

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本-タイ・フィリピン共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「バイオマス資源化のためのナノカーบอนを基盤とする触媒材料の開発」
2. 研究期間：2014年11月～2018年3月
3. 主な参加研究者名：

日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	木田 徹也	教授	熊本大学・大学院自然科学研究科	触媒開発、リーダー
主たる共同研究者	佐々木 満	准教授	熊本大学・大学院自然科学研究科	バイオマス転換プロセスの開発
主たる共同研究者	キタイン アルマンド	助教	熊本大学大学院自然科学研究科	バイオマス転換プロセスの開発
研究期間中の全参加研究者数			18名	

タイ側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Artiwan Shotipruk	Associate Professor	Chulalongkorn University	バイオマス転換プロセスの開発
主たる共同研究者	Navadol Laosiripojana	Professor	King Mongkut's University of Technology Thonburi	触媒開発
研究参加者	Panatpong Boonnoun	Lecturer	Naresuan University	触媒開発
研究期間中の全参加研究者数			11名	

フィリピン側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Joseph Auresenia	Professor	De La Salle University-Manila	バイオマス転換プロセスの解析・適用評価、リーダー
主たる共同研究者	Luis Razon	Professor	De La Salle University-Manila	バイオマス転換プロセスの解析・適用評価
研究参加者	Pag-Asa Gaspillo	Professor	De La Salle University-Manila	バイオマス転換プロセスの
研究期間中の全参加研究者数			11名	

4. 共同研究の概要

本国際共同研究はナノカーボン材料、酸化グラフェン、水熱カーボン、カーボンナノチューブをバイオマス等から合成し、これらを触媒として用いて、超臨界流体中またはマイクロ波照射下でバイオマスを有用化合物に転換することを目的とした。

5. 共同研究の成果

5-1 共同研究の学術成果

日本側： 日本チームは酸化グラフェン（GO）を触媒として用いて、GO とマイクロ波のシナジー効果によりセルロースの分解とバイオディーゼルの合成が非常に効率的に進行することを見出した。亜臨界および超臨界流体の溶媒としての利用も検討した。その結果、結晶性セルロースから、73%の収率（1時間）でグルコースを得ることができた。GO はまた脂肪酸を 99%の収率（3分）でバイオディーゼルに転換できることを見出した。ケイ酸ナトリウムと GO を複合化することで、トリグリセライドも 99%の収率（30分）でバイオディーゼルに転換できることを見出した。さらに両臨界流体を利用して GO へ高濃度で窒素ドープ（11%）を行うことにも成功し、CO₂ 吸収にも適用した。GO 触媒はパーム油バイオマスの液化や配糖体の加水分解による糖成分の除去にも適用できることを見出した。

タイ側： タイチームはグルコースを原料にして水熱カーボン触媒を合成する手法を確立した。水熱カーボンをスルホン基で修飾し、セルロースの分解とフルクトースの脱水に適用したところ、43%の収率でグルコースを得た。また、87%のフルクトース転化率でヒドロキシメチルフルフラール（HMF）を得た。合成した触媒の活性は従来触媒に比べて高いものであった。ユーカリチップも加水分解でき、40%の収率（5分）で糖を得た。バイオマスの転換効率をより向上するため、ルイス酸である塩化クロムと複合化した結果、セルロースから HMF とレブリン酸を高効率で得た。

フィリピン側： フィリピンチームはフィリピン原産のバイオマス、例えばココナッツの皮からカーボンナノチューブを合成する手法を確立した。これを触媒として用いて、藻類、ケナフ、カカワテの実からマイクロ波照射下でバイオディーゼルが合成できることを見出した。このプロセスの反応メカニズムとパラメーターの決定についても検討した。超臨界 CO₂ 抽出装置を立ち上げ、バイオマス原料からバイオディーゼル合成のための油分の抽出に適用した。

5-2 国際連携による相乗効果

バイオマス資源は持続可能な発展のための再生可能エネルギー源として大きく注目されており、その有効活用は東南アジア各国では非常に重要な課題となっている。そのため、フィリピン、タイ、マレーシアでは長年に渡り技術的な蓄積があり、バイオマスに係る共同研究の国際パートナーとしては最適である。共同研究の結果、カーボン触媒の合成とそれらの有用成分への転換を効率的に行うことができた。また共同ワークショップを計 5 回、日本、タイ、フィリピンで開催した。

5-3 共同研究成果から期待される波及効果

酸化グラフェンのマイクロ波照射下における触媒作用を基礎的に明らかにした点において学術的なインパクトは大きいと考えている。カーボン系触媒は有害な重金属を使用せず、また高価な貴金属を使わない環境に優しい触媒である。酸化グラフェンはグラファイトを層剥離するだけで固体酸触媒として使用でき、特異なナノシート形状を有しているため、他材料との複合化も容易で、これまでのカーボン系固体酸材料以上の優位性を有する。

本共同研究では人的交流が非常に盛んであり、日本からタイ、フィリピンに 17 人の学生が渡航し国際ワークショップで口頭発表を行い、3 人が 1~2 カ月留学した。また、10 名の大学院生を日本側で交換留学生として半年~1 年受け入れた。これらの学生交流によって、互いに留学生が増加するといった波及効果が今後徐々に表れてくると考えている。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
 Japan – Thailand, Philippines Joint Research Program
 Executive Summary of Final Report

1. Project Title : 「Development of Functional Nanocarbon-Based Catalysts for Biomass Conversion Processes」
2. Project Period : 11, 2014 ~ 3, 2018
3. Main Participants :

Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role
PI	Tetsuya Kida	Professor	Kumamoto University	Catalyst development
Co-PI	Armando Quitain	Assistant Professor	Kumamoto University	Microwave technology development
Co-PI	Mitsuru Sasaki	Associate Professor	Kumamoto University	Supercritical fluid technology development
Total number of participating researchers in the project:				18

Thai-side

	Name	Title	Affiliation	Role
PI	Artiwan Shotipruk	Associate Professor	Chulalongkorn University	Process design
Co-PI	Navadol Laosiripojana	Professor	King Mongkut's University of Technology, Thonburi	Catalyst development
Co-PI	Panatpong Boonnoun	Lecturer	Naresuan University	Catalyst development
Total number of participating researchers in the project:				11

Philippine-side

	Name	Title	Affiliation	Role
PI	Joseph Auresenia	Professor	De La Salle University-Manila	Catalyst development
Co-PI	Luis Razon	Professor	De La Salle University-Manila	Process design
Co-PI	Pag-Asa Gaspillo	Professor	De La Salle University-Manila	Process design
Total number of participating researchers in the project:				11

4. Scope of the joint project

This collaborative research aims to synthesize nanocarbon materials such as graphene oxide, carbon nanotube and hydrothermal carbon, and utilize them for efficient conversion of vast biomass resources into useful compounds under special reaction field of supercritical fluid and microwave irradiation.

5. Outcomes of the joint project

5-1 Intellectual Merit

Japan: The Japan team had successfully utilized the synergy of graphene oxide (GO) and microwave (MW) irradiation for cellulose depolymerization and biodiesel production, including glycerol conversion into fuel additives. The use of sub- and supercritical fluid as a solvent has also been investigated. Results indicated that microcrystalline cellulose can be effectively depolymerized into glucose, generating yields as high as 73% in 1 h. GO can effectively convert free fatty acid to biodiesel with 99% yield in 3 min, but would require

functionalization with sodium silicate to obtain 99% conversion of the triglyceride in 30 min. Other related works that have been carried out include nitrogen-functionalization of GO obtaining 11% N-doping level (the highest reported so far) and its application to CO₂ capture, liquefaction of oil palm biomass into bio-oil obtaining higher yield compared to metal oxide-based catalysts and hydrolysis of polyphenols to remove the sugar moieties.

Thailand: The Thai team had successfully synthesized and characterized sulfonated hydrothermal carbon-based acid catalyst from glucose and applied this to cellulose hydrolysis and fructose dehydration reaction obtaining 43% of glucose yield, and 87% of fructose conversion, respectively. The yield is better compared to conventionally synthesized hydrothermal carbon acid catalyst via incomplete carbonization in sulfuric acid, obtaining highest sugar yield of 40% from the hydrothermal hydrolysis of eucalyptus chips in 5 min. The possibility of enhancing the biomass conversion yield by the application of the catalyst with the addition of chromium chloride was also evaluated for the production of HMF and levulinic acid from cellulose in single and biphasic systems.

Philippines: The Philippine team has successfully synthesized carbon nanotubes from indigenous materials such as coconut shell and applied this to the synthesis of biodiesel production from microalgae, kenaf and kakawate seeds using microwave irradiation. Determination of the mechanism pertaining to the reaction and estimation of the parameters have also been studied. Supercritical carbon dioxide extraction apparatus has also been built and applied to extraction of oil feedstock for biodiesel production. The research outputs have been disseminated by journal publication and in various conferences around the region, some of which have been organized by the research team.

5-2 Synergy through the Collaboration

Workshops were jointly organized every year in Japan, Thailand, and Philippines.

In Japan: 1) Joint International Symposium on 「Regional Revitalization and Innovation for Social Contribution」 and 「e-Asia Functional Materials and Biomass Utilization」 2015, October 1, 2015. (Fukuoka, Japan). 2) Joint International Symposium on 「Regional Revitalization and Innovation for Social Contribution」 and 「e-Asia Functional Materials and Biomass Utilization」 2016, December 7, 2016. (Fukuoka, Japan)

In Thailand: 1) Development of Functional Nanocarbon-Based Catalyst for Biomass Conversion Processes, the e-ASIA Joint Research Program (e-ASIA JRP), September 19-20, 2016, Thailand.

In Philippines: 1) DOST East Asia organized the Asian Federation of Biotechnology (AFOB) Regional Symposium 2017 held last February 9-11, 2017 at DLSU, Manila, Philippines

5-3 Potential Impacts on Society

Carbon-based catalysts offer tremendous opportunities as carbon is cheap, earth-abundant, and stable. In addition, its electronic and chemical properties can be tuned easily. Our design of graphene oxide catalysts leads to creating a new class of heterogeneous catalysts for the conversion of biomass to value-added chemicals.

We had very active research and student exchanges among the participating research teams. The Japan team sent 3 students to the Thai side as exchange students for 1-2 months and sent 17 students to participate co-organized workshops that were held in Thailand and Philippines. The Japan team accepted 6 students from the Thai team and 4 students from the Philippine team as exchange students, who studied in Japan for 6 to 12 months. They largely contributed to the advance of the collaborative research project. Even after the project has been completed, the research exchanges will continue, and will be extended to include researchers from other countries especially in the Southeast Asian region. In this perspective, our collaboration would greatly contribute to the realization of an expanded biomass-based society in the region.

共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

*原著論文 (相手側研究チームとの共著論文)

- 1) F. H. Baldovino, A. T. Quitain, Nathaniel P. Dugos, Susan A. Roces, M. Koinuma, M. Yuasa and T. Kida, Synthesis and characterization of nitrogen-functionalized graphene oxide in high-temperature and high-pressure ammonia, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 113924-113932.
DOI: 10.1039/C6RA22885B
- 2) C.J.U. Co, A.T. Quitain, J.Q. Borja, N.P. Dugos, M. Takafuji, T. Kida, Synthesis and characterization of hybrid composite aerogels from alginic acid and graphene oxide, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **2017**, 206, 012053.
DOI: 10.1088/1757-899X/206/1/012053
- 3) A. T. Quitain, Y Sumigawa, E. G. Mission, M. Sasaki, S. Assabumrungrat, T. Kida, Graphene Oxide and Microwave Synergism for Efficient Esterification of Fatty Acids, *Energy Fuels*, **2018**, 32, 3599–3607.
DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b00119
- 4) P. Wataniyakul, P. Boonnoun, A. T. Quitain, M. Sasaki, T. Kida, N. Laosiripoj, A. Shotipruk, Preparation of hydrothermal carbon as catalyst support for conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural, *Catalysis Communications*, **2018**, 104, 41-47.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.10.014>
- 5) P. Wataniyakul, P. Boonnoun, A. T. Quitain, T. Kida, N. Laosiripoj, A. Shotipruk, Preparation of hydrothermal carbon acid catalyst from defatted rice bran, *Industrial Crops and Products*, **2018**, 117, 286-294.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.03.002>

*原著論文 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文)

- 1) B. Ali, S. Yusup, T. Quitain, R.N.M. Kamil, Y. Sumigawa, M. Ammar, T. Kida, Pretreatment and Bentonite-based Catalyzed Conversion of Palm-rubber Seed Oil Blends to Biodiesel, *Procedia Engineering*, **2016**, 148, 501-507.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.539>
- 2) A. Miyamoto, Y. Kuwaki, T Sano, K. Hatakeyama, A. Quitain, M. Sasaki, T. Kida, Solid Electrolyte Gas Sensor Based on a Proton-Conducting Graphene Oxide Membranes, *ACS Omega*, **2017**, 2, 2994–3001.
DOI: 10.1021/acsomega.7b00239
- 3) E. G. Mission, A. T. Quitain, M. Sasaki, T. Kida, Synergizing graphene oxide with microwave irradiation for efficient cellulose depolymerization into glucose, *Green Chemistry*, **2017**, 19, 3831-3843.
DOI: 10.1039/C7GC01691C

2. 学会発表

*口頭発表 (相手側研究チームとの連名発表)

発表件数 : 計 7 件 (うち招待講演 : 計 0 件)

*口頭発表 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表)

発表件数 : 計 41 件 (うち招待講演 : 計 7 件)

*ポスター発表 (相手側研究チームとの連名発表)

発表件数 : 計 0 件

*ポスター発表 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表)

発表件数 : 計 13 件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

- 1) さくらサイエンス講演会「バイオマス資源の有効利用」、主催者 : 熊本大学木田研究室、熊本大学、熊本市、日本、2015年3月5日、参加人数 74 名程
- 2) Joint International Symposium on 「Regional Revitalization and Innovation for Social Contribution」 And 「e-ASIA Functional Materials and Biomass Utilization 2015 (J.I.S.R.I e-ASIA 2015)」、主催者 : 地域振興学会 (組織委員長 木田徹也 (熊本大学・教授))、田川、福岡、2015年10月1~2日、参加人数 30 名程
- 3) さくらサイエンス講演会「東アジアおよび ASEAN 諸国におけるバイオマス有効利用に関する多国間技術交流」、主催者 : 熊本大学木田研究室、熊本大学、熊本市、日本、2015年10月3日、参加人数 35 名程
- 4) さくらサイエンス講演会「Empowering ASEAN Woman Chemical Engineering Educators for Integrated Regional Biomass Utilization」、主催者 : 熊本大学木田研究室、熊本大学、熊本市、日本、2016年2月24日、参加人数 40 名程
- 5) The e-ASIA Joint Research Program (e-ASIA JRP) Project Workshop、主催者 : Chulalongkorn University and NASDA、バンコク、タイ、2016年9月19~20日、参加人数 90 名程
- 6) さくらサイエンス講演会「ASEAN バイオマス有効利用のための多国間・関連諸科学的アプローチ」、主催者 : 熊本大学木田研究室、熊本大学、熊本市、日本、2016年12月5日~2016年12月6日、参加人数 45 名程
- 7) Joint International Symposium on 「Regional Revitalization and Innovation for Social Contribution」 And 「e-ASIA Functional Materials and Biomass Utilization 2016 (J.I.S.R.I e-ASIA 2016)」、主催者 : 地域振興学会 (組織委員長 木田徹也 (熊本大学・教授))、田川、福岡、2016年12月7~8日、参加人数 80 名程
- 8) 9th Asian Federation of Biotechnology (AFOB) REGIONAL SYMPOSIUM (ARS 2017) in conjunction with DOST East Asia 4th National Workshop 2017、主催者 : De LaSalle University and DOST、マニラ、フィリピン、2017年2月9~11日、参加人数 250 名程
- 9) さくらサイエンス講演会、主催者 : 熊本大学木田研究室、熊本大学、熊本市、日本、2017年6月29日、参加人数 30 名程
- 10) Joint International Symposium of Regional Revitalization and Innovation for Social Contribution 2017、主催者 : De LaSalle University and DOST and 地域振興学会、マニラ、フィリピン、2017年10月26~29日、参加人数 200 名程

4. 研究交流の実績

【合同ミーティング】

- ・2015年2月3-4日：キックオフミーティング、チュラロンコーン大学化学工学科、バンコク、タイ
- ・2015年2月23日：フィリピンチームとのミーティング、デラサール大学化学工学科、マニラ、フィリピン
- ・2015年7月29日：タイチームとのミーティング、チュラロンコーン大学化学工学科、バンコク、タイ
- ・2015年10月12日：タイおよびフィリピンチームとのミーティング、NASDA、バンコク、タイ
- ・2016年8月30日：タイチームとのミーティング、チュラロンコーン大学化学工学科、バンコク、タイ
- ・2017年2月10日：タイおよびフィリピンチームとのミーティング、デラサール大学、マニラ、フィリピン

【学生・研究者の派遣、受入】

- ・2015年3月：フィリピンチームから学生1名、教員1名、タイチームから学生2名、教員1名が1週間熊本大学に滞在した。
- ・2015年6月：フィリピンチームから学生1名が1年間熊本大学に留学した。
- ・2015年8,9月：日本チームから学生2名がチュラロンコーン大学にそれぞれ1カ月と2カ月留学した。
- ・2015年10月：フィリピンチームから学生2名が半年間熊本大学に留学した。
- ・2015年10月：フィリピンチームから学生1名、タイチームから学生1名、教員1名が1週間熊本大学に滞在した。
- ・2016年2月：タイチームから学生2名が1年間熊本大学に留学した。
- ・2016年2月：フィリピンチームから教員2名、タイチームから教員1名が1週間熊本大学に滞在した。
- ・2016年9月：日本チームから学生1名がチュラロンコーン大学に1カ月留学した。
- ・2016年10月：タイチームから学生1名が8カ月熊本大学に留学した。
- ・2016年12月：フィリピンチームから学生1名、タイチームから学生1名が1週間熊本大学に滞在した。
- ・2017年1月：タイチームから学生1名が1年間熊本大学に留学した。
- ・2017年2月：タイチームから学生1名が1年間熊本大学に留学した。
- ・2017年6月：フィリピンチームから学生1名、タイチームから学生1名、教員1名が1週間熊本大学に滞在した。
- ・2017年10月：フィリピンチームから学生1名が1年間熊本大学に留学した。
- ・2017年10月：タイチームから学生1名が半年間熊本大学に留学した。

5. 特許出願

研究期間累積出願件数：0件

6. 受賞・新聞報道等

- 1) 優秀研究発表賞、宮本杏未、酸化グラフェン膜を用いた水素センシング、第52回化学関連支部合同九州大会、福岡県北九州市、2015/6/27
- 2) ポスター賞、澄川佳史、マイクロ波を用いた炭素系触媒法によるバイオディーゼル製造技術の開発、第26回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会、佐賀県伊万里市、2015/7/18

- 3) ポスター賞、宮本杏未、Hydrogen sensor using graphene oxide membrane、J.I.S.R.I e-ASIA 2015、福岡県田川市、2015/10/1
- 4) 口頭発表賞、澄川佳史、DEVELOPMENT OF MICROWAVE-ASSISTED BIODIESEL PRODUCTION USING FUNCTIONALIZED CARBON BASED CATALYST、Joint International Symposium on 「Regional Revitalization and Innovation for Social Contribution」 And 「e-ASIA Functional Materials and Biomass Utilization 2015 (J.I.S.R.I e-ASIA 2015)、福岡県田川市、2015/10/1
- 5) 口頭発表賞、澄川佳史、Graphene Oxide-Catalyzed Fatty Acid Esterification Under Microwave Irradiation、The e-ASIA Joint Research Program (e-ASIA JRP) Project Workshop、Bangkok, Thailand、2016/9/19
- 6) Oral Presentation Award、Azumi Miyamoto Planar-type hydrogen sensor using proton conducting graphene oxide、The 29th International Symposium on Chemical Engineering、宮崎市、2016/12/3
- 7) Excellent Oral Presentation Award、Elaine Mission、Leveraging Synergies between Graphene Oxide and Microwave for Cellulose Depolymerization、Joint International symposium on Regional Revitalization and Innovation for Social Contribution and e-Asia Functional Materials and Biomass Utilization 2016、Tagawa City、Fukuoka、Japan、2016/12/7
- 8) 奨励賞、帆保拓登、酸化グラフェンを用いたマイクロウェーブ加熱によるルチンからのケルセチンと β -ルチノースの高収率生産、第 26 回日本 MRS 年次大会、神奈川県横浜市、2016/12/22
- 9) 優秀賞、桑木裕大、酸化グラフェン膜を用いた水蒸気の電解による水素製造、第 8 回酸化グラフェンシンポジウム、熊本県熊本市、2017/6/30
- 10) Excellent Poster Award、Elaine Mission、Hydrolytic Depolymerization of Polysaccharides using Microwave-Graphene Oxide Synergism、54th Joint meeting of Kyushu Branches of Chemistry Related Societies、Kitakyushu International Conference Hall、Kitakyushu、2017/7/1
- 11) BEST ORAL PRESENTATION、Elaine G. Mission、Graphene-based Carbocatalyst in Synergy with Microwave Irradiation for Cellulose Depolymerization、Joint International Symposium on 「Regional Revitalization and Innovation for Social Contribution」 and 「e-ASIA Functional Materials and Biomass Utilization 2017、Manila, Philippines、2017/10/28
- 12) The HOPE Award、Elaine G. Mission、Integrated Cellulose Depolymerization and Graphene Oxide reduction under Microwave-Hydrothermal Conditions、the 10th HOPE meeting with Nobel Laureates、Yokohama Bay Hotel Tokyu、Yokohama、Japan、2018/3/15

7. その他

【市民向けアウトリーチ活動】

・2017 年 11 月 25 日：サイエンスアゴラ<アジアと日本：高校生・留学生・研究者と考える「社会と科学」のかたち>トークセッションにて、来場高校生・市民に本プログラムの国際共同研究を紹介した。