

水素貯蔵材料MgH₂の製造と応用Production of Hydrogen Storage Material MgH₂ and its Applications

バイオコーク技研(株) 上杉 浩之、杉山 喬

Foxconn Technology, Co. Ltd. 中津川 勲、井藤 忠男

Hiroshi Uesugi and Takashi Sugiyama – Bio Coke Lab. Co. Ltd.

Isao Nakatsugawa and Tadao Ito – Foxconn Technology, Co. Ltd.

Abstract: Magnesium hydride, MgH₂, is a promising candidate for hydrogen carrier in the next generation energy network. Along with abundance of raw material and ease of handling, the high hydrogen capacity of MgH₂ is suitable for massive utilization. We have succeeded in producing MgH₂ powder in industrial scale, based on thermodynamic equilibrium technique. To solve the problem of poor kinetics of MgH₂ in hydrogen release, we adopted water decomposition method, which can attain hydrogen production yield up to 15.2 mass% below 100 °C. Examples of cartridge-type hydrogen reactors and their combination to PMFC driven portable power generator and electric wheel chair are presented. The reaction product Mg(OH)₂ can be reused for other applications, or recycled to Mg or MgH₂ by effective reduction process. A comprehensive recycling system for MgH₂ is finally proposed.

Key Words: magnesium hydride, water decomposition, hydrogen

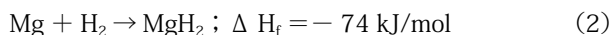
1. はじめに

CO₂ 排出による地球温暖化や化石燃料枯渇への危惧を背景に、水素エネルギーへの関心が高まっている¹⁾。水素エネルギーを有効に、かつ世界規模で利用するためには、安全・高密度で水素を貯蔵・輸送できる安価な水素貯蔵媒体の開発が必須である。マグネシウム系水素貯蔵材料は、①水素貯蔵量が最大 7.6mass% (110kg-H₂/m³) と高い、②マグネシウム原材料は地殻 (Dolomite ドロマイト; CaCO₃・MgCO₃ を原料とする熱還元法により、世界の 8 割以上のマグネシウムが中国で生産²⁾) や海水中にはほぼ無尽蔵 (海水中に 1.3kg/ton、全海水中マグネシウム総量=約 1800 兆 ton^{3,4)}) に存在し、世界中で生産・利用できる、③大気中では安定で安全な物質である、等の利点を備えている。他方、反応速度が遅く、水素放出にも 300°C 程度の高温が必要である。これまでに、金属ニッケルの数 mol% の添加⁵⁾ や、ボールミリングによる Nb₂O₅ 添加⁶⁾ 等によって反応速度の大幅な向上が図られている。しかし水素放出温度は依然として高温である。

マグネシウムは熱力学的に卑な金属であるため、酸性から中性の湿式環境下では水素を発生して酸化することが知られている。同様な反応が MgH₂ についても当てはまり、この時の水素発生量は 15.2mass% に達する。本稿では MgH₂ の製造、MgH₂ の加水分解反応を利用した水素製造、さらにこれら技術に基づく製品開発例を紹介する。

2. MgH₂ の製造法

MgH₂ の製造法としては、ジエチルマグネシウム MgEt₂ の熱分解により合成する方法 ((1) 式) およびマグネシウムと水素を直接反応させて得る方法 ((2) 式) が知られている⁷⁾。



前者は得られる MgH₂ の反応性が高く、取り扱いが難しい。北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センターの秋山研究室は、燃焼合成法⁸⁾、HCVD⁹⁾、および熱的平衡法^{10,11)} による MgH₂ の直接製造法を開発している。本稿では、秋山研究室と共同開発した、熱的平衡法を利用した MgH₂ の量産技術を中心に紹介する。

通常、マグネシウム粉末は、250–400°C で緩慢に水素化が進行するため、一度の加熱及び高圧処理でマグネシウムを完全に水素化させることは困難である。そこで、ある程度水素化させてマグネシウムに水素を吸収させた後、減圧下で一度加熱して水素を放出させ、この水素の吸収⇄放出の操作を 10 回以上繰り返す「活性化処理」が必要とされている。また、マグネシウム表面には MgO や Mg(OH)₂ の皮膜が存在しているため、初期水素吸収速度は小さい。さらに活性化処理を用いてもマグネシウム中の水素の拡散速度が小さいため、高純度の MgH₂ を製造することは難し

く、95% 程度の水素化率の MgH_2 が少量生産されているのが現状である。活性化処理を続けるほど MgH_2 の含有率は向上するものの、製造するための投入エネルギーが増大してしまう。触媒の添加や表面の化学処理¹²⁾ は水素化物の含有率を向上させる反面、後述の水素を発生させた後の反応生成物のリサイクル処理に支障をきたす恐れがある。

秋山研究室は、1992 年から Mg 合金の燃焼合成技術による MgH_2 製造法の開発を開始した。その時に使用したマグネシウム水素化炉を図 1 に示す。この水素化炉を用いて各種条件下での合成実験を行い、2002 年に繊維状 MgH_2 の合成、2005 年には粒状 MgH_2 の合成に成功した⁷⁾。

この成果を実用化すべく、秋山研究室とバイオコーク技研(株) は MgH_2 の工業生産技術の開発を開始した。

本開発技術の原理は、図 2 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、マグネシウムを主成分とする原料粉体を水素雰囲気中に保持し、温度及び圧力をマグネシウムと水素 ($Mg + H_2$) とが熱力学的に安定に共存する領域 (I) に維持することによって、表面皮膜を除去する。次に、水素ガス雰囲気中の温度及び圧力を変更して MgH_2 が熱力学的に安定に存在する温度・圧力領域 (II) に維持する。この 2 つの領域を数回往復させることによって、従来の活性化処理に比べて低

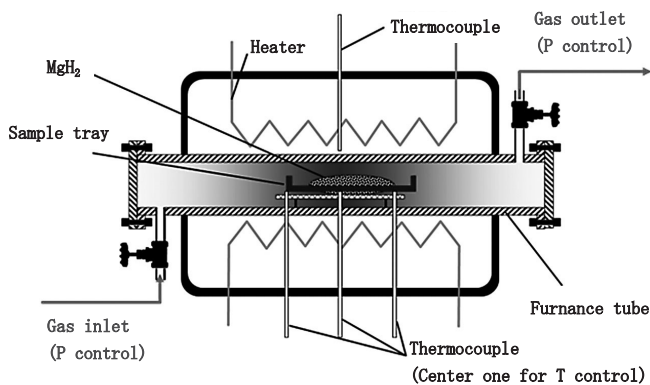


図 1 ラボ実験で使用されたマグネシウム水素化炉の概念図
Fig.1 Conceptual diagram of hydration furnace for magnesium used in lab-scale experiment.

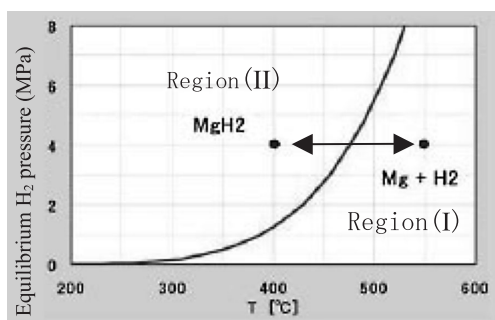


図 2 MgH_2 と ($Mg + H_2$) の平衡状態図
Fig.2 Equilibrium diagram of MgH_2 and ($Mg + H_2$)

コスト・高収率で MgH_2 を製造することができる。

実用炉の設計ならびに操業技術の開発は 2006 年 7 月から検討を開始し、2007 年度の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) の交付を受けて開発を実施した。水素化炉の規模は、秋山研究室の 1 バッチ当たり 20g 程度のラボ実験規模に対して、250 倍のスケールアップを図った 5kg 規模とした。実用炉(以後、「2号炉」と記す。)は炉内圧力制御装置、温度制御装置を備えた耐圧電熱加熱炉である。その操業は反応開始前に所定量の Mg 粒を反応炉に仕込み、炉内ガスを不活性ガスに置換後、所定水素圧及び温度に設定したプログラムによる運転で操作は完了する。そして、プログラムに基づく水素化処理が終了後に炉内を冷却、不活性ガスに置換した後、製品である MgH_2 を取り出して完了する。

表 1 に 2 号炉による連続操業で得られた MgH_2 の収率および標準偏差を示す。平均水素化率は 95.8% であり、バラツキも小さいことがわかる。図 3 に今回得られた MgH_2 と試薬品 MgH_2 の XRD 分析チャートを示す。両者は同じ回折角度でピークを示している。

表 1 連続バッチ試験で得られた MgH_2 の収率
Table 1 MgH_2 production yield at continuous batch testing.

Total batch number	24
Average	95.8
Standard deviation	0.68
Maximum	97.6
Minimum	94.4
Average \pm 3 \times Standard deviation	93.8-97.8

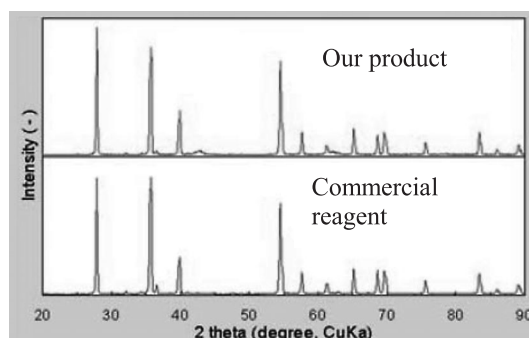


図 3 MgH_2 の XRD チャート
Fig.3 XRD chart of MgH_2 .

3. MgH_2 の加水分解による水素生成

(2) 式に示すように、Mg 系水素貯蔵材料の水素吸蔵反応のエンタルピーは高く、逆反応である水素放出反応の kinetics は LaNi 系合金に比べて劣る。一方、周期表で Ia や IIa に分類される Li、Mg、Ca などの所謂アルカリ金属、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。また、これらの水素化物も同様な反応で2倍の水素を放出する。マグネシウムを例にとると表2のようになる。

燃料電池は、反応に伴って水蒸気を放出する。これを回収・再利用することにより(3)、(4)式の反応に必要な水を考慮する必要がなくなる。その結果2倍以上の発生量、とりわけMgH₂では15.2 mass%という、大量の水素を発生させることができる。かつ、加水分解反応は100℃以下で進行するため、固体高分子型燃料電池(PEFC)用の水素供給源として最適である。

加水分解を利用した水素発生技術はLiH-NaH¹³⁾、NaBH₄¹⁴⁾、MgH₂系¹⁰⁻¹⁷⁾について提案されている。これら技術に共通する問題点は、反応が不可逆に進行することである。それゆえ、外部エネルギーにより反応生成物を還元・水素化して元に戻すか、別な用途にカスケード利用する必要がある。これについては5節で説明する。

MgH₂系材料を利用する場合、反応に伴って表面がMg(OH)₂皮膜で覆われてしまい、殆ど進行しなくなる。そこで有機酸¹⁵⁾、金属微粒子¹⁶⁾、MgCl₂¹⁷⁾やアンモニウム塩¹⁸⁾の添加、CaH₂¹⁹⁾やグラファイト²⁰⁾とのボールミリングなどによる改善が図られている。我々は、MgH₂粒の微細化、酸の添加ならびに超音波照射による反応性の向上に取り組んでいる²¹⁾。

図4に加水分解率に与えるMgH₂粒径と温度の関係を示す。

表3に粒径の異なるMgH₂の60分後の加水分解反応率に及ぼす温度、添加物の種類ならびに超音波照射の影響を示す。

表2 MgおよびMgH₂の水との反応による水素発生量(mass%)
Table 2 Hydrogen production of Mg and MgH₂ with H₂O(mass%).

	Chemical reaction	Include H ₂ O	Exclude H ₂ O
(3)	Mg + 2H ₂ O → Mg(OH) ₂ + H ₂	3.3	8.2
(4)	MgH ₂ + 2H ₂ O → Mg(OH) ₂ + 2H ₂	6.4	15.2

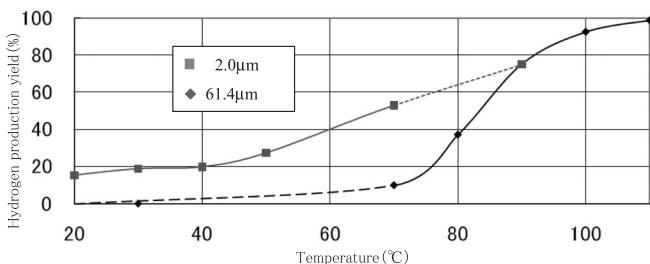


図4 加水分解率に与えるMgH₂粒径と温度の影響
Fig. 4 Effect of MgH₂ grain size and temperature of hydrogen production yield.

表3 加水分解率に及ぼすMgH₂粒径、温度、および超音波照射の影響

Table 3 Effect of MgH₂ grain size, temperature and ultrasonic wave radiation on hydrogen production yield.

Additives	Temp. (°C)	Grain size (μm)	Ultrasonic wave frequency (kHz)			
			0	28	45	100
No additives	20	2.0	15%	85%	22%	82%
		61.4	<1	10	15	1
	70	2.0	53	90	62	—
		61.4	11	—	53	—
	90	61.4	75	—	95	<—
		—	—	—	—	—
Citric acid (15%)	20	61.4	94	—	—	—
MgCl ₂ (10%)	70	61.4	90	—	—	—
MgCl ₂ (1%)	70	61.4	57	—	—	—

Note: Hydrogen production yields higher than 80% are mentioned in bold characters.

加水分解条件:

- ・添加物:無し、クエン酸、MgCl₂
- ・超音波の照射:周波数(kHz) 28、45、100
- ・MgH₂の粒度:平均粒径(μm) 2.0、61.4

ここで、加水分解率とは表2の(4)式に示す反応が化学量論的に進行した時に得られる水素生成量に対して、各実験水準の1時間の累積水素生成量の体積比で求めた。これらの実験結果から;

- ・加水分解率に対する粒径微細化の効果は80℃以下の低温域において認められる。これは反応面積の増大によるものであり、温度の上昇と共にブラウン運動が活発になるため、粒径の効果は低減すると推定される。
- ・超音波照射による反応率の向上効果は明確に現われている。これは反応界面での水素気泡の分離・浮上効果、反応生成物である粘性の高いMg(OH)₂のキャビテーション効果による反応界面での局所的な加熱・衝撃波による除去効果によるものと考えられる。また、粒径2.0 μmでは周波数が28 kHzと100 kHzで各々85%、82%と高い反応率を示している。これは、反応界面でMg(OH)₂がキャビテーション効果により溶解・剥離²²⁾したためとされている。つまり、粒径により最適な周波数が存在すると推定される。
- ・クエン酸を添加することにより加水分解反応は低温でも活発に水素を生成し、反応生成物はクエン酸マグネシウムとなり析出する。また、MgCl₂に関しては触媒効果により反応率が向上すると考えられる。

以上より、超音波の照射の効果が認められ、更に微細化したMgH₂に照射することにより、常温でも満足すべき反応率が得られることが明らかになった。

4. マグ水素リアクターの開発とその適用例

4.1 マグ水素リアクターの開発

MgH₂の加水分解を利用した水素をオンデマンドに供給するマグ水素リアクターの開発を行った。マグ水素リアクターの作動プロセスを次に示す；

- a. 水素（発電）の需要に応じて、貯水槽の水が導管を通して反応槽の底部から槽内に注水される。
- b. 反応槽にセットされた燃料管内のMgH₂と加水分解反応により水素が生成し、水素取り出し口から湿分除去器を通して燃料電池に導入されて発電する。
- c. 水素の需要に応じて、カートリッジにセットされたMgH₂の反応面積に対応した水準を保持しながら加水分解反応が進行する。
- d. 水素（発電）の需要が無くなれば、反応槽内の水素分圧が高くなり、槽内の水面に圧力がかかり、水は導管を通じて上部の水槽に押し上げられることにより、水を断ち、加水分解反応が終了する。

以上の繰り返しでオンデマンドに水素の供給・遮断が可能となる。

表4にマグ水素リアクターの仕様を示す。例えば、教育用キットでは燃料管にタブレットが6個セットされており、3本の燃料管をカートリッジに納めて反応槽にセットしている。燃料電池の容量は30Wを装備しており、発電容量は150Whである。

表4 マグ水素リアクターの種類と仕様
Table 4 Type and specification of MgH₂ reactor.

MgH ₂ reactor	Main application	Fuel tube (quantity)	Fuel cell capacity (W)	Output power (Wh)
MHR3	Educational kit	3	30	150
MHR10	Portable power generator	10	100	500
MHR30	Commuter car	25	300	1,250

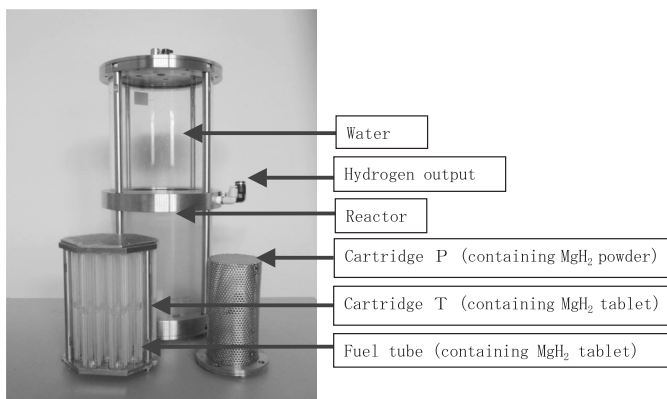


図5 マグ水素リアクター (MHR30)
Fig.5 MgH₂ reactor (MHR30).

図5にマグ水素リアクター(MHR30)の構成を示す。カートリッジには、用途や使用方法により応じてパウダーまたはタブレットを選択、発電容量に応じて必要量のMgH₂を挿入する。

4.2 各種製品への適用例

これまで、パートナー企業・大学との共同研究を行いながら以下の製品への適用に取り組んでいる。

(1) 教育用キット

低炭素社会を目指しての教育活動は重要であり、なかでも燃料電池の普及は不可欠である。中学校高学年から高校の教育現場では、水素を燃料として利用する燃料電池を用いた実験のニーズが高まっており、それらのニーズに応えるべく開発を行った。教育用燃料電池システムの試作品を図6に示す。

(2) ポータブル電源（非常用電源）

分散型電源に相当する屋外、僻地、離島、山岳部、震災時の非常用電源等としての利用は、今後益々ニーズの高まりを見せている。長期の保管が可能、燃料としてのカートリッジを交換するだけで簡単に連続発電が可能な電源を開発しており、今後は更なる利便性と経済性を追求していく。試作品を図7に示す。

(3) 清掃用ブロアー、芝刈り機

これらの使用は主として都市部であり、騒音、振動、炭酸ガスの排出等の問題が急激に顕在化している。それらのニーズに応えるべくカーツ(株)、(株)FC-R&Dと共同開発

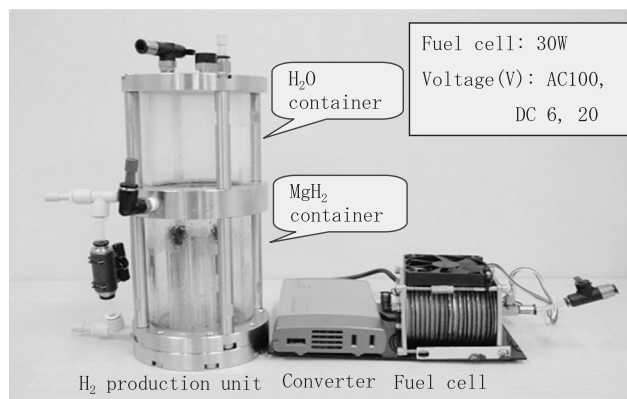


図6 教育用燃料電池システム
Fig.6 Fuel cell system for educational use.

を行っており、試作品を図8に示す。

(4) コミューターカー

都市交通の混雑解消策としての一人乗り用ビークル、高齢化社会に伴う歩行困難者用ビークル、介護用電動椅子等の通勤カーのニーズの高まりに対応して、現在各種ビークルを開発中である。2009年12月にスズキセニアカーにマグ水素リアクター（MHR30）を搭載して、早

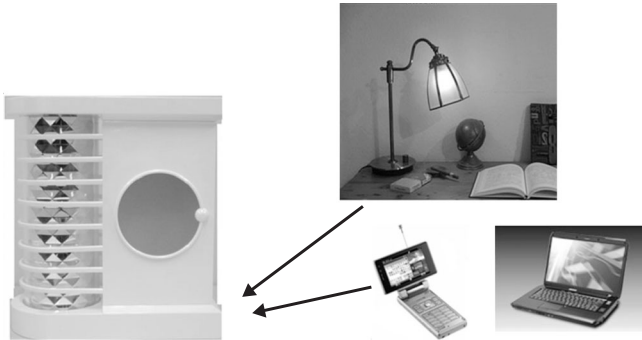
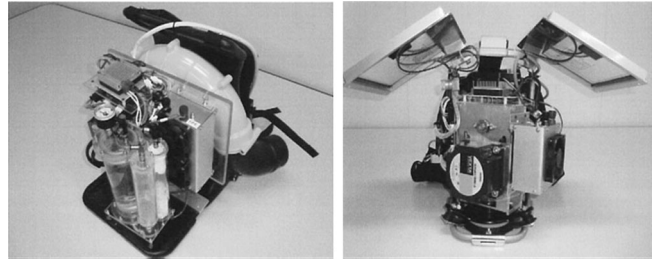


図7 ポータブル電源
Fig.7 Portable power generator.



Blow cleaner equipped with MgH₂ FC

Lawn mower equipped with MgH₂ FC and solar cell

図8 清掃用ブローア、芝刈り機 ((株)カーツ)
Fig.8 Blow cleaner and lawn mower equipped with MgH₂ FC.

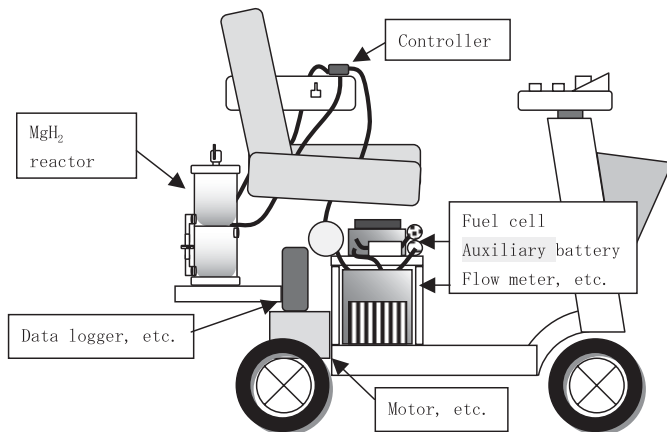


図9 セニアカーへのマグ水素リアクター、燃料電池等の組み込み状況
Fig.9 Installation of MgH₂ reactor and fuel cell to senior car.



図10 歩行困難者用電動椅子 (スズキ セニアカー)
Fig.10 Electric wheel chair for disabled people (Suzuki senior car.)



図11 コミューターカー
Fig.11 Application to commuter car.



図12 介護用電動椅子
Fig.12 Electric wheel chair for care.

5. 生成物の再利用・再生

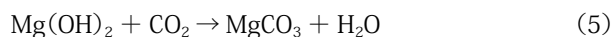
本提案システムでは、 MgH_2 は加水分解によって $Mg(OH)_2$ となる。これを再利用もしくは再生しなければ実用的なシステムとはなりえない。 $Mg(OH)_2$ や脱水した MgO の再利用・再生の研究についても我々は積極的に取り組んでいる。

5.1 $MgO/Mg(OH)_2$ の再利用

MgO は化学薬品として重要な位置を占めており、全世界の使用量は年間数千万トンに及ぶ。主な用途として；

- ・建築用モルタル添加剤
- ・薬剤（緩下剤等）
- ・耐熱レンガ
- ・プラスチック、合成樹脂等への添加剤

などが知られている。また、 $Mg(OH)_2$ や MgO は CO_2 と反応して炭酸塩を生成するため、温室効果の元凶となっている CO_2 の固定剤としても注目されている。また、この反応は発熱反応のため、熱の有効活用を図ることが可能である。



5.2 Mg/MgH_2 への再生

工業的なマグネシウムの生産方法としては、無水 $MgCl_2$ の電解精錬、もしくは $FeSi$ 触媒を加え $1200-1500^\circ C$ での熱還元法が主流である。また、東京工業大学の矢部教授は太陽光励起レーザーによる MgO から Mg への還元方法を提案し、実用化に向けた各種試験を実施している³⁾。

弊社は、水素プラズマ炉による $Mg(OH)_2$ もしくは MgO から Mg 、更には MgH_2 への直接還元プロセスを検討している。熱プラズマ法では $2000^\circ C$ 以上の高温が容易に得られ、解離した水素ラジカルによる強力な還元作用により $Mg(OH)_2$ 、 MgO を還元し、その後の水素雰囲気下で MgH_2 を直接製造するプロセスの開発を進めている。

6. 今後の展開

MgH_2 は安定した化合物であり、消防法の危険物に相当しないことから、安全に輸送・貯蔵・使用が可能である。高密度の水素エネルギーキャリアーとして機能し、これからのクリーンエネルギー社会での活躍が期待される。マグ水素リアクターから生成する水素を燃料電池、水素エンジン、水素燃焼炉等と組み合わせることにより、効率のよい熱・電気エネルギーシステムの構築が可能となる。

図 13 にマグ水素リアクターと燃料電池を組み合わせた製品群の普及見通しを示す。

次に、 MgH_2 の経済性について述べる。図 14 に MgH_2 の総合的な循環プロセス

を示す。この図から以下の3点を課題としてとらえ、次のように普及ないし開発を進めていく。

- ・ MgH_2 の経済的な製造プロセスは第 2 節で記述したプロセスの大型化を進めており、来春には大型水素化炉の完成に伴い、大幅な MgH_2 のコスト削減を目指している。
- ・ 使用後の $Mg(OH)_2$ のリサイクルプロセスは第 5 節で記述しているように次の 2 プロセスの採用・実用化と 1 プロセスの研究を行っている。

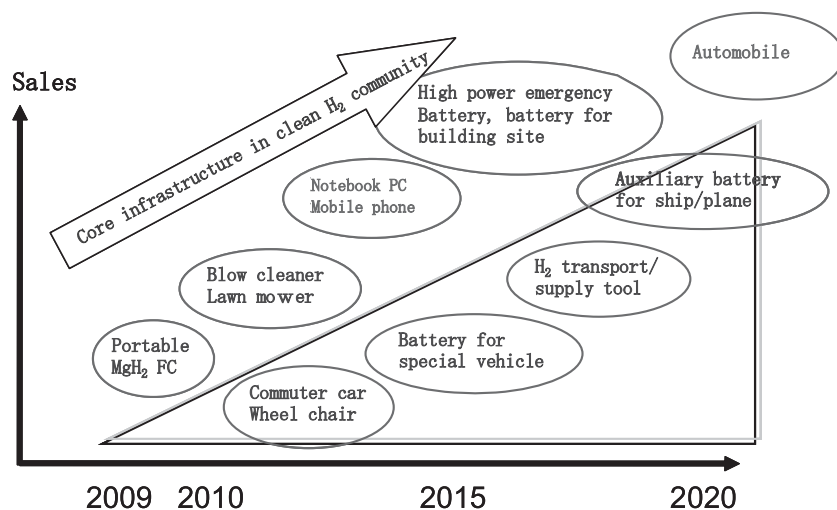


図 13 マグ水素リアクターを利用した製品の普及見通し
Fig. 13 Product perspective using MgH_2 reactor.

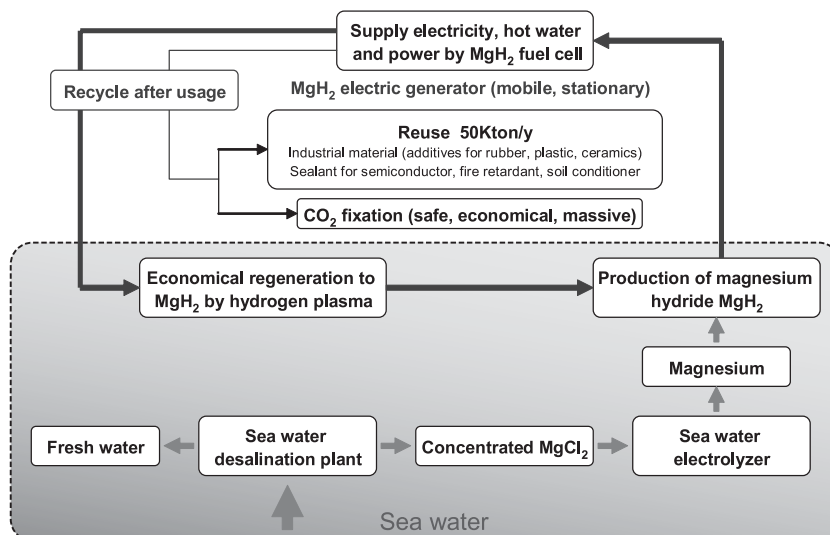


図 14 MgH₂ の総合的な循環プロセス
Fig. 14 Comprehensive recycling process of MgH₂.

- Mg(OH)₂ を乾燥・精製後、工業製品としてのカスケード利用
 - 経済的な CO₂ 固定剤としての有効活用とその生成熱の利用
 - 熱プラズマ法による Mg(OH)₂ から MgH₂ の直接製造プロセスの開発
 - MgH₂ を利用した製品の開発と普及を図ることにより、Mg、MgH₂、Mg(OH)₂ の大量生産、大量流通によるコストダウンと利便性ならびに地球環境の保全を目指す。
- 以上の方策を可及的速やかに実現することにより、地球環境を保全しつつ安全・経済的・快適な社会の構築を目指しており、皆様のご協力をお願いする次第である。

「遠くをはかるものは富み、近くのみをはかるものは貧す」
— 二宮尊徳 —

参考文献

- 1) 新エネルギー・産業技術総合開発機構監修, 水素エネルギー協会編, 「トコトンやさしい水素の本」日刊工業新聞社, (2008)
- 2) 井藤忠男, アルトピア, 8, 21 (2009)
- 3) 矢部孝, アルトピア, 5, 9 (2008).
- 4) 矢部孝, 山路達也: 「マグネシウム文明論」(PHP新書 2010.1.5)
- 5) B.Bogdanovic, et al., Int. J. Hydrogen Energy, 12, 863 (1987)
- 6) G. Bakhordarian, et al., Scripta Materialis, 49, 213 (2003)
- 7) A.F. Holleman, E. Wiberg, "Inorganic Chemistry",

- Academic Press, 1056 (2001)
- 8) 磯貝宏道, 秋山友宏, 八木順一郎, 日本金属学会誌, 60, 338 (1996).
- 9) I. Saita, et al., J. Alloys and Comp., 82, 446 (2007).
- 10) 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.
- 11) 上杉浩之, 日本国特許 2009-99534.
- 12) F. -J. Liu, S. Suda, J. Alloys Comp., 232, 212 (1996).
- 13) A.W. McClaine, et al., Proc. of the 2000 U.S. DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-28890 (2000).
- 14) S.C. Amendola, et al., J. Power Sources, 85, 186 (2000)
- 15) Y. Kojima, K.-I. Suzuki, Y. Kawai, J. Mat. Sci., 39, 2227 (2004).
- 16) 鈴木貴紀, 鹿屋出, 日本国特許 2003-314792.
- 17) 辻信義, 化学装置 10月号, 69 (2006).
- 18) V. D. Makhaev, L.A. Petrova, and B.P. Tarasov, Russ. J. Inorganic Chem., 53, 858 (2008).
- 19) J.-P. Tessier, P. Palau, J. Huot, R. Schulz, D. Guay, J. Alloys Comp., 376, 180 (2004).
- 20) R.V. Lukashev, N.A. Yakovleva, S.N. Klyamkin, and B.P. Tarasov, Russ. J. Inorganic Chem., 53, 343 (2008).
- 21) 新居宏美, 藤田陽子, アルトピア, 32 (2009).
- 22) 北海道大学 廣井瞬 朱春宇 細貝聡 秋山友宏, 2009 年秋季鉄鋼講演 Ultrasonic Acceleration of Hydrogen Generation from Hydrolysis of Magnesium Hydride