

エネルギーキャリアのための非在来型触媒

研究代表者 関根 泰
(先進理工学部 応用化学科 教授)

1. 研究課題

再生可能エネルギー利用拡大を視野に入れた、水素を運ぶエネルギーキャリアのための触媒開発を進めている。とりわけ、水素ステーション向けの脱水素触媒については、石油企業と共同で開発を行い、現在早大触媒の実証化に向けて詳細な検討を行っている。すでに基礎学理を固めつつあり、今後さらなる性能向上、長寿命化、高い選択性の確立が望まれる。そのための研究を鋭意進めている。

2. 主な研究成果

水素は常温常圧において気体であるため体積あたりのエネルギー密度が低く、また燃焼速度が速く、燃焼範囲が広いという高い燃焼特性を持っていることから、大規模かつ安全に取り扱うことが困難である。現在の水素の貯蔵方法である液体水素や圧縮水素は、低温や高圧を必要とすることから、ハンドリング性が低い。効率的な水素の貯蔵・運搬方法として、有機ハイドライド法を検討してきた。MCH-トルエンの系は、シクロヘキサン-ベンゼンの系やデカリン-ナフタレンの系と比較して、178 K~374 K という広い温度域で液体状態として存在できることから、有機ハイドライドとして最も適していると考えられる。MCH からトルエンへの従来型の脱水素反応触媒としては、高い活性を示す Pt/Al₂O₃ 触媒が知られるが、劣化の問題や副生成物などの課題がある。一方で、昨年までに早大では Mn を修飾した触媒が飛躍的に高い選択性と安定性を発現することを見出した。TEM や XAFS といったキャラクタリゼーションの結果から、Mn は Pt の近傍に存在するが合金化していないことが分かった。このことから、MnO_x 種が Pt/Al₂O₃ 触媒の脱メチル反応活性サイトを選択的に被覆することで、脱メチル反応の進行を抑制したのではないかと考えられた。

そこで本年は、計算化学的手法によって、Mn 添加による触媒性能向上の要因を解明することを目指した。これまでに脱メチル副反応に対する検討例はない。Mn の被覆効果を明らかにするために、各 Pt 露出面および担体である Al₂O₃ について、MnO_x 種被覆による安定度の違いを検討した。

Pt 露出表面の検討は以下の方法で行った。各 Pt 結晶面の表面エネルギーの算出には、計算パッケージとして、平面波基底を採用した DFT に基づく第一原理計算パッケージである CASTEP を用いた。交換相関汎関数には Generalized Gradient Approximation (GGA) Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交換相関汎関数、擬ポテンシャルには Ultrasoft 型擬ポテンシャルを用いた。カットオフエネルギーは 300 eV とし、*k* 空間の分割は約 0.04 Å⁻¹ とした。この計算では、Pt が常磁性を持つことからスピンを考慮した。

表面エネルギーを算出するために、Pt のスラブモデルを作成した。このスラブモデルの層数は、層を増やしたときの全エネルギーの増加量が、0.05 eV/layer 以下となったときの層数

を採用した。真空層は上下に 20 Å とした。得られた表面エネルギーから、ウルフの理論を用いて Pt 粒子の構造を推定した。

トルエンの吸着，脱メチル反応および脱水素反応の検討は以下の方法で行った。計算パッケージには，DFT に基づいた全電子第一原理計算プログラムである DMol³ を用いた。交換相関汎関数には GGA-PBE 交換相関汎関数を用い，Pt にのみ DFT Semicore 擬ポテンシャルを用いた。基底関数には Double Numerical plus polarization (DNP) を用いた。 k 空間の分割は約 0.04 Å⁻¹ とした。またこの計算でも，Pt が常磁性を持つことからスピンを考慮した。

触媒表面を擬似的に表現するために，Pt のスラブモデルを作成した。スラブモデルの層数は Pt(111) 面および Pt(100) 面では 3 層，Pt(110) 面および Pt(311) 面では 4 層とし，バルクの状態を表現するために，下側 2 層を固定した。真空層は 15 Å とした。

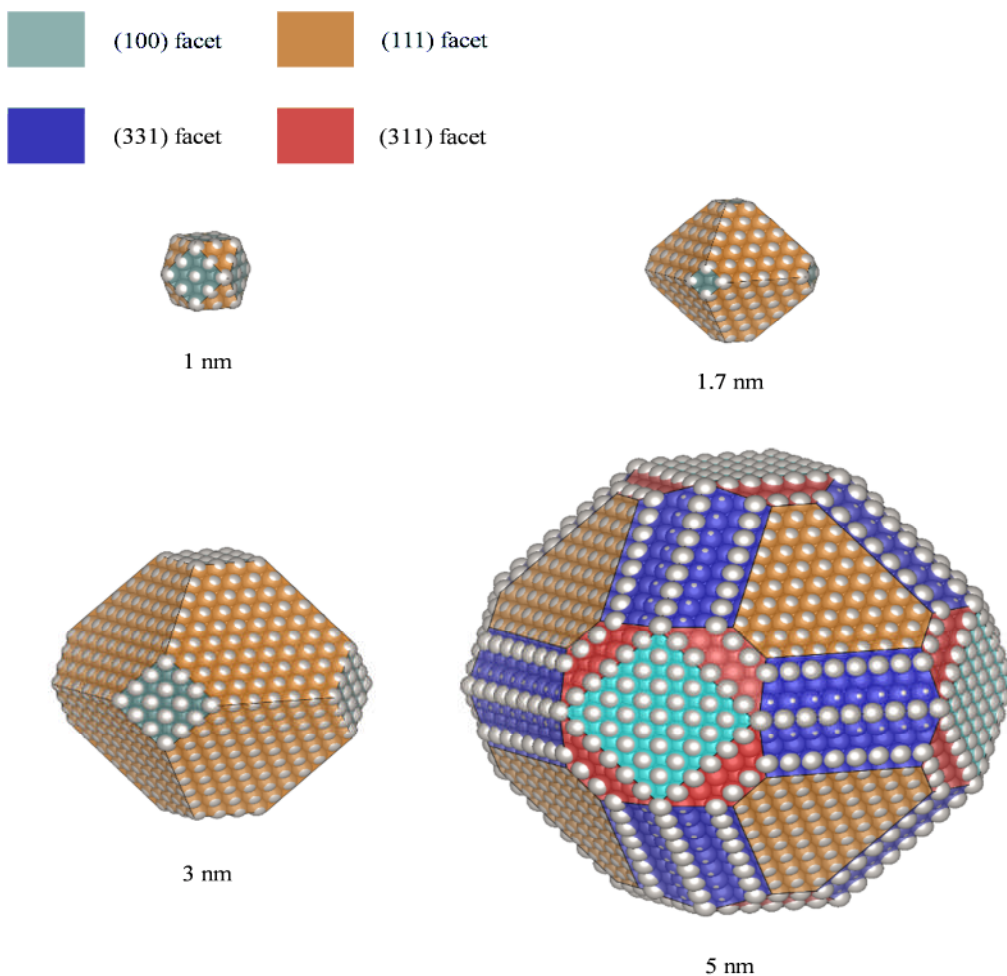


Fig. 1 Calculated optimized structure of Pt particle.

各 Pt 結晶面の表面エネルギーの算出結果をウルフの理論に適用して Pt 粒子の構造を推定した。粒子径を 1 nm, 1.7 nm, 3 nm, 5 nm としたときの推定した Pt 粒子構造を Fig. 1 に示す。この結果より，粒子径が 5 nm より小さい場合，Pt 粒子は(111)面や(100)面といったテラス面のみで構成されていることが分かった。一方で，粒子径が 5 nm よりも大きくなると，それらのテラス面のほかに，(311)面や(331)面といった配位不飽和なステップ面が露出することが分かった。ここで，673 K で焼成したときの Pt/Al₂O₃ 触媒の平均粒子径は 1.7 nm なので，このときの Pt 粒子は主に(111)面や(100)面で構成されていると考えられる。各面におけるト

ルエンの最安定吸着状態を検討した。(111)面,(100)面,(110)面,(311)面におけるトルエンの最安定吸着サイトは,それぞれ Bridge 0°, HCP 30°, HCP 30°, Bridge short 60° となった。また,そのときの吸着エネルギーは,それぞれ-145.6 kJ mol⁻¹, -215.3 kJ mol⁻¹, -218.1 kJ mol⁻¹, -187.1 kJ mol⁻¹ となった。これらの結果から,テラス面である(100)面と(111)面においてトルエンは異なる吸着状態をとり,ステップ面である(110)面と(311)面でも吸着状態が異なることが分かった。このことから,トルエンの吸着状態はテラス面同士,ステップ面同士で同じになるわけではなく,表面のPt原子の並び方の違いに強く影響を受けると考えられる。また,吸着エネルギーもテラス面同士,ステップ面同士でそれぞれ同じ傾向を示していないことから,表面のPt原子の並び方に影響を受けていると考えられる。

次に,各Pt結晶面の最安定吸着サイトに吸着したトルエンの脱メチル反応について検討を行った。吸着したトルエンのメチル基が切れて,フェニル基とメチル基がPt原子に結合する状態(C₆H₅-Pt-CH₃)に至る反応の遷移状態を求めた。メチル基が切断される際に,表面のPt原子がトルエン側に引き寄せられて浮き上がることが分かった。(111)面ではトルエン吸着エネルギーよりも脱メチル反応活性化エネルギーの方が大きく,(100)面ではトルエン吸着エネルギーと脱メチル反応活性化エネルギーの大きさが同程度となった。一方,(110)面と(311)面ではトルエン吸着エネルギーの方が脱メチル反応活性化エネルギーよりも大きくなった。このことから,(110)面や(311)面といった配位不飽和なステップ面では,MCHの脱水素反応によって生成したトルエンが脱離せず,脱メチル反応を起こしてしまう可能性があることが考えられる。

続いて,各Pt結晶面の最安定吸着サイトに吸着したトルエンの水素化反応について検討を行った。トルエン水素化反応の活性化障壁の大きさにおいて,テラス面とステップ面との間で大きな差は生じなかった。また,吸着したトルエンが並行して起こしうる反応である脱メチル反応と水素化反応の活性化障壁の差を比較すると,テラス面では約110 kJ mol⁻¹,ステップ面では約65 kJ mol⁻¹だけ脱メチル反応の活性化障壁の方が大きくなった。このことから,ステップ面の方がテラス面よりも水素化反応に対する脱メチル反応の活性化障壁が小さいので,トルエンの脱メチル反応が進行しやすいと考えられる。これらをダイアグラムにしたものをFig. 2に示す。

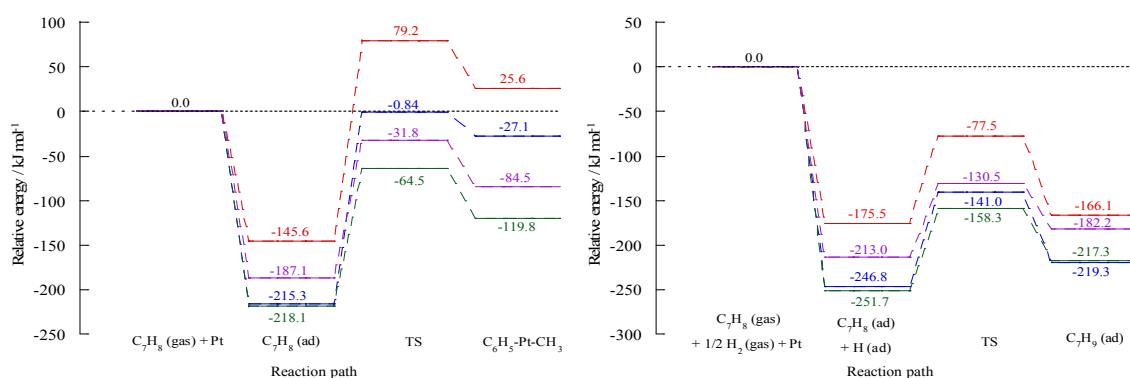


Fig. 2 Reaction diagram of toluene demethylation (right) and hydrogenation (left).
Red : Pt(111) facet, Blue : Pt(100) facet,
Green : Pt(110) facet, Purple : Pt(311) facet.

これらより, Pt(110)面やPt(311)面といった配位不飽和なステップ面では,トルエン吸着エネルギーの方が脱メチル反応活性化エネルギーよりも大きくなることから,生成したトル

エンが脱離せずに、脱メチル反応を起こしてしまうが、トルエン水素化反応の活性化障壁は、テラス面とステップ面ではほぼ同じ大きさとなり、ステップ面の方が水素化反応に対する脱メチル反応の活性化障壁が小さいので、トルエンの脱メチル反応が進行しやすいと考えられる。Pt-Mn/Al₂O₃ 触媒において、MnO_x 種は Pt (110) 面や Pt (311) 面といった配位不飽和な Pt ステップ面を被覆しているために高性能を発現しうることがわかった。

3. 共同研究者

小河脩平助教, 矢部智宏研究員助教, 比護拓馬助手

4. 研究業績

4.1 学術論文

K. Ogino, Y. Sasaki, Y. Kurosawa, S. Ogo, T. Yabe, W. Kondo, T. Ono, K. Kojima, Y. Sekine, Hydrogen production by water decomposition through redox reaction of Ce-based metal oxide systems in electric field

Chemistry Letters, in press. [doi: 10.1246/cl.180055](https://doi.org/10.1246/cl.180055)

T. Suzuki, K. Shiono, S. Manabe, T. Yabe, T. Higo, S. Ogo, Y. Sekine,

Selective Adsorption of Toluene on Perovskite-type Oxide

J. Jpn. Petrol. Inst., in press.

S. Ogo*, H. Nakatsubo, K. Iwasaki, A. Sato, K. Murakami, T. Yabe, A. Ishikawa, H. Nakai, Y. Sekine,

Electron-Hopping Brings Lattice Strain and High Catalytic Activity in Low Temperature Oxidative Coupling of Methane in an Electric Field,

J. Phys. Chem. C, 122 (4), 2089–2096, 2018.

R. Manabe, S. Stub, T. Norby, Y. Sekine*,

Evaluating surface protonic transport on cerium oxide via electrical impedance spectroscopy measurement,

Solid State Communications, 270, 45-49, 2018.

H. Saito, S. Inagaki, K. Kojima, Q. Han, T. Yabe, S. Ogo, Y. Kubota, Y. Sekine*,

Preferential dealumination of Zn/H-ZSM-5 and its high and stable activity for ethane dehydroaromatization,

Appl. Catal. A: Gen. 549, 76-81, 2018.

S. Ogo*, K. Iwasaki, K. Sugiura, A. Sato, T. Yabe, Y. Sekine,

Catalytic oxidative conversion of methane and ethane over polyoxometalate-derived catalysts in electric field at low temperature,

Catal. Today, 299, 80-85, 2018.

K. Murakami, R. Manabe, H. Nakatsubo, T. Yabe, S. Ogo, Y. Sekine*,
Elucidation of the role of electric field on low temperature ammonia synthesis using isotopes,
Catal. Today, 303, 271-275, 2018.

S. Okada, R. Manabe, R. Inagaki, S. Ogo, Y. Sekine*,
Methane dissociative adsorption in catalytic steam reforming of methane over Pd/CeO₂ in an electric field,
Catal. Today, 307, 272-276, 2018.

H. Saito, R. Terunuma, K. Kojima, T. Yabe, S. Ogo, H. Hirayama, Y. Tanaka, Y. Sekine*,
Non-oxidative ethane dehydroaromatization on Co/H-ZSM-5 catalyst,
Chem. Lett., 46(11), 1646-1649, 2017.

Y. Sugiura, T. Nagatsuka, K. Kubo, Y. Hirano, A. Nakamura, K. Miyazawa, Y. Iizuka, S. Furuta, H. Iki, T. Higo, Y. Sekine*,
Dehydrogenation of Methylcyclohexane over Pt/TiO₂-Al₂O₃ catalysts,
Chem. Lett., 46(11), 1601-1604, 2017.

S. Ogo*, Y. Okuno, H. Sekine, S. Manabe, T. Yabe, A. Onda, Y. Sekine,
Low-temperature direct catalytic hydrothermal conversion of biomass cellulose to light hydrocarbons over Pt/zeolite catalysts,
Chemistry Select, 2(22), 6201-6205, 2017

A. Nakano, S. Manabe, T. Higo, H. Seki, S. Nagatake, T. Yabe, S. Ogo, T. Nagatsuka, Y. Sugiura, H. Iki, Y. Sekine*,
Effects of Mn addition on dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt/Al₂O₃ catalyst
Appl. Catal. A: Gen., 543, 75-81, 2017.

R. Manabe, H. Nakatsubo, A. Gondo, K. Murakami, S. Ogo, H. Tsuneki, M. Ikeda, A. Ishikawa, H. Nakai, Y. Sekine*,
Electro-catalytic synthesis of ammonia by surface proton hopping,
Chemical Science, 8, 5434 - 5439, 2017.

S. Ogo, Y. Sekine*,
Catalytic reaction assisted by plasma or electric field,
The Chemical Record, 17(8), 726-738, 2017.

T. Oguri, K. Sugiura, T. Yabe, S. Ogo, Y. Sekine*,
Combustion suppression in tri-reforming of methane over Ni supported catalysts at low temperatures in electric field,

J. Jpn. Petrol. Inst., 60(5), 232-240, 2017.

T. Yabe, Y. Kamite, K. Sugiura, S. Ogo, Y. Sekine*,
Low-temperature oxidative coupling of methane in an electric field using carbon dioxide
over Ca-doped LaAlO₃ perovskite oxide catalysts,
J. CO₂ Utilization, 30, 156-162, 2017.

H. Saito, S. Maeda, H. Seki, S. Manabe, Y. Miyamoto, S. Ogo, K. Hashimoto, Y. Sekine*,
Supported Ga-oxide catalyst for dehydrogenation of ethane,
J. Jpn. Petrol. Inst., 60(5), 203-210, 2017.

K. Takise, S. Manabe, K. Muraguchi, T. Higo, S. Ogo, Y. Sekine*,
Anchoring effect and oxygen redox property of Co/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-d} perovskite catalyst on
toluene steam reforming reaction,
Appl. Catal. A: Gen., 538, 181-189, 2017.

S. Ogo*, S. Maeda, Y. Sekine,
Coke resistance of Sr-hydroxyapatite supported Co catalyst for ethanol steam reforming,
Chem. Lett., 46(5), 729-732, 2017.

T. Yabe, K. Mitarai, K. Oshima, S. Ogo, Y. Sekine*,
Low-temperature dry reforming of methane to produce syngas in an electric field over
La-doped Ni/ZrO₂ catalysts,
Fuel Processing Technology, 158, 96-103, 2017.

T. Higo, H. Saito, S. Ogo, Y. Sugiura, Y. Sekine*,
Promotive effect of Ba addition on the catalytic performance of Ni/LaAlO₃ catalysts for
steam reforming of toluene,
Appl. Catal. A: Gen., 530, 125-131, 2017.

K. Mukawa, N. Oyama, T. Shinmi, Y. Sekine*,
Nano-structural control of the formation of carbon particles by application of a moderate
electric field,
Chem. Lett., 46(1), 19-21, 2017.

4.2 総説・著書

瀧瀬 賢人、稲垣 玲於奈、関根 泰
触媒利用による水素製造,
防錆管理, 62(2), 63-68, 2018.

関根 泰,

シフト反応における貴金属系触媒のシンタリング,
触媒劣化-原因、対策と長寿命触媒開発-, シーエムシー出版、p. 58-61, 2018.

小河 脩平、矢部 智宏、関根 泰,
メタン・二酸化炭素・水素のための触媒,
化学と教育, 2, 68-71, 2018.

村上 洸太、関根 泰,
表面プロトニクスによる低温アンモニア合成,
ファインケミカル, 12, 15-22, 2017.

小河 脩平、佐藤 綾香、矢部 智宏、関根 泰,
メタンと空気から低温で C2 炭化水素を作り出す,
触媒, 59(6), 319-324, 2017.

真鍋 亮、関根 泰,
低温でオンデマンドに駆動するアンモニア合成プロセス,
クリーンエネルギー, 11, 46-51, 2017.

矢部 智宏、関根 泰*,
中低温域で作動する固体イオニクス材料と触媒反応,
化学, 72(8), 70-71, 2017.

真鍋 亮、関根 泰*,
電場を利用した化学反応,
現代化学, 553, 20-24, 2017.

4.3 招待講演

2018/3/21 東京 日本化学会 春季年会
電場触媒反応を利用した温和な条件下でのアンモニア合成技術
○関根 泰

2018/1/26 東京 高難度選択酸化反応研究会シンポジウム
電場触媒反応による低温メタン酸化カップリング
小河 脩平、佐藤綾香、関根 泰

2017/11/10 神奈川 革新的触媒シンポジウム
メタン転換のための触媒反応のこれまでと今後
関根 泰

2017/10/26 東京

アンモニア合成の新手法

関根 泰

2017/09/30 新潟 触媒学会 第二回キャタリシスセミナー

非在来型触媒反応による天然ガス転換と水素製造

関根 泰

2017/09/28 東京 石油学会 新エネルギー部会講演会

CO₂ 化学的転換利用の現状と今後

関根 泰

2017/9/12 愛媛 触媒学会 第 120 回触媒討論会

天然ガスからの水素・化学品製造のための低温触媒反応プロセス

小河脩平、渡部 綾、関根 泰

2017/06/27 横浜市講演会

水素のこれまでとこれから

関根 泰

2017/05/09 東京

水素をつくる これまでとこれから

関根 泰

4.4 受賞・表彰

2018/3/22 触媒学会 第 121 回触媒討論会 学生優秀講演賞

Pd 担持 CeO₂ 触媒を用いた低温でのメタン水蒸気改質における表面プロトニクスの役割○真鍋 亮、岡田篤樹、稲垣玲於奈、小河脩平、(オスロ大)SINDRE, Stub、(オスロ大)NORBY, Truls、
関根 泰

2017/12/4 第 37 回水素エネルギー協会 (HESS) 大会 学生優秀発表賞

触媒表面のプロトン伝導特性評価と水素製造への寄与

上手裕紀子、真鍋 亮、久井雄大、矢部智宏、小河脩平、関根 泰

2017/9/14 触媒学会 第 120 回触媒討論会

天然ガスセッション最優秀賞

電場印加反応場における Ce 酸化物系触媒を用いたメタン酸化カップリング
佐藤綾香・小河脩平・岩崎晃聖・中坪秀彰・石川敦之・中井浩巳・関根 泰

2017/9/14 触媒学会 第 120 回触媒討論会

天然ガスセッション優秀賞

新型エタンクラッカー用の脱水素触媒開発

関 裕文・斎藤 晃・前田 駿・小河脩平・(クボタ)橋本国秀・関根 泰

2017/5/23 石油学会 第66回研究発表会 最優秀ポスター賞

ヘテロポリ酸担持触媒を用いた電場印加反応場におけるメタン酸化カップリング
佐藤綾香, 岩崎晃聖, 小河脩平, 関根 泰

2017/5 石油学会論文賞

2017/5/15 第16回日韓触媒シンポジウム Oral presentation award

Low-Temperature Catalytic Oxidative Coupling of Methane over Supported
Heteropolytungstate Catalysts in an Electric Field
Ayaka Sato, Shuhei Ogo, Kousei Iwasaki, Kei Sugiura, Yasushi Sekine

4.5 学会および社会的活動

Elsevier "Fuel"誌 Editor

JST さきがけ「反応制御」領域総括

触媒学会理事

石油学会石油化学部会 部会長

水素エネルギー協会 理事

触媒学会天然ガス研究会 代表

Natural Gas Conversion Board Member (国際天然ガス転換会議理事)

TOCAT8 Treasurer

日本化学連合 理事

日本化学連合運営委員会副委員長・政策提言WG 委員

JST さきがけ「革新的触媒」領域アドバイザー

JST-CREST「革新的反応」領域アドバイザー

日本学術会議 特任連携会員 (第三部)

石油学会 60周年記念大会副実行委員長

Fuel Processing Technology (Elsevier) Editorial Board Member

JACI (新化学技術推進協会) フロンティア連携委員

触媒学会国際交流委員会委員

触媒学会水素の製造と利用のための触媒技術研究会 世話人

触媒学会参照触媒部会委員

触媒学会工業触媒研究会世話人

石油学会海外協力分科会委員

石油学会会員拡大委員会委員

Frontiers Board Member

水素エネルギー協会企画委員会委員

水素エネルギー協会評議員

日本エネルギー学会企画委員

静電気学会諮問委員

日本エネルギー学会ガス化部会幹事

日本エネルギー学会石炭科学部会幹事

化学工学会反応工学部会分科会副代表

プラスチックリサイクル化学研究会幹事・事務局東京分室長

5. 研究活動の課題と展望

開発中の触媒を用いて、実環境領域における活性・選択性を評価し、炭素析出特性・副生成物生成特性にどういった影響が現れるかを詳細に検討する。併せて、反応前後の触媒の詳細なキャラクターゼーション（XPS による担持金属電子状態変化，BET による担体比表面積変化の評価，TPO による炭素質の蓄積量の評価，TEM-EDX による金属並びに担体の構造変化，*in-situ* IR による反応中間体吸着挙動評価，SPring-8 での EXAFS 測定による担持金属の微細構造評価）を行い、より高い性能の触媒を構築するための指針を得る。開発された高性能触媒担体の長期安定性、とりわけ高転化率での構造安定性や副生成物生成挙動などについて詳細に解析し、計算化学を併用して、PDCA サイクルによる改良を進め、企業での実証を進めていただく。