

Researcher Interview

世界で初めて窒素ガスと水からアンモニアの合成に成功

国立大学法人 東京大学 大学院工学系研究科 応用化学専攻 教授 **西林 仁昭 先生**

脱炭素時代の新しいエネルギー資源として期待されるアンモニアは、1世紀以上にわたって高温・高圧の工業的合成法で製造されてきました。モリブデン触媒を用いた画期的なアンモニア合成法の開発に成功した西林先生にその開発の経緯や実用化をめざす今後の展望についてお話をうかがいました。



西林 仁昭(にしばやし よしあき)先生 プロフィール
 ■略歴 1993年京都大学大学院工学研究科修士課程修了。1995年同大学院工学研究科博士号取得、東京大学大学院工学系研究科助手。2000年京都大学大学院工学研究科助手。2005年東京大学大学院工学系研究科総合研究機構助教授。2006年同准教授。2016年東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻教授。2020年東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻教授。京都大学博士(工学)。
 ■専門分野 エネルギー化学、エネルギー資源、触媒化学、有機金属化学、有機合成化学



図3 フラスコのなかで簡便かつ高速に反応

この研究成果は2019年4月の『Nature』誌(オンライン速報版)に掲載され、世界中から注目を集めています。

新しいアンモニア合成法とハーバー・ボッシュ法の比較は表1のとおりです。てきました。水素ではなく水から直接アンモニアを合成する一点をとっても、破壊的イノベーションに相当するのではないかと考えられます。実用化へ向けての課題としては、反応後に反応系中に存在しているサマリウム(Sm)化合物のSm₂への電気化学的な再生があります。Smはレアアースの一種ですが、それほど高価なものではありません。しかし、より安価にア

新しいアンモニア合成法を求めて

アンモニアはその大半が窒素肥料として、その他には衣服、薬剤などの原料としてそれぞれ利用されています。また、近年はカーボンニュートラルの実現に向けて、水素を貯蔵・輸送する水素キャリアとして、さらに直接燃焼が可能なエネルギー源として大きな注目を集めています。

現在、アンモニアは100年以上前に開発されたハーバー・ボッシュ法によって工業的に生産されています。これは窒素ガスと水素ガスを合成する単純な反応ですが、高温・高圧の環境が必要で、大規模な設備が不可欠となります。また、原料の水素は化石燃料によって生産されているので、そのプロセスで大量のCO₂が発生しています。そのため、この方法に代わるより簡便で環境負荷の少ない新しいアンモニア合成法が長い間求められてきました。では、どのような方法でそれが可能になるのか。ヒントは自然界に存在する「ニトロゲナーゼ」という酵素にあります。この酵素はマメ科の植物に共生する根粒菌に含まれており、常温常圧で空気中の窒素ガスからアンモニアを合成します。私たちはこの酵素に含まれるモリブデン(Mo)元素に着目し、2011年にMoを含む金属錯体を分子触媒にして常温・常圧でのアンモニア合成に成功しました。さらに2017年までに配位子の化学修飾により触媒活性を10倍まで向上させました。

	今回の成果	既開発の改良法
反応系	均一系(水とヨウ化サマリウムを使用)	不均一系(水素ガスを使用)
触媒	モリブデン錯体触媒	担持ルテニウム触媒
価格	触媒: 安価 原料: 再利用可	触媒: やや高価 原料: 安価
反応条件	室温、常圧	約300°C、常圧
合成速度(触媒重量あたり)	約10 mol g ⁻¹ h ⁻¹ (室温、数時間以内に定量的に終了)	0.02 mol g ⁻¹ h ⁻¹ (300°C) 0.06 mol g ⁻¹ h ⁻¹ (360°C) (100時間劣化せず)

常圧の反応条件下では、数百倍以上の合成速度を達成!

表1 新しい合成法とハーバー・ボッシュ法との比較

ンモニアを製造するために再生利用は必須となります。再生可能エネルギーから得た電気によって、アンモニア合成を循環させていくことは、実用化へ向けての重要なポイントとなるでしょう。

2050年のカーボンニュートラル実現をめざす「グリーンイノベーション基金事業」の「燃料アンモニアサブライチエーション構築プロジェクト」において、「グリーンアンモニア電解合成」として私たちが開発した新しいアンモニア合成法の実証化検証が採択されました。出光興産株式会社を幹事企業として、東京大学、九州大学、大阪大学、東京工業大学と、再委託先として日産化学株式会社、株式会社東芝、国立研究開発法人産業技術総合研究所が参加する

常温常圧で大量かつ高速にアンモニアを合成

このような成果に基づき、2015年から国立研究開発法人科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業CRESTとして、「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」をスタートしました。

この分子触媒によるアンモニア合成を実用化に導くためには、還元剤とプロトン(水素原子)源が化学試薬として合成を必要とすること、比較的高価であること、そして反応性が高いということなどの問題点がありました。プロトン源については水(H₂O)にしたいという構想があり、還元剤について検討を重ねたところ、親酸性に優れたヨウ化サマリウム(SmI₂)の利用に思い至りました。SmI₂は水と

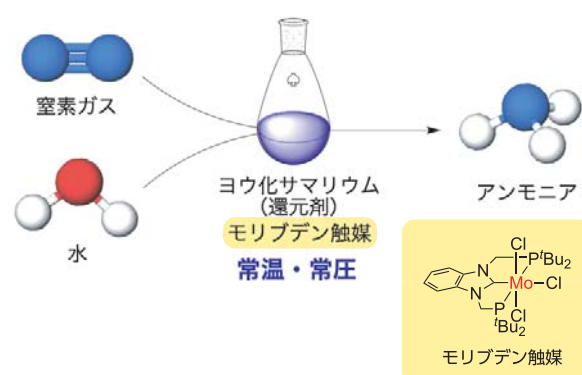


図1 分子触媒による新しいアンモニア合成法

計画で、この合成法の確立をめざして取り組んでいきます。

窒素社会の実現に向けて

2019年には、東邦大学と共同研究を進めていた、室温以下の温和な条件でルテニウム触媒によってアンモニアを窒素へと酸化する反応系の開発に成功しました。これはちょうどアンモニア合成法の逆反応で、アンモニアに蓄えられた化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出すことができ、これによって、アンモニアを直接燃料として用いる燃料電池などへの応用が期待されています(図4)。

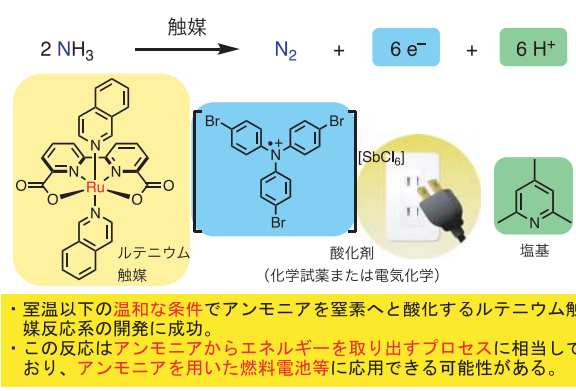


図4 ルテニウム触媒によるアンモニア酸化反応

アンモニア合成法に関しては、グリーンイノベーション基金事業の先を見据えた研究課題である、光エネルギーや電気エネルギーを使った触媒反

組み合わせさせて有機合成化学の分野で1980年ごろから使われていた炭素-酸素二重結合(C=O)をもつカルボニル化合物の還元剤で、これに水とモリブデン触媒を加えて窒素-窒素三重結合(N≡N)の還元を試み、新しいアンモニア合成反応を達成しました(図1、図2)。

これによって、モリブデン触媒当たり従来の10倍となる4000分子以上のアンモニアを、1分間では同じく100倍となる120分子のアンモニアを合成することが可能となり、分子触媒を用いた反応で世界最高の触媒活性を実現しました。世界で初めて、アンモニアを窒素ガスと水から常温・常圧で簡便かつ大量に、高速で合成する画期的な方法の開発に成功したので(図3)。

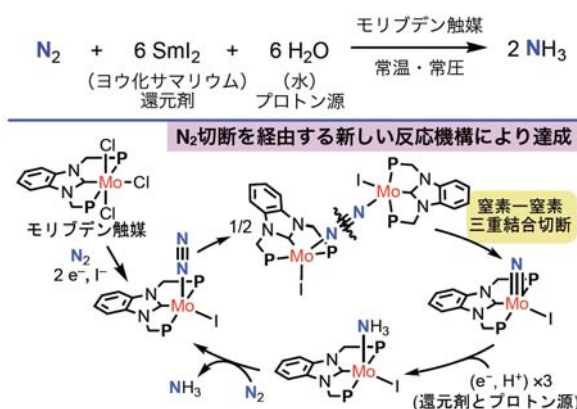


図2 モリブデン触媒と還元剤SmI₂による新しい反応機構

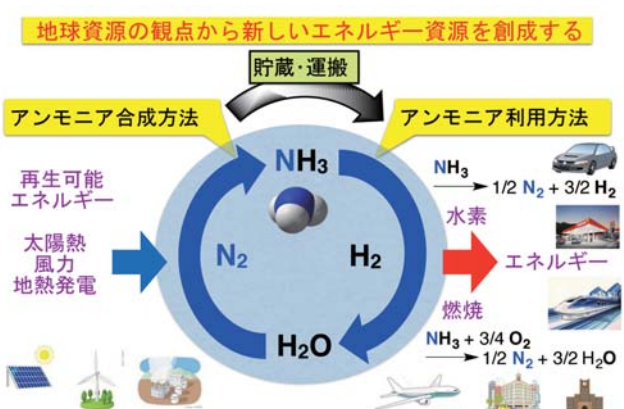


図5 アンモニアによるエネルギー資源のパラダイムシフト

この実現が最終的な目標となります。これが実現すれば、たとえば自動車でも太陽光によりアンモニアを合成しながら、それをエネルギーに分解して走行させることが可能になります。家庭用のエネルギーファームなどもアンモニアファームに置き換わっていくでしょう。

来るべき脱炭素社会を指す「水素社会」という言葉がありますが、その主力を担っていくのはアンモニアであるという考え方から、私たちは「窒素社会」という言葉を提唱しています。アンモニアは新しいエネルギー資源として、社会システムを変革していく大きな可能性を有しています(図5)。今後画期的な触媒技術を開発して、窒素社会の実現に貢献していきたいと考えています。(2022.1.12 竹屋記)