

水素発生用の金属アルミを含有したGa-Snの小角X線散乱測定

井戸秀和¹ 中松 靖治¹ 河井 めぐみ¹ 永嶋浩二² 水沢厚志²

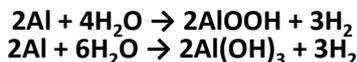
¹株式会社コベルコ科研 ²京都大学工学研究科

概要

化石燃料を利用した大規模な系統発電や、内燃機関を利用した自動車による運輸や交通というシステムが、現代社会の基幹として働いている。このことによって大量の二酸化炭素が放出され、地球温暖化が進んでいることは間違いない。そこで水素を燃料とするCO₂フリーの発電インフラが整備される必要があると考えられる。われわれ研究チームは、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(=アルミ)を利用する方法を開発している。水素の製造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アルミにとって最良かを評価する。

背景と研究目的

アルミと水を反応させ、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視されている。水素の高圧ボンベは危険であり、供給にも制限が大きい。一般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となる。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、われわれ研究チームの目的である。

アルミ(Al)は、熱力学や電気化学からすれば、水と接触するだけで水素を発生させるはずである。しかし上記の反応式のようなことは日常ではまったく観察されない。Al表面には強力な酸化被膜があり、通常の状態ではAlと水との反応はほとんど進行しない。そこでわれわれ研究チームは、ガリウムスズ(Ga-Sn)の液体金属アモルファスにAlを混ぜてAl-Ga-Snマトリックスを作製した。そして小角散乱測定(ビームラインBL8S3)によりAl-Ga-Snマトリックス中のAl金属の結晶粒子を測定し、Al粒子の大きさ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。

実験内容

重量比でガリウム(Ga):スズ(Sn)=87:13の金属マトリックス(アモルファス)を基本として、Alを重量比で5%混合のもの、15%のもの、30%のもの、50%のもの、60%のものの5種類についてAl-Ga-Snマトリックスのサンプルを調製した。これらの中で5%Alと30%Alと60%Alの3サンプルに関するXRDスペクトルを図1に示した。これから明らかなように、Ga-Snアモルファス中にAlは金属の結晶として存在している。

またすべてのサンプルについて、半価幅(半値幅)をXRDの各ピークについて解析した。それが図2である。この結果から、アルミの重量比が大きくなるほどAl金属の結晶粒子サイズが小さくなることが予想された。すなわち、Ga-Snアモルファス中のAlの結晶粒子の大きさは、重量比が5%、15%、30%、50%、60%の順で小さくなると考えられる。

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BL8S3で、すべてのサンプルについてX線小角散乱測定を行った。5%Al、15%Al、30%Al、50%Al、60%Alのそれぞれのマトリックスをカプトン膜に挟んだサンプルを用意した。ビーム波長1.5 Å (8.2KeV)の光源をサンプルに照射し、カメラ長1.1mに設定してRigaku R-AXISで小角散乱のデータを取得した。

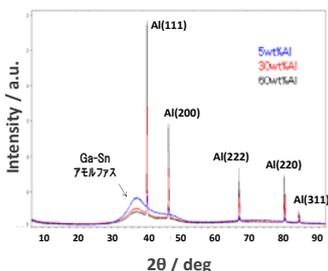


図1 XRD測定結果

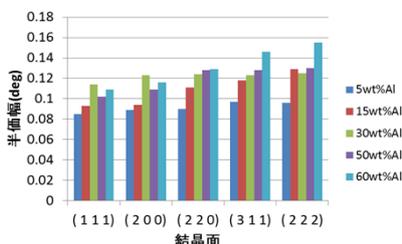


図2 各結晶面の半価幅

結果および考察

Al-Ga-Snマトリックス中の金属Al粒子の大きさは、Alの混合比率が大きいくほど粒子形状も大きくなるということが判明した。この結果をもたらしたX線小角散乱の測定結果を図3に示す。

X線小角散乱プロファイルが示すところは、Ga-Snアモルファスに混合されたAlの重量比(濃度)が高いほど、Alの粒子は大きな状態で存在しているということである。XRDの半価幅の解析結果からすると、結晶子はAlの濃度が高いほど小さくなるといえる。したがって、Al-Ga-Snマトリックス中の金属Al粒子は、60%Alの粒子が最も大きく、かつその粒子を構成している結晶子は最も小さい、ということである。逆に言えば、5%AlサンプルのAl粒子それ自体は最も小さいが、それを構成している結晶子は最も大きい、という結果である。

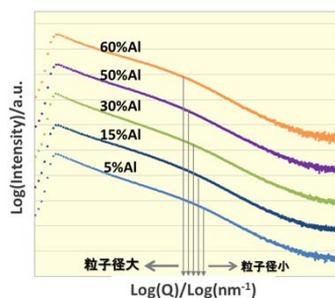


図3 小角散乱測定の結果

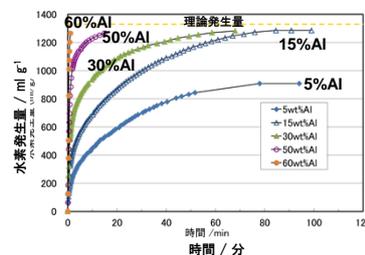


図4 Ga-Snアモルファス中のAl重量比と水素発生速度

Al-Ga-Snマトリックス中のAl粒子が球状であるのか、ディスク状か、またはロッド状か、それとも不定形になっているかは、今後に解析を進めて解明していくことになる。

またこの一方で、これら五つのサンプル5%Al、15%Al、30%Al、50%Al、60%Alについて水素発生速度と発生量の実験を実施した。それぞれのサンプルを過剰の水へ投入し、水上置換法で水素を捕集してその発生速度を測定した。結果は図4のようになる。

これから明らかなように、Alを混合した重量比に応じて水素発生速度は大きくなっている。Al-Ga-Snマトリックスの内部にまで水が簡単に浸潤するとは考えられない。Alの金属結晶粒子はAl-Ga-Snマトリックスの表面近傍に存在していると推測できる。しかもAlの重量比が大きいくほどその粒子が大きく、水への接触面積も広がっている。そしてその大きな粒子を構成するAl結晶子は小さい。これらの理由により、Ga-Snアモルファスに混合されたAlの濃度が高いほど水素の発生速度が高くなり、しかも理論発生量にすぐ到達する。

上記のことを、Alが球状に近い粒子と仮定してモデル図にすると、次の図5(a)と(b)になる。(a)はAlの含有重量が5%しかないので、粒子自体は小さく結晶子は大きいので、水分子と接触する面積が小さくなり、水素発生速度は小さい。これに対して(b)では、Alの結晶子は小さく粒子は大きいので、水との接触面積が大きくなり、反応も速くなる。

これらのことは現在のところ定性的なモデルに過ぎない。今後更に小角X線散乱とX線回折の測定精度を向上させて、定量的な議論を進めていく。

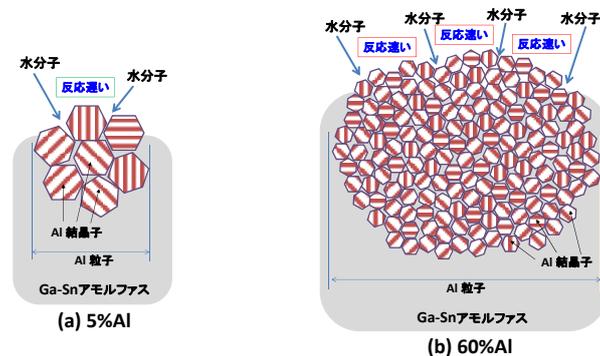


図5 Al粒子と結晶子のモデル