

令和 5 年 4 月 28 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05592

研究課題名(和文) 新たな窒素固定反応の開発

研究課題名(英文) Development of new nitrogen-fixing reactions

研究代表者

日隈 聡士 (Hinokuma, Satoshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：70714012

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：化学製品製造において触媒は不可欠であり、固体触媒を用いる不均一系反応は化成品の連続生産と触媒の回収・再利用が可能であるため『低環境負荷』である。しかし、固体触媒の反応は分子触媒を用いる均一系反応に比べ、安定(不活性)で表面エネルギーが低い。本研究では、固体材料の表面エネルギーを極限まで高めた触媒を用いて、『窒素(N₂)から有価物(有機アミン、アミノ酸等)の製造』に挑戦した。本研究によってN₂から有価物を製造できれば、『夢の窒素循環技術』になった。さらに『低環境負荷』で製造可能にし、人類の健康と福祉を推進する『持続可能な開発目標(SDGs)』に貢献する技術になった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、固体触媒により『低環境負荷』でN₂を活性化して有価物を製造する『新たなN₂循環技術を開発』することを目的とする。これまで分子触媒については、N₂活性化の報告例は多いが、いずれも『NH₃合成』を目的としている[Eur. J. Inorg. Chem., 1337, 2018.等]。一方、固体触媒については、Feや担持Ru触媒によるN₂からのNH₃合成の研究報告例がある[Nat. Chem. 4, 934, 2012等]。しかし、特殊反応場を活用した『N₂活性化』と『有価物合成』の報告例は世界にないため、本研究は独自性・創造性を有する。

研究成果の概要(英文)：Catalysts are indispensable in the production of chemical products, and heterogeneous reactions using solid catalysts are "low environmental load" because continuous production of chemical products and recovery and reuse of catalysts are possible. However, solid catalyst reactions are more stable (inert) and have lower surface energy than homogeneous reactions using molecular catalysts. In this research, we challenged the production of valuable substances (organic amines, amino acids, etc.) from nitrogen (N₂) using catalysts with the surface energy of solid materials raised to the limit. If this research can produce valuable materials from N₂, it will become a "dream nitrogen circulation technology." Furthermore, it has become a technology that can be manufactured with "low environmental impact" and contributes to the "Sustainable Development Goals (SDGs)" that promote human health and welfare.

研究分野：触媒化学

キーワード：窒素 触媒 反応 固定

1. 研究開始当初の背景

化学製品製造において触媒は不可欠であり、固体触媒を用いる不均一系反応は化成品の連続フロー生産と触媒の回収・再利用が可能であるため『低環境負荷』なプロセスである。しかし、担持触媒等の固体触媒は分子触媒を用いる均一系反応に比べ、安定(不活性)で表面エネルギーが低く、構造が複雑なため反応機構が不明瞭である。加えて、これまで分子触媒については、 N_2 活性化の報告例は多いが、いずれも『 NH_3 合成』を目的としている [Eur. J. Inorg. Chem., 1337, 2018. 等]。一方、固体触媒については、近年日本で『Fe 触媒を用いる Haber-Bosch (HB) 法』よりも温和条件で N_2 から NH_3 を合成する Ru 触媒の報告例がある [Nat. Chem. 4, 934, 2012 等]。しかし、『 N_2 活性化』と『有価物合成』の報告例はない。そこで本研究では、固体材料の高分散 Ru 触媒に用いて、『空気中の N_2 から有価物(有機アミン、アミノ酸等)を製造する特殊反応場』を開発する。

2. 研究の目的

化学製品製造において触媒は不可欠であり、固体触媒を用いる不均一系反応は化成品の連続フロー生産と触媒の回収・再利用が可能であるため低環境負荷なプロセスである。固体触媒の反応は分子触媒を用いる均一系反応に比べ、安定(不活性)で表面エネルギーが低い。固体材料の表面エネルギーを高めた高分散 Ru を触媒に用いて、『空気中の窒素(N_2)から有価物(有機アミン、アミノ酸等)の製造』に挑戦する。これまで分子触媒については、 N_2 活性化の報告例は多いが、いずれも『 NH_3 合成』を目的としている [Eur. J. Inorg. Chem., 1337, 2018. 等]。一方、固体触媒については、Fe や担持 Ru 触媒による N_2 からの NH_3 合成の研究報告例がある [Nat. Chem. 4, 934, 2012 等]。しかし、Atom Sheet の特殊反応場を活用した『 N_2 活性化』と『有価物合成』の報告例は世界にないため、本研究は独自性・創造性を有する。さらに、Atom Sheet も近年開発が進んでいる新しい固体材料であり、他の有機合成反応に触媒として用いられた例も少ない。本研究では、固体触媒により『低環境負荷』で N_2 を活性化して有価物を製造する『新たな N_2 循環技術を開発』することを目的とする。

3. 研究の方法

N_2 活性化をより向上させるため特殊反応場形成を検討する。その一つは、高分散 Ru 触媒に Fe を Dope (置換) する方法である。これまで、Dope 型 Atom Sheet では 2 原子間に電子的な偏りが生じるため、両原子に吸着した N_2 もその影響を受けて電荷の不均化が発現すると考えられる。すなわち、安定な N_2 三重結合の『活性化』が期待でき、貴金属である Ru の使用量を低減するため、ほぼ『貴金属フリー触媒』になり、一層の『低環境負荷』を達成できる。

もう一つの特殊反応場形成の検討事項は、Ru の分散性を制御して原子間結合距離を物理的に操作する方法である。そこに吸着する N_2 の三重結合は幾何学的に活性化(切断)されると考えられ、有価物合成が期待できる。もし、 N_2 活性化が難しい場合は、電気化学や電場印加反応への応用を検討する。仮に最終目的の『有価物合成』が達成できなくとも、その過程で『 NH_3 等が合成』できれば、それだけでもインパクトの高い『新たな N_2 循環技術』になる。

加えて、特殊フロー触媒反応場の流路方向の局所構造と反応機構を明らかにする『新規その場 (Operando) 解析技術』を開発する。本研究のような段階のフロー反応でも、反応は中間体を含めると多段階反応機構で進行していると予想され (例: $N_2 \rightarrow NH_x \rightarrow NH_x - yRy \dots$)、それは触媒層の流路方向の空間で逐次的に進んでいると推察される (例: 反応管内部 $A \rightarrow B \rightarrow C \dots$)。実際に、 NH_3 による NO_x 還元反応の出入口で異なる触媒作用が報告されており [J. Phys. Chem. C, 118, 10204, 2014. 等]、世界中で触媒解析技術とフロー反応機構解明が深化している。そこで本研究でも、フロー反応の流路方向を Operando 観察する X 線 (XAFS) - 赤外 (FTIR) 分光の同時測定システムを開発し、触媒反応中の『触媒の局所構造』と『触媒上の吸着形態』を同時に可視化して特殊反応場の反応機構を詳細に解明する。

N_2 からの有価物合成反応は Pyruvic acid ($C_3H_4O_3$) からの Alanine ($C_3H_7NO_2$) の合成反応に着目し、 N_2/H_2 (1:3) あるいは NH_3 水溶液中で 100 °C でバッチ反応を行った。触媒は 5wt% Ru/ Al_2O_3 (Wako Pure Chemical) を使用し、GC 等で転化率および選択率を見積もった。

4. 研究成果

Table 1 に種々の条件の Pyruvic acid のアミノ化反応の転化率と選択率を示す。①の無触媒では反応が進行しなかったが、②~⑤の Ru/ Al_2O_3 を用いた場合では Pyruvic acid の転化が確認された。 N_2/H_2 (1:3) 雰囲気下 (②) や NH_3 水を加えた (③) では、Pyruvic acid の転化率は約 100% を示したがそのほとんどは Lactic acid へと変換していた。 N_2 と H_2 との反応 (NH_3 合成) や Pyruvic acid と NH_3 との反応 (アミノ化) より、Pyruvic acid のケトン基と H_2 が容易に反応していると推

察された。次に、H₂によるアミノ化の阻害を避けるため、H₂を加えない条件での Pyruvic acid と NH₃ との反応を検討した。0.05 M の NH₃ 水を用いた場合(④)、Pyruvic acid は 77% 転化していたが、その生成物を特定することができなかった。一方、高濃度の 13.4 M NH₃ 水を用いた場合(⑤)、主に Acetamide の生成(アミノ化)が確認され、NH₃ 濃度の違いにより生成物が異なることが明らかになった。今後は Alanine の正確な定量を行い、Pyruvic acid のケトン基を選択的にアミノ化する反応条件の探索を検討する。

Table 1 Conversion and selectivity for the amination of pyruvic acid

Reaction condition	Conversion / %	Selectivity / %		
	Pyruvic acid 	Alanine 	Acetamide 	Lactic acid 
①	<1	-	0	0
②	>99	-	0	>99
③	>99	-	0	>99
④	77	-	0	0
⑤	>99	-	>45	0

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hinokuma Satoshi, Sato Kazuhiko	4. 巻 50
2. 論文標題 Ammonia Combustion Catalysts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 752 ~ 759
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200843	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hinokuma Satoshi, Iwasa Takeshi, Kon Yoshihiro, Taketsugu Tetsuya, Sato Kazuhiko	4. 巻 149
2. 論文標題 Effects of support materials and Ir loading on catalytic N2O decomposition properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Communications	6. 最初と最後の頁 106208 ~ 106208
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.catcom.2020.106208	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hinokuma Satoshi, Iwasa Takeshi, Kon Yoshihiro, Taketsugu Tetsuya, Sato Kazuhiko	4. 巻 10
2. 論文標題 N2O decomposition properties of Ru catalysts supported on various oxide materials and SnO2	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 21605 ~ 21605
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-78744-x	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔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
研究分担者	武市 泰男 (Takeichi Yasuo) (40636461)	大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・助教 (82118)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究分担者	岩佐 豪 (Iwasa Takeshi) (80596685)	北海道大学・理学研究院・助教 (10101)	

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