

令和元年6月5日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19008

研究課題名(和文)低温・常圧でアンモニア合成を行う、安定でかつ高活性な不均一系触媒の開発

研究課題名(英文) Stable and reactive heterogeneous catalyst for ammonia synthesis at ambient condition

研究代表者

小川 敬也 (Ogawa, Takaya)

京都大学・エネルギー科学研究科・特定助教

研究者番号：90748550

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,600,000円

研究成果の概要(和文)：DFT計算に基づいて、常温・常圧においてNH₃合成を行う[AryIN₃N]Moの3本のAryl部分を電子供与性の固体に結合させて、安定化・反応性向上するか理論的に検証した。Amido部分がプロトン化された状態とのエネルギー差を調べたところ、Aryl部分が短い炭素鎖の場合、安定化することがわかった。カリウムをおいたモデルでは、炭素鎖を伝ってAmidoの窒素原子にも電子供与されてプロトン化されやすくなり、炭素鎖の自由度が十分でない範囲で、不安定化することがわかった。MD計算も行ったところ、PCETを起こすプロトン源・電子源のみが炭素鎖の立体障害をすり抜けて反応しやすいことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アンモニアは人工肥料合成に必要不可欠であり、この合成プロセスは人類の総消費エネルギーの1.4%にも達する莫大なエネルギー消費プロセスである。アンモニア合成ができる、常温常圧で安定でかつ高活性な不均一触媒の開発は、ハーバー・ボッシュ法の100年の歴史を塗り替える新手法として、プロセスを大幅に簡略可能で、かつエネルギー消費が抑制でき、密度の薄い再生可能エネルギーでもアンモニア合成できる可能性がある。そしてアンモニアはポータブル燃料として有望であるため、アンモニアを基軸とした再生可能エネルギーによるエネルギーシステムを構築できる可能性を拓ける。

研究成果の概要(英文)：Using DFT calculation, I simulated the catalyst that three Aryl of [AryIN₃N]Mo combined to electropositive solids, which is expected to enhance the stability and activity. When carbon chain of Aryl is short, the stability becomes high. However, electron from the solids destabilize the catalyst. MD calculation clarified that PCET can react with dinitrogen through Aryl.

研究分野：物理化学

キーワード：アンモニア合成

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

社会的背景

再生可能エネルギーは無尽蔵でありながら、激しい時間変動や薄いエネルギー密度が欠点である。時間変動を補うには蓄電システムを用いて、再生可能エネルギーによる発電が供給過多な分を蓄電し、供給不足の時間帯に蓄電システムから放電して平準化できる。エネルギー密度は薄くとも、豊富にエネルギーと土地面積がある場所で貯めて(e.g. 砂漠)、運搬すれば良い。しかし、エネルギーを二次電池等で貯めた場合、蓄電の容量増大にかかるコストは材料費が高くかさみ、かつ重いために運搬に不利である。これに対し、エネルギーを化学燃料に変換すれば、容量増大は燃料タンクを大きくするだけなのでコストメリットは大きく、重量も軽く運搬にかかるエネルギーやコストも少ない。すなわち、国内外への輸出・輸入も可能となり、他国から再生可能エネルギーを運搬してこることが容易になる。化学燃料として、液化特性等の条件を満たす物質は数が限られており、中でも NH₃ は常温でも 10 気圧程度で液化し、エネルギー密度は高く(22.5 kJ/g, 高位発熱量。比較例:メタノール: 22.6 kJ/g)、有望である。とりわけ、NH₃ は使用後の N₂ と H₂O は空気中に放出可能であり、かつ原料も N₂ と H₂O なので簡単に手に入る。容易に入手可能でかつ軽い元素は H、N、C に限られ、このような放出・回収のメリットがある液体化学燃料は NH₃ だけであり、最終的に行き着く化学燃料であると言える(ヒドラジンは危険性が高いので除く)。将来的に国家規模で再生可能エネルギーが主たるエネルギー源となったとき、NH₃ は軽量でかつ低コストで、反応後の N₂ をリサイクル必要が無く、有望なポータブル燃料源である。さらに、NH₃ は人工肥料合成に必要な不可欠であり、顕在化している需要も非常に大きい。

しかし、現状の NH₃ は高温高压条件(400-600 °C、200-400 atm)の約 100 年前に開発されたハーバー・ボッシュ法で合成され、人類の総消費エネルギーの 1.4 % にも達する莫大なエネルギー消費プロセスである。この高温高压条件の達成は再生可能エネルギーでは難しく、NH₃ 合成は化石燃料に頼らざるを得ない。この手法を改良すべく、この 100 年間多くの研究者が改良研究に挑んできたが、非常に難しく依然として変わらない。代わりに近年では CO₂ 還元による水素キャリア利用の研究が流行している。しかし、空気中の CO₂ は薄すぎて(400 ppm 程度)回収困難であるために、使用後の CO₂ を全て回収しなければ CO₂ 排出は抑制できない。エネルギー消費は運輸部門が概ね 20% 程度を占め、燃料消費後の CO₂ を回収しなければ化石燃料脱却とならないが、それを各々の自動車での回収は現実的でない。使用後に水しか出ない水素ガス燃料もあり得るが、安全面に問題がある。取り扱いが容易な NH₃ が最も有望である。

これに対し、近年報告された常温常圧での触媒的 NH₃ 合成が報告された。このプロセスを大幅に簡略可能で、かつエネルギー消費が抑制でき、安定でかつ高活性な不均一触媒の開発は、ハーバー・ボッシュ法の 100 年の歴史を塗り替える新手法となりえる。更に、密度の薄い再生可能エネルギーでも NH₃ 合成できる可能性がある。特に不均一系触媒で低温常圧 NH₃ 合成ができれば、利便性が向上し、実用化へ大きく近づくとと言える。NH₃ はポータブル燃料として有望であるため、NH₃ を基軸とした再生可能エネルギーによるエネルギーシステムを構築できる可能性を拓ける。

申請者のこれまでの経歴

近年、エレクトライドの高い電子供与性・水素被毒抑制能は、NH₃ 合成を飛躍的に発展させ、合成条件の温和化が進んでいる。しかしエレクトライドは担持体であり、電子供与性を上げる以上に戦略はなく、供与性向上にも限界がある。NH₃ 合成機構はエレクトライ

ド上の金属でも活性化エネルギーの高い Dissociative mechanism であり、強固な N≡N 結合切断には高い E_a が必要であった。しかし、Associative mechanism で合成できれば H が一つずつ付加することで N≡N 結合を徐々に弱めて E_a を激減できる。工業的な NH₃ 合成を飛躍的に発展させる次なる一手となる。

申請者は Associative mechanism で NH₃ を常温常圧で合成できる触媒 [HIPTN₃N]Mo を扱う研究室へ所属し、[HIPTN₃N]Mo は、TREN 部分が反応に特に重要であり、HIPT 部分は立体障害としての役割以外ほぼ無い。そして [HIPTN₃N]Mo(N₂) の失活は、HIPT が自由に動くことが原因で、現状は HIPT 同士を繋いで安定化させる研究行われているが、これは固体へ繋ぎとめても同じである。ナイトライド ([HIPTN₃N]Mo≡N) の状態であれば、空気や水に触れても失活しないほど安定で、その状態であれば固体への付加反応中も失活しない可能性が高い。近年、電子供与性が Associative mechanism による NH₃ 合成の反応性向上にも有用だと示され、エレクトライドの高い電子供与性も有用である。これより、[ArylN₃N]Mo の 3 本の Aryl 部分を、申請者が合成・利用した経験のあるエレクトライドに結合させて、安定化・反応性向上・利便性向上を同時に達成する発想に至り、エレクトライドと Associative mechanism による NH₃ 合成で飛躍的な発展を目指すに至った。

2. 研究の目的

[ArylN₃N]Mo の 3 本の Aryl 部分を固体に結合させて、安定化・反応性向上・利便性向上を同時に達成できる低温・常圧において NH₃ 合成を行う不均一系触媒が存在することが見込まれる。しかし、この安定化と反応性は通常トレードオフの関係にある。理論的に安定化・反応性向上が可能かどうかを検証することを目的とした。

3. 研究の方法

第一原理計算に基づいて、アミド部分がプロトン化された状態、及びその活性化エネルギーを計算し、固体に結合することによるエネルギーへの影響を調べた。計算プログラムは VASP で、密度汎関数法(DFT)で汎関数 PBE を用いて計算した。また、分子動力学計算を行い、速度論的な解析も行った。計算モデルとして、Amido に炭素鎖が結合し、モデルは炭素数を変化させて固体との距離を変えつつ、その炭素鎖の末端が固体に結合している構造を扱った。この他に、炭素鎖末端にカリウムを配置したモデルでも安定化エネルギーを調べた。

4. 研究成果

一つの Amido 部分がプロトン化された状態とのエネルギー差(安定性)について調べたところ、炭素鎖が短いとプロトン化した場合のエネルギーが不安定化することがわかった。これは、炭素鎖が短いと自由度が小さくなるため、結合角度が不自然になりやすく、安定化が妨げられることがわかった。すなわち、短い炭素鎖において Triamidoamine が安定化することがわかった。カリウムをおいたモデルでは、炭素鎖を伝って活性中心の Mo に電子供与を行い、活性の向上が見込まれる反面、Amido の窒素原子にも電子供与されてプロトン化されやすくなり、炭素鎖の自由度が十分でなく、安定化する範囲ではカリウムの影響は十分にあり、不安定化することがわかった。

Mo 配位 Triamidoamine の錯体触媒の炭素鎖の長さを変え、末端をシリカの上に固定した状態で、アンモニア合成反応経路の MD 計算を行った。前年度に行った計算として、炭素

鎖を短くした方が Amido 部分が安定化されることがわかったが、Mo 配位金属まわりの空間が小さくなり、プロトン源・電子源が近づきにくくなっていた。この効果は大きく、Amido 部分の安定化が起こる長さの範囲ではアンモニア合成反応は起こらなかった。一方で、proton-coupled electron transfer(PCET)を起こすプロトン源・電子源($[\text{Ph}_2\text{NH}_2][\text{OTf}]$, Cp^*_2Co)の組み合わせによる $\text{Cp}^*(\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_5\text{H})\text{Co}^+$ は、H のみが炭素鎖の立体障害をすり抜けて配位窒素にアクセスし、反応しやすいことがわかった。PCET であれば、本コンセプトが実験的にもうまく行く可能性が示された。

一方で、カリウムを末端近くに配置したモデルで、Mo 活性金属の活性化を試みたところ、脱水縮合で接続を仮定した部分の酸素部分の反応性が上がり、プロトン源と反応して炭素鎖が外れてしまうことがわかった。接続部位に酸素を介在させずに、グラフェン等に固定すれば安定性が上がり、実現性可能性があることが示された。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件) 全て査読有

1. Hamada, K.; Ogawa, T.; Okumura, H.; Ishihara, K. N., The effect of substrate roughness on the properties of RF sputtered AZO thin film. *MRS Comm.*, 1-5. (2019) doi:10.1557/mrc.2019.66
2. Ogawa, T., Takeuchi, M., Kajikawa, Y., “Analysis of Trends and Emerging Technologies in Water Electrolysis Research Based on a Computational Method: A Comparison with Fuel Cell Research.” *Sustainability*, MDPI, 10 (2), 478 (2018).
3. Ogawa, T., Takeuchi, M., Kajikawa, Y., “Comprehensive Analysis of Trends and Emerging Technologies in All Types of Fuel Cells Based on a Computational Method” *Sustainability*, MDPI, 10 (2), 458 (2018).
4. Ogawa, T.[†], Kobayashi, Y.[†], Mizoguchi, H., Kitano, M., Abe, H., Tada, T., Toda, Y., Niwa, Y., Hosono, H., “High Electron Density on Ru in Intermetallic YRu_2 : The Application to Catalyst for Ammonia Synthesis” *J. Phys. Chem. C*, 122 (19), 10468 (2018).
5. [†]Equal contribution
6. Ogawa, T.[†]; Iyoki, K.[†]; Fukushima, T.[†]; Kajikawa, Y., “Landscape of Research Areas for Zeolites and Metal-Organic Frameworks Using Computational Classification Based on Citation Networks.” *Materials*, 10 (12) 1428 (2017).
7. [†]Equal contribution
8. Wickramasinghe, L. A.,[†] Ogawa, T.,[†] Schrock, R. R., Müller, P., “Reduction of Dinitrogen to Ammonia Catalyzed by Molybdenum Diamido Complexes” *J. Am. Chem. Soc.*, ACS, 139 (27), 9132 (2017)
9. [†]Equal contribution
10. Ogawa, T., Kajikawa, Y. “Generating novel research ideas using computational intelligence: A case study involving fuel cells and ammonia synthesis” *Technol. Forecast. Soc. Change*, Elsevier, 120, 41 (2017)
11. Ogawa, T., Tamaki, T., Yamaguchi, T., “Proton Conductivity of Organic-Inorganic Electrolyte for Polymer Electrolyte Fuel Cell” *Chem. Lett.*, CSJ, 46, 204 (2017).

[学会発表](計 2 件) 全て査読有

1. “Trends and Emerging Materials in Fuel cell and Water Electrolysis Researches Analyzed

by Computational Method”

Takaya Ogawa, Mizutomo Takeuchi Yuya Kajikawa

International Conference on Science and Technology of Emerging Materials 2018
(STEMa2018) 2018年6月18日

2. *“The rational design for a proton conducting membrane with low dependency on humidity”*

Takaya Ogawa, Gopinathan M. Anilkumar, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi

2017 International Congress on Membranes and Membrane Processes 2017年7月29日

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

該当無

(2)研究協力者

該当無

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。