

PRESS RELEASE

2024年1月23日
理化学研究所
東京大学
北海道大学

アンモニアを合成する極微金属クラスター触媒

—窒素分子の切断とアンモニアの持続的合成を温和な条件で実現—

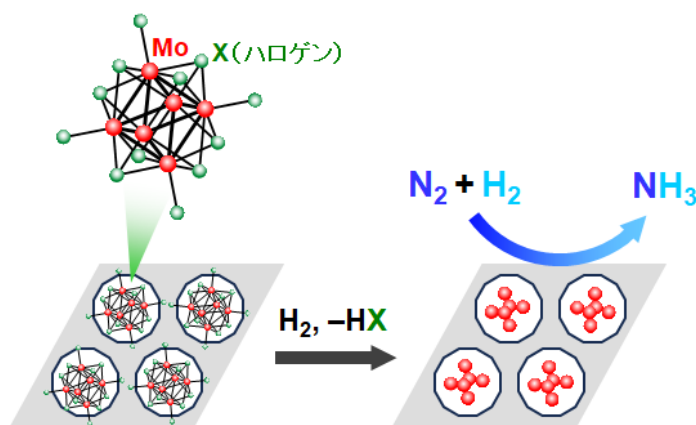
概要

理化学研究所（理研）環境資源科学研究センター先進機能触媒研究グループの
上口賢専任研究員、侯召民グループディレクター（環境資源科学研究センター副
センター長）、東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻の中山哲教授、
北海道大学触媒科学研究所の清水研一教授らの共同研究グループは、6原子程度
から成る金属クラスター^[1]が無数の細かい穴（細孔）に取り込まれた触媒を創製
し、これを用いて大気中の窒素分子（N₂）からアンモニア（NH₃）を低い温度で
も持続的に合成することに成功しました。

本研究成果は、極微サイズの金属クラスターの新しい合成手法を提案し、燃焼
時に二酸化炭素（CO₂）を排出しないアンモニア燃料の合成を温和な条件下で可
能にするもので、省エネや脱炭素社会への貢献が期待されます。

共同研究グループは、モリブデン（Mo）の金属クラスターにハロゲンが配位
した化合物を細孔のある多孔質担体に取り込ませ、1気圧の水素雰囲気下で加熱
処理するという簡便な方法でハロゲン配位子を全て外し、大きさ1ナノメート
ル（nm、1nmは10億分の1メートル）以下の金属クラスター触媒を創製しま
した。この触媒では複数のMo原子が協同的に働くことにより安定なN₂を効率
的に切断でき、温和な条件で持続的にアンモニアを合成できます。

本研究は、科学雑誌『*Chemical Science*』オンライン版（1月22日付：日本
時間1月22日）に掲載されました。



アンモニア合成概念図

背景

アンモニア (NH_3) は肥料や窒素原子を含んだ化学製品の原料として大量に使われています。最近では温室効果ガスである二酸化炭素 (CO_2) を排出しない燃料としても注目されています。工業的には、アンモニアは窒素分子 (N_2) と水素分子 (H_2) から、鉄 (Fe) の固体触媒を用いたハーバー・ボッシュ法^[2]により合成されています。高圧高温条件 (150~350 気圧下 350~550°C) が必要なため、温和な条件で合成できる触媒の開発が求められています。アンモニア合成では、特に N_2 の強固な窒素-窒素三重結合の切断に高いエネルギーを要し、ハーバー・ボッシュ法では複数の Fe 原子が協同的に働くことにより結合の切断が促進されると考えられています。本研究では Fe に比べて窒素-窒素三重結合を効果的に切断することで知られるモリブデン (Mo) の金属クラスターを利用したアンモニア合成研究に挑みました。

研究手法と成果

共同研究グループはハロゲンが配位した 6 原子の Mo から成るクラスターに着目しました (図 1a)。1 気圧の水素流通雰囲気下 250°C 程度で加熱処理すると、ハロゲン配位子が部分的に外れ (図 1b)、このクラスターはいろいろな反応の触媒になります。アンモニア合成の触媒として機能させるには、窒素-窒素三重結合を効果的に切断するために、ハロゲン配位子を全て外し、できる限り多くの Mo 原子を反応に関与させる必要があります。ところが、600°C 程度の高温で加熱処理すると、配位子が全て外れますが、それと同時に Mo クラスターが凝集し、大きな金属原子集合体に変化してしまいます (図 1c)。反応に関与できる表面 Mo 原子の数が大きく減ってしまうため、低い活性しか得られません。

そこで、細孔を持つ多孔質担体にハロゲンが配位した Mo クラスターを取り込ませれば、この凝集を防げるのではないかと考えました。クラスターと同程度の 1nm 以下の大きさの細孔を持つゼオライト^[3]と呼ばれる多孔質担体にクラスターを担持させ (図 1d)、水素流通雰囲気下 600°C で加熱処理した結果、ハロゲン配位子が全て外れた後でも 6 原子から成る Mo クラスターが原子の数 (正確には平均数) をほぼ保ったまま細孔に取り込まれました (図 1e)。細孔の大きさを変えると、生成する Mo クラスターの大きさも変えられました。クラスターの大きさは電子顕微鏡観察や X 線吸収端微細構造 (XAFS) ^[4] 測定から分析しました。

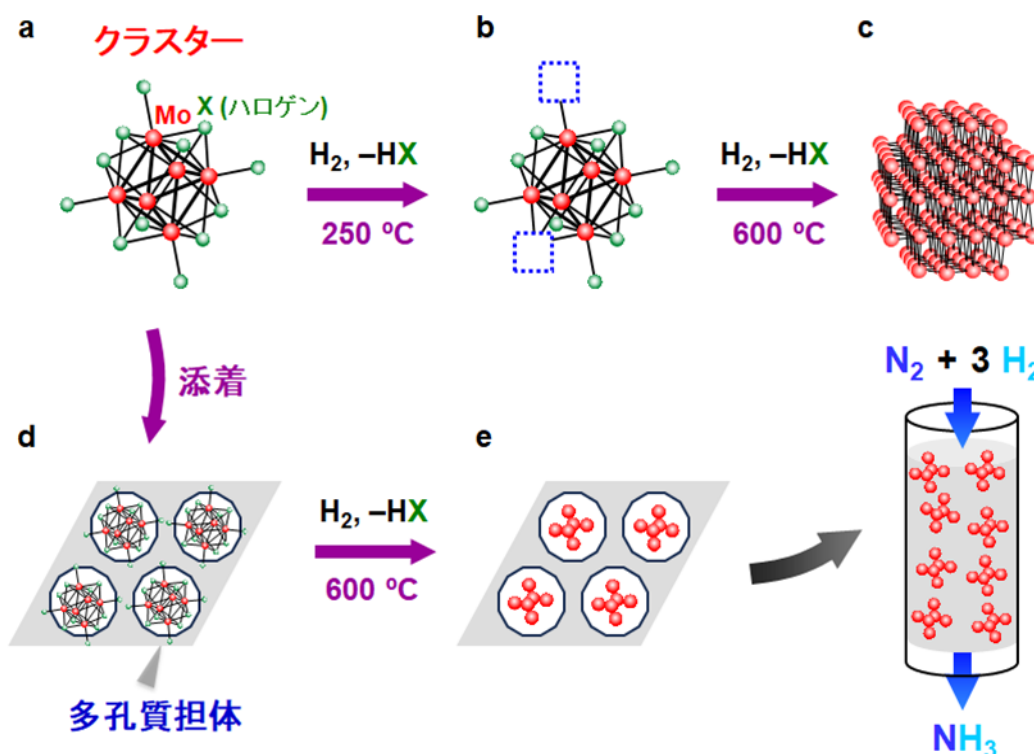


図1 アンモニア合成の詳細スキーム

ハロゲンが配位した6原子のMoから成るクラスター(a)を、クラスターと同程度の1nm以下の大きさの細孔を持つ多孔質担体に担持させ(d)、水素流通雰囲気下600°Cで加熱処理した結果、ハロゲン配位子が全て外れた後も6原子から成るMoクラスターが平均数をほぼ保ったまま細孔に取り込まれた(e)。

次に、Moクラスターを細孔に取り込んだゼオライトに対し、 N_2 と H_2 の混合ガスを流通・反応させた結果、10気圧下400°Cでは約260時間、50気圧下では200°Cでも約520時間(200°Cの反応としては過去最長レベル)、アンモニアが一定の速度で生成することがわかりました。このことから、細孔に取り込まれたMoクラスターは比較的温和な条件でもアンモニアを持続的に合成できる、耐久性の高い触媒であることがわかりました。

反応機構の考察も行いました。ハーバー・ボッシュ法のFe触媒のような通常の触媒では、アンモニア合成に至る各反応過程のうち窒素-窒素三重結合の切断過程に最大のエネルギーを要します。一方、Feなどに比べてMoは N_2 の窒素-窒素三重結合の切断能が高い元素である上に、理論計算により、Moクラスター触媒ではMo原子が協同的に働くことで窒素-窒素三重結合を効率よく切断することが明らかになりました。従って、Moクラスター触媒は安定な N_2 の活性化に高い能力を有することが判明しました。

今後の期待

近年、 N_2 の切断過程に大きなエネルギーを必要としない高活性なアンモニア

合成触媒が開発されています。その中には切断を効果的に行えるよう強い電子供与性を有する反応性の高い特殊な成分を加えているため取り扱いが難しい触媒もあります。今回開発した触媒は、特殊な成分を使わずに N_2 を比較的低い温度でも効果的かつ持続的に切断できる上、安全に取り扱えます。今後、触媒改良および活性向上により、温和な条件下で安全かつ大量にアンモニア合成を行う実用触媒の実現への道が開け、燃焼時に CO_2 を排出しないアンモニア燃料の増産が促進されるなど、省エネや脱炭素社会への貢献が期待できます。

今回の極微サイズの金属クラスターは、ハロゲン配位子を持つクラスターを多孔質担体に担持させ、1気圧の水素流通雰囲気下で加熱するという簡便な手法で創製できました。極微サイズの金属クラスターの確立という研究成果はナノ材料分野の研究や応用への貢献も期待できます。

本研究成果は、国際連合が定めた17項目の「持続可能な開発目標 (SDGs) [5]」のうち、「2. 飢餓をゼロに」「7. エネルギーをみんなにそしてクリーンに」「9. 産業と技術革新の基盤をつくろう」「13. 気候変動に具体的な対策を」に貢献するものです。

論文情報

<タイトル>

Catalytic ammonia synthesis on HY zeolite-supported angstrom-size molybdenum cluster

<著者名>

Satoshi Kamiguchi, Kiyotaka Asakura, Tamaki Shibayama, Tomoko Yokaichiya, Tatsushi Ikeda, Akira Nakayama, Ken-ichi Shimizu, and Zhaomin Hou

<雑誌>

Chemical Science

<DOI>

10.1039/D3SC05447K

補足説明

[1] 金属クラスター

多数の金属が金属-金属結合を介して集まった集合体。窒素や炭素など非金属原子を内包したクラスターも知られているが、ここでは内包原子を持たないモリブデン (Mo) のクラスターを用いている。

[2] ハーバー・ボッシュ法

ドイツのフリッツ・ハーバーが実験室で成功した研究を、化学品製造会社 BASF 社のカール・ボッシュが1913年に工業化したアンモニア合成法。鉄 (Fe) を含む触媒を用いて、窒素分子と水素分子を高温・高圧で反応させることでアンモニアを合成する。350~550°C、150~350気圧という条件が必要になるため、膨大なエネルギーを要する。

[3] ゼオライト

沸石と呼ばれる粘土鉱物。0.3~1nmの細孔を持つ。人工的に合成することも可能であり、触媒材料として工業的に利用されている。ここでは約0.8nmの細孔を持つY型ゼオライトを用いている。

[4] X線吸収端微細構造 (XAFS)

吸収スペクトル上でX線の吸収端付近に見られる固有の構造。微細構造の解析からX線吸収原子の電子状態やその周辺構造(隣接原子までの距離や個数)などの情報を得られる。XAFSはX-ray Absorption Fine Structureの略。

[5] 持続可能な開発目標 (SDGs)

2015年9月の国連サミットで採択された「持続可能な開発のための2030アジェンダ」にて記載された、2016年から2030年までの国際目標。持続可能な世界を実現するための17のゴール、169のターゲットから構成され、発展途上国のみならず、先進国自身が取り組むユニバーサル(普遍的)なものであり、日本としても積極的に取り組んでいる(外務省ホームページから一部改変して転載)。SDGsはSustainable Development Goalsの略。

共同研究グループ

理化学研究所 環境資源科学研究センター 先進機能触媒研究グループ
 専任研究員 上口 賢 (カミグチ・サトシ)
 グループディレクター 侯 召民 (コウ・ショウミン)
 (環境資源科学研究センター 副センター長)

東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻
 教授 中山 哲 (ナカヤマ・アキラ)
 助教 池田龍志 (イケダ・タツシ)
 博士課程学生 八日市屋朋子 (ヨウカイチヤ・トモコ)

北海道大学
 触媒科学研究所
 教授 清水研一 (シミズ・ケンイチ)
 大学院工学研究院 附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター
 教授 柴山環樹 (シバヤマ・タマキ)

研究支援

本研究は、日本学術振興会(JSPS)科学研究費助成事業基盤研究(C)「金属クラスター担持体を触媒とする窒素分子活性化反応の開発(研究代表者:上口賢)」、東京大学SPRING GX、北海道大学触媒科学研究所共同利用・共同研究、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として北海道大学微細構造解析プラットフォーム、あいちシンクロトロン光センターによる支援を受けて行われました。また北海道大学触媒科学研究所の共同利用共同研究拠点活動による支援もを受けて行われました。

発表者・機関窓口

<発表者> ※研究内容については発表者にお問い合わせください。
 理化学研究所 環境資源科学研究センター 先進機能触媒研究グループ
 専任研究員 上口 賢 (カミグチ・サトシ)
 グループディレクター 侯 召民 (コウ・ショウミン)
 (環境資源科学研究センター 副センター長)

東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻
 教授 中山 哲 (ナカヤマ・アキラ)

北海道大学 触媒科学研究所
 教授 清水研一 (シミズ・ケンイチ)



上口 賢



侯 召民



中山 哲



清水研一

<機関窓口>

理化学研究所 広報室 報道担当
 Tel: 050-3495-0247
 Email: ex-press [at] ml.riken.jp

東京大学 大学院工学系研究科 広報室
 Tel: 03-5841-0235
 Email: kouhou [at] pr.t.u-tokyo.ac.jp

北海道大学 社会共創部広報課 広報・渉外担当
 Tel: 011-706-2610
 Email: jp-press [at] general.hokudai.ac.jp

※上記の[at]は@に置き換えてください。