

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

温室効果ガス排出削減とカーボンニュートラル実現に向けた技術の一つとして、メタンドライリフォーミング（DRM）の高効率化および高圧運転への適用可能性を検討した。気候変動に関する政府間パネル（IPCC）第 6 次統合報告書では、2050 年カーボンニュートラル達成のために 2035 年までの大幅な温室効果ガス削減が必要とされており、CO₂ や CH₄ を原料として有価物へ転換する炭素循環技術の確立が急務である。DRM は CH₄ と CO₂ から合成ガス（H₂/CO=1）を生成する反応であり、アンモニアやメタノール、FT 合成原料として有用である点で注目される。また、バイオガスの直接利用が可能であることも利点である。

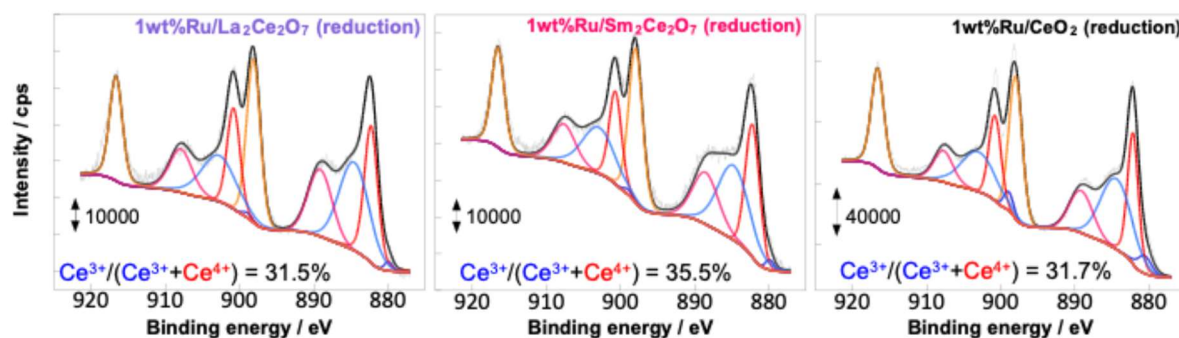
一方で、DRM は強い吸熱反応であり、通常は 1073 K 以上の高温を要する。このため設備コストが高く、さらにメタン分解反応や CO 不均化反応による炭素析出が触媒劣化や反応器閉塞を引き起こす。特に高温条件ではメタン分解が炭素析出の主因となる。また副反応である逆水性ガスシフト反応（RWGS）により H₂/CO 比が変動する問題もある。工業的には高圧運転が望ましいが、ルシャトリエの原理により高圧では平衡転化率が低下し、さらに炭素析出や RWGS が促進されるため、実用化には課題が残る。

これらの問題に対し、本研究では電場触媒反応を適用した。電場印加により低温で反応を進行させることが可能となり、従来の加熱反応とは異なる機構が働く。先行研究では、電場下で表面プロトン伝導（Grotthuss 機構）や Mars-van Krevelen 機構が関与し、低温かつ高圧条件でも高い活性と炭素析出抑制が示唆されている。本研究は 1wt%Ru/La₂Ce₂O₇ を基盤触媒とし、第二金属添加および担体ドーピングにより高圧電場 DRM に適した触媒設計を目指した。

活性試験では、共含浸法により調製した 1wt%Ru_{0.8}M_{0.2}/La₂Ce₂O₇（M=Ru, V, Cu, W, Re, Zn）を評価した。その結果、Re 以外で CH₄ 転化率が向上し、特に Zn 添加系が最も高い転化率とエネルギー効率、H₂/CO 比を示した。第二金属添加により RWGS 抑制が示唆され、金属分散性向上によるアンサンブル効果が寄与していると考えられる。逐次含浸法では活性が低下し、電場 DRM における反応サイトが金属-担体界面であることが確認された。

第二金属比率を 0.5 まで高めた検討では、V や W, Re で転化率向上が見られたが、総合的には Ru_{0.8}Zn_{0.2}組成が最も高性能であった。担体については、La 以外の希土類 (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) をドーピングした Ru/M₂Ce₂O₇ を評価したところ、多くの系でエネルギー効率が改善し、特に Sm ドーピングは La と同等の転化率を示した。これは酸素欠陥生成能や表面種の活性化障壁の変化に起因すると考えられる。

XPS 解析の結果、La および Sm ドーピングにより Ru がやや正に帯電し、Sm ドーピング系では Ce³⁺ 比率が増加していた。これは酸素欠陥増加を示唆し、触媒活性向上に寄与している可能性がある。



XPS測定結果: Ce3d spectra La(左), Sm(中), Ce(右)

以上より、電場印加 DRM においては Ru-Zn 系の組み合わせおよび希土類ドーピング担体の活用が高圧条件下での性能向上に有効であることが示された。特に金属-担体界面設計と電子状態制御が鍵となり、今後さらなる組成最適化と電子構造解析が重要である。

3. 共同研究者

| | |
|-------|-----------|
| 比護 拓馬 | 理工総研次席研究員 |
| 北川 宏 | 京都大学教授 |
| 中井 浩巳 | 早稲田大教授 |
| 田中 宗 | 慶應義塾教授 |

4. 研究業績

4.1 学術論文

- 1 Mio Hayashi, Hibiki Orii, Yukino Ofuchi, Kenta Mitarai, Takuma Higo, Yasushi Sekine*, Effect of hetero-cation doping on Ru/CeO₂ for ammonia decomposition at low temperature in an electric field, *Chemistry Letters*, 55(2), upag016, 2026.
DOI: 10.1093/chemle/upag016
- 2 Harunobu Tedzuka, Shuhei Ogo, Takuma Higo, Yasushi Sekine*, Low-temperature oxidative coupling of methane in an electric field over alkaline-earth-doped LaAlO₃ perovskite catalysts, *Chemistry Letters*, 55(2), upag005, 2026.
DOI: 10.1093/chemle/upag005
- 3 Maki Inagaki, Minhui Lee, Tae Gyun Kim, Emiko Kazuma, Jaehoon Jung, Michael Trenary, Yasushi Sekine and Yousoo Kim, Multimode vibrational activation and energy transfer in single-molecule CO hopping on Pd (111), *Journal of Chemical*

- Physics*, 163, 224707, 2025.
DOI: 10.1063/5.0304429
- 4 Harunobu Tedzuka, Hikaru Saito, Nobuki Matsumoto, Masanari Nagasaka, Hiromasa Sato, Yasushi Sekine, Toshiki Sugimoto, Non-Thermal Catalytic Origin in DC-Enhanced Dry Reforming of Methane Unveiled by Multimodal Operando Analyses, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 16, 12973-12981, 2025.
DOI: 10.1021/acs.jpcelett.5c03159
 - 5 Takuma Higo, Koki Saegusa, Shuhei Ishizaki, Sota Kakihara, Yoshihiro Yayama, Yuichiro Hirano and Yasushi Sekine*, Understanding the role of Pr doping in redox enhancement of CeO₂ for reverse water-gas shift via chemical looping, *Journal of Physical Chemistry C*, 129(44), 19786-19793, 2025.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5c04849
 - 6 Takumi Masuda, Takuya Hikino, Rei Umeda, Atsushi Shimojima, Yasushi Sekine*, Porous Silica Materials Derived from Cage-Siloxane: Structural Confinement and Stabilisation of Dispersed Au(0) Nanoparticles, *Dalton Transactions*, 54, 15991-15997, 2025.
DOI: 10.1039/D5DT01824B
 - 7 Hiromu Akiyama, Koki Saegusa, Hiroshi Sampei, Takuma Higo, Kyogo Maeda, Toshiyuki Watanabe, Shigeru Kado, Hiromi Nakai, Yasushi Sekine*, Enhancing chemoselectivity via strong metal-support interaction: selective hydrogenation of 4-chloronitrobenzene over Pd/TiO₂ catalysts, *Applied Catalysis A:General*, 708, 120540, 2025.
DOI: 10.1016/j.apcata.2025.120540
 - 8 Clarence Sampson, Takumi Masuda, Taisuke Horiguchi, Saori Ichiguchi, Hiroshi Sampei, Hitoshi Matsubara, Shintaro Itagaki, Gen Inoue, and Yasushi Sekine*, Electrically assisted low-temperature dry reforming of methane suppressing carbon deposition under high-pressure conditions, *ACS Catalysis*, 15, 12885-12896, 2025.
doi: 10.1021/acscatal.5c03126
 - 9 Yukino Ofuchi, Mihiro Hosokawa, Naruki Horie, Sae Doi, Shuhei Ogo, Ayumu Onda, Tatsuya Hamaguchi, Takafumi Saiki, and Yasushi Sekine*, Efficient formation of C₃ and C₄ hydrocarbon from cellulose over Pt/Mg-doped ZrO₂ catalysts without hydrogen addition, *RSC Advances*, 15, 16869-16878, 2025.
doi: 10.1039/D5RA01826A
 - 10 Hiroshi Sampei, Tetsuya Mizuguchi, Koki Saegusa, Makoto Nakamura, Koichi Kimura, and Yasushi Sekine*, Multidimensional Quantum Fourier Transform for Nanosheet Material Evaluation by Electron Microscopy: A Case of 2D Pattern Processing, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 27, 8656-8660, 2025.
doi: 10.1039/D4CP04399E
 - 11 Kosuke Watanabe, Takuma Higo, Koki Saegusa, Sakura Matsumoto, Hiroshi Sampei, Yuki Isono, Akira Shimojuku, Hideki Furusawa, and Yasushi Sekine*,

- Oxidative Dehydrogenation of Ethane Combined with CO₂ Splitting via Chemical Looping on In₂O₃ Modified with Ni-Cu Alloy, *ACS Catalysis*, 15, 7, 5876-5885, 2025.
doi: 10.1021/acscatal.4c07737
- 12 Keke Kang, Hiroshi Sampei, Yasushi Sekine*, CO₂ conversion to CO by reverse water gas shift and dry reforming using chemical looping, *RSC Sustainability*, 3, 1598-1628, 2025.
doi: 10.1039/D4SU00395K
- 13 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

4.2 総説・著書

- 1 関根 泰, エネルギーの将来を見据えた燃料のあり方, ペトロテック, 48, 5, 2025.
- 2 関根 泰, 二酸化炭素を高効率に転換する触媒と材料の開拓, セラミックス, 60, 2025.
- 3 関根 泰, 室井高城, 2024 年度の海外の触媒技術動向, 触媒年鑑 2025.

4.3 招待講演

- 1 依頼講演 2026/2/20 京都 精製パネル討論会, 関根 泰
- 2 依頼講演 2026/2/5 高知県庁 講演会, グリーン LPG で高知をすみずみまで元気に, 関根 泰
- 3 依頼講演 2026/1/26 企業内講演会, カーボンニュートラルの現状, 関根 泰
- 4 依頼講演 2026/1/23 に京都大学桂キャンパス 貯留二酸化炭素の利活用に関するシンポジウム, 二酸化炭素の触媒的転換と地下反応への期待, 関根 泰
- 5 依頼講演 2026/1/8 高知大学 講演会, カーボンニュートラルの今後の方向性などについて, 関根 泰
- 6 依頼講演 2025/12/9 早大研究戦略センター講演会, 評価者の視点から見た挑戦, 関根 泰
- 7 基調講演 2025/11/19 大阪 DaigasGroup 講演会, トランジション期におけるエネルギー動向, 関根 泰
- 8 依頼講演 2025/11/12 東京品川 第 12 回 SPring-8 先端放射光技術による化学イノベーション研究会講演会, 放射光を用いた in-situ/オペランド分析による二酸化炭素転換触媒・材料の開拓, 関根 泰
- 9 依頼講演 2025/11/12 東京国際フォーラム リム・エネルギー・アゴラシンポジウム, 関根 泰
- 10 基調講演 2025/11/11 京都堀場製作所本社 HORIBA カーボンニュートラルセミナー 2025, 激動する世界情勢の中でこれからのカーボンニュートラルはどうなるか, 関根 泰
- 11 Keynote 講演 2025/11/2-4 台北 JST RETR9-TJSReC2 Symposium, Carbon dioxide conversion in an electric field at lower temperatures, 関根 泰
- 12 依頼講演 2025/10/28-29 ソウル Asian Symposium on Carbon Neutrality 2025,

- Carbon dioxide conversion at lower temperatures using non-conventional process,
関根 泰
- 13 依頼講演 2025/10/17 東北大 Colloquium for Innovative Catalysis by Leading Scientists in Asia, Carbon dioxide conversion to carbon monoxide at lower temperatures, Yasushi Sekine
 - 14 パネラー 2025/10/10 に大阪万博で開催されたイベント「2050年の社会とエネルギーの姿」にて山之内すず氏と共にパネラーをつとめました。
 - 15 依頼講演 2025/9/19 企業内講演会, CN とプラネタリーバウンダリーと窒素循環、そして農業, 関根 泰
 - 16 依頼講演 2025/9/16 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講演会, グリーンイノベーションとトランジションのための技術の現状と今後, 関根 泰
 - 17 Invited 2025/8/4-7 シンガポール The 10th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-10) Low-temperature catalysis for environmental applications in an electric field, Yasushi Sekine
 - 18 依頼講演 2025/7/28 企業内講演会, カーボンニュートラルの国内外動向, 関根 泰
 - 19 依頼講演 2025/7/10 講演会 次世代燃料・化学におけるグリーンイノベーションの国内外動向, 関根 泰
 - 20 依頼講演 2025/6/3 JEMIMA (日本電気計測器工業会) 講演会, エネルギー・環境問題とカーボンニュートラル, 関根 泰
 - 21 依頼講演 2025/5/26 企業内講演会, カーボンニュートラル動向, 関根 泰
 - 22 依頼講演 2025/4/29 ソウル梨花女子大 講演会, Green-Sustainable Chemistry, Energy and Environment, Yasushi Sekine
 - 23 依頼講演 2025/4/28 ソウル Hanyang 大 講演会, Heterogeneous catalytic hydrogen production and CO₂ conversion at lower temperatures, Yasushi Sekine

4.4 受賞・表彰

- 2025/11/28 M1 の堀口くんが、日本化学会主催の第 15 回 CSJ 化学フェスタにて、優秀ポスター発表賞を受賞
- 2025/10/30 M1 の細川さんが、早大で開催された ZAIKEN Festa にて奨励賞を受賞
- 2025/8/7 M1 島くんが、10th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-10)にて Best poster award を受賞
- 2025/8/1 D1 秋山くんが、第 45 回触媒学会夏の研修会にて優秀ポスター発表賞を受賞
- 2025/8/1 M2 林さんが、第 15 回次世代天然ガス研究会にて優秀学生発表賞を受賞
- 2025/5/21 D3 渡辺くんが、第 20 回日韓触媒シンポジウム (The 20th Japan-Korea Symposium on Catalysis)にて Young presentation award を受賞
- 2025/5/21 D2(LD4)千島くんが、第 20 回日韓触媒シンポジウム (The 20th Japan-Korea Symposium on Catalysis)にて Young presentation award を受賞
- 2025/5/21 D1 増田くんが、第 20 回日韓触媒シンポジウム (The 20th Japan-Korea Symposium on Catalysis)にて Young presentation award を受賞

4.5 学会および社会的活動

Elsevier: Fuel 誌 Deputy Editor in Chief

TOCAT10 Chair

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

日本成長戦略 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

温暖化抑制技術の一つとして、バイオガスの低温転換利用を進めていくために、炭素析出を抑制しうる高性能な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深化させ、さらなる低温域での活性の向上を進め実用につなげ実用化に結びつけたい。