

令和3年度 未来研究ラボシステム 研究成果報告書

研究種目：個人研究

研究期間：令和3年4月～令和4年3月

研究課題名：大気中で安定かつ高活性な金属-非金属合金ナノ粒子の開発とリグノセルロース分解への応用

ラボ長

所属：物質創成専攻化学工学領域水垣研究室

氏名：山口渉

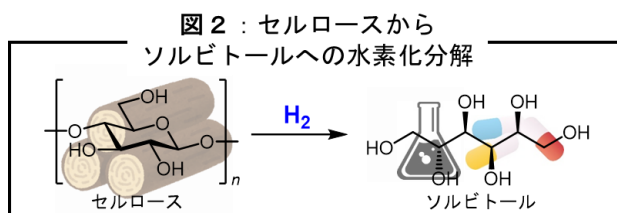
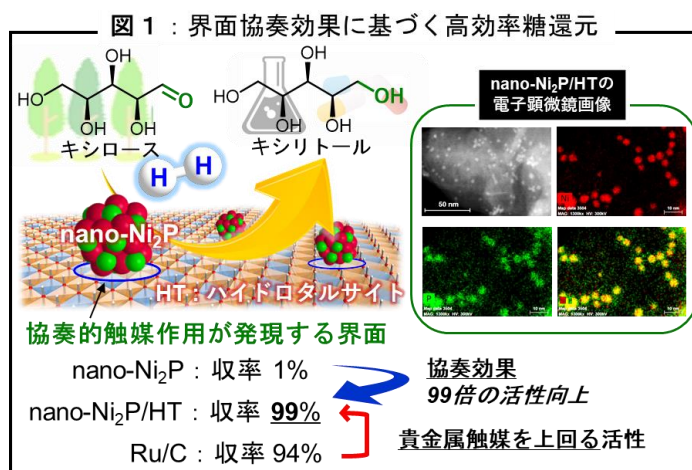
本研究の目的は、「大気中で安定かつ高活性な金属-非金属合金ナノ粒子を用いた、バイオマス由来リグノセルロースの高効率水素化分解による有用化合物の合成」を行うものである。天然に豊富に存在するリグノセルロースの必須資源化は、化石燃料の代替法を確立する上で非常に重要な研究領域である。そこで、温和な条件下での水素化分解を実現し、既存プロセスを置き換える画期的な環境低負荷型水素化手法を提案する。

研究成果

申請者らは、リンとニッケルを融合・ナノ粒子化したリン化ニッケルナノ合金(nano-Ni₂P)が、液相水素化反応において従来の金属ナノ触媒にはない高い触媒活性が発現することを見出してきた。この nano-Ni₂P は種々の機能性材料へと固定化することで、従来の錯体触媒や固体触媒を凌駕する非常に高い触媒活性・選択性が発現する。例えば、層状複水酸化物であるハイドロタルサイト (HT: Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O) に nano-Ni₂P を分散担持した触媒 (nano-Ni₂P/HT) を開発し、世界で初めて非貴金属触媒による常温または常圧水素下でのキシロースの高効率な還元反応を実現した (図1、*Eur. J. Inorg. Chem.*, 2021. [表紙に選定](#))。nano-Ni₂P/HT の触媒回転数 (TON=960) は、世界最高値を示し、既存の工業触媒である

Raney Ni に比べ 200 倍高く、貴金属触媒である Ru/C をも上回る。また、本触媒は実用的な観点から重要な高濃度の糖水溶液 (50 wt%) にも適用でき、反応後の触媒は高活性を維持したまま再使用が可能である。nano-Ni₂P/HT は Raney Ni とは異なり、発火性がなく、予備還元も不要である。したがって、nano-Ni₂P/HT 触媒による糖還元は、高活性・耐久性・安全性を兼ね備えた次世代型触媒反応系といえる。

nano-Ni₂P 触媒の高い水素化能を利用して、セルロースの水素化分解による直接ソルビトール合成 (図2) を検討した。その結果、温和な反応条件下においてソルビトールを高収率で与えることを見出した。また、同一条件下において、既存の Ni あるいは Ru 触媒を用いても反応が全く進行しなかった。今後、更なる触媒の改良および適用基質を拡大することにより、本触媒系の有効性を実証していきたい。



キーワード：リグノセルロース、水素化分解、ナノ粒子、合金

研究経費（R3年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
155,760円	20,240円	0円	0円	0円	176,000円

共同研究者等

(1) 共同研究者（氏名・所属）

水垣共雄教授・物質創成専攻化学工学領域

満留敬人准教授・物質創成専攻化学工学領域

(2) 研究協力者（氏名・所属・学年（学生の場合））

徐航・物質創成専攻化学工学領域水垣研究室・D2

発表論文等（令和4年3月31日現在）

〔雑誌論文〕

1) H. Xu, **S. Yamaguchi**, T. Mitsudome, T. Mizugaki, A Copper Nitride Catalyst for the Efficient Hydroxylation of Aryl Halides under Ligand-free Conditions. *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, *19*, 6593–6597.

[表紙に選定、SYNFACTS \(2021, 17, 1254\)に選定](#)

2) **S. Yamaguchi**, T. Mizugaki, T. Mitsudome, Efficient D-Xylose Hydrogenation to D-Xylitol over a Hydrotalcite-Supported Nickel Phosphide Nanoparticle Catalyst. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, *2021*, 3327–3331. [表紙に選定](#)

3) M. Sheng, **S. Yamaguchi**, A. Nakata, S. Yamazoe, K. Nakajima, J. Yamasaki, T. Mizugaki, T. Mitsudome, Hydrotalcite-Supported Cobalt Phosphide Nanorods as a Highly Active and Reusable Heterogeneous Catalyst for Ammonia-Free Selective Hydrogenation of Nitriles to Primary Amines. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2021**, *9*, 11238–11246. [表紙に選定](#)

4) H. Ishikawa, **S. Yamaguchi**, A. Nakata, K. Nakajima, S. Yamazoe, J. Yamasaki, T. Mizugaki, T. Mitsudome, Phosphorus-Alloying as a Powerful Method for Designing Highly Active and Durable Metal Nanoparticle Catalysts for the Deoxygenation of Sulfoxides: Ligand and Ensemble Effects of Phosphorus. *JACS Au*, **2022**, *2*, 419–427. [表紙に選定、プレスリリース、日刊工業新聞掲載](#)

5) K. Sakoda, **S. Yamaguchi**, T. Mitsudome, T. Mizugaki, Selective Hydrodeoxygenation of Esters to Unsymmetrical Ethers over a Zirconium Oxide-Supported Pt–Mo Catalyst. *JACS Au*, **2022**, accepted. (DOI: org/10.1021/jacsau.1c00535) [表紙に選定、プレスリリース、日刊工業新聞掲載](#)

〔招待講演〕

1) **山口 渉**, 満留敬人, 水垣共雄, 単糖・二糖類の還元反応に高活性を示すリン化ニッケルナノ粒子触媒の開発, 第51回石油・石油化学討論会 函館大会 2B12, 2021/11/12.

2) **山口 渉**, スズおよびリン化ニッケル合金を用いた協奏的触媒作用に基づく高効率糖変換, 大阪市立大 人工光合成研究拠点 第7回講演会, 2022/01/25.

外部資金獲得状況・申請状況

令和3-5年度 JSPS 科研費 基盤研究 C (代表)「金属-非金属合金ナノ粒子触媒の開発とリグノセルロース高効率水素化分解への応用」