

関根泰研究室

加圧メタン乾式改質の低温化と炭素析出の抑制

1. 緒 言

メタン乾式改質 (DRM) はメタン (CH_4) と二酸化炭素 (CO_2) から合成ガス (H_2+CO) を得る反応である。温室効果ガスであるメタンや二酸化炭素から有用な化学原料のである合成ガスを製造可能であり、特にバイオガスや発酵ガスの転換への応用が期待されている。工業化学プロセス上、ではこの反応は加圧条件でDRM反応を行うことが好ましい。しかし、従来の加圧DRM反応は一般に800℃程度の高圧条件が必要である上に、炭素析出による触媒の失活が課題であり、実用化に向けて更なる検討が必要である。本研究では、触媒の反応場に微弱な電流を印加する手法に注目した。電場の印加により、表面プロトンクスや格子酸素の活性化などによる従来の熱場のみの触媒反応とは異なるメカニズムの反応進行が示唆され、 CO_2 のメタネーション反応やアンモニア分解反応などの反応系で、反応の低温化や熱場の平衡転化率の打破など特異的な効果が報告されている[1][2]。本検討ではこの手法を加圧DRM反応に適用し、諸問題の解決に取り組んだ[3]。

2. 実験手法

触媒として、 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ に1 wt%のRuを担持した触媒 (Ru/LCO) を用いた。金属は含浸法により調製した後、水素雰囲気下で還元処理を行った。反応はステンレス製の固定床反応器で実施し、触媒量は300 mg、反応圧力は最大0.90 MPaとした。供給するガス組成は $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1:1:1$ とし、触媒層中央に挿入した電極へ直流電流を印加した。生成ガスはガスクロマトグラフィーおよび質量分析計を用いて分析した。触媒中の炭素の存在はラマン分光法により評価し、触媒構造および元素分布はFE-STEM-EDSにより観察した。また、触媒表面の化学状態はXPSにより解析した。加えて、触媒の反応機構の理解をするためにニューラルネットワークポテンシャル (NNP) を利用したDFT計算シミュレータであるmatlantis (v.4.0.0) [4] を利用し、触媒上での中間体の安定性および各素過程のエネルギー障壁を検討した。計算モデルではRu/LCOモデルを再現するために、LCOスラブモデルに対して、Ruのロッドを配置したRu/LCOロッドモデルを用いた。Ruの酸化状態の再現にはRuロッド上への酸素原子の吸着を、電場印加の効果に関しては、後述のプロトン供給の効果を再現するために、Ruロッド上に水素原子吸着を行った。

3. 実験結果および考察

図1に電場印加の有無および加圧の有無に応じた CH_4 の転化率および各温度における熱的な平衡転化率を示す。

電場を印加した条件では473 Kの低温条件でも CH_4 が顕

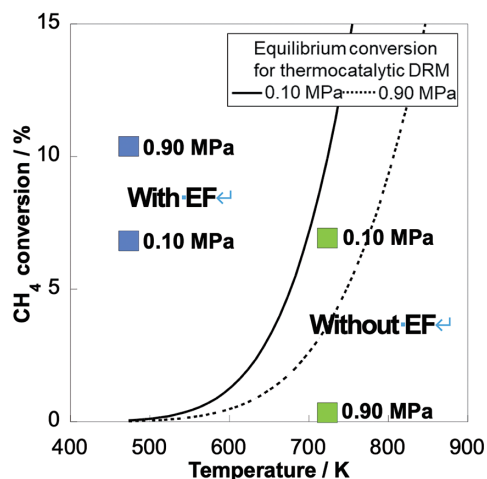


図1 電場印加の有無および加圧の有無に応じた CH_4 の転化率および各温度における熱的な平衡転化率

著に反応し、更に反応圧力を0.10 MPaから0.90 MPaへ上昇させると転化率が更に上昇した。一方で電場を印加しない熱場の触媒反応においては、加圧により触媒活性が低下する傾向が観察された。また、ラマンスペクトルでは約1400 cm^{-1} および1600 cm^{-1} 付近に観測される炭素のDおよびGバンドが電場印加条件ではほとんど検出されず、炭素関連種の生成が抑制されていることが確認された (図2)。

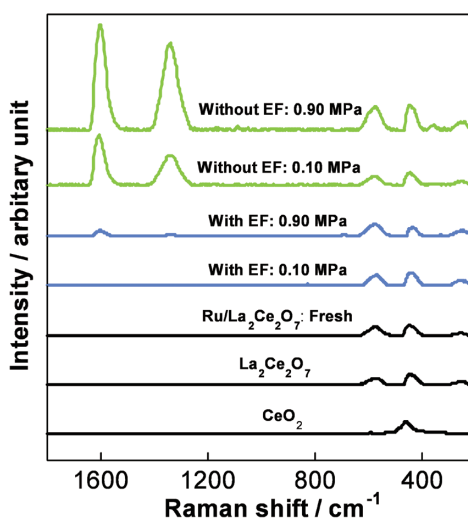


図2 電場印加時及び非印加時の活性試験後のラマンスペクトル

これらの結果は電場の印加により従来高温を必要としたDRM反応を低温で進行させるだけでなく、高圧条件において炭素析出を抑制できることを示している。そのメカニズム解明を目的として、更なる検討を行った。

まず、反応ガスとしてCH₄およびCO₂のみを交互に流下する切り替え試験を行った。電場を印加した場合はCH₄ガスのみを供給した後COが豊富に生じており、その生成挙動が変化したことが確認された。この結果は電場によりCH₄の寄与率が増加していることを示唆している。特にCH₄からCOに変換される際にはメタンの部分的な水素脱離と酸素原子の結合が重要であり、CH_xO種中間体の形成が示唆された。また、反応場における吸着種の種類および量を分析するため、反応場をドライアイスにより急冷し、TPDにより吸着種を分離する実験（コールドトラップ試験）を行った。その結果、電場印加においては、H₂由来のシグナル強度が増加し、電場印加時に豊富なプロトン供給が行われることが示された（図3）。

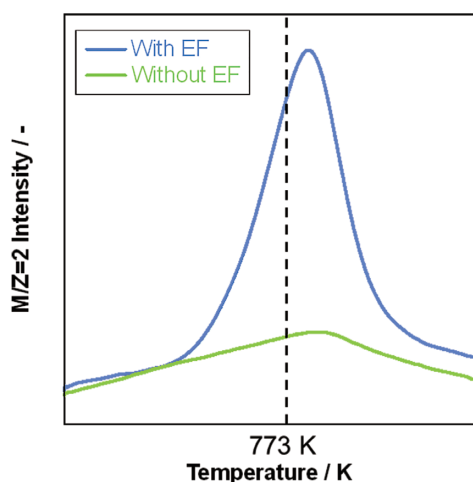


図3 電場印加時および非印加時のコールドトラップ試験において検出された質量分析計におけるm/Z=2のスペクトル

NNPを用いてRu/LCOロッドモデルにおけるCH₄の部分的な水素脱離と部分酸化により生じた中間体の安定性および反応障壁を検討した（図4）。その結果、CH₄の水素脱離が進行するほど、CH_xO種の安定性が向上することが分かった。したがって、CHO*種が安定な中間体であること

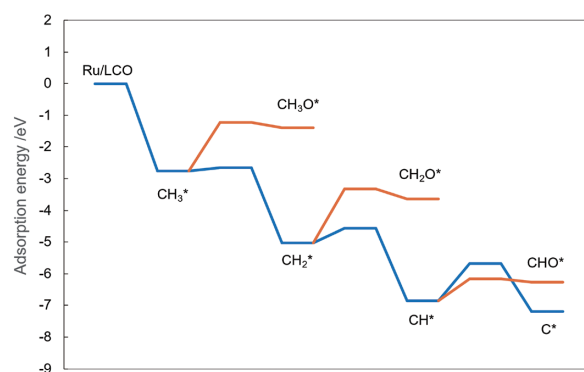


図4 Ru/LCOロッドモデルにおけるCH₄の部分的な水素脱離と部分酸化により生じた中間体の安定性および反応障壁

が示唆された。しかし、CHO*種中間体の安定性は単原子炭素（C*）と比較すると低い。これは通常の熱場において炭素析出が促進する理由であると考ええる。

更に反応経路を追跡し、C*に関係する二核吸着種の形成に関して更なる検討を行った。その結果C-Cの二核炭素の形成は活性化障壁、エネルギー共にCH*やCO*の形成よりも不安定であり、特にC*の周辺にC*とH*が存在する際にはCH*の形成が優先されることが分かった。更にロッド上の水素吸着量を変化させると、その量が増加するほど、CH*の形成が好ましいことが分かった。

以上の結果から、電場を印加することにより、反応場において豊富なプロトン源が供給され、それがC*のCH*再形成を促進していることが示唆された。これが見かけ上のCHO*種の形成を有利にし、炭素析出を抑制しているのだと考えられる。

4. 引用文献

- [1] Y. Ofuchi *et al.*, *Chemical Science*, 15 (2025) 16869-16878.
- [2] R. Yamano *et al.*, *RSC Advances*, 16 (2026) 10538-10548.
- [3] C. Sampson *et al.*, *ACS Catalysis*, 15 (2025) 12885-12896.
- [4] S. Takamoto *et al.*, *Nat. Commun.*, 13 (2022) 2991.

著書・論文

R. Yamano, T. Higo and Y. Sekine* Low-temperature CO₂ methanation over Ni catalysts supported on nanocrystalline CeO₂ in an electric field RSC Advances, 16, 10538-10548, 2026. DOI: 10.1039/D5RA08683C
M. Hayashi, H. Orii, Y. Ofuchi, K. Mitarai, T. Higo, Y. 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
H. Tedzuka, S. Ogo, T. Higo, Y. 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
K. Nomoto, H. Akiyama, Y. Sekine, H. Miura, T. Shishido High-Durability Metal-Doped Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts for Reforming of Model Biomethanol Chemistry Open, 2026. DOI: 10.1002/open.202600010
M. Inagaki, M. Lee, T. G. Kim, E. Kazuma, J. Jung, M. Trenary, Y. Sekine and Y. Kim Multimode vibrational activation and energy transfer in single-molecule CO hopping on Pd (111) Journal of Chemistry Physics, 163, 224707, 2025. DOI: 10.1063/5.0304429
H. Tedzuka, H. Saito, N. Matsumoto, M. Nagasaka, H. Sato, Y. Sekine, T. 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.jpclett.5c03159
T. Higo, K. Saegusa, S. Ishizaki, S. Kakihara, Y. Yayama, Y. Hirano and Y. 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
T. Masuda, T. Hikino, R. Umeda, A. Shimojima, Y. 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
H. Akiyama, K. Saegusa, H. Sampei, T. Higo, K. Maeda, T. Watanabe, S. Kado, H. Nakai, Y. 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
C. Sampson, T. Masuda, T. Horiguchi, S. Ichiguchi, H. Sampei, H. Matsubara, S. Itagaki, G. Inoue, and Y. 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
Y. Ofuchi, M. Hosokawa, N. Horie, S. Doi, S. Ogo, A. Onda, T. Hamaguchi, T. Saiki, and Y. 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
H. Sampei, T. Mizuguchi, K. Saegusa, M. Nakamura, K. Kimura, and Y. 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
K. Watanabe, T. Higo, K. Saegusa, S. Matsumoto, H. Sampei, Y. Isono, A. Shimojuku, H. Furusawa, and Y. 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

K. Kang, H. Sampei, Y. 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
A. Shigemoto*, Y. Sekine* Recent Advances in Low-Temperature Nitrogen Oxide Reduction: Effects of Electric Field Application Chemical Communications, 61, 1559-1573, 2025. doi: 10.1039/D4CC05135A
林 美桜, 関根 泰 電場印加触媒プロセスによる低温でのアンモニア分解 セラミックス, in press.
林 美桜, 関根 泰 2-4-5 アンモニア合成反応 Ru/CeO₂ 触媒ハンドブック, in press.
島 謙斗, 関根 泰 3-1-3 逆水性ガスシフト反応 / 高分散 Ru 触媒 触媒ハンドブック, in press.
伊野田優来, 関根 泰 4-1-7 電場印加触媒プロセスを用いた三元触媒反応 Pd/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 触媒ハンドブック, in press.
黒木啓介, 関根 泰 4-4-5 電場印加メタン燃焼 Pd/Ce_{0.25}Zr_{0.75}O₂ (CZO) 触媒ハンドブック, in press.
関根 泰 2-1-3 メタン電場改質用 Ni-YSZ 触媒 触媒ハンドブック, in press.
関根 泰 5-2-8 ケミカルルーピング型エタン脱水素 Ni-Cu-In₂O₃ 触媒ハンドブック, in press.
関根 泰 先端分野の動向 触媒年鑑2026, in press.
関根 泰, 室井高城 2025年度の海外の触媒技術動向 触媒年鑑2026, in press.
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.
関根 泰 二酸化炭素を高効率に転換するための触媒と材料の開拓 セラミックス, 60, 4, 2025.

講演・発表

関根 泰 カーボンニュートラルアップデート [依頼講演] 2026/3/27 企業内講演会
関根 泰 [依頼講演] 2026/2/20 京都 精製パネル討論会
関根 泰 グリーンLPGで高知をすみずみまで元気に [依頼講演] 2026/2/5 高知県庁講演会

関根 泰 カーボンニュートラルの現状 [依頼講演] 2026/1/26 企業内講演会
関根 泰 二酸化炭素の触媒的転換と地下反応への期待 [依頼講演] 2026/1/23 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
関根 泰 カーボンニュートラルの今後の方向性などについて [依頼講演] 2026/1/8 高知大学講演会
関根 泰 評価者の視点から見た挑戦 [依頼講演] 2025/12/9 早大講演会
関根 泰 トランジション期におけるエネルギー動向 [基調講演] 2025/11/19 大阪 DaigasGroup 講演会
関根 泰 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 [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
関根 泰 パネル講演 [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 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 [基調講演] 2025/11/11 京都堀場製作所 HORIBA カーボンニュートラルセミナー 2025
関根 泰 Carbon dioxide conversion in an electric field at lower temperatures [Keynote 講演] 2025/11/2-4 台北 JST RETR9-TJSReC2 Symposium
関根 泰 Carbon dioxide conversion at lower temperatures using non-conventional process [依頼講演] 2025/10/28-29 ソウル Asian Symposium on Carbon Neutrality 2025
Y. Sekine Carbon dioxide conversion to carbon monoxide at lower temperatures [依頼講演] 2025/10/17 東北大 Colloquium for Innovative Catalysis by Leading Scientists in Asia
関根 泰 [パネラー] 2025/10/10 大阪万博 「2050年の社会とエネルギーの姿」にて山之内すす氏と共にパネラー
関根 泰 CNとプラネタリーバウンダリーと窒素循環, そして農業 [依頼講演] 2025/9/19 企業内講演会
関根 泰 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 [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
Y. Sekine Hydrogen production by NH3 decomposition at low temperatures assisted by surface protonics [学会] 2025/8/31-9/5 ノルウェートロンハイム EuropaCat 2025 - 16th European Congress on Catalysis Oral
K. Watanabe, T. Higo, K. Saegusa, S. Matsumoto, H. Sampei, Y. Isono, A. Shimojuku, H. Furusawa, Y. Sekine Ethylene production and CO2 splitting via a chemical looping system utilizing lattice oxygen of redox-enhanced In2O3
T. Higo, Y. Sekine CO2 conversion via reverse water gas shift chemical looping using indium-based oxide Poster
H. Sampei, K. Saegusa, K. Chishima, T. Higo, S. Tanaka, Y. Yayama, M. Nakamura, K. Kimura, Y. Sekine Accurate high-coverage surface modelling with annealing technology

K. Saegusa, K. Chishima, H. Sampei, J. G. Seo, Y. Sekine Electric Field-Controlled CO ₂ Capture on Doped-CeO ₂
K. Chishima, T. Masuda, H. Sampei, K. Saegusa, S. Hattori, Y. Sekine Efficient search for acetic acid synthesis pathway based on the bond disconnection process on Rh surface and Rh/metal oxide interface
H. Akiyama, K. Saegusa, H. Sampei, K. Maeda, T. Watanabe, S. Kado, H. Nakai, Y. Sekine Role of Strong Metal-Support Interaction in the Selective Hydrogenation of 4-Chloronitrobenzene
T. Masuda, T. Hikino, R. Umeda, A. Shimojima, Y. Sekine On-site reduction of Au ³⁺ ions and enhanced confinement effect of Au particles using novel porous support with abundant hydrosilyl groups
Y. Inoda, A. Shigemoto, C. Ukai, T. Higo, K. Oka, Y. Sekine NO _x -storage-reduction process in an electric field at low temperatures
Y. Sekine Low-temperature catalysis for environmental applications in an electric field [学会] 2025/8/4-7 シンガポール The 10th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-10) Invited
T. Higo, J. Makiura, S. Kakihara, Y. Hirano, N. Ito, Y. Sato, Y. Sekine CO production from CO ₂ by reverse water-gas shift chemical looping using cobalt-modified indium oxide Oral
H. Sampei, K. Saegusa, K. Chishima, T. Higo, S. Tanaka, Y. Yayama, M. Nakamura, K. Kimura, Y. Sekine Fast search of stable molecular arrangement by the annealing technique
K. Watanabe, T. Higo, K. Saegusa, S. Matsumoto, H. Sampei, Y. Isono, A. Shimojuku, H. Furusawa, and Y. Sekine Chemical looping oxidative dehydrogenation of ethane combined with CO ₂ splitting on promoted In ₂ O ₃ oxygen carrier
T. Masuda, T. Hikino, R. Umeda, A. Shimojima, Y. Sekine Cage-siloxane-based porous supports functionalized with metal-reducing groups into the entire framework
M. Hayashi, Y. Ofuchi, K. Mitarai, S. Doi, K. Saegusa, H. Sampei, T. Higo, and Y. Sekine Hydrogen production by NH ₃ decomposition at low temperatures assisted by surface protonics
T. Mizuguchi, H. Sampei, M. Nakamura, K. Kimura, and Y. Sekine Multidimensional Quantum Fourier Transform for Nanosheet Material Evaluation by Electron Microscopy Poster
R. Nakayama, R. Maeda, H. Sampei, Y. Koshizuka, T. Higo, Y. Bando, T. Komanoya, Y. Nakahara, Y. Sekine Effect of CeO ₂ Support with Controlled Crystallinity on the Ammonia Synthesis Reaction in an Electric Field
K. Kuroki, K. Sugiura, T. Higo, N. Matsumoto, H. Tedzuka, Y. Sekine Lean and humid methane combustion at low temperatures using Pd/CZO catalysts in an electric field
K. Shima, R. Yamano, S. Ogo, T. Higo, and Y. Sekine Non-conventional low-temperature reverse water gas shift reaction over highly dispersed Ru catalysts in an electric field
T. Ikeda, K. Saegusa, Y. Sekine Controlling CO ₂ capture ability by an electric field over CeO ₂
関根 泰 カーボンニュートラルの国内外動向 [依頼講演] 2025/7/28 企業内講演会
関根 泰 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 [依頼講演] 2025/7/10 企業内講演会
Y. Sekine Low-temperature catalytic chemical looping dry-reforming of methane [講演] 2025/6/23-27 ポルトガル 25nd ICCDU
Y. Sekine Effective conversion of CO ₂ at lower temperatures in an electric field [学会] 2025/6/2-5 イタリア 13th International Conference on Environmental Catalysis

Y. Inoda, A. Shigemoto, C. Ukai, T. Higo, K. Oka, Y. Sekine NO _x storage and reduction system with an electric field at low temperature
K. Chishima, T. Masuda, H. Sampei, K. Saegusa, S. Hattori, Y. Sekine Efficient search for acetic acid synthesis pathway based on the bond disconnection process on Rh surface and Rh/metal oxide interface
K. Watanabe, T. Higo, K. Saegusa, S. Matsumoto, H. Sampei, Y. Isono, A. Shimojuku, H. Furusawa, Y. Sekine Oxidative dehydrogenation of ethane combined with CO ₂ splitting via chemical looping technique utilising redox of In ₂ O ₃
K. Saegusa, T. Higo, S. Ishizaki, S. Kakihara, H. Sampei, Y. Sekine Theoretical Design of CeO ₂ -Based Materials for Enhanced RWGS-CL Performance
T. Higo, A. Shigemoto, Y. Inoda, C. Ukai, K. Mitarai, Y. Sekine N ₂ O decomposition using an electric-field-assisted catalysis at low temperatures
関根 泰 エネルギー・環境問題とカーボンニュートラル [依頼講演] 2025/6/3 JEMIMA (日本電気計測器工業会) 講演会
関根 泰 カーボンニュートラル動向 [依頼講演] 2025/5/26 企業内講演会
K. Chishima, T. Masuda, H. Sampei, K. Saegusa, S. Hattori, Y. Yayama, Y. Sekine Efficient Acetic Acid Synthesis Pathway Exploration on Rh Surface and Rh/Metal Oxide Interface [学会] 2025/5/19-23 米子 The 20th Japan-Korea Symposium on Catalysis
Y. Inoda, A. Shigemoto, C. Ukai, T. Higo, K. Oka, Y. Sekine NO _x Storage and Reduction System with an Electric Field under Lean Burn Conditions
T. Masuda, T. Hikino, R. Umeda, A. Shimojima, Y. Sekine Confinement of Au Nanoparticles in Cage-Siloxane-based Porous Materials via Onsite Reduction
H. Akiyama, K. Saegusa, H. Sampei, K. Maeda, T. Watanabe, S. Kado, H. Nakai, Y. Sekine Selective Hydrogenation of 4-Chloronitrobenzene Using Strong Metal-Support Interaction
M. Hayashi, Y. Ofuchi, S. Doi, K. Mitarai, K. Kawabe, Y. Sekine Hydrogen Production by NH ₃ Decomposition at Low Temperatures Using the Electric Field Catalysis
C. U. Lee, B. Koo, Y. Sekine, J. G. Seo NH ₃ Decomposition Reaction on the Ni, and Ru-exsolved Catalysts
N. Kayama, K. Kang, T. Higo, C. Sampson, Y. Sekine Syngas Production via Chemical Looping Dry Reforming of Methane over Ru/La ₂ Ce ₂ O ₇ at Low Temperature
K. Watanabe, T. Higo, K. Saegusa, S. Matsumoto, H. Sampei, Y. Isono, A. Shimojuku, H. Furusawa, Y. Sekine Utilization of In ₂ O ₃ Bulk Redox for Ethylene Formation Combined with CO ₂ Splitting via Chemical Looping
K. Saegusa, H. Sampei, K. Chishima, T. Higo, M. Nakamura, K. Kimura, Y. Sekine Quantum Annealing Boosts Prediction of High-coverage Adsorption on the Catalyst Surface
J. G. Seo, Y. S. Kang, N. C. Arriola Jr., Y. Sekine Reactive Capture and Conversion of CO ₂ under Electric Field
T. Higo, A. Shigemoto, C. Ukai, Y. Inoda, K. Mitarai, Y. Sekine Low-temperature N ₂ O Decomposition on Rh ₂ O ₃ Catalyst in an Electric-field
T. Masuda, T. Hikino, R. Umeda, A. Shimojima, Y. Sekine Incorporation of highly dispersed Au nanoparticles within the porous cage siloxane-based materials [学会] 2025/5/11-14 スペイン International Conference Gold 2025
Y. Sekine Green-Sustainable Chemistry, Energy and Environment [依頼講演] 2025/4/29 ソウル 梨花女子大講演会
Y. Sekine Heterogeneous catalytic hydrogen production and CO ₂ conversion at lower temperatures [依頼講演] 2025/4/28 ソウル Hanyang大講演会