

# 4 クリーンエネルギー

## 2014

Vol. 23 No. 4 特集：BCPに寄与する電源自立型GHP

フレキシサイクル™ パワープラント  
バルチラガスエンジンコンバインドサイクル  
出力：60 - 600 MW

<http://www.wartsila.com>



WÄRTSILÄ



# 固体水素と燃料電池を用いた携帯型発電機

## MgH<sub>2</sub> Portable Power Generator マグポポ

バイオコーク技研(株) 霜島 司・栗田 信義・望月 実季

### はじめに

石炭、石油、天然ガスなどの化石燃料や原子力からの代替エネルギーの1つとして、水素は従来より注目されていた。その理由として、水素使用後に排出されるのは無害な水蒸気のみで、有害な排ガス、地球温暖化の原因となる二酸化炭素を出さず、使用後の処理方法に目処の立たない放射性物質も出ない点である。しかし克服すべき問題の1つとして、安全で簡便な水素の運搬、貯蔵方法の確立が必要であった。その手段としてこれまで様々な水素吸蔵合金および水素化金属が開発されてきた。その中でもMgH<sub>2</sub>は重量あたり、7.6% [w/w] の優れた水素保有能を持ち、既知の水素吸蔵合金と比較して高い水素保有率を有している。さらに加水分解を用いて水素を取り出すことで、重量あたり15.2% [w/w] もの水素を生成することが可能である。またMgH<sub>2</sub>は安定な化学物質であり、湿度の無い条件下で長期の保存が可能である。このように優れた性質を持つMgH<sub>2</sub>であるが、その製造方法に問題があった。従来法の1つ、ジエチルマグネシウムの熱分解による製造は研究試薬レベルの供給は可能であるが、リーズナブルな価格で大量供給には不向きである。またこの製造方法により製造されたMgH<sub>2</sub>は反応性が高いため扱いづらい問題があった。そこで当社と北海道大学秋山研究室は、従来の製造方法

の1つである、金属Mgと水素ガスを直接反応させる製造方法を基に改良を加えることで、世界で始めて工業的製造方法を確立した。このことは従来から問題であった、水素の安全で簡便な貯蔵方法という点で、1つの解決方法を提供することができた我々は考えている。当社では、MgH<sub>2</sub>の使用例の1つとして、固体の水素であるMgH<sub>2</sub>と、水素を燃料として発電する燃料電池とを組み合わせ、携帯型発電機マグポポ(MgH<sub>2</sub> Portable Power Generator)を開発した。ガソリンやブタンガスなど化石燃料を用いた従来の発電機と異なり、有毒な排ガスも無く騒音を出さないで、クリーンで室内でも使用可能な特徴を有した発電機である。

本稿では、固体の水素であるMgH<sub>2</sub>と、それを燃料として用いる携帯型発電機マグポポについて紹介する。

### 固体の水素=MgH<sub>2</sub> (マグ水素<sup>®</sup>)

#### (1) 水素吸蔵合金や水素化金属との比較

水素を貯蔵する方法として、ガスボンベ、液体水素タンク、水素吸蔵合金、水素化合物などが知られている。1人の人間が運べる携帯型水素ガス容器を考える場合、液体水素貯蔵タンクは大きさや取り扱いの難しさから除かれ、ガスボンベは重量の面で不利となる。簡便で携行可能な水素の保存方法として、水素吸蔵合金および水素化合物を用いることが現実的な選択肢

として残る。水素吸蔵合金として知られている金属として、ランタン (La)、ジルコニウム (ZrSiO<sub>4</sub> or HfSiO<sub>4</sub>)、マグネシウム (Mg)、チタン (Ti) などがあり、それらは結晶構造により AB<sub>5</sub>、AB<sub>2</sub>、A<sub>2</sub>B or BCC に分類されている。これらの水素吸蔵合金の中で最も知られているのはランタンニッケル (LaNi<sub>5</sub>) であり、1原子あたり最大6個の水素原子を取り込み、重量あたり最大1.4% [w/w] の水素を含むことができる。MgH<sub>2</sub>も水素吸蔵合金の一種とみなすことも出来るが (正確には化学物質)、水素含有量は重量あたり最大7.6% [w/w] であり、上記の水素吸蔵合金より約5.4倍多くの水素を含んでいる (表1、写真1)。

水素化金属または水素化合物として、LiH、BeH<sub>2</sub>、NaH、KH、CaH<sub>2</sub>、AlH<sub>3</sub>、NaBH<sub>4</sub>などが知られている。ここに記した化合物の中には水素吸蔵率でMgH<sub>2</sub>を上回るものも存在するが、母体となる金属が高価な希少金属である、高純度水素化合物の大量製造が難しい、水との反応性が非常に高くその取り扱いに注意が必要などの問題が存在する。一方MgH<sub>2</sub>は、LiH、CaH<sub>2</sub>に比べ水との反応性は低く、25℃程度の常温の水とはほとんど反応せず、消防法の危険物にも該当しない。さらにMgはクラーク数 (地球上の地表付近に存在する元素の割合を火成岩の化学分析結果に基づいて推定した結果を質量パーセントで表した数値) で8番目であり、地球上

(a) MgH<sub>2</sub> (60μ粉末)(b) MgH<sub>2</sub> (タブレット)

写真1 固体の水素 = MgH<sub>2</sub> (マグ水素<sup>®</sup>)  
MgH<sub>2</sub>粉末1gあたり約2L、MgH<sub>2</sub>タブレット1つあたり約20Lの水素を発生する (常温常圧、加水分解時)。MgH<sub>2</sub>は安定な化学物質であり、消防法の危険物にも、化審法の特定化学物質にも該当しない。当社ではMgH<sub>2</sub>のことを、マグ水素<sup>®</sup>と呼んでいる。

<MgH<sub>2</sub>タブレットの仕様>  
35×35×20mm、22.1cm<sup>3</sup>、21.8g、  
19.6L(H<sub>2</sub>)/22.1cm<sup>3</sup> = 88.7Mpa equivalent  
(特許第4425990、特許成立国:日本、EU、アメリカ、カナダ、中国、韓国、台湾、審査中:香港)

表1 各種水素吸蔵合金の分子式と水素吸蔵量

結晶構造	代表例	最大水素吸蔵量: % (w/w)
AB <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub>	1.4
A <sub>2</sub> B	Mg <sub>2</sub> Ni	3.6
BCC	TiVMn	2.9
	Mg (MgH <sub>2</sub> )	7.6 15.2 (加水分解時)

水とMgH<sub>2</sub>の化学反応式  
MgH<sub>2</sub> + 2・H<sub>2</sub>O → Mg(OH)<sub>2</sub> + 2・H<sub>2</sub>  
(出典: 新居宏美、藤田陽子: アルトピア、Vol39、No4 (2009))

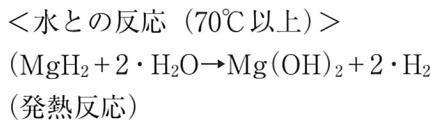
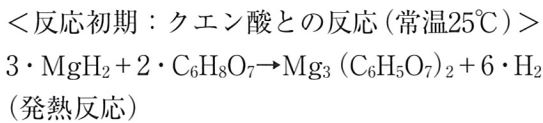
に豊富に存在し、その値段も比較的安価である。

原料の入手性と価格、工業生産レベルの製造方法の確立、物質として安定性や安全性を考慮すると、MgH<sub>2</sub>は高い次元でバランスしている有望な水素含有化合物であると言える。

## (2) MgH<sub>2</sub>からの水素の取り出し

水素吸蔵率の面では優れた性質を持つMgH<sub>2</sub>であるが、水素の取出しには従来、高温条件下で行う必要や、放出速度が遅いといった問題があった。MgH<sub>2</sub>を今後積極的に利用するために

は、これらの問題を解決する必要がある。当社では反応条件、添加物など様々な条件を検討した結果、クエン酸を用いることで、 $MgH_2$ から常温常圧下で効率よく水素を取り出せることを見出した。またクエン酸と $MgH_2$ の反応は、初期にはクエン酸と反応して水素を発生するが、その後反応熱により溶液の温度が上昇すると、 $MgH_2$ は水との反応に移行する。水との反応は、反応液中の水分子も利用することで、最大15.2% [w/w] の水素を発生させることができることも解った。



### $MgH_2$ から水素を取り出すための反応容器

当初、 $MgH_2$ から水素を取り出す装置として、自己制御型の水素発生装置を考案、製作した(図1)。この装置は、上部タンクにクエン酸溶液、下部タンクに水素源の $MgH_2$ を収納し、上下のタンクが配管で接続されている。水素の発生は、

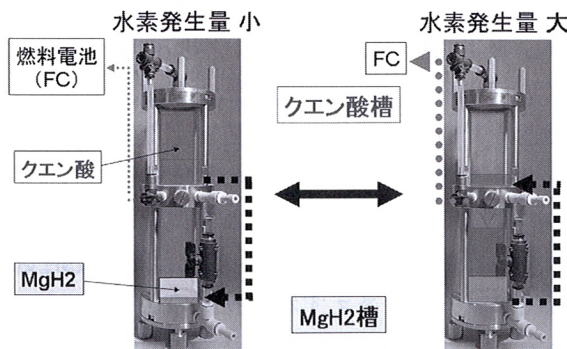


図1 自己制御型水素発生装置 (教育キット)

水素ガス使用量の変化により、 $MgH_2$ 槽内の圧力が変化し、クエン酸溶液が上槽と下槽を行き来することで、水素ガス発生量が制御される。水素ガス使用量が減少すると、 $MgH_2$ 槽内の圧力が上昇しクエン酸溶液がクエン酸層に押し戻され、 $MgH_2$ からの水素発生量が減少する。逆に水素ガス使用量が増加し水素ガスが少なくなると、 $MgH_2$ 槽の圧力が低下しクエン酸が $MgH_2$ 槽に流入し、水素ガスが発生する。

上部タンクのクエン酸を下部タンクの $MgH_2$ に加えることで、水素ガスを発生させる仕組みになっている。またこの装置は、水素供給圧が一定以上になると、具体的には接続した燃料電池の水素消費量より、水素ガスの発生量が上回ると、下部の $MgH_2$ タンクに水素ガスの圧力が加わり、下部に加えられたクエン酸が上部タンクに戻る。これにより下部タンクの $MgH_2$ からの水素発生は減少する。受動的で外部動力を必要としない自己完結型の理想的な水素発生装置である。しかし圧力制御が繊細で難しいこともあり、この方式を用いた50Wを超える燃料電池向けの反応容器製作には至らなかった。

そこで、流量制御可能なポンプを用いて最適な量のクエン酸や水を $MgH_2$ に滴下することで $MgH_2$ からの水素の発生を積極的に制御し、必要ときに必要な量の水素を供給可能な方式の反応容器の開発を行った。この方式での反応容器の開発は順調に進み、出力1kWの燃料電池向けの反応容器は問題なく完成した。水素供給能力に関しても、期待通りの能力を有していた。現在は販売を考慮し、形状や重量の改良を行っている。反応容器の基本構造は完成しているので、現在さらなる大容量の燃料電池向 (3~5kWクラス) を対象とした反応容器も開発中である (図2)。

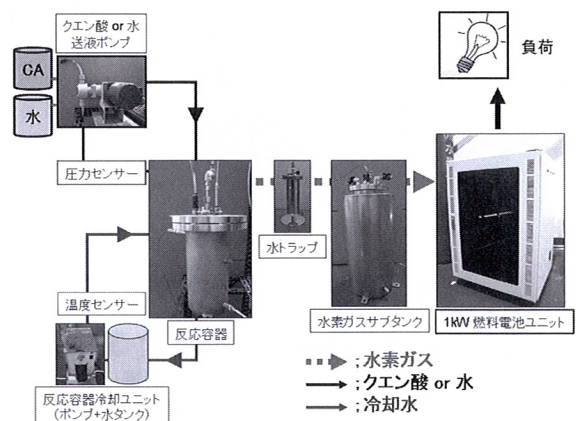


図2 1kW燃料電池用反応容器システム

一方、出力100W程度の燃料電池向けの小型反応容器の開発も行った。こちらは大型の反応容器と異なり緻密な制御が必要で、その開発に数々の試行錯誤が必要であった。考慮すべき要因として、燃料の形状、反応容器サイズ、発生する水素と加えるクエン酸量の関係が挙げられた。当初、手動もしくは簡易なシーケンサーでこれらのパラメーターを制御することを試みたが、開発を続けるうちに緻密な制御の必要性を感じるようになった。そこで制御用ICの一種、PIC (Peripheral Interface Controller) を用いた制御方式を採用することにした。想定さ

れる負荷として、燃料電池が消費する水素ガス量に依存して、 $MgH_2$ からの水素ガス発生量を変化させる制御プログラムを開発し、これをPICを用いて総合的に制御することで、出力100W程度の燃料電池に対応し、燃料の最後まで安定して水素を発生・供給できる小型反応容器を完成することができた(写真2、写真3)。

### MgH<sub>2</sub>を燃料とした携帯型発電機： マグポポ

MgH<sub>2</sub>を水素源とした小型の水素供給用反応容器開発の目処が立ったことから、これと燃料電池とを組み合わせ、携帯型発電機を開発を行った。名前は、燃料のMgH<sub>2</sub>と携帯発電機から、マグポポ (MgH<sub>2</sub> Portable PoWer Generator) と名付けた。マグポポは、MgH<sub>2</sub>の使用例、技術的応用例の1つとしての宣伝効果も期待している。先に述べたとおりマグポポは、燃料の水素源としてMgH<sub>2</sub>を、水素を燃料として発電する燃料電池との組み合わせで構成されている。その原理は燃料電池車と同じであり、燃料電池車は燃料電池で作った電気でもーターを回して走るが、マグポポは作った電気を任意の電気製品に供給する。

マグポポの特徴として、ガソリンやブタンガスなど化石燃料を用いた従来の発電機と異なり、有毒な排ガスも出さず(排出されるのは水蒸気のみ)、騒音を出さないので、クリーンで室内でも使用可能な特徴を有した発電機である。燃料であるMgH<sub>2</sub>をカートリッジ化しているので、これを交換することで連続運転が可能となっている。燃料のMgH<sub>2</sub>は化学的に安定で、湿度に気をつけさえすれば長期の保存が可能である。基幹部品として使われている燃料電池は比較的新しい技術であり、一般的にあまり普及してはいない。そのため高価であり、マグポポの価格を引き上げる主因となっている。燃料電池が社会に広まり普及することで、価格的な問題が改善されることを期待する(図3、写真4)。

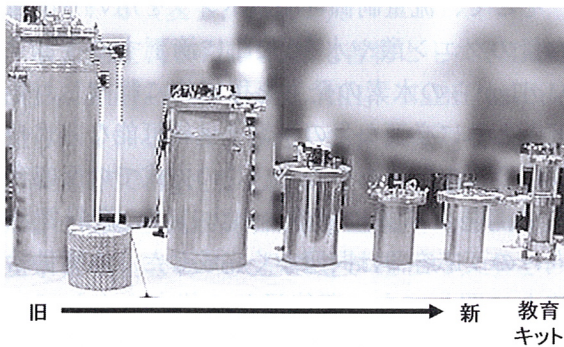
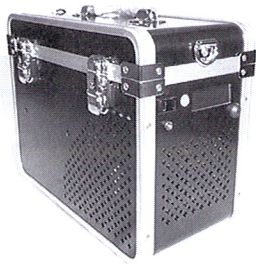


写真2 MgH<sub>2</sub>から水素を取り出すための反応容器  
左2つは、1kWクラスの燃料電池用反応容器。右4つは小型反応容器。



写真3 小型反応容器  
現行型の反応容器は、左側に燃料のMgH<sub>2</sub>を、右側にクエン酸溶液を入れる。PICによるプログラム制御により、水素発生装置と燃料電池が総合的に制御される。旧型は、クエン酸溶液を外部から手動またはシーケンサー制御により供給し、水素ガスを発生させた。



仕様  
 燃料電池: 100W  
 定格出力: 33W  
 出力電圧: AC100V  
 内蔵2次電池: 48Wh  
 燃料カートリッジ: 40Wh  
 サイズ: 32x28x17 (cm)  
 (横x縦x奥行き)  
 重量: 7.5kg

マグポポの特徴

- ・ スマートフォンを5台同時に充電可能 (1A/台の場合)
- ・ 1台のラップトップPCを充電可能 (最大33W)
- ・ 20WのLED電球を2時間点可能 (燃料カートリッジ1本あたり)
- ・ 燃料カートリッジ交換による、連続運転が可能
- ・ 燃料カートリッジは、長期保存が可能
- ・ 運転は、燃料カートリッジを入れ、ボタンを押すだけ

図3 マグポポ (MgH<sub>2</sub> Portable Power Generator) の特徴



写真4 マグポポシリーズの変遷  
 左上より、初期型 (初代)、2代目から5代目 (左下から右下へ)、現行型 (右) マグポポ。初代と4代目は手動、2、3代目はシークエンサーによる水素発生装置制御。5代目と現行型はPICによるプログラム制御により水素発生装置と燃料電池が総合的に制御される。

おわりに：今後の展開

2015年、大手自動車メーカーから水素を燃料とした燃料電池車の販売が開始されることが報じられ、水素供給のための社会インフラ整備も始まる。それに伴い一般消費者の間でも水素の

利用について注目が集まり始めている。

MgH<sub>2</sub>においても燃料電池の燃料のための水素源というだけでなく、我々の生活の身近なところでの利用も始まっている。例として水素を含んだ水 (水素水) の製造原料、入浴剤、そして化粧品の原料として既に利用されている。MgH<sub>2</sub>は分解時に水素を発生することから、還元作用、抗酸化作用が期待される。1例として、MgH<sub>2</sub>は室温の水とでは水素をほとんど発生しないが、お風呂の温度 (35 ~ 40℃) のお湯に加えると、MgH<sub>2</sub>は徐々に水素を出しながら分解する。この点に着目し法政大学大河内研究室では、MgH<sub>2</sub>の温泉、入浴剤へ応用研究を行っている。その研究結果から、水素を含んだお湯に入浴すると、皮膚から水素が取り込まれ呼気中の水素濃度が上昇したり、皮膚の弾力性が向上する結果が得られている。

今後は燃料電池の燃料としての利用だけでなく、異分野、多方面でのさらなるMgH<sub>2</sub>の利用開発、展開を広げていく必要がある。

最後に、水素は爆発しやすいという先入観を持っている人も多いが、水素の爆発限界の下限濃度は4% [v/v] であり (家庭のお風呂の大きさは約200L、その4%は8Lに相当する)、分子も小さいため大気中では素早く拡散する。またアルミ蒸着加工された特殊な容器でない限り、水素は透過してしまうため、意図的に捕集、密閉しない限り、爆発限界濃度まで高めるのは実生活では難しい。だからといって水素が発生している場所での火気使用は避けてべきであり、今後身近に使用されるであろう水素の正しい知識を持ち、付き合って欲しい。

● 優良技術図書案内

● 洋上LNG液化基地のプロジェクト動向と技術開発

B5判 本文 132頁 定価 2,625円

お問合せは日本工業出版(株)販売課まで 販売直通 03 (3944) 8001 FAX 03 (3944) 0389