

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26289306

研究課題名(和文)非ファラデー系電場触媒反応による低温での水素製造

研究課題名(英文)Hydrogen Production by Non-Faradaic catalytic reaction at low temperature

研究代表者

関根 泰 (SEKINE, YASUSHI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：20302771

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,900,000円

研究成果の概要(和文)：半導体担体を用いた触媒に電場を印加すると低温でも高い活性を示すことを見出した。印加時に発現していると考えられるプロトン伝導を詳細に検討するため、operando FT-IRによって表面プロトニクスを直接観察し、交流インピーダンス法により表面のみの伝導率を抽出し、その温度依存性を水の有無で測定することで伝導のみかけ活性化エネルギーを算出し、伝導機構の検討を行った。その結果、電場印加によるメタン水蒸気改質の活性向上においては、メタンの解離吸着が促進されていることがわかった。また、同位体を用いた試験の結果、逆同位体効果が観測され、CH₄の解離が本系に特有な機構で進行していることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We found that catalytic reactions can be promoted by application of an electric field using a semiconductor support even at low temperature. In order to investigate the proton conduction which is considered to be occurring during the application of electric field, we observed the catalyst surface directly by operando FT-IR, and monitored the conductivity of the surface by the AC impedance method. Apparent activation energy was calculated and conduction mechanism was investigated. As a result, it was found that dissociative adsorption of methane was promoted in improving the activity of methane steam reforming by applying an electric field. In addition, as a result of the test using isotope, the inverse isotope effect was observed, and it became clear that dissociation of CH₄ is proceeded by a novel reaction mechanism.

研究分野：触媒化学

キーワード：表面プロトニクス 電場触媒反応 交流インピーダンス測定

1. 研究開始当初の背景

次世代の2次エネルギーとして水素が注目される。水素製造において、天然ガスの水蒸気改質法が製造コストの点で優れており世界の主流となっている。天然ガスの主成分であるメタンは、埋蔵量の分布は広く存在しており地政学的リスクが少なく供給安定性に優れる。さらに、近年では米国においての非在来型天然ガス的一种であるシェールガスの台頭により、天然ガスの可採年数は少なくとも160年と言われる。水蒸気改質反応では、炭化水素と水蒸気から合成ガス(COとH₂)が得られ、水性ガスシフト反応と併用することで水素の純度を高めることが可能となる。しかし、水蒸気改質反応は大きな吸熱反応($\Delta H > 0$)であり熱力学的平衡制約により、高い転化率を達成するためには973 K以上の高温が必要となる。この厳しい反応条件ゆえに、触媒や反応装置の耐熱性、安定性の問題や多段の熱交換器が必要である、等の欠点を抱えている。我々は、水素製造の主流であるメタンの水蒸気改質に、非在来型プロセスである電場触媒反応を適用すると、反応の低温化かつ高活性化が可能であることを見出した。

2. 研究の目的

これまでの研究で、CeO₂やCe_{1-x}Zr_xO₂を担体としたM/CeO₂, M/Ce_{1-x}Zr_xO₂系触媒(M = Pd, Pt, Rh)において、従来では反応が進行し得ない低温域でも活性が発現することを見出した。本系の活性は電気的因子である電流や電力に依存することがわかっている他、反応時の電流電圧特性がオーム則に反する挙動を示すこともわかっている。そこでその反応メカニズムを詳細に解析しプロセスをより良いものにするを狙った。

3. 研究の方法

Operando FTIR測定は赤外分光装置(日本分光 FT/IR - 6200)を用い、拡散反射(DRIFTS)法により行った。分解能を2 cm⁻¹、積算回数を50回とし検出器にはMCT-Mを用い、窓枠には耐水性に優れたZnSeを用いた。触媒には整粒した各種触媒を約80 mgを用いセル内にセットした。交流インピーダンス測定は固定床常圧流通式反応器を用いて行った。サンプルは成型したdiscにAu電極を接触させて1173 K、10 min保持することで塗布したものをを用いた。表面の抵抗成分を抽出することを目的としたため、表面に2点接触させ、広がり抵抗法より伝導率を算出した。測定周波数範囲を10⁻¹ - 10⁶ Hzとし、反応ガスの全流量を50 SCCMに合わせ、反応ガス組成はArのみ、Ar : H₂O = 1 : 4をベースとし、温度を723 - 973 Kで行った。

4. 研究成果

最初にPd/CeO₂を用いて速度論的条件において分圧変化試験を行った。この結果、通常の熱触媒反応においては、メタン、水分圧に

約0.25の反応次数を取り、両者に概ね同依存であることがわかった。それに対して電場触媒反応における反応次数は、熱触媒反応に比べ水分圧の次数が大きく、水分圧依存性が大幅に増加していることがわかった。この結果より、電場触媒反応によるメタン水蒸気改質では水が活性化されることが重要であり、反応速度がこの活性化に大きく影響を受けていると考えられる。

Table 1 Reaction orders at several temperatures

Temp. / K	Steam Reforming			Electroreforming		
	Conv. / %	α	β	Conv. / %	α	β
473	-	-	-	6.5	0.31	0.77
623	3.5	0.32	0.31	15.5	0.20	0.89
673	7.3	0.23	0.25	21.8	0.17	1.06
723	13.6	0.27	0.23	24.9	0.17	1.11

熱触媒反応及び電場触媒反応についてArrhenius plotを作成し見かけ活性化エネルギーを算出した。Fig. 1に示すように、熱触媒反応においては、活性化エネルギーが54.6 kJ mol⁻¹と算出された。一方、電場印加時では低温域(< 623 K)において16.1 kJ mol⁻¹と通常の熱触媒反応より低い値が算出され、異なる反応パスの存在が示唆された。

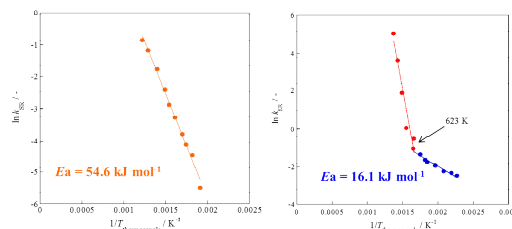


Fig.1 Arrhenius plots for both reactions.

低温において特異的な挙動を示すことから、低温有利な因子として吸着に注目し、operando FTIR測定を行った。その結果、Fig. 2に示すように、電場印加時のスペクトルにおいて、水の回転に伴いプロトンがホッピングするGrotthuss機構によるプロトン伝導の発現時に特異的に観測される、水の束縛回転に由来するピーク(850 cm⁻¹)が検出された。このことから、電場印加時に触媒表面においてGrotthuss機構によるプロトン伝導が発現していることが示された。

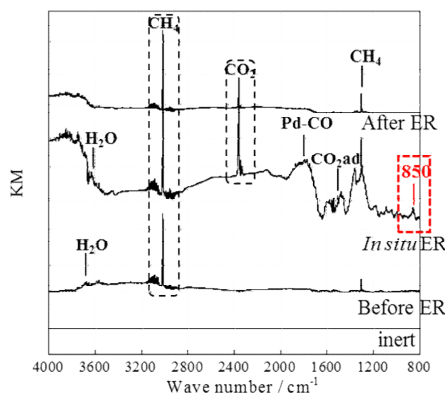


Fig. 2 Operando FT-IR spectra in EF.

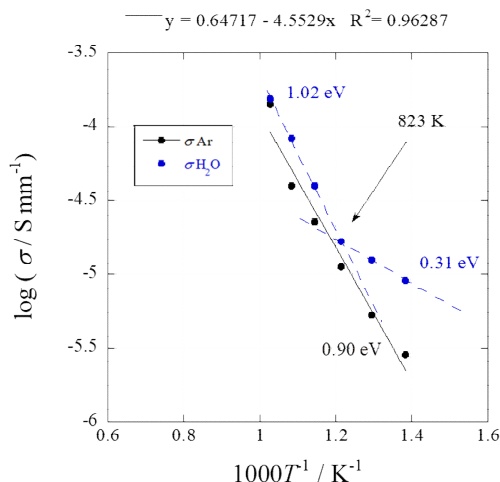


Fig. 3 Surface impedance of CeO_2 .

次にセリアを用いて反応雰囲気での表面インピーダンスを測定した。Fig. 3に示す通り、823 Kより低温域では H_2O を導入した存在下において H_2O 非存在下よりも伝導率が大きく、 H_2O 存在下に特有な伝導機構の存在が示唆された。 H_2O 存在下かつ 823 K 以下で伝導の見かけ活性化エネルギー E_a の低い特異的な伝導機構が発現していることがわかった。吸着は低温で有利であり、この低温域でのみ発現する特異的な伝導機構は、吸着水を介した *Grotthuss* 機構による表面プロトン伝導であると考えられる。特異的な伝導機構が発現している低温域において、伝導率の表面成分の H_2O 分圧依存性を検討した結果、 H_2O 分圧 < 10 %の領域では伝導率は H_2O 分圧に対して線形的に変化し、 H_2O の吸着量の増加に伴いより活性化エネルギーの低い伝導パスが形成されている事を見出した。また、 H_2O 分圧 > 10 %の領域では伝導率は一定の値をとった。これは、 H_2O 分圧が 10 %以上であれば、 CeO_2 表面に H_2O が十分量吸着している（吸着 H_2O 分子同士の距離が十分近い）ということを示している。これらの結果も、低温域における吸着水を介した *Grotthuss* 機構による表面プロトン伝導の存在を支持している。

これらより、電場中では、表面をプロトンがホッピングするメカニズムにより、低温での水蒸気改質が促進されていることを見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件)

1. S. Ogo, Y. Sekine*, Catalytic reaction assisted by plasma or electric field, *The Chemical Record*, 17(8), 726-738, 2017. 査読有
[doi: 10.1002/tcr.201600127](https://doi.org/10.1002/tcr.201600127)
2. T. Oguri, K. Sugiura, T. Yabe, S. Ogo, Y. Sekine*, Combustion suppression in tri-reforming of methane over Ni supported catalysts at low temperatures in electric field, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 60(5), 232-240, 2017. 査読有
[doi: 10.1627/jpi.60.232](https://doi.org/10.1627/jpi.60.232)
3. T. Yabe, Y. Kamite, K. Sugiura, S. Ogo, Y. Sekine*, Low-temperature oxidative coupling of methane in an electric field using carbon dioxide over Ca-doped LaAlO_3 perovskite oxide catalysts, *J. CO₂ Utilization*, 30, 156-162, 2017. 査読有
[doi: 10.1016/j.jcou.2017.05.001](https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.05.001)
4. T. Yabe, K. Mitarai, K. Oshima, S. Ogo, Y. Sekine*, Low-temperature dry reforming of methane to produce syngas in an electric field over La-doped Ni/ ZrO_2 catalysts, *Fuel Processing Technology*, 158, 96-103, 2017. 査読有
[doi: 10.1016/j.fuproc.2016.11.013](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.11.013)
5. K. Mukawa, N. Oyama, T. Shinmi, Y. Sekine*, Nano-structural control of the formation of carbon particles by application of a moderate electric field, *Chem. Lett.*, 46(1), 19-21, 2017. 査読有
[doi: 10.1246/cl.160824](https://doi.org/10.1246/cl.160824)
6. R. Manabe, S. Okada, R. Inagaki, K. Oshima, S. Ogo, Y. Sekine*, Surface protonics promotes catalysis, *Scientific Reports*, 6, 38007, 2016. 査読有
[doi: 10.1038/srep38007](https://doi.org/10.1038/srep38007)
7. Y. Sekine*, K. Yamagishi, Y. Nogami, R. Manabe, K. Oshima, S. Ogo, Low temperature catalytic water gas shift in an electric field, *Catal. Lett.*, 146(8), 1423-1428, 2016. 査読有
[doi: 10.1007/s10562-016-1765-y](https://doi.org/10.1007/s10562-016-1765-y)
8. K. Mukawa, N. Oyama, T. Shinmi, Y. Sekine*, Free-surfactant synthesis of graphene-layered carbon composite and its utilization for electrocatalysis, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 89, 892-898, 2016. 査読有
[doi: 10.1246/bcsj.20160137](https://doi.org/10.1246/bcsj.20160137)
9. K. Sugiura, S. Ogo*, K. Iwasaki, T. Yabe, Y. Sekine, Low-temperature catalytic oxidative coupling of methane in an electric field over a Ce-W-O catalyst system, *Scientific Reports*, 6, 25154, 2016. 査読有
[doi: 10.1038/srep25154](https://doi.org/10.1038/srep25154)
10. S. Sakurai, S. Ogo*, Y. Sekine, Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Pt/ CeO_2 catalyst in electric field at low temperature, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 59(5), 174-183, 2016. 査読有
[doi: 10.1627/jpi.59.174](https://doi.org/10.1627/jpi.59.174)
11. K. Mukawa, N. Oyama, H. Ando, T. Sugiyama, S. Ogo, Y. Sekine*, Synthesis of stable anisotropic carbon particle aggregates covered by surface nano-graphitic sheets, *CARBON*, 88, 33-41, 2015. 査読有
[doi: 10.1016/j.carbon.2015.02.067](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.02.067)
12. K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Nogami, R. Manabe, S. Ogo, Y. Sekine*, Low

temperature catalytic reverse water gas shift reaction assisted by an electric field, *Catal. Today*, 232, 27-32, 2014. 査読有
[doi:10.1016/j.cattod.2013.11.035](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.035)

〔学会発表〕(計 26 件)

- 2017/3/21-22 首都大学東京 第 119 回触媒討論会, 電場触媒反応による低温メタン水蒸気改質の検討, 稲垣玲於奈・岡田篤樹・真鍋 亮・小河脩平・関根 泰
- 2016/12/5-7 名古屋国際会議場 第42回固体イオニクス討論会, 表面プロトニクスによる低温でのメタン水蒸気改質, 真鍋 亮、岡田篤樹、稲垣玲於奈、小河脩平、関根 泰
- 2016/11/25 東京本郷 触媒学会水素シンポジウム依頼講演, 水素をつくるこれまでとこれから, 関根 泰
- 2016/11/17-18 京都 石油学会第46回石油・石油化学討論会, 電場触媒反応を用いたメタン水蒸気改質における電場印加効果の検討, 稲垣 玲於奈・岡田 篤樹・真鍋 亮・小河 脩平・関根 泰
- 2016/9/21-23 岩手大 第118回触媒学会討論会, 電場触媒反応によるメタン水蒸気改質の電場印加効果の解明, 岡田篤樹・稲垣玲於奈・真鍋 亮・小河脩平・関根 泰
- 2016/7/10-13 オーストラリア 9th International Conference on Environmental Catalysis, Low temperature hydrogen production by catalytic steam reforming of methane over Pd/CeO₂ in an electric field Shigeki Okada, Ryo Manabe, Yusuke Sasaki, Shuhei Ogo, [Yasushi Sekine](#)
- 2016/6/5-9 ノルウェー Natural Gas Conversion Symposium 11, Catalytic Methane Steam Reforming at Low Temperature over Pd/CeO₂ in an Electric Field, R. Manabe, S. Okada, S. Ogo, [Y. Sekine](#)
- 2016/5/24 東京 石油学会第65回研究発表会, Pt 担持触媒を用いた低温電場触媒反応によるエタノール水蒸気改質, 綱島尚也、桜井沙織、小河脩平、関根 泰
- 2015/12/03-04 東京 水素エネルギー協会 (HESS) 大会, 電場触媒反応を適用したエタノール水蒸気改質による水素製造, 綱島尚也、桜井沙織、小河脩平、関根 泰
- 2015/11/25-27 札幌 固体イオニクス学会討論会, 電場を印加した低温メタン水蒸気改質における表面イオン伝導機構の検討, 真鍋 亮・岡田篤樹・小河脩平・関根 泰
- 2015/11/05-06 名古屋 石油学会第45回石油・石油化学討論会, 水性ガスシフト反応における電場印加効果, 山岸弘大・池田智博・大島一真・小河脩平・関根 泰, 白金触媒を用いた低温電場中でのエタノール水蒸気改質
- 2015/9/16-18 三重 触媒学会第116回触媒討論会, *in-situ* IR 測定によるメタン水蒸気改質への電場印加効果の検討, 岡田篤樹・真鍋 亮・小河脩平・関根 泰
- 同 低温でのメタン水蒸気改質における電場印加効果, 大島一真・真鍋 亮・佐々木悠介・岡田篤樹・関根 泰
- 2015/9/6-11 イタリア Third International Conference CATALYSIS FOR RENEWABLE SOURCES: FUEL, ENERGY, CHEMICALS, Effect of Electric Field on Catalytic Methane Steam Reforming at Low Temperature over Pd/CeO₂, Ryo Manabe, Yusuke Sasaki, Shigeki Okada, Kazumasa Oshima, Shuhei Ogo, [Yasushi Sekine](#)
- 2015/9/9 札幌 化学工学会 依頼講演, 水素製造と利用の技術の現状と今後, 関根 泰
- 2015/8/5-7 群馬 触媒学会依頼講演, 非在来型触媒プロセスによるメタン転換と水素製造, 関根 泰
- 2015/5/27 東京 石油学会第64回研究発表会, 電場触媒反応による低温エタノール水蒸気改質, 小河脩平、桜井沙織、関根 泰
- 同 電場触媒反応によるメタン水蒸気改質の *in-situ* IR 解析, 岡田篤樹、真鍋 亮、佐々木悠介、大島一真、小河脩平、関根 泰
- 2015/5/26-28 韓国釜山 15th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Effect of Electric Field on Catalytic Methane Steam Reforming at Low Temperature over Pd/CeO₂, Ryo Manabe, Yusuke Sasaki, Shigeki Okada, Kazumasa Oshima, Shuhei Ogo, [Yasushi Sekine](#)
- 2015/3/23-24 東京成蹊大 触媒学会第115回討論会, 電場触媒反応を用いたエタノール水蒸気改質による水素製造, 桜井沙織、小河脩平、関根 泰
- 2014/11/25-26 東大生産研 水素エネルギー協会大会, 電場触媒反応によるメタン水蒸気改質による低温での水素製造 岡田篤樹・真鍋 亮・佐々木悠介・大島一真・小河脩平・関根 泰
- 2014/10/16-17 北海道旭川 石油学会第44回石油・石油化学討論会, 電場中でのエタノールの水蒸気改質における触媒構造と活性・選択性, 桜井沙織・大島一真・山岸弘大・小河脩平・関根 泰
- 2014/9/25-27 広島 触媒学会第114回触媒討論会, 低温での電場触媒反応によるメタン水蒸気改質の *in-situ* IR 解析, 真鍋 亮・佐々木悠介・大島一真・小河脩平・関根 泰
- 2014/8 米国サンフランシスコ アメリカ

化学会, Catalytic methane steam reforming in an electric field at low temperature, Ryo Manabe, Kazumasa Oshima, Yusuke Sasaki, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine

25. 2014/05/30 東工大 日本電磁波エネルギー応用学会講演会依頼講演, プラズマ・電場を利用した化学反応の学理と応用, 関根 泰
26. 2014/5/28 船堀 石油学会第63回研究発表会, 佐々木悠介・真鍋 亮・大島一真・小河脩平・関根 泰

〔図書〕(計15件)

1. 村上 洸太、関根 泰, 表面プロトニクスによる低温アンモニア合成, *ファインケミカル*, 12, 15-22, 2017.
2. 小河 脩平、佐藤 綾香、矢部 智宏、関根 泰, メタンと空気から低温で C2 炭化水素を作り出す, *触媒*, 59(6), 319-324, 2017.
3. 真鍋 亮、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, *クリーンエネルギー*, 11, 46-51, 2017.
4. 矢部 智宏、関根 泰, 中低温域で作動する固体イオニクス材料と触媒反応, *化学*, 72(8), 70-71, 2017.
5. 真鍋 亮、関根 泰, 電場を利用した化学反応, *現代化学*, 553, 20-24, 2017.
6. 比護拓馬、小河脩平、関根 泰, 再生可能資源からの水素製造, *再生可能エネルギーを用いた水素製造*, S&T 出版, 165-172, 2016.
7. 関根 泰, 水素製造技術の現状と今後, *ケミカルエンジニアリング*, 5, 309-313, 2016.
8. 矢部智宏、小河脩平、関根 泰, 電場印加触媒反応によるメタンと二酸化炭素からの C₂ 炭化水素の合成, *二酸化炭素を用いた化学品製造技術*, S&T 出版, 15-22, 2016.
9. 矢部智宏、斎藤 晃、小河脩平、関根 泰, メタン転換・C1 化学におけるゼオライト, *ナノ空間材料*, 第3章8節, エヌ・ティエー・エス, 288-295, 2016.
10. 矢部智宏、小河脩平、関根 泰, メタンの酸化的カップリング, *ファインケミカル*, 8, 44, 5-9, 2015
11. 関根 泰, 資源エネルギーと触媒技術の展望, *触媒技術の動向と展望 2015 触媒学会刊*, 256-259, 2015
12. 関根 泰, シェールガスをはじめとする非在来型化石資源と今後のエネルギー・化学, *水素エネルギーシステム*, 水素エネルギー協会, 39, 2, 116-121, 2014.
13. 矢部智宏、真鍋 亮、関根 泰, 第4編 第1章 シェール革命による石油化学原料生産への影響と今後の展望, *シェールガス～開発・生産と石油化学～*, NTS, 229-240, 2014.

14. 大島一真、関根 泰, 電場中での天然ガスからの低温水素製造用触媒, *触媒技術の動向と展望 「3-8節・先端分野」*, 触媒学会, 75-84, 2014.
15. 関根 泰, 非在来型触媒反応での水素製造, *クリーンエネルギー*, 41-46, 5, 2014.

〔産業財産権〕なし

〔その他〕
ホームページ等

<http://www.f.waseda.jp/ysekine>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

早稲田大学・理工学術院・教授

関根 泰 (Yasushi SEKINE)

研究者番号: 20302771