

代表挨拶 ..... 岡田 益男 3

**A セッション 基調講演**

水素がもたらす新しい材料の世界 ..... 岡田 益男 8

はじめに / 水素の基礎的性質 / 水素エネルギーの特徴  
 材料中の水素の機能 / 材料中の水素のプロセス機能 - 構造・組織制御機能  
 材料中の水素の固溶機能 / 水素吸蔵合金の応用 / 高容量水素貯蔵材料  
 水素誘起新機能

**B セッション 材料における水素を科学する**

材料中で水素はどう動くか ..... 飯島 嘉明 20

金属のなかに水素は、はいれるの / 金属のなかにはいった水素は動くの  
 空孔のような隙間は他にもあるの / 水素はどうやって金属のなかにはいるの  
 金属のなかでの水素原子の動き / 水素吸蔵合金のなかの水素の拡散係数

材料中の水素を見る ..... 上田 一之 27

はじめに / 電子励起イオン離脱の原理 / シリコンや金属からの水素の検出  
 冷却中のニッケル面への水素偏析 / チタン表面の希薄酸素による酸化過程の観察  
 走査型水素顕微鏡による水素の2次元分布 / 化学吸着状態の2次元分布  
 水素吸着合金の観察 / まとめ

**C セッション 水素が秘める力に迫る**

水素吸蔵によりアモルファスになる金属 ..... 青木 清 38

はじめに / 水素の特徴 / アモルファス金属とは / HIA の研究意義  
 水素吸蔵によりアモルファスになる金属間化合物の組成と結晶構造  
 水素吸蔵による構造変化とアモルファス化 / 構造変化の水素圧依存性  
 HIA のメカニズム / まとめ

多孔質の金属を作る ..... 中嶋 英雄 49

はじめに / 多孔質金属の作製原理 / 多孔質金属の作製例 / 空隙の成長過程  
 多孔質金属の強さ / 鉄の多孔質化による引張り強度特性  
 多孔質金属の作製装置 / 多孔質金属の新しい作製装置 - 連続帯溶融法  
 多孔質金属を用いた開発研究

鉛のように伸びるチタン ..... 吉村 博文 61

チタン合金の組成 / 超塑性現象を起こす適量の水素吸蔵量  
 プロチウム処理の原理 / 超塑性の応用例 / 今後の展開

強力な磁石になる ..... 杉本 諭 66

はじめに / 永久磁石とは / 焼結磁石とボンド磁石 / 希土類焼結磁石の作製方法  
 HD 現象の効果 / 希土類磁石の HDDR 現象 / ボンド磁石と HDDR 現象  
 水素圧と異方性粉末 / 広がる応用例

水素を吸うと透明になる金属 ..... 山口 明 80

金属はなぜ光るのか / 物質の出し入れでの変化 / 希土類の水素化・脱水素化  
 水素を吸収すると透明になる / どうして光を通すのか / 希土類を使ううえでの問題  
 水素をどこからもってくるか / 新しい保護膜の開発

振動を吸収する金属になる ..... 水林 博 89

はじめに / 振動を防ぎ、ものを支える材料に必要な性質  
 どのような非晶質合金を用いるか / 水素があると、なぜ遅れひずみが大きくなるのか  
 水素を添加した Zr-Cu 系非晶質合金の減衰係数 / 水素添加非晶質合金の強度  
 水素添加 Zr-Cu 系非晶質合金の減衰係数ピーク / 振動を吸収する金属としての性能  
 まとめと展望

**D セッション 水素を沢山貯蔵する材料**

水素をたくさん貯蔵する材料 ..... 栗山 信宏 102

なぜ水素なのか / 水素貯蔵技術に求められること  
 水素は、なぜかさばるのか / 水素原子の貯蔵法  
 水素吸蔵合金による水素貯蔵 / 水素を他の原子に結合させる  
 水素貯蔵技術の実用化状況

マグネシウム系合金 ..... 折茂 慎一 108

マグネシウムとは / 超伝導材料 / ニッケルとの合金化による水素貯蔵材料  
 マグネシウム - ニッケル系合金の研究

チタン系合金 ..... 亀川 厚則 113

チタンとは / チタン系水素吸蔵合金 / BCC 型合金の特徴  
 チタン - パナジウム系水素吸蔵合金の問題点 / 新しいチタン系合金の開発  
 今後の展望

カーボン系材料 ..... 藤井 博信 119

水素の貯蔵・輸送法 / 水素貯蔵用カーボン系材料  
 水素貯蔵用ナノ構造グラファイト / 水素放出圧力とナノ構造  
 水素放出特性に及ぼす添加元素効果

多様な用途が期待される液体水素化物 ..... 須田精二郎 129

燃料電池用の水素貯蔵方式 / 液体状の水素貯蔵材料はないか  
 新しい液体水素貯蔵材料(液体水素化物)の利用  
 多様な用途が期待される液体水素化物 / ボロハイドライド燃料電池の特徴  
 まとめ

強い電池をつくる ..... 境 哲男 136

期待される強い電池 / 人間のライフスタイルの変遷と電池技術  
 ニッケル 水素電池の実用化の背景 / 水素電池の反応機構と合金開発  
 表面ナノテク / ロジエが可能にした合金の電池材料化  
 ニッケル 水素電池の利点と高容量化の進展  
 環境規制によるニッケル 水素電池の実用化  
 人と環境に優しい社会と電池技術 / 21 世紀の暮らしで活躍する電池技術

**E セッション 特別講演 水素を有効活用する**

水素吸蔵合金の応用 ..... 米津 育郎 150

水素吸蔵合金の役割 / 水素貯蔵システムへの応用例  
 冷熱発生システムへの応用例 / ニッケル 水素電池への応用例  
 ニッケル - 水素電池の実用化にいたる経緯 / 負極用水素吸蔵合金の開発  
 ハイブリッド電気自動車システムへの応用 / まとめ

燃料電池自動車用水素吸蔵合金タンク……………江崎 研司 158

トヨタにおける CO<sub>2</sub> 削減への取組み / 燃料電池車の開発 / 水素の貯蔵方式  
MH タンク設計のポイント / 高吸蔵量 MH の開発 / コンパクト化と耐圧設計  
伝熱設計 / 安全性 / 燃料電池自動車の普及に向けた課題  
FCHV 用 MH タンクの将来展望

電動車両における水素吸蔵合金の役割……………佐藤 登 169

CO<sub>2</sub> アセスメントと電動車両の意義 / 電動車両技術の現状  
ZEV 規制の変遷 / ニッケル 水素電池の開発秘話 / 電動車両の市場導入経緯  
ハイブリッド電気自動車の実用化 / 燃料電池自動車の技術開発  
燃料電池自動車開発への取組み

燃料電池へ水素を供給する改質システムの現状……………岡田 治 182

本日の講演内容 / なぜ、燃料電池の改質か / 燃料電池の発電効率と電池温度  
水素製造用水蒸気改質プロセスの問題点 / 燃料電池用改質システムの問題  
燃料電池用新触媒技術による改質システムの改良  
燃料電池用改質システムにおける低 S / C メリット / 燃料電池用改質器の性能  
家庭用固体高分子形における水蒸気改質プロセスの課題  
自動車用燃料電池への課題 / DME を燃料とする燃料電池改質システムの開発  
燃料電池へ水素を供給する改質システムの現状

演者紹介…………… 195

# 水素がもたらす 新しい材料の世界

岡田 益男  
東北大学大学院工学研究科教授



## はじめに

20世紀は生産活動を生活拠点とする「経済の世紀」でしたが、これからわれわれの目指す21世紀は「環境重視の世界」です。このためには化石燃料を太陽、地熱、風力、水素などのクリーンな再生可能なエネルギーで代替していくことが重要です。特に水素は、ほとんど無限に存在すると考えられる水が原料であり、クリーンな究極のエネルギー源として期待されています。これまで、材料科学における水素は、鉄鋼の水素脆性に代表されるように、害のあるやっかいものの元素としての位置づけ

けでした。

これから頻繁に水素を利用する立場から水素の機能を理解する必要があり、特に、どんなよい効果をもたらすかを調べ、将来おいに活用することが重要です。このシンポジウムでは、私ども日本の研究者がいかに材料における水素の有効な機能を開拓してきたかについて、基本から応用まで紹介します。

## 水素の基礎的性質

原子番号1、原子量1.00797の水素は、地球上では9番目に多く存在しています。語源は、英語の「hydrogen」は、hydro(水)とgen(生ずる)とからなる、水の素に由来しています。ギリシア語では、水中に棲んでいた巨大な蛇のことを「ハイドロ」と呼び、水を意味します。そこで、1787年にラボアジェがフランス語で、水の素ということで「hydrogen(水素)」と命名しました。

表1 水素、メタン、ガソリンの性質

性質	水素	メタン	ガソリン
空気中の爆発範囲(容積比)	4.0 ~ 75.0	5.3 ~ 15.0	1.0 ~ 7.5
空気中の最小発火エネルギー(mJ)	0.02	0.29	0.24
自然発火温度(K)	858	813	501 ~ 744
火災温度(K)	2,318	2,148	2,470
燃焼速度(cm/s)*	265 ~ 325	37 ~ 45	37 ~ 43
爆発速度(km/s)*	1.48 ~ 2.15	1.39 ~ 1.64	1.4 ~ 1.7
拡散定数(cm <sup>2</sup> /s)*	0.61	0.16	0.05
ガスの密度(g/m <sup>3</sup> )	83.764	651.19	4,400

\* 空気中 20 °C, 1 atm

水素の重さは空気の4分の1で、もっとも軽い気体です。熱伝導度は空気の7倍、比熱は空気の14倍と大きい

ため、多くの熱を伝えるのに便利です。熱伝導度が高く比熱が大きいことから、冷暖房用の媒体になることがわかります。

また、水素ガスの拡散速度が大きいことも特徴のひとつです。金属中の水素原子でも同じですが、あっという間に拡散します。また、普通は気体ですが、-253℃以下で液体や固体になります。さらに、水素はよく危ないといわれるように、空気を4~75%混ぜると爆発します。発火エネルギーが小さくて着火しやすいからです。いったん燃えると、火炎速度が速く、メタンの3倍の拡散速度で広がります。しかし、水素の比重は14分の1と空気より軽いため、野外や窓を開放したオープンスペースでは安全です。締め切った狭い空間では少し危険ですが、解放空間であれば安全です。実際に、水素とメタン、ガソリンで比較すると、水素の爆発範囲は広がっています(表1)。また、メタンやガソリンに比べて10分の1のエネルギーで発火します。水素の燃焼速度も、メタンやガソリンに比べて10倍も速く、拡散も速くなっています。そのため、なるべくオープンスペースを確保しておくことが重要です。

## 水素エネルギーの特徴

水素はクリーンなエネルギーで、燃焼しても水しか生成しません。また、電力は電池に蓄えられるのではないと思われるかもしれませんが、夜間電力を蓄えておくためには非常にコストがかかるため、電力貯蔵はあまり行われていません。しかし、水素エネルギーは貯

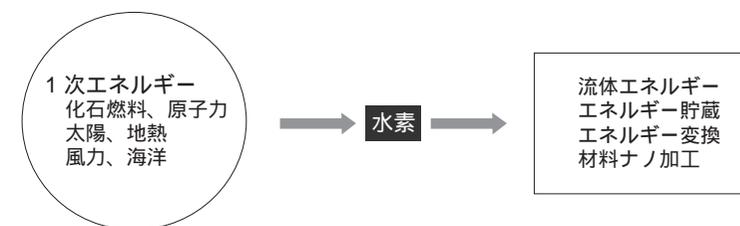


図1 2次エネルギーとしての水素の役割

蔵が可能です。燃料電池として発電にも使えます。さらに、金属や合金との反応を利用すると、熱エネルギーや機械エネルギーに変換することができます。水素にはそのようなエネルギー変換機能があります。そして、化学工業用の燃料であるメタノールやアンモニアも合成することができます。

2次エネルギーとしても水素は大きな役割を担っています。1次エネルギーとしては化石燃料や原子力、海外では風力が注目されていますが、この1次エネルギーから水素をつくりだします。水素は1gあたりガソリンの3倍ほどの発熱量をもっていますし、水素エネルギーは貯蔵、輸送ができ、エネルギー変換も可能です(図1)。

そして、私どもは、材料中に水素を吸収させると、合金の結晶構造が壊れて非晶質(アモルファス)になったり、水素を吸放出させると、材料中の結晶粒の組織を制御できることなどに注目しています。

## 材料中の水素の機能

サブナノ格子物質中に侵入できる元素として、水素原子、炭素原子、窒素原子、ホウ素原子などがありますが、すべての元素のなかで、水素原子は最小の半径を有し、物質中を自由に飛行して、抜けだせる唯一の原子です(図2)。このことは、水素がエネルギーの出し入れに使えたり、材料中において構造・組織を制御する機能を発現することを示唆しています。具体的には、水素の吸収による構造変化としてアモルファス相の生成や、吸放出

による結晶粒の微細化とその特性の向上などがあげられます。また、固溶機能があり、水素を多量に固溶する水素貯蔵材料として、水素エネルギーの貯蔵・輸送媒体となります。また、水素を固溶して、新しい機能を創出することもできます。

### 材料中の水素のプロセス機能 構造・組織制御機能

まず、水素の吸収による構造変化について、深井先生は、パラジウムなどの金属に多量に

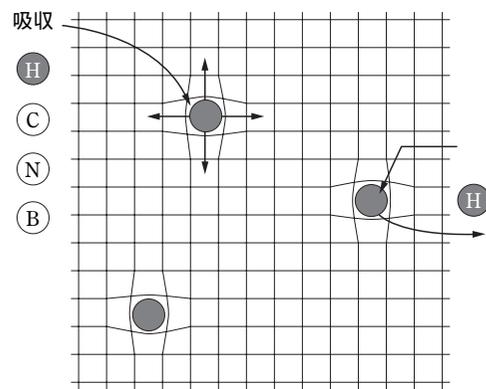


図2 結晶格子に侵入できる元素 サブナノ格子物質中に侵入できる元素として、水素原子、炭素原子、窒素原子、ホウ素原子などがあるが、すべての元素のなかで水素原子は最小の半径を有し、物質中を自由に飛行し、抜けだせる唯一の原子

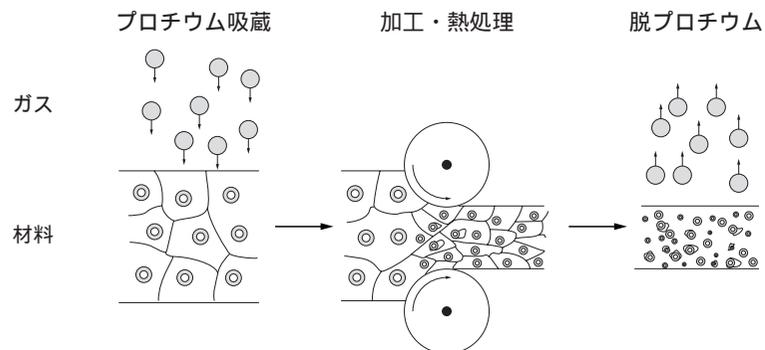


図3 水素処理によるチタン合金の結晶粒微細化(福山大学 吉村博文)

空孔を導入して結晶構造を変化させることを、北見工業大学の青木先生は、アモルファス相を生成する研究について報告しています。また、水素の吸放出による結晶粒の微細化とその特性の向上に関して、福山大学の吉村先生は、チタン系合金に水素を吸収させて放出させると、いわゆる超塑性を示し、9,000%まで伸びる効果を報告しています。東北大学の杉本先生は、希土類永久磁石材料に水素を吸放出させることで結晶粒を微細化し、一方向へ配列させて磁気特性を向上させる成果について報告しています。

このなかから吉村先生の研究を簡単に紹介します(図3)。たとえば、チタン中に水素ガスを吸収させると水素化合物が形成されますが、それを圧延、熱処理によって分散します。そこからまた水素を放出させます。真空中で水素を脱離させると、結晶粒はサブミクロンの微細な組織になります。微細なものだと試験片を引張ると非常に伸びます(図4)。さまざまな金属で調べたところ、銅系では8,000%、アルミニウム系では5,500%、鉄系でも3,000%の超塑性を示し、吉村先生の研究室では9,000%を超えるということです。これまでの2,500%のデータをはるかに超えています(表2)。

杉本先生の永久磁石もよい例です。現在、もっとも強力な磁石はNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物からできています。化合物に水素をいれると、水素は鉄とホウ素を排除して、ネオジウムと結合してしまいます(図5)。その後、真空にしてネオジウム水素化物から水素を脱離させると、鉄とネオジウムが再結合し、

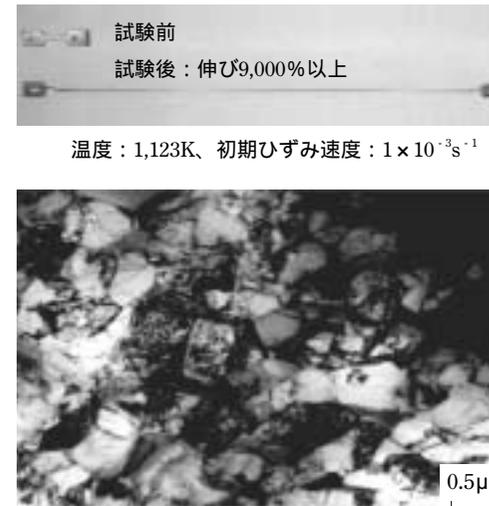


図4 水素処理したチタン系合金の組織と超塑性

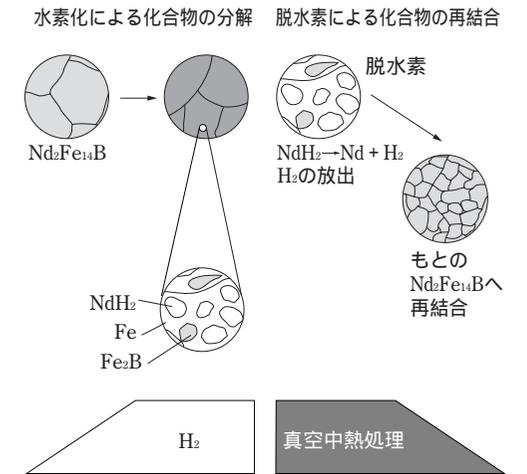


図5 希土類磁石における水素処理による組織制御(東北大学 杉本 諭)

表2 各種材料の超塑性

合金の組成 (wt.%)	温度 ( )	ひずみ速度 (1/s)	m 値	最大伸び量 (%)	合金のミクロ組織
<b>Ti系</b>					
プロチウム処理 Ti 6Al 4V	850	10 <sup>-3</sup>	-	約9,300	二相( + ) 微細再結晶粒(1μm)
通常 Ti 6Al 4V	800 1,000	10 <sup>-5</sup> ~ 10 <sup>-3</sup>	0.9	1,000	+ 共晶(7 ~ 20μm)
Ti 4.5Al 3V 2Fe 2Mo <sup>(1)</sup>	700 800	3 × 10 <sup>-3</sup>	-	2,500	微細再結晶粒(2μm)
<b>AlCu系</b>					
Cu 11Al 5Ni 5Fe <sup>(2)</sup>	-	-	-	8,000	-
Al 3Li 0.5Zr	450	10 <sup>-3</sup> ~ 10 <sup>-2</sup>	0.5	1,035	微細再結晶粒( ~ 2μm)
Al 25Cu 5Si	500	10 <sup>-3</sup>	0.4	1,306	共晶( ~ 2μm)
Al 11Zn 1Mg 0.4Zr	550	10 <sup>-4</sup> ~ 10 <sup>-3</sup>	0.9	1,550	微細再結晶粒(7μm)
Al 6Cu 0.5Zr	400 500	10 <sup>-4</sup> ~ 10 <sup>-1</sup>	0.5	2,000	亜結晶粒( < 1μm)
Cu 10Al 6Ni 5Fe 2Mn	700 850	10 <sup>-3</sup> ~ 10 <sup>0</sup>	0.7	> 5,500	二相混合(2μm)
<b>Fe系</b>					
Fe 25Cr 7Ni 3Mo	1,000	10 <sup>-3</sup> ~ 10 <sup>-1</sup>	-	> 1,300	二相混合( 亜結晶粒 + 微細 )
Fe 1.6 1.8C	650	10 <sup>-1</sup>	0.5	1,680	二相混合( + Fe <sub>3</sub> C )
Fe 25Cr 7Ni 3Mo	950	10 <sup>-3</sup> ~ 10 <sup>-1</sup>	0.5	> 2,500	二相混合( + / + )
Fe 25Cr 6.5Ni 3.2Mo 0.12Ni <sup>(3)</sup>	1,000	4 × 10 <sup>-3</sup>	-	3,060	二相混合( + / + )

上表は東 健司、超塑性の前進、材料41、38-427、1989より抜粋、追加したものである。

追加したもの

(1)石川 操ら、日本金属学会会報559、31-6、1992 (2)東 健司、機械の研究44、pp.724、1992

(3)K. Osada, Uekoh, T. Touge and K. Ebato, *Trans Iron Steel Inst. Jpn* 28, pp.16, 1988