

リグノセルロースのバイオマス変換反応触媒の創出

熊本大学 大学院先端機構*

関根 良博

1. はじめに

現代社会を支える化学産業は、これまで一貫して石油をはじめとする化石資源に強く依存して発展してきた。特に我が国においては、化学製品の製造に使用される原料の大部分が石油由来であり、全石油消費量の約 23%が化学品原料として利用されていると報告されている。このような背景のもと、化学産業は化石資源の大量消費産業であると同時に、温室効果ガスの排出源としても大きな責任を担っている。

近年、地球温暖化問題の深刻化や持続可能な社会の実現に向けた取り組みが世界的に加速する中で、こうした構造の転換が急務とされている。国内外で二酸化炭素 (CO₂) 排出削減を中心としたカーボンニュートラル戦略が推進されており、その一環として再生可能な資源への原料転換、特にバイオマスの利活用が注目されている。バイオマスは、植物が大気中の CO₂を光合成により固定化して形成された再生可能な有機資源であり、その利用は炭素循環の観点からも持続可能性に優れる。¹⁾

中でも、リグノセルロースは木質系バイオマスの主要構成成分であり、セルロース、ヘミセルロース、リグニンから成る複雑な高分子複合体である。²⁾特に森林資源の豊富な我が国では、間伐材や製材廃棄物、農業残渣など未利用のリグノセルロース資源が大量に存在しており、これらを有効活用する技術開発が喫緊の課題とされている。しかしながら、リグノセルロースはその構造的・化学的特性により極めて安定で不活性であるため、分解や変換が困難であり、触媒反応による有用化学品への変換は技術的に大きなチャレンジを伴う。

欧州や米国、中国などの主要国では、国家戦略としてリグノセルロース由来バイオマスの有効利用に取り組んでおり、公的資金を投じた大規模な研究開発プロジェクトが進行している。たとえば、米国エネルギー省 (DOE) による「Bioenergy Technologies Office」や、EU の「Horizon Europe」計画においても、リグノセルロースの精密変換技術は注力分野の一つに位置づけられている。これにより、将来的には数兆円規模のバイオマス由来化学品市場が形成されると予測されており、国際的な技術開発競争が激化している。

一方で、日本国内においてもリグノセルロース系バイオマスの変換技術に関する研究は数多く実施されているが、依然として多くの課題を抱えている。特に、セルロースやリグニンといった構成成分は水や有機溶媒に不溶であり、その高い結晶性や架橋構造に起因して反応性が低い。このため、従来の触媒系では十分な反応性を示さず、生成物の選択性も制御困難であるという技術的限界に直面している。また、リグニンは芳香族ポリマーであり、構造の不均一性や反応経路の複雑さが実用化の障壁となっている。

このような中、近年ではメソポーラスカーボンや金属ナノ粒子、金属錯体を用いた新規な触媒設計が進められており、一定の成果が報告されている。たとえば、酸化還元活性を有する金属種をカーボンマトリックスに担持することで、リグノセルロースの分解反応を穏やかに進行させる研究も注目されている。しかしながら、依然として変換効率や生成物の高選択的な取得、

反応条件の温和化といった点では改良の余地が大きく、バイオ燃料、バイオプラスチック、さらには高機能性バイオ薬品といった実用的製品への応用には至っていないのが現状である。

このような背景を踏まえ、本研究では「リグノセルロースのバイオマス変換反応触媒の創出」をテーマに掲げ、持続可能な資源循環型社会の実現に資する新たな触媒システムの開発を目指した。具体的には、リグノセルロースの構成成分に対して選択的かつ効率的に作用する触媒の設計指針を構築し、実用的な変換反応を可能とする触媒の開発に取り組んだ。

2. 研究内容

本研究では、リグノセルロース系バイオマスの変換反応を高効率かつ温和な条件で実現するための新規触媒材料として、酸化グラフェン（graphene oxide, GO）に着目した。GOは二次元層状の炭素ナノ材料であり、その表面にはエポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基など多様な酸素官能基が高密度に存在している（図1）。³⁾これら酸素官能基の種類や量、酸化度は触媒材料開発の合成手法によってある程度設計、制御することができる。これらの官能基は、酸触媒や水素結合供与体として作用し得るため、酸無機触媒や強酸性樹脂とは異なる、より選択的かつ温和な反応場を提供することが可能である。加えて、ナノサイズのシート状構造により高い比表面積を示し（図2）、基質との接触効率が良好であることも触媒性能の向上に寄与している。

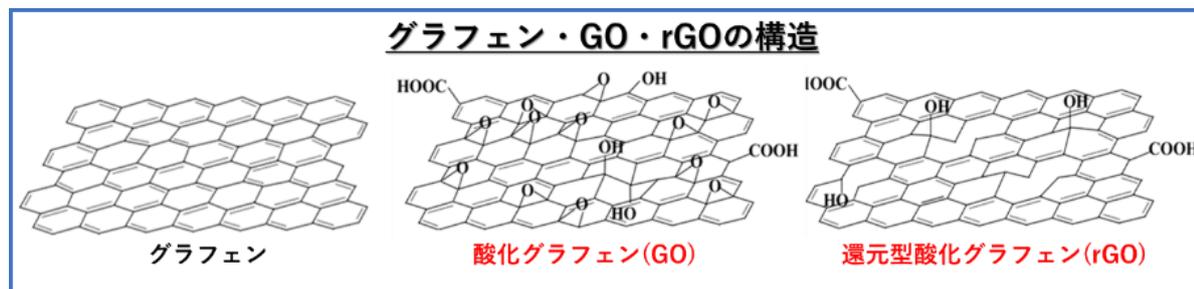


図1 本研究で対象とした酸化グラフェン(GO)およびその還元体(rGO)の構造模式図。二次元平面を有する炭素材料であり、表面官能基を有する。

まず、モデル基質としてセルロースを用いた変換反応を系統的に検討し、GOを基盤としたハイブリッド触媒の開発を行った。GOを黒鉛の化学酸化により合成した。GOと金属イオンとの複合化を行い、各種還元手法を検討することで触媒反応の効率と、最適な触媒材料との相関を検討し、適切なGOハイブリッド触媒を見出した（図2）。

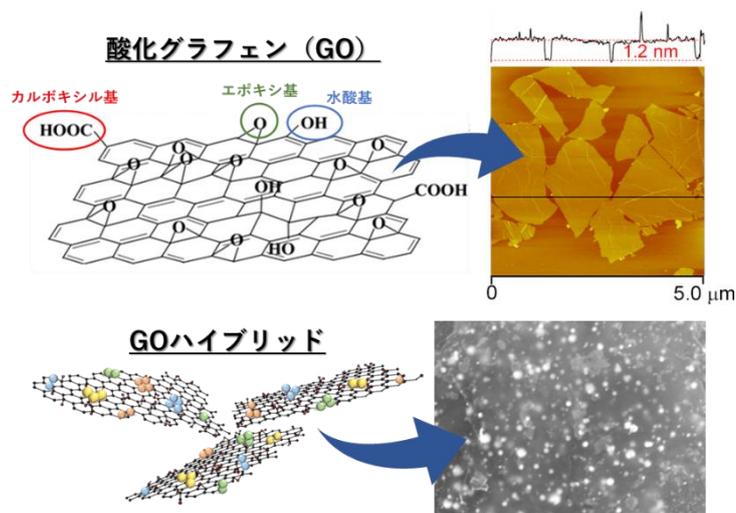


図2 GOおよびGOハイブリッドの構造

我々は以前、無機金属酸化物クラスターであるポリ酸を触媒として用いて、バイオマスであるキチンを有用な化学物質である 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF)へと変換可能であることを報告している。5-HMF は、次世代バイオ燃料や高機能性ポリマーの前駆体として期待される化合物であり、その選択的合成はこれまで高温・高圧条件や複雑な触媒系を必要としてきた。また、この触媒反応は、マイクロウェーブを用いた one-pot 合成によって、簡便に変換を達成している。バイオマス変換反応にマイクロ波を用いることで比較的低温での反応、および時間の短縮が可能である。また水溶媒で『one-pot 反応』で行うために、低環境負荷な新たな触媒反応を開拓することができる。⁴⁾⁵⁾

また、グルコースに対して、Fe や Ni, Co などの種々の金属イオンとの GO ハイブリッドを触媒材料として用いた分解反応を見出している。⁶⁾また、別グループから貴金属を含む GO ハイブリッドにおける高効率触媒活性に関する研究が報告されている。⁷⁾⁸⁾

そこで、本研究でも同様に、マイクロウェーブを用いて GO ベース触媒によるセルロース分解反応を検討した。前処理をしたセルロースに対して、触媒量・反応時間・反応温度を検討した実験を通じて、最適な条件を試行錯誤により見出した。その結果、セルロースからバイオ燃料前駆体として注目されている化学物質への変換反応を高効率で達成することに成功した。HPLC により触媒反応後の定性・定量分析を行い、バイオマス変換効率を算出し、水系反応溶媒において高い変換率を示す触媒開発に成功した。

*2025.4 より熊本大学大学院先端科学研究部に所属

3. まとめ

本研究では、バイオマス利用を実現するために必要となる、高効率バイオマス分解触媒の開発を目指し、安価で低環境負荷である炭素材料からなるバイオマス触媒反応の探索を行った。研究を通じて、バイオマスから有用な化学物質への変換反応を実現し得る GO ベースの触媒を見出した。今後は、触媒を最大限に活用可能な反応条件の最適化を行うとともに、他のバイオマス触媒反応を可能とする触媒開発を進めていく。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) K. Kurita *Mar. "Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans" *Biotechnol.*, 2006, **8**, 203*
- 2) D. M. Alonso, S. G. Wettstein and J. A. Dumesic, "Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass" *Green Chem.*, 2013, **15**, 584—595
- 3) M. R. Karim, H. Shinoda, M. Nakai, K. Hatakeyama, H. Kamihata, T. Matsui, T. Taniguchi, M. Koinuma, K. Kuroiwa, M. Kurmoo, Y. Matsumoto, S. Hayami, "Electrical Conductivity and

- Ferromagnetism in a Reduced Graphene-Metal Oxide Hybrid”, *Adv. Funct. Mater.*, 23, 323-332(2013).
- 4) Md. S. Islam, M. Nakamura, N. N. Rabin, M. A. Rahman, M. Fukuda, Y. Sekine, J. N. Beltramini, Y. Kim, S. Hayami, “Microwave-assisted catalytic conversion of chitin to 5-hydroxymethylfurfural using polyoxometalate as catalyst” *RSC Adv.*, 12(1), 406-412 (2022).
 - 5)E. G. Mission, A. T. Quitain, M. Sasaki, T. Kida, “Synergizing graphene oxide with microwave irradiation for efficient cellulose depolymerization into glucose “, *Green Chem.*, 2017, 19, 3831-3843
 - 6) Y. Hirano, J. N. Beltramini, A. Mori, M. Nakamura, M. R. Karim, Y. Kim, M. Nakamura, S. Hayami, “Microwave-assisted catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using "three dimensional" graphene oxide hybrid catalysts”, *RSC Adv.*, 10(20), 11727-11736 (2020).
 - 7) A. R. Siamaki, A. E. R. S. Khder , V. Abdelsayed , M. S. El-Shall and B. F. Gupton , “Microwave-assisted synthesis of palladium nanoparticles supported on graphene: A highly active and recyclable catalyst for carbon–carbon cross-coupling reactions“*J. Catal.*, 2011, **279** , 1 —11
 - 8) J. Wang , X. B. Zhang , Z. L. Wang , L. M. Wang and Y. Zhang , “Rhodium–nickel nanoparticles grown on graphene as highly efficient catalyst for complete decomposition of hydrous hydrazine at room temperature for chemical hydrogen storage“*Energy Environ. Sci.*, 2012, **5** , 6885 —6888

リグノセルロースのバイオマス変換反応触媒の創出

熊本大学 大学院先端機構*

関根 良博

現代社会を支える化学産業は、これまで一貫して石油をはじめとする化石資源に強く依存して発展してきた。特に我が国においては、化学製品の製造に使用される原料の大部分が石油由来であり、全石油消費量の約 23%が化学品原料として利用されていると報告されている。このような背景のもと、化学産業は化石資源の大量消費産業であると同時に、温室効果ガスの排出源としても大きな責任を担っている。本研究では、リグノセルロースの構成成分に対して選択的かつ効率的に作用する触媒の設計指針を構築し、実用的な変換反応を可能とする触媒の開発に取り組んだ。

本研究では、リグノセルロース系バイオマスの変換反応を高効率かつ温和な条件で実現するための新規触媒材料として、酸化グラフェン (graphene oxide, GO) に着目した。GO は二次元層状の炭素ナノ材料であり、その表面にはエポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基など多様な酸素官能基が高密度に存在している。これら酸素官能基の種類や量、酸化度は触媒材料開発の合成手法によってある程度設計、制御することができる。これらの官能基は、酸触媒や水素結合供与体として作用し得るため、酸無機触媒や強酸性樹脂とは異なる、より選択的かつ温和な反応場を提供することが可能である。加えて、ナノサイズのシート状構造により高い比表面積を示し、基質との接触効率が良好であることも触媒性能の向上に寄与している。

マイクロウェーブを用いて GO ベース触媒によるセルロース分解反応を検討した。前処理をしたセルロースに対して、触媒量・反応時間・反応温度を検討した実験を通じて、最適な条件を試行錯誤により見出した。その結果、セルロースからバイオ燃料前駆体として注目されている化学物質への変換反応を高効率で達成することに成功した。

*2025.4 より熊本大学大学院先端科学研究部に所属