



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

キーワード：アルミニウム，水素，オンデマンド，低圧，ガリウム，液体金属

1. 測定実施日

2019年 8月 6日 BL8S2 (1 シフト)
2019年 10月 9日 BL8S2 (1 シフト)
2019年 12月 13日 BL8S2 (1 シフト)

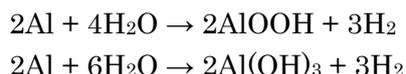
2. 概要

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製造するために、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には、どのような物質状態と化学的環境が適しているか検証する。

3. 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できる。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製造方法は、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。水素の高圧ポンペ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。要求される発電量に応じて水素燃料電池が良好に稼働するために、その場で必要量の水素を供給するシステムを構築し、この低圧水素供給システムが広く社会に受け入れられるようにすることが目的である。

アルミニウムは、電気化学的には低い電位を持ち、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。しかし上記の反応式のようなことは通常は観察されない。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。そこで液体金属であるガリウム-インジウム

(Ga-In) に Al を混合して金属混合物化する。そのことによって Al の酸化皮膜が取り去られ、Al-Ga-In 金属混合物を水と接触させるだけで水素が発生するようになる。⁽¹⁾ Al-Ga-In 金属混合物では、40°C で理論発生量の水素を得るためには 1h 以上を要する。

また Al は、低融点金属ガリウム-インジウム-スズ (Ga-In-Sn) にたいしても金属混合物となる。この時 Al は、Ga-In-Sn の低融点金属と合金化していない。X線回折 (XRD) から、Al は結晶状態で存在し、Ga-In-Sn の低融点金属の中に在りながら孤立状態であることが示唆されている。⁽²⁾ 40°C では

Al-Ga-In-Sn 金属混合物による水素発生量は理論発生量の 1/5 程度である。

われわれは、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、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。

4. 実験内容

重量比でガリウム(Ga) : スズ(Sn) = 87 : 13 の金属混合物 (アモルファス) を基本として、Al を重量比で 60% 混合のもの、100%、150%、200%、300% のものの 5 種類について 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% 混合のもの、100%、150%、200%、300% のものの 5 種類について 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結果を表 1 に示す。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。

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

これらの基礎データをもとに、あいちシンクロト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 40 mm×12 mm 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 10 mm×10 mm の二次元 XAFS データを取得した。

5. 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 $\Delta \mu t$ とし、pre エッジでの吸収の大きさを μt としたとき、Ga 以外の吸収の大きさは $\mu t - 0.165 \times \Delta \mu t$ と推定される。

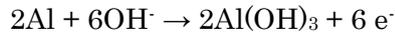
XAFS によるマッピングでは、いずれの Ga-Al 金属混合物中においてもガリウム濃縮部とアルミニウム濃縮部が存在することが判明した。Al 濃度 60% の金属混合物では、Ga をほとんど含まない領域 (白~黄色) が広く見られ、これに対し、Al 濃度が 100% 以上の金属混合物では、Al 濃度が高いにもかかわらず、Ga をほとんど含まない領域は少なく、粒子周縁部に Al 濃縮部が見られた。

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。上記のように、Ga-Al 金属混合物中においてはガリウム濃縮部とアルミニウム濃縮部が存在することから、電気化学的に高い電位のガ

リウム濃縮部と低い電位のアルミニウム濃縮部が接触していることになり、電池を形成すると予想される。このため、水と水素発生用 Al 含有金属とを接触させると、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。



(カソード反応、ガリウム濃縮部)



(アノード反応、アルミニウム濃縮部)

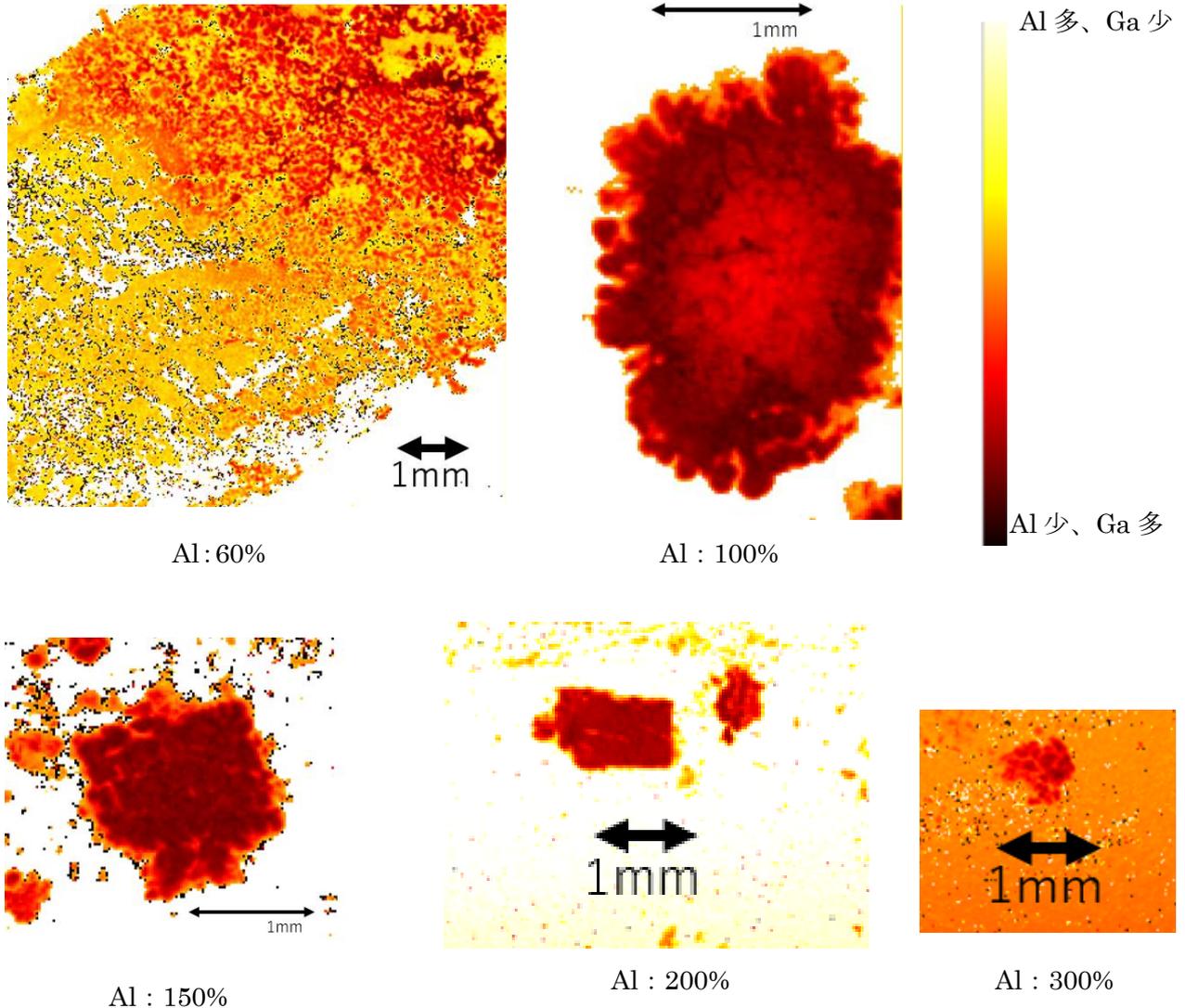


図1 XAFS によるマッピング結果

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、ミ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。

Ga-Al 金属は外観上は不均一には見えないものの、今回の測定により上記のような Ga と Al の分布があることが判明した。このような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。

6. 今後の課題

今回の結果から、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り、Sn の分布情報を知ることができるような手法が望まれる。

また、温度変化によりガリウム濃縮部とアルミニウム濃縮部が形成されるという上記仮説については、測定温度を変化させながら Ga と Al の分布の変化を把握することが可能となった場合には、検証することができると思われる。

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。

5. 参考文献

1. Parmuzina, A.V.; Kravchenko, O.V. Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 33 (2008) 3073 – 3076
2. Wang, W; Zhao, X.M.; Chen, D.M.; Yang, K. Insight into the reactivity of Al-Ga-In-Sn alloy with water INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 37 (2012) 2187 – 2194