

# 「次世代のソフトエネルギー」

## エネルギー物質貯蔵：金属にエネルギー源を蓄える

担当：

総合理工学研究院エネルギー理工学部門

橋爪 健一

Phone&Fax: 092-642-3796

Email: hashi@nucl.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに
2. 水素吸蔵合金を用いた貯蔵方法の優位性
3. 水素吸蔵合金の開発の歴史、経緯
4. 水素吸蔵のメカニズム
5. 水素吸蔵合金の材料開発
6. 水素吸蔵合金における問題点と研究開発の指針
7. 金属水素化物のその他の応用例

参考図書、参考文献

### 1. はじめに

水素エネルギーは環境負荷の小さなエネルギーとして将来重要性を増すと考えられている。水素の利用形態は様々考えられるが、小規模分散型エネルギー源として使用する場合、水素を水素吸蔵合金に溶解させ貯蔵運搬する方法が有望視されている。すでに水素吸蔵合金はニッケル水素電池に実用化され、さらに、燃料電池自動車用としても開発が進められている。本講義では水素吸蔵合金について、吸蔵のメカニズムから材料開発の状況などを概説する。

### 2. 水素吸蔵合金を用いた貯蔵方法の優位性

水素は最も軽い、低比重の燃料であり、表1に示すように質量あたりのエネルギー密度はガソリンや天然ガスに比べて非常に大きい。しかし、水素は常温、常圧で気体であり、体積あたり貯蔵できるエネルギーは小さく運搬貯蔵の時に問題となる。

表1 各燃料のエネルギー密度

燃料	C:H	エネルギー密度 (kcal/kg)
水素	0:100	28000
天然ガス	20:80	13000
石油	33:67	~11000
石炭	50:50	~6000

通常、水素は気体の状態で貯蔵、運搬されている。球形の大容量タンクが定地式の貯蔵用として用いられ、また、運搬用には通称水素ボンベと呼ばれる耐圧容器が多く使われている(図1)。貯蔵運搬用の耐圧容器で 150気圧、約 47・の水素(約 0.6kg)が蓄えられる。しかし、容器重量が約 55kg であるため、結果として質量あたりのエネルギー密度が高いというメリットが生かせない。

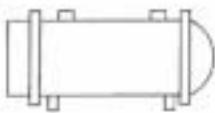


水素貯蔵容器			
	水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵容器 (圧力1MPa以下)	高圧水素ボンベ 7m³×150本	水素球形タンク (圧力0.9MPa以下)
占有空間	4m³	22m³	113m³
設置面積	5m²	15m²	36m²

図1 標準状態 1000m³の水素の貯蔵 (容積、設置面積の比較)

水素を-253 という極低温で液化させることにより、表2に示すように常圧の水素ガスに比べて体積を約 1/800 にすることができ、高圧水素と比べても 4 5 倍のエネルギー密度を持たせることができる。しかし液体水素をつくるには大量のエネルギーを必要とするため、現段階ではロケット燃料などの特殊用途にのみ用いられているに過ぎない。

水素吸蔵合金は水素と反応して金属水素化物を形成し、液体水素と同等あるいはそれ以上の体積密度で水素を貯蔵でき(表2)、液体水素製造時のような大量のエネルギーは必要としない。また、図1にも示されているように水素吸蔵合金に水素を吸蔵させる際の圧力は 1MPa 以下が想定されているため、水素ボンベの場合のような高圧状態とはならず安全性にも優れると考えられる。さらに、表3に示すように質量あたりのエネルギー密度も比較的高く、容器重量を考慮しても水素ボンベより高くなり得る。

表2 水素の密度の比較

水素の状態	水素密度 (水素原子数/cm³)
標準状態気体水素	$5.4 \times 10^{19}$
-253℃の液体水素	$4.2 \times 10^{22}$
-269℃の固体水素	$5.3 \times 10^{22}$
TiH <sub>2</sub>	$9.1 \times 10^{22}$
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6.7</sub>	$7.6 \times 10^{22}$
FeTiH <sub>2</sub>	$6.3 \times 10^{22}$

表3 7m³の水素ガスを貯蔵するために必要な重量と容積

水素の状態	重量 (kg)	容積 (ℓ)
気体水素	0.1MPa 水素ガス	7000
	15MPa 水素ボンベ容器 55 + 水素ガス 0.6	~47
液体水素	0.6	9
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6.7</sub>	46	4.8
TiH <sub>2</sub>	16	4.2
MgH <sub>2</sub>	8	5.5

### 3. 水素吸蔵合金の開発の歴史、経緯

ある種の金属が水素ガスと反応して金属水素化物を形成することは古くから知られ、なかでも、Mg、Pd、Ti、Zr、V、希土類金属などは水素ガスと反応し多量の水素を吸蔵することが知られていた。しかしこれらの金属水素化物から、再度水素を水素ガスとして取り出すためには、金属水素

化物をかなりの高温にする必要があった。すなわち、これらの金属は水素を吸蔵するものの、放出する能力には乏しく、水素の吸蔵材料としては十分な条件を備えていなかった。

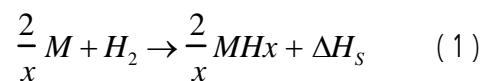
一方、Fe、Ni などの水素と反応しにくい金属もあり、これらと水素を反応させるためには高温、高圧の状態の水素と接触させる必要があった。また、生成した水素化物も非常に不安定で分解しやすいことが知られていた。これらの反応性の低い金属と先に述べた水素を良く吸蔵する金属とを混合すると、吸蔵能力とともに放出の能力を備えた合金、すなわち水素吸蔵合金となることが見いだされた。

代表的な水素吸蔵合金には、 $Mg_2Ni$ 、 $LaNi_5$ 、 $FeTi$  などが知られている。 $Mg_2Ni$  は 1964 年米国ブルックハブソン国立研究所で発見され、歴史的にみて最初の水素吸蔵合金と言われている。 $LaNi_5$  はオランダのフィリップス研究所で 1968 年に発見され、 $FeTi$  は再びブルックハブソン国立研究所で発見され 1974 年に公表された。その後、合金開発が各国で活発に行われ、多くの水素吸蔵合金が開発され、 $LaNi_5$  系の合金はニッケル水素電池の陰極材料として実用化されるに至っている。

#### 4. 吸蔵のメカニズム

なぜ水素は金属に溶けるのか？

金属(M)に水素( $H_2$ )が溶解して、金属と水素の比率が1:xの $MH_x$ という化合物が生成するとき、反応式は次のように書くことができる。



ここで、 $H_s$ は水素溶解の反応熱で、先に述べた Mg、Pd のような水素を吸蔵する金属ではこの値が負(発熱反応)であり、水素吸蔵合金も発熱反応を示す。一方、Fe、Ni のような水素と反応しにくい金属では正の値(吸熱反応)となる。すなわち、水素が溶けることによってエネルギーを放出しエネルギー的に安定となる場合、金属は水素を吸蔵すると考えることができる。

微視的な立場から吸蔵現象をみれば次のようになる。水素は気体分子の状態から金属表面上に吸着、そこで原子に解離し、

金属の結晶中に入り込んでいく。水素の溶け込む量が少ないときには、金属は水素との固溶体を形成する。固溶体は、図2に示すような金属の形成する格子の隙間(格子間位置)の一部に水素が入り込み、ランダムに格子間位置を占有している(すべての格子間位置を占めるわけでは

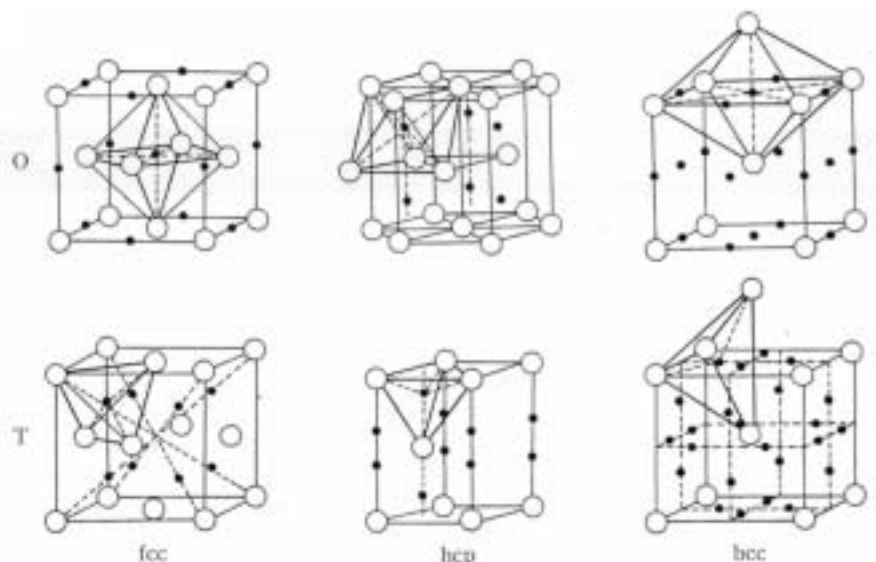
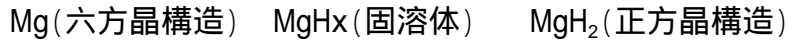
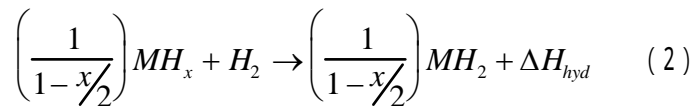


図2 金属( )格子中の格子間位置( )  
八面体位置(上段)と四面体位置(下段)

ない)状態である。さらに水素の溶解量が多くなると結晶構造が変化し、金属と水素がある規則的な配置を持つ水素化物となる。例えば Mg の場合水素の溶解量が増えるにつれ、



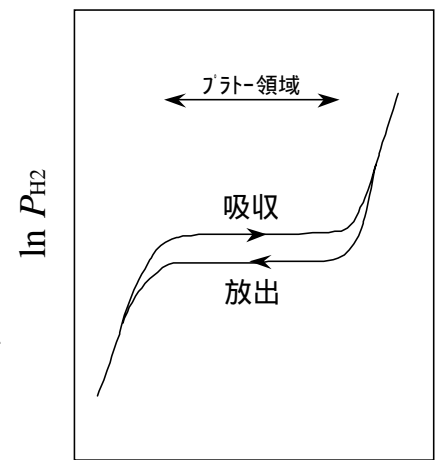
となる。このような固溶体(MH<sub>x</sub>)から2価の水素化物(MH<sub>2</sub>)への反応式は、



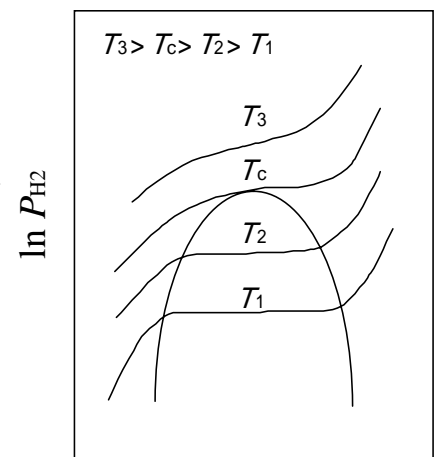
と書くことができる。もし x の値が小さく x << 2 であれば、H<sub>s</sub> H<sub>hyd</sub> となり、反応熱は水素化物の生成エンタルピーとみなすことができる。

金属への水素の溶解量(C)は水素の圧力(P)および温度(T)によって変化し、一定温度の時の水素の圧力の対数と水素溶解量との関係は図3のようになる。この圧力-組成等温曲線を PCT 曲線と呼ぶ。固溶体領域で水素の溶解量が少ないときには、水素の溶解量は水素の圧力の 1/2 乗に比例して増加すること (Seiverts 則) が知られており、さらに水素溶解量が増加して水素化物が形成する。この固溶体と水素化物の共存状態になると、Gibbs の相律に従って、水素の溶解量は増加するが、水素圧力が増加しない領域 (プラトーと呼ばれる) が出現する。すべてが水素化物になると水素圧力の上昇とともに再び水素溶解量は増加し始めるが、通常、圧力の上昇に対して (数 MPa、数 10MPa と圧力を増加しても) 水素溶解量の増加は小さい。おもに、水素吸蔵合金を使って水素の吸蔵、放出を行うのは、圧力制御がし易く吸蔵量が大きく変化するプラトー領域である。図3には、吸収、放出で同じ水素溶解量でも違いがある、すなわち、吸収時と放出時でヒステリシスを生じることが示されている。このヒステリシスの原因は必ずしも明確でないが、水素溶解、放出に伴う、結晶内の欠陥生成に関係していると考えられている。

図4は複数の温度について PCT 曲線を描いたもので、図中の細線は丁度、水素-金属の状態図における固溶体と水素化物の2相共存領域に相当することになる。また、温度が上昇するとともに、プラトー領域の圧力も上昇していき、その関係は



H/M  
図3 PCT 曲線



H/M  
図4 PCT の温度変化





## 5. 水素吸蔵合金の材料開発

### 水素吸蔵合金の製造方法

溶解・鋳造

高周波誘導炉、プラズマ炉

真空アーク炉、電子ビーム炉

### 開発の方法

合金の組合せ決定

合金の製造

熱処理

破 砕

組成分析

水素吸蔵特性の測定

PCT 曲線、プラト・ヒステリシス特性

結晶構造変化、容積変化、微粉化

反応熱、熱伝導度

活性化特性、耐久性、安定性

水素吸蔵特性の測定

総合評価

## 主要な水素吸蔵合金材料の特性

**LaNi<sub>5</sub>**: 水素吸蔵量 1.4wt%。室温付近で、吸蔵、放出が可能で、ヒステリシスも小さく取り扱いやすい。原材料が比較的高価。

**FeTi**: 水素吸蔵量 1.8wt%。原材料が比較的安価。室温付近で、吸蔵、放出が可能。初期活性化が問題。

**Mg**: 水素吸蔵量 7.6wt%。資源的に豊富。吸蔵、放出に 300 程度の高温を必要とし、反応速度も遅い。

## 6. 水素吸蔵合金における問題点と研究開発の指針

重量あたりのエネルギー密度が低い

繰り返し吸蔵、放出による吸蔵能力の低下

微粉化、不純物の影響

初期活性化

合金コスト、システムコスト

## 7. 金属水素化物のその他の応用例

### 7-1 微粉化の磁性材料への応用

HD 法、HDDR 法

### 7-2 金属-絶縁体遷移の応用

スイッチャブル・ミラー

## 参考図書、参考文献

深井有、田中一英、内田裕久「水素と金属」内田老鶴圃

日本材料科学会編「エネルギーと材料」裳華房

日本材料科学会編「金属間化合物と材料」裳華房

大角泰章「水素吸蔵合金」アグネ技術センター

日本金属学会会報 までりあ, 34 (1995)

Nature, 380 (1996)