

## 化学蓄熱材（アルカリ土類水酸化物、炭酸塩）の理論研究

○塚本 晋也<sup>1,3</sup>, 大橋 良央<sup>2</sup>, 石切山 守<sup>2</sup>, 石田 豊和<sup>1,3</sup><sup>1</sup>産総研, <sup>2</sup>トヨタ自動車, <sup>3</sup>未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合

s.tsukamoto@aist.go.jp

## 【序論】

化学蓄熱は未利用熱エネルギーを有効活用し CO<sub>2</sub>削減に繋がるため注目されている。化学蓄熱材には、1 高蓄熱密度、2 高反応性、3 低温度熱入出力が重要であり実用化に必要不可欠である。これらの条件を満足させる材料と反応条件の提案には、分子科学的な視点からのアプローチが有効である。本研究では化学蓄熱の基礎的な知見を得るために、第一原理計算から蓄熱量、蓄熱密度、蓄熱温度の評価を行った。また低温度での反応を達成するには、粉末粒径と反応ガスの分圧の最適化が必要であると考えられる。そこで表面自由エネルギーと反応ガスの分圧を含めた自由エネルギー評価を行った。対象材料に化学蓄熱材で代表的なアルカリ土類化合物 X(OH)<sub>2</sub>, XCO<sub>3</sub> (X = Mg, Ca, Sr, Ba)を選んだ。

## 【計算方法】

計算プログラムは QUANTUM ESPRESSO 5.0.2 (以後 QE), GAMESS-US (以後 GAMESS), phonopy 1.9.2.1(以後 phonopy)を使用した。蓄熱量(kJ/mol)は反応  $A(s) + B(g) \rightleftharpoons AB(s)$ における反応物と生成物のエンタルピー差 $\Delta H$ で計算し、蓄熱密度(kJ/kg)は生成物(AB)の分子量で換算した。反応物、生成物の結晶の構造最適化を行い、最適化構造でポテンシャルエネルギーを評価した。蓄熱量の計算式は式1で表される。

$$\begin{aligned} \Delta H = & E_{el}(AB) - E_{el}(A) - E_{el}(B) \\ & + E_{vib}(AB) - E_{vib}(A) - E_{vib}(B) \\ & - (E_{trans}(B) + E_{rot}(B) + RT) \end{aligned} \quad \text{式 1}$$

ここで  $E_{el}$  はポテンシャルエネルギーであり QE で計算した。 $E_{vib}$  は振動エネルギーであり、バルク A(s), AB(s)についてはフォノン分散計算から、分子 B(g)については振動数解析から求めた。フォノン分散計算は QE と phonopy、振動数解析は GAMESS で行った。MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>の表面自由エネルギーはスラブモデルから計算し、MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>粉体の自由エネルギーはバルクの自由エネルギーと表面自由エネルギーの和で評価した。水蒸気の水蒸気自由エネルギーは  $RT \ln(P_{H_2O}/P_0)$  で評価出来る。水蒸気を含めた自由エネルギー評価から分圧を変化させた場合の蓄熱温度を評価した。

## 【結果と考察】

図 1、2 に X(OH)<sub>2</sub>, XCO<sub>3</sub> (X = Mg, Ca, Sr, Ba)の蓄熱量、蓄熱密度の計算値と実験値の比較を示す。計算値は実験値の大小関係を良く再現した。第一原理計算から蓄熱量、蓄熱密度、が定量的に評価可能である。蓄熱温度についての詳細は当日発表する。

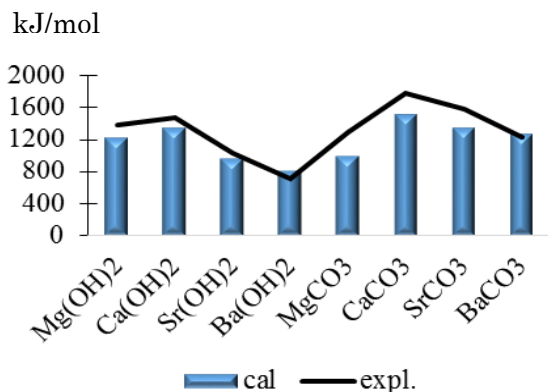


図1 蓄熱量 (kJ/mol)

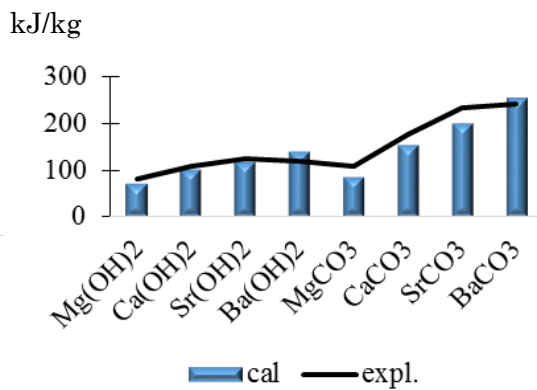


図2 蓄熱密度 (kJ/kg)