

水素輸送・貯蔵に革新的な オンデマンド型軽量合金の開発

千葉大学 大学院工学研究院機械工学コース

山形 遼介

1. はじめに

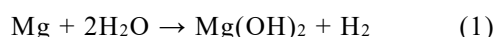
水素は、カーボンフリーな次世代エネルギーとして、環境負荷低減とエネルギー安全保障の観点から注目されている。日本でも「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」が策定されるなど、水素社会実現への機運は高まっている¹⁾。

しかし、水の電気分解や化石燃料の水蒸気改質といった水素製造方法は、多大な電力消費、CO₂の排出、化石燃料依存という課題を抱えている²⁾。こうした背景の下、低環境負荷の水素発生法として、材料を水と反応させて水素を発生させる「加水分解法」が注目されている。加水分解法は、①酸素を発生させず水素のみを発生させるため、酸素を分離する工程が不要であり、爆発の危険性が低い、②反応原理が単純であり、水素貯蔵用の高压タンクを必要としないオンデマンド型の水素製造が可能であるという利点が存在する^{3,4)}。しかし、これまでに LiH-NaH⁵⁾、NaBH⁶⁾、MgH₂ 系⁷⁾について提案されているがいずれも実用化には至っていない。

2. マグネシウム合金の水素発生合金としての期待

マグネシウム (Mg) は密度が実用金属中で最も低い 1.73 g・cm⁻³であり、鉄 (Fe) の約 1/4、アルミニウム (Al) の約 2/3 である。また地殻における Mg の存在度は約 2.09 mass%で、8 番目に多い元素である。これらの利点から、Mg は軽量構造材料として航空・自動車分野で広く研究され、長周期積層構造 (LPSO) 相を強化因子とした高強度 Mg 合金⁸⁾、鉄道車両車体に適した温間での高速加工可能な難燃性 Mg 合金⁹⁾など、多様な先進材料が提案されている。一方、Mg は上記の加水分解反応を利用した水素発生材料としても注目されている。

式(1) に Mg の加水分解反応式を示す。



式(1) に従い、Mg の加水分解反応では、反応した Mg の物質質量に対して同量の水素を発生する。また Mg と水が反応した場合、発生するガスは水素のみであり、化石燃料から製造する場合に発生する硫黄等の不純物は見られず、分離や精製を必要としない。さらに、Mg は低密度なため、他の金属元素と比較して単位質量あたりの水素発生量が高いという利点を有する。しかし、Mg の加水分解反応は進行に伴って反応生成物である水酸化物 Mg(OH)₂ の皮膜が合金表面に形成され、不動態化し、反応を妨害するという課題が存在する。さらに、この水酸化皮膜によって、反応表面積が減少し水素発生速度も抑制されることが報告されている。

これらより Mg はクリーンかつ高効率な水素発生材料として期待されているが、実用化には、水酸化皮膜の形成抑制、水素発生速度の向上など、加水分解特性の改善が不可欠である。

Mg の加水分解特性を改善するための手法として、ガルバニック腐食を利用する方法が提案されている。ガルバニック腐食とは、腐食電位の異なる金属・相が接触している場合、局部電池構造を形成し、電氣的に卑な金属・相側の腐食が促進される現象である。Mg においては、

他元素を添加することで合金中に第二相を発生させ、 α -Mg 相と第二相との間でガルバニック腐食を誘起することで、加水分解反応を促進できることが知られている。実際に Mg-X 二元系共晶合金 (X=Ni, Cu, Sn) では、 α -Mg 相側をアノード、第二相側をカソードとしたガルバニック腐食が誘起され、加水分解特性が向上することが報告されている^{10, 11)}。なお、Mg-Ca 系合金については、第二相である Mg_2Ca 相が α -Mg 相と比較して卑な電位を有することから、 α -Mg 相側をカソード、第二相側をアノードとしたガルバニック対が形成されることが報告されている⁴⁾。

Notin らにより報告された Mg-ガリウム (Ga) 二元系平衡状態図¹²⁾によれば、Mg-Ga 合金では、Mg 濃度の高い領域で Mg_5Ga_2 相を生成し、 α -Mg 相と共晶組織を形成し得ることが示されている。この 2 相間に電位差が生じる場合、先行研究と同様にガルバニック腐食を誘起し、加水分解特性が向上する可能性がある。

さらに先行研究において Mg-インジウム (In) 合金は、耐食性が著しく低下すること、腐食電位が純 Mg に比べて卑な電位を示すことが報告されている¹³⁾。このことから、Mg への In の添加は化学反応性を高め、加水分解特性の向上に寄与する可能性がある。しかしながら、Mg-In-Ga 三元系合金については、相構成および加水分解特性との関係については十分に整理されていない。そこで本研究では、Mg-In-Ga 合金を作製し、組織観察、加水分解試験、表面電位分布測定を行い、加水分解特性とその発現機構を明らかにすることを目的とした。

3. 研究開発実施方法

純度 99.9 %の Mg, In および Ga を用いて合金組成が $(100-x)\text{Mg}-a\text{Ga}$ ($x = 1-10 \text{ at. \%}$), $(100-x-y)\text{Mg}-x\text{In}-y\text{Ga}$ ($x = 4-5$, $y = 2-10 \text{ at. \%}$) の組成となるよう電子天びんで秤量したのち、鉄製のつば内に投入し、電気炉にて炭酸ガスと六フッ化硫黄の混合雰囲気下、973-1073 K にて溶解した。均質化のためにタングステン製の棒で複数回攪拌してから保持し、水冷式銅製鋳型 (5 t×40 W×110 L mm) に鋳込み、鋳造材を作製した。一部の鋳造材には 693 K/50 h の溶体化、均質化熱処理を、また溶体化材に対し 573 K にて最長 50 h の時効熱処理を施した。

組織観察には走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) を用い、構成相組成の半定量分析には付属のエネルギー分散型分光 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) 装置を用いた。観察する試料は最終的にダイヤモンドペースト (粒度 0.1 μm) を用いてバフ研磨にて鏡面に仕上げた。生成した相の同定には X 線回折 (X-Ray Diffractometry, XRD) 装置 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.1542 \text{ nm}$) を用い、管電圧 40 kV および管電流 40 mA の条件で測定した。加水分解試験は、Merouch らの提案する装置¹⁴⁾を参考に、図 1 に示す水素捕集装置を作製し、水素発生量の測定を行った。試験は各条件について、独立に 3 回以上実施した。腐食溶液は蒸留水、3.5 mass% NaCl 溶液を用いた。重量データは電子天びんを用いて計測し、付属の解析ソフトを用いて水素発生曲線のプロットを行った。既存の Mg 系水素発生合金および純 Mg と最大水素発生量、反応終了時間、また水素発生速度 (1 分当たりの水素発生量) を比較することで加水分解特性の評価を行った。なお水素発生速度は、電子天びんの値の揺らぎや、水滴の自由落下等による影響を考慮して、最大水素発生量の 99 %に達するまでの経過時間から算出した。表面電位分布測定は走査型プローブ顕微鏡を用いて実施した。測定はグローブボックス内で大気非曝露下にて実施し、酸素濃度は 0.4 ppm 以下に維持した。

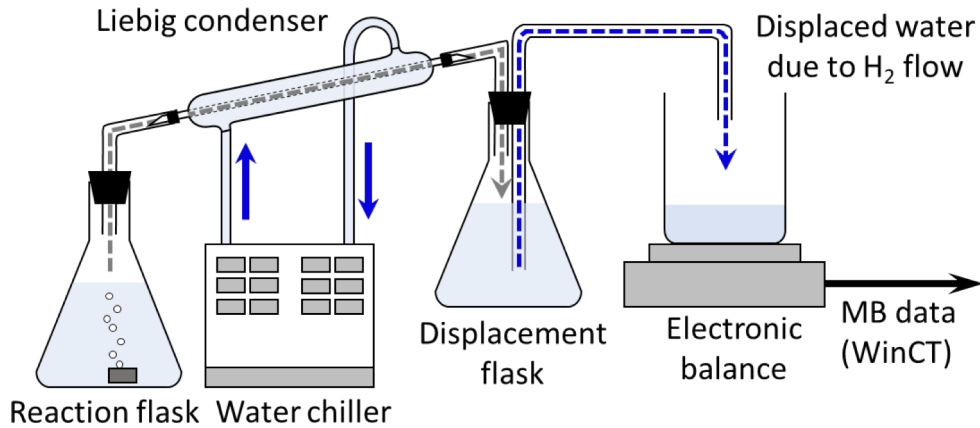


図 1 本研究課題にて設計した水素捕集装置の概略図

4. 実験結果および考察

4. 1. 組織観察および組成分析結果

図 2 に铸造まま材の反射電子組成像，EDS および XRD 分析結果をそれぞれ示す。すべての合金において，二元系，三元系によらず，組織は初晶 α -Mg 領域 (SEM 像中の暗い領域) と α -Mg/Mg₅(Ga, In)₂ 共晶領域 (SEM 像中の明るい領域) から構成されていた。In の添加により Mg と In，または Ga と In のみから成る化合物の生成が見られなかったことと EDS 分析結果を併せて考えると，In は α -Mg 相および Mg₅Ga₂ 相の双方に固溶することが明らかとなった。

(c) は In, Ga 濃度を低下させた合金である。EDS および XRD 分析結果より，Mg 濃度の高い本合金においても， α -Mg 相と Mg₅(Ga, In)₂ 相による共晶組織が形成していると判断できる。なお、本合金では α -Mg 相が明暗 2 種の組織として観察された。EDS 分析結果より，明灰色の

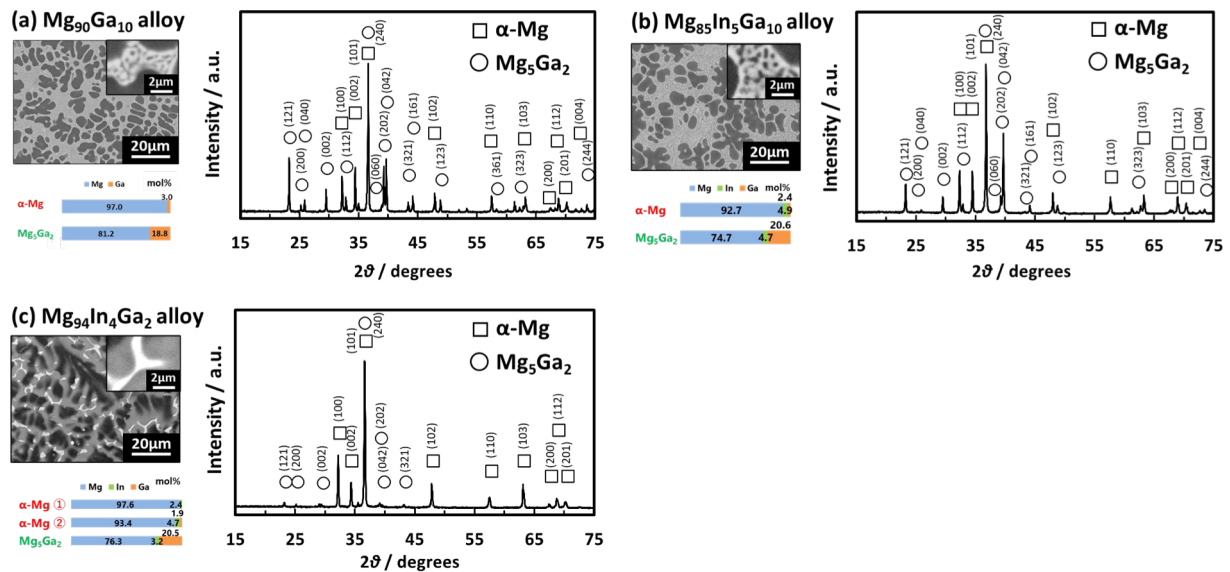


図 2 (a) Mg₉₀Ga₁₀, (b) Mg₈₅In₅Ga₁₀, (c) Mg₉₄In₄Ga₂ 合金铸造まま材の SEM 反射電子組成像と XRD プロファイル.

組織は Mg-97.6, Ga-2.4 at. %, 暗灰色の組織は Mg-93.4, In-4.7, Ga-1.9 at. %であった。この局所組成差は、 casting・水凝固に伴う凝固偏析が生じ、急冷によって固相内拡散が不十分となることで、凝固後も偏析が残留したことに起因すると考えられる。しかしこの凝固偏析は後述する水素発生挙動には大きな影響を与えない。

なお図 2 における非同定ピークは、試料の取扱い過程で生成し得る酸化物/水酸化物等の表面生成物に由来すると考えられる。本データのみから特定相として断定することは困難であるため、本稿では未同定として扱う。

4. 2. Mg-In-Ga 合金の加水分解特性

図 3 に前節にて示した合金の加水分解試験結果を示す。先行研究と直接比較できるよう、同一組成の合金を作製し、3. に記載の試験手法・評価指標にて統一し実施した。なお腐食溶液は Mg-In-Ga 系合金では蒸留水、Mg-X 二元系共晶合金では 3.5 mass% NaCl 溶液を用いた。Fig. 3 より、 $\text{Mg}_{85}\text{In}_5\text{Ga}_{10}$ 鑄造合金では、反応時間 9.2 min, 水素発生量 $V_{\text{H}_2} = 604.4 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 水素発生速度は、 $U_{\text{H}_2} = 79.3 \text{ mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ となった。この水素発生速度は、先行研究において最高速度であった Mg-Ni 系を上回る数値である。なお、Ga 濃度が同程度である $\text{Mg}_{90}\text{Ga}_{10}$ 鑄造合金では、本試験条件下において 1 週間浸漬しても水素発生が確認されなかった。このことから、In 添加によって、加水分解特性が向上することが示された。 $\text{Mg}_{94}\text{In}_4\text{Ga}_2$ 鑄造合金では、反応時間 16.0 min, 水素発生量 $V_{\text{H}_2} = 769.7 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 水素発生速度 $U_{\text{H}_2} = 52.9 \text{ mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ となった。この水素発生量は、先行研究において最大量であった Mg-Ca 系に次ぐ数値である。特筆すべきは、Mg-Ca 系と同等規模の水素発生量をより短時間で達成できる点である。これらの結果から、 $\alpha\text{-Mg}$ 相と $\text{Mg}_5(\text{Ga}, \text{In})_2$ 相による共晶組織を有する Mg-In-Ga 合金は、既存の Mg 系水素発生合金および純 Mg と比較して優れた加水分解特性を示すことが明らかとなった。

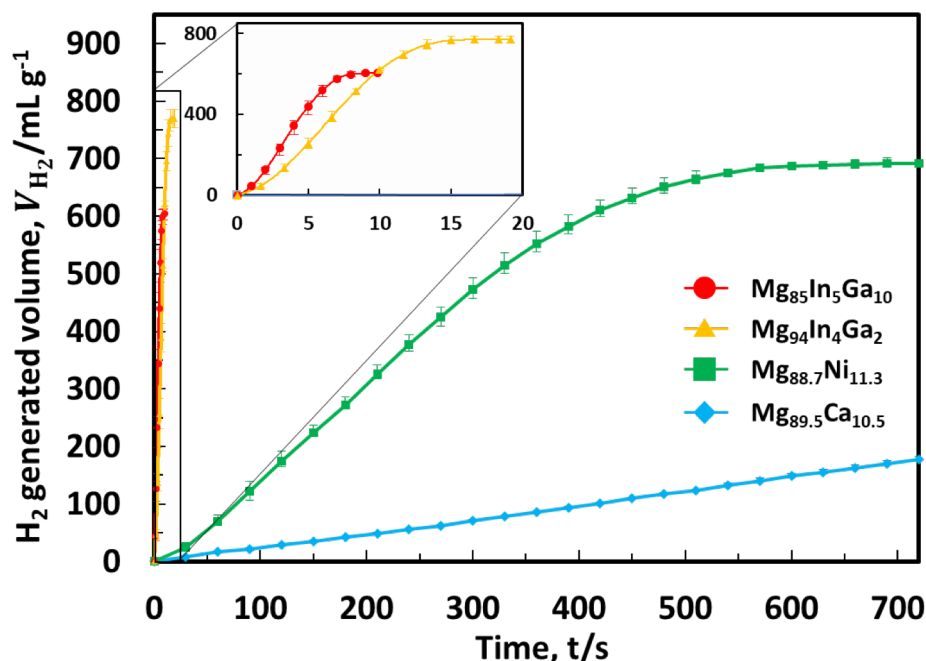


図 3 本研究課題にて開発した合金の水素発生特性(赤, 黄), 先行研究にて報告された合金を併せて示す (緑, 青)

4. 3. 局部電池構造に由来する高速水素発生機構

図 4 に (a) $\text{Mg}_{90}\text{Ga}_{10}$, (b) $\text{Mg}_{85}\text{In}_5\text{Ga}_{10}$ 合金の熱処理後組織を示す。図 4 (a-1, a-2), (b-1, b-2) に各合金の SPM 形状像, KPFM 電位像を示す。(a-2) より, $\text{Mg}_{90}\text{Ga}_{10}$ 合金では, 図中領域 A-B 間, すなわち $\alpha\text{-Mg}$ 相と Mg_5Ga_2 相間に約 0.1 V の電位差が生じることが確認された。また $\alpha\text{-Mg}$ 相は相対的に低い表面電位を示していることから, 局部電池構造において卑な電位を有するアノードとして機能していると考えられる。一方 (b-2) より, $\text{Mg}_{85}\text{In}_5\text{Ga}_{10}$ 合金では, 2 相間に約 0.3 V の電位差が生じており, In の添加によって相間電位差が拡大することが明らかとなった。節の EDS および XRD 分析結果より, In は $\alpha\text{-Mg}$ 相および Mg_5Ga_2 相の両相に固溶する。先行研究において, Mg に対する In 添加により電解液中で評価される電位特性が変化することを報告している¹³⁾。このことは, In 固溶が材料の電位に関わる性質(電子状態や表面層形成挙動を含む)に影響することを示唆している。 $\alpha\text{-Mg}$ 相および Mg_5Ga_2 相に対する In 固溶の電位特性への影響については, 現時点で報告が限られているが, 両相は結晶構造ならびに化学組成が大きく異なるため, 本合金では In 固溶に伴う各相の表面電位のシフト量に差が生じ, その結果として相間の表面電位差が拡大したと考えられる。

Mg 合金の腐食挙動は複数の要因が関与する現象であることは知られているが, 先行研究においても異相間電位差が局部電池における電子移動と局所腐食反応を促進する主要な因子の一つであることが報告されている。本研究で確認された 0.1-0.3 V オーダーの相間電位差においても, Mg 合金中に局部電池を形成し, 加水分解反応を駆動する熱力学的要因の一部として寄与している可能性がある。なお KPFM により得られる相間電位差は, 大気中の開回路状態での表面電位に基づくものであり, 電解液中の分極反応に伴う電流密度や腐食速度を直接反映するものではない。そのため, 本電位差は腐食速度を定量するものではなく, 局部ガルバニック作用の発現傾向を評価する指標として位置付ける。

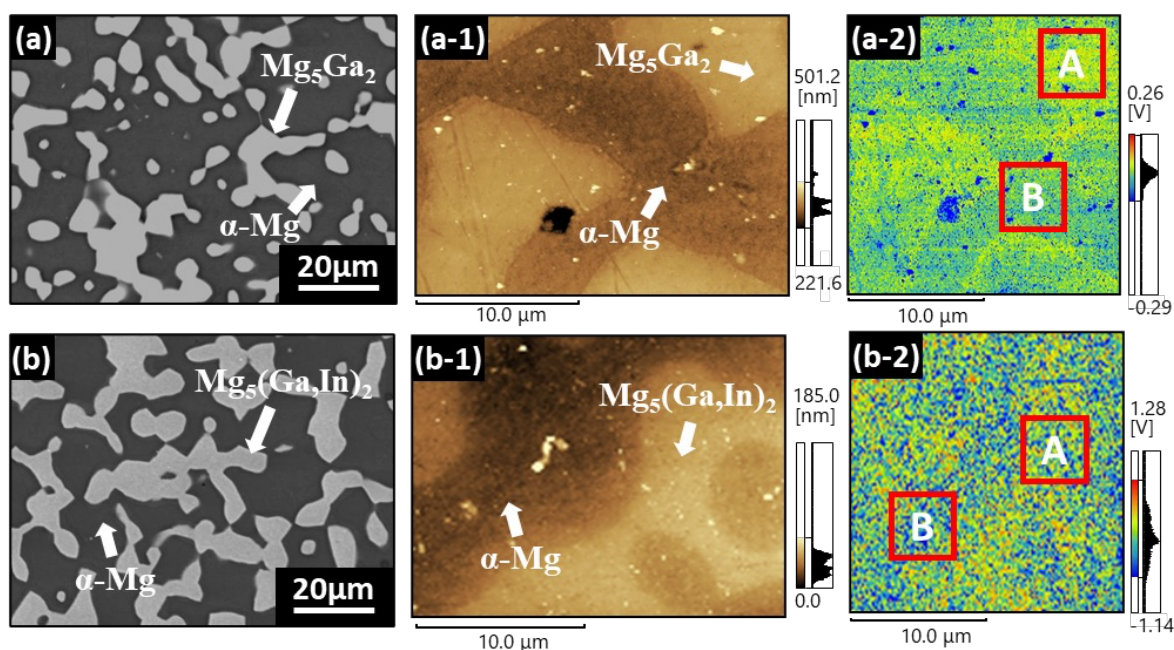


図 4 $\text{Mg}_{90}\text{Ga}_{10}$ 合金および $\text{Mg}_{85}\text{In}_5\text{Ga}_{10}$ 合金の (a, b) SEM 反射電子像, (a-1, b-1) SPM 表面高さ像, (a-2, b-2) KFM 表面電位像。

4. 4. Mg-In-Ga 系合金の実用的機能特性

4. 2. に示した加水分解試験後には、2. 式 (1) に従い生成した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以外にも液体状の残留物が生成した。本残留物の同定を XRD にて試みたが、結晶性を持っていなかったため実施できなかった。そのため、SEM 観察および EDS 分析による同定を試みた。図 5 に残留物の (a) 外観図, (b) SEM 反射電子像, (c, d) EDS 元素マップを示す。なお観察には $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 除去を目的とし、酸処理を施した試料を用いている。(b) より、In, Ga のコントラストが 2 つの領域に分かれていることが確認された。(c) より、球状領域は In 濃度が高く、(d) より、その他領域は Ga 濃度が高いことが分かる。EDS 分析結果より、球状領域は In-17.2, Ga-82.8 at. %, その他領域は In-82.0, Ga-18.0 at. % であり、いずれの領域にも Mg は検出されなかった。これらの結果より、液体金属状の残留物は、Ga-In 共晶組成近傍の合金であると推定される。

本事実に加え、図 3 に示した $\text{Mg}_{85}\text{In}_5\text{Ga}_{10}$ 鑄造合金で得られた水素発生量 ($604.4 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$) は、合金中の Mg 成分から算出される理論水素発生量 ($612.3 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$) の約 99 % となっていること、反応生成物中に $\text{Mg}_5(\text{Ga},\text{In})_2$ 相が存在しないことの双方から、合金中の全ての Mg 成分が加水分解反応に寄与し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ へ変化したことが示唆される。

さらに反応後も Ga と In が液体金属および固体金属として安定に残留したことは特筆すべきである。これらの元素は、水酸化物などの副生成物を形成せず、化学的に安定な状態で存在している。これは本合金系において、加水分解反応後に Ga-In 成分を容易に回収・再利用できることを意味している。

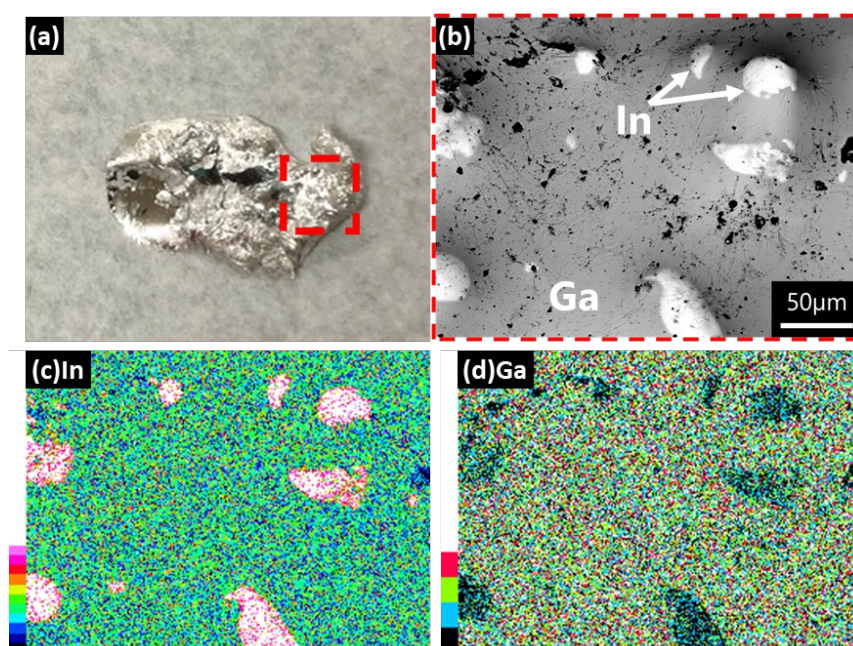


図 5 (a) 加水分解後残留物の外観写真, (b) 残留物の SEM 像および (c, d) SEM-EDS 結果

以上のことは、Mg-X 二元系共晶合金 ($X = \text{Ni}, \text{Cu}$) において加水分解反応後も金属間化合物として Mg 成分の残留が報告されている¹⁰⁾ ことに比べて対照的であり、Mg-In-Ga 系合金は Mg 成分を完全に加水分解へ利用するとともに、添加元素の回収・再利用が可能であるという高い資源循環性を有する材料であるといえる。

上述した高い資源循環性に加え、本合金系は高い保存性を有する。図 6 に $\text{Mg}_{94}\text{In}_4\text{Ga}_2$ 合金の鋳造まま材，溶体化熱処理材およびそれに時効熱処理を施した合金の組織を示す。溶体化熱処理により，鋳造まま材に存在していた $\text{Mg}_5(\text{Ga},\text{In})_2$ 相が完全に固溶し， $\alpha\text{-Mg}$ 単相組織となっていることがわかる。さらに時効熱処理を施すことにより，母相に固溶していた In ， Ga が再び $\text{Mg}_5(\text{Ga},\text{In})_2$ 相として析出する。これらの合金を水中に投入した際の反応の様子を併せて図 6 下段にそれぞれ示す。鋳造まま材は図 3 に示したように水と激しく反応したものの，溶体化材は全く反応せず，1 週間浸漬しても全く水素が発生しなかった。一方時効熱処理材は，鋳造まま材には劣るものの，同様に激しく水と反応した。これは， $\text{Mg}_5(\text{Ga},\text{In})_2$ 相が消失すると，ガルバニック対が成立せず，加水分解反応が抑制されること，しかし再度析出させることによって加水分解特性を再度回復したことを示す。これらの結果は， Mg-In-Ga 系合金の加水分解反応が， $\alpha\text{-Mg}$ 相と $\text{Mg}_5(\text{Ga},\text{In})_2$ 相との間で生じるガルバニック腐食によって支配されていることを明確に示している。さらに，溶体化および時効熱処理によって $\text{Mg}_5(\text{Ga},\text{In})_2$ 相の生成・消失を制御することで，合金の反応性と保存性を可逆的に切替可能であることから，本合金は，「熱処理工程によって，高反応性と保存性を両立し，目的に応じて選択可能な材料」であるといえる。

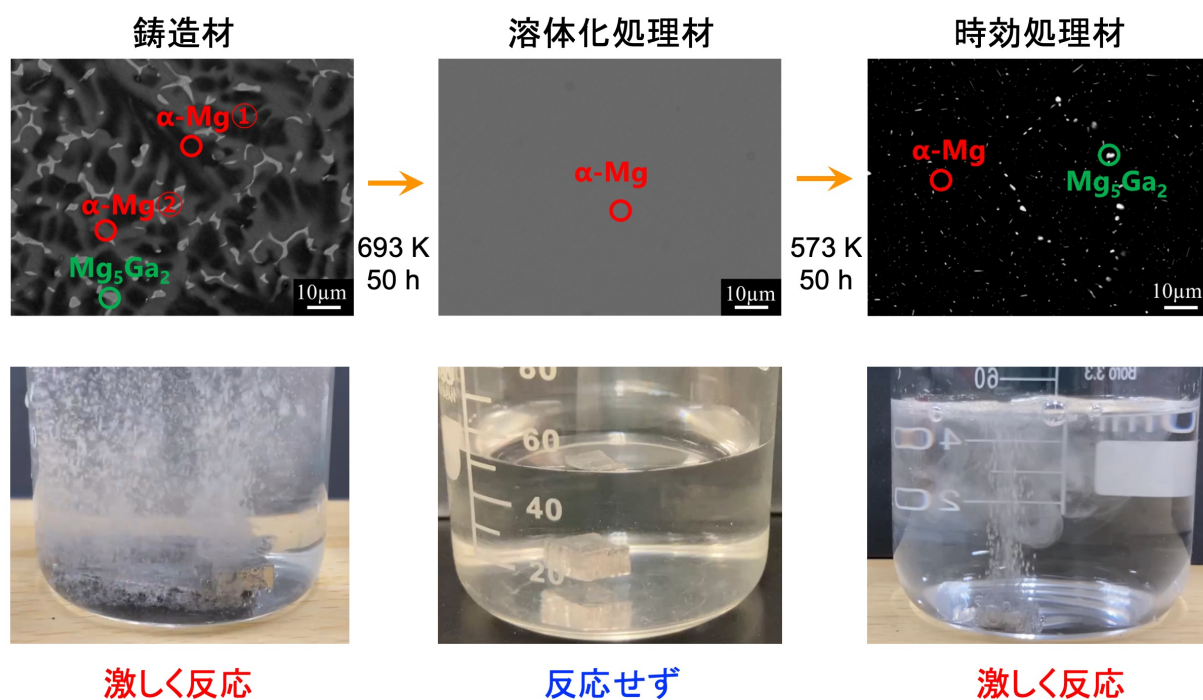


図 6 組織制御による加水分解反応の抑制ならびに再活性化挙動

9. まとめ

本研究は、Mg-In-Ga 系合金において、主に局部電池構造の形成により高速加水分解反応が駆動されることを明らかにした。さらに「完全加水分解により添加元素をリサイクル可能」、「反応性と保存性を可逆的に切換可能」という機能特性を併せ持つことを示した。本知見は、「高い反応性と長期保存性を両立し、資源循環性も兼備した新しい Mg 系水素発生材料」という材料設計指針を与えるものである。

本概念は、他の金属材料にも拡張可能であり、オンデマンド型水素供給、非常用エネルギー源、軽量分散型エネルギーシステムなど、多様な応用展開が期待できる。

本研究はそのさきがけとして、水素エネルギー分野の新しい研究フレームワークの提案を実現した。

謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2025 年研究助成を受けて実施されました。付記して感謝申し上げます。

参考文献

- 1) D. Konovalov, I. Tolstorebrov, Y. Iwamoto, J.J. Lamb: *Hydrogen*, 6 (2025), 61.
- 2) A. bin Jumah: *RSC Advances*, 14 (2024), 26400–26423.
- 3) Y. Kojima: *Materia Japan*, 52 (2013), 333–336.
- 4) T. Uchiyama, D. Ando, Y. Sutou : *Journal of Alloys and Compounds*, 919 (2022), 165767.
- 5) A. W. McClaine, R. W. Breault, C. Larsen, R. Konduri, J. Rolfe, F. Becker, G. Miskolczy: *Proceedings of the 2000 U.S. DOE Hydrogen Program Review*, NREL/CP-570-28890 (2000).
- 6) S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. S. Janjula, M. T. Kelly, P. J. Petillo, M. Binderet: *Journal of Power Sources*, 85 (2000), 186–189.
- 7) M.-H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, J.-Y. Huot: *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006), 109–119.
- 8) Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue, T. Masumoto : *Materials Transactions*, 42 (2001), 1172–1176.
- 9) S. Inoue, M. Yamasaki, Y. Kawamura : *Corrosion Science*, 174 (2020), 108858.
- 10) S.-L. Li, H.-M. Lin, J.-Y. Uan: *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013), 13520–13528.
- 11) S.-L. Li, J.-M. Song: *Journal of Alloys and Compounds*, 772 (2019), 489–498.
- 12) M. Notin, E. Belbacha, J. Charles, J. Hertz: *Journal of Alloys and Compounds*, 176 (1991), 25–38.
- 13) F. Xiao, Y. Guo, R. Yang, J. Li: *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019), 1366–1373.
- 14) L. Meroueh, T. W. Eager, D. P. Hart: *ACS Applied Energy Materials*, 3 (2020), 1860–1868.