



Title	Study on passive thermal regulation in chemical loop reverse water gas shift reaction using alloy based microencapsulated phase change materials
Author(s)	滝沢, 昂嗣
Description	この博士論文の全文は利用可能日以降に公開されます。
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16833号
Issue Date	2026-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16833
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99678
Type	doctoral thesis
File Information	Koji_Takizawa_review.pdf, 審査の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 滝沢 昂嗣

審査担当者 主 査 教 授 能村 貴宏
副 査 教 授 渡辺 精一
副 査 教 授 坂口 紀史
副 査 准教授 松島 永佳

学位論文題名

Study on passive thermal regulation in chemical loop reverse water gas shift reaction using alloy based microencapsulated phase change materials

(化学ループ逆水性ガスシフト反応のための合金系相変化材料マイクロカプセルを用いたパッシブ熱制御技術に関する研究)

本論文は、「Study on passive thermal regulation in chemical loop reverse water gas shift reaction using alloy based microencapsulated phase change materials (和訳: 化学ループ逆水性ガスシフト反応のための合金系相変化材料マイクロカプセルを用いたパッシブ熱制御技術に関する研究)」と題し、化学ループ逆水性ガスシフト (Chemical Loop Reverse Water-Gas Shift: CL-RWGS) における温度変動課題を解決するため、合金系相変化材料マイクロカプセル (MicroEncapsulated Phase Change Material: MEPCM) を用いた受動的熱制御手法の開発を目的とした研究である。全 6 章より構成されている。

第 1 章は緒言であり、本研究の背景および目的を述べている。CO₂ 有効利用 (CCU) 技術の必要性を提示し、その中でも化学ループ (Chemical Looping: CL) プロセスは複数反応器と酸素貯蔵材料 (Oxygen Storage Material: OSM) を用いることで、熱力学的平衡制約を克服し、ガス分離を簡素化できる優れたプロセス技術であることを説明している。次に、従来の外部加熱・冷却方式による CL プロセスの熱制御は、空間的ギャップや熱抵抗に起因する応答性の低さによって、吸熱・発熱反応を周期的に繰り返す際に反応器内に大きな温度勾配を招く可能性があり、これが安定運転やスケールアップの課題となることを論じている。これに対して、合金 PCM をコアとする MEPCM は、高い蓄熱密度と熱伝導率を持つとともに、高温下での優れた熱耐久性と粉末形態で利用できる汎用性を有しており、CL プロセスの熱制御への応用に適する熱管理媒体であることが説明されている。これらの背景を受け、CL-RWGS への MEPCM 適用に焦点を当て、実運転で想定される高温下で作動可能な MEPCM の開発、およびその MEPCM を用いた受動的熱制御手法の開発を本論文の目的として示している。

第 2 章では、CL-RWGS 反応における吸熱性 H₂ 還元反応の触媒層熱制御を検証している。具体的には、OSM として酸化鉄を担持した Al 系 MEPCM を開発し、ガス転換効率と酸化還元サイクル耐久性を検証している。OSM 担持後の MEPCM はコアシェル形状を維持し、大きな潜熱量を有するとともに、100 回の酸化還元サイクル後も約 8 割の酸素貯蔵能を維持可能であることが示されている。これらの結果をもとに、MEPCM が酸化鉄粒子のシンタリングを抑制する物理的障壁として機能することで OSM の長寿命化に寄与することを論じている。また、熱制御性能評価で

は、MEPCM の凝固潜熱放出により充填層温度が約 640 °C で維持され、吸熱性還元反応における MEPCM によるパッシブな触媒層熱制御機能の効果を明らかにしている。

第 3 章では、発熱性 CO₂ 再酸化工程に着目し、Cu-Si-Al 合金系 MEPCM 複合体を用いたベンチスケール反応器での熱制御特性が検証されている。融点 772 °C の Cu-Si-Al 合金 MEPCM を主構成材料として、機械的強度に優れ、3000 回の加熱冷却サイクル後も潜熱量を維持可能なペレット状の複合体の開発に成功している。加えて、開発した複合体は 750 °C と 850 °C の H₂/CO₂ 雰囲気下で 6000 回に及ぶ酸化還元サイクルにおいても、9 割以上の潜熱を保持し、極めて高い熱的・化学的耐久性を有することが示されている。CL-RWGS 試験では、OSM と MEPCM 複合体の混合層を構築することで高い CO₂ 転換率を達成できることを明らかにしている。さらに、この混合層ではホットスポット形成の抑制が確認され、反応層全体の温度は軸方向・径方向ともに MEPCM の融点である約 772 °C で均一に維持されることが示されている。

第 4 章と第 5 章では、第 2 章と第 3 章で得られた基礎的な知見を基盤に、より高温高性能かつ大規模条件での検証を目的として、MEPCM 開発と CL-RWGS への適用を検討している。

第 4 章では、CL-RWGS の高効率化が期待できる 800 °C 以上の高温域で作動可能な MEPCM の開発に成功している。コア合金として Cu-Si 二元系を採用し、シェル前駆体に ZrO₂ を適用することで、約 840 °C で作動可能な MEPCM の開発に至っている。また、開発した Cu-Si 系 MEPCM は 1000 回の加熱冷却サイクル後も潜熱量を維持し、優れた耐久性を持つことを明らかにしている。サイクル後の MEPCM のコア-シェル界面の解析から、緻密なアルミナ層に加え、薄いシリカ層の形成が確認され、この多層膜構造が 800 °C 以上という高温域におけるコア合金の安定化に寄与していることを論じている。

第 5 章では、連続的な CL-RWGS サイクルでの MEPCM による受動的な熱制御を実験的に検討し、酸化還元サイクルに起因するサイクル間の温度変動抑制効果を実証している。第 4 章で開発した Cu-Si 系 MEPCM と OSM と組み合わせることで複合材料を調製し、この複合材料を約 4kg 使用した充填層反応器によって、CL-RWGS サイクル試験を実施している。その結果、CO₂ 反応時のホットスポット形成の抑制と続く H₂ 反応時の充填層温度低下の抑制を、一連のサイクルで確認することに成功している。実機で想定される連続サイクルにおいても MEPCM は熱緩衝機能を維持するのに十分な潜熱蓄放熱性能を持つことが示されている。

第 6 章は本論文の総括である。

以上要するに本論文では、CL-RWGS に適用可能な高温合金系 MEPCM を開発するとともに、MEPCM を用いた受動的熱制御技術を提案し、CL-RWGS 反応での連続した酸化還元プロセスにおける反応層の温度均一化を実証するに至っている。これらの成果は、高温潜熱蓄熱技術の技術基盤確立、および CL-RWGS に限らず様々な CL プロセスにおける熱マネジメントのボトルネック解消に寄与するものであり、大規模 CCU 技術の産業的実現可能性を高め、エネルギー化学工学および材料科学の発展に多大な貢献をなすものと認められる。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。