

1P113

未利用熱エネルギー有効活用のための新規蓄熱材に向けた理論研究
(産総研・ナノ材料¹, 未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合²)

○ 塚本 晋也^{1,2}、石田 豊和^{1,2}

A theoretical study of thermal energy storage materials

(NRI, AIST¹, Thermal Management Materials and Technology Research Association²)

○ Shinya Tsukamoto^{1,2} and Toyokazu Ishida^{1,2}

【序】

再利用可能な熱(未利用熱)の有効活用は大きな省エネルギー効果が期待される。未利用熱を熱エネルギーの状態に蓄える蓄熱技術は、化石燃料の消費を抑えCO₂削減に繋がる。熱エネルギーを化学エネルギーに変換する化学蓄熱は1. 熱エネルギーの半永久的貯蔵が可能、2. 蓄熱密度が高い、3 必要な時間に利用可能、等の利点があり、現在研究が活発に行われている。本研究は高蓄熱密度が期待される化学蓄熱材を分子科学的手法から探索することを目的とする。蓄熱量は反応熱と等価であり、反応熱は化学結合の性質と関係している。既存材料について電子状態計算を適用し詳細に調査することにより、反応熱の評価と化学結合の性質の議論を進めることにより、材料探索の指針になると考えられる。本研究では化学蓄熱材で代表的なアルカリ土類化合物X(OH)₂(図1)、XCO₃(X = Mg, Ca, Sr, Ba)を計算対象にした。蓄熱操作温度は化学プロセス設計において重要なパラメーターである。アルカリ土類金属の水和物の蓄熱操作温度は中温域(500~800 K)、蓄熱量は80~130 kJ/molに、炭酸塩は高温域(600~1100K)、蓄熱量は110~180 kJ/molに分布することが知られている(図2)。このような蓄熱操作温度と蓄熱量の大小関係についても第一原理計算から評価した。

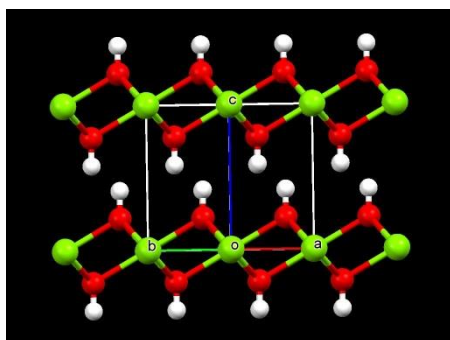


図1 Mg(OH)₂の結晶構造

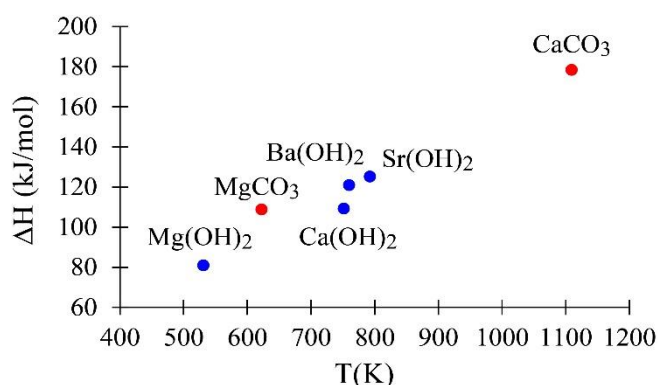


図2 蓄熱量と蓄熱操作温度の関係(実験値)

【計算方法】

計算プログラムは Quantum Espresso 5.0.2, GAMESS-US, phonopy 1.9.2.1 を使用した。結晶の構造最適化は単位胞と内部座標について行い、最適化構造で電子エネルギーを評価した。分子振動、固体の振動モードは振動数解析、フォノン分散から求めた。気体分子の生成エンタルピーは並進、回転エネルギー、振動エネルギーを考慮し計算を行い、固体の生成エンタルピーは振動エネルギーを考慮し計算した。実際の化学蓄熱の装置では蓄熱材粉体と気体分子との反応熱を利用している。粉体の反応熱を見積もるため、スラブモデルを構築し表面自由エネルギーを計算した。粉体の自由エネルギーは固体の自由エネルギーと表面自由エ

エネルギーの和で評価した。

【結果と考察】

表 1 に $X(OH)_2$ ($X = Mg, Ca, Sr, Ba$) の蓄熱量と蓄熱操作温度の計算値と実験値の比較を示す。実験値は $XO(s)$, $X(OH)_2(s)$, $H_2O(g)$ の標準生成エンタルピー、エントロピー差とそれらの値から算出した蓄熱操作温度を示している。計算値と実験値を比較すると、 $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ では計算値と実験値が良く一致したが、 $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ では過大評価した。また計算結果から蓄熱量と蓄熱操作温度には $Mg(OH)_2 < Ca(OH)_2 < Sr(OH)_2 < Ba(OH)_2$ の大小関係があることが分かった。計算された $Mg(OH)_2$ の蓄熱操作温度 (515.5 K) は熱天秤による実際の脱水反応温度 (603 K) より 90 K 程低い。実験では $Mg(OH)_2$ 粉体の脱水反応プロファイルを熱天秤重量測定で調べている¹。そこで粉体の自由エネルギーを固体と表面の自由エネルギーの和で評価すると、蓄熱操作温度は 572.9 K となり改善が見られた。

表 1. $X(OH)_2$ ($X=Mg, Ca, Sr, Ba$) の蓄熱量と蓄熱操作温度 (標準状態 300K で計算)

		$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$
$\Delta H(kJ/mol)$	cal.	77.8	103.6	121.3	141.9
	expl.	81.0	109.3	125.2	120.9
$\Delta S(kJ/mol \cdot K)$	cal.	0.151	0.144	0.141	0.138
	expl.	0.153	0.145	0.158	0.159
T (K)	cal.	515.5	718.3	859.3	1031.8
	expl.	530.9	751.5	792.3	759.8

$X(OH)_2$, XCO_3 ($X = Mg, Ca, Sr, Ba$) の蓄熱量と蓄熱操作温度の関係から 1. 高周期金属ほど、蓄熱量が大きい、 2. 蓄熱量は水和物より炭酸塩の方が大きい、 3. 蓄熱操作温度は水和物より炭酸塩の方が大きい、 4. 蓄熱量が大きい化合物は蓄熱操作温度が高い、傾向があることが分かった (図 3)。詳細については当日発表する。

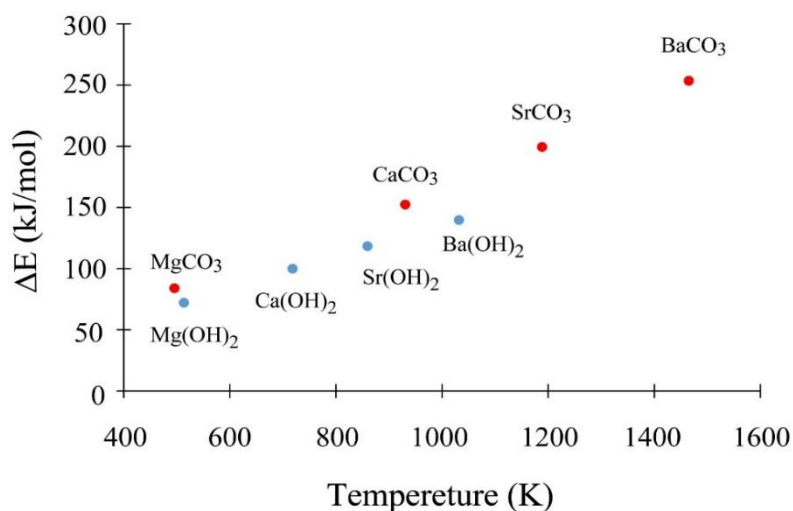


図 3 $X(OH)_2$, XCO_3 ($X = Mg, Ca, Sr, Ba$) の蓄熱量と蓄熱操作温度(計算値)

【参考文献】

1. J. Ryu *et al.* *J. Chem. Eng. Jpn.* **2007**, *40*, 281.