

新規触媒反応場による地域炭素資源循環

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

バイオマス資源は地域分散型資源であり地産地消が期待される。バイオマスの発酵によって得られるバイオガスは、メタンと二酸化炭素が主成分であり、これをドライリフォーミングと呼ばれる反応によって転換すれば高付加価値化が可能となる。この反応は大きな吸熱反応であり、十分な平衡転化率達成のために 1000 K 以上の高温が必要であり、また副反応によって析出する炭素が反応を阻害することが知られる。我々が持つ独自シーズである電場印加触媒反応を適用し、加圧下でドライリフォーミングによる水素・合成ガスへの転換を低温（100 度台）にて検討した。

2. 主な研究成果

近年、温室効果ガス (GHG) の削減と有効利用が求められており、特に二酸化炭素 (CO_2) とメタン (CH_4) を有価値な化学物質に変換する技術が注目されている。乾式メタン改質 (DRM) は、バイオガスである CO_2 と CH_4 を合成ガス (H_2 と CO) に変換する有望なプロセスであるが、いくつかの技術的課題を抱えている。まず、DRM は強い吸熱反応 ($\Delta H = 247.2 \text{ kJ/mol}$) であり、反応を十分に進行させるには 1000 K 以上の高温が必要となる。このため、大量のエネルギーが必要であり、コストの高い耐熱材料が求められる。また、触媒表面での炭素堆積（コーク生成）が問題となり、触媒の活性低下や装置の閉塞を引き起こす。さらに、RWGS（逆水性ガスシフト反応）が進むことで水素収率が低下し、炭素析出により触媒の劣化が進行する。

本研究では、これらの課題を克服するために、電場 (EF) を利用した新しいアプローチを提案した。EF を適用すると、比較的低温 (300-400 K) でも高い反応性が得られ、反応の平衡制約を超えることができる。EF 適用時のメカニズムとして、表面プロトン伝導が関与する「プロトンホッピング」現象が提案されており、これにより CH_4 の活性化が促進されると考えられている。

本研究では、1wt%Ru/La₂Ce₂O₇ 触媒を用い、高圧条件下での EF 適用 DRM の効果を検証した。実験では、従来の加熱による触媒法 (723 K) と EF 適用法 (423 K, 5 mA) の CH_4 転化率を一致させた状態で反応圧力を 0.1 MPa から 0.9 MPa に上げ、反応性の変化を比較した。その結果、従来の加熱型触媒 DRM では圧力上昇により活性が大幅に低下したのに対し、EF 適用 DRM では反応性が向上した。また、 H_2/CO 比が高く維持され、RWGS の抑制効果も確認された。長時間耐久試験を行ったところ、常圧ではどちらの方法も安定した活性を示したものの、高圧では加熱型触媒 DRM が急速に活性低下したのに対し、EF 適用 DRM は 25% 程度の高い活性を維持し、長期安定性が確認された (Fig. 1)。ラマン分光分析では、従来の方法では圧力上昇に伴いコーク生成が増加したが、EF 適用 DRM では炭素蓄

積が大幅に抑制されることが明らかになった。XRD 分析では、EF 適用時には触媒の高分散性が維持され、金属焼結の抑制効果も確認された。温度依存性試験では、EF 適用時に「反アレニウス挙動」が観察され、低温域（650-700 K 以下）で活性が高まり、高温になると逆に活性が低下する現象が確認された。これは、EF 適用により触媒表面に吸着した H_2O や OH 基が関与する独自のプロトン伝導メカニズムが働いていることを示唆している。

また、反応活性部位を特定するために TOF（ターンオーバー頻度）解析を行ったところ、従来の方法では Ru 金属表面が主要な活性部位であったのに対し、EF 適用時には Ru-担体界面（Ru-LCO インターフェース）が主な活性部位となることが示された。この変化は、EF が金属-担体相互作用を強化し、プロトン伝導による CH_4 活性化を促進していることを示している。EF 適用時には CO_2 依存性が正の値に変化し、RWGS が抑制されること、 CH_4 依存性が低下し、 CH_4 が完全分解されず CH_x 種として表面に残ることも実験より示された。また、 CH_4 由来の CO 生成の割合が増加することも確認され、EF 適用 DRM の独自の反応メカニズムが強く支持される結果となった。本研究により、EF 適用 DRM が従来の加熱型触媒 DRM の課題を克服し、低温・高圧条件下で高い活性と安定性を発揮することが明らかになった。

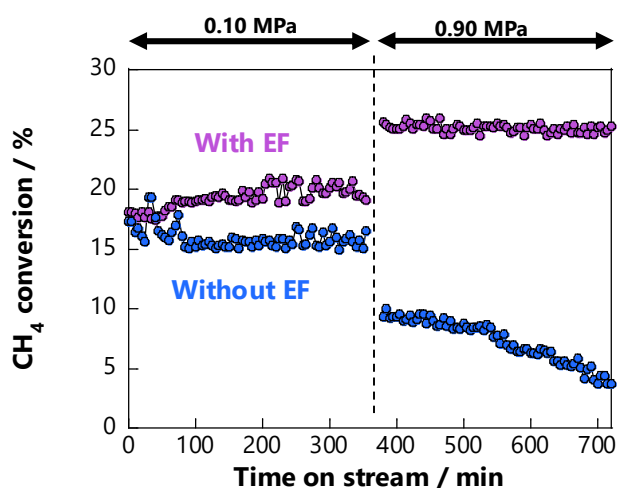


Figure 1. Catalytic durability test without EF (973 K) and with EF (473 K, 10 mA) for 12 h; $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 10:10:10$ mL/min, 0.10 MPa and 0.90 MPa

3. 共同研究者

北川 宏（京都大）
中井 浩巳（早稲田大）
田中 宗（慶應義塾）
比護 拓馬（早稲田大）

4. 研究業績

4.1 学術論文

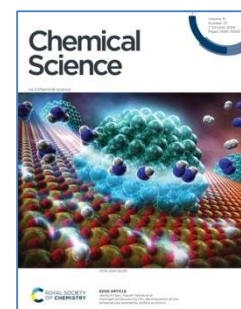
Ayaka Shigemoto, Yasushi Sekine, Recent Advances in Low-Temperature Nitrogen Oxide Reduction: Effects of Electric Field Application, *Chemical Communications*, 61, 1559-1573, 2025. doi: [10.1039/D4CC05135A](https://doi.org/10.1039/D4CC05135A)



Kei Sugiura, Takuma Higo, Nobuki Matsumoto, Harunobu Tedzuka, and Yasushi Sekine, Synergistic effect of Pd/CZO catalysts and an electric field on complete combustion of lean and humid methane at low temperatures, *Catalysis Science & Technology*, 14, 6775-6781, 2024. doi: [10.1039/d4cy00699b](https://doi.org/10.1039/d4cy00699b)



Yukino Ofuchi, Kenta Mitarai, Sae Doi, Koki Saegusa, Mio Hayashi, Hiroshi Sampei, Takuma Higo, Jeong Gil Seo, and Yasushi Sekine, Hydrogen production by NH_3 decomposition at low temperatures assisted by surface protonics, *Chemical Science*, 15, 15125-15133, 2024. doi: [10.1039/d4sc04790g](https://doi.org/10.1039/d4sc04790g)



Ayaka Shigemoto*, Takuma Higo, Chihiro Ukai, Yuki Inoda, Kenta Mitarai, Yasushi Sekine, Catalytic N_2O decomposition in an electric field at low temperatures, *Catalysis Science & Technology*, 14, 4471-4478, 2024. doi: [10.1039/D4CY00698D](https://doi.org/10.1039/D4CY00698D)

Kenshin Chishima, Takumi Masuda, Hiroshi Sampei, Koki Saegusa, Sakuya Hattori, Yasushi Sekine, Efficient search for acetic acid synthesis pathway based on the bond disconnection process on Rh surface and Rh/metal oxide interface, *AIP Advances*, 14, 065305, 2024. doi: [10.1063/5.0203231](https://doi.org/10.1063/5.0203231)

Hiroshi Sampei, Hiromu Akiyama, Koki Saegusa, Masahiro Yamaguchi, Shuhei Ogo, Hiromi Nakai, Tadaharu Ueda*, Yasushi Sekine, Factors Governing Protonation of Keggin-type Polyoxometalates: Influence of Core Structure in Clusters, *Dalton Transactions*, 53, 8576-8583, 2024. doi: [10.1039/D4DT00799A](https://doi.org/10.1039/D4DT00799A)



Ryuku Maeda, Hiroshi Sampei, Reika Nakayama, Takuma Higo, Yoshiki Koshizuka, Yoshiro Bando, Tasuku Komanoya, Yunosuke Nakahara, Yasushi Sekine, Effect of CeO_2 support structure on the catalytic performance of ammonia synthesis in an electric field at low temperatures, *RSC Advances*, 14, 9869-9877, 2024. doi: [10.1039/d4ra01457j](https://doi.org/10.1039/d4ra01457j)

Ryuku Maeda, Hiroshi Sampei, Yuta Mizutani, Takuma Higo, Tomohiro Tsuda, Hiromu Akiyama, Hideaki Tsuneki, Takato Mitsudome and Yasushi Sekine, Air-stable iron phosphide catalysts for electric field-assisted low-temperature ammonia synthesis, *Sustainable Energy & Fuels*, 8, 2087-2093, 2024. doi: [10.1039/d4se00109e](https://doi.org/10.1039/d4se00109e)

4.2 総説・著書

中山 怜香, 駒野谷 将, 関根 泰, 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, クリーン水素・アンモニア利活用最前線, CMC 出版, in press., 2024.

七種 紘規, 関根 泰, 外部電位制御による二酸化炭素の吸脱着のための材料開発, エネルギー・資源, 45(5), 282-285, 2024.

関根 泰, 室井高城, 2023 年度の海外の触媒技術動向, 触媒年鑑 2024, 216-247, 2024.

4.3 招待講演

[依頼講演]2025/2/20 企業内講演会 カーボンニュートラル概論 関根 泰

[依頼講演]2025/2/7 企業内講演会 科学の視点から見た CN 実現に向けたグリーントランスフォーメーション 関根 泰

[依頼講演]2025/1/31 米子 講演会 カーボンニュートラルに向けたエネルギー・GX と LPG の今後 関根 泰

[依頼講演]2025/1/23 企業内講演会 脱炭素に係る国内/海外の動向 関根 泰

[依頼講演]2025/1/20 PFCC 講演会 グリーンでオンデマンド対応可能な低温電場中でのアンモニア分解による高効率水素製造のメカニズム解明 関根 泰

[依頼講演]2025/1/20 産総研 FIoT コンソーシアム講演会 カーボンニュートラル実現のための水素製造とアンモニア利用 関根 泰

[依頼講演]2025/1/9 企業講演会 カーボンニュートラルと GI/GX、カーボンプライシングの現状と今後 関根 泰

[依頼講演]2025/1/8 講演会 カーボンニュートラルに向けた現状と未来への路 関根 泰

[依頼講演]2024/12/13 各務記念材料技術研究所 オープンセミナー カーボンニュートラルに向けた化学と材料の今後 関根 泰

[依頼講演]2024/11/26 大学等コアリションイノベーション WG シンポジウム カーボンニュートラル実現に向けた現状と今後の動向 関根 泰

[基調講演]2024/11/21 オーストラリア・メルボルン Australia-Japan Clean Energy and Emerging Research Leaders Forum Hydrogen production and utilization 関根 泰

[依頼講演]2024/10/22 東京 アンド LPG セミナー講演会 グリーン LPG で日本をすみずみまで元気にしたい 関根 泰

[依頼講演]2024/10/17 滋賀 HORIBA 講演会 カーボンニュートラル実現に向けた GI/GX 戦略とプライシングの今後 関根 泰

[依頼講演]2024/10/15 NEChemCat60 周年記念講演会 カーボンニュートラルにむけた触媒の重要性 関根 泰

[依頼講演]2024/10/10 講演会 プラネタリバウンダリ バイオマスとスマートアグリの可能性・実質排出ゼロと食料問題の解決をめざして 関根 泰

[依頼講演]2024/10/2 東京 講演会 On-demand hydrogen production at low-temperatures using surface protonics Yasushi Sekine

[依頼講演]2024/9/13 企業内講演会 政府 GX 関連（水素・アンモニア・カーボンプライシングなど）の最新動向 関根 泰

[依頼講演]2024/9/13 名古屋 学術振興会 R055 カーボンニュートラルのための先進セラミックス委員会講演会 CO₂キャプチャー技術の総論と機能性セラミックスの位置づけ 関根 泰

[基調講演]2024/9/5 釜山 韓国政府主催会議 Carbon dioxide capture and utilization

technology for climate change mitigation 関根 泰

[依頼講演]2024/8/20 大阪 企業内講演会 カーボンニュートラル概論 関根 泰

[依頼講演]2024/7/26 企業内講演会 カーボンニュートラルに向けた GX と化学 関根 泰

[依頼講演]2024/7/8 オンライン 2050 年カーボンニュートラルに向けた水素関連・二酸化炭素資源化関連技術の現状と今後 関根 泰

[招待講演]2024/6/23-27 メキシコ 24th World Hydrogen Energy Conference (24WHEC) Low-temperature catalytic hydrogen production from ammonia Yasushi Sekine

[依頼講演]2024/6/18 企業内講演会 今後の日本の水素戦略 関根 泰

[依頼講演]2024/6/13 新潟県 講演会 カーボンニュートラルに向けたエネルギーランジション・GX と LPG の今後 関根 泰

[依頼講演]2024/6/7 富山大講演会 カーボンニュートラルに向けたエネルギー利用と触媒反応 関根 泰

[依頼講演]2024/5/23 企業内講演会 関根 泰

[依頼講演]2024/5/20 企業内講演会 CN の動向と今後 関根 泰

[依頼講演]2024/5/16 企業内講演会 カーボンニュートラルに向けたエネルギーランジション・GX と LPG の今後 関根 泰

[招待講演]2024/4/21-25 中国厦門 13th Natural Gas Conversion Symposium Low temperature catalytic methane conversion by surface protonics Y. Sekine

[招待講演]2024/4/18-19 ソウル The 3rd HYU-WU Joint Workshop on Energy & Environmental Chemistry Surface Protonics Promote Low-Temperature Catalysis Yasushi Sekine

[依頼講演]2024/4/13 名古屋大講演会 カーボンニュートラルに向けたランジション・GX とエネルギー・化学分野の今後 関根 泰

4.4 受賞・表彰

2024/12/5-6 に船堀で開催された水素エネルギー協会 HESS 大会

電場印加反応場における低温域アンモニア分解のメカニズム解明 ○大淵 ゆきの、林 美桜、土井 咲英、御手洗 健太、関根 泰 優秀発表賞を受賞

2024/10/22-24 に船堀で開催された日本化学会第 14 回 CSJ フェスタ

P1-035 電場触媒プロセスを適用した酸素過剰下における N₂O 直接分解 ○鶴飼 千尋・重本 彩香・伊野田 優来・比護 拓馬・御手洗 健太・関根 泰 優秀ポスター発表賞

2024/4/21-25 中国厦門 13th Natural Gas Conversion Symposium

Theoretical Study of the Control of CO₂ Capture by the Application of an Electric Field K. Saegusa, K. Chishima, H. Sampei, J. G. Seo, Y. Sekine, The best oral award

4.5 学会および社会的活動

Elsevier: Fuel 誌基幹 Editor (2017/2-)

TOCAT10 Chair

JST さきがけ「反応制御」領域総括 (2018/4-2025/3)

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 GX 専門家会議委員(2023/11-)
Natural Gas Conversion Board Member (国際天然ガス転換会議ボードメンバー2016/6-)
ドイツ国 e-fuel アライアンスボードメンバー(2024/5-)
NEDO 未踏チャレンジ 2050 プログラムオフィサー(2018/06-)
水素エネルギー協会理事 (2018/5-) 副会長 (2024/5-)
公益財団法人 三菱ガス化学記念財団理事(2019/11-)
OSTEC 一般財団法人 大阪科学技術センター 産業界におけるカーボンニュートラル研究会
副会長(2024-)
日本 LP ガス協会・グリーン LP ガス推進官民検討会委員 (2022/7/29-)
高知大学客員教授(2023/4-)
高知県 IoP プロジェクトスーパーバイザー (2023/7/1-)
高知県グリーン LP ガスプロジェクト推進会議発起人・会長 (2022/5/27-)
高知県脱炭素社会推進協議会委員 (2021/8/25-)
JST-CREST 「革新的反応」領域アドバイザー (2018/4-)
Fuel Processing Technology (Elsevier) Editorial Board Member
Springer-Nature: Catalysis Surveys from Asia 誌 Editorial Board
JACI (公社：新化学技術推進協会) フロンティア連携委員 (2016/7-)
触媒科学計測共同研究拠点運営委員会委員(2022/4-)・委員長(2024/4-)
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-) 副議長(2024/5-)
石油学会財務委員会委員(2028/5-)
石油学会部会連絡会代表(2018/5-)
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 委員長
経済産業省トランジションファイナンス委員(2021/7-)
他多数

5. 研究活動の課題と展望

バイオガスの低温転換利用を進めていくために、炭素析出抑制を目的とした金属間化合物触媒と、反応低温化を目的とした電場触媒反応を組み合わせることで得られる新規触媒プロセスをさらに検討し、さらなる低温域での活性の向上を進め実用につなげていきたい。