

化学

アルミニウムと塩化銅を利用した水素発生効率

石川県立金沢桜丘高等学校アクティブサイエンス部
 2年 納口颯汰 中居洸太 太田慳也 増井瑞希
 1年 尾田結杜 村上育久遥 有谷裕軌 新屋來輝

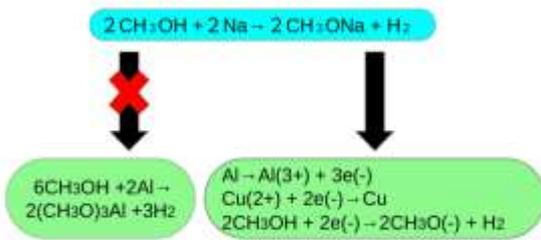
1. 動機及び目的

メタノールから水素が発生する反応としてナトリウムを用いたものが知られているが、ただナトリウムをアルミニウムに変えただけでは水素は発生せず、アルミニウムを塩化銅メタノール溶液に入れると、銅を析出するとともに水素が発生する事が確認された。この反応で水素の他にホルムアルデヒドが発生していると仮説を立てたが、フェーリング反応ではホルムアルデヒド、ギ酸が認められず(R2)、またガス検知管でもホルムアルデヒドは検知されなかった(R5)。

この反応は塩化銅の代わりに塩化ニッケル、塩化スズを用いても水素が発生、また塩化ナトリウムを用いた場合は発生しなかったことから、アルミニウムよりイオン化傾向の小さい金属塩化物が水素発生に必要であると考へた(R2)。水素発生効率について、発生までの速さは銅、スズ、ニッケルの順に速く、最終的な水素の発生量はスズ、ニッケル、銅の順に多く発生した。

また、塩化銅を溶かす溶媒を、水、メタノールと水の混合液に変えて試した際、水素発生開始時間が最も速かったのは体積比1:1の水・メタノールであった(R2)。以上の結果から、(図1)のようにメタノールからメトキシドが発生する反応で水素が発生すると考へている。

図1 メタノールの反応とメトキシドについて



2. 今年の実験概要

最大発生速度(1分間に最も水素が発生したときの発生速度)の観点から、効率のいい水素発生方法の模索や、水とメタノールの混合溶液を mol 比を用いた比較を行った。

3. 方法と結果

【実験①】無水塩化銅を用いた場合での水素発生

《仮説》

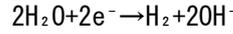
もし、今まで用いていた二水和物塩化銅の結晶水から水素が発生しているならば、無水塩化銅ではメタノールに含まれているごく僅かな水からしか水素が発生せず、メタノールから水素が発生している場合、多量の水素が発生すると考へた。

《方法》

アルミニウム 0.006mol を入れたものと、メタノール 5mL(99.5%)に無水塩化銅 0.006mol を溶解したものを混ぜ合わせ、発生した気体を水上置換法を用いて収集した。

《結果》

3 回実験を行ったところ、水素の発生量は 82mL, 48mL, 29mL となった。仮に、水から水素が発生する場合、以下のように考へられる。



この場合、メタノール 99.5%に含まれる水から発生する水素は、30°C(303K)で約 13.5mL である。

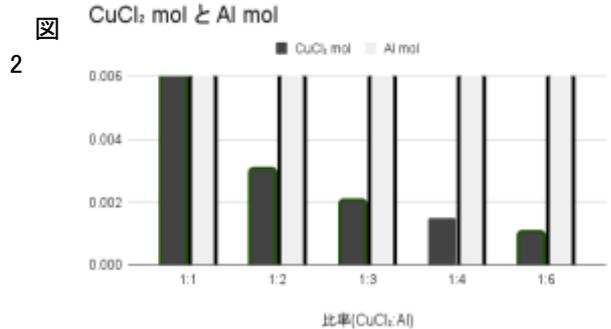
【実験②】塩化銅とアルミニウムのモル比率の変化に伴う水素発生量の変化

《仮説》

銅イオンを減らすことにより水素イオンに電子が行きやすくなり、より多くの水素が発生すると考へた。

《方法》

メタノールを溶媒として、塩化銅二水和物とアルミニウムのモル比率を 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:6 の5つに変えて実験した(今回は塩化銅の mol を変えて実験した)(図2)。また、溶媒を水にして、塩化銅二水和物とアルミニウムのモル比率を 1:1, 1:2, 1:3 に変えて実験した。



《結果》

溶媒がメタノールの場合、気温が 32°C の日は塩化銅とアルミニウムのモル比率 1:3 が最も水素が発生した。後日、気温が 22°C の日は 1:3 よりも 1:4 の方が水素が発生した。また、溶媒が水の場合は気温が 23°C の日も 18°C の日も 1:1 の場合が最も水素が発生した(下表)。

		メタノール					水			
		1:1	1:2	1:3	1:4	1:6	発生開始時間(s)	1:1	1:2	1:3
発生開始時間(s)	32°C	-	100	100	140	140	23°C	40	-	-
	22°C	-	-	280	240	-	18°C	40	80	-
発生速度(mL/分)	32°C	0	30	32	23	23	23°C	34	0	-
	22°C	0	-	7	11	0	18°C	35	12	0
最終水素量(mL)	32°C	0	100	100	100	100	23°C	63	0	-
	22°C	0	-	96	100	0	18°C	94	45	0

※黒く塗りつぶした部分は実験していない。また斜線と太字にしてあるものは日ごとに最も発生開始時間が速いもの、発生速度が速いもの、最終水素量が多いものである。

【実験③】混合溶媒の mol 比率の変化に伴う水素発生量の変化

《仮説》

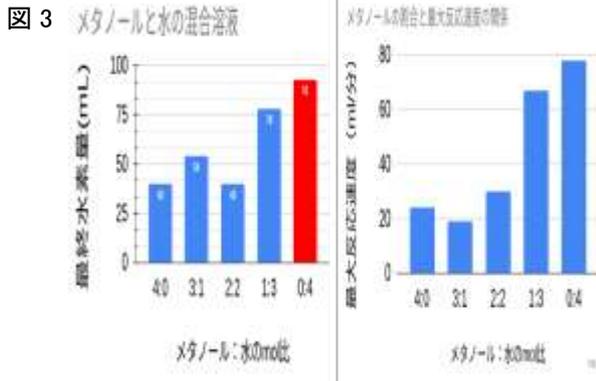
この実験で溶媒として用いている水、メタノール、エタノールの混合溶液について、1.で前述した通り水とメタノールの体積比 1:1 で最も水素が発生した。このことから水とメタノールの体積比が 1:1 に近づく、mol 比 1:3 のときが最も水素が発生すると考えた。

《方法》

メタノールと水の mol 比 0:4,1:3,2:2,3:1,4:0 の 5 つと、水とエタノールの mol 比 0:4,1:3,2:2,3:1,4:0 の 5 つと、メタノールとエタノールの mol 比 1:3,2:2,3:1,4:0 の 4 つで発生した最終水素量と最大反応速度を比較した。

《結果》

メタノールと水の混合溶媒と、水とエタノールの混合溶媒では、水の mol の量が増えるほど水素発生量が多くなり、最大反応速度が早くなっていく傾向にあった(図 3)。また、メタノールとエタノールの混合溶媒ではそもそも水素発生量が少ないという結果になった。



4.考察

【実験①】

実験により発生した水素の量 82mL,48mL,29mL は、いずれもメタノール中に含まれる水から発生できる水素の最大量 13.5mL より多い。したがって、水素はメタノールから発生していると考えられる。

【実験②】

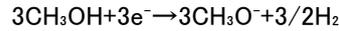
溶媒がメタノールの場合、塩化銅とアルミニウムの mol 比が 1:4 のとき最も水素が発生した。このことから、アルミニウムの割合が多ければ多いほど水素が発生するわけではなく、ある適切な比率で最も水素が発生するといえる。しかし、溶媒が水の場合、1:1 が最も水素が発生した。したがって、溶媒が水の場合と、メタノールの場合で、水素の発生する反応が大きく違うのではないかと考えた。

【実験③】

混合溶液を用いる場合、メタノールと水の mol 比 1:3 が最も水素が発生したが、水の単体の方がより水素が発生した。これは、溶液の mol の合計を揃えたことにより、体積が変わってしまい、溶液ごとの濃度が変わったことも原因ではないかと考えた。

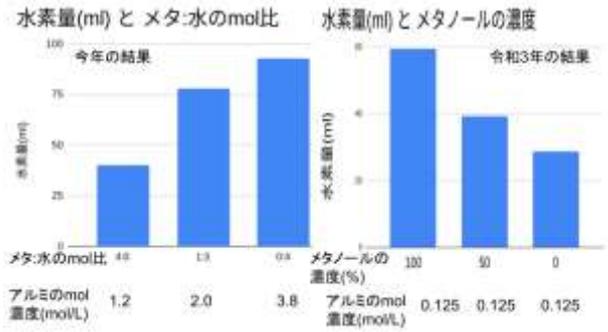
5.結論

溶媒にメタノールを用いた場合、水素はメタノールから



という反応で発生したと考えられる。また、塩化銅とアルミニウムの mol 比率は、溶媒がメタノールの場合 1:4 が最も水素が発生し、溶媒が水の場合 1:1 が最も水素が発生したことから、水とメタノールで反応が大きく異なっていると考えた。世利、佐々木(2010)は、アルミニウム合金(0.15%銅を含む)を用い、 AlCl_3 を触媒として 25°C でアルミナを作成する研究では、アルコキシドの発生と H_2 の発生について述べられている¹⁾。本実験ではメトキシドの生成は確認できなかったが、メトキシドができている可能性は高いと考えている。

混合溶液の中ではメタノールと水の mol 比 1:3 が最も水素が発生したものの、水の単体の方が水素が発生したのは、mol の合計を揃えて体積を揃えず、密度が変わったことも関連していると考えられるため、この実験のみで結論を出すことはできない。



6.今後の課題

- ・より効率よく水素が発生する塩化銅とアルミニウムの比率を調べる(塩化銅の量を固定してアルミニウムの量を変える、など)
- ・水とメタノールの体積を揃えたまま mol 比を変える
- ・この反応の詳しい原理を解明する(還元銅が触媒になっている可能性など)

7.参考文献

1)世利修美・佐々木大地,メタノール中のアルミニウム腐食生成物からのアルミナの作製,2010
 2)令和3年 第45回全国高等学校総合文化祭 紀の国わかやま総文 2021 自然科学部門 論文集(読売新聞社) p154~p155