



第10回SPring-8グリーンサステナブルケミストリー研究会/  
第64回SPring-8先端利用技術ワークショップ  
「環境・エネルギー関連触媒および燃料電池開発の最前線」  
表面プロトニクスを活かした電場中での低温触媒反応の学理と応用  
2021年12月3日



2021/3 RSCイギリス王立化学会 フェロー  
2020/4 文部科学大臣表彰 科学技術賞 受賞  
2019/1 日本化学会 学術賞受賞  
早大の次代中核研究者に選定

産業構造審議会グリーンイノベ部会委員・WG  
グリーンイノベ戦略会議議員・WG座長  
JSTフェロー  
Elsevier “Fuel”誌 編集責任者  
JSTさきがけ「反応制御」領域総括  
NEDO未踏チャレンジ2050 領域総括  
国際天然ガス転換会議 日本代表  
日本学術会議 特任連携会員



- 非在来型触媒プロセスとしての表面プロトニクス
  - 電場印加表面プロトニクスによる低温触媒プロセス
    - 二酸化炭素再資源化
    - アンモニア合成
  - 電場を印加した低温排気ガス浄化触媒プロセス



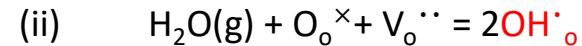
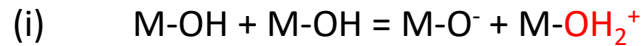
- 非在来型触媒プロセスとしての表面プロトニクス
  - 電場印加表面プロトニクスによる低温触媒プロセス
    - 二酸化炭素再資源化
    - アンモニア合成
  - 電場を印加した低温排気ガス浄化触媒プロセス



## 表面プロトニクス … 固体電解質表面でのプロトン伝導

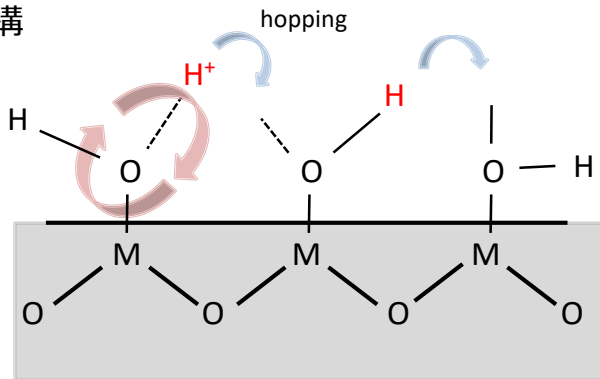
### ○含水系の表面プロトニクス

✓ 固体電解質表面の(i)酸塩基特性と(ii)欠陥化学由来のプロトンが、吸着水を介して輸送される

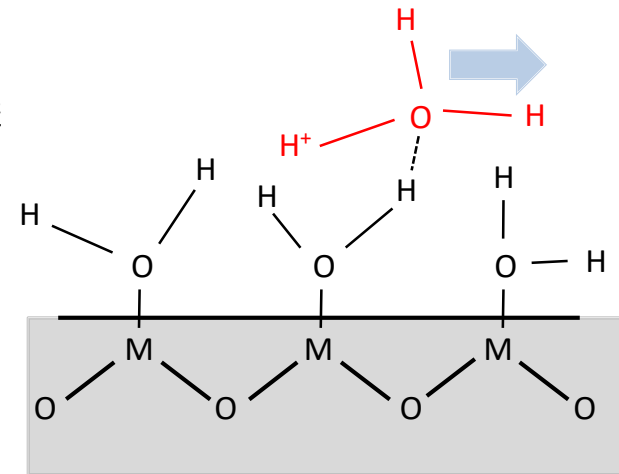


✓ プロトンの輸送機構はGrotthuss機構とVehicle機構

Grotthuss機構  
( $< 0.5$  eV)

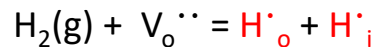


Vehicle機構  
( $< 1.0$  eV)



### ○非含水系の表面プロトニクス

✓ 供給中の  $H_2$  が  $H^+$  と  $e^-$ 、場合によってはヒドリド( $H^-$ )を与え、プロトン伝導が発現すると考えられる。





✓半導体性を有する担持金属触媒へのDC電場印加

⇒水素源由来のプロトンが触媒表面を拡散

[表面プロトニクスの発現]

✓表面プロトニクス由来のプロトン

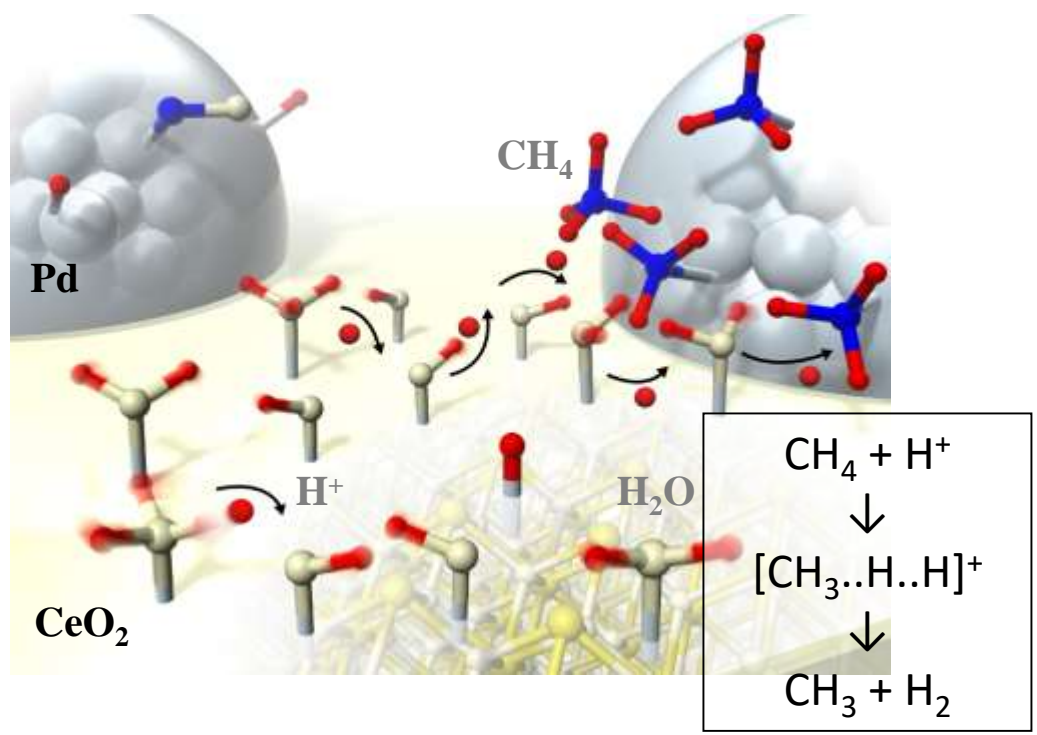
⇒低温で安定な化学原料を活性化

[表面プロトニクスによる不均一触媒反応の促進]

表面プロトニクスが  
新たな触媒反応メカニズムを創り出す



表面プロトニクスは  
低温でのメタン解離吸着を促進する



電場印加により表面プロトニクスが誘起され、  
不活性なメタンが100度台で速やかに反応し高い収率が得られる



- ペロブスカイト型酸化物やセリウム酸化物などの半導体性を有する酸化物を担体に用い、金属を担持して外部から直流の電場を印加
- 触媒表面の吸着種を介して、水素イオンの移動（プロトンホッピング）を促進し、反応が従来と異なるメカニズムで低温でも高効率に進む
- これをオンデマンド低温水素製造に適用し、従来に比して大幅に低温で高い活性を示しうることを明らかにした



Ph.D.  
Ryo Manabe@早稲田

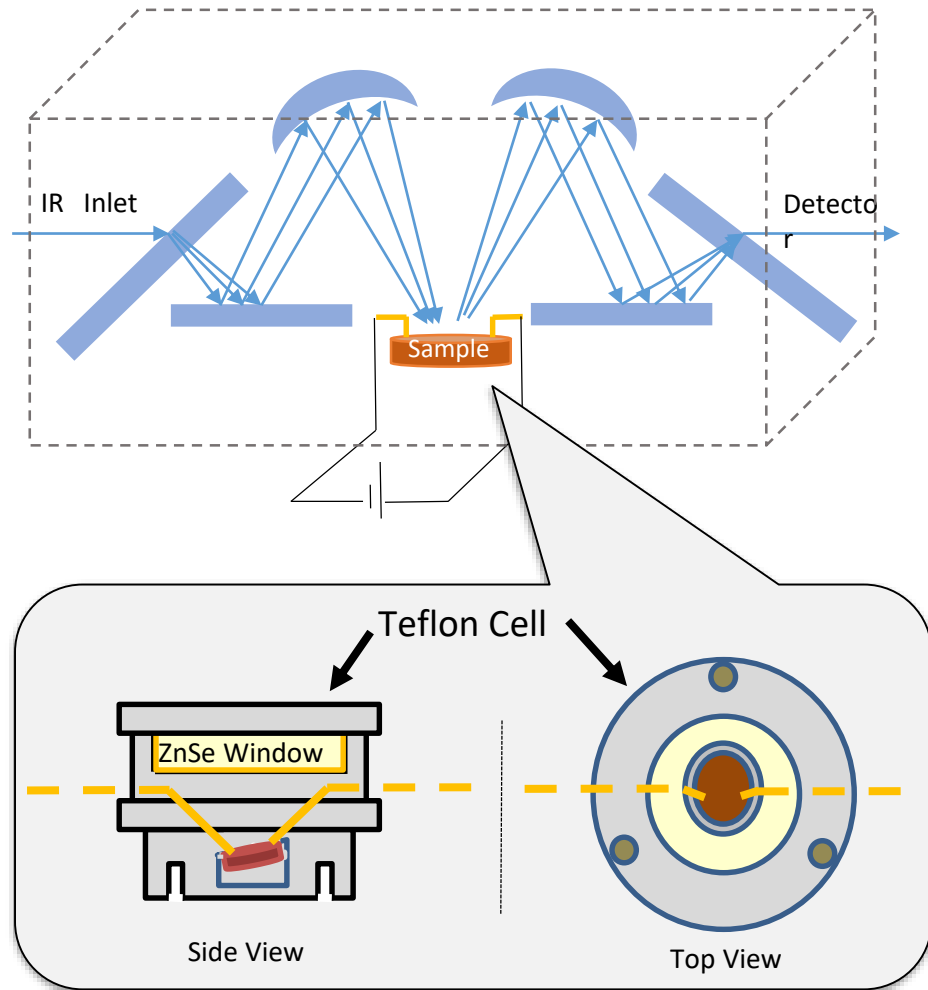


- 水素同位体を用いた同位体速度解析→反応メカニズムが  
C-H-H<sup>+</sup>を中間体とする不可逆性を有するパスとなる
- アレニウスプロットから見かけ活性化エネルギーが電場印加に伴う  
プロトンホッピングにより大幅に低下 (107 kJ/mol→38 kJ/mol)
- operando赤外分光から電場中ではGrotthuss機構による  
プロトン伝導由来のスペクトルが観察
- 交流インピーダンス法による表面イオン伝導観察により300度以下では  
表面プロトニクスが支配的となる
- プラズマとは異なり消費電力が小さく、オンデマンドで低温で駆動でき、電解に比べて高効率



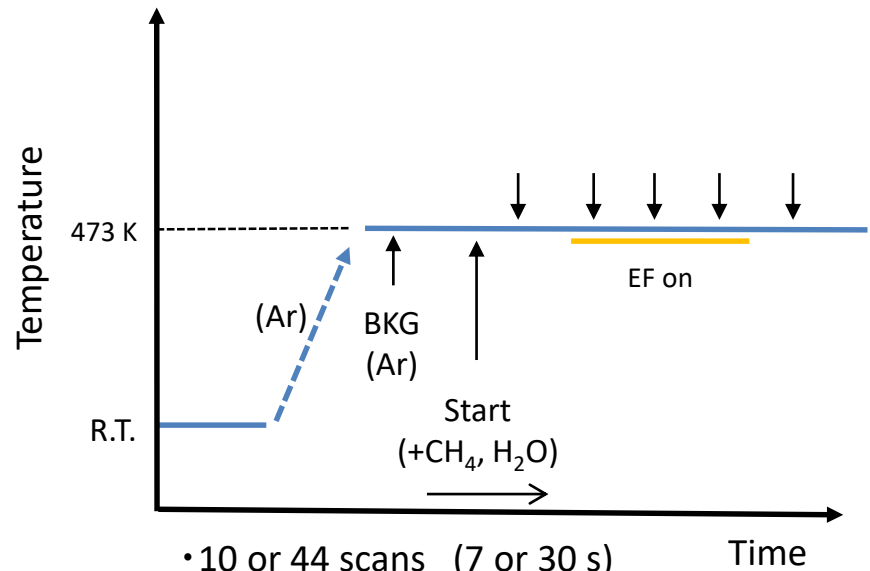


## 光学系（拡散反射法）



## 測定条件

- スペクトル測定温度：473 K, 673 K
- 触媒：1 wt% Pd/CeO<sub>2</sub>  
(355-500 μmに整粒済、100 mg)
- ガス供給：65 SCCM, CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O : Ar = 1 : 2 : 62
- 電流：5 mA
- 出口ガスをリアルタイム分析



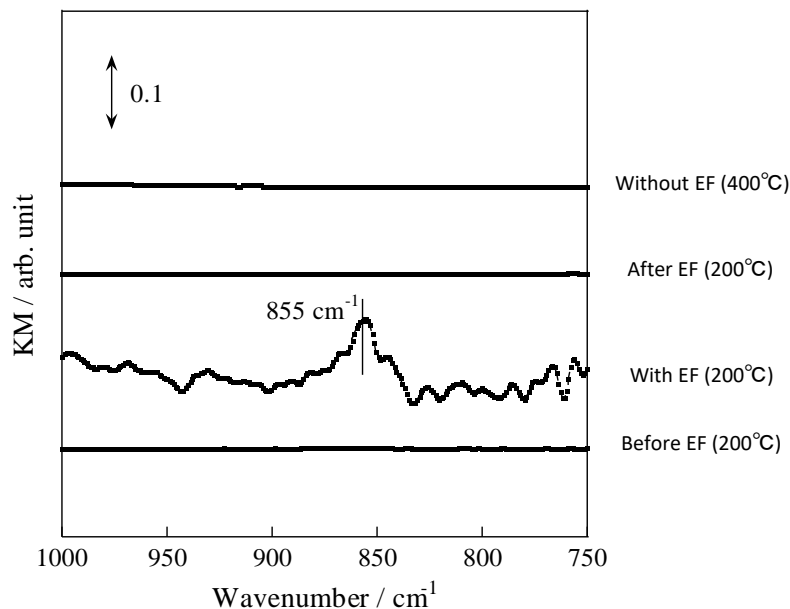
- 10 or 44 scans (7 or 30 s)
- At resolution of 4.0 cm<sup>-1</sup>
- Aperture 7.1 mm

R. Manabe et al. Sci. Rep., 6, 38007 (2016).

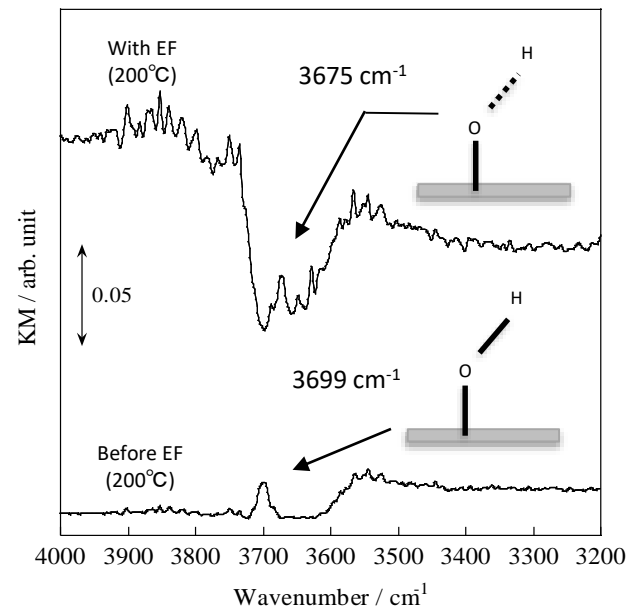
S. Okada et al. Catal. Today (2018)



## Low wavenumber region



## Adsorbed water



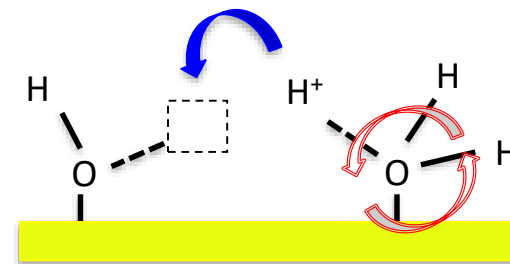
With the electric field application,

- The peak assigned to water rotation at  $855\text{ cm}^{-1}$  was observed.
  - The red-shift ( $24\text{ cm}^{-1}$ ) of O-H vibration peak was observed.
- O-H bond energy was weakened approximately  $25\text{ kJ mol}^{-1}$  (O-H =  $1.02\text{ \AA}$ )

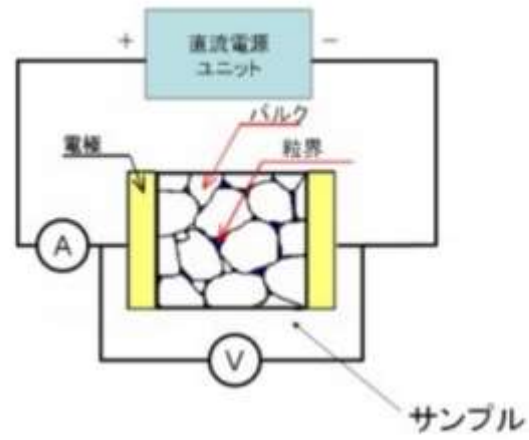
⇒ プロトンが表面O-Hを介してホッピング

表面プロトニクスがIRにより観察

Proton transfer via Grotthuss mechanism



## (固体) 電解質における各部位の伝導率測定



直流法によるセラミック図1 イオン導電体の測定イメージ

✓材料に固有なバルク抵抗に加え、左図のような粒界抵抗・電極接点付近の界面抵抗が存在。  
⇒ 抵抗の分離が必要

✓外部電場に対する各抵抗部位のキャリアが異なる応答時間を示す  
⇒交流の周波数を掃引することで、抵抗の分離が可能



図2. セラミックスイオン導電体で発生する様々な抵抗成分

✓材料の伝導率の正確な評価には単結晶試料を用いることが理想的だが、大きな空孔が存在しない高密度なサンプルで代替  
⇒ 多結晶の焼結体を用いて電解質内部のバルク・粒界抵抗を評価

(交流インピーダンス測定、中山将伸教授HPより引用)

## 交流インピーダンス法で表面プロトニクスを評価・抽出



- ✓ Sample:  $\text{CeO}_2$  (JRC-CEO-1)
- ✓ Relative density: 58 %
- ✓ Electrode: Pt ink (both sides)
- ✓ Flow:
  - dry  $\rightarrow$  Ar flow
  - wet  $\rightarrow$  Ar bubbling system  
( $0.026 \leq P_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.2 \text{ atm}$ )
- ✓ Temperature: 125 – 500 °C

In ProboStat measurement cell (NorECs),  
with a standard 2-electrode-4-wire set up (shown in right side)  
connected to a Novocontrol alpha-A impedance spectrometer with a ZG4 interface

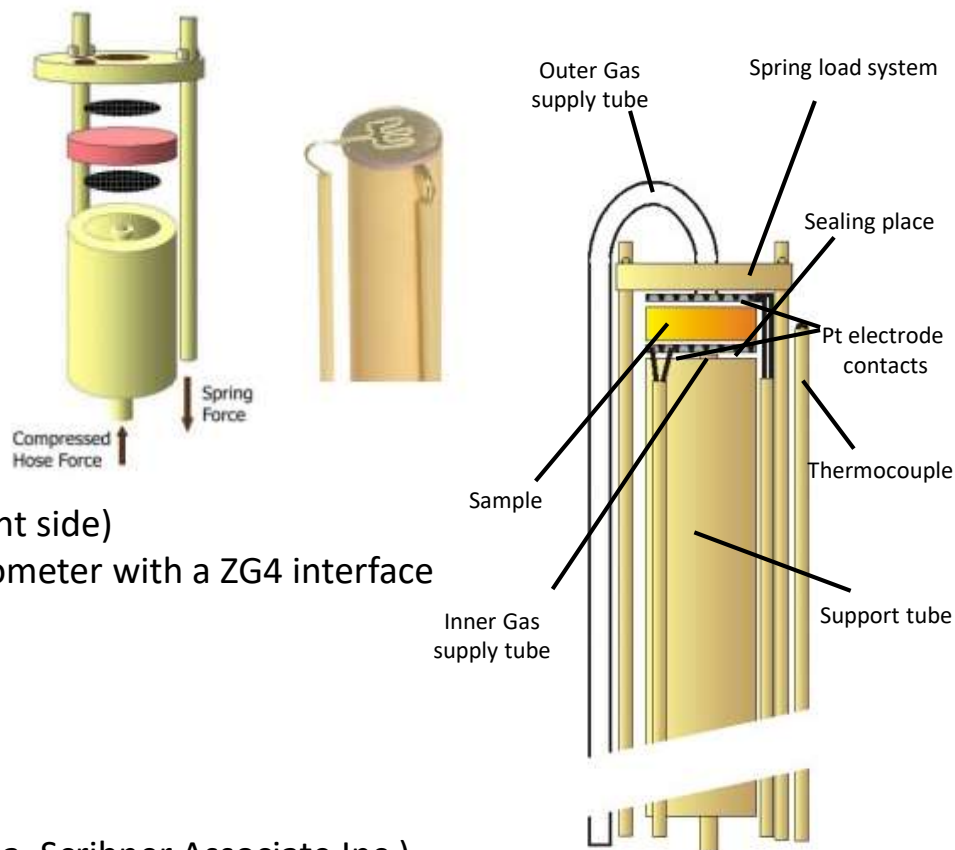
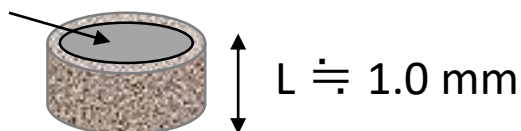
- ✓ Frequency range :  $10^{-3} \sim 10^7 \text{ Hz}$
- ✓ Amplitude : 0.1V RMS

## Analysis

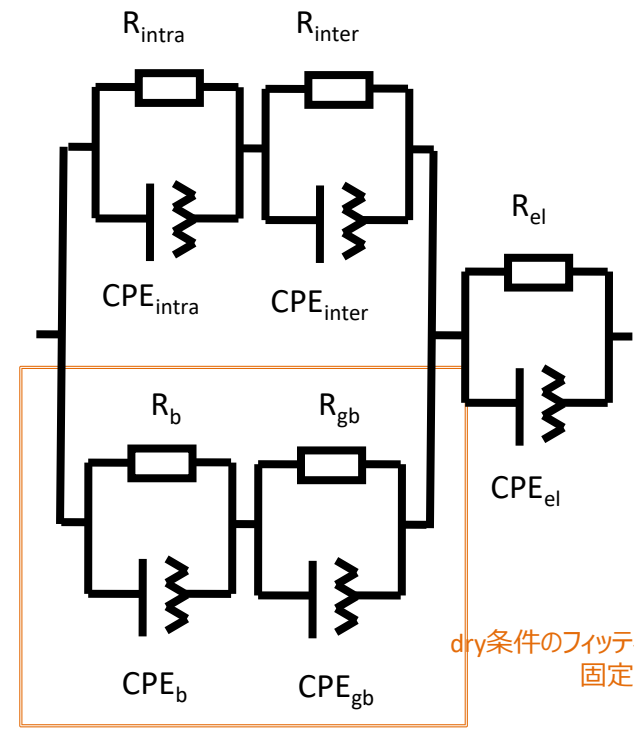
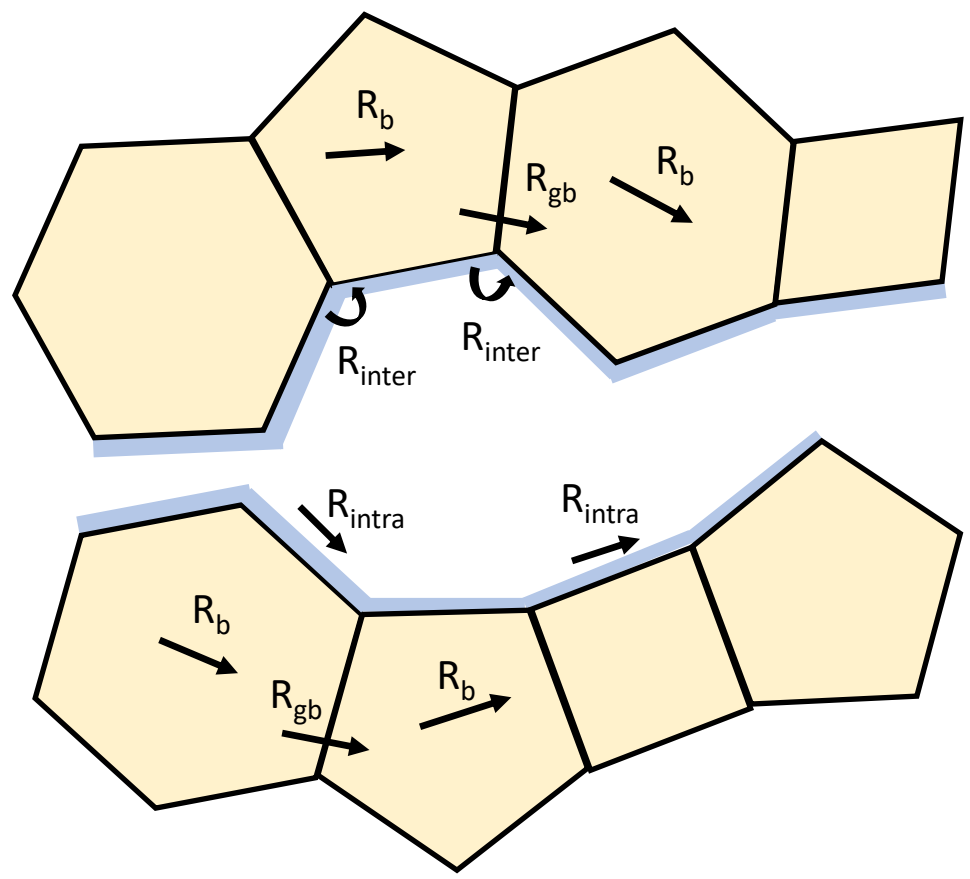
- ✓ ZVIEW equivalent circuit fitting software (version 3.5a, Scribner Associate Inc.)

$$S \doteq 25\pi \text{ mm}^2$$

$$\sigma = \frac{L}{S} \frac{1}{R}$$



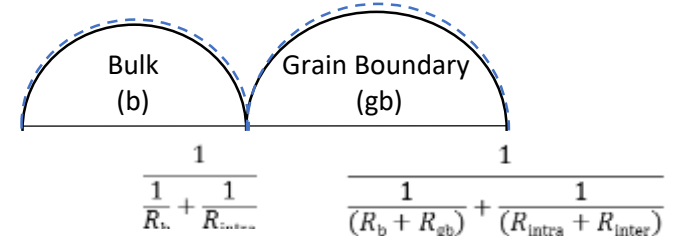




dry条件のフィッティング結果を固定

Intra-grain (intra)

Inter-grain (inter)





Dry: Ar  
Wet:  $P_{H_2O} = 0.026 \text{ atm}$

## ○バルク内部(gおよびgb)の伝導率の挙動

- 高温(> 300 °C)における見かけ活性化エネルギーは1 eV以上
- 低温(< 300 °C)における見かけ活性化エネルギーは0.4 eV未満

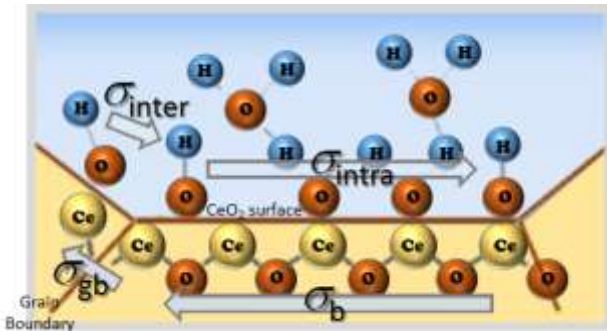
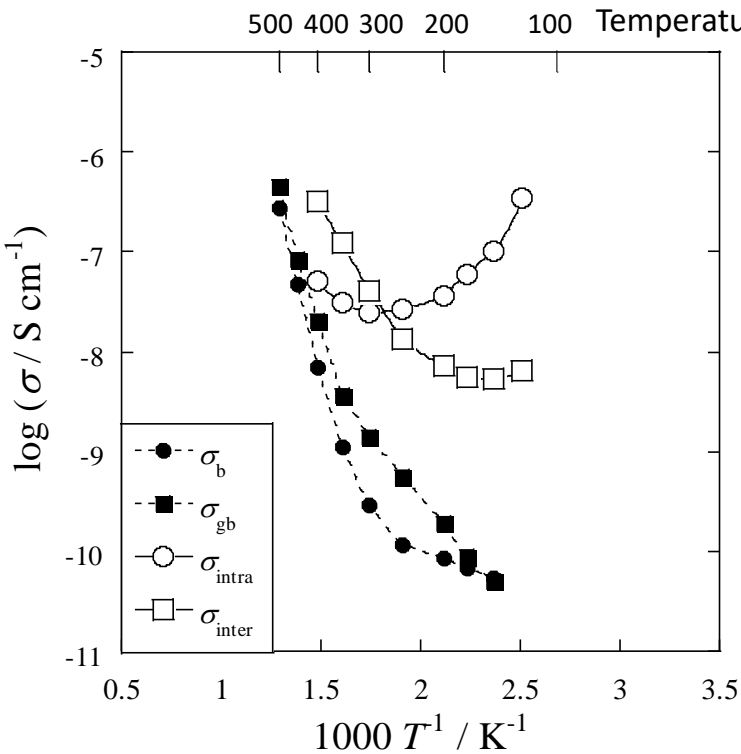
⇒ 高温で酸素イオン伝導、低温で電子伝導の混合伝導性を示すCeO<sub>2</sub>の物性を反映

## ○表面(intraおよびinter)の伝導率の挙動

- ある温度(300 or 150 °C)より低温で伝導率が上昇する特異な挙動

⇒ 電解質表面(ポーラスなCeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, YSZ)に吸着する水の量が低温で増加、吸着水由来のプロトン伝導

**吸着水由来の表面プロトニクスを  
抽出することに成功**





- 非在来型触媒プロセスとしての表面プロトニクス
  - 電場印加表面プロトニクスによる低温触媒プロセス
    - 二酸化炭素再資源化
    - アンモニア合成
  - 電場を印加した低温排気ガス浄化触媒プロセス







## トップ10イノベーション

### トップ10イノベーションとは

「トップ10イノベーション」とは、エネルギーおよび気候変動緩和に資する最近のイノベーションの中から特に優れた事例を選出するイベントで、エネルギー・環境分野における社会変革への貢献が期待される技術開発・普及の最新事情が紹介されます。分野別のイノベーションの現状と動向を理解し、今後一層の取組を必要とする分野を明らかにする上で有益なイベントです。

### ICEF 2020 選出結果 (10,158 KB)

カテゴリ	タイトル	組織・団体
R&D 2050年までの普及予測	ナトリウムイオン電池の開発	Washington State University and Pacific Northwest National Laboratory (PNNL)
R&D 2050年までの普及予測	低温での二酸化炭素のメタン化技術の開発	早稲田大学
R&D 2050年までの普及予測	高効率な太陽光エネルギーによる水素製造プロセス	Australian National University
R&D 2050年までの普及予測	太陽電池の効率改善技術（光子1個で電子2個の生成）	Massachusetts Institute of Technology (MIT)
社会実装 2030年までの普及予測	世界最高の発電効率を持つ家庭用燃料電池の発売	大阪ガス株式会社、アイシン精機株式会社、京セラ株式会社、株式会社ノーリツ、パーパス株式会社、リンナイ株式会社



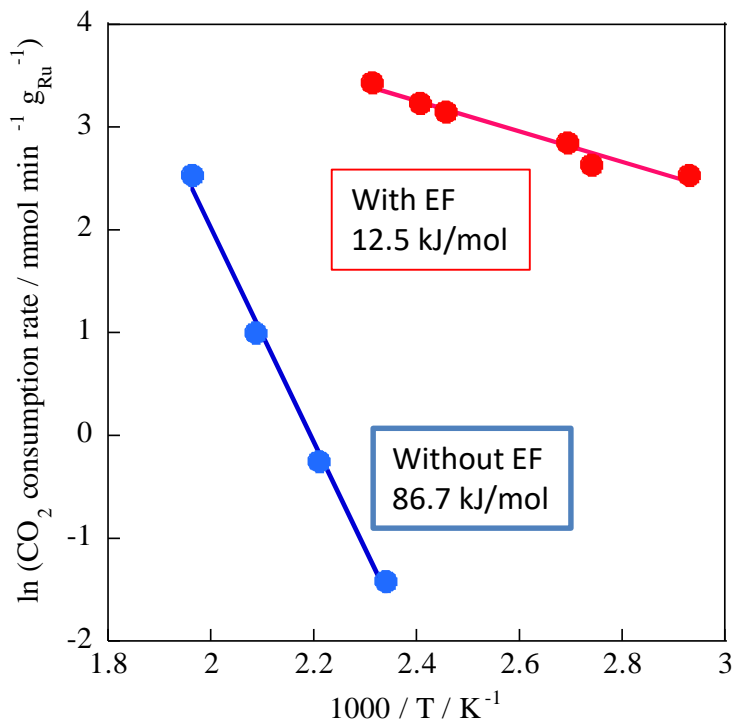
Table 3.1 Results of activity tests over various metal supported catalysts in the electric field

catalysts	Temp. / K	Power / W	CO <sub>2</sub> conv. / %	CH <sub>4</sub> sel. / %	CO sel. / %
5wt% Ru/CeO <sub>2</sub>	416	0.84	17.4	96.4	3.6
0.5wt% Ru/CeO <sub>2</sub>	405	0.83	7.5	26.9	73.1
5wt% Co/CeO <sub>2</sub>	406	0.90	5.2	9.1	90.9
5wt% Cu/CeO <sub>2</sub>	396	0.79	3.7	0.0	100.0
5wt% Ni/CeO <sub>2</sub>	428	0.94	11.2	63.6	36.4
5wt% Fe/CeO <sub>2</sub>	394	0.80	2.4	0.0	100.0
5wt% Mo/CeO <sub>2</sub>	377	0.51	0.0	-	-
5wt% Zn/CeO <sub>2</sub>	412	0.66	2.2	0.0	100.0
5wt% Ga/CeO <sub>2</sub>	447	1.49	6.9	0.0	100.0

CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:Ar = 1:4:5; 100 mL min<sup>-1</sup> total flow rate; 5.0 mA input current;  
100 mg catalyst weight; 343 K furnace temperature



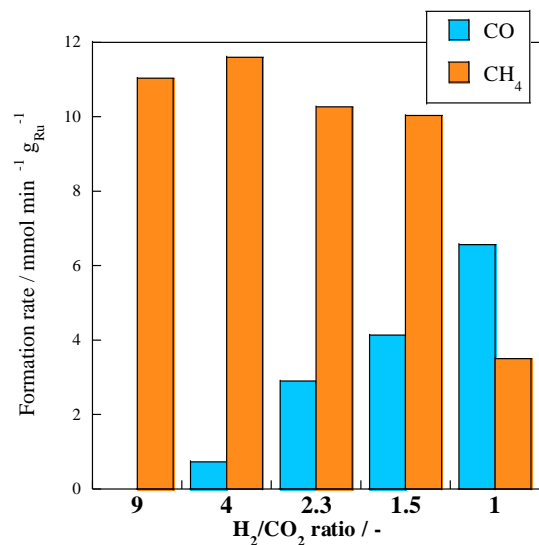
# 電場ありなしでのアレニウスプロット



電場印加に於いてはおおきく見かけ活性化エネルギーが低下  
(熱の影響は別途評価済み)



(a) With EF (5 mA) at 343 K



(b) Without EF at 493 K

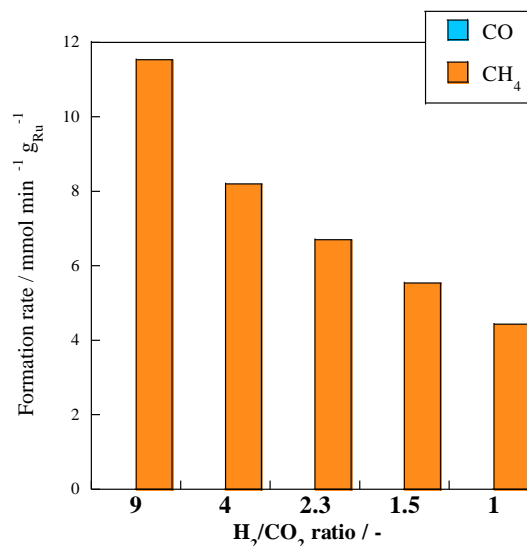


Figure 3.6 CH<sub>4</sub> and CO formation rates over Ru/CeO<sub>2</sub> catalyst under various H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios (a) with EF at 343 K or (b) without EF at 493 K (CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:Ar = (1-5):(9-5):10; 200 mL min<sup>-1</sup> total flow rate; 100 mg catalyst weight).

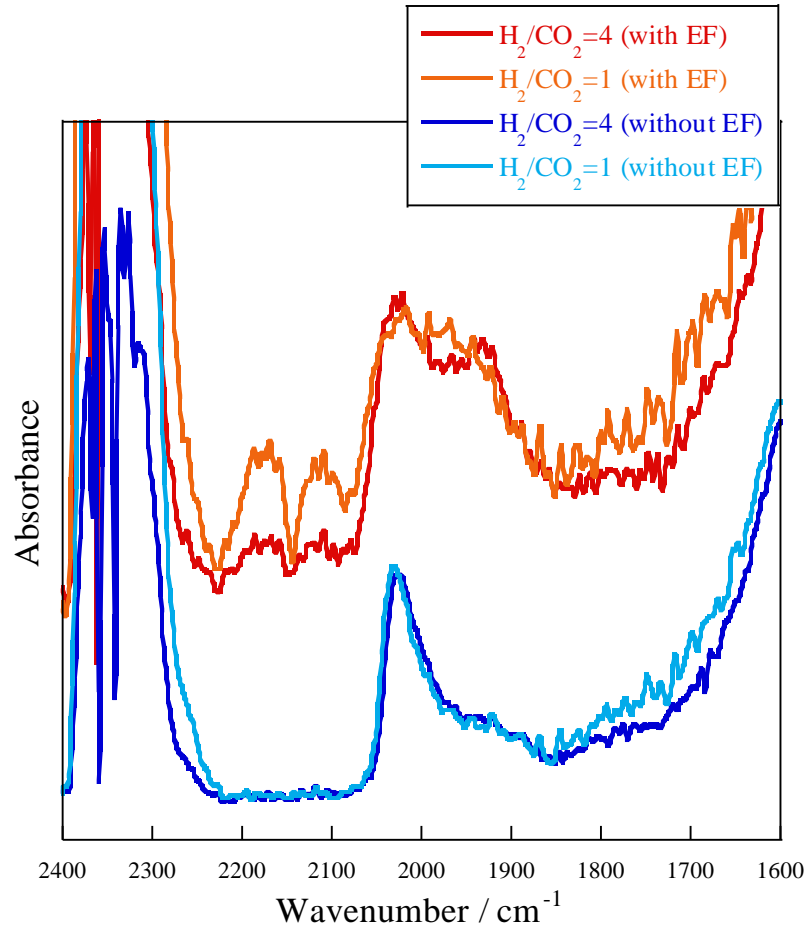
熱では水素二酸化炭素比率を変えてもサバティエしか起こらない触媒に対して電場を印加すると選択性が大きく変化

# 電場サバティエ反応における 熱と電場の赤外スペクトル比較

お問い合わせ  
ysekine@waseda.jp

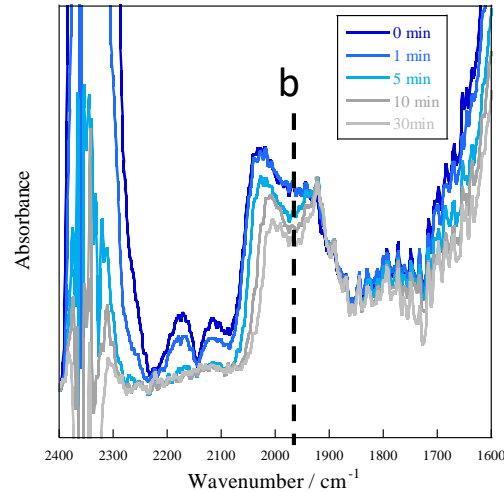


関根研  
ウェブ



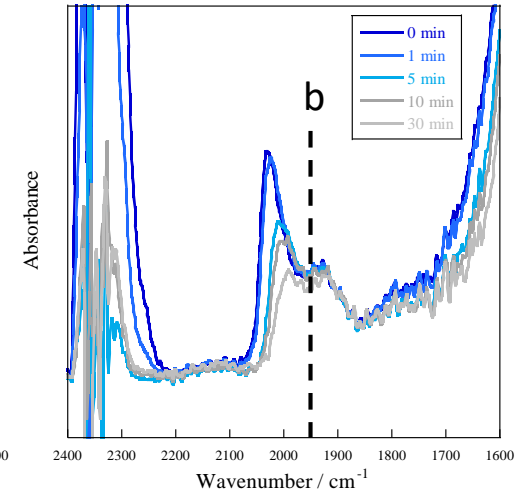
DRIFT spectra after reaction under different  $H_2/CO_2$  ratios (1 or 4) over Ru/CeO<sub>2</sub> catalyst with EF (5 mA) at 343 K or without EF at 493 K ( $CO_2:H_2:Ar = 2:8:5$  or  $5:5:5$ ; 15 mL min<sup>-1</sup> total flow rate).

## ◆ 電場



bの吸収が電場でのみ減少  
配位数の少ないRuサイトに  
吸着したCOが水素化

## ◆ 熱

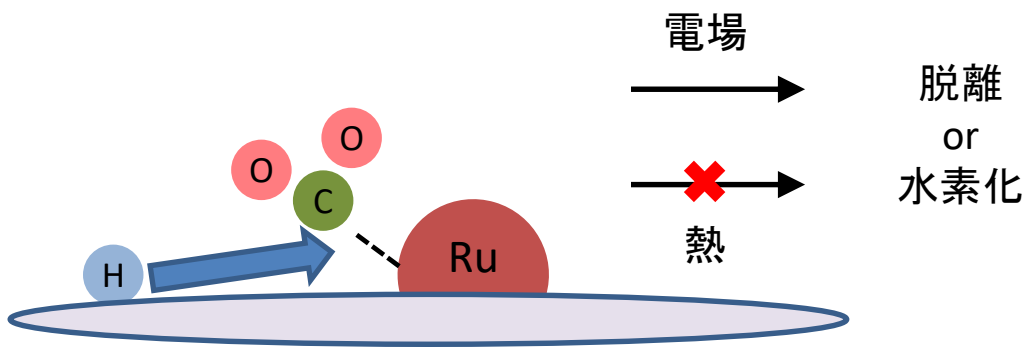


熱ではCOとして脱離できな  
いので、配位数の少ないRu  
サイトは使えない

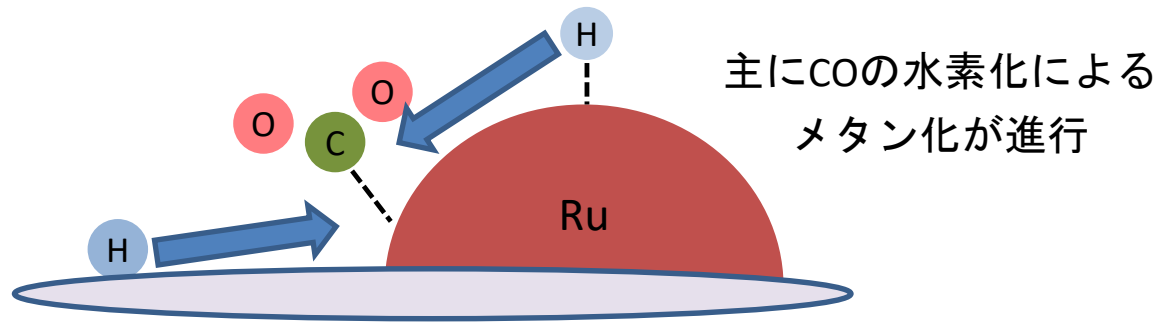
$H_2/CO_2 = 1$  over Ru/CeO<sub>2</sub> catalyst (a) with EF (5 mA) at 343 K and (b) without EF at 493 K ( $CO_2:H_2:Ar = 5:5:5$  or  $0:5:10$ ; 15 mL min<sup>-1</sup> total flow rate).



◆ 配位数の小さいRuサイト  
(単原子やRuとCeO<sub>2</sub>の界面)



◆ 配位数の大きいRuサイト





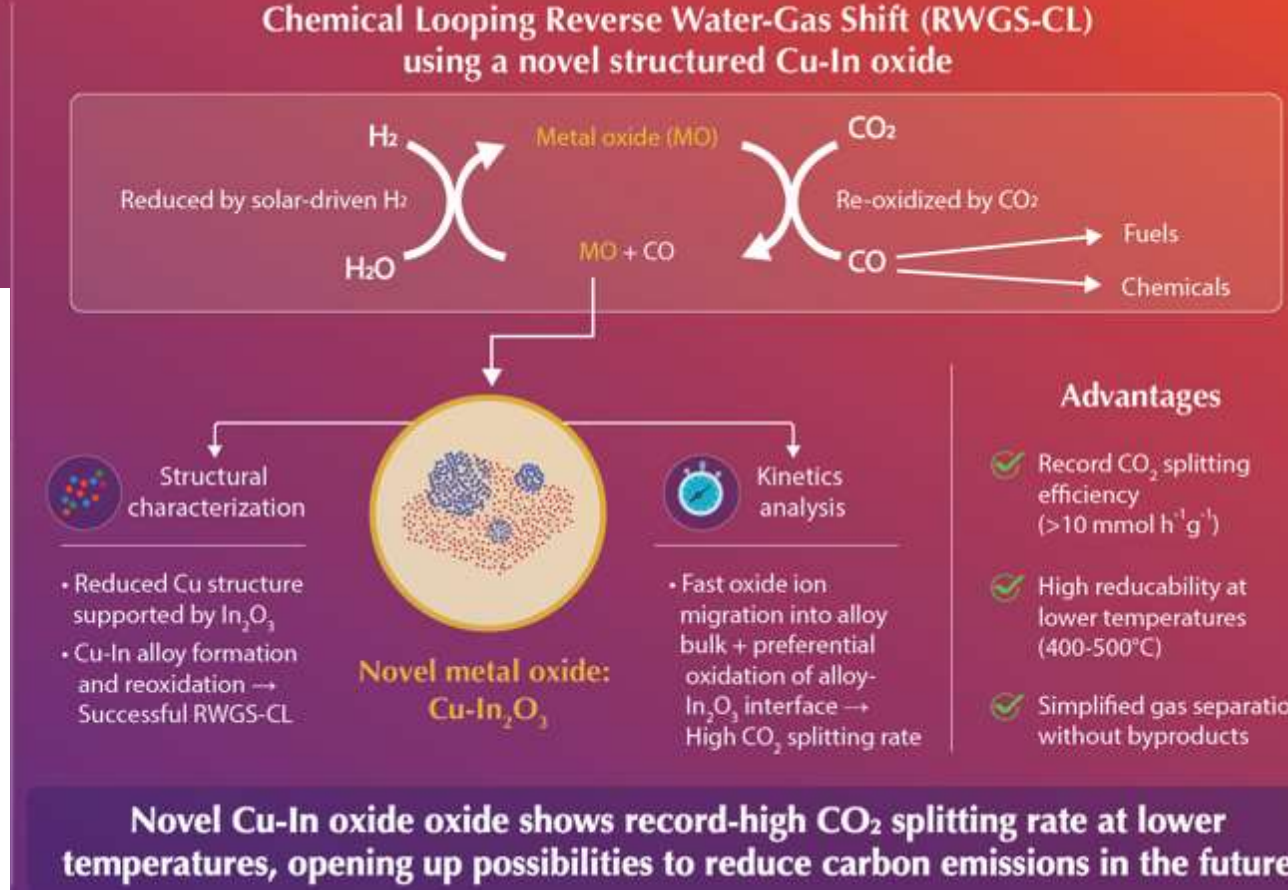
Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is a major cause of global warming and climate change



早稲田大学の比護拓馬講師、関根孝教授らとENEOSの共同研究グループは、約500度で二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を二酸化炭素(CO)に変換する反応を開発したと発表した。銅インジウム酸化物(Cu-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)触媒を用いて逆シフト反応を行った結果、従来よりも低い反応温度にもかかわらず1時間1%

早稲田大学の比護拓馬講師、関根孝教授らとENEOSの共同研究グループは、約500度で二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を二酸化炭素(CO)に変換する反応を開発したと発表した。銅インジウム酸化物(Cu-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)触媒を用いて逆シフト反応を行った結果、従来よりも低い反応温度にもかかわらず1時間1%

## CO<sub>2</sub>資源化触媒開発 早大・ENEOS 低温でCOに

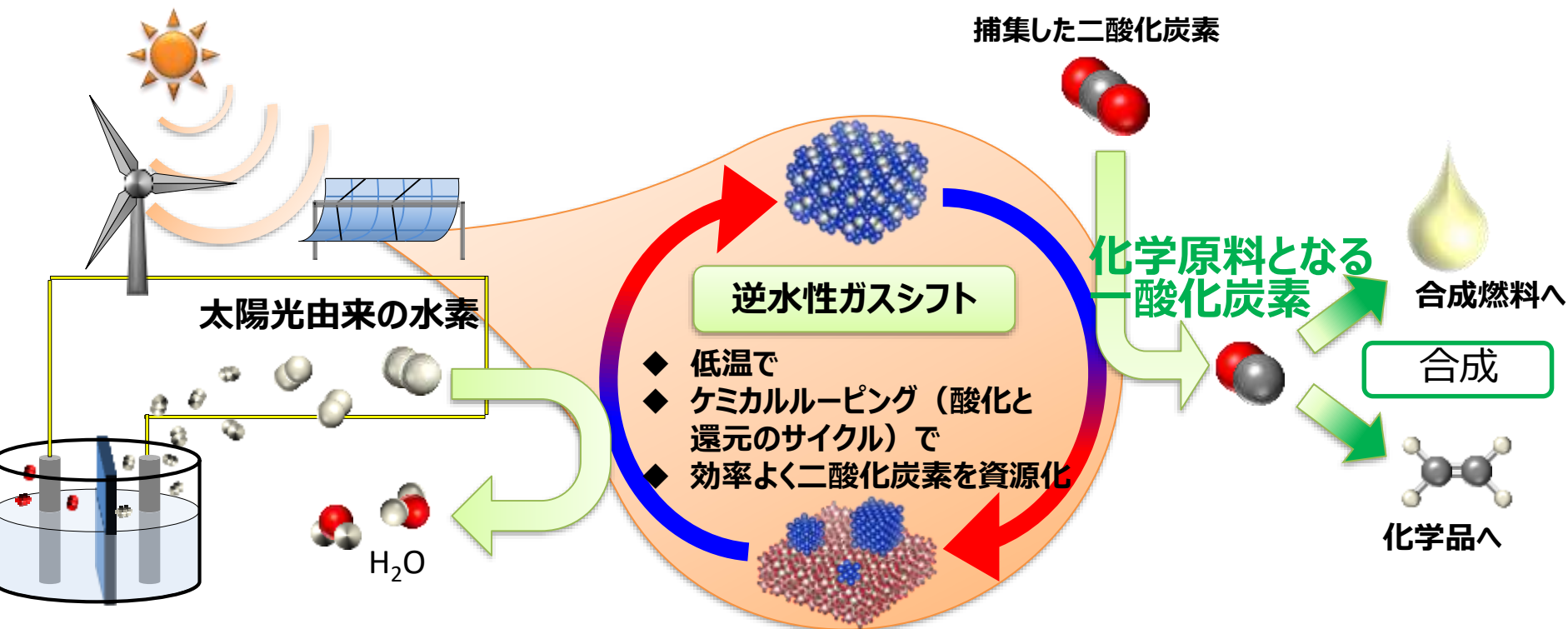


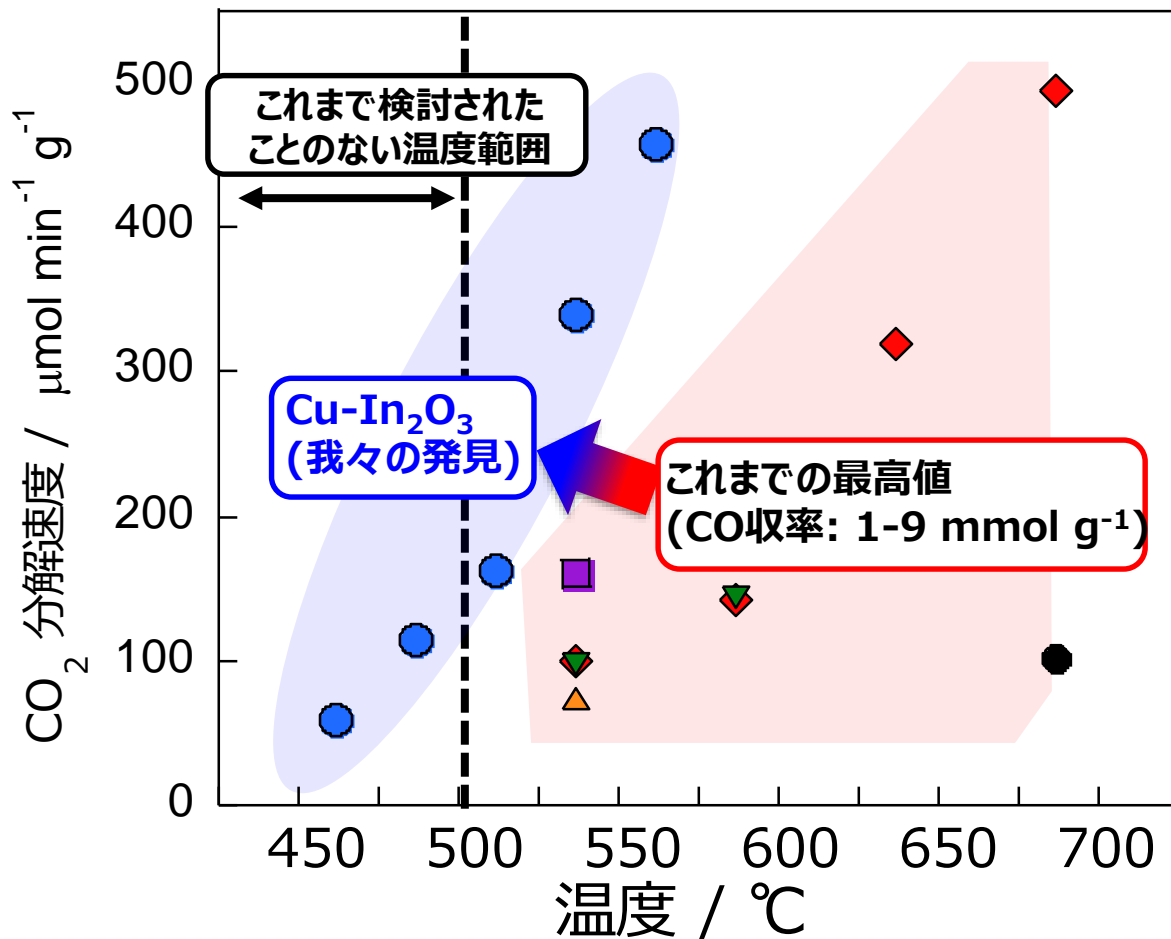
2021年1月13日化学工業日報





# ループ型低温逆水性ガスシフト



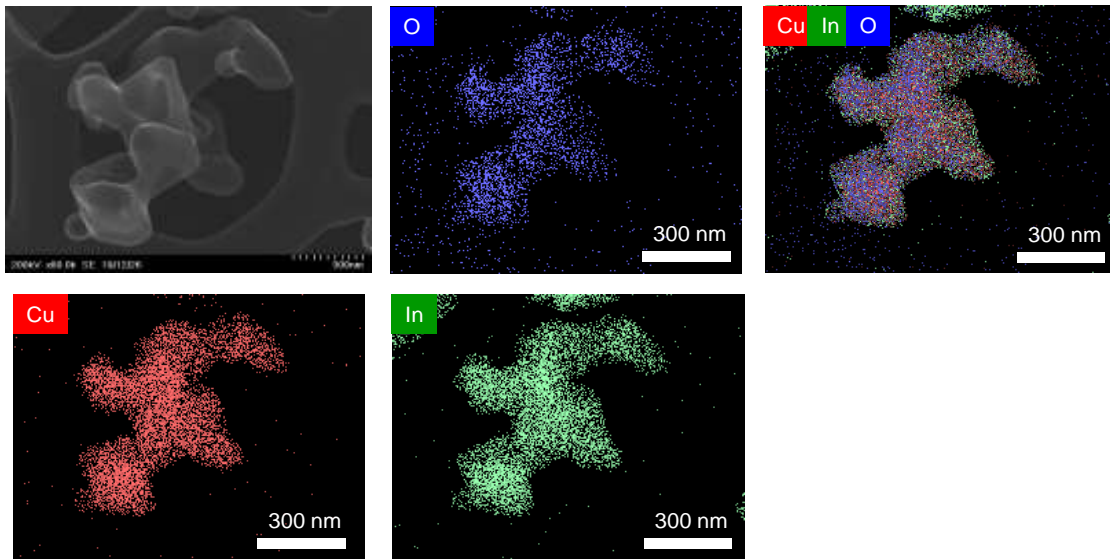
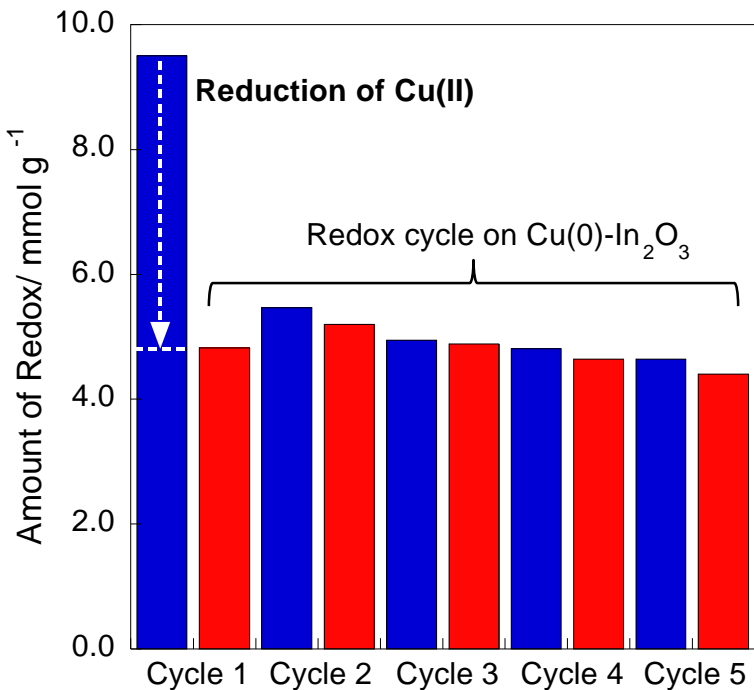


- Cu-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (本発見)
- La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>CoO<sub>3</sub> (本文文献14)
- ▲ La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub> (本文文献14)
- La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> (本文文献15)
- ◆ Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (本文文献16)
- ▼ Cu<sub>0.4</sub>Co<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (本文文献17)

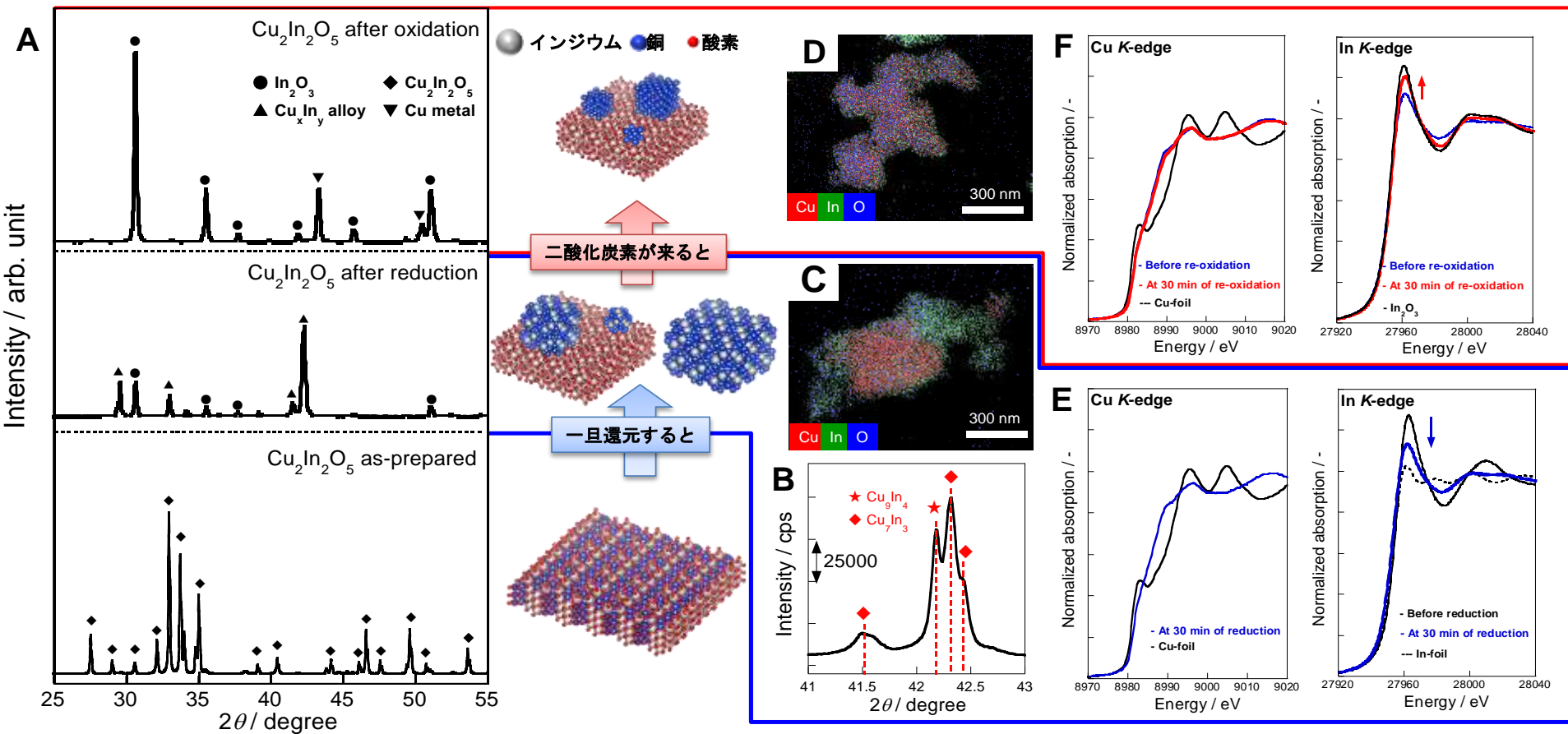




STEM-EDX images for Cu-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after oxidation



サイクル特性に優れ、CuとInが均等に分散し酸化物イオンの拡散が非常に速い





- 非在来型触媒プロセスとしての表面プロトニクス
  - 電場印加表面プロトニクスによる低温触媒プロセス
    - 二酸化炭素再資源化
    - アンモニア合成
  - 電場を印加した低温排気ガス浄化触媒プロセス

# 低温オンデマンドアンモニア合成

## アンモニア合成 200℃以下で反応進行 早大 固体触媒に電荷作用

早稲田大学の関根泰教授らの研究グループは、200度C以下の低温で速やかに反応が進むアンモニア合成法を開発した。固体触媒に外部から電位を与えることで、低温での反応を可能にした。化学反応は基本的にアレニウスの法則に従い、高温で反応速度が上昇するが、この反応は200度C以下の領域で温度が低い方が反応速度が上昇する。今後の応用に より省エネルギーなアンモニア合成が可能になると期待される。

研究グループは、半導体性を有する固体触媒に外部から6V程度の電位を与えると、200度C以下の低温でも反応が速やかに進むことを発見した。200度C以下では、温度を下げていくと100度C付近で活性が最大化される。電位を流さず

同じ触媒を用いて反応を行うと、300度C以上では同様の活性を示すものの、200度Cでは有意に活性が落ちていた。

化学反応は温度に依存するといふアレニウスの法則によると低温で反応速度が向上するのは吸着反応のみ。今回の反応は触媒表面でアオンが動く

とき、低温だと触媒への吸着が多くなり、そこに電荷が作用して反応速度が上昇するという。研究グループは今後、同メカニズムで作用する物質の探索を進める。

再生可能エネルギー由来の電力を用いることで低エネルギーな小型アンモニア合成システムが実現できるとしている。

## アンモニア高速合成

### 早大など 触媒に電圧かけ

早稲田大学の関根泰教授と中井浩巳教授らの研究チームは日本触媒と共同で、出遅かつ低温化を実現する技術を開発した。触媒に電圧をかけるのが特徴。コスト面の課題や改良などを進め、5年後の実用化を目指す。

新技術では金属のストロンチウムとカルコニウム法では窒素と水素のガスからアンモニアを生成するが、現状では導入にかかるコストなどが不明確なため、実証試験や性能面の改良を経て実用化を目指す考えだ。

研究成果は科学技術振興機構(JST)のプロジェクトの一環。英科学誌「ネイチャー」に掲載された。

必要なら温度と圧力がそれぞれ200度、9気圧ほどで済む可能性がある。

新技術を実際の製造現場で使うことができれば、合成にかかるエネルギーを大幅に削減できると期待されている。今後は触媒の改良やコスト削減の検討を進めたい。

## アンモニア 低温で迅速合成

### 早大 日本触媒 触媒に電力印加

早稲田大学は日本触媒と共同で、低温かつ迅速にアンモニアを合成する触媒プロセスを開発したと発表した。半導体性を有する触媒に電圧を印加すると低温でも効率的にアンモニアを合成できることを発見。日本触媒が90度C付近で活性が最大となることを確認した。再生可能エネルギーが、ルチニウム(Lu)を用い、欲しいときに欲しいだけアンモニアを合成するプロセスが実用化できるようになるという。

早大の研究グループは、再生可能エネルギー

を印加すると低温でも効率的にアンモニアを合成できることを発見。日本触媒が90度C付近で活性が最大となることを確認した。再生可能エネルギー

を用い、欲しいときに欲しいだけアンモニアを合成するプロセスが実用化できるようになるという。

早大の研究グループは、再生可能エネルギー

を印加すると低温でも効率的にアンモニアを合成できることを発見。日本触媒が90度C付近で活性が最大となることを確認した。再生可能エネルギー

を用い、欲しいときに欲しいだけアンモニアを合成するプロセスが実用化できるようになるという。

早大の研究グループは、再生可能エネルギー



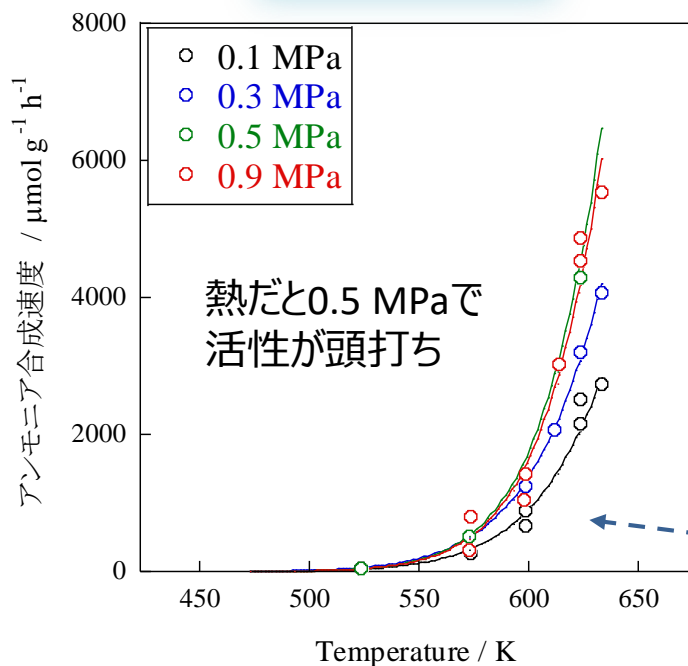


- 再生可能エネルギー源を用いた高効率なアンモニア合成プロセスの確立
- 酸化物半導体を担体とした担持金属触媒に外部から電場を印加する電場触媒反応を用い、低い温度で進行しうる革新的アンモニア製造プロセスを実現
- 電場中での新規反応場におけるアンモニア合成について反応メカニズムを解析し高効率な触媒を開発
- 省エネルギー高効率プロセスを確立
- 実証を視野に入れたシステムを創出



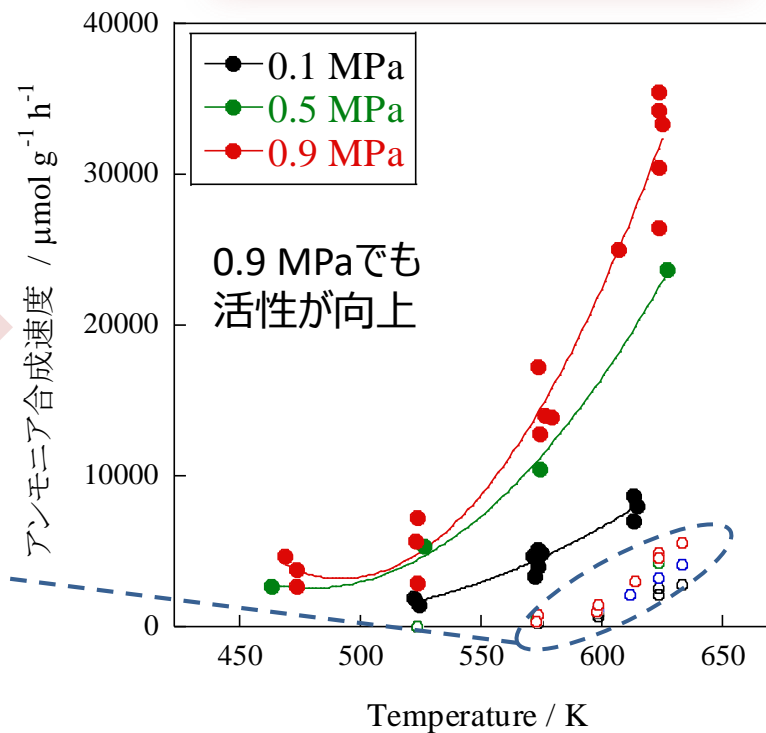
➤ 9.9wt%Cs/5wt%Ru/SrZrO<sub>3</sub> (Cs/Ru/SZO)

従来の反応



電場印加

電場印加時 (6 mA)



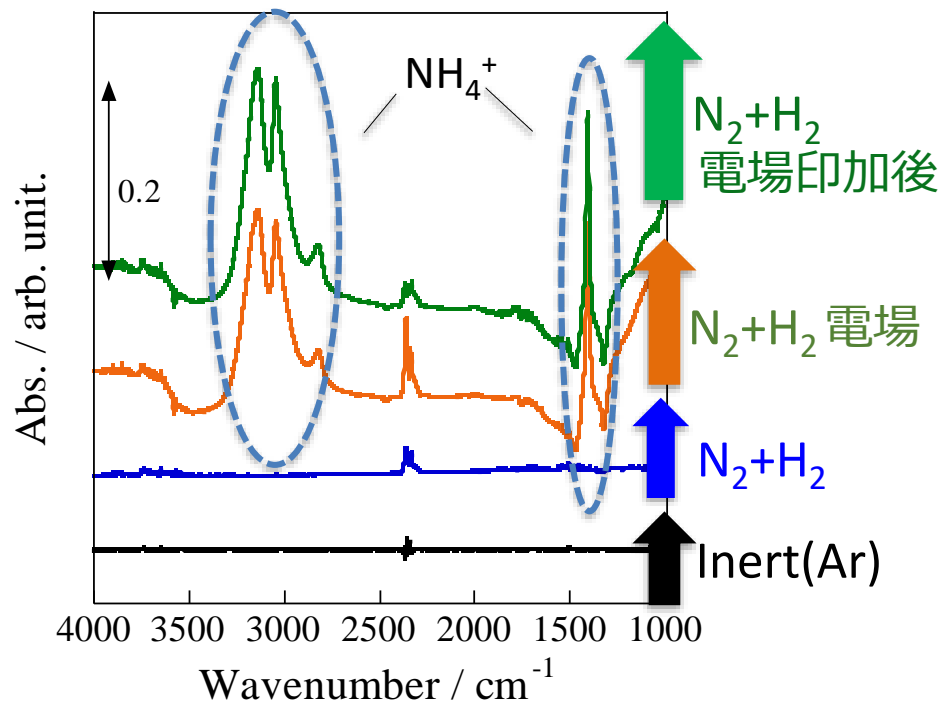
- 電場印加によりアンモニア合成活性が大幅に向上
- 従来の反応では0.5 MPaで頭打ちになっていた活性が0.9 MPaでも向上  
→水素被毒の解消を示唆



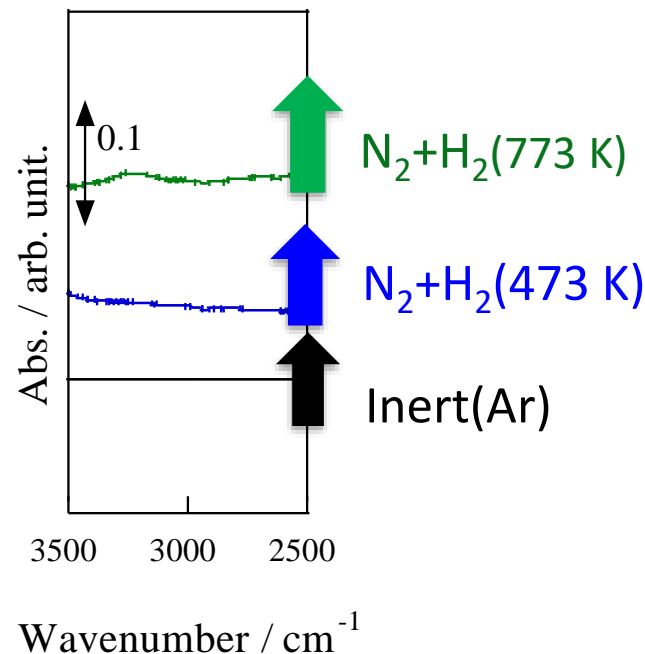


9.9 wt%Cs/ 5 wt%Ru/ SrZrO<sub>3</sub>  
担体：錯体重合法  
活性種担持：逐次含浸法  
前駆体：RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, CsNO<sub>3</sub>

## ◆ N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>供給(電場印加試験 @473 K)



## ◆ N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>供給(電場印加なし @473, 773 K)



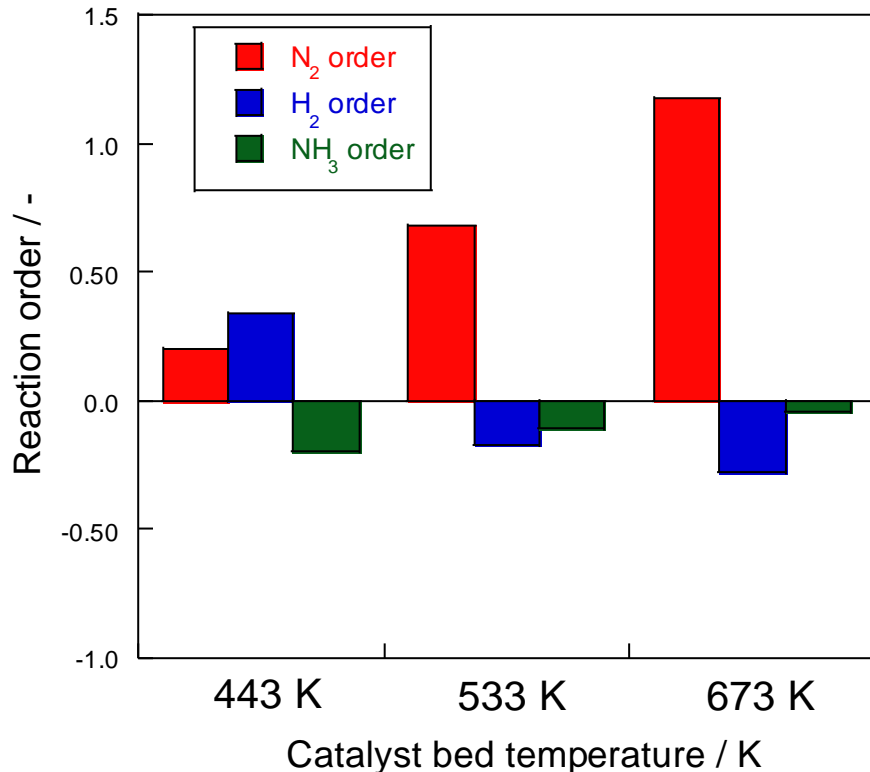
- 電場印加により新たなピークが出現
- NH<sub>4</sub><sup>+</sup>由来のピークであると考えられる

- NH<sub>4</sub><sup>+</sup>由来のピークは確認されなかった



目的：触媒層温度が反応メカニズムに及ぼす影響を検討

触媒：1wt%Ru/CeO<sub>2</sub>  
触媒量：100 mg  
前処理：N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=60/180 SCCM, 450°C, 2h保持  
印加電流値：6 mA



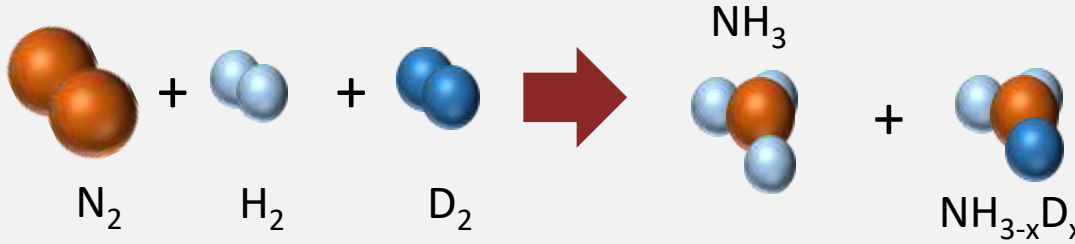
- 高温域(673 K)における反応次数は従来のアンモニア合成の傾向と合致
  - ① N<sub>2</sub>次数が1に近い値を示す  
→ N<sub>2</sub>解離が律速段階であるため
  - ② H<sub>2</sub>次数が負の値を示す  
→ HがRuの空きサイトを埋めて被毒するため
- 触媒層温度の変化に伴って反応次数も大きく変化
  - ① 温度の低下に伴いN<sub>2</sub>次数が減少  
→ 低温域においてN<sub>2</sub>の解離が促進されている
  - ② 温度の低下に伴いH<sub>2</sub>次数は正に変化  
→ 低温域におけるN<sub>2</sub>解離の促進にH<sub>2</sub>が寄与

# 水素化過程におけるD<sub>2</sub>同位体効果

お問い合わせ  
ysekine@waseda.jp

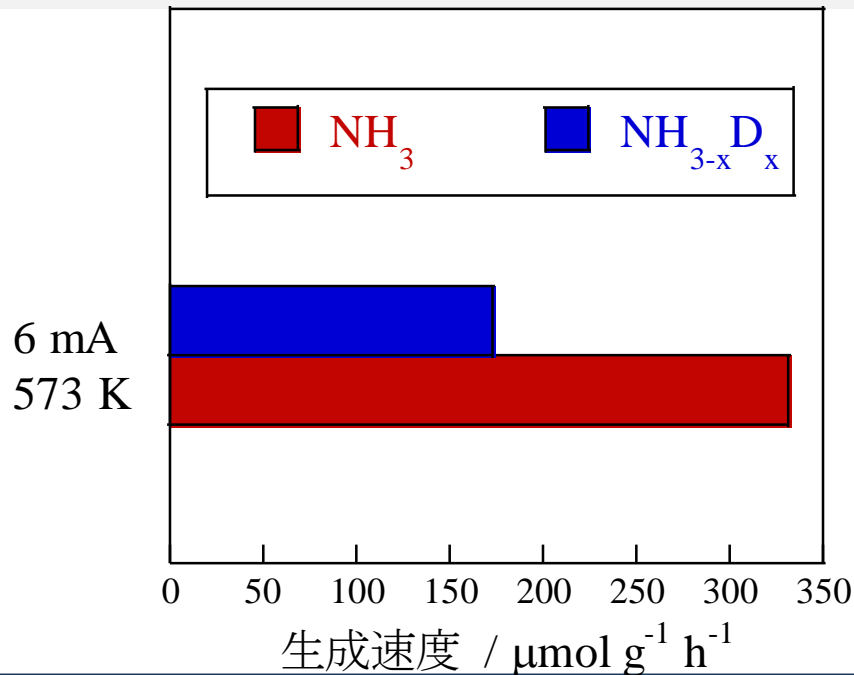


関根研  
ウェブ



- 触媒 : Cs/Ru/SZO
- 印加電流値 : 6 mA
- 印加電圧値 : 約 0.2 kV
- 供給ガス:  $N_2 : H_2 : D_2 = 1 : 1.5 : 1.5$   
(Total 60 SCCM)

- $N_2, H_2, D_2$ を同時に供給
- $NH_3$ と $NH_{3-x}D_x$ の生成速度を比較

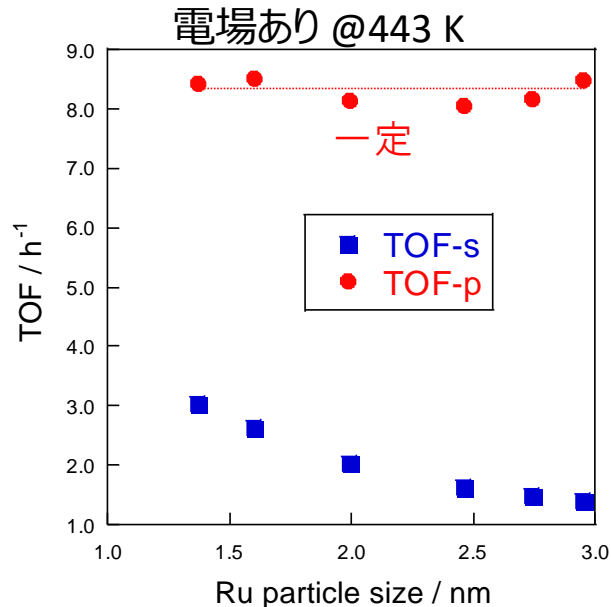


- $(NH_3 \text{ 生成速度}) > (NH_{3-x}D_x \text{ の生成速度})$ 
    - 水素化過程には**一次同位体効果が発現**
    - 水素化過程は速度論領域にある
- ▼
- 従来の反応メカニズムでは、総括反応速度に発現した逆同位体効果を説明できない
- ▼
- $H_2$ 由来の種が $N_2$ 解離に直接関与している可能性

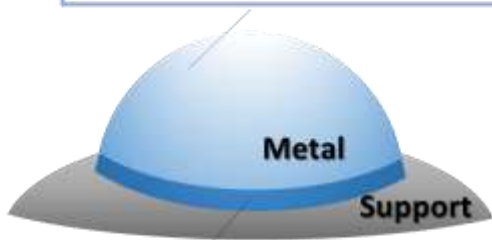


目的：電場印加時の活性点を明らかにする

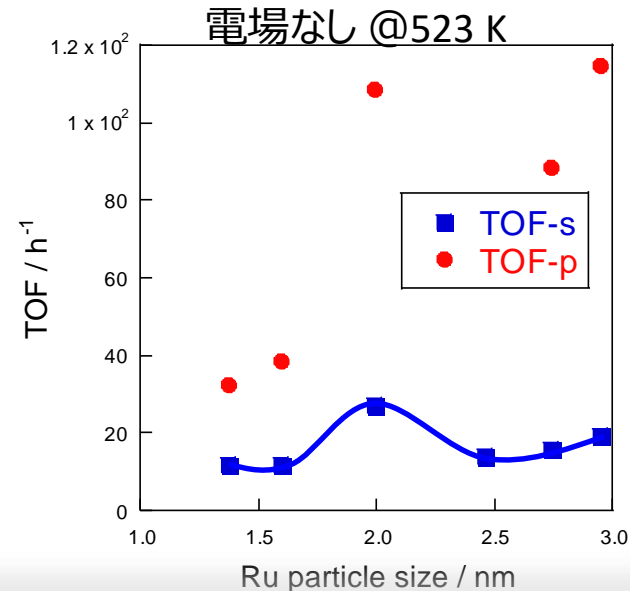
触媒：0.5-5 wt%Ru/CeO<sub>2</sub>  
触媒量：100 mg  
前処理：N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=60/180 SCCM, 450°C, 2h保持  
印加電流値：6 mA



TOF-s : 表面に露出した金属あたりの活性



TOF-p : 担持金属と担体の界面に存在する金属あたりの活性



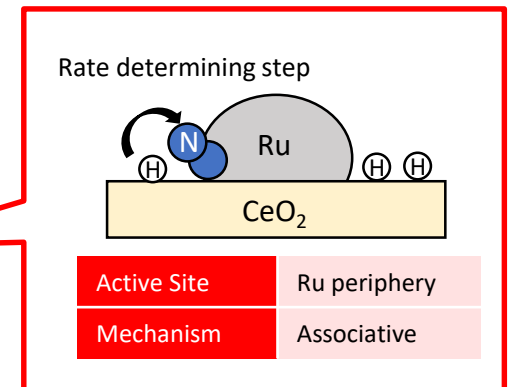
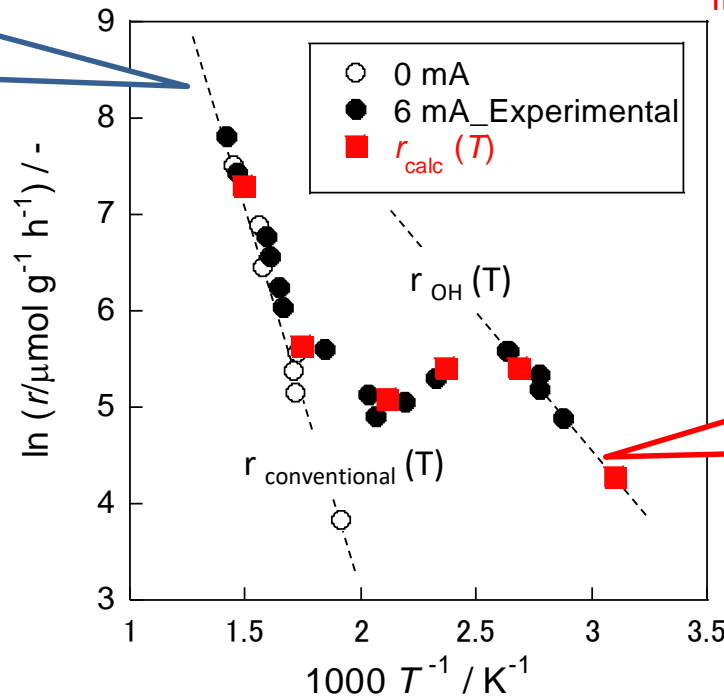
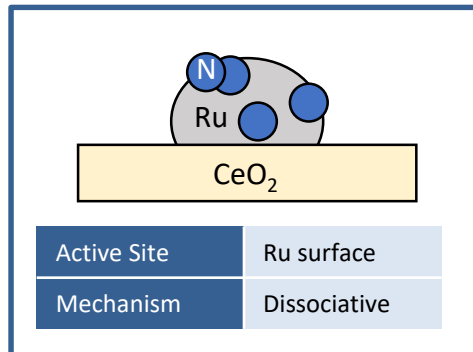
- 電場を印加していない際はTOF-sが2 nm付近で最大値を示した  
→Ru表面に存在するステップサイトの割合が最大になることに起因  
→従来のRu系触媒と同様の傾向<sup>3)</sup>
- 電場を印加した場合はTOF-pがRu粒子径に関係なく一定の値を示した  
→電場印加時はRu-担体界面で反応が進行



## Reaction rate equation in the electric field

$$r_{\text{calc}}(T) = r_{\text{conventional}}(T) + \theta_{\text{OH}}(T) r_{\text{OH}}(T)$$

IR measurement

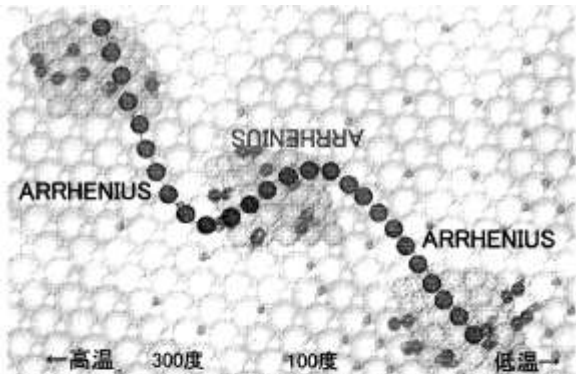


- $r_{\text{calc}}$  was calculated using  $\theta_{\text{OH}}(T)$  obtained by IR measurements
- $r_{\text{calc}}$  showed great agreement with experimental values

→ Novel reaction mechanism in the electric field is confirmed.



早稲田大学は、外部から固体触媒に電位を与えることで、低温で化学反応が速く進む手法を世界で初めて発見した。これまで化学反応は高温ほど速く進むというアレニウスの法則が一般的だったが、その法則を打ち破る新しい概念。



100度から200度の低温域では、低温にするほど反応速度が速くなる(アレニウスの法則に従わない)ことを発見

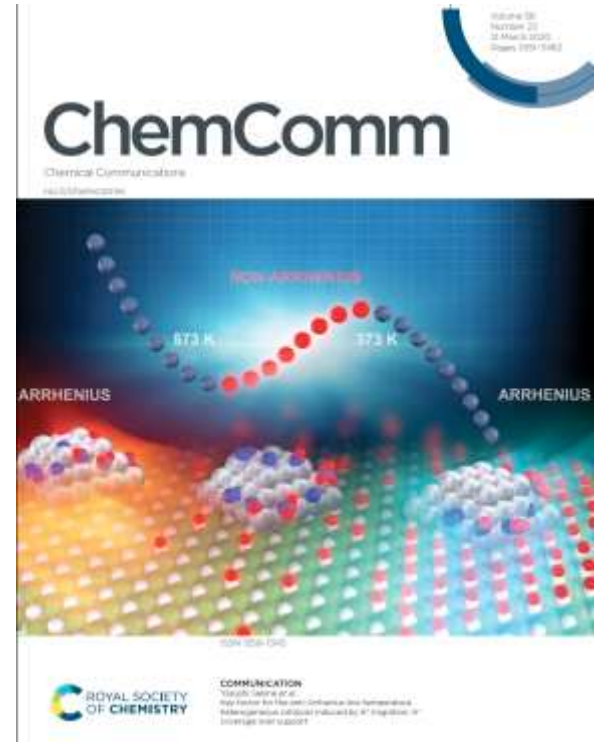
## 早大が世界で初めて発見

外部から固体触媒に電位を印加して実現 **アレニウスの法則覆す**

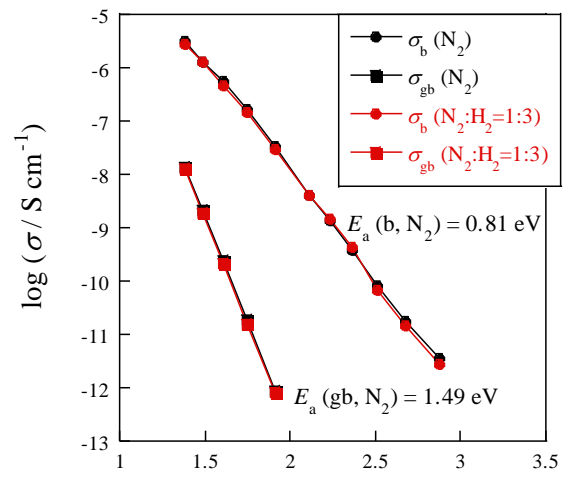
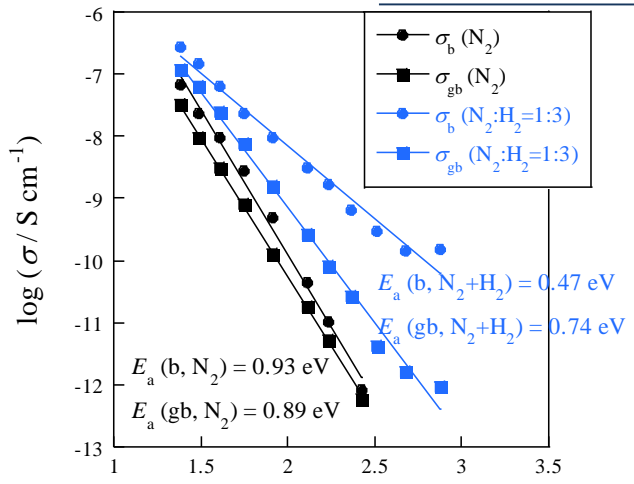
外部から固体触媒に電位を印加して実現。アレニウスの法則に従わない。一般的に反応速度が速くなるのは、アレニウスの法則に従い、温度が高くなるほど速く進む。しかし、早稲田大学の研究チームは、外部から電位を印加することで、低温でも反応速度が速くなることを発見した。これは、アレニウスの法則を打ち破る新しい概念だ。研究チームは、外部から電位を印加することで、低温でも反応速度が速くなることを発見した。これは、アレニウスの法則を打ち破る新しい概念だ。研究チームは、外部から電位を印加することで、低温でも反応速度が速くなることを発見した。これは、アレニウスの法則を打ち破る新しい概念だ。

## 低温で化学反応が速く進む手法

早稲田大学は、外部から固体触媒に電位を与えることで、低温で化学反応が速く進む手法を世界で初めて発見した。これまで化学反応は高温ほど速く進むというアレニウスの法則が一般的だったが、その法則を打ち破る新しい概念。



朝日新聞朝刊



Porousなサンプルでのみ水素雰囲気中で伝導の変化が見られ、DによるKIEも見られた

温度 / K	Porous SrZrO <sub>3</sub> sample			Dense SrZrO <sub>3</sub> sample		
	$\sigma_{H_2} / S \text{ cm}^{-1}$	$\sigma_{D_2} / S \text{ cm}^{-1}$	$\sigma_{D_2}/\sigma_{H_2} / -$	$\sigma_{H_2} / S \text{ cm}^{-1}$	$\sigma_{D_2} / S \text{ cm}^{-1}$	$\sigma_{D_2}/\sigma_{H_2} / -$
723	$1.21 \times 10^7$	$7.91 \times 10^8$	0.65	$2.43 \times 10^6$	$2.41 \times 10^6$	0.99
623	$1.70 \times 10^8$	$9.88 \times 10^9$	0.58	$4.14 \times 10^7$	$4.12 \times 10^7$	1.00
523	$5.01 \times 10^{10}$	$2.62 \times 10^{10}$	0.52	$2.57 \times 10^8$	$2.55 \times 10^8$	0.99
423	$4.74 \times 10^{11}$	$2.27 \times 10^{11}$	0.48	$2.44 \times 10^{10}$	$2.42 \times 10^{10}$	0.99

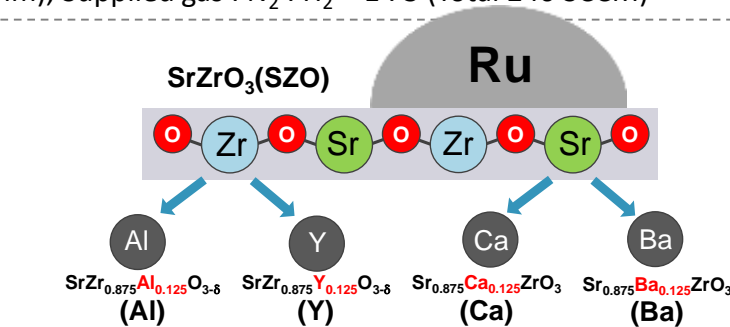
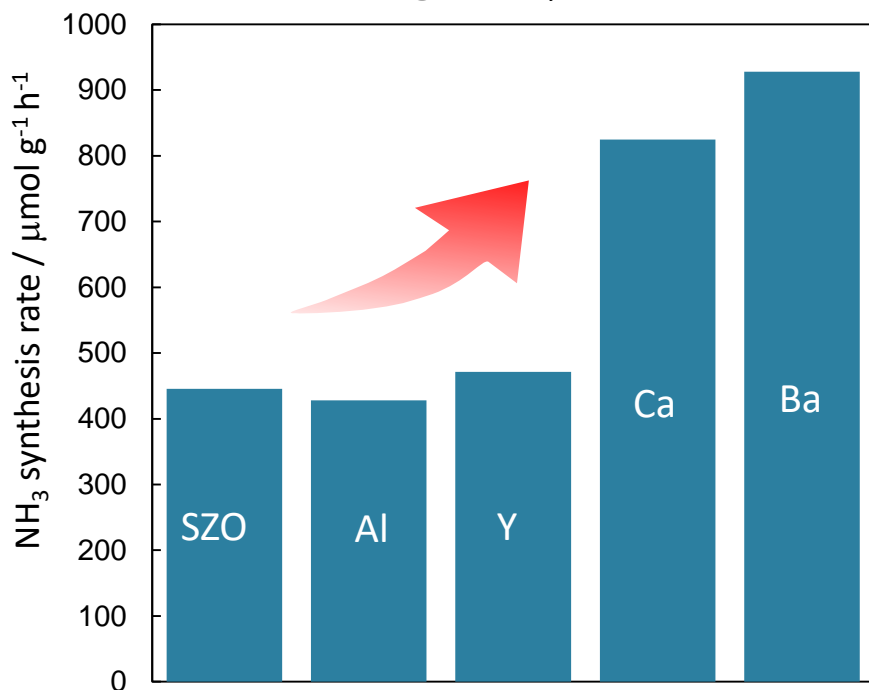
交流インピーダンス法と直流伝導評価、H/D交換を組み合わせることで、新たな表面プロトン伝導手法を確立 (with Prof. Norby@Oslo Univ.)



## □ Dopant effects on NH<sub>3</sub> synthesis rate in the electric field

Catalyst : 5wt%Ru/Support, Catalyst weight : 0.1 g (Thickness : 2 mm), Supplied gas : N<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1 : 3 (Total 240 SCCM)

-- 6 mA @ 423 K, 0.1 MPa --



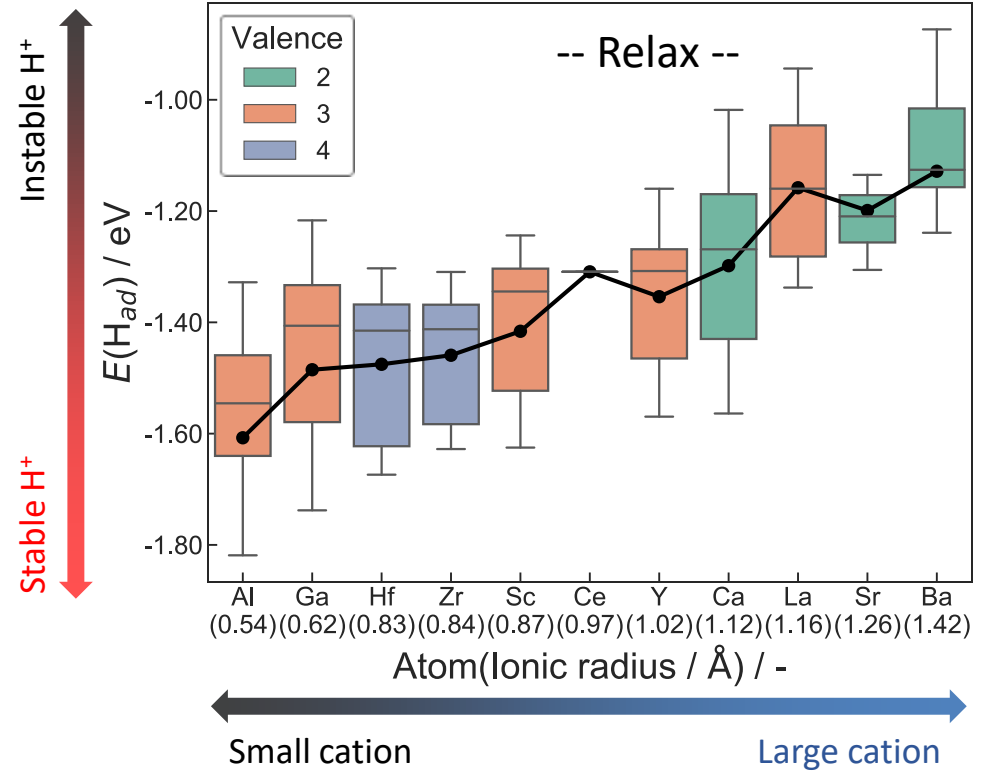
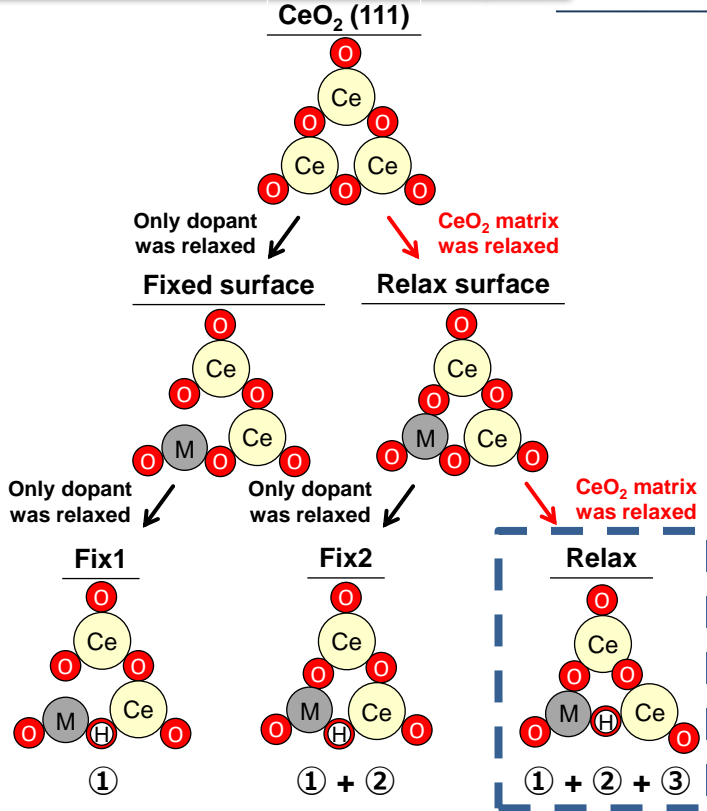
Catalyst / -	Ru particle size / nm
Ru/SrZrO <sub>3</sub>	6.8
Ru/SrZr <sub>0.875</sub> Al <sub>0.125</sub> O <sub>3-δ</sub>	7.6
Ru/SrZr <sub>0.875</sub> Y <sub>0.125</sub> O <sub>3-δ</sub>	6.0
Ru/Sr <sub>0.875</sub> Ca <sub>0.125</sub> O <sub>3</sub>	6.7
Ru/Sr <sub>0.875</sub> Ba <sub>0.125</sub> O <sub>3</sub>	6.6

- Ba, Ca addition enhanced NH<sub>3</sub> synthesis rate in the electric field
- Ru particle size was almost constant among all catalysts



These supports can be used for the comparison of intrinsic activities





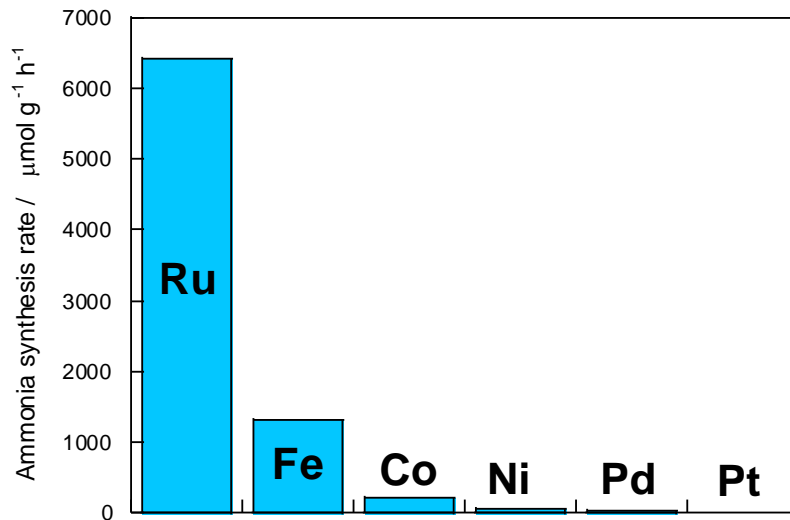
- Dopant ionic radius evidently governed the adsorption energies  
→ Smaller cation doping produces various relaxation patterns that make the adsorption of H atoms favorable
- ➔ Smaller cation doping strengthened the H atom adsorption thanks to the facilitation of lattice distortion



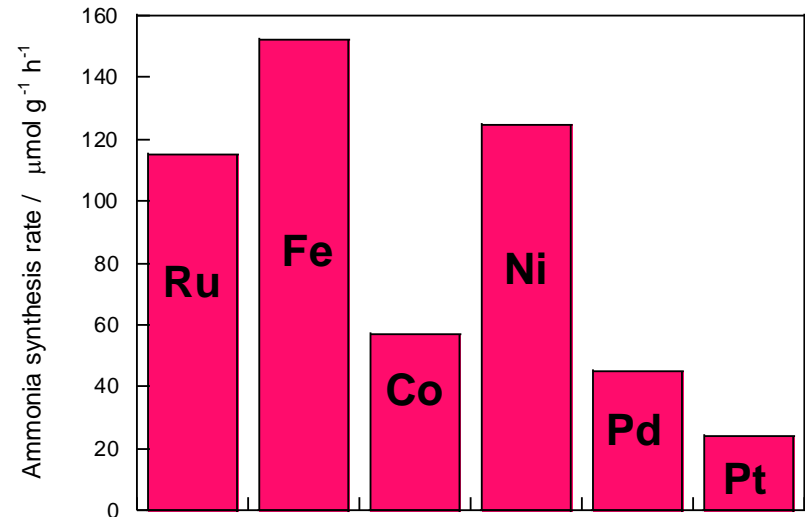
## 電場印加時の活性金属の序列を明らかにする

触媒 : 7wt%Metal/CeO<sub>2</sub> (Metal : Fe, Ru, Pd, Pt, Ni, Co)  
触媒量 : 100 mg  
前処理 : N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=60/180 SCCM, 700°C, 0.5h保持  
印加電流値 : 0, 6 mA

電場なし @723 K



電場あり @373 K



- 熱のみの場合は従来の報告と同様の傾向を示した(Ru>Fe>Co>Ni>Pd=Pt=0)
- 電場を印加することによって上記序列が大きく変化(Fe>Ni>Ru>Co>Pd>Pt)

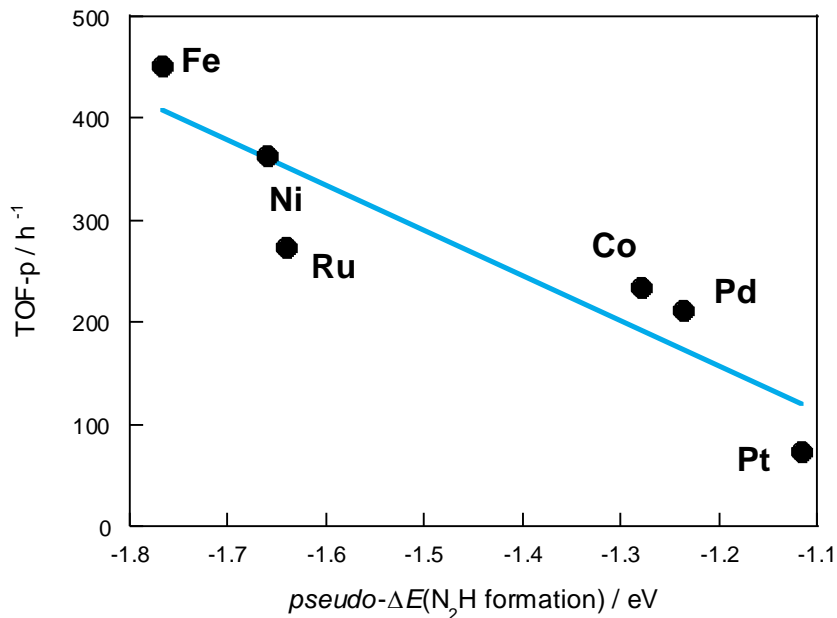


- 電場印加時には通常の触媒反応とは異なる因子が活性を決めている可能性
- Ruよりも非常に安価なFe系触媒を用いて高い性能が出せる可能性



## 目的：活性金属の序列を決める因子を検討

触媒：7wt%Metal/CeO<sub>2</sub> (Metal : Fe, Ru, Pd, Pt, Ni, Co)  
触媒量：100 mg  
前処理：N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=60/180 SCCM, 700°C, 0.5h保持  
印加電流値：6 mA

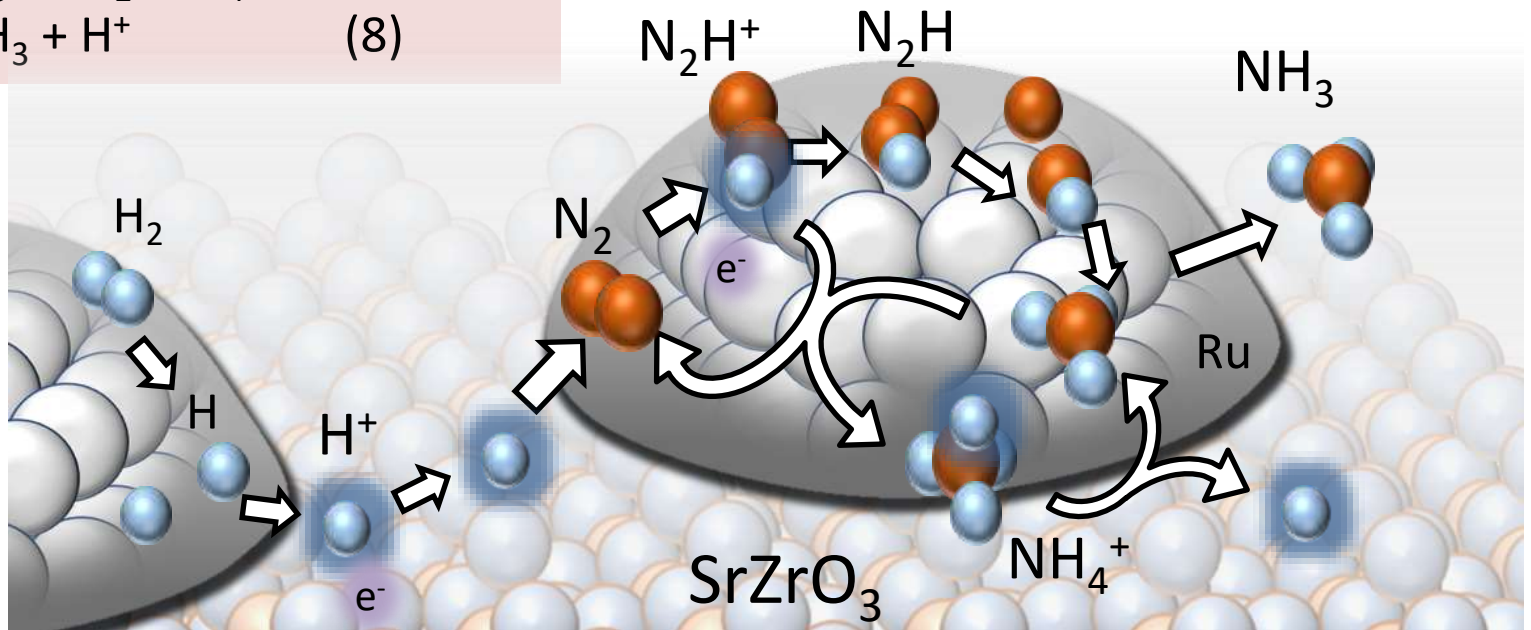
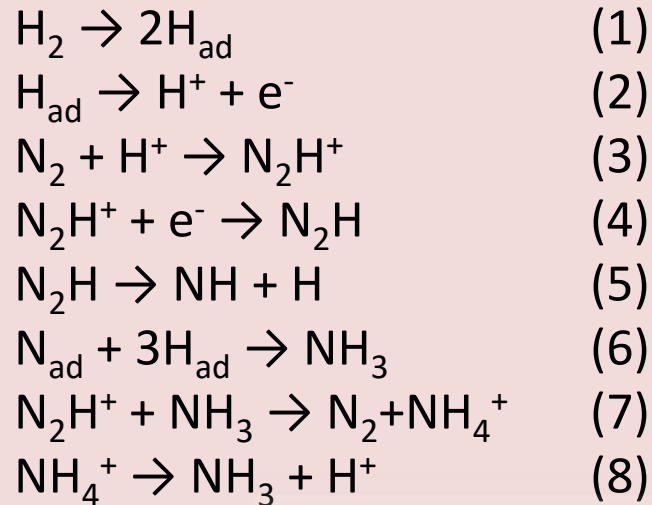


$$\text{psuedo-}\Delta E(\text{N}_2\text{H formation}) = \Delta E(\text{N}_2\text{H adsorption}) - \Delta E(\text{N}_2 \text{ adsorption})$$

- 各金属のTOF-pをpsuedo- $\Delta E(\text{N}_2\text{H formation})$ に対してプロット
- 線形に近い関係が確認された



- 電場印加時にはN<sub>2</sub>Hの生成エネルギーがアンモニア合成活性を左右する





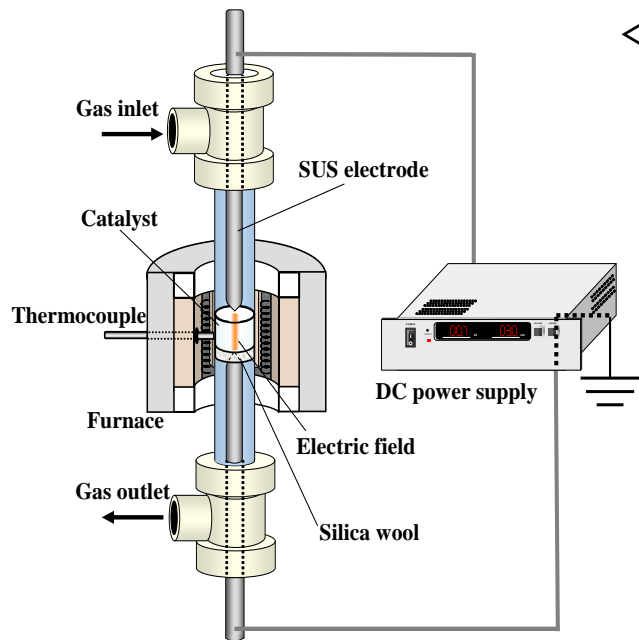
- 電場アンモニア合成におけるRu系触媒の高性能化、非貴金属系触媒の開発、電場中での触媒反応の学理解明
- Ru系触媒→得られた知見を日本触媒さまが展開中
- 非貴金属系触媒→鉄やコバルトが活性を発現しうることを発見
- 学理解明については、電子・イオン伝導パスについて交流インピーダンス法と直流伝導評価の組み合わせ手法を確立



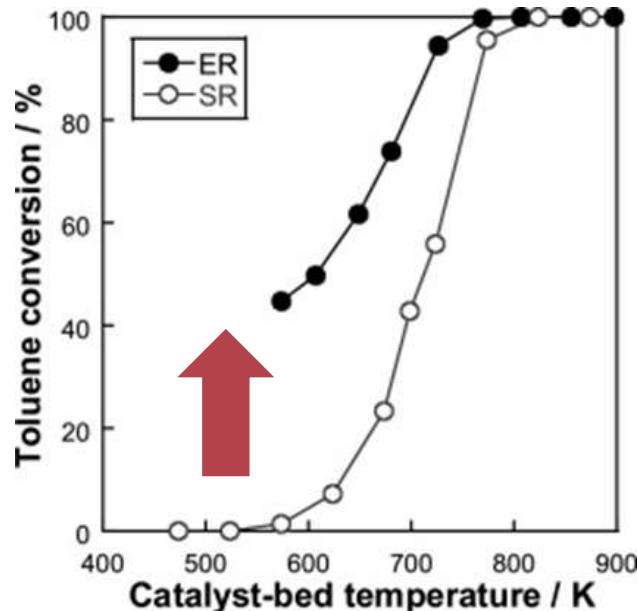
- 非在来型触媒プロセスとしての表面プロトニクス
  - 電場印加表面プロトニクスによる低温触媒プロセス
    - 二酸化炭素再資源化
    - アンモニア合成
  - 電場を印加した低温排気ガス浄化触媒プロセス



# 電場を印加した触媒プロセスについて



＜電場印加反応場におけるトルエンの水蒸気改質＞<sup>1)</sup>



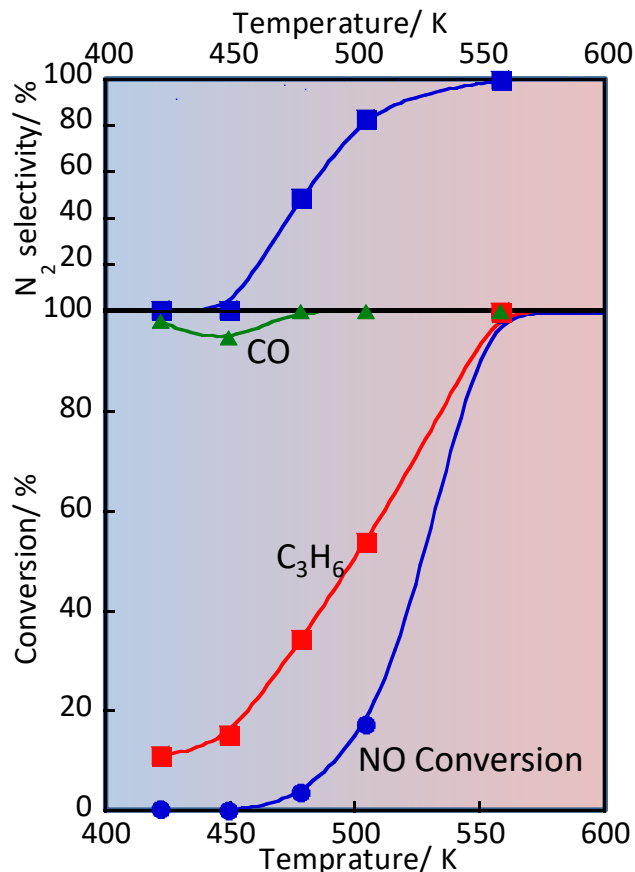
- 触媒層上下に電極を接触させ、直流電流を印加する事で電場を形成
- 電場を印加する事により、表面プロトキスによりSRやアンモニア合成など様々な反応系において低温で高い活性を示す
- 電場触媒反応を用いた各種反応において、電場の印加により低温でも高い格子酸素放出能を示すことも見出してきた（ペロブスカイト担体などを利用）

三元触媒系に電場を与えて表面イオキスを活かした低温反応を実現する



# 電場を印加した三元活性評価

- TWC reaction (0.5wt%Pd/Ce<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>) -  
- Without EF -

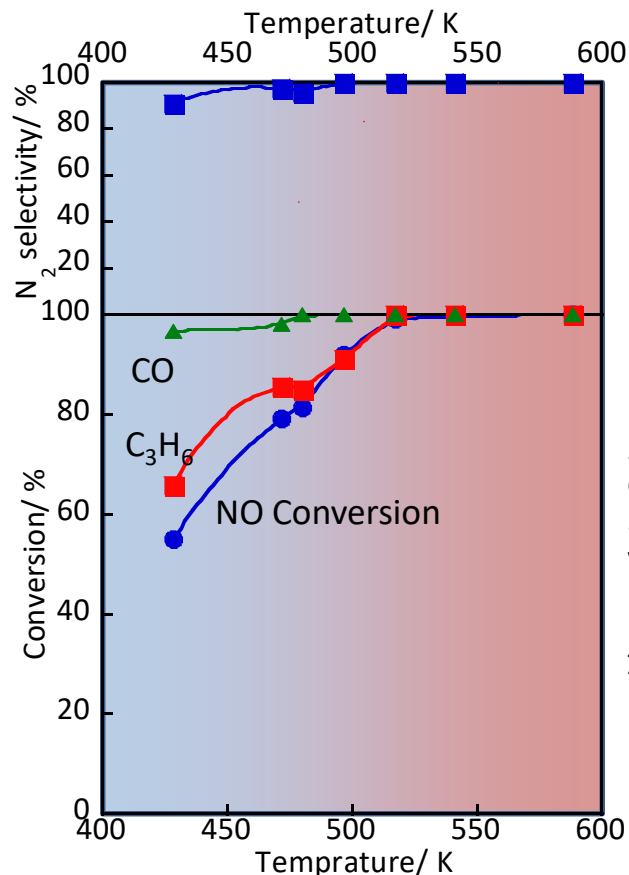


電場印加



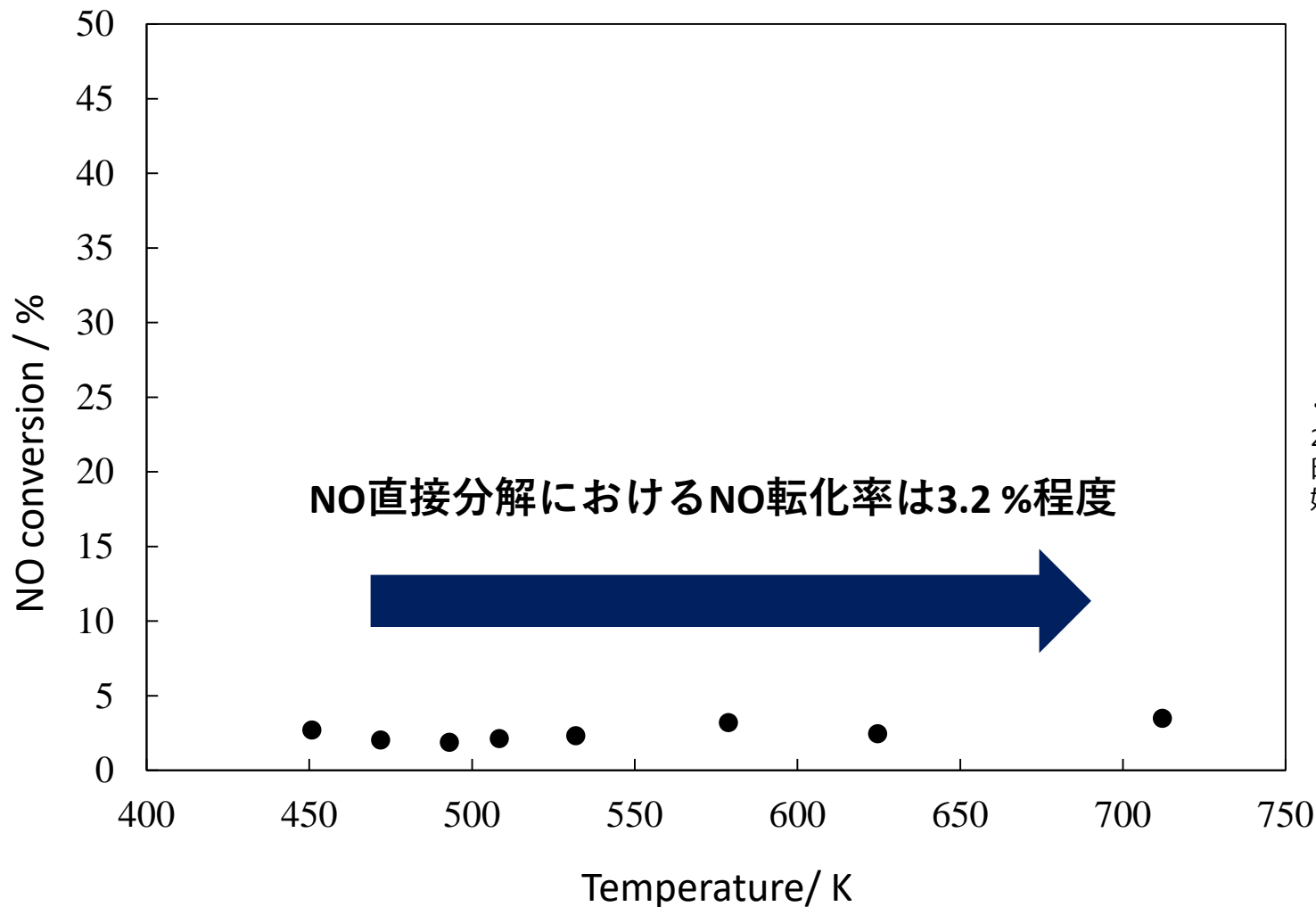
※電力値は約0.5-1.2 W

- With EF -



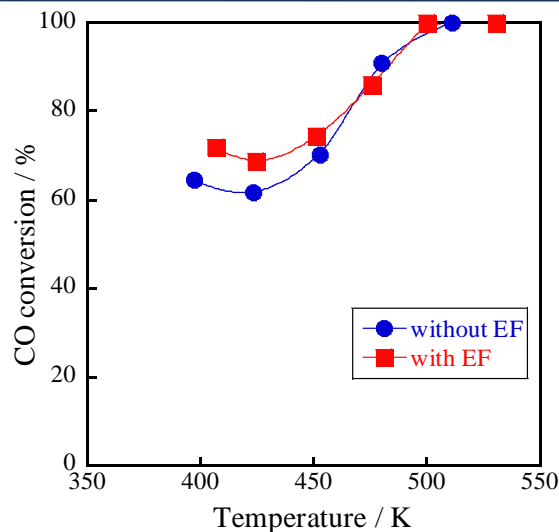
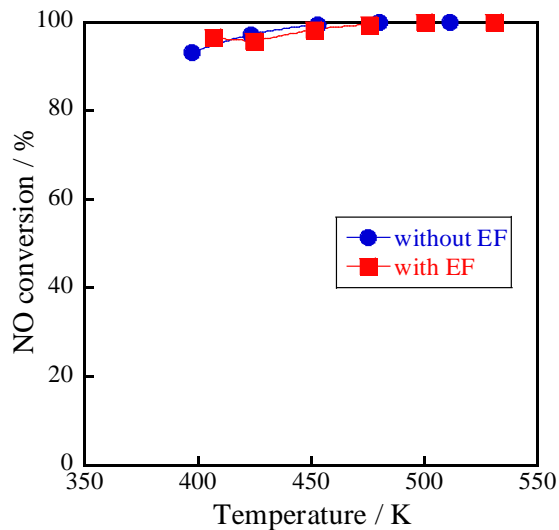
- ✓ 電場を印加する事で低温域(423~473 K)におけるNO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の転化活性が向上
- ✓ 低温域から高温域にかけて、電場を印加すると高いN<sub>2</sub>選択率を示す





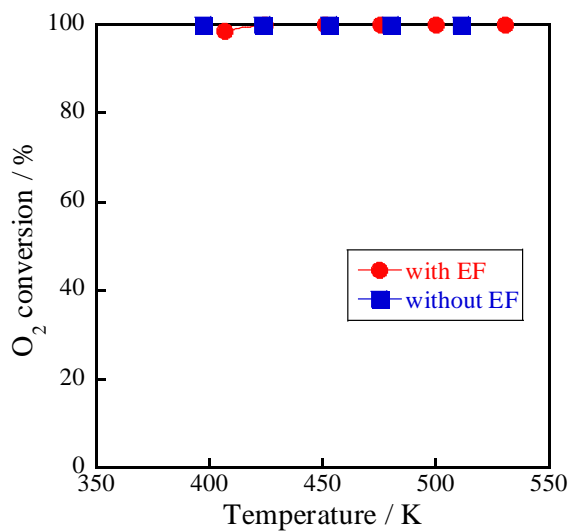
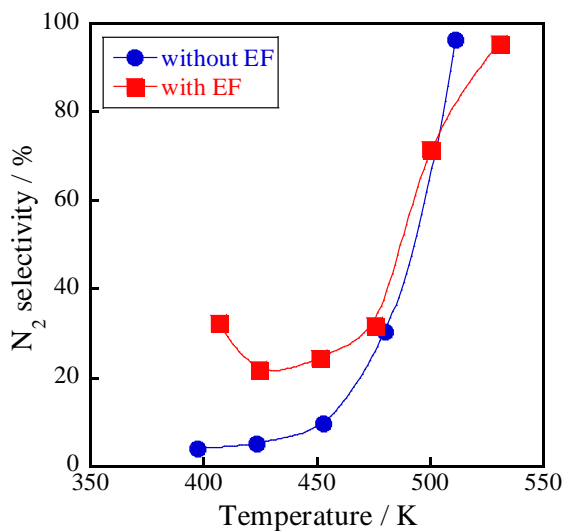
• Reaction gas: NO  
2500 ppm  
印加電流: 3 mA  
触媒量: 80 mg

電場の有無に依らずNO還元反応には還元剤が必要



• Reaction gas:  
NO 2500 ppm, CO 3000 ppm,  
O<sub>2</sub> 250 ppm, H<sub>2</sub>O 7 vol%  
• 印加電流: 3 mA • 触媒量: 80 mg

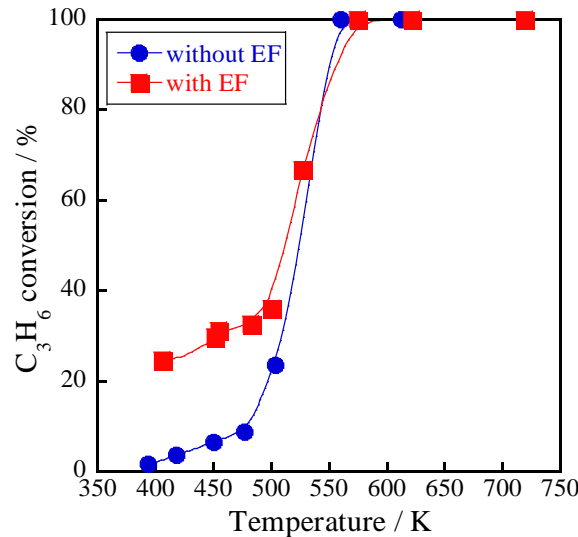
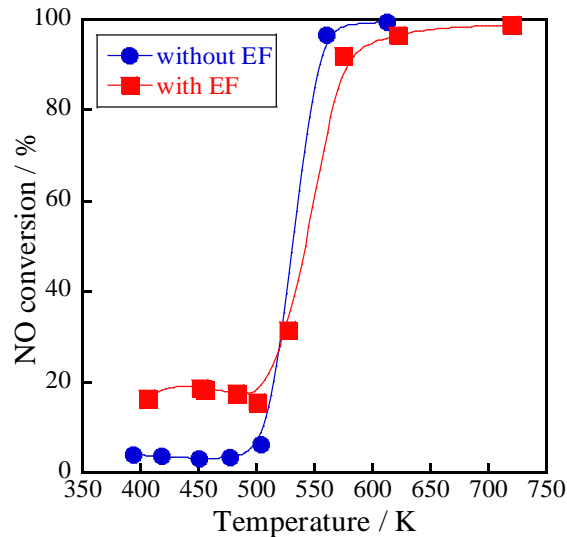
- ✓ 低温域で高いNO転化率 (電場の有無に依らず)  
→ 酸素量がかなり少なく実質NO-COのみの反応になっている可能性



- ✓ N<sub>2</sub>選択率は電場による向上は見られるものの低温域では40%以下
- ✓ 酸素転化率は全温度域で電場の有無に依らず 100%



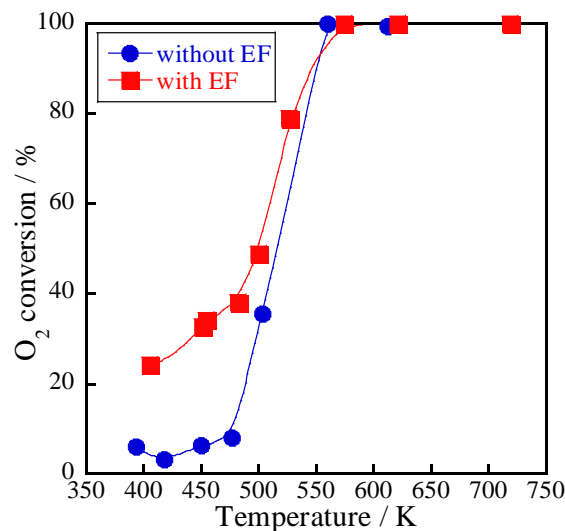
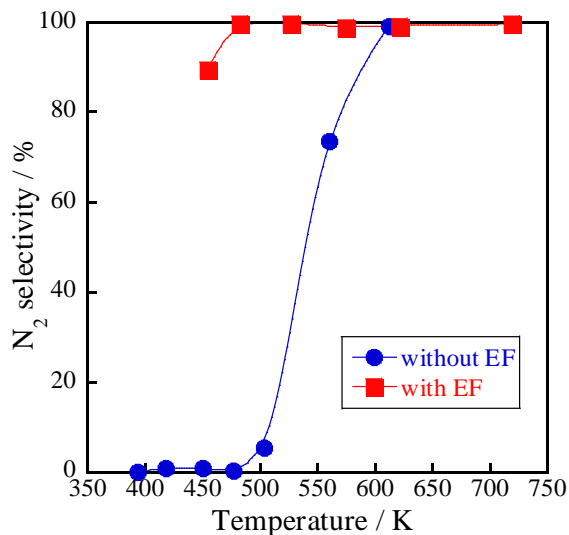
# NO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 雰囲気



• Reaction gas:  
NO 2500 ppm, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 500 ppm,  
O<sub>2</sub> 1000 ppm, H<sub>2</sub>O 7 vol%  
• 印加電流: 3 mA • 触媒量: 80 mg

✓ 電場印加でNO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 転化率が向上

✓ N<sub>2</sub> 選択率は電場印加で100%



✓ 酸素の消費はC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の転化トレンドに類似



## 成分分離試験まとめデータ

	NO conversion(N <sub>2</sub> selectivity)/ %					
	Without EF 420 K	Without EF 475 K	Without EF 500 K	With EF 420 K	With EF 475 K	With EF 500 K
NO-CO-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	97.2(5.2)	100(30.4)	100(96.2)	95.8(22.9)	99.5(32.0)	100(71.7)
NO-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	3.6(0.846)	3.4(0.294)	6.2(5.4)	<b>14.4(92.4)</b>	<b>13.7(100.0)</b>	<b>17.7(100.0)</b>
TWC condition	0.11(0.0)	0.27(0.0)	3.5(13.4)	<b>13.7(100.0)</b>	<b>14.4(100.0)</b>	<b>23.0(100.0)</b>

### NO-CO条件

- 電場の有無によるNO転化率の差は殆どなし
- 低温域の電場印加時のN<sub>2</sub>選択率は20~30 %程度

### NO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>条件

- 低温域で電場印加によりNO転化率が向上
- 全温度域でN<sub>2</sub>選択率はほぼ100 % ⇒ TWC条件下のトレンドと一致

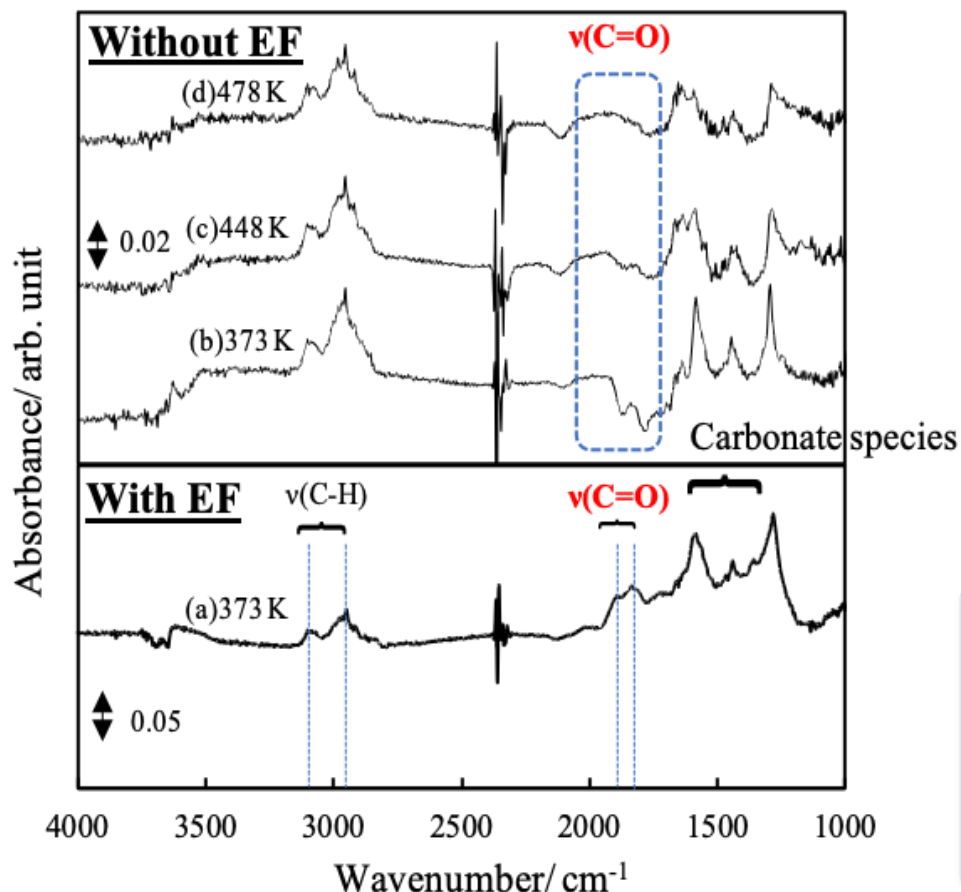
電場TWC反応において、**低温でのNO還元は主にC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を還元剤**としている



5% O<sub>2</sub> 15 min  
@773, 573 K(EF)

5% H<sub>2</sub> 15 min  
@773, 573 K(EF)

3000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + Ar  
@373 K



ピーク帰属

1281, 1594 cm<sup>-1</sup> : Carbonate species

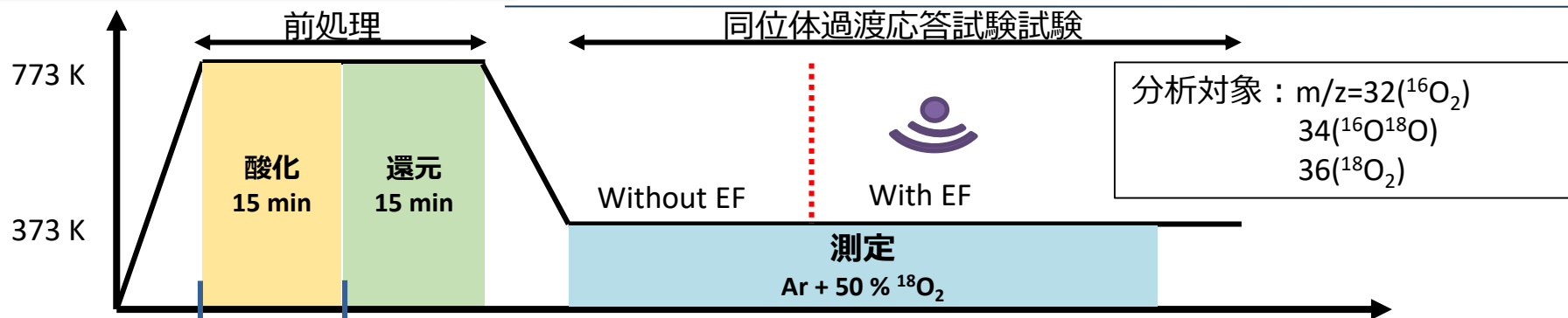
1841, 1908 cm<sup>-1</sup> : Carbonyl species (C=O)

2984, 3101 cm<sup>-1</sup> : v(C-H)

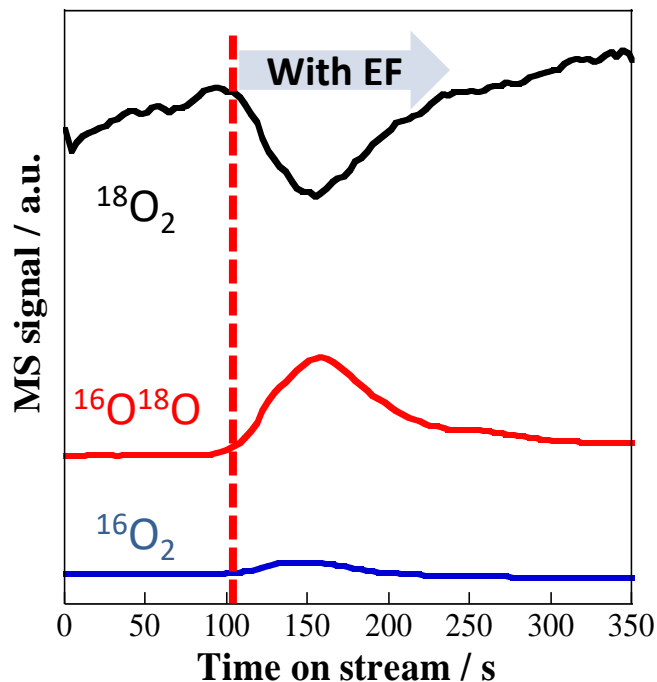
- 電場印加時(スペクトル(a))にカルボニル由来のC=Oの結合ピークが観察
- 100~200°Cの温度域において、電場非印加時にカルボニル由来のC=Oピークは観察されない
- 本測定にて反応ガスに酸素は含まず、酸素源は担体格子酸素のみ

- ✓ 電場印加時にのみC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の部分酸化反応が進行
- ✓ 電場印加により担体格子酸素の放出が促進されC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の部分酸化反応が進行

低温域で高いNO還元活性を示す



$^{16}\text{O}$ を格子内に埋め込み



$^{16}\text{O}$  : 担体由来の格子酸素  
 $^{18}\text{O}$  : 気相中の酸素

電場印加時に  
 $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ が検出

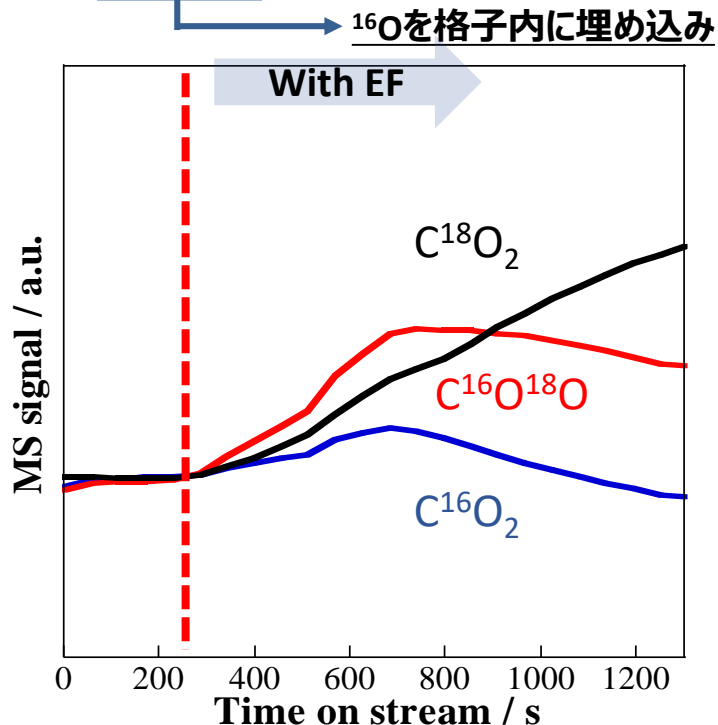
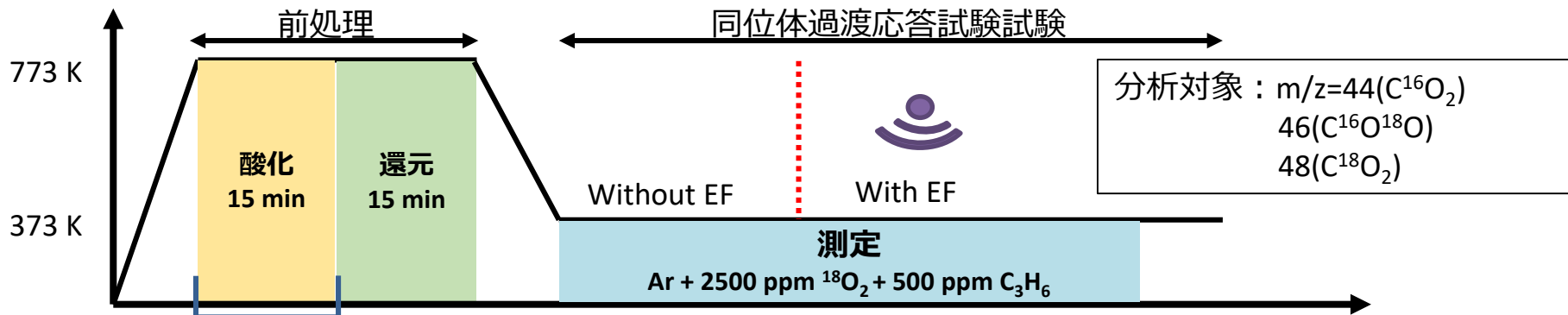
電場印加により  
担体の格子酸素が放出

# $^{18}\text{O}_2$ による $\text{C}_3\text{H}_6$ 酸化試験

お問い合わせ  
ysekine@waseda.jp



関根研  
ウェブ



電場印加時に  
 $\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ が検出

電場印加により放出された  
担体の格子酸素が $\text{C}_3\text{H}_6$ を酸化

$\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ が徐々に減衰

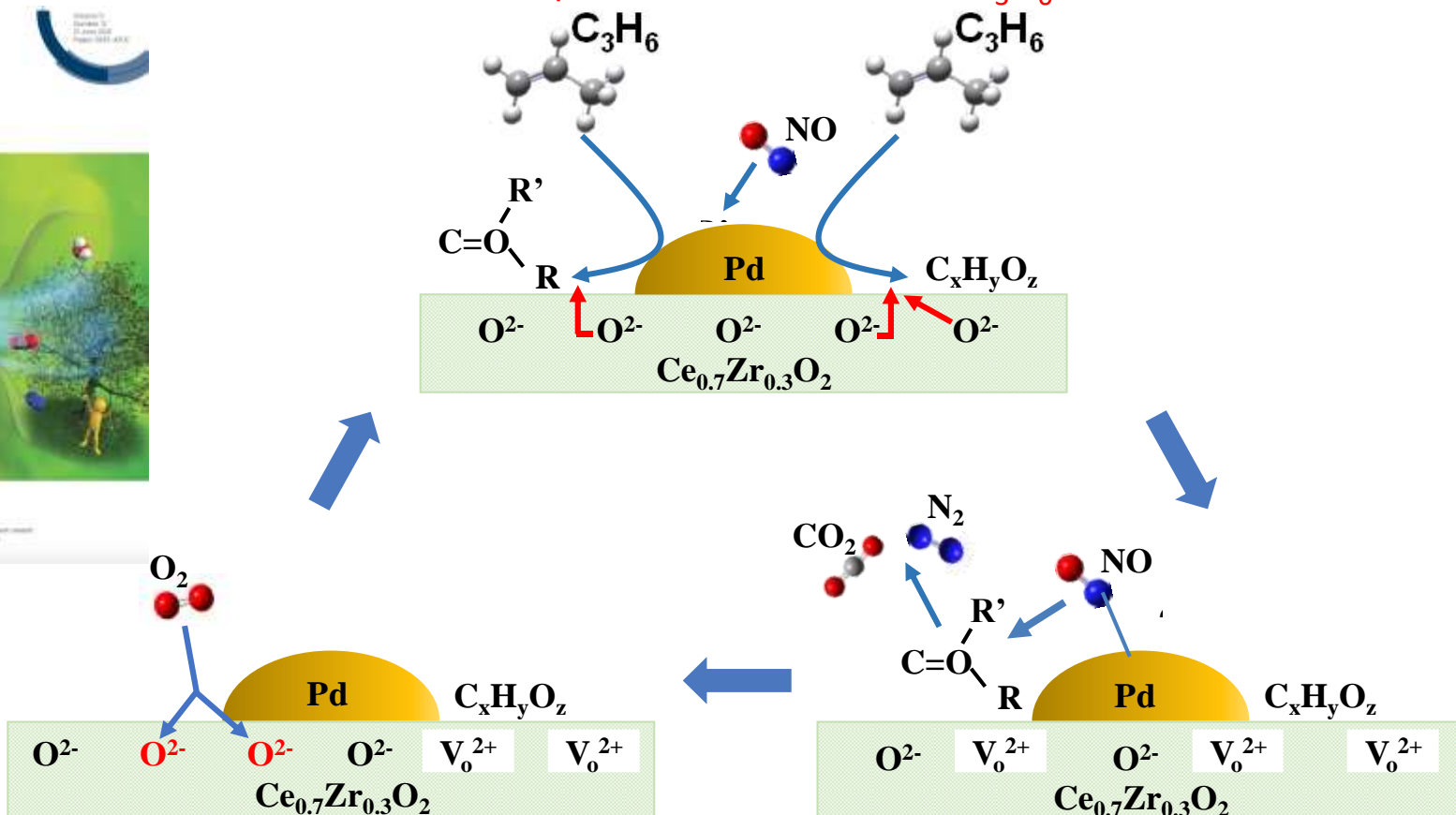
低温(373 K)で放出可能な担  
体の格子酸素が全て放出

# 想定されるNO還元反応スキーム



① Pd上にC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>が吸着

② 電場を印加することで、担体格子酸素によるC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の部分酸化反応が進行



④ 放出された格子酸素の埋め戻し

③ C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の部分酸化種(C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)によるNO還元反応が進行





- 電場を印加する事で低温域のNO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>浄化活性が向上
- 電場印加時の低温域におけるNO還元反応はC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>による還元が主反応
- COは電場印加の有無に関わらず酸素との反応により消費
- 電場印加時のNO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>反応では、酸素を有効に用いる反応経路でNO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>反応が進行
- 低温域において電場を印加する事で、担体格子酸素が放出され、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の部分酸化反応を促進し、低温で高いNO還元活性を示す



## 非在来型の触媒反応として・・・

- ◆ 担体の特性を制御し、電位を印加し担持金属表層の電子状態を変えることで、低温でも高性能な触媒反応が可能に
- ◆ 担体の構造を高度に制御し、表面プロトニクスを活かした触媒によって、低温で高活性・低炭素析出・高安定性・高選択性を有する触媒を創出可能



関根研  
ウェブ  
aseda.jp

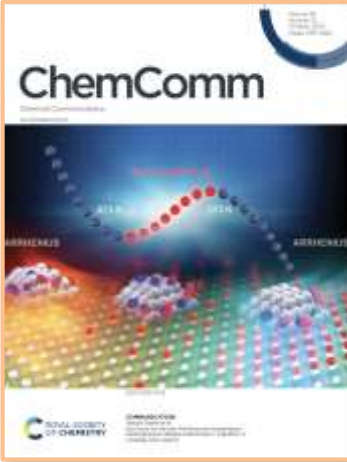


関根研  
ウェブ

# 応用化学科 関根研究室

非在来型触媒の理論と実験で環境・エネルギーの未来を拓く  
「啼かぬなら啼かせてみよう」の化学を世界に先駆けて実現

関根研の最近の発見が英米の一流誌の表紙にて数多く紹介されています



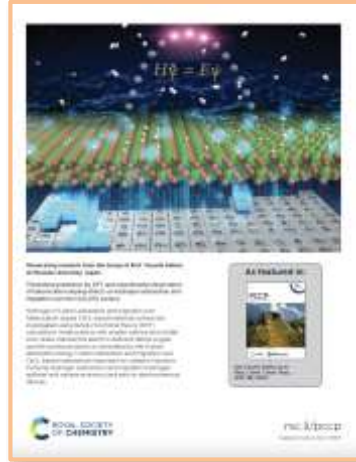
2020CC表紙  
反アレニウス則の発見



2020JPC表紙  
エチレン選択合成



2021CC表紙  
表面プロトニクスの概念確立



2021PCCP表紙  
計算化学で予言



2021CST表紙  
低温で環境浄化





文字サイズ変更大中小・ サイトマップ・ English

- プログラムの概要
- 研究領域の紹介
- 取組・成果
- 評価・報告書
- 募集
- お問い合わせ

JST トップ / 戦略的創造研究推進事業 / さがけ / 研究領域の紹介 / 進行領域 / [反応制御]電子やイオン等の能動的制御と反応

## クイックアクセス

-  プレス発表
-  お知らせ
-  イベント
-  パンフレット

### ▶ 本ページの目次

- ▶ 戦略目標
- ▶ 研究総括
- ▶ 概要
- ▶ 領域アドバイザー
- ▶ 採択課題一覧

## [反応制御]電子やイオン等の能動的制御と反応

[← トップに戻る](#)

### 戦略目標

持続可能な社会の実現に資する新たな生産プロセス構築のための革新的反応技術の創出

### 研究総括



関根 泰（早稲田大学 理工学術院 教授）

# 地下資源の時代から ようこそ地上資源の時代へ

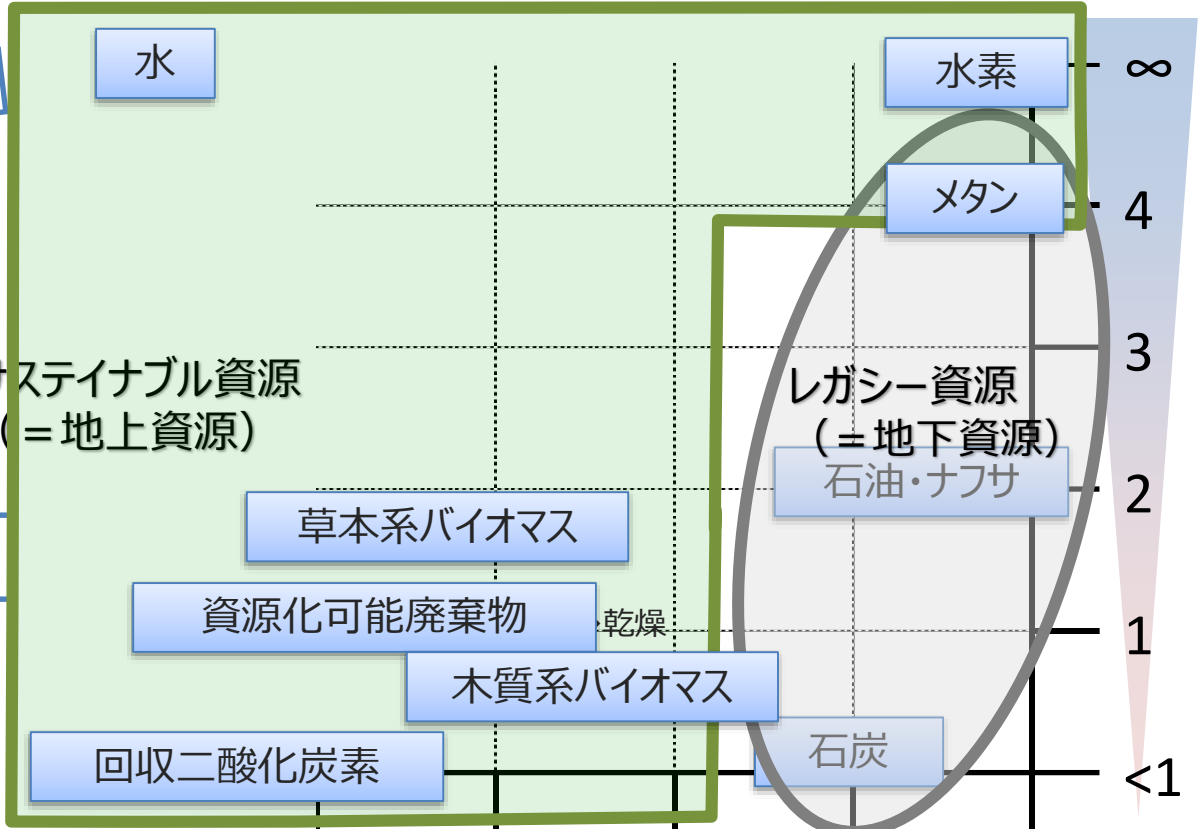
お問い合わせ  
ysekine@waseda.jp



関根研  
ウェブ

太陽光・  
熱由来電力

H/C比率



## 電化が効かない6産業

- 水素  
(慣性力を持った火力発電)
- SAF  
(飛行機)
- E-Fuel  
(トラックなど大型自動車)
- グリーンLPG  
(全国5000万人の家庭)
- E-Naphtha  
(グリーン化学品)
- 合成ガス  
(Midrexでの製鉄)

O/C比率

大

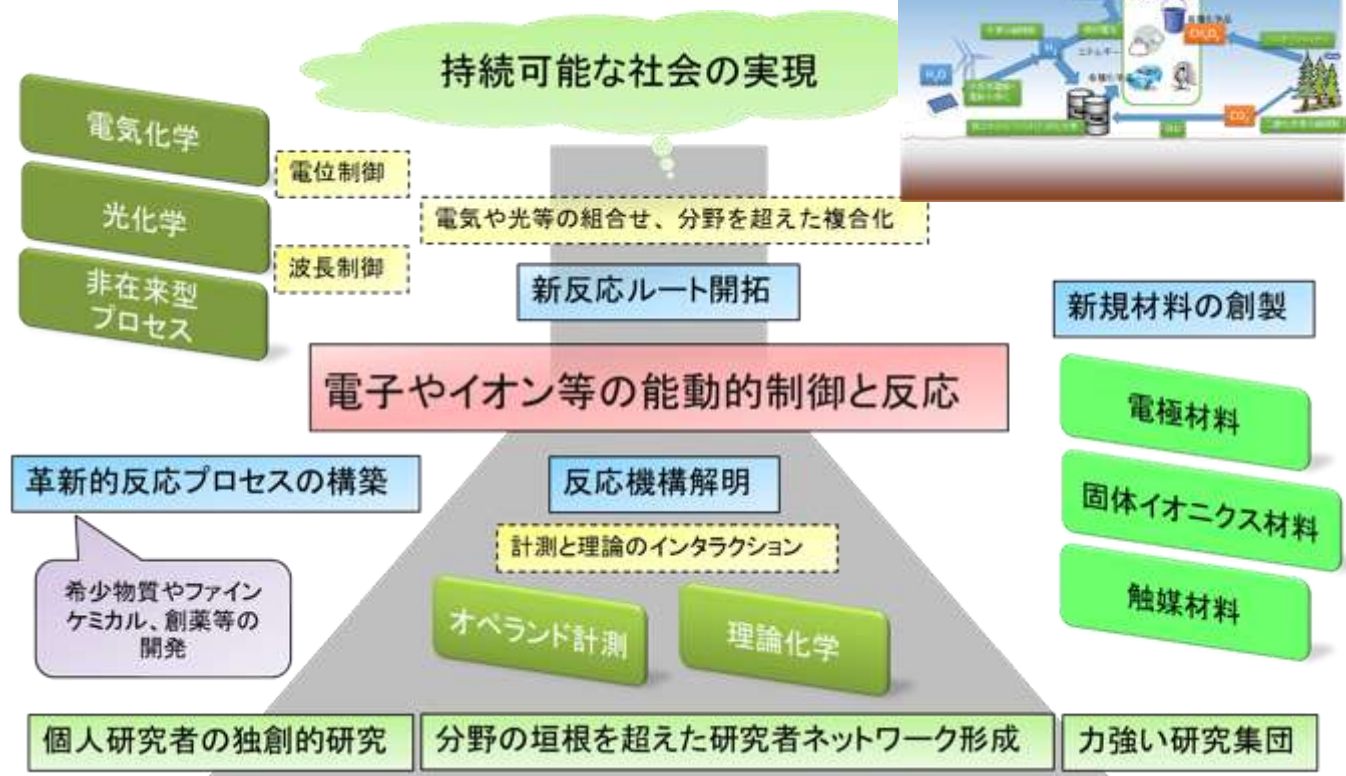
0

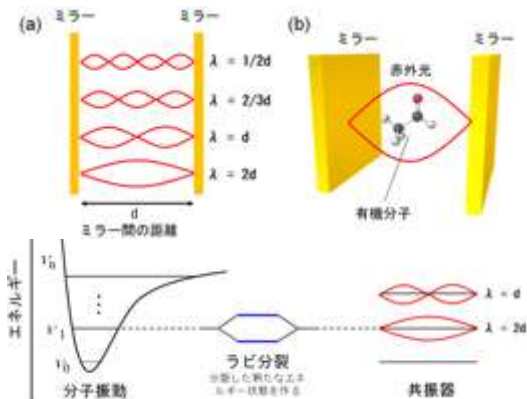
戦略目標：持続可能な社会の実現に資する新たな生産プロセス構築のための革新的反応技術の創出

# 電気や光などを用いて**電子やイオンを能動的に制御**し、 革新的な**化学反応技術**を創出

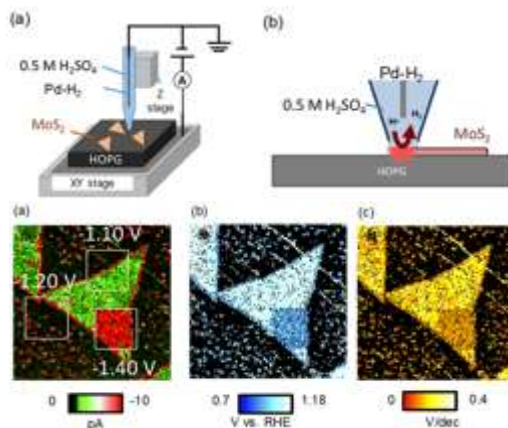
**分野**としては、

- **化学**  
電気化学や光化学等
  - **反応プロセス**  
フローリアクター等
  - **新規材料**  
電極材料、触媒材料  
固体イオニクス材料等
  - **計測** (オペランド)
  - **理論化学** (計算)
  - これらの**融合**
- 従来技術の**延長でないこと**  
• 各自の持つ**シーズ**をもとに  
**独創性のあること**

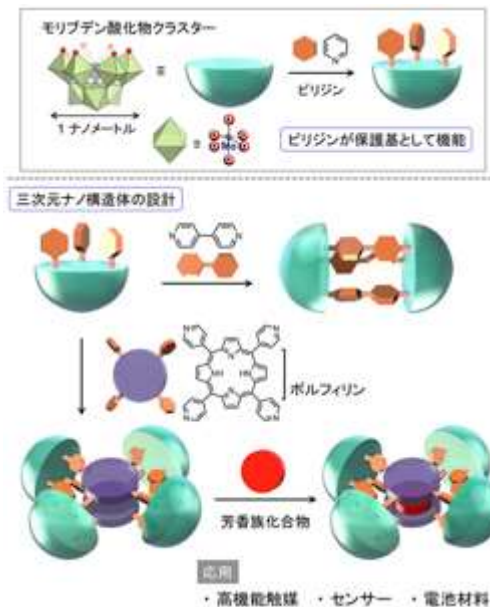




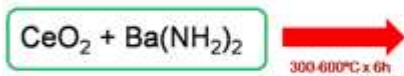
1期生平井研究者  
プレスリリースより



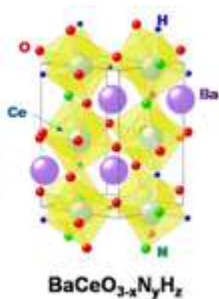
1期生高橋研究者  
プレスリリースより



1期生鈴木研究者  
プレスリリースより



従来よりも簡便かつ低温の合成プロセス



1期生北野研究者  
プレスリリースより