

水素生成のための酸化亜鉛の還元率向上に関する研究 Research on the Enhancement of Zinc Oxide Reduction for Hydrogen Production

○荒井 舜也¹, 鄭智銘¹, 張欣宇¹, 秋葉勇人², 小川晴大², 秋元雅翔³, 木村元昭³

* Shunya Arai¹, ZhiMing Zheng¹, XingYu Zhang¹, Hayato Akiba², Masato Akimoto³, Motoaki Kimura³

Abstract: This study investigates improving a solar-driven hydrogen production cycle using the redox reaction between zinc and water. Efficient reduction of zinc oxide, a byproduct, is essential. Experiments and Ellingham diagram analysis showed quartz tubes had lower reduction efficiency than stainless steel, while mixing zinc oxide with the reducing agent enhanced solid-phase reactions and approached theoretical predictions. Utilizing quartz's localized heating in outdoor experiments could further improve efficiency.

1. はじめに

日本では依然としてエネルギー供給の約 83.5% を化石燃料に依存しており, 将来的な安定供給のためには再生可能エネルギーの活用が不可欠である. 本研究では再生可能エネルギーの一つである太陽光を利用し, 亜鉛と水の酸化還元反応による水素生成サイクルの実用化を目指す. このサイクルでは副生成物として酸化亜鉛 (ZnO) が生じるため, 効率的なサイクル成立には ZnO の高効率な還元が必要となる. そこで本研究では, 還元率を向上させる条件を明らかにし, サイクル全体の有効性を高めることを目的とする.

2. エリンガム図を利用した酸化亜鉛の還元条件

エリンガム図は, 金属酸化物の標準生成ギブスエネルギーの温度依存性を示すもので, 酸化物の安定性や還元条件の予測に有効である. ギブスエネルギー G の式は

$$G = H - TS \quad (1)$$

に示されるように, 温度上昇に伴い自由エネルギーが変化する. ここで G : ギブスエネルギー, H : エンタルピー, T : 温度, S : エントロピーとする. 図より, $Zn \rightleftharpoons ZnO$ の反応では高温になるほど ΔG が正の値に近づき, 酸化亜鉛の安定性が低下して還元が熱力学的に有利になることがわかる. また, 酸素分圧が十分に低い条件では ZnO はより容易に還元される.

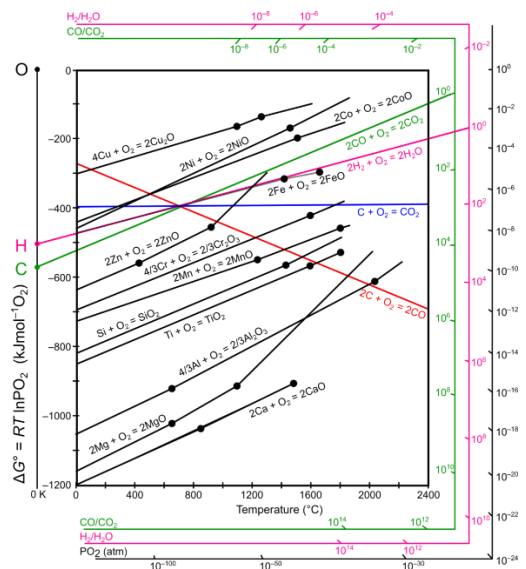


Fig1. Ellingham diagram

3. 実験装置および実験方法

3-1) 実験装置

図2に本研究で使用した実験装置の概要を示す. 従来の実験ではステンレスパイプを使用したが, 本年度の実験では屋外実験において集光した太陽光の直接照射を可能にする為, 石英パイプを用いた. また生成した亜鉛を確認するためにステンレス板を使用した.

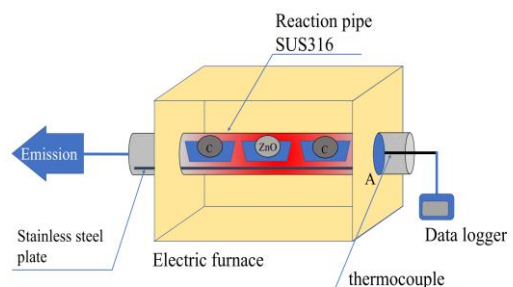


Fig2. Experimental device

3-2) 実験方法

3-2-1 分離配置実験

実験では、酸化亜鉛粉末 1.0 g を 1 つのアルミナ製ボートに、炭素粉末 0.6 g をそれぞれ 2 つのアルミナ製ボートに秤量・配置した。これらを反応管内に導入する際には、酸化亜鉛のボートが電気炉の中央部に位置するように調整し、その両側に炭素のボートを設置した。さらに、生成した亜鉛を捕集する目的で、ステンレス板を各ボートの直下に設置した(図2参照)。

加熱は電気炉を用いて行い、設定温度に到達した時点から 30 分間反応を継続させた。その後、炉を停止し、反応管からステンレス板およびアルミナ製ボートを取り出した。最終的に、各アルミナ製ボートの重量を測定し、酸化亜鉛および炭素の消費量を算出した。

3-2-2 混合実験

炭素 0.45g と酸化亜鉛 0.55g の粉末を一つの燃焼ボートの中で混合し、実験 1 と同様に操作した。

4. 実験結果

4-1) 分離配置実験結果

試験管の材質と還元率の関係を図3に示す。これらより石英管はステンレス管に比べて同じ温度帯でも 10% 程還元率が低かった。

4-2) 混合実験結果

石英管内で酸化亜鉛と還元剤を混合した場合と、混合しなかった場合における減少量の違いを表1に示す。混合したほうが全体の減少量が多かった。

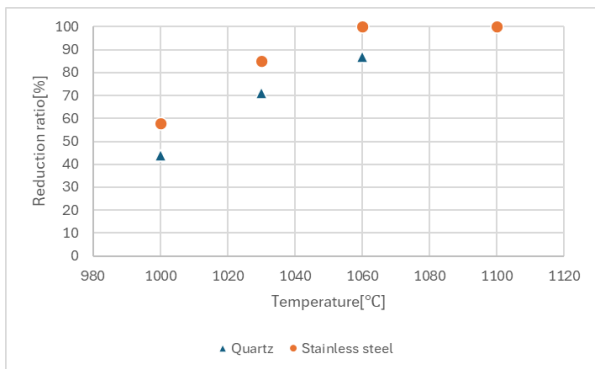


Fig3. Relationship between set temperature and reduction ratio

Table1. Mixed experiment results

		c1	ZnO	c2	Total
Reducing agent[g]	Non-mixed	0.26	0.13	0.27	0.66
	Mixed				0.77

5. 考察

5-1) 分離配置実験

石英はステンレスに比べて熱伝導率が低く、熱を管全体へ伝える能力が劣るため、局所的な温度上昇が起こりやすい。また熱拡散率も低く、温度変化に対する応答が遅いため、管内温度分布が不均一になりやすい^{[1][2]}。その結果、還元反応に必要な高温領域が限られ、還元率が悪かったと考えられる。

5-2) 混合実験

炭素と二酸化炭素との反応 boudouard 反応^[3]によって生成された一酸化炭素と酸化亜鉛との酸化還元反応が気相的に進行したと考えられる。混合実験では炭素と酸化亜鉛の酸化還元反応が直接的に起きていると考えている。したがってエリンガム図により近い状態であるため減少量が多かったと考える。

6. 結言

還元剤を混合することにより、エリンガム図に近い状態で反応が起きていることが確認できた。

7. 展望

屋外実験では太陽光を一点に集中させて当てるので石英管の局所的に温度が上がる特性を生かすことができる。還元剤は混合したものを使用する。

8. 参考文献

[1]Kabuku connect 材料選定ガイド金属加工 sus304 <https://www.kabuku.io/guide/metal/stainless/sus304/> (Accessed September 24, 2025)

[2]濱田特殊硝子株式会社 石英ガラス <https://hamatoku.co.jp/quartzglass/> (Accessed September 24, 2025)

[3]J-STAGE : A Kinetic Study of the Carbothermic Reduction of Zinc Oxide with Various Additives https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/47/9/47_9_2421/_pdf/-char/en