

水素吸蔵合金 CaNi₅ の初期活性化における特性

石川県立金沢泉丘高等学校理科

安達 亮太 澤田 樹弥 杉岡 智弥 中屋 昶 挾間 琢光

要旨

我々の班では、水素エネルギーの利用を促進させるために必要な「水素の貯蔵・運搬」を高効率で実現させる物質である、水素吸蔵合金(以下、MH 合金と呼称する) CaNi₅ の特性について研究した。その中でも、MH 合金の水素貯蔵の前段階で行う「活性化」に焦点をあて、活性化時の実験の加熱条件のみを変更しつつ MH 合金が水素を最も効率よく吸蔵するための活性化の条件を探った。

1. 研究背景・目的

1-1. 研究背景

地球温暖化への対策が叫ばれている昨今、再生可能エネルギーを用いての発電が現在注目を集めている。しかし、再生可能エネルギーを用いての発電量は気候などの様々な要素に左右されるため、電力の供給量が不安定になることが多い。そこで、再生可能エネルギーのみで発電した際の不足分を補うため、電力供給の際に余った電力を水の電気分解に使い、水素エネルギーを生み出すことで、供給電力を安定させるという方法に注目した。

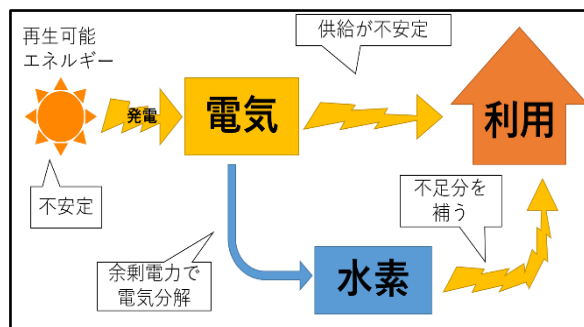


図 1：再生可能エネルギーによる電力供給における水素エネルギーの活用例

水素社会を実現させる上で必要な工程として水素の発生、水素の利用、水素の貯蔵・運搬の 3 つが挙げられる。そのうち、燃料自動車への応用などの水素の使用方法や、水素の発生方法については現在盛んに研究が行われている。しかし、水素の高効率な運搬や貯蔵方法は実用化されている手段はあるものの、未だ研究段階であるものも多い。その中で、今回の研究では我々は水素貯蔵を安全かつ効率的に行うことができる物質の一つであり、貯蔵方法として現在研究段階である MH 合金に目をつけた。

1-2. MH 合金の特徴



図 2. MH 合金 CaNi₅

MH 合金とは、水素原子を合金結晶内の隙間に取り込むことにより、水素を貯蔵・放出させることができる合金であり、理論上、自身の体積のおよそ 1000 倍もの体積の水素を貯蔵することができる。MH 合金には様々な種類が存在するが、今回の研究では、安価に入手することが可能であった、日本重化学工業(株)製の CaNi₅ 合金を用いることにした。

MH 合金に水素を吸蔵させる際には、「活性化」と呼ばれる処理が伴う。本研究においては、これを「水素吸蔵前に、MH 合金を真空状態の下で加熱する処理」と定義する。具体的には、MH 合金を真空かつ約 200 °C の高温状態に保つ、という処理である。この活性化処理を行うことにより、合金が予め含んでいる、水及び二酸化炭素の分子等の不純物が除去され、合金の純度が高まり水素貯蔵の効率化につながる。本研究では、この活性化において、その最中の加熱の温度を変えて研究を進めた。

2. 先行研究

先行研究では、Zn-Mn（ジルコニウム-マンガン）系 MH 合金が使われた。実験では、試験管内に入れた MH 合金粉末に、真空状態、約 200 °C の温度を保つ「活性化」を 1 時間行った後に水素導入をし、更に 2 時間ほど放置を行う、という工程であった。この研究では、活性化、水素吸蔵のサイクルを繰り返すほど、水素吸蔵量が比例して増加することが確認されている。

先行研究では、活性化における条件は、固定値として扱われ、温度、粉末のサイズ等の変化による水素吸蔵量の変化に関しては、研究がなされなかった。そこで今回の研究では、活性化の条件を変更したときの吸蔵量を調べ、MH 合金が水素を最も効率よく吸蔵する条件に着目して、研究を進めることとした。

3. 実験方法

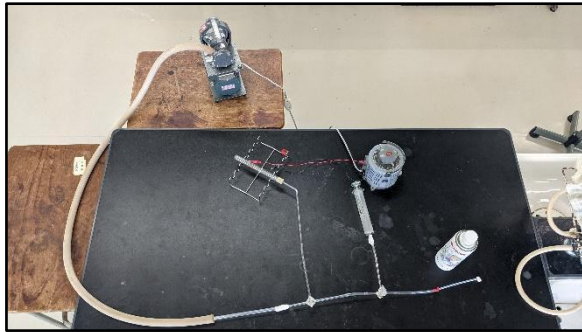


図 3. 実験装置

3-1. 実験装置

上の図 3 のように実験装置を組み立てた。MH 合金の入った試験管、注射器、真空ポンプを、2 つの三方活栓を用いて接続した。活性化処理の際、真空状態をより確実に保つため、各器具の接続部分には、真空グリス（信越化学工業株式会社製）を塗った。また、MH 合金の加熱には、電源装置を接続したニクロム線を使用し、温度測定には、約 50 ~ 330 °C まで測定域のある簡易放射温度計（株式会社ワールドツール製）を使用した。また、水素気体には、市販の 500 ml 水素ガスボンベ（日陶科学株式会社製）を用いた。

3-2. 変更するパラメータ

本研究では、活性化における加熱温度をパラメータとして変化させた。加熱温度は、加熱なし（室温約 25 °C）、100 °C、200 °C、250 °C の 4 つの条件で行った。ニクロム線の耐熱温度上、安全に実験を行うには、250 °C の加熱が上限であった。

3-3. 実験の過程

活性化時の温度を 200 °C と仮定する。この時、以下の手順で実験を行った。

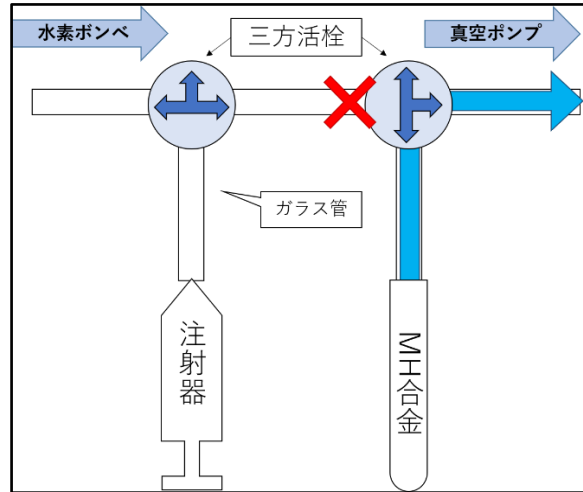


図 4: 経路 a

まず、三方活栓を調節し経路 a を作り、MH 合金 CaNi₅ 5.00 g を入れた試験管を、電源装置につながれたニクロム線を用いて、200 °C まで加熱する。温度の測定には、簡易放射温度計を用いた。温度測定の際には、最も温度の高くなる試験管の中央部と、低くなる試験管の端の温度を測定し、それぞれを温度の最大値、最小値として記録した。

試験管が 200 °C まで加熱されたことを確認した後、真空ポンプを 30 分間作動させ、活性化を行う。また、この間にも、5 分ごとに試験管の温度を測定し、温度が 200 °C に保たれるように電源装置の電圧を調整した。

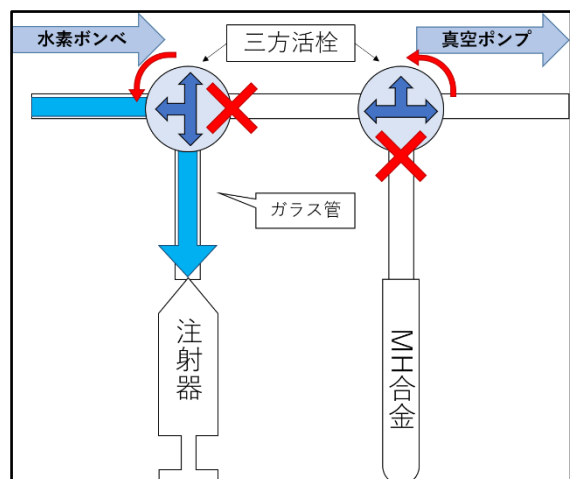


図 5: 経路 b

30 分後、真空ポンプ及び電源装置を停止させると同時に、経路 b を作った。その後、図のように水素気体を注射器に 50 ml 注入する。

注入後は、測定値の誤差を少なくするため、試験管の温度が常温付近に戻るまで装置を放置する。

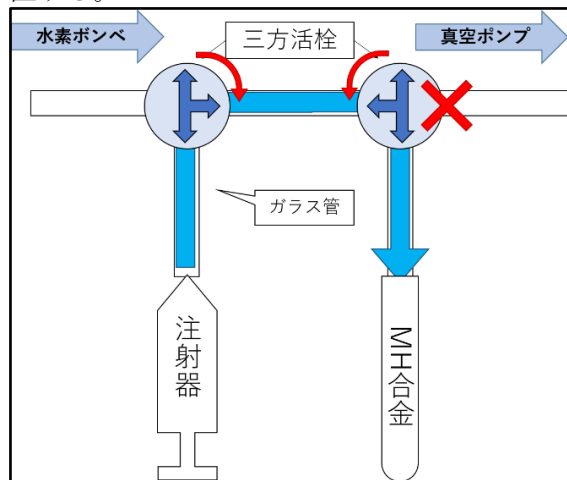


図 6：経路 c

その後、経路 c を作り、水素ガスを試験管に注入し、注射器内の水素気体の体積の減少量を、5分ごとに測定し、1時間かけて水素を吸蔵させた。

以上の実験を、加熱時の温度条件を 100 °C、250 °C、加熱なし（常温 25 °C）に変え、200 °C の場合は 5 回、加熱なし、100 °C、250 °C では 3 回繰り返して実験を行った。

また、水素気体の体積の減少が、MH 合金によるものであることを確認するため、対照実験として、MH 合金の入っていない試験管を用いて、同様の実験を行った。

各実験において、MH 合金は温度条件を変える際に活性化の処理を行っていないものを用いた。

3-4. 水素吸蔵量の定義

なお、今回の実験では、水素吸蔵量を以下のように定義する。

$$\text{水素吸蔵量} = (\text{実験で得た注射器内の気体の減少量}) - (\text{対照実験における注射器内の気体の減少量})$$

4. 仮説

今回の研究では、実験を複数回行うと MH 合金の水素吸蔵量はどうか、活性化時の温度を変えると MH 合金の水素吸蔵量はどうか、という 2 つのことにに対して仮説を立てた。

実験を複数回行うと、先行研究が示したように、回数を重ねるたびに MH 合金の水素吸

蔵量が増えるのではないかと考えた。これは、活性化を行う度に合金に含まれている酸素などの不純物が少なくなっていくと予想したためである。

活性化時の温度を変えた際は、温度が高くなれば MH 合金の吸蔵量も大きくなるのではないかと考えた。これは、活性化時の温度が高くなれば合金の結晶格子間における隙間が大きくなり、より多くの不純物が放出されると予想したためである。

5. 各実験結果とその考察

5-1-A. 実験 1：200 °C に加熱した場合

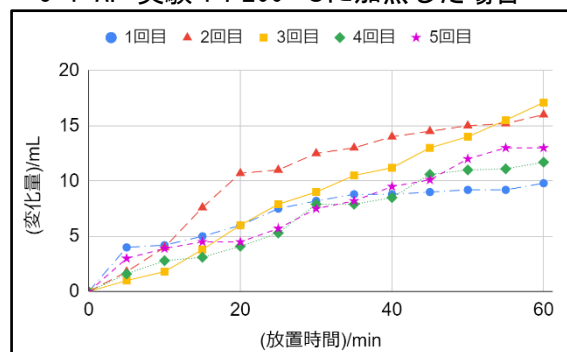


図 7：200 °C に加熱した場合の放置時間、変化量の関係

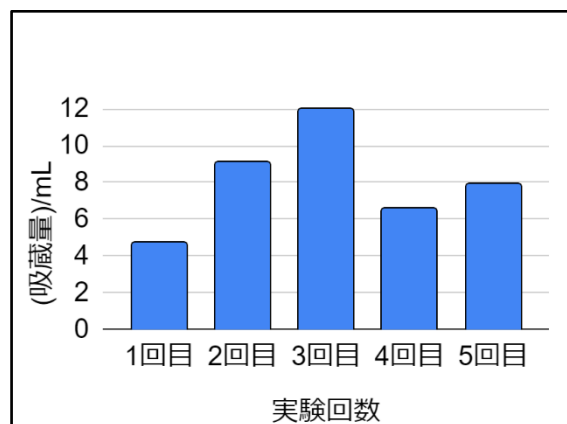


図 8：200 °C に加熱した場合の水素吸蔵量

実験結果は、上図の図 7、8 のようになった。

実験回数を重ねるごとに、合計の吸蔵量は回数に比例するようにして増加した。しかし、4 回目の実験では、水素吸蔵量が減少し、5 回目では増加した。

5-1-B. 実験 1 の考察

上図実験 1 の図 7 の示す結果から、MH 合金の水素吸蔵量は吸蔵時間に比例して増加し、また図 8 から、活性化と水素吸蔵の操作を繰り返すほど、合金結晶内の不純物がより

多く取り除かれて合金純度が高まり、結果として水素吸蔵量の増加につながった、と考えられる。4回目の実験において、3回目の実験までの傾向とは一転して吸蔵量が減少したのは、3回目と4回目の実験の間の期間は、それまでの実験の間隔であった1～2日に比べ、7日間ほどと長かったため、その間に合金が不純物をより多く取り込んでしまったため、と考えられる。

5-2-A. 実験2：100℃の場合

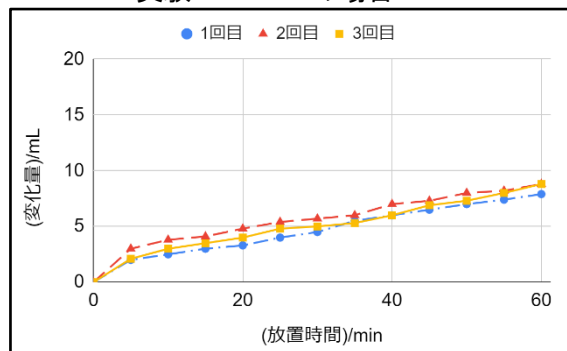


図 9：100℃に加熱した場合の放置時間と変化量の関係

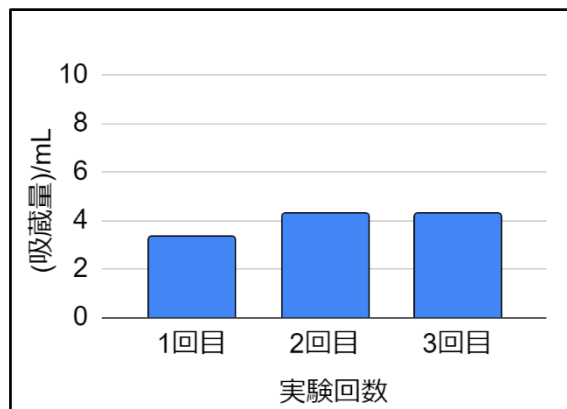


図 10：100℃に加熱した場合の水素吸蔵量

実験結果は、図 9、10 のようになった。約 200℃での実験時と同様、回数を重ねるごとに吸蔵量は増加したが、その増加量は、200℃の実験時と比べると減少した。

5-2-B. 実験2の考察

図 9、10 から、活性化時に約 100℃に MH 合金を加熱した場合でも、合金はその純度を高めることにより、水素吸蔵量を、実験を重ねるごとに増加させることが可能であると考えられる。

しかし、その増加量はわずかである。これは、この条件で活性化を行っても酸素や水などの不純物が多く残るため、吸蔵量がほとん

ど増加しなかったと考え、MH 合金の活性化の処理を行う際には、約 100℃という温度条件は不適当なのではないかと推測した。

5-3-A. 実験3：加熱なしでの場合

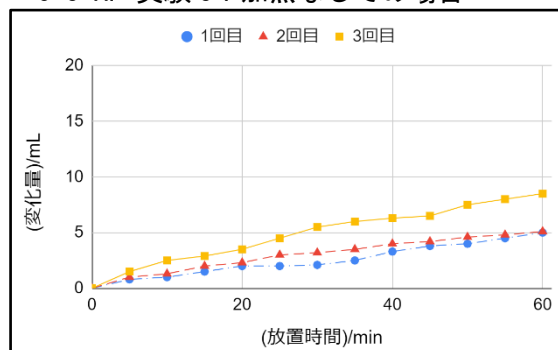


図 11：加熱しなかった場合の放置時間と変化量の関係

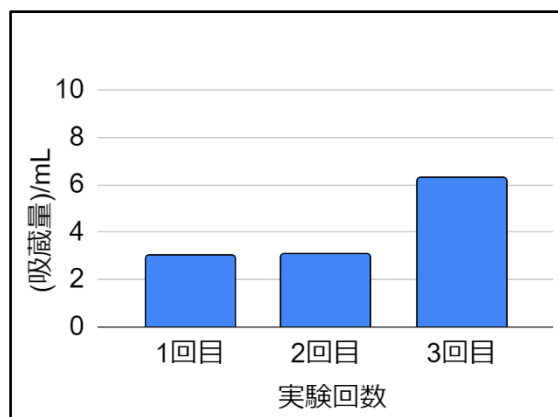


図 12：加熱しなかった場合の水素吸蔵量

実験結果は、上図の図 11、12 のようになった。活性化、水素吸蔵のサイクルを繰り返すほど、吸蔵量は増加した。3回目の実験では、1、2回目の実験に比べ吸蔵量が大きく増加している。

5-3-B. 実験3の考察

図 11、12 から、合金に加熱を伴う活性化処理を行わなかったとしても、MH 合金は水素を吸蔵することが可能であり、またそれ故に MH 合金の純度を上げるための条件として、合金を真空状態に保つことは、意義のあることであると考えられる。

3回目の実験で、吸蔵量が増加した要因としては、実験装置内部からの気体の漏れを防ぐ真空グリスの劣化や、合金内部に含まれる不純物の割合が、何らかの原因で急激に低下したこと、などが考えられるが、現状では、その要因は不明であるため、考察を行わなければならない。

5-4-A. 実験 4 : 250 °Cに加熱した場合

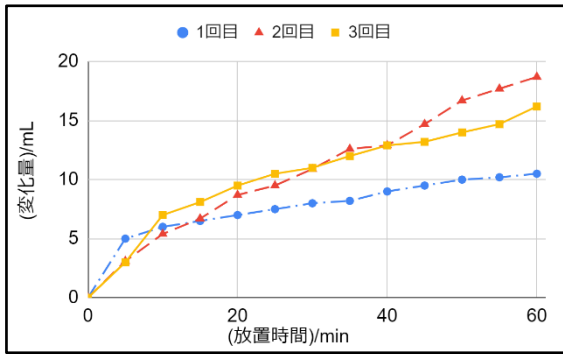


図 13: 250 °Cに加熱した場合の放置時間と変化量の関係

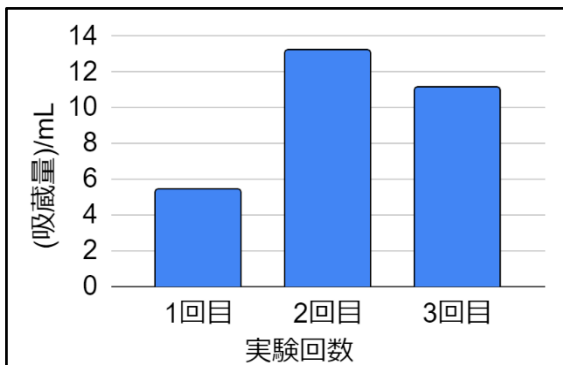


図 14 : 250 °Cに加熱した場合の水素吸蔵量

実験結果は、図 13、14 のようになる。2 回目の実験での水素吸蔵量は、1 回目と比較して大いに増加した。なお 3 回目の実験での水素吸蔵量は、2 回目に比べて減少した。減少量は、それぞれの実験で、最初の 5 分間で大きく増え、その後は直線的になった。

5-4-B. 実験 4 の考察

実験 1 と同様に、活性化の処理を行うたびに合金の純度が高まったため吸蔵量が増加したと考えられる。

5-5-A. 実験 5 : 200 °Cで加熱し、かつ活性化時間、吸蔵時間を 2 倍 (それぞれ 1 時間、2 時間) にした場合

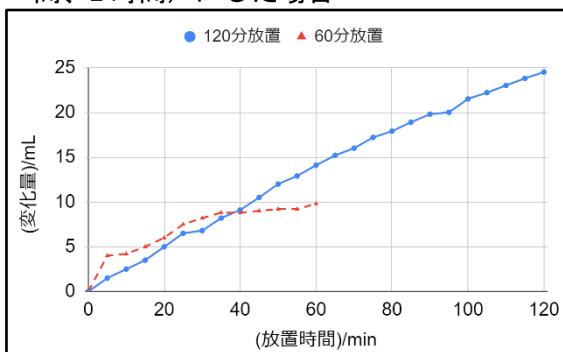


図 15 : 実験 1 の状態で、実験時間を 2 倍にした際の、放置時間と変化量の関係

結果のグラフは、上図の図 15 のようになる。図 15 では実験 1 の約 200 °Cに加熱した際の 1 回目の減少量の変化と、その実験から放置時間のみを変えて行った実験の減少量の変化を示している。

図から、水素吸蔵開始から 60 分までの水素吸蔵量は、実験 1 と比べてあまり大きな変化はなく、それ以降は、実験が終了する 120 分後まで、吸蔵量は増加し続けた、ということが読み取れる。

5-5-B. 実験 5 の考察

実験結果から、放置時間が長くなるほど、直線的に減少量が増えていくため、60 分間や 120 分間の放置では、合金が水素を十分に吸蔵しきっていないのではないかと考えた。

しかし、実験の回数自体が少ないため、実験をさらに行い考察を進める必要がある。

6. 実験結果の比較

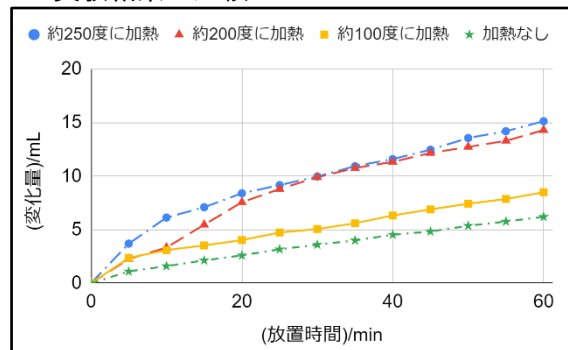


図 16 : 各実験における放置時間と変化量の関係

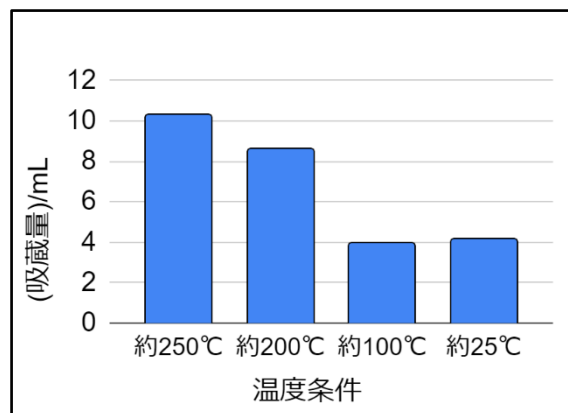


図 17 : 各実験での水素吸蔵量

図 16 は、これまで行った実験 1 ~ 5 の各々の実験 3 回分の減少量の平均値を表した

グラフである。図 17 も同様に、各々の実験 3 回分の吸蔵量を表している。

減少量は、約 250 °C に加熱した場合と約 200 °C に加熱した場合はほとんど変わらず、約 100 °C に加熱した場合、加熱しなかった場合は減少量が小さくなった。

しかし、図 16 から、約 250 °C に加熱した場合、約 200 °C に加熱した場合、と吸蔵量が減少していき、約 100 °C に加熱した場合と加熱しなかった場合の吸蔵量にはほとんど変化が見られなかった。

7. 実験結果の比較からの考察

図 16 より、250 °C 以下の温度においては、MH 合金の活性化時の加熱温度が高いほど、MH 合金はより多くの体積の水素を吸蔵することができると考えられる。また、図 15 から、実験 1 と実験 2 では、水素吸蔵量の差が大きく、実験 2 と実験 3 では水素吸蔵量の差がさほど大きくないことから、100 °C ~ 200 °C の間のどこかの温度において、MH 合金の水素吸蔵量が大いに増加する境界となる温度が存在する、と考えられる。

以上の点から、MH 合金 CaNi₅ は、活性化処理時の加熱において 100 °C ~ 200 °C の範囲内のどこかの温度よりも高い温度下に置くことで、不純物除去によって純度が高まり、水素を効率よく吸蔵させることができると考えられる。また、活性化及び水素吸蔵の時間を増やすほど、水素吸蔵量は増え、少なくとも放置時間が 120 分になるまでは、60 分放置した際と同様の変化の割合で水素を吸蔵し続けると考えられる。

8. 今後の課題

今回の研究では実験の際の加熱温度は簡易放射計を用いて測定を行った。しかし、この測定方法では電熱線であるニクロム線の温度が測定に影響を及ぼす恐れがあり、試験管内の温度を正確に測ることができないため改良する必要がある。加熱の際の温度条件以外の条件についても実験を行いたい。

さらに、200 °C に加熱した際の実験結果にみられたように、MH 合金の水素の吸蔵量が減る現象が見られたため、実験を行っていないときの合金の保存方法や、実験と実験との間の期間を統一するなどして合金が酸素などを吸収した際の結果への影響を減らさなければならぬ。

加えて、本来は MH 合金が水素の吸蔵と放出を繰り返すことにより MH 合金が微粉化し

ていくのだが、今回の研究ではその減少が見られなかったため、なぜ起こらなかったのかについても考察を進める必要があると考える。

9. 謝辞

本研究を行うにあたり、CaNi₅ を提供してくださった、日本重化学工業株式会社の方々、北陸先端科学技術大学院大学の小田和司先生、本校教諭の板坂純理先生をはじめとする多くの方々にご協力を賜りましたことを、深く御礼申し上げます。

10. 参考文献

[1] 足立敏. 水素吸蔵合金 : 基本性質からヒートポンプの原理まで(ヘッドライン: 高校生の化学研究活動の実践と発表). 化学と教育. 2004, vol.52, no.3, p.139-141.

https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/52/3/52_KJ00007743778/_pdf/-char/ja,
(参照 : 2022-01-26).

[2] 小島和夫, 小林賢一. 水素吸蔵合金の基礎と応用. 資源処理技術. 1999, vol.46, no.2, p.75-81.

https://www.jstage.jst.go.jp/article/rpsj1986/46/2/46275/_pdf/-char/ja,
(参照 : 2022-01-26).

[3] 清水孝純. 水素を貯める 水素吸蔵合金. 表面技術. 2005, vol.56, no.4, p.189-193.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj/56/4/56_4_189/_pdf/-char/ja,

(参照 : 2022-01-26).

[4] 吉田 暁弘. 金属水素化物による水素貯蔵. 化学と教育. 2018, vol.66, no.10, p.488-499.

https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/66/10/66_488/_pdf/-char/ja,
(参照 : 2022-01-26).