

## 太陽熱エネルギーを利用した水素製造技術の開発

Development of hydrogen production technology using solar thermal energy

室岡裕之<sup>\*1</sup>、笹瀬雅人<sup>\*1</sup>、重田達雄<sup>\*1</sup>

Hiroyuki MUROOKA, Masato SASASE and Tatsuo SHIGETA

## Abstract

A clean, unlimited sunlight is collected with a Fresnel lens and “Solar furnace” that produces ultrahigh temperature is made for trial purposes. The hydrogen production was tried by the reaction of the material and the water generated by the material reaction at the ultrahigh temperature. The solar furnace is composed of the plane Fresnel lens 1.40 m in length and 1.05 m in width and the reactor core box containing the crucible for heat reduction reaction. It was confirmed to obtain 2000 or more in the crucible in this device. Moreover, the collected sunlight was irradiated to an iron oxide, and the generation of hydrogen by the resolution of water that used the heat reduction reaction that discharged oxygen and the product quality was confirmed.

## 要約

クリーンで無尽蔵な太陽光をフレネルレンズを用いて集光して、超高温を作り出す「太陽炉」を試作し、超高温での物質反応によって生成した物質と水との反応による水素製造を試みた。試作した太陽炉は、縦 1.40 m、横 1.05 m の平面フレネルレンズを用いた集光部と、熱還元反応を行う坩堝が入った炉心ボックスからなり、本装置では坩堝内の集光点において 2000 以上が得られることを確認した。また、集光太陽光を鉄系酸化物に照射し、酸素を放出する熱還元反応と、生成物質を用いた水の分解による水素の発生を確認した。

## 1. 緒言

近年、化石燃料の大量消費により、二酸化炭素による地球の温暖化や窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>)、硫黄酸化物 (SO<sub>x</sub>)による酸性雨などの地球レベルでの環境悪化が深刻な問題となっている。このため、地球上に 1 kW/m<sup>2</sup> 降り注ぐクリーンで無尽蔵な太陽光を利用した新しい枠組みでエネルギー・材料開発を考える必要が生じてきている。なかでも、直接太陽光をフレネルレンズを用いて集光し、数秒という短時間で超高温を作り出す「太陽炉」は、最高 3000 ~ 3500 の高温が比較的簡単に得られる有力なエネルギー・材料開発手段の一つである。また、太陽炉は不純物の混入が少なく、任意の気体中で試料を加熱・冷却できるため、高温物性研究にも利用可能である。

鉄系酸化物の一つであるウスタイト (FeO)は、水素製造や炭酸ガスの還元剤として広く知られている。しかしながら、一般にウスタイトは鉄鉱石をコークスなどの炭素を用いて高温で還元し製造されるため、副産物として大量の炭酸ガスが発生する。一方、エリンガム図による熱力学的計算から Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は、大気中 2320 °C で酸素を放出して FeO に還元されるため、この熱還元反応を利用した製造方法が非常に有効である。また玉浦らは、ロータリー式太陽反応炉を用いて反応性セラミックスの熱還元反応実験を試みており、熱還元反応における太陽炉の有効性を示している<sup>1)</sup>。

そこで本研究では、太陽熱エネルギーを直接用いる太陽炉を試作し、この装置を用いて集光太陽光を鉄系酸化物に照射して酸素を放出させ、環境を損なわない熱還元反応で物質創製を行い、その生成物質を用いた水の分解による水素生成を試みた。

---

<sup>\*1</sup> 研究開発部 エネルギー開発グループ

本研究は、(財)若狭湾エネルギー研究センターが福井県の受託研究として実施した研究を含んでいる。

## II. 実験方法

図 1 に本実験で使用した小型「太陽炉」の概観図を示す。主に二つの部分から構成され、集光部分であるフレネルレンズ(図 2)、反応炉心ボックス(図 3)からなる。フレネルレンズは、プラスチック板の表面に凸レンズ断面の一部分に相当する溝を切り、全体としてレンズの働きをするようにデザインされている。そのため広い面積にもかかわらず薄いレンズが実現でき、レンズ表面の構造を制御することで効率的に太陽光を集光する。本装置に使用しているレンズは、材質:ポリカーボネイト、大きさ:縦 1.40 m、横 1.05 m、厚さ 3 mm、ピッチ幅:0.3 mm である。また反応炉心ボックスは、縦 40 cm、横 20 cm、深さ 20 cm のスチール容器と太陽光を導入するガラス板で構成されている。加えて、反応炉心部での超高温状態を維持するために、反応炉心ボックス内に綿状アルミナ・球状アルミナを敷き詰め、断熱特性の向上を図った。

試料に用いた鉄系酸化物は、磁鉄鉱 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末、100 メッシュ、純度 99.9 %)と Ni,Mn-フェライト ( $\text{NiO}, \text{MnO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  を混合したもの NiO 粉末、200 メッシュ、純度 99.9% / MnO 粉末、100 メッシュ、純度 99.9%)、Mg-フェライト ( $\text{MgO}$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を混合したもの MgO 粉末、100 メッシュ、純度 99.9% /  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末、100 メッシュ、純度 99.9%)の 3 種類を用いた。また、分析標準試料としてフルウチ化学製のウスタイト ( $\text{FeO}$  粉末、100 メッシュ、純度 99.9%)を使用した。

各試料をアルミナ坩堝に 4.0 g 入れて反応炉心ボックス内に装填し、耐熱ガラスで反応場を密封状態にした。次に、アルゴンガスを流量 2.0 L/min で流し続け、反応場内の酸素分圧が 0.1 atm になった時点で熱還元反応実験を開始した。熱還元反応実験に際しては、レンズの仰角・方位角を制御して反応場を焦点位置に一致させ、反応場を最高温度まで上昇させた。照射時間は、反応場に太陽光を照射した時点から 10~20 分間とした。照射後は、アルゴンガス中で急冷した。熱還元反応実験条件を表 1 に示す。

熱還元反応実験後の生成物の同定・半定量分析には粉末 X 線回折装置 (XRD)を用いた。また、生成物の重量変化と発熱・吸熱反応確認を熱質量-示差熱分析 (TG-DTA)により行った。さらに生成物質を用いた水の分解による水素の発生確認を、ガス検知



図 1 小型「太陽炉」



図 2 フレネルレンズ



図 3 反応炉心ボックス

表 1 熱還元反応実験条件

出発物質	雰囲気	最高温度	反応温度範囲	反応時間
磁鉄鉱 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	Ar 雰囲気	1870 °C	1670 - 1870 °C	10 min
Ni,Mn-フェライト	Ar 雰囲気	1890 °C	1680 - 1890 °C	10 min
Mg-フェライト	Ar 雰囲気	2130 °C	1630 - 2130 °C	20 min

管により行った。生成物の表面活性度を上げるために、ボールミルを用いて生成物の粒子サイズをナノサイズまで微小化した。

### III. 実験結果

磁鉄鉱 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )の熱還元反応実験前後のXRD測定結果を図4に示す。実験前後で回折ピークに変化は認められず、熱還元反応が起きていなかったことがわかる。これは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の融点が 1596 であるため、熱エネルギーが融解熱に使われ、試料自身の温度が熱還元温度 2240 に到達しないことが原因だと考えられる。

本実験システムでは、試料が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の場合は 1600 °C 以上の試料温度が得られなかったため、1600 °C 程度の試料温度でもウスタイトの生成が期待されるNi,Mn-フェライトを  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に代わる試料とした<sup>2)</sup>。その結果を図5に示す。実験前に存在していないウスタイトの回折ピークが、実験後には認められた。半定量分析結果から反応物質中に 8 wt%のウスタイトの存在が確認された。また TG-DTA の結果から 2.3%の重量減少変化が確認され、熱還元反応による酸素の放出を裏づける結果も得られている。

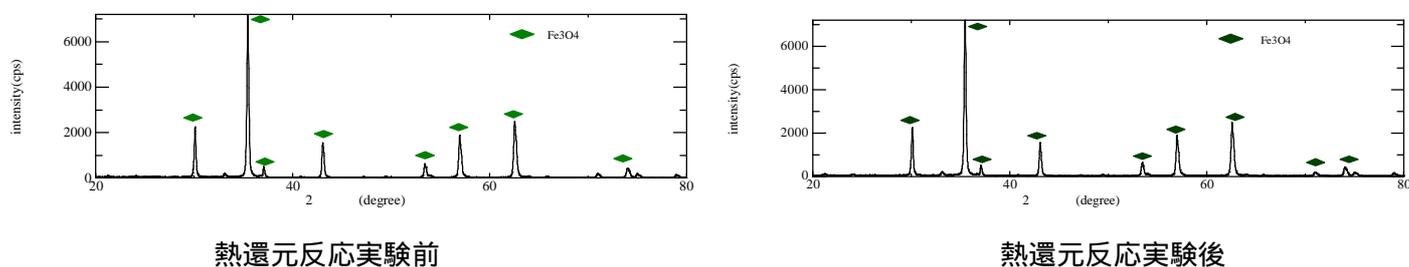


図 4 磁鉄鉱 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )の熱還元反応実験前後の XRD スペクトル

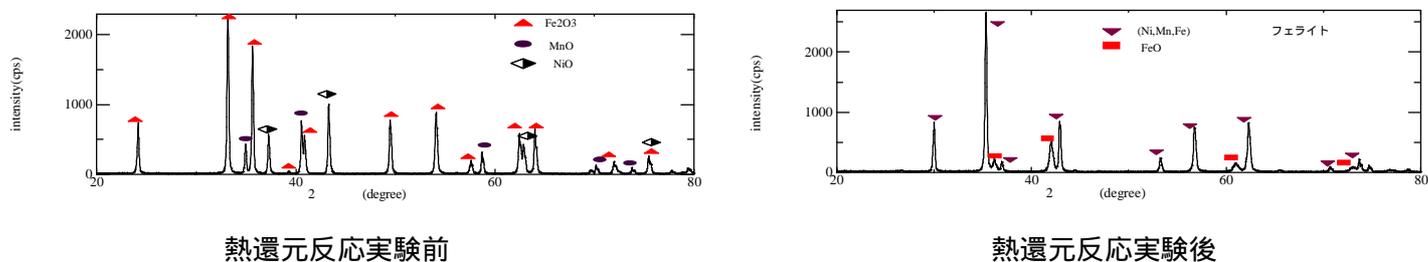


図 5 Ni,Mn-フェライトの熱還元反応実験前後の XRD スペクトル

$\text{MgO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$  の場合では、熱還元反応実験前後の XRD 測定結果から、実験後の反応生成物は Mg,Fe 固溶ウスタイトと Mg,Fe 固溶フェライトの 2 相混合物であることが確認できた。

次に熱還元反応が確認された Ni,Mn-フェライトと Mg-フェライトの反応生成物を用いて水を分解し、検知管で水素採取を試みた。検知管は、50 mLの水素検知管を使用した。水素検知管による結果を表2に記す。熱還元反応実験後の状態での反応生成物では水素の発生は確認できなかった。一方、表面活性度をあげるために熱還元反応実験後の反応生成物をボールミルによりナノ粒子化した後、水素採取を行った。その結果、Ni,Mn-フェライトの反応生成物を用いた場合に微量ではあるが水素生成が確認できた。これは、ボールミルによって反応生成物の粒径が 5000 nm (走査型電子顕微鏡による観察結果)となり、粒子サイズのナノ化による表面活性化に起因すると考えられる。一方、分析標準試料として用いたウスタイトはボールミルにより粒径 200 nm までナノ粒子化することで、反応生成物より 1 桁ほど水素発生量が増加することを確認した。これは、反応生成物((Ni,Mn,

表 2 水素発生実験結果

出発物質	ボールミル経過時間	H <sub>2</sub> 発生量	粒径 (nm)
Mg,Fe-固溶フェライト + Mg,Fe-固溶ウスタイト	95 hrs.	0	5000 以上
Ni,Mn-フェライト + ウスタイト	95 hrs.	0.065 mL	5000 以上
ウスタイト (FeO) Ref.	95 hrs.	0.52 mL	200 - 450

Fe)フェライト+FeO)よりもウスタイト単体の方が構造的に壊れやすいため、ナノ粒子化が容易に起こり、活性化されたためだと考えられる。従って、生成物粒子のさらなる微細化により水素発生量の増加が期待できることが明らかとなった。

#### IV. 大型太陽炉の設計

本研究で使用した小型の太陽炉では、熱エネルギーが融解熱に使われ、試料自身の温度が上昇しないということがしばしば見られた。この問題を解決し、さらには NiO、MnO などの熱還元反応温度を下げるために混合させた物質を使わないで Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> から直接還元により FeO を作るために、より出力の大きな太陽炉の製作を計画している。平成17年度はフレネルレンズの製作、レンズ取り付け部分の製作及び太陽炉本体の設計を行った。図 6に大型太陽炉の完成予想図を示す。

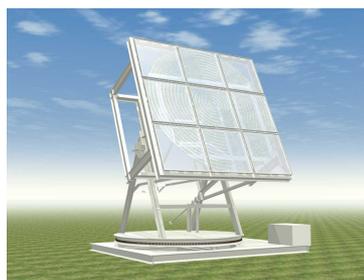


図 6 大型太陽炉完成予想図

#### V. まとめ

本研究では、太陽熱エネルギーを直接利用する太陽炉を試作し、この装置を用いて集光太陽光を鉄系酸化物に照射し、酸素を放出する熱還元反応により物質創製を行い、その生成物質を用いた水の分解による水素の発生を確認した。鉄系酸化物に磁鉄鉱を用いた場合、熱エネルギーが融解熱に使われ、試料自身の温度上昇が困難になり、熱還元反応によるウスタイト生成が確認できなかった。一方、鉄系酸化物に Ni,Mn-フェライトを用いた場合には熱還元反応温度が下がり、ウスタイト生成が確認された。この熱還元反応生成物の状態では水の分解による水素発生は確認できなかったが、ボールミルによるナノ粒子化により、粒子の活性度を上げることで微量ではあるが、水素の発生を確認した。

#### 参考文献

- 1) Tamaura Y, Steinfield A, Kuhn P, Ehrensberg K., "Production of Solar Hydrogen by a Novel, 2-step, Water Splitting Thermochemical Cycle.", Energy 20, 325-330(1995)
- 2) セラミックス光学ハンドブック第二版<基礎>, pp.10-425.