解説

Review

水素吸蔵合金の開発動向

青木 清*

Trends in Hydrogen Absorption Alloys

Kiyoshi Aoki

Synopsis

This article reviews the recent progress in hydrogen absorption alloys. Firstly, the mechanism of the hydrogen storage in hydrogen absorption alloys is briefly described. Secondly, the chemical composition, crystal structures, hydrogen absorption properties of typical binary intermetallic compounds are summarized. Finally, the merits and the demerits of novel hydrogen absorption alloys, i.e. BCC solid solution alloys, Mg-based alloys and compounds and PuNi_3 -type ternary compounds, are discussed.

1. はじめに

最近、 CO_2 等の温室効果ガスによる地球温暖化が深刻化している。化石燃料の消費を減らすことが、温暖化防止策として最も効果的である。そのため、 CO_2 を排出しないことや熱効率が高いことから、燃料電池が最近脚光を浴びている。燃料電池が本格的に実用化されるには、燃料である水素の製造や貯蔵および輸送法の確立が必須である。約30年前に発見された水素吸蔵合金は、最近Ni-水素電池の負極材料として実用化されているが、燃料電池用の水素貯蔵用の媒体として利用されるようになれば、インパクトはニッケル-水素電池の比ではないだろう。

水素吸蔵合金に必要な特性は用途に応じて異なるが、一般には、1)可逆的に、多量の水素を迅速に吸蔵・放出し、2)繰り返し使用可能なことである。しかし、このような条件を十分に満足する合金は開発されていない。水素吸蔵合金は、体積当たりの水素吸蔵量が多いのでコンパクト化が可能である。しかし、重量当たりの吸蔵量は少ないので、自動車などの移動体に搭載される場合には不利になる。燃料電池自動車への応用を考えると、軽量の水素吸蔵合金を開発することが急務である。最近、MgやV等の軽量金属をベースとする水素吸蔵合金の研究開発がすすめられている。本稿では、水素吸蔵の原理と特徴を簡単に紹

介した後、従来の水素吸蔵合金について概説する。そして水素吸蔵合金の最近の開発動向を紹介し、さらに今後の研究開発の課題について言及する。

2. 水素吸蔵の原理と特徴

水素吸蔵の原理と特徴を簡単におさらいしよう。水素の吸蔵・放出は以下のように起こる。水素ガス H_2 はそのままでは合金中に侵入できないので、金属表面で水素原子Hに解離する。その後、Hは金属中に拡散・侵入し、格子間位置を占めて、固溶体 MH_x (α 相)を生成する。次いで、水素と α 相は発熱的(H がマイナス)に反応して、(1)式で右向きの反応により、金属水素化物 MH_y (β 相)が生成し、水素が吸蔵される。

相を加熱すれば、(1)式で左向きの吸熱反応(H がプラス)が起こり、水素と α 相に分解し、水素が放出される。金属中の水素の拡散は非常に速いので、式(1)の反応は速やかに起こり、迅速な水素の吸蔵・放出が可能

Fig.1. A schematic illustration of PCT curves (a) and the van't Hoff plot of the plateau pressure(b).

になる。

水素吸蔵特性は Fig.1(a) に示す圧力 - 組成等温 (PCT) 曲線で表わされる。図で、縦軸は平衡水素圧 P_{H_2} [MPa], 横軸は水素濃度 C_H を示す。 C_H は金属原子 1 個当たり吸蔵される水素原子数 (H/M), あるいは質量百分率 (mass%) で表される。温度 T_1 で水素圧を高めると水素の濃度はジューベルツ (Sieverts) 則に従って増大し、固溶体を生成する。水素濃度が A 点以上になると相が生成し、水素圧は一定のままで相の量が増大する。圧力が一定の領域をプラトー (plateau) 域と言う。圧力プラトーはギブスの相律によって説明される。すなわち、相と相が共存すると、自由度 f が 1 に減り、温度が一定で水素濃度に変化するには、圧力が不変とならざるを得ない。一定の水素圧をプラトー圧、あるいは平衡解離圧と呼ぶ。圧力プラトーが存在すると、水素を長期間にわたり安定に貯蔵でき、また、必要に応じて放出させることができるので、水素吸蔵合金では圧力プラトーを示すことがきわめて大切である。B 点以上では、相が消失して相のみとなり、水素圧につれて相中の水素濃度は高くなる。水素圧を下げると逆の過程が起こるが、実際にはヒステリシスと呼ばれる、吸蔵より放出のプラトー圧が低い現象が生じる。図に見られるように、温度が高くなるにつれてプラトー圧は高くなり、 T_c 以上で圧力プラトーが消失する。すなわち、 T_c 以上では水素化物は生成しない。水素圧を圧力プラトー以上にするか、あるいは温度を下げたプラトー圧を下げると水素が吸蔵する。逆に水素圧を圧力プラトー以下にするか、温度を上げてプラトー圧を高くすると水素が放出する。このように圧力あるいは温度を変えて、吸蔵・放出を制御できるのが水素吸蔵合金の大きな特徴である。限られた温度範囲では、プラトー圧 P_{H_2} と温度 T との間には (2) 式のファン・ホッフ (Van't Hoff) の関係が成り立つ。

$$\ln P_{H_2} = \frac{H}{RT} - \frac{S}{R} \quad (2)$$

ここで H と S は水素吸蔵によるエンタルピー変化とエントロピー変化で、 R は気体定数である。 H と S はプラトー圧の自然対数を $1/T$ に対してプロットして得られる Fig.1(b) の直線の勾配と y 切片から算出される。

S は気体水素のエントロピーにほぼ等しく、金属の種類に依存しない。従って、 P_{H_2} の温度変化は H によって決まる。室温でプラトー圧を実用性の高い 0.1 ~ 1.0 MPa とするには、 H は -15 ~ -25 kJ/molH でなければならない。水素吸蔵量の多い 3A や 4A 族金属の H はこの値より低く、水素化物が安定で、高温に加熱しないと水素は放出されない。そこで、 H が負で絶対値が大きい金属 (水素化物を形成する金属) と H が正の金属 (水素化物を形成しない金属) を組み合わせた金属間化合物を用いて、 H が上記の範囲に入るように調整される。

3. 従来の水素吸蔵合金

Table 1 に、代表的な水素吸蔵合金の組成、結晶構造および水素吸蔵特性を示す¹⁾。ここで、A は水素化物形成元素、B は水素化物非形成元素である。従来の水素吸蔵合金は、組成より A_2B , AB , AB_2 および AB_5 のグループに分けられる。各グループの水素吸蔵の特徴は以下のようである。

3.1 AB_5 型化合物

$LaNi_5$ をはじめとする最もポピュラーな水素吸蔵合金で、古くから研究されている。A は Ca や希土類元素 (La など)、B は Ni を主成分とする。水素吸蔵量はあまり多くはないが、活性化が容易で、室温付近で速やかに水素を吸蔵・放出する。室温のプラトー圧は 0.2 ~ 0.3 MPa と低く

Table 1. Chemical compositions, crystal structures and hydrogen absorption properties of typical intermetallic compounds.

Type	Alloys	Crystal Structures	Hydrides	Plateau Length (H/M)	Plateau Pressure (Temp.) MPa (K)
A ₂ B	Mg ₂ Ni	(P6 ₂₂₂)	Mg ₂ NiH ₄	1.3	0.54(595)
AB	TiFe	B2	TiFeH ₁	~ 0.5	0.72(313)
			TiFeH ₂	~ 0.5	1.08(313)
	TiCo	B2	TiCoH _{1.4}	~ 0.7	0.21(423)
	ZrCo	B2	ZrCoH ₂	~ 0.9	
	ZrNi	(CrB)	ZrNiH ₁ ZrNiH ₃	~ 1	~ 10 ¹⁰ Pa(293)
AB ₂	TiCr _{1.8}	C15	TiCr _{1.8} H _{2.6}	0.52	0.71(213)
		C14	TiCr _{1.8} H _{2.6}	0.36	0.09(213)
	TiMn _{1.5}	C14	TiMn _{1.5} H _{2.5}	0.64	0.7 (293)
	ZrCr ₂	C15	ZrCr ₂ H _{3.8}		
		C14	ZrCr ₂ H ₃	0.65	0.15(423)
	ZrMn ₂	C14	ZrMn ₂ H ₃	~ 0.8	0.05 (483)
	ZrV ₂	C15	ZrV ₂ H _{2.8} ZrVH _{4.9}	~ 0.3	~ 20Pa (791)
AB ₅	CaNi ₅	(CaCu ₅)	CaNi ₅ H ₅	0.63	0.044(298)
	LaNi ₅	(CaCu ₅)	LaNi ₅ H ₅	1	0.32(313)
	MmNi ₅	(CaCu ₅)	MmNi ₅ H ₆	1	3 (298)

(A:Hydride Forming Elements , B:Hydride Non-Forming Elements)

て実用性が高いが、価格がやや高い。La の代わりに安価なミッシュメタル Mm (Ce-La-Nd-Pr) を用いた MmNi₅ をベースとする合金が Ni-水素電池の負極材料として実用化されている。

3.2 AB₂ 型化合物

最近、盛んに研究されている合金で、立方晶の C15 ラーベス相 (MgCu₂ 型) と六方晶の C14 ラーベス相 (MgZn₂ 型) からなる。A は希土類元素、Ti, Zr など、B は Mn, Cr, V, Ni および Fe などである。Ti, Zr を含む化合物は広い組成範囲で存在できるので、A と B の比率を変えてプラトー圧を制御できる。また、A, B の一部を他の元素で置換してもプラトー圧を制御できる。水素吸蔵量や水素吸蔵・放出速度が比較的大きいので、目下、電池用材料として活発に研究されている。

3.3 AB 型化合物

等比化合物で、B2 (CsCl) や B_F (CrB) 構造を取る。約 40 年前に、ZrNi の水素吸蔵特性が Zr と Ni のほぼ中間であることが示され、これを契機として金属間化合物が水素吸蔵合金として注目されるようになった。しかし、ZrNi は水素化合物が安定すぎて実用化されない。他方、FeTi は室温におけるプラトー圧が 0.4 ~ 0.6MPa と低く、しかも安価なことから、長年にわたり研究された。初期活性化の困難さは合金元素の添加によって克服されたが、水素吸蔵量

が少ないことが、実用化を阻害している。

3.4 A₂B 型化合物

最近、Mg₂Ni が盛んに研究されている。軽量で、水素吸蔵量が多いことが魅力的である。しかし、500 K 以上に加熱しないと水素を放出しない欠点があり、後述するように、水素放出温度を下げようと多くの試みがなされている。

3.5 その他の化合物

上記以外に、A₂B₁₇, A₆B₂₃, A₂B₇, AB₃, A₃B 型化合物の水素吸蔵特性が調べられているが、特性がとくに優れたものは知られていない。ただ、後述するように、最近 AB₃ 型化合物で、優れた水素吸蔵合金が開発されつつある。

4. 最近の水素吸蔵合金の研究開発動向と将来展望

Table1 に示したように、従来の水素吸蔵合金はいずれも適当な水素占有サイトを有する特定の結晶構造の金属間化合物をベースとし、これに単相の範囲内で第 3, 4 元素を添加し、格子定数を調整してプラトー圧を制御しようとしている。これに対して、最近、固溶体や非平衡合金、あるいは新しい結晶構造と組成の金属間化合物を合成し、水素吸蔵合金としての可能性を追求する研究が行われている。重量当たりの吸蔵量が少ないと言う水素吸蔵合金の欠点の克服を目指したもので、軽量金属の Ti, V, Mg, Ca をベースとした合金を主体とする。

4.1 Ti 基 BCC 合金

4.1.1 ラーベス相に関連する BCC 合金

Ti-V は広い組成範囲で BCC 固溶体となり、室温付近で約 4 mass% の水素を吸蔵する。しかし、プラトーが二段で、しかも水素の吸蔵・放出が遅いので、実用には向かないだろうと考えられてきた。秋葉らは Ti 基多相合金では、ラーベス相よりも BCC 固溶体の方が水素吸蔵量が多いことに着目し、ミクロ組織と水素吸蔵特性の関係を調べた²⁾。Ti-V-Mn 合金において、スピノーダル分解によって生じたナノオーダーの変調構造を持つ相の組成を分析電顕で調べ、同じ組成の合金を作製して水素吸蔵特性を調べた。Fig.2 に見られるように、ナノオーダーの変調構造を持つ合金は 2.21 mass% の水素吸蔵量を示す。組成がわずかに異なる、変調構造を持たない固溶体合金の約 2 倍の水素吸蔵量であることが注目される。ミクロ組織が水素吸蔵量に大きく影響することを物語っていると言える。この考えに基づいて、水素吸蔵量が 2.4 mass% の実用水素吸蔵合金を開発し、ハイブリッド自動車に搭載している。秋葉らはこの合金を「ラーベス相に関連する BCC 合金」と名付けている。

Fig.2. PCT curves of modulated and unmodulated BCC solid solution phases in Ti-Mn-V alloys.

4.1.2 BCC 型固溶体合金

岡田らは BCC 固溶体の Ti-35%V-40%Cr 合金を出発材料とし、水素吸蔵特性に及ぼす組成、熱処理条件、添加元素の効果などを、系統的に検討した³⁾。その結果、1) 上記合金を 1573K で 1min の熱処理後、水冷する、2) 上記熱処理を Ti-10%V-55.4%Cr 合金に施す、あるいは 3) Ti-35%V-37%Cr 合金に 5%Mn を添加する。以上のいずれによっても約 2.6mass% の水素を吸蔵する合金を開発した。一例として、Fig.3 に、熱処理時間を変えた Ti-35%V-40%Cr 合金の PCT 曲線を示す。1min の熱処理で、2.6mass% の水素吸

蔵量を示す合金が得られる。これは現用の希土類系水素吸蔵合金の約 2 倍の水素吸蔵量であり、科研費特定領域研究「プロチウム新機能」の初期目標値を達成したとすることができる。彼らは、高価な V を減らした Ti-Cr-X 合金でも約 3 mass% の水素吸蔵量の合金を開発することを目指している。

Fig.3. PCT curves of Ti-35%V-40%Cr alloys heat treated for different periods.

4.2 Mg 基合金

4.2.1 非平衡 Mg-Ni 合金

純 Mg は 7.6 mass% と多量の水素を吸蔵するが、水素の吸蔵・放出が遅く、しかも水素放出温度が約 600K と高いので、実用性に欠ける。しかしながら、軽量で多量の水素を吸蔵することは魅力的である。そこで、水素放出温度を下げようとする研究が活発に行われている。一般に、水素化合物を不安定化するには、水素化合物非形成金属と合金化するのが有効である。しかし、状態図を見ると明らかなように、Mg は Ni, Pd, Pt 以外とは、ほとんど金属間化合物を作らない。そのため、合金設計が著しく制約されるのが Mg 合金の泣き所である。Mg-Ni 系合金に着目すると、 Mg_2Ni と C36 ラーベス $MgNi_2$ の 2 つの金属間化合物が存在することが知れる。前者は 3.6 mass% の水素を吸蔵するが、水素放出温度は 523K 以上と高い。他方、後者は通常の条件では水素を吸蔵しない。藤井らは中間組成の MgNi をメカニカルアロイング(MA)によりアモルファス化し、水素吸蔵・放出特性を測定した⁴⁾。アモルファス a-MgNi 合金は 2.2 mass% の水素を吸蔵し、しかも水素放出開始温度が 373K と Mg_2Ni に比べてかなり低下することを見出した。電気化学的に測定した PCT 曲線には、アモルファスであるにも関わらず、室温で 3×10^{-4} MPa の圧力プラトーが見られる。X 線回折や中性子回折より、水素の占有サイ

トを調べたところ、 $2\text{Mg}+2\text{Ni}$ で囲まれた歪んだ四面体サイトのみに占めることが分かった。以上の事実は、従来のアモルファス合金の水素吸蔵と異なっており、構造の観点から興味深い。

4.2.2 C15 ラーベス型 Mg-Ni 合金

上述したように、C36 ラーベス相 MgNi_2 は通常の条件では水素を吸蔵しない。他方、 YNi_2 や CaNi_2 のように原子半径比が 1.37 以上の C15 ラーベス相は水素吸蔵によりアモルファス化する⁵⁾。藤井らは MA や溶解で擬二元の MgNi_2 - YNi_2 合金を作り、結晶構造や水素吸蔵特性を調べた⁶⁾。 MgYNi_4 は C15 b 構造 (C15 ラーベス相が規則化したもので、 AuBe_5 と同じ結晶構造) を取り、Fig.4 の PCT 曲線に見られるように、室温で約 1mass% の水素を吸蔵・放出する。また、寺下らは $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ni}_2$ 合金を作製し、結晶構造と水素吸蔵特性を調べた⁷⁾。x が広い組成範囲で C15 b 相が生成し、原子半径比が 1.37 以上では水素吸蔵によりアモルファス化するが、以下では結晶のまま水素を吸蔵することを見出した。軽量で、水素吸蔵量の多い Ca と Mg を含み、水素化物非形成元素の代表元素である Ni とから構成される $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{Ni}_2$ が水素を吸蔵することを見出したことは非常に意義深い。現時点では、水素吸蔵量は必ずしも十分に多くないが、組成の適正化、合金元素の添加、熱処理などによって、水素吸蔵特性を改善するのが今後の課題である。

Fig.4. PCT curves of the C15b type $\text{Mg}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ni}_2$ alloy around room temperature.

4.2.3 PuNi_3 型結晶構造の R-Mg-Ni 合金

二元 AB_3 型化合物では特性の優れた水素吸蔵合金は見出されていないが、最近 AB_3 (PuNi_3) 型三、四元合金で、約 2mass% の水素を吸蔵するものが見出され、この合金の水素吸蔵に関心が寄せられている。

RMg_2Ni_9 型合金

Kadir らは MgNi_2 と RNi_5 を反応させて、あるいは $\text{R:Mg:Ni}=1:2:9$ の組成 (原子比) の純金属を反応させて、 RMg_2Ni_9 ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 化合物を合成した^{8,9)}。これらの結晶構造は PuNi_3 と同じであることを明らかにした。 YMg_2Ni_9 は水素を吸蔵しないが、Ca で置換した $(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{MgCa})\text{Ni}_9$ は 263K, 3.3MPa H_2 で 2 mass% の水素を吸蔵することを見出した⁷⁾。

PuNi_3 型 AB_3 化合物

Chen らは、 PuNi_3 型の LaNi_3 と CaNi_3 およびこれらの置換合金を作製した¹⁰⁾。 LaNi_3 は水素を吸蔵するとアモルファス化するが、他の合金は水素を吸蔵しても元の PuNi_3 型構造を保つ。Fig.5 は LaCaMgNi_9 合金の PCT 曲線を示す。室温近傍で 1.1 (H/M) (1.8 mass%) の水素が吸蔵されることが注目される。

$\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 合金

河野らは La_2Ni_7 近傍で La の一部を Mg で置換した $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 合金を作製し、これが実用 LaNi_5 基合金より、優れた水素吸蔵特性と放電特性を示すことを見出した¹¹⁾。Fig.6 は $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 系と LaNi_5 系合金の PCT 曲線を比較したものである。 $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 系の方が、38% も水素吸蔵量が多い。また、 LaNi_5 系合金の放電容量が 320 (mAh/g) に対して、 $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 系のそれは 410 (mAh/g) であり、後者は 28% 大きい。

以上の 3 種の水素吸蔵合金 R-Mg-Ni は異なるアプローチで発見されたが、いずれも PuNi_3 型結晶構造の三元 AB_3 化合物である。二元化合物には特性の優れたものはないが、三元以上にすると特性が著しく改善される典型例である。 PuNi_3 型 AB_3 化合物の原子配列は AB_2 と AB_5 化合物と類似する。すなわち、 AB_3 化合物の原子配列の 1/3 は AB_5 化合物と、2/3 は AB_2 化合物と同じである。したがって、水素吸蔵特性は AB_5 と AB_2 の中間の挙動を示すことが予想される。実際に、 PuNi_3 型 AB_3 化合物の水素吸蔵量や、エンタルピー変化は AB_5 と AB_2 の中間の値を取るこ

とが確かめられている。これら AB_3 型水素吸蔵合金は性能やコストの面から十分に実用化される可能性があると思われる。

Fig.5. PCT curves of the $PuNi_3$ type- $LaCaMgNi_9$ alloys around room temperature.

Fig.6. PCT curves of $La_5Mg_2Ni_{23}$ and $LaNi_5$ alloys.

(文 献)

- 1) 兜森俊樹, 大西敬三: まてりあ, **34**(1995), 276.
- 2) 射場英紀, 毛利敏洋, 塩野谷美和子, 秋葉悦男: まてりあ, **36**(1997), 640.
- 3) 岡田益男, 高村仁, 亀川厚則: 平成11年度科学研究費補助金(特定領域研究(A)(1))領域番号266 成果報告書, 2000年2月, p 148.
- 4) S.Orimo and H.Fujii: Intermetallics, **6**(1998), 185.
- 5) K.Aoki, X-G.Li and T.Masumoto: Acta Metall. Mater., **40**(1992), 1717.
- 6) K.Aono, S.Orimo and H.Fujii: J. Alloys and Comp., **309**(2000), L1.
- 7) N.Terashita, K.Kobayashi, T.Sasai and E.Akiba: Inter. Sympo. on Metal- Hydrogen Systems, Noosa, Australia, 1-6, October, 2000.
- 8) K.Kadir, T.Sakai and I.Ueda: J. Alloys and Comp., **257**(1997), 115.
- 9) K.Kadir, T.Sakai and I.Ueda: J. Alloys and Comp., **287**(1999), 264.
- 10) J.Chen, H.T.Takeshita, H.Tanaka, N.Kuriyama, T.Sakai, I.Uehara and M.Haruna: J. Alloys and Comp., **302**(2000), 304.
- 11) J.T.Kohno, H.Yoshida, F.Kawashima, T.Inaba, I.Sakai, M.Yamamoto, and M.Kanda: J. Alloys and Comp., **311**(2000), L5.

5 . おわりに

地球環境やエネルギーが重視される21世紀には, クリーンな二次エネルギーの水素が大きな役割を果たすのは間違いないだろう。水素吸蔵合金に特有な, 安全かつ簡便に水素を吸蔵するという特性はこの合金に必ずや出番をもたらさだろう。Mg 合金などで新しい水素吸蔵合金の芽が出つつある。これらの合金の探索で見出された手法を応用すれば, さらに特性の優れた新規水素吸蔵合金が見出されるものと期待される。