

水素吸蔵合金の現状と展開

秋葉悦男

産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門
305-8565 茨城県つくば市東1-1-1、つくば中央第5

Hydrogen Absorbing Alloys

Etsuo AKIBA

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
Tsukuba Central 5, 1-1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565 Japan

On board hydrogen storage is still under discussion because a suitable method has not been found. Major methods for on board application are introduced. Especially, hydrogen absorbing alloys attract attention because of large volume capacity. A technical development, a hybrid tank of compressed gas and hydrogen absorbing alloys, seems to be an ideal target in a short-medium term. Novel materials should be developed as a long term target.

Key word

Hydrogen absorbing alloys, enthalpy change of hydride formation, hybrid tank,

1. はじめに

水素を固体に吸蔵あるいは吸着させて水素を貯蔵輸送する方法は、単位体積当たりの水素貯蔵密度が高い点において特徴がある。水素貯蔵材料として有効に利用できる可能性がある物質（固体）と水素の結合には、大別してイオン性結合、侵入型結合、共有結合および吸着がある。しかし、金属と水素の間のイオン性結合は一般に強く、それを室温で分解することは困難であるため、室温で作動する水素貯蔵材料には有効ではない。そのため、イオン結合以外の上記の結合様式をもつ各種の水素貯蔵材料についての研究が進められている。ここでは、それらの内、侵入型結合をもつ合金系の水素貯蔵材料（水素吸蔵合金）について紹介することとする。侵入型の水素化物を室温付近で形成する金属はV以外に

はなく、必然的に金属系の水素貯蔵材料は複数の金属からなる合金にならざるを得ない。

合金系水素貯蔵材料、すなわち水素吸蔵合金の研究開発は1967年にReillyらによってMg₂Cuが水素

表1 水素吸蔵合金の開発の歴史

年代	合金名	開発者	水素貯蔵量	備考
1967	Mg ₂ Cu	ブルックヘブン国立研 (米国)		不均化反応
1968	Mg ₂ Ni	ブルックヘブン国立研 (米国)	3.6 mass%	
1970	LaNi ₅	Philips (オランダ)	1.4 mass%	
1974	TiFe	ブルックヘブン国立研 (米国)	1.9 mass%	
1977	TiMn _{1.5}	松下電器産業	1.9 mass%	
1994	Ti-V-Mn	トヨタ自動車、産総研	2.1 mass%	
1995	Ti-Cr-Mo	日本製鋼所	1.8 mass%	
1996	Ti-V-Cr	トヨタ自動車、産総研	2.4 mass%	
2000	(Mg,Ca)Ni ₂	日本重化学、住友金属	1.8 mass%	
2000	(La,Mg)Ni _x	東芝、三洋電機	1.5 mass%	電池用合金

を大量に貯蔵することが発表されたことによって始まったと言えよう¹⁾。その後、1970年に Philips 社より LaNi₅ が室温で水素を可逆的に吸蔵放出することが報告されて²⁾、室温作動の水素吸蔵合金の研究開発が始められた。表1には、これら黎明期を含む、代表的な水素吸蔵合金の発表の時期と発明者を示した。我が国の新規金属系材料開発への貢献度がいかに高いかを見て取ることができる。

2. 合金系材料の特徴

水素吸蔵合金は室温付近で水素を大量（金属原子当たり 1~2 原子）に速やかにかつ可逆的に吸蔵放出する材料である。水素吸蔵合金は工業製品として、Ni 水素電池の電極（負極）材料として 1990 年から実用化されている^{3,4)}。また、水素吸蔵合金はその体積当たりの水素貯蔵エネルギー密度が高いことを活用した水素エネルギーの貯蔵輸送の媒体としての利用に対しても期待が大きい。表2には、水素媒体中の水素体積密度および重量密度を示した。この表からも分かるように水素吸蔵合金は液体水素をも凌

表2 様々な水素媒体中の水素密度

	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 (20K)	35	100
水素吸蔵合金 LaNi ₅ H ₆	52	1.4

表3 水素吸蔵合金の水素吸蔵量、水素放出圧力

合金	最大水素吸蔵量		利用可能水素吸蔵量		放出圧力 Mpa (K)
	H/M	質量%	H/M	質量%	
LaNi ₅	1.0	1.4	0.8	1.1	0.37 (313)
Mg ₂ Ni	1.33	3.6	1.1	3.1	1.15 (633)
Ti _{1.2} Mn _{1.8}	1.0	1.9	0.7	1.3	0.7 (293)
Ti-Mn-V (BCC相)	1.5	2.9	1.1	2.1	0.15 (373)

ぐ体積密度の観点から、搭載する場所とスペースに制約のある燃料電池自動車の水素車搭載用タンクとして期待されている。今までに知られている代表的な合金の水素吸蔵量と水素の放出圧力(解離圧力)を表3に示した。重量密度に関しては、新エネルギー・産業技術総合開発機構の「水素安全利用等基盤技術開発」の目標値 2007年に 5.5 質量%を 423 K 以下で達成と比較すると、現状ではその半分程度の吸蔵量が達成されている。

3. 水素化物生成のエンタルピー変化（水素化物の生成熱）

水素吸蔵合金と水素との反応は (1) 式で表される。 Q は反応熱である。水素と反応する時（水素吸蔵時）に反応熱を発生し、水素化物が分解する時（水素放出時）には外部からの反応熱の供給を必要とするので、周囲から熱を奪う。言い換えると、水素を発生させるためには周囲から水素吸蔵合金に対して熱を供給しなければならない。また、水素を吸蔵させるときに発生する反応熱を効果的に除去する必要も生ずる。自動車へ搭載する場合は、水素の充填を短時間で済ませる必要から、何らかの方法による反応熱の除去が必須となる。



水素化反応の自由エネルギー変化 ΔG° は以下の二つの式で表すことができる。

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3)$$

ここで、 ΔH° は水素化物生成のエンタルピー変化、 ΔS° は水素化物生成のエントロピー変化、 T は絶対温度、 R は気体定数、 K は反応の平衡定数である。また、(1)式の反応では固体の活量は 1 とおけるので、(4)式で表すことができる。

$$K = 1 / P(H_2) \quad (4)$$

(2)、(3)、(4)式から、以下の関係を得ることができる。

$$\ln P(\text{H}_2) = \Delta H^\circ / RT - \Delta S^\circ / R \quad (5)$$

(1) 式で示されるガス状の水素が固体に取り込まれ固体の水素化物を形成する反応では、水素化物生成のエントロピー変化は気体の水素が持つエネルギーの消失として見なすことができる。室温、1 気圧における水素ガスのエントロピーは 131 J / (mol・deg) であるが、 ΔS° は気体の水素のエントロピーが失われたことに対応と考えて良い。従って、(5) 式右辺の第 2 項目は定数と置くことができ、以下のよう表すことができる。

$$\ln P(\text{H}_2) = \Delta H^\circ / RT + C \quad (6)$$

この式は、平衡圧力 ($\ln P(\text{H}_2)$) と水素化物の生成エンタルピー変化 ΔH° は直線関係にあることを示している。また、 ΔS° に例えば水素ガスの持つエンタルピーを代入することで、ある温度での水素平衡圧力から ΔH° を計算することが可能である。また、この関係は、全ての水素貯蔵材料において成立することに注目されたい。

表 4 には、 ΔS° を 131 J / (mol・deg) と仮定した場合の 1 気圧の平衡圧力を示す温度を示した。現在主流となっている固体高分子型燃料電池 (PEFC) の出力温度である 80°C 程度の温度で水素を放出するためには、水素化物生成のエンタルピー変化が -40 kJ/mol H₂ より大きい (負で絶対値が小さい) 値をとることが必要であることが明らかである。また、寒冷な気候でも水素を十分に発生させるためには水素化物生成のエンタルピー変化が -20 ~ -30 kJ / mol H₂ の範囲にあることが望ましい。また、このように生成エンタルピー変化が小さいと水素を充填する際に

表 4 水素貯蔵材料の水素化物生成エンタルピー変化と平衡圧力

放出圧力 $P(\text{H}_2) = 0.1\text{MPa}$	$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1} \text{H}_2$
473 K (200 °C)	- 62
300 K (27 °C)	- 39
243K (- 30 °C)	- 32

$\Delta S^\circ = 131 \text{ J / (mol} \cdot \text{deg)}$

発生する熱量が小さいので、熱交換器の構造が簡便になり供給する冷媒の量や温度の条件が緩和されることが期待できる。

このように、燃料電池自動車への水素搭載に適した ΔH° の範囲があり、その達成を目指した研究が続けられている。現時点では、水素貯蔵材料の中でも合金系の材料のみが上記の範囲のエンタルピー変化を実現している。

図 1 には、水素平衡圧力を求めるために一般的に使われる水素圧力組成等温線図 (pc 図) を示した。平衡圧力が水素吸蔵量の広い範囲で一定なのは、水素吸蔵合金の場合は Gibbs の相律によって、水素と既に反応した水素化物と未だ反応していない合金の 2 相が共に存在 (2 相共存) する領域では、自由度が 1 (温度) となって圧力が変化しないからである。またこの図は水素吸蔵量、複数の水素化物相の存在などが一目で分かる図で、水素吸蔵合金を評価するために必須のものである。

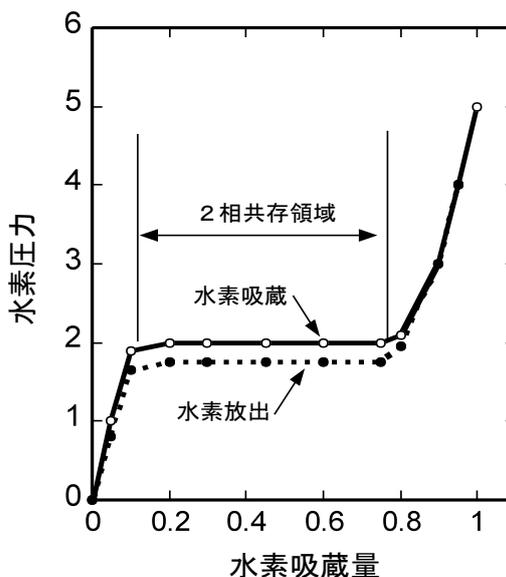


図 1 水素圧力組成等温線図

4. 合金系材料の分類

図 2 には、部分周期律表を用いて水素吸蔵合金の主たる構成金属元素を示した。水素吸蔵合金は水素と安定な水素化物を造る金属を主成分として製造されるので、図 2 には、そのような金属 (ただし Pd は除く) と水素のみを載せた。上記で述べたように水素が安定に水素化物を造ると言う意味は水素化物

生成のエンタルピー変化が負であることを意味する。遷移金属では第3遷移系列ではバナジウムとクロムの間で水素化物の生成熱の符号が逆になる。

水素吸蔵合金の分類は一般に図2に示した主成分となる金属の種類によって行われる。しかし、同じ金属を主成分にしても結晶構造の違いによって性質は相当に異なるので、主成分金属と結晶構造の両者を示す場合もある。

1				
1 H 1.008	2			
3 Li 6.941				
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9

図2. 水素吸蔵合金の主成分となる金属 (部分周期律表)

5. BCC系水素吸蔵合金の開発

5.1 Ti系BCC水素吸蔵合金の開発

TiとVは金属単体で各々4.0質量%、3.8質量%と高い水素吸蔵量を有している。これらの合金であるTi-V系の固溶体合金は、4質量%に近い水素吸蔵量をもつことが知られているが、様々な理由で、1990年代半ばまでは応用には向かないとされてきた。

射場らは、TiとVをベースとする合金中で、体心立方(BCC)構造をもつ固溶体相が従来の合金に比べて水素吸蔵量が遙かに多いことを見出した。BCC構造は最密充填である面心立方(FCC)構造や六方最密(HCP)構造に比べて格子間隙間の数が多いことから、水素貯蔵材料としては極めて魅力的である。さらに、このような固溶体相の中に、ナノオーダー変調構造を有するものを透過電子顕微鏡により発見した⁵⁾。観測された変調構造をもつ合金の水素吸蔵量は、変調構造を持たないもののほぼ2倍であることが分かった。図3に示した変調構造をもつTi-V-Mn系合金は、100℃で2.1質量%という高い従来からある金属間化合物水素吸蔵合金を遙かにしのぐ水素放出量を示した。また、Ti-V-Cr系、Ti-V-Cr-Mn系の合金なども開発し、これら全ての合金は、従来の合金を凌ぐ水素吸蔵量を示した。著者はこの種の合金を「ラーベス相関連のBCC構造水素吸蔵合金」と命名している⁵⁾。

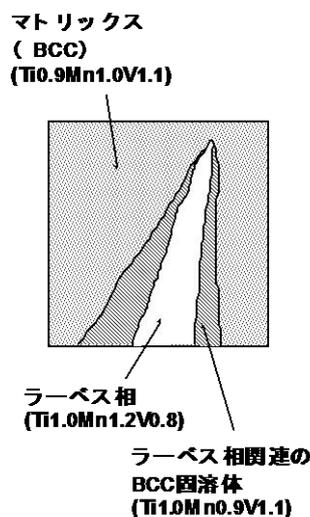
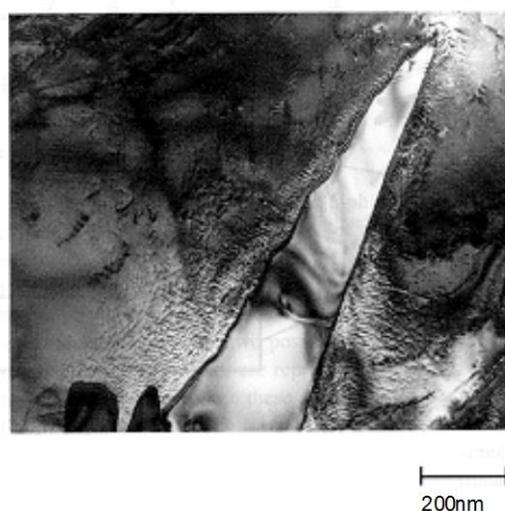


図3 Ti-V-Mn系合金の透過電子顕微鏡写真

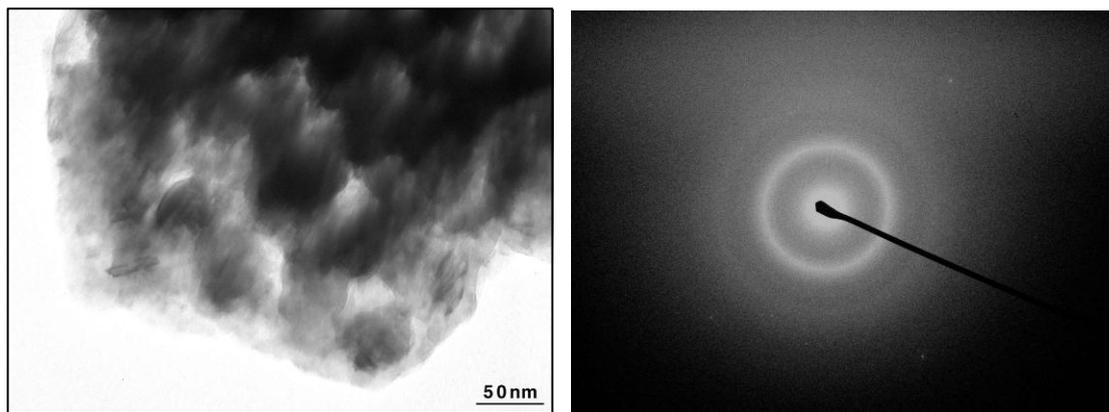


図4 Mg-Co系 BCC合金の透過電子顕微鏡写真(左)と電子線回折(右)

「ラーベス相関連の BCC 構造水素吸蔵合金」の開発は複数の大学・企業により更に進められた。その結果、可逆的に放出可能な水素吸蔵量 2.5 質量%が達成された。また、高価な V ではなく、Mo を構成元素とする Ti-Mo-Cr 系合金が日本製鋼所によって開発され、Ti-V-Cr 系合金と同等の水素吸蔵量が達成されている⁶⁾。現状では、室温で水素を放出および吸蔵できる合金系材料としては最も水素吸蔵量が大きいものである。しかしながら、固体高分子型燃料電池の出力温度で作動する合金であるにもかかわらず、最近設定された水素吸蔵量の目標値である 5.5 質量%には及ばないのが現状である。

しかしながら、最近、後に述べる高圧水素ガスと水素吸蔵合金を組み合わせたハイブリッドタンク用の材料として Ti 系 BCC 水素吸蔵合金が開発され、現状では最も高い性能を示している。

5. 2 Mg系 BCC 構造合金の開発

著者らは、最近、Mg とは合金を作らないとされていた Co が、メカニカルアロイング法によって BCC 構造を有する Mg-Co 合金を形成することを報告した⁷⁾。図4に示したように、この Mg-Co 系合金は数ナノメートル程度の大きさの粒子であり、100°Cで 2.7 質量%の水素吸蔵量を示した。このように、高温で水素の吸蔵放出が報告されていた Mg 系水素吸蔵合金でも、固体高分子形燃料電池の排熱温度に近い温度で十分な航続距離を実現できる吸蔵量をもつものが存在する可能性が示唆された。今後、軽量な Mg の特徴を活かした水素吸蔵合金の開発研究がより一層進むものと期待されている。また、こ

こでも、最密充填構造ではない、BCC 構造が水素貯蔵の主役となっていることに注目したい。

6. 高圧水素と水素吸蔵合金を組み合わせた水素タンク (ハイブリッドタンク)

最近、トヨタ自動車は高圧水素と水素吸蔵合金を組み合わせ、高い体積密度を持つと同時に水素吸蔵合金タンクの欠点であった低温始動性および水素充填速度が高圧ポンペ並みの水素タンクの開発に成功した⁸⁾。水素吸蔵合金は一般に微粉であるため、ポンペの内容積の半分程度の空間を占めているに過ぎない。残りの半分の水素ガスが占めている空間に高圧水素ガスを充填することで貯蔵量を向上させるねらいである。従来は高圧ガス保安法による高圧ガスの定義である 1MPa (ゲージ) 以下での水素吸蔵合金の利用が得策とされ、低圧で水素吸蔵合金を使うことが「常識」であった。そのため、高圧ガスと水素吸蔵合金をハイブリッドすることは僅かの例外を除き検討されてこなかった⁹⁾。ここで使われている水素吸蔵合金はチタン系の AB₂ 型合金で水素貯蔵量は 1.9 質量%と発表されている。同社では、合金としての水素吸蔵量 3~4 質量%の達成を目標の一つと定めている。この数値は合金によって達成が可能と思われる数字であり、今後、この分野の開発が急になると思われる。図5には、ハイブリッドタンクの模式図を示した。現状では、Ti 系 BCC 水素吸蔵合金を利用して、2.2 質量%、50g/L の水素重量および体積密度がシステムとして達成された¹⁰⁾。

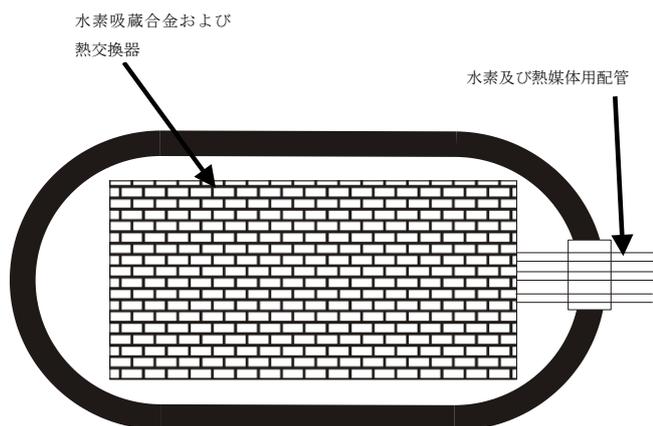


図5 高圧ガスボンベと水素吸蔵合金を組み合わせたハイブリッドタンク概念図

7. まとめ

合金系材料は水素貯蔵材料の中では最も古くから開発が進められている。しかしながら、その期間はわずか40年に満たない。その一方でニッケル水素電池用の負極材料として1990年以来、我が国では年間数千トン以上生産されている。

水素吸蔵合金の主たる用途は燃料電池自動車の水素タンクであると想定される。ハイブリッドタンクでの目標値は3~4%であるため、合金でも達成可能な可能性がある。その観点から、ハイブリッドタンクシステムとそのための水素吸蔵合金開発が国家プロジェクトの短中期的目標として設定されている。もとより、より低圧で作動し、水素貯蔵量の大きい材料の開発が究極の目標であることに疑いはない。しかしながら、それは現時点では長期的目標と設定されている。

これらの目標達成には、単なる思いつきの積み重ねではとても達成できるものではない。基本に立ち返っての地道な研究を継続して続けることによって、真のブレークスルーの実現を期待したい。

参考文献

- 1) J. J. Reilly, R. H. Wiswall, Jr., *Inorg. Chem.*, 6, 2220 (1967).
- 2) Van Vucht et al., *Philips Res. Rep.*, 25, 133 (1970).
- 3) 大角泰章, 「水素吸蔵合金」, アグネ技術センター (1992).
- 4) 田村英雄編, 「水素吸蔵合金」, NTS (2000).
- 5) E. Akiba, H. Iba., *Intermetallics*, 6, 461 (1998)

- 6) T. Kabutomori et al., *J. Alloys Comp.*, 231, 528 (1995)..
- 7) Y. Zhang et al., *J. Alloys Comp.* 393, 147 (2003).
- 8) 森大五郎ほか, 日本金属学会誌, 69, 308 (2005).
- 9) N. Kuriyama et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 28, 1121 (2003).
- 10) D. Mori et al., Abstract of MRS 2006 Spring Meeting, EE1.2.