九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

水素生成のためのかんらん石の合成

佐竹, 天馬
九州大学

橋國, 克明
九州大学

渡邊, 厚介
北九州工業高等専門学校

宮﨑, 康次
九州大学

https://hdl.handle.net/2324/7347430

出版情報：2025-03-05
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

水素生成のためのかんらん石の合成

Synthesis of the Olivine for Hydrogen Production

○学　佐竹 天馬[*1]，正　橋國 克明[*1]
渡邊 厚介[*2]，◎正　宮﨑 康次[*1]
Temma SATAKE[*1], Katsuaki HASHIKUNI[*1],
Kosuke WATANABE[*2] and Koji MIYAZAKI[*1]
[*1] 九州大学　Kyushu University
[*2] 北九州工業高等専門学校　National Institute of Technology, Kitakyushu College

Key Words : Hydrogen Production, Olivine, Serpentinization, Serpentine, Hydrogen Energy, Artificial Mineral

1. 緒　　言

水素は使用しても CO_2 を排出しないクリーンなエネルギーであり，カーボンニュートラルの実現に向けて注目されている(1)．現在，水素を生成方法として，水蒸気改質法と電解法の 2 つが主流である(2)．前者は，化石燃料を用いて水素を生成するが，その過程において CO_2 を排出する．CO_2 を回収・貯留したり回収して利用したりすることで，CO_2 の排出を実質的に低減することはできるが CO_2 の排出は避けられない．後者は，再生可能エネルギーから得られた電力を用いて水を電気分解することで CO_2 を排出することなく水素が得られるが, コストが高い．このように，現在の水素生成には克服すべき課題があり，水素社会実現への妨げとなっている．

近年，天然水素が地殻中に存在することが世界各地で確認されている(3)．この天然水素は，岩石に含まれる放射性元素による水の分解や，かんらん石と熱水との反応による水の分解（蛇紋岩化反応），地球深部のコアやマントルからの湧き出しによることが示唆された(4)．そこで，我々は新たな水素生成方法としてこの蛇紋岩化反応に着目した．かんらん石は日本を含む世界各地に存在しており，この反応を用いることで低コストかつ CO_2 を排出しない水素生成が実現する．そこで本研究では，この反応による水素生成の可能性を明らかにすることを目的として，そのためのかんらん石の合成手法の確立に取り組んだ.

2. 理　　論

かんらん石（$(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$）はフォルステライト（Mg_2SiO_4）とフェイアライト（Fe_2SiO_4）を両端成分とする全率固溶体である．蛇紋岩化反応は，かんらん石中に含まれる Fe が 2 価から 3 価へ酸化されることにより水を還元し，式（1）～（3）に示す化学反応式に従って水素を生成すると考えられる(5,6).

$$\mathrm{Mg_2SiO_4} + \frac{3}{2}\mathrm{H_2O} \rightarrow \frac{1}{2}\mathrm{Mg_3Si_2O_5(OH)_4} + \frac{1}{2}\mathrm{Mg(OH)_2} \tag{1}$$

$$(\mathrm{Mg_{0.75}Fe_{0.25}})_2\mathrm{SiO_4} + \frac{7}{6}\mathrm{H_2O} \rightarrow \frac{1}{2}\mathrm{Mg_3Si_2O_5(OH)_4} + \frac{1}{6}\mathrm{Fe_3O_4} + \frac{1}{6}\mathrm{H_2} \tag{2}$$

$$(\mathrm{Mg_{0.5}Fe_{0.5}})_2\mathrm{SiO_4} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \frac{1}{3}\mathrm{Mg_3Si_2O_5(OH)_4} + \frac{1}{3}\mathrm{SiO_2} + \frac{1}{3}\mathrm{Fe_3O_4} + \frac{1}{3}\mathrm{H_2} \tag{3}$$

ここで，$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ は蛇紋石，$Mg(OH)_2$ はブルース石，Fe_3O_4 は磁鉄鉱石，SiO_2 は石英である．つまり，Fe 組成 x の増加に伴い，水素生成量は増大する．一方で，これらの化学反応におけるギブスの自由エネルギーの変化 ΔG は，式（1）では負の大きな値を示すが，x の増加に伴い絶対値は減少する(6)．つまり，x の増加に伴い，水素生成速度は減少する．これらのことから，蛇紋岩化反応による水素生成には最適な Fe 組成 x が存在すると考えられる．

3. 実験方法

3.1 かんらん石の合成

まず，原料である MgO，FeO，SiO_2（(株)高純度化学研究所）粉末を化学量論比$(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)となるように秤量した．秤量した粉末をメノウ乳鉢内で均一に混合した後，20 MPa で加圧しペレット状に成形した．そのペレットを石英ボートの上にのせて電気炉に入れ，N_2 ガスフロー（5 L/min）下，1390–1450℃で 24 時間反応（react）させた．得られた試料をメノウ乳鉢にて粉砕した後，再びペレット化し，純良化を目的として再度 N_2 ガスフロー下，1390–1450℃で 24 時間反応（anneal）させた．

3.2 蛇紋岩化反応による水素生成

3.1 節で合成した試料をメノウ乳鉢により粉砕し，圧力容器の中へ純水と共に入れた．圧力容器の模式図を図 1 に示す．圧力容器には圧力計と K 型熱電対が接続されており，マントルヒーターで温度制御しながら圧力と温度測定が可能である．また，背圧弁も接続されており，内部の圧力は設定値以上に上昇しない．その圧力容器を密閉した後，温度を 300℃として 3 週間維持した．このとき，圧力容器内部の圧力は飽和蒸気圧である 8 MPa であった．その後，温度と圧力を下げた後に圧力容器内の試料を液体と共に取り出した．それらをろ過して分離した後，試料を大気中で自然乾燥させた．

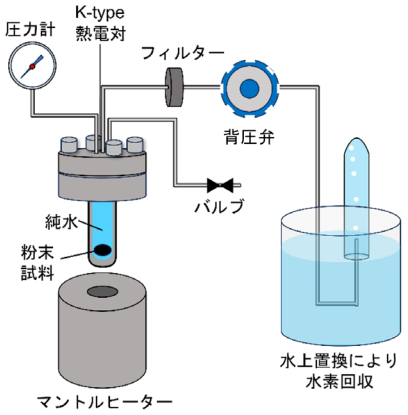

Fig. 1　The schematic diagram of a pressure vessel

3.3 粉末 X 線回折実験および結晶相の同定

2.1 節で合成した試料および 2.2 節の蛇紋岩化反応後の試料に含まれる結晶相を同定するために，全自動水平型多目的 X 線回折装置（SmartLab, Rigaku）を用いて，粉末 X 線回折（XRD）実験を行った．得られた回折パターンをかんらん石および蛇紋石等の反応後に得られると考えられる物質のシミュレーションパターンと比較することにより結晶相の同定を行った．

4. 結果・考察

4.1 かんらん石の合成

図 2 に $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ の XRD パターンを示す．ここで，$x \leq 0.3$ の試料は 1400°C, $x = 0.4, 0.5$ の試料は 1390°C で anneal したものである．$x \leq 0.2$ の試料のほとんどのピークはオリビン（かんらん石）構造[7]のシミュレーションパターンとよく一致した．そのピークは x の増大と共に低角度側にシフトした．このことから，Mg を Fe で置換することにより格子定数が増加したと考えられる．$x = 0$ の試料には，原料である MgO および SiO_2 のピークが存在し，$x = 0.1, 0.2$ の試料には $MgSiO_3$ および Fe_3O_4 のピークが見られた．$x = 0.3$ の試料ではオリビン構造に由来するピークが小さくなり，$x = 0.4, 0.5$ ではほぼ消失した．

不純物の少ない純良な試料を合成することを目的として，$x = 0.1$ の試料を 1450°C で anneal を行った．その結果を図 3 に示す．1400°C で anneal した試料に比べて，不純物である $MgSiO_3$ および Fe_3O_4 のピーク強度

が減少した．さらに主相のピーク位置が低角度側へシフトした．このことから，1450°C で anneal した試料では，不純物が減るとともにかんらん石中の Fe 組成比が増え，仕込み組成に近づいたと考えられる．

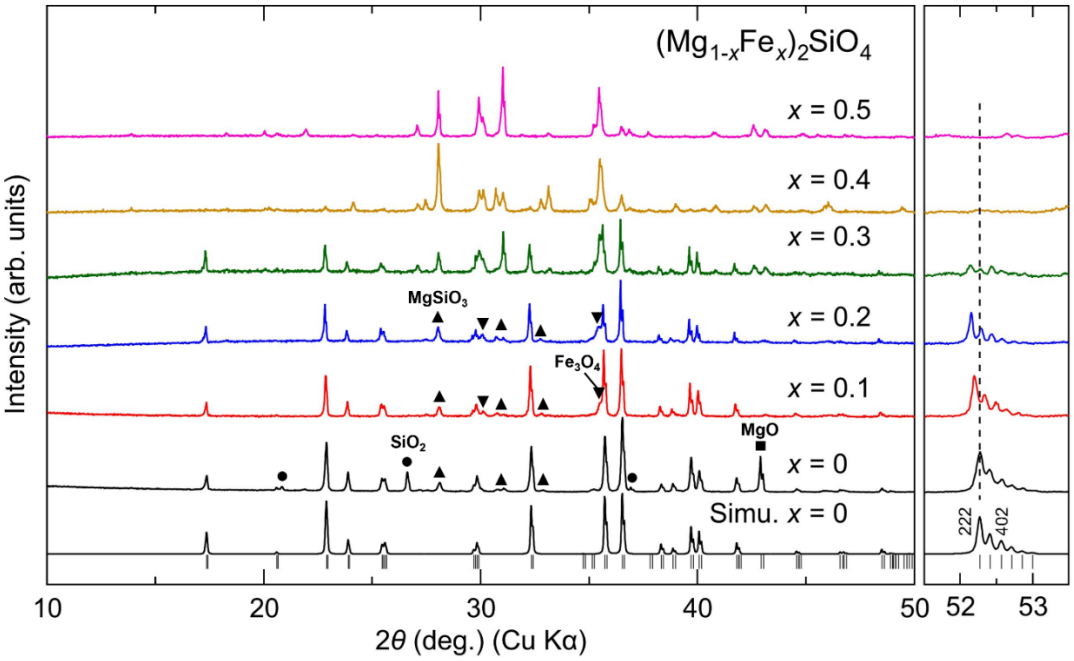

Fig. 2　XRD patterns for the anneal samples of $(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)

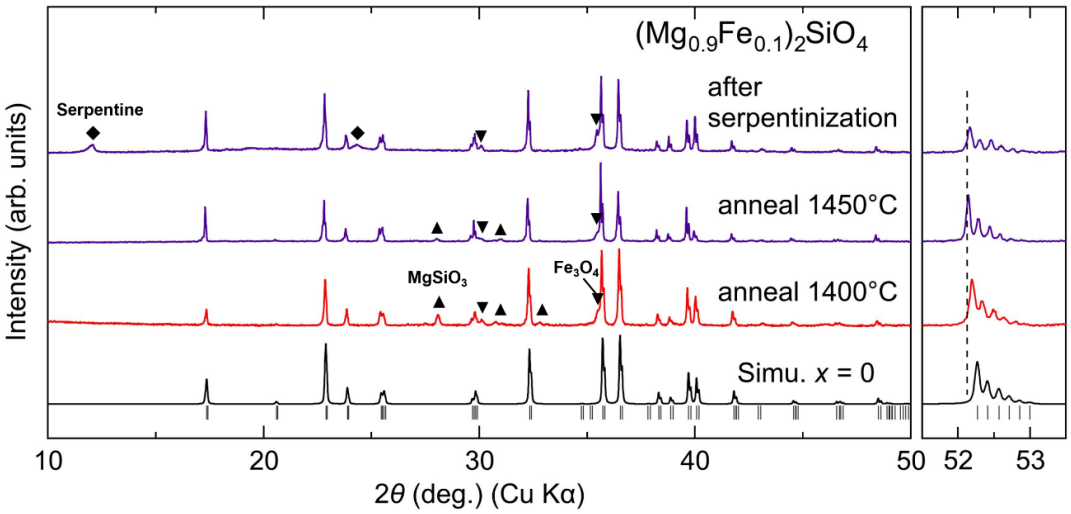

Fig. 3　XRD patterns for the samples of $(Mg_{0.9}Fe_{0.1})_2SiO_4$

4.2　蛇紋岩化反応による水素生成

1450°C で anneal した $x = 0.1$ の試料を純水と共に圧力容器に入れ，300°C で 3 週間維持した．このとき，圧力容器内部の圧力は飽和蒸気圧である 8 MPa 程度であった．その後，試料を取り出して大気中で乾燥させた．得られた試料の XRD パターンを図 2 に示す．反応前（anneal 1450°C）に比べて，主相のピークはわずかに高角度側へシフトし，Fe_3O_4 のピーク強度が増大した．さらに，12°および 24°近傍にブロードなピークが出現した．これらのピークは蛇紋石の一種であるクリソタイルまたはアンチゴライトのピークと一致する（図 4）．一方，式（1）～（3）の蛇紋岩化反応の進行に伴い蛇紋石と共に生成が予想されるブルース石や石英に由来するピークは存在しなかった．これらの結果から，下記の化学反応が進行したと予想できる．

$$(Mg_{0.9}Fe_{0.1})_2SiO_4 + \frac{7}{15}H_2O \rightarrow \frac{3}{5}Mg_2SiO_4 + \frac{1}{5}Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + \frac{1}{15}Fe_3O_4 + \frac{1}{15}H_2 \quad (4)$$

つまり，Fe を含むかんらん石から Fe 組成が減少するとともに蛇紋石へと変化し，同時に磁鉄鉱石と水素が生成したと考えられる．

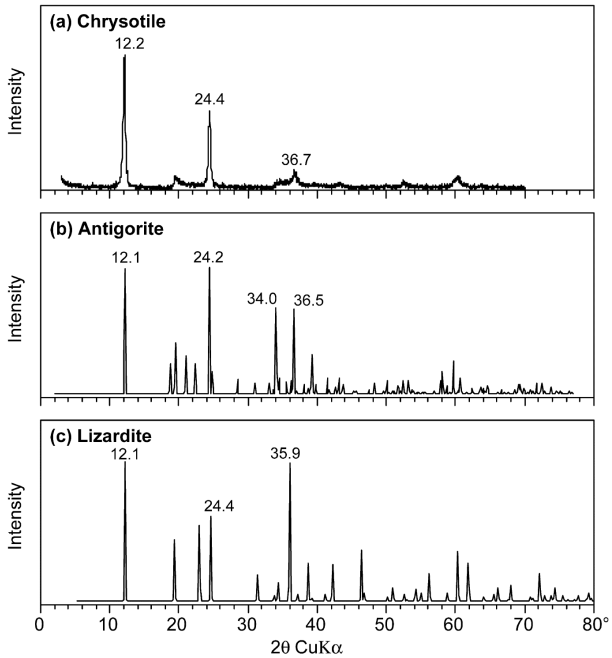

Fig. 4　XRD patterns for (a) Chrysotile, (b) Antigorite, and (c) Lizardite[8]

5. 結　　語

本研究では，蛇紋岩化反応による効率的な水素生成を目指して，かんらん石（オリビン，$(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$）の合成に取り組んだ．結果として，$x \leq 0.2$ ではオリビン構造を持つ試料の合成に成功した．さらに，$x = 0.1$ の試料では anneal 温度を最適化することで不純物を減少させた．その不純物の少ない $x = 0.1$ の試料を用いて，圧力容器内で蛇紋岩化反応を試みた結果，かんらん石に加えて蛇紋石および磁鉄鉱石が生成されたことから，この反応により水素生成が可能であると示唆される．

文　　献

(1) 経済産業省資源エネルギー庁，“令和 3 年度エネルギーに関する年次報告” (2022).

(2) Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., and Wang, Y., “An overview of hydrogen production technologies”, Catalysis Today, Vol. 139, Issue 4 (2009), pp. 244–260.

(3) Zgonnik, V., “The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review”, *Earth-Sci. Rev.*, Vol. 203 (2020), pp. 103140/1–51.

(4) Hand, E., “Hidden hydrogen”, *Science*, Vol. 379, Issue 6633 (2023), pp. 630-636.

(5) 野坂俊夫，“蛇紋岩化作用における水素の発生に対する岩石学的制約条件”，岩石鉱物科学，Vol. 41, No. 5 (2012), pp. 174-184.

(6) Oze, C., and Sharma, M., “Serpentinization and the inorganic synthesis of H_2 in planetary surfaces”, *Icarus*, Vol. 186, Issue 2 (2007), pp. 557–561.

(7) Abramson, E.H., Brown, J.M. Slutsky, L.J., and Zaug, J., “The elastic constants of San Carlos olivine to 17 GPa”, *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, Vol. 102, No. B6 (1997), pp. 12253–12263.

(8) 榎並正樹，“造岩鉱物学からみるアスベスト同定法とその問題点”，岩石鉱物学，Vol. 35, No.1 (2006), pp. 11-21.