

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13675

研究課題名(和文) 水のメカノケミカル反応による水素の大量生成

研究課題名(英文) Hydrogen synthesis by mechanochemical reactions of water

研究代表者

齋藤 健一 (SAITOW, Ken-ichi)

広島大学・自然科学研究支援開発センター・教授

研究者番号：80302579

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：水素は燃焼してもCO₂を排出しないことから、化石燃料に替わるクリーンエネルギー源として期待されている。一方、水素の95%は化石燃料の水蒸気改質で製造され、大電力の消費と大量のCO₂排出が懸念される。我々は、Siと水の湿式粉碎が大量の水素を発生させる事を見いだした。すなわち、メカノケミカル反応で水が分解し、熱、光、触媒を使わず常温で大量の水素が生成する。本研究では、水素の生成機構解明のため、ミリング時間に対して各種分析を行い、反応を追跡した。その結果、反応動力学を複合的に検証し、メカノケミカル反応による水の分解反応と水素発生メカニズムを詳細に研究した。

研究成果の概要(英文)： Hydrogen (H₂) is recognized as a clean energy source due to the following properties: i) zero emission, ii) no waist after the combustion reaction, iii) power/weight of H₂ is 2.7 times higher than that of gasoline. On the other hand, 95% for the commercial H₂ has been produced from fossil fuel by steam reforming of natural gas at high temperature (700-900 °C). Thus, the other synthesis method of H₂ has been required, e.g. photocatalytic reaction and biomass. We performed H₂ generation during wet milling of Si. This method has several specific properties. i) reaction at room temperature, ii) passivation layer is removed during the reaction, iii) surface area increases during the reaction. In the present study, we measured the amount of hydrogen as a function of milling time using in situ measurement. Solution and solids before and after the reaction were analyzed by various methods. As a result, the reaction mechanism was clarified from the view point of reaction kinetics.

研究分野：material science

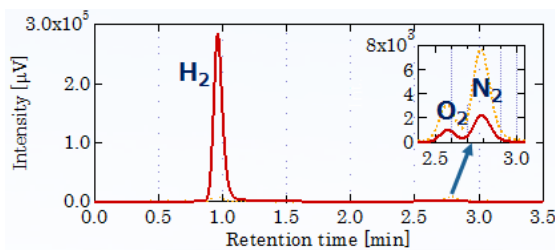
キーワード：水素発生 水素 メカノケミカル反応 燃料電池 光触媒

1. 研究開始当初の背景

水素は燃焼してもCO₂を排出しないことから、化石燃料に替わるクリーンエネルギー源として期待されている。一方、水素の95%は化石燃料の水蒸気改質(炭化水素と水の高温度反応: 炭化水素 + H₂O → H₂ + CO + CO₂ @1000)で製造され、大電力の消費と大量のCO₂排出が懸念される。現在、温室効果の抑制と燃料電池の増加により、水素の新たな製造法が求められている。応募者らは、Siと水の湿式粉砕が大量の水素を発生させる事を見いだした。すなわち、メカノケミカル反応で水が分解し、熱、光、触媒を使わず常温で大量の水素が生成する。

我々は、別の研究テーマであったボールミリング法によるシリコン(Si)微粒子の作製において、水で結晶Siを粉砕することにより、大量に水素が発生することを見いだした。これは新しい現象であるため、未知な事が多い。そこで本研究では、メカノケミカル反応による水の分解におけるメカニズムの解明を行うことを目的とした。

これまでの我々の研究で、以下が明らかとなっている。1) 水と単結晶Siの湿式粉砕によりSiが激しく酸化され大量の水素が発生、2) 生成気体は水素のみである(下図)、3) 水素発生量は、最大でBlack TiO₂光触媒の70倍、また多くの水素を発生するKSr₂Nb₃O₁₀光触媒の15倍、4) 光・高温・触媒を用いず常温で水素発生、5) 発生量はボールミリングにおける粉砕時間、回転数、水の量、Siの量により変化。このような背景において本研究では、メカノケミカル反応による水素発生の反応動力学を検証し、その生成メカニズムを解明する。実験手法は、生成する水素のその場計測とSi表面の時分割観測である。また、Si以外の物質においてもメカノケミカル反応を研究し、水素発生の有無ならびに反応メカニズムを考察する。



→ H₂のみ発生
O₂は発生しない

国内外の各種データベースでの調査ならびに知財事務方と弁理士による調査より、水とSiの粉砕による水素発生は過去に報告されていないことが確認されている。すなわち、本研究は新しい概念に基づいており、これは大きな特色と同時に独創的な点である。予測される結果は、水素発生量、Si表面のダングリングボンドの数、Si表面の官能基の数が、

ミリング時間に伴い増加する。そして、それらの量と数の時間分解による定量化より、反応メカニズム解明の大きな進展が期待される。経済産業省のエネルギー白書2014ならびにエネルギー基本計画によると、「水素は、利便性やエネルギー効率が高く、温室効果ガスの排出がないエネルギー源である。その一方で、取扱い時の安全性確保が必要」と記されている。本手法では、水の電気分解や光触媒反応で発生する酸素が発生しない(酸素はSiの表面酸化に消費される)。従って、発生した水素を扱う際の安全性を確保しやすい。これは、エネルギー計画等をはじめ、水素発生・貯蔵法で重要視されている安全性確保とも一致しており、意義深い。

2. 研究の目的

上述したように、我々の行った今までの研究において、水素発生量 0.66 mol h⁻¹g⁻¹ が得られている。この値を光触媒による水素発生と単純に比較すると、酸化チタン(TiO₂)光触媒のチャンピオンデータに相当するBlack TiO₂光触媒の70倍、また水素発生量が最多のKSr₂Nb₃O₁₀光触媒の15倍となり、極めて大きいと判断される。このような大量の水素発生が、メカノケミカル反応で定常的かつ長時間可能となると、簡便な手法で、熱・光・触媒も必要としない水素発生手法として、卓越した成果が期待される。しかしながら、その反応メカニズムはほとんど未知である。その理由は、機械的に起こす反応であるため、よく研究されている光化学反応や熱反応と比べ、研究手段が確立されていないからである。そこで本研究では、反応メカニズムを萌芽的に確立するために、以下の様々な手法で実験を行った。

3. 研究の方法

実験は、次の1)~3)の手順で行った。

- 1) 反応容器に、硬質のミリングボール、Si粉末、水を入れた。
- 2) 容器内の気体をグローブボックス中でアルゴン(Ar)に置換した。
- 3) 必要な回転数、時間で湿式粉砕した。

反応メカニズムの解明は、次のI)~V)で行った。

- I) 容器内の温度・圧力変化をその場観測し、状態方程式から水素発生量の時間分解観測した。
- II) 発生気体をガスクロマトグラフィー(GC)で定量した。
- III) 走査型電子顕微鏡、エネルギー分散型X線分析、赤外分光、ESR測定等より、Si粉末の形状・粒子サイズ、酸化状態、ダングリングボンド等を、ミリング前後で定量化した。
- IV) 溶液の分析を、誘導プラズマ発光分析装置、質量分析装置より行った。
- V) 粉砕したSi粉末を水と反応させ、反応の温度依存性を検証した

以上、II)~V)の実験を、反応時間を変えてサンプリングし、測定・分析を行う。

4. 研究成果

上記の研究を行うことにより、以下の成果が得られた。

- ・水素は気体として生成するが、酸素は半導体や金属に酸化物、水酸化物として固定され、気体として生成しない。
- ・固体の官能基が IR スペクトルで検出された。
- ・水素生成における化学反応式は、一つの反応式ではなく、複数の反応ルートがあった。
- ・それぞれの反応の分岐比を算出した。
- ・粉碎で生成したダングリングボンドの種類を特定できた。
- ・ダングリングボンドの数は、ミリング時間に伴い増加するが、あるところで一定となった。
- ・ダングリンボンドの数は、回転数により増加した。
- ・比表面積のミリング時間や回転数依存性を確認した。
- ・ダングリングボンドの数と水素生成の量は相関があった。
- ・水素発生反応は熱活性化型であった。
- ・水素生成の活性化エネルギーと頻度因子を算出した。
- ・反応生成物を構造決定した。
- ・複数の金属と水との反応でも、水素の生成が確認された。
- ・水素生成速度や水素生成量は、金属により大きく異なった。
- ・Si 以外の半導体において水素生成が観測された。
- ・半導体の種類によって、生成速度や生成量の違いが観測された
- ・アルカリ溶液での反応と水との反応の比較検討ができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 9 件)

- 上田 大樹, 齋藤 健一,
Si 微粒子の比表面積とダングリングボンド: メカノケミカル法による生成,
日本化学会第 97 春季年会,
2017 年 3 月 18 日, 横浜
中野 恭裕, 齋藤 健一,
Si とアルカリ溶液のメカノケミカル反応による水素発生: 反応メカニズムの考察,
日本化学会第 97 春季年会,
2017 年 3 月 18 日, 横浜
山本 拓哉, 中野 恭裕, 齋藤 健一,

水と金属のメカノケミカル反応による水素生成: 生成メカニズムの考察,
日本化学会第 97 春季年会,
2017 年 3 月 18 日, 横浜
中野 恭裕, 沖野 有希, 齋藤 健一,
メカノケミカル法を用いたシリコンとアルカリ溶液からの水素生成,
日本化学会中国四国支部大会 香川大会,
2016 年 11 月 5 日, 高松
山本拓哉, 中野恭裕, 沖野有希, 齋藤健一,
メカノケミカル法による水と複数の金属からの水素生成,
日本化学会中国四国支部大会 香川大会,
2016 年 11 月 5 日, 高松
沖野 有希, 齋藤 健一,
メカノケミカル法による水素発生: 液相・固相での反応機構の考察,
日本化学会第 96 春季年会,
2016 年 3 月 26 日, 船橋
上田 大樹, 齋藤 健一,
メカノケミカル法により生成したシリコン微粒子のダングリングボンド,
日本化学会第 96 春季年会,
2016 年 3 月 26 日, 船橋
中野恭裕, 沖野有希, 齋藤健一,
メカノケミカル反応による水素生成: Si とアルカリ溶液の反応,
日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 26 日, 船橋
沖野 有希, 齋藤 健一,
メカノケミカル法による自らの水素発生: シリコンの表面酸化と水素発生,
日本化学会中国四国支部大会,
2015 年 11 月 14 日, 岡山

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/saitow/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

齋藤 健一 (SAITOW, Ken-ichi)
広島大学・自然科学研究支援開発支援センター・教授
研究者番号: 80302579

(2)研究協力者

沖野 有希 (OKINO, Yuki)
広島大学大学院・理学研究科・大学院生

(3) 研究協力者

中野 恭裕 (NAKANO, Yasuhiro)
広島大学大学院・理学研究科・大学院生

(4) 研究協力者

上田 大樹 (UEDA, Taiki)
広島大学大学院・理学研究科・大学院生

(5) 研究協力者

山本 拓哉 (YAMAMOTO, Takuya)
広島大学・理学部・学生