



環境エネルギー委員会資料  
2014年5月30日

資料1-3



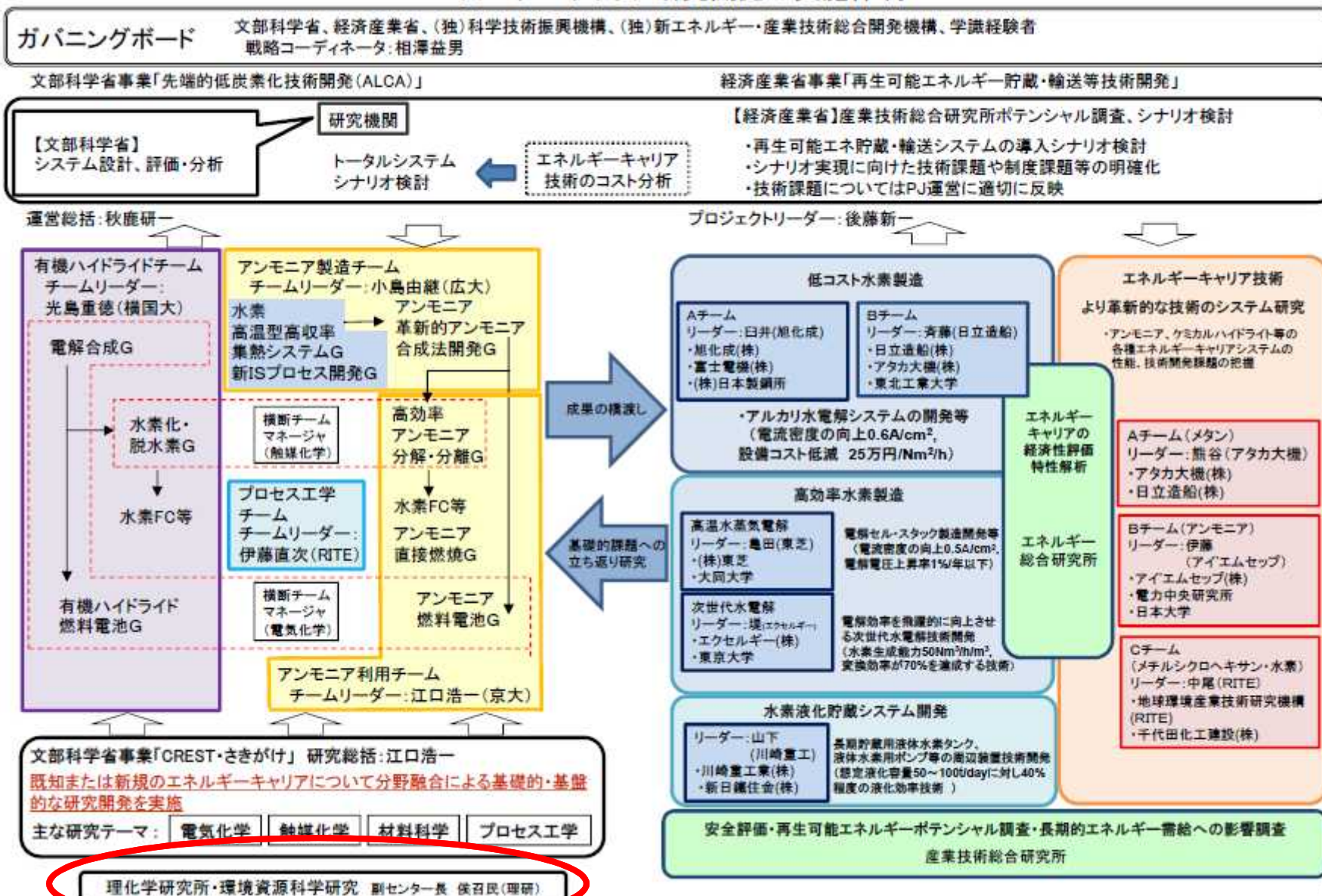
# 窒素分子を常温・常圧で切る —より良いアンモニア合成法を目指して—

独立行政法人 理化学研究所  
環境資源科学研究センター 副センター長  
先進機能触媒研究グループ グループディレクター

侯 召民

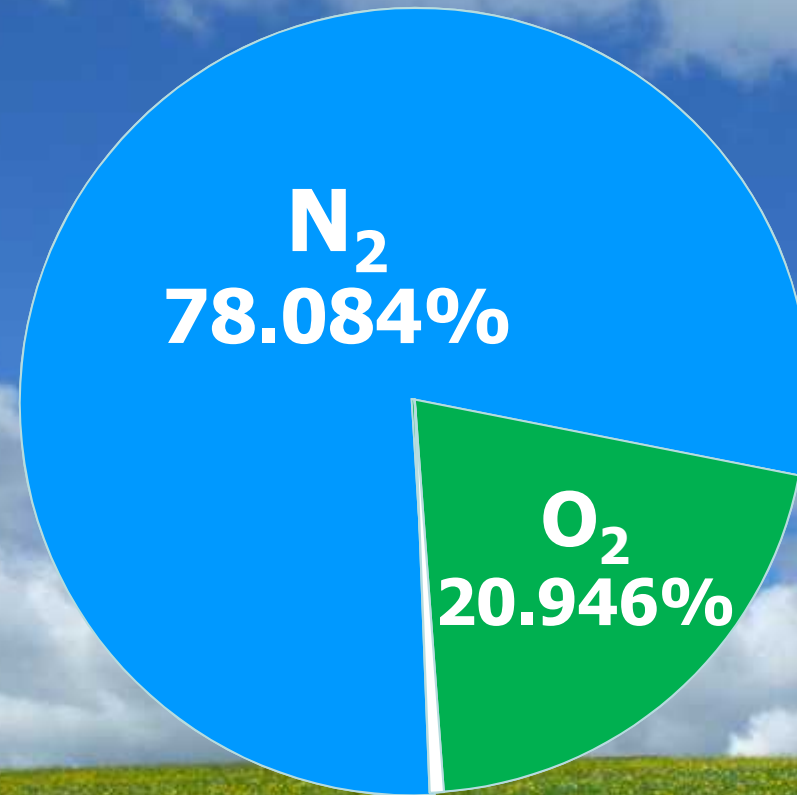
# エネルギーキャリアプロジェクトでの位置付け

## エネルギーキャリア研究開発の実施体制

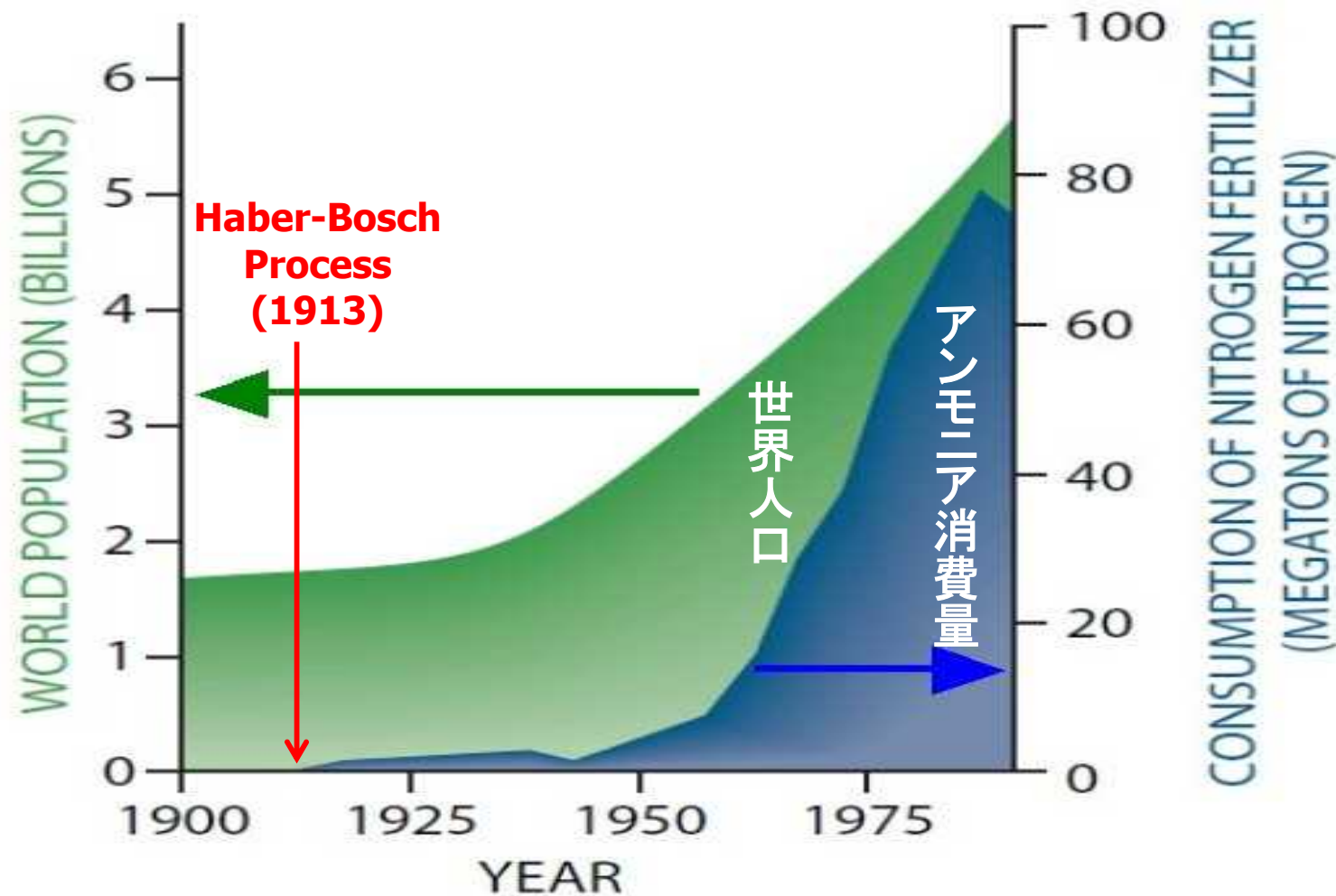


温和な条件下で特殊な試薬を用いずにアンモニアを合成する触媒の開発

窒素( $N_2$ ) は空気の約8割を占める  
豊富な資源



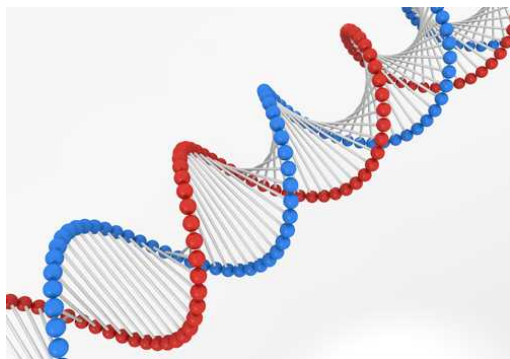
# 世界人口とアンモニア消費の推移



- 世界人口の約半分は合成アンモニアによって支えられる
- アンモニアの世界生産量: 1億3千万トン(2010年現在)
- 全世界の年間供給エネルギーの1%以上を消費

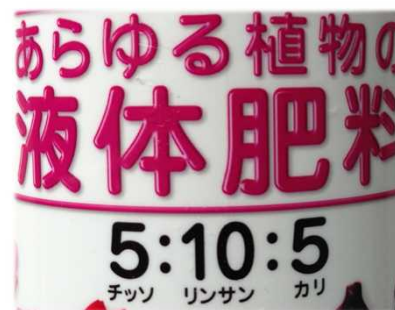
# 窒素の重要性

生命維持に必要不可欠



DNA、アミノ酸、蛋白質

現代農業に欠かせない



窒素肥料

日常生活品に広く利用



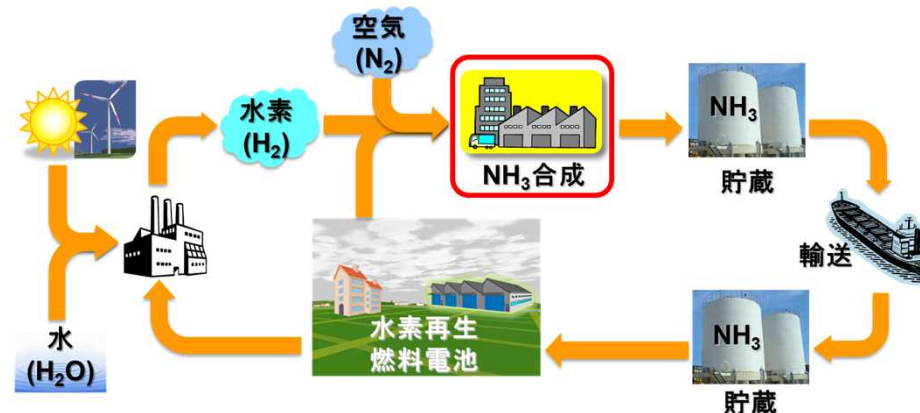
ナイロン



ウレタン樹脂

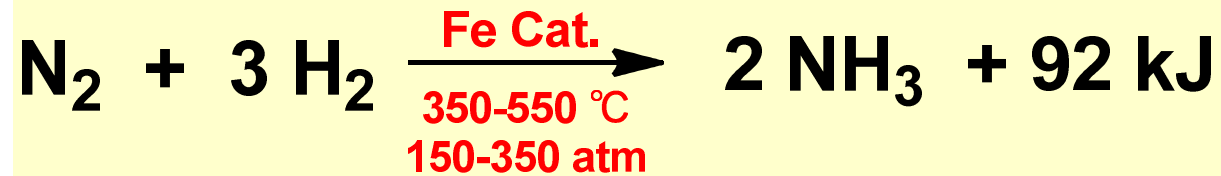
機能性材料

水素キャリアとして期待

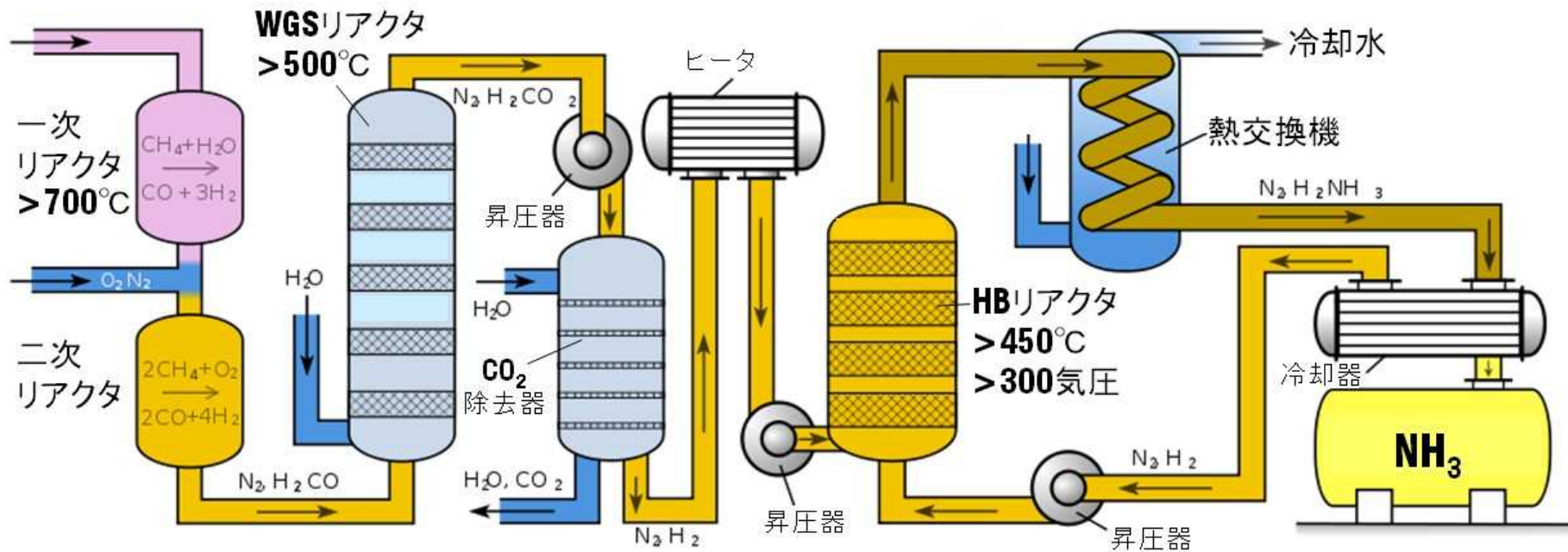
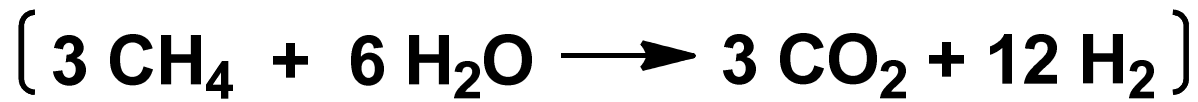


水素(H<sub>2</sub>)をアンモニア(NH<sub>3</sub>)  
として貯蔵・輸送

# アンモニアの工業的合成



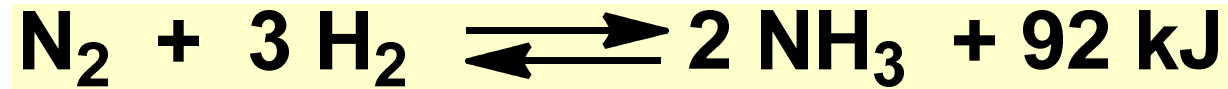
触媒：主触媒 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、構造的促進剤 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2~3%)、化学的促進剤 $\text{K}_2\text{O}$  (1~2%)



**アンモニアの年間世界生産量1億トン以上  
全世界のエネルギーの1%以上を消費**

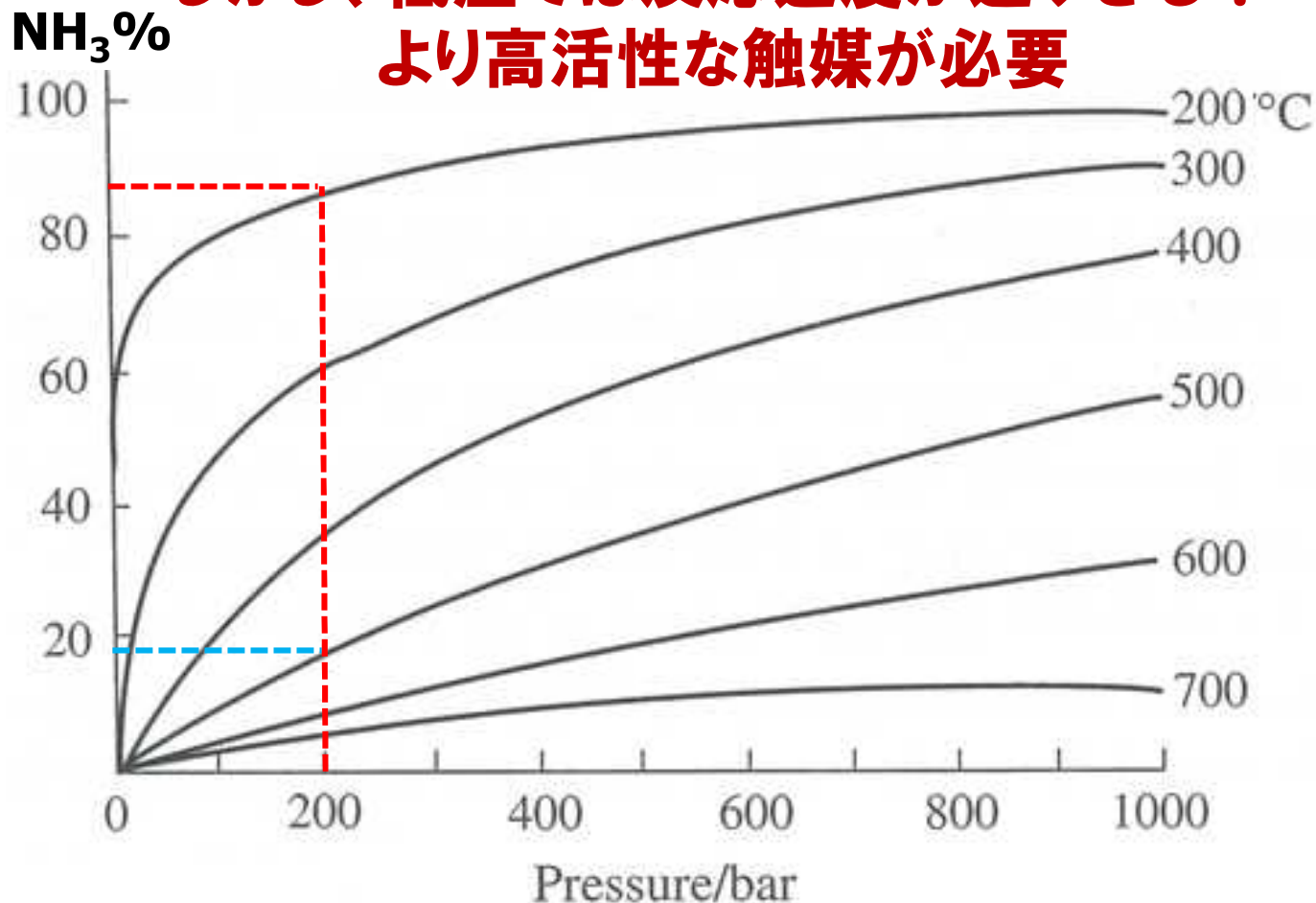
**より温和な条件下でのアンモニア合成を目指して**

# 平衡状態でのアンモニアの存在率



**低温・高圧の方がNH<sub>3</sub>の生成に有利**

**しかし、低温では反応速度が遅すぎる！  
より高活性な触媒が必要**



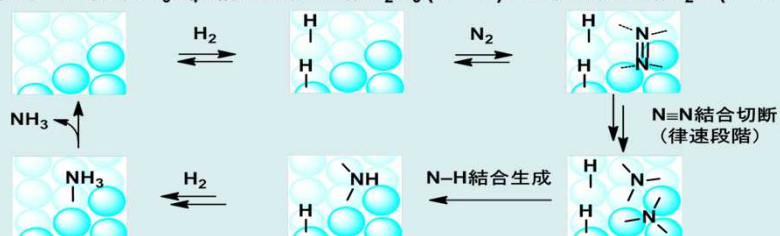


# これまで知られている窒素活性化とアンモニア合成(例)

## ハーバー・ボッシュ触媒



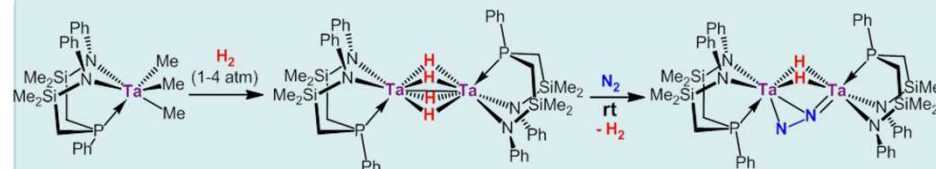
触媒: 主触媒 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、構造的促進剤 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2~3%)、化学的促進剤 $\text{K}_2\text{O}$  (1~2%)



(G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3524. J. M. Basset *et al.*, *Science* **2007**, 317, 1056.)

水素が電子源 ( $e^-$ )、およびプロトン源 ( $\text{H}^+$ ) の両方として働く  
触媒活性部位の詳細構造などは不明

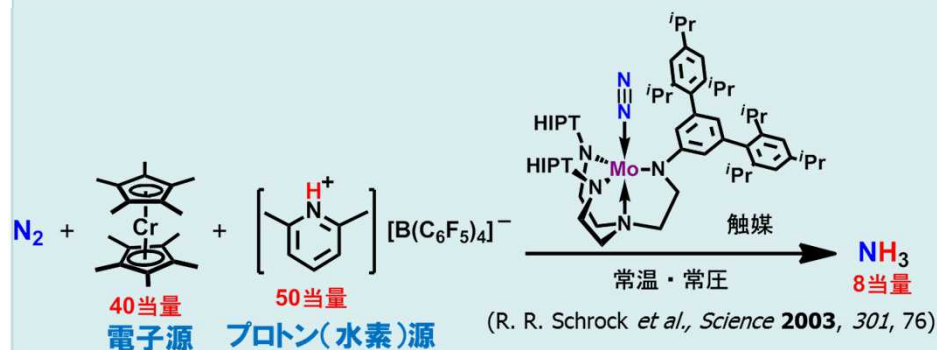
## 二核遷移金属ヒドリド錯体による窒素分子の活性化



(M. D. Fryzuk *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11024)

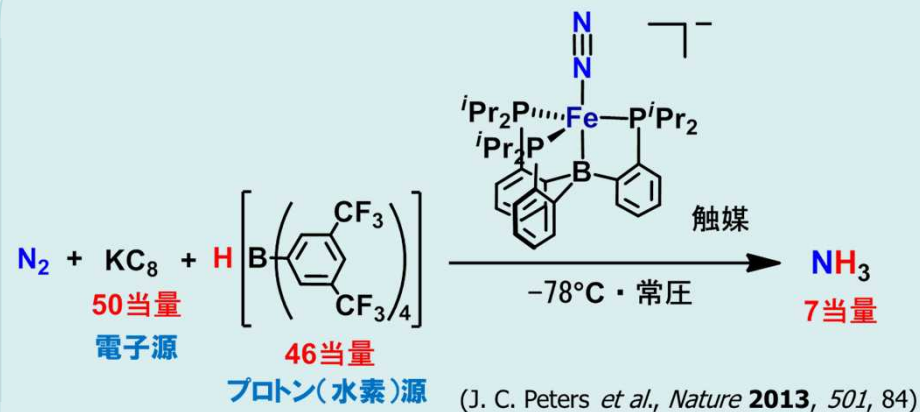
窒素-窒素結合の切断が起こらない。

## モリブデン錯体触媒によるアンモニアの常温・常圧合成



過剰量の特殊な金属還元剤や特殊な水素源が必要

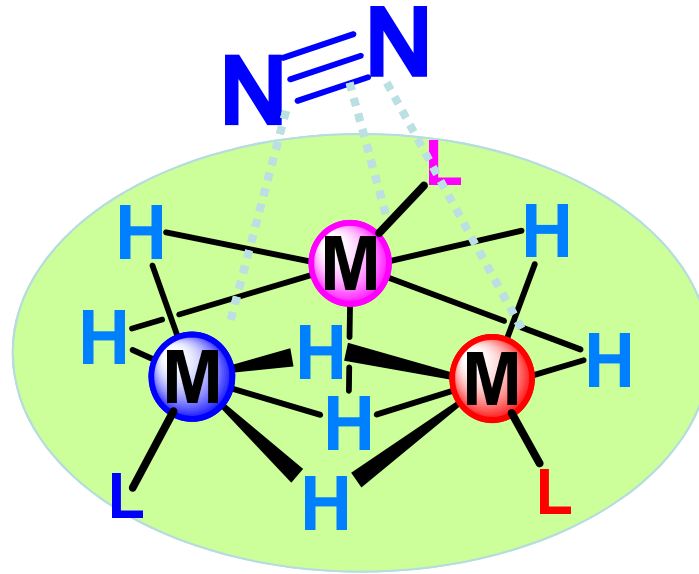
## 鉄錯体触媒によるアンモニアの常温・常圧合成



過剰量の特殊な金属還元剤や特殊な水素源が必要

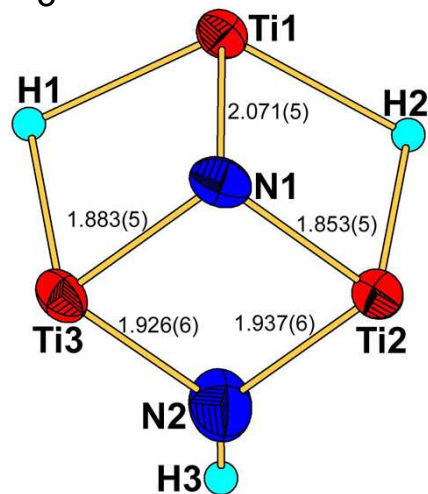
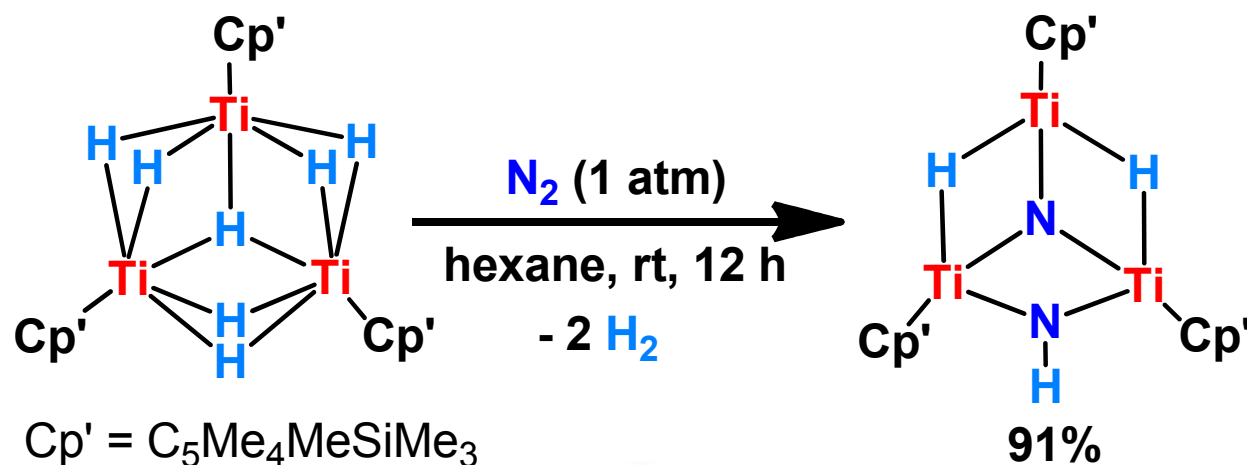
## 理研のアプローチ

# 分子性多金属ポリヒドリド錯体による窒素分子の活性化



- 複数の金属による協同活性化機能
- ヒドリド原子(H<sup>-</sup>)が電子源と水素(プロトン)源の両方として作用可能
- 構造明確、高活性、制御可能

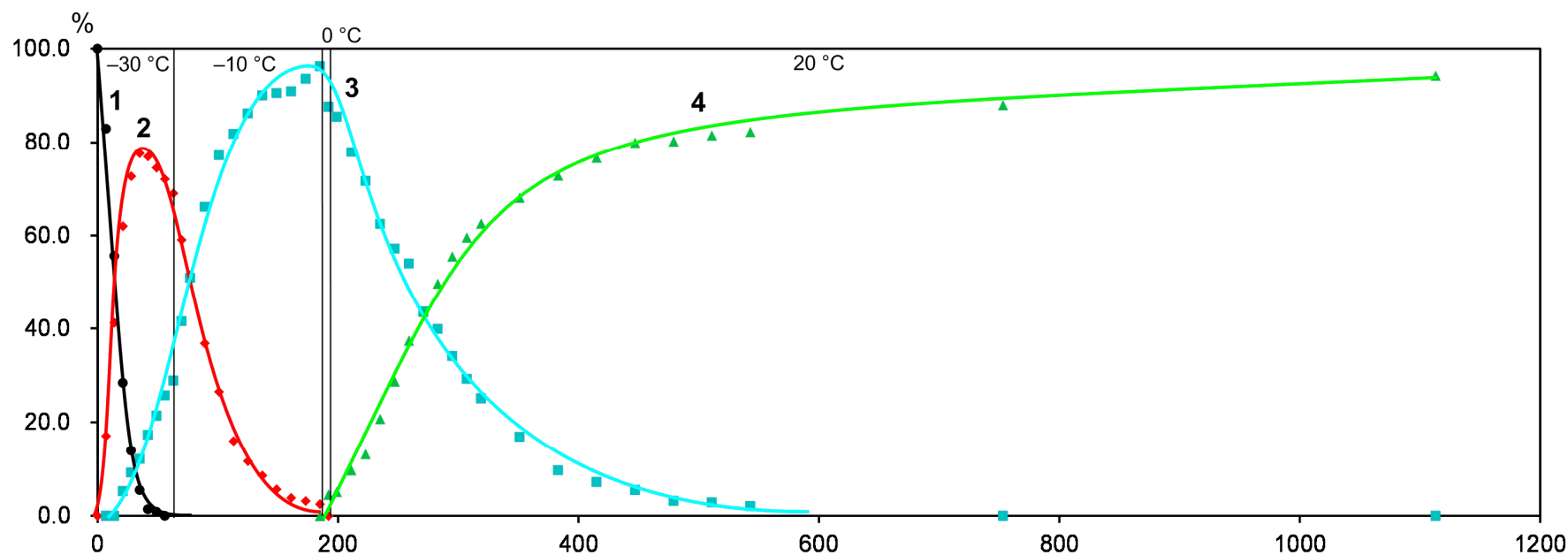
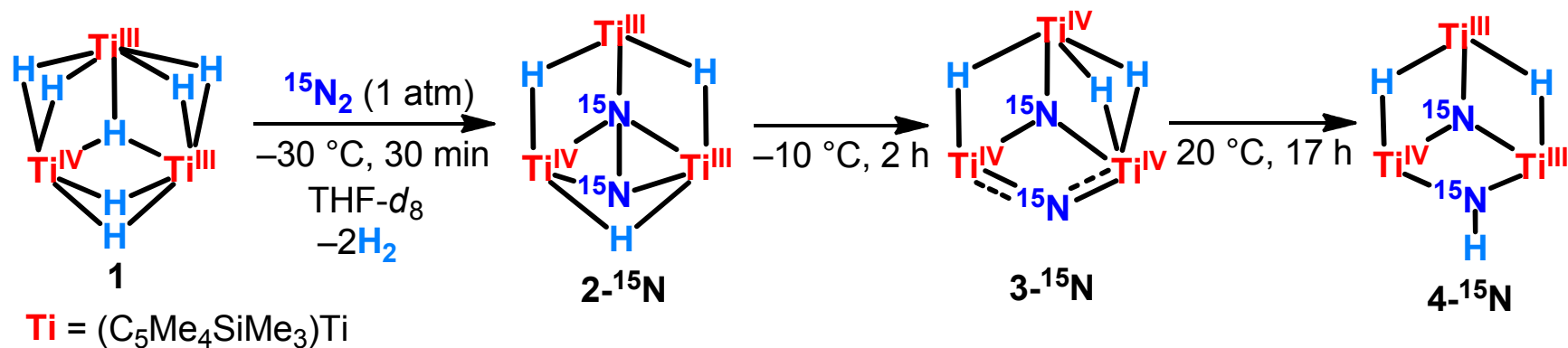
# N<sub>2</sub> Activation by a Trinuclear Titanium Polyhydride



**常温・常圧で、特殊な電子剤や特殊な水素源を使わずに、窒素-窒素結合の切断および窒素-水素結合の形成を初めて実現**

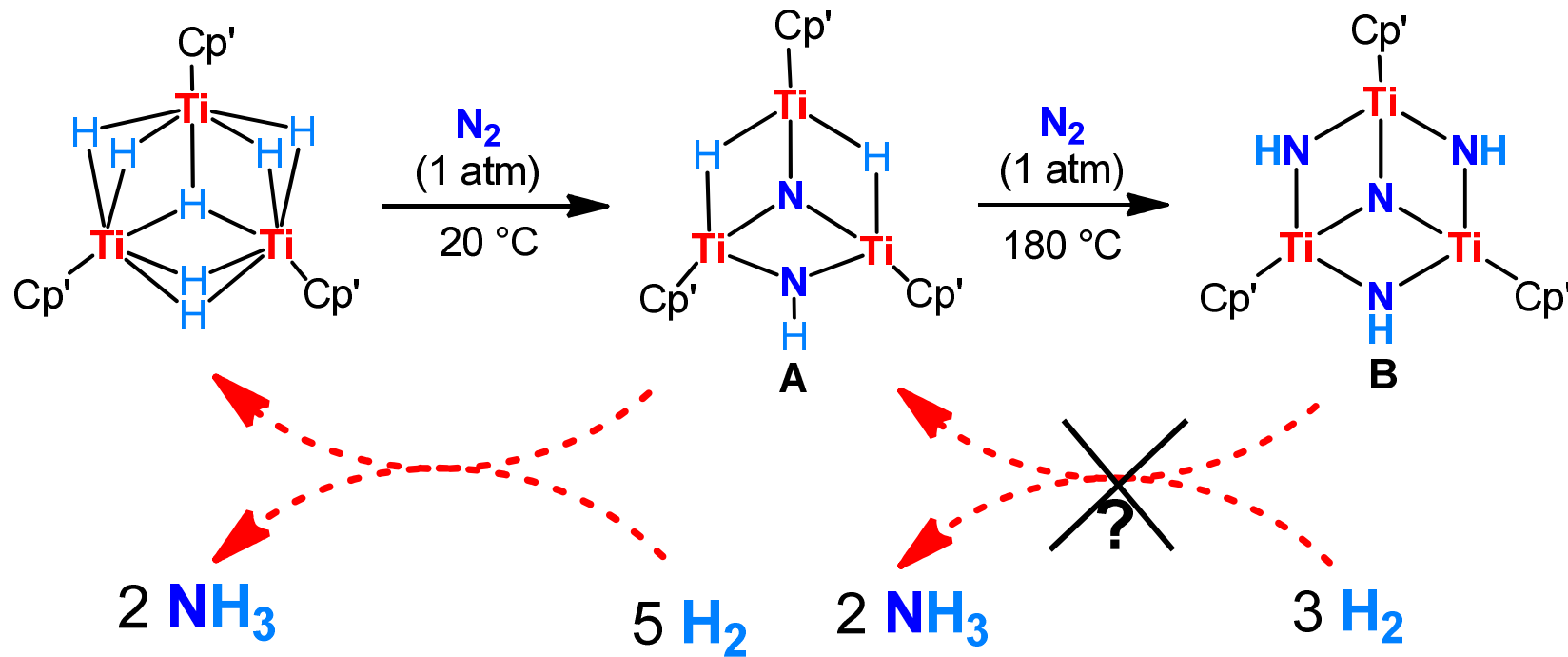
(T. Shima, S. Hu, G. Luo, X. Kang, Y. Luo, Z. Hou, *Science* **2013**, 340, 1549)

# Stepwise N-N Bond Cleavage and N-H Bond Formation



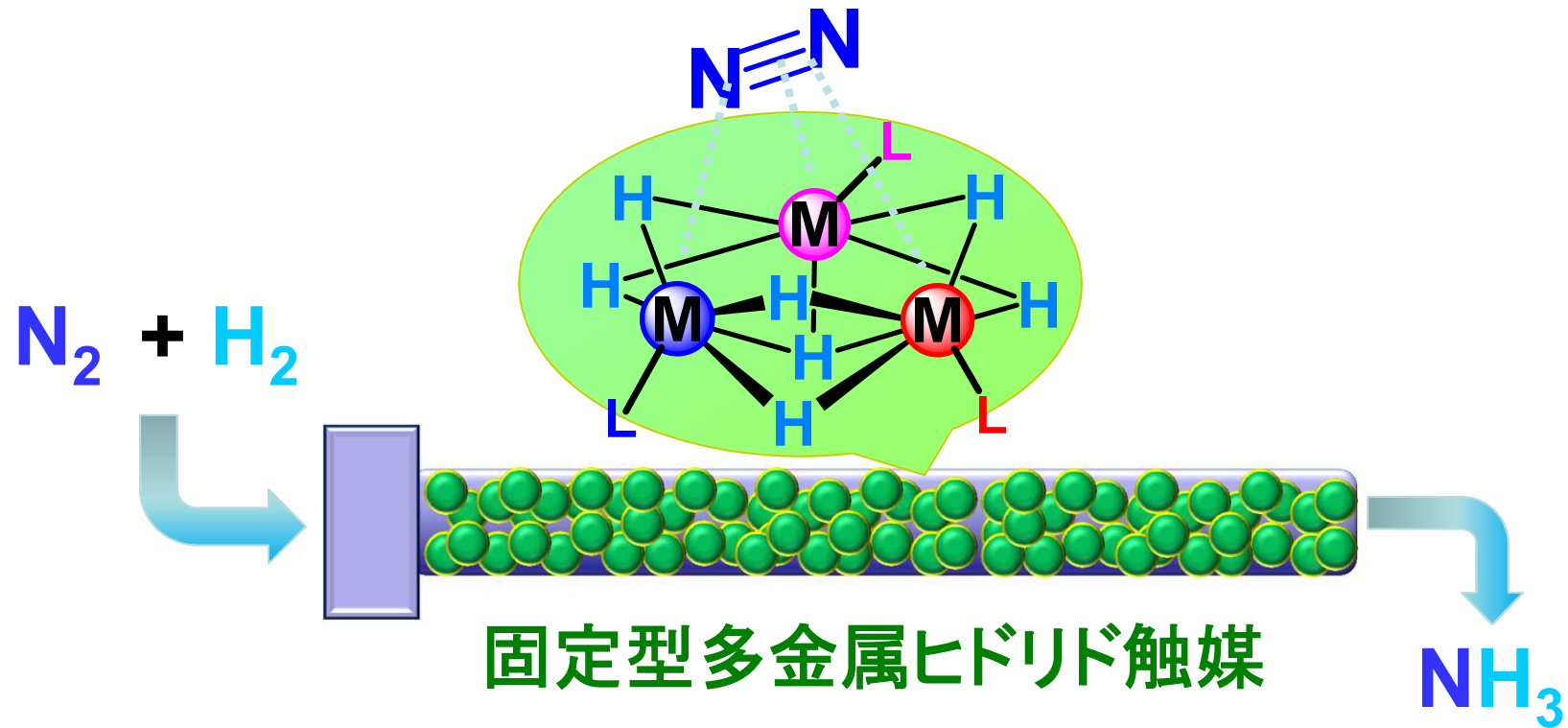
(T. Shima, S. Hu, G. Luo, X. Kang, Y. Luo, Z. Hou, *Science* **2013**, *340*, 1549)

# Toward Catalytic Formation of Ammonia



水素化によってアンモニア生成可能！

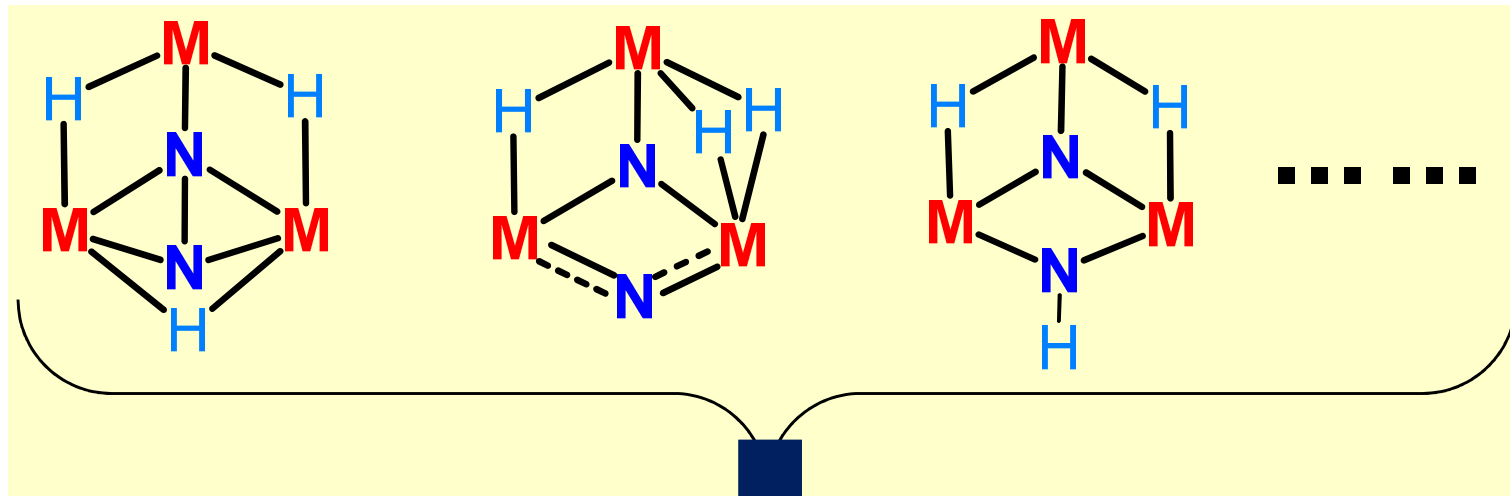
# 温和な条件下でのアンモニア合成への展開



常温・常圧の環境下で窒素と水素のみから  
アンモニアを合成する触媒プロセスの実現へ！

## Beyond Haber-Bosch Reaction

### 含窒素有機化合物の直接合成への展開



### 含窒素有機化合物(医農薬品中間体など)

含窒素有機化合物の合成において、

- アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) は唯一の窒素源
- 多くの場合、( $\text{N}_2$ の還元によって得られた)  $\text{NH}_3$  の酸化(脱水素化)が必要
- $\text{NH}_3$ ではなく、窒素(N)の直接利用が望ましい