

アルミニウムがつくる新時代
ALUMINIUM+UTOPIA=ALUTOPIA

特集：環境問題とリサイクル

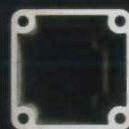
アルミニウムの総合雑誌

アルトピア

4

VOL.39 NO.4
APR. 2009

三協・立山ホールディングスグループ

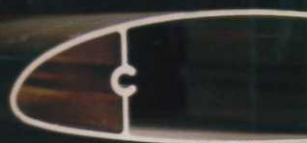


強くて

美しい

マグネシウム

金 + 美 = 鎂



私たちは、マグネシウムを進化させていきます。

三協マテリアル

www.sankyo-material.co.jp/

お問い合わせは・・・三協マテリアル/マグネシウム統括部 市場開拓課 TEL.03-5465-7100

水素化マグネシウム (MgH_2) の製造技術とその用途

Manufacturing Technology of Magnesium Dihydride and the Application Device

新居 宏美* Hiromi NII
藤田 陽子* Yoko FUJITA

資源問題や環境問題が深刻化する中、究極のクリーンエネルギーといわれる水素エネルギーが注目されている。バイオコーク技研(株)は水素の弱点である「貯蔵」と「運搬」の困難さを克服するために、水素を「水素化マグネシウム (MgH_2)」に変換する技術開発に目途をつけ、それを適用した製品開発を進めている。

1. はじめに

人類のエネルギー使用は落雷など天然の火の利用法を習得したことから始まる。その後火の作り方を覚え、エネルギー源は木材から石炭、石油あるいは原子力へと発展していった。

一方、20世紀後半になると資源エネルギーの枯渇が話題になり、地球環境の観点からは化石資源(石炭、石油等)由来の二酸化炭素による地球温暖化問題が深刻に議論されるようになった。京都議定書では各国の二酸化炭素排出量削減目標が決められ、洞爺湖サミットでも二酸化炭素排出量削減が最大のテーマであった。このような状況下、消極的であった米国もオバマ新大統領のもとグリーンニューディール政策と称しこれらの課題に真剣に取り組むことを宣言した。化石資源に代わる二酸化炭素を排出しないエネルギーとしては太陽光発電、風力発電、バイオマス発電などが実用化されている。また、究極のクリーンエネルギーとして水素エネルギーの活用法がさまざまな場所で検

討されている。

弊社、バイオコーク技研(株)はこのような環境問題に貢献するべく、水素エネルギーの有効利用という観点で研究開発及びそれら技術の実用化を進めている。一つは、未利用木材資源(間伐材、端材、廃木材等)から水素を効率よく取り出す技術開発、もう一つは、水素の弱点である「貯蔵」と「運搬」の困難さを克服するために、水素を「水素化マグネシウム (MgH_2)」に変換する、という技術開発である。

本稿では、後者の「水素化マグネシウム (MgH_2)」の製造技術とそれを適用した製品開発について紹介する。

2. 水素吸蔵合金の中の MgH_2

水素吸蔵合金に使われる金属としては、ランタン、ジルコニウム、マグネシウム、チタンなどがあり、それらは結晶構造により AB_5 、 AB_2 、 A_2B 、 BCC などに分類されている。これらの中で最も知られているのは $LaNi_5$ であり、最大6個の水素原子を取り込み、最大1.4重量%の水素を含有

* バイオコーク技研(株)

表 1 各種吸蔵合金の分子式と水素吸蔵量

結晶構造	代表例	最大水素吸蔵量 (wt%)
AB ₅	LaNi ₅	1.4
A ₂ B	Mg ₂ Ni	3.6
BCC	TiVMn	2.9
	Mg(MgH ₂)	7.6 15.2*

*加水分解で水素を発生させた場合

できる。

MgH₂ も水素吸蔵合金の一種であるが、地球上に広く分布するマグネシウムを原料とし水素吸蔵量が非常に多いという点で、前記のようないわゆる従来型の水素吸蔵合金とは大きく異なる。

Mg はクラーク数 8 であり地球上で 8 番目に多い元素である。また、MgH₂ の水素吸蔵量は 7.6 重量% であり加水分解法を用いることにより最大 15.2 重量% もの水素を発生できる (下記の化学反応式)。



主な水素吸蔵合金の水素含有率を表 1 に示す。

3. MgH₂ の製造技術開発

MgH₂ の製造法としては、ジエチルマグネシウムの熱分解により合成する方法及び Mg と水素を直接反応させて得る方法が知られている。前者の方法は得られた MgH₂ の反応性が高く実用的でない。後者の方法は水素雰囲気下高温高压で Mg と水素を直接反応させる方法であるが、安定的な工業生産法は確立されていなかった。

そのような状況下、1992 年に北海道大学エネルギー変換材料研究センターの秋山研究室でマグネシウム合金の燃焼合成技術の開発研究が開始された。2002 年に繊維状 MgH₂ の合成に成功したが、高比重が小さいことならびに経済性の問題から更に研究を重ねて、2005 年に粒状 MgH₂ の合成に成功した。

この成果を実用化すべく、秋山研究室と弊社で MgH₂ の工業生産技術開発の共同研究を開始した。

MgH₂ と (Mg+H₂) の平衡状態図を図 1 に示す。この図で MgH₂ の安定領域に反応条件を設

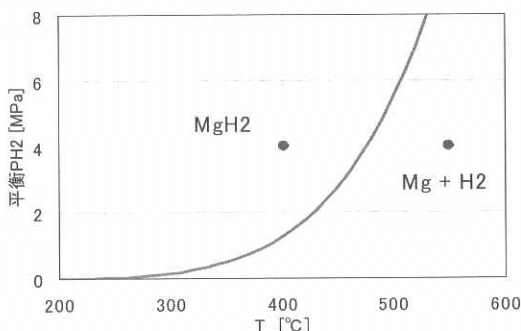


図 1 MgH₂ と (Mg+H₂) の平衡状態図

定することが重要である。また、工業生産上は経済的 (設備投資と生産性) でなおかつ安全安定的 (運転面と品質面) に生産できなければならない。このような観点から種々検討を重ねた結果、バッチ式の加熱炉を開発した。

炉内圧力制御装置と温度制御装置を備えた耐圧電熱加熱炉である。反応開始前に所定量の Mg 粒を反応炉に仕込み、炉内ガス置換後炉内を所定水素圧及び温度に設定すれば運転操作は終了である。反応終了後、炉内を冷却しガス置換後、製品 MgH₂ を取り出す。

秋山研究室では 1 バッチ当たり 20 g 程度の実験室規模の装置で研究開発がなされた。秋山研究室と弊社の共同研究では、1 バッチ当たり 5kg のベンチ規模の設備 (実験機の 250 倍のスケールアップを図った小型商用機) を 2007 年に完成させて実験操作を行い、サンプル製造を開始した。本共同研究は、関東経済産業局の中小企業新事業活動支援等補助金 (新連携対策補助金) の交付を受けて実施したものである。

ベンチ規模の設備を用い 20 バッチ以上の連続稼働試験を実施したが、いずれのバッチも Mg の水素化率は概ね 95% 以上を達成でき、今回の開発技術により MgH₂ を安定的に合成できることが確認できた。

表 2 に連続稼働試験で得られた MgH₂ の最大水素化率、最小水素化率、平均水素化率及び標準偏差を示す。

図 2 に今回得られた MgH₂ と試薬品 MgH₂ の

表2 得られた MgH₂ の水素化率 (%)

バッチ数	24
平均値	95.8
標準偏差	0.68
最大値	97.6
最小値	94.4
平均値±3×標準偏差	93.8~97.8

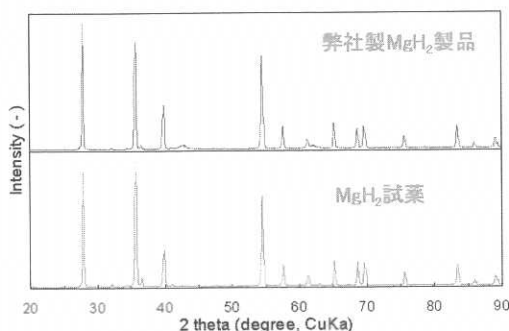


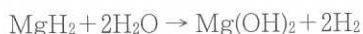
図2 MgH₂ の XRD チャート

XRD分析チャートを示す。両者のXRDチャートはまったく同じ回折角度でピークを示していることから高純度 MgH₂ が得られたことがわかる。弊社が製造した MgH₂ について、消防法危険物第2類及び第3類の確認試験を実施した。その結果、弊社製 MgH₂ は消防法危険物第2類及び第3類のいずれにも該当しないことが確認できた。弊社製 MgH₂ は常温の空気中では極めて安定な物質であるといえる。

4. MgH₂ の加水分解

MgH₂ から水素を取り出す方法としては、300℃程度に加熱し水素を放出させる方法と加水分解し水素を発生させる方法がある。基本的には、使用状況により有利な方法を選ぶことになるが、加水分解法は水の構成元素である水素も水素ガスとして取り出すことが出来ることから、加水分解法のほうが有利な場合が多いと思われる。

MgH₂ は水と反応し水素を発生する。



加水分解実験はこの反応により生成した水素を捕集定量し、試料 (MgH₂) の加水分解率を算出

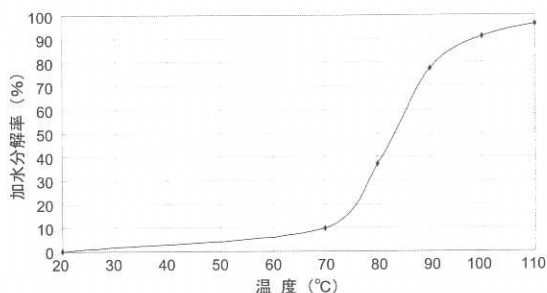


図3 MgH₂ (粒度 60 μ) の加水分解率 vs 加水分解温度

表3 加水分解率に及ぼす微粒化と超音波照射の効果

MgH ₂ 粒径 (μ)	加水分解温度 (°C)	加水分解率 (%)	
		標準	超音波照射
2	20	15	85
	70	53	90
60	20	<1	15
	70	11	55
	90	75	95<

するものである。具体的には、反応管に所定量の MgH₂ と水を仕込み、オイルバスで加温し各温度での加水分解率を算出する。

60 μ の MgH₂ について、加水分解温度を変化させた場合の実験結果 (各加熱媒体温度で 60 分放置後の加水分解率) を図3に示す。

水との反応はやや緩慢であり常温での水素発生は実用レベルではないが、弊社では MgH₂ の微粒化とか超音波照射等により常温で加水分解反応が促進されることを見出した。現在、常温での加水分解促進を目的にこれら付加技術の開発に鋭意取り組んでいる。MgH₂ の微粒化と超音波照射による加水分解率の一例を表3に示す。

一方、MgH₂ は酸性物質とは水溶液中で速やかに分解し、加水分解時と同様に 2 モル当量の水素を発生する。加水分解の場合の副生成物は水酸化マグネシウム (Mg(OH)₂) であるが、酸性物質との反応では当該酸性物質のマグネシウム塩が副生する。MgH₂ から水素を取り出す方法としては、この酸性物質を利用する方法が現時点では実用レベルにある。

また、これらの反応で副生する Mg(OH)₂ 等の



写真1 ポータブルマグ水素 FC

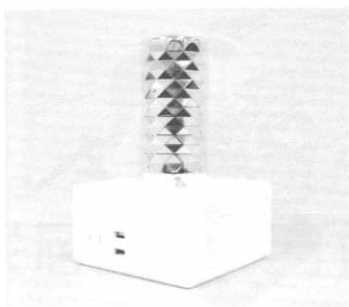


写真2 マグスタンド FC

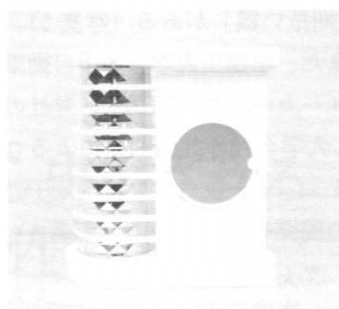


写真3 マグボックス FC

マグネシウム塩はプラスチックの添加剤等へ利用することが可能であり、資源の有効活用（生成物のカスケード利用）につながる。

5. MgH₂ の用途開発

MgH₂ の用途開発のためには、第1に MgH₂ を使った水素発生システムを開発する必要がある。2007 年後半から㈱FC-R&D 等関連企業と共同研究を開始、その後大手包装容器メーカーも加わり、2009 年 1 月に水素発生装置の試作品を完成させた。必要時に水素を発生し不要時には水素発生を自動的に停止するように工夫されている。その原理は、発生する水素の貯蔵槽内圧を制御することにより MgH₂ と液の接触、非接触を調節するというものである。水素を使用し内圧が低下すると MgH₂ が液と接触し水素を発生する、一方水素の使用量が減少し制御圧まで水素が蓄えられると MgH₂ と液が分離し水素発生が停止する。水素使用中はこの動作を自動的に繰り返すことになる。

この水素発生装置を組み込んだ燃料電池駆動製品を㈱FC-R&D 社（燃料電池関連のベンチャー企業）、カーツ㈱社（ブローワー・刈払い機等の大手メーカー）、㈱サチコーポレーション（デザイン開発のベンチャー企業）、大手包装容器メーカー等と組み、下記のような製品を共同開発中である。

①単筒式オンデマンド水素生成装置

燃料電池の発電ニーズに合わせた小型オンデマンド水素供給装置で、用途としては携帯用の電源であり、1 カプセル当たりの発電能力は 100~1,000Wh を目指している。

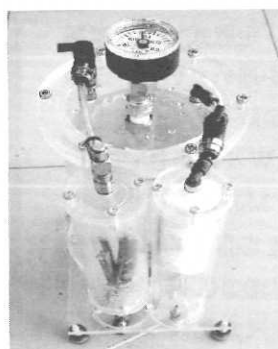


写真4 動力用マグ水素電源

適用製品として、大手包装容器メーカー、㈱サチコーポレーション、弊社の 3 社共同開発による「ポータブルマグ水素 FC」（写真 1）がある。

マグスタンド FC（写真 2）：100~200Wh

マグボックス FC（写真 3）：500~1,000Wh

「ポータブルマグ水素 FC」は、水素発生状況が肉眼で観察でき、これからの水素化社会への教育用具として各方面から購入申込みを頂いている（FC EXPO 2009）。

②多筒式オンデマンド水素生成装置

燃料電池の発電ニーズに合わせた中型オンデマンド水素供給装置として「動力用マグ水素電源」（写真 4）を開発した。用途としては、移動用動力電源として 100~500W（将来的には数 kW）を目指しており、多筒式のため燃料である MgH₂ を収納しているカセットを取り替えることにより、長時間の連続運転が可能となる。

適用製品としては、カーツ㈱、㈱FC-R&D、弊社の 3 社共同開発による「清掃用ブローワー」、

「刈払い機」がある(写真5)。また、早稲田大学、大手自動車メーカー、(株)FC-R&D、弊社の1大学3社の共同開発によるコンピューターカー、介護用椅子等の開発を進めている(写真6)。

③大容量オンデマンド水素生成装置

燃料電池の発電ニーズに合わせた大型オンデマンド水素供給装置として「定置式マグ水素電源」の開発を進めている。用途としては、定置式動力電源として1~数10kWを目指している。燃料である MgH_2 を収納しているカセットを自動的に取り替えることにより、長時間の連続運転を目指している。

また、これら商品開発とは別に、2008年8月から MgH_2 の大量の引き合いがあり、大手機械メーカー、商社等へ大量のサンプル出荷を行ってきた。

6. おわりに

究極のクリーンエネルギーとして水素エネルギー利用技術開発が各方面で期待されている。水素をクリーンエネルギーとするためには、水素の合成に自然エネルギーを使う必要がある。新エネルギーとして太陽光発電、風力発電、バイオマス発電等の技術は既に開発されており、化石エネルギーとのコスト競争の時代に入っている。いずれ化石エネルギーは枯渇(あるいは地球温暖化問題による使用中止)し、その時にはバイオマスエネルギーも含めた自然エネルギーが一次エネルギーの主流にならざるを得ない。

自然エネルギーの弱点は、その発生場所(あるいは捕集場所)が地球上で局在していることである。従って、自然エネルギーを広く普及させるためには、得られたエネルギーの貯蔵あるいは

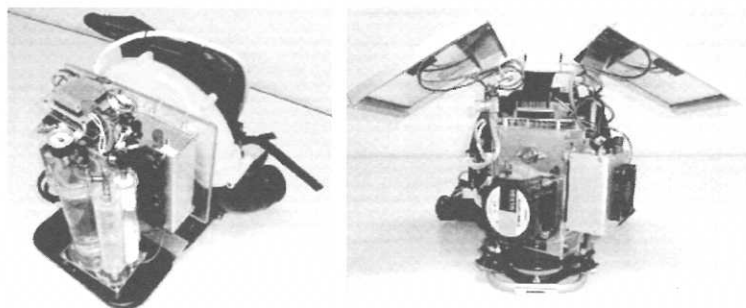


写真5 清掃用ブロワー(左)および刈払い機(右)



写真6 コミューターカー(左)および介護用電動椅子(右)

輸送が課題となる。これら課題の一つの解決法が水素吸蔵合金である。

水素吸蔵合金の中でも MgH_2 は、重量当たり、体積当たり共に水素発生量が非常に多く、 Mg は地球上に豊富に存在し経済的であり、安定で安全な物質である、という利点を備えている。

このようなことから弊社は MgH_2 に焦点を絞り研究開発を進めてきたが、関係各位の協力も得られ MgH_2 の工業生産技術の確立に成功した。

本研究開発に多大のご協力を頂いた北海道大学秋山教授、関東経済産業局及び関係各位に深く感謝申し上げます。

今後の課題は、製品メーカーに MgH_2 をいかに使っていただくか、である。まずは関連企業と連携して本稿で紹介した応用製品の商品化に全力を挙げて取り組みたいと考えている。また、水素源としての MgH_2 にご興味をお持ちの読者諸兄は、是非弊社(<http://www.biocokelab.com/>)へご連絡いただければ幸いである。