

マスフローコントローラを用いた水素貯蔵材料の 圧力組成等温線の測定

齋藤 崇*・村中 健**

Measurement of Pressure-Composition Isotherm for Hydrogen Storage Materials Using Mass Flow Controllers

Takashi SAITO and Takeshi MURANAKA

Abstract

Pressure-composition isotherms in hydrogen storage alloy are generally measured by changing step by step the hydrogen pressure operating to the sample materials to obtain equilibrium pressure-composition relation in each pressure. Since this process requires long time and is tedious in manual operation, we have used mass flow controllers to inject or release hydrogen gas in a constant flow rate and have got such a characteristic curve automatically.

In this report we show the hydrogen storage characteristics for a composite sample of LaNi_5 alloy and carbon material in addition to pure LaNi_5 alloy by using the designed and constructed apparatus. We confirmed that hydrogen storage characteristics in LaNi_5 alloy in the composite sample are not influenced by the mixed carbon material.

Key words : hydrogen storage material, pressure-composition isotherm, mass flow controller

1. はじめに

石油の枯渇問題、さらに地球温暖化などの様々な問題をかかえている現在、石油に変わる新しいエネルギー、そして地球温暖化に関係する CO_2 ガスを排出しないエネルギー源として、水素エネルギーが注目されている。21世紀のエネルギー形態としては、水素が化石燃料に取って代わるといわれており、自動車、携帯機器などのエネルギー源としてこの水素を用いて電気を得る固体高分子型燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) の研究、開発が現在盛んに行われている。しかしながらこれら実用化に向けての最大のネックは、水素の貯蔵問題である。現在、高圧水素ボンベ、メタノールやガソリンからの改質、水素吸蔵合金、液体水素などの方法が検討されているが、いずれも技術的に長所、短所をもち、普及までは至っていない。

我々の研究室では、以前よりこの水素貯蔵材料として用いられている水素吸蔵合金の特性測定を行ってきた。水素吸蔵合金等水素貯蔵材料の特性を評価する場合、一般的に用いられるのが圧力-組成-等温特性 (Pressure-Composition-Temperature: PCT) (以下 PCT 特性) である。PCT 特性を測定する場合、通常一定量の水

素ガスを導入し、平衡圧力を測定する。我々も以前、このような手動型の PCT 特性測定装置を製作したが¹⁾、正確なデータを得るためには測定点を増やさなければならず、測定時間、データの精度の点に問題があった。そこで、水素ガスを段階的に導入または放出して平衡圧を調べる方法ではなく、水素吸蔵合金の水素吸蔵速度あるいは水素放出速度よりも遅い流量で水素ガスを導入または放出させながら連続的に近似的な平衡圧を測定する方法を試み、一般的に用いられる PCT 特性に似通った圧力-組成-等温特性が得られている²⁾。

今回は今まで行ってきた粒状の水素吸蔵合金以外の試料を測定するための試料容器の改良を行うとともに、改良を加えた試料容器を用いて水素吸蔵合金以外に水素吸蔵合金と炭素物質の複合材料についても特性測定を行った。以下にその測定原理、測定システム、実験方法および水素吸蔵特性測定結果を報告する。

2. 測定原理

試料の水素吸蔵量は温度一定の場合、水素ガスの圧力で決まり、水素吸蔵材料の原子数と吸蔵水素原子数の比 H/M で表される。ここで H は水素原子 Hydrogen, M は吸蔵材料 Metal を表す。マスフローコントローラを用いて一定流量で水素ガスを導入する場合、試料容器が空の場合における水素圧力の時間変化を $P_0(t)$ 、試料が封入されている場合の水素圧力の時間変化を $P_1(t)$ とし、 $P_0(t)$ と $P_1(t)$ の圧力差を $P(t)$ とするとガス圧縮率の効

平成 17 年 1 月 7 日受理

* 大学院工学研究科機械システム工学専攻博士前期課程・2 年

** 大学院工学研究科機械システム工学専攻/生物環境化学工学科・教授・異分野融合科学研究所併任

果を無視できる約 1 MPa 以下の圧力では、理想気体の状態方程式から (1) 式のように水素ガスの吸蔵モル数 $n(t)$ が求まる。

$$n(t) = P(t) V / RT \quad (1)$$

H/M を算出するには (2) 式を用いる。

$$(H/M)(t) = 2n(t) / M \quad (2)$$

合金中の原子のモル数 M (mol) は合金の分子量 M_0 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)、試料重量 m (g)、合金分子を構成する原子数を a とすると (3) 式で表される。

$$M = \frac{m}{M_0} a \quad (3)$$

(2) 式に (1) 式を代入して、(4) 式が得られる。

$$(H/M)(t) = \frac{2}{RM} (P_0(t) - P_1(t)) \left(\frac{V}{T_w} + \frac{V_m}{T_r} \right) \quad (4)$$

ここで R : ガス定数 $8.314 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$, $P_0(t)$: 試料が入っていない場合の圧力 (MPa), $P_1(t)$: 試料収納時の圧力 (MPa), V : 試料容器内容積 (cm^3), V_m : 試料容器に連なる測定系容積 (cm^3), T_w : 恒温槽温度 (試料温度) (K), T_r : 室温 (K) である。Fig. 1 に模式的に時間 t と圧力 $P(t)$ の関係を示す。

3. 測定システム

Fig. 2 に試作した PCT 特性測定システムの構成図を示す。マスフローコントローラは、(株) エステック製 SEC-400MARK3 を用いた。このマスフローコントローラの流量レンジは 10 ml/min~100 ml/min である。耐圧が 1 MPa までであるため、吸蔵圧力測定の上限が制限される。圧力計は大倉電気 (株) 製 PT3000 型電子式圧力伝送器で感圧素子にシリコンストレインゲージを用いて、約 5 MPa まで測定可能である。圧力計の出力は DMM (デジタルマルチメータ) で数値化した後、RS-232C インターフェースを通してパソコンに入力される。配管、バルブ、継手等は HOKE 社製のものを用いた。試料容器は以前まで 3/8 インチ管 (内径 $\phi 9.5 \text{ mm}$) により構成した容器であったが、粒状以外の試料を測定するため Fig. 3 のように容器形状を変更した。容器上部にバルブを設け活性化後でも酸化させずに保存可能なように改良した。試料収納部の内径は $\phi 16.7 \text{ mm}$ である。恒温水槽は東京理化工業 (株) の恒温水槽 NTT1200 と投げ込み式クーラー ECS-0 の組み合わせで構成されている。パソコンによるデータ収集および吸蔵・放出過程のモニターは Visual Basic (VB) で作成したプログラムで制御している³⁾。そして得られたデータは EXCEL で編集して PCT 特性を得た。

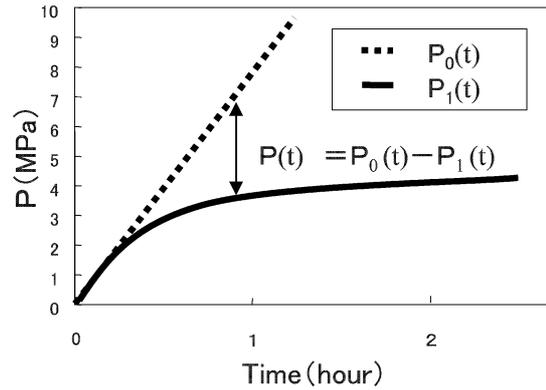


Fig. 1: A schematic illustration to describe the feasibility to measure PCT curve by using a mass flow controller.
 $P_0(t)$: hydrogen pressure in an empty vessel
 $P_1(t)$: hydrogen pressure in the vessel including hydrogen storage alloy
 $P(t)$: the difference between $P_0(t)$ and $P_1(t)$

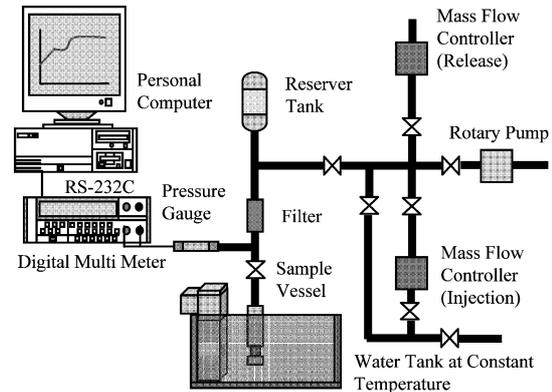


Fig. 2: Measuring system of PCT curves for hydrogen storage sample using mass flow controllers.

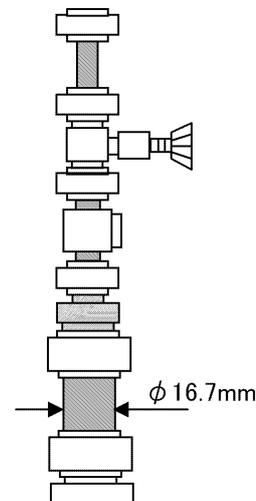


Fig. 3: Improved sample vessel.

4. 実験方法

4.1 LaNi₅ 合金粒状試料の前処理

LaNi₅ 合金粒状試料は、中央電気工業（株）から提供して頂いたものを使用した。前処理として、合金を希塩酸5%水溶液に浸し5分間超音波洗浄、そして濯いで乾燥させた。合金は乾燥後、試料容器に入れ約30分間真空排気し、その後活性化処理としてマスフローコントローラの耐圧を考慮し、バイパスを経由して水素を2MPaまで加圧し、そのままの状態でも1時間ほど放置した後水素を排気する。この工程を2~3サイクル繰り返した。

4.2 LaNi₅ 合金・炭素複合試料

LaNi₅ 合金・炭素複合試料はLaNi₅ 合金に炭素粉末を加えたものである。この炭素粉末試料は、我々研究室と青森県工業総合研究センター八戸地域技術研究所とが共同で作成したもので米糠の絞り粕を焼成しリチウムイオン電池の負極炭素材料としての使用を目的に生成した炭素材料（主成分はグラファイト）である⁴⁾。このような炭素系粉末試料の水素吸蔵圧力は1MPa以上と言われており⁵⁾、我々研究室の測定装置では測定範囲を超えている。そのため測定可能な圧力内で水素吸蔵合金と混合したことによる相互作用の有無を確認することとした。表面処理後のLaNi₅ 合金を瑪瑙乳鉢にて約50μm以下に粉砕した後、炭素粉末を加え、PTFE (Polytetrafluoroethylene) をバインダーとして、大気中約500K、3tでホットプレス成形した。成形した試料をFig. 4に示す。この混合試料もLaNi₅ 合金粒状試料と同様の活性化処理をおこなった。

4.3 測定方法

試料の測定は、おおまかにFig. 5にあるような順序でおこなう。試料容器に試料が入っている状態で、恒温水槽の水温を調節し測定用温度に設定する。水温が一定になったら、ロータリーポンプを使って試料容器および測定系内を排気し、真空排気後水素ガスボンベから吸気用マスフローコントローラを通して流量一定に整えた水素ガスを試料容器内に送り、容器内の圧力を連続的に増加させる。この際、測定系に直結されているリザーバタンクによって水素圧の上昇、降下速度を減らしている。さらにマスフローコントローラの耐圧を考慮して、測定時水素ガスボンベに取り付けられている圧力調整器の二次側圧力を0.5MPaとした。

放出特性測定時は放出用マスフローコントローラを通して水素ガスを一定流量で放出する。大気圧0.1MPa付近からそれ以下の圧力での特性を得るために放出時は放出用マスフローコントローラの先にロータリーポンプを接続し、ロータリーポンプにより排気しながら測定をおこなった。吸蔵特性・放出特性時の水素ガスの流量は流

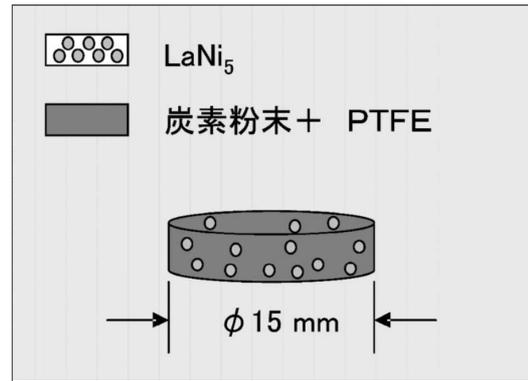


Fig. 4: Mixing sample of LaNi₅, Carbon, and PTFE.

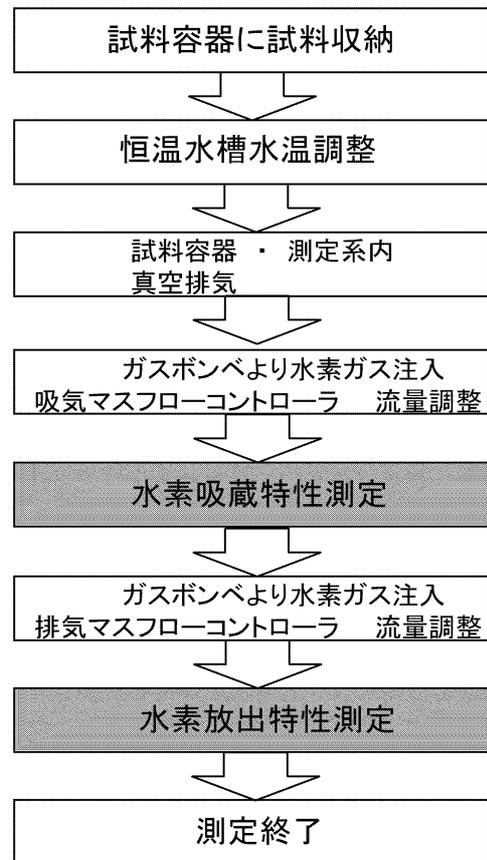


Fig. 5: The procedure to measure PCT curve.

量が多いほど誤差が大きくなるため測定する際のガス流量は30ml/min以下でおこなった。本報告での測定条件はすべて水素ガス流量15ml/min、吸蔵・放出温度15°Cでおこなっている。

5. 測定結果および考察

5.1 LaNi₅ 合金試料特性測定

(1) LaNi₅ 合金試料特性

Fig. 6に測定結果を示す。水素吸蔵プラトー圧は約0.15MPaで、H/M値は0.1付近から1.05ぐらいまで延

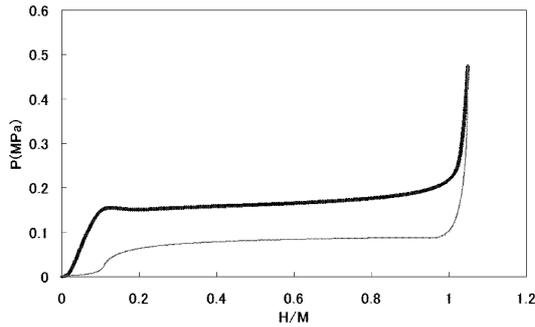


Fig. 6: PCT curve for hydrogen absorption and desorption in $\text{LaNi}_5\text{-H}$ system.
 —: hydrogen absorption curve
 - - : hydrogen desorption curve
 Sample weight : 7 g
 Vessel temperature : 15°C
 Flow rate of hydrogen gass : 15 ml/min

びている。この結果は、測定温度が同一でないため詳細な比較はできないが一般的に報告されている LaNi_5 合金試料のデータ⁶⁾ とほぼ一致した。すなわち圧力を段階的に変化させ平衡状態から得た PCT 特性と同様のデータが、我々のマスフローコントローラを用いて水素圧力を連続的に変化させることによって得られることを改めて確認することができた。

(2) LaNi_5 合金試料酸化特性

つづいて、 LaNi_5 合金試料について酸化に対する特性を調べた結果を Fig. 7 に示す。試料は前項 4.1 に示した活性化処理を行った後、一度試料容器から取り出し、大気圧、室温にて 1 時間放置した後再度測定をおこない、活性化後の吸蔵量と同等の吸蔵量が得られるまで測定を繰り返し、特性を調べた。

酸化後 1 サイクル目～4 サイクル目まではほとんど吸

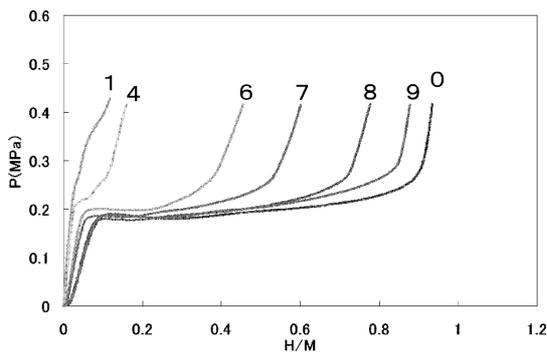


Fig. 7: PCT curves for hydrogen absorption in $\text{LaNi}_5\text{-H}$ system after exposing the sample to the atmosphere for one hour. The parameters showed in the figure mean the number of repetitions. The number 0 means PCT curve before oxidation and the number 1 means the first run after oxidation etc.
 Sample weight : 3.5 g
 Vessel temperature : 15°C
 Flow rate of hydrogen gass : 15 ml/min

蔵プラトーは表れていない。酸化後 6 サイクル目以降では酸化前と同じ圧力で吸蔵プラトーが表れ、回数を重ねるごとに吸蔵量が増えているのがわかる、酸化後 9 サイクル目では酸化前に近い吸蔵量を示した。

5.2 LaNi_5 合金・炭素複合試料特性測定

(1) LaNi_5 合金・炭素複合試料特性

LaNi_5 合金・炭素複合試料中の LaNi_5 モル数は、ペレット試料内に含まれる LaNi_5 合金の重量、分子量より計算している。測定結果を Fig. 8 に示す。 LaNi_5 合金単体での測定結果に比べると、吸蔵プラトーの圧力は 0.2 MPa 近くに表れており、H/M 値は 0.1 付近から、1.0 近くまで伸びている。これより炭素粉末を混合することにより吸蔵量が増える等の相互作用は認められなかったが、炭素粉末が LaNi_5 合金の水素吸蔵を妨げないということを確認できた。なお、吸蔵プラトー圧が、 LaNi_5 試料と比較してやや高いのは炭素と複合すると試料の熱伝導が低下し、試料温度が発熱反応でやや上昇するためと推定した。

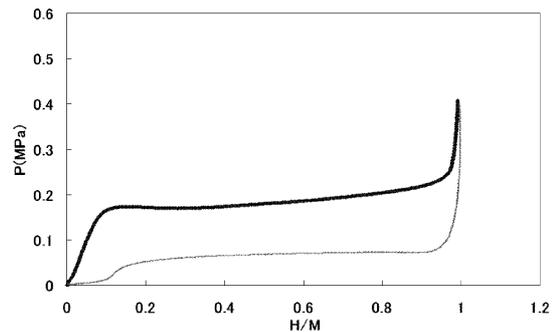


Fig. 8: PCT curves for hydrogen absorption and desorption in $\text{LaNi}_5 \cdot \text{Carbon-H}$ system.
 —: hydrogen absorption curve
 - - : hydrogen desorption curve
 Sample weight : 5.82 g LaNi_5 weight : 3.5 g
 Vessel temperature : 15°C
 Flow rate of hydrogen gass : 15 ml/min

(2) LaNi_5 合金・炭素複合試料酸化特性

5.1(2) と同様の条件で LaNi_5 合金・炭素複合試料でも酸化特性の測定を行った。測定結果は Fig. 9 のようになっている。複合試料では LaNi_5 合金単体と違い、酸化後 1 サイクル目から水素を吸蔵する特性を示すことがみとれる、このことより LaNi_5 合金・炭素複合試料は LaNi_5 合金単体試料に比べ酸化に対する耐性が高い可能性が示唆される。

6. ま と め

マスフローコントローラを用いて水素ガスを一定流量で試料容器へ導入、又は試料容器から排出する方法で、水素吸蔵合金の PCT 特性を得る測定装置を改良し幾つか

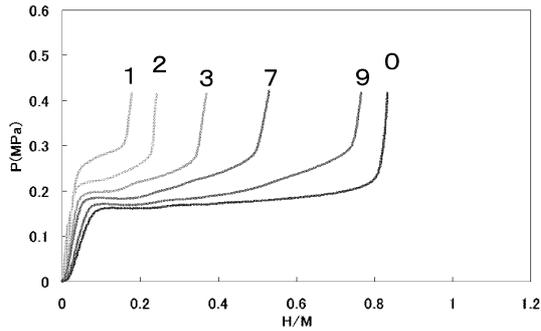


Fig. 9: PCT curve for hydrogen absorption in LaNi₅ · Carbon-H system after exposing the sample to the atmosphere for one hour. The parameters showed in the figure mean the number of repetitions. The number 0 means PCT curve before oxidation and the number 1 means the first run after oxidation etc.

Sample weight : 5.82 g LaNi₅ weight : 3.5 g
 Vessel temperature : 15°C
 Flow rate of hydrogen gas : 15 ml/min

の材料について水素吸蔵特性を調べ、以下の結果を得た。

- (1) 試料容器の改良に伴い今まで実験することのできなかった粒状以外の試料の測定が可能となった。さらに試料容器内を活性化後酸化させることなく保存が可能のため、測定が簡便化された。
- (2) マスフローコントローラを用いて水素ガスを一定流量で吸蔵、放出させる方法で得られた PCT 特性は、温度の違いがあるため正確に比較はできないものの、文献に報告されている段階的に各平衡圧で吸蔵・放出量を測定する方法で求めた PCT 特性とほぼ一致することを確認した。
- (3) LaNi₅ 合金・炭素複合試料では複合化により吸蔵量の増加はみられなかったが、炭素物質が

LaNi₅ 合金の水素吸蔵を妨げることはないということが確認された。

- (4) 今回 LaNi₅ 合金と LaNi₅ 合金・炭素複合試料での酸化特性を測定したが LaNi₅ 合金・炭素複合試料では LaNi₅ 合金試料単体に比べて酸化されにくい可能性が示唆された。

謝辞: 水素吸蔵合金試料を提供して頂いた中央電気工業(株)に感謝致します。合金・炭素複合試料の作成に指導・助言を頂いた青森県工業総合研究センター八戸地域研究所 主任研究員 佐々木正司氏、PCT 特性測定のための VB プログラムを作成した本学大学院機械システム工学専攻博士前期課程平成 15 年度修了 三浦真佳氏に感謝の意を表します。また、卒業研修として PCT 特性測定の研修に携わったエネルギー工学科卒業生の方々に感謝します。

参考文献

- 1) 村中 健, 関根 章, 藤田 力, 田宮浩昭, 須藤 孝, 宮沢豊栄, 吉永清正, 本田和也: 八戸工業大学紀要第 14 巻 pp. 125-132(1995)
- 2) 村中 健, 石垣和久, 春山永樹, 高橋哲也, 神戸直毅, 平修, 櫛谷康一: 第 42 回真空に関する連合講演会 講演予稿集 pp. 94-95(2001)
- 3) 三浦真佳, 村中 健: 八戸工業大学異分野融合科学研究所紀要第 2 巻 pp. 51-54(2004)
- 4) 佐々木正司, 天間 毅, 門脇宗広, 齋藤 崇, 三浦真佳, 村中 健: 平成 15 年度版青森県工業系試験研究機関事業報告書, 青森県工業総合研究センター編
- 5) 折茂慎一, 藤井博信: 金属, 72 巻 pp. 561-570(2001)
- 6) 大角泰章: 水素吸蔵合金 —その物性と応用—, アグネ技術センター pp. 198-202(1993)