

## 水素吸蔵合金の開発動向と展望

物質工学工業技術研究所  
無機材料部  
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、大量に生産されるようになり<sup>(1)</sup>、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を水素自動車の燃料として、水素吸蔵合金をその貯蔵媒体として使うことも実際に試験されているのが現状である（図1参照）。

さらに、通商産業省のニューサンシャイン計画では、平成5年度から「水素利用国際クリーンエネルギーシステム（WE-NET計画）」および「広域エネルギー利用ネットワークシステム（エコ・エネ都市）」に関する研究開発を開始した<sup>(2)</sup>。これらの計画では、エネルギーと環境、さらには経済の発展を調和させることを最終的な目的に、前者では水素エネルギーの大量かつ長距離輸送技術、後者では熱エネルギーの輸送・貯蔵・回収などの省エネルギー技術の研究開発を行っている。

水素吸蔵合金は、水素を大量にコンパクトにかつ安全に貯蔵できるので、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一つとされている。上記の二つのプロジェクトにおいても、水素吸蔵合金は重要な材料として研究開発課題にあげられている。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後、水素吸蔵合金の開発動向について紹介することとする。



図1. 公道を走行可能な水素自動車（マツダ（株）提供）

## 2. 水素吸蔵合金の分類と特徴

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<sup>(3)</sup>。

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。

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：A金属と呼ばれる）と吸収できない金属（Fe, Ni, Mn, Co等：B金属と呼ばれる）の組み合わせが一般的である。例外的に、水素を吸収できる金属どうしを組み合わせたZrV<sub>2</sub>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み合わせる水素吸蔵合金を合成した例は未だ知られていない。

水素吸蔵合金は、単独で水素を吸収できる金属で分類されることが多い、現在電池などに広く使われている合金は、LaおよびLa系列の希土類をA金属とする合金である。希土類は重い金属なので、より軽量のジルコニウム（Zr）やチタン（Ti）をA金属とする合金が望まれている。また、それより軽量のカルシウム（Ca）やマグネシウム（Mg）を含む合金も、注目され研究が進められている。

その他に分類法に、結晶構造あるいはA金属とB金属との比による方法もあるが、ここでは触れない<sup>(4)</sup>。

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、金属を三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<sup>(5,6)</sup>。

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、示す圧力は数気圧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、自己冷却が起こり、水素の放出が抑えられるという際だった特徴がある。

表1. 水素輸送媒体中の水素密度と水素含有量

|                                  | 水素密度<br>(mol H <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ) | 水素量<br>(wt%) |
|----------------------------------|--|--------------|
| 水素ガス（標準状態）                       | 0.045  | 100          |
| 液体水素（20K）                        | 35   | 100          |
| Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub> | 47   | 3.6          |
| LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub> | 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

表2. 主要かつ基本となる水素吸蔵合金の水素吸蔵量, 水素平衡圧力, 及び水素化物の生成エンタルピー

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

### 3. 水素吸蔵合金の応用分野

#### 3.1 Ni-水素二次電池

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. 1994年には, 約2億個の小型Ni-水素電池が製造されたが, 1995年にはその2倍程度まで生産量が伸びると予想されている. 一方では, 技術の進歩は目覚ましく, 各種の要素の最適化により, 一個の電池当たりの合金使用量は, 生産の初期より相当に減っていると推定される. また, 同じ容量を維持しつつ電池のサイズを小さくする傾向も見られる. 従って, 今年度の統計が明らかになると, 昨年と比べて電池の生産数の伸びに比べて, 合金の生産高の伸びが鈍いことが見て取れるであろう.

Ni-水素電池については, 現在実用化されている希土類系のA金属とB金属が1対5であるAB<sub>5</sub>型合金より高容量のAB<sub>2</sub>と表されるジルコニウム・チタン系合金が次世代の合金として検討されている. 電池用には, A金属側はZrとTi, B金属側はVとNiを主成分としCr, Co, Mn等を添加した合金が適しているとされている. これらの合金は, 実験室では, 希土類系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, 希土類系と比べて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ようである. 理由は必ずしも明らかではないが, 現時点では国内で生産されているNi-水素電池の負極材料は全て希土類系合金である.

#### 3.2 水素自動車への応用

水素は二次エネルギーであり, 最もクリーンな燃料である. 従って, 移動体すなわち自動車や鉄道<sup>(7)</sup>などの運輸部門での利用が期待される. 水素吸蔵合金は,

重量では不利であるが、コンパクトさ、安全性の高さ、および取り扱いのしやすさで、水素貯蔵媒体として注目されている。

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。図1にはマツダ（株）が開発した水素自動車を示した。図1に示した2台の水素自動車は1995年5月にナンバープレートを取得し、公道を走行可能である。これは、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、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も同社は試作している<sup>(8)</sup>。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付け、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。

### 3.3 エアコン、冷凍機等への応用

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、水素吸蔵合金と水素の反応の際に発生する熱を使おうとする試みは少なくない。水素吸蔵合金の水素化反応の際の発熱および吸熱は、室温において作動する希土類系のような合金で、水素1モル当たりおおむね $-30\text{kJ}$ 程度である。また、合金1kg当たりになると $-220\sim 250\text{kJ}$ 程度である。作動温度が上がれば、水素1モル当たりの発熱量は増加する。これを、昭和59年度から平成4年度まで、通商産業省工業技術院「ムーンライト計画」の一環として行われた「スーパーヒートポンプ・エネルギー集積システム」の開発における、化学蓄熱媒体の蓄熱密度の目標値（ $10^\circ\text{C}$ 以下で $125\text{kJ/kg}$ 以上、約 $200^\circ\text{C}$ で $210\text{kJ/kg}$ 以上）と比べると、材料としての特性の高さが理解できよう。ただし、これら水素吸蔵合金の発熱量は理論値であり、現状ではその70%程度が実際に利用可能であるとされる。

水素吸蔵合金をヒートポンプ等の熱機関に使用した時のその他のメリットは、合金のカバーする温度領域がマイナス数十 $^\circ\text{C}$ から数百 $^\circ\text{C}$ までと、他の媒体に比べて大変に幅広いこと、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。

水素吸蔵合金を用いるヒートポンプでは、図2に示すように、二種類の作動温度の異なる合金を詰めた二つの水素容器間の水素の移動で熱を動かしている。二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、ニューサンシャイン計画の「エコ・エネ都市プロジェクト」

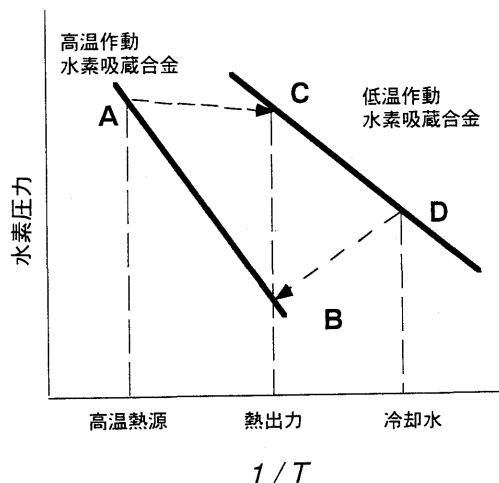


図2. 水素吸蔵合金利用ヒートポンプ（増熱タイプ）の原理。

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、現存の合金に比べて、時間・合金重量当たり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、希土類系よりむしろTiやZrを主成分とする軽量で活性の高い合金が、主たる研究の対象となっている。

### 3.4 水素精製

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。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。発電機中の水素濃度は99.9%以上あることが望ましいとされる。従って、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付け実証試験を行った。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分かった。これは、年間約1700万円の節約になると試算された<sup>(9)</sup>。

## 4. 水素吸蔵合金の研究開発の現状

### 4.1 希土類系合金 (AB<sub>5</sub>型金属間化合物)

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<sub>5</sub>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。MmNi<sub>5</sub>, LaNi<sub>5</sub>のように組成が、AB<sub>5</sub>と表される合金(金属間化合物)は、水素吸蔵合金として最も一般的である。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。

AB<sub>5</sub>型合金の合金の最大の課題は、水素吸蔵量が低いことにある。このグループの合金の代表例であるLaNi<sub>5</sub>では、合金単体で1.38wt%の吸蔵量しかないことが、電池以外の分野での実用化を妨げているとの意見もある。

現状では、電池用の合金では、電池を構成するために必要な種々の制約により、合金の水素吸蔵量の全てを必ずしも活用していない。従って、希土類系水素吸蔵合金の応用研究では、一定の合金量から充放電容量を少しでも多く獲得ことが重要とされる。そのためには、できるだけ均質な合金を製造することが必要であると考えられている。

藤谷等の報告に従えば<sup>(10,11)</sup>、この考え方は以下のように説明される。水素吸蔵特性のばらつき、すなわち水素圧力組成等温線図 (pc図) のプラトーの傾きは、ガウス分布で表すことができる<sup>(10)</sup>。これは、ミクロな合金組成に分布があるためと解釈できる。そこで、不均一な組成を熱処理によって減らせば、プラトーの傾きを示すパラメータ $\sigma$ も減少すると予想される。図3には、希土類系合金LaNi<sub>4.55</sub>Al<sub>0.45</sub>における熱処理時間とプラトーの傾きを示すパラメータの対数 ( $\ln \sigma$ ) の関係を示した。熱処理時間の増加に伴って、 $\ln \sigma$ が減少している(プラト

一が平坦になっている) ことが分かる。

さらに、藤谷等は、非定常拡散を仮定して解析し、 $\text{LaNi}_{4.55}\text{Al}_{0.45}$ 中に分布していたAlが拡散して合金の均質が図られることを明らかにした<sup>(11)</sup>。この説明に基づけば、電極として高性能な合金が、ロール急冷法やガスアトマイズ法で得られることは、局所的な組成分布を持ちにくい融液から直ちに凝固させた均質な合金の水素吸蔵性は、合金中の水素量による変化(水素圧力組成等温線図のプラトーの傾き)が少ないため、合金中の水素がより多く利用できることに対応しているとされる。

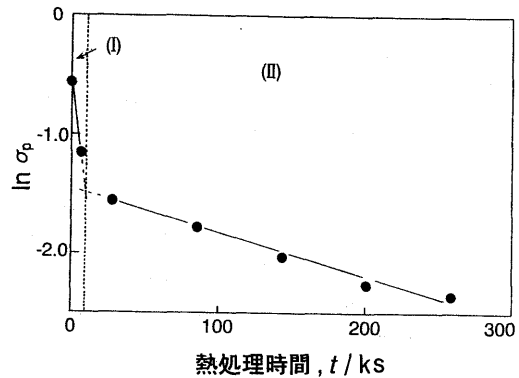


図3  $\text{LaNi}_{4.55}\text{Al}_{0.45}$ 合金の熱処理時間とプラトーの平坦性パラメータの関係

#### 4.2 ジルコニウム・チタン系合金 (ラベス相合金)

希土類系 $\text{AB}_5$ 型金属間化合物の次に実用化されると思われるのが、 $\text{AB}_2$ の組成をもつ金属間化合物ラベス(Laves)相合金である。水素吸蔵合金として用いられるラベス相合金は、ジルコニウムやチタン等のA金属が半径が1.2~1.3対1の比をもつとB金属との間で、 $\text{AB}_2$ 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、C14 ( $\text{MgZn}_2$ 型、六方晶)、C15 ( $\text{MgCu}_2$ 型、立方晶)及びC36 ( $\text{MgNi}_2$ 型、六方晶)の三種の結晶構造が知られている。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4には、C14およびC15ラベス相の結晶構造を示した。

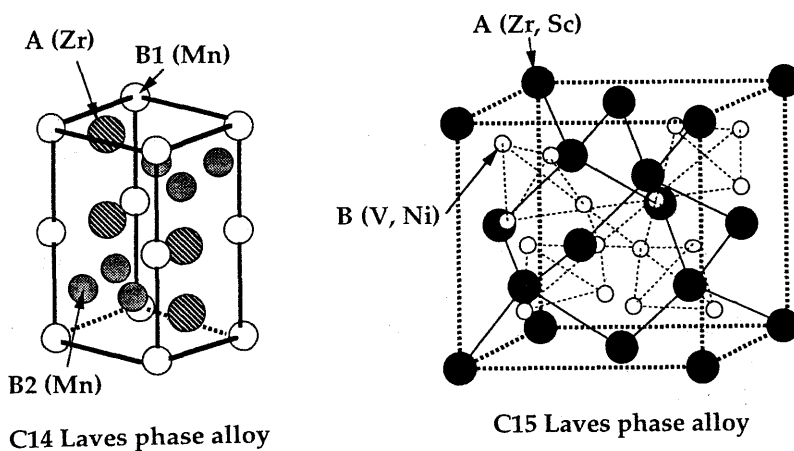


図4 ラベス (Laves) 相合金の結晶構造

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 $AB_5$ 系に比べて軽量である。さらに、金属当たりの水素吸蔵量 ( $H/M = \text{Hydrogen/Metal}$ ) が1よりも大きい $ZrV_2$ 等が知られており、高い $H/M$ 値が期待できる。軽量であることと、金属原子当たりの水素量が多いという、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。

#### 4.3 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る対象であった。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、各々の相の特徴を併せ持つような高い性能の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<sup>(12)</sup>。

通常は、反応速度の速い水素吸蔵合金と水素吸蔵量の遅い合金の組み合わせで、反応速度を改善することが、「複合化」の目的であることが多い。我々は、反応速度のみならず、実用に供しにくい特性をもつ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。

例えば、水素吸蔵合金としてほとんどつかわれていない固溶体相は、水素吸蔵量は多いが、反応速度が遅く、プラトリーの平坦性に欠け、耐久性にも問題があるとされていた。

我々は、ある種の複合化合金の中では、体心立方の結晶構造をもつ固溶体相 (BCC相) が、水素を大量に吸蔵することができる上、実用化に近いラベス相と見かけ上ほとんど同じ挙動を示すことを見いだした。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<sup>(13)</sup>。

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、固溶体であるBCC相では、熱処理等による組織の制御も、従来の水素吸蔵合金である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5には、複合化した水素吸蔵合金の各相の働きを模式的に示した。二つの異なった相が、それぞれの特徴を活かして、水素吸蔵に貢献している。また、このような特殊な環境では、いままで見いだせなかった新しい水素吸蔵合金相が見つかる可能性もあり、複合化の効果は、単に二つの相の足し併せではないことが期待されている。

#### 5. 結論

現在、Ni-水素二次電池として生産されている水素吸蔵合金について、電池を初めとする応用分野について紹介した。水素吸蔵合金が、より広く利用されるた

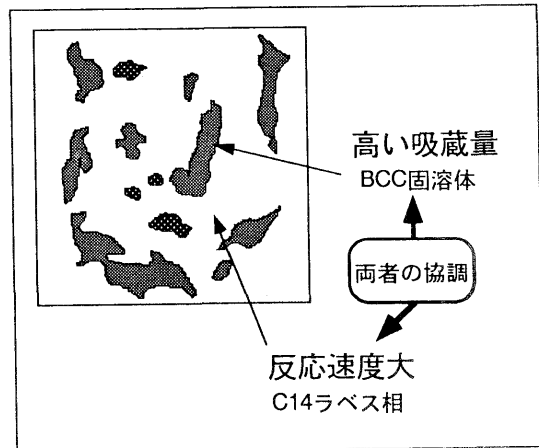


図5 Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>MnVを例にした複合化合金の機能の原理

めには、水素吸蔵量の増大が必要不可欠であるため、材料開発に寄せられる期待が大きい。その中で、従来からの合金について、科学的な背景から材料の高性能化を図ったケースを述べた。さらに、各種の水素吸蔵合金について、現状を紹介し、新しい水素吸蔵合金の概念である「複合化」について述べた。

これからの水素吸蔵合金の材料開発が、水素吸蔵合金の将来を決めると言っても過言ではない状況である。さらに新しい高性能な材料が現れることを期待するものである。

#### 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)M. Yamaguchi and E. Akiba, *Ternary Hydrides*, Materials Science and Technology, Vol. 3B, Ed. by K. H. J. Buschow, VCH, Weinheim, (1994), 333.
- (4)秋葉悦男, まてりあ, **34**, 179 (1995).
- (5)森脇良夫, 蒲生孝治, 竹下功, 岩城勉:日化誌, **1988**, 1282 (1988).
- (6)大西敬三, *PETROTECH*, **8**, 317 (1985).
- (7)大木康次, 長谷伸一, 平成3年度電気学会電力・エネルギー部門大会, p. 213.
- (8)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).
- (9)脇坂裕一, 竹田晴信, "水素吸蔵合金の最新応用技術", CMC, p.111 (1994).
- (10)藤谷 伸, 安山茂幸, 古川明男, 米崎孝広, 名迫賢二, 米津育郎, 斎藤俊彦, 日本金属学会誌, **56**, 965 (1992).
- (11)藤谷 伸, 中村 宏, 中村優美子, 渡辺浩志, 磯野隆博, 米津育郎, 日本金属学会誌, **57**, 1465 (1993).
- (12)H. Fujii, S. Orimo, K. Yamamoto, K. Yoshimoto and T. Ogasawara : *J. Alloys and Compds*, **175**, 243 (1991).
- (13)射場英紀, 秋葉悦男, 日本金属学会誌, **58**, 1225 (1994), **59**, 456 (1995).