

目 次

序 論	<田村 英雄>.....	1
水素吸蔵合金の基礎科学		1
水素吸蔵合金の応用		3

第 1 編 基礎編

第 1 章 水素吸蔵合金と水素システム		7
---------------------------	--	---

第 1 節 水素の製造・貯蔵・輸送・利用	<上原 齋>.....	8
1. はじめに		8
2. 水素の製造方法		9
2.1 炭化水素系燃料からの水素製造		9
2.1.1 水蒸気改質法(スチーム・リフォーミング法)		9
2.1.2 部分酸化法		10
2.1.3 ガス化		10
2.1.4 スチーム・アイアン法		11
2.2 水からの水素製造		11
2.2.1 アルカリ水電解		11
2.2.2 固体高分子電解質水電解法		12
2.2.3 高温水蒸気電解法		13
2.2.4 直接熱分解		13
2.2.5 熱化学法		13
2.2.6 光化学法		14
2.2.7 微生物法		14
2.3 副生水素		15
3. 水素の貯蔵と輸送		15
3.1 ガス状態での貯蔵と輸送		16
3.1.1 圧縮水素ガスによる貯蔵		16
3.1.2 高圧水素ガスによる輸送		16
3.1.3 水素ガスのパイプライン輸送		17
3.1.4 水素ガスの地下貯蔵		17
3.2 液体水素の貯蔵と輸送		17
3.2.1 水素液化		18
3.2.2 液体水素の貯蔵		18
3.2.3 液体水素の輸送		18
3.2.4 スラッシュ水素による貯蔵		19
3.3 水素吸蔵合金による貯蔵と輸送		19
3.4 そのほかの方法		20
3.4.1 炭素材への吸着法		20
3.4.2 マイクロバルーンとゼオライトへの圧入法		20
3.4.3 化学反応媒体		20
4. 水素の利用		21
4.1 化学原料利用		22
4.1.1 化石燃料の改質		22
4.1.2 化学原料・製品		22
4.1.3 金属工業		22
4.2 エネルギー変換利用		23
4.2.1 水素燃焼(熱利用)		23
4.2.2 水素燃料機関(動力変換利用)		23
4.2.3 燃料電池(電気化学的電力変換)		24
4.3 そのほかの利用		25
4.3.1 雰囲気ガス		25
4.3.2 冷却剤		25
4.4 安全対策		25
5. おわりに		25

第4節 金属中における水素の存在状態と拡散	……………	<深井 有>	76
1. 存在状態—電子状態	……………		76
2. 存在状態—原始的状态	……………		76
3. 拡散過程	……………		80
第5節 水素吸蔵合金の結晶構造と水素の位置	……………	<大角 泰章>	84
1. 金属及び合金中の水素の位置	……………		84
2. 水素吸蔵合金の水素化物の構造	……………		85
2.1 AB ₅ 型水素吸蔵合金の水素化物	……………		86
2.2 AB ₂ 型水素吸蔵合金の水素化物	……………		87
2.3 AB型水素吸蔵合金の水素化物	……………		89
2.4 A ₂ B型水素吸蔵合金の水素化物	……………		89
第6節 水素化物の安定性	……………	<大角 泰章>	91
1. 金属水素化物(MH)の安定性	……………		91
2. 水素吸蔵合金の水素化物の安定性	……………		92
第7節 金属水素化物の磁气的性質	……………	<山口 益弘>	97
1. はじめに	……………		97
2. 水素化物の磁性研究法	……………		97
2.1 その場観測による磁化	……………		97
2.2 単結晶水素化物	……………		99
2.3 高磁場での磁化過程	……………		99
3. 水素化による磁性の変化	……………		99
3.1 磁気モーメント	……………		99
3.2 交換相互作用	……………		100
3.3 磁気異方性	……………		101
4. 金属水素化物に対する磁場効果	……………		101
4.1 磁気圧力効果	……………		101
4.2 磁気電極電位効果	……………		102
第8節 金属水素化物の電气的性質	……………	<足立 吟也/坂口 裕樹>	104
1. はじめに	……………		104
2. ジルコニウム水素化物	……………		104
3. チタン水素化物	……………		105
4. バナジウム水素化物	……………		106
5. パラジウム水素化物	……………		106
6. 希土類水素化物	……………		107
7. 水素吸蔵合金水素化物	……………		109
第3章 各種の水素吸蔵合金とそれらの研究開発状況	……………		111
第1節 水素吸蔵合金の設計指針	……………	<宮村 弘>	112
1. はじめに	……………		112
2. 合金の平衡水素吸蔵特性の向上	……………		112
2.1 水素解離圧の調整の基本：元素置換	……………		112
2.2 置換可能な元素の選択	……………		113
2.3 解離圧と結晶格子の大きさ	……………		114
2.4 元素置換を強制的に行いたい場合	……………		114
2.5 元素置換とプラトー特性	……………		115
3. マクロ組織の制御による合金設計(耐久性向上)	……………		116
3.1 微粉化が水素吸蔵特性に与える影響	……………		116
3.2 合金の機械的性質と微粉化特性	……………		117
3.3 マクロ組織と微粉化	……………		117
4. おわりに	……………		118
第2節 希土類系水素吸蔵合金	……………	<上原 斉/竹下 博之/田中 秀明>	120
1. はじめに	……………		120
2. 希土類系二元合金の水素化特性	……………		120
2.1 La-Ni系合金の水素化挙動	……………		120
2.2 希土類系合金の水素化挙動	……………		121
3. AB ₅ 型合金の結晶構造と水素吸蔵特性	……………		122
3.1 化学量論組成合金	……………		122
3.2 非化学量論組成合金	……………		124
4. 水素圧—組成—温度(PCT)特性	……………		124
4.1 水素平衡圧と組成の関係	……………		124
4.2 水素平衡圧プラトーの平坦度とヒステリシス	……………		126
5. 微粉化	……………		126
6. 耐久性	……………		127

7. 表面	128	8. 水素吸収放出速度	129
第3節 カルシウム系水素吸蔵合金		<兜森 俊樹>.....132	
1. はじめに	132	4. そのほかのCa系合金	137
2. CaNi ₅ のPCT特性と水素化物相	132	5. CaNi ₅ 系合金の耐久性	137
3. CaNi ₅ 多元系合金	135	6. おわりに	139
第4節 チタン・ジルコニウム系水素吸蔵合金		<大角 泰章>.....141	
1. はじめに	141	3.2 チタン-マンガン系合金	152
2. チタン系水素吸蔵合金 (AB型合金)	142	4. チタン・ジルコニウム系水素吸蔵複合化合金	155
2.1 チタン-鉄系合金	142	5. ジルコニウム系水素吸蔵合金	157
2.2 チタン-コバルト系合金	146	5.1 ジルコニウム二元系合金	157
2.3 チタン-ニッケル系及びチタン-銅系合金	148	5.2 ジルコニウム多元系合金	159
3. チタン系水素吸蔵合金 (AB ₂ ラーベス相合金)	149	6. おわりに	162
3.1 チタン-クロム系合金	149		
第5節 マグネシウム系水素吸蔵合金		<秋葉 悦男>.....167	
1. はじめに	167	3.3 Mg-Ni合金	171
2. マグネシウム系水素吸蔵合金の特徴	167	3.4 マグネシウム系の反応速度改善の試み	172
2.1 水素吸蔵	167	3.5 メカニカルアロイイングによる合成	173
2.2 結晶構造	168	3.6 Mg ₂ TH ₇ の合成	173
3. マグネシウム水素吸蔵合金による水素吸蔵	170	3.7 マグネシウムと希土類の合金	174
3.1 マグネシウム水素化物	170	3.8 マグネシウム系水素吸蔵合金のナノ構造化	174
3.2 Mg ₂ Ni及びMg ₂ Cu	170	4. おわりに	175
第6節 バナジウム系水素吸蔵合金		<塚原 誠>.....178	
1. はじめに	178	3.1 酸素の影響	182
2. Vの水素化反応と水素同位体効果	178	3.2 Vへの金属元素添加の影響	182
2.1 V-H系の相図とPCT特性	179	3.3 V-Ti基合金	184
2.2 V-D, V-Tの相図とPCT特性	180	3.4 V-Ti-Cr合金及びV-Ti-Fe合金	184
2.3 V中の水素拡散	180	3.5 V-Ti-Ni合金	184
3. V基合金	181	4. おわりに	186
第7節 そのほかの水素吸蔵合金		<秋葉 悦男>.....188	
1. はじめに	188	4. アルカリ, アルカリ土類金属の合金・化合物の水素化物	193
2. Sc系合金	188		
3. U系合金	191		
第8節 マイクロカプセル化水素吸蔵合金		<石川 博>.....198	
1. はじめに	198	3.1 水素化特性	199
2. 調製方法	198	3.2 圧縮成形体の耐久性と熱伝導率	199
3. 諸特性と利用例	199	3.3 水素吸蔵電極への利用	200

第9節 アモルファス水素吸蔵合金	……………	<青木 清>	……………	202
1. アモルファス合金の水素吸蔵特性	……………			202
1.1 はじめに	……………			202
1.2 アモルファス合金の水素中における熱的安定性と水素吸蔵	……………			202
1.3 PCT 曲線	……………			203
1.4 アモルファス合金中の水素の存在状態と占有サイト	……………			204
1.5 最大水素吸蔵量	……………			205
2. 水素吸蔵によるアモルファス化	……………			206
2.1 はじめに	……………			206
2.2 水素吸蔵によるアモルファス合金の生成条件	……………			206
2.3 α -GdM ₂ H _x の構造と結晶化挙動及び c -GdM ₂ (M = Fe, Co, Ni) の安定性の相関	……………			207
2.4 水素吸蔵によりアモルファス化する金属間化合物の化学組成と結晶構造	……………			209
2.5 C15 ラーベス相の水素吸蔵によるアモルファス化の支配因子	……………			210
2.6 C15 ラーベス相の水素吸蔵によるアモルファス化の機構	……………			211
第10節 薄膜化水素吸蔵合金	……………	<足立 吟也/坂口 裕樹>	……………	213
1. はじめに	……………			213
2. 薄膜の作製方法	……………			213
2.1 蒸着	……………			213
2.2 スパッタリング	……………			214
3. 薄膜の水素吸収特性と合金中の水素の占有状態	……………			214
3.1 圧力-組成-温度 (PCT) 曲線	……………			214
3.2 熱力学的解析による合金中の水素の考察	……………			215
4. 薄膜の構造と水素吸蔵特性との相関性	……………			216
4.1 X線回折	……………			216
4.2 EXAFS (extended X-ray absorption fine structure : 拡張 X 線吸収微細構造)	……………			216
4.3 中性子回折	……………			217
5. 薄膜の応用	……………			218
5.1 ニッケル-水素電池負極材料としての水素吸蔵合金薄膜	……………			218
5.2 水素分離膜	……………			220
5.3 そのほか	……………			220
6. おわりに	……………			220
第11節 水素吸蔵合金の複合化とナノ構造化	……………	<折茂 慎一/藤井 博信>	……………	223
1. はじめに	……………			223
2. 焼結法	……………			223
3. 溶解法	……………			226
4. ミリング法	……………			228
5. 成膜法	……………			230
6. 金属-水素系国際会議 (MH96) にみる複合化・ナノ構造化の研究の現状	……………			231
7. おわりに	……………			231
第12節 水素吸蔵合金の表面処理	……………	<須田精二郎>	……………	234
1. はじめに	……………			234
2. 水素吸蔵合金表面の特徴	……………			235
3. フッ化物形成法の原理	……………			236
4. ニッケル溶出防止による電気及び熱伝導性の向上	……………			238
5. 比表面積の増大と比表面積径の微細化	……………			238
6. 化学的ニッケル還元による電気化学的特性の向上	……………			239
7. 複合型傾斜機能を表面に持つフッ化水素吸蔵合金の設計	……………			239
8. 表面触媒作用の付加	……………			240
9. 今後のフッ化処理法開発指標	……………			242
10. おわりに	……………			242
第4章 水素吸蔵合金の製造と評価方法	……………			249
第1節 水素吸蔵合金の製造方法	……………	<東馬 秀夫>	……………	250
1. はじめに	……………			250
2. 加熱溶解法	……………			250
2.1 高周波溶解法	……………			250
2.1.1 金型鑄造法	……………			252

2.1.2	ガスアトマイズ法	252	3.1	還元拡散法	256
2.1.3	メルトスピニング法	253	3.2	化学合成法	258
2.1.4	各鑄造法による合金の特徴	254	3.3	メカニカルアロイニング	258
2.1.5	アーク溶解	255	4.	主な水素吸蔵合金製造メーカー	259
3.	合成法	256	5.	主な合金製造装置メーカー	259
第2節 水素吸蔵合金の結晶構造と金属組織の解析		262	……………<秋葉 悦男>		262
1.	結晶構造	262	1.6	結晶構造と熱力学特性の関係	269
1.1	水素化物の結晶構造解析	262	2.	組織観察	269
1.2	中性子回折	262	2.1	はじめに	269
1.3	結晶構造の精密化	263	2.2	走査電子顕微鏡	269
1.4	金属間化合物の水素化物の結晶構造	264	2.3	組織観察の合金研究への応用例	270
1.5	結晶構造の精密化における進歩	267	第3節 水素吸蔵合金の水素吸蔵特性の標準的評価法		275
……………<小黒 啓介>		275	1.	水素吸蔵特性測定法の工業規格	275
2.	平衡圧の測定	275	2.	平衡圧の測定	275
2.1	水素雰囲気での示差熱分析	275	2.1	水素雰囲気での示差熱分析	275
2.1.1	示差熱分析の特長と問題点	276	2.1.1	示差熱分析の特長と問題点	276
2.1.2	装置性能	276	2.1.2	装置性能	276
2.2	そのほかの方法	277	2.2	そのほかの方法	277
3.	圧力-組成等温線の測定	277	3.	圧力-組成等温線の測定	277
3.1	水素雰囲気での熱重量分析	277	3.1	水素雰囲気での熱重量分析	277
3.2	容量法	277	3.2	容量法	277
3.2.1	JISでの圧力-組成等温線測定の規格	278	3.2.1	JISでの圧力-組成等温線測定の規格	278
3.2.2	自動測定	278	3.2.2	自動測定	278
第4節 水素吸蔵合金の表面解析		286	……………<栗山 信宏>		286
1.	はじめに	286	5.	測定及びデータ解析	290
2.	XPS・AESの原理	286	5.1	XPS	290
3.	XPS・AESの装置	289	5.2	AES	293
4.	試料	290	第5節 水素吸蔵合金の熱放出スペクトル解析		296
……………<田中 一英>		296	1.	水素の熱放出スペクトル	296
2.	TDS装置とその測定原理	296	2.	TDS装置とその測定原理	296
3.	金属及び合金中の水素の熱放出スペクトル	298	3.	金属及び合金中の水素の熱放出スペクトル	298
3.1	純金属	298	3.1	純金属	298
3.2	金属間化合物	299	3.2	金属間化合物	299
3.3	アモルファス合金	300	3.3	アモルファス合金	300
4.	熱放出スペクトルの理論	301	4.	熱放出スペクトルの理論	301
5.	水素吸蔵合金への応用	304	5.	水素吸蔵合金への応用	304
6.	おわりに	305	6.	おわりに	305
第6節 水素吸蔵合金の透過電子顕微鏡観察法		306	……………<平賀 賢二>		306
1.	材料研究と電子顕微鏡	306	4.	透過電子顕微鏡の特徴と応用	308
2.	電子と物質の相互作用と種々の実験手法	306	4.1	電子の散乱	308
3.	透過電子顕微鏡(TEM)及び高分解能電子顕微鏡の原理	307	4.2	電子回折	308
			4.2.1	形状因子	309

4.2.2 欠陥	309	4.5 分析電子顕微鏡	311
4.3 透過電子顕微鏡	310	5. 試料作製法	312
4.4 高分解能電子顕微鏡	310	6. おわりに	312
第7節 水素吸蔵合金の分子軌道計算による解析			<森永 正彦> 314
1. 水素吸蔵合金の電子状態	314	5.2 ANi ₅ (A: Y, Ca, La) 水素吸蔵合金	320
2. 分子軌道計算とクラスターモデル	314	5.3 Mg ₂ Ni 系水素吸蔵合金	322
3. 水素-金属原子間の結合状態	316	5.4 水素化物の安定性に対する経験則	323
4. 化学結合状態に及ぼす合金効果	317	6. そのほかの水素吸蔵合金	324
4.1 LaNi ₅ 系水素吸蔵合金	317	6.1 TiFe 系合金	324
4.2 Mg ₂ Ni 系水素吸蔵合金	318	6.2 ZrMn ₂ 系合金	325
5. 水素の吸蔵・放出特性	319	7. おわりに	326
5.1 LaNi ₅ 系水素吸蔵合金	319		

第2編 応用編

第1章 水素吸蔵合金を用いた水素の貯蔵と輸送	329		
第1節 水素貯蔵輸送装置の開発状況		<上原 斎/竹下博之/田中秀明> 331	
1. はじめに	331	3. 水素吸蔵合金による水素貯蔵輸送の特徴	335
2. 装置開発の状況	331	4. 水素貯蔵輸送用水素吸蔵合金	337
2.1 定置式水素貯蔵装置	331	5. 水素貯蔵容器	338
2.2 水素輸送装置 (シリンダとカードル)	333	5.1 合金充填法	339
2.3 小型水素発生器 (特殊用途)	334	5.2 容器構造の最適化	339
第2節 ポータブル燃料電池用水素貯蔵容器		<藤谷 伸/米津育郎/西沢信好> 342	
1. はじめに	342	3. 水素吸蔵合金タンクとポータブル燃料電池の性能	343
2. 水素吸蔵合金の開発	342	4. おわりに	345
第3節 昇圧型水素貯蔵装置の開発		<上原 斎> 346	
1. はじめに	346	3.2 昇圧型定置式水素貯蔵装置	348
2. 水素吸蔵合金による水素昇圧の基本的性質	346	3.3 液体水素からの蒸発水素の吸蔵と昇圧	349
3. 水素昇圧貯蔵装置の開発状況	347	4. おわりに	349
3.1 水素昇圧機	348		
第4節 水素貯蔵輸送容器の商品化状況		<鈴木 讓> 350	
1. 商品化の現状	350	3. 商品化への課題と成功商品の紹介	351
2. Gfe 社と水素吸蔵合金	351		
第5節 自動車用水素燃料タンクの開発状況		<森下 強> 354	
1. はじめに	354	2. MH 水素自動車開発の背景と歴史	354

2.1 背景	354	4. MH自動車用水素吸蔵合金	357
2.2 開発の歴史	354	5. MH自動車及びMHタンクの試作例	358
3. MH水素自動車の概要	357	6. おわりに	363
第6節 水素吸蔵合金タンクを搭載したロータリーエンジン水素自動車の開発	……<森下 強>		365
1. 開発のねらいと基本方針	365	5. 開発して車両の燃料供給システム	368
2. 水素吸蔵合金及びMHタンクの開発	365	6. 開発した車両の性能	369
3. 開発した車両の主要諸元	367	7. おわりに	369
4. 開発した車両の安全システム	368		
第7節 水素利用国際クリーンエネルギーシステム (WE-NET) 技術開発と水素吸蔵合金	……<上原 斎>		371
1. WE-NET (World Energy Network) プロジェクト	371	2.4 分散型定置式水素貯蔵装置 (液体水素との併用)	373
2. WE-NETにおける水素吸蔵合金の役割	372	2.5 液体水素タンカー基地でのフラッシュ水素用貯蔵タンク	374
2.1 長距離輸送用タンカー	372	2.6 水素自動車用燃料タンク	374
2.2 水素輸送容器	373	2.7 水素液化機	374
2.3 分散型定置式水素貯蔵装置 (水素吸蔵合金単独使用)	373	3. 新しい高水素容量水素吸蔵合金の開発	374
第2章 水素吸蔵合金を用いた水素の分離・精製	377		
第1節 水素の分離・精製装置の開発状況	……<大角 泰章>		378
1. 水素を分離・精製する方法	378	3.2 水素の分離・精製に伴う合金の被毒	380
2. 水素吸蔵合金による水素の分離・精製の原理と特徴	378	4. 水素の分離・精製装置の開発	381
3. 水素吸蔵合金による水素の分離・精製	379	5. 水素の分離・精製に用いる水素吸蔵合金膜の開発状況	384
3.1 水素の分離・精製用合金に要求される特性	379	6. 水素分離・精製システムの実用化への展望	385
第2節 発電機内水素純度向上装置の開発	……<竹田 晴信>		388
1. はじめに	388	5. システムの概要及び特徴	390
2. システム開発の経緯	388	6. 実機的设计製作	391
3. 水素回収精製に用いられる水素吸蔵合金の特性	388	6.1 安全性・信頼性の確立	391
4. 発電機内水素ガス条件と水素吸蔵合金利用システムの適用	389	6.2 実機システムの構成	391
		7. 発電機への適用と実証運転	392
		8. おわりに	393
第3節 水素同位体の分離・回収技術	……<三石 信雄>		395
1. 同位体分離係数	395	2.2 TCAP法の利点	396
1.1 金属水素化物の水素同位体分離係数	395	2.3 TCAP法のプロセスの説明	397
1.2 Pd,LaNi ₅ の水素同位体分離係数	395	2.4 TCAPの運転サイクルにおける挙動	398
2. サバンナリバで開発された水素同位体分離法	396	2.4.1 Pdカラムの運転サイクルと装置内挙動	398
2.1 開発の経緯	396	2.4.2 運転操作	398

2.5 TCAP法におけるコンピュータ計算結果及び実測値.....	398	2.5.4 TCAP開発におけるコンピュータ計算結果.....	402
2.5.1 コンピュータによる予備の計算結果.....	398	3. 金属透過膜による同位体分離.....	403
2.5.2 LaNi _{4.25} Al _{0.75} による同位体実験.....	399	4. そのほか注目すべき最近の研究.....	408
2.5.3 TCAP開発におけるコールド実験.....	401	4.1 2塔式周期向流法.....	408
		4.2 そのほかの研究.....	409
第3章 水素吸蔵合金を用いた二次電池.....	411		
第1節 水素電池の概要.....	412	＜境 哲男＞.....	412
1. はじめに.....	412	3.3 チタン・ジルコニウム系合金 (AB型).....	419
2. 電池用合金及び水素電池の開発プロセス.....	414	3.4 マグネシウム系合金 (A ₂ B型).....	419
2.1 合金の基本組成の確立.....	414	3.5 バナジウム系合金 (BCC固溶体型).....	419
2.2 新型二次電池への期待.....	414	4. 合金構成元素の環境適合性, 資源量及びコスト.....	420
2.3 電池用合金及び電極技術の進展.....	414	4.1 環境適合性.....	420
2.4 電池用合金の材料設計と高性能化.....	415	4.2 資源量.....	421
2.5 電池大型化の進展.....	415	4.3 経済性.....	423
3. 電池用合金の概要.....	416	5. おわりに.....	423
3.1 希土類系合金 (AB ₅ 型).....	418		
3.2 チタン・ジルコニウム系ラーベス相合金 (AB ₂ 型).....	418		
第2節 合金電極の性能評価法.....	426		
1. 電極の作製と標準的評価法.....	426	3.3.3 近似法.....	443
.....＜宮村 弘＞.....	426	3.3.4 過電圧の実際.....	444
1.1 はじめに.....	426	4. 電極のポテンシャルステップ解析.....	446
1.2 試験電池と測定機器の概要.....	426＜宮村 弘＞.....	446
1.3 MH電極の作製.....	427	4.1 電極内 (合金内) の水素の拡散.....	446
1.4 電極の活性化.....	429	4.2 ポテンシャルステップ法が適用できる条件.....	446
1.5 測定に入る前にノイズ対策.....	430	4.3 ポテンシャルステップ法の原理.....	447
2. 電気化学的PCT測定.....	432	4.4 非晶質水素化物薄膜についての測定例.....	448
.....＜宮村 弘＞.....	432	5. 電極のインピーダンス解析.....	451
2.1 基本的概念: 電位→水素解離圧の換算法.....	432＜栗山 信宏＞.....	451
2.2 電気量から水素吸蔵量 (水素濃度) への換算.....	434	5.1 はじめに.....	451
2.3 実際の測定手順.....	434	5.2 電極インピーダンスの測定と解析.....	451
2.4 測定可能な圧力範囲はどの程度か.....	435	5.2.1 測定原理及び装置.....	451
2.5 測定上の注意点など.....	435	5.2.2 等価回路.....	452
2.6 補正モル濃度から重量モル濃度への変換.....	436	5.2.3 電極インピーダンスと等価回路.....	454
3. 電極反応機構解析.....	438	5.2.4 等価回路のパラメータの決定.....	457
.....＜宮村 弘＞.....	438	5.3 水素吸蔵合金電極のインピーダンス解析.....	457
3.1 はじめに.....	438	6. 合金電極の性能評価法—電極の表面解析.....	460
3.2 放電曲線.....	438＜栗山 信宏＞.....	460
3.3 充電・放電反応の機構.....	439	6.1 はじめに.....	460
3.3.1 過電圧と電流密度.....	440	6.2 試料作成方法及び測定法.....	461
3.3.2 限界電流密度を用いた, 各種変数の書換え.....	441		

6.3 電極の表面分析の例	461	7.6 TEM 解析への期待	469
7. 電極の透過電子顕微鏡解析		8. 電極反応のシミュレーション	
..... <釜崎 清治>	464 <坂本 芳一>	471
7.1 はじめに	464	8.1 充放電時の水素電極反応	471
7.2 合金表面の変質と形態変化	464	8.2 放電時の電荷移動過程と水素化物電極内の水素 拡散	472
7.3 ウィスカーの TEM 構造解析	466	8.3 Vidts らの放電曲線のシミュレーション	474
7.4 変質層の TEM 構造解析	467		
7.5 変質層の形成メカニズム	468		
第 3 節 電池用合金の研究開発状況	478		
1. AB ₅ 型希土類系合金	<境 哲男> 478	3.1 C14 型ラーベス相の構造	498
1.1 はじめに	478	3.2 水素吸蔵材料としてのラーベス相合金	498
1.2 組成制御による高性能化	478	3.3 C14 型・C15 型のどちらがよいか?	499
1.3 表面制御による高性能化	481	3.4 混在率の推定	499
1.4 急凝固による高性能化	482	3.5 C14 型ラーベス相合金の例	500
1.5 組織制御による高性能化	485	3.6 問題点と開発動向	501
1.6 おわりに	486	4. Ti 系 A ₂ B 及び AB 型合金	
2. Zr 系 AB ₂ 型ラーベス合金	<森脇 良夫> 489 <宮村 弘>	503
2.1 はじめに	489	5. 固溶体型合金	<塚原 誠> 506
2.2 Zr 系 AB ₂ 型ラーベス合金について	489	5.1 はじめに	506
2.3 本合金系の一般的な特徴と課題	492	5.2 マイクロ集電機能を持つ V 基固溶体型合金の電 極特性	506
2.4 本合金系の最近の研究開発状況	492	5.2.1 マイクロ集電機能とは	506
2.4.1 容量の向上	493	5.2.2 V ₃ TiNi _r の微細構造と電極特性	507
2.4.2 反応活性の向上	494	5.2.3 TiV ₃ Ni _{0.56} の熱処理	508
2.4.3 耐食性の向上	494	5.2.4 添加元素の効果	508
2.5 本合金系のまとめと今後の展開について	495	5.2.5 第 2 相がラーベス相の V 基固溶体系合金	509
3. Ti 系 AB ₂ ラーベス相合金	<宮村 弘> 498	5.3 おわりに	510
第 4 節 小型水素電池	512		
1. 小型水素電池の研究開発の現状	<境 哲男> 512	2.2.1 合金組成の最適化	521
1.1 はじめに	512	2.2.2 サイクル寿命特性	522
1.2 密閉電池の反応機構	513	2.2.3 急速充電特性	523
1.3 電池構成材料の開発状況	515	2.2.4 自己放電特性	523
1.3.1 合金負極	515	2.3 おわりに	524
1.3.2 ニッケル正極	516	3. 小型電池の実用化の例 その 2 (高性能電池用水 素吸蔵合金の開発)	<西尾 晃治/野上 光造> 526
1.3.3 セパレータ材料	517	3.1 はじめに	526
1.4 容量化の現状	517	3.2 電池用水素吸蔵合金への要求特性	526
1.5 おわりに	518	3.3 高容量希土類-ニッケル系水素吸蔵合金の開発	527
2. 小型電池の実用化の例 その 1	<湯浅 浩次> 520	4. 小型電池の実用化の例 その 3	<小知和謙一> 531
2.1 はじめに	520		
2.2 実用化への技術課題とその改善	521		

4.1	はじめに	531	5.3.2	コバルト添加剤の開発 (利用率向上)	538
4.2	商品ラインアップ	531	5.3.3	高密度水酸化ニッケル粉末の開発	539
4.3	東芝電池ニッケル・水素電池の技術特徴	531	5.3.4	カドミウム・フリーな高密度水酸化ニッケル粉末の開発	540
4.3.1	電池構造	531	5.3.5	高温用ペースト式ニッケル電極の開発	542
4.3.2	ニッケル正極	532	5.4	高エネルギー密度な小型密閉式ニッケル水素電池の開発	542
4.3.3	MH 負極	533	6.	小型水素電池の市場と将来の展望	
4.3.4	セパレータ	533		…………… <松本 功>	544
4.4	電池特性	534	6.1	はじめに	544
4.4.1	過充電特性	534	6.2	小型二次電池の現状	545
4.4.2	過放電特性	535	6.2.1	市場	545
4.4.3	高温充電効率	535	6.2.2	市場での課題	545
4.5	高容量化技術と今後の展開	535	6.2.3	高性能小型二次電池の特徴	546
5.	小型電池の実用化の例 その4		6.3	将来の展望	548
	…………… <押谷 政彦>	537	6.3.1	ポータブル機器用電源	548
5.1	はじめに	537	6.3.2	ハイブリッドEV用電源	549
5.2	従来の焼結式ニッケル電極	537	6.4	おわりに	549
5.3	ペースト式ニッケル電極を可能とした新素材と新技術	537			
5.3.1	新電極基板の開発	537			
第5節 電気自動車用大型電池		550			
1.	EV用電池の研究開発の現状		2.3.2	電池の発熱問題	563
	…………… <境 哲男>	550	2.4	モジュール電池/12V-100Ah の特性	565
1.1	はじめに	550	2.4.1	充放電特性	565
1.2	EV用水素電池の開発プロセス	552	2.4.2	寿命特性	565
1.2.1	国や電力メーカーの主導期 (1988~1992)	552	2.4.3	まとめ	566
	……………	552	2.5	おわりに	566
1.2.2	自動車メーカーの主導期 (1992~)	553	3.	EV用電池の開発の例 その2	
1.3	水素電池搭載EVの開発状況	554		…………… <押谷 政彦>	567
1.3.1	トヨタ自動車と松下電池工業	555	3.1	はじめに	567
1.3.2	豊田自動織機とユアサコーポレーション	556	3.2	EV用ニッケル水素電池の要素技術	567
1.3.3	関西電力とダイハツ工業, 日本電池	556	3.2.1	ニッケル電極	567
1.3.4	東北電力と古河電池	557	3.2.2	水素吸蔵合金電極	567
1.3.5	GM オボニック電池 (米国)	557	3.2.3	セパレータ	568
1.3.6	サフト社 (フランス)	557	3.3	EV用ニッケル水素電池の構成	568
1.3.7	本田技研工業	558	3.3.1	単電池構成	568
1.3.8	ファルタ社 (ドイツ)	558	3.3.2	モジュール構成	568
1.3.9	そのほか	558	3.4	EV用ニッケル水素電池の特性	569
1.4	おわりに	559	3.4.1	充電特性	569
2.	EV用電池の開発の例 その1		3.4.2	充放電温度特性	569
	…………… <松本 功/生駒 宗久>	561	3.4.3	高率放電特性	570
2.1	はじめに	561	3.4.4	出力密度特性	570
2.2	Ni-MH 蓄電池の選択	561	3.4.5	実走行モード試験 (車両搭載試験)	570
2.3	大型化に関する技術課題と改良	562	3.4.6	サイクル寿命特性	571
2.3.1	基本電池構成	563	3.5	おわりに	571

4. EV用電池の市場と将来展望 <渡部 信>.....573	
4.1 はじめに.....573	
4.2 キーテクノロジーとしての電池開発.....573	
4.3 電気自動車の導入普及施策.....575	
4.3.1 米国カリフォルニア州 ZEV 販売義務規制575	4.3.2 日本における電気自動車導入普及施策 ..576
	4.4 電気自動車の市場予測.....577
	4.4.1 電気自動車の将来展望.....577
	4.4.2 電気自動車用電池の将来展望.....578
	4.5 おわりに.....578
第6節 太陽光発電用酸素蓄電池580	
1. 電池開発の概要<境 哲男>.....580	3. 開発の例 その2 太陽光発電用ハイレート型 酸素蓄電池の開発<西尾 晃治/前田 礼造>.....589
1.1 はじめに.....580	3.1 はじめに.....589
1.2 研究開発の概要.....580	3.2 太陽光発電用蓄電池の開発課題.....589
2. 開発の例 その1<川野 博志/松本 功>.....583	3.3 太陽光発電用ハイレート型ニッケル酸素蓄電池589
2.1 はじめに.....583	3.3.1 材料技術.....590
2.2 Ni-MH 蓄電池の構成と特長.....583	3.3.2 アセンブル技術及び電池構成.....591
2.2.1 開発例1 長寿命のための電池構成.....584	3.3.3 電池特性.....592
2.2.2 開発例2 低コスト化のための電池構成.....586	3.3.4 今後の開発課題.....593
2.3 おわりに.....588	
第7節 そのほかの酸素電池<栗山 信宏>.....594	
1. はじめに.....594	3. 固体型金属酸素化物電池.....598
2. 空気-金属酸素化物電池.....594	
第8節 食塩電解槽への応用<森本 剛>.....601	
1. はじめに.....601	4. 酸素吸蔵合金による陰極への耐短絡特性付与の 機構.....603
2. 新活性陰極の製造, 構造.....601	5. おわりに.....605
3. 新活性陰極の特性.....602	
第9節 電池のリサイクル技術<武谷 要>.....607	
1. はじめに.....607	3.1 既存設備の転用.....608
2. 資源的位置づけ.....607	3.2 ニッケル・酸素化物電池専用処理.....610
3. リサイクル技術状況.....608	4. おわりに.....613
第4章 酸素吸蔵合金を用いた熱利用615	
第1節 熱の有効利用技術<藤谷 伸/米津 育郎>.....616	
1. はじめに.....616	3.1 ヒートポンプの構成.....619
2. 酸素吸蔵合金-酸素反応系のエネルギー変換機 能とその特長.....616	3.2 温熱発生型サイクル.....619
2.1 可逆反応とそのエネルギー変換機能.....616	3.3 冷熱発生型サイクル.....620
2.2 酸素吸蔵合金を用いた熱利用技術の特長.....619	3.4 熱増幅型サイクル.....621
3. 熱利用システムの構成と作動原理.....619	3.5 蓄熱, 熱輸送及びそのほかのサイクル.....621
	4. 熱利用技術の開発状況.....621

5. 熱利用システムの開発課題と評価方法	623	6. 冷凍システム用合金の開発例	625
5.1 開発課題	623	7. 合金及びシステムの開発手法	626
5.2 熱効率及び出熱温度の評価	623	8. おわりに	627
第2節 冷凍システムの開発	630		
1. 太陽熱利用冷凍システムの開発		2.1 はじめに	635
<名迫 賢二/広 直樹>	630	2.2 MH 冷凍システムに使用された水素吸蔵合金	635
1.1 はじめに	630	2.3 MH 冷凍システムの開発	636
1.2 水素吸蔵合金を用いた冷凍システムの原理	630	2.3.1 システムの開発課題	636
1.3 冷凍システムの開発	630	2.3.2 冷凍側 MH 充填容器	636
1.3.1 要素技術の開発	630	2.3.3 MH 冷凍システムの構成	637
1.3.2 冷凍システムの性能	632	2.4 商用規模冷凍倉庫用MH冷凍システムの開発	637
1.4 おわりに	633	3. おわりに	638
2. 冷凍倉庫用冷凍システムの開発			
<竹田 晴信>	635		
第3節 熱・動力併用駆動型冷房システムの開発			
			<藤田美和子> 640
1. はじめに	640	3.2.3 圧縮機	644
2. 熱・動力併用駆動型冷房システムの動作	640	4. 運転結果	644
3. 実験装置の構築	641	4.1 運転方法	644
3.1 合金の選定	641	4.2 基本性能試験	644
3.2 システムの構築	641	4.3 出力温度と平均出力	645
3.2.1 システムの概要	641	5. おわりに	646
3.2.2 熱交換器	642		
第4節 熱輸送システムの開発			
			<名迫 賢二> 647
1. はじめに	647	3.1 熱輸送実験システム	648
2. 水素吸蔵合金を利用した熱輸送の原理	647	3.2 実験システムの結果	649
3. 熱輸送の実証	648	4. おわりに	651
第5節 エコ・エネルギー都市プロジェクトと水素吸蔵合金			
			<藤原 一郎> 652
1. はじめに	652	3. 水素を利用する都市エネルギー供給システム	
2. プロジェクトの概要	652		654
第5章 水素吸蔵合金を用いた動力変換	659		
第1節 動力変換技術の開発状況			
			<大角 泰章> 660
1. 金属水素化物コンプレッサ	660	3. 金属水素化物アクチュエータ	665
1.1 金属水素化物コンプレッサの原理と特徴	660	3.1 金属水素化物アクチュエータの原理と特徴	665
1.2 金属水素化物コンプレッサの開発状況	661	3.2 金属水素化物アクチュエータの開発状況	665
1.3 金属水素化物コンプレッサのほかの利用法	662	4. 水素吸蔵合金を用いたケミカル・エンジン	666
2. 金属水素化物センサ	663	4.1 ケミカル・エンジンの原理	666
2.1 金属水素化物センサの原理と特徴	663	4.2 ケミカル・エンジンの開発状況	667
2.2 金属水素化物センサの利用法	664	5. 水素吸蔵合金を用いた発電システム	668

6. 動力変換技術の開発の課題	669
第2節 アクチュエータの開発	<脇坂 裕一>671
1. はじめに	671
2. MH アクチュエータの原理と構造	671
3. MH アクチュエータの特徴	672
4. 熱の応答性の改善	673
5. MH アクチュエータを利用した福祉機器の開発	674
6. おわりに	677
第6章 水素吸蔵合金を用いた触媒反応	<今村 速夫>679
1. はじめに	680
2. オレフィン, 有機化合物の水素化反応及び水素化分解反応	681
2.1 吸蔵水素を利用した水素化	681
2.2 気相水素を利用した水素化	682
3. アルコール, 炭化水素の脱水素反応	683
3.1 水素吸蔵能を利用した脱水素	683
3.2 アルコール, シクロヘキサンを水素源にした新たな水素貯蔵法: 光エネルギーの利用	685
4. 合金を前駆体にした触媒による反応	686
4.1 一酸化炭素, 二酸化炭素の水素化反応	686
4.2 アンモニア合成反応	687
4.3 骨格異性化反応	687
4.4 そのほかの改質操作と反応	687
5. 合金触媒としての水素吸蔵合金の特性	688
第7章 海外における応用技術	693
第1節 韓国における水素吸蔵合金の応用技術の研究開発状況	<Jai-Young Lee>694
§1 Research and Development of Metal Hydrides and Their Applications in the Republic of Korea	
1. introduction	694
2. Research and Development	696
2.1 kinetics and mechanism	696
2.2 hydrogen induced amorphization	697
2.3 development of hydrogen storage alloys	698
2.3.1 alloys for hydrogen storage	698
2.3.2 alloys for battery	699
2.3.3 alloys for heat pump	702
3. Application	702
3.1 hydrogen storage tanks	702
3.2 Ni-MH-batteries	703
3.3 metal hydride heat pumps	704
4. Recent research activities in Republic of Korea	705
5. Summary	705
第2節 中国における水素吸蔵合金の応用技術の研究開発状況	<Qi-Dong Wang/Yong-Quan Lei>707
§2 Research and Development Status of the Application of Hydrogen Storage Alloys in the People's Republic of China	
1. Research and Development Status of the Application of Hydrogen Storage Alloys in the People's of China	707
1.1 introduction	707
1.2 Hydride Hydrogen Storage and Refinement	708
1.3 Hydride Hydrogen Recovery, Refinement and Transportation	709
1.4 Hydride Hydrogen Compression	710
1.5 Hydride Hydrogenation Catalysis	710
1.6 Gasoline-hydrogen Hybrid Fuel Engine Operation	712
1.7 Heat Pump, Refrigeration, Air Conditioning and Cryocooling	712

1.8 Hydrogen Storage Electrode alloys and Ni-MH Battery	714	1.8.1 Hydrogen Storage Alloys for Ni-MH Battery	714
		1.8.2 Ni-MH Battery	718
第3節 旧ソビエト連邦諸国における金属水素化技術の研究開発状況			
.....<V.N. Verbetsky/S.P. Malyshenko/S.V. Mitrokhin/V.V. Solovey/Yu.F. Shmal'ko>.....			
722			
§3 R & D of Metal-Hydride Technologies in CIS-Countries			
1. INTRODUCTION	722	3. APPLICATIONS	726
2. BASIC RESEARCH	722	3.1 Alloys production.	726
2.1 interaction with hydrogen sorption characteristics, thermodynamics of alloys, structural investigations, electronic properties	722	3.2 Hydrogen Storage.	726
2.2 Catalysts and electrocatalysts.	724	3.3 Energy transforming systems.	728
2.3 Hydrogen activation.	725	3.4 Hydride decrepitation.	729
2.4 Thermophysical processes.	725	3.5 Purification and activation of hydrogen.	729
		3.6 Batteries.	730
		3.7 Safety maintenance of nuclear energy devices	730
第4節 ヨーロッパにおける水素吸蔵合金の応用技術の研究開発状況			
.....<Dag Noréus>.....			
738			
§4 The beneficial role of Ni-MH for phasing out Ni-Cd in Sweden			
1. Substitution of Ni-Cd with Ni-MH	738	2. New battery research.	740