

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-111496

(P2020-111496A)

(43) 公開日 令和2年7月27日(2020.7.27)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)  
**C 0 1 B 3/22 (2006.01)** C 0 1 B 3/22 A 4 G 1 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2019-5142 (P2019-5142)  
 (22) 出願日 平成31年1月16日 (2019.1.16)

特許法第30条第2項適用申請有り 発行者名：一般社  
 団法人軽金属学会、刊行物名：第135回秋期大会講演  
 概要、発行年月日：平成30年10月10日 集会名：  
 軽金属学会第135回秋期大会、開催日：2018年1  
 1月11日

(71) 出願人 301021533  
 国立研究開発法人産業技術総合研究所  
 東京都千代田区霞が関1-3-1  
 (72) 発明者 松崎 邦男  
 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1  
 国立研究開発法人産業技術総合研究所内  
 Fターム(参考) 4G140 DA01 DC07

(54) 【発明の名称】 油性物質が付着したマグネシウム合金の切粉を用いた水素の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 油性物質が付着したマグネシウム合金の切粉を原料として水素を製造する。

【解決手段】 水素の製造方法は、油性物質が付着したマグネシウム合金の切粉とアルコールを接触させる工程を有する。アルコールとしてはメタノールが例示できる。油性物質が付着したマグネシウム合金の切粉としては、油性切削液を用いたマグネシウム合金の切削で生じたものが利用できる。マグネシウム合金の切粉の平均の長さは、200 μm ~ 1 mm であることが好ましい。マグネシウム合金としてはAZ31合金が例示できる。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

マグネシウム合金の切粉と、前記切粉の表面に付着した油性物質とを備えるマグネシウム合金粉体と、アルコールとを接触させる工程を有する水素の製造方法。

**【請求項 2】**

請求項 1 において、  
前記アルコールがメタノールである水素の製造方法。

**【請求項 3】**

請求項 1 または 2 において、  
前記マグネシウム合金粉体が、油性切削液を用いたマグネシウム合金の切削によって得られる水素の製造方法。 10

**【請求項 4】**

請求項 1 から 3 のいずれかにおいて、  
前記マグネシウム合金の切粉の平均の長さが、 $200\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$  である水素の製造方法。

**【請求項 5】**

請求項 1 から 4 のいずれかにおいて、  
前記マグネシウム合金が AZ31 合金である水素の製造方法。

**【請求項 6】**

請求項 1 から 5 のいずれかにおいて、  
前記マグネシウム合金粉体に含まれる前記油性物質の量が 40 質量% 以下である水素の製造方法。 20

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、油性物質が付着したマグネシウム合金の切粉とアルコールを用いて、水素を製造する方法に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

マグネシウム合金部材を作製するとき、一般に二次加工で切削が行われている。この切削加工で生じるマグネシウム合金の切粉は、微細で活性があるため、リサイクルが困難である。特に、油性切削液を用いた切削加工で発生するマグネシウム合金粉体は、マグネシウム合金の切粉と、この切粉の表面に付着した油性切削液を含んでいる。このため、マグネシウム合金のリサイクルのためには、マグネシウム合金粉体の脱脂が必要である。マグネシウム合金粉体の脱脂にはコストと労力がかかるので、マグネシウム合金粉体の大半が廃棄されている。油性切削液が付着したマグネシウム合金のリサイクル技術の出現が望まれている。 30

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、油性物質が付着したマグネシウム合金の切粉を原料として水素を製造することを目的とする。 40

**【課題を解決するための手段】****【0004】**

本発明の水素の製造方法は、マグネシウム合金の切粉と、この切粉の表面に付着した油性物質とを備えるマグネシウム合金粉体と、アルコールとを接触させる工程を有する。

**【発明の効果】****【0005】**

本発明によれば、油性物質が付着したマグネシウム合金の切粉の有効活用が図れる。

**【図面の簡単な説明】**

## 【 0 0 0 6 】

【 図 1 】 実験例 1 ~ 実験例 5 の 反応時間と水素発生量の関係を示すグラフ。

【 図 2 】 様々な量の油性切削液が含まれるマグネシウム合金粉体とメタノールの反応時間と水素発生量の関係を示すグラフ。

【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 0 7 】

以下、本発明の水素の製造方法について、実施形態と実施例に基づいて説明する。重複説明は適宜省略する。本願では、2つの数値の間に「～」を記載して数値範囲を表わす場合、この2つの数値も数値範囲に含まれる。本発明の実施形態に係る水素の製造方法は、マグネシウム合金粉体とアルコールとを接触させる工程を備えている。マグネシウム合金粉体は、マグネシウム合金の切粉と、この切粉の表面に付着した油性物質とを備えている。なお、マグネシウム合金粉体には、これら以外に、鉄の切粉などが含まれていてもよい。

10

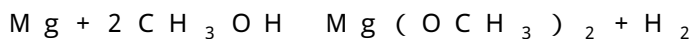
## 【 0 0 0 8 】

マグネシウム合金粉体とアルコールとを接触させる反応系に、表面に油性物質が付着していないマグネシウム合金の切粉が存在していてもよい。実施例で後述するように、水素生成速度が向上するからである。油性物質は、水にほとんど溶けない物質であり、例えば20で水100gに0.2g以下しか溶けない物質である。油性物質としては油性切削液が例示できる。油性切削液は、潤滑性や抗溶着性に優れ、水で希釈せずに使用する。油性切削液の主成分は鉱物油または脂肪油などである。アルコールは、マグネシウム合金粉体に含まれるマグネシウムとの反応性が高いメタノールが好ましい。

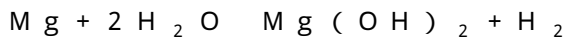
20

## 【 0 0 0 9 】

マグネシウムとメタノールが反応して水素が生成する反応は、下記の化学反応式で表される。



なお、マグネシウムの加水分解では、下記の化学反応式で表されるように、マグネシウムが酸化されてマグネシウムの表面に水酸化マグネシウムが形成される。このため、マグネシウムと水が接触にくくなり、水素の発生が抑制される。



## 【 0 0 1 0 】

マグネシウム合金粉体は、油性切削液を用いたマグネシウム合金の切削によって得られたものが好ましい。廃棄されるマグネシウム合金粉体を有効活用できるからである。切削は切削工具などを用いて対象物を切り削る加工方法である。マグネシウム合金の切粉の平均の長さは、200μm～1mmであることが好ましい。アルコールとの反応性が高いからである。マグネシウム合金の切粉の平均の長さは、例えばマグネシウム合金粉体を脱脂して得られたマグネシウム合金の切粉のSEM画像において、10個以上の切粉の一番長い部分の長さを計測し、これらの長さの数平均値である。

30

## 【 0 0 1 1 】

マグネシウム合金はAZ31合金であってもよい。AZ31合金は汎用の合金であり、油性切削液を用いた合金の切削で生じた大量のマグネシウム合金粉体を有効活用できるからである。マグネシウム合金粉体に含まれる油性物質の量、すなわち本実施形態では油性物質が付着したマグネシウム合金の切粉に含まれる油性物質の量は、40質量%以下であることが好ましい。

40

## 【 0 0 1 2 】

マグネシウム合金粉体に含まれる油性物質の量が40質量%以下であれば、水素の生成速度が大きいからである。なお、マグネシウム合金粉体には油性物質が含まれているので、この40質量%以下に0質量%は含まれない。また、マグネシウム合金粉体に含まれる油性物質の量は、油性物質の質量/マグネシウム合金粉体の質量×100で算出できる。本実施形態では、油性物質の質量/油性物質が付着したマグネシウム合金の切粉の質量×100で算出できる。

50

## 【実施例】

## 【0013】

(マグネシウム合金粉体)

鉱物油を主成分とする油性切削液(ユシロ化学工業社、ユシロンカットアーバスBM575)を用いて、AZ31合金の押出材を旋盤加工したときに生じた油性切削液が付着したAZ31合金の切粉を、マグネシウム合金粉体として用いた。このマグネシウム合金粉体には鉄などの切粉が混入していた。このマグネシウム合金粉体を大気中で400℃まで加熱したときのTG-DTA曲線から、このマグネシウム合金粉体に含まれる油性切削液の量が約5質量%であることが分かった。純度99.8%のエタノールで洗浄することによって、このマグネシウム合金粉体を脱脂し、マグネシウム合金の切粉を得た。得られた切粉のSEM画像より、このマグネシウム合金の切粉は、平均の長さが約500μmの短冊状の粉体であった。

10

## 【0014】

(水素の生成)

容量100mLのフラスコ内に、このマグネシウム合金粉体2gを入れ、20℃の純度99.8%のメタノール50mLをフラスコ内に注いだ。フラスコ内で発生した水素を水上置換によって捕集し、反応時間ごとの捕集量(発生量)を測定した(実験例1)。なお、各実施例では、原料がAZ31合金のみからなる切粉であると仮定し、原料のマグネシウムが全て反応すれば、水素の発生量が約2000mLとなる。

20

## 【0015】

また、純度99.8%のエタノールによってマグネシウム合金粉体を洗浄することによって脱脂し、得られたマグネシウム合金の切粉2gを原料に用いた点を除いて、実験例1と同様にして水素を捕集し、その捕集量を測定した(実験例2)。また、450℃でマグネシウム合金粉体を大気中で1時間加熱することによって脱脂し、得られたマグネシウム合金の切粉2gを原料に用いた点を除いて、実験例1と同様にして水素を捕集し、その捕集量を測定した(実験例3)。

## 【0016】

また、界面活性剤(DR-H-STAMM GmbH社、TICOPUR R30)によってマグネシウム合金粉体を洗浄することによって脱脂し、得られたマグネシウム合金の切粉2gを原料に用いた点を除いて、実験例1と同様にして水素を捕集し、その捕集量を測定した(実験例4)。また、切削液を用いずにAZ31合金の押出材を旋盤加工したときに生じたマグネシウム合金の切粉2gを原料に用いた点を除いて、実験例1と同様にして水素を捕集し、その捕集量を測定した(実験例5)。

30

## 【0017】

実験例1~実験例5の結果を図1に示す。実験例5では、反応時間2分で水素が発生し始め、反応時間14分で反応が終了した。反応終了時の水素捕集量は約2000mLであった。水素生成反応がほぼ完全に進行していることがわかった。実験例1では、反応時間6分で水素が発生し始め、反応時間20分から水素の発生量が急激に増加し、反応時間34分で反応が終了した。実験例1では、メタノールがマグネシウム合金粉体の表面の油性切削液を溶かし、露出したマグネシウム合金にメタノールが接触して水素が発生したと考えられる。

40

## 【0018】

実験例2では、実験例1と同様の反応挙動を示し、反応時間38分で反応が終了した。実験例2では、エタノールによってマグネシウム合金粉体の表面の油性切削液が除去され、露出したマグネシウム合金にメタノールが接触して水素が発生したと考えられる。実験例3では、反応時間6分で水素が発生し始め、その後徐々に反応が進行し、反応時間60分で反応が終了した。

## 【0019】

実験例3では、以下のようにして水素が発生したと考えられる。まず、450℃の加熱によって、マグネシウム合金粉体の表面の油性切削液が揮発するとともに、露出したマグ

50

ネシウム合金の切粉の表面に酸化マグネシウムの被膜が形成される。つぎに、マグネシウムと酸化マグネシウムの熱膨張率の違いにより、室温に冷却されるときに、この酸化マグネシウム被膜にクラックが発生する。そして、このクラックからメタノールがマグネシウム合金に接触して水素が発生する。

【0020】

これらに対して、実験例4では、反応時間50分になっても水素が発生しなかった。水素が発生しなかった理由は、以下のように考えられる。界面活性剤によってマグネシウム合金粉体の表面の油性切削液が除去されるとともに、露出したマグネシウム合金の切粉の表面が水分と反応して、水酸化マグネシウムの被膜が切粉の表面に形成される。水酸化マグネシウム被膜がバリアとなり、マグネシウム合金とメタノールが接触できない。

10

【0021】

なお、実験例4で用いた原料のマグネシウム合金の切粉を450℃で1時間大気中加熱し、得られた切粉を原料として、実験例1と同様にして水素を生成させたところ、実験例3と同様の反応挙動を示した。水素が生成した理由は以下のように考えられる。マグネシウム合金の切粉の表面に形成された水酸化マグネシウムの被膜は、450℃の加熱によって、酸化マグネシウムの被膜に変化する。この変化は、水酸化マグネシウムのTG-DTA曲線からも裏付けられる。その後は、実験例3と同様にして水素が発生する。

【0022】

実験例1～実験例4における最終的な水素捕集量は、実験例5における最終的な水素捕集量より少なかった。これは、実験例1～実験例4の原料の切粉に、AZ31合金以外の合金の切粉が含まれていたからだと考えられる。また、実験例1におけるメタノールの温度を60℃に変更して、実験例1と同様にして水素を捕集し、その捕集量を測定した(実験例6)。実験例6の反応速度は、実験例1の反応速度の約2倍であった。マグネシウム合金粉体の脱脂と、マグネシウム合金とメタノールとの反応が速くなったためと考えられる。

20

【0023】

また、実験例1で原料として用いたマグネシウム合金粉体1.5gと、実験例5で原料として用いた当初から油性切削液が付着していないマグネシウム合金の切粉を0.5gの混合物を原料として、実験例1と同様にして水素を捕集し、その捕集量を測定した(実験例7)。実験例7の反応速度は、実験例1の反応速度と実験例5の反応速度の間であった。このように、油性切削液が付着していないマグネシウム合金の切粉を、マグネシウム合金粉体に少量添加するだけで、水素生成速度の向上が顕著だった。

30

【0024】

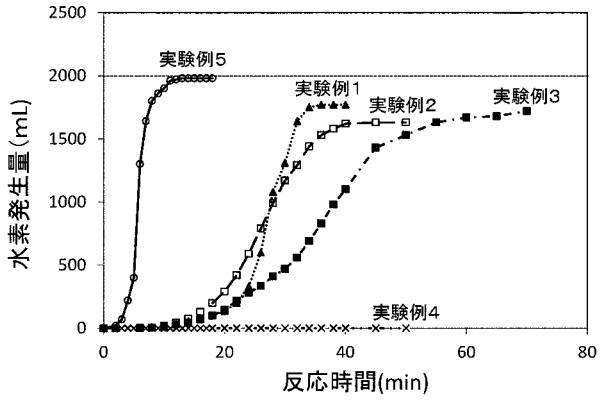
実験例5で原料として用いた当初から油性切削液が付着していないマグネシウム合金の切粉の表面に、油性切削液(ユシロ化学工業社、ユシロンカットアーバスBM575)の量を変えて付着させた5種類の原料を作製した。すなわち、マグネシウム合金粉体に含まれる油性切削液の量が、10質量%、20質量%、30質量%、40質量%、50質量%の5種類の原料を得て、実験例1と同様にして水素を捕集し、その捕集量を測定した。

【0025】

マグネシウム合金粉体に含まれる油性切削液の量が0質量%の原料を用いた水素生成実験とも言える実験例5の結果とともに、これらの結果を図2に示す。なお、図2では、△が0質量%、□が10質量%、◇が20質量%、○が30質量%、▽が40質量%、◇が50質量%のときの結果をそれぞれ表している。全てのマグネシウム合金粉体原料から水素が発生した。図2に示すように、マグネシウム合金粉体に含まれる油性切削液の量が40質量%以下であれば、水素が速く生成した。

40

【 図 1 】



【 図 2 】

