

A TG-DTA study of hydration/dehydration reaction cycle of Na₂S chemical heat storage materials

Tera MIURA^{*1}Kotaro TANAKA^{*2‡}Masakazu TAGAWA^{*1}Jin ZHENG^{*1}

TG-DTA による Na₂S 化学蓄熱材料の水和・脱水反応サイクルの特性評価

三浦 耀¹田中 耕太郎^{2‡}田川 正和¹Jin ZHENG¹

Abstract

This paper describes the results of using Na₂S·xH₂O hydrate to study the repetitive properties of chemical heat storage cycles. The hydration/dehydration cycle experiments were carried out using TG-DTA with varying dehydration temperature, hydration temperature and water vapor pressure. This hydrate melts in two cases and the repeated reaction could not be obtained. One is when the heating temperature exceeds the melting point during the dehydration process, and the other is the case when the hydration temperature is lower than the melting point which is decreased due to the increase of the hydration number *x*. According to the experimental results in the dehydration temperature range of 60~100°C, repeated characteristics could not be obtained at the temperature higher than 90°C, and the dehydration reaction did not proceed at 60°C or lower under water vapor pressure of 1.2 kPa. It was clarified that the dehydration reaction temperature is limited to 70~80°C. From the experiments in which the hydration temperature was changed in the range of 25 to 40°C, the results showed that the cycle characteristics were not significantly affected. Although the amount of sample is small, and the number of cycle reactions is 10 to 20, the conditions of dehydration reaction temperature, hydration reaction temperature, and saturated vapor pressure to obtain chemical heat storage cycles were clarified.

Keywords: Thermochemical Heat Storage, Sodium Sulfide Hydrate, Hydration/Dehydration Cycle Characteristics

キーワード：化学蓄熱，硫化ナトリウム水和物，水和・脱水サイクル特性

1. はじめに

本研究ではNa₂S水和・脱水反応を利用する化学蓄熱に注目する。この反応系は100°C以下の温度域の脱水蓄熱反応が可能のため、非追尾式太陽熱集熱器との組み合わせに適している。またNa₂S·5H₂Oと無水Na₂S間の反応熱は、270 kJ/mol (2.9GJ/m³)¹⁾と大きく、材料価格も低いという特徴がある。蓄熱用途として、太陽熱給湯・暖房蓄熱²⁾、燃料電池(PEFC)排熱蓄熱、車載蓄熱³⁾、季節間蓄熱⁴⁾に加え、余剰太陽光発電のヒートポンプ昇温蓄熱が有力候補である。

太陽熱集熱器と化学蓄熱を組み合わせ太陽熱給湯システム例をFig.1に示す。通常の太陽熱集熱器と顕熱蓄熱槽に加え、蓄熱槽高温側より化学蓄熱反応容器に熱が供給され蓄熱モードとなる。一方、放熱モードでは、化学蓄熱器からの熱放出と共に、低温側の蒸発/凝縮器とつながる低温側蓄熱槽の冷熱を利用することも可能である。

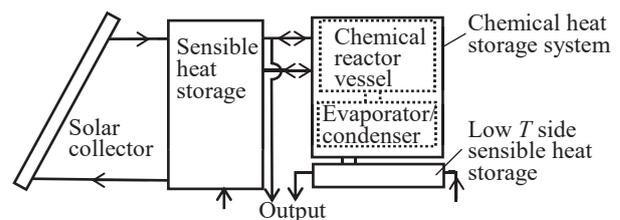


Fig. 1 Concept of chemical heat storage system with solar thermal supply system

このような化学蓄熱器は戸建・集合住宅等への設置が期待できる。例えば、現状の集合住宅に備える太陽熱集熱システムの年間熱利用割合は、全体施設熱利用の2~3割程度に限定されている。この原因は、夏季の太陽熱が余剰となる制約にある。設置面積、設置体積あたり高密度で蓄熱時間内熱損失の小さい化学蓄熱器が可能となれば、太陽熱集熱器の設置面積の増加につながり、ボイラー等の補助熱源の利用率を低下させる効果が期待できる。水顕熱蓄熱(50~80°C) 0.12 GJ/m³と比較して、Na₂S·5H₂O/Na₂Sは蓄熱材料

*1 Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology

*2 Professor, Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5, Toyosu, Tokyo 135-8548, Japan

‡e-mail: k-tanaka@shibaura-it.ac.jp

Received: March 30, 2021, Accepted: June 1, 2021

*1 芝浦工業大学工学部

*2 芝浦工業大学工学部 教授(〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)

‡e-mail: k-tanaka@shibaura-it.ac.jp

(原稿受付：2021年3月30日，受理日：2021年6月1日)

だけの蓄熱密度であるが 2.9 GJ/m^3 は約24倍に相当する。

一方、 Na_2S 水和・脱水反応を利用する化学蓄熱の課題として、繰り返し反応特性の得にくい点が従来研究より指摘されている。著者所属の研究室において、炭化ケイ素(SiC)、グラファイト多孔質材料との複合化材料が開発された^{5,6)}。その結果、蓄放熱時の伝熱特性改善と蓄熱材が液相となる際の保持効果が得られた。しかし後者の液相の保持効果は、寸法数cm程度までの蓄熱材に対して良好であるが、より大きな実用サイズ蓄熱材に対しては難しく、また保持材料の割合増加による蓄熱密度の大幅低下を招くことが課題として残されていた。

そこで本研究では、多孔質材料との複合化は伝熱特性改善を主目的とし、複合化としていない粒状蓄熱材料が液相となって形状変化しない条件を明らかにすることを研究目的とした。液相となる条件は2つである。1つは脱水反応時の加熱温度が高すぎることによる融解であり、もう1つは放熱時の水和温度が低すぎることに起因する水和数増加による融点低下である。例えば、 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の融点は $48\sim 50^\circ\text{C}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の融点は $83\sim 96^\circ\text{C}$ 程度と報告されている^{1,7)}。しかし、試料粒子の表面と内部の水和数が異なるなど、試料の粒径が徐々に成長し形状変化する現象は複雑で、その条件は明確とはなっていない。本研究では、試料形状変化の影響を、本来の目的である水和、脱水過程の繰り返し特性を測定することで明らかにすることに注目した。

ここで蓄熱材料が液相となっても平衡に向かう反応は進行するため繰り返し反応は得られる。しかし、粒状材料の固気反応と比較して反応面積は極端に減少し、また液相となった蓄熱材料が隙間流路を塞ぐことで反応のための水蒸気移動を妨げるため、試料全体として平衡に至る反応時間差として測定されると予想できる。

本研究では熱分析装置TG-DTAを用いて、水和反応温度と脱水反応温度を変化させて繰り返し反応サイクルに対する影響を測定した。これまで $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{S}$ 反応系のTG-DTA測定結果は、Boreら¹⁾、Naumannら⁷⁾の報告がある。しかし1回の昇温・温度降下測定に限られている。実際の蓄放熱条件に近い繰り返しサイクル下の脱水反応温度、水和反応温度の条件を変化させた際の反応特性を明らかにする実験を実施し、サイクル繰り返し特性に関する反応条件を得ることができたので以下報告する。

2. 蓄放熱の原理

蓄熱・放熱の原理をFig. 2に示す。Fig. 2 (a)は蓄熱(脱水反応)モードである。最初に蓄熱材容器(右側)の $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が脱水反応温度 T_d まで入熱 Q_{in} により加熱され、脱水反応が進行する。発生した水蒸気はバルブを通り、水温度 T_{wd} の容器(左側)において凝縮して潜熱を外部に放出する。その際のシステム内水蒸気圧力は温度 T_{wd} の飽和水蒸気圧 p_{wd} である。ここでバルブを閉じることで蓄熱が行われる。

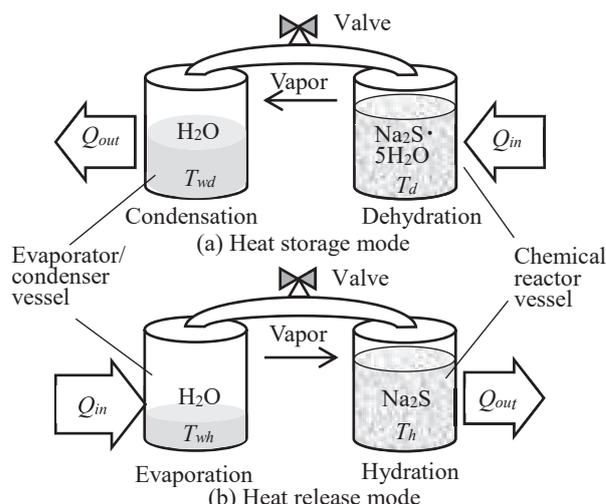


Fig. 2 Principle of sodium sulfide hydrate chemical heat storage system

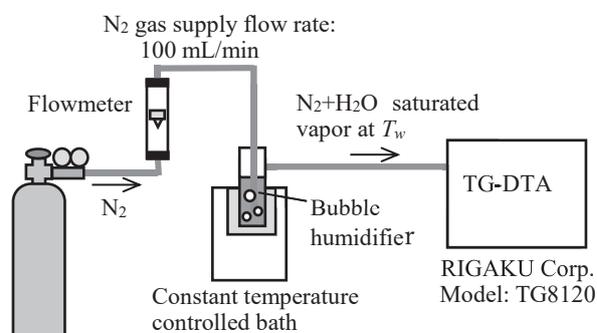


Fig. 3 A schematic of the experimental setup for hydration/dehydration cyclic reaction tests

Fig. 2 (b)は放熱(水和反応)モードである。バルブを開けると容器(左側)の温度 T_{wh} の水が蒸発し、蓄熱材容器に移動する。蓄熱材 Na_2S は水和反応により発熱し、水和反応温度 T_h の熱 Q_{out} を外部に放熱する。この反応により蓄熱材料は5水和物($\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)に戻る。

このようなバッチ式蓄熱・放熱過程により化学蓄熱が行われる。実際の蓄放熱器の反応過程は、完全に無水と5水和物間ではなく、その中間の水和数変化過程において行われるが、ここでは繰り返し反応の特性評価を目的としているため、ほぼ反応が進行しなくなる条件まで反応時間を長くしたサイクル繰り返し特性を評価条件とした。

3. 実験装置および実験方法

本研究では、熱重量示差熱同時測定装置(TG-DTA(株)リガク:型式 TG8120)を使用した。実験装置を Fig. 3 に示す。反応雰囲気は N_2 ガスで流量は 100 ml/min とした。 N_2 ガスは TG-DTA 装置供給前に温度制御した水容器内でバブリングされ、所定の水蒸気分圧に加湿される。この時の水温度 T_w は Fig. 2 の右容器水温度 T_{wd} 、 T_{wh} に相当する。加湿は水和反応時だけでなく脱水反応時にも行った。

今回の実験の蓄熱材料試薬には、主に無水 Na_2S ((株)ナガオ)を使用し、水和数5以上を出発材料とする実験には

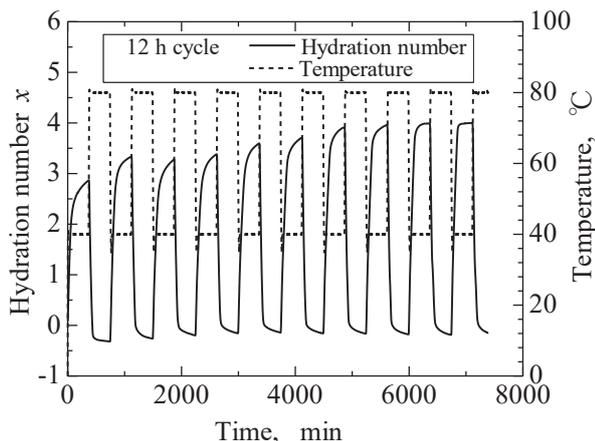


Fig. 4 Measured hydration number with temperature of $T_d=80^\circ\text{C}-T_h=40^\circ\text{C}$, $T_w=10^\circ\text{C}$, 12 h cycle

Na₂S·9H₂O (関東化学(株))を使用した。前者は大量製造・販売が可能な材料で、実際の蓄熱システム用途への使用が期待できるため選択した。一方、(株)ナガオに水和数5以上の材料がないため、水和数の大きい開始条件の実験には後者の9水和物の試薬を用いた。今回使用した無水Na₂SとNa₂S·9H₂O試薬の全Na₂S純度は、それぞれ99.6%、98~102%である。

両試薬ともに酸化を防ぐためN₂雰囲気グローブボックス内で乳鉢により粉末とし、粒径をふるいにより揃えた。粒径は約0.2~1.0 mm程度である。TG-DTA測定用の試料容器は、腐食を避けるためアルミナ製を用い、Na₂S水和物の充填量は5~7 mgである。ここで試料粒径は反応進行速度に大きく影響し、本測定でも微粒内の水和数分布と粒子固相拡散に影響する要因である。今回の測定では粒径条件は一通りで、試料形状変化の影響は限定的に測定されているといえる。初期粒径を変化させる測定は今後の反応速度評価とともに本研究の次実施の重要課題である。

繰り返しサイクルにおける水和・脱水反応の各保持時間を3 hと6 hに設定し、1サイクルは6 h、12 hである。水和、脱水過程の切替時の温度変化は5 K/minとし、例えば80°C-40°Cサイクルの切替に要する時間は8 minであり、保持時間と比較して切替時間は相対的に短い時間である。

水和数 x の経時変化は、測定開始時の質量 m_f 、水和数 x_f 、測定時の質量 m_t として次式により求めた。

$$x = \frac{1}{m_f} \left\{ (m_t - m_f) \frac{M_{\text{Na}_2\text{S}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + m_t x_f \right\} \quad (1)$$

ここで $M_{\text{Na}_2\text{S}}$ 、 $M_{\text{H}_2\text{O}}$ はそれぞれ無水硫化ナトリウムと水のモル質量(分子量)で、測定開始時の水和数 x_f は使用試料の表示水和数である。

サイクル数は10~20回、1条件の測定時間は60~120 hである。今回の繰り返し回数は20回程度以下と実際の蓄熱器への応用を考えると少ない回数である。ここで後述の今回の実験結果より、初回から6、7回までの繰り返しサイクルにおける水和数の繰り返し変化は一定とはならないが、8~10サイクル程度でほぼ同様の繰り返し特性に落ち着く

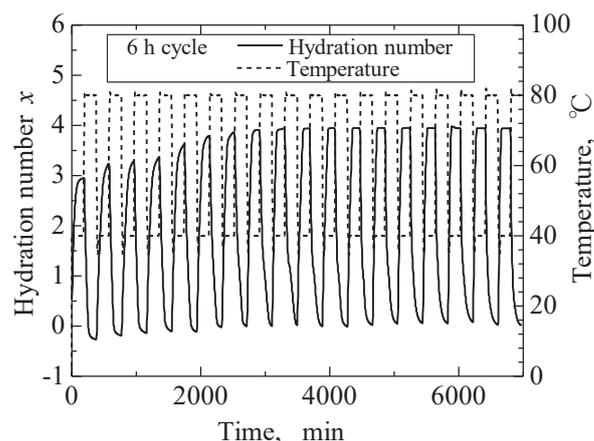


Fig. 5 Measured hydration number with temperature of $T_d=80^\circ\text{C}-T_h=40^\circ\text{C}$, $T_w=10^\circ\text{C}$, 6 h cycle

傾向が測定された。そのため、本測定による10~20回程度の繰り返しサイクル数により、初期の繰り返し特性が評価できると考えられる。より長期の多数回サイクルの実験実施が、長期の反応安定性、腐食評価等の点で、今後の検討条件として必要である。

温度に関する実験条件は、脱水反応温度 T_d を60, 70, 80, 90, 100°Cの5条件、水和反応温度 T_h を25, 30, 40, 50°Cの4条件である。また、N₂を加湿する飽和水蒸気温度 T_w はすべての実験で10°Cとし、その飽和水蒸気圧は1.2 kPaである。

4. 実験結果および考察

4.1 サイクル時間と水和数変化

無水Na₂Sを出発材料として、水和反応温度 $T_h=40^\circ\text{C}$ 、脱水反応温度 $T_d=80^\circ\text{C}$ とするサイクル実験を実施した。加湿の飽和蒸気温度は $T_w=10^\circ\text{C}$ である。水和・脱水サイクルを12 hとした結果をFig. 4に、6 hとした結果をFig. 5に示す。図中の実線は水和数 x (左縦軸)、破線は試料温度(右縦軸)を示している。水和数 x は、測定開始時の試料質量を無水Na₂Sを $x_f=0$ と仮定して水和数を算出した。

測定された水和数 x の変化に注目すると、サイクル時間12 hと6 hのいずれの場合も開始より6~7サイクルまで水和反応の到達する水和数 x が徐々に大きくなる傾向が測定された。その後の8サイクル以降で変化幅はほぼ一定となり、 $x = -0.3$ から4の間の繰り返し反応特性が測定された。ここで脱水過程において、測定された水和数の一部が0以下の負となった。この理由として、実験開始時の水和数が0ではない原因が考えられる。粉末状とした無水試料の反応は早く、TG-DTAに試料を準備する間の空気との接触により初期試料が水和した可能性が指摘できる。Na₂S水和反応において、水和数は $x=0.5, 2, 5, 9$ と変化することが報告されている¹⁾。この報告値と測定結果を比較すると、水和数でほぼ0.5~1程度、今回の測定値が低い値を示している可能性がある。 $x=4$ 程度で平衡に達している状態は、実際は $x=5$ のNa₂S·5H₂Oと考えられる。この水和数がずれて測

定されている可能性は、今回の水和数変化 Δx の測定値が 4 ~4.5であることに一致しているといえる。

Fig. 4とFig. 5の比較より、 $T_d=80^\circ\text{C}$ - $T_h=40^\circ\text{C}$ 、 $T_w=10^\circ\text{C}$ の条件において、水和・脱水反応の時間を3hから6hに変化させても水和数変化 Δx は4程度で同じと測定され、それ以上水和反応は進行しない結果となった。これは水和数 $x=4$ が反応速度の影響ではなく、平衡条件より定まるためと理解できる。実際には、上述より測定値の $x=4$ は $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水和物と考えられる。

これらの測定値より、水和反応温度 $T_h=40^\circ\text{C}$ 、脱水反応温度 $T_d=80^\circ\text{C}$ 、 N_2 加湿の飽和水蒸気温度 $T_w=10^\circ\text{C}$ において、6~7回程度の繰り返し回数後に水和数変化 $\Delta x=4\sim 4.5$ の良好な水和、脱水反応の繰り返し特性が得られる結果を得た。

4.2 脱水反応温度 T_d の影響

次に脱水反応温度 T_d を評価するため、水和反応温度 T_h を 40°C に固定して T_d を 60°C 、 70°C 、 80°C 、 90°C 、 100°C の5パターンに設定する実験を実施した。Fig. 6に T_d を 60°C 、 70°C 、 80°C とした結果、Fig. 7に 90°C 、 100°C とした結果を示す。

Fig. 6の $T_d=80^\circ\text{C}$ の測定値はFig. 4と同じ結果で、良好な繰り返し反応を示している。70 $^\circ\text{C}$ とした場合は、脱水反応が十分に進まず、 $x=4$ まで水和反応が進行した後に $x=2.0\sim 2.3$ まで脱水される変化幅 $\Delta x=2$ の小さい繰り返し過程が測定された。また $T_d=60^\circ\text{C}$ の場合は脱水過程は進行せず、 $x=4.4$ 水和物まで一方向に水和数が増える結果となり、繰り返し過程は得られないことがわかった。

次に、脱水温度を高くした際の影響をFig. 7で考察する。 $T_d=90^\circ\text{C}$ の条件において、繰り返し反応は測定されるが、4サイクル目以降で脱水時に到達する水和数が徐々に大きくなり、最終的に $x=1$ までしか脱水反応が進まない結果となった。さらに脱水温度を 100°C に上昇させると、初回反応は 90°C と同様であるが、2サイクル目以降で脱水反応が進行せず変化幅は小さくなり、6サイクル目以降で水和数の最大値が $x=3.3$ 、最小値が $x=1.1$ となる結果となった。

Fig. 8は脱水反応温度 T_d と10サイクル目の水和数変化 Δx の関係である。 T_d が 70°C 以下では、脱水過程が十分に進行せず、水和数の変化幅が小さくなり、蓄熱反応として十分な特性を期待できないことが理解できる。一方、 T_d を 80°C より高くした場合も水和数変化 Δx が小さくなる結果となった。 90°C における水和数変化は $\Delta x=2.9$ 、 100°C では $\Delta x=2.3$ である。

Fig. 9に $\text{Na}_2\text{S}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=2, 5, 9$)と H_2O の飽和水蒸気圧と温度の関係を示す。図中の各物質の蒸気圧線は、Boreらの測定値と反応熱から計算された結果であり、 $T_w=10^\circ\text{C}$ に対応する飽和水蒸気圧力は 1.23 kPa で、この圧力に対応する $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の蒸気圧線との交点より求まる平衡温度は 66°C である。したがって、この温度より低い $T_d=60^\circ\text{C}$ の実験における脱水過程が進行しない結果と一致する。

次に $T_d=70^\circ\text{C}$ の結果を考察する。温度は 66°C 以上のため

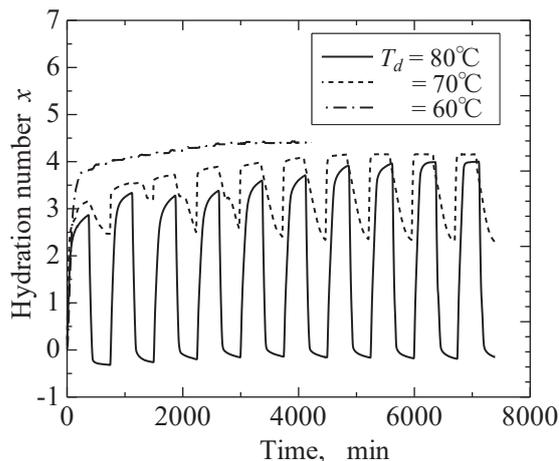


Fig. 6 Hydration number at dehydration temperature of $T_d=60^\circ\text{C}$, 70°C , 80°C - $T_h=40^\circ\text{C}$, $T_w=10^\circ\text{C}$

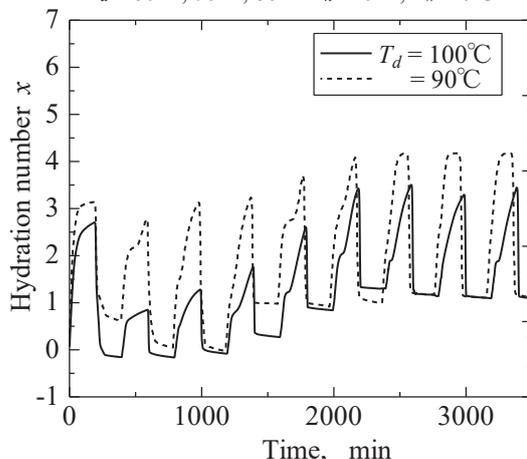


Fig. 7 Hydration number at dehydration temperature of $T_d=90^\circ\text{C}$, 100°C - $T_h=40^\circ\text{C}$, $T_w=10^\circ\text{C}$

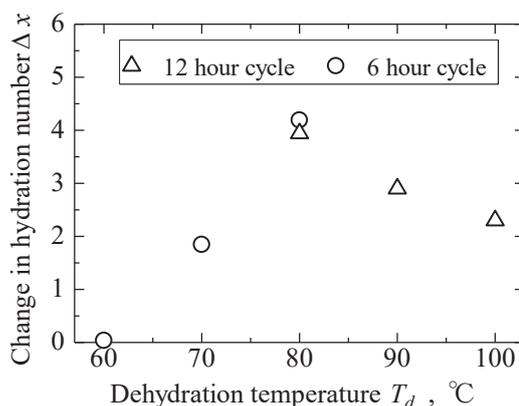


Fig. 8 Relationship between dehydration temperature T_d and change in hydration number Δx

$\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ からの脱水過程が進行すると考えられる。図中の $\text{Na}_2\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の平衡圧力線との交点より、 $T_w=10^\circ\text{C}$ の蒸気圧 1.23 kPa に対応する平衡温度は 75°C である。 $T_d=70^\circ\text{C}$ の条件はこの間に位置し、 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の領域と考えられる。測定結果と比較すると、水和反応において $T_d=80^\circ\text{C}$ と同様に $x=4$ 程度まで反応が進行するが、脱水反応は $x=2.5$ 程度である。前述の測定された水和数の $0.5\sim 1$ の差を考慮すると、 $x=3.5$ 程度まで脱水が進行している状態といえる。 $T_d=70^\circ\text{C}$

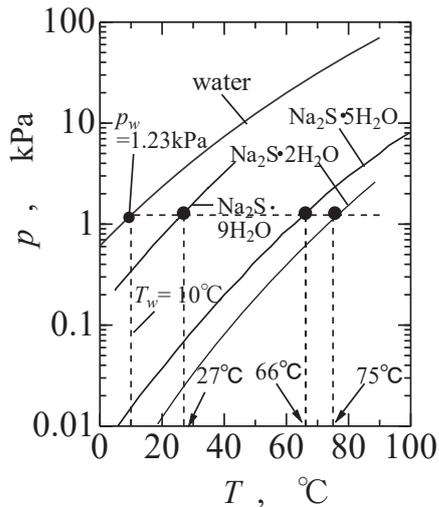


Fig. 9 Vapor pressure of water, Na₂S·5H₂O, and Na₂S·2H₂O hydrates.

の変化の様子より、反応進行は遅くNa₂S·2H₂Oの状態まで達していない反応途中の可能性がある。

Fig. 7の条件のように脱水反応温度 T_d を上昇させることは、脱水過程を促進すると考えられる。しかし、逆に無水 $x = 0$ まで脱水しない現象が測定され、同時に水和反応も十分に進まない結果が測定された。この原因として、90°C以上の加熱により試料一部が融解、あるいは粒表面同士の固相拡散による形状変化の影響が考えられる。 $T_d = 100^\circ\text{C}$ 測定後の試料をFig. 10に示す。実験後は開始時の粉体と比較して粉同士が結合し、より大きな塊を形成していることが観察された。その結果、試料全体の反応面積の減少が生じたと考えられる。試料は完全には融解してなく、表面に細かな粉体凹凸構造が残った塊であり、また試料容器中央部は発泡したように盛り上がる形状が観察された。

このような粉状試料の形状変化は、脱水反応温度 T_d を90°C以上とした際に試料の一部融解が始まるためと考えられる。一方、Na₂S水和・脱水反応における無水と5水和物の体積変化率は17%と大きく、反応時に微粉化現象が確認されている⁵⁾。したがって、Na₂S水和・脱水反応における試料は、温度上昇の融解・固相拡散により大きな塊となる現象と水和数変化に伴う表面と内部の密度差による微粉化現象の両者が繰り返し起こる可能性が指摘できる。試料形状変化は安定的な繰り返し特性を妨げる可能性があり、さらに反応速度に影響する重要な要因である。繰り返し反応特性評価とともに加熱・放熱の伝熱設計を進めるために今後も検討が必要な課題である。

4.3 水和反応温度 T_h の影響

水和反応温度の影響を評価するため、脱水反応温度 T_d を80°Cに固定し、水和反応温度 T_h を25°C, 30°C, 40°C, 50°Cの4条件、N₂ガス加湿水蒸気の飽和水温度 $T_w = 10^\circ\text{C}$ の条件で実施した。

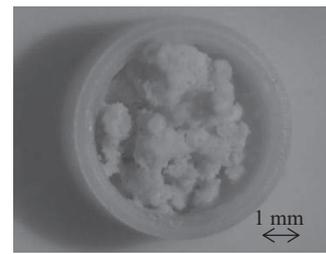


Fig. 10 Na₂S hydrate sample after $T_d = 100^\circ\text{C}$ 9 cycles of testing

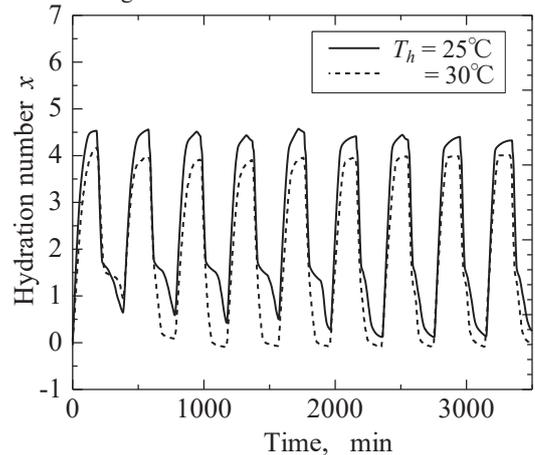


Fig. 11 Measured hydration number with temperature of $T_h = 25^\circ\text{C}$, 30°C , $T_d = 80^\circ\text{C}$, $T_w = 10^\circ\text{C}$, 6 h cycle

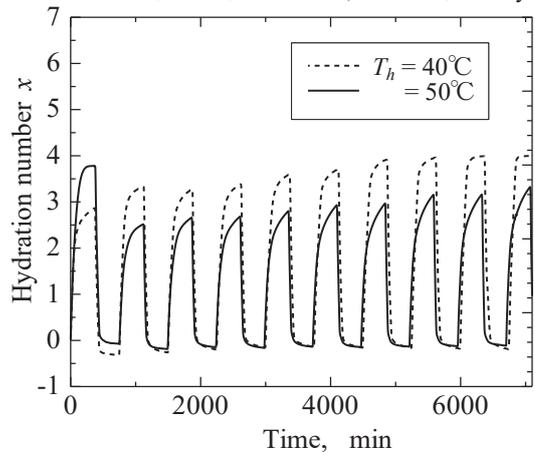


Fig. 12 Measured hydration number with temperature of $T_h = 40^\circ\text{C}$, 50°C , $T_d = 80^\circ\text{C}$, $T_w = 10^\circ\text{C}$, 12 h cycle

Fig. 11は $T_h = 30^\circ\text{C}$, 25°C のサイクル時間6h, Fig. 12は $T_h = 40^\circ\text{C}$, 50°C のサイクル時間12hの結果である。水和反応の到達水和数は T_h が低い方が大きく、 25°C で $x = 4.3$, 30°C と 40°C で $x = 4.0$, 50°C で $x = 3.3$ である。 $T_h = 50^\circ\text{C}$ の値は小さめであるが、水和過程の変化の様子より x が増加の途中のためと考えられる。水和過程の反応速度については、変化の波形より、 T_h の温度が低い方が大きく、短時間で定常に到達する傾向にあるといえる。

一方、脱水過程に関してはいずれの温度条件でも $x = 0$ の値まで反応が進行することが確認された。ここで $T_h = 25^\circ\text{C}$ の5サイクル目までは傾向が異なり、 $x = 1.5$ 程度で2段階となる脱水過程が測定された。これはNa₂S·2H₂Oの生成と考えられるが、6サイクル目以降では消滅している。2段

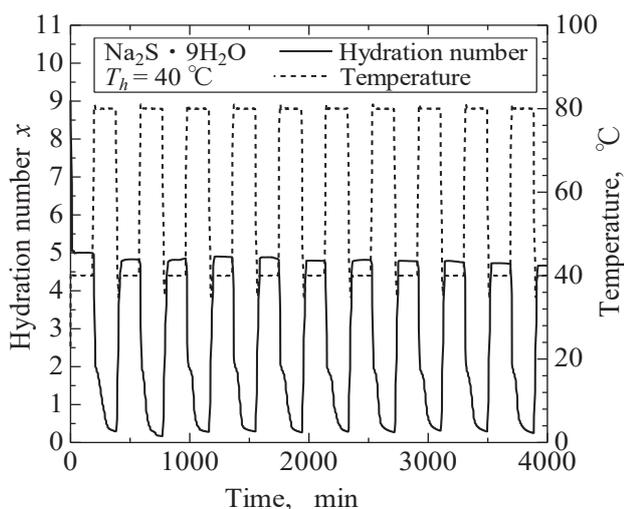


Fig. 13 Change in hydration number when starting with $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $T_d = 80^\circ\text{C}$ - $T_h = 40^\circ\text{C}$, $T_w = 10^\circ\text{C}$, 6 h cycle

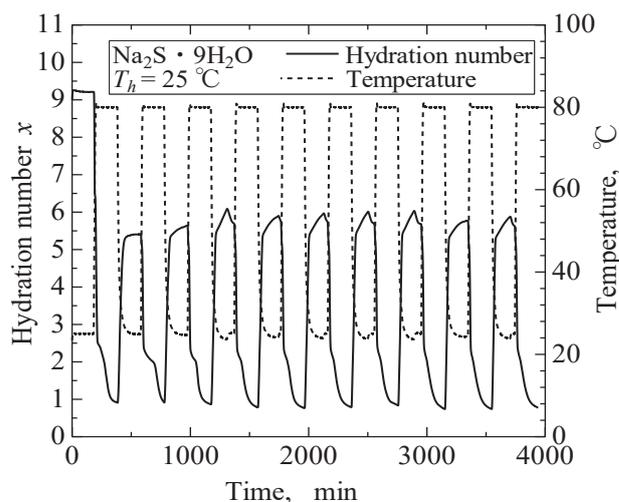


Fig. 14 Change in hydration number when starting with $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $T_d = 80^\circ\text{C}$ - $T_h = 25^\circ\text{C}$, $T_w = 10^\circ\text{C}$, 6 h cycle

階の過程が見られる理由は、 $x=5$ から $x=2$ となる反応速度が $x=2$ 以下の速度より相対的に早いと考えられる。最初の 5 サイクル目まで、 $T_h = 25^\circ\text{C}$ の $x=2$ 以下の脱水反応は進行が遅い傾向が見られる。サイクル数が増して、この現象が見られなくなる理由は不明である。脱水過程を阻害する要因の情報として今後解明すべき現象である。

Fig. 13とFig. 14は出発材料を $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($x = 9$)を用いた測定結果である。ここまでのFigs. 4~12の実験結果は無水 Na_2S 試料($x=0$)を出発材料として使用し、いずれの場合も水和数は5以下の反応過程である。 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を出発材料とすることで、水和数 $x=5$ 以上に水和反応が進行するか確認することができる。

$\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の実験においても最初のサイクル開始は水和反応過程とした。Fig.13は水和反応温度 $T_h=40^\circ\text{C}$ 、Fig. 14は $T_h=25^\circ\text{C}$ の測定結果である。両者の測定結果を比較すると、開始直後の水和過程が大きく異なることがわかる。すなわち、Fig.13の $T_h=40^\circ\text{C}$ の場合には9水和物から5水和物まで早い脱水反応が進行し、5水和物の状態で一定となっている。一方、Fig.14の $T_h=25^\circ\text{C}$ の場合には、初期状態の $x=9$ の水和数が維持され、その後の脱水過程において一気に水和数が $x=9$ から $x=1$ まで減少する変化が測定された。またその後の繰り返し反応サイクルにおいては、両者ともに水和数変化幅 $\Delta x=5$ 程度の良好な繰り返しサイクルが得られている。Fig.14の $T_h=25^\circ\text{C}$ の場合には水和数が5に到達後にゆっくりとした $x=5$ 以上への水和数増加が確認された。

Fig. 15はFig. 11からFig. 14の測定結果の水和反応温度 T_h と水和数変化 Δx の関係をまとめたものである。ここで Δx は各測定条件の最終サイクル過程の読み値である。水和数変化 Δx の測定値は4~5となる結果が得られ、繰り返し反応特性は良好といえる。 $T_h=50^\circ\text{C}$ の際に Δx は少し小さな値を示すが、前述のようにこの条件では圧力差が小さくなり、平衡に至る時間が十分ではない影響といえる。

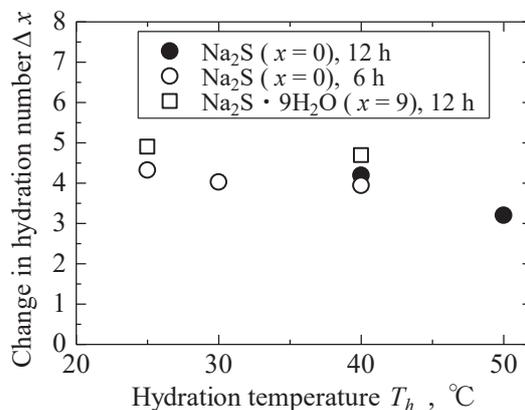


Fig. 15 Relationship between hydration temperature T_h and change in hydration number Δx

水和反応温度は放熱温度に相当する。したがって、放熱時の温度を25~50°Cの間で変化させてもほぼ一定の水和数変化 $\Delta x=4\sim 5$ で繰り返しサイクルが得られることがわかった。

水和反応温度 T_h を変化させた影響を前述のFig. 9により検討する。 $T_w=10^\circ\text{C}$ の $p_w=1.23\text{ kPa}$ の水蒸気圧力に相当する $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の蒸気圧との交点温度は 27°C と読むことができる。 $T_h=40^\circ\text{C}$ の条件は十分 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の領域にあるが、 $T_h=25^\circ\text{C}$ の条件は 27°C に近いといえる。このことは $T_w=10^\circ\text{C}$ の条件で、蓄熱材料温度 T_h を 27°C 以下とすると、水和数は5以上の材料、例えば $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ に変化することを示している。また平衡圧力の関係より、 T_w を高くすると T_h の条件温度はさらに高くなるといえる。本研究室では、 $T_w=T_h=20^\circ\text{C}$ の条件で、水和数は9以上に進行し、 $x=11\sim 15$ 程度で完全に液相となる結果を得ている。液固相の境界の判断は、スラリー状材料のため難しいが、蓄熱材料を室温で飽和水蒸気圧下に放置すると水和数は増加して液相になるといえる。

今回の $T_w=10^\circ\text{C}$ において $T_h=25^\circ\text{C}$ 以上の実験条件においては $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Na}_2\text{S}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ の繰り返し反応が得られ、固

相の粒状試料形状が保たれる範囲と考えられるが、水和数 $x > 5$ の範囲の水和反応利用の評価としてより温度範囲を広げた測定が今後必要といえる。

5. おわりに

Na₂S水和物の水和・脱水サイクル実験により、10～20サイクルの初期特性に限定されるが、繰り返し反応特性が得られる脱水反応温度 T_d と水和反応温度 T_h の情報を得た。N₂ガス加湿水蒸気飽和水温度は $T_w=10^\circ\text{C}$ の条件である。

脱水反応温度 T_d は、水和反応温度 $T_h=40^\circ\text{C}$ の際に $T_d=80^\circ\text{C}$ と 70°C の条件で水和数変化 $\Delta x=4$ と2の良好な繰り返し特性が得られ、測定結果と平衡水蒸気圧との考察より、Na₂S \cdot 5H₂O/Na₂S \cdot 0.5H₂Oの繰り返し反応は $T_d=75\sim 80^\circ\text{C}$ 、Na₂S \cdot 5H₂O/Na₂S \cdot 2H₂Oの反応は $T_d=70\sim 75^\circ\text{C}$ のいずれも狭い範囲の熱入力温度が必要であることが明らかとなった。

水和反応に関しては、 $T_d=80^\circ\text{C}$ 、 $T_w=10^\circ\text{C}$ の条件下の評価より、 $T_h=25\sim 50^\circ\text{C}$ の条件で良好な繰り返し特性が得られ、放熱時の温度条件は比較的広い範囲が可能であることがわかった。また $T_w=10^\circ\text{C}$ で $T_h=27^\circ\text{C}$ 以下の温度の水和条件は9水和物となる条件であり、今後は測定温度範囲を広げた評価が必要といえる。蓄熱材料を室温程度まで温度を下げた際に液相としない考察が必要である。

本研究で得られた結果より、太陽熱集熱と組み合わせた際の脱水反応における熱入力 $70^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ に限定されることは、システム設計と年間利用率を考察する上で、重要な情報である。また熱放出時の温度幅の制約は比較的小さいが、蓄熱材料温度を 30°C 程度以下としない条件は制約である。これらの結果は水蒸気飽和水温度 $T_w=10^\circ\text{C}$ の条件下の条件であり、今後 T_w を変化させた評価が必要である。

また今後、実用サイズの化学蓄熱槽の設計には、長時間・多数の繰り返し特性と伝熱と物質移動の考察を含めた反応速度の検討が必要不可欠である。今回の測定値はTG-DTA装置による少量試料でN₂ガス加湿雰囲気における結

果であるが、水和・脱水サイクルにおいて良好な繰り返し特性が得られる条件を明らかとした。本論文で得られた結果により、今後、複合化材料による伝熱と物質移動促進効果と組み合わせた蓄熱材料の開発、Na₂S水和物化学蓄熱システム設計の進展を促進することが期待できる。

謝辞

硫化ナトリウム水和物の試薬とその詳しい情報を提供頂いたナガオ(株)田中宏明氏に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) R. Bore, W. G. Haije, and J. B. J. Veldhuis, Determination of Structural, Thermodynamic and Phase Properties in the Na₂S-H₂O System for Application in a Chemical Heat Pump, *Thermochemical Acta*, **395**, 3-19 (2003).
- 2) R. Boer, W. G. Haije, J. B. J. Veldhuis, S. F. Smeding, Solid Sorption Cooling with Integrated Thermal Storage: The SWEAT Prototype, *Proc. Int. Conf. Heat Powered Cycles (HPC-2004)*, (Oct. 2004), ECN-RX-04-080, Larnaca, Cyprus.
- 3) M. Jakobi, B. Geringer, P. Hofmann, Chemical Heat Storage for Automotive Heating and Cooling, *Proc. 3rd IAV conference*, (Nov. 2012), 57-73, Berlin, Germany.
- 4) A. Jonga, F. Trausela, C. Fincka, L. Vlieta, and R. Cuyper, Thermochemical Heat Storage-System Design Issues, *Energy Procedia*, **48**, 309-319 (2014).
- 5) K. Tanaka, T. Noguchi, K. Masujima, and Y. Ariyama, Reactive Enhancement of Na₂S Hydration Reaction for Chemical Heat Storage Systems, *Journal of Japan Solar Energy Society*, **41** (1), 47-52 (2015).
- 6) Y. Ariyama, K. Tanaka, A. Osawa, and T. Takeda, Development of Na₂S Hydrate and Expanded Graphite Composite Materials for Chemical Heat Storage, *Journal of Japan Solar Energy Society*, **42** (5), 63-68 (2016).
- 7) R. Naumann, and H. H. Emons, Results of Thermal Analysis for Investigation of Salt Hydrates as Latent Heat-Storage Materials, *J. Thermal Analysis*, **35**, 1009-1031 (1989).