

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06692

研究課題名(和文)多孔体担持化学蓄熱材の超高性能化およびこれを用いる超高出力化学ヒートポンプの開発

研究課題名(英文) Development of high performance porous solid supported chemical heat storage material and chemical heat pump using that material

研究代表者

渡辺 藤雄 (WATANABE, Fjio)

愛知工業大学・総合技術研究所・教授

研究者番号：70109312

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：CaO/H<sub>2</sub>O/Ca(OH)<sub>2</sub>系化学蓄熱・化学ヒートポンプ用蓄熱材の繰返し蓄熱/放熱による反応性低下と伝熱抵抗の増大を抑制しうるカーボン多孔体型および金属多孔体型の2種の多孔体担持化学蓄熱材を提案し、それらの合理的製造方法の検討および試作蓄熱材の繰返し反応特性評価を行った。  
CaO含有量50wt%以下のカーボン多孔体型試料では15回の水和/脱水繰返しに対して試料形状、可逆的反応性が維持されること、水和反応率は85%以上であることが示された。金属多孔体型では使用したCa(OH)<sub>2</sub>スラリーの粘度の低下に伴って増大し最大担持割合40vol%を得た。またその水和反応率は80%程度となることが示された。

研究成果の概要(英文)：The most important issues in the development of chemical heat pumps using a gas-solid chemical reaction are: reduction in reaction rate due to repeated dehydration reaction and hydration reaction, and the increase in heat transfer resistance due to changes in volume. In this research, two types of porous solid supported chemical heat storage materials are proposed: (1) a carbonaceous porous solid supported CaO, and (2) a porous metal supported Ca(OH)<sub>2</sub>. The effectiveness of these heat storage materials was evaluated. The following findings were obtained as a result. Based on (1), it was shown that: with a sample having CaO content of 50 wt% or less, volume expansion due to hydration occurs only in the pores of the porous solid; the hydration reaction ratio is 85% or higher. Based on (2), the carrier ratio for Ca(OH)<sub>2</sub> of 40 vol% was obtained. In addition, it was found that for the 10 repeated hydration/dehydration reactions, the hydration reaction ratio was about 80%.

研究分野：エネルギー変換工学

キーワード：化学蓄熱 化学ヒートポンプ 多孔体担持型蓄熱材 酸化カルシウム カーボン多孔体 金属多孔体

1. 研究開始当初の背景

エネルギー資源・環境の観点から 100~400 程度の中・低温排熱の高度利用技術開発が必須かつ急務の課題とされている。

固体卑金属化合物(CaO, MgO, CaSO<sub>4</sub> など)は水を作動媒体とする高密度中・低温化学蓄熱材として機能する。そのため、これを利用する化学蓄熱・化学ヒートポンプ(CHP)はエネルギー高効率利用技術確立のための不可欠な熱機器に位置づけられる。この観点から、わが国や欧米先進国を中心にその高性能化開発研究がなされている。従来の研究では CHP 開発の主課題の一つとなる使用蓄熱材の高性能、反応促進のための熱交換型蓄熱器改善、を中心とする開発研究が展開されている。しかし、次の 2 点の課題解決の困難性からその実現は未達成である。

1) 繰返し蓄熱・放熱による化学蓄熱材の凝集もしくは焼結による反応劣化

2) 化学蓄熱材の体積変化による蓄熱器の合理的設計の困難性

本研究者は、CaO 系を対象とする多孔体担持型化学蓄熱材を提案試作しその反応性および蓄熱材形状の耐久性を確認した。しかし、水和/脱水の 15 回以上の繰返しに対して耐久性劣化が新たな課題となることが示された。

2. 研究の目的

本研究では、CaO/H<sub>2</sub>O/Ca(OH)<sub>2</sub> 系化学蓄熱材に対して炭素質多孔体 CaO 担持型、金属多孔体 Ca(OH)<sub>2</sub> 担持型の 2 種多孔体担持化学蓄熱材を提案・試作し、試作真空熱重量分析装置による繰返しの水和・脱水反応性および形状安定性を指標とする多孔体担持型蓄熱材の有効性の評価を行った。具体的には、では本蓄熱材の形状安定性に及ぼす CaO 担持割合の影響の把握およびこの蓄熱材の水和/脱水反応性評価、では空孔径の異なる 4 種の金属多孔体を用いた Ca(OH)<sub>2</sub> 高密度担持法およびこの水和反応性評価を行った。

3. 研究の方法

(1) 炭素質多孔体 CaO 担持型蓄熱材の形状安定性および水和/脱水反応性の評価:炭素質多孔体 CaO 担持型蓄熱材の形状安定性評価試験:前報(化学工学論文集, 39, 4 号, 378-383(2013))と同手法により質量基準の CaO 含有率(0.448-0.650wt%) が異なる 4 種の多孔体(直径 3mm, 高さ 12.0mm のペレット)を試作し、この 75 の飽和水蒸気雰囲気の中で 16h 保持条件下の水和反応による体積膨張の観察を行った。水和/脱水反応速度の測定には図 1 に示すクローズド式上皿天秤式熱重量分析装置を使用した。本装置は実際の CHP がクローズドシステムで作動させることを想定した上皿天秤式クローズド型熱重量分析装置である。本装置は反応部と蒸発器/凝縮器が配管で連結された構造であり、反応部は外熱ヒータで加熱できる。実験では蒸発器温度 20 , 反応部温度 240 の条件下の水和

反応速度の測定を行った。この測定では図 1 の上皿天秤式クローズド型熱重量分析による重量測定値より次式の水和反応率(X<sub>h</sub>)を算出した。

$$X_h = \frac{1 - W/W_0}{1 - M_{Ca(OH)_2} / M_{CaO}} \quad (1)$$

ここで、W[kg]、W<sub>0</sub>[kg]は試料重量および初期試料重量、M は分子量である。

(2) 金属多孔体 Ca(OH)<sub>2</sub> 担持型蓄熱材の試作および水和反応性の評価:多孔体担持試験には空孔径、空隙率が異なる 4 種の金属多孔体(20mm × 20mm × 3mm)を使用した。使用した金属多孔体の概観を図 2 に示す。またその構造特性を表 1 に示す。担持法として Ca(OH)<sub>2</sub> スラリー-真空加圧含浸法を採用した。その装置の概略を図 3 に示す。1.5MPa 耐圧加圧容器、真空・加圧ラインで構成されており、スラリーは上部より導入できる構造である。金属多孔体を加圧減圧容器に挿入し、系内を真空脱気する。上部より Ca(OH)<sub>2</sub> スラリーを導入し、10min 経過後に 0.5MPa-N<sub>2</sub> ガスを導入し 10min 後に試料を取り出し、乾燥後に重量測定を行う。本実験ではこの操作を 5 回以上繰返し行い、高密度担持化を行った。本実験では、添加剤が異なる 2 種の Ca(OH)<sub>2</sub> スラリー(スラリー A, B)を使用し、スラリー粘度 20-2000mPa・s の範囲の含浸を行った。水和反応性評価は(1)と同手法および同条件で行った。

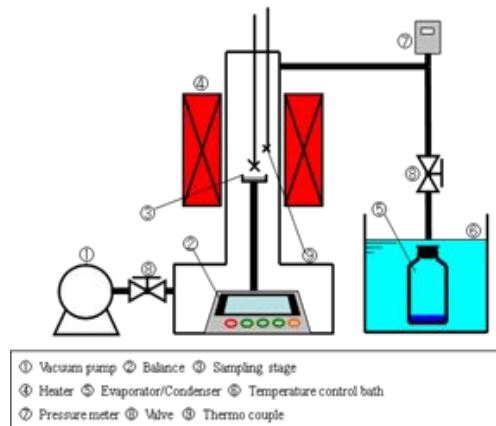
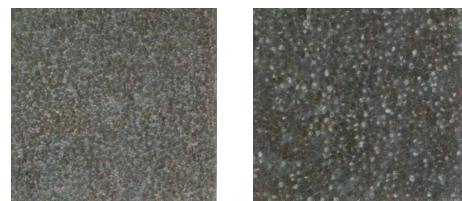


図 1 水和反応の測定装置



空孔径: 50μm      空孔径: 430μm  
図 2 金属多孔体(20mm × 20mm × 3mm)

#### 4. 研究成果

(1) 炭素質多孔体 CaO 担持型蓄熱材の形状安定性および水和反応性：炭素質多孔体 CaO 担持型蓄熱材の体積膨張率は CaO 含有率の減少に伴って減少し、CaO 含有率 0.650-0.448 の範囲で全体容積の初期容積の 1.50-1.07 倍になる。CaO 含有率 0.448wt% の多孔体(粒子径 500 $\mu\text{m}$ )の繰返し水和反応を行わせた 3, 8, 15 回を代表とする反応率変化の結果を図 4 に示す。繰返し回数によらず水和反応性が維持され、反応時間 60min 基準の反応率は 0.85 以上を示す。また、この蓄熱材の形状に大きな変化ないことを認めた。一方、20 回程度以上の繰返し水和反応試料ではなお試料粒子の形状安定性に課題があることが示された。これは試料作成時の炭化処理過程で試料粒子が収縮し水和による CaO から Ca(OH)<sub>2</sub> への膨張を許容しうる細孔容積の確保が不十分であることに起因していると考えられ、この検討の必要性が示唆された。

(2) 金属多孔体 Ca(OH)<sub>2</sub> 担持型蓄熱材の試作および水和/脱水反応性：金属多孔体(空孔径 430 $\mu\text{m}$ )に Ca(OH)<sub>2</sub> 担持した前後の試料写真を図 5 に示す。担持後は Ca(OH)<sub>2</sub> が空孔に分散担持されていることがわかる。スラリー A、粘度 20 mPa·s を用いた 4 種の多孔体による繰返し担持の多孔体体積基準担割合の変化を図 6 に示す。多孔体の種類によらず繰返し担持回数の増大に伴って担持割合は増大し、5 回の繰返しで担持割合はほぼ飽和する。この傾向はスラリーの種類、粘度が異なっても同様に観察された。スラリー A、B について粘度と最大担持割合の関係を図 7 に示す。最大担持割合はスラリーの種類によらずスラリー粘度の低下に伴って増大し、最大担持割合 40.2vol% を得た。Ca(OH)<sub>2</sub> 担持割合 40vol% 程度の 4 種の金属多孔体型蓄熱材の水和反応性評価結果を図 8 に示す。反応は、空孔径 50 $\mu\text{m}$  を除いて、初期の 10min 程度までは高速進行しその後緩慢に進行する。この初期反応速度は空孔径によらずほぼ同一であり、CaO 単体粒子のそれ(松田ら, 1985)と同程度である。反応時間 60min 基準の反応率は空孔径が大きいほど高い値を示す。これは空孔内への水蒸気移動が容易になったことによる。その結果、空孔径 50 $\mu\text{m}$  では反応速度が低下し本反応時間内での反応率の低下に繋がったと考えられる。同試料の 10 回の繰返し水和反応実験結果を図 9 に示す。2 回目を除いて反応率変化に大差はない。また、10 回の繰返し水和反応後の試料では十分な堅牢性および形状安定性が確認された。

#### < 引用文献 >

渡辺藤雄, 津曲俊, 黄宏宇, 架谷昌信, 小林敬幸, 坪内修, 塩見仁郎, 「カーボン多孔体 Ca(OH)<sub>2</sub> 担持化学蓄熱材の性能評価」, 化学工学論文集, 39, 4 号, 2013, 378-383  
鈴木智久, 牧達也, 俵田裕永, 渡辺藤雄,

表 1 金属多孔体の構造特性

金属多孔体	空孔径 [ $\mu\text{m}$ ]	空隙率 [ - ]
1	430	0.93
2	310	0.90
3	160	0.86
4	50	0.84

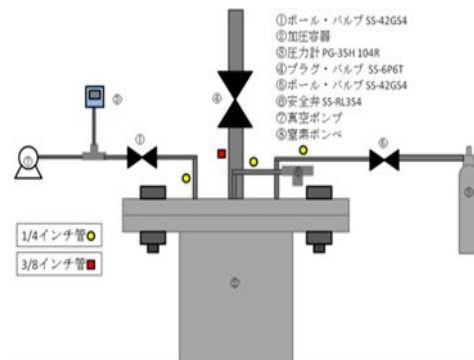


図 3 Ca(OH)<sub>2</sub> スラリー含浸装置

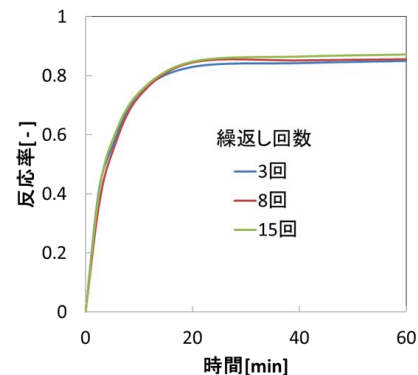


図 4 炭素質多孔体 CaO 担持蓄熱材の反応率変化

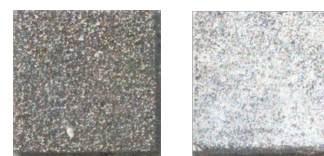


図 5 Ca(OH)<sub>2</sub> 担持前後金属多孔体

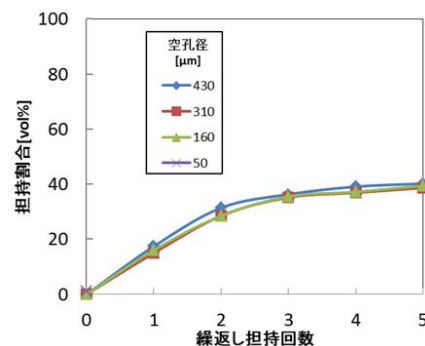


図 6 担持割合の変化

架谷昌信, 小林敬幸, 「金属多孔体  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  担持化学蓄熱材の性能評価」, 平成 27 年 3 月 (東京・芝浦工大)

松田仁樹, 石津貴, 李壽二, 架谷昌信, 「 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  可逆熱化学反応を利用した化学蓄熱に関する化学速度論的研究」, 化学工学論文集、11, 5 号, 1985, 542-548

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

K. Kuwata, T. Esaki, D. Iwase, H. Ito, S. Li, X. Yang, H. Huang, N Kobayashi, „Long-Term Durability and Reactivation of Thermochemical Heat Storage Driven by the  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  Reversible Reaction”, Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 査読有, Vol.5, 2017, 23-32

〔学会発表〕(計 2 件)

塩見仁郎, 鈴木智久, 渡辺藤雄, 坪内修, 架谷昌信, 「 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  系化学ヒートポンプを対象とする回転型蓄熱器の熱出力特性評価」, 化学工学第 47 回秋季大会, 平成 27 年 9 月(北海道大学)

渡辺藤雄, 伊藤聖也, 市木大博, 架谷昌信, 小林敬幸 「化学ヒートポンプ用回転型蓄熱器の伝熱性評価」, 2016 年度日本冷凍空調学会年次大会, 平成 28 年 9 月(神戸大会)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡辺藤雄 (WATANABE, Fujio)  
愛知工業大学・総合技術研究所・教授  
研究者番号: 7 0 1 0 9 3 1 2

### (2) 研究分担者

架谷昌信 (HASATANI, Masanobu)  
愛知工業大学・工学部・教授  
研究者番号: 5 0 0 2 1 7 8 8

小林敬幸 (KOBAYASHI, Noriyuki)  
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 9 0 2 4 2 8 8 3

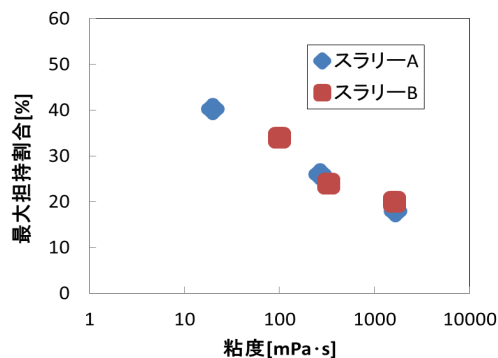


図 7 スラリー粘度と担持割合

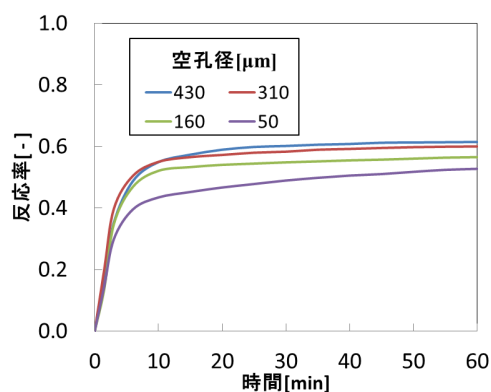


図 8 水和反応速度-空孔径の影響

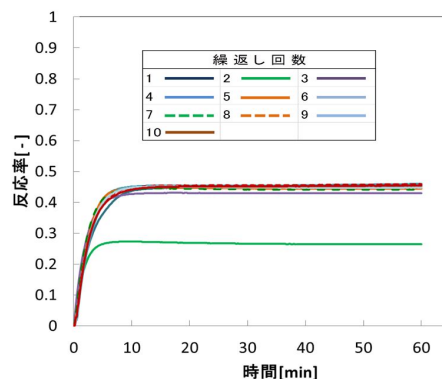


図 9 繰返し水和反応の反応率