

水素発生用Al含有金属材料におけるXAFSによる状態解析

井戸秀和¹ 河井 めぐみ¹ 田淵雅夫²

¹株式会社コベルコ科研 ²名古屋大学

概要

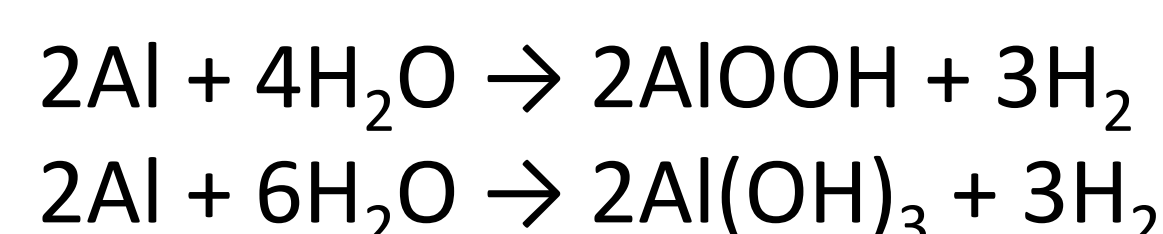
現在、燃料電池自動車用、携帯端末や非常用電源向けに、水素輸送・貯蔵技術に関する研究開発が行われている。高圧水素、液化水素や有機ハイドライド等の水素輸送・貯蔵技術や、炭化水素と水による水蒸気改質、水の電解、カルシウムやマグネシウムの水素化物等による水素製造方法が知られている。

しかし、これらは、非常用装置やドローンなど移動体に用いる簡便な水素発生源としては、高温、高圧、大型等の課題がある。

そこで、高温高圧を用いず、簡便にかつ安全に水素を発生させるために、金属アルミニウムを利用する方法を研究開発している。水素発生を適切におこなうため、水素発生機構を金属中の組成分布の観点で検証し、GaとAlの分布と水素発生速度のあいだに相関性があることを見出した。

背景と研究目的

アルミニウムと水を反応させ、オンデマンドで水素を発生させることが可能である。反応式は次のように記述できる。



この反応を利用した水素発生方法は、安全に水素燃料電池を用いるためのシステムとして有望である。水素の高圧ボンベは取り扱いに注意が必要であり、法規制による制限が大きい。社会で広く水素燃料電池が利用されるためには、オンデマンドで低圧の水素供給が必須である。

アルミニウムは、電気化学的には低い標準電極電位を持ち、水と接触するだけで水素を発生させる可能性を持っている。しかし、Al表面には酸化皮膜があり、内部を保護するためAlと水との反応はほとんど進まない。

そこで、ガリウム-スズ(Ga-Sn)の低融点金属にAlを混ぜてGa-Sn-Al金属混合物を作製し、水素発生挙動を評価した。さらに、GaとAlの状態を把握するために、Snを添加しないGa-Al金属混合物を作製してXAFS測定(ビームラインBL8S2)によりGa-Al金属混合物中のAlおよびGaの分布を評価した。

実験内容

重量比でガリウム(Ga):スズ(Sn)=87:13の金属混合物を調製し、Alを重量比で60%、100%、150%、200%、300%添加しGa-Sn-Al金属混合物を調製して水素発生挙動評価用とした。また、ガリウム(Ga)=100%として、Alを重量比で60%、100%、150%、200%、300%添加しGa-Al金属混合物を調製してXAFS測定用とした。

水素発生挙動評価用の金属混合物(約0.08gのAlを含む)に対し、30°Cのイオン交換水約15mlを加えて、Al添加量に対する理論発生量(Al 1gあたり約1.3L)の水素が得られるまでの時間を計測した(表1)。いずれも、理論発生量の水素を得ることができ、そのために要した時間は2min以下であった。

これらの基礎データをもとに、あいちシンクロトロン光センターのビームラインBL8S2で、XAFS測定用試料についてXAFS測定を行った。Al濃度60%、100%、150%、200%、300%それぞれの金属混合物をカプトン膜に挟み測定試料とした。測定吸収端はGa K吸収端、測定エネルギー範囲は10.267~10.467 KeV、ステップスキャンは1eV毎、30msecにて測定した。BL8S2はビームサイズが40mm×12mmと大きいため、二次元検出器で検出することにより二次元XAFS測定が可能である。今回の実験では10mm×10mmの二次元XAFSデータを取得した。

表1 水素発生挙動評価結果

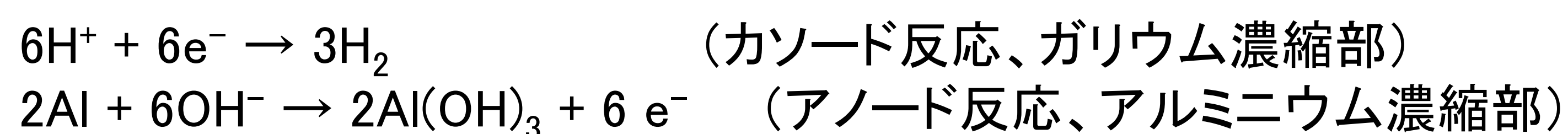
No.	Ga(%)	Sn(%)	Al(%)	重量比 Al/(Ga+Sn)	理論発生量の水素を得るために要した時間(sec)
1	87	13	60	0.6	66
2	87	13	100	1.0	17
3	87	13	150	1.5	13
4	87	13	200	2.0	11
5	87	13	300	3.0	10

結果および考察

XAFSの測定結果(マッピング)を図1に示す。図1は(Ga以外の吸収の大きさ)/(Gaのエッジジャンプの大きさ)の値に応じて色調によりマッピングしたものであり、Ga以外の吸収は、Alによる吸収に相当する。ここで、Gaのエッジジャンプの大きさを $\Delta\mu$ とし、preエッジでの吸収の大きさを μ としたとき、Ga以外の吸収の大きさは $\mu - 0.165 \times \Delta\mu$ と推定される。

XAFSによるマッピングでは、いずれのGa-Al金属混合物中においてもガリウム濃縮部とアルミニウム濃縮部が存在することが判明した。Al濃度60%の金属混合物では、Gaをほとんど含まない領域(白~黄色)が広く見られ、これに対し、Al濃度が100%以上の金属混合物では、Al濃度が高いにもかかわらず、Gaをほとんど含まない領域は少なく、粒子周縁部にAl濃縮部が見られた。

電気化学的に、Gaの標準電極電位は-0.529V、Alのそれは-1.663VとAlのほうが低い電位を持っており、両者が接触すれば電位差を生じ、電池を形成すると考えられる。ガリウム濃縮部をカソード、アルミニウム濃縮部をアノードとするマイクロな電池が形成され、下記カソード反応およびアノード反応が促進され、水素が発生するものと思われる。



また一方で、表1に示すように、Ga-Sn-Al金属において5つの組成60% Al、100% Al、150% Al、200% Al、300% Alについて水素発生速度と発生量の実験を実施した結果、理論発生量の水素を得るために要した時間は、60% Alの場合に対して、100% Al以上では1/4~1/6程度であり、より短時間での水素発生が可能であった。

図1のマッピング結果からGa-Sn-Al金属について推測すると、60% AlのものはGaをほとんど含まない領域(白~黄色)が広く存在するために、マイクロな電池の形成される領域が限定されるのに対し、Al濃度が100%以上の高いAl濃度の金属混合物では、Gaをほとんど含まない領域は少ないため、マイクロな電池が全体に形成されて水素発生反応が促進され、理論発生量の水素を得るために要する時間が短くなったと考えられる。

上記のようなGaとAlの分布が形成される過程は不明であるが、金属調製時に80°CでGaに溶解したAl、あるいは、Alに溶解したGaが、その後、冷却とともに析出分離し、ガリウム濃縮部とアルミニウム濃縮部が形成された可能性もあると思われる。

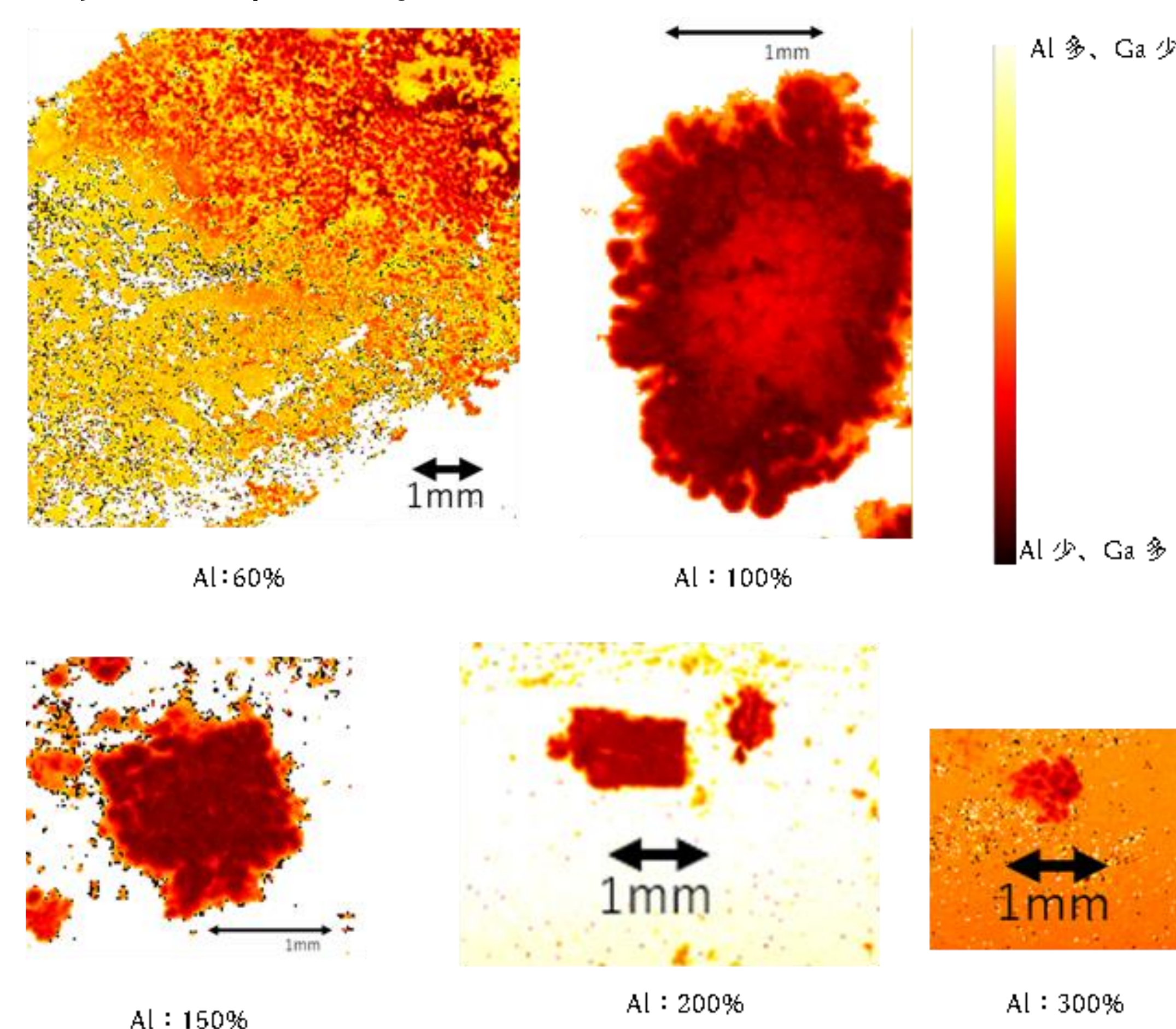


図1 XAFSによるマッピング結果

今後の課題

水素発生反応の促進メカニズムとして、ガリウム濃縮部とアルミニウム濃縮部が形成されたことが考えられる。しかし、Sn未添加の場合は理論発生量の水素を得ることが難しくなることからSn添加には反応促進効果が認められるが、そのメカニズムについては未解明である。

この研究を通じて本金属が安全で簡便なオンデマンド水素供給源として社会基盤となるように、研究開発を進めていく。