

レアメタルの基礎シリーズ (5)

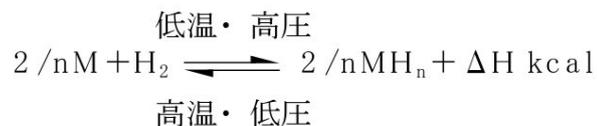
先月は半導体および代表的な一次電池、二次電池とレアメタルの関連について述べましたが、今月は、クリーンエネルギーとして度々話題になる水素利用関連として、水素吸蔵合金およびそれを使う二次電池と燃料電池についてのお話をさせていただきます。また、やはりクリーンエネルギーである太陽電池に関する基礎的な解説をしながら、其々に使われているレアメタルについての紹介してゆきたいと思います。

1. 水素吸蔵合金

(1) 水素吸蔵合金とは何か？

先月号でお話しをしましたニッケル水素 (Ni-H) 二次電池には水素吸蔵合金 (MHと略称) が負極材料として使用されますが、1990 年末に商品化が開始された後、MHの需要が大きく伸びています。MHは下図のような特性を持つので、ニッケル水素電池以外にも水素貯蔵用やヒートポンプ、蓄熱装置などに利用できます。また、水素は燃焼や燃料電池内部での反応後、再び水に戻りますから、水素エネルギーは非常にクリーンであり、近未来の重要なエネルギー源となる可能性があります。そのために、高性能MHの研究開発は、大変重要な位置づけとなります。

水素吸蔵合金とは：金属の多くは水素と反応して、水素化物MHを生成する。MHは次式によって、



一定の熱力学的条件で、温度・圧力の変化によって、吸熱・発熱を伴いながら形成と解離を行う。このような合金を言う。水素貯蔵用やヒートポンプ、水素電極などに利用出来る。

(2) 二次電池用水素吸蔵合金の種類

MHとしては表1)に示すように多くの材料が開発されましたが、いずれの材料にもレアメタルが含まれています。

エネルギー密度の点ではAB₅系より優れた合金系が数多く発表されていますが、電池用としては総合的特性のバランスに優れたAB₅系を凌ぐものはありません。現在工業的に製造されているAB₅系希土類・Ni系合金は、希土類元素に安価なミッシュメタル (Mm) を用い、Niの一部をCo、Mn、Al等で置換して

特性の改善を図ったMmNi_{5-x} (Co、Mn、Al)_x系合金が採用されています。負極を始めとする絶え間のない改良によって、1997 年末には、ニッケル水素電池を搭載したハイブリッド電気自動車・プリウスの商品化も実現しています。但し、リチウムイオン二次電池はエネルギー容量、電圧の点で

表1 代表的な水素吸蔵合金¹⁾

型	合金例	水素吸蔵量 (質量%)	理論電気容量 (MC/kg) [mAh/g]
AB ₅ 型	LaNi ₅ MmNi ₅	1.3	1.253 [348]
AB ₂ 型	TiMn _{1.5} ZrMn ₂	1.8	1.735 [482]
AB型	TiFe TiNi	2.0	1.930 [536]
V系	V (Ti,Cr)	3.8	3.655 [1018]
Mg系	Mg ₂ Ni	3.6	3.474 [965]

優れていますので、EV（電気自動車）やPHV（プラグインハイブリッド車）には、こちらの二次電池の方が有望といえます。

（3）燃料電池（水素燃料）自動車用水素吸蔵合金

WE-NET (World Energy Network : 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術研究開発) 計画の中のMHの研究開発では、「有効水素吸蔵量3質量%」に加えて、「放出温度100°C」を目標としています。その理由は、水素燃料自動車を実現するために必要不可欠な条件です。表2)に単体の水素化物の水素吸蔵量と水素放出温度を示します。Li、Na、Mg、Ca、Ti、Vを成分とする合金が、吸蔵量では目標をクリアしていますが、放出温度では難しそうに思われます。又利用者側からの要求される特性は両者に加え、反応速度、寿命、被毒耐性、さらに価格等があり、これらの面をも考慮することが必要となってきます。

表2 軽量な金属水素化物の水素吸蔵量と水素放出温度²⁾

金属水素化物	水素吸蔵量 質量% ⁽¹⁾	水素放出温度 °C ⁽²⁾
LiH	14.4	900
NaH	4.3	450
MgH ₂	8.2	290
CaH ₂	4.9	1100
TiH ₂	4.1	700
VH ₂ *	3.9	20

(1) 水素-金属比、(2) PCTデータからの推定、*VHからVへの水素放出は高温で進行

今のところ、燃料電池車には高圧水素タンク搭載が実用上一步リードしている形ですが、安全面を考えれば、より高性能な水素吸蔵合金の出現が期待されていると言っても良いでしょう。

2. 燃料電池本体に使われるレアメタル

燃料電池には小型・ローパワーのものから大型・ハイパワーのものまで、各種開発されていますが、代表的な燃料電池をその原理・構造などの違いにより、下図にまとめました。

	固体高分子形 (PEFC)	りん酸形 (PAFC)	溶融炭酸塩形 (MCFC)	固体電解質形 (SOFC)
原料	都市ガス, LPG 等	都市ガス, LPG 等	都市ガス, LPG, 石炭 等	都市ガス, LPG 等
作動気体	水素	水素	水素, 一酸化炭素	水素, 一酸化炭素
電解質	陽イオン交換膜	りん酸	炭酸リチウム 炭酸カリウム	安定化ジルコニア
作動温度	常温~約90°C	約200°C	約650°C	約1000°C
発電出力 発電効率 [LHV]	~50kW (35~40%)	~1000 kW (35~42%)	1~10万 kW (45~60%)	1~10万 kW (45~65%)
開発状況	実用化	実用化	研究段階	研究段階
用途と段階	家庭用、小型業務用、 自動車用、携帯用 導入普及段階	業務用、工業用 導入普及段階	工業用、分散電源用 実証段階 (1MWプラント開発)	工業用、分散電源用 試験研究段階 (数kWモジュール開発)

中でも、最近研究開発が盛んに行われている種類は固体高分子型 (PEFC) であり、携帯電話、ノートパソコン、自動車、家庭用補助電源など幅広い用途が考えられています。

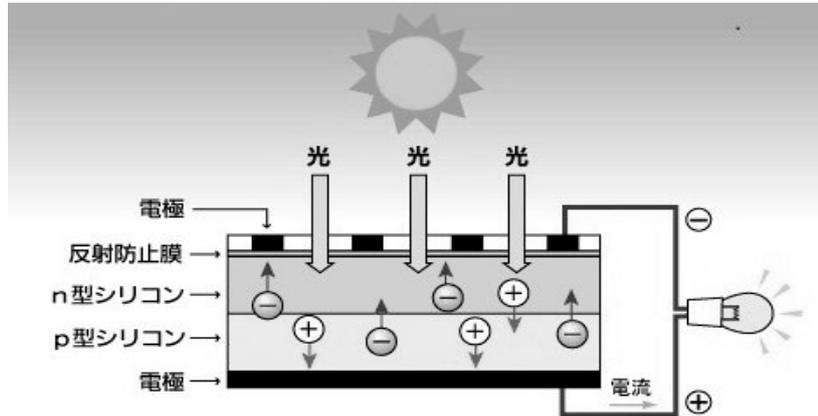
レアメタルとしては白金 (プラチナ、Pt) が電極として最も効率が良くとされていますが、高価な金属のため、代替材料の研究開発が盛んです。また、燃料電池は水素を二次原料として使うため、前項の水素吸蔵合金とは別に、水素を高純度化させるフィルターの役目を担うパラジウム (Pd) も不可欠なレアメタルです。その他固体電解質型の燃料電池には、ジルコニウム (Zr)、イットリウム (Y)、

ランタン（La）などの酸化物が使用されます。

3. 太陽電池に使われるレアメタル

(1) 太陽電池の原理

太陽電池は半導体の一種で、光エネルギーを直接電気に変えることができる、クリーンな太陽光発電装置です。この技術は1954年に米国で発明され、その後、光から電気に変える効率(変換効率)が向上し、コストも下がってきたため、一般家庭用の電源としても普及し始めました。



太陽電池に光があたると、プラスとマイナスを持った粒子(正孔と電子)が生まれ、マイナスの電気はn型シリコンの方へ、プラスの電気はp型シリコンの方へ集まります。その結果、電極に電球などをつなぐと電流が流れます。これが太陽電池の原理です。

(2) 太陽電池の種類とレアメタル

太陽電池は、使われる半導体によって各種ありますが、大きくはシリコン系と化合物系他になります。現在の主流はシリコン系で、さらに、シリコン系の半導体には、結晶系と薄膜系があります。結晶系はシリコンを溶かして固めた後、スライスした基板を用いて作りますが、薄膜系はガラスなどの上にプラズマなどを利用して非常に薄いシリコンの膜を成膜して作ります。薄膜系は大きな面積のものを大量に作ることはできますが、変換効率や信頼性の面でまだ結晶系シリコンに劣っています。

シリコン系	結晶系シリコン	単結晶	最も古い歴史があります。200 μm ~300 μm の薄いシリコンの単結晶の板(基板)に太陽電池を作ります。基板の値段が高いのが欠点ですが、性能や信頼性に優れています。ITO(インジウムIn-すずSn酸化物)の電極を使用する。
		多結晶	比較的小さな結晶が集まった多結晶でできている基板に太陽電池を作ったもので、単結晶より安価で、作りやすいことから現在の主流となっています。変換効率は、やや単結晶に劣ります。ITO電極使用。
	薄膜系シリコン	アモルファス(非晶質)シリコンや結晶シリコンをガラスなどの基板の上に1 μm 内外の非常に薄い膜を形成させて作った太陽電池です。大面積で量産ができるという特長がありますが、結晶系シリコンと比較して性能面に課題がある。ITO電極使用。	
その他	化合物系	CIS系	化合物半導体の一種で、銅(Cu)とインジウム(In)とセレン(Se)等を原料とした薄膜太陽電池です。製造工程が簡単で高性能が期待できることから技術開発が進んでいます。ITO電極使用。
		高効率化合物半導体	ガリウムヒ素(GaAs)など特別な化合物半導体の基板を使った超高性能(変換効率:30~40%)太陽電池です。現在は、コストが高く宇宙などの特殊用途ですが、将来は身近で使えるよう技術開発が行われています。ITO電極使用。
	有機物系	色素増感型	酸化チタンについた色素が、光を吸収して電子を放出することで発電する、新しいタイプの太陽電池です。簡単につくれ、応用範囲が広いいため今後の発展が期待されます。ITO電極使用。

以上、今月は“クリーンエネルギーとしての水素関連における二次電池、燃料電池および太陽電池とそれに使われるレアメタル”について、解説させていただきました。次回は最先端技術としての“超伝導”製品へのレアメタルのかかわりについてお話をさせていただく予定です。

<参考資料>

「水素吸蔵合金の現状と最近の研究開発」 村上陽太郎 [NMCニュース、第8号-(7)]

「よくわかる！技術解説」 NEDO技術開発機構ホームページ

「よくわかる最新レアメタルの基本と仕組み」 田中和明 著（秀和システム）

「レアメタル 技術開発で供給不安に備える」（独）産業技術総合研究所

レアメタルタスクフォース編 （工業調査会）