窒素分子と水素分子からの光触媒的アンモニア合成反応

(東大院工) ○王 秋博・山﨑 康臣・西林 仁昭

Photocatalytic Ammonia Production from Dinitrogen and Dihydrogen (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) O Qiubo Wang, Yasuomi Yamazaki, Yoshiaki Nishibayashi

Ammonia is an important chemical for industrial activities and a next-generation energy carrier for a carbon-neutral society. Currently, ammonia is produced from dinitrogen and dihydrogen using the Harber-Bosch process, which is the most atom-economical synthetic process. However, the Harber-Bosch process consumes a large amount of energy; therefore, new environmentally friendly methods for ammonia production from dinitrogen and dihydrogen that can proceed under mild reaction conditions by utilizing renewable energy (typically solar energy) have been desired.

To achieve visible-light-driven ammonia formation from dinitrogen and dihydrogen under ambient reaction conditions, we have envisaged a combination system, which is constructed with a molybdenum complex as an ammonia formation catalyst, a diruthenium complex as a dihydrogen oxidation catalyst, and an iridium complex as a redox photosensitizer. The photoreaction with the three complexes as catalysts afforded 1.3 equivalents of ammonia based on the molybdenum complex, which was slightly larger than the stoichiometric amount.

Keywords: Ammonia; Nitrogen Fixation; Photocatalytic Reaction; Dihydrogen

アンモニアは様々な産業を支える重要な化合物であるだけでなく、カーボンニュートラル化に適した次世代のエネルギーキャリアとしても注目されている。現在アンモニアは、ハーバー・ボッシュ法により窒素ガスと水素ガスから工業的に生産されている。この製法は原子効率が極めて高いが、反応を進行させるために大量のエネルギーを消費するという問題点がある。そのため、太陽光エネルギー等の再生可能エネルギーを用いた窒素分子と水素分子からのアンモニア生成反応の開発が熱望されている。

今回我々は、これまでに当研究室が開発したアンモニア生成触媒であるモリブデン錯体 ¹及び水素分子酸化触媒であるルテニウム二核錯体 ²を用い、更にイリジウム光増感錯体と組み合わせることで窒素分子と水素分子からの光触媒的なアンモニア生成反応を試みた(Scheme 1)。その結果、モリブデン触媒あたり 1.3 当量のアンモニア生成が観測された。この結果は、わずかではあるものの窒素ガスと水素ガスから化学量論量を超えるアンモニアが生成していることを示している。

- 1) Ashida, Y.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. Nature 2019, 568, 536-540.
- 2) Yuki, M.; Sakata, K.; Hirao, Y.; Nonoyama, N.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. J. Am. Chem. Soc. **2015**, 137, 4173–4182.

【謝辞】この成果は NEDO (国立研究開発新エネルギー・産業技術総合開発機構)の委託業務 (JPNP21020)の結果得られたものです。