

# ソーラーIS プロセス用担持貴金属系 SO<sub>3</sub> 分解触媒の開発

大学院自然科学研究科 博士前期課程 松川貴之  
物質生命化学科 教授 町田正人

**1. 緒言** 太陽集高熱を利用する熱化学水素製造法（ソーラーIS プロセス）に必要となる 600 °C 付近の中温域で作動する SO<sub>3</sub> 分解触媒として、担持 Pt 触媒が有望であるといわれているが、長期的な反応に対する耐久性についてはまだ十分に検討されていない。本研究では Pt/TiO<sub>2</sub> の耐久性とその劣化要因について検討した。

**2. 実験** 種々の担体に Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液を含浸担持し、500 °C×3 h 焼成して担持触媒を調製した(1.0 wt% Pt)。同様に種々の貴金属を TiO<sub>2</sub> に担持した。キャラクタリゼーションには XRD、XPS、N<sub>2</sub> 吸着等を用いた。XPS 測定には Thermo 社製 K-alpha を用いた。SO<sub>3</sub> 分解に対する触媒活性および耐久性は流通式反応装置を用いて測定した(14%SO<sub>3</sub>, 18%H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>balance)。

**3. 結果および考察** SO<sub>3</sub> 分解反応雰囲気中で硫酸塩を形成し難い酸化物を担体とした触媒の SO<sub>3</sub> 分解活性を比較したところ、anatase 型 TiO<sub>2</sub> を用いた触媒(Pt/TiO<sub>2</sub>-A)は最も高活性を示した。これに対して rutile 型の TiO<sub>2</sub> に担持した Pt 触媒(Pt/TiO<sub>2</sub>-R)の SO<sub>3</sub> 転化率は Pt/TiO<sub>2</sub>-A に比べて 10 分の 1 以下であった(Table 1)。触媒表面の Pt の酸化状態を XPS で分析したところ、反応後の Pt/TiO<sub>2</sub>-R では Pt<sup>2+</sup>や Pt<sup>4+</sup>が主であるのに対し、Pt/TiO<sub>2</sub>-A では Pt<sup>0</sup> が生成した(Fig. 1)。SO<sub>3</sub> 解離および生成物の脱離に有効な Pt<sup>0</sup> の存在が Pt/TiO<sub>2</sub>-A が高活性を示す要因であると推察される。N<sub>2</sub> 気流中や H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> 気流中で熱処理した場合と比較すると反応後の触媒ではいずれも比表面積および金属分散度が著しく低下していることから、SO<sub>3</sub> 分解反応雰囲気によって Pt のシンタリングが進行していると考えられる。Fig. 2 に anatase 型 TiO<sub>2</sub> に Pt、Pt-Ir、Pt-Pd を担持した触媒の反応温度 600 °C における SO<sub>3</sub> 分解活性（相対値）の経時変化を示す。Pt-Pd/TiO<sub>2</sub> は 600 時間で初期活性の 15%程度が劣化したのに対し、Pt/TiO<sub>2</sub> および Pt-Ir/TiO<sub>2</sub> では 1000 時間経過した時点でも初期活性の 95%以上を維持しており、きわめて高い安定性が実証された。耐久試験後の触媒を構造解析したところ比表面積の減少および Pt のシンタリングが主な劣化要因であると推察される。

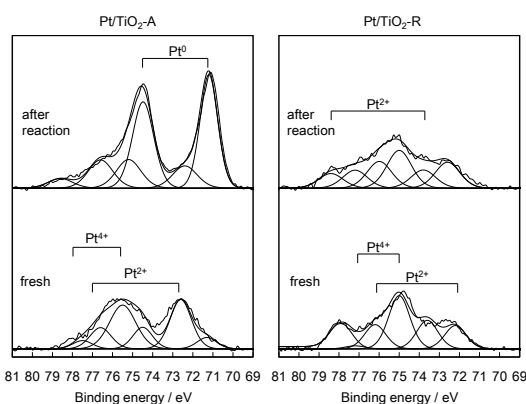


Fig. 1 Pt4f XPS for Pt/TiO<sub>2</sub>-A and Pt/TiO<sub>2</sub>-R before and after catalytic SO<sub>3</sub> decomposition at 600 °C and 650 °C.

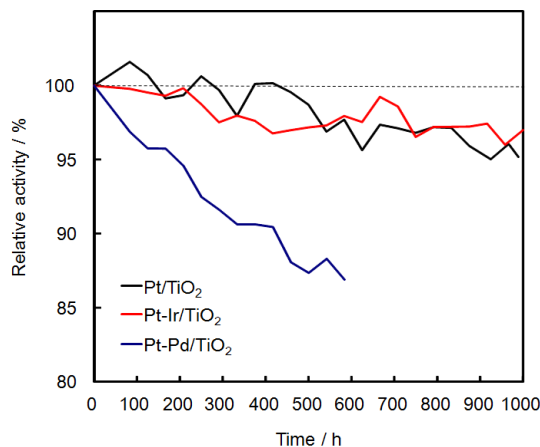


Fig. 2 Catalyst stability test at 600 °C for precious metals (1 wt% loading) supported on anatase TiO<sub>2</sub>. WHSV=11 g-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (g-cat)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

Table 1 Catalytic properties of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts after various treatments

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

<sup>a</sup> in 100% N<sub>2</sub>, 600 °C 6 h, 650 °C 6 h. <sup>b</sup> in 18% H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>, 600 °C 6 h, 650 °C 6 h. <sup>c</sup> in 14% SO<sub>3</sub>, 18% H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>, 600 °C 6 h, 650 °C 6 h.