

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05515

研究課題名(和文) 金属クラスター担持体を触媒とする窒素分子活性化反応の開発

研究課題名(英文) Development of dinitrogen activation reactions by supported metal cluster catalysts

研究代表者

上口 賢 (Kamiguchi, Satoshi)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・専任研究員

研究者番号：10321746

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)：ハーバー・ボッシュ法を用いた窒素分子からのアンモニア合成は500℃、300気圧の高温高圧条件を要するため、温和な条件下で合成を達成する新触媒の開発が急務である。我々は塩素を配位子とするモリブデン(Mo)クラスターの担体担持と配位子脱離により得られる極微サイズのMo金属クラスターがアンモニア合成を高効率に行うことを見いだした。400℃、10気圧下での活性は他のMo担持触媒よりも高く、前例のない200℃での反応も50気圧下で持続的に進行した。反応機構解析からは、複数のMo原子の協同効果により窒素分子中の安定な窒素-窒素三重結合が容易に切断されアンモニア合成が効率的に進むことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

以前我々はハロゲンを配位子とするクラスターが触媒として利用できることを世界で初めて実証した。今回はハロゲンの中でも塩素を配位子とするモリブデンのクラスターから、これまでにない最小サイズの金属クラスターの担持体を得、これがアンモニア合成触媒となることを実証しており、独自の材料と手法に基づく新触媒の創製は学術的意義を持つ。一方、本触媒は温和な条件下で機能する上、高価な白金族元素を含まず、最近開発された高活性触媒と異なり安定な窒素分子を容易に活性化するための高反応性の試剤も含まない。こうした優れた経済性や利便性、安全性を有する実用性の高い触媒を開発できたことは大きな社会的意義をも持つ。

研究成果の概要(英文)：The ammonia synthesis from dinitrogen using the Haber-Bosch process requires high temperature (773 K) and high pressure (30 MPa) conditions. Development of new catalysts for the synthesis under milder conditions is urgently necessary. We have developed an ultra-small molybdenum metal cluster catalyst for highly-efficient ammonia synthesis. This novel cluster has been prepared by immobilization of molecular molybdenum chloride cluster on a porous support, followed by removal of the chloride ligands. The catalytic activity of this novel catalyst is higher than those of other supported Mo catalysts at 673 K and 1 MPa, and the reaction constantly proceeds even at 473 K under 5 MPa. As mechanistic studies have suggested, the cleavage of inert N₂ triple bond in dinitrogen is promoted by cooperation of the multiple molybdenum sites, which facilitates the efficient ammonia synthesis.

研究分野：無機化学

キーワード：クラスター 触媒 不均一系反応 窒素分子活性化 水素利用 アンモニア合成 カーボンニュートラル

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

窒素原子を含む化学物質の中で最大の生産量を誇るアンモニアは世界中の肥料や有機窒素化合物等の窒素化成品の原料としてのみならず、未来のクリーンなエネルギーである水素のキャリアや二酸化炭素を排出しないカーボンフリー燃料としても期待されている。2018年現在、世界におけるアンモニアの年間生産量は1億7千万トンを超え、今後さらに増え続ける見通しである。しかしながら、鉄系触媒を用い窒素および水素分子から工業的にアンモニアを合成するハーバー・ボッシュ法は500℃、300気圧の高温高压条件を必要とする。近年開発されたルテニウム触媒を用いた工業的製法では若干の低温化(450℃)や低圧化(90気圧)が達成されたが、依然過酷な反応条件が必須である。温和な条件下でアンモニア合成を可能にする新しい触媒の開拓は人類喫緊の課題である。一方、医薬品や機能性材料等の原料である有機窒素化合物についてはハーバー・ボッシュ法により一旦アンモニアを合成し、これを適宜変換することにより生産されている。窒素分子からアンモニアを経ることなく直接これら有機窒素化合物を合成できれば、アンモニア合成時の高温高压反応過程を回避できる。窒素分子から有機窒素化合物の触媒的直接合成法はこれまで知られておらず、新しいエネルギー節約型生産プロセスとして期待される。

2. 研究の目的

我々は以前ハロゲンを配位子とする分子性多核金属クラスター(ハライドクラスター)が様々な反応の触媒となることを世界で初めて実証した。特筆すべき反応として、複数の単純な原料から医薬品の部分構造を直接合成する分子間環化縮合のような前例のない新規触媒反応や、高価な白金族金属触媒と同様に安価な5, 6族金属のクラスターが活性を示した各種官能基水素化および水素化分解反応等があげられる。最近になり、モリブデン(Mo)塩化物クラスターをシリカ系担体に担持し、水素気流下400℃程度で加熱活性化処理すると配位子の一部が脱離し、得られたクラスター担持体が400℃、10気圧で窒素および水素分子からのアンモニア合成反応の触媒となることを見いだした。また、同クラスター担持体は窒素および水素分子とメタノールからのトリメチルアミン段階合成反応の触媒となることを見いだした。そこで、本研究では最適な金属種およびハロゲン種の組み合わせや担体種の選択、加熱活性化処理条件などを検討し、窒素分子を原料とする上記反応を高効率に行う触媒の開発を目指した。また、触媒の構造や反応機構の解明も行うこととした。これらによりハーバー・ボッシュ法に頼らない省エネルギー型窒素変換プロセスの開発とハライドクラスター触媒の重要性の向上を本研究の目的とした。

3. 研究の方法

アンモニア合成活性を既に示した上記Mo塩化物クラスターに加え、様々な金属種やハロゲン種を組み合わせた金属クラスターを用意する。金属種としては過去に窒素分子の活性化反応に関する報告例があるものを優先的に選び、ハロゲン種としては合成の容易さを考慮し塩化物クラスターを優先的に用意した後、臭化物クラスターについても用意する。得られたクラスターをシリカ系担体に担持しアンモニア合成を試みる。アンモニア合成については、まず水素活性化処理温度を最適化後、共通の反応条件下(400℃、10気圧)で各クラスター担持体の合成活性を比較する。ついで、有望だったクラスターを中心に触媒の高性能化を行う。担体についてはクラスターどうしの凝集を防ぐため種々の細孔サイズを有する多孔質担体の利用も試みる。さらに、第二、第三の金属を添加した担体も利用し反応条件の緩和化を行う。

一方、最適化された触媒を中心に、反応前後の触媒についてクラスターや担体構造を適宜調べる。分析には主に放射光分析(XAFS)や電子顕微鏡観察を用いる。また、反応の詳細な解析や理論計算等による反応機構の解明も試みる。以上より、アンモニア合成が高効率に進む要因を明らかにする。

さらに、窒素と有機化合物との反応による有機窒素化合物の合成も試みる。有機化合物については、これまでハライドクラスター触媒上での活性化・変換が見いだされている分子を中心に試みる。さらに、アンモニア合成の場合と類似の方法により、反応機構の解明も詳細に行う。

4. 研究成果

Mo塩化物クラスターのシリカ担体担持体について、水素気流下加熱活性化処理を行う温度を400℃から少し高温にしたところ、アンモニア合成活性が2倍程度増加した。熱重量/示差熱分析や元素分析の結果から、塩素の含有率が活性化処理前に比べ400℃処理後では約半分であるのに対し高温化での処理後ではほぼゼロであることから、高活性の発現には塩素配位子の脱離による活性なMo金属原子の可能な限りの露出が必須であることを明らかにした。次に、シリカ担体に対し、色々な金属種やハロゲン種を組み合わせたクラスターを担持し、最適化された温度で水素気流下加熱活性化処理後、400℃、10気圧でアンモニア合成を試みた。Mo臭化物クラスターやタングステン塩化物クラスターを用いた際に活性が現れたが上記Mo塩化物クラスターに比べ著しく低く、その他のクラスターについてはほとんど活性がなかった。これらのことから、Mo塩化物クラスターがアンモニア合成に最適であることを明らかにした。そこで、Mo塩化物

クラスターを様々な担体に担持し同じ条件下で活性化およびアンモニア合成を行った結果、ある種の多孔質シリカ担体を用いると活性が最高値に達することを見いだした。同じ反応条件で比較した場合、この値は既に報告されている他の Mo 担持体触媒に比べ 1 桁程度高かった。また、その活性は 400 °C において少なくとも 11 日間全く低減しないことや前例の少ない 200 °C での反応も 50 気圧下で少なくとも 25 日間持続的に進行することも明らかにした。さらに、種々の第一周期遷移金属種の添加により 200 °C での反応が 10 気圧下でも持続的に進行することを明らかにした。

次に、高活性を示した Mo 塩化物クラスター多孔質担体担持体に関し、担持後や活性化後、アンモニア合成反応後の試料について放射光分析を行った結果、どの段階においても Mo クラスターの平均核数がほぼ維持されており、クラスターの凝集は観測されなかった。同様の結論は電子顕微鏡観察からも得られた。すなわち、クラスター構造が維持されることにより高活性が発現することを明らかにした。

反応速度の解析からは、通常の触媒ではアンモニア合成に至る各反応過程のうち、強固な窒素 - 窒素三重結合切断の過程が律速段階、すなわち最大のエネルギーを要する段階となるのに対し、本触媒ではこの過程ではなく窒素 - 水素結合生成の過程が律速段階となることを見いだした。最近多数報告されている窒素 - 窒素三重結合切断の過程を律速段階としない触媒では、切断を促進するために取り扱いが難しい高反応性の電子強供与性試薬等を使う必要がある。一方、本触媒ではそうした試薬を用いなくとも窒素 - 窒素三重結合の切断が促進されることを明らかにした。これにより、本触媒は安全で効率的に、かつ低温で持続的にアンモニアを合成でき、実用触媒としても優れた特性を有することを明らかにした。

一方、窒素分子からの有機窒素化合物直接合成反応の開発については、反応が高効率に進行する条件が見つかりづらかったことや、本反応に対する産業界の需要が少なかったこと、アンモニア合成反応の高効率化が予想外に順調に進行し、これが有機窒素化合物の効率的な製造法の開発に効果的につながることなどを考慮し、推進を見送ることとした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Satoshi Kamiguchi
2. 発表標題 Application of metal cluster compounds as catalysts
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu (ICPAC KK) 2022 ((招待講演) (国際学会))
4. 発表年 2022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
---------	---------