

補助事業番号 2022M-270

補助事業名 2022年度 再生可能エネルギーの安定利用のための新規ハイドレート蓄熱技術 補助事業

補助事業者名 慶應義塾大学 理工学部 大村研究室 大村 亮

## 1 研究の概要

再生可能エネルギーの安定的利用のための蓄熱技術として低環境負荷なハイドレートを蓄熱媒体としたシステム開発のための実験研究を行った。ハイドレートはそのゲスト物質の種類によって相平衡温度が異なり、相平衡温度に応じて様々な用途がある。具体的には、 $2^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ は低温輸送、 $5^{\circ}\text{C}\sim 15^{\circ}\text{C}$ は一般空調、 $15^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ はデータセンター用空調、 $20^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ はバッテリー冷却、 $40^{\circ}\text{C}$ 以上は暖房用途に適する。本事業では蓄熱システムの設計、運転に最も必要な熱力学的データとして物性測定を行った。物性測定として相平衡温度と分解熱の測定を行い、ハイドレートのゲスト物質とその最適動作温度を選定した。また、結晶成長観察によりハイドレートの生成分解動特性を解明した。本事業で得られた研究成果の一部は国際学術論文として世界に公表した。本事業を通じ、再生可能エネルギーの安定利用のための新規ハイドレート蓄熱技術開発の基盤となり得る知見を得られた。

## 2 研究の目的と背景

本研究の目的は、ハイドレートを蓄熱媒体として利用する際に必要となる熱力学的物性値の測定を行うことである。ハイドレートの相平衡温度、及び分解熱を測定することにより、温度に応じた適切なゲスト物質を選定することができる。また、ハイドレートの結晶成長観察を行うことにより、蓄熱システムを実際に構築する際に必要となる基盤的知見を得る。背景としては、パリ協定の目標達成に向けて世界的な脱炭素社会への移行が進んでいる。日本は2050年カーボンニュートラルに向けて再生可能エネルギーを主力電源化する方針を固めている。しかし、風力や太陽光などの再生可能エネルギーは外部環境に出力が左右され不安定である。そのためエネルギー貯蔵技術を併用した出力の安定化が不可欠である。主要なエネルギーの一つである熱の場合は蓄熱が最も合理的な貯蔵方法である。特に相変化物質の潜熱を用いた蓄熱技術は熱容量の重量、体積比が優れており、多様な使用温度域に対応するため新たな物質探索が必要となっている。

## 3 研究内容

(1)ゲスト物質の選定 (<http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp/image/JKA2024.pdf>)

ハイドレートをを用いた蓄熱技術を確立するために、蓄熱媒体として適するハイドレートの選定を行った。蓄熱においては、それぞれの用途において必要とされる温度域が異なる。先行研究をもと

に、それぞれの用途に適すと考えられるハイドレートを調査した。空調用としてテトラブチルホスホニウムマロン酸、保冷剤用としてテトラブチルアンモニウムピコリン酸、バッテリー冷却用として2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールを選定した。

(2) 熱力学的物性測定 (<http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp/image/JKA2024.pdf>)

テトラブチルホスホニウムマロン酸ハイドレート、テトラブチルアンモニウムピコリン酸ハイドレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールハイドレートの熱力学的物性測定を行った。相平衡温度は順に、9 °C、5 °C、38 °Cとなった。テトラブチルホスホニウムマロン酸ハイドレートの研究成果は学術論文文化しInternational Journal of Thermophysicsという雑誌に、テトラブチルアンモニウムピコリン酸ハイドレートの研究成果はJournal of Energy storageという雑誌に掲載された。

(3) 結晶学的物性測定 (<http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp/image/JKA2024.pdf>)

フルクトース+シヨ糖脂肪酸エステル+水+CO<sub>2</sub>系におけるハイドレートの結晶学的物性測定、トレハロース+CO<sub>2</sub>+水系におけるハイドレートの結晶成長観察、D<sub>2</sub>O+HFC134-aハイドレートのPXRD(単結晶X線回折)、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールハイドレートの粉末X線回折測定を行った。

(4) 蓄熱媒体としての熱力学的物性評価

(<http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp/image/JKA2024.pdf>)

蓄電池の冷却に適した相平衡温度を持つハイドレートの熱力学的物性値を調べた。2,5-ジメチル-2,5ヘキサジオールハイドレートはTMEハイドレートよりも分解熱が大きく、ピナコールハイドレートよりも相平衡温度がリチウムイオン電池の適正動作温度域に近いという特徴がある。さらに、2,5-ジメチル-2,5ヘキサジオールハイドレートは毒性の強いピペラジンよりも安全性が高いと考えられる。以上のことから2,5-ジメチル-2,5ヘキサジオールハイドレートの熱力学的物性が蓄電池の冷却に適していると考えた。

(5) 蓄熱システムのプロトタイプ設計 (<http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp/image/JKA2024.pdf>)

ハイドレートの分解熱を用いた空調システムの設計を行った。熱交換器により蓄冷器を冷却し、蓄冷器においてハイドレートを生成、貯蔵する。貯蔵したハイドレートの分解により、空調として室内を冷却できる。蓄冷器に用いるハイドレートとしてTBPAceハイドレートを選定した。これは、平衡温度が11°C (Arai et al. 2018)ということが知られており、14°C程度の冷風を出すことに十分な平衡温度と考えられるためである。

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究で明らかになった各種ハイドレートの相平衡温度及び分解熱を基に、用途に応じたハイドレートのゲスト物質の選定を行うことができると考えられる。ハイドレートをを用いた蓄熱技術は、動作係数、蓄熱密度、環境親和性の三点に優れており、カーボンニュートラルに向けた再生可能エネルギーの貯蔵に大きく貢献できると期待され、今後の脱炭素化社会において重要な技術となり得る。

#### 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本事業は研究代表者が長年研究対象としてきたクラスレートハイドレートの物性研究の一環として、蓄熱技術にハイドレートを利用することを目的として、蓄熱媒体となり得る各種ハイドレートの物性測定及び結晶成長観察を行ったものである。これまで研究代表者は環境・エネルギー問題の解決に向けて研究に取り組んできた。本事業はカーボンニュートラルに向けて再生可能エネルギーを貯蔵するためにハイドレートをを用いることを考えており、実現されれば脱炭素化に向けて大きく前進することが期待される。研究代表者がこれまでに培ってきたハイドレートの物性測定及び結晶成長観察の知見を活かし本事業に取り組んだ。未報告であったハイドレートの物性値を明らかにしたという点において、研究代表者はハイドレートをを用いた蓄熱技術開発を一步前進させたと言える。

#### 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

1. Kohei Yamamoto, Taro Iwai, Kai Hiraga, Takashi Miyamoto, Atsushi Hotta, Ryo Ohmura, “Synthesis and thermophysical properties of Tetrabutylammonium picolinate hydrate as an energy storage phase change material for cold chain”, *Journal of Energy Storage*, Vol.55, Part D, 2022, Paper ID: 105812; DOI: 10.1016/j.est.2022.105812
2. Meku Maruyama, Shigeo Tomura, Keita Yasuda, Ryo Ohmura, “Zero emissions, low-energy water production system using clathrate hydrate: Engineering design and techno-economic assessment”, *Journal of Cleaner Production*, Vol.383, 2023, Paper ID: 135425; DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.135425
3. Taro Iwai, Shin Oguro, Iku Ota, Atushi Hotta, Rho Ohmura, “Thermophysical Properties of Ionic Semiclathrate Hydrate Formed with Tetrabutylphosphonium Malonate”, *International Journal of Thermophysics*, Vol.44, 2023, Paper ID: 28; DOI: 10.1007/s10765-022-03139-1

4. Meku Maruyama, Shun Nagayama, Takuma Misawa, Satoshi Takeya, Ryo Ohmura, "Thermodynamic stability and characterization of double clathrate hydrate with carbon dioxide + cyclopentane + deuterium oxide", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol.179, 2023, Paper ID: 106998; DOI: 10.1016/j.jct.2022.106998
  
5. Taro Iwai, Shuhei Takamura, Atsushi Hotta, Ryo Ohmura, "Measurements of the Dissociation Heats of Tetrabutylammonium Acetate and Tetrabutylammonium Hydroxide Ionic Semiclathrate Hydrates", *International Journal of Thermophysics*, Vol.44, 2023, Paper ID: 42; DOI: 10.21203/rs.3.rs-2358907/v1
  
6. Takuma Misawa, Tomoaki Ishikawa, Satoshi Takeya, Saman Alavi, Ryo Ohmura, "Continuous hydrate-based CO<sub>2</sub> separation from H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> gas mixture using cyclopentane as co-guest", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 121, 2023, pp. 228–234; DOI: 10.1016/j.jiec.2023.01.026
  
7. Meku Maruyama, Satoshi Takeya, Akio Yoneyama, Tomoaki Ishikawa, Takuma Misawa, Shun Nagayama, Saman Alavi, Ryo Ohmura, "Characterization of clathrate hydrates with CO<sub>2</sub> + 1-propanol or 2-propanol: Implications for flow assurance, refrigeration, carbon capture, and skincare applications", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 131, 2024, pp. 305–314; DOI: 10.1016/j.jiec.2023.10.029
  
8. Riku Matsuura, Meku Maruyama, Ryo Ohmura, "Review of Ionic Semiclathrate Hydrates as Thermal Energy Storage Materials: Properties and Applications", accepted in publication in *ACS Applied Engineering Materials*, MSID: em-2023-00362z.R4; DOI: 10.1021/acsaenm.3c00362
  
9. Kohei Yamamoto, Takuma Misawa, Haruki Ito, Satoshi Takeya, Saman Alavi, Ryo Ohmura, "Phase Equilibrium Conditions and Crystal Structure of Binary Hydrates Formed with 1-Methylpiperidine", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol.128, 2024, pp. 1312–1322; DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c06276
  
10. Meku Maruyama, Kaito Dogi, Ryo Ohmura, "Crystal Growth of Clathrate Hydrate Formed with Carbon Dioxide and Deuterium Oxide: Implications for Hydrate-based Tritium Separation", accepted in publication in *Energy & Fuels*, MSID: ef-2024-00208b.R1

## 7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

なし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

なし

## 8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 慶應義塾大学工学部大村研究室

(ケイオウギジュクダイガクリコウガクブオオムラケンキュウシツ)

住 所： 〒223-8522

神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1 35-103

担 当 者： 教授 大村 亮(オオムラ リョウ)

担 当 部 署： 学術研究支援課(ガクジュツケンキュウシエンカ)

E - m a i l : [rohura@mech.keio.ac.jp](mailto:rohura@mech.keio.ac.jp)

U R L : <http://www.ohmura.mech.keio.ac.jp>