

「世界で初めて窒素ガスと水からのアンモニア合成に成功  
～常温常圧で世界最高の触媒活性、持続可能な社会へ～」

1. 発表者：

芦田 裕也（東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻 博士課程2年生）  
荒芝 和也（東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻 特任主任研究員）  
中島 一成（東京大学大学院工学系研究科エネルギー・資源フロンティアセンター 准教授）  
西林 仁昭（東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻 教授）

2. 発表のポイント：

- ◆常温・常圧の温和な反応条件下で窒素ガスと豊富で安価、安全な水からアンモニアを合成する反応の開発に世界で初めて成功した。
- ◆モリブデン触媒を用いて、非常に高い活性及び速度でアンモニア合成反応が進行することを発見した。
- ◆本研究成果は、持続可能な社会を構築する上で重要な、省エネルギーで二酸化炭素の排出量が少ない次世代型アンモニア合成反応開発の指針となることが期待される。

3. 発表概要：

窒素は生体分子、薬、化学工業製品などさまざまな化合物に含まれる重要な元素の一つである。大気中に存在する窒素ガスは極めて反応性が乏しく、直接これらの化合物の窒素源として利用することができない。そのため窒素ガスを窒素源として利用するためには、まずアンモニア（注1）など利用が容易な含窒素分子に変換する必要がある。

現在、アンモニアはハーバー・ボッシュ法（注2）と呼ばれる手法により、窒素ガスと水素ガスから工業的に合成されている。しかし、高温・高圧の過酷な反応条件に加え、原料となる水素ガスが石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料由来であり、水素ガスの製造には多大なエネルギーを消費することから、持続可能な社会を構築する上で大きな障害となっている。そのため、水素ガスに代えて水などの豊富に存在する水素源を用いて、温和な反応条件下でアンモニアを合成する次世代型のアンモニア合成方法の開発が望まれている。

今回、東京大学大学院工学系研究科の西林仁昭教授らの研究グループは、常温・常圧の温和な反応条件下で窒素ガスと水からアンモニアを合成する世界初の反応の開発に成功した（図1）。本反応は、モリブデン触媒（図2）を用い、窒素ガスおよびプロトン（ $H^+$ ）源として水、還元剤としてヨウ化サマリウム（注3）を用いることで、常温・常圧の反応条件下で世界最高の触媒活性を達成した。本研究成果は現行のハーバー・ボッシュ法を将来代替する次世代型のアンモニア合成反応開発の指針になる重要な知見である。

本研究成果は、2019年4月24日の「Nature（ネイチャー）」（オンライン速報版）で公開される予定である。

4. 発表内容：

窒素はタンパク質や核酸などの生体分子に含まれる、生命にとって必須の元素の一つであるとともに、薬や化学工業製品などさまざまなものに含まれる重要な元素である。窒素ガスは大気中に約78%と大量に含まれているが、窒素ガスは非常に反応性が乏しく、直接窒素源として

利用することができない。そのため窒素ガスを窒素源として利用するためには、まずアンモニアなど利用が容易な含窒素分子に変換した後に、窒素肥料や工業製品の原材料として用いる必要がある。

現在、アンモニアはハーバー・ボッシュ法と呼ばれる手法により工業的に合成されている。この手法は、鉄系触媒を用いて高温・高圧（400–600 °C、100–200 気圧）の過酷な反応条件で窒素ガスと水素ガスからアンモニアを合成するものである。ここで使用される水素ガスは化石燃料由来であり、その製造に多くのエネルギーを消費している。実際に、世界の年間エネルギー消費量の1~2%がハーバー・ボッシュ法に使われているという統計データがある。また、水素ガス製造では、温室効果ガスである二酸化炭素が排出される点からも、持続可能な社会を構築する上で大きな障害となる。そのため、水素ガスに代えて水などの豊富に存在し、安価で安全な水素源を利用して、温和な条件下でアンモニアを合成する次世代型のアンモニア合成方法の開発が望まれている。

一方で、自然界ではニトロゲナーゼ（注4）と呼ばれる窒素固定酵素が常温・常圧という温和な反応条件下で、水由来の水素源を利用して窒素ガスをアンモニアへと変換していることが知られている。そのため、ニトロゲナーゼの活性中心を模倣した金属触媒を用い、温和な反応条件下で進行する窒素ガスの変換反応が研究されている。ごく最近になり、モリブデンや鉄触媒を用いた窒素ガスからのアンモニア合成反応の開発がされている。これらの触媒的アンモニア生成反応では、強い還元力を持つ  $KC_8$  や高価なコバルト化合物を還元剤として、高い酸性度を持つエーテル、アミン、ホスフィン等有機物の共役酸をプロトン源として利用する必要があった。実用性を見据えると、豊富に存在し、安価で安全な水などを反応試薬として利用した触媒的アンモニア生成反応の開発が求められていた。

今回、本研究グループは、有機合成化学反応で広く用いられているヨウ化サマリウム ( $SmI_2$ ) を還元剤として、アルコールや水をプロトン源として組み合わせた場合に、常温・常圧という温和な反応条件下、これまで開発してきたモリブデン錯体を分子触媒として利用すると、極めて速やかに触媒的アンモニア生成反応が進行することを発見した。本反応では従来に比べ10倍の活性を示す触媒1分子当り4000分子以上のアンモニア合成を達成した。更に、アンモニアの合成速度も1分間に触媒1分子当り120分子のアンモニアと従来の反応系の100倍程度を達成した。このアンモニア合成速度は窒素固定酵素であるニトロゲナーゼに匹敵するものである。これらは、常温・常圧で進行する触媒的アンモニア合成における、現在の世界最高値である。

触媒的アンモニア合成反応での触媒活性種である窒素錯体などの低原子価遷移金属錯体はアルコールや水と容易に反応して、金属-酸素二重結合 ( $M=O$ ) を有する対応するオキシ錯体が生成することが知られている。この生成したオキシ錯体から元の触媒活性種である窒素錯体への再生は難しく、窒素錯体とアルコールや水との組み合わせを触媒的アンモニア合成反応に利用することは極めて困難であった。本研究グループが開発に成功したヨウ化サマリウムを用いた反応系では、酸素親和性が高いサマリウム種が触媒活性種のオキシ化を抑制する役割を担っているものと思われる。

詳細な反応機構の解明にはまだ成功していないが、単独では還元力が低いヨウ化サマリウムと酸性度が低いアルコールや水とを組み合わせた場合にのみ特異的に触媒反応が速やかに進行することから、プロトン共役電子移動 (PCET、注5) という反応機構が本触媒反応に関与して重要な役割を果たしていると考えている。また、モリブデン錯体やヨウ化サマリウムがアルコールや水と反応して生成するサマリウム錯体の化学量論反応や反応速度論の結果からは、本

研究グループが開発に成功した窒素-窒素三重結合( $\text{N}\equiv\text{N}$ )の切断反応を経由して進行する反応機構で進行していることが示唆されている。

本研究では、1) 常温・常圧という温和な反応条件下で、2) 水素源として水を利用してアンモニアを合成した。これらの研究成果は省エネルギーで二酸化炭素の排出量が少ない持続可能な次世代型のアンモニア合成を達成し、環境的にもクリーンな「アンモニア社会」(注6)の実現を推し進める上で重要な知見である。

本研究は、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 (CREST: 研究領域「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出」研究総括: 江口浩一 (京都大学大学院工学研究科 教授) 研究課題名「分子触媒を利用した革新的アンモニア合成及び関連反応の開発」研究代表者: 西林仁昭 (東京大学大学院工学系研究科 教授)) と文部科学省 科学研究費助成事業 (基盤研究 (A)「触媒的窒素固定反応における超触媒の開発と機構解明」及び新学術領域研究: 「高難度物質変換反応の開発を指向した精密制御反応場の創出」研究代表: 真島和志 (大阪大学大学院基礎工学研究科 教授)) の支援によって行われた。

また、本研究に関連してモリブデン触媒の実用化に関する共同研究を日産化学株式会社と実施している。

## 5. 発表雑誌:

雑誌名: 「*Nature*」

論文タイトル: Molybdenum-catalyzed ammonia production with samarium diiodide and alcohols or water

著者: Yuya Ashida, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi\*

DOI 番号: doi.org/10.1038/s41586-019-1134-2

## 6. 問い合わせ先:

<研究に関するお問い合わせ>

東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻

教授 西林 仁昭 (にしばやし よしあき)

〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 工学部 4 号館 410 号室

研究室ホームページ: <http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/>

<報道に関するお問い合わせ>

東京大学大学院工学系研究科 広報室

## 7. 用語解説：

### (注1) アンモニア

$\text{NH}_3$ で表される常温・常圧で無色の気体。アンモニアは、化学製品の原料として使用される他、主に窒素肥料として利用されており、これは食料を大量に生産する上で必要不可欠である。

### (注2) ハーバー・ボッシュ法

約100年前に開発された、窒素ガスと水素ガスから鉄系の触媒を用いてアンモニアを合成する方法。現在でも工業的に広く用いられている。開発者のフリッツ・ハーバーとカール・ボッシュ（両者共にノーベル化学賞受賞）にちなんでハーバー・ボッシュ法と呼ばれている。合成されたアンモニアが主に窒素肥料として用いられることから、「空気からパンを作る」方法と呼ばれる。

### (注3) ヨウ化サマリウム

希土類金属（レアアース）の一種であるサマリウム（Sm）とヨウ素（I）からなる化合物。有機合成反応の分野において、還元剤（電子を与える試薬）として広く用いられている。なお、触媒的アンモニア合成反応に利用したヨウ化サマリウムは反応終了後には酸化された状態で系中に存在しているが、電気化学的還元手法などにより回収再利用が可能である。

### (注4) ニトロゲナーゼ

窒素ガスからアンモニアへの変換反応を触媒する酵素。マメ科植物に存在する根粒菌などがこの酵素を持っている。この酵素の活性中心部位には、モリブデンや鉄といった金属元素が含まれていることが知られている。

### (注5) プロトン共役電子移動（PCET）

プロトン（ $\text{H}^+$ ）の移動と電子（ $e^-$ ）の移動が、同時に進行する反応機構。光合成や人間の体内で起こる酵素反応などでこの反応機構が重要な役割を果たしていると考えられている。ヨウ化サマリウムとアルコールや水の組み合わせは、電子移動が効率的に行われるPCET（Proton-Coupled Electron Transfer：プロトン共役電子移動）反応を進行させることが知られている。

### (注6) アンモニア社会

アンモニアをエネルギー媒体とする社会。石油や石炭などの従来の化石燃料は燃やせば二酸化炭素を発生する。一方、次世代のエネルギー媒体として期待されている水素は水しか発生せず、地球に非常にやさしいと言えるが、水素は貯蔵・運搬が困難である。その点、アンモニアは窒素と水素への分解反応で二酸化炭素を発生させずにエネルギーを取り出すことができるだけでなく、容易に液化するので、貯蔵・運搬が極めて容易で取り扱いやすい。つまり、アンモニアをエネルギー媒体として利用できれば、現在問題となっている環境・エネルギー問題を一挙に解決し得る可能性が高まるため、その実現が期待されている。

8. 添付資料：

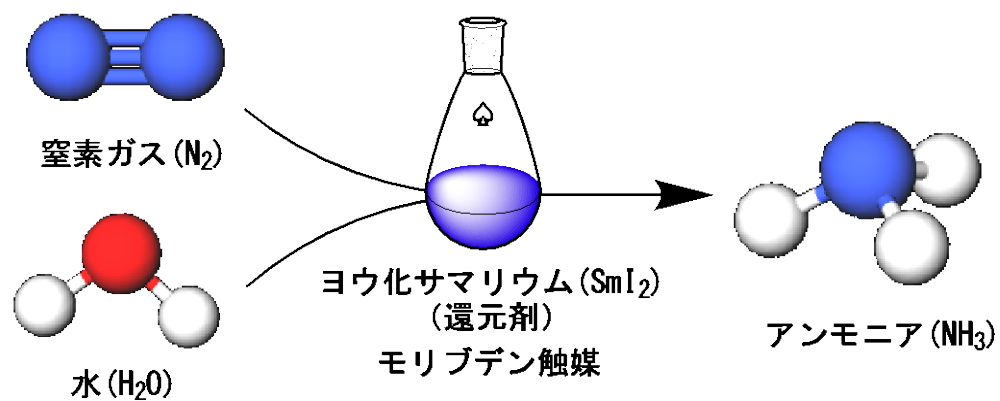


図1. 窒素ガスと水を用いたアンモニア合成

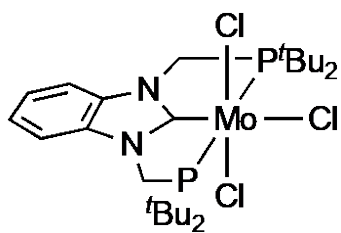


図2. モリブデン触媒の構造