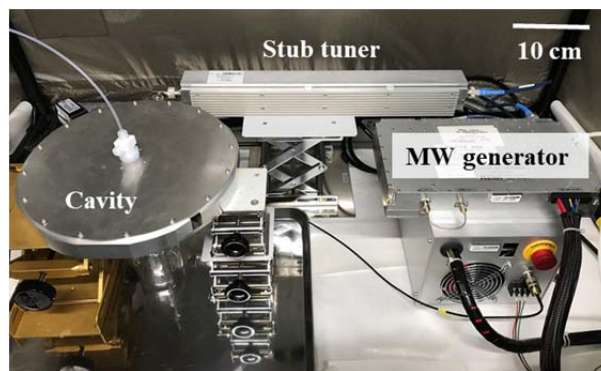


Fig. 10: Photograph of the 915 MHz-type Symwave reactor system.

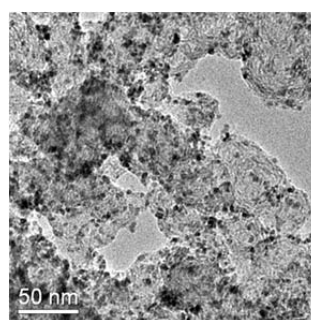


Fig. 11: TEM image of carbon-supported Pd nanoparticles synthesized using the 915 MHz-type Symwave reactor. The concentration of Na₂[PdCl₄] was 4 mM. The particle size was 3.8 ± 0.8 nm.

3-3. カーボン担持 Pd@Pt コアシェル粒子の連続合成および粒子の耐久性評価

カーボン担持 Pd ナノ粒子の合成に引き続き、Pd と Pt 原料の混合モル比が 3:1 となる組成にて、T 型ミキサーを用いて塩化白金酸 H₂[PtCl₆]·6H₂O 溶液を混合した。混合後 24 時間静置した合成液の TEM-EDS 像を Fig. 12 に示す。粒子の EDS 元素マッピング像より、粒子表面に Pt 元素は存在することから、Pd 粒子表面に Pt シェルは形成されているといえる。Pd と Pt の元素比は 80 : 20 であり、Pt 原子 1~2 層に相当する Pt シェルが形成されていると推察された。

Pd 粒子表面に Pt シェルが均質に形成されているかを評価するために、粒子の耐久性評価を実施した。粒子を過塩素酸(HClO₄)水溶液中に浸漬して、24 時間室温にて攪拌後、遠心分離して得られた上澄み液の Pd 成分を ICP-AES にて測定した。カーボン担持 Pd@Pt コアシ

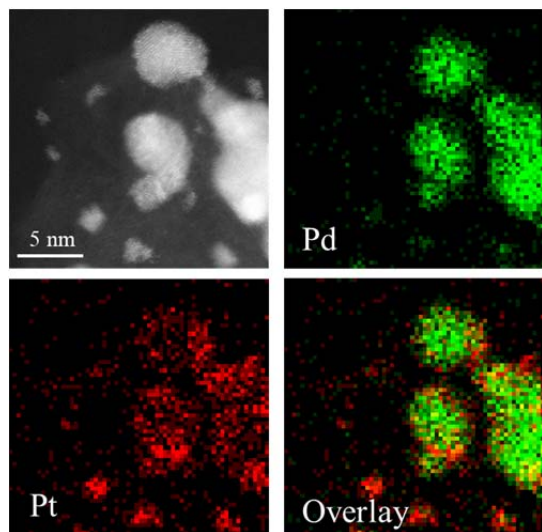


Fig. 12: TEM image and elemental mapping images of Pd@Pt core-shell nanoparticles, where Pd and Pt elements are displayed as green and red colors, respectively. The EDS atomic ratio of Pd : Pt was 80 : 20. The synthesis condition of Pd nanoparticles was as follows; $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ (4 mM) and Ketjen Black EC-300J (0.1 wt%). The molar ratio of $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4] : \text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was 3 : 1.

Table 1: Durability evaluation for carbon-supported Pd and Pd@Pt core-shell nanoparticles.

Sample	HClO_4 concentration (M)	Ratio of eluted Pd component (%)
Pd@Pt core-shell	1	< 2
	0.1	< 2
Pd nanoparticle	1	57
	0.1	18

エル粒子の場合、燃料電池の電気化学測定で用いられる標準的な過塩素酸濃度 0.1 M の溶液、さらには加速試験として行った 1 M のいずれの溶液においても、Pd 成分の溶出は見られなかった (Table 1)。一方、比較のためにカーボン担持 Pd ナノ粒子を含む溶液にて同様の実験を行った結果、過塩素酸濃度 0.1 M の条件においても Pd 成分の顕著な溶出が見られた。以上より、Pd ナノ粒子表面は Pt 原子にて均質に被覆されているといえる。

4. 結論

本研究では、流通型のマイクロ波加熱装置 (Symwave リアクター) を用いて、カーボン担持 Pd ナノ粒子および Pd@Pt コアシェル粒子の連続合成を試みた。Pd 粒子はカーボン担体上に均質に分散し、Pd 濃度により Pd 粒子径は 2 nm から 4 nm の範囲で制御できることが明らかになった。大量合成に適した 915 MHz 装置において、2.45 GHz 装置と同等水準のカーボン担持 Pd ナノ粒子が合成され、工業利用に適する合成法であることを実証した。コアシェル粒子の EDS 像より、Pt 元素は Pd 粒子表面に存在し、Pt シェルが形成されていることを確認した。酸性溶液中での粒子の耐久性評価より、均質な Pt シェルが形成されていると結論づけられた。

5. 謝辞

本研究で用いたマイクロ波加熱装置は、凌和電子株式会社と共同で装置化致しました。ここに謝意を表します。

引用文献

- (1) Komarneni, S.; Pidugu, R.; Li, Q. H.; Roy, R. *J. Mat. Res.* **1995**, *10*, 1687–1692.
- (2) Wada, Y.; Kuramoto, H.; Sakata, T.; Mori, H.; Sumida, T.; Kitamura, T.; Yanagida, S. *Chem. Lett.* **1999**, *7*, 607–608.
- (3) Komarneni, S.; Li, D.; Newalkar, B.; Katsuki, H.; Bhalla, A. S. *Langmuir* **2002**, *18*, 5959–5962.
- (4) Yin, H.; Yamamoto, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *83*, 66–70.
- (5) Tsuji, M.; Hashimoto, M.; Nishizawa, Y.; Kubokawa, M.; Tsuji, T. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 440–452.
- (6) Gerbec, J. A.; Magana, D.; Washington, A.; Strouse, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15791–15800.
- (7) Bilecka, I.; Niederberger, M. *Nanoscale* **2010**, *2*, 1358–1374.
- (8) Nadagouda, M. N.; Speth, T. F.; Varma, R. S. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 469–478.
- (9) Baghbanzadeh, M.; Carbone, L.; Cozzoli, P. D.; Kappe, C. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*,

- 11312–11359.
- (10) Ferguson, J. D. *Mol. Diversity* **2003**, *7*, 281-286.
- (11) Bagley, M. C.; Jenkins, R. L.; Lubinu, M. C.; Mason, C.; Wood, R. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7003-7006.
- (12) Glasnov, T. N.; Kappe, C. O. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 395-410.
- (13) Moseley, J. D.; Woodman, E. K. *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 967-981.
- (14) Dressen, M. H. C. L.; van de Kruijs, B. H. P.; Meuldijk, J.; Vekemans, J. A. J. M.; Hulshof, L. A. *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 351-361.
- (15) Bergamelli, F.; Iannelli, M.; Marafie, J. A.; Moseley, J. D. *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 926-930.
- (16) Glasnov, T. N.; Kappe, C. O. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11956-11968.
- (17) Nishioka, M.; Miyakawa, M.; Kataoka, H.; Koda, H.; Sato, K.; Suzuki, T. M. *Nanoscale* **2011**, *3*, 2621-2626.
- (18) Öhrngren, P.; Fardost, A.; Russo, F.; Schanche, J. -S.; Fagrell, M.; Larhed, M. *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 1053-1063.
- (19) Patil, N. G.; Hermans, A. I. G.; Benaskar, F.; Meuldijk, J.; Hulshof, L. A.; Hessel, V.; Schouten, J. C. *AIChE J.* **2012**, *58*, 3144-3155.
- (20) Morschhäuser, R.; Krull, M.; Kayser, C.; Boberski, C.; Bierbaum, R.; Püschner, P. A.; Glasnov, T. N.; Kappe, C. O. *Green Process. Synth.* **2012**, *1*, 281-290.
- (21) 竹内和彦, 和田雄二監修 : マイクロ波化学プロセス技術II, シーエムシー出版, (2013), 142-150.
- (22) Nishioka, M.; Miyakawa, M.; Daino, Y.; Kataoka, H.; Koda, H.; Sato, K.; Suzuki, T. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 4683-4687.
- (23) Horikoshi, S.; Sumi, T.; Serpone, N. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2013**, *73*, 59-66.
- (24) 吉川昇編 : 最新マイクロ波エネルギーと応用技術, 産業技術サービスセンター, (2014), 295-299.
- (25) Nishioka, M.; Sato, K.; Onodera, A.; Miyakawa, M.; Tanaka, D. A. P.; Kasai, M.; Miyazawa, A.; Suzuki, T. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 1073-1078.
- (26) Patil, N. G.; Benaskar, F.; Rebrov, E. V.; Meuldijk, J.; Hulshof, L. A.; Hessel, V.; Schouten, J. C. *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 1400-1407.
- (27) Marques, T. L.; Wiltche, H.; Motter, H.; Nobrega, J. A.; Knapp, G. *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, *30*, 1898-1905.
- (28) Estel, L.; Poux, M.; Benamara, N.; Polaert, I. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2017**, *113*, 56-64.
- (29) Zhu, H.; Ye, J.; Gulati, T.; Yang, Y.; Liao, Y.; Yang, Y.; Huang, K. *Appl. Therm. Eng.* **2017**, *123*, 1456-1461.
- (30) He, W.; Fang, Z.; Zhang, K.; Tu, T.; Lv, N.; Qiu, C.; Guo, K. *Chem. Eng. J.* **2018**, *331*, 161-168.
- (31) Nishioka, M.; Miyakawa, M.; Kataoka, H.; Koda, H.; Sato, K.; Suzuki, T. M. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1204-1206.
- (32) Nishioka, M.; Miyakawa, M.; Daino, Y.; Kataoka, H.; Koda, H.; Sato, K.; Suzuki, T. M. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1327-1329.
- (33) Miyakawa, M.; Hiyoshi, N.; Nishioka, M.; Koda, H.; Sato, K.; Miyazawa, A.; Suzuki, T. M. *Nanoscale* **2014**, *6*, 8720-8725.
- (34) Lim, B.; Wang, J.; Camargo, P. H. C.; Jiang, M.; Kim, M. J.; Xia, Y. *Nano. Lett.* **2008**, *8*, 2535-2540.
- (35) Sasaki, K.; Naohara, H.; Cai, Y.; Choi, Y. M.; Liu, P.; Vukmirovic, M. B.; Wang, J. X.; Adzic, R. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8602-8607.
- (36) Taufany, F.; Pan, C. -J.; Rick, J.; Chou, H. -L.; Tsai, M. -C.; Hwang, B. -J.; Liu, D. -G.; Lee, J. -F.; Tang, M. -T.; Lee, Y. -C.; Chen, C. -I. *ACS Nano* **2011**, *12*, 9370-9381.
- (37) Zhang, H.; Jin, M.; Xia, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 8035-8049.
- (38) Lim, Y.; Kim, S. K.; Lee, S. -C.; Choi, J.; Nahm, K. S.; Yoo, S. J.; Kim, P. *Nanoscale* **2014**, *6*, 4038-4042.
- (39) Khateeb, S.; Guerreo, S.; Su, D.; Darling, R. M.; Protsailo, L. V.; Shao, M. J. *Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, F708-F713.
- (40) Zhang, L.; Zhu, S.; Chang, Q.; Su, D.; Yue, J.; Du,

- Z.; Shao, M. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3428-3432.
- (41) 中島将光：マイクロ波工学—基礎と原理—，森北出版, (1975).
- (42) Sheen, J. J. *Appl. Phys.* **2007**, *102*, 014102.
- (43) Beard, K. D.; Van Zee, J. W.; Monnier, J. R. *Appl. Catal. B* **2009**, *88*, 185-193.

Manuscript

Received: June 7, 2018

Revised: July 23, 2018

Accepted: July 25, 2018