

2023 年度

CO₂フリー，アルミ廃棄物有効活用の実現を目指す，水素製造反応メカニズムの解明補助事業

研究報告書



2023 年 3 月 31 日

室蘭工業大学大学院 航空宇宙総合工学コース

今井 良二

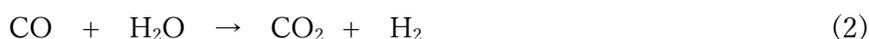
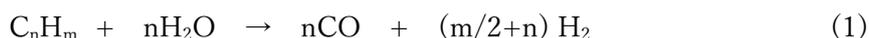
西山 理奈，山本 侑祐，近藤 将人

① アルミ合金粉末の組成が水素
製造速度におよぼす影響確認

1章 緒言

1. 研究背景

現在、水素利用の規模が拡大している。理由として以下のことが要因であると考えられる。現在のエネルギーは主に石油や天然ガスなど化石燃料に依存している傾向がある。しかし、化石燃料などの資源は有限であること、使用時に CO₂ が排出され、大気汚染や地球温暖化の一因となることから、代替エネルギーが求められている。その代替エネルギーとして、利用規模が拡大しているもの 1 つに水素がある。化石燃料は、使用時 CO₂ を生成するが、水素は燃焼しても水のみを生成する。このことから、環境に配慮可能な代替エネルギーとして水素が注目を集めている。例えば、自動車などは水素を動力源とすることで大気中への CO₂ 排出量を減らすことが可能になる。日本では、一般的な自動車に加えて、長距離トラックへの導入が考えられている^[1]。また車両への水素導入に伴い、水素ステーションの整備も進んでいる。同等の理由で、航空機に関しても水素を動力源とした機体の開発が進められている。水素飛行機に関しては、ドイツの H2FLY 社によって、4 人乗りの水素燃料電池を動力源としたデモ機 HY4 のテスト飛行が実施されている^[2]。よって、水素市場の規模が拡大に伴い、2022 年末の時点で、計 32 か国が水素に関する国家戦略を発表している^[3]。水素は、アンモニアやバイオマス、石炭、エタノール、水などさまざまな材料から製造が可能であることが知られている。しかし、現在水素は多量の水素を得ることができるという理由から、主に石炭や天然ガスの化石燃料を使用して製造されている^[4]。化石燃料を使用した水素の一般的な水素製造方法として水蒸気改質法がある^[5]。以下に反応式を示す。



反応式より、この製造方法では地球温暖化の原因となる CO₂ が多量に生成されることが分かる。このように、使用時に CO₂ が排出されないという理由で注目されている水素だが、水素製造過程において CO₂ 排出を抑えなければならないという課題を抱えている。更に、水素が化石燃料と比較して供給コストが高いことが課題として挙げられる。したがって、日本では、化石燃料と同程度の水準までコストを低減させ、供給量の引き上げを目指すために、余剰再エネなどを利用した水電解装置による水素製造の商用化が考えられている^{[1][6]}。CO₂ 排出や高コストに関する課題解決のために、日本だけでなく世界各国で製造過程において省エネルギーで CO₂ を排出しない新規の水素製造方法に関する研究が行なわれている。今後は CO₂ が生成されない水素製造技術が要求されることから、本学では次のような研究に取り組んでいる。CO₂ が生成されない水素製造技術の 1 つとして挙げられる、アルミニウム粉末と水の化学反応を利用した水素製造技術、すなわちアルミ水反応水素製造技術に

関する研究である。このアルミ水反応は、地上利用だけでなく、航空宇宙分野での活用も期待され、月面における廃棄 Al を用いた水素生成プラントの検討が行なわれている。主な原料であるアルミニウムを宇宙機や宇宙構造物から得て、水は縦孔などから得ることが可能である。このアルミ水反応を月面で用いた利点として、廃棄アルミニウムの再利用が可能であること、水蒸気改質法と比べて少ないエネルギーで水素を生成することができる点がある。また、地上利用においては廃棄アルミニウムの再利用に加え、再生可能エネルギーを使用して水素を製造するグリーン水素とは異なり、天候の影響を受けないことがメリットである^[7]。

2章 研究概要

2-1. アルミニウムと水の化学反応を利用した水素製造技術

一般的な水素製造方法である水蒸気改質法では、製造過程で多量の CO₂ が生成されることが問題視されている。製造過程において CO₂ が生成されない水素製造技術が求められている。

そこで本学では、(3)式で表されるアルミニウム(Al)粉末と水の化学反応を利用し、効率的に水素の製造を行なう研究に取り組んでいる。アルミニウム粉末と水の化学反応、すなわち Al/水反応は、Al 粉末を水中で攪拌することで反応が起きる化学反応である。



(3)式よりアルミニウムと水の化学反応から水素が発生することがわかる。この水素製造技術の利点は2つある。まず、製造過程で CO₂ が生成されない点である。加えて、この Al/水反応はアルミニウムの合金粉末を使用した場合であっても、水素が発生することが確認されている。したがって、利点の2つ目として廃棄アルミニウムの有効利用が可能になる点が挙げられる。

しかし、Al/水反応が起きる詳細なメカニズムが明らかになっていない。メカニズムに関しては、次のような仮説を考えている。アルミニウム粉末を水中で攪拌した際に、粉末表面を覆っている酸化皮膜が粉末同士、もしくは攪拌翼に衝突することで破壊される。水が酸化皮膜の破壊された箇所から浸入することでアルミニウム粉末表面に接触する。このときに、(3)式に示した化学反応が生じていると考えられる^[8]。

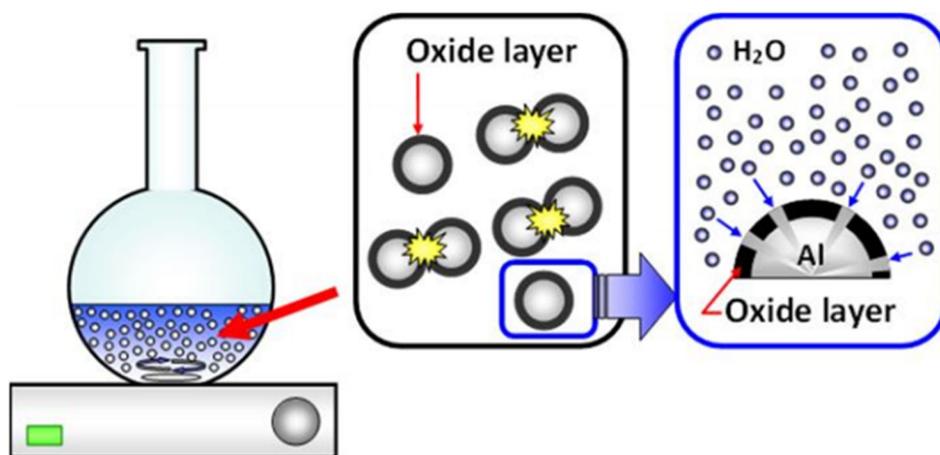


図1 Al/水反応について

2-2. 本研究の特色

この Al/水反応に関して、過去の研究では、“メカニカルアロイングによる Al 合金製造技術を利用した水素製造技術に関する研究”が行なわれていた^[9]。この研究では、実験に使用して粉末が純 Al 粉末だけでなく、Al 合金粉末が使用されていた。Al 合金粉末は鋳造という手法に加えて、ボールミルの力学的エネルギーを用いて合金粉末を作り出すメカニカルアロイング法を用いて作られた粉末が実験に使用されていた^[10]。鋳造を用いた場合、鋳造によって得られた Al 合金の塊からヤスリを使用した手削りで粉末を得ていた。Al 合金粉末を使用した水素製造実験を行なう理由として次のことが挙げられる。まず、1つ目は廃棄アルミニウムの再利用を実現するためである。廃棄アルミニウムは、純 Al ではなく Al 合金であることが多いことから、廃棄物アルミニウムを用いた水素製造方法の確立が必要である^[11]。2つ目は、純 Al 粉末より Al 合金粉末の方が水素製造量が多いことが確認されている^[12]。しかし、なぜ Al 粉末より合金粉末の方が水素製造量が多いのか不明であり、メカニズムの解明がされていないからである。

そこで本研究では、Al 粉末に加え、Al 合金粉末を使用した Al/水反応のメカニズム解明を目的として研究を実施している。最終目的の商業化に向け、Al/水反応を用いた水素製造プラントのコスト計算を行なった際、プラント規模が大きくなりすぎることが判明した。この課題を解決するには水素製造速度を上げる必要性があった。過去の研究では、水素の発生有無に関する研究が主に行なわれていたため、本研究では、水素製造速度を上げるための条件を見出し、水素生成反応のメカニズムの解明を目的とした実験を実施する。まず、水素製造速度を上げるための条件として、本研究では濃度に着目した実験を実施する。過去の研究では、粉末量 5g、水の量 80ml と固定された量での実験を実施していたことから、粉末量や水の量を変化させ、水素製造速度を上昇させる条件を模索する。次に、過去の研究で使用していた粉末は、手削りやメカニカルアロイング法を用いた粉末を使用していたため、粉末形状が不揃いであった。このことから、本研究では、ヒカリ素材工業株式会社からディスクアトマイズ法を用いた粉末を購入し実験に用いている^[13]。ディスクアトマイズ法を用いることで球状の粉末が形成される。また、粒径が揃っているため、実験前後で粉末表面の観察、粒径の変化をみるのが可能になる。本実験では、Al 合金粉末として Al-5wt%Sn の合金粉末を使用している。今後、Sn の配合割合が異なる粉末を実験に使用することで、Al 合金粉末の最適な組成を模索することが可能になる。さらに、過去の研究では水素の流量に関する詳細なデータがなかったが、本研究では、反応終了までの流量に関するデータを収集することができた。

2-3. 研究課題

研究課題として以下のことが挙げられる。

□水素製造速度の向上

先行研究における“Al/水反応を利用した水素製造プラントのコスト計算”の結果から、水素製造プラントの規模を低減するために水素製造速度を上げる必要があることが明らかになった。

□水素製造速度に関する詳細なデータの収集

先行研究における“メカニカルアロイングにより製造したAl合金粉末を用いた水素製造実験”の結果から、ミル時間が長い合金粉末ほど水素製造量が多いことが明らかになった。しかし、流量など水素製造速度に関する詳細なデータがなかった。

□水素生成反応のメカニズム解明

予想している反応メカニズムにおいて、粉末が酸化皮膜に覆われていると予測しているが、実際に粉末表面が酸化皮膜に覆われているかは不明であった。さらに、先行研究における“メカニカルアロイングにより製造したAl合金粉末を用いた水素製造実験”では、純Al粉末を使用した実験に加えて、合金粉末を用いた場合でもAl/水反応が起きることが明らかになっていた。この先行研究により、合金がより多くの水素を生成することが判明したが、合金粉末の反応性が高い理由は明らかになっていなかった。したがって、今後はアルミ水反応のメカニズム解明や合金粉末の反応性が高い理由を明らかにする必要がある。したがって、実験条件である粉末と水の濃度の関係や温度との関係などを明らかにする必要があると考えている。

2-4. 研究目的

本研究の最終目的は、CO₂フリーとアルミニウム廃棄物の有効利用を実現する水素製造技術の開発と設定している。現在は、前述で述べた課題がある。

したがって、本研究での目的として以下の2点を設定する。

- ① 水素製造速度を上げる条件の模索
- ② Al粉末に加え、Al合金粉末を使用したAl/水反応のメカニズム解明

この2つの目的に対して本研究ではどのような実験を実施したか内容を以下に述べる。

- ① 水素製造速度を上げる条件の模索

本研究では水素製造速度を上げるための条件として、濃度に着目した2種類の実験を実施した。1つ目が水量を一定、粉末量を変更した粉末量変化実験である。2つ目が粉末量一定、水量を変更した水量変化実験である。本研究では濃度を以下の(4)式を用いることで、粉末量変化実験と水量変化実験の結果を比較し、水素製造速度を上げる条件を模索した。(実験内容詳細は本書2-5を参照)

$$\text{濃度[-]} = \text{粉末量[g]} / \text{水量[g]} \quad (4)$$

- ③ Al粉末に加え、Al合金粉末を使用したAl/水反応のメカニズム解明

合金粉末であることが要因で反応性が高いのか調査するために、Al粉末、Al-5wt%Sn合金粉末、Al-5wt%Sn独立粉末(Al4.75g, Sn0.25gのAlとSnの2種類の粉末を混ぜたもの)の3種類の粉末を使用した粉末組成に着目した水素製造実験を実施した。

また、酸化皮膜の有無を確認するため、EPMAを用いた粉末断面の元素分析を行った。さらに、粉末表面の変化を観察するため、XRDやSEMを用いた時間変化における粉末表面の観察や実験前後の粉末表面の観察を行った^{[14][15]}。さらに粉末の粒径を測定し、実験前後の変化をみた^[16]。酸化皮膜の有無を調査するため、EPMAを用いた粉末断面の元素分析を実施した^[17]。

2-5. 実験概要

以下に本研究における実験での概要を説明する。

水素製造実験に関して

① 粉末組成に着目した水素製造実験

純 Al 粉末, Al-5wt%Sn 合金粉末, Al-5wt%Sn 独立粉末 (Al 粉末と Sn 粉末の 2 種類を混ぜたもの), Sn 粉末の 4 種類の粉末を用いた水素製造実験を実施した。各粉末の時間変化に対する流量のちがいを調査した。実験前後で粉末を SEM にかけて、粉末の表面観察を行なった。

濃度に着目した水素製造実験

② 粉末量変化実験

$$\text{濃度[-]} = \text{粉末量[g]} / \text{水量[g]} \quad (4)$$

粉末量変化実験とは、水量を一定とし、粉末量のみを変化させた濃度のことである。本実験では、粉末量を 1g から 10g まで変化させ、粉末を変化させた際の水素製造量の変化をみた。

実験には、純 Al 粉末と Al-5wt%Sn 合金粉末を使用した。水の量は 80ml で固定し、粉末量のみ変化させた。さらに、配管を変更し水の随伴制御ありの場合となしの場合で実験を実施した。各実験において、時間変化に対する流量の違い、水素の積算体積の違いを調査した。また、実験前後で粉末を SEM にかけて、粉末の表面観察を行なった。また、粒径を測定し、実験前後の粒径の変化をみた。

③ 水量変化実験

$$\text{濃度[-]} = \text{粉末量[g]} / \text{水量[g]} \quad (5)$$

水量変化実験は、粉末量を一定とし、水量を変化させた実験のことである。本実験では、水量を 60ml と 80ml に変更することで水量が与える反応への影響をみた。

実験には、Al-5wt%Sn 合金粉末を使用する。粉末量は 5g と固定し、水の量が 80ml の場合と 60ml の場合で実験を行なった。この実験では、水の随伴制御ありの場合の配管を使用して実験を実施した。各実験において、時間変化に対する流量の違い、水素の積算体積の違いを調査した。また、実験前後で粉末を SEM にかけて、粉末の表面観察を行なった。

3章 実験手法

本研究における実験手順と実験装置に関して説明する。

3-1. 水素製造実験における実験手順

電子はかりで計測した Al 粉末と蒸留水をステンレス製の反応槽に入れる。反応槽をオートクレーブに取り付け、反応槽内部の気体が漏れるのを防ぐため、反応槽には O リングを装着する。次に、攪拌翼がついた軸を反応槽上部から取り付け、軸と反応槽をボルトで固定する。固定後は、反応槽に熱電対を取り付ける。また、軸と軸を回転させるためのモーターにはゴムリングを取り付ける。反応槽の水素排出口には、流量計などを取り付けた配管に接続する。接続後、モーターを回転させ、反応槽の加熱を開始する。

また流量計をデータロガーにつなぐことで 10s ごとのデータを収集した。流量計からデータロガーには流量が電圧で出力される。流量計のスケールは 0[SCCM]~5[SCCM], 0[V]~5[V]で出力される。以下に電圧から流量に換算するときを使用した式を以下に示す。

$$\text{流量}[\text{ml/s}] = \text{出力された電圧}[\text{V}]/60$$

また、体積は t 秒と t+1 秒時の流量の値を用いて算出する。算出する式に用いた時間間隔とは、何秒ごとに計測したかを Table している。今回は 10 秒ごとに計測している。

$$\text{体積}[\text{ml}] = (\text{流量}_t [\text{ml/s}] + \text{流量}_{t+1} [\text{ml/s}]) \times \text{時間間隔}[\text{s}] \times 1/2$$

実験後は、粉末表面の観察のために SEM（走査電子顕微鏡）、粒径分布測定に粒子径分布測定装置、構成成分をみるため XRD（X 線回折装置）を使用した。また粉末断面の元素分析のため EPMA（電子線マイクロアナライザー）を使用した。詳細は、実験機器の章にて記す。

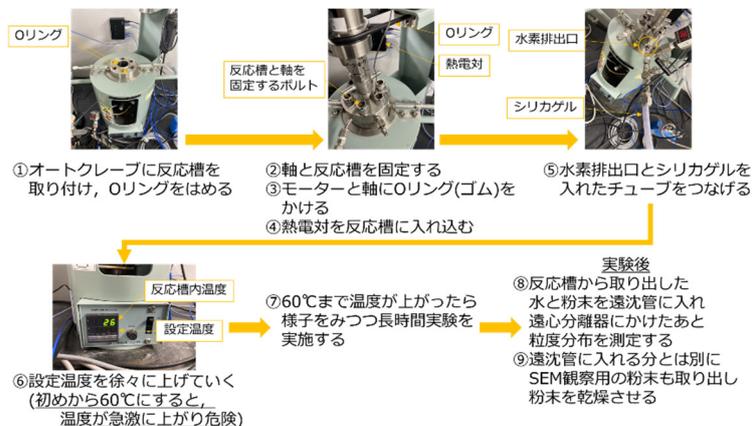


図2 実験手順に関して

3-2. 実験機器

次に使用した機器について記載する。

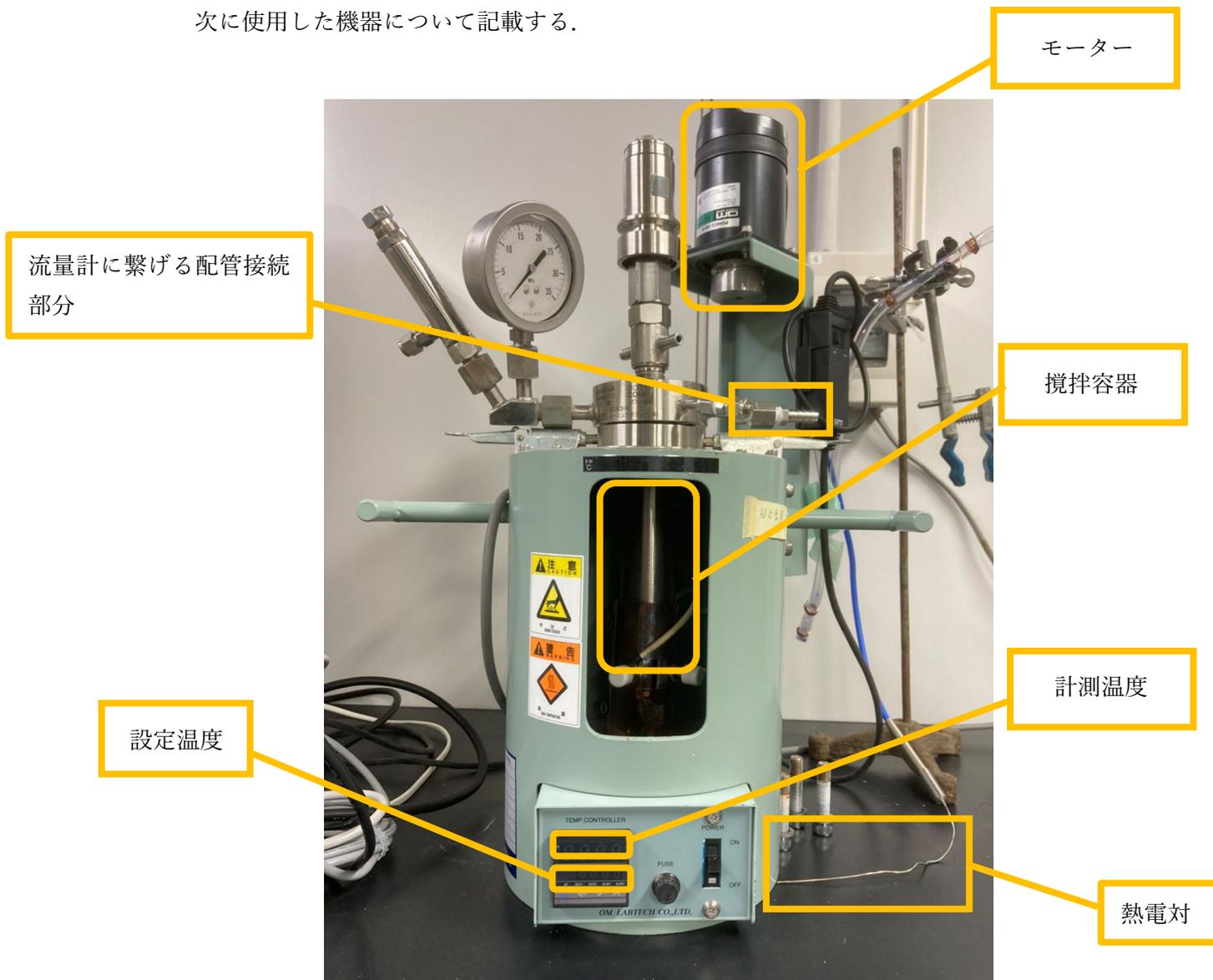


図3 オートクレープ

粉末と水の攪拌と加熱を行うために用いたオーエムラボテック株式会社製の MMJ-100 高圧マイクロリアクターである。熱電対を攪拌容器の内部に挿入することで容器内の温度を計測する。

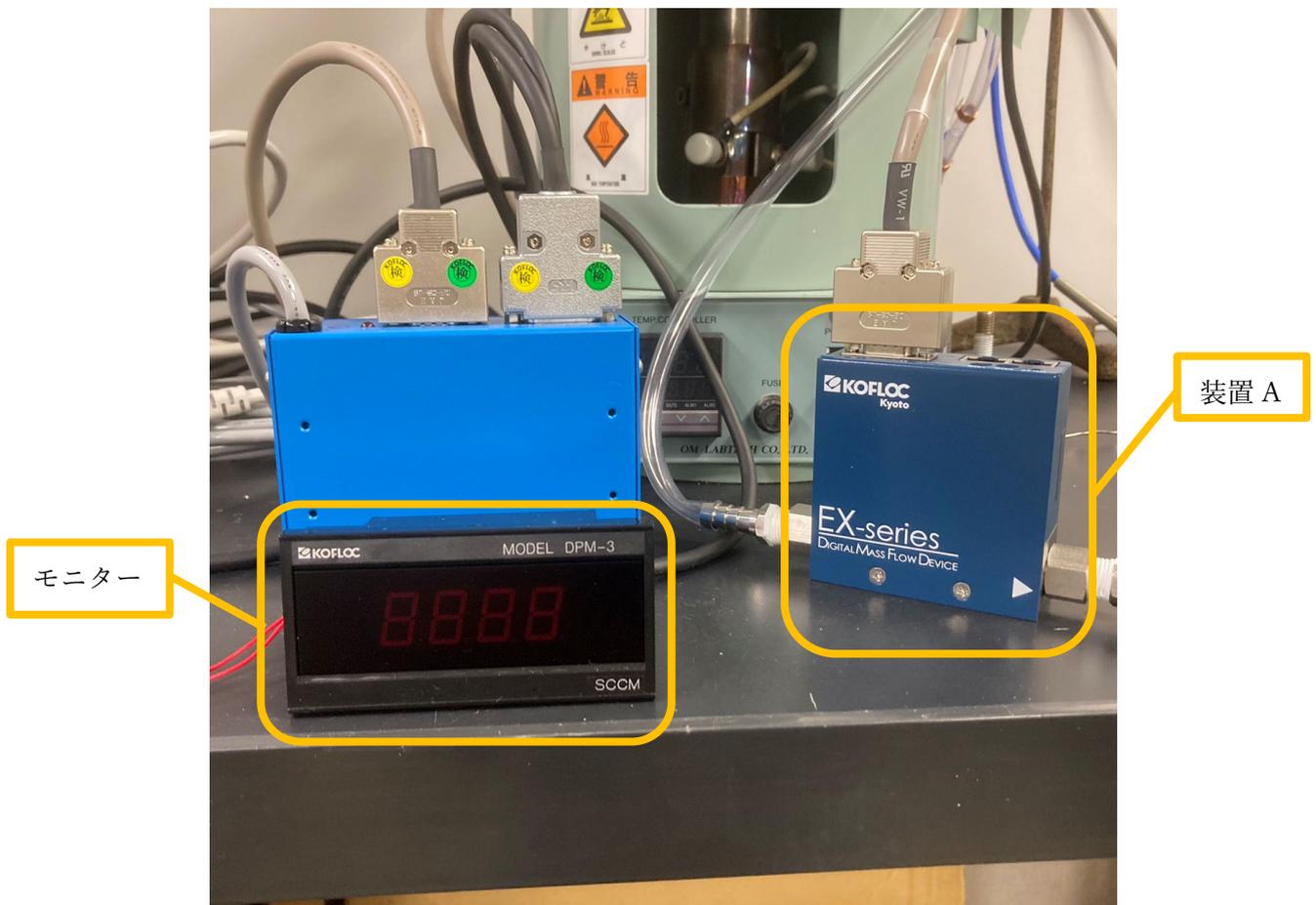


図 4 流量計

コフロック株式会社の EX-series DIGITAL MASS FLOW DEVICE という流量計を使用した。装置 A に水素が流れるようオートクレーブと装置 A をチューブ、配管を用いて繋げた。装置 A で計測された流量がモニターに表示される。また、発生する水素が含む水分で流量計が壊れないようチューブ内にはシリカゲルを入れた。

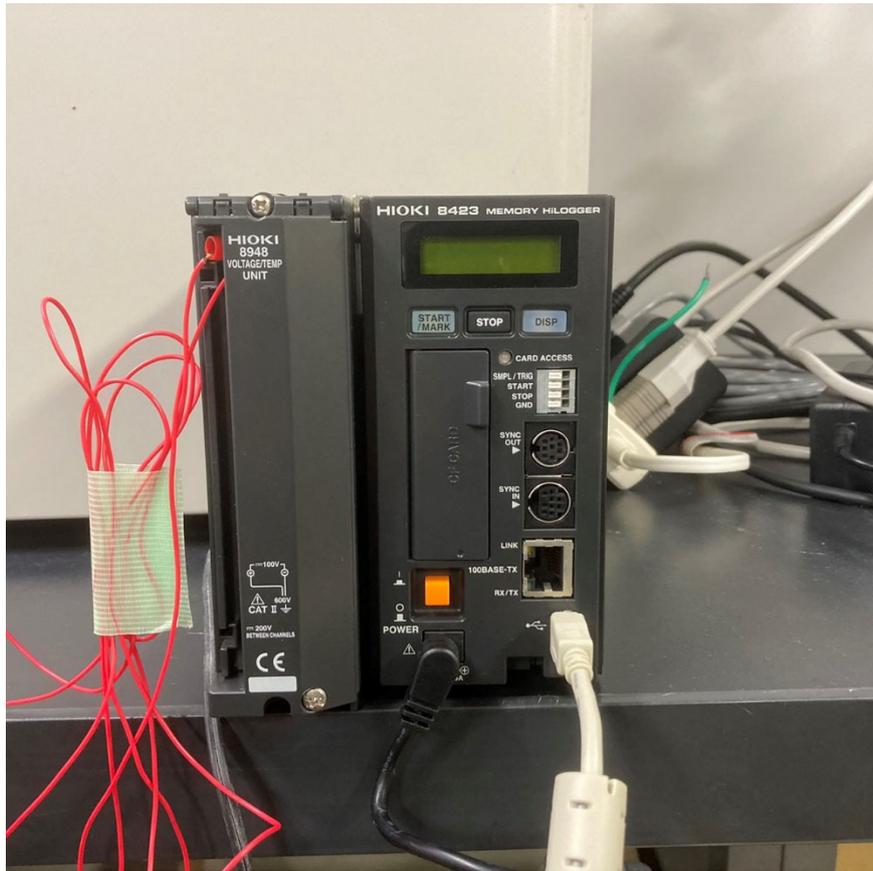


図5 データロガー

日置電機株式会社のメモリハイロガーを使用している。流量計から出力された電圧のデータをパソコンに送り、記録する装置である。

実験装置全体図を以下に示す。

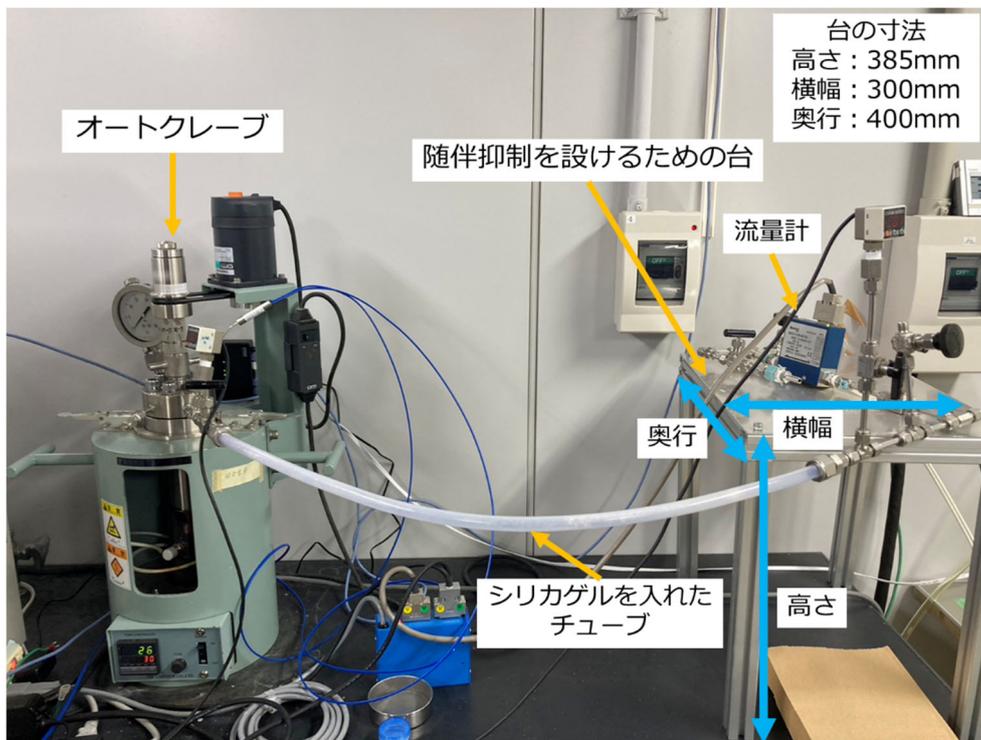


図6 実験装置全体

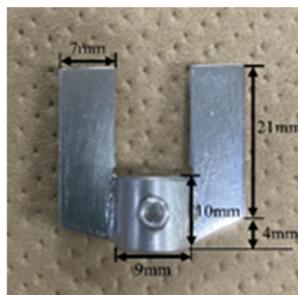


図7 使用した攪拌翼

随伴抑制を設けない場合は、台を使用せずに実験を実施する。配管図を以下に添付する。

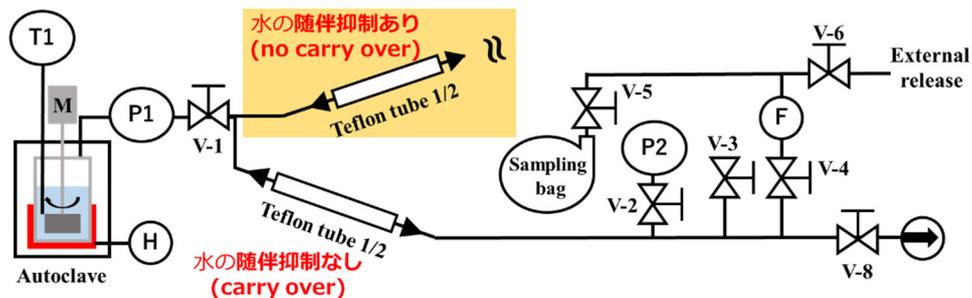


図8 配管図

XRD X線回折装置



図9 使用した XRD 装置
(ブルカー・ジャパン株式会社 D2 PHASER(X線回折装置))

XRD 装置内に乾燥させた粉末試料をいれ、構成成分を調べる。X線を試料にあて、物質のもつ電子から散乱、干渉したことで起こる回折を解析することで構成成分や結晶構造を解析する装置である。

SEM 走査電子顕微鏡



図 10 使用した SEM 装置
(日本電子株式会社 ネオスコープ JCM-5000)

SEM 内に少量の粉末を入れ、粉末表面の観察を実施する。電子線を粉末表面に照射することで試料表面の観察が可能となっている。

粒子分布測定装置



図 11 使用した粒子分布測定装置(マイクロトラック株式会社 MT3000)

計測したい試料を装置内に投入し、粒径を測定する。また、計測したい試料は水中で攪拌する必要がある。攪拌後、計測が可能となる。この装置は、粉末にレーザー光を照射し、試料から反射した散乱光を測定することで粒径を測定する。粒径を測定するまでの前準備に関して以下にまとめる。

また、現在遠心分離を回転数 10000rpm で実施しているが、遠心分離により粉末が砕けてしまう可能性があるため、10000rpm 以下で分離可能か試みる必要がある。さらに、水素製造実験において多量の水素が発生した場合、水酸化アルミニウムも多量に発生する。発生した水酸化アルミニウムにより、SEM 画像をとる際、表面観察がしにくくなる。よって、水酸化アルミニウムが多量に発生した場合は、使用する遠沈管を 1 本にして、粉末層を分厚くすることで粉末を取り出しやすくするなど工夫が必要であると考えられる。イメージ図を次のページに添付する。

今回、粒径を計測する際に粉末に超音波をかけた場合とかけなかった場合があった。超音波は固まっていた粉末をばらす働きもあるが、逆の粉末を凝縮させてしまう可能性、粉末表面に付着していた水酸化アルミニウムをはがす可能性を考慮し、超音波をかけないで計測した値を採用している。(超音波をかけて計測した粒径のデータは付録を参照)

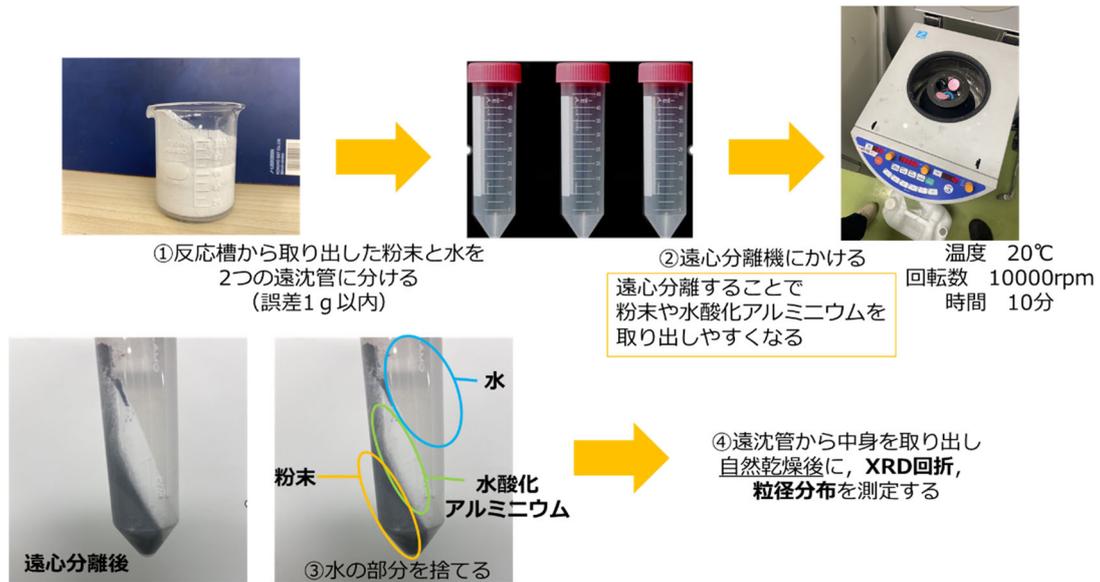


図 12 粒径を測定するまでの前準備

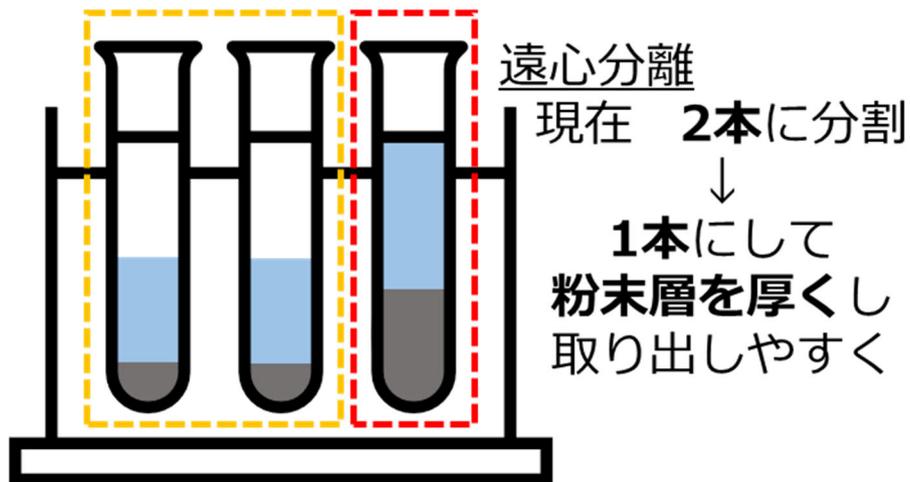


図 13 遠沈管を1本にした際のイメージ図

EPMA 電子線マイクロアナライザー



図14 使用した EPMA
(日本電子株式会社 電子プローブマイクロアナライザ JXA-8900R)

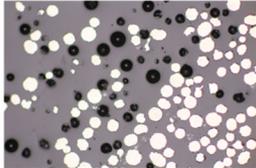
EPMA は試料に電圧をかけながら電子線を照射し、試料から反射した特性 X 線を計測することで元素分析をおこなう。特性 X 線は、各元素によって値が定まっている。また、粉末断面を計測するには、粉末を樹脂に固め、樹脂を鏡面仕上げする必要がある。EPMA をとるために必要な手順を以下の図に示す。

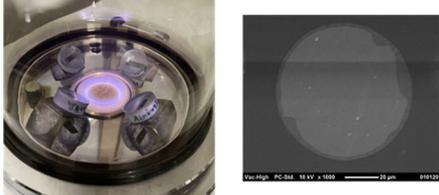
EPMAをとるまでの準備
使用した粉末の種類 (4種類)
・ Al粉末 (実験前/実験後) 粉末5g
・ Al-5wt%Sn粉末 (実験前/実験後) 水80ml

①粉末を樹脂に埋める

樹脂：硬化剤
15：2

②固まった樹脂を鏡面加工する


③電子顕微鏡で粉末の有無を確認する


④SEMで粉末断面が見えるかを確認する


⑤EPMAで撮影する

図15 EPMAをとるまでの前準備に関して

3-3. 実験条件

以下に各実験での条件をまとめた表を記載する。①から④は組成に着目した水素製造実験，⑤から⑭は随伴抑制ありの粉末濃度に着目した水素製造実験，⑮から⑲は随伴抑制がない場合の粉末濃度に着目した水素製造実験，⑳は溶媒濃度に着目した水素製造実験となっている。実験に使用した粉末の粒径は以下の表に記す。

表 1 各実験条件の詳細

| 実験番号 | 使用粉末 | 粉末量 | 水量 | 反応槽温度 | 攪拌回転数 | 実験内容 | | | |
|------|---------------|-----------------------|----------------|-------|---------|------------------------------|--|--|------------------------------|
| ① | Al | 5g | 80ml | 60°C | 1350rpm | 粉末組成に着目 | | | |
| ② | Al-5wt%Sn | 5g | | | | | | | |
| ③ | Al-5wt%Sn独立粉末 | Al : 4.75g Sn : 0.25g | | | | | | | |
| ④ | Sn | 5g | | | | | | | |
| ⑤ | Al | 1g | 80ml | 60°C | 1350rpm | 粉末量変化実験(粉末量のみ変更) 水の随伴抑制あり | | | |
| ⑥ | | 2.5g | | | | | | | |
| ⑦ | | 5g | | | | | | | |
| ⑧ | | 8g | | | | | | | |
| ⑨ | | 10g | | | | | | | |
| ⑩ | Al-5wt%Sn | 1g | | | | | | | |
| ⑪ | | 2.5g | | | | | | | |
| ⑫ | | 5g | | | | | | | |
| ⑬ | | 8g | | | | | | | |
| ⑭ | | 10g | | | | | | | |
| ⑮ | Al | 1g | | | | 60ml | | | 粉末量変化実験(粉末量のみ変更) 水の随伴抑制なし |
| ⑯ | | 2.5g | | | | | | | |
| ⑰ | | 5g | | | | | | | |
| ⑱ | Al-5wt%Sn | 1g | | | | | | | |
| ⑲ | | 5g | | | | | | | |
| ⑳ | Al-5wt%Sn | 5g | 水量変化実験(水量のみ変更) | | | | | | |

表 2 粉末に関して

| | | |
|------------|-------------|-----------|
| メーカー | ヒカリ素材工業株式会社 | |
| 粉末【()内は純度】 | Al(99.7%) | Al-5wt%Sn |
| 粒径[μm] | 45~90 | -150 |

4章 EPMA による元素分析

4-1. EPMA による粉末断面の元素分析結果

EPMA を用いて、実験前の Al 粉末と Al-5wt%Sn 粉末の粉末断面の観察を行った。実験後の粉末断面は粉末量 5g、水量 80ml の条件で実験を実施した Al 粉末と Al-5wt%Sn 粉末の観察を行い、実験前後あわせて計 4 種類の粉末の観察を行った。観察を行った粉末の実験条件の詳細は以下の表にまとめる。

表 3 EPMA にかけた実験後の粉末に関する実験条件

| 実験番号 | 使用粉末 | 粉末量 | 水量 | 反応槽温度 | 攪拌回転数 |
|------|-----------|-----|------|-------|---------|
| ⑦ | Al | 5g | 80ml | 60°C | 1350rpm |
| ⑫ | Al-5wt%Sn | | | | |

EPMA の元素分析によって、Al, O, Sn, C, 4つの元素の有無を確認した。水素元素は軽元素であるため、EPMA では測定できない。C は、樹脂の存在を確認するために計測している。また、マッピングによって示された各元素の多寡は以下のカラーバーによって示されており、赤色に近いほど多く、青色に近いほど少なくなっている。

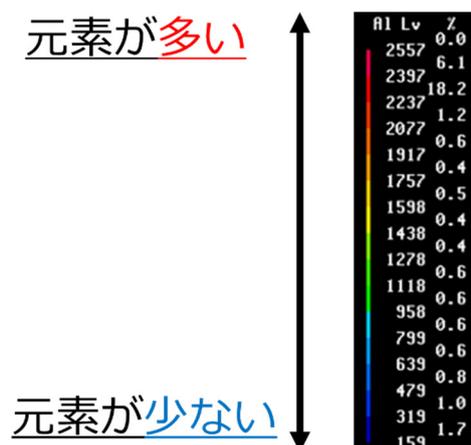


図 16 カラーバー

Al 粉末(実験前)

SEM 画像

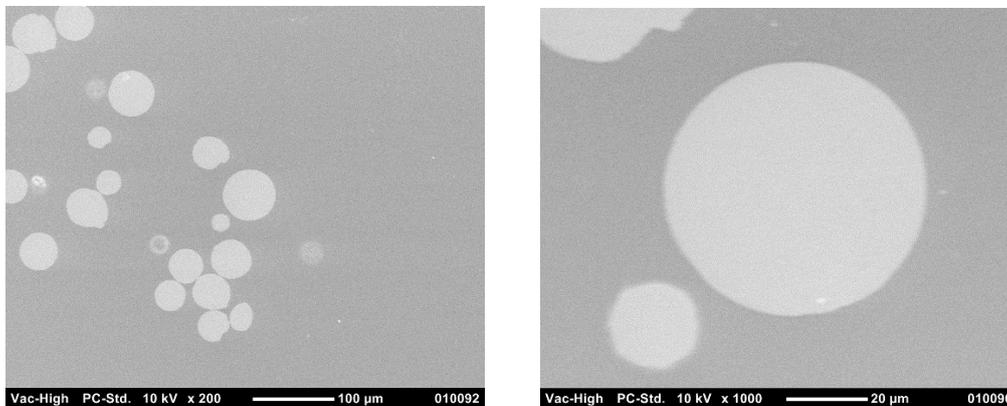


図 17 Al 粉末 (実験前) 断面の SEM 画像

EPMA による元素分析結果のマッピング画像

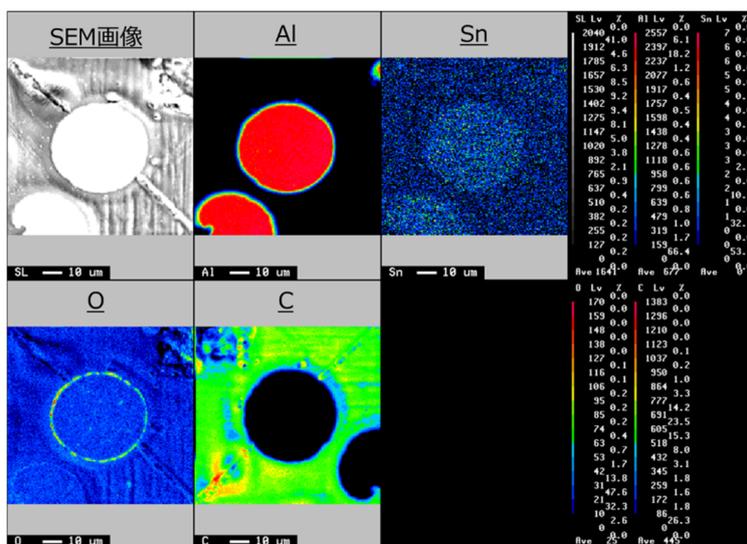


図 18 Al 粉末(実験前)の元素分析結果

SEM 画像と C のマッピング画像から粉末形状は球状であり、粉末断面の外側には酸素の層、すなわち酸化皮膜が形成されていることが確認できた。

実験番号⑦ Al 粉末(実験後)

SEM 画像

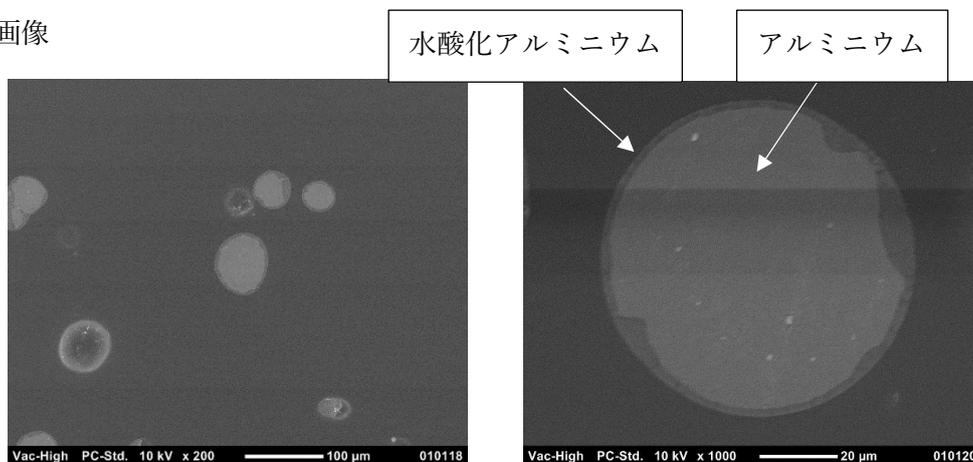


図 19 Al 粉末 (実験後) 断面の SEM 画像

EPMA による元素分析結果のマッピング画像

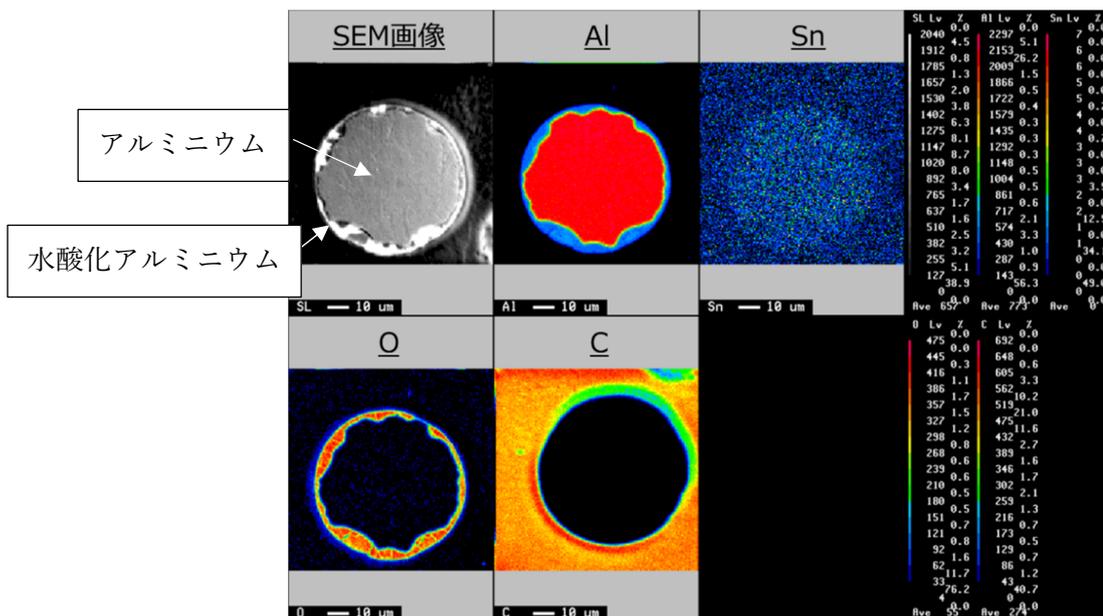


図 20 Al 粉末(実験後)の元素分析結果

SEM 画像のみをみると粉末が欠けているように見えるが、C のマッピング画像から粉末形状は球状である。また SEM 画像から粉末断面が 2 層に分かれていることがわかる。これは、外側が水酸化アルミニウム、内側がアルミニウムであると考えられる。物質が異なることで、結晶が異なり、SEM での見え方に違いが出ていると考えられる。粉末断面の外側には酸素の層、すなわち酸化皮膜が形成されていることが確認でき、実験前と比べると層が分厚くなっている。

Al-5wt%Sn 粉末(実験前)

SEM 画像

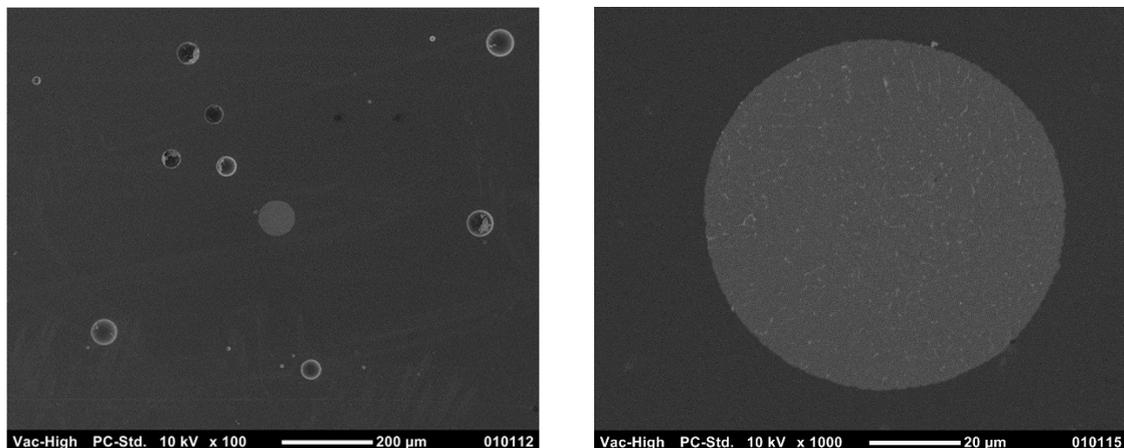


図 21 Al-5wt%Sn 粉末 (実験前) 断面の SEM 画像

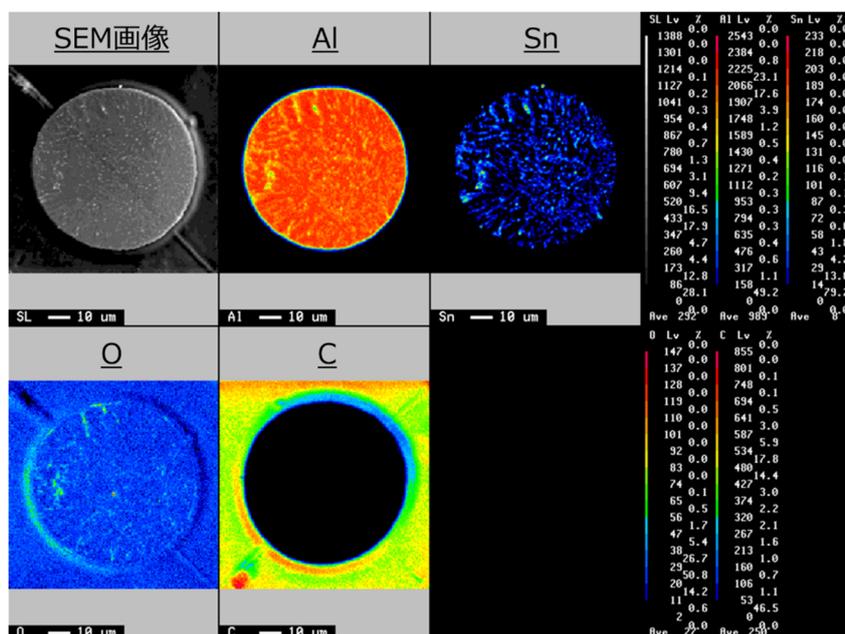


図 22 Al-5wt%Sn 粉末(実験前)の元素分析結果

粉末形状は球状である。また、Sn がランダムに点状に分布していることが分かった。さらに Al 粉末とは異なり、実験前は粉末表面に酸化皮膜がないことが明らかになった。

5章 時間変化における粉末表面の観察

5-1. 時間変化における粉末表面の観察結果

水素製造実験において、水素の流量を示したグラフはピーク後に山なりのグラフを形成する特徴がある。このグラフの特徴に注目して、流量がピーク前後と山なりを示しているとき、粉末表面はどのような変化が起こっているのかをSEMを使用して観察を行った。実験途中で粉末を取り出す際の実験条件は、Al 粉末、Al-5wt%Sn 粉末ともに、粉末量 5 g、水量 80ml である。

Al 粉末に関しては、ピーク前後と山なりのグラフを示している際の3つのタイミングで粉末を取り出し、表面観察を行った。Al-5wt%Sn 粉末はピーク後のタイミングで粉末を採集した。

ピーク前後と山なりのグラフは以下の図における箇所である。

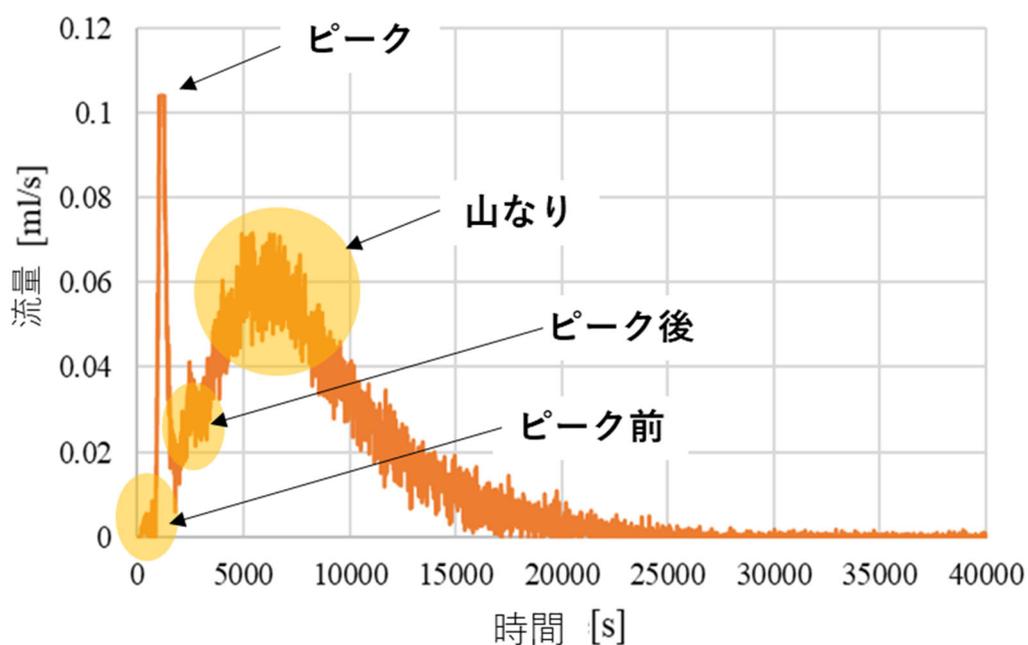


図 25 流量のグラフに関して

Al 粉末 ピーク前の粉末表面観察

実験条件：粉末量 5g, 水量 80ml, 反応槽温度 60°C, 攪拌回転数 1350rpm

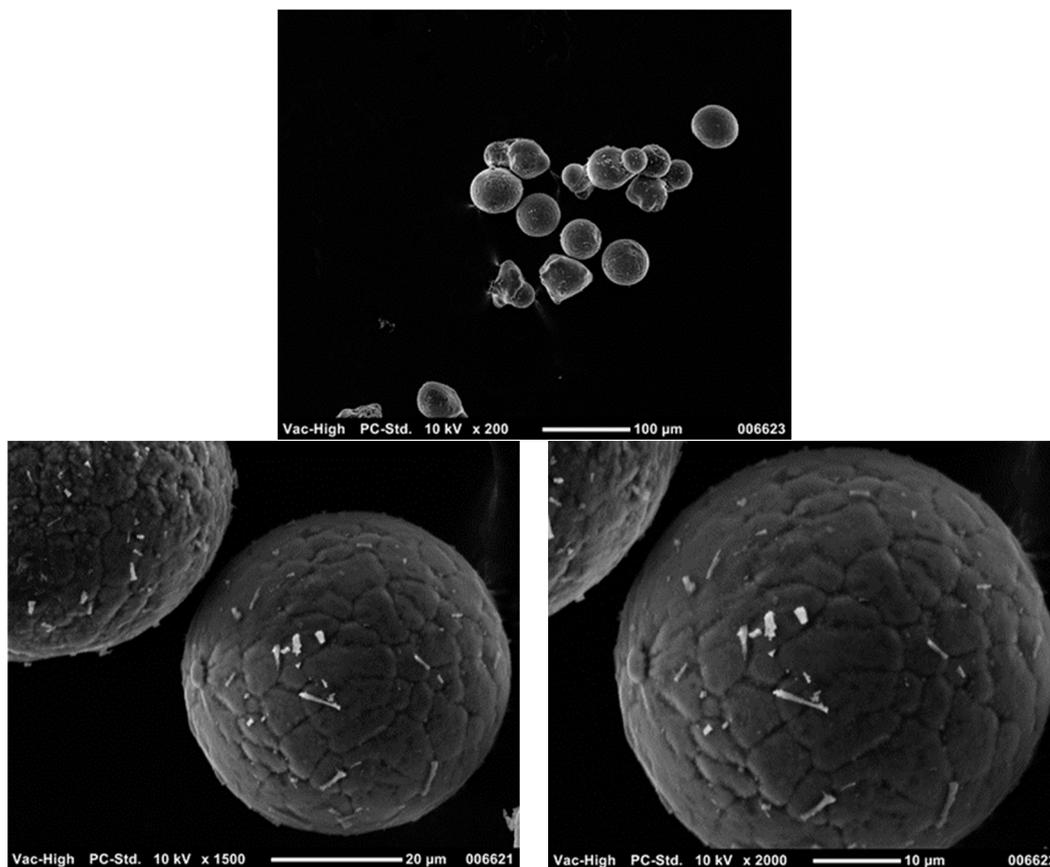


図 26 Al 粉末（ピーク前）の SEM 画像

粉末形状は球状であり、わずかに粉末表面に析出物（水酸化アルミニウム）があることが確認できた。

Al 粉末 ピーク後の粉末表面観察

実験条件：粉末量 5g, 水量 80ml, 反応槽温度 60°C, 攪拌回転数 1350rpm

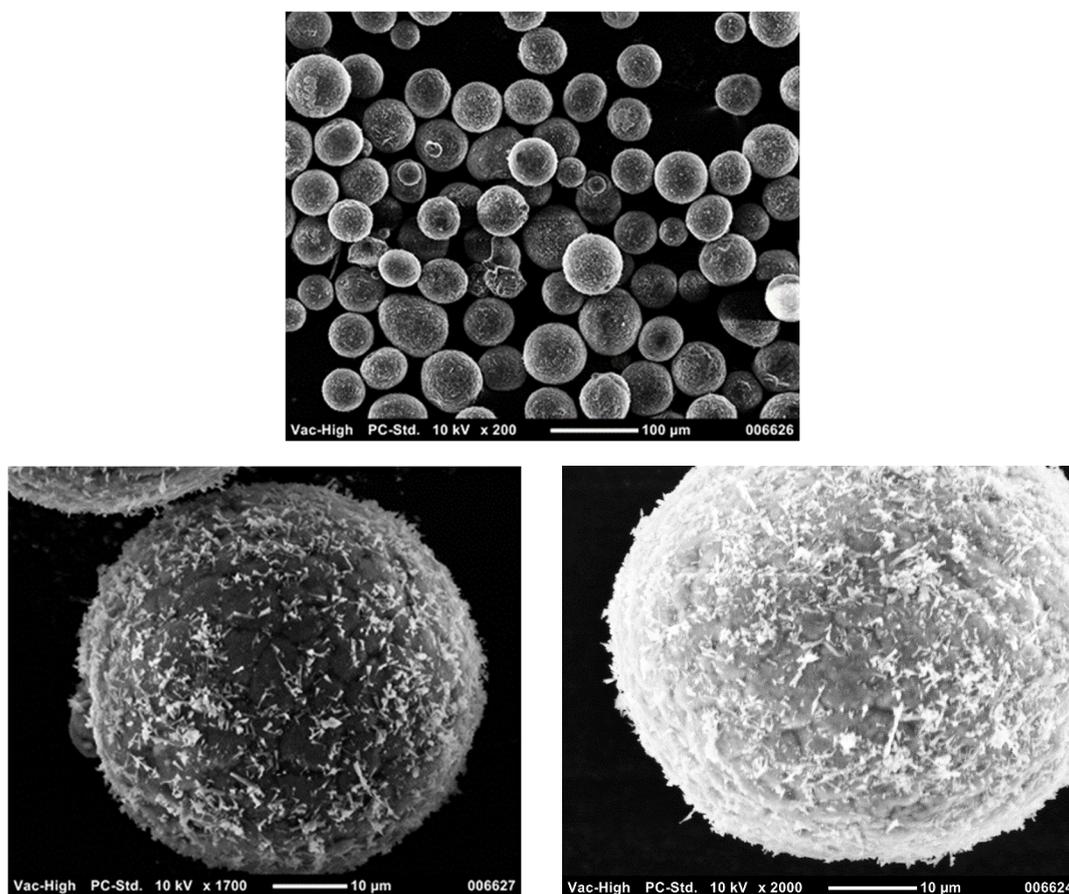


図 27 Al 粉末（ピーク後）の SEM 画像

実験前後ともに粉末形状は球状であり、ピーク前と比較すると粉末全体を覆うように水酸化アルミニウムが析出していることが確認できた。

Al 粉末 山なりの粉末表面観察

実験条件：粉末量 5g, 水量 80ml, 反応槽温度 60°C, 攪拌回転数 1350rpm

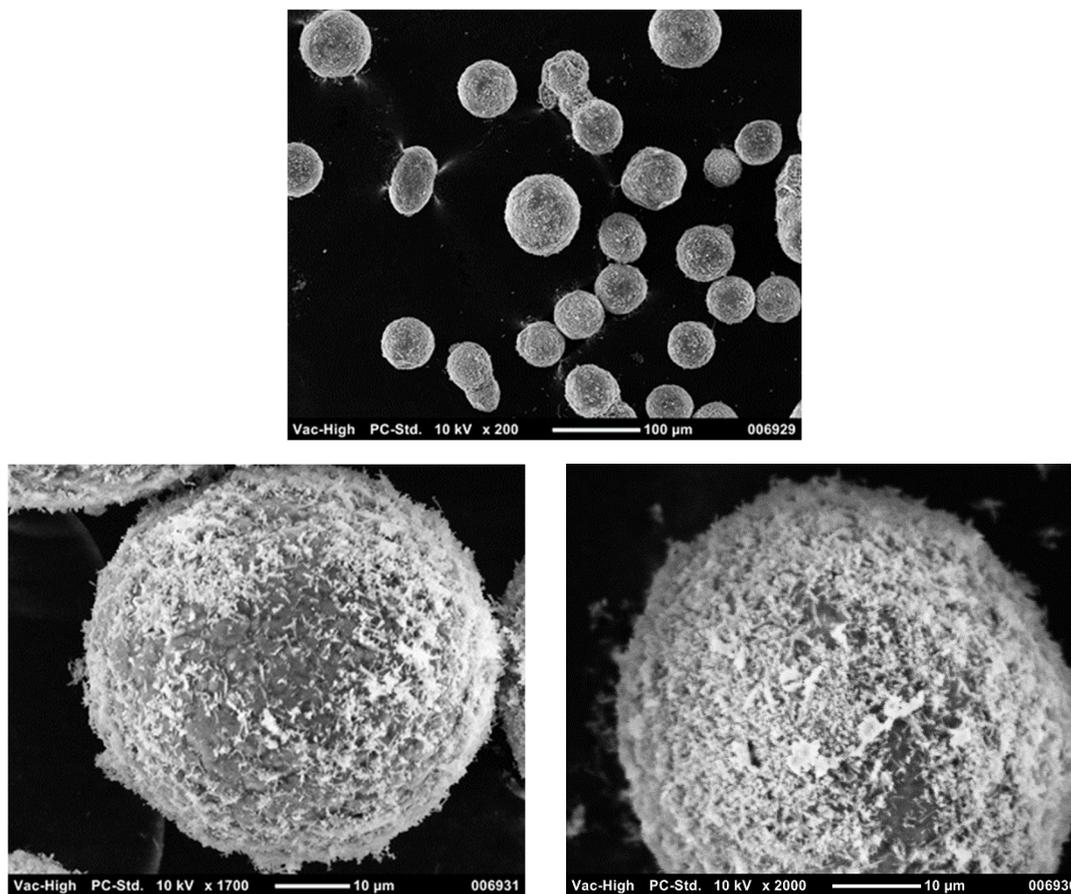


図 28 Al 粉末（山なり）の SEM 画像

実験前後ともに粉末形状は球状であり、ピーク前とピーク後と比較するとさらに多い水酸化アルミニウムが確認できた。この時点でもわずかに粉末表面にあるしわを確認することができる。

Al-5wt%Sn 粉末 ピーク前の粉末表面観察

実験条件：粉末量 5g, 水量 80ml, 反応槽温度 60°C, 攪拌回転数 1350rpm

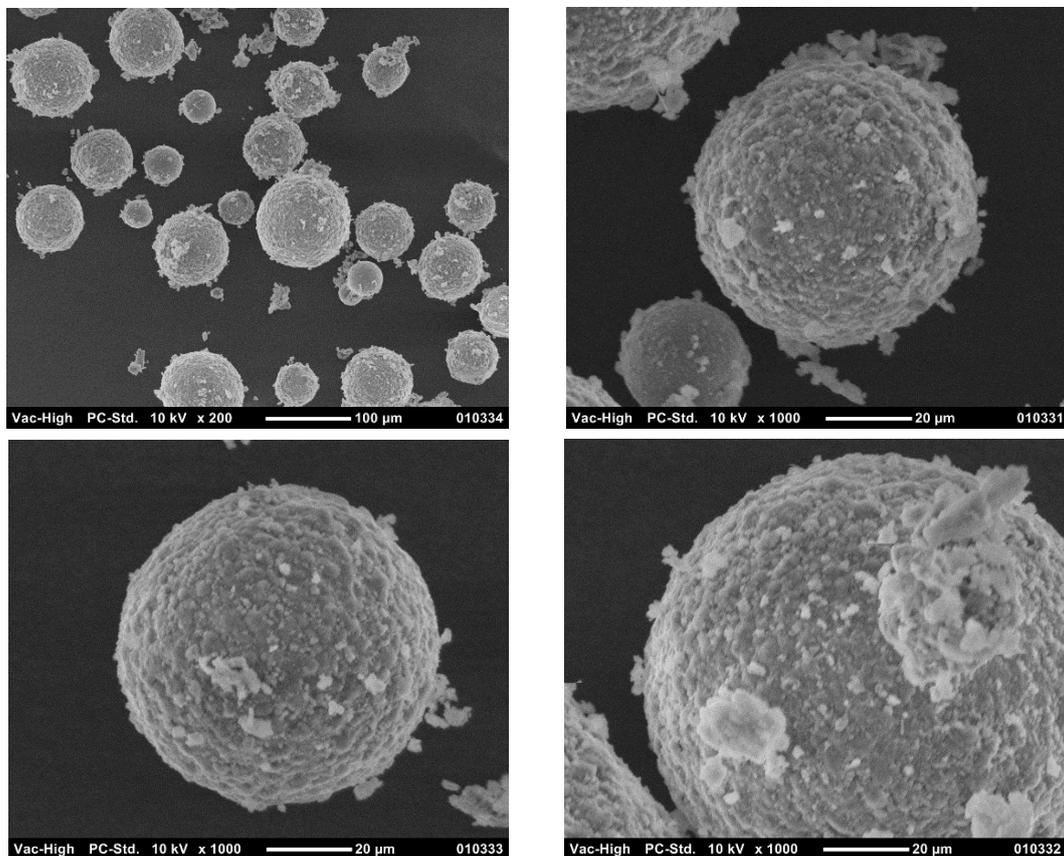


図 29 Al-5wt%Sn 粉末（ピーク前）の SEM 画像

合金粉末の形状は球状であり、砕けた粉末は確認できなかった。実験前に確認できていた表面上のしわが確認できなくなるほどの水酸化アルミニウムに覆われている。また、粉末表面は水酸化アルミニウムにより凹凸がある。

Al-5wt%Sn 粉末 ピーク後の粉末表面観察

実験条件：粉末量 5g, 水量 80ml, 反応槽温度 60°C, 攪拌回転数 1350rpm

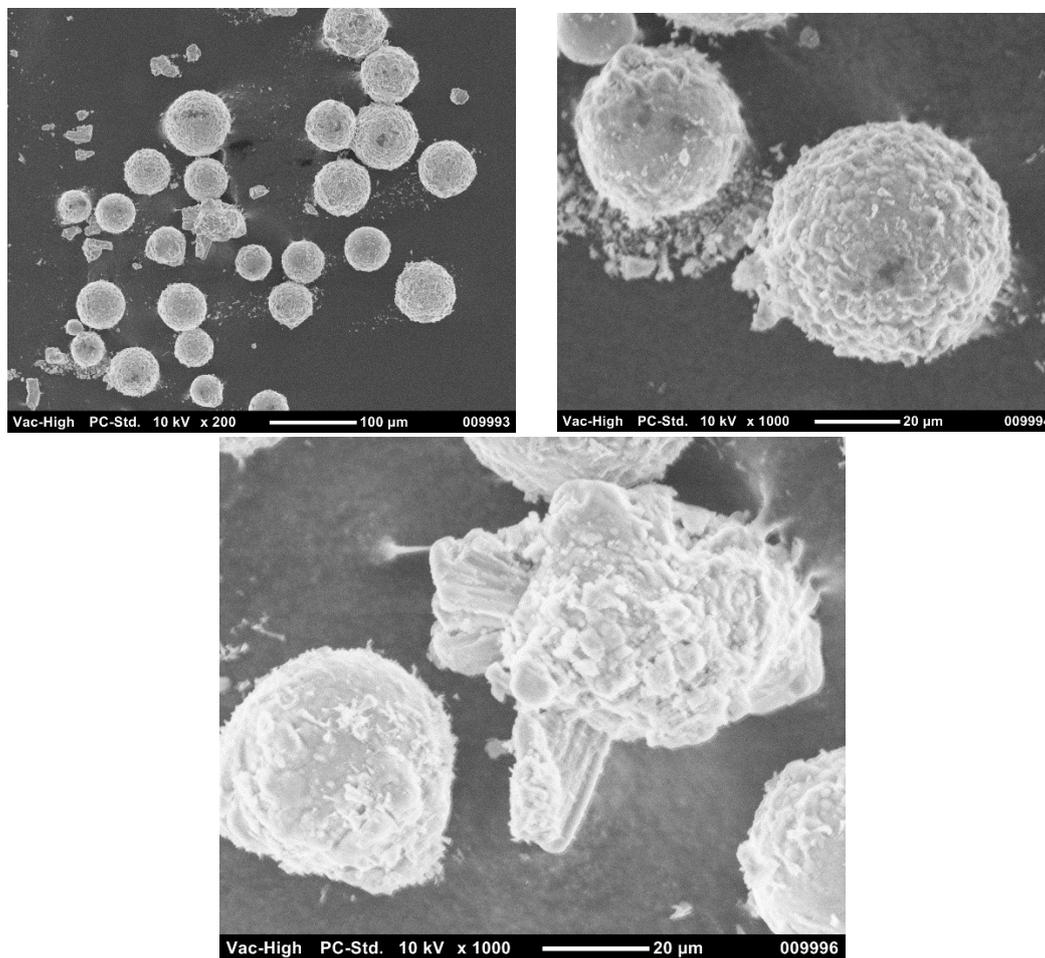


図 30 Al-5wt%Sn 粉末（ピーク前）の SEM 画像

合金粉末の形状は球状であり、少量の砕けた粉末を確認することができた。実験前に確認できていた表面上のしわが確認できなくなるほどの水酸化アルミニウムに覆われている。また、粉末表面は水酸化アルミニウムによりピーク前より大きな凹凸を確認することができる。

6章 粉末組成に着目した水素製造実験結果と考察

6-1. 水素製造実験での流量と水素積算体積

純 Al 粉末, Al-5wt%Sn 粉末, Al-5wt%Sn 独立粉末に関して水素製造実験を行った. Al-5wt% Sn 粉末は, 反応が終了しなかったため, 実験期間を 2 週間とした.

・実験条件①・

純 Al 粉末 : 5 g 水 : 80ml 反応槽温度 : 60°C 攪拌回転数 : 1350rpm

以下は, 流量と水素積算体積の時間変化を示したグラフである.

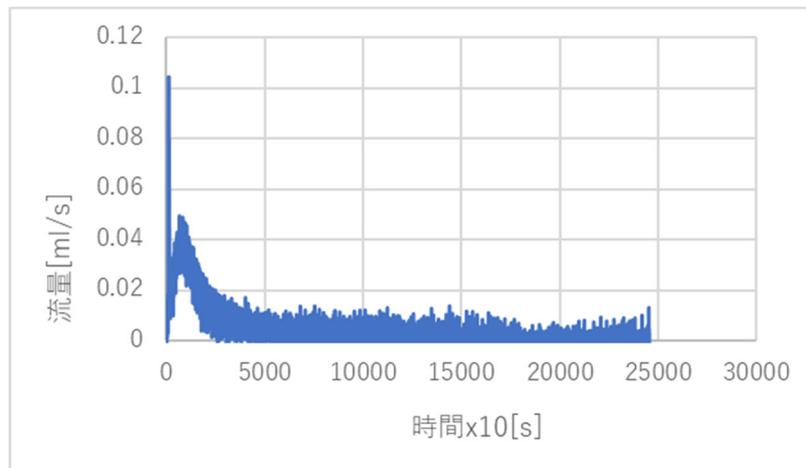


図 31 流量と時間変化の関係

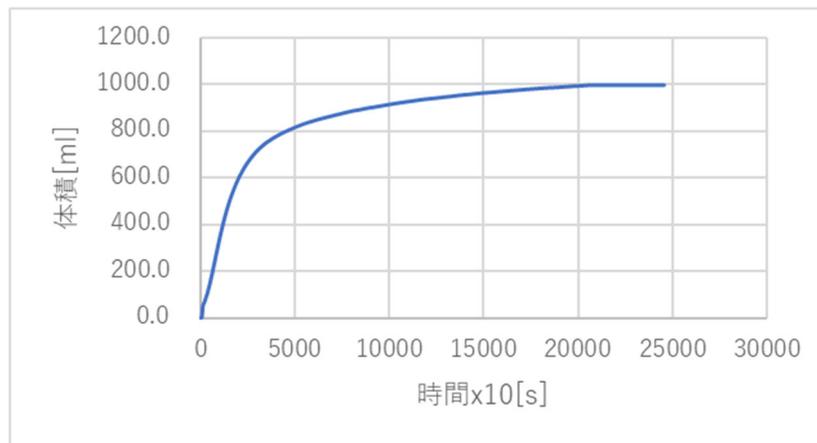


図 32 水素積算体積と時間変化の関係

はじめに, ピークである 0.1ml/s を超える流量が計測された. その後, ピークはおさま
り, 山なりのグラフを形成していることがわかった. 山なりのグラフが形成されたあと
は, 0.02ml/s 以下の水素が発生している. また, 実験終了時の水素積算体積は, 約
997.6ml であった.

・実験条件②・

Al-5wt%Sn 粉末：5 g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

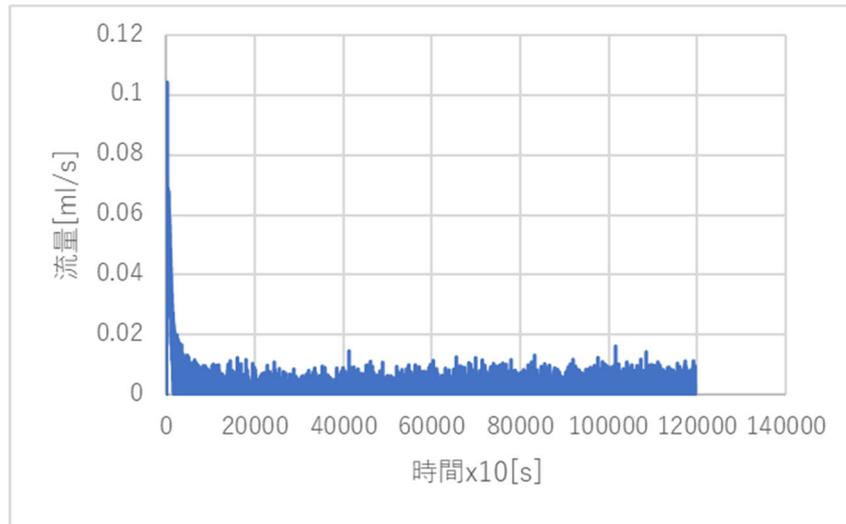


図 33 流量と時間変化の関係

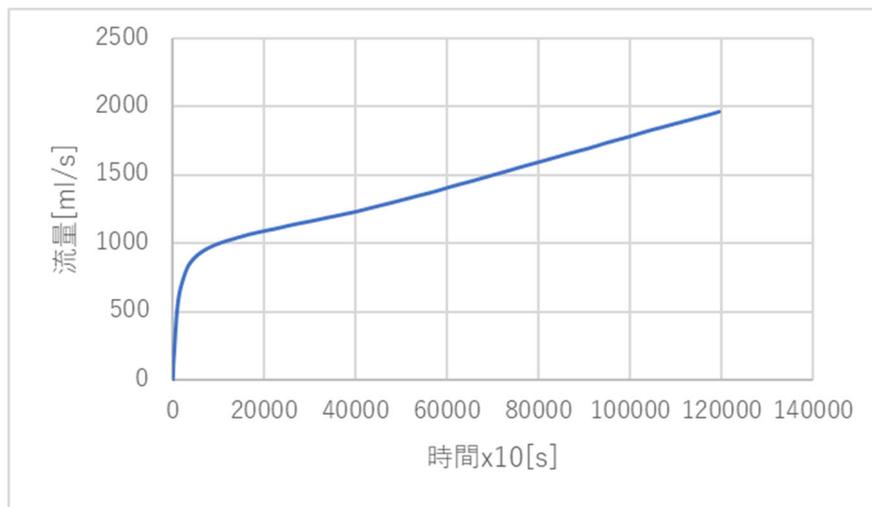


図 34 水素積算体積と時間変化の関係

実験①と同じく、ピークである 0.1ml/s を超える流量が計測された。その後、ピークはおさまり、山なりのグラフを形成していることがわかった。山なりのグラフが形成されたあとは、0.02ml/s 以下の水素が発生している。また、実験終了時の水素積算体積は、約 1958.3ml であり、グラフが右上がりとなっているため、反応が終了していないと考えられる。

・実験条件③・

Al-5wt%Sn 独立粉末 : Al4.75g/Sn0.25g 水 : 80ml 反応槽温度 : 60°C
攪拌回転数 : 1350rpm

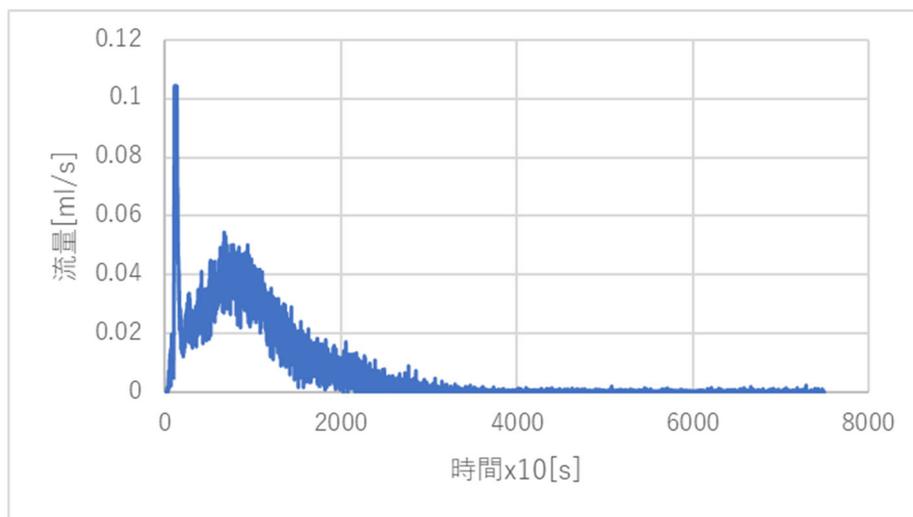


図 35 流量と時間変化の関係

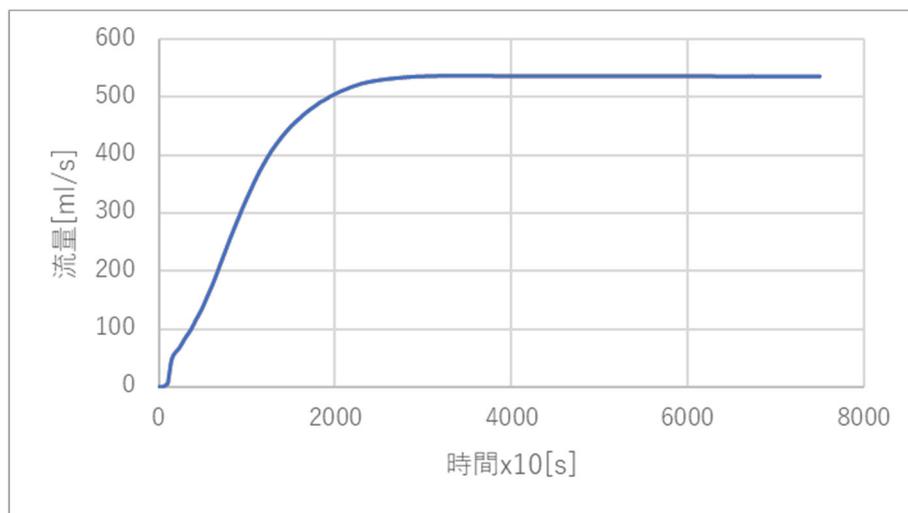


図 36 水素積算体積と時間変化の関係

実験①と同じく、ピークである 0.1ml/s を超える流量が計測された。その後、ピークはおさまり、山なりのグラフを形成していることがわかった。山なりのグラフが形成されたあとは、0.02ml/s 以下の水素が発生している。また、実験終了時の水素積算体積は、約 535.7ml である。

・実験条件④・

Sn 粉末：5g 水：80ml 反応槽温度：60℃ 攪拌回転数：1350rpm

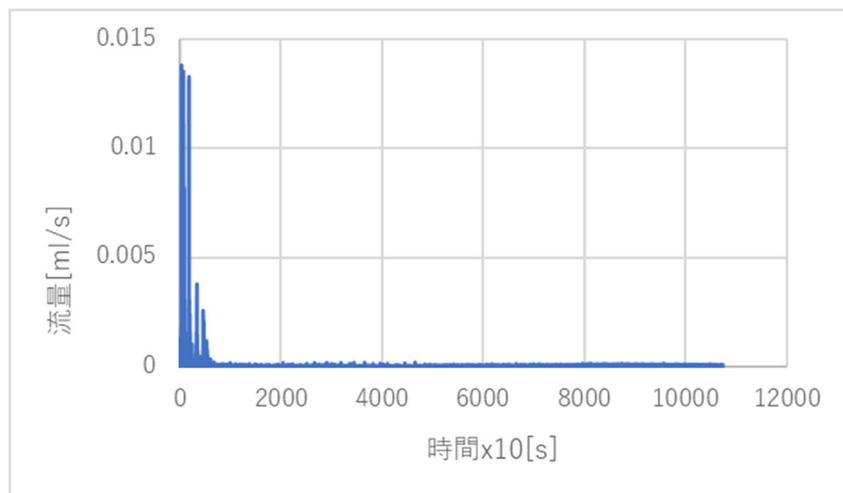


図 37 流量と時間変化の関係

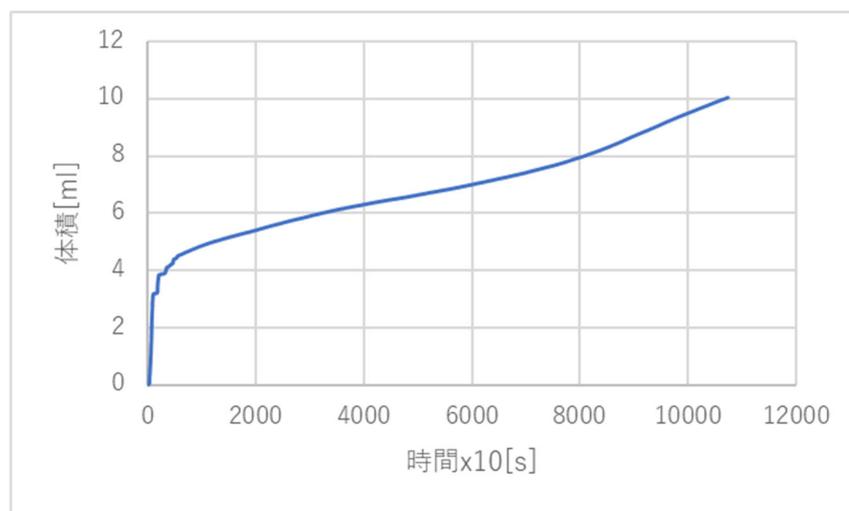


図 38 水素積算体積と時間変化の関係

実験開始直後に、0.01ml/sの流量が確認されたがすぐに流量は低下し、ほぼ反応していないことがわかった。また、実験終了時の水素積算体積は、約10mlである。

6-2. SEM による粉末表面の撮影結果

・実験条件①・

純 Al 粉末：5 g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

・SEM による実験前の粉末表面の撮影結果

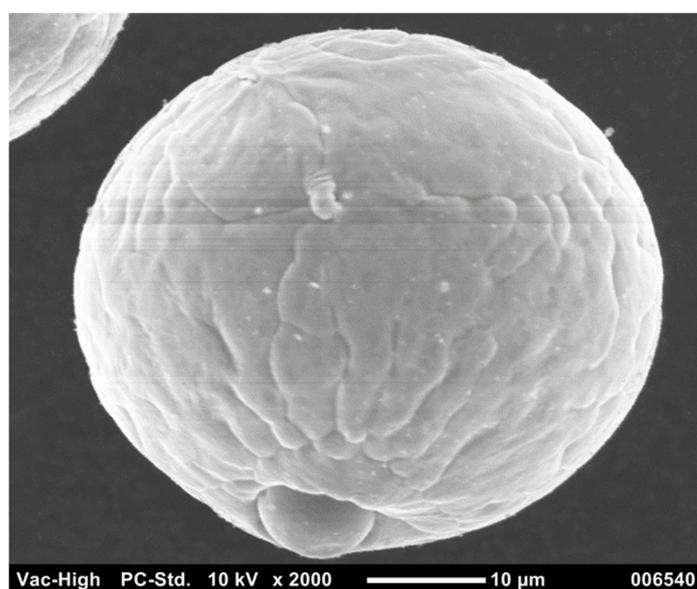
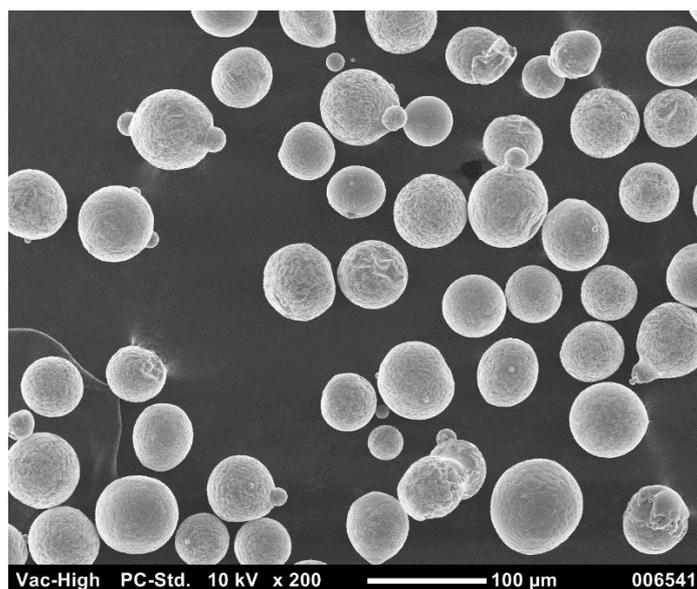


図 39 Al 粉末（実験前）の SEM 画像
粉末形状は球状であり，表面にはしわがあることがわかった。

・実験条件①・

純 Al 粉末：5 g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

・SEM による実験後の粉末表面の撮影の結果

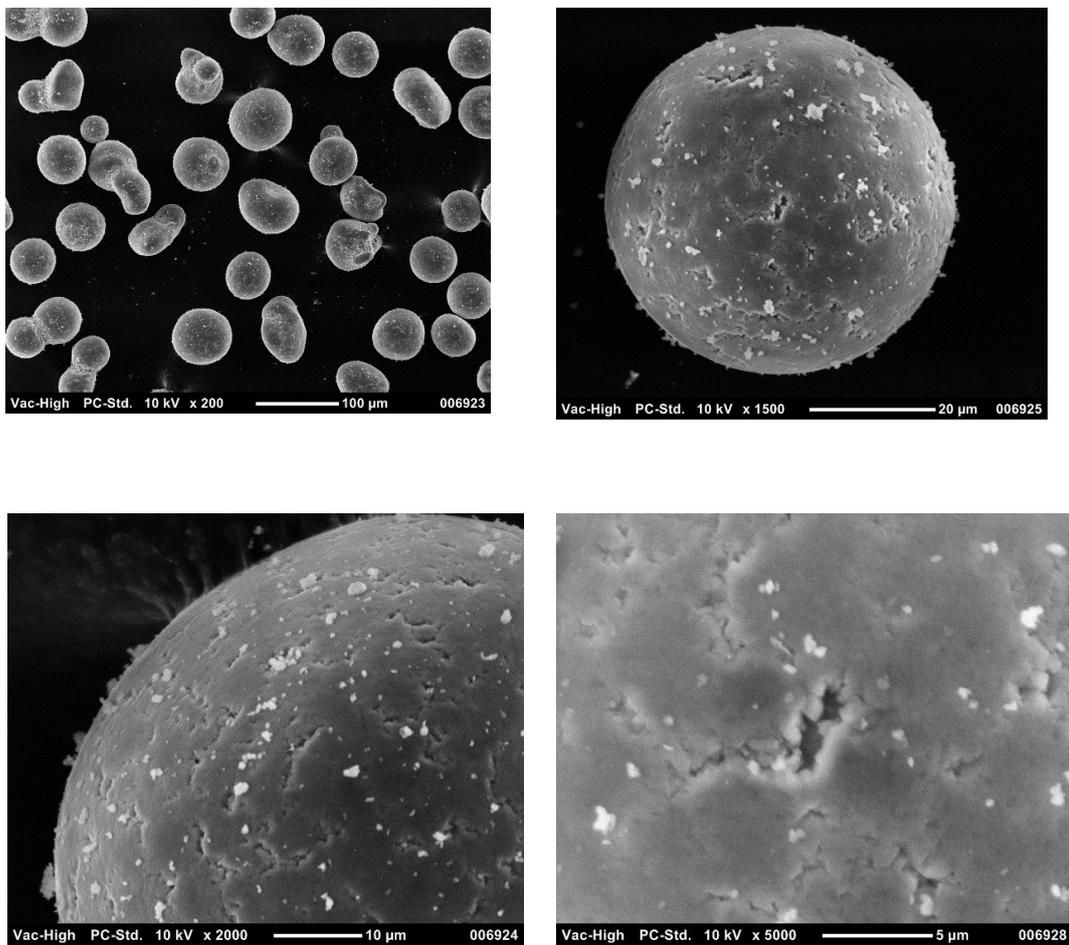


図 40 Al 粉末（実験後）の SEM 画像

粉末形状は、実験前と同じく球状である。しかし粉末表面は、実験前に確認されていたしわが確認できなくなるほどの白い付着物に覆われている。水素発生と同時に水酸化アルミニウムが発生するため、粉末表面の付着物は水酸化アルミニウムだと考えられる。

・実験条件②・

Al-5wt%Sn 粉末：5 g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

・SEM による実験前の粉末表面の撮影の結果

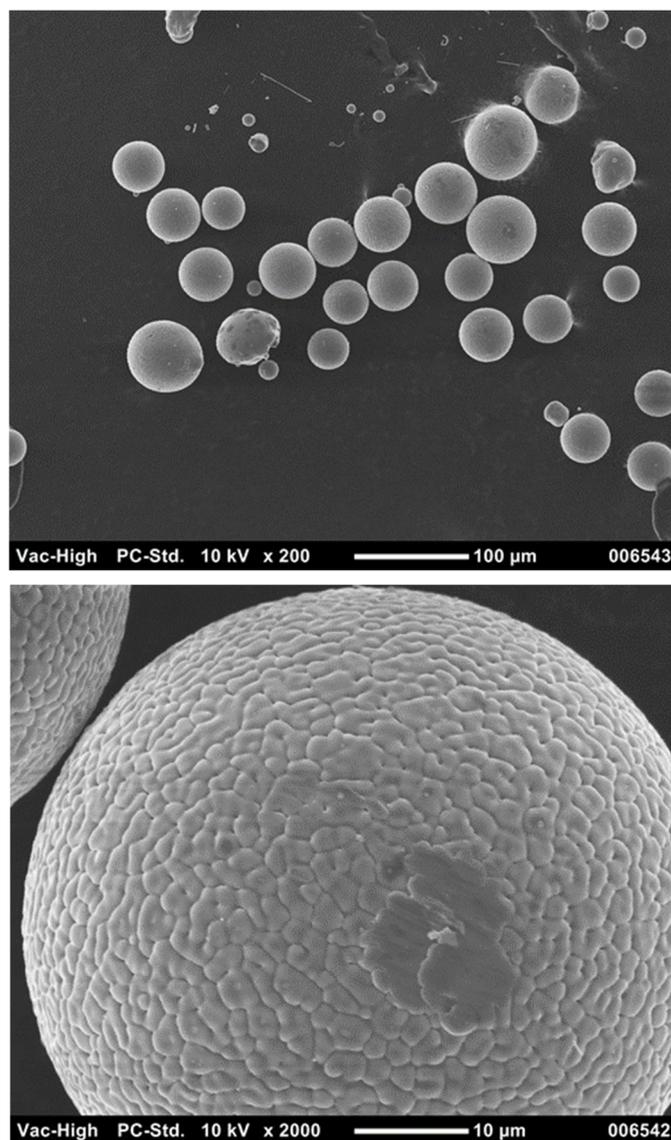


図 41 Al-5wt%Sn 粉末（実験前）の SEM 画像

粉末形状は球状であることがわかった。また粉末表面には、実験前の Al 粉末よりも細かいしわがあることが確認できた。

・実験条件②・

Al-5wt%Sn 粉末：5 g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

・SEM による実験後の粉末表面の撮影の結果

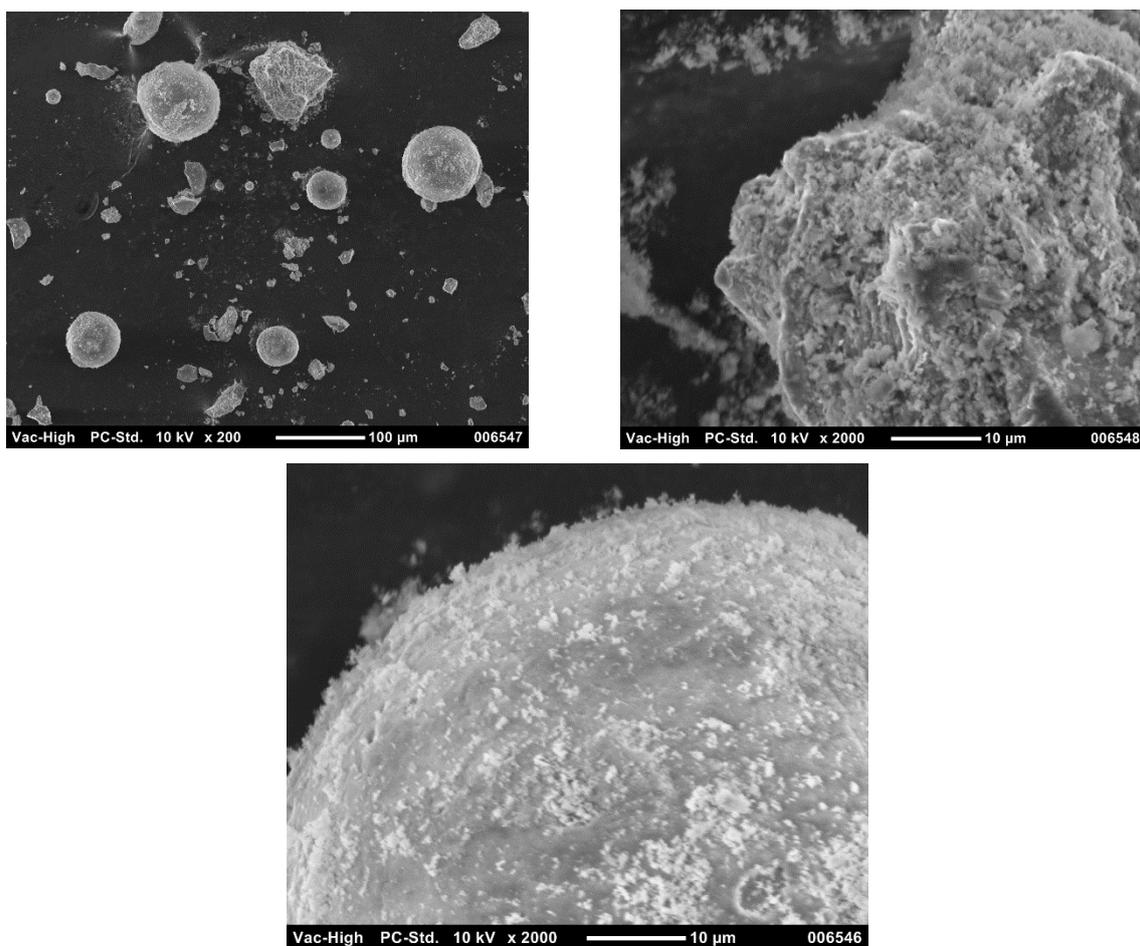


図 42 Al-5wt%Sn 粉末（実験後）の SEM 画像

実験後の Al-5wt%Sn 粉末は、球状の粉末確認できたが細かく砕けている粉末があることが判明した。また、実験前にみえていた細かいしわが確認できなくなっていることから、実験後の Al 粉末と同じように粉末表面が付着物に覆われていることがわかった。

・実験条件③・

Al-5wt%Sn 独立粉末：Al4.75g/Sn0.25g 水：80ml 反応槽温度：60°C
攪拌回転数：1350rpm

SEM による実験前の粉末表面の撮影の結果は、実験条件①と実験条件④の実験前の状態で Al 粉末と Sn 粉末表面の SEM 画像をそれぞれ撮影しているため省略する。

・実験条件③・

Al-5wt%Sn 独立粉末 : Al4.75g/Sn0.25g 水 : 80ml 反応槽温度 : 60°C
攪拌回転数 : 1350rpm

・SEM による実験後の粉末表面の撮影の結果

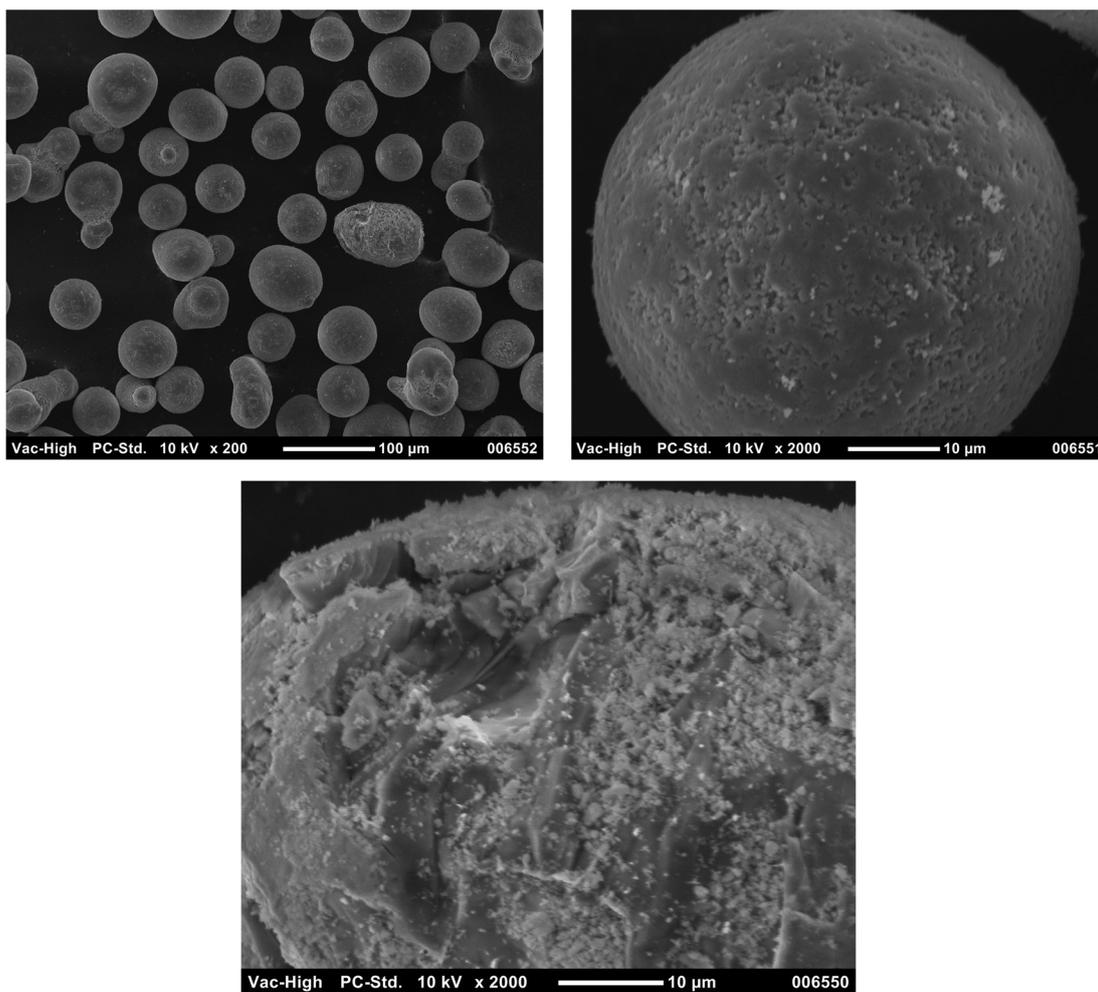


図 43 Al-5wt%Sn 独立粉末 (実験後) の SEM 画像

粉末形状は、球状である。また、粉末表面には付着物を確認することができた。

・実験条件④・

Sn 粉末：5g 水：80ml 反応槽温度：60℃ 攪拌回転数：1350rpm

・SEM による実験前の粉末表面の撮影の結果

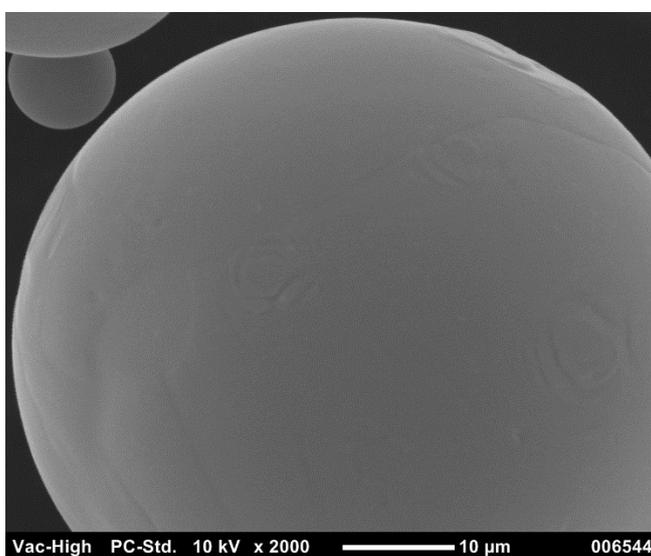
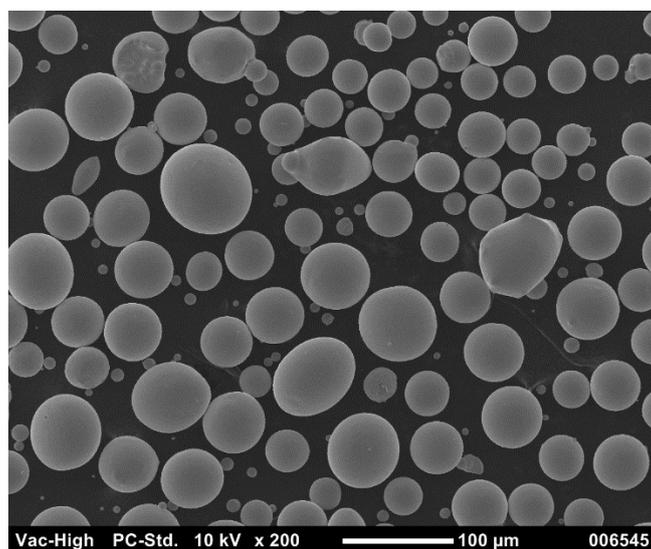


図 44 Sn 粉末（実験前）の SEM 画像

粉末表面のしわは確認されず，粉末形状は球状であった。

・実験条件④・

Sn 粉末：5g 水：80ml 反応槽温度：60℃ 攪拌回転数：1350rpm

・SEM による実験後の粉末表面の撮影の結果

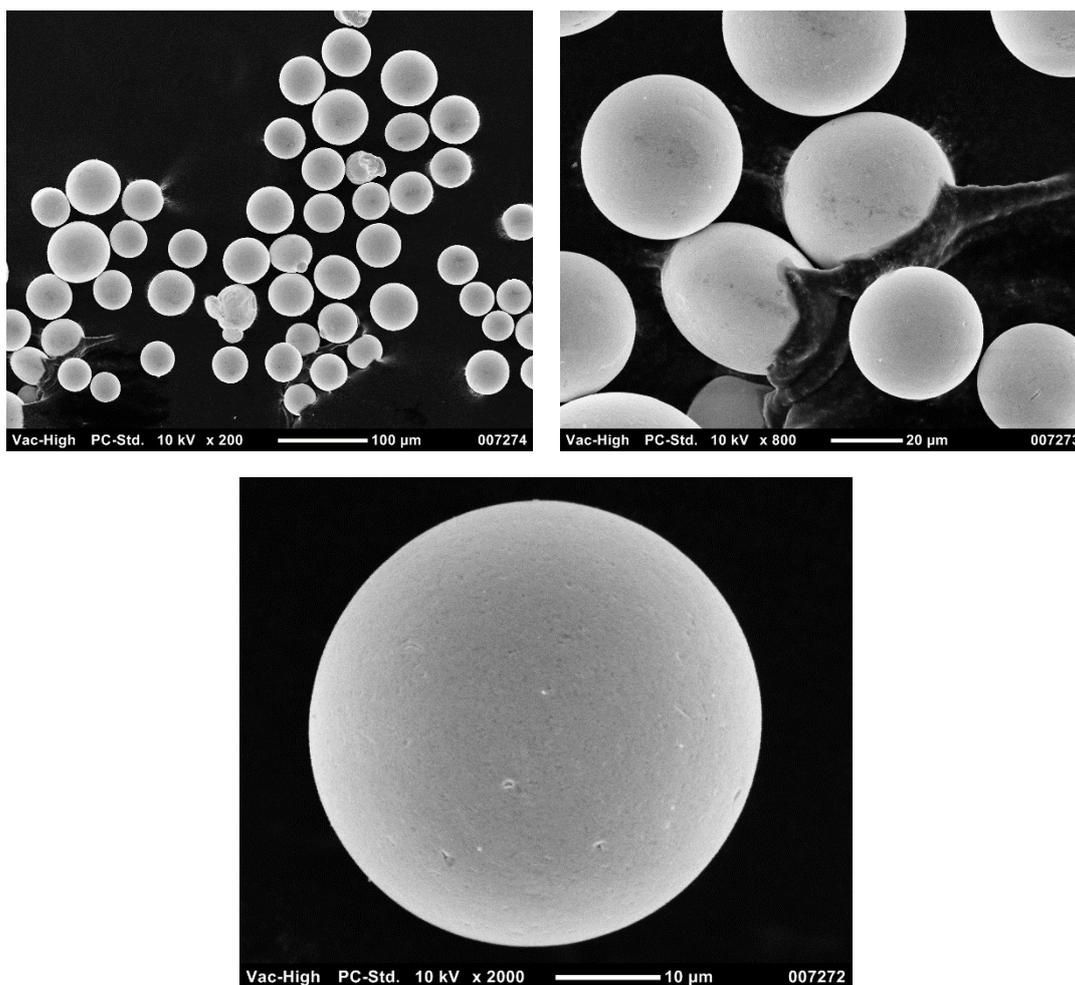


図 45 Sn 粉末（実験後）の SEM 画像

粉末形状は実験前と変わらず球状であり、粉末表面の付着物は確認されなかった。水素の積算体積のグラフをみても、水素はほとんど発生していないため Sn 粉末と水は反応していないと考えられる。

6-3. 粉末組成が与える反応への影響に関する考察

本実験では、Al 粉末, Al-5wt%Sn 合金粉末, Al-5wt%Sn(Al 粉末:4.75g Sn 粉末:0.25g) 独立粉末, Sn 粉末の 4 種類の粉末を使用し、粉末組成が反応に対してどのような影響を与えているかを調査した。結果として、最も水素発生量が多かった粉末が合金粉末、次いで Al 粉末、独立粉末、Sn 粉末の順となった。また、Sn 粉末を使用した実験では、ほとんど水素は発生しなかった。結果から、水素発生量は合金粉末であることが要因で増加していることが明らかとなった。

考察として、水素発生量が合金粉末、Al 粉末、独立粉末となった理由、Sn 粉末から水素が発生しなかった理由の 2 点に関して考察を行う。

まず、合金粉末が最も反応性が高い理由として、酸化皮膜ができにくいこと、粉末が粉碎したことで、粉末表面積が増えたことが考えられる。Sn は酸化しにくく、水に不溶である性質をもっているため、粉末表面の Sn が Al の酸化皮膜の形成を阻害している可能性がある。酸化皮膜が形成されにくい状態であったことから、Al 粉末より反応性が高かったと考えられる。また、合金粉末実験後の SEM 画像から、粉末が細かく砕けていることが確認できた。これは Al 粉末や Sn 粉末では、砕けた粉末の確認はできなかった。したがって、合金粉末は、細かく砕けたことで表面積の増大、未反応の粉末表面が露出したことが反応性向上の要因となったと考えられる。

次に Al 粉末の方が、独立粉末より水素発生量が多かった理由に関して述べる。これは反応可能な Al 粉末の量が関係していると考えられる。Al 粉末の場合、水と反応可能な粉末が 5g 入っているが、独立粉末は 4.75g と粉末量に差があるため、水素発生量にも差が出たと考えられる。

最後に Sn 粉末は、イオン化傾向が小さいことから水に不溶という性質をもつことから、水と反応せず水素の発生量がほとんどなかったと考えられる。実験前後に撮影した SEM 画像に関しても粉末表面において大きな変化はみられなかった。

7章 粉末量変化実験 濃度に着目した水素製造実験の結果と考察

7-1. 水素製造実験での流量と水素積算体積

純 Al 粉末と Al-5wt%Sn 粉末を用いて水素製造実験を行った。各実験で変更した条件は粉末量のみである。粉末量は、1g, 2.5g, 5g, 8g, 10g と変更した。また、Al 粉末の実験期間水素積算体積の変化がなくなるまで、Al-5wt%Sn 粉末は反応し続けるため実験期間を 1 週間とした。粉末量変化実験に関する実験条件を以下の表にまとめる。

表 4 粉末濃度実験における各実験の条件

| | | | | | | | |
|---|-----------|------|------|------|---------|------------------------------|------------------------------|
| ⑤ | Al | 1g | 80ml | 60°C | 1350rpm | 粉末量変化実験(粉末量のみ変更) 水の随伴抑制あり | |
| ⑥ | | 2.5g | | | | | |
| ⑦ | | 5g | | | | | |
| ⑧ | | 8g | | | | | |
| ⑨ | | 10g | | | | | |
| ⑩ | Al-5wt%Sn | 1g | | | | | |
| ⑪ | | 2.5g | | | | | |
| ⑫ | | 5g | | | | | |
| ⑬ | | 8g | | | | | |
| ⑭ | | 10g | | | | | |
| ⑮ | Al | 1g | | | | | 粉末量変化実験(粉末量のみ変更) 水の随伴抑制なし |
| ⑯ | | 2.5g | | | | | |
| ⑰ | | 5g | | | | | |
| ⑱ | Al-5wt%Sn | 1g | | | | | |
| ⑲ | | 5g | | | | | |

・実験条件⑤・

純 Al 粉末：1g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

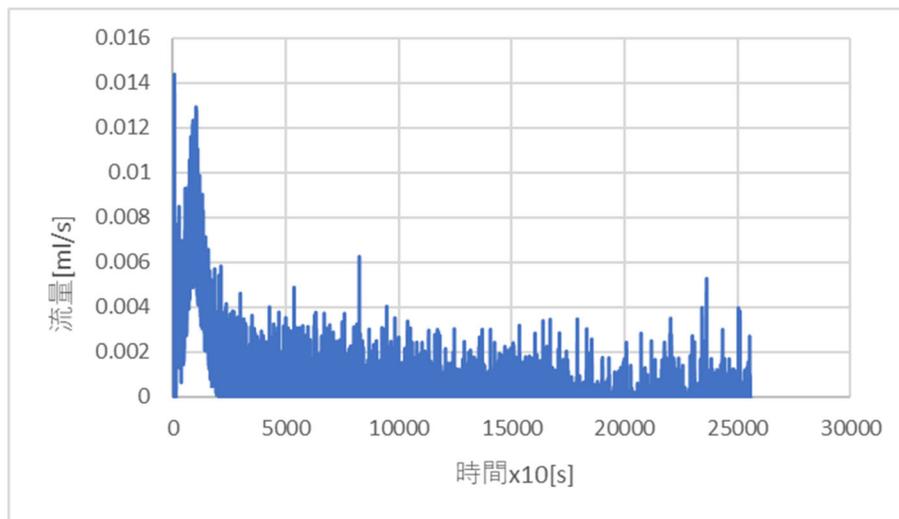


図 46 流量と時間変化の関係

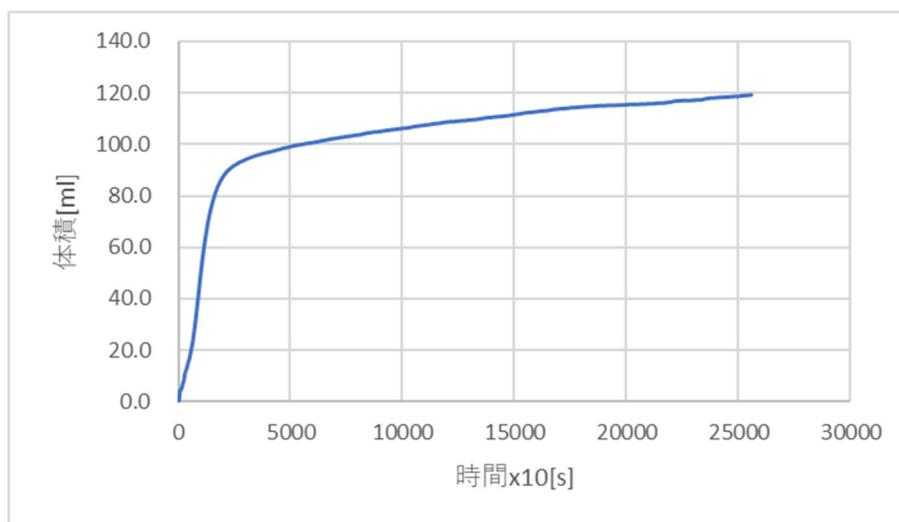


図 47 水素積算体積と時間変化の関係

流量のグラフは粉末量に変化しても、ピークを形成後山なりのグラフを形成した。水素積算体積は、119.1ml となった。また、ピークの値が 0.014ml/s と計測されており、Al 粉末 5g、水量 80ml の実験で計測されていた 0.104ml/s と比較するとおよそ 1/7 の値となるなり、ピーク値が小さいことがわかった。

・実験条件⑥・

純 Al 粉末：2.5g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

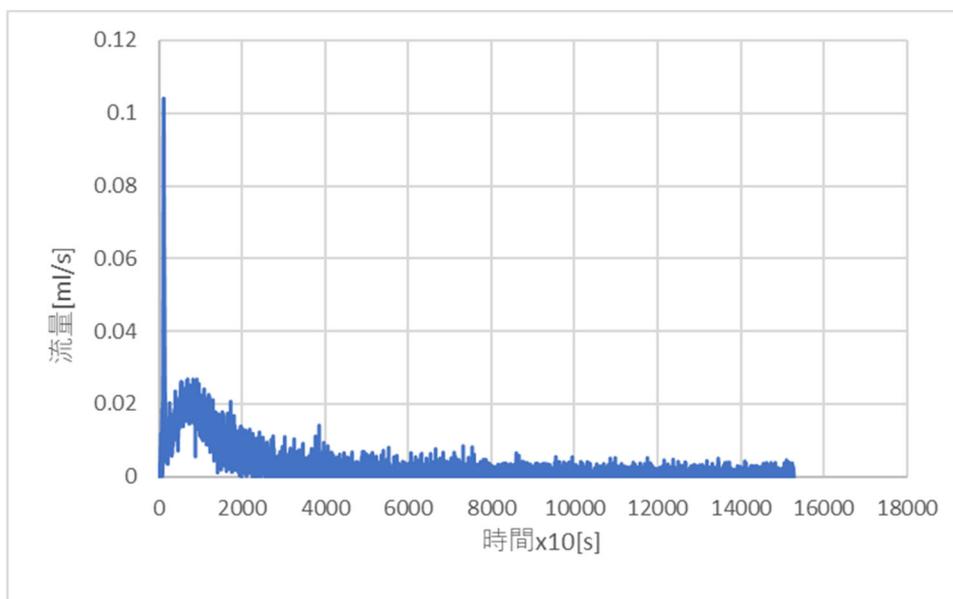


図 48 流量と時間変化の関係

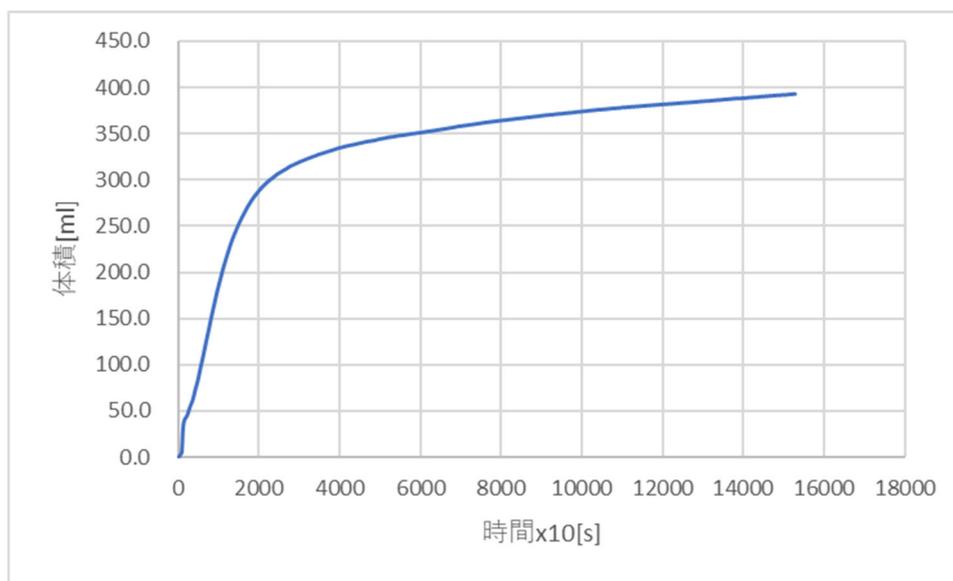


図 49 水素積算体積と時間変化の関係

流量のグラフでは、ピークと山なりのグラフが形成された。また、水素積算体積は、393.0ml となった。

・実験条件⑦・

純 Al 粉末：5g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

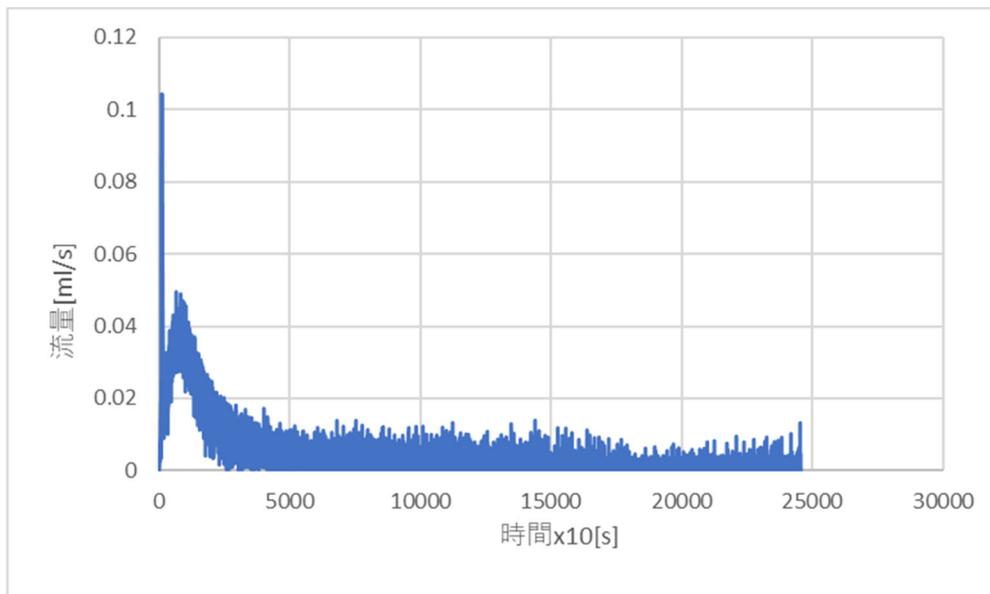


図 50 流量と時間変化の関係

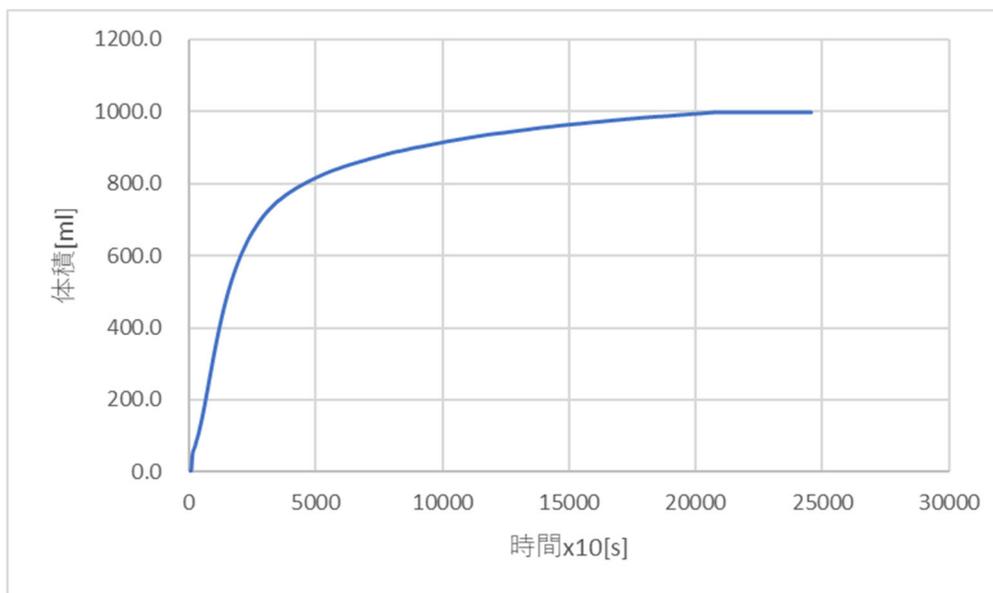


図 51 水素積算体積と時間変化の関係

流量と時間変化の関係を示したグラフでは、ピークと山なりのグラフを形成した。また、水素積算体積は、997.6ml となった。

・実験条件⑧・

純 Al 粉末：8g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

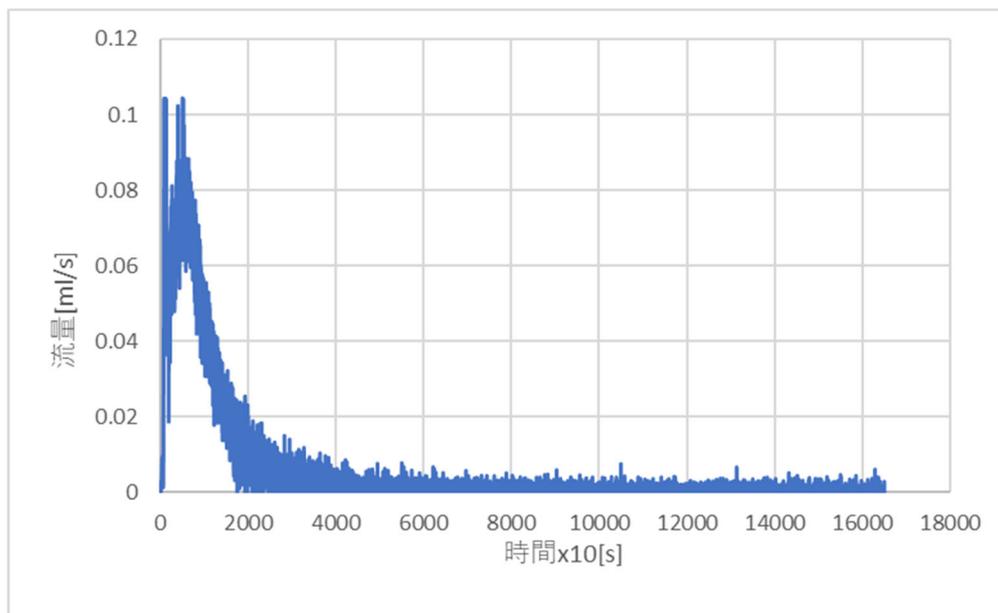


図 52 流量と時間変化の関係

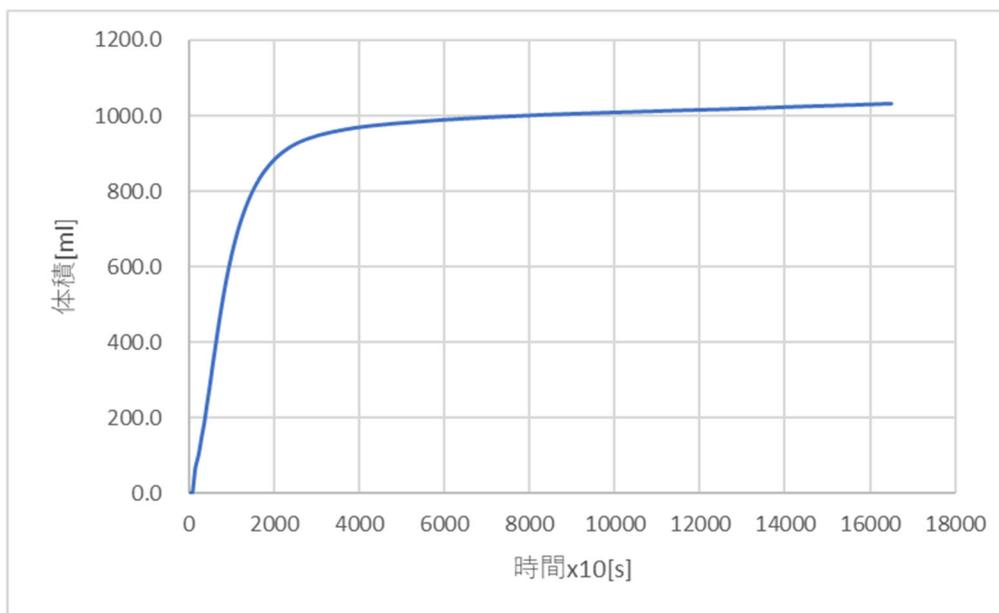


図 53 水素積算体積と時間変化の関係

流量と時間変化の関係を示したグラフでは、ピークと山なりのグラフを形成し、ピーク値(0.104ml/s)と山なりのグラフの最大値(0.102ml/s)がほぼ同じ値となっている。また、水素積算体積は、1032mlとなった。

・実験条件⑨・

純 Al 粉末：10g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

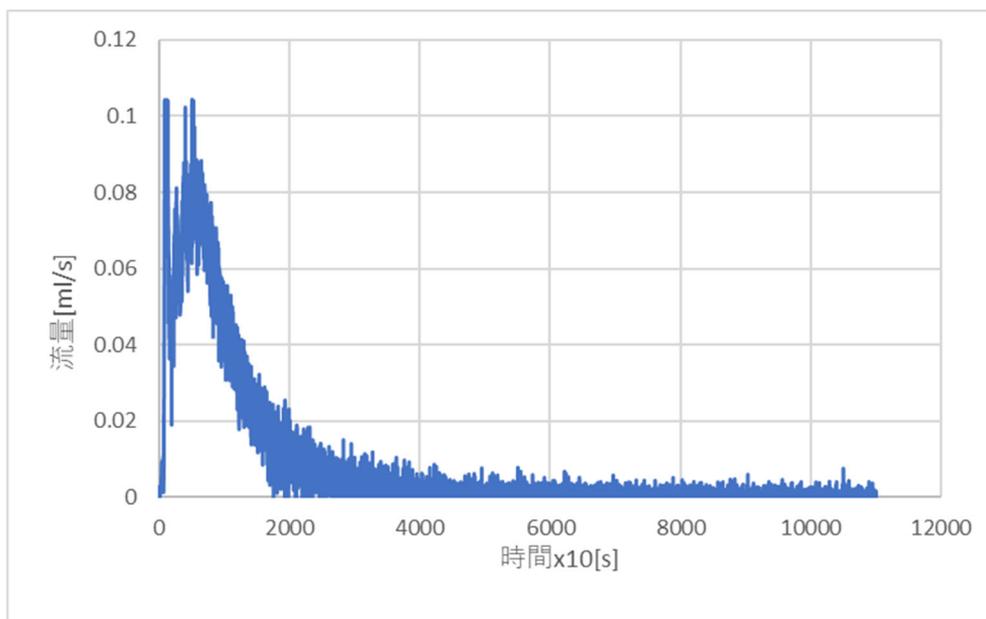


図 54 流量と時間変化の関係

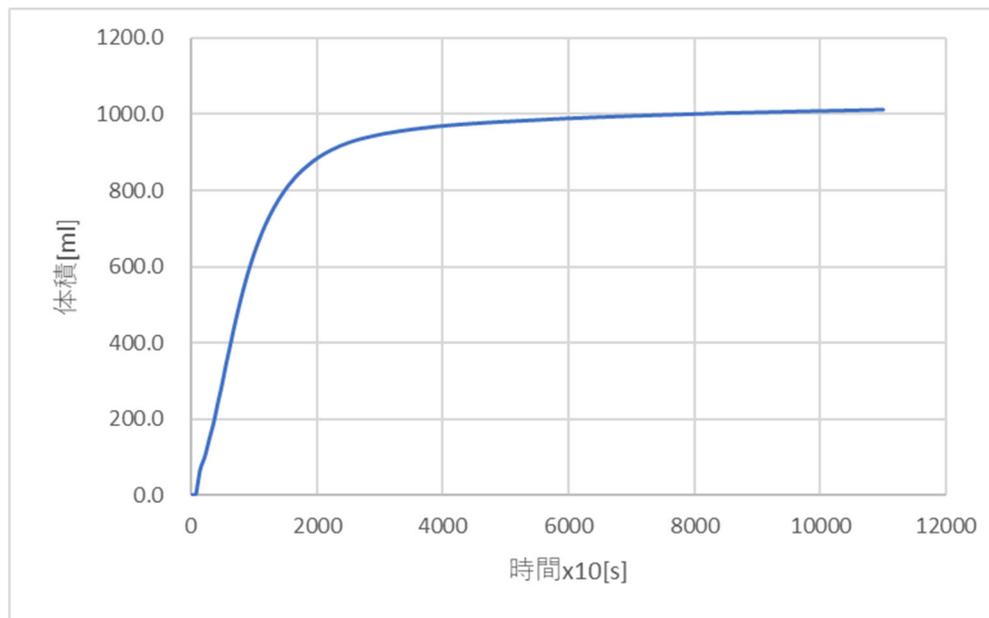


図 55 水素積算体積と時間変化の関係

流量と時間変化の関係を示したグラフでは、ピークと山なりのグラフを形成し、ピーク値(0.104ml/s)と山なりのグラフの最大値(0.104ml/s)が同じ値となっている。また、水素積算体積は、実験⑧と大きくは変わらず 1012ml となった。

・実験条件⑩・

Al-5wt%Sn 粉末：1g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

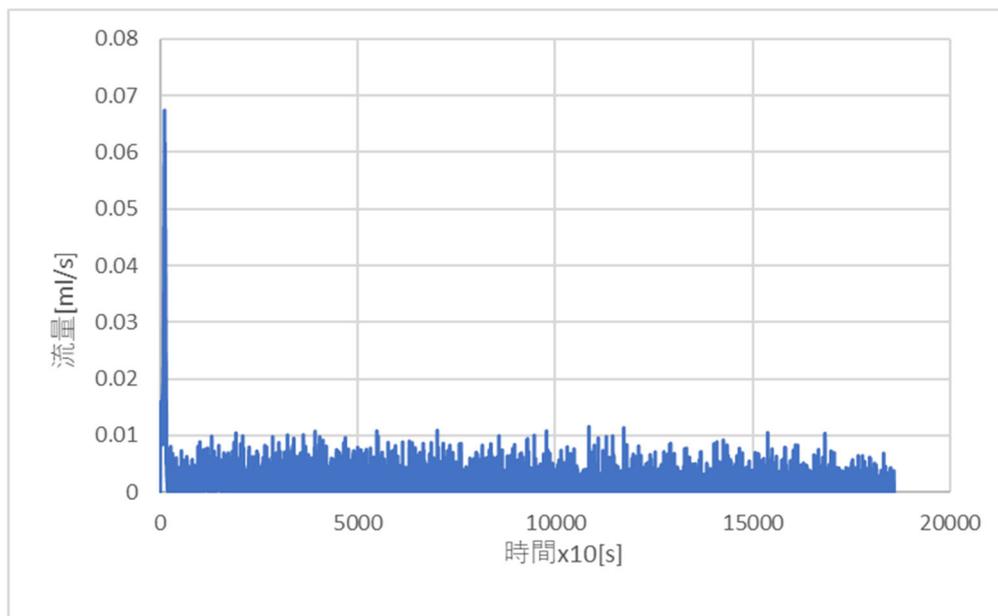


図 56 流量と時間変化の関係

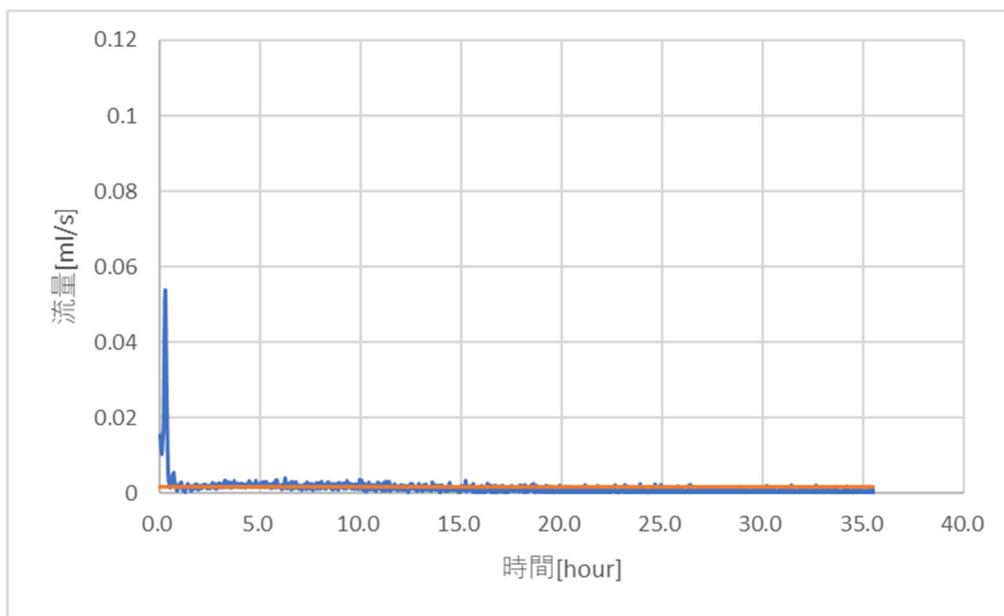


図 57 流量の移動平均後と時間変化の関係

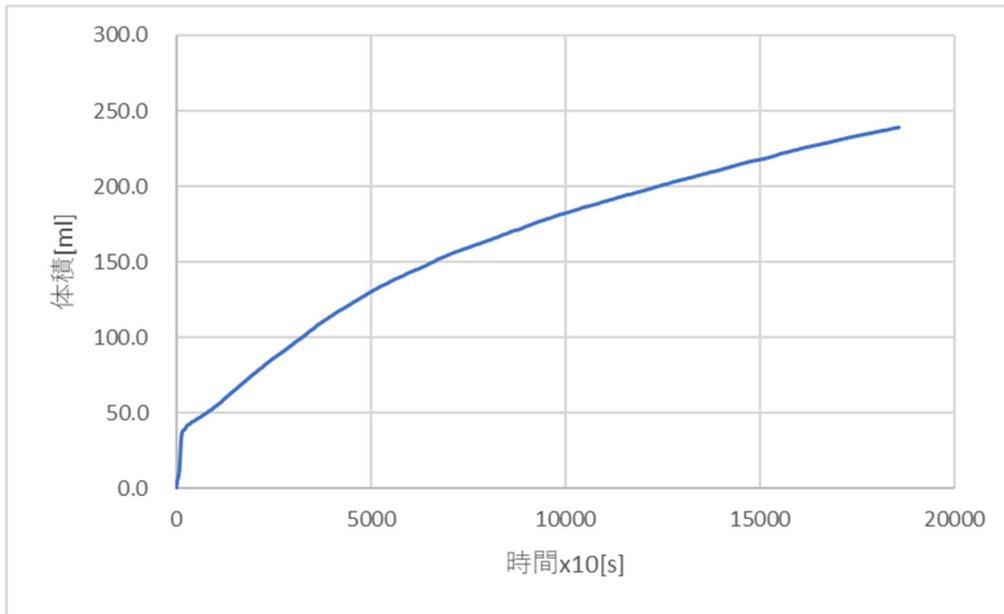


図 58 水素積算体積と時間変化の関係

この実験では、実験終了条件を流量計で測定している値を移動平均し、移動平均後の値が 0.0017ml/s を下回った時点としている。流量と時間変化の関係を示したグラフではピーク後は、山なりのグラフは形成されていない。最終的な水素積算体積は、 238.9ml となった。

・実験条件⑩・

Al-5wt%Sn 粉末：2.5g 水：80ml 反応槽温度：60℃ 攪拌回転数：1350rpm

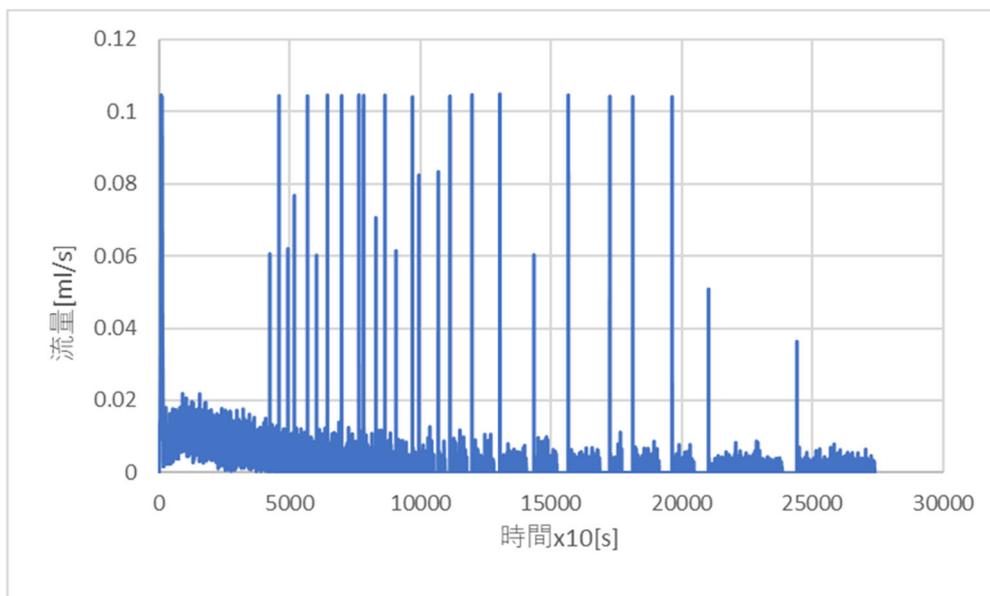


図 59 流量と時間変化の関係

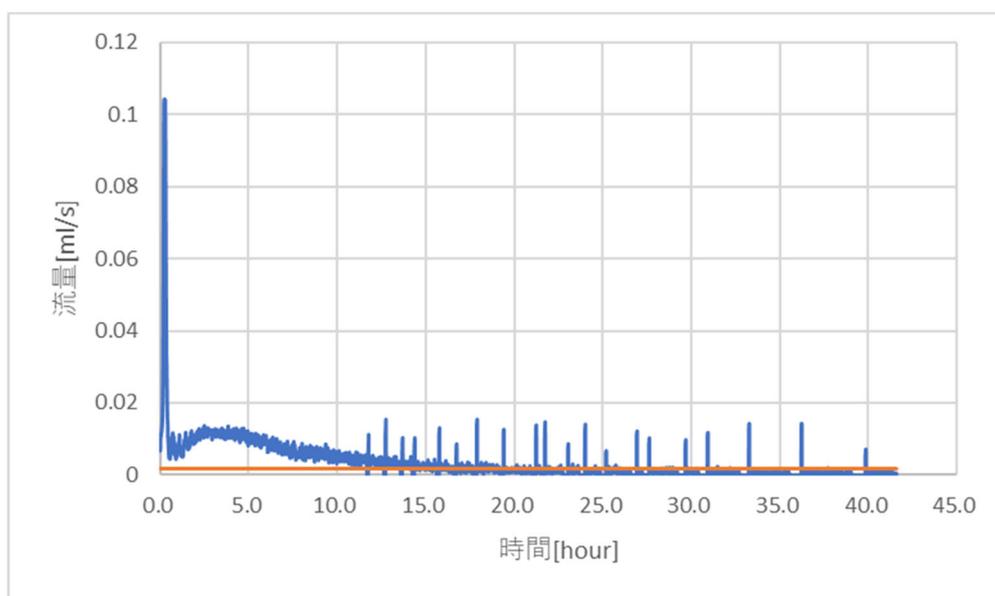


図 60 流量の移動平均と時間変化の関係

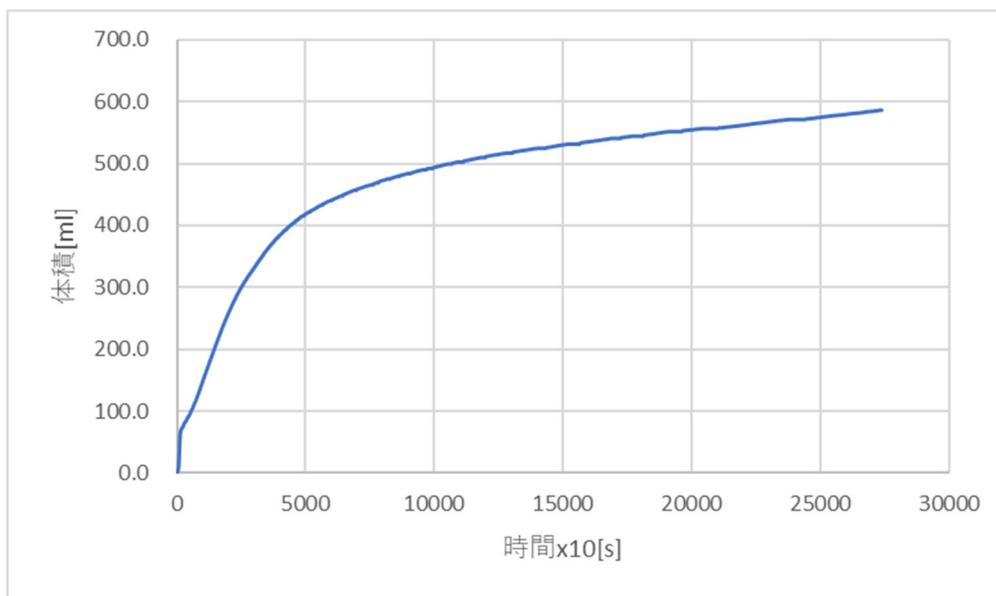


図 61 水素積算体積と時間変化の関係

この実験においても、実験終了条件を流量計で測定している値を移動平均し、移動平均後の値が 0.0017ml/s を下回った時点としている。流量と時間変化の関係を示したグラフではピーク後は、わずかに山なりのグラフは形成されている。最終的な水素積算体積は、 586.3ml となった。

・実験条件⑫・

Al-5wt%Sn 粉末：5g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

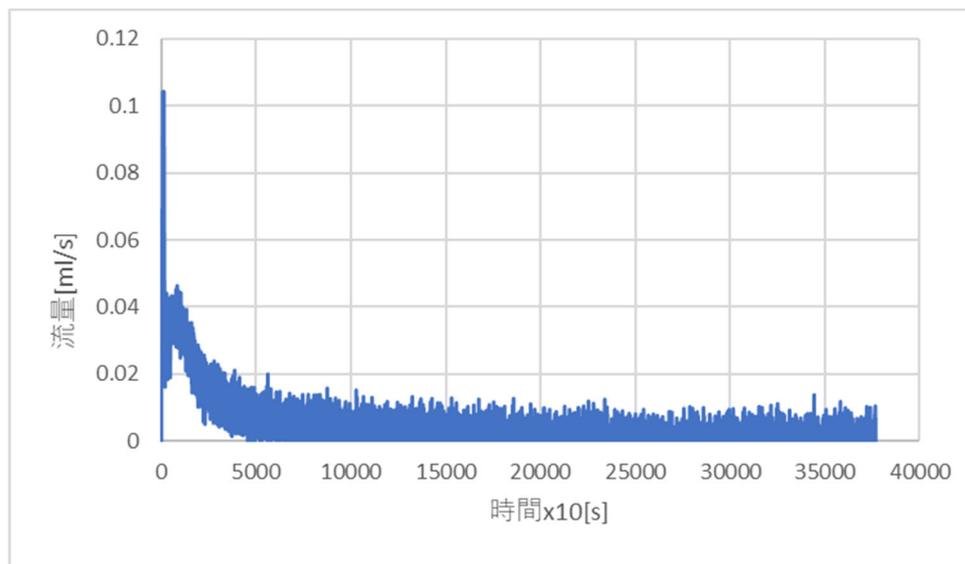


図 62 流量と時間変化の関係

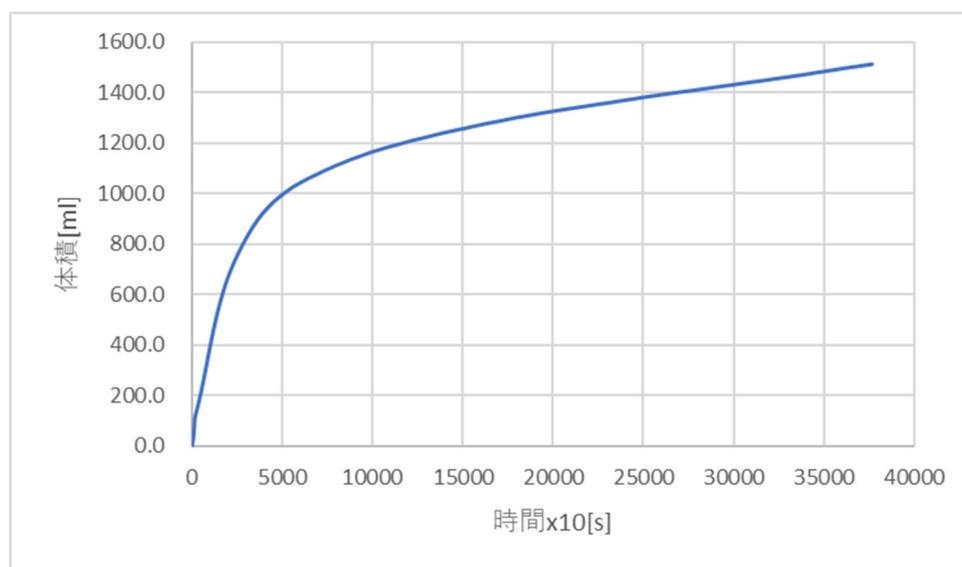


図 63 水素積算体積と時間変化の関係

この実験では、ピーク形成後に山なりのグラフが形成されている。ピーク値は、0.104ml/s を計測し、山なりのグラフの最大値は、0.044ml/s となっている。また、積算体積は、1511.9ml となっている。また、実験装置の不具合により実験期間は 5 日となっている。

・実験条件⑬・

Al-5wt%Sn 粉末：8g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

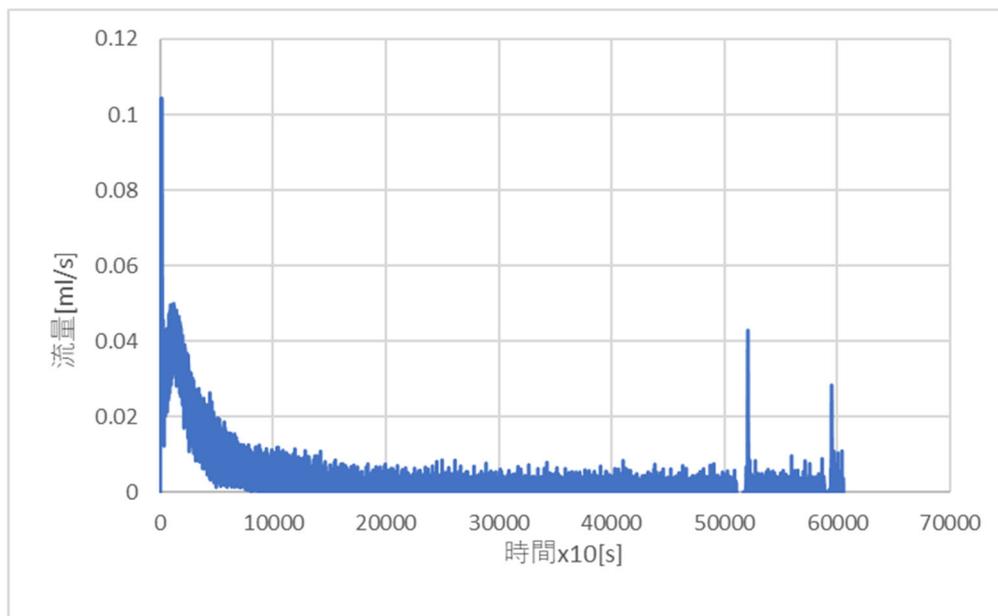


図 64 流量と時間変化の関係

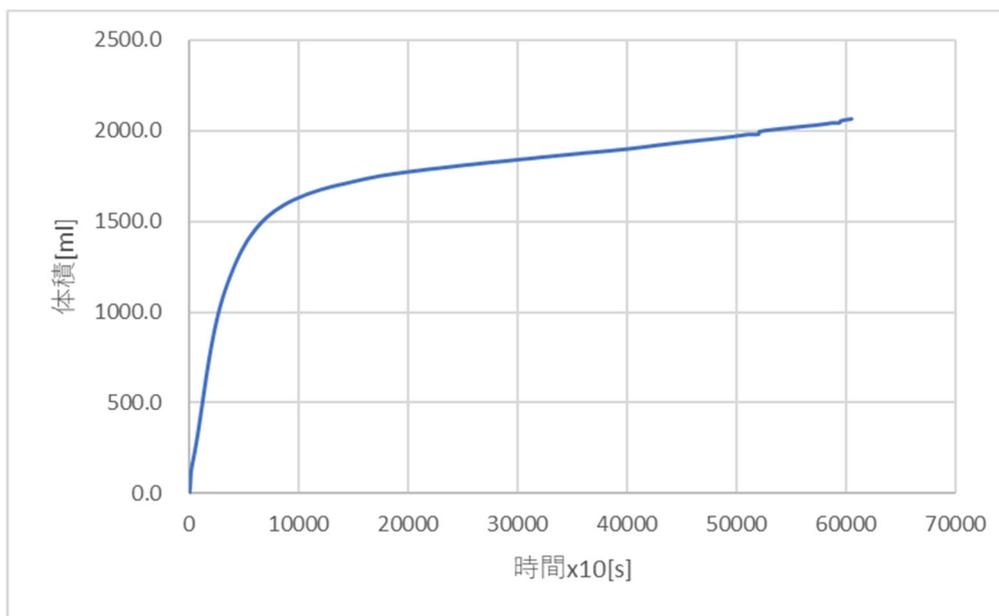


図 65 水素積算体積と時間変化の関係

本実験では、ピーク形成後に山なりのグラフが形成されている。ピーク値は、0.104ml/s を計測し、山なりのグラフの最大値は、0.048ml/s となっている。また、積算体積は、2064.1ml となっている。

・実験条件⑭・

Al-5wt%Sn 粉末：10g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

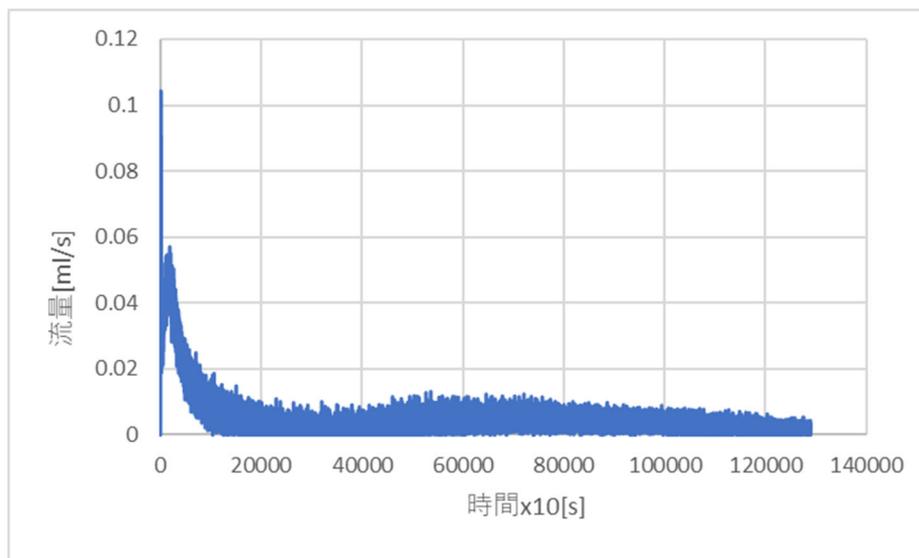


図 66 流量と時間変化の関係

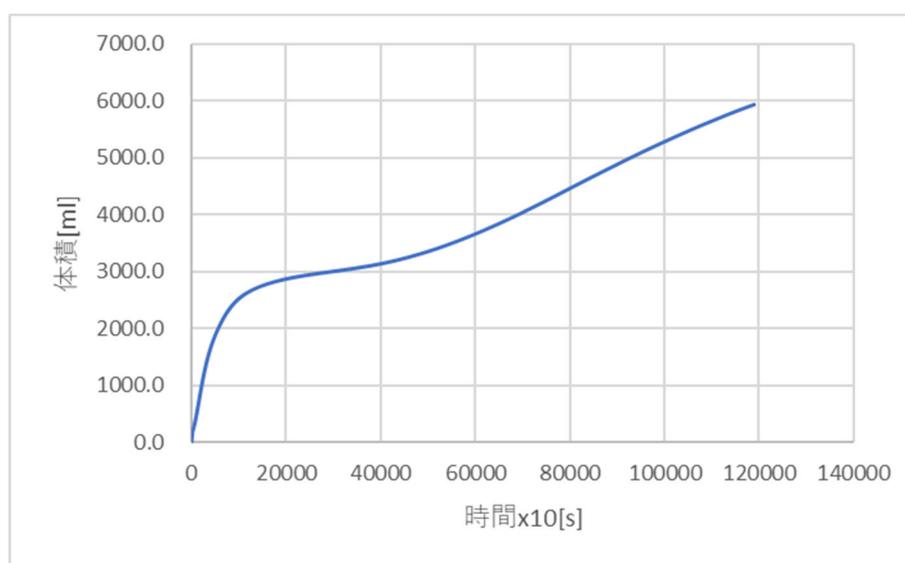


図 67 水素積算体積と時間変化の関係

本実験では、ピーク形成後に山なりのグラフが形成されている。ピーク値は、0.104ml/s を計測し、山なりのグラフの最大値は、0.055ml/s となっている。また積算体積は、5933.5ml、水素積算体積のグラフが1週間経過した際に、傾きが変化するため試験期間を2週間に延長した。濃度と水素積算体積を示すグラフでは、1週間経過した時点での、水素積算体積値を使用している。

7-2. 水素製造実験での流量と水素積算体積（水の随伴抑制なし）

随伴制御がない場合の水素製造実験は粉末量のみを変更して実施した。Al 粉末に関しては、粉末量が 1g, 2.5g, 5g, 合金粉末に関しては、1g と 5g の条件で実験を行った。

・実験条件⑮・

Al 粉末：1g 水：80ml 反応槽温度：60℃ 攪拌回転数：1350rpm

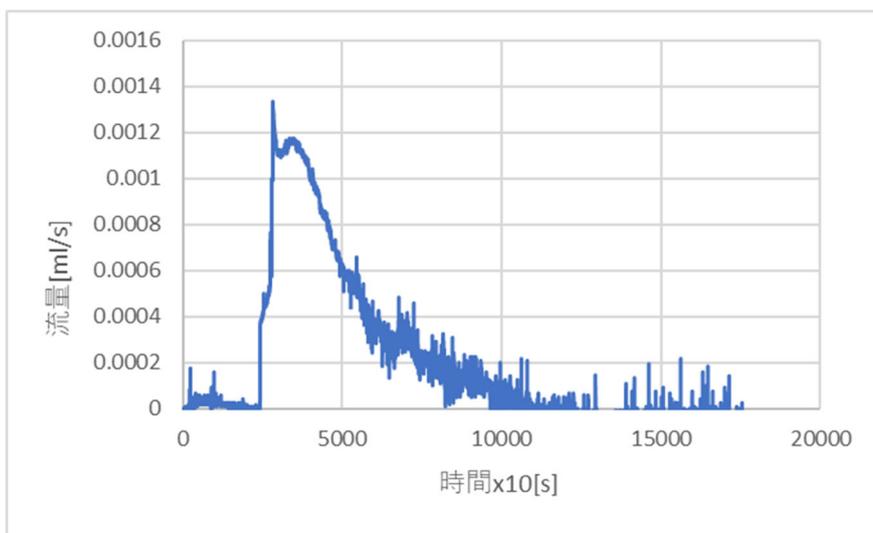


図 68 流量と時間変化の関係

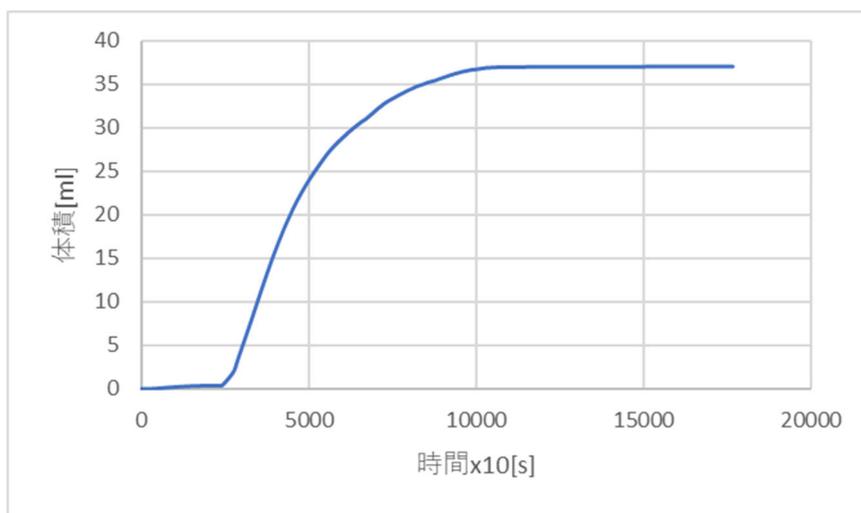


図 69 水素積算体積と時間変化の関係

水素積算体積は、37.06ml となった。水の随伴抑制を行った同条件の実験⑤の水素積算体積は、119.1ml であり、本実験は実験⑤と比較すると水素積算体積が約 1/3 の量となった。

・実験条件⑩・

Al 粉末：2.5g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

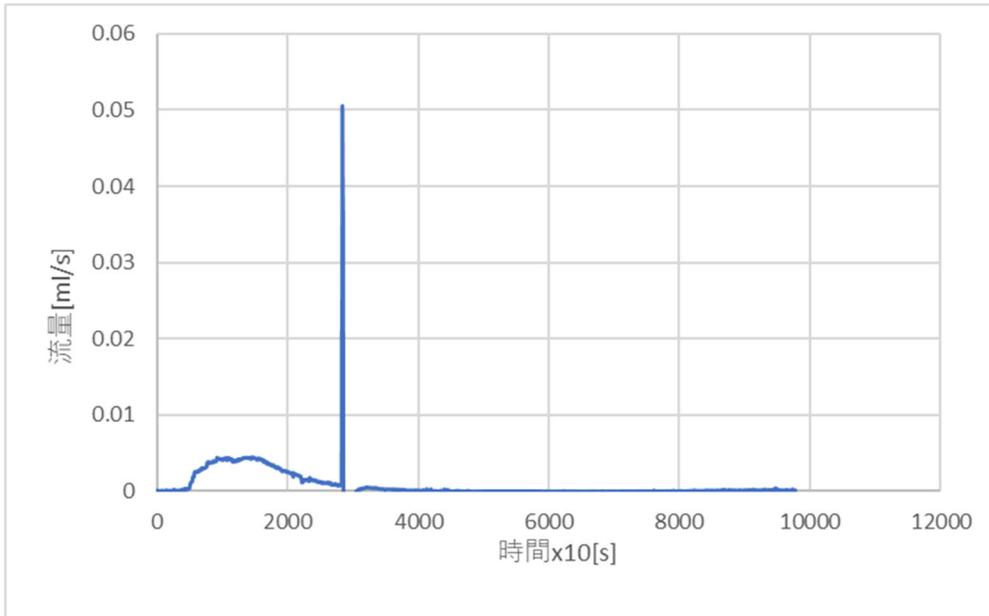


図 70 流量と時間変化の関係

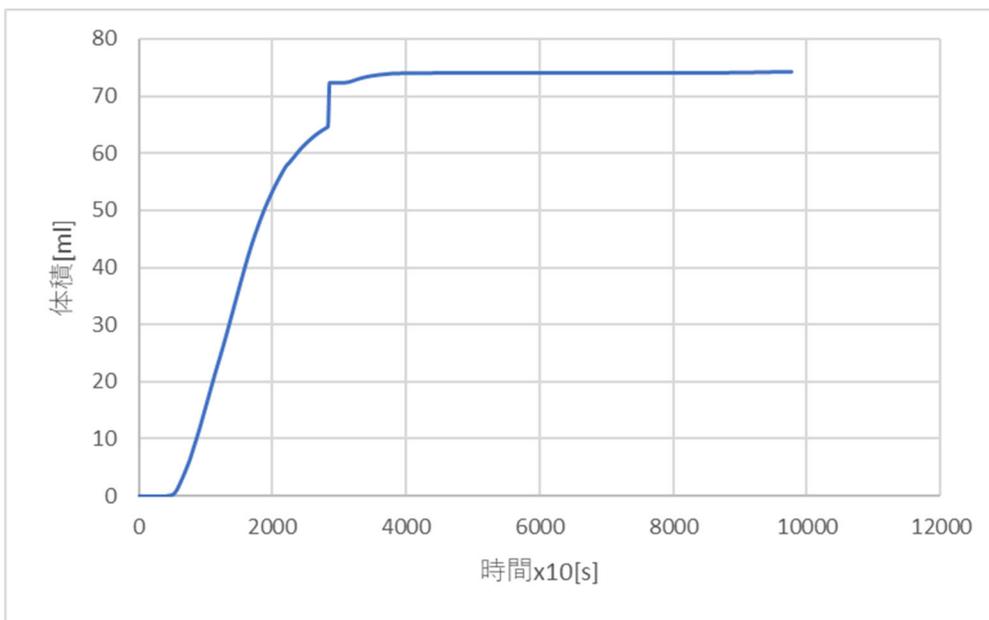


図 71 水素積算体積と時間変化の関係

水素積算体積は、74.26ml となった。水の随伴抑制を行った同条件の実験⑥の水素積算体積は、393.0ml であり、本実験は実験⑥と比較すると水素積算体積が約 1/5 の量となった。

・実験条件⑰・

Al 粉末：5g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

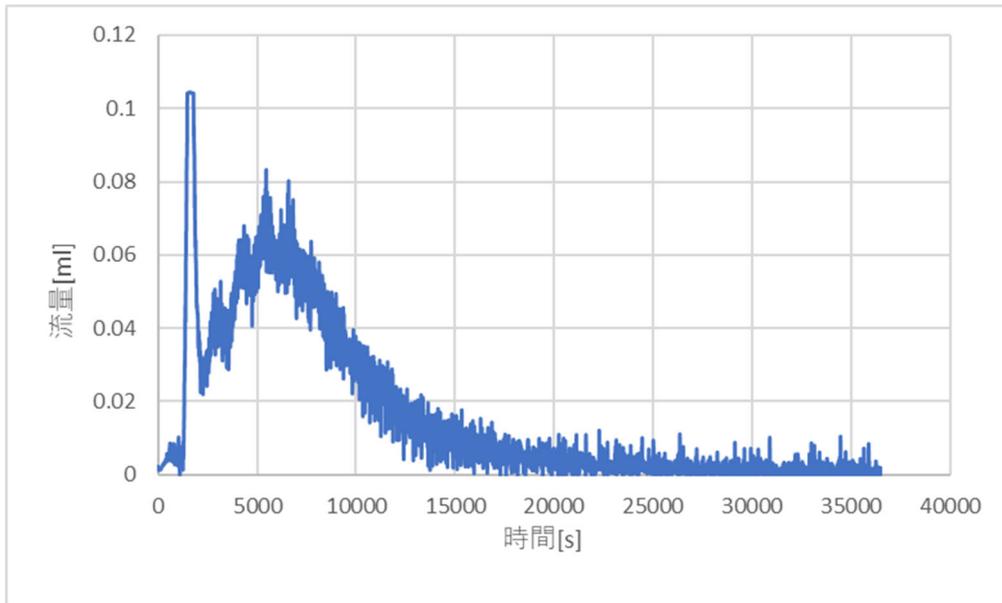


図 72 流量と時間変化の関係

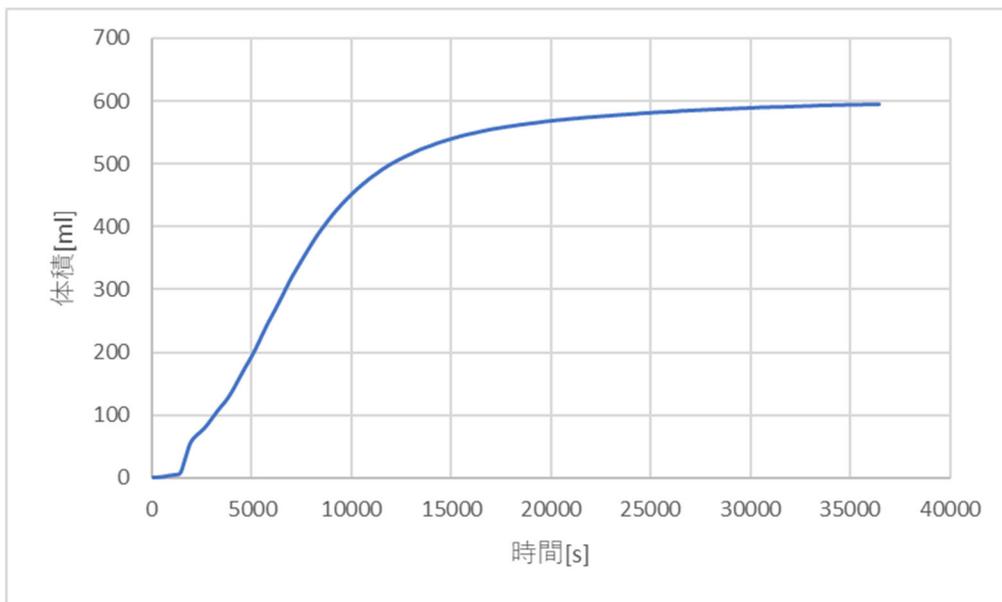


図 73 水素積算体積と時間変化の関係

水素積算体積は、595.0ml となった。水の随伴抑制を行った同条件の実験⑦の水素積算体積は、997.6ml であり、本実験は実験⑦と比較すると水素積算体積が約 1/2 の量となった。

・実験条件⑱・

Al-5wt%Sn 粉末：1g 水：80ml 反応槽温度：60℃ 攪拌回転数：1350rpm

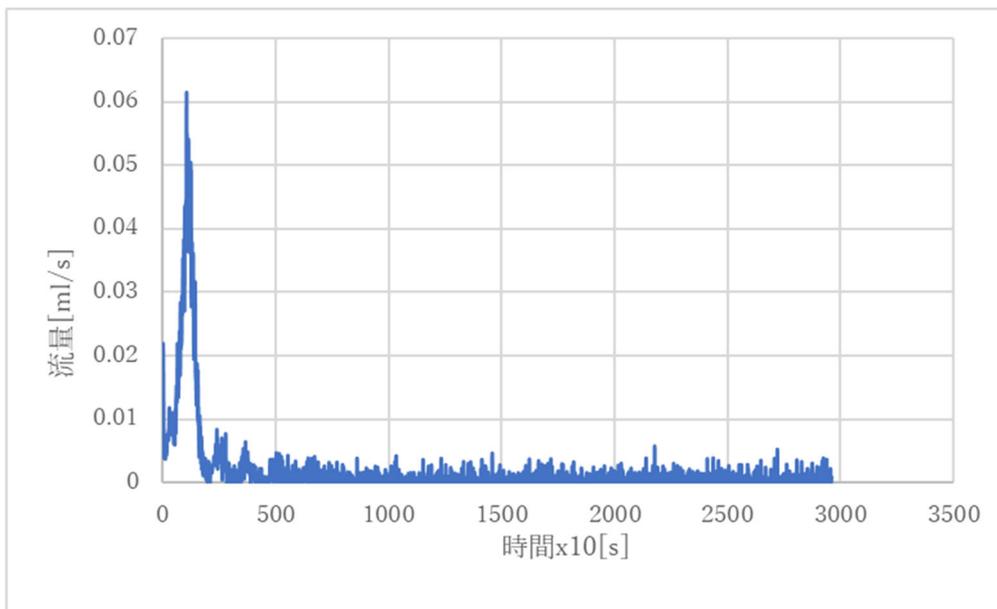


図 74 流量と時間変化の関係

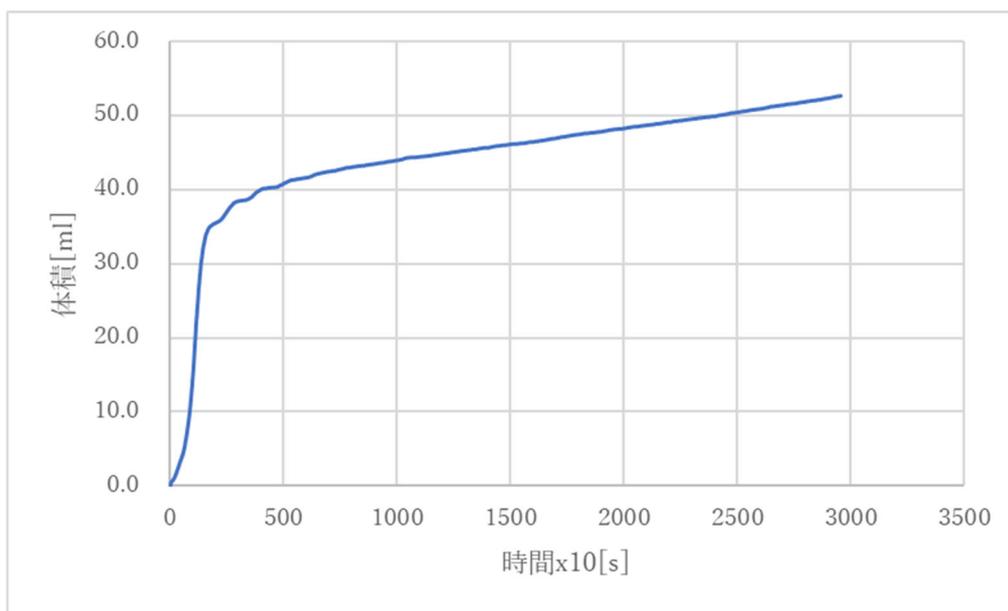


図 75 水素積算体積と時間変化の関係

水素積算体積は、52.6ml となった。水の随伴抑制を行った同条件の実験⑮の水素積算体積は、238.9ml であり、本実験は実験⑮と比較すると水素積算体積が約 1/5 の量となった。

・実験条件⑩・

Al-5wt%Sn 粉末：5g 水：80ml 反応槽温度：60℃ 攪拌回転数：1350rpm

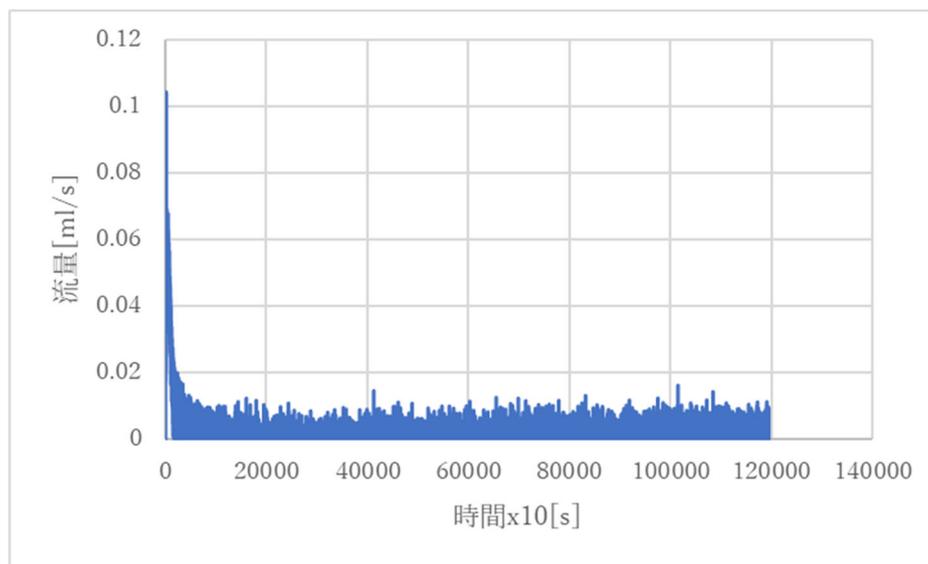


図 76 流量と時間変化の関係

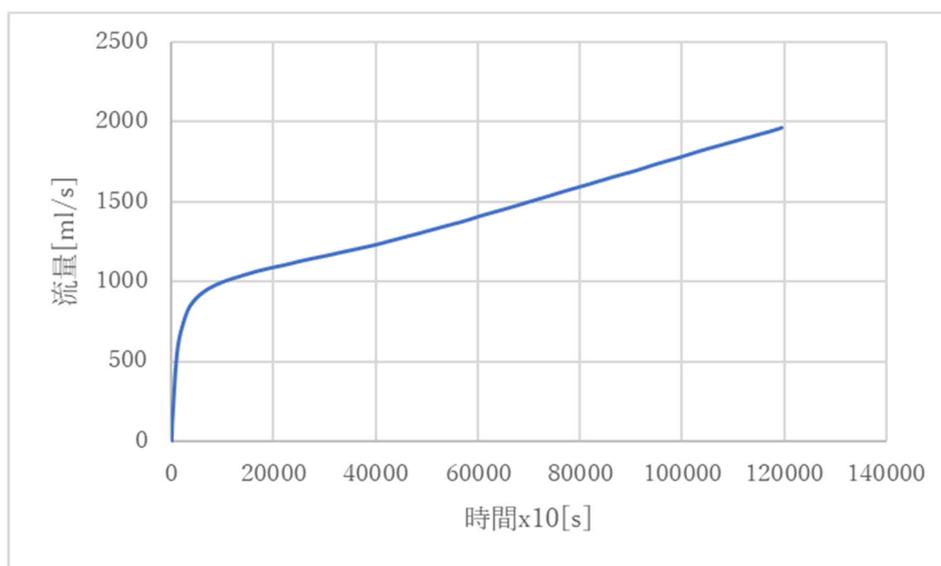


図 77 水素積算体積と時間変化の関係

水素積算体積は、1959.4ml となった。水の随伴抑制を行った同条件の実験⑰(実験期間 5 日間)の水素積算体積は、1511.9ml であり、本実験の 5 日間の時点での積算体積 1130.0ml を実験⑰と比較すると水素積算体積が約 1/1.3 の量となった。

7-3. SEM による粉末表面の観察結果

・実験条件⑤・

純 Al 粉末：1g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

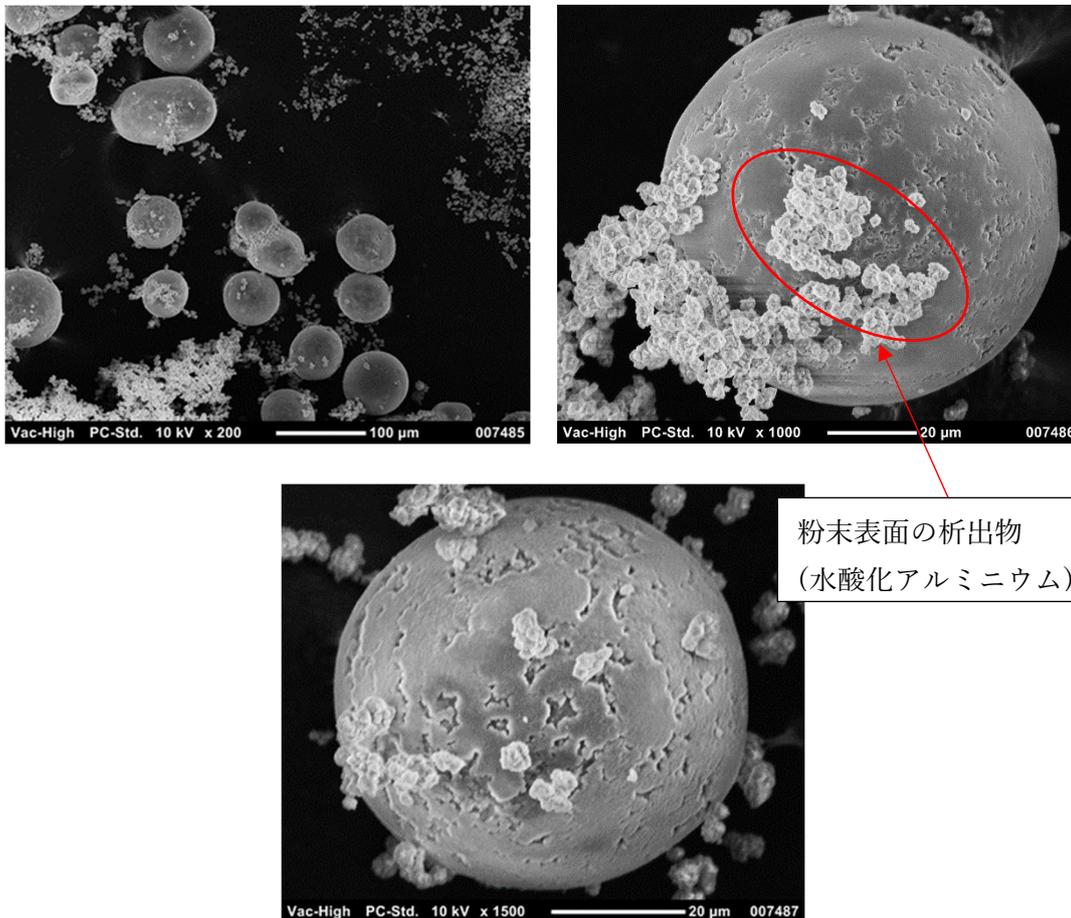


図 78 実験条件⑤における SEM 画像

粉末形状は球状である。また、実験前に確認されていた粉末表面上のしわがみえなくなるほどの析出物に覆われている。また、粉末表面には細かい析出物が付着している。これは XRD 回折の結果から水酸化アルミニウムであると考えられる。

・実験条件⑥・

純 Al 粉末：2.5g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

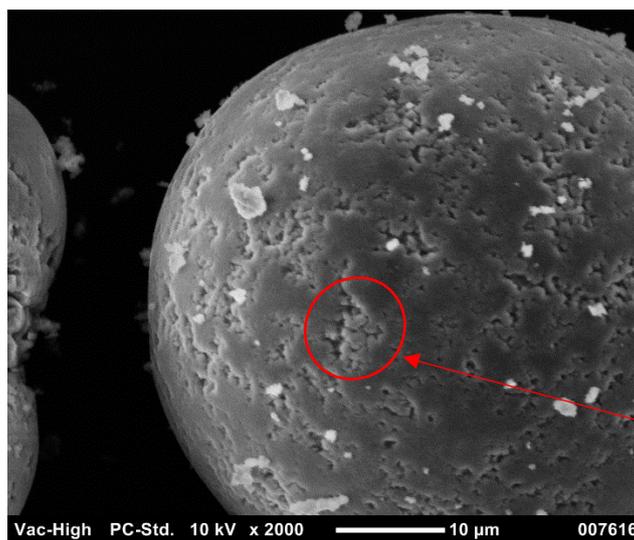
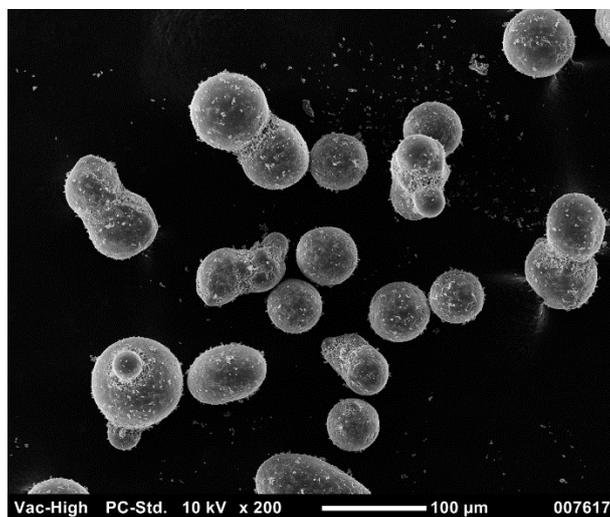


図 79 実験条件⑥における SEM 画像

粉末形状は球状である。また、実験⑤での SEM 画像と同じく、実験前に確認されていた粉末表面上のしわがみえなくなるほどの析出物に覆われている。また、粉末表面には細かい水酸化アルミニウムが実験⑤よりは少ないが付着している。さらに、ところどころ粉末表面を覆っている水酸化アルミニウムが欠けているような箇所が確認された。

・実験条件⑦・

純 Al 粉末：5g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

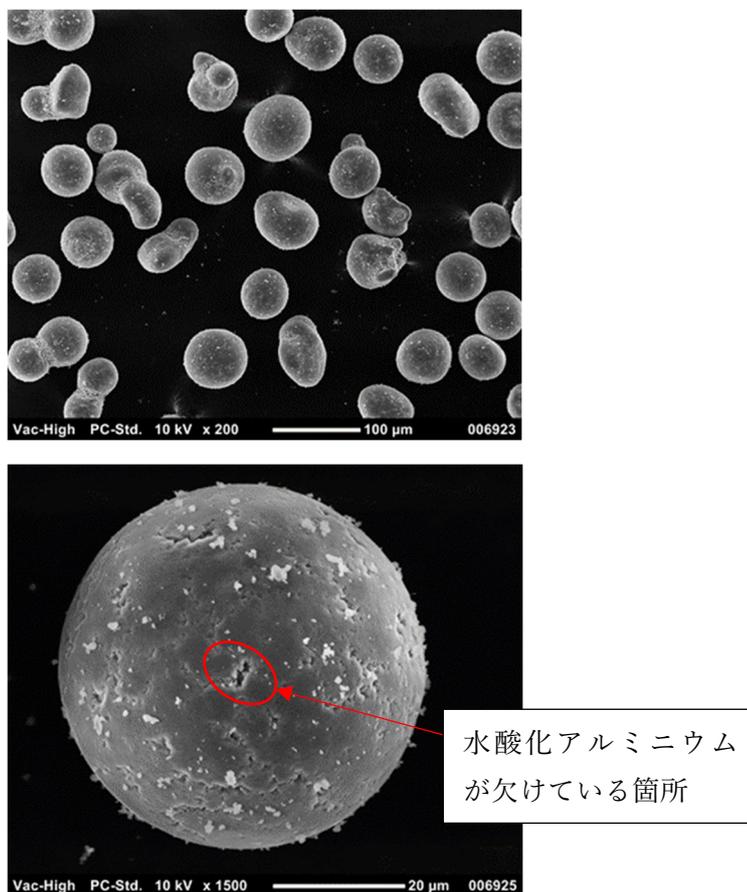


図 80 実験条件⑦における SEM 画像

粉末形状は球状であり、実験前に確認されていた粉末表面上のしわがみえなくなるほどの水酸化アルミニウムに覆われている。また、ところどころ粉末表面を覆っている水酸化アルミニウムが欠けているような箇所が確認された。

・実験条件⑧・

純 Al 粉末：8g 水：80ml 反応槽温度：60℃ 攪拌回転数：1350rpm

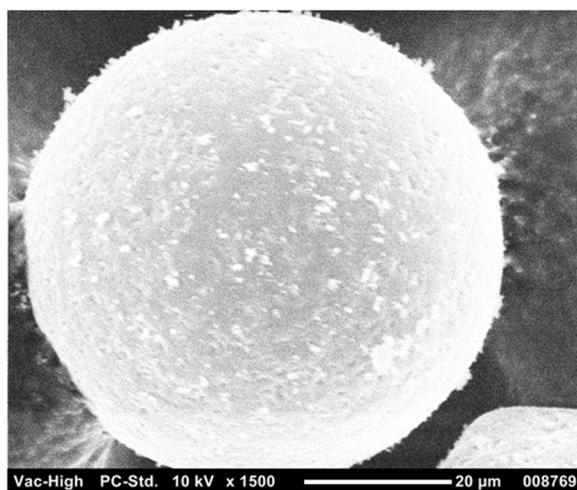
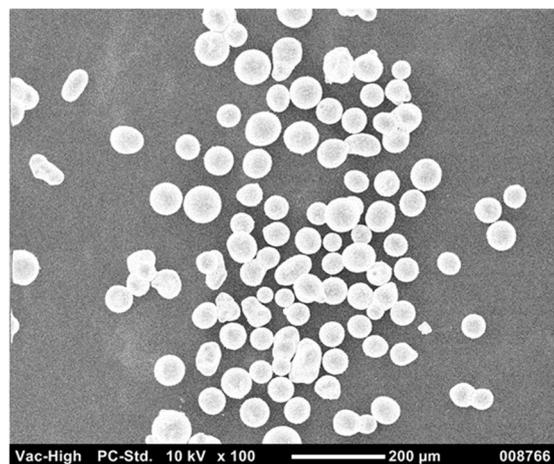


図 81 実験条件⑧における SEM 画像

粉末形状は球状であり、実験前に確認されていた粉末表面上のしわがみえなくなるほどの水酸化アルミニウムに覆われていることがわかった。

・実験条件⑨・

純 Al 粉末：10g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

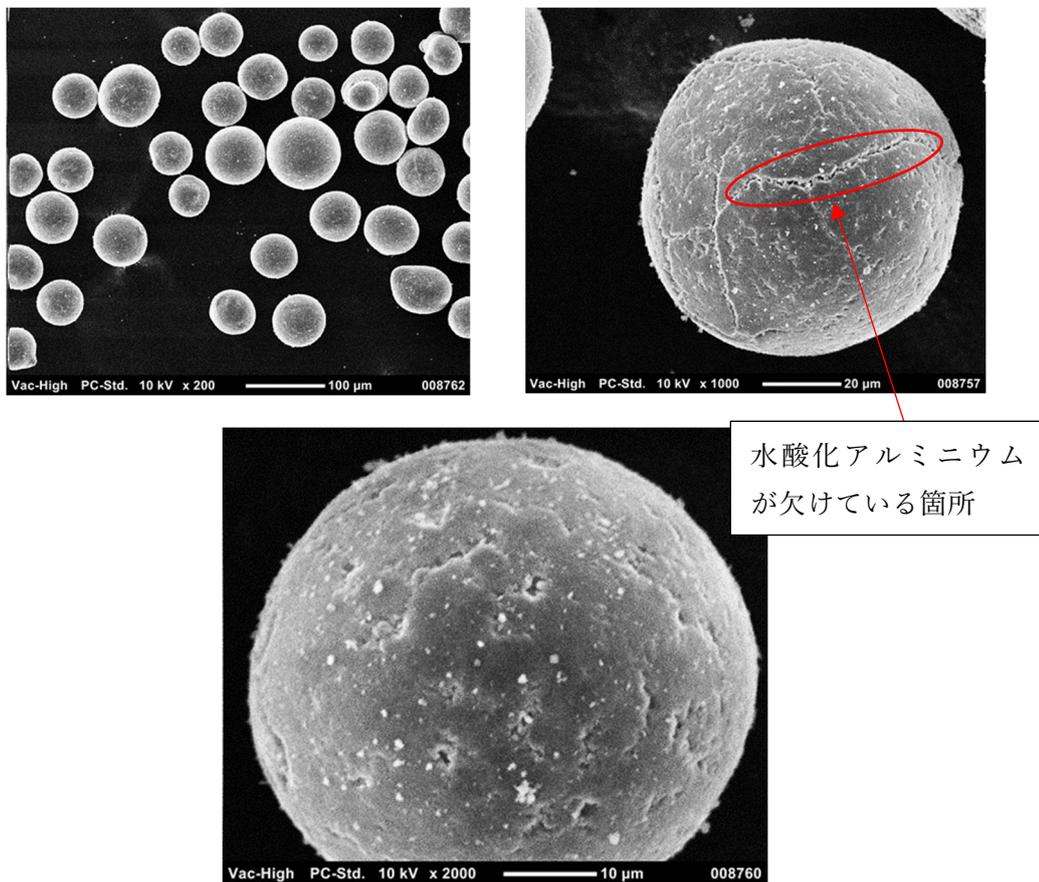


図 82 実験条件⑨における SEM 画像

粉末形状は球状であり、実験前に確認されていた粉末表面上のしわがみえなくなるほどの水酸化アルミニウムに覆われている。また、ところどころ粉末表面を覆っている水酸化アルミニウムが欠けているような箇所とひび割れている箇所を確認することができた。

・実験条件⑩・

Al-5wt%Sn 粉末：1g 水：80ml 反応槽温度：60℃ 攪拌回転数：1350rpm

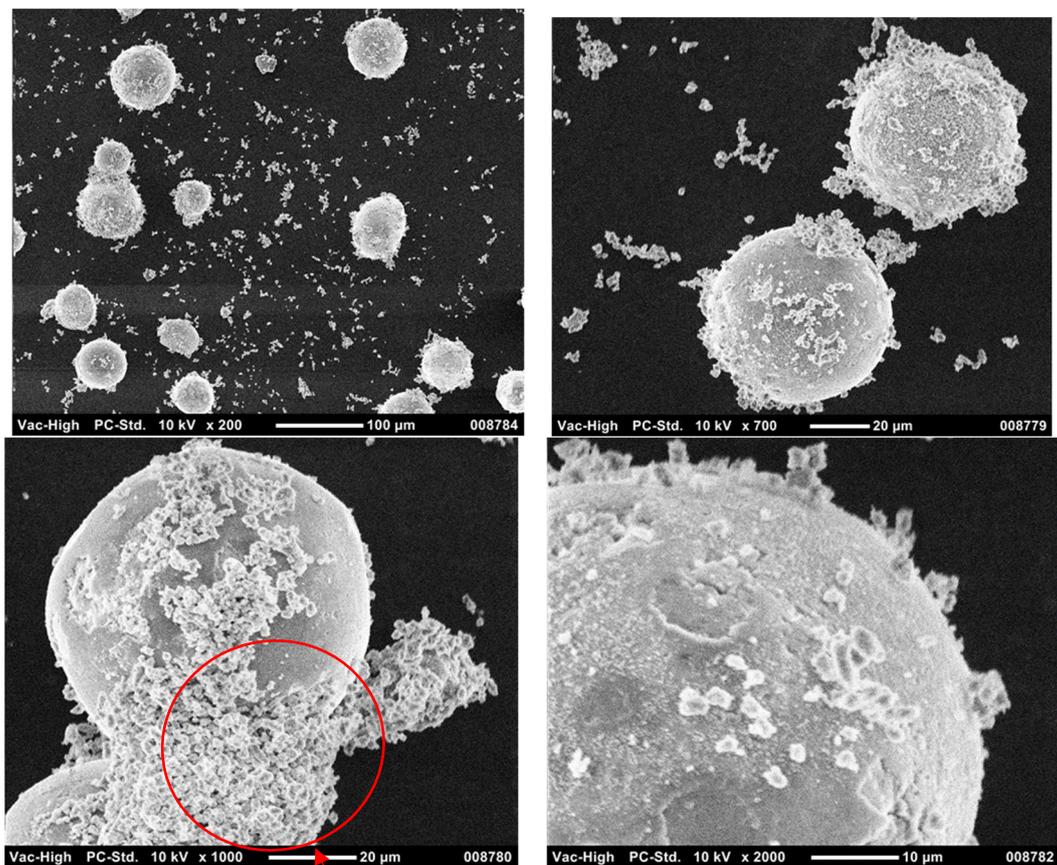


図 83 実験条件⑩における SEM 画像

水酸化アルミニウムの結晶が
粉末表面に付着

粉末形状は球状であり、実験前に確認されていた粉末表面上の細かいしわがみえなくなるほどの水酸化アルミニウムに覆われている。細かい水酸化アルミニウムの結晶が付着している。

・実験条件①・

Al-5wt%Sn 粉末：2.5g 水：80ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

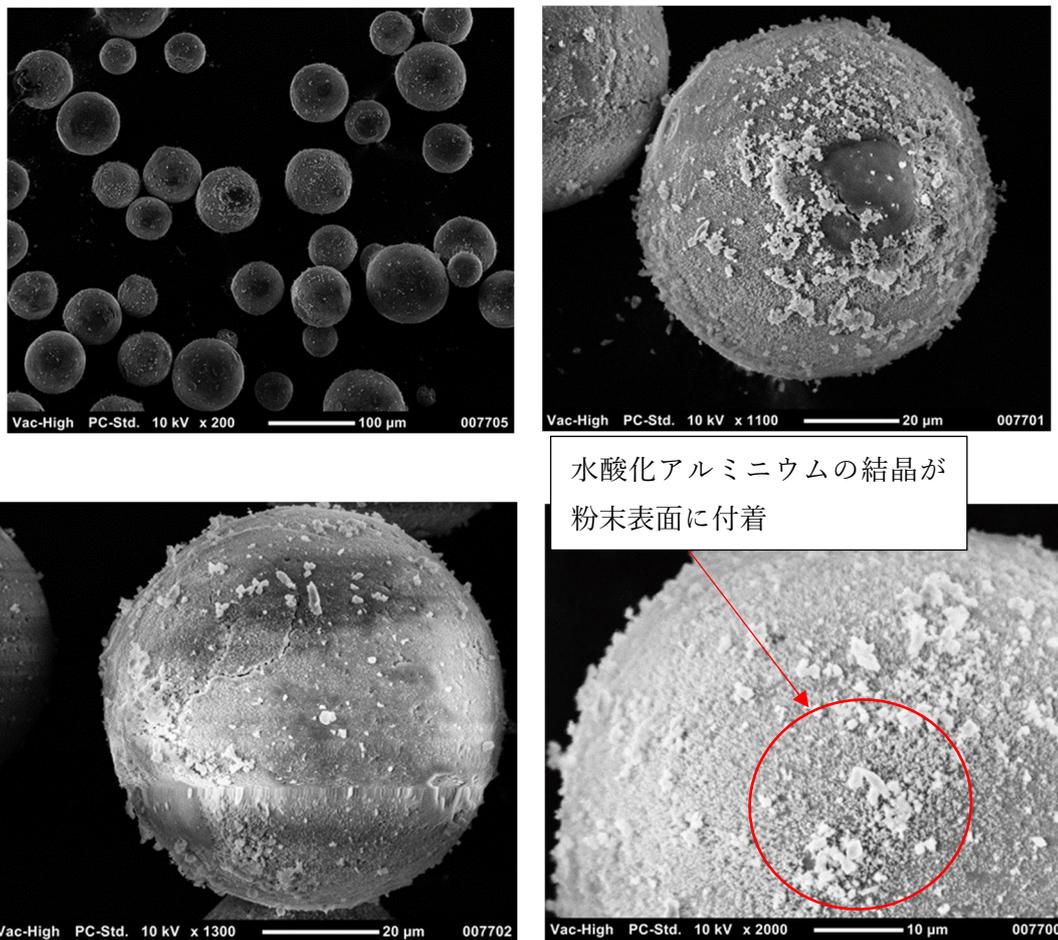


図 84 実験条件①における SEM 画像

粉末形状は球状であり、実験前に確認されていた粉末表面上の細かいしわがみえなくなるほどの水酸化アルミニウムに覆われている。細かい水酸化アルミニウムの結晶が付着していることが確認できた。

・実験条件⑫・

Al-5wt%Sn 粉末：5g 水：80ml 反応槽温度：60℃ 攪拌回転数：1350rpm

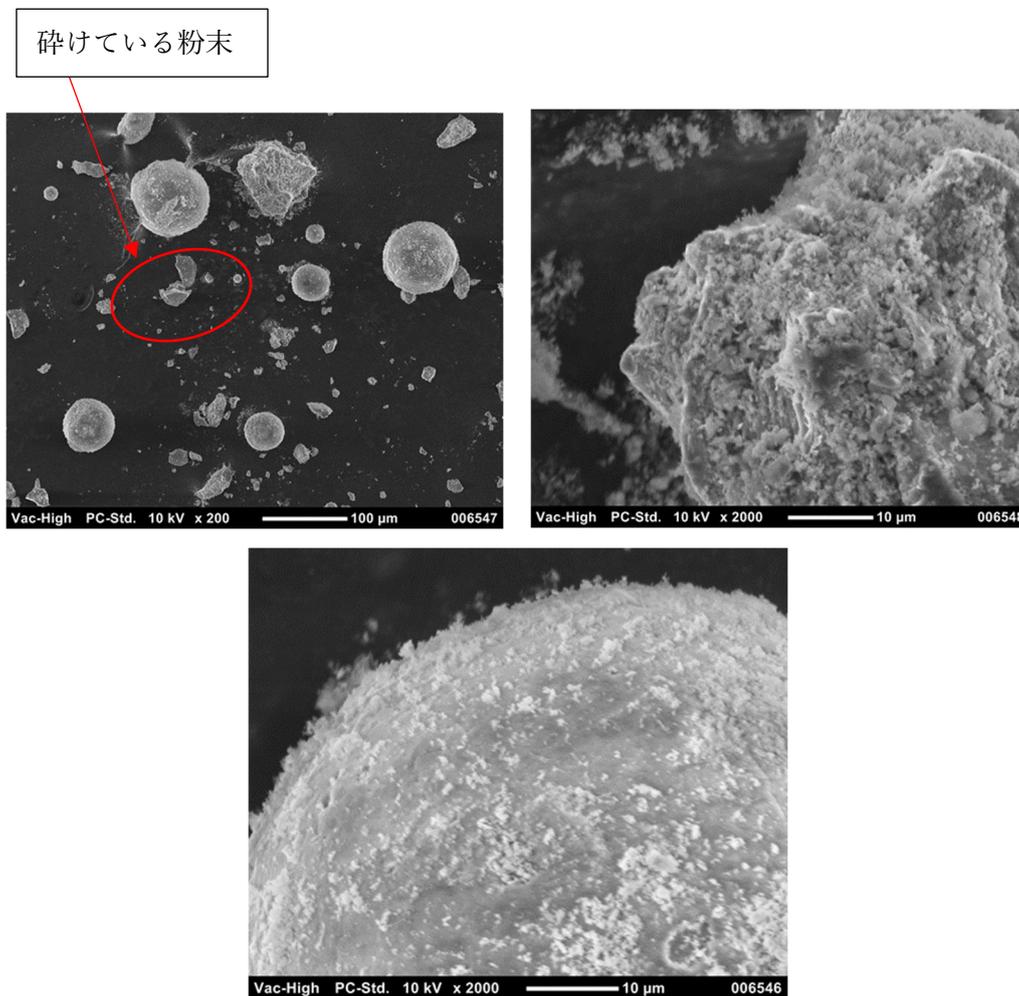


図 85 実験条件⑫における SEM 画像

粉末形状は球状のものもあるが、細かく砕けている粉末も観察することができた。球状の粉末、砕けている粉末ともに、実験前に確認されていた粉末表面上の細かいしわがみえなくなるほどの水酸化アルミニウムに覆われている。

・実験条件⑬・

Al-5wt%Sn 粉末：8g 水：80ml 反応槽温度：60℃ 攪拌回転数：1350rpm

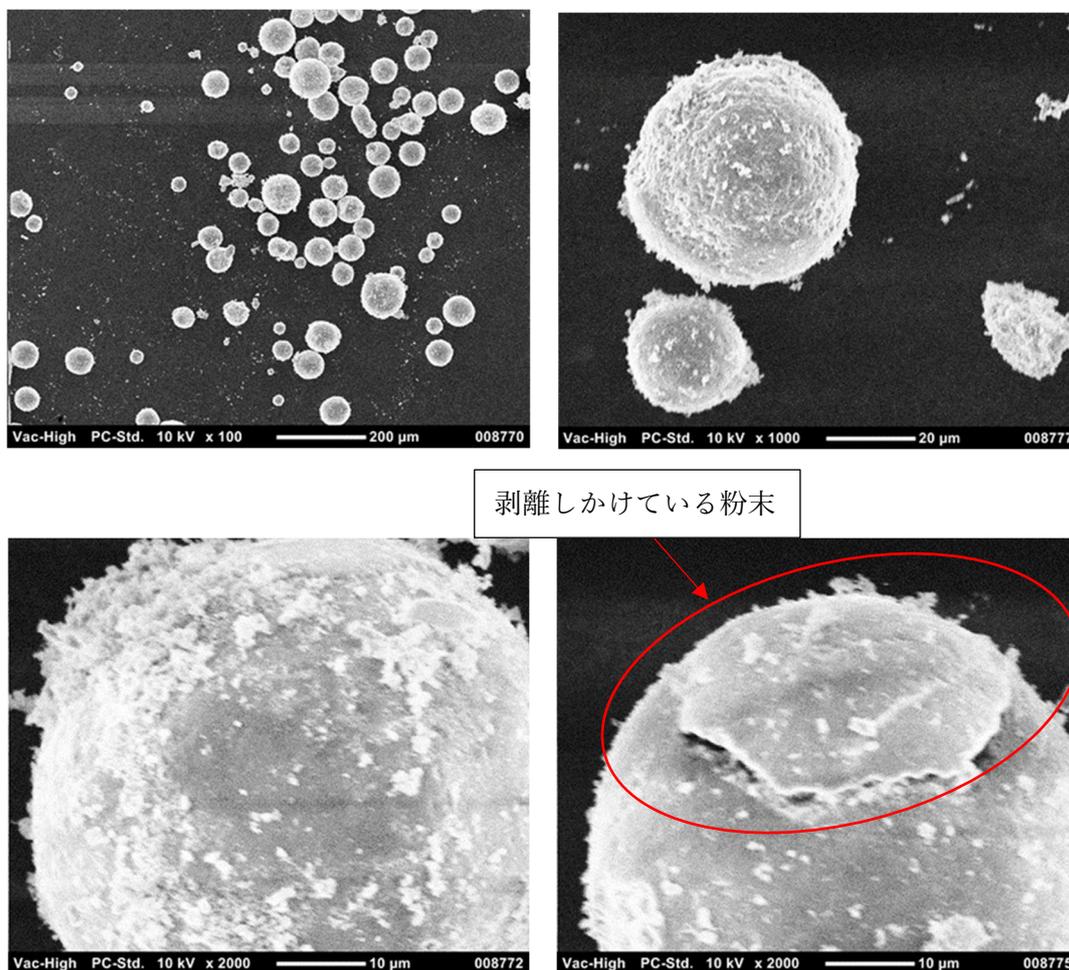


図 86 実験条件⑬における SEM 画像

粉末形状は球状のものもあるが、細かく碎けている粉末や一部剥離しかけている粉末を観察することができた。球状の粉末、碎けている粉末ともに、実験前に確認されていた粉末表面上の細かいしわがみえなくなるほどの水酸化アルミニウムに覆われている。

・実験条件⑭・

Al-5wt%Sn 粉末：10g 水：80ml 反応槽温度：60℃ 攪拌回転数：1350rpm

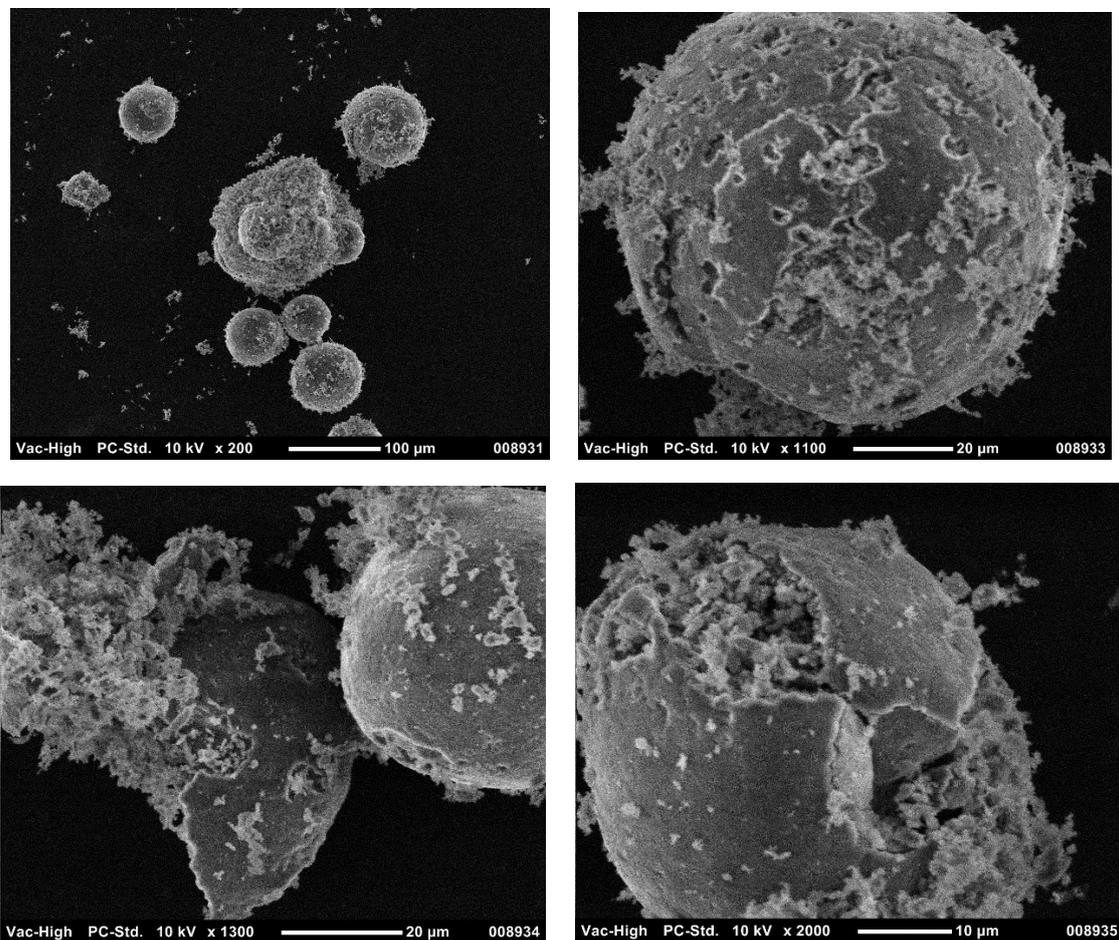


図 87 実験条件⑭における SEM 画像

粉末形状は球状のものもあるが、細かく砕けている粉末を観察することができた。球状の粉末、砕けている粉末ともに、実験前に確認されていた粉末表面上の細かいしわがみえなくなるほどの水酸化アルミニウムに覆われている。また、粉末表面には多量の水酸化アルミニウムが付着している。

7-4. 実験後の粒径分布の結果

Al 粉末と Al-5wt%Sn 粉末の実験前の粒度分布と粉末濃度に着目した水素製造実験後の粒度分布を計測した。以下に実験前後の粒度分布測定結果を示す。

・ Al 粉末 実験前

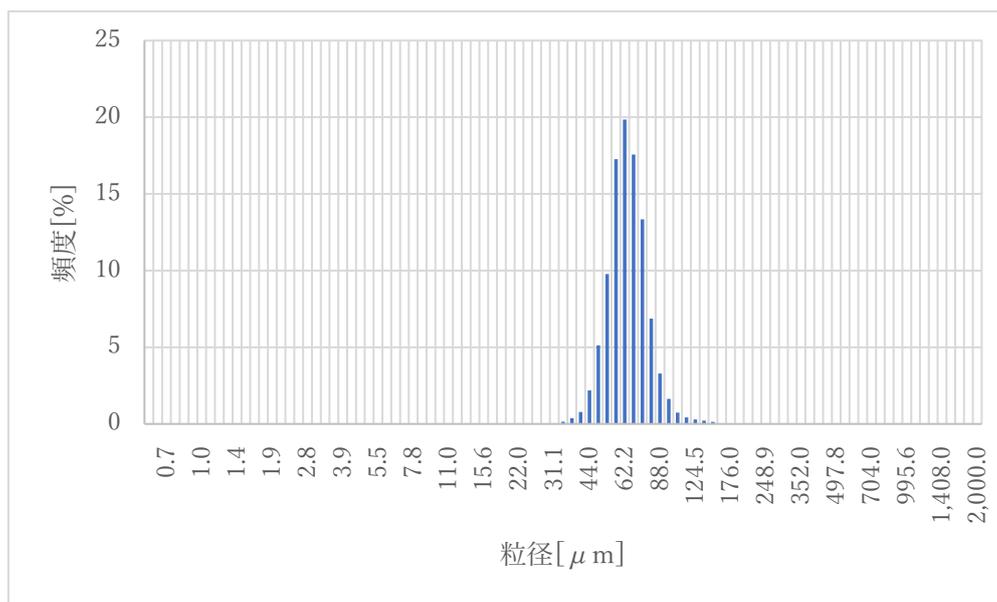


図 88 Al 粉末実験前の粒度分布

Al 粉末実験前の平均粒度は、60.76μm となった。

・ Al 粉末 実験後 (粉末量：1g)

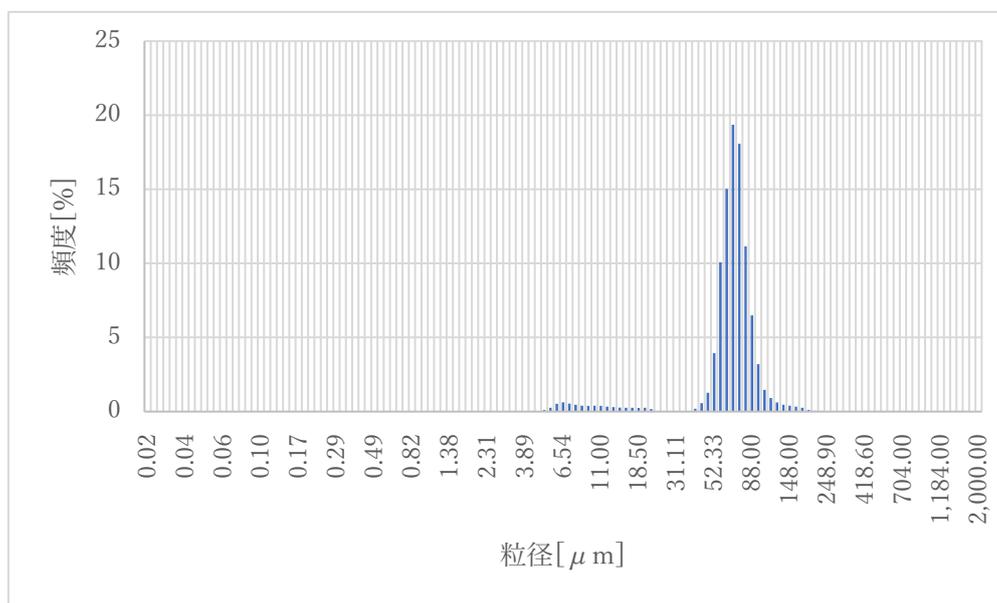


図 89 実験後 Al 粉末 1g の粒度分布

実験後の Al 粉末 1g の平均粒度は、65.96 μm となった。実験前の Al 粉末の平均粒度 60.76 μm と比較すると、約 5.26 μm の増加となった。

・ Al 粉末 実験後 (粉末量 : 5g)

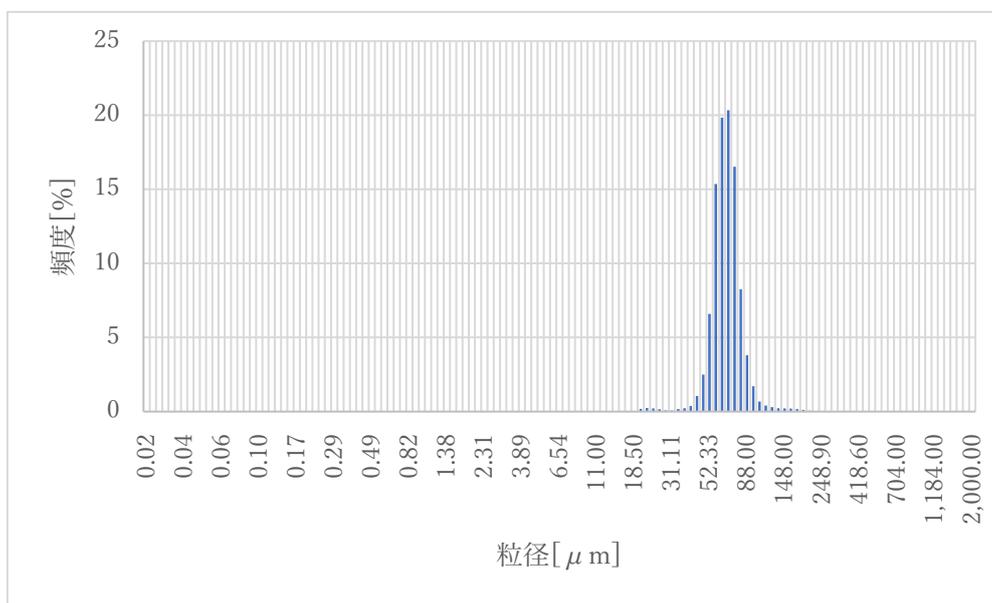


図 91 実験後 Al 粉末 5g の粒度分布

実験後の Al 粉末 5g の平均粒度は、63.02 μm となった。実験前の Al 粉末の平均粒度 60.76 μm と比較すると、約 2.26 μm の増加となった。

・ Al 粉末 実験後 (粉末量 : 8g)

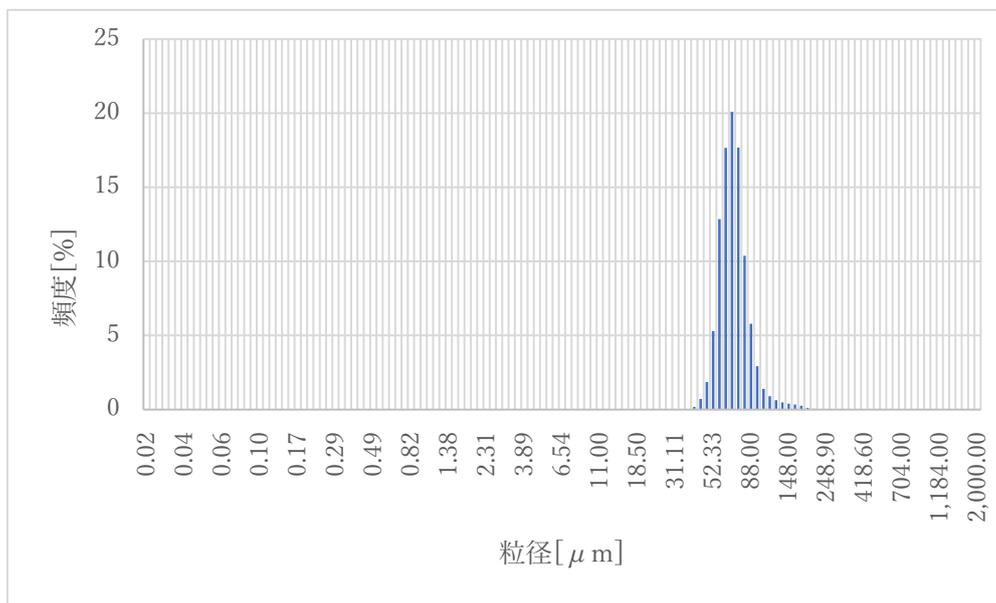


図 92 実験後 Al 粉末 8g の粒度分布

実験後の Al 粉末 5g の平均粒度は, 65.4 μm となった. 実験前の Al 粉末の平均粒度 60.76 μm と比較すると, 約 4.64 μm の増加となった.

・ Al 粉末 実験後 (粉末量 : 10g)

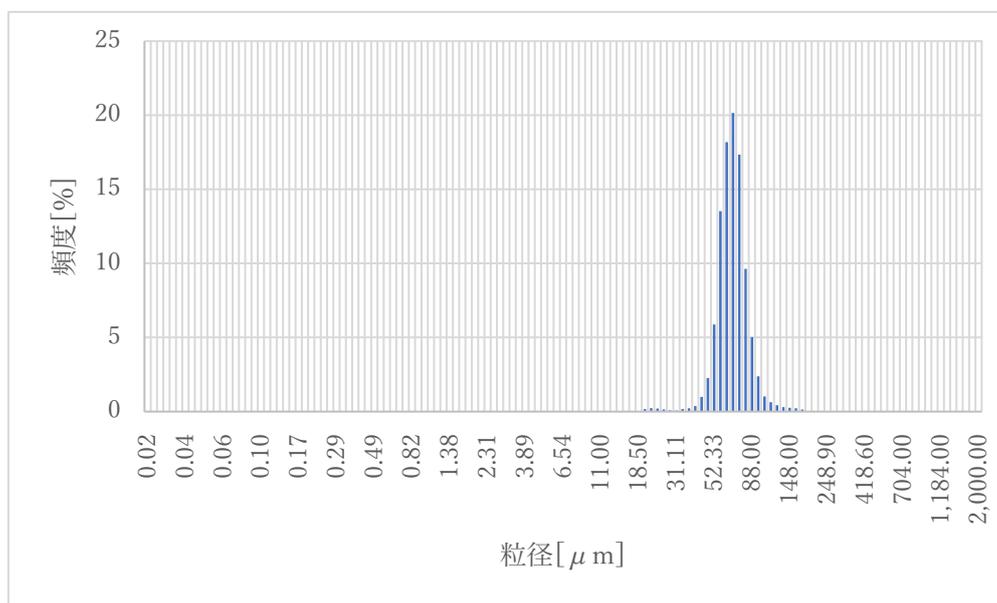


図 93 実験後 Al 粉末 10g の粒度分布

実験後の Al 粉末 5g の平均粒度は、64.28 μm となった。実験前の Al 粉末の平均粒度 60.76 μm と比較すると、約 3.52 μm の増加となった。

・ Al-5wt%Sn 粉末 実験前

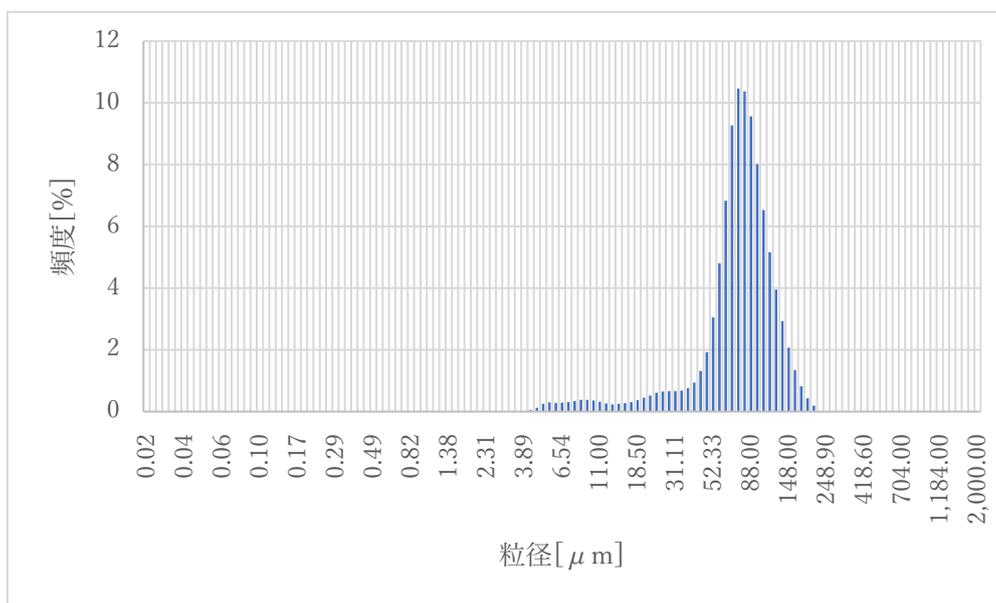


図 94 Al-5wt%Sn 実験前の粒度分布

実験前の Al-5wt%Sn 粉末の平均粒度は 74.85μm である。

・ Al-5wt%Sn 粉末 実験後 (粉末量：1g)

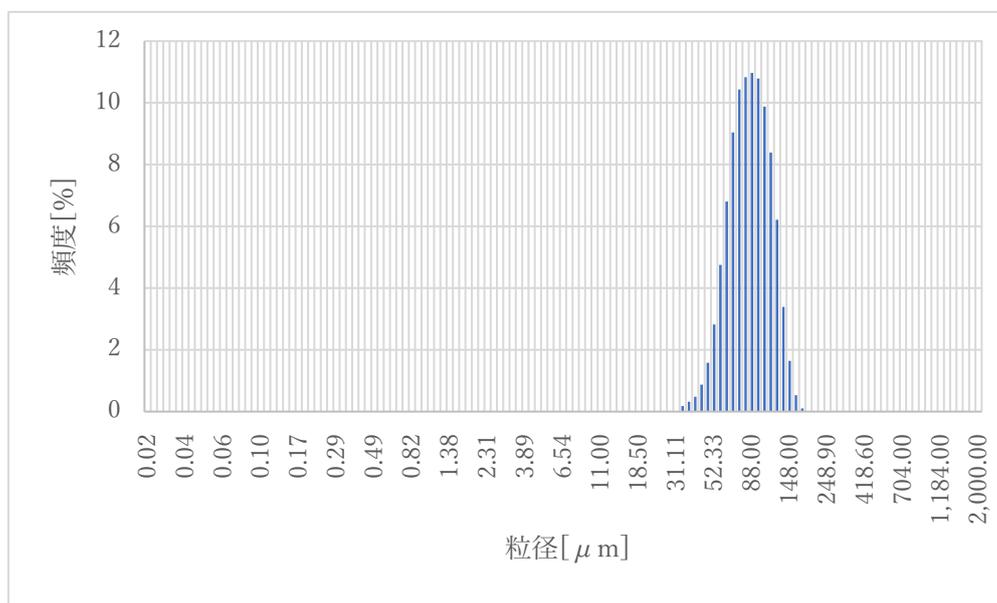


図 95 実験後 Al-5wt%Sn 粉末 1g の粒度分布

実験後の Al-5wt%Sn 粉末 1g の平均粒度は、81.93 μm となった。実験前の Al-5wt%Sn 粉末の平均粒度 74.85 μm と比較すると、約 7.08 μm の増加となった。

・ Al-5wt%Sn 粉末 実験後 (粉末量 : 2.5g)

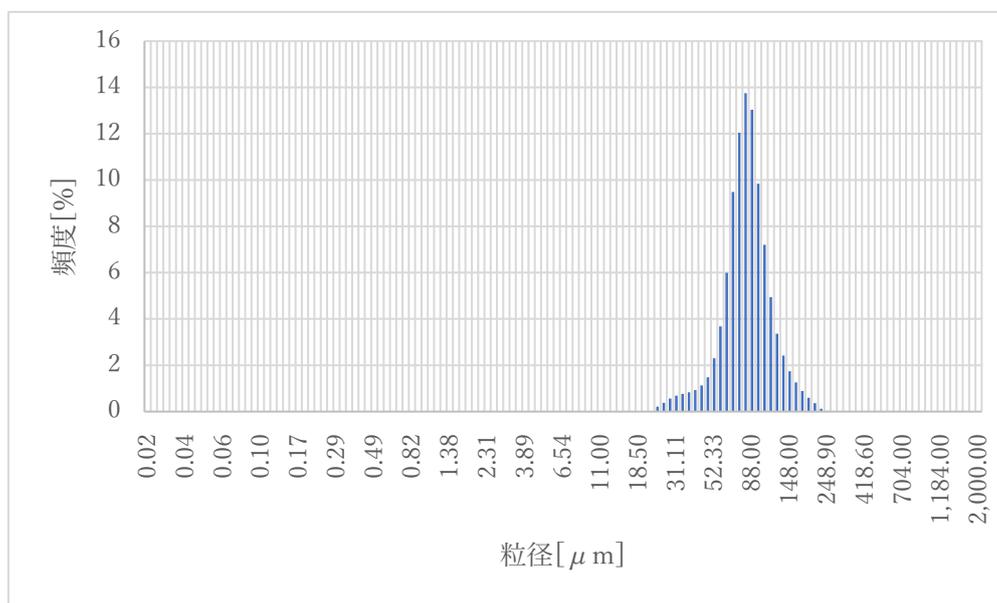


図 96 実験後 Al-5wt%Sn 粉末 2.5g の粒度分布

実験後の Al-5wt%Sn 粉末 2.5g の平均粒度は、78.64 μm となった。実験前の Al-5wt%Sn 粉末の平均粒度 74.85 μm と比較すると、約 3.79 μm の増加となった。

・ Al-5wt%Sn 粉末 実験後 (粉末量：5g)

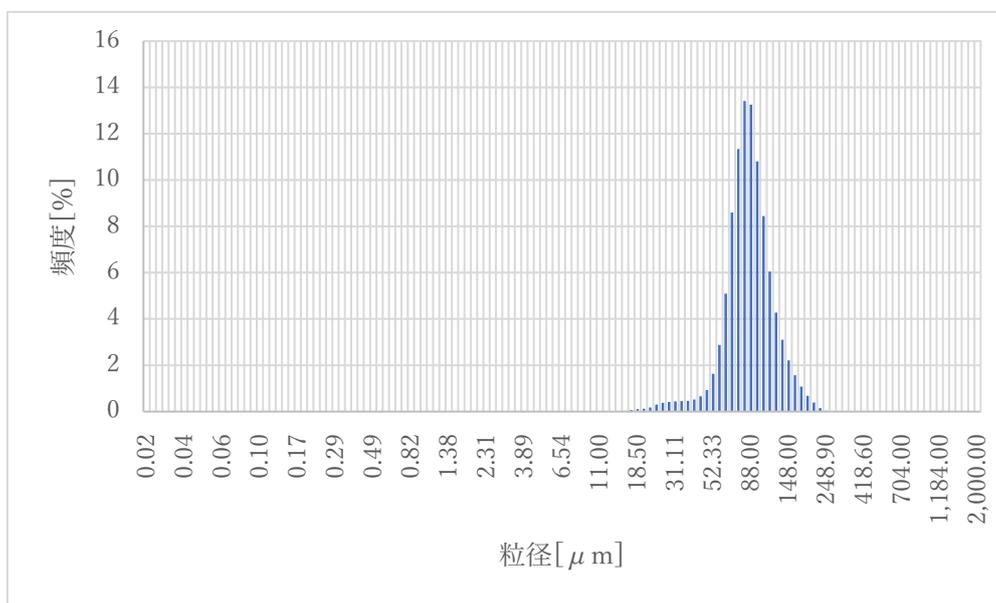


図 97 実験後 Al-5wt%Sn 粉末 5g の粒度分布

実験後の Al-5wt%Sn 粉末 5g の平均粒度は、81.76 μ m となった。実験前の Al-5wt%Sn 粉末の平均粒度 74.85 μ m と比較すると、約 6.91 μ m の増加となった。

・ Al-5wt%Sn 粉末 実験後 (粉末量：8g)

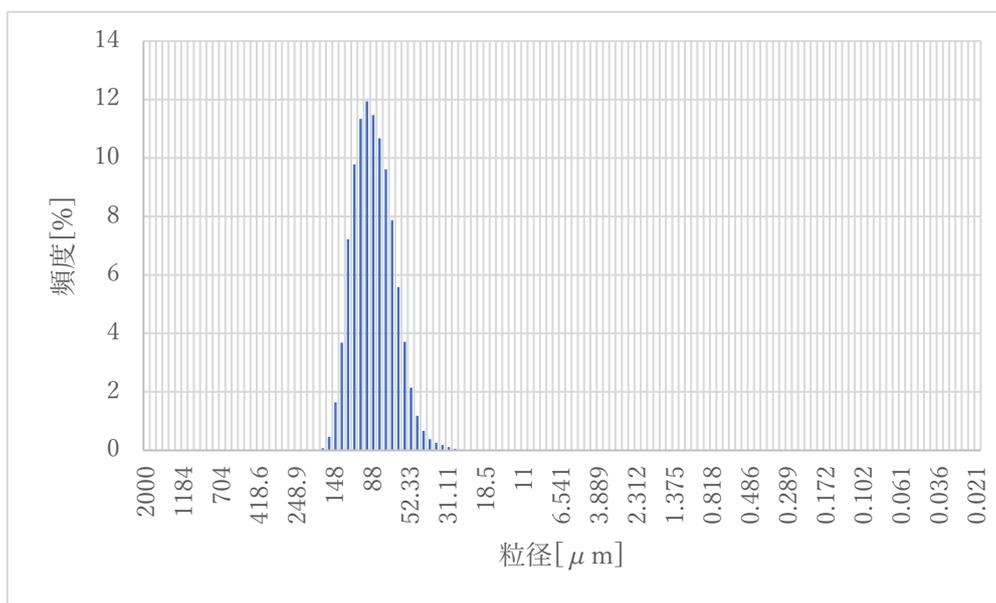


図 98 実験後 Al-5wt%Sn 粉末 8 g の粒度分布

実験後の Al-5wt%Sn 粉末 8g の平均粒度は、85.52 μm となった。実験前の Al-5wt%Sn 粉末の平均粒度 74.85 μm と比較すると、約 10.67 μm の増加となった。

・ Al-5wt%Sn 粉末 実験後 (粉末量：10g)

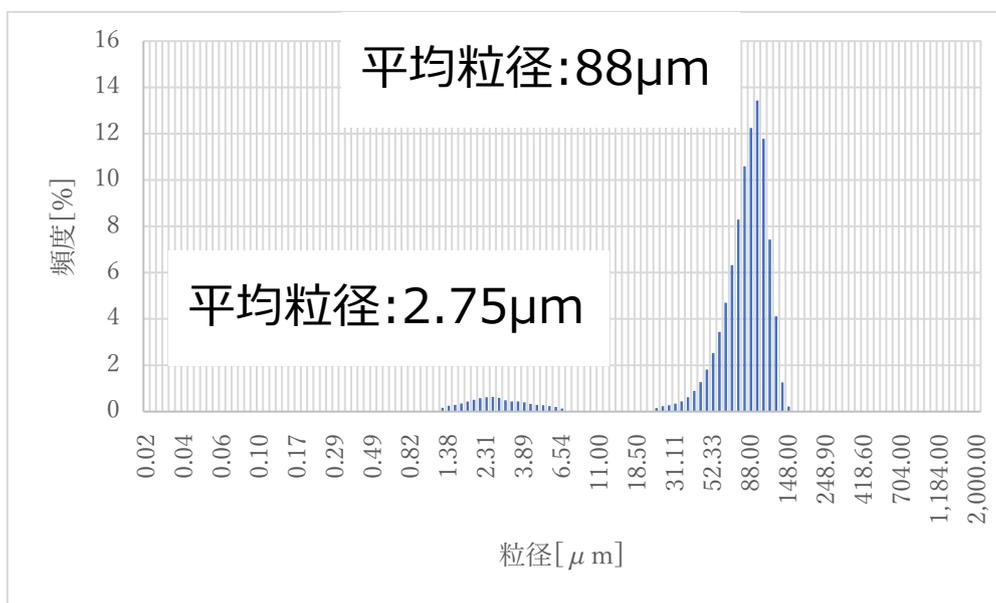


図 99 実験後 Al-5wt%Sn 粉末 10g の粒度分布

実験後の Al-5wt%Sn 粉末 10g の平均粒度は、88.00 μm となった。実験前の Al-5wt%Sn 粉末の平均粒度 74.85 μm と比較すると、約 15.15 μm の増加となった。

また、平均粒度が 2.75 μm の粉末も計測された。本実験では、水素発生量が多かったことが原因で、水酸化アルミニウムの析出量も多かった。よって、この平均粒度が 2.522 μm の粉末は水酸化アルミニウムであると考えられる。

また、この実験では実験実施期間が 2 週間となっているため、実験期間が長時間であることより、水酸化アルミニウムの析出量も多くなり、測定されたと考えられる。

7-5. 粉末量変化実験の結果のまとめ

各実験の水素積算体積と粉末濃度の関係を示したグラフを以下に示す。また、水素積算体積は、流量計の誤差を考慮して、0.013ml/sを最後に下回った時間の水素積算体積の値を採用している。また各実験において理論値と実験値を用いて、水素積算体積の収率を以下の表にまとめる。濃度は以下の式を用いる。濃度は粉末量のみを変更している。

$$\text{濃度}[-] = \frac{\text{粉末量}[\text{g}]}{\text{水量}[\text{g}]}$$

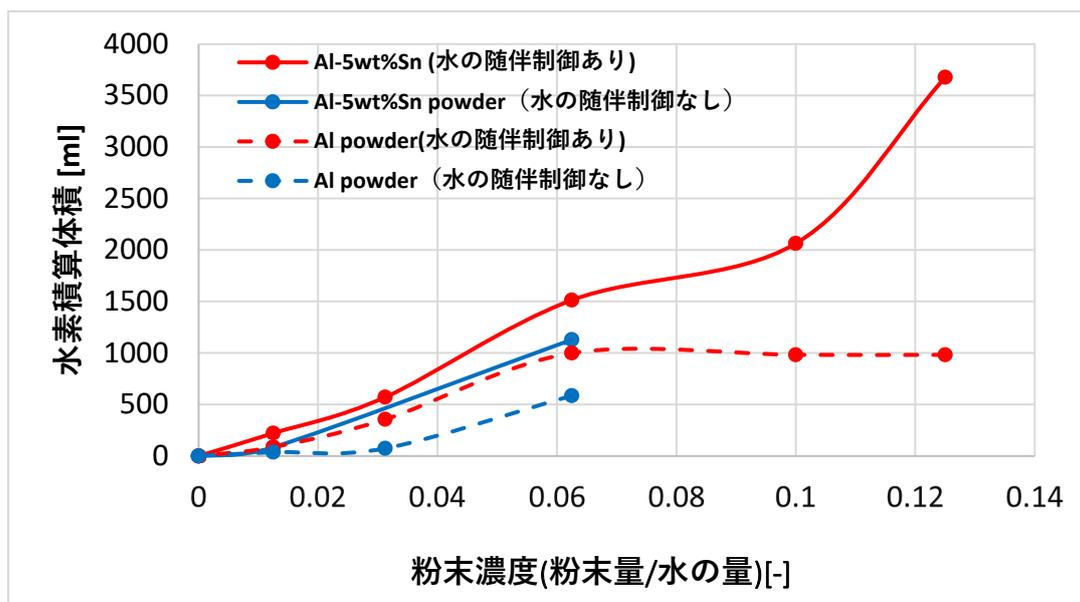


図 100 粉末濃度と水素積算体積の関係

粉末量を変更した各濃度の値と水素積算体積の関係を表したグラフから、すべての実験条件において水素発生量は、Al 粉末より Al-5wt%Sn 粉末が多いことがわかった。また、Al 粉末は粉末量 5g 以降、水素積算体積がほぼ一定となるが、Al-5wt%Sn 粉末は増加傾向となった。さらに、水の随伴抑制の有無で比較した場合、どちらの粉末においても水の随伴抑制を施した場合の方が水素積算体積が多く計測された。

表 5 Al 粉末から発生した水素の収率

| Al粉末量[g] | | 1 | 2.5 | 5 | 8 | 10 |
|-----------|-----|------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| 水量[ml] | | 80 | | | | |
| 水素発生量[ml] | 理論値 | 1133.33 | 2833.33 | 5666.67 | 9066.67 | 11333.33 |
| | 実験値 | 86.7 | 355.4 | 998.8 | 982.4 | 982.4 |
| 収率[%] | | 7.7 | 12.5 | 17.6 | 10.8 | 8.7 |

表 6 Al-5wt%Sn 粉末から発生した水素の収率

| Al-5wt%Sn粉末量[g] | | 1 | 2.5 | 5 | 8 | 10 |
|-----------------|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 水量[ml] | | 80 | | | | |
| 水素発生量[ml] | 理論値 | 1076.67 | 2691.67 | 5383.33 | 8613.33 | 10766.67 |
| | 実験値 | 220.5 | 571.6 | 1513.3 | 2064.6 | 3677.0 |
| 収率[%] | | 20.5 | 21.2 | 28.1 | 24.0 | 34.2 |

はじめに、Al 粉末の収率に関して述べる。Al 粉末の場合、粉末量 5g まで収率は増加傾向であった。しかし、水素積算体積がほぼ一定となった粉末量 5g 以降の収率は減少する結果となった。

Al-5wt%Sn 粉末の収率は増加傾向にあり、粉末量 1g から 10g まで約 13.7%増加した。

各実験での粒度分布測定結果と実験前後における粒径の差を以下の表にそれぞれまとめた。

表7 Al粉末における粒度分布測定結果

| | Al粉末 | | | | | | |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 実験前 | 1g | 2.5g | 5g | 8g | 10g | 平均 |
| 粒径[μm] | 60.76 | 65.96 | 66.95 | 63.02 | 65.40 | 64.28 | 65.12 |
| 実験前後における粒径の差 | | 5.20 | 6.19 | 2.26 | 4.64 | 3.52 | 4.36 |

表8 Al-5wt%Sn粉末における粒度分布測定結果

| | Al-5wt%Sn粉末 | | | | | | |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 実験前 | 1g | 2.5g | 5g | 8g | 10g | 平均 |
| 粒径[μm] | 74.85 | 81.93 | 78.64 | 81.76 | 85.52 | 88.00 | 83.17 |
| 実験前後における粒径の差 | | 7.08 | 3.79 | 6.91 | 10.67 | 13.15 | 8.32 |

Al粉末、Al-5wt%Sn粉末ともに実験前より実験後の方の粒径が大きくなっていることがわかった。SEM画像などの結果から、粉末表面に水酸化アルミニウムが付着したことで、粒径が増加したと考えられる。Al粉末の実験前の平均粒径は60.76 μm 、実験後の平均粒径は65.12 μm となった。実験前と比較すると、約4.36 μm 増加したことがわかった。

Al-5wt%Sn粉末は、実験前の平均粒径は74.85 μm 、実験後の平均粒径は、83.17 μm であり、実験前の平均粒径と比較すると、約8.32 μm 増加していることがわかった。Al粉末よりAl-5wt%Sn粉末の方が実験前後における平均粒径の差が大きいことが明らかになった。

7-6. 粉末量が与える反応への影響に関する考察

以下の4つ点において考察を行う。

- ・ Al 粉末より Al-5wt%Sn 粉末において水素発生量が多い(反応しやすい)点
- ・ Al 粉末量 5g 以降水素発生量に大きな変化がない(収率が減少している)点
- ・ Al-5wt%Sn 粉末において、粉末量増加に伴い、水素発生量も増加した(収集率が増加している)点
- ・ Al 粉末の平均粒径が 65 μm 前後であることに對して、Al-5wt%Sn 粉末は粉末量増加に伴い、平均粒径も増加傾向にある点
- ・ 水の随伴抑制がある場合の方が水素積算体積が多い点

・ Al 粉末より Al-5wt%Sn 粉末において水素発生量が多い(反応しやすい)点

Al-5wt%Sn 粉末が Al 粉末より反応しやすい点に関して、3つの理由があると考えられる。1つ目の理由として、実験前の Al-5wt%Sn 粉末表面には酸化皮膜が生成されていない点である。実験前の粉末断面を EPMA による面分析をした際に、Al 粉末は酸化皮膜があることが確認されたが、Al-5wt%Sn 粉末は粉末断面に酸素が検出されなかった。酸化皮膜がないことで、Al 粉末より Al-5wt%Sn 粉末が反応しやすい状態であると考えられる。次に、Al-5wt%Sn 粉末は Al 粉末より、酸化皮膜ができにくいもしくは破壊されやすい状態であると考えられる点である。Al-5wt%Sn 粉末は、EPMA の面分析結果から粉末表面に Sn が付着していると考えられるため、以下の図のように酸化皮膜の違いがあると考えている。

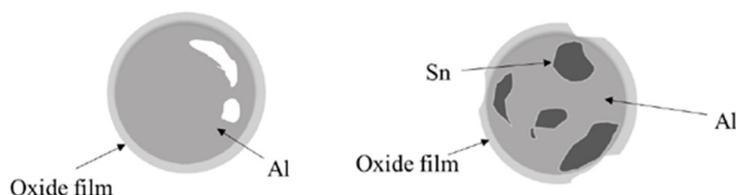


図 101 Al 粉末と Al-5wt%Sn 粉末の酸化皮膜の違い

粉末表面が酸化皮膜に覆われている Al 粉末とは異なり、Al-5wt%Sn 粉末は粉末表面 Sn が付着していることで Sn が酸化皮膜の生成を阻害し、酸化皮膜が生成されにくいもしくは、破壊されやすい状態になっている。したがって、Al 粉末より反応しやすい状態であったと考察する。最後に実験後の SEM 画像より、Al-5wt%Sn 粉末のみ粉末が細かく粉砕していることが確認された。粉砕したことで、酸化皮膜の形成が不十分な表面が露出し、未反応の粉末表面の表面積の増大につながったと考えられる。以上3つの理由により、Al-5wt%Sn 粉末の方が反応しやすいと考えられる。

- ・ Al 粉末量 5g 以降水素発生量に大きな変化がない(収率が減少している)点
- ・ Al-5wt%Sn 粉末において、粉末量増加に伴い、水素発生量も増加した(収集率が増加している)点

Al 粉末の濃度実験において、粉末量 5g 以降、水素積算体積に大きな変化がなく収率が減少している点に関して、以下の図のような反応槽内の沈殿が原因であると考えられる。

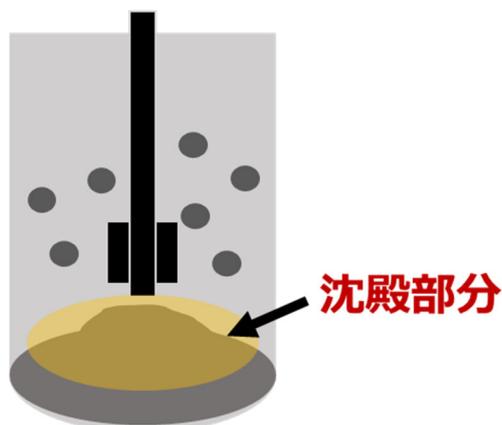


図 102 反応槽内の粉末の沈殿

粉末量が一定量を超えた際に、反応槽の底に粉末が沈殿したと考えられる。この沈殿部分が、水との接触が悪いことで反応しにくく、水素の発生量に悪影響を及ぼしたのではないかと考えられる。

Al-5wt%Sn 粉末でも、沈殿が起こっていると考えられるが、実験前に酸化皮膜が形成されていないことで沈殿部分は Al 粉末より Al-5wt%Sn 粉末の方が反応しやすかったと考えられる。よって、Al-5wt%Sn 粉末は Al 粉末より反応性が高く、沈殿部分に侵入してきた水にも反応しやすかったことから、Al-5wt%Sn 粉末の水素積算体積は、増加傾向になったのではないかと考えられる。

- ・ Al 粉末の平均粒径が 65 μ m 前後であることに対して、Al-5wt%Sn 粉末は粉末量増加に伴い、平均粒径も増加傾向にある点

Al 粉末の実験後の平均粒径はすべての実験において、65 μ m 前後となっている。よって、Al 粉末は粉末表面に約 4.36 μ m の水酸化アルミニウムが付着したことで、反応できなくなり、粉末表面に水酸化アルミニウムが析出しなくなったことが原因であると考えられる。

また、Al-5wt%Sn 粉末は実験期間中に反応は終わらず水素は発生し続けている。酸化皮膜の形成がされにくいこと、粉末の粉碎などが原因で反応が終了していないため、水素生成量に伴い、平均粒径も増加傾向になったと考えられる。

・水の随伴抑制がある場合の方が水素積算体積が多い点

水の随伴抑制がある場合の方が水素の積算体積が多かったことに関して考察する。これは反応槽の水素排出口と配管高さに要因があると考えられる。随伴抑制がない場合、水素排出口より下部に配管が組まれていた。さらに、テフロンチューブが水素排出口から下に向かって取り付けられていたため、テフロンチューブ内の下流側にシリカゲルが凝集していた。随伴抑制ありの場合は水素排出口より上部に配管を組み、テフロンチューブ内の上部にシリカゲルが存在しない空隙が形成されていたため、水素の流動抵抗が小さくなった。随伴抑制なしの場合は、水素排出口から下に向かって配管が組まれていたことで、随伴する水が水素の流動を阻害していたこと、テフロンチューブ内のシリカゲルがチューブ下流を閉塞して水素の流動抵抗が大きくなったことが原因と考えられる。以下にチューブ内のイメージ図を示す。

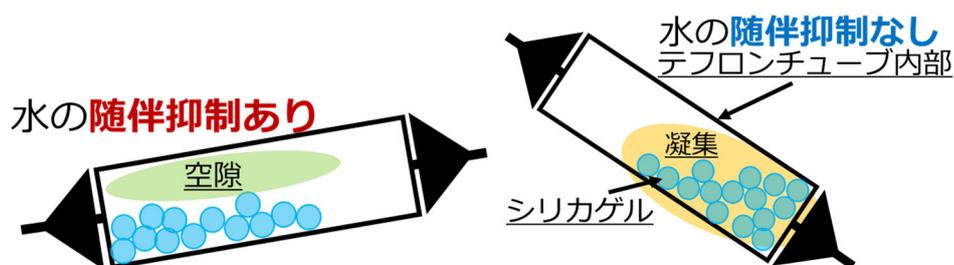


図 103 随伴抑制の有無に関して

8章 水量変化実験 濃度に着目した水素製造実験の結果と考察

8-1. 水素製造実験の流量と水素積算体積

本実験では、水量のみを変更する条件の下、水量を 60ml に変更し Al-5wt%Sn 粉末を使用した実験を行った。実験結果は粉末濃度に着目した水素製造実験データと比較する。

・実験条件⑳・

Al-5wt%Sn 粉末：5g 水：60ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

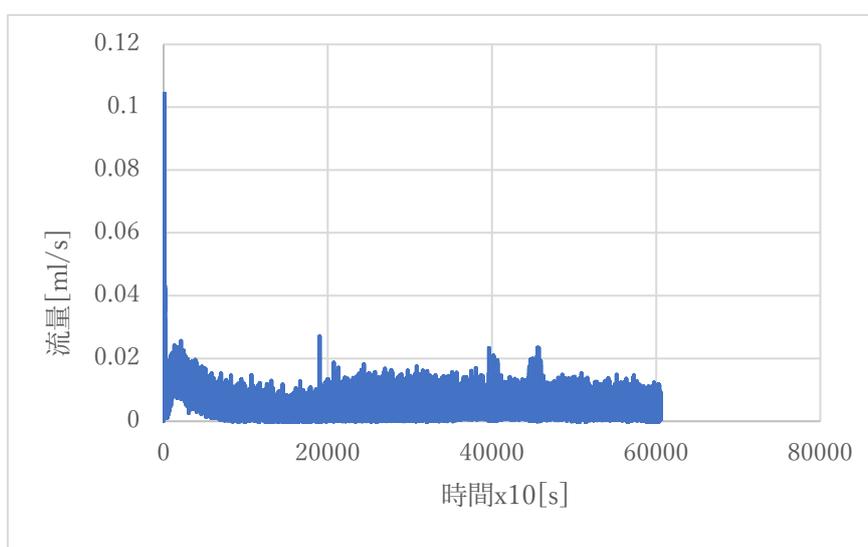


図 104 流量と時間変化の関係

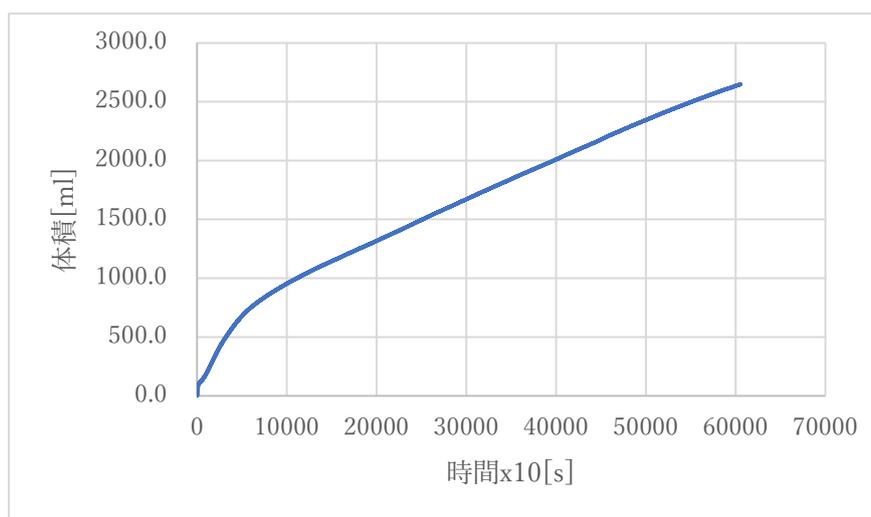


図 105 水素積算体積と時間変化の関係

8-2. SEM による粉末表面の観察結果

・実験条件⑳・

Al-5wt%Sn 粉末：5g 水：60ml 反応槽温度：60°C 攪拌回転数：1350rpm

実験後に撮影した SEM 画像を以下に示す。

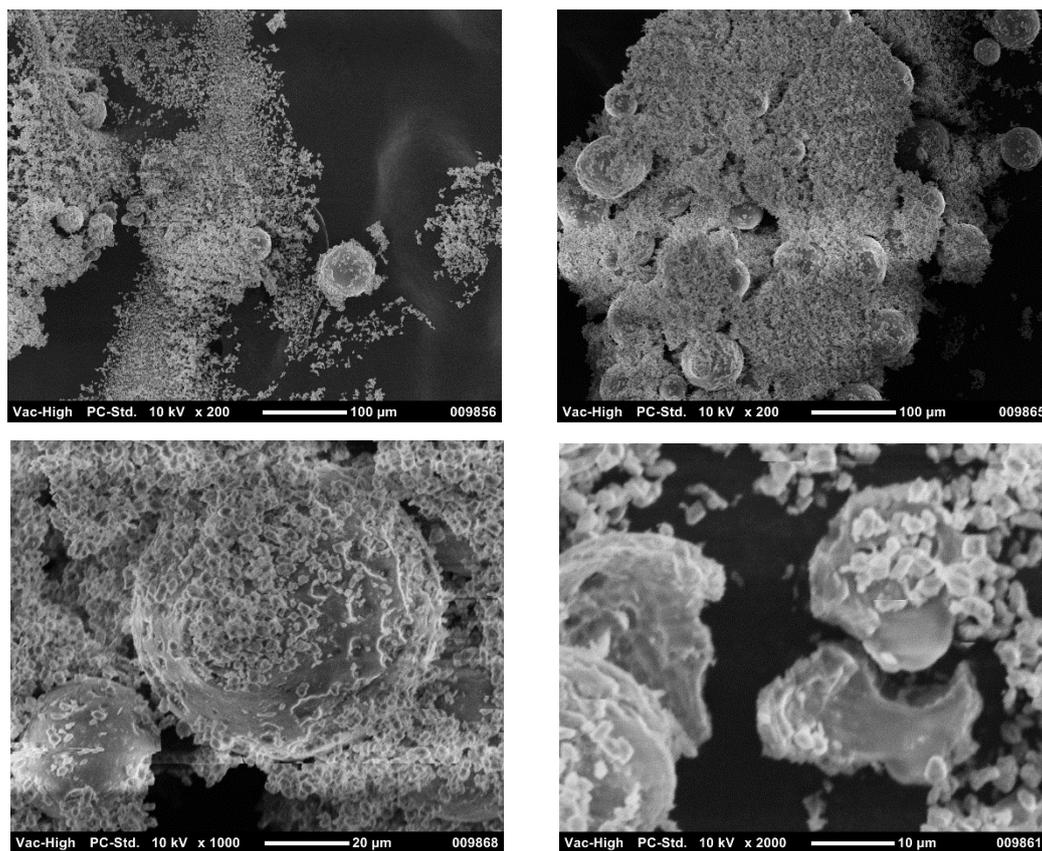


図 106 実験条件⑳における SEM 画像

粉末表面の観察がしにくいほど多量に水酸化アルミニウムが多くみられた。そのなかでも、粉末表面が欠けている粉末が確認された。

8-3. 水量変化実験の結果のまとめ

粉末量のみを変更した粉末量変化実験と水量のみを変更した水量変化実験の結果を以下のグラフにまとめて比較した。また、収率についても以下の表にまとめた。

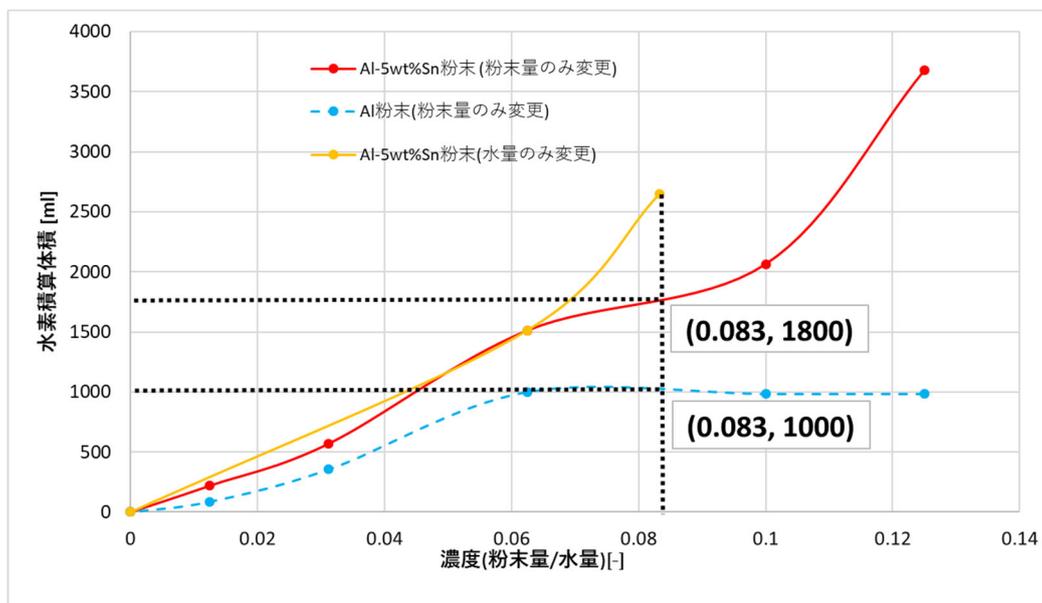


図 107 濃度と水素積算体積の関係

溶媒濃度実験の水量 60ml のときと同じ濃度が 0.083 である赤線で示された粉末濃度上にとった黒点の詳細は次の通りである。

表 9 粉末濃度上にとった黒点の詳細

| | | Al-5wt%Sn | Al |
|-----------|----------------|-----------|--------|
| 粉末量[g] | | 6.7 | |
| 水量[ml] | | 80 | 80 |
| 水素発生量[ml] | 理論値 | 7177.8 | 7555.6 |
| | 実験値(グラフから読み取り) | 1800 | 1000 |
| 収率[%] | | 25.1 | 13.2 |

表 10 Al-5wt%Sn 粉末の溶媒濃度に着目した場合の収率

| Al-5wt%Sn粉末量[g] | | 5 | |
|-----------------|-----|--------|--------|
| 水量[ml] | | 80 | 60 |
| 水素発生量[ml] | 理論値 | 5383.3 | 5383.3 |
| | 実験値 | 1513.3 | 2649.2 |
| 収率[%] | | 28.1 | 49.2 |

水量変化実験において、水量を減らすほど水素積算体積が増加した。また、濃度が 0.083 を示すときの収率は、粉末濃度が 25.1%、溶媒濃度が 49.2%であり、約 2 倍の差がついた。

8-4. 水量が与える反応への影響に関する考察

水量を減らし、濃度を高めた場合に収率が上がった点に関して考察する。化学反応式から、反応に必要な水量はAl粉末1gに対して2mlであることが算出でき、反応槽には反応するのに十分に水がはいっている。したがって、水の量が減ったことで水中の粉末密度が増加し、粉末同士の衝突回数が多くなったこと酸化被膜の破壊につながり、反応促進につながったと考える。以下に反応槽内のイメージ図を示す。

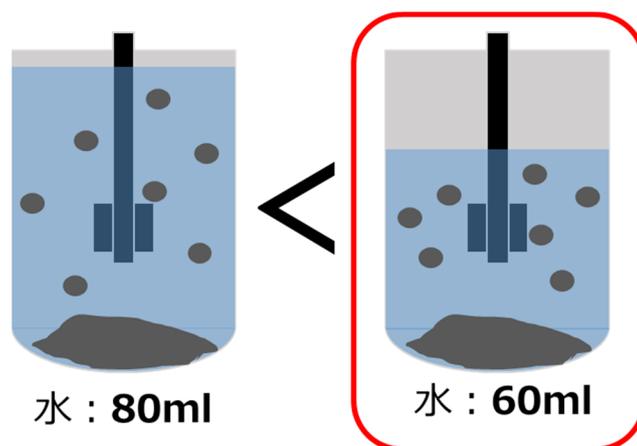


図 108 反応槽内のイメージ図

9章 結言

9-1. 本研究のまとめ

本研究では、①水素製造速度を上げる条件の模索、②Al 粉末に加え、Al 合金粉末を使用した Al/水反応のメカニズム解明を目的として実験や分析を実施した。本研究で実施した各実験の結果に関して以下にまとめ、最後に本研究で設定した目的に対して得られた知見を述べる。

・ EPMA による粉末断面の元素分析

元素分析により実験前の Al 粉末は酸化皮膜があることが判明し、Al-5wt%Sn 粉末には酸化皮膜がないことがわかった。また、Al-5wt%Sn 粉末は点状に Sn が分布していることから、酸化皮膜の形成に影響を及ぼしていることが考えられる。また、実験後の粉末断面を観察したことで、Al 粉末より Al-5wt%Sn 粉末の方が水と反応していることが明らかになった。

・ 時間変化における粉末表面の観察

Al 粉末では、ピーク前、ピーク後、山なりの時点で水酸化アルミニウムが粉末表面に析出していることが確認でき、実験前の粉末表面にあったしわも確認できていた。しかし、Al-5wt%Sn 粉末では、ピーク前の時点で粉末表面が水酸化アルミニウムに覆われ、実験前に確認されていた粉末表面のしわは見えなくなっていた。

この時間変化における粉末表面の観察結果から、粉末ごとの水酸化アルミニウムの析出の違いを確認することができた。また、Al-5wt%Sn 粉末の粉末表面が水酸化アルミニウムに覆われることが速いため、合金粉末の反応性の高さが分かる実験となった。

・ 粉末組成に着目した水素製造実験

この実験では、Al 粉末、Al-5wt%Sn 粉末、Al-5wt%Sn 独立粉末、Sn 粉末を使用し、水素生成量の違いを明らかにした。水素生成量は、合金粉末が最も多い結果となり、次に Al 粉末、独立粉末、Sn 粉末という結果となった。この実験から、Al 粉末とは異なる金属粉末を使用した独立粉末ではなく、合金粉末であることが要因で水素生成量が多いことが明らかとなった。

・粉末量変化実験 濃度に着目した水素製造実験

Al 粉末では、粉末量 5g を境に水素積算体積が一定となり、収率は減少傾向となった。また、平均粒径はどの実験においても約 65 μm ほどの大きさであることから、約 4 μm ほどの水酸化アルミニウムに覆われたことで反応が終了したと考えられる。

Al-5wt%Sn 粉末は、濃度増加に伴い水素積算体積、収率、平均粒径が増加傾向を示す結果となった。水素積算体積、収率は Al 粉末より常に高い結果となり、平均粒径も増加傾向であることから反応途中であることが明らかとなった。さらに、実験後 Al 粉末は粉碎していないが、Al-5wt%Sn 粉末は粉碎していることが判明した。この実験から、Al-5wt%Sn 粉末は、Al 粉末より長時間反応すること、Al 粉末は 4 μm ほどの水酸化アルミニウムに覆われることで反応が終了するが、Al-5wt%Sn 粉末は粉末の粉碎の表面積の増加などにより反応が長時間続くことが明らかになった。

・水量変化実験 濃度に着目した水素製造実験

Al-5wt%Sn 粉末を用いて、水量を 80ml から 60ml に減らすことで、収率が約 1.7 倍になることがわかった。Al 粉末と比較した場合、収率は約 3.7 倍になることが明らかになった。

この実験により、粉末量より水量を減らして濃度を上げる場合の方が水素積算体積の増加につながるということが明らかとなった。水の量が減ったことで水中の粉末密度が増加し、粉末同士の衝突回数が増え、酸化皮膜の破壊が進んだことで反応促進につながったと考えられる。

① 水素製造速度を上げる条件の模索

本研究により、粉末組成に着目した実験結果から、Al 粉末より合金粉末の反応性が高いことが判明した。加えて、時間変化ごとに行った表面観察では、Al-5wt%Sn 粉末の粉末表面が水酸化アルミニウムに覆われることが速いことから、合金粉末の反応性が高いことが明らかになった。さらに、濃度に着目した実験から、粉末量より水量を減らして濃度を上げる場合の方が反応に与える影響が大きいことが明らかとなり、水素製造速度を上げる条件として適していることがわかった。

② Al 粉末に加え、Al 合金粉末を使用した Al/水反応のメカニズム解明

EPMA による粉末断面の元素分析、SEM の使用により、実験前の Al 粉末には酸化皮膜が存在し、Al-5wt%Sn 粉末にはほぼなく、反応途中で粉末が粉碎していることが明らかになった。これらが、酸化皮膜の有無、粉末の粉碎が合金粉末の反応性の高さの要因であることが予想される。時間変化ごとに行った表面観察では、水酸化アルミニウムがどのように粉末表面に析出するか観察することができた。また、実験前後の粒径を測定することで、水酸化アルミニウムが覆っている厚さが判明し、Al 粉末は 65 μm 前後になると反応が終了することが明らかとなった。

9-2. 今後の課題

水素生成速度を上げるための条件模索のための今後の課題として、粉末組成を変更した水素製造実験が必要であると考えられる。水素生成量が最も多くなる粉末組成を調査する必要がある。

次に温度が反応に与える影響に関して調べる必要がある。以下のグラフは Al 粉末と Al-5wt%Sn 粉末を使用した流量と温度の時間変化を表したグラフである。

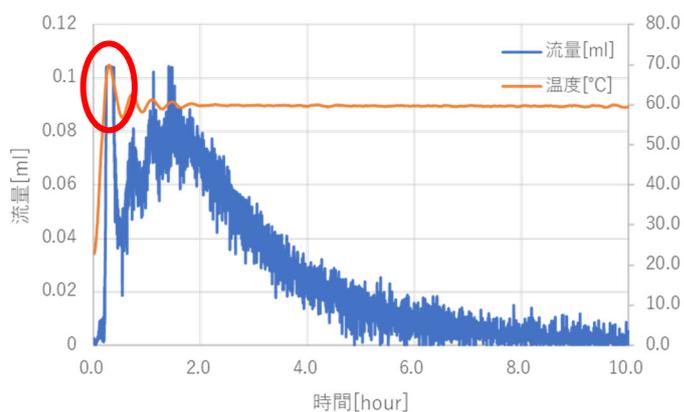


図 109 Al 粉末の流量と温度の時間変化

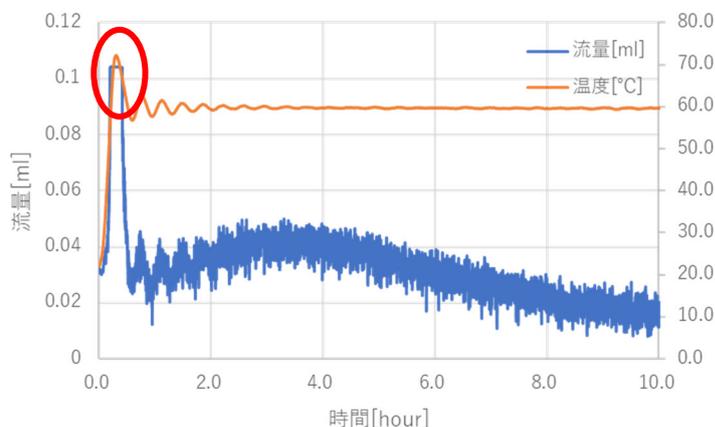


図 110 Al-5wt%Sn 粉末の流量と温度の時間変化

2つのグラフから、温度が最も高くなっている箇所と流量のピークが一致（グラフ上に赤丸で示す）していることがわかる。よって、ピークが長くなれば水素製造速度も上昇するため、アルミ水反応と温度の関係を調査する必要性がある。

また、考察において水素積算体積の増減は、反応槽内の粉末の沈殿や水量が減ったことにより、粉末の衝突回数の増加が原因であると述べていた。現在の反応槽は内部が可視化できないため、反応槽を模した内部の可視化が可能な実験装置が必要である。

さらに、バツフルを装着することで、反応促進につながることを数値解析により判明している^[18]。したがって、反応性の向上のため、反応槽内にバツフルを装着する必要性があると考えられる。

参考文献

- [1] 資源エネルギー庁(2022/06/23) 水素を取り巻く国内外情勢と水素政策の現状について
https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/green_innovation/energy_structure/pdf/009_04_00.pdf
- [2] H2FLY 社 HY4 に関して
<https://www.h2fly.de/>
- [3] 国際エネルギー機関 水素市場の動向に関して <https://www.iea.org/energy-system/low-emission-fuels/hydrogen>
- [4] Ibrahim Dincer, Canan Acar “Innovation in hydrogen production” International journal of Hydrogen Energy Volume42, Issue22, 1 June2017, Pages14843-14864
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917315148/pdf>
- [5] 水蒸気改質法に関して
http://www.Engy-sqr.com/kaisetu/current%20topics/hydrogen_fig/fig4.htm
- [6] 第 3 回再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議
水素社会の実現に向けた政府策略に関して
https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/suiso_nenryo/pdf/030_s01_00.pdf
- [7] 朝日新聞 グリーン水素に関して
<https://www.asahi.com/sdgs/article/14677144>
- [8] 神田康晴, 小林隆夫, “上道芳夫“廃アルミニウムによる新規水素製造方法-アルミニウム廃材を用いた水素製造方法のスケールアップについて-”日本工業出版配管技術 53 巻 P7-11
- [9] 貝瀬柚子 “メカニカルアロイングによる Al 合金製造技術を利用した水素製造技術に関する研究” 平成 29 年度 室蘭工業大学卒業研究論文

- [10] C. Suryanarayana “Mechanical alloying and milling”, Progress in Materials Science 46 (2001), 1, 184
- [11] 鎌野 剣士朗, 中山 裕文, 島岡 隆行, ”一般廃棄物焼却残渣からの水素回収システムを対象とした MFA および LCA” 2017 年 3 月 土木学会西部支部研究発表会
<http://library.jsce.or.jp/jsce/open/00074/2017/61-07-0023.pdf>
- [12] Debashree Kumar, Karuppan Muthukumar, “An overview on activation of aluminium-water reaction for enhanced hydrogen production” Journal of Alloys and Compounds, Volume835, 15 September 2020, 155189
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838820315528>
- [13] ヒカリ素材工業株式会社 Al・Al 合金粉末に関して
https://www.hikarisozai.co.jp/works/al_algoukin/
- [14] JAIMA 一般社団法人 日本分析機器工業会 X線回折装置の原理と応用
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/xray/xrd/>
- [15] 松定プレジション SEMの基礎知識 走査電子顕微鏡
https://www.matsusada.co.jp/column/sem_basic_knowledge.html
- [16] MICROTRAC MRB レーザー回折・散乱-ナノレンジまでの粉粒体評価-
<https://www.microtrac.com/jp/products/particle-size-shape-analysis/laser-diffraction/>
- [17] JAIMA 一般社団法人 日本分析機器工業会 電子線マイクロアナライザ(EPMA)の原理と応用
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/xray/epma/>
- [18] 吉田 翔太 “アルミ水反応水素製造技術に関する研究～反応槽内のバッフルによる反応促進機構の検討～” 令和4年度 卒業研究論文

② 0.5 L 反応槽における高圧 水素製造実証

1. 緒言

現在の国の方針として、脱炭素化が掲げられている。そこで、使用時に CO₂ を排出せず、燃料電池などに利用可能なクリーンエネルギーとして水素が注目されている。現在の水素の一般的な製造方法として水蒸気改質法が挙げられる。式(1)、式(2)で表される反応が水蒸気改質法である。



しかし、反応式からわかるように、この製造方法の過程において多量の CO₂ が排出されることが問題視されている⁽¹⁾。今後は、製造過程で CO₂ が発生しない水素製造方法が要求される。本研究では、水中にて Al 粉末を攪拌させることにより水素を製造させる手法に着目している。ここでは式(3)で表される反応式により、水素が生成している。



この水素製造方法の利点は2つある。まず、製造過程において CO₂ が生成されない点である。さらに式(3)の反応は Al 合金粉末を用いても生じることが知られており、これを廃棄 Al の有効利用として応用することが可能になる点である。式(3)が起こる詳細なメカニズムは解明されていないが、反応を妨げる Al 粒子表面を覆っている酸化皮膜が攪拌により粒子同士、もしくは攪拌翼に衝突することで破壊され、破壊箇所から水が浸入することで Al 粉末表面に水が接触し、上記化学反応が生じていると考えられている⁽²⁾。また、副産物として発生する Al(OH)₃ は、工業用化学薬品の原料や難燃剤などの様々な用途で使用される⁽³⁾。

すでに筆者らは、商業化を視野に入れた Al 粉末と水の反応を利用した水素製造プラントのコスト計算を実施した⁽⁴⁾。その結果、プラントの規模を低減するためには、水素製造速度を上げる必要があることが分かった。また、筆者らはメカニカルアロイングにより製造した Al 合金粉末を用いた水素製造を実施し、ミル時間が長い合金ほど水素製造量が大きくなることを見出した⁽⁴⁾。

また先行研究より、純 Al 粉末と Al 合金粉末を用いた水素製造実験を実施し、Al 合金粉末がより多くの水素を発生することが明らかになっている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。さらに、廃棄アルミニウム由来の合金粉末を用いた水素製造も行った。その結果、Al 粉末の表面積の増大が水素製造速度を上昇させることがわかった⁽⁷⁾。しかし、最終目標である廃棄アルミニウムを用いた水素製造プラントの商業化にむけて反応槽がスケールアップした際の水素製造速度などが不明であった。

そこで本研究では、これまでに実施されてこなかった化学反応の反応槽のスケールアップにおける水素発生挙動への影響について調査し、反応槽のスケール比が水素製造量の増加割合におよぼす影響を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

本実験では、化学反応の反応槽のスケールアップにおける水素発生挙動への影響を調査する。先行研究では体積 100ml の反応槽を使用し、蒸留水 80ml を用いて実験を行った⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。そこで、本研究では蒸留水 400ml を使用して水素製造実験を実施する。図 1 に実験装置の系統を示す。この実験では、反応槽体積 500ml のオートクレーブ(オーエムラボテック株式会社：型番 MMJ-500)と金属配管を継ぎ、発生した水素はサンプリングシリンダーに充填する。オートクレーブでは、反応槽の外側にヒーターを取り付けることで反応槽内部を加熱する。また、攪拌翼により回転数 1350rpm で攪拌する。反応槽には Al 粉末と蒸留水を投入した。計測項目は、温度、圧力とした。温度について、K 型熱電対を使用し、反応槽内とサンプリングシリンダー内を計測する。圧力について、圧力計(長野計器株式会社 GC31-174-C7N3800) (長野計器株式会社 EH15-M2G)を使用し、攪拌容器内とサンプリングシリンダー内を計測する。各計測器をデータロガー(日置株式会社 メモリハイロガー LR8432)と繋ぐことで PC にデータを取り込む。サンプリングシリンダーに発生した水素を充填させることで実験装置内全体が高圧になることで流量計の使用圧力範囲を超える可能性があるため、サンプリングシリンダー内の温度と圧力の計測値から状態方程式を用いて水素積算体積を標準状態の値として算出する。

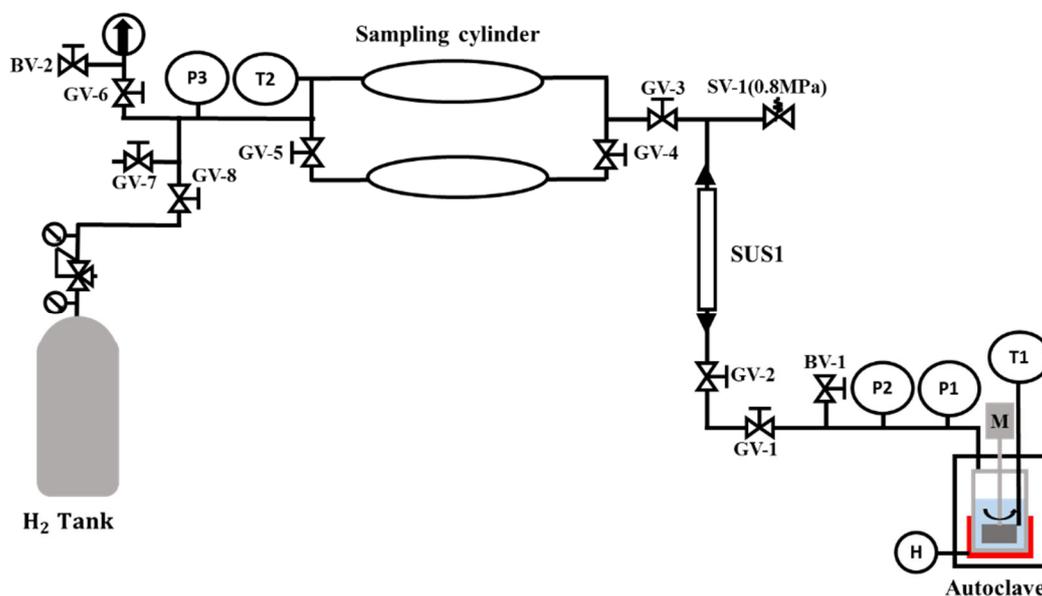


Fig. 1 Experimental set up

先行研究で用いたオートクレーブと本研究で用いたオートクレーブでは備わっている攪拌翼と反応槽の大きさが異なっている。反応槽に関しては先行研究では体積 100ml だったの

に対して、本研究では体積 500ml となっている。攪拌翼と反応槽の外観図を図 2、図 3、図 4 に示す。

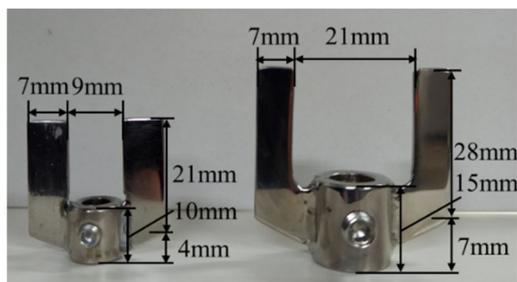


Fig. 2 Stirring blade

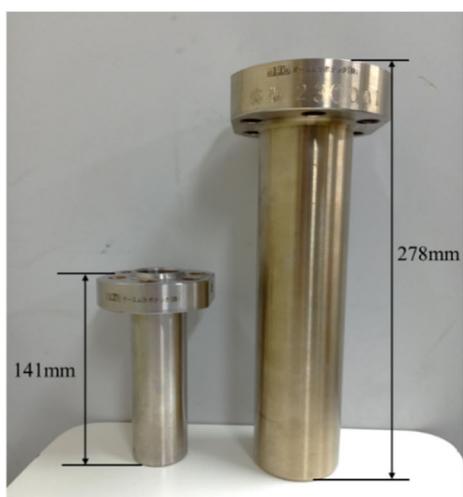


Fig. 3 Front view of stirring reactor

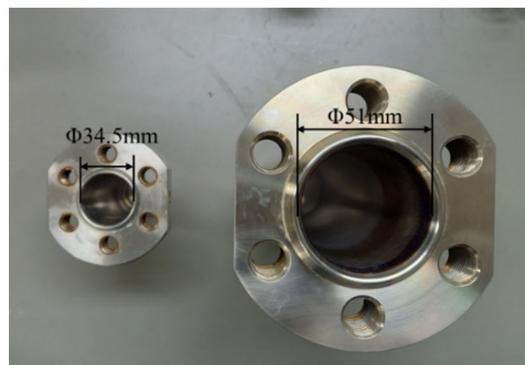


Fig. 4 Top view of stirring reactor

さらに、先行研究⁽⁵⁾⁽⁶⁾と本研究での実験条件を表 1 に示す。先行研究では Al 粉末量 5g, 蒸留水 80ml, 攪拌回転数 1350rpm, 反応槽内温度 60°Cとした。一方、本研究では Al 粉末量 5g, 10g, 25g, 蒸留水 400ml, 攪拌回転数 1350rpm, 反応槽内温度 60°Cとした。なお、Al 粉末（ヒカリ素材工業株式会社 7G2553）は純度 99.7%, 粒径 45~90 μm を使用した。

Table 1. Experimental conditions

| | Previous study ⁽⁵⁾⁽⁶⁾ | Present study |
|----------------------------------|----------------------------------|---------------|
| Particle size [μm] | 45~90 | |
| Aluminum weight [g] | 5 | 5, 10, 25 |
| Water [ml] | 80 | 400 |
| Experimental temperature [°C] | 60 | |
| Stirring speed [rpm] | 1350 | |

3. 実験結果と考察

Al 粉末での実験結果を示す。図 5 は、サンプリングシリンダー内の圧力と温度から算出した先行研究での水 80ml で Al 粉末量 5g、本研究での水 400ml で Al 粉末量 5g, 10g, 25g における水素積算体積を標準状態の値として示している。

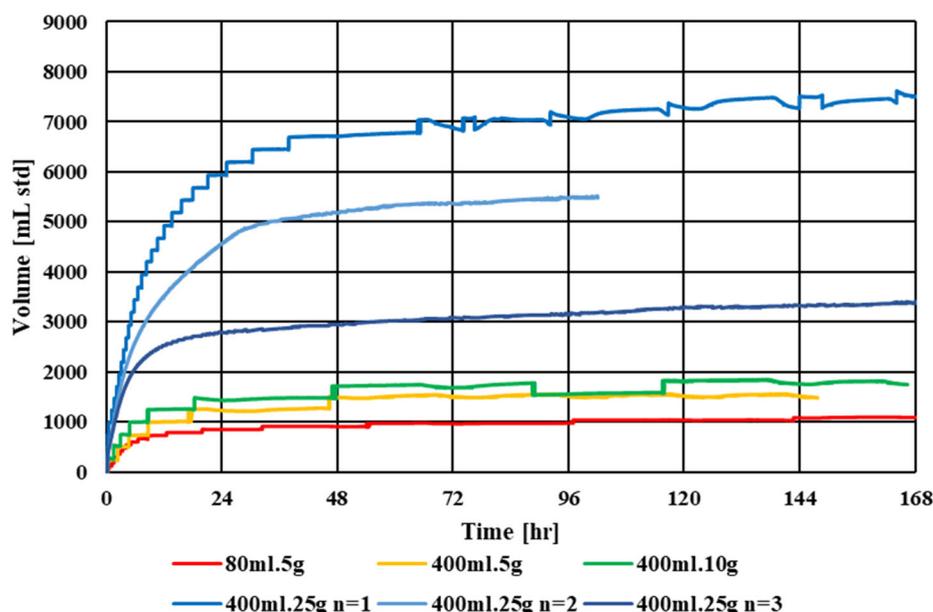


Fig.5 Time history of cumulative flow rate for different amounts of water and aluminum powder

図 5 より、先行研究の実験結果との比較から水量や Al 粉末量を増加させると水素積算体積が増加していることがわかる。特に先行研究での水 80ml, Al 粉末量 5g と本研究での水 400ml, 粉末量 25g における実験結果を比較すると水素積算体積は約 3 倍から約 7 倍程度増加する結果となった。水素積算体積が増加した理由として、アルミ粉末量の増加と攪拌翼の拡大によって、粉末が拡散しやすくなったことや粉末同士、攪拌翼への衝突回数が増加したことによって新生面が現れ、反応が促進されたと考える。また水素発生量のばらつきの原因として、Al 粉末表面の初期の酸化度合いの違いにより生じたものであると考える。

4. 結言

本研究では、反応槽の体積が先行研究では体積 100ml だったのに対し⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾、本研究では体積 500ml と 5 倍になることによる反応槽のスケール比が水素製造量の増加割合におよぼす影響の調査を行った。これにより、水量と粉末量を 5 倍にした際に水素積算体積が約 3 倍から約 7 倍となることがわかった。しかし、実験結果にばらつきがある原因として粉末表面の初期の酸化度合いの違いが考えられる。そのため、粉末表面の初期状態を均一にして実験を行う必要がある。さらに、今後廃棄アルミニウムを用いた水素製造プラントを想定して、廃棄アルミニウム由来の合金粉末を用いたスケール効果の検討を行う必要がある。

本研究で実施した SEM 観察の実施にあたり御指導，ご助言を賜りました，室蘭工業大学大学院 航空宇宙総合工学コース 境 昌宏 准教授に深く感謝の意を表します。さらに本研究は競輪の補助を受けて実施された。公益財団法人 JKA の関係各位に感謝の意を表します。

文 献

- (1) <https://www.suisoenerglog.com/20200401/351/> 水素エネログ 水素の製造方法に関して
- (2) 神田康晴，小林隆夫，上道芳夫，杉岡正敏 廃アルミニウムによる新規水素製造方法の開発<アルミニウム廃材を用いた水素製造法のスケールアップについて>，配管技術 53 巻，pp.7-11，日本工業出版
- (3) <https://www.aluminum.or.jp/basic/aluminumtoha/sei2.html> 日本アルミニウム協会 アルミニウムの製造工程
- (4) 今井良二，今村卓哉，貝瀬柚子，東野和幸，杉岡正敏 “攪拌を伴うアルミニウム合金と水反応による高圧水素製造技術に関する研究”，第 24 回動力エネルギー技術シンポジウム(2019)
- (5) 西山理奈，今井良二“攪拌を用いた Al 粉末と水の反応による水素製造方法に関する研究(水素製造速度の時間変化の検討)”第 26 回動力エネルギー技術シンポジウム(2022)
- (6) 西山理奈，今井良二“攪拌を用いた Al 合金粉末と水の化学反応による水素製造方法に関する研究(Al 合金粉末濃度が及ぼす反応への影響)”第 27 回動力エネルギー技術シンポジウム(2023)
- (7) 近藤将人，今井良二，小林孝紘，洞口豊，竹内公章，下村七海“攪拌を用いた Al 粉末と水の化学反応による水素製造方法に関する研究～廃棄 Al 粉末の粒径が反応に及ぼす影響の検討～”第 27 回動力エネルギー技術シンポジウム(2023)