

エネルギーキャリアのための非在来型触媒

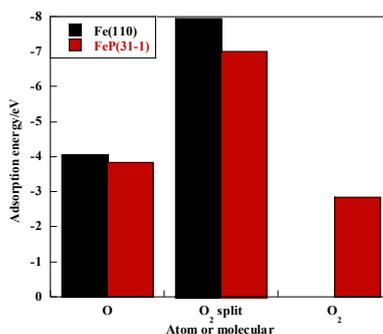
研究代表者 関根 泰
(先進理工学部 応用化学科 教授)

1. 研究課題

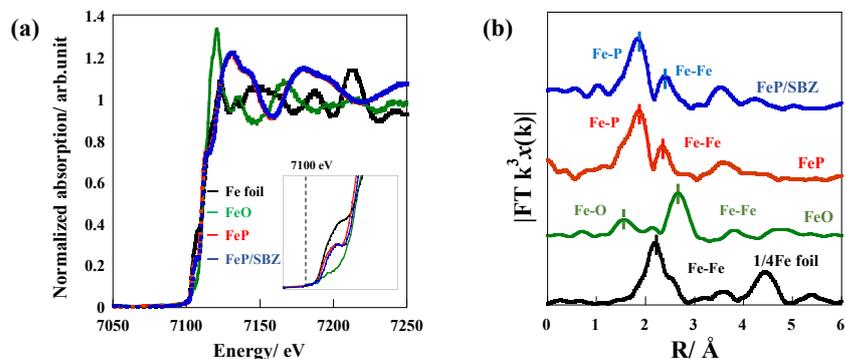
再生可能エネルギーをエネルギーキャリアに変換して貯蔵・流通する社会が提唱されている。このような中、 NH_3 は CO_2 フリーで水素密度が高く(17.8wt%)、液化しやすいことから水素キャリアとして重要である。アンモニア合成のためのFe系触媒は安価で高性能だが、大気中で容易に酸化されるため反応前に高温での還元処理が必要である。そこで高い抗酸化力を有するリン化鉄(FeP)触媒と電場 NH_3 合成を組み合わせることで、常圧・低温で高い反応速度を持つオンデマンド駆動型 NH_3 合成プロセスの開発を目指した。FeP触媒の大気中でも金属的な特性を維持する性質を利用し、還元などの前処理を行わずに電場 NH_3 合成反応を行った。また、FeP触媒における電場 NH_3 合成のメカニズムに関して理論計算を用いて検討を行った。

2. 主な研究成果

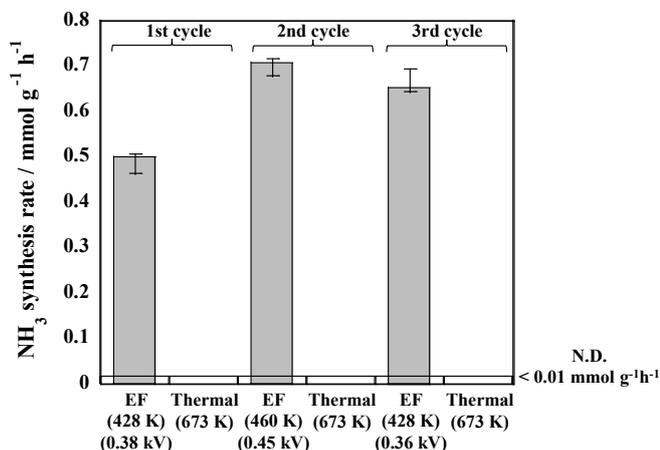
Feは大気中で酸素と容易に反応して酸化し、触媒活性が低下してしまう。Feの酸化状態は NH_3 合成活性に大きく影響し、金属Feは NH_3 合成の活性点として機能することができる一方で、酸化したFeは著しく活性が低下する。Fe系触媒は電気陰性度が低く、有効核電荷を持つため大気中で容易に酸化される。一般的に金属Fe種を形成するには高温での予備還元処理が必要であり、この還元処理によりFe粒子が凝集し金属表面積が減少し、触媒活性が低下する。そのためFeP-NRsの抗酸化性を確認するために理論計算および実験的な評価を行った。まず理論計算により、FeP及びFe表面上における酸素(O_2)原子、分子の吸着エネルギーを比較した。理論計算はFeP-NRsの側面がSBZ表面に面するようにモデル構築し、表面エネルギーが最小になるように行った。FePの表面モデルとして六方晶を用いた。担持後の触媒にはFeP-NRsが横向きに担持されているため、FeP-NRsの基底面(六角形面)における各吸着原子の吸着エネルギーを計算した。この結果、O原子と解離 O_2 分子はFeP-NRs上よりもFe上で有利に吸着し、吸着エネルギーの差はO単原子吸着から O_2 解離吸着へと2倍以上に増大した。さらに、 O_2 分子はFe上で自発解離するのに対し、FeP-NRs上では吸着することが明らかとなった。



FeP-NRs バルクの酸化状態を明らかにするために Fe foil、FeO、FeP-NRs、FeP-NRs/SBZ の Fe *K*-edge XAFS スペクトルを測定した。FeP の吸収端エネルギー(赤線)は Fe foil(黒線)に近く、FeO(緑線)で確認されるホワイトラインが FeP では観測されないことから、FeP バルク中の Fe 種の電子状態は金属 Fe に近いことが分かった。FeP/SBZ(青線)の吸収端のエネルギーとスペクトル形状は FeP と同様であり、FeP 中の Fe 種の電子状態は SBZ への担持によって変化しないことが示唆された。



理論計算より、FeP-NRs 触媒を用いた NH₃ 合成では電場のオン-オフにより活性の制御が可能なオンデマンド合成が行えることが示された。そこで、加熱試験と電場印加試験を繰り返すサイクリング試験を行い、この仮説を実証した。予想通り、従来 Fe 系触媒が活性を示す温度領域での加熱反応では活性が発現せず、電場印加時にのみ高い活性が発現した。サイクリング間での活性の著しい低下も確認されず、長時間のサイクリング試験中に FeP 構造が変化していないことも確認できた。FeP-NRs 上では N₂ 解離が進行せず、電場印加により N₂H 中間体を介し NH₃ 合成が進行し、理論計算と実験の結果が一致した。これらにより電場印加での低温でオンデマンドな NH₃ 合成が世界で初めて可能となった。



3. 共同研究者

満留 敬人 (大阪大)
 中井 浩巳 (早稲田大)
 比護 拓馬 (早稲田大)

4. 研究業績

4.1 学術論文

Koki Saegusa, Kenshin Chishima, Hiroshi Sampei, Kazuharu Ito, Kota Murakami, Jeong Gil Seo and Yasushi Sekine*, Theoretical investigation of selective CO₂ capture and desorption controlled by the electric field, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 24, 28141-28149, 2022.

[doi: 10.1039/D2CP04108A](https://doi.org/10.1039/D2CP04108A) Cover Picture に選定

Ayaka Motomura, Yuki Nakaya, Clarence Sampson, Takuma Higo, Maki Torimoto, Hideaki Tsuneki, Shinya Furukawa and Yasushi Sekine*, Synergistic effects of Ni–Fe alloy catalysts on dry reforming of methane at low temperatures in electric field, *RSC Advances*, 12, 28359-28363, 2022. [doi: 10.1039/D2RA05946K](https://doi.org/10.1039/D2RA05946K)

Taku Matsuda, Ryo Ishibashi, Yoshiki Koshizuka, Hideaki Tsuneki, Yasushi Sekine*, Quantitative investigation of CeO₂ surface proton conduction in H₂ atmosphere, *Chemical Communications*, 58, 10789-10792, 2022. [doi: 10.1039/D2CC03687H](https://doi.org/10.1039/D2CC03687H) Cover Picture に選定

Kaho Nagakawa, Hiroshi Sampei, Ayako Takahashi, Jun Sasaki, Takuma Higo, Naoya Mori, Hideto Sato and Yasushi Sekine*, Evaluating the effects of OH-group on the Ni surface on low-temperature steam reforming in an electric field, *RSC Advances*, 12, 25565-25569, 2022.

[doi: 10.1039/D2RA04974K](https://doi.org/10.1039/D2RA04974K)

Kosuke Watanabe, Takuma Higo, Hideaki Tsuneki, Shun Maeda, Kunihide Hashimoto, Yasushi Sekine*, Catalytic selective ethane dehydrogenation at low-temperature with low coke formation, *RSC Advances*, 12, 24465-24470, 2022. [doi: 10.1039/D2RA04401C](https://doi.org/10.1039/D2RA04401C)

Naoya Nakano, Maki Torimoto, Hiroshi Sampei, Reiji Yamashita, Ryota Yamano, Koki Saegusa, Ayaka Motomura, Kaho Nagakawa, Hideaki Tsuneki, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine*, Elucidation of the reaction mechanism on dry reforming of methane in an electric field by *in-situ* DRIFTS, *RSC Advances*, 12, 9036-9043, 2022. [doi: 10.1039/D2RA00402J](https://doi.org/10.1039/D2RA00402J)

Jun-Ichiro Makiura, Sota Kakihara, Takuma Higo, Naoki Ito, Yuichiro Hirano, Yasushi Sekine*, Efficient CO₂ conversion to CO using chemical looping over Co-In oxide, *Chemical Communications*, 58, 4837-4840, 2022. [doi: 10.1039/D2CC00208F](https://doi.org/10.1039/D2CC00208F) Cover Picture に選定

Ayaka Shigemoto, Takuma Higo, Yuki Narita, Seiji Yamazoe, Toru Uenishi, Yasushi Sekine*, Elucidation of catalytic NO_x reduction mechanism in an electric field at low temperatures, *Catalysis Science & Technology*, 12, 4450-4455, 2022. [doi: 10.1039/d2cy00129b](https://doi.org/10.1039/d2cy00129b) Cover Picture に選定

Maki Torimoto, Yasushi Sekine*, Effects of alloying for steam or dry reforming of methane: a review of recent studies, *Catalysis Science & Technology*, 12, 3387-3411, 2022. [doi: 10.1039/d2cy00066k](https://doi.org/10.1039/d2cy00066k) Cover Picture に選定

4.2 総説・著書

前田 竜駒, 関根 泰, 電場を印加した固体触媒上での低温アンモニア合成, *化学工学*, 86(12), 2-5, 2022.

関根 泰, カーボンニュートラル・グリーンイノベーションと二酸化炭素利用の現状と今後, *化学と教育*, 70(10), 460-463, 2022.

前田 竜駒, 三瓶 大志, 関根 泰, 電場触媒反応を用いた低温オンデマンドアンモニア合成

技術, *フラインケミカル*, 51(11), 5-10, 2022.

関根 泰, 二酸化炭素の再資源化とカーボンプライシング, *ネガティブエミッション, 太陽エネルギー*, 48(3), 6-10, 2022.

関根 泰, 巻頭言 地球の永続性のために化学がこれからやるべきこと, *化学と工業*, 75(2), 85, 2022.

関根 泰, 新しい時代を見据えた適材適所な合成炭化水素, *ペトロテック*, 45(4), 243-247, 2022.

関根 泰, 室井高城, 2021 年度の海外の触媒技術動向, *触媒年鑑 2022*, 220-253.

土井咲英, 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, *配管技術*, 64(4), 8-14, 2022.

中野直哉, 牧浦淳一郎, 本村彩香, 関根 泰, CO₂ 有効利用のための非在来型低温作動プロセス, *CO₂ の分離回収・有効利用技術*, *Science & Technology*, 178-193, 2022.

山野遼太, 中野直哉, 関根 泰, 低温での二酸化炭素の還元と一酸化炭素への資源化技術, *二酸化炭素における有効利用 最新技術*, *エヌ・ティー・エス*, 107-117, 2022.

山野遼太, 関根 泰, 二酸化炭素の転換による低温でのメタンなどへの合成, *カーボンニュートラルを目指す最新の触媒技術*, *シーエムシーリサーチ*, 117-128, 2022.

4.3 招待講演

[特別講演]2023/2/21 に大阪にて開催された講演会 カーボンニュートラルの最新状況と食料・水・環境分野における今後の展望 関根 泰

[依頼講演]2023/2/14 に開催された第 123 回東海技術サロン講演会 カーボンリサイクル燃料の現状と今後の動向 関根 泰

[依頼講演]2023/2/6 に Hanyang Univ.にて開催された The1st HYU-WU Joint Workshop on Energy & Environmental Chemistry Control of CO₂ adsorption and desorption by applying an electric potential gradient Fast and accurate adsorption configuration exploring method using quantum annealing principle Ammonia decomposition in an electric field

[依頼講演]2023/1/19 に開催された高分子学会東海シンポジウム 地球におけるカーボンニュートラルと我が国の戦略 関根 泰

[依頼講演]2023/1/18 に開催された講演会 電場印加触媒反応を利用した低温域でのアンモニア合成技術とそのメカニズム 関根 泰

[依頼講演]2023/1/11 に上智大で開催された高分子学会 水素・燃料電池材料研究会 カーボンニュートラルを実現するための化学・高分子の向かうべき方向性 関根 泰

[依頼講演]2022/12/17 に都内で開催された技術士会 CPD 講演会 カーボン・リサイクルの最新技術動向 関根 泰

[依頼講演]2022/12/15 に開催された企業内講演会 カーボンニュートラルを見据えた水素・合成メタンの現状とこれから 関根 泰

[依頼講演]2022/12/13 に東京で開催された企業内講演会 カーボンニュートラルを見据えたカーボンリサイクルの現状と今後ならびに触媒とのつながり 関根 泰

[依頼講演]2022/12/7 にオンラインで開催された講演会 カーボンリサイクル、水素・アンモニア、メタネーション 関根 泰

[依頼講演]2022/12/02 に近畿大学で開催された石油学会関西支部研究発表会 カーボンニュー

トラルを見据えた石油分野のこれから 関根 泰

[依頼講演]2022/11/22 に大阪で開催された大阪科学技術センター定例講演会 グリーンイノベーションに向けた化学の技術動向 関根 泰

[依頼講演]2022/11/21 に東京で開催された会議 グリーン LP ガス技術総論と早大が取り組むバイオマスからのグリーン LP ガス合成 関根 泰

[依頼講演]2022/11/19 に高知梶原町で開催された講演会 未来のカーボンニュートラル実現に向けて今考えるべきこと 関根 泰

[依頼講演]2022/11/17 に高知で開催された高知県グリーン LP ガスプロジェクト推進会議 グリーン LP ガスに関する基礎知識とその可能性について 関根 泰

[Plenary talk]2022/11/3 に東京の日本学術会議で開催された UK 王立協会-日本学術会議の二国間対話 Introduction to the Japanese research and innovation system on Green-Sustainable Chemistry, Energy and Environment Yasushi SEKINE

[依頼講演]2022/10/29 に長野で開催された石油学会長野大会 再生可能エネルギーと炭化水素の未来 関根 泰

[依頼講演]2022/10/21 にオンラインで開催された JPI Petroleum Refining Conference 石油分野における水素と二酸化炭素利用の今後 関根 泰

[依頼講演]2022/10/19 に東京船堀で開催された第 12 回日本化学会 CSJ フェスタ 水素エネルギー関連触媒技術の最新動向と未来 関根 泰

[依頼講演]2022/10/6 に仙台で開催された講演会 カーボンニュートラルとグリーン LPG 関根 泰

[依頼講演]2022/9/29 にオンラインで開催された講演会 カーボンリサイクル、メタネーションの現状と最新動向 関根 泰

[依頼講演]2022/9/28 にオンラインで開催された企業内講演会 ネガティブエミッション技術 関根 泰

[依頼講演]2022/9/16 にオンラインで開催された講演会 二酸化炭素再資源化、アンモニア、有機ハイドライドに関する触媒技術等の現状と今後 関根 泰

[基調講演]2022/9/15 に御茶ノ水で開催された LP ガス総合セミナー 「カーボンニュートラル時代のエネルギー」講演会 グリーン LP ガスが描く未来 関根 泰

[依頼講演]2022/9/15 にオンラインで開催された講演会 アンモニア合成プロセスの基礎と触媒の開発動向 関根 泰

[依頼講演]2022/9/9 にオンラインで開催された日本化学会関東支部講演会 地球の持続性のために化学がこれからやるべきこと 関根 泰

[基調講演]2022/9/8 に高知で開催された四国 5 国立大学による「四国人財育成塾シンポジウム」～カーボンニュートラル・脱炭素社会の実現に向けて～ IPCC 6 次報告を踏まえたカーボンニュートラルの方向性 関根 泰

[依頼講演]2022/7/30 に開催された日本学術会議シンポジウム「みんなで考えるカーボンニュートラルと化学」 物質閉鎖系である地球における適材適所の化学技術 関根 泰

[キーノート講演]2022/7/24-29 に福岡で開催された TOCAT9 Low temperature catalysis by surface protonics Yasushi Sekine

[依頼講演]2022/7/26 にオンラインで開催された CCR 研究会 CO₂の再資源化とネガティブエミッション技術 関根 泰

[依頼講演]2022/7/22 に東京で開催された第 1 回透明酸化物光・電子材料研究会講演会 カーボンニュートラル:触媒化学の視点からみた CO₂利用など CN に向けた化学の現状と今後 関根 泰

[依頼講演]2022/7/22 に関西で開催された企業内講演会 水素関連・CO₂資源化関連技術の現状と今後 関根 泰

[依頼講演]2022/7/20 に大阪で開催された企業内講演会 カーボンニュートラルに関する社会的動向 関根 泰

[依頼講演]2022/7/19 にオンラインで開催されたみずほ Bloomberg 講演会 地球という物質閉鎖系における CN に向けたトランジション 関根 泰

[依頼講演]2022/7/13 に京都で開催された HORIBA セミナー 物質・資源の変換・循環利用における技術課題 関根 泰

[依頼講演]2022/7/12 にオンラインで開催された講演会 2050 年カーボンニュートラルに向けた水素関連・CO₂資源化関連技術の現状と今後 関根 泰

[基調講演]2022/7/10 に早大コマツホールならびにオンラインで開催された講演会 カーボンニュートラル実現のために何をすべきか 関根 泰

[依頼講演]2022/7/8 にオンラインで開催された KEC (関西電子工業振興センター) セミナー 二酸化炭素の再資源化の意義と手法、その動向と早大の取り組み 関根 泰

[依頼講演]2022/6/30 にオンラインで開催された講演会 カーボンリサイクル燃料の現状と開発・事業動向 関根 泰

[依頼講演]2022/6/29 にオンラインで開催された講演会 カーボンニュートラルに向けた二酸化炭素の再資源化技術とカーボンプライシング・ネガティブエミッション 関根 泰

[依頼講演]2022/6/28 にオンラインで開催された高分子ナノテクノロジー研究会 物質閉鎖系である地球におけるカーボンニュートラルと化学産業の道筋 関根 泰

[依頼講演]2022/5/27 に高知で開催された高知県プロジェクト推進会議設立記念講演会 高知県のバイオマス資源を生かした新たな産業の創出 関根 泰

[依頼講演]2022/5/24 にオンラインで開催された企業講演会 IPCC AR6 WG1,2,3 の総括と最新動向 関根 泰

[基調講演]2022/5/10 にオンラインで開催されたシステム競争力研究所シンポジウム カーボンニュートラルに向けた研究・教育・政策の現状とこれから 関根 泰

[依頼講演]2022/5/10 にオンラインで開催された講演会 非在来型低温作動触媒プロセスによる二酸化炭素の低温還元触媒とその応用ならびに周辺技術 関根 泰

[依頼講演]2022/5/9 に高知で開催された講演会 カーボンニュートラルとスマートアグリ、ネガティブエミッションに関する動向 関根 泰

[依頼講演]2022/4/16 にオンラインで開催された早桜会講演会 環境とエネルギーの現状と今後～早稲田からの発信～ 関根 泰

4.4 受賞・表彰

2022/12/2 優秀ポスター発表賞 第 12 回日本化学会 CSJ フェスタ

2022/11/21 優秀プレゼン賞 8th DGIST-WASEDA Workshop on Electrochemistry 2022

2022/8/7 優秀オーラルプレゼン賞 ICEC2022

2022/8/7 Energy Advances Best Presentation Award from the Royal Society of Chemistry

2022/8/7 優秀ポスタープレゼン賞 ICEC2022
2022/8/6 優秀ポスター賞 Post Symposium of TOCAT9
2022/5/31 第26回石油学会 JPIJS 優秀ポスター発表賞
2022/4/9 第129回触媒討論会 ポスター発表賞優秀講演賞

4.5 学会および社会的活動

Elsevier: Fuel 誌 基幹 Editor (2017/2-)
JST さきがけ「反応制御」領域総括 (2018/4-)
経済産業省 産業構造審議会 グリーンイノベーションプロジェクト部会 委員・第1WG 委員・第2WG 委員・第3WG 委員
日本国 グリーンイノベーション戦略推進会議 (経済産業省・内閣府・文部科学省・農林水産省・環境省など合同) 委員・WG 座長(2020/7-)
文部科学省 第11期環境エネルギー委員会 委員・委員長代理(2021/7-)
政府クリーンエネルギー戦略委員(2022/1-)
Natural Gas Conversion Board Member (国際天然ガス転換会議ボードメンバー 2016/6-)
NEDO 未踏チャレンジ2050 プログラムオフィサー(2018/06-)
Springer-Nature: Catalysis Surveys from Asia 誌 Editorial Board
水素エネルギー協会 理事 (2018/5-)
触媒学会天然ガス転換触媒研究会 代表 (2015/3-)
日本化学連合 理事(2012/6-)
日本化学連合運営委員会副委員長 (2015/5-)・政策提言 WG 委員
高知県脱炭素社会推進協議会委員 (2021/8/25-2024/3/31)
JST-CREST「革新的反応」領域アドバイザー (2018/4-)
日本学術会議 特任連携会員(2021/4-)
経済産業省トランジションファイナンス委員(2021/7-)
Fuel Processing Technology (Elsevier) Editorial Board Member
JACI (公社:新化学技術推進協会) フロンティア連携委員 (2016/7-)
触媒学会国際交流委員会委員 (2017/5-)
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(代表:2010/3-2012/3)
触媒学会参照触媒部会委員(2010/3-)
触媒学会工業触媒研究会世話人(2010/3-)
石油学会運営委員会委員 (2018/5-)
石油学会部会連絡会代表(2018/5-)
文部科学省 科学研究費補助金 学術変革領域研究 表面水素工学領域アドバイザー(2021/9-)
他多数

5. 研究活動の課題と展望

次世代型リン化合物触媒と、反応低温化が可能な電場触媒反応を組み合わせ、低温で駆動可能なオンデマンド高性能触媒プロセスを確立し、エネルギーキャリアの世界を大きく変えていくことが期待される。