

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14303

研究課題名（和文）反応層・伝熱層一体型塩化ニッケルワイヤーを用いたアンモニア貯蔵技術の開発

研究課題名（英文）Preparation of Nickel Chloride Wire with High Heat and Mass Transfer Rate for Ammonia Storage

研究代表者

窪田 光宏 (KUBOTA, Mitsuhiro)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：60345931

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：アンモニアの高密度貯蔵法として、塩化ニッケルによるアンモニアの吸収・放出反応に着目し、塩素ガスを用いたニッケルワイヤーの直接塩化物化による反応層・伝熱層一体型の高伝熱性反応素材の調製ならびにアンモニア貯蔵容器の開発に取り組んだ。実験では、熱重量分析装置を用いてニッケル粉末の塩化物化における反応温度、塩素ガス分圧の影響を明らかにした。さらに、ニッケルワイヤーの調製では、塩化率が温度によらず反応時間に対して直線的に増大し、本実験範囲内では873 K、塩素ガス分圧48.9 kPa、6時間で最大の塩化率になることを示したが、塩化率の一層の向上とアンモニア化物の剥離抑制が必要であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Ammonia absorption and desorption reactions with nickel chloride were focused for storing ammonia with high storage density. To establish the ammonia storage system, in this study, we have tried to prepare nickel chloride wire with high heat and mass transfer rate and to develop the ammonia reservoir equipped with the nickel chloride wires. Chlorination behavior of nickel powder was first investigated with a thermogravimetric analyzer under various temperatures and chlorine gas pressures. Subsequently, nickel wire was chlorinated with a tubular reactor under various chlorination conditions. As a result, chlorination ratio increased linearly with time in every wire diameter and temperature. Within this experimental ranges, a maximum chlorination ratio was achieved at 873 K, chlorination gas pressure of 48.9 kPa, and reaction time of 360 min. However, it is also found that an increase in chlorination ratio and prevention of exfoliation of  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  are required toward practical use.

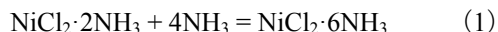
研究分野：エネルギー工学，伝熱工学，吸着工学

キーワード：塩化ニッケル アンモニア貯蔵 ニッケルワイヤー 塩化物化 熱・物質移動促進

## 1. 研究開始当初の背景

アンモニア (NH<sub>3</sub>) は、その高い水素貯蔵密度 (17.8 wt%, 123.3 kg-H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>) からエネルギーキャリアの候補として注目されていた。アンモニアは常温で 1 MPa 以下の加圧により容易に液化貯蔵できる利点を持つ一方、強い臭気と毒性を有するため、漏洩リスクの低減が課題であった。

この課題に対し、研究代表者は加圧液化に依らない新規のアンモニア貯蔵技術の開発を目指し、金属塩化物、特に塩化ニッケルを用いた下記のアンモニアの吸収・放出反応に着目した研究を実施してきた。



本反応系の場合、貯蔵時の平衡 NH<sub>3</sub> 圧力が常圧以下となるため、漏洩リスクの大幅な低減が可能となる。また、放出時には約 200 °C の加熱により、加圧条件で NH<sub>3</sub> を再生できることから、アンモニア利用システムへの直接供給が可能となる。さらに、他の吸着系、吸収系に比べて高い水素貯蔵密度、貯蔵速度が実現できるという利点を有していた。

しかし、研究開発当初までに実施した NiCl<sub>2</sub> によるアンモニアの吸収・固定化に関する検討から、NH<sub>3</sub> 吸収時の NiCl<sub>2</sub> の体積膨張率が大きく、NH<sub>3</sub> 貯蔵中に体積膨張が生じ、NiCl<sub>2</sub> 反応層の空隙率が減少することを確認した。この空隙率の減少に伴い NH<sub>3</sub> の物質移動が阻害され、NH<sub>3</sub> の貯蔵速度が大幅に低下するだけでなく、NiCl<sub>2</sub> の利用率も低下することが課題として明らかにされた。また、吸収反応に伴う発熱により、反応層内温度の急激な上昇が生じており、NiCl<sub>2</sub> 反応層の熱移動も十分でないことが明らかになっていた。これらの課題点は NH<sub>3</sub> 貯蔵を行う NiCl<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub> による NH<sub>3</sub> 吸収反応においても同様に生じることが懸念されていた。

以上のように、研究開始当初では、塩化ニッケルを用いたアンモニアの高密度貯蔵に向け、NiCl<sub>2</sub> 反応層内の熱・物質移動促進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 NiCl<sub>2</sub> 反応層内の熱・物質移動の大幅促進を目的とした。

上記目的を達成するため、本研究では Ni ワイヤの直接塩化物化による高伝熱性反応素材の調製を提案した。本法では、微小線径を持つ Ni ワイヤを塩化水素あるいは塩素ガスを用いて直接塩化物化することにより、ワイヤ表面のみに NiCl<sub>2</sub> を生成する。これにより、Ni ワイヤ表面は NH<sub>3</sub> との反応性を有する NiCl<sub>2</sub> 層、中心部は高伝熱性を有する Ni というパスタのアルデンテのような構造を持つ反応層・伝熱層一体型の高伝熱性反応素材の生成を目指した。

さらに、NH<sub>3</sub> との反応に伴う NiCl<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>

の体積膨張による粒子間隙の閉塞を防ぐため、Ni ワイヤの一部を予め酸化物化してマスキングする手法も提案した。本手法では、マスキング部分を設けることでワイヤを塩化物化から保護することにより、NH<sub>3</sub> 吸収に不活性な NiO 層を Ni ワイヤ中に意図的に組み込み、NH<sub>3</sub> の拡散流路を確保するものであり、このための基礎的な研究も試みた。

## 3. 研究の方法

本研究では、反応層・伝熱層一体型ニッケルワイヤの調製に向け、3 段階の検討を行った。具体的には、まずニッケルと酸化ニッケルの塩化物化挙動の相違を把握するとともに、ニッケルの塩化物化に関する基礎知見の蓄積を行った。つづいて、ニッケル粉末を用いて得られた知見に基づいて塩化物化条件を選定し、Ni ワイヤの塩化物化を行った。なお、本研究では塩化剤として塩素ガスを選定した。

以下に、各検討の具体的な研究手法を示す。

(1) ニッケル、酸化ニッケル粉末の塩化物化挙動の把握

ニッケル、酸化ニッケル粉末 (いずれも和光純薬工業) をそれぞれ熱重量分析装置 (島津製作所, TGA-50) にセットし、2.9 kPa の Cl<sub>2</sub> ガスを流通しながら 10 K/min で 1073 K まで昇温して、重量変化の測定を行った。

(2) ニッケル粉末の塩化物化

ニッケルの塩化物化に関する基礎知見を得るため、種々の反応温度、Cl<sub>2</sub> ガス分圧で塩化物化実験を行った。具体的には、20~45 μm に分級したニッケル粉末 (和光純薬工業、純度: 99.0 %以上) を熱重量分析装置中で窒素流通下、10 K/min で反応温度まで昇温した。つづいて、流通ガスを N<sub>2</sub> と Cl<sub>2</sub> の混合ガスに切り替えることにより、ニッケル粉末の塩化物化を行った。なお、本研究では反応温度 773~923 K、Cl<sub>2</sub> ガス分圧 1.1~5.1 kPa とした。

(3) ニッケルワイヤの塩化物化

試料として、直径 0.125, 0.25, 0.50, 1.0 mm の Ni ワイヤ (ニラコ、純度: 99 %以上) を用いた。実験装置は、電気炉の中心部分に内径 50 mm (外径 54mm) の石英管を通した構造となっている (図 1)。石英管の端部にはシリコンゴム栓を設置して密閉を可能とするとともに、真空ポンプ、窒素、塩素ガスラインを接続し、バルブ操作で管内の雰囲気切り替えができるようにした。

実験では、反応管の電気炉中央部分に Ni ワイヤを設置した後、管内を真空排気した上で窒素を封入することで、不活性雰囲気にした。さらに、窒素を流通しながら所定温度まで昇温した後、管内を再び真空排気した上で N<sub>2</sub> と Cl<sub>2</sub> の混合ガスを封入することにより、Ni ワイヤの塩化物化を開始した。所定時間経過後、Cl<sub>2</sub> ガスの封入を止めるとともに、電

気炉を開放してすばやく降温し、塩化物化処理後の Ni ワイヤーを回収した。なお、塩化率の算出にあたっては、まず処理後のワイヤー重量 ( $w_1$ ) を測定した後、生成した  $\text{NiCl}_2$  層をイオン交換水で溶解してふき取った上で再度ワイヤー重量 ( $w_0$ ) を測定し、以下の式 (2) により算出した。

$$X = \frac{w_1 - w_0}{MW_{\text{NiCl}_2}} \quad (2)$$

$$w_0 + \frac{w_1 - w_0}{MW_{\text{NiCl}_2}} \times MW_{\text{Ni}}$$

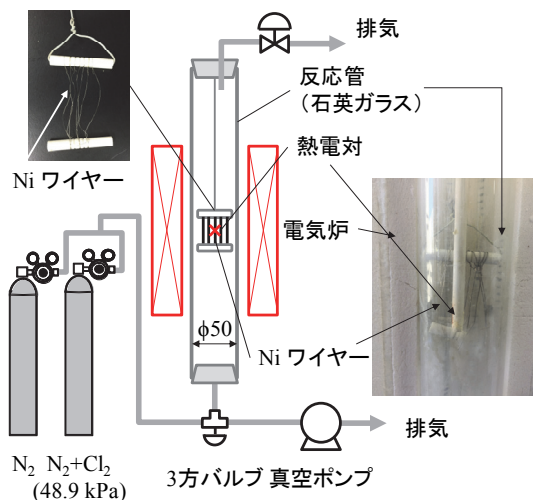


図1 実験装置図

#### 4. 研究成果

(1) ニッケル、酸化ニッケル粉末の塩化物化挙動の把握

図2に、 $\text{Cl}_2$  ガス (2.9 kPa) 流通下、Ni, NiO 粉末を 10 K/min で 1073 K まで升温した際の重量変化を示す。

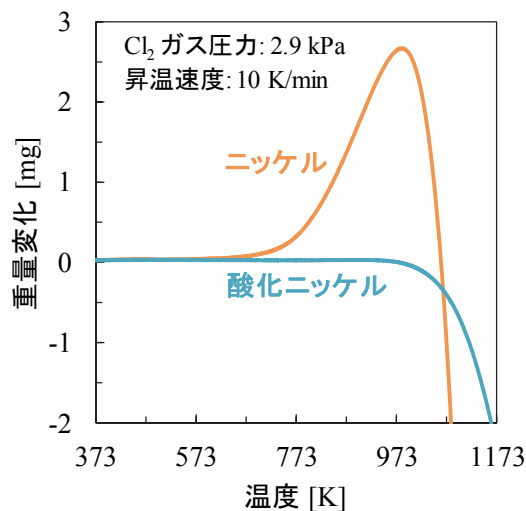


図2 Ni, NiO 粉末の  $\text{Cl}_2$  流通下での重量変化

本図より、NiO 粉末は  $\text{Cl}_2$  ガス流通下でも 973 K までは重量変化がほとんど観察されず、 $\text{Cl}_2$  ガスとの反応性が低いことが確認された。

一方、Ni 粉末の場合、750 K 付近から急激な重量増加が見られており、 $\text{Cl}_2$  ガスとの反応により  $\text{NiCl}_2$  が生成しているものと推察された。しかし、Ni, NiO いずれも 973 K 以上では重量が減少傾向に転じている。 $\text{NiCl}_2$  は 1246 K で昇華するとされており、本実験では文献値に比べて低い温度から昇華が進行し、973 K 以上で昇華速度が塩化物化速度を上回り、生成した  $\text{NiCl}_2$  が昇華することにより、重量減少が生じたと考えられる。なお、NiO についても同様に、973 K 以上では NiO と  $\text{Cl}_2$  の反応により  $\text{NiCl}_2$  が生成するものの、 $\text{NiCl}_2$  が昇華するため、重量減少が生じたと推測された。

以上の結果より、Ni と NiO 粉末では塩化物化挙動に大きな差があることが確認され、本実験範囲内では 973 K 以下での塩化物化反応により、Ni のみを選択的に塩化物化でき、マスキングによる拡散流路確保の可能性が示された。

#### (2) ニッケル粉末の塩化物化

図3に、実験結果の一例として、Ni 粉末の塩化率に及ぼす  $\text{Cl}_2$  ガス分圧 (1.1~5.1 kPa)、反応温度 (773~873 K) の影響を示す。

$\text{Cl}_2$  ガス分圧の影響について、いずれの  $\text{Cl}_2$  ガス分圧においても、実験開始直後から迅速に塩化率が上昇した後、ゆるやかに塩化物化反応が進行している。また、 $\text{Cl}_2$  ガス分圧が高いほど最大塩化率も向上しているが、本条件では最大でも反応時間 60 min で 37.8 % ( $\text{Cl}_2$  ガス分圧: 5.07 kPa) と低い値にとどまった。

一方、反応温度の影響について、基本的には温度上昇に伴い塩化率も向上しているが、873 K では 20 min 付近で最大値を示し、それ以降は塩化率の減少が見られた。本現象も  $\text{NiCl}_2$  の生成速度と昇華速度の差に起因するものと思われ、ニッケルの塩化物化にあたっては、塩化物化速度と昇華速度のバランスに留意する必要性が示された。

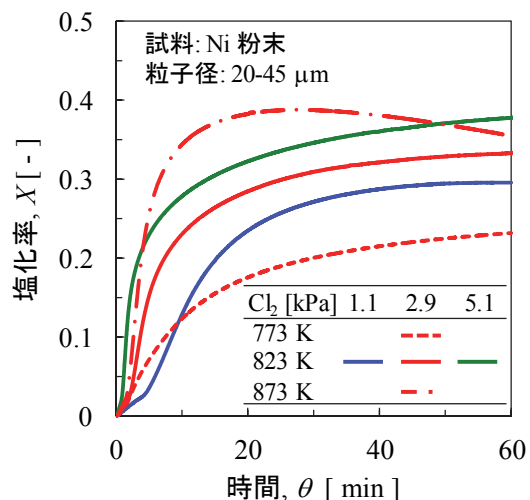


図3 Ni 粉末の塩化物化に及ぼす反応温度、 $\text{Cl}_2$  ガス分圧の影響

### (3) ニッケルワイヤーの塩化物化

研究成果 (2) に基づき、873 K、 $\text{Cl}_2$  ガス分圧 5.07 kPa で Ni ワイヤーの塩化物化を行った。しかし、ワイヤーにおいてはほとんど塩化物化反応の進行が認められなかった。この原因について、たとえば同一重量の 20  $\mu\text{m}$  の粉末に対して 0.125 mm のワイヤーは約 11 % の表面積しか持たないことから、反応面積の差が塩化率の差に寄与していると推察された。本来であれば、ワイヤー径を細くして表面積を増大させることが塩化率の向上に有効と考えられるが、細いワイヤーは耐久性に懸念があったことから、本研究では塩化物化条件を変更して塩化率の向上を目指した。

図 4 に、一例として  $\text{Cl}_2$  ガス分圧を 48.9 kPa に増大させて反応温度 823 K、873 K で 0.125 ~ 0.5 mm の Ni ワイヤーの塩化物化を行った際の塩化率の変化を反応時間に対して示す。

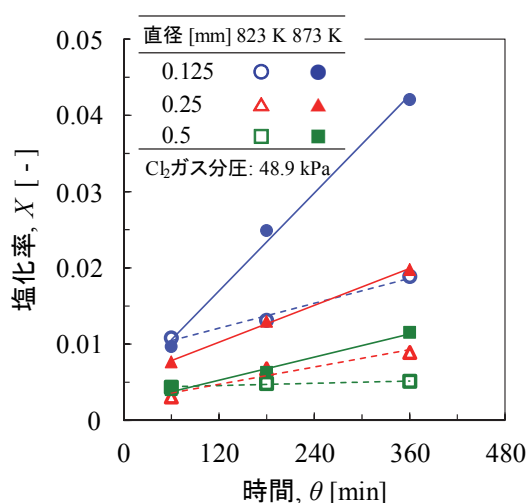


図 4 ニッケルワイヤーの塩化物化におけるワイヤー径、反応温度、時間の影響 ( $\text{Cl}_2$  ガス分圧 : 48.9 kPa)

本図より、いずれの反応温度、ワイヤー径においても、反応時間の増大に伴いほぼ直線的に塩化率が上昇している。また、反応温度が高いほど塩化率が高く、反応温度に起因する塩化率の差は反応時間の増大に伴い顕著になっており、反応温度、反応時間に対して最大値を示したニッケル粉末の場合とは塩化物化挙動が異なることが明らかになった。さらに、ワイヤー径が小さいほど塩化率は向上したものの、最大でも 4.2 % の塩化率と、 $\text{Cl}_2$  ガス分圧を大幅に増大させても塩化率の飛躍的な向上は得られなかった。

図 5 に、 $\text{Cl}_2$  ガス分圧 48.9 kPa、反応時間 360 min に固定した上で塩化物化を行った場合の塩化率の反応温度依存性を示す。

本図より、いずれのワイヤー径においても 873 K までは反応温度の上昇に伴い塩化率が向上していくが、873 K で最大値を示した後、923 K 以上では大幅に塩化率が減少する傾向が見られる。923 K 以上で塩化物化実験を行った際、実験終了時に反応管上部に黄土色の

粉末 ( $\text{NiCl}_2$ ) が相当量付着している様子が観察されたことから、Ni の塩化物化により生成した  $\text{NiCl}_2$  が昇華により揮発したため、塩化率が減少したものと推測された。

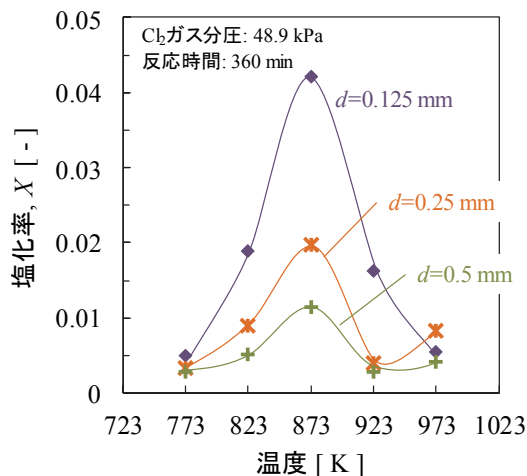
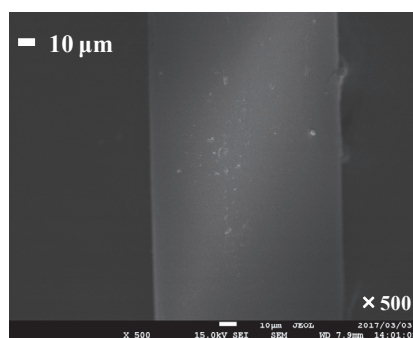
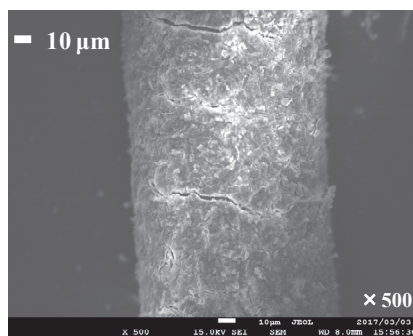


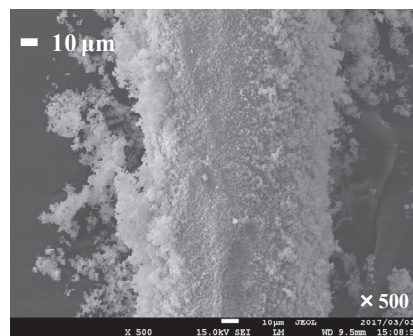
図 5 ニッケルワイヤーの塩化物化における反応温度の影響



a) Niワイヤー(直径:0.125 mm)



b) 塩化物化処理後のNiワイヤー



c) アンモニア吸収後のNiワイヤー

図 6 Ni ワイヤーの SEM 観察結果

図 6 に、Ni ワイヤの走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察結果を示す。ここで、a) 直径 0.125 mm の Ni ワイヤ、b) 塩化率最大の条件で塩化物化処理を行った Ni ワイヤ、c) 調製した  $\text{NiCl}_2$  ワイヤを 303 K、 $\text{NH}_3$  分圧 72.4 kPa でアンモニア吸収を行った後のワイヤの結果となっている。

a) 塩化物化処理前の Ni ワイヤでは表面が滑らかで凹凸はほとんど見られないが、b) 塩化物化処理を行うと、ワイヤ形状は保持したまま表面に細かい突起状の凹凸とともにクラックが生じている。しかし、c) アンモニア吸収を行った後では、ワイヤ表面に非常に細かい綿状の析出物が生成し、一部がワイヤから剥離している様子が観察された。SEM-EDS による分析結果より、これらの析出物は  $\text{NiCl}_2$  と  $\text{NH}_3$  の化合物と推定されたことから、調製した Ni ワイヤではアンモニアの吸収反応に伴い、 $\text{NiCl}_2$  層が剥離するという課題点を有することが明らかになった。

以上、本研究を通して、塩素ガスを用いたニッケル粉末の塩化物化に対する反応温度、 $\text{Cl}_2$  ガス分圧の影響が明らかになった。

また、塩素ガスを用いた Ni ワイヤの塩化物化により、ワイヤ表面に塩化ニッケル層を有する反応層・伝熱層一体型の反応素材の調製に成功した。しかし、本研究範囲内で最適な塩化物化条件 (873 K、 $\text{Cl}_2$  ガス分圧 48.9 kPa、反応時間 360 min) においても塩化率が 4.2 % (Ni ワイヤ直径: 0.125 mm) と低く、実用化に向けては、塩化率の大幅な向上が必要であることが明らかになった。

さらに、調製した Ni ワイヤを用いてアンモニアの吸収実験を実施したところ、アンモニア吸収は進行したものの、生成したアンモニア化物の  $\text{NiCl}_2$  層からの剥離が確認され、実用上の大きな課題となることが示された。

今後の展望として、反応層・伝熱層一体型の反応素材に関わる基礎的な知見は得られたことから、塩化率の一層の向上とアンモニア吸収反応時の生成物層の剥離抑制に関して、継続的に検討を行っていく必要があると考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 1 件)

窪田 光宏, 川村 拓也, 山下 誠司, 北 英紀, アンモニア貯蔵を目指した反応層・伝熱層一体型塩化ニッケルワイヤの調製, 化学工学学会第 82 年会, 2017 年 3 月 6 日~3 月 8 日, 芝浦工業大学豊洲キャンパス (東京都江東区)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

## 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: 6 0 3 4 5 9 3 1