

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]

[東京科学大学 総合研究院 元素戦略 MDX 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 6 年 4 月 1 日～令和 7 年 3 月 31 日

§1. 研究開発実施体制

(1)「研究代表」グループ(東京科学大学)

1. 研究開発代表者: 細野秀雄 (東京科学大学総合研究院元素戦略 MDX 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 (東京科学大学特任教授)
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、昨年度見いだした触媒の高圧下でのデータ取得などを検討、および新たな材料探索と Co 等の非貴金属を担持した触媒開発に注力した。大気中安定かつ、非貴金属の Co を促進できる材料を探索する中で、SrCN₂ を見いだした。SrCN₂ は、大気暴露によって失活せず、反応中に CN₂ 欠陥が生じることで高い電子供与性を示し、Co 触媒を大幅に促進できることを明らかにした¹⁾。メカノケミカル法を用いることでペロブスカイト型酸水素化物を室温で合成できることを見いだした。例えば、1000°C以上、数 GPa の超高温高圧条件でのみ合成されていた BaScO₂H や通常の熱的プロセスでは合成できなかった BaYO₂H などの酸水素化物が常温常圧で合成できた。さらに、これらに Ru を担持すると同じ結晶構造を有する酸化物を担体とした場合よりも、遙かに高いアンモニア合成活性が得られた²⁾。Ba(NH₂)₂ と SiO₂ の固相合成により新規なオルトケイ酸塩酸窒素水素化物である Ba₃SiO_{5-x}N_yH_z の合成に成功した。Ba₃SiO_{5-x}N_yH_z は、アニオン欠陥サイトの形成および格子 H⁺ および N³⁻ の再生を繰り返しながらアンモニアを合成するユニークなメカニズムにより、遷移金属サイトが無くてもアンモニア合成反応を促進できる。その活性は、遷移金属触媒の中で最も高活性な Ru 触媒よりも高い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方法での製造を実施した。製造工程での大きな障害はなかったものの、試作品の性能は科学大実験室での性能に比べ半分程度となっていた。また、年産 5000 トンのグリーンアンモニアプラントの原料調達からプラントの廃棄までの工程について CO₂ 排出量評価を実施した。既存の HB 法の CO₂ 排出量に比べて約 65% の削減効果が見込まれることがわかった。

【代表的な原著論文情報】

1. Y. Jiang, M. Miyazaki, K. Miyashita, M. Sasase, K. Kishida, H. Hosono, M. Kitano, “CN₂²⁻ Vacancies Enhance Ammonia Synthesis over Air-Durable Alkaline Earth Metal Cyanamide-Supported Cobalt Catalysts”, *ACS Catal.* 14, 6349-6357 (2024).
2. S. Sato, M. Miyazaki, S. Matsuishi, H. Hosono, M. Kitano, *Adv. Energy Mater.* 14, 2402353 (2024).
3. Z. Zhang, K. Miyashita, T. Wu, J. Kujirai, K. Ogasawara, J. Li, Y. Jiang, M. Miyazaki, S. Matsuishi, M. Sasase, T. Tada, H. Hosono, M. Kitano, “Anion vacancies activate N₂ to ammonia on Ba-Si orthosilicate oxynitride-hydride”, *Nat. Chem.* 17, 679-687 (2025).