

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	金属炭酸塩を用いた高温化学蓄熱材料に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	高須大輝
Author(English)	hiroki takasu
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10916号, 授与年月日:2018年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:加藤 之貴,竹下 健二,木倉 宏成,塚原 剛彦,吉田 克己
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10916号, Conferred date:2018/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	原子核工学	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	高須大輝		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	加藤之貴	教授
			指導教員（副）： Academic Supervisor (sub)	小栗慶之	教授

### 要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は「金属炭酸塩を用いた高温化学蓄熱材料に関する研究」と題し、全 6 章から構成されている。

第 1 章「緒言」では、次世代炉である高温ガス炉(HTGR)の概要や開発状況を示し、HTGR の熱負荷変動緩和システムの課題に言及し、化学蓄熱技術によるこの問題の解決を提案している。一方で、高温で利用可能な化学蓄熱材料の開発報告はこれまで殆ど無く、材料開発が急務である事を述べている。この現状を踏まえ、本論文では HTGR の負荷変動緩和システムとして利用可能な高温化学蓄熱材料の開発を目的としたと述べている。

第 2 章「オルトケイ酸リチウムと二酸化炭素の反応」では、化学蓄熱材料候補としてオルトケイ酸リチウム(Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)と二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の反応に着目し、高濃度 CO<sub>2</sub> 環境かつ閉鎖系における反応挙動を解明している。まず、異なる CO<sub>2</sub> 分圧下における Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> の反応挙動を熱重量実験により調べ、反応を制御するための圧力及び温度条件を検討している。得られた操作条件を元に、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> の繰り返し反応実験を行い、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> が 650、700°C で優れた繰り返し反応特性を有することを明らかにしている。これらの結果から、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> が、従来ほとんど報告が無い 700°C 付近での高温化学蓄熱材料として利用可能であると結論づけている。さらに炭酸カリウム(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)を添加した試料についても検討を行い、800°C 付近での高温化学蓄熱材料として利用可能であることを明らかにしている。

第 3 章「オルトケイ酸リチウムの速度論解析と反応機構の解明」では、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> と CO<sub>2</sub> の反応について速度論解析を行い、その反応機構について解明を行なっている。その炭酸化反応では、shrinking core model を用いた速度論解析を行うことで、600°C 以下における反応機構と 700°C 以上での反応機構が大きく異なることを示している。その上で、700°C 以上で確認される炭酸化反応の大幅な改善が炭酸リチウムの融解に起因することを示し、oxo-Grothuss 機構により説明されている。脱炭酸化反応では、一次反応の速度式により 680°C 以下の反応が説明されている。それぞれの反応についてアレニウスプロットを行い、そこから得られた活性化エネルギーの値を用いて、反応速度式が提示されている。

第 4 章「複合金属酸化物を用いた高温化学蓄熱材料開発」では、リチウムフェライト(LiFeO<sub>2</sub>)、ジルコン酸リチウム(Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>)、ナトリウムフェライト(NaFeO<sub>2</sub>)の高温化学蓄熱材料としての開発を行なっている。LiFeO<sub>2</sub> は 600°C 付近で反応が進行する一方、炭酸化反応に課題を有することが示されている。Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> および NaFeO<sub>2</sub> はそれぞれ 800、850°C 付近で反応が進行し、共に高い繰り返し反応特性を有することが示されている。これらの結果から、Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> および NaFeO<sub>2</sub> はそれぞれ 800、850°C 付近で高温化学蓄熱材料として利用可能であると結論づけている。

第 5 章「化学蓄熱システム向け蓄熱材料としての評価と高温ガス炉における利用」では、これまで開発を行った化学蓄熱材料と CO<sub>2</sub> 制御用ゼオライトを用いた新規の化学蓄熱システム、さらに熱駆動化学ヒートポンプを提案している。蓄熱システムの評価と、HTGR への利用を検討し、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> は 700°C 付近、Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> および NaFeO<sub>2</sub> はそれぞれ 800、850°C 付近で利用可能な化学蓄熱材料であり、これらのエネルギー密度はそれぞれ 700, 530, 740 kJ L<sup>-1</sup> と示されている。これらの化学蓄熱材料を、HTGR 駆動の水素製造プロセス(7.9 MWth)の熱負荷変動緩和システムとして、100°C の温度変動 4 時間に当たる熱エネルギーの蓄熱を検討している。その結果、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> および NaFeO<sub>2</sub> の所要体積はそれぞれ 26, 34, 24 m<sup>3</sup> であり、顕熱材料に対して体積が約 30%の小型な熱負荷変動緩和システムを実現可能であると示されている。

第 6 章「結言」では、以上の各章で得られた成果を総括し、本論文の結論を述べている。

これを要するに、本論文では従来事例の無い 700°C 域で利用可能な化学蓄熱材料の新規開発を行い、高濃度 CO<sub>2</sub> 環境かつ閉鎖系での反応特性や繰り返し反応特性を明らかにした。その上で、具体的に HTGR 駆動の水素製造プロセスの負荷変動緩和システムとしての利用を検討し、化学蓄熱材料を用いることで小型な負荷変動緩和システムが実現可能であることが示された。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	原子核工学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	高須大輝		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	加藤之貴	教授
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)	小栗慶之	教授

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

Currently, the advanced high temperature gas-cooled reactor (HTGR) has been developed. The HTGR can supply a high temperature heat output (over 700°C), and it can be used for many applications such as high efficiency power generation, hydrogen production, coal gasification, etc. In addition, integrated systems with the HTGR and thermal energy storage technology can provide more flexible options for meeting energy needs. Thermochemical energy storage (TcES) is one of thermal energy storage technologies, and it has several advantages. So far, various TcES systems have been reported. However, there are few TcES systems which are technically compatible with the HTGR operation. Therefore, development of a TcES system that can operate at 700°C is desirable. In this thesis, developments of new TcES systems which can be used at around 700°C were focused on using metal oxide composites. Particularity, reaction between lithium orthosilicate ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) and carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) showed sufficient potential for a TcES system. For the further development of this reaction, reactivity under various  $\text{CO}_2$  and temperature condition, cyclic durability, and reaction kinetic property of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{CO}_2$  were investigated. As a result, it was confirmed that  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  can react to  $\text{CO}_2$  at around 700°C under 100 kPa of  $\text{CO}_2$  pressure and it has sufficient cyclic durability. For kinetic analysis, the shrinking core model and first order reaction model were applied for carbonation and decarbonation of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , respectively, and rate equations were proposed. In addition, some of other metallic oxide composites including lithium ferrite, lithium zirconate and sodium ferrite were also developed for TcES systems in the same way. Finally, application of developed TcES systems to HTGR-IS system was considered. The results presented that these TcES systems could achieve compact thermal load control systems compared with that using sensible heat storage material.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).