

■ 報 文 ■

# アルミニウムの水中分解による水素ガス生成法

## A Method for Generating Hydrogen Gas by Aluminum Dissolution in Water

瀬尾 要\*・西川 誠行\*\*・内藤 和夫\*\*\*

Kanameo Seo Yoshiyuki Nishikawa Kazuo Naitoh

### 1. まえがき

近年、水素製造はそのほとんどが天然ガスおよびナフサからの蒸気改質や、他の化学工程での副産物から得られている。しかし、オイル・ショック以後、有限な化石燃料にかわる無尽蔵で、無公害なエネルギー・メディアとして、いろいろな方法の水分解による水素ガスの生成が注目され始めると共に、水素利用、貯蔵に関して多方面で新しい技術の展開をみた。この水素生成のためのエネルギー源としては、現在太陽エネルギーと原子力発電における夜間余剰電力利用が有望と考えられる。この水素生成法はエネルギーを物質の形に変換し、貯蔵する方法である。しかし、物質としての水素ガス貯蔵にも水素脆性等、解決すべき問題が多々残されているのが現状であるが、これらの問題は、金属をエネルギーの中間貯蔵媒体とした一種のサイクル化学法を電力-水素システムにおいて見出すことによって解決し得ると考えられる。筆者らは、金属からエネルギーを速やかに抽出する方法の一つとして、アルミニウムの表面をアマルガム化することによって、水と容易に反応し水素ガスを生成させ得ることに着目し、生成速度を高めるために種々実験を行ってきた。その結果、アルミニウム表面に塗布する水銀被膜に亜鉛を添加することによって、水に対して極めて高い活性を表わすことを見出した<sup>1, 2)</sup>。

### 2. アルミニウムによるエネルギー貯蔵および抽出

アルミニウムはボーキサイトから膨大な電気エネルギーを使用して製造されているにもかかわらず、新地金および再生地金を含めて、そのほとんどが、自動車、住宅構造関連、家庭・産業用電気製品等に材料として

利用されており、エネルギー貯蔵媒体として利用されていないのが現状であるようである。しかし、図-1に示すようにアルミニウム精練時に余剰電力を利用して粗製金属アルミニウムとして貯蔵しておき、必要に応じて本研究で提案しているアルミニウム-水素サイクルを行わせることによって、いつでも、アルミニウムの水中酸化反応により水素ガスを生成させ、燃料電池により電力に変換可能なエネルギー・システムを成立させることができると考える。この方法では、反応生成物は難溶性のため、回収再利用が容易である。

また、化石燃料の代りに、太陽エネルギー、風力エネルギー、波浪エネルギー等の自然エネルギーによる発生電力を用いて反応生成物を再び金属アルミニウムに還元する場合には、循環型のエネルギー物質固定方式となる。同時に、アルミニウム材料は太陽電池-鉛蓄電池システムなど現在、エネルギー貯蔵性の低いものに代わり得る半永久的なエネルギー貯蔵媒体として活用することも可能であると考えられる。また、反応生成物は上述した以外に微粒子であることから、セラミックス等の原料として直接利用することについても十分検討の余地があると考えられる。ただし、本研究で提案したシステムの特徴は、エネルギー変換効率に

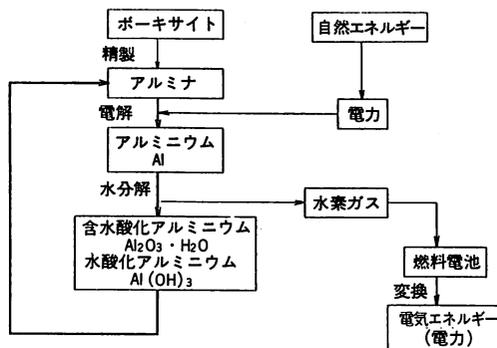


図-1 アルミニウム-水素サイクル

(註) 本研究会第6回研究発表会 (62 / 4 / 23) にて講演  
原稿受理 (62 / 8 / 12)

\* 大阪大学工学部環境工学科

〒565 吹田市山田丘 2-1

\*\* 大阪大学工学部環境工学科文部技官

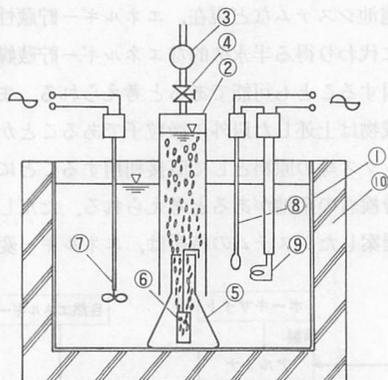
\*\*\* 大阪大学工学部環境工学科教授

おもきを置くものではなく、むしろエネルギーの目減りがほとんどなく、半永久的に貯蔵可能でエネルギー密度の優れたアルミニウムから必要に応じて、いつでもエネルギーを取り出せると言う点にある。

### 3. 実験装置および実験方法

図-2に実験装置の概要を示す。試験片は純度99.9%の高純度アルミニウム板(厚さ $t=1.2, 2.1, 3.0, 5.0, 10.0$  mm)を20mm×50mmの寸法に切断したものをを使用した。試験片表面での水銀またはアマルガム被膜の形成は、塗布被膜厚さに相当する量の水銀またはアマルガムを常温の45% KOH のアルカリ液に入れ、その液中に試験片を5~15分間程度浸漬させて酸化被膜を除去しつつ、アマルガム被膜を形成させた。アマルガム化のための溶質金属としては、アマルガム化が容易なナトリウム、銅、亜鉛、銀、カドミウム、錫および鉛の7種類をとりあげた。実験は次の手順で行った。

- (1) 水槽内水温を所定温度に設定する。
- (2) 排気ポンプで集気筒内の空気を排出させ、筒内を水で充満させる。
- (3) 試験片を懸架した反応フラスコを水槽内に設置する。
- (4) 集気筒内のガスによる水置換量から生成ガスを計測する。



- |                                    |             |
|------------------------------------|-------------|
| ① 断熱恒温水槽 (内容積0.014m <sup>3</sup> ) | ⑥ アルミニウム試験片 |
| ② 水素ガス捕集計量用集気筒                     | ⑦ 水攪拌機      |
| ③ 集気筒排気用ダイヤフラムポンプ                  | ⑧ 温度制御装置    |
| ④ 排気用コック                           | ⑨ 水加熱用ヒーター  |
| ⑤ 水素ガス発生用反応フラスコ                    | ⑩ 水槽断熱材     |

図-2 実験装置

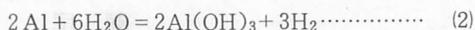
### 4. 水素生成原理

アルミニウムは表面の酸化被膜が酸化反応の内部進行を阻止するため水温100℃以下では水とはほとんど反応しないことは良く知られている。従って、アルミニウムと水を継続的に反応させる方法として、アルミニ

ウムが水銀に溶解することから、アルミニウム表面に水銀被膜を形成させてアマルガムとし、水と直接反応させる方法が考えられる。この反応は次のような組成式で表わされると考えられる。



または



反応の結果として水素ガスを発生し、同時に含水酸化アルミニウムまたは水酸化アルミニウムを生成する。いずれの反応の場合でも3モルの水素ガスが生成される。水銀はアルミニウムを溶解、拡散する媒体として作用すると共に、そこにアルミニウム-水銀電池が形成される。この場合、水銀は水とは直接反応せず、従って消費されない。

### 5. 実験結果とその考察

#### 5.1 反応生成物の分析

反応生成物を、X線回折および走査型電子顕微鏡で分析した。亜鉛アマルガムを試料板表面に塗布し、反応によって得られた反応生成物を常温乾燥し、X線回折を行った結果、反応生成物は団塊状粒子で非晶質の成分を多く持つ、水酸化アルミニウムに近い物質であることが判明した。また同様の反応生成物を、更に1,200℃で3時間加熱処理したものを調べたところ、0.1μm程度の微粒子の集合した1μm位の塊状粒子からなるαアルミナ(α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に転移していることが確認された。図-3に金蒸着法による走査型電子顕微鏡での観察撮影した写真の一例を示す。

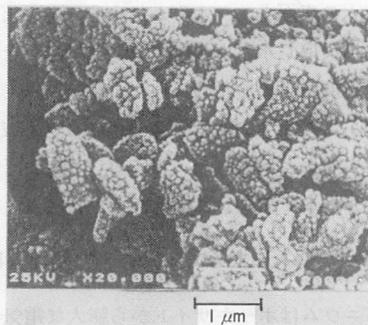


図-3 反応生成物(1,200℃, 3時間熱処理) 倍率×20,000

#### 5.2 水槽温度の水素生成速度に与える影響

図-4に板厚 $t=1.2$  mmの試験片に水銀(膜厚3μm程度)を塗布した場合の一定水温下での水素生成量を反応経過時間との関係で示す。図から反応は極めて安定し持続的であることが分かる。図-5には図-4の結果を

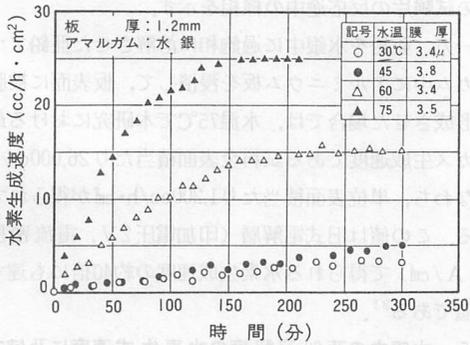


図-4 水銀のみ塗布した場合の水素生成速度

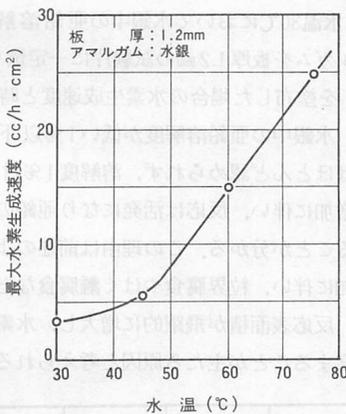


図-5 最大水素生成速度の温度依存性

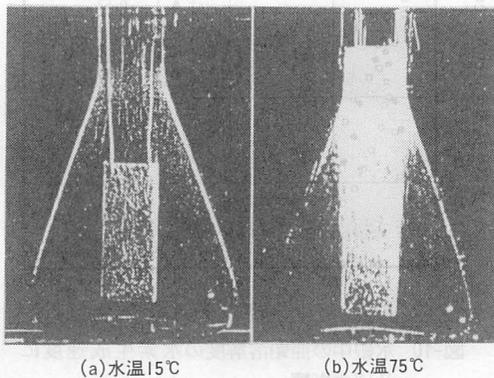


図-6 水素生成中の様相

用いて最大水素生成速度と水温との関係を示す。この結果から、水素生成速度は水温に大きく依存することが示されている。水温70℃における水素生成速度は約22.5 (cc/h・cm<sup>2</sup>)であり、その値は印加電圧約2Vでの旧式電解槽(電流密度0.1A/cm<sup>2</sup>)における生成速度にはほぼ等しい値である<sup>3)</sup>。

反応は塗布した水銀膜がはく離しない限り、反応を持続させ得るが、膜厚が極めて薄い場合や、80℃以上の高温水では、生成水素気泡により水銀被膜が破壊さ

れ脱落するため、反応は停止する。図-6に示す写真は、フラスコ中の水温15℃と75℃における水素生成反応の様相を示したものである。水素生成反応の温度依存性が明らかに示されている。

5.3 塗布膜厚の水素生成速度に与える影響

アルミニウム板表面上に厚い水銀膜を形成させた場合、水銀膜内でかなり激しい流動の起こることが観察できる。この水銀膜中での流動現象は、液中での物質拡散の場合と同様なメカニズムで進行しているものと考えられる。すなわち、分子拡散と対流拡散に相当する二つの物質移動メカニズムが関与し、膜厚が薄い場合には前者が支配的で、膜厚が厚い場合には後者が支配的となることが考えられる。図-7には水素生成速度に及ぼす膜厚の影響に関する実験結果を示し、同一温度条件のもとではガス生成速度と反応の継続性に対して最適膜厚が存在し、膜厚が厚くなるほどガス生成速度は小さな値となるが、安定的であることが分かる。ただし、ある限度以下の膜厚では水温の状況によっては反応停止が認められた。反応水溶液は、アルカリ性を示し pH≒8±0.5で推移するが、水溶液のpH値によるガス生成速度に与える影響は軽微であることが確認された。

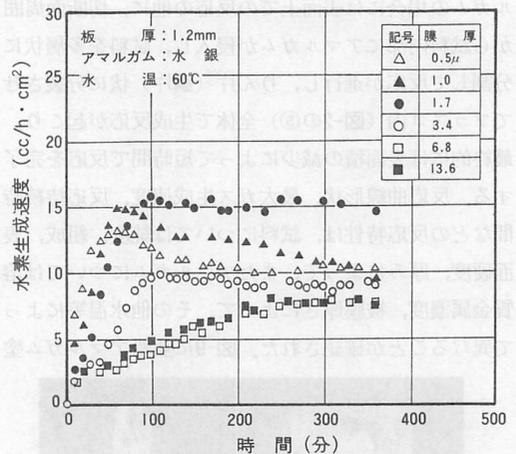


図-7 水素生成速度に及ぼす膜厚の影響

5.4 他種アマルガムによる水素生成速度

Al-Cu, Al-Zn-Mg系合金は、電解液に接触すると粒界腐食、はく離腐食などが発生し易くなることが良く知られている。従って、水銀単体の代りに他種金属アマルガムを用いることによって、ガス生成速度を高めうることが考えられる。この観点から前述の7種類の金属を溶解したアマルガムについて実験を行った。図-8にアルミニウム試験片に、ナトリウムを除

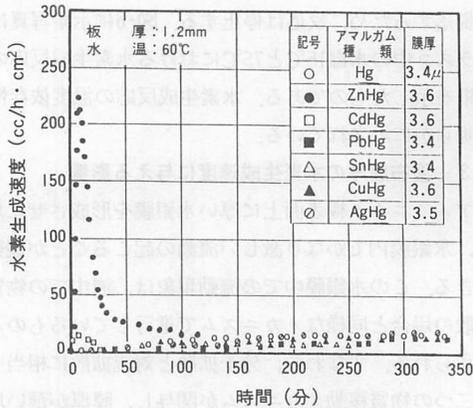
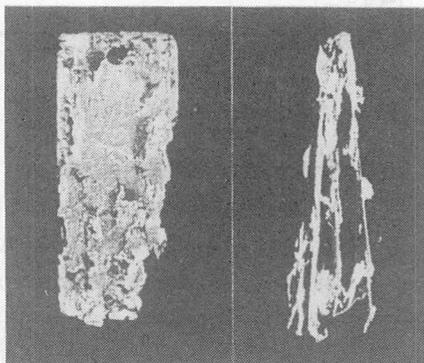


図-8 各アマルガム塗布の場合の水素生成速度

く金属アマルガムを一定量（膜厚3μm程度）塗布した場合の水素生成速度と時間との関係を示す。

その結果、亜鉛アマルガムを除く他種金属アマルガムの場合、水銀単体の生成速度と同等か、もしくは、それ以下であり、亜鉛アマルガムの場合のみが他種金属アマルガムと傾向を異にし、卓越したガス生成速度を示した。水銀単体および亜鉛以外の金属アマルガムの場合には、反応は試料原型を何ら変形することなく、表面全体にわたりほぼ均一に起こる。一方、亜鉛アマルガムの場合には表面上での反応の他に、切断面周囲から試料内部にアマルガムが侵入し、試料を多層状に分割して反応が進行し、りん片（鱗片）状に分割させてフラスコ内（図-2の⑤）全体で生成反応が起こり、最終的には表面積の減少によって短時間で反応を完了する。反応曲線形状、最大ガス生成速度、反応持続時間などの反応特性は、試料については純度、組成、表面硬度、厚みによって、またアマルガムについては溶質金属濃度、被膜厚さによって、その他水温等によって異なることが確認された。図-9に亜鉛アマルガム塗



(a)板の表面状態 (b)板の断面状態

図-9 水素生成反応中の試験片

布の試験片の反応途中の様相を示す。

一方、亜鉛を水銀中に過飽和に溶解させた亜鉛アマルガム中にアルミニウム板を浸漬して、板表面に被膜を形成させた場合では、水温75℃で本研究における最大ガス生成速度である試料全表面積当たり26,000cc/hすなわち、単位表面積当たり1,200cc/h・cm<sup>2</sup>が得られている。この値は旧式電解層（印加電圧2V、電流密度0.1 A/cm<sup>2</sup>）で得られる水素生成速度の約40倍にも達する値である<sup>3)</sup>。

### 5.5 水銀中の亜鉛溶解度の水素生成速度に及ぼす影響

図-10は水温30℃において水銀中の亜鉛溶解度の異なるアマルガムを板厚1.2mmの試験片に一定量（膜厚3μm程度）を塗布した場合の水素生成速度と時間の関係を示す。水銀中の亜鉛溶解度が低い1%以下では亜鉛の影響はほとんど認められず、溶解度1%付近から溶解度の増加に伴い、反応は活発になり亜鉛の影響を強く受けることが分かる。この理由は前述のように、亜鉛の増加に伴い、粒界腐食やしく離腐食などが進行する結果、反応表面積が飛躍的に増大し、水素ガス生成速度が高まることが主たる原因と考えられる。

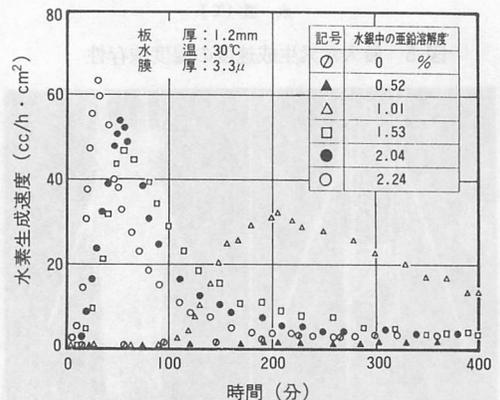


図-10 水銀中の亜鉛溶解度の水素生成速度に及ぼす影響

### 5.6 水素ガス及び水溶液中の水銀濃度

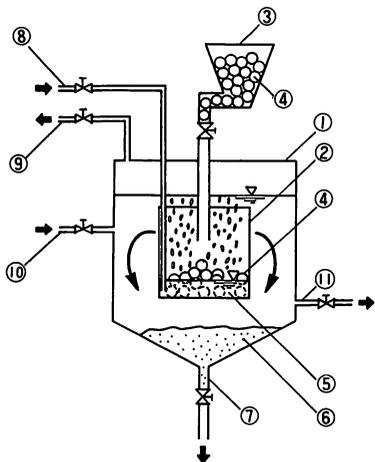
本水素生成法のように、水銀またはアマルガムを使用する場合、水銀膜法による苛性ソーダ製造の場合と同様に、生成水素ガス中への水銀蒸気の混入や水溶液中への水銀の溶解が予想される。本方法によって得られた水素ガスおよび水溶液中の水銀含有濃度を原子吸光装置によって計測した結果、水素ガス中に含まれる水銀濃度は、水温30℃、亜鉛アマルガムを使用した場合には5.4mg/m<sup>3</sup>と水銀膜法による電解工場の実績例<sup>4)</sup>

の0.1~5.6mg/m<sup>3</sup>に近い値を示した。また、水溶液中には前述と同一の条件で92.9ppbの水銀濃度を示した。このようにある程度の水銀蒸気の混入は避けられないが、その除去については、苛性ソーダ製造の分野ですでに技術的に確立されていると言われる水銀除去プロセス(MRGプロセス)によってかなり徹底して除去することが可能であると考えられる。

## 6. 実用化を目的とした実験用反応水槽による水素生成実験

本水素生成法の実用化を図る場合には、長時間にわたる継続的反応、並びにアルミニウム・ペレットの供給、反応生成物の排出、反応水の供給と排出処理およびアマルガムの補給等に関して技術的対応の確立が必要である。一例として図-11のような反応槽を試作し実験を行ってみた。実験方法は70°C程度の高温水を反応槽に入れ、ペレットとアマルガムをあらかじめ入れておく。そこに、アマルガムを塗布したペレットを投入すると、そのペレットで分解反応がやがて生じ、鱗片状となった破片が他のペレット表面に付着したり、あるいはアマルガムに浸漬してあるペレット表面にアマルガムが自然付着するなどして、反応が次第に周囲へ拡大していく。

反応状況を観察しつつ、アマルガム、ペレットの補給、反応生成物の排出および反応水の給水排出を行った結果、反応を約5時間にわたり安定して継続させる



- |                            |               |
|----------------------------|---------------|
| ① 気密型反応外槽                  | ⑥ 反応生成物       |
| ② ペレットおよび触媒収容槽<br>(側面多孔板製) | ⑦ 反応生成物排出用パイプ |
| ③ アルミニウム・ペレット供給<br>用ホッパー   | ⑧ アマルガム補給パイプ  |
| ④ アルミニウム・ペレット<br>アマルガム     | ⑨ 生成水素ガス吐出パイプ |
|                            | ⑩ 補給水パイプ      |
|                            | ⑪ 反応水排水パイプ    |

図-11 反応槽概要図

ことができた。また、アルミニウム片は完全に消失し反応槽には反応生成物とアマルガムのみが残ったことが確認された。この反応は発熱反応であることから、反応開始時のみ高温水が必要であるが、一旦、反応が進行すると、水温は比較的高く維持できることから、以後、反応を持続させるために最早、高温水を必要としない。

## 7. 経済性および本技術の応用

ここで提案しているシステムを用いた場合の発電コストについては、現在市販されているアルミニウムを用いて本方法により燃料電池(変換効率0.8~0.9と仮定)を作動させた場合の発電コストは設備費を別にすれば、57~68円/kWh程度となり、他の自然エネルギーを利用した場合の発電コストと比較してもっとも安価となると考えられる。この値は現在エネルギー貯蔵性に大きいシェアを持つ鉛蓄電池による充電から放電までの電力コスト(50~90円/kWh)と比較するとき、それにほぼ匹敵する値となる<sup>5,6,7,8</sup>。

また、本技術の応用については、現在、エネルギー貯蔵技術がまだ開発途上にあることから、例えば、夜間に発生する余剰電力の貯蔵対策、安価な電力の物質固定化によるエネルギー輸入方法、並びに送電損失が大きな問題となる発電所と電力需要地帯がかけ離れた広大な地域での長距離電力輸送に代る代替策等に対して本水素生成法の生かせる可能性があると考えられる。

## 8. 結言

以上述べたように、ここで提案している本システムの応用により、アルミニウムは今までの単なる金属としての用途だけでなく、膨大なエネルギーを包含する一種の半永久的な電力貯蔵物質として取り扱うことができる。また、水素生成に係わる水銀の取り扱いについては、現在、苛性ソーダ製造に対して見られるように、水銀処理技術の発展には目覚ましいものがあり、その処理については、かなり徹底して行われているのであるので、本システムの実用化に際しシステム規模にもよるが、その対策は、十分可能と考えられる。

これまでに、水素製造を目的とした各種プロセスが数多く提案されているが、上述のような状況から、ここに提案する本研究にもとづくアルミニウム利用による水素生成法も水素システムの有効な方法であると考えられる。ここで、実験結果を要約すると次のようになる。

- 1) 水銀単体で被膜を形成したアルミニウム板は、水に対し高い活性を示し、その表面に接する水を容易に分解して、水素ガスを生成する。
- 2) このガス生成反応は、本研究での実験水温範囲では極めて安定的で、表面上で均一に起こり、試料金属のはぼ100%を反応に関与させ得る。
- 3) このガス生成速度は、水温への依存性が大きく、水温70℃におけるその値は旧式電解水槽（水温25℃、印加電圧2V）のものとはほぼ等しい大きさを示す。
- 4) 水銀単体の場合にはガス生成速度と反応の継続性に対して最適膜厚が存在する。
- 5) 他種金属アマルガムを用いた場合のガス生成速度は、亜鉛アマルガムの場合を除き、水銀単体と同等か若しくはそれよりも小さい。
- 6) 亜鉛アマルガムの場合の反応は、水銀単体並びに亜鉛アマルガムを除く他種金属アマルガムを用いたときのものと比較して、ガス生成速度の大きさおよび反応形態において全く異なり、極めて高い活性を示す。
- 7) 亜鉛アマルガムの場合のガス生成速度は、水温以外に亜鉛の水銀中での溶解度、その塗布膜厚および素材であるアルミニウム板の板厚によっても異なる。
- 8) 亜鉛粒子が僅かに析出している過飽和溶解状態のアマルガムを塗布した場合の水温75℃の実験例では、旧式電解槽の水素ガス生成速度の約40倍にも達する1,200cc/h・cm<sup>2</sup>の最大ガス生成速度が得られる。
- 9) 水銀中の亜鉛溶解度により、水素生成速度は強く影響を受け、溶解度が高いほど反応は活発となる。
- 10) 反応生成物は非晶質を多く持つ、団塊状粒子の水

酸化アルミニウムに近い物質であり、また、1,200℃以上に高温加熱したものは、0.1 μm位の微粒子の集合した1 μm程度の塊状粒子からなるα-アルミナに転移することが確認された。

- 11) ここに示したような反応槽の使用により、長時間、安定した反応を行うことができる。
- 12) 本方法による水素ガスおよび反応水溶液中には、通常の苛性ソーダ製造等に見られる程度の水銀が含有される。
- 13) 本方法による生成水素を燃料電池に用いた場合の経済性は概略鉛蓄電池の放電電力単価と同程度であるが、後者に比べて電力の長期貯蔵性において優れていると言える。
- 14) アルミニウムの精練コストのいかんでは価格的に優れた電力貯蔵、水素生成法となり得る可能性がある。

#### 参考文献

- 1) 瀬尾，西川，内藤；アルミニウムの水分解による水素ガス生成に関する研究（第1報），エネルギー・資源研究会，第5回研究発表会講演論文集（1986），173～177。
- 2) 瀬尾，西川，内藤；アルミニウムの水分解による水素ガス生成に関する研究（第2報），エネルギー・資源研究会，第6回研究発表会講演論文集（1987），121～125。
- 3) J. O'M. Bockris, 笛木和雄ほか16名他訳；新エネルギー・システム（1977），技報堂出版。
- 4) 喜多村正次ほか4名；水銀（1977），講談社。
- 5) 電池ハンドブック（1975），電気書院。
- 6) 脇田孝仁；太陽光発電の利用システムの技術開発，Energy, 17巻，11号（1984），26～28。
- 7) 益田善雄；波力発電の研究状況，エネルギー・資源，4巻，3号（1983），61～66。
- 8) 成田浩；自然エネルギーを発電に活かす，Energy, 17巻，7号（1984），57～63。