Recent Development and Application on Hydrogen Storage Alloys

by Ensei KO¹

1. Prof., Dr., Faculty of Engineering, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-12

1. はじめに

水素貯蔵合金 (Hydrogen Storage Alloys) は、金属水素化物 (Metal Hydrides) と同じように、大量の水素ガスを吸収し、しかも常温で安定だという特異な性質をもつ。

表1にみるように、金属水素化物は、液体水素または固体水素と同様、標準状態の水素ガスの約1,000倍以上の水素密度を有している¹⁾。

このような高水素密度の金属水素化物を、水素の貯蔵および運搬のメディアに利用しようとする試みが、1970年代から各国で盛んに行われてきた。そのよりどころは、表2にみるように、同量の水素を貯蔵するのに水素貯蔵合金を利用した方が、重量の点で、現在のボンベ方式より有利であり、また、容積の点でも、液体水素よりずっと有利であるからである^{1)~3)}。

実際には金属水素化物の容器の重量および容積が加算されるべきものであるが、それにしても、このように水素貯蔵合金が高い水素密度を持つ特性は魅力的な注目点である。

金属水素化物による水素の貯蔵および運搬という発想は決して斬新的なアイデアでない。古くから、CaH₂またはLiH、NaH

表1 水素密度 (×10²² H原子/cm³) の比較

気体水素 (標準状態)	0.0054
液体水素 (20 K)	4.2
固体水素 (4 K)	5.3
TiH ₂	9.1
ZrH ₂	7.3
LaH ₃	6.9

表2 7m³の水素を貯蔵するに必要な水素化物の重量と容積

	重量 (kg)	容積 (l)	水素含有率 (wt%)
水素ボンベ (水素ガス 150 気圧)	54		
	0.6	47	1.1
液体水素	0.6	8.5	100
MgH ₂	8.0	5.6	7.5
Mg ₂ NiH ₄	19.0	7.5	3.1
TiH ₂	16.0	4.2	3.8
TiFeH ₁₀	33.0	6.3	1.8
LaH ₃	30.0	5.7	2.0
LaNi ₅ H ₆	44.0	5.3	1.4
MmNi ₅ H ₆	44~45	5~6	1.3

* 1991年3月30日受付 4月25日受理

1. 工博 東海大学教授 工学部金属材料工学科

キーワード: 金属水素化物, 水素貯蔵合金, 水素化物

のようなイオン結合型の水素化物に水を加えて水素を発生させ、これを軍用の特種目的に使ってきたことはよく知られた技術であるからだ³⁾。しかし、これは、いわば、使い捨ての水素の缶詰ともいべきものである。それに対して、水素貯蔵合金の利用技術では、水素のキャリアーになる水素貯蔵合金が繰り返し繰り返し使用できる点で新規性がある。水素貯蔵合金の水素化物は、金属水素化物と同様、多量の水素を吸収し、かつ、これを長期にわたって貯蔵する能力がある。そしてその最も重要な特徴は、水素貯蔵合金では必要に応じて、これらの水素化物から常温付近で簡単に水素ガスを放出させることができることにある。この特性が従来の金属水素化物のそれと明白に違っており、この一点が、水素貯蔵合金水素化物と普通の水素化物との間の大きい違いである。

水素貯蔵合金開発の歴史は、1970年のオランダのフィリップ社の van Vachtらが、室温程度の温度で1気圧以上の水素ガスを放出する稀土類合金の水素化物を発見したことに始まる⁴⁾。これが現在の水素貯蔵合金の研究のきっかけになり、それから既に20年の歳月が経過した。その間の研究成果⁵⁾⁶⁾と、最近の水素貯蔵合金の進歩、応用の展開、また、直面している問題点について解説をしてみたい。

2. 水素貯蔵合金とは

水素貯蔵合金の重要な特性とは、金属または合金と水素の水素化反応が常温において、可逆的に進行することにある。水素化反応で形成した金属水素化物を加熱し、必要に応じて必要量の水素を抽出し、抽出済みの合金を再び水素ガスと反応させて金属水素化物を作るという“サイクル”を繰り返して行うことができる。

この場合、金属水素化物が水素ガスのキャリアーとしての役目を果たしている。この反応は次のような反応式で示される。

↑
廃熱利用

↓
エネルギー

ΔH_f : 生成熱 ΔH_d : 解離熱 M: 金属または合金

水素という化学エネルギーの出し入れを、水素貯蔵合金を通して繰り返し行うことは、ちょうど、現在広く使われている蓄電池が充・放電で電気的エネルギーの貯蔵・放出を繰り返し行っているパターンによく似ている。

この場合、“金属+水素=金属水素化物+ ΔH_f ”の水素化反応に伴う物理化学的定数は、水素平衡圧、水素化物生成熱などであって、その大小が水素貯蔵合金の具備すべき条件にマッチする必要がある。その条件をほぼ満足するような金属水素化物を、特に

図1 金属-水素系の平衡圧力と組成の等温図
(P - C - T 特性図)

“水素貯蔵合金”と呼んでいる。この性質の他に、反応性、耐久性と経済性の因子を加味して評価し、これはという本命の水素貯蔵合金を1970年以来、世界的な規模で探し続けてきている⁵⁾⁶⁾。

水素貯蔵合金の一番重要な性質とされる平衡関係とは、 P (水素平衡圧) - C (水素吸収量) - T (温度) の関係であって、これについて説明する必要がある⁵⁾⁷⁾。

水素貯蔵合金の P - C - T 平衡特性は本来は3次元的な立体図形で表示されるべきものである⁷⁾。しかし、その表示は複雑すぎて理解しにくい。それで、図1に示したように一般化し、各温度について、 P_{H_2} (水素平衡圧) - C_H (水素吸収量) の関係で図示する。図にみるように、(T_1) 温度で金属が水素を吸収し、その水素吸収量が増えると水素平衡圧が急激に上昇する。両者の間に正比例の関係が成立しているがこの領域では、水素が原子状の形態で金属中に侵入し溶解しており、金属中での水素溶解度(H)は $(P_{H_2})^{1/2}$ に比例するとするジューベットの法則がこの現象を理論的にカバーしている³⁾⁷⁾。この領域を超えると、水素吸収量が過飽和になり、一次水素化物 (MH) が析出してくる。そして、水素吸収量が増えるのにもかかわらず、水素平衡圧 (P_{H_2}) は一定を保ったままである。この領域をプラトー領域と呼び、水素と水素固溶体と析出した一次水素化物 (MH) の3相 (固₁-固₂-気相) が共存して平衡を保っている。そして、相則からその自由度 (f) は1である。さらに、水素吸収量が増えると、水素平衡圧と水素吸収量の間に再び比例関係が成立するような領域に到達する。この領域は一次水素化物 (MH) 単相の領域である。 T_2 または T_3 についても同じような吸収曲線がえられる。このような反応を継続して、 MH - MH_2 、または、 MH_2 、 MH_2 - MH_3 、 MH_3 の領域に到達する2元系もある⁸⁾⁹⁾。 P_{H_2} - C_H の関係を温度の関数で測定し、この結果を van't Hoff の式によって水素化物の生成熱を算出する³⁾⁷⁾。

また、水素貯蔵合金水素化物の水素放出過程は、容器を開栓して水素ガスを放出すると、水素化物が分解して水素が平衡圧に到達するように自己調整する。プラトー領域では、容器内の水素圧力は水素貯蔵合金中の水素濃度に関係なく一定の水素圧力に保持される。従って水素貯蔵合金の入っている容器から一定圧力の水素を取り出すことができる。また水素貯蔵合金の放出過程においても、温度を変えて P - C_H 関係が測定でき、これから水素化物の解離熱が求められる。

表3に代表的な水素貯蔵合金水素化物の水素含有量と水素平衡圧、生成熱を示した¹⁰⁾。また、図3はそれらの水素平衡圧力と温

表3 代表的な水素貯蔵合金水素化物の水素含有率、水素平衡圧、生成熱

金属水素化物	水素含有率 (wt%)	解離圧 (atm)	生成熱 $-\Delta H^\circ$ (kcal/mol H_2)
MgH_2	7.5	1 (290°C)	17.8
Mg_2NiH_4	3.6	1 (250°C)	15.4
$MgCaH_{3.72}$	5.5	5 (350°C)	17.4
$LaNi_5H_{6.0}$	1.4	4 (50°C)	7.2
$MmNi_5H_{6.3}$	1.4	34 (50°C)	6.3
$MmCo_5H_{3.0}$	0.7	3 (50°C)	9.6
$Mm_{0.5}Ca_{0.5}Ni_5H_{5.0}$	1.3	19 (50°C)	7.6
$Mm_{0.9}Ti_{0.1}Ni_5H_{4.5}$	1.1	27 (50°C)	7.4
$MmNi_{4.5}Mn_{0.5}H_{5.6}$	1.5	4 (50°C)	4.2
$MmNi_{2.5}Co_{2.5}H_{5.2}$	1.2	6 (50°C)	8.4
$MmNi_{4.5}Al_{0.5}H_{4.9}$	1.2	5 (50°C)	5.5
$MmNi_{4.5}Cr_{0.5}H_{5.3}$	1.4	14 (50°C)	6.1
$MmNi_{4.5}Cr_{0.5}Mn_{0.25}H_{5.9}$	1.6	5 (50°C)	7.1
$Mm_{0.5}Ca_{0.5}Ni_{2.5}Co_{2.5}H_{4.5}$	1.1	9 (50°C)	8.3
$TiFeH_{1.9}$	1.8	10 (50°C)	5.5
$TiFe_{0.85}Mn_{0.15}H_{1.9}$	1.8	5 (40°C)	5.5
$TiCoH_{1.4}$	1.3	1 (130°C)	13.8
$Ti_{0.9}La_{0.1}CoH_{1.3}$	1.1	1 (115°C)	13.2
$Ti_{0.9}V_{0.1}CoH_{1.4}$	1.3	1 (132°C)	15.9
$TiCo_{0.5}Mn_{0.5}H_{1.7}$	1.6	1 (90°C)	11.2
$TiCo_{0.5}Fe_{0.5}H_{1.2}$	1.1	1 (70°C)	10.1
$TiMn_{1.5}H_{2.47}$	1.8	5~8 (20°C)	6.8
$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.8}Mo_{0.2}H_{3.0}$	1.7	2~6 (20°C)	7.0
$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.8}V_{0.2}Cr_{0.4}H_{3.2}$	2.1	8~9 (20°C)	7.0
$TiCr_{1.8}H_{3.0}$	2.4	2~50 (-78°C)	6.9
$Ti_{0.75}Al_{0.25}H_{1.5}$	3.4	1 (100°C)	11.3
$ZrMn_2H_{3.46}$	1.7	1 (210°C)	9.3
$V_{0.8}Ti_{0.2}H_{1.6}$	3.1	3~10 (100°C)	11.3

度 ($1/T$) の関係を示したものである⁵⁾。

3. 水素貯蔵合金出現の背景とその進歩

3.1 水素貯蔵合金出現の背景

エネルギーの消費量が人類の物質文明の発展のバロメータのようになっている事実は否定できない。

日本は1945年以後、石油のような化石燃料をエネルギーの主役に仕立てて、近代工業の発展を促進させてきた。しかし、度重なる中東戦争で、化石燃料の、有限性、供給源の不安定性および、燃焼後の副産物による環境破壊などの厳しいつけを思い知らされた。そのため1975年にエネルギー資源の多様化を模索せんとした“サンシャイン計画”なるナショナルプロジェクトを発足させたことは周知の通りである¹¹⁾。

水素エネルギーは、そのクリーン性と無尽蔵性から、将来のエネルギー資源の重寶を担うものとして認知されつつある。もっとも、水素エネルギーは、エネルギー資源の危機に際して突然出現してきたものではない。従来から、酸水素炎による溶接、石英の加工では水素ガスは不可欠であったし、ステンレスの光輝焼鈍にも金属酸化物の還元剤としても金属工業に広く使用されてきた。ただ、これらの需要に応じて製造される水素ガスは、天然ガスお

図2 水素クリーンエネルギーシステム

図3 代表的な金属水素化物の水素平衡圧力と温度の関係

よびナフサのスチームリフォーム、あるいは水の電気分解によるものである。従って、これは石油経済の枠内での物質であるため、厳密な意味でのクリーンシステムの水素エネルギーとしてカウントされない。

図2は太田教授の提案した水素エネルギーのクリーンシステムである¹²⁾。このシステムに関する説明は省略するが、技術的観点からいうと、それぞれのパスには、解決すべき技術的、経済的、政治的問題が途方もなく山積しているので、このクリーンエネルギーシステムは、残念ながら今世紀では幻の青写真に終わってしまうのであろう。

現在、水素ガスの輸送および貯蔵は、次のような2方法がとられている。

- 1) 150気圧以下に圧縮した気体水素をポンペに貯蔵し、輸送する方法
- 2) 液体水素として低温貯蔵し、輸送する方法

- 2) 液体水素として低温貯蔵し，輸送する方法

圧縮気体水素とした場合、よく見かける赤い水素ポンペは、その重量が1本54kgであり、1気圧換算で7m³の水素ガスが入っており、その中身の重量は僅かに600gであってポンペ重量の～1%位である。つまり、水素ガス代とは水素ポンペの往復輸送代、賃貸料だと考えた方がよい。2)はもう少しましな方法である。水素ガスの液化技術はほとんど完成しており、タンクへの貯蔵技術も進んで、一日の蒸発量も僅か0.1%程度であるという。しかし、欠点は、低温を必要とするので、限られた大口消費者だけが取り得る方法である。

このような不経済な水素ガス輸送方式を水素貯蔵合金で軽減できないものだろうかという狙いが、最初の水素貯蔵合金の利用研究のターゲットであった。水素貯蔵合金の利点だけに着目すると、明日からにも、水素の貯蔵・輸送システムが変革するかのような錯覚をおぼえる。たしかに、このシステムは経済性や流通過程を無視した場合には、現在でも成立している。だが、水素貯蔵合金が水素ガスの貯蔵・輸送のメディアとして経済的に流通できるようになるためには余にも障害が多い。

3・2 水素貯蔵合金の開発の現状とその進歩

水素貯蔵合金および金属水素化物に関する研究の焦点は、実用に耐える水素貯蔵合金の発見に集約できる。その結果、それは、

1. 水素化物物生成熱の大きい, Ti, Zr, La, Y のような金属に, 水素と反応して水素化物を作らない金属, 例えば, Ni, Cu, Co を添加して金属水素化物物生成熱を小さくし, 水素平衡圧を常温で数気圧に上げる方法 (Ti 系, 希土類系合金に発展)

図 4 1 気圧の水素圧力が得られる必要温度と生成熱の関係

2. Mgのような金属に, Ni, Cu, Coを添加して比較的容易に水素化物を合成する方法 (Mg系合金に発展)
の2型式の合金が有望であることがわかった。

水素ガスの貯蔵および輸送に便利な金属水素化物は次のような条件を持ったものである。

1. 同一水素含有量でも、その容積が液体水素に比べて半分くらいであること
2. 常温において、水素化物の解離平衡圧が2～5気圧あること
3. 放出水素量は吸収水素量の90%前後であること
4. 水素化が容易で、数万回の繰り返し使用に耐えられること
5. 安価な金属が使えること（合金価格が～2,000円/kg）

水素貯蔵合金からの水素ガスの利用が、現在のプロパンガスのように、常温でコックをひねることだけで、水素ガスが放出供給され、真夏の40～50℃の気温でも10気圧以下に、冬季の零下数度でも数百mm 圧の水素解離平衡圧を持つものである。

水素化物自身の持つ物理的本性の中で特に重要なのは、水素化物生成熱の大小である。それは、金属水素化物からの水素の放出には生成熱以上の熱エネルギーを与えなければならないからである。表3に2, 3の水素化物の生成熱を示した¹⁰⁾。

また、図 3 に 2, 3 の金属水素化物の解離平衡圧と温度の逆数 ($1/T$) の関係を、図 4 に生成熱と 1 気圧の水素平衡圧力になる温度 ($1/T$) の関係を示した⁵⁾。

LaNi₅H_{6.7}の生成熱は-7.0kcal/molで相当に小さいので有望な水素化物であると判断できる。LaNi₅H₆の良さは水素の解離圧が30℃近傍で5気圧なので使用には便利であるが、重量の点では表2に示したように46kg/7m³H₂という重さという欠点がある。

価格の安いMgをベースにしたMgH₂やMgNi₂H₄も有望であるが、解離平衡圧が常温で少し低く、また化学量論的組成のMg系合金の製造が困難である。

水素貯蔵合金では、化学量論的組成の水素化物を作ることであるが、生成熱の大きい水素化物はその製造が容易であるが、Mg, LaとLiのような活性金属を含んだ合金は、水素に少量の酸素や窒素の存在によって水素化物の生成反応は阻止されてしまう。

今までの研究を通して、実用性のある水素貯蔵合金は、以下のような4型式の合金系列がある。一般には数多くの添加元素を加えて、水素平衡圧-温度の特性を調整する。そのために3~5元素の多元系合金となっていることが多い。

表3に主な水素貯蔵合金とその水素化物の種類と特性を示したが、以下に代表的な水素貯蔵合金の特徴について述べる⁵⁾。

1) **希土類系合金** この系の合金は最初に発見された水素貯蔵合金で⁴⁾最も研究された合金系である。代表的な合金は、 LaNi_5 、 MmNi_5 、 SmCo_5 などである。この合金系の特徴は、水素吸収のための初期活性が容易で、不純ガスの影響をあまり受けて、長期間の水素吸収・放出の繰り返し使用によく耐える。また、高価な希土類元素を安価な Mm (ミッシュメタル) で代用することができ、希土類成分と遷移元素を組み合わせることでプラトー圧を常温で0.1~50気圧に調整する¹³⁾ことができる。欠点は、合金の比重が大きいため、定置型の水素貯蔵合金に適している。

2) **Ti系合金** この系は活性化が容易なTi-Mn系と、困難なTi-Fe系合金の2種類がある。特にTi-Fe系合金は価格が安価で、水素の解離平衡圧も室温で数気圧である。この合金は最も実用的な水素貯蔵合金と囑望されてきたが初期活性化が難しい。具体的には、高温(300℃)、高压水素(50気圧)を必要とし、また、不純ガスの影響を受けやすい。

TiFe合金にあらかじめ酸素を添加することによって初期活性化を比較的容易にすることが発見されて以来、本系合金に対する期待が大きくなっている¹⁰⁾。一方、Ti-Mn系合金は初期活性化が非常に容易で、水素含有率も1.8%と大きい。また、温度・水素平衡圧の特性も実用的な面で優れている。現在最も実用化の開発研究がなされている合金系である。欠点は、水素化に伴う微粉化が激しいことである¹⁴⁾。

3) **Mg系合金** 本系合金の水素含有率は7.6~3.6%と特に高く、軽量で移動用に適しているが、1気圧以上の水素の解離平衡圧を得るのに、200~300℃という高温を必要とする。水素自動車では、250℃程度の排気ガスを利用してこの合金の水素化物を熱分解し、水素を内燃機関の燃料に使用した例があり、低いレベルの廃熱を利用することも可能である¹⁵⁾¹⁶⁾。

このように水素貯蔵合金は合金組成によって、形成する水素化物の水素解離平衡圧が多少異なってくる。代表的な水素貯蔵合金-水素系について、温度と水素化物の平衡水素圧力の関係は図3に⁶⁾¹⁰⁾、また、1気圧の平衡水素圧を得るのに必要な温度と反応熱の関係を図4に示した⁵⁾。

4. 水素貯蔵合金の応用の現状

水素貯蔵合金で水素を貯蔵し、その後その水素ガスを、電気エネルギーに、または、機械エネルギーに変換する応用研究として、以下の6点を紹介する。その詳細は、昭和59年、60年、61年、62年、平成元年に、(財)大阪科学技術センターより出された、水素吸蔵合金材料の利用開発に関する調査報告書に掲載されているのでこれをご参照されたい。

(1) **高水素密度性を利用した水素の貯蔵** 水素貯蔵合金の貯蔵容器としては、水素ガスの大型高压タンクや低温装置を併設した液体水素の水素貯蔵タンクに比べて、空間の占有体積は小さく、水素ガスの圧力も常温で10気圧以下と低くなり、容器の保守点検が簡素化でき、安全性を高めることができるという¹⁷⁾。アメリカではスペースシャトル打ち上げ後にパイプライン中に残っている水素の回収用に水素貯蔵合金を利用する実験を進めて効果を収めた¹⁸⁾。

水素化物を燃料電池の電極、または、水素透過電極として、水素の化学的エネルギー→電気エネルギー変換に関する研究が近年活発に行われている¹⁹⁾²⁰⁾。

また、太陽、風力および波力エネルギーといった自然エネルギーからの電力を水の電気分解に利用し、得られた水素を水素貯蔵

1. 高温水素化物 2. 3. 低温水素化物

図5 FeTiと Mg_2Ni の水素化物を組み合わせた水素自動車

合金に貯蔵する実証試験も行われている。(東海大学湘南校舎工学部金属材料工学科 黄 研究室、応用物理学内田研究室)そして、約2%の効率で太陽エネルギーが水素エネルギーに変換されて貯蔵されることの実証試験を長期間にわたって行っている。

水素貯蔵合金を利用した水素自動車は、わが国では工業技術院機械試験所で試作に成功している。ドイツのダイムラーベンツ社は水素自動車をベルリン市街地でテストし、商品化できる状態に準備したという。同社が開発した水素自動車は(Mercedes-Benz City Busは5,500rpm/minで57kW(図5)である。それは、 Mg_2Ni 合金を55kg(1)のタンクに、FeTi合金を(2)のタンクに93kg、(3)のタンクに98kgを積載し、400kmまでの走行テストを行ったと報告している。燃焼効率はガソリン車のそれと同等で、しかも、 CO 、 CO_2 、 CH_x 、 SO_x などの燃焼生成物を発生しない¹⁵⁾。

その経済性は水素ガスがガソリンのそれに比べて数倍も高いため一般への普及は難しいが、将来、原子力発電が盛んになり、余剰電力を利用した水の電気分解で、より安価な水素ガスが得られれば、水素自動車の実現も可能であろう。

(2) **水素化物の生成・分解熱の利用**^{21)~23)} 低温と高温で高い解離平衡圧を示す異なった水素化物のシステム間で水素の移動と反応をさせ、これによって、水素化物の生成と吸収の際の別々の熱エネルギーを、ヒートポンプとして暖房、冷房システムに利用する研究がかなりの成果を上げている(工学院大学須田研究室)。また、低温の反応熱の貯蔵と回収や有効利用にもかなりの将来性が期待できよう。

(3) **温度変化によって大きく変化する平衡水素圧力の利用** ごく僅かな温度変化でも水素平衡圧が大きく可逆的に変化するものを使った飛行機エンジンの温度センサが実用化されている²⁴⁾。そのほか、温度制御し、ロボットや身体障害者用具の補助用アクチュエータとしての利用研究もある²⁵⁾²⁶⁾。

(4) **水素同位体による平衡水素圧の相違の利用** 水素の同位体が金属と反応して水素化物を形成した場合、同一温度でも、同位水素ガスの違いによって平衡圧力が異なる。この事実を利用した水素の同位体分離の研究が行われている²⁷⁾。

(5) **水素貯蔵合金による水素ガスの精製** 金属水素化物または、水素貯蔵合金から放出される水素ガスは、吸収前のそれに比べて純度が高い。水素ガスの純度は露点で測定するが、簡単に-65°になる。この実験事実を利用した水素ガスの精製が試みられている²⁸⁾²⁹⁾。エネルギー資源の回収、再利用という観点からみて興味のある利用法といえよう。

図6 水素エネルギーシステムを利用した住居例

(6) 触媒作用および吸着作用の利用 水素貯蔵合金の表面では合金成分の偏析が起こりやすい。特に、酸素がしばしば偏析現象を加速する。水素貯蔵合金表面の活性特性を利用してアンモニアやメタンガスの分解・合成の触媒作用に使った研究報告がある³⁰⁾。

水素貯蔵合金の民生用の利用方法について、いろいろな提案があるが¹⁶⁾、図6は、ドイツで提案された住居への応用の一案である。水素は、都市ガスと同様に地下パイプで各家庭へ供給され、水素は水素貯蔵合金に貯蔵されている。水素と水素貯蔵合金の反応熱はヒートポンプで冷暖房、冷蔵庫、給湯、厨房用に、そして、自動車用の燃料も供給できるという構想である。

(7) ニッケル-金属水素化合物二次電池としての利用 正極に酸化ニッケル(NiOOH)、負極に水素貯蔵合金の金属水素化合物でNi水素電池を構成する。これは従来のニカド電池と構成が異なっている。しかしながら、電解液にカセイアルカリを使用している点と、電池からの出力電圧が1.2Vである点はどちらも同じである。Ni-金属水素化合物二次電池では電極の容積と重量とともに減少できるので、その分だけ正極(Ni)の量を増すことができるから単位当たりの電気エネルギー(Wh/l)を大きくすることができる^{31)~34)}。

ニカド電池では、80Wh~140Wh/lまでであるのに対して、Ni-MH電池ではニカド電池の約2倍の190~240Wh/lまで大きくすることができる高性能の2次電池を構成することができる。図7はNi-Cd電池とNi-MH電池の放電特性の一例である。Ni-MH電池を機器に組み込んだ場合には、その分だけ駆動時間を長くすることができる。そして500回の完全充・放電サイクルで使用可能なこと、急速充電ができること、Cd公害の心配がないという特徴がある。

図7 2次電池の放電特性の例

図8 円筒状ニッケル-水素密閉蓄電池の内部構造概要

図8に円筒状のNi水素密閉型蓄電池の内部構成を示したが、使用した水素貯蔵合金は、 AB_2 型 Laves 相の構造を持つ合金で、放電容量は、0.3 Ah/gである。

水素から電気を得る方法として、燃料電池と水素ガスタービン発電が考えられる。燃料電池は熱機関を使用せずに、化学反応を利用した発電で60~80%のエネルギー効率があるから、電気自動車用電源を始めとして、広範囲の用途が考えられる。

金属水素化合物から得られる水素は、従来の水素の用途をカバーするだけに止まらず、金属水素化合物の安定性とその身軽さから、想像もつかない応用範囲と多様性を展開するものと考えられる。そしてその広汎さは筆者の想像力を遥かに超えるものとなる。

5. 水素貯蔵合金の応用における問題点

この20年間、水素貯蔵合金の開発研究を通して得た結論は、水素貯蔵合金の応用をより展開するには、より正確な特性を把握する必要があることである。よって、特性の“評価方法の標準化”を行う必要がある。その機運がわが国において出てきたことである。これは世界に先駆けた水素貯蔵合金への取り組み方である。水素貯蔵合金の特性評価の項目は次のようなものである。

(1) 水素貯蔵合金の平衡特性の評価 水素貯蔵合金の平衡特性とは、合金-水素系の $P-C-T$ 関係である。これより水素貯蔵合金の物理化学的性質をすることができる。日本は世界に先駆けて、水素貯蔵合金の $P-C-T$ 測定をJIS化して標準化しようとしている。水素貯蔵合金の $P-C-T$ 特性は同じ成分の合金であっても、製造条件、前処理条件、履歴、保持環境によって微妙に変化する。また、プラトー圧は同一温度でも、吸収過程と放出過程では異なり、その勾配も多少異なる。このヒステリシス効果は多くの

図9 繰返し水素・脱蔵による LaNi_5 合金の微粉化

水素貯蔵合金や水素化合物で観測されているが、その原因については十分に理解されていない。

図9はLaNi₅合金を使って、7Nの水素で水素化の繰り返しを行い、水素化回数と水素化合物相の微粉化を示した実験結果である。図示したように、40 μ mの粒子は1,000回の水素吸収・放出で、5~3 μ mの微粒子になる。また、微粉化過程も介在する不純ガスによって変り、水素化による合金の微粉化への促進も顕著である⁸⁾。

(2) 水素貯蔵合金の水素化速度の評価方法 水素貯蔵合金に水素を吸収させることを水素化というが、最初は合金の活性化処置をしなければならない。活性化処置とは、水素貯蔵合金を10~50気圧の水素ガスにさらす操作であるが、この活性化によって水素貯蔵合金は飽和値まで水素ガスを吸収する。

希土類系やTi-Mn系水素貯蔵合金は長時間大気中や酸素中に放置されても常温で水素と比較的容易に反応を開始する。この水素化は水素貯蔵合金を実際に利用するに際して極めて重要なことである。LaNi₅は大気中に放置後でも、常温で水素ガスと10⁻⁴という高い反応確率で水素化する^{35)~37)}。

水素貯蔵合金の活性化機構を究明するために、多くの研究者が水素化速度を測定し、水素貯蔵合金の表面の活性化について説明しようと試みてきたが、合金の微粉化による表面状態の変化を考慮すれば、ほとんど意味のないことになる。水素貯蔵合金の水素化の機構を解明することは望ましいことではあるが、水素化速度は共通した容器によって測定し、得られた水素平衡圧-時間の曲線で水素貯蔵合金の水素化速度を評価する標準化が進められている。

(3) 水素貯蔵合金の寿命テスト方法 水素貯蔵合金を繰り返し使用する実験は数千回から数万回にわたって行われているが、これは実用上の繰り返し回数に相当したものである。実用上は問題がないものと思われる。しかし、どの水素貯蔵合金でも、不純ガスによる合金表面の被毒の危険性がある。水素貯蔵合金が不純ガスによって被毒すると、水素吸収量が減少し、反応速度が低下してくる。また、1 μ m以下という微粉体が大量に生じると、微粉体の飛散によるシステムの損傷、熱伝導性の低下、大気汚染などの問題を提起する。水素貯蔵合金の微粉化を防止する方法として、合金への元素添加、ペレット化、マイクロカプセル化、有機化合物との複合化³⁸⁾³⁹⁾、アモルファス化、薄膜化、などの方法が提案されている。

今後とも、水素貯蔵合金の利用形態によって、いろいろな加工技術が開発されてくるものと思われる。

(4) 水素貯蔵合金の安全性について 水素貯蔵合金をしようとするシステムは、水素ガス、微粉体の水素化合物、そして容器の耐圧の安全性などが問題となる。水素貯蔵合金の容器は小型のも

のから、大型のタンクローリーまでのものであろうが、水素ガスと容器との反応が問題となる。すなわち、容器の水素脆化による強度の低下である。次は、水素貯蔵合金の入った容器では、繰り返しの使用で膨張をすることがある。これは定期検査などで対策するが、水素貯蔵合金の微粉体の燃焼・爆発という安全性と人体への健康の配慮が必要になろう。

水素ガスの圧力に関連した問題として、水素貯蔵合金では平衡水素圧が10気圧を越えるものもあり、エネルギー利用の高効率化を図るためには、高圧力ガス関係の法規の改正の検討も必要になろう。

6. む す び

水素貯蔵合金の最近の進歩と応用をテーマにして主として水素貯蔵合金の研究の現状、水素化合物の特徴、物性およびその応用について解説し、その問題点について述べた。

水素貯蔵合金水素化合物の物性は学問的に興味が多々あるが、その特性の応用は新しい水素利用として、種々の産業に適用される可能性を十分に持ち合わせている。

水素貯蔵合金に関する研究は、わが国では、かなり出遅れたが相当な追い上げで世界的な水準に到達しているものと自己採点したい。しかし、近年の化石燃料価格の低下で、各国とも軒並みに研究活動が低調ぎみになってきている。そのなかで日本だけは過去10年前のような勢いはないが、それでも細々と続けている。

特に、水素貯蔵合金の利用の一番手として、ニッケル-水素化合物電池をわが国が商品化し、市場に供給したのは、水素貯蔵合金の実用化の先頭を走っていることになる。今後ともこれに続く商品期待して止まない。

van Vucht等による水素貯蔵合金の発見から実に20数年を経過してきた。この間、多くの研究者を動員して、基礎・応用の研究を行ってきたが、残念ながら、ニッケル-水素化合物電池を除いては、経済性を伴った利用技術は未だに確立されていない。

しかしながら、水素貯蔵合金の用途は図10⁴⁰⁾にみるように大きな広がりを持つ。その多様性と多効能性は、他の新素材には見当たらない。水素貯蔵合金はその点で多くの夢を持った材料である。

以上、水素貯蔵合金の開発利用の現状と関連した多くの問題点を簡単に紹介した。水素貯蔵合金の開発研究の特徴は、基礎研究と利用研究が同時に進行しなければ研究成果をあげにくいという点で特徴がある。

こういうことから、水素貯蔵合金の研究とは、民間企業、大学、国公立試験機関の三者が効果的に協力しあうことが非常に重要な

図10 水素貯蔵合金の利用

ことになる。

水素貯蔵合金について詳細にふれることができなかったところが多々あったが、それは参考文献をご参照されたい。本解説で水素貯蔵合金の最近の進歩とその応用、問題点などについて多少ともご理解できるとすれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 黄 燕清：金属，44 (1974)，38，アグネ
- 2) 内田裕久：塑性と加工，29 (1988)，232
- 3) Mueller, W. M., Blackledge, J. P. & Libowitz, G. G.: Metal Hydrides, (1968), 21, Academic Press, N.Y.
- 4) van Vucht, J. H. N., Kuijpers, F. A. & Bruning, H. C. A. M.: Philips Res. Repts., 25 (1970), 133
- 5) 大角泰章：金属水素化物，(1973)，105
- 6) 中根正典：化学装置，23 (1981)，112
- 7) 黄 燕清・藤田欽一郎・内田裕久：金属学会会報，18 (1979)，694
- 8) Uchida, H., Uchida, H. & Huang, Y. C.: J. Less-Common Met., 101 (1984)，459
- 9) Ohki, C., Huang, Y. C., Uchida, H. & Uchida, H.: ibid., 103 (1984)，395
- 10) Sasaki, Y. & Amano, M.: Proc. of Maiami Int. Symp. Metal Hydrogen System, Maiami, USA, (1981)，131
- 11) 新エネルギー技術研究開発計画：通商産業省工業技術院，昭和49年1月
- 12) 太田時男：金属，Vol.44, No.3, (1974)
- 13) Uchida, H., Huang, Y. C., Fujita, K., & Tada, M.: Z. Phys. Chemie, N. F., 114 (1979)，53
- 14) 山下敏夫・蒲生孝治・森脇良夫・福田雅太郎：金属学会誌，41 (1977)，148
- 15) Buchner, H.: Int. J. Hydrogen Energy, 3 (1978)，385
- 16) Buchner, H.: Chemie-Technik, 7 (1978)，371
- 17) 中島正雄：化学工学，49 (1985)，379
- 18) Rosso, M. J. & Golben, M.: Proc. of 2nd Int. Symp. on Hydrogen Produced from Renewable Energy, Floride, USA, (1985)，221
- 19) 馬場英夫：水素吸蔵合金の開発材に関する調査報告書，(1984)，197 大阪科学技術センター
- 20) 岩倉知秋：同上，(1985)，298，大阪科学技術センター
- 21) 佐々木靖男・佐藤誠二・金沢 祥・水野陽一・柳井紘一・今野尚雄・亀山秀雄・西崎倫義：同上，(1984)，109，大阪科学技術センター
- 22) 大西敬三・小川孝寿：同上，(1985)，278，大阪科学技術センター
- 23) 赤城成美・須田精二郎・坂 今男・青木博史：同上，(1986)，135，大阪科学技術センター
- 24) Warren, D. E., Farghran, K. A., Fellows, R. A., Godden, J. W. & Seck, B. M.: J. Less-Common Met., 104 (1984)，375
- 25) 佐々木忠之：水素吸蔵合金の開発材に関する調査報告書，(1986)，107，大阪科学技術センター
- 26) 高森 年：同上，(1986)，107，大阪科学技術センター
- 27) 井元正介：同上，(1984)，21，大阪科学技術センター
- 28) 矢田部 勝：同上，(1984)，188，大阪科学技術センター
- 29) 柳原伸行：同上，(1985)，295，大阪科学技術センター
- 30) Kuijpers, F. A., van Mal, H. H.: J. Less-Common Met., 23 (1971)，395
- 31) Ogawa, H., Ikoma, M., Kawano, H., Matsumoto, I.: The 16th Int. Power Sources Symp., 28, Sept. (1988)
- 32) Wakao, S., Sawa, H., Nakano, H., Chubachi, S., Abe, M.: J. Less-Common Metals, 131 (1987)，311
- 33) 森脇良夫・蒲生孝治・竹下 功・岩城 勉：日本化学学会誌，8 (1988)，1282
- 34) 森脇良夫・蒲生孝治・新谷明美・岩城 勉：DENKI KAGAKU: 57 (1989)，488
- 35) Uchida, H. & Fromm, E.: Proc. of 2nd JIM Int. Symp. Hydrogen in Metals, Minakami, Japan, (1980)，289
- 36) Fromm, E. & Uchida, H.: J. Less-Common Met., 66 (1979)，77
- 37) Schlapbach, L., Seiler, A., Stucki, F. & Siegmann, H. C. J. Less-Common Met., 73 (1980)，145
- 38) 黄 燕清・多田政義・内田裕久・藤田欽一郎：文部省科学研究費補助金，エネルギー特別研究，化学エネルギーの研究，昭和59年度研究成果報告書，(1985)，70
- 39) 黄 燕清・内田裕久・藤田欽一郎：同上，昭和60年度研究成果報告書，(1986)，68
- 40) MMC マンスリー：2 (1991)，ニューマテリアルセンター