新エネルギーキャリアとしての高容量 水素吸蔵合金

射場英紀^{*1)} 毛利敏洋^{*2)}
塩野谷美和子^{*3)} 秋葉悦男^{**}

1. はじめに

地球環境問題の観点から、水素を利用したエネルギーシステムが提案されている⁽¹⁾。図1に示すように、このようなシステムにおいては、太陽熱や水力などをエネルギー源とし、電気、熱、水素を媒体としてエネルギーを貯蔵・輸送し、水素エンジンや燃料電池などによってこれを消費して水を生成する。そのため、従来の化石燃料や原子力をベースにしたエネルギーシステムにくらべ、きわめて環境に対する負荷が小さいと考えられる。

このようなシステムの中で、水素吸蔵合金は、電気・熱・水素などのエネルギー媒体の貯蔵・輸送の手段、つまり、エネルギーキャリアとして、材料とアプリケーションの両面から研究がすすめられてきた。エネルギー貯蔵・輸送のアプリケーションとしては、その媒体ごとに水素の貯蔵タンク、電気のNi-MH電池、熱のヒートポンプと大別できる。この中で、特に自動車に関連するものとしては、水素エンジン用の燃料タンク、電気自動車用のNi-MH電池などが試作されてきた。

図2は、水素吸蔵合金を用いた貯蔵タンクを搭載した水素自動車の一例である⁽²⁾。表1には、この水素自動車の性能評価をもとに、他の代替エネルギー車の性能と特性との比較を示している。水素自動車は、他の代替エネルギー車にくらべてHCやCOなどのエミッションはほとんどなく環境負荷に対しては優れるが、性能面では、合金の重量が大きいため十分な航続距離を満足する合金量を搭載できないということが問題である。

図1 新エネルギーキャリアとしての水素吸蔵合金。

図2 水素吸蔵合金タンクを搭載した水素自動車（試作車）。

図3は、Ni-MH電池を搭載した電気自動車(EV)の一例である⁽²⁾。水素吸蔵合金を負極に用いたNi-MH電池は、従来、二次電池として用いられてきた鉛電池やNi-Cd電池にくらべエネルギー密度が大きく、これを用いることにより、電池の重量は大幅に軽量化できる。しかし、この場合もやはり表1に示したようにガソリン車に比べると航続距離は十分でなく、今後の量産化のためには、さらなる電池の容量の増大が望まれている。

このように、水素エンジン車、Ni-MH電池電気自動車、いずれにおいても、水素タンクや電池の重量が大きいく、これらの重量を軽減することが、今後の実用化や大量生産のための一つの開発課題とされてきた。このような軽量化の手段と

* トヨタ自動車株式会社

第1材料技術部金属材料室 1)スタッフリーダー 2)担当員
第1材料技術部分析課 3)技術員

** 物質工学工業技術研究所

無機材料部無機機能設計室室長

Hydrogen Absorbing Alloys with High Capacity for New Energy Carrier: Hideki Iba*, Toshihiro Mouri*, Miwako Shionoya*, Etsuo Akiba** (*TOYOTA Motor Corporation, **National Institute of Materials and Chemical Research)

1997年1月31日受理

表1 代替エネルギー車との性能と特性比較.

		HC	CO	NOx	スモーク	CO ₂	比出力	熱効率	航続距離	特徴・現状	技術的課題
現行車	ガソリン車	○	○	○	○	○	○	○	○	総合的なバランス良好	
	ディーゼル車	○	○	△	×	◎	△	◎	◎	燃費が良好・CO ₂ 排出が少ない	NOx, バッテリーの低減
	LPG車	○	○	○	○	○	△	○	○	タクシーを中心に普及	
代替エネルギー車	メタノール車	○	○	○	○	○	○	○	△	石炭・天然ガスなどの各種の資源が利用できる	アルデヒドの低減 エンジン信頼性の向上
	天然ガス車	○	○	○	○	○	○	○	△	CO ₂ 排出が少ない	燃料搭載性の改善
	水素自動車 (水素吸蔵合金)	◎	◎	○	◎	◎	△	○	×	クリーンな排出ガス	燃料の製造・貯蔵技術の確立
	電気自動車	◎	◎	◎	◎	◎	△	—	×	クリーンな排出ガス	高性能な電池の開発
	ソーラーカー	◎	◎	◎	◎	◎	×	—	×	クリーンな排出ガス	高性能な太陽電池の開発
	ガスタービン車	○	○	△	○	○	○	○	△	低振動・軽量・多燃料性	熱効率の向上

- ・ガソリンエンジンをベースとして試算
- ・CO₂に関しては燃料製造段階での発生量は含まない. 航続距離は同一容積の燃料タンクでの比較

RAV4-EV 諸元	
全長×全幅×全高	3.695×1.695×1.610(mm)
車両重量	1350 kg
乗車定員	4名
最高速度	125 km/h
一充電走行距離 (市街地走行時)	180 km
トランスアクスル	モーター減速機一体型
モーター種類	永久磁石型モーター
最高出力	45 kW
最大トルク	165 Nm/2600 rpm
バッテリー種類	シール型ニッケル水素バッテリー
電圧・個数	12 V 24個
主要装備品	回生ブレーキシステム

図3 Ni-MH電池を用いた電気自動車.

しては、車両構造の軽量化やシステムの簡素化などの種々の方法が検討されているが、その重量の大部分を占める水素吸蔵合金自体の性能の向上、つまり吸蔵量の増大が直接の手段として考えられる。

2. 高容量合金開発のための基本的考え方

水素吸蔵合金は、その発見以来、吸蔵量の増大と特性制御に関する研究開発が行われてきた⁽³⁾。表2は、このような研究開発成果を、水素吸蔵合金の吸蔵量と特性制御の容易さとを尺度に、大きく3つの世代に分類している⁽⁴⁾。

第1世代合金は、LaNi₅の発見を起源とするAB₅型合金で、吸蔵量は、必ずしも大きくないが、その吸放出特性にすぐれることから、小型のNi-MH電池において実用化されて

表2 代表的な水素吸蔵合金.

世代	型	合金例	最大吸蔵量		放出条件 (温度, 圧力)	反応 速度	活性化 難易度	耐久性
			H/M	wt%				
1	AB ₅	LaNi ₅ MmNi ₅	1.0	0.8 ~1.2	◎	◎	◎	○
2	AB ₂ (Laves 相)	ZrMn ₂ TiMn ₂ ZrV ₂	1.3	1.5 ~2.0	△	○	◎	△
3	AxBy (BCC 合金) (Mg)	V, Nb Ti-V Mg-Ni	2.0	3.0 ~7.6	×	×	×	○

いる。第2世代のラーベス相構造を有するAB₂型合金においては、比較的、容量が大きく吸放出特性にすぐれることから、電池用材料として、現在盛んに研究がすすめられている。これら第1世代、第2世代の合金の研究開発においては、図4に示すように適当な水素吸蔵サイトを有する金属間化合物を探索し、これをベースに、単相の範囲で第3, 4元素を添加することにより、格子定数を微調整して、平衡圧を制御する手法が用いられてきた。

これに対して、第3世代として、体心立方(BCC)構造の合金やMgをベースとする合金群が着目されている。これらは、吸蔵量は大きい、常温・常圧での吸放出特性がよくない、反応速度が小さい、活性化が困難など特性制御上の問題点が多いといわれてきた。

そこで、新エネルギーキャリアとして用いることのできる高吸蔵量で良好な放出特性を有する合金を見出すこと、さらにはそのプロセスを新しい水素吸蔵合金の開発手法として確立することを目的に以下のような研究を行ってきた⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾。

まず、合金設計の考え方として、前述した第3世代のBCC合金の高吸蔵量と第2世代のラーベス相合金の良好な吸放出特性とを合わせ持つような「ラーベス相に関連するBCC合金」という新しい合金群を提案した。

図4 代表的な水素吸蔵合金における水素吸蔵サイト。

図6 燃料電池型水素自動車。

図5 多相合金からのアプローチ。

図7 研究開発材と現状材の吸放出量比較。

また、第3世代の合金群のBCC合金は、第1世代や第2世代の金属間化合物とは異なり、固溶体をベースとしている。このことに着目して、固溶体のもつ合金設計の自由度を活用する合金設計手法、つまり他の金属間化合物や固溶体相の共存する領域も研究対象として開発を進める「多相合金からのアプローチ」を開発手法として用いた(図5)。「多相合金からのアプローチ」における高容量化の可能性として、次の2点を仮定する。

(1) 合金の相界面や相間の相互作用により、構成相の複合則以上の吸蔵量あるいは吸放出特性を得る。

(2) 多相合金の構成相の中から、単相では報告例のない新しい合金成分や構造を発見する。

この2つの可能性について、特に金属組織学的手法の活用により検証した。

3. 燃料電池電気自動車実験車への適用

前節で述べた基本的考え方を応用して、EVS13(電気自動車国際シンポジウム、96/10 大阪)出品車用の合金を製造した。図6に出品車両の外観を示す。図7には、開発合金の水素の吸蔵・放出量を従来合金と比較して示す。開発合金の利用可能量は従来合金の2倍以上で、このことにより合金タンクをコンパクト化でき床裏に収納できた。合金は、チタン系のBCC合金で、社内の既存設備を活用し製造した。吸蔵量以外の基本性能として、BCC合金で劣るといわれてきた反応速度や活性化のし易さについては、従来の希土類系の合金と比較して同等レベルである。またBCC相内部のナノオーダーの微細組織を制御することにより、平衡特性のうち、特にプラトー平坦性を制御できた。

4. 今後の課題

今回開発した合金は、BCC合金に特徴的な二段プラトーの高吸蔵量を、常圧域にチューニングしたものである。そのため吸蔵量の約40%は、常圧で、放出せず合金中に残っている。BCC合金の中で、さらに吸蔵量を増大させるためには、低吸蔵量側のプラトーを常圧域に調整するための研究が必要である。

また、応用面においても、従来から提案されている水素タンク、ヒートポンプあるいはNi-MH電池はもとより、大きな吸蔵量や新しい機能を利用した新しいアプリケーションの研究を期待したい。

5. 特許

本開発に関連する特許は、12件を出願済である。

文 献

- (1) 例えば、小林博行：サンシャインジャーナル、14(1)(1993)、1。
- (2) トヨタ自動車㈱広報誌「自動車と環境」。
- (3) 例えば、大角泰章：水素吸蔵合金—その物性と応用—、アグネ、(1993)。
- (4) 秋葉悦男：まてりあ、35(1996)、1191。
- (5) 射場英紀、秋葉悦男：日本金属学会誌、58(1994)、1225。
- (6) 射場英紀、秋葉悦男：日本金属学会誌、59(1995)、456。
- (7) H. Iba and E. Akiba; Journal of Alloys and Compounds, 231(1995)、508。
- (8) H. Iba and E. Akiba; Journal of Alloys and Compounds 投稿中。
- (9) 射場英紀、塩野谷美和子、秋葉悦男：TOYOTA Technical Review, 45(1995)、108。