

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820456

研究課題名(和文) 高密度化学蓄熱を目指した水酸化リチウム・メソポーラスシリカハイブリッド材料の開発

研究課題名(英文) Development of hybrid material of lithium hydroxide and mesoporous silica for high-density chemical heat storage

研究代表者

窪田 光宏 (Kubota, Mitsuhiro)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60345931

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では100℃以下の低温熱の高密度蓄熱を可能とする水酸化リチウム(LiOH)/水酸化リチウム一水和物系の実現に向け、その課題であるLiOHの水和速度の向上を目指し、水蒸気吸着性能を持つメソポーラスシリカ(MPS)の細孔内にLiOHを担持したLiOH・MPSハイブリッド材料の開発を試みた。水酸化リチウム、硝酸リチウム水溶液をリチウム源として水溶液濃度、含浸時間、含浸回数をパラメータとしてハイブリッド材料を調製したところ、水和反応開始後10分間における平均初期水和速度ならびに出熱密度に相当する吸熱量いずれも、LiOH、MPS単体に比べて増大することが確認された。

研究成果の概要(英文)：Lithium hydroxide (LiOH)/lithium hydroxide monohydrate (LiOH·H<sub>2</sub>O) reaction is a promising one for low-temperature thermal energy below 100 degrees Celsius, because LiOH·H<sub>2</sub>O can store thermal energy around 70 degrees Celsius with density of 1,440 kJ/kg. Towards practical use, hydration rate of LiOH is required to be greatly promoted. To achieve this objective, in this study, a hybrid material of LiOH and mesoporous silica (MPS) was tried to prepare for supporting LiOH particle inside pore of MPS by impregnating method with MPS and LiOH or LiNO<sub>3</sub> aqueous solution. The material was prepared at various LiOH or LiNO<sub>3</sub> solution concentrations, impregnation times, and number of impregnations. As a result, it was demonstrated that initial hydration rate for 10 min. and endothermic heat of prepared material were improved compared to pure lithium hydroxide and pure mesoporous silica.

研究分野：エネルギー工学

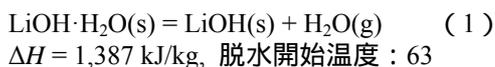
キーワード：水酸化リチウム メソポーラスシリカ ハイブリッド材料 水和反応速度 化学蓄熱

1. 研究開始当初の背景

100 以下の低温熱エネルギーは、その質の低さ故に有効利用においてさまざまな困難を伴う。このため、上記低温熱エネルギーは日本の排熱量の約 2/3 を占めるに至っているが、エネルギー高度利用の観点から、その有効利用技術の確立が急務となっていた。さらに、東日本大震災を受けて普及の促進が期待される小規模分散型エネルギーシステム（燃料電池など）では、発電に伴い発生する 60~70 の温熱の熱余りが重要課題として挙げられ、その利用用途の拡大を可能とする技術が求められていた。

低温熱エネルギーの有効利用技術として、従来から水を蓄熱媒体とした顕熱蓄熱が用いられてきた。しかし、上述した社会的要請により、顕熱蓄熱に替わり吸着現象や化学反応を利用した化学蓄熱・ヒートポンプ技術が再び注目されつつあった。化学蓄熱・ヒートポンプ技術は熱エネルギーを高密度に貯蔵するだけでなく、貯蔵した熱エネルギーの温度をほぼ任意に制御し、高温熱あるいは冷熱の生成も可能とする技術である。しかし、吸着現象は 100 以下の熱で稼働可能であるものの蓄熱密度が小さく、一方の化学反応の利用では蓄熱密度は大きい、低温熱による動作が困難という課題があった。

この課題に対して、研究代表者は比較的低温で水の吸収・放出を行う無機水和物の水和・脱水現象を利用した化学蓄熱に着目した。そこで、示差走査熱量計を用いて各種無機水和物の蓄熱温度、蓄熱密度を測定し候補反応系のスクリーニングを実施した。この結果、水酸化リチウム (LiOH) の水和・水酸化リチウム-水和物 (LiOH·H<sub>2</sub>O) の脱水の可逆反応が 100 以下で進行し、かつ極めて高い蓄熱密度を有することを見出した。



本反応系は、既往の低温熱エネルギーの蓄熱技術である水の顕熱蓄熱 (147 kJ/kg: 蓄熱温度 25~60) に比べ、約 9 倍という飛躍的な蓄熱密度の向上が見込まれ、新規高密度化学蓄熱材料として期待された。

しかし、研究代表者による予備検討において、蓄熱操作で用いられる LiOH·H<sub>2</sub>O の脱水反応 (=蓄熱) は迅速に進行するものの、放熱操作で利用する LiOH と水蒸気 (H<sub>2</sub>O(g)) の水和反応 (=放熱) 速度がきわめて小さいことが示された。

以上より、LiOH / LiOH·H<sub>2</sub>O 反応系を利用した低温熱エネルギーの高密度蓄熱システムの成立には、LiOH の水和速度の向上が重要であることが認識されていた。

2. 研究の目的

1. 研究開始当初の背景を踏まえ、本研究では新規高密度化学蓄熱材料である LiOH /

LiOH·H<sub>2</sub>O 系の実現に向けた重要課題である LiOH の水和速度向上を目的とした。

上記目的を達成するため、本研究ではメソ孔性多孔質固体であるメソポーラスシリカ (MPS) の細孔内に LiOH を担持した水酸化リチウム・メソポーラスシリカハイブリッド材料の開発に取り組んだ。本研究の発想に至った背景として、LiOH は水蒸気 (H<sub>2</sub>O(g)) との水和速度は小さいものの、水との水和は速やかに進行するという知見があった。この知見に基づき、水分子の吸着状態が水に近いメソポーラスシリカ内に LiOH を担持することにより、まず MPS に水蒸気を吸着させ、吸着状態にある水分子と細孔内に担持した LiOH を水和反応させるという着想に至った。これにより、LiOH 単独の水和反応では LiOH 周囲に希薄にしか水蒸気が存在しないのに対し、LiOH·MPS ハイブリッド材料では MPS の吸着効果により LiOH 周囲に水分子が豊富に存在することに伴う、LiOH の水和反応の飛躍的な促進を期待した。

3. 研究の方法

本研究では水酸化リチウム・メソポーラスシリカハイブリッド材料の調製にあたり、LiOH 水溶液、LiNO<sub>3</sub> 水溶液と言う 2 種類の Li 源を用いて MPS への LiOH 担持を試みた。いずれの Li 源を用いても LiOH·MPS ハイブリッド材料の調製が可能であることを示し、水和速度の向上効果も確認した。しかし、LiOH 水溶液を Li 源として用いた場合、LiOH 水溶液の強アルカリ性により MPS の構造が破壊される調製条件があることが分かり、調製材料の長期安定性に対する懸念が生じた。そこで、水溶液が中性を示す Li 化合物の中から硝酸リチウム (LiNO<sub>3</sub>) を Li 源として選定し、これを用いた材料調製~水和速度の評価を重点的に実施したことから、本研究成果報告書では LiNO<sub>3</sub> 水溶液を用いた際の結果について報告する。

(1) LiOH·MPS ハイブリッド材料の調製

本研究では、出発原料として平均細孔径約 2 nm のメソポーラスシリカ (TMPS-2A, 太陽化学株式会社) および LiNO<sub>3</sub> (和光純薬) を用いた。MPS の細孔特性を表 1 に示す。

表 1 MPS の細孔特性

比表面積	平均細孔径	細孔容積
652.8 m <sup>2</sup> /g	2.23 nm	0.364 cm <sup>3</sup> /g

LiNO<sub>3</sub> を出発原料とした LiOH·H<sub>2</sub>O 材料の調製では、以下の 2 つの化学反応の利用により、Li<sub>2</sub>O を介しての LiOH の生成を試みた。



具体的な調製方法として、メソポーラスシリカ 0.5 g と 10, 20, 50 wt% に濃度調整した LiNO<sub>3</sub> 水溶液を液固比 40 で混合し、5 分~48

時間攪拌・含浸を行った。その後、減圧ろ過により試料を回収後、150℃で12時間、減圧乾燥することでLiNO<sub>3</sub>・MPS試料を得た。つづいてLiNO<sub>3</sub>・MPS試料約2mgを熱重量分析装置(TGA-50, 島津製作所)にセットし、窒素ガス流通下、10℃/minで600℃まで昇温、30分間保持することで式(2)の反応によりLiNO<sub>3</sub>をLi<sub>2</sub>Oへと反応させた。その後、500℃まで降温し、流通ガスを窒素から湿潤窒素(露点:21.4℃)に切り替えることで式(3)によりLi<sub>2</sub>OからLiOHを生成し、LiOH・MPSハイブリッド材料を調製した。

参考としてLiNO<sub>3</sub>のみを上記した温度・雰囲気履歴で処理した際の重量変化率を図1に示す。本手法により、90%以上の反応率でLiOHが生成することが確認された。

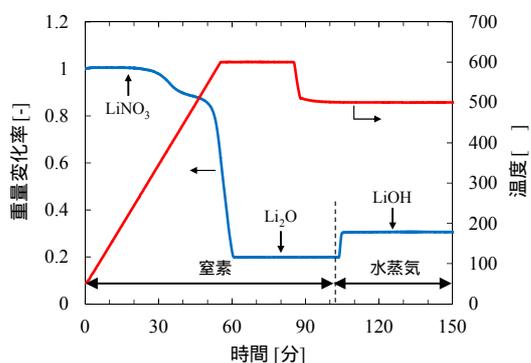


図1 LiOH・MPSの調製温度・雰囲気履歴におけるLiNO<sub>3</sub>の重量変化率

#### (2) LiOH・MPSハイブリッド材料の評価指標 平均初期水和速度

水酸化リチウム・メソポーラスシリカハイブリッド材料約2mgを熱重量分析装置にセットし、窒素ガス流通下、200℃で10分間調製材料の乾燥・脱水を行った。つづいて30℃まで降温した後、流通ガスを相対湿度60%の湿潤窒素に切り替えて水和反応を開始し、試料重量の経時変化を測定した。なお、本研究では水和開始後10分における水和量を水和時間(600s)で除した値を平均初期水和速度とし、出熱速度の指標とした。

#### 吸熱量

上記の操作により10分間水和反応を行った試料をTGから取り出し、示差走査熱量計(DSC-60, 島津製作所)を用いて吸熱量の測定を行い、仮想的に調製材料の出熱量の概略値を得た。なお、ここで設定した水和時間10分は、化学蓄熱・ヒートポンプの代表的なサイクル切替時間を想定したものである。

#### LiOH担持率

調製材料単位重量あたりのLiOH担持量をLiOH担持率と定義した。ここで、LiOHの担持量は、LiNO<sub>3</sub>・MPS材料10mgをフッ酸に溶解した後、ICP発光分光分析装置(Vista-MPX, Agilent Technology)によりLi量の定量分析を行った上で、LiOH量に換算して算出した。

## 4. 研究成果

### (1) LiOH・MPS材料による水和反応の促進効果

図2に、LiOH, MPS単体および20wt%のLiNO<sub>3</sub>水溶液にMPSを48時間含浸して調製したLiOH・MPS材料を、30℃、相対湿度60%で水和反応させた際の水和量の経時変化を示す。なお、図中のメソポーラスシリカの結果については、イオン交換水への5分間含浸・乾燥を2回行って水和特性を安定させた上で、材料調製時と同じ温度履歴を経た後に水和させた結果である。また、本実験ではMPSへの水蒸気吸着とLiOHの水和反応が併発してTGの重量変化が生じているが、総括して水和量と述べる。

本図より、LiOHは反応初期の水和速度が非常に小さく、水和時間10分では0.0166g-H<sub>2</sub>O/g-LiOH(反応率:0.022)、30分でも0.168g-H<sub>2</sub>O/g-LiOH(反応率:0.22)となっている。一方、MPSの場合、60分時の水和量はLiOHに比べて低いものの(0.227g-H<sub>2</sub>O/g-MPS)、初期吸着速度はLiOHよりも大きく、20分ではほぼ吸着平衡に到達している。これらに対してLiOH・MPS材料は、10分時の水和量がLiOH, MPS単体に比べてそれぞれ11.4倍、1.2倍上回っており、初期水和速度が向上している。また、ほぼ水和が完了した60分におけるLiOH・MPS材料の水和量はLiOH単体に対して下回っているものの、MPSの約1.2倍の値となっており、LiOHが水和に寄与している可能性が示された。

以上、本手法により調製されたLiOH・MPS材料がLiOHの水和速度の向上に対して有効であることが確認された。

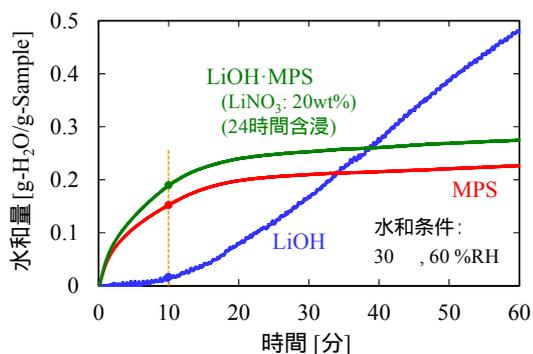


図2 LiOH, MPS, LiOH・MPS材料の水和量の経時変化

### (2) LiOH・MPS材料の水和速度に及ぼすLiNO<sub>3</sub>濃度および含浸時間の影響

図3に、LiOH・MPS材料の平均初期水和速度における調製パラメータ(LiNO<sub>3</sub>水溶液濃度、含浸時間)依存性を示す。

まず、調製時のLiNO<sub>3</sub>水溶液濃度の影響について見ると、LiNO<sub>3</sub>濃度10wt%と20wt%では平均初期水和速度に大きな相違はなく、LiNO<sub>3</sub>濃度20wt%以下の条件ではLiOH, MPS単体の平均初期水和速度を上回っており、水

和反応の促進効果が得られている。一方、50 wt%のLiNO<sub>3</sub>水溶液で調製した材料では平均初期水和速度が大幅に低下しており、高濃度のLiNO<sub>3</sub>水溶液を用いてLiOHを担持すると、水和反応が阻害されることが示された。

次に、含浸時間の影響について、LiNO<sub>3</sub>濃度 20 wt%以下の範囲では含浸時間によらずほぼ同程度の平均初期水和速度が得られているが、いずれも 24 時間で最大値となっている。一方、LiNO<sub>3</sub>濃度 50 wt%では含浸時間 48 時間の場合に平均初期水和速度が急激に低下している。以上より、本実験条件内では、24 時間以上 LiNO<sub>3</sub> 水溶液に含浸を行っても水和速度は向上しないことが分かった。

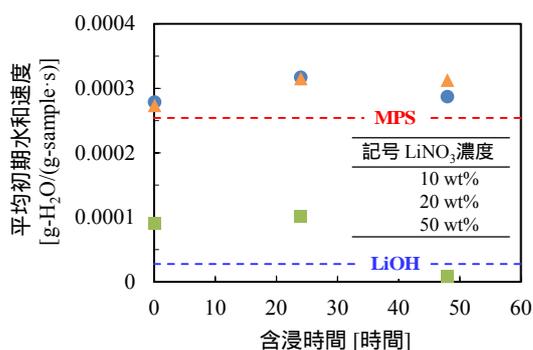


図3 LiOH・MPS の平均初期水和速度に及ぼすLiNO<sub>3</sub>濃度および含浸時間の影響

(3) LiOH 担持率に及ぼす LiNO<sub>3</sub> 濃度および含浸時間の影響

図4にLiNO<sub>3</sub>濃度および含浸時間がLiOH担持率(=LiOH担持量/調製材料重量)に及ぼす影響を示す。

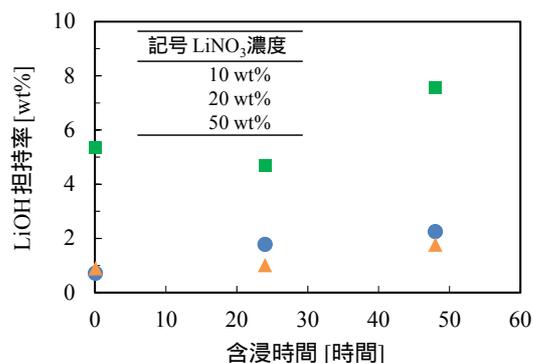


図4 LiOH 担持率に及ぼすLiNO<sub>3</sub>濃度および含浸時間の影響

本図より、いずれのLiNO<sub>3</sub>濃度においても含浸時間の増大に伴いLiOH担持率は増大傾向にある。しかし、LiNO<sub>3</sub>水溶液濃度10, 20 wt%では最大でも約2.2%という低いLiOH担持率にとどまっている。一方、50 wt%, 48時間含浸では約8%の最大担持率が得られている。しかし、これらの値は最大担持率(34.7 wt%)に比べると、かなり低い。ここで最大担持率は、メソポーラスシリカの細孔すべて

がLiOHで充填されたと仮定した際の値である。このため、仮に最大担持率までLiOHが充填されたとした場合、細孔が完全に閉塞してしまうことから、水和速度の向上効果は得られなくなると予想される。しかし、現状の2~8 wt%というLiOH担持率は最大担持率に対して未だかなり低い値であることから、LiOH/LiOH·H<sub>2</sub>O反応を用いた化学蓄熱材料としての利用にあたっては、さらなるLiOH担持率の向上が必要と考えられる。

(4) メソポーラスシリカへのLiOH担持による細孔特性の変化

図3と図4の結果を比較すると、50 wt%のLiNO<sub>3</sub>水溶液で調製されたLiOH・MPS材料はLiOH担持率が最も高いにも関わらず、平均初期水和速度がMPS単体に比べて大幅に低下しており、LiOH担持率と平均初期水和速度には負の相関関係があるように見える。この原因について明らかにするため、それぞれの調製材料について-196で窒素吸着等温線を測定し、それから得られたBET比表面積を図5に示す。

本図より、LiNO<sub>3</sub>水溶液濃度20 wt%までの材料については含浸時間の増大に伴うBET比表面積の減少傾向が見て取れる。これに対して、LiNO<sub>3</sub>濃度50 wt%の材料ではいずれの含浸時間においても比表面積が約10 m<sup>2</sup>/gと非常に低く、ほとんど細孔がなくなっている。本結果に関して、LiNO<sub>3</sub>水溶液濃度50 wt%のLiOH・MPS材料のLiOH担持率は8%以下と最大担持率に比べてかなり低い値であったことから、LiOHによって細孔全体が満たされているとは考えにくい。このことから、高濃度溶液を用いた場合、細孔入口付近にLiOHが析出してしまい、担持率は低いものの細孔が閉塞し、結果的に比表面積が減少し、水和速度も低下したことが示唆された。

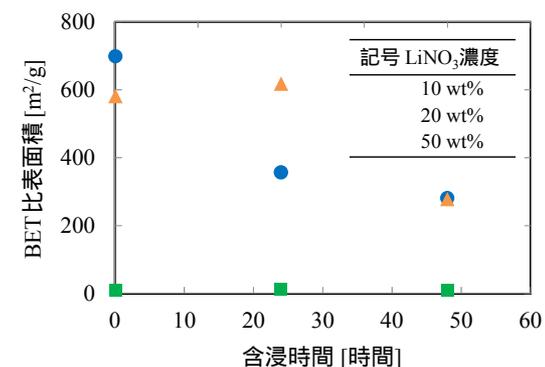


図5 LiOH 担持に伴うBET比表面積の変化

(5) LiOH・MPS材料の吸熱量に及ぼす含浸回数

(4)において高濃度溶液を用いた材料調製による細孔閉塞の可能性が示唆された。この問題を回避するには、低濃度のLiNO<sub>3</sub>溶液を用いて複数回LiOHを担持するなどの対処が必要と考えられた。

そこで、10 wt%のLiNO<sub>3</sub>水溶液を用い、1回あたりの含浸時間を24時間として含浸を3回まで繰り返してLiOH・MPS材料の調製を行った。この際の水和反応10分時の吸熱量を図6に示す。

本図より、含浸回数の増大に伴って徐々に吸熱量が増大していく傾向が見られ、繰り返し含浸の有効性が確認された。

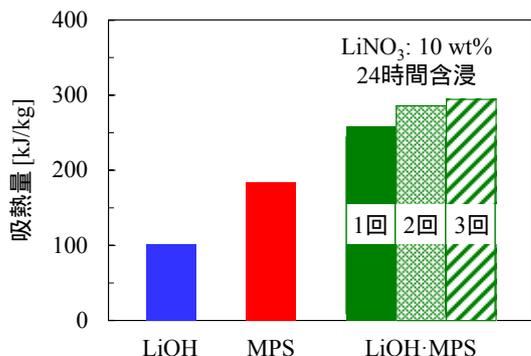


図6 LiOH・MPS材料の吸熱量に及ぼす含浸回数の影響

以上、本研究を通して10 wt%のLiNO<sub>3</sub>水溶液をLi源として、含浸時間24時間での材料調製を3回繰り返した結果、水和速度の向上が図られ、水和時間10分時の吸熱量がLiOHの2.9倍、MPSの1.6倍となる294 kJ/kgを有する水酸化リチウム・メソポーラスシリカハイブリッド材料の調製に成功した。

1. 研究開始当初の背景で述べたように、100以下の低温熱エネルギーの高密度蓄熱材料・システムに対する社会的ニーズは高いことから、高い水和速度・吸熱量を有する水酸化リチウム・メソポーラスシリカハイブリッド材料を用いたシステムが実現された場合、従来からの温水蓄熱に比べてコンパクトな蓄熱が可能となり、低温熱エネルギーの有効利用促進に伴う省エネルギー化が期待され、大きな社会的インパクトを持つことが予想される。

今後の展望として、水酸化リチウム・メソポーラスシリカハイブリッド材料は高密度蓄熱材料として有望な候補になりうる可能性が示されたが、LiOHの水和速度の飛躍的向上を達成したとは言い難いのが現状である。今後、LiOHの担持率ならびにMPS内での分散性を向上させ、まずは材料ベースでの大幅な性能向上を実現することが、本反応系を用いた蓄熱システムが社会実装される上で重要であると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

窪田 光宏、松本 怜、松田 仁樹、水酸化リチウムとメソポーラスシリカを併用した低温化学蓄熱材料の開発、2014年度

日本冷凍空調学会年次大会、2014年9月10日～2014年9月12日、佐賀大学本庄キャンパス(佐賀県・佐賀市)

松本 怜、窪田 光宏、松田 仁樹、低温熱利用を目指した水酸化リチウム・メソポーラスシリカ複合材料の開発、化学工学会第46回秋季大会、2014年9月17日～2014年9月19日、九州大学伊都キャンパス(福岡県・福岡市)

松本 怜、窪田 光宏、松田 仁樹、メソポーラスシリカとの複合化による水酸化リチウムの水和速度向上に関する研究、第4回潜熱工学シンポジウム、2014年12月11日～2014年12月12日、東京工業大学大岡山キャンパス(東京都・目黒区)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

窪田 光宏(KUBOTA, Mitsuhiro)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 60345931