

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 17 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26660144

研究課題名(和文)次世代物質変換に向けたプリントド・ペーパーリアクターの創出

研究課題名(英文)Printed Paper Reactor for Efficient Chemical Manufacturing

研究代表者

古賀 大尚 (Koga, Hirotaka)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：30634539

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：近年、高効率な物質変換・化学物質合成に向け、固定化触媒フローリアクターに期待が集まっている。本研究では、簡便な印刷または紙抄き技術を応用することにより、木材パルプ紙ベースの固定化触媒フローリアクターを開発した。木材パルプと紙特有の階層構造を活かすことで、先端フローリアクターより高い物質変換効率を達成し、従来の紙のようにリサイクルすることにも成功した。グリーンサステナブルケミストリーに向けた多大な貢献が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Continuous flow nanocatalysis by metal nanoparticle catalysts-anchored flow reactors has been regarded as an ideal platform for efficient chemical manufacturing. In this study, the gold nanoparticle catalysts-anchored flow reactor based on wood pulp paper was successfully fabricated by using printing or papermaking processes. The as-prepared 'paper reactor' provides hierarchically-interconnected micro- and nanoscale pores, which can act as uniform flow paths and fast diffusion paths, respectively, for efficient access of reactants to metal nanoparticle catalysts. Then, the gold nanoparticles-anchored paper reactor offers much higher catalytic efficiency in 4-nitrophenol reduction process than the state-of-the-art flow reactors. Of special note is that the gold nanoparticles-anchored paper reactor also demonstrates excellent recyclability similar to traditional paper materials. Our findings open new doors for highly-efficient, green, and sustainable chemical manufacturing.

研究分野：複合材料科学

キーワード：触媒 機能紙 ナノセルロース パルプ ナノ構造 マイクロ構造 フローリアクター

1. 研究開始当初の背景

触媒を用いた物質変換技術はグリーンサステイナブルケミストリーの要であり、高性能な触媒リアクターの開発は、資源・環境・エネルギーに係るあらゆる化学産業において重要な研究課題である。近年、特に、高活性な金属ナノ粒子触媒を固定化した微細流路内に原料を流通させ、物質や熱の高速混合・拡散を促しながら、連続的かつ高効率な触媒反応を実現する「固定化触媒フローリアクター」に対する期待が大きい。しかし、フローリアクターの作製には、高価で重いシリコン・ガラス基板に加え、微細流路をつくるリソグラフィやエッチングといったエネルギー消費の大きなプロセスが必要であるため、普及の妨げとなっている。また、微細流路内部への金属ナノ粒子触媒の固定化・パターンニングに関しても、より簡便なプロセスの構築が希求されている。

ところで近年、印刷技術を応用した省エネの微細パターンニング法に注目が集まっている。金属インクを印刷し、電気配線の複雑な描画を実現するプリンテッド・エレクトロニクスや、インクジェット印刷による微細マイクロ流路パターン作製の医療診断用チップ応用など、高速かつ大量生産向きで環境調和型のプロセスとして、幅広い応用展開が期待されている。

2. 研究の目的

上述のように、簡便なプロセスと安価・軽量の基板材料でつくることができる高性能な固定化触媒フローリアクターの開発が強く求められている。そこで本研究では、(1)省エネの印刷プロセスを金属ナノ粒子触媒の固定化・パターンニング技術として応用し、さらに、(2)安価・軽量・柔軟な紙内部の微細流路をフローリアクターとみなす戦略により、高効率な物質変換を実現する紙の固定化触媒フローリアクター「プリンテッド・ペーパーリアクター (以下、ペーパーリアクターと記す)」の創出を目指した。

3. 研究の方法

(1)ペーパーリアクターの調製

針葉樹由来ネバードライパルプの水懸濁液にポリエチレンイミン水溶液と塩化金酸水溶液をこの順に加え、市販メンブレンフィルター上で吸引濾過した。その後、得られた湿潤状態のシートを撥水処理したガラス板に挟んで、穏和なホットプレス処理によって乾燥させた。最後に、メンブレンフィルターから剥がして、金ナノ粒子触媒担持ペーパーリアクターを得た。

(2)紙基板内部の微細流路構造制御

ペーパーリアクター調製の際、ホットプレスによる乾燥処理前に、表面張力の高い水(約 70 mN m^{-1})から表面張力の低い t-ブチルアルコール(約 20 mN m^{-1})に溶媒置換する

ことにより、紙内部の微細空隙構造制御を検討した。

(3)フロープロセスによる触媒反応効率評価
モデル触媒反応として、室温・水系の 4-ニトロフェノール(水質汚染物質)還元による 4-アミノフェノール(医薬中間体)合成プロセスを採用した。反応効率評価手順を以下の通りである。まず、所定サイズに切り抜いた金ナノ粒子触媒担持ペーパーリアクターをスタックし、シリンジにセットした。その後、シリンジポンプを用いて、4-ニトロフェノールと水素化ホウ素ナトリウムの混合水溶液を所定流速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、紫外可視分光分析に供した。反応の進行度は、既報に従って、4-ニトロフェノールに由来する波長 400 nm のピーク吸光度変化から評価した。

4. 研究成果

(1)印刷塗布プロセスによる金属ナノ粒子触媒の固定化パターンニング

塩化金酸や硝酸銀等、金属ナノ粒子前駆体の水溶液を印刷後、約 110°C で 20 分程度加熱する還元剤フリーの極めて簡便なプロセスで、紙基板内部に高活性な金属ナノ粒子触媒をその場合成・固定化することに成功した。これは、金属イオンの吸着および還元能を有する高分子(例えばポリエチレンイミン)を紙の構成部材である木材パルプ表面にあらかじめ担持することによって実現した。この成果により、簡便な印刷プロセスを用いた紙基板上への金属ナノ粒子触媒固定化・パターンニングが可能となると期待される。

(2)ペーパーリアクター内部の微細空隙構造制御によるナノ/マイクロ流路設計

固定化触媒フローリアクター内部の微細空隙構造は、反応物質の流路となり、反応物質と固定化触媒の接触効率(触媒反応効率)をコントロールする重要な役割を果たす。これまでに、ナノ~マイクロスケールの微細流路を持つ様々なフローリアクターが開発されてきた。本研究においても、開始当初は、紙基板上にナノ~マイクロスケールの微細流路パターンを印刷作製し、フローリアクターとしての性能を検討する予定であった。しかし、印刷手法では、極微細なナノ流路を作製することが困難であった。また、紙が持つ木材パルプ繊維ネットワーク由来の微細空隙構造そのものが優れた流路となることが示唆された。以上の理由から、方針転換し、紙基板の中(紙の厚み方向)に反応物質をフローするシステムを検討することとした。

紙は元来、木材パルプネットワークが積層したマイクロスケールの相互接続流路を有している。また、木材パルプ(幅数 $10 \mu\text{m}$)は幅 $3\text{--}15 \text{ nm}$ のナノセルロースの束からできていることが知られている。しかし、木材パ

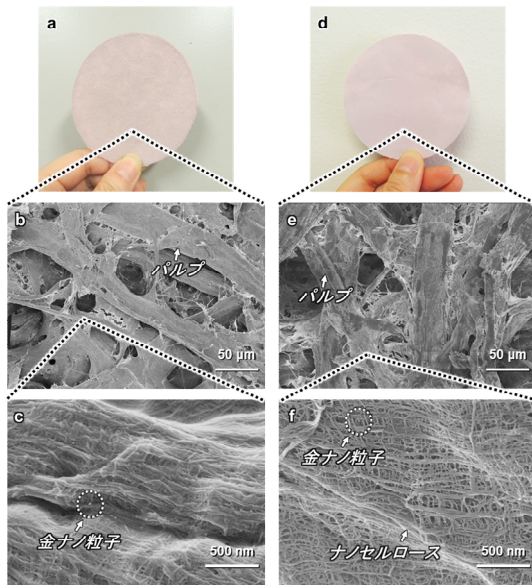


図1 金ナノ粒子触媒固定化ペーパーリアクターの写真 (a, d) と走査型電子顕微鏡像 (b, c, e, f) : t-ブチルアルコールによる溶媒置換処理なし (a-c), あり (d-f). ペーパーリアクターは、金ナノ粒子の表面プラズモン効果によるピンク色を呈している。

ルプの水懸濁液からつくられる従来の紙は、脱水乾燥時に、水の高い表面張力により、パルプ内部のナノセルロースがパッキング・凝集している (いわゆる Campbell 効果)。このナノセルロースの凝集を抑制することができれば、紙の内部に、木材パルプネットワーク由来のマイクロ流路に加えて、パルプ内部のナノセルロースネットワークに由来するナノ流路も形成し得ると予測される。

そこで本研究では、表面張力の高い水から表面張力の低い t-ブチルアルコールへの溶媒置換処理を検討した。図1に、水懸濁液からそのまま作製 (a-c)、および、t-ブチルアルコールによる溶媒置換を経て作製した金ナノ粒子触媒固定化ペーパーリアクター (d-f) を示す。水懸濁液からそのまま作製した場合、木材パルプネットワーク由来のマイクロ流路 (細孔径: ~数10 μm) のみを持つペーパーリアクターが得られた (図1a-c)。一方、t-ブチルアルコールによる溶媒置換を行うと、ナノセルロースの凝集が抑制され、マイクロ流路に加え (図1e)、パルプ内部にナノセルロースネットワーク由来のナノ流路 (細孔径: ~数10 nm, 図1f) を持つペーパーリアクターが得られた。

以上のように、研究開始当初からの方針転換により、印刷プロセスではなく紙抄きプロセスを応用する戦略となったが、木材パルプの特徴的な構造を活かすことで、マイクロ流路のみ、または、ナノ/マイクロ階層流路を有するペーパーリアクターを調製することに成功した。

(3) 金ナノ触媒固定化ペーパーリアクターを用いた高効率な物質変換

室温・水系の4-ニトロフェノール (水質汚染物質) 還元による4-アミノフェノール (医薬中間体) 合成プロセスをモデル触媒反応とし、金ナノ粒子触媒固定化ペーパーリアクターの触媒反応効率を評価した (図2)。マイクロ流路のみ (図1a-c)、または、ナノ/マイクロ階層流路を有するペーパーリアクター (図1d-f) をフロー式触媒プロセスに供したところ (図2a, b)、流路構造の違いで反応効率が異なる興味深い結果が得られた。すなわち、

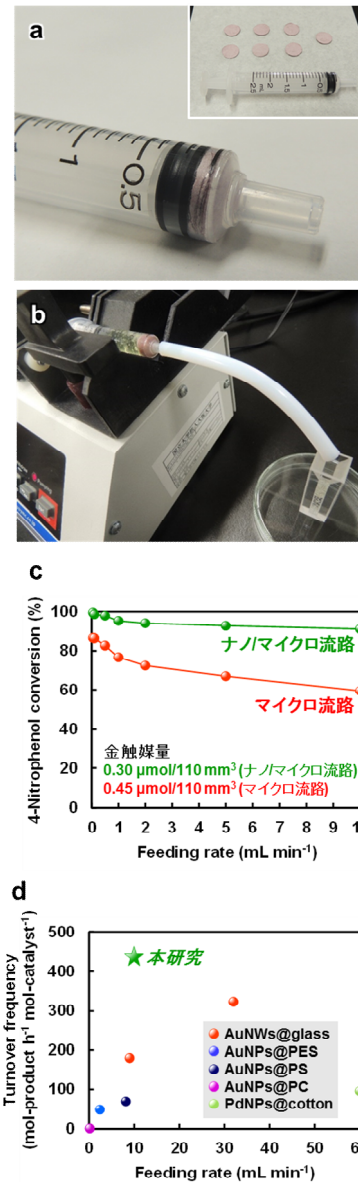


図2 フロー式4-ニトロフェノール還元プロセスにおける金ナノ粒子触媒固定化ペーパーリアクターの性能. (a) シリンジへのペーパーリアクターセットアップと (b) シリンジポンプを用いたフロー式触媒反応, (c) 4-ニトロフェノール転化率と流速の相関: マイクロ流路のみを持つペーパーリアクター (赤), ナノ/マイクロ階層流路を持つペーパーリアクター (緑), (d) 既存フローリアクターとの性能 (ターンオーバー頻度) 比較。

ナノ/マイクロ階層流路を持つペーパーリアクターは、マイクロ流路のみを持つペーパーリアクターと比較し、金ナノ粒子触媒使用量を3分の2に削減しながら、0.05-10 mL/minの幅広い流速条件で高い4-ニトロフェノール転化率を達成した(図2c)。これは、ペーパーリアクター内部の相互連結マイクロ流路が反応物質の高透過性と均一輸送を、さらに、ナノ流路が高速拡散を促進することにより、反応物質と金ナノ粒子触媒の効率的な接触を実現したためと推察された。

ナノ/マイクロ流路を持つ金ナノ粒子触媒固定化ペーパーリアクターを用いた場合、最大440 h⁻¹のTurnover frequency(TOF, 単位時間当たりの生成物のモル数/金触媒のモル数)で医薬中間体である4-アミノフェノールが得ることができた(図2d)。このTOFは、金ナノワイヤ固定化ガラス(AgNW@glass)、金ナノ粒子固定化合成高分子繊維(AuNPs@PES, AuNPs@PS, AuNPs@PC)、金ナノ粒子固定化コットン(AuNPs@cotton)ベースでつくられた最先端の固定化触媒フローリアクターと比べても高い値であった。すなわち、木材パルプ・紙特有の構造を活かして設計したナノ/マイクロ階層流路が、フローリアクターとして有効であることが示された。これらの成果は、高効率かつ連続的なフロー式物質変換プロセスに向けた紙の有用性を示すものである。

(4) 金ナノ触媒固定化ペーパーリアクターのリサイクルプロセス

金属ナノ粒子は、極めて優れた触媒活性を有するため、その重要性が高まっている。しかし、高価な枯渇性資源である。そのため、グリーンサステイナブルケミストリーの実現に向け、金属ナノ粒子触媒固定化フローリアクターのリサイクルプロセスの確率が希求されている。本研究で開発した金ナノ粒子触媒固定化ペーパーリアクターは、簡便な酸処理で金イオンと木材パルプに分離可能で、再度の紙抄きにより、性能を維持したまま新しいペーパーリアクターに再生することができた。すなわち、従来の紙と同様にリサイクル可能であった。

(5) まとめ

以上のように、本研究では、印刷または紙抄きプロセスを応用することで、高効率でリサイクル可能な新規固定化触媒フローリアクターを開発した。また、木材パルプ・紙の階層構造設計により、フロー式触媒反応の効率を大きく増幅させることに成功した。本研究で確立したコンセプトは、様々な触媒的物質変換プロセスに適用可能である。さらには、物質吸着・分離といった産業分野への展開も可能と考えられる。紙の新たな用途開拓、さらには、グリーンサステイナブルケミストリー実現に向けた貢献が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

1. Koga H., Kitaoka T., Isogai A., Chemically-Modified Cellulose Paper as a Microstructured Catalytic Reactor, *Molecules*, 20(1), 1495-1508 (2015). , DOI:10.3390/molecules20011495
査読有

[学会発表] (計 7 件)

1. 古賀大尚, 難波直子, 能木雅也, ナノマイクロハイブリッド空間を有するペーパーリアクターの創出, 第66回日本木材学会大会, 2016年3月27日, 名古屋大学(愛知県・名古屋市)
2. Koga H., Namba N., Nogi M., Catalytic Paper Reactor with a Nano/Micro Hybrid Porous Structure, 251st National ACS Meeting, 16 March (2016), San Diego (USA)
3. 古賀大尚, 難波直子, 能木雅也, セルロースナノペーパーの空隙構造制御と触媒機能創出, セルロース学会第22回年次大会, 2015年7月10日, 北海道大学(北海道・札幌市)
4. Koga H., Nogi M., Structural and Material Design of Cellulose Paper Composites, The 5th International Conference on Bio-based Polymers, 26 June (2015), Singapore

[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と金属触媒の融合マテリアル, セルロースナノファイバーの調製, 分散・複合化と製品応用, 第7章・10節 (2015), 技術情報協会

[その他]

<http://kogahirota.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古賀 大尚 (KOGA, Hirotaka)
大阪大学・産業科学研究所・特任助教
研究者番号: 30634539