

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月28日現在

機関番号：23701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H05075

研究課題名(和文)メカノケミカル反応を利用したSUS触媒の水素製造法と二酸化炭素完全分解法の開発

研究課題名(英文) Development of hydrogen production and carbon dioxide complete degradation method by the use of mechanochemical activation and SUS-catalytic effect

研究代表者

佐治木 弘尚 (Sajiki, Hironao)

岐阜薬科大学・薬学部・教授

研究者番号：50275096

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：ステンレススチール(SUS304)製遊星型ボールミル中で水をミリングすると、メカノエネルギーとSUSを構成する金属の触媒作用効率良く協調して、非加熱、非加圧で水の全量分解反応が進行し、水素が定量的に生成する。反応の進行にはSUS合金を構成する金属とメカノエネルギーが重要である。水だけでなく炭化水素やエーテルでも同様に水素が効率良く生成することも明らかにした。特に芳香族化合物共存下、ジエチルエーテルをミリングすると芳香核の還元が定量的に進行する。さらにSUS304ボールとH₂O、CO₂をミリング処理するとCO₂がSUSを構成する金属の炭酸塩を経て逐次的にメタンに定量的に変換されることも判った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素社会を構築していく上で「水素サプライチェーンの構築」は重要である。今回、ステンレスボールの衝突エネルギーを利用して、水や有機溶媒を水素源、あるいは見かけ上の還元剤とする水素製造法の基礎技術を確立すると共に、水とCO₂からメタンへの定量変換法の確立に成功した。前者は水と有機化合物が第一次水素源や水素キャリアとして、水素エネルギー社会の主力に据えられる可能性を秘めた方法論である。後者は、水とCO₂をCH₄合成材料としたエネルギー問題への貢献と同時に、CO₂地中貯留技術(CCS)を回避して、負の遺産を残さずにCO₂を消滅させるゼロエミッションの方法論として地球環境保全に向けた貢献が期待される。

研究成果の概要(英文)：When water was milled in a stainless steel (SUS304) planetary ball mill, hydrogen generated via the quantitative water splitting reaction based on the efficient synergetic effect based on metals as a component of SUS304 and the mechano-energy without heating and pressure conditions. The metals which comprise the SUS304 alloy and mechano-energy are essential for the progress of the water splitting. It has also been clarified that hydrogen could be efficiently produced not only from water but also from hydrocarbons and diethyl ether. When diethyl ether was milled in the coexistence of an aromatic compound, the reduction of the aromatic nucleus proceeded quantitatively. Furthermore, it was also found that when H₂O and CO₂ were milled in the presence of SUS304 balls, CO₂ was quantitatively converted to methane sequentially via the formation of carbonates of metals constituting the SUS304.

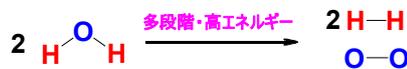
研究分野：環境化学・触媒化学・有機合成化学

キーワード：メカノケミカル反応 水素製造 水素キャリア 二酸化炭素のメタン化 水 炭化水素 金属触媒 炭酸金属塩

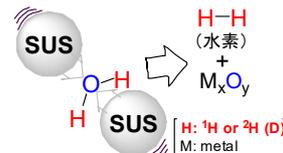
1. 研究開始当初の背景

温室ガス排出削減は地球環境保全に必須の課題であり、温室ガスを排出しないクリーンな水素をエネルギーとして活用する水素社会の実現は、切迫した課題としてエネルギー基本計画の中心に据えられている。従って、無尽蔵資源である水や有機化合物を水素源（キャリアー）として水素を容易に取り出す方法が盛んに研究されている。しかし水や有機化合物からの脱水素反応は吸熱反応であるためエネルギーの投入が必須となり、水素製造プロセスは「効率向上」を目指した改良が必要であり、水や有機化合物からの効率的「脱水素反応」の開発が次世代水素社会を支える重要な基盤となる。

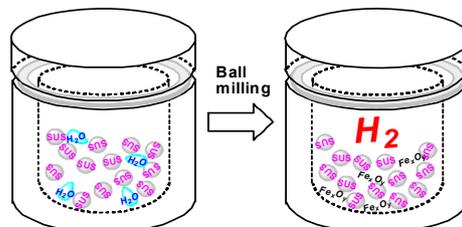
水素は様々な反応で製造される。水を直接分解する最もシンプルな方法では、2,000 °C以上の反応温度が必要となり、エネルギー的負荷が大きい。溶解したアルカリ金属などを利用して、このエネルギーギャップを低下させた（1,500~400 °C）熱化学水分解法もあるが、相応の加熱を要すると共に、多段階反応プロセスを構築する必要があり金属腐食や金属残渣などの問題も残る。また水の電気分解では、熱から電気への変換ロスや、反応速度が課題であった。



我々は、ステンレススチール製（SUS304; Fe 69%, Ni 8-10%, Cr 18-20%）遊星型ボールミル中で水をミリングすると、水の全量完全分解反応が進行し、水素ガスが定量的に生成する事を見いだした。



この反応は SUS304 を構成する金属が触媒として作用し、ボールミルの回転と衝突で生じる SUS の摩擦（メカノ）エネルギーにより効率良く加速される。摩擦熱が発生するが反応容器全体として観察される温度は最高でも 80~100 °C以下である。水素発生効率はボールミル回転数依存的に向上するが、反応の完結、すなわち、水の完全分解による水素への定量的な変換までに要する時間はボールミルの回転数に依存する。回転速度を 1100 rpm にすると 15 分以内で反応は完結し、その時の到達温度は約 100 °C である。また、800 rpm では 30 分で反応が完結し、容器内温度は約 60 °C 程度までしか上昇しない。従って、従来の水の直接分解反応と比較すると、格段に温和な反応条件で水素ガスが定量的に発生する。メカノ反応条件下、SUS 金属触媒的に進行する水の分解、すなわち、水素発生に必要な総エネルギーは、数 kcal/mol と見積もられており極めて効率が高い（金属触媒効果と摩擦エネルギーが反応効率を大きく向上させている）。SUS ボールの衝突で発生する大過剰の熱エネルギーの再利用などを考える必要はあるが、「水素発生」におけるエネルギー効率は極めて高い革新的な技術である。反応の進行に伴って副生する酸素は、SUS304 の構成金属である鉄原子などに金属酸化物としてトラップされるため全く検出されない。すなわち、水素と酸素が反応系中に共存することのない安全なシステムが構築されている。SUS304 はステンレスの中でも安価で、最も広く使用されている合金であり、経済的にも優れた水素製造反応である（ACS Sustainable Chem. Eng., 2015, 3, 683-689; 特許 第 5480386 号）。

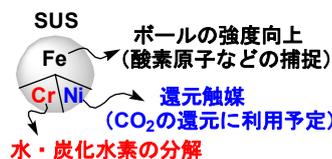


この反応には二つの技術価値が包含される。①非加熱、非加圧、短時間で水素製造が可能で

あり、②SUS ボールが介在する、水を見かけ上の還元剤とした、有機分子の還元が達成できるのである。常温常圧下液体で、可逆的に水素を出し入れできる「有機ハイドライド（Liquid Organic Hydride: LOH）」の代表的分子であるメチルシクロヘキサン（MCH）の体積エネルギー密度（水素貯蔵度）が 47 kg-H₂/m³ であるのに対して、水は 111 kg-H₂/m³ であり液体水素の 71 kg-H₂/m³ も凌駕している。また、水は再利用を前提とする必要のない水素源であり、水から効率良く水素を取り出す方法論を開発できれば、水素貯蔵度が高く、普遍的に存在する「水」の水素キャリア（燃料）としての利用が可能となる。



また、SUS304 製ボールミル容器中に接触還元反応を受けやすい、アルキン、アルケン、ニトロ基、アジド、芳香族塩素、芳香族カルボニル化合物などの還元性官能基を共存させると、系内で水から発生した水素が有機化合物に固定化され、効率良く接触還元が進行する事も明らかにしていた。すなわち、水を「還元剤」とした有機化合物の還元反応が進行するのである。同様に、水に代えて重水を使用すると、核融合発電の原料として注目される重水素ガス（D₂ガス）が定量的に生成するので、接触重水



素化反応による重水素標識化合物の合成も可能となっていた (*ChemSusChem*, **2015**, *8*, 3773–3776; 特許 第 5480386 号)。

反応の進行には SUS304 合金を構成する金属が重要であり、水素発生にはクロム、反応容器内に還元性官能基を持つ基質を共存させた場合に、同時進行する接触水素化反応にはニッケル、そして、水の分解に伴い発生する酸素のトラップには主として鉄が重要な役割を果たしていることまで突き止めていた。

しかし研究開始当初は、本反応のメカニズムの詳細は未解明であり、水から水素への定量的変換効率などの説明は困難であった。

2. 研究の目的

本提案研究では、まず、自ら水素が発生する反応の機構を探ると共に反応効率の向上に必要なファクターを解明し、その結果を、反応条件の最適化検討にフィードバックする。その上で、以下 4 種の技術的課題の解決と、革新的技術の確立を目指して研究を進めることとした。

- (1) 水を一次エネルギー源・水素キャリアとしたメカノケミカル的水素製造法の効率化
- (2) 有機化合物を水素キャリアとしたメカノケミカル的水素製造システムの開発
- (3) メタンを一次エネルギーキャリアとしたメカノケミカル的水素製造システムの開発
- (4) 水・SUS・メカノケミカルを組み合わせた二酸化炭素 (CO₂) の完全分解法の開発

3. 研究の方法

ボールミルは粉体の微細化を目的とする機械ではあるが、有機反応を無溶媒化するためのグリーンなデバイスとして応用されている。特に遊星型ボールミルは、天板と容器が自転公転の関係で回転するため、エネルギーが大きくより効率的な粉砕が可能である。(重)水素ガス発生実験では、フリッチュ社製遊星型ボールミル装置プレミアムライン 7 (PL-7)を利用して以下に示す 2 種の容器を使用して反応・検討した。



- (1) 内温内圧センサーを装備した容器 (Easy GTM、水の分解すなわち水素の発生による容器内部の圧力と温度変化をモニタリングできる、写真左)
- (2) 通常の密封型容器で、ミリングをしてガスを発生させた後、ルアーロック型のバルブを通じて内部で発生したガスを捕集しガス組成を解析する (写真右)。なお、主として SUS304 製の容器とボールを使用した



SUS304 製の容器とボールを使用した。SUS304 を構成する金属成分の効果確認等の目的で、必要に応じて、ジルコニア製そしてメノー製の容器とボールを使い分けた。

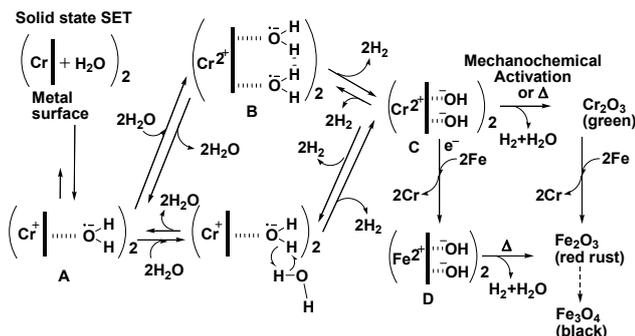
なお、容器内のガス分析は、本申請研究で購入させていただいた GC-TCD 装置 (ジーエルサイエンス GC-3200D) と、手持ちの四重極 GC/MS 装置 (日本電子 JMS-Q1000GC MKII) を使い分けた。

4. 研究成果

(1) 水を一次エネルギー源・水素キャリアとしたメカノケミカル的水素製造法の効率化

本法では、製造した水素は燃焼して再び水に戻るため、使用後に再生する必要がない理想的な「一次エネルギー源」あるいは「水素キャリア」を提供できる。ボールミルを回転させる電気エネルギーは必須であるが、本申請研究開始前の検討で、SUS の構成成分である Cr 金属の触媒効果とメカノエネルギーの相乗効果により、「熱分解」や「電気分解」法と比較するとエネルギー効率が格段に高い水素製造法を提供できることが判明していた。使用する SUS304 ボールは、面心立方構造のオーステナイト系ステンレスであり磁性は示さない。しかし今回詳細に検討した結果、反応後に磁性を示す様になり体心立方格子構造のマartenサイトに変態していることが明らかになった。ボールを 400rpm で 1 時間程度穏やかに回転すると、効率良くマartenサイトに変態し磁性を帯び、磁化したボールを使用した方が水素の発生効率が高いことが新たに判った。

SUS304 製の直径 5mm ボールを 100 個使用すると 800 rpm で効率良く水素が発生するが、1mm のボール 100 個では水素は全く発生しない。すなわち、水素の発生には、ACS Sustainable Chem. Eng., **2015**, *3*, 683–689 で提唱してきた SUS を構成する Cr などの金属 (触媒) 効果以外に、衝突によるメカノエネルギーと摩擦熱 (60~100°C 程度の反応温度) が必須であることを改めて証明

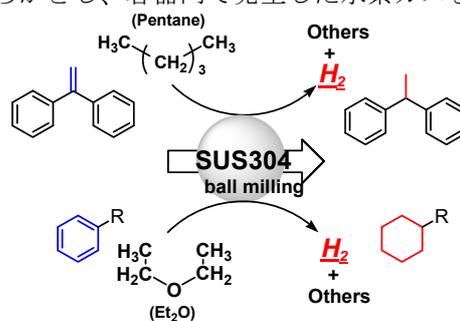


できた。詳細に検討した結果、直径 5mm のボールを主体とした反応系に 1mm のボールを適量添加すると、空隙率が縮小して反応効率が上がることを証明し、水から水素を発生させる際のメカノエネルギー発生効率が極めて重要であることを示した（原著論文投稿準備中）。

(2) 有機化合物を水素キャリアとしたメカノケミカル的水素製造システムの開発

SUS304 ボールと衝突エネルギーを組み合わせると、水が水素ガスに定量的に変換され、分子内に還元性官能基を持つ化合物を共存させれば接触還元反応が進行する（*ChemSusChem*, **2015**, 8, 3773–3776；特許 第 5480386 号）。しかし、H₂O 分子の元素構成比の 1/3 を占める酸素原子による SUS304 由来金属酸化物の副生が問題である。そこで分子内に酸素原子が共存しない、あるいは酸素原子存在比が少ない有機分子を水素源とした水素ガス発生法・接触還元反応を開発した。

アルカン（ペンタン・ヘキサンなど）やエーテルを基質とした場合にも、800 rpm 程度の回転をかければ、水素ガスが効率良く発生することを明らかとし、容器内で発生した水素ガスを利用したワンポット還元反応への応用を検討したところ、ペンタンを用いた場合には芳香環を残したままオレフィンの還元のみが進行した。また Et₂O を水素源とすれば、芳香環の核還元反応も効率良く進行し、同時にエーテルの分解により少量のメタン（CH₄）が副生していることが判った。ジルコニア製の容器とボールを使用し金属粉末を添加した対照実験から、有機分子からの水素ガス発生には 0 価の Cr が必須であり、還元反応は主として 0 価の Ni が触媒として作用していることを明確にした。



CO₂フリーで、単純な有機分子から水素ガスを効率良く発生させて他の有機分子に転写する、すなわちアルカンやエーテルが見かけ上の還元剤として作用する、画期的な環境負荷低減型官能基変換法を提供することができた（*Org. Lett.* **2018**, 20, 2892–2896）。

(3) CH₄を一次エネルギーキャリアとしたメカノケミカル的水素製造システムの開発

上述したエーテルの分解でCH₄の副生が確認されたように(2)、ボールミル反応系内では、ガス状物質にはメカノエネルギーが効率良く伝達されない。従って、CH₄からメカノケミカル的に水素を製造する、水蒸気改質のCO₂フリー代替法の開発は困難であると判断した。

(4) 水・SUS・メカノケミカルを組み合わせたCO₂の完全分解法の開発

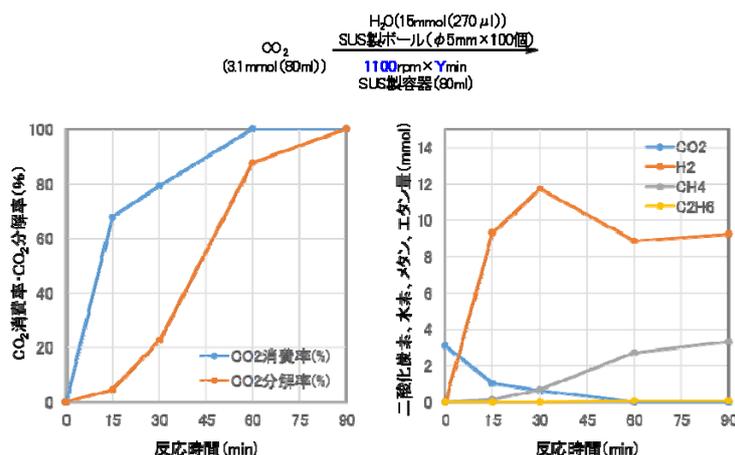
未来の地球の環境保全を大前提として、CO₂の排出量削減努力が世界規模で進められており（https://chuplus.jp/blog/article/detail.php?comment_id=6587&comment_sub_id=0&category_id=286）、CO₂を分解、有効利用する技術も切望されているが、未だに真の実用的技術は確立されていない。今回、H₂O から発生させた H₂ を CO₂ の還元剤として利用して、CH₄に変換する方法論の確立に成功した。

SUS304製遊星型ボールミル中で水とCO₂をミリングすると、低回転数（600 rpm以下）では、CO₂が明らかに消費されているにもかかわらずCH₄の発生が殆ど観測されず、水素ガスと炭酸金属塩の生成が確認された（金属ボール表面から粉碎剥離して生成した黑色粉末のXPS測定で金属炭酸塩に由来するピークを確認）。一方、回転数が高いと（800 rpm以上）CO₂は完全に消失し、1,100 rpmまで回転数を上げると、水素ガスとメタンが定量的に生成することが明らかになった（Table 1）。水素は水の定量的分解で生成し、CO₂は水に溶解して炭酸金属塩（あるいはH₂CO₃）に変換された後、メカノエネルギーとSUSを構成する金属の触媒効果により、定量的にメタンに還元される。

次に、1,100 rpmにおける変換率の経時変化を追跡したところ、CO₂は最初の15分で効率良く消費され、60分で完全に消失した（右図）。しかし、CH₄生成の初期速度は遅く、30分経過後に生成速度が急激に増大することが明らかとなった。この結

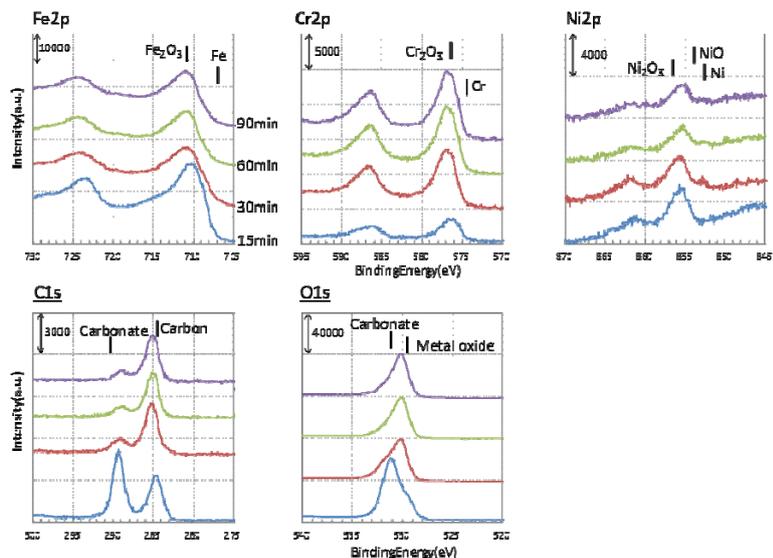
Table 1: CO₂分解と回転数の関係

entry	SUS304ボール (100個) SUS304容器 90 min.		
	CO ₂ + H ₂ O (3.1 mmol) (15 mmol)	CO ₂ 消費率 (%)	CH ₄ + H ₂ 生成率 (%)
1	200 rpm	9	0
2	400 rpm	20	0
3	600 rpm	78	<1
4	800 rpm	>99	21
5	1,100 rpm	>99	>99



果から、CO₂からCH₄への変換における中間体が存在し、これがCH₄に変換される逐次反応経路を考察している。時間依存的に内部ガスの物質量を確認したところ、まずH₂が水の分解で生成するが、15分後にはそのH₂量は9 mmol以上に達し、CO₂がCH₄になるための必要量6.2 mmolを上回っていることから、CO₂からCH₄の生成反応の律速段階はH₂の生成ではない。H₂量の増大に伴い内圧が上昇し、還元が促進されてH₂量が減るとともにCH₄量が増大し、90分後にはCH₄が定量的に生成する。なお、極一部であるが炭素-炭素結合形成反応も併発し、微量のエタンの生成も確認された。

上述の1,100 rpmにおける変換率の経時変化追跡実験で、15分、30分、60分そして90分後に容器内に生成する黒色粉末を採取し、XPSスペクトルを測定すると、CO₂消費率の低い反応初期(15min)には炭酸塩(Carbonate)に帰属されるピークが確認された。特に、C1s、O1sではこのピークが反応時間の増加に伴い減少している。このことから、金属炭酸塩はメタン生成反応の中間体であることが強く示唆されている。なお金属のピークは反応時間が増加しても酸化状態が維持されている。これは炭酸



の脱離よりも、H₂Oの分解で生成した酸素酸化の影響を強く受けていると考えれば合理的である。

ステンレスボールの衝突エネルギーを利用して、水を見かけ上の還元剤とするCO₂のメタン化に成功した。CO₂は定量的にCH₄に変換される。今後は連続反応装置の開発やメカノエネルギー発生における水力の利用など、エネルギー効率の向上を図り、水とCO₂をCH₄合成材料としたエネルギー問題への貢献と同時に「二酸化炭素地中貯留技術：CO₂を地下深く埋蔵する二酸化炭素の回収・貯蔵(Carbon dioxide capture and storage, CCS)」を回避できる、二酸化炭素自体を「消滅」させるゼロエミッションのCO₂削減法、すなわち将来への負の遺産を残さない方法論として一般化したいと考えている(原著論文投稿中)。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

(1) Yoshinari Sawama, Miki Niikawa, Miki Itoh, Hironao Sajiki (8番目), Stainless Steel-Mediated Hydrogen Generation from Alkanes and Diethyl Ether and Its Application for Arene Reduction, Org. Lett., 査読有, 20, 2018, 2892-2896.

(2) Tomohiro Ichikawa, Tsuyoshi Yamada, Yoshinari Sawama, Yasunari Monguchi, Hironao Sajiki (11番目), Microwave-mediated site-selective heating of spherical-carbon-bead-supported platinum for the continuous, efficient catalytic dehydrogenative aromatization of saturated cyclic hydrocarbons, ACS Sustain. Chem. Eng., 査読有, 7, 2018, 3052-3061.

他1件

[学会発表] (計 12 件)

(1) 澤間善成, 佐治木弘尚 (6番目), 二酸化炭素のメカノケミカルの完全分解法, 第114回有機合成シンポジウム, 2018.

(2) 佐治木弘尚, 近未来を意識したプロセス化学研究, 日本プロセス化学会サマーシンポジウム, 2018.

(3) 澤間善成, 水素発生法の開発と有機反応への応用, 創薬基盤化学研究若手セミナー第15回特別講演会, 2017.

他 9 件

[図書] (計 1 件)

Hironao Sajiki, Springer Nature, *New Horizons of Process Chemistry – Scalable Reactions and Technologies* – Heterogeneous Platinum Metal Catalyzed Deuterium Generation and Labeling Methods Using Hydrogen Gas and Deuterium Oxide as Key Reagents, 2017, 29-40.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 炭化水素生成方法及び炭化水素精製装置

発明者: 佐治木弘尚、澤間善成、新川美紀、朴貴煥、伊東美紀

権利者：キヤノン株式会社
種類：特許
番号：特願 2018-197182
出願年：2018
国内外の別：国内

○取得状況（計 3 件）

名称：水素または重水素の製造方法およびそれを利用した有機化合物の水素化または重水素化
発明者：佐治木弘尚、門口泰也、澤間善成、近藤伸一
権利者：シオノケミカル株式会社
種類：特許
番号：第 5894117
取得年：2016
国内外の別：国際出願有り

名称：水素または重水素の製造方法
発明者：佐治木弘尚、門口泰也、澤間善成、近藤伸一、笹井泰志
権利者：シオノケミカル株式会社
種類：特許
番号：第 6408626
取得年：2018
国内外の別：国際出願有り

名称：水素化または重水素化有機化合物の製造方法、有機化合物の水素化または重水素化方法、
ハロゲンを含む有機化合物の脱ハロゲン化方法
発明者：佐治木弘尚、門口泰也、澤間善成、近藤伸一、笹井泰志
権利者：シオノケミカル株式会社
種類：特許
番号：第 6334173
取得年：2018
国内外の別：国際出願有り

〔その他〕

ホームページ等

- [1] 地球温暖化を考える ～第1話：「米パリ協定離脱」将来の地球環境は大丈夫か？～
https://chuplus.jp/blog/article/detail.php?comment_id=6587&comment_sub_id=0&category_id=286
- [2] 地球温暖化を考える ～第2話：水素は無尽蔵で二酸化炭素フリーのエネルギー資源～
https://chuplus.jp/blog/article/detail.php?comment_id=6610&comment_sub_id=0&category_id=286
- [3] 地球温暖化を考える ～第3話：水から水素を簡単に取り出す!! 次世代エネルギー製造法への挑戦～
https://chuplus.jp/blog/article/detail.php?comment_id=6643&comment_sub_id=0&category_id=286
- [4] 水から水素、容易に分離 岐阜薬科大学から燃料電池利用に期待
<http://www.gifu-pu.ac.jp/awards/2017/01/16/10561/>
- [5] 効率的に水素抽出 水にステンレス、高速回転
<http://sv1.gifu-pu.ac.jp/lab/yakuhin/img/top/yomiuri-np170315.pdf>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：澤間 善成
ローマ字氏名：Sawama Yoshinari
所属研究機関名：岐阜薬科大学
部局名：薬学部
職名：准教授
研究者番号（8桁）：80552413

研究分担者氏名：近藤 伸一
ローマ字氏名：Kondo Shin-ichi
所属研究機関名：岐阜薬科大学
部局名：薬学部
職名：教授
研究者番号（8桁）：90240944