

1. 氏名	小原 伸哉
2. 所属機関	北見工業大学工学部地球環境工学科
3. 研究題目	CO <sub>2</sub> 冷凍サイクルーハイドレートサイクルのハイブリッド化による電力用バッテリーの開発
4. 研究の目的:	<p>太陽光や風力などの変動再エネを大量に導入するには、<u>電力の需給差の変動を抑制するための大容量バッテリーが必要である</u>。しかしながら、電気化学反応を用いたリチウムイオン系や Na イオン系などの 2 次電池では、<u>性能を維持できる充放電回数に制限があり、揚水発電を上回る経済性は得られていない</u>。そこで、CO<sub>2</sub> ヒートポンプサイクルによる CO<sub>2</sub> の気相変化と、CO<sub>2</sub> ハイドレートサイクルによる気固相変化を組み合わせることで、<u>気温の低い冬季でも自己放電が無く、さらに充放電効率が低下せず、揚水発電と同等なコストで設置及び運用が可能</u>な、数 MWh の電力用バッテリーの開発を最終目標としている。本研究の目的は、電気化学による電池ではなく、<u>安価で充放電回数による性能劣化のほとんどない物理電池を開発して、電力系統での変動再エネの導入割合を現在よりも大きく増加させること</u>である。</p>

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):	<p>略語の説明(以下に、本文に出てくる略語を説明します)</p> <p>CHR: CO<sub>2</sub> ハイドレート (CO<sub>2</sub>と水を適切な圧力・温度域にすると、雪のような結晶(固相)が生じる)</p> <p>C-HC: CO<sub>2</sub> ヒートポンプサイクル(図 5, 6)</p> <p>CW-HC: CO<sub>2</sub> ハイドレート熱サイクル(図 3)</p> <p>図 1 は各種ガスハイドレートの状態変化の実験結果で、例えば CO<sub>2</sub> ハイドレート(CHR)では、10°Cの温度差で 3MPa 程度の解離圧力が得られる。さらに、図 2 は CHR の生成速度の実験結果で、1 時間以下の冷却時間では 3.7wt%/h(=重量%/h)である。図 1 と図 2 の基礎実験に基づいて、<u>純水と CO<sub>2</sub> ガスで満たされた容器を、-3°Cの冷却と 25°Cの加熱を繰り返すと、図 3 に示す CO<sub>2</sub> ハイドレート熱サイクル(CW-HC)が得られる</u>。</p> <p>本研究の独自性は、図 2 の CHR の生成速度を増加できる生成促進剤及び触媒を用いて、<u>冷気(冬季などの深夜早朝の外気)によりエネルギー貯蔵(蓄電)量を増加させることができる蓄電装置を開発していること</u>である。申請者は、<u>-3°Cと 25°Cの小温度差でアクチュエータ(膨張機)を介して、発電効率 60%を超える実験に成功している</u>(Storage and discharge efficiency of small-temperature-difference CO<sub>2</sub> hydrate batteries with cyclopentane accelerators, Jiyou Qin, Daigo Chinen, Shin'ya Obara, Applied Energy, Vol. 308, 118315, 2022.)。</p> <p>図 4 は、本研究成果により実現を目指す、蓄電装置の構成と運用方法(充電モード、放電モード)である。<u>各モードは、C-HC(CO<sub>2</sub> ヒートポンプサイクル、赤色の数値・線)と CW-HC(CO<sub>2</sub> ハイドレート熱サイクル、青色の数値・線)のハイブリッド、すなわち 2 系統で構成される</u>。</p>
---	---

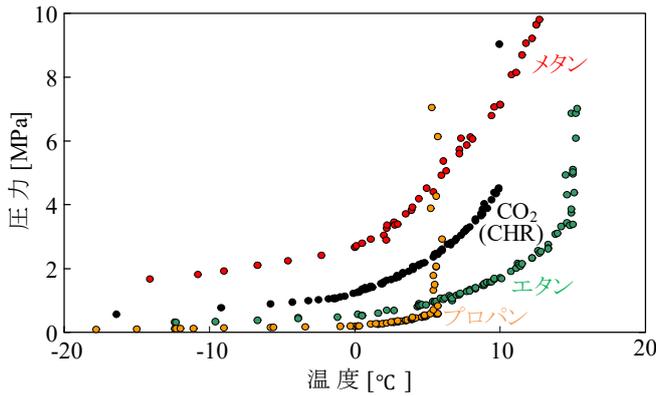


図1 各種ガスハイドレートの状態曲線の実験結果

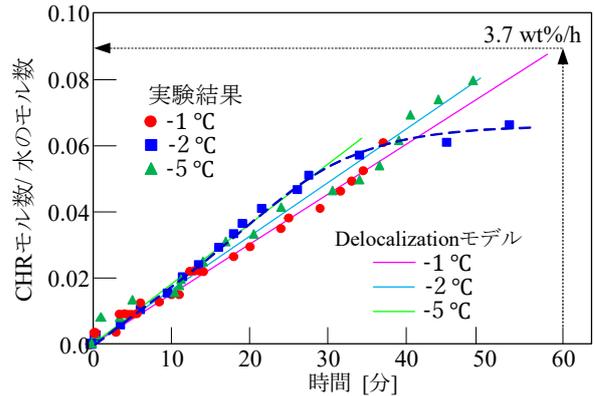


図2 冷却時間とCHRの生成量(生成速度)

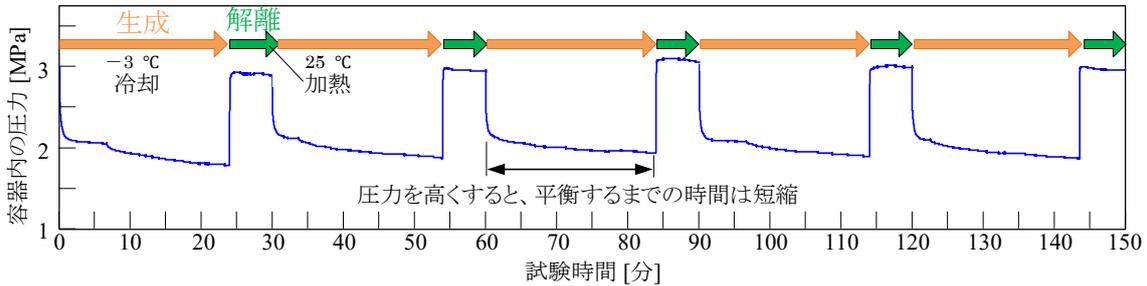


図3 CO<sub>2</sub>ハイドレート熱サイクル(CW-HC)の実験結果例

再エネの余剰電力を用いてCHR(CW-CH 系統)と液体CO<sub>2</sub>(C-HC 系統)を製造して、これを別個に貯蔵することで充電(エネルギー貯蔵)する。一方、放電モードでは貯蔵したCHRと液体CO<sub>2</sub>を大気熱で気化させて、膨張機により発電機を運転する。各モードを、時間をずらして運転することで充電と放電を行う。

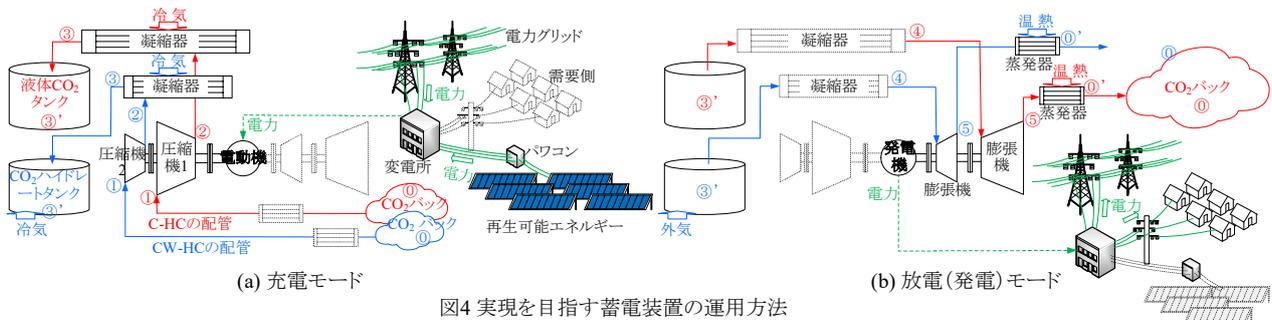


図4 実現を目指す蓄電装置の運用方法

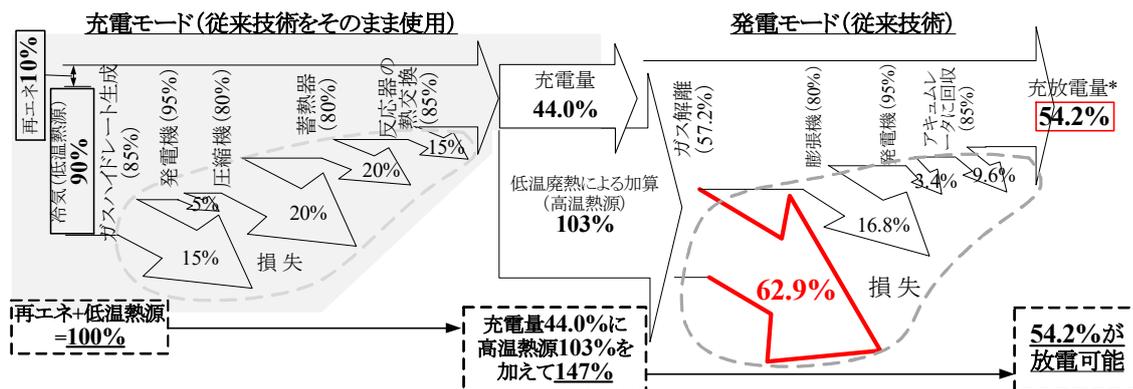
図5は、本研究で実現を目指すCW-CH(①-②-③-④、青色の線)とC-HC(①'-②'-③'-④', 赤色の線)の温度-圧力線図である。C-HCだけでは冬季などの低温条件では効率が大きく低下するため、CW-CHでこれを補う。CHRの生成にはガス状態のCO<sub>2</sub>を要するため、図6に示すCO<sub>2</sub>ヒートポンプのモリエル線図上での凝縮過程(①'-②')に対して、気液2相の状態(①-②)を設定する。

本研究では、CW-CHとC-HCをハイブリッド化して、CHR及び液体CO<sub>2</sub>によって高密度CO<sub>2</sub>の形態でエネルギーを貯蔵する。外気温度が低いと、CW-CHでは冷気を取り入れてハイドレートを生成できるため、成績係数は大きく増加する。したがって、CW-CHとC-HCをハイブリッド化することで、冬期でも充放電効率の低下と自己放電の無いことを特徴とする蓄電装置が得られる。

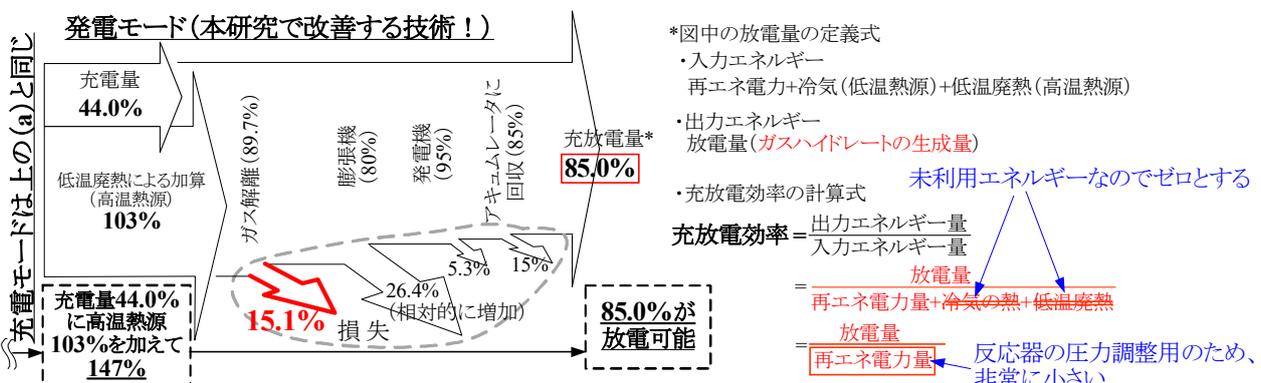
本研究では、CW-HCによる蓄電装置のエネルギーフローの中で、最も損失の多い解離効率の改善を試みる。

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

提案システムによる充放電効率のエネルギーフローを図 5 に示す。図 5(a)はこれまでの研究で得られているフローで、図 5(b)は今回チャレンジした発電(放電)モードで改善しようとしたフローである。図(b)中のガス解離の損失を約 1/4 に削減することを目指した。この改善方法として、CO<sub>2</sub> ハイドレートのガス解離時の三相界面での伝熱及び物質伝達の高速化に着目した。通常、上で述べた改善方法としては、スターラーなどによる攪拌機を用いる。しかしながら攪拌機の運転では、大きな電力消費に対して効果が小さい。このため、本研究開発では、ガスハイドレートの相変化を利用した。この結果、これまでのところ 15%程度の解離効率の改善が得られている。この結果は、目標のおよそ 1/3 の達成割合であり、本プロジェクト以降も探索できていない条件範囲に拡大して、解離効率の改善を試みる。一方、当初あまり期待していなかった、同じ操作(相変化を利用した伝熱及び物質伝達の高速化)での CO<sub>2</sub> ハイドレートの生成効率の改善については、大幅な増加となった。得られた。これまでのところ、ハイドレートの生成量が、投入エネルギー量当たり 170%増加している。以上の結果から、現時点で提案 CW-HC 蓄電池の充放電効率は 75~80%を達していると考えられ、この値は NaS 電池と同等である。今後早急に残り 10%の充放電効率改善を達成し、電気化学的な二次電池の値 90~95%を達成させるものである。また、試作システムを作成して公開することを進める。



(a) 現在の蓄電装置のエネルギーフロー



(b) 本研究開発で改善する発電モードのエネルギーフロー

図 5 提案システムのエネルギーフロー

## 7. 成果の価値

### 7.1\_学術的価値:

ガスハイドレートの生成及び解離反応の速度を上げるには、三相界面での伝熱・物質伝達を増加させることが有効である。このため、これまでには電動のスターラーなどを導入して三相界面付近の攪拌を行っていたが、**本研究で提案した相変化を繰り返し与えて刺激を与える方法のほうが、効果が高いことがわかった。特に、ハイドレートの生成過程での効率(すなわちエネルギー貯蔵)に大変有効である。**

### 7.2. 社会的価値:

**気温の低い冬季でも自己放電が無く、さらに充放電効率が低下せず、揚水発電と同等なコストで設置及び運用が可能な物理電池の実現可能性が高くなった。試作機を開発することで、社会実装に向けた開発研究の段階にあり、再エネ及び低温廃熱によるクリーンで高効率な小温度差発電・蓄電装置を提供できる可能性がある。**

### 7.3\_研究成果:

- (1) Shin'ya Obara, Energy storage device based on a hybrid system of a CO<sub>2</sub> heat pump cycle and a CO<sub>2</sub> hydrate heat cycle, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 179, 113290, 2023.
- (2) Daiki Tongu, Shin'ya Obara, Formation temperature range expansion and energy storage properties of CO<sub>2</sub> hydrates, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 189, 113971, 2024.
- (3) Planning a storage battery for remote islands with CO<sub>2</sub> hybrid heat cycle, 投稿中