

1P125

第一原理計算による化学蓄熱材 (X(OH)₂, XCO₃ (X=Mg, Ca, Sr, Ba))の蓄熱量、蓄熱密度、蓄熱温度の評価

(産総研¹、未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合²、トヨタ自動車³)

○塚本 晋也^{1,2}、大橋 良央^{2,3}、石切山 守^{2,3}、石田 豊和^{1,2}

A theoretical study of heat storage capacity, density, and temperature of thermal energy storage materials (X(OH)₂, XCO₃ (X=Mg, Ca, Sr, Ba))

(AIST¹, TherMAT², Toyota Motor Corporation³)

○Shinya Tsukamoto, Yoshio Ohashi, Mamoru Ishikiriyama, Toyokazu Ishida

【背景及び目的】

近年、未利用熱を有効活用し CO₂削減へと繋げる社会的需要が高まっている。未利用熱を化学エネルギーへ変換する化学蓄熱は未利用熱の有効的な活用手段として期待される。化学蓄熱材に必要な条件に、1. 高蓄熱密度、2. 蓄熱温度操作が挙げられる。化学蓄熱材の蓄熱密度と蓄熱温度は実験で多数報告されているが、詳細なメカニズムは解明されておらず、分子科学的視点からのアプローチが望まれる。

本研究では第一原理計算による蓄熱量、蓄熱密度、蓄熱温度の評価を行う。これらの熱力学諸量は実験値の年代、測定精度のばらつきが大きい。一方、第一原理計算は計算精度により誤差が系統的に表れるため、材料の体系的な評価が可能である。熱力学諸量が第一原理計算によりどの程度定量的に評価可能であるか検証を行う。計算対象には代表的な化学蓄熱材であるアルカリ土類水酸化物と炭酸塩(X(OH)₂, XCO₃ (X=Mg, Ca, Sr, Ba))を選択した。これらは実験値が豊富に存在し第一原理計算との比較に最適である。また、蓄熱温度操作の方法について理論計算の結果から提案する。

【計算方法】

計算プログラムは QUANTUM ESPRESSO 5.0.2 (以後 QE) , phonopy 1.9.2.1 (以後 phonopy)を使用した。蓄熱量 (kJ/mol)は反応 A(s) + B(g) ⇌ AB(s)における反応物と生成物のエンタルピー差ΔHで計算し、蓄熱密度(kJ/kg)は生成物(AB)の分子量で換算した。蓄熱量の計算式は式1で表される。

$$\begin{aligned} \Delta H = & E_{el}(AB) - E_{el}(A) - E_{el}(B) \\ & + E_{vib}(AB) - E_{vib}(A) - E_{vib}(B) \\ & - (E_{trans}(B) + E_{rot}(B) + RT) \end{aligned} \quad \text{式 1}$$

ここで E_{el} はポテンシャルエネルギーであり QE で計算した。E_{vib} は振動エネルギーであり、バルク A(s), AB(s)についてはフォノン分散計算から、分子 B(g)については振動数解析から求めた。フォノン分散計算は QE と phonopy で行い、振動数解析は QE で行った。E_{trans}(B), E_{rot}(B)は気体分子の並進、回転エネルギーであり、分配関数から解析的に求められる。蓄熱温度は二種類の近似方法で評価した。第一近似では蓄熱温度を標準状態 (300K, 1atm) のエンタルピーΔH, エントロピーΔS を用いて式2で評価する。

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad \text{式 2}$$

第二近似では、反応自由エネルギー $\Delta G(T,P)$ をバルク自由エネルギー、表面自由エネルギー、水蒸気自由エネルギーの和で表し、 $\Delta G(T,P) = 0$ となる温度で蓄熱温度を評価する。反応自由エネルギー $\Delta G(T,P)$ は式 3 で表される。

$$\Delta G(T,P) = \Delta G_{bulk}(T) + \Delta G_{surf}(T) + \Delta G_{H_2O}(T,P) \quad \text{式 3}$$

MgO , $Mg(OH)_2$ の表面自由エネルギーはスラブモデルから計算した。水蒸気自由エネルギーは $RT \ln(P_{H_2O}/P_0)$ で評価出来る。これは水蒸気圧力の 1 気圧からのずれにより生ずる自由エネルギー変化を表す。表面自由エネルギーは材料の粒径に依存して変化し、水蒸気自由エネルギーは水蒸気圧で変化する。蓄熱温度に第二近似を適用し粒径と水蒸気圧による蓄熱温度の影響を調べることで、蓄熱温度操作の可能性を検討した。

【結果と考察】

図 1、2 に $X(OH)_2, XCO_3$ ($X = Mg, Ca, Sr, Ba$) の蓄熱量、蓄熱温度の計算値と文献値の比較を示す。計算値は文献値の大小関係を良く再現した。このように第一原理計算から蓄熱量、蓄熱温度が定量的に評価可能である。第一原理計算では構成元素と結晶構造を与えれば未知の材料への適用評価も可能である。第一原理計算による既存材料の定量評価は新規蓄熱材の理論設計の可能性を示している。図 3、4 に粒径と蓄熱温度の関係、水蒸気圧と蓄熱温度の関係を示す。図 3 から粒径が増大すると蓄熱温度が低下、図 4 から水蒸気圧が減少すると蓄熱温度が低下することが分かった。第一原理計算の結果から蓄熱材粒径と水蒸気圧により蓄熱温度が操作可能であることが示された。

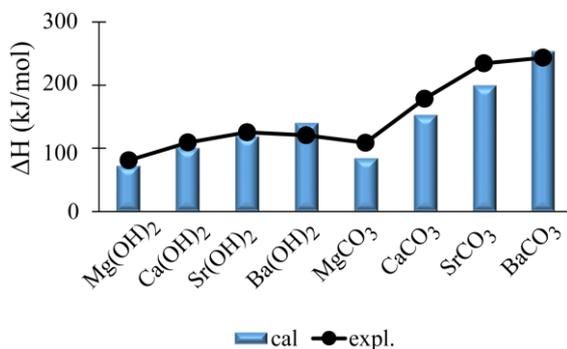


図 1 蓄熱量 (kJ/mol)

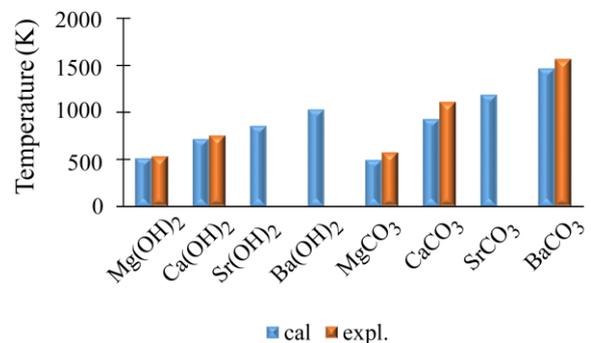


図 2 蓄熱温度 (K)

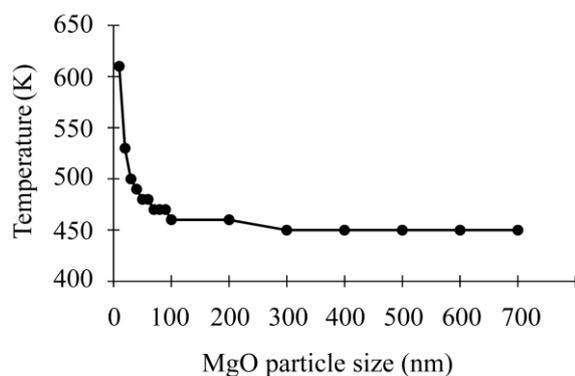


図 3 粒径と蓄熱温度の関係

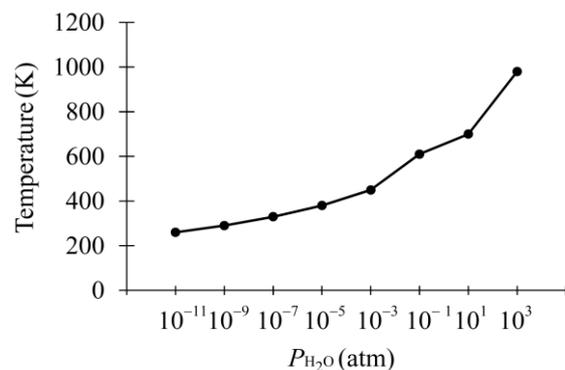


図 4 水蒸気圧と蓄熱温度の関係