

メカノケミカル法による水の分解反応：水素発生メカニズムの考察

(広島大院・理¹, 広島大・自然セ²) ○犬伏菜々美¹, 齋藤健一^{1,2}

Study on mechanochemical water splitting and mechanism of H₂ production

(Graduate School of Science¹, N-BARD², Hiroshima Univ. ³)

○Nanami Inubuse¹, Ken-ichi Saitow^{1,2,3}

【序】

水素は燃焼しても二酸化炭素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注目されている。現在、水素は化石燃料を原料として工業的に製造されているほか、製鉄所やソーダ工業からの副生水素が供給源となっている^[1]。一方、今後は燃料電池やエネルギー貯蔵への利用による水素消費量の増加が予測されるため、新たな生成法が模索されている。

我々はシリコン (Si) を用いたメカノケミカル法による水の分解反応を行っている。すなわち、Si は毒性のない安定な物質であり、また水との反応で二等量の水素を生成可能である。本研究において、メカノケミカル法の一つであるボールミルによる Si 粉末の湿式粉碎を行ったところ、熱、光、触媒を使うことなく常温で水からの高効率な水素生成が確認された。また、メカノケミカル反応による水素生成速度が、光触媒による生成速度に匹敵することも明らかとなった。以上の反応メカニズムを、生成速度の解析、赤外分光測定、エネルギー分散型 X 線分析測定より考察した。

【実験】

容器に、粉碎ボール、Si 粉末、蒸留水を加え、内部雰囲気 Ar ガスに置換し所定の時間ミリングした。ガスクロマトグラフィー (GC) を用い、生成した気体の定性・定量分析を行った。また、反応中の圧力・温度の *in situ* 測定を行い、気体の状態方程式から水素の生成量を算出した。その他、反応前後の Si をレーザー顕微鏡 (LMS)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS)、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) で解析した。

【結果と考察】

図 1 は生成した気体の GC の結果である。図 1(a) は定性分析であり、生成気体は H₂ のみであることがわかる (微量の N₂, O₂ は空気由来)。図 1(b) は GC の定量分析の結果であり、1 時間で 0.3 mmol の H₂ の生成を示している (H₂ 生成速度: $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$)。水の蒸気圧と *in situ* 測定で得られた圧力・温度の値を用い、状態方程式から H₂ 生成量 (図 1(b) の破線) を算出した。この結果は、GC 測定から得られた値 (図 1(b) の◆) とよく対応した。

図 2(a)は、EDS による反応後の Si 沈殿物の元素分析の結果である。ミリング時間と共に Si 微粒子中の O 含有量 (O/Si) が増加している。一般的な Si と水の酸化還元反応では、Si 表面が酸化膜によって保護され反応が停止する。しかし、メカノケミカル法では、粉碎により表面の酸化膜が破壊され、酸化されていない Si 表面が露出し、反応が引き続き進行する。その結果、表面の Si は水の O と反応して Si-O 結合を生じ、高効率に H₂ を発生する。図 2(b)は FT-IR の結果である。ミリング時間の増加に伴い Si-O 結合 (1000-1100 cm⁻¹), O-H 結合 (3300-3800 cm⁻¹) の強度が増大している。また、ミリングによる Si 粒子の微小化により比表面積が増加し、水素発生が効率的に進行した。

得られた水素の生成速度を既報の光触媒と比較した結果、同程度であることも示された。

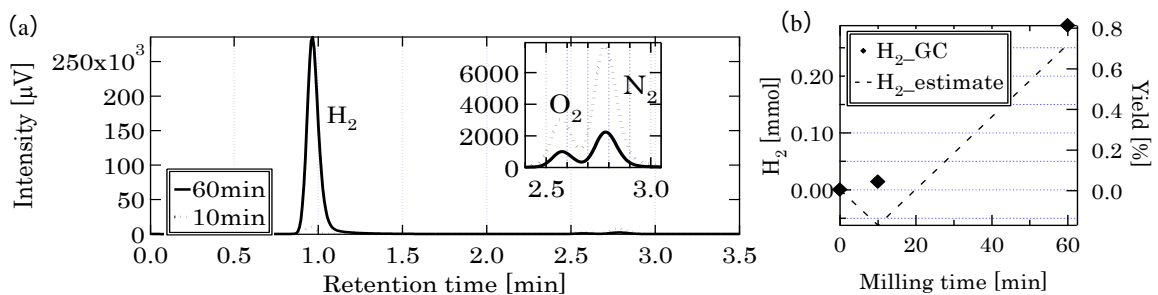


図.1 (a)生成した気体の GC 分析結果, (b)GC 測定結果(●)とモニターした圧力から求めた値(破線)

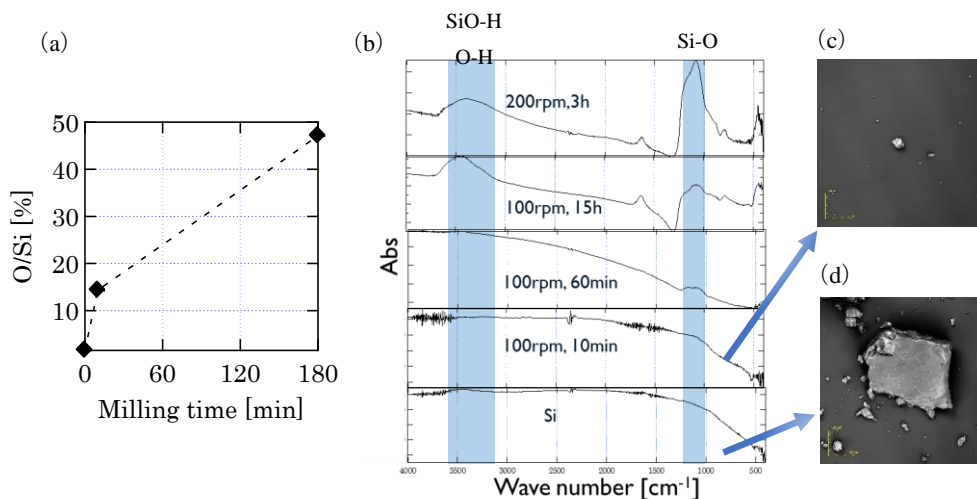


図.2 (a)反応前後の Si 粒子の EDS, (b)IR 測定結果と LMS 画像(c: 原料, d: 200rpm, 10min ミリング)

【参考文献】

[1] NEDO 水素エネルギー白書 2014, 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構