

芝浦工業大学機械機能工学科 田中(耕)研究室 —多硫化ナトリウム Na_2S_x で蓄電・蓄熱する—

〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5
芝浦工業大学
機械機能工学科 エネルギー・環境技術研究室
Email: k-tanaka@shibaura-it.ac.jp

1. 温泉の香りの研究室

当研究室では、硫化ナトリウム (Na_2S) と多硫化ナトリウム (Na_2S_x) 活用の蓄電、蓄熱技術に注目しています。硫化ナトリウム系材料は、反応により硫化水素 (H_2S) を少々発生させます。人体に有害となるほどではないのですが、実験後の研究室には硫黄温泉の臭気が漂います。ちなみに、硫黄そのものに臭気はなく、臭いの原因は硫化水素にあるそうです。研究室内には、硫化水素ガス濃度計を2台備え付けてあります。かなりの臭気でも 0.1 ppm 以下で、 H_2S 致死量は 300 ~ 700 ppm です。硫化水素の発生反応は pH を上げれば抑えられるため、この問題はクリアできるのですが、安価に pH を上げる材料封入方法は課題です。

電気と熱の大容量貯蔵は、再生可能エネルギー大量導入を加速させるために必要不可欠なことはいうまでもないことで、社会的に差し迫っているとの認識は最近特に高まっているといえます。ここで大容量の意味は、社会の貯蔵エネルギー総量が大容量ということで、必ずしも大規模という意味ではありません。しかし、エネルギーハーベスティング的な技術を優先させ、さらに、原子力発電を加えても、大きな電力需給対策に大容量で廉価な蓄電、蓄熱システム導入は不可避な状況と考えられます。当研究室では、大容量に適した安価なナトリウム系材料を媒体とする蓄電・蓄熱の基礎的な材料開発を実施しています。

2. 50 ~ 60°C蓄熱を目指す化学蓄熱

蓄熱システムとしては、最終利用温度になるべく近い蓄熱、一定温度の蓄熱が、エネルギー・エクセルギー的に有利です。一定温度の入出力可能な方式には、相変化の潜熱蓄熱と化学反応のケミカル蓄熱

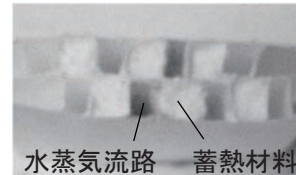


図1 ガス透過性防水シート紙による市松状蓄熱構造 (段ボールの断面のような構造、一辺3~5mm)

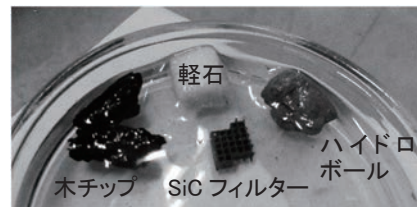


図2 多孔質材料への液化した蓄熱材料含侵の様子

が候補です。研究室では、100°C以下の蓄熱が可能な、硫化ナトリウム水和物 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、2硫化と4硫化ナトリウム水和物 ($\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) によるケミカル蓄熱材料を候補と考えています。化学蓄熱はマグネシウム系 (300 ~ 350°C)、硫酸カルシウム系 (120°C) などの研究が進展しています。より高温蓄熱はエクセルギーが大きく、反応エンタルピー (J/m^3) の点でも有利な材料が多いことが知られています。一方、本研究では、給湯、暖房等の利用目的を考慮し、蓄熱温度の低温化を目標としました。低温化により、非追尾式太陽熱集熱器の効率向上、焼却場や工場などからの温水廃熱の熱回収率向上を見込むことができます。

一方、80°C以下の蓄熱を対象とすると、水顕熱蓄熱は多くの用途において一番実用的な方法です。化学蓄熱が有利となる応用先はあるのでしょうか？化学蓄熱の特徴は、蓄熱密度が大きい点と、顕熱分は損失となりますが、常温での長期蓄熱が可能な点です。それらの特徴を生かす応用先は、例えば、地域熱供給の大中規模蓄熱、季節間蓄熱、熱輸送、家庭用燃料電池小型蓄熱があります。

硫化ナトリウム水和物の脱水・水和反応熱は、当研究室 DTA による測定値ですが、水和数 $x = 0.3$

～5に対して $\Delta H_r = 185 \text{ kJ/mol}$, 水和数 $x = 5 \sim 9$ に対して $\Delta H_r = 199 \text{ kJ/mol}$ を得ています. 他研究機関の報告値 $176 \pm 12 \text{ kJ/mol}$, $215 \pm 20 \text{ kJ/mol}$ と良い一致です. 蓄熱容器に収める体積あたりに換算すると, 両者それぞれ約 1.2 GJ/m^3 , 合計は 2.4 GJ/m^3 です. 80°C 温水を 40°C で使用する顕熱蓄熱は 0.17 GJ/m^3 で合計値の場合 14 倍となります. 120°C 融点のエリスリトールは 0.44 GJ/m^3 , ノルマルパラフィン 25°C は約 0.2 GJ/m^3 です. この蓄熱密度は材料だけの値ですので, 反応槽の流路等の割合をケミカル蓄熱では差し引く必要がありますが, 硫化ナトリウム水和反応による化学蓄熱の高密度化の特徴といえます. 吸収, 吸着現象の利用も同じ低温温度域で可能です. これらの方法は減圧下で行われますが, Na_2S 蓄熱では大気圧下 (窒素雰囲気) でゆっくりとした, 安価な大型蓄熱容器が可能な方法に注目しています.

研究室では, 蓄熱 (脱水) 温度 80°C , 放熱 (水和) 温度 50°C , 水和数 $x = 0.3 \sim 5$ の蓄放熱サイクル特性を既に達成しています. 現在の目標 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ の低温化のために解決すべき課題は主に次の2点です.

- (1) 反応速度の向上
- (2) 水和数変化に伴う体積変化と液化時の材料保持です. これらの目標を考慮して, 図1に示す市松模様ハニカム構造により蓄熱材料と気相流路を設ける方法, 図2に示すような数々の多孔質材料への含侵方法の検討を進めています. 前者は, 段ボール断面構造からの発想で, ガス透過性防水シートの利用による水蒸气流路確保が可能な方法です. 後者の多孔質材料含侵の実験では, SiC とグラファイト材料は水和数変化と相変化による体積変化により多孔質材料が崩れていく現象が確認されました. 一方, 木チップはセルロースの柔軟な構造により体積変化を吸収できることが明らかとなり, 安価で有望な材料の選択肢が得られたといえます.

3. 多硫化ナトリウムレドックスフロー電池

大容量電池に有利なレドックスフロー電池 (RFB: Redox Flow Battery) は, バナジウム溶液系の実用化が大きく進展しています. その将来タイプの代替候補の1つに, 溶液がより安価で取り扱い容易なアルカリスルフィド系が注目されています. ブロマイドを用いる電池 (PSB: Polysulphide-bromine) は, 臭化ナトリウム (NaBr) とポリサルフィドナトリウム (Na_2S_x) の電解液を用いる方式が英国発電所に2002年プロトタイプ貯蔵施設として稼働した経

緯が有名です. その後, 研究室レベルで多くの基礎研究が進展しています.

研究室では, 臭化ナトリウムに代わり, マンガン酸ナトリウム (Na_2MnO_4) 系溶液を用いる方式と多硫化物-空気 (酸素) 利用方式に注目しています. これらの反応系を図3に示します. 特に (b) の多硫化ナトリウム-空気 (PSA: Polysulphide-air) は多硫化物をアノード液に用いて, カソード側を空気とする方式です. 従来方式は空気と多硫化物の反応による性能低下を招くのですが, 2017年にMITのLiらがアニオン交換膜と水酸化ナトリウムを空気側に挟む方法を提案し, 性能の安定化が得られるようになりました.

本研究室では2膜を用いる方式に注目しています. この方式の構造は複雑となりますが, 原理的な高性能化が期待できます. 図4に示す小型実験セルの実験結果では, 現在, 空気側に白金触媒を用いるとエネルギー充放電効率で35%程度, 電流効率は高く, 電圧効率が低い結果を得ています. 白金触媒を用いなくて分極抵抗低減による性能向上を検討中です. 多硫化ナトリウム-空気方式の反応物質の材料コストは, 同じくMIT報告より, $\text{US}\$0.8 \sim 2/\text{kWh}$ のレベルで, 現状と比較して $1/10 \sim 1/100$ です. 性能向上が可能となればNa/S電池とともにナトリウム系大容量電池の時代が近く訪れるといえます.

4. 将来の蓄電・蓄熱技術

蓄電特性としての即応性に注目すると, 太陽光, 風力発電のピーク平準化に対応する大容量電池による蓄電システムの必要性が高いといえます. 一方, ベース電源負荷追従性に注目すると, 原子力発電のための大容量蓄熱システムの必要性の高さが予想されます. したがって, 使い方の異なる大容量の蓄電, 蓄熱システム, 両者の将来社会への導入が必要とい

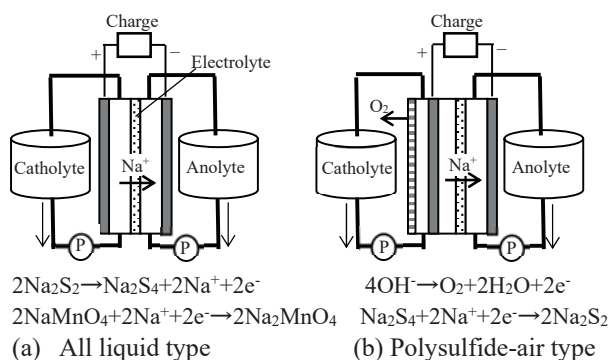


図3 多硫化Naレドックスフロー電池の反応系候補

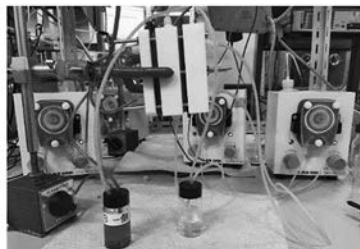
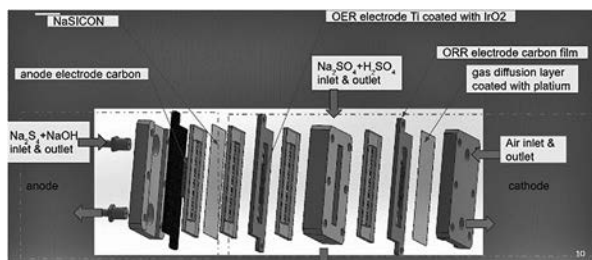


図4 2膜式多硫化ナトリウム-空気電池の実験装置の構造と実験している様子

えます。ここで蓄電技術の研究、開発は、数多く提案、実用化が進展していますが、熱エネルギーを有効に使用する蓄熱技術の重要性の認識度は少々低い状況といえます。将来、低質熱の高度利用と原子力発電の出力変動調整を可能とする原子力高温蓄熱は、今後の社会に大きく貢献する蓄熱技術の1つと思われます。

今回貴重な紹介機会をいただきましてありがとうございます。当研究室は半年後にはなくなりますが、ぜひ、ナトリウム系材料による経済的な再生可能エネルギーの大容量蓄電と低温蓄熱、さらに原子力蓄熱等の大容量蓄熱システムの研究が進展し、安全で心配しないでエネルギーを使用できる豊かな世界を築く技術が研究されることを願っております。