

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）

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]

[所属: 東京工業大学 元素戦略研究センター・特命教授、栄誉教授]

[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 5 年 4 月 1 日～令和 6 年 3 月 31 日

§1. 研究開発実施体制

(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(NH₂)₂ 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)「つばめ BHB 株式会社」グループ(研究機関名)

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(NH₂)₂ 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てきた結果、複数種類有望な触媒材料の開発に成功した。その中の一つは、大気中安定な材料で有りながら Ru/Ba-Ca(NH₂)₂ 触媒とほぼ同じ触媒活性を示した。また、触媒活性は数百時間にわたって安定な活性を示し、ステージゲートで設定した目標を大きく上回る出口アンモニア濃度を達成した。また、大気安定かつ酸水素化物骨格を有する新規エレクトライド物質 BaAl₂O_{4-x}H_x の合成に成功した。本材料は、Ru や Co を担持した際に既報の触媒に匹敵する高い TOF 値を示した 1)。また、本触媒は、大気中に暴露しても水素中で加熱処理を行うと元の活性に回復する安定な材料であり、従来のヒドリド系触媒の欠点を克服できる新たな触媒であることを示した。層間に豊富に電子を有し、低仕事関数の Ba₂N が遷移金属を担持しなくても Ru 触媒より高い N₂ 解離性能を有することを見いだした 2)。さらに、Bi 系のトポロジカル絶縁体物質である Bi₂Se₃ を触媒とすることで、ブチルアミンと CO と酸素から尿素誘導体である 1,3 ジブチル尿素を室温で効率よく合成できることを見いだした 3)。共同研究機関のつばめ BHB(株)では、新規電子化物系触媒を数 kg スケールでの工業的製造方法での製造着手し、試作品の性能はラボ製造触媒の性能と比較して 7~8 割程度の性能を示すことを確認している。グリーンアンモニア製造設備の CO₂ 排出量計算のためにデータベースを利用した排出係数の調査を開始している状況である。

【代表的な原著論文情報】

1. Y. Jiang, R. Takashima, T. Nakao, M. Miyazaki, Y. Lu, M. Sasase, Y. Niwa, H. Abe, M. Kitano, H. Hosono, “Boosted Activity of Cobalt Catalysts for Ammonia Synthesis with BaAl₂O_{4-x}H_y Electrides”, *J. Am. Chem. Soc.* 145, 10669-10680 (2023).
2. Z. Zhang, Y. Jiang, J. Li, M. Miyazaki, M. Kitano, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* 145, 24482-24485 (2023).
3. J. Li, J. Wu, S.W. Park, M. Sasase, T.N. Ye, Y. Lu, M. Miyazaki, T. Yokoyama, T. Tada, M. Kitano, H. Hosono, “Topological insulator as an efficient catalyst for oxidative carbonylation of amines”, *Sci. Adv.* 9, eadh9104 (2023).