解説論文

金属酸化物に担持した金属ナノ粒子におけるマイクロ波発熱現象

Microwave Heating of Metal Nanoparticles Supported on Metal Oxides

阿野大史 [1], 椿 俊太郎 [1*], 劉 安越 [1], 田 旺帝 [2], 本倉 健 [1], 藤井 知 [1,3], 和田 雄二 [1*]
Taishi Ano[1], Shuntaro Tsubaki[1*], Anetsu Liu[1], Wang-jae Chun[2], Ken Motokura[1], Satoshi Fujii[1,3], Yuji Wada[1*]

1．東京工業大学物質理工学院応用化学系、2. 国際基督教大学教養学部、
3. 沖縄工業高等専門学校 情報通信システム工学科
1. 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1 E4-3、2. 〒181-8585 東京都三鷹市大沢 3-10-2、
3. 〒905-2192 沖縄県名護市字辺野古 905

1. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, E4-3, 2-12-1, Ookayama, Meguro, Tokyo 152-8552, Japan,
2. Graduate School of Arts and Sciences, International Christian University, 3-10-2 Osawa, Mitaka, Tokyo, 181-8585, Japan,
3. Department of Information and Communication Systems Engineering, National Institute of Technology Okinawa College, 905 Henoko, Nago, Okinawa, 905-2192, Japan.

Corresponding authors*, e-mail addresses: yuji-w@apc.titech.ac.jp, tsubaki.s.aa@m.titech.ac.jp
キーワード: マイクロ波、担持金属触媒、*in situ* 観測、XAFS、Debye-Waller 因子
Keywords: microwave, solid catalyst, *in situ* observation, XAFS, Debye-Waller factor

Abstract

This paper summarizes the effects of microwave heating for formation of local high temperature at the supported metal nanoparticles. We demonstrated the enhancement of catalytic dehydrogenation of 2-propanol over supported Pt catalysts. Then, we discussed the mechanism of microwave heating caused by supported Pt nanoparticles using a substrate system. Furthermore, microwave *in situ* XAFS was used to estimate the local temperature of Pt nanoparticles. We found that the local temperature of Pt was 26-132 K higher than that of the bulk. From these results, we concluded that the microwave irradiation causes localized high tempretaure at the supported nanoparticles and enhance heterogeneous catalytic reactions.

1. 緒言

世界のエネルギー需要が益々高まり、多くのエネルギー消費を伴う化学産業における省エネルギー化学プロセスの開発が求められている。従来の化学資源を多用する重厚長大な化学プロセスに代わり、再生可能エネルギー由来の電力を用いた高効率な電化プロセスによる化学物質製造プロセスが望まれている [1]。マイクロ波加熱は材料プロセッシングや化成品合成において、特定の箇所を選択的に加熱できる。そのため、迅速な昇温や高いエネルギー効率が得られ、マイクロ波化学プロセスの産業応用への期待も高まっている [2,3]。

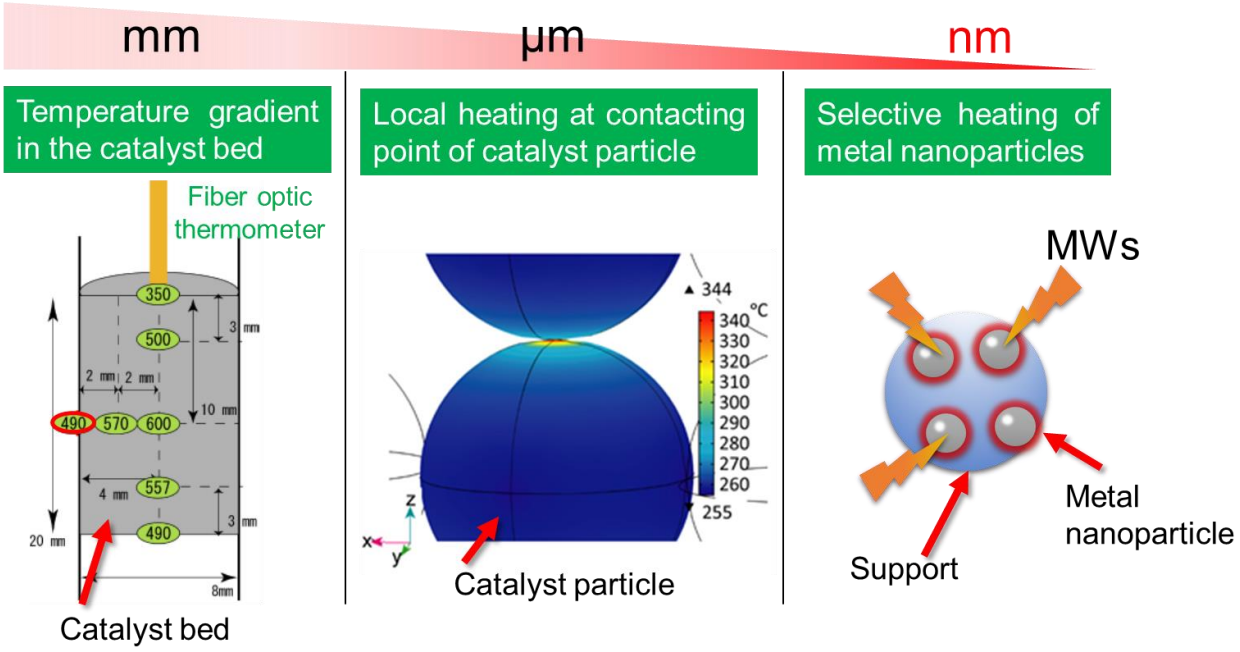

Fig. 1. The thermal gradients formed in a packed catalyst bed in mm[14], μm[15], and nm scales[18,19].

固体触媒反応は化学産業において重要なプロセスであり、1990 年代よりマイクロ波を固体触媒反応に適用して、効果的な反応促進が生じることが報告されてきた[4-9]。Mingos らによる初期の研究では、固体触媒充填層内にいわゆる"hot spot"が生じ、結果として反応促進が生じると提案した[4]。Durka らは、マイクロ波照射中の固体触媒充填層の正しい温度計測の重要性を指摘した[9,10]。特に、触媒層内部に温度勾配が生じるため、放射温度計による表面温度測定だけでは不十分であるとしている。近年、サーモグラフィーを用いた充填層全体の温度分布を測定する方法が一般的になりつつある[11,12]。しかし、サーモグラフィーで温度を正確に測定するには、窓板の透過率を補正するなど慎重を期す必要があるほか、触媒充填層の内部の温度を測定することはできないことに留意する必要がある。最近では、リアルタイム複素誘電率測定によって、充填層内部の温度を推定する方法も提案されている[13]。

我々のグループでは、触媒充填層内に mm~nm の異なるスケールで温度勾配が生じることを報告してきた（Fig. 1）。従来の温度計測が困難な充填層内部の mm スケールの三次元的な温度分布について、電磁界と伝熱の連成シミュレーションにより解析可能であることを報告している[14]。一方、実際のマイクロ波での反応速度が、シミュレーション解析によって推測した反応速度よりも高く、マクロな温度分布だけではマイクロ波による反応加速を説明することはできなかった。そこで、触媒粒子を模した μm スケールの球体モデルを用いて、同様に電磁界シミュレーションを行ったところ、電場振動方位と平行に配置した粒子間の接触点に電磁界集中が生じ、局所的な発熱が生じることを見出した[15]。さらに、*In situ* 発光分析においても、接触点における局所的な温度上昇を確認した。

より小さな nm スケールにおいても、局所的な発熱が生じる可能性があり、担持金属触媒はその代表的な一例である（Fig. 1）。反応活性点となる固体触媒上の担持金属のみを選択的に加熱することができれば、触媒反応に必要なエネルギーを、マイクロ波で直接与えられる。触媒活性点上の局所高温反応領域の形成を積極的に活用することで、劇的な省エネルギー化学プロセスの実現が期待される。これまでに、担持金属上に生じる高温場については、その存在を含めてさまざまな議論がされてきた[5]。Perry らは担持 Pt ナノ粒子を触媒とした CO 酸化反応において、マイクロ波加熱下における反応促進が見られなかったと報告している[16]。Pt ナノ粒子のような非常に小さい領域では気相への熱拡散が大きく局所的な高温領域が生成しないと考察し

た[17]。一方、鉄を担持した触媒において炭化水素の脱水素反応の促進が、担持された鉄の選択加熱によるものであるとの主張もある[6]。上記の結果は、触媒反応の促進度合いや触媒の構造変化に基づいて局所高温場の存在を推測したものであり、担持金属ナノ粒子における局所高温場の存在を直接観測したものではない。また、反応場がナノメートルスケールであるためにマイクロ波加熱下における局所温度は不明確であった。

本稿ではマイクロ波による担持金属触媒を介した反応促進への局所的な高温場形成の寄与について、我々の最新結果をもとに概説する。まずは、モデル反応として Pt/Al_2O_3 触媒を用いて、2-プロパノールの脱水素反応での促進効果を検証した。続いて、触媒充填層におけるマクロな温度勾配の影響を排除するため、金属酸化物基板に Pt を担持したモデル加熱系において、担持金属触媒の担持量が加熱にどのように影響するかを明らかにした（Fig. 2a）[18]。

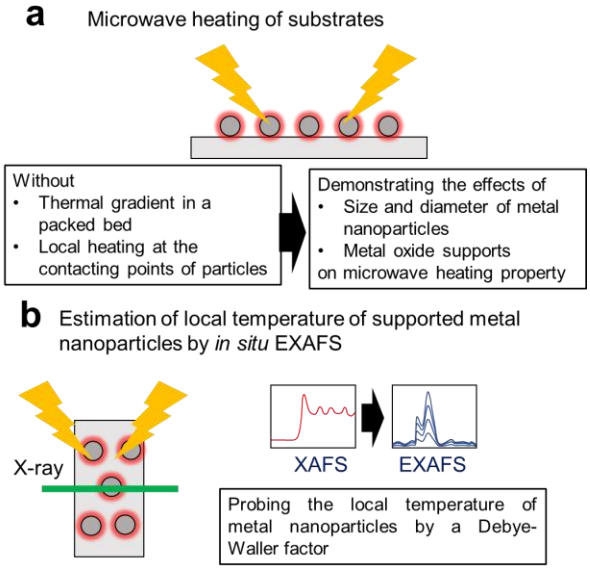

Fig. 2. Schematic illustration of the research approaches for demonstration of local high temperature at the metal nano-particles.

続いて、*in situ* X 線微細構造解析（XAFS）を用いて、Pt ナノ粒子の局所温度を推測した（Fig. 2b）[19]。広域 X 線微細構造解析（EXAFS）により、温度依存的な Debye-Waller 因子を求めた。電気炉加熱下の Debye-Waller 因子を検量線として、マイクロ波照射下における担持 Pt ナノ粒子の温度を算出した。これらの結果をもとに、担持金属ナノ粒子に生じる nm スケールの局所高温場が形成することを実証する。

2. 実験

2-1. 担持金属触媒による反応加速の検証[19]

3 wt% $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ および 3 wt% Pt/SiO_2（200 m g）を石英管に充填し、Ar をキャリアガスとして 40 mL/min の流速で石英管内に供給し、マイクロ波加熱（半導体式マイクロ波リアクター：2.45GHz、周波数自動追従型、凌和電子株式会社）を行った（Fig. 3）。温度が安定してから、マイクロフィーダーによって接触時間（W/L）が 0.21 g·h/L となるように 2-プロパノールを供給した。反応温度は石英越し放射温度計（TMSH STM0050、ジャパンセンサー株式会社）を用いて測温し、生成物は GC を用いて検出した。通常加熱はマントルヒーターを用いて行い、同様に反応器および温度条件のもとで触媒反応を行った。

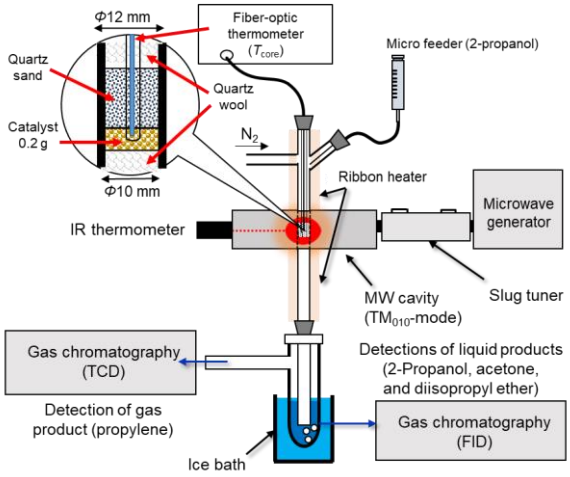

Fig. 3. Schematic diagrman of catalytic dehydrogenation of 2-propanol by Pt/Al_2O_3[19].

2-2. 基板を用いた担持金属のマイクロ波加熱効果[18]

DC スパッタを用いて Al_2O_3、SiO_2、MgO、TiO_2 の単結晶基板に Pt を担持した。基板試料を導波管（TE_{103} モード、富士電波工機株式会社）内の電場最大点に配置して、マイクロ波加熱した（5 W、Fig. 4）。シグナルジェネレータ、およびファンクションジェネレータにより発振周波数を出力を制御した。基板の温度はサーモグラフィーによって測定した。

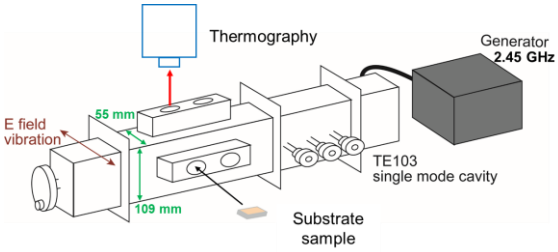

Fig. 4. Schematic diagram of microwave heating of Pt supported metal oxide substrates[18].

2-3. *In situ* XAFS による担持金属の温度推定 [19]

高エネルギー加速器研究機構 PF BL-9C を利用して *in situ* XAFS 測定を行った。QXAFS (Quick-XAFS) モードを使用し、1 スキャン 180 秒の XAFS 測定を行った。30 wt%の窒化ホウ素を添加した Pt/γ-Al_2O_3 および Pt/SiO_2 の粉末をペレット状に成型し、TM_{010} モード円筒型キャビティの中に設置した（Fig. 5a）。キャビティを自動ステージ上の XAFS 測定位置に固定し、半導体式のマイクロ波発信器と制御 PC（凌和電子株式会社）を LAN ケーブルで接続した。制御 PC を X 線ハッチ外に置くことで、XAFS 測定中のマイクロ波加熱を一定の出力および共振状態で維持することができ、温度を厳密に安定させた状態で XAFS 測定が可能となる。石英透過型赤外放射温度計（TMSH STM0050、ジャパンセンサー株式会社）によって触媒ペレット表面の温度（T_{ex}）を測定し、T_{ex} が一定になってから触媒ペレットの *in situ* XAFS 測定を行った。また、ガス流通条件で同様の *in situ* XAFS 測定を行うために、石英管の両端にテフロン製の T 字型ジョイントを取り付け、X 線が通る両端をポリイミドフィルム（Kapton®）で封じ、N_2 または He ガス（10 mL/min）流通下において XAFS 測定を行った。

通常加熱については、*in situ* XAFS セル（KEK PF）を用いて行った（Fig. 5b）。熱電対温度計を用いて 298–673 K の範囲で温度を制御し、大気雰囲気下での各温度における XAFS スペクトルを得た。REX 2000 ソフトウェア（株式会社リガク）を用いて XAFS スペクトルの解析を行った。広域 XAFS（EXAFS）の k = 3–16 $Å^{-1}$ の範囲でフーリエ変換（FT: Fourier transform）し、FT-EXAFS スペクトルを得た。

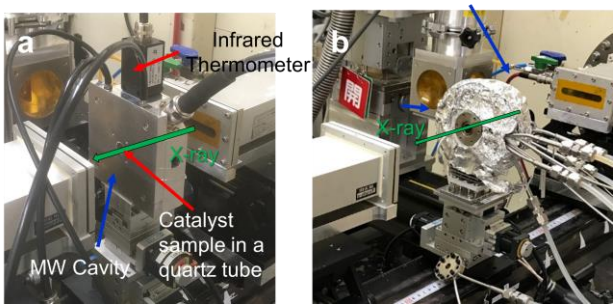

Fig. 5. The photograph of *in situ* X-ray absorption fine structure (XAFS) under **a** microwaves and **b** conventional heating[19].

3. 結果と考察

3-1. 担持金属触媒による反応加速

Pt/γ-Al_2O_3 を触媒として用いたときの通常加熱下 373–448 K における触媒反応結果を Fig. 6a に示す。それぞれの温度が一定になってから 20 分ごとに GC 分析を行い、各生成物の収率を算出した。いずれの温度条件においても、主生成物としてアセトンが得られ、373 K および 423 K におけるアセトン収率は、それぞれ 9.6%および 33.4%であった。一方、Pt を担持していない γ-Al_2O_3 触媒では、Pt/γ-Al_2O_3 触媒を用いたときよりも著しく減少し 1.5%未満であった。また、2-プロパノールの分子内脱水および分子間脱水反応によって生じた、プロピレンとジイソプロピルエーテルが副生成物として得られた。マイクロ波加熱下では、通常加熱条件に比べてマイクロ波加熱条件では収率が上昇し 373 K では 16.5%の収率が得られた。通常加熱下 398 K の条件では収率が 22.0%であることを考慮すると、マイクロ波加熱下において~25 K の反応温度低減に相当する反応促進効果が生じると考えられた。

Fig. 6b には、Pt/SiO_2 を触媒とした触媒反応の結果を示す。いずれの温度でもアセトンを主生成物とする結果が得られ、いずれの T_{ex} においても通常加熱条件に比べてマイクロ波加熱条件において収率が上昇した。373 K では、通常加熱では 2.3%、マイクロ波加熱では 5.9%の収率が得られた。また、通常加熱 398 K と 423 K の条件での収率がそれぞれ 3.6%と 7.2%であったことを考慮すると、マイクロ波によって~50 K の反応温度低減に相当する反応促進効果が得られることが示された。Pt/γ-Al_2O_3 と比較して、Pt/SiO_2 はより大きな反

応促進効果を示した。すなわち、担体が異なることで、担持金属の温度が変化することが示唆された。

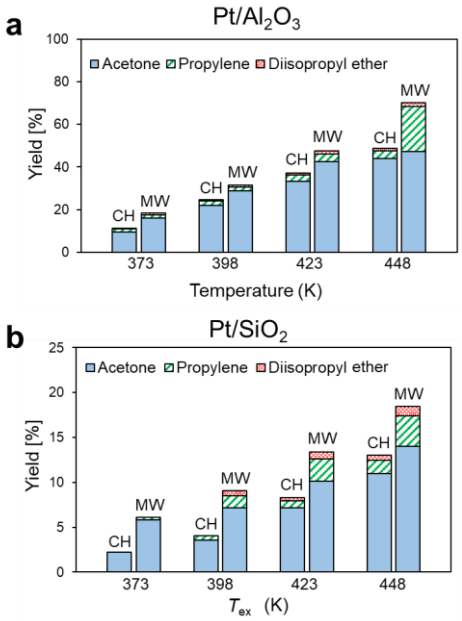

Fig. 6. Comparison of products obtained by dehydrogenation of 2-propanol under microwaves and conventional heating via **a** Pt/Al_2O_3 and **b** Pt/SiO_2[19].

3-2. 基板を用いた担持金属のマイクロ波加熱効果

粒子を用いたマイクロ波加熱では、充填層内部に温度分布が生じる（Fig. 1）。そこで、基板を用いてマクロな温度分布の影響を排除した条件で、担体や Pt 担持量がマイクロ波加熱に及ぼす影響を検証した。Fig. 7a に、Pt/Al_2O_3 基板と Pt 担持前の Al_2O_3 基板のマイクロ波加熱結果を示す。Pt ナノ粒子を担持していない Al_2O_3 基板では全くマイクロ波加熱がされなかった。使用した Al_2O_3 は単結晶基板であり、マイクロ波によって加熱される吸着水や欠陥構造を持たなかったことによると考えられる。一方、Pt ナノ粒子を担持した Pt/Al_2O_3 基板ではマイクロ波によって加熱が生じ、5 W では 150 秒で 240 °C まで昇温した。TEM と ICP-MS の結果から Pt/Al_2O_3 は厚み 5.4 nm かつ充填率が 52% の、薄膜状にネットワーク化した Pt ナノ粒子が担持されていることを確認した。すなわち、このような Pt ナノ粒子がメッシュ状のネットワーク構造を有するときに高いマイクロ波発熱特性を持つことが明らかとなった。

続いて、Pt のマイクロ波発熱量に対する担体基板の影響を検証した。Fig. 7b に Al_2O_3 に Pt を担持した基板に対して、マイクロ波加熱（5 W）を 150 秒行った後の温度を示した。スパッタ時間が 60 秒のとき最大のマイクロ波発熱量を示した。AFM、断面 TEM、ICP-MS から、この時の Pt ナノ粒子の高さは 5 nm であり担体基板表面の 50 %を覆っていた。一方、スパッタ時間が短く（40 秒）担持された Pt が疎な基板や、長い（180 秒）密な Pt が担持された基板はマイクロ波加熱されにくくなった。

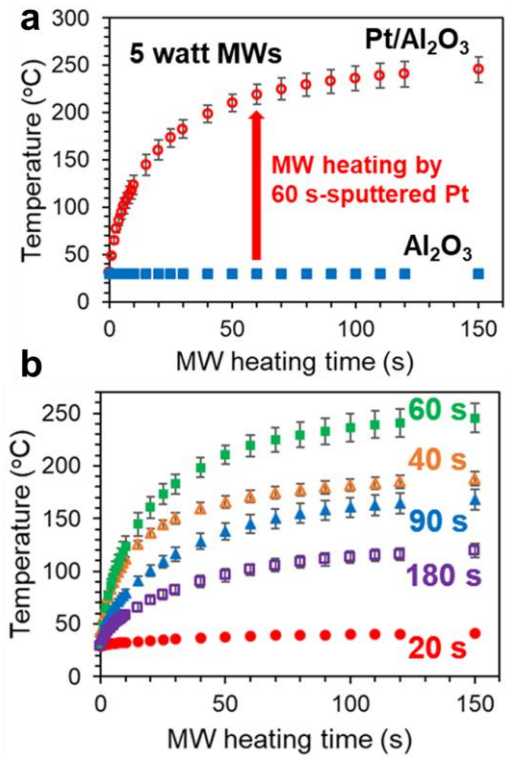

Fig. 7. Microwave heating profiles of Pt supported metal oxide substrates. **a** Temperature profile of Al_2O_3 subtatrate with and without Pt. **b** The effects of sputtering time on the microwave heating property[18].

スパッタリング時間を変えた場合、20 秒の試料はマイクロ波によってほとんど加熱されなかった。一方、60 秒のスパッタリング時間で最大の加熱量が得られた。さらに、スパッタリング時間を長くして Pt ナノ粒子の担持量を増やすと、到達温度は低くなった。被照射物の導電率が上昇するにつれてマイクロ波による発熱量は増大する。導電率が高い場合には物質表面でのマイク

ロ波による反射が起こり、物質内部にマイクロ波が浸透せずに発熱量が減少する。そのためスパッタリング時間を延ばして Pt の担持量が増大することにより、導電性が上昇しマイクロ波発熱も大きくなったと考えられた。さらに、担持量が増えると、マイクロ波の反射が大きくなりマイクロ波発熱特性は減少したことが示唆された。

3-3. *In situ* XAFS による担持金属の温度推定

マイクロ波加熱による Pt の局所の温度を求めるために、マイクロ波加熱および通常加熱中に *in situ* XAFS 測定を行った。Fig. 8 にマイクロ波加熱および通常加熱中の Pt/Al_2O_3 の Pt L3 edge の FT-EXAFS スペクトルを示す。Pt-Pt 間の結合に由来する、2.77 Å の顕著なピークが観測され、担持された Pt が金属であることを確認した。通常加熱では Pt-Pt に由来するスペクトル強度が、昇温に伴い徐々に減少した。一方、マイクロ波加熱では 368K の低温においても急速に減衰した。そこで、強度の減衰が生じた理由を明らかにするために、カーブフィッティングにより Debye-Waller 因子を求め、温度に対してにプロットした（Fig. 9）。Debye-Waller 因子 には、温度因子と構造因子の寄与が考えられるため、さらに、TEM および EXAFS により、マイクロ波 加熱による Pt ナノ粒子の構造変化を検証した。

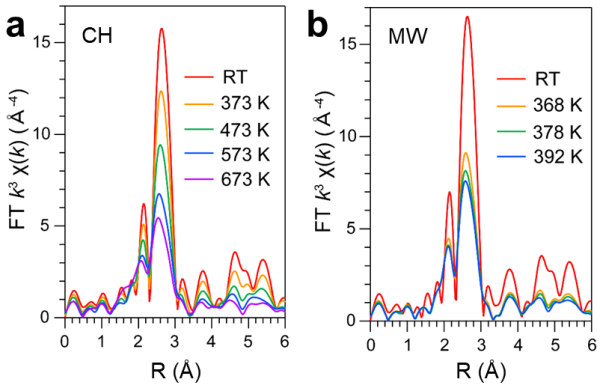

Fig. 8. The FT-EXAFS spectra obtained unde **a** conventional heating and **b** microwave heating[19].

TEM 観察により、マイクロ波加熱前後で Pt ナノ粒子に構造変化が生じないことを確認し、また、FT-EXAFS スペクトルも加熱前後で一致した。これより、Debye-Waller 因子の変化は温度因子によるものと帰属され、さらに、可逆的な変化であることが示された。そこで、通常加熱で得られた Debye-Waller 因子を検量線として、マイクロ波加熱中の T_{Pt} を算出した（Fig. 9）。Pt/Al_2O_3 ではペレット表面温度の T_{ex} に対して、101 K の温度差が生じたが、Pt/SiO_2 では 227 K の温度差に達した。前述の通り、マイクロ波加熱は内部から発熱が生じるため、ペレット中央は表面よりも高い温度となる。COMSOL Multiphysics によって X 線が透過するペレット中央部の温度を求めたところ、ペレット中央部温度（T_{in}）は外表面（T_{ex}）と比較して 75 K 高くなることが示された。これらの結果から、Pt/Al_2O_3 では触媒ペレットのバルク温度（T_{in}）と担持された Pt ナノ粒子の温度差は 26 K であったのに対し、Pt/SiO_2 では 132 K の温度差が生じることが分かった。

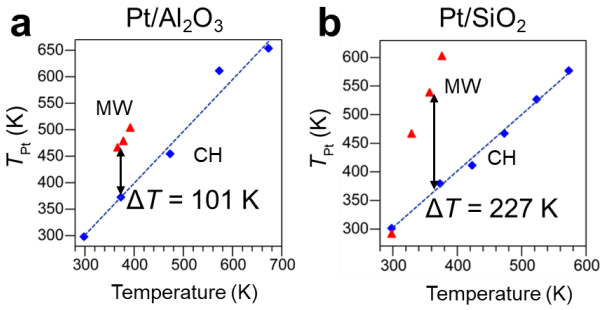

Fig. 9. The calculated local Pt temperature of **a** Pt/Al_2O_3 and **b** Pt/SiO_2 by the Debye-Waller factor extracted from the EXAFS spectra[19].

Fig. 10 に Pt/Al_2O_3 と Pt/SiO_2 における T_{Pt}、T_{ex}、T_{in} をまとめた。外表面の T_{ex} を 376、378 K としたときに、XAFS によって得られた T_{Pt} はそれぞれ 479 K、603 K であった。シミュレーションにより、ペレット中央温度（T_{in}）はそれぞれ 453 K および 471 K と算出された。これより、X 線が通った領域のバルク平均温度 （T_{in}）と Pt ナノ粒子の温度（T_{Pt}）との温度差はそれぞれ、26 K および 132 K と算出された。担体を γ-Al_2O_3 から SiO_2 と変えることで、周囲に比べてより大きな温度差を有する担持 Pt ナノ粒子の局所高温場が得られることが分かった。

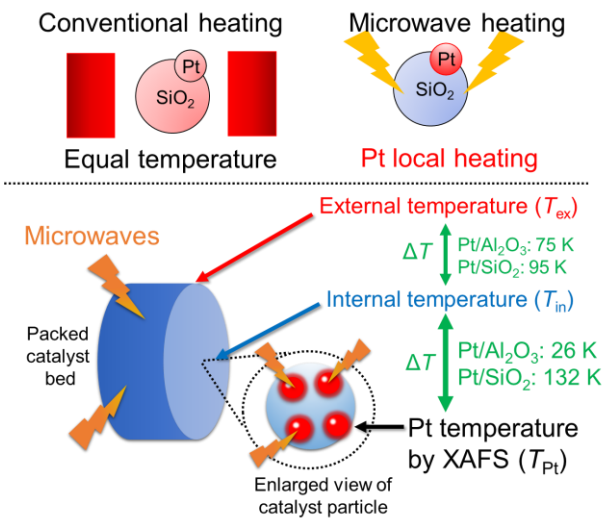

Fig. 10. Summary of microwave heating of Pt supported metal oxide catalyst[19].

担体の差によって生じる温度差の違いに対して、以下の 4 つの因子の影響を考察した。

(1) Pt から気相への伝熱：TEM 観察により、SiO_2 に担持された Pt ナノ粒子（6.3 nm）は γ-Al_2O_3 上の Pt ナノ粒子（粒径 1.9 nm）よりも大きい[19]。そのため SiO_2 上の Pt ナノ粒子は気相と接する比表面積が小さく、Pt から気相への熱流束が小さい、すなわち Pt ナノ粒子が気相によって冷やされにくいと考えられる。

(2) Pt から担体への伝熱：Pt/SiO_2、Pt/Al_2O_3 の熱伝導率がそれぞれ 0.20 W m^{-1}、0.29 W m^{-1} である[19]。そのため Pt/SiO_2 の系中では、Pt/SiO_2 の界面で伝わった熱を速やかに逃がすことが出来ず、Pt が冷やされにくい可能性がある。さらに γ-Al_2O_3 の表面には欠陥が多いことが知られており、Pt/Al_2O_3 の系中では Pt ナノ粒子との接触面積が増えてより、大きな熱流束が生じ、Pt に生じた熱が速やかに周囲に拡散した可能性がある。

(3) Pt へのマイクロ波エネルギー熱集中：マイクロ波加熱中において、SiO_2 担体の吸着水が少ないために、供給されたマイクロ波エネルギーが Pt に集中したことで、周囲との温度差が大きい Pt の局所高温場が得られた可能性がある。

(4) Pt の構造と電子状態の影響：Pt ナノ粒子の粒径や形状、酸化状態によって Pt ナノ粒子の局所的なマイクロ波吸収特性が変わった可能性がある。

4. 結論

本論文では、マイクロ波加熱下において担持金属触媒に誘起されるナノメートルサイズの局所高温場を実証した。担持 Pt ナノ粒子触媒による 2-プロパノール脱水素反応において、担体に依存してマイクロ波加熱による促進効果が生じることを示した。そこで、粒子の影響を排除した Pt 担持基板を用い、Pt の担持によりマイクロ波加熱が生じるためには、適切な Pt のサイズ、担持量、および担体が存在することを示した。さらに、マイクロ波 *in situ* XAFS により、Pt ナノ粒子の局所温度がバルクよりも 26 K (Pt/Al_2O_3)–-132 K (Pt/SiO_2) 高くなっていることを示した。2-propanol の脱水素反応の際に、局所温度の高い Pt/SiO_2 では、Pt/Al_2O_3 よりも、マイクロ波による反応加速効果が見られた。これらの結果から、マイクロ波照射によって、担持金属ナノ粒子に局所的な発熱が生じ、活性点選択的な加熱が触媒反応の加速に寄与していることが示された。今後、ナノサイズの局所高温場を積極的に利用することにより、マイクロ波を利用した革新的省エネルギー触媒プロセスの確立につながると期待される。

5. 謝辞

本研究は科研費基盤研究（S）17H06156、若手研究（A）17H05049、JST さきがけ JPMJPR19T6、特別研究員（DC1）奨励費 JP17J09059、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設・共同利用実験（課題番号 2018G601）の支援のもと行われた。

引用文献

1. Van Geem K.M, Galvita V.V., Marin, G.B., Making chemicals with electricity, Science, 2019, 364, 734-735.
2. Tremblay, J.-F., Microwaving by the ton. C&EN, 2016, 94, 24–25.
3. Peter, P., Lopez-Sanchez, J.A. Advantages and Limitations of Microwave Reactors: From

Chemical Synthesis to the Catalytic Valorization of Biobased Chemicals, ACS Sustain. Chem. Eng., 2019 7, 3-21

4. Zhang, X., Hayward, D.O., Mingos, D.M.P., Apparent equilibrium shifts and hot-spot formation for catalytic reactions induced by microwave dielectric heating. Chem. Commun., 1999, 11, 975–976.

5. Durka, T., van Gerven, T., Stankiewicz, A., Microwaves in heterogeneous gas-phase catalysis: experimental and numerical approaches. Chem. Eng. Technol., 2009, 32, 1301–1312.

6. Jie, X., Gonzalez-Cortes, S., Xiao, T., Yao, B., Wang, J., Slocombe, D.R., Fang, Y., Miller, N., Al-Megren, H.A., Dilworth, J.R., Thomas, J.M., Edwards, P.P. The decarbonisation of petroleum and other fossil hydrocarbon fuels for the facile production and safe storage of hydrogen. Energy Environ. Sci., 2019, 12, 238–249.

7. Ramirez, A., Hueso, J. L., Abian, M., Alzueta, M. U., Mallada, R., Santamaria, J., Escaping undesired gas-phase chemistry: microwave-driven selectivity enhancement in heterogeneous catalytic reactors. Sci. Adv., 2019, 5.

8. Stankiewicz, A., Sarabi, F. E., Baubaid, A., Yan, P., Nigar, H., Perspectives of microwaves-enhanced heterogeneous catalytic gas-phase processes in flow systems. Chem. Rec., 2019, 1, 40–50.

9. Durka, T., van Gerven, T., Stankiewicz, A. Microwaves in heterogeneous gas-phase catalysis: experimental and numerical approaches. Chem. Eng. Technol., 2009, 32, 1301–1312.

10. Durka, T., Stefanidis, G. D., Gerven, T. Van, Stankiewicz, A., On the accuracy and reproducibility of fiber optic (FO) and infrared (IR) temperature measurements of solid materials in microwave applications. Meas. Sci. Technol., 2010, 21.

11. Gangurde, L.S., Sturm, G.S.J., Devadiga, T.J., Stankiewicz, A.I., Stefanidis, G.D., Complexity and challenges in noncontact high temperature measurements in microwave-assisted catalytic reactors. Ind. Eng. Chem. Res., 2017, 56, 13379–13391.

12. Ramirez, A., Hueso, J. L., Mallada, R., Santamaria, J., *In situ* temperature measurements in microwave-heated gas-solid catalytic systems. detection of hot spots and solid-fluid temperature gradients in the ethylene epoxidation reaction. Chem. Eng. J., 2017, 316, 50–60.

13. García-Baños, B., Reinosa, J.J., Peñaranda-Foix, F.L., Catalá-Civera J. M., Temperature assessment of microwave-enhanced heating Processes. Sci. Rep., 2019, 9, 10809.

14. Haneishi, N. Tsubaki, S., Maitani, M. M., Suzuki, E., Fujii, S., Wada, Y., Electromagnetic and heat-transfer simulation of the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene under microwave irradiation. Ind. Eng. Chem. Res., 2017, 56, 7685–7692.

15. Haneishi, N., Tsubaki, S., Abe, E., Maitani, M.M., Suzuki, E., Fujii, S., Fukushima, J., Takizawa, H., Wada, Y., Enhancement of fixed-bed flow reactions under microwave irradiation by local heating at the vicinal contact points of catalyst particles. Sci. Rep., 2019, 9.

16. Perry, W. L., Katz, J.D., Rees, D., Paffet, M. T., Datye, A.K. Kinetics of the microwave-heated CO oxidation reaction over alumina-supported Pd and Pt catalysts. J. Catal., 1997, 171, 431–438.

17. Perry, W.L., Cooke D.W., Katz, J.D. On the possibility of a significant temperature gradient in supported metal catalysts subjected to microwave heating. J. Catal., 1997, 47, 1–4.

18. Ano, T., Maitani, M.M., Sato Y., Tsubaki,

S., Wada, Y., Drastic microwave heating of percolated Pt metal nanoparticles supported on Al_2O_3 substrate. Processes, 2020, 8, 72.

１９. Ano, T., Tsubaki, S., Liu, A., Matsuhisa, M., Fujii, S., Motokura, K. Chun, W.-J., Wada, Y., Probing the temperature of supported platinum nanoparticles under microwave irradiation by *in situ* and *operando* XAFS, Commun. Chem., 2020, 3, 86.

Manuscript received: Jun. 30, 2020
Revised: Sep. 18, 2020
Accepted: Oct. 3, 2020