

アルミニウム微粒子を用いたメカノ化学反応による水分解

八重樫 良平^{*1} 清水 理季^{*2} 濱脇 智大^{*3} 白井 靖男^{*4}

Water splitting by mechano-chemical reaction with aluminum particles

Ryouhei Yaegashi^{*1} Riki Shimizu^{*2} Tomohiro Hamawaki^{*3} and Yasuo Shirai^{*4}

Water-splitting by mechano-chemical reaction with finely divided aluminium particle was studied as a simple and easy approach to get hydrogen in detail.

The mechano-chemical reaction of aluminium with water molecule is redox reaction promoted by mechanical energy, and it is the reaction with generation of hydrogen by water-splitting and oxidation of aluminium. As a result of detailed examination of the reaction path, it was recognized that the reaction had induction period, and rate of reaction increased remarkable after the period. From an experiment on the addition of aluminium oxides, it became clear that the increase of this rate was caused by $\text{Al}(\text{OH})_3$ generating during the reaction. When about 10% $\text{Al}(\text{OH})_3$ was included within aluminium particles, the hydrogen generation rate by the water-splitting reaction became greatest.

Aluminium oxide and aluminium hydride generated during the water-splitting reaction were measured by XRD and FT-IR in order to obtain the information for the reaction mechanism. As a result of the measurement, it was confirmed that $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlH_3 and Al_2O_3 had generated in the pathway of the reaction. It is thought that AlH_3 in these products has contributed to hydrogen generation as $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{AlH}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + (3/2)\text{H}_2$ after the induction period of the reaction, but the part remains in crystal interior. When the powder sample after the water-splitting reaction was irradiated with ultraviolet light in a high temperature, hydrogen gas was released from the sample. Generation of this hydrogen gas has meant that there is AlH_3 in the crystal interior.

These characteristics of the water splitting with finely divided aluminium particle can be expected as a new approach having the function such as generation, storage and photo-elimination of hydrogen.

1 緒言

近年、化石燃料の枯渇問題に備え、新エネルギーの研究開発が盛んになっている。その中でも、無公害燃料として、知られている水素エネルギーが注目されている。水の分解により水素を生成する方法としては、電気や熱による分解の他に、光エネルギーを化学エネルギーに変換する光触媒反応¹⁾やメカノ触媒²⁾を用いたメカノ反応による新しい水分解法が注目されている。これらの方法の中でメカノ化学反応による水の分解は、水力、風力など力学的エネルギーによるプロセス²⁾であり、反応は、常温、大

気圧下で行うことができることから、比較的容易に水素を得る方法として期待が持てる。現在までに報告されているメカノ反応による水分解法は、金属酸化物³⁾、デラフォサイト化合物⁴⁾などの微粒子メカノ触媒を水溶液中に混濁し、テフロン製の攪拌子とパイレックス反応容器の底面で、触媒を摺り合わせるように攪拌摩擦するという非常に簡易なものである。これらの報告以外にも白井⁵⁾らによって、単体金属や合金、半導体、金属間化合物などがメカノ反応活性であり、それらの反応活性物質による水分解の効率は金属酸化物やデラフォサイト化合物より優れていることを報告している。

*1 東京工芸大学工学部光情報メディア工学科助手

*2 東京工芸大学大学院工学研究科光工学専攻

*3 ㈱オーク製作所露光機器事業部光学設計

*4 東京工芸大学工学部光情報メディア工学科教授

本研究では、メカノ水分解反応に対して活性な単体金属の中でも活性の高い物質の一つであるアルミニウム微粒子に注目して、実用化の観点からそのメカノ水分解反応の特性や反応に及ぼす添加剤の効果、アルミニウム結晶内部への水素の吸蔵特性、さらに吸蔵水素の光による放出効果などを検討すると共にメカノ化学反応による水分解反応機構についても検討した。

2 実験

2.1 水分解の反応装置と反応条件

メカノ化学反応による水分解は、Fig.1 のような装置を用いて行った。この装置は、底面がフラットな反応容器(Pyrex glass)、生成ガス量を測定するためのガスクロマトグラフ(島津科学機器製 GC-14A)、キャリアガス(アルゴンガス)による脱気や生成ガスの循環を行うための四方コックや内部の気体を循環させるためのポンプから構成されている。この装置による水分解反応は、反応容器に純水 150ml とアルミニウム微粒子(99.99%)を 0.1~0.2g 加え、アルゴンガスにより系全体を脱気処理した後、テフロン製の攪拌子(攪拌速度 400~700rpm)を使用し、液温 20°C で行った。また水分解により生成した水素の定量には、モレキュラーシーブ 5A の分離用カラムを装備したガスクロマトグラフ(熱伝導度検出器(TCD))を用いた。

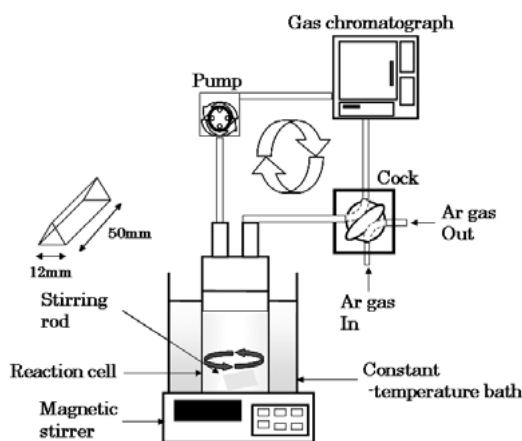


Fig.1 Experimental arrangement of Mechano Chemical Reaction

2.2 X線回折パターンの測定

メカノ化学反応では、アルミニウム微粒子に粉砕や磨耗などの力学的エネルギーが加わるため、メカノ化学反応に伴いアルミニウムの酸化物への化学変化や結晶性の変化などが起こる。そこでメカノ化学反応前後のアルミニウムの化学的あるいは結晶的变化を理学製 X 線回折分光装置 RINT-2200 Ultima(XRD)により測定した。

2.3 FT-IR によるアルミニウム酸化物の測定

X 線回折では測定できないアルミニウム微粒子の酸化物 (Al_2O_3) を確認するために、メカノ化学反応後の試料を日本分光製 Micro FT-IR(顕微フーリエ変換赤外分光光度法)を用いて反射法により測定した。

2.4 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

メカノ化学反応によるアルミニウム微粒子の破砕や摩擦により、微粒子の大きさや形状の変化が考えられる。そのために反応前後のアルミニウム微粒子の形状変化を日本データム株式会社製 JSM5310 型の走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

3 結果と考察

3.1 水のメカノ分解反応

アルミニウム微粒子を用いた力学的なエネルギーによる水分解反応はメカノケミカル腐食反応⁶⁾と呼ばれている。しかしその反応の詳細は不明である。そこで我々は、この反応の詳細を知るために、初めにアルミニウム微粒子による水分解反応の経時変化を調べた。Fig.2 にアルミニウム微粒子 0.2g、超純水 200ml を反応容器に取りアルゴンガスで脱気後、20°C、攪拌速度 500rpm の条件下で 24 時間反応させその後一度反応系内を脱気し、さらに 24 時間の反応を繰り返す方法で合計 96 時間反応させた場合の反応時間と水素発生量の関係を示す。Fig.2 から明らかのように、水素の発生量は反応を繰り返すごとに増加する。48 時間後に発生量は急激に増加し、96 時間後にはさらにその生成量は増加した。この水分解反応の反応時間経過に伴う急激な水素発生量の増加は、アルミニウムと水のメカノ化学反応で

生成した反応生成物が水分解反応速度の増加に関与することを示唆している。

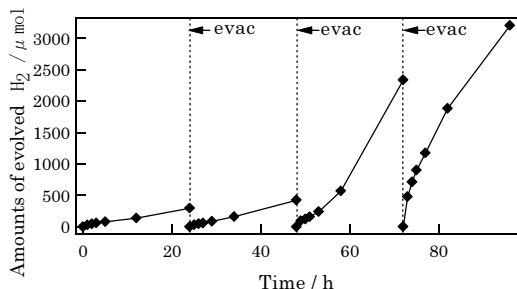


Fig.2 Time courses of H₂ evolution on Al particles. The gas phase was evacuated at a reaction time of 24h. Sample:0.2g, H₂O:200ml, stirring rate:500 rpm, temp:20°C.

メカノ化学反応による水素発生量は、このまま増え続けるのではなく、ある時間が経過するとアルミニウムの酸化に伴って徐々に低下していく。この状況を短時間に観察するためにメカノ化学反応に使用するアルミニウム微粒子の量をFig.2の実験の1/2 (0.1g) に減らして水分解実験をした結果を Fig.3 に示す。Fig.3 に示されるように水素の発生量は、5～7時間の誘導期間の後、急激に増加する。しかしそれ以降の時間では誘導期は見られず水素発生量も徐々に低下した。

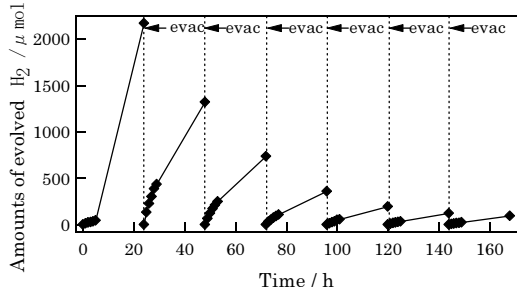


Fig.3 Time courses of H₂ evolution on Al particles. The gas phase was evacuated at a reaction time of 24h. Sample:0.1g, H₂O:150ml, stirring rate:400rpm, temp:20°C.

3.2 水の分解反応に及ぼすアルミニウム酸化物の添加効果

以上のようにアルミニウム微粒子によるメカノ化学反応は、反応の経過に伴ってその活性を一時的に増加させ、その後アルミニウムの酸化によって低

下していくような過程を示す。このような過程で水素の発生量が急激に増加する原因を知るために反応の過程で生成するアルミニウム酸化物の生成に着目し次のような実験を行った。水とアルミニウム微粒子のメカノ化学反応は、アルミニウムの酸化に伴う反応でありその酸化物であるAl(OH)₃ やAl₂O₃などの反応生成物が反応速度に関与している可能性がある。そこで、混錬法により、任意の割合で調製したAl(OH)₃/Al およびAl₂O₃/Al混合物を試料とし、アルミニウム酸化物の添加効果について検討した。Fig.4 より、Al(OH)₃の添加率が約10%程度で最も水素の発生量が多く、反応活性が最も高いことが確認された。添加率が20%～100%にかけては、Al(OH)₃の添加率を増やすことにより徐々に反応活性が低下している。Al₂O₃では、Al微粒子を単独で使用した場合と比較して、添加量を増やすことにより徐々に反応活性が低下した。これらの実験結果より、アルミニウム微粒子とメカノ化学反応の過程で生成したAl(OH)₃の相乗的な効果により水素の発生量が増加することが分った。

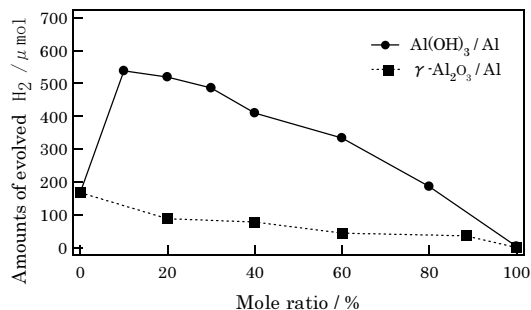


Fig.4 Time courses of H₂ evolution on mixtures of Al(OH)₃ / Al and Al₂O₃ / Al. mixed sample:0.1g, H₂O:150ml, stirring rate:400rpm, reaction time:3h

3.3 水の分解反応に影響するその他の要因

以上のようにアルミニウム微粒子によるメカノ化学反応は、反応の経過に伴って生成した水酸化アルミニウムの効果でその活性を急激に増加させ、その後低下していくような特性を示したが、ここでは反応活性に影響するその他の要因として温度依存性と攪拌速度について検討した。

温度依存性の実験では、反応温度を20～60°Cに変化させ、その反応速度を検討した。Fig.5 より、水

素の発生量は温度の上昇に伴って増加し、熱反応による温度依存性が示された。

一方、金属酸化物やデラフォサイト化合物によるメカノ触媒反応は、反応容器や攪拌子の素材により大きく影響されることが知られている⁷⁾。アルミニウム微粒子によるメカノ水分解反応では、容器や攪拌子の素材による影響は少なく、むしろ摩擦の条件の一つである攪拌速度が反応活性に大きく影響を及ぼす。ここでは攪拌速度を 200~700rpm で反応させ水分解を行った場合の攪拌速度依存性について検討した。Fig.6 に示すように、水素の発生量は、攪拌子の回転速度に依存し、回転速度の増加に伴い、水素の発生量が増加した。しかし、これ以上回転速度を速くすると、水の乱流などによる摩擦効率の低下で水素の発生量が減少するという傾向を示した。

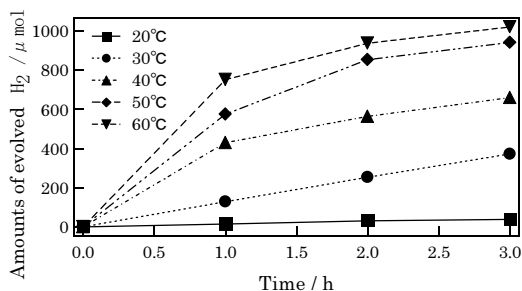


Fig.5 Temperature dependence of H₂ evolution
Sample:0.1g, H₂O:150ml, stirring rate:400rpm

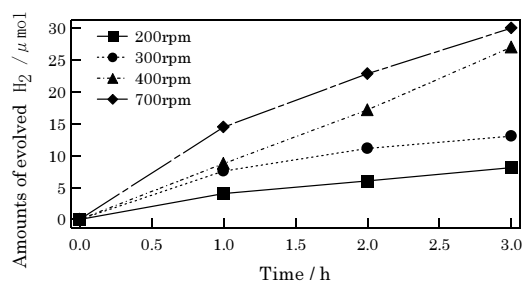


Fig.6 Effect of stirring rate on hydrogen evolution, Sample:0.1g, H₂O:150ml, temp:20°C

3.4 アルミニウム微粒子による水分解反応機構

アルミニウム微粒子によるメカノ水分解反応は、力学的エネルギーを引き金としたアルミニウムと水の酸化還元反応として知られているが⁸⁾、この研

究で新たに明らかにされた水酸化アルミニウムの反応促進効果などを含めその詳細は明らかではない。本研究では反応過程で生ずるアルミニウムの酸化生成物の X 線回折や FT-IR による分析の結果と SEM による粒子の形状観察を参考にして水分解の反応機構を考察した。

Fig.7 にメカノ水分解反応の進行に伴って変化するアルミニウムの X 線回折パターンを示す。図中 (a) は反応前のアルミニウム微粒子の X 線回折パターンである。反応 3 時間後(b)には、若干であるが Al(OH)₃ のピークが確認できる (図中の実線矢印は、Al(OH)₃、点線矢印は、AlH₃ のピーク的位置に対応)。また最も水素の生成量の多い 96 時間後(c)では、Al と Al(OH)₃ の混合物であることが確認された。水素の発生量の低下がみられた反応 168 時間後(d)では、Al に帰属するピークはほとんど消失し、Al(OH)₃ のピークと、若干ではあるが AlH₃ と考えられる回折パターンが確認できた。アルミニウムの酸化に伴って生成する Al₂O₃ については、比較的低温で生ずる Al₂O₃ が結晶性を示さないことから⁹⁾、X 線回折パターンを示されないものと考えられる。そこで FT-IR による Al₂O₃ の確認を試みた。

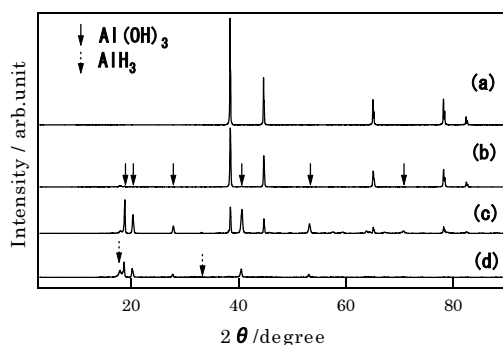


Fig.7 Powder X-ray diffraction of Al before(a) and after the reaction ((b):3h,(C):96h,(d):168h)

Fig.8 にアルミニウム微粒子表面上の FT-IR スペクトルを示す。図中の(a)は反応前のスペクトルであり、(b)は反応 3 時間後のスペクトルである。反応 3 時間後のスペクトルではその吸収変化は認められない。しかし反応 96 時間後(c)では、950cm⁻¹ 付近に Al₂O₃ の吸収が、また、168 時間後(d)では、950cm⁻¹ 付近に Al₂O₃ の吸収、1000cm⁻¹ 付近に Al(OH)₃ の吸収が確認された。

次にメカノ化学反応の時間経過に伴うアルミニウム微粒子の SEM 像を Fig.9~12 に示す。反応 3,96,168 時間後の SEM 像(Fig.10,11,12)では、アルミニウム微粒子以外に、微粒子から剥ぎとられたような小さな粒子が観察された。この小さな粒子は、X線回折、FT-IR の結果から、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及び Al_2O_3 であることが考えられる。また、反応時間経過に伴いアルミニウム微粒子の周りに付着している $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及び Al_2O_3 と考えられる粒子が増加していることが観察された。

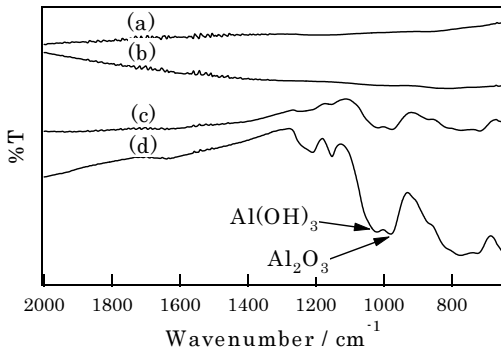


Fig.8 IR spectra of Al particles before(a) and after the reaction (b):3h,(C):96h,(d):168h)

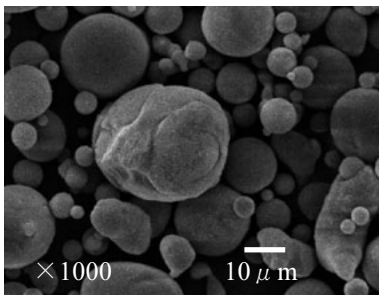


Fig.9 SEM image of Al particles before the reaction

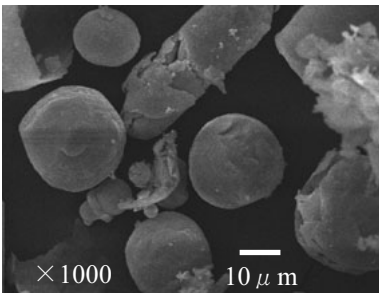


Fig.10 SEM image of Al particles after the reaction for 3h

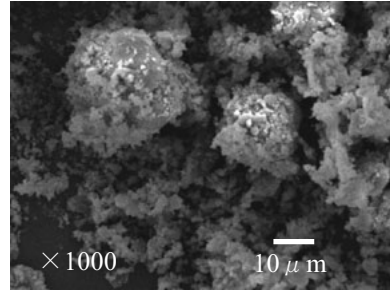


Fig.11 SEM image of Al particles after the reaction for 96h

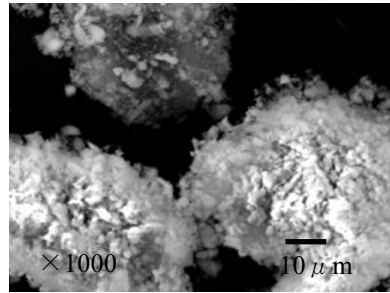
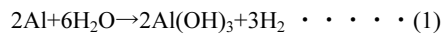


Fig.12 SEM image of Al particles after the reaction for 168h

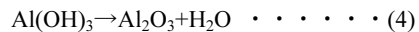
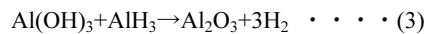
以上のような水分解反応経過に伴うアルミニウム酸化物の X線回折や SEM の観察結果から、アルミニウム微粒子を用いた水のみでのメカノ分解反応は、次の(1)式の反応から開始されるものと考えられる。この反応は、よく知られているアルミニウム微粒子の表面反応¹⁰⁾によるものである。



一方(2)式は、(1)式の表面反応とは異なりアルミニウム微粒子にメカノエネルギーを加えることにより生じた亀裂やひび割れに伴って結晶内部のクラック部で進行するバルク反応¹¹⁾である。



(1)式や(2)式で生成した $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及び AlH_3 は、次のような(3)式や(4)式を通して、水素及び Al_2O_3 を生成する。



ここで(3)式は、アルミニウム微粒子の表面とバルクの境界で生じる界面反応⁹⁾であると考えられており、アルミニウム酸化物の添加効果の実験結果からもわかるように、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が供給されることにより、反応が活発に進行し、多量の水素を発生する要

因になっていると考えることができる。しかし、反応時間の経過に伴い(4)式が進行し、アルミニウム微粒子の酸化皮膜である Al_2O_3 が多量に生成すると、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ と AlH_3 の界面反応(3)式が抑制され、水素の発生量が低下するものと考えられる。反応せずに結晶内部に残った AlH_3 は、 Al_2O_3 の酸化皮膜によって保護され結晶内部で比較的安定に存在できるようになると考えられる。

3.5 アルミニウム微粒子中への水素の吸蔵と光放出効果

以上のようにメカノ水分解反応過程で生成された AlH_3 は、時間経過に伴い Al_2O_3 の酸化皮膜内に保護された状態で結晶内に比較的安定に存在することが考えられる。これを証明するために次のような実験を試みた。 AlH_3 は、紫外光($\lambda_{\text{max}}340\text{nm}$)を照射し加熱すると $\text{AlH}_3 \rightarrow \text{Al} + 3/2\text{H}_2$ の反応によりアルミニウムと水素に分解することが知られている¹²⁾。そこで本実験では、メカノ化学反応 24 時間後の試料粉末に 40~50°C の温度で紫外光($\lambda_{\text{max}}340\text{nm}$)を照射し発生した水素をガスクロマトグラフで測定した。

その結果を、Fig.13 に示す。暗の中では、水素の発生は確認されなかった。しかし紫外光を照射することにより、水素の発生が確認された。これはメカノ化学反応後のアルミニウム微粒子中に、 AlH_3 が存在していることを意味している。このような実験結果は、実用上から非常に興味を持てる。それは、アルミニウム微粒子が水のメカノ反応により生成した水素を吸蔵できること、また吸蔵された水素を紫外線で放出できることであり、水の分解や、水素の吸蔵、放出機能を兼ねた材料としての特徴をアルミニウム微粒子が持っているということである。

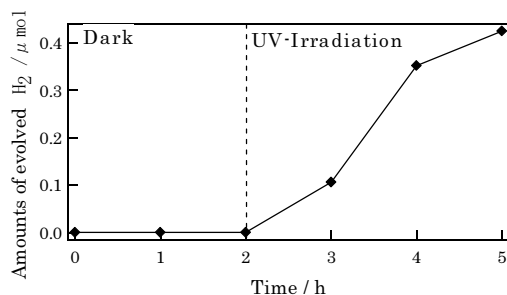


Fig.13 Elimination of hydrogen by ultraviolet irradiation to Al particles after the reaction

4 まとめ

本研究では、水分解反応から容易に水素を得る方法としてメカノ水分解反応に着目し、中でも特に反応活性の高いアルミニウム微粒子を用いた水分解反応について検討した。

アルミニウム微粒子を用いたメカノ化学反応による水分解反応は、詳細にその反応経路を検討することによって誘導期を持つことが明らかになった。この誘導期は水の分解反応がゆっくり進行する期間で、この期間がある程度経過すると急激に水素の発生量が増加することが分かった。この水素発生量の急激な増加は、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の効果によることが水の分解反応へのアルミニウム酸化物の添加効果から確認された。添加効果は $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}$ の添加率が 10% 程度で最も大きく、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ がメカノエネルギーによる水の分解反応を促進していることが考えられる。

メカノ反応による水分解反応に伴って生成する酸化物の XRD や FT-IR の測定から反応の進行に伴って生成するアルミニウム化合物を同定した。その結果、メカノ化学反応の経路で、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ や AlH_3 、 Al_2O_3 などが生成していることが確認された。これらの実験結果に基づいてアルミニウム微粒子を用いたメカノ化学反応による水分解反応の機構について検討した。反応生成物のひとつである AlH_3 は、反応初期では、 $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{AlH}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + (3/2)\text{H}_2$ として水素発生に寄与しているが、 Al_2O_3 が多量に生成し酸化皮膜を形成することにより Al_2O_3 の酸化皮膜内に内包され、そこで安定に存在するものと考えられる。反応生成物に温度の高い状態で紫外線を照射すると水素が放出する。この水素の放出は、 $\text{AlH}_3 \rightarrow \text{Al} + 3/2\text{H}_2$ のような反応に基づくものと考えられる。

以上のようにアルミニウム微粒子を用いたメカノ化学反応による水分解は、水素の生成から貯蔵、放出機能を持った新しい機能材料として期待がもてる。

参考文献

- 1) K.Domen, A.Kudo, A.Shizuka, J.Chem.Soc. 356(1986)

- 2) S.Ikeda,T.Tanaka,T.Kondo,G.Hitoki,M.hara,
K.Domen,H.Hosono,H.Kawazoe and A.Tanaka,
Chem.Comm.,2185(1998)
- 3) S.Ikeda,T.Tanaka,M.Komoda,M.Hara,J.N.Kondo,
K.Domen,A.Tanaka,H.Hosono,H.Kawazoe,
Phys.Chem.1.4485-4491(1991)
- 4) S.Ikeda,A.Tanaka,H.Hosono,H.Kawazoe,M.Hara,J.
N.Kondo,K.Domen”Science and Technology in
Catalyst”,Kodansha.pp.301-304(1999)
- 5) 日本特許(特開) : 2005-170780
- 6) 日本特許 (特開) : 2004-123517
- 7) K.Domen,J.N.Kondo,M.Hara,T.Tanaka,Bull.Chem.
Soc.Jpn.73.1307-1331(2000)
- 8) 渡辺正夫,ECO INDUSTRY,6(2005)19-24,
- 9) 軽金属協会編,アルミニウム技術便覧,49(1985)
- 10) 軽金属協会編,アルミニウム材料の基礎と工業
技術,186-187(1985)
- 11) C.W.Ciaraldi,Hydrogen Effects in Metals,
I.M.Bernstein ed., P437 (1980)
- 12) Yu.I.Mikhailov,V.V.Boldyrev,Yu.G.Galitsyn,
Aluminum Hydride Photographic Process.
28 (1984) 28-34