

太陽熱や変動再エネの蓄エネルギーを目的とした金属系材料を使用した高温潜熱蓄熱

新潟大学 自然科学系（工学部）工学科
化学システム工学プログラム
准教授 郷右近 展之

2021年12月7日

背景

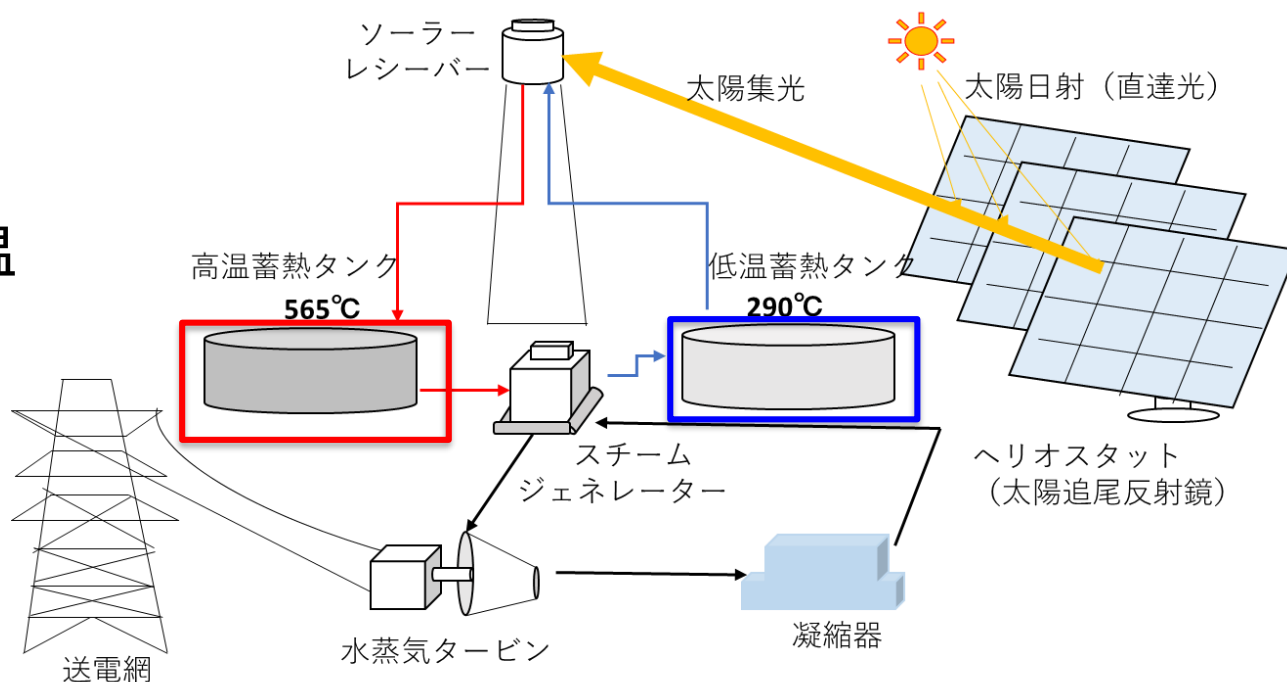
集光型太陽熱発電 (Concentrating solar power, CSP)

太陽日射をヘリオスタットで反射・集光して、ソーラーレシーバーで高温太陽熱を得る。

太陽集熱の硝酸塩系溶融塩蓄熱
による24時間発電が実用化

硝酸塩が熱分解するため蓄熱温度は約600°C以下

発電効率は高温ほど高くなる



次世代太陽熱発電プラント

600°C以上の新しい蓄熱システムの開発が必要

従来技術とその問題点

既に実用化されているものには、Solar saltやHitectと呼ばれる硝酸系溶融塩混合物による液体顕熱蓄熱等があるが、

- 蓄熱密度が小さく蓄熱タンクの大型化によるコスト高
- 熱分解温度に起因する使用温度の上限が発生
- 低い熱伝導率のため、溶融塩－水蒸気の熱交換器の性能向上が必要

次世代太陽熱発電に関する研究プロジェクトが米国で進行中

■ Gen3 CSP programについての概略

- 2030年までに米・DOEのCSPコスト目標\$ 50 / MWh (Sunshot の目標 6¢/kWh)
 - 温度700°Cを超える熱伝達流体 (Heat transfer fluid, HTF) によりCSPプラントの効率を高め、CSPシステムのコストを削減。
- ブレイトンエナジー、国立再生可能エネルギー研究所 (NREL)、サンディア国立研究所 (SNL) は、革新的な統合システムを開発し、テスト施設の詳細設計を行う。プラントの高温化の経路は3チームに分かれて担当。
 - ブレイトンエナジー (気体材料: ヘリウム、s-CO₂)
 - NREL (液体HTF: 溶融塩)
 - SNL (固体HTF: 固体粒子)
- 費用効果が高く信頼性の高い統合システム構築を目指す。

従来技術とその問題点

次世代太陽熱発電に係わる NaCl-KCl-MgCl₂熔融塩蓄熱に関する先行研究

- 潜熱蓄熱体として利用した時、相変化(融点～400°C)により約20%の体積変化
- 450°C～700°Cでの液体顕熱の使用を想定すると7%の体積変化

従来技術とその問題点

- 潜熱蓄熱に使用した場合、固／液相変化による体積変化が大きい。これによりカプセル化した際に容器の破損が生じる可能性あり。
⇒これを避けるためには容器内の溶融塩の充填率を下げる必要あり。よって、潜熱蓄熱の効果が低下
- 塩化物系溶融塩においても上記と同様の問題が発生。
- 溶融塩の熱伝導率が低く、熱伝導律速となる。
⇒溶融塩では解決が困難。

等の問題があり、溶融塩による潜熱蓄熱に広く利用されるまでには至っていない。

蓄熱技術の種類

- **顕熱蓄熱**: 固体や液体の比熱と温度差を利用した蓄熱 ($\Delta H = m \cdot C_p \cdot \Delta T$)

実用例: 水、レンガ、コンクリートなどの固体や液体の温度差を利用

太陽熱発電では硝酸系溶融塩による液体顕熱で実績あり、蓄熱発電では碎石やコンクリート等の固体顕熱を開発中。

- **潜熱蓄熱**: 主に固体／液体の相変化を利用した蓄熱。蓄熱量は顕熱蓄熱より潜熱蓄熱が多い。

実用例: 夜間電力による氷の蓄冷(昼間の電力利用)

太陽熱発電では溶融塩による潜熱利用(500°C以下で一部実用化)。高温域は開発中(**本技術は金属合金系を利用した潜熱蓄熱**)。

- **化学蓄熱**: 可逆反応や不可逆反応を利用した蓄熱。これらの中で最も蓄熱密度は高いが、繰り返し反応性等の問題があり、現在は技術開発中。

新技術の特徴・従来技術との比較

溶融塩と金属合金(500-900°C)の比較

従来技術

塩化物系溶融塩 潜熱蓄熱 (PCM)

例 : NaCl-MgCl₂-KCl (400°C)
MgCl₂-KCl (426°C)
※括弧内は融解温度

メリット

- ・融解熱が大きい

デメリット

- ・熱伝導率が低い
- ・腐食性が高い
- ・相変化の際の体積変化が大きい

新技術

金属合金蓄熱体PCM

例 : Al-Si(577°C), Cu-Ge(644°C),
Cu-Si(802°C), Fe-Ge(838°C)
※括弧内は融解温度

メリット

- ・溶融塩に比べ、高い熱伝導率を持つ
- ・腐食性が低い
- ・固液変化による体積変化が小さい

デメリット

- ・高温空气中で酸化されやすい
- ・蓄熱体を入れる容器と化学反応する可能性がある

参考論文

- 1) N. Gokon, et. al, *Energy Procedia*, 69 (2015) 1759-1769.
- 2) N. Gokon, et. al, *Energy*, 113 (2016) 1099-1108.
- 3) N. Gokon, et. al, *AIP Conference Proceedings* 1850 (2017) , 100008.
- 4) N. Gokon, et. al, *Journal of Energy storage*, 30 (2020) 101420.
- 5) N. Gokon, et. al, *Frontiers in Energy Research, section Solar Energy*, , 08 June 2021 | <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.696213>.



新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、相変化時の体積変化を合金を使用することにより大きく低減することに成功した。
- 合金を使用することにより熱伝導率を100倍程度改良することに成功した。
- 従来は熱分解温度の点で600°C以下の液体顕熱蓄熱に使用に限られていたが、合金PCMを使用することで800°C以上の高温潜熱蓄熱が可能となった。
- 本技術の適用により、蓄熱タンクが小型化できるため、蓄熱コストが削減されることが期待される。

新技術の特徴・従来技術との比較

Cu-Ge二元系合金¹⁾のXRDと特徴

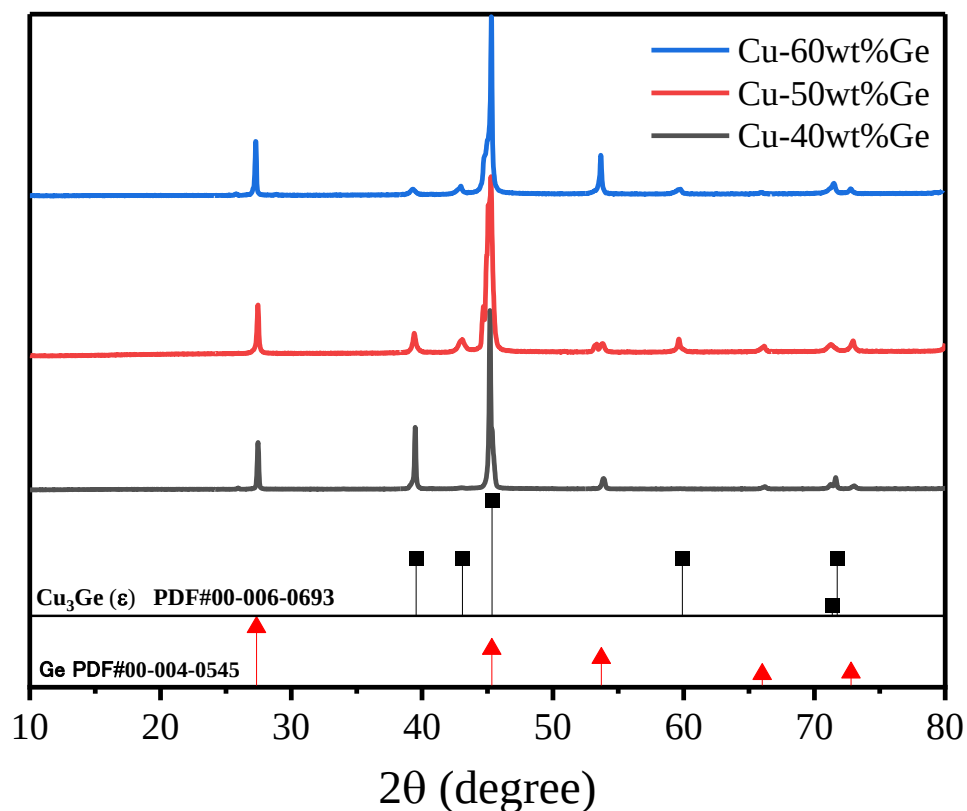


Fig.1 XRD pattern of Cu-Ge alloy

1) N. Gokon, et. al, Frontiers in Energy Research, section Solar Energy, 08 June 2021 | <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.696213>.

◆ Cu-40wt%Ge(共晶組成)

$L(\text{液相}) \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{Ge}(\epsilon_2, \text{高温相}) + (\text{Ge})$
共晶点: 644°C

◆ $\text{Cu}_3\text{Ge}(\epsilon_2, \text{高温相}) \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{Ge}(\epsilon_1, \text{低温相})$

固相/固相転移温度: 614°C

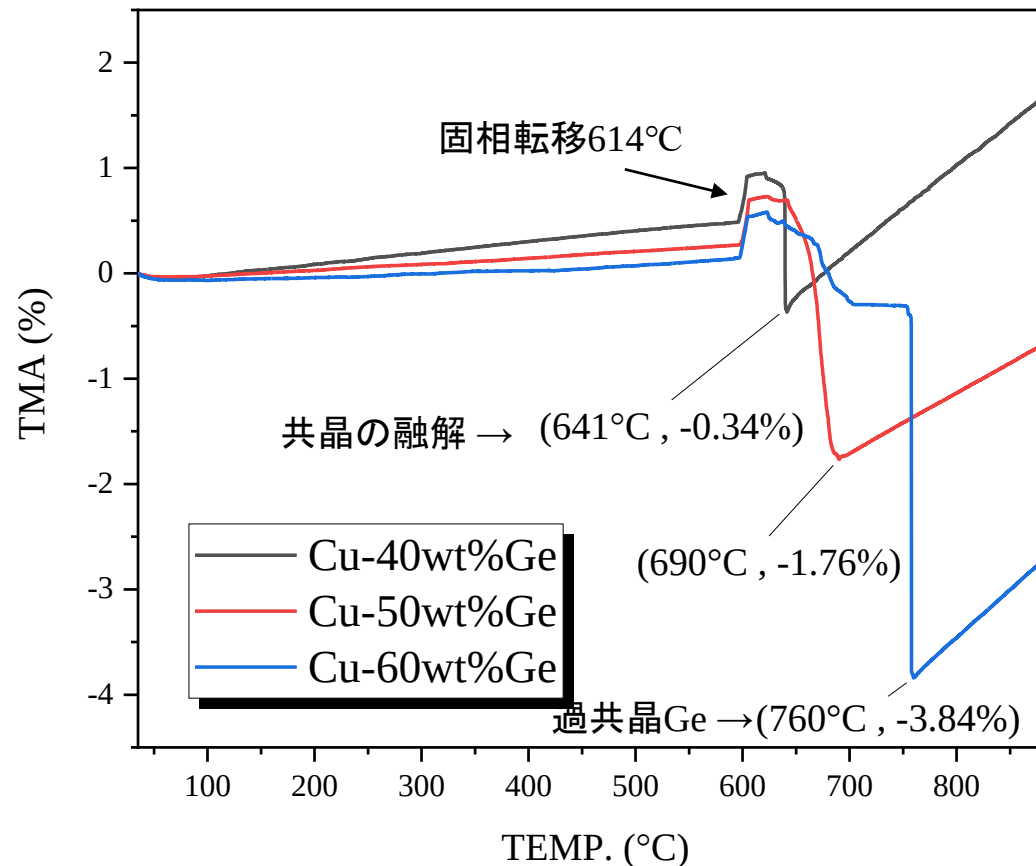
特徴

- ・ Cuは金属の中でも、熱伝導率が高い
→ 伝熱されやすい
- ・ 比熱が小さい
→ 温度が上がりやすい
- ・ Geの添加により熱膨張を抑えられる
→ 体積変化が小さい

課題

- ・ 溶融Cuは極めて腐食性が高い
- ・ 高温空气中で酸化されやすい
→ 高温耐食性容器を利用

新技術の特徴・従来技術との比較

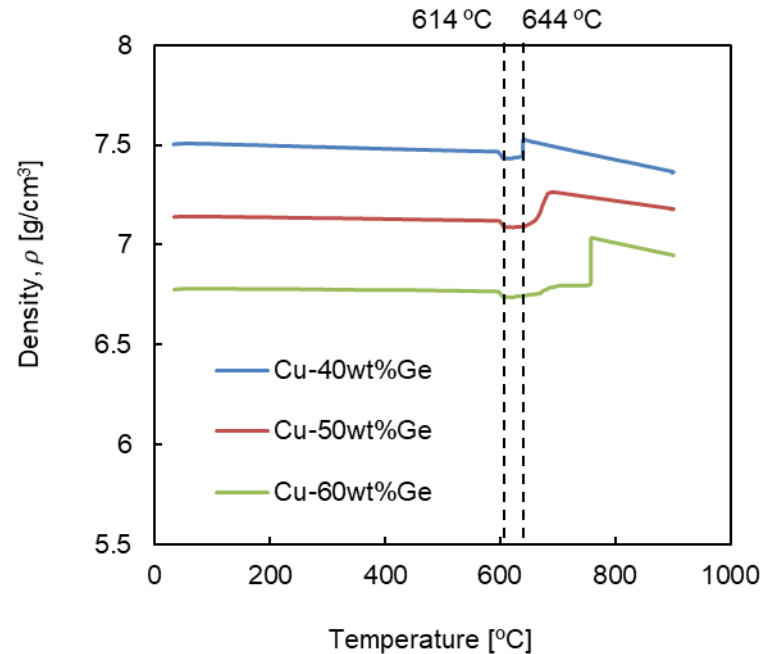


- 共晶組成～過共晶組成まで、合金の体積変化がほぼゼロ～負に制御できる。これにより蓄熱カプセルに合金のほぼ100%充填が可能となる。¹⁾
- 固液相変化であるため可逆的に繰り返し使用可能。¹⁾

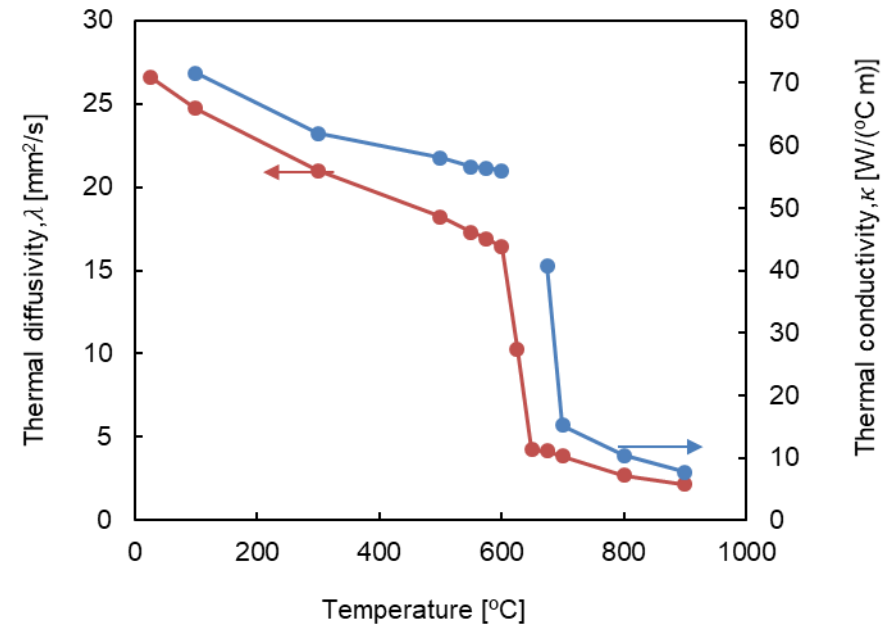
1) N. Gokon, et. al, Frontiers in Energy Research, section Solar Energy, 08 June 2021 | <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.696213>.

新技術の特徴・従来技術との比較

(a) Density



(b) Thermal diffusivity and conductivity

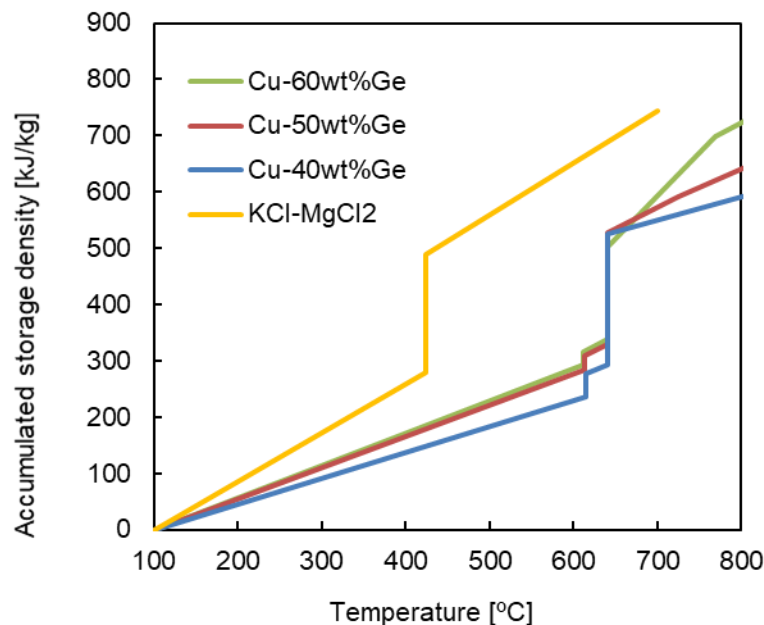


- 614°Cの固相/固相転移により小さな密度低下、644°Cの共晶点で密度増加(体積収縮)、完全に液相に融解すると体積膨張のため密度低下がみられる。¹⁾
- Cu-Ge共晶合金では熱拡散率λは15~25[mm²/s]程度、熱伝導率κは55~70[W/(°Cm)]程度。融解した合金では大きく低下。¹⁾

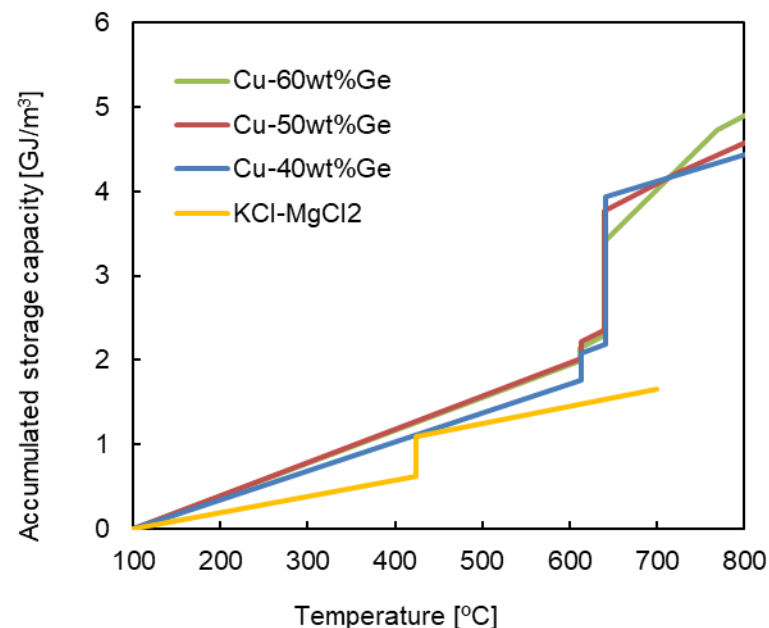
1) N. Gokon, et. al, Frontiers in Energy Research, section Solar Energy, 08 June 2021 | <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.696213>.

新技術の特徴・従来技術との比較

(a)



(b)



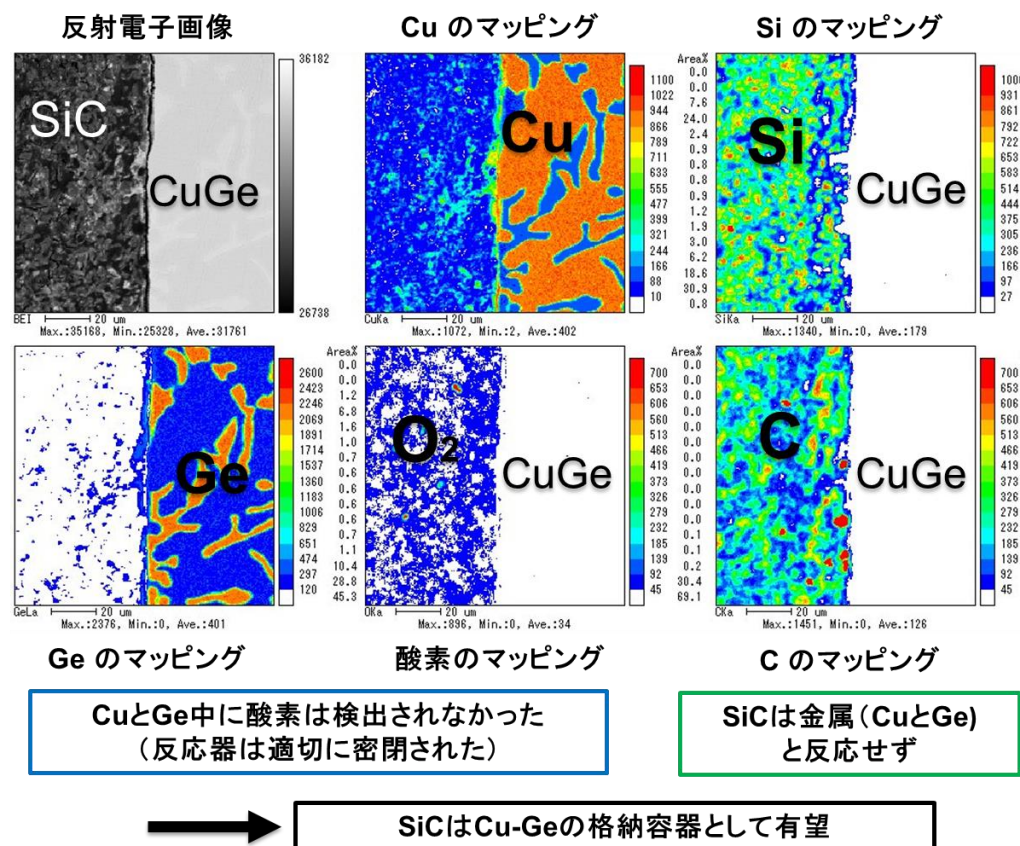
- 共晶合金の蓄熱密度は550kJ/kg程度(644°Cの共晶点)¹⁾
- 過共晶組成では初晶Geの融解潜熱が潜熱蓄熱に利用できる(700kJ/kg程度、Cu-60wt%Ge)。¹⁾
- 塩化物系溶融塩の蓄熱密度は500kJ/kg程度¹⁾
- 共晶合金の蓄熱容量は4GJ/m³程度(644°Cの共晶点)¹⁾
- 塩化物系溶融塩の蓄熱容量より数倍大きい。¹⁾

1) N. Gokon, et. al, Frontiers in Energy Research, section Solar Energy, 08 June 2021 | <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.696213>.

新技術の特徴・従来技術との比較

Cu-Ge系合金(PCM)と格納容器との高温反応性

Cu-Ge合金とSiCの反応性



実験条件	
温度	800℃
雰囲気	密閉(真空)
時間	720 h
容器の候補材質	SiC, アルミナ

格納容器(カプセル化)との高温反応性

- Cu-Ge合金とSiCは高温反応しないことからカプセル材料の有力候補¹⁾
- SUS304, SUS310S, インコネル600はCu-Ge合金と高温反応するため不適。¹⁾

1) N. Gokon, et. al, Frontiers in Energy Research, section Solar Energy, 08 June 2021 | <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.696213>.

新技術の特徴・従来技術との比較

Cu-Ge系合金(PCM)と格納容器との高温反応性

Cu-Ge合金とアルミナ管の反応性



反射電子画像

酸素のマッピング

Alのマッピング

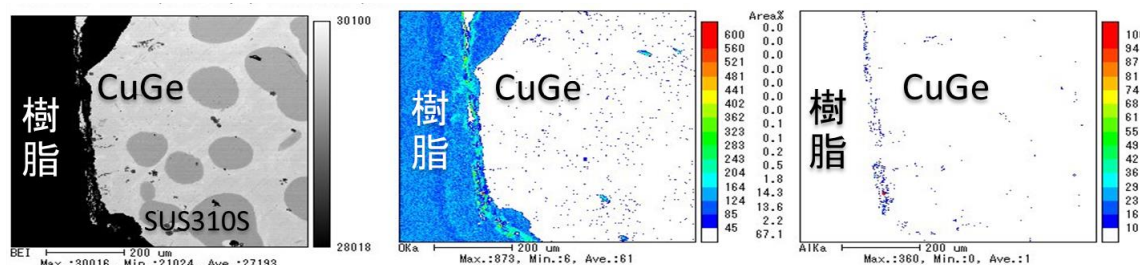
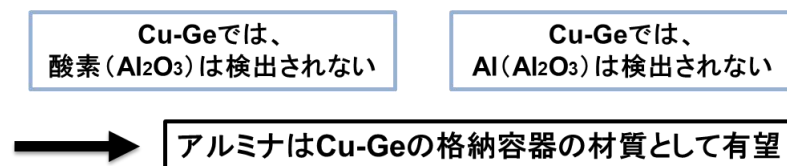


Fig.6 Schematic of EPMA analysis result



実験条件	
温度	800℃
雰囲気	密閉(真空)
時間	720 h
容器の候補材質	SiC, アルミナ

格納容器(カプセル)との高温反応性

- Cu-Ge合金とアルミナは高温反応しないことからカプセル材料の有力候補¹⁾
- 熱伝導率が高く、PCM合金と反応しないより安価なカプセル材料の検討が必要。

1) N. Gokon, et. al, Frontiers in Energy Research, section Solar Energy, 08 June 2021 | <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.696213>.

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、次世代太陽熱発電に適用することで高熱伝導性と高蓄熱密度（容量）の潜熱蓄熱のメリットが大きいと考えられる。
- 上記以外に、蓄熱発電への利用についても、高熱伝導性と高蓄熱密度の効果が得られることも期待される。
- また、排熱回収・利用といった分野や用途に展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 現在、金属PCMについてカプセル化が可能なところまで開発済み。しかし、蓄熱システム化の点が未解決である。
- 今後、蓄熱システムについて計算機シミュレーションデータを取得し、システム設計に適用していく場合の条件設定を行っていく予定。
- 実用化に向けて、SiCやアルミナ以外の安価な格納容器材料の探索が必要もあり。

企業への期待

- 未解決の蓄熱システム設計については、シミュレーションにより克服できると考えている。
- SiCやアルミナ以外の安価な格納容器材料の提案を希望。
- 高温熱物性の計測技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、高温蓄熱分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 蓄熱材料および蓄熱発電装置
- 出願番号 : 特願 2020-038149
- 出願人 : 新潟大学
- 発明者 : 郷右近 展之

お問い合わせ先

新潟大学地域創生推進機構

TEL 025-262-7554

FAX 025-262-7513

e-mail; onestop@adm.niigata-u.ac.jp