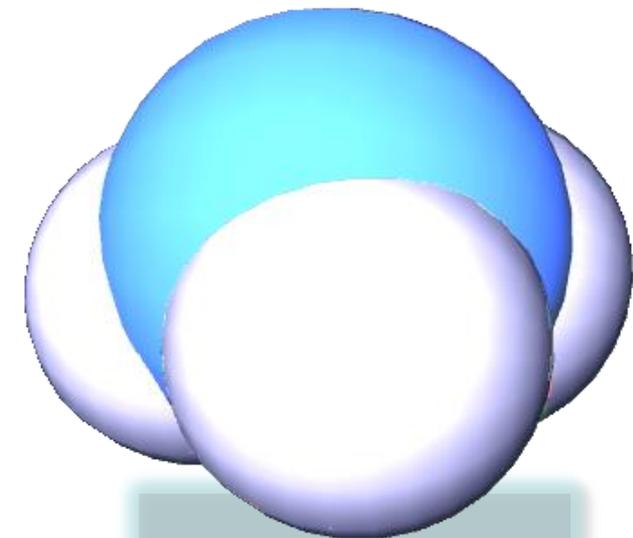


2019/12/13

エネルギー研究クラスター/若手研究会

# アンモニアのエネルギーキャリア利用を志向した 温和な条件下での触媒的窒素固定反応の開発

システム創成学専攻 西林研究室  
特任助教 栗山翔吾



## 原材料

- 肥料
- 医薬品
- 機能性材料



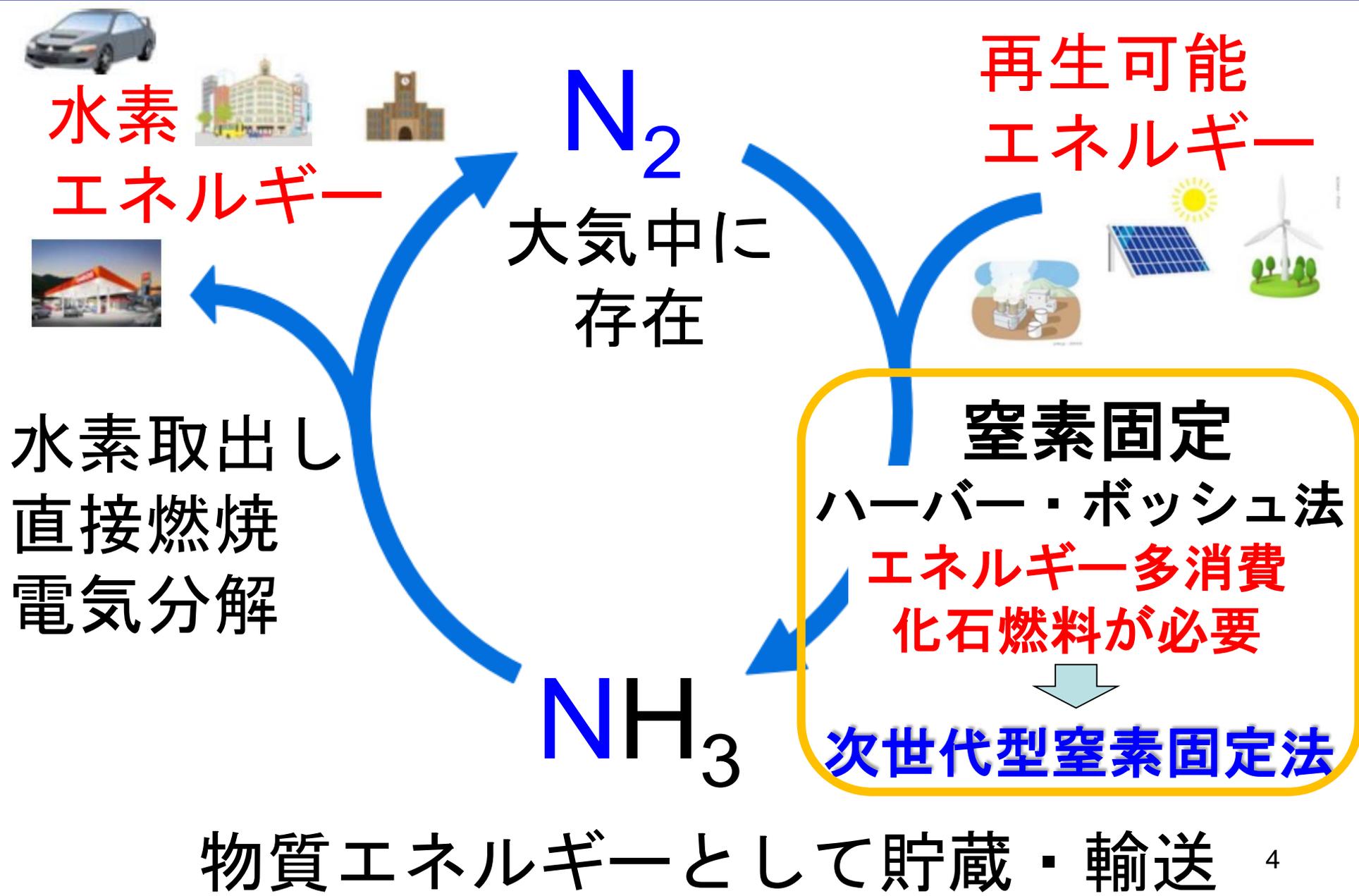
## 水素・エネルギーキャリア

- 室温で約8気圧で液化
- 輸送、取り扱いが容易
- 高エネルギー密度

# エネルギーキャリアの比較(水素ベース)

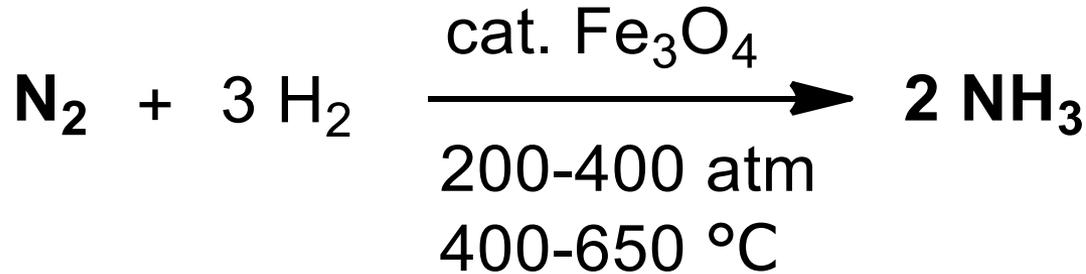
	水素	液体水素	アンモニア	メチルシクロ ヘキサン
化学式	H <sub>2</sub>	←	NH <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>
標準燃焼熱 (kJ/mol)	<b>286</b>		<b>383</b>	
標準燃焼熱 (kJ/g)	<b>141.8</b>	←	<b>22.5</b>	
沸点 (°C)	-253	-253	-33.4	101
密度 (g/cm <sup>3</sup> )		0.0706	0.682 (液体)	0.769
質量水素密度 (wt%)	<b>100</b>	←	<b>17.8</b>	<b>6.16</b>
体積水素密度 (kg/100 L)	<b>2</b>	<b>7.06</b>	<b>12.1</b> (液体)	<b>4.73</b>
水素放出に伴うエン タルピー変化 (kJ/mol)	-	0.899	30.8	59.4

# エネルギーキャリアとしてのアンモニア



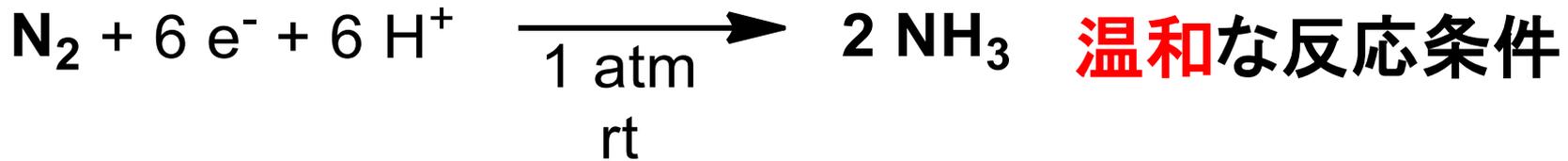
# 窒素固定法

## 工業的窒素固定法: ハーバー・ボッシュ法

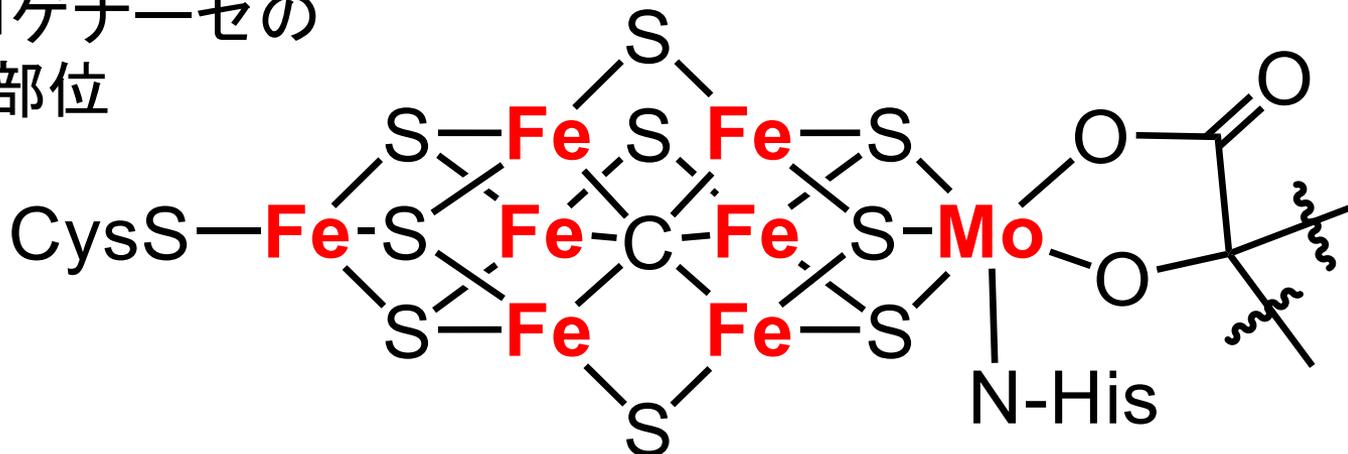


- ・エネルギー多消費型
- ・過酷な反応条件
- ・化石燃料由来の水素

## 自然界での窒素固定: 窒素固定酵素ニトロゲナーゼ



ニトロゲナーゼの  
活性部位



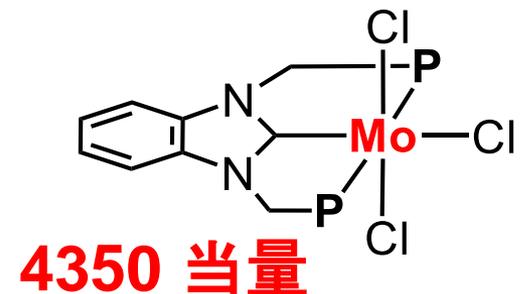
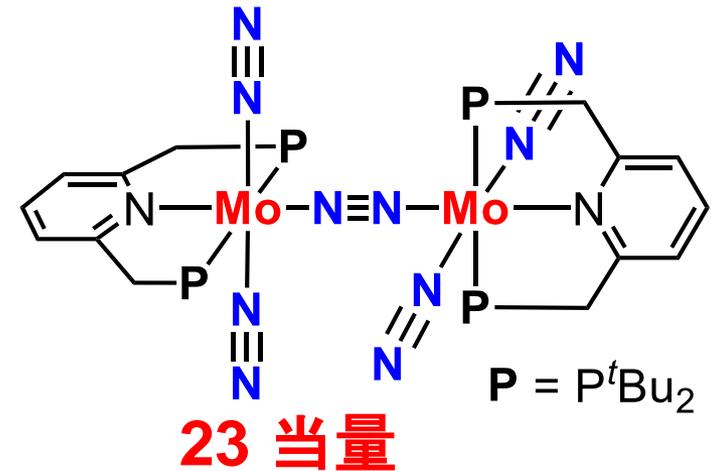
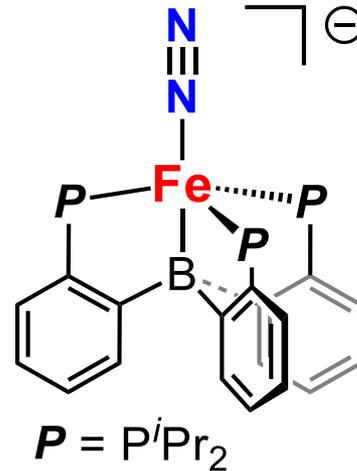
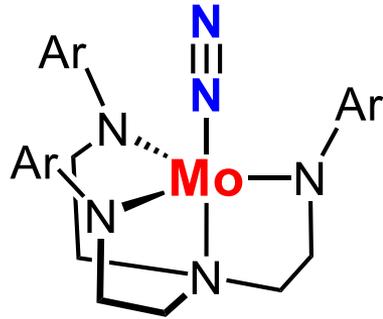
# 遷移金属錯体を用いた触媒的窒素固定反応



1 気圧      還元剤      プロトン源

温和な反応条件

触媒



Our group  
*Nat. Chem.* 2011  
*Nature* 2019

触媒当たり生成する  
アンモニア  
**8 当量**

**7 当量**  
Peters, J. C.  
*Nature* 2013

**23 当量**

**4350 当量**

Schrock, R. R.  
*Science* 2003

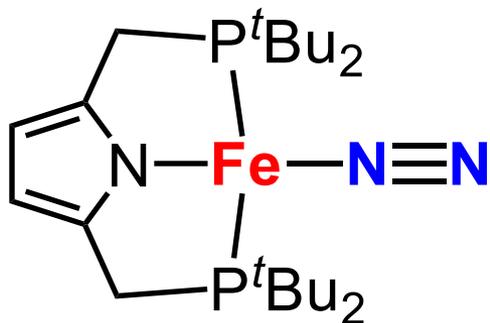
モリブデンはレアメタルであり、供給に課題  
→安価で入手容易な鉄触媒の開発

# 本研究



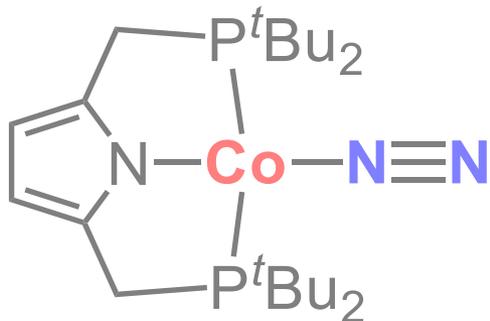
1 気圧    還元剤    プロトン源

## 1. 鉄触媒を用いた窒素固定反応の開発



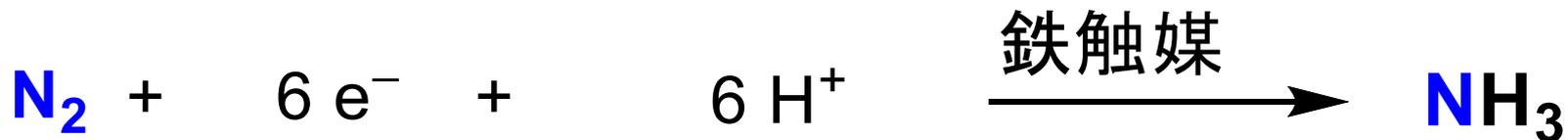
*Nature Commun.* **2016**, 7, 12181.

## 2. コバルト触媒を用いた窒素固定反応の開発

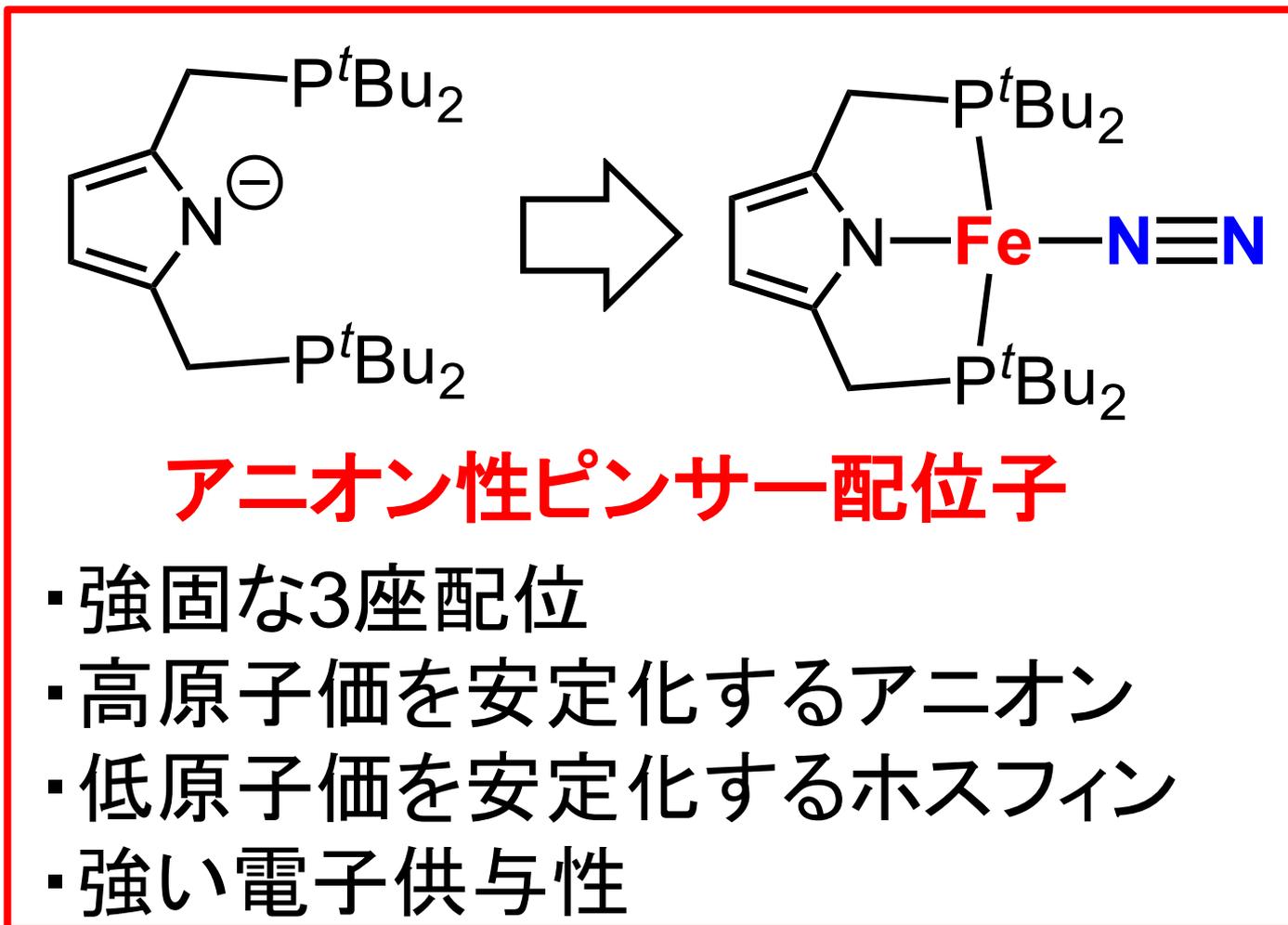


*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14291.

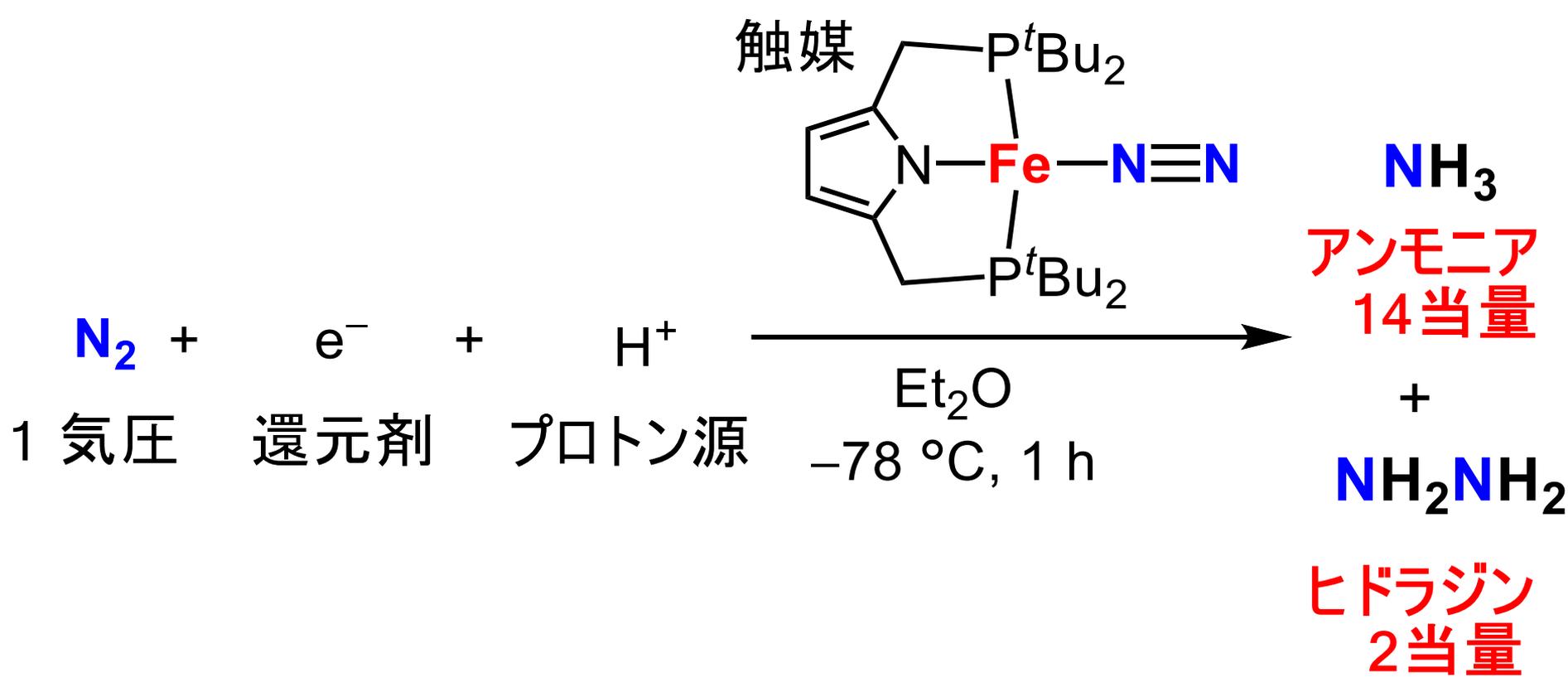
# 鉄触媒の設計



1 気圧      還元剤      プロトン源

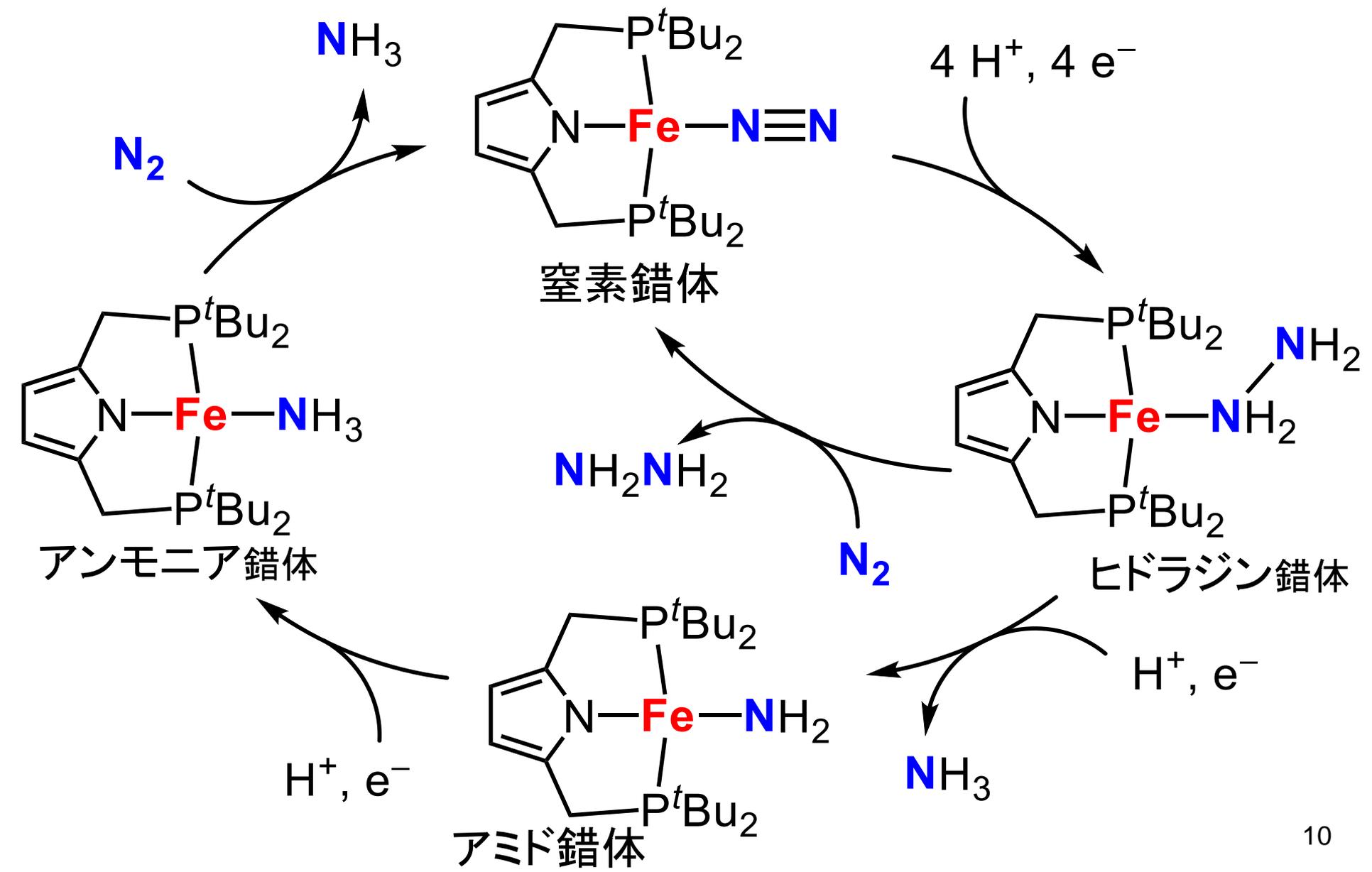


# 鉄触媒を用いた窒素固定反応



鉄錯体を用いて窒素分子からヒドラジンを触媒的に合成した初の例

# 鉄触媒による窒素固定反応の反応機構

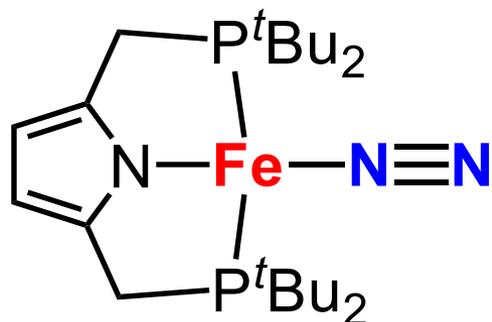


# 本研究



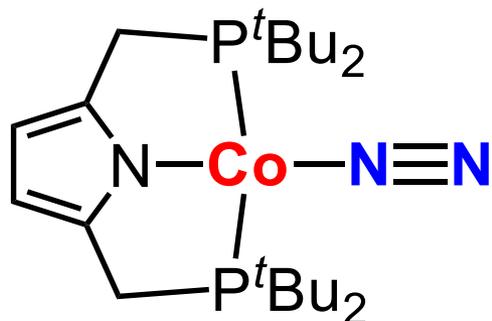
1 気圧    還元剤    プロトン源

## 1. 鉄触媒を用いた窒素固定反応の開発



*Nature Commun.* **2016**, 7, 12181.

## 2. コバルト触媒を用いた窒素固定反応の開発



**16 当量のアンモニア**  
**1 当量のヒドラジン**

**コバルト触媒による初の**  
**アンモニア生成反応**

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14291.