

現在、燃料電池自動車用や携帯端末、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活発に行われている。例えば、高圧水素、液化水素や有機ハイドライド等の形態で輸送・貯蔵する技術や、炭化水素と水による水蒸気改質、水の電解、アルミニウムと水とのメカノケミカル反応<sup>1)</sup>、アンモニアボラン<sup>2)</sup>の分解、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技術が知られている。

しかし、これらは、非常用装置やドローンなど移動体にもちいる簡便な水素発生源としては、高温、高圧、大型等の課題があり、実用にあたっては改良が必要である。

本稿では、水素源として、豊富に存在するアルミニウムに着目し、室温で中性の水と接触させることで水素発生が可能なアルミニウム含有合金を見出し、水素発生挙動と反応メカニズムおよび水素発生用合金を熱化学的に再生する方法について検討した結果を報告する。



技術本部  
材料ソリューション事業部  
材料評価技術部  
腐食防食技術室  
井戸 秀和



技術本部  
材料ソリューション事業部  
材料評価技術部  
腐食防食技術室  
かわい めぐみ

## C-1 水素発生用アルミニウム含有合金の調製とXRD測定

アルミニウムは表面酸化皮膜により耐食性を保持しており、さらに水銀と合金化させることで水との反応性が向上する<sup>3)</sup>ことが知られている。このことから水銀と同様の低融点金属であるガリウムとの合金化により同様に水との反応性が向上すると推測し、合金組成を検討した。

第1表に検討した合金組成を示す。なお、Gaの融点を低下させ、Alとの電位差を拡大させて反応性を向上させるためSnを添加することとした。Ga、Sn、Alをガラス容器に入れ、大気中、約80°Cでほぼ均一になるまでかき混ぜた後、オープン中で80°C、18h程度保持した。調製した金属のうちNo.1、3、5およびNo.6～9について、XRD測定による同定をおこなった。

第1表 アルミニウム含有合金の組成

No.	Ga(wt%)	Sn(wt%)	Al(wt%)
1	87 (83)	13 (12)	5 (5)
2	87 (76)	13 (11)	15 (13)
3	87 (67)	13 (10)	30 (23)
4	87 (58)	13 (9)	50 (33)
5	87 (54)	13 (8)	60 (38)
6	80 (62)	20 (15)	30 (23)
7	70 (54)	30 (23)	30 (23)
8	60 (46)	40 (31)	30 (23)
9	50 (38)	50 (38)	30 (23)

Al濃度はGa+Sn濃度を100%として算出したものである。  
( )内の濃度はGa+Sn濃度を100%として算出したものである。

第1図に外観の一例を示す。Al濃度5%の試料は金属光沢を呈し、室温で流動性を示した。Al濃度またはSn濃度がより多い試料については粘性のある固形状態であった。

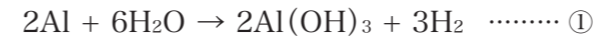
第2図、第3図に合金のXRD測定結果を示す。いずれも非晶質状態のGa-Snと思われるブロードなピークが35°付近に見られ、Al濃度が60%から5%に減少(Ga-Sn濃度の増加)するとともにピーク強度が強くなった。No.1、3、5ではAlのピークが見られ、No.6～9ではAl、Snのピークが見られたことから、調製した金属はSn濃度が低い場合はGa-SnとAl、Sn濃度が高い場合はGa-SnとSnとAlの混合状態にあると考えられる。

第1図 Al含有金属の外観(No.1: Al濃度5%)



## C-2 水素発生試験

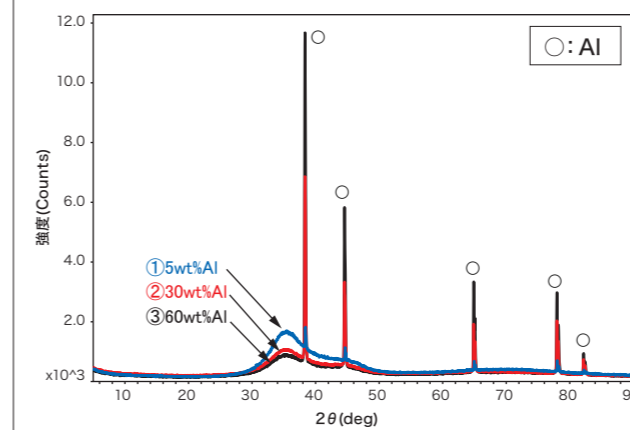
第1表の各合金(Alとして約0.08g)につき、二又試験管内に仕込み、30°Cの水15mlを注ぎ、水上置換により水素発生量と発生時間を測定した。そして、下記反応式①をもとにAl濃度から算出される水素発生量(Al 1gあたりの水素発生量は0°Cで1.245L)を100%として、水素発生効率を求めた。



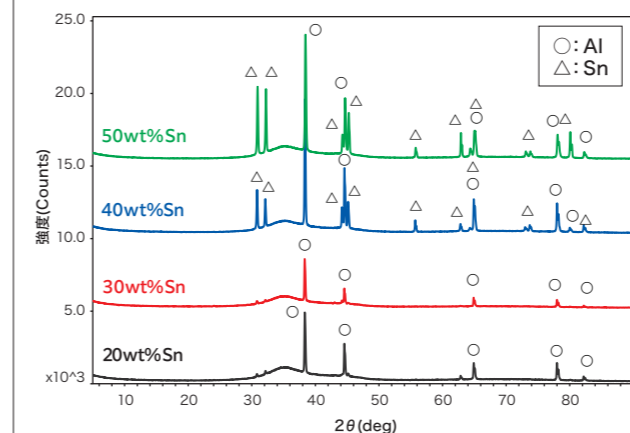
第4図にAl濃度を变化させたNo.1～5の水素発生試験結果を示す。調製した合金は水と接触すると同時に水素ガスが発生した。また、Al濃度が5%から60%へと増加すると、水素発生効率が増大し、水素発生初期の曲線の傾きが大きくなり、水素発生速度が増大することが明らかとなった。

第5図にAl濃度を30%に固定してSn濃度を变化させたNo.6～9の水素発生試験結果を示す。Sn濃度13%のNo.1～5の約1/10の時間である7min以下で水素の発生が完了し、Sn濃度が20%から50%へと増加すると、水素発生初期の曲線の傾きが大きくなり、水素発生速度が増大した。なお、第4図、第5図において水素発生効率が見かけ上100%を超えているのは、0°Cでの水素の体積を100%としているためである。

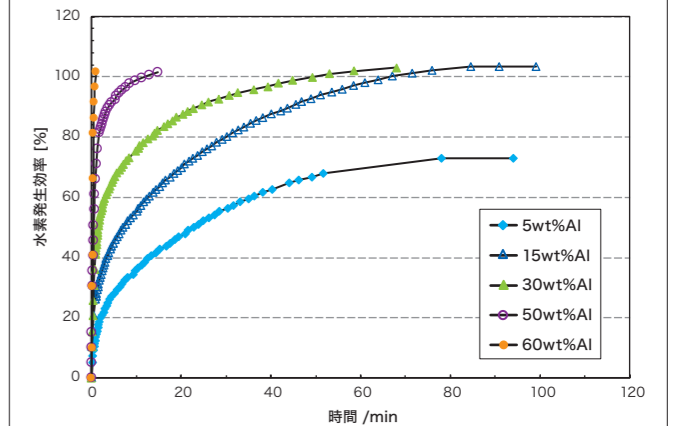
第2図 合金のXRD測定結果(No.1、3、5)



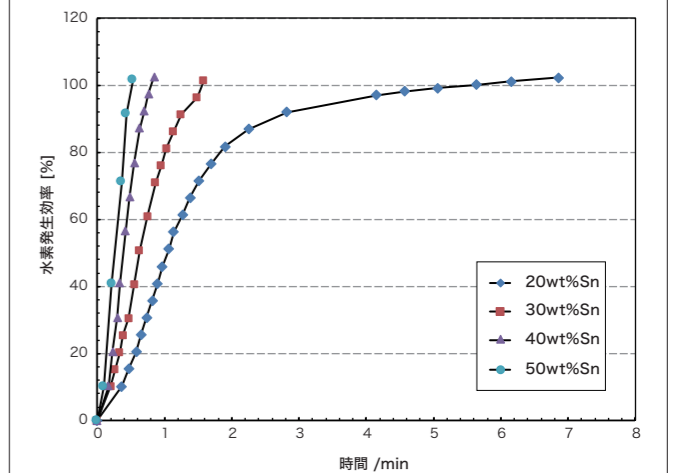
第3図 合金のXRD測定結果(No.6～9)



第4図 水素発生試験結果(No.1～5)



第5図 水素発生試験結果(No.6～9)



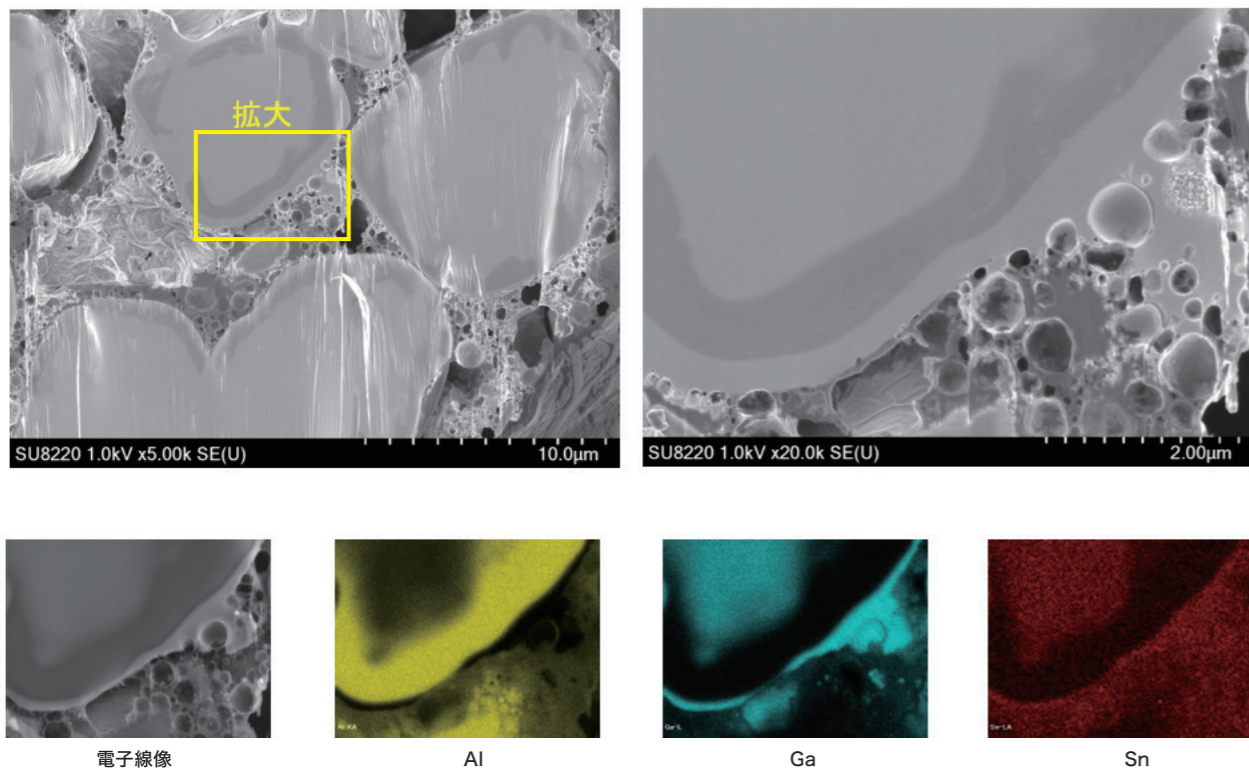
### C-3 合金の組織構造

水素発生速度が大きいAl濃度60%の合金について断面SEM/EDX観察をおこなった。合金は低融点のため液体窒素にて冷却固化し、断面観察試料の作製、および観察をおこなった。第6図に断面SEM/EDX観察結果を示す。

直径約10μmの粒子が見られ、粒子周縁部にやや暗色の部分が観察された。粒子周縁部近傍の暗色部にはAlが濃縮しており、明色部の粒子中央付近にはGaとSnが濃縮していることが分かる。このようなコアシェル構造(コア:Ga-Sn、シェル:Al)が形成されたのは、80°C程度でGa-Snに溶解したAlが温度低下と

ともに粒子周縁部に析出濃化したためと推測される。また、コアシェル構造は、電気化学的に卑な電位を持つAlと、相対的に貴な電位を持つGa、Snが接触した構造であることから、局部電池を形成してAlと水による水素発生反応が促進された可能性が考えられる。

第6図 断面SEM観察結果



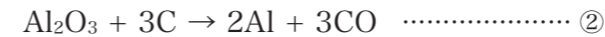
第2表 原料組成および加熱後生成物のXRDによる同定結果

No.	加熱温度	原料組成				加熱後生成物から検出された成分
		種類	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	C (mol%)	Ga (mol%)	
1	1600°C	A	21	65	14	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C(Graphite), Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>
2		B	17	50	33	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C(Graphite), Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> , Al
3		C	10	32	58	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C(Graphite)
4	1700°C	A	21	65	14	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C(Graphite), Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>
5		B	17	50	33	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C(Graphite), Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> , Al
6		C	10	32	58	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C(Graphite), Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> , Al
7	1800°C	A	21	65	14	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C(Graphite), Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>
8		B	17	50	33	C(Graphite), Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> , Al
9		C	10	32	58	C(Graphite), Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> , Al

Al: 金属アルミニウム

### C-4 水素発生用アルミニウム含有合金の熱化学的再生方法の検討

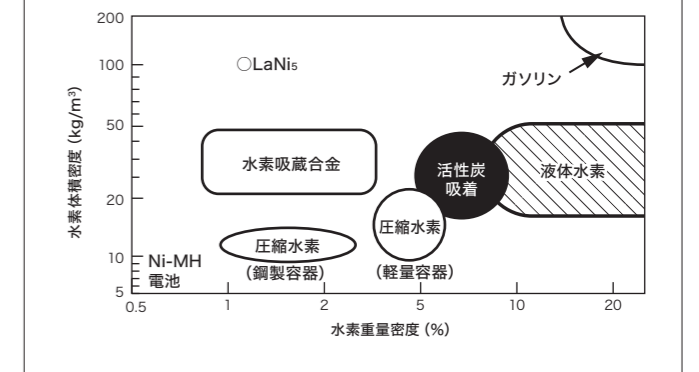
水素発生反応後には①式のように水酸化アルミニウムが生成する。水酸化アルミニウムはセラミック等の工業原料として有用であるが、金属Alに還元し水素発生用合金として再生できることが好ましい。通常、金属Alは熔融塩電解(ホール・エルー法)により製造されるが、多量の電力(1kgのAlあたり14kWh~16kWh)<sup>4)</sup>を要する。そこで、省電力化のために、炭素を還元剤とする下記反応式②(1kgのAlあたり6.47kWh、理論値)<sup>4)</sup>で表される熱化学的反応を用いた水素発生合金の再生を試みた。



第2表に示す原料をカーボンつぼ内で、Ar雰囲気にて1600~1800°Cで2h加熱した。第2表に加熱後生成物のXRDによる同定結果を示す。1600°Cでは原料組成B、1700°Cと1800°Cでは原料組成B、Cにおいて、金属Alが生成していることが分かる。従来、炭素によりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からAlを製錬するためには熱力学的に2080°C以上が必要<sup>4)</sup>と言われているが、今回の結果から、炭素を用いた1600~1800°C程度の熱化学反応により水素発生合金の再生やAlの製錬ができる可能性が確認された。また、Ga含有

量の多い原料組成B、Cで金属Alの生成が見られたことから、Gaが共存することによりAlの活量が低減され反応式②が右に進みやすくなりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の還元が可能となったと推測される。ただし、AlにはGaが含まれている可能性があり、また、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>が検出されていることから、Alの反応収率向上が課題である。

第7図 水素充填密度の比較<sup>5)</sup>



AlをGa-Snと合金化することにより、室温で中性の水と反応して水素が発生すること、Al濃度の増加とともに水素発生速度と効率が向上すること、およびSn濃度の増大とともに水素発生速度が向上することが明らかとなった。反応機構としては、断面SEM観察結果から、Al合金中のAlはGa-Snの濃縮部分と接しているため、電気化学的に局部電池を形成して水素発生反応を促進している可能性がある。

また、炭素を還元剤に用いた比較的低温(1600~1800°C程度)の熱化学反応により水素発生合金の再生やAlの製錬ができる可能性が確認された。これは、電力を使用しないガス炉あるいは溶鉱炉による合金再生やAl製錬につながる結果であると考えている。

水素発生用アルミニウム含有合金(Ga-Sn:Al=1:1)の水素重量密度は3.3%程度、水素体積密度は55kg/m<sup>3</sup>程度であり、第7図から分かるように、水素重量密度は水素吸蔵合金より大きく、水素体積密度はガスolinには及ばないものの他の貯蔵方法以上となると予想される。そのため、水素発生用合金は簡便な水素発生手段としての活用が期待できる。今後、実用化に向けて、特徴を活かした水素発生システムの構築、および、用途の探索をおこなっていききたい。

参考文献 \*1) 杉岡正敏ほか: 室蘭工大紀要, Vol. 56(2006), p.35.  
 \*2) Staubitz et al: Chemical Reviews, Vol. 110(2010), No. 7, p.4079.  
 \*3) 佐藤太一: 鉱物学雑誌, Vol. 19(1989), No. 1, p.21.  
 \*4) 大日方一司: 軽金属, Vol. 14(1964), No. 2, p.50.  
 \*5) 上原斎: 水素エネルギーシステム, Vol. 1. 25(2000), No.2, p.8.