

- 新規モリブデン錯体を開発。非電解合成条件での常温常圧アンモニア合成反応で世界最高活性を達成。
- 液相法（均一系）アンモニア電解合成反応にて、犠牲試薬使用により、ファラデー効率 約90%を達成。
- 気相法（固体電解質系）アンモニア電解合成反応にて、電極面積・触媒重量あたりの世界最高活性を達成。
- 社会実装を見据えて液相法および気相法のプロセスシミュレーションを実施。
- 今後も要素技術の開発を進め、それらを組み合わせることでグリーンアンモニア製造技術の確立を目指す。

■ 背景

✓ 東京大学 西林研究室の技術と課題

窒素(N₂)
水(H₂O)
還元剤(SmI₂)
Mo触媒
アンモニア(NH₃)

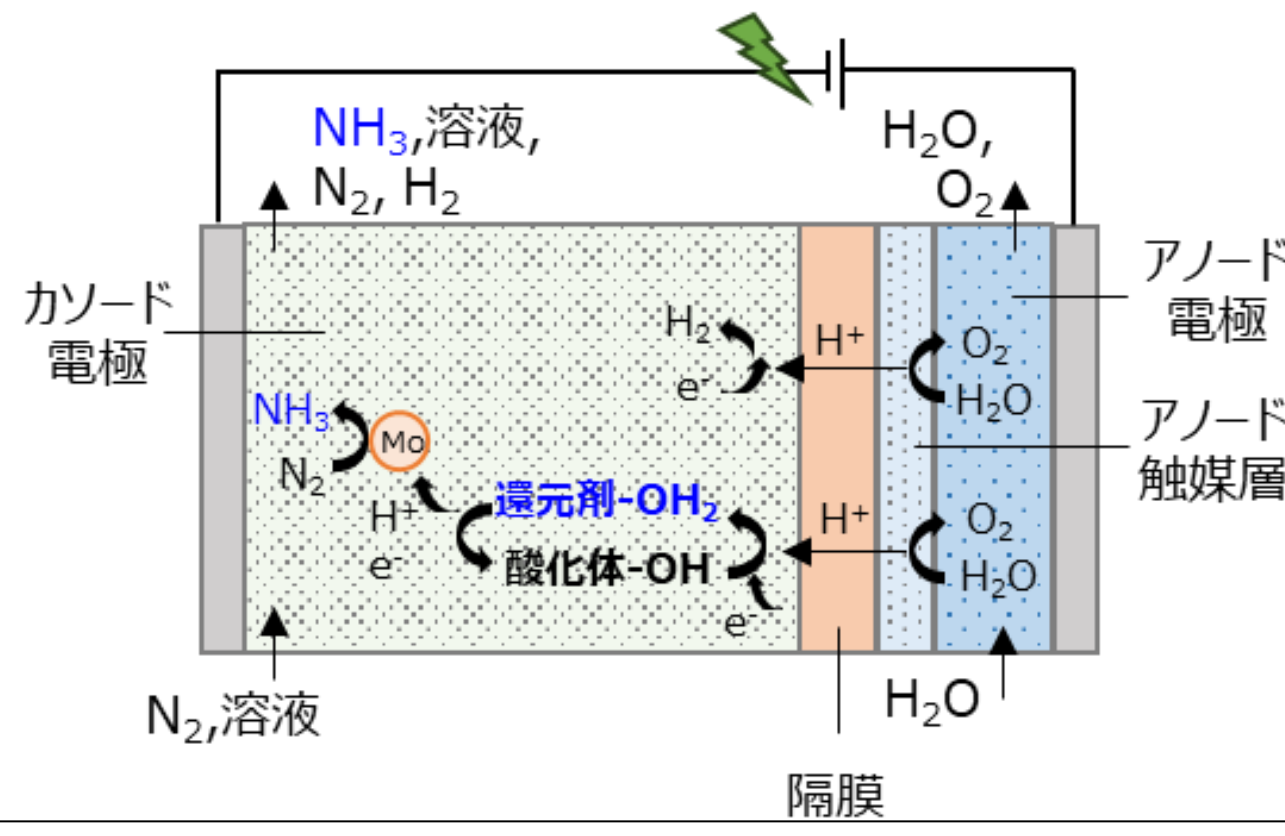
1a
1/2 N₂
2a
PCET
3e⁻, 3H⁺

- 選択率約90%、アンモニア生成速度7,000回/Mo/h
- モリブデン錯体の2核化、N≡N結合の切断、3段階のPCET反応、再度の2核化を経てアンモニアが生成
- 当量のPCET還元剤が必要（問題点）
- 課題：PCET還元剤の再利用 ※PCET：Proton-Coupled Electron Transfer
→電気化学的に再生・再利用することを着想

✓ アンモニア電解合成（電解合成方式の例、研究開発目標）

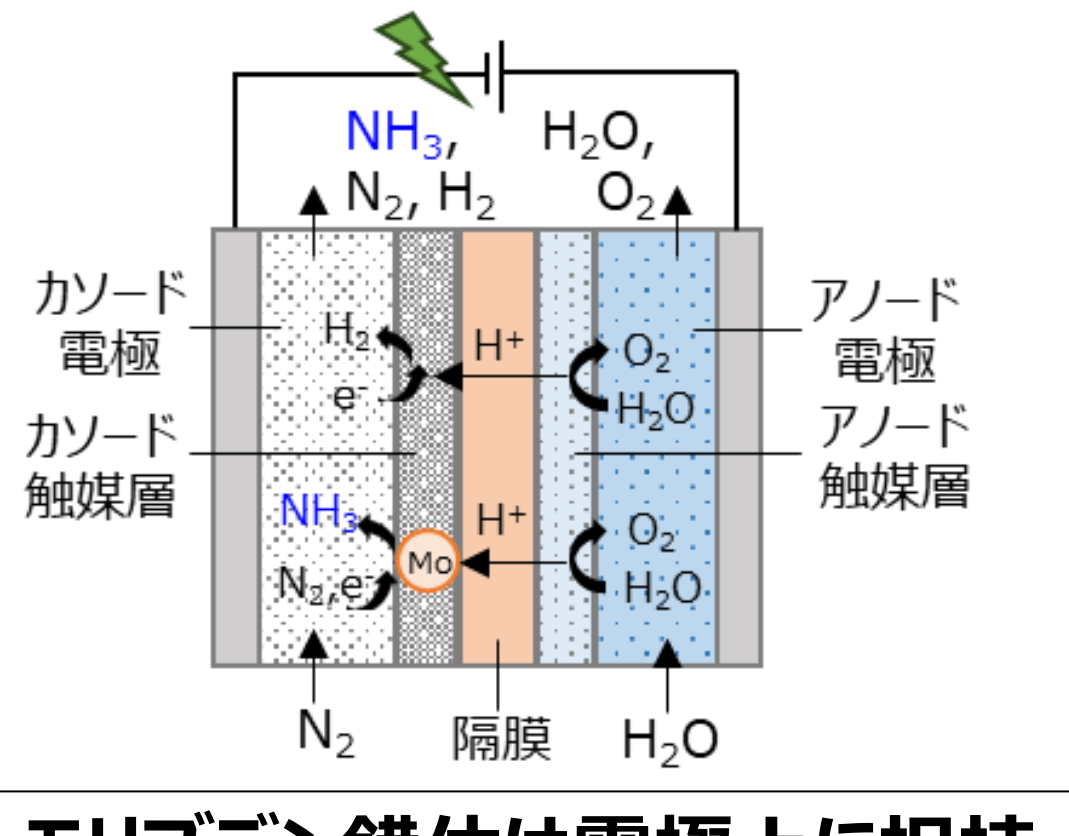
- 電解合成技術を組み合わせた連続的なアンモニア電解合成を目指す
- 研究開発目標：電解合成反応でファラデー効率95%、アンモニア生成速度10,000回/Mo/h

液相法（均一系）



- モリブデン錯体・PCET還元剤を有機溶媒に溶解
- 窒素は有機溶媒に溶かして供給

気相法（固体電解質系）



- モリブデン錯体は電極上に担持
- 窒素は気体でGDLに直接供給

※GDL：Gas Diffusion Layer

■ 新規モリブデン錯体の開発

✓ モリブデン錯体の改良（非電解合成条件での検討）

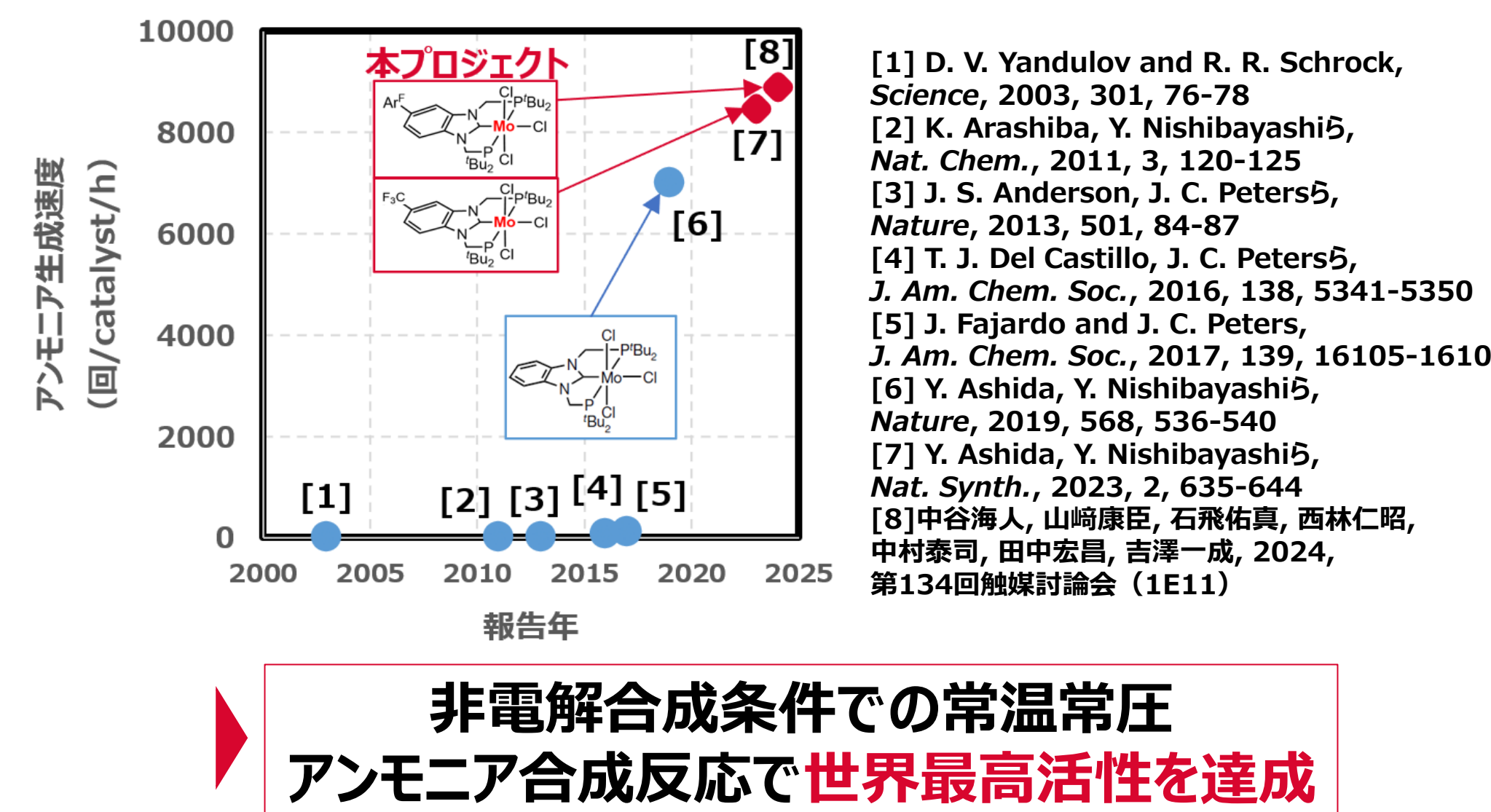
●π共役系を拡張したPCP 配位子を持つモリブデン錯体の合成と反応性評価結果

N₂ + 6 SmI₂(thf)₂ + 6 H₂O → 2 NH₃
(1 atm) (28800 equiv/Mo) (28800 equiv/Mo)
THF, 25 °C, 1 h
Mo cat. (25 nmol)
Ar^F = 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl
equiv/Mo

N₂ + 6 SmI₂(thf)₂ + 6 H₂O → 2 NH₃
(1 atm) (460800 equiv/Mo) (460800 equiv/Mo)
THF, 25 °C, 6 days
Mo cat. (25 nmol)
Ar^F = 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl
equiv/Mo

PCP配位子への強力な電子求引性置換基の導入により
モリブデン錯体の触媒活性は飛躍的に向上

✓ 他報告例との比較



非電解合成条件での常温常圧
アンモニア合成反応で世界最高活性を達成

■ 液相法（均一系）電解合成反応

✓ PCET還元剤の検討

Cathode: N₂ (1 atm) → 2 NH₃
Anode: HOCH₂CH₂OH → 2 H⁺ + 2 e⁻
THF, rt, 4 h, 1.0 M LiOTf, -1.5 V (vs Ag/Ag⁺)
PCET mediator (0.060 mmol)
[Mo(N)(PCP)] (0.010 mmol)
charge passed, C
NH₃ equiv/Mo
Faradaic Efficiency %

PCET mediator
charge passed, C
NH₃ equiv/Mo
Faradaic Efficiency %

Sm(OTf)₃使用時にファラデー効率向上

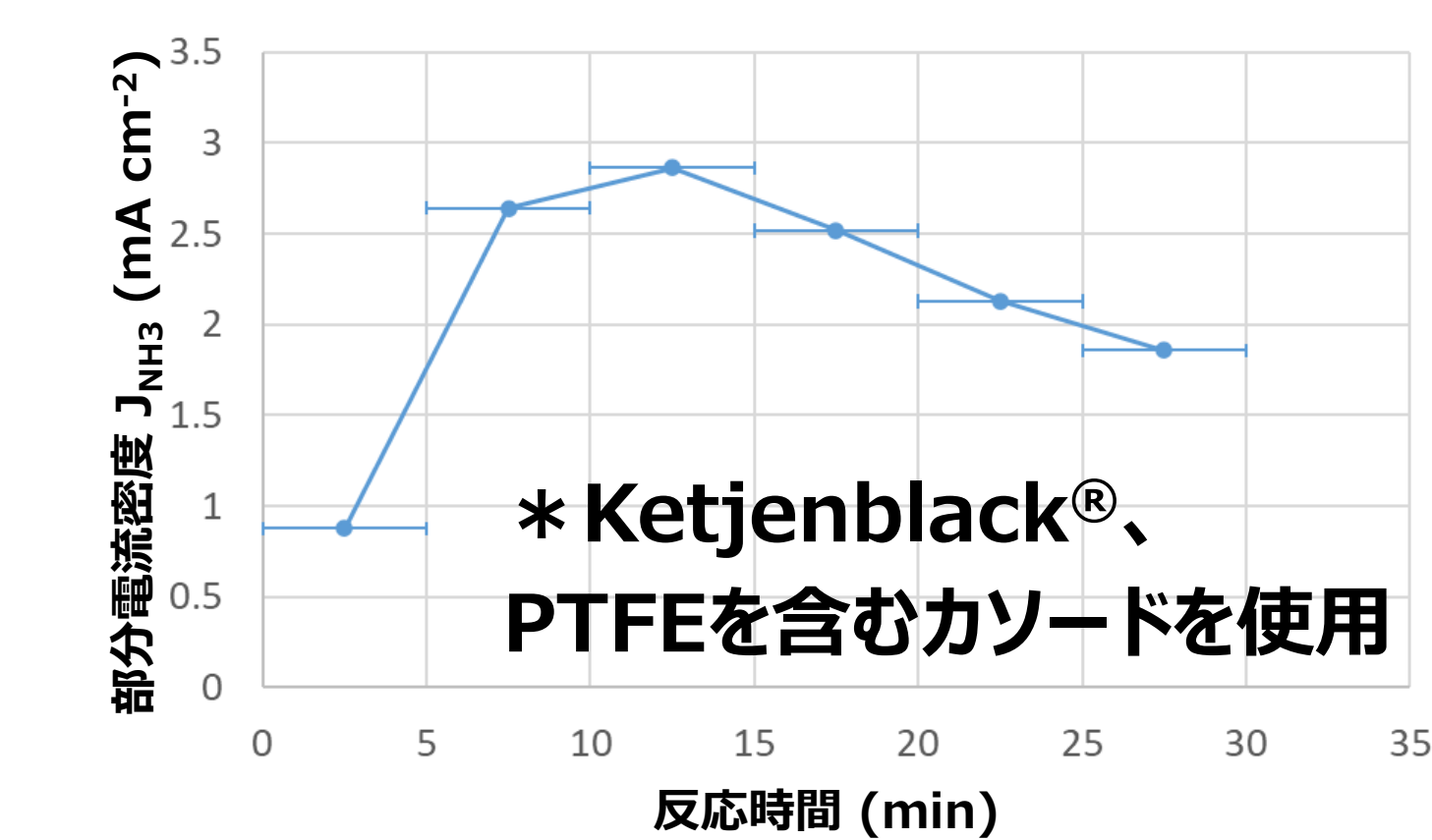
✓ 犠牲試薬の検討

Cathode: N₂ + 6 [Cp*Co] → 2 NH₃ (+ H₂)
Anode: 6 [Cp*Co] → 6 [Cp*Co]⁺ + 6 e⁻
THF, rt, 1.0 M LiOTf, -1.5 V vs Ag-Ag⁺ cat. [MoI₃(PCP)] (5 μmol)
1.08 mmol (216 equiv/Mo)
Cp*⁺Cr [μmol] time [min] NH₃ production [μmol] NH₃ production (equiv. based on Mo) FE (%)

犠牲試薬使用により
約90%のファラデー効率を達成

■ 気相法（固体電解質系）電解合成反応

✓ MoI₃(PCP)使用時の経時変化



部分電流密度 J_{NH3} 2.9 mA cm⁻²、
アンモニア生成速度 1,791 μg mg_{cat}⁻¹ h⁻¹
(=96 回/Mo/h)

✓ 各種モリブデン錯体構造の検討

	部分電流 密度 J _{NH3} (mA cm ⁻²)	モリブデン 錯体担持量* (μmol)	アンモニア 生成速度 (μg mg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	アンモニア 生成速度 (回/Mo/h)
[MoI ₃ (PCP)]	30.18	1.20	23,407	1,255
[Mo(O)I(PCP)]I	19.65	0.84	24,622	1,159
[Mo(N)I(PCP)]	7.19	1.27	7,150	282
[Mo(N)I(PCP)]OTf	20.15	0.57	36,437	1,759

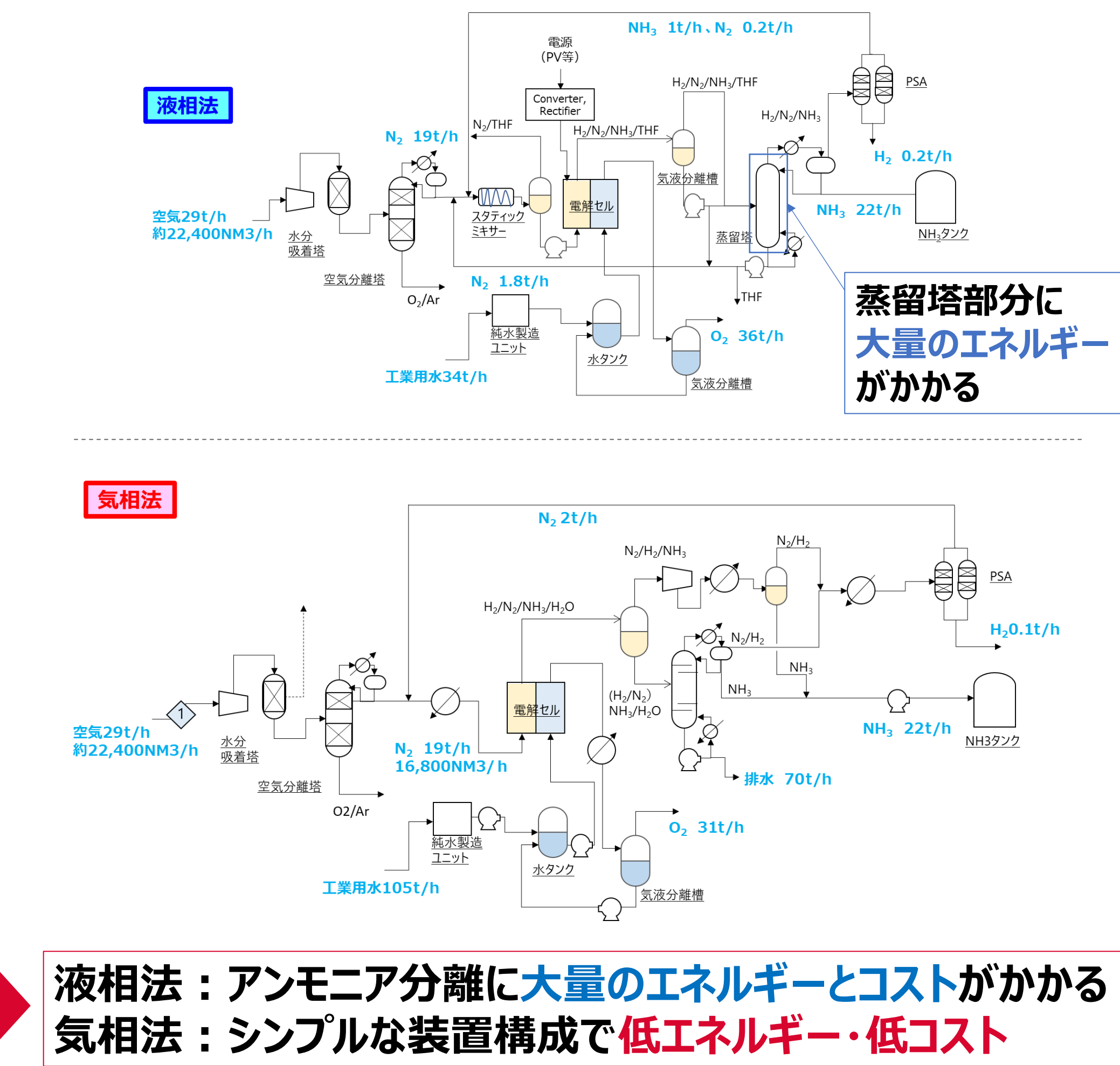
(参考) 他報告例
S. Zhang, H. Zhao
Nat. Sustainability, 2023, 6, 169-179
部分電流密度 1.4 mA cm⁻²
アンモニア生成速度 579.2 μg cat⁻¹ h⁻¹

[Mo(N)I(PCP)]OTf

- 電極面積・触媒重量あたりの世界最高活性を達成
- [Mo(N)I(PCP)]OTfにて1,759回/Mo/hという高いアンモニア生成速度を確認

■ プロセスシミュレーション結果

✓ 液相法・気相法プロセス



液相法：アンモニア分離に大量のエネルギーとコストがかかる
気相法：シンプルな装置構成で低エネルギー・低コスト

■ まとめ

- GI基金事業を通じてグリーンアンモニア製造技術開発を実施
- 触媒やPCET還元剤の開発、電解合成技術の開発を行い、多くの新たな知見の取得を進めながら、要素技術開発を推進中
- 今後も要素技術の開発を進め、それらを組み合わせることで、グリーンアンモニア製造技術の確立を目指す