

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05202

研究課題名(和文) Synergy of Microwave and Graphene-Based Catalysis for Conversion of Sugars Into Useful Chemicals

研究課題名(英文) Synergy of Microwave and Graphene-Based Catalysis for Conversion of Sugars Into Useful Chemicals

研究代表者

キタイン アルマンド (QUITAIN, ARMANDO)

熊本大学・大学教育統括管理運営機構・教授

研究者番号：50504693

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ波-水熱及び炭素系触媒のアプローチを活用して、200℃のより穏やかな条件で酸化グラフェン(GO)を還元することに成功した。還元されたGOは、糖(例え:グルコース、フルクトースなど)を5-ヒドロキシメチルフルフラール(5-HMF)などの有用な生成物に変換する際に高い触媒活性を示し、50%以上の収率が得られた。rGOにFeやCuなどの金属イオンをドーピングすると、触媒活性がさらに向上した。出発物質としてのフルクトースへの影響は、グルコースよりも有意であることが観察された。反応機構を解明し、コンピュータシミュレーションによりパラメータを計算した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた成果及び提案されたアプローチは、東南アジアおよびヨーロッパの大学と協力して、さまざまなバイオマス材料を有用なプラットフォーム化学物質および燃料に変換するために適用された。このアプローチは、2030年までの多くの国連持続可能な開発目標(UN SDGs)の達成及び2050年までのカーボンニュートラル社会の実現にも貢献することを目指す。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in reducing graphene oxide (GO) at milder conditions of 200℃ using microwave-hydrothermal approach. The reduced GO shows high catalytic activity on the conversion of sugars (e. g. glucose, fructose, etc.) into useful products such as 5-hydroxymethyl furfural (5-HMF) obtaining yield above 50%. Doping rGO with metal ion such as Fe and Cu further improved the catalytic activity. The effect on fructose as starting material was observed to be more significant than glucose.

The reaction mechanism was elucidated and the parameters were calculated by computer simulation. In addition, the proposed approach was applied to conversion of various biomass materials into useful platform chemicals and fuels in collaboration with universities in Southeast Asia and Europe. This approach also contributes to the attainment of many UN Sustainable Development Goals by 2030 and the realization of Carbon Neutral Society by 2050.

研究分野：超臨界流体工学及びマイクロ波技術

キーワード：microwave carbocatalysis graphene oxide sugars 5-HMF subcritical water functionalization SDGs carbon neutral

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

石油埋蔵量の減少と温室効果ガス排出に対する環境問題の増大により、化学物質および燃料の生産のための原料としてバイオマスを利用する研究が現在進んでいる。その中でも、リグノセルロース系バイオマスは、化学物質および燃料の持続可能な生産のための再生可能炭素の有望な供給源の一つとして考えられている。リグノセルロースの主要構成分子はセルロースである。セルロースの主成分であるグルコースは、二酸化炭素と水の光合成によって生成されるように、最も広く認められている炭水化物であり、容易に入手可能で安価な原材料となっている。一方、グルコースを脱水することで得られる5-ヒドロキシメチルフurfural (5-HMF) は、最も汎用性のあるプラットフォーム物質の一つであり、樹脂材料、バイオ燃料、医薬品などにおいて重要な物質とされ、多くの科学的関心を集めている。

5-HMFの大量合成が可能となれば、将来的に化石燃料の使用の抑制にも繋がると考えられる。そこで、現在、バイオマスから5-HMFへの効率的な変換が多くの科学者によって広く研究されている。5-HMFの高い収率が得られるとともに、コスト面や環境面にも配慮した安価で環境に優しい触媒系が必要である。そこで、本研究では、近年注目されているマイクロ波水熱及び炭素系触媒法を用いて、単糖から5-HMFへの触媒の変換を提案する。

グルコース等の単糖から5-HMFへの変換は、過去に多くの研究が行われてきたが、従来法には様々な問題点がある。一般に、5-HMFの収率を高めるためには、糖の脱水に先立って、より反応性の高いフルクトースへの異性化が必要とされており、ルイス酸及びブレンステッド塩基触媒によって異性化反応が促進される。次に、5-HMFへのフルクトースの選択的脱水は、ブレンステッド酸触媒の存在下で達成することができる。よって、ルイス酸またはブレンステッド塩基、及びブレンステッド酸官能基を有する触媒系が5-HMF形成の性能を示すと考えられる。

2. 研究の目的

グルコース等のヘキソースから5-HMFへの変換は、過去に多くの研究が行われてきたが、従来法には様々な問題点がある。安価かつ触媒活性が高いという理由から、均一触媒である硫酸や塩酸などの鉱酸が使用されている。具体的には、分離が困難であり、触媒の再利用が不可能であること、触媒の除去過程で莫大なアルカリ廃液が出るため、その処理コスト及び環境負荷が大きいこと、強酸性均一触媒により装置を腐食してしまうこと等である。また、5-HMF収率向上のために用いられてきたイオン性液体は、バイオマスを可溶化し、触媒の存在下でバイオマスを有用なプラットフォーム化学物質に変換することができるが、非常に高コストであり、経済面で課題がある。したがって、高効率なグルコース変換とともに、不均一触媒を用いた低コストでグリーンなプロセスの開発が不可欠である。

一般に、5-HMFの収率を高めるためには、糖の脱水に先立って、より反応性の高いフルクトースへの異性化が必要とされており、ルイス酸及びブレンステッド塩基触媒によって異性化反応が促進される[1]。次に、5-HMFへのフルクトースの選択的脱水は、ブレンステッド酸触媒の存在下で達成することができる。よって、ルイス酸またはブレンステッド塩基、及びブレンステッド酸官能基を有する触媒系が5-HMF形成の性能を示すと考えられる。

本研究でははじめに、グリーンなプロセスとしてマイクロ波水熱法に着目した。内部加熱及び高速加熱といった特長を持つマイクロ波加熱法を用いることで反応時間の短縮及び加熱におけるエネルギーの削減を目指した。また、亜臨界水は、安価で安全な水を利用した非常にグリーンな溶媒であり、特徴として高いイオン積を持つため、酸および塩基触媒として働き、多くのH⁺とOH⁻を生み出す。それにより、亜臨界水は高い反応性を有することができる。

次に、不均一触媒として環境に優しい炭素系触媒である酸化グラフェン(Graphene Oxide: GO)に着目した。GOは、炭素シート上に酸素含有官能基を有するため、プロトンを提供することから、ブレンステッド酸としての働きがある。GOを還元した還元型酸化グラフェン(reduced Graphene Oxide: rGO)は、還元によって様々な酸素含有官能基が減るため、GOに比べてブレンステッド酸としての影響が弱い触媒として用いることができる。さらに、表面に金属や他の元素をドーピングすることでその他の特性を加えることも可能である。また、GOは高いマイクロ波吸収効率と高い熱変換効率を持つため、マイクロ波加熱法との相乗効果が期待できる。

本研究では、マイクロ波エネルギー、亜臨界水及び炭素系触媒を組み合わせたプロセスによって、高効率な単糖(グルコースなど)変換を行うことを目的とした。以下 Fig. 1 に本研究の目的を簡略化した図を示す。

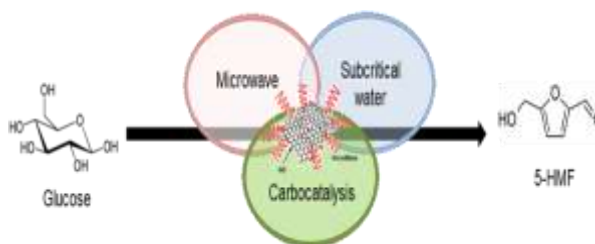


Fig. 1 Conversion of glucose to 5-HMF using the synergy of microwave, subcritical water and carbocatalysis.

3. 研究の方法

3.1 Modified Hummer's 法による酸化グラフェン(GO)の作製

本研究で使用した酸化グラフェン(GO)は Modified Hummer's 法により合成した(Fig. 2)。

グラファイト 2 g、硝酸ナトリウム 2 g、濃硫酸 92 mL を 500 mL ビーカーに入れ 30 分間氷浴中で攪拌した後、過マンガン酸カリウム 10 g を静かに加えた。その溶液を 35 °C の油浴に移し、90 分間攪拌した後、氷浴にビーカーを移して 92 mL の水を静かに加えた。溶液を再び油浴に移し、95 °C で 15 分間攪拌した。油浴から取り出し、200 mL の水を加え、過酸化水素水を適量加えることで反応を止めた。得られた酸化グラファイト(GrO)溶液を 5 %塩酸及び蒸留水でそれぞれ 3 回ずつ洗浄した。サンプル瓶に移して 6 時間超音波を当て GrO を剥離し、GO+GrO 溶液を得た。GrO から GO を分離するため、10000rpm で 30 分間超遠心かけ、上澄み液(GO 溶液)を回収した。

得られた GO 分散液を 50 °C のオーブンで乾燥させ、ミキサーで粉碎した GO 粉末を触媒に用いた。

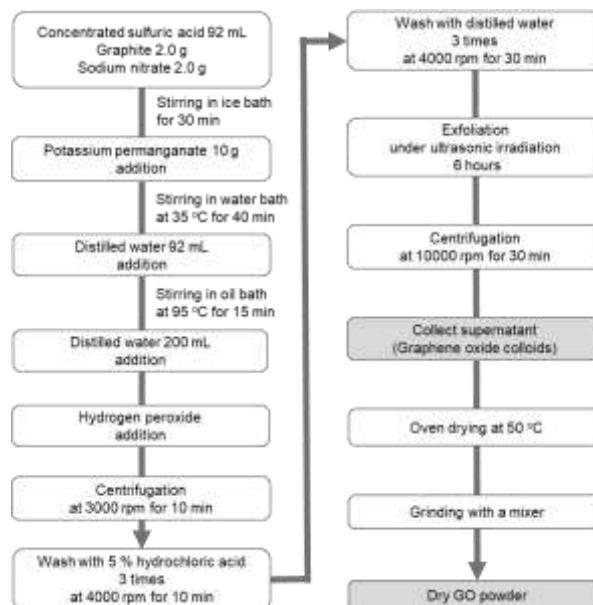


Fig. 2 Synthesis of GO Using Modified Hummer's Method.

3.2 還元型酸化グラフェン(rGO)の作製方法(マイクロ波水熱法)

Modified Hummers 法により合成した GO 粉末 0.5 g とイオン交換水 50.0 mL を反応容器に入れ、マイクロ波を 200 °C で 1 時間(昇温時間は 20 分)照射した。マイクロ波照射後、濾過し、水でよく洗浄し、50 °C のオーブンで乾燥させて rGO 粉末を得た。

3.3 金属ドーブ型酸化グラフェン

ルイス酸の存在によってグルコースからフルクトースへの異性化が促進される。酸化グラフェンは表面に金属をドーブすることができるため、ルイス酸性を持つ金属を加えた金属ドーブ型酸化グラフェン(Cu-rGO、Fe-rGO など)の合成を行った。

酸化グラフェンにドーブする金属として、Cu と Fe を用いた。Cu および Fe はベースメタルと呼ばれる埋蔵量・産出量の多い金属に含まれ、加えて安価な金属である。以下、Cu ドーブ型 rGO (Cu-rGO) および Fe ドーブ型 rGO (Fe-rGO) の作製方法を示す。

Cu(II)の原料として硝酸銅(II)三水和物、Fe(III)の原料として硝酸鉄(III)九水和物を用い、Modified Hummer's 法によって合成した GO 分散液に溶解した。その後、作製した水酸化ナトリウム水溶液をゆっくり滴下した。室温で 30 分間攪拌し、得られた溶液を蒸留水で 2 回洗浄した。50 °C のオーブンで 24 時間乾燥させ、その後 Ar+H₂ 雰囲気下でアニーリングを行った。Cu-rGO は 300 °C で 3 時間、Fe-rGO は 450 °C で 20 時間アニーリングし、Cu-rGO (Cu 含有量 : 78 wt%) および Fe-rGO (Fe 含有量 : 67 wt%) を得た。

3.4 W03-rGO の作製方法

W03 は光触媒や電池、ガスセンシング等、マルチファンクショナルな金属化合物として知られている。また、ブレンステッド酸点を有し、酸性触媒としてバイオマス変換にも用いられている。Han らは、イオン性液体 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド ([BMIM]Cl) 中で W03 複合体 (W03-rGO) を用いてフルクトースから 5-HMF の変換を行い、84.2%の 5-HMF 収率を報告している。本研究では、Han ら[1]が用いたワンステップ水熱法によって W03-rGO を作製し、それを固体酸触媒として実際の反応に使用した。

3.5 酸化グラフェン系触媒の特性評価

得られた酸化グラフェン系触媒を XRD 分析、FT-IR 分析、Raman 分析、表面観察及び元素分析、熱安定性測定などによる特性評価を行った。

3.6 マイクロ波-炭素系触媒法を用いた単糖から5-HMFへの触媒的変換

本研究ではマイクロ波水熱法に着目し、マイクロ波エネルギー、亜臨界水及び炭素系触媒を組み合わせたグリーンなプロセスによって、高効率な5-HMF合成を行うことを目的とした。マイクロ波水熱法を用いた5-HMF合成実験で用いた装置をFig. 3に示す。

3.7 バイオマス有効利用への応用の検討

本手法により、様々なバイオマス資源（微細藻類、植物油など）の有効利用の応用について検討した。

4. 研究成果

4.1 グルコースから5-HMFへの触媒的変換の結果及び考察

Fig. 4に種々の触媒を用いて実験を行った結果を示す。本実験では、7種類の炭素系触媒（GO、rGO、グラファイト、ナノダイヤモンド、Cu-rGO、Fe-rGOおよびW03-rGO）を用いて比較実験を行った。水の量は50 mLとし、グルコース250 mgおよび各触媒10 mgをいれ、400 Wで反応温度220 °Cまで昇温させた後、15分間マイクロ波照射を行った。

結果より、全ての触媒においてグルコース転化率は70%以上であることがわかった。また、金属を導入した触媒Cu-rGO、Fe-rGOおよびW03-rGOを用いた場合のグルコース転化率はいずれも80%を超える結果となった。

得られた5-HMFの最高収率はFe-rGOを用いた場合の32.6%であった。亜臨界水のみの条件下（炭素系触媒の添加なし）で行った場合（収率31.6%）と比べて収率の増加はわずかではあるが、Feを導入したことによって触媒のルイス酸性度が高くなり、グルコースからフルクトースへの異性化を促進したと考えられる。Cu-rGOを用いた場合、転化率は高いものの高い5-HMF収率は得られず、金属の種類によっては必ずしも収率の増加に繋がるとは限らないことが示唆される。また、rGOおよびGO等の金属を含まない炭素系触媒に関しては触媒としての働きは見られなかった。

一方、W03-rGOを用いた場合、100%のグルコース転化率であったにも関わらず、得られた5-HMFはわずか1.8%であった。収率の低下の原因は、合成された5-HMFの分解であることが示唆される。5-HMFはブレンステッド酸の存在によってレブリン酸とギ酸に再水和する（Fig. 4）。W03-rGOは、W03由来のブレンステッド酸点を有しており、それによって5-HMFの分解が起こり、収率が低下したと考えられる。5-HMFの収率を高めるためには、有機溶媒との二相系等、分解を抑制するプロセスを加える必要があると考える。

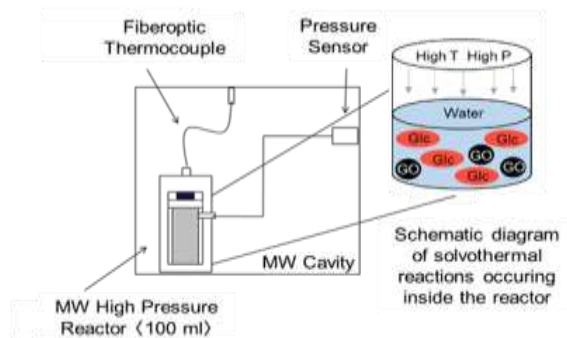


Fig. 3 Schematic diagram of MARS 6 microwave reactor.

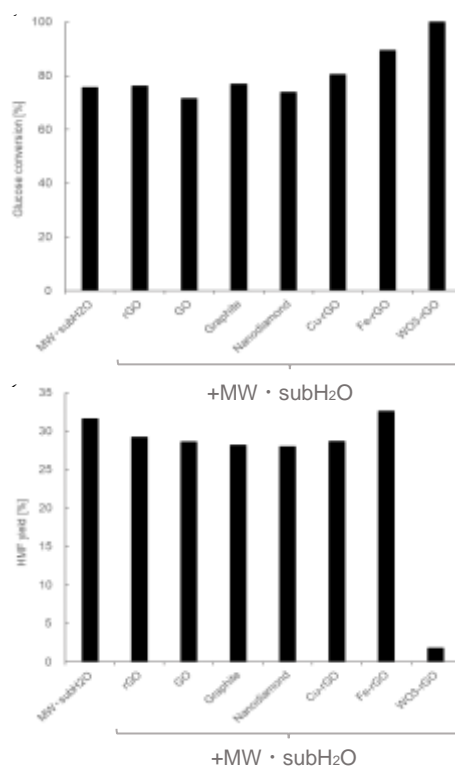


Fig. 4 Catalytic performance of various carbocatalysts on conversion of glucose to 5-HMF. (a) Glucose Conversion (b) 5-HMF yield

(reaction temperature = 220 °C, reaction time = 15min, amount of water = 50 mL, amount of glucose = 250 mg, amount of catalyst = 10 mg)

グルコースから 5-HMF への触媒的変換の結果として、亜臨界水条件下で、その他の炭素系触媒の添加を行わずにマイクロ波照射を行った結果、反応温度 220 °C、反応時間 15 分で、31.6%の 5-HMF 収率が得られた (Fig. 5)。また、Fe-rGO 触媒 10 mg を用いて 220 °C、15 分の照射で、最大 32.6%の 5-HMF 収率となった。Fe を導入したことによってLewis酸性を有し、グルコースの異性を促進したと考えられるが、5-HMF 収率の増加はわずかであった。

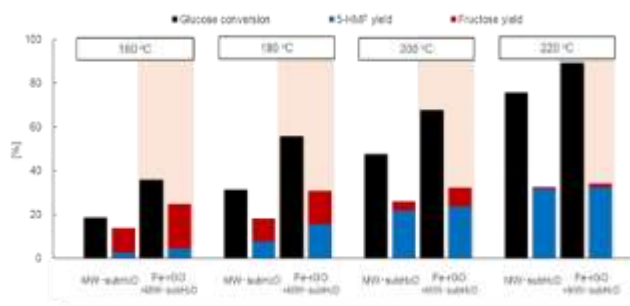


Fig. 5 Glucose conversion, 5-HMF yield and fructose yield in the presence and absence of catalyst at various reaction temperature

4.2 フルクトースから 5-HMF への触媒的変換の結果及び考察

グルコースから 5-HMF を合成する過程の中間生成物であるフルクトースに着目した。グルコースを原料とした場合と比べて費用対効果は高いものの、フルクトースもまた身の回りに豊富に存在する炭水化物の一つである。また、フルクトースから 5-HMF への変換は、脱水の一段階反応であり、ブレンステッド酸の存在下で達成される。そこでグルコース変換実験と同様に、マイクロ波水熱法を用いてフルクトースから 5-HMF の合成実験を行った結果および考察を示した。

グルコース変換実験と同様に、亜臨界水条件下で、さらに炭素系触媒を添加してフルクトースから 5-HMF の合成実験を行った。Fig. 6 に触媒の種類を変えて実験を行った結果を示す。本実験では、3 種類の炭素系触媒 (GO, rGO および W03-rGO) を用いて比較実験を行った。水の量は 50 mL とし、フルクトース 250 mg および各触媒 10 mg を入れ、400 W で反応温度 200 °C まで昇温させた後、15 分間マイクロ波照射を行った。

全ての触媒においてフルクトース転化率は 85%以上であった。得られた 5-HMF の最高収率は GO を用いた場合の 52.3%であった。GO の有するブレンステッド酸性が脱水反応を促進したことによって、亜臨界水のみで行った場合 (収率 48.9%) と比べて 5-HMF 収率は増加した。

また、W03-rGO を 10 mg 用いた場合、グルコースの場合と同様に 100%の転化率であったが得られた 5-HMF はわずか 3.2%であった。そこで、W03-rGO を 1 mg 用いて同様に実験を行った。得られた結果から、わずか 1 mg の添加によっても転化率はほぼ 100%となり、HPLC 結果よりフルクトースのピークは観察されず、W03-rGO の有するブレンステッド酸点によってギ酸やレブリン酸が生成していることが確認された。また、5-HMF 収率は、10 mg 用いた場合 3.2%であったのに対し、1 mg の場合 14.6%という結果であった。5-HMF の収率を高めるためには、分解を抑制するプロセスを加えなければならない。

フルクトースから 5-HMF への触媒的変換の結果として、亜臨界水条件下で、その他の炭素系触媒の添加を行わずにマイクロ波照射を行った結果、反応温度 200 °C、反応時間 15 分で、48.9%の 5-HMF 収率が得られた。また、GO 10 mg を用いて 200 °C、15 分の照射で、最大 52.3%の 5-HMF 収率となった。GO の有するブレンステッド酸性が脱水反応を促進したことによって、亜臨界水のみで行った場合と比べて 5-HMF 収率は増加した。

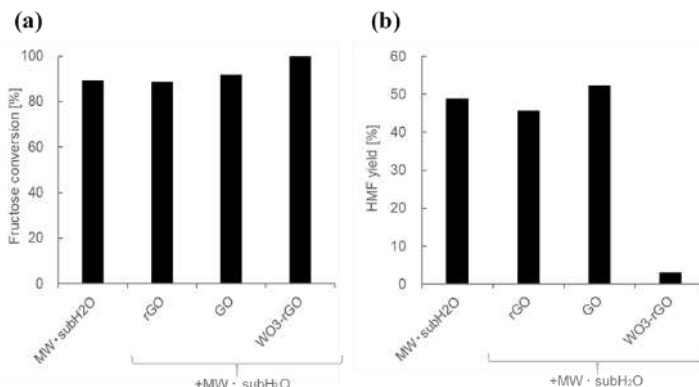


Fig. 6 Catalytic performance of various carbocatalysts on conversion of fructose to 5-HMF. (a) Fructose Conversion (b) 5-HMF yield

4.3 バイオマス有効利用への応用の検討

本手法により、様々なバイオマス資源 (微細藻類や植物油など) の有効利用の応用について確認できた。本手法は、環境に優しいプロセスであり、様々なバイオマス有効利用にポジティブな効果も確認できた。

<引用文献>

① Han, H.; et al., Efficient Conversion of Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural over W03/Reduced Graphene Oxide Catalysts. *RSC Adv.* 2017, 7 (7), 3790-3795.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計26件（うち査読付論文 26件 / うち国際共著 26件 / うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Anantapinitwatna Ajala, Ngaosuwan Kanokwan, Kiatkittipong Worapon, Wongsawaeng Doonyapong, Anantpinijwatna Amata, Quitain Armando T., Assabumrungrat Suttichai	4. 巻 296
2. 論文標題 Water influence on the kinetics of transesterification using CaO catalyst to produce biodiesel	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Fuel	6. 最初と最後の頁 120653 ~ 120653
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fuel.2021.120653	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Gurdeep Singh Haswin Kaur, Yusup Suzana, Quitain Armando T., Abdullah Bawadi, Inayat Abrar, Ameen Mariam, Cheah Kin Wai, Sasaki Mitsuru, Kida Tetsuya, Chai Yee Ho	4. 巻 171
2. 論文標題 Five-lump kinetic approach on biofuel production from refined rubber seed oil over Cu/ZSM-5 catalyst via catalytic cracking reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Renewable Energy	6. 最初と最後の頁 1445 ~ 1453
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.renene.2021.02.085	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Macawile Maria Cristina, Quitain Armando T., Kida Tetsuya, Tan Raymond, Auresenia Joseph	4. 巻 275
2. 論文標題 Green synthesis of sulfonated organosilane functionalized multiwalled carbon nanotubes and its catalytic activity for one-pot conversion of high free fatty acid seed oil to biodiesel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Cleaner Production	6. 最初と最後の頁 123146 ~ 123146
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jclepro.2020.123146	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Tumkot Laddawan, Quitain Armando T., Boonnoun Panatpong, Laosiripojana Navadol, Kida Tetsuya, Shotipruk Artiwan	4. 巻 5
2. 論文標題 Synergizing Sulfonated Hydrothermal Carbon and Microwave Irradiation for Intensified Esterification Reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 23542 ~ 23548
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c01660	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Gurdeep Singh Haswin Kaur, Yusup Suzana, Quitain Armando T., Kida Tetsuya, Sasaki Mitsuru, Cheah Kin Wai, Ameen Mariam	4. 巻 26
2. 論文標題 Production of gasoline range hydrocarbons from catalytic cracking of linoleic acid over various acidic zeolite catalysts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Environmental Science and Pollution Research	6. 最初と最後の頁 34039 ~ 34046
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11356-018-3223-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chan Yi Heng, Quitain Armando T., Yusup Suzana, Uemura Yoshimitsu, Sasaki Mitsuru, Kida Tetsuya	4. 巻 92
2. 論文標題 Liquefaction of palm kernel shell to bio-oil using sub- and supercritical water: An overall kinetic study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Energy Institute	6. 最初と最後の頁 535 ~ 541
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.joei.2018.04.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Totong Sansanee, Daorattanachai Pornlada, Quitain Armando T., Kida Tetsuya, Laosiripojana Navadol	4. 巻 58
2. 論文標題 Catalytic Depolymerization of Alkaline Lignin into Phenolic-Based Compounds over Metal-Free Carbon-Based Catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 13041 ~ 13052
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.9b01973	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yiin Chung Loong, Ho Syhui, Yusup Suzana, Quitain Armando T., Chan Yi Heng, Loy Adrian Chun Minh, Gwee Yong Ling	4. 巻 290
2. 論文標題 Recovery of cellulose fibers from oil palm empty fruit bunch for pulp and paper using green delignification approach	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bioresource Technology	6. 最初と最後の頁 121797 ~ 121797
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.biortech.2019.121797	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Balasubramaniam Shamala, Ninomiya Shohei, Sasaki Mitsuru, Quitain Armando, Kida Tetsuya, Saldana Marleny D.A.	4. 巻 55
2. 論文標題 Carbon-based solid acid catalyst derived from Undaria pinnatifida and its application in esterification	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Algal Research	6. 最初と最後の頁 102272 ~ 102272
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.algal.2021.102272	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hamidah Nur Laila, Shintani Masataka, Ahmad Fauzi Aynul Sakinah, Kitamura Shota, Mission Elaine G., Hatakeyama Kazuto, Sasaki Mitsuru, Quitain Armando T., Kida Tetsuya	4. 巻 93
2. 論文標題 Electrochemical hydrogen production from humid air using cation-modified graphene oxide membranes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Pure and Applied Chemistry	6. 最初と最後の頁 1 ~ 11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/pac-2019-0807	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Inoue Ryuto, Agutaya Jonas Karl Christopher N., Quitain Armando T., Sasaki Mitsuru, Cocero Maria Jose, Kida Tetsuya	4. 巻 168
2. 論文標題 Supercritical CO ₂ -subcritical H ₂ O system: A green reactive separation medium for selective conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids	6. 最初と最後の頁 105079 ~ 105079
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2020.105079	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ahmad Fauzi Aynul Sakinah, Hamidah Nur Laila, Sato Shinya, Shintani Masataka, Putri Ghina Kifayah, Kitamura Shota, Hatakeyama Kazuto, Quitain Armando T., Kida Tetsuya	4. 巻 323
2. 論文標題 Carbon-based potentiometric hydrogen sensor using a proton conducting graphene oxide membrane coupled with a WO ₃ sensing electrode	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sensors and Actuators B: Chemical	6. 最初と最後の頁 128678 ~ 128678
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.snb.2020.128678	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hamidah Nur Laila, Shintani Masataka, Ahmad Fauzi Aynul Sakinah, Putri Ghina Kifayah, Kitamura Shota, Hatakeyama Kazuto, Sasaki Mitsuru, Quitain Armando T., Kida Tetsuya	4. 巻 3
2. 論文標題 Graphene Oxide Membranes with Cerium-Enhanced Proton Conductivity for Water Vapor Electrolysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 4292 ~ 4304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c00439	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Agutaya Jonas Karl Christopher N., Inoue Ryuto, Vin Tsie Samantha Siew, Quitain Armando T., de la Pena-Garcia Jorge, Perez-Sanchez Horacio, Sasaki Mitsuru, Kida Tetsuya	4. 巻 59
2. 論文標題 Metal-Free Synthesis of HMF from Glucose Using the Supercritical CO ₂ -Subcritical H ₂ O-Isopropanol System	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 16527 ~ 16538
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.0c03551	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Norahim Nadia, Faungnawakij Kajornsak, Quitain Armando T, Klaysom Chalida	4. 巻 94
2. 論文標題 Composite membranes of graphene oxide for CO ₂ /CH ₄ separation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Technology & Biotechnology	6. 最初と最後の頁 2783 ~ 2791
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jctb.5999	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Mission Elaine G., Agutaya Jonas Karl Christopher N., Quitain Armando T., Sasaki Mitsuru, Kida Tetsuya	4. 巻 9
2. 論文標題 Carbocatalysed hydrolytic cleaving of the glycosidic bond in fucoidan under microwave irradiation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 30325 ~ 30334
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ra03594j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Mikami Kazuki, Kido Yuta, Akaishi Yuji, Quitain Armando, Kida Tetsuya	4. 巻 19
2. 論文標題 Synthesis of Cu ₂ O/CuO Nanocrystals and Their Application to H ₂ S Sensing	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 211 ~ 211
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/s19010211	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Castro Issasi Cinthya Soreli, Sasaki Mitsuru, Quitain Armando T., Kida Tetsuya, Taniyama Noriyuki	4. 巻 146
2. 論文標題 Removal of impurities from low-density polyethylene using supercritical carbon dioxide extraction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids	6. 最初と最後の頁 23 ~ 29
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2019.01.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hamidah Nur Laila, Shintani Masataka, Ahmad Fauzi Aynul Sakinah, Mission Elaine G., Hatakeyama Kazuto, Quitain Armando T., Kida Tetsuya	4. 巻 1
2. 論文標題 Improving the proton conductivity of graphene oxide membranes by intercalating cations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 SN Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 22 ~ 28
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s42452-019-0641-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 MA Mannan, Y Hirano, AT Quitain, M Koinuma, T Kida	4. 巻 9
2. 論文標題 Graphene Oxide to B, N Co-doped Graphene through Tris-dimethylaminoborane Complex by Hydrothermal Implantation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 American Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 22 ~ 28
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Elaine G Mission, Armando T Quitain, Yudai Hirano, Mitsuru Sasaki, Maria Jose Cocero, Tetsuya Kida	4. 巻 8
2. 論文標題 Integrating reduced graphene oxide with microwave-subcritical water for cellulose depolymerization	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 5434-5444
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CY00953H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Piyaporn Wataniyakul, Panatpong Boonnoun, Armando T Quitain, Mitsuru Sasaki, Tetsuya Kida, Navadol Laosiripojana, Artiwan Shotipruk	4. 巻 104
2. 論文標題 Preparation of hydrothermal carbon as catalyst support for conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Catalysis Communications	6. 最初と最後の頁 41-47
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.catcom.2017.10.014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tat Boonyakarn, Piyaporn Wataniyakul, Panatpong Boonnoun, Armando T Quitain, Tetsuya Kida, Mitsuru Sasaki, Navadol Laosiripojana, Bunjerd Jongsojmit, Artiwan Shotipruk	4. 巻 58
2. 論文標題 Enhanced Levulinic Acid Production from Cellulose by Combined Bronsted Hydrothermal Carbon and Lewis Acid Catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 2697-2703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.8b05332	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Piyaporn Wataniyakul, Panatpong Boonnoun, Armando T Quitain, Tetsuya Kida, Navadol Laosiripojana, Artiwan Shotipruk	4. 巻 117
2. 論文標題 Preparation of hydrothermal carbon acid catalyst from defatted rice bran	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Industrial Crops and Products	6. 最初と最後の頁 286-294
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.indcrop.2018.03.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Basit Ali, Suzana Yusup, Armando T Quitain, Mohamad Sahban Alnarabiji, Ruzaimah Nik M Kamil, Tetsuya Kida	4. 巻 171
2. 論文標題 Synthesis of novel graphene oxide/bentonite bi-functional heterogeneous catalyst for one-pot esterification and transesterification reactions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Energy Conversion and Management	6. 最初と最後の頁 1801-1812
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.enconman.2018.06.082	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Adrian Chun Minh Loy, Armando T Quitain, Man Kee Lam, Suzana Yusup, Mitsuru Sasaki, Tetsuya Kida	4. 巻 180
2. 論文標題 Development of high microwave-absorptive bifunctional graphene oxide-based catalyst for biodiesel production	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Energy Conversion and Management	6. 最初と最後の頁 1013-1025
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.enconman.2018.11.043	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計33件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 28件)

1. 発表者名 Miyu Nakamura et al,
2. 発表標題 Conversion of fructose into 5-HMF, FA and LA by Carbon-based catalysts Activated by Microwave
3. 学会等名 Workshop on ASEAN Biomass Conversion Technologies, Kumamoto, Japan, 2021 January 28 (online) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Jonas Karl Christopher N. Agutaya, et al.
2. 発表標題 Mechanistic insights into the acid-catalyzed depolymerization of cellulose and fucoidan over graphene oxide under microwave irradiation
3. 学会等名 Workshop on ASEAN Biomass Conversion Technologies, Kumamoto, Japan, 2021 January 28 (online) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 Daiki Fukushima et al
2 . 発表標題 In-situ transesterification of microalgae to biodiesel via the synergy of supercritical CO2 and ethanol system
3 . 学会等名 International Symposium on Green Chemistry and Engineering : Multidisciplinary and Multicultural Exchanges towards the Attainment of the UN Sustainable Development Goals, (国際学会)
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 Miyu Nakamura et al
2 . 発表標題 Conversion of fructose into 5-HMF, FA and LA by Graphite Oxide Activated by Microwave
3 . 学会等名 International Symposium on Green Chemistry and Engineering : Multidisciplinary and Multicultural Exchanges towards the Attainment of the UN Sustainable Development Goals, (国際学会)
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 Yik Lam Kam, et al
2 . 発表標題 In-situ Transesterification of Microalgal Biomass using Carbon-Based Catalyst with Microwave Irradiation
3 . 学会等名 International Symposium on Green Chemistry and Engineering: Multidisciplinary and Multicultural Exchanges towards the Attainment of the UN Sustainable Development Goals, (国際学会)
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 M Nakamura, et al.
2 . 発表標題 Conversion of fructose into Useful Products by Graphite Oxide Activated by Microwave
3 . 学会等名 The 15th International Student Conference on Advanced Science and Technology, Kumamoto, Japan, 2020 December 3-4 (online) (国際学会)
4 . 発表年 2020年

1. 発表者名 AT Quitain
2. 発表標題 Advanced Green Technologies for ASEAN-Japan Bioeconomy
3. 学会等名 ASEAN-Japan Collaboration on Bioeconomy and Circular Economy, 19 November 2020 (Bangkok, Thailand) (online) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Armando T. Quitain
2. 発表標題 Biomass Conversion Employing the CO ₂ -H ₂ O Synergy
3. 学会等名 Progress in Biomass Conversion Technologies 2020, Webinar Series (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Armando T. Quitain
2. 発表標題 Globalizing Kumamoto University's Advanced Green Technologies for Biomass Utilization
3. 学会等名 International Conference on Engineering and Industrial Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Jonas Karl Christopher N. Agutaya et al.
2. 発表標題 Mechanistic insights into the acid-catalyzed depolymerization of cellulose and fucoidan over graphene oxide under microwave irradiation
3. 学会等名 Workshop on ASEAN Biomass Conversion Technologies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yik Lam Kam et al.
2. 発表標題 Biodiesel Production from Microalgal Biomass via In-situ Transesterification using Carbon-Based Catalyst under Microwave Irradiation
3. 学会等名 Workshop on ASEAN Biomass Conversion Technologies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Miyu Nakamura et al.
2. 発表標題 Conversion of fructose into 5-HMF, FA and LA by Graphite Oxide Activated by Microwave
3. 学会等名 International Symposium on Green Chemistry and Engineering : Multidisciplinary and Multicultural Exchanges towards the Attainment of the UN Sustainable Development Goals (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shunsuke Kimura et al.
2. 発表標題 Deamination of aspartic acid using supercritical carbon dioxide and graphene oxide
3. 学会等名 International Symposium on Green Chemistry and Engineering : Multidisciplinary and Multicultural Exchanges towards the Attainment of the UN Sustainable Development Goals (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Armando T. Quitain, Suttichai Assubumrungrat, Siti Zullaikah, Raymond Tan, Joseph Auresenia, Tetsuya Kida
2. 発表標題 Development of algal bioenergy systems for green and sustainable ASEAN region
3. 学会等名 Japan Petroleum Institute Annual Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 Armando T Quitain, Ryuto Inoue, Samantha Siew, Yeo Jhin Xern, Yik Lam Kam, Jonas Karl N Agutaya, Mitsuru Sasaki, Maria Jose Cocero, Tetsuya Kid
2 . 発表標題 Synergism of Subcritical H ₂ O and Supercritical CO ₂ for Glucose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural
3 . 学会等名 AIChE Annual Meeting 2019 (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Armando T Quitain, Suttichai Assabumrungrat, Joseph Auresenia, et al.
2 . 発表標題 Development of Algal Bioenergy Systems for Green and Sustainable ASEAN Regio
3 . 学会等名 1st Japan-ASEAN Multi-Stakeholder Strategic Consultancy Forum (招待講演)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Armando T. Quitain
2 . 発表標題 Development of Algal Bioenergy Systems for Green and Sustainable ASEAN Region
3 . 学会等名 JST-UKRI-DOST Workshop: Working Together for Sustainable Coastal Communities: A Multi-Funder Approach to Maximise Development Impact (招待講演)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Armando T Quitain, Elaine G Mission, Tomomi Hasunuma, Jonas Karl N Agutaya, Mitsuru Sasaki, Tetsuya Kida,
2 . 発表標題 Microwave Carbocatalysis for Bioenergy and Biochemical Conversion
3 . 学会等名 AIChE Annual Meeting 2019 (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 Jonas Karl Christopher N. Agutaya et al.
2. 発表標題 Mechanistic insights into the acid-catalyzed depolymerization of cellulose and fucoidan
3. 学会等名 18th Asian Pacific Conferederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jonas Karl Christopher N. Agutaya et al.
2. 発表標題 Understanding the role of isopropanol in the production of HMF from glucose
3. 学会等名 第30回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jonas Karl Christopher N. Agutaya et al.
2. 発表標題 Mechanistic study of the acid-catalyzed hydrolysis of fucoidan
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jonas Karl Christopher N. Agutaya et al.
2. 発表標題 Mechanism of the production of fucose from fucoidan
3. 学会等名 8th International Forum on Industrial Bioprocessing (IBA-IFIBiop 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryuto Inoue et al.,
2. 発表標題 Reactive Separation for Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural by Synergistic Effect of H ₂ O and CO ₂
3. 学会等名 8th International Forum on Industrial Bioprocessing (IBA-IFIBiop 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Daiki Fukushima, Mitsuru Sasaki, Armando T. Quitain, Tetsuya Kida
2. 発表標題 Non-Catalytic Synthesis of Ethyl Glucoside from Glucose in Supercritical Carbon Dioxide
3. 学会等名 8th International Forum on Industrial Bioprocessing (IBA-IFIBiop 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomomi Hasunuma et al.
2. 発表標題 Carbocatalysts in Synergy with Microwave Irradiation for Glucose Conversion to 5-HMF
3. 学会等名 8th International Forum on Industrial Bioprocessing (IBA-IFIBiop 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kisara Tsuruta, Mitsuru Sasaki, Armando T. Quitain, Tetsuya Kida;
2. 発表標題 Microwave-Carbocatalysis Method for Conversion of Cellobiose to Glucose
3. 学会等名 8th International Forum on Industrial Bioprocessing (IBA-IFIBiop 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Armando T. Quitain
2. 発表標題 Microwave Carbocatalysis for Bioenergy and Biochemical Conversion
3. 学会等名 Invited Lecture at Ateneo De Manila University (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Elaine G. Mission, Armando T. Quitain, Mitsuru Sasaki and Tetsuya Kida.
2. 発表標題 Integrating Graphene-based Catalysis, Microwave Irradiation and Pressurized Water for the Depolymerization of Natural Biopolymers
3. 学会等名 Joint International Symposium on "Multifunctional Reactors and Process Intensification for Chemical, Petrochemical and Biorefinery Industries (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Elaine G. Mission, Armando T. Quitain, Mitsuru Sasaki and Tetsuya Kida.
2. 発表標題 Synthesis and characterization of reduced graphene oxide for cellulose depolymerization under microwave-subcritical conditions
3. 学会等名 The 6th International Solvothermal and Hydrothermal Association (ISHA) Conference. (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Elaine G. Mission, Armando T. Quitain, Mitsuru Sasaki and Tetsuya Kida.
2. 発表標題 Fucoidan depolymerization through microwave-graphene oxide synergism
3. 学会等名 The 6th International Solvothermal and Hydrothermal Association (ISHA) Conference. (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomomi Hasunuma, Armando T. Quitain, Mitsuru Sasaki, Tetsuya Kida
2. 発表標題 Microwave-Carbocatalysis Method for Conversion of Glucose to 5-HMF
3. 学会等名 Joint International Symposium "Multifunctional Reactors and Process Intensification for Chemical, Petrochemical and Biorefinery Industries" (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jonas Karl Agutaya, Armando T. Quitain et al.
2. 発表標題 Insights into the mechanism of the acid-catalyzed hydrolysis of hesperidin using quantum chemical calculations
3. 学会等名 8th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jonas Karl Agutaya, Armando T. Quitain et al.
2. 発表標題 Transition states in the acid-catalyzed hydrolysis of hesperidin
3. 学会等名 Joint International Symposium "Multifunctional Reactors and Process Intensification for Chemical, Petrochemical and Biorefinery Industries" (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Basit Ali, Suzana Yusup, Armando T Quitain, Awais Bokhari, Tetsuya Kida, Lai Fatt Chuah	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Woodhead Publishing	5. 総ページ数 18
3. 書名 Advances in Feedstock Conversion Technologies for Alternative Fuels and Bioproducts	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	木田 徹也 (KIDA Tetsuya) (70363421)	熊本大学・大学院先端科学研究部・教授 (17401)	
連携研究者	佐々木 満 (SASAKI Mitsuru) (40363519)	熊本大学・産業ナノマテリアル研究所・准教授 (17401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
マレーシア	JSPS Bilateral Research Program	Universiti Teknologi PETRONAS		
タイ	e-ASIA Project (Bioenergy)	Chulalongkorn University	King Mongkut University of Technology	他3機関
インドネシア	e-ASIA Project (Bioenergy)	Sepuluh Nopember Institute of Technology		
フィリピン	e-ASIA Project (Bioenergy)	De La Salle University		
タイ	Chulalongkorn University	King Mongkut U of Technology Thonburi	Siipakorn University	他2機関
マレーシア	Universiti Teknologi PETRONAS			
フィリピン	De La Salle University			
インドネシア	Institut Teknologi Sepuluh Nopember			
ベトナム	Ho Chi Minh City U of Technology			