# 

次世代太陽熱発電・蓄熱発電のための高温潜熱・化学 蓄熱材料

郷右近 展之 (新潟大学 教育研究院 自然科学系 生産デザイン工学系列 准教授



# 

## 1. はじめに~

## (1) 背景

国際エネルギー機関(IEA)の2020年における持続可能な開発シナリオでは、世界の二酸化炭素(CO2)排出量は2030年に270億トン未満に減少し、低炭素電力は世界の総発電量のほぼ3分の2を占めると予測されている<sup>(1)</sup>。太陽エネルギーは、低炭素電力を産み出す、最も環境に優しい再生可能エネルギー源の1つである。その利用法では、主に、太陽日射を受光して熱として利用する太陽熱変換システム(主に太陽熱利用と太陽熱発電)と「メガソーラー」で知られる太陽光発電の2つが知られている<sup>(2)</sup>。

太陽熱発電では、「コレクタ」や「ヘリオスタット」と呼ばれる太陽日射を追尾する機能を有する反射鏡などで集光して得られる集光太陽熱を、熱力学サイクルの熱源として利用する発電技術が「集光型太陽熱発電」(CSP)として知られている<sup>(3)</sup>。CSP技術は、集熱した熱エネルギーを蓄熱システムに貯蔵可能であることから、中長期における太陽エネルギーの利用効率が高く、24時間の発電が可能である<sup>(4)</sup>。

太陽光発電では、日射量が豊富なときは、発電量が一時的に需要を上回り、余剰電力が発生する場合があり、電力系統の安定化や蓄電設備の整備が急務となっている。この蓄電技術には、蓄電池、蓄熱発電、揚水発電、圧縮空気貯蔵、水素貯蔵など実用段階や開発中のさまざまな技術がある。このうち、蓄熱発電は、太陽光発電

や風力発電などで余剰電力が発生したときに、電気を熱に変換して一時的に貯蔵、電力需要が高くなるときに貯蔵した熱を電気に変換して電力供給する技術である<sup>(5)</sup>。

太陽熱発電や蓄熱発電におけるキーテクノロジーは、熱エネルギー貯蔵(TES)である。その作動原理は、物理化学的メカニズムに従って、通常、顕熱貯蔵、潜熱貯蔵、および熱化学的蓄熱の3つのタイプに分類される $^{(6)}$ ( $^{(7)}$ )。

太陽熱発電において 溶融塩は高温で高い熱 安定性を有することから、液体として顕熱蓄熱 に利用されたり、ソーラーレシーバーで得られ る高温太陽熱を発電設備に熱輸送する熱輸送 流体(HTF)として利用されたりしている。 図1に示すスペインの Gemasolar や図2に示 すアメリカの Crescent Dunes は、「中央タワー CSP 技術 | を採用した溶融塩蓄熱型の太陽熱 発電所の例である。中でも混合溶融塩の1つで ある Solar Salt (60wt% NaNO3-40wt% KNO3) には、290~560°Cの温度範囲でCSPプラン トにおける豊富な実績がある<sup>(8)</sup>。しかし、溶 融塩の最高温度は、溶融塩の熱分解温度によっ て大きく制限され<sup>(9)</sup>,管材や貯蔵タンクの溶 融塩による腐食も改善が必要な研究要素と なっている。近年では、腐食性化学種の生成を 制御することで、560°C以上の高温において も Solar Salt を利活用する研究が精力的に進め られている<sup>(10)</sup>。溶融塩の高温限界は、発電効 率に直接影響することから、次世代 CSP では 高温での化学的安定性・耐久性・耐腐食性に優 れた HTF の研究開発が進められている。





図1 スペイン・Gemasolar 太陽熱発電所<sup>(11)</sup>





図2 米国·Crescent Dunes 太陽熱発電 (12)

## (2) 海外の動向

米国エネルギー省は、現在の CSP プラントにおける商業的実行可能性の改善を目指して、第3世代の集光型太陽熱発電に関わる要素技術開発を行う研究開発プログラム(Gen3CSP)を開始している (13)。

この研究プロジェクトでは、気相、液相、 固相の3種類のHTFと熱貯蔵流体を使用してCSPプラントの動作温度を700℃に上げる ことでプラントの効率を高めることで、均等 化発電原価(Levelised Cost of Electricity)を低減することを目指している。Gen3CSPの開発対象は、図3、図4に示すような、中央タワーCSP技術を採用した高温動作型の次世代向け熱輸送媒体による太陽熱発電である。気相は超臨界二酸化炭素など、液相は塩化物系溶融塩や液体金属ナトリウムなど、固相は固体の酸化物粒子である。

また、オプションとしての開発ターゲット には、熱伝導性に優れた液体ナトリウムを利

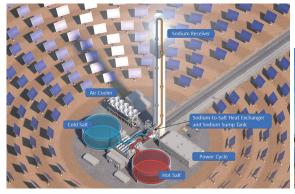




図3 米国・Gen3CSP におけるナトリウム / 溶融塩利用型太陽熱発電所の模式図(左) Vast Solar's 5-MWth Jemalong pilot plant(右)

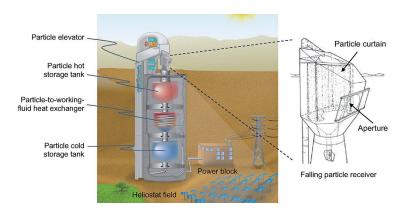


図 4 米国で開発中の固体粒子を熱輸送蓄熱媒体とする次世代太陽熱発電所とソーラーレシーバー の概念図  $^{(15)}$ 

用した管状ソーラーレシーバー,熱分解温度を高温化した 3 成分混合物から構成される塩化物系溶融塩と発電部との熱交換機,蓄熱した熱エネルギーを電力に変換するための超臨界二酸化炭素  $(sCO_2)$  ブレイトンサイクルなどがある  $^{(16)}$ 。

# 2. 最近の金属系潜熱蓄熱材料技術の進歩

## (1) 金属系潜熱蓄熱材料について

固体/液体相変化材料(PCM)を用いる金属 PCM が2成分および3成分の共晶混合物の融解エンタルピーによって熱エネルギーを潜熱として蓄積する可能性が報告されている (17) (18)。これまでの CSP 向けの金属利用型の TES に関するほとんどの研究は、Al-Mg-Zn、Mg-Zn、Al-Mg-Zn、Zn-Sn、Zn-Al-Mg、Zn-Al、Zn-Mg、および Al-Sn など 400℃以下の低溶融温度に焦点が当てられている。これらは線集光型のパラボラトラフやリニアフレスネル方式太陽熱発電での利用を想定したものである。

近年,太陽熱発電の高温化・高効率化が進む中,開発ターゲットとなる太陽熱発電の方式が集中タワー型にシフトしている。HTFとしてSolar Saltを使用する集中タワー型に対応した600℃の上限溶融温度の金属PCMは,Al-Mg-Zn,Mg-Cu-Zn,Mg-Bi,Al-Cu,Al-Cu-Si,Cu-Mg,Al-Siなどが報告されている。また,800℃までの液体熱伝達および熱貯蔵流体の使用を想定した次世代CSPとの組

み合わせを可能にする金属 PCM の有望な TES には、Fe-Mg、Cu-Si、Fe-Ge、Zn-Cu-Mg、Cu-Zn-Si、Cu-Si-Mg などがある。

金属 PCM の有利な特徴の1つは、固体/液体相変化の際の小さな体積変化である。近年、Si 含有合金は、次世代太陽熱発電における TES の潜在的な PCM として注目が集まっている。また、当研究室では Ge 含有合金が固体/液体相変化の際の小さな体積変化を示すことを発見し、次世代太陽熱発電向けの金属 PCM として研究を行って来た。

次節以降ではSiやGe含有合金のPCMとしての高温領域の熱物性と蓄熱性能について概説する。

# (2) 当研究室における研究開発事例1:

AI - Si 系について<sup>(19)</sup>

硝酸系溶融塩による潜熱蓄熱は,これまでのCSPで一部実用化されたが,集中タワー型CSPにおける潜熱蓄熱システムの本格導入は研究開発中である。一方で,金属合金の潜熱蓄熱利用については,上述のように30年以上前から提案されており,主に,金属系PCMによる潜熱蓄熱材料・蓄熱システムについても研究開発が進められている。金属・合金は、一般に,無機系溶融塩の約10~100倍の高い熱伝導率を有することから,図5に示すように,迅速な熱応答が期待される。しかし,当研究室で従来検討してきた炭酸塩系溶融塩の場合には、低い熱伝導率、ステンレス鋼に対

#### Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶融塩とAI-Si合金の蓄熱体としての比較

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶融塩蓄熱の特徴

#### 利点

- -高い融解温度(約900°C)
- 大きな潜熱蓄熱密度(約 300kJ/kg)

#### 問題点

- 低い熱伝導率
- ステンレス鋼に対する高い腐食性 - 固液相変化の際の大きな体積変化
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 858

#### 融点[℃] 熱伝導率 潜熱蓄 [W/m K] 熱密度 [kJ/kg] 280 1.84

## AI-Si合金の蓄熱体としての可能性

#### 利点

- 高い熱伝導率190[W/mK]
- ステンレス鋼に対する低い腐食性
- Al-Si合金の組成変化により潜熱量を調整できる。

・共晶点(577°C)の化学組成で潜熱蓄熱が可能+過共晶の組成では初晶のSの融解潜熱が蓄熱に利用できる

- Siの添加により熱膨張を制御できる。
- ➡ 固液相変化の際の体積変化を抑制

### 問題点

- 高温におけるステンレス鋼に対する高い反応性
- 空気雰囲気における脆弱な耐酸化性

# 図5 Al-Si 合金の潜熱蓄熱体としての可能性 (19)

する高い腐食性、固体/液体の相変化の際の 大きな体積変化があることが知られており. これらが蓄熱システム化における問題点と なっている。

一方、Al-Si 合金系では金属系特有の高い 熱伝導率,相変化温度,高い蓄熱密度(容量), および高い熱再現性と信頼性は、太陽集光に 伴う熱衝撃,太陽日射の経時変動,および放 射過渡現象の緩和が期待できる。87.2% Al-12.2% Si の共晶組成と、共晶組成より多く の Si を含む過共晶混合物は、550-700° C の範 囲で優れた蓄熱特性を示すことが知られてい る。平衡状態図に基づいて狭い温度範囲で動

作することから、共晶点近傍の化学組成は、 熱安定性と再現性から PCM として好ましく 選択される。さらに、Si は固相から液相の相 変化する際に体積が減少する特異な性質を有 することから、Siの添加により潜熱の蓄熱・ 放熱の際の熱膨張を制御することが可能とな る。図5にも示したが、主な問題点は高温に おけるステンレス鋼に対する高い反応性と. 空気のような酸化性雰囲気における脆弱な耐 酸化性である。

Al-Si 合金の潜熱蓄熱容量と蓄熱密度の比較 を図6に示す。この合金系は共晶点が575℃で あり、大きな潜熱蓄熱を有することがわかる。

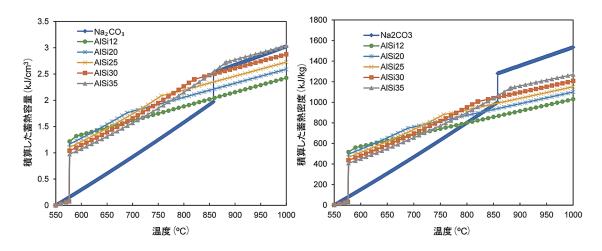


図 6 Al-Si 合金の潜熱蓄熱容量と蓄熱密度の比較 (19)

Si が過剰な過共晶組成では、共晶組成の融解後に初晶 Si の融解潜熱と液相顕熱が蓄熱に利用できる。図6に掲載の Al-Si 合金の化学組成範囲では、蓄熱容量・蓄熱密度の観点いずれにおいても炭酸ナトリウム(溶融塩)と比べて大きな蓄熱が可能であることがわかる。

# (3) 当研究室における研究開発事例2:Cu - Si 系について (20) (21)

次世代太陽熱発電に関する Gen3CSP プログラムでは、2030 年までに CSP コスト 50 ドル/ MWh を目標に掲げ、温度 700℃を超える高温で安定に動作する熱輸送流体を開発し、コンバインドサイクル発電により CSP プラントの総合効率を高め、CSP システムのコスト削減を目指している。有力候補の1つが塩化物系溶融塩や金属ナトリウムであり、蓄熱方式は金属ナトリウムの液体顕熱蓄熱や溶融塩の液体顕熱蓄熱や溶融塩の液体顕熱蓄熱や潜熱蓄熱が検討されている。

当研究室では、欧州・米国で進む次世代太陽熱発電の高温化に対応した金属系 PCM による潜熱蓄熱材料・蓄熱システムの研究開発を進めている。本節では Si 含有合金である Cu-Si 合金について紹介する。

Cu-Si 合金の平衡状態図を図7に示す。

802℃の共晶点で次の相変化が進行する。

相変化: Cu<sub>19</sub>Si<sub>6</sub>(固相) + Si(固相) ↔ 液相

共晶点の温度が従来のCSPシステムの運転温度よりも高く、次世代太陽熱発電に向いた潜熱蓄熱材料である。この相変化は、Al-Si合金と同様に固相のSiを含有することから、相変化の際の体積変化は小さくなると期待される。Si含有量を増やす過共晶組成を採用することで、相変化の際の体積変化を調整できると推察される。現在、当研究室ではCu-Si合金系の蓄熱システム化について検討を進めている。

Cu-Si 合金系の潜熱蓄熱性能の一例を図8に示す。太陽熱発電用途において潜熱蓄熱システムを利活用する場合,変動する太陽日射に迅速に追随して,高密度で太陽熱を蓄熱する必要がある。この場合の蓄熱および放熱モードの運転は非平衡状態となり,金属系 PCMに求められる特性は,迅速であり繰り返し特性に優れた熱応答である。図8 (a) の蓄熱プロセスでは,802℃の共晶点において下に凸の大きな吸熱ピークが観測され,907℃の液相線温度付近において吸熱に変化していることが読み取れる。この挙動は20サイクルを通じてほぼ変化せず安定した熱応答を示す。図8 (b) の放熱プロセスにおいて,907℃の液相線温度

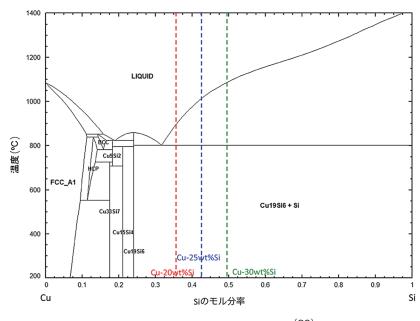


図7 Cu-Si 合金の平衡状態図 <sup>(20)</sup>

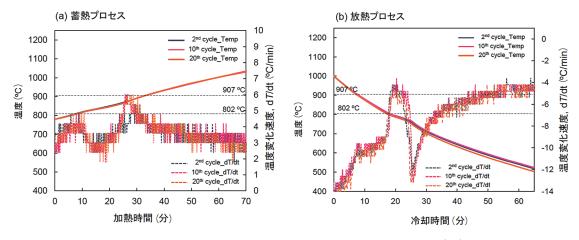


図8 非平衡状態における Cu-Si 合金の蓄熱放熱挙動 (20)

で上に凸の発熱ピークが観測され、802℃の共 晶点で大きな発熱ピークがみられる。これら から、Cu-Si 合金系の潜熱蓄熱性能は繰り返し 特性に優れ、かつ平衡状態図にほとんど追随 し、良好な熱応答性を保持したまま蓄熱・放 熱を示すことがわかる。

# (4) 当研究室における研究開発事例3:

Fe - Ge 系について <sup>(22)</sup>

次世代太陽熱発電の高温化に対応した金属系 PCM による潜熱蓄熱材料として, Ge 含有合金系について紹介する。

Si と Ge はともに周期表の第 14 族元素に属しており、当研究室では、Ge も Si 同様に潜熱蓄熱特性を高める効果があることを見出した。Fe-Ge 合金の蓄熱密度と蓄熱容量を表1に示す。Fe-75wt%Ge 合金は共晶混合物の化学組成であり、Fe-90wt%Ge 合金は共晶混合物よりの過剰に Ge を含有する過共晶の化学組成に対応する。共晶混合物の化学組成では、

838℃の共晶点において320-360 kJ/kg 程度の 潜熱蓄熱·放出がある。過共晶の化学組成では、 共晶混合物の相対含有率が低く共晶混合物の 潜熱蓄熱密度が低下するが、初晶 Ge の存在 により蓄熱密度が大きく向上していることが わかる。平衡状態図を参照すると、この合金 系の特徴は、共晶混合物よりも Ge 含有量を 連続的に100% Ge 組成まで蓄熱密度が大きく 調整できることにある。従って、今後進展す ることが予想される次世代太陽熱発電の高温 化に対応した金属系 PCM として期待される。

蓄熱システム化に必要とされる熱特性に長期サイクル特性がある。金属系 PCM は高温化で温度スイングに曝され、融解凝固を繰り返すことから、合金の揮発に伴う質量損失性能を評価することが重要となる。Fe-Ge 合金の長期サイクルに伴う合金の質量損失評価を図9に示す。熱重量分析において、Fe-Ge 合金を 750 ~ 1000℃の温度スイング環境下において、合金の揮発損失を評価した結果である。

表 1 Fe-Ge 合金の蓄熱密度と蓄熱容量 <sup>(22)</sup>

相変化材料	プロセス	蓄熱密度 [kJ/kg]			蓄熱容量 [GJ/m³]		
		共晶混合物	初晶Ge相	共晶混合物 +初晶Ge相	共晶混合物	初晶Ge相	共晶混合物 +初晶Ge相
Fe- 75wt%Ge	杰蓄	363.7	-	363.7	2.16	-	2.16
	放熱	321.9	-	321.9	1.91	-	1.91
Fe- 90wt%Ge	蓄熱	137.4	390.9	528.3	0.79	2.24	3.03
	放熱	72.6	425.4	498.0	0.42	2.44	2.86

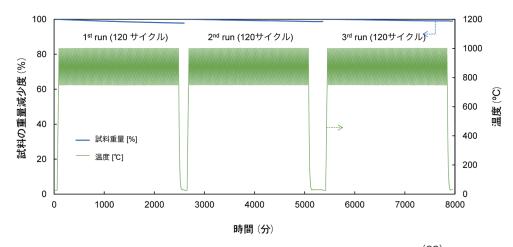


図 9 Fe-Ge 合金の長期サイクル特性(合金の損失評価) (22)

最初の120サイクル試験で2%以下程度の重量減少が観測され、次の120サイクル試験で1.3%の重量減少、3回目の120サイクル試験で0.8%の重量減少と極めて小さな重量損であり、熱的に安定した性能を長期サイクルにわたって保持することがわかる。

# (5) 当研究室における研究開発事例4:Cu - Ge 系について (23) (24)

上述のGe含有合金は優れた長期サイクル特性と蓄熱放熱性能を有することが明らかとなった。 当研究室ではGe含有合金が、Si含有合金同様に相変化時の体積膨張を緩和する効果があることを新たに見出した。本節ではCu-Ge合金系における熱物理特性とともにその結果の一部を紹介する。Cu-Ge合金の熱物

理特性(比熱の温度依存性と体積変化の温度 依存性)を図 10 に示す。

Cu-Ge 合金は 614<sup> $\mathbb{C}$ </sup> に固相/固相の相転移があり,644<sup> $\mathbb{C}$ </sup> に共晶点を有する合金系である。650<sup> $\mathbb{C}$ </sup> 近傍に共晶点を有する合金系は,研究開発が進む次世代太陽熱発電の蓄熱温度帯に適した合金系として選択した。図 10 (a) (比熱の温度依存性) に見られるように,共晶混合物組成(Cu-40wt%Ge)と過共晶組成(Cu-50wt%Geと Cu-60wt%Ge)いずれにおいても 614<sup> $\mathbb{C}$ </sup> と 644<sup> $\mathbb{C}$ </sup> に大きな比熱の変化が観測される。過共晶組成では 644<sup> $\mathbb{C}$ </sup> の共晶点より高温領域において,初晶 Ge の存在により相対的に大きな比熱を示すことが特徴である。図 10 (b) (体積変化の温度依存性)では,614<sup> $\mathbb{C}$ </sup> に固相/固相の相転移に伴う体積増加がある

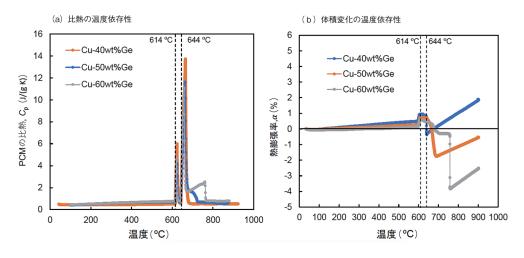


図 10 Cu-Ge 合金の熱物理特性(比熱の温度依存性と体積変化の温度依存性の評価) (24)

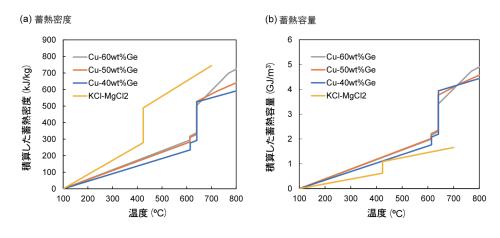


図 11 Cu-Ge 合金の蓄熱密度と蓄熱容量 (24)

が増加は1%程度と小さいことから、PCMとしての利用に問題は生じないと推察される。644℃の共晶点において大きな体積収縮があることを初めて見出した。共晶混合物組成では体積変化が負(-1%以下)となり、固相/液相の相変化を伴う潜熱蓄熱/放熱過程において、この挙動は非常に有益となる。過共晶組成では初晶 Ge の融解により、さらなる体積収縮が観測され、化学組成によるが-4%程度の体積収縮が可能であることがわかる。

Cu-Ge 合金の蓄熱密度と蓄熱容量を図11 に示す。100℃を基準とした積算蓄熱密度を見るとこの合金系は500~700kJ/kg程度の蓄熱密度を有することがわかる。これは次世代太陽熱発電において液相系熱輸送流体/蓄熱媒体として期待される塩化物系溶融塩と比べて、相転移温度は異なるが同程度の蓄熱密度であることがわかる。積算蓄熱容量で比較すると、この合金系は塩化物系溶融塩と比べて密度が大きく、優れた蓄熱容量を示すことがわかる。

## 3. 高温向けの化学蓄熱材料技術の進歩

### (1) 海外の動向

米国では、上述のように、固体粒子蓄熱による次世代太陽熱発電(Gen3 Particle Pilot Plant: Integrated High-Temperature Particle System for CSP)に関する研究プロジェクトが進行している。このプロジェクトでは、高

温で安定な固体粒子を顕熱蓄熱媒体/熱輸送流体として利用することを目指し、これに適合したソーラーレシーバー(数 MW の高温落下粒子レシーバー)の開発・設計とソーラー試験を行う計画である。動作時間は数千時間、6時間の蓄熱、超臨界二酸化炭素(sCO<sub>2</sub>)や空気などの作動流体を 700℃以上に加熱するシステム開発である。

また、欧州では、欧州連合のH2020プログ ラムの Next-CSP プロジェクトにおいて、新し い概念の固体粒子ソーラーレシーバーを開発 し、1.2MWe のデモンストレーションプラント で検証する計画である<sup>(25)</sup>。このプロジェクト では作動温度 (~1000℃) における熱物性・ 熱耐久性・環境や健康への影響の観点から、か んらん石 (Olivine particle) やボーキサイト粒 子による顕熱蓄熱システムやマンガン/酸化 鉄,酸化コバルト、ペロブスカイト酸化物によ る高温化学蓄熱システムでの12時間のエネル ギー貯蔵が検討されている。発電では、620℃ での超臨界水蒸気 /CO2 タービンが想定されて いる。化学蓄熱では、顕熱蓄熱や潜熱蓄熱より も高温・高蓄熱密度が可能となり、蓄熱タンク の小型化による建設・貯蔵コストの削減が期待 され、技術経済評価が現在進行中である。

当研究室では、次世代太陽熱発電に対応する固体酸化物粒子を採用した新規蓄熱システムとして、マンガン/酸化鉄、酸化コバルト、ペロブスカイト酸化物による高温化学蓄熱シ

ステムの構築を目指して、化学蓄熱材料開発 とシステム化に向けた取り組みを進めている。 次節からは当研究室における化学蓄熱材料の 研究事例について概説する。

# (2) 当研究室における研究開発事例 5: マンガン/酸化鉄系について<sup>(26)</sup>-<sup>(28)</sup>

次世代太陽熱発電の高温化に対応した固体酸化物による化学蓄熱材料として,反応温度,繰り返し反応性,高い蓄熱密度,環境・安全性の観点からプレスクリーニングを行い,マンガン/酸化鉄系とペロブスカイト酸化物系の酸化還元系を有力候補と推定している。マンガン/酸化鉄系化学蓄熱の蓄熱・放熱機構は次の通りである。

蓄熱過程:  $3(Mn, Fe)_2O_3 + \Delta H$  (熱) →  $2(Mn, Fe)_3O_4 + 1/2 O_2$  (空気) 放熱過程:  $2(Mn, Fe)_3O_4 + 1/2 O_2$  (空気) →  $3(Mn, Fe)_2O_3 + \Delta H$  (熱)

蓄熱過程は高温熱によるマンガン/酸化鉄の吸熱的な熱還元反応に対応し、放熱過程は気相の熱輸送流体(もしくは酸化剤)である空気に含まれる酸素による発熱的な酸化反応である。当初は鉄を含有しないマンガン酸化物による化学蓄熱の評価を進めてきたが、図12(a)に示すように、放熱過程における反応速度の低下・繰り返し反応性の顕著な低下が観察された。これらはマンガン酸化物の高温焼結による反応表面積に低下と推察している。

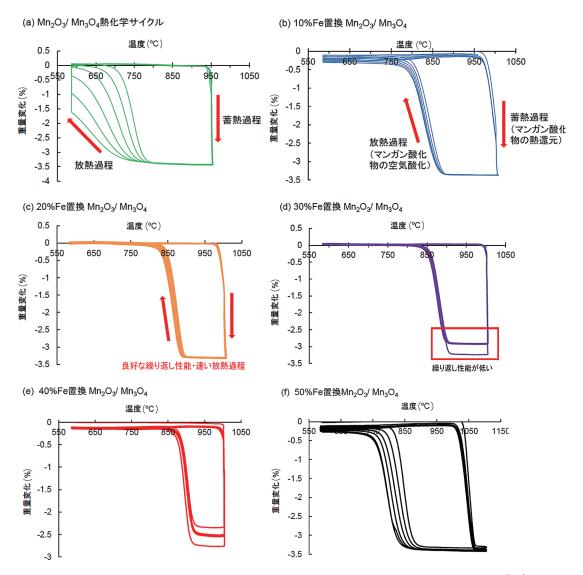


図 12 Fe 置換マンガン酸化物の蓄熱・放熱ヒステリシス曲線と繰り返し性能 (26)

そこで、マンガン酸化物と同じ結晶構造を 有し、高融点の金属酸化物である鉄酸化物 (Fe2O3) との固溶体形成による高融点化が有 効と推定し、高温焼結の緩和による反応速度 と繰り返し反応性の向上を目指した。マンガン酸化物と鉄酸化物の割合と繰り返し反応性 は、図12に示す通りである。鉄酸化物20% の固溶体において、耐高温焼結耐性が向上し、 放熱速度の低下を抑制することでサイクル反 応性を安定化することに成功した。

現在は、図13に示すように、鉄酸化物20% 固溶体系の反応速度モデルを構築し、さらに化 学蓄熱システム構築のためのラボスケール試 験装置の作製および性能試験を進めている。

# (3) 当研究所における研究開発事例 6: ペロブスカイト酸化物系について <sup>(29)</sup>

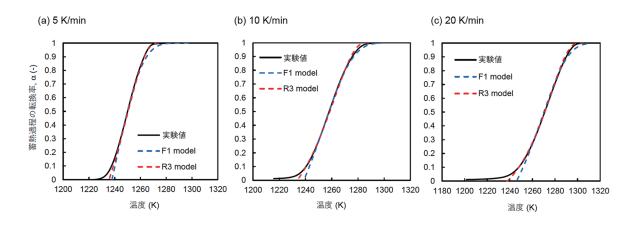
ペロブスカイト酸化物 (一般に ABO<sub>3</sub> と表記する。) による高温化学蓄熱がラボスケール の研究開発段階であるが, 研究報告が近年増えている。ペロブスカイト酸化物系の化学蓄熱・放熱過程は次のように進行する。

蓄熱過程:  $ABO_3 + \Delta H$  (熱) →  $ABO_{3-\delta} + \delta/2 O_2$  (空気) 放熱過程:  $ABO_{3-\delta} + \delta/2 O_2$  (空気) →  $ABO_3 + \Delta H$  (熱)

A と B はペロブスカイト構造の A および B サイトのイオン種、ABO $_3$   $_\delta$  は熱還元された酸化物の状態、 $\delta$  は空気酸化と熱還元による酸素含有量の変化を定義する化学量論係数を表している。

蓄熱過程と放熱過程で異なる結晶構造をとる場合、化学蓄熱に構造相転移を利用できるケースがある。次世代太陽熱発電向けに開発されたペロブスカイト酸化物は、 $SrCoO_3$ 、 $SrFeO_3$ 、 $BaCoO_3$ 、 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ 、 $La_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ 、 $La_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.8}Mn_{0.2}O_3$  などである。しかし、化学蓄熱サイクルの蓄熱過程は不活性な Ar 雰囲気のような比較的温和な試験条件での蓄熱温度や蓄熱密度の報告が多くみられる。

当研究室では、表2に示すように、多くのペロブスカイト酸化物について、化学蓄熱密度の計測と反応温度域の同定を進めてきた。



化学蓄熱材料     雰囲気		化学反応モデル	反応速度式(dɑ/dt)	
粉末状試料	Air:N <sub>2</sub> =4:1	R3 (α=0-1.0)	$\frac{d\alpha}{dt} = 7.28 \times 10^{23} \exp\left(-\frac{5.60 \times 10^5}{RT}\right) \times 3(1-\alpha)^{2/3}$	
(Mn <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		F1 (α=0.46-1.0)	$\frac{d\alpha}{dt} = 2.92 \times 10^{24} \exp\left(-\frac{6.51 \times 10^{5}}{RT}\right) \times (1 - \alpha)$	
粒子連結した多孔質構造	Air:N <sub>2</sub> =4:1	Α2 (α=0.20-0.48)	$\frac{d\alpha}{dt} = 8.38 \times 10^{18} \exp\left(-\frac{4.67 \times 10^5}{RT}\right) \times 2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	
(Mn <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		R2 (α=0.49-1.0)	$\frac{d\alpha}{dt} = 3.15 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{3.89 \times 10^{5}}{RT}\right) \times 2(1 - \alpha)^{1/2}$	

図 13 Fe20%置換マンガン酸化物の蓄熱過程の蓄熱速度モデル(上)と蓄熱速度式(下) (26)

Aサイト	Bサイト	Aサイトにお けるA : Sr 比率	ペロブスカイト系 化学蓄熱材料	表記
La	Mn	0.5 : 0.5	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3\text{-}\delta}$	LS55M
		0.3:0.7	${\rm La_{0.3}Sr_{0.7}Al_{0.3}Mn_{0.7}O_{3\text{-}\delta}}$	LSAM3737
		0.4 : 0.6	${\rm La_{0.4}Sr_{0.6}Al_{0.4}Mn_{0.6}O_{3\text{-}\delta}}$	LSAM4646
		0.5 : 0.5	${\rm La_{0.5}Sr_{0.5}Al_{0.5}Mn_{0.5}O_{3\text{-}\delta}}$	LSAM5555
	Fe	0.5 : 0.5	$\rm La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$	LS55F
		0.5 : 0.5	${\rm La_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3\text{-}\delta}}$	LSCrF5555
		0.5 : 0.5	${\rm La_{0.5}Sr_{0.5}Al_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}}$	LSAF5555
	Со	0.3:0.7	$La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3\text{-}\delta}$	LS37C
		0.5 : 0.5	$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3\text{-}\delta}$	LS55C
		0.7 : 0.3	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$	LS73C
Ва	Со	0.3:0.7	$Ba_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3\text{-}\delta}$	BS37C
		0.5 : 0.5	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$	BS55C
		0.7 : 0.3	$Ba_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$	BS73C

前掲した図2のような固体粒子蓄熱を利用した次世代太陽熱発電では、大気に暴露された固体粒子を太陽集光照射により高温加熱する構想であり、空気雰囲気による化学蓄熱性能の評価が必要と考える。当研究室で見出した構造相転移による化学蓄熱材料は、図14に示すように、空気雰囲気における蓄熱温度域860 − 1070℃、放熱温度域720 − 995℃であり、次世代太陽熱発電向けに開発中のソーラーレシーバーの動作温度域とおおよそ合致している。今後の検討課題は高コスト要因となるCo

や Ni を含まない安価な酸化物組成の探索, 長期サイクル反応性・安定性と蓄熱密度の向上, 安価な大量合成法の開発である。

また、化学量論の不定比性を利用した化学 蓄熱では、結晶格子の酸素空孔を利用するこ とから酸素の取り込みおよび放出時に体積変 化が小さく、固定層や充填層等の化学蓄熱シ ステム化に有利となる。近年、幅広い温度域 で酸素不定比性を有するカルシウムマンガン 酸化物系ペロブスカイトが検討されている。 安価で毒性がなく豊富な資源量が特徴であり、

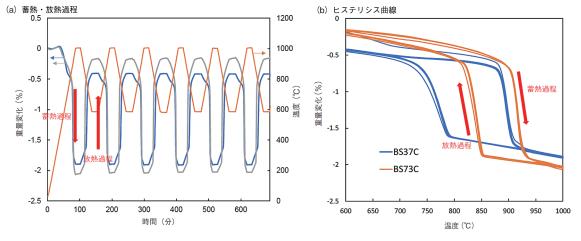


図 14 ペロブスカイト酸化物の相転移利用型化学蓄熱の (a) 蓄熱・放熱過程と (b) ヒステリシス曲線  $^{(29)}$ 

800℃以上での化学蓄熱材料として有望である。しかし、酸素分圧  $PO_2 < 0.01$  atm では 1000℃付近で酸化物が分解し、可逆性が失われることが課題である。A および B サイトを異なるイオンに置換することで蓄熱密度の改善が進められている。本研究室ではイオン置換により、蓄熱開始温度の低下(800℃以下)、分解温度の上昇(1000℃以上),反応エンタルピーの増大、サイクル反応性の向上を見出している。

# 4. おわりに

当研究室では、次世代太陽熱発電や蓄熱発 電に対応した蓄熱システムの蓄熱密度と熱応 答性の向上を目的として、高融点の金属 PCM による潜熱蓄熱材料や酸化物の酸化還元系を 利用した化学蓄熱材料開発と蓄熱システムの 開発に取り組んでいる。金属 PCM による潜 熱蓄熱材料として、高熱伝導性金属の Al や Cuなどと、固液相転移における負の熱膨張を 示す Si や Ge を組み合わせることで、融解(蓄 熱) / 凝固(放熱) による相変化時の体積変 化を大幅に低減することに成功し, 現在は, これらの金属 PCM 蓄熱材料の蓄熱システム 化に取り組んでいる。具体的には、酸化物の 酸化還元系を利用した化学蓄熱材料として, マンガン酸化物の繰り返し蓄熱・放熱性能向 上やペロブスカイト酸化物による化学蓄熱密 度の向上を図り、化学蓄熱システム化に取り 組んでいる。

蓄熱技術は太陽熱発電だけでなく、世界で実用化が進む蓄熱発電や日本国内の工場排熱の有効利用技術にも活用できると考えられる。また、太陽日射が乏しい日本国内においては、比較的低温の太陽熱の有効利用技術にも蓄熱の基本コンセプトが応用可能である。本稿が当該分野の更なる発展の一助となれば幸いである。

### 参考文献

(1) International Energy Agency (IEA), "World Energy

- Outlook 2020," (https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020)
- (2) Goswami, D.Y, "Principles of Solar Engineering, third ed.," (https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004) (2015)
- (3) Islam, M. T., Huda, N., Abdullah, A.B., Saidur, R., "A comprehensive review of state-of-the-art concentrating solar power (CSP) technologies: Current status and research trends," Renewable and sustainable energy reviews 91, 987-1018, (2018)
- (4) Skumanich, A., "CSP: Developments in heat transfer and storage materials," Renewable Energy Focus, 11 (5), 40-43, (2010)
- (5) 稲田雄二,「脱炭素社会に向けて開発進む蓄熱発電」, 三井物産戦略研究所レポート,2021年2月
- (6) Pelay, U., Luo, L., Fan, Y., Stitou, D., Rood, M., "Thermal energy storage systems for concentrated solar power plants," Renew Sustain Energy Rev, 79, 82–100, (2017)
- (7) Gil, A., Medrano, M., Martorell, I., Lázaro, A., Dolado, P., Zalba, B., Cabeza, L.F., "State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1 – Concepts, materials and modellization," Renew Sustain Energy Rev, 14, 31–55, (2010)
- (8) Kuravi, S., Trahan, J., Goswami, D. Y., Rahman, M.M., Stefanakos, E. K., "Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants," Progress in Energy and combustion science, 39, 285-319, (2013)
- (9) Xu, X., Wang, X., Li, P., Li, Y., Hao, Q., Xiao, B., Elsentriecy, H., Gervasio, D., "Experimental test of properties of KCl– MgCl<sub>2</sub> eutectic molten salt for heat transfer and thermal storage fluid in concentrated solar power systems," Journal of Solar Energy Engineering, 140, 051011-1-9, (2018)
- (10) Bonk, A., Braun, M., Hanke, A., Sötz, V. A., "Thomas Bauer, Enhancing the thermal stability of solar salt up to 600° C in extended lab-scale experiments," SolarPACES proceedings 2019, (2019)
- (11) SENER Enegy Web Site, (https://www.energy.sener/projects/gemasolar)
- (12) Grupo Cobra Web Site, (https://www.grupocobra. com/en/proyecto/crescent-dunes-solar-thermalpower-plant/)
- (13) M. Mehos et al., "Concentrating Solar Power Gen3 Demonstration Roadmap," Nrel/Tp-5500-67464, no. January, pp. 1–140, 2017, (2017)
- (14) 米国エネルギー省ウェブサイト、(https://www.energy.gov/eere/solar/project-profilenational-renewable-energy-laboratory-1-gen3-csp)
- (15) Ho, C., "A review of high-temperature particle receivers for concentrating solar power," Applied

- Thermal Engineering, 109 958-969, (2016)
- (16) Carlson, M. D., Amogne, D., Dorsey, D., "200 MWth and 1 MWth chloride salt to supercritical carbon dioxide heat exchanger and test integration designs," SolarPACES proceedings 2020, (2020)
- (17) Birchenall, C.E., Reichman, A.F., "Heat-storage in eutectic alloys, Metallurgical Transactions A," 11 (8), 1415-1420, (1980)
- (18) Farkas, D., Birchenall, C.E., "New eutectic alloys and their heats of transformation," Metall. Trans. A., 16, 323-328, (1985)
- (19) Gokon, N., Nakamura, S., Yamaguchi, T., Kodama, T., "Cyclic properties of thermal storage/discharge for Al-Si alloy in vacuum for solar thermochemical fuel production," Energy Procedia, 69, 1759-1769, (2015)
- (20) Gokon, N., Yamaguchi, T., Kodama, T., "Cyclic thermal storage/discharge performances of a hypereutectic Cu-Si alloy under vacuum for solar thermochemical process," Energy, 113, 1099-1108, (2016)
- (21) Gokon, N., Yamaguchi, T., Cho, H. S., Bellan, S., Hatamachi, T., Kodama, T., "Thermal storage/discharge performances of Cu-Si alloy for solar thermochemical process," AIP Conference Proceedings 1850, 100008, (2017)
- (22) Gokon, N., Chew, S. J., Nakano, Y., Kodama, T., Bellan, S., Cho, H. S., "Thermal charge/discharge performance of irongermanium alloys as phase change materials for solar latent heat storage at high temperatures," Journal of Energy Storage, 30, 101420, (2020)
- (23) Gokon, N., Chew, S. J., Bellan, S., Kodama, T., Hatamachi, T., Cho, H. S., "Chemical compatibility of Cu-Ge alloy with container materials for latent heat storage system," AIP Conference Proceedings 2303, 190014, (2020)
- (24) Gokon, N., Chew, S. J., Nakano, Y., Okazaki, S., Kodama, T., Hatamachi, T., Bellan, S., "Phase change material of copper–germanium alloy as solar latent heat storage at high temperatures," Frontiers in Energy Research, 9, 696213, (2021)
- (25) Next-CSP, (http://next-csp.eu/)
- (26) Gokon, N., Nishizawa, A., Yawata, T., Bellan, S., Kodama, T., Cho, HS., "Fe-doped manganese oxide redox material for thermochemical energy storage at high temperatures," AIP Conference Proceedings 2126, 210003, (2019)
- (27) 郷右近展之,「次世代太陽熱発電における化学蓄熱の研究動向と将来展望 ―金属酸化物による高温利用の化学蓄熱―」,セラミックス 56 (12) 813-816, 2021 年 12 月
- (28) Gokon, N., Hayashi, K., Sawaguri, K., Ohashi, F., "Long-term thermal cycling test and heat-charging kinetics of Fe-substituted Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for next-generation concentrated solar power using thermochemical energy storage at high

- temperatures," Energies 15 (13) 4812, (2022)
- (29) Gokon,N., Yawata,T., Bellan,S., Kodama,T., Cho, HS., "Thermochemical behavior of perovskite oxides based on LaxSr1-x (Mn, Fe, Co) O<sub>3</sub>  $-\delta$  and BaySr1-yCoO<sub>3</sub>  $-\delta$  redox system for thermochemical energy storage at high temperatures," Energy 171 (15) 971-980, (2019)