

化学反応への独創的な マイクロ波エネルギーの利用法

—マイクロ波不均一微視的熱エネルギー(MHME), マイクロ波電磁波エネルギー(MEME), マイクロ波誘導液内プラズマ(MILP)を例に—

堀越 智

2000年ごろからマイクロ波を化学反応に取り入れる「マイクロ波化学」が広まり、現在ではマイクロ波化学反応装置が化学の実験室にあたりまえのように設置されている。しかし、単なる熱源としての利用を超えた、独創的なマイクロ波エネルギーの利用例は少ない。マイクロ波は「見たり、聞いたり、触れたり」できないため、このような使い方をするには、「物質」×「エネルギー」×「電磁波」の関係を理解し、装置と反応をデザインしなければならない¹⁾。

本稿では、「独創的なマイクロ波エネルギー」の利用法を3つの視点から概説する。

- (i) マイクロ波不均一微視的熱エネルギー(MHME)：マイクロ波エネルギーを選択的、微視的な場所だけに供給して、系内で熱エネルギーを分散して使用する。
- (ii) マイクロ波電磁波エネルギー(MEME)：マイクロ波を電子に働きかけ、量子的な電磁波エネルギーの形態で使用する。
- (iii) マイクロ波誘導液中プラズマ(MILP)：マイクロ波で液中プラズマを発生させ、熱、キャビテーション、紫外線などのエネルギーの形で使用する。

独創的なマイクロ波エネルギーの利用法

マイクロ波の利用分野を大別すると、電波利用(通信やレーダーなど)とエネルギー利用(加熱や無線給電など)に整理でき、これらは類似の周波数を用いることが多いが、装置に求める性能は異なる。電波としてマイクロ波を利用する装置には、位相、振幅、周波数などの精度が求められ、いわゆるマイクロ波の「質」が重要とされる。一方でエネルギーとしてマイクロ波を利用する装置には、出力やマイクロ波漏洩などのエネルギーの「量」が求められる。当然、化学反応におけるマイクロ波の利用も、「量」が重要とされてきたが、しかし独創的なマイクロ波エネルギーを化学反応に利用する場合、これでは不十分で「量」と「質」の両方が必要である。しかしながら、この「量と質」を満足させるマイクロ波化学反応装置の市販化はなされていないため、こういった使い方の体系化が進まなかった。

ところが近年になり、携帯電話の基地局の普及に伴い、半導体式マイクロ波発振器が普及し、これにより質と量を兼ね備えたマイクロ波発振器が、安価に販売されるようになった。このため、独創的なマイクロ波エネルギーの利用法に、研究および産業分野で注目が集まり始まった。筆者らはこの分野を先導的に行ってきたが、ここ数年の研究の広まりは世界的に加速しており、装置的な制約が解けたことで、研究者や技術者のアイデア次第で、独創的なマイクロ波エネルギーを使いこなせる時代が来たことを実感している。

マイクロ波不均一微視的熱エネルギー(MHME)

マイクロ波を化学物質に照射すると、化学物質の極性に依って物質はマイクロ波に反応(マイクロ波吸収)し、その結果として物質は発熱する。一方でマイクロ波に反応しない(マイクロ波を反射や透過する)物質は発熱が起らない。また、この発熱の挙動は物質の状態によっても大きく変わり、

例えば電子レンジで水を加熱することはできるが、水を加熱することはできないことが、これに該当する。

それでは、マイクロ波吸収の高い物質(水などの極性物質)をマイクロ波吸収がない物質(シクロヘキサンなどの無極性物質)へ混ぜ、マイクロ波を照射するとどのような発熱分布ができるのであろうか? 例えば、水とシクロヘキサンを混合すると二層分離が起こるが、そこへマイクロ波を照射すると水層だけが発熱し、シクロヘキサン層は発熱しない。それでは、少量の水をシクロヘキサンに混ぜ、さらに攪拌をしながらマイクロ波を照射するとどうなるであろうか? 攪拌により水はシクロヘキサン中で液滴となるが、この液滴になった水でもマイクロ波は発熱を誘発するため、水とシクロヘキサンの間には温度勾配が生じる。もしこの分離混合液を激しく攪拌をすることで、微細な水滴に分散しても水の発熱は現れる。この水滴がマイクロ波不均一微視的熱エネルギー(MHME)源になる。このMHMEを利用できる化学反応をデザインすることで、微視的な加熱の反応場をバルク内に容易に作るができる。このように、マイクロ波で発熱するものと、しないものをうまく組み合わせることで、反応系内に微視的な温度勾配を作ることができ、これを利用することで、合成収率の向上、反応速度の促進、省エネ化につなげることができる。

例外はあるが、反応基質、溶媒、触媒のマイクロ波の吸収度(発熱度)と、これらを用いた化学反応速度促進の有無の傾向を表1にまとめた。

ただし、このMHMEは混合状態によっても大きく変化し、分子サイズやクラスターサイズがマ

表1 反応基質、溶媒、触媒に対するマイクロ波による発熱の有(有)と(無)と、その組み合わせに対する化学反応速度の促進のしやすさの関係。

	化学反応速度が促進し易い		化学反応速度が促進し難い			
	有	無	有	無	無	無
反応基質	有	無	有	無	無	無
溶媒	無	無	無	有	有	有
触媒	不使用	有	有	不使用	不使用	無

イクロ波の波長(2.45GHz = 12.24 cm)に応答できなければMHMEを引き出すことはできない²⁾³⁾。

それでは容易にMHMEを引き出すための物質の組み合わせはどのようなものがあるのか? 適当な組み合わせ例として、活性炭(AC)と無極性物質が挙げられる。固体粒子であるACは、マイクロ波を照射するとごく短時間で高温に発熱し、また反応基質や溶媒には溶解しないため、AC粒子に金属触媒を担体すれば、MHMEを引き出すことのできる金属触媒として使える。

このアイデアに対して、ACが無極性溶媒中でMHMEを引き出していることを確認するため、水(極性溶媒)またはシクロヘキサン(無極性溶媒)へACを7粒分散させたモデルをパソコンで構築し、これを電磁界解析でマイクロ波を印加しながら伝熱解析で熱の分布計算した。この連成解析の結果を図1に示す⁴⁾。水にACを分散させたモデルでは、これらの温度差は低く、ACの選択的な発熱は解析されなかった。一方で溶液を水からシクロヘキサンに変えると、同じマイクロ波出力にも関わらずACが選択的に発熱し、シクロヘキサンとの温度差は非常に大きいことが示された。

次に、このACを用いたMHMEを利用した化学反応の利用例として、有機ハイドライド法への適応を紹介する。水素はクリーンエネルギー源として大きな注目を集めているが、室温では気体であることから、貯蔵や輸送における体積の問題が

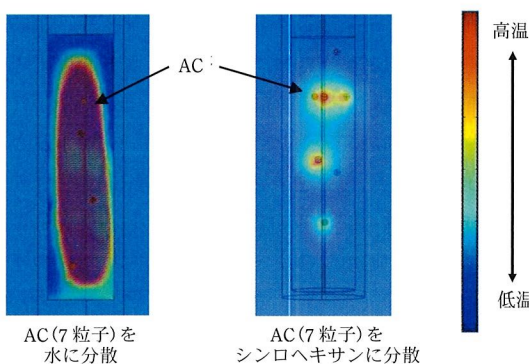


図1 水またはシクロヘキサン溶媒中に活性炭(AC)を7粒分散させてマイクロ波を印加した際の連成解析による温度分布のイメージ図³⁾。

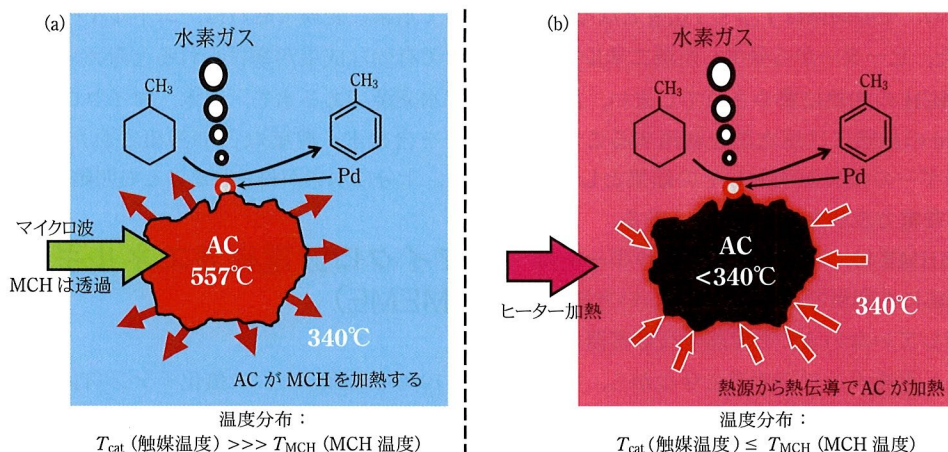


図2 連成解析を用いたマイクロ波印加中のメチルシクロヘキサン (MCH) と Pd/AC 触媒の温度分布の計算結果におけるイメージ図⁶⁾。(a) マイクロ波加熱は Pd/AC 触媒を直接加熱するため温度の関係は「触媒の温度 (T_{cat})」 \gg 「MCH の温度 (T_{MCH})」の関係になるが、(b) ヒーター加熱は熱源から MCH を通して Pd/AC 触媒へ熱が伝達するため $T_{cat} \leq T_{MCH}$ の関係になる。

ある。体積を減らすには液化や固体化することが重要であり、様々な技術が提案されているが⁴⁾、どの技術も一長一短がある。この技術群の中で、有機ハイドライド法はトルエン (C_7H_8) に水素を化学結合させることでメチルシクロヘキサン (MCH: C_7H_{14}) を合成し、水素を液体に化学添加することで体積を小さくする技術である。貯蔵や輸送の後、水素が必要な時は触媒を用いて脱水素化反応を行うことで、容易に水素ガスを取り出すことができる。また、トルエンや MCH は既存の石油インフラを利用できるため、利用のための設備を新設する必要がほとんどない。

しかし、得られる水素エネルギーと脱水素に必要なエネルギーの収支が負に働くため、一般的にはゴミ焼却場の排熱などを利用して操業することが多く、自立型の有機ハイドライドシステムを確立することは難しい。そこで、私たちは、MHME を利用して、水素を発生させるためのエネルギーと得られる水素エネルギーとの収支を正に傾ける試みを行った⁵⁾。

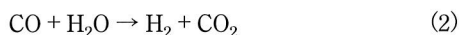
MCH の脱水素反応には Pd 触媒を利用するが、この Pd 触媒を AC に担持することで、MHME を利用できる Pd/AC 触媒を合成した。この Pd/AC 触媒を MCH (マイクロ波では発熱しない) に分散

させ、Pd/AC 触媒だけが選択的に発熱される反応系をデザインした。実際の実験では、Pd/AC 触媒を流通型反応容器に封入し、そこへ MCH をポンプで流通させながら、マイクロ波照射を連続的に行った。マイクロ波照射直後より、導入した MCH から水素が 95% 以上の割合で連続的に発生した⁶⁾。そこで、セラミックヒーターと断熱材を用い、同じ条件で実験を行うと、マイクロ波法と同様の水素発生率 (95%) を達成するために、9 倍以上の消費電力が必要で、さらに 30 分以上のヒーターの予熱も必要とした。また、マイクロ波法ではエネルギーの収支も正に働くことが分かった。

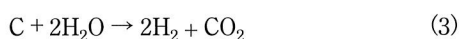
マイクロ波法における反応中の MCH と Pd/AC 触媒の温度差を予測するため、電磁界解析と電熱解析を併用した連成解析で計算を行った⁷⁾。MCH に Pd/AC 触媒を分散させマイクロ波を印加すると、MCH の温度が 340°C に到達した時に、Pd/AC 粒子の温度は 557°C に到達しており、これらの温度差は 217°C に広がることが予測された (図 2 (a))。すなわち、Pd/AC 触媒と MCH の温度の関係は、予想した通りに、「触媒の温度 (T_{cat})」 \gg 「MCH の温度 (T_{MCH})」の関係であることが算出された。一方でヒーターを用いた加熱では、ヒーターからの熱が MCH に伝わり、この熱が Pd/AC 触媒

へ伝わるため、その関係は $T_{\text{cat}} \leq T_{\text{MCH}}$ となる (図 2 (b)). また、ヒーターから発生した熱エネルギーの大半が MCH の加熱に費やされてしまい、反応点である Pd の加熱には逐次熱を利用することから、エネルギーの損失が増大しその結果として 9 倍以上の消費電力差が生じたと考えられる。

一方で MHME は、水から水素エネルギーを得るための反応にも利用できる。この新しい方法は、触媒を担持していない AC を流通型反応容器に封入し、そこへ水をポンプで流通させながら、マイクロ波照射を連続的に行うだけで水から水素を簡単に得られる。マイクロ波を照射した直後から、導入した水の分解が進行し、水素が 80% 以上の割合で連続的に発生する⁷⁾。この水素発生メカニズムを検討したところ、水蒸気改質法であることが分かった。すなわち、マイクロ波照射下の AC と水がガス化反応を起こし一酸化炭素 (CO) と水素 (H_2) が生成する (式 (1))。さらに、一酸化炭素と水が水性ガスシフト反応 (式 (2)) によって水素が発生する。また、炭素と直接的な反応により水素を発生する反応も一部進行する (式 (3))。



または



しかし、従来の水蒸気改質法は 800°C 以上の反応温度を必要とするが、マイクロ波法では AC の温度が 550°C でも効率的に水素が発生した。この理由として、AC 粒子の平均温度が 550°C であっても、MHME によって AC 表面の微細な領域で MHME によって 800°C 以上になっている分解点があり、これによって低温の水蒸気改質が進行したと考えられる。

さらに本方式の実用性を明確にするため、上下水道の水処理で使用された廃棄活性炭を用いて実験を行った。排気活性炭を用いても、80% 以上の収率で水から水素を発生させることができることを確認した⁷⁾。日本の廃棄活性炭は、年間 4.7 万トン発生しており、これらのほとんどが焼却や埋めることで廃棄されている。これらの廃棄物を用

いて水素に変換できれば、エネルギーと環境の両面で有効な成果が挙げられると考えられる。一方で水素源である水を、海水、マイクロプラスチックを含む水、農薬などで汚染された水に変えても、十分に水素が得られることも明確にした⁷⁾。

マイクロ波電磁波エネルギー (MEME)

1980 年初頭より、二酸化チタン (TiO_2) 光触媒の強力な光酸化能力を環境浄化へ利用する研究が進められてきた。二酸化チタン光触媒は「水・酸素・紫外線」存在下で、強力な酸化活性種である OH ラジカルが発生することが特徴であるが、空気浄化 (空気清浄、防汚、殺菌) に応用した実用度に比べ、水処理に応用した実用度は著しく低い。この理由として、二酸化チタン光触媒は固体のナノ粒子であり、処理後の浄化水から二酸化チタンを濾過することが困難とされてきた。この問題の解決のために、二酸化チタンを基盤へ固定化して使うことが提案されたが、比表面積の低下や、OH ラジカルの寿命の観点から汚染水の処理率が著しく低下する問題も報告されている。濾過と活性がトレードオフの関係にあり、解決策にはなっていない⁸⁾。従って、この問題を解決するには二酸化チタン光触媒の触媒活性を向上させることが求められている。そこで、筆者らはマイクロ波を用いて光触媒活性の向上に挑戦した⁹⁾¹⁰⁾。

カチオン系色素であるローダミン B (Rh-B) 水溶液中 (図 3 (a)) に二酸化チタンナノ粒子を分散させ、紫外線とマイクロ波を同時照射した⁹⁾¹¹⁾。従来の光触媒法である二酸化チタン懸濁 Rh-B 水溶液へ紫外線を照射すると (図 3 (b) : TiO_2/UV)、水溶液はわずかに脱色が進行した。次に、二酸化チタン懸濁 Rh-B 水溶液へマイクロ波と紫外線を同時照射すると (図 3 (c) : $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$)、水溶液は短時間で完全に透明になることが分かり、マイクロ波を照射することで光触媒の活性が向上し Rh-B の分解が促進したことを発見した。この時、十数分のマイクロ波を二酸化チタン懸濁 Rh-B 水溶液へ

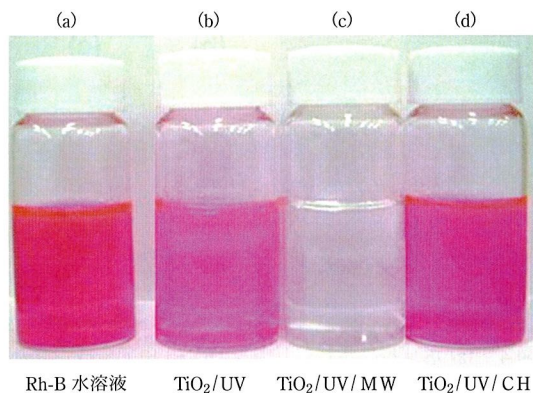


図3 光触媒 TiO_2 を用いたローダミン B (Rh-B) 水溶液 (0.05 mM) の分解における水溶液の退色の写真¹⁰⁾。(a) 分解前の Rh-B 水溶液, (b) 紫外線照射下の光触媒 TiO_2 分解 (TiO_2/UV), (c) マイクロ波と紫外線を同時照射した光触媒 TiO_2 分解 ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$), (d) 加熱下でマイクロ波を照射した光触媒 TiO_2 分解 ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CH}$)。

照射すると、水温が 100°C に達したことから、これと同じ温度条件でヒーター加熱し、二酸化チタン懸濁 Rh-B 水溶液の紫外線照射による光触媒分解を行った (図 3 (d) : $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{CH}$)。実験条件を揃えたにもかかわらず、ヒーター加熱では Rh-B の分解の促進は観測されなかった。

二酸化チタンを光触媒として駆動させるには、 3.2 eV 以上のエネルギーが必要であり、これを波長換算すると 387 nm 以下の紫外線に相当する。一方で、この実験で用いたマイクロ波 (2.45 GHz) の量子エネルギーは約 $1 \times 10^{-5}\text{ eV}$ であり、光触媒を駆動させるためのエネルギーとしては全く足りない。それではマイクロ波の役割はなんだろうか？ 少なくとも、マイクロ波は水溶液や光触媒加熱の熱源として機能したことで光触媒活性を向上させたわけではなく、電磁波エネルギーとして光触媒反応を手助けしたのではないかと仮説を立てた。すなわち、光触媒へマイクロ波電磁波エネルギー (MEME) が作用したことによる、光触媒活性の向上であると考えた。

この反応におけるマイクロ波の役割が熱ではなく MEME であるという仮説を明確にするため、冷却したシリコンジャケットを有した反応容器内で $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ を行い、外部から水溶液や光触媒を

冷却することで、マイクロ波によって発生した熱を除去した。すなわち、発熱を抑制した条件で汚染水の分解実験を行うことで熱の関与を確認した。まずは、冷却を止めて $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法を実行すると、汚染水の分解率が TiO_2/UV 法に比べ約 2 倍の向上が確認された。次に冷却ジャケットで反応系全体を冷やしながらか $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ を行うと、 TiO_2/UV 法に比べ 5 倍以上の分解促進が観測された。すなわち、光触媒反応にはマイクロ波によって発生する熱は不要であり、電磁波エネルギーだけを供給することで光触媒活性が促進することが示された。

また、マイクロ波と紫外線照射装置を接続した ESR 装置を試作し、これを用いて TiO_2 から発生する OH ラジカルの量をその場観察した。紫外線だけを照射した系に対して、マイクロ波も同時に照射すると、OH ラジカルは約 30% の増量することが分かった。この時、試料の温度が若干向上したことから、マイクロ波の代わりに熱風を当てながら紫外線照射すると、むしろ OH ラジカルの量は減少した¹²⁾。

それでは MEME は光触媒反応へどのような影響を与えたのか？ 二酸化チタン光触媒は様々なメーカーから販売されているが、これらの中で Evonik 社の P-25 二酸化チタンだけがマイクロ波に応答して光触媒活性を向上させることができる¹³⁾。他の二酸化チタンにはない P-25 の特徴として、アナターゼとルチルの混晶を有し、結晶の格子歪みが大きく、塩素が不純物としてドーピングしているなどが挙げられる¹⁴⁾。そこで、ラマン分光法にマイクロ波と紫外線を同時照射できる装置を接続し¹⁵⁾¹⁶⁾、マイクロ波照射下の二酸化チタンの結晶の振動の度合いを、その場観察した。P-25 以外の二酸化チタン光触媒は、マイクロ波を照射すると結晶が激しく振動し、マイクロ波エネルギーが熱エネルギーに変換される様子がその場観測された。一方で試料を二酸化チタン P-25 に変え観察を行うと、マイクロ波を照射しても結晶の振動は観測されなかった。

それでは、照射されたマイクロ波エネルギーは

どこに消えたのか？ これを突き止めるため、紫外線レーザーを備えた過渡吸収スペクトルへマイクロ波照射装置を接続し、マイクロ波照射下における二酸化チタン光触媒内部の電子移動の変化を、その場観察した¹⁴⁾。マイクロ波を照射すると二酸化チタン光触媒内部の電子の反応に対する利用効率が向上し、特に価電子帯から伝導帯へ光励起した電子の再結合率が低下することが分かった。また、MEMEが反応に寄与しない二酸化チタン光触媒であっても、これを水素加熱還元することで、強制的に結晶歪みを発生させると、これによってMEMEが発現し光触媒活性が向上することを確認した。これらの結果から、MEMEの光触媒反応における役割は、光触媒が元々有している触媒能の効率を向上させる点にあると示唆した。

マイクロ波誘導液中プラズマ (MILP)

前節までに、マイクロ波を物質内で、独創的な熱または電磁波として利用する方法を解説した。本節ではマイクロ波で液中プラズマを発生させ、この液中プラズマから、熱、キャビテーション、紫外線などのエネルギーを同時発生させる手法について解説する。液中プラズマとは液体中で発生するプラズマを指し、プラズマ発生源として、直流電源、交流電源、レーザー、マイクロ波や高周波が知られている¹⁷⁾。マイクロ波を用いた液中プラズマ(マイクロ波誘導液中プラズマ: MILP)は、電解質水溶液を用いなくても発生する特徴を有しており、この点が他の発生源と差別化につながっていることから、これを生かした応用が期待されている¹⁷⁾。

一方でマイクロ波をプラズマ発生源とした場合、マイクロ波を尖った電極の先端に集中させて、水中でプラズマを発生させることから、プラズマから発生する熱やキャビテーションによって電極先端の寿命が秒単位で尽きてしまい、実用化は難しいとされてきた。しかし、私たちは半導体式のマイクロ波発振器を用いて、ミリ秒のパルス発振を

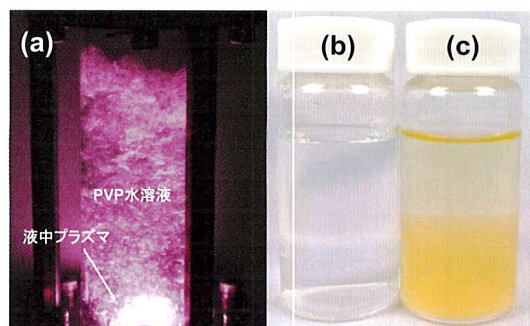


図4 (a) ポリビニルピロリドン (PVP) 中で生成させたマイクロ波誘導液中プラズマ (MILP) の写真, (b) 未処理 PVP 水溶液, (c) MILP を 3 分照射後の PVP 水溶液 (水溶液中の黄色は PVP ゲル)¹⁹⁾。

行うことで、電極を間欠的に冷却させることで長期間 MILP を連続発生させることに成功した¹⁸⁾。

次に、この MILP 装置を用いた化学反応への応用を解説する¹⁹⁾。ここでは、高分子ゲルのグリーンケミストリー的合成方法を例に取り挙げる。例えば、水溶性高分子であるポリビニルピロリドン (PVP) を水に溶解し、この水溶液の中にマイクロ波電極を浸漬させ、MILP を 5 分間照射すると (図 4 (a)), 水に溶解している PVP (図 4 (b)) がゲル化することを偶然発見した (図 4 (c))。通常、高分子を架橋しゲル化するには、有機溶媒へ高分子を溶かし、開始剤や架橋剤を添加して化学反応により合成する。しかし、開始剤や架橋剤の多くは毒性が高く、また有機溶媒は VOC の原因となるため、これらを不要とする MILP 法はグリーンケミストリーに適した方法であると考えられる。

次に、水に不溶なゲル化についても検討した。例として、シリコンの架橋ゲル化について説明する¹⁹⁾。シリコンは透明な液体であり (図 5 (a)), 水には不要であることから、反応容器に入れると分離する。しかし、MILP を数分間照射することで、透明な塊となりシリコンゲルが生成する (図 5 (b))。このシリコンゲルは、水への濡れ性が高く、また開始剤や架橋剤を利用した既存のシリコンゲルに比べ、約 62 倍の高粘度に合成できることが分かった。これらの特徴から、生体材料や医療分野でも利用できる毒性不純物を含まないクリー

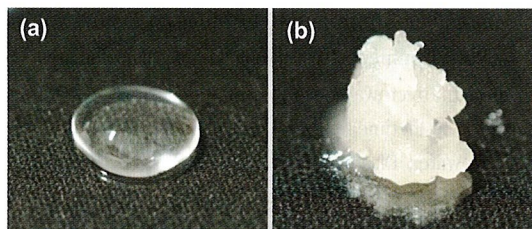


図5 (a) ジメチルポリシロキサン(シリコーン)の写真と(b) マイクロ波誘導液中プラズマ(MILP)で合成されたシリコーンゲルの写真¹⁹⁾.

んなシリコーンゲルの合成ができることが分かった。

おわりに

本稿では、独創的なマイクロ波エネルギーの化学反応への基礎と実施例を説明した。電磁波であるマイクロ波は様々なエネルギーの中で電気と同様に高いエクセルギーを有しており、これを単なる物質加熱のためのエネルギー源としてしまっただけでは、本来のポテンシャルを引き出した使い方とは言えない。さらなる工夫から、独創的なマイクロ波エネルギーとしての利用を志ざし、エクセルギーを維持した使い方を模索すべきである。令和の時代に合ったマイクロ波化学を生み出すことで、新しいイノベーションの量産につなげ、エネルギーや環境に寄り添える化学が展開できると思う。

謝辞

本稿は多くの学生と企業研究者の協力によって成し遂げられた研究を基礎としており、各関係者に謝意を表したいと思います。

参考文献

- 1) マイクロ波化学—反応, プロセスと工学応用, 三共出版, (2013).
- 2) T. Sumi, R. Dillert and S. Horikoshi: Novel microwave thermodynamic model for alcohol with clustering structure in nonpolar solution, *J. Phys. Chem. B*, **119** (2015), 14479-14485.
- 3) D. Sakemi and S. Horikoshi: Verification of microwave

effects on molecular clusters by using supersonic molecular jets. *J. Oleo Sci.*, **70** (2021), 1517-1525.

- 4) S. Horikoshi and N. Serpone: Role of microwaves in heterogeneous catalytic systems, *Catal. Sci. Technol.*, **4** (2014), 1197-1210.
- 5) 水素利用技術集成, エヌ・ティー・エス出版, (2007).
- 6) S. Horikoshi, M. Kamata, T. Sumi and N. Serpone: Selective heating of Pd/AC catalyst in heterogeneous systems for the microwave-assisted continuous hydrogen evolution from organic hydrides: Temperature distribution in the fixed-bed reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, **41** (2016), 12029-12037.
- 7) S. Horikoshi, R. Takahashi, K. Sueishi, H. Tanizawa and N. Serpone: Microwave-driven hydrogen production (MDHP) from water and activated carbons (ACs). Application to wastewaters and seawater, *RSC Adv.*, **11** (2021), 31590-31600.
- 8) S. Horikoshi and N. Serpone: Can the photocatalyst TiO_2 be incorporated into a wastewater treatment method? Background and prospects, *Catal. Today*, **340** (2020), 334-346.
- 9) S. Horikoshi, H. Hidaka and N. Serpone: Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination method. 1. Microwave-assisted degradation of rhodamine-B dye in aqueous TiO_2 dispersions, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (2002), 1357-1366.
- 10) S. Horikoshi and N. Serpone: Photochemistry with microwaves. Catalysts and environmental applications, *J. Photochem. Photobiol. C*, **10** (2009), 96-110.
- 11) S. Horikoshi, H. Hidaka and N. Serpone: Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination method. V. Thermal and nonthermal effects of microwave radiation on the photocatalyst and on the photodegradation of rhodamine-B under UV/Vis radiation, *Environ. Sci. Technol.*, **37** (2002), 5813-5822.
- 12) S. Horikoshi, H. Hidaka and N. Serpone: Hydroxyl radicals in microwave photocatalysis. Enhanced formation of $\bullet\text{OH}$ radicals probed by ESR techniques in microwave-assisted photocatalysis in aqueous TiO_2 dispersions, *Chem. Phys. Lett.*, **376** (2003), 475-480.
- 13) S. Horikoshi, F. Sakai, M. Kajitani, M. Abe, A.V. Emeline and N. Serpone: Microwave specific effects in various TiO_2 specimens. Dielectric properties and degradation of 4-chlorophenol, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009), 5649-5657.
- 14) S. Horikoshi, Y. Minatodani, H. Tsutsumi, H. Uchida,

- M. Abe and N. Serpone: Influence of lattice distortion and oxygen vacancies on the UV-driven/microwave-assisted TiO₂ photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, **265** (2013), 20-28.
- 15) S. Horikoshi, Y. Minatodani, H. Sakai, M. Abe and N. Serpone: Characteristics of microwaves on second generation nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles and their effect on photoassisted processes, *J. Photochem. Photobiol. A*, **217** (2011), 191-200.
- 16) S. Horikoshi, M. Abe, S. Sato and N. Serpone: Effect of microwave radiation on the (Raman) lattice phonons in selected titanium dioxide solid specimens, *J. Photochem. Photobiol. A*, **220** (2011), 94-101.
- 17) S. Horikoshi and N. Serpone: In-liquid plasma: a novel tool in the fabrication of nanomaterials and in the treatment of wastewaters, *RSC Adv.*, **7** (2017), 47196-47218.
- 18) S. Horikoshi, S. Sawada, S. Sato and N. Serpone: Microwave-driven in-liquid plasma in chemical and environmental applications. III. Examination of optimum microwave pulse conditions for prolongation of electrode lifetime, and application to dye-contaminated wastewater, *Plasma Chem. Plasma Process*, **39** (2019), 51-62.
- 19) S. Horikoshi, S. Sawada and N. Serpone: A novel green chemistry gelation method for polyvinyl pyrrolidone (PVP) and dimethylpolysiloxane (silicone): microwave-induced in-liquid-plasma, *RSC Adv.*, **711** (2021), 24326-24335.

ほりこし・さとし HORIKOSHI Satoshi

2011 上智大学理工学部物質生命理工学科准教授, 2020 同教授, 現在に至る. 兼務: 東京学芸大学非常勤講師, 科学技術振興機構研究成果最適展開支援プログラム専門委員, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* エディター, *Mini-Reviews in Organic Chemistry* エディター, *Chemical Engineering* エディター, *Molecules (Microwave Chemistry Section)* エディター.

