

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 4 日現在

機関番号：10103

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630437

研究課題名(和文) アルミ合金と水による高圧水素製造に関する研究

研究課題名(英文) Study on High Pressure Hydrogen Production by Aluminum Alloy and Water

研究代表者

東野 和幸 (Higashino, Kazuyuki)

室蘭工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40455704

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はアルミ合金と水による高圧水素製造に関して、アルミ粒子径の影響や高圧水素製造が短時間に可能であること、低温～高温のように可逆的に変化させることにより、水素製造反応を高度に制御できること、製造反応で生成する水酸化アルミを焼成するとアルミナになり、窒化処理により窒化アルミに変換して高温分解しアルミニウムを回収でき、循環が可能であること等を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Following three research programs with respect to high pressure hydrogen production by aluminum (Al) alloy and water (H<sub>2</sub>O) reaction have been performed

Fine Al powder is highly available for production of hydrogen. High pressure hydrogen are possible by use of Al alloy-water reactions. Control of hydrogen production in Al-H<sub>2</sub>O system is possible by changing the reaction temperature at low temperature-high temperature cycles. Cycle of hydrogen production is possible by changing aluminum hydroxide (Al(OH)<sub>3</sub>) and/or alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) into aluminum nitride (AlN). The thermal decomposition of AlN into Al metal at considerable high temperature is also available.

研究分野：エネルギー工学，水素エネルギー

キーワード：アルミニウム アルミニウム合金 アルミ 水反応 高圧水素製造 アルミ・水反応制御 窒化  
アルミ合成 窒化アルミ分解 アルミ 水系サイクル化

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 水素は21世紀のクリーンエネルギーとして極めて重要なものである。水素は地球上には単独の資源としてはほとんど存在しないが、水の形で大量に存在する。代表的な水素製造法は金属触媒を用いて、化石資源（メタン、石油、石炭等）と水との水蒸気改質反応による水素製造が古くから行われているが、この方法による水素製造では地球温暖化の原因となる炭酸ガスが多量に副生する。

(2) 水素製造反応過程で炭酸ガスが副生しない水素製造技術として、水の電気分解による水素製造が開発されてきた。しかし、水の電気分解による水素製造では電力を得る過程で火力発電所からは大量の炭酸ガスが生成し、原子力発電所からの電力では放射性廃棄物が副生する等の問題点がある。一方、近年、太陽光に含まれている可視光線での水分解研究がなされているが、その技術が実用化するまでにはさらに長い年月を要する等の問題点がある。

### 2. 研究の目的

(1) 現在、地球上で多量に使用されているアルミニウム（廃棄アルミニウムも含む）とアルカリ水溶液との反応による水素製造技術の開発が行われている。しかし、この方法では水素製造後のアルカリ性廃液の処理に多額の費用が必要であり、地球環境にも優しい水素製造法ではない。

(2) 本研究ではアルミニウム（含む廃アルミニウム）と水のみでの反応で水素製造を行う新技術の開発を目的としている。すなわち、この方法による水素製造ではアルカリ性廃棄物、有害廃液等は全く副生せず、極めて地球環境に優しい水素製造技術である。

(3) アルミニウム—水系での一定温度での水素製造は、水素生成反応が開始すると途中で反応を停止させ、反応を制御することは極めて難しい。しかし、本研究では水素生成反応での反応温度を可逆的に変化させる等の手法を用いて、アルミ—水系水素製造の制御技術の開発を行う。

(4) アルミニウム—水系水素製造において、生成した水酸化アルミあるいはこれを焼成して生成したアルミナは地上では廃棄される。しかし、宇宙空間では生成アルミナ( $Al_2O_3$ )を再び金属アルミに戻して再び水素製造することが望まれるが、アルミナの直接熱分解には数万度の高温が必要であり極めて困難である。本研究ではアルミナをアルミナよりも低温で分解する窒化アルミ(AIN)に変換して分解し金属アルミを回収するアルミ—アルミニウム循環系の基礎研究を行なう。すなわち、アルミナを再び金属アルミニウムに変換して再利用するアルミ—水系循環に関する研究も行なう。この技術開発は将来的には宇宙空間等での閉鎖環境系では重要なものになる。

### 3. 研究の方法

#### (1) アルミ—水系高圧水素製造開発

アルミニウムと水との反応には金属製高圧反応装置（オートクレーブ）を使用する。開放系で生成した水素は水上置換法で捕集し反応時間ごとに水素量を測定する。アルミ—水系高圧水素製造ではオートクレーブを密閉系にし、高圧装置に設置されている圧力メータで水素圧力を反応時間ごとに測定する。

#### (2) アルミ—水系反応制御法の開発

アルミ—水系反応制御実験ではオートクレーブを使用する。すなわち、アルミ—水系反応における反応温度を可逆的に変化させる。このように反応温度を可逆的に変化させた場合に、水素生成量および水素圧力が反応温度にどのように追従するかを測定する。

#### (3) アルミ—水系反応循環の開発

アルミ—水系循環実験には流通式反応装置を使用する。すなわち、室素流通下において、アルミ—炭素系およびアルミ—炭素—鉄系反応を行い、窒化アルミ(AIN)合成を行なう。生成した窒化アルミ(AIN)の量はX線回折装置(XRD)で測定する。アルミ—水系水素製造では水素製造とともに水酸化アルミニウムが生成するが、これを焼成すればアルミナに変化する。なお、この実験は将来、宇宙空間での宇宙機内において、生成した窒化アルミ(AIN)をアルミニウムと窒素に分解してアルミニウムを再生するためのアルミ—アルミ—アルミの循環系構築のための基礎データを得ることを目的としている。

### 4. 研究成果

#### (1) アルミ—水系高圧水素製造開発

アルミ—水系水素製造ではアルミの粒子径が小さいほど水素製造能力が高いことが判明した。また、アルミ微粒子と水との反応では、反応初期では攪拌と無攪拌実験では水素製造量に大きな差異がないが、反応後期では攪拌する方が無攪拌よりも水素生成量は増加することが明らかになった。図1に温度一定条件下での高圧水素製造実験結果を示す。同図より、アルミ—水系高圧水素製造では反応開始後に高圧水素が得られた。

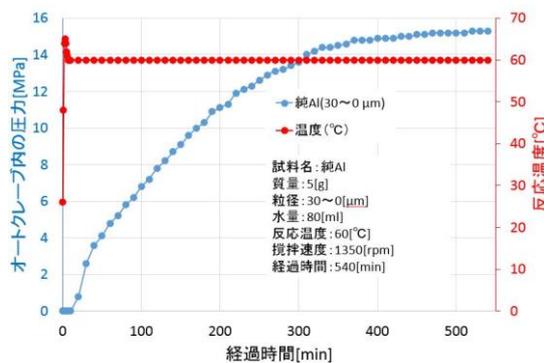


図1 温度一定条件下での高圧水素製造

また、アルミ合金—水系高压水素製造ではアルミ—水系高压水素製造よりも短時間でより高压の水素が得られた。

### (2) アルミ—水系反応制御法の開発

アルミ—水系水素製造において、これまでの研究では水素製造反応を制御することが不可能であった。しかし、本研究により反応温度を低温—高温—低温—高温等のように可逆的に変化させることにより、水素製造量を任意に制御することが可能であることを初めて明らかにした。

図2に純Alを用いた場合の高压水素製造制御実験の結果を示す。

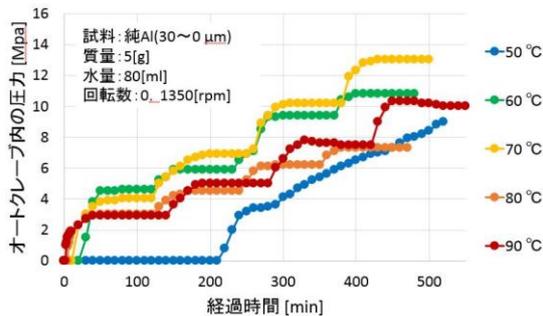
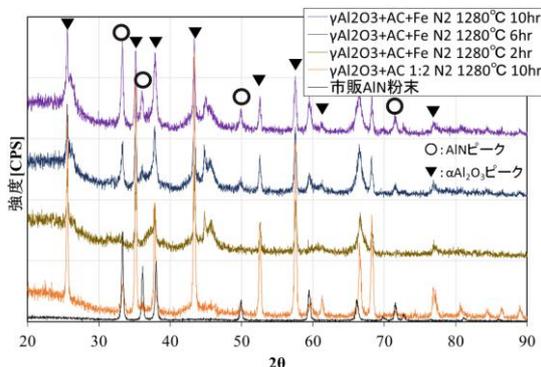


図2 純Alを用いた高压水素製造制御

### (3) アルミ—水系反応循環の開発

本開発ではアルミナを窒化アルミ (AlN) に変換して分解し、金属アルミを回収するアルミ—アルミニウム循環系の基礎研究を行なった。その結果、アルミ—炭素 (C)—窒素 (N<sub>2</sub>) 系およびアルミ—炭素 (C)—鉄 (Fe)—窒素 (N<sub>2</sub>) 系において、比較的低温 (1300 度付近) でアルミナを窒化アルミ (AlN) に変換することができた。また、図3に示すように、アルミ—炭素 (C)—窒素 (N<sub>2</sub>) 系よりもアルミ—炭素 (C)—鉄 (Fe)—窒素 (N<sub>2</sub>) 系の方がより多くの窒化アルミ (AlN) が生成する傾向



が観測された。

図3 アルミ—炭素 (C)—窒素 (N<sub>2</sub>) 系試料とアルミ—炭素 (C)—鉄 (Fe)—窒素 (N<sub>2</sub>) 系試料の XRD 分析による比較

今後の課題はアルミ—炭素 (C)—金属 (M)

—窒素 (N<sub>2</sub>) 系を用いてより多くの窒化アルミ (AlN) を合成するとともに、合成した窒化アルミ (AlN) にアーク放電およびレーザープラズマ等の高エネルギーを照射して、窒化アルミニウム (AlN) を金属アルミニウム (Al) に変換するアルミ—水反応循環系構築が重要である。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

①東野和幸、小野寺英之、杉岡正敏、今井良二、増田井出夫、アルミ—水系水素製造の衛星推進系への応用、室蘭工業大学紀要、査読有、No. 64、2014、pp. 17-22

[学会発表] (計7件)

①小野寺英之、杉岡正敏、今井良二、東野和幸、増田井出夫、アルミ—水反応の衛星推進系への適用、日本航空宇宙学会、第58回宇宙科学技術連合講演会、2014年11月12日、長崎ブリックホール (長崎県、長崎市)

②東野和幸、小野寺英之、今井良二、杉岡正敏、増田井出夫、畑井啓吾、Al/水系反応における水素製造制御法の開発、第15回北海道エネルギー資源環境研究発表会、2015年1月27日、北海道大学 (北海道、札幌市)

③東野和幸、大堀英雄、小野寺英之、杉岡正敏、Al/水反応を利用した水素製造循環に関する研究、第15回北海道エネルギー資源環境研究発表会、2015年1月27日、北海道大学 (北海道、札幌市)

④小野寺英之、今井良二、杉岡正敏、増田井出夫、Al—水系高压水素製造と制御および衛星推進系への応用、日本航空宇宙学会、第59回宇宙科学技術連合講演会、2015年10月8日、鹿児島県民交流センター (鹿児島県、鹿児島市)

⑤小野寺英之、今井良二、杉岡正敏、東野和幸、Al 合金/水反応における水素製造制御法の開発、第16回北海道エネルギー資源環境研究発表会、2016年1月19日、北海道大学 (北海道、札幌市)

⑥大堀英雄、小野寺英之、杉岡正敏、今井良二、東野和幸、Al/水系反応を利用した水素製造循環に関する研究(その2)、第16回北海道エネルギー資源環境研究発表会、2016年1月19日、北海道大学 (北海道、札幌市)

⑦小野寺英之、中田大将、今井良二、杉岡正敏、東野和幸、Al—水系における高压水素製

造の制御法の確立および宇宙機推進系への適用、日本航空宇宙学会北部支部 2016 年講演会、2016 年 3 月 10 日、北海道大学（北海道・札幌市）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

東野和幸（HIGASHINO Kazuyuki）  
室蘭工業大学・工学研究科・教授  
研究者番号：40455704

### (2) 研究分担者

杉岡正敏（SUGIOKA Masatoshi）  
室蘭工業大学・工学研究科・名誉教授  
研究者番号：80001329