

Study on HI Decomposition Catalyst for Iodine-Sulfur Method for Hydrogen Production

ワシラパン, パンクラウイ

<https://hdl.handle.net/2324/1931978>

出版情報：九州大学, 2017, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏名	Wachirapun Punkrawee			
論文名	Study on HI Decomposition Catalyst for Iodine-Sulfur Method for Hydrogen Production (水素製造のためのヨウ素-硫黄法におけるHI分解触媒に関する研究)			
論文調査委員	主査	九州大学	教授	石原 達己
	副査	九州大学	教授	岡田 重人
	副査	九州大学	教授	田中 敬二

論文審査の結果の要旨

現在、水素は再生可能エネルギーのキャリアーとして期待され、再生可能エネルギーから水素を高効率に製造できる手法が求められている。種々の方式の中で熱化学法による水素の製造は、熱エネルギーを用いて、化学反応と組み合わせることで、低い温度で水を分解して水素を得る方法であり、効率がよく、大規模での水素製造に適する方法である。種々の熱化学サイクルプロセスが提案されているが、硫黄とヨウ素の酸化・還元を組み合わせたSI法と呼ばれるプロセスは、比較的、低温でも進行できる可能性のあるプロセスで、太陽熱を利用する水素製造への応用が期待されている。本研究はSI法を構成する3つの素反応であるブンゼン反応、 H_2SO_4 分解、HI分解の中で、平衡の制約の大きいHI分解に活性と耐久性の高い触媒の開発を行ったもので、主な成果に以下のとおりである。

(1) 種々の触媒について検討し、M563という名称で市販されている活性炭のHI分解活性が、特異的に高いことを見出し、この活性炭への修飾効果を検討し、 CeO_2 の活性が高く、さらにPtを担持したPt/ CeO_2 /M563の触媒では、HI分解において400℃で、90%程度の平衡達成率を示すことを見出している。さらなる CeO_2 への添加物を検討し、Cuの添加により、350-500℃においてほぼ平衡転化率を反応初期に示すことを見出している。この触媒での活性の向上する機構を検討し、CuによるPtの凝縮抑制が重要な寄与をしていることを明らかにしている。100時間の活性の経時変化を行い、 CeO_2 担持量の減少を生じることを明らかにし、長期的な利用に向けての課題を指摘している。

(2) 長期的に活性の高い触媒の検討を目的に CeO_2 に代わる酸化物の修飾効果を検討し、 TiO_2 がヨウ素との反応性が低く、Ptを担持することで高いHI分解活性を示すことを見出した。反応後の触媒のX線光電子分光測定からPtのヨウ化による揮散の可能性を示し、Rhの修飾により、HI分解活性の向上とヨウ化によるPtの凝縮の抑制に有効であることを見出した。300時間にわたる長期評価の結果、触媒組成の変化および活性の低下は観測されず、ほぼ平衡転化率を達成できることを示した。水の共存効果も検討し、水の共存は負の大きな効果があるが、開発した触媒では活性の低下は顕著ではないことを示している。

(3) M563と呼ばれる活性炭の活性が特異的に高いことから、炭素上のHI分解の活性点について検討し、従来から指摘されてきた炭素(002)面の端面より、細孔構造と π 電子などの電子供与サイト、つまり塩基点が反応の活性サイトとして考えられることを示している。活性はHIの吸着し

やすい触媒ほど高く、HIの表面への吸着と活性化が重要な反応素過程であることを示している。HI分解活性はHI分圧に0.8次、H₂分圧に-0.4次で依存し、表面での反応律速を仮定したLangmuir-Hinshelwood機構と良く一致することを示している。

以上、要するに本論文は、本論文はヨウ素-硫黄熱化学プロセスにおいて平衡の制約の大きい、HI分解プロセスのために活性、耐久性に優れたHI分解触媒を検討し、M563と呼ばれる活性炭にPtとCeO₂またはTiO₂で修飾した触媒が優れた性能を有することを明確にしたもので、ほぼ平衡転化率の達成と長期的な活性の維持に関して多くの成果を挙げており、触媒化学の分野で寄与するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）の学位論文に値すると認める。

最終試験の結果の要旨

調査委員から、①活性炭上の反応活性サイトの構造、②活性の低下する機構、③従来の触媒との違い④添加物の設計指針などに関して質問があり、著者による説明により理解が得られた。また、公聴会においては多数の出席者があり、種々の質問がなされたが、いずれも著者の説明により質問者の理解が得られた。

以上の結果により、著者は最終試験に合格したものと認める。