研究論文

AZ系マグネシウム合金切粉とメタノールの反応による水素の生成

松崎 邦男*, 原田 祥久

(国研)産業技術総合研究所, 〒305-8456 つくば市並木 1-2.

Hydrogen Generation by Alcoholysis Reaction of AZ Magnesium Alloys

Kunio MATSUZAKI* and Yoshihisa HARADA

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-2 Namiki, Tsukuba 305-8564, Japan.

Received May 15, 2019; Revised July 12, 2019; Accepted July 18, 2019

ABSTRACT

This study investigated hydrogen formation by reaction of commercially available AZ magnesium alloys and methanol. AZ31 alloy with 3 mass% Al and 1 mass% Zn showed a high hydrogen generation performance. 2 g of its alloy chips completely reacted within 10 min to produce 2000 cm³ of hydrogen, which is almost a conversion yield of 100%. The heat caused by the exothermic reaction accelerated the formation of hydrogen. The reaction became slower with an increase in Al content of Mg alloy and needed 100 min to complete for AZ91 alloy with 9 mass% Al because of an increase in corrosion resistance. However, the hydrogen formation of AZ91 alloy chip was improved by mixing with AZ31 alloy chips, and completed by 20 min. The by-product of the reaction was Mg(OCH₃)₂, and then converted to MgO by heating to 500°C. A hydrolysis reaction changed Mg(OCH₃)₂ to Mg(OH)₂, which is environmentally friend and safe material. Therefore, it is said that the commercial AZ alloys are useful for hydrogen generation by reaction with methanol.

KEY WORDS

hydrogen, magnesium alloy chips, alcoholysis, methanol, recycle

1 緒 言

水素はCO₂を排出しないクリーンなエネルギーとして注目され製造、輸送、貯蔵などの研究が行われている。水素の製造の多くは化石燃料を用いて炭化水素の酸化や部分酸化により行われており¹⁾, この場合、水素以外のガスが生成するため分離の必要がある。ところで、アルミニウムやマグネシウム等の金属粉末の加水分解を利用した水素の製造²⁾は、オンデマンド型の水素製造法として注目されている。加水分解を利用した場合、得られる水素は原理的に純粋な水素が得られるため、分離の必要がなく直接、燃料電池に用いることが可能である。アルミニウムを用いた場合には、加水分解の溶液としてアルカリや強酸性の溶液が必要であるが、マグネシウムでは中性の溶液で反応が進行するため、取り扱いが容易で装置の劣化も少ない。また、MgやMg合金の切削加工で生じる微細な切粉は活性であり、リサイクル困難なことからその多くは廃棄物として処理されている。そこで著者らは

Mg合金切粉を利用して食塩水による加水分解反応による水素の製造について報告している³⁾。しかしながら、Mgの加水分解反応では副生成物として水にほとんど溶解しない水酸化マグネシウムが形成されるため、反応には長時間を要することを報告している。

ところで、加水分解と類似した反応に金属とアルコールの反応により水素を生成するアルコールシス反応がある。マグネシウムはメタノールとよく反応することが報告^{4,5)}されているが、水素の生成に関する報告はほとんどない。そこで、リサイクル困難なMg合金切粉を用いてメタノールとの反応を利用した水素製造の原料として利用できれば、クリーンなエネルギーとしての水素の製造と廃棄物の処理が効率的に行える可能性がある。

そこで本研究では、Mg合金として一般的な市販合金であるAZ系マグネシウム合金の切削で生じた切粉とメタノールとの反応による水素の生成挙動を明らかにすることを目的とした。

* Corresponding author, E-mail: k.matsuzaki@aist.go.jp

2 実験方法

AZ31 (3 wt%Al, 1 wt%Zn), AZ61 (6 wt%Al, 1 wt%Zn) および AZ91 (9 wt%Al, 1 wt%Zn) 合金の切粉は, AZ31 合金板材, AZ61 合金押出し棒材および AZ91 合金インゴット材を大気中でバンドソーにより切断した時に生じたものを用いた. Fig. 1 はそれらの切粉の SEM 組織であり, いずれも短冊状の形状を有し, その幅は約 200 μm で, 厚さは 20 μm 程度であった. メタノールは市販の試薬特級で 99.8% のものを用いた.

水素の生成は Fig. 2 に示すように 100 mL のフラスコにメタノール 50 mL と 2 g の合金切粉あるいは AZ31 と AZ91 合金の混合切粉を入れて反応させて行った. また, フラスコ内に K 熱電対を挿入して, 反応に伴う温度変化を測定した. 反応は 25°C の雰囲気中で行い, 気圧を測定し, 発生した水素は水上置換によりメスシリンダー内に捕集して, 25°C, 1000 hPa の体積に換算して, その反応時間に伴う水素の生成量を調べた. また, 合金組成の水素生成に及ぼす影響を調べるために, Mg, $\text{Mg}_{97}\text{Al}_3$, $\text{Mg}_{94}\text{Al}_6$, $\text{Mg}_{91}\text{Al}_9$, $\text{Mg}_{99}\text{Zn}_1$ および AZ31 合金を 750°C で溶解鋳造後, 20 × 16 × 3 mm の板材に加工して大気中で 420°C, 2 h に熱処理を行って空冷した板材を用いて, 表面積一定としてメタノールとの反応性を調べた. 試料表面は反応前に #400 の研磨紙により乾式研磨を施した. 反応後の生成物の熱的安定性を TG-DTA により調べ, 反応前後の試料の相の同定には X 線回折を用いた.

3 結果および考察

Fig. 3 は 2 g の AZ31, AZ61 および AZ91 合金切粉とメタノールの反応に伴う水素の生成量を調べた結果である. AZ31 合金では, 2 min 後から水素の発生が生じ, 5 min 後に急激に増加した後, 10 min で生成が終了して, 2000 cm^3 の水素が得られた. Mg とメタノールの反応では下記の反応が生じる.

従って 2 g の Mg からはほぼ 2000 cm^3 が得られるため, AZ31 合金切粉では 10 min で完全に反応が終了していると言える. Al の多い合金を用いるほど反応開始時間は増大し AZ91 合金切粉では, 反応開始までに 55 min を要し, その後徐々に生成量は増加し, 90 min で生成速度は急激に増加した後, 100 min で終了して, 同様にほぼ 2000 cm^3 が得られている. また, 完全に反応が終了した時に得られる水素量の 50% の水素が得られたところでの水素の生成速度は, AZ31, AZ61 および AZ91 合金でそれぞれ, 500, 143 及び 57 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ であり, AZ31 合金の反応性が極めて高いことを示している. 用いた AZ31 板材は hcp-Mg 単相から構成され, 平均粒径は 40 μm であり, AZ61 押出し棒材も hcp-Mg 単相で粒径は 20 μm であった. AZ91 インゴット材は hcp-Mg と $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ との混相であり, 80 μm の粗大粒から構成されており, 結晶粒径と水素生成速度との相関性は低いと言える. AZ91 合金では $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ は非常に耐食性の良い化合物との混相であり,

Fig. 1 SEM images of (a) AZ31, (b) AZ61 and (c) AZ91 alloy chips.

Fig. 2 Experimental setup for gasometrical measurement of generated hydrogen by reaction of Mg alloy chips with methanol.

Fig. 3 Hydrogen generation curves for the reaction of AZ31, AZ61 and AZ91 alloy chips with methanol.

ガルバニック腐食の誘発し, 高い水素生成速度が期待されるが, 実際には最も遅い結果が得られており, 水素生成に及ぼす組織の影響は低く, 合金組成が影響している可能性が高いと考えられる. そこで種々の Mg-Al 合金, Mg-Zn 合金および純 Mg を溶解鋳造後, 同じ大きさの板材に加工して反応表面積を等しくして, メタノールとの反応による水素生成量を調べて, 結果を Fig. 4 に示した. ここで用いた Mg 合金の X 線回折よりすべて hcp-Mg 単相であった.

純 Mg では 180 min で 1890 cm^3 が得られて反応が終了しているが, 1%Zn の添加により 70 min で反応が終了し, 生成速度は大きく向上した. 一方, Al を添加した場合には生成速度は大きく減少し, 3%Al では 600 min で 800 cm^3 の水素が得られるが, 6%Al 添加では 2 日後でも 3.5 cm^3 しか得られず, 9%Al では水素の生成は見られなかった. さらに, AZ31 合金は純 Mg よりも水素生成速度が速いのが見られる. 以上のことから, Mg に対して Zn の添加はメタノールとの反応性を高めて水素の生成を促進するが, Al は反応性を低下させ

と言える。言い換えれば、Alの添加はメタノールに対する耐食性を向上させている。水溶液に対するMgの耐食性はAlの添加量の増加に伴い、腐食生成の底部にAlの濃化が生じて耐食性を向上させることが報告⁶⁾されており、メタノールにおいても同様な機構が生じている可能性がある。また、AZ31合金では純Mgよりも優れた水素生成特性を示しているが、これは3%Alの添加により反応性は低下するが、Znの存在により、それを上回る反応性が生じるためと考えられる。さらにAlが増加すれば、Znに反応性よりもAlの抑制効果が顕著となり、AZ61合金やAZ91合金の水素生成速度は低下する。

Fig. 5はAZ31合金切粉とメタノールの反応に伴うフラスコ内の温度変化を示している。水素の生成が開始すると2 min後より反応熱によりメタノールの温度が上昇し始め、5 min後に著しい温度上昇を生じて、6 min後にはメタノールの沸点温度64°Cに達している。AZ31合金切粉のすべてが反応すると温度は徐々に低下した。以上のことは、AZ31合金

はメタノールとの反応性が高く、それに加えて反応熱の発生が、さらに水素の生成速度を向上させていると考えられる。同様に、AZ91合金においても反応が開始して、反応熱の発生が生じると水素の生成が助長されている。

M. H. Grojeamら⁷⁾はメカニカルアロイングしたMg粉末とメタノールの反応による水素生成について、0.5 h処理した粉末で、30 minで40%の反応を報告している。これに対して、本研究ではAZ31合金切粉を用いることにより10 minで合金中のMgがほぼ100%の反応が生じている。水素の生成速度に違いは、一つは純MgとAZ31のメタノールに対する耐食性に違いを反映している。また、M. H. Grojeamらの研究では用いたMgおよびメタノールの量はそれぞれ0.25 mgと100 mLであり、さらに1000 mLのフラスコ内での反応であるため、反応系の容量が大きく反応熱による試料の加熱が少ないことも考えられる。このことから、メタノールとの反応により水素の生成を効率的に行うためには反応熱を利用することが有効と言える。

ところで、Fig. 3示したように耐食性に優れたAZ91合金の切粉においても一旦反応が生じて反応熱が発生すると反応は著しく促進されることから、AZ91合金切粉に反応性の高いAZ31合金切粉を加えてメタノールを反応させた場合には、AZ31合金の反応熱の発生によりAZ91合金切粉の反応性が高まることが期待できる。Fig. 6はAZ31合金1 gとAZ91合金1 gの混合切粉を用いてメタノールとの反応により水素を生成させた結果である。5 min後から水素の生成が開始した後、10 minで1000 cm³まで著しく増加し、その後反応速度が減少するが、20 minで反応が終了している。これは、はじめに反応性の良いAZ31合金とメタノールが反応して水素を発生し、それに伴う反応熱によりAZ91合金の反応が促進されて水素が得られたと考えられる。AZ91合金のみでは反応終了まで100 minが必要であったが、AZ31合金と用いることで、20 minまで短縮でき、水素の生成速度の増加させることができた。さらにFig. 7はAZ31とAZ91合金の混合比を変えた切粉とメタノールの反応に伴う水素の生成挙動を示しており、AZ31:AZ91 = 1.5:0.5の場合、1500 cm³まで急激に水素が発生した後、反応速度が低下するが2000 cm³まで発生して反応が終了している。また、AZ31:AZ91 = 0.5:1.5では500 cm³まで水素が発生した後、反応速度が減少して20 minで2000 cm³の水素が得られている。いずれの場合

Fig. 4 Hydrogen generation curves for the reaction of various Mg alloy and Mg plates with methanol.

Fig. 5 Change in the temperature of the methanol reacted with AZ31 alloy chips as a function of reaction time.

Fig. 6 Hydrogen generation curve for the reaction of a mixture of AZ31 and AZ91 alloy chips with methanol.

Fig. 7 Hydrogen generation curves for the reaction of various mixtures of AZ31 and AZ91 alloy chips with methanol.

合も初めに反応性の高いAZ31合金切粉の反応により水素の生成し、その反応熱がAZ91合金切粉による水素の発生を助長していると考えられる。さらに、反応はほぼ20 minで終了しており、AZ91合金のみに比べて反応が終了するまでの時間は大幅に短くなっている。AZ31合金を0.2 g混合した場合でもはじめに400 cm³の水素が発生した後、AZ91の反応により2000 cm³の水素が得られるがAZ91の反応開始および全体の反応が終了する時間は遅延し30 minを要している。AZ31の減少により反応熱の発生が減少したこと起因していると考えられ、以上のことからメタノールとの反応により水素を製造する場合には反応熱を利用することが非常に有効と言える。AZ91合金はMg合金の中でも耐食性に優れた合金の一つであることから、他のMg合金においてもAZ31合金との混合切粉を用いることで水素の生成速度を高めることが期待できる。また、AZ31合金よりも反応性が高い合金を用いればさらに水素の生成の性能を高めることが可能である。

Fig. 8はメタノールとAZ31およびAZ91合金との反応により生成した反応生成物のTG-TDA曲線である。反応生成物は反応終了後、余分なメタノールを除去して乾燥させたものであり、いずれも灰色の粉末であった。TG曲線には温度の上昇にともない重量が減少し、さらに350°Cで急激に減少して450°C以上では重量変化は見られなかった。DTA曲線には350°Cで発熱反応が見られた。

Fig. 9はメタノールとAZ31およびAZ91合金切粉の反応により生じた反応生成物のX線回折図形である。(1)式から生成物はMg(OCH₃)₂と考えられる。X線回折図形からは40°付近にブロードなピークが現れ、明瞭なピークは見られないが、石原ら⁷⁾によって報告されているMg(OCH₃)₂のX線回折図形とほぼ同じである。しかしながら、純粋なMg(OCH₃)₂では10°付近に001面に相当する最強のピークが現れるが、本研究で得られたX線回折図形では見られず、25°付近にブロードなピークが見られる。この原因は明らかではないが、10°のピークは層状構造を有すると考えられているMg(OCH₃)₂の層間距離に対応しており、高角側へのシフトは層間距離の縮小であり、H₂OやCH₃OHが層間に侵入した可能性も考えられる。Fig. 9(c)に示すように純Mgとの反応で生じ生成物においても10°付近のピークは観察されず、合金による違いは見られなかった。生成物は500°Cに加熱後、

Fig. 8 TG-DTA curve for the product by the reaction of a mixture of AZ31 and AZ91 alloy chips with methanol.

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of (a) a mixture of AZ31 and AZ91 alloy after reaction with methanol, (b) the reacted mixture heated to 500°C in air, and (c) pure Mg reacted with methanol.

Fig. 9 (b)に示すようにMgO変化しているのが分かった。従って、350°Cでの発熱反応はMgOへの遷移に伴うものと考えられる。また、Mg(OCH₃)₂はCH₃OH中に存在した場合Mg(OCH₃)₂·CH₃OHやMg(OCH₃)₂·4CH₃OHなどの溶媒和を形成することが報告⁹⁾されていることから、TGにおける200°Cまでの重量減少は溶媒和を形成しているCH₃OHの離脱によると考えられる。また、350°Cでの重量減少と発熱反応は-OCH₃ (メトキシル基)の酸化によるものと思われる。反応生成物の正確な同定は行われていないが、安全性の観点からは反応生成物がMg(OCH₃)₂であれば水を加えることにより、以下に示す加水分解反応が生じて、水酸化マグネシウムが得られることが知られている。

Mg(OH)₂は環境に優しい材料であり、さらには加熱により吸熱反応を示してMgOに変化することから安全な物質でも

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of the mixture of AZ31 and AZ91 alloy chips (a) after the reaction with methanol and subsequent hydrolysis reaction, and (b) further heating to 500°C.

ある。そこで、AZ31合金とメタノールの反応により生じた $\text{Mg(OCH}_3)_2$ に H_2O を加えた2h室温で保持時したのち、室温で自然乾燥した試料についてX線回折を行った結果をFig. 10に示した。得られた試料はほぼ Mg(OH)_2 から構成されており、さらに500°Cまで加熱により MgO が形成されていることが分かった。以上のことから、メタノールとの反応による水素の製造で生じた反応生成物と水を反応させることで、安全な Mg(OH)_2 を得られることが分かった。また、(2)式の反応で生じる CH_3OH が蒸留等により回収できれば、水素の生成に再利用ができるためコストの低減が期待できる。さらに、本手法に用いるMg合金切粉に部材の切削加工等で生じた切粉を用いればコストの低減を可能にする。使用済みMg合金のリサイクルでは精錬により金属Mgに変換することは行われておらず、切粉も同様であり、特に、FeやNiなどMgの耐食性を著しく低下させる元素を含むMg合金切粉はほとんど廃棄物として処理されている。一方で耐食性の低いMg合金切粉は水素の生成速度を向上させることが期待で

きるため、金属Mgへのリサイクルよりも高効率な水素製造の原料として有効になるものと期待できる。

4 まとめ

市販のMg合金であるAZ31、AZ61およびAZ91合金とメタノールの反応により水素の製造を行い、AZ31では反応が高く、10 minで反応が完了するとともに合金中のMgをほぼ100%の水素への変換が可能であった。一方AZ91合金では耐食性が良好なため、完全に反応させるためには100 minを要した。これは合金元素の影響として、Znは反応性を高めるがAlは反応性を低下させることに起因している。しかしながら、AZ31とAZ91合金の混合材では、AZ31が初め反応して水素を生成するとともに反応熱を生じて、AZ91合金とメタノールの反応を向上させ、AZ31とAZ91の混合比が1:3以上では20 minで反応が終了して、効率的に水素を生成できることが分かった。AZ91合金はMg合金の中でも耐食性に優れた合金であるため、他のMg合金に対してもAZ31合金を混合させることでメタノールとの反応により効率的な水素の製造が期待できる。

文 献

- 1) R. Kothari, D. Buddhi, R. L. Sawhney: Renewable & Sustainable Energy Reviews, **12** (2008) 553-568.
- 2) P. A. Lessing: J Mater Sci., **42** (2007) 3477-3487.
- 3) K. Matsuzaki, Y. Murakoshi, T. Shimizu, S. Nakano, K. Hanada: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **59** (2012) 593-597.
- 4) Micheal M. Avedesian, H. Baker: Magnesium and Magnesium Alloys, ASM International (1999) 199.
- 5) T. Hattori, H. Masumoto, J. Mohri: J. Mater. Sci. Lett., **2** (1983) 503-504.
- 6) M. Esmaily, D. B. Blucher, J. E. Svensson, M. Halvarsson, L. G. Johansson: Scripta Mater., **115** (2016) 91-95.
- 7) M-H. Grosjean, Z. Zidoune, J-Y. Huot, L. Roue: Int J Hydrogen Energy, **31** (2006) 1159-1163.
- 8) T. Ishihara, K. Amita, G. Hashizume: NIPPON KAGAKU KAISHI, **10** (1988) 1677-1683.
- 9) H. D. Lutz: Z. Anorg. Allg. Chem., **356** (1968) 132-139.