

アルミニウムと水とのメカノケミカル反応による水素製造

| | |
|----------------|---|
| その他（別言語等）のタイトル | Hydrogen Production by Mechano-chemical Reaction of Aluminum with Water |
| 著者 | 杉岡 正敏, 竹田 昌広, 東條 祐輔, 出口 力也, 神田 康晴, 佐藤 考志, 小林 隆夫, 上道 芳夫 |
| 雑誌名 | 室蘭工業大学紀要 |
| 巻 | 56 |
| ページ | 35-39 |
| 発行年 | 2006-11 |
| URL | http://hdl.handle.net/10258/36 |

アルミニウムと水とのメカノケミカル反応による水素製造

| | |
|----------------|---|
| その他（別言語等）のタイトル | Hydrogen Production by Mechano-chemical Reaction of Aluminum with Water |
| 著者 | 杉岡 正敏, 竹田 昌広, 東條 祐輔, 出口 力也, 神田 康晴, 佐藤 考志, 小林 隆夫, 上道 芳夫 |
| 雑誌名 | 室蘭工業大学紀要 |
| 巻 | 56 |
| ページ | 35-39 |
| 発行年 | 2006-11 |
| URL | http://hdl.handle.net/10258/36 |

アルミニウムと水とのメカノケミカル反応による水素製造

杉岡正敏*¹, 竹田昌広*¹, 東條祐輔*¹, 出口力也*¹, 神田康晴*¹,
佐藤考志*², 小林隆夫*¹, 上道芳夫*¹

Hydrogen Production by Mechano-chemical Reaction of Aluminum with Water

Masatoshi SUGIOKA, Masahiro TAKEDA, Yusuke TOJO, Rikiya DEGUCHI, Yasuharu KANDA,
Takashi SATO, Takao KOBAYASHI and Yoshio UEMICHI

(原稿受付日 平成18年5月23日 論文受理日 平成18年9月8日)

Abstract

A new method of hydrogen production by mechano-chemical reaction of aluminum (Al) with water was studied. There was a long induction period for hydrogen production by the reaction of Al with water. This induction period was remarkably decreased by the addition of high hardness materials such as SiC, BN and SiO₂. It was concluded that, since the aluminum oxide layer on Al surface was effectively destroyed by addition of high hardness materials, induction period of mechano-chemical reaction of Al with water decreased.

Keywords, Hydrogen production, mechano-chemical reaction, aluminum, water

1 緒言

日本国内のアルミニウム(Al)の需要は鉄について多く、2004年度では435万t⁽¹⁾以上のAlが消費されているが、Alのリサイクル率は消費量の1/3程度である⁽²⁾。新しい水素の製造法として、リサイクルされていない廃棄Alと水酸化ナトリウム(NaOH)との反応が検討されている⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。しかしながら、上記の方法では強塩基性のNaOHを含む排水の処理を行う段階で環境に負荷を与えてしまう。したがって、酸および塩基性溶液を使用しない水素の製造法の開発が必要である。

本研究では、環境に負荷を与えないクリーンな水素エネルギーの製造法として、機械的エネルギーを加えることによって起こるAlと水と

のメカノケミカル反応について検討を行った。さらに、Alと水との反応の誘導期に与える添加物の効果についても検討した。

2 実験

アルミニウムと水とのメカノケミカル反応はFig. 1に示す反応器で行った。本研究で使用したアルミニウム(関東化学)は粉末状(100mesh以下)であり、不純物としてCu 0.05%、Si 0.5%およびFe 0.3%を含んでいる。2gのAl、30mlの蒸留水および全長25mmのテフロン製攪拌子を入れた100mlの平底フラスコをFig. 2に示すパイレックスガラス製閉鎖系装置(太線部体積454ml)に取り付け、反応前に系内を真空排気した。反応はマグネチックスターラーを用いて攪拌することによって行った。なお、反応条件は反応温度25℃、攪拌速度500rpmとした。反応により生成した気体の圧力はマンメーターを用

*¹応用化学科

*²ガラス工作室

いて測定し、圧力は600mmHgを超えるまで測定した。また、反応により生成した気体は閉鎖系装置に接続したガスクロマトグラフ(G.C.; Shimadzu GC-8A (TCD))を用いて純水素であることを確認した。また、Alと水とのメカノケミカル反応に与える添加物の影響を検討する場合は、種々の高硬度物質(炭化ケイ素(SiC), クロム(Cr), 窒化ホウ素(BN), 石英砂(SiO₂), 炭化タングステン(WC))を添加して反応を行った。高硬度物質はすべて粉末状(100mesh以下)を使用した。

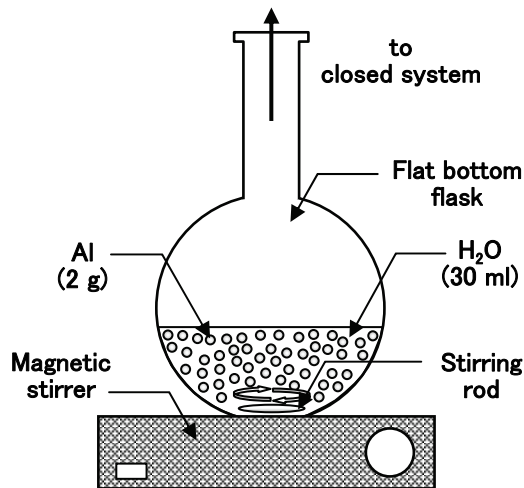


Fig. 1 Reactor for mechano-chemical reaction of aluminum with water.

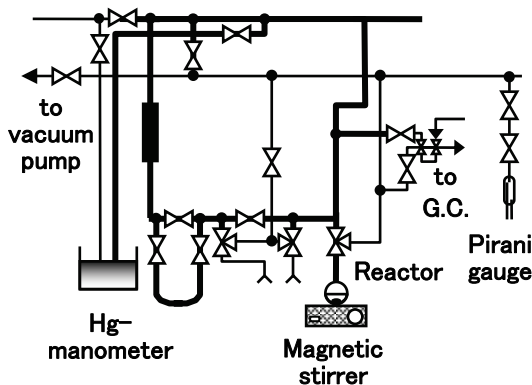


Fig. 2 Closed system for mechano-chemical reaction. The volume of bold line is 454 ml.

3 結果と考察

3.1 アルミニウムと水とのメカノケミカル反応

Alと水とのメカノケミカル反応について検討した結果をFig. 3に示す。Alと水とのメカノケミカル反応では反応後19.5時間までに生成した水素の圧力は非常に少なく、それ以降は著しく

水素が生成していることがわかる。この反応後19.5時間までの水素の圧力変化が少ない直線部分を反応の誘導期と定義する。

次にAlの粒径が水とAlとのメカノケミカル反応による水素生成に与える影響について検討した。この結果をFig. 4に示す。Alの粒径の序列は粒状(9mm) > スポンジ状(8~10 mesh) > 粉末(100mesh以下)である。また、これらのAlを用いた場合の水素生成は粉末 > スポンジ状 > 粒状の順となった。これより、小さい粒径のAlを反応に用いると反応の誘導期は短くなることがわかった。

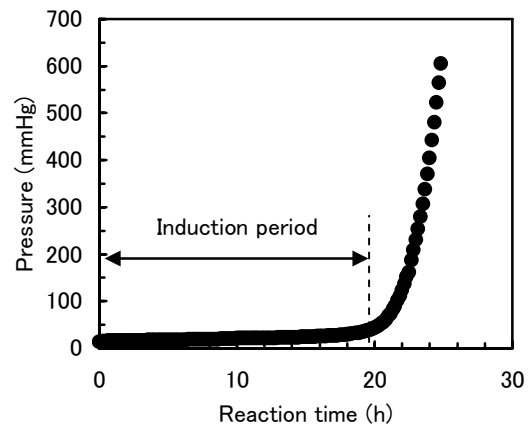


Fig. 3 Hydrogen evolution by mechano-chemical reaction of aluminum and water.

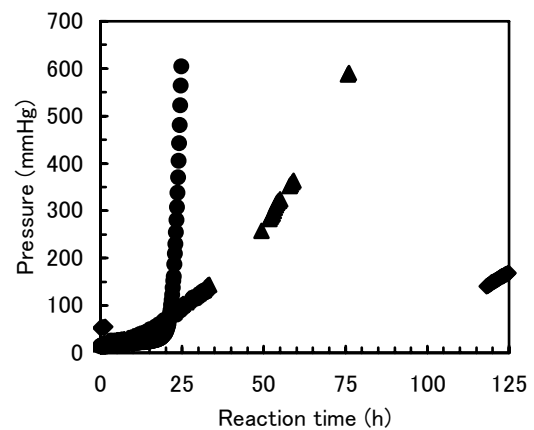


Fig. 4 Effect of aluminum particle size on hydrogen evolution by mechano-chemical reaction of aluminum with water. (●) Powder (< 100 mesh), (▲) Sponge (8-10 mesh), (◆) Grain (9 mm).

Fig. 5に反応前後のAlのXRDパターンを示す。反応前のAlの回折パターン(a)では、Alの結晶構造に由来する回折ピークがみられた。また、Fig. 3 (b)は反応後の固体をろ過により回収し、25°Cで乾燥したサンプルの回折パターンである。これより、反応によってAlの回折ピーク強度は減少するが、水酸化アルミニウム(Al(OH)₃)に帰属

される回折ピークを確認することができた。すなわち、Alと水とのメカノケミカル反応の生成物は水素およびAl(OH)₃であることが明らかとなった。

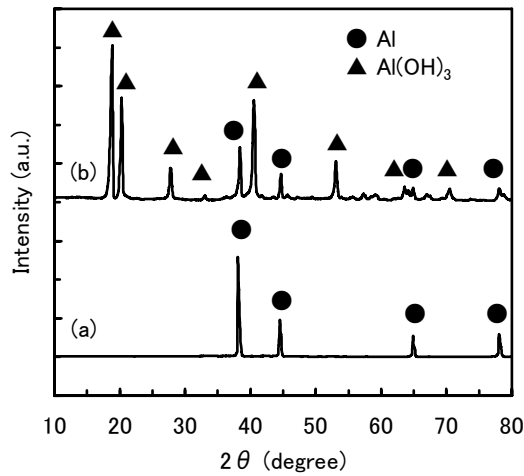


Fig. 5 XRD patterns of aluminum (a) before and (b) after reaction (Solid product was filtered and dried at 25°C).

さらに反応に用いたAlと生成した水素の化学量論的關係について検討した結果、2gのAl粉末から得られた水素は2.46 lであった。これより、反応前のAlと生成した水素(理想気体であると仮定)のモル比はAl : H₂ ≒ 2 : 3となる。以上の結果から、Alと水とのメカノケミカル反応は式(1)のように表せる。



脱気した純水中でのAlの腐食は酸化皮膜に0.1μm程度の孔が生成し、この孔から腐食が進行することが報告されている⁽⁵⁾。これらの結果より、Alと水との反応における誘導期の存在(Fig. 3)は以下のように説明することができる。一般にAlの表面には酸化被膜が存在することが知られている。攪拌によるAl粒子の衝突によってAl粒子表面の酸化被膜が部分的に破壊され、酸化被膜に孔が生成する。また、Al中に不純物として含まれるFeおよびSiは金属間化合物として存在し、表面に存在する金属間化合物周辺の酸化被膜の弱い部分から腐食は進行することが報告されている⁽⁶⁾。本研究で用いたAlにもFeおよびSiが不純物として含まれているため、表面に存在する金属間化合物周辺からAlと水との反応が進行している可能性が考えられる。この酸化被膜に生成した孔または酸化被膜の弱い部分から水分子が粒子内部に入り、Alと反応するため、Alと水との反応では誘導期が存在すると考えられる。したがって、Fig. 6に示すようにAlよりも高硬度の物質を添加することによって効率的にAlの酸化被膜を破壊すること

ができれば、誘導期を短縮することが可能であると考えられる。

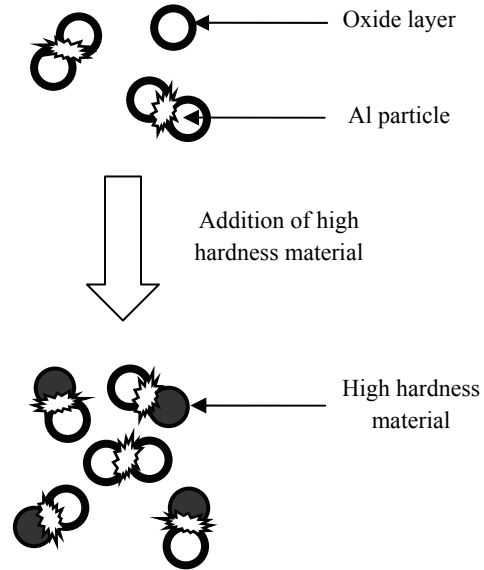


Fig. 6 Promotion of mechano-chemical reaction of aluminum with water by addition of high hardness material.

3.2 アルミニウムと水とのメカノケミカル反応に及ぼす添加物の影響

上記の考えに基づきAlよりも高い硬度を有する物質を添加し、Alと水とのメカノケミカル反応の誘導期に与える影響について検討した。

Table 1に種々の添加物のモース硬度を示す。炭化ケイ素(SiC)、クロム(Cr)、窒化ホウ素(BN)および炭化タングステン(WC)の硬度は9であり、石英砂(SiO₂)は7である。

Table 1 Mohs hardness of various additives.

| Additives | Mohs hardness |
|---------------------------------|---------------|
| Silicone carbide (SiC) | 9 |
| Chrome (Cr) | 9 |
| Boron nitride (BN) | 9 |
| Tungsten carbide (WC) | 9 |
| Quartz sand (SiO ₂) | 7 |
| Aluminum (Al) | 2 |

Fig. 7にAlと水とのメカノケミカル反応の誘導期に与える高硬度物質の添加効果を示す。WCを除く高硬度物質を添加することによって誘導期を短縮することができた。添加物としてWCを用いると未添加の場合よりも反応の誘導期が長くなったのは、WCの添加によってAlとWCが凝集し、攪拌による粒子の衝突が起こらなくなったためであると考えられる。さらにSiO₂の添加による誘導期の短縮効果が他の添加物の場合と比較して低かったのは、SiO₂の硬度が低かったためであると考えられる。また、

Crは環境に対して毒性が強いため、誘導期の短縮に同等の効果があつたSiCの粒径を変化させ、添加物の粒子径がAlと水との反応に与える影響について検討した。

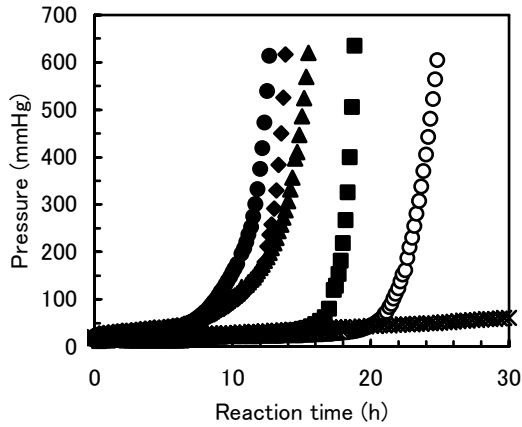


Fig. 7 Effect of addition of various hardness materials (6.0 g) on hydrogen evolution by mechano-chemical reaction of aluminum with water. (○) no addition, (●) SiC, (◆) Cr, (▲) BN, (■) SiO₂, (×) WC.

この結果をFig. 8に示す。SiCの粒子径が大きい#180では誘導期は長くなったが、粒子径の小さい#800、#800+#400の混合物および#400では大幅に誘導期を短縮することができた。このことから、粒子径の小さな添加物を用いることが誘導期の短縮に効果的であることが明らかとなった。さらにSiC(#800)の添加量が反応の誘導期に及ぼす影響について検討した結果をFig. 9に示す。SiCの添加量を増加することによって誘導期は減少し、SiCを8g添加したときに誘導期は最も短くなることがわかった。

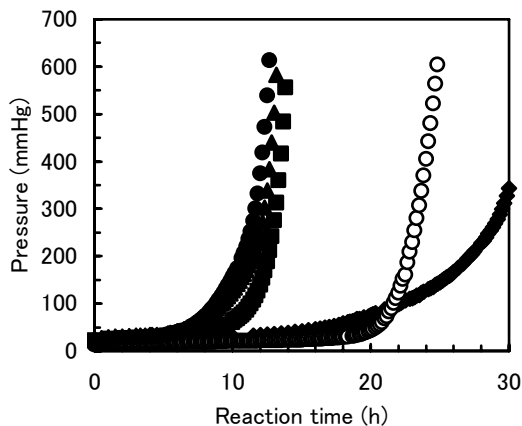


Fig. 8 Effect of particle size of SiC on hydrogen evolution by mechano-chemical reaction of aluminum with water. (○) no addition, (●) #800 (6 g), (▲) #800 (3 g) + #400 (3 g), (■) #400 (6 g), (◆) #180 (6 g).

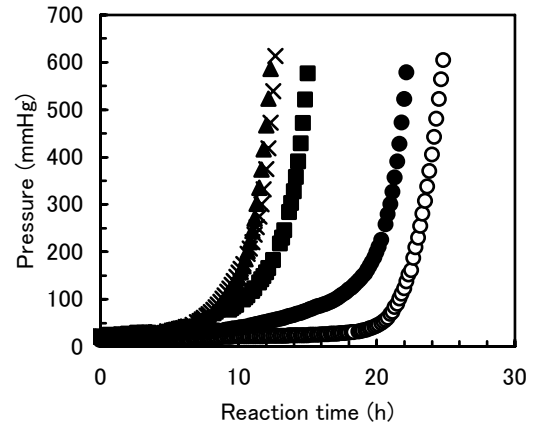


Fig. 9 Effect of the amount of SiC (#800) addition on hydrogen evolution by mechano-chemical reaction of aluminum with water. (○) 0 g, (●) 4 g, (×) 6 g, (▲) 8 g, (■) 10 g.

さらにSiO₂およびBNの最適添加量について検討を行った。その結果をFig. 10およびFig. 11に示す。最適添加量はSiO₂を添加した場合は6g、BNの場合は4gであることがわかった。これより、添加物の種類によって最適な添加量は異なることが明らかとなった。

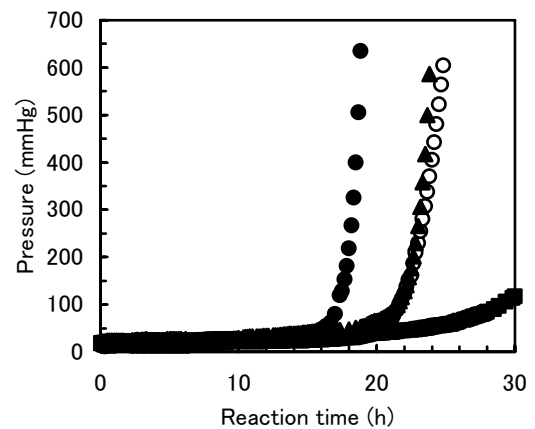


Fig. 10 Effect of the amount of SiO₂ addition on hydrogen evolution by mechano-chemical reaction of aluminum with water. (○) 0 g, (▲) 3 g, (●) 6 g, (■) 8 g.

また、SiC、SiO₂およびBNをそれぞれ最適添加した場合のAlと水とのメカノケミカル反応の結果をFig. 12に示す。これより、添加物の種類による誘導期の短縮効果の序列はBN (4 g) > SiC (8 g) > SiO₂ (6 g)となることが明らかとなった。このように高硬度物質を添加することによってAlと水とのメカノケミカル反応の誘導期を短縮することができたのは、添加物とAlとの衝突が起こることによってAl表面の酸化皮膜の破壊が効率的に進むためであると考えられる。

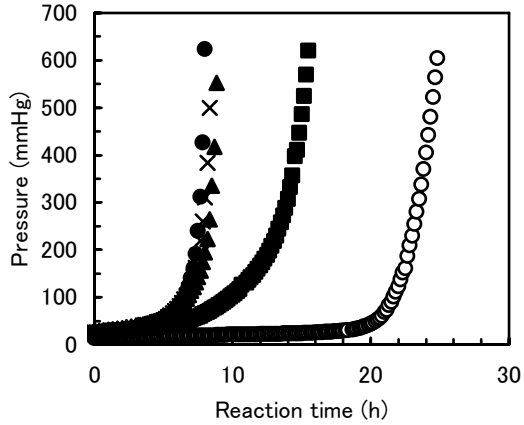


Fig. 11 Effect of the amount of BN addition on hydrogen evolution by mechano-chemical reaction of aluminum with water. (○) 0 g, (▲) 2 g, (×) 3 g, (●) 4 g, (■) 6 g.

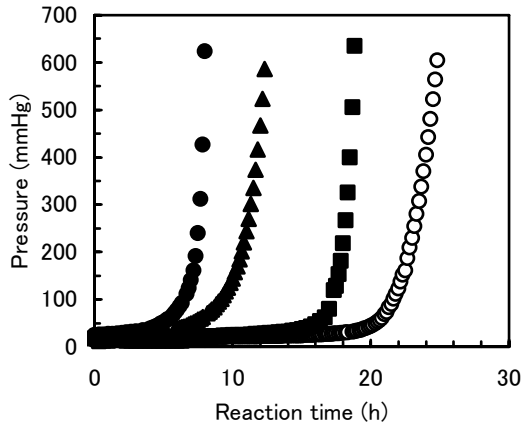


Fig. 12 Effect of hardness material addition on hydrogen evolution by mechano-chemical reaction of aluminum with water. (○) no addition, (●) BN (4 g), (▲) SiC (8 g), (■) SiO₂ (6 g).

4 結言

Alと水とのメカノケミカル反応による水素製造に対して、粒径が小さい高硬度物質を添加することにより水素発生までの誘導期を短縮することができた。添加物にはそれぞれに最適な添加量があり、とくにBNを4g加えることによって最も誘導期を短縮することができた。以上のことから、高硬度物質を添加することにより誘導期を短縮することができたのは、効率的にAlの酸化被膜を破壊できたためであると考えられる。

謝辞

本研究は本学環境科学・防災研究センターの活動の一環として行われたものである。本研究に対して渡辺正夫特任教授より有益な助言を得た。ここに感謝の意を表す。

文献

- (1) (社)日本アルミニウム協会ホームページ <http://www.aluminum.or.jp/>
- (2) 水素利用技術集成—製造、貯蔵、エネルギー利用—エヌ・ティー・エス出版 (2003)
- (3) Y. A. Aleksandrov, E. I. Tsyganova, A. L. Pisarev, *Rus. J. Gen. Chem.*, 73 (2001) 729.
- (4) S. S. Martínez, W. L. Benites, A. A. A. Gallegos, P. J. Sebastián, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 88 (2005) 237.
- (5) 石井勝也, 尾崎良太, 金子賢治, 増田正孝, 軽金属, 56 (2006) 82.
- (6) 世利修美, 星悠樹, 境昌宏, 軽金属, 55 (2005) 175.