

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24246130

研究課題名(和文) ソーラー熱化学水素製造を目指した硫酸分解触媒の開発

研究課題名(英文) Development of Catalysts towards Solar Thermochemical Hydrogen Production

研究代表者

町田 正人 (Machida, Masato)

熊本大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：70211563

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,900,000円

研究成果の概要(和文)：大規模太陽光集光熱を利用する熱化学水素製造法「ソーラーISプロセス」に必要な硫酸分解触媒の候補物質としてCu-V酸化物を見出した。硫酸蒸気中で安定なバナジウム酸塩構造と酸化還元が容易なCuとの相乗効果によって、600 °C付近の低温域で高いSO₃分解活性を示した。3-DメソポーラスSiO₂に含浸担持した触媒をCu-V酸化物の融点以上で加熱するとメソ孔への融体の浸透とSiO₂の溶解再析出に伴って、メソ孔からマクロ孔への変換を生じ、活性相が高分散化した。この結果得られる触媒は幅広い空間速度においてPt触媒を上回るSO₃分解活性を達成する初めての酸化物触媒であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：A large-scale and cost-effective production of hydrogen by thermochemical water splitting cycles using concentrated solar radiation as a source of heat is of great importance. Sulfur-based cycles using the decomposition of sulfuric acid as an oxygen-generating reaction become a promising candidate for such a purpose. This study developed the novel catalyst materials for sulfuric acid decomposition, focusing on supported copper vanadates characterized by its lower melting points.

研究分野：触媒化学

キーワード：ソーラー熱化学水素製造 硫酸分解 バナジウム酸塩 マクロ多孔性 融体

1. 研究開始当初の背景

1.1 太陽光集光熱を利用する熱化学水素製造

太陽光を集光して得られる熱を利用して発電する CSP (Concentrated Solar Power) 技術が急速に進展している。2007 年の商用プラント以降、米国や全量固定買取 (FIT) 制度を始めたスペインを中心に、出力が数百メガワット級、面積にして 1 km² を超える大規模集光プラントが相次いで誕生している。数量では太陽電池にはまだ及ばないが、大規模化が容易な上、蓄熱技術との融合による優位性もあいまって、今後も米国、北アフリカなどでの CSP の活発な展開が予定されている。将来的には太陽熱と水から水素を大量に製造し、液化アンモニア等のエネルギーキャリアに変換すれば、貯蔵や輸送が大幅に容易になり、膨大な量の未利用太陽光を資源化できる。1000 以下の温和な条件で水から水素を製造する熱化学サイクルには、原子力関連分野等で長年検討されてきた多くの反応系が候補となり得る。固相の反応物質を含まず、反応数は少ないほうが好ましい。また、電解が必要なサイクルでは、理論効率が低くなる点で不利になる。これらの条件を満足する候補は IS (硫黄-ヨウ素) プロセスに絞られる。

IS プロセスは硫酸分解(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 (Fig.1)。

| | | | |
|--|--|-----|-----|
| H ₂ SO ₄ | H ₂ O + SO ₂ + 1/2O ₂ | 900 | (1) |
| 2HI | H ₂ + I ₂ | 400 | (2) |
| SO ₂ + I ₂ + 2H ₂ O | H ₂ SO ₄ + 2HI | 100 | (3) |

反応物および生成物が全て流体であるため、大規模化に有利である上、エネルギー効率が高い。大きい吸熱を伴う反応(1)は H₂SO₄、SO₃、SO₂ の 2 段階に進行し、とりわけ SO₃ 分解は無触媒条件下では 900 近い高温を必要とする。そのため従来は核熱 (高温ガス炉) の利用が主に検討されてきた。これに対して前述の Parabolic trough 型集光方式の到達温度 (600 程度) では、SO₃ 分解速度はゼロに等しい。したがってソーラー IS プロセスの実現には、反応(3)を促進する高活性かつ安定な触媒の開発が必須となる。反応温度の低下は平衡転化率の低下をも招くため、平衡シフト反応器の開発も同時に求められる。一方、ヨウ化水素分解(4)も触媒を必要とする。平衡転化率の温度依存性は小さく、反応は 400 付近 (平衡転化率 20%程度) で行われるため、熱劣化の影響はない。しかし、多くの金属酸化物は反応雰囲気においてヨウ化物を形成して失活するため使用できず、貴金属や炭素系の触媒が検討されている。

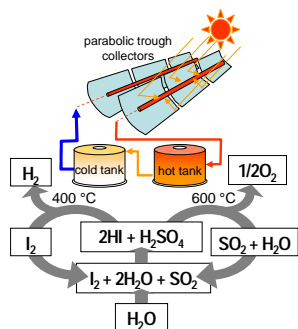


Fig.1 Schematic diagram of solar IS process.

1.2 SO₃ 分解触媒に関する従来の研究

SO₃ 分解触媒は、高温・高濃度硫酸蒸気中の苛酷な使用環境に耐え、触媒活性を長期間安定に維持するとともに資源リスクの少ない革新的な物質でなくてはならない。IS プロセス以外にも硫黄の酸化還元 (H₂SO₄ ⇌ SO₂) を利用するサイクルが多数。すなわち、SO₃ 分解触媒の開発はこれらに共通する課題と言える。1970 年代以降、核熱を利用する IS

プロセスが活発に研究された結果、SO₃ 分解触媒に関する知見も比較的多い。最も有効な触媒は貴金属であり、その SO₃ 分解活性は Pt > Pd > Rh > Ir > Ru の序列となる。しかし、高活性な Pt でもシントリングや担体の硫酸塩化による活性劣化が起こり易い。酸化物触媒も広く検討されており、活性序列は Pt >> Cr₂O₃ > Fe₂O₃ > CuO > CeO₂ > NiO > Al₂O₃ である。安価で資源的リスクの少ない Fe₂O₃ は特に研究例が多く、Fe-Al、Fe-Ti、Fe-Cr、Fe-Ni、Fe-Cu および Cr-Cu などの複合酸化物も検討されたが、いずれも 600 程度の中温域における SO₃ 分解活性が不十分であった。

2. 研究の目的

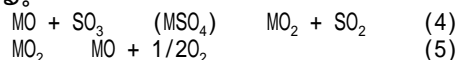
本研究は、ソーラー IS プロセスにおいて水素生成とその高速化を可能にする耐熱性と耐蝕性とを併せ持つ画期的な硫酸分解触媒の創出を目的とする。触媒としては高温・強酸性という苛酷な腐食環境で、高い触媒性能と耐久性とを兼ね備え、貴金属やレアアースなどの希少元素を含まない、資源的かつコスト的に許容される画期的な物質を設計する。硫酸との反応の熱力学的考察に基づいた触媒設計に始まり、分子スケールの活性サイト構築からメソ構造制御までの先端技術を駆使して、高性能と耐久性とを兼ね備えた物質を 3 年間の研究で創出する。

3. 研究の方法

本研究では、目的の達成のために 触媒設計、触媒性能、触媒構造・物性、階層構造化による高性能化、および 反応機構について詳細に検討する。では熱力学を基盤とする触媒設計に取り組み、の触媒反応実験結果と合わせて、で活性サイト制御・活性結晶面露出・複合化による協奏効果に関する知見を得る。また、ではナノおよびメソスケールの階層化による物質移動促進と耐熱性、耐蝕性の向上を図る。では実験的および計算化学的検討により、さらなる高性能化に欠かせない反応機構に関する知見を得る。

硫酸分解触媒の設計および合成

-1 硫酸分解触媒の設計 これまでの予備的研究で、硫酸分解反応は金属酸化物の硫酸塩化とその分解の素過程(4)、(5)から構成されると考えられる。



このため触媒活性は金属硫酸塩あるいは金属酸化物の熱力学的安定性と強く相関し、いわゆる火山型活性序列が認められる。そこで本課題ではさらにこの概念を広く多元系触媒に展開し、材料・反応熱力学計算をもとに反応過程のエネルギー計算およびの触媒活性測定の対比から、耐熱性、耐蝕性、高活性を満足する触媒組成と構造を検討する。得られた候補物質の中から、融点、調製法、コスト、資源リスク、毒性などを考慮して触媒系を絞り込む。

-2 硫酸分解触媒の合成 スクリーニング用の触媒を共沈法および固相反応法で調製する。結晶構造を決定し、比表面積を測定する。

硫酸分解触媒の性能評価

-1 触媒反応 触媒活性の温度依存性および経時変化を測定し、使用前後の触媒の構造 (X線回折・FT-IR) および組成 (蛍光 X線分析) の変化と併せて、触媒活性および耐腐蝕性を評価する。

-2 複合化による高性能化 単独の酸化物では活性と熱安定性がトレードオフするので、異なる酸化物の複合化によって酸化還元性と耐熱性とを改善する。硫酸分解率を平衡近くまで高める。

-3 酸化還元能の促進による高性能化 昇温ガス分析法により、硫酸分子からの酸素の引き抜きによる SO₂ 発生量ならびに発生速度に着目して、

酸化還元機能との相関を明らかにする。最も高性能な系と最適反応条件を絞り込む。また、硫酸分解反応を促進するための助触媒成分を開発する。硫酸分解効率が高く、低温作動性に優れ、耐熱耐久性が高い助触媒成分を絞り込む。

硫酸分解触媒の構造・物性評価

-1 酸化還元特性と構造相関の評価 X線吸収微細構造、高分解能電子顕微鏡、光電子分光などを駆使して活性サイトの局所構造を明らかにする。触媒の酸素吸放出挙動を昇温反応法およびパルス法によって調べる。酸素吸放出・吸蔵に伴う結晶構造変化を高温 X 線回折、リートベルト解析、ラマン分光、FTIR 等により調べる。

-2 その場合分析 硫酸分解反応機構を X 線回折、ラマン分光法により追跡し、反応素過程の速度論的解析と合わせ、触媒効果を解析する。

階層構造制御による高性能化

-1 ナノ構造制御触媒の合成 活性サイトの表面露出率が最大となるように触媒物質のナノ構造制御を図る。メソスケールで集積した階層的なマイクロ-メソ孔二元構造を構築し、物質移動速度を高めて、硫酸分解の高速化を図る。

-2 階層構造制御触媒の合成 ナノシートやナノファイバー化した触媒と耐熱耐蝕性担体とから構成されるメソスコピックな階層構造をテンプレート法あるいは水熱合成法を利用して構築する。生じるメソ・マクロ孔およびミクロ孔を階層的に配置して多孔構造への変換を図る。得られた試料の細孔構造を TEM および SEM で観察すると同時に吸着法により比表面積および細孔分布を測定する。

-3 ナノ・メソ構造制御触媒の触媒性能評価 得られた多孔性階層構造触媒の熱安定性を評価し、その改善方法を検討するとともに、高温硫酸蒸気中における安定性を検討する。800 までの耐熱性と硫酸分解反応の耐久性を見積もる。

硫酸分解触媒機構の解析

-1 実験的手法による解析 高活性な候補物質について硫酸分解の反応機構を考察する。SO₃ 吸着後の昇温脱離特性、酸素同位体を利用した固相-気相交換ならびに固体内拡散過程を解析し、協奏効果の発現機構を解明する。

-2 計算的手法による解析 DFT 計算で配位不飽和サイトへの SO₃ の吸着および脱離に関するエネルギーを見積もり、活性サイトによる反応促進の機構を解明する。異なる結晶面について同様の計算を繰り返し、活性サイトの構造に関する知見を得る。

4. 研究成果

4.1 硫酸分解触媒のスクリーニング結果

本研究では、硫酸蒸気中での耐久性と 650 以下での低温活性とを合わせつつ新規な酸化物触媒の開発を目指した。まず初めに種々の金属酸化物 (M-O) をスクリーニングした結果をもとに、SO₃ 分解活性と熱力学的因子との相関を検討した。触媒活性は固定床流通式反応装置を用いて測定した。H₂SO₄ を気化させ、550~600 で SO₃ + H₂O へと分解後、触媒層へと供給した。生成ガス中の O₂ を磁気圧力酸素計およびガスクロ (TCD) で、SO₂ をヨードメトリー法で定量した。Fig. 2 に M-O の 650 における SO₃ 転化率と M の硫酸塩の分解温度 (T_d) との関係を示す。M の硫酸塩分解反応に関する Gibbs の標準自由エネルギー $G_d^\circ = -RT \ln p_{SO_3}$ の関係より求めた平衡圧 p_{SO₃} が触媒層入口の SO₃ 分圧に等しくなる温度を T_d とした。M-O について火山型活性序列が認められ、これは Tagawa らによって報告された触媒反応モデル式 (4) および (5) 式と対応する。

(4) 式よりプロットの左側ほど SO₃ は M-O との相互作用が弱く吸着し難いため活性が低くなると理解される。逆にプロットの右側ほど SO₃ は M-O と強く結合し、安定な硫酸塩を形成して直ちに失活

する。結果として Fe、Cr、V などの中間的位置にある金属酸化物が高い活性を示した。実際に Fe および Cr の酸化物が従来から主に研究されてきたが、V については、SO₂ 酸化の実用触媒成分であるにも関わらず、酸化物の融点 (V₂O₅: 675) が低いために SO₃ 分解触媒としての研究例がほとんどない。そこで次に V を含む複合酸化物 (M-V-O) について詳細に検討した。M-V-O 系の 650 における SO₃ 転化率も火山型序列を示すが、M-O 系に比べて右側および高活性側にプロットがシフトした (Fig. 2)。すなわち、硫酸塩が安定な M と V との組み合わせによって、M の硫酸塩化を防ぐと同時に、SO₃ 吸着能が高まり、活性と安定性が両立できると考えられる。特に Cu-V 系が低温作動可能な触媒として最も有望である。

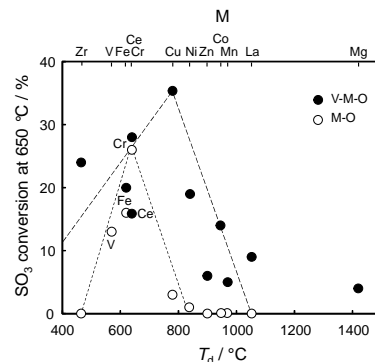


Fig. 2 Catalytic activity of metal oxides for SO₃ decomposition correlated with the decomposition temperature (T_d) of corresponding sulfates of M. : single oxides (M-O), : binary oxides (M-V-O). 4.6% SO₃, 33% H₂O and N₂ balance, WHSV=3.64 g-H₂SO₄ g-cat⁻¹ h⁻¹.

4.2 バナジウム酸銅触媒の特徴

Cu-V 系には Cu:V=1:2, 2:2, 3:2 および 5:2 の 4 種の化合物が存在し、Cu:V=1:2 を除く複合酸化物相は V₂O₅ よりも高融点 (780~816) である。Fig. 3 に Cu-V 系複合酸化物の SO₃ 転化率を示す。いずれの複合酸化物も V₂O₅ を超える活性を示し、中でも Cu₂V₂O₇ が 600~650 において最も高い SO₃ 分解活性を示した。Cu₂V₂O₇ よりも Cu/V が高い化合物では、650 以下では Cu が硫酸塩化し易い傾向を示した。Fig. 2 から明らかなように、Cu の硫酸塩分解温度 (T_d) は約 800 で、それ以下では Cu は容易に硫酸塩化してしまう。Cu₂V₂O₇ の結晶構造は Cu²⁺ と 4 配位 V⁵⁺ を含むピロバナジウム酸塩単位 V₂O₇²⁻ とから構成される。V₂O₇²⁻ によって囲まれた構造により Cu イオンの硫酸塩化が阻止される。

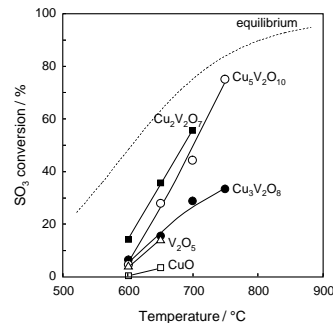


Fig. 3 SO₃ conversion over oxides in the Cu-V-O system. 4.6% SO₃, 33% H₂O and N₂ balance at W/F=3.14 × 10⁻³ g min cm⁻³.

この化合物が高活性を示すもう一つの要因として酸素放出特性があげられる。金属酸化物上の SO₃ 分解が (4) および (5) 式で進行すると仮定すると、活性サイトを再生するには (5) 式の酸素放出が必

要である。そこで酸素昇温脱離特性 (O_2 -TPD) を比較したところ、CuO および V_2O_5 に比べて $Cu_2V_2O_7$ は 600 以上での O_2 放出が著しく多い (Fig. 4)。Cu 以外のバナジウム酸塩と比較しても、 $Cu_2V_2O_7$ の酸素放出量は極めて多く、高い SO_3 分解活性と対応する。酸素放出後の $Cu_2V_2O_7$ の XRD では、回折線が低角度側へシフトし、格子定数の増加が見られた。XANES 測定の結果から、V の酸化数が変化しないことと合わせ考えると、酸素の放出は $Cu_2V_2O_7$ 中の Cu^{2+} の Cu^+ への還元と酸素欠陥生成に起因すると考えられる。

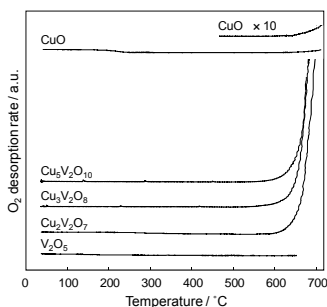


Fig. 4 Temperature programmed desorption of O_2 for oxides in the Cu-V-O systems measured in a stream of He. Heating rate: 10 min^{-1} .

650 $^\circ\text{C}$, N_2 雰囲気において TG 測定より求めた酸素欠損量 $0.27 \text{ mol-O mol}^{-1}$ ($Cu_2V_2O_{6.73}$) および Cu の平均価数 (+1.73) をもとに、欠陥構造モデルを構築し、DFT 計算によって最も欠損し易い酸素サイトを特定した (Fig. 5)。初期構造として 600 以上での安定相 α - $Cu_2V_2O_7$ を用いて上記の実験結果に近い酸素欠陥濃度を導入するために、 $1 \times 2 \times 2 = (Cu_2V_2O_7)_8$ の超格子から酸素 1 原子を取り除いた欠陥構造モデル ($Cu_{16}V_{16}O_{55} = Cu_2V_2O_{6.875}$) を構築した。Fig. 5 に示すように本構造には 4 種の結晶学的に異なる酸素サイトがある (O2 と O4 は配位環境は似ているが、結合距離は異なる)。構造最適化の結果、Cu-O4-V が最も低い酸素欠陥生成エネルギー 355 kJ を示した (O3 欠陥は構造変化を引き起こすので除外した)。次に Cu-O4-V 架橋酸素が表面に露出する (100) 表面スラブモデル ($Cu_{16}V_{16}O_{55}$) を構築し、同様に表面酸素欠陥の生成エネルギーを求めた。その結果、 216 kJ のさらに低いエネルギーが得られ、表面酸素がバルク酸素に比べてより欠損し易いことと対応する。

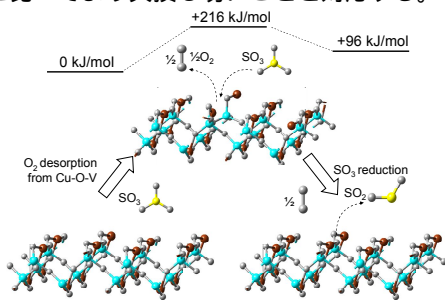


Fig. 5 Energy diagram for SO_3 decomposition over oxygen-deficient (100) surface slab model.

以上の計算結果をもとに $Cu_2V_2O_7$ 上の SO_3 分解のエネルギー変化の概略図を Fig. 5 (下図) に示す。表面酸素の脱離過程は吸熱的 (216 kJ mol^{-1}) であり、生じた酸素欠陥サイトに SO_3 の酸素原子が引き抜かれる形で SO_2 へと変化し、元の表面に戻る過程は発熱的 (-120 kJ mol^{-1}) に起こる。全体のエネルギー変化 (96 kJ mol^{-1}) は、 SO_3 分解のエンタルピー変化に相当する。 $Cu_2V_2O_7$ の SO_3 分解に対する活性化エネルギー実験値は、 188 kJ mol^{-1} で表面酸素脱離過程のエネルギー変化に近い。なお、

酸素放出速度は $Cu_2V_2O_7$ に比べて CuV_2O_6 ではさらに高く、特に融点 ($630 \text{ }^\circ\text{C}$) に近づくほどその傾向が顕著になる。

4.3 マクロ多孔化

$Cu_2V_2O_7$ の BET 比表面積 (S_{BET}) は非常に低く ($1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)、活性向上には多孔質担体への高分散担持が必要である。担体として 3D メソポーラスシリカ (SiO_2) を用いた。シリカは硫酸蒸気中で安定な上、Cu-V 酸化物との固相反応を生じない。 $Cu_2V_2O_7/SiO_2$ は SiO_2 に $Cu(NO_3)_2$ と NH_4VO_3 を逐次含浸して合成した ($600 \text{ }^\circ\text{C}$ 焼成)。

Fig. 6 に反応温度 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ から段階的に昇温した場合の SO_3 転化率の経時変化を示す。調製後の触媒は $600 \text{ }^\circ\text{C}$ では SO_3 転化率がすぐに低下した。これに対して、一度、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温した後に $600 \text{ }^\circ\text{C}$ に戻すと触媒活性および安定性が大きく向上し、 $Cu_2V_2O_7$ 単位質量あたりの SO_3 分解速度は未担持に比べて約 8 倍に向上した。

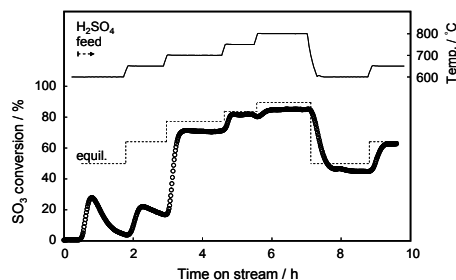


Fig. 6 Catalytic SO_3 conversion over $Cu_2V_2O_7/SiO_2$ versus the reaction time. 4.6% SO_3 , 33% H_2O and N_2 balance, $WHSV=3.64 \text{ g-H}_2\text{SO}_4 \text{ g-cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

$Cu_2V_2O_7$ の融点 ($780 \text{ }^\circ\text{C}$) を考えると、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 加熱による活性化には、融解に伴う構造変化が関与すると考えられる。そこで $800 \text{ }^\circ\text{C}$ で加熱後の XRD、細孔分布および TEM の変化を調べた (Fig. 7)。XRD より $800 \text{ }^\circ\text{C}$ においてメソポーラス SiO_2 の周期構造を示す $2 \sim 1^\circ$ ($d \sim 9 \text{ nm}$) の回折線が消失し、細孔分布では約 8 nm のピークが消失すると同時に、 $20 \sim 100 \text{ nm}$ のマクロ孔が増大した。TEM でも規則的メソ孔の消失とともに不規則なマクロ孔の発達を観察された。調製後にメソ孔内および外表面に析出していた Cu-V 酸化物粒子は $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 加熱時には消失した。その分布を HAADF-STEM および X 線マッピングによって解析したところ、マクロ孔表面に Cu-V 酸化物層が均一に拡がっており、Raman スペクトルより主に $Cu_2V_2O_7$ であることを確認した。

以上の結果をもとにマクロ孔形成過程を提案した (Fig. 8)。 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ で処理すると、 $Cu_2V_2O_7$ (融点: $780 \text{ }^\circ\text{C}$) が融解し、メソ孔内に浸透する。この融体に SiO_2 が溶解・再析出することによってメソ孔骨格が数 $10 \sim 100 \text{ nm}$ のマクロ孔骨格に変換される。この構造変化によって S_{BET} は $482 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ から $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ へと減少する。しかしながらマクロ孔の壁面を Cu-V 酸化物薄層 (厚み約 2 nm) が被覆することで、Cu-V の有効表面積が増大し、高分散な活性相となる。

4.4 融体の触媒活性

前述の $Cu_2V_2O_7$ (融点 $780 \text{ }^\circ\text{C}$) に比べてさらに低融点 ($630 \text{ }^\circ\text{C}$) の CuV_2O_6 は、融解状態において高い触媒活性を発現する。両バナジウム酸銅を 3D メソポーラスシリカに担持して S_{BET} と細孔構造がほぼ等しい 2 種の担持触媒 (CuV_2O_6/SiO_2 , $Cu_2V_2O_7/SiO_2$) を得た。反応温度を $600 \text{ }^\circ\text{C}$ から $750 \text{ }^\circ\text{C}$ へ段階的に上昇した際の SO_3 転化率の経時変化を Fig. 9 に示す。両担持触媒ともに昇温に伴って活性が向上したが、 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ における挙動は著しく異なる。 CuV_2O_6/SiO_2 の場合、初期活性が高く、その上時間経過とともに SO_3 転化率が上昇し続け、 $Cu_2V_2O_7/SiO_2$ ($\sim 1.5\%$)

の20倍程度(>25%)に達した。この反応温度において、前者は融体であるのに対して、後者は固体であり、融体触媒がSO₃分解にきわめて有効であることを示す。

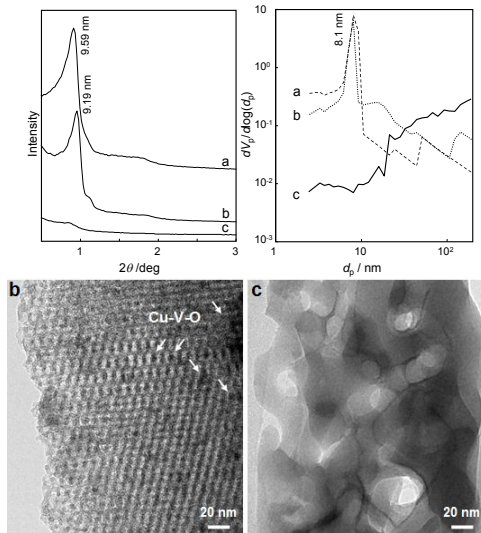


Fig.7 Small-angle XRD patterns (top left) and pore size distributions (top right) of (a) as synthesized mesoporous SiO₂, Cu₂V₂O₇/SiO₂ heated at (b) 650 and (c) 800 . TEM photographs (bottom) of Cu₂V₂O₇/SiO₂ heated at (b) 650 and (c) 800 .

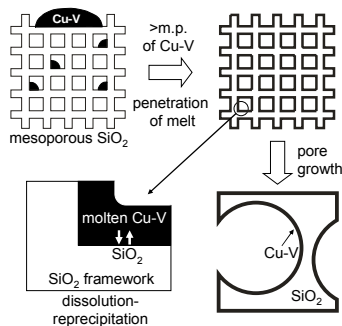


Fig.8 Structural evolution from mesoporous to macroporous Cu₂V₂O₇/SiO₂ via melting of Cu-V oxide and subsequent dissolution-precipitation process.

SO₃が融体表面に吸着して生成するCuSO₄を反応中間体と仮定し、その分解挙動をTG-DTA-MS、Raman等を利用して解析した。不活性雰囲気中、550以上で、CuSO₄の分解はCuSO₄ → CuO + SO₂ + 1/2O₂の量論式にしたがって徐々に進行した。これに対してCuV₂O₆が共存する場合、630でのCuV₂O₆の融解と同時にCuSO₄のSO₂への分解と酸素放出が著しく加速された。

以上の結果に基づいて推定したCuV₂O₆融体のSO₃分解機構をFig.10に示す。融体内部は主にCu⁺およびtetrahedral VO₄種から構成され、その表面上で、SO₃がCu酸化物Cu-[O]に吸着し、硫酸塩種Cu-[SO₄]を生成する。Cu-[SO₄]が融体中へ溶解すると、[SO₄]は速やかにCu⁺によってSO₂へと還元され、気相に放出される。一方、酸化されたCu-[2O]が1/2 O₂を気相に放出する。フリーになったCu-[O]は融体表面に拡散し、再びSO₃と反応してCu-[SO₄]を形成する。このような融体中でのCuの酸化還元サイクルによって、SO₃吸着およびSO₂への分解が促進されるものと推定される。

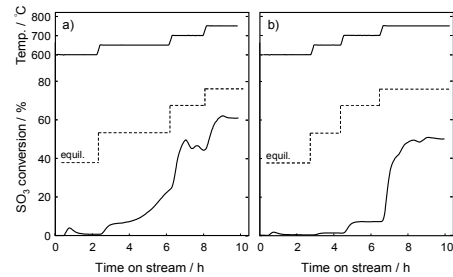


Fig.9 SO₃ conversion over a) CuV₂O₆/SiO₂ and b) Cu₂V₂O₇/SiO₂ versus time-on-stream during stepwise changes in reaction temperature. Equilibrium conversions are shown as dashed lines. 14% SO₃, 18% H₂O and N₂ balance, WHSV=55.2 g-H₂SO₄ g-cat⁻¹ h⁻¹.

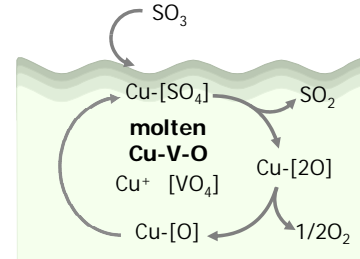


Fig.10 A proposed reaction mechanism for SO₃ decomposition over molten CuV₂O₆ catalyst supported on SiO₂.

本研究で開発したCu-V/SiO₂は600程度の温度で動作するSO₃分解触媒として、Ptを上回る活性と安定性を初めて達成した。Cu-V酸化物の融体の利用は、触媒調製法として、また、活性相の設計法として興味深い。融体触媒の反応機構については不明の点が多く、さらに詳細な検討が必要である。このユニークな触媒設計がソーラー熱化学水素製造に必要な高活性と耐久性を兼ね備えた触媒を開発するための新しい展望を拓くことを期待する。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計7件)

M.Machida, T.Kawada, S.Hebishima, S.Hinokuma, S.Takeshima, Macroporous Supported Cu-V-O: A Promising Substitute of Pt Catalyst for Sulfuric Acid Decomposition at ≤650 °C, *Chemistry of Materials*, Vol.24, 557-561 (2012) 査読有

M.Machida, T.Kawada, H.Yamashita, T.Tajiri, The Role of Oxygen Vacancies in Catalytic SO₃ Decomposition over Cu₂V₂O₇ in Solar Thermochemical Water Splitting Cycles, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.117, 26710-26715 (2013) 査読有

T.Kawada, T.Tajiri, H.Yamashita, M.Machida, Molten Copper Hexaaxodivanadate: An Efficient Catalyst for SO₃ Decomposition in Solar Thermochemical Water Splitting Cycles, *Catalysis Science & Technology*, Vol.4, 780-785 (2014) 査読有

T.Kawada, H.Yamashita, Q-X.Zheng, M.Machida, Hydrothermal Synthesis of CuV₂O₆ Supported on Mesoporous SiO₂ As SO₃ Decomposition Catalysts for Solar Thermochemical Hydrogen Production, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.39, 20646-20651(2014) 査読有

T.Kawada, S.Hinokuma, M.Machida, Structure and SO₃ Decomposition Activity of nCuO-V₂O₆/SiO₂ (n=0, 1, 2, 3 and 5) Catalysts for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles, *Catalysis Today*, Vol.242,268-273 (2015) 査読有

川田貴宏, 町田正人, ソーラー熱化学水素製造を目指した硫酸分解触媒, 化学工業, 64 巻, 10 号, 744-749 (2013) 査読有

町田正人, 竹島伸一, 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) 査読有

〔学会発表〕(計 25 件)

川田貴宏, 蛇島将太, 池上啓太, 町田正人, SiO₂ 担持 Cu-V 系酸化物の調製と SO₃ 分解触媒特性, 第 49 回化学関連支部合同九州大会 (平成 24.6.30) 北九州国際会議場

M.Machida, T.Kawada, S.Hebishi, S.Hinokuma, K.Ikeue, Macroporous supported Cu-V oxide: Active Catalysts for H₂SO₄ Decomposition in Solar Thermochemical Water Splitting, 15th Int. Cong. Catal. (平成 24.7.4) ミュンヘン国際会議場

M.Machida, T.Kawada, S.Hinokuma, Q.Zheng, K.Ikeue, S.Takehima, Macroporous Supported Cu-V Oxide: Active Catalysts for H₂SO₄ Decomposition in Solar Thermochemical Water Splitting, 7th Int. Conf. Environ. Catal. (平成 24.9.4) リヨン大学

町田正人, 川田貴宏, 池上啓太, 竹島伸一, ソーラーIS プロセス用硫酸分解触媒の開発(4) Cu/V 量論比の影響, 第 110 回触媒討論会 (平成 24.9.24) 九州大学

町田正人, 川田貴宏, 池上啓太, 竹島伸一, ソーラーIS プロセス用硫酸分解触媒の開発(5) 種々のバナジン酸塩の触媒特性, 第 110 回触媒討論会 (平成 24.9.24) 九州大学

町田正人, 川田貴宏, 田尻十南, 山下太陽, 池上啓太, 竹島伸一, ソーラー熱化学水素製造触媒としての複合バナジン酸塩の機能, 日本セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム (平成 24.9.20) 名古屋大学

川田貴宏, 池上啓太, 町田正人, ソーラーIS プロセス用硫酸分解触媒の開発(6) 調製法の影響, 第 111 回触媒討論会 (平成 25.3.25) 関西大学

M.Machida, T.Kawada, H.Yamashita, T.Tajiri, Q.Zheng, K.Ikeue, S.Takehima, Macroporous Cu-V/SiO₂ Catalysts for SO₃ Decomposition: Towards Solar Thermochemical Hydrogen Production, 2nd Int. Conf. Materials for Energy (平成 25.5.15) カースルーへ会議場

田尻十南, 川田貴宏, 池上啓太, 町田正人, 塩基性元素を含むバナジン酸塩のソーラーIS プロセス用硫酸分解触媒特性, 第 50 回化学関連支部合同九州大会 (平成 25.7.6) 北九州国際会議場

山下太陽, 川田貴宏, 池上啓太, 町田正人, ソーラーIS プロセス用 Cu-V/SiO₂ 系硫酸分解触媒の水熱合成, 第 50 回化学関連支部合同九州大会 (平成 25.7.6) 北九州国際会議場

川田貴宏, 田尻十南, 山下太陽, 池上啓太, 町田正人, ソーラーIS プロセス用硫酸分解触媒の開発(7) 添加物の影響, 第 112 回触媒討論会 (平成 25.9.19) 秋田大学

田尻十南, 川田貴宏, 山下太陽, 町田正人, ソーラーIS プロセス用硫酸分解触媒の開発(8) 融解の影響, 第 112 回触媒討論会 (平成 25.9.19) 秋田大学

川田貴宏, 蛇島将太, 池上啓太, 町田正人, SiO₂ 担持 Cu-V 系酸化物の調製と SO₃ 分解触媒特性, 第 23 回キャラクターゼーション講習会 (平成 25.12.13) 九州大学

T.Kawada, H.Yamashita, T.Tajiri, S.Hinokuma, M.Machida, Macroporous Cu-V/SiO₂ Catalysts for SO₃ Decomposition in Solar Thermochemical Hydrogen Production, Int. Conf. Hydrogen Production (平成 26.2.3) 九州大学

M.Machida, Catalyst Design for Solar

Thermochemical Hydrogen, Int. Conf. Hydrogen Production (平成 26.2.3) 九州大学

川田貴宏, 田尻十南, 山下太陽, 日隈聡士, 町田正人, Cu-V 系酸化物融体触媒の SO₃ 分解特性, 第 113 回触媒討論会 (平成 26.3.26) 豊橋口ジワール 末吉真紀子, 山下太陽, 川田貴宏, 日隈聡士, 町田正人, SO₃ 分解触媒用バナジン酸塩の融解挙動, 第 51 回化学関連支部合同九州大会 (平成 26.6.28) 北九州国際会議場

村岡秀, 田尻十南, 川田貴宏, 日隈聡士, 町田正人, バナジン酸銅の SO₃ 分解触媒特性に及ぼす添加効果, 第 51 回化学関連支部合同九州大会 (平成 26.6.28) 北九州国際会議場

T.Kawada, T.Tajiri, H.Yamashita, S.Hinokuma, M.Machida, Catalytic Decomposition of Sulfuric Acid with Copper Vanadate for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles, TOCAT7 (平成 26.6.3) 京都テルサ

T.Kawada, T.Tajiri, H.Yamashita, S.Hinokuma, M.Machida, Catalytic Decomposition of Sulfuric Acid with Copper Vanadate for solar Thermochemical Water Splitting Cycles, 1st. EnMaCh (平成 26.6.23) 熊本大学

① T.Kawada, T.Tajiri, H.Yamashita, S.Hinokuma, M.Machida, Molten Copper Hexaoxodivanadate as SO₃ Decomposition Catalyst for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles, 8th ICEC 2014 (平成 26.8.28) アシユビル

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 (平成 26.9.25) 広島大学

③ 山下太陽, 末吉真紀子, 川田貴宏, 佐藤徹哉, 日隈聡士, 町田正人, メソポーラス SiO₂ 担持バナジン酸塩の融解による構造変化, 第 53 回セラミックス基礎科学討論会 (平成 27.1.8) 京都テルサ

④ 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 (平成 27.3.23) 成蹊大学

⑤ 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 (平成 27.3.23) 成蹊大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 三酸化硫黄分解触媒及びその製造方法並びにそれを用いた水素生成方法

発明者: 竹島伸一, 町田正人

権利者: トヨタ自動車, 熊本大学

種類: 特許

番号: 特願 2013-265608

出願年月日: 平成 25 年 12 月 24 日

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

町田正人 (MACHIDA Masato)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号: 70211563