

令和 2 年 5 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19081

研究課題名(和文) 自然に学ぶ新しい水素製造法の探究

研究課題名(英文) Engineering application of hydrogen generation in natural environments

研究代表者

大竹 翼 (Otake, Tsubasa)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：80544105

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：天然に産する様々な超苦鉄質岩を出発物質として摂氏90度での蛇紋岩化反応実験を行った結果、未変質なハルツバーザイト(かんらん石と輝石を含む石)が最も高い水素生成量を示した。溶液および固相分析の結果から、これらの実験系では、輝石の溶解によって低結晶性マグネシウムケイ酸塩鉱物でpH緩衝能を持つM-S-Hが沈殿し、かんらん石や輝石の溶解速度が促進されることで高い水素生成量を示したと考えられる。実際に出発物質にシリカを添加した系で実験を行ったところ、水素生成量が約50%増加した。さらに、地球化学モデリングの結果からは、開放系の実験系において水素生成量が100倍程度まで増大する可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素は今後の需要増加が期待されるクリーンなエネルギー源である。現在の水素製造方法の多くが化石燃料を使用する一方で、本研究の手法では水と岩石のみから水素を生成することができる。今回、実験で得られた水素生成効率では実用化には至らないが、添加物質によって水素生成量を増大することが可能であることを実験的に証明した。さらにシミュレーションによって将来的に実験系を工夫することで更なる水素生成量の増大も可能であることを示すことができた。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen generation during low temperature serpentinization was examined using various ultramafic rocks obtained from natural environments. The experimental results showed that unaltered harzburgites produced the highest amounts of hydrogen at 90 degree C. Solution and solid analyses after the experiments indicates that the high amount of hydrogen production was caused by precipitation of low-crystalline magnesium silicates (M-S-H), which buffered the pH lower and promoted dissolution of olivine and pyroxene. The precipitation of M-S-H was favored from solutions with high silica concentrations due to dissolution of pyroxene contained in unaltered harzburgites. The positive effect of dissolved silica on hydrogen production was confirmed by addition of silica into the starting materials. Geochemical modeling further suggests that efficiency for hydrogen production can be improved 100 times when an open-system (i.e., flow-through type) is applied.

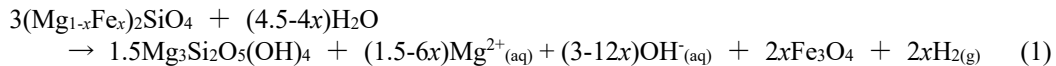
研究分野：地球化学

キーワード：蛇紋岩化 水素 超苦鉄質岩 地球化学モデル オフィオライト M-S-H

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素は燃焼時に CO<sub>2</sub> を排出しないため、化石燃料に替わるクリーンなエネルギー資源として、燃料電池や水素発電など実用化に向けた技術開発が進められている。しかしながら、現在の水素製造方法は炭化水素の水蒸気改質、水の電気分解等であり、水素製造の過程で化石燃料を使用しており、CO<sub>2</sub> が放出される。したがって化石燃料に依存しない社会への根本的な脱却手段となり得ていない。一方で天然環境では、オマーンやフィリピンなどにおいて超苦鉄質岩、つまり鉄 (Fe) やマグネシウム (Mg) に富み、ケイ素 (Si) に乏しい岩石、が分布する地域において、30~50°C の温泉水とともに水素やメタンガスの湧出が確認されている (Boulart et al., 2013 など)。これは超苦鉄質岩中のかんらん石 ((Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) が変質する蛇紋岩化反応に由来すると考えられているが、一般に蛇紋岩化反応は 200~300°C の高温高圧下で起こると考えられてきた。蛇紋岩化反応における水素生成は、超苦鉄質岩の主要な構成鉱物であるかんらん石が、水和反応により蛇紋石 (Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) へと変質する際に、鉱物中の二価鉄が酸化し、水が水素へと還元される:



しかしながら、この反応は高温高圧条件下でも実験的には反応速度が遅いことが知られている (e.g., Seyfried et al., 2007)。そのため、天然環境ではどのような要因で (1) の反応が促進されているのか分かっていない。数少ない低温蛇紋岩化反応の先行研究である Mayhew et al. (2013) ではスピネル鉱物が水素生成反応を触媒していると主張しているが、再現性に問題があるなど、その結論について議論となっている。低温蛇紋岩化反応における水素生成メカニズムとその要因が明らかになれば、工業化に向けた高効率な水素発生系の提案につながる可能性がある。

### 2. 研究の目的

天然に産する様々な超苦鉄質岩を出発物質として水素生成実験を行うことで、低温蛇紋岩化反応における水素生成のメカニズムとその要因を明らかにする。特に、超苦鉄質岩が陸上へ乗り上げる過程で被る蛇紋岩化の程度に着目し、その岩石学特徴と水素生成量の関係について検討する。さらに、鉱物の添加などにより水素生成量を増大させる方法を実験および地球化学モデリングを用いて検討する。

### 3. 研究の方法

インドネシア (スラウェシ島ソロアコ鉱山コンデ: KN)、オマーン (ワディヒルティ: WH)、日本 (北海道幌満岩体: HM および島根県若松鉱山: WM) の 4 カ所に産するダナイトおよびハルツバージャイトの計 8 種類の岩石試料の岩石学および地球化学的特徴を、強熱減量による水分量測定、粉末 X 線回折 (XRD)、偏光顕微鏡、電子顕微鏡 (SEM)、蛍光 X 線 (XRF) 分析によって明らかにする。ダナイトは主にかんらん石のみから成る超苦鉄質岩であり、ハルツバージャイトはかんらん石と斜方輝石を含んでいる。

バッチ式の水素生成実験には、上記の岩石試料を 53 μm 以下に粉碎し、脱気した 10 mM NaNO<sub>3</sub> 溶液と固液比 5 (4g/20mL) で 30 ml のガラスバイアル内で反応させた。試料詰めは窒素置換したグローブボックス内で行い、バイアルをブチルゴムセプタムで密封した後、恒温炉で 90°C、2 週間加熱した。実験は 3 回繰り返して行い、実験後は、気相中の水素濃度をガスクロマトグラフィ (GC)-還元性ガス検出器 (RGD) で分析し、岩石 1 kg 当たりの水素生成量として算出した。溶液の pH 測定後、固液分離し、溶液試料は誘導結合プラズマ (ICP)-発光分析装置 (AES) を用いて溶存化学組成の定量分析を行った。固体試料は水比によって細粒分画のみを回収し、電子顕微鏡 (SEM, TEM) を用いて分析を行った。地球化学モデリングには Geochemist's Workbench 10.0 (GWB) を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) 出発岩石試料のキャラクタリゼーション

未変質な超苦鉄質岩の水分量はほぼ 0 wt.% であるが、蛇紋石は構造水を含んでおり、完全に蛇紋岩化した超苦鉄質岩の水分量は 13 wt.% 前後である。したがって、試料の水分量測定からおおよその蛇紋岩の程度を知ることができる。水分量測定の結果は、コンデ、幌満の試料は水分量が 0.7~2.3 wt.% であり、ほぼ蛇紋岩化していない未変質な試料であるのに対し、ワディヒルティが 6.5、11.2 wt.%、若松が 13.8、15.2 wt.% と蛇紋岩化がかなり進行していることが明らかになった。偏光顕微鏡観察や XRD 分析の結果は水分量測定の結果と整合的であった。顕微鏡観察では、ダナイト、ハルツバージャイトそれぞれに特徴的な産状や鉱物組み合わせに加えて、全ての試料においてクロムスピネル、磁鉄鉱、ペントランド鉱などの金属鉱物が微量ながら観察された。また、蛇紋岩化の程度の大きい若松の試料については、変質鉱物として滑石、ブルーサイト (Mg(OH)<sub>2</sub>) の他に、合金鉱物であるアワルワ鉱 (Ni<sub>2</sub>Fe) が確認された。XRF 分析による全岩主要化学組成は、MgO が 44.0~50.2 wt.%、SiO<sub>2</sub> が 38.9~44.1 wt.%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 7.8~11.2 wt.% であり、それぞれの岩石タイプとして典型的な組成であった。微量成分は Ni が 0.2~0.3 wt.% など試料間で大きな差異は見られなかった。

#### (2) 水素生成実験

実験結果を図1に示す。ダナイト、ハルツバージャイト共に水分量で表されている蛇紋岩化の程度の大きいWMやWHよりも未変質なHMやKNで水素生成量が大きく、KNのハルツバージャイトでは最大の岩石1kg当たり300 $\mu\text{mol}$ の水素生成量が得られた。ただし、WMでは、ハルツバージャイトの3回の実験で、181, 26, 58 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ とばらつきが非常に大きかった。蛇紋岩化の程度が小さい試料で平均的な水素生成量が大きかったことは、(1)で示したようなかんらん石や輝石の溶解が水素生成に寄与していることを示唆するが、WMで見られた水素生成量のばらつきはアウルワ鉱のように触媒機能もしくはそれ自身の酸化によって水素を生成する鉱物の局所的な存在が影響していると考えられる。また、ダナイトとハルツバージャイトの比較では、ハルツバージャイトの方が全体的に高い水素生成量を示した。ダナイトとハルツバージャイトの主な違いは斜方輝石の有無にあることから、斜方輝石の存在が水素生成を促進している可能性が示唆された。

実験の溶液分析の結果は、水素生成量の高いKNやHMでpHが8.5~9.0と他の試料(9.5~10.5)と比較して低かった。特に水素生成量の高いKNやHMのハルツバージャイトは、pHの低下に加えて、CaやSi濃度が比較的高いという結果が得られた。Caは輝石(主に単斜輝石)に含まれており、輝石類はかんらん石よりも相対的にケイ素に富む鉱物であることから、これらの溶液組成の差異は斜方輝石の溶解によってもたらされていると考えられる。かんらん石や輝石の溶解速度はpHによって異なり、低pHほど溶解速度が上昇する。そのため、KNやHMのハルツバージャイトでは溶液のpH低下によってかんらん石や輝石の溶解が促進されていると考えられる。溶液の化学組成の熱力学的な考察から、WH、WMの試料では溶液のpHがMg水酸化物であるブルーサイトによって規定されている一方で、KN、HMは低結晶質のMgケイ酸塩鉱物であるM-S-Hによって規定されていると考えられる。また、沈殿物をSEMとTEMで観察したところ、先行研究で報告されているM-S-Hと類似の針状の形態、化学組成、電子線回折像を示した。これらの結果より、蛇紋岩化の程度の低いハルツバージャイト試料では、主に輝石の溶解によって溶液がSiに富む環境となり、M-S-Hが沈殿することでpHが低く緩衝され、かんらん石の溶解速度が上昇し高い水素生成量を示したと考えられる。

これまで数多く行われてきた高温の蛇紋岩化による水素生成実験では、高Si環境では水素生成量は小さくなる結果が得られていた(Seyfried et al., 2007など)。これは高Si環境では溶解したFeが蛇紋石に取り込まれるため、磁鉄鉱が生成しにくいことが原因と解釈されている。本研究では実験後のFeの化学状態を分析によって捕捉することはできていないが、高温の実験と同様に一部はケイ酸塩鉱物中に取り込まれていると考えられる。しかしながら、高温で生成する蛇紋石はpHを緩衝する機能がない一方で、低温で生成するM-S-Hは準安定相であり、pHを低く緩衝することができるため、M-S-Hの沈殿によって鉱物の溶解と鉄の酸化・水の還元反応が促進されたと考えられる。この仮説を検証するために、HMのハルツバージャイトに試薬を添加し、水素生成量を比較した。その結果、MgOやCaO

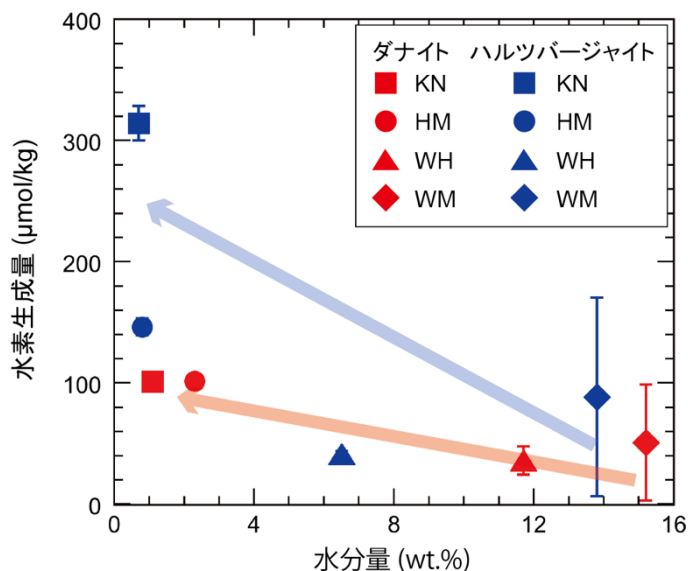


図1. 各試料の出発物質中の水分量と2週間後の水素生成量の関係。KN: コンデ (インドネシア); HM: 幌満; WH: ワディヒルティ (オマーン); WM: 若松。水素生成量は岩石1kg当たりの水素生成量で表している。エラーバーは3回の実験の再現性(2 $\sigma$ )を示している。

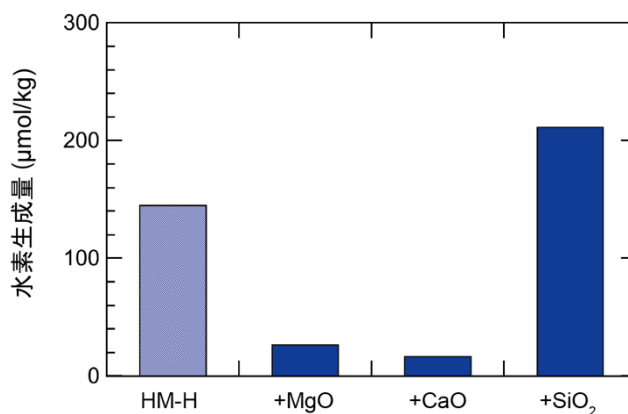


図2. 幌満のハルツバージャイト (HM-H) 試料の試薬添加実験結果。岩石試料4gにMgO, CaO, フェームドシリカ(SiO<sub>2</sub>)をそれぞれ0.2gずつ添加した。他は同様の実験条件(溶液20ml, 90°C, 2週間)で行なった。

を添加した系では大幅に水素生成量が低下したのに対し、フュームドシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) を添加した系では、水素生成量が約 50%増加した (図 2)。このことより、90°C のような低温の蛇紋岩化反応では、高 Si 環境は水素生成に適しているということが明らかになった。

### (3) 地球化学モデリング

GWB の化学反応モデリングモジュールである React を用いて、バッチ実験の再現を試みた。熱力学データベースには Thermoddem.dat (Blanc et al., 2013) に M-S-H に関するデータ (Nied et al., 2016) を追加し用いた。かんらん石と輝石の溶解は速度論的に取り扱い、溶解速度定数は Pokrovsky & Schott (2000)、Schott et al. (1981) のデータをもとに求めた。それ以外の鉱物の溶解・沈殿は平衡論的に取り扱った。未変質ハルツバージャイトの系を再現するために、出発固体物質をかんらん石 ( $\text{Fo}_{90}$ ) 80%, 斜方輝石 ( $\text{En}_{90}$ ) 20%とした系では、初期溶存シリカ濃度の違いによって、14 日後の pH や水素生成量の顕著な違いが見られた (図 3)。初期溶存シリカ濃度がほとんど 0 に近い 0.001 ppm の系では、反応 13 日目あたりで M-S-H が生成され、14 日後の溶液 pH は 8.6 程度、水素生成量は約 600  $\mu\text{mol}/\text{kg}$  であった。初期溶存シリカ濃度を上昇させると M-S-H の生成時期が早まり、pH がより低く緩衝されて、高い水素生成量を示すという傾向が見られ、初期溶存シリカ濃度 50 ppm では、約 700  $\mu\text{mol}/\text{kg}$  の水素が生成した。このモデリング結果より (2) の考察が妥当であることが示された。なお、モデリングで示した水素生成量は実験で得られた最大値よりも 2 倍程度大きい、実験中の水素の漏洩や反応表面積などいくつかのパラメータの不確定要素を考慮すると、このモデリング結果は実験をよく再現していると言える。

さらにこの反応モデリングで用いたパラメータや熱力学データベースを用いて、フロースルー型の実験装置を仮定した開放系の 1 次元反応輸送モデリングを構築した。GWB の x1t を用いて、 $10 \times 10 \times 100 \text{ cm}$  のカラムに間隙率 40%になるようにハルツバージャイト (かんらん石 80%, 斜方輝石 20%)を均質に詰めたと仮定し、pH 7.5 の溶液を  $10^4 \text{ cm}^3/\text{day}$  の流量で 1 週間流し続けた。その結果生成した水素生成量は、バッチ実験を模擬した反応モデリングの約 100 倍大くなるという結果が得られ、今後、実験を開放系にすることによって水素生成量の増大が期待される。

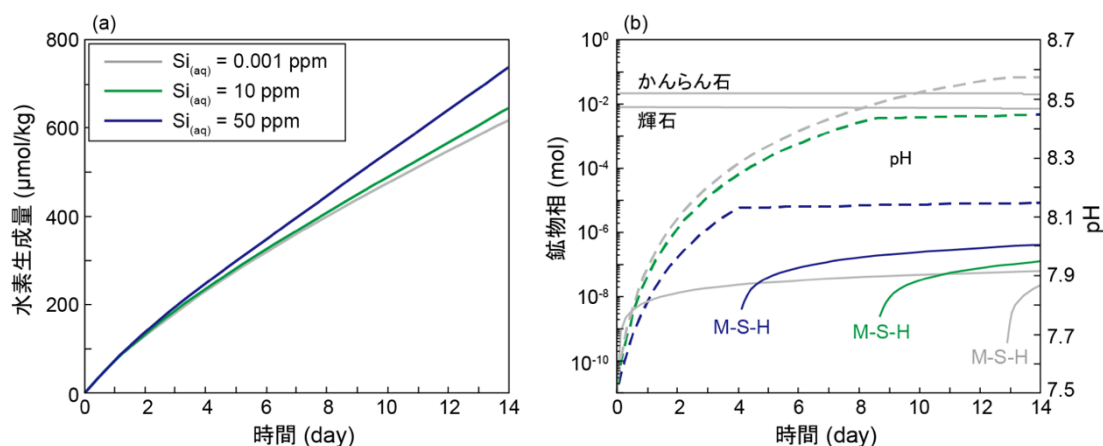


図 3. 未変質ハルツバージャイトを用いたバッチ実験の化学反応モデリングにおける (a) 水素生成量 (b) 鉱物相と pH の時間変化。実験同様、閉鎖系において 90°C で鉱物 0.4 g (かんらん石 80%, 斜方輝石 20%) を pH 7.5 の水 20 ml と反応させた。溶存成分は  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  とし、初期溶存シリカ濃度 ( $\text{Si}_{\text{aq}}$ ) は、0.001, 10, 50 ppm と変化させた。

### (4) まとめ

本研究の結果、すでに蛇紋岩化を被っている超苦鉄質岩は水素を生成するもの再現性に乏しい一方で、未変質な超苦鉄質岩は再現性よく高い水素生成量を示すことが明らかになった。ダナイトとハルツバージャイトの比較では、輝石を含むハルツバージャイトの方が高い水素生成量を示した。幌満やコンデのような未変質なハルツバージャイト試料は実験後の溶液分析の結果から、pH が 8.5~9.0 と低く、また溶存シリカ濃度やカルシウム濃度が他の試料と比較して高かったことから、かんらん石よりもシリカ成分に富む輝石の溶解によって溶存シリカ濃度が上昇したと考えられる。さらに固体分析や熱力学的な考察から、溶液中のシリカ濃度が上昇することで、低結晶性マグネシウムケイ酸塩鉱物である M-S-H が沈殿し、pH が低く緩衝されたため、かんらん石や輝石の溶解速度が低下せず、高い水素生成量を示したと考えられる。高温の蛇紋岩化では高シリカ環境では水素生成に不利とされてきたが、低温では M-S-H の存在によって水素生成に有利であることを見出すことに成功した。実際に質量比 5% のフュームドシリカを添加した系で実験を行ったところ、水素生成量が約 50%増加した。さらに、バッチ式実験の結果を再現する化学反応モデリングを構築し、開放系の 1 次元反応輸送モデリングに応用したところ、フロースルー

一型の実験装置では水素生成量を 100 倍程度まで増大する可能性を示すことができた。

引用文献

- Blanc, P. *et al.* (2013) *Appl. Geochem.* **27**, 2107–16.  
Boulart, C. *et al.* (2013) *Ophioliti* **38**, 143–156.  
Mayhew, L. E. *et al.* (2013) *Nat. Geosci.* **6**, 478–484.  
Nied, D. *et al.* (2016) *Cem. Concr. Res.* **79**, 323–32.  
Schott, J. *et al.* (1981) *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 2123–35.  
Seyfried W. E. *et al.* (2007) *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3872–3886.  
Pokrovsky, O. S. and Schott, J. (2000) *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3313–25.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 S. Higashino, R. Kawakita, T. Otake, T. Sato
2. 発表標題 Effect of Mg-silicate formation on hydrogen generation during low temperature serpentinization
3. 学会等名 EUROCLAY 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大竹 翼, 東野 駿太, 川喜田 竜平, 佐藤 努
2. 発表標題 低温蛇紋岩化反応における水素生成量に与えるシリカの影響
3. 学会等名 日本地球化学会第66回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Makhafola, T. Otake, T. Sato, D. Grobler
2. 発表標題 PGM Distribution in the Flatreef section, Turfspruit Farm, Northern Limb, Bushveld Igneous Complex, South Africa
3. 学会等名 資源地質学会第69回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 雨宮 弘樹, 中島 亮, 大友 陽子, 大竹 翼, 佐藤 努
2. 発表標題 Morphological and spectroscopic characteristics of organic matter in Banded Iron Formation, Barberton Greenstone Belt, South Africa
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Makhafola, T. Otake, T. Sato, D. Grobler
2 . 発表標題 Ni-Cu-PGM Mineralisation in the Bastard Reef and Merensky Reef of the Flatreef section, Turfspruit Farm, Northern Limb, Bushveld Igneous Complex
3 . 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Y. Ohtomo, R. Nakajima, T. Otake, T. Kakegawa, T. Sato
2 . 発表標題 Micro to nanostructures of carbonaceous materials in 3.2 Ga Banded Iron Formations, Moodies Group, Barberton Greenstone Belt, South Africa
3 . 学会等名 Goldschmidt 2018 ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 M. Nishikata, Y. Ohtomo, T. Otake, Y. Kimura, D. Kawamoto, T. Sato
2 . 発表標題 Nano-scale observations of Cr-bearing spinel synthesized under low temperature hydrothermal conditions
3 . 学会等名 Goldschmidt 2018 ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 東野 駿太, 川喜田 竜平, 大竹 翼, 佐藤 努
2 . 発表標題 天然岩石試料を用いた低温蛇紋岩化作用による水素生成実験
3 . 学会等名 資源地質学会第68回年会
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 山内 大蔵, 中島 亮, 大友 陽子, 大竹 翼, 掛川 武, 佐藤 努
2. 発表標題 南アフリカ・ムーディーズ層群中縞状鉄鉱層におけるクロム濃集とその要因
3. 学会等名 資源地質学会第68回年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西方 美羽, 大友 陽子, 大竹 翼, 木村 勇気, 川本大祐, 佐藤 努
2. 発表標題 低温熱水環境下でのクロムを含むスピネル鉱物の合成と鉱物学的特徴
3. 学会等名 資源地質学会第68回年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西方美羽, 大友陽子, 大竹翼, 木村勇気, 川本大祐, 佐藤努
2. 発表標題 低温熱水環境下でのクロムスピネルの合成実験と電子顕微鏡による観察顕微鏡による観察
3. 学会等名 2017年日本地球化学会年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Otake, M. Nishikata, T. Ohtomo, Y. Kimura, D. Kawamoto, T. Sato
2. 発表標題 Hydrothermal synthesis of chromian spinel from iron and chromium hydroxides using a flow-through apparatus
3. 学会等名 American Chemical Society National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年



〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----