

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 6 月 16 日(16.06.2011)

PCT

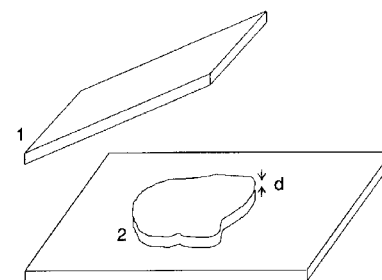
(10) 国際公開番号
WO 2011/070849 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 21/00 (2006.01) C22C 30/04 (2006.01)
C01B 3/08 (2006.01) C22C 30/06 (2006.01)
C22C 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067911
- (22) 国際出願日: 2010 年 10 月 13 日(13.10.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-280498 2009 年 12 月 10 日(10.12.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 梅崎 智典 (UMEZAKI, Tomonori). 徳永 敦之(TOKUNAGA, Nobuyuki).
- (74) 代理人: 橋本 剛, 外(HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番 2 9 号 抜済会ビル S H I G A 内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ALLOY FOR HYDROGEN GENERATION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 水素発生用合金とその製造方法

[図2]



1. 固体材料
2. 溶融金属

1 SOLID MATERIAL
2 MOLTEN METAL

(57) Abstract: Disclosed is an alloy for hydrogen generation, which is produced by a first step wherein a first metal containing aluminum, a second metal containing at least one metal selected from among zinc, magnesium and silicon, and a third metal containing a low melting point metal having a melting point of not more than 230°C are heated to a temperature that is not less than the melting point of aluminum, thereby obtaining a molten alloy that contains the first to third metals, and a second step wherein the molten alloy is brought into contact with a solid material, thereby being cooled and solidified. The alloy for hydrogen generation is easy to handle, and generates hydrogen by merely being brought into contact with water and continues to stably generate a hydrogen gas over a long period of time, thereby achieving improved hydrogen generation efficiency.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/070849 A1



本発明の水素発生用合金は、アルミニウムを含む第1の金属と、亜鉛、マグネシウム、ケイ素から選ばれる少なくとも1種類の金属を含む第2の金属と、融点が 230°C 以下である低融点金属を含む第3の金属と、を、アルミニウムの融点以上の温度に加熱して、第1～第3の金属を含む溶融合金を得る第1のステップと、前記溶融合金を、固体材料に接触させて冷却して固化する第2のステップと、によって製造される。該水素発生用合金は、取り扱いが容易で、水に接触させるだけで水素を発生し、長時間に渡って安定して水素ガスを発生し続け、水素発生効率の向上を図ることができる。

明 細 書

発明の名称 : 水素発生用合金とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水素発生用合金とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、水素を発生させる方法として、(1)天然ガスや石油等の炭化水素を酸素、空気または水蒸気などと高温で反応させる部分酸化法や改質法、(2)水と炭素による熱分解反応を用いる方法、(3)金属を酸に溶解する方法、などが知られている。しかしながら、(1)および(2)の方法では、水素とともにCO等が副生するため、高純度の水素が得られない、(3)の方法では酸を必要とするため取り扱いに難点がある、等の問題がある。

[0003] 上記以外の方法として近年、水を水素源とし、これをアルミニウムと反応させて水素を得る方法が報告されている。アルミニウムは軽量であり、空气中で発火したり、さびたりすることがなく、安定に貯蔵できる。なおかつ、中性の水と反応して水素ガスを発生するという利点がある。しかしアルミニウムは空气中で表面に不動態膜を形成する性質を有するため、常温ではそのまま水と反応し難いという問題がある。

[0004] このような問題を克服するため、特許文献1では、水中にて圧縮バネにて強い力をかけつつ、電動モーターでアルミニウムを磨耗させ、新鮮なアルミニウム金属を露出させて水素を発生する方法が考案されている。

[0005] また特許文献2にあるように、酸性またはアルカリ性の状態にした水をアルミニウムに接触し、水素を取り出す方法も考案されている。

[0006] これに対し、アルミニウムに何らかの化学的・物理的处理を施し、それによって、アルミニウム本来の安定な性質を保持しながら、アルミニウムを水に対し反応活性にする試みが報告されている。

[0007] 例えば特許文献3には、Al-Biの溶融合金を10000℃/secの冷却速度で急速冷却して薄膜を作製すると、該Al-Bi合金薄膜は、水に

対して高い活性を有し、水と継続して反応し水素を発生することが報告されている。

[0008] 特許文献4には、アルミニウム表面に、真空中もしくは不活性ガス雰囲気下で金属酸化物粒子または粉末を焼き付けた焼成複合体が、水との接触により水素ガスを発生させる性能を有することが報告されている。

[0009] 特許文献5には、水と有機溶媒とを含む混合溶媒中で、アルミニウム又はアルミニウム合金を粉砕することで金属材料を得たところ、該金属材料は水との接触によって効率よく水素を発生することが報告されている。

[0010] 特許文献6には、アルミニウム金属の固体を磨いて原子状アルミニウムを露出させ、そこにインジウムまたはガリウムを液状で浸して水素発生用合金を作るという方法が開示されている。

[0011] 特許文献7には大過剰の低融点合金（ガリウム、インジウム等）にAl、Mg、Znの少なくとも一種を拡散させ、水素発生用合金を作る方法が開示されている。

[0012] さらに特許文献8には、Al、Zn、Mgのうちの一種以上を含む第1の金属と、Ga、Cd、In、Sn、Sb、Hg、Pb、Biから選ばれる第2の金属とを、前記第1の金属の融点以上の温度にて溶融して溶融合金を得る第1のステップと、前記第1のステップによって形成された前記溶融合金を水に接触させて、冷却固化すると共に、表面に前記第1の金属に由来する水酸化物を形成した固合金を得る第2のステップと、によって、第1の金属、第2の金属とも水と反応し水素を発生する水素発生用合金が得られることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開2004-123517号公報

特許文献2：特開2005-200283号公報

特許文献3：特公平7-62198号公報

特許文献4：特開2005-162552号公報

特許文献5：特開2007-254256号公報

特許文献6：特開2002-161325号公報

特許文献7：特開2003-12301号公報

特許文献8：国際公開2008/004428号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 上述の先行技術はそれぞれ有用な方法であるが、次のような課題が存在する。

[0015] 特許文献1の方法は、一見して分かる通り、装置が大掛かりである。また、モーターの回転によって常に新鮮なアルミニウム表面を露出させ続けなくてはならず、エネルギー的にも必ずしも有利でない。さらに、水として、水道水は適用できず、純水を用いなければならないという制約もある。

[0016] 特許文献2の方法では、継続的に水素を得るためには、強酸もしくは強塩基性の水溶液が大量に必要なことになる。すなわち、中性の水と穏和な条件で反応するという、アルミニウムの利点を十分に活かすことができない。

[0017] 特許文献3～8の方法は、アルミニウムを中性の水と反応させ、水素を得る方法として有用であるが、その前提となる合金製造プロセスが煩雑である。

[0018] また、特許文献3では、Al-Biの溶融合金を10000°C/sec以上の冷却速度で急速冷却することにより、良好な性能の水素発生用合金を製造しているが、そのためには大掛かりな装置が必要である。しかも、得られるのは薄膜であるから、装置が大掛かりな割りに、得られる合金の量は少なく、取り扱いもやや面倒である。

[0019] 特許文献4の方法では、真空中もしくは不活性ガス雰囲気下で、金属酸化物をアルミ表面に焼き付けるといった煩雑な処理を必要とする。

[0020] 特許文献5の方法は、「水/有機溶媒」混合溶媒中でアルミニウムを微細に粉砕するという、特殊な工程を要する。

[0021] 特許文献6の方法は、固体のアルミニウム基盤を部分的に磨いて原子状ア

ルミニウムを露出させ、それを好ましくは減圧条件下、熔融金属に浸して合金を作るという方法であり、操作が煩雑であり、製造規模が大きくなると、合金作製には長時間を要する。

[0022] 特許文献7の方法は、高価なインジウム、ガリウムを大過剰に要し、アルミニウムは少量であるため、生産効率の上で問題がある。

[0023] 特許文献8の方法は、特定の組成を有する、アルミニウム等の金属の熔融合金を原料とし、これを水と接触させて冷却するだけで、簡便に水素発生用合金を製造できる優れた方法である。用いる水としては水道水で十分であり、得られた水素発生用合金も空気中に保存できる。このようにして作製した合金は、水と接触させるだけで水素発生反応を開始し、長時間にわたって安定して水素ガスを得ることができる。しかしながら、この方法では、熔融合金を水と接触して冷却する工程中に、金属（アルミニウム等）と水との反応（水素発生）の競合が避けられない。このため、冷却完了次第、水素のこれ以上の発生を防止すべく、直ちに合金を水中より引き上げなければならない。この操作は、小規模での合金製造においては問題にはならないが、製造規模が大きくなると、水素ガスが可燃性であることから、操作が煩雑になる懸念がある。

[0024] 以上の通り、アルミニウムを水と反応させて水素を得るための種々な方法がこれまで考案されているが、操作の簡便化という観点からは、なお改善の余地があった。

[0025] そこで本発明は、微細化等の特別な処理を行う必要がなく、安全にしかも高効率で安定して水素ガスを発生し得る水素発生用合金とその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0026] 本発明者らは上記課題に基づいて鋭意検討した結果、アルミニウムを含む第1の金属と、亜鉛、マグネシウムまたはケイ素から選ばれる少なくとも1種類の金属を含む第2の金属と、融点が230℃以下である低融点金属を含む第3の金属を含む「三元系合金」を採用し、これを660℃以上の温度に

加熱して、第1～第3の金属を含む溶融合金を得、前記溶融合金を「固体材料」に接触させて冷却し固化することによって、ごく簡便に、高い水素発生能を有する水素発生用合金（水との反応によって水素を発生する合金）が得られるという知見に到達し、本発明を完成させた。

[0027] すなわち本発明では、アルミニウムを含む第1の金属と、亜鉛、マグネシウムまたはケイ素から選ばれる少なくとも1種類の金属を含む第2の金属と、融点が230℃以下である低融点金属を含む第3の金属と、を、アルミニウムの融点以上の温度に加熱して、第1～第3の金属を含む溶融合金を得る第1のステップと、前記溶融合金を、溶融状態を保ったまま固体材料に接触させて冷却して、固合金を得る第2のステップと、によって製造される、前記固合金によりなる水素発生用合金が提供される。

[0028] また本発明では、アルミニウムを含む第1の金属と、亜鉛、マグネシウムまたはケイ素から選ばれる少なくとも1種類の金属を含む第2の金属と、融点が230℃以下である低融点金属を含む第3の金属と、を、アルミニウムの融点以上の温度に加熱して、溶融合金を得る第1のステップと、前記溶融合金を、溶融状態を保ったまま固体材料に接触させて冷却して、固合金を得る第2のステップと、を含む、前記固合金によりなる水素発生用合金の製造方法が提供される。

[0029] さらに本発明では、上記の水素発生用合金を、水と接触させるステップを含む、水素発生方法が提供される。

[0030] 本発明の水素発生合金は、第1の金属を基準に、第2の金属を0.1質量%以上100質量%以下含有し、第3の金属を0.1質量%以上100質量%以下含有することが好ましい。

[0031] 本発明の水素発生合金では、第3の金属の低融点金属が、スズ、ビスマス、インジウム、ガリウム、鉛、カドミウム、アンチモンのいずれか1つ以上の金属であることが好ましい。

[0032] また、本発明の水素発生用合金の製造方法では、第2のステップにおいて、固体材料が、冷媒に接触し、該冷媒によって冷却された状態で、溶融合金

に接触されることが好ましい。

[0033] 本発明の水素発生用合金は、上述の「第1の金属」「第2の金属」および「第3の金属」を必須とする三元系合金である。当該三元系合金をアルミニウムの融点（常圧条件では660℃である）以上に加熱して溶融させた後、「固体材料」に接触させて冷却するという点に本発明の特徴がある。「溶融合金」と「固体材料」との接触によらず、空気中で放冷したり、或いは、液体窒素を注いで液体によって直接冷却したりしても、得られた固合金の水素発生能は低い（比較例を参照）。逆に「溶融合金」と「固体材料」との接触によって冷却して得た固合金は、水素発生能（具体的にはアルミニウムの利用効率）が飛躍的に増大することが明らかになった。尚、本発明では、「第1の金属」「第2の金属」および「第3の金属」を含む三元系合金を必ず用いなければならない。「第2の金属」または「第3の金属」を欠いた溶融合金を、同様の「固体材料との接触による冷却」に付しても、十分な水素発生能を有する固合金は得られない。

[0034] 上述の通り、本発明によれば、上述の特許文献のような複雑な工程が回避でき、「固体との接触」という、意外にも簡便な操作により、優れた水素発生能を有する水素発生合金を提供することができる。例えば特許文献3のように、極端に急速な冷却も必要でなく、溶融合金をそのまま冷固体材料に接触させれば十分である。また、この冷却操作中に「水」を用いないために、特許文献8に見られた、冷却工程中の水素発生反応の競合も、本発明では懸念する必要がない。本方法で得られる水素発生用合金は、空気中でも安全に貯蔵でき、なおかつこれに水を注ぐだけで速やかに、かつ高いアルミニウム利用効率で水素を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]図1は、Al-Si系状態図（“Silicon and its binary systems”, A. S. Berezhnoi, Consultants Bureau (1960), P. 66から引用）である。

[図2]図2は、溶融合金を平板の固体材料に接触させて冷却する方法を説明する模式図である。

[図3] 図3は、溶融合金を双ロールの固体材料に接触させて冷却する方法を説明する模式図である。

[図4] 図4は、実施例1の水素発生反応終了後に水中に残存した使用済みの合金を回収し、XRD測定した結果である。

[図5] 図5は、実施例1で作成した固合金をSEM観察した結果である。

[図6] 図6は、図5で示した線分A-B間をEDXにより組成分析した結果である。

[図7] 図7は、比較例3で作成した固合金をSEM観察した結果である。

[図8] 図8は、図7で示した線分A-B間をEDXにより組成分析した結果である。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、本発明について、さらに詳細に説明する。

[0037] 本発明の水素発生用合金は、三種類の異なる第1、第2、及び第3の金属（これらをそれぞれ「金属A」、「金属B」、及び「金属C」と呼ぶこともある）を含有する「A-B-C」三元系合金である。「金属A」はアルミニウムを含み、「金属B」は、亜鉛、マグネシウムまたはケイ素から選ばれる少なくとも1種類の金属を含む金属であり、「金属C」は、融点が230℃以下である低融点金属を含む金属である。

[0038] 「金属A」としては、好適にはアルミニウムが単独で用いられるが、他の金属と組み合わせて用いてもよい。

[0039] 「金属B」としては、上記3種類の金属の何れも好適に採用できるが、亜鉛は、比較的少量であっても特に高い効果を発揮するから、亜鉛が特に好ましいものの一つである。上記3種類の金属の何れかと他の金属を組み合わせて用いてもよい。

[0040] 「金属C」としては、融点がスズの融点（230℃）以下である、低融点金属または合金であれば使用可能である。特に、スズ、ビスマス、インジウム、ガリウム、鉛、カドミウム、アンチモンのいずれか1つ以上の金属または2種類以上からなる合金が好ましい。さらには、融点が100℃以下であ

る低融点金属を用いることが、水との反応により発生する単位時間当たりの水素発生速度が上昇するため、より好ましい。中でもスズは、安価である上、少量であっても優れた性能の水素発生用合金を作製できるために、「金属C」としてはスズを含むことが、特に好ましい。但しスズ単独では融点が230℃あるため、融点を下げ、水素発生性能を向上させるために、他の金属も併用し、合金として用いることが好ましい。「Sn-Bi-In」合金はそうした、好適な「金属C」の一例である。例えばこの「Sn-Bi-In合金」の組成として「Snが10～25質量%、Biが40～70質量%、Inが15～40質量%」は好ましいものの1つである。

[0041] 金属A、金属B、金属Cの比率に特別な制限はない。但し、本発明者らは鋭意検討の結果、以下の重要な知見を見出した。

[0042] 本発明の水素発生用合金は、煮沸した水（100℃）と接触させれば、金属A（アルミニウム）のみならず、金属Bとして示したもの（亜鉛、マグネシウム）、金属C（低融点金属）ともども、水と反応し、水素を発生する（これに対し、金属A、金属B、金属Cそれぞれ単独では、煮沸した水と接触しても、容易には水素を発生しない）。そして、「その単一バッチでの水素発生量」にのみ着目するならば、金属A～Cの全てが水と反応する方が有利である。

[0043] しかしながら、とりわけ金属Cは高価な金属であり、一たび水と反応し、高酸化状態になってしまうと、回収、再利用するには負荷がかかる。

[0044] このような状況に鑑み、発明者らは、本発明の組成の三元系合金を「煮沸状態よりは低温である水」と接触させることを試みた。その結果、金属A（アルミニウム）が水と反応して高い効率で水素を発生する一方、金属B、金属Cは未反応のまま、固体としてほぼ全量が残存することが判った。このうち、特に金属C（低融点金属）が未反応（0価金属）のまま残存するという知見は重要である。金属Cは融点が230℃以下であり、特に好ましくは100℃以下の合金が用いられる（実施例を参照）。つまり金属Cは、水素発生工程の終了後、比較的わずかな加熱を行うだけで容易に液体となり、ろ過

、デカンテーション等の物理的な分離手段によって、他の金属から簡単に分離できる。こうして分離した金属Cは、そのまま金属A、金属Bと混合させ、次バッチの水素発生用合金の製造に再利用できる。この方法を採用すれば、最も高価な金属Cを何度もリサイクルでき、金属A（アルミニウム）を選択的に水素発生に消費できる。

[0045] 前記「煮沸状態よりも低温である水」の温度としては、概ね10℃以上90℃以下である。水温が低いと水素発生速度が低く、水温が上がるほど水素発生速度が向上するため、用途に応じて温度を使い分ければよいが、好ましくは20～80℃であり、さらに好ましくは50～70℃である。

[0046] このように本発明の水素発生用合金と「煮沸状態よりも低温である水」とを用いて水素発生反応を行い、金属A（アルミニウム）を選択的に消費し、それ以外の金属（特に金属C）を回収、再利用する場合、発明者らは、金属Aが相対的に多く、金属B、金属Cは比較的少ない特定の組成で、満足のいく水素発生能を得られることを知った。

[0047] 具体的に、金属Bの含有量は、金属Aを基準に0.1質量%以上100質量%以下（すなわち金属Aと同質量以下）であることが好ましい。さらに、金属Bの含有量が金属Aを基準に10質量%を超えてもさらなる水素発生速度の上昇は期待し難いことも判った。これらを考慮すると、金属Bの含有量は、金属Aを基準に、0.1質量%以上10質量%以下であることが特に好ましい。

[0048] 金属Cの含有量（金属Cが複数の金属の合金であるときはその合計量）については、含有量が金属Aに対して0.1質量%以上になると水素発生速度が急激に上昇する傾向が認められる。先述の通り、「煮沸状態よりも低い温度の水」を用いた場合は、低融点金属自体は直接の反応に関与しないため、水素発生用合金の質量当たりの水素発生量は減少するため、含有量は金属Aに対して、0.1質量%以上100質量%以下が好ましく、特に、水素発生用合金質量当りの水素発生効率を考慮すると10質量%以上50質量%以下がより好ましい。

[0049] 以上の事実を総合すると、水素発生反応において、「煮沸状態よりも低い温度の水（通常10～90℃、好ましくは20～80℃、特に好ましくは50～70℃）の水」を用い、なおかつ、金属Aを基準に、金属Bを0.1質量%以上10質量%以下含有し、かつ金属Cを10質量%以上50質量%以下含有する合金を用いることは、高い水素発生能（アルミニウムの利用率）を達成でき、かつ、比較的高価な金属Cを容易にリサイクルできるため、本発明の好ましい態様の1つである。この場合、合金中のアルミニウム成分が水と選択的に反応して水酸化アルミニウムとなる一方で、それ以外の成分は0価金属のまま、系内に残存することとなる。

[0050] なお、上記各組成の合金を「煮沸状態の水（90℃よりも高温の水）」と反応させることを妨げるものではない。この場合は、反応時間にもよるが、金属A（アルミニウム）の他に、金属B、金属Cともに、水と反応し、水素を発生するようになる。但し、この場合も、水と最も反応しやすい（しかも軽量で安価な）金属は金属A（アルミニウム）であるから、金属Aの相対量が多い上記金属組成は、水素発生速度を高める観点から、好ましいと言える。

[0051] 本発明の水素発生用合金は下記の2工程によって作製され、本発明の水素発生用合金の製造方法は下記の2工程を含む。

第1のステップ：アルミニウムを含む第1の金属（金属A）と、亜鉛、マグネシウムまたはケイ素から選ばれる少なくとも1種類の金属を含む第2の金属（金属B）と、融点が230℃以下である低融点金属を含む第3の金属（金属C）と、を、アルミニウムの融点以上の温度に加熱して、第1～第3の金属（金属A～C）を含む溶融合金を得るステップ。

第2のステップ：前記溶融合金を、溶融状態を保ったまま固体材料に接触させて冷却して、水素発生用合金として固合金を得るステップ。

[0052] 本発明の水素発生方法は、第1～第2のステップによって作製した水素発生用合金を、水と接触させる第3のステップを含む。第3のステップの終了後に、回収ステップを施すことにより、少なくとも金属Cを回収することも

できる。

[0053] 以下、「第1のステップ」～「第3のステップ」、「回収ステップ」の順を追って、具体的な実施態様につき説明する。

[0054] まず「第1のステップ」について説明する。

[0055] 「第1のステップ」は、第1、第2、第3の金属を耐熱容器内に導入し、アルミニウムの融点以上に加熱して溶融させる工程である。金属を溶融させる順序としては、其々の金属を別々に加温して溶融後に混合してもよいし、予混合後に溶融してもよい。どちらの順序でも、最終的な水素発生用合金の水素発生能に影響を及ぼさないので、通常は予混合後に溶融することが、簡便で好ましい。

[0056] 加熱処理中の雰囲気は、空気を好ましく採用することができる。不活性ガス（窒素など）を用いることもできるが、そのような特別な雰囲気を設定する必要はない。

[0057] 加熱温度はアルミニウムの融点（ 660°C ）以上が必要である。アルミニウムが十分に融解するまで、加熱を続けることが望ましい。また、続く「第2のステップ」は「第1のステップ」で得た溶融合金を、溶融状態を保ったまま、固体材料に接触させることが大切であるので、 10°C 程度の余裕をみて 670°C 以上に加熱することが好ましい。

[0058] 前述の通り、金属Cの融点は 230°C 以下であり、金属Bのうち、亜鉛の融点は 420°C 、マグネシウムの融点は 650°C であり、何れもアルミニウムよりも低い。従って、 660°C 以上に加熱することで、「A-B-C合金」は全体として液状となる。ケイ素については単体の融点が 1410°C であり、アルミニウムの融点よりも高温であるが、図1に示すように、アルミニウムとケイ素は共晶混合物を形成する。従って、金属Bとしてケイ素を用いた場合であっても、金属Aを基準としてケイ素成分が概ね25質量%以下であるならば 660°C 以上に加熱することで、「A-B-C合金」は全体として液状となる。ケイ素含有量がさらに増加し、ある温度においてケイ素の液相線濃度を越えた場合に限り、ケイ素成分は全量が溶融せずに一部析出した

状態をとる。析出した形態であっても合金そのものの性能が低下することはないが、続く「第2のステップ」における固化工程において、成形性の面から不都合が生じることがあるため、加熱温度はケイ素の液相線以上の温度とすることが望ましい。

[0059] 加熱温度の上限については特に限定されることはないが、あまり高温にしてもメリットはないので、加熱設備の能力の観点から1300℃以下であることが好ましく、1100℃以下であることがより好ましい。金属Bとして亜鉛を用いる場合には、亜鉛の沸点（907℃）以下であれば、亜鉛成分の揮発を抑制することができることから、設備の負荷が低減でき、好ましい。

[0060] 第1のステップで加熱して得た熔融金属は、各成分を十分混ざり合わせれば、均質な溶融合金になるので、攪拌等によって均質な状態にした上で、続く第2のステップに供することが好ましい。

[0061] 次に「第2のステップ」について説明する。

[0062] 「第2のステップ」は、「第1のステップ」で得た溶融合金を、熔融状態を保ったまま固体材料に接触させて冷却し、固合金を得る工程である。

[0063] 本ステップは、「溶融合金の熔融状態を保ったままで固体材料に接触する」ことが、優れた水素発生能を持つ合金を製造する上で重要である。すなわち、「第1のステップ」によって得た溶融合金を直ちに（冷却されるより前に）「第2のステップ」に供することが好ましい。そして固体材料の持つ冷却熱を速やかに溶融合金に行き渡らせ、溶融合金を冷却することが好ましい。溶融合金を、例えば空気中で放冷させたり、或いは、低温とはいえ、液体窒素をかけたりする方法で固化させた場合、本来の水素発生能が得られなくなるが、これは、冷却速度が十分でなく、あるいは冷却効果が合金内で不均一となって、第2、第3の成分が固化中に相分離するためと推測している。但し、本ステップでは、例えば特許文献3ほど高い冷却速度を必要としないため、大掛かりな冷却機構を備えたり、固合金を極度に薄膜化させたりする必要はない。

[0064] 本ステップにおける、固体材料との接触方法としては、熔融金属を固体材

料に接触させ、固体材料に荷重をかける方法が挙げられる。具体的には、図 2 に示すように熔融金属上に固体材料の平板を接触させ圧縮し、固化させることで良好な水素発生能を有する水素発生用合金を得ることができる。工業的な量産プロセスを想定した場合には、図 3 に示すように熔融金属の入った容器から、熔融金属を流し出し、双ロール（固体材料）にて圧縮することで、熔融金属を固化させる方法が、望ましいものとして挙げられる。

[0065] 固体材料の温度としては、固体材料の温度は通常 100℃以下であり、50℃以下であることが好ましく、25℃以下であることがより好ましい。これらの固体材料が熔融金属と接触することで、溶融合金の持つ熱が固体材料に移るが、この冷却工程の間、固体材料の温度が前記温度範囲を安定的に保つことが好ましい。例えば後述の「氷水」に接触させた固体材料の場合、0℃付近に安定して維持でき、特に好ましい。

[0066] 固体材料の温度をこのように低く保つためには、固体材料を冷媒に接触させる方法が有効である。例えば図 2 に示す装置では、「溶融合金に接する固体材料の面」の反対側を、水、氷水、ドライアイス、ドライアイスに接触させたアセトン、冷エチレングリコール、冷ブライン、液体窒素などと接触させることにより、常に固体材料を低温に維持することができる。また図 3 に示す装置では、双ロールの内部（すなわち、溶融合金に接触する面の反対側）に、連続的もしくは断続的に前記冷媒を流通させることによって、常に低温に維持した双ロールを熔融金属に接触させることが可能である。

[0067] 特に大量規模で合金を製造する場合には、氷水もしくはそれ以下の温度の冷媒を用いると、安定的に、優れた性能の水素発生用合金を製造できる。用いる冷媒の種類は、装置の特性に応じて当業者の知識によって適宜定めることができる。

[0068] 以上のことから、固体材料の温度としては概ね−196℃（液体窒素の温度）以上、100℃以下ということになる。

[0069] 優れた水素発生能を確保するためには、固体材料によるすみやかな冷却を行うことが望ましく、具体的には、図 2、図 3 において、荷重をかけた後の

溶融合金の厚み（荷重方向の溶融金属の厚み：図中の「d」）は、冷却熱を速やかに溶融合金内に浸透させるために、10 mm以内とすることが好ましく、5 mm以内とすることは一層好ましい。厚みの下限は特に制限がないが、あまり大きな荷重をかけ、厚みを小さくしても水素発生能のさらなる向上にはつながりにくいため、通常0.1 mm以上であり、0.5 mm以上であることはより好ましい。

[0070] なお、図3においては、冷却効果を高めるために、複数の双ロールを設定することも可能である。但し、双ロールの回転速度を下げ、内部に流通させる冷媒の温度を下げ、又は双ロールから溶融合金にかかる荷重を上げる（その分、図中の「d」は小さくなる）ことによっても、冷却効果を高めることが可能である。合金製造プロセスの規模等に応じて、それぞれの工夫を適宜組み合わせればよい。

[0071] 固体材料の材質は、溶融金属の温度（第1のステップにおける加熱温度）以上の融点をもつものであれば特に限定されることはないが、溶融金属を速やかに固化させるためには10 W/mK以上の熱伝導率を持つものを用いることが望ましい。具体的な材料としては熱伝導率の観点から金属材料が好ましく、鉄、銅、ステンレス鋼などが挙げられるが、中でも高温でも化学的に安定で、耐久性のあるステンレス鋼が特に好ましい。

[0072] 冷却時の雰囲気は第1のステップと同様に空気中であってもよい。

[0073] 以上の方法にて得られた水素発生用合金は、乾燥した空気中であれば、水素発生能を損なうことなく安定して保存することが可能である。一方、湿度の高い雰囲気中で長期間保存すると、水分と反応し、水素ガスを発生することがあるため、その後の水素発生プロセスにおける、合金質量当りの水素発生量が低下することがある。したがって湿度の高い空気中にあまり長時間保存することは好ましくない。

[0074] 続いて「第3のステップ」について説明する。

[0075] 「第3のステップ」は、第2のステップにより作製した水素発生用合金を水と反応させることにより、水素ガスを発生させる工程である。使用する水

の種類については特に制限がなく、超純水を用いても、水道水を用いても、その水素発生挙動には顕著の相違がない。よって実際は水道水、工業用の上水を用いることが、経済的な観点から好ましい。

[0076] 接触させる水の温度は 0°C 以上 100°C 以下の任意の温度であっても構わないが、前述のとおり、通常 $10\sim 90^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $50\sim 70^{\circ}\text{C}$ である。特に $50\sim 70^{\circ}\text{C}$ という温度を採用することは、速い速度で水素ガスを得ることを可能にし、なおかつ金属BやCの反応を安定的に抑制できるために、好ましい。

[0077] これらの温度範囲の場合、金属A（アルミニウム）は水と良好な反応性を示すのと対照的に、金属Bと金属Cは、水と事実上反応せず、0価の金属のまま維持される。このことは第3工程終了後の回収合金のXRDチャートにおいて、金属酸化物としては水酸化アルミニウムに帰属するピークのみが検出され、他の金属成分については酸化物あるいは水酸化物を示すピークが認められなかった。（図4を参照）。このように、金属A（アルミニウム）だけを選択的に反応させるような条件で「第3のステップ」を実施した場合には、とりわけ、高価な「金属C」を水素発生工程終了後に回収して、還元処理なしで再利用することが可能となるため、特に好ましい。

[0078] 添加する水分量に関しては、水素発生用合金中のアルミニウム含有量に対して反応当量以上であればよい。本合金を燃料電池用の水素源として想定した場合には、合金と水の合計質量当たりから発生する総水素発生量が多ければ多いほどよいことから、水素発生用合金中のアルミニウム含有量に対して1～5反応当量であることが好ましい。水の量が1反応当量前後の場合は、水の容量は比較的少ないこととなるため、反応熱に対して水の温度を制御するために、適宜冷却したり、水の添加速度を調整したりすることが好ましい場合もある。

[0079] 水の量が1反応当量未満であっても水素発生を行うことは可能であるが、0.7反応当量、とりわけ0.5反応当量を下回るとアルミニウムの有効利用率が低下するため、好ましくない。一方で、生産効率にこだわらない場合

（例えば小規模の装置の場合）には、上記よりも大過剰の水（例えば、１００反応当量、１０００反応当量）を用いることは妨げられない。

[0080] 「第３のステップ」に供する固合金としては、「第２のステップ（冷却工程）」で得た固合金の塊をそのまま用いることも可能である。但し、事前に固合金を一定の粒度に粉砕して使用する方が、水素の発生が安定するため、好ましい。

[0081] 最後に、任意ステップである「回収ステップ」について説明する。「回収ステップ」とは、「第３のステップ」終了後、水中に残存した合金を回収する工程のことをいう。

[0082] 既に述べたように、「第３のステップ」において沸騰水（１００℃）を用いた場合、金属Ａ（アルミニウム）の他に、金属Ｂ、Ｃも、少なくとも一部は水と反応するため、回収された金属Ａ、Ｂ、Ｃはいずれも水酸化物等に変換しており、次のバッチの合金作製に使用するためには、還元処理が必要である。

[0083] これに対し、「第３のステップ」で「沸騰水よりも低い温度の水」を使用した場合には、前述のように、金属Ｂ、Ｃは未反応の０価金属として残存する。このため、例えば融点差を用いて、これら０価金属を、反応生成物の水酸化アルミニウムから分離させることができる。特に、金属Ｃは沸点が２３０℃以下の合金であるから、比較的僅かな加熱を行うだけで液状になる。液体になった金属Ｃはろ過、もしくはデカンテーション等、常用の手段に付すことによって、未反応の状態のまま容易に回収でき、次バッチの合金作製に再利用できる。このため、「回収ステップ」を行うと、本発明の目的を一層好ましく達成できる。

[0084] 以上述べたことを総合すると、第３のステップの水として、１０～９０℃の水を用いることによって、第３のステップにおいて、実質的にアルミニウムのみを選択的に水と反応させ、なおかつ、第３のステップ終了後に、水中に残存した、使用済みの金属固体を回収し、該金属固体の中から、少なくとも金属Ｃを回収するステップを行うことは、高価な金属Ｃを繰り返し再利用

できるという点で、特に好ましい実施態様として挙げられる。とりわけ、この実施態様において、金属Aを基準に、金属Bを0.1質量%以上10質量%以下含有し、かつ金属Cを10質量%以上50質量%以下含有する合金を用いることは、上の利点に加えて、高い水素発生能（アルミニウムの利用率）を達成できるという点で、一層好ましい。

実施例

[0085] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

[0086] [実施例1]

5.0gのアルミニウムに対し0.1gの亜鉛を黒鉛坩堝内で混合し、750℃に加温した電気炉内で熔融させた。その後、熔融したアルミニウム-亜鉛混合物の中にSn-Bi-In系低融点合金（Sn：17.3質量%、Bi：57.5質量%、In：25.2質量%；融点78.8℃）2.0gを導入し、黒鉛棒で攪拌した。その後、熔融した混合物をアルミナ製のプレート上に流しこんだ後に液体窒素により冷却させたステンレス製のプレートにより圧縮し、冷却した（図2を参照）。このように圧縮することにより、厚さ2～3mmの固合金の塊を得た。その後、凝固した合金を60℃の水道水20mlに投入し、水素発生速度を測定した。

[0087] その結果、反応開始から5分後の水素発生速度はアルミニウム1gあたり49.1cc/minであった（開始時から5分間の全水素発生量を反応時間（5分間）で除した値。0℃、1気圧換算。以下、本明細書で同じ）。反応開始から48時間経過後の水素発生反応による水素ガスの発生量は5.77NL（NLとは、0℃、1気圧に換算したリットル数をいう。以下、本明細書において同じ。）であった。水素発生量から算出されるアルミニウムの利用効率は93%であった。合金の質量当たりの水素発生量は0.81NLであった。

[0088] 水素発生終了後、水中に沈んだ固体を回収し、均一化した上でX線回折測定を測定した。この結果を図4に示す。このように水酸化アルミニウムに帰

属するピーク及び金属スズ、金属インジウムの回折ピークが観測されたが、アルミニウム以外の金属と酸素の結合を示すピークは観測されなかった。すなわちA1が選択的に水と反応したことが判った。

[0089] [実施例2]

5.0gのアルミニウムに対し0.01gの亜鉛を黒鉛坩堝内で混合し、750℃に加温した電気炉内で溶融させた。その後、溶融したアルミニウム-亜鉛混合物の中にSn-Bi-In系低融点合金(Sn:17.3質量%、Bi:57.5質量%、In:25.2質量%;融点78.8℃)2.0gを導入し、黒鉛棒で攪拌した。その後、溶融した混合物をアルミナ製のプレート上に流しこんだ後に液体窒素により冷却させた直径2インチ、厚さ1cmのステンレス製のプレートにより圧縮し、冷却した。このように圧縮することにより、厚さ2~3mmの固化合金の塊を得た。その後、凝固した合金を60℃の水道水20mlに投入し、水素発生速度を測定した。

[0090] その結果、反応開始から5分後の水素発生速度はアルミニウム1gあたり10.1cc/minであった。反応開始から48時間経過後の水素発生反応による水素ガスの発生量は5.29NLであった。水素ガス発生量から算出されるアルミニウムの利用効率は85%であった。合金の質量当たりの水素発生量は0.75NLであった。本実施例では、金属B(亜鉛)が、金属A(アルミニウム)の0.2質量%という少量である。このためアルミニウムの利用効率は、実施例1よりも若干下回っているが、それでも85%という高水準を保っている。

[0091] [実施例3]

5.0gのアルミニウムに対し0.1gの亜鉛を黒鉛坩堝内で混合し、750℃に加温した電気炉内で溶融させた。その後、溶融したアルミニウム-亜鉛混合物の中にSn-Bi-In系低融点合金(Sn:17.3質量%、Bi:57.5質量%、In:25.2質量%;融点78.8℃)2.0gを導入し、黒鉛棒で攪拌した。その後、溶融した混合物をアルミナ製のプレート上に流しこんだ後に100gの氷水(0℃)により冷却させた直径2イ

ンチ、厚さ1 cmのステンレス製のプレートにより圧縮し、冷却した。このように圧縮することにより、厚さ2～3 mmの固合金の塊を得た。その後、凝固した合金を60℃の水道水20 mlに投入し、水素発生速度を測定した。

[0092] その結果、反応開始から5分後の水素発生速度はアルミニウム1 gあたり40.8 cc/min.であった。反応開始から48時間経過後の水素発生反応による水素ガスの発生量は5.60 NLであった。水素ガス発生量から算出されるアルミニウムの利用効率は90%であった。合金の質量当たりの水素発生量は0.79 NLであった。本実施例では、固体材料の温度は0℃であり、他の実施例（液体窒素による冷却）に比べて高い温度である。しかし90%という利用効率を保っており、工業的な実施の観点から特に好ましい態様の1つと言える。

[0093] [実施例4]

5.0 gのアルミニウムに対し0.1 gの亜鉛を黒鉛坩堝内で混合し、750℃に加温した電気炉内で溶融させた。その後、溶融したアルミニウム－亜鉛混合物の中にSn－Bi－In系低融点合金（Sn：17.3質量%、Bi：57.5質量%、In：25.2質量%；融点78.8℃）2.0 gを導入し、黒鉛棒で攪拌した。その後、溶融した混合物をアルミナ製のプレート上に流しこんだ後に液体窒素により冷却させた直径2インチ、厚さ1 cm銅製のプレートにより圧縮し、冷却した。このように圧縮することにより、厚さ2～3 mmの固合金の塊を得た。その後、凝固した合金を60℃の水道水20 mlに投入し、水素発生速度を測定した。

[0094] その結果、反応開始から5分後の水素発生速度はアルミニウム1 gあたり51.3 cc/min.であった。反応開始から48時間経過後の水素発生反応による水素ガスの発生量は5.84 NLであった。水素発生量から算出されるアルミニウムの利用効率は94%であった。合金の質量当たりの水素発生量は0.82 NLであった。本実施例では、冷却用のプレートとしてステンレス鋼の代わりに銅製のプレートを用いている。得られたアルミニウム

利用効率は、実施例 1 と同等の高い水準であり、冷却用の固体材料の材質は、水素発生用合金の性能には影響を及ぼしていないことが判る。

[0095] [実施例 5]

5. 0 g のアルミニウムに対し 0. 1 g のマグネシウムを黒鉛坩堝内で混合し、750℃に加温した電気炉内で溶融させた。その後、溶融したアルミニウム－亜鉛混合物の中に Sn－Bi－In 系低融点合金（Sn：17. 3 質量%、Bi：57. 5 質量%、In：25. 2 質量%；融点 78. 8℃）2. 0 g を導入し、黒鉛棒で攪拌した。その後、溶融した混合物をアルミナ製のプレート上に流しこんだ後に液体窒素により冷却させた直径 2 インチ、厚さ 1 cm のステンレス製のプレートにより圧縮し、冷却した。このように圧縮することにより、厚さ 2～3 mm の固合金の塊を得た。その後、凝固した合金を 60℃の水道水 20 ml に投入し、水素発生速度を測定した。

[0096] その結果、反応開始から 5 分後の水素発生速度はアルミニウム 1 g あたり 33. 2 cc/min. であった。反応開始から 48 時間経過後の水素発生反応による水素ガスの発生量は 5. 21 NL であった。水素発生量から算出されるアルミニウムの利用効率は 84% であった。合金の質量当たりの水素発生量は 0. 73 NL であった。本実施例では、金属 B を亜鉛からマグネシウムに代えているが、アルミニウムの利用効率は 84% と、高い水準を保っている。

[0097] [実施例 6]

5. 0 g のアルミニウムに対し 0. 1 g のケイ素を黒鉛坩堝内で混合し、1000℃に加温した電気炉内で溶融させた。その後、溶融したアルミニウム－亜鉛混合物の中に Sn－Bi－In 系低融点合金（Sn：17. 3 質量%、Bi：57. 5 質量%、In：25. 2 質量%；融点 78. 8℃）2. 0 g を導入し、黒鉛棒で攪拌した。その後、溶融した混合物をアルミナ製のプレート上に流しこんだ後に液体窒素により冷却させた直径 2 インチ、厚さ 1 cm のステンレス製のプレートにより圧縮し、冷却した。このように圧縮することにより、厚さ 2～3 mm の固合金の塊を得た。その後、凝固した

合金を60℃の水道水20mlに投入し、水素発生速度を測定した。

[0098] その結果、反応開始から5分後の水素発生速度はアルミニウム1gあたり19.8cc/min.であった。反応開始から48時間経過後の水素発生反応による水素ガスの発生量は4.75NLであった。水素発生量から算出されるアルミニウムの利用効率は76%であった。合金の質量当たりの水素発生量は0.67NLであった。本実施例では、金属Bを亜鉛からケイ素に代えて用いたが、アルミニウムの利用効率は76%と、依然高い水準を保っている。

[0099] [実施例7]

5.0gのアルミニウムに対し2.0gの亜鉛を黒鉛坩堝内で混合し、750℃に加温した電気炉内で溶融させた。その後、溶融したアルミニウム-亜鉛混合物の中にSn-Bi-In系低融点合金(Sn:17.3質量%、Bi:57.5質量%、In:25.2質量%;融点78.8℃)2.0gを導入し、黒鉛棒で攪拌した。その後、溶融した混合物をアルミナ製のプレート上に流しこんだ後に液体窒素により冷却させた直径2インチ、厚さ1cmのステンレス製のプレートにより圧縮し、冷却した。このように圧縮することにより、厚さ2~3mmの固合金の塊を得た。その後、凝固した合金を60℃の水道水20mlに投入し、水素発生速度を測定した。

[0100] その結果、反応開始から5分後の水素発生速度はアルミニウム1gあたり47.1cc/min.であった。反応開始から48時間経過後の水素発生反応による水素ガスの発生量は5.74NLであった。水素発生量から算出されるアルミニウムの利用効率は92%であった。合金の質量当たりの水素発生量は0.64NLであった。本実施例では、金属B(亜鉛)を、金属A(アルミニウム)に対して40質量%という、比較的多量を用いている。結果としては、アルミニウムの利用率は92%と、実施例1等と同等の値であった。但し、金属Bが多い分、合金の質量当たりの水素発生量は低下している。

[0101] [実施例8]

5. 0 g のアルミニウムに対し 0. 1 g の亜鉛を黒鉛坩堝内で混合し、750℃に加熱した電気炉内で溶融させた。その後、溶融したアルミニウム－亜鉛混合物の中に Sn－Bi－In 系低融点合金（Sn：17. 3 質量%、Bi：57. 5 質量%、In：25. 2 質量%；融点 78. 8℃）5. 0 g を導入し、黒鉛棒で攪拌した。その後、溶融した混合物をアルミナ製のプレート上に流しこんだ後に液体窒素により冷却させた直径 2 インチ、厚さ 1 cm のステンレス製のプレートにより圧縮し、冷却した。このように圧縮することにより、厚さ 2～3 mm の固合金の塊を得た。その後、凝固した合金を 60℃の水道水 20 ml に投入し、水素発生速度を測定した。

[0102] その結果、水素発生速度はアルミニウム 1 g あたり 49. 1 cc/min であった。反応開始から 48 時間経過後の水素発生反応による水素ガスの発生量は 5. 80 NL であった。水素発生量から算出されるアルミニウムの利用効率は 93% であった。合金の質量当たりの水素発生量は 0. 57 NL であった。本実施例では、金属 B（亜鉛）を、金属 A（アルミニウム）に対して 100 質量% という、比較的多量を用いている。結果としては、アルミニウムの利用率は 93% と、実施例 1 等と同等の値であった。但し、金属 C が多い分、合金の質量当たりの水素発生量は低下している。

[0103] [比較例 1（金属 B の存在しない合金）]

5. 0 g のアルミニウムを 750℃に加熱した電気炉内で溶融させた。その後、溶融したアルミニウム中に Sn－Bi－In 系低融点合金（Sn：17. 3 質量%、Bi：57. 5 質量%、In：25. 2 質量%；融点 78. 8℃）2. 0 g を導入し、黒鉛棒で攪拌した。その後、溶融した混合物をアルミナ製のプレート上に流しこんだ後に液体窒素により冷却させた直径 2 インチ、厚さ 1 cm のステンレス製のプレートにより圧縮し、冷却した。このように圧縮することにより、厚さ 2～3 mm の固合金の塊を得た。その後、凝固した合金を 60℃の水道水 20 ml に投入し、水素発生速度を測定した。

[0104] その結果、反応開始から 5 分後の水素発生速度はアルミニウム 1 g あたり

0.035 cc/min. であった。反応開始から48時間経過後の水素発生反応による水素ガスの発生量は0.50 NLであった。水素発生量から算出されるアルミニウムの利用効率は8%であった。合金の質量当たりの水素発生量は0.07 NLであった。このように、金属B（亜鉛）を用いることなく、各実施例と同様の手法で合金を作成したところ、水素の発生性能は不良であった。

[0105] [比較例2（金属Cの存在しない合金）]

5.0 gのアルミニウムに対し0.1 gの亜鉛を黒鉛坩堝内で混合し、750°Cに加温した電気炉内で溶融させた。その後、溶融した混合物をアルミナ製のプレート上に流しこんだ後に液体窒素により冷却させた直径2インチ、厚さ1 cmのステンレス製のプレートにより圧縮し、冷却した。このように圧縮することにより、厚さ2~3 mmの固合金の塊を得た。その後、凝固した合金を60°Cの水道水20 mlに投入し、水素発生速度を測定した。

[0106] その結果、水素の発生は認められなかった。このように、金属C（低融点金属）を用いることなく、各実施例と同様の手法で合金を作成したところ、水素の発生性能は不良であった。

[0107] [比較例3（窒素雰囲気下で放冷して作製した合金）]

5.0 gのアルミニウムに対し0.1 gの亜鉛を黒鉛坩堝内で混合し、750°Cに加温した電気炉内で溶融させた。その後、溶融したアルミニウム-亜鉛混合物の中にSn-Bi-In系低融点合金（Sn：17.3質量%、Bi：57.5質量%、In：25.2質量%；融点78.8°C）2.0 gを導入し、黒鉛棒で攪拌した。その後、溶融した混合物を坩堝ごと室温の窒素雰囲気中で冷却、凝固した。その後、凝固した合金を60°Cの水道水20 mlに投入し、水素発生速度を測定した。

[0108] その結果、反応開始から5分後の水素発生速度はアルミニウム1 gあたり0.02 cc/min. であった。反応開始から48時間経過後の水素発生反応による水素ガスの発生量は0.29 NLであった。水素発生量から算出されるアルミニウムの利用効率は5%であった。合金の質量当たりの水素発

生量は0.04NLであった。このように、各実施例と異なり、窒素雰囲気下での放冷によって水素発生用合金を製造したところ、水素発生性能は不良であった。固体材料との接触による冷却が行われなかったため、溶融合金の冷却速度が低く、第2、第3の成分が相分離を生じたために本合金が持つ本来の性能を発揮できなかったものと推測される。

[0109] [比較例4（液体窒素により冷却した合金）]

5.0gのアルミニウムに対し0.1gの亜鉛を黒鉛坩堝内で混合し、750℃に加温した電気炉内で溶融させた。その後、溶融したアルミニウム－亜鉛混合物の中にSn－Bi－In系低融点合金（Sn：17.3質量%、Bi：57.5質量%、In：25.2質量%；融点78.8℃）2.0gを導入し、黒鉛棒で攪拌した。その後、溶融した混合物を500ccの液体窒素中に投入して冷却した。その後、凝固した合金を60℃の水道水20mlに投入し、水素発生速度を測定した。

[0110] その結果、反応開始から5分後の水素発生速度はアルミニウム1gあたり1.1cc/min.であった。反応開始から48時間経過後の水素発生反応による水素ガスの発生量は0.54NLであった。水素発生量から算出されるアルミニウムの利用効率は9%であった。合金の質量当たりの水素発生量は0.08NLであった。このように、比較例2と比較すると若干の性能向上は認められたものの、各実施例と異なり、液体窒素による冷却で製造した水素発生用合金の水素発生性能は不良であった。接触させる媒体が－196℃の液体窒素であるにも関わらず、十分な水素発生能が得られなかったのは、液体窒素の場合は溶融金属表面と液体窒素間に窒素ガスの膜が生じるため、十分な伝熱ができなかったことが原因であると推測する。

[0111] [参考例1（水との接触によって急冷して作製した合金）]

4.0gのアルミニウムに対し0.4gの亜鉛を黒鉛坩堝内で混合し、750℃に加温した電気炉内で溶融させた。その後、溶融したアルミニウム－亜鉛混合物の中にSn－Bi－In系低融点合金（Sn：17.3質量%、Bi：57.5質量%、In：25.2質量%；融点78.8℃）2.0g

を導入し、黒鉛棒で攪拌した後に300ccの超純水中に投入して急冷した。水中に投入して10秒後、凝固した合金を水中より引き上げて大気雰囲気中で乾燥処理を行った。その後、60℃の超純水中20mlに合金を投入し水素発生速度を測定した。

[0112] その結果、水素発生速度はアルミニウム1gあたり52.1cc/minであった。反応開始から48時間経過後の水素発生反応によるアルミニウムの利用効率は93%、水素発生量は4.63NLであった。本参考例において作製された合金は優れた水素発生性能（アルミニウム利用効率93%）を示している。但し、水による冷却操作中にも水素の発生が少量ながら観測された。このため、水素の発生ができる限り進行しない様、冷却凝固した合金をすばやく水中から引き上げる必要があった。

[0113] [参考データ]

実施例1の第2ステップにより得た固化合金のSEM観察結果と、EDXによる組成分析結果を図5、図6に示す。比較として、比較例3の方法で得た固化合金のSEM観察結果と、EDXによる組成分析結果を図7、図8に示す。図5、図6ではミクロンオーダーの領域にアルミニウムと低融点金属成分が分散した形態を取っているのに対し、図7、図8では、低融点金属成分が観察されず、アルミニウムとその中に固溶した亜鉛成分のみが観察された。以上より、窒素雰囲気中で放冷した固化合金ではアルミニウム相と低融点金属相が広範囲で相分離している様子がうかがえる。図8中で検出されなかった低融点金属は、観察領域外で低融点金属相として析出しているものと推測される。

[0114] 本法により作製した合金と水を反応させることにより安全に水素ガスを得ることが可能である。この方法により得られる水素は、極めて純度が高く一酸化炭素等の不純物ガスを含まないため、例えば燃料電池の燃料として用いた場合、電極の劣化等を防止しつつ高効率で発電を行うことができる。また、酸素との燃焼反応を用いて作動する水素エンジンなどの内燃機関に利用可能である。したがって、本発明により得られる水素ガスを用いる燃料電池は

、移動用携帯機器の電源に、また、本発明により得られる水素ガスを用いる内燃機関は車両の駆動源や発電機の動力源などに用いることが可能となる。

[0115] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常知識に基づいて、以下の実施形態に対し適宜変更、改良可能であることはいうまでもない。

請求の範囲

- [請求項1] アルミニウムを含む第1の金属と、亜鉛、マグネシウムまたはケイ素から選ばれる少なくとも1種類の金属を含む第2の金属と、融点が230℃以下である低融点金属を含む第3の金属と、を、アルミニウムの融点以上の温度に加熱して、第1～第3の金属を含む溶融合金を得る第1のステップと、前記溶融合金を、溶融状態を保ったまま固体材料に接触させて冷却して、固合金を得る第2のステップと、によって製造される、前記固合金によりなる水素発生用合金。
- [請求項2] 第1の金属を基準に、第2の金属を0.1質量%以上100質量%以下含有し、第3の金属を0.1質量%以上100質量%以下含有する、請求項1に記載の水素発生用合金。
- [請求項3] 前記低融点金属が、スズ、ビスマス、インジウム、ガリウム、鉛、カドミウム、アンチモンのいずれか1つ以上の金属である、請求項1又は請求項2に記載の水素発生用合金。
- [請求項4] 第2のステップにおいて、前記固体材料が、冷媒に接触し冷却された状態で、前記溶融合金に接触されることを特徴とする、請求項1乃至請求項3の何れかに記載の水素発生用合金。
- [請求項5] アルミニウムを含む第1の金属と、亜鉛、マグネシウムまたはケイ素から選ばれる少なくとも1種類の金属を含む第2の金属と、融点が230℃以下である低融点金属を含む第3の金属と、を、アルミニウムの融点以上の温度に加熱して、溶融合金を得る第1のステップと、前記溶融合金を、溶融状態を保ったまま固体材料に接触させて冷却して、固合金を得る第2のステップと、を含む、前記固合金によりなる水素発生用合金の製造方法。
- [請求項6] 第1の金属を基準に、第2の金属を0.1質量%以上100質量%以下含有し、第3の金属を0.1質量%以上100質量%以下含有する、請求項5に記載の水素発生用合金の製造方法。
- [請求項7] 前記低融点金属が、スズ、ビスマス、インジウム、ガリウム、鉛、カ

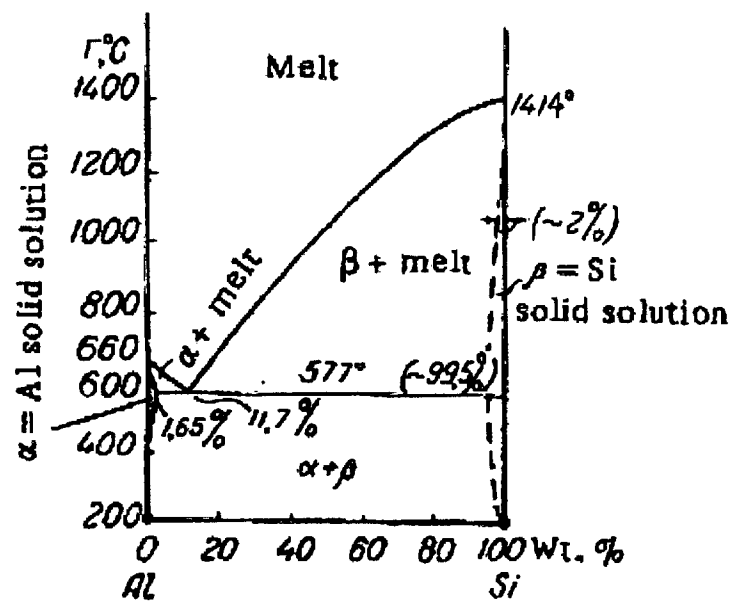
ドミウム、アンチモンのいずれか1つ以上の金属である、請求項5又は請求項6に記載の水素発生用合金の製造方法。

[請求項8] 第2のステップにおいて、前記固体材料が、冷媒に接触し冷却された状態で、前記溶融合金に接触されることを特徴とする、請求項5乃至請求項7の何れかに記載の水素発生用合金の製造方法。

[請求項9] 請求項1乃至請求項4の何れかに記載の水素発生用合金を、水と接触させる第3のステップを含む、水素の発生方法。

[請求項10] 第3のステップの水として、10～90℃の水を用いることによって、実質的に第1の金属のみを選択的に水と反応させ、なおかつ、第3のステップ終了後に、水中に残存した、使用済みの金属固体を回収し、該金属固体の中から、少なくとも第3の金属を回収するステップを含むことを特徴とする、請求項9に記載の水素の発生方法。

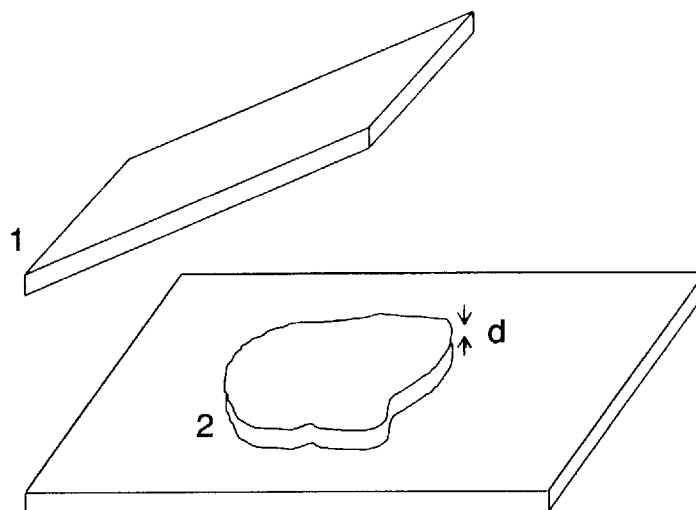
[図1]



Phase diagram of the Al-Si system according to Fraenkel (1908), Roberts (1914), Gwyer (1926), Phillips (1927), Broniewski and Smialowski (1932), and Spengler (1955).

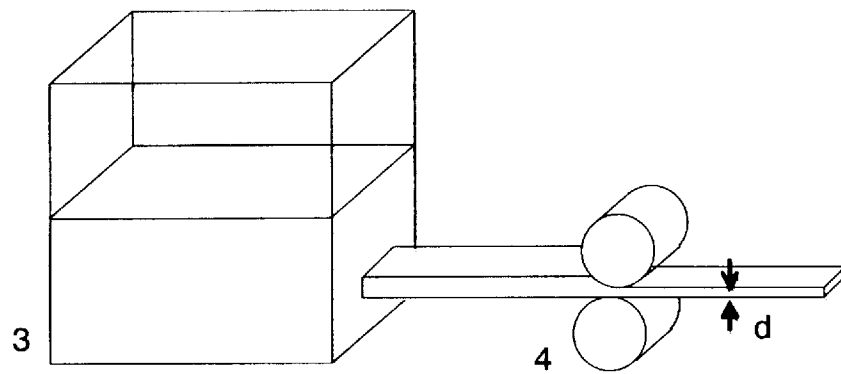
[書籍名: SILICON and its BINARY SYSTEMS、著者: A. S. Berezhnoi、出版社: CONSULTANTS BUREAU (1960)、ページ: 66] より引用

[図2]



1. 固体材料
2. 熔融金属

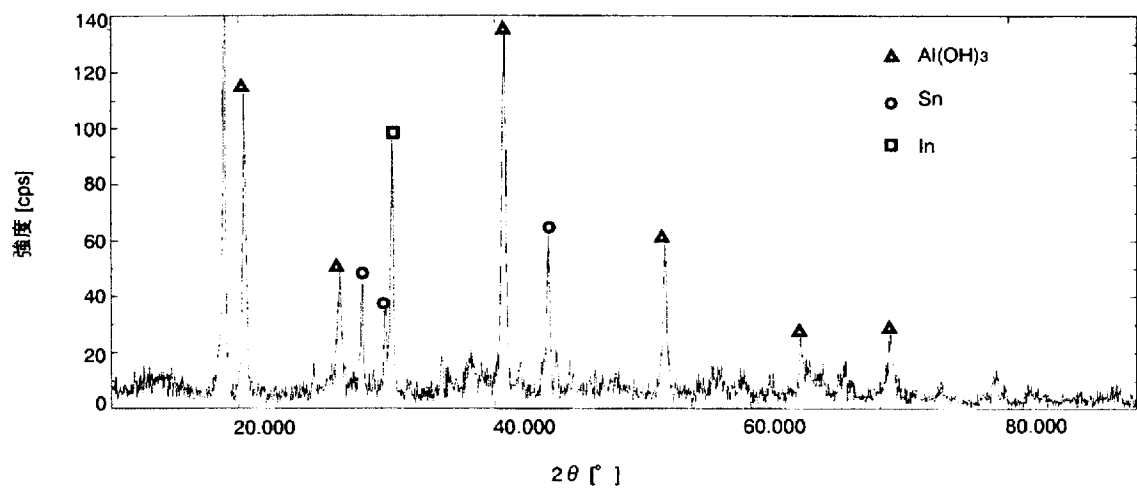
[図3]



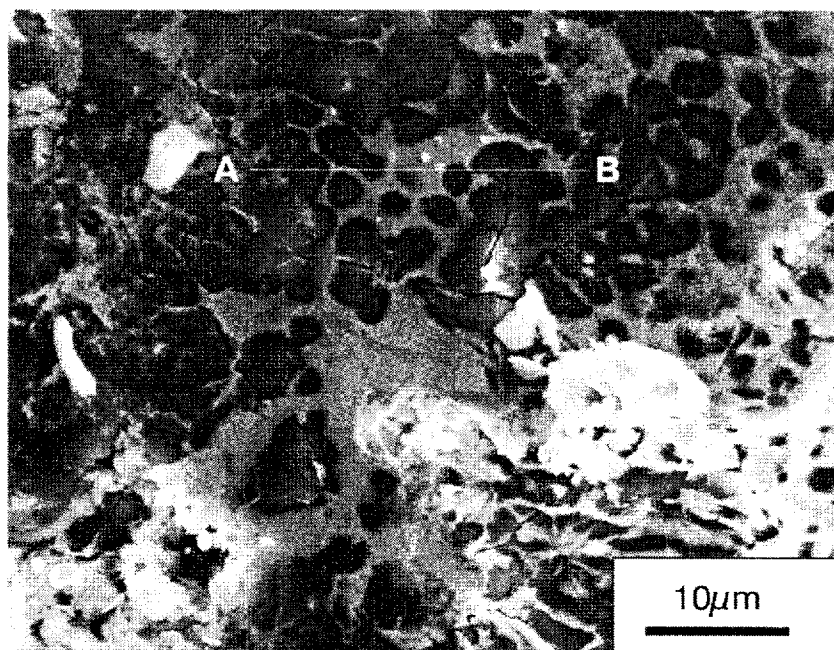
3. 溶融金属

4. 双ロール

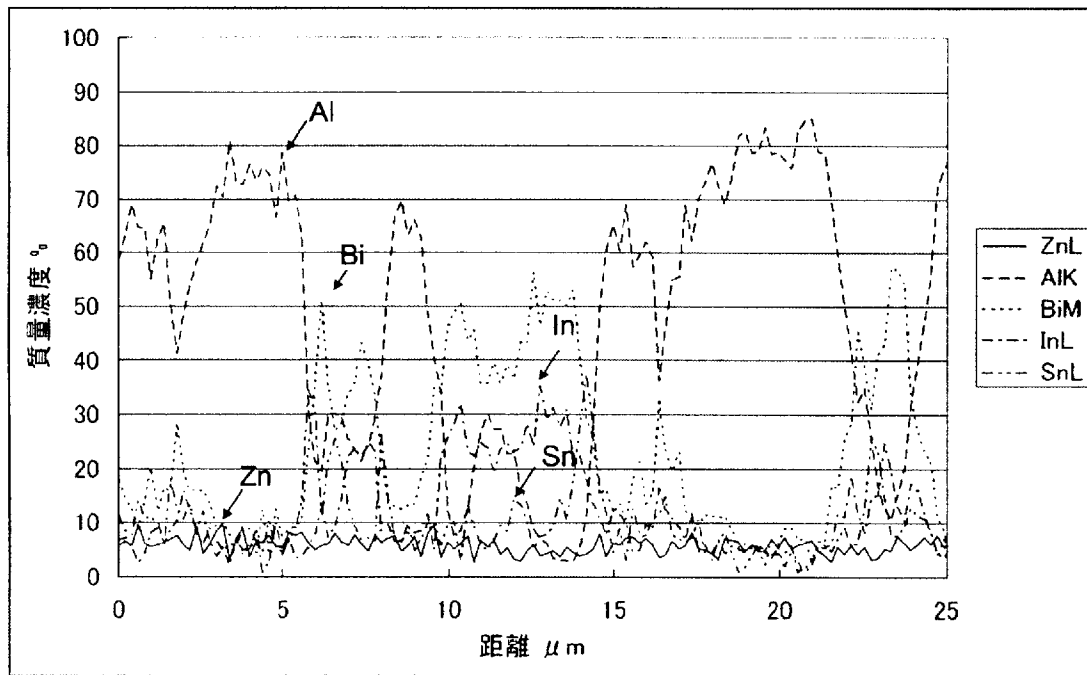
[図4]



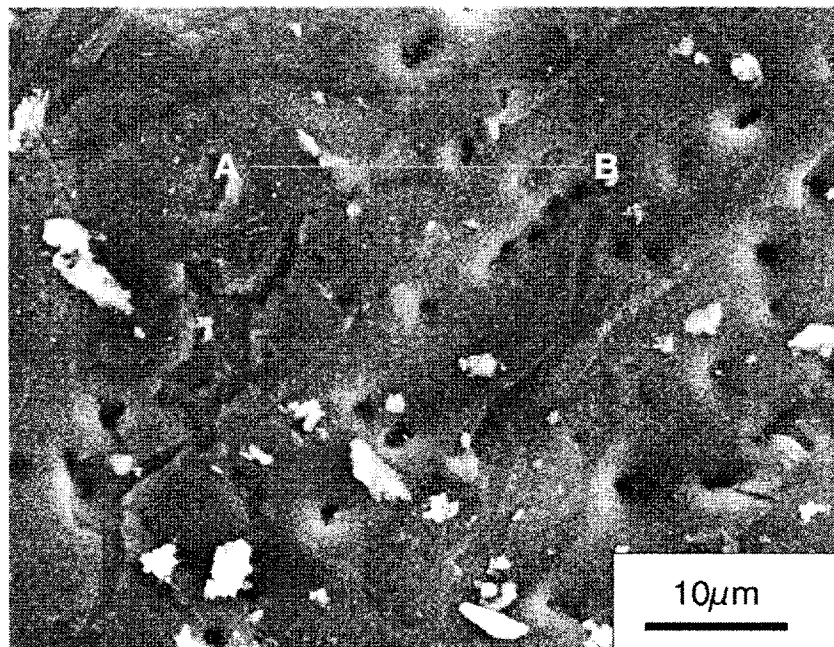
[図5]



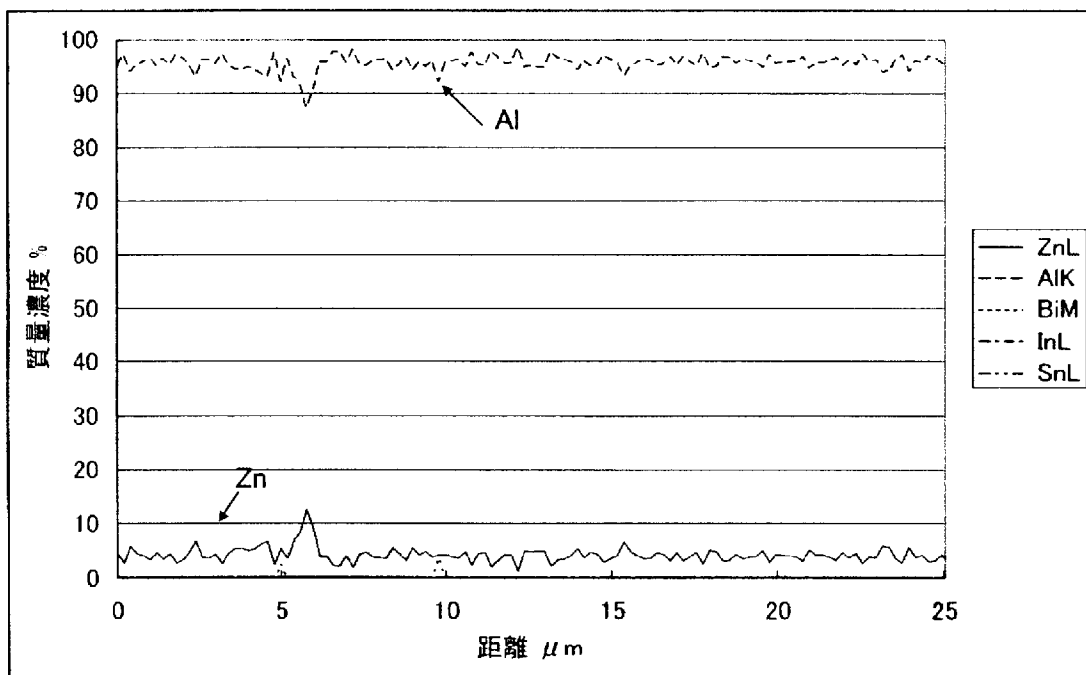
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C21/00(2006.01)i, C01B3/08(2006.01)i, C22C1/02(2006.01)i, C22C30/04(2006.01)i, C22C30/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C21/00, C01B3/08, C22C1/02, C22C30/04, C22C30/06, C22B1/00-61/00, B22D11/00-11/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2010-024480 A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), claims 1 to 4; table 1 (Family: none)	1-9
X Y	WO 2008/004428 A (Isao ITO), 10 January 2008 (10.01.2008), paragraphs [0015], [0024], [0037], [0038], [0047], [0051] & US 2009/0208404 A1 & EP 002039651 A1	1-3, 5-7, 9, 10 4, 8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 January, 2011 (06.01.11)

Date of mailing of the international search report

18 January, 2011 (18.01.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067911

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-306700 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), paragraphs [0017], [0021], [0023] & US 2007/0237994 A1 & US 2009/0041657 A1 & EP 001757557 A1 & EP 001867603 A1 & WO 2006/073113 A1 & WO 2006/103959 A1	4, 8
Y	JP 11-028552 A (Nippon Steel Corp.), 02 February 1999 (02.02.1999), paragraph [0003] (Family: none)	4, 8
A	JP 2008-266777 A (Kobe Steel, Ltd., Kobelco Research Institute, Inc.), 06 November 2008 (06.11.2008), claims 1 to 5; table 1 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C21/00(2006.01)i, C01B3/08(2006.01)i, C22C1/02(2006.01)i, C22C30/04(2006.01)i, C22C30/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C21/00, C01B3/08, C22C1/02, C22C30/04, C22C30/06, C22B1/00-61/00, B22D11/00-11/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	JP 2010-024480 A (三菱アルミニウム株式会社) 2010.02.04, 請求項 1-4, 表 1 (ファミリーなし)	1-9
X	WO 2008/004428 A (伊藤勲) 2008.01.10, [0015], [0024], [0037], [0038], [0047], [0051]	1-3, 5-7, 9, 10
Y	& US 2009/0208404 A1 & EP 002039651 A1	4, 8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河口 展明

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

4 K

3 7 7 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-306700 A (日立マクセル株式会社) 2006. 11. 09, 【0017】 , 【0021】 , 【0023】 & US 2007/0237994 A1 & US 2009/0041657 A1 & EP 001757557 A1 & EP 001867603 A1 & WO 2006/073113 A1 & WO 2006/103959 A1	4, 8
Y	JP 11-028552 A (新日本製鐵株式会社) 1999. 02. 02, 【0003】 (ファミリーなし)	4, 8
A	JP 2008-266777 A (株式会社神戸製鋼所, 株式会社コベルコ科研) 2008. 11. 06, 請求項 1-5, 表 1 (ファミリーなし)	1-10