

水素吸蔵合金の開発動向と展望

工業技術院 物質工学工業技術研究所
主任研究官

秋葉 悦男

－ 水素吸蔵合金はどのように使われるか －
バウンダリー 1994年 11号より

－ 水素吸蔵量の現状と将来 －
まてりあ 34巻 2号 (1995) より

水素吸蔵合金はどのように使われるか

秋葉 悦男

1. はじめに

水素吸蔵合金を電極として利用する、容量が大きく、カドミウムや水銀を含まないクリーンな Ni-水素電池が、生産されるようになり¹⁾、水素吸蔵合金の生産量は急増の一途をたどっている。また、環境に与える影響の最も少ない究極のクリーンエネルギーである水素燃料（水素自動車等）の媒体として水素吸蔵合金を使うことも空論ではなくなっている。

さらに、通商産業省のニューサンシャイン計画では、水素エネルギーや熱輸送媒体としての水素に関するプロジェクトが平成5年度から相次いで発足した²⁾。その中で、水素吸蔵合金は、水素を大量にコンパクトに貯蔵できるので、水素の輸送や貯蔵に適していて、水素エネルギーシステムのキーマテリアルの1つとされている。

ここでは、水素吸蔵合金の特徴と水素吸蔵合金の応用分野を簡単に述べたのち水素吸蔵合金の開発動向について紹介することとする。

2. 水素吸蔵合金の特徴

ある種の合金が多量の水素を速やかに繰返し吸蔵（吸収）、放出することが発見されたのは25年ほど前のことである。この合金は、水素吸蔵合金あるいは金属水素化物と呼ばれ、液体水素をのびる密度で水素を吸蔵する。また、水素吸蔵合金は安全性も高く、水素エネルギーの輸送・貯蔵に最も適した方法の1つとして注目を集めている。

水素吸蔵合金と水素ガスの反応は、次

写真1 水素吸蔵合金を燃料タンクに用いたロータリーエンジン搭載水素自動車（写真：マツダ㈱提供）



のように表わされる。



ここで、Mは水素吸蔵合金、MH₂はその水素化物、Qは反応熱である。水素を吸蔵するとき、合金は発熱し、放出するときは周囲から熱を奪う。「水素吸蔵合金」あるいは「金属水素化物」は、水素を吸蔵している状態でもしていない状態でも、通常、区別せず用いられる。本稿でも、水素吸蔵合金という用語を、合金だけではなく、水素を含んだ水素化物を表わす際にも用いることとする。

式(1)に示した反応は、固体とガスの反応にもかかわらず、非常に早い速度で進むことが知られている。しかも、この反応は、隙間や表面に水素が付着するような単純な吸着現象などではなく、金属原子のつくる小さな空隙に水素原子が入り込む化学反応である。化学反応であるため、水素と合金の反応熱も大きく、それ

表1 水素輸送媒体中の水素密度と水素含有量

	水素密度 (molH ₂ /dm ³)	水素量 (wt%)
水素ガス (標準状態)	0.045	100
液体水素 (20K)	35	100
Mg ₂ NiH _x	47	3.6
LaNi ₅ H _x	52	1.4
高压ガスボンベ (150気圧)	6.7	1.2*

*ボンベ重量を含む

も特徴の1つとされる。また水素吸蔵合金は水素とだけ反応するため、水素と他のガスを分けることにも利用できる。耐久性の観点からも、繰り返し水素と反応させても、ほとんど水素の吸蔵量や反応速度が低下しない材料も開発されている。

表1に、各種の水素輸送・貯蔵媒体の水素密度の比較を示した。水素吸蔵合金では、水素の体積密度が液体水素と同等のレベルにあることがわかる。

表2 主な水素吸蔵合金の水素吸蔵量、水素平衡圧力、および水素化物の生成エンタルピー

水素吸蔵合金	水素吸蔵量 x (MHx)	水素平衡圧力(温度) P(T) (MPa, (K))	水素化物生成エンタルピー-ΔH (kJ/molH ₂)
LaNi ₅	6.3	0.097 (285)	-31.83±0.09
LaNi _{4.8} Al _{0.2}	6	0.2 (323)	-35
LaNi ₄ Al	4	0.2 (453)	-53
MmNi ₅	6.3	1.3 (293)	-30
TiFe	2	0.73 (313)	-28.1 (x<1.04)
Ti _{1.2} Mn _{1.8}	2.47	0.7 (293)	-28
ZrMn ₂	3.46	0.23 (374)	-44.4
ZrV ₂	5.5	10 ⁻⁷ (323)	-202
Mg ₂ Ni	4	1.15 (633)	-62.7
CaNi ₅	6	0.077 (313)	-33.1±0.5 (1.1<x<2.0)

水素吸蔵合金をつくる合金は、単独で水素を吸収できる金属(Laに代表される希土類、Ti, Zr, Mg, Ca等)と吸収できない金属(Fe, Ni, Mn, Co等)の組合せが一般的である。例外的に、水素を吸収できる金属どうしを組み合わせた水素吸蔵合金は知られているが、水素を吸わないものを

組み合わせて水素吸蔵合金を造った例は未だ知られていない。

表2には、代表的な水素吸蔵合金の特性を示した。各々の水素吸蔵合金ごとに、異なった水素吸蔵温度と圧力、発熱量および水素の吸蔵量を示すことがわかる。しかし最近では金属を3種類以上組み合わせることで、水素を吸蔵する温度や圧力条件を制御することができるようになって、応用のフレキシビリティが飛躍的に向上した。

水素吸蔵合金では、高圧ボンベ中にガスを単純に圧縮して充填しているのとは異なり、化学反応で生成した水素化合物中に水素が存在するので、水素貯蔵量が多いにもかかわらず、水素ガスの圧力は低い。たとえば、代表的な水素吸蔵合金である LaNi_5 に水素を吸蔵させる場合、高圧ボンベで貯蔵すると1000気圧以上にも相当する量の水素を吸蔵しながら、示す圧力は室温で約2気圧に過ぎない。

また、水素の放出の際は外界から熱を奪う吸熱反応であるため、水素が急激に洩れると、水素の発生に必要な熱の供給が追いつかず、水素吸蔵合金の温度が下がる。その結果、最初に水素が勢よく放出すると、その後は水素吸蔵合金が冷却されて、水素の放出速度が遅くなるということが知られている。

3. 水素吸蔵合金の使われる分野と合金の種類

3.1 各々の応用分野に適した合金

現在Ni-水素電池に用いられている合金は、La や Ce で代表される希土類の混合物であるミッシュメタル (Mm) を主成分に Ni を加えた金属間化合物 MmNi_5 をベースにしたものである(表2参照)。実際には Ni の一部を Mn, Al, Co などで置き換え、ミッシュメタルの希土類の割合を調節したものである。MmNi₅, LaNi₅ のように組成が、 AB_5 と表わされる合金(金属間化合物)は、取り扱いが容易で、水素吸蔵能、反応速度等の性能も中庸を得ているので、応用には大変好ましい材料である。この AB_5 と表わされる合金を、現在、実際に商業化しているという意味で、筆者は「第1世代の水素吸蔵合金」と呼んでいる。

水素吸蔵合金の開発の現場では、合金の用途を特定してはじめてその開発がスタートする。電池用には、アルカリ性の水溶液の中で数百回の速やかな充放電サイクルに耐えるものが必要である。水素輸送には、軽量で数千回のサイクルに耐えるものが適している。ヒートポンプでは、数万回以上の耐久性と、フラットな pct 線図をもたねばならない。発電機中の水素の純化などの水素の精製のためには、合金が不純物で侵されるので、一定

期間ごとに合金の交換を必要とし、安価で反応速度の早い材料が要請される。

このように、代表的な水素吸蔵合金の応用例をあげてみても、その要求される特性・性能は大きく異なっていて、どの用途にも使える万能の水素吸蔵合金は存在しない。共通して求められる性能は、水素吸蔵量が大きく、耐久性が高く、安価であることである。耐久性に関しては、応用分野によって耐久性の実質的な中身が異なる。しかしながら、水素吸蔵量の増大は、すべての応用に強く要求される項目である。水素吸蔵量の増加は、必要とする合金量を減らし、経済性をいちじるしく向上させる。当然、現状の合金性能では経済性が成立しないが、水素吸蔵量の増加で、それが成立するような応用も存在する。たとえば、水素吸蔵合金を利用したヒートポンプなどはその一例とされている³⁾。

3.2 Ni-水素2次電池

現在、水素吸蔵合金の最も大きな、かつ唯一の応用分野は、Ni-水素電池である。1993年には、7000万個の小型 Ni-水素電池が製造されたが、年率2倍以上の勢いで生産量が伸びているといわれる。

Ni-水素電池については、第1世代の AB_5 より高容量のラベス相合金が次世代の合金として検討されている。ラベス相とは、後に述べるように AB_2 と表わされる金属間化合物である。電池用には、A側は Zr と Ti, B側は V と Ni を主成分とする合金が適しているとされている。しかし、有望な合金の多くは、類似の構造をもつ複数の物質から構成される多相合金である^{4) 5)}。これらの合金は、実験室では、 AB_5 合金をはるかにしのぐ、 300mWh/g 合金以上の容量を示している。しかし、 AB_5 と比べると、急速放電で容量が減少する点、合金が活性で取り扱いに注意が必要な点などが問題とされている。その他の理由もあり、現時点では Ni-水素電池の負極材料の主流は AB_5 合金である。

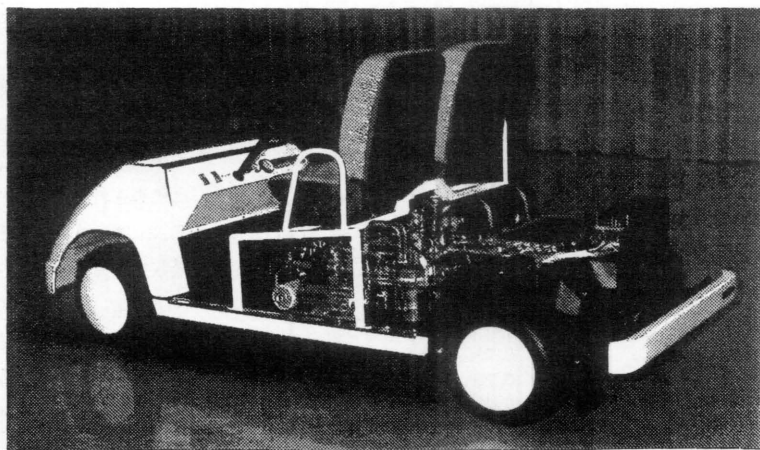


写真2 水素吸蔵合金を燃料タンクに用いた固体高分子型燃料電池搭載水素自動車
(写真: マツダ(株)提供)

3.3 水素自動車への応用

水素の輸送は、水素吸蔵合金が発見された当初から、有望な応用分野として検討されてきた。しかし、安全性が高くコンパクトであっても、従来からある高圧ボンベに経済性の点で、ごく特殊な例を除いては太刀打ちできなかった。最近では高圧ボンベでは対応できない水素自動車のような、環境適合性が高い技術の開発の必要性が認識されてきて、状況は一変した。

水素自動車は、排気ガスがクリーンなために最近特に注目されている。写真1と2にはマツダ(株)が開発した水素自動車を示した。写真1は、水素吸蔵合金に蓄えた水素をロータリーエンジンで燃焼するタイプの自動車である。一方、写真2に示したのは、水素吸蔵合金からの水素を燃料電池へ導き、発電した電力でモーターを駆動するタイプのものである⁶⁾。水素吸蔵合金の水素密度が、液体水素に匹敵するほど高いこと、衝突時や長期間駐車時の安全性が他の方法に比べて高いことが、水素吸蔵合金を水素自動車の燃料タンクに利用する理由である。海外でも米国エネルギー省は、水素吸蔵合金の利用分野を自動車と位置づけ、研究を開始している。その際に、解決すべき問題点は、重量当たりの水素密度であるとされ、軽量な水素吸蔵合金の開発が望まれている。また自動車だけではなく、リアモーターカーやフォークリフト⁷⁾などの輸送手段への応用も検討されている。

筆者らのグループと機械技術研究所が約10年ほど前に開発した水素自動車用の水素吸蔵合金は、AB₅系の合金であった⁸⁾。この種の合金は、前述のように取り扱いが容易で、水素吸蔵合金のスタンダードともいべき性質をもっている。応用技術の開発にあたっては、きわめて「便利」な存在である。しかし、自動車のように移動のための燃料に用いる場合は、軽量化は必要不可欠である。マツダから発表された水素自動車では、組成の詳細は不明であるが、Zr や Ti

を含むラベス相合金を搭載していると推定される。また、ドイツのベンツ社の水素自動車でも、AB₅系ではなく、Zr や Ti を主成分とする合金が使われている。

表2でわかるように、AB₅系でも重いLaを軽いCaで置き換えるだけで約30%もの水素吸蔵量のアップをはかることができる。さらにZrV₂、Ti_{1.2}Mn_{1.8}のような合金では、2重量%程度の水素吸蔵量が期待できる。これはLaNi₅の6~7割増しの量に相当する。すなわち軽量化の方策として軽量化成分元素(CaやTi等)の導入と、水素と金属の比(H/M=Hydrogen/Metal)が1よりも大きい系(ZrV₂等)の利用の2つの方策がある。ラベス相では、その両方が期待できるのが魅力である。

3.4 エアコン、冷凍機等への応用

水素吸蔵合金と水素の反応を、ヒートポンプのような空調機器、冷凍機、あるいは熱の貯蔵・輸送に使おうとする試みは少なくない。水素吸蔵合金をこのような熱機関に使用した時のメリットは、合金のカバーする温度領域がマイナス数十℃から数百℃までと、幅広く、他の媒体の追随を許さないこと、フロンを全く使わないこと、コンプレッサを使わない熱駆動型のヒートポンプであることなどである。反応熱を利用するヒートポンプなどは、石油価格が落ちていた時期は研究の対象にはならなかった。近年、水素吸蔵合金を使ったヒートポンプはフロンを使わず環境適合性が高いことから、再び検討され始めている。通商産業省のニューサンシャイン計画でも、水素吸蔵合金を使った大規模熱輸送プロジェクト「エコ・エネ都市」プロジェクトが発足した⁹⁾。

水素吸蔵合金を用いるヒートポンプでは、2種類の異なる合金を詰めた2つの水素容器間の水素の移動で熱を動かすが、この2つの水素容器を離して設置して、水素の配管でつなぐと、熱の輸送ができる。これが、エコ・エネ都市における水素利用の熱輸送の原理である。

「エコ・エネ都市」計画では、既存の合金の時間・合金重量当たりの発熱量の2倍程度の熱出力を目標としている。そのためには、反応速度の向上とあわせて、重量当たりの水素吸蔵量の大きい合金の開発が不可欠である。このプロジェクトでは、Ti や Zr を主成分とする軽量化で活性の高い合金が、主たるターゲットとなることは想像に難くない。自動車のような輸送用の用途では、衝突事故によって水素吸蔵合金が空気中に突然露出する可能性を考えなくてはならない。しかしヒートポンプのような定置式の場合は、そのような事故を想定しなくてもすむので、活性が非常に高く、空気中では不安定なものでも使用することができる。

ヒートポンプでは、AB₅系の合金が200℃以上では平衡圧力が高すぎて使えないために、ラベス相の合金が比較的初期から使われてきた^{10) 11)}。水素吸蔵合金ヒートポンプの実用化は少し先のことと思われるが、いままで、ヒートポンプ用の材料としてラベス相合金の研究が行われてきたことに注目したい。

3.5 その他の応用

水素吸蔵合金が水素としか反応しない点を利用して、水素の精製ができる。しかし、実際的には、それほどの純度を必要としない用途ではPSA法が用いられ、半導体のように超高純度を要求する場合はパラジウム膜を用いた精製法を採用するのが一般的である。可能性があるとするれば、PSA法の適用が難しい低圧力(1MPa以下)で、99.999%程度の高純度が比較的簡単に得られる利点を活かせるような用途であろう。したがって水素吸蔵合金を用いた水素精製装置は、最近まで研究段階にとどまっていた。

発電機の内部には、数気圧の水素が封入され、回転子の冷却を促進している。また、水素は粘性が低いので、風損が少ない。ところが、発電機の内部に粘性の高い空気のような気体が侵入して水素の純度が下がると、回転子の風損が増加して発電機の効率が下がる。発電機中の水

素温度は99.9%以上あることが望ましいとされる。したがって、水素吸蔵合金の精製機能を十分に活かせる応用分野である。

日本製鋼所と関西電力、三菱電機は、60万kW級の発電機に実際に水素吸蔵合金を用いた水素精製装置を取りつけ実証試験を行なった。その結果、発電機の内部の水素濃度を99.95%まで向上させることができ、発電効率を0.018%高めることができることがわかった。これは年間約1700万円の節約になると試算された¹²⁾。

水素精製の際は、水素中の不純物によって、合金が侵され、一定期間ごとに合金を交換あるいは活性化処理を行なう必要がある。したがって、この用途に用いられる合金は、耐久性が高く反応速度が速いばかりではなく、コスト面でも優れている必要がある。

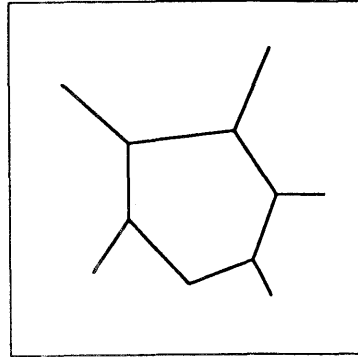
水素吸蔵合金の興味深い利用法にアクチュエータがあるが、別稿を参照されたい。

4. 水素吸蔵合金の開発の方向

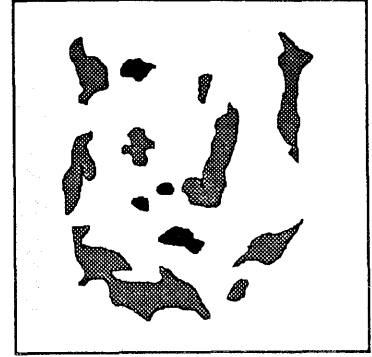
4.1 ラベス相合金

今まで述べてきた各種の用途で、主な研究開発のターゲットとなるラベス(Laves)相合金は、半径が1.2~1.3対1の比をもつA金属とB金属が AB_2 の組成で金属間化合物を形成したものである。ラベス相では、金属は密に詰まった構造をとり、C14(MgZn₂型、六方晶)、C15(MgCu₂型、立方晶)およびC36(MgNi₂型、六方晶)の3種が知られている。なかでも、水素吸蔵合金によく現われる結晶構造はC14とC15である。

水素吸蔵材料としてのラベス相の面白さは、 AB_2 からの組成のずれを許容することと、AとBの2つの位置へ、同時に同じ元素が入りうることにある。たとえば、 $Ti_{1.2}Mn_{1.8}$ (C14構造)ではA金属とB金属の比が1対2ではない。そのため、0.2に相当するTiはMnが本来占める2種類の位置の中でも、一方の場



従来の水素吸蔵合金
(金属間化合物)
(単一相。脆く割れやすい)



ラベス相関連多相合金
(金属間化合物とBCC固溶体などにより構成)

図1 ラベス相関連の多相合金の組織の模式図

所だけを占める。つまり、正確にはTi($Ti_{0.2}Mn_{1.8}$)と表わすべきものである。一方、 AB_5 では、1対5の比からの組成がわずかにずれると、はみ出した元素が晶出し、組成に「柔軟性」がない。

また、ラベス相合金を形成する金属の大半は AB_5 系に比べて軽量である。さらに、金属当たりの水素吸蔵量(H/M比)が、 AB_5 系の1より大きいものも多く、高い水素吸蔵量が期待できる。

このように、ラベス相は、より高い水素吸蔵量をもつうえ、多様な組成や構造をとりうる。材料開発にあたっては、開発の手法の選択肢が数多く存在する。ラベス相の中には、われわれにまだ見いだされていない、高性能な水素吸蔵合金が存在するとの期待をいだかせる。現在、鋭意、実用化商用化をめざして研究が進められているラベス相合金は、「第2世代」の水素吸蔵合金といえよう。

4.2 BCC合金

一般に、水素吸蔵合金として知られているもののほとんどは金属間化合物である。しかし、ラベス相の水素吸蔵合金の研究過程で、ラベス相と共存するBCC(体心立方)相の存在が確認された⁴⁾⁵⁾。この相は、水素を吸蔵することができるうえ、ラベス相と見かけ上ほとんど同じ挙動を示した。われわれはこの相を「ラベス相に関連したBCC固溶体相」と呼

んでいる¹³⁾。

BCC合金の中でも、ラベス相と共存あるいは関連するものに興味ある性質を示すものが多い。日本製鋼所から最近報告されたTi-Cr系を例にとると、TiCr₂の組成では高温側から、BCC固溶体、C36、C14、C15ラベスの4相が存在し、BCC相は水素を大量に吸蔵する¹⁴⁾。2元系の状態図を調査すると、TiおよびZrはおのおの同じ列のVA、VIA属と全率固溶体を形成し、VIIA属のMnをかなり固溶する。ラベス相合金の主成分(水素を吸蔵する金属)としてTiとZrがとりあげられているが、それが同時にBCC固溶体を形成しやすいものであることに注目されたい。

われわれは、このような多相合金、特に、ラベス相合金(金属間化合物)とBCC合金を含む多相合金が、水素吸蔵合金の新しいジャンルとなると期待し、「ラベス相関連の多相合金」と呼んでいる。

従来の水素吸蔵合金の場合は、均質な金属間化合物を理想として追求めてきた。一方、「ラベス相関連の多相合金」では図1に示したように、複数の相から合金ができています。しかも、合金のあるものでは、構成している各相が、あたかも単一の相のように水素と反応する⁵⁾¹³⁾。

BCC合金は、プラトーの平坦性がとぼしいこと、合金を粉碎しにくいことな

どが欠点とされるが、多相合金の成分であれば、それも改善される可能性がある。今後、この種の固溶体あるいは固溶体を含む多相合金の研究や開発が進められると思われる。世代でいうと、「第3世代」の水素吸蔵合金と呼ばれるであろう。

4.3 マグネシウムを含む合金

マグネシウムを含む合金は、通常の水素吸蔵合金に比べてはるかに高い水素吸蔵能をもっている。しかし、マグネシウム系の材料では、水素を吸蔵・放出する温度が、300℃以上であるため、高温の熱源が必要となり、実用に適さないとされている。一方、水素の輸送にとって、軽量であることは何よりも望ましい性質であるので、水素吸蔵性を損なわずに、反応の温度を下げる試みがなされてきた。しかし、1968年に Reilly らが報告した Mg_2Ni ¹⁵⁾ および筆者らのグループが開発した $Mg-Ni$ 合金 ($Ni < 10wt\%$)¹⁶⁾ 以外のマグネシウム合金系は、見だされていない。

そのためか、合金の表面を改質して、水素吸蔵の反応速度を加速して、室温付近でも水素を吸蔵できるようにする試みがなされている。しかし、熱力学的特性が変わることはないで、水素の放出には、依然として高い温度が必要である。

今後、高容量をめざして、マグネシウム系の新しい合金を探索する研究が盛んになることが期待される。あえていえばマグネシウム系の合金は「第4世代」の水素吸蔵合金であろうか。

5. 結 論

水素吸蔵合金は、2次電池への応用を足がかりに、実用化の第1歩を記したところである。さらには、水素エネルギーの媒体としてエネルギーの分野で使われることも視野に入ってきた。水素吸蔵合金にかかわる研究者・技術者の大半が、水素吸蔵合金こそが技術の成否を左右する重要なファクターの1つとの認識をもっている。古い概念にとらわれない、新しい水素吸蔵合金系が提案され開発されることが、今ほど期待されたことはないかと断言できる。筆者などの水素吸蔵合金の研究者も鋭意努力しているが、本誌の読者をはじめ多くの方々に、ご協力、ご支援をお願いする所以である。

文 献

- 1) 石川博, レアメタル, 100, 87 (1990).
- 2) 小林博行ほか, サンシャインジャーナル, 14(1)1-17 (1993).
- 3) 亀山秀雄, 化学工学, 49, 928 (1985).
- 4) 立石昭一郎, 和田秀一, 梶田耕三, 唯木次男, 清水謙一, 日本金属学会1992年度春期大会講演概要, p. 378(1992).
- 5) J. Huot, E. Akiba, T. Ogura, Y. Ishido, *DENKI KAGAKU*, 61, 1424 (1993).
- 6) 渡辺正五, 山根肇, 日本機械学会環境工学総合シンポジウム'93講演論文集, p. 204 (1993).
- 7) 鈴木啓之, 柴田充蔵, 遠藤幸平, 渡辺国俊, 植松信行, 製鉄研究, 338, 49 (1990).
- 8) 野村勤, 小野修一郎, 浜純, 内山芳忠, 多田文三, 日向野栄, 西田定一, 化学工学協会秋季大会研究発表講演要旨集, S N210, 630 (1985).
- 9) 本間琢也, サンシャインジャーナル, 13(2), 12 (1993).
- 10) 森脇良夫, 蒲生孝治, 竹下功, 岩城勉, 日化誌, 1282 (1988).
- 11) 米津育郎, 藤谷伸, 古川明男, 名迫賢二, 米崎孝広, 斎藤俊彦, 古川修弘, 電気化学, 58, 249 (1990).
- 12) 脇坂裕一, 竹田晴信, "水素吸蔵合金の最新応用技術", C M C, p. 111 (1994).
- 13) 射場英紀, 秋葉悦男, 日本金属学会誌 (印刷中).
- 14) 兜森俊樹, 脇坂裕一, 大西敬三, 日本金属学会1993年度秋期大会講演概要, p. 480 (1993).
- 15) J. J. Reilly, R. H. Wiswall, *Inorg. Chem.*, 7, 2254 (1968).
- 16) S. Ono, E. Akiba, K. Imanari, *Proc. Miami Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems, 13-15 April, 1981*, p. 467 (1982).

特集 H処理すると特性アップ

[10月号]

水素吸蔵による金属の構造制御……………青木 清, 増本 健
 水素を吸わせて吐かせると磁石ができる……………中村 元
 ネオジム鉄ボロン磁石をHで特性アップ!……………武下 拓夫
 抱き上げるような感じ——生体装着を目的とした水素吸蔵合金
 アクチュエータの開発……………脇坂 裕一, 井野 秀一

[11月号]

水素吸蔵合金はどのように使われるか……………秋葉 悦男
 水素を貯める, 水素で冷やす, 電気を貯める,
 いろいろできます水素吸蔵合金!……………藤谷 伸, 米津 育郎
 割れ, 微粉化への対処……………宮村 弘, 他
 水素を入れたり出したり——チタン合金の微細粒化……………吉村 博文

特集

水素と材料機能

水素吸蔵合金の現状と将来

秋葉悦男*

1. はじめに

水素吸蔵合金が再び注目されている。水素吸蔵合金は、25年程前に見いだされ、石油ショックに起因する水素エネルギーあるいは省エネルギーの技術開発に必要な材料として取り上げられた。しかし、石油価格の下降とともに、水素吸蔵合金に関する一般の興味は薄くなったように思われた。

ところが、近年、水素吸蔵合金を電極として利用する容量が大きく、カドミウムや水銀を含まないグリーンなNi-水素電池が、生産されるようになり⁽¹⁾、水素吸蔵合金を取り巻く状況は一変した。

また、水素エネルギーは、石油代替エネルギーとしてではなく、環境に最もやさしいエネルギーであるとの認識が広まり、自動車などへの応用が提案されてもいる⁽²⁾。

さらに、通商産業省のニューサンシャイン計画では、水素エネルギーや熱輸送媒体としての水素に関するプロジェクトが平成5年度から相次いで発足した⁽³⁾。その中で、水素吸蔵合金は、水素を大量にコンパクトに貯蔵できるので、水素あるいは熱エネルギーの輸送や貯蔵に適していて、水素エネルギーシステムのキーマテリアルの一つとされた。

本稿では、水素吸蔵合金の特徴を簡単に述べた後、水素吸蔵合金の開発動向について紹介し、さらに今後の研究開発の課題を明らかにすることとした。

2. 水素吸蔵合金の特徴

ある種の合金が多量の水素を速やかに、繰返し吸蔵(吸

収)、放出することが発見されたのは、1960年代後半のことである。この合金は、水素吸蔵合金あるいは金属水素化物と呼ばれ、液体水素をしのぐ密度で水素を吸蔵する。また、水素吸蔵合金は安全性も高く、水素エネルギーの輸送・貯蔵に最も適した方法の一つとされている⁽⁴⁾。

水素吸蔵合金と水素ガスの反応は、以下のように表される。



ここで、Mは水素吸蔵合金、MH₂はその水素化物、Qは反応熱である。「水素吸蔵合金」あるいは「金属水素化物」は、水素を吸蔵している状態でもしていない状態でも、通常、区別せず用いられる。本稿でも、水素吸蔵合金という用語を、合金だけではなく、水素を含んだ水素化物を表す際にも用いることとする。

式(1)に示した反応は、固体とガスの反応にもかかわらず、非常に早い速度で進むことが知られている⁽⁴⁾。しかも、この反応は、単純な吸着現象ではなく、金属原子のつくる格子間の空隙に水素原子が入り込む化学反応である。化学反応であるため、水素と合金の反応熱も大きく、それも特徴の一つとされる。また、水素吸蔵合金は水素とだけ反応するため、水素と他のガスの分離にも利用できる。また、最近は、水素ガスとの反応を数万回以上繰り返しても、ほとんど水素の吸蔵量や反応速度が低下しない材料も開発されている。

表1に、各種の水素輸送・貯蔵媒体の水素密度の比較を示した。水素吸蔵合金では、水素の体積密度が液体水素と同等のレベルにあることが分かる。

水素吸蔵合金をつくる合金は、単独で水素を吸収できる金属(La等の希土類、Ti, Zr, Mg, Ca等)と吸収できない金属

* 物質工学工業技術研究所無機材料部主任研究官(〒305 つくば市東1-1)
Research and Development of Metal Hydrides; Etsuo Akiba(National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba)
Keywords: metal hydrides, hydrogen, hydrogen absorbing alloys, Laves phase alloys
1994年10月31日受理

表1 水素輸送媒体中の水素密度と水素含有量。

	水素密度 (mol H ₂ /dm ³)	水素量 (質量%)
水素ガス(標準状態)	0.045	100
液体水素(20 K)	35	100
Mg ₂ NiH ₄	47	3.6
LaNi ₅ H ₆	52	1.4
高压ガスボンベ(15 MPa)	6.7	1.2*

* ボンベ質量を含む

(Fe, Ni, Mn, Co 等)の組合せが一般的である。例外的に、水素を吸収できる金属どうしを組合せた ZrV₂ のような合金は知られているが、水素を吸わない元素を組合せて水素吸蔵合金を合成した例は未だ知られていない。

表2には、代表的な水素吸蔵合金の特性を示した。各々の水素吸蔵合金毎に、異なった水素吸蔵温度と水素平衡圧力を示すことが分かる。しかし、金属を3種類以上組合せることで、水素を吸蔵する温度や圧力条件を制御することができることが知られており、要求される性能に対してフレキシブルに対応が可能である⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

水素吸蔵合金の特徴の一つが、安全性の高さである。ガスボンベより高い水素密度でありながら、示す圧力は0.5 MPa 以下に設定することができる。また、容器が破裂した際にも、水素放出が吸熱反応であるため、自己冷却が起これ、水素の放出が抑えられるという際だった特徴がある。

3. 水素吸蔵合金の現状

(1) AB₅ 型金属間化合物

現在、Ni-水素電池に用いられている合金は、La や Ce で代表される希土類の混合物であるミッシュメタル(Mm)を主成分に、Ni を加えた金属間化合物 MmNi₅ をベースにしたものである(表2参照)。実際には、Niの一部を Mn, Al, Co などで置き換え、ミッシュメタルの希土類の割合を調節した

表2 主な水素吸蔵合金の水素吸蔵量、水素平衡圧力、および水素化物の生成エンタルピー。

水素吸蔵合金	水素吸蔵量 x (MH ₂)	水素平衡圧力 (温度) $P(T)$ (MPa, (K))	水素化物生成エンタルピー ΔH (kJ/mol H ₂)
LaNi ₅	6.3	0.097(285)	-31.83±0.09
LaNi _{4.8} Al _{0.2}	6	0.2(323)	-35
LaNi ₄ Al	4	0.2(453)	-53
MmNi ₅	6.3	1.3(293)	-30
TiFe	2	0.73(313)	-28.1(x<1.04)
Ti _{1.2} Mn _{1.8}	2.47	0.7(293)	-28
ZrMn ₂	3.46	0.23(374)	-44.4
ZrV ₂	5.5	10 ⁻⁷ (323)	-202
Mg ₂ Ni	4	1.15(633)	-62.7
CaNi ₅	6	0.077(313)	-33.1±0.5(1.1<x<2.0)

ものである。MmNi₅, LaNi₅ のように組成が、AB₅ と表される合金(金属間化合物)は、CaCu₅ 型構造(六方晶, 空間群 P6/mmm)をとり、最も一般的な水素吸蔵合金である。このグループの水素吸蔵合金は、取り扱いが容易で、水素吸蔵能、反応速度等の性能も中庸を得ているので、応用には大変好ましい材料である。この AB₅ 型合金を、現在、実際に商業化しているという意味で、筆者は「第1世代」の水素吸蔵合金と呼んでいる。

AB₅ 型合金の合金の最大の課題は、水素吸蔵量が低いことである。このグループの合金の代表例である LaNi₅ では、合金単体で1.38質量%の吸蔵量しかない。しかし、AB₅ 系でも重い La を軽い Ca で置き換えるだけで、約30%もの水素吸蔵量のアップをはかることができる。すなわち、軽量化の方策として、他の性能を落とさずに軽量化成分元素(Ca 等)の導入が今後必要となろう。

(2) ラベス相合金

AB₅ 型金属間化合物が「第1世代」とすれば、次に来ると思われているのが、AB₂ の組成をもつ金属間化合物ラベス(Laves)相合金である。ラベス相合金は、半径が1.2~1.3 対1の比をもつ A 金属と B 金属が AB₂ の組成で金属間化合物を形成したもので、金属は最密充填構造をとり、C14 (MgZn₂ 型, 六方晶), C15 (MgCu₂ 型, 立方晶) および C36 (MgNi₂ 型, 六方晶) の3種が知られている。中でも、水素吸蔵合金によく現れる結晶構造は C14 と C15 である。図1には、C14 および C15 ラベス相の結晶構造を示した。

水素吸蔵材料としてのラベス相の面白さは、AB₂ からの組成のずれを許容することと、それに伴って A 金属と B 金属が本来占める二つのサイトへ、同時に同じ元素が入りうることにある。例えば、Ti-Mn 系では、TiMn₂ は水素を吸蔵せず、Mn を減らした TiMn_{1.5} の組成が最適な水素吸蔵合金である⁽⁷⁾。TiMn_{1.5} (C14 構造, 空間群 P6₃/mmc) では A 金属と B 金属の比が1対2ではない。そのため、余分な Ti は本来の 4f サイトの他に、Mn の2種類のサイト(2a, 6h)の内 2a の一部をも占めている⁽⁸⁾。つまり、TiMn_{1.5} は、正確には Ti(Ti_{0.2}Mn_{1.8}) と表すべきものである。このような組成のフレキシビリティが、ラベス相水素吸蔵合金の特徴である。一方、AB₅ 型合金では、1対5の比から組成が僅かにずれると、はみ出した元素が晶出し、組成に「柔軟性」がない。

また、ラベス相合金を形成する金属の多くは第一遷移系列の元素で、希土類を含む AB₅ 系に比べて軽量である。さらに、金属当たりの水素吸蔵量(H/M=Hydrogen/Metal)が1よりも大きい ZrV₂ 等が知られており、高い H/M 値が期待できる。この二つのファクターの相乗効果によって、ラベス相合金の高水素吸蔵量が達成される。

一方、ヒートポンプ等の熱機関への応用の際、高温(423 K 以上)側では AB₅ 系合金は水素平衡圧力が高くなりすぎて

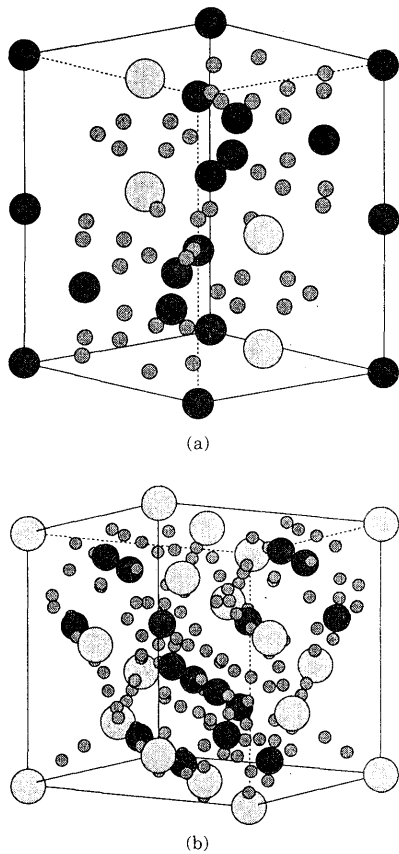


図1 C14 および C15 ラベス相水素吸蔵合金. (a) C14 構造を持つ $ZrMn_2H_3$, (b) C15 構造を持つ $ZrV_2H_{4.5}$. 最大の球が Zr, 次が Mn あるいは V, 小さな球が水素.

用いることができない. そのため, ラベス相合金の研究がヒートポンプへの応用を目指してかなり前から行われてきたことは注目してよい⁽⁵⁾⁽⁹⁾.

(3) BCC 合金

水素吸蔵合金として知られているもののほとんどは, 金属間化合物である. しかし, 固相にも水素吸蔵を示すものがある⁽¹⁰⁾. 一例をあげると, Ti-V 系は全率固相(BCC 構造)をつくり, 2種類の水素化物をつくる. $Ti_{1-x}V_xH_1$ は BCC, $Ti_{1-x}V_xH_2$ は FCC 構造をとることが報告されている⁽¹¹⁾. 応用に際しては, 反応速度が遅いこと, プラトーに平坦性が乏しいこと, 寿命が短いこと, 機械的粉砕が困難なことなどが欠点とされる. 一方, 水素吸蔵量は, Ti-V 系では約 4 質量%と極めて大きく, 魅力的な素材である.

我々は, 高い水素吸蔵量を求めて, BCC 構造を持つ Ti および V を主成分とする合金の検討を行った. その結果,

$Ti_{0.49}V_{0.435}Fe_{0.075}$ という組成の合金が図2に示すように, 室温で大量(4.0質量%)の水素を吸蔵することが分かった. この合金は, プラトーこそさないものの, 十分に速い反応速度を示した⁽¹²⁾. プラトーを示さないことで熱機関への適用は難しいが, 高い水素吸蔵量を活かして水素輸送やゲッターへは十分に応用できると思われる.

BCC 合金の中でも, ラベス相と共存あるいは関連するものに興味ある性質を示すものが多い. Ti-Cr 系を例にとると, $TiCr_2$ の組成では高温側から, BCC 固相, C36, C14, C15 ラベスの4相が存在し, BCC 相は水素を大量に吸蔵する⁽¹³⁾. 図3には, Ti-Cr 系の状態図を示した. BCC 固相

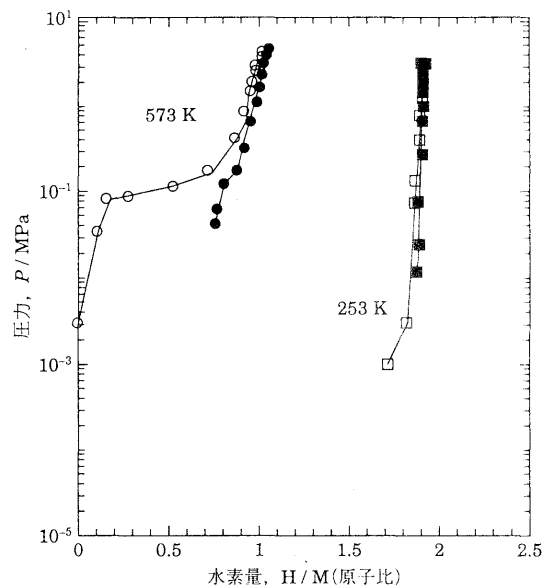
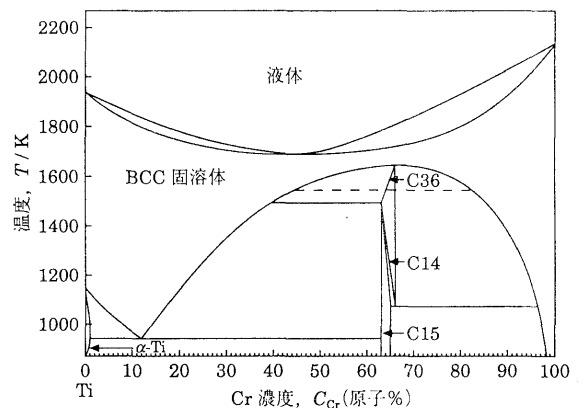


図2 $Ti_{0.49}V_{0.435}Fe_{0.075}$ の水素平衡圧力組成等温線図.



は、Ti-Cr系の全領域にわたって高温安定相(β 相, 全率固溶体)として存在し、その水素吸蔵量はH/Mが1.8以上と報告されている⁽¹³⁾。

二元系の状態図を調査すると、TiおよびZrは各々同じ列の5A, 6A属と全率固溶体を形成し、7A属のMnをかなり固溶する。ラベス相合金の主成分(水素を吸蔵する金属)としてTiとZrが取り上げられているが、それが同時にBCC固溶体を形成しやすいものであることに注目されたい。BCC合金は、種々の欠点も指摘されるが、高い水素吸蔵量を維持しつつ高性能化を計ることも検討されてよいと思われる。その際に、単体としてではなく、次節に示すような複合化によって性能を向上させる方法も有力であろう。

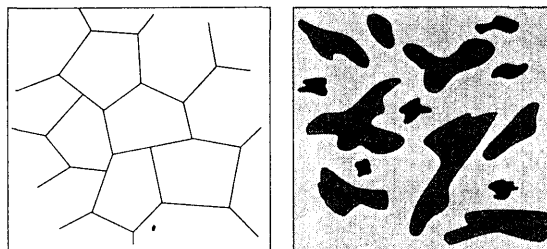
(4) 複合化による水素吸蔵合金の創製

従来は、単相の金属間化合物が、水素吸蔵合金の材料研究の主な対象であった。しかし、複数の相からなる材料を設計し、各々の相の協奏的な働きによって、高性能な水素吸蔵合金を実現するという新しい考え方が提案されている⁽¹⁴⁾。

藤井らは、水素吸蔵量が大きい反応速度の遅いマグネシウムと反応速度の速い相を複合化して、反応速度の速い合金を合成している。例えば、Mgと YNi_2 の1対2の混合物を673 Kで水素化・脱水素化を10回繰り返して合成した“composite particles”は373 K, 5 MPaの水素圧力で Mg_2NiH_4 を生成した⁽¹⁵⁾。通常、 Mg_2NiH_4 は低くとも573 K程度の温度で生成するので、この複合化による反応速度の向上は著しいものがある。

Strom-Olsenらは、Ni-水素電池の電極材料として、水素吸蔵能が大きく劣化のしにくい第一の相と表面活性化のための第二あるいは第三の相からなる複合化材料をメカニカルアロイイング法によって合成した⁽¹⁶⁾。両者の良い所のみを組み合わせることで、単相では得られない、より高性能な電極を作成することが目的である。Zrをベースとする AB_2 合金を第一の相とし、アモルファスのMgNiを第二相、希土類系の AB_5 合金を第三相とする合金電極の特性を調べ、反応速度が改善されたと報告した⁽¹⁶⁾。

我々は、反応速度のみならず、一般には使いにくい特性の高容量水素吸蔵相の水素吸蔵性改善の方策として、複合化を考えている。前節で述べたラベス相と共存するBCC相は、水素を単体のBCC相と同程度まで吸蔵することができる上、ラベス相と見かけ上ほとんど同じ挙動を示した。我々は、この相を「ラベス相に関連したBCC固溶体相」と呼び、新しい水素吸蔵相と位置付けている⁽¹⁷⁾。このBCC相は共存するラベス相との協奏的效果で、ラベス相の特徴である良好な水素吸蔵特性とBCC相の高容量がバランス良く実現すると期待される。また、熱処理による組織の制御の可能性も、純相の金属間化合物よりはるかに大きく、材料開発の手法が幅広くなるという利点もある。図4には、従来の純相金属間化合物の水素吸蔵合金との違いを模式的に示した。



従来の金属間化合物水素吸蔵合金 複数の相を含む水素吸蔵合金

図4 ラベス相に関連するBCC相を含む多相合金の組織の模式図。多相合金では、複数の相の協奏的作用が期待できる。

(5) マグネシウムを含む合金

マグネシウムを含む合金は、その他の水素吸蔵合金に比べて遥かに高い水素吸蔵能を持っている。また、マグネシウムは資源的にも環境適合性からみても好ましい金属である。

しかし、マグネシウム系の水素吸蔵合金は、水素を吸蔵・放出する温度が、およそ573 K以上であるため、高温の熱源が必要となり、実用に適さないとされている。また、マグネシウム合金がアルカリ性の電解液の雰囲気では侵されてしまうため、電池への応用は困難と見なされている。

しかし、水素の輸送にとって、軽量であることは何よりも望ましい性質であるので、水素吸蔵性を損なわずに、反応の温度を下げる試みがなされてきた。しかし、1968年にReillyらが報告した Mg_2Ni ⁽¹⁸⁾および筆者らのグループが開発したMg-Ni合金(Ni<10質量%)⁽¹⁹⁾以外のマグネシウム合金系は、見いだされていない。例えば、AlやZn、さらには希土類のような元素との合金が試されたが、いずれも水素化に伴って合金が分相を起こして MgH_2 が生成し、反応温度を下げるができなかった。そのため、前節のように合金を複合化したり表面処理をして、水素吸蔵の反応速度を加速して、室温付近でも水素を吸蔵できるようにする試みがなされている。しかし、表面処理や単純な複合化では、合金の水素吸蔵の熱力学的な変化は起こり得ないので、水素の放出の際には依然として高い温度が必要である。

マグネシウムを大量に含み、水素を低温(室温から673 K程度)で放出する水素吸蔵量の大きい材料はあるのだろうか。マグネシウムを含む合金は、蒸気圧が高く誰にでも簡単に合成できるものではない上、できたとしても同じ事情で合金組成の精密な調節が難しい。さらに、現状ではマグネシウム系水素吸蔵合金に関する情報の蓄積が十分ではない。今後、合金の研究開発が多く研究者によって幅広い視点から行われなければ、新しいマグネシウム系合金は得られないと思われる。多くの研究者のチャレンジを切に期待しているところである。

4. 結 論

水素吸蔵合金は、現在、Ni-水素二次電池として大量に消費されているが、その他の応用分野に、より広く利用されるためには、水素吸蔵量の増大が必要不可欠である。水素吸蔵合金が注目されているだけに、材料の開発に求められている期待も大きく、またクリアすべき目標も相当に高いところにある。今後数年間の水素吸蔵合金の材料開発が極めて重要であり、その結果が水素吸蔵合金の将来を決めるといっても過言ではない状況にあると感じている。

文 献

- (1) 石川 博：レアメタル，**100**(1990)，87.
- (2) 渡辺正五，山根 肇：日本機械学会環境工学総合シンポジウム'93講演論文集，(1993)，204.
- (3) 小林博行：サンシャインジャーナル，**14**(1)(1993)，1.
- (4) M. Yamaguchi and E. Akiba: *Thernary Hydrides*, Materials Science and Technology, Vol. 3B, Ed. by K. H. J. Buschow, VCH, Weinheim, (1994), 333.
- (5) 森脇良夫，蒲生孝治，竹下 功，岩城 勉：日化誌，**1988**(1988)，1282.
- (6) 大西敬三：PETROTECH，**8**(1985)，317.
- (7) T. Gamo, Y. Moriwaki, N. Yanagihara, T. Yamashita and T. Iwaki: Int. J. Hydrogen Energy, **10**(1985)，39.
- (8) D. Fruchart, J. L. Soubeyroux and R. Hempelmann: J. Less-Common Met., **99**(1984)，307.
- (9) 米津育郎，藤谷 伸，古川明男，名迫賢二，米崎孝広，斎藤俊彦，古川修弘：電気化学，**58**(1990)，249.
- (10) G. G. Libowitz and A. J. Maeland: Materials Science Forum, **31**(1988)，177.
- (11) H. Hayashi and K. Hayamizu: J. Less-Common Met., **161**(1990)，61.
- (12) K. Nomura and E. Akiba: J. Alloys and Compds., (投稿中).
- (13) 兜森俊樹，脇坂裕一，大西敬三：日本金属学会秋期大会講演概要，(1993)，480.
- (14) H. Fujii, S. Orimo, K. Yamamoto, K. Yoshimoto and T. Ogasawara: J. Alloys and Compds, **175**(1991)，243.
- (15) S. Orimo, H. Fujii and M. Tabata: J. Alloys and Compds, **210**(1994)，37.
- (16) Q. M. Yang, M. Ciureanu, D. H. Ryan and J. O. Strom-Olsen: Extended Abstract of the 186th Society Meeting, Vol. 94-2, the Electrochemical Society, Inc., (1994)，69.
- (17) 射場英紀，秋葉悦男：日本金属学会誌，**58**(1994)，1225.
- (18) J. J. Reilly and R. H. Wiswall: Inorg. Chem., **7**(1968)，2254.
- (19) S. Ono, E. Akiba and K. Imanari: Proc. Miami Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems, 13-15 April, 1981, (1982)，p. 467.