

## メカノケミカル法による水の分解反応：反応条件と水素発生量の相関

(広島大・理<sup>1</sup>, 広島大院・理<sup>2</sup>, 広島大・自然セ<sup>3</sup>)

○沖野 有希<sup>1</sup>, 犬伏 菜々美<sup>2</sup>, 齋藤 健一<sup>1,2,3</sup>

Water splitting by mechanochemical method:  
correlation between reaction condition and amount of H<sub>2</sub> generation  
(Faculty of Science<sup>1</sup>, Graduate School of Science<sup>2</sup>, N-BARD<sup>3</sup>, Hiroshima University)

○ Yuki Okino<sup>1</sup>, Nanami Inubuse<sup>2</sup>, and Ken-ichi Saitow<sup>1,2,3</sup>

## 【序】

水素はクリーンなエネルギー源として、基礎・応用の両面から重要になってきている。水素はアンモニア合成、メタノール合成などで副次生産され、また石油精製時、天然ガスやメタノールなど化石燃料の改質からも生産される。近年、化石燃料に頼らない水素生成法の開発が注目され、その代表的製法として以下二つがあげられる。1) TiO<sub>2</sub>などの光触媒を用いた水素発生であり、白金電極、TiO<sub>2</sub>電極、紫外線を用いる。2) バイオマスを用いた水素発生法で、間伐材等を無酸素状態での高温(200~600°C)で燃焼する。これら2つの手法は化石燃料を使用しないが、水素生成に紫外光や高温条件が必要である。

我々はメカノケミカル法を用いた、ボールミリング法による水素発生を行っている。この手法では、水、固体試料、硬質ボールを入れた容器を高速に回転させ、固体表面上で水の分解反応から水素を発生させる。その特長は、1) 光や熱を用いずに水素が発生、2) 常温での水素生成、3) 原料は水、である。本研究では、メカノケミカル反応の反応条件を変え水素発生量を研究した。その結果、水素発生量はミリング時間とともに増加し、また水量を減らすと水素発生量は増加することがわかった。

## 【実験】

反応容器に、ミリングボール、シリコン粉末、水を入れ、容器内の気体をグローブボックス中でArガスに置換後、湿式粉砕を行った。粉砕時における容器内の温度・圧力変化をその場観測し、気体の状態方程式を用いて水素の発生量を算出した。発生した気体をガスクロマトグラフィーで分析した。また、反応前後におけるSiを、走査型電子顕微鏡、エネルギー分散型X線分析、動的光散乱法、赤外分光法を用いて観測し、メカノケミカル反応の反応過程を検証した。これら分析で用いたシリコンは、真空乾燥器で乾燥させたものを用いた。

## 【結果と考察】

図1は、ミリング時の圧力変化の *in situ* 測定の結果である。ミリング時間の増加とともに圧力が増加した。すなわち、粉砕時間1時間と5時間の圧力を比較すると、5時間では2倍強の圧力増加を示した。また、圧力増加は容器に加えた水の量により異なった。その他、ミリング時における容器内の温度は最大で3°Cほど温度が上昇するが、ほぼ常温で反応が進行していた。

反応容器内の気体をガスクロマトグラフィにより分析した。その結果、水素が生成し、酸素は生成していないことが確認された。従って、ミリングによる圧力増加は、水素発生によることが明らかとなった。そこで、水の蒸気圧と *in situ* 測定より得られた温度・圧力を用い、発生した水素の生成量を気体の状態方程式より算出した。その結果、水素の生成量は最大で8.6mmolであり、その生成速度は20 mmol / h gであった。また、図2に示すように、ミリング時の水の量が増加すると水素発生量が低下することも確認された。

ミリング前後のシリコン粒子サイズをSEMと動的光散乱法により測定した。20-60 μmであった粒子サイズが、ミリングにより1/100以下となることが確認された。また、粒子サイズはミリング時の水量により異なり、196nm(水10g)、240nm(水30g)であった(図2)。すなわち、水量が多くなると粒子サイズが大きくなった。この結果は、水量が増えるとSiの比表面積が減少することを示す。上述したように水の増加により、水素発生量は低下した。これらの結果から、水は水素発生のための反応媒体であると同時に、ボールミルの衝撃を和らげる緩衝材

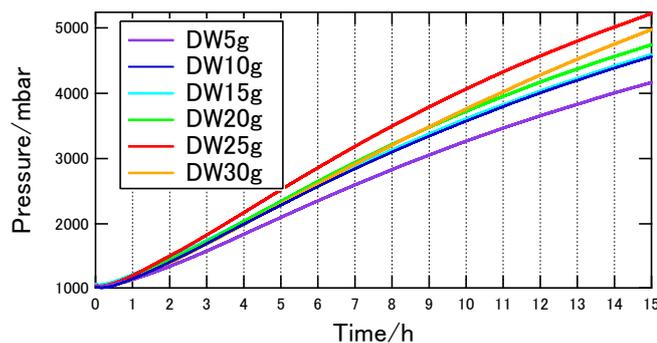


図1. シリコン粉末0.3gの湿式粉碎時の圧力変化

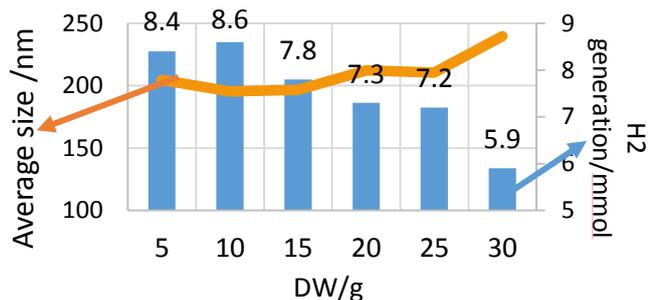


図2. 水素発生量 (mmol) と平均粒子サイズ

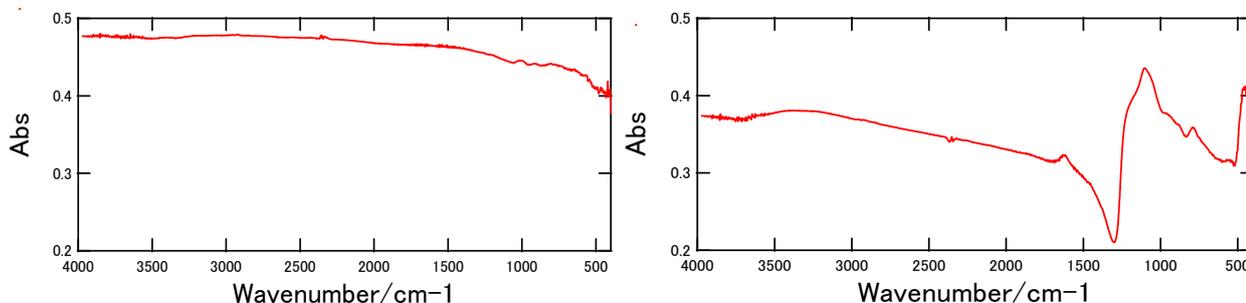


図3. 粉碎前(左)と粉碎後(右)のIRスペクトル

としても作用すると帰属した。

メカノケミカル反応による水素発生後のシリコンの表面状態を調べるために、シリコンの赤外吸収スペクトルを測定した。図3は、粉碎前後の赤外スペクトルである。この結果から、反応後にSi-O-Si (460 cm<sup>-1</sup>), Si-O (1100 cm<sup>-1</sup>), Si-OH (800 cm<sup>-1</sup>)の官能基の生成が観測された。赤外吸収スペクトルの積分強度の算出より、Si-Oのピーク面積が最大26%を占めていた。また、エネルギー分散型X線分析測定では、ミリングにより酸素の含有率は30~40%増加することが明らかとなった。以上より、Siと水のメカノケミカル反応により、水素は気体として発生し、酸素はSi表面の酸化に費やされることが確認された。また、反応条件と水素発生量の相関として、容器内の水の量が、水素発生量、表面酸化、Siの粒子サイズなどと強く相関していることが明らかとなった。