

令和元年5月24日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19293

研究課題名(和文) 樹木の通道組織を利用するウッド・フローリアクターの創出

研究課題名(英文) Development of wood-derived flow reactors

研究代表者

古賀 大尚 (Koga, Hirotaka)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：30634539

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、樹木の通道組織構造体内に触媒を固定化し、反応流路として利用する戦略により、高効率な連続フロー有機合成を志向した新規フローリアクターの開発を目指した。樹木の通道組織そのものではなく、樹木セルロースパルプで検討する方針転換を行ったが、広範な有機合成に用いられるパラジウムナノ粒子触媒をパルプに固定化する手法を確立し、それを多孔質な紙に成型した「ペーパーリアクター」を開発した。樹木の通道組織や紙特有のナノ-マイクロ細孔構造を利用することで、リアクター内部の物質や光の輸送効率を制御し、連続フロー式クロスカップリングにおける高い触媒反応効率、および、光照射による触媒の直接加熱を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グリーンな連続フロー合成を実現する次世代プラットフォームとして、固定化触媒フローリアクターに期待が集まっている。しかし、ガラスや合成高分子ベースの従来フローリアクターは、製造工程が煩雑、高材料コスト、高消費エネルギーという課題がある。本研究では、樹木の通道組織構造体、および、シンプルで低消費エネルギーの紙抄き技術を利用することで、低コスト・グリーンで高効率な新規固定化触媒フローリアクターを開発することに成功した。さらに、さらなる反応効率の向上を目指し、光照射による固定化触媒の直接加熱も達成した。来る環境共生社会に不可欠なグリーンサステイナブルケミストリーへの貢献が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Continuous-flow nanocatalysis, which is based on metal nanocatalysts-anchored porous supports, has attracted much attention for efficient chemical manufacturing. In this study, wood-derived porous structures were applied for continuous-flow nanocatalysis; the paper reactor consisting of palladium nanocatalysts-anchored wood cellulose pulp was successfully developed. The palladium nanocatalyst-anchored paper reactor had wood-derived porous structures from micro- to nanoscales, allowing high catalytic reaction efficiency in continuous-flow non-aqueous cross-coupling reactions. Furthermore, the photo-thermal heating of catalysts was successfully conducted by using the localized surface plasmon resonance of gold nanocatalysts, indicating the potential for direct heating of catalysts inside the paper reactor to improve reaction efficiency and selectivity further. These findings can contribute to green sustainable chemistry.

研究分野：複合材料科学

キーワード：ペーパーリアクター フローリアクター 触媒 パルプ ナノセルロース 機能紙

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

我々の生活に欠かせない医薬品などの有用化学物質を高効率に合成するためには、理想的な反応場の設計が重要となる。また、省資源・環境調和に対する社会的要請が高まっており、廃棄物をできるだけ排出しないグリーンな有機合成技術が希求されている。

その中、高効率でグリーンな有機合成を可能とする次世代プラットフォームとして、「固定化触媒」と「フロー法」を組み合わせた「固定化触媒フローリアクター（図1）」に期待が集まっている。しかし、ガラスや合成高分子ベースの従来フローリアクターは、製造工程が煩雑、高材料コスト、高消費エネルギーといった課題を持つ。また、フローリアクター内部に固定化した触媒に対し、原料物質（溶液）を効率良く輸送して、有用化学物質へと高効率変換するための微細マイクロ流路の構造設計にも課題がある。

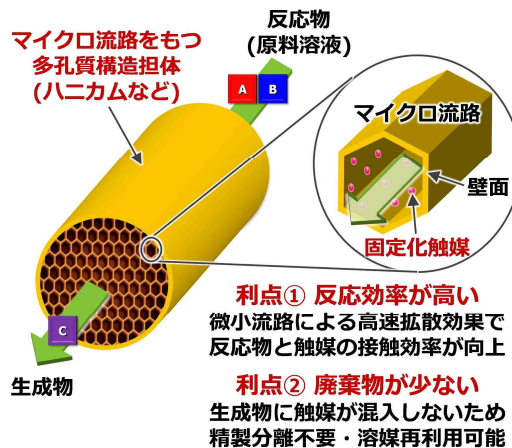


図1 固定化触媒フローリアクターの概要図

2. 研究の目的

樹木は、その独特な通道組織構造体（道管、仮道管、壁孔等）によって、根から吸い上げた物質を幹・枝・葉などから全体に効率良く輸送している。本研究では、樹木が作り上げた通道組織構造体をフロー有機合成反応場として活用することにより、低コスト・グリーンで高効率な「ウッド・フローリアクター」の開発を目指した。

3. 研究の方法

(1) 樹木の通道組織構造体へのパラジウム(Pd)ナノ粒子触媒の合成・固定化

水:エタノール(1:1)溶液に酢酸Pdを溶解させ、針葉樹パルプを添加して60℃で2時間攪拌後、ろ過した。得られたパルプを蒸留水で洗浄し、さらにトータノールを滴下してろ過した。その後、110℃で30分間ホットプレス乾燥を行った(0.3 MPa)。

(2) フロー触媒反応効率評価

上記の手順で得られたPdナノ粒子触媒固定化パルプペーパー（ペーパーリアクター）について、室温・非水系のクロスカップリングプロセスをモデル反応に用い、触媒反応効率を評価した。まず、所定サイズに切り抜いたPdナノ粒子触媒固定化ペーパーリアクターをスタックし、ステンレスチューブにセットした。その後、シリンジポンプを用いて、ヨードトルエンとn-ブチルリチウムの混合トルエン溶液を0.2 mL/minで連続的に流通させ、フロー式触媒反応を行った。流通後に得られた反応溶液は、ドデカンを用いてGC-MS分析に供した。

(3) 固定化触媒への光照射による直接加熱

金ナノ粒子触媒を固定化したペーパーリアクターの表面に、波長範囲350~1800 nmにおいて太陽光スペクトルに高近似の疑似太陽光（ソーラーシミュレータ HAL-320W, 朝日分光）を1分間照射した（照射強度: 0.1~1.0 W/cm²）。表面温度は、サーモグラフィ（ETS320, FILR Systems Inc.）を用いてオンライン測定した。

4. 研究成果

(1) 樹木セルロースパルプへのPdナノ粒子触媒の固定化

最も汎用で高活性な触媒の一つであるPdナノ粒子について、樹木の通道組織構造体への固定化を検討した。最初は、木片そのものの利用を検討していたが、リグニンやヘミセルロースの影響が懸念されたため、これらを取り除いたセルロースパルプを用いて検討することとした。種々の検討の結果、酢酸Pdの水:エタノール(1:1)溶液中にパルプを添加して60℃で攪拌・加熱後、ろ過・洗浄・乾燥させることにより、パルプ上にPdナノ粒子触媒を合成、すなわち、Pdナノ粒子触媒固定化パルプを得ることができた。さらに、紙抄き技術と溶媒置換技術を併用し、Pdナノ粒子触媒固定化パルプを紙に成型することで、パルプネットワークに由来するマイクロ流路とナノセルロースネットワークに由来するナノ流路を併せ持つフローリアクター（ペーパーリアクター）を調製することに成功した（図2）。

(2) フロー式クロスカップリング反応における性能評価

Pd触媒によるクロスカップリングは、基礎研究から実用に至るまで幅広く用いられている極めて重要な有機合成反応である。そこで、得られた木材ベースの固定化触媒フローリアクター（Pdナノ粒子触媒固定化ペーパーリアクター）を用いて、連続フロー式の非水系クロスカップリング反応における性能評価を行った。室温・トルエン溶媒中において、ヨウ化アリールとアルキルリチウムのクロスカップリングを行ったところ、ほぼ100%の転化率と高い生成物選択性

が確認できた (図 2)。

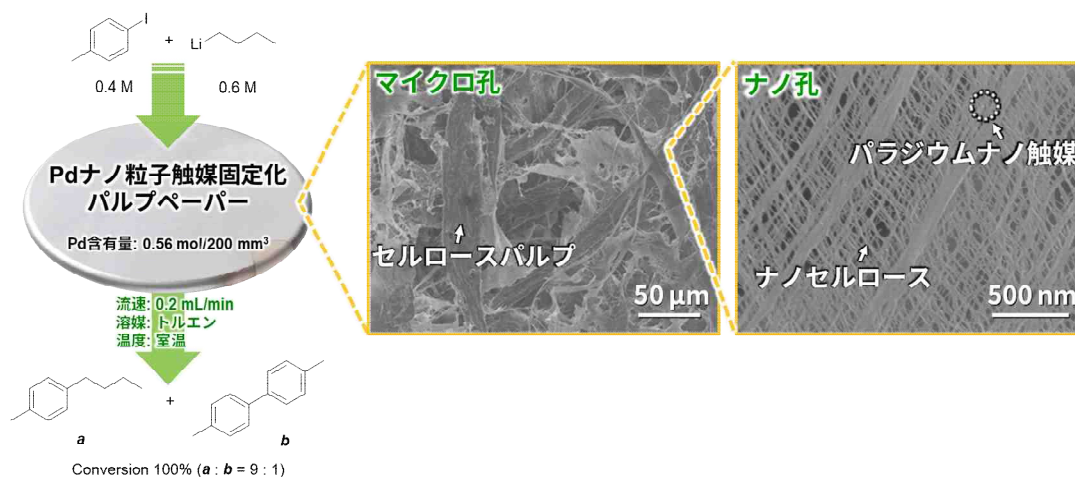


図 2 Pd ナノ粒子触媒固定化ペーパーリアクターを用いたフロー式クロスカップリング反応

(3) 固定化触媒の光照射加熱

上述したように、樹木ベースの新規固定化触媒フローリアクターを調製し、連続フロー式クロスカップリング反応に適用することができた。今後、目的生成物の収率や選択率をさらに向上させるためには、触媒反応温度の制御が不可欠となる。しかし、リアクター外部からヒーター加熱する従来手法では、リアクター内部の温度ムラが避けられない。そのため、触媒周辺の温度をより効果的に制御するための新規加熱技術が希求されている。

ところで、高活性な触媒として近年注目を集めている金ナノ粒子は、特定波長の光を吸収して表面の電子が集団振動する「局在表面プラズモン共鳴」現象によって、熱を生じることが知られている。そこで本研究では、新規加熱技術として、金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴を利用した光熱変換も検討することとした。すなわち、光照射によって、ペーパーリアクター内部に固定化した金ナノ粒子触媒自体の直接加熱を試みた。

まず、金ナノ粒子固定化ナノセルロースを紙に成型したペーパーリアクターを調製した。高比表面積のナノセルロースにより、高密度な金ナノ粒子担持を実現した。また、ペーパーリアクターは、金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴に由来する波長 350-900 nm の範囲で光吸収を示した。次に、疑似太陽光 (照度: 0.3 W/cm²) を照射したところ、光照射範囲において最大 40°C 以上の温度上昇 (22.5°C → 65.2°C) が確認できた (図 3)。また、光照射時間 1 分以内で最大温度に達し、光照射を止めると 1 分以内で元の温度に下がる早い応答性を示した。一方で、金ナノ粒子未添加の場合、温度変化が 10°C 以下であったことから、金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴により、大きな光熱変換効果が得られたと考えられる。

本手法は、ペーパーリアクターを用いた有用化学物質合成のさらなる高効率化・高選択率化に向けた新規加熱技術、また、太陽光エネルギーの有効活用に向けた光熱変換技術として、今後の応用展開に期待が持たれる。

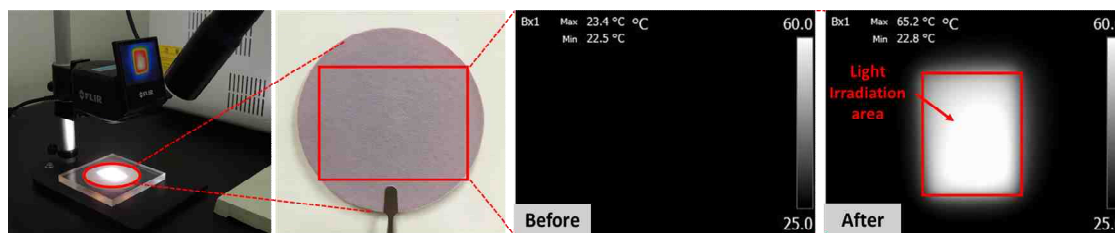


図 3 金ナノ粒子固定化ペーパーリアクターへの疑似太陽光照射前および光照射時のサーモグラフィ画像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

- (1) 古賀大尚, 紙のリノベーション戦略による新機能創発, Cellulose Communications, 25(3) 101-106 (2018). 査読無
- (2) 古賀大尚, 紙のリノベーション戦略とデバイス・リアクター応用展開, 紙パルプ技術タイムズ, 61(6) 53-59 (2018). 査読無
- (3) 古賀大尚, 長島一樹, 仁科勇太, 異分野融合による紙のリノベーション研究, セラミックス, 53(6) 391-394 (2018). 査読無

〔学会発表〕（計 17 件）

- (1) 黄茵彤, 上谷幸治郎, 能木雅也, 古賀大尚, 光熱変換に向けた金ナノ粒子担持ペーパーリアクターの開発, 第 69 回日本木材学会大会, 2019 年 3 月 15 日
- (2) 古賀大尚, ナノセルロースによる紙のリノベーション ～SDGs に向けた機能革新～, 高知大学研究拠点プロジェクト 革新的な水・バイオマス循環システムの構築 公開シンポジウム, 2019 年 2 月 23 日 (招待講演)
- (3) 古賀大尚, ナノセルロースとナノ技術が拓く紙の機能イノベーション, 生産技術振興協会アライアンス委員会 ナノ技術応用分科会講演会, 2019 年 2 月 22 日 (招待講演)
- (4) Y. Huang, K. Uetani, M. Nogi, H. Koga, Light-mediated direct heating of gold nanoparticles anchored within cellulose paper for catalytic applications, The 22nd SANKEN International Symposium, The 17th SANKEN Nanotechnology International Symposium, January 16 (2019).
- (5) 古賀大尚, セルロースナノファイバーと有機・無機ナノ材料の融合とデバイス応用展開, Nanoscience and Nanotechnology seminar, 2018 年 12 月 20 日 (招待講演)
- (6) 黄茵彤, 上谷幸治郎, 能木雅也, 古賀大尚, 金ナノ粒子担持セルロースペーパーの光加熱に向けた細孔構造設計, 第 67 回高分子討論会, 2018 年 9 月 12 日
- (7) 古賀大尚, セルロースナノファイバーを用いた紙のリノベーション戦略と応用展開, 繊維学会夏季セミナー, 2018 年 8 月 9 日 (招待講演)
- (8) 古賀大尚, 紙と無機ナノ材料の融合と構造設計による触媒・電子機能創発, 平成 30 年度繊維学会年次大会, 2018 年 6 月 14 日 (招待講演)
- (9) 古賀大尚, セルロースナノファイバーを用いた触媒リアクターの創出, 高機能素材 Week, 2018 年 5 月 9 日 (招待講演)
- (10) 古賀大尚, ナノセルロースがもたらす紙の機能革新 “紙のリノベーション”, ファインケミカルジャパン 2018, 2018 年 4 月 19 日 (招待講演)
- (11) 古賀大尚, ナノセルロースで実現するグリーンケミストリー・エレクトロニクス, 高分子学会 高分子同友会, 2018 年 3 月 23 日 (招待講演)
- (12) 古賀大尚, ナノセルロースと金属ナノ材料の複合技術と分子変換・センシング応用展開, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月 22 日 (招待講演)
- (13) H. Koga, Structural design of cellulose paper composites for green chemistry and electronics, 255th ACS National Meeting, CELL Division, March 18 (2018).
- (14) 古賀大尚, ナノセルロースを用いた革新的機能紙の開発, 繊維加工技術研究会第 54 回講演会, 2018 年 3 月 6 日 (招待講演)
- (15) 古賀大尚, ナノセルロースの触媒リアクター応用とファインケミカル合成, プリンテッド・エレクトロニクス研究会 H29 年度公開シンポジウム/第 3 回 PE 研究会「噂の新素材 ナノセルロース 基礎から応用」, 2017 年 11 月 30 日 (招待講演)
- (16) H. Koga, Y. Izumi, M. Nogi, Y. Nishina, The 4th International Cellulose Conference, October 18 (2017)
- (17) 古賀大尚, 紙の材料・構造再設計による新機能創発, 第 5 回アライアンス若手研究交流会, 2017 年 8 月 21 日 (招待講演)

〔図書〕（計 1 件）

- (1) 古賀大尚, 北岡卓也, セルロースナノファイバーの触媒担体利用とファインケミカル合成応用, セルロースナノファイバー～実用化に向けた製造・複合化・評価技術～, 第 2 章・第 6 節, 情報機構, (2018). 査読無

〔その他〕

ホームページ

<http://kogahirota.com/>