

終了報告書

S I P (戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「熱利用水素製造」

研究題目「膜分離新 IS プロセス」

研究開発期間：平成26年7月1日～平成30年3月31日

研究担当者：町田正人

所属研究機関：熊本大学

目次

1. 本研究の目的	1
2. 研究開発目標とマイルストーン	2
3. 研究開発実施内容	2
3-1. 担持貴金属触媒の SO ₃ 分解活性および耐久性	2
3-2. 担持バナジン酸塩触媒の SO ₃ 分解活性および耐久性	11
3-3. まとめ	17
3-4. 今後の課題	17
4. 外部発表実績	18
5. 特許出願実績	21
6. 参考文献	21

図表一覧

- 図 1 Pt およびバナジン酸塩系触媒による SO₃ 分解の平衡到達率と空間速度との関係 (600 °C).
- 図 2 種々の担体に担持した 1wt% Pt 触媒の SO₃ 分解活性の経時変化 (600 °C, 13.7% SO₃, 17.6% H₂O, N₂ バランス, WHSV=110 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹).
- 図 3 1 wt% Pt/TiO₂ の SO₃ 分解活性の温度依存性 (13.7% SO₃, 17.6% H₂O, N₂ バランス, WHSV=110 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹).
- 図 4 1 wt% Pt/TiO₂ の Pt4f XPS スペクトル. (a) 調製後, (b) SO₃ 分解反応後 (600 °C および 650 °C).
- 図 5 (上写真) 耐久試験装置外観および (下図) Pt/TiO₂-A の SO₃ 分解活性耐久試験結果と劣化速度解析 (Pt 担持量: 1 wt%, 600 °C, 13.7% SO₃, 17.6% H₂O, N₂ バランス, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹). 劣化速度定数 k_d = (a) 1.5×10^{-5} , (b) 3.0×10^{-5} , (c) 4.1×10^{-5} , (d) 6.2×10^{-5} h⁻¹.
- 図 6 Pt/TiO₂-A の SO₃ 分解活性耐久試験前後の XRD パターン (Pt 担持量: 1 wt%, 600 °C, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹). after/up: 耐久試験後の触媒層上流部. after/down: 同触媒層下流部.
- 図 7 Pt/TiO₂-A の SO₃ 分解活性耐久試験前後の TEM (Pt 担持量: 1 wt%, 600 °C, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹).
- 図 8 Pt/TiO₂-A の SO₃ 分解活性耐久試験前後の SEM 写真 (Pt 担持量: 1 wt%, 600 °C, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹). after/up: 耐久試験後の触媒層上流部. after/down: 同触媒層下流部.
- 図 9 種々の担体に担持した Pt 触媒の SO₃ 分解活性耐久試験 (Pt 担持量: 1 wt%, 600 °C, 13.7% SO₃, 17.6% H₂O, N₂ バランス, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹).
- 図 10 Pt/Ta₂O₅ の SO₃ 分解活性耐久試験結果と劣化速度解析 (Pt 担持量: 1 wt%, 600 °C, 13.7% SO₃, 17.6% H₂O, N₂ バランス, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹). 劣化速度定数 k_d = (a) 1.5×10^{-5} , (b) 3.0×10^{-5} , (c) 4.1×10^{-5} , (d) 6.2×10^{-5} h⁻¹ (d = 2).
- 図 11 Pt/Ta₂O₅ の SO₃ 分解活性耐久試験前後の XRD パターン (Pt 担持量: 1 wt%, 600 °C, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹). (a) 調製後, (b) 耐久試験後 (触媒層下流部), (c) 耐久試験後 (触媒層上流部).

部) .

図 12 Pt/Ta₂O₅ の SO₃ 分解活性耐久試験前後の TEM (Pt 担持量: 1 wt%, 600 °C, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹). (a) 調製後, (b) 耐久試験後 (触媒層下流部), (c) 耐久試験後 (触媒層上流部) .

図 13 SiO₂ に担持した溶融バナジン酸塩の *in situ* SEM 像 (>600 °C). 白い矢印が浸透する融体の最前線を示す.

図 14 異なる反応温度における A-V/SiO₂ の SO₃ 転化率と A/V 比との関係 (A=C_s, K).

図 15 Cu-V/SiO₂, Cu-Cs-V/SiO₂ および Cs-V/SiO₂ についての SO₃ 転化率, 比表面積 (S_{BET}) および細孔容積 (V_p) の比較.

図 16 A-V/SiO₂ (A=K, Cs) 触媒の SO₃ 分解活性耐久試験 (550 °C, 13.7% SO₃, 17.6% H₂O, N₂ バランス, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹) (GHSV=1700 h⁻¹ に相当).

図 17 Cs-V/SiO₂ 触媒の触媒劣化速度解析. 劣化速度定数 $k_d =$ (a) 5×10^{-5} , (b) 1.0×10^{-4} , (c) 2×10^{-4} , (d) 5×10^{-4} h⁻¹ ($d = 2$).

図 18 A-V/SiO₂ 触媒の活性成分揮散に伴う触媒劣化機構の概略図.

図 19 Cs-V/SiO₂ 触媒の SO₃ 分解活性耐久性に及ぼすガス供給方向の反転効果 (600 °C, 13.7% SO₃, 17.6% H₂O, N₂ バランス, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹) (GHSV=1,700 h⁻¹ に相当).

表 1 Pt/TiO₂ の比表面積, 金属分散度および触媒活性.

表 2 Pt/TiO₂ の SO₃ 分解反応速度解析結果.

表 3 担持 Pt 触媒の SO₃ 分解反応速度解析結果.

表 4 担持バナジン酸塩触媒の SO₃ 分解反応速度解析結果.

表 5 耐久試験前後の A-V/SiO₂ (A=K, Cs) の組成 (550 °C × 500 h).

1. 本研究の目的

本研究では太陽熱によって駆動する IS プロセスを構築する上で必須となる低温作動型三酸化硫黄 (SO₃) 分解触媒を新たに開発する。開発した触媒について、分離膜反応器に組み込んで得られる性能評価結果に基づいて、実用上重要となる触媒の高性能化および耐久性向上のための対策を確立する。

大規模太陽集光熱源を利用する熱化学水素製造が再生可能エネルギー技術として期待されている。¹⁻⁵ 代表的な熱化学サイクル、IS プロセスは次式で示す硫酸分解(1)、ヨウ化水素分解(2)およびブンゼン反応(3)から構成される。⁶⁻⁸



(1)は $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2$ の二段階で進行し、熱力学的には高温ほど有利になる。実際、SO₃ 分解を無触媒条件で行うには 900 °C 以上の高温が必要である。太陽熱を熱源とするソーラー IS プロセスの場合、大規模化に有利なトラフ式集光器で得られる最高温度 (600 °C 程度) では SO₃ 分解の速度はほぼゼロである。また、従来の IS プロセスで検討されてきた触媒でも SO₃ 分解には 800 °C 以上の高温を必要とする。本研究では 600 °C 以下の低温で作動する新しい SO₃ 分解触媒を開発し、ソーラー IS プロセスの中核技術として実用化を目指す。必要となる触媒は、高温・強酸性という苛酷な腐食環境で、高い触媒性能と耐久性とを兼ね備え、貴金属やレアアースなどの希少元素の使用量を節減した、資源的かつコスト的に許容される画期的な物質でなくてはならない。従来の核熱を利用する IS プロセス用の SO₃ 分解触媒については、原子力機構 (JAEA) のほかに米国 GA・INL、伊 ENEA、独 DLR、韓 KIST、印 BARC などの研究機関で検討例が報告されている。⁹⁻¹⁷ しかしながら、ソーラー IS プロセスの条件を満足する触媒物質の成功例はこれまでない。

Pt は高い SO₃ 分解活性をもつが、コストが高い上に、熱負荷が高く濃厚な腐食性の環境においては Pt および担体が粒成長して深刻な劣化を招く。最小限の貴金属担持量で耐久性に優れる触媒を開発するには既存の触媒とは異なる新たな設計指針が必要になる。一方、汎用金属および酸化物は一般に活性が低く、その上、反応温度が低いほど硫酸塩を形成して短時間で失活する。高温硫酸蒸気中という過酷な使用環境で高活性と耐久性を両立した上で、資源リスクを回避可能な触媒物質の開発は難易度が高く、ブレークスルーが求められていた。このような状況にあって、本分野の触媒開発研究を実施している国内唯一の研究機関である熊本大学では、中温域 (600~750 °C) で高性能な触媒物質を新たに開発してきた。¹⁸⁻²⁷ これらの触媒はアルカリ金属、Cu、V、Si 等から構成されるバナジン酸塩系と Pt を中心とする貴金属系に大別され、中温域において従来報告されてきた触媒を上回る高い SO₃ 分解活性を達成している。これらの知見に基づいて本研究ではソーラー IS プロセスに必要な 600 °C 以下での触媒活性と耐久性を両立する新規な SO₃ 分解触媒の開発を目的とした。

2. 研究開発目標とマイルストーン

- ・触媒組成：貴金属含有率1%以下でその他の資源リスクが高い元素は20%以下の触媒組成
- ・触媒活性：反応温度600 °C以下，SV>1,000 /hで平衡到達率>90%
- ・耐久性能：反応温度600 °C以下，1,000 h（劣化率<2.5%/1,000 h）

3. 研究開発実施内容

上記の目的を達成するために 600 °C程度での中低温域での SO₃分解反応に有効な触媒として、担持貴金属および担持バナジウム酸塩系触媒について検討した。担持貴金属については、Pt系が最も有望であることを見出したので、その活性および耐久性のさらなる向上を目指した。また、資源的リスクが高い元素を含まず、低コストの担持バナジウム酸塩系触媒については特に耐久性の改善に着目して検討した。図1に本課題で検討したPt触媒およびバナジウム酸塩系触媒によるSO₃分解の平衡到達率と空間速度との関係(600 °C)を示す。複数の触媒系でマイルストーンに定めた触媒活性(反応温度600 °C以下，SV>1,000 /hで平衡到達率>90%)を達成した。また、Pt触媒で耐久性能の目標値(劣化率<2.5%/1,000 h)を上回る値を達成した。以下の項目では各触媒の詳細について記述する。

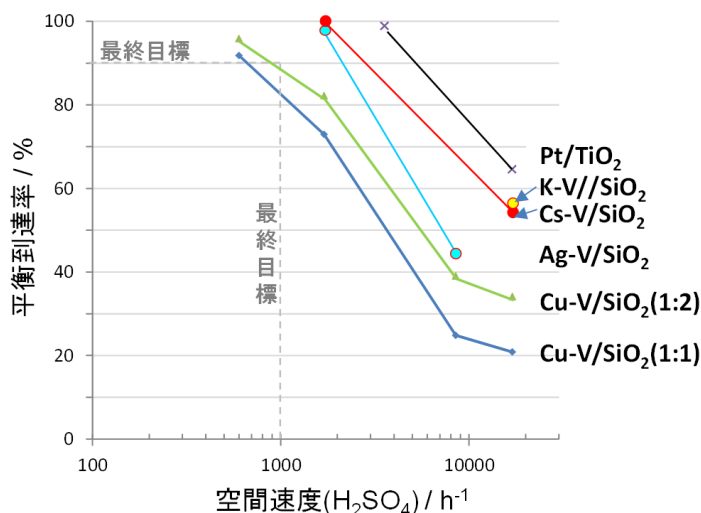


図1 Pt およびバナジウム酸塩系触媒による SO₃分解の平衡到達率と空間速度との関係(600 °C).

3-1. 担持貴金属触媒の SO₃分解活性および耐久性

担持Pt触媒の活性および安定性は用いる担体の種類に強く依存するが、反応温度600 °C程度の中低温域では、酸化物担体が硫酸塩化しないことがまず求められる。例えば Al₂O₃は SO₃分解反応条件では容易に硫酸塩化するため、劣化が著しく使用できない。硫酸塩を生成しない担体としては従来 SiO₂や TiO₂が知られている。SiO₂は高温硫酸雰囲気でも安定であるが、Ptとの相互作用が弱いため、Ptのシンタリングによる経時劣化が避けられない。これに対して、TiO₂を担体とした触媒が最も高活性かつ安定であった。このような理由から従来より、Pt/TiO₂はISプロセス用SO₃分解触媒として広く検討されてきた。しかし、核熱を熱源とする高温(800 °C以上)での反応では、熱的に安定な rutile 型(TiO₂-R)のみが検討されており、太陽熱源を用いる中温域(600 °C程度)での触媒特性はほとんど知られていなかった。図2に示すように600 °Cでは、SO₃転化率は Pt/TiO₂-A> Pt/SiO₂ >> Pt/TiO₂-R

Pt/Al₂O₃の序列となり、TiO₂-R に比べて anatase 型 (TiO₂-A) の方が圧倒的に高活性であることが明らかになった (WHSV=110 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹h⁻¹, GHSV>10,000 h⁻¹に相当). 以下では対照的な触媒活性を示した Pt/TiO₂-A と Pt/TiO₂-R および最も優れた耐久性能を示した Pt/Ta₂O₅について詳述する.

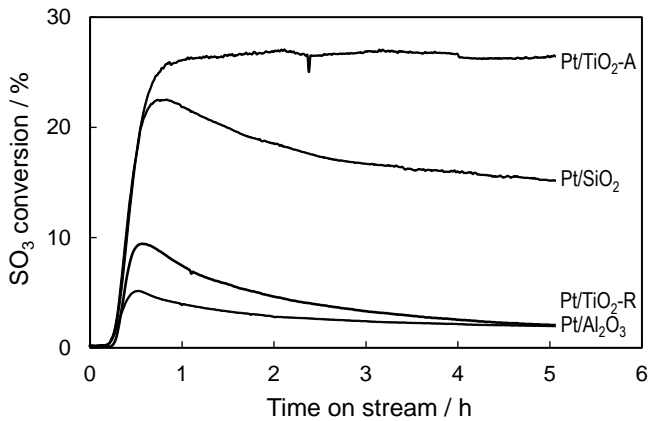


図2 種々の担体に担持した 1wt% Pt 触媒の SO₃分解活性の経時変化 (600 °C, 13.7% SO₃, 17.6% H₂O, N₂ バランス, WHSV=110 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹).

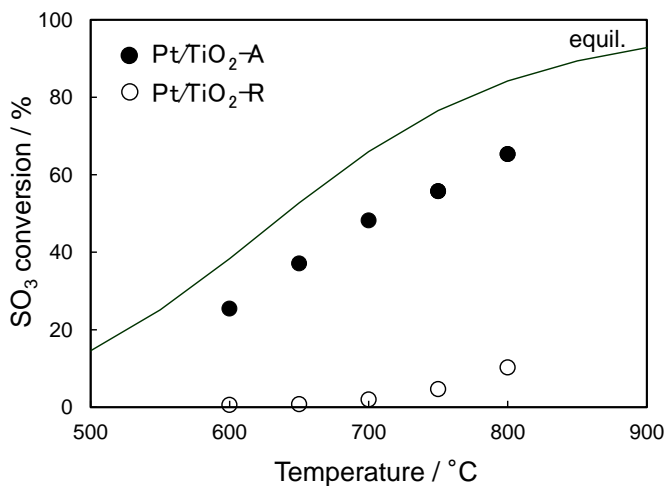


図3 1 wt% Pt/TiO₂ の SO₃分解活性の温度依存性 (13.7% SO₃, 17.6% H₂O, N₂ バランス, WHSV=110 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹).

3-1-1. Pt/TiO₂系の SO₃分解活性および耐久性

図3に SO₃転化率の反応温度依存性を比較して示す. 600~800 °Cのいずれの反応温度でも Pt/TiO₂-A の優位性は明らかである. Pt/TiO₂-A の SO₃分解活性の空間速度 (SV) 依存性についても検討した結果, 反応温度 600 °C, SV > 1,000 h⁻¹において平衡到達率は90%以上で本課題のマイルストーンである触媒活性の目標値を上回った (図1). TiO₂-A および TiO₂-R に担持した Pt 触媒の比表面積, 金属分散度および 600 °Cにおける SO₃転化率を比較した (表1). 同じ加熱温度で乾燥 N₂, H₂O/N₂あるいは SO₃分解反応雰囲気処理した触媒の違いに着目すると, 高濃度の水蒸気存在下では担体, Ptともにシンタリングが加速されており,

TiO₂ 結晶相の違いとは相関性は認められない。それにも関わらず、Pt/TiO₂-A は Pt/TiO₂-R の 10 倍以上の活性を示した (600 °C)。両触媒の SO₃ 分解反応の速度解析の結果を表 2 に比較して示す。O₂ 分圧に対して負の次数が認められるが、Pt/TiO₂-R は Pt/TiO₂-A に比べてより大きな負の値を示し、生成する O₂ によって反応がより阻害され易い。この影響は特に高転化率領域 (高 O₂ 濃度) で重要となる。また、Pt/TiO₂-R は反応の見かけ活性化エネルギーの値も大きい。

表 1 Pt/TiO₂ の比表面積, 金属分散度および触媒活性

	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$				$D_{\text{Pt}} / \%$				SO ₃ conv. / % (600 °C) ^c
	fresh	N ₂ ^a	H ₂ O/N ₂ ^b	SO ₃ /H ₂ O/N ₂ ^c	fresh	N ₂ ^a	H ₂ O/N ₂ ^b	SO ₃ /H ₂ O/N ₂ ^c	
Pt/TiO ₂ -A	90	69	28	36	12	4	0	0	25
Pt/TiO ₂ -R	47	38	29	37	8	4	0	0	2

^a 100% N₂, 600 °C 6 h, 650 °C 6 h. ^b 18% H₂O/N₂, 600 °C 6 h, 650 °C 6 h.

^c 14% SO₃, 18% H₂O/N₂, 600 °C 6 h, 650 °C 6 h.

表 2 Pt/TiO₂ の SO₃ 分解反応速度解析結果

	Partial order ^a		E_a /kJ mol ⁻¹
	m	n	
Pt/TiO ₂ -A	0.65 ^b	-0.08 ^b	94 ^d
Pt/TiO ₂ -R	0.60 ^c	-0.20 ^b	160 ^e

^a 反応速度 = $k P_{\text{SO}_3}^m P_{\text{O}_2}^n$. ^b 反応温度 600 °C. ^c 反応温度 700 °C.

^d 反応温度 500~600 °C. ^e 反応温度 600~800 °C.

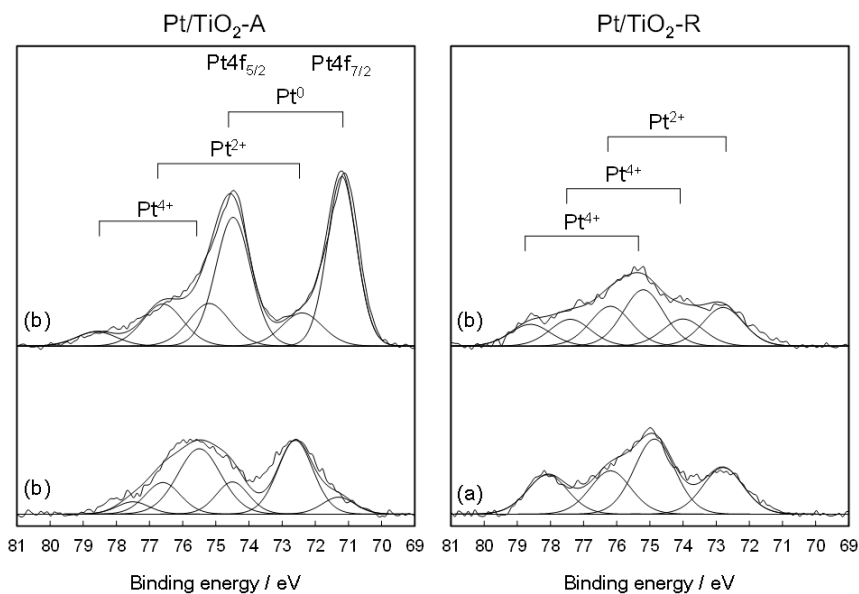


図 4 1 wt% Pt/TiO₂ の Pt4f XPS スペクトル。(a) 調製後, (b) SO₃ 分解反応後 (600 °C および 650 °C)。

触媒表面の Pt の酸化状態を XPS で分析した(図 4)．いずれの触媒においても調製後は酸化状態，すなわち Pt²⁺および Pt⁴⁺が主に認められた．反応後の Pt/TiO₂-R では依然として Pt²⁺や Pt⁴⁺が主に認められるのに対し，Pt/TiO₂-A では Pt⁰が生成した．この金属状態にある Pt の存在が Pt/TiO₂-A が高活性を示す要因であると推察される．Pt 触媒上での SO₃ 分解過程が，Pt-SO₃ → Pt-O + SO₂ → Pt + 1/2O₂ のように進行すると仮定すると，Pt-O の解離し易さは重要な律速段階となる可能性がある．表 2 で示される O₂ に関する次数および活性化エネルギーの違いも，このような Pt の酸化還元挙動と良く対応する．強酸化性の反応雰囲気でお金属状態の Pt を生成し易い Pt/TiO₂-A は有望な SO₃ 分解触媒である．

Pt/TiO₂-A の耐久試験は WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹h⁻¹，GHSV=3400 h⁻¹ の条件で反応温度 600 °C において 1,000 時間反応を連続的に継続することによって実施した．図 5 の写真に示すように，用いた耐久試験装置は 3 系統の電気炉、反応管、硫酸・ガス供給ラインおよび分析装置を備え、これらを独立に制御できる上に出口ガスの中和処理を自動化したため、複数の試験を並列して長時間続けることができるようになった．図 5 に得られた相対活性の経時変化を示す．1,000 時間経過した時点でも初期活性の約 97% の SO₃ 分解活性を維持しており，高い安定性を確認した．得られた劣化速度は(4)式で表される単純なべき乗則方程式を適用して解析した．活性点の濃度は反応時間に依存して変化する残存活性点数のべき乗で表され，劣化速度は反応に含まれる化学種には依存しないと仮定する．

$$r_d = -\frac{da}{dt} = k_d a^d \quad (4)$$

ここで， r_d および k_d は劣化速度および劣化の速度定数， d は劣化速度の次数を示す．相対活性(a)は劣化触媒の反応速度(r_t)と調製後の触媒の反応速度(r_0)との比で表す．この解析法は劣化がシンタリングや Pt の揮散に依存し，複雑な金属-担体相互作用の変化が無視できる場合に適用できる．(4)式を $t = 0$ および $a = 1$ の条件で積分すると，(5)および(6)を得る．

$$(d = 1) \quad -\ln a = k_d t \quad (5)$$

$$(d = 2) \quad (1 - a)/a = k_d t \quad (6)$$

図 5 に計算した劣化曲線を点線，実験結果を青丸でプロットして示す．得られた劣化挙動はいずれの式とも矛盾はせず， k_d の値は 4×10^{-5} から $6 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ の間であると推定される(図 5)．また，より劣化率が大きい $d = 2$ の場合，8,000 h 後の劣化率を見積もると 25%以上となった(図 5 右下図)．

劣化要因を明らかにするため，耐久試験後の Pt/TiO₂-A の構造の変化について解析した．X 線組成分析の結果，触媒層上流側では Pt 濃度が若干減少した．比較のため同じ温度で同じ流速の O₂/N₂ 混合気流中，1,000 時間触媒を処理したところ，Pt 濃度の減少も誤差内であった．SO₃ 分解反応雰囲気では O₂/N₂ 気流中に比べて，金属分散度および BET 表面積の減少もより顕著な傾向にある．

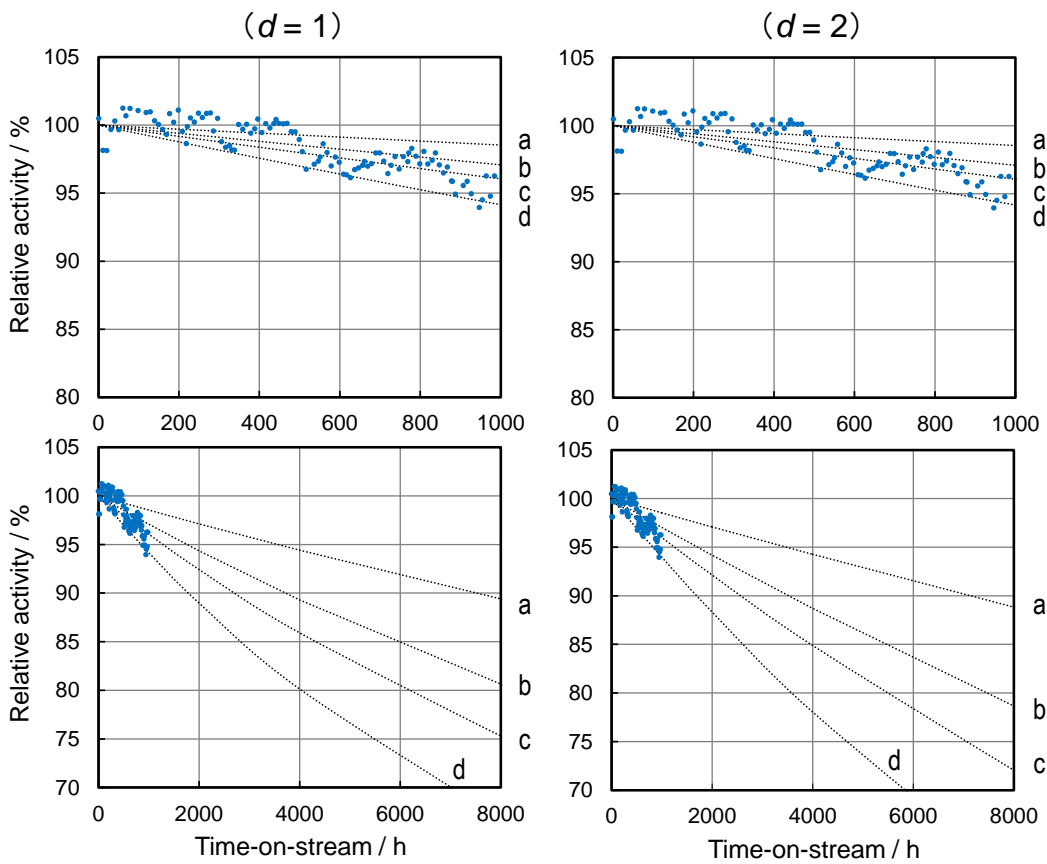
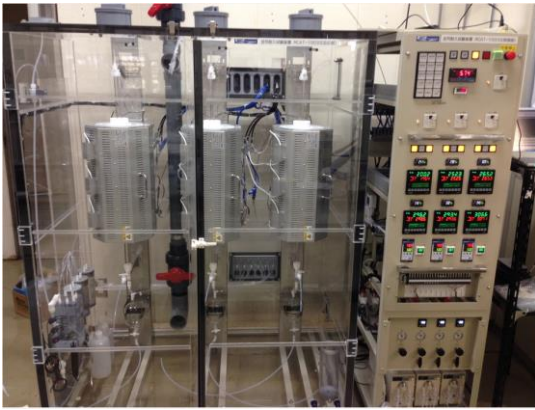


図5 (上写真) 耐久試験装置外観および(下図) Pt/TiO₂-A の SO₃ 分解活性耐久試験結果と劣化速度解析 (Pt 担持量: 1 wt%, 600 °C, 13.7% SO₃, 17.6% H₂O, N₂ バランス, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹). 劣化速度定数 k_d = (a) 1.5×10^{-5} , (b) 3.0×10^{-5} , (c) 4.1×10^{-5} , (d) 6.2×10^{-5} h⁻¹.

図6 に示す XRD から明らかなように、TiO₂ の anatase 相は耐久試験前後で違いはなく、rutile 相への相転移はこの反応温度 (600 °C) では生じない。調製後の触媒は Pt に関する回折線を示さないが、耐久試験後は触媒層上流部および下流部において金属 Pt が析出した。これは高分散した Pt 粒子が凝集し、成長したことを示す。Scherrer 式より求めた Pt 結晶子径は 31 nm であった。一方、TEM 観察 (図7) によると、調製後の触媒上では Pt は 2 nm 以下の粒径で高分散しているのに対して、耐久試験後は 3~5 nm 程度まで成長してい

る。しかし、XRD で確認できるように 10 nm 以上に成長した Pt 粒子も存在することから、耐久試験後の Pt の粒径分布はきわめて広いと考えられる。図 8 には耐久試験後の触媒の SEM 写真を比較して示す。調製後の触媒に比べるといずれも場合も TiO₂ の粒成長が認められるが、特に反応雰囲気においた触媒層上流部では、粒子形状が丸みを帯びて表面も滑らかなことから、ネック成長によるシンタリングがより顕著に起こっている。しかし、TiO₂ 粒子径は依然として 100 nm 以下で均一であることから局所的な凝集は生じてないと言える。XPS によると耐久試験後の Pt は活性な金属状態の割合が高く、Pt の反応ガスによる酸化は確認できない。以上の結果は 600 °C の温和な SO₃ 分解反応条件においては anatase 相 TiO₂ が安定な担体として利用可能なことを示している。しかし、この触媒も 8000 h 経過後の劣化率は 25% を上回ると予測されるために (図 5)、さらなる耐久性の向上が求められる。

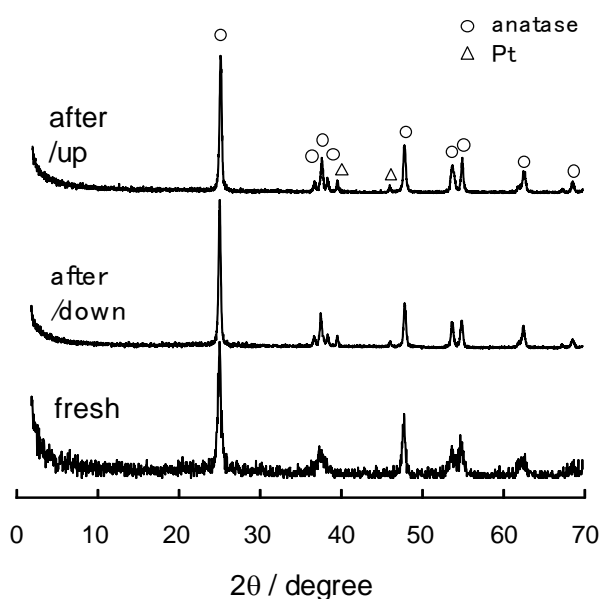


図 6 Pt/TiO₂-A の SO₃ 分解活性耐久試験前後の XRD パターン (Pt 担持量: 1 wt%, 600 °C, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹). after/up: 耐久試験後の触媒層上流部. after/down: 同触媒層下流部.

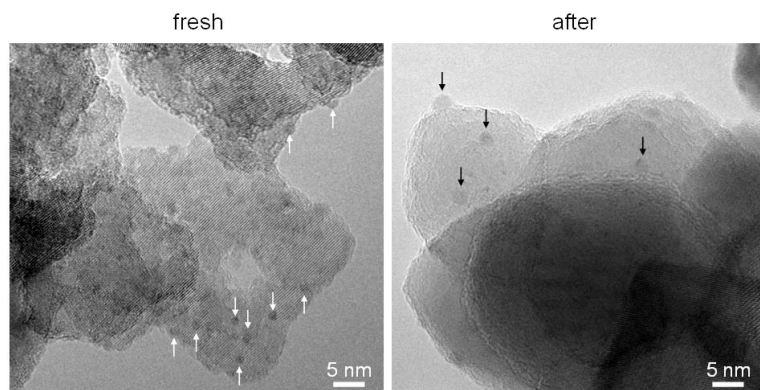


図 7 Pt/TiO₂-A の SO₃ 分解活性耐久試験前後の TEM (Pt 担持量: 1 wt%, 600 °C, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹).

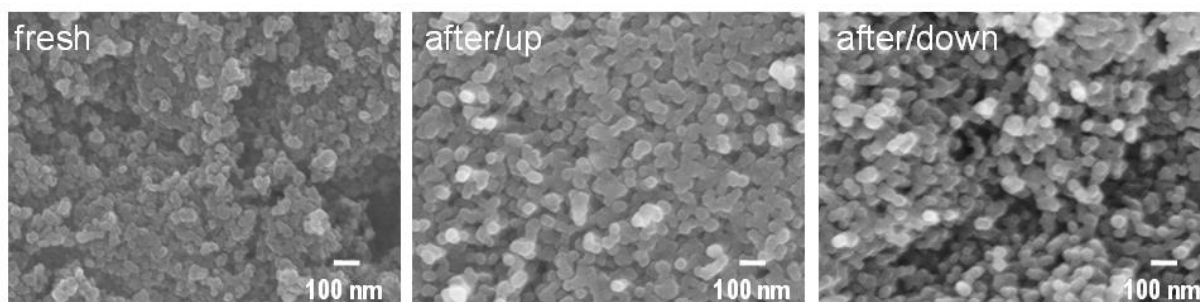


図8 Pt/TiO₂-A の SO₃ 分解活性耐久試験前後の SEM 写真 (Pt 担持量: 1 wt%, 600 °C, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹). after/up : 耐久試験後の触媒層上流部. after/down : 同触媒層下流部.

3-1-2. Pt/Ta₂O₅ 系の SO₃ 分解活性および耐久性

硫酸塩を形成しない金属酸化物として新たに Nb₂O₅, Ta₂O₅ および WO₃ に注目し, これらを担体として用いた Pt 触媒を検討した. 反応温度 600 °C における SO₃ 分解活性 (相対活性) の経時変化を図 9 に比較して示す (WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹, GHSV>1,000 h⁻¹ に相当). 上述のように, Pt/TiO₂-R では不活性な Pt 酸化物が生成し易く, 600 °C における活性は極めて低い. その他の担体 (TiO₂-A, Nb₂O₅, Ta₂O₅, WO₃) では活性な金属状態の Pt が生成し易く, 平衡転化率の 90% 以上に相当する同等の活性が得られた. しかしながら, 耐久性は担体によって大きく異なる. Nb₂O₅ および WO₃ では 500 h 以下の比較的短時間で相対活性は 90% を下回り, Pt/TiO₂-A に劣る. これに対して, Pt/Ta₂O₅ では 1,000 h 経過時でも約 98.5% の相対活性を維持しており, Pt/TiO₂-A よりも耐久性に優れている. 劣化率 1.5%/1,000 h は本課題の耐久性に関する目標値を超える性能を達成している. (3) 式を適用して Pt/Ta₂O₅ の劣化速度を解析した (図 10). 計算した劣化曲線を点線, 実験結果を青丸でプロットして示す. 劣化速度定数 k_d の値は $1.5 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ 程度で, 8000 h 経過後の劣化率は約 10% であった.

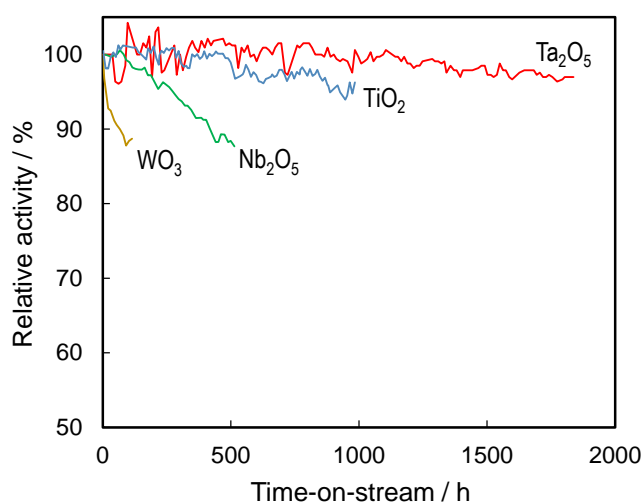


図9 種々の担体に担持した Pt 触媒の SO₃ 分解活性耐久試験 (Pt 担持量: 1 wt%, 600 °C, 13.7% SO₃, 17.6% H₂O, N₂ バランス, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹).

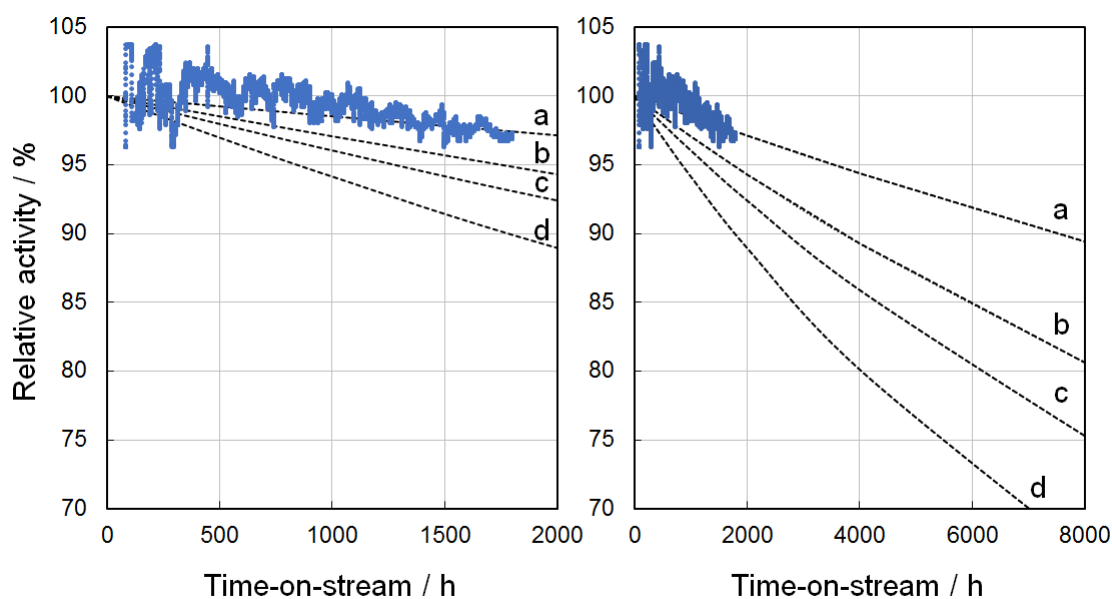


図 10 Pt/Ta₂O₅ の SO₃ 分解活性耐久試験結果と劣化速度解析 (Pt 担持量: 1 wt%, 600 °C, 13.7% SO₃, 17.6% H₂O, N₂ バランス, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹). 劣化速度定数 k_d = (a) 1.5×10^{-5} , (b) 3.0×10^{-5} , (c) 4.1×10^{-5} , (d) 6.2×10^{-5} h⁻¹ ($d = 2$).

表 3 担持 Pt 触媒の SO₃ 分解反応速度解析結果

Catalyst	S_{BET} / m ² g ⁻¹	D_t / %	Partial order ^c		E_a /kJ mol ⁻¹
			m	n	
Pt/TiO ₂	47	9 ^a	0.65 ^d	-0.08 ^d	94 ^f
Pt/Nb ₂ O ₅	7	7 ^b	0.30 ^d	-0.09 ^e	93 ^f
Pt/Ta ₂ O ₅	5	24 ^b	0.43 ^d	-0.03 ^e	78 ^g
Pt/WO ₃	15	21 ^b	0.31 ^d	-0.25 ^e	83 ^g

^a CO 化学吸着法, H₂ 還元温度 200 °C.

^b CO 化学吸着法, H₂ 還元温度 400 °C.

^c 反応速度 = $k p_{\text{SO}_3}^m p_{\text{O}_2}^n$. ^d 反応温度 600 °C. ^e 反応温度 570 °C.

^f 反応温度 500~570 °C. ^g 反応温度 540~650 °C.

図 9 の各触媒の SO₃ 分解速度解析の結果を表 3 に示す. O₂ に関する反応次数は Pt/Ta₂O₅ において最も低く (-0.03), 生成する O₂ による障害を受けにくい. さらに Pt/Ta₂O₅ の活性化エネルギーは他の触媒より低く, SO₃ 分解生成物である SO₂/O₂ が表面から脱離し易いことを示唆する. 調製後の各担持触媒上では Pt 酸化物が主に生成するのでその分解挙動を O₂-TPD 法で調べたところ, O₂ 脱離温度は Ta₂O₅ < Nb₂O₅ < WO₃ < TiO₂-A < TiO₂-R の序列となり, Ta₂O₅ 上で最も金属 Pt への解離が容易であることが分かった. SO₃ を含む強酸化反応雰囲気において Pt 酸化物の生成を抑え, 活性化 Pt 金属を安定化する担体が高活性で耐久性

の担持 Pt 触媒を設計する上で必要不可欠と言える。このような担体効果は Pt と担体間の電子的な相互作用に起因する Pt ナノ粒子の電子密度の違いを反映した現象と考えられる。

耐久試験後の Pt/Ta₂O₅ の構造変化について解析した。X 線組成分析の結果、触媒層上流側では Pt 濃度が若干減少したが、測定誤差をやや上回る程度であった。図 11 に示す XRD によると、Ta₂O₅ 相は耐久試験前後で変化はないが、耐久試験後は調製後の触媒には見られなかった金属 Pt の回折線が出現した。Scherrer 式より求めた Pt 結晶子径は約 30 nm であったが、その回折強度は Pt/TiO₂-A および他の触媒の場合よりも弱い。耐久試験時間の違い (Pt/Ta₂O₅ : 1,800 h, Pt/TiO₂-A : 1,000 h, Pt/Nb₂O₅ : 500 h, Pt/WO₃ : 200 h) を考慮すると、Pt/Ta₂O₅ が最もシンタリングに対して安定であると言える。実際に TEM 観察で Pt 粒子を観察したところ (図 12), 調製後の触媒上では Pt は 2 nm 以下の粒径で高分散しているのに対して、耐久試験後は 2~3 nm 程度まで成長しているが、依然として多くの Pt 粒子は高分散状態を保持している。しかし、一部は 10 nm 以上に成長した Pt 粒子も存在することから、シンタリングが主な劣化要因であると推定される。XPS によると耐久試験後の Pt は活性な金属状態を保持しており、酸化性反応ガスによる Pt の酸化は確認できなかった。以上の結果から、Ta₂O₅ 担体は反応雰囲気中で安定かつ活性な金属状態の Pt を生じ易い上に Pt シンタリングの抑制に効果的な担体であると言える。

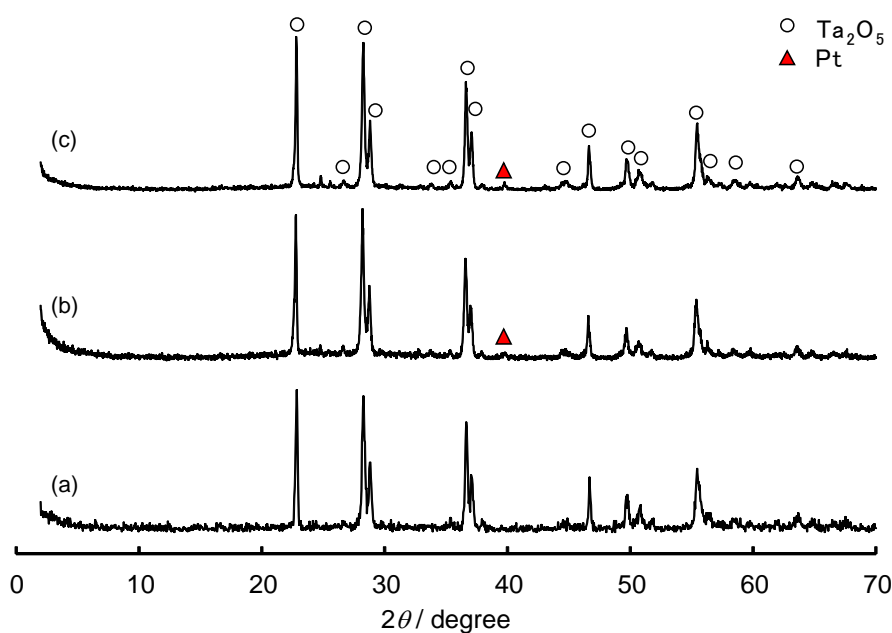


図 11 Pt/Ta₂O₅ の SO₃ 分解活性耐久試験前後の XRD パターン (Pt 担持量: 1 wt%, 600 °C, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹). (a)調製後, (b)耐久試験後 (触媒層下流部), (c) 耐久試験後 (触媒層上流部) .

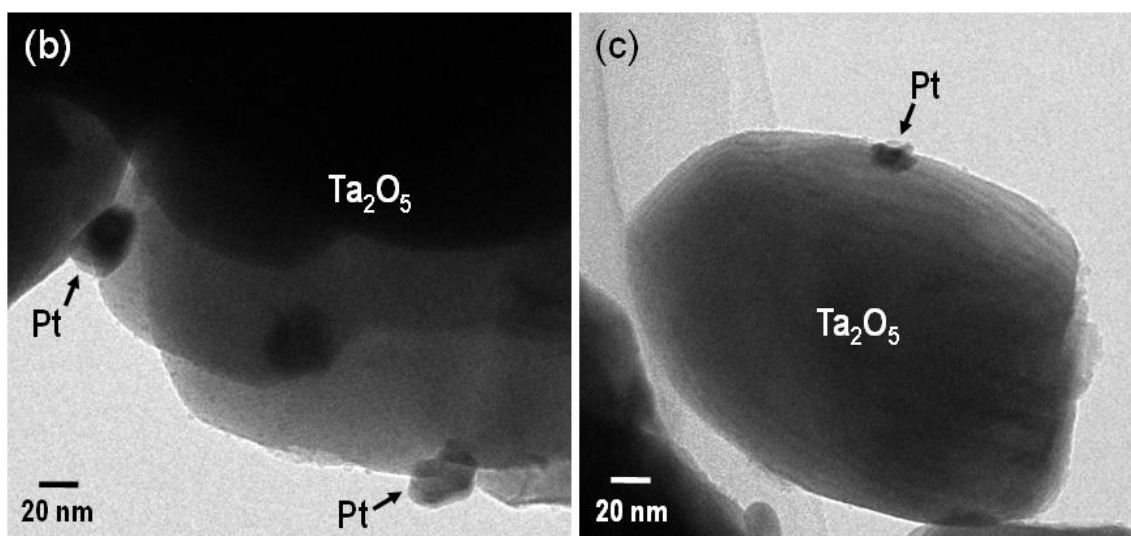
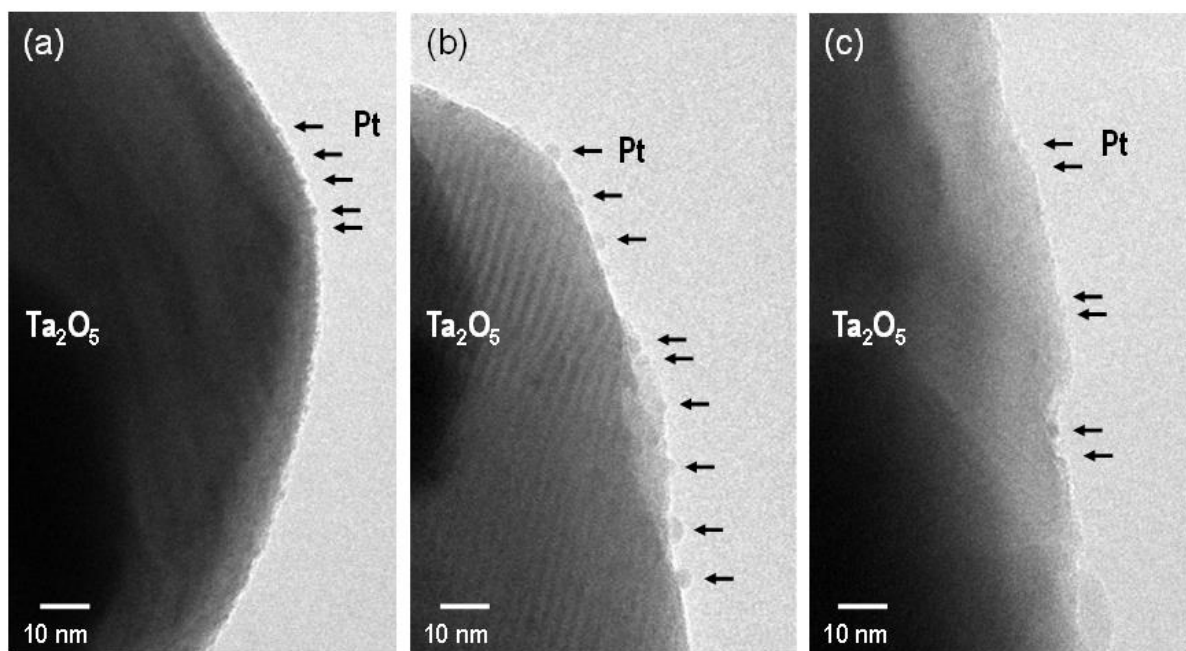


図 12 Pt/Ta₂O₅ の SO₃ 分解活性耐久試験前後の TEM (Pt 担持量: 1 wt%, 600 °C, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹). (a) 調製後, (b) 耐久試験後 (触媒層下流部), (c) 耐久試験後 (触媒層上流部) .

3-2. 担持バナジン酸塩系触媒の SO₃ 分解活性および耐久性

図 1 に示すようにバナジン酸塩系触媒は中低温域で貴金属に匹敵する SO₃ 分解性能を示す. バナジン酸塩系触媒の中でも 600 °C 程度以下の比較的融点の組成が特に高活性である. SiO₂ のような適当な多孔質担体に高分散した状態では, 加熱によってバナジン酸塩が融解すると担体の細孔構造に浸透する. 融解に伴う初期の構造変化を *in situ* SEM で観察した(図 13). 融体がメソ細孔に浸透した領域では二次電子発生量が増えるため, 白いコントラストとして確認できる. 矢印で示すように融体が画像の左側から右側に向かって浸透

する様子が観察された。この間の SiO_2 粒子の外形には変化は認められないことから、メソ細孔内を融体が拡散することで速やかに試料全体に拡がるのが分かる。その後、融体には SiO_2 が溶解するため、そのコロージョン作用によってメソ孔がマクロ孔へと骨格構造が徐々に変化した。最終的には、マクロ細孔壁面に数 nm の融液膜で覆われた触媒が生成することが明らかになった。これが SO_3 分解に高い活性を示す触媒となる。

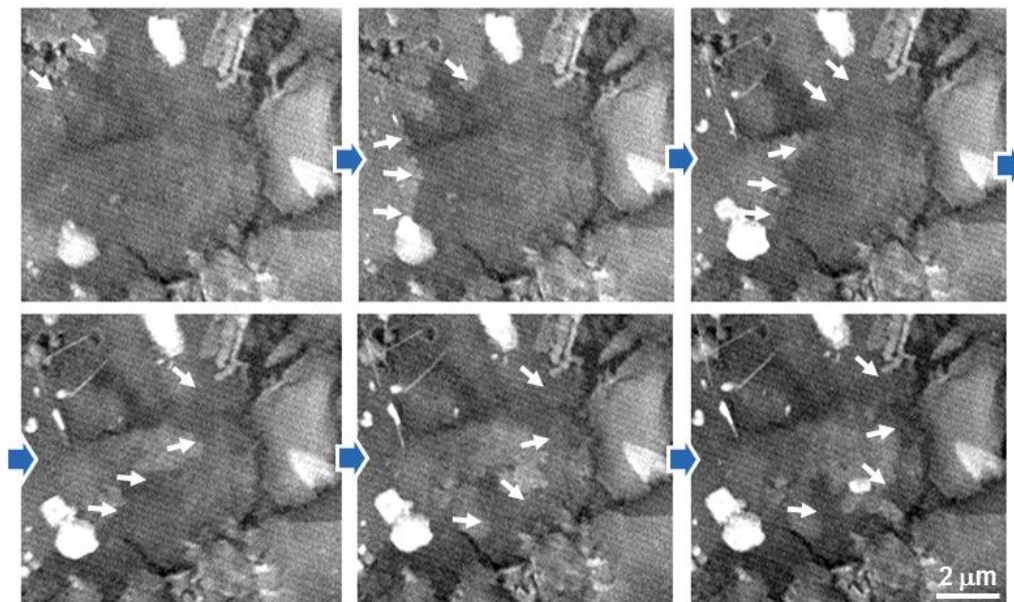


図 13 SiO_2 に担持した熔融バナジウム酸塩の *in situ* SEM 像 (>600 °C). 白い矢印が浸透する融体の最前線を示す。

3-2-1. アルカリ金属バナジウム酸塩系触媒の SO_3 分解活性

バナジウム酸塩の中でも最も高活性を示すのはアルカリ金属 (A) を含む系であった。A-V/ SiO_2 (A=Cs, K, A:V:Si=0~2:1:12) について 500~650 °C における SO_3 転化率を図 14 に示す。いずれの組成でも 600 °C 以下で反応が開始した。A/V 比が増加するに伴って活性は向上し、A/V=1 において極大を示した。しかし、さらに A/V 比が増加すると活性は低下した。強塩基性の Cs および K は SO_3 との親和性が高く、 SO_3 を吸着しやすい。このため、A/V=0~1 での転化率の増加は SO_3 吸着の促進によると考えられる。これに対して、A/V 比の増加とともに融体の生成量が増加するため、比表面積は減少した。すなわち、A/V 比の増加は SO_3 の吸着促進と比表面積低下の相反する効果を生じるため、A/V=1 で最も高活性となったものと推定される。

SO_3 転化率、比表面積および細孔分布を Cu-V 系と比較して図 15 に示す。600 °C および 650 °C での Cs-V 系の触媒活性は、Cu-V 系を大幅に上回った。これは Cs-V 系が Cu-V 系に比べ低融点であることに加えて、Cu-V 系とは異なる反応機構で SO_3 分解が進行するためと推定される。 SO_3 分解速度の SO_3 分圧依存性を調べたところ、Cs-V では 0.55 次 (600 °C) で、Cu-V 系 (0.29 次) に比べて高い値を示した (表 4)。これはバナジウム酸塩融体への SO_3 の溶解のし易さを反映する可能性がある。一方、触媒を 750 °C で熱処理すると Cu-V 系では触媒活性が向上するのに対して、Cs-V 系では低下した。両者を複合化した触媒 (Cu-Cs-V) では

中間的な挙動が認められた。触媒の細孔構造に着目すると、750 °Cでの熱処理によって、Cs-V/SiO₂の細孔構造が崩壊および消失するため、比表面積の低下が著しく(図15)、この結果として活性が低下したものと推測される。このようにアルカリ元素のバナジウム酸塩を活性相に用いるA-V/SiO₂は600 °C以下の低温域で高活性を示すが、一方で融点以上の熱処理を加えると、生じた融体がシリカ骨格を激しく侵食し、細孔構造を消失させる。耐久性および活性安定性を改善するために、担体を含めた触媒組成の最適化が求められる。

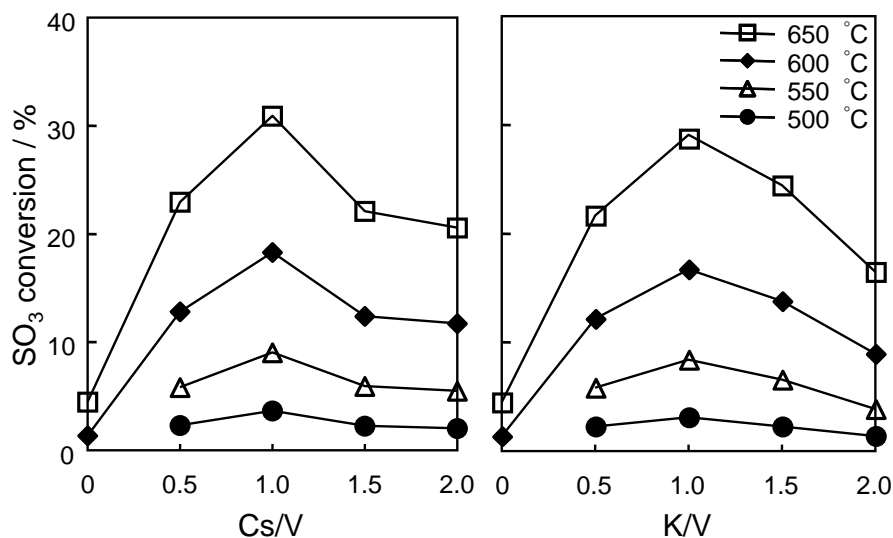


図14 異なる反応温度におけるA-V/SiO₂のSO₃転化率とA/V比との関係(A=Cs, K).

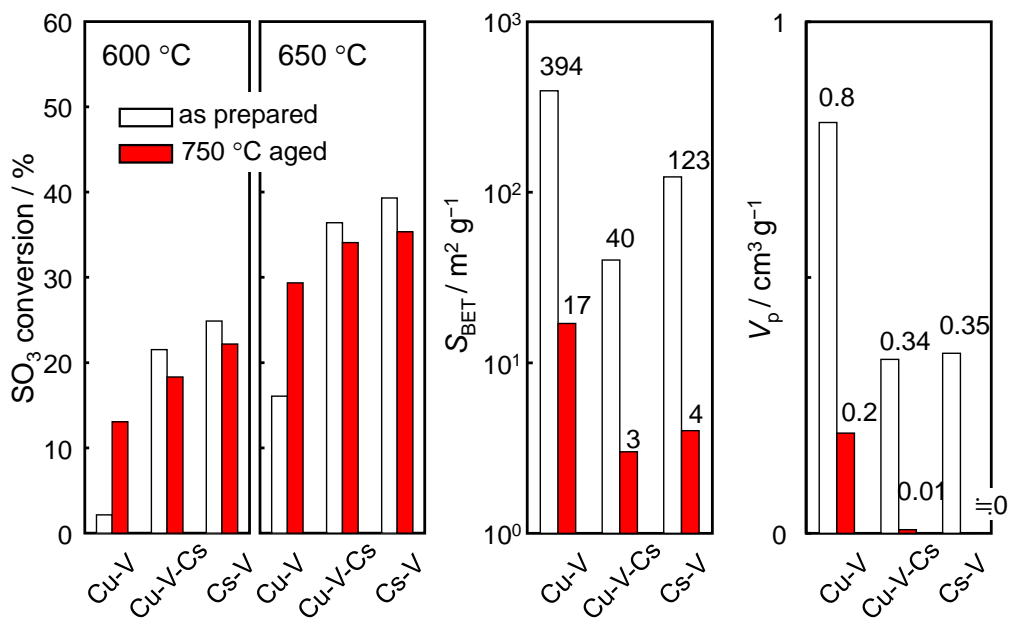


図15 Cu-V/SiO₂, Cu-V-Cs/SiO₂およびCs-V/SiO₂についてのSO₃転化率, 比表面積(S_{BET})および細孔容積(V_p)の比較.

表 4 担持バナジウム酸塩触媒の SO₃ 分解反応速度解析結果

	Phase	Partial order ^a		E_a /kJ mol ⁻¹
		m	n	
K-V/SiO ₂	molten	0.45 ^b	-0.10 ^b	89 ^d
Cs-V/SiO ₂	molten	0.55 ^b	-0.11 ^b	91 ^d
Cu-V/SiO ₂	molten	0.42 ^c	-0.17 ^c	123 ^e
	solid	0.29 ^b	-0.15 ^b	160 ^d

^a 反応速度 = $k p_{\text{SO}_3}^m p_{\text{O}_2}^n$. ^b 反応温度 600 °C. ^c 反応温度 650 °C.

^d 反応温度 500~640 °C. ^e 反応温度 650~730 °C.

3-2-2. アルカリ金属バナジウム酸塩系触媒の耐久性

A-V/SiO₂ (A=Cs, K) について 550 °C および 600 °C において 500 h 耐久試験を行った. 結果を図 16 および図 17 に示す. 反応時間 100 h までは顕著な活性低下は見られなかったが, その後緩やかに活性が低下し 500 h 後には約 15~20% の劣化を生じた. 反応温度 550 °C および 600 °C において同程度の劣化が確認でき, 反応温度の違いは顕著ではない. 劣化要因を考察するため反応前後の触媒のキャラクタリゼーションを行った. 表 5 に示すように, 組成分析の結果から試験後の触媒においては活性成分である V およびアルカリ金属が減少しており, 揮散による劣化を引き起こしたと考えられる.

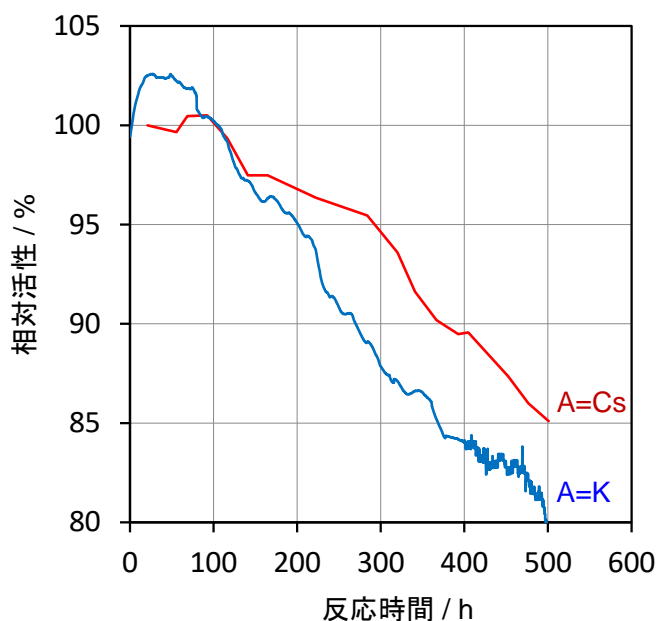


図 16 A-V/SiO₂ (A=K, Cs) 触媒の SO₃ 分解活性耐久試験 (550 °C, 13.7% SO₃, 17.6% H₂O, N₂ バランス, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹) (GHSV=1700 h⁻¹ に相当).

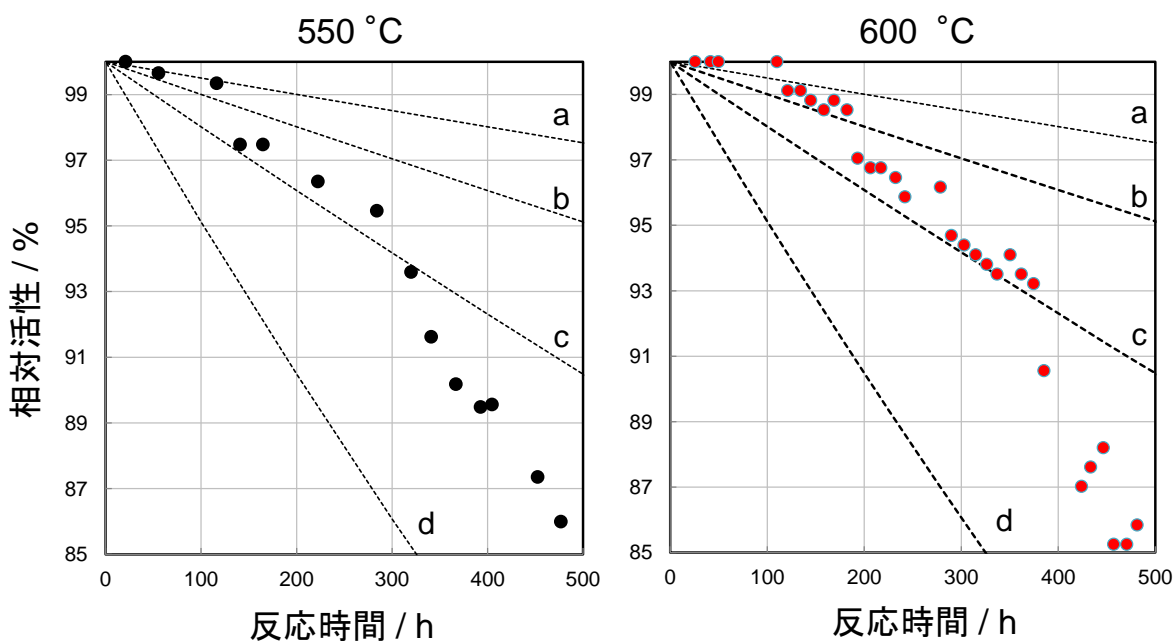


図 17 Cs-V/SiO₂触媒の触媒劣化速度解析. 劣化速度定数 $k_d =$ (a) 5×10^{-5} , (b) 1.0×10^{-4} , (c) 2×10^{-4} , (d) $5 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1} (d = 2)$.

表 5 耐久試験前後の A-V/SiO₂ (A=K, Cs) の組成 (550 °C × 500 h)

		Deactivation/ %	Molar ratio		
			K/Cs	V	Si
K-V	fresh	-	1.0	1.0	12
	spent	22	0.75	0.88	12
Cs-V	fresh	-	1.0	1.0	12
	spent	14	0.66	0.98	12

担持バナジン酸塩の劣化挙動を詳細に解析し、得られる知見をもとに耐久性の改善法について検討した。(4)式で定義される劣化速度定数 k_d としていくつかの値を仮定し、Cs-V系触媒の 550 °C および 600 °C における実際の劣化挙動と比較して図 17 に示す。計算した劣化曲線を点線、実験結果を黒丸および赤丸でプロットして示す。反応開始後 100 h 程度は $k_d=5 \times 10^{-5}$ の小さな値の曲線に沿って活性が低下するが、その後はこの曲線から外れ、より大きな k_d 値の曲線へと漸近する挙動が認められた。このことは劣化機構が単純ではなく、初期の誘導期とその後の加速期それぞれで劣化要因が異なることを示唆している。

耐久試験後のバナジン酸塩触媒の組成分析結果から、触媒層上部ほど金属成分の濃度が低下しており、反応雰囲気さらされる上部から活性成分の揮散が開始すると考えられる(図 18)。蒸発した成分は析出と蒸発を繰り返しながら触媒層下部へと移動するが、この間の触媒層全体としての成分量は一定のため劣化はわずかで、これが誘導期に相当すると考えられる。これに対して、誘導期を超えると触媒層下部からの活性成分が離脱し始め、

劣化が加速する。図 17 に見られる反応 200 h 以降の活性低下は加速期に相当すると考えられる。

上述のような劣化機構の場合、ガス供給方向を反転させて、活性成分の触媒層からの離脱を抑えることができれば、有効な劣化抑制法になると考えられる。そこで反応 100 h 毎に触媒層に対するガス供給方向を反転しながら 600 °C で 1,000 h の耐久試験を行った。反転しない場合の Cs-V 系の結果と合わせて図 19 に示す。初期の 100 h では反転の効果はほとんど認められなかったが、それ以降では、ガス供給方向を反転させた触媒は反転しない触媒と比べ劣化が少なく、最終的に劣化率を半分以下（約 9%）に抑えることができた。

バナジン酸塩系触媒に関しては依然として耐久性能のマイルストーンを達成するには至っていないが、ガス供給方向の反転という化学工学的手法を適用して活性成分の揮散を抑えれば、600 °C × 1,000 h の劣化率を 10% 未満にまで低減できることを実証した。類似の組成の触媒は硫酸合成用工業触媒として長年の実績があるので、適切な対策によって耐久性能の飛躍的な改善の可能性は残されていると考えられる。工業的には連続的な擬移動床を適用することによって活性成分の揮散をさらに効果的に抑制すれば、より長寿命な触媒反応が可能になると期待できる。貴金属フリーで低コストの SO₃ 分解触媒の開発は、熱化学水素製造の実用化において重要な課題であり、一層の注力が求められる。

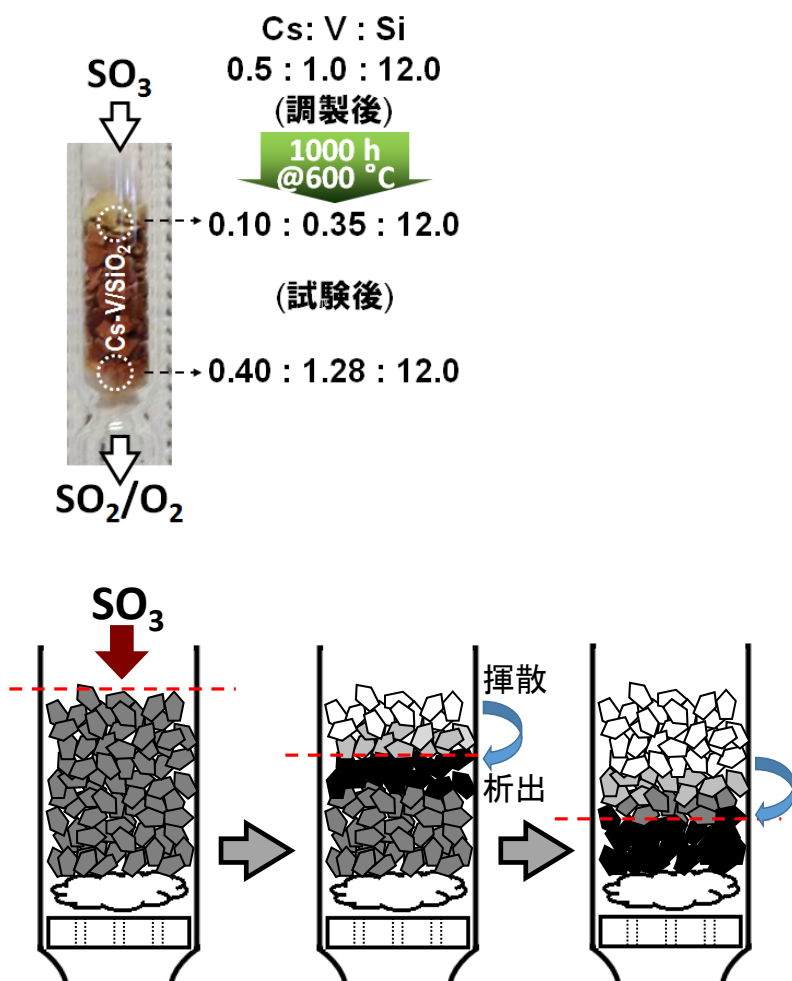


図 18 A-V/SiO₂ 触媒の活性成分揮散に伴う触媒劣化機構の概略図。

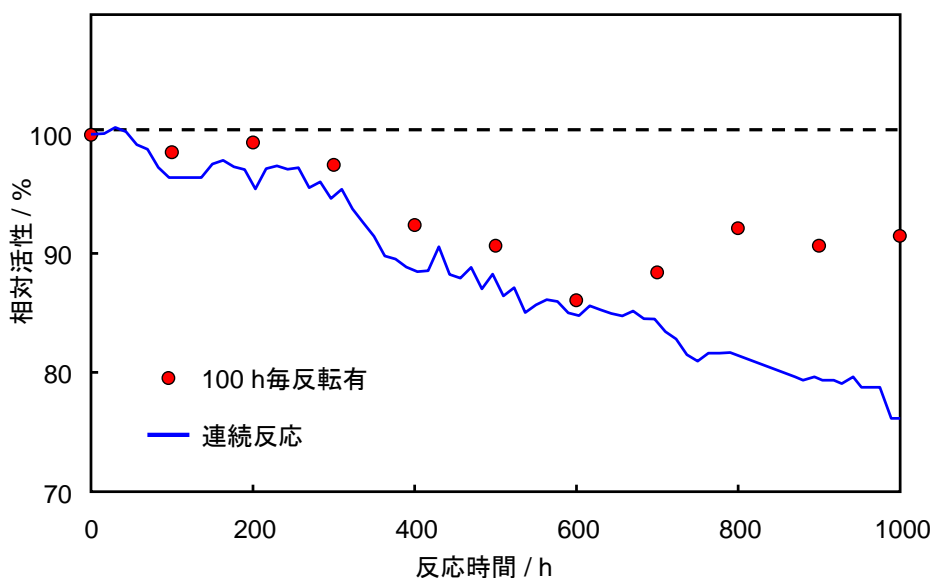


図 19 Cs-V/SiO₂ 触媒の SO₃ 分解活性耐久性に及ぼすガス供給方向の反転効果 (600 °C, 13.7% SO₃, 17.6% H₂O, N₂ バランス, WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹) (GHSV=1,700 h⁻¹ に相当).

3-3. まとめ

膜分離新 IS プロセスに必要となる中低温域 (~600 °C) における SO₃ 分解に有効な触媒の開発を目指して、貴金属およびバナジン酸塩系について検討した。貴金属については Pt が有効であるが、中低温域では Pt が反応雰囲気中で酸化されて劣化する問題があった。Pt-担体相互作用の最適化によって活性な金属状態の Pt を保持できることを明らかにし、SO₃ 分解反応雰囲気中で硫酸塩を形成せず安定な酸化物に注目して候補物質を絞り込んだ結果、Ta₂O₅ 系担体が有望であることを見出した (特許出願)。Pt/Ta₂O₅ は触媒活性の目標値 (SV>1,000 h⁻¹, 平衡到達率>90%) および耐久性の目標値 (劣化率<2.5%/1,000 h) を達成した。一方、Cs-V/SiO₂ などの担持バナジン酸塩は反応雰囲気中で生成する融体が Pt に匹敵する活性を示すことを明らかにした。触媒成分の揮散に伴う活性劣化を引き起こすが、ガス供給方向を定期的に反転する手法を適応して揮散を抑えることを実証した。触媒組成については、貴金属含有率 1%以下でその他の資源リスクが高い元素は 20%以下の目標値を満足した。

3-4. 今後の課題

触媒組成

貴金属系触媒では将来的な資源量およびコスト低減の観点から、担持量の節減もしくは汎用元素による完全代替が今後の課題である。特にバナジン酸塩系は中低温域の触媒性能面では他の酸化物触媒を大きく凌駕しており、貴金属代替の候補物質としてさらなる検討が求められる。貴金属使用量の節減には担体物質の開発が重要な課題である。本研究で新たに見出した Ta₂O₅ 系は長期耐久性に優れている反面、多孔性に乏しく比表面積が低い。さらに Ta₂O₅ 系は触媒担体として一般的に用いられておらず、長期的にみると資源リスクが高

まる可能性もある。使用量を抑制しつつ、多孔性を付与するには複合化や合成法の開発が実用化に向けた今後の課題となる。

触媒性能

ソーラー熱源を利用する中低温域における熱化学水素製造では、 SO_3 分解触媒に求められる特性は従来の核熱利用高温プロセスの場合とは著しく異なる。本研究によって貴金属系触媒の中低温域における触媒性能および耐久性能を飛躍的に高めるための知見が得られたが、実用的観点からの検討が今後必要となる。一つは高分圧の SO_3 もしくは硫酸への対応である。実用プロセスではキャリアガスを使うことなく100%硫酸蒸気が用いられる。圧力の増加は SO_3 分解平衡的には不利に作用するが、数～10気圧程度の圧力が想定される。このため、触媒劣化に影響を及ぼす可能性がある。また、本課題では反応容器や熱流体等の材料耐久性の制約から熱源温度は600℃程度が想定されている反面、 SO_3 分解平衡を考慮するとより高い反応温度が好ましい。このため実用的な触媒使用温度は例えば600～700℃程度の幅をもつ可能性もあり、触媒材料設計としては柔軟に対応できるよう知見の集積が求められる。

触媒耐久性能

本課題では新規な触媒候補物質について、ソーラー熱源を利用する中低温域(600℃)において1,000～2000hの耐久試験を行い、その結果をもとに1年程度の耐久性能を見積もることができた。また、試験触媒の組成および構造を解析し、触媒劣化との相関を明らかにした。このような長期的な触媒耐久試験は世界的に見ても稀有であり、重要な知見が数多く得られた。今後は得られた結果に基づいて、より高耐久性の実用触媒の設計法を検討し、触媒組成ならびに調製法や劣化抑制法を最適化する必要がある。

4. 外部発表実績

(1) 論文発表

<査読付き> 6件

- 1) Structure and SO_3 Decomposition Activity of $n\text{CuO-V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ($n=0, 1, 2, 3$ and 5) Catalysts for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles
Catalysis Today, Vol.242, Part B, 268-273 (2015) (平成27年3月)
T.Kawada, S.Hinokuma, M.Machida
- 2) Structure and SO_3 Decomposition Activity of $\text{CeVO}_4/\text{SiO}_2$ Catalysts for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles
International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40, 10726-10733 (2015) (平成27年3月)
T.Kawada, T.Tajiri, S.Takeshima, M.Machida
- 3) Catalytic SO_3 Decomposition Activity and Stability of A-V/ SiO_2 (A = Na, K, Rb, and Cs) for Solar Thermochemical Water-Splitting Cycles
Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.55, 11681-11688 (2016)

(平成 28 年 11 月)

T. Kawada, M. Sueyoshi, T. Matsukawa, M. Machida

- 4) Catalytic SO₃ Decomposition Activity and Stability of Pt Supported on Anatase TiO₂ for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles
ACS Omega, Vol.2, Issue 10, 7057-7065 (2017) (平成 29 年 10 月)
A. S. M. Nur, T. Matsukawa, S. Hinokuma, M. Machida
- 5) Catalytic SO₃ Decomposition Activity and Stability of Pt Supported on Ta₂O₅ for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles
ACS Applied Energy Materials, 印刷中(2018) (平成 30 年 1 月)
A. S. M. Nur, T. Matsukawa, E. Funada, S. Hinokuma, M. Machida
- 6) Catalytic SO₃ Decomposition Activity And Stability of Supported Molten Vanadate Catalysts for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles
Ceramic Transactions, 印刷中 (2018) (平成 30 年)
A. S. M. Nur, A. Yamashita, T. Matsukawa, T. Kawada, M. Machida

<査読なし(総説等含む)> 3件

- 1) ソーラー熱化学法による水素製造のための触媒開発
触媒, 56 巻, 5 号, 268-273 (2014) (平成 26 年 10 月)
町田正人, 竹島伸一
- 2) バナジン酸塩融体触媒の設計と熱化学水素製造への応用
セラミックス, 巻 51 巻, 1 号, 39-41 (2016) (平成 28 年 1 月)
町田正人, 川田貴宏
- 3) 熱化学水素製造の実現に向けた触媒材料の開発状況
水素エネルギー協会会誌, 42 巻, 2 号, 99-103 (2017) (平成 29 年 6 月)
町田正人

(2) 学会, 展示会等発表

<招待講演> 国内 1 件, 海外 0 件

- 1) 町田正人, ソーラーIS プロセスによる水素製造のための触媒開発, 第 23 回燃料電池シンポジウム(東京, 平成 28 年 5 月 26 日)

<口頭発表> 国内 8 件, 海外 3 件

- 1) 川田 貴宏・田尻 十南・山下 太陽・末吉 真紀子・佐藤 徹哉・日隈 聡士・町田 正人, 「複合バナジン酸塩の SO₃ 分解触媒特性」, セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム(鹿児島, 平成 26 年 9 月 9 日~11 日).
- 2) 川田貴宏, 末吉真紀子, 村岡秀, 日隈聡士, 町田正人, ソーラーIS プロセス用硫酸分解触媒の開発(9)担持 Pt 触媒の特性, 第 114 回触媒討論会(広島, 平成 26 年 9 月 26 日)
- 3) 池松愛寿花, 川田貴宏, 日隈聡士, 芳田嘉志, 町田正人, ソーラーIS プロセス用硫酸分解触媒としての希土類バナジン酸塩の特性, 第 32 回希土類討論会(鹿児島, 平成 27 年 5 月 21 日)

- 4) 池松愛寿花, 末吉真紀子, 村岡 秀, 川田貴宏, 日隈聡士, 町田正人, ソーラーIS プロセス用硫酸分解触媒の開発(13)塩基性元素のバナジン酸塩, 第116回触媒討論会(津, 平成27年9月16日-18日)
- 5) 川田貴宏, 池松愛寿花, 末吉真紀子, 村岡 秀, 日隈聡士, 町田正人, ソーラーIS プロセス用硫酸分解触媒の開発(14)貴金属触媒の劣化挙動, 第116回触媒討論会(津, 平成27年9月16日-18日)
- 6) 末吉真紀子, 村岡秀, 池松愛寿花, 松川貴之, 川田貴宏, 町田正人, ソーラー熱化学水素製造におけるアルカリ金属バナジン酸塩融体触媒の特性, 第54回セラミックス基礎科学討論会(佐賀, 平成28年1月7-8日)
- 7) 村岡 秀・末吉真紀子・池松愛寿花・松川貴之・川田貴宏・町田正人, ソーラー熱化学水素製造における融体触媒の安定性, 第54回セラミックス基礎科学討論会(佐賀, 平成28年1月7-8日)
- 8) T.Kawada, A.Ikematsu, S.Hinokuma, M.Machida, Catalytic SO₃ Decomposition over Supported Vanadates for Solar Thermochemical Water Splitting, PACIFICHEM2015(ホノルル, 平成27年12月15日-20日)
- 9) 松川貴之, 川田貴宏, 日隈聡士, 町田正人, ソーラーIS プロセス用硫酸分解触媒の開発(15)貴金属触媒の耐久性, 第118回触媒討論会(盛岡, 平成28年9月21日)
- 10) M.Machida, T.Kawada, T.Matsukawa, Catalytic SO₃ Decomposition Activity and Stability of Supported Molten Vanadate Catalysts for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles, PacRim 2017(ハワイ, 平成29年5月21日)
- 11) M.Machida, T.Matsukawa, S.Hinokuma, Catalytic SO₃ Decomposition Activity and Stability of Pt Supported on Anatase TiO₂ for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles, Europacat 2017(フィレンツェ, 平成29年8月28日)

<ポスター発表> 国内5件, 海外1件

- 1) T.Kawada, T.Tajiri, H.Yamashita, S.Hinokuma, M.Machida, Molten Copper Hexaoxodivanadate as SO₃ Decomposition Catalyst Solar Thermochemical Water Splitting Cycles”, 8th International Conference on Environmental Catalysis, (米国, 平成26年8月24日~27日).
- 2) 末吉真紀子, 村岡秀, 池松愛寿花, 川田貴宏, 日隈聡士, 町田正人, ソーラーIS プロセス用硫酸分解触媒の開発(11), 第115回触媒討論会(東京, 平成27年3月23日).
- 3) 村岡秀, 川田貴宏, 池松愛寿花, 末吉真紀子, 日隈聡士, 町田正人, ソーラーIS プロセス用硫酸分解触媒の開発(12), 第115回触媒討論会(東京, 平成27年3月23日).
- 4) 池松愛寿花, 川田貴宏, 日隈聡士, 芳田嘉志, 町田正人, ソーラー熱化学水素製造用 SO₃ 分解触媒としての希土類バナジン酸塩の特性, 第52回化学関連支部合同九州大会(北九州, 平成27年6月27日)
- 5) 松川貴之, 川田貴宏, 日隈聡士, 町田正人, ソーラーIS プロセス用硫酸分解のための担持貴金属触媒の開発, 第53回化学関連支部合同九州大会(北九州, 平成28年7月2日)
- 6) 木村智哉・S.M.Nur Alam・池松愛寿花・松川貴之・町田正人, ソーラー熱化学水素製造におけるバナジン酸塩系 SO₃ 分解触媒の耐久性, 第54回化学関連支部合同九州大会(北九州, 平成29年7月1日)

(3) プレス発表

なし

(4) マスメディア等取材による公表
なし

5. 特許出願実績

	出願番号	発明の名称	出願年月日	出願人	発明者
1	特願2017-157139	担持触媒，二酸化硫黄の生成方法，及び水素生成方法	平成29年8月16日	熊本大学	町田正人

6. 参考文献

- 1 S. Bruto, G. De Maria, G. Cerri, A. Giovannelli, B. Brunetti, P. Cafarelli, E. Semprin, V. Barbarossa, A. Ceroli, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 6393.
- 2 A. Steinfeld, *Solar Energy* **2005**, *78*, 603.
- 3 T. Hahm, H. Schmidt-Traub, B. Lessmann, *Solar Energy* **1999**, *65*, 33.
- 4 G. Karagiannakis, C. C. Agrafiotis, A. Zygogianni, C. Pagkoura, A. G. Konstandopoulos, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 2831.
- 5 A. Meier, J. Ganz, A. Steinfeld, *Chem. Eng. Sci.* **1996**, *51*, 3181.
- 6 D. R. O'Keefe, J. H. Norman, D. G. Williamson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1980**, *22*, 325.
- 7 D. O'Keefe, C. Allen, G. Besenbruch, L. Brown, J. Norman, R. Sharp, K. McCorkle, *Int. J. Hydrogen Energy* **1982**, *7*, 381.
- 8 K. Onuki, S. Kubo, A. Terada, N. Sakaba, R. Hino, *Energy and Environ. Sci.* **2009**, *2*, 491.
- 9 M. Dokiya, T. Kameyama, K. Fukuda, Y. Kotera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2657.
- 10 H. Tagawa, T. Endo, *Int. J. Hydrogen Energy* **1989**, *14*, 11.
- 11 H. Ishikawa, E. Ishii, I. Uehara, M. Nakane, *Int. J. Hydrogen Energy* **1982**, *7*, 237.
- 12 D. M. Ginosar, H. W. Rollins, L. M. Petkovic, K. C. Burch, in *Book Sulfuric acid decomposition catalysts and reaction considerations for sulfur-based thermochemical water splitting cycles*, ed., ed. by Editor, City, **2005**, Chap. Chapter.
- 13 T. H. Kim, G. T. Gong, B. G. Lee, K. Y. Lee, H. Y. Jeon, C. H. Shin, H. Kim, K. D. Jung, *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *305*, 39.
- 14 S. N. Rashkeev, D. M. Ginosar, L. M. Petkovic, H. H. Farrell, in *Book Supported metal particle catalysts for sulfuric acid decomposition reaction: How activity depends on nanoparticle structure, size, and composition*, ed., ed. by Editor, City, **2007**, Chap. Chapter.
- 15 H. Abimanyu, K. D. Jung, K. W. Jun, J. Kim, K. S. Yoo, *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, *343*, 134.
- 16 A. M. Banerjee, M. R. Pai, K. Bhattacharya, A. K. Tripathi, V. S. Kamble, S. R. Bharadwaj, S. K. Kulshreshtha, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 319.

- 17 A. Giaconia, S. Sau, C. Felici, P. Tarquini, G. Karagiannakis, C. Pagkoura, C. Agrafiotis, A. G. Konstandopoulos, D. Thomey, L. de Oliveira, M. Roeb, C. Sattler, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 6496.
- 18 M. Machida, Y. Miyazaki, Y. Matsunaga, K. Ikeue, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9591.
- 19 M. Machida, T. Kawada, S. Hebishima, S. Hinokuma, S. Takeshima, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 557.
- 20 M. Machida, T. Kawada, H. Yamashita, T. Tajiri, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26710.
- 21 T. Kawada, H. Yamashita, Q. Zheng, M. Machida, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 20646.
- 22 T. Kawada, T. Tajiri, H. Yamashita, M. Machida, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 780.
- 23 T. Kawada, S. Hinokuma, M. Machida, *Catal. Today* **2015**, *242, Part B*, 268.
- 24 T. Kawada, M. Sueyoshi, T. Matsukawa, A. Ikematsu, M. Machida, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 11681.
- 25 川田貴宏, 町田正人, *化学工業* **2013**, *64*, 744.
- 26 町田正人, 竹島伸一, *触媒* **2014**, *56*, 268.
- 27 町田正人, 川田貴宏, *セラミックス* **2016**, *51*, 39.