

# 化学蓄熱を用いた未利用熱エネルギーの有効利用

Utilization of un-used thermal energy by thermo-chemical energy storage

劉 醇一\*

## 1. 緒言

近年、二酸化炭素排出量の削減が求められている中で、様々なエネルギーシステムに関する研究が進められている。さらに、2011年3月に発生した東京電力福島第一原子力発電所の事故以後、原子力発電所の再稼働は依然として難しい状況にあり、日本国内のエネルギー供給においては化石資源が占める割合が高いままである。これらの問題を解決する上で、現行の化石燃料や原子力に代わるエネルギー源として、太陽エネルギー等の自然エネルギーを用いた新しいエネルギーシステムへの期待が高まっている。

太陽エネルギーを有効利用するためには、光エネルギーとしての利用と熱エネルギーとしての利用が考えられるが、熱エネルギーの方は光エネルギーと比べて有効利用が遅れているのが現状である。

太陽熱等の未利用熱エネルギーを有効利用する手段として、様々な蓄熱技術やヒートポンプ技術の開発が進められている。これまでに研究が進められている蓄熱技術は、材料の顕熱を用いる「顕熱蓄熱」、材料の相転移に伴う潜熱を用いる「潜熱蓄熱」、材料の化学反応に伴う反応熱を用いる「化学蓄熱」の3種類に分類することができ、特に潜熱蓄熱については工場排熱を輸送する手段として実用化されている。

一方、数ある蓄熱技術の中で最も蓄熱密度が高い化学蓄熱は、反応系の選択により幅広い温度域に対応可能という特徴があることから、今後の省エネルギー社会において有望な技術であり、それを実用化する上では様々な蓄熱操作条件/熱出力条件に対応した化学蓄熱用反応器の開発と、蓄熱材の開発が重要である。しかしながら、これまでの研究の多くは、既存の化学物質を化学蓄熱材として用いたものであ

り、また蓄熱操作や熱出力操作のための反応速度が十分とはいえず、必ずしも需要と一致していない点実用化への課題となっている。

ここでは、筆者らが進めているオーダーメイド型化学蓄熱材、すなわち蓄熱操作条件/熱出力操作条件のニーズに対応可能な新しい化学蓄熱材と、今後の研究開発課題等を紹介する。

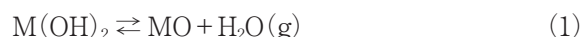
## 2. 化学蓄熱の作動原理

化学蓄熱に用いられる化学反応には、蓄熱操作時、熱出力操作時に副反応が無く、反応条件（温度、作動気体分圧）を変化によって反応が可逆的に進行することが求められる。また、反応物質の混合や分離が容易にできることが望まれる。このような条件を満たす反応として、気固反応（気体と固体との反応）があり、

- ・金属酸化物/水蒸気系<sup>(1-5)</sup>
- ・金属酸化物/二酸化炭素系<sup>(6, 7)</sup>
- ・金属酸化物/酸素系<sup>(8)</sup>
- ・金属塩/水蒸気系<sup>(9-11)</sup>

等の反応系について研究が進められている。

反応系の例として、2価の金属酸化物(MO)と水蒸気との反応について考える。反応式は以下の通りである。



この反応における平衡条件は、以下に示すように各反応のエンタルピー変化 $\Delta H$ とエントロピー変化 $\Delta S$ から求められる。

$$\ln P_{\text{gas}} = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (2)$$

ここで、各反応の $\Delta H$ と $\Delta S$ は固有の値を持ち、反応の平衡は系内の圧力( $P_{\text{gas}}$ :水蒸気圧や二酸化炭素圧)と温度( $T$ )から決定される。金属酸化物

\*千葉大学

／水蒸気系では、平衡条件よりも高温・低圧側では酸化物、低温・高圧側では水酸化物が安定となる。

化学蓄熱の例として、金属酸化物と水蒸気や二酸化炭素等の気体との反応によって蓄熱操作／熱出力操作を行う場合、それぞれの操作を行う反応条件(温度、反応ガス分圧、反応時間等)によって適用可能な反応系が決定される。例えば、産業排熱の固定発生源となる化学プラント等で300℃程度の未利用熱が存在し、この温度域で蓄熱操作が可能な反応や蓄熱材を探索する場合、300℃以下で蓄熱操作、すなわち金属水酸化物の脱水反応や金属炭酸塩の脱炭酸反応が可能であることが条件の一つとなることから、水酸化マグネシウムを用いる化学蓄熱材が候補となる。別の例として、太陽熱を集熱して蓄熱操作を行う場合は500℃以上の熱エネルギーを得ることも可能であり、水酸化カルシウムや炭酸カルシウム等、水酸化マグネシウムよりも高温で分解反応(脱水反応、脱炭酸反応)が進行する物質が化学蓄熱材の候補となる。

さて、水酸化マグネシウムを用いて化学蓄熱を行う場合の反応式は、以下のように表される。



ここで、右向きの反応(脱水反応)は吸熱反応であり蓄熱操作に相当し、左向きの反応(水和反応)は発熱反応であり熱出力操作に相当する。この反応をベースとした化学蓄熱は、蓄熱材(水酸化マグネシウム)の原料に海水由来成分を利用可能であることから安価であるという特徴があり、さらに潜熱蓄熱に比べて蓄熱密度／熱出力密度が高いという特徴があることから、これまでに研究が進められてきた。この反応系は、水蒸気圧1気圧の時の平衡温度が270℃程度であることから、この付近の温度で蓄熱操作／熱出力操作が可能であると考えられるが、実用的な操作時間で蓄熱操作を完了させるには350℃～400℃程度の熱源を必要とする。

このように、既存の化学物質を化学蓄熱材として用いる場合、化学平衡論から期待される蓄熱操作／熱出力操作条件と、実際の蓄熱操作／熱出力操作条件には大きなギャップがあり、未利用熱エネルギーを有効利用するための様々なニーズに対応させることは困難であるため、何らかの方策が必要となる。

筆者らは、オーダーメイド型化学蓄熱材の創出、すなわち様々なニーズに対応可能な化学蓄熱材を提案することを目的として、様々な化学修飾を施した化学蓄熱材の研究開発を進めている。本稿では、水酸化マグネシウム系化学蓄熱材、水酸化カルシウム

系化学蓄熱材に関する研究成果を紹介する。

### 3. 水酸化マグネシウム系化学蓄熱材

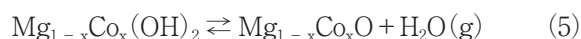
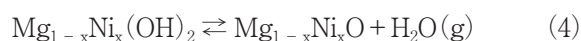
化学蓄熱、潜熱蓄熱の検討例が比較的少ない200℃～300℃の温度域で蓄熱操作を実現するために、筆者らは化学修飾型水酸化マグネシウム系化学蓄熱材の研究を進めている。化学修飾の手法は、(1)遷移金属との複合水酸化物の合成、(2)リチウム化合物を担持した水酸化マグネシウムの合成である。以下、順に紹介する。

#### (1) マグネシウム—遷移金属系複合水酸化物

水酸化ニッケルや水酸化コバルトは、200℃以下で脱水反応が進行し、酸化ニッケルや酸化コバルトとなる。しかしながら、これらの酸化物は水熱処理を施しても水和反応が進行しないため、化学蓄熱材として用いることはできない。

一方、これらの化合物は、マグネシウムの水酸化物、酸化物と同じ結晶構造を取ることから、任意の割合で固溶体を生成する。筆者らは、遷移金属水酸化物の脱水反応特性(200℃以下で脱水反応が進行)と、酸化マグネシウムの水和反応特性を併せ持った材料の合成を目的として、Mg-Ni系複合水酸化物やMg-Co系複合水酸化物を合成性、その反応性について検討を行った。<sup>(12, 13)</sup>

これらの試料を用いた場合の反応式は以下のように表される。



これらの複合水酸化物は、250℃程度で脱水反応が進行し蓄熱操作が可能であるが、水和反応転化率が十分でないため、反応転化率の向上を目的とした材料の改良が必要である。また、環境負荷の観点から遷移金属を使用することは必ずしも望ましいものではないため、この手法で化学蓄熱材を開発する場合は、環境負荷について留意すべきである。

#### (2) リチウム化合物を担持した水酸化マグネシウム

塩化リチウムや水酸化リチウム等のリチウム化合物は吸湿性を持つことが知られている。これらのリチウム化合物が金属水酸化物から水分子を引き抜くことが可能であれば、金属水酸化物脱水反応を促進し、脱水反応温度の低下が期待できることから、塩化リチウムや水酸化リチウムを添加した水酸化マグネシウムを合成し、その反応性について検討を行った。<sup>(14-18)</sup>

図1に、水酸化マグネシウムにリチウム化合物を担持した試料の脱水曲線を示す。

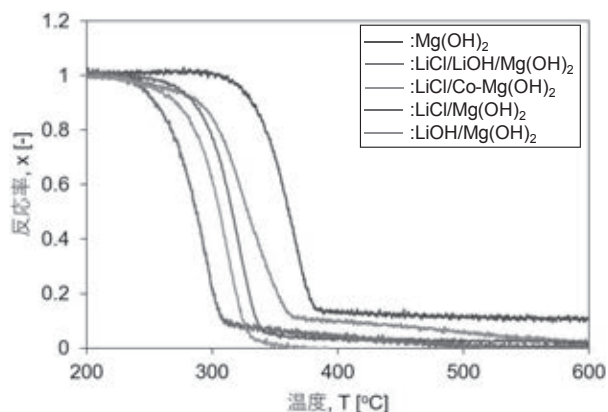


図1 リチウム化合物を添加した水酸化マグネシウムの脱水挙動

実験は熱天秤を用い、アルゴン気流下室温から600℃まで毎分10℃で昇温し、試料の重量変化から水酸化マグネシウムの脱水反応性評価を行った。化学修飾を施していない水酸化マグネシウムは、370℃付近で脱水反応速度が最大になるのに対し、リチウム化合物を添加した試料ではその温度が30℃～60℃程度低下した。また、塩化リチウムや水酸化リチウムを単独で添加した試料よりも、これらの化合物を同時に添加した試料の方がより低い温度で進行した。

図2に、水酸化マグネシウムにリチウム化合物した試料の脱水/水和反応挙動を示す。

実験は熱天秤を用い、脱水反応（蓄熱操作）はアルゴン気流下270℃で30分間、水和反応（熱出力操作）は加湿アルゴン雰囲気（水蒸気分圧57.8kPa, 85℃飽和水蒸気圧相当）下110℃で80分間行った。

化学修飾を施していない水酸化マグネシウムは270℃では脱水反応がほとんど進行せず、化学蓄熱材として用いることが極めて困難である。一方、リチウム化合物を添加した試料では脱水反応転化率が

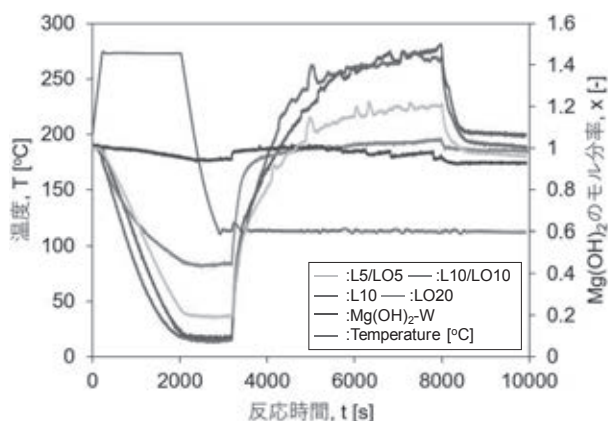


図2 リチウム化合物を添加した水酸化マグネシウムの脱水/水和反応挙動

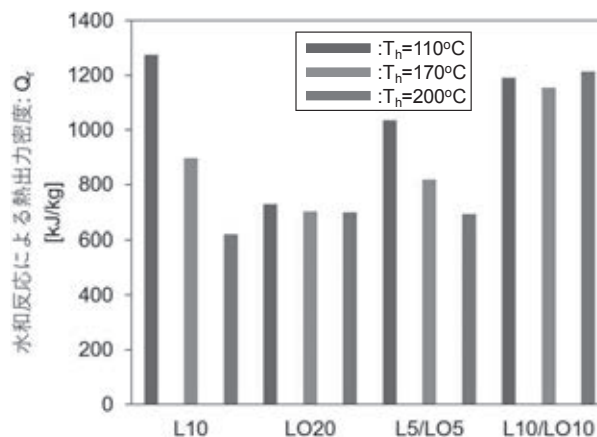


図3 リチウム化合物を添加した水酸化マグネシウムの熱出力密度

50%～90%となり蓄熱操作が可能であること、続く水和反応が可逆的に進行し熱出力操作が可能であることを明らかにした。

図3に、各試料の熱出力密度を示す。

実験条件は図2と同様であり、水和反応を110℃、170℃、200℃で行った際の反応転化率から熱出力密度を算出した。いずれの試料も110℃～200℃で600kJ/kg以上の熱出力密度を示した。特に塩化リチウムと水酸化リチウムを同時に添加した試料については、110℃～200℃で1000kJ/mol以上の値を示し、熱力学的に不利となる高温条件（200℃）における熱出力が可能であることを示した。

これらの結果は、試料に添加するリチウム化合物の組成を変化させることによって水酸化マグネシウムの脱水反応性・水和反応性の制御が可能となり、化学蓄熱を行う際の操作条件に対応した蓄熱材を設計可能であることを示している。

#### 4. 水酸化カルシウム系化学蓄熱材

水酸化カルシウムは、蓄熱操作に400℃以上の熱エネルギーを必要とする一方で、水和反応活性が高いために熱出力操作が容易であり、ケミカルヒートポンプや冷熱発生への応用が検討されている。<sup>(1, 2)</sup>

筆者らは、水酸化カルシウムの脱水反応温度の低下を目的として、リチウム化合物を添加した試料について検討を行った。<sup>(19)</sup>

図4に、水酸化カルシウムにリチウム化合物を担持した試料の脱水/水和反応挙動を示す。

実験は熱天秤を用い、脱水反応（蓄熱操作）はアルゴン気流下350℃で30分間、水和反応（熱出力操作）は加湿アルゴン雰囲気（水蒸気分圧7.4kPa, 40℃飽和水蒸気圧相当）下110℃で80分間行った。



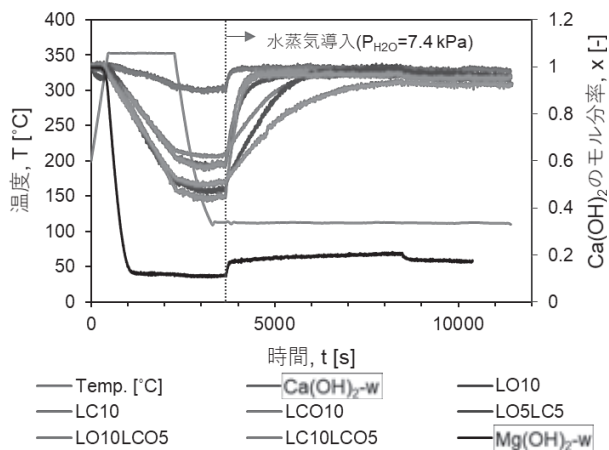


図4 リチウム化合物を添加した水酸化カルシウムの脱水／水和反応挙動

化学修飾を施していない水酸化カルシウムは350℃では脱水反応がほとんど進行せず、化学蓄熱材として用いることが極めて困難である。一方、リチウム化合物を添加した試料では脱水反応転化率が40%～60%となり蓄熱操作が可能であること、続く水和反応が可逆的に進行し熱出力操作が可能であることを明らかにした。同じ条件で水酸化マグネシウムについても検討を行った。水酸化マグネシウムの脱水反応転化率は90%程度であったが、続く水和反応において反応転化率が極めて低く、この反応条件では熱出力操作が困難であることを示した。

## 5. 化学蓄熱材の実用化に向けた取り組み

化学蓄熱の実用化に向けた研究開発は、化学蓄熱を用いた熱供給システム等の研究開発と、化学蓄熱材そのものの研究開発に大別される。前者においては、キログラムスケールの充填層型反応器を用いた研究が多いが、粉体試料を用いることが極めて難しく、天然の石灰石等から得られる粒状酸化カルシウム等が化学蓄熱材として用いられている。後者においては、本稿で紹介した通り粉体試料の反応試験をミリグラムスケールで行う手法が多く、これらの研究を結びつけるには、粉体に対応した反応器の設計や、粉体試料を成型体として用いる等の工夫が必要である。

筆者らが研究開発を進めている化学蓄熱材の一部は、タテホ化学工業（株）から「CHARGE MAG」として商品化されている。<sup>(20)</sup>

これまでは実験室レベルで数十ミリグラムスケールの検討が中心であったが、商品化された材料は成型体として供給可能であることから、化学蓄熱システムの研究開発においてこれまでに用いられてきた

キログラムスケールの充填層型反応器が使用可能である。

化学蓄熱を用いた熱供給システムの実証試験も行われている。トヨタ自動車（株）とタテホ化学工業（株）は、NEDO 戦略的省エネルギー技術革新プログラムにて、工場排熱を熱源とした化学蓄熱による熱供給システムの実証試験を行い、現在もシステム開発が続けられている。

## 6. 将来に向けて

太陽熱や産業排熱等の未利用熱エネルギーを新たなエネルギー源として利活用する上で、蓄熱技術や熱輸送技術の実用化、高効率化は極めて重要な課題である。

本稿で紹介した化学蓄熱材は、一部を除いて実験室レベルの検討にとどまっており、今後は社会実装に向けた実証試験を多く積み重ねる必要がある。また、遷移金属の使用による環境負荷、リチウム化合物の使用による資源制約等の問題が残っている。筆者らはごく最近、これらの環境問題や資源的な制約を受けない水酸化マグネシウム系化学蓄熱材についても検討を始めた。<sup>(21)</sup> 今後も引き続き、未利用熱エネルギーの有効利用を目的とした材料開発を進めていきたい。

さて、筆者が化学蓄熱材に関する研究を始めた頃と比べると、化学蓄熱技術に携わる研究者、エンジニアの数は確実に増加しているが、本格的に社会実装されるまでには、これまでの何倍もの試験データを積み上げて社会から認知される必要がある。

新しいエネルギーシステムを構築するには、この分野ですでに研究開発に携わる人だけでなく、様々な専門分野の研究者やエンジニア、省庁、地方自治体等、広い分野から知恵を出し合い、残されている課題を一つずつクリアする必要がある。

エネルギーの安定供給は、安定した社会構築する上で必要不可欠である。エネルギー分野に携わる研究者の一人として、自分の研究テーマの社会実装だけでなく、エネルギー関連分野に関する学生の教育への貢献を続けていきたい。

## 7. 謝辞

今回紹介した化学蓄熱材の開発に関する研究は、NEDO 戦略的省エネルギー技術革新プログラム、千葉大学ベンチャービジネスラボラトリープロジェクト等の支援を受け、研究室の大学院生である黒沢諒氏、丸山愛矢氏、齋藤鴻輝氏らと共同で進めてき

たものである。また水酸化マグネシウム系化学蓄熱材の商品化は、タテホ化学工業（株）の小西武氏、大塚泰弘氏らの多大な貢献によるものである。ここに謝意を表す。

## 8. 参考文献

- 1) H. Zhang *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **52**, 11360-11369 (2017)
- 2) H. Ogura *et al.*, *Adv. Mater. Res.*, **622-623**, 1586-1590 (2013)
- 3) M. Zamengo *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **49**, 261-267 (2016)
- 4) J. Kariya *et al.*, *Appl. Therm. Eng.*, **94**, 186-192 (2016)
- 5) K. Kuwata *et al.*, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, **5**, 23-32 (2017)
- 6) T. Esaki *et al.*, *Chem. Eng.*, **5**, 56-63 (2017)
- 7) H. Takasu *et al.*, *Appl. Energy*, **193**, 74-83 (2017)
- 8) N. Gokon *et al.*, *Energy*, **171**, 971-980 (2019)
- 9) T. Esaki *et al.*, *Appl. Therm. Eng.*, *in press*, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.114988>
- 10) S. Li *et al.*, *Appl. Therm. Eng.*, **128**, 706-711 (2018)
- 11) T. Esaki *et al.*, *Energy Conversion and Management*, **150**, 365-374 (2017)
- 12) J. Ryu *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **40**, 1281-1286 (2007)
- 13) J. Ryu *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **47**, 579-586 (2013)
- 14) J. Ryu *et al.*, *Chem. Lett.*, **37**, 1140-1141 (2008)
- 15) H. Ishitobi *et al.*, *Appl. Therm. Eng.*, **50**, 1639-1644 (2013)
- 16) H. Ishitobi *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 5321-5325 (2013)
- 17) R. Kurosawa *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **52**, 152-158 (2019)
- 18) R. Kurosawa *et al.*, *ACS Omega*, **4**, 17752-17761 (2019)
- 19) A. Maruyama *et al.*, *ACS Omega*, submitted.
- 20) タテホ化学工業（株）Webサイト, <https://tateho.co.jp/products/chargemag.html>, 2020年2月3日アクセス.
- 21) 齋藤ら, 鉄と鋼, *in press*.

## 著者略歴



劉 醇一 (リュウ ジュンイチ)

1997年3月東京理科大学理学部第一部応用化学科卒業, 2002年3月東京工業大学大学院総合理工学研究科化学環境学専攻博士課程単位取得満期退学, 同年博士(工学).

科学技術振興機構 CREST 技術員, 同研究員, 東京工業大学原子炉工学研究所エネルギー工学部門助手, 同助教を経て, 2015年千葉大学大学院工学研究科准教授, 2017年千葉大学大学院工学研究科准教授(現職)