



じつきょう 理科資料

NO. 76

サイエンス・プラザ

より良いアンモニア合成法の開発に向けて

理化学研究所主任研究員 侯 召民

1. はじめに

人類の生存を支える農作物の生産に、化学肥料は欠かせない。窒素、リン酸、カリウムが肥料の3大要素といわれるが、中でもタンパク質や核酸など生体成分の構成元素となる窒素は、植物の成長や収量、品質に大きく影響する。窒素は空気の約8割を占め、目には見えないが、私たちの周りに満ちあふれている豊富な資源である。しかし、窒素分子の三重結合が非常に強いので反応性に乏しい。自然界では「ニトロゲナーゼ」という酵素が、常温常圧での窒素固定を実現しているが、そのような酵素をもつ植物はごく限られている。窒素固定酵素を持たない植物は、空気中の窒素分子を直接吸収して利用することができないので、窒素肥料（アンモニア）が必須となる。ニトロゲナーゼによるアンモニア合成の過程は非常に複雑で、人工的に再現することは今のところ不可能である。工業的には、固体触媒を使って高温高压（400～600℃、200～400気圧）下で窒素と水素からア

ンモニアを合成している。この方法は、1910年代にドイツの化学者ハーバーとボッシュによって開発され、現在も産業利用されている。しかし、高温高压を必要とするため、多くのエネルギーを消費する。そのため、より温和な条件下でのアンモニア合成法の開発が期待されている。

本稿では、遷移金属錯体による常温常圧での窒素活性化とそれをベースにしたアンモニア合成の開発について紹介する。

2. 窒素分子の切断とアンモニア合成

アンモニア合成では、窒素分子の三重結合の切断と、窒素-水素結合の生成が鍵となる。原理的に1個の窒素分子を切断してアンモニアを合成するには、以下の式のように6個の電子と6個のプロトンが必要である。



しかしこのプロセスの実現は決して容易ではない。適切な還元剤（電子源）を選ばないと反応が進行

◆ も く じ ◆

サイエンス・プラザ より良いアンモニア合成法の開発に向けて…	1	「助教方式」実験 そして「ブース形式」実験 ……………	11
トピックス フラウンホーファー線とは……………	6	高校生へ私が選んだ1冊の本 化学の歴史……………	12

しないし、使用されるプロトン源や生成物のアンモニアによる触媒の失活を防がなければならない。

ハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成では、水素が電子源とプロトン源の両方として働くと思われるが、固体表面での反応だから詳細はわからない。おそらく、鉄系固体触媒表面にヒドリド種 (M-H) または低原子価の金属活性種が生成され、それが窒素分子の結合を切断して、生成したニトリド種にプロトンが結合する。そして、アンモニアが合成されていると考えられる (図1)^{1,2)}。不均一系反応のため、活性種あるいは活性な表面をつくり出すには、非常に過酷な条件がどうしても必要となる。最近、カルシウムとアルミニウムの酸化物からなるエレクトライドに、ルテニウムのナノ粒子を吸着させたものを触媒として用いることで、従来のアルミナに吸着した鉄系ハーバー・ボッシュ触媒より温和な条件下 (常圧) におけるアンモニア合成が達成されているが、依然 300 ~ 400 °C ほどの高温が必要である³⁾。

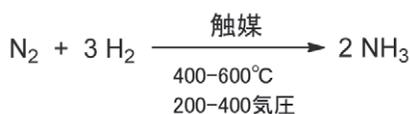
3. モリブデン錯体触媒による常温常圧でのアンモニア合成

近年、人工的に合成された構造が明確な金属錯体を用いて、窒素固定やアンモニア合成に関する

研究が盛んに行われている。中には、常温常圧で窒素からアンモニアを触媒的に合成した例も報告されている。その代表的な例は、モリブデン錯体によるアンモニア合成である。Schrock らは、極めてかさ高い配位子をもつモリブデン錯体を触媒として用い、常温常圧での窒素固定を実現した (図2)⁴⁾。この反応では、モリブデン触媒に対して8当量のアンモニアが得られた一方で、コバルトセンという金属錯体およびルチジウムボレートという特殊な化合物を、それぞれ還元剤およびプロトン源として、窒素に対して6当量用いる必要がある。反応終了後には、これらの試薬由来の副生成物が残るので、実用化へ展開するには大きな課題が残されている。最近、二核モリブデン錯体⁵⁾や鉄錯体⁶⁾による常温常圧での触媒的窒素固定も達成されたが、廃棄物発生などの点では同様の問題が残っている。

4. 多核チタンポリヒドリド錯体による常温常圧での窒素分子の切断と水素化

先ほど述べたように、アンモニア合成においては、窒素-窒素結合を切断し、窒素-水素結合を形成することが必要である。ハーバー・ボッシュ固体触媒では、複数の金属-水素 (ヒドリド) 活



触媒: 主触媒 Fe₃O₄, 構造的促進剤 Al₂O₃ (2~3%), 化学的促進剤 K₂O (1~2%)

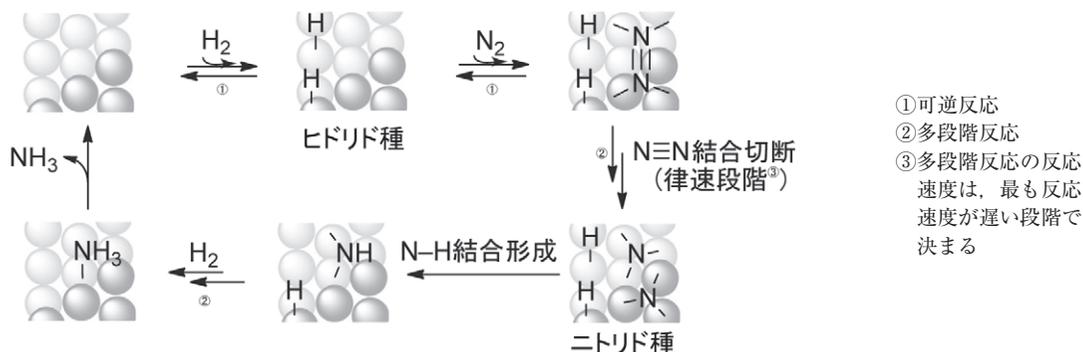


図1 ハーバー・ボッシュ触媒によるアンモニア合成
水素が電子源およびプロトン源の両方として働く。高温・高圧が必要。触媒活性部位の詳細な構造は不明。

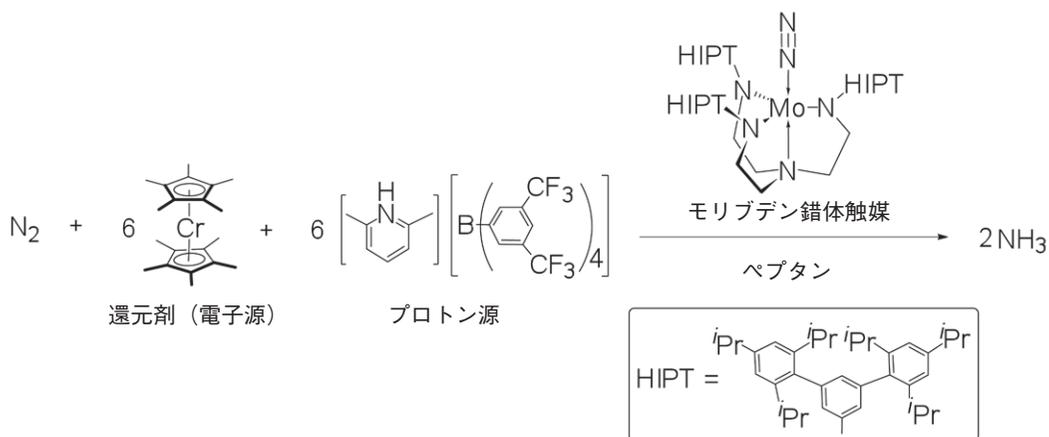


図2 モリブデン錯体触媒による常温常圧でのアンモニア合成

性種が窒素分子に対して協奏的に作用し、活性化させていることが、極めて重要だと考えられる。筆者らは最近、3つのチタン (Ti) 原子からなる構造明確なポリヒドリド錯体を合成し、それを用いて窒素と反応させたところ、常温常圧で窒素分子の三重結合の切断、窒素-水素結合の形成を実現した⁷⁾。本反応では、新たな電子源やプロトン源を必要とせずに、チタンヒドリド化合物のヒドリド原子 (H^-) が電子を与える還元剤として働くことで窒素分子の結合を切断し、また電子を放出することでプロトン (H^+) として働き窒素の水素化を実現していることを明らかにした。以下にその詳細について説明する。

三核チタンポリヒドリド錯体(図3①)は $-30^\circ C$ においても窒素分子と反応する。まず窒素分子がチタン骨格に取り込まれると同時に4つのヒドリド原子から2つの水素分子が生成し脱離する。水素分子生成により余った4つの電子を窒素が受け取り (還元), 窒素-窒素三重結合がより結合力

の弱い単結合まで還元される (図3②)。さらに、 $-10^\circ C$ で2つのチタン (III) から2つの電子を窒素に受け渡し窒素-窒素結合が切断されるとともに、2つのチタン (IV) が生じる (図3③)。その後、室温の $20^\circ C$ で1つのヒドリド原子から2つのチタン (IV) へ2つの電子を受け渡したことで、プロトン (H^+) と2つのチタン (III) が生じ、このプロトンと窒素 (ニトリド) が結合し、窒素-水素結合が生成する (図3④)。

実験観測に加え、理論計算を行ったことで、さらに詳細な反応機構が判明した。まず、窒素分子が3つのチタン原子のうちの1つと結合し、ヒドリド原子が水素分子として1つ、2つと脱離するとともに、窒素と結合するチタンの数が2つ、3つと増えていき、窒素-窒素結合が弱められていく。そして、窒素-窒素結合が切断された後、窒素-水素結合が生成する。このプロセスは、先に窒素-水素結合が生成し、その後に窒素-窒素結合が切断するプロセスより少ないエネルギーで進

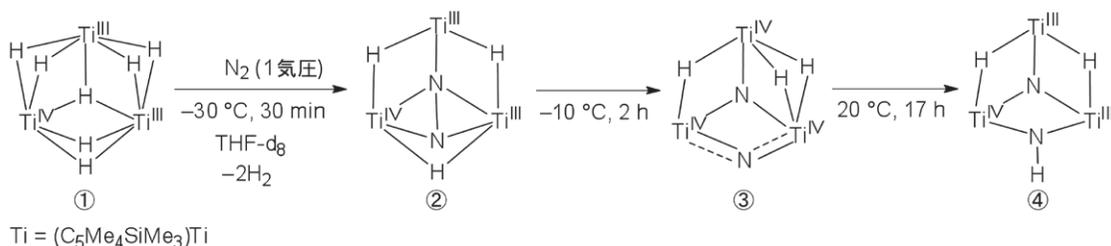


図3 多核チタンポリヒドリド錯体による窒素分子の切断と水素化

行することも分かった (図4)。

以上のように、三核チタンポリヒドリド錯体 (図3①) が特殊な試薬を必要とせずに、常温常圧で窒素分子の切断および水素化を実現したのは、複数の金属ヒドリド活性部位が協奏的に働いたからである。得られた生成物 (図3④) に水素を加えると、アンモニアが発生するのは確認しているが、触媒反応がまだ達成されていない。しかし原理的に、水素を加えてすべてのチタン-窒素結合を切ることができるなら、アンモニアが発生してチタンヒドリドに戻り、一つの触媒サイクルが成立する。この方向に向かって研究を進めていけば、高効率なアンモニア合成に行き着くことが期待できる。

5. おわりに

ハーバー・ボッシュ法の発明から100年以上が経つが、いまだにそれを凌駕する実用的なアンモニア合成法が開発されていない。アンモニア合成

に投入されているエネルギーが、全世界のエネルギー消費の約2%という現状を考えると、ハーバー・ボッシュ法に変わりうる革新的なアンモニア合成法の開発は、現代社会の持続的発展にとって極めて重要な課題である。太陽熱・太陽光発電、風力発電といった再生可能なエネルギー、あるいは光触媒による水の分解で水素をつくり、そこから常温常圧でアンモニアをつくるのが将来できたら、それは革命的なプロセスになる。それを実現するためには、一步一步積み上げていく基礎研究が非常に重要であろう。

参考文献

- (1) G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524.
- (2) J. M. Basset et al., *Science* **2007**, *317*, 1056.
- (3) M. Kitano et al., *Nature Chem.* **2012**, *4*, 934.
- (4) D. V. Yandulov and R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76.
- (5) K. Arashiba et al., *Nature Chem.* **2011**, *3*, 120.
- (6) J. S. Anderson et al., *Nature* **2013**, *501*, 84.
- (7) T. Shima et al., *Science* **2013**, *340*, 1549.

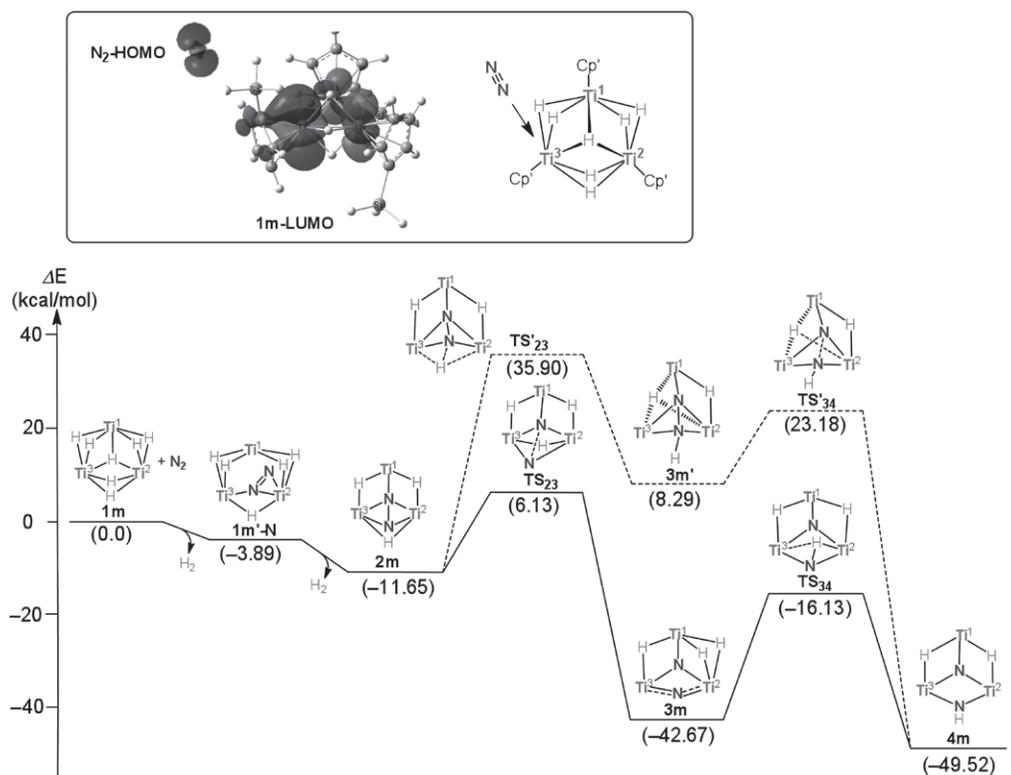


図4 DFT計算による窒素分子の切断と水素化プロセスの解明

DVD 科学と人間生活

DVD 全2巻
定価(各巻)本体 19,000 円+税

CD-ROM 付
「内容資料」
「生使用ワークシート」収録

第1巻 (83分)

光や熱の科学・物質の科学

「光や熱の科学」では、光、熱やエネルギーの性質がどのようなものか、それらが日常生活でどのように活用されているか、「物質の科学」では、金属・プラスチックなどの性質がどのようなものか、実験や観察を通して学習します。

光や熱の科学	
1	光の直進性を確認しよう
2	乱反射
3	凸レンズの焦点
4	顕微鏡の製作
5	プリズムによる光の分散
6	波の回折
7	重ね合わせの原理
8	回折格子による光の干渉
9	偏光板を使って反射光を観察
10	ブラウン運動の観察
11	いろいろな物質の比熱の測定
12	振り子の観察
13	力学的仕事による水温の上昇
14	エネルギーの変換
15	水飲み鳥
物質の科学	
1	色ガラスをつくらう
2	金属の腐食と溶解の観察
3	プラスチックの合成① フェノール樹脂
4	プラスチックの合成② ポリスチレン
5	プラスチックの合成③ 尿素樹脂
6	ポリエチレンの熱分解
7	合成高分子中の成分元素の検出
8	プラスチックの性質
9	スクロース(ショ糖)中の炭素
10	バターを作ろう
11	石けんを作ろう
12	豆乳からたんぱく質を分離しよう
13	タンパク質の検出
14	デンプンの消化
15	銅アンモニアレーオンを作ろう
16	ナイロン66を合成しよう

第2巻 (77分)

生命の科学・宇宙や地球の科学

「生命の科学」では、生物と光のかかわりや微生物が人間生活に与える影響、「宇宙や地球の科学」では、太陽系を構成する天体や、変化に富む日本の自然がもたらす恩恵と災害について、実験や観察・資料映像を通して学習します。

生命の科学	
1	顕微鏡の使い方
2	葉の構造
3	緑葉中の色素の分離と光の吸収
4	光の強さと光合成
5	アルテミアの光走性
6	眼のしくみ
7	眼の遠近調節
8	近視 遠視が眼鏡で矯正されるしくみ
9	空気中の微生物の観察
10	水中の微生物の観察
11	食品中の微生物の観察
12	発酵食品・しょうゆ
13	アルコール発酵
14	乳酸菌の観察
15	活性汚泥中の微生物の観察
16	空気中の微生物による有機化合物の分解
宇宙や地球の科学	
1	宇宙の中の地球
2	天球と日周運動
3	金星の満ち欠けと大きさの変化
4	フーコーの振り子
5	地球型惑星と木星型惑星
6	水の惑星 地球
7	河川に沿った地形
8	火山の景観
9	日本の気候
10	プレートテクトニクス
11	プレートの運動と地震・火山
12	兵庫県南部地震
13	雲仙普賢岳の火山災害
14	気象災害(台風)
15	気象災害(集中豪雨)
16	気象災害(豪雪)
17	気象災害(干ばつ・渇水)

発行：NHKエンタープライズ

<http://www.nhk-ep.com>

ご注文はお出入りの書店さんへお願いします