

# 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：石原達己

所属研究機関：九州大学大学院工学研究院

## 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	3
3-1. Pt/CeO <sub>2</sub> /活性炭触媒における添加物効果	
3-2. 加速劣化条件の検討	
3-3. Pt-Rh/TiO <sub>2</sub> /活性炭触媒の HI 分解特性	
3-3. まとめ	
3-4. 今後の課題	
4. 外部発表実績	13
5. 特許出願実績	13
6. 参考文献	15

## 図表一覧

図 1. Pt/Ce <sub>0.9</sub> M <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> /M563 の HI 分解活性	
図 2. Pt/CeO <sub>2</sub> /M563 への Cu の添加効果	
図 3 Pt/Ce <sub>0.9</sub> Cu <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> /M563 の HI 分解活性の SV 依存性	
図 4 HI 分解に及ぼす CeO <sub>2</sub> /M563 への金属の担持効果	
図 5 CeO <sub>2</sub> /M563 への Pt と Rh の複合効果	
図 6 Pt/CeO <sub>2</sub> /MSC30 の HI 分解の経時変化とフィッティング結果	
図 7 300 時間までの Pt/CeO <sub>2</sub> /MSC30 の XRD 測定結果	
図 8 TEM 観察による触媒の Pt の粒径の経時変化	
図 9 1000 時間反応後の触媒の STEM 分析と EDX 分析の結果 a)STEM 像 b)C K $\alpha$ イメージ c)Ce L $\alpha$ イメージ d)Pt M $\alpha$ イメージ	
図 10 Pt/CeO <sub>2</sub> /MSC30 の異なる SV 下での反応の経時変化	
図 11 Pt/CeO <sub>2</sub> /MSC30 の加速劣化試験後の試料の XRD 測定の結果	
図 12 加速実験後の HI 転化率と I 含有量の関係	
図 13 Pt/金属酸化物/活性炭(M563)の HI 分解活性の温度依存性	
図 14 Pt/CeO <sub>2</sub> /M563, Pt/TiO <sub>2</sub> /M563 の 500°C 反応後の XRD 測定結果	
図 15 Pt-M/TiO <sub>2</sub> /M563 (M=Rh, Ir)による HI 分解反応の温度依存性	
図 16 Pt(0.9%)-Rh(0.1%)/TiO <sub>2</sub> /M563 長期評価結果	
図 17 500°C の反応前(a)、反応後(b)の触媒の STEM-EDX イメージ	
図 18 500°C の反応後の触媒の TEM 観察で見積もった粒子サイズ	
図 19 400°C、300 時間反応後の PtRh/TiO <sub>2</sub> /M563 の STEM 分析の結果	

図 20 PtRh/TiO<sub>2</sub>/M563 による HI 分解反応に及ぼす水蒸気の共存効果

表 1. Pt/CeO<sub>2</sub>/MSC30 の表面積の経時変化

表 2. Pt/CeO<sub>2</sub>/MSC30 の組成の経時変化

表 3 64 時間までの Pt/TiO<sub>2</sub>/M563 の組成

表 4 本研究で開発した触媒と他の研究者で報告された触媒の活性比較

## 1. 本研究の目的

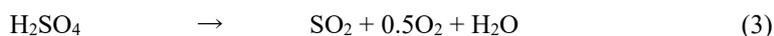
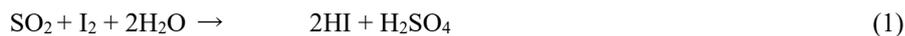
化石燃料の枯渇リスク、地球温暖化に対する懸念等の問題を解決するために、二酸化炭素を発生しない再生可能エネルギー(太陽熱・光、地熱、風力等)を高効率的に利用する社会へと移行することが期待されている。再生可能エネルギーは、エネルギー密度が低い上に自然を相手にするため、時間的な変動が大きく扱いにくいといった課題を有している。これらの再生可能エネルギーの中で太陽熱や風力を利用した水素製造コストは他の再生可能エネルギーに比べて経済的になることが報告されている(Jeffrey Ralph Bartels, A feasibility study of implementing an Ammonia Economy, <http://lib.dr.iastate.edu/etd/11132>)。

再生可能エネルギーの中で、究極の持続可能な一次エネルギー源は無尽蔵な太陽エネルギーである。地球に吸収される太陽光エネルギーの量は人類が消費している1次エネルギー量の約1万倍も大きい。<http://www.iae.or.jp/publish/kihou/26-4/05.html>)。地上で実際に利用可能な量は現在の人類のエネルギー消費量の約50倍である(「太陽光発電工学」ISBN 4-8222-8148-5)。太陽熱はレンズや反射鏡等を用いて太陽光を集光することで高効率に利用できる長所を持つ。具体的には、この太陽熱を用いた発電は太陽光発電に比べて高コストな太陽電池を使う必要がない、太陽電池より反射鏡のほうが製造・保守の面で有利、エネルギー密度が低い自然エネルギーを利用するのにも関わらずエネルギーの集中が可能、蓄熱により昼夜問わず24時間の大規模・安定操業が可能であると言った点が挙げられる。太陽熱発電は環境汚染が生じないクリーンな技術として、現在欧米では多数の建設計画が進められており、2020年以降、急速にシェアが拡大していくと考えられている。米国カリフォルニア州では1 GWe (280 MWeの発電所、4か所)の太陽熱発電所の建設が進み、中東(アブダビ)では100 MWeの太陽熱発電所が完成、稼働している。今後太陽熱発電所の規模はさらに大きくなるものと考えられる。ところが電気を大量に貯蔵・輸送することは困難であり、エネルギー密度が高く、且つ二酸化炭素発生のない地球環境に優しい二次エネルギーが必要となる。水素はクリーンで貯蔵・輸送が可能な二次エネルギーとして考えられてきたが、常温・常圧で気体であり、高密度化するためには極低温或いは数10 MPa以上の高圧を要する。そこで、水素の貯蔵・輸送が容易な化学物質(エネルギーキャリア)に変換して利用するエネルギーシステムが必要となる。アンモニアは質量水素密度が17.8%、液体の体積水素密度が液体水素の1.5倍(10.7 kgH<sub>2</sub>/100L)と高く、室温、1 MPa以下で液化できる。また、水素発生に要するエネルギーは燃焼エネルギーの10%程度であり、カーボンフリーな優れたエネルギーキャリアとして利用できる。

アンモニアをエネルギーキャリアとして利用する社会(アンモニアエコノミー)を構築するためには、太陽熱からのCO<sub>2</sub>フリーの水素を利用したアンモニア(グリーンアンモニア)製造技術開発が必要である。本研究開発は、太陽熱エネルギーを用いた熱化学法や水蒸気電解により、アンモニアの原料となる水素を製造する要素技術を確立することを目的としている。太陽光を集熱システムによって集熱し、この熱を蓄熱して熱化学法あるいは水蒸気電解法により、水素を24時間製造する。水素の製造効率は温度が高いほど向上するものの、24時間連続運転するためには650℃対応の蓄熱材が必要となる。また、集熱システムや水素製造システムの構造材料を汎用材料であるステンレススチールとするために、供給される熱の温度はその耐熱温度(650℃)となる。実際の水素製造では熱交換によって集熱システムの熱が利用されるため温度が下がり600℃以下で利用されることが想定される。そのために、膜分離新ISプロセスの研究開発を行う。水を直接分解するには4000℃以上の温度が必要となり、この温度を達成するのは困難である。これに対して複数の化学反応を組み合わせることによって、水をより穏やかな条件下で分解することができる熱化学水素製造法が検討されている。熱化学ISプロセスは、原料水をヨウ素(I)や硫黄(S)の化合物と反応させて得られるヨ

ヨウ化水素酸や硫酸を 1000℃以下で熱分解することによって、水素と酸素を製造するものである。この方法は、製造過程においてヨウ素や硫黄の化合物をプロセス内部で循環使用するため、外部に有害物質を排出しないという特長を有する。一方、太陽集熱で得られる温度は 650℃程度であるため、より低温で IS プロセスを進行させる技術開発が必要となる。そこで、生成物の分離技術や触媒を用いて、現状の反応温度を低温化し、再生可能エネルギーを用いても水素製造が可能な技術「膜分離新 IS プロセス」の要素技術を開発する。

熱化学法 IS プロセスでは、原料の水 (H<sub>2</sub>O) をヨウ素 (I<sub>2</sub>) 及び二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>) と反応させてヨウ化水素 (HI) と硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) を作り、それらを熱分解して水素と酸素を製造する。



現在、ブンゼン反応 ((1)式) では、生成物 (ヨウ化水素と硫酸) 分離に過剰のヨウ素を用いており、その循環に起因する効率低下が課題である。そこで、カチオン交換膜を用いて電気化学的にヨウ化水素を陰極側、硫酸を陽極側で合成することにより、ヨウ素量低減、エネルギーロス低減を図る。この膜ブンゼン反応について、カチオン交換膜の最適化を行う。さらに、カチオン交換膜を組み込んだ膜ブンゼン反応試験を行い、ヨウ素量低減を確認する。

ヨウ化水素は、400～500℃で分解 ((2)式) するが平衡転化率が低いため、水素を選択的に透過させる分離膜を開発し、転化率を向上させる。水素透過膜の候補として、耐熱性、耐食性から、シリカ系分離膜等を取り上げ、水素分離膜の最適化を図る。また、(2)式を低温で実施するため、HI 分解触媒の高活性化、耐久性向上などを行う。以上の成果を基に、水素分離膜を用いたヨウ化水素分解反応試験を行い、転化率向上を確認する。

本グループの目的は HI 分解活性に優れた活性と耐久性を有する触媒開発にある。従来の研究では HI 分解触媒として Ce 系酸化物や、貴金属系触媒が主に検討されてきたが、これらの触媒の活性は必ずしも高くなかった。当グループで独自に検討を行ったところ、高表面積な炭素の活性が極めて高く、低温でも優れた HI の分解活性を発現することを見出している。そこで、本研究では主に、炭素への担持物の効果を検討する。また、長期的な安定性が重要であることから、最終目標の 1000 時間の安定性の達成を目的に、活性の経時評価を行うとともに、低下を生じる場合はその理由を明確にする。一方で、加速条件について検討を行う。以上のように本研究では高表面積炭素をベースとした触媒で、膜型反応器の初期過程にセットする非 I<sub>2</sub> 共存下で、優れた活性と耐久性を有する触媒の開発を目的に、400℃以下で、平衡達成率>90%を達成できる、1000 時間以上、2 年間にわたり使用可能な安定性の高い触媒の開発を行うことを目的とする。

## 2. 研究開発目標とマイルストーン

スチール系パイプ材料の耐熱温度域の熱を用いた水分解で40%以上の水素製造効率 (現状の太陽エネルギーからの水電解による水素製造の効率は30%程度であり、10%以上の効率向上のあるプロセス)。このために、HI分解触媒の開発においては、反応器内のI<sub>2</sub>濃度を考慮し、触媒層前半 (以下、「前段」という) のI<sub>2</sub>非共存、触媒層後半 (以下、「後段」という) のI<sub>2</sub>共存下に担当を分け、さらにHI分解を低温で実施するため、それぞれ触媒の高活性化、耐久性の向上を図る。当研究機関は前段を担当し、反応器の初期に利用するI<sub>2</sub>の共存しない条件で400℃以下、空間速度(SV)>1000/hで平衡到達率>90%、1000h後の劣化率10%以下の活性と安定性を有する触媒を開発する。

### 3. 研究実施内容

#### 3-1. Pt/CeO<sub>2</sub>/活性炭触媒における添加物効果

Pt/CeO<sub>2</sub>/活性炭 (M563) が優れた HI 分解活性を有し、この触媒への添加物が HI 分解活性の活性向上に有効であることを見出した。そこで、さらに広範囲の添加物について、HI 分解活性に及ぼす影響を検討した。図 1 には Pt/CeO<sub>2</sub>/M563 における HI 分解活性に及ぼす添加物効果を示す。図に示すように HI 分解活性は添加物によって大きく異なり、400℃では Cu, Ti, Y, を 添加した系では、CeO<sub>2</sub> のみに比べると HI 分解活性が向上することを見出した。とくに Cu の添加が活性の向上に有効であることが分かった。Cu を添加した Pt/CeO<sub>2</sub>/M563 は 300℃以上のすべての温度において、未添加の触媒より高い活性を示し、Cu の添加が活性の向上に有効であることを示している。

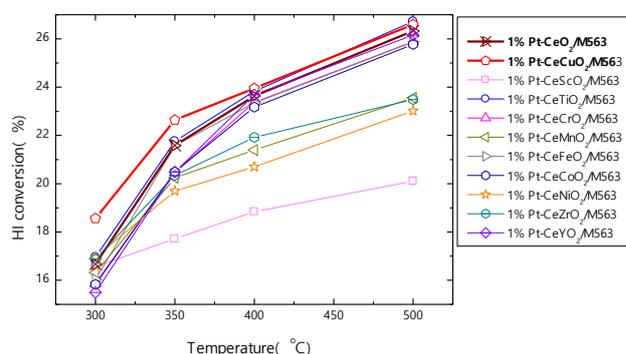


図 1. Pt/Ce<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>/M563 の HI 分解活性

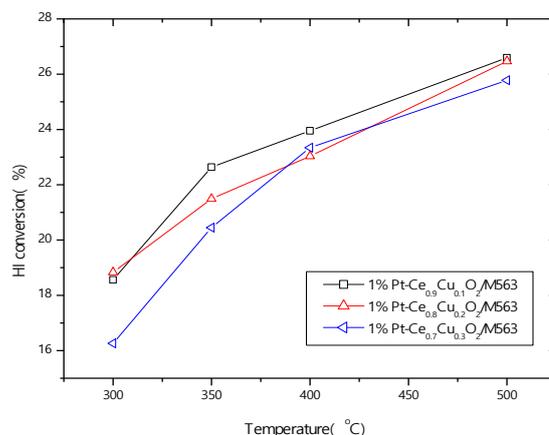


図 2. Pt/CeO<sub>2</sub>/M563 への Cu の添加効果

そこで、Cu の添加量の最適化をさらに検討した。

図 2 には Cu の添加量を変化させた

Pt-Ce(Cu)O<sub>2</sub>/M563 の HI 分解転化率の温度依存性を示した。図 2 に示すように活性は Cu の添加量によっても変化し、Cu の添加量が過剰になると低温での HI 分解活性が低下することが分かる。したがって、Cu の最適の添加量としては 10mol%程度と考えられる。そこで、以下では Cu 10mol%添加 CeO<sub>2</sub> を用いた触媒について、さらに添加物の影響を検討した。

図 3 には Pt/Ce<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>/M563 の HI 分解活性の SV 依存性を示す。すべての温度で、低 SV では平衡転化率を凌駕する活性を示したが、目標値の 10 倍に相当する SV=10000h<sup>-1</sup> でも HI 分解活性は 95%の平衡達成率と目標とする活性を達成できることが分かった。そこで、Cu を添加した Pt/CeO<sub>2</sub>/M53 は優れた HI 分解活性を示し、初期の活性では目標を達成できる触媒であることが分かった。

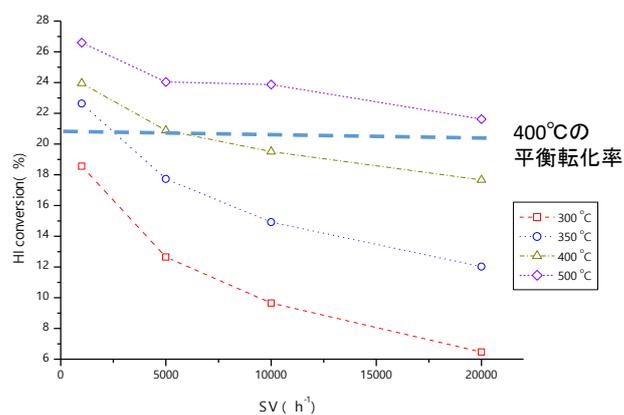


図 3. Pt/Ce<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>/M563 の HI 分解活性の SV 依存性

図4にはCeO<sub>2</sub>/M563への金属の担持効果を示した。すでに検討してきたようにPtにおいて優れた活性が得られ、活性はPt>Rh>Ni>Feの順となった。そこで、従来より検討してきたようにPtが本反応には活性が高いことを確認した。また、図5にはPtとRhの複合効果を示す。図に示すようにRhを添加すると活性はいったん低下するものの、Rhの添加が1:1の組成では活性が向上することが分かる。そこで、Pt-RhはHI分解に活性の高い触媒として期待される。PtはI<sub>2</sub>との反応性が懸念されることから、I<sub>2</sub>との反応性の低いと考えられるRhとの複合化で優れた活性が得られることが明確になった。

担体としてはM563に比べ、表面積の大きい、MSC30に担持した触媒の活性が高いことを明らかにしている。そこで、目標としている1000時間の耐久性の評価を実施した。図6にはPt/CeO<sub>2</sub>/MSC30の経時変化を示した。図に示すように、反応初期において、やや活性は向上したものの、1000時間にわたり、活性は徐々に低下することが分かった。とくに800時間において活性の低下がやや大きかった。しかし、1000時間後のHI分解の平衡達成率は95.5%であり、目標とした平衡達成率90%以上を維持できることが分かる。直

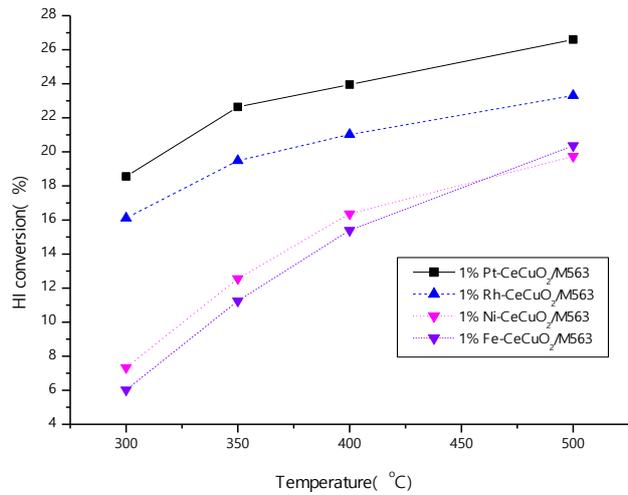


図4. HI分解に及ぼすCeO<sub>2</sub>/M563への金属の担持効果

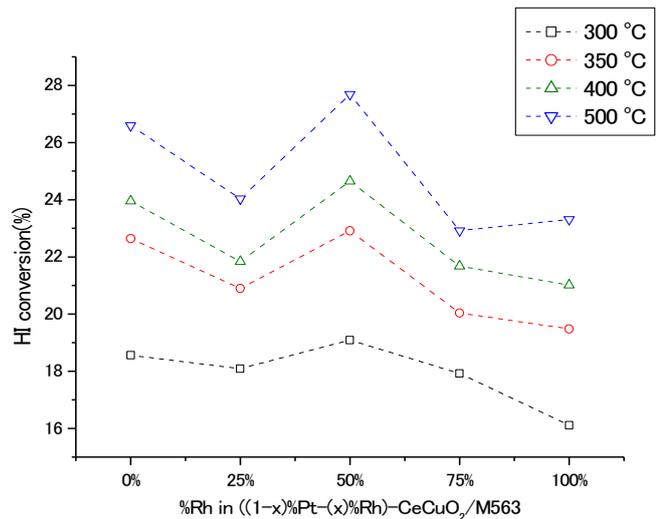


図5. CeO<sub>2</sub>/M563へのPtとRhの複合効果

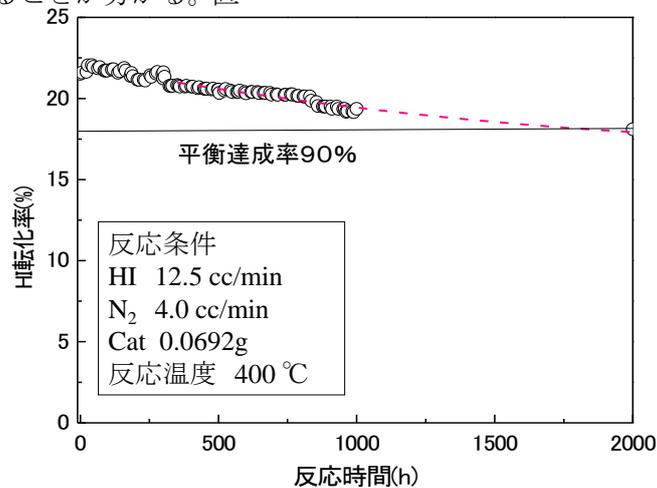


図6 Pt/CeO<sub>2</sub>/MSC30のHI分解の経時変化とフィッティング結果

線近似により、平衡達成率が90%になる時間を見積もったところ、2000時間であり、本触媒が非常に安定にHI分解反応の活性を維持できることが分かった。以上より、Pt/CeO<sub>2</sub>/MSC30触媒では最終目標を達成する活性と安定性を有することがわかった。しかし活性は徐々に低下したことから触媒の経時変化について検討した。

図7には300時間反応後のXRDの測定結果を示した。図に示すように、反応時間の経過とともに、20°付近の回折ピークの強度が増加することから、活性炭の結晶化が進み表面積の低下が示唆される。実際にBET表面積を

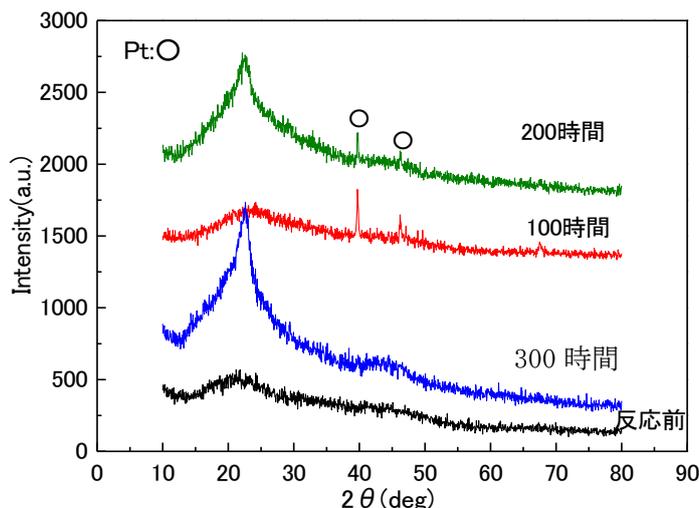


図7. 300時間までのPt/CeO<sub>2</sub>/MSC30のXRD測定結果

表1 Pt/CeO<sub>2</sub>/MSC30の表面積の経時変化

	反応前	100時間後	200時間後	300時間後	500時間後	1000時間後
表面積(m <sup>2</sup> /g)	3102	2981	1993	1922	1905	1899

測定したところ、表面積は反応後、100時間で2000m<sup>2</sup>/g程度まで低下し、その後は一定になることが分かった(表1)。そこで、活性炭の表面積の低下が劣化の一つの理由である。一方、表2には500時間までの組成の変化をXRFで測定した結果を示した。PtおよびCeO<sub>2</sub>は濃度が低いので、測定結果に誤差が

表2. Pt/CeO<sub>2</sub>/MSC30の組成の経時変化

元素/サンプル	反応前	100h	200h	300h	500h
C	87.1	90.9	90.7	93.5	90.7
Pt	0.0037	0.0	0.0027	0.0027	0.0
Ce	0.0038	0.0	0.016	0.019	0.0
I	0.0	0.71	1.30	1.00	1.39
PtとCeの内部比	0.97		0.17	0.14	

多いが、触媒は500時間までは十分な安定性を有するものの、CeO<sub>2</sub>およびPtの濃度が500時間後には観測されなかったことから、触媒の組成はHIとの反応中に変化すると推定される。XPSを用いて、100時間の反応後の触媒のCeおよびPtの分析を行った。その結果、反応後、Ptの大部分は金属の状態になっているが、Pt<sup>4+</sup>が観測された。これはPtI<sub>4</sub>の生成を示唆する結果である。一方で、CeO<sub>2</sub>は反応後、Ce<sup>3+</sup>の割合が大きく増加しており、CeI<sub>3</sub>が生成していると推定される。これらのヨウ化物は融点が低く、蒸気圧が高いので、反応中にCeおよびPtの凝縮と揮散が懸念される状況である。実際に反応後のPt/CeO<sub>2</sub>/MSC30のPtの分散状態について、TEMを用いて観察を行った。

一方、図8にはTEM観察による触媒のPtの粒径の変化を示す。反応を開始するとPtは大きく粒成長し、200時間程度後からは再分散するものの、Ptの粒子数が減少することが分かる。そこで、PtはI<sub>2</sub>との反応性があり、ヨウ化Ptを生じ、疑似液体状での凝縮と揮散を生じている可能性がある。

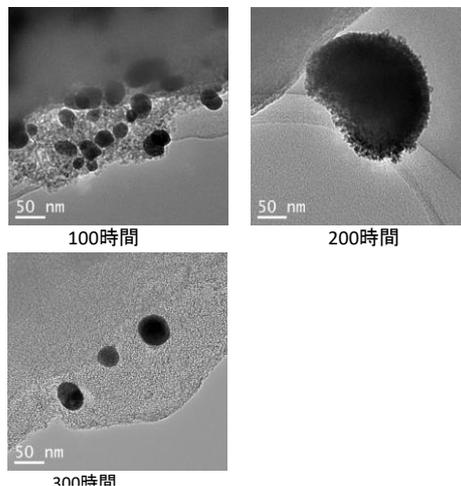


図8. TEM観察による触媒のPtの粒径の経時変化

図9に1000時間反応後の触媒のSTEM分析とEDX分析の結果を示す。図に示すようにPtおよびCeO<sub>2</sub>粒子の存在量は少なく、均一に分散しているが、担持量の減少が示唆される結果となっており、XPSの結果を支持する結果となっている。

図6に示すように、1000時間にわたり、HI分解活性は維持されたものの、PtおよびCeは反応中にヨウ素と反応し、ヨウ化物を形成し、凝縮を生じるとともに、一部は揮散により、担持量が減少するものと推定される。これらの組成の変化が活性の経時的な低下を生じると推定される。

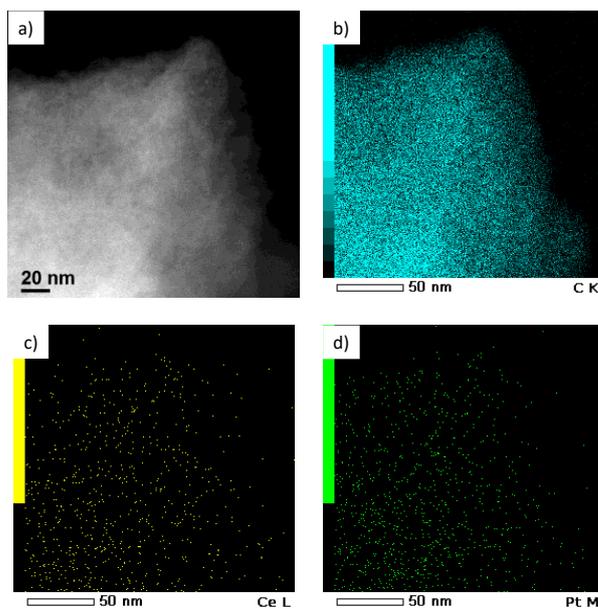


図9 1000時間反応後の触媒のSTEM分析とEDX分析の結果

a)STEM像 b)C Kαイメージ c)Ce Lαイメージ d)Pt Mαイメージ

### 3-2. 加速劣化条件の検討

次に加速劣化の可能性を検討するために、図 10 には異なる SV 下での反応の経時変化を示す。SV 値が大きくなり、HI との接触量が多くなるほど、劣化の速度が大きくなるのが分かる。流通した HI 量が同じで有るならば、加速劣化試験後の HI 分解活性はほぼ同じであり、活性劣化評価としては時間を短縮でき、加速劣化を行うことが可能であった。

一方、図 11 には、加速劣化試験後の試料の XRD 測定の結果を示す。加速劣化により、活性炭の結晶化が進行するという、長期評価とほぼ同じ結果を得ることができ、短時間でありながら、活性炭の結晶化に関しても同様の結果を得ることができた。そこで、活性炭の結晶化は HI 分解で生じる  $I_2$  により生じる可能性が示唆されるとともに、表面積の低下が活性の低下と関係していることを示唆している。

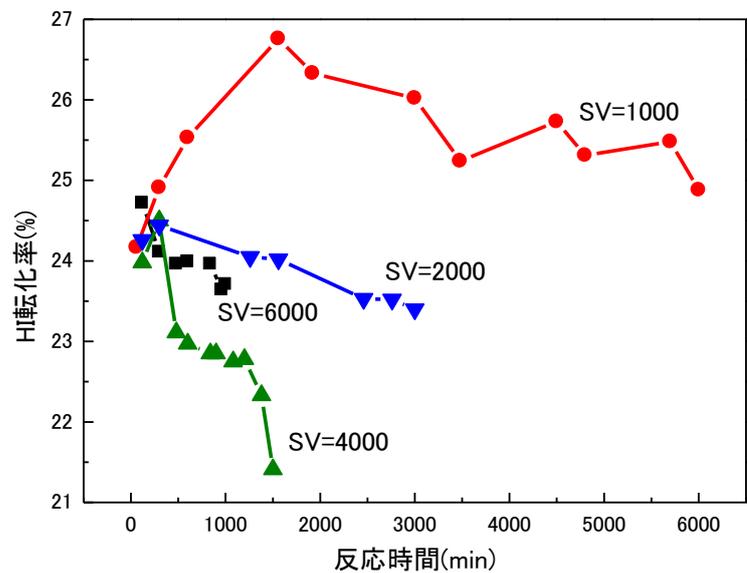


図 10. Pt/CeO<sub>2</sub>/MSC30 の異なる SV 下での反応の経時変化

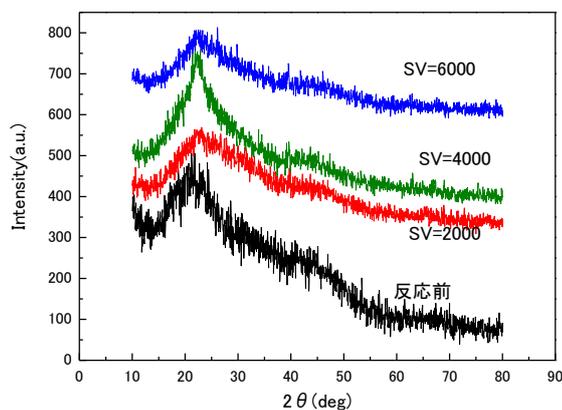


図 11. Pt/CeO<sub>2</sub>/MSC30 の加速劣化試験後の試料の XRD 測定の結果

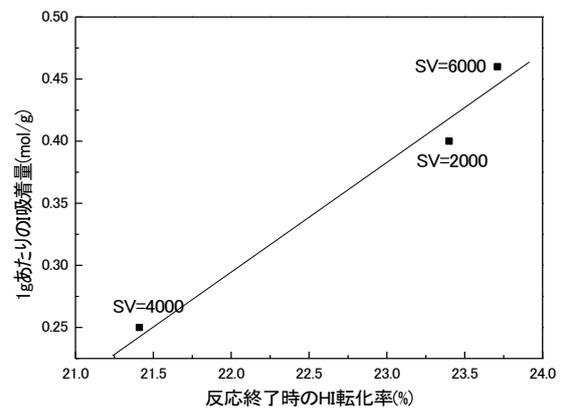


図 12. 加速実験後の HI 転化率と I 含有量の関係

図 12 には加速実験後の HI 転化率と  $I_2$  含有量の関係を示す。測定点数が、3 点と少ないながら、比較的良好な関係を見出すことができる。つまり、ヨウ素吸着量が多くなるほど、触媒活性は低下することが分かる。つまり、活性の低下は触媒上への生成した  $I_2$  の吸着により生じると推定される。

### 3-3. Pt-Rh/TiO<sub>2</sub>/活性炭触媒の HI 分解特性

Pt/CeO<sub>2</sub>/MSC30 で 1000 時間の反応を行い、目標としている平衡達成率 90%以上を達成できたが、Pt および CeO<sub>2</sub> の揮散が推定された。そこで、さらに高活性と安定性を示す触媒の探索を行った。図 13 には種々の酸化物を担持した Pt/金属酸化物/M563 触媒の HI 分解活性を示す。CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO を担持した系で、高い HI 分解活性を得ることができたが、いずれも初期活性が、平衡転化率より高いことから、HI との反応が示唆される。そこで、ほぼ平衡達成率を示す Pt/TiO<sub>2</sub>/M563 が最も安定性および活性が高いと考え、この触媒の長期的な活性の評価と活性向上を検討した。

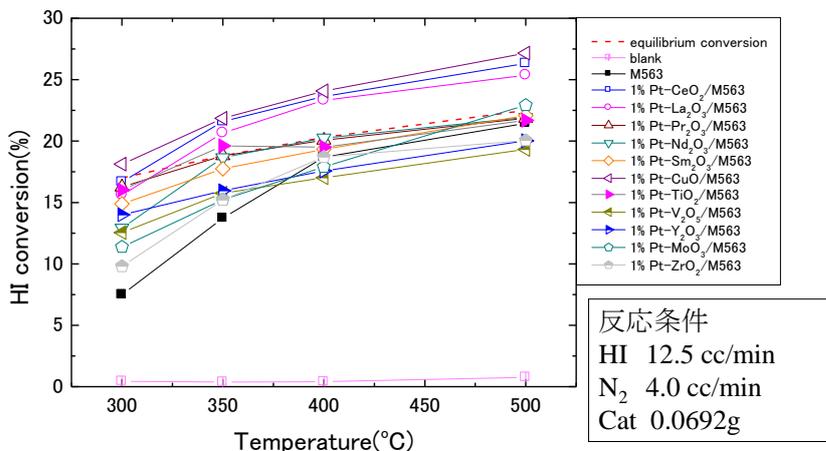


図 13 Pt/金属酸化物/活性炭(M563)の HI 分解活性の温度依存性

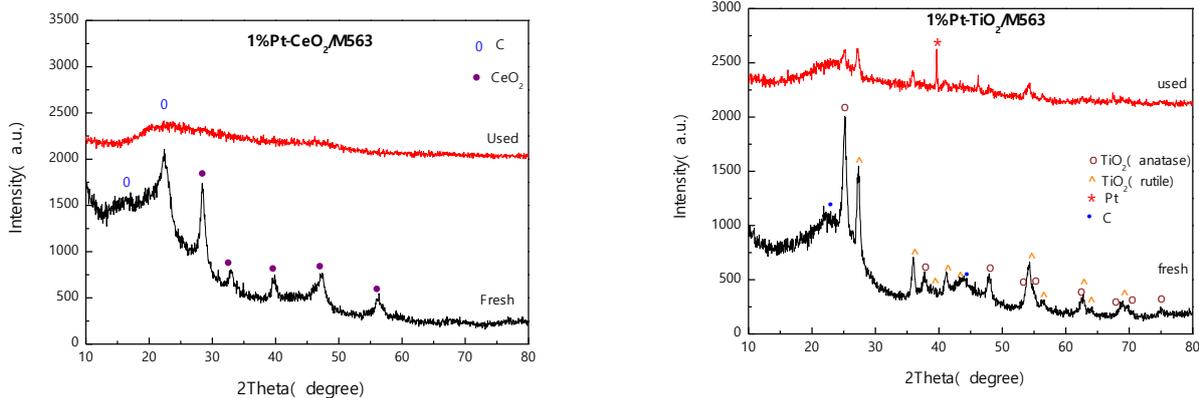


図 14 Pt/CeO<sub>2</sub>/M563, Pt/TiO<sub>2</sub>/M563 の 500°C 反応後の XRD 測定結果

図 14 には 500°C で反応後の触媒の XRD の測定結果を示す。従来検討してきた CeO<sub>2</sub> を担持した触媒系では反応後、XRD ピークが消失し、アモルファス化するが、図 13 に示すように、500°C で反応後も TiO<sub>2</sub> に帰属される XRD ピークを観測することができ、TiO<sub>2</sub> はヨウ素との反応性が低く、耐久性に優れた触媒になると期待される。そこで、担持する酸化物として TiO<sub>2</sub> に着目し、さらに詳細に検討を行った。

Pt/TiO<sub>2</sub>/M563 は安定性が高いものの、活性が低いことから、先の CeO<sub>2</sub> 担持系での金属の複合効果の検討結果から、HI 分解活性の向上を目的として、Rh および Ir の添加効果を検討した。図 15 には Rh および Ir を 0.1wt% になるように添加し触媒の HI 分解の温度依存性を示した。Rh または Ir を添加すると、低温での活性が向上し、300°C 以上で、ほぼ平衡転化率を示すことが分かった。そこで、Rh または Ir の添加は正の効果があることが分かった。熱力学的には Rh はヨウ化物を形成しないことから、Rh の添加効果をさらに検討した。

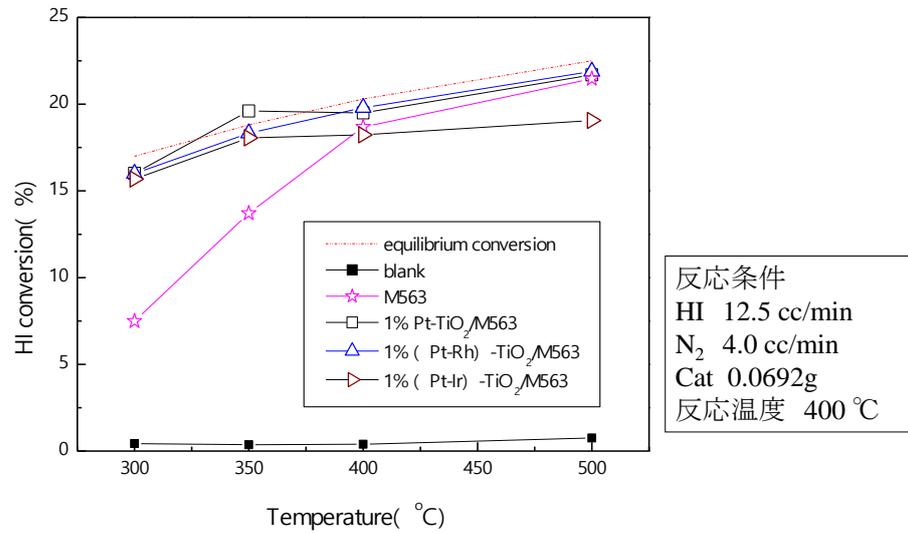


図 15 Pt-M/TiO<sub>2</sub>/M563 (M=Rh, Ir)による HI 分解反応の温度依存性

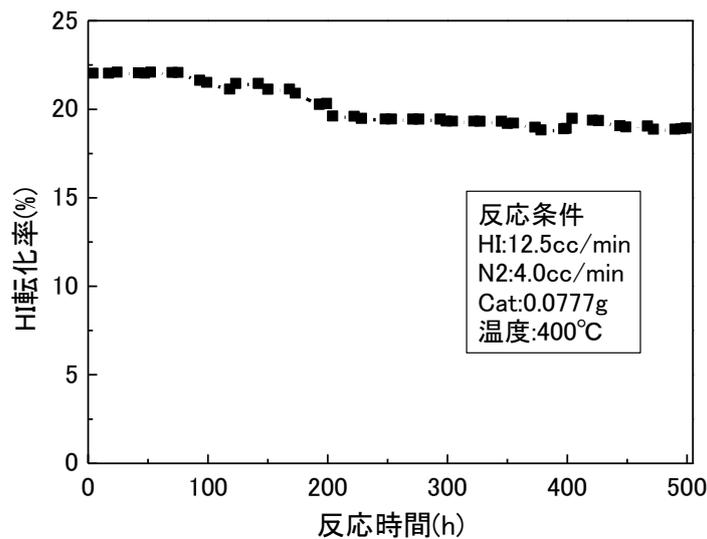


図 16 Pt(0.9%)-Rh(0.1%)/TiO<sub>2</sub>/M563 長期評価結果

図 16 には平成 29 年度の目標であった 500 時間にわたる Rh-Pt/TiO<sub>2</sub>/M563 の経時変化を示した。100～200 時間にわたって、活性のわずかな低下が観測されたが、その後、活性は安定し、500 時間にわたって安定な HI 分解活性を示した。500 時間後の HI 分解の平衡達成率は 93%であり、これは目標とした 90%を達成できたことがわかる。活性の経時的な劣化は小さく、初期の HI 分解活性は、平衡達成率 100%程度であり、Pt/CeO<sub>2</sub>/MSC30 に比べるとわずかに低いが、ヨウ化反応などを生じずに安定に触媒反応が進行できるので、初期活性からの 500 時間後の活性の劣化率ははるかに少なく、安定性に優れた触媒であることを示す結果と考えている。

図 17 には 500°Cの反応後の触媒の STEM 像を示した。反応後、TiO<sub>2</sub>の凝縮が一部観測され、TiO<sub>2</sub>は島状に分散していると考えられるが、Pt および Rh に関しては均一に分散しており、凝縮等は生じて

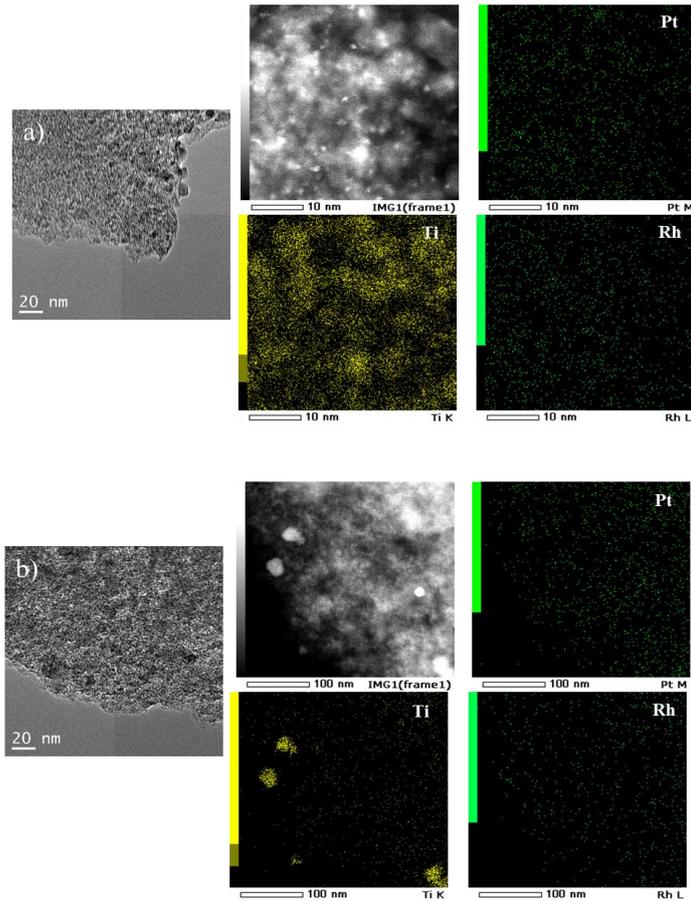


図 17 500°Cの反応前(a)、反応後(b)の触媒の STEM-EDX イメージ

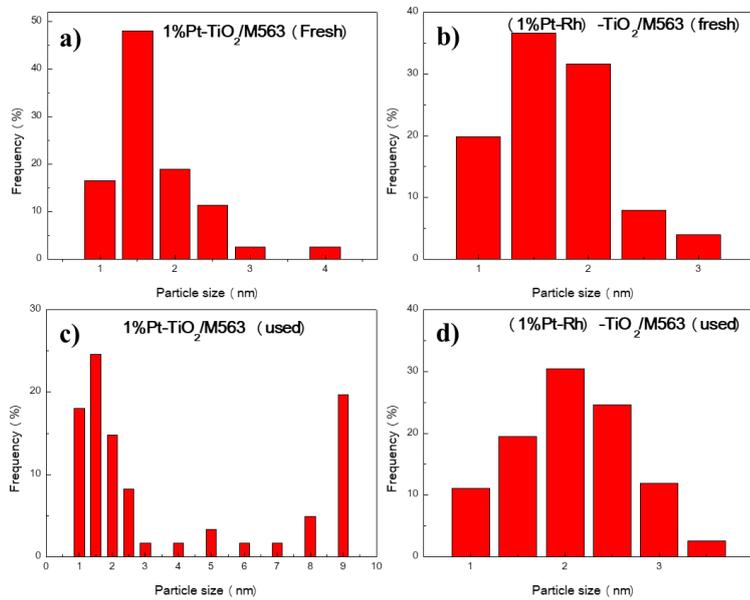


図 18 500°Cの反応後の触媒の TEM 観察で見積もった粒子サイズ

いないと考えられる。図 18 には TEM 観察で見積もった反応後の Pt 粒径の変化を示した。反応前には Pt の粒径は 1~3nm 程度であったが、反応後、Pt の粒径は 5nm 以上に大きくなった。これは Pt のヨウ化による凝縮と考えられる。一方、Rh を添加すると、反応前の粒径は、ほとんど変化はなかったが、500°C の反応後も目立った凝集粒子の存在は観測されず、微粒子の状態が維持できることが分かる。そこで、Rh の添加は金属のヨウ化を抑制し、金属の凝縮の抑制に有効であると考えられる。

図 19 には 400°C、300 時間反応後の PtRh/TiO<sub>2</sub>/M563 の STEM 分析の結果を示す。500°C の反応後(図 17)と同様に、TiO<sub>2</sub> の島状の凝縮は観測されるが、Pt および Rh は均一に分散しており、触媒に大きな変化は観測されず、HI 分解中、触媒は安定に作動していることが推定できる。これはヨウ化されにくい Rh を担持したことで Pt と Rh が合金化し、Pt のヨウ化を抑制した効果と考えられる。

表 3 には 64 時間後の触媒の組成を示すが、I<sub>2</sub> の吸着は認められるものの、ほぼ変化がなく、XRD や STEM での結果でも示されるように、この TiO<sub>2</sub> で修飾した M563 は HI の分解において非常に安定な触媒系であることが分かる。

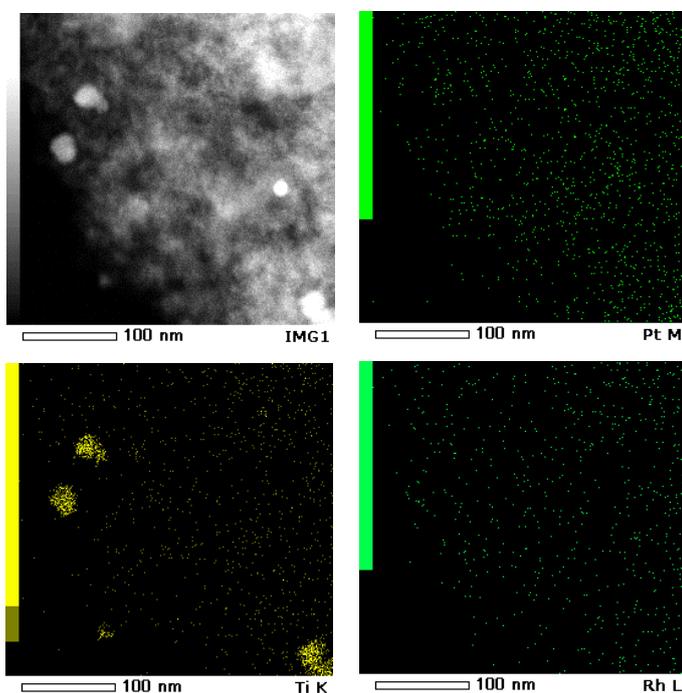


図 19 400°C、300 時間反応後の PtRh/TiO<sub>2</sub>/M563 の STEM 分析の結果

表 3 64 時間までの Pt/TiO<sub>2</sub>/M563 の組成 (カッコ内はヨウ素を除いた組成)

sample	unit; at%				
	Composition /at%				
	C	O	Ti	Pt	I
fresh	89.96	6.82	2.47	1.09	-
	82.09	10.91	2.37	0.90	3.73
used	(85.2)	(11.7)	(2.5)	(0.94)	
	79.67	6.61	2.19	0.78	10.75
64h*	(89.3)	(7.4)	(2.5)	(0.87)	

\*Reaction was performed at 673 K

図 20 には共存する水蒸気の影響を検討した結果を示す。プロセス上、水蒸気は除去が可能であるが、共存した場合の影響を検討した。図 20 に示すように 25vol%の水蒸気が共存すると HI 分解活性は著しく低下し、とくに低温での活性の低下が顕著であった。400°Cにおける HI 転化率は 12%程度と平衡達成率は約 58%程度となった。しかし、この活性は従来の報告で、最も活性が高いと報告されている PtIr/C とほぼ同じ活性であり、本触媒が H<sub>2</sub>O の共存下でも十分な活性を有する触媒であることを示す結果である。そこで、H<sub>2</sub>O は著しい負の共存効果を示し、触媒の HI 分解活性を著しく低下させることが分かる。プロセス上 H<sub>2</sub>O の分圧を低減することが求められることがわかった。

以上より、RhPt/TiO<sub>2</sub>/M563 は優れた活性と安定性を有する触媒系であり、HI 分解用の触媒として膜型反応器の前段の触媒として長期の安定性を示す触媒になることが期待される。

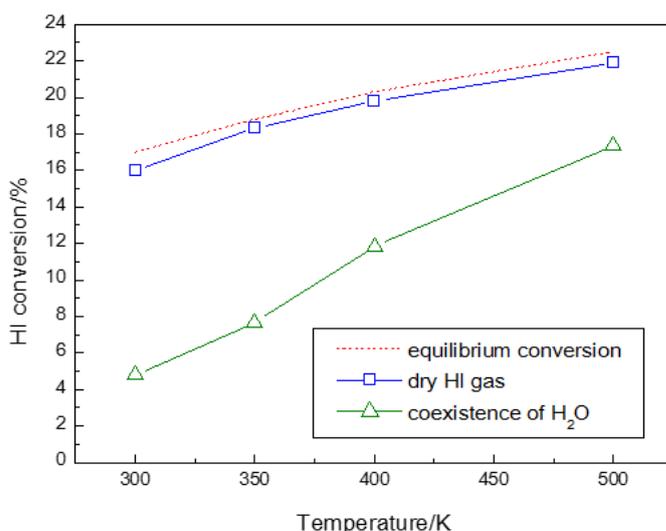


図 20 PtRh/TiO<sub>2</sub>/M563 による HI 分解反応に及ぼす 25vol%水蒸気の共存効果

### 3-3. まとめ

本研究では活性炭に担持した Pt/金属酸化物の系での HI の分解活性を検討した。従来、酸化物と Pt を担持した触媒系は検討されたことが無かったが、本研究で酸化物および Pt で修飾することで活性炭の HI 分解活性が大きく向上できることがわかった。Pt/CeO<sub>2</sub>/MSC30 で初期活性は平衡転化率をわずかに超えたが、これは I<sub>2</sub> の吸着による平衡のシフトと考えられる。CeO<sub>2</sub> への Cu を添加した触媒系が最も高い HI 初期分解活性を示した。これは添加された Cu による Pt の高分散状態の維持による。しかし Cu はヨウ素との反応性が懸念された。一方、Pt/CeO<sub>2</sub>/MSC30 で長期的な HI 分解活性の変化を検討したところ、1000 時間後の HI 平衡達成率は 95.5%であり、最終目標を達成できた。一方、反応後の触媒の組成を分析したところ、Pt および CeO<sub>2</sub> 濃度の減少が示唆された。そこで、1000 時間の安定性は確認できたが、さらに長期の安定性の確保には、ヨウ素との反応性の低い触媒が必要である。新たに安定な触媒系として PtRh/TiO<sub>2</sub>/M563 が優れた触媒性能を有することを見出した。500 時間の反応後、組成および Pt の高分散状態が維持され、活性と安定性を備えた触媒と考えられた。表 4 には従来の触媒と本研究で検討した Pt/CeO<sub>2</sub>/MSC30 および PtRh/TiO<sub>2</sub>/M563 の HI 分解活性を比較して示した。本研究で開発した触媒が他の触媒系と比べても十分高い活性を有しており、また従来は 100 時間程度しか反応が行われていなかったにもかかわらず、本研究では 1000 時間、安定に触媒が活性を示すことを明らか

にした意義は大きいと考えている。

表4 本研究で開発した触媒と他の研究者で報告された触媒の活性比較

Catalyst	HI	carrier gas	573K	673K	773K
PtRh/TiO <sub>2</sub> /M563 (本研究)	gas 99.999% v/v	N <sub>2</sub> 7.5cc/min	16	20	22
1%Pt-Ce(Cu)O <sub>2</sub> /MSC30 (本研究) [1]	gas 99.999% v/v	N <sub>2</sub> 7.5cc/min	7	18	22
5%Pt/C[2]	gas 99.999% v/v	Ar 30cc/min	12	17	21
5%Pt/graphene[3]	liq 55%wt	N <sub>2</sub> 60cc/min	-	17	22
2.5%Pt-2.5%Ir/C[4]	liq 55%wt	N <sub>2</sub> 60cc/min	-	15	22
0.5%Pt-05%Rh/C[5]	Liq 55%wt	N <sub>2</sub> 60cc/min	-	-	17
Equilibrium conversion			17	20.3	22.5

### 3-4. 今後の課題

本研究で PtRh/CeO<sub>2</sub> または TiO<sub>2</sub>/M563 が優れた HI 分解の触媒活性と優れた安定性を有することを示した。一方、活性炭上での反応機構に関しては依然として不明の部分も多く、今後、反応機構、とくに活性サイトに関して詳細な解析が進めば、得られた知見に基づいて、さらに、高活性な触媒の開発につながると考えられる。一方、今回の研究では、実際に膜型反応器への展開ができなかったが、今後は、膜型反応器に展開することで、化学平衡の支配を逃れて、さらに大きな HI 転化率を達成できると考えられる。そこで、今後の課題としては実際の膜型反応器に展開し、その安定性や転化率の向上などについて明確にする必要がある。

### 4. 外部発表実績

#### (1) 論文発表

<査読付き> 1件

1) "Effects of copper additive on catalytic HI decomposition activity of Pt/CeO<sub>2</sub>/activated carbon", W. Punkrawee, A. Yamanaka, J. Matsuda, Y. Mitoma, N. Nishiyama, and T. Ishihara, Int. J. Energy Research, DOI: 10.1002/er.3903 (publish online on 5 October 2017)

<査読なし (総説等含む)> 0件

#### (2) 学会、展示会等発表

<招待講演> 国内0件、海外0件

なし

<口頭発表> 国内1件、海外0件

- 1) Wachirapun Punkrawee, Azusa Yamanaka, Hidehisa Hagiwara, Tatsumi Ishihara Effect of metal additives to Pt/C catalyst for HI decomposition reaction  
第118回触媒討論会、平成28年9月21日～23日、岩手大学、2E06（口頭発表）

<ポスター発表> 国内3件、海外0件

- 1) Wachirapun Punkrawee, 山中梓、萩原英久、石原達己、Effects of Additives on HI decomposition activity on Pt/C catalyst for IS process、第117回触媒討論会、大阪大学、平成28年3月21日、1P60
- 2) 山中梓、萩原英久、石原達己、ISプロセスにおけるPt/C触媒のHI分解活性と耐久性、第117回触媒討論会、大阪大学、平成28年3月21日、1P61
- 3) 山中、石原“水蒸気非存在下の各種触媒のヨウ化水素分解活性”、第115回触媒討論会（成蹊大学、平成27年3月24日）

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内0件、海外0件

なし

(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
1	特願2016-170771	ヨウ化水素分解触媒及び水素製造法	平成28年9月1日	原子力機構
2				
3				
4				
5				
6				
7				

## 6. 参考文献

- 1) W. Pankrawee, A. Yamanaka, J. Matsuda, Y. Mitoma, N. Nishiyamaa, and T. Ishihara, *Int. J. Energy Research*, DOI: 10.1002/er.3903 (publish online on 5 October 2017)
- 2) J.M. Kim, J.E. Park, Y.H. Kim, K.S. Kang, C.H. Kim, C.S. Park, K.K. Bae. *International Journal of Hydrogen Energy*; 2008,33:4974-4980.
- 3) Z. Bo, X. Zhang, K. Yu, Z. Wang, X. Lin, J. Yan, K. Cen. *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 2014, 53: 11920–11928.
- 4) L. Wang, Q. Han, S. Hu, D. Li, P. Zhang, S. Chen, J. Xu, B. Liu., *Applied Catalysis B: Environmental*; 2015,164:128–134.
- 5) L. Wang, S. Hu, D. Li, Q. Han, P. Zhang, S. Chen, J. Xu. *International Journal of Hydrogen Energy*; 2014,39:14161-14165.