

機械エネルギーで水から水素を製造する次世代エネルギーシステム

研究代表者

佐治木弘尚 岐阜薬科大学 薬品化学研究室

共同研究者

近藤伸一 岐阜薬科大学 薬品物理化学研究室

澤間善成 岐阜薬科大学 薬品化学研究室

門口泰也 岐阜薬科大学 薬品化学研究室



1. 研究の背景と達成目標

ステンレススチール製の遊星型ボールミル容器中で、水を処理するのみで定量的に水素と酸素に変換される反応の最適条件（ボールと容器の材質、回転数、反応時間、ボールサイズ、水素ガス捕捉法等）の構築と反応機構解明のための詳細な検討により、メカノ反応による水の分解で、効率・再現性良く水素を製造する手法を開発する。また、水や重水を水素源とした、水素ガスを必要としない接触還元あるいは接触重水素化反応すなわち、発生した水素ガスを利用した有機合成化学的適用を目指して研究を遂行した。

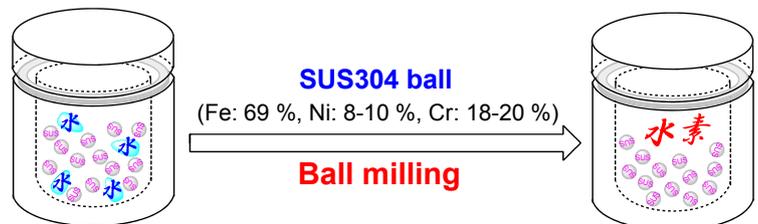
2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- ・遊星型ボールミル中でステンレスボールと水をメカノケミカル的に接触させるのみで、水から水素が効率良く発生する。
- ・酸化鉄などに捕捉されるため水素のみを選択的に得ることができる。
- ・水素発生には SUS304 の構成成分である 0 価クロムが重要であり、触媒的に作用している。
- ・(重)水とともに分子内に還元性官能基を持つ有機化合物を共存させると、水素による還元あるいは重水素による還元的重水素化が選択的に進行する。
- ・ステンレスを触媒、水(重水)を「還元剤」としたメカノケミカル的無溶媒官能基変換であり、極めてグリーンな方法論である。

3. 研究成果

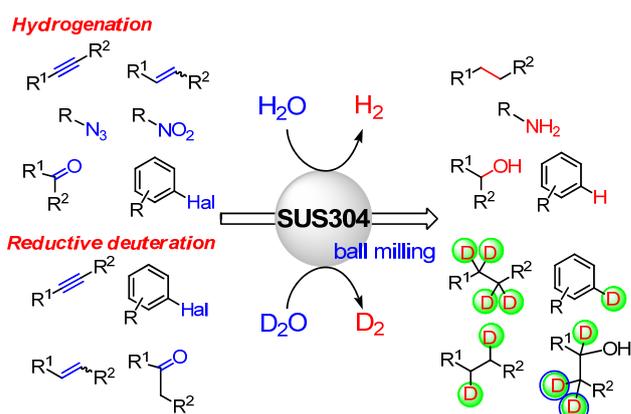
遊星型ボールミルのステンレス製(SUS304)反応容器に、 H_2O と SUS304 ボールを入れ回転させた結果、 H_2O の効率的な分解反応が進行し H_2 ガスが定量的に発生した。興味深いことに、 H_2O の分解により H_2 と同時に生成すると考えられる酸素

(O_2) ガスは殆ど検出されなかった。これは、 H_2O の分解と同時に、SUS304 の主成分である鉄(Fe)原子などによる酸素のトラップ(酸化)が進行したためである。水素と酸素を共存することで爆発の危険性が生じるが、本水素発生システムの場合には酸素が自動的に固定化されるため安全かつ簡便である。水素発生効率は、ボールミルの回転数依存的に向上し短時間で H_2O の分解が完結するが、この反応の進行には、SUS304 の主たる成分である鉄・クロム・ニッケルによる触媒効果も重要なファクターであり、水素発生にはクロム、以下に示す接触(重)水素化にはニッケルそして、水の分解に伴い生成する酸素のトラップには鉄が重要な



場合には酸素が自動的に固定化されるため安全かつ簡便である。水素発生効率は、ボールミルの回転数依存的に向上し短時間で H_2O の分解が完結するが、この反応の進行には、SUS304 の主たる成分である鉄・クロム・ニッケルによる触媒効果も重要なファクターであり、水素発生にはクロム、以下に示す接触(重)水素化にはニッケルそして、水の分解に伴い生成する酸素のトラップには鉄が重要な

役割を演じていることが明らかとなった。また、還元性官能基を有する有機分子ならびに H₂O と SUS304 ボールを入れ、ボールミル反応を実施した。その結果、アルキン・アルケン・アジド・ニトロ・ケトン・芳香族ハロゲンなど、様々な官能基が効率良く還元されることを見出した。また、水よりも化学的に安定な重水(D₂O)のボールミル分解反応に基づく重水素(D₂)ガス発生を経由する重水素標識体合成にも応用可能である。安価で汎用性のあるステンレスのみを用いた(重)水を(重)水素源とする有機分子の還元ならびに重水素化は報告例が無く、環境調和型反応として今後の展開が期待される。



4. 今後の展開

WO2012/023546A1（平成24年2月23日）国際出願の公開日（平成25年2月23日）の関係で論文投稿が制限されていた事もあり、現在投稿論文の準備を進めている。今回の研究で開発した反応では、水素の発生に伴って生成する酸素はSUS304の主成分である鉄に捕捉されて黒色粉末状の酸化鉄に変換するため、緩衝材として作用して衝突エネルギーの低下が懸念される。連続的な水素の発生を達成するためには、ボールミル中への水の継続的な供給と水素の捕集に加えて、酸化鉄の連続工程が可能なハードウェアが必要であり、共同開発の方向を検討中である。また、水に代えてアルコールを原料とすることで、水素発生に伴いアルデヒド、さらにメタンガスの発生を確認している。すなわち、有機化合物の完全分解の可能性が示されている。飽和炭化水素からは水素とメタンが生成するはずであるので、今後、アルコールならびに飽和炭化水素の分解による、酸化鉄フリーの水素ならびにメタンガスの発生法の開発と有機合成反応への応用も目指す。

5. 発表実績

- ① 水素または重水素の製造方法及びそれを利用した有機化合物の水素化または重水素化：特願2010-182826（平成22年8月18日）、WO2012/023546A1（平成24年2月23日）
- ② CPhI Japan 国際医薬品原料・中間体展プロセス化学セミナー、平成24年3月21-23日「不均一系白金族触媒を利用した効率的有機合成反応の開発とプロセス化学への応用」、東京ビックハット
- ③ 第1回JACI/GSCシンポジウム、平成24年6月12-13日、「水（重水）から水素（重水素）をメカノケミカル的に製造する次世代エネルギーシステム」、東京ベルサール神田
- ④ 244th ACS National Meeting & Exposition, 平成24年8月19-23日、「Facile and efficient oxidation and reduction methods using water as a key medium」フィラデルフィア, USA
- ⑤ CPhI Japan 国際医薬品原料・TLO/大学知的財産本部技術移転セミナー、平成25年4月24-26日、「水を媒体（酸化剤・還元剤）とした環境に優しい酸化・還元反応の開発」東京ビックサイト
- ⑥ 日本薬学会第133年会、平成25年3月27-30日「メカノケミカルを利用した水からの水素発生法」、パシフィコ横浜
- ⑦ 日本薬学会第133年会、平成25年3月27-30日「ステンレスボールが介在する水を媒体とした還元反応」、パシフィコ横浜
- ⑧ 第三回有機分子構築夏の勉強会、平成25年5月18-19日、「水を媒体とした酸化還元反応の開発」、和光純薬 湯河原研修所
- ⑨ 第103回有機合成シンポジウム、平成25年6月5-6日、「水を原料としたメカノケミカルによる水素の定量的合成法の開発ならびに有機化合物への水素固定化反応への応用」、慶應大学薬学部