

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05146

研究課題名(和文)有機-無機ハイブリット材料からなる新規な貴金属フリーアンモニア合成触媒の開発

研究課題名(英文)Ammonia synthesis over precious metal-free inorganic-organic hybrid catalysts

研究代表者

吉田 暁弘(Akihiro, Yoshida)

弘前大学・地域戦略研究所・准教授

研究者番号：30514434

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：申請者らが開発中の水素化リチウムと共役系高分子材料の複合体は、温和な条件下でアンモニアを合成する触媒になることが期待される。初年度の取り組みにより、水素化リチウムとポリ(p-フェニレン)からなる複合体が窒素と水素からのアンモニア合成活性を示すことを明らかとし、さらに二年度目の検討により、本複合体にTiやCoといった遷移金属を添加することで活性が10-100倍に向上することを明らかとした。三年度目は、1000 m²/g程度の極めて高い表面積を有する共役系高分子を用いた触媒を合成することで、更なる高活性化について検討を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

申請者らが開発中の水素化リチウムと共役系高分子材料の複合体は、温和な条件下で窒素を活性化できる活性なリチウム種を生成するため、地球人口を支える重要な物質であるアンモニアの合成における消費エネルギーを削減可能な新たな触媒として期待される。窒素の活性化は、触媒反応の中でも最も難易度の高いものとされており、これを有機-無機複合体という新たな触媒材料で実現することは学術的に高い意義を有している。さらに高活性触媒の開発が成功裏に進捗することで、現在は大型プラントでしか生産できないアンモニアを、再エネを活用した地域の分散型のプラントで生産することができ、地域活性化や食料自給率の向上につながり得る技術である。

研究成果の概要(英文)：Applicability of the composite of an organic-inorganic hybrid material of conjugated macromolecule-lithium hydride for an ammonia synthesis catalyst has been investigated. At the first year, it was revealed that the composite formed with poly(p-phenylene) and lithium hydride catalytically promoted the production reaction of ammonia from molecular nitrogen and hydrogen. At the second year, it was found that addition of Ti and Co made the above-mentioned composite 10-100 times more active. For improving the catalytic performance more, the preparation of the composite by using a polyphenylene conjugated microporous polymer (PP-CMP), which has an extremely large surface area (~1000 m²/g) has been attempted at the last year.

研究分野：触媒化学

キーワード：アンモニア合成 有機 無機複合材料 貴金属フリー触媒 共役系高分子材料

1. 研究開始当初の背景

(1) アンモニア合成の重要性

アンモニアは、肥料、化学工業の基幹原料として全地球規模で多量に生産されており、その工業生産は、食糧の増産を通して地球上の人口を支える極めて重要な技術である。したがって、効率かつ資源的制約のないアンモニア合成技術の開発は極めて重要な課題である。さらにアンモニアは分子中に 17.8wt%もの水素を含有する上に容易に液化しハンドリング性にも優れることから、近年では水素・エネルギー貯蔵媒体としても注目されている。しかし、ハーバー・ボッシュ法に代表される現在主流のアンモニア製造プロセスでは、鉄触媒存在下で窒素と水素を 200~1000 気圧、400~600°C 程度の条件で反応させるため¹、加圧・加熱に伴う大きなエネルギー損失が生じている。一方で、秋鹿や尾崎らによって見いだされたルテニウム触媒では、5~10 気圧、400~500°C 程度のより温和な条件下でのアンモニア合成が可能である²。しかし、現在は資源量に限りがある白金族触媒からの脱却が化学者に課された一大課題であることから、ルテニウム触媒の高性能化によるルテニウム使用量の低減を目指す研究の他に、貴金属元素を一切使用しない効率的なアンモニア合成技術の開発も重要な課題であると考えられる。

(2) 背景技術とアンモニア合成への応用に関する着想

申請者らはクリーンなエネルギー源として着目される水素を高密度で貯蔵可能な材料として、水素化リチウム(LiH)と共役系高分子材料からなる有機無機複合材料を開発してきた³⁻⁶。この材料

の特徴は、複合化していない LiH に比べて大幅に低温で水素を放出可能なことである。これは、LiH 単独時には、水素放出時に起こるヒドリド(H-)からリチウムイオン(Li+)への電荷移動が極めて熱力学的に不利であるため高温を要するのに対し、共役系高分子材料と LiH を複合化することでヒドリドの電子を電子受容体である共役系高分子に移行することで水素放出に関する熱力学的要件が緩和されることによる(Fig. 1)。

申請者は、LiH と共役系高分子の複合体のさらなる応用について検討したところ、本材料がアンモニア合成触媒として適用可能ではないかと着想した。具体的には、Fig. 2 の触媒反応サイクルが実現することで、アンモニアが生成可能と推測した。Fig. 2 中の各サイクルを具体的に説明

すると、Step 1 は金属 Li と分子状窒素の反応で、室温以下の温度でも自発的に進行する。Step 1 における生成物である窒化リチウム(Li₃N)は高容量かつ低温で水素吸放出可能な水素吸蔵材料であり、Li₃N の水素化反応である Step 2 は水素吸蔵反応、リチウムアミドの水素化分解である Step 3 は水素

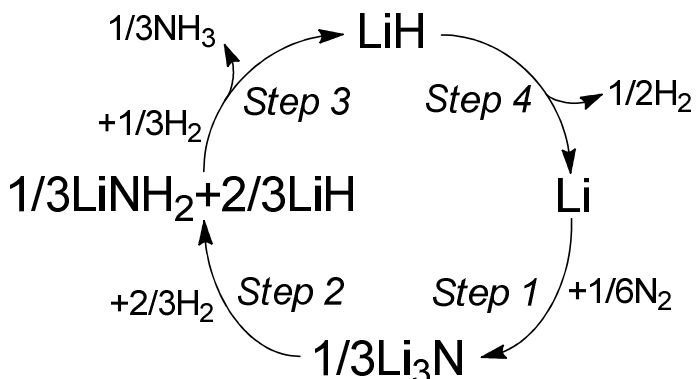


Fig. 2. Li を触媒元素としたアンモニア合成経路。

化時の脱アンモニアの副反応として両 step とも既によく知られた反応である。これらは、どこ

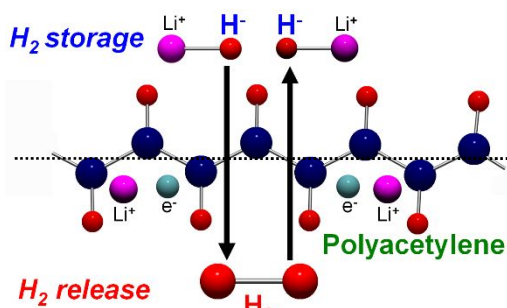


Fig. 1. LiH/ポリアセチレン(PA)複合材料における水素吸放出機構。

らも 250°C 程度の温度で進行する⁷。最後の Step 4 は、水素化リチウム(LiH)からの水素放出反応で吸熱的に進行する。本サイクルによるアンモニア合成を実現する上で問題となるのは、Step 4 の過程に通常 800~900°C もの高温を要することであり、この過程を低温化しない限り温和な条件下で本触媒サイクルを進行させることは困難である。まさに、LiH と共役系高分子の複合材料では、本過程を低温化することで水素放出を容易に進行させることに成功しており、したがって、アンモニア合成触媒としての有用性が期待された。

2. 研究の目的

本研究は、上述の着想、すなわち有機-無機複合材料である Li 化合物と共役系高分子材料の複合体という今まで触媒としての研究例がない材料を用いたアンモニア合成に取り組む目的で行われた。単に窒素の活性化という高難易度かつ社会的需要の極めて大きな反応に関する取り組みであるだけでなく、リチウムによる触媒的な窒素の活性化という新領域の化学を開拓する取り組みという側面もある。リチウムの他にマグネシウムの活用も想定されたが、リチウムやマグネシウムといった元素はこれまで固体触媒における活性元素としてほとんど注目されておらず、さらに固体触媒ではほとんど使用されることのない共役系高分子を組み合わせるものであり、本研究は現在の触媒研究の通念外の極めて高い独創性を有している。さらに、リチウムは現在のところ偏在性の高い鉱物資源から生産されているが、将来的に海水からの抽出が実現すれば可採量は飛躍的に増大する。このような普遍的な元素でハーバー・ボッシュ法よりも温和な条件下のアンモニア合成が実現できれば、資源的制約のない触媒で効率的なアンモニア合成を達成され、将来的に地球人口が増加しつつも鉱物・エネルギー資源が枯渇していく状況下でも人類人口を支えるためのアンモニアを供給することが可能になり得るものと期待される。

そこで、本研究の最初の目的は、i)実際に LiH と共役系高分子の複合材料がアンモニア合成触媒となり得ることの検証であり、続いて、ii)反応条件の最適化、iii)材料探索等も行い、工業的なアンモニア合成触媒と比肩するところまで触媒活性を高めることを目標とした。さらに、本研究の進捗により、有機-無機複合体の触媒としての応用を開拓し、将来的な新材料の開発への波及をもたらしことも期待して研究を行った。

3. 研究の方法

主に以下の i), ii)の項目を実施することで、目標の達成を目指す。

i)アンモニア合成最適条件の検討

予備的な検討により、LiH と共役系高分子材料の一種であるポリパラフェニレンの複合体の存在下、窒素と水素からアンモニアを触媒的に合成可能であることを確認した⁸。20 日間の反応中、反応速度の低下はなく、アンモニアの生成量が触媒中の Li 量の 3.5 倍に達したものの、現状では極めて低い生成速度($0.056 \text{ mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{mol}_{\text{Li}}^{-1} \cdot \text{day}^{-1} @ 400^\circ\text{C}$)しか実現できていない。既存のアンモニア合成触媒、例えば Fe 触媒ではアンモニア生成速度がアンモニア濃度に負の依存性を持ち、Ru 触媒では多くの場合、アンモニア生成速度が水素濃度に対して負の依存性を持つことが知られている。つまり、触媒種ごとに効率的に触媒能を発現する条件が異なっている。したがって、本触媒系においても、水素分圧、窒素分圧、アンモニア分圧とアンモニア生成速度の関係を綿密に調査し、効率的なアンモニア生成を実施するための条件を見いだすことが最も重要な課題であると考えられる。

ii)金属水素化物と共役系高分子材料の材料探索

金属水素化物と共役系高分子材料の複合体については水素吸蔵材料としての研究が先行しており、重量当たりの水素吸蔵容量を高めるため、軽金属の水素化物のみが共役系高分子材料との複合化対象となってきた。しかし、アルカリ金属、アルカリ土類金属やランタノイド、アルミニウム、チタン等、窒素と反応しうる活性な金属元素の水素化物は、いずれもアンモニア合成触媒能を示す可能性がある。したがって、幅広い金属元素と共役系高分子材料の複合体を調製し、アンモニア生成活性を中心とした多面的な物性検討を行い、高活性触媒を見いだす系口とする。また、共役系高分子材料に関しても、極めて熱的・化学的安定性の高いポリパラフェニレンを使用し予備的な検討を行い、既に触媒的にアンモニアが生成することまでは確認しているため、共役系高分子種として最適なものを使用することでさらなる高性能化が期待できる。ポリパラフェニレンを複合体の調製に使用する予定であるが、この物質の表面積は 20~30 m²/g 程度であり、決して高表面積な材料とは言えない。しかし、近年、1000 m²/g という極めて高い表面積を持つポリフェニレン系の共役系高分子も報告されており⁹、これを使用した複合体を調製することでLi種がナノスケールまで微細化され、アンモニアの生成速度も向上することが期待される。

4. 研究成果

i) 研究初年度の成果(2019 年度)

先導的な取り組みと初年度の取り組みにより、当該の複合材料が窒素と水素から実際にアンモニアを生成することを明らかとした。しかしながら、触媒活性は実際の物質生産に対しての使用に必要とされる性能からは大幅に不十分であった。そこで、各種添加元素を使用した活性向上を試みたところ、Ti の添加により活性が数十倍向上することが明らかとした。反応ガスの分圧や流量を変更した実験や速度論的解析の結果から、Ti の添加により窒素の活性化が促進されるのではなく、水素による被毒が低下するため、活性が向上しているものと推測された。また、多量の Ti 添加による活性が逆に低下し、Ti の添加量に最適値が存在することも明らかとした。これは、Ti の添加量が多くなると、触媒反応サイクル中の水素化リチウム量が著しく減少するためである。本年度以降は、さらに活性を向上させ得る添加物の探索を行うとともに、Ti の添加により触媒上のどの素反応の速度が向上したのかについて、速度論的手法による検討を通して更なる活性向上への方策を探ることとした。

ii) 第2年度の成果(2020 年度) (具体的な数値データは特許化等の関係で現時点で非開示)

初年度の取り組みにより、水素化リチウムとポリ(*p*-フェニレン)からなる複合体について、窒素と水素からのアンモニア合成活性を検討し、実際にアンモニアを生成することを明らかとした。さらに、この複合体に Ti を添加することで活性がおおよそ 10 倍に向上することを明らかとし、また Ti の添加量に最適値が存在することを明らかとした。しかし、依然として触媒活性は他の報告例と比較して不十分であったことから、更なる触媒活性向上につながる添加元素の探索を行う必要があると考えられた。本年度は、H₂ の活性化に寄与しうる Ti とは対照的に、窒素の活性化能を持つことが知られる Fe や Co を本複合体に添加し、活性の向上を試みた。その結果、Co 添加時に触媒活性が Co 無添加時の約 100 倍、Ti 添加時と比較しても約 10 倍向上することを明らかとした。Co 添加に使用する前駆体についても複数種を使用したところ、前駆体によって触媒活性向上の効果が異なっていた。これは、触媒上における Co 種の存在状態や粒子径が異なるものと推測される。しかしながら、触媒上における Co 種の存在状態を解析すべく、XRD 測定、TEM 測定を行ったが、いずれの分析方法からも触媒上における Co 種の化学種や粒子径についての情報は得られなかった。

iii)第3年度の成果(2021年度)(具体的な数値データは特許化等の関係で現時点で非開示)

二年度目の検討により、この複合体に Ti や Co といった遷移金属を添加することで活性が 10~100 倍に向上することを明らかとした。三年度目は、Ti や Co 導入時のこれら元素の存在状態の解析を試みたが、触媒材料が極めて活性で、空気や水と瞬時に反応するため、電顕観察等により所望の知見を得ることはできなかった。更なる触媒の高活性化を目的として、1000 m²/g 程度の極めて高い表面積を有する共役系高分子 polyphenylene conjugated microporous polymer (PP-CMP)を合成し⁹、これに水素化リチウムと遷移金属を導入した触媒を調製し、アンモニア合成試験を行った。しかし、期待されたほどの活性の触媒は得られなかった。LiH/PP-CMP の複合体について、アンモニア合成時の素反応に相当する水素の吸蔵放出過程を繰り返し行ったところ、LiH/ポリ(*p*-フェニレン)よりも迅速な劣化が見られた。これは、PP-CMP が高い表面積を有することと引き換えに、ポリマー構造上の活性化末端部位を多く含むため、これと Li 種が反応して失活するためと推測された。更なる高活性触媒を得るための指針として、単に高表面積可を行うだけでなく、末端構造を綿密に不活性化した PP-CMP を用いることで Li 種の不活性化を抑制する必要があることが、本年の取り組みの結果から伺われた。

<引用文献>

1. A. Mittasch, *Chem. Berichte*, **90**, S. XLI-LIV (1957).
2. K. Aika, A. Ozaki, H. Hori, *J. Catal.*, **27**, 424-431 (1972).
3. A. Yoshida, T. Okuyama, T. Terada, S. Naito, *J. Mater. Chem.*, **21**, 9480-9482 (2011).
4. A. Yoshida, Y. Mori, M. Watanabe, S. Naito, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 19683-19687 (2014).
5. A. Yoshida, T. Okuyama, Y. Mori, N. Saito, S. Naito, *Chem. Mater.*, **26**, 4076-4081 (2014).
6. A. Yoshida, S. Naito, *J. Japan Petroleum Inst.*, **62**, 87-96 (2019).
7. P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan, *Nature*, **420**, 302-304 (2002).
8. A. Yoshida, S. Tsurumi, W. Ueda, G. Guan, Poster presentation at TOCAT 8 (2018)
9. L. Chen, Y. Honsho, S. Seki, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6742-6748 (2010)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|---|---------------------|
| 1. 著者名 Akihiro Yoshida, Shuichi Naito | 4. 巻 62 |
| 2. 論文標題 Facile Hydrogen Release on the Composites of Lithium Hydride with Carbonaceous and Polymer Materials | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute | 6. 最初と最後の頁 87-96 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1627/jpi.62.87 | 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 - |

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Akihiro Yoshida |
| 2. 発表標題 Promising Materials for Hydrogen Storage: Composites of Lithium Hydride with Carbon and Polymer |
| 3. 学会等名 The 4th International Symposium on Hydrogen Energy-based Society（招待講演）（国際学会） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 吉田 暁弘 |
| 2. 発表標題 共役系高分子と金属水素化物の複合材料による水素貯蔵 |
| 3. 学会等名 第69回高分子討論会（招待講演） |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 石 ジン、吉田 暁弘、上官 文峰、官 国清、阿布里提 |
| 2. 発表標題 Ammonia synthesis over transition metal-promoted lithium hydride-poly(p-phenylene) inorganic-organic hybrid catalyst |
| 3. 学会等名 第126回触媒討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔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 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|