

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月17日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21246113

研究課題名（和文）

水素化リチウムを用いた革新的水素貯蔵・輸送システムの構築に関する基礎的研究

研究課題名（英文）

Fundamental Study on the Establishment of Innovative System on Hydrogen Storage and Transportation using Lithium Hydride.

研究代表者

佐藤 讓 (SATO YUZURU)

東北大学大学院工学研究科・教授

研究者番号：80108464

研究成果の概要（和文）：

近年、エネルギーの効率的利用と環境保全のために、燃料電池をはじめ水素の利用が拡大しつつあるが、水素は低密度かつ極低沸点のために効率的な貯蔵・輸送システムが確立されていない。我々は金属リチウムに水素を吸収させて生成する、常温・常圧で安定な水素化リチウム(LiH)によって水素貯蔵・輸送を行い、需要地で水分を加えて水素を得るシステムを提案した。この際 LiOH が生じるので、これから金属リチウムを再生して水素を吸収させるサイクルを構築する必要がある。本研究では熔融塩電解によって LiOH からリチウムを製造するプロセスの開発に成功し、また金属リチウムと水素との反応機構について明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Hydrogen energy is widely developed recently from the viewpoint of efficient energy utilization and the environmental conservation such as a fuel cell technology. However, efficient methods for the storage and transportation are not yet established due the lower density and extremely low boiling temperature of hydrogen. Therefore, authors made an offer new method for the storage and transportation using lithium hydride, LiH at room temperature. Metallic lithium is let to react with hydrogen to form lithium hydride and is transported to the place on demand. The hydrogen is generated by reacting of LiH with water vapor. Then, LiOH is generated as a by-product of the reaction and must be returned to produce metallic lithium for establishing the whole cycle of hydrogen utilization using LiH. In this study, lithium production from LiOH through the molten salt electrolysis was successfully developed, and the mechanism of the reaction of metallic lithium with hydrogen was made clear.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	15,200,000	4,560,000	19,760,000
2010年度	12,900,000	3,870,000	16,770,000
2011年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
年度			
年度			
総計	37,600,000	11,280,000	48,880,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、金属生産工学

キーワード：水素貯蔵・輸送、水素化リチウム、熔融塩電解、水素化反応

1. 研究開始当初の背景

- ・省エネルギーおよび環境問題の観点から、水素エネルギーの利用を積極的に推進しようとする社会的要請がある。
- ・水素は単位体積・質量当たりのエネルギー密度が低く、効率的に貯蔵・輸送を行うシステムが確立されていない。
- ・金属水素化物は、大量の水素を固定することが可能である。
- ・水素化リチウム(LiH)は常温・常圧で安定な物質であり、貯蔵媒体として有望である。

2. 研究の目的

LiH を用いる水素貯蔵においては、先ず天然ガス等から得られる水素を金属リチウムと反応させて LiH を製造・貯蔵し、遠隔地に輸送してから水(H₂O)と反応させて水素を取り出す。この際、LiOH が副生するので、電解等の手法により、これから金属リチウムを再生して、再び LiH の貯蔵・輸送過程に戻すサイクルが図 1 の様に構想される。本研究の目的はこの様なサイクルの要素過程の解明および要素技術の開発にある。

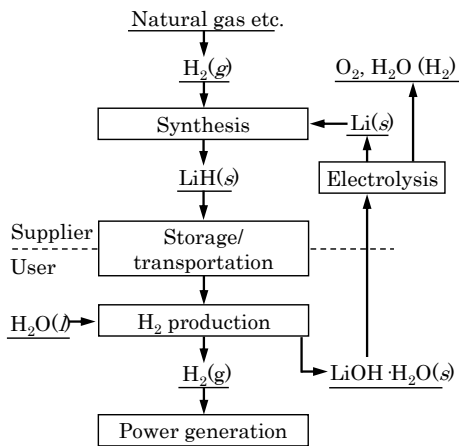


図1 LiH を用いる水素の貯蔵輸送サイクル

3. 研究の方法

上記サイクルの要素は、①LiH を製造する金属リチウムと水素との反応過程、②貯蔵・輸送過程、③水素を製造する LiH と水との反応過程、④副生された LiOH から金属リチウムを製造する還元過程、の 4 段階に分類される。これらの中でサイクルの成否を左右する重要な過程は、①の LiH 製造と④の LiOH 還元である。そこで、これらの研究を行った。

先ず、LiH 生成過程の解明である。方法は熱重量法である。図 2 に装置図を示す。炉内に金属リチウムを充填した純鉄製のるつぼを炉外の熱天秤に吊す。鉄るつぼの蓋

は穴が空いており、ガスの供給に支障がない様になっている。天秤を含む装置内は完全に密閉されており、雰囲気自由に調整できる。

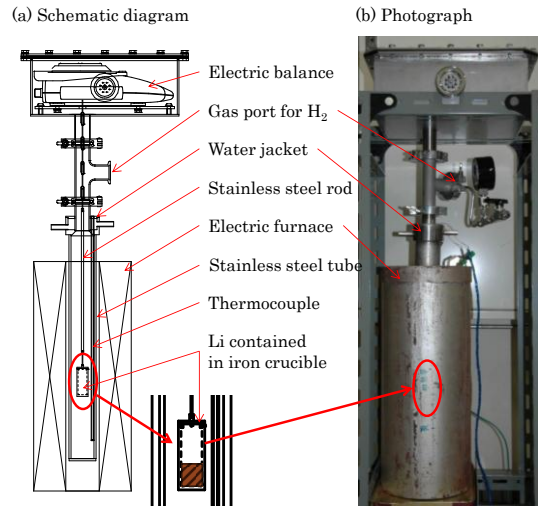


図2 LiH 生成過程の解析用熱天秤装置

金属リチウムを 2.0g 装入した鉄るつぼを用いて、水素雰囲気中で室温から加熱した時の重量変化を図 3 に示す。

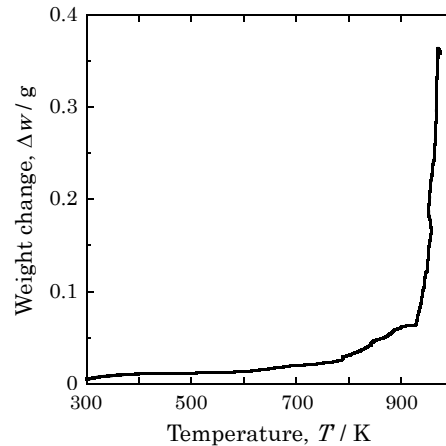


図3 水素雰囲気下で昇温した際の Li の熱重量曲線

重量は温度の上昇と共に徐々に増加するが 950K 付近から急激に増加する。この温度は LiH の融点 963K に近く、LiH の溶融に伴って反応速度が急増するためと考えられる。金属リチウムの融点 454K では顕著な変化は見られないことより、リチウムの表面を覆う LiH の溶融によって金属リチウムの新生面が露出することが反応速度に大きな影響を与えると見られる。急増の温度が LiH の融点よりも低いのは、温度測定上の問題と考えられる。测温用の熱電対はるつぼに接触しない位置にあり、また LiH 生成が発熱反応であることを考えると、るつぼ内の温度上昇が先行したために、実際は LiH が溶融しているにも拘

わらず融点以下の温度として観測されたものと考えられる。

そこで LiH の融点以上である 973K までヘリウム雰囲気下で昇温し、温度が一定になってから水素を導入する実験を行った。結果を図 4 に示す。

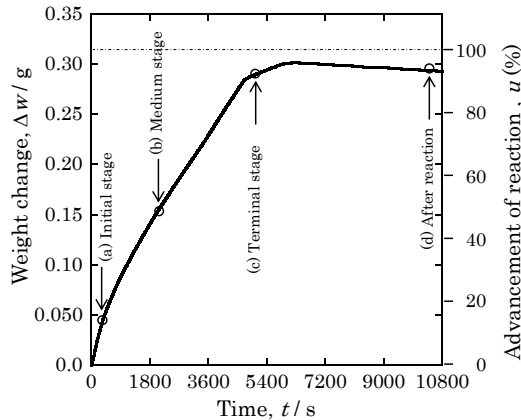


図4 973K 一定で、水素を導入した際の Li の熱重量曲線

水素の導入と共に重量は最初急激に増加するが、やがて増加速度は低下し、最終的には若干の減少が見られた。ここでの反応を検討するために、図 4 の(a), (b), (c)および(d)の段階で反応管と共にるつぼを炉から抜き出し、強制空冷で冷却して、るつぼを取り出して内部の様子を観察した写真を図 5 に示す。

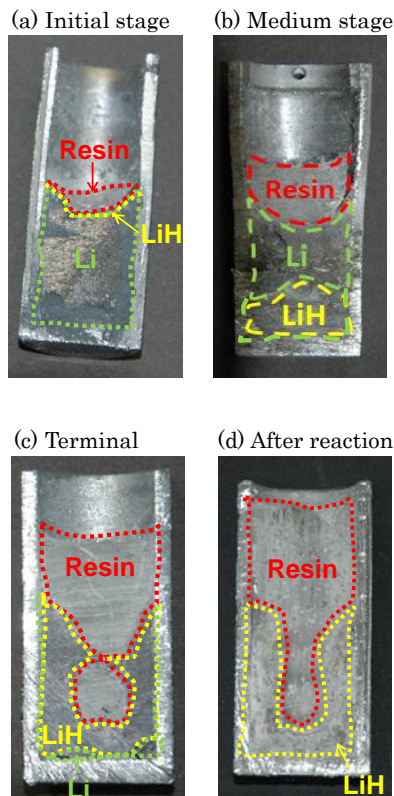


図5 LiH 生成過程のるつぼ内部の観察

赤い部分は試料を固定させるための樹脂、緑色の部分は金属リチウム、黄色い部分は LiH である。初期段階で LiH はリチウムの表面に生成し、密度がリチウムよりも大きいため底部に沈澱して行くことが分かる。反応が進行すると、リチウムは鉄に良く濡れるため、るつぼと LiH の隙間に入り込み、水素の供給が遅くなるために反応速度が低下する。最終的には総てのリチウムが LiH に転換される。

得られた結果としては、LiH 生成の反応速度は十分に速く、律速段階は LiH を通じての水素の物質移動であると考えられる。

次に LiOH を還元して、金属リチウムを製造する過程を検討した。リチウムは活性なアルカリ金属であり、酸素のみならず炭素や窒素とも容易に反応するために、還元法は熔融塩電解に限られる。しかし LiOH の融点は 750K と比較的高く、また LiOH のみの電解ではカソードに析出したリチウムが LiOH と反応して Li₂O となるために、金属リチウムを得ることが出来ない。そこで塩化物を電解浴とすることにし、先ず LiCl-58mol%LiOH の共晶塩の電気化学測定を行った。用いた装置は後述の図 7 に示すものと同様であるが、多孔質隔壁は装備していない。

図 6 には 623K におけるサイクリックボルタンメトリーの結果を示す。リチウムの析出が確認されたが、水素発生電位でのピークは観察されず、それよりも卑な約 1V vs Li⁺/Li の電位でピークが観察された。水素発生の際の過電圧が非常に大きいとすれば、ここまでシフトした可能性はあるが必ずしも明らかではない。また、LiH 生成のピークらしいものも観察されたが、これも確定的なものとは言いがたい。この様に LiCl-LiOH 混合塩の電解でもカソードではリチウムが析出するが、直ちに LiOH と反応するために、この電解浴でも金属リチウムを得ることは出来ない。

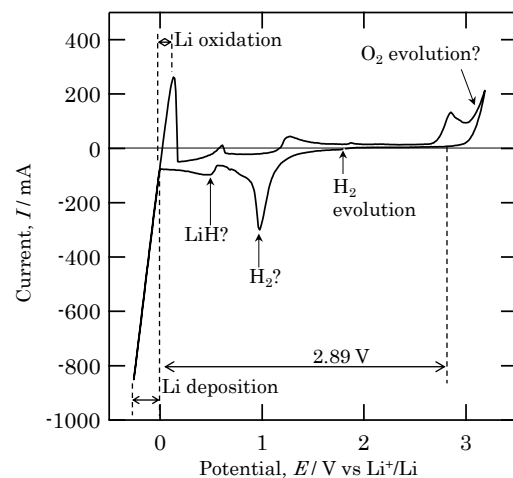


図6 LiCl-58mol%LiOH 共晶塩におけるサイクリックボルタンメトリー (W 電極、走査速度 100mV・s⁻¹)

電気化学的解析より、金属リチウムの析出が確認されたので、電解によりリチウムを製造することを試みた。この際、析出したリチウムが LiOH と接触しない様になければならないので、電解浴は LiOH を含まない塩化物とした。リチウムの融点が 454K であるから、これより温度の高い電解浴であればよく、LiCl よりも分解電圧の高い KCl や CsCl を含む共晶塩が候補となる。本研究では LiCl-KCl 共晶 (630K)、LiCl-KCl-CsCl 共晶 (533K) を用いた。電解に用いた装置を図 7 に示す。全体は塩化物電解浴であり、これに多孔質の MgO 隔壁でアノードとカソードに仕切った。リチウム析出のカソードにはタングステン線を、酸素および水発生のアノードには黒鉛棒あるいは白金板を用いた。尚、析出したリチウムを閉じ込めるために、タングステン電極は高純度アルミナ管で覆った。原料の LiOH は電解時にアノードに供給することによりカソードに析出したリチウムとの反応を防止した。通電していれば OH⁻ は電気泳動効果によってアノードに向かい、カソードへの拡散を低減することが出来る。

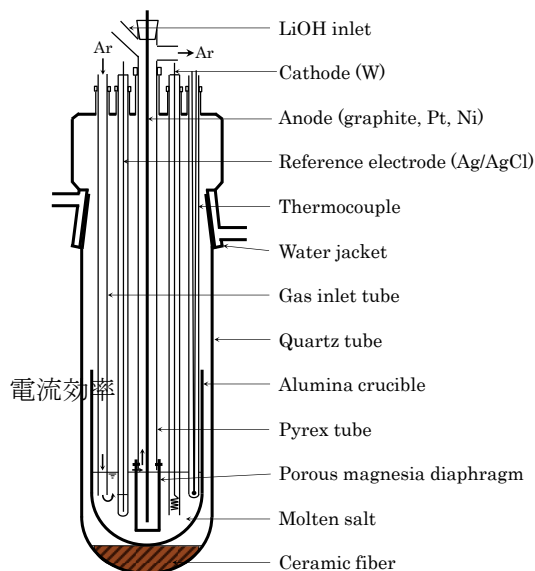


図7 LiOH の電解装置

電解においては電流遮断法によって、アノードおよびカソードの電位を観察した。結果を図 8 (a)および(b)に示す。何れも電解浴は LiCl-KCl-CsCl 共晶、温度は 573K である。(a)は黒鉛アノード、(b)は白金アノードを用いている。これはアノードが酸素および水の発生極であり、黒鉛との反応が考えられるため、不活性な白金極との比較を試みた。

両者を比較すると黒鉛アノードを用いた時の分解電圧は約 3.0V であり、この値は LiOH の標準理論分解電圧にほぼ相当する。これに対して、白金アノードを用いた場合の分解電圧は約 3.3V と高い値を示した。但し

何れも、特にアノードにおいて、平衡値に達していないと考えられるので、実際は黒鉛電極においては理論値より小さな値を示すと推定される。その原因として OH⁻ の放電時に黒鉛との反応による CO₂ の発生が考えられる。そこでアノードからの排ガスを分析したところ、通電量の 10%程度の反応が CO₂ 発生であると推定された。

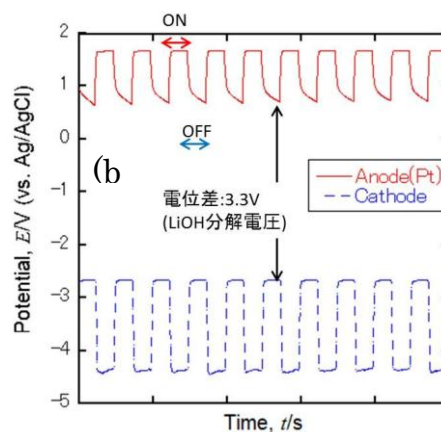


図8 LiCl-KCl-CsCl 共晶塩中での LiOH 電解において電流遮断法を用いて測定した電極電位(573K)、(a)黒鉛アノード、(b)Pt アノード

また、排ガス中の水分の分析により、O₂, CO₂ 発生は何れにおいても水分は通電量の 90%以上に相当する量が認められた。これは析出リチウムと水分との再反応による水素発生が殆どなく、高いカソード電流効率が達成されたことを意味する。

以上の様に、LiOH を原料として熔融塩電解によって金属リチウムを高い電流効率で得ることが出来た。この際、黒鉛電極が消耗して CO₂ を発生する現象が認められた。これは黒鉛の場合、原料や製法によって化学的性質が異なるため、黒鉛の種類による検討が必要になる。反応性が高い場合は電極の定期的交換を必要とするが、一方では電解電圧を下げる効果もあるので、実用化においては費用対効果を検討する必要がある。

図 9 に電解によって得られた金属リチウムの写真を示す。

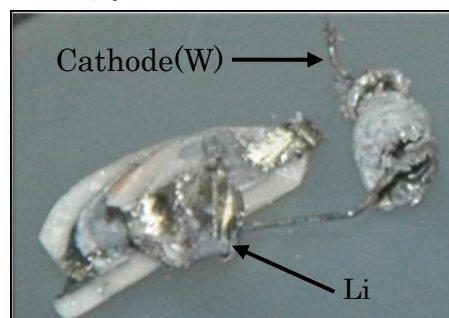


図9 電解によって得られた金属リチウム

タンゲステンカソードと高純度アルミナ管の間にリチウムが存在している様子が分かる。実験によって電流効率は異なるが、概ね90%以上の値が得られた。

4. 研究成果

水素エネルギーの活用に向けての課題の一つである、水素の貯蔵・輸送に関してLiHを用いたサイクルを提案し、サイクルの重要要素である、水素とリチウムとの反応、LiOHのリチウムへの還元過程を研究した。

水素とリチウムとの反応によるLiHの合成における反応の速度論的条件を明らかにした。合成反応は実質的にLiHの融点以上の温度が必要であり、律速段階は主として生成したLiHを通しての水素の輸送過程にあることが明らかとなった。

需要地に輸送されたLiHから水素を発生させて残るLiOHの還元を熔融塩電解にて行った。LiOHのみの電解浴では金属リチウムは得られないために、塩化物系の低融点電解浴を用い、多孔質隔壁によってアノードとカソードを分離して、アノードにのみLiOHを供給する方法によって高い電流効率で金属リチウムを得ることが出来た。

これらの成果により、LiHを水素の貯蔵・輸送媒体とする方法の基礎的条件が明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

1. Anodic Reactions on Some Materials in LiCl-KCl Melt : T.Takenaka, M. Umehara, D.Araki and T.Morishige ; ECS Transaction Vol.50(11), (2012), 127-134. 査読あり
2. Electrowinning of Lithium from Molten Salt Containing LiOH for Hydrogen Storage and Transportation : O.Takeda, M.Li, M.Hoshi and Y.Sato ; ECS Transaction Vol.33(7), (2010),455-462. 査読あり

[学会発表] (計23件)

1. 金属リチウムの水素吸蔵速度 : 竹田修、鈴木悠、佐藤讓、日本鉄鋼協会第165回春期講演大会、2013年3月27~29日、東京
2. 熔融LiCl-KCl浴中における金属霧の発生についての調査 : 高柳亮介、森重大樹、竹中俊英 ; 日本金属学会2013年春期第

152回演大会、2013年3月27~29日、東京.

3. Electrowinning of Li from LiOH by BDD anode and tungsten cathode : K.Yoshida, M.Ueda, T.Ohtsuka ; 4th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology、2012年9月23~27日、Matsushima, Japan.
4. Formation Rate and Mechanism of LiH by Reacting Li with Hydrogen : Y.Suzuki, O.Takeda and Y.Sato ; 4th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology、2012年9月23~27日、Matsushima, Japan.
5. Anodic Reaction on Carbon Materials in LiCl-KCl Melt : M.Umehara, T.Morishige and T.Takenaka ; 44th Symposium on Molten salt Chemistry, Japan、2012年9月23~27日、Matsushima, Japan.
6. Condition of Metal Fog Formation in LiCl-KCl Melt and Its Prevention by Li₂O Addition : R.Takayanagi, T.Morishige and T.Takenaka ; 44th Symposium on Molten salt Chemistry, Japan、2012年9月23~27日、Matsushima, Japan.
7. Anodic Behavior of Ti Electrode in Eutectic LiCl-KCl Melt : D.Araki, T.Morishige and T.Takenaka ; 44th Symposium on Molten salt Chemistry, Japan、2012年9月23~27日、Matsushima, Japan.
8. Evaluation for metal based anode in LiCl-KCl molten salt electrolysis : T.Morishige, D.Araki, M.Umehara and T.Takenaka ; 7th International Symposium in Science and Technology、2012年8月20~24日、Penang, Malaysia.
9. Phase Equilibria of Li-H System and Rate of Formation of LiH : Y.Suzuki, N.Ouchi, O.Takeda and Y.Sato ; 18th Symposium on Thermophysical Properties、2012年6月24~29日、Boulder, USA
10. LiOH-LiCl熔融塩中におけるBDD電極上の酸素発生反応 : 吉田健一郎、上田幹人、大塚俊明 ; 電気化学会第79回大会、2012年3月29~31日、浜松.

11. LiOH を添加した塩化物熔融塩中のアノード反応：東間崇洋、竹田修、星政義、佐藤讓；日本金属学会2012年春期第150回大会、2012年3月28～30日、横浜。
 12. 金属Liと水素の反応によるLiHの生成過程：鈴木悠、大内規高、竹田修、佐藤讓；日本鉄鋼協会2012年春期第163回大会、2012年3月28～30日、横浜。
 13. LiOH-LiCl混合熔融塩中におけるBDD電極上でのアノード反応：吉田健一郎、上田幹人、大塚俊明；平成23年度日本金属学会日本鉄鋼協会両北海道支部合同冬季講演大会、2012年1月19～20日、札幌。
 14. 熔融LiCl-KCl-CsCl中でのLiOHの電解挙動：東間崇洋、竹田修、星政義、佐藤讓；第43回熔融塩化学討論会、2011年11月21～22日、大阪。
 15. Production of Lithium from LiOH using Molten Salt Electrolysis for the Storage of Hydrogen through LiH : Y.Sato, O.Takeda and M.Li ; Fray International Symposium、2011年11月27～12月1日、Cancun, Mexico.
 16. Electrochemistry of Anodic Reaction in Molten Salt containing LiOH for Lithium-Hydrogen Cycle: Y.Sato, O.Takeda, M.Li and M.Hoshi ; 9th International Symposium on Molten Salts Chemistry and Technology、2011年6月5～9日、Trondheim, Norway.
 17. 熔融塩化物中でのLiOHの電極反応：東間崇洋、竹田修、栗明明、星政義、佐藤讓；日本金属学会2011年春期第148回大会、2011年3月25～27日、東京。
 18. 水素貯蔵に供する金属リチウムの水酸化リチウムからの電解製造：竹田修、栗明明、星政義、佐藤讓；日本金属学会2010年秋期第147回大会、2010年9月25～27日、札幌。
 19. LiOH-LiCl混合熔融塩中における炭素電極上でのアノード反応：若井幸祐、上田幹人、大塚俊明；第42回熔融塩化学討論会：2010年9月9～10日、函館。
 20. 熔融LiCl-KCl 中でのLiOH の電解：栗明明、竹田修、星政義、佐藤讓；第42回熔融塩化学討論会：2010年9月9～10日、函館。
 21. 熔融LiCl-KCl共晶塩を用いたLiOHからのリチウムの電解析出：竹田修、栗明明、星政義、佐藤讓；表面技術協会第122回講演大会、2010年9月6～7日、仙台。
 22. 熔融LiOH-LiCl からのリチウムの電解製造：竹田修、栗明明、星政義、佐藤讓；第41回熔融塩化学討論会、2009年11月19～20日、京都。
 23. Electrolytic Production of Lithium for Hydrogen Storage : M.Li, O.Takeda, M.Hoshi and Y.Sato ; 60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry、2009年8月16～21日、北京、中華人民共和国。
- 〔図書〕(計1件)
1. Electrowinning of lithium from molten salt containing LiOH for hydrogen storage and transportation. : Y.Sato and O.Takeda ; "MOLTEN SALTS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS OF FUSED MEDIA", Elsevier (2013). 出版確定済
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
 佐藤 讓 (SATO YUZURU)
 東北大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：80108464
- (2) 研究分担者
 竹田 修 (TAKEDA OSAMU)
 東北大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：60447141
- 竹中 俊英 (TAKENAKA TOSHIHIDE)
 関西大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：60197324
- 山口 勉功 (YAMAGUCHI KATSUNORI)
 岩手大学・工学部・教授
 研究者番号：70220259
- 上田 幹人 (UEDA MIKITO)
 北海道大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：00292053
- (3) 連携研究者
 なし ()