



水素発生用 Al 含有金属材料における Al 小角散乱測定による状態解析

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

キーワード：アルミ，水素，オンデマンド，低圧，ガリウム，液体金属，マトリックス，半価幅，結晶子，Al 粒子

1. 測定実施日

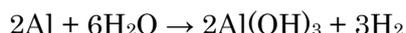
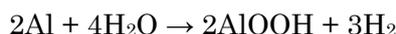
2017年8月4日 BL8S3 (1シフト)
2017年8月25日 BL8S3 (1シフト)
2017年9月13日 BL8S3 (1シフト)
2017年12月6日 BL8S3 (1シフト)

2. 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。

3. 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、通常のみでAlは決して水と反応しない。そこで液体金属であるガリウム-インジウム(Ga-In)にAlを混合してマトリックス化する。そのことによってAlの酸化被膜が取り去られ、Al-Ga-Inマトリックスを水と触れさせるだけで水素が発生するようになる。⁽¹⁾

またAlは、液体金属ガリウム-インジウム-スズ(Ga-In-Sn)にたいしてもマトリックス化する。この時Alは、Ga-In-Snの液体金属と合金化していない。X線回折(XRD)からすると、Alは結晶状態で存在し、Ga-In-Snの液体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⁾ それゆえAl-Ga-In-Snマトリックスは効率よく水を分解して水素を発生させることが可能となっている。

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 BL 8 S 3) 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。

4. 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 (半価幅) を XRD の各ピークについて解析した。それが右中段の図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 の結晶子の大きさは、重量比が5%、15%、30%、50%、60%の順で小さくなると思われる。

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 BL 8 S 3 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。

5. 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ほど粒子形状も大きくなることが判

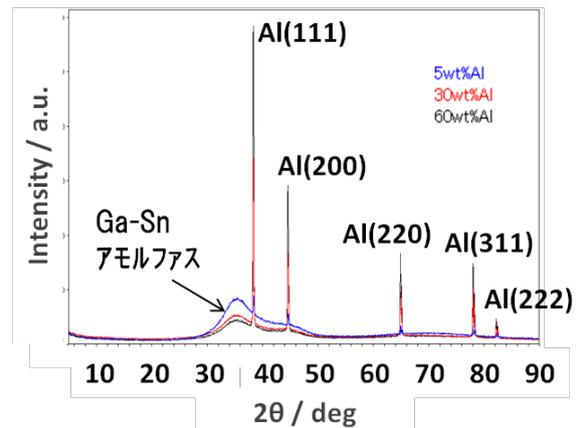


図1 XRD測定結果

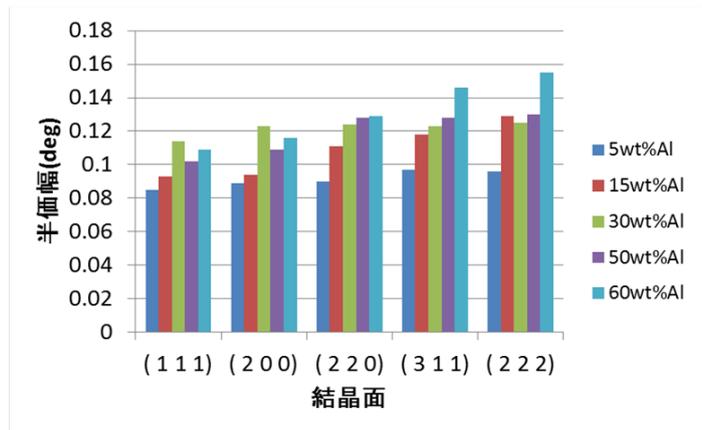


図2 各結晶面の半価幅

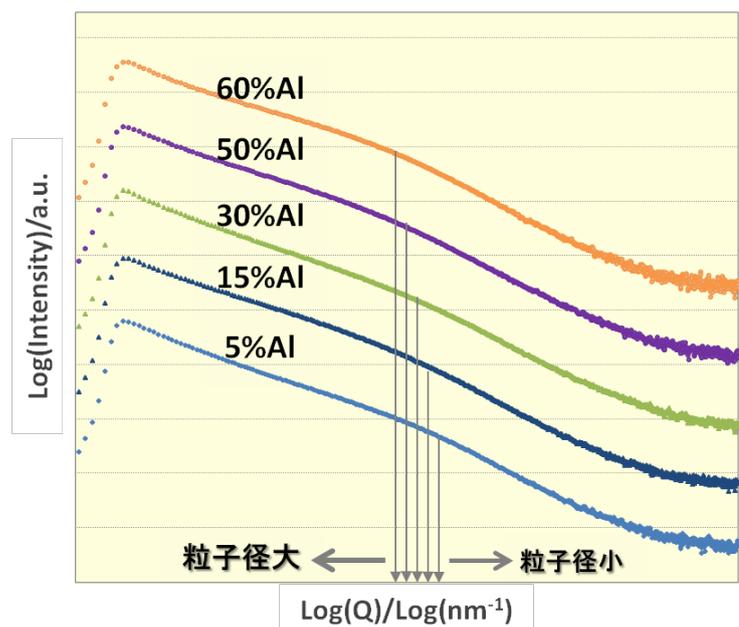


図3 小角散乱測定の結果

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。

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、水転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。

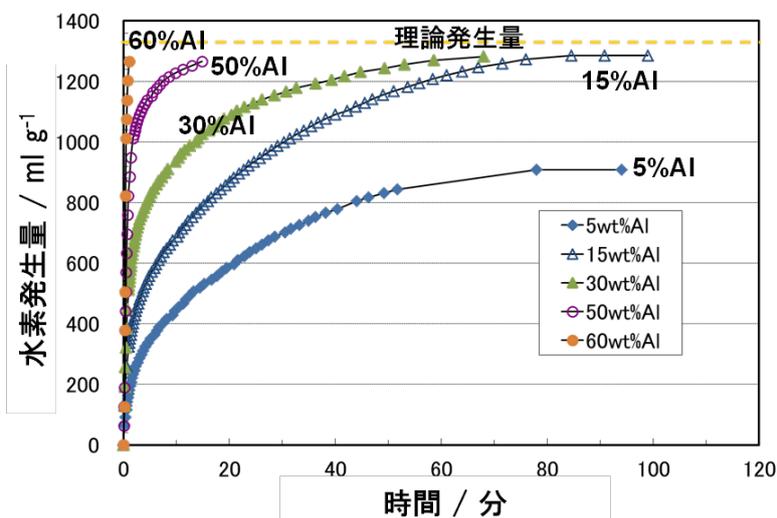


図4 Ga-Snアマルガム中のAl重量比と水素発生速度

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。

水素発生実験はすべて室温で行った。Alが水と反応しているときには発熱がある。今回の実験では熱の制御や計測は行っていないが、Alの重量比が大きなサンプルほど水素発生に伴う発熱は大きいはずである。Al-Ga-Snマトリックス中のAl粒子の大きさや形状を確定するとともに、発熱が水素発生の能力におよぼす影響も評価して、Al-Ga-Snマトリックスが、水素燃料電池を適切に駆動させるための水素製造システムとなるように、総合的観点から研究開発を進める必要がある。

このたび、あいちシンクロトロン光センターにおけるX線小角散乱測定で得られた知見は非常に重要である。まず、Al-Ga-Snマトリックス中でAlが粒子で存在することが明確にできたこと、そしてさらには、Al粒子の大きさが評価できたことである。

6. 今後の課題

Ga-Snの液体金属合金にAlを溶かすとき、80°C以上の温度にすると効率よくAlは溶解していく。これは見かけ上合金化しているように思えるが、これまでの記述から明らかなように、室温において、Alは金属結晶粒子の状態でAl-Ga-Snマトリックスの中に存在している。ここで浮かび上がる課題は、AlをGa-Snの液体金属合金に溶かすときの温度においてAlは粒子のままか、それともこの時には合金化

しているのか、について興味がわく。そして高温の Al-Ga-Sn マトリックスを室温に戻すまでの過程で Al 粒子の大きさや形状がどのように変化するか、また結晶子の成長はどのようなメカニズムか、について解明しなければならない。Al 粒子の全体の大きさと、それを構成する結晶子の大きさが、Al-Ga-Sn マトリックスによって発生する水素の製造能力に多大な影響を与えるからである。これらのことを明らかにすることにより、実用に足る水素製造システム用の基礎材料として、Al-Ga-Sn マトリックスが広く使用されることになる。

Al 粒子とそれを構成する結晶子の成長機構を今後解明するために、小角散乱法は非常に強力なツールとなる。ビームライン BL 8 S 3 には、サンプルの温度を *in situ* で制御するための設備も用意されている。ひきつづき本ビームラインを利用して、Al-Ga-Sn マトリックスの物理的・化学的性質を正確に把握するという意向を持っている。この研究を通じて Al が安全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、われわれ研究チームは開発を進めていく。

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