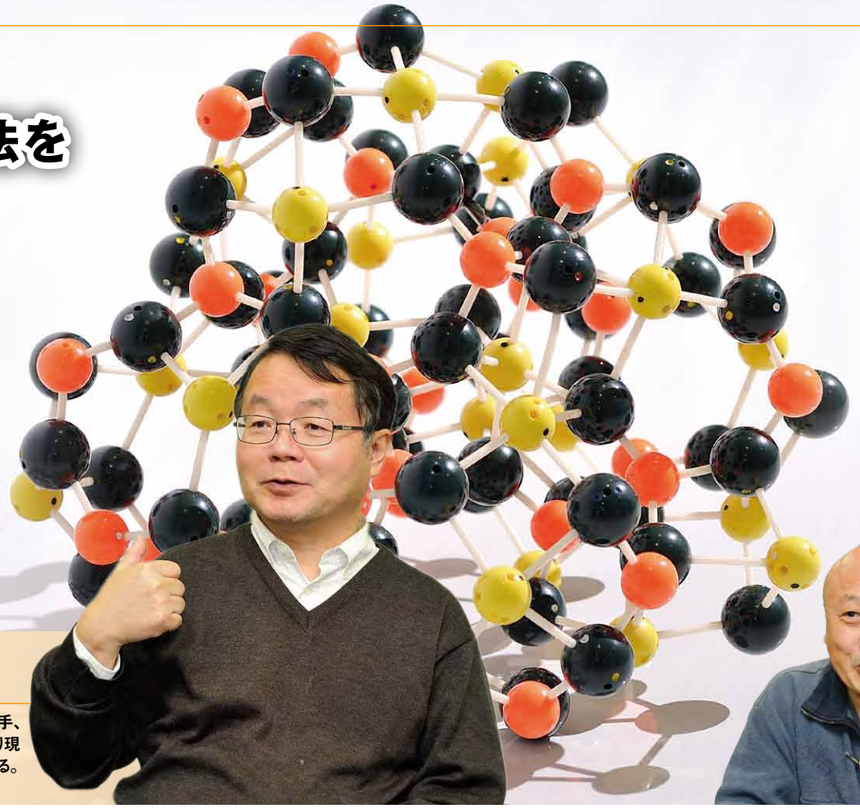
100年不変のアンモニア合成法を大きく変えるか？
新触媒の開発

1913年、ドイツで発明されたアンモニア合成法「ハーバー・ボッシュ法」は、空気から窒素を取り込み、穀物の肥料となるアンモニアを作ることから「空気からパンを作る」と表現された。以来100年、これを超える方法は出てきていない。東京工業大学の細野秀雄教授らの研究グループは、新しい化合物を使った高性能触媒を開発し、アンモニア合成法に新たな道を開いた。



細野 秀雄 ほその・ひでお
東京工業大学 元素戦略研究センター長
応用セラミックス研究所 教授

1982年、東京都立大学大学院工学研究科博士課程修了、工学博士。名古屋工業大学工学部助手、東京工業大学助教授などを経て1999年東京工業大学応用セラミックス研究所教授。2012年より現職。専門は無機材料科学。藤原賞、仁科記念賞、恩賜賞・日本学士院賞など、多数の受賞歴がある。

原 亨和 はら・みちかず
東京工業大学 応用セラミックス研究所
教授

1992年、東京工業大学総合理工学研究科電子化学専攻博士課程修了、博士（理学）。株式会社東芝研究開発センター、東京工業大学資源化学研究所触媒化学部門、米国ペンシルベニア州立大学、東京工業大学資源化学研究所触媒化学部門助教授を経て2006年より現職。

北野 政明 きたの・まさあき
東京工業大学 元素戦略研究センター
准教授

2006年、大阪府立大学工学研究科応用化学分野博士課程修了、博士（工学）。同年大阪府立大学博士研究員、07年神奈川科学技術アカデミー常勤研究員、09年東京工業大学特任助教を経て13年1月より現職。

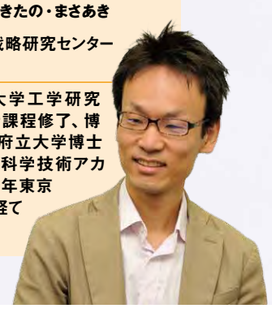
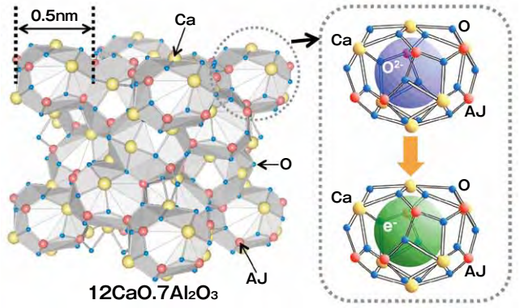


図1 「C12A7エレクトライド」の構造



上がルテニウムを付着させたC12A7エレクトライドで、下が通常のC12A7エレクトライド。

電気を通す酸化物「C12A7エレクトライド」を触媒に

ハーバー・ボッシュ法は大量にアンモニアを作る方法として産業に貢献する重要な反応である。空気中に無尽蔵にある窒素を水素と直接反応させて生成するからだ。

しかしアンモニア合成では窒素分子の強固な三重結合を切断する必要があり、この反応は容易ではない。これまでいろいろな改良がなされてきたが、現在でも摂氏400～500度の高温と100～300気圧の高圧など厳しい反応条件が必要となる。また、73億人の人類を支える化学肥料などアンモニアの需要は年間1.7億トンを超える。今後、アンモニアのエネルギー分野への利用も期待される中、アンモニア製造コストの大幅な低減が急務である。

解決策の1つが新たなアンモニア合成触媒の開発である。ハーバー・ボッシュ法では鉄を主体とする化合物が触媒に使われるが、より高効率な触媒の開発により、反応器が小さくなり、原料ガスリサイクル比も小さくなるため、反応プラント全体がコンパクト化する。最近では、ルテニウムをカリウムなどのアルカリ金属と一緒にカーボンの表面に付着させた触媒を使い、より高効率でアンモニアを合成する方法も一部工業化された。

アンモニアは液化して回収する方が工業的に有利なため、室温で液化する圧力（約8.5気圧）以上の条件下で合成することが望まれる。しかし、ルテニウム触媒は、水素原子が触媒表面を覆って反応が邪魔されるため、圧力が上がっても反応が効率よく進まなくなる問題があった。

細野さんらの研究グループが触媒の材料として使ったのは、「C12A7（$12CaO \cdot 7Al_2O_3$）エレクトライド」という石灰とアルミナから構成された化合物で、市販のアルミナセメントの成分の一種である。

C12A7は直径0.5ナノ（1ナノは10億分の1）メートルのかご状の構造で、その中に酸素イオンO^{2-}が入っている。2003年にドーピングという手法で、かごの中の酸素イオンに代えて電子e^-を入れると、絶縁体から電気がよく流れる状態に変化し、電子を外部に与える供給能力を持つことを発見し、C12A7エレクトライドと命名した（図1）。

C12A7に還元剤として金属チタンを加え、摂氏1,000度で焼くことによってかごの中が電子に入れ替わる。通常このような物質は化学的に不安定だが、C12A7エレクトライドは安定しており、扱いが容易なのも特長だ。

今回、アンモニア合成のために開発された触媒は、C12A7エレクトライドの表面にナノサイズのルテニウムを付着させたもので、これまでのルテニウム触媒と比べて活性が10倍高く、反応に必要な活性化エネルギー[※1]は2分の1で済む。さらに10気圧程度に加圧すると活性が向上し、触媒として効率よく働く。

細野さんはこれまで、一貫して電気を通す酸化物を研究テーマにしてきた。アモルファス酸化物のガラス半導体を使ったIGZO薄膜トランジスタなどがその代表例で、液晶ディスプレイや有機ELの駆動技術として大きな注目を集めた。しかし「もっと世の中に必要なもの、生活の質を向上させるようなものを作りたい」との強い思いがあった。

「食糧を作るための肥料として不可欠なアンモニアの合成は、私の思いにぴったりのテーマでした。触媒性能のポイントが仕事関数[※2]にあることもわかっていました。C12A7エレクトライドは金属カリウムと同じくらい電子を出しやすい。これは使える、と思いました。ただ、触媒は物質の表面で働くので、まず、ここを徹底的に研究しないといけない。塊の状態なら本来の性質は失われないのですが、割って表面積を増やすと絶縁体に戻ってしまいます」。3年研究して、割っても表面が塊と同じ状態にできる条件を見つけ出し、すぐに触媒の専門家である原さんに相談した。

手ごわい窒素の三重結合を切る

原さんは最初に話を聞いたとき、「正直、これは困ったな」と思ったという。アンモニア合成は触媒の専門家にとっては憧れのテーマの1つだが、結果を出すのは非常に難しい。それがわかっていたので困惑したのだ。ただ、遷移金属の側からの研究はやり尽くされていたが、電子注入に着目したアプローチはなく、「これなら可能性がある」と考えて共同研究に踏み切った。

「ハーバー・ボッシュ法では鉄を触媒にしてきましたが、高温・高圧の条件は基本的に外せなかった。ところが、このC12A7エレクトライドにルテニウムを付着させた触媒は、窒素分子に電子を与える効果がたいへん高く、比較的低温でも窒素分子の三重結合が切れやすくなることがわかりました。また、ルテニウムだけだと水素が触媒表面を覆って反応が邪魔される被毒を避けられませんが、この触媒では水素をエレクトライドが吸収するのでルテニウム上に水素が残らず、被毒が起きないことも突き止めました。これらの働きで、活性化エネルギーが従来の半分で済むとわかったのです。実際に実験で確かめたのが北野さんでした」。

窒素化学プラント（ポーランド）

アンモニア合成のハーバー・ボッシュ法

鉄鉱石などを触媒に大気から窒素を取り出し、水素と反応させてアンモニアを合成する方法は、発明したフリッツ・ハーバー（1868-1934）とカール・ボッシュ（1874-1940）の2人のドイツ人科学者の名をとって「ハーバー・ボッシュ法」と呼ばれる。20世紀初頭に生まれたこの合成法は高温・高圧下でメタンから単離した水素と大気中の窒素から、鉄を主体とした触媒を用いて合成し、液体のアンモニアを得ることができる。現在でも工業的なアンモニア合成法の主流である。

※1 活性化エネルギーとは、化学反応を起こすのに必要なエネルギー。

※2 仕事関数とは、物質表面において1個の電子を無限遠まで取り出すのに必要な最小エネルギー。

これまでの触媒による反応

鉄を主体とした従来の触媒では、高温・高圧下で切断された窒素原子を水素と反応させてアンモニアを得る。

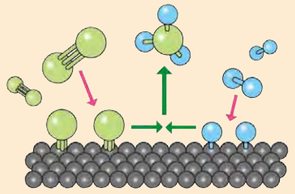
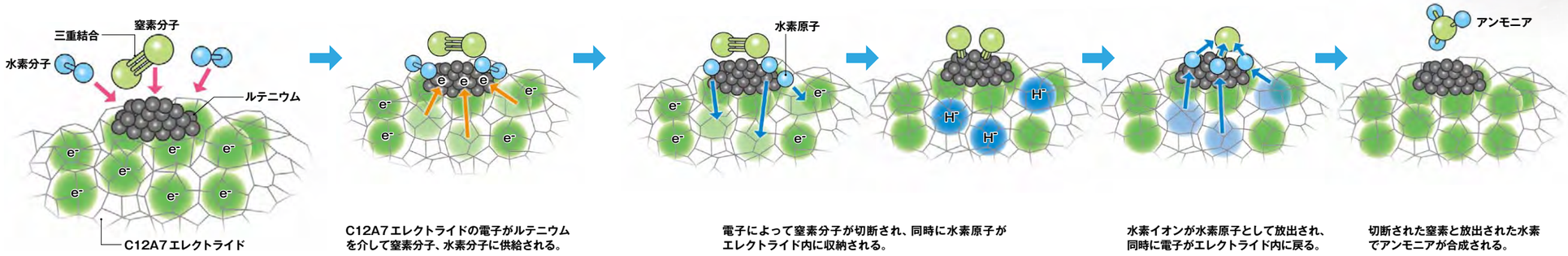


図2　C12A7エレクトライドを使ったアンモニア合成のメカニズム



C12A7エレクトライドの電子がルテニウムを介して窒素分子、水素分子に供給される。

電子によって窒素分子が切断され、同時に水素原子がエレクトライド内に収納される。

水素イオンが水素原子として放出され、同時に電子がエレクトライド内に戻る。

切断された窒素と放出された水素でアンモニアが合成される。

新しいアンモニア合成のメカニズムは次のようになる。まず、C12A7エレクトライドのかご内の電子がルテニウムを通して窒素分子に供給されて三重結合を切断する。同様に水素分子も切断され、水素イオンとなって空いたかごに取り込まれる。窒素分子の三重結合を切断した電子は、再びエレクトライドのかご内に吸収され、入れ替わりに水素イオンが水素原子として放出され、切断された窒素原子と反応してアンモニアが合成されるのである（図2）。

解析データが示した新触媒の反応メカニズム

ルテニウムを付着させたC12A7エレクトライドの触媒効果のメカニズムを明らかにしたことは、大きな成果だ。通常、触媒には広い表面積が必要だが、C12A7エレクトライドはそれほど広い表面積を形成できない。

北野さんは半信半疑のまま、化学反応の速度を解析して反応のメカニズムを知ることができる速度論解析で、実際の反応速度のデータをとって解析した。すると、それまで知られていた鉄やルテニウム触媒を使ったアンモニア合成とは違うデータが得られた。

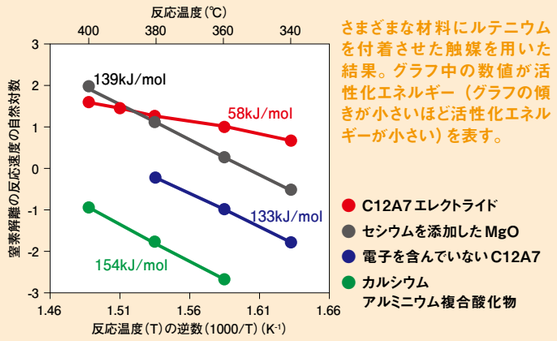
「最初は自分のやり方が間違いだったのでは、とも思ったのですが、何度やり直しても結果は変わりませんでした」。

触媒反応では、窒素の三重結合を切断するのに最も反応時間がかかっていた。一般に化学反応の中で最も時間がかかる反応を「律速段階」というが、活性化エネルギーが高いとそれだけ反応に時間がかかり律速段階になる。これまでは窒素分子の切断が律速段階と考えられていたが、新触媒では窒素分子の切断反応の活性化エネルギーが従来の触媒の半分になった（図3）。

北野さんはさらに、さまざまな温度でのアンモニア合成の活性化エネルギーを解析し、摂氏320度前後を境にして活性化エネルギー（グラフの傾き）が変化していることを突き止めた（図4）。

これは新触媒が電子を放出して窒素分子の三重結合を切断すると同時に、水素原子をイオンとして吸蔵するという形で反応メカニズムが変化し、律速段階が窒素の三重結合の切断からアンモニア合成の窒素ー水素結合に移ったことを表していたのである。

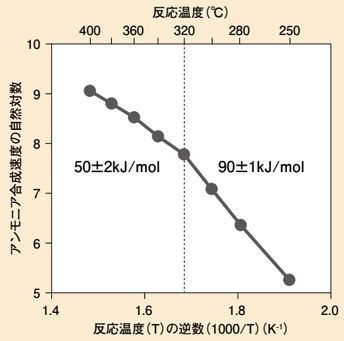
図3　窒素分子切断反応



さまざまな材料にルテニウムを付着させた触媒を用いた結果。グラフ中の数値が活性化エネルギー（グラフの傾きが小さいほど活性化エネルギーが小さい）を表す。

- C12A7エレクトライド
- セシウムを添加したMgO
- 電子を含んでいないC12A7
- カルシウムアルミニウム複合酸化物

図4　温度と活性化エネルギーの関係



東工大の伝統と人脈が発明の力に

ハーバー・ボッシュ法の研究から、電子を注入することが重要であることはわかっていたが、窒素分子の三重結合を簡単に切断でき、しかも水素被毒を受けにくい触媒は100年もの間、生まれてこなかった。

ハーバーとボッシュの時代には既存の物質を触媒に使うしかなかったため、電子注入効果を追求する手立てがなかったからだ。しかし今回は、C12A7エレクトライドによって新触媒を開発できた。物質科学の進展が成果をもたらした。

「基本は物質の力です。画期的な触媒は新物質から生まれる可能性が高い。そして人の力も重要です。東工大には、分野の異なる研究者同士が互いに交流を図りながら研究を進める伝統があります。今回も原さんや北野さんとすぐに共同の研究体制がとれた。触媒の専門家がふらりとアドバイスに立ち寄ってくれたり、古い文献を紹介してくれた。こうした人の力が新しい分野に挑戦するときに非常に大切だと感じました」と細野さんは締めくくった。

新触媒が開く無限の未来

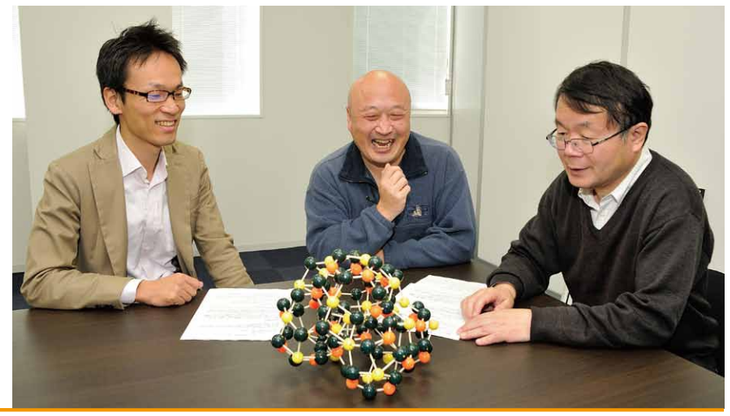
より低温・低圧でアンモニア合成が実用化されると、従来よりもかなり小規模な施設でアンモニアを作ることができる。必要な場所でアンモニアが合成できるため、今までのように沿岸部の大規模工場から内陸の消費地へ運ぶ必要がなくなり、輸送コストも削減できる。アフリカの奥地など本当に肥料が必要な場所に、現地でアンモニアを供給できる。アンモニアは、取り扱いに注意を要する化合物だ。使う現地で小型の設備で合成できればその必要もなくなる。将来、農業の形を大きく変える力を秘めている。

しかし、「この新手法がハーバー・ボッシュ法に取って代わるということではない」と細野さんは断言する。

「大量にアンモニアや窒素化合物を製造するには、やはりハーバー・ボッシュ法が優れています。ハーバー・ボッシュ法を大型コンピューターとすれば、新触媒によるアンモニア合成法はパソコンに相当します。それぞれの用途に応じて使い分けることが重要ですね」。

「研究の面から言えば、窒素の三重結合が容易に切断できたことは大変に大きな成果だと思います。窒素を含む化合物を複雑な工程を経ずに作ることができる可能性が出てきたわけですから。もし水素と窒素と二酸化炭素でいろいろな分子が容易に合成できるようになれば、有機合成の世界が変わるかもしれない。そんな可能性も秘めているのです」。

期待の新触媒は合成化学産業に、無限の夢を乗せている。



TEXT：SHIGS　PHOTO：櫻井逸生　編集協力：工藤慶子（JST ACCEL担当）