ACCEL 研究開発課題「エレクトライドの物質科学と応用展開」追跡評価報告書

1. 研究成果の発展状況や活用状況

本研究開発課題では、研究期間中、エレクトライド(電子化物)のユニークな物性を活用し、アンモニア合成触媒等の化学反応や有機 EL の電子注入層等への応用を図ることを主眼に置いて研究を進めるとともに、新規エレクトライド等の新物質の発見に繋がる物質探索を進めた。研究終了後の発展及び活用状況の概要を以下に示す。

アンモニア合成触媒の高性能化については、従来必須と言われていた Ru を使わない触媒として、表面エレクトライドである Ni 担持 CeN 及び Ni 担持 LaN を見出した。エレクトライド触媒を用いたオンサイトアンモニア合成プロセスの実用化は、研究実施の最終年度に設立されたつばめ BHB 株式会社(つばめ BHB)を中心に進められており、株式会社 INPEX が実施中の実証試験の設備の一部としてつばめ BHB が商用機を受注する等、着実に進展している。

エレクトライドの電子材料への展開については、ACCEL 参画企業において C12A7 エレクトライドの有機 EL での実用化検討や大型ターゲット材のサンプル提供体制の確立等、社会実装に向けた取り組みが着実に進展している。

物質科学については、金属間化合物等へのエレクトライドの物質コンセプトの拡張や 1 次元エレクトライドが Mott 型の絶縁体である等の新物性の発見に成功した。

研究期間中に国内外に出願された多数の特許は、その多くが登録まで進んでいる。実用化が期待されるアンモニア合成に関する出願についても、主な市場と考えられる海外を想定した知財戦略の下で進められており、研究終了後も多数の特許が国内外に出願登録されている。

以上のことから、研究終了後もエレクトライドの実用化に向けた検討や物質探索が着実に進展していると評価できる。

2. 研究成果から生み出された科学技術や社会・経済への波及効果

研究代表者である細野は 2012 年に温和な条件下でのアンモニア合成触媒を報告後、触媒の高性能化や実用化に向けた検討を精力的に進めており、この間、世界のアンモニア合成触媒の論文は大幅に増加する等、当該研究分野の潮流形成に大きく貢献した。また物質科学の面では、細野の 2003 年の室温・大気中で安定なエレクトライドの発見以降、新規な 2 次元エレクトライドの発見やエレクトライドの物質コンセプトの拡張、またそれらが持つ特徴の解明等、エレクトライドの体系的な基礎学理の確立に大きく貢献した。

本研究成果の実用化を担うつばめ BHB はオンサイトアンモニア合成プロセスの実証試験を進めており、将来的にブルー水素[1]やグリーン水素[2]を原料とする同プロセスの普及が進めば、気候変動対策の一つとして大きく貢献することが期待される。また、ACCEL 参画企業でユニークな特徴を持つ C12A7 エレクトライドや ZSO の開発を粘り強く継続しており、将来的にはこれらの材料の特徴を生かした電子材料や核融合等の新規分野での普及が見込まれる。

以上のことから、研究成果は科学技術や社会・経済への波及が着実に進んでいると評価できる。

このような極めて卓越した科学技術の進展や社会・経済への大きな波及をもたらすに至った成果は、研究代表者らの学理探求の上に成り立っている。今後とも継続的な研究の展開を期待したい。

---

[1] ブルー水素とは、化石燃料を蒸気メタン改質等で分解して生産する水素のこと。その際に生成する二酸化炭素を大気排出する前に回収することで温室効果を低減することができる。

[2] グリーン水素とは、水を電気分解して生産する水素のこと。風力や太陽光等の再生可能エネルギーを利用することで副産物としての二酸化炭素を排出させることなく、水素を製造することができる。

以上

国立研究開発法人 科学技術振興機構
戦略的創造研究推進事業
ACCEL
追跡評価用資料

研究開発課題:「エレクトライドの物質科学と応用展開」
(2013.10～2018.3)

研究代表者:細野　秀雄

2025 年 3 月

国立研究開発法人
科学技術振興機構
Japan Science and Technology Agency

目次

要旨 1
研究開発課題の展開状況および波及効果(まとめ図) 5
第 1 章 研究開発課題の概要 7
1.1 研究開発概要 7
1.2 研究期間 7
1.3 研究体制 7
1.4 研究開発課題の研究成果 7
(1) 化学反応への応用 8
(2) 電子材料への応用 9
＜デバイス化技術開発＞ 9
＜実用化サイズのスパッタ用ターゲット開発＞ 9
(3) 物質科学 9
第 2 章 研究開発課題終了から現在に至る状況 11
2.1 研究開発課題終了後の技術的成立性証明(Proof of Concept)の実施状況 11
(1) 化学反応への応用 11
①アンモニア合成触媒の高性能化の状況 11
②アンモニア合成新プロセスの開発状況 12
③つばめ BHB における事業化検討状況 13
④新反応探索 14
(2) 電子材料への応用 15
＜デバイス化技術開発＞ 15
＜実用化サイズのスパッタ用ターゲット開発＞ 15
(3) 物質科学 16
2.2 産業財産権等の権利化状況 17
(1) 特許出願、権利化状況 17
2.3 その他 18
(1) 論文 18
(2) 受賞 18
(3) ベンチャー 19
①つばめ BHB 19
第 3 章 研究開発課題成果の波及と展望 21
3.1 科学技術への波及と展望 21
3.1.1 新たな研究領域や研究の潮流の形成 21
3.2 社会経済への波及と展望 21

3.2.1 社会への貢献..... 21
(1) 化学反応への応用..... 21
(2) 電子材料への応用..... 21

要旨

本資料は、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 ACCEL の研究開発課題「エレクトライドの物質科学と応用展開」(2013 年 10 月～2018 年 3 月)において、研究終了後一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況を明らかにし、JST 事業および事業運営の改善などに資するために、追跡調査を実施した結果をまとめたものである。

本研究開発課題では、研究期間中、エレクトライド(電子化物)のユニークな物性を活用し、アンモニア合成触媒などの化学反応や、有機 EL の電子注入層などへの応用を図ることを主眼に置いて研究を進めるとともに、新規エレクトライドなどの新物質の発見に繋がる物質探索を進めた。研究終了後の発展状況の要旨を以下に記載した。

1. 研究開発課題成果の発展状況

(1)化学反応への応用

研究期間中の成果として、Ru/Ba-Ca$(NH_2)_2$ 触媒が、300℃以下の低温で工業用鉄触媒の数倍高い世界最高水準の活性を有することを見出した。

エレクトライド触媒を用いたアンモニア合成触媒反応において、生成物となるアンモニアを反応系から分離膜を通して回収しながら反応を行うことにより反応の平衡制約を回避し、反応条件の低圧化、高収率化を図る革新的な反応分離プロセスの開発を行った。アンモニアを選択的に透過させる分離膜としてゼオライト膜が有効であることを見出し、300℃を超える高温度領域でも安定して窒素、水素、アンモニアの混合ガスからアンモニアガスを高選択的に透過させる分離膜の開発に成功した。プロセスシミュレーションにより、エレクトライド触媒を用いた反応分離プロセスは、既存のハーバー・ボッシュ法(HB 法)に対して大幅に製造時の変動費メリットがある革新的な省エネプロセスに成り得ることを明らかにした。

エレクトライド触媒を用いたアンモニア合成プロセスを実用化するために、つばめ BHB 株式会社(つばめ BHB)を設立し、2017 年 4 月 5 日に事業を開始した。

このような研究期間中の成果は、研究終了後、以下のように大きく発展している。

アンモニア合成触媒の高性能化の状況については、従来必須と言われていた Ru を使わない触媒として、表面エレクトライドである Ni 担持 CeN 及び Ni 担持 LaN を見出した。

エレクトライド触媒を用いたアンモニア合成プロセスの実用化については、つばめ BHB を中心に進められており、以下の①～⑤のような成果が得られている。①オンサイト型パイロットプラントにて、公称能力 20t/y の連続運転を達成し、HB 法より低温低圧条件でのアンモニア生産を実証、②実機想定条件で三菱ケミカルグループの分離膜を評価し、製造時電力の約 20%削減や高濃度アンモニアの分離濃縮を確認、③ブラジル、ラオス、沖縄での調査事業を受託し、海外や特殊用途での事業化可能性を検討中、④株式会社 INPEX が実施中の「ブ

ルー水素・アンモニア製造・利用一貫実証試験」の設備の一部としてつばめ BHB が商用機を受注、⑤約 40 億円の資金調達にも成功等、実用化に向けた取り組みが着実に進展している。

今後、Ru フリーで実用レベルの高い活性と産業用途で重要な成形時の安定性を両立する新規触媒の開発やオンサイト型アンモニア合成プラントの本格採用開始が期待される。

新反応探索については、研究期間中、C12A7 エレクトライド上に、Ru や Ru-Fe 合金ナノ粒子などを固定化した触媒を用いると、不飽和アルデヒドや、複素環式化合物の選択的水素化反応に対して高い触媒活性および選択性を示すことを見出した。

研究終了後、金属間化合物のエレクトライドの特徴である分極した金属結合と低仕事関数のアニオン電子の両方の性質を生かせる反応として鈴木カップリング用触媒の検討を進めたところ、固体の Y_3Pd_2 が、高性能な鈴木カップリング用触媒となることを見出した。

今後、エレクトライドの特徴(低仕事関数のアニオン電子を持つ等)を生かした更なる新規触媒反応の開発が期待される。

(2)電子材料への応用

＜デバイス化技術開発＞

研究期間中、電子材料への応用では、エレクトライドの透明性及び小さな仕事関数という特徴を生かし、有機 EL 素子の電子注入層に使えるのではないかという考えの下、検討を行った。この結果、アモルファス C12A7 エレクトライド薄膜を有機 EL 素子の電子注入層として用いることで、これまで安定した材料がなく実現困難であった順構造と同等以上の特性を有する逆構造有機 EL 素子が実現できることを示した。

また、有機 EL の電子輸送材料として、既存の有機層より数桁高電子移動度を有する非晶質 ZnO-SiO_2(ZSO)膜の開発にも成功した。

研究終了後も、有機 EL 用材料として、実用化に向けた検討を継続している。

今後、これらの努力が実を結び、C12A7 エレクトライドの有機 EL 用途での実用化が期待される。

＜実用化サイズのスパッタ用ターゲット開発＞

研究期間中に、スパッタリング用の結晶 C12A7 エレクトライドの大型ターゲット材及び ZSO 膜用の大型ターゲット材について工業プロセスを確立した。

研究終了後も、要望に応じた大型ターゲット材のサンプル提供を継続している。C12A7 エレクトライドの注目用途として、核融合用途を見出した。

今後、C12A7 エレクトライドの核融合用途等、新規用途の発掘と展開が期待される。

(3)物質科学

研究期間中、マテリアルゲノムアプローチによる新規エレクトライドの探索を実施し、Ca_2N 以外に Y_2C、Tb_2C、Gd_2C 等が 2 次元エレクトライドの候補物質であることを見出し、実際に合成してそれらの解析によりそれを実証した。さらに、MgB_2 型化合物 AeAlSi(Ae=Ca、Sr、Ba)、や Y_5Si_3、Y_5Ge_3、Sr_5P_3、LaScSi 等の金属間化合物系で新規エレクトライドを探索し、合成した。これらの新規エレクトライドに、Ru を担持した触媒は良好なアンモニア合成活性を示した。

研究終了後、エレクトライドの物質コンセプトの拡張と新物性の探索を行った。その結果、これまでバルクの電子不足型イオン結晶を母体とする物質に限定されていたエレクトライドのコンセプトを、金属間化合物(LaCoSi 等)、中性・電子過剰型(Na_3N)、表面(CaH_2 等)に拡張することに成功した。新物性では 1 次元エレクトライド(Sr_5P_3 等)が Mott 型の絶縁体であること、2 次元エレクトライド(Y_2C 等)がトポロジカル物質の研究プラットフォームになること等を発見した。

今後、エレクトライドの対象物質の更なる拡大や、エレクトライドの新物性の更なる発見が期待される。

2. 研究開発課題成果の波及と展望

(1)科学技術への波及と展望

2003 年に細野が $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 結晶(C12A7)を母物質として室温・大気中で安定なエレクトライドを初めて実現し、これによりエレクトライドの物性研究が初めて可能となった。それ以降、細野は、2 次元エレクトライドや 1 次元物質の発見やそれらが持つ小さな仕事関数、透明性、安定性等の特徴を明らかにする等、エレクトライドの体系的な基礎学理の確立に大きく貢献した。また、細野は、エレクトライドの特徴を生かした応用面での検討も精力的に進めた。その代表例として、エレクトライドのアンモニア合成触媒としての応用が挙げられる。2012 年、細野が C12A7 エレクトライドに Ru を担持することで温和な条件下でアンモニアの合成触媒になりうることを初めて報告して以降、アンモニア合成触媒分野の論文が大幅に増加しており、アンモニア合成触媒研究の潮流の形成にも大きく貢献した。

(2)社会経済への波及と展望

アンモニアは、肥料を中心とした幅広い分野で使用される化学品であるが、アンモニアの性質から、将来用途として CO_2 フリー燃料や水素キャリアとして注目されている。つばめ BHB が開発を進めているブルー水素やグリーン水素を原料とするオンサイトアンモニア合成プロセスが将来的に普及すれば、気候変動対策の一つとして大きく貢献することが期待される。

ACCEL 参画企業では、ユニークな特徴を持つ C12A7 エレクトライドや ZSO の開発を粘り強く継続しており、将来的にはこれらの材料の特徴を生かした電子材料や核融合等の新規分野での普及が見込まれる。

研究開発課題の展開状況および波及効果（まとめ図）

プロジェクトの目標（ねらい）

目的・目標

プロジェクトのねらい
細野が発見したC12A7エレクトライド（電子化物）のユニークな物性を活用し、アンモニア合成触媒などの化学反応や、有機ELの電子注入層などへの応用を図ることを主眼に置いて研究を進めるとともに、新規エレクトライドなどの新物質の発見に繋がる物質探索を進めた。

1.化学反応への応用
①アンモニア合成触媒の高性能化
②アンモニア合成新プロセス開発
③新反応探索

2. 電子材料への応用
①デバイス化技術開発
②スパッタ用ターゲット開発

3. 物質科学

インプット

研究体制

研究代表者：
細野秀雄(東京工業大学教授)
PM:
横山壽治（JST）

アクティビティ/アウトプット

研究成果のまとめ

論文投稿

期間中	終了後
77(13)	251(46)

()の値はTop10%以内論文数

特許申請・登録

		期間中	終了後
出願	国内	48	18
	海外	34	13
登録	国内	36	3
	海外	31	2

受賞

賞の名称	受賞年
大学発ベンチャー表彰	2023
カール・フェルディナント・ブラウン賞	2023
Spires Memorial Award	2023
エドワード・ライン テクノロジー賞	2022
ライプツィヒ・ザクセン科学・人文アカデミー（ドイツ）外国人会員	2020
Highly Cited Researchers	2019, 2020
蔵前特別賞	2019
フォン ヒッペル賞	2018

アウトカム（short/mid-term）

～追跡調査時点

終了後を含む本プロジェクトの成果/技術的成立性証明(POC)の状況

PJ終了時点

1. 化学反応への応用

① Ru/Ba-Ca$(NH_2)_2$触媒が、300 ℃以下の低温で工業用鉄触媒の数倍高い世界最高水準の活性を有することを発見。ゼオライト膜を用いた膜分離プロセスの開発に成功。
②既存のHB法に対して大幅に変動費メリットがある革新的な省エネプロセスに成り得ることが判明。オンサイト型アンモニア合成プロセスの開発を目的としたつばめBHBを設立。
③Ru/C12A7エレクトライド等触媒が、不飽和アルデヒド等の選択的水素化触媒として有効であることを確認。

2. 電子材料への応用

①有機ELの電子注入層としてアモルファスC12A7エレクトライドを用い、これまで安定した材料がなく実現困難であった高性能逆構造有機EL素子を実現。有機ELの電子輸送材料として、既存の有機層より数桁高電子移動度を有するZSO膜を開発。
②結晶C12A7エレクトライドやZSOの大型スパッタリングターゲット材の工業プロセスを確立。

3. 物質科学

2Dエレクトライド（Y_2C、Tb_2C、Gd_2C等）等の新規エレクトライドの開発に成功。これらに、Ruを担持した触媒は良好なアンモニア合成活性を示した。

PJ終了後

①RuフリーのNi/LaN等の表面電子化物が高い触媒活性を有することを発見。
②つばめBHBは、オンサイト型パイロットプラントにて、公称能力20t/yの連続運転を達成し、HB法より低温低圧条件でのアンモニア生産を実証。実機想定条件で三菱ケミカルグループの分離膜を評価し、製造時電力の約20%削減や高濃度アンモニアの分離濃縮を確認。ブラジル、ラオス、沖縄での調査事業を受託し、海外や特殊用途での事業化可能性を検討中。INPEXが実施中の「ブルー水素・アンモニア製造・利用一貫実証試験」の設備の一部としてつばめBHBが商用機を受注。約40億円の資金調達にも成功。
③固体のY_3Pd_2が、高性能な鈴木カップリング用触媒となることを発見。

①有機EL用材料として、実用化に向けた検討を継続中。
②要望に応じた大型ターゲット材のサンプル提供を継続中。C12A7エレクトライドの注目用途として、核融合用途を見出した。

バルクの電子不足型イオン結晶を母体とする物質に限定されていた電子化物の対象を、金属間化合物（LaCoSi等）、中性・電子過剰型（Na_3N）、表面電子化物（CaH_2等）に拡張。新物性では1D電子化物（Sr_5P_3等）がMott型の絶縁体であること、2D電子化物（Y_2C等）がトポロジカル物質の研究対象となりうること等を発見。

研究プロジェクトの展開

科研費基盤研究(A)「アモルファスエレクトライドの領域開拓(途中終了)」(2017)
科研費基盤研究(S)「電子化物のコンセプトと応用の新展開」(2017～2021)
未来社会創造事業「グリーンアンモニアおよび尿素とその誘導体合成のための特異電子系触媒の開発」(2021～2025)
GI基金事業・燃料アンモニアサプライチェーンの構築プロジェクト(非貴金属触媒の研究開発)(2021～2024)

今後予想される展開

POCの発展・展望

①Ruフリーで実用レベルの高い活性と産業用途で重要な成形時の安定性を両立する新規触媒の開発。オンサイト型アンモニア合成プラントの本格採用開始。
②エレクトライドの特徴（低仕事関数のアニオン電子を持つ等）を生かした新規触媒反応の開発。

①C12A7エレクトライドの有機EL用途での実用化。
②核融合等、新規用途の発掘と展開。

エレクトライドの対象物質の更なる拡大。エレクトライドの新物性の更なる発見。

アウトカム（long-term）/インパクト

今後想定される波及効果

科学技術的および社会・経済的な波及効果

アンモニア合成触媒研究の更なる活性化。

ブルー水素やグリーン水素を原料とするオンサイト型アンモニア合成法として普及拡大(中東、豪州、南米、ASEAN等)し、気候変動対策の一つとして貢献。

C12A7エレクトライド、ZSO膜の電子材料としての普及。

核融合用等新規用途への普及。

エレクトライド材料の体系的な基礎学理の確立。

第 1 章　研究開発課題の概要

本調査の対象である ACCEL 研究開発課題「エレクトライドの物質科学と応用展開」(以後、本研究開発課題と記載)の概要を下記に示す。

1.1　研究開発概要

本研究開発課題では、細野グループによる ERATO､FIRST での基礎研究の成果として生まれてきた新材料エレクトライド(12CaO・7Al_2O_3:e^-)(C12A7 エレクトライド)が持つ化学的、熱的に安定で電子を放出しやすいという特性を最大限に生かして、比類のない高機能触媒や電子材料などへの応用展開を図った。また、総合化学メーカーにおいて研究開発、事業開発の実績を持つ横山壽治氏を PM として採用し、技術的成立性の証明・提示(POC)を中心とした研究開発を推進した。

具体的には、POC に向けて以下の 1～3 の研究開発を推進した。

1)肥料・化学品・水素のエネルギーキャリアの材料として注目されるアンモニアのオンサイト用小型アンモニア製造プラントの実現を目指した。

そのためのアンモニアの合成・分解触媒の高性能化を進め、さらに高性能化したアンモニア合成触媒に最適な省エネルギー合成プロセスを開発した。

2)有機 EL ディスプレイの大型化や消費電力の低減化を目指した。

そのための有機 EL 素子の最重要課題とされる低電圧駆動、長寿命化などを克服するための有機 EL 素子(電子注入層)を開発した。

3)この他にも、「炭酸ガスの低温分解による資源化」「化学品合成」などのエレクトライドの多彩な応用展開を検討し、可能性が確かめられたものから順次応用展開を図った。

これらの過程で、世界を驚かせる新規エレクトライドをはじめとする新物質発見を目指した。

以上を推進することで、「食糧問題」「水素エネルギー社会」「高度情報化社会」といった社会的テーマに貢献することを目指した。

1.2　研究期間

2013 年 10 月～2018 年 3 月

1.3　研究体制

研究代表者：　細野秀雄(東京工業大学教授)

PM:　横山壽治(JST)

1.4　研究開発課題の研究成果

エレクトライドのユニークな物性を活用し、アンモニア合成触媒などの化学反応や、有機 EL の電子注入層などへの応用を図ることを主眼に置いて研究を進めるとともに、新規エレクトライドなどの新物質の発見に繋がる物質探索を進めた。

(1)化学反応への応用

①エレクトライドの小さな仕事関数を持ちながら化学的・熱的に安定である特質が、アンモニアの合成過程において有用と考え、Ru/C12A7 エレクトライド触媒によるアンモニア合成反応について検討した。その結果、これまでの触媒では律速過程であった窒素分子の切断が速やかに進行し、それに続く N-H 結合生成が律速過程であることを明らかにした。この触媒の特徴をコンセプトとして抽出し、それを先鋭化できる物質として選択した Ca_2NH や CaH_2 等のヒドリド化合物に Ru を担持すると、Ru/C12A7 エレクトライドよりも低温で高いアンモニア合成活性を示し、ヒドリドイオン(H^-イオン)が関与する新たな反応メカニズムを見出した。さらに、$Ru/Ca(NH_2)_2$ 触媒は、300℃程度の低温条件下で、従来の Ru 触媒(Cs-Ru/MgO 等)よりも 10 倍以上高い触媒活性を示し、700 時間の耐久試験にも耐える安定な触媒であること[3]や、$Ru/Ba-Ca(NH_2)_2$ 触媒が、300℃以下の低温で、従来の Ru 触媒(Cs-Ru/MgO)の 100 倍程度、工業的に用いられている鉄触媒の数倍高い世界最高レベルの触媒活性を有することを見出した[4]。また、金属間化合物系で見出したエレクトライド物質の一つ LaCoSi は他の金属の担持なしで優れたアンモニア合成活性を示し、その機構は固体では稀な“hot atom 機構”で反応が進行している可能性を示した[5]。

②エレクトライド触媒を用いたアンモニア合成触媒反応において、生成物となるアンモニアを反応系から分離膜を通して回収しながら反応を行うことにより反応の平衡制約を回避し、反応条件の低圧化、高収率化を図る革新的な反応分離プロセスの開発を行った。アンモニアを選択的に透過させる分離膜としてゼオライト膜が有効であることを見出し、300℃を超える高温度領域でも安定して窒素、水素、アンモニアの混合ガスからアンモニアガスを高選択的に透過させる分離膜の開発に成功した。また、エレクトライド触媒を用いると、340℃、5MPa といった低温・低圧下においても、出口アンモニア濃度が約 7%に達する反応条件を見出した。プロセスシミュレーションによる実用性・経済性を評価した結果、エレクトライド触媒を用いた反応分離プロセスは、既存のハーバー・ボッシュ法に対して大幅に製造時の変動費メリットがある革新的な省エネプロセスに成り得ることを明らかにした。膜分離反応モジュールを組み込んだ反応プロセスの実証については、高圧ベンチスケールプラントを設計・制作し、膜分離反応プロセスを用いることにより平衡転化率を超えるアンモニア合成を実証した。

③東京工業大学が開発した触媒をもとにオンサイト型アンモニア合成プロセスの開発を目的としたベンチャーのつばめ BHB が設立され、実用化検討を開始した。

④C12A7 エレクトライド上に、Ru や Ru-Fe 合金ナノ粒子などを固定化した触媒は、不飽和アルデヒドや、複素環式化合物の選択的水素化反応に対して高い触媒活性および選択性を示すことを見出した。

---

[3] ACS Catal. 2016, 6, 11, 7577−7584.;
https://www.titech.ac.jp/news/pdf/tokyotechpr20161007_hosono.pdf

[4] Angew. Chem., Int. Ed., 2018, 57, 2648.; https://www.titech.ac.jp/news/2018/040483

[5] Nat. Catal. 2018, 1(3), 178-185.; https://www.jst.go.jp/pr/announce/20180123/index.html

(2)電子材料への応用

＜デバイス化技術開発＞

①有機 EL 素子の低電圧駆動(低消費電力化)には、電極から有機発光層へ効率良く電子を注入する材料(電子注入材料)が不可欠である。電子注入材料は、Li、Ca など、仕事関数の小さい材料が用いられるが、安定性が非常に低く、生産上の課題であった。本研究期間中開発されたアモルファス C12A7 エレクトライド薄膜は、透明、低仕事関数(3.0eV で金属 Ca や Li と同じ)かつ化学的に安定であり、課題であった次世代有機 EL(逆構造素子)を実現する鍵となる新材料である。開発した薄膜を有機 EL 素子の電子注入層として用いることで、これまで安定した材料がなく実現困難であった、順構造と同等以上の特性を有する逆構造有機 EL 素子(カソードが上部)を実現できることを示した。

②研究期間中、有機 EL 素子の機能発現の為に重要な機能を担う電子輸送材料として、ZSO 膜を開発した。本材料は、電子移動度が既存の有機輸送層のなかで最高性能の物質よりも数桁も高く、透明性も高いことから厚膜化が可能であり、これによって課題となっている電極と発光層の短絡の抑制が可能となる。また、化学的安定性が高く安価で無害な成分から構成されており、有機 EL パネルの低コスト化を可能とする。さらに、仕事関数の大小に関係なく、いろいろな金属や ITO とオーミック接触が形成できるという特異的な性質をもつ。この材料機能は EL 素子の低消費電力化に有用であるだけでなく、エレクトロニクスの広い領域で応用できるものである。

③ディスプレイの駆動に用いられる、薄膜トランジスタ(TFT)の活性層用材料として、新たに耐光性酸化物半導体(U-TAOS, Ultra Transparent Amorphous Oxide Semiconductor)を開発した。本材料は可視光照射下においても TFT のしきい値電圧が安定なので、これまでの酸化物半導体では必須になっている補償回路が不要になるため、ディスプレイのさらなる低コスト化や透明ディスプレイへの応用が可能である。

④酸化物エレクトライド(C12A7：e^-)から発光層への電子注入効率を高めるために、電子親和力の高いホスト材料を開発した。

＜実用化サイズのスパッタ用ターゲット開発＞

①新規の薄膜を工業的に利用するには、スパッタリング成膜に用いられるターゲット材が必要である。これらのターゲット材には、大型化、電子伝導性、緻密性、均質性、耐久性などの各要求特性を兼ね備える必要がある。本研究開発課題では、アモルファス C12A7 エレクトライド薄膜の成膜用に、高電子密度の結晶 C12A7 エレクトライドのターゲット材、および、ZSO 膜向けに、ZSO ターゲット材を開発するとともに、ターゲット材製造に必要な工業プロセスの確立を行った。

(3)物質科学

①マテリアルゲノムアプローチによる新規エレクトライドの探索を実施し、Ca_2N 以外に Y_2C、Tb_2C、Gd_2C 等が 2 次元エレクトライドの候補物質であることを見出し、実際に合成し

てそれらの解析によりそれを実証した。さらに、MgB_2型化合物 AeAlSi(Ae=Ca、Sr、Ba)、や Y_5Si_3、Y_5Ge_3、Sr_5P_3、LaScSi 等の金属間化合物系で新規エレクトライドを探索し、合成した。これらの新規エレクトライドに、Ru を担持した触媒は良好なアンモニア合成活性を示した。

第 2 章　研究開発課題終了から現在に至る状況

2.1 研究開発課題終了後の技術的成立性証明(Proof of Concept)の実施状況

(1)化学反応への応用

①アンモニア合成触媒の高性能化の状況

Ru 等の貴金属を使わない非貴金属触媒の必要性は、Ru の埋蔵量が少ないこと、回収率がまだ Pt 等に比べ低いことから、将来的に安定したビジネスを行うには必須と考え、科研費基盤研究(S)「電子化物のコンセプトと応用の新展開」(2017 年度～2021 年度)、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「グリーンイノベーション基金事業・燃料アンモニアサプライチェーンの構築プロジェクト」/「非貴金属触媒の研究開発」(2021 年度～2024 年度)、科研費基盤研究(B)「ヒドリド化合物を利用した貴金属フリーなアンモニア合成・分解触媒の創出」(2019 年度～2021 年度)、創発的研究支援事業「ヘテロアニオンサイトを反応場とする新規固体触媒の創出」(2022 年度～2028 年度)等で、非貴金属触媒の研究が進められている。

その結果、LaCoSi という金属間化合物のエレクトライド、Ni 担持 CeN[6]及び Ni 担持 LaN おう[7]という表面エレクトライドでこの目標を達成した。特に後者では、アンモニア合成触媒の指導原理として確立されている、遷移金属への N_2 の化学吸着エネルギーと触媒活性の間に成立する火山型プロットでは、活性が低いと予想され、かつ、既報でもそれが裏付けられてきた Ni でも、Ru に匹敵する活性が得られることを初めて示した。これは、火山型プロットの前提となっている N_2 の活性化が遷移金属上に生じるのではなく、LaN や CeN 表面に高濃度に生成する窒素欠陥サイトで生じるためである。このように、従来不活性と言われていた Ni を触媒として有効に機能させることに成功した。

産業用途の触媒に成形は不可欠であるが、触媒材料が成形時に劣化せず、化学的に十分安定であることが非常に重要である[8]。ところが、上述の Ni 担持 LaN 触媒を含めて、温和な条件下で高い活性を有する触媒の多くは、水分に対して敏感で、通常の雰囲気にさらすと活性が大きく低下してしまう点が課題とされていた。そこで、LaN の代わりに、水分に対して安定な La_3AlN を用い、その上に Ni または Co を担持することでこの課題を解決した。La_3AlN は、アンモニア合成の過程で Al ドープ窒化ランタン(La-Al-N)に変化し、La-Al 結合の安定化効果によって大幅に触媒表面の化学的な安定性が向上する。この La-Al-N 触媒は、酸素や湿気に暴露しても触媒活性が劣化せず、窒素空孔を起源とする特異的な触媒機能と高い耐酸素・耐水性を併せ持っている[9]。本研究成果の意義は、新しいアンモニア触媒を発見した

[6] J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 33, 14374–14383; https://www.titech.ac.jp/news/2020/047565
[7] Nature, 2020, 583, 391–395; https://www.titech.ac.jp/news/2020/047460
[8] Faraday Discuss., 2023, 243, 9–26.
[9] Angew.Chem., Int. Ed., 2022, 61, e202211759.; https://www.titech.ac.jp/news/2022/065210

ことだけでなく、温和な条件下で高い活性を有する既存触媒の化学的安定性向上に向けた重要な材料設計指針を示したことにある。

充填トリジマイト型構造を持つアルミン酸バリウム「$BaAl_2O_4$」内の酸素の一部をヒドリドイオン(H^-)に置き換えるとエレクトライドの「$BaAl_2O_{4-x}H_y:e^-_z$」となり、さらにこの新材料をコバルト触媒の担体として用いると、既存のルテニウム触媒よりはるかに高いアンモニア合成活性が実現することを発見した[10]。水素社会の構築に向けて、再生可能エネルギー由来の水素をアンモニアに変換する「グリーンアンモニア合成」に注目が集まり、そのための触媒開発が世界中で行われるようになった。なかでも環境負荷を低く抑えられる低温でのアンモニア合成については、H^-を有する触媒材料が有効に働くことが報告されているが、そうした材料のほとんどには「大気に暴露すると活性が大幅に低下する」という課題があった。コバルト触媒の活性を高めるこの新材料「$BaAl_2O_{4-x}H_y:e^-_z$」では、3 次元的に連結した AlO_4 四面体がカゴ状の骨格をつくり、結晶構造の内部の空間に H^-や電子が安定した形で取り込まれて保護されるため、大気中での安定性が向上する。そのため従来の H^-を含む材料の弱点を克服することができた。また、空間に取り込まれた電子による強力な電子供与性と格子中に取り込まれた H^-の効果により、コバルト触媒表面での窒素解離と水素化を大幅に促進できる。その結果、コバルト触媒として世界最高レベルの性能を実現した。今後、触媒の作動原理などをより詳細に解明できればさらなる性能の向上が期待でき、その他の新たな触媒材料の創出にもつながると期待される。

② アンモニア合成新プロセスの開発状況

研究終了後、研究期間中に設立されたつばめ BHB を中心に、実用化への取り組みが進められている。2019 年 10 月に、つばめ BHB は、味の素株式会社川崎事業所内に設置する同社の R&D センター川崎分室において、年間数 10t の生産を可能とするオンサイト型アンモニア製造パイロットプラントを竣工した[11]。このパイロットプラントでは、連続運転を通じて長期耐久性、最適な運転条件などの実用化に向けた各種データを取得し、年産数千から数万ｔスケールのオンサイト型アンモニア製造装置の量産に向け、準備を進めている。2020 年 10 月には、このオンサイト型アンモニア製造パイロットプラントにて、エレクトライド触媒を用いたアンモニア生産を達成し、必要触媒量が 30%低減できる可能性を確認した[12]。また、公称能力である年間 20t の運転能力での連続運転を達成し、現在まで一般的にアンモニア生産に用いられている HB 法と比較し、より低温低圧条件でのアンモニア生産を実証した。低温低圧という運転条件の緩和により、従来 HB 法では難しいとされた年産数万ｔ以下の小規模プラントでの生産が可能となり、商業化に向けて大きなステップを踏むことができた。2020 年 11 月に、分離膜を用いた小型アンモニア製造プロセス実現のために共同評価契約を三菱ケミカル株式会社と締結[13]し、2023 年 6 月には、アンモニア製造実機を想定した条件で

[10] J. Am. Chem. Soc. 2023, 145, 19, 10669−10680.; https://www.jst.go.jp/pr/announce/20230427-4/index.html
[11] https://tsubame-bhb.co.jp/news/press-release/2019-10-07-1142
[12] https://tsubame-bhb.co.jp/news/press-release/2020-10-05-1588
[13] https://tsubame-bhb.co.jp/news/press-release/2020-11-17-1788

三菱ケミカルグループ提供の分離膜を評価したところ、製造に必要な電力を約 20%削減でき、高濃度のアンモニアを分離濃縮できることを確認した[14]。

③ つばめ BHB における事業化検討状況

つばめ BHB のビジネス戦略は、当初アンモニア製造の巨人である HB 法に対して、オンサイトプロセスという地産地消を目指したビジネスであった。HB 法の初期投資が約 1,000 億円と高額であるのに対し、オンサイトプロセス方式は小型プラントであるため投資額を小さくできるメリットがあり、資金の限られた発展途上国にも展開できる可能性がある。また、アンモニア全体の需要量 1.8～1.9 億 t/y のうち、価格に寛容な用途(例えば発電所の脱硝など)を狙うビジネスも考えている。常圧で得られるグリーン水素を原料とする場合、低温低圧条件で製造可能なこのオンサイトプロセスは、高温高圧を必要とする HB 法と比べて有利である。このようなオンサイトプロセスの特徴を生かせる場所として、つばめ BHB は、中東、ASEAN 等での天然ガス田近傍での大型のブルーアンモニア生産(100 万 t/y クラス)、余剰の再生可能電源を活用し、需要地近傍での再生可能電源に合わせた水素及びグリーンアンモニア生産(数 1,000t/y クラス or 大型(豪州、チリ等))、余剰水力発電を活用したラオスでのグリーンアンモニア生産やそれを原料とするグリーン肥料生産を想定している[15]。

このような背景から、独立行政法人国際協力機構(JICA)「2020 年度第一回中小企業・SDGs ビジネス支援事業」/「ラオス国余剰水力発電を活用した現地肥料生産の基礎調査」(2021 年度～2022 年度)、内閣府沖縄総合事務局「令和 4 年度沖縄型クリーンエネルギー導入促進調査事業」/「沖縄地域におけるクリーン燃料アンモニア地産地消に関する調査事業」(2022 年度)、経済産業省「質の高いエネルギーインフラの海外展開に向けた事業実施可能性調査事業」/「ブラジル連邦共和国/グリーンアンモニア活用小型窒素肥料工場設置展開調査事業」(2023 年度～)を受託し、海外での小型プラント導入事業や特殊用途における事業化可能性を探っている。

JICA「2020 年度第一回中小企業・SDGs ビジネス支援事業」/「ラオス国余剰水力発電を活用した現地肥料生産の基礎調査」(2021 年度～2022 年度)は、ラオスの余剰電力を活用したグリーンアンモニア・肥料製造事業の事業環境を調査し、ビジネスモデルおよびビジネス展開計画を策定することを目的として行われた[16]。調査内容としては、①化学肥料の国産化に向けた政策および開発計画の確認、②肥料需要調査、市場規模・成長性の確認、③原料・ユーティリティの安定供給、取引価格の確認、④余剰電力の現状確認、⑤アンモニア・肥料プラント候補地の選定、⑥ビジネスパートナーの選定、⑦肥料バリューチェーンおよび普及促進方法の確認、⑧投資環境、各種許認可の確認、が行われている。その調査結果に基づき、ビジネスモデルの提案やビジネスモデル展開に向けた課題と対応方針が提案されている[17]。

---

[14] https://tsubame-bhb.co.jp/news/press-release/2023-06-28-3860

[15] https://www.enecho.meti.go.jp/committee/council/basic_policy_subcommittee/carbon_neutral/002/002_06.pdf

[16] https://tsubame-bhb.co.jp/news/press-release/2020-10-22-1644

[17] https://openjicareport.jica.go.jp/pdf/1000049248.pdf

内閣府沖縄総合事務局「令和 4 年度沖縄型クリーンエネルギー導入促進調査事業」/「沖縄地域におけるクリーン燃料アンモニア地産地消に関する調査事業」(2022 年度)では、①具志川火力発電所における地産地消アンモニア混焼可能性に関する調査、②地産アンモニア製造・供給に関する調査、③具志川火力発電所におけるアンモニア混焼改造に関する調査、を実施することで、具志川火力発電所におけるアンモニア混焼発電の実現可能性、事業採算性が検討された[18]。その結果、発電所利用率 60%として熱量比 30%のアンモニア混焼を行う場合で、20 万 t/年規模の CO_2 削減量が期待できることがわかった。一方、熱量比 20%～30%混焼に必要な CO_2 フリーアンモニアの約 10 万 t/年全量を地産することは困難であり、海外産アンモニアを数万 t/年規模で調達しつつ、地産アンモニアも数千 t/年規模で調達するシナリオが提案されている。現時点で地産 CO_2 フリーアンモニア製造を行う場合、再生可能エネルギーの確保が課題となり、必要量全量調達は難しく少量・高額の調達となる可能性が高いとされている。

2023 年 1 月に INPEX が新潟県柏崎市で実施する「ブルー水素・アンモニア製造・利用一貫実証試験」の設備の一部として、プラント建設を取りまとめる第一実業株式会社が、つばめ BHB として初の商用機となるアンモニア製造装置を導入することを発表した[19]。導入する設備におけるアンモニアの生産規模は年間で 500t。2022 年度下期から詳細設計、設備機器の調達を開始し、2025 年 8 月には商業運転を始める計画[20]である。

さらに、2022 年 12 月に Hynfra 社(ポーランド)と覚書締結[21]、2023 年 1 月にアブダビ国営石油会社(Abu Dhabi National Oil Company、本社：UAE Abu Dhabi、CEO H.E.Dr. Sultan Ahmed Al Jaber、以下「ADNOC」)と Joint Study Agreement を締結[22]、2023 年 5 月にウクライナ・ブチャ市が同市内で進める Green Industrial Zone プロジェクトへ参画[23]、2023 年 6 月にマスダール社(UAE)と覚書締結[24]というように積極的に海外への展開を進めている。いずれも調査、FS 検討であるが、上記 INPEX でのアンモニア製造設備が稼働し始めることで、これらの事業も大きく進展することが期待される。

④新反応探索

研究終了後、金属間化合物のエレクトライドの特徴である分極した金属結合と低仕事関数のアニオン電子の両方の性質を生かせる触媒反応として鈴木カップリングの検討を進めた。

鈴木カップリング反応は、有機化学で最も重要な化学反応の一つである炭素-炭素結合を生成するのに広く用いられている。

---

[18] https://www.ogb.go.jp/-/media/Files/OGB/Keisan/move/Energy/230614_01/02ammonia-chisanchisyo.pdf; https://tsubame-bhb.co.jp/news/press-release/2022-06-21-2843

[19] https://www.inpex.co.jp/news/assets/pdf/20221115.pdf

[20] https://tsubame-bhb.co.jp/news/press-release/2023-01-10-3297

[21] https://tsubame-bhb.co.jp/news/press-release/2022-12-26-3286

[22] https://tsubame-bhb.co.jp/news/press-release/2023-01-17-3360

[23] https://tsubame-bhb.co.jp/news/press-release/2023-05-19-3692

[24] https://tsubame-bhb.co.jp/news/press-release/2023-06-06-3793

この反応では一般的に可溶性のパラジウム錯体が触媒として用いられている。固体のパラジウム触媒を用いてこの反応を効率よく進めることができれば、反応物、出発分子や溶媒と触媒の分離が容易になる。さらに高価なパラジウムが構造中にしっかり組み込まれた金属間化合物では、反応による表面からのパラジウムの溶出が抑えられ、再利用性に優れたものが得られると期待できる。

空気中でも安定な固体の金属間化合物 Y_3Pd_2 を鈴木カップリングの触媒に用いると固体のパラジウム金属だけの場合よりも触媒活性が大幅に増大し、反応の活性化エネルギーも約30%減少した。また、触媒を繰り返して使用しても活性の低下は観測されず、それ自体にも変化が見られなかった。このような触媒活性と安定性はこれまで同反応に対して報告された固体触媒の中で最も優れていると判断できる。

Y_3Pd_2 は結晶構造内に 3 種の空隙が存在し、そこに高い電子密度をもつ金属間化合物である。その仕事関数は 3.4eV(電子ボルト)で、パラジウム金属(5.1eV)より圧倒的に小さい。また、パラジウムは電子陰性度の小さいイットリウムによって、X 線光電子分光のピークの位置から分かるように、明確に負の原子価になっている。

低仕事関数のアニオン電子と負の原子価をもつパラジウムが、反応分子であるハロゲン化アリールに作用して電子を供与することで、カップリング反応の律速段階である炭素-ハロゲン結合の切断を促進し、優れた触媒作用を示すと考えられる[25]。

上記鈴木カップリング用触媒とは別の検討として、C12A7 エレクトライド上に、Pt を単原子状態で固定化した触媒は、ニトロ化合物の選択的水素化反応に対して高い触媒活性および選択性を示すことを見出した[26]。

エレクトライドの CO_2 水素化によるメタノール合成触媒としての可能性を検討したが、Mo、Pd からなる金属間触媒の方が高い活性を示すことが分かり[27]、検討を中止した。

エレクトライド材料以外の展開として、電子材料への応用で見出した ZSO の触媒としての検討も進めている。低い仕事関数を持つという ZSO の特徴を生かし、CO や CO_2 の水素化触媒としての可能性を検討した結果、Cu を担持した ZSO が CO[28]や CO_2[29]の水素化触媒として有効であることを明らかにした。

(2)電子材料への応用

＜デバイス化技術開発＞

研究終了後も、有機 EL 用材料として、実用化に向けた検討を継続している。

＜実用化サイズのスパッタ用ターゲット開発＞

---

[25] Nat. Commun. 2019, 10, 5653.; https://www.titech.ac.jp/news/2020/046110
[26] Nat. Commun. 2020, 11, 1020.; https://www.titech.ac.jp/news/2020/046158
[27] J. Am. Chem. Soc. 2023, 145, 17, 9410-9416.; https://www.titech.ac.jp/news/2023/066478
[28] J. Phys. Chem., 2023, 14(5), 1259.
[29] 特開 2023-109700

研究期間中、高電子密度の結晶 C12A7 エレクトライドのターゲット材及び ZSO ターゲット材を開発するとともに、ターゲット材製造に必要な工業プロセスを確立した。

研究終了後も、要望に応じたこれらの大型ターゲット材のサンプル提供を継続している。

また、新規用途探索についても引き続き継続しており、その結果、有機 EL 以外の注目用途として核融合用途が見つかってきている。負水素イオン源は核融合分野で基幹技術の一つであるが、これまで金属セシウムが唯一の材料であり、その化学的・熱的不安定さに悩まされており、新しい材料が求められていた。このような状況において、C12A7 エレクトライド結晶が優れた電子放出源であり、水素雰囲気下では負水素イオン源となることを見出した[30]。この成果は、国際会議(NIBS-18[31]、フランス)でハイライト講演に選ばれ、2019 年に Rev. Mod. Plasma Phys. で 1 節[32]を使って紹介されるなど大きな反響があった。

(3)物質科学

研究終了後、エレクトライドの物質科学に関する基礎研究は、科研費基盤研究(S)「電子化物のコンセプトと応用の新展開」(2017 年度～2021 年度)において継続されている[33]。

エレクトライドは電子がアニオンとして働く新概念の物質として大学レベルの無機化学の教科書に記載されている。しかしながら、あまりに熱的、化学的に不安定なため物性が不明であった。室温・大気中で安定なエレクトライドは、2003 年に細野が $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 結晶(C12A7)を母物質として初めて実現し、これにより物性研究が初めて可能となった。それ以降、層間にアニオン電子が閉じ込められた 2 次元エレクトライドやチャンネル内に束縛された 1 次元物質を報告したが、いずれも母物質は、電子過剰型の無機イオン結晶のバルクに限定されていた。そこで、本科研費基盤研究(S)では、エレクトライドのコンセプトをバルクのイオン結晶以外の物質系への拡張とエレクトライドに共通な性質やそれを俯瞰できる新物性・新機能の探索そしてそれらを利用した応用展開を目的として検討が進められた。

具体的には、物質系の拡張検討として、①新バルクエレクトライドとして、原子価が自明ではないため、エレクトライドの物質探索が全く進んでいなかった金属間化合物、②高濃度の水素欠損が生じやすい金属水素化物の表面で、C12A7 エレクトライドと類似の電子状態が実現することが DFT 計算から示唆される「表面エレクトライド」を中心に検討が進められた。その結果、これまでバルクの電子不足型イオン結晶を母体とする物質に限定されていたエレクトライドの対象を、金属間化合物(LaTMSi(TM=Co、Ni、Ru)[34]や AeAlSi(Ae=Ca、Sr、Ba)[35])、中性・電子過剰型(Na_3N[36])、表面(CaH_2[37]、Ca_2NH[38])に拡張することに成功した。

---

[30] Appl. Phys. Express, 2018, 11(6), 66201.
[31] https://indico.inp.nsk.su/event/11/
[32] Rev. Mod. Plasma Phys. 2019, 3, 6.
[33] https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-17H06153/17H06153seika.pdf
[34] Nat. Catal. 1, 178-185 (2018); J. Am. Chem. Soc., 2019, 141(8), 3376.; Chem. Sci., 2019, 10, 5712-5718.
[35] Phys. Rev. B 2017, 95, 125117.
[36] J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 1, 69–72.
[37] J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 5550-5558.
[38] J. Phys. Chem. C, 2020, 124, 2070.

エレクトライドに共通な性質やそれを俯瞰できる新物性・新機能の探索では、①1 次元エレクトライド(Sr_5P_3[39]、Yb_5Sb_3[40])が Mott 型の絶縁体であること、②トポロジカル絶縁体の表面状態に類似している Y_2C 等の 2 次元エレクトライドが、計算による裏付けによりトポロジカル物質の研究対象となりうること[41]、③アニオン電子が制限された空間に閉じ込められるエレクトライドにおける電子相関の大きさを第一原理計算したところ、電子相関の尺度は、0 >> 1 > 2〜3 次元エレクトライドの順列となり、0 次元エレクトライド及び一部の 1 次元エレクトライドが強相関電子系研究の対象物質となりうること[42]、などを発見した。

2.2 産業財産権等の権利化状況

(1)特許出願、権利化状況

研究期間中、国内出願については、48 件出願され、36 件(全 48 件中の割合：75%)が登録された。海外出願については、34 件出願し、31 件(全 34 件中の割合：91%)が登録された。研究期間中に出願された特許は、高い割合で登録まで進んでいる。

研究終了後、国内出願については、18 件、そのうち本調査時点で 3 件の登録が認められた。海外出願については、13 件、そのうち現時点で 2 件の登録が認められた。研究終了後の出願については、出願されてからあまり時間が経過していないものも多く、登録件数は、今後、徐々に増加するものと予想される。これらの出願件数については、研究期間中よりも減少しているが、研究期間中の出願件数は、当時参画していた多数の他機関からの出願を含んでいることが起因している。細野グループ単独としては、依然高い水準を維持している。

アンモニア合成に関する特許としては、研究期間中に 11 件出願され、全て国内外に登録された。研究期間中に出願された特許は、高い割合で登録まで進んでいる。

研究終了後、アンモニア合成に関する特許 8 件全てが国内外に出願され、そのうち、現時点で、国内で 1 件、海外で 1 件登録されている。そのうち、2 件については、つばめ BHB との共願(特開 2020-138902、WO2020/175519)である。研究終了後、つばめ BHB については、これらの 2 件とは別に、つばめ BHB 単願で、アンモニア合成システムおよびアンモニアの製造方法に関する特許を 2 件(特許第 7374705 号、特許第 7374920 号)出願している。

また、アンモニア合成に関する特許については、研究期間中、終了後とも全件、海外出願しており、知財面では、海外を重視していることが窺える。これは、アンモニア触媒の実用化を考えた場合、主な市場として海外を想定していることに起因していると考えられる。また、JST の権利化支援事業を活用できたことも大きく貢献したものと考えられる。

有機 EL 等の電子材料への応用に関する特許については、研究期間中、国内に 29 件出願され、20 件(全 29 件中の割合：69%)が登録された。海外出願については、20 件出願され、

[39] J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 44, 15668−15680.
[40] Phys. Rev. B, 2018, 98, 125128.
[41] Phys. Rev. X, 2018, 8, 031067.
[42] J. Phys. Chem. Lett. 2021, 12, 50, 12020−12025.

17 件(全 20 件中の割合：85%)が登録された。研究期間中に出願された特許は、高い割合で登録まで進んでいる。

研究終了後の出願は、1 件のみ(WO2020/008839：ZSO 膜の光電子素子、これを用いた平面ディスプレイ、及び光電子素子の製造方法)であり、国内、海外ともに登録されている。出願件数については、研究期間中よりも大きく減少しているが、これは、電子材料への応用分野については、研究期間中に参画していた他機関に研究の中心がシフトしたことが一因と考えられる。

2.3 その他

(1)論文

投稿論文については、研究期間中の 77 報中、FWCI[43]の TOP10%以内が 13 報(全 77 報中の割合：17%)、TOP1%以内が 0 報であった。研究終了後については、251 報中[44]、TOP10%以内が 46 報(全 251 報中の割合：18%)、TOP1%以内が 6 報(全 251 報中の割合：2%)であった。研究期間中、終了後とも、TOP10%以内の論文の割合が、10%を大幅に上回っており、質の高い研究が維持されていることが窺える。

2.1 項(1)①で紹介した Ni 担持 LaN 触媒を用いたアンモニア合成に関する論文(Nature, 2020, 583, 391-395(脚注 No.5))は、TOP1%以内となっており、世間の注目の高さが窺える。

(2)受賞

研究終了後、研究代表者の細野の受賞リストを以下に示す(表 2-1)。

[43] Field-Weighted Citation Impact(FWCI)は該当論文の被引用数を、同じ分野・出版年・文献タイプの文献の世界平均で割ったもの。FWCI が 1 より大きいとは、該当論文が世界の平均より多く引用されていることを意味し、例えば 1.48 は、平均より 48%多く引用されていることを意味する。Field-Weighted Outputs in Top Citation Percentiles は、FWCI がトップ X%の文献。1%は、1%以内に含まれる論文の数を示し、10%は、1%以内も含む 10%以内のものを示す。

[44] 研究終了後に大幅に論文数が増加しているのは、研究終了後の論文数については、本研究開発課題に関連しない他研究分野での論文を含む細野の全論文数であることに起因している。

表 2-1　細野の受賞リスト

No.	名称	授与機関	受賞年
1	大学発ベンチャー表彰[45]	NEDO	2023
2	カール・フェルディナント・ブラウン賞[46]	The Society for Information Displays(SID)	2023
3	Spires Memorial Award[47]	Royal Society of Chemistry	2023
4	エドワード・ライン テクノロジー賞[48]	エドワード・ライン財団	2022
5	ライプツィヒ・ザクセン科学・人文アカデミー(ドイツ)外国人会員[49]	ライプツィヒ・ザクセン科学・人文アカデミー	2020
6	Highly Cited Researchers[50]	クラリベイト・アナリティクス社	2019、2020
7	蔵前特別賞[51]	一般社団法人蔵前工業会	2019
8	フォン ヒッペル賞[52]	Materials Research Society	2018

(3)ベンチャー

①つばめ BHB

つばめ BHB の概要を以下に示す(表 2-2)。

表 2-2　つばめ BHB 株式会社の概要

名称	つばめ BHB 株式会社
代表取締役 CEO	中村 公治
社外取締役	山口 十一郎、吉良 郁夫、田子 弘、中尾 正文
監査役	木場 祥介
エクゼクティブフェローCTO	横山 壽治
オフィス	〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜 2-3-12 新横浜スクエアビル 6 階
R&D センター	〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259 番地 東京科学大学すずかけ台キャンパス内 S8 棟 205 号室
R&D センター川崎	〒210-8681 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1 番 1 号（味の素株式会社

[45] https://www.titech.ac.jp/news/2023/067619
[46] https://www.titech.ac.jp/news/2023/067017
[47] https://www.mces.titech.ac.jp/research/20230523.html
[48] https://www.titech.ac.jp/news/2023/065912
[49] https://www.mces.titech.ac.jp/topics/20201130.html
[50] https://www.titech.ac.jp/news/2019/045766; https://www.titech.ac.jp/news/2020/048597
[51] https://www.kuramae.ne.jp/kvs/event_detail/id=4054
[52] https://www.titech.ac.jp/news/2018/042753

分室	川崎事業所内)
設立	2017 年 4 月 5 日
事業内容	オンサイトアンモニア供給システムの研究開発、販売及び設備保全 アンモニア合成触媒の研究開発、製造及び販売 アンモニア及びアンモニア関連製品の製造及び販売
URL	https://tsubame-bhb.co.jp/

ACCEL で得られたアンモニア合成触媒を用いたアンモニア合成の事業化については、細野等が創出したつばめ BHB が担っている。つばめ BHB は、2017 年にユニバーサルマテリアルズインキュベーター、味の素株式会社、東京工業大学細野等の出資によって 4.5 億円の資本で発足した[53]。その後、2020 年 10 月にみらい創造一号投資事業有限責任組合、芙蓉総合リース株式会社、三菱ケミカル株式会社、三菱 UFJ キャピタル 7 号投資事業有限責任組合を引受先とした CE 型新株予約権により、総額 3.65 億円の資金調達を実施した[54]。2021 年 6 月に第一実業株式会社、日本郵船株式会社を引受先とした第三者割当増資により、総額 4 億円の資金調達を実施[55]。2022 年 7 月に、味の素株式会社、UMI1 号投資事業有限責任組合、UMI2 号投資事業有限責任組合、日本郵船株式会社、みらい創造二号投資事業有限責任組合、出光興産株式会社、株式会社 INPEX、山九株式会社、西日本プラント工業株式会社、株式会社日本政策投資銀行、三井住友信託銀行株式会社、i-nest1 号投資事業有限責任組合を引受先とした CE 型新株予約権により、総額約 40 億円の資金調達を実施した[56]。このように、つばめ BHB は市場からも高い評価を得、順調に資金調達を進めている。

研究期間中 PM であった横山は、つばめ BHB のエクゼクティブフェローCTO に就任し、現在でも活躍中である。

[53] https://tsubame-bhb.co.jp/news/press-release/2017-04-27-845
[54] https://tsubame-bhb.co.jp/news/press-release/2020-10-30-1705
[55] https://tsubame-bhb.co.jp/news/press-release/2021-06-02-2140
[56] https://tsubame-bhb.co.jp/news/press-release/2022-07-25-2949

第 3 章　研究開発課題成果の波及と展望

3.1　科学技術への波及と展望

3.1.1　新たな研究領域や研究の潮流の形成

エレクトライドは電子がアニオンとして働く新概念の物質として大学レベルの無機化学の教科書に記載されている。しかしながら、あまりに熱的、化学的に不安定なため物性が不明であった。室温・大気中で安定な物質は、2003 年に細野が $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 結晶(C12A7)を母物質として初めて実現し[57]、これにより物性研究が初めて可能となった。それ以降、細野は、2 次元エレクトライドや 1 次元物質の発見やそれらが持つ小さな仕事関数、透明性、安定性等の特徴を明らかにする等、エレクトライドの体系的な基礎学理の解明を進めた[58]。

また、細野は、エレクトライドの特徴を生かした応用面での検討も精力的に進めた。その代表例として、エレクトライドのアンモニア合成触媒としての応用が挙げられる。2012 年、細野が C12A7 エレクトライドに Ru を担持することで温和な条件下でアンモニアの合成触媒になりうることを初めて報告して[59]以降、アンモニア合成触媒分野の論文が大幅に増加しており、細野の研究のインパクトが大きかったことを示している[60]。

このように、細野は、エレクトライドの物質科学の体系的基礎学理の確立やアンモニア合成触媒研究の潮流の形成に大きく貢献した。

3.2　社会経済への波及と展望

3.2.1　社会への貢献

(1)化学反応への応用

アンモニアは、肥料を中心とした幅広い分野で使用される化学品であるが、アンモニアの性質から、将来用途として CO_2 フリー燃料や水素キャリアとして注目されている[61]。つばめ BHB が開発を進めているブルー水素やグリーン水素を原料とするオンサイトアンモニア合成プロセスが将来的に普及すれば、気候変動対策の一つとして大きく貢献することが期待される。

(2)電子材料への応用

ACCEL 参画企業では、C12A7 エレクトライドや ZSO の開発を粘り強く継続しており、将来的にはこれらの材料の特徴を生かした電子材料や核融合等の新規分野での普及が見込まれる。

---

[57] Science, 2003, 301, 626–629.
[58] Chem. Rev., 2021, 121, 3121-3185.
[59] Nature Chem., 2012, 4(11), 934-940.
[60] Faraday Discuss., 2023, 243, 9-26.
[61] https://www.cas.go.jp/jp/seisaku/kikouhendoutaisaku/dai5/siryou4.pdf