

高活性な窒素固定触媒に基づく窒素分子の自在変換法の開発

	研究代表者	東京大学・大学院工学系研究科 (工学部)・教授	
	研究課題情報	西林 仁昭 (にしばやし よしあき)	研究者番号: 40282579
		課題番号: 24H00049	研究期間: 2024年度~2028年度
		キーワード: 窒素分子、アンモニア、含窒素有機化合物、エネルギー変換、アンモニア燃料電池	

なぜこの研究を行おうと思ったのか (研究の背景・目的)

● 研究の全体像

過去約15年間に渡り取り組んできた触媒的窒素固定反応に関する研究の集大成として、常温常圧の温和な反応条件下で進行する窒素ガスと水とから触媒的アンモニアを高効率に合成する手法の開発に成功すると共に、その反応機構の解明に取り組むことで触媒活性の飛躍的な向上にも成功した。これまでの開発過程で得た知見を踏まえて、既開発の高活性な窒素固定触媒を利用した窒素分子の資源化を実現する新たな価値や可能性を持つ窒素分子の触媒的自在変換法を開発することが本研究の主目的である。

● 研究の背景・目的

アンモニアは人類が生存するために必要不可欠な化合物であり、アンモニア無しでは人類は生命活動を維持することができない。アンモニアは食糧生産に必要な窒素肥料の原料である。窒素肥料が無くては食糧生産ができず、食糧を得ることができなければ生命活動維持に必要なDNA、アミノ酸、タンパク質などを体内で新しく作ることができない。つまり、人類とアンモニアには切っても切れない関係がある。アンモニアの工業的な合成法として、高温高压の厳しい反応条件下で窒素ガスと水素ガスから合成するハーバー・ボッシュ法が20世紀初頭に開発されて以来、現在まで約100年以上に渡り用いられている。しかし、このハーバー・ボッシュ法は高温高压のエネルギー多消費型プロセスであると共に、原料としての水素ガスを石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料から莫大な量の二酸化炭素発生を伴いながら合成する必要のある地球環境に悪影響を与えるプロセスである。化石燃料由来の水素ガスを用いない全く新しいアプローチである「破壊型イノベーション」型による次世代型アンモニア合成法の開発が望まれている。次世代型アンモニア合成法の開発は化学者のみならず科学者が達成すべき最重要検討課題の一つであると言っても決して過言ではない。

以上の研究背景を踏まえて、本研究代表者らは、次世代型アンモニア合成反応の開発を目指して、遷移金属窒素錯体を分子触媒として利用したアンモニア合成反応の開発を行って来た。特に最近になり、二コウ化サマリウムを還元剤として、水をプロトン源として利用した触媒的アンモニア合成反応の開発に成功した (西林ら *Nature* 2019)。PCP型ピンサー配位子を持つモリブデン錯体を触媒として用いた時に、触媒当たりのアンモニア生成量が4000当量を超え、一分間での触媒当たりのアンモニア生成量が100当量を超える、極めて効率的で高速で進行する触媒反応を見出した。更に、開発に成功した新しい反応系での反応機構の解明に成功した。触媒反応の律速段階を加速的に進行させる効果を持つ置換基を導入したPCP型ピンサー配位子を持つモリブデン錯体をDFT理論計算により設計し、実際に触媒として用いた時に、アンモニア生成量は60000当量、一分間での触媒当たりのアンモニア生成量は800当量を超える、更に飛躍的に触媒活性を向上させることに成功した (西林ら *Nature Synthesis* 2023)。一連の研究成果 (図1) は錯体化学分野のみならずその周辺領域である触媒化学分野などにも大きなインパクトを与える革新的な研究成果であり、次世代型アンモニア合成法の開発に大きく貢献するものとして、国内外で高く評価されている。

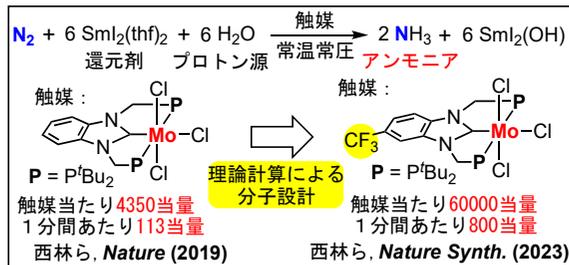


図1 最近の研究成果: 窒素ガスと水からの触媒的アンモニア合成反応

この研究によって何をどこまで明らかにしようとしているのか

これまでに達成した一連の研究成果を踏まえて、大気中に豊富に存在する窒素分子の資源化を実現する為に必要な新たな価値や可能性を持つ窒素分子の自在変換法を開発を行うことが本研究の主目的である。また、当研究室の研究成果であるアンモニアからエネルギーを取り出す方法の開発に該当するアンモニアを直接原料に用いたアンモニア燃料電池の開発にも取り組む。

● 研究課題1: 窒素分子の自在変換反応の開発

これまでの触媒的アンモニア生成反応の開発過程での知見を踏まえて、鍵反応中間体であるニトリド錯体に対してプロトン源を反応させる代わりに炭素求電子剤を反応させることで、含窒素有機化合物を直接合成する触媒反応の開発に取り組む。実際に、炭酸エステル誘導体を炭素求電子剤として用いた触媒反応で、イソシアナートをモリブデン当たり9当量生成することを明らかにしている。これは窒素ガスから直接のおよび触媒的に含窒素有機化合物を合成することに成功した世界初の例である (西林ら *Nature Commun.* 2022)。この知見を踏まえて、触媒活性の向上と、炭酸エステル以外の他の様々な炭素求電子剤を利用した新規な触媒反応の開発に挑戦する。

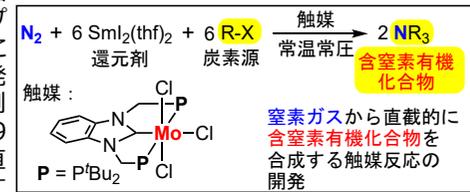


図2 研究課題1: 含窒素有機化合物の合成

● 研究課題2: エネルギー変換を実現する窒素固定法の開発

再生可能エネルギーなどの反応系外からの外部由来のエネルギーを物質エネルギーであるアンモニアへと変換するアンモニア合成反応の開発に取り組む。最終的に再生可能エネルギーを利用することを目的として、可視光由来のエネルギーを利用可能な光誘起電子移動錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応の開発に挑戦する。予備的な検討として、可視照射下でジヒドロアクリジンを犠牲還元剤かつプロトン源として利用することで、触媒的アンモニア生成反応の開発に成功した。残念ながら、量子収率は1%以下と高効率な反応系ではない。本反応は吸エルゴン反応 (吸熱反応) であり、可視光を利用することで始めて進行が可能となる興味深いものである。可視光由来のエネルギーをアンモニアの物質エネルギーへと変換した世界初の成功例である (西林ら *Nature Commun.* 2022)。予備的知見を踏まえて、飛躍的な量子収率の向上と、最終的には、水を犠牲還元剤およびプロトン源として利用した理想的な触媒反応の開発に挑戦する。

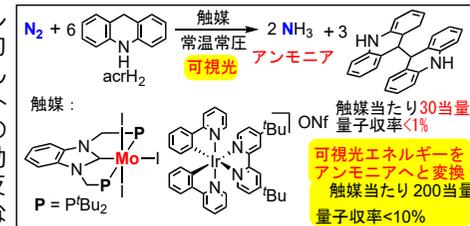


図3 研究課題2: 可視光エネルギーによるアンモニア合成

● 研究課題3: アンモニア燃料電池の開発

当研究室では、ルテニウム錯体が触媒的アンモニア分解反応 (アンモニアを窒素分子、電子、プロトンへ触媒的に変換する反応) における有効な触媒として働くことを明らかにしてきた (西林ら *Nature Chemistry* 2019)。より高活性な反応系を開発することを目的として、詳細な反応機構の解明を行うと共に、ルテニウム錯体の軸配位子の解離が触媒の失活を促進している結果が得られた。この軸配位子の解離を抑える為にピリジン誘導体からフラタジン誘導体へ変更したところ、飛躍的な触媒能の向上が見られた (西林ら *BCSJ* 2023)。これまでの研究成果を踏まえて、開発に成功したルテニウム錯体を用いたアンモニア分解反応 (半反応) をアノード電極反応として、また酸素の還元反応 (半反応) をカソード電極反応として、それぞれ利用したアンモニアを直接的に利用するアンモニア燃料電池の開発に挑戦する。

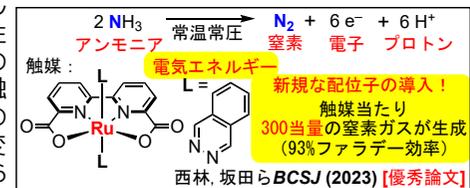


図4 研究課題3: 触媒的アンモニア分解反応