

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	高須大輝		
		氏名	職名			
論文審査 審査員	主査	加藤 之貴	教授	審査員	吉田 克己	准教授
	審査員	竹下 健二	教授			
		木倉 宏成	准教授			
		塚原 剛彦	准教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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「複合金属炭酸塩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、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ており、本論文は工学上および工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分価値のあるものと認められる。