

常温常圧の極めて温和な反応条件下で、可視光エネルギーを用いて
窒素ガスをアンモニアへと変換することに世界で初めて成功！

1. 発表のポイント：

- ◆ 常温・常圧の温和な反応条件下で、可視光をエネルギー源とした、窒素ガス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。
- ◆ イリジウム光酸化還元触媒とモリブデン触媒を組み合わせることで、窒素ガスと水素供与体を可視光照射下で反応させること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、再生可能エネルギーである可視光エネルギーをエネルギーキャリアとして期待されるアンモニアに貯蔵することが可能であることを示した極めて興味深いものである。

2. 発表概要：

アンモニア（注1）は、取り扱いの容易さ、高いエネルギー密度、燃焼しても二酸化炭素を排出しないことから最近ゼロエミッション燃料およびエネルギーキャリアとして有望視されている。しかしながら、現状のアンモニア合成法では、窒素ガスと水素ガスとを高温高压の極めて厳しい条件下、鉄系触媒を利用して反応させることでアンモニアを合成している（図1a、ハーバー・ボッシュ法、注2）。ハーバー・ボッシュ法は工業的なアンモニア合成法であるが、水素ガスの原料として石油・石炭・天然ガス等の化石燃料に依存しており、人類が地球上で消費する全エネルギーの数%を消費するエネルギー多消費型プロセスである。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、九州大学先端物質化学研究所の吉澤一成教授らの研究グループ、大同大学の田中宏昌教授らの研究グループは以前に、PCP（リン-炭素-リン）型ピンサー配位子（注3）を有するモリブデン錯体が、常温常圧の温和な反応条件下で窒素をアンモニアに変換する極めて高活性な触媒として働くことを見出している（図1b）。今回同グループは、上記のアンモニア合成に用いたものと同一の触媒を用い、さらに可視光を化学変換に利用できるイリジウム光酸化還元触媒（注4、以下光触媒）と組み合わせることで、通常では進行しない窒素分子と水素供与体（注5）であるジヒドロアクリジンからのアンモニア合成反応を、常温常圧の極めて温和な反応条件下、可視光のエネルギーで進行させることに成功した（図1c）。これは、可視光エネルギーを駆動力として分子触媒を用いて窒素ガスからアンモニアを触媒的に合成することに成功した世界初の例である。本研究の成果は、再生可能エネルギーを利用したグリーンアンモニア（注6）合成反応の開発に向けて、重要な指針となるものであると期待される。

本研究成果は、2022年12月1日（イギリス時間）に「Nature Communications（ネイチャー・コミュニケーションズ）」（オンライン速報版）で公開された。

3. 発表内容：

アンモニアは、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窒素源として不可欠な物質である。さらに近年では、貯蔵・輸送の容易さ、高いエネルギー密度、燃焼しても二酸化炭素を排出しないことから、アンモニアはカーボンニュートラルな燃料およびエネルギーキャリアとして有望視されている。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）の条件で窒素ガスと水素ガスからアンモニアを合成する手法であり、大量のエネルギーを必要とする環境負荷の高いプロセスとなっている。さらに原料となる水素ガスは二酸化炭素の排出を伴いながら化石燃料から製造されているため、化石燃料由来の化学エネルギーがアンモニア合成に用いられている（図 2a）。従って、アンモニアのカーボンニュートラルな燃料およびエネルギーキャリアとしての利用には、化石燃料に依存しない、再生可能エネルギーを利用したアンモニア合成法の実現が必要である。この方法の実現の第一歩が本手法である。

2019 年に西林教授らの研究グループは、ピンサー配位子を持つモリブデン錯体を用いて、ヨウ化サマリウムを一電子還元剤として利用した常温常圧の温和な反応条件下で、窒素ガスと水からのアンモニア合成法の開発に成功した（Nishibayashi, Y. et al. *Nature* 2019, 568, 536）。この反応系では、水を水素（H）源として利用可能であったが、反応を進行させるためにはヨウ化サマリウムが持つ化学エネルギーが必要であった（図 2b）。今回、この反応の進行に必要な化学エネルギーの代わりに、光触媒を用いて可視光エネルギーを利用できれば、化学エネルギーに依らないアンモニア合成ができるのではないかと考えて詳細な検討を行った。その結果、ジヒドロアクリジンを水素供与体、イリジウム錯体を光触媒として用いた場合に、窒素ガスからアンモニアが触媒的に生成することを見出した（図 1c）。窒素ガスとジヒドロアクリジンからアンモニアが生成する反応は、原料の持つ化学エネルギーの方が低く熱力学的に不利なため、外部からエネルギーを与えない通常の熱反応では進行しない（図 2c）。しかし、光触媒が可視光エネルギーを吸収し、そのエネルギーを用いて水素供与体であるジヒドロアクリジンを活性化することで、モリブデン触媒上でアンモニア生成反応が進行する。すなわち、今回のアンモニア合成反応では、再生可能エネルギーである可視光エネルギーを化学エネルギーの形でアンモニア中に蓄えることが可能である。本研究の成果は、再生可能エネルギーを用いて二酸化炭素を排出しない方法でアンモニアを合成するグリーンアンモニア合成反応の開発につながるものと期待される。

4. 発表雑誌：

雑誌名：Nature Communications

論文タイトル：Catalytic nitrogen fixation using visible light energy

著者：Yuya Ashida, Yuto Onozuka, Kazuya Arashiba, Asuka Konomi, Hiromasa Tanaka, Shogo Kuriyama, Yasuomi Yamazaki, Kazunari Yoshizawa*, Yoshiaki Nishibayashi*

DOI 番号：https://doi.org/10.1038/s41467-022-34984-1

5. 発表者：

芦田 裕也（研究当時：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）

小野塚 悠斗（研究当時：東京大学 工学部応用化学科 学部4年）

荒芝 和也（東京大学 大学院工学系研究科応用化学専攻 特任研究員）

許斐 明日香（九州大学 先導物質化学研究所 テクニカルスタッフ）

田中 宏昌（大同大学 教養部 教授）

栗山 翔吾（東京大学 大学院工学系研究科応用化学専攻 助教）

山崎 康臣（東京大学 大学院工学系研究科応用化学専攻 助教）

吉澤 一成（九州大学 先導物質化学研究所 教授）

西林 仁昭（東京大学 大学院工学系研究科応用化学専攻 教授）

6. 問い合わせ先：

<研究に関すること>

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（にしばやし よしあき）

研究室ホームページ：

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/>

九州大学 先導物質化学研究所

教授 吉澤 一成（よしざわ かずなり）

研究室ホームページ：

<http://trout.scc.kyushu-u.ac.jp/yoshizawaJ/index.html>

<報道に関すること>

東京大学 大学院工学系研究科 広報室

九州大学 広報室

大同大学 入試・広報室

7. 用語解説：

注1 アンモニア (NH_3)

ハーバー・ボッシュ法によって合成されるアンモニアは、地球上の約半分程度を占めている（自然界で生成されるアンモニアと同量のアンモニアがハーバー・ボッシュ法で合成されている）。アンモニアはタンパク質や核酸などの生体分子に含まれる窒素を含む有機化合物を合成するための原料であり、食糧と等価であるとも考えられる窒素肥料として主に使用されている。例えるなら「人間の体の半分は工業生まれである」とも言える。

注2 ハーバー・ボッシュ法

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であり、現在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・ボッシュにちなんでハーバー・ボッシュ法と呼ばれている。本反応には高温・高圧の非常に厳しい条件を必要とする上、水素ガスの製造に多くのエネルギーを消費するため、世界中での年間のエネルギー消費量の数%がハーバー・ボッシュ法に使われていると言われている。「空気からパンを作る」方法と呼ばれる。

注3 ピンサー配位子

遷移金属を含む同一平面上の3方向から3つの配位原子が結合する配位子。1分子の配位子が3点で金属と結合することで強固な結合を形成でき、高い熱的安定性を与える。

注4 光酸化還元触媒

可視光を吸収して高エネルギーな「励起状態」となることで、他の化学物質と電子の授受を伴う反応を引き起こす触媒のこと。このような光反応は、熱反応では進行しづらいため、従来とは異なる化学変換が可能になると期待されている。水素生成反応や二酸化炭素の還元反応等、さまざまな小分子活性化反応にも用いられている。

注5 水素供与体

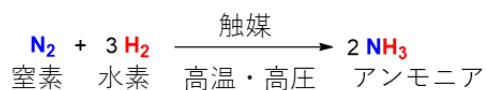
分子の中にある水素原子（H）と電子の両方を他の分子に渡すことのできる物質のこと。

注6 グリーンアンモニア

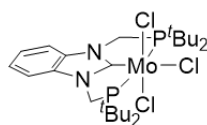
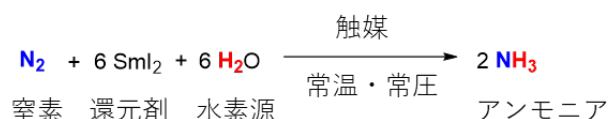
再生可能エネルギーを用いて、二酸化炭素を排出しない方法で生成された水素（グリーン水素）を原料としたアンモニアのこと。

8. 添付資料：

a 現在の工業的窒素固定法であるハーバー・ボッシュ法

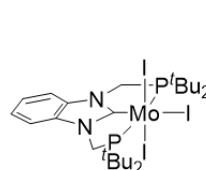
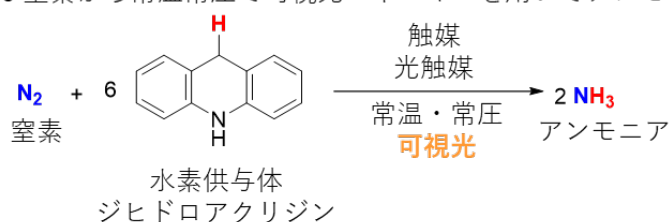


b 窒素から常温常圧で化学エネルギーを用いてアンモニアを合成する手法

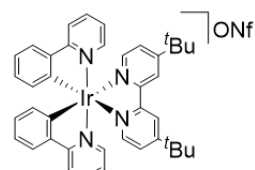


触媒

c 窒素から常温常圧で可視光エネルギーを用いてアンモニアを合成する手法



触媒



光触媒

図1 窒素ガスからアンモニアを合成する手法

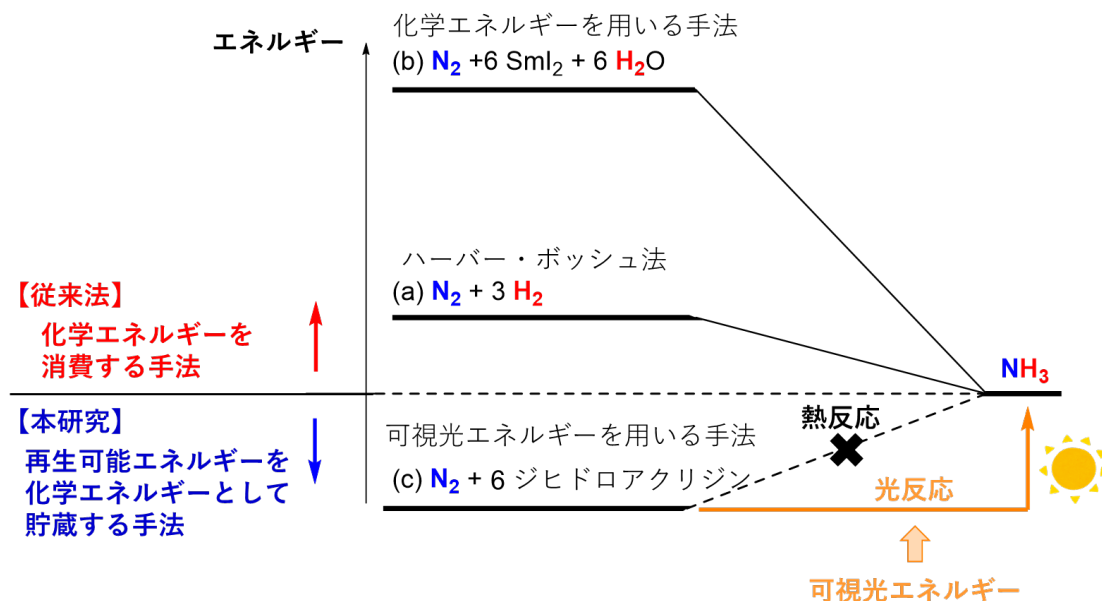


図2 アンモニア合成のエネルギー変化図