

未来社会創造事業 探索加速型  
「地球規模課題である低炭素社会の実現」領域  
年次報告書(探索研究期間)

令和3年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名:細野 秀雄]

[東京工業大学元素戦略 MDX 研究センター・特命教授]

[研究開発課題名: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]

実施期間 : 令和4年4月1日～令和5年3月31日

## §1. 研究開発実施体制

### 【記載例】

#### (1)「研究代表」グループ(東京工業大学)

- ① 研究開発代表者:細野秀雄 (東京工業大学元素戦略研究センター、特命教授)
- ② 研究項目
  - ・C12A7 系触媒の改良
  - ・Ru/Ba-Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 触媒への大気中安定性の付与
  - ・LaN 系触媒の改良、および酸窒素水素化物触媒への大気中安定性の付与
  - ・Bi 系のトポロジカル絶縁体物質による尿素誘導体合成の基礎検討

#### (2)「共同研究」グループ(つばめ BHB)

- ① 主たる共同研究者:横山 壽治 (東京工業大学特任教授)
- ② 研究項目
  - ・グリーンアンモニア製造設備のプロセスシミュレーションの実施
  - ・新規電子化物系触媒の工業化のための基礎検討

## §2. 研究開発成果の概要

本年度は、これまで当グループで最高性能を有する触媒材料である Ru/Ba-Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 触媒に匹敵する性能を有し、かつ大気中安定な材料の探索を中心に検討した。非酸化物材料を探索<sup>1)</sup>する中で、CaCN<sub>2</sub> およびそれに類似した構造を有する高比表面積な材料に Ru を担持すると、Ru/Ba-Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 触媒の 6 割程度の触媒活性を実現した。また、本材料は大気中に暴露しても触媒活性は全く低下せず、大気安定性も有する材料であることがわかった。また、酸化物材料の中でも水溶液プロセスで簡便に合成できる Ru 系触媒で、Ru/Ba-Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 触媒とほぼ同じ触媒性能を示す触媒も見いだした。さらに、非 Ru 系触媒探索の中で、大気安定な逆ペロブスカイト構造を有する La<sub>3</sub>AlN を担体とすると、Co や Ni を担持した際に、LaN を担体とした場合と同等の触媒性能が得られ、さらに水蒸気に暴露しても全く触媒性能が低下しない新触媒材料も見いだした<sup>2)</sup>。尿素誘導体合成に関しては、Bi 系のトポロジカル絶縁体物質をナノ粒子化すると CO と有機アミンからの尿素誘導体が効率よく合成できることを見いだした。さらに、CO<sub>2</sub> の活性化を検討する中で、尿素合成ではないが、PdMo 金属間化合物が CO<sub>2</sub> からメタノールを室温で合成できる触媒として機能することを新たに発見した<sup>3)</sup>。共同研究機関のつばめ BHB(株)では、小型アンモニア製造プラントにおける CO<sub>2</sub> 排出量のシミュレーションを行い、東工大で開発した触媒と組み合わせることで CO<sub>2</sub> 削減効果があることが確認できた。

### 【代表的な原著論文情報】

1. Y. Gong, H. Li, J. Wu, X. Song, X. Yang, X. Bao, X. Han, M. Kitano, J. Wang, H. Hosono, "Unique Catalytic Mechanism for Ru-Loaded Ternary Intermetallic Electrides for Ammonia Synthesis", *J. Am. Chem. Soc.* 144, 8683-8692 (2022).
2. Y. Lu, T.N. Ye, J. Li, Z. Li, H. Guan, M. Sasase, Y. Niwa, H. Abe, Q. Li, F. Pan, M. Kitano, H. Hosono, "Approach to Chemically Durable Nickel and Cobalt Lanthanum-Nitride-Based Catalysts for Ammonia Synthesis", *Angew. Chem. Int. Ed.* 61, e202211759 (2022).

3. H. Sugiyama, M. Miyazaki, M. Sasase, M. Kitano, H. Hosono, “Room-Temperature CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over Air-Stable hcp-PdMo Intermetallic Catalyst”, *J. Am. Chem. Soc.* 145, 9410-9416 (2023).