

水素吸蔵合金による水素の貯蔵

上原 斎

富山県工業技術センター中央研究所
933-0981 高岡市二上町150

Hydrogen Storage by Hydrogen-Absorbing Alloys

Itsuki UEHARA

Toyama Industrial Technology Center
150 Futagami-machi Takaoka-shi 933-0981

Metal hydrides which reversibly absorb and desorb hydrogen at ambient temperature and moderate pressure, so-called "hydrogen-absorbing alloys", and their application to hydrogen storage systems have been extensively studied since the early 1970s. Under rising concerns about energy and environment problems, the research and development of this technological field has been intensified, especially toward the effective utilization for fuel cell vehicles. This paper briefly gives a personal review of hydrogen storage technologies using metal hydrides and other media.

Key words: hydrogen storage, hydrogen fuel tanks, metal hydrides, hydrogen-absorbing alloy

1. はじめに

輸送機関の省エネルギーと環境問題に対する有力な解決策として、固体高分子電解質型燃料電池で駆動させる自動車の研究開発が急速に進展してきた。その実用化には、燃料となる水素の製造・貯蔵・供給の技術進歩とインフラストラクチャーの構築も不可欠である。しかし、圧縮水素ガスと液体水素による既存の水素貯蔵法には、水素充填密度（エネルギー密度）、所要エネルギー、安全性、取り扱い、経済性の点で、適用し難い問題が存在する。そのため、水素吸蔵合金、炭素材、化学反応など、いわゆる水素貯蔵媒体を活用する新しい方法の開発が望まれ、研究も活発化している。その中でも、水素吸蔵合金を用いて金属水素化合物の形態で水素を貯蔵する方法に強い期待が寄せられている。

本稿では、水素吸蔵合金とそれを用いた水素貯蔵の特徴と要求事項を簡略に述べた後、水素貯蔵装置の開発例を紹介する。さらに、軽量な水素吸蔵合金の最近の研究状況と他の水素貯蔵媒体による方法についても概説する。なお、それらの詳細については、専門書を参考にされたい[1-4]。また、インターネット上でもこの技術に係わるデータベースの構築が進められている[5]。

2. 水素吸蔵合金の特性

水素吸蔵合金は、金属水素化合物を生成する合金の中で、水素吸蔵量が比較的多く、水素の吸蔵と放出が温和な温度と水素圧の下で可逆的に進むものの総称である。水素の吸蔵と放出に伴う体積の膨張と収縮により μm オーダーまたはそれ以下の粒径に微粉化し、粉粒体の形態を呈す。構成金属の種類により、 LaNi_5 を代表とする希土類系、体心立方構造の TiFe とラーベス相構造の Ti_2Mn_3 や ZrMn_2 等の Ti-Zr 系、 Mg_2Ni 等の Mg 系、固溶体を生成する V 系に分類され、それらの金属成分を他の金属元素で部分的に置換あるいは添加した数多くの合金が存在する。化学反応の観点からは、単独でも水素吸蔵能が高く安定な酸化物や水酸化物を生成しやすい元素と水素吸蔵能が低くて水素還元されやすい元素の組み合わせで構成されている。この組成構成が水素吸蔵の熱力学特性のみならず初期活性（活性化）、水素吸放出反応速度、合金の安定性、不純物に対する耐久性等の実用上の重要な特性にも強く影響を及ぼす。

(1) 水素の吸蔵と放出

水素化（吸蔵、吸収）と脱水素化（放出、解離）の水素圧力と温度の関係を表す水素圧-組成-等温線図（PCT線図）を図1に示す。水素は、①合金の表面層に吸着して原子状に解離し、②合金の結晶格子空間に水素原子の状態で侵入して金属中の水素固溶相（α相）を生成し、③あるBの水素化率に達すると水素化物層（β相）を生成し、④ほぼ一定の水素圧（プラトー圧）でβ相をCの水素化率まで増加させ（α相とβ相の共存領域）、⑤β相での水素圧をさらに上昇させると高次水素化物のγ相がDで生成する、という順序で吸蔵されていく。水素の放出では逆の過程を経る。水素吸蔵が発熱で、水素放出が吸熱で進行し、各過程における反応式は



で表される。水素貯蔵には、α相とβ相またはβ相とγ相の共存域での水素の吸蔵と放出が利用されるが、これらの領域では、吸蔵過程と放出過程でヒステリシス挙動を示す水素圧のプラトーが存在する。プラトー水素圧 P_H と絶対温度 T 、反応エンタルピー変化 ΔH には、

$$\ln P_H = \Delta H / RT - \Delta S / R \quad (2)$$

の熱力学的関係がある。ここで、 R は気体定数、 ΔS は反応エントロピー変化である。

この PCT 特性は、水素原子と金属原子の化学結合作用や結晶格子空隙体積に密接に関連し、合金種により大きく異なるのみならず、合金組成の一部を他の元素で置換することによっても多少変化する。また、結晶性の低下やアモルファス化は、水素原子占有サイトの歪みや乱れを生じさせるため、水素圧プラトーの急傾斜あるいは縮小、消失を引き起こす。

(2) 水素貯蔵に係わる特性と要求事項

水素貯蔵への適用において具備すべきまたは望まれる特性として、次の点が挙げられる。

- 1) プラトー水素圧が利用条件に合う水素圧と温度に存在し、可逆的に吸蔵かつ放出できる有効水素吸蔵量が多い。
- 2) プラトー水素圧が平坦で、そのヒステリシスが小さい。
- 3) 水素化と脱水素化の反応熱が小さい。
- 4) 初期活性化が容易に進む。
- 5) 微粉化しにくい。
- 6) 水素化と脱水素化の反応速度が速い。

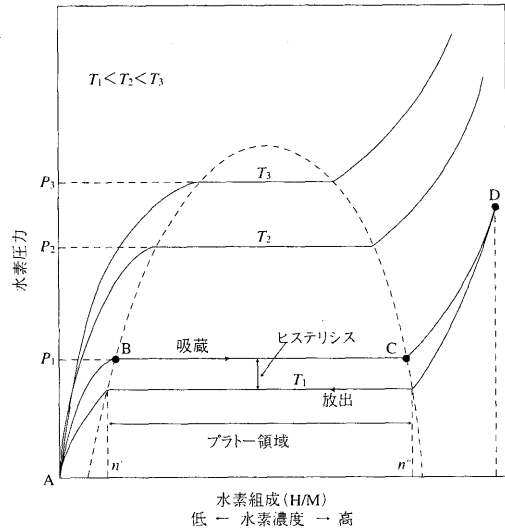


図1 金属-水素系の水素圧-組成-等温線図

- 7) 耐久性が良好で、不純物に被毒されにくい。
- 8) 合金が製造しやすく、取り扱いやすい。
- 9) 安価である。

a. 水素圧-組成-温度 (PCT) 特性

最初の三事項が前述したPCT特性に主に係わる。有効水素吸蔵量は、水素Hと金属Mの原子組成比H/Mで一般に1以下すなわち(1)式で $y \leq 0.5$ であり、水素解離平衡圧のプラトー領域が広いほど多くなる。そして、合金の重量が軽いほど、重量当たりの有効水素吸蔵量が増加する。後述するように、重量当たりの水素貯蔵量の少なさがこの方法の大きな欠点である。このため、軽量の元素からなり、広い水素圧プラトーを有する水素吸蔵合金の開発が切望されている。平坦な水素圧プラトーと小さなヒステリシスの要求については、低温で充填して高温で取り出すという水素圧の制御も可能であるため、極めて重要な事項とはならないが、水素吸蔵放出操作における水素量の増大と作動の容易さにつながるため、これらに特性に優れることが望ましい。プラトー水素圧の傾きとヒステリシスの抑制策として、構成成分の多元化やアニーリング処理が試みられているが、それらの効果の要因は必ずしも明確でなく、相互の抑制がトレードオフの関係になることもある。PCT特性の具体例として、水素貯蔵への典型合金といえるLaNi5とTiFeのPCT線図を図2と3に示す。LaNi5は平坦なプラトー水素圧を有するため、

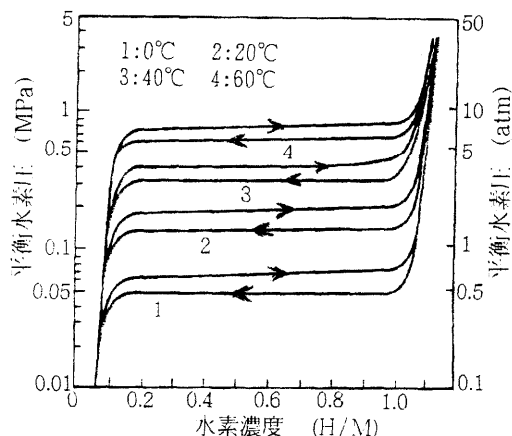


図2 LaNi₅-H系の水素圧-組成-等温線図

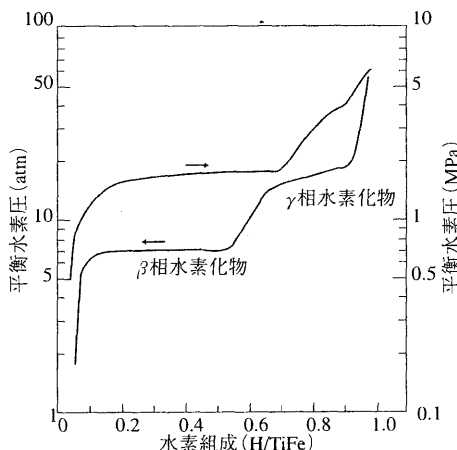


図3 TiFe-H系の水素圧-組成-等温線図(40°C)

ほぼ一定の水素圧での水素の吸放出が可能である。一方、TiFeの場合には、TiFeHからTiFeH₂の組成域で水素解離圧が大きく上昇し、ヒステリシスも大きいため、有効水素吸蔵量が水素圧と温度の操作条件に強く制約される。

水素の吸蔵と放出に伴う反応熱は、室温かつ0.1MPaの近傍で水素を放出する合金の場合、30kJ/mol-H₂前後すなわち水素燃焼熱の10%より少し大きい程度であるが、水素放出に250°C以上を要するMg系合金では60kJ/mol-H₂を越え、安定な水素化物を生成するすなわち高温で水素を放出する合金ほど大きな反応熱になるという法則性が存在する。水素化と脱水素化の円滑な進行、熱源の確保、水素の吸蔵と放出における反応熱の除去と供給の簡易化の点から、反応熱は小さいことが望ましい。

b. 表面形成状態

大気に曝された水素吸蔵合金の表面は、LaNi₅の表面が分解して生成したLa(OH)₃とLa₂O₃とNiで覆われているように、構成元素の酸化物と水酸化物と金属とに分相したり、不純物を吸着したりしている。そのため、水素の吸蔵と放出の初期に、通常より高水素圧または高温で水素化と脱水素化を繰り返し、表面の反応性を高めるとともに新鮮面を割れにより生じさせる必要がある。この初期活性化は、水素化触媒活性の高い成分の比率が少なくしかも安定な酸化物皮膜で覆われやすい合金の場合に特に進みにくく、この処理のために過剰な耐温・耐圧容器を使用している例も存在する。

活性化した合金粒子の場合、水素化と脱水素化の反応が秒単位で完了するほど速く進行し、これらの速度は反応熱の除去と供給に支配される伝熱律速と通常なる。しかし、合金の種類と使用状態によっては表面層での水素の解離や拡散に律速される。この反応速度の低下の多くは不活性な表面の形成に起因している。

以上のように、表面層は水素の吸着解離の反応場と合金バルク層の保護被膜としての役割を果たしており、その触媒活性と化学的安定性が、初期活性化、反応速度、不純物への耐性に影響を及ぼす。これらへの改善策として、水素化活性の高いまたは新鮮面を出させやすい成分による合金の多元化、あるいは複合金化や機械的または化学的 surface treatment など様々な方法が試みられている。

c. 微粉化

微粉化は水素化と脱水素化に伴う結晶格子の膨張と収縮に起因しており、不可避である。一般に、合金とその水素化物の体積差が大きいくほど著しく、成分の多元化により抑制される。ある程度の微粉化は、新鮮面を露出させるため、初期活性化と反応速度の促進には有用であるといえる。しかし、熱伝導性の低下、不純物による劣化の促進、容器への充填の難しさ、取り扱いの危険性などの問題を引き起こすため、抑止が望まれる。

最後の二点は、安全に係わる問題であり、十分な注意が必要で[6,7]、例えば、水素貯蔵容器に充填された水素吸蔵合金が微粉化の進行により容器の底部に密に貯まると、水素吸蔵過程で体積膨張に伴う圧力が容器壁に加わり、容器の変形や破損をもたらすことにもなる。した

表1 水素吸蔵合金の種類と特性

組成系	希土類系	Ti-Fe系	Ti-Mn系	V系	Mg系
代表組成	LaNi ₅	TiFe	Ti ₂ Mn ₃	V-Ti-Cr	Mg ₂ Ni
結晶構造 ¹⁾	CaCu ₅ 型	立方晶	Laves相	立方晶固溶体	Ca型
有効水素吸蔵量 ²⁾	1.0 ~ 1.3	1.0 ~ 1.7	1.2 ~ 1.7	1.8 ~ 3.0	3.0 ~ 3.2
作動温度 ³⁾ (°C)	0 ~ 100	0 ~ 50	0 ~ 100	0 ~ 80	250 ~ 350

- 1) 代表組成の合金の結晶構造である。それらの多元合金や水素化物の多くは、結晶構造を変える、あるいは多相組織を有する。
- 2) 合金に対する水素の比（重量パーセント）。
- 3) 0.1MPa ~ 1MPaの水素圧範囲で水素の吸蔵と放出が可能な温度範囲。

がって、合金の充填にはこの圧力を避けるための工夫を要する。また、水素吸蔵合金の微粉末は発火と粉塵爆発を起こす可能性を有する。特に、水素化状態の微粉末の場合、大気に曝すと、赤熱状態で水素の燃焼と合金の酸化が進行する。

d. 耐久性

水素吸蔵合金には、1万回以上の水素の吸蔵・放出が可能なものもあるが、そのサイクルの繰り返し回数あるいは水素との接触時間の増加とともに、水素吸蔵量が減少していく。この要因は、合金自体の金属組織構造の変化に起因する内的劣化と、水素中の不純物による表面状態の変化に基づく外的劣化に大別される。

内的劣化は、①結晶構造の不可逆的な歪みの発生と、②アモルファス化や水素化分解の進行により生じる。この劣化は、水素吸蔵温度の上昇により助長され、高温での熱処理により回復可能である。ほとんどの合金が水素化によりアモルファス化（水素誘起アモルファス化）さらには分解（不均化）する中で、水素吸蔵合金は安定に水素化する極めて特異的な存在であるということを踏まえると、内部劣化は必然の現象ともいえる。

外的劣化は、①反応速度の低下（妨害）、②反応の進行の停止（被毒）、③不純物成分と合金との化合物生成（化学反応）の現象に大別される。いずれも水素中の不純物の合金表面への吸着により生じ、水素貯蔵の場合、混入する水分や酸素による酸化の進行が水素吸蔵能の低下の主な原因になる。また、一酸化炭素と硫化物により激しく被毒されるため、これらは水素から完全に除去する必要がある。

(3) 水素貯蔵用水素吸蔵合金

水素貯蔵に用いられた代表的な水素吸蔵合金とそれらの特性を表1に示す。Mg系合金を除いて、概ね1MPa以下の水素圧、100°C以下の温度の条件で、水素化と脱水素化が進む。いずれの合金系でも、1cm³の合金に標準状態の水素が1200cm³程度まで吸蔵され、体積当たりの有効水素貯蔵量はほぼ同等である。これらの系の合金は実証試験装置あるいは実用装置への使用実績を有するが、代表組成の合金がそのまま利用された例は少なく、上述した要求事項を可能なかぎり満たすように、組成の多元化、さらには熱処理や表面処理を施して使用されている。

以下に、希土類系とTi系の水素吸蔵合金の一般的な特徴を概説する。V系とMg系の特徴については、軽量な水素貯蔵媒体の研究動向の項にて後述する。

a. 希土類系合金

金属水素化物を生成する数多くの希土類系二元合金が存在する中で、LaNi₅が水素貯蔵に最も適するPCT特性を示す。初期活性化が容易、水素の吸放出が温和な条件で円滑に進行、耐久性も比較的良好などの利点を有し、最も実用的な合金でもある。一般的には、LaNi₅のLaを安価なミッシュメタル（Mm；希土類元素の混合金属）で置き換え、Niの一部をAl、Mn、Coなどで置換したMmNi₅系多元合金が使用されている。結晶格子体積と水素解離平衡圧に相関がある等、構成元素成分の部分置換や各種の処理が各特性に及ぼす効果についても、豊富なデータあるいは経験則が得られている。希土類系合金の短所としては、重量当た

りの有効水素貯蔵量が 1.2%程度と少ないことが挙げられる。なお、この系の合金はニッケル水素電池の負極用に量産されており、その電池は電気自動車とハイブリッド自動車の動力源にも活用されている。

b. チタン系合金

立方晶の TiFe 系合金と $TiNi_2$ 、 $TiCr_2$ 、 Ti_2Mn_3 などのラーベス相系合金とに大別される。

TiFe 系合金は安価で重量当たりの水素吸蔵量が比較的大きい利点を有する。しかし、初期活性化が進行しにくい、二段からなる水素圧プラトーを示す、ヒステリシスが大きいという欠点を有し、これらの改善が大きな課題となっている。

ラーベス相二元合金の中では、 Ti_2Mn_3 が水素貯蔵に最も適する PCT 特性を示す。 Ti_2Mn_3 の主な欠点としては、ヒステリシスが大きいことが挙げられる。組成式が AB_2 型で示されるこの系は、Mn サイトが Ti で部分的に占有されるため Ti_2Mn_3 の組成となるように、固溶範囲が広く、幅広い組成からなる多彩な部分置換合金の調製を可能とする。この特徴を活用し、既存合金の特性改善と新規合金の開発が進められた。それらの多くは、Ti、Zr、Ni、Mn、Cr、V などの多種の元素と複数の相からなり、複雑な金属組織を有する。

3. 水素貯蔵技術としての特徴

水素貯蔵システムとして、次のような利点が挙げられる。参考のため、高压水素ガスと液体水素による方法との比較を図 4 に示す。また、重量当たりと体積当たりの水素充填密度（有効水素吸蔵量）の比較を図 5 に示す。

- 1) 体積当たりの水素貯蔵量が水素ガスに比べて大きい。
- 2) 重量当たりの水素貯蔵量が鋼鉄製の高压ガス容器に比べて多くなる。
- 3) 主に熱で操作でき、所要エネルギーも少ない。
- 4) 水素放出圧の制御が温度の制御により可能である。
- 5) 高压や断熱等の特別な仕様が要求される容器を必要とせず、室温・常圧近傍の穏和な条件で使用できる。
- 6) 安全性が高い。

7) 液体水素で問題となる長期間貯蔵が可能である。

8) 純度の高い水素が放出される。

コンパクトさが大きな利点である。 $1Nm^3$ の水素が 1L 以下に収縮した金属水素化物の形態で吸蔵され、200atm (20MPa) の圧縮水素の約 5 倍、液体水素をも上回る体積密度となる。粉粒状で充填するため合金の高が増える、熱交換器が組み込まれる等により、貯蔵システムとしての有効水素充填密度は大きく減少するが、それでも液体水素に匹敵する容器サイズで水素を貯蔵できる。後述する多くの装置は、容器で 200~500 Nm^3-H_2/m^3 、システムとしても 200 Nm^3-H_2/m^3 程度の水素体積密度を有しており、高压水素ガス貯蔵に比べて 50%以上縮小されている。

水素の圧縮と液化に多量の電力を必要とするのに対し、この方法は原理的に熱のみで水素を吸蔵かつ放出できる。その反応熱も希土類系合金等では $30kJ/mol-H_2$ 前後であり、水素の燃焼熱（高発熱量： $-286kJ/mol-H_2$ ）の約 1/10 と小さい。熱源に温排水や大気を活用すれば、所要エネルギーを大きく削減できる。この特徴は特に水素をエネルギー媒体として利用する際に大きな利点となる。

この操作に関しては、プラトー水素圧と温度には (2) 式の関係があり (図 1~3)、水素放出に必要な熱源温度を変えることにより水素放出圧を制御できる。また、水素を低压で吸蔵させ、高压で放出させる昇圧操作も可能である。その圧力比は 25℃と 80℃の温度差に対して 5~8 の値である。この特徴は水素吸蔵合金の応用の原点ともいえ、 $LaNi_5$ の応用も水素昇圧機から始まった。

圧縮水素や液体水素に比べて穏和な条件で操作できるため、取り扱い方法や安全対策が軽減できる。これもこの方法の大きな利点である。安全性に関しては、水素吸蔵合金微粉末が発火と粉塵爆発を起こしやすいため、その取り扱いに注意を要することを既に述べた。しかし、容器に充填した状態では、極めて安全である。事故や火災で安全弁が作動した際にも、水素放出が吸熱で進み、合金層が冷却されるため、急激には水素が漏洩しない。すなわち、最も安全な水素貯蔵法といえよう。

一方、主な短所としては、

- 1) 反応熱の除去と供給を行う必要がある。
- 2) 実用的な水素吸蔵合金が重い、装置としても重くなる。
- 3) 現状の水素吸蔵合金が比較的高価であり、容器も

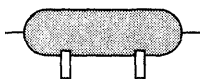
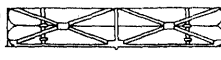
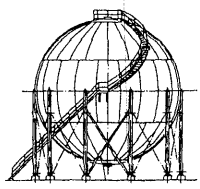

			
占有空間 5m ³	占有空間 15m ³	占有空間 120m ³	占有空間 5m ³
水素吸蔵合金 圧力10atm未満 水素放出熱量:1340MJ ¹⁾ (370kWh _{TH})	スライド・ローダ 100Nm ³ ×10本(200atm) 圧縮動力量:147kWh ²⁾	球形タンク 圧力10atm 圧縮動力量:64kWh ³⁾	液化水素タンク -253°C 液化動力量:1000kWh ⁴⁾

図4 水素貯蔵法の比較 (水素貯蔵量: 1,000Nm³)

- 1) 水素化反応熱(30kJ/mol-H₂)で算出。水素充填時に除去、水素放出時に供給。
- 2) 1atmから200atmへの等温昇圧に必要な動力量。実操作では、この値の1.5倍から3倍の電力が必要。
- 3) 1atmから10atmへの等温昇圧に必要な動力量。実操作では、この値の1.5倍から3倍の電力が必要。
- 4) 液化に必要な動力量。液化効率: 0.31。

的に普及しないのは、こうした水素重量密度、利便性、経済性の欠如に帰結する。

4. 水素貯蔵装置の開発状況

水素吸蔵合金が発見された直後の1970年前半に、水素貯蔵装置や水素自動車用燃料タンクの開発が米国と欧州で開始された。それ以来約20年間、穏やかな条件でコンパクトかつ安全に水素を貯蔵・輸送できる手段として注目を浴び、合金と装置の両面から研究開発が活発かつ多彩に展開された。商品化もされが、普及するには到っていない。しかし、合金開発を主体とする研究あるいは実証試験装置の試作が地道に続けられ、技術は着実に進歩している。

(1) 定置式水素貯蔵装置

水素貯蔵への応用は米国のBrookhaven国立研究所を中心とするTiFe系合金を用いた装置開発に端を発する。それ以降、米国では、1970年代に、幾つかの実証装置の試作と運転試験が行われた。この揺籃期に、345Nm³容量の大型設備が試作され、商品化も始まっている。我が国と欧州でも、1980年前後から実証試験装置の試作が始まり、2,000Nm³容量の大規模装置もドイツで製作された。その間に、水素の回収や精製あるいは昇圧を兼ねた水素貯蔵装置も開発されている。それらの数は、筆者の知る限りでも、20を越える。合金の種類としては、初期

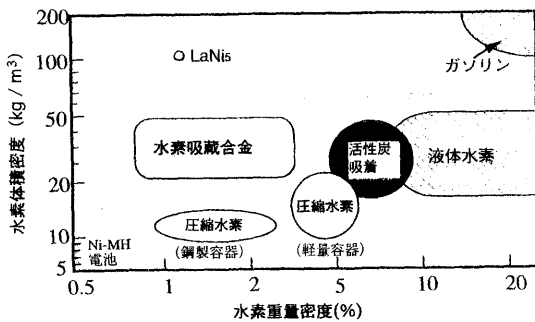


図5 水素充填密度の比較 (容器込み)
ガソリンとニッケル-水素(Ni-MH)電池はエネルギー密度で換算

熱交換器を兼ねた複雑な構造となるため、設備費が高くなる。

が挙げられる。

熱で水素を吸蔵・放出できることは、所要エネルギーの点では長所になるが、利便性の点では短所になる。つまり、水素の充填時と放出時に反応熱を除去または供給しなければならず、利便性が圧縮水素ガスに比べて劣る。また、熱交換器を具備した複雑な構造の容器の製作と熱媒供給用の付帯設備の設置を必要とし、水素充填密度の低下と経済性の悪化をももたらす。後の二点は、水素吸蔵合金が重くて高価であることに主による。この水素貯蔵法が上述のような利点を有するにもかかわらず実用

の装置にはTiFeが用いられたが、ほとんどの装置にMmNi₅またはTi₂Mn₃を基本とする多元化合物が使用されている。それらの作動温度は100°C以下であり、温水により水素放出が行われる。また、作動水素圧は数MPa以下である。これは、初期活性化に高い水素圧が必要であることと、水素解離平衡圧のプラトーが平坦でないことによる。それらの中には実用的に利用された装置もあるが、長期運転性能結果はほとんど公表されていない。

この技術は、1980年代の後半から低迷していたが、近年、燃料電池自動車の開発が急速に進展する中で、転換期を迎えつつある。我が国のニューサンシャイン計画における水素利用国際クリーンエネルギー技術開発プロジェクト (WE-NET: World Energy Network) では、天然ガス改質型と水電解型の水素供給ステーションが開発中にあり、それらの水素貯蔵にこの方法が採用された[8]。希土類系とチタン系の水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵装置が製作され、自動車用の水素燃料供給設備として利用される予定である。水素吸蔵合金の利点と蓄積された知見や経験の活用が期待されている。

(2) 水素輸送装置 (シリンダーとカードル)

高圧ガスボンベやカードルに代わる水素輸送容器として、実用化を目的に開発され、商品化もされた。それらの多くは小型のボンベであるが、150Nm³容量のコンテナも開発されている(図6)。合金の種類は定置式の場合とほぼ同じであり、アルミまたは鋼鉄製の容器で作製され、外部加熱と大気による熱交換が一般に採用されている。高純度の水素をコンパクトかつ安全に供給でき、重量と経済性に難点があり、普及するには到っていない。

(3) 小型水素発生器 (特殊用途)

実験室や携帯機器への利用のために、小型水素ボンベや可搬式水素カセット、卓上水素発生器として開発され、商品も発売されている。小型であるため、熱交換を大気で行う方式が多いが、電熱の方式もある。これらの中で、超小型の水素ボンベが可燃ガス検知器に広く利用されている。コンパクト、安全、高水素純度の利点が発揮されており、商品としての唯一の成功例であろう。

(4) 自動車用水素燃料タンク

乗用車、小型バス、トラクター、フォークリフトなど、水素吸蔵合金を燃料タンクに用いた水素自動車が多彩

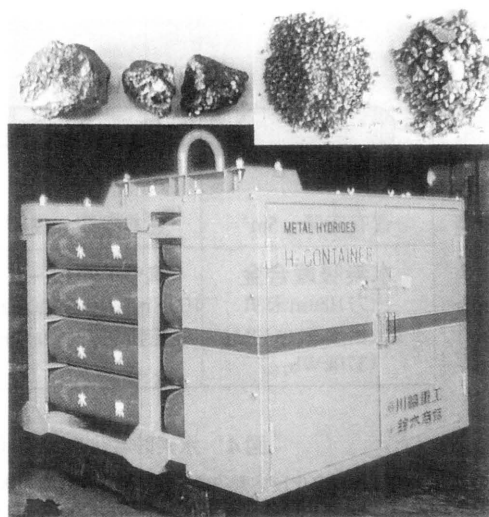


図6 水素輸送用コンテナ (川崎重工業、鈴木商館)
水素貯蔵量: 150Nm³

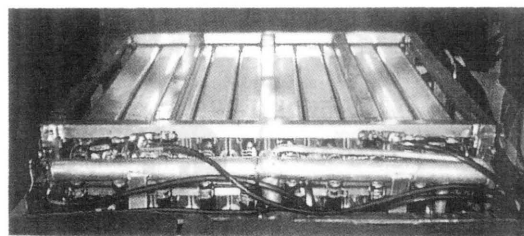


図7 水素自動車用燃料タンク (マツダ株)
水素貯蔵量: 40Nm³

に開発されている。それらの中には、燃料電池で駆動させるものもある。他の水素貯蔵装置と同様に、それらにはMmNi₅またはTi₂Mn₃、TiFeの多元化合物が使用されている。1,000kgを越える合金を搭載したバスもあるが、多くは200~500kgの合金が使用され、30~100Nm³容量の水素充填量である。最近に公道での走行試験が行われたマツダ(株)の水素ロータリーエンジン自動車の水素燃料タンクを図7に示す。容器はチューブとフィン構造のアルミ合金押し出し加工製で、チューブに熱媒体、フィン間に合金が充填されている。試作車には、この単容器(7×11×71cm:20kg)が20本組み込まれ、総重量が400kg、水素充填量が40Nm³容量、実用走行条件下での航続距離が約100kmであると公表されている。

軽量化がこの用途における最大の課題である。燃料

表2 水素 5kg (ガソリン 19L) の貯蔵性比較

燃 料	中 身 燃 料		容 器	容器込み	容器体積 ⁶⁾
	重量 (kg)	体積 (L)	重量 (kg)	合計 (kg)	体積 (L)
ガ ソ リ ン	1 4	1 9	4	1 8	2 1
メ タ ノ ール	3 0	3 8	6	3 6	4 2
圧縮水素(鋼製) ¹⁾	5	3 0 0	4 5 0	4 5 5	3 6 0
圧縮水素(軽量) ²⁾	5	2 2 5	7 0	7 5	2 7 0
液 体 水 素 ³⁾	5	7 1	3 5	4 0	1 5 0
MH (1 重量%) ⁴⁾	5		6 0 0	6 0 5	1 2 5
MH (3 重量%) ⁵⁾	5		1 9 7	2 0 2	1 5 0

注) MHは水素吸蔵合金を示す。

- 1) 2 0 0 atm、1.1 重量%。 2) 3 5 0 atm (天然ガス用)。
 3) 二重真空断熱、1 2.5 重量%。 4) 合金：5 0 0 kg、容器：1 0 0 kg。
 5) 合金：1 6 7 kg、容器：3 0 kg (将来技術)。 6) 推定値。

タンクとしての重量と体積の推定値を表2に示す。1ガロンのガソリンで80マイルの走行が可能な超低燃費車(34km/L)を念頭において試算しており、これが達成されると5kg(56Nm³)の水素で600km以上の走行が可能になる。ガソリンとメタノールと比較して、この方法が重量的にも体積的にも大きく劣る。また、圧縮水素ガスと液体水素と比較して、体積的には優れるが、重量的には劣る。現状の実用的水素吸蔵合金の有効水素吸蔵量は1~1.7重量%であり、この用途には重過ぎるといえる。但し、どの方法が最適であるかは、改質器の搭載をも含め、所要エネルギー、安全性、経済性等を考慮して総合的に判断しなければならない。現状では、各方法に実用上の大きな問題が存在する。

これまでに試作された水素燃料タンクは水素充填に30分以上の時間を必要とする。この時間短縮も実用上の大きな課題である。水素充填速度を速めるためには、熱伝導速度を高める必要があるが、これは重量と体積をさらに増すことにもなり、合金の充填法と熱交換法のさらなる改良が求められる。

5. 軽量な水素貯蔵媒体の研究動向

この技術の進展、特に水素燃料タンクと水素輸送への適用には、軽量化が不可欠であるため、重量当たりの有効水素吸蔵量が多い水素吸蔵合金の研究開発が

活発化し始めている。例えば、我が国のWE-NETプロジェクトでは、3重量%以上の有効水素吸蔵量、100℃以下の水素放出温度、国際エネルギー機関(IEA)の国際共同研究では、5.5重量%以上の有効水素吸蔵量、100℃以下の水素放出温度の開発目標を掲げ、新規な水素吸蔵合金の探索が進められている[9]。そして、これらのプロジェクトには、炭素材料も含まれている。このように、水素吸蔵合金のみならず他の媒体をも対象に、軽量な水素貯蔵技術が我が国と欧米の産学官の研究開発機関で探求されている状況にある[2,9,10]。

(1) 軽量な水素吸蔵合金

a. バナジウム系合金

バナジウムは、極めて安定な1水素化物VHを生成し、2水素化物VH₂との共存域でプラトー水素圧が常温で0.1MPa程度になるという水素化特性を示す。VH₂の水素重量密度は3.9%で、VHとVH₂間の有効水素貯蔵量も2%と大きい。また、原子量が同程度のTi、Cr、Mnと立方晶相固溶体合金を生成する。これらの特性を利用し、2重量%以上の水素密度を有する合金が我が国で開発されている。過去に、ラーベス相のTiCr₂の特性改善にVによる置換が試みられ、水素吸蔵量の大きい合金が見いだされていたが[11]、近年、立方晶相合金の視点からの研究により、2重量%以上の水素の放出が可能なTi-V-Cr系合金が開発された[12]。また、水素放出量がさ

らに大きいTi-V-MnCr系とTi-V-Mn-Cr系の合金が開発されている[13,14]。最近では、研究がさらに進み、水素吸蔵量は2.5重量%をも越えるようになってきている[15]。これらの合金は、Tiの組成比が大きいためTi-V系合金とも呼ばれているが、有効水素吸蔵量が多い常温作動型の新規合金を見いだせる可能性が高く、研究の動向が注目される。その主要課題としては、1水素化物の水素解離平衡圧を上昇させ、水素圧プラトーの幅を広げることが挙げられる。

この利点の反面、V系合金は、V中の酸素や炭素の濃度が高まると水素吸蔵量が大きく減少し、また、高純度のVが極めて高価であり、実用面での問題を有する。

b. マグネシウム系合金

Mg系合金は水素化と脱水素化でMgH₂を生成して不均化する性質が強く、水素吸蔵合金と呼べるのはMg₂Niのみといえる。Mg₂NiはMg₂NiH₄を生成し、3.6重量%の水素を吸蔵するが、0.1MPaでの水素解離平衡圧に達する温度が255°Cと高い。水素放出温度を低下させるため、古くは第三成分の添加、最近では機械的な方法による結晶構造の調節などが試みられたが、効果的な結果は得られていない。また、Mg₂NiとNiの混合物のメカニカルグラインディングにより、Mg-Ni系合金のナノ微細構造を制御して、その構造と水素化特性の関連を追及する研究も行われている[16]。ところで、Mg₂Ni水素化物は、Mg⁺イオンと[NiH₄]⁴⁻錯イオンで結びついた構造からなっている[17]。また、0.1MPaの水素圧におけるMgの水素解離温度は280°Cであり、すなわちMg₂Niより25°C高いのみで、合金化による水素解離平衡圧の上昇度は他の水素吸蔵合金に比べて極めて小さい。他の系の水素吸蔵合金とは異なり、水素原子と金属原子が強く結合しているため、単純な成分元素の多元化で水素解離圧を低下させることは本質的に困難であると推察される。

なお、組織の改質や軽量化を目的に、非晶質化あるいはMg₂Ni-Mg系のような複合化などの研究が数多く行われている。PCT特性は改善されていないが、初期活性化と速度特性は向上し、室温でも水素化が進むようになっている。

c. 希土類-マグネシウム系合金

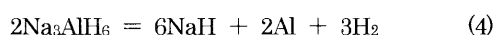
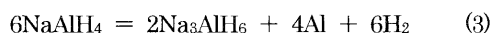
希土類金属LnとMgの2元合金LnMg₂は、LnMg₂H₇を生成し、水素Hと金属Mの原子比H/Mで2以上、重量

比で約3.5%というラーベス相合金としては異常に大きな水素吸蔵量を有する[18]。しかし、脱水素化の過程でLnH_xとMgH_yに分解するため、水素の吸蔵と放出が可逆的には進まない。筆者らは、この合金の異常さに注目し、反応焼結法により3元合金とする方法で水素化安定性を高める検討を行った。その結果、水素化と脱水素化が可逆的に進行する新しい合金を見出した。その合金は、LaMg₂Cu₂の組成からなり、約2.4重量%の水素吸蔵量を有し、170°Cで約1重量%の有効水素吸蔵量であるPCT特性を示す[19]。合金の調製が難しい、結晶構造が未確定、水素放出温度が高い、有効水素吸蔵量も少ない等、未解決課題が多く存在するが、新規な系統の水素吸蔵合金が出現する可能性が高い。

(2) Na系水素化物

a. Na-Al系水素化物

Bogdanovicらは、NaAlH₄にエーテル中でβ塩化チタンをドーピングすることにより、水素化と脱水素化の可逆性が向上し、



の2段の反応が可逆的に進むことを見だし、200°C前後でPCT特性を測定した[20]。この反応は5.5重量%の水素貯蔵密度に相当する。また、Na₃AlH₆のNaの一つをLiで置き換えてNa₂LiAlH₄とすることにより、水素解離平衡圧が低下することも報告している。彼らの得たPCT特性によれば、反応(3)と反応(4)は0.1MPaの水素圧においてそれぞれ40°Cと110°C近辺で化学平衡に達すると推定される[21]。両反応が可逆的かつ円滑に進めば、水素貯蔵の軽量化が大きく前進する。

彼らの最初の報告では、反応が必ずしも円滑には進まなかったようであるが[20]、引き続き、Jensenらが反応速度の向上を試みている[22]。水素吸蔵合金の場合とは逆で、水素化が進みにくく、200°C、12 MPaの高温かつ高水素圧下で水素化物に戻るようである。

Ti成分の触媒作用の機構はまだ明らかでなく、水素化と脱水素化の円滑な進行も不十分ではあるが、可逆的でないといまなされていた反応系であり、軽量な水素化物を水素貯蔵媒体に利用する新たな道が拓かれたといえる。

b. Na系水素化物の加水分解

NaHとNaBH₄は加水分解により水素を発生する。こ

これらの加水分解は、反応物に対する重量当たりの水素発生量がそれぞれ化学両論比で4.7%と7.2%と大きいことから、最近、燃料自動車用の水素貯蔵媒体としての利用が提案され、その可能性に強い関心が寄せられている。しかし、安定なNaOHや NaH_2BO_3 が生成するため、これらの生成物から元のNaHと NaBH_4 に再生するために多量の熱と仕事が必要であり、化学熱力学の検討の段階で、不適と判断される[9]。例えば、NaOHからNaHへの再生には、NaOHの熔融塩電解をしなければならず、その理論分解電圧は水電解の約2倍と大きい。また、 NaBH_4 はNaHを用いて製造されている。さらに、メタン等の炭化水素を用いた場合でも、発生する CO_2 がNaOHと反応し、極めて安定な Na_2CO_3 が副生すると予測される。

(3) その他の水素貯蔵媒体

a. 炭素系材料

水素を表面積の大きい活性炭等に高水素圧かつ低温で吸着させる方法が長年検討されている。水素貯蔵量は、水素吸着量と高圧の未吸着水素ガス量の合計であり、水素圧の上昇と温度の低下とともに増大する。0.5MPaの水素圧、液体窒素温度(77K)の条件で、水素貯蔵量が重量比と体積比でそれぞれ約10%と $350\text{Nm}^3\text{-H}_2/\text{m}^3$ になるとの実験結果も報告されているが[23]、活性炭吸着法は実験室段階の検討に留まっているようである。

炭素系新物質の水素貯蔵への可能性として、フラーレンが検討された。最近、カーボンナノチューブで約10重量%、カーボンナノファイバーでは40重量%程度の水素が室温で吸蔵できると報告され[24,25]、これらの新物質に大きな関心が集まっている[9,26]。しかし、他の研究者では再現できない、機構もまだ解明されていないなど、不明な点が多い。可能性が潜在する物質であるみなされる。

b. 化学反応媒体

水素との比較的 reversible 化学反応を利用し、水素含有化合物の形態で貯蔵・輸送する方法である[3]。検討された媒体として、アンモニア、メタノール、メチルシクロヘキサン、スポンジ鉄などがある。メチルシクロヘキサンを燃料タンクに充填した自動車が1980年代にスイスで試作されており、メタノールについては、燃料電池自動車に搭載する燃料の有力な候補になっている。これらの

反応媒体は、重量当たりの水素への転換率が大きいという特徴がある。しかし、水素化が低温において発熱で進行し、脱水素化が高温において吸熱で進むため、高いエネルギー効率で水素を貯蔵することは難しい。また、化学反応操作を必要とするため、利便性も良くない。

c. マイクロバルーンとゼオライト

直径1mm以下の微小な多孔質ガラスバルーンあるいはゼオライトに水素を高圧で圧入する方法である[3]。純度の悪い水素を使用できる、大気中にも放置できる、安価な材料を使用できる等の利点を有する。その反面、高温・高水素圧の操作を必要とする、水素放出速度が遅いなどの問題が存在する。これらの圧入法は研究結果が希に報告される程度である。

6. おわりに

水素吸蔵合金を用いる水素貯蔵について、その核となる水素吸蔵合金を主体に他の水素貯蔵媒体をも含めて、私見を交えながら概説した。水素貯蔵法として、他に勝る長所を多く有し、多大な研究開発努力が払われたにもかかわらず、実用化例は極めて少ない。その主因は重たさと高価の短所に帰する。長所が活用できる用途の開拓により実績を積み重ね、軽量かつ安価な水素吸蔵合金の開発により多彩な分野への適用が進むことを切望する。

参考文献

1. G.Sandrock, S.Suda, L.Schlapbach ; "Hydrogen in Intermetallic Compounds II", L.Schlapbach ed., Springer-Verlag, p.197 (1992).
2. 太田時男監修, "水素エネルギー最先端技術", N T S (1995).
3. 田村英雄監修, "水素吸蔵合金 —基礎から最先端技術まで—", N T S (1998).
4. 大角泰章著, "水素吸蔵合金 —その物性と応用—", アグネ技術センター (1999).
5. アドレス ; <http://hydparc.ca.sandia.gov> (US DOE による Metal Hydride Database である。)
6. 堀口貞茲, 岩坂雅二, 浦野洋吉, 橋口幸雄 ; 高圧ガス, 17, 297-304 (1980).
7. 堀口貞茲 ; "水素吸蔵合金の安全性", MH利用開発研究会 水素貯蔵分科会資料 (2000年9月).

8. “水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術、タスク7、水素供給ステーションの開発”、平成11年度成果報告書、新エネルギー・産業技術総合開発機構、(財)エンジニアリング振興協会。
9. “水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術、タスク11、水素分散輸送貯蔵用水素吸蔵合金”、平成11年度成果報告書、新エネルギー・産業技術総合開発機構、(財)大阪化学技術センター。
10. 上原 斎; “未来型ゾーヒクルズを展望する” 講演要旨集、p.1-10、大阪工業技術研究所、(財)大阪化学技術センター (1999)。
11. 大角泰章、ソーダと塩素、1983年5号、p.34。
12. T.Kabutomori, H.Takeda, Y.Wakisaka, K.Ohnishi; *J. Alloys Comp.*, 231, 528 (1995)。
13. E.Akiba, H.Iba, *Intermetallics*, 6 (6), 461 (1998)。
14. 射場英紀、秋葉悦夫; 公開特許公報、9-31585 (1997)。
15. K.Kuriwa, T.Tamura, T.Amemiya, T.Fuda, A.Kamegawa, H.Takamura, M.Okada; *J. Alloys Comp.*, 293-295, 433-436 (1995)。
16. 折茂慎一、藤井博信; までりあ, 36, 117 (1997)。
17. D.Noreus, K.Jansson, M.Nygren; *Zeit. Phys. Chem. Neue Folge*, 146, 191 (1985)。
18. F.Gingel, K.Yvon, T.Vogt, A.Hewat; *J. Alloys Comp.*, 253-254, 313 (1997)。
19. K.Kadir, H.Tanaka, T.Sakai, I.Uehara; *J. Alloys Comp.*, 289, 66-70 (1999)。
20. B.Bogdanovic, M.Schwickardi; *J. Alloys Comp.*, 253-254, 1 (1997)。
21. B.Bogdanovic, R.A.Brand, A.Marjanovic, M.Schwickardi, J.Tolle; *J. Alloys Comp.*, 302, 36-58 (2000)。
22. C.M.Jensen, R.Zidan, N.Mathan, A.Hee, C.Hagen; *Int. J. Hydrogen Energy*, 24, 461-465 (1999)。
23. R.Chahine, T.K.Bose; *Int. J. Hydrogen Energy*, 19, 161 (1994)。
24. A.C.Dillon, K.M.Jones, T.A.Bekkedahl, H.Kiang, D.S.Bethune, M.J.Heben; *Nature*, 386, 377-379 (1997)。
25. A.Chambers, C.Park, R.T.K.Baker, N.M.Rodriguez; *J. Phys. Chem. B*, 102, 4253-4256 (1998)。
26. 曾根田 靖; 水素エネルギーシステム、24 (2), 26-30 (1999)。