

水素貯蔵材料 MgH₂ の製造と応用

上杉 浩之*・杉山 喬*
中津川 勲**・井藤 忠男***

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 60, No. 11 (2010), pp. 615-618

Production of hydrogen storage material MgH₂ and its application

Hiroshi UESUGI*, Takashi SUGIYAMA*
Isao NAKATSUGAWA** and Tadao ITO***

Keywords: magnesium hydride, hydrolysis, clean energy, fuel cell

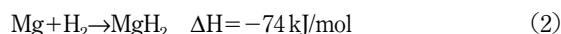
1. 緒 言

マグネシウム合金は軽量構造材として自動車部品や携帯情報機器筐体に広く採用されている。最近では高減衰能、生体適合性を活かした用途開発も進められている。エネルギー材料としては、水素吸蔵合金が代表的であるが、1次・2次電池の負極材料^{1,2)}、水熱タービン燃料³⁾への応用も注目される。

マグネシウムは最大7.6mass%の水素を吸蔵し、MgH₂は炭素と同程度のエクセルギーを有する⁴⁾。他の水素吸蔵合金に比べ、原料が地球上に豊富に存在し、比較的安価なことも大量利用に望ましい。反面、反応速度が遅く、水素の物理放出に570K程度の高温が必要である。反応特性の向上を目指してナノ合金化⁵⁾、アンモニウム塩の採用⁶⁾等が試みられている。著者らは、熱的平衡法による工業的なMgH₂の生産、加水分解による373K以下での水素放出に注目し開発を推進している。本技術報告では、上記の熱的平衡法のほかにも様々なMgH₂製造法を取上げ、加水分解による水素発生挙動や分解速度に及ぼす諸因子の影響、分解生成物の再生などについて解析を行った。さらに、著者らが開発した水素発生器ならびに燃料電池への適用例についても紹介し、今後の展望を言及した。

2. MgH₂の製造方法

MgH₂の製造方法として、ジエチルマグネシウムMgEt₂の熱分解による合成((1)式)、およびマグネシウムと水素の高温高圧下での直接反応((2)式)が知られている。



(1)式で得られるMgH₂は反応性が高く、水や空気と接触すると発火する恐れがある。(2)式のMgH₂は後述のように

表面が酸化物等の皮膜に覆われており、空気中で安定であるが、水と接触すると緩慢に分解する。通常MgH₂を作製する場合、(2)式のプロセスを用いる。以下に具体的な手法を述べる。

2.1 粉碎-活性化処理法

(2)式は気相(H₂)-固相(Mg)反応であり、原子状水素のマグネシウム表面からの拡散が律速過程と推察される。粉碎による微粒子化は有効である。その際、粒子表面がMgO、Mg(OH)₂、Mg₃N₂等の皮膜で覆われているため、ある程度水素化させた後、減圧下で一度加熱して水素を放出させる。この水素の吸収⇌放出の操作を10回以上繰返す「活性化処理」が通常施される⁷⁾。本手法で95%程度の水素化が可能である。

2.2 ボールミリング法によるナノ合金化

ボールミリング法は固相合成法の一つであり、容器中に硬質ボールと試料を入れ、外力によって容器を運動させることにより機械的エネルギーを導入する。本手法によりナノサイズの結晶あるいはアモルファスなどの非平衡物質を作製することが可能である。ミリング法は実験室レベルでの新規材料の探索に適する。粒子径300nm、結晶粒径10~50nmのMgH₂-Nb₂O₅を作製、0.84MPa H₂、573Kの条件下で30s以内に水素を吸蔵した例が報告されている⁵⁾。反応性が高い反面、大気環境中では徐々に加水分解を生じてMg(OH)₂に劣化するという報告もあり⁸⁾、保管には注意が必要である。

2.3 水素化化学蒸着法

秋山らは、水素化化学蒸着法に基づくMgH₂の気相合成法を提案している⁹⁾。870Kで気化したマグネシウムを数MPa水素と反応させ、低温部(約670K)にMgH₂を析出させる。本手法により直径0.1~1μm、長さ数十μmの繊維状MgH₂が得られる。TEM観察より、単結晶であることが確認された。578Kでの等温圧力組成(PCT)曲線は、初回測定から理論値である7.6mass%に近い平坦部を示した。615K、0.6MPa H₂

* バイオコーク技研株式会社 (〒105-0022 東京都港区海岸1丁目7番8号 東京都立産業貿易センター浜松町館623号)。BIO COKE Lab., Ltd. (1-7-8 Kaigan, Minato-ku, Tokyo 105-0022). E-mail: uesugi-h@biocokelab.com

** 富士工業株式会社 (静岡市)。Fuji Kogyo Co., Ltd. (Shizuoka-shi, Shizuoka).

*** Foxconn Technology, Co. Ltd.

受付日:平成22年5月18日 受理日:平成22年8月20日

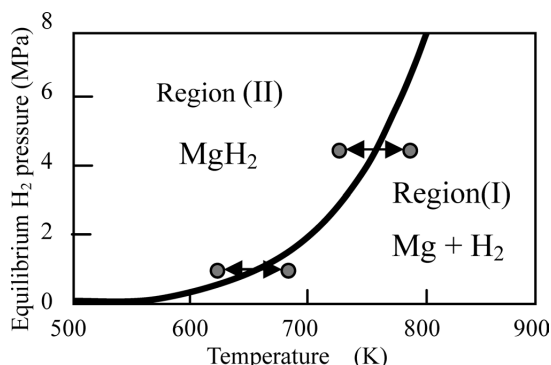


Fig. 1 Equilibrium diagram of MgH_2 and $(\text{Mg}+\text{H}_2)$ ¹¹⁾.

下での水素放出も 300s 以内に 80% が完了した。得られた MgH_2 は大気中でも安定であり、取扱いが容易である。

2.4 燃焼合成法

燃焼合成法は、金属間化合物が合成される際の反応熱を利用した粉末冶金法の一つである。低製造エネルギー、瞬間合成、簡易装置、高純度などの利点を有する。秋山らは水素環境下での Mg-Ni , Mg-Ni-Cu 系合金の合成（水素燃焼合成）を提案している¹⁰⁾。活性化処理を施していない従来法での Mg_2Ni は 6 回以上の活性化処理を施さないと 0.5ks 以内に理論量に達しないが、水素燃焼合成法は初回からほぼ 0.2ks で達する。本手法で得られる Mg_2Ni 表面には無数のマイクロクラックが存在し、水素の拡散を容易にする。 Mg-1mass\%Ni 合金でも反応は進行するが、高 Ni 量ほど効果が高い。

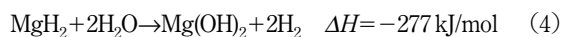
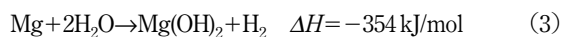
2.5 熱的平衡法

著者らは秋山らとともに、熱的平衡法による MgH_2 の直接製造法を開発している¹¹⁾。本開発技術の原理は、Fig. 1 に示す水素雰囲気下でのマグネシウムと MgH_2 の平衡状態図により説明できる。最初に、マグネシウム原料と水素 ($\text{Mg}+\text{H}_2$) とが熱力学的に安定に共存する領域 (I) に維持する。これより MgO , Mg_3N_2 等の皮膜が除去される。ついで温度を変更して MgH_2 が熱力学的に安定に存在する領域 (II) に維持する。これより (2) の反応が生じる。この 2 領域を 1~2 回往復させて MgH_2 を製造する。5kg 水素化炉による連続した 24 回のバッチ操業で得られた MgH_2 の平均水素化率は 95.8% であり、ばらつきも小さかった。

3. MgH_2 を用いた水素生成

3.1 加水分解による水素生成

MgH_2 は (2) 式の反応エンタルピーが高く、逆反応である水素放出反応が生じにくい一因となっている。ところで、リチウム、マグネシウム、カルシウムなどのいわゆるアルカリ金属、アルカリ土類金属元素は熱力学的に不安定であり、水と酸化反応を生じて水素を発生、水酸化物に変化する。これらの金属水素化物も同様に、しかし 2 倍の水素を放出する。マグネシウムを例にとると以下ようになる。



燃料電池は、反応に伴って水蒸気を放出する。この水を回収・再利用することで (3), (4) 式の反応に必要な水を供給

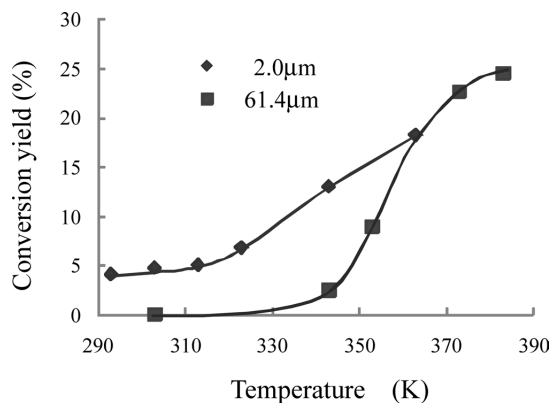


Fig. 2 Effect of MgH_2 grain size and solution temperature on conversion yield¹⁶⁾.

できる。その結果 MgH_2 では最大 15.2mass% の水素発生量が得られる。加水分解反応は 373K 以下で実施できるため、高分子電解質型燃料電池 (PEFC) 用の水素供給源に適する。

加水分解を利用した水素発生技術は LiH-NaH ¹²⁾, NaBH_4 ¹³⁾, MgH_2 系^{14)~20)} について提案されている。 MgH_2 系材料は前二者と比較して価格や安全性に有利である半面、反応に伴って表面が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜で覆われてしまう。そこで反応を持続するために様々な手法が検討されている。

加水分解反応の程度を示す指標として、単位量当たりの水素発生速度 [$\text{mlH}_2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$], または加水分解率 α が用いられる。 α は水上置換法等で実際に測定される水素体積と、(4) 式から計算される体積との比率から求める。

3.2 分解速度に及ぼす諸因子の効果

3.2.1 結晶粒径微細化の効果

2.2 のボールミリング法は MgH_2 の加水分解反応にも有効である。ただし長時間のミリングはミリング容器中の残存酸素による MgO の形成、 MgH_2 の Mg への分解、比表面積の低下により、加水分解率を低下させる¹⁴⁾。

3.2.2 酸の効果

酸の添加は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成を妨げ、加水分解を向上する。酢酸、しゅう酸、クエン酸添加の有効性が報告されている^{15),16)}。酸の種類により加水分解挙動が異なると予想されるが、詳細は知られていないようである。

3.2.3 温度の効果

温度の上昇は加水分解率を増大させる。Fig. 2 に粒径の異なる MgH_2 粒の純水中の加水分解率に及ぼす温度の影響を示す¹⁶⁾。343K 付近から急速に増大している。(4) 式は発熱反応であるため、外部への熱放散を防ぐことで反応がより持続する。

3.2.4 金属、塩化物、グラファイトの添加

マグネシウムは鉄やニッケル等の水素過電圧が低いカソードの金属と接すると、局部電池を形成して急速に溶解する。しかし $\text{MgH}_2 + 10\text{at\%Ni}$ を 1.8ks ミリングした場合、純水中では加水分解は加速されなかった¹⁴⁾。電解質の不在、 MgH_2 の低い電気伝導度が電気化学反応を阻害したと考えられる。

塩化物イオンの添加は加水分解を促進する。 $\text{MgH}_2 + 3\text{mol\%MgCl}_2$ 混合物を 1.8ks ミリングした場合の純水中の 3.6ks 後の加水分解率は、 MgCl_2 無添加に比べて 3 倍の 60% に達した¹⁷⁾。 MgCl_2 添加は、 MgH_2 同士の凝集を防ぎ、 MgCl_2

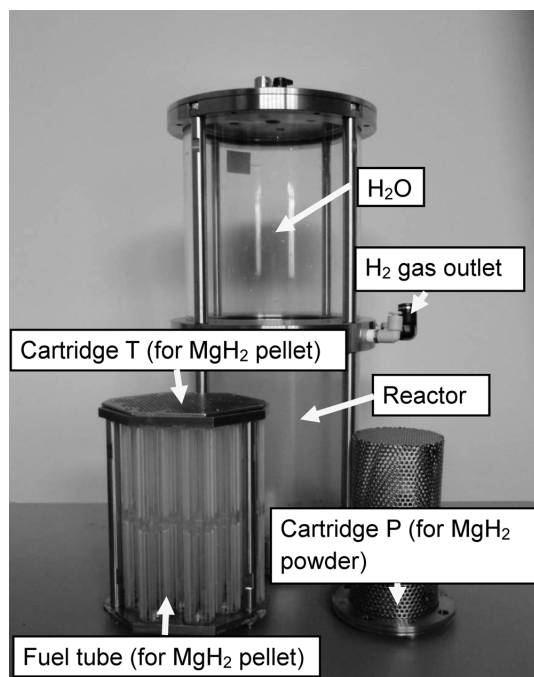


Fig. 3 Mag-H2 reactor (MHR30)¹⁶⁾.

の水和熱 (-155 kJ/mol) が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜の局所溶解に効果的なためである。グラファイト添加も加水分解を促進する¹⁸⁾。これは、 MgH_2 同士の凝集防止とともに、加水分解時に疎水性のグラファイトが連続的な $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜の形成を阻害するためと思われる。このほか、Ca や CaH_2 の添加が試みられている¹⁹⁾。

3.2.5 超音波照射の効果

超音波の照射により加水分解率が向上する²⁰⁾。固-液界面の物質移動の促進、キャビテーション効果に伴う局所的な温度上昇等による水素気泡の離脱、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の剥離・溶解に効果的なためと推定される。

4. 適用例

4.1 水素生成器

著者らは Fig. 3 に示す MgH_2 の加水分解反応に基づく水素発生器 (MHR-30 マグ水素リアクタ) を製造している¹⁶⁾。加水分解には 15mass% クエン酸溶液を用いている。60g のペレット状 MgH_2 から毎分 800ml の水素を約 2 時間にわたって供給できる。水頭圧方式を利用して反応速度を制御している。

4.2 燃料電池への適用

水素と燃料電池を組合せた発電システムは、低炭素社会において中心的な役割を占めると予想される。マグ水素リアクタは水素ステーション等の設備がなくても、オンデマンドで水素を供給できる。著者らは、早稲田大学、産業パートナーらと共同してマグ水素リアクタを PEFC に搭載したセニアカーの開発に取り組んでいる¹⁶⁾。Fig. 4 に模式図を示す。40 時間にわたる走行試験の結果、MHR-30 マグ水素リアクタを 2 基搭載することで、最高 6km/h の速度で、坂道を含む 10.2km の走行可能性を確認した。セニアカー利用者の多くは、1 日の利用時間が 1 時間以内、走行距離が 5km 程度と予想され、本システムはこれら要求を基本的に満たす。今後、更なる性

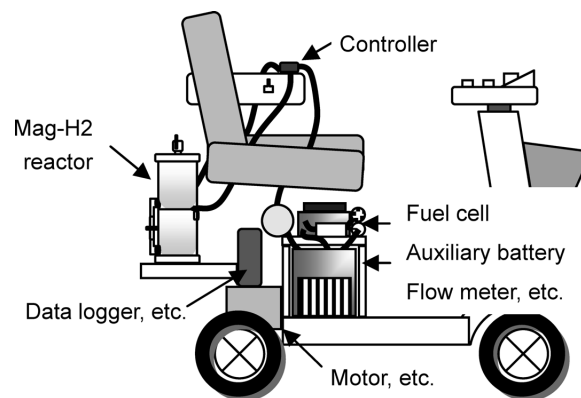


Fig. 4 Schematic diagram of Mag-H2 reactor and fuel cell to senior car¹⁶⁾.

能の向上に取り組む所存である。

5. 分解生成物の再利用・再生

(4) 式の加水分解反応は不可逆に進行する。ゆえに、分解生成物の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は樹脂、ゴムへの添加剤、医薬品等の別用途にカスケード利用するか、オフサイトで還元・再生する必要がある。 MgO は建築用モルタル添加剤、耐熱レンガ等に広く利用される。 CO_2 の固定剤²¹⁾ やヒートポンプ²²⁾ としての利用も期待できる。

$\text{MgO/Mg}(\text{OH})_2$ の還元については、工業的なマグネシウムの生産方法である電解精錬や熱還元法が転用できるであろう。このほか、固体酸化物酸素イオン電導膜を用いた電気分解²³⁾、水素プラズマ炉による MgH_2 への直接還元¹⁶⁾、太陽光励起レーザーによる熱還元³⁾ 等が実用化に向けて検討されている。

6. 結 言

MgH_2 は古くから知られている水素吸蔵材料であるが、高い放出温度が実用化を妨げている。加水分解に基づく水素生成技術は 1 つの解決策を提供すると考える。分解生成物の再生など、実用化に向けた課題は少なくないが、まずはポータブル電源など、中・小型製品への適用を目指している。

参 考 文 献

- 1) D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich and E. Levi: Nature, London, **407** (2000), 724.
- 2) C. Chen, H. Zheng and Y. Si: Abstract of ECS 210th Meeting, The Electrochemical Society, (2006), 0374.
- 3) Y. Sakurai, T. Yabe, K. Ikuta, Y. Sato, S. Uchida and E. Matsunaga: The Review of Laser Engineering, Suppl., **36** (2008), 1157-1160.
- 4) 細貝 聡, 秋山友宏: 第 6 回国際水素・燃料電池展, 研究発表大会資料, (2010) .
- 5) K. F. Aguey-Zinsou, J. R. A. Fernandez and T. Klassen: Int J. Hydrogen Energy, **32** (2007), 2400-2407.
- 6) J. Hu, Z. Xiong, G. Wu, P. Chen, K. Murata and K. Sakata: J. Power Sources, **159** (2006), 116-119.
- 7) I. Saita and T. Akiyama: J. Chemical Engineering of Japan, **39** (2006), 525-530.
- 8) R. A. Varin, S. Li and A. Calka: J. Alloys Comp., **376** (2004), 222-231.
- 9) I. Saita, T. Toshima, S. Tanda and T. Akiyama: J. Alloys Comp., **446-447** (2007), 80-83.
- 10) 磯貝宏道, 秋山友宏, 八木順一郎: 日本金属学会誌, **60** (1996), 338-344.

- 11) 秋山友宏, 張興和, 佐藤政仁, 林治弥, 平木岳人, 齊田愛子, 上杉浩之: 日本国特許 2008-44832.
- 12) A. W. McClaine, et al.: Proc. of the 2000 U.S. DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-28890 (2000).
- 13) S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. S. Janjula, M. T. Kelly, P. J. Petillo and M. Binder: J. Power Sources, **85** (2000), 186-189.
- 14) M.-H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, J.-Y. Huot: Int. J. Hydrogen Energy, **31** (2006), 109-119.
- 15) 小島由繼, 鈴木賢一郎: 日本国特許 2002-80201.
- 16) H. Uesugi, T. Sugiyama, I. Nakatsugawa and T. Ito: Proc. 67th Ann. World Mg Conf., International Magnesium Association, Hong Kong, May (2010), 49-59.
- 17) M.-H. Grosjean and L. Roué: J. Alloys Comp., 416 (2006), 296-302.
- 18) R. V. Lukashev, N. A. Yakovleva, S. N. Klyamkin and B. P. Tarasov: Russ. J. Inorganic Chem., **53** (2008), 343-349.
- 19) J.-P. Tessier, P. Palau, J. Huot, R. Schulz and D. Guay: J. Alloys Comp., 376 (2004), 180-185.
- 20) 廣井 瞬, 朱春宇, 細貝 聡, 秋山友宏: 2009年秋季鉄鋼講演大会予稿集, (2009), PS-73.
- 21) 上杉浩之: 日本国特許, 2009-99534.
- 22) Y. Kato, A. Minakami, G. Li and Y. Yoshizawa: Canadian J. of Chemical Engineering, **79** (2001), 536-541.
- 23) D. E. Wooley, U. Pal and G. B. Kenny: Magnesium Technology 2000, (eds. H. I. Kaplan, J. Hryn and B. Clow), TMS (2000), 35-36.