関根泰研究室

表面プロトニクスの機能・学理解明

1．緒　　言

表面プロトニクスの解明は，電気化学的および触媒的応用にとって重要である。我々は，交流インピーダンス法を用いて，低温（423-573 K）におけるCeO_2などの酸化物材料の表面伝導特性を調べた。表面プロトニクス現象は，プロトン伝導性燃料電池，プロトン交換膜，電気化学ガスセンサーなどに応用される。さらに，表面プロトニクスは不均一系触媒反応においても重要な役割を果たしている。表面プロトン伝導は，H_2Oなどの存在下，室温から773 Kの温度で観察される。ここでは分子の表面への吸着が重要な役割を果たすため，比表面積が大きい材料が好ましい。H_2O吸着の場合，多層の吸着が低温では形成され，酸化物上の化学吸着水層と物理吸着水層を通って，それぞれグロータス機構とビークル機構に従って移動する。どちらのメカニズムが優先するかは，温度と相対湿度との関係における水層の厚さに依存する。乾燥条件では，水素の解離性吸着によりプロトン－電子対が生成され，生成したプロトンは，ホッピング機構によって表面格子酸素上を移動する。この際には表面に金属（例えばPt）の存在が必要であると考えられている。

2．研究成果

交流インピーダンス法は，電気的特性を構成要素（バルクと粒界など）に分離でき，その後の定量化が容易であるため，その評価には有望な手法である。我々はすでに，これまでの研究でH_2O雰囲気下での表面プロトン伝導性は，解析に適した等価回路を用いて定量化できることを示してきた。この等価回路には，バルクおよび粒界成分と表面成分が含まれており，これにより吸着水層における表面プロトン輸送を直接評価することができる。しかしドライな環境下での表面プロトン伝導のより一般的な理論については不明であった。

そこで本年度，我々は，多孔質CeO_2上でドライな雰囲気で誘起される表面プロトン伝導特性を調べた。そして，これらの特性を分圧依存性の観点から解釈するモデルを提案した。測定試料としては，先に表面プロトニクスが観測されたCeO_2（JRC-CEO-1）を用いた。

まず，雰囲気を変えたCeO_2の表面イオン伝導率の温度依存性を図1に示す。これらのデータから，雰囲気の変化によって伝導率が数桁上昇した。

表1に示すように，伝導の活性化エネルギーの変化も観察され，伝導メカニズムまたは伝導性キャリアの変化を示唆している。これまでの我々の研究によると，相対密度が60%前後の多孔質試料は，吸着種による伝導を評価しやすい事がわかっている。

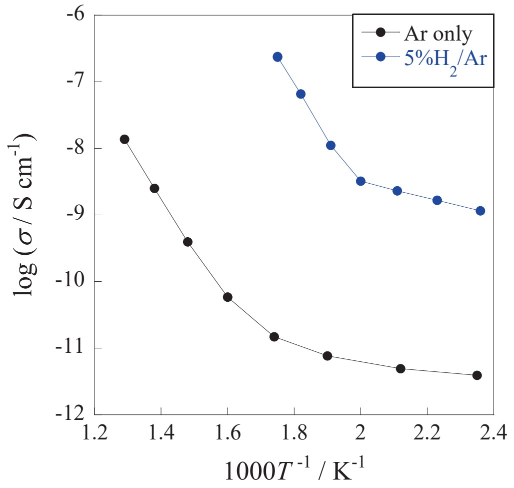

図1　伝導度の温度依存性

表1　各領域での伝導のみかけ活性化エネルギー

Condition –	Activation energy eV
Ar only　(> 573 K)	1.33
Ar only　(< 573 K)	0.18
$5\%H_2/Ar$ (> 500 K)	1.48
$5\%H_2/Ar$ (< 500 K)	0.24

表2　各温度における同位体効果

Temperature K	σ_{D2}/σ_{H2} –
573	0.79
548	0.67
523	0.59
498	0.72
473	0.69
448	0.68
423	0.69

次に，同位体効果を調べ，支配的な伝導キャリアを特定した。その結果，表2に示すように，各測定温度において同位体効果が確認された。これらの結果は，ホッピング機構がもたらす障壁の違いによって説明可能である。移動障壁は，O-H基底状態とO-D基底状態のエネルギーが異なることがよく知られている。古典理論によれば，伝導度に対するH/D同位体効果の理論値は，0.7程度と予測される。表2に示すように，理論値は実験的に得られた値に近い。したがって，ドライな雰囲気でもプロトンが支配的な伝導キャリアであり，ホッピング機構を介して移動していることが推測できる。バルクのプロトンはこのような低温では伝導できないため，これらの結果は，プロトン伝導が酸化物表面で起こり，CeO_2では起こらないことも示している。

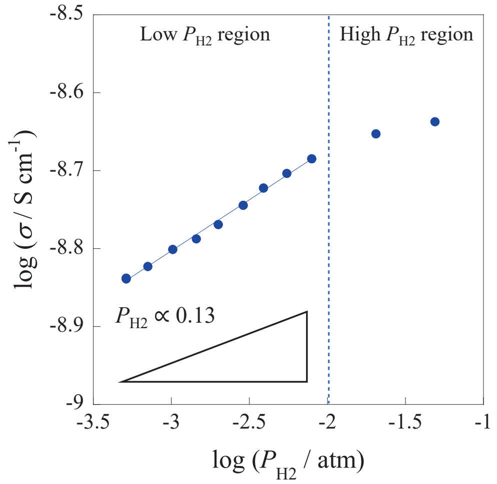

図２　各分圧における表面伝導

次に，分圧依存性の影響を調べた。図２に示すように，伝導率は分圧の増加に伴って増加し，分圧の低い領域では，傾きは0.13であったが，分圧の増加とともに徐々に飽和した。これは高被覆率な状態では伝導度は飽和することに起因する。

３．おわりに

このように，多孔性CeO_2を交流インピーダンス法を用いて表面プロトニクスを評価した結果，分圧変化や同位体交換によって顕著な差異が観察され，ドライな環境下でも表面プロトン伝導が起こりうることを実験的に示すことができた。今後これらをふまえて，表面プロトニクスの応用展開を進めて行きたい。

参考文献

1．Yasushi Sekine *et al.*, Quantitative investigation of CeO_2 surface proton conduction in H_2 atmosphere, *Chemical Communications*, 58, 10789-10792, 2022.

2．Yasushi Sekine *et al.*, Enhanced activity of catalysts on substrates with surface protonic current in an electrical field - a review, *Chemical Communications*, 57, 5737-5749, 2021.

3．Yasushi Sekine *et al.*, First observation of surface protonics on $SrZrO_3$ perovskite under H_2 atmosphere, *Chemical Communications*, 56, 2699-2702, 2020.

著書・論文

K. Kang, S. Kakihara, T. Higo, H. Sampei, K. Saegusa, Y. Sekine* Equilibrium unconstrained low-temperature CO_2 conversion on doped gallium oxides by chemical looping *Chemical Communications*, 59 (2023), 11061-11064.
R. Maeda, H. Sampei, R. Nakayama, T. Higo, Y. Koshizuka, Y. Bando, T. Komanoya, Y. Nakahara, Y. Sekine* Effect of CeO_2 support structure on the catalytic performance of ammonia synthesis in an electric field at low temperatures *RSC Advances*, 14 (2024), 9869-9877.
C. Chou, A.-W. Sakti, Y. Tsuchiya, Y. Sekine, H. Nakai Density-Functional Tight-Binding Molecular Dynamics Study on Fixation Reaction of CO_2 to Styrene Oxide Catalyzed by Mg-MOF-74 Metal-Organic Framework *Chemistry Letters*, 53 (1) (2024), upae004.
A. Shigemoto, Y. Inoda, C. Ukai, T. Higo, K. Oka, Y. Sekine* Electric field-assisted NSR process for lean NO_x reduction at low temperatures *Chemical Communications*, 60 (2024), 1563-1566.

講演・発表

関根　泰 物質閉鎖系である地球におけるCN/GXとエネルギー分野の今後 2024/3/28，ヤンマー経営者向け講演会，依頼講演
関根　泰 カーボンニュートラルに向けたトランジション・GXとエネルギー・化学分野の今後 2024/3/21，日本化学会春季年会，基調講演
関根　泰 カーボンニュートラル・GX推進のための触媒・材料分野の今後 2024/3/7，東北大講演会，招待講演
関根　泰 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 2024/3/5，東レ企業内講演会，依頼講演
関根　泰 若手研究者のキャリアプランニング　雪だるま式キャリアアップのすすめ 2024/3/4，早大研究戦略講演会，依頼講演
関根　泰 高知県におけるグリーンLPガスについて 2024/2/15，高知県グリーンLPガスプロジェクト推進会議総会，会長講話招待
関根　泰 カーボンニュートラルを見据えた水素・e-メタン等の現状とこれから 2024/2/7，東邦ガス経営層対象講演会，招待講演
関根　泰 カーボンニュートラルについて 2024/2/5，クボタ企業内講演会，招待講演
関根　泰 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我が国の戦略 2024/1/28，高知県IoPプロジェクト国際シンポジウム，特別講演
関根　泰 バイオ炭の利用を考える 2024/1/23，富士通企業内講演会，依頼講演
関根　泰 カーボンニュートラルに向けたエネルギートランジション・GXとLPGの今後 2024/1/16，新潟グリーンLPG講演会，招待講演
関根　泰 カーボンリサイクルの全体像と技術課題 2023/12/22，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　第15回定例研究会，招待講演

前田竜駒，中山怜香，三瓶大志，津田智広，比護拓馬，常木英昭，満留敬人，関根　泰 低温で電場を印加したリン化鉄担持触媒によるオンデマンドアンモニア合成 2023/12/14，第43回水素エネルギー協会大会，一般
関根　泰 カーボンニュートラル実現・GX推進のためのエネルギーの今後を考える 2023/12/12，防衛装備庁講演会，依頼講演
関根　泰 カーボンニュートラル社会に向けた化学に貢献するHPC×量子技術 2023/12/8，第16回スーパーコンピューティング技術産業応用シンポジウム，依頼講演
関根　泰 カーボンニュートラル実現・GX推進のためのエネルギー・化学の今後を考える 2023/12/5，三井グループ講演会，依頼講演
関根　泰 カーボンニュートラルに向けたエネルギートランジション・GXとLPGの今後 2023/11/10，ミライフ会講演会，依頼講演
関根　泰 カーボンニュートラルとGXにおけるエネルギー・建築・材料の今後 2023/11/7，大林組経営者向け講演会，依頼講演
K. Watanabe, T. Higo, S. Maeda, H. Tsuneki, K. Hashimoto, and Y. Sekine Ethane dehydrogenation under steam co-feeding atmosphere over $YCrO_3$ perovskite Excellent poster awardを受賞，2023/10/30-11/2，中国，9th Asia Pacific Congress on Catalysis（APCAT-9），一般
T. Masuda, K. Saegusa, K. Chishima, H. Sampei, K. Ito, K. Murakami, J. G. Seo and Y. Sekine CO_2 adsorption and desorption under applying an electric field 2023/10/30-11/2，中国，9th Asia Pacific Congress on Catalysis（APCAT-9），一般
R. Maeda, H. Sampei, T. Tsuda, Y. Mizutani, T. Higo, H. Tsuneki, T. Mitsudome and Y. Sekine Electric field-assisted low-temperature ammonia synthesis using iron phosphide catalyst 2023/10/30-11/2，中国，9th Asia Pacific Congress on Catalysis（APCAT-9），一般
A. Shigemoto, Y. Inoda, U. Chihiro, T. Higo, K. Oka, Y. Sekine Lean NOx reduction in an electric field over Pt-Ba/CeO_2 catalyst 2023/10/30-11/2，中国，9th Asia Pacific Congress on Catalysis（APCAT-9），一般
K. Kang, S. Kakihara, T. Higo and Y. Sekine Efficient CO_2 Conversion to CO by Chemical Looping Over MGa_2O_x（M = Ni, Cu, Co） 2023/10/30-11/2，中国，9th Asia Pacific Congress on Catalysis（APCAT-9），一般
関根　泰 海外と日本の水素社会に向けた取り組み 2023/10/27，三島，第14回新電極触媒シンポジウム・セミナー，招待講演
服部朔弥，千島健伸，三瓶大志，比護拓馬，常木英昭，中井浩巳，関根　泰 CeO_2（111）への異種カチオンドープによるH_2O吸着特性の変化 2023/10/26-27，石油学会大阪大会（第53回討論会），一般
石崎柊平，柿原聡太，牧浦淳一郎，比護拓馬，伊藤直樹，平野佑一朗，関根　泰 Co-In_2O_3の酸化還元を用いたケミカルループによる逆水性ガスシフト反応 2023/10/26-27，石油学会大阪大会（第53回討論会），一般
K. Keke, S. Kakihara, T. Higo, Y. Sekine（Waseda Univ.） Efficient CO_2 conversion to CO by chemical looping over MGa_2O_x（M = Ni, Cu, Co） 2023/10/26-27，石油学会大阪大会（第53回討論会），一般
水口哲也，三瓶大志，七種紘規，千島健伸，比護拓馬，矢山由洋，中村　誠，木村浩一，田中　宗，関根　泰 量子インスパイアードアニーリングを用いた触媒表面における吸着構造の検討 2023/10/26-27，石油学会大阪大会（第53回討論会），一般
中山怜香，前田竜駒，三瓶大志，津田智広，水谷優太，比護拓馬，常木英昭，満留敬人，関根　泰 リン化鉄担持触媒を用いた電場印加により切替可能な低温アンモニア合成 2023/10/26-27，石油学会大阪大会（第53回討論会），一般

伊野田優来，重本彩香，鵜飼千尋，比護拓馬，岡　耕平，関根　泰 LNT触媒を用いた過剰酸素雰囲気下における電場NOx還元 2023/10/26-27，石油学会大阪大会（第53回討論会），一般
岩崎　花，山野遼太，茂木　暁，中原祐之輔，関根　泰 ナノ結晶CeO_2担持触媒を用いた電場印加反応場による低温域でのCO_2メタネーション 2023/10/26-27，石油学会大阪大会（第53回討論会），一般
林　美桜，大淵ゆきの，土井咲英，御手洗健太，川邊　研，関根　泰 電場触媒反応による低温域アンモニア分解のメカニズム解明 2023/10/26-27，石油学会大阪大会（第53回討論会），一般
Y. Sekine Trends and Policies on Carbon Neutral Research in Japan 2023/10/26，TGU International Symposium: Energy and Nanomaterials for a Carbon Neutral Society in a Sustainable Future，依頼講演
関根　泰 温室効果ガスの影響評価と対策のための分析・排出削減手法と今後の政策動向 2023/10/19，京都HORIBA講演会，招待講演
K. Keke, K. Sota, H. Takuma, S. Yasushi Efficient CO_2 conversion to CO by chemical looping over $NiGa_2O_x$ 2023/10/17，第13回CSJフェスタ，一般
大淵ゆきの，土井咲英，御手洗健太，川邊　研，関根　泰 電場印加反応場における低温域アンモニア分解の反応メカニズム解用 2023/10/17，第13回CSJフェスタ，一般
前田竜駒，三瓶大志，津田智弘，水谷優太，比護拓馬，常木英昭，満留敬人，関根　泰 リン化鉄担持触媒を用いた電場印加により切替可能な低温アンモニア合成 2023/10/17-19，第13回CSJフェスタ，一般
関根　泰 2050年カーボンニュートラルに向けた水素関連・CO_2資源化関連技術の現状と今後 2023/9/26，STセミナー講演会，依頼講演
関根　泰 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 2023/9/23，日本技術士会講演会，依頼講演
関根　泰 CN/GXに関連した最新の動向 2023/9/22，クボタ企業内講演会，依頼講演
佐々木　淳，永川華帆，三瓶大志，比護拓馬，森　直哉，佐藤秀人，尾山貴司，関根　泰 NiドープYSZ触媒を用いた電場中でのメタン水蒸気改質反応におけるNiの状態に関する検討 2023/9/13-15，北海道大，触媒学会　第132回討論会，一般
重本彩香，伊野田優来，鵜飼千尋，比護拓馬，岡　耕平，関根　泰 Pt-Ba/CeO_2を用いた酸素過剰雰囲気における電場NOx還元反応 2023/9/13-15，北海道大，触媒学会　第132回討論会，一般
鵜飼千尋，重本彩香，比護拓馬，関根　泰 電場三元触媒反応における触媒表面吸着種の観察 2023/9/13-15，北海道大，触媒学会　第132回討論会，一般
柿原聡太，比護拓馬，伊藤直樹，平野佑一朗，関根　泰 Ce系酸化物の酸化還元を用いたケミカルループによる逆水性ガスシフト反応 2023/9/13-15，北海道大，触媒学会　第132回討論会，一般
前田竜駒，三瓶大志，津田智広，水谷優太，比護拓馬，常木英昭，満留敬人，関根　泰 リン化鉄担持触媒を用いた電場印加により切替可能な低温アンモニア合成 2023/9/13-15，北海道大，触媒学会　第132回討論会，一般
三瓶大志，七種紘規，千島健伸，比護拓馬，田中　宗，矢山由洋，中村　誠，木村浩一，関根　泰 量子コンピューティング技術による触媒表面の吸着構造探索手法の開発 2023/9/13-15，北海道大，触媒学会　第132回討論会，一般

佐藤将希，渡辺光亮，比護拓馬，常木英昭，前田　駿，橋本国秀，関根　泰
水蒸気共存下での低温選択的エタン脱水素のための触媒開発
2023/9/13-15，北海道大，触媒学会　第132回討論会，一般

K. Kang, S. Kakihara, T. Higo, Y. Sekine
Efficient CO_2 conversion to CO by chemical looping over MGa_2O_x
2023/9/13-15，北海道大，触媒学会　第132回討論会，一般

秋山広夢，三瓶大志，山口正浩，高島千波，中井浩巳，小河脩平，上田忠治，関根　泰
ケギン型ポリオキソメタレートの外部刺激応答に対する理論化学的検討
2023/9/13-15，北海道大，触媒学会　第132回討論会，一般

Y. Sekine
Surface protonics promotes low temperature catalysis
2023/9/10，仙台，令和５年度化学系学協会東北大会および日本化学会東北支部80周年記念国際会議，依頼講演

関根　泰
二酸化炭素転換のための触媒・材料の放射光を用いた微細構造解析
2023/9/7-8，神戸，第20回 SPring-8 産業利用報告会，招待講演

関根　泰
カーボンニュートラル・GXとグリーン燃料，グリーンLPGの現状と未来
2023/8/8-9，福岡，第32回日本エネルギー学会大会，依頼講演

関根　泰
カーボンニュートラルとは
2023/8/1，大阪クボタ研究所講演会，招待講演

関根　泰
物質閉鎖系である地球上での物資・資源の変換・循環利用とその技術課題
2023/7/14，国立環境研究所－自動車工業会共同コンファレンス，招待講演

関根　泰
グリーンイノベーションプロジェクトにおける廃棄物・資源循環の方向性
2023/7/13，循環バリューチェーンコンソーシアム　第10回セミナー，依頼講演

関根　泰
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
2023/7/5，日本ゴム協会講演会，依頼講演

関根　泰
2050カーボンニュートラル実現に向けたこれからのエネルギーと物質
2023/6/22，大阪公立大人工光合成研究センター開所10周年記念講演会，招待講演

関根　泰
2050年カーボンニュートラルと高知県におけるグリーンLPG
2023/6/12-13，高知，産学連携学会　第21回大会，シンポジウム招待講演

関根　泰
物質閉鎖系である地球におけるCN/GXとエネルギー・化学分野の今後
2023/6/1，JACI 講演会，依頼講演

関根　泰
カーボンニュートラルに向けたエネルギートランジション・GXとLPGの今後
2023/5/25，アストモス企業内講演会，依頼講演

関根　泰
プラネタリーバウンダリーズとカーボンニュートラル
2023/5/19，クボタ企業講演会，依頼講演

R. Yamano, S. Ogo, T. Higo, Y. Sekine*
Electric-Field-Assisted Reverse Water-Gas Shift Reaction at Low Temperatures
2023/5/15-17，ソウル，The 19^{th} Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般

K. Kang, S. Kakihara, T. Higo, Y. Sekine*
Efficient CO_2 Conversion to CO by Chemical Looping over MGa_2O_4（M＝Ni, Cu, Co）Spinel
2023/5/15-17，ソウル，The 19^{th} Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般

Y. Ofuchi, S. Doi, K. Mitarai, K. Kawabe, Y. Sekine*
Ammonia Decomposition at Low Temperature using Ru/CeO_2 Catalyst in an Electric Field
2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般

J. Sasaki, K. Nagakawa, H. Sampei, N. Mori, T. Oyama, H. Sato, Y. Sekine*
Evaluating the Effects of OH-group on the Ni Surface on Low-Temperature Steam Reforming in an Electric Field
2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般

Y. Koshizuka, T. Matsuda, R. Ishibashi, H. Tsuneki, T. Norby, Y. Sekine*
Quantitative Investigation of CeO_2 Surface Proton Conduction in H_2 Atmosphere
2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般

K. Chishima, K. Saegusa, H. Sampei, K. Ito, K. Murakami, J. G. Seo, Y. Sekine*
Theoretical Investigation of Material Properties on CO_2 Capture by Applying Electric Field
2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般

H. Akiyama, H. Sampei, M. Yamaguchi, C. Takashima, H. Nakai, S. Ogo, T. Ueda, Y. Sekine*
Theoretical Investigation for Governing Factor in Protonation of Keggin-Type Polyoxometalates
2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般

H. Sampei, K. Saegusa, K. Chishima, T. Higo, S. Tanaka, Y. Yayama, M. Nakamura, K. Kimura, Y. Sekine*
Quantum Annealing Inspired Fast and Accurate Search for Multi-Molecular Adsorption Configurations
2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般

R. Maeda, H. Sampei, T. Tsuda, Y. Mizutani, T. Higo, H. Tsuneki, T. Mitsudome and Y. Sekine*
Electric Field-Assisted Low-Temperature Ammonia Synthesis over Iron Phosphide Catalyst
2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般

S. Kakihara, J. Makiura, T. Higo, N. Ito, Y. Hirano, Y. Sekine*
Reverse Water-Gas Shift Reaction via Chemical Looping on Co-In_2O_3
2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般

M. L. T. Trivino, Y. S. Kang, Y. Sekine, J. G. Seo*
CO_2 Sorption on Eutectic Mixture-Promoted Magnesium Oxide: Effects of Electric Field and Electrophoresis
2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般

M. Sato, K. Watanabe, T. Higo, H. Tsuneki, S. Maeda, K. Hashimoto, Y. Sekine*
Low Temperature Selective Ethane Dehydrogenation with Low Coke Formation
2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般

C. Ukai, A. Shigemoto, T. Higo, T. Uenishi, Y. Sekine*
Elucidation of the Mechanism of Low Temperature NOx Reduction in an Electric Field
2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般

関根　泰
ネガティブエミッションと農業の連携に関して
2023/5/15，経済産業省有識者会議，依頼講演

関根　泰
カーボンニュートラルに向けたエネルギートランジションとGX
2023/5/9，SSK講演会，招待講演

Y. Sekine
Surface protonics promotes heterogeneous catalysis
2023/4/19，台湾新竹講演会，招待講演

関根　泰
非在来型プロセスによる低温作動触媒とその応用
2023/4/11，つくば産総研講演会，招待講演

関根　泰
クリーンエネルギー戦略中間整理を踏まえたGXの実行推進と今後の方向性について
2023/4/11，JPI講演会，招待講演