

水で完全加水分解して 水素を発生させるMg-Ca共晶合金

東北大学 工学部 材料科学総合学科
准教授 安藤 大輔

2023年7月11日

マグネシウム合金の特徴

軽量性

Magnesium
1.74 g/cm³

<

Aluminum
2.70 g/cm³

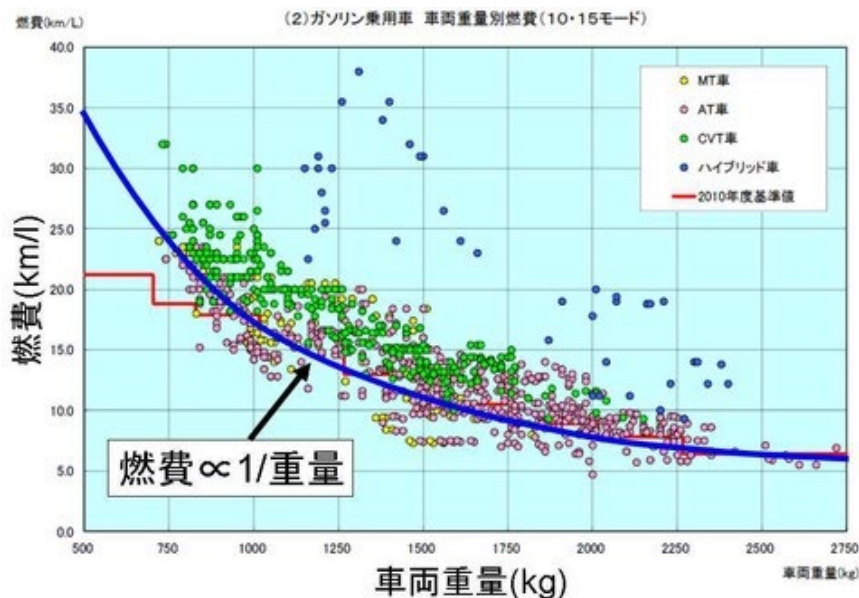
<

Titanium
4.50 g/cm³

<

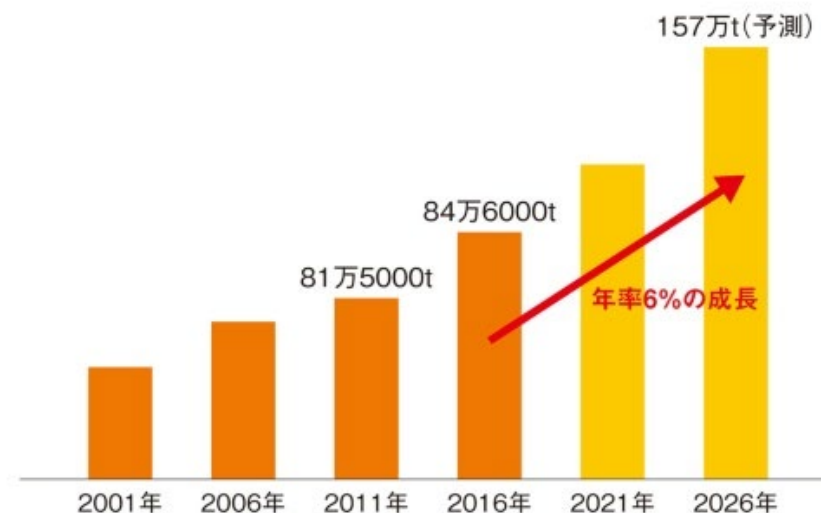
Iron
7.87 g/cm³

ポータブル電子機器から自動車部材へ



出典:国交省HP <http://www.mlit.go.jp/common/001225519.pdf>

Mg地金の世界の需要予測



国際Mg協会主催「第74回世界Mgカンファレンス(2017)」資料

車体の軽量化



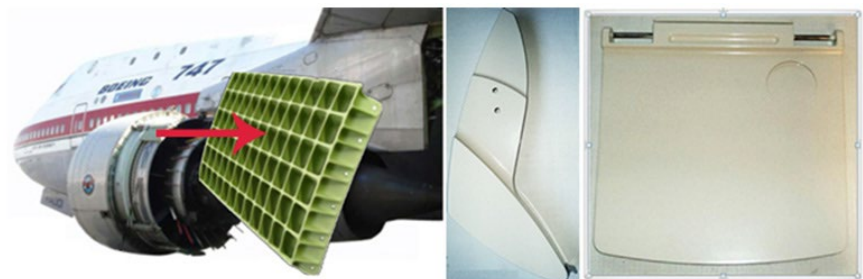
燃費向上



CO₂排出抑制

マグネシウムの応用先; 構造材料

自動車部材からより大型部材へ



Cockpit Instrument Panel

Material: Mg alloy AZ31B



Service Door
Inner Panel

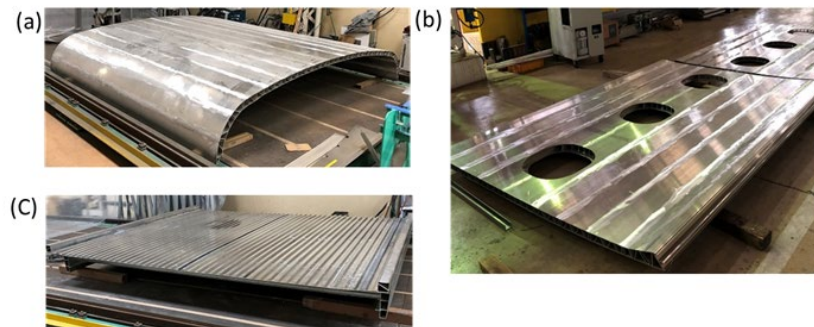
Material: Mg sheet
AZ31B or ZK10

Rudder Pedal

Material: Mg alloy
AZ80A



次世代新幹線車両「A1FA-X」の客室床への適用検討



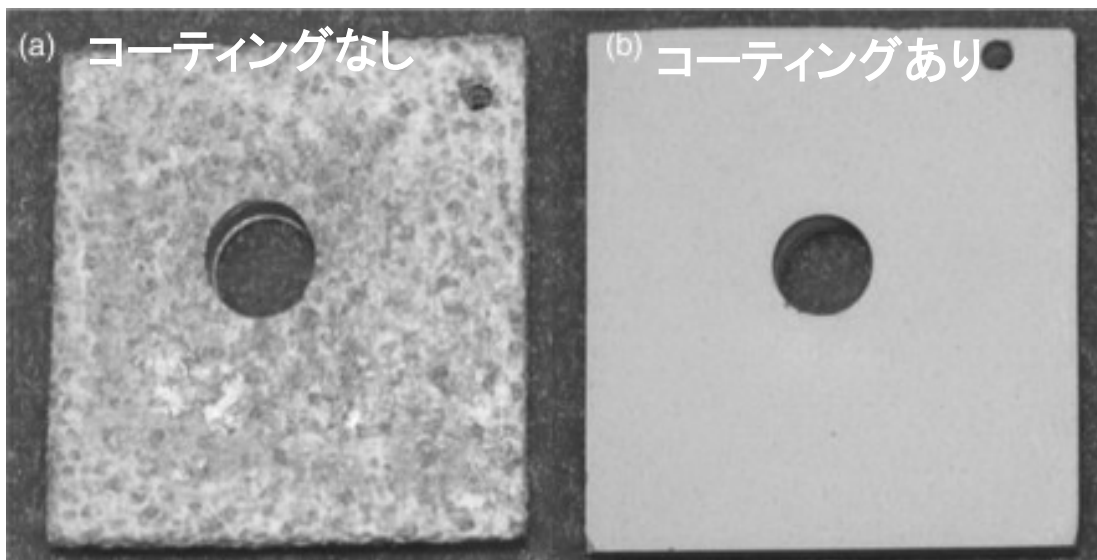
(a) 屋根部、(b) 側面部、(c) 床板および横はり部

高速鉄道車両部分構体の試作

構造物として最大の課題：腐食性

イオン化列	Li K Ca Na Mg Al Zn Fe Ni Sn Pb (H ₂) Cu Hg Ag Pt Au														
	大 ← イオン化傾向 → 小														
空気中での反応	すぐに酸化される			常温で徐々に酸化され、表面に酸化被膜ができる									反応しない		
水との反応	常温の水と激しく反応			熱水と反応	高温水蒸気と反応		反応しない								
酸との反応	希塩酸などの薄い酸と反応し、H ₂ を発生する							酸化力の強い酸と反応			王水と反応				

<https://juken-mikata.net/how-to/chemistry/ionization-tendency.html>



特に異種金属との接合では
ガルバニック腐食が顕著で
コーティング加工が必須となる
左図；MgとAlの接触例

マグネシウムの応用先; 生体材料

< 生体吸収性Mg合金の利点と課題 >

利点

- ✓ 生体適合性がある
- ✓ 骨に近いヤング率
($\approx 45\text{GPa}$)
- ✓ 軽量で負担少ない

課題

- ✓ 低強度
- ✓ 腐食速度が速い
- ✓ 超弾性特性がない
(自己拡張ステント)

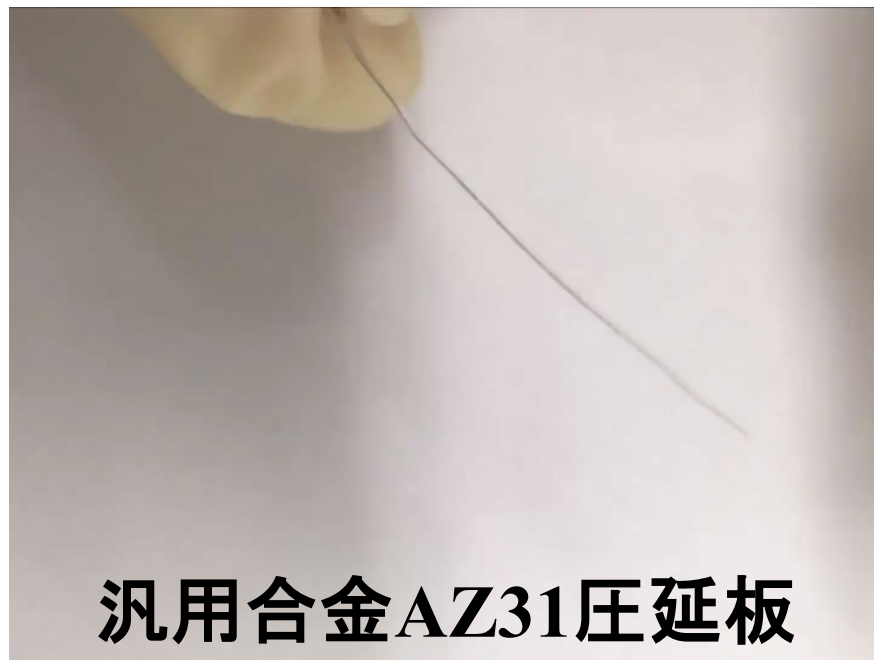
自己拡張型の生体吸収性ステントは存在しない

	永久留置タイプ	生体吸収タイプ
バルーン拡張型	Co-Cr合金 ステンレス	ポリ乳酸樹脂 Mg合金(WE43)
自己拡張型	Ti-Ni合金	世界初 β 型Mg-Sc合金

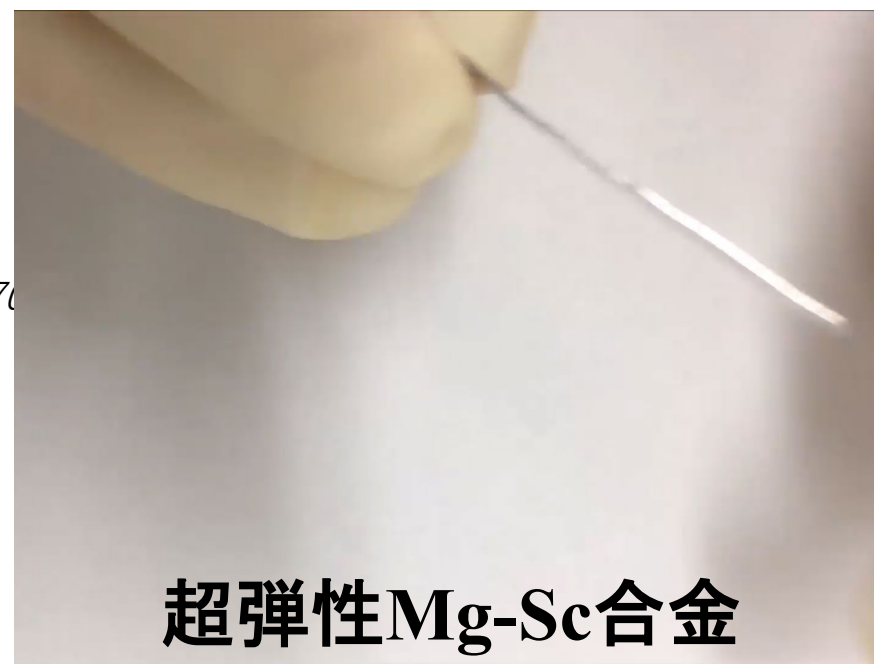
Y. Ogawa, D. Ando*, Y. Sutou*, J. Koike: *Science* 353 (2016), 368-370

特許第6497686号

超弾性効果及び／又は形状記憶効果を
発現するマグネシウム合金

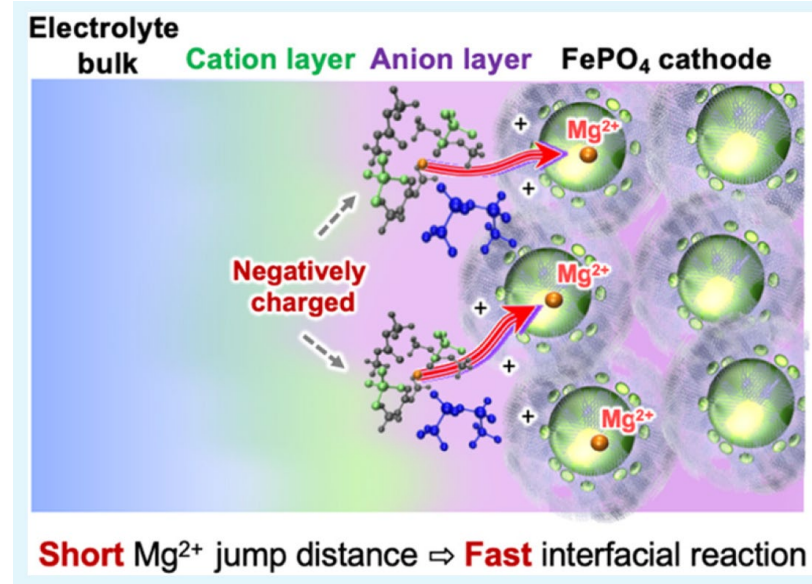
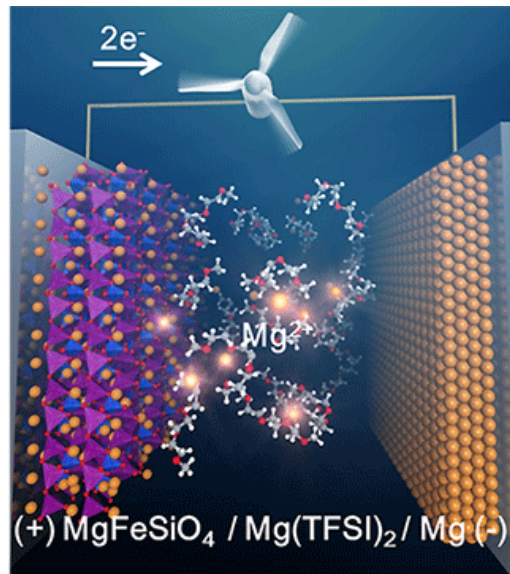
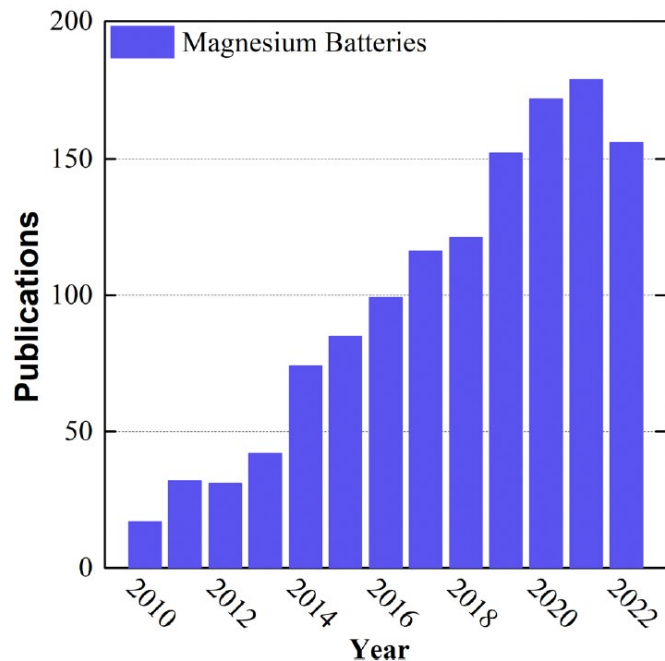


汎用合金AZ31圧延板

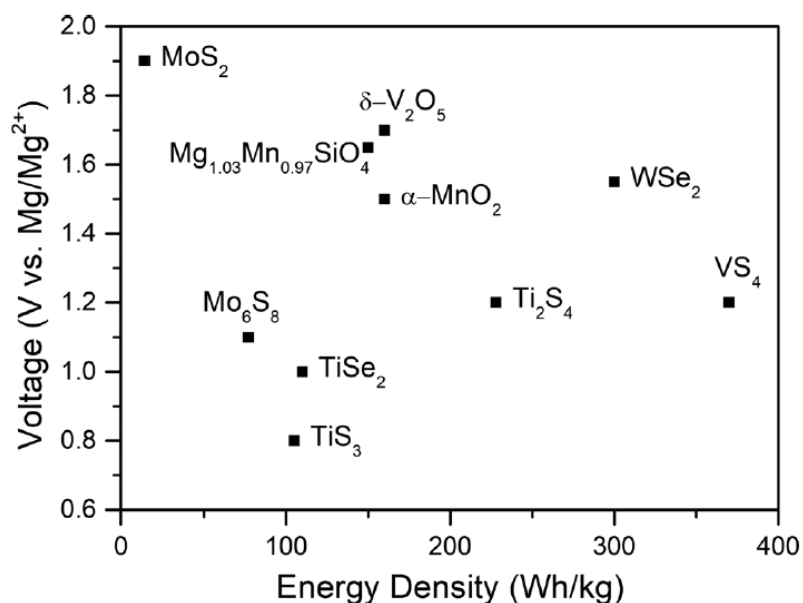


超弾性Mg-Sc合金

マグネシウム電池としての利用



[Oriksa, Y, Sci Rep., 4 (2014) 5622] [Y.Chikaoka, ACS Appl. Energy Mater. 6 (2023) 4657]



[J. Alberto, Energy Environ. Sci., 16(2023), 1964]

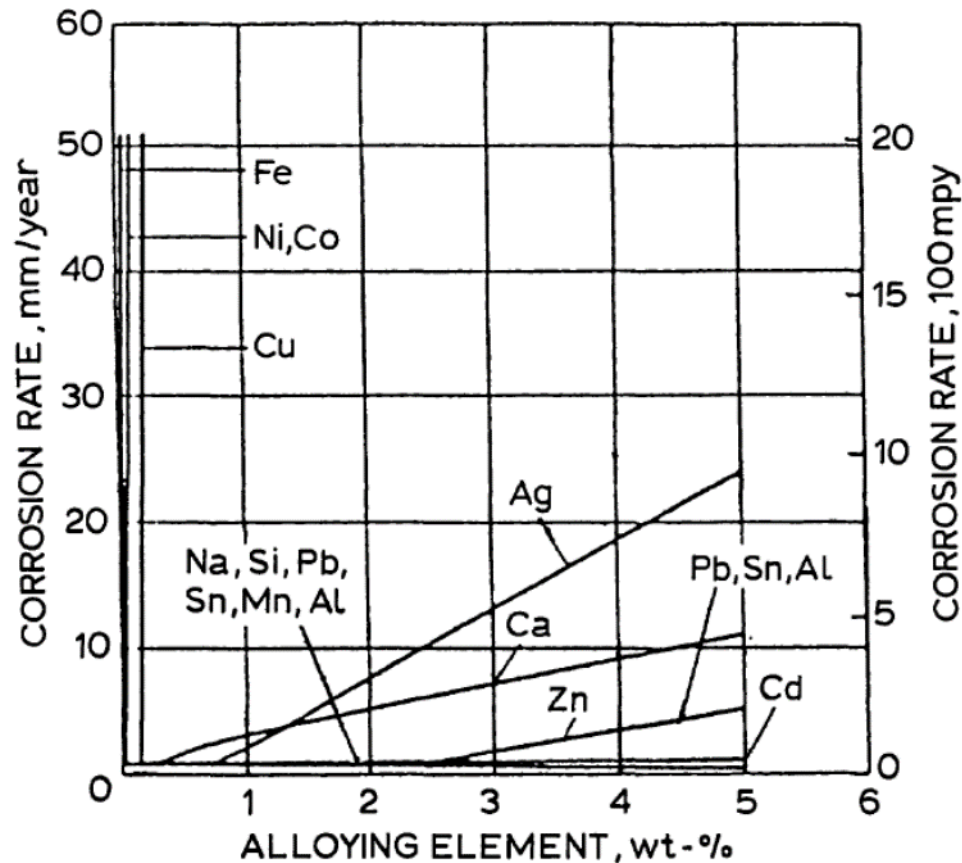
Mg空気電池は負極でMgが腐食・溶解し、イオン化されると電子を放出し、正極では空気中の酸素と水と電子から水酸化イオンを生じながら発電

溶解速度を制御したい

充放電できるMg二次電池の研究のほとんどが正極または電解質に関するもので負極のMgは純Mgや既存Mg合金

負極Mg合金の研究は不十分

マグネシウムの腐食挙動



5 Effect of alloying additions on corrosion behaviour of binary magnesium alloys in 3% NaCl solution (after Ref. 3)

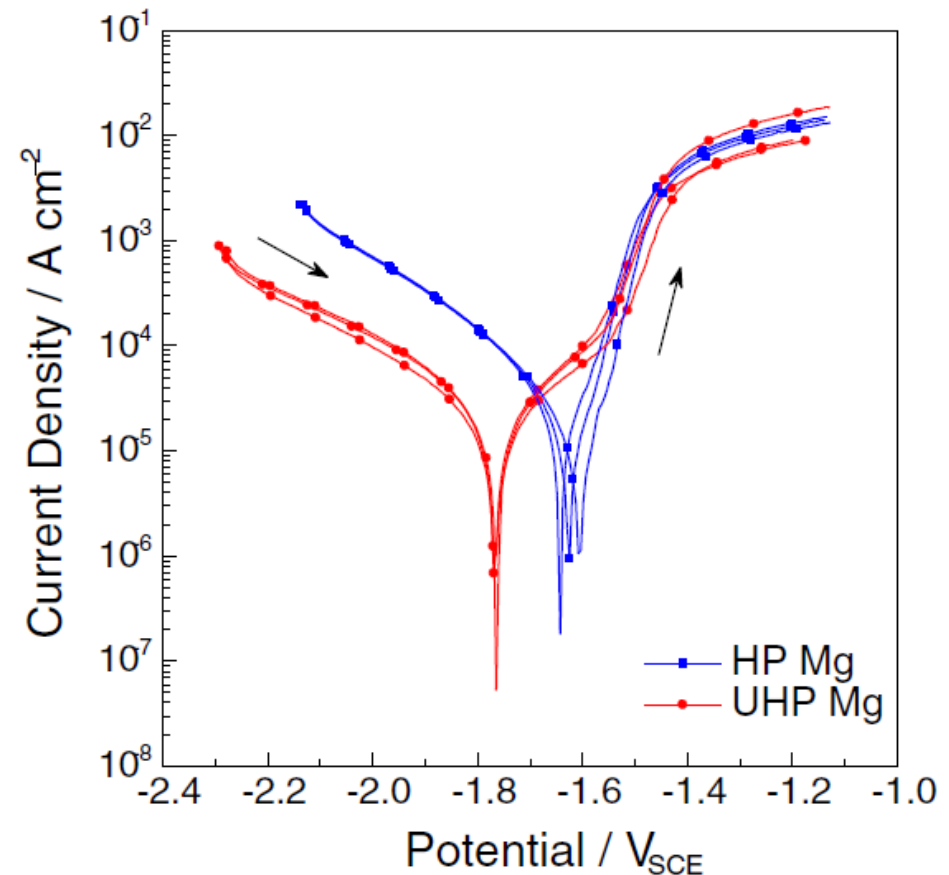
Material	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si
HP Mg	100	<100	100	40	20	<10	100
UHP Mg	0.3	0.2	<0.05	0.1	<0.05	<0.05	0.1

99.98%

99.9999%

[G. L. Makar and J. Kruger, "Corrosion of Magnesium" International Materials Reviews 38 (1993) 138-152]

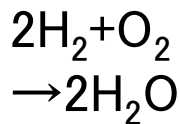
[S. Fajardo et al, Electrochimica Acta 165 (2015) 255-267]



マグネシウムの腐食速度は添加元素や純度でコントロール可能

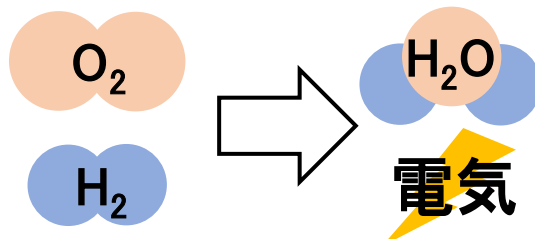
水素エネルギー源としてのMg

H₂ の特徴



[1]

CO₂ 排出量0



高エネルギー効率



[2]

豊富

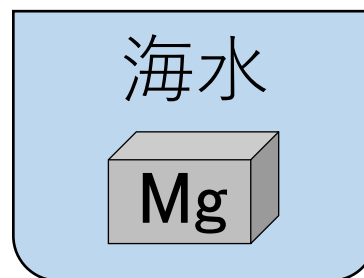
持続可能なエネルギー源

課題

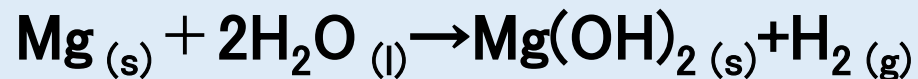
水素製造時の

- ☐ 電力消費
- ☐ CO₂ 排出

Mg加水分解の利点

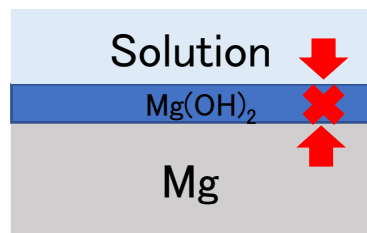


- ☐ 豊富
- ☐ 安価
- ☐ 非環境毒性



Mgを水素源とする問題

Mg加水分解の課題



Mg(OH)₂ 膜が反応の進行を阻害

ガルバニック腐食を利用し反応促進

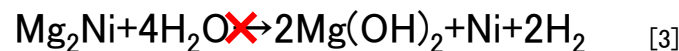
(異種金属が接触した際、反応性の高い金属の腐食が促進される現象)

Mg-Ni 共晶合金

多数のガルバニック対(Mg-Mg₂Ni対)が形成

Mg相(反応性: 高)がすべて反応

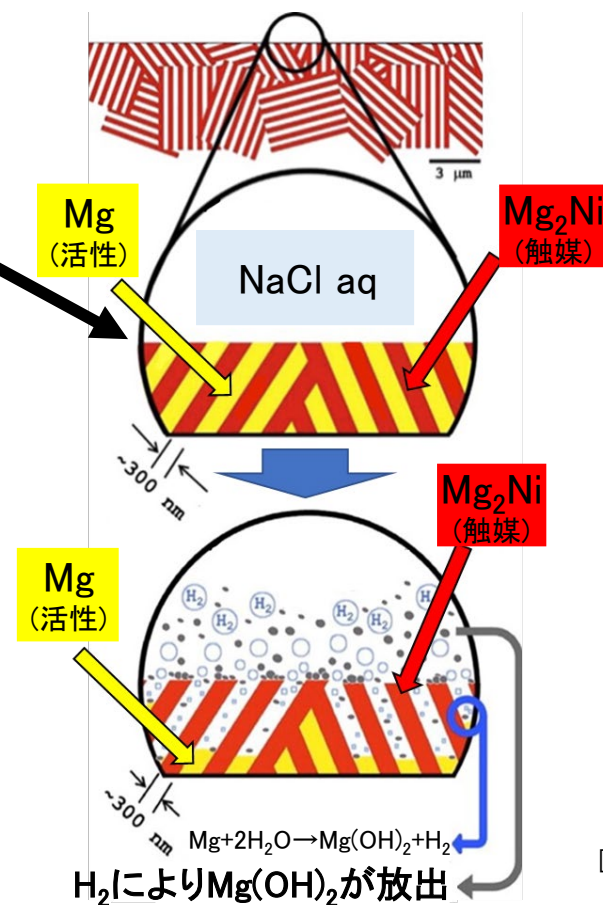
・ Mg₂Ni相(触媒)は反応せず残留



発生H₂の総量が減少

純Mg 1 kg: 921 L

Mg-Ni共晶合金 1 kg: 525 L (0°C, 1atm)



[3] S.-L. Li et al, *Int. J. Hydrogen Energy* **38** (2013) 13520–13528.

[4] S.-L. Li et al, *Journal of Alloys and Compounds* **772** (2019) 489–498.

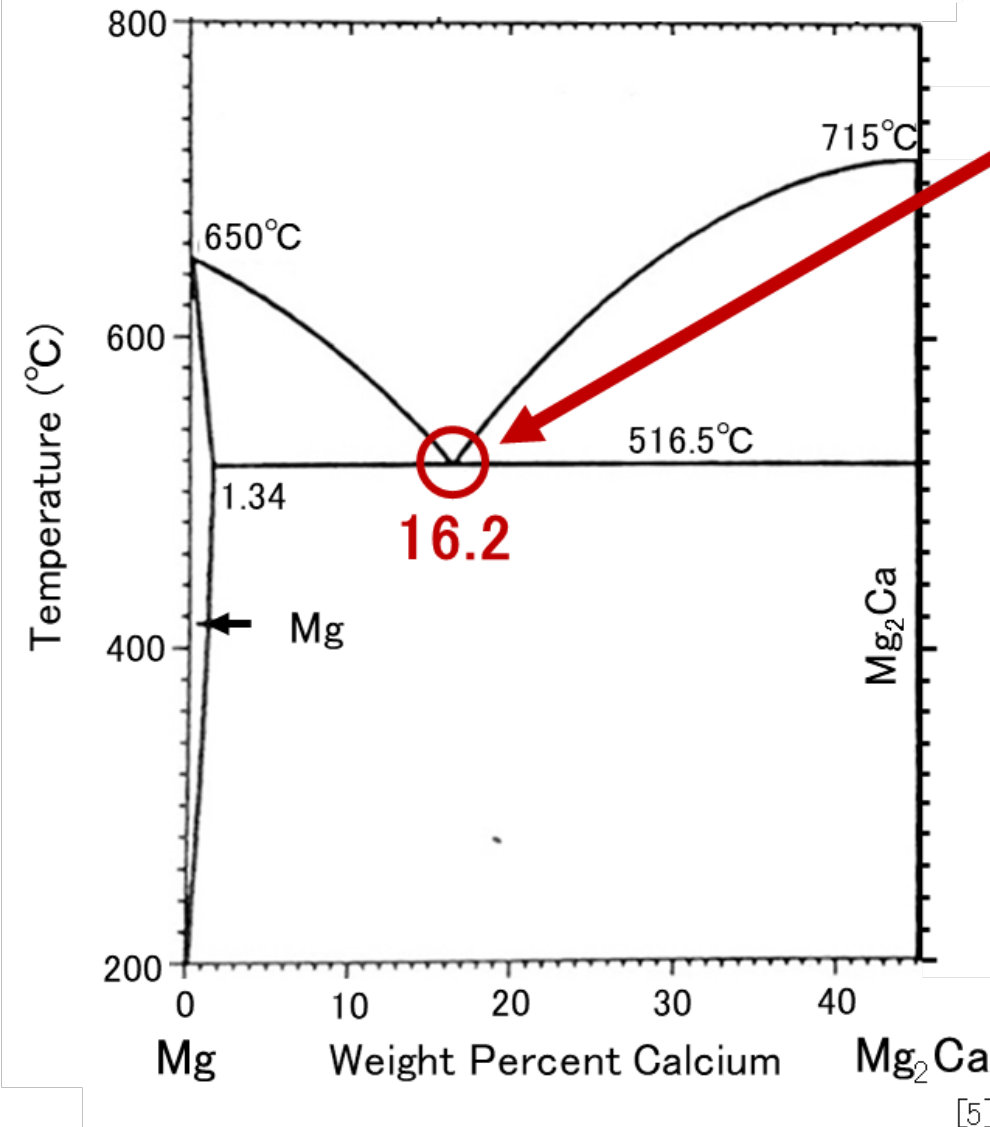
従来技術とその問題点

既に水素発生源として検討されているMgには、元素添加による不純物元素または析出物におけるガルバニック腐食を活用する例があるが、

- ・ Mg全体が均一に腐食されない
- ・ 共晶組織を活用しても腐食後に金属間化合物が残存してしまう

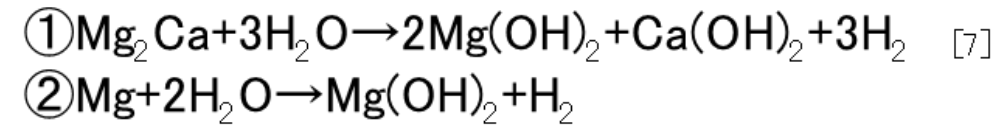
等の問題があり、広く利用されるまでには至っていない。

課題解決方法：卑な金属間化合物



Mg-Ca合金の3つの利点

- 共晶組織（ラメラ構造）
- 反応性： $\text{Mg}_2\text{Ca} > \text{Mg}$ [6]
- Mg（触媒）：活性金属



Mg₂Ca相 } 両相がすべて反応
Mg相

Mg-Ni共晶合金 1 kg: 525 L

Mg-Ca共晶合金 1 kg: **862 L** (0°C, 1atm)

[5] T. B. Massalski et al., "Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition Volume 1", p927

[6] K. Gusieva et al, *International Materials Reviews* **60** (2015) No.3 169–194.

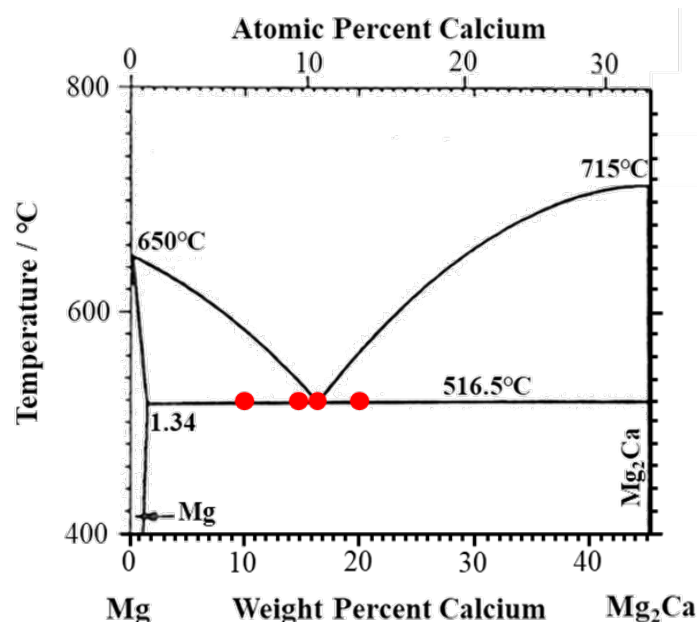
[7] E.V. Parfenov et al, *Corrosion Science* **163** (2020) 108303–108315.

実験方法

➤ 合金作製

方法・・・高周波誘導炉

Sample (wt.%)	
Mg-10Ca	亜共晶(初晶Mg)
Mg-15Ca	亜共晶(初晶Mg)
Mg-16.2Ca	共晶
Mg-20Ca	過共晶(初晶Mg ₂ Ca)



➤ 構造観察

SEM, XRD, EDX

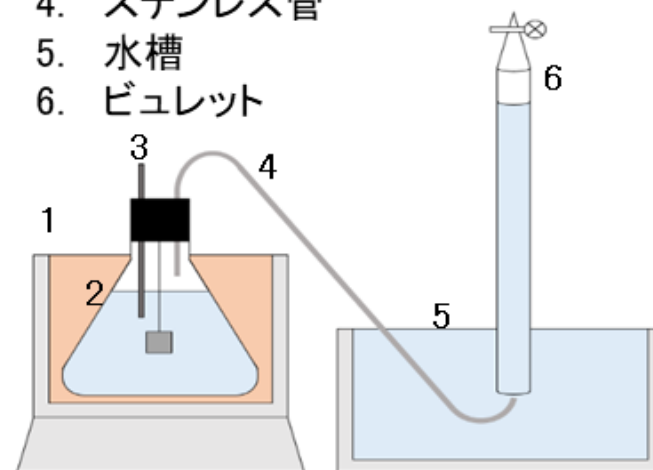
➤ 加水分解速度測定

方法・・・水上置換法

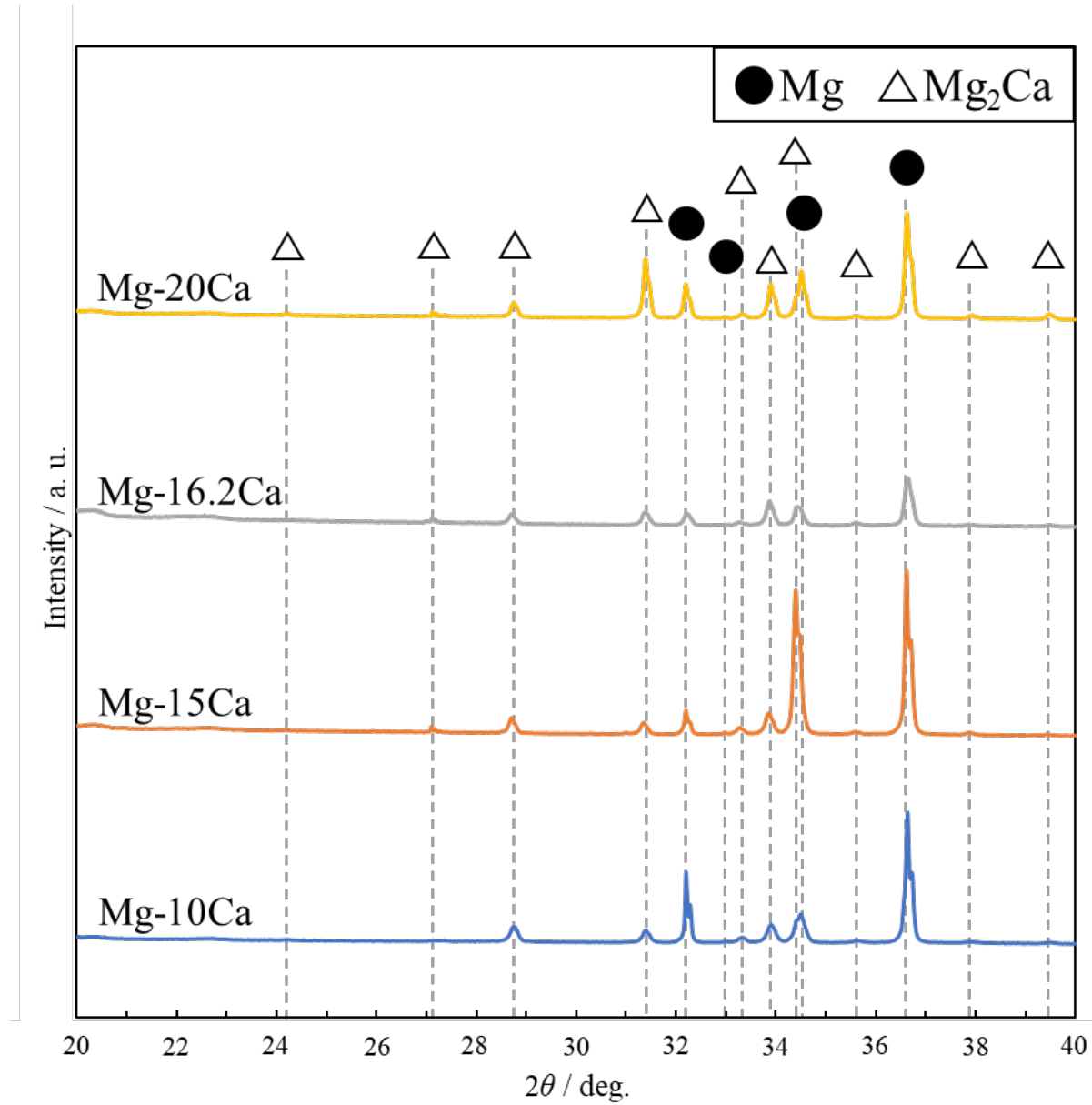
サンプルサイズ・・・ 10 mm × 10 mm × 5 mm

条件・・・ 溶液：3.5wt.%NaCl水溶液(200ml)
温度：10, 20, 30, 40, 50, 60°C

1. Alビーズ浴
2. 三角フラスコ
3. 熱電対温度計
4. ステンレス管
5. 水槽
6. ビュレット



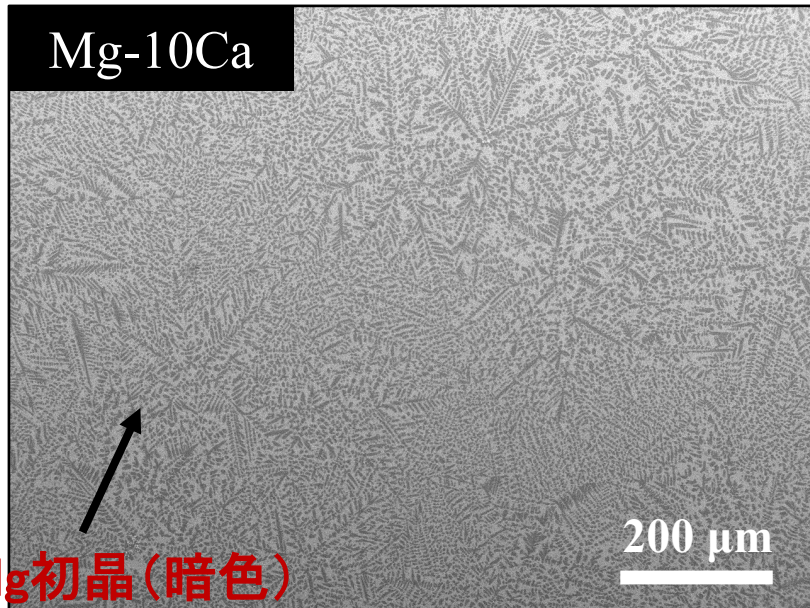
XRDによる構成相の特定



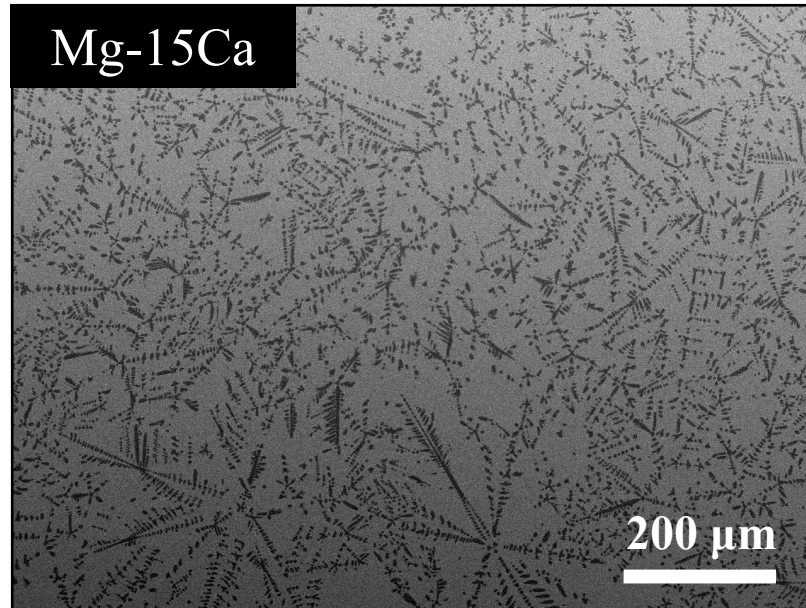
各Mg-Ca合金は、**Mg相**と **Mg_2Ca 相**の二相構造

SEMによる微細組織観察

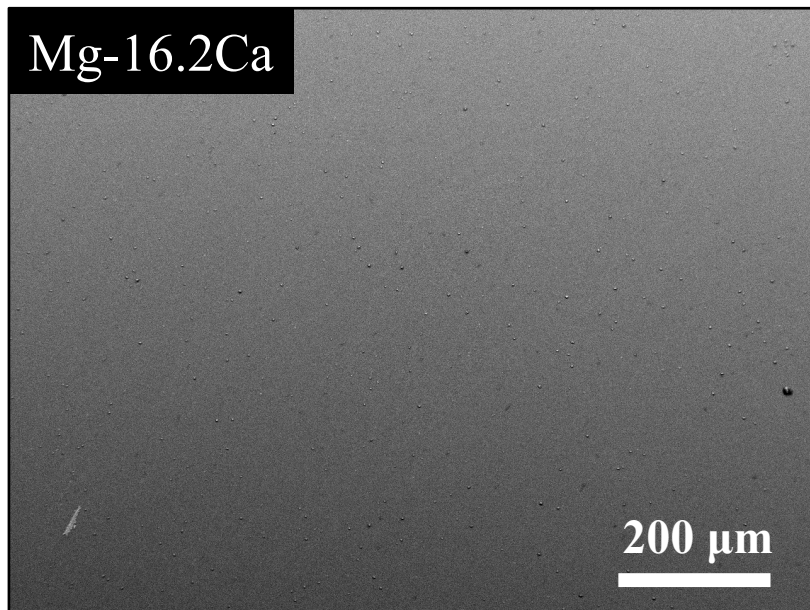
Mg-10Ca



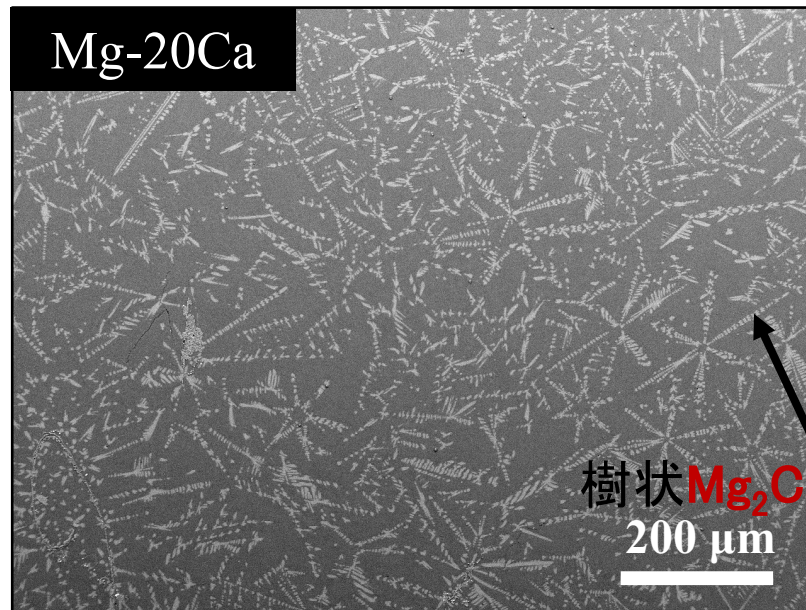
Mg-15Ca



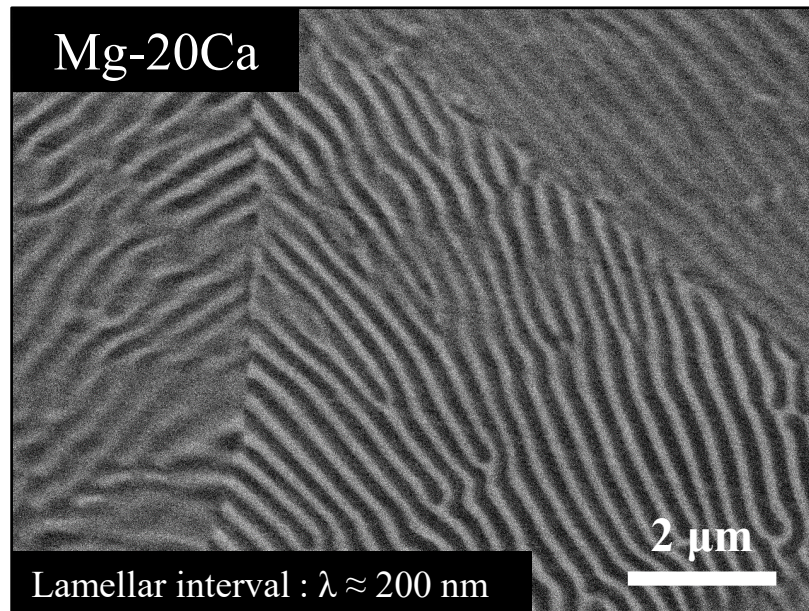
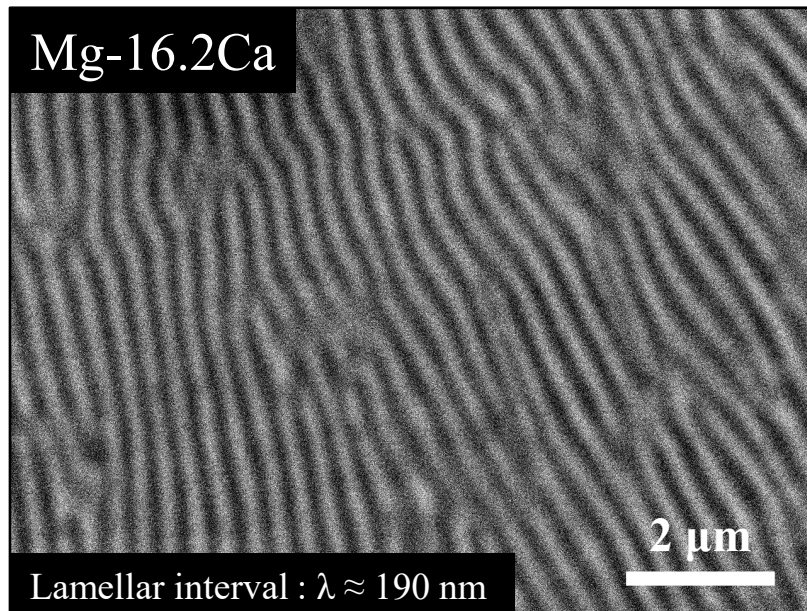
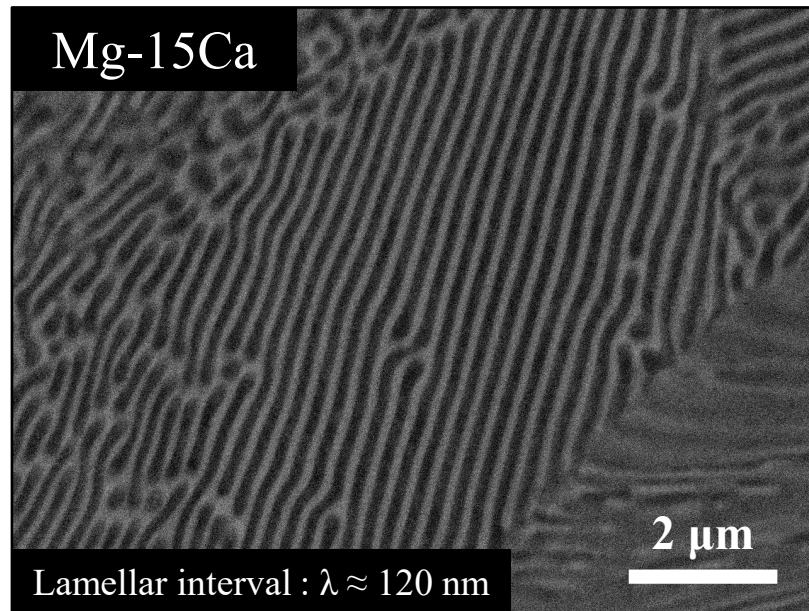
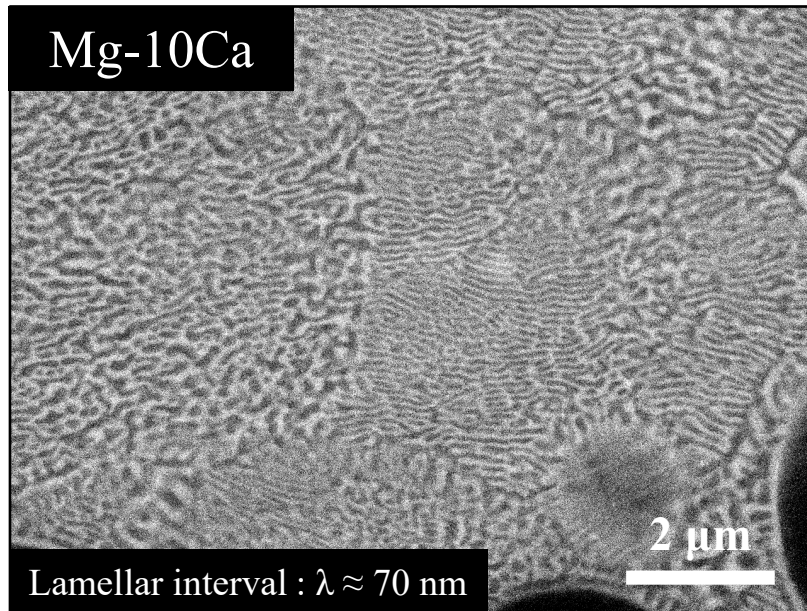
Mg-16.2Ca



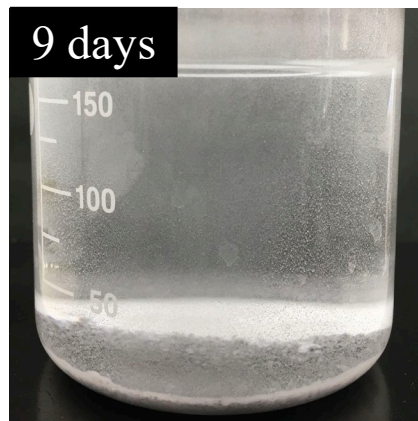
Mg-20Ca



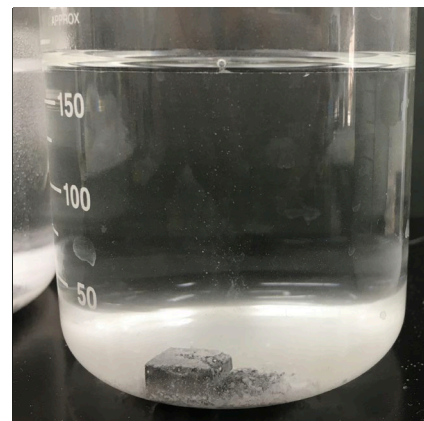
SEMによる微細組織観察



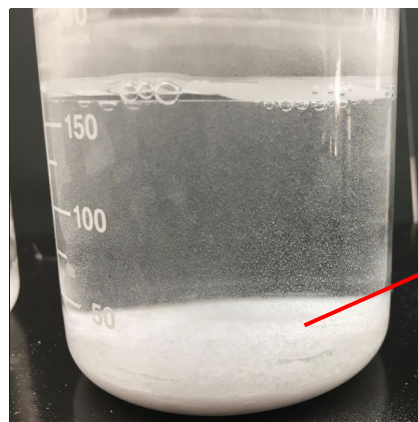
各合金における加水分解挙動



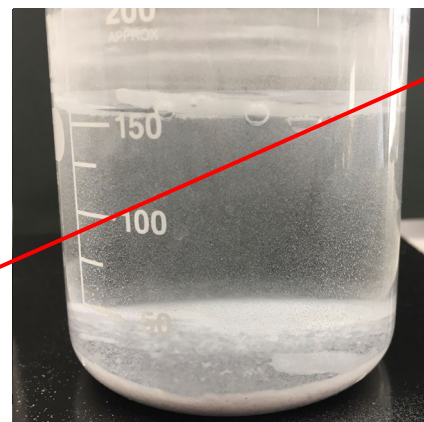
Mg-10Ca



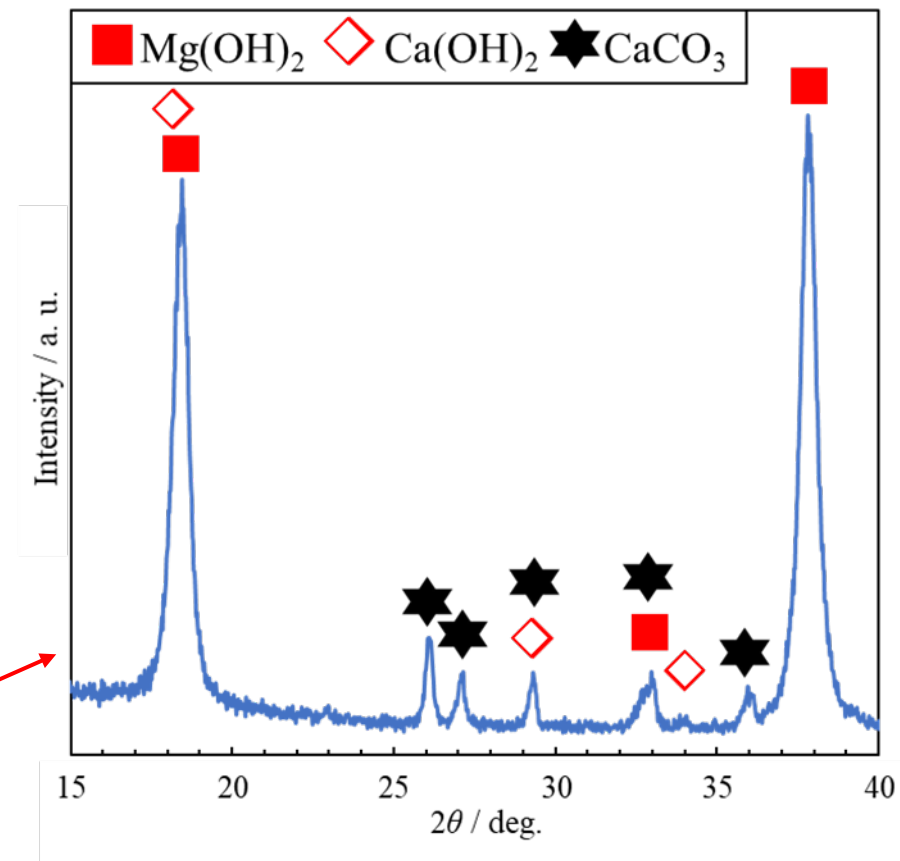
Mg-15Ca



Mg-16.2Ca



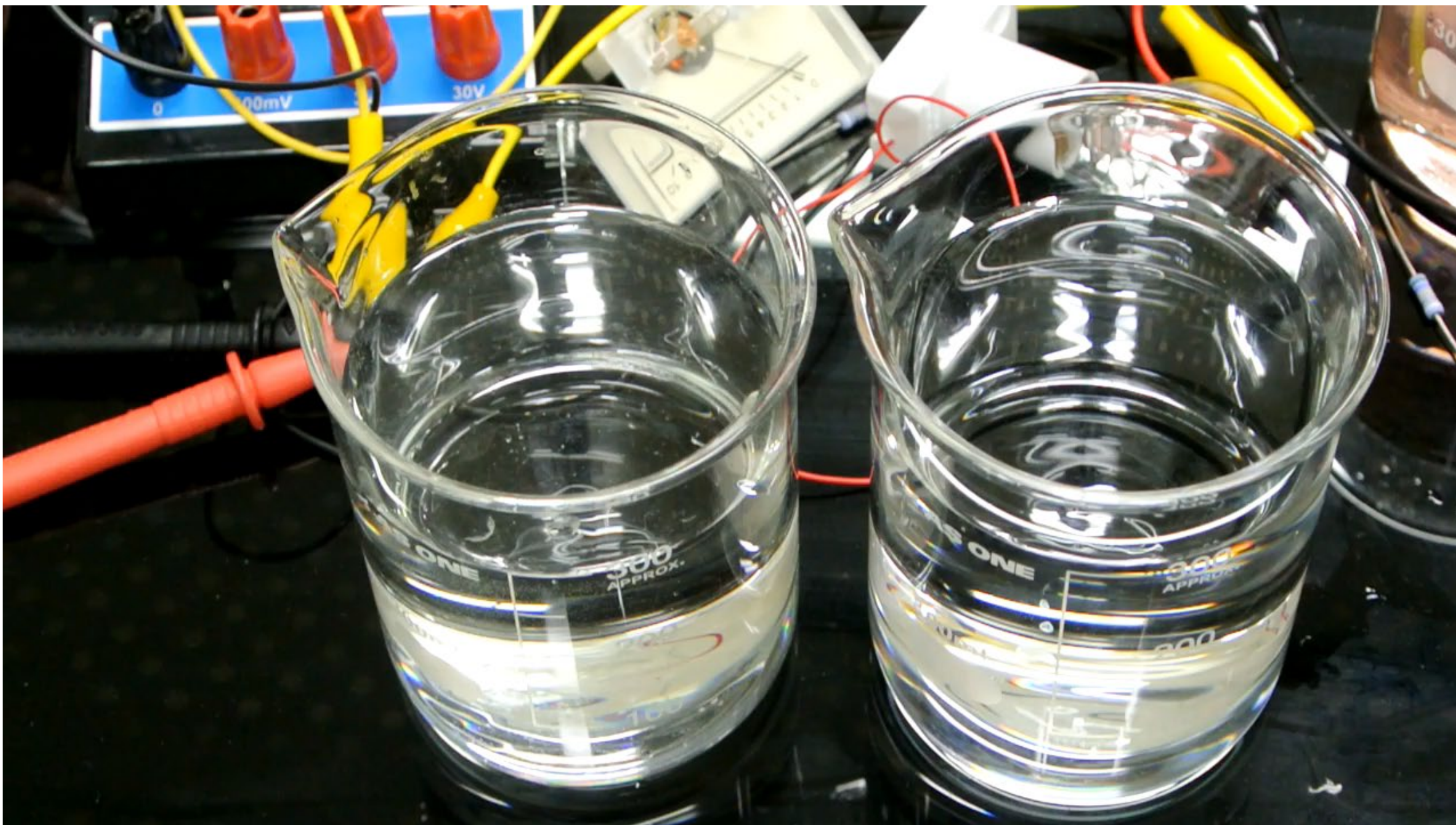
Mg-20Ca



Mg-16.2Ca合金は完全に加水分解

CaCO_3 は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と大気中の CO_2 が反応して生成されたもの。 CO_2 の吸収効果も

人工海水中でのMg(左)とMg-Ca(右)の水素発生挙動



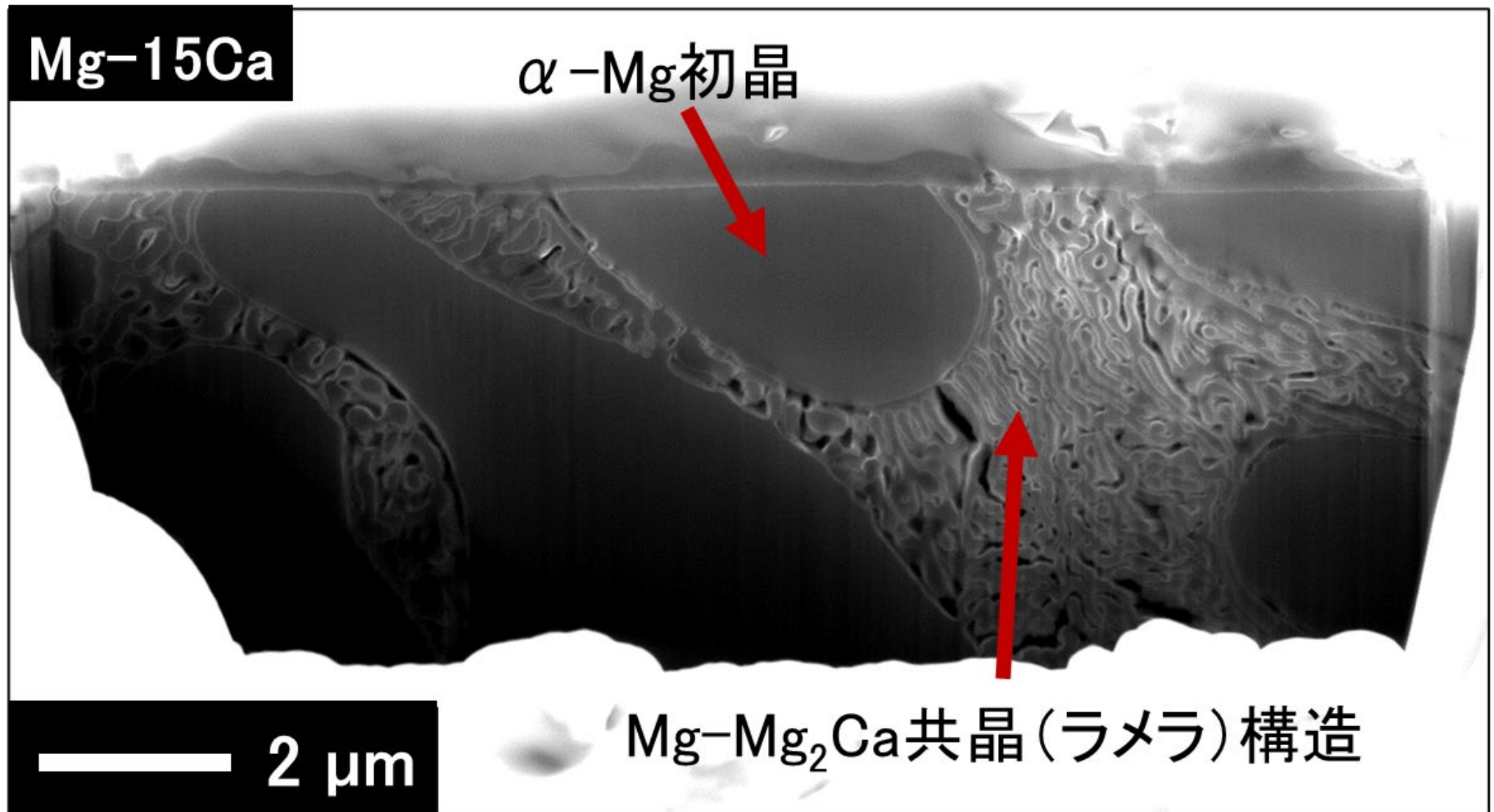
人工海水中でのMgの水素発生挙動



人工海水中でのMg-Ca合金の水素発生挙動

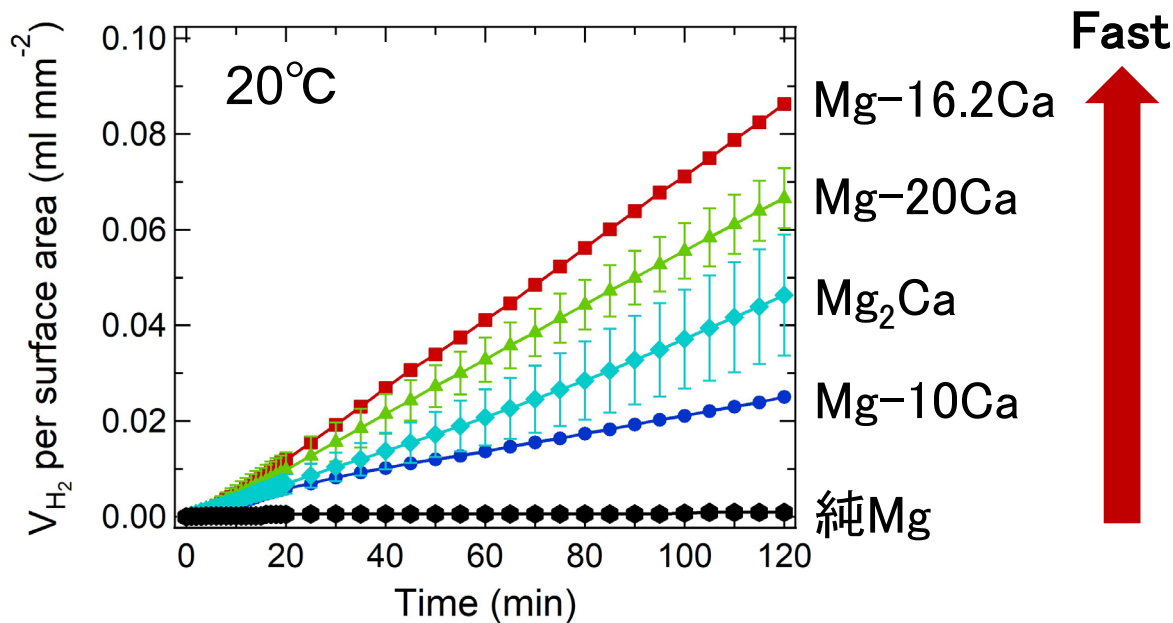


加水分解反応開始直後では



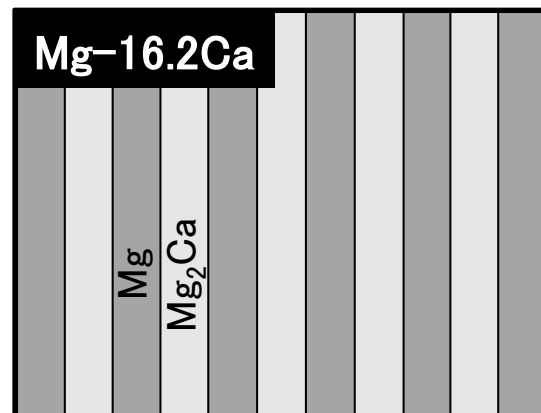
共晶構造中のMg₂Ca相が優先的に加水分解

加水分解反応の合金組成依存性

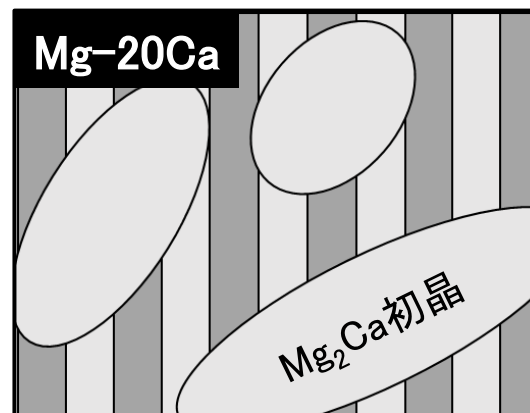


要因

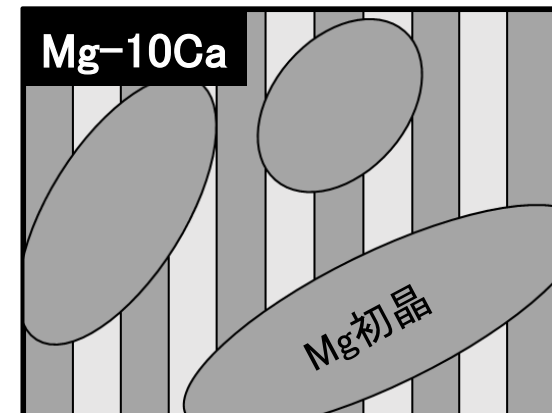
- 組織の微細さ
- 反応面積



反応界面: 最多

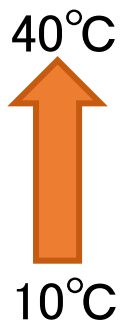
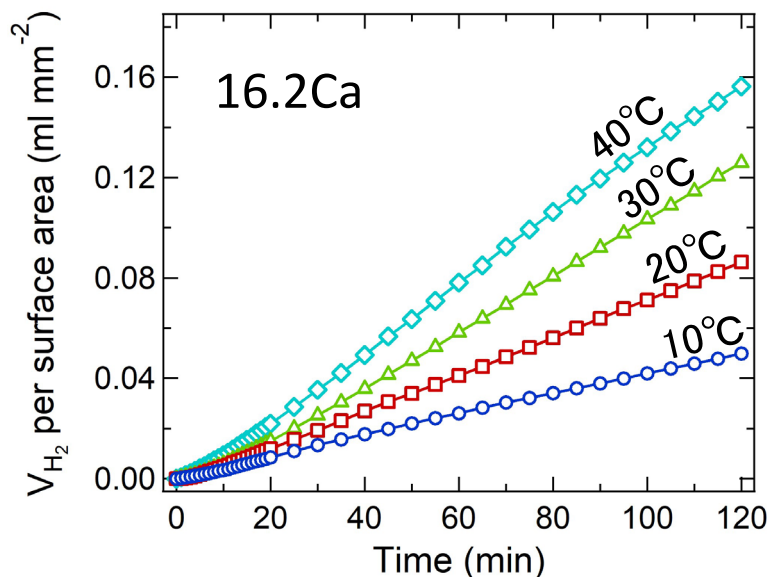


反応面積: 大

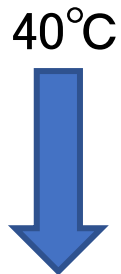
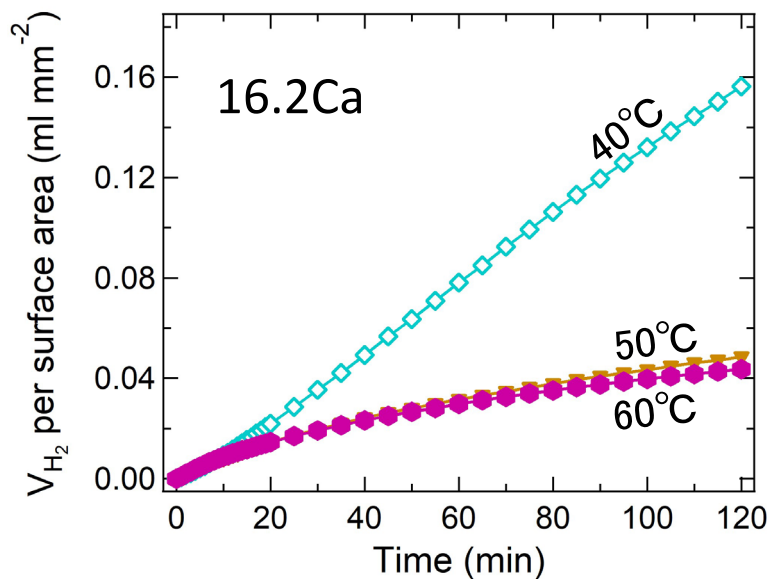


反応面積: 小

加水分解速度の温度依存性

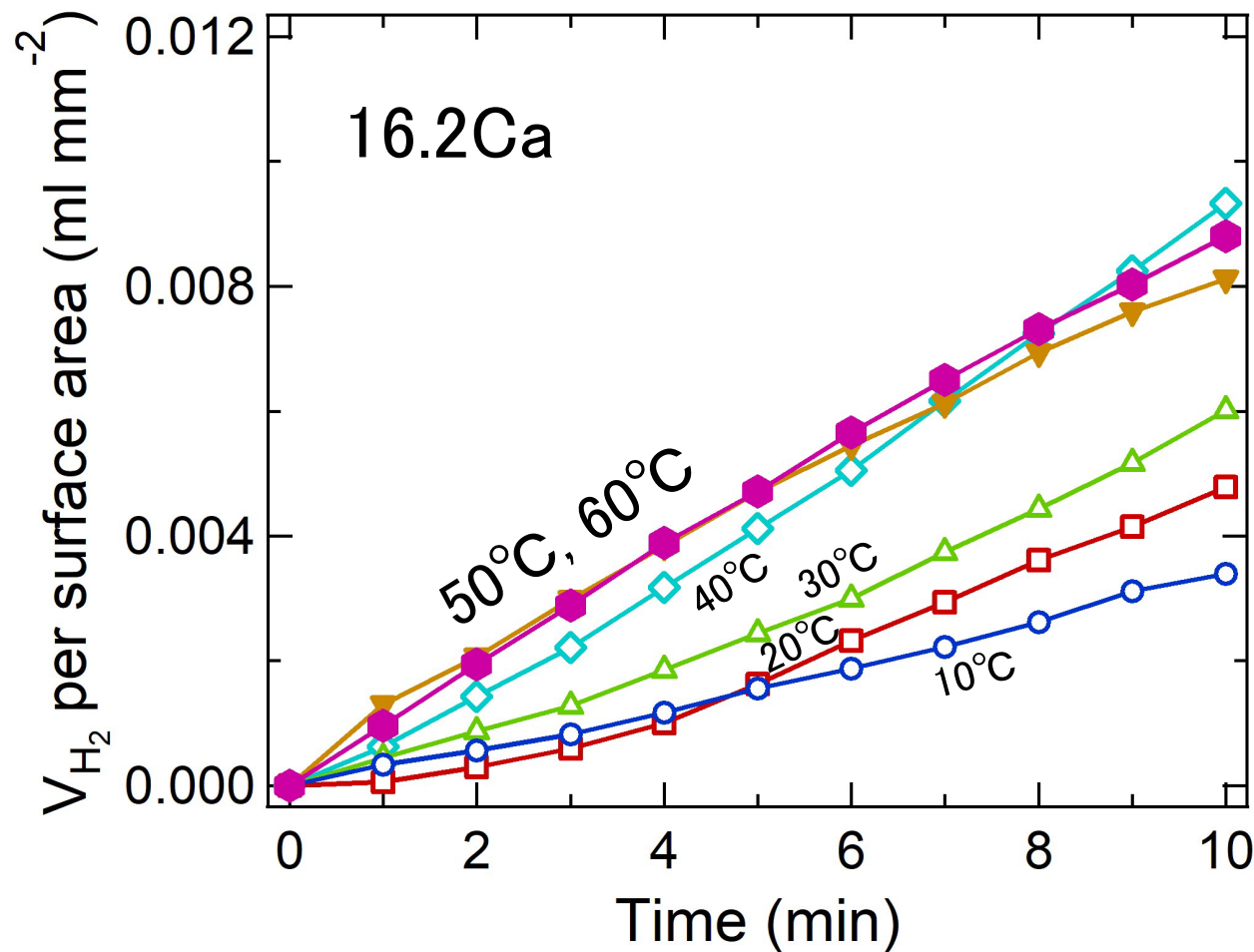


2hでの水素発生量 V_{H_2}
⇒温度増加に伴い**増加**



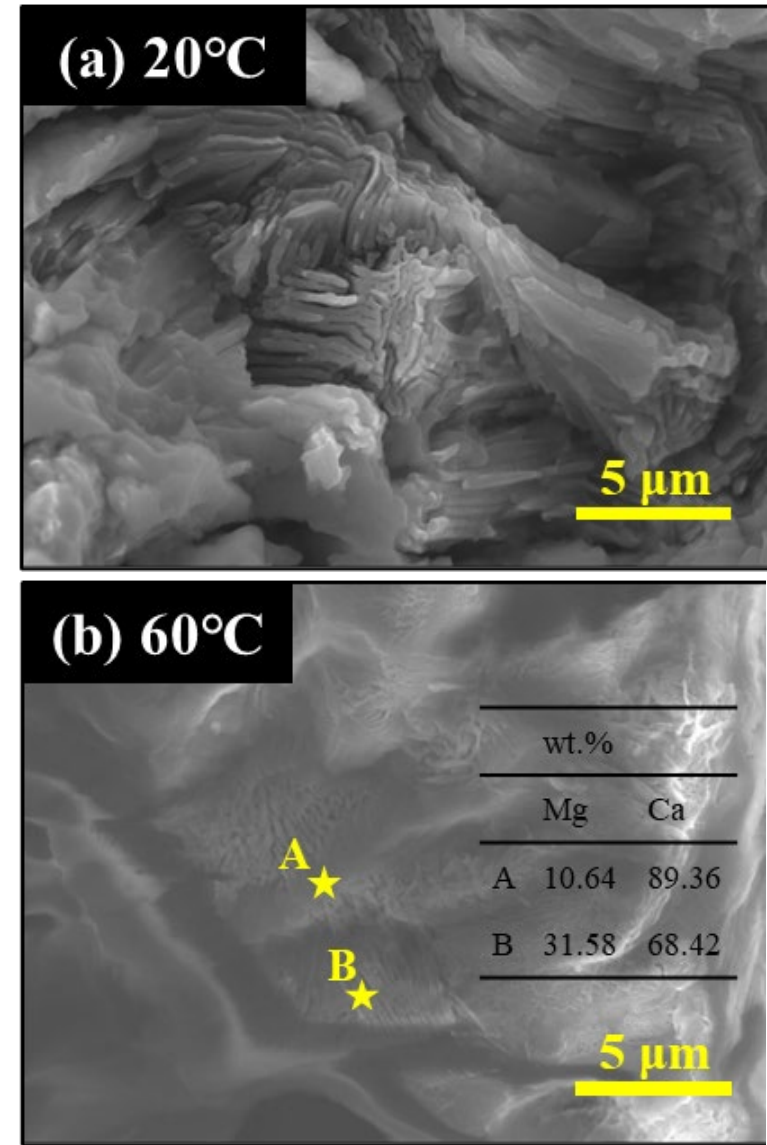
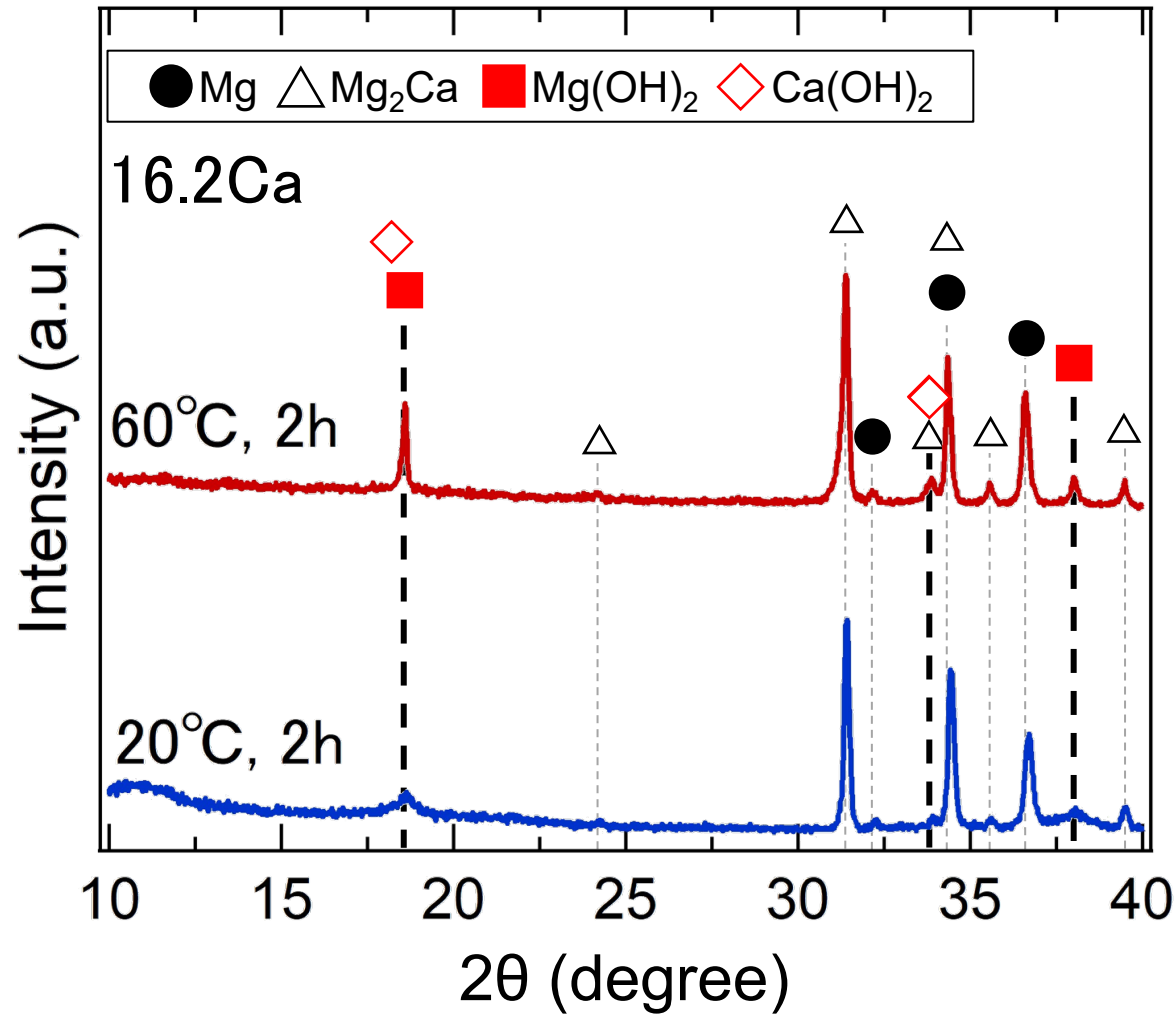
2hでの水素発生量 V_{H_2}
⇒温度増加に伴い**減少**

高温での加水分解初期速度



開始直後: 50°C, 60°C > 10~40°C

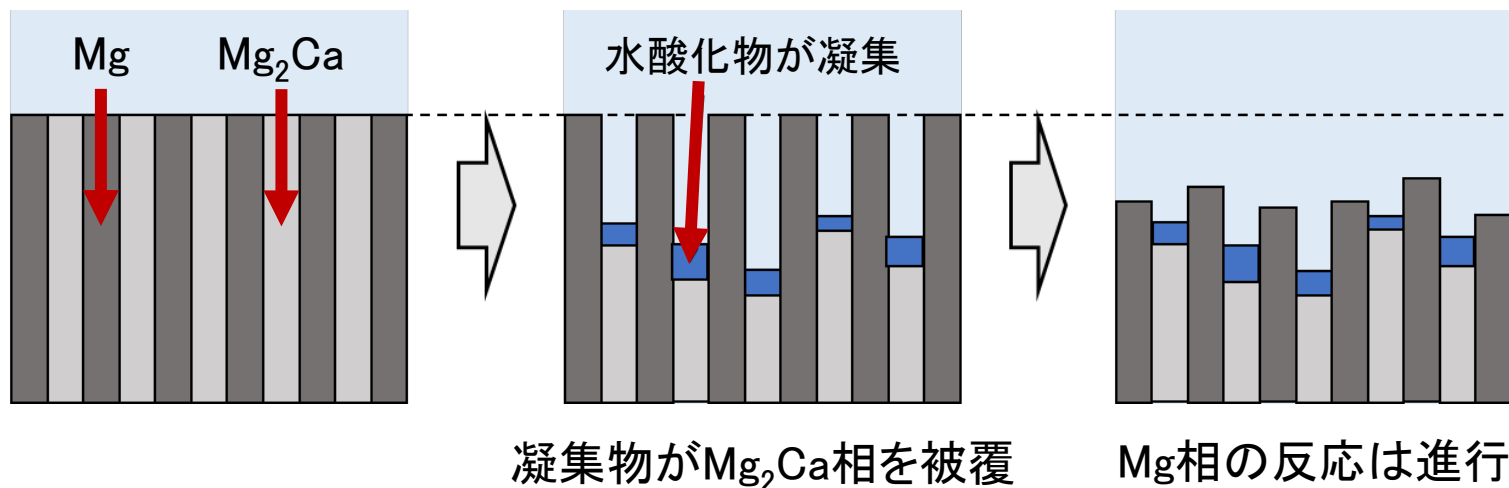
高温での加水分解初期速度



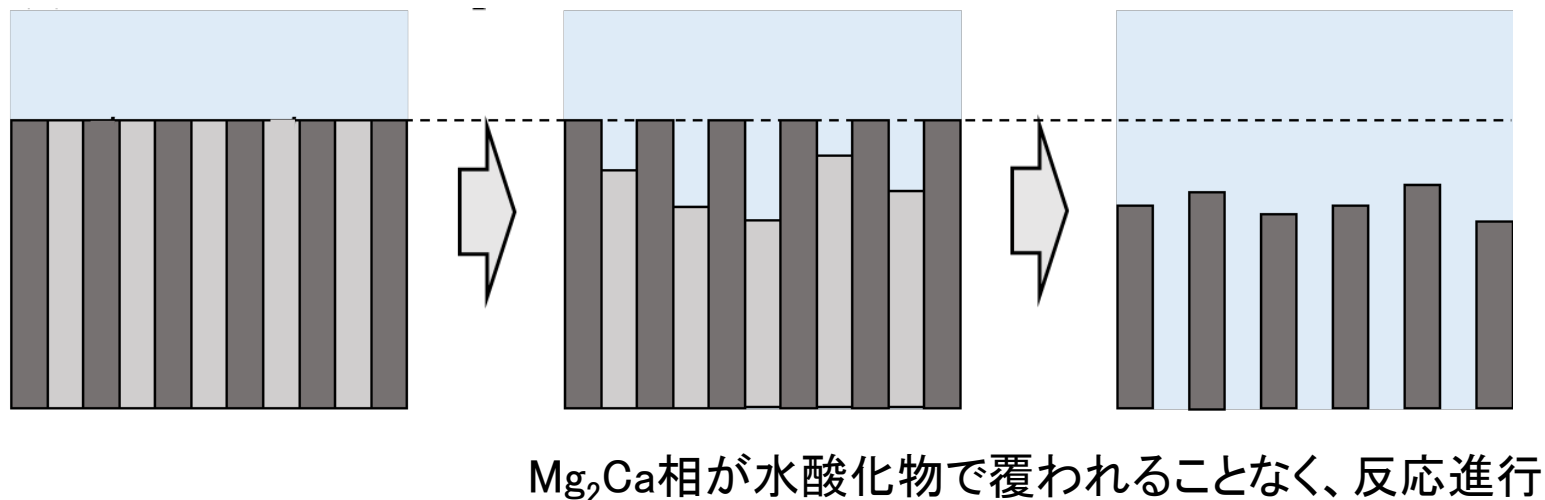
Mg(OH)₂, Ca(OH)₂のピーク: **60°C** > 20°C
 ⇒ 60°Cで加水分解した試料中にはより多くの水酸化物が存在

水素発生挙動の温度依存性

□ 高温 ($T > 40^{\circ}\text{C}$)



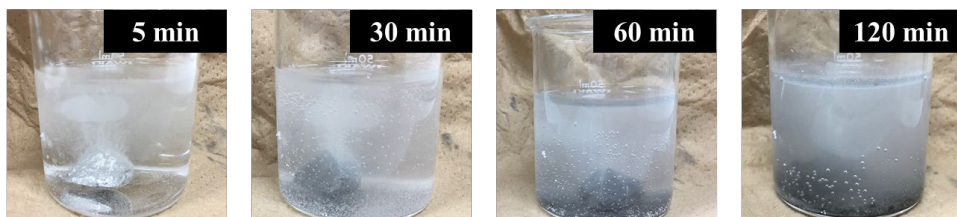
□ 低温 ($T \leq 40^{\circ}\text{C}$)



Mg-Ni共晶合金の加水分解挙動と比較

反応挙動

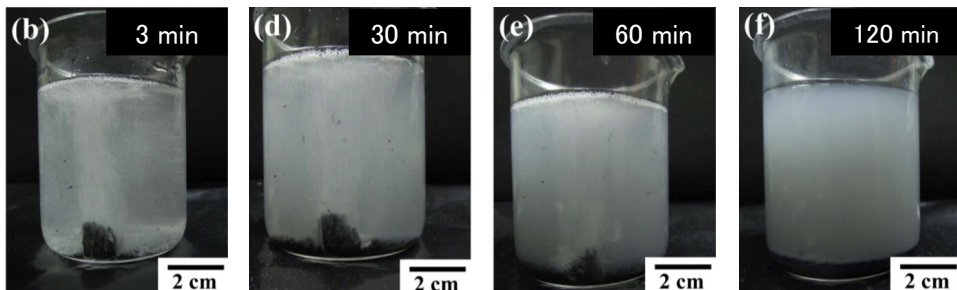
□ Mg-Ca共晶合金



加水分解速度は比較的速く
合金すべてが加水分解

$\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 のみ生成
水素発生量は862L/kg

□ Mg-Ni共晶合金



加水分解速度は非常に速いが、
重金属を含む Mg_2Ni 残留物を生成
水素発生量は525L/kg

ガルバニック対	電極電位差 / V	水溶液
Mg-Mg ₂ Ni	0.75	3wt.%NaCl aq. [1]
Mg-Mg ₂ Ca	0.21	0.1M NaCl aq. [4]

想定される活用方法

太陽光などの再生可能エネルギー

- ・Mg合金廃棄物の再溶解
- ・海水からMg, Ca回収
- ・貝殻からCa回収

リサイクル

カーボンニュートラル、環境汚染無しで
水素エネルギー社会に貢献

発生水素量； **862 ml** /1g Mg-Ca alloy (0°C, 1atm)

廃棄物

- ・ $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- ・ $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- ・ CaCO_3

使用後

カーボンニュートラルで作製可能

加水分解による水素発生源
Mg-Ca共晶合金の作製
利点

- ・長期貯蔵可能
- ・軽量でポータブル
- ・水があればいつでも水素
- ・Mg電池としての電力確保
- ・廃棄物の環境汚染無し

排水

農業用水

ミネラルを含んだ肥沃な土地へ

本発明の応用例

- 酸素が発生しない水素ガス製造方法
- 水素運送時の貯蔵代替
- Mg電池の負極材
- 酸性溶液を使用しない科学実験教材
など

実用化に向けた課題

- 現在、Mg-Ca二元系合金について加水分解挙動を明らかにしている。3元系合金化することで加水分解速度を上昇させる、高温でも水素を発生させ続ける検証を行いたい。
- 今後、Mg電池の負極材適用について実験データを取得し、Mg電池の負極材に適用していく場合の条件設定を行っていく。
- 実用化に向けて、Mg-Ca共晶合金の溶解・鑄造を大型装置でもできるよう技術を確立する必要もあり。

企業への期待

- Mg合金の溶解・鋳造の技術を持つ企業、Mg電池の負極材開発に興味のある企業との共同研究を希望する。
- 水素の発生源、安全な方法での運搬に興味のある企業、非常用電池やこども用科学教材に興味のある企業と材料の可能性について協議したい。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 :
水素発生合金、実験教材、マグネシウム電池用
負極材、及び発電用水素発生剤
- 出願番号 : 特願2022-029835
PCT/JP2023/005982
- 出願人 : 東北大学
- 発明者 : 安藤大輔、須藤祐司、内山智元

産学連携の経歴

- 2011年-2023年 多くの企業と共同研究を実施
JST事業の採択
- 2019年-2020年 JST A-STEP 機能検証フェーズ
- 2020年-2022年 JST A-STEP 産学共同（育成型）

お問い合わせ先

東北大学
産学連携機構 ワンストップ窓口

問い合わせフォーム

<https://www.rpip.tohoku.ac.jp/jp/aboutus/form>

TEL 022-795 - 5275

FAX 022-795 - 5286