

公開用

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」

H26 年度～H29 年度

研究責任者：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
戦略・国際企画室 次長 坂場成昭

目次

1. 本研究の目的	1
2. 研究実施体制	4
3. 研究成果	5
3-1. ブンゼン反応	
3-2. ヨウ化水素分解反応	
3-3. 硫酸分解反応	
3-4. まとめ	
3-5. 今後の展望	
4. 外部発表実績	10
5. 特許出願実績	10
6. 参考文献	11

別添：各研究機関終了報告書

- ・ 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
- ・ 国立大学法人広島大学
- ・ 学校法人芝浦工業大学
- ・ 国立大学法人熊本大学
- ・ 国立大学法人九州大学
- ・ 住友化学株式会社
- ・ 日揮株式会社
- ・ 千代田化工建設株式会社
- ・ 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
- ・ 株式会社ノリタケカンパニーリミテド

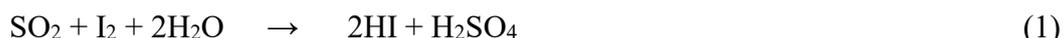
1. 本研究の目的

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、膜分離新 I S プロセスの研究開発を行う。

水を直接分解するためには 4000°C 以上の熱が必要であるが、このような高温下で使用可能な材料はなく、反応温度を低減させる方法が必要である。反応温度を低減させるため、これまで、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きた。その中で、熱化学法 I S プロセスは、原料である水をヨウ素 (I) や硫黄 (S) の化合物と反応させて得られるヨウ化水素酸や硫酸を 850°C 程度で熱分解することによって、水素及び酸素を生成することが可能である。I S プロセスは、水素及び酸素の生成過程においてヨウ素や硫黄の化合物をプロセス内で循環使用するため、外部に有害物質を排出することなく水素及び酸素を生成するという特長を有する。我が国では、日本原子力研究開発機構が長年開発を進め、世界初となる閉ループでの試験を成功させるなど、I S プロセスのベンチ規模での成立性を実証し、現在は工業材料を用いた研究開発が進行中である。

一方、太陽集熱で得られる温度は 650°C 程度と従来の開発温度である 850°C より低く、そのため、太陽集熱を熱源とする I S プロセスを成立させるためには、低温における新たな技術開発が必要である。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 I S プロセス」の要素技術を開発する。

熱化学法 I S プロセスでは、図 1 の反応原理に示すように原料の水 (H₂O) をヨウ素 (I₂) 及び二酸化硫黄 (SO₂) と反応させてヨウ化水素酸 (HI) と硫酸 (H₂SO₄) を生成し、それらを熱分解して水素と酸素を得る。



ブンゼン反応 ((1)式) では、生成物であるヨウ化水素酸及び硫酸の分離には、現在の技術レベルでは、過剰のヨウ素が必要であり、ヨウ素の循環に起因する大幅な効率低下が課題である。そこで、本研究開発では、カチオン交換膜を用いて電気化学的にヨウ化水素酸を陰極側、硫酸を陽極側で合成することにより、循環ヨウ素量の低減及びエネルギーロスの低減を図る。この膜ブンゼン反応におけるカチオン交換膜の最適化を図る。さらに、カチオン交換膜を実際に組み込んだ膜ブンゼン反応試験により、ヨウ素量低減を確認する。

ヨウ化水素酸は、400~500°C で分解するが ((2)式)、平衡転化率が低い。そのため、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、耐食性の観点から、シリカ系分離膜を候補とし、水素分離膜の最適化を図る。また、(2)式の低温化を図るため、ヨウ化水素分解触媒の高活性化、耐久性向上を図る。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。

硫酸は、蒸発に際して水と三酸化硫黄（SO₃）に分解し、さらに高温（約 800℃）で二酸化硫黄と酸素に分解する（(3)式）。この反応を 600℃ 程度の低温で実現させるために、酸素透過膜を用いて反応平衡をずらすことを目指して、シリカ系の酸素分離膜の最適化を試みる。また、(3)式を低温で実現するため、バナジン酸等の有望な SO₃ 分解触媒を検討し、高活性化及び耐久性向上などを図る。これらの分離膜及び触媒開発に加えて、硫酸環境に耐え得る金属材料にコーティングを施した新たな材料を開発し、硫酸分解反応を模擬した環境で腐食データを取得・評価し、使用寿命を提示する。耐食部と強度部からなる耐食材を試作し、評価する。さらに、新たに開発した材料により硫酸分解器要素部材を試作する。

システム設計として、従来の I S プロセスの機器及び系統構成を基に、水素製造効率を評価可能なシミュレーションモデルを作成する。加えて、本研究開発において得られた各要素技術の成果を取り入れ、膜反応器などによるエネルギー低減効果を評価するとともに、熱物質収支の最適化を図り、水素製造効率を評価する。

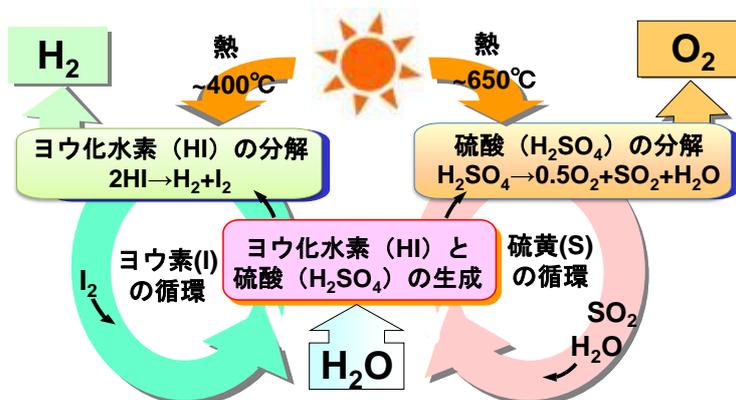


図1 熱化学法 I S プロセスの反応原理

年度	開発項目	年度毎の数値目標
H26年度	膜分離新 I S プロセス	<p>①ブンゼン反応；カチオン交換膜：H⁺輸率>0.8</p> <p>②ヨウ化水素分解反応；HI分解触媒：<400 °C、SV>1,000/hで平衡到達率>90%、水素分離膜：水素透過率1×10^{-6} mol/m²/s/Pa</p> <p>③硫酸分解反応；SO₃触媒：<600 °C、SV>1,000/hで平衡到達率>80%、酸素分離膜：酸素透過率 1×10^{-8} mol/m²/s/Pa</p>
H27年度	膜分離新 I S プロセス	<p>①ブンゼン反応；カチオン交換膜：I₂/SO₂モル比<2で反応データ取得</p> <p>②ヨウ化水素分解反応；HI分解触媒：<400 °C、SV>1,000/hで平衡到達率>90%、耐久性100時間、水素分離膜：水素透過率1×10^{-6} mol/m²/s/Pa、透過率比(H₂/HI)>100</p> <p>③硫酸分解反応；SO₃触媒：<600 °C、SV>1,000/hで平衡到達率>85%、耐久性1000h、酸素分離膜：酸素透過率 1×10^{-8} mol/m²/s/Pa、透過率比(O₂/SO₃)>5</p>
H28年度	膜分離新 I S プロセス	<p>①ブンゼン反応；カチオン交換膜：耐久性1000h</p> <p>②ヨウ化水素分解反応；HI分解触媒：<400 °C、SV>1,000/hで平衡到達率>90%、耐久性300h、水素分離膜：水素透過率1.5×10^{-6} mol/m²/s/Pa、透過率比(H₂/HI)>100、HI分解膜反応：平衡値を上回る転化率</p> <p>③硫酸分解反応；SO₃触媒：<600 °C、SV>1,000/hで平衡到達率>90%、耐久性1000h、酸素分離膜：酸素透過率 5×10^{-8} mol/m²/s/Pa、透過率比(O₂/SO₃)>20、耐食材料：沸騰硫酸中での皮膜腐食速度0.2 mm/y以下</p>
H29年度	膜分離新 I S プロセス	<p>①ブンゼン反応；カチオン交換膜：耐久性1000h</p> <p>②ヨウ化水素分解反応；HI分解触媒：耐久性500h、水素分離膜：耐久性200h、HI分解膜反応：長尺分離膜試作</p> <p>③硫酸分解反応；SO₃触媒：耐久性1000h、酸素分離膜：酸素透過率1×10^{-7} mol/m²/s/Pa、透過率比(O₂/SO₃)>20、耐食材料：硫酸分解器要素部材の試作</p>

2. 研究実施体制

研究責任者(チームリーダー) 坂場 成昭(国立研究開発法人日本原子力研究開発機構) 熱利用水素製造の開発					
		膜分離新ISプロセスの開発 坂場 成昭(国立研究開発法人日本原子力研究開発機構, H26-H29) 都留 稔了(国立大学法人広島大学, H26-H29) 野村 幹弘(学校法人芝浦工業大学, H26-H29) 町田 正人(国立大学法人熊本大学, H26-H29) 石原 達己(国立大学法人九州大学, H26-H29) 水野 雅彦(住友化学株式会社, H26-H29) 猪俣 誠(日揮株式会社, H26-H29) 細野 恭生(千代田化工建設株式会社, H26-H29) 八巻 徹也(国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構, H28-H29) 宮嶋 圭太(株式会社ノリタケカンパニーリミテド, H27-H29)			
		新水蒸気電解の開発 山崎 勇英(株式会社日本触媒) 松本 広重(国立大学法人九州大学) 奥山 勇治(国立大学法人宮崎大学, H27-H28)			

3. 研究成果

従来開発における I S プロセスの熱源温度 850°C に対して、本研究開発では太陽熱を熱源とする熱源温度 650°C まで低減させたプロセスを成立させるため、プロセスを構成する 3 反応（ブンゼン反応、ヨウ化水素分解反応、硫酸分解反応）に、新たに開発した分離膜を適用した。その結果、従来プロセスでは、温度の低減に伴う SO₃ 分解転化率の低下などにより、水素製造効率は 27% 程度まで下がるが、本研究開発の成果を適用することにより、約 42% まで水素製造効率を向上させることを可能とさせた。以下に各研究開発の成果を述べる。

3-1. ブンゼン反応

放射線グラフト重合法を用いたカチオン交換膜の開発を行い、グラフト鎖に架橋構造を導入することによって^{1,2)}、単セルのブンゼン反応試験で 0.9 を超える H⁺ 輸率を達成した。この新たなカチオン交換膜の製造方法を特許出願した（特願 2016-026841）。同膜の特長である架橋構造は、90% 硫酸浸漬下での耐久性を大きく向上させ、含水率の制御を組み合わせることで、同条件下、1000 時間の浸漬による劣化（イオン交換容量の減少）を完全に抑制することを可能とした。多孔 Ti 担体上へ金あるいは白金を電析した電極触媒を開発し、ブンゼン反応時の電圧低減を図った。また、白金電極に関して、白金の微粒子化により使用量低減の可能性を見出した。

実用反応器を想定して、カチオン交換膜と電極触媒を 4 層に積層した反応器を試作し試験を行い、I₂/SO₂=1.2~1.8 の範囲でブンゼン反応を進行させ、ヨウ化水素酸と硫酸を生成できることを確認した³⁾。さらに、カチオン交換膜、多孔質電極触媒の改良により、過電圧を目標とする 0.2V まで低減させた。これらの成果は、従来のブンゼン反応に要した循環ヨウ素量を、約 1/5 にも低減させ、熱効率を大幅に向上させることを可能とする極めて大きな成果である。本件に関して、平成 29 年 3 月にプレス発表を行った。

3-2. ヨウ化水素分解反応

ヨウ化水素分解反応は、反応過程での水素過多（還元雰囲気）またはヨウ素過多（酸化雰囲気）の環境によって、触媒の劣化へ与える影響が異なる。このため金属触媒として前者の環境では Pt、後者では Ru を選定した。前者の水素過多の還元雰囲気環境下の触媒として Pt/CeO₂/活性炭触媒を新たに開発した。反応初期において I₂ の吸着による平衡シフト効果で平衡転化率より高い転化率が得られ、1000 時間にわたって、活性の低下は殆んどなく、1000 時間後のヨウ化水素分解の平衡達成率 95.5% を維持させた。この成果を特許出願した（特願 2016-170771）。さらに、安定な触媒として Pt-Rh/TiO₂/活性炭を見出した。500 時間後の組成の変化は殆んどなく、平衡達成率 92% を達成した⁴⁾。後者のヨウ素過多の酸化雰囲気環境下の Ru 触媒については、ルチル TiO₂ 担体を用いて粒子径を制御し、表面修飾によりシンタリング抑制作用が期待される修飾剤 I を添加した 3%Ru/rutile-TiO₂@修飾剤 I 触媒を開発した。I₂ 添加耐久試験の結果、約 600 時間の耐久性能(400°C、SV:1200/h、平衡到達率 94.3%)と高い安定性を確認した。さらにこの触媒に Ru 揮散防止効果を示

す修飾剤IIを、触媒活性及び経時安定性を損なうことなく添加することに成功した。

ヨウ化水素分解反応の転化率を向上させるため、シリカの原料としてHTMOS (Hexyltrimethoxysilane)を用い、対向拡散CVD (Chemical Vapor Deposition)法により450°Cにて多孔質アルミナ基材へシリカを蒸着した水素分離膜を開発した⁵⁾。多孔質アルミナ基材の中間層に γ アルミナを用いた場合、水素透過率 2.1×10^{-6} mol/m²/s/Paを得た。また、HIとほぼ同程度の透過率を有するSF₆を用いた試験により高い透過率比(H₂/SF₆>20000)を得た。この新たな水素分離膜の製造方法を特許出願した(特願2016-052268、特願2017-049438)。その後、HI環境による γ アルミナの耐久性が劣ることが判明したため、中間層の改良に着手した。中間層にシリカを用いた結果、約200時間の耐久性評価では中間層の劣化による水素透過率の上昇が見られず、耐久性の向上に目処をつけた。反面、 γ アルミナに比較して水素透過率が低下したため、透過率向上の対策を進めた。

水素分離膜($\phi 10 \times L 30$ mm)を用いた膜反応器でヨウ化水素分解試験(反応温度400°C)を行い、化学平衡の2倍以上の転化率(約50%)を得た^{3,6)}。また、実用反応器を想定して、金属製反応容器とセラミックス製水素分離膜の熱膨張差による損傷を防ぐために片端のみを金属製容器に固定して支持し、他端はフリーとする構造を提案し、片端支持の構造妥当性を実験により確認した。

3-3. 硫酸分解反応

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、貴金属及びバナジウム酸塩系を検討した。貴金属では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⁷⁾、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⁸⁾、特許を出願した(特願2017-157139)。Pt/Ta₂O₅は触媒活性の目標値(SV>1000/h、平衡到達率>90%)及び耐久性の目標値(劣化率<2.5%/1000h)を達成した。一方、Cs-V/SiO₂などの担持バナジウム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⁹⁻¹²⁾。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。

SO₃分解反応を低温で行うために、反応生成物である酸素の引抜きによる反応平衡シフトを目指して酸素分離膜を開発した。分離膜開発指針を明確にするため、膜型反応モデル計算を行ない、O₂/SO₃透過率比30程度でSO₃転化率を向上できることを示した¹³⁾。酸素分離膜の開発において、これまでに実験データのないSO₂及びSO₃の分子サイズの検討を行い、O₂/SO₂/SO₃透過実験に基づき、SO₂分子サイズとして0.429 nmが妥当であること、SO₃分子サイズは0.47 nm程度であることを明らかにした¹⁴⁾。アルミナ支持体の表面にオルガノシリカを高温焼成することで、高温酸化雰囲気でも安定であり、さらに細孔径を制御して酸素分離膜を作成し、O₂/SO₃混合系透過実験によってO₂/SO₃透過率比30、酸素透過率 1×10^{-7} mol/m²/s/Paを達成した。また、アルミナ支持体について細孔表面をシリカでコ

ーティングすることで硫酸アルミニウムによる細孔閉塞を抑制し、支持体の耐酸性を向上させた。

酸素分離膜 ($\phi 10 \times L 100 \text{mm}$) を用いた SO_3 分解試験 (反応温度 600°C) を行い、化学平衡の2倍以上の転化率が得られることを確認した¹⁴⁾。

I S プロセスにおいて、最も厳しい腐食環境である沸騰硫酸中で耐食性を有する材料は、SiC 等の脆性材料のみであるが、延靱性が低いためにクラックが発生しやすい。そこで、高い耐食性、延性等を持つ金属基材に、耐硫酸を向上させるため高シリコン (20wt%以上) 第2表面層、熱応力等を緩和する第1表面層 (シリコン 5~20wt%) を有するハイブリッド材を開発した。ハイブリッド化には、密着性と緻密性を確保するため、プラズマ溶射とレーザー溶融処理を組み合わせた。この新たなハイブリッド材製造方法を特許出願した (特願 2016-9684)。曲面や面取りのあるハイブリッド丸棒試験片を用いて、硫酸腐食試験を行い、高濃度 (95wt%) 硫酸の沸騰環境下での優れた耐食性 (腐食速度 0.03mm/y 以下) を確認した¹⁵⁾。中濃度 (47wt%) 硫酸の沸騰環境下では、酸化力の低下により高濃度硫酸に比較して表面耐食皮膜 (SiO_2) の形成が弱く、耐食性が低下したが、予備酸化処理により事前に表面耐食皮膜を形成する方法を考案し、その効果を実験的に確認して耐食性向上の方法を明らかにした¹⁶⁾。さらに、ハイブリッド材による硫酸分解容器の製造に必要な溶接部、シール部等を含む要素部材 ($\phi 164 \times 123 \text{mm}$) の試作に成功した。

3-4. まとめ

本研究開発の結果、I S プロセスに膜反応システムを適用することにより、水素製造効率が約 42% まで向上できることをシステムの熱物質試算により明らかにした。これは従来の水素製造効率 27% に対して、15% もの水素製造効率の向上をもたらし、膜分離を用いた熱化学水素製造 I S プロセスが、将来の大量水素製造に貢献できることを示唆する成果である。

ブンゼン反応では、硫酸などの強酸雰囲気で使用できるカチオン交換膜及び電極触媒の基盤技術を開発でき、また、カチオン交換膜と電極触媒を多層に組み合わせた膜ブンゼン反応器を試作し、従来のブンゼン反応に要したヨウ素量の約 1/5 の条件でブンゼン反応を成立させ、ヨウ化水素酸及び硫酸の生成を実験的に提示するとともに、過電力を 0.2V まで低減できたことは大きな成果である。試作した膜ブンゼン反応器は、小型であるもののカチオン交換膜と電極触媒を多層に組み合わせ、これは将来の実用化に適した構造である。

ヨウ化水素分解反応では、反応雰囲気 (還元雰囲気及び酸化雰囲気) に合わせて金属触媒、担体及び性能を安定化させるための添加剤 (修飾剤) の組み合わせを選定し、高活性かつ高耐久で安定してヨウ化水素を分解する触媒の基盤技術を開発した。対向拡散 CVD 法にて、シリカ源を含めた蒸着条件を適正化することで、高水素選択透過性の水素分離膜を開発した。一方、中間層材料である γ アルミナのヨウ化水素酸に対する耐久性が劣ることが判明したが、新規にシリカ中間層を開発することで、耐久性向上に目処をつけた。さらに、水素分離膜を用いてヨウ化水素分解の転化率を安定して化学平衡の2倍以上に向上できることを実験的に提示したことは極めて大きな成果である。

硫酸分解反応では、600°C程度の中温域で SO_3 を分解する高活性かつ高耐久性の白金触媒 ($\text{Pt}/\text{Ta}_2\text{O}_5$) を開発した。さらに、資源量及びコストの観点で優位なバナジン酸塩系触媒は白金触媒に匹敵する活性を示すことを明らかにした。酸素分離膜の開発を行い、オルガノシリカを高温焼成することで、高温酸化雰囲気においても安定であり、さらに細孔径を制御して O_2/SO_3 の分離を可能とした。また、アルミナ支持体について細孔表面をシリカでコーティングすることで硫酸アルミニウムによる細孔閉塞を抑制し、耐酸性を向上させた。さらに、酸素分離膜を用いて SO_3 分解の転化率を化学平衡の2倍以上に向上できることを実験的に提示したことは極めて大きな成果である。

金属表面にシリコンを多層溶射するハイブリッド材を開発した。高濃度 (95wt%) 硫酸の沸騰環境下では腐食速度 0.03mm/y 以下と優れた耐食性を示した。中濃度 (47wt%) 硫酸では、酸化力の低下により表面耐食皮膜 (SiO_2) の形成が弱く耐食性が低下したが、予備酸化処理によって耐食性を向上する方法を考案し、その効果を実験的に確認して妥当性を明らかにした。

3-5. 今後の課題

本研究課題においては、当初計画の5年に対して4年間の研究開発期間における成果を前項までにまとめたが、これらの成果は、開発計画を前倒しすることにより、当初の最終目標を達成した課題も少なくない。さらには、これら研究開発を通して、博士論文、修士論文に生かされる等、人材育成にも大きく貢献した。

今後、膜分離を用いた I S プロセスの実証、さらに実用化に向けては、以下の開発課題が残されている。

- プンゼン反応において、カチオン交換膜及び電極触媒の大型化、特に電極触媒では貴金属使用量の低減を図る。これらを組み合わせた反応器の性能及び耐久性を確認する。
- ヨウ化水素分解反応において、機器設計のための実用触媒サイズ (粒径)、実用条件 (高圧雰囲気) における活性等のデータ拡充を図る。水素分離膜については、シリカ中間層における水素透過率の向上、分離膜の大型化、複数の分離膜を有する反応器の試作及び性能検証を図る必要がある。
- 硫酸分解反応において、機器設計のための実用触媒サイズ (粒径)、実用条件 (高圧雰囲気) における活性等のデータ拡充を図る。また、バナジン酸塩系触媒では耐久性の向上を図る必要がある。酸素透過率の向上、分離膜の大型化、複数の分離膜を有する反応器の試作及び性能検証を図る必要がある。ハイブリッド材については、予備酸化処理、多層溶射による溶射被膜の厚肉化等によるさらなる耐食性の向上を図るとともに、大型構造材への被覆技術適用を確認する。

これらの研究開発課題は、本 S I P プロジェクトのスコープを超えた課題であるが、これに先立ち、本 S I P プロジェクトから得られた技術成果を採用したベンチ規模の水素製造により、3反応を連結した全体システムの成立性を確認することが重要である。さらに、原子力機構により現在開発が進められている技術との統合を図った制御システムの確立、パイロット規模での確認、その先の実用化へと繋げていきたい。来るべき水素社会におい

ては、大量水素を製造するための技術開発が不可欠である。膜分離を用いた I S プロセスはそのニーズに応えることが出来る技術である。今後、国家プロジェクトとして本技術の開発が進められることを期待する。

4. 外部発表実績

(単位：件数)

学会発表	講演	査読付論文	査読なし論文	取材	合計
126	20	26	11	1	184

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2016-9684	複合材料及びこれが用いられる硫酸分解器、水素製造装置	平成28年1月21日	原子力機構 日揮
2	特願2016-026841	熱化学水素製造ヨウ素－硫黄（I S）プロセスの膜ブンゼン反応器に使用するカチオン交換膜の製造方法	平成28年2月16日	量研機構 原子力機構 芝浦工業大学
3	特願2016-052268	分離膜及びその製造方法	平成28年3月16日	芝浦工業大学
4	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
5	特願2017-049438	分離膜及びその分離方法	平成29年3月15日	芝浦工業大学
6	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

6. 参考文献

- 1) 澤田真一、小平岳秀、田中伸幸、久保真治、野村幹弘、“熱化学水素製造 IS プロセスに向けた陽イオン交換膜の開発”、放射線と産業、**141**、12-15 (2016).
- 2) 八巻徹也、小平岳秀、澤田真一、田中伸幸、久保真治、野村幹弘、“放射線グラフト重合法による膜ブンゼン反応用カチオン交換膜の開発”、膜 (MEMBRANE)、**41**、114-120 (2016).
- 3) Odtsetseg Myagmarjav, Jin Iwatsuki, Nobuyuki Tanaka, Hiroki Noguchi, Yu Kamiji, Ikuo Ioka, Shinji Kubo, Mikihiro Nomura, Tetsuya Yamaki, Shin-ichi Sawada, Toshinori Tsuru, Masakoto Kanezashi, Xin Yu, Masato Machida, Tatsumi Ishihara, Hiroaki Abekawa, Masahiko Mizuno, Tomoyuki Taguchi, Yasuo Hosono, Yoshiro Kuriki, Makoto Inomata, Keita Miyajima, Yoshiyuki Inagaki, Nariaki Sakaba, “Research and Development on Membrane IS Process for Hydrogen Production using Solar Heat”, *Int. J. Hydrogen Energy* (to be published).
- 4) Wachirapun Punkrawee, Azusa Yamanaka, Junko Matsuda, Yukio Mitoma, Noriko Nishiyama, Tatsumi Ishihara “Effects of copper additive on catalytic HI decomposition activity of Pt/CeO₂/activated carbon”, *Int. J. Energy Research*, DOI: 10.1002/er.3903 (2017).
- 5) 池田歩, 野村幹弘, “熱化学水素製造 IS プロセス用水素選択透過膜の開発”, 膜, **41**(3), 108-113 (2016).
- 6) Odtsetseg Myagmarjav, Nobuyuki Tanaka, Mikihiro Nomura, Shinji Kubo, Hydrogen production tests by hydrogen iodide decomposition membrane reactor equipped with silica-based ceramics membrane, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 29091-29100 (2017).
- 7) Alam Nur, Takayuki Matsukawa, Satoshi Hinokuma, Masato Machida, “Catalytic SO₃ Decomposition Activity and Stability of Pt Supported on Anatase TiO₂ for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles” *ACS Omega*, **2** (2017) 7057-7065.
- 8) Alam Nur, Takayuki Matsukawa, Eri Funada, Satoshi Hinokuma, Masato Machida, “Catalytic SO₃ Decomposition Activity and Stability of Pt Supported on Ta₂O₅ for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles” *ACS Appl. Energy Mater.* **1** (2018) (in press).
- 9) Takahiro Kawada, Satoshi Hinokuma, Masato Machida, “Structure and SO₃ Decomposition Activity of nCuO-V₂O₅/SiO₂ (n=0, 1, 2, 3 and 5) Catalysts for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles”, *Catal. Today*, **242** (2015) 268–273.
- 10) Takahiro Kawada, Asuka Ikematsu, Tonami Tajiri, Shinichi Takeshima, Masato Machida, “Structure and SO₃ Decomposition Activity of CeVO₄/SiO₂ Catalysts for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40** (2015) 10726-10733.
- 11) Takahiro Kawada, Makiko Sueyoshi, Takayuki Matsukawa, Asuka Ikematsu, Masato Machida, “Catalytic SO₃ Decomposition Activity and Stability of A–V/SiO₂ (A = Na, K, Rb, and Cs) for Solar Thermochemical Water-Splitting Cycles”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55** (2016) 11681-11688.
- 12) Alam Nur, Akihiro Yamashita, Takayuki Matsukawa, Takahiro Kawada, Satoshi Hinokuma, Masato Machida, “Catalytic SO₃ Decomposition Activity and Stability of Supported Molten Vanadate Catalysts for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles”, *Ceram. Trans.* (in press).
- 13) Lie Meng, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Catalytic Membrane Reactors for SO₃

Decomposition in Iodine-Sulfur Thermochemical Cycles: A Simulation Study, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, 12687-12696 (2015)

- 14) Lie Meng, Masakoto Kanezashi, Xin Yu, Toshinori Tsuru, Enhanced Decomposition of Sulfur Trioxide in the Water-Splitting Iodine-Sulfur Process via a Catalytic Membrane Reactor, *J. Mater. Chem. A*, 4, 15316-15319 (2016)
- 15) Ikuo Ioka, Yoshihiro Kuriki, Jin Iwatsuki, Shinji Kubo, Yoshiyuki Inagaki, Nariaki Sakaba, Corrosion Resistance of Plasma Sprayed and Laser Treated Material with Curvature for Thermochemical Water-splitting Iodine-Sulfur Process, ASCON-IEEChE2016, Nov.2016, Yokohama (Japan).
- 16) 井岡郁夫, 栗木良郎, 岩月仁, 久保真治, 稲垣嘉之, 坂場成昭, “熱化学水素製造用表面処理材料の耐食性に及ぼす後熱処理の効果”, 日本原子力学会 (2017 年秋の大会), 北海道大学, 2P17, 2017 年 9 月 13~15 日.