

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きた。すでに基礎学理を固め、今後さらなる性能向上、長寿命化、高い選択性の確立に向けた研究を鋭意進めている。

2. 主な研究成果

次世代の二次エネルギーとして期待される水素は、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いため貯蔵・輸送が難しい。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しハンドリング性が悪い。我々は効率的な水素の貯蔵・運搬方法として、アンモニアならびに有機ハイドライドの利用を検討してきた。有機ハイドライドにおいてメチルシクロヘキサン (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広い温度域 (178 K~374 K) で液体として存在できるため最も適している。MCH からトルエンへの従来型の脱水素触媒としては、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、我々は 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と考え、計算化学によって Mn 添加による触媒性能向上の要因を解明した。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 $0.04 \text{ \AA}^{-1}$ 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 $15 \text{ \AA}$ とした。

粒子径を変化させて計算した結果から、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、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した。実験からは 673 K で焼成したときの Pt/ Al_2O_3 触媒の平均粒子径は 1.7 nm であったので、この際の Pt クラスタは(111)面や(100)面といったテラス面で構成されると考えられる。(111)面、(100)面、(110)面、(311)面におけるトルエンの最安定吸着状態を算出すると、それぞれ Bridge 0° , HCP 30° , HCP 30° , Bridge short 60° となり、その際の吸着エネルギーは、それぞれ $-145.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-215.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-218.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-187.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。これらより、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。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。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($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Pt-CH}_3$)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。

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り、生成したトルエンが脱離せず脱メチル反応が進行する。一方で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。我々が開発した Pt-Mn/ Al_2O_3 触媒は、 MnO_x 種が 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高性能を発現することがわかった。これらを図にまとめると以下の Fig. 1 のとおりとなる。

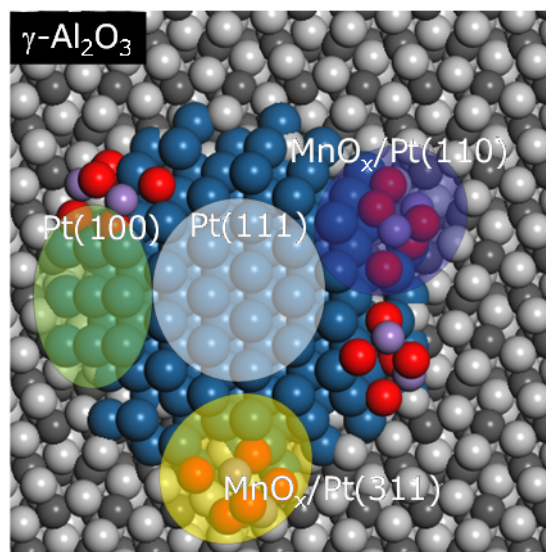


Fig. 1 想定される Mn 被覆メカニズム

3. 共同研究者

常木英昭客員教授、小河脩平客員准教授、矢部智宏講師、比護拓馬講師

4. 研究業績

4.1 学術論文

A. Sato, S. Ogo*, K. Kamata*, Y. Takeno, T. Yabe, T. Yamamoto, S. Matsumura, M. Hara, Y. Sekine,

Ambient-temperature Oxidative Coupling of Methane in an Electric Field by a Cerium Phosphate Nanorod Catalyst,

Chem. Commun., in press.

[doi: 10.1039/c9cc00174c](https://doi.org/10.1039/c9cc00174c)

T. Yabe*, K. Yamada, K. Murakami, K. Toko, K. Ito, T. Higo, S. Ogo, Y. Sekine,
Role of Electric Field and Surface Protonics on Low-Temperature Catalytic Dry Reforming of Methane,

ACS Sustainable Chemistry & Engineering, in press.

[doi: 10.1021/acssuschemeng.8b04727](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04727)

K. Takise, A. Sato, K. Murakami, S. Ogo, J.G. Seo, K. Imagawa, S. Kado, Y. Sekine*,
Irreversible catalytic methylcyclohexane dehydrogenation by surface protonics at low temperature,

RSC Advances, 9, 5918-5924, 2019.

[doi: 10.1039/c9ra00407f](https://doi.org/10.1039/c9ra00407f)

K. Takise, A. Sato, K. Muraguchi, S. Ogo, Y. Sekine*,

Steam reforming of aromatic hydrocarbon at low temperature in electric field,

Applied Catalysis A, General, 573, 56-63, 2019.

[doi: 10.1016/j.apcata.2019.01.011](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.01.011)

K. Murakami, Y. Tanaka, R. Sakai, K. Toko, K. Ito, A. Ishikawa, T. Higo, T. Yabe, S. Ogo, M. Ikeda, H. Tsuneki, H. Nakai, Y. Sekine*,

The important role of N₂H formation energy for low-temperature ammonia synthesis in an electric field,

Catalysis Today, in press.

[doi: 10.1016/j.cattod.2018.10.055](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.055)

T. Yabe, K. Yamada, T. Oguri, T. Higo, S. Ogo, Y. Sekine*,

Ni-Mg supported catalysts on low-temperature electro-catalytic tri-reforming of methane with suppressed oxidation,

ACS Catalysis, 8, 11470-11477, 2018.

[doi: 10.1021/acscatal.8b02476](https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02476)

T. Yabe*, Y. Sekine,

Methane conversion using carbon dioxide as an oxidizing agent: A review

Fuel Processing Technology, 181, 187-198, 2018.

[doi:10.1016/j.fuproc.2018.09.014](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.014)

S. Manabe, T. Yabe, A. Nakano, S. Nagatake, T. Higo, S. Ogo, H. Nakai, Y. Sekine*,

Theoretical investigation on structural effects of Pt-Mn catalyst on activity and selectivity for methylcyclohexane dehydrogenation

Chem. Phys. Lett., 711, 73-76, 2018.

[doi:10.1016/j.cplett.2018.09.026](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.09.026)

R. Inagaki, R. Manabe, Y. Hisai, Y. Kamite, T. Yabe, S. Ogo, Y. Sekine*,

Steam reforming of dimethyl ether promoted by surface protonics in an electric field

Int. J. Hydrogen Energy, 43(31), 14310-14318, 2018.

[doi:10.1016/j.ijhydene.2018.05.164](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.164)

A. Gondo, R. Manabe, R. Sakai, K. Murakami, T. Yabe, S. Ogo, M. Ikeda, H. Tsuneki, Y. Sekine*,

Ammonia Synthesis Over Co Catalyst in an Electric Field

Catalysis Letters, 148(7), 1929-1938, 2018.

[doi:10.1007/s10562-018-2404-6](https://doi.org/10.1007/s10562-018-2404-6)

4.2 総説・著書

鳥本 万貴、関根 泰

電場触媒反応による水素製造,

水素エネルギーシステム, in press.

小河脩平、矢部智宏、関根 泰,
低温下でのメタン酸化カップリングの反応メカニズム
ペトロテック, 11, 877-886, 2018.

小河脩平、佐藤綾香、関根 泰,
低温下でのメタン酸化カップリング
クリーンエネルギー, 11, 13-18, 2018.

小河脩平、関根 泰,
Pt/CeO₂触媒を用いた低温電場中でのエタノール水蒸気改質による水素製造
ペトロテック, 9, 695-700, 2018.

小河脩平、関根 泰,
エチレン低温合成のための新手法
配管技術, 9, 5-9, 2018.

村上 洸太、関根 泰,
電場触媒反応を利用した低温域で進むアンモニア合成,
化学工業, 6, 403-408, 2018.

4.3 招待講演

2019/01/28 長崎 三菱重工講演会
イノベーション技術としての電場触媒反応
関根 泰

2018/12/21 長野 表面技術協会関東支部講演会
表面プロトニクスによる低温での反応と表面伝導メカニズムの解析
関根 泰

2018/12/14 東京 JACI 講演会
表面プロトニクスを活かした低温アンモニア合成
関根 泰

2018/11/29 つくば 触媒学会つくば地区講演会
表面プロトニクス・イオニクスを活かした非在来型触媒反応
関根 泰

2018/11/21 横浜国大 電解技術討論会 特別講演
電解合成への期待：次世代の化学プロセスに向けて

関根 泰

2018/11/13 サウジアラビア 日本サウジアラビア二国間シンポジウム
Catalytic steam reforming of biomass-derivatives for hydrogen production
Yasushi SEKINE

2018/11/5 韓国 DGIST ワークショップ
Low temperature catalysis by surface protonics
Yasushi SEKINE

2018/11/2 オーストラリア 国際触媒シンポジウム
Surface Protonics Promotes Heterogeneous Catalysis
Yasushi SEKINE

2018/10/22 横浜 三菱重工講演会
天然ガス転換、水素製造と二酸化炭素利用技術に関する現状と今後の展望
関根 泰

2018/10/10 慶應義塾 岩澤カンファレンス
表面プロトニクスを活かした低温作動触媒
関根 泰

2018/7/25 オーストラリア 2018 International Symposium on Advancement and Prospect
of Catalysis Science & Technology
Low temperature catalytic reaction in an electric field
Y. Sekine

2018/7/27 オーストラリア 2018 International Symposium on Advancement and Prospect
of Catalysis Science & Technology
Mechanistic study of oxidative coupling of methane over Ce-W-O system catalysts in the
electric field at low temperature
S. Ogo, A. Sato, K. Murakami, H. Nakatsubo, K. Iwasaki, K. Sugiura, T. Higo, T. Yabe, A.
Ishikawa, H. Nakai and Y. Sekine

2018/6/5 オランダ TU/e 依頼講演
Low Temperature Catalysis via Surface Protonics
Yasushi SEKINE

2018/5/23 東京船堀 石油学会 第 67 回研究発表会
セリア担持白金触媒を用いた低温電場中でのエタノール水蒸気改質による水素製造
小河脩平・桜井沙織・関根 泰

4.4 受賞・表彰

関根 泰

日本化学会 学術賞（平成 30 年度）

表面イオニクスを活かした不均一系触媒反応の学理確立と応用展開

2018/8/10 TOCAT8 RSC Catal. Sci. Technol. Award

Ammonia synthesis using Co supported catalysts in an electric field

Ryuya Sakai, Ami Gondo, Ryo Manabe, Tomohiro Yabe, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine

2018/8/10 TOCAT8 優秀ポスター賞

Tri-reforming of Methane over Ni/La_{0.1}Zr_{0.9}O₂ Catalysts at Low Temperatures in Electric Field

Tomohiro Yabe, Task Oguri, Kensei Yamada, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine

2018/07/11 フジサンケイグループ 先端技術大賞

真鍋 亮 フジテレビジョン賞

2018/5/23 東京船堀 石油学会 第 67 回研究発表会 最優秀ポスター賞

Pd 系合金触媒を用いた電場印加反応場における低温メタン水蒸気改質

鳥本万貴, 小河脩平, (北海道大) 古川森也, 比護拓馬, 矢部智宏, 関根 泰

2018/04/06 触媒学会第 121 回討論会 B 講演

真鍋 亮 学生優秀講演賞

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

NEDO 未踏チャレンジ 2050 プログラムオフィサー

石油学会石油化学部会 部会長

水素エネルギー協会 理事

触媒学会天然ガス転換触媒研究会 代表

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

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）

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
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

実環境領域における活性・選択性を開発中の触媒を用いて評価し、炭素析出特性・副生成物生成特性への影響を詳細に検討するとともに、反応前後の触媒の詳細なキャラクターゼーション (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, 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, *Operando* 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, PDCA サイクルを回すことで, 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は計算化学を併用し改良を進め, 企業での実証を進める。