

エネルギー材料としての水素化物の研究開発

折茂 慎一* 中村優美子** 石川和宏***
西村 睦**** 亀川厚則*****

1. はじめに：水素を社会利用する機運の高まり

燃料電池自動車⁽¹⁾や自立型水素エネルギー供給システム⁽²⁾の商用化、さらには水素の長距離・多量輸送を含めた水素エネルギーサプライチェーン⁽³⁾の構築に向けた取り組みなど、二次エネルギーとしての水素を社会利用する機運が一気に高まっている。これにともない、様々な水素圧力・温度・応力場などの条件のもとで金属系材料や無機系材料と水素とが接触・反応して水素化物が形成される状況が格段に増えており、機能性や安全性の維持向上の観点からも水素化物に関わる研究開発はその重要度を増している。

この10年を振り返ると、本学会では、水素・水素貯蔵・水素透過に関する一般セッションに加えて、2008年から公募シンポジウム「水素エネルギー材料」を6回開催するとともに、2011年と2014年にはMaterials TransactionsでのSpecial Issueを刊行、さらに2014年からは「水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会(構成員67名)」も組織して活動を進めてきた。何れも、水素の分離・精製技術や貯蔵技術、あるいはニッケル-水素電池やリチウムイオン電池に代表される蓄電技術、などに対する社会的要求に材料科学の観点から応えるための取り組みといえる。

以下、本学会の研究者・技術者の貢献度が大きい金属水素化物や錯体水素化物を用いた研究開発の進展と、そこから見出されたエネルギー材料としての新たな可能性や合成プロセスの高度化などについて、主に10年間の変遷と今後の展望をまとめる。

2. 金属水素化物

(1) 水素貯蔵と蓄電

金属水素化物自体は古くから知られていたが、1970年頃、常温・常圧付近で可逆的に水素と反応する LaNi_5H_6 に代表される、所謂「 AB_5 系水素化物」の報告を契機に、水素貯蔵技術に利用できる可能性が開かれた⁽⁴⁾。

例えば、燃料電池自動車が500 km走行するためには約5 kgの水素が必要とされ、そのための水素貯蔵技術として、①重量あたりの貯蔵密度(5.5%以上)、②体積あたりの貯蔵密度(50 g/リットル以上)、③水素充填速度(3分以内)、などが求められる。これに向けて遷移金属からなる「固溶体合金水素化物」が開発された。図1に示すように、金属原子ひとつ当たり水素ふたつと反応して二水素化物を生成することから、上述の AB_5 系水素化物(1~1.4%)よりも高い重量貯蔵密度(2~3%)が得られることが特徴である。代表例としてのTi-Cr-V系固溶体合金の水素化物においては、①は未達であるが、②および③はほぼ達成され、現在では水素貯蔵サイクル特性などの観点から改良の方策が検討されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

また、①および②が達成可能な軽量材料の開発を目指して、高圧合成やメカニカルミリングなどの手法(後述)を用いて「Mg系合金水素化物」の開発が進められている。この場合、573 K程度と高い水素放出温度の低下が課題であるが、結晶粒径のナノサイズ化に関する様々な研究が進み、これまでに数10~100 Kの低下が報告されている⁽⁷⁾。さらに「Al

* 東北大学原子分子材料科学高等研究機構(WPI-AIMR)/金属材料研究所; 教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

** 産業技術総合研究所 創エネルギー研究部門; 総括研究主幹

*** 金沢大学理工研究域機械工学系; 教授

**** 物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点; 副拠点長

***** 室蘭工業大学 環境調和材料工学研究センター; 教授

R&D on Hydrides as Energy Materials; Shin-ichi Orimo*, Yumiko Nakamura**, Kazuhiro Ishikawa***, Chikashi Nishimura**** and Atsunori Kamegawa***** (*WPI-AIMR/Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba. ***Institute of Science and Technology, Kanazawa University, Kanazawa. ****National Institute for Materials Science, Tsukuba. *****Research Center for Environmentally Friendly Materials Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran)

Keywords: hydride, hydrogen storage, hydrogen separation and purification, fuel cell, battery, synthesis processing

2016年6月13日受理[doi:10.2320/materia.56.130]

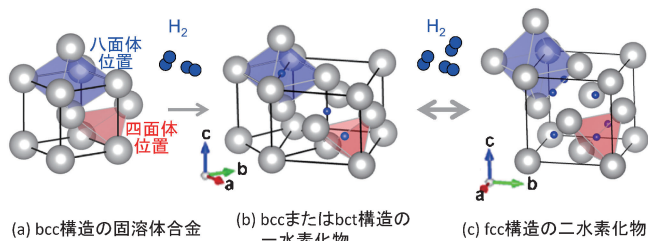


図1 bcc構造の固溶体合金(a)の水素貯蔵にともない、一水素化物(b)を経てCaF₂構造の二水素化物(c)が生成。一般的には(b)(c)間で可逆的な水素貯蔵反応が進行する。描画はVESTA(MommaらJ. Appl. Crystallogr. 44(2011) 1272)による。

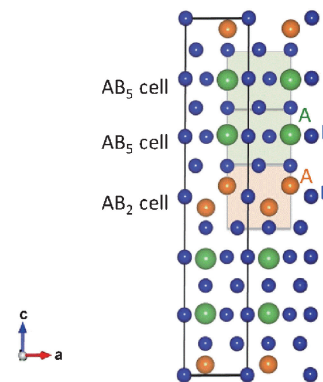


図2 AB₅系およびAB₂系単位格子を積層したA₂B₇系の結晶構造。描画はVESTAによる。

水素化物」は、本来常温・常圧付近では不安定であるが、表面層の効果により三水素化物(AlH₃)の状態が保持される。373 K程度の加熱で三水素化物が熱分解して重量貯蔵密度で10%もの水素を放出することが示されたが⁽⁸⁾、放出後に再度水素貯蔵させるためには、車外での高圧・化学プロセスなどが必要となる。

一方、燃料電池自動車以外の展開として、自立型水素エネルギー供給システムにおける「定置型」水素貯蔵技術としての実用化が先行して進んでいる⁽²⁾。この用途では、燃料電池自動車より1~2桁大きい10~100 kg級規模の水素が必要とされ、体積貯蔵密度に加えて、大型化に伴う安全性・耐久性・コスト低減がより重要視される。現状では主に希土類を含むAB₅系水素化物が用いられているが、希土類フリーの観点から、今後はTiMn₂H₃に代表される「AB₂系水素化物」やTiFeH₂に代表される「AB系水素化物」などの適用が進むものと期待される。東日本大震災以降、特に重要視されている再生可能エネルギーの導入拡大の観点から、このような定置型水素貯蔵技術の必要性が高まることは間違いない。

金属水素化物は、水素貯蔵技術だけでなくニッケル-水素電池での蓄電技術においても不可欠である。1991年のニッケル-水素電池の実用化当初から、その負極材料として「AB₅系水素化物」に分類されるMmNi₅系(Mm:希土類元素の混合物であるミッシュメタル, Niに対してCoやMnの添加・置換)が用いられてきた。その後、B/A比を小さくすることで、図2のAB₅系およびAB₂系単位格子を積層した結晶構造をもつAB_x系(3<x<5)が新たに開発された⁽⁹⁾。なかでもAB_{3.5}付近の(Mm, Mg)₂(Ni, Al)₇は、従来のAB₅系より高容量かつ長寿命であることから、現在のニッケル-水素電池に広く利用されている⁽¹⁰⁾。

(2) 水素分離・精製

天然にはほとんど存在しない水素ガスの製造のために多種多様な手法が考案されているが、その最終段階には合金膜などを用いた水素の分離・精製プロセスが必要とされる。この膜の表面で水素分子が水素原子に解離、膜中を透過した後に、膜裏面に到達して再び水素分子に再結合することで、純度99.9999%以上の高純度水素ガスが分離・精製される。

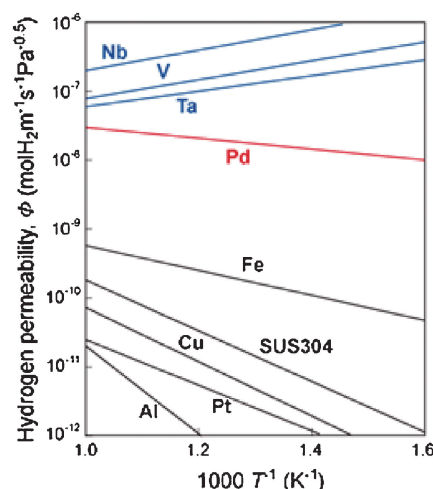


図3 各金属の水素透過度の温度依存性⁽¹¹⁾。Pdより高い水素透過度を示す5a族元素のV, Nb, Taなどを用いた新たな合金膜の開発が進められている。

合金膜の代表例としてのPd-Ag合金の場合、水素透過度の向上に加えて、その低下要因となるPd水素化物(PdH)の生成が抑制され、低温領域でも分離・精製プロセスが進行する。さらにCuを添加することで、原料ガスに不純物として含まれる硫黄による劣化も抑制できることなども知られている。

一方でPdは2,000円/g(2016年5月)を超える貴金属であり、採掘時の環境負荷も大きいことから、他の合金膜の開発も急務となっている。この場合、①Pdと同等以上の水素透過度、②圧力差応力に対する耐水素脆化性、③工業的に容易に薄帯化プロセス、④表面での水素分子解離能、⑤使用環境での耐酸化性・耐熱性、などの特性が求められる。図3の水素透過度の温度依存性⁽¹¹⁾から、低い水素圧力の(すなわち水素固溶量が少ない)状態では、5a族元素のV, Nb, Taが①の高い水素透過度を示すことが分かるが、大気圧を超える高い水素圧力ではこれらの元素が水素を多量に固溶するために水素脆化に至り②が問題となる。しかし、水素との親和性の低いNiを10~15 mol%添加したV-Ni合金では水素の固溶量が低減することで耐水素脆化性が向上⁽¹²⁾、また圧延による

箔帯化も可能であるために③の観点からも工業的応用も期待されている。

②の耐水素脆化性をさらに向上させるための臨界水素固溶量⁽¹³⁾や二相組織⁽¹⁴⁾の観点で重要な材料設計指針も見出されている。例えば Nb-TiNi 系二相組織においては、水素透過を担う Nb 相と耐水素脆化性を担う TiNi 相との共存によって、①と②を同時に満足する優れた合金膜であることが報告されている。さらに④の観点から Pd 被覆を利用する場合、合金膜との反応抑制のために炭化物や酸化物を用いる研究⁽¹⁵⁾なども進められている。最近では、V 表面の部分酸化により Pd フリーの合金膜が形成できることも報告された⁽¹⁶⁾。新たな合金膜を用いた水素の分離・精製プロセスの実用化が期待されている。

3. 錯体水素化物

Li, Na, Mg などのアルカリ・アルカリ土類金属の陽イオン、および水素を含む $[\text{BH}_4]^-$, $[\text{NH}_2]^-$, $[\text{AlH}_4]^-$ などの多様な錯イオンから構成される無機系の水素化物の一群が錯体水素化物である。還元剤としても利用されてきた代表的な錯体水素化物 LiBH_4 の結晶構造を図 4 に示す。

これら錯体水素化物は、金属水素化物に比べて重量あたりの貯蔵密度が 6% 以上と高いことが特徴である⁽¹⁷⁾。例えば図 4 の右方向に熱分解して約 14% もの水素を放出する。この場合、約 700 K まで加熱する必要があるが、より低温での熱分解には「陽イオンを形成する元素の電気陰性度」を指針とした研究開発が有効であることが理論および実験の両面から明らかになった⁽¹⁷⁾。すなわち、電気陰性度の大きな元素を選定することで錯体水素化物が不安定化して 400 K 以下でも容易に熱分解が進行する。図 4 の左方向へ再結合することで再度水素貯蔵させることも可能であるが、例えば $35 \text{ MPa} \cdot 873 \text{ K}$ の水素圧力・温度条件が必要となる。反応速度の向上も含めた技術的課題の解決に向けて、元素置換や複合化、触媒添加などの研究開発が続けられている⁽¹⁸⁾。

一方、熱分解よりも低い温度領域では、錯体水素化物を構成する Li や Na などの陽イオンが高速でイオン伝導することが報告された⁽¹⁹⁾。携帯機器や移動体に広く用いられるリチウムイオン電池は、内部の液体(有機系)電解質を固体材料に置き換えることで高エネルギー密度かつ高安全性の全固体電池にすることが望まれている。また将来のナトリウムイオン電池などでも、固体電解質となりうる材料の多様性を広げることが望まれている。これらの観点で、酸化物や硫化物に次ぐ「第 3 の固体電解質」として、錯体水素化物の新たな可能性が注目されている⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

上述した LiBH_4 の場合、加熱に伴って 390 K 付近で斜方晶から六方晶へと結構構造変化することで、図 5 に示すように(リチウム)イオン伝導性が一般的な固体電解質に必要とされる 10^{-3} S/cm にまで上昇する。さらに錯イオンとしての $[\text{BH}_4]^-$ を、 $[\text{NH}_2]^-$ や I^- (ヨウ素イオン)などで置換することで、室温付近でも高速イオン伝導性が発現することも重要

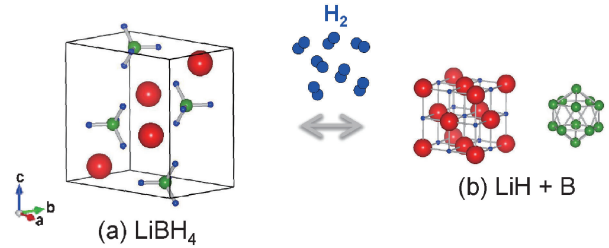


図 4 LiBH_4 ((a) : 390 K 以下の斜方晶)は熱分解に伴う水素放出後に LiH (リチウム水素化物)と B (ホウ素)との混合相(b)になる。描画は VESTA による。

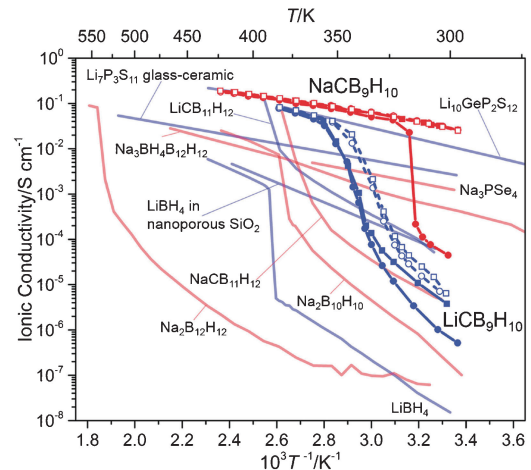


図 5 錯体水素化物を含めた各種固体材料の Li および Na イオン伝導性⁽²³⁾。特に $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ などの“クラスター型”の錯イオンを含む錯体水素化物のイオン伝導性が高い。

である。固体電解質としての錯体水素化物の特徴をまとめると、①結晶構造の最適化により室温付近でも $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ のイオン伝導性を示す、②錯体水素化物自体が還元性であるために Li や Na 電極に対して安定である、③ 5 V 程度の高電位でも安定であるために高電位の電池構成が可能である、④陽イオンを形成する元素が Li や Na など(電気陰性度の小さな元素)の場合は熱分解温度が高く熱安定性に優れる、⑤塑性変形しやすくまた一軸成型のみで室温で容易に緻密体が作製できる、などとなる。

これらの報告を契機に、 LiBH_4 を主相とする錯体水素化物を固体電解質に用いた全固体リチウムイオン電池の研究開発が世界的に活発化し始めた⁽²⁰⁾。産業界からの関心も高く、 150°C 程度の高温環境でも電池動作可能な「高耐熱全固体リチウムイオン二次電池」として、エンジンルームに搭載する自動車用の電源や大型産業機械に搭載するモータ用の電源などでの利用が期待されている⁽²¹⁾。また大幅な高エネルギー密度化の達成が期待される図 6 のようなバルク型全固体リチウム-硫黄電池の研究開発も進められている⁽²²⁾。

LiBH_4 に含まれる錯イオン $[\text{BH}_4]^-$ よりもさらに大きな“クラスター型”の錯イオンを含む錯体水素化物も研究対象として高い関心が寄せられている。例えば、 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ や

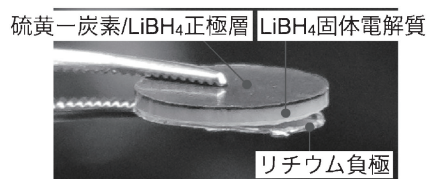


図6 バルク型全固体リチウム-硫黄電池. 硫黄正極重量当たりのエネルギー密度は従来電池の正極と比較して2-3倍高い. 電池構成を明確にするためにリチウム負極の一部を意図的に剥離している.

[B₁₀H₁₀]²⁻, それらのホウ素(B)を炭素(C)で部分置換した[CB₁₁H₁₂]⁻や[CB₉H₁₀]⁻などがその代表例であり, 図5に示すように室温付近で10⁻² S/cm以上もの超高速イオン伝導性を示す錯体水素化物が最近報告されており⁽²³⁾, この研究分野の更なる活性化が期待されている.

4. 合成プロセスの多様化

金属水素化物や錯体水素化物の研究のためには, 溶解・鋳造法などの冶金学的手法に加えて, 高压合成やメカニカルミリング合成などの多様な合成プロセスを駆使することも必須である. 2.(1)項で示した金属水素化物における高い水素放出温度の低下に加えて, 錯体(無機系)水素化物への適用例も多い. 例えば, メカニカルミリング合成した水素化グラファイト-LiH 複合材料では水素化グラファイト単体より低温の623 Kにおいて重量貯蔵密度で約5%の水素を放出すること⁽²⁴⁾, 同様に合成したLiNH₂BH₃(リチウムアミドボラン)では363 Kでも約11%の水素を放出すること⁽²⁵⁾, などが報告されている. これらのメカニカルミリング合成では, 水素ガスを含めた雰囲気や投入エネルギーの制御が容易であり, 今後も多くの展開が期待される.

相平衡論における主な探索パラメータ(示強変数)には組成と温度, そして圧力がある. 従来の水素化物の研究分野での「高压」とは数10~100 MPa程度の高压水素ガスを用いたオートクレーブ法のことを指していたが, 近年では国内外でマルチアンビルなど固体圧縮方式によるGPa級(1 GPa=1万気圧)の高压合成による研究が盛んになってきた. 図7に代表的な高压発生技術と発生圧力・温度領域を示す. ①静的な高压技術では長時間高压力を発生できる. 超硬合金などを金型に用いたアンビル式やベルト式があり水素化物の探索に多く用いられる. またダイヤモンドを用いたダイヤモンドアンビルセル(DAC)はより高い発生圧力を有するが, 得られる試料がμg級と微量であることから主に物性研究として用いられる. ②動的な高压技術では爆薬やレーザーにより衝撃波などを利用して更に高い圧力を瞬間的に発生させる方法があるが, 専ら瞬時の計測による物性研究で用いられる.

図8にマルチキュービックアンビル式の高压発生概略図(a)と, 試料セルの模式図(b), (c)を示す. この圧力領域では, 出発原料の融点の大幅な変化や原子半径の数%~10

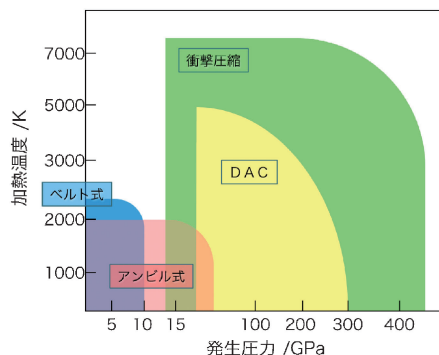


図7 代表的な高压発生技術と発生圧力・温度領域. ベルト式, アンビル式, DACは静的圧縮技術, 衝撃圧縮は動的圧縮技術に分類される.

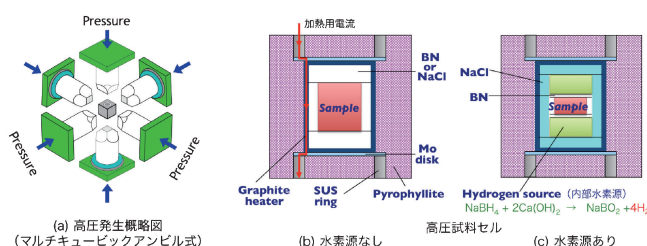


図8 マルチキュービックアンビル式高压発生概略図(a)と試料セルの模式図(b)水素源あり, (c)なし).

数%にもおよぶ収縮のほか, 内部水素源(図8(c))の封入により高压水素との反応を促進させることができる. 特にGPa級以上の高压領域では水素の化学ポテンシャルの急激な上昇が実現できるので, より水素密度が高い水素化物を合成・探索することが可能となる.

概して「高压合成された物質は準安定状態のため熱的安定性が低く, 相変化によって常圧の安定相に戻る」と考えられているが, 全てがそうではない. 図9に, 6 GPa・623 K・2 hの条件で高压合成されたCuTi構造を有するMgNiのPCT(Pressure-Composition-isoTherm)特性を示す. 一般に「Mg系合金水素化物」の反応温度は573 K以上とされるが, この物質では423~473 Kの比較的低温でも可逆的に水素貯蔵反応が進行して, 約2.8%の重量貯蔵密度を示す⁽²⁶⁾. MgNiは平衡状態図には存在しないが, 同族のMg-Pd系状態図においてCsCl型結晶構造の, すなわちCuTi型を正方晶にしたものに一致する, MgPdが存在する. 高压下でのMg/Niの原子半径比が常圧下でのMg/Pdの値に近づくことから, 電子化合物の観点からも高压合成が成功したと考えられる.

またAl₂Cuに対する10 GPa・1273 Kでの高压水素処理により, 金属水素化物と錯体水素化物との中間的な性質を示す新たな水素化物Al₂CuHの合成も最近報告された⁽²⁷⁾. このほかにも高压合成によって, この15年で50種類以上の新たな水素化物が見出されており, 今後の水素貯蔵技術や蓄電技術のブレークスルーとなる水素化物の発見に大きな期待が寄せられている.

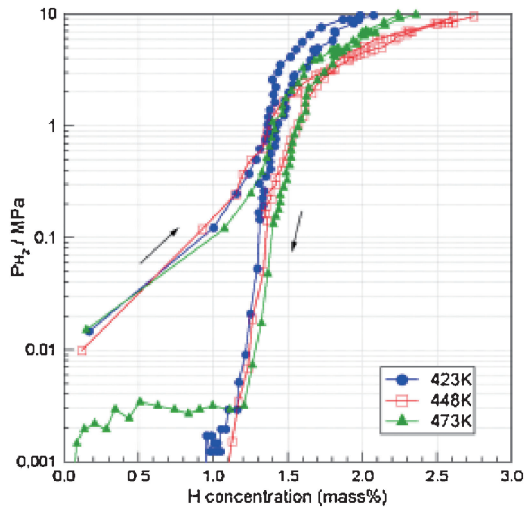


図9 高压合成されたMgNiのPCT (Pressure -Composition -isoTherm) 曲線. 比較的低温でも可逆的に水素貯蔵反応が進行することが確認できる.

5. まとめと展望：社会的要求に応える取り組み

本稿は、編集委員会からの依頼を受けて「エネルギー材料」の観点で水素化物の研究開発の変遷と今後の展望を記載したものであるが、本学会では材料と水素との相互作用に関するより基礎的な研究も重視しており、例えば「水素誘起超多量空孔研究会」なども組織されている。また、冒頭に述べたように二次エネルギーとしての水素を社会利用するためには、「水素脆性」にかかわる課題や様々な水素関連研究の共通基盤となる「水素解析技術」にかかわる課題ももちろん重要となる。今後、日本鉄鋼協会をはじめする他学協会や日本学術振興会・産学協力研究委員会⁽²⁸⁾などとも密に連携しながら、水素化物に寄せられる様々な社会的要求に応える取り組みが望まれる。

文 献

(1) <http://toyota.jp/mirai/> および <http://www.honda.co.jp/FCX/about-fuel/> など
 (2) <https://www.toshiba-newenergy.com/>
 (3) <http://www.khi.co.jp/hydrogen/>
 (4) J. H. van Vucht, F. A. Kuijpers and H. C. A. Bruning: Philips Res. Report, **25**(1970), 133-140.
 (5) M. Aoki, T. Noritake, A. Ito, M. Ishikiriyama and S. Towata: Int. J. Hydrogen Energy, **36**(2011), 12329-12332.
 (6) H. Kim, K. Sakaki, H. Ogawa, Y. Nakamura, J. Nakamura, E. Akiba, A. Machida, T. Watanuki and T. Proffen: J. Phys. Chem. C, **117**(50)(2013), 26543-26550.
 (7) A. Anastasopol, T. V. Pfeiffer, J. Middelkoop, U. Lafont, R. J. Canales-Perez, A. Schmidt-Ott, F. M. Mulder and S. W. H.

Eijt: J. Am. Chem. Soc., **135**(2013), 7891-7900など.
 (8) J. Graetz: Chem. Soc. Rev., **38**(2009), 73-82など.
 (9) T. Kohno, H. Yoshida, F. Kawashima, T. Inaba, I. Sakai, M. Yamamoto and M. Kanda: J. Alloys Comps., **311**(2000), L5-L7.
 (10) I. Yonezu: Electrochemistry, **72**(2004), 647-651など.
 (11) R. E. Buxbaum and A. B. Kinney: Ind. Eng. Chem. Res., **35**(1995), 530-537.
 (12) C. Nishimura, M. Komaki and M. Amano: Mater. Trans., JIM, **32**(1991), 501-507.
 (13) T. Nambu, K. Shimizu, Y. Matsumoto, R. Rong, H. Yukawa, M. Morinaga and I. Yasuda: J. Alloys Compd., **446-447**(2007), 588-592.
 (14) K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda and K. Aoki: J. Alloys Compd. **368**(2004), 215-220.
 (15) K. Ishikawa, H. Habaguchi, N. Obata, Y. Kobori, N. Ohtsu and K. Aoki: Int. J. Hydrogen Energy, **41**(2016), 5269-5275.
 (16) Y. Nakamura, H. Yukawa, A. Suzuki, T. Nambu, Y. Matsumoto and Y. Murata: J. Alloys Compd., **645**(2015), S275-S279.
 (17) S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Zuttel and C. M. Jensen: Chem. Rev., **107**(2007), 4111-4132.
 (18) Mater. Trans., Special Issue on Advanced Materials for Hydrogen Energy Application (2011), (2014)など.
 (19) M. Matsuo and S. Orimo: Adv. Energy Mater., **1**(2011), 161-172.
 (20) A. Unemoto, M. Matsuo and S. Orimo: Adv. Funct. Mater., **24**(2014), 2267-2279.
 (21) <http://www.hitachi.co.jp/New/cnews/month/2015/11/1112.html>
 (22) A. Unemoto, S. Yasaku, G. Nogami, M. Tazawa, M. Taniguchi, M. Matsuo, T. Ikeshoji and S. Orimo: Appl. Phys. Lett., **105**(2014), 083901.
 (23) W. S. Tang, M. Matsuo, et al.: Adv. Energy Mater., **6**(2016), 1502237など.
 (24) T. Ichikawa, S. Isobe and H. Fujii: Mater. Trans., **46**(2005), 1757.
 (25) Z. Xiong, C.K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, Peter P. Edwards and William I.F. David.: Nature Materials, **7**(2008), 138-141.
 (26) Y. Kamata, T. Kuriwa, A. Kamegawa and M. Okada: Mater. Trans., **50**(2009), 2064.
 (27) H. Saitoh, S. Takagi, N. Endo, A. Machida, K. Aoki, S. Orimo and Y. Katayama.: APL Mater., **1**(2013), 032113.
 (28) 材料中での水素機能解析技術第190委員会
<http://jsps190.imr.tohoku.ac.jp/>

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

折茂慎一
 1995年 広島大学にて博士(学術)取得
 1998-99年 マックスプランク研究所金属研究所 客員研究員
 2009年 東北大学金属材料研究所 教授
 2013年 現職
 専門分野：材料工学・材料化学
 ◎多様なエネルギー利用を目指した金属・無機系水素化物の研究開発に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



折茂慎一 中村優美子 石川和宏 西村 睦 亀川厚則