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、アンモニア合成については触媒企業と、水素ステーション向けの脱水素触媒については、化学プロセス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ヒドライドの利用を検討してきた。有機ヒドライドにおいては、本年度は電場印加触媒反応の適用を試みた。電場印加触媒反応は、微弱な電場を印加する我々独自の非在来型触媒プロセスである。印加した電場によって触媒表面の荷電キャリア伝導を制御し、従来よりも低温で駆動する新規反応メカニズムを誘起できる。この中で我々は、電場触媒反応を適用することで、Pt/CeO₂触媒を用いて423-523 Kといった低温域で高いMCH脱水素活性を得ることに成功した。この反応では触媒表面を伝導するプロトン(H⁺)とMCH分子が衝突することで、脱水素が促進される。Pt/CeO₂は、電場印加に伴い消費されるエネルギーが1 molのMCH脱水素当たり683 kJと高いため、本プロセスの実現可能とするためには反応効率の高い触媒材料の開発が急務であり、エネルギー効率の良い触媒材料の探索を行った。その結果Pt/TiO₂-アナタースが比較的高いエネルギー効率を示した。Pt/TiO₂-アナタースとPt/TiO₂-ルチル、Pt/CeO₂とを比較し、高活性な理由について調べた結果、活性の序列はPt/TiO₂-アナタース>Pt/TiO₂-ルチル≒Pt/CeO₂となり、Pt/TiO₂-アナタースが高い活性を示した。その際にPt/TiO₂は311 kJ mol⁻¹とCeO₂に比べて低い値を示し、電力消費あたりの反応のエネルギー効率が2倍以上良いことがわかった。触媒活性を決める因子として触媒の伝導特性と担持Ptの状態に注目し、キャラクターゼーションを行った。まず見かけの伝導度をAr雰囲気と10%水素雰囲気で測った結果、いずれの触媒も水素雰囲気中でAr雰囲気中よりも伝導度が向上したことから、表面H⁺伝導が重要と考えられた。H⁺の伝導度の序列はPt/TiO₂-アナタース≧Pt/TiO₂-ルチル>Pt/CeO₂であった。TiO₂担体は伝導H⁺量が多いため、投入電力当たりのH⁺衝突頻度が上がり高効率であると考えた。さらにPtの状態を分析したところ活性点であるPt⁰の割合がPt/TiO₂-アナタースは77.1%、Pt/CeO₂は39.8%、Pt/TiO₂-ルチルは13.2%であることが分かった。以上よりPt/TiO₂-アナタースは高いH⁺伝導性とPt⁰比率の両立

により高い電場 MCH 脱水素性能を示すと考えた。

3. 共同研究者

常木英昭客員教授, 小河脩平客員准教授, 比護拓馬講師

4. 研究業績

4.1 学術論文

Yudai Hisai, Kota Murakami, Yukiko Kamite, Quanbao Ma, Einar Vøllestad, Ryo Manabe, Taku Matsuda, Shuhei Ogo, Truls Norby, Yasushi Sekine*,

First observation of surface protonics on SrZrO₃ perovskite under H₂ atmosphere

Chemical Communications, 56, 2699-2702, 2020.

doi: 10.1039/c9cc08757e 表紙を飾る

Kensei Yamada, Shuhei Ogo, Ryota Yamano, Takuma Higo, Yasushi Sekine*,

Low-temperature conversion of carbon dioxide to methane in an electric field

Chemistry Letters, 49(3), 303-306, 2020.

Eurek Alert!, 早稲田大学プレスリリース, 集英社, 化学工業日報, 科学新聞などに掲載.

Ryuya Sakai, Kota Murakami, Yuta Mizutani, Yuta Tanaka, Sasuga Hayashi, Atsushi Ishikawa, Takuma Higo, Shuhei Ogo, Hideaki Tsuneki, Hiromi Nakai, Yasushi Sekine*,

Agglomeration Suppression of Fe-Supported Catalyst and its Utilization for Low-Temperature Ammonia Synthesis in an Electric Field,

ACS Omega, in press.

doi: 10.1021/acsomega.0c00170 表紙を飾る

Yasushi Sekine*, Ryo Manabe,

Reaction mechanism of low-temperature catalysis by surface protonics in an electric field

Faraday Discussions, in press.

Evgeny A. Uslamin, Hikaru Saito, Nikolay Kosinov, Evgeny Pidko, Yasushi Sekine*, Emiel J.M. Hensen*,
Aromatization of ethylene over zeolite-based catalysts

Catalysis Science & Technology, in press.

doi: 10.1039/c9cy02108f

Kota Murakami, Shuhei Ogo, Atsushi Ishikawa, Yuna Takeno, Takuma Higo, Hideaki Tsuneki, Hiromi Nakai, Yasushi Sekine*,

Heteroatom doping effects on interaction of H₂O and CeO₂ (111) surfaces studied using density functional theory: Key roles of ionic radius and dispersion

The Journal of Chemical Physics, 152, 014707, 2020.

doi: 10.1063/1.5138670

Monica Louise T. Trivino, Hyeongbin Jeon, Alan Christian S. Lim, Vishwanath Hiremath, Yasushi Sekine, Jeong Gil Seo*,

Encapsulation of Phase Changing Eutectic Salts in Magnesium Oxide Fibers for High-Temperature Carbon Dioxide Capture: Beyond Capacity-Stability Trade-Off,

ACS Applied Materials & Interface, 12(1), 518-526, 2020.

doi: 10.1021/acsami.9b15632

Misato Kosaka, Takuma Higo, Shuhei Ogo, Jeong Gil Seo, Ken-ichi Imagawa, Shigeru Kado, Yasushi Sekine*,

Low-temperature selective dehydrogenation of methylcyclohexane by surface protonics over Pt/anatase-TiO₂ catalyst,

International Journal of Hydrogen Energy, 45(1), 738-743, 2020.

doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.133

Takuma Higo*, Yuki Omori, Ayaka Shigemoto, Kohei Ueno, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine, Promotive effect of H₂O on low-temperature NO reduction by CO over Pd/La_{0.9}Ba_{0.1}AlO_{3-d}, *Catalysis Today*, in press.

doi: 10.1016/j.cattod.2019.10.025

Shuhei Ogo*, Yasushi Sekine,

Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: a review, *Fuel Processing Technology*, 199, 106238, 2020.

doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106238

Kota Murakami, Yuta Tanaka, Ryuya Sakai, Kenta Toko, Kazuharu Ito, Atsushi Ishikawa, Takuma Higo, Tomohiro Yabe, Shuhei Ogo, Masatoshi Ikeda, Hideaki Tsuneki, Hiromi Nakai, Yasushi 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

Hikaru Saito, Hirofumi Seki, Yukiko Hosono, Takuma Higo, Jeong Gil Seo, Shun Maeda, Kunihide Hashimoto, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine*,

Dehydrogenation of Ethane via Mars–Van Krevelen Mechanism over La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_{3-δ} Perovskite Under Anaerobic Conditions,

The Journal of Physical Chemistry, C, 123(43), 26272-26281, 2019.

doi: 10.1021/acs.jpcc.9b06475

Cover Picture に選定されました

Kent Takise, Yasushi Sekine*,

Production, storage, utilization of hydrogen,

Acc. Mater. Surf. Res., 4(3), 115 -134, 2019.

Shuheii Ogo*, Yasushi Sekine,

Low Temperature Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming over Supported Metal Catalysts in an Electric Field,

J. JPI, 62(6), 264-271, 2019.

doi: 10.1627/jpi.62.264

Kent Takise, Ayaka Sato, Shuheii Ogo, Jeong Gil Seo, Ken-ichi Imagawa, Shigeru Kado, Yasushi Sekine*,

Low-temperature selective catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane by surface protonics,

RSC Advances, 9, 27743-27748, 2019.

doi: 10.1039/c9ra06042a

Maki Torimoto, Kota Murakami, Yasushi Sekine*,

Low-temperature heterogeneous catalytic reaction by surface protonics,

Bulletin of the Chemical Society of Japan, 92(10), 1785-1792, 2019.

doi: 10.1246/bcsj.20190194

Cover Picture に選定されました

Takuma Higo*, Kohei Ueno, Yuki Omori, Hiroto Tsuchiya, Shuheii Ogo, Satoshi Hirose, Hitoshi Mikami, Yasushi Sekine,

Perovskite lattice oxygen contributes to low-temperature catalysis for exhaust gas cleaning

RSC Advances, 9, 22721-22728, 2019.

doi: 10.1039/c9ra03050f

Kota Murakami, Yuta Tanaka, Sasuga Hayashi, Ryuya Sakai, Yudai Hisai, Yuta Mizutani, Atsushi Ishikawa, Takuma Higo, Shuheii Ogo, Jeong Gil Seo, Hideaki Tsuneki, Hiromi Nakai, Yasushi Sekine*,
Governing factors of supports of ammonia synthesis in an electric field found using density functional theory

The Journal of Chemical Physics, 151, 064708, 2019.

doi: 10.1063/1.5111920

Ayaka Sato, Shuheii Ogo*, Yuna Takeno, Kent Takise, Jeong Gil Seo, Yasushi Sekine,

Electric Field and Mobile Oxygen Promote Low-Temperature Oxidative Coupling of Methane over $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_{3-d}$ Perovskite Catalysts

ACS Omega, 4(6), 10438-10443, 2019.

doi: 10.1021/acsomega.9b00594

Maki Torimoto, Shuheii Ogo*, Danny Harjowinoto, Takuma Higo, Jeong Gil Seo, Shinya Furukawa*, Yasushi Sekine,

Enhanced methane activation on diluted metal-metal ensembles under an electric field: breakthrough in alloy catalysis

Chemical Communications, 55, 6693-6695, 2019.

doi: 10.1039/C9CC02794G

Cover Picture に選定

Hirofumi Seki, Hikaru Saito, Kenta Toko, Yukiko Hosono, Takuma Higo, Jeong Gil Seo, Shun Maeda, Kunihide Hashimoto, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine*,

Effect of Ba addition to Ga- α -Al₂O₃ catalyst on structure and catalytic selectivity for dehydrogenation of ethane

Applied Catalysis A: General, 581, 23-30 2019.

doi: 10.1016/j.apcata.2019.05.008

Yasushi Sekine*, Hidekazu Fujimoto,

Evaluation of the structure and strength of coke with HPC binder under various preparation conditions, *ISIJ International*, 59(8), 1437-1439, 2019.

doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-772

Ayaka Sato, Shuhei Ogo*, Keigo Kamata*, Yuna Takeno, Tomohiro Yabe, Tomokazu Yamamoto, Sho Matsumura, Michikazu Hara, Yasushi Sekine,

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

Chem. Commun., 55, 4019-4022, 2019.

doi: 10.1039/c9cc00174c

Cover Picture に選定

Tomohiro Yabe*, Kensei Yamada, Kota Murakami, Kenta Toko, Kazuharu Ito, Takuma Higo, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine,

Role of Electric Field and Surface Protonics on Low-Temperature Catalytic Dry Reforming of Methane, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(6), 5690-5697, 2019.

doi: 10.1021/acssuschemeng.8b04727

Kent Takise, Ayaka Sato, Kota Murakami, Shuhei Ogo, Jeong Gil Seo, Ken-ichi Imagawa, Shigeru Kado, Yasushi Sekine*,

Irreversible catalytic methylcyclohexane dehydrogenation by surface protonics at low temperature, *RSC Advances*, 9, 5918-5924, 2019.

doi: 10.1039/c9ra00407f

Kent Takise, Ayaka Sato, Keisuke Muraguchi, Shuhei Ogo, Yasushi 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

4.2 総説・著書

村上 洸太, 関根 泰

オンデマンド・低温で駆動可能なアンモニア合成プロセスのための触媒開発
化学工業, 70(11), 46-51, 2019.

村上 洸太, 関根 泰

アンモニア合成法の最新動向
現代化学, 584, 30-33, 2019.

田中 雄太, 村上 洸太, 関根 泰*,
卑金属触媒を用いた低温電場アンモニア合成,
ファインケミカル, 48(9), 12-18, 2019.

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, 44, 1, 2019.

室井 高城, 関根 泰,
2018年度の海外の触媒技術動向,
触媒年鑑 2018.

常木 英昭, 関根 泰,
2018年度の国内の触媒技術動向,
触媒年鑑 2018.

関根 泰ほか共著,
触媒化学,
裳華房.

4.3 招待講演

2020/3/27 に東京で開催される触媒学会のシンポジウムにて依頼講演
関根 泰

2020/3/22 に野田で開催される日本化学会アドバンステクノロジーセッションにて, 基調講演
グリーン水素製造・貯蔵輸送・利用の現状と今後
関根 泰

2020/3/24 に野田で開催される日本化学会のシンポジウムにて1件の依頼講演
表面プロトニクスが生み出す低温触媒反応
関根 泰

2019/11/7 に東大で開催された未来を拓く無機膜 環境・エネルギー技術シンポジウムにて依頼講演

水素・炭化水素・二酸化炭素に関連した固体触媒プロセスと膜応用の可能性

関根 泰

2019/10/25 に韓国で行われた International Symposium on C1 Gas Refinery にて, 依頼講演
Surface ionics/protonics for catalysis at low temperatures

Yasushi SEKINE

2019/10/10 に枚方にて依頼講演

水素社会実現に向けた課題と今後の我が国のエネルギー技術

関根 泰

2019/09/21 に八重洲カンファレンスセンターで行われたポスト京シンポジウムにて, 依頼講演
二酸化炭素回収・利用技術の現状と今後

関根 泰

2019/09/10-11 にスイス ETH で行われたシンポジウムにて, 依頼講演

Catalytic reaction at low temperature by surface protonics

Yasushi. Sekine

2019/05/20-22 に韓国で行われた日韓触媒シンポジウムにて, キーノート講演

Low Temperature Catalytic Reaction in an Electric Field

Yasushi SEKINE

2019/05/18 に早大で行われた先進研究講演会にて依頼講演

表面プロトニクス・イオニクスと低温作動触媒

関根 泰

2019/05/10 に東京で行われた日本化学会 R&D 懇話会にて, 依頼講演

低温での表面プロトニクスを活かしたアンモニア合成

関根 泰

2019/04/12 に日本学術会議にて行われた公開シンポジウム「持続可能な社会に向けた科学技術と自然界での炭素・水素・酸素・窒素の循環の調和」にて総合講演

炭素-水素-酸素-窒素の元素循環と持続可能な利用

関根 泰

4.4 受賞・表彰

関根 泰

日本化学会 学術賞

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

関根 泰ほか

石油学会 論文賞

2019/11/20 東京で開催された日本化学会 第9回化学フェスタにて、M2 久井雄大くんが最優秀ポスター発表賞（CSJ フェスタ賞）を、M1 小阪美智さんが優秀ポスター賞を受賞。全発表 1031 件中、最優秀は分野ごとに 1 件、全 10 件（103 倍）、優秀は全 179 件（6 倍）

2019/11/01 山形で開催された石油学会第 49 回石油・石油化学討論会国際セッションにて、D2 村上洸太くんが最優秀講演賞を受賞

2019/09/20 長崎で開催された触媒学会第 124 回討論会、天然ガス転換セッションにて、M1 竹野友菜さんがセッション学生最優秀講演賞を、M1 細野由紀子さんと D1 鳥本万貴さんが優秀講演賞をそれぞれ受賞

2019/08/07 バンコクで開催された The 8th Asia Pacific Congress on Catalysis にて、M1 田中雄太くんが The Best Poster Presentation Award を受賞

2019/08/02 東京で開催された触媒学会第 40 回夏の研修会にて、M2 の都甲健太くんが優秀ポスター発表賞を受賞

2019/05/28 東京で開催された石油学会第 62 年会のポスターセッションにて、M1 細野 由希子さんが優秀ポスター賞を受賞

2019/05/28 小河先生が石油学会から 2018 年度奨励賞を受賞

2019/04/01 研究室新 M1 の高橋綾子さんが、触媒学会から春の触媒討論会での発表に対して学生ポスター発表賞（170 件中 15 件）を受賞

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

文部科学省・経済産業省 革新的環境イノベーション戦略 委員(2019/10-)

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
日本学会会議 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リゼーション（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。