

博 士 論 文

収着冷凍に用いる金属塩添着複合材料の
水蒸気収着挙動に関する研究

*Water vapor sorption on metal salt-anodized aluminum composites for
sorption refrigeration*

金沢大学大学院自然科学研究科

物質科学専攻

学籍番号 1323132004

氏名 諏訪 祐司

主任指導教員名 汲田 幹夫

提出年月 2016年1月

目次

第一章 緒論

1.1 研究背景	1
1.2 ヒートポンプ技術	3
1.3 吸着冷凍機の作動原理	5
1.4 吸着冷凍機の操作条件と冷熱生成の関係性	7
1.5 吸着冷凍機の作動系	9
1.6 吸着冷凍機の課題	10
1.7 吸着冷凍機における熱移動	11
1.8 吸着材開発による充填層内の伝熱促進	14
1.9 金属塩－陽極酸化アルミニウム複合材	15
1.10 本研究の目的	18
1.11 本論文の構成	20
参考文献	21
記号および略号	25

第二章 シュウ酸陽極酸化アルミニウムへの塩化カルシウム添着

2.1 緒言	27
2.2 実験	28
2.2.1 陽極酸化	28
2.2.2 細孔径拡大処理	29
2.2.3 塩化カルシウム添着	30
2.3 結果	30
2.3.1 陽極酸化	30
2.3.2 塩化カルシウム添着	33
2.3.3 水蒸気収着	36
2.3.4 冷熱生成量の算出	40
2.4 まとめ	43
参考文献	43
記号および略号	45

第三章 塩化カルシウム－陽極酸化アルミニウム複合材の

調製条件が水蒸気収着特性に与える影響

3.1 緒言	47
3.2 金属塩の水蒸気収着とギブズの相律の関係	48
3.3 金属塩 - 多孔質担体複合材の収着特性に関する既往の報告	50
3.4 実験	51
3.4.1 陽極酸化および細孔径拡大処理 (PWT)	51
3.4.2 塩化カルシウム添着	51
3.4.3 塩化カルシウム－陽極酸化アルミニウム複合材の種々特性の評価	52
3.4.4 水蒸気収着特性の評価	52
3.5 結果	55
3.5.1 塩化カルシウム添着	55
3.5.2 熱重量測定	58
3.5.3 化学分析	60
3.5.4 X線回折	61
3.5.5 水蒸気収着特性	63
3.6 まとめ	65
参考文献	66
記号および略号	68

第四章 塩化カルシウム添着特性と複合材の水蒸気収脱着挙動の

関連性

4.1 緒言	69
4.2 実験	70
4.2.1 複合材の調製	70
4.2.2 X線回折	70
4.2.3 水蒸気収着および脱着平衡	70
4.3 結果	71
4.3.1 塩化カルシウム添着状態	71
4.3.2 水蒸気収着平衡 (陽極酸化アルミニウム担体の細孔径の影響)	75
4.3.3 水蒸気収着平衡 (塩化カルシウム添着量の影響)	76
4.3.4 水蒸気脱着平衡 (担体細孔径の影響)	77

4.3.5 水蒸気脱着平衡（塩化カルシウム添着量の影響）	78
4.3.6 塩化カルシウム添着層厚みの算出と水蒸気収脱着特性の関係	79
4.3.7 X線回折	83
4.3.8 塩化カルシウムー陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収脱着の繰返し性	86
4.3.9 冷熱生成量の算出	87
4.4 まとめ	88
参考文献	89
記号および略号	90

第五章 塩化カルシウムー陽極酸化アルミニウム複合材の

水蒸気脱着挙動解析

5.1 緒言	92
5.2 実験	93
5.3 解析手法	94
5.3.1 等速昇温条件	94
5.3.2 等温条件	94
5.4 結果	95
5.4.1 定速昇温による熱重量分析	95
5.4.2 ステップ昇温による熱重量測定	98
5.4.3 等温条件における熱重量測定のモデルフィッティング	101
5.5 まとめ	111
参考文献	111
記号および略号	113

第六章 総括

6.1 まとめ	114
6.2 今後の課題	117
Research achievements	118
謝辞	120

第一章 緒論

1.1 研究背景

近年、国内外におけるエネルギー需要の増加によりエネルギーの有効利用が強く求められている。日本におけるエネルギー最終消費を、製造業（第1次・2次産業）、非製造業（第3次産業）、家庭そして運輸部門別に分けて **Fig. 1-1** に示す（Agency for natural resources and energy, 1970-2014）。1970年から2000年にかけてエネルギー消費は右肩上がりに増加している。2011年の東日本大震災後の省エネルギー意識の高まりもあり、直近では、エネルギー消費量は緩やかに減少をしているものの、未だエネルギー需要は高い水準を維持している。また、世界に目を向けると、1次エネルギー消費量は増加の一端をたどり、エネルギー有効利用技術の普及は急務である（BP, 2014）。

化石燃料を主とした1次エネルギーは燃焼により熱エネルギーに変換されるが、熱力学の法則からも明らかなように、取り出したすべての熱エネルギーを機械的エネルギー等の他のエネルギーに変換することはできず、温度レベルの低下した排熱として排出される。特に、環境温度から 523 K までの温度域の低級排熱は、さまざまな産業において副産物として大量に排出される。2000年に行われた省エネルギーセンターの工場群の排熱実態調査（The energy conservation center, Japan, 2000）によると、日本国内で温水やガスとして排出される 523 K 以下の低級排熱は約 9.4×10^{17} J/year であり、気体・液体・固体状態で排出されるすべての排熱の 80%以上を占めている。またイギリスにおいても、国内産業における総消費エネルギーのおよそ 5%に相当する量を排熱回収によって補うことができると推算されている（Law *et al.*, 2013）。したがって、低級排熱を有効利用することで、1次エネルギーの消費から始まるエネルギー消費の抑制につながることで期待される。

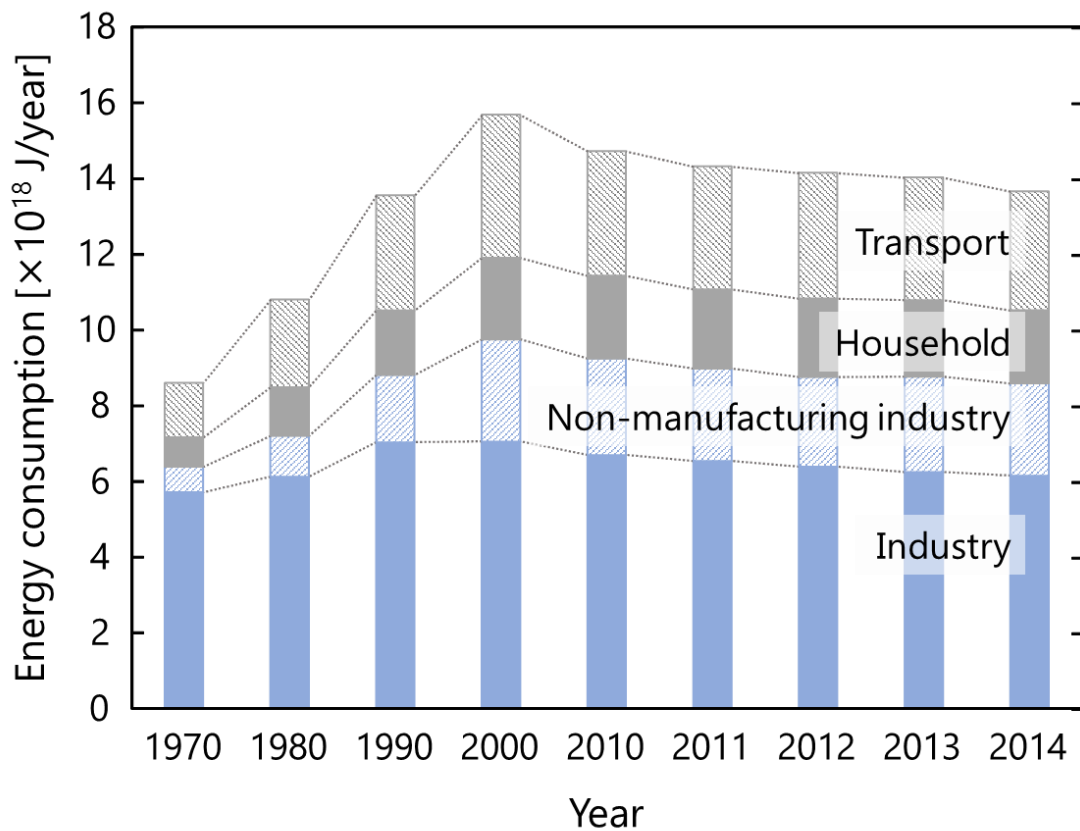


Figure 1-1 Energy consumption in Japan (Agency for natural resources and energy, 1970-2014).

Fig. 1-1 に示すように、非製造業、家庭そして運輸部門におけるエネルギー需要の増加は顕著である。非製造業においては、業種によって多少の違いはあるが1次エネルギー消費量の20~25%を冷暖房が占めている (Tanaka, 2005)。家庭においても1次エネルギー消費の25%を冷暖房に利用している (Agency for natural resources and energy, 1970-2014)。また、自動車ではガソリンの燃焼によって取り出した熱量の30%程度しか走行やバッテリーへの蓄電に変換しておらず、その他の大部分の熱を排気やエンジン冷却水として排出されている (Otaka, 2014)。一方で、車内の快適性の向上のために、バッテリーに蓄えた電気エネルギーを再び熱エネルギーに変換することで、冷暖房操作が行われている。一般に、冷暖房は環境温度を10~20℃程度変化させるものであり、実際のエネ

ルギー変換量としてはそれ程大きなものではない。そのため、エネルギーレベルの低い、低温の熱源を利用して、冷暖房のような熱エネルギーの改質が可能であり、その方法としてヒートポンプ技術が注目を集めている。

1.2 ヒートポンプ技術

製造プロセスにおいては製品の品質や運転の安定化のために、居住環境では快適性を得るために温度の制御は不可欠である。このような要求に応える技術のひとつとしてヒートポンプがある。ヒートポンプとは、流体を低所から高所に汲み上げるポンプのように、熱を低温部から高温部に汲み上げる昇温技術のひとつであり、この他、入力熱よりも多くの熱を得る増熱操作や、環境温度よりも低温の熱を得る冷凍操作もヒートポンプの重要な操作モードである。ヒートポンプは、さまざまな熱源を利用し、これに吸放熱操作を適用することで熱エネルギーの改質を行う技術である。これまでに暖房などの加熱操作には、各種燃料の燃焼熱を回収利用するボイラーが安価な手法として用いられてきたが、近年では、エネルギー効率が高い蒸気圧縮式ヒートポンプやCO₂ヒートポンプ給湯器、吸収式ヒートポンプの利用が進んできている。一方で、冷房や冷凍操作については、従来から主に蒸気圧縮式ヒートポンプが利用されている。ヒートポンプでは、大気や太陽熱等の自然熱源により駆動可能なため、化石燃料の燃焼熱を利用する場合に比べて消費エネルギーが少なく、二酸化炭素排出量も大幅に低減できる。そのため、ヒートポンプが利用する空気の熱を再生可能エネルギーと定義することで積極的に利用しようとする政策や法律が国内外で策定されていることに加え、地球温暖化対策としてヒートポンプの利用による二酸化炭素排出量の抑制が期待されている（Heat pump & Thermal storage technology center of Japan）。

現在、最も普及しているヒートポンプ技術とのひとつである蒸気圧縮式ヒートポンプは、代替フロンが冷媒に用いられ、2つの熱交換器（蒸発器、凝縮器）と圧縮機、そし

て膨張弁から構成されている。冷媒は圧縮機により高圧の蒸気となり、凝縮器において凝縮して熱を系外に放出する。液化した冷媒は膨張弁で膨張し、低圧の気液二相状態となる。これが蒸発器で気化し、この時の吸熱操作により周囲流体を冷却する。つまり、冷房（冷凍）操作では蒸発器での冷媒蒸発にともなう吸熱現象を、暖房（加熱）操作では凝縮器での冷媒凝縮に伴う発熱現象を利用して熱エネルギーの改質が行われる。蒸気圧縮式ヒートポンプでは圧縮機の動力として電気エネルギーを利用するため、そのエネルギー源としてある程度の化石燃料を使用することとなる。日本では 2011 年の震災以降、原子力発電の停止によって化石燃料使用の比率を大きくせざるを得ない状況が続いており、その結果、蒸気圧縮式ヒートポンプの利用においても化石燃料への依存が強まっている。

一方で、熱駆動型のケミカルヒートポンプは、文字通り化学反応などを利用した熱エネルギーの改質技術であり、金属塩水溶液と冷媒蒸気間の吸収現象を利用する気液系、固体の化学物質や吸着材と冷媒蒸気間の反応を利用する気固系に大別できる。環境中の熱源に対する吸熱あるいは放熱操作については、蒸気圧縮式ヒートポンプと同じ様に冷媒の蒸発・凝縮現象を利用するが、この冷媒の相変化を化学反応によって制御することが大きく異なる点である。蒸気圧縮式ヒートポンプと比較して、作動原理上では電力が不要なこと、圧縮機のような機械的可動部がないことから振動・騒音が少なく、メンテナンスの必要が極めて少ない。また、フロン系の作動冷媒を使用しないことから環境負荷が小さいなどの特徴が挙げられる。とりわけ、373 K 以下の温度域において可逆的吸脱着現象を利用する気固反応系では、各種の排熱や太陽熱、河川水と言った未利用低温熱源を駆動源とすることが可能である。吸着現象を利用したヒートポンプは吸着ヒートポンプ、冷凍操作に特化する場合は吸着冷凍機と呼ばれ、エネルギーの有効利用のために重要な役割を果たすことが期待されている。

1.3 吸着冷凍機の作動原理

吸着冷凍機は、産業排熱、エンジン排熱、太陽熱などの低温熱エネルギーを利用して冷房や冷凍用の冷熱を生成するヒートポンプであり、省エネルギー技術のひとつとして注目を集めている。吸着冷凍機は、固体吸着材および液体冷媒の組み合わせを駆動吸着系とし、冷媒／吸着材間の吸着現象とこれに付随して起こる冷媒の蒸発現象を利用して冷熱が生成される。**Fig. 1-2** に、吸着冷凍サイクルにおける冷媒蒸気圧力と温度の関係を、**Fig. 1-3** に、2つの吸着器（吸着熱交換器）、蒸発器および凝縮器から構成される単段型吸着冷凍機のプロセス図をそれぞれ示す。吸着冷凍操作では、まず、蒸発器へ系外から熱交換流体を導入することで冷媒を蒸発させ、蒸発器内を飽和蒸気圧 P_{eva} まで上昇させる。吸着量 q_1 の吸着材が充填された吸着器へ冷媒蒸気を導入することで、吸着器内圧力は P_{eva} まで上昇する。吸着現象により吸着器内では蒸気量が減少するが、熱交換流体を系外から蒸発器内に導入し続けることで蒸発が継続され、圧力 P_{eva} が維持される。このとき、冷媒は熱交換流体から蒸発潜熱 ΔH_{eva} を奪うため、熱交換流体は流入時より低い温度 T_{eva} となって系外に流出する。吸着冷凍機ではこの冷熱生成を目的として運転が行われる。また、一般的な物理吸着現象では、温度の上昇にともなって吸着量が減少するため、吸着器では冷媒蒸気の吸着により発生する吸着熱 ΔH_{ads} を除去する目的で、系外から温度 T_{ads} の熱交換流体を導入して吸着材の冷却を行う。そして、吸着材がある冷媒蒸気吸着量 q_2 に到達するまで、この操作が続けられ、蒸発器では冷熱が生成し続ける。

再び吸着操作を行わせるためには、吸着材を再生する脱着操作が必要となる。温度 T_{con} の熱交換流体を凝縮器内に導入することで凝縮器内の圧力は気液平衡線上の P_{con} となる。吸着量 q_2 の吸着器に系外から熱交換流体を脱着温度 T_{des} ($>T_{ads}$) で導入すると吸着材からの冷媒脱着が進み、吸着器内の冷媒蒸気圧が上昇する。このとき吸着器と凝縮器を連結させ、熱交換流体 (T_{con}) により凝縮潜熱 ΔH_{con} を取り除くことで冷媒蒸気を凝縮

させ液体に戻し，凝縮器内の圧力を P_{con} に維持する。これにより吸着器内の圧力も P_{con} に維持され，吸着材はある平衡吸着量 q_1 まで再生される。また凝縮器と蒸発器を連結させることで冷媒は循環される。そしてバルブを閉じたまま蒸発器，吸着器に T_{eva} , T_{ads} の熱交換流体を導入することで吸着過程へと戻る。この操作を繰り返すことで冷熱を生成することができる。Fig. 1-3 に示すように 2 つの吸着器を用意し，吸着過程と脱着過程で吸着器を切り替えることで蒸発器において連続的に冷熱を生成することができる。

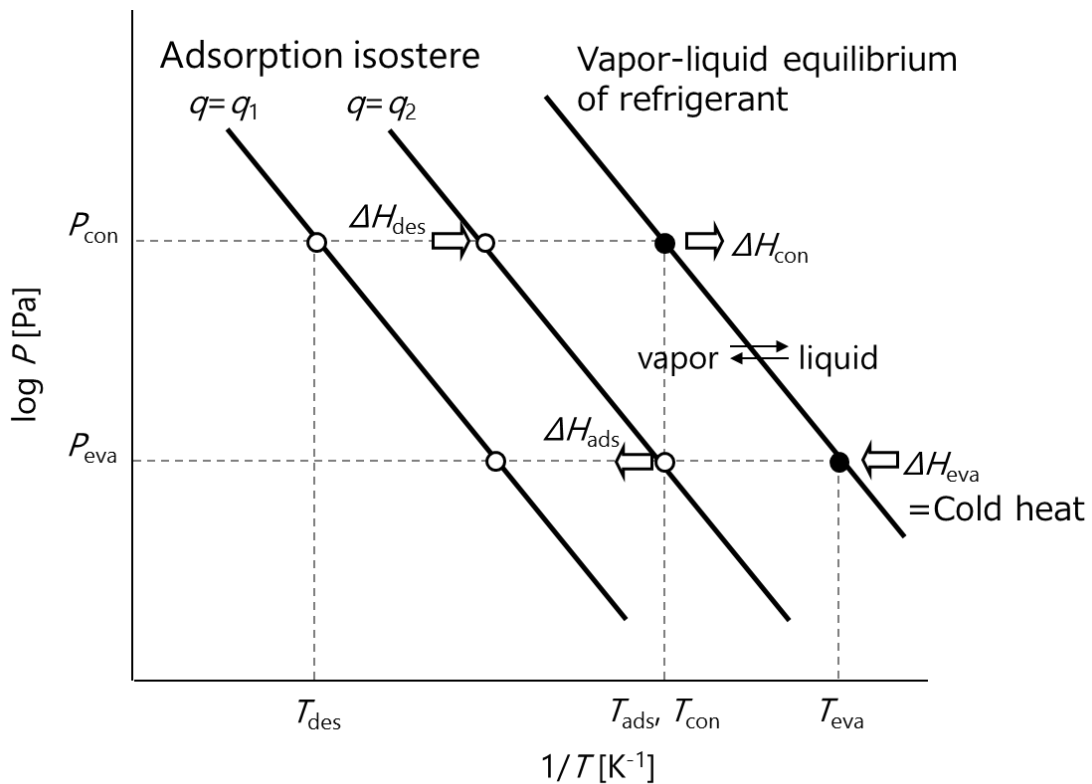


Figure 1-2 Operation diagram of adsorption refrigeration cycle.

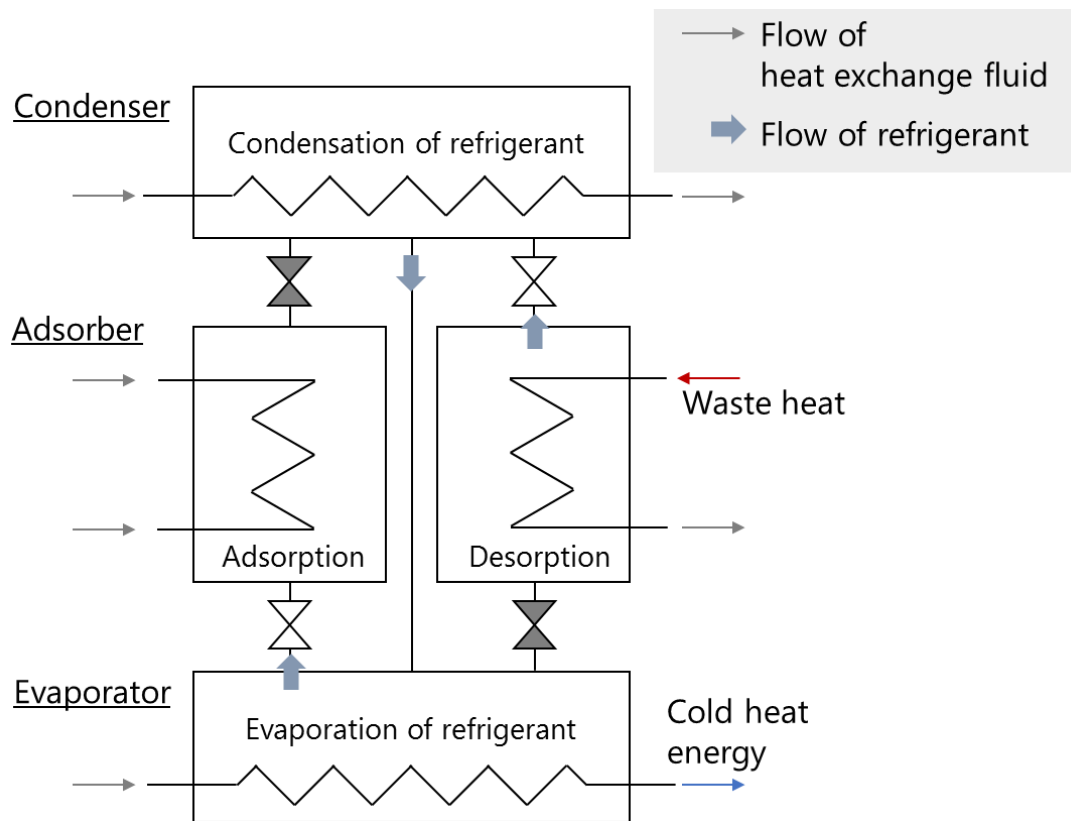


Figure 1-3 Conceptual diagram of single-stage adsorption chiller.

1.4 吸着冷凍機の操作条件と冷熱生成の関係性

吸着冷凍機の操作条件は使用する3つの熱源温度 (T_{eva} , T_{con} , T_{des}) によって決まり、生成される冷熱量は吸着材と冷媒蒸気間の吸着平衡に依存する。**Fig. 1-4**にはシリカゲル、ゼオライトそして活性炭の典型的な水蒸気吸着平衡関係を示す。縦軸は相対圧力1のときの飽和吸着量で正規化した吸着量、横軸には相対圧力を示している。ここで、相対圧力とは式 (1-1) で定義される、吸着材がさらされている雰囲気の水蒸気圧力と吸着材温度における飽和水蒸気圧力の比である。

$$\varphi = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{ads}})} \quad (1-1)$$

一般に、固体吸着材については、材料温度に関わらず相対圧によって吸着量がきまるこ

とが知られている。吸着材を等温下におき水蒸気圧力を変化させて測定した吸着平衡を吸着等温線、一定の水蒸気圧において温度を変化させて測定した吸着平衡は吸着等圧線と呼ばれる。

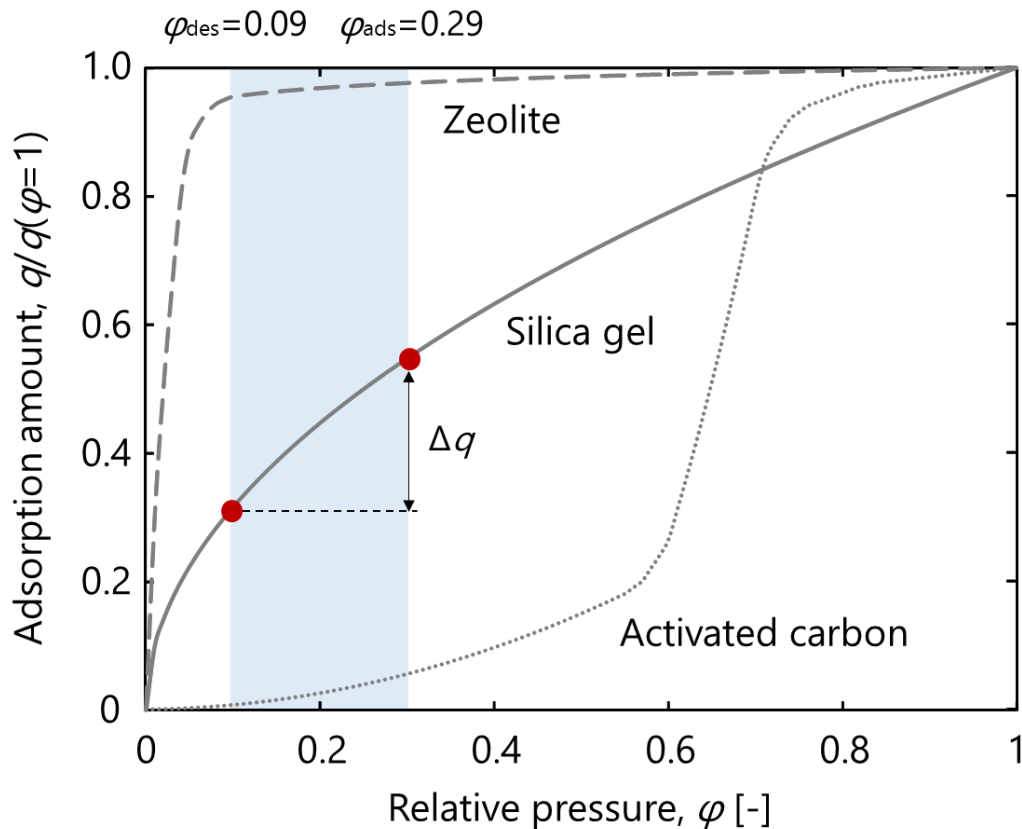


Figure 1-4 Schematic adsorption equilibria of water vapor for silica gel, zeolite and activated carbon.

熱源温度を $T_{\text{eva}}=283 \text{ K}$, $T_{\text{con}}=303 \text{ K}$, $T_{\text{des}}=353 \text{ K}$ としたとき、飽和水蒸気圧力はそれぞれ、1230 Pa, 4250 Pa, 47700 Pa である。式 (1-1) から、吸着操作時の相対圧 φ_{ads} は 0.29, 脱着操作における相対圧 φ_{des} は 0.09 となる。Fig. 1-4 に示したように、吸着冷凍操作では、吸着材は低圧域において吸脱着が行われることがわかる。したがって、低蒸気圧下において吸着能を有する吸着材が求められる。吸着冷凍操作における冷熱生成量は冷媒の蒸発量に依存し、冷媒蒸発量は吸脱着操作時の吸着量差である有効吸着量 Δq によっ

て決まる。Fig. 1-4 で例に挙げた 3 種類の吸着材の水蒸気等温線の中で、シリカゲルのみが、ある程度の有効吸着量を有することがわかる。ゼオライトは、優れた水蒸気吸着能を有するが、作動相対圧よりも低圧域で吸着が進行してしまうため、ほとんど有効吸着量を得られない。水蒸気／活性炭は、操作範囲よりも高圧域で水蒸気吸着量の立ち上がりがおこるため、吸着冷凍用の作動系として適さない。このように、吸着冷凍操作においては、作動範囲で多くの有効吸着量を有する駆動吸着系を選択する必要がある。したがって、冷熱生成量を予測するためには、冷媒蒸気／吸着材の吸着平衡特性を把握することが不可欠である。

1.5 吸着冷凍機の作動系

吸着 (Adsorption) とは、気相中に存在している水蒸気など、バルク相に溶解している溶質が固体材料表面などの界面でその濃度を上昇させる現象である (Kondo *et al.*, 2001)。吸着は固体表面で起こる現象であるため、固体吸着材と吸着質の間には界面が存在する。身近な吸着現象の例として、シリカゲルや活性炭を用いた除湿操作が挙げられる。これに似た現象として、塩化カルシウムなどの金属塩を用いた除湿操作があるが、ここでは水蒸気が金属塩表面へ吸着すると同時に金属塩水和物が形成される。水和物の形成は固体表面上のみで起こる現象ではなく、金属塩が状態を変化させる化学反応であり、ガス分子をその内部へ取り込む吸収 (Absorption) と定義される (Kondo *et al.*, 2001)。金属塩表面における水蒸気濃度の上昇と金属塩の水和が同時に進行するような、吸着と吸収が同時に起こる現象は収着 (Sorption) と定義される (Kondo *et al.*, 2001)。

吸着冷凍機の作動系として、水／シリカゲル (Sakoda and Suzuki, 1984; Ng *et al.*, 2001)、水／ゼオライト (Zanife and Meunier, 1992; Miltkau and Dawoud, 2002)、そしてアンモニア／活性炭系 (Miles *et al.*, 1996) などの固体吸着材と冷媒の組み合わせが検討されている。実際に、水／シリカゲル系 (Union industry co, ltd.) および水／ゼオライト系

(Mayekawa MFG. co, ltd.) を作動系に用いた吸着冷凍機が実用化されている。また、収着現象に分類されるが、金属ハロゲン化物、金属硝酸化物などの金属塩を用いた作動系も提案されている。金属塩の収着現象は固相水和物の形成を含むため、極めて範囲の小さな圧力操作または温度操作で急激に収着量が増加する。さらに、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ や $\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と言った水和物では、金属塩重量あたりの水蒸気収着量がそれぞれ 0.97 g/g と 1.3 g/g と大きく、優れた収着平衡特性を有している。しかし、金属塩は水和・脱水反応によって材料体積の膨張・収縮が繰り返され、潮解性を有する金属塩では水溶液が形成されると充填層への固定が極めて難しくなる。そこで、シリカゲルなどの多孔質担体へ金属塩を添着させた複合収着材が提案されている (Aristov *et al.*, 1996; Gordeeva *et al.*, 2002, 2005; Simonova *et al.*, 2009; Takarev *et al.*, 2010; Veselovskaya *et al.*, 2010; Yu *et al.*, 2014)。しかし、これらの複合材の収着挙動は必ずしも金属塩単体と多孔質担体の収着平衡の重ね合わせに一致しないことが報告されている (Simonova *et al.*, 2009)。したがって、調製した複合材について、添着された金属塩の収着平衡などの種々特性の把握や、その効果について検討することは極めて重要である。

1.6 吸着冷凍機の課題

前述の通り吸着冷凍機において生成される冷熱熱量は使用する駆動吸着系の平衡特性に依存する。そして、単位時間あたりに生成される冷熱熱量、つまり熱出力は冷媒／吸着材の吸着または脱着速度によって決まる。吸着材は、吸着熱交換器内で伝熱面上に固定されることで、吸着によって生じた熱の除去または脱着に必要な加熱といった熱交換を行う。吸着現象は、冷媒蒸気圧と温度に依存する現象であることから、吸着材層の熱・物質移動速度によって吸着冷凍機の熱出力は制御される。したがって、吸着熱交換器内の伝熱性は吸着冷凍機の熱出力に大きく影響を与える。しかし実際には、吸着材充填層の伝熱性は極めて乏しいため、吸着によって発生した熱の除去が迅速に行われず吸

着速度が低下することが報告されている (Restuccia *et al.*, 1988; Zhang and Wang, 1997)。したがって、吸着冷凍機の熱出力向上には吸着熱交換器内の伝熱促進が不可欠である。

1.7 吸着冷凍機における熱移動

Fig. 1-5 には、金属伝熱面上 (面積 A_{HEX}) に吸着材粒子が厚さ δ_{ads} で固定されている吸着熱交換器モデルを示す。吸着材粒子層で発生した吸着熱について、吸着材層から熱交換流体への 1 次元方向の定常熱輸送について考える。なお、議論を簡便にするため、吸着材層上部は断熱されているものとする。吸着材層では、吸着材粒子における伝導伝熱と、吸着材粒子間に存在する冷媒蒸気の対流伝熱によって吸着熱が伝熱面へと輸送される。このとき吸着材層の温度は T_{ads} 、伝熱面に接している吸着材層の下面温度は T_{i1} であり、吸着材層の有効熱伝導率を k_{ads} 、冷媒蒸気の熱伝達率を h_r 、吸着材層の有効伝熱面積を A_{eff} とする。吸着材層と金属伝熱面の接点では接触熱抵抗の存在によって温度差が生じるため、金属伝熱面の表面温度は T_{i2} となる。このときの接触熱伝達率を h_c とする。また、厚さ δ_{plate} の金属板 (熱伝導率 k_m) では、伝導伝熱によって熱が輸送され、 T_{i2} から T_o の温度分布を生じる。この金属板は、温度 T_o の熱交換流体の対流熱伝達によって冷却される。この熱交換流体の対流熱伝達による熱伝達率は h_f とする。

上述のような吸着熱交換器における、吸着材層と熱交換流体間の温度差 $T_{\text{ads}} - T_o$ に対する総括熱抵抗 $1/UA_{\text{HEX}}$ は以下の式で与えられる。

$$\frac{1}{UA_{\text{HEX}}} = \frac{1}{h_f A_{\text{HEX}}} + \frac{\delta_{\text{plate}}}{k_m A_{\text{HEX}}} + \frac{1}{h_c A_{\text{HEX}}} + \frac{1}{\frac{k_{\text{ads}} A_{\text{eff}}}{\delta_{\text{ads}}} + h_r A_{\text{HEX}}} \quad (1-2)$$

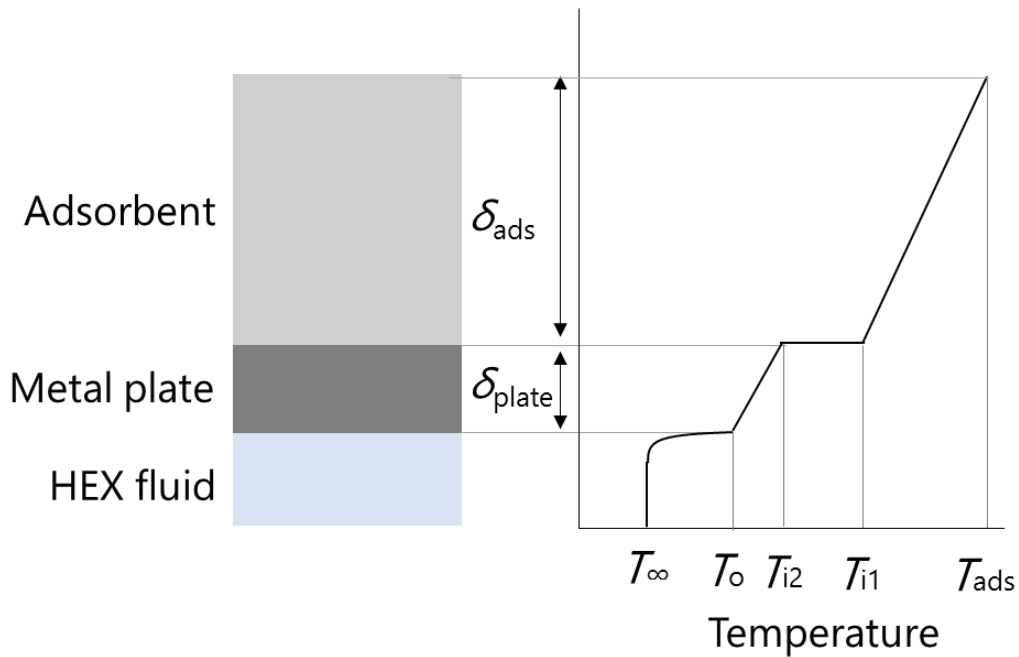


Figure 1-5 Schematic diagrams of adsorbent bed and temperature profile.

接触熱抵抗について詳しく説明する。現実の表面では完全な平滑面は存在せず、表面粗さが接触熱抵抗を決定する主要な役割を果たしていると考えられる (Holman, 1982)。つまり、真実接触点での固体間の熱伝導と、接触によって作られた空隙に存在する流体の熱伝導が接面における伝熱に寄与することとなる。Fig. 1-6 で示したような、吸着材粒子と伝熱面間の接触熱伝達率 h_c は以下の式で表される (Holman, 1982)。

$$h_c = \frac{1}{L_g} \left(\frac{A_c}{A_{\text{HEX}}} \frac{2k_{\text{ads}}k_m}{k_{\text{ads}} + k_m} + \frac{A_v}{A_{\text{HEX}}} k_r \right) \quad (1-3)$$

ここで、 A_c は真実接触面積、 A_v は空隙部面積、 L_g は空隙の厚さ、そして k_r は空隙に満たされた流体の熱伝導率である。実際には、これらの A_c, A_v, L_g の値を決定することは難しく、 h_c を理論的に求めることは容易でない。しかしながら、減圧下で操作される吸着熱交換器内では、冷媒蒸気の熱伝導は極めて小さくなるため、吸着材と伝熱面間の接触面積と空隙の厚さが接触熱抵抗の支配要因となると考えられる。

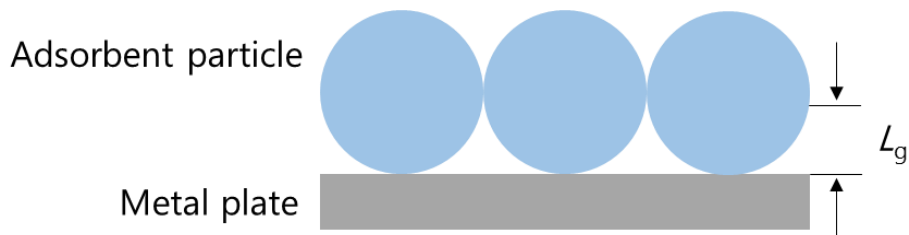


Figure 1-6 Model of interface between adsorbent particles and metal plate

吸着熱交換器内の括熱抵抗 $1/UA_{\text{HEX}}$ を低減させるための簡単な方法としては、式 (1-2) から明らかなように熱交換面積 A_{HEX} を増加させることである。式 (1-2) の導出には、極めて簡略化した熱交換器モデルを想定したが、実際にはプレート型熱交換器やフィンチューブ式熱交換器などを用いることで、吸着熱交換器体積あたりの伝熱面積の増大が検討されている (Wang *et al.*, 2011)。

熱交換器の設計では解決されない点が、式 (1-2) の右辺の第 3 項と第 4 項で示した吸着材層の熱抵抗と吸着材層／伝熱面の接触熱抵抗であり、実際の吸着熱交換器内の伝熱性の低下を引き起こす大きな要因となっている。以下にその理由を述べる。

- ① 吸着材粒子の有効熱伝導率が極めて低い。シリカゲルやゼオライトの有効熱伝導率は $0.1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 程度であり、活性炭ではおよそ $0.3\text{-}0.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ である。これは、気体ヘリウムの熱伝導率 (約 $0.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) と同程度である。
- ② 吸着冷凍機内は減圧下で運転され、水・アルコールなどの冷媒の蒸気圧は低いため、冷媒蒸気の対流による熱伝達は極めて小さいものとなる。
- ③ **Fig. 1-6** に示したように、吸着材充填層では伝熱面と吸着材の形状が一致していないことから吸着材／伝熱面は局所的な接触となり、フィン表面と吸着材間の接触熱抵抗が大きい。

真空中における、表面あかさ $0.25 \mu\text{m}$ の銅の接触熱抵抗 $1/h_c$ が $0.88 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{K}/\text{W}$ (Holman, 1982) であるのに対して、ゼオライト粒子と伝熱面の接触熱抵抗は $2 \sim 7 \times 10^3 \text{ m}^2\text{K}/\text{W}$ と、20～80 倍程度増加することが報告されている (Zhu and Wang, 2002)。また、

水/シリカゲル系の吸着冷凍機において、吸着熱交換器内の熱・物質移動特性を数値計算によって求めたところ、接触熱抵抗が存在する場合には、接触熱抵抗がない時よりも層内の熱移動が低下し、吸着材重量基準の冷熱出力が 20%程度低下することが報告されている (Niazmand *et al.*, 2012)。

熱交換器の伝熱面上に「どのような」吸着材を「どのように」固定するかといった点が吸着冷凍機の出力向上の鍵となるが、吸着材粒子を熱交換器へ充填する従来の手法では、接触熱抵抗が存在するため伝熱性の大幅な改善は見込めない。そのため、粒子充填層の概念を変えることが可能な新たな吸着材が求められる。

1.8 吸着材開発による充填層内の伝熱促進

吸着材充填層内の熱移動促進のために、これまでに多くの研究が進められてきた。吸着材粒子層では粒子間の空隙が大きいと粒子同士の接触面積が小さくなるため、有効熱伝導率が乏しいものになってしまう。そこで、吸着材層の熱移動促進のために、材料の高密度成形が検討されている (Tamainot-Telt and Critoph, 2001; Wang *et al.*, 2003)。嵩密度の小さい活性炭粒子は有機バインダーを用いて高密度成形することで、成型後の見かけ密度が約 1.5 倍まで増加し、材料層内の有効熱伝導率は約 3 倍まで向上した。これらの研究では、飽和蒸気圧の高いアンモニアやアルコールを冷媒に用いており、高密度化による材料層内の物質移動抵抗の増加が大きな障害とならない。しかし、蒸気圧の低い水を作動冷媒に用いる場合には、熱移動の向上と物質移動の低下が競合するため、材料層密度と熱出力の関係には極大値が存在することが予想される。また、高密度化した材料と伝熱面間の接触熱抵抗を低減するための、材料固定方法についての課題は残る。

そこで、伝熱促進体である金属製フィンの表面に吸着材微粒子の薄層を積層させることで、吸着熱交換器内の熱移動促進が検討されている。これによって、式 (1-2) に示したように、吸着材層の厚さ δ_{ads} の減少によって吸着材層の熱抵抗が低減される。また、

粒子の微細化にともない、式 (1-3) の粒子接点 A_c が増加することで、接触熱伝達率 h_c の向上が期待される。Shimooka ら (2007) は、ゼオライト微粒子をフィンアンドチューブ型熱交換器の表面に塗布することで、充填層の吸着性能の向上に成功している。また、Dawoud (2013) は、ゼオライト微粒子の薄層をアルミニウム板表面に塗布することで、未成形のゼオライト粒子よりも吸着速度が向上することを報告している。この他に、Bonaccorsi ら (2007) は、銅またはアルミニウム表面へゼオライト粒子を直接合成することで、ゼオライト粒子と伝熱フィンの接触面を一次粒子スケールから向上させることを図っている。

1.9 金属塩－陽極酸化アルミニウム複合材

本研究室では、吸着冷凍機の吸着熱交換器内の伝熱促進を目的として、新規吸着材である塩化カルシウム－陽極酸化アルミニウム複合材を提案している (Kumita *et al.*, 2013)。アルミニウムは、高い熱伝導性を有しており、充填層内の熱移動促進体として用いられている。アルミニウムは、酸素と高い親和性を有しており、電解液中でアルミニウムを陽極として設置し電解操作することで、表面を容易に酸化物層に改質できる (陽極酸化処理)。このとき、電解液に酸性水溶液を用いることで、Fig. 1-7 に示すような、多孔質構造を有する酸化アルミニウム皮膜が形成される。皮膜中では、直径がナノメートルオーダーの細孔が、皮膜外表面からアルミニウム／酸化アルミニウム界面に向かって鉛直に発達する。Fig. 1-7 に示した酸化皮膜は、電解浴に硫酸水溶液を用いており、20 nm 以下の直径を有するシリンダー状の細孔が無数に形成されていることがわかる。また、酸化皮膜はアルミニウム素地上に直接形成されるため、皮膜とアルミニウム素地の間に空隙は存在せず、多孔質酸化皮膜層／アルミニウム界面の接触熱抵抗は存在しない。

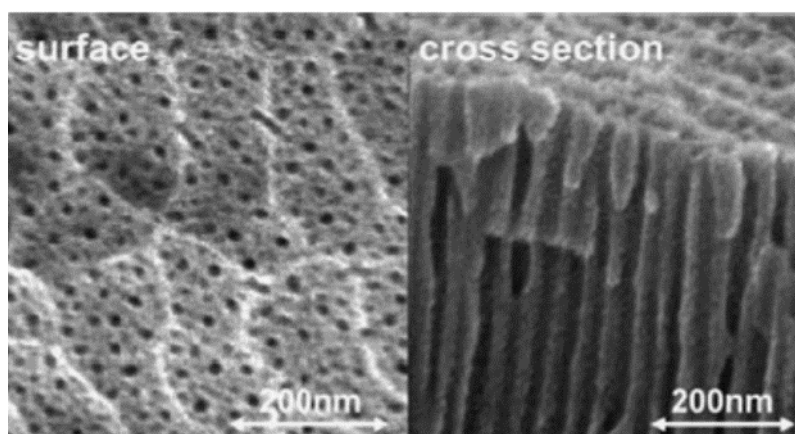


Figure 1-7 SEM images of the surface and cross section of the prepared oxide film (Kumita *et al.*, 2013).

このナノメートルサイズの細孔を有する酸化皮膜層に、水との反応性に優れる塩化カルシウムを添着させることで、塩化カルシウムー陽極酸化アルミニウム複合材を調製した。この複合材では、**Fig. 1-8** に示したように、アルミニウム伝熱フィンの表面が水蒸気収着反応場となることから、収着熱交換器内における伝熱抵抗の大幅な低減が期待される。

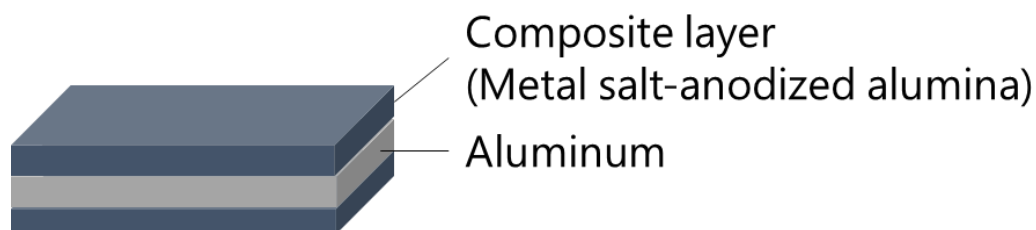


Figure 1-8 Schematic diagram of metal salt-anodized alumina composite

Fig. 1-9 には、複合部重量あたりの CaCl_2 添着量が 5.7% および 16.1% の CaCl_2 ー陽極酸化アルミニウム複合材の 303 K における水蒸気収着等温線を示す。比較として、市販の RD 型シリカゲルおよび CaCl_2 を添着していない陽極酸化アルミニウム担体の水蒸気吸着等温線を併示する。本図より、陽極酸化アルミニウム担体は、相対圧 0.5 以下では水

蒸気吸着能を有していないが、 CaCl_2 —陽極酸化アルミニウム複合材は、低相対圧域においても水蒸気収着が可能であることがわかる。また、水蒸気収着容量は複合部中の CaCl_2 添着量が多い複合材の方が大きいことがわかる。しかしながら、16.1%- CaCl_2 添着複合材の水蒸気収着容量はRD シリカゲルに達していない。

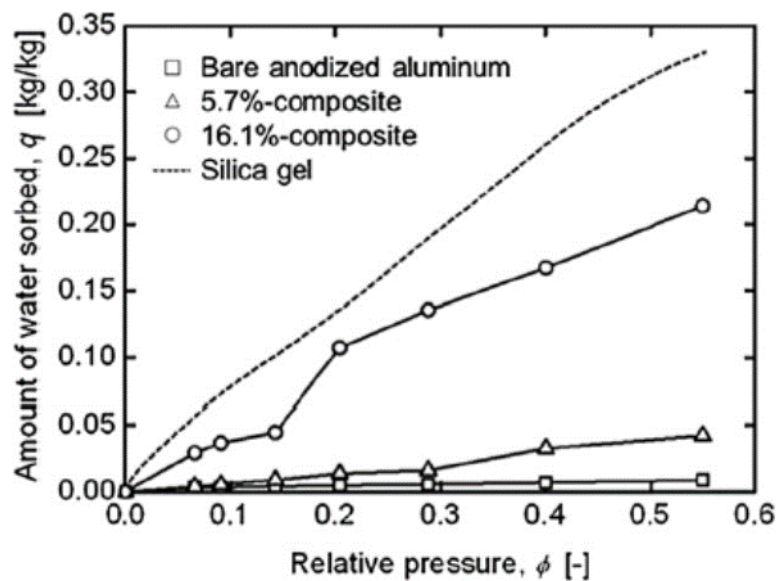


Figure 1-9 Sorption isotherms of water vapor on CaCl_2 -anodized aluminum composites, bare anodized aluminum and silica gel at 303 K (Kumita *et al.*, 2013).

また、**Fig. 1-10**には CaCl_2 —陽極酸化アルミニウム複合材とシリカゲルの水蒸気収着量の経時変化を示す。相対圧は0.29、収着温度は303 Kにおいて測定を行った。図中縦軸の収着量は、相対圧0.29における平衡収着量で正規化して示した。本図より、複合材の水蒸気収着は、収着開始から20 min後に平衡量の70%に達していることがわかる。一方、シリカゲルは吸着開始直後から直線的に吸着量が増加し、10 min後には平衡量の80%まで到達している。これらの結果から、塩化カルシウム—陽極酸化アルミニウム複合材を収着冷凍機へ適用させるためには、水蒸気収着能の向上が必要である。

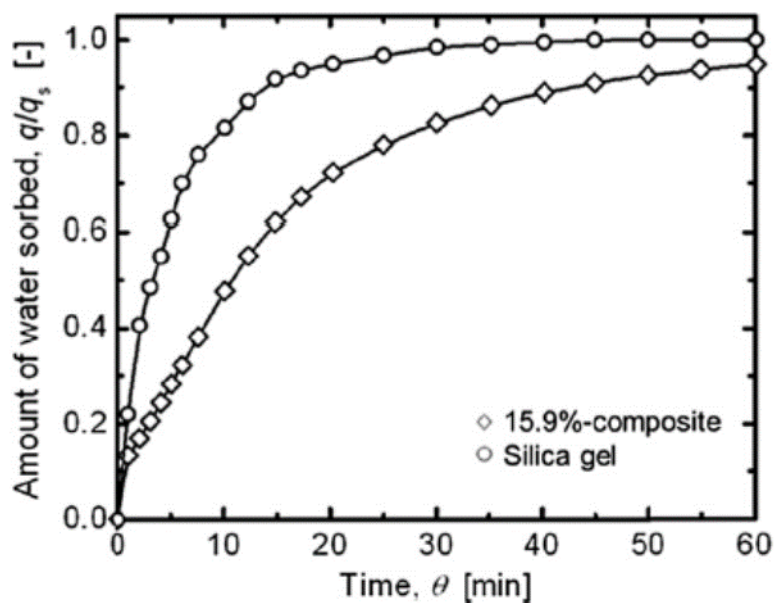


Figure 1-10 Comparison of the time courses of the dimensionless amount of water vapor sorbed on CaCl_2 -anodized aluminum composite and silica gel (Kumita *et al.*, 2013).

1.10 本研究の目的

新規複合材料である塩化カルシウム-陽極酸化アルミニウムを、吸着冷凍機に適用させるためには水蒸気収着特性の向上が必要である。また、本複合材のような、多孔質担体への金属塩添着においては、細孔内へ添着された金属塩の物性や収着特性が単体と異なる場合があることが報告されている。しかしながら、その現象や機構は未だ明確になっていない。したがって、調製した材料の CaCl_2 添着特性や水蒸気収着平衡特性を評価するとともに、それらの関連性を把握することで材料設計の指針を得ることが重要となる。これらのこと踏まえて、本研究の目的を以下に示す。

1.10.1 シュウ酸陽極酸化アルミニウムへの塩化カルシウム添着

これまでに調製した塩化カルシウム-硫酸陽極酸化アルミニウム複合材については、水蒸気収着容量および収着速度ともに市販シリカゲルを下回るものであった。 CaCl_2 -陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収着容量は、複合材層の CaCl_2 含有量に密接に関連することから、 CaCl_2 添着量を増加させるためには、細孔容積の増大、つまり、大き

な細孔径を有する陽極酸化皮膜の調製が有効であると考えられる。シュウ酸浴で調製した陽極酸化皮膜は、細孔サイズ、皮膜厚そして調製時間の観点から CaCl_2 添着により適している可能性がある (Lei *et al.*, 2007)。そこで、シュウ酸浴で陽極酸化皮膜を調製し、硫酸陽極酸化アルミニウムよりも細孔径や皮膜空隙率が大きい CaCl_2 添着担体の調製を試みた。また、シュウ酸陽極酸化アルミニウムに塩化カルシウムを添着することで複合材を調製し、その水蒸気収着特性の評価を行った。

1. 10. 2 塩化カルシウム－陽極酸化アルミニウム複合材の調製条件が

水蒸気収着特性に与える影響

収着冷凍用の種々の金属塩－多孔質担体複合材が提案され、その冷媒蒸気収着平衡に関する多くの研究が行われている。ナノメートルサイズの細孔に添着された金属塩の収着等温線または等圧線は、金属塩単体の場合と比べて変化することが報告されており (Gordeeva *et al.*, 2002; Simonova *et al.*, 2009; Takarev *et al.*, 2010; Veselovskaya *et al.*, 2010; Yu *et al.*, 2014)、これは添着された金属塩の結晶構造に依存する可能性が示唆されている (Gordeeva *et al.*, 2005)。特に、金属塩添着担体の種類や複合材の調製条件によって、添着された金属塩の結晶構造が変化する可能性がある。これらの研究における指摘から、陽極酸化アルミニウムの種類や CaCl_2 添着複合材の調製条件が、陽極酸化アルミニウムに添着された CaCl_2 の結晶構造や水蒸気収着特性に与える影響を検討することは重要である。本研究では、収着冷凍に適する CaCl_2 －陽極酸化アルミニウム複合材を得るための調製条件の把握を試みた。

1. 10. 3 塩化カルシウム添着特性と複合材の水蒸気収脱着挙動の関連性

塩化カルシウム－陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収着特性は、酸化皮膜内に添着された CaCl_2 の状態に依存する可能性がある。また、金属塩の冷媒蒸気の収着等温線と脱着等温線は一致せず、ヒステリシスループを有する可能性があることから、収着冷凍機へ CaCl_2 －陽極酸化アルミニウム複合材を適用するためには、水蒸気収着平衡だけで

なく脱着平衡についての検討が不可欠である。そこで、酸化皮膜中の CaCl_2 添着特性と複合材の水蒸気収脱着平衡の関連性を明らかにすることで、 CaCl_2 －陽極酸化アルミニウム複合材の設計指針を得ることを目指した。

1.10.4 塩化カルシウム－陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気脱着挙動解析

陽極酸化皮膜の細孔内に添着された塩化カルシウムと水蒸気間の反応については、不明な点が多く残っている。特に、低級熱源によって収着材の再生を行う収着冷凍機に適用させるためには、酸化皮膜内での塩化カルシウムの水蒸気脱着挙動を把握することが極めて重要である。水／塩化カルシウムを収着冷凍の作動系としたときの、陽極酸化皮膜への添着の効果や収着冷凍機への適用性を評価するため、材料の分解特性の解析に有効である熱重量測定法を採用することで、脱水過程における反応速度論の観点から知見の取得を試みた。

1.11 本論文の構成

本論文の構成は以下に示すとおりである。

第2章では、水蒸気収着特性の向上を目指して塩化カルシウム－シュウ酸陽極酸化アルミニウム複合材を調製した。まず、アルミニウムをシュウ酸浴中で陽極酸化処理し、その後、細孔径拡大処理を施すことで陽極酸化皮膜担体の調製を試みた。陽極酸化アルミニウム担体の調製条件と、得られた担体の皮膜厚、細孔径、および皮膜空隙率などの皮膜構造の関係について評価を行った。また、シュウ酸陽極酸化アルミニウムに CaCl_2 添着を行い、皮膜構造と CaCl_2 添着特性の関係性を検討した。調製した複合材の水蒸気収着特性を測定することで、シュウ酸浴で調製した陽極酸化皮膜を担体に用いる有効性、そして塩化カルシウム－シュウ酸浴陽極酸化アルミニウム複合材の収着冷凍機への適用性を評価した。

第3章では、塩化カルシウム-陽極酸化アルミニウム複合材の調製条件が、複合材のCaCl₂添着特性および水蒸気収着特性に与える影響を検討した。陽極酸化処理において、硫酸水溶液またはシュウ酸水溶液を電解浴に用いることで、細孔構造が異なる酸化皮膜を調製した。また、陽極酸化アルミニウムへCaCl₂水溶液を含浸した後の焼成温度を変化させて、CaCl₂-陽極酸化アルミニウム複合材を得た。調製した複合材について、化学分析、熱重量分析やX線分析を行うことで、陽極酸化アルミニウム担体の種類や複合材の調製条件が、CaCl₂添着特性に与える影響を検討した。また、これらの複合材の水蒸気収着平衡を測定することで、CaCl₂添着特性と複合材の水蒸気収着の関連性について検討を行った。

第4章では、陽極酸化皮膜中の塩化カルシウム添着状態と、複合材の水蒸気収脱着平衡の関連性を明らかにした。具体的には、酸化皮膜厚や細孔径を変化させた酸化皮膜担体に対するCaCl₂添着、または、濃度の異なる塩化カルシウム水溶液を用いてCaCl₂複合材を調製した。調製した複合材について、皮膜構造とCaCl₂添着量の関連性から、酸化皮膜内におけるCaCl₂添着状態の推測を行った。また、X線回折分析によって、皮膜中のCaCl₂の結晶性などの添着状態について観察した。これらの複合材について、水蒸気収脱着平衡を測定し、CaCl₂添着状態と複合材の収脱着能の関連性を検討した。

第5章では、熱重量法を用いて複合材の水蒸気脱着挙動について検討した。一定の水蒸気分圧下において、塩化カルシウム-陽極酸化アルミニウム複合材およびCaCl₂単体の水蒸気脱着挙動を等速昇温またはステップ昇温にて測定した。得られた熱重量測定の結果から、脱水反応の律速過程となるモデルの決定、そして反応速度定数、活性化エネルギーの算出など反応速度論に基づく解析を行った。

参考文献

Aristov, Y. I., M. M. Tokarev, G. Cacciola and G. Restuccia; "Selective Water Sorbents for

- Multiple Applications, 1. CaCl₂ Confined in Mesopores of Silica Gel: Sorption Properties,” *React. Kinet. Catal. Lett.*, **59**, 325–333 (1996)
- Bonaccorsi, L., E. Proverbio, A. Freni and G. Restuccia; “*In Situ* Growth of Zeolites on Metal Foamed Supports for Adsorption Heat Pumps,” *J. Chem. Eng. Japan*, **40**, 1307–1312 (2007)
- BP, Statistical review of world energy 2014 (2014)
- Dawoud, B., “Water Vapor Adsorption Kinetics on Small and Full Scale Zeolite Coated Adsorbers; A Comparison,” *Appl. Therm. Eng.*, **50**, 1645-1651 (2013)
- Gordeeva, L. G., A. V. Gubar’, L. M. Plyasova, V. V. Malakhov and Y. I. Aristov; “Composite Water Sorbents of the Salt in Silica Gel Pores Type: The Effect of the Interaction between the Salt and the Silica Gel Surface on the Chemical and Phase Compositions and Sorption Properties,” *Kinet. Catal.*, **46**, 736-742(2005)
- Gordeeva, L. G., G. Restuccia, A. Freni, and Y. I. Aristov; “Water Sorption on Composites “LiBr in a Porous Carbon”,” *Fuel Processing Technology.*, **79**, 225-231(2002)
- Holman, J. P. 著, 平田賢 訳, 伝熱工学, ブレイン図書出版 (1982)
- Kumita, M., M. Meiwa, K. Watanabe and A. Kodama; “Preparation of Calcium Chloride-Anodized Aluminum Composite for Water Vapor Sorption,” *Appl. Therm. Eng.*, **50**, 1564–1569 (2013)
- Law, R., A. Harvey and D. Reay; “Opportunities for Low-Grade Heat Recovery in the UK Food Processing Industry,” *Appl. Therm. Eng.*, **53**, 188-196 (2013)
- Lei, Y., W. Cai and G. Wilde; “Highly Ordered Nanostructures with Tunable Size, Shape and Properties: A New Way to Surface Nano-Patterning Using Ultra-Thin Alumina Masks,” *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 465–539 (2007)
- Miles, D. J. and S. V. Shelton; “Design and Testing of a Solid-Sorption Heat-Pump System,” *Appl.*

- Therm. Eng.*, **16**, 389–394 (1996)
- Miltkau, T. and B. Dawoud; “Dynamic Modeling of the Combined Heat and Mass Transfer during the Adsorption/Desorption of Water Vapor into/from a Zeolite Layer of an Adsorption Heat Pump,” *Int. J. Therm. Sci.*, **41**, 753–762 (2002)
- Ng, K. C., H. T. Chua, C. Y. Chung, C. H. Loke, T. Kashiwagi, A. Akisawa and B. B. Saha; “Experimental Investigation of the Silica Gel-Water Adsorption Isotherm Characteristics,” *Appl. Therm. Eng.*, **21**, 1631–1642 (2001)
- Niazmand, H. H. Talebian and M. Mahdavi Khan; “Bed Geometrical Specifications Effects on the Performance of Silica/Water Adsorption Chillers,” *Inter. J. Refrig.*, **35**, 2261-2274 (2012)
- Restuccia, G., V. Recupero, G. Cacciola and M. Rothmeyer; “Zeolite Heat Pump for Domestic Heating,” *Energy*, **13**, 333-342 (1988)
- Sakoda, A. and M. Suzuki; “Fundamental Study on Solar Powered Adsorption Cooling System,” *J. Chem. Eng. Japan*, **17**, 52–57 (1984)
- Shimooka, S., K. Oshima, H. Hidaka, T. Takewaki, H. Kakiuchi, A. Kodama, M. Kubota and H. Matsuda; “The Evaluation of Direct Cooling and Heating Desiccant Device Coated with FAM,” *J. Chem. Eng. Japan*, **40**, 1330–1334 (2007)
- Simonova, I. A., A. Freni, G. Restuccia and Y. I. Aristov; “Water Sorption on Composite “Silica Modified by Calcium Nitrate,” *Micro. Meso. Mater.*, **122**, 223-228 (2009)
- Tamainot-Telt, Z. and R. E. Critoph; “Monolithic Carbon for Sorption Refrigeration and Heat Pump Application,” *Appl. Therm. Eng.*, **21**, 37-52 (2001)
- Tokarev, M. M., J. V. Veselovskaya, H. Yanagi and Y. I. Aristov; “Novel Ammonia Sorbents “Porous Matrix Modified by Active Salt” for Adsorptive Heat Transformation: 2. Calcium Chloride in ACF Felt,” *Appl. Therm. Eng.*, **30**, 845-849 (2010)
- Veselovskaya, J. V., M. M. Tokarev and Y. I. Aristov; “Novel Ammonia Sorbents “Porous Matrix

- Modified by Active Salt” for Adsorptive Heat Transformation: 1. Barium Chloride in Various Matrices,” *Appl. Therm. Eng.*, **30**, 584-589 (2010)
- Wang, L. W., J. Y. Wu, R. Z. Wang, Y. X. Xu, S. G. Wang and X. R. Li; “Study of the Performance of Activated Carbon-Methanol Adsorption Systems Concerning Heat and Mass Transfer,” *Appl. Therm. Eng.*, **23**, 1605-1617 (2003)
- Wang, R. Z., Z. Z. Xia, L. W. Wang, Z. S. Lu, S. L. Li, T. X. Li, J. Y. Wu and S. He; “Heat Transfer Design in Adsorption Refrigeration Systems for Efficient Use of Low-Grade Thermal Energy,” *Energy*, **36**, 5425-5439 (2011)
- Yu, N., R. Z. Wang, Z. S. Lu and L. W. Wang; “Development and Characterization of Silica Gel-LiCl Composite Sorbents for Thermal Energy Storage,” *Chem. Eng. Sci.*, **111**, 73-84 (2014)
- Zanife, T. and F. Meunier; “Experimental Results of a Zeolite-Water Heat Pump Installed in a Slaughter House,” *Heat Recov. Syst. CHP*, **12**, 131-142 (1992)
- Zhang, L. Z. and L. Wang; “Performance Estimation of an Adsorption Cooling System for Automobile Waste Heat Recovery,” *Appl. Therm. Eng.*, **17**, 1127-1139 (1997)
- Zhu, D. and S. Wang; “Experimental Investigation of Contact Resistance in Adsorber of Solar Adsorption Refrigeration,” *Solar Energy*, **73(3)**, 177-185 (2002)
- 大高敏男，図解 よくわかる廃熱回収・利用技術，日刊工業新聞社 (2014)
- 近藤精一，石川達雄，安部郁夫，吸着の科学 第2版，丸善 (2001)
- 田中俊六，図解 ヒートポンプ，オーム社 (2005)
- 経済産業省資源エネルギー庁，総合エネルギー統計 (1970-2014)
- 財団法人省エネルギーセンター，平成12年度「工場群の排熱実態調査」 (2000)
- 一般財団法人ヒートポンプ・蓄熱センターホームページ，<http://www.hptcj.or.jp/>
- 株式会社前川製作所ホームページ，<http://www.mayekawa.co.jp/ja/>
- ユニオン産業株式会社ホームページ，<http://www.union-industry.co.jp/>

記号および略号

A_c	=	Surface area of point of contact	[m ²]
A_{eff}	=	Effective surface area	[m ²]
A_{HEX}	=	Surface area of heat exchange	[m ²]
A_v	=	Surface area of vacancy	[m ²]
h_r	=	Heat transfer coefficient of refrigerant vapor	[W/(m ² ·K)]
h_c	=	Contact coefficient	[W/(m ² ·K)]
h_f	=	Heat transfer coefficient of heat exchange fluid	[W/(m ² ·K)]
k_A	=	Thermal conductivity of solid A	[W/(m·K)]
k_{ads}	=	Effective thermal conductivity of adsorbent bed	[W/(m·K)]
k_B	=	Thermal conductivity of solid B	[W/(m·K)]
k_r	=	Thermal conductivity of refrigerant vapor	[W/(m·K)]
k_m	=	Thermal conductivity of metal plate	[W/(m·K)]
L_g	=	Thickness of vacancy	[m]
P	=	Vapor pressure of refrigerant	[Pa]
$P_{\text{H}_2\text{O}}$	=	Pressure of water vapor	[Pa]
q	=	Adsorption amount	[kg/kg]
T	=	Temperature	[K]
T_{i1}	=	Temperature of adsorbent at heat exchange surface	[K]
T_{i2}	=	Temperature of metal plate at heat exchange surface	[K]
T_o	=	Temperature of outer surface of metal plate	[K]
T_∞	=	Temperature of heat exchange fluid	[K]
U	=	Overall heat transfer coefficient	[W/(m ² ·K)]
δ_{ads}	=	Thickness of adsorbent layer	[m]
δ_{plate}	=	Thickness of heat exchanger plate	[m]
ΔH_{ads}	=	Adsorption heat	[kJ/kg]
ΔH_{eva}	=	Latent heat of evaporation of water	[kJ/kg]
Δq	=	Effective amount of water adsorbed	[kg/kg]
φ	=	Relative pressure	[-]

添え字および略号

ads :Adsorption

con :Condensation

eva :Evaporation

des :Desorption

第二章 シュウ酸陽極酸化アルミニウムへの塩化カルシウム添着

2.1 緒言

既報 (Kumita *et al.*, 2013) では、硫酸浴を用いてアルミニウムの陽極酸化処理を行い、金属塩添着用の陽極酸化アルミニウム担体を調製した。調製した塩化カルシウム-陽極酸化アルミニウム複合材は、低相対圧域においても水蒸気収着能を有することを確認した。しかし、それら複合材の水蒸気収着容量および収着速度は、市販の RD 型シリカゲルを下回るものであった。したがって、収着冷凍機へ CaCl_2 -陽極酸化アルミニウム複合材を適用させるためには、水蒸気収着能の向上が不可欠である。 CaCl_2 -陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収着量は、 CaCl_2 添着量と密接に関連すると考えられる。酸化皮膜の細孔内における CaCl_2 添着量は、細孔容積に大きく影響を受けると考えられ、細孔内における水蒸気物質移動についても、細孔径などの細孔構造に依存することが予測される。したがって、酸化皮膜中の細孔径の拡大は、複合材の水蒸気収着能の向上に有効であると考えられる。

陽極酸化皮膜の細孔構造は電解液、電解操作条件に依存することが知られている (Lei *et al.*, 2007)。一般に、硫酸、シュウ酸そしてリン酸水溶液が、陽極酸化処理における電解液として用いられる。硫酸浴を用いてアルミニウムの陽極酸化処理を施すと、直径がおよそ 10~30 nm の細孔を有する酸化アルミニウム皮膜が形成される。シュウ酸浴またはリン酸浴を用いた陽極酸化処理によって形成される酸化皮膜は、それぞれ直径 30~80 nm または 80 nm 以上の細孔を有する。また、硫酸浴およびシュウ酸浴中での陽極酸化処理では、酸化皮膜の厚みは容易に 100 μm まで達し、リン酸浴を用いて調製した陽極酸化皮膜よりも厚くなる。一定の厚みを有する多孔質酸化皮膜を得るために必要な陽極酸化時間は、硫酸浴、シュウ酸浴そしてリン酸浴の順番で増加していく。それゆえ、シュウ酸浴で調製した陽極酸化皮膜は、細孔径、皮膜厚そして調製時間の観点から、他の

電解浴で調製した酸化皮膜担体よりも CaCl_2 添着に適していると考えられる。実際に、シュウ酸陽極酸化アルミニウムを白金触媒の担体として用いた複合材も提案されている (Murata and Kameyama, 1996)。

そこで本章では、硫酸浴を用いた陽極酸化処理に比べて、直径が大きい細孔を有する酸化皮膜が調製可能なシュウ酸浴を電解浴に採用して陽極酸化処理を行った。また、得られた陽極酸化皮膜に細孔径拡大処理を施すことで、細孔径および皮膜容積の拡大をはかった。そして、得られた陽極酸化アルミニウムについて、皮膜厚、細孔径や空隙率などを測定することで、皮膜調製条件と皮膜物性値の関係性を検討した。 CaCl_2 -陽極酸化アルミニウム複合材の調製は既報と同様に行い、調製した複合材について CaCl_2 添着特性や水蒸気収着特性について検討した。

2.2 実験

2.2.1 陽極酸化

陽極酸化アルミニウム担体の出発材料には、純度 99.7% のアルミニウム薄板 (The Nilaco Co.) を、寸法 $12 \times 80 \times 0.3$ mm で用いた。

アルミニウム表面の不純物および自然酸化皮膜を除去するために、種々の水溶液を用いた前処理を行った。まず、アルミニウム試料表面に付着した油脂等の不純物を除去するため、濃度 8 vol% の硫酸水溶液中に試料を 7 min 浸漬させた。次に、アルミニウム表面に形成された自然酸化皮膜を除去するため、318 K において水酸化ナトリウム水溶液 (60 g/L) へ試料を 5 min 浸漬させた。最後に、アルミニウム表面に残留した不純物を取り除くため、5 vol% の硫酸水溶液に 5 min 浸漬させた。

陽極酸化処理は、前処理を施したアルミニウム試料の供試部分 (12×41 mm) へ施した。電解浴には、濃度 0.45 M のシュウ酸水溶液または 1.5 M の硫酸水溶液を使用し、陽極にアルミニウム試料を設置し、陰極にはステンレス板 (SUS304; ニラコ製, $18 \times 50 \times 2$

mm) を用いた。直流電源装置 (EX-375H2, Takasago Ltd.) から、定電流または定電圧で直流電流を極板へ印加した。また、陽極酸化処理中、電解浴は攪拌翼により十分に攪拌した。この陽極酸化処理によって、アルミニウム薄板試料の両面に多孔質の酸化皮膜が形成される。陽極酸化処理条件は、Table 2-1 にまとめて表記する。

Table 2-1 Processing conditions for anodic oxidation of aluminum plates.

Electrolyte		H ₂ C ₂ O ₄	H ₂ SO ₄
Current density, I_{an}	[A/m ²]	20-400	200-400
Anodizing time, θ_{an}	[min]	120-2400	20-80
Temperature, T_{an}	[K]	293	288-293

2.2.2 細孔径拡大処理

陽極酸化処理によって形成された皮膜中の細孔径を拡大するため、調製した陽極酸化試料を濃度 2.25 M の硫酸水溶液へ浸漬させた。その後、試料を 353 K で 1 h 焼成することで、金属塩添着用の陽極酸化アルミニウム担体を得た。

陽極酸化アルミニウム担体の表面に形成された皮膜の厚みは、渦電流膜厚測定器 (Kett Electric Lab., LH-330) を用いて測定した。多孔質皮膜の細孔特性について、平均細孔径および細孔数密度 (単位面積あたりの細孔数) は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて酸化皮膜表面を観察することで測定した。陽極酸化皮膜中の空隙率 ε は、皮膜の見掛け体積あたりの全細孔容積として定義し、式 (2-1) から計算した。なお、細孔は単一な円筒形状を有しており、その深さは皮膜厚さに等しいと仮定した。

$$\varepsilon = \frac{(\pi D_{pm}^2 / 4) \delta_{av} N_p A}{\delta_{av} A} = \frac{\pi D_{pm}^2}{4} N_p \quad (2-1)$$

ここで、 D_{pm} は平均細孔径、 δ_{av} は平均皮膜厚、 A は試料の供試部面積、そして N_p は単位面積あたりの細孔数である。

また、酸化皮膜層の見かけ密度 ρ_a は式 (2-2) より計算した。

$$\rho_a = \frac{m_{AA} - \rho_{Al}(\delta_{AA} - 2\delta_{av})A}{2\delta_{av}A} \quad (2-2)$$

ここで、 m_{AA} は陽極酸化試料の質量、 ρ_{Al} は金属アルミニウムの密度、 δ_{AA} は陽極酸化担体の厚みである。

2.2.3 塩化カルシウム添着

塩化カルシウムの酸化皮膜の細孔内への添着は、金属塩水溶液を用いた溶液含浸法で実施した。また、この含浸操作を減圧下で行うことで、細孔内の空気を取り除き、溶液の浸透を促進した。所定時間 (θ_{imp}) 含浸操作を行った後、含浸試料を遠心分離操作 (900 rpm, 3 min) することで、板状試料の表面に残留した金属塩水溶液を除去した。この試料を、773 K において 3 h 焼成することで、 CaCl_2 水溶液含浸試料から水を蒸発させ、塩化カルシウムを析出させた。

複合材の塩化カルシウム添着量 m は、添着操作前後の試料重量変化から求めた。また、 CaCl_2 と酸化皮膜を合わせた複合部あたりの CaCl_2 含有率 R_{imp} については、以下の式のように定義した。

$$R_{imp} = \frac{m}{m + 2\rho_a\delta_{av}A} \times 100 \quad (2-3)$$

調製した CaCl_2 –陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収着特性は、磁気浮遊天秤 (MSB, Rubotherm GmbH) を用いて測定した。

2.3 結果

2.3.1 陽極酸化

電解浴にシュウ酸または硫酸浴を用いて、極板間に一定の電流密度 200 A/m^2 を印加することで、平均皮膜厚 $\delta_{av} = 50 \text{ }\mu\text{m}$ を有する陽極酸化アルミニウムを得た。Fig. 2-1 には、これらの酸化皮膜表面の SEM 画像を示す。本図より、シュウ酸浴を用いて調製した陽極酸化皮膜は、硫酸浴中で電解した酸化皮膜に比べて、直径の大きな細孔径が形成されているが、単位面積あたりの細孔数が少ないことがわかる。平均細孔径は、シュウ

酸浴陽極酸化皮膜で 31 nm，硫酸浴陽極酸化皮膜で 10 nm であった。

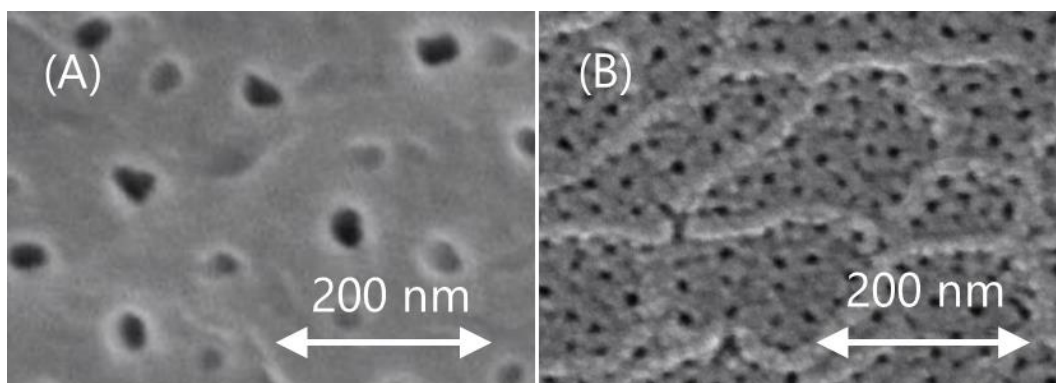


Figure 2-1 SEM images of the surfaces of anodic alumina films prepared in oxalic acid bath (A) and sulfuric acid bath (B).

Fig. 2-2 には，シュウ酸浴を用いた陽極酸化における，印加電流密度 (I_{an}) と，得られた酸化皮膜の平均皮膜厚 δ_{av} ，平均細孔径 D_{pm} および皮膜空隙率 ε の関係を示す。陽極酸化処理は，いずれの I_{an} においても，印加電量が 800 Ah/m^2 に到達するまで行った。本図より，皮膜厚については， $I_{an} = 50 \text{ A/m}^2$ より小さい範囲では，電流密度の増加に対して急激に増大し， 50 A/m^2 以上の範囲では皮膜厚は緩やかに減少した。平均細孔径は電流密度の増加にともない，わずかに増大した。その一方で，皮膜空隙率は $I_{an} = 50\sim 100 \text{ A/m}^2$ の範囲で急激に減少していることがわかる。

これらの結果は，以下のように説明できる。酸性浴中のアルミニウム陽極酸化における皮膜の形成は，酸化アルミニウムの生成速度と溶解速度のバランスによって決まる (Lei *et al.*, 2007)。今回，陽極酸化において印加した総電量は，いずれの条件でも 800 Ah/m^2 に固定されているため，低電流密度で陽極酸化処理した場合では長時間の電解操作を行った。つまり，低電流密度での電解操作においては，試料板はシュウ酸水溶液に長時間さらされることから，電気化学反応によって生成された酸化アルミニウム皮膜の水溶液への溶解量は増大すると考えられる。また，電流を印加するとジュール熱が発生するため，電解操作は電解浴温度の上昇を引き起こすと考えられる。実際，電解前に比

べてシュウ酸浴の温度は、 $I_{an} = 50 \text{ A/m}^2$ では 0.3°C 、 $I_{an} = 400 \text{ A/m}^2$ では 2.0°C 上昇した。電解浴温度の上昇は、酸化皮膜の溶解速度の増大を引き起こす (Fukushima *et al.*, 1969)。酸化アルミニウムの溶解が、細孔内および皮膜外表面の両方で起こるとすると、電解浴温度の上昇によって、膜厚が薄く細孔径の大きい酸化皮膜が試料板表面に形成されることとなる。また、本研究では、形成された酸化皮膜の細孔数密度について、 $I_{an} = 50 \text{ A/m}^2$ では $18 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ 、 100 A/m^2 では $7.8 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ 、 200 A/m^2 で $5.6 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ 、そして 400 A/m^2 において $4.9 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ であった。陽極酸化皮膜の空隙率は、式 (2-1) より、細孔数密度に大きく依存することから、電流密度の上昇にともなって皮膜空隙率は減少した。

硫酸浴を用いた陽極酸化では、得られた皮膜の最大の空隙率は 0.086 であり、その時の平均細孔径は 14 nm であった。この結果から、シュウ酸浴を用いた陽極酸化処理では、硫酸浴の場合と比較して、直径の大きい細孔を有し、空隙率の高い酸化皮膜を調製可能であると考えられる。

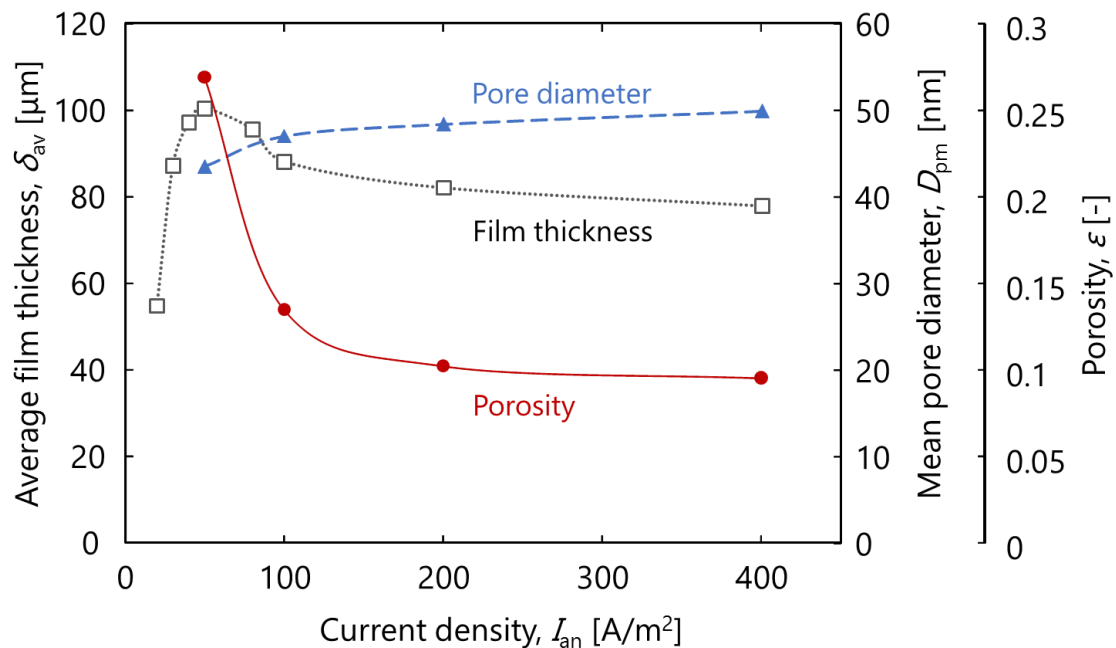


Figure 2-2 Relationships between average film thickness, mean pore diameter and film porosity, and applied current density for oxalic acid anodizing.

2.3.2 塩化カルシウム添着

Fig. 2-3 には、シュウ酸浴を用いて調製した陽極酸化アルミニウム担体と CaCl_2 を添着した複合材の写真を示す。本図より、アルミニウムは陽極酸化処理することで金属特有の光沢が見られなくなり、その表面はわずかに黄色を帯びる。この陽極酸化アルミニウムへ CaCl_2 を添着すると、材料は白色に変化した。しかし、添着した塩化カルシウムは、目では確認できず、試料形状などの外観には大きな変化はみられなかった。

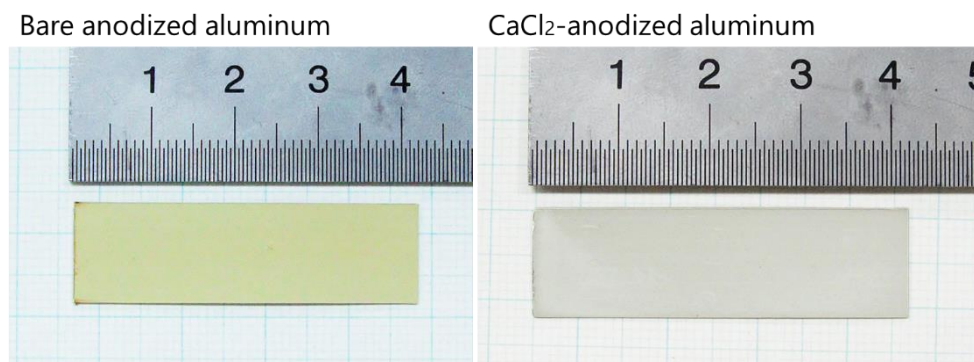


Figure 2-3 Photograph of bare anodized aluminum and CaCl_2 -composite.

陽極酸化アルミニウム試料を、シュウ酸浴を用いて、 $I_{\text{an}} = 200 \text{ A/m}^2$, $T_{\text{an}} = 293 \text{ K}$, $\theta_{\text{an}} = 240 \text{ min}$ の電解条件で調製し、この試料に対して細孔径拡大処理 (PWT) を 293 K において実施した。そして、得られた陽極酸化アルミニウム担体に対して、塩化カルシウムを添着した。**Fig. 2-4** には、PWT 処理時間に対する平均細孔径 D_{pm} と CaCl_2 添着量の関係を示す。なお、試料毎に皮膜厚の違いがあったため、塩化カルシウム添着量は、皮膜単位体積あたりの値 m_{imp} として示した。また、図中縦軸の値は、細孔径拡大処理を施していない試料の平均細孔径 D_{p0} および CaCl_2 添着量 m_{imp0} によって、それぞれを正規化している。本図より、平均細孔径は、PWT 時間に対して、概ね直線的に拡大することがわかる。なお、 10 h 以下の硫酸水溶液への浸漬操作では、陽極酸化アルミニウム皮膜の厚さに大きな変化がないことを確認した。細孔径は、 20 h の浸漬操作によって、処理前の

2.2 倍まで拡大可能であった。また、 CaCl_2 添着量も PWT 操作時間の延長にともない増大した。20 h の操作によって、添着量は PWT 処理前の 4.5 倍まで増加した。この添着量の増加率は、細孔径の拡大率 2.2 のおよそ 2 乗であった。円筒状の細孔の容積は、細孔径の 2 乗に比例することから、皮膜中の細孔は添着時に CaCl_2 水溶液によって満たされていたと考えられる。したがって、細孔径拡大処理は、酸化皮膜への CaCl_2 添着量の増大に非常に効果的であることがわかった。

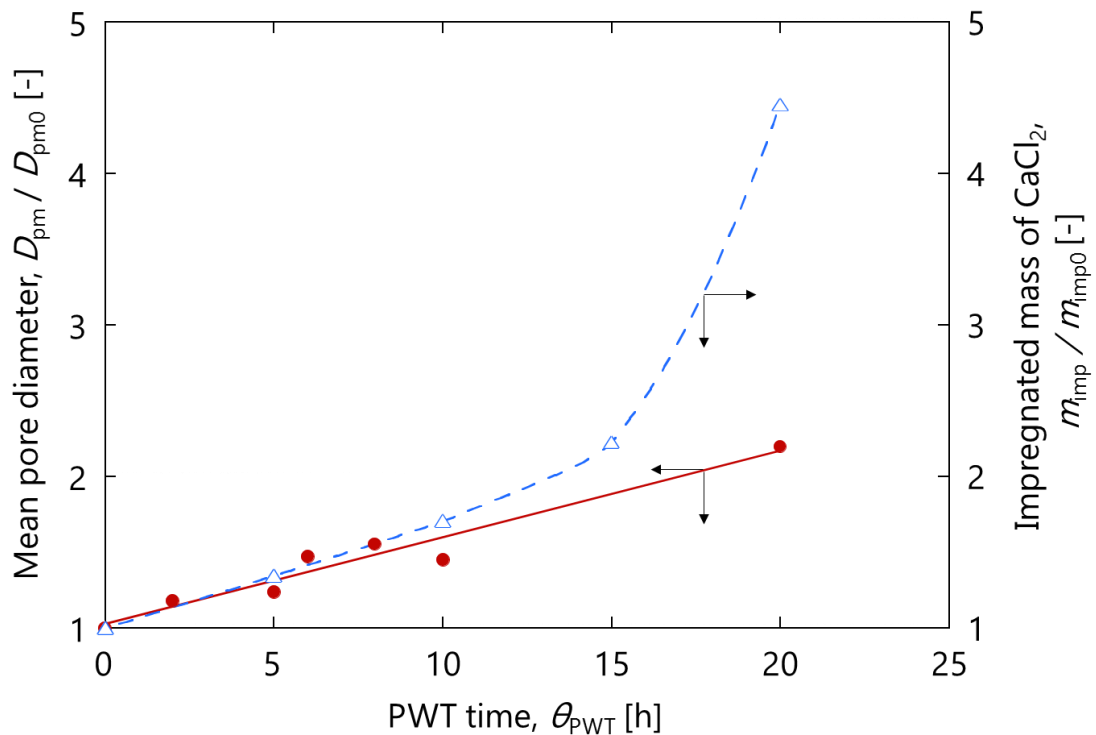


Figure 2-4 Relationships between mean pore diameter and impregnated mass of CaCl_2 , and PWT time.

Fig. 2-5 は、 CaCl_2 –陽極酸化アルミニウム複合材の断面について、SEM 画像および EDX による元素マッピングの結果を示している。シュウ酸浴を用いた陽極酸化 ($I_{\text{an}} = 200 \text{ A/m}^2$, $T_{\text{an}} = 293 \text{ K}$, $\theta_{\text{an}} = 240 \text{ min}$) および細孔径拡大処理 ($T_{\text{PWT}} = 293 \text{ K}$, $\theta_{\text{PWT}} = 20 \text{ h}$) を施すことで、平均直径 100 nm の細孔を有する酸化皮膜を得た。これに CaCl_2 を添着

した試料の CaCl_2 含有率 R_{imp} は 16.1 wt% であった。図中の破線で囲まれた部分が酸化皮膜層であり，上側の破線は皮膜層の外表面を，下側の破線は酸化皮膜と基材アルミニウムの境界を示している。今回，SEM 画像からは， CaCl_2 結晶を明確に観察することができなかつた。一方，元素マッピングでは，アルミニウムは酸化皮膜およびアルミニウム基材の両方に存在しているのに対して，カルシウムはそのほとんどが酸化皮膜層に分布していることがわかる。微量のカルシウムが基材アルミニウム層で検出されたことは，複合材試料の断面を切り出す際に，酸化皮膜層に添着された CaCl_2 の飛散などによって，汚染が生じたものと考えられる。これらの結果から， CaCl_2 は多孔質皮膜層に添着されていると考えられる。

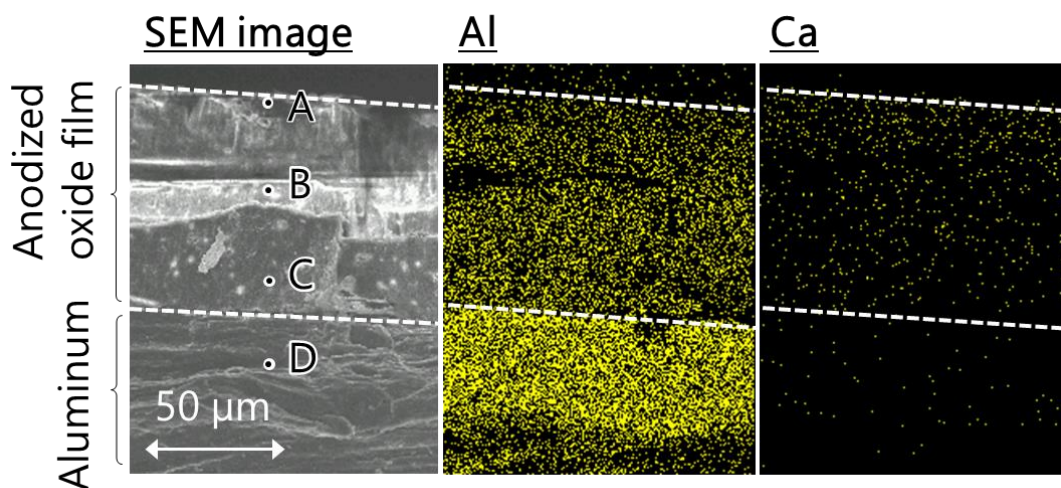


Figure 2-5 SEM image and element mappings of Al and Ca for the cross section of CaCl_2 -alumina composite.

Fig. 2-5 に示した A~D 点について，カルシウム，塩素，アルミニウムそして酸素原子の存在量を EDX 分析により測定した。点 A~C は複合材層にあり，点 D はアルミニウム基材中にある。Fig. 2-6 は，A-D 各点において，それぞれの原子が占める割合を示す。本図より，カルシウム，塩素，アルミニウムそして酸素は，点 A, B そして C に存在し

ているが、点 D では、アルミニウムが存在比率の多くを占めていた。これらの結果から、アルミニウム基材上に酸化アルミニウム皮膜が形成されており、その皮膜内に CaCl_2 が堆積していることが確認できる。

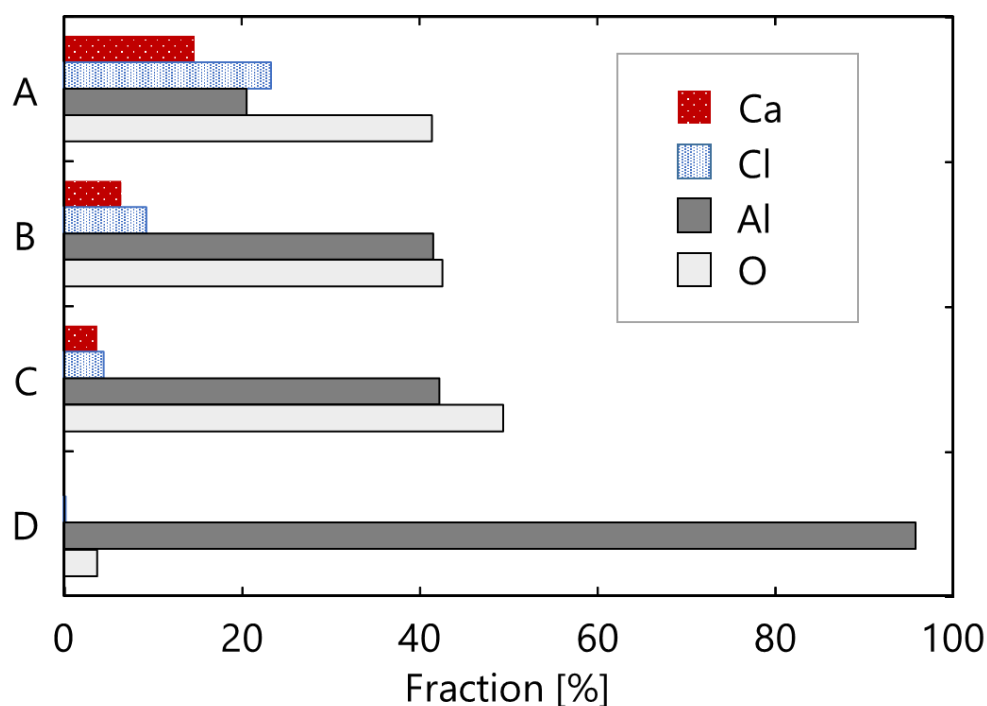


Figure 2-6 Abundance of Ca, Cl, Al and O elements at points A, B, C and D as shown in Fig. 2-4.

2.3.3 水蒸気収着

調製した複合材について、水蒸気収着特性を検討した。**Fig. 2-7**には、 CaCl_2 —陽極酸化アルミニウム複合材の 303 K における水蒸気収着等温線を示す。多孔質酸化皮膜は、シュウ酸または硫酸浴を用いて調製した。 CaCl_2 —シュウ酸陽極酸化アルミニウム複合材については、複合材部あたりの CaCl_2 添着量は 29.6 wt% または 39.7 wt% であり、硫酸陽極酸化アルミニウム複合材では、5.66 wt% または 16.1 wt% の添着量であった。また、比較として、市販のシリカゲル (RD2560, 富士シリシア化学製) の吸着等温線を図中に併示する。図中横軸の相対圧力 ϕ は、収着平衡時の蒸気圧力と測定温度における飽和蒸

気圧力の比である。測定圧力範囲において、29.6 wt% 複合材および 39.7 wt% 複合材の水蒸気収着容量は、シリカゲルよりも大きいことがわかる。陽極酸化アルミニウム担体は、相対圧力 0.55 以下ではほとんど水蒸気を吸着しなかったが (Kumita *et al.*, 2013), 本研究で調製した複合材は、いずれも相対圧 0.3 以下で水蒸気収着能を有していた。CaCl₂—陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収着量は、相対圧の上昇にともない増加し、CaCl₂ 含有量の多い複合材ほど、任意の相対圧において大きな水蒸気収着容量を示した。

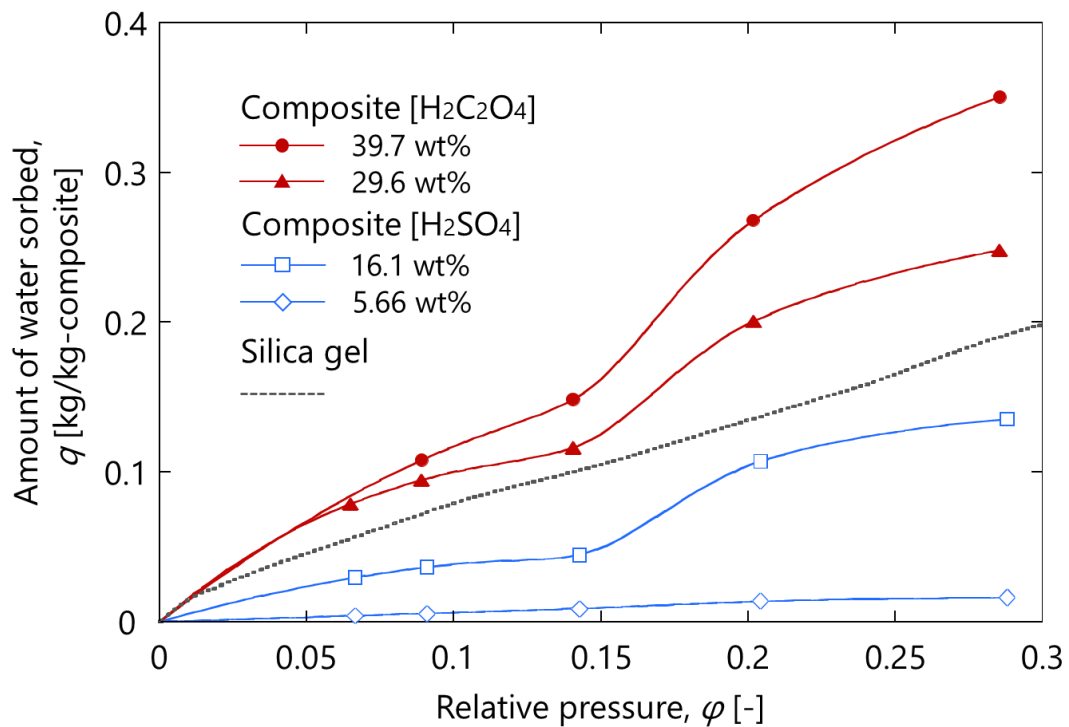


Figure 2-7 Sorption isotherms of water vapor on CaCl₂-anodic alumina composites and silica gel at 303 K.

Fig. 2-8 には、CaCl₂—陽極酸化アルミニウム複合材と CaCl₂ 単体について、相対圧と水蒸気収着量 n の関係を示す。なお、水蒸気収着量 n は、収着水と塩化カルシウムのモル比として定義した。添着量 5.66 wt% の複合材を除いた CaCl₂ 添着複合材は、CaCl₂ 単体と似た水蒸気収着挙動を示した。塩化カルシウム単体の水蒸気収着等温線は、相対圧

0.07 から 0.14 の範囲において、平坦部 ($n=2 \text{ mol/mol}$) を有しており、これは塩化カルシウム二水和物の形成を示唆している (Aristov *et al.*, 1996)。しかしながら、本研究で調製した複合材については、明確な平坦部を確認することはできなかった。Gordeeva ら (2006) は、 CaCl_2 -ナノポーラスシリカゲル複合材において、金属塩の結晶性が水蒸気収着挙動に影響を与えることを報告している。また、Gordeeva ら (2006) は、非晶構造を有する金属塩の等温線は平坦部を持たず、相対圧に対して単調に水蒸気収着量が増加することを観察している。このことから、本研究で調製した複合材においても、非晶構造の塩化カルシウムが酸化皮膜中で形成された可能性がある。

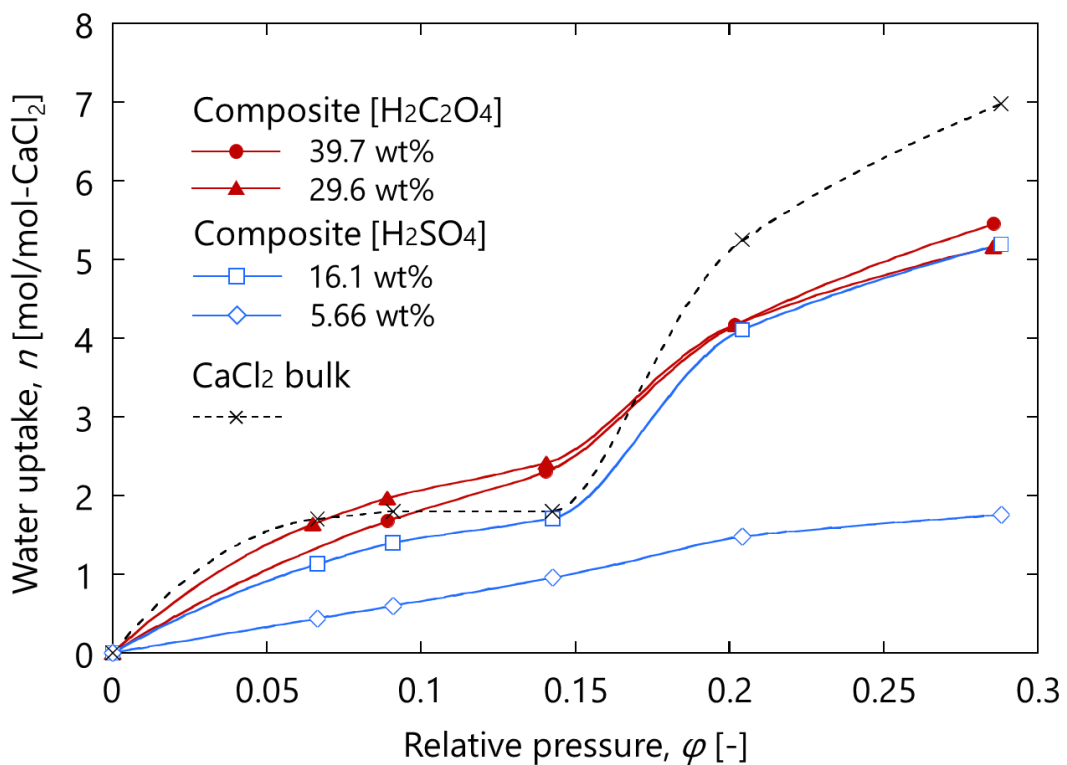


Figure 2-8 Relationship between water uptake by CaCl_2 -anodic alumina composites and bulk CaCl_2 , and relative pressure.

陽極酸化アルミニウム皮膜の細孔径と、複合材の水蒸気収着速度の関係を議論するため、3種類の異なる細孔径を有する複合材を用いて収着実験を行った。**Table 2-2**は、陽極酸化アルミニウム担体の調製条件と平均細孔径、そして調製したCaCl₂–陽極酸化アルミニウム複合材の物性を示す。**Fig. 2-9**は、それぞれの複合材について、相対圧 $\phi = 0.29$ における水蒸気収着量の経時変化を示している。図中縦軸の水蒸気収着量は、 $\phi = 0.29$ ($T_{\text{ads}} = 303 \text{ K}$, $T_{\text{eva}} = 283 \text{ K}$) における収着平衡量 q_s で正規化した。本図より、複合材 **Sample1** と **2** は、複合材 **Sample3** と比べて明らかに速く水蒸気を収着しており、シリカゲル粒子とほぼ同じ速さで収着が進行していることがわかる。**Sample1** と **2** の水蒸気収着量は、水蒸気収着開始から飽和収着量の80%まで、それぞれ5 minと10 minで到達した。このことは、直径の大きな細孔を有する陽極酸化アルミニウム皮膜を用いて、CaCl₂–陽極酸化アルミニウム複合材を調製することで、迅速な水蒸気収着が起こることを示唆している。

Table 2-2 Preparation conditions and mean pore diameter of porous alumina matrices and properties of composites.

Sample No.		1	2	3
Electrolyte		H ₂ C ₂ O ₄	H ₂ C ₂ O ₄	H ₂ SO ₄
I_{an}	[A/m ²]	200	200	400
θ_{an}	[min]	240	240	60
T_{an}	[K]	293	293	288
θ_{PWT}	[min]	1200	0	60
T_{PWT}	[K]	293	293	293
D_{pm}	[nm]	100	45	20
R_{imp}	[wt%]	6.9	4.4	11
q_s	[kg/kg]	0.058	0.036	0.02

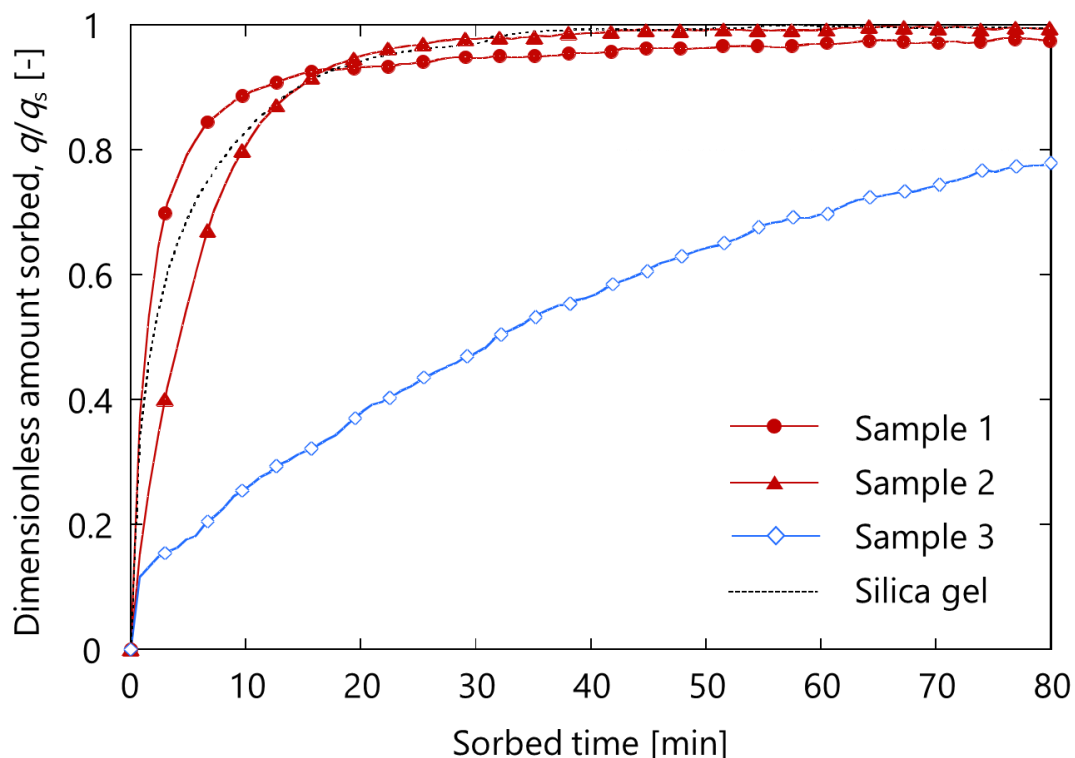


Figure 2-9 Changes in water uptake on composite sorbents 1-3 and silica gel with time.

2.3.4 冷熱生成量の算出

CaCl₂-陽極酸化アルミニウム複合材で得られる冷熱生成量を推算した。冷熱生成特性を評価するために、収着過程は、相対圧 $\varphi = 0.29$ (蒸発温度 283 K, 収着温度 303 K), 脱着過程は、 $\varphi = 0.09$ (凝縮温度 303 K, 再生温度 353 K) と設定した。収着材充填層の単位体積あたりの冷却効果 (CE_v) は、式 (2-4) から計算される。

$$CE_v = \Delta H_{\text{eva}} \cdot \Delta q \cdot \rho_p \quad (2-4)$$

ここで、 ΔH_{eva} は水の蒸発潜熱、 Δq は水蒸気有効収着量、 ρ_p は収着材充填層における材料の充填密度である。なお、 Δq の値は、303 K で測定した水蒸気収着等温線上の $\varphi = 0.09$ と $\varphi = 0.29$ における収着量の差として求めた。

Table 2-3 には、39.7 wt%-CaCl₂ 複合材とシリカゲルの有効収着量を示す。 $q_{0.09}$ および $q_{0.29}$ は、水蒸気収着実験から求めた $\varphi = 0.09$ および 0.29 における平衡収着量である。本

表から、複合材の Δq は、シリカゲルに比べおよそ 2 倍大きいことがわかる。

Table 2-3 The effective amounts of water vapor sorbed on CaCl_2 -alumina composite and silica gel.

	$q_{0.09}$ [kg/kg]	$q_{0.29}$ [kg/kg]	Δq [kg/kg]
39.7 wt%-composite	0.12	0.35	0.23
Silica gel	0.07	0.19	0.12

充填層体積基準の冷熱生成特性を検討するため、 CaCl_2 —陽極酸化アルミニウム複合材およびシリカゲルについて、**Fig. 2-10** に示した充填方法を想定した。厚さ 0.3 mm の板状の CaCl_2 —陽極酸化アルミニウム複合材を充填層中に一定の間隔 L で設置し、試料表面に形成された複合部の充填層単位体積あたりの重量を収着材充填密度とした。シリカゲルについては、伝熱フィンを含まない吸着材粒子充填層を想定し、一定の充填密度 650 kg/m^3 とした。

Fig. 2-11 は、39.7 wt% - CaCl_2 複合材の冷却効率と複合材板の充填間隔 L の関係を示している。図中の破線は、RD シリカゲル粒子充填層の冷却効率を示している。本図より、複合材の冷却効率は、設置間隔 L の増大にともなって減少することがわかる。しかしながら、複合材間の間隔を 0.45 mm 以下にすることで、得られる冷却効率はシリカゲル充填層を用いたときよりも大きくなる可能性がある。また、添着量と同じ重量比率で、塩化カルシウム単体と陽極酸化アルミニウムの水蒸気収着平衡を重ね合わせて求めた冷却効率の値を図中に点線で示す。その結果、複合材の冷却効率は、重ね合わせから求めた理論線よりも低下することがわかった。実際に水蒸気収着実験から求めた有効収着量 Δq は 0.23 kg/kg であり、重ね合わせによって計算した有効収着量 $\Delta q = 0.33 \text{ kg/kg}$ よりも減少したために、複合材の冷却効率は理論値よりも低下する結果となった。**Fig. 2-8** の水蒸気収着等温線に示したように、酸化皮膜に添着された塩化カルシウムの水蒸気収着能は、単体に比べて低下することが示唆される。したがって、複合材中の塩化カルシウ

ムの水蒸気収着性を単体状態に近づけることで、さらなる冷却効率の向上が見込まれると考えられる。

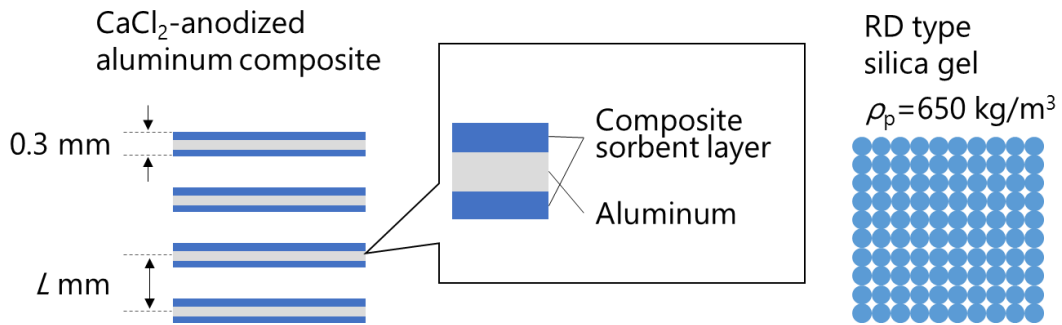


Figure 2-10 Schematic diagrams of sorbent beds of CaCl₂-anodized aluminum composites and silica gel particles.

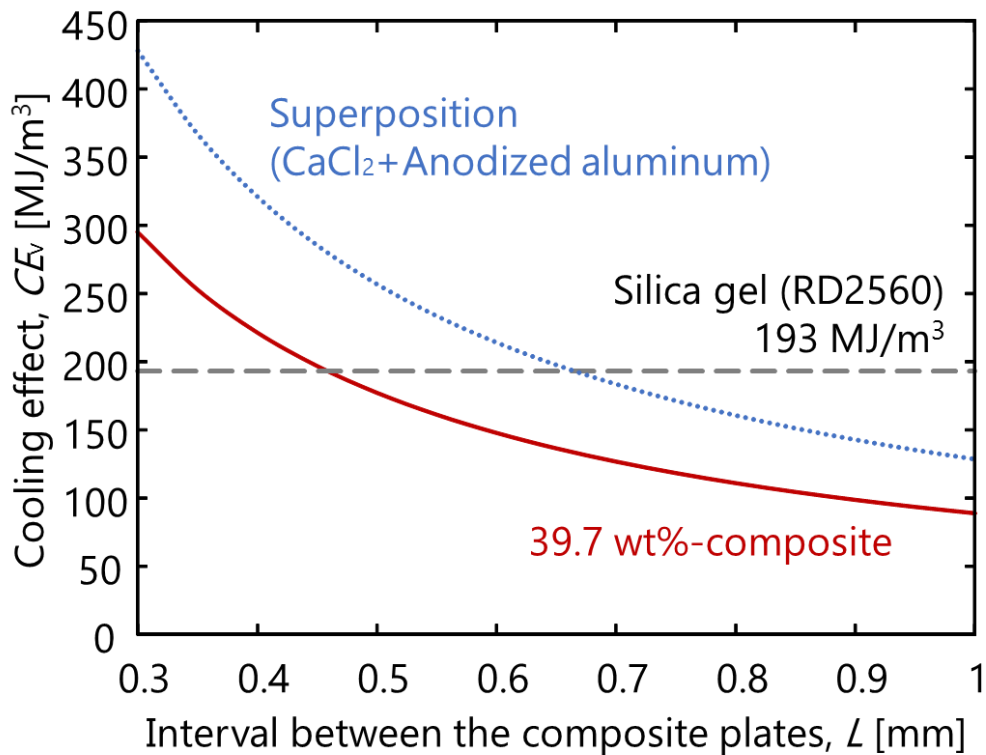


Figure 2-11 Relationship between cooling effect and interval between composite plates.

2.4 まとめ

本章では、シュウ酸浴を用いて陽極酸化処理を施すことで、アルミニウム板の表面に多孔質の酸化アルミニウム薄膜を形成させた。そして、得られた陽極酸化皮膜に塩化カルシウムを添着することで、塩化カルシウム—陽極酸化アルミニウム複合材を調製した。シュウ酸浴を用いて調製した酸化アルミニウム皮膜は、硫酸浴を用いて陽極酸化処理を行った場合に比べて、直径の大きな細孔が無数に形成され、明らかに大きな皮膜空隙率を有していた。酸化皮膜中の CaCl_2 添着量は細孔径の拡大、つまり細孔容積の増加にともない増大することから、空隙率の高いシュウ酸陽極酸化アルミニウムを添着担体に用いることで、硫酸陽極酸化皮膜に比べて CaCl_2 添着量の増大が見込める。調製した CaCl_2 —陽極酸化アルミニウム複合材は、相対圧力域が 0.3 以下において水蒸気収着能を示した。また、 CaCl_2 添着量の増大にともなって、複合材の水蒸気収着容量は増加した。さらに、 CaCl_2 —シュウ酸陽極酸化アルミニウム複合材は、市販のシリカゲル粒子と同等の水蒸気収着速度を有していることがわかった。

参考文献

- Aristov, Y. I., M. M. Tokarev, G. Cacciola and G. Restuccia; “Selective Water Sorbents for Multiple Applications, 1. CaCl_2 Confined in Mesopores of Silica Gel: Sorption Properties,” *React. Kinet. Catal. Lett.*, **59**, 325–333 (1996)
- Fukushima, T., Y. Fukuda, G. Ito and K. Nakayabu; “Dissolution of Anodic Oxide Films on Aluminum in Aqueous Solutions of Acids,” *J. Surf. Finish. Soc. Japan*, **20**, 506–512 (1969)
- Gordeeva, L. G., I. S. Glaznev, E. V. Savchenko, V. V. Malakhov and Y. I. Aristov; “Impact of Phase Composition on Water Adsorption on Inorganic Hybrids “Salt/Silica”,” *J. Colloid Interface Sci.*, **301**, 685–691 (2006)
- Kumita, M., M. Meiwa, K. Watanabe and A. Kodama; “Preparation of Calcium Chloride-

Anodized Aluminum Composite for Water Vapor Sorption,” *Appl. Therm. Eng.*, **50**, 1564–1569 (2013)

Lei, Y., W. Cai and G. Wilde; “Highly Ordered Nanostructures with Tunable Size, Shape and Properties: A New Way to Surface Nano-Patterning Using Ultra-Thin Alumina Masks,” *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 465–539 (2007)

Murata, K. and H. Kameyama; “Preparation of the Anodized Alumina Layer as a Catalyst Material,” *J. Surf. Finish. Soc. Japan*, **47**, 173–177 (1996)

記号および略号

A	=	surface area of sample plate	[m ²]
CE_v	=	cooling effect per unit volume of sorption column	[MJ/m ³]
D_{pm}	=	mean pore diameter	[nm]
D_{pm0}	=	mean pore diameter without pore widening treatment	[nm]
I_{an}	=	current density	[A/m ²]
L	=	interval between the composite plates	[mm]
m	=	mass of calcium chloride impregnated	[kg]
m_{imp}	=	impregnated mass of CaCl ₂ per apparent volume of anodic alumina film	[kg/m ³]
m_{imp0}	=	impregnated mass of CaCl ₂ per apparent volume of anodic alumina film without pore widening treatment	[kg/m ³]
m_{AA}	=	mass of anodic alumina plate	[kg]
n	=	molar ratio of sorbed water to calcium chloride	[mol/mol]
N_p	=	number of pore per unit surface area	[m ⁻²]
q	=	amount of water sorbed	[kg/kg]
$q_{0.09}$	=	amount of water sorbed at relative pressure of 0.09	[kg/kg]
$q_{0.29}$	=	amount of water sorbed at relative pressure of 0.29	[kg/kg]
q_s	=	amount of water sorbed at relative pressure of 0.289	[kg/kg]
R_{imp}	=	salt content in the composite layer	[wt%]
T_{ads}	=	adsorption temperature	[K]
T_{an}	=	temperature of anodizing bath	[K]
T_{eva}	=	evaporation temperature of water	[K]
T_{PWT}	=	pore widening treatment temperature	[K]
δ_{av}	=	average film thickness	[m]
δ_{AA}	=	thickness of anodized sample	[m]
ΔH_{eva}	=	latent heat of evaporation of water	[kJ/kg]
Δq	=	effective amount of water adsorbed	[kg/kg]
ε	=	porosity of anodic alumina film	[-]
θ_{an}	=	anodizing time	[min]
θ_{imp}	=	impregnation time	[min]

θ_{PWT}	=	pore widening treatment time	[min]
ρ_{Al}	=	density of aluminum	[kg/m ³]
ρ_{a}	=	apparent density of anodized film	[kg/m ³]
ρ_{p}	=	packing density of CaCl ₂ -anodized aluminum composite in sorbent column	[kg/m ³]
φ	=	relative pressure	[-]

第三章 塩化カルシウム－陽極酸化アルミニウム複合材の

調製条件が水蒸気収着特性に与える影響

3.1 緒言

シュウ酸浴を用いて調製した陽極酸化皮膜は、硫酸浴中で電解処理した陽極酸化皮膜よりも、直径が大きな細孔と高い皮膜空隙率を有していることがわかった。また、塩化カルシウム水溶液の含浸によって添着される CaCl_2 は、酸化皮膜の細孔容積増加にともなって増大した。調製した塩化カルシウム－シュウ酸陽極酸化アルミニウム複合材は、収着冷凍機の操作条件である相対圧 $\varphi = 0.29$ 以下の範囲においても水蒸気収着能を有しており、その収着容量は CaCl_2 添着量の増大にともなって増加した。しかし、複合材の水蒸気収着平衡は、 CaCl_2 単体と比べて異なる挙動を示した。303 K における塩化カルシウム単体の収着等温線は、 $\varphi = 0.07 \sim 0.14$ の範囲で $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の形成による平坦部を有していた。しかし、この圧力範囲において、調製した複合材の水蒸気収着量は、相対圧の上昇にともなって単調な増加傾向を示した。さらに、いくつかの複合材については、 $\varphi = 0.29$ 付近の収着容量が CaCl_2 単体よりも明らかに減少した。その結果、収着冷凍の作動範囲を $\varphi = 0.09 \sim 0.29$ に設定したとき、複合材の有効収着量は、 CaCl_2 単体と陽極酸化アルミニウム担体の収着平衡量を重ね合わせて計算した値よりも小さくなった。陽極酸化皮膜内に添着された CaCl_2 が、単体状態と同じ水蒸気収着能を有していれば、 CaCl_2 －陽極酸化アルミニウム複合材における冷却効率をさらに向上させることが可能である。したがって、 CaCl_2 －陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収着特性について詳細な検討が必要である。

3.2 金属塩の水蒸気収着とギブズの相律の関係

金属塩の水蒸気収着平衡について、熱力学的な視点から説明する。以下に示した式は Gibbs の相律とよばれ、多成分系の相平衡について系の状態を決定する自由度（示強因子）の数を与える式である（Kojima, 1996）。

$$F = N + 2 - \pi \quad (3-1)$$

F は自由度、 N は成分の数、 π は相の数である。

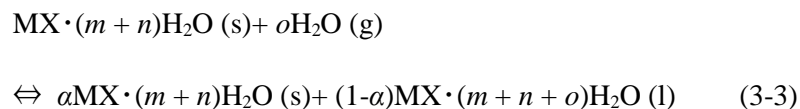
金属塩の水蒸気収着過程では、固相の金属塩水和物の形成と金属塩水溶液の形成が含まれ、その収着平衡は以下の様に表される。

固体の金属塩 m 水和物が n 個の水蒸気分子と反応して、固体の $(m + n)$ 水和物を形成する反応は以下のように表される。なお、括弧内の記号について、 s は固相、 l は液相、そして g は気相状態を示している。



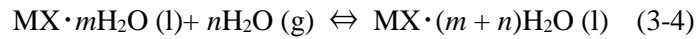
この反応系において、成分の数 N は金属塩 MX と H_2O の 2 つであり、相の数 π は 2 つの金属塩水和物と水蒸気を合わせて 3 つであることから、式 (3-1) より、この系の自由度は 1 となる。つまり、上の反応系において、温度あるいは水蒸気圧力のどちらかが決まると、金属塩 MX は、 m 水和物か $(m + n)$ 水和物のどちらが形成されるか決まる。

また、水蒸気収着がさらに進むことで、潮解性を有する金属塩では水溶液が形成される。固相 $(m + n)$ 水和物と o 個の水分子が反応し、潮解によって形成された液相の $(m + n + o)$ 水和物が共存している場合は、以下の反応式のように記述できる。ここで、 α は未反応の固相水和物の割合を示している ($0 \leq \alpha \leq 1$)。



上述のように成分数は 2 であり、相は金属塩水和物の固相、金属塩水溶液の液相と水蒸気の 3 つであり、式 (3-3) の自由度は先ほどと同じく 1 となる。

さらに水蒸気収着が進行すると、金属塩はすべて水溶液となる。金属塩水溶液が水蒸気を吸収して進む収着現象は以下の様に表される。



成分は同じく2つである。しかし、金属塩水溶液は、異なる2つの相を形成せず、その濃度は一様となるため、相の数は水蒸気とあわせて2つとなる。したがって、式(3-4)で表される反応系の自由度は2となる。つまり、圧力、温度と溶液濃度の中で2つの示強因子が決まらなければ、(3-4)式で示した平衡関係は記述できない。

これらの金属塩の収着過程をまとめると、**Fig. 3-1**に示した図のような収着等温線または等圧線の形状となる。固相状態で進む収着過程、金属塩 m 水和物から $(m+n)$ 水和物の形成は、圧力 P または温度 T のいずれかの示強因子によって反応平衡が決まるため、このときの水蒸気収着量は P または T の軸に対して垂直に立ち上がる。その後、次の水和反応が進行するまで、金属塩は $(m+n)$ 水和物の状態を維持するため、 P または T の軸に対して平行な平坦部を有する。さらに水和が進行すると、固相水和物から水溶液が形成される。金属塩水和物の固相と液相が共存している範囲では、ギブズの相律が1変数系であるため、 P または T の軸に対して垂直に立ち上がる。収着平衡が1変数系である範囲では、等温線または等圧線はステップ状の形状になる。しかし、固相がすべて液相に変わると金属塩の収着平衡の自由度は2となり、収着量は定温条件では圧力の関数 $q = f(P)$ 、定圧条件では温度の関数 $q = f(T)$ となるため、ステップ状の収着量変化ではなくなる。

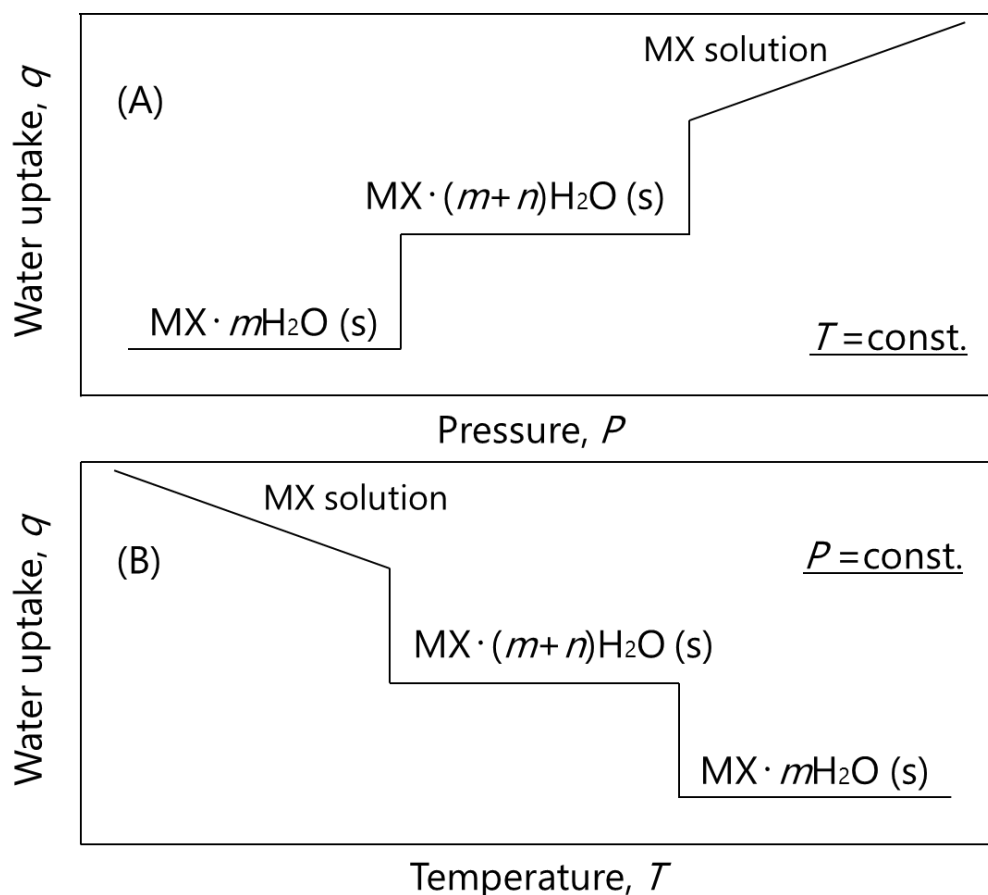


Figure 3-1 Typical isotherm (A) and isobar (B) for sorption system of water vapor/metal salt.

3.3 金属塩－多孔質担体複合材の収着特性に関する既往の報告

これまでに金属塩－多孔質担体複合材は、様々な材料の組み合わせで調製され、その冷媒蒸気の収着挙動について報告されている。水/CaCl₂－シリカゲル系 (Aristov *et al.*, 1996a; 1996b) や、アンモニア/BaCl₂－ γ アルミナ系 (Veselovskaya *et al.*, 2010) においては、担体中に添着された金属塩の収着挙動は、単体の金属塩とは異なることがわかっている。細孔径が 15 nm 以下の多孔質担体に添着された金属塩では、その収着等温線または等圧線がステップ形状から直線状に変化することが報告されている (Gordeeva *et al.*, 2002; Simonova *et al.*, 2009; Tokarev *et al.*, 2010; Yu *et al.*, 2014)。また、Gordeeva ら (2005) は、平均径 15 nm の細孔を有するシリカゲルに塩化カルシウムを添着し、その後、643 K 以上の比較的高温で焼成を行うことで、シリカゲルの細孔内において非晶構造の塩化

カルシウムが形成されることを観察している。そして、細孔内に形成された非晶構造の塩化カルシウムは、相対圧力の上昇に対して直線的に水蒸気収着量が増加した。Gordeeva ら (2005; 2006) は、非晶構造の塩化カルシウム形成は、塩化カルシウムとシリカゲルの細孔表面の間の界面相互作用に影響を受けることを示唆している。銀ハロゲン化物とアルミナナノ粒子の複合電極材においても、高温処理を行うことで非晶構造の銀ハロゲン化物がアルミナナノ粒子の表面で形成されることが報告されている (Maier, 1985; Uvarov *et al.*, 2000)。

これらの研究における指摘から、陽極酸化アルミニウム皮膜中に添着された塩化カルシウムの結晶状態、そして複合材の水蒸気収着特性について検討することは重要である。そこで、シュウ酸浴または硫酸浴で陽極酸化処理を行うことで細孔構造が大きく異なる多孔質皮膜担体を調製し、 CaCl_2 添着後に異なる温度で複合材を焼成した。それら複合材の水蒸気収着平衡を測定することで、酸化アルミニウム担体の細孔構造と複合材の焼成温度が、複合材の CaCl_2 添着特性および水蒸気収着平衡へ与える影響について検討した。

3.4 実験

3.4.1 陽極酸化および細孔径拡大処理 (PWT)

アルミニウムの陽極酸化処理および細孔径拡大処理は、前章 2.2.1 に記述した通りに実施した。シュウ酸または硫酸水溶液を電解浴に使用し、陽極酸化時の詳細な電解条件および PWT 条件は、後述の実験結果中で適宜記述する。

3.4.2 塩化カルシウム添着

塩化カルシウムの酸化皮膜への添着は、前章 2.2.3 に記述した通りに実施した。なお、本章では、 CaCl_2 添着後の焼成処理温度を 473 K、または 773 K で行った。

3.4.3 塩化カルシウム－陽極酸化アルミニウム複合材の種々特性の評価

塩化カルシウム－陽極酸化アルミニウム複合材中に添着された CaCl_2 の結晶状態を分析するため、X線回折計（リガク製，MiniFlex600）を用いて、X線回折分析（XRD）を実施した。走査角度は $2\theta = 10\sim 100^\circ$ とし、X線光源として $\text{Cu K}\alpha$ 線を使用した。複合材試料板は、厚み $7.5\ \mu\text{m}$ のポリイミド製バックに、窒素雰囲気下で封入することで、測定雰囲気中存在する水蒸気によって起こる塩化カルシウムの潮解を防いだ。

CaCl_2 －陽極酸化アルミニウム複合材中のカルシウムと塩化物イオンについて、誘導結合高周波プラズマ発光分析（ICP-OES）を用いて定量した。今回用いた検出器では、発光領域が真空紫外域にある塩化物イオンを検出することが困難であったため、塩化銀の生成を利用した間接定量を行った。ICP測定試料の調製手順について説明する。まず、およそ $90\ \text{mg}$ の CaCl_2 －陽極酸化アルミニウム複合材を、 $338\ \text{K}$ において濃度 $1\ \text{mol/L}$ の硝酸水溶液を用いて完全に溶解させる。この溶液へ過剰量の $0.1\ \text{mol/L}$ 硝酸銀水溶液を加えることで、溶液中の塩化物イオンを難溶性の塩化銀にすべて転化させる。イオン交換水を用いて、溶液を10倍まで希釈する。析出した塩化銀は、メンブレンフィルターを用いて濾過することで、溶液中から取り除いた。この銀およびカルシウムイオンを含んだ濾液を、 0.6% の硝酸水溶液で100倍まで希釈し、ICP測定用の溶液試料とした。この溶液試料中の銀およびカルシウムイオンをICP発光分析によって定量し、最初に添加した銀イオンの減少量から、塩化物イオンの量を算出した。なお、ICP測定データから求めた塩化カルシウム添着量は、試料の秤量から求めた添着量と誤差5%以内で良好に一致することを確認した。

3.4.4 水蒸気収着特性の評価

調製した塩化カルシウム－陽極酸化アルミニウム複合材は、容量法を用いて水蒸気収着特性を評価した。Fig. 3-2 に、水蒸気収着実験装置の概図を示す。実験開始前に、試料を $353\ \text{K}$ において真空加熱操作することで、収着した水を取り除いた。この操作は、

測定装置内の圧力が 1 Pa 以下で安定するまで実施し、その後、水蒸気収着測定を開始した。測定容器内の水蒸気圧力は蒸発器の温度によって制御し、サファイア静電容量隔膜式圧力計 (Azbil 製, SPG5A) を用いて分解能 1 Pa, 読み取り精度 0.25% の絶対圧で観察した。

水蒸気収着装置および実験手順について説明する。真空バルブ (A), (B) で区切られたガスビュレット部分は温度調節器および電熱ヒーターを用いて、バルブ (A) で区切られた試料室は、外管にシリコンオイルを循環させることで温度制御を行った。バルブ (C) には、ヘリウムボンベまたは蒸発器を接続し、容積検定用のヘリウムガスおよび水蒸気を導入した。容量法による水蒸気収着測定は、水蒸気以外の気体が存在しない減圧雰囲気下において実施し、バルブ (D) に真空ポンプを繋ぐことで系内の減圧操作を行った。水蒸気収着実験を行う前に、試料を 353 K において圧力が 1 Pa 以下で安定するまで真空加熱し、試料中の吸着質および装置系内の気体を除去した。本研究における測定は、すべて 10 kPa 以下の低い水蒸気圧下での測定であるため、系内に導入した水蒸気量は完全気体の方程式を用いて算出した。以下に、水蒸気収着量の測定方法および計算方法について述べる。

まず、測定試料を導入することで試料室内の容積は減少するため、試料体積 V_s の検定をヘリウムガスにより行う。系内を真空にした後、バルブ (A) を閉じた状態でヘリウムを圧力 P まで導入する。バルブ (A) を解放すると、ガスビュレット部に導入したヘリウムガスは、真空の試料室へ膨張するため、圧力は P' まで減少する。この変化は、ボイルの関係より以下のようにあらわせる。

$$PV=(P'V+V_c-V_s) \quad (3-5)$$

あらかじめ、ガスビュレット部の容積 V , 試料室容積 V_c を検定しておくことで、式 (3-1) より試料体積を求めることができる。この後、再び系内を真空状態にし、水蒸気収着測定を実施した。バルブ (A) を閉じた状態でバルブ (B), (C) を開け、ガスビュレ

ット内に水蒸気を P_1 まで導入し、バルブ (B) を閉じたとき、装置内の水蒸気量は完全気体の方程式から P_1V/RT と表される。バルブ (A) を開き、試料室内へ水蒸気を導入すると、気体の膨張および試料への収着が起こり、系内の圧力は収着平衡の圧力 $P_{eq,1}$ まで減少する。このバルブ (A) 開放前後の水蒸気量の物質収支は、以下の様に計算され、これより収着量 q_1 が求まる。

$$\frac{P_1V}{RT} = \frac{P_{eq,1}(V + V_e)}{RT} + q_1 \quad (3-6)$$

ここで V_e は、試料室内の有効容積であり $V_e = V_c - V_s$ である。

収着平衡に至った後、バルブ (A) を閉じ、バルブ (B) および (C) を開け、ガスビュレットに水蒸気を圧力 P_2 まで導入する。バルブ (A) を開放することで、水蒸気が試料室に導入され、収着平衡に至ると圧力は $P_{eq,2}$ となる。この操作後の試料の収着量 q_2 は、以下の物質収支から求まる。

$$\frac{P_2V}{RT} + \frac{P_{eq,1}V_e}{RT} + q_1 = \frac{P_{eq,2}(V + V_e)}{RT} + q_2 \quad (3-7)$$

この操作を繰り返すことで収着量を求め、 n 回目の操作終了時の収着量 q_n は

$$\frac{P_nV}{RT} + \frac{P_{eq,n-1}V_e}{RT} + q_{n-1} = \frac{P_{eq,n}(V + V_e)}{RT} + q_n \quad (3-8)$$

の関係から求めることができる。

なお、本装置における真空漏れによる圧力の上昇は、ブランク条件下で 10 min 程度で 1 Pa であった。そこで、収着平衡圧は、圧力減少速度が 0.1 Pa/min 以下となったときの水蒸気圧力とした。

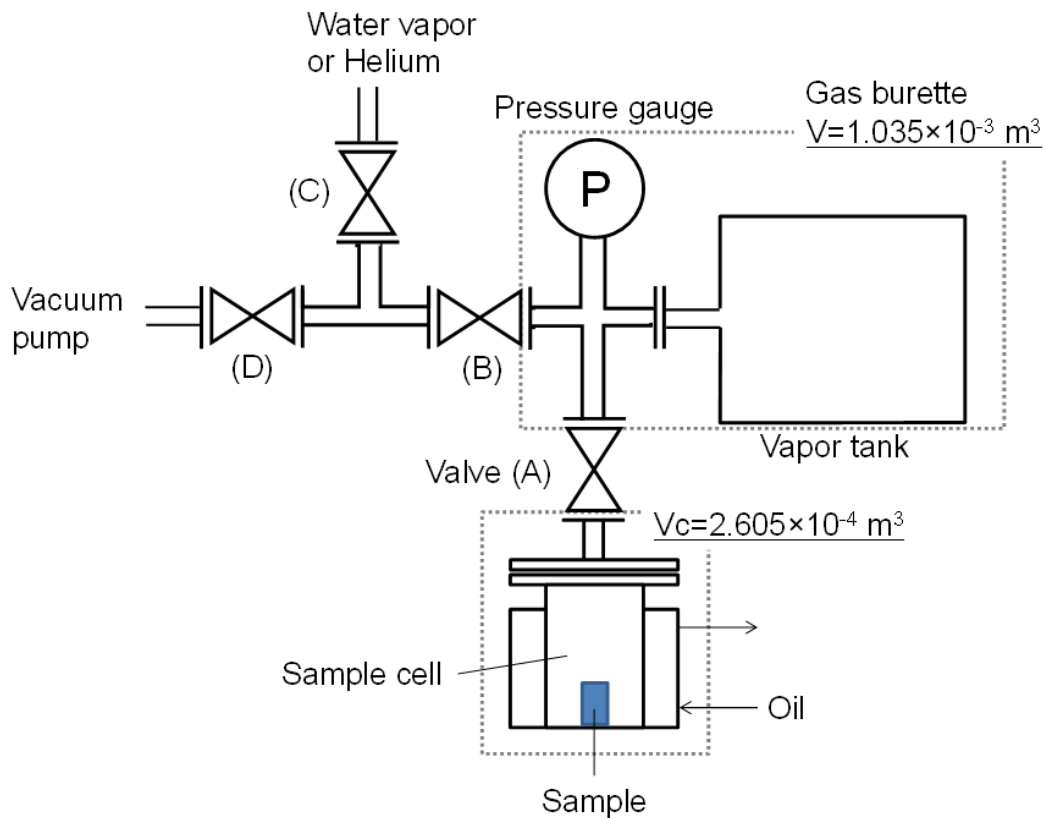


Figure 3-2 Scheme of experimental set-up for measuring of sorption equilibrium.

3.5 結果

3.5.1 塩化カルシウム添着

硫酸浴またはシュウ酸浴を電解浴に用いて陽極酸化処理を行い、細孔径拡大処理時間を変化させることで、皮膜見かけ密度の異なる陽極酸化アルミニウム担体を調製した。種々の見かけ密度 ρ_a を有する多孔質酸化皮膜に、濃度 715 g/L の CaCl_2 水溶液を含浸させ、473 K で焼成することで調製した。Fig. 3-3 には、これらの複合材について、皮膜見かけ密度と酸化皮膜体積あたりの CaCl_2 添着量の関係を示す。本図より、 CaCl_2 添着量は、シュウ酸浴または硫酸浴で調製した陽極酸化皮膜の種類に関わらず、皮膜の見かけ密度に対して負の相関を有していることがわかる。皮膜の見かけ密度の減少は、皮膜中の空隙率の増加と同じ意味である。したがって、皮膜空隙の増大によって、多くの CaCl_2

水溶液を含浸可能であり、酸化皮膜の見かけ密度、つまり皮膜中の空隙率によって CaCl_2 添着量は制御が可能であることが示唆される。

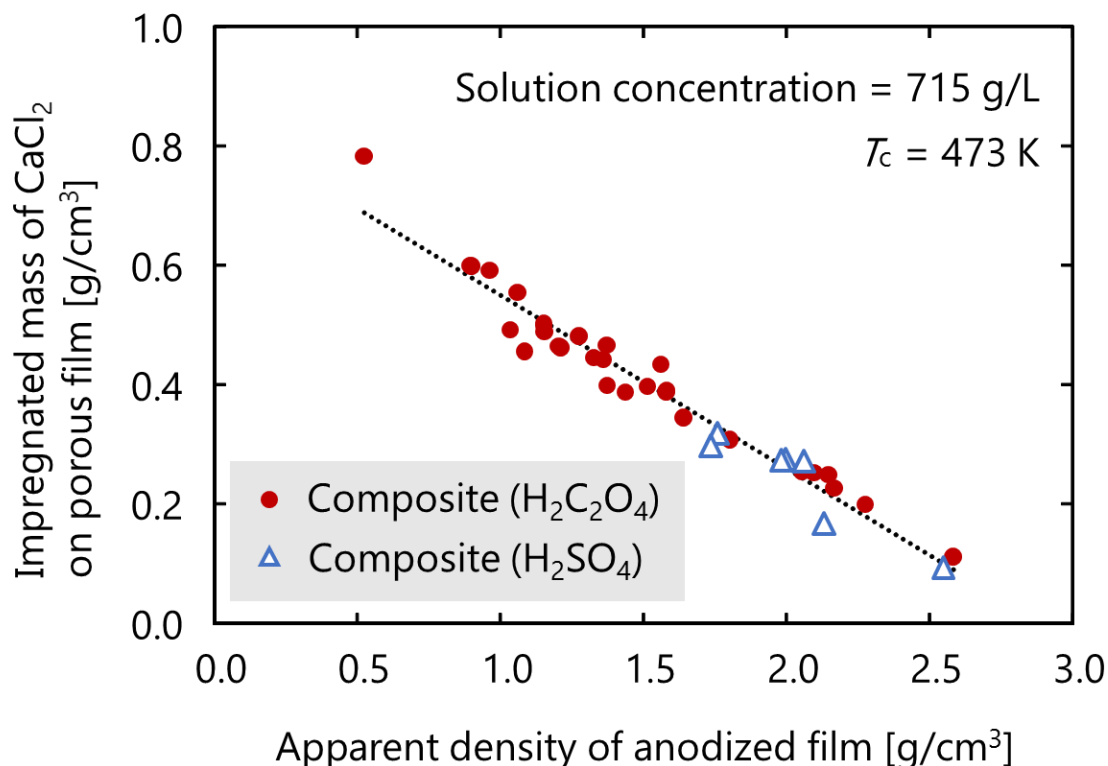


Figure 3-3 Relationship between impregnated mass of CaCl_2 onto anodized oxide film and apparent density of the film.

本章では、複合材の調製条件が材料の種々特性に与える影響を検討するため、同程度の皮膜見かけ密度 2.0 g/cm^3 を有する、シュウ酸および硫酸陽極酸化皮膜を調製した。

Table 3-1 に、陽極酸化アルミニウム担体および CaCl_2 –陽極酸化アルミニウム複合材の調製条件をまとめる。なお、それぞれ複合材試料は、陽極酸化に用いた酸性浴の種類および塩化カルシウム添着後の焼成温度 T_c から命名した。

Table 3-1 Preparation conditions of four kinds of CaCl₂-anodized alumina composites.

Sample code		Oxal473	Oxal773	Sulf473	Sulf773
Electrolyte		H ₂ C ₂ O ₄	H ₂ C ₂ O ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
θ_{an}	[min]	240	240	60	60
I_{an}	[A/m ²]	200	200	400	400
T_{an}	[K]	293	293	288	288
θ_{PWT}	[min]	600	600	90	90
T_{PWT}	[K]	293	293	293	293
θ_{imp}	[min]	120	120	120	120
T_{imp}	[K]	303	303	303	303
T_c	[K]	473	773	473	773

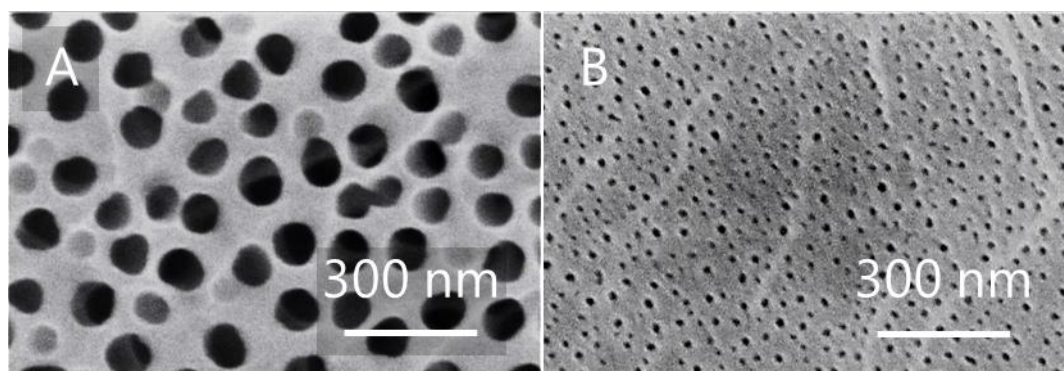


Figure 3-4 SEM images of the surfaces of anodic alumina films prepared in oxalic acid bath (A) and sulfuric acid bath (B).

Fig. 3-4 には、シュウ酸浴を用いて陽極酸化処理をした酸化皮膜 (A)、また、硫酸浴を電解に用いて調製した皮膜 (B) について、外表面を電子顕微鏡により観察することで得られた画像を示す。それぞれの電解浴における陽極酸化皮膜の調製条件は、Table 3-1 で示したとおりである。これらの SEM 画像から算出した平均細孔径は、酸化皮膜 A、B でそれぞれ 85 nm, 15 nm であり、シュウ酸陽極酸化皮膜 A の方が明らかに大きな細孔を有していることがわかる。その一方で、単位面積あたりの細孔数は、酸化皮膜 B では $4.9 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 、酸化皮膜 A では $5.1 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ であり、酸化皮膜 B の方がおよそ 10 倍程度多い細孔を有していた。陽極酸化皮膜中の細孔を円筒状と仮定すると、陽極酸化皮膜

A, B の皮膜単位体積あたりの細孔表面積は、それぞれ $1.4 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$, $2.3 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ であり、硫酸陽極酸化アルミニウム担体の方が大きな表面積を有していた。

Table 3-1 の条件で調製した複合材について、式 (2-3) から計算した塩化カルシウム含有量 R_{imp} を Fig. 3-5 に示す。複合材 Oxal473, Oxal773 そして Sulf473 については、ほぼ同程度の CaCl_2 含有量を有しているが、複合材 Sulf773 は明らかにその値が小さいことがわかる。この結果は、アルミナ担体の種類と溶液含浸後の焼成温度が、 CaCl_2 添着特性に大きな影響を与えることを示唆している。

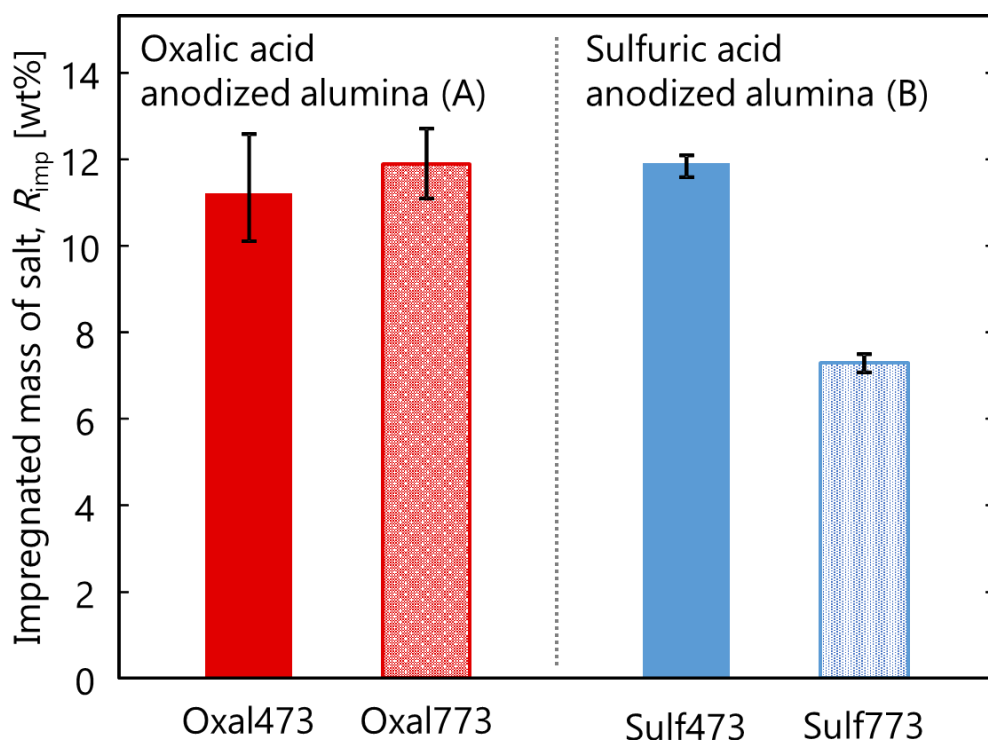


Figure 3-5 CaCl_2 contents in composite layers of the four samples.

3.5.2 熱重量測定

複合材 Oxal473 と Sulf473 について、熱重量測定 (TG) を実施した。測定は実験室雰囲気下で行い、5 K/min の昇温速度において室温から 773 K まで操作した。Fig. 3-6 は、それぞれ複合材と塩化カルシウム飽和水溶液の TG 曲線を示す。なお、この温度範囲に

おいて、陽極酸化アルミニウム担体の重量に変化がないことは、あらかじめ確認した。
 CaCl₂水溶液の重量は、330 K から 450 K の範囲において急激に減少しており、初期重
 量の約 50% まで重量が減少した。この値は、30°C における CaCl₂ 飽和水溶液濃度 50 wt%
 (The chemical society of Japan, 2004) と概ね一致していることから、この温度範囲にお
 いて観察された重量減少は、溶媒水の蒸発および析出した CaCl₂ 水和物からの脱水反応
 によるものと考えられる。その後、試料の重量変化は観察されないことから、450 K に
 おいて CaCl₂ 無水物が形成されたと考えられる。複合材 Oxal473 については、CaCl₂ 水
 溶液の熱重量曲線と同様の挙動を示した。その一方で、複合材 Sulf473 は、複合材 Oxal473
 と異なった重量減少挙動を示し、その重量は 450 K 付近まで単調に減少した。この重量
 変化が安定した後、CaCl₂ 無水物が形成される温度よりも高い 650 K 以上において、再
 び重量減少が始まった。これらの結果は、複合材 Sulf773 で見られた添着量の減少は、
 CaCl₂ 添着後における高温での焼成過程において生じたことを示している。

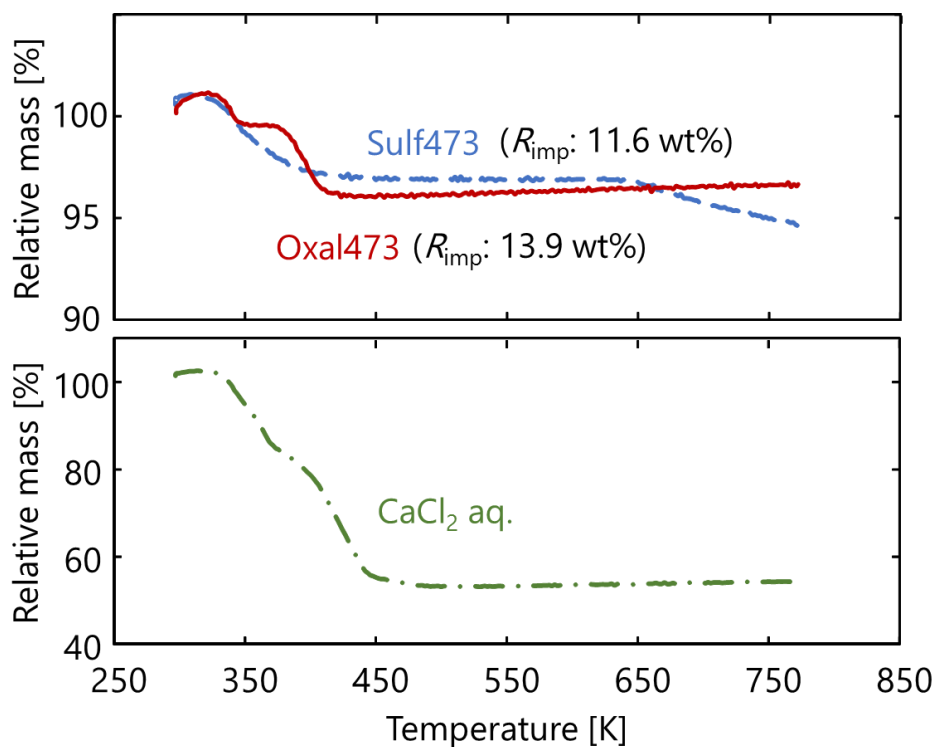


Figure 3-6 Thermo-gravimetric curves for the CaCl₂ composites and bulk CaCl₂.

3.5.3 化学分析

複合材 Sulf773 と Oxal773 において観察された CaCl_2 添着量の変化の原因を検討するために、陽極酸化アルミニウム皮膜中に析出した塩の化学組成について、ICP-OES を用いて定量測定を行った。**Fig. 3-7** は、複合材 Oxal773 と Sulf773 について、複合材中に含まれる塩化物とカルシウムイオンのモル比を示した。

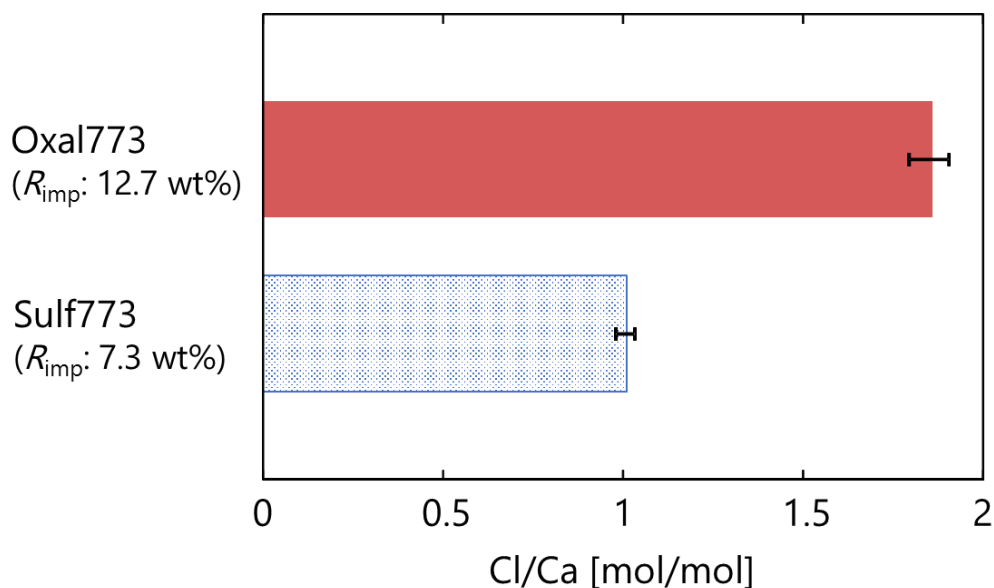


Figure 3-7 Mole ratio of Cl/Ca in the composite layer.

複合材 Oxal773 では、Cl/Ca のモル比は 2 に近く、その量論比から、析出した塩は CaCl_2 であると考えられる。しかし、複合材 Sulf773 については、Cl/Ca モル比はおよそ 1 であった。したがって、Sulf773 の複合材層に堆積した塩の多くは、塩化カルシウムではないと考えられる。高温で焼成した複合材 Sulf773 と Oxal773 において、塩の添着量が異なることは、アルミナ皮膜細孔内に添着した CaCl_2 から、塩化物が減少したことに起因すると考えられる。この塩化物の減少は、複合材 Sulf773 ではアルミン酸カルシウムが生成したことに由来すると考えられ、詳細については後述する。

3.5.4 X線回折

Fig. 3-8 には、4種類の塩化カルシウム-陽極酸化アルミニウム複合材、シュウ酸および硫酸陽極酸化アルミニウム担体、そして水溶液から再析出させた CaCl_2 についての X線回折パターンを示す。本図より、陽極酸化アルミニウム担体からは、アルミニウム以外の明瞭な回折ピークは観察されなかった。したがって、陽極酸化皮膜は、非晶構造の酸化アルミニウムから構成されていると考えられる。複合材 Oxal473 については、 CaCl_2 単体と同様に、塩化カルシウム無水物に対応する明瞭な回折ピークが観察された。一方で、Oxal773 では、 15.9° において、塩素酸カルシウム $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ の回折パターンの1つに一致するピークが観察された。また、Oxal773 の 30.8° におけるピークや、Sulf473 の 43.8° および 45.7° におけるピークは Calcium dialuminate ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) に一致した。しかしながら、複合材 Oxal773 と Sulf473 の X線回折の結果は、結晶相の正確な定性を行うには、極めて少ないピークしか有していなかった。また、複合材 Oxal773 と Sulf473 は、複合材 Oxal473 とほぼ同量の塩化カルシウムが添着されていることから、これらの複合材中に析出した塩の化学組成は、その多くが CaCl_2 であると考えられる。したがって、Oxal773 と Sulf473 に添着された CaCl_2 は非晶質であったと推測される。非晶質の金属塩の形成は、溶液含浸時の酸化物表面への金属カチオン吸着 (Gordeeva *et al.*, 2005; 2006) といった、金属塩と酸化物表面の界面における相互作用と関連性があると考えられている。Uvarov ら (2000) は、金属塩-アルミナ複合材について、アルミナナノ粒子のモル分率の増加にともなって、結晶構造を有する金属塩の回折ピーク強度が減少することを報告している。このことは、金属塩の非晶化は、金属塩とアルミナの界面面積の増大によって促進されることを示している。Fig. 3-4 に示すように、硫酸陽極酸化アルミニウムは、シュウ酸陽極酸化アルミニウムよりも大きな細孔表面積を有していることから、複合材 Sulf473 における塩化カルシウムの結晶化は、同じ焼成温度で調製した Oxal473 と比較して抑制されたものと考えられる。複合材 Sulf773 については、tricalcium

aluminate ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) の回折パターンが観察され、細孔壁面において、塩化カルシウムと酸化アルミニウムの間で化学反応が起きたことが示唆される。焼成過程において $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ が形成されると、余剰となった CaCl_2 中の塩化物から塩素ガスが生成するはずである。その結果、複合材 Sulf773 では、Fig. 3-5 や Fig. 3-6 に示したように、高温の焼成過程において、試料の重量が減少し、秤量から求めた塩化カルシウム添着量が低下したと考えられる。

これらの結果は、陽極酸化アルミニウム皮膜中の塩化カルシウムの相組成や化学組成は、陽極酸化処理時の電解液の種類や CaCl_2 添着後の焼成温度に影響を受けることを示唆している。

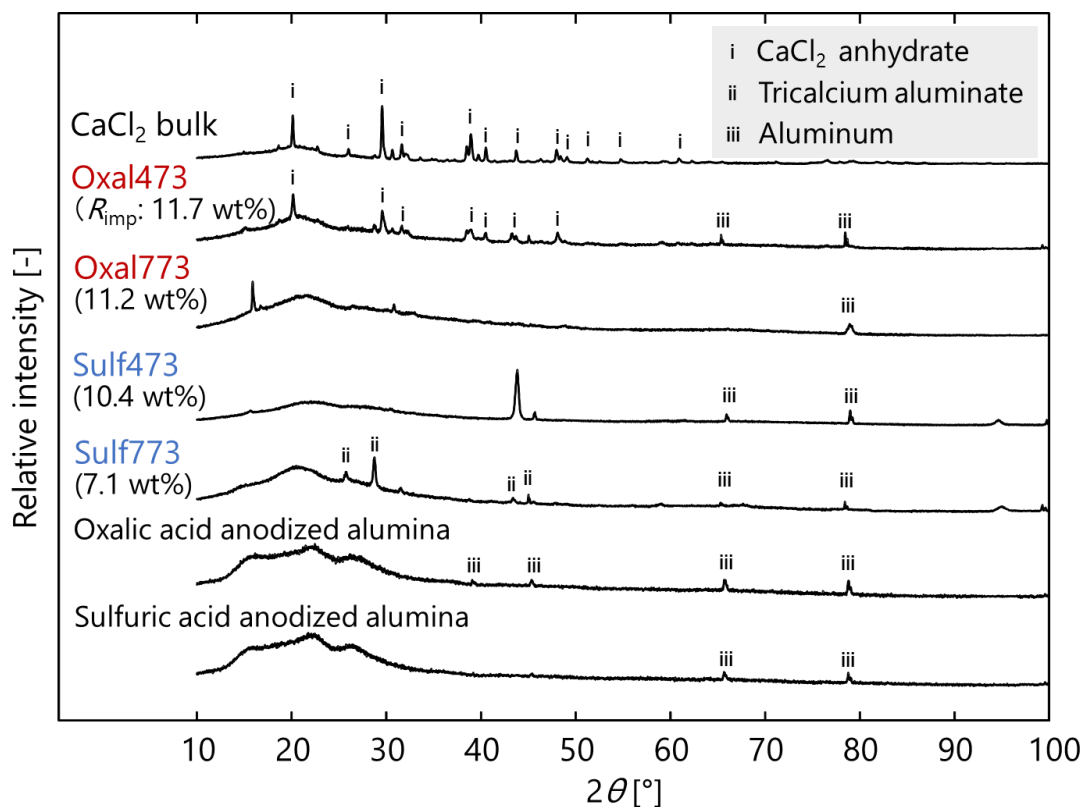


Figure 3-8 X-ray diffraction patterns of the calcium chloride-anodic alumina composites, bare anodized alumina substrates, aluminum substrate and CaCl_2 bulk.

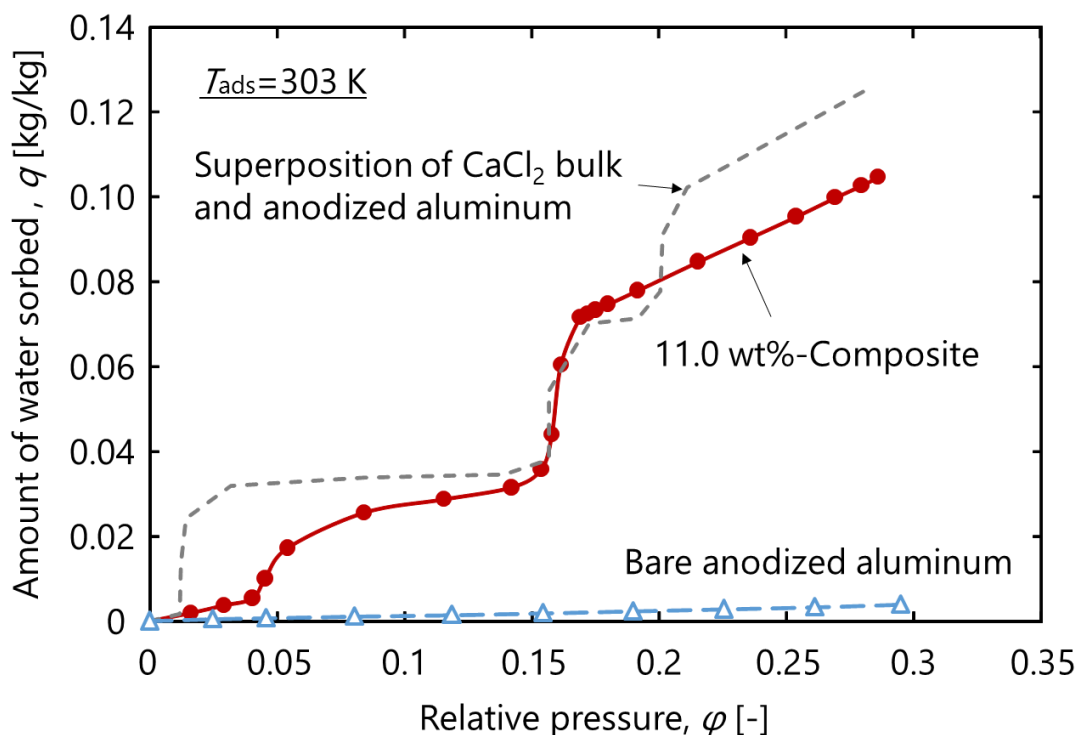


Figure 3-9 Isotherms of water vapor sorption on CaCl_2 -oxalic acid anodized aluminum composite (11 wt%) and bare oxalic acid-anodized aluminum, and a linear superposition of water sorption on CaCl_2 bulk and the anodized aluminum.

3.5.5 水蒸気収着特性

Fig. 3-9 には、 CaCl_2 含有率 11 wt% の複合材 Oxal473 および陽極酸化アルミニウム担体の水蒸気収着等温線を示す。また、シュウ酸陽極酸化アルミニウム担体と CaCl_2 試薬（関東化学製）の水蒸気収着量を、 CaCl_2 含有率と同じ割合で重ね合わせることで求めた値を併示する。本図より、 CaCl_2 複合材の水蒸気収着平衡において、相対圧 $\phi = 0.16$ 付近でみられた収着量の急激な増加は、重ね合わせの結果と概ね一致した。また、横軸の相対圧に対して垂直に立ち上がっていることから、固相の CaCl_2 水和物の形成をともなう水蒸気収着であると考えられる。しかし、複合材の収着容量については、 $0.01 < \phi < 0.16$, $0.2 < \phi < 0.3$ の範囲で、重ね合わせの結果よりも小さくなっていることがわかる。これは、金属塩添着によって酸化皮膜中の細孔が閉塞され水蒸気と CaCl_2 の反応が阻害された、

あるいは酸化アルミニウム表面と添着された CaCl_2 の間に何らかの相互作用が生じたため、添着された CaCl_2 の一部が水蒸気収着能を低下させた可能性がある。

Fig. 3-10 には、種々条件で調製した CaCl_2 －陽極酸化アルミニウム複合材について、303 K における水蒸気収着等温線を示す。比較として、塩化カルシウム試薬（関東化学製）の収着等温線を図中に併示する。図中縦軸の水蒸気収着量 n は、収着水と塩化カルシウムのモル比として示した。塩化カルシウム単体の収着等温線は、相対圧力 $\varphi = 0.03\sim 0.15$ において $n = 2$, $\varphi = 0.17\sim 0.2$ において $n = 4$ の平坦部を有しており、それぞれ塩化カルシウム二水和物および四水和物の形成を示していると考えられる。複合材 Oxal473 は、 CaCl_2 単体と同様に大量の水蒸気を収着し、相対圧 $\varphi = 0.16$ において $n = 2\sim 4$ への急激な収着量の増大が観察された。この結果から、結晶性の CaCl_2 が観察された複合材 Oxal473 は、 CaCl_2 単体に近い水蒸気収着特性を有することがわかった。一方で、複合材 Oxal773 および Sulf473 について、水蒸気収着量は相対圧に対して単調に増加しており、また、それらの水蒸気収着容量は、複合材 Oxal473 や CaCl_2 単体に比べて明らかに小さいことがわかる。Gordeeva ら（2005; 2006）は、シリカゲルの細孔内に添着された結晶性の塩化カルシウムは、相対圧の上昇にともないステップ状に水蒸気収着量が増加する傾向を示すが、非晶構造の CaCl_2 では、収着等温線が直線的な形状に変化することを報告している。このことから、複合材 Oxal773 と Sulf473 の収着挙動は、添着された塩化カルシウムが非晶質構造を有していることに由来すると考えられる。また、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ を有する複合材 Sulf773 の水蒸気収着容量は極めて乏しいものであった。以上の結果から、陽極酸化アルミニウム皮膜内部に添着された塩化カルシウムの結晶状態は、水蒸気収着特性に強く影響を与えることが示唆された。相対圧 $\varphi = 0.09\sim 0.29$ における有効収着量は、複合材 Oxal473 では 4.4 mol/mol, Oxal773 では 3.2 mol/mol, Sulf473 は 2.3 mol/mol, そして Sulf773 では 0.8 mol/mol であった。したがって、塩化カルシウム結晶を有する複合材 Oxal473 が、本章で調製した 4 種類の複合材の中で最も高い水蒸気収

着能を示した。

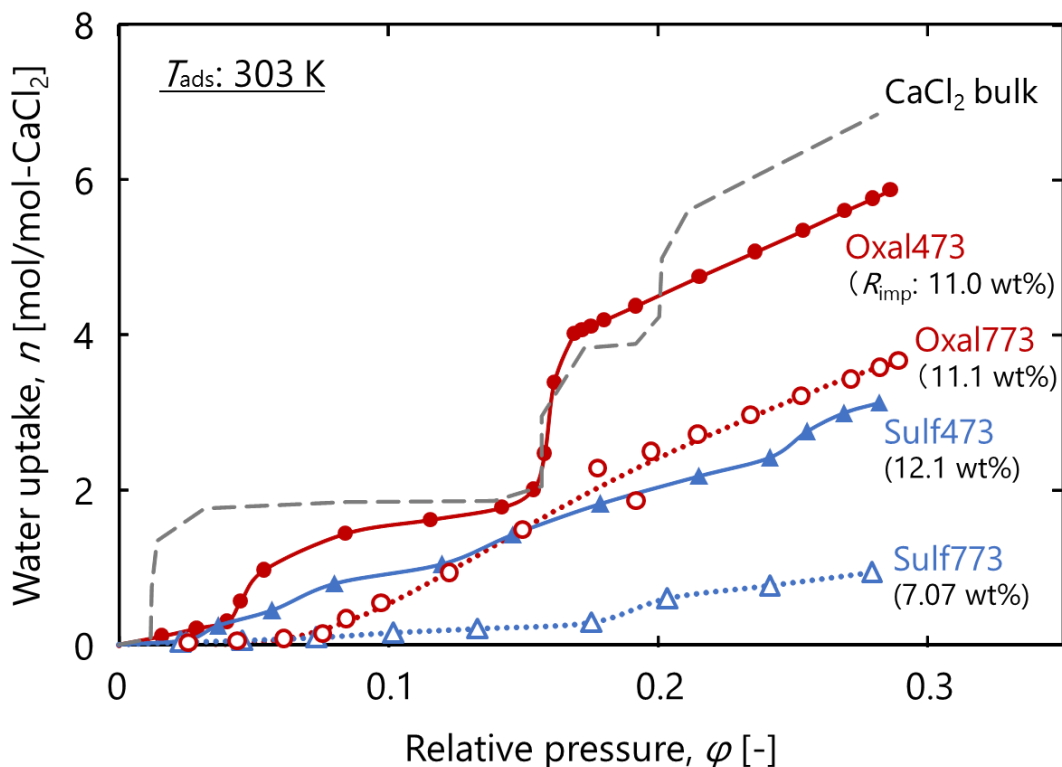


Figure 3-10 Sorption isotherms of water vapor on CaCl₂-anodized aluminum composites and CaCl₂ bulk at 303 K.

3.6 まとめ

本章では、アルミニウム板を硫酸浴またはシュウ酸浴を用いて陽極酸化処理し、多孔質の酸化アルミニウム薄膜を試料板の両面に形成させた。塩化カルシウム飽和水溶液を減圧下で多孔質皮膜中へ含浸させ、473 K または 773 K において焼成することで CaCl₂ 一陽極酸化アルミニウム複合材を調製した。XRD 測定から、CaCl₂ 添着後の焼成温度が、陽極酸化アルミニウム皮膜中に添着された CaCl₂ の結晶状態に大きく影響を与えることが示唆された。複合材 Oxal473 については、塩化カルシウム無水和物に由来する X 線回折ピークが観察された。一方で、複合材 Oxal773 と Sulf473 については、塩化カルシウムに一致する明確な回折ピークはみられなかった。したがって、これらの複合材中で

は非晶質の塩化カルシウムが形成されていると考えられる。複合材 Sulf773 の XRD パターンから $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ が観察され、高温での焼成処理において、塩化カルシウムと陽極酸化アルミニウム皮膜が反応したと考えられる。調製した複合材の水蒸気収着測定の結果、複合材 Oxal473 は相対圧域 0.3 以下において大きな収着容量を示し、塩化カルシウム単体と同様の挙動を示した。複合材 Sulf473 と Oxal773 の水蒸気収着量は、相対圧に対して単調に上昇し、これら複合材の収着容量は複合材 Oxal473 に比べて明らかに小さいものであった。 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む複合材 Sulf773 は、調製した 4 つの複合材の中でもっとも収着能が乏しかった。したがって、 CaCl_2 —陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収着挙動は、酸化アルミニウム細孔表面における塩化カルシウムの結晶状態に強く依存すると考えられる。これらの実験結果から、陽極酸化アルミニウム担体の種類と CaCl_2 添着後の焼成温度は、水蒸気収着冷凍に最適な CaCl_2 —陽極酸化アルミニウム複合材を調製するために重要な因子であることがわかった。

参考文献

- Aristov, Y. I., M. Tokarev, G. Cacciola and, G. Restuccia; “Selective Water Sorbents for Multiple Applications, 1. CaCl_2 Confined in Mesopores of Silica Gel: Sorption Properties,” *React. Kinet. Catal. Lett.*, **59**, 325-333 (1996a)
- Aristov, Y. I., M. Tokarev, G. Restuccia and G. Cacciola; “Selective Water Sorbents for Multiple Applications, 2. CaCl_2 Confined in Micropores of Silica Gel: Sorption Properties,” *React. Kinet. Catal. Lett.*, **59**, 335-342 (1996b)
- Gordeeva, L. G., G. Restuccia, A. Freni, and Y. I. Aristov; “Water sorption on composites “LiBr in a porous carbon”,” *Fuel Processing Technology.*, **79**, 225-231 (2002)
- Gordeeva, L. G., A. V. Gubar’, L. M. Plyasova, V. V. Malakhov and Y. I. Aristov; “Composite Water Sorbents of the Salt in Silica Gel Pores Type: The Effect of the Interaction between

- the Salt and the Silica Gel Surface on the Chemical and Phase Compositions and Sorption Properties,” *Kinet. Catal.*, **46**, 736-742 (2005)
- Gordeeva. L. G., I. S. Glaznev, E. V. Savchenko, V. V. Malakhov and Y. I. Aristov; “Impact of Phase Composition on Water Adsorption on Inorganic Hybrids “Salt/Silica,” *J. Colloid Interface Sci.*, **301**, 685-691 (2006)
- Maier, J.; “Space Charge Regions in Solid Two-Phase Systems and Their Conduction Contribution- I . Conductance Enhancement in the System Ionic Conductor-‘Inert’ Phase and Application on AgCl:Al₂O₃ and AgCl:SiO₂”, *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 309-320 (1985)
- Simonova, I. A., A. Freni, G. Restuccia and Y. I. Aristov; “Water sorption on composite “silica modified by calcium nitrate,” *Micro. Meso. Mater.*, **122**, 223-228 (2009)
- Tokarev, M. M., J. V. Veselovskaya, H. Yanagi and Y. I. Aristov; “Novel ammonia sorbents “porous matrix modified by active salt” for adsorptive heat transformation: 2. Calcium chloride in ACF felt,” *Appl. Therm. Eng.*, **30**, 845-849 (2010)
- Uvarov, N. F., P. Vaněk, M. Savinov, V. Zelezný, V. Studnicka and J. Petzelt; “Percolation effect, thermodynamic properties of AgI and interface phase in AgI-Al₂O₃ composites,” *Solid State Ionics*, **127**, 253-267 (2000)
- Veselovskaya, J. V., M. M. Tokarev and Y. I. Aristov; “Novel ammonia sorbents “porous matrix modified by active salt” for adsorptive heat transformation 1. Barium chloride in various matrices,” *Appl. Therm. Eng.*, **30**, 584-589 (2010)
- Yu, N., R. Z. Wang, Z. S. Lu and L. W. Wang; “Development and characterization of silica gel-LiCl composite sorbents for thermal energy storage,” *Chem. Eng. Sci.*, **111**, 73-84 (2014)
- 小島和夫, 化学技術者のための熱力学 改訂版, 培風館 (1996)
- 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 改訂5版, 丸善出版 (2004)

記号および略号

D_{pm}	=	mean pore diameter	[nm]
I_{an}	=	current density	[A/m ²]
m	=	mass of calcium chloride impregnated	[kg]
m_{imp}	=	impregnated mass of CaCl ₂ per apparent volume of anodic alumina film	[kg/m ³]
n	=	molar ratio of sorbed water to calcium chloride	[mol/mol]
q	=	amount of water sorbed	[kg/kg]
R_{imp}	=	salt content in the composite layer	[wt%]
T_{ads}	=	adsorption temperature	[K]
T_{an}	=	temperature of anodizing bath	[K]
T_c	=	calcination temperature	[K]
T_{imp}	=	impregnation temperature	[K]
T_{PWT}	=	pore widening treatment temperature	[K]
δ_{av}	=	average film thickness	[m]
θ_{an}	=	anodizing time	[min]
θ_{imp}	=	impregnation time	[min]
θ_{PWT}	=	pore widening treatment time	[min]
ρ_{Al}	=	density of aluminum	[kg/m ³]
ρ_a	=	apparent density of anodized film	[kg/m ³]
φ	=	relative pressure	[-]

第四章 塩化カルシウム添着特性と複合材の水蒸気収脱着挙動の 関連性

4.1 緒言

塩化カルシウム-陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収着特性は、酸化皮膜内に添着された CaCl_2 の結晶状態に影響を受けることが示唆された。平均細孔径 85 nm のシュウ酸陽極酸化アルミニウムを担体に用いて、473 K で焼成した複合材は、 CaCl_2 単体と同様の水蒸気収着特性を示した。しかし、焼成温度 473 K で調製した場合でも、細孔径 15 nm の硫酸陽極酸化アルミニウムを担体に用いた複合材では水蒸気収着平衡が変化しており、酸化皮膜の細孔構造に CaCl_2 添着状態は大きく影響を受けることが予測される。そのため、酸化皮膜への塩化カルシウム添着状態を把握し、細孔構造との関連性を明らかにすることは重要である。

例えば、塩化リチウム (LiCl) 単体とメタノール蒸気収着系では、収着と脱着操作時の挙動が異なるのに対して、 LiCl をシリカゲルの細孔内に添着することで、メタノール蒸気収脱着挙動が一致することが報告されている (Gordeeva *et al.*, 2008)。また、硝酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) -シリカゲル複合材では、水蒸気収着等圧線と脱着等圧線は一致せず、複合材の水蒸気脱着には収着時よりも高温条件が必要であった (Simonova *et al.*, 2009)。この様に、多孔質担体への金属塩添着では、冷媒蒸気収脱着特性が金属塩単体と比べて変化し、複合材の種類によって収脱着挙動が異なることが示唆される。

収着冷凍機において取り出すことができる冷熱生成量は蒸発した水の量、つまり、収着と脱着時における収着材の収着量差である有効収着量 Δq に依存する。したがって、複合材の水蒸気収脱着挙動について検討することは重要である。本章では、皮膜構造(細孔径, 皮膜厚) や CaCl_2 溶液濃度を種々変化させて複合材を調製した。そして、皮膜構

造と CaCl_2 添着量の関連性から皮膜中の CaCl_2 添着状態の推測を試みた。また、調製した塩化カルシウム-陽極酸化アルミニウム複合材の CaCl_2 添着状態と水蒸気との反応性、すなわち収着・脱着特性の関連性について検討を行った。

4.2 実験

4.2.1 複合材の調製

陽極酸化皮膜の調製は 2.2.1 で述べた手順、 CaCl_2 添着は 3.2.2 で示した手法と同様に実施した。ただし、 CaCl_2 添着後、すべての複合材試料は、温度 473 K において焼成した。

4.2.2 X線回折

塩化カルシウム-陽極酸化アルミニウム複合材について、結晶状態などの相組成を分析するため、X線回折計（リガク製、MiniFlex600）を用いて X線回折分析（XRD）を 3.2.3 と同様の手順で実施した。走査角度は、 $2\theta = 10\sim 50^\circ$ とした。また、得られた回折ピークについて、ピーク強度の半分の高さにおける回折幅 $B_{1/2}$ から、結晶子サイズ d を Scherrer の式（Waseda, 2008）を用いて解析した。

$$d = \frac{0.9\lambda}{B_{1/2} \cos \theta_B} \quad (4-1)$$

ここで、 λ は X 線の波長、 θ_B はブラッグ角である。

4.2.3 水蒸気収着および脱着平衡

調製した材料の水蒸気収脱着平衡量は、3.2.4 で述べた容量法によって測定した。3 章においては、ガスビュレット部に試料室よりも高圧の水蒸気を導入することで収着平衡を測定したが、これとは逆に、ビュレット部を試料室よりも減圧にすることで試料からの脱水挙動を観察した。なお、本装置における圧力のリークは、ブランク条件下で 10 min 程度で 1 Pa であった。そこで、圧力の上昇速度が 0.1 Pa/min 以下となった時点の圧力を脱着平衡圧とした。

4.3 結果

4.3.1 塩化カルシウム添着状態

Fig. 4-1 には、皮膜単位体積あたりの塩化カルシウム添着量と添着溶液の CaCl_2 濃度の関係を示す。なお、平均細孔径 115 nm 、細孔数密度 $5.4 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ の陽極酸化アルミニウム担体を用いて複合材を調製した。本図より、添着量は CaCl_2 濃度に対して直線的に増加していることがわかる。このことから、溶液含浸時において、陽極酸化皮膜の細孔内では CaCl_2 溶液の濃縮は起こらず、添着量は CaCl_2 水溶液の濃度で制御可能であると考えられる。

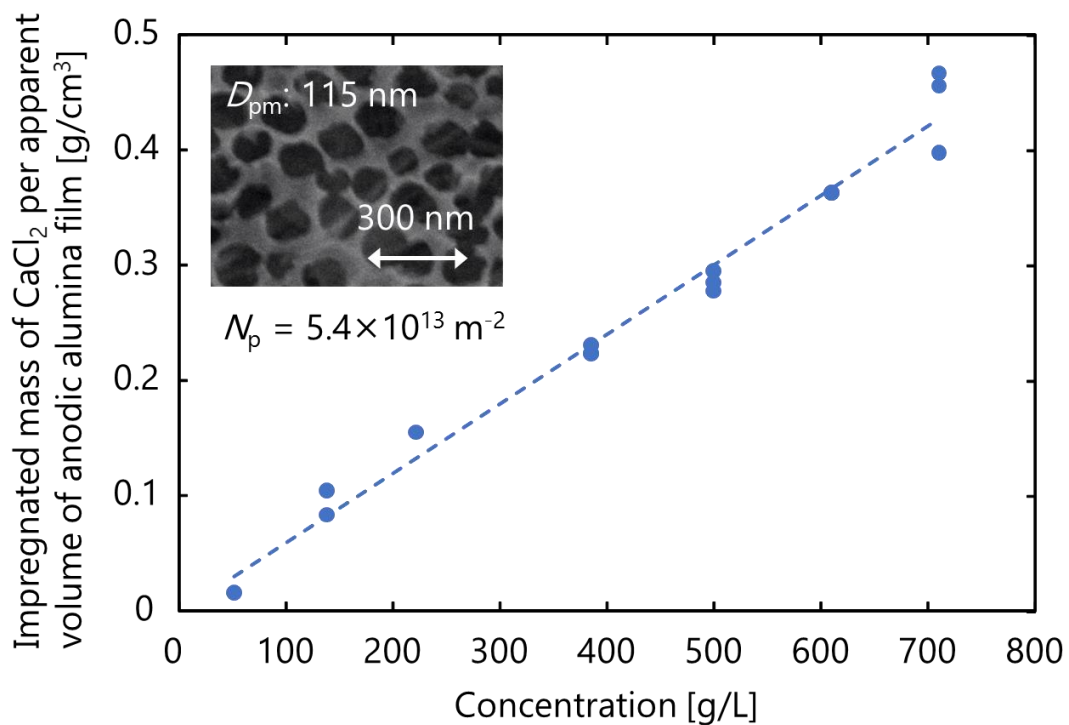


Figure 4-1 Relationship between impregnated mass of CaCl_2 onto anodic alumina film and the concentration of CaCl_2 in impregnation solution.

担体の表面に形成される酸化皮膜層の厚みを変化させた時の、複合材中の CaCl_2 添着量を検討し、多孔質皮膜層と皮膜外表面における CaCl_2 添着状態を調べた。**Fig. 4-2** に

は、シュウ酸浴を用いて一定電圧 80 V を印加して陽極酸化処理を行った後、細孔径拡大処理を 20 h 施した酸化皮膜の表面 SEM 画像を示す。それぞれの皮膜は、陽極酸化時間 θ_{an} を 0.5~4 h で変化させることで、異なる皮膜厚を有している。SEM 画像より求めた平均細孔径は、電解時間 0.5 h の試料では 113 nm, 1 h で 109 nm, 2 h で 113 nm, そして 4 h において 117 nm であった。また、細孔数密度は電解時間 0.5 h, 1 h, 2 h そして 4 h の試料で、それぞれ $5.1 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$, $5.4 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$, $5.3 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ そして $4.7 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ であった。これらの結果から、調製した陽極酸化アルミニウムは、皮膜厚は異なるが、ほぼ同程度の細孔径、細孔数密度を有していることがわかる。

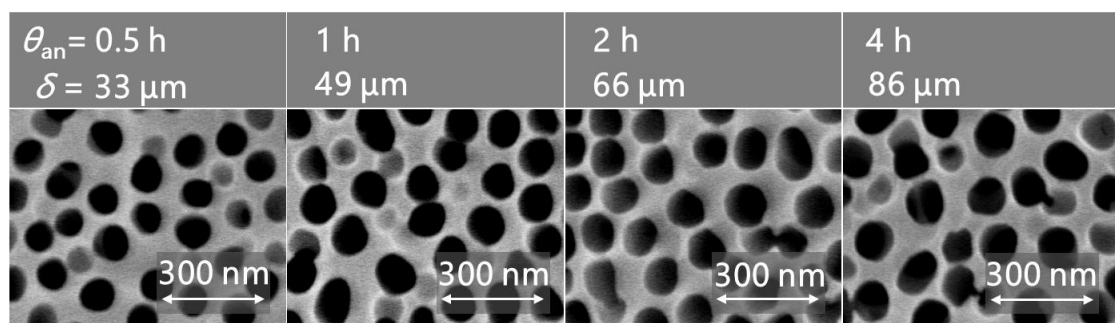


Figure 4-2 SEM images of the surface of anodic alumina films.

Fig. 4-2 に示した陽極酸化皮膜に対して、濃度 385~715 g/L の CaCl_2 水溶液を用いて添着を行い、皮膜厚と添着量の関係を Fig. 4-3 に示す。本図より、添着量は、いずれの濃度の CaCl_2 水溶液を用いた場合でも、酸化皮膜厚に対して直線的に増加することがわかる。また、715 g/L の CaCl_2 添着溶液を用いたとき、図中縦軸の切片は 1.3 mg であった。細孔径および細孔数密度が皮膜厚方向で一定であるとき、細孔容積は皮膜厚に比例する。したがって、縦軸の切片は、陽極酸化アルミニウム試料の外表面に堆積した CaCl_2 量を表していると考えられる。実際に、塩化カルシウム添着前後における、試料全体の厚みの変化は 2 μm 以下であった。塩化カルシウムのバルク密度は 2.15 g/cm^3 であることから、試料外表面に堆積した CaCl_2 添着量は 2 mg に達しないと考えられる。この値は、

Fig. 4-3 で示した皮膜厚と添着量の関係から求めた外挿値と一致しており、ほとんどの塩化カルシウムは酸化皮膜の多孔質層内に添着されていることが示唆される。

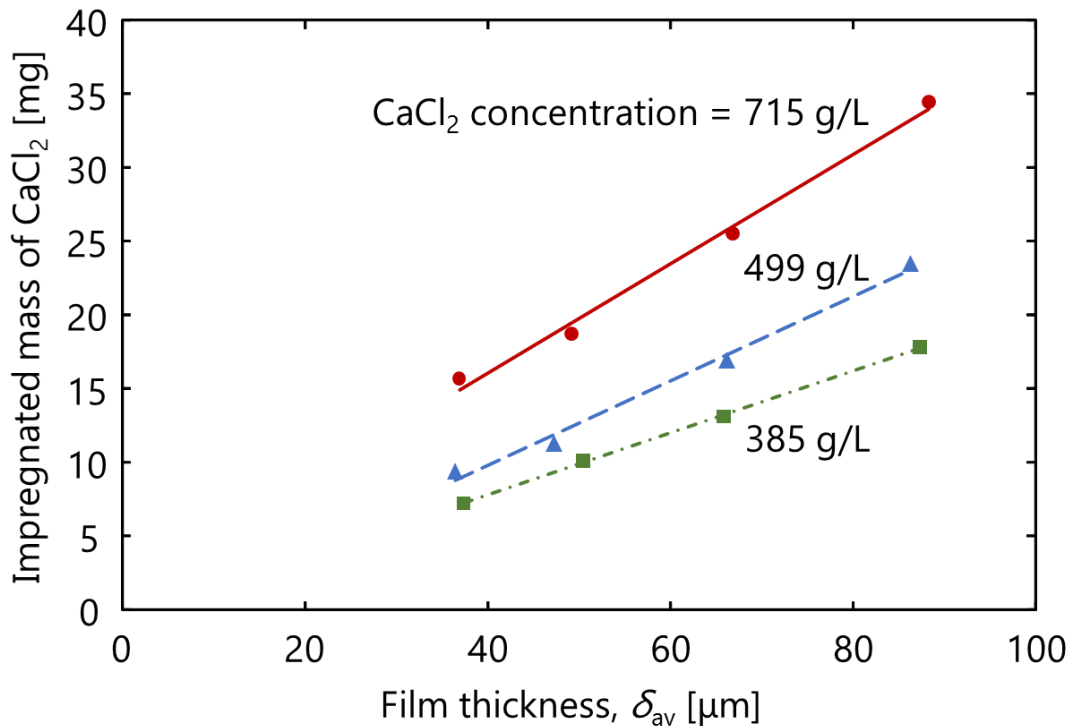


Figure 4-3 Relationship between impregnated mass of CaCl_2 and average film thickness of anodized alumina film.

CaCl_2 添着量は、添着液濃度と皮膜細孔容積に大きく影響を受けることが示唆される。そこで、添着液濃度と細孔容積の関係から、 CaCl_2 添着量の推算を試みた。まず、酸化皮膜中の細孔容積 V_p の算出には、以下の関係式を用いた。

$$m_f = \rho_f V_f = \rho_a V_a = \rho_a (V_f + V_p) \quad (4-2)$$

ここで、 m_f は酸化皮膜の質量、 ρ_f は酸化皮膜の密度、 ρ_a は酸化皮膜層の見かけ密度、 V_a は皮膜層の見かけ体積、そして V_f が細孔を含まない酸化皮膜の体積である。(4-2) 式を変形し、式 (4-3) から細孔容積 V_p を求めた。

$$V_p = m_f \left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_f} \right) \quad (4-3)$$

4通りの異なる条件で調製した陽極酸化アルミニウム皮膜について、SEM画像より細孔容積を算出した。そして、式(4-3)に、求めた細孔容積を代入することで、陽極酸化皮膜の密度を求めた。このとき、求めた酸化皮膜の密度 ρ_f の平均値は 3.38 g/cm^3 であった。

Fig. 4-4には、Table 4-1に示した5つの複合材試料の CaCl_2 添着量について、実験値と計算値の比較を示す。図中、それぞれ試料について、左側の値は実験で秤量から求めた CaCl_2 添着量、右側の値は細孔容積と CaCl_2 添着溶液の濃度の積で求めた添着量を示す。本図より、それぞれの試料において計算から求めた CaCl_2 添着量は、秤量から求めた値と概ね一致していることがわかる。したがって、アルミナ皮膜内に添着された CaCl_2 は、細孔径によらず、担体皮膜の細孔容積と添着溶液の CaCl_2 濃度によってきまると考えられる。このことは、大部分の CaCl_2 が皮膜細孔内へ添着されていることを示唆している。

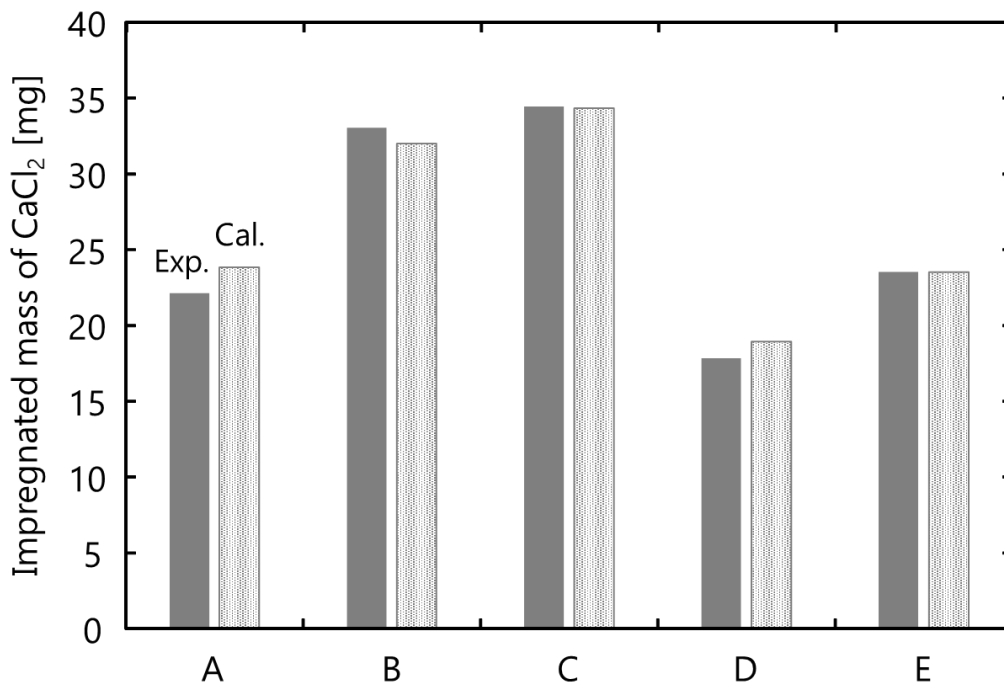


Figure 4-4 Comparison between experimental and calculated values of mass of CaCl_2 impregnated into anodized alumina film.

Table 4-1 Physical properties of anodized alumina films and CaCl₂ concentration in impregnation solution.

Sample code	A	B	C	D	E
Film thickness, δ_{av} [μm]	82	86	88	87	86
Pore diameter, D_{pm} [nm]	15	55	117	117	117
CaCl ₂ concentration [g/L]	715	715	715	385	499

4.3.2 水蒸気収着平衡（陽極酸化アルミニウム担体の細孔径の影響）

Fig. 4-5 に、細孔径の異なる陽極酸化アルミニウム担体を用いて調製した CaCl₂ 添着複合材について、303 K における水蒸気収着等温線を示す。図中縦軸の水蒸気収着量は、収着水と塩化カルシウムのモル比として定義した。なお、それぞれ試料の平均細孔径 D_{pm} は、CaCl₂ を添着していない陽極酸化皮膜担体についての値を示している。酸化皮膜への CaCl₂ 添着は、濃度 715 g/L の水溶液を用いた。また、CaCl₂ 単体は、水溶液を 473 K において加熱し、再析出させることで得た。本図より、細孔径が 115 nm および 85 nm の細孔を有する陽極酸化アルミニウムを担体に用いた複合材は、CaCl₂ 単体と同様に相対圧 $\phi = 0.16$ 付近で急激に水蒸気収着量が増加しており、 $\phi = 0.3$ 付近において大きな水蒸気収着容量を示した。一方で、陽極酸化アルミニウム担体の細孔径の狭小にもなつて、複合材の水蒸気収着量は減少する傾向を示した。平均細孔径 15 nm の担体を用いた複合材では、相対圧の上昇に対して収着量は単調な増加傾向を示し、 $\phi = 0.3$ 付近での水蒸気収着容量は、CaCl₂ 単体に比べて大きく減少した。これらのことから、CaCl₂ - 陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収着平衡量は、陽極酸化アルミニウム担体の細孔径に依存することが示唆される。

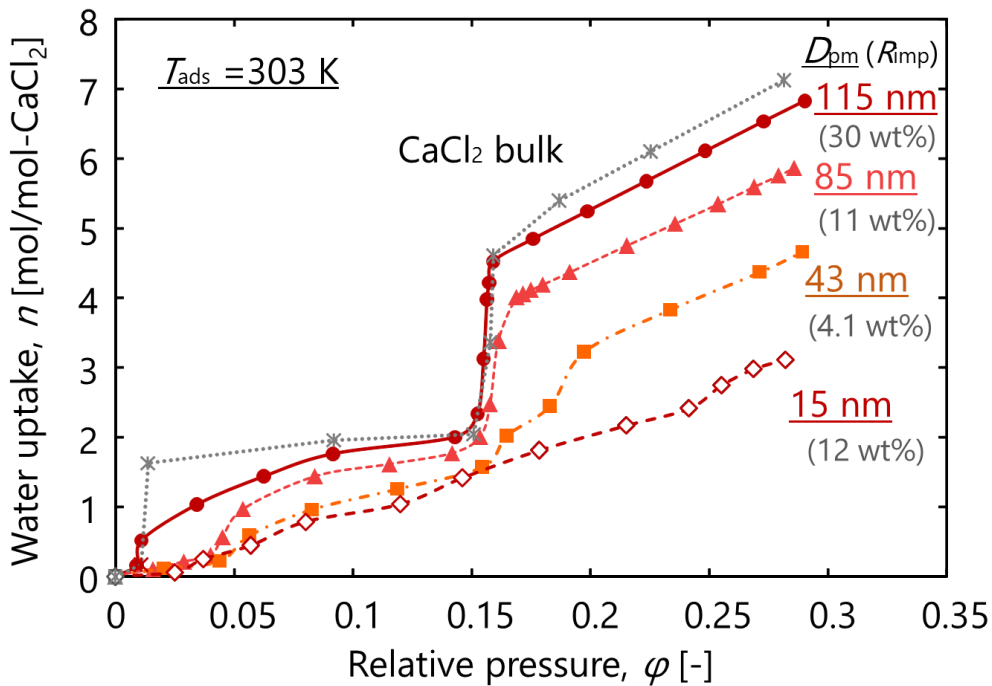


Figure 4-5 Sorption isotherms of water vapor on CaCl_2 -alumina composites prepared using different types of alumina host matrices and CaCl_2 bulk at 303 K.

4.3.3 水蒸気収着平衡（塩化カルシウム添着量の影響）

細孔径 115 nm の陽極酸化アルミニウム担体に対して、濃度の異なる CaCl_2 水溶液を含ませることで、複合材中の CaCl_2 添着量を変化させた。Fig. 4-6 には、添着量が異なる複合材について、303 K における水蒸気収着等温線を示す。本図より、 CaCl_2 含有率 R_{imp} が 15 wt% よりも大きい複合材では、 CaCl_2 単体と同様にステップ形状の収着等温線を示した。添着量 12 wt% 複合材の水蒸気収着量は、相対圧 $\phi = 0.3$ 付近では、添着量 15~25 wt% の複合材とおよそ同じであるが、収着量は $\phi = 0.17\sim 0.25$ の範囲にかけて立ち上がっており、等温線の形状が単体と比べて変化した。また、 $R_{\text{imp}} = 7.7$ wt% の複合材では、相対圧に対して水蒸気収着量は単調に上昇し、相対圧 0.3 付近での水蒸気収着容量は、 CaCl_2 単体に比べて大きく減少した。これらのことから、 CaCl_2 -陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収着平衡挙動は、 CaCl_2 添着量に影響されることが示唆される。

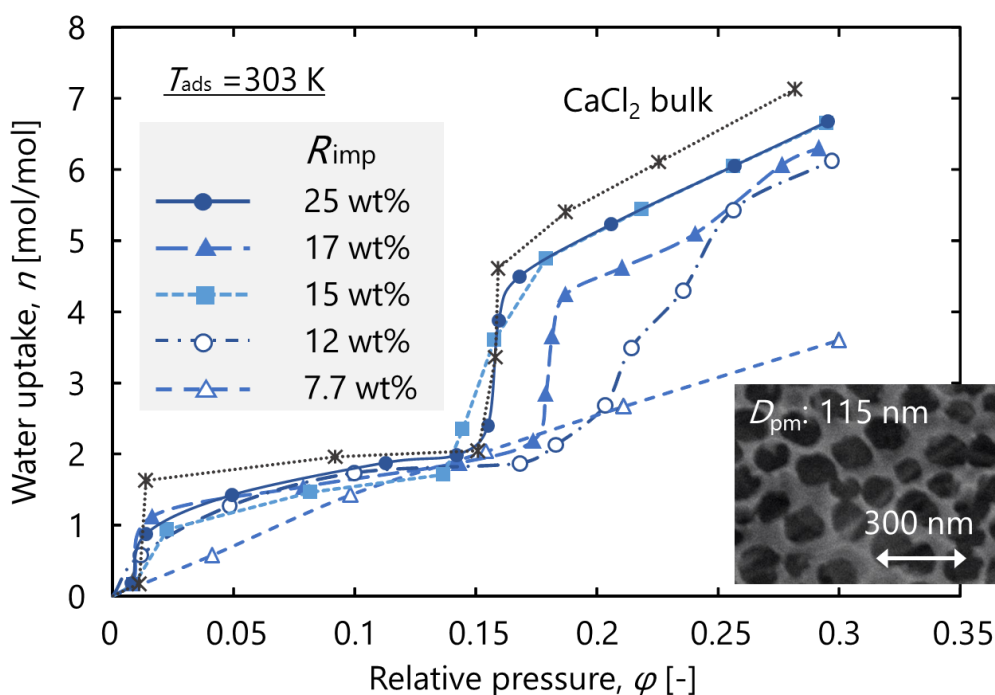


Figure 4-6 Sorption isotherms of water vapor on CaCl_2 -anodized alumina composites with different impregnated amounts of CaCl_2 and CaCl_2 bulk at 303 K.

4.3.4 水蒸気脱着平衡（担体細孔径の影響）

直径 15~115 nm の細孔を有する陽極酸化アルミニウムに CaCl_2 を添着し、調製した複合材の 303 K における水蒸気脱着等温線を **Fig. 4-7** に示す。いずれの複合材についても、303 K で相対圧 $\phi = 0.3$ 付近まで水蒸気を収着させた後、脱着操作を開始した。本図より、平均細孔径 115 nm の陽極酸化アルミニウム担体を用いて調製した複合材は、 $\phi = 0.3$ から、相対圧の減少にともなって直線的に収着量が減少していることがわかる。さらに、 $\phi = 0.15$ 付近から急激に収着量が減少し、 $\phi = 0.1$ 付近では $n = 2 \text{ mol/mol}$ まで脱着が進行した。細孔径 55 nm の複合材についても、脱着開始直後では相対圧の低下に対して直線的に収着量が減少した後、 $\phi = 0.13$ 付近において急激な脱着が起きた。この試料は、 $\phi = 0.1$ において $n = 2 \text{ mol/mol}$ 程度まで脱着が進行するが、細孔径 115 nm の複合材に比べると、わずかに脱着の進行が遅れていることがわかる。一方、細孔径 15 nm の複合材は、 $\phi = 0.05 \sim 0.3$ の範囲において、相対圧の低下にともなって単調に水蒸気収着量が減

少しした。これらの結果から、複合材の水蒸気脱着特性は、陽極酸化アルミニウム担体の皮膜細孔径に影響を受けることが示唆される。

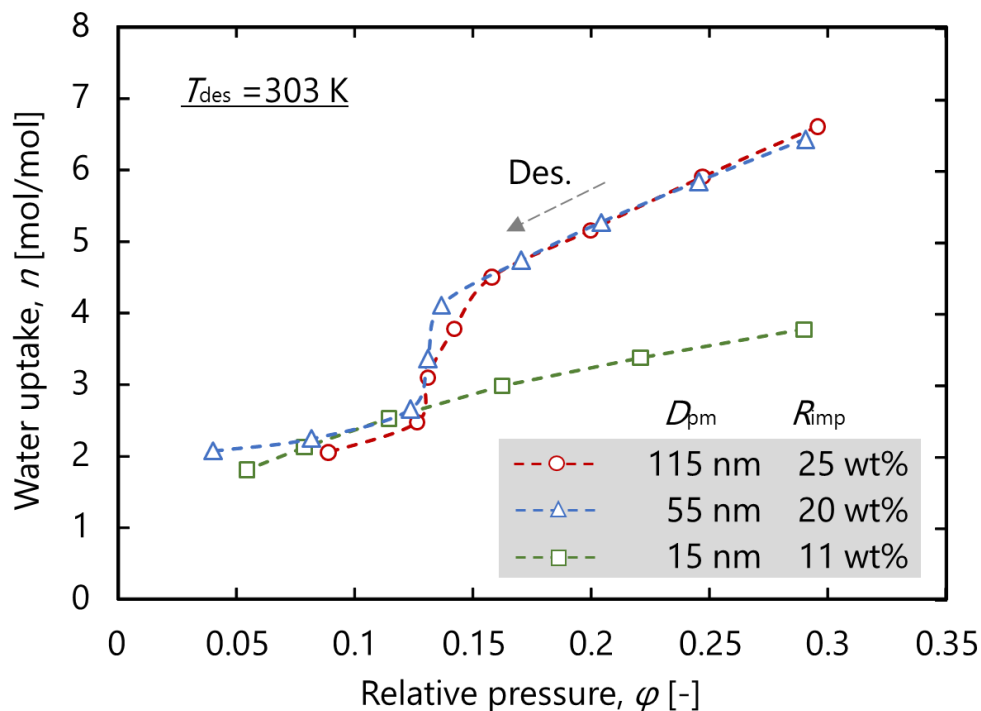


Figure 4-7 Desorption isotherms of water vapor for CaCl_2 -anodized alumina composites prepared by anodized aluminum with different pore diameter at 303 K.

4.3.5 水蒸気脱着平衡（塩化カルシウム添着量の影響）

Fig. 4-8 には、 CaCl_2 添着量の異なる複合材および CaCl_2 単体について、303 K における水蒸気脱着等温線を示す。複合材は、平均細孔径 115 nm の陽極酸化アルミニウムを添着担体に用いて、 CaCl_2 含有率 R_{imp} を 12 wt% から 25 wt% の範囲で変化させた。 $R_{imp} = 25$ wt% の複合材では、相対圧 $\phi = 0.15$ 付近で急激に収着量が減少しており、 $\phi = 0.1$ 付近で $n = 2$ mol/mol まで脱着が進んだ。 CaCl_2 含有率が 17 wt% および 15 wt% の複合材についても、 $\phi = 0.13$ 付近で脱着が進むことがわかるが、その脱着の進行は、 R_{imp} の減少にともなって遅れる傾向を示した。 $R_{imp} = 12$ wt% の複合材の脱着等温線は、相対圧の低下

にともない単調な減少傾向を示した。これらのことから、複合材の脱着平衡は、複合部層の CaCl_2 含有率に影響を受けることが示唆される。一方で、 CaCl_2 単体については、 $\varphi = 0.13$ 以下においても、多くの収着水が残っていた。これらのことから、塩化カルシウムを陽極酸化アルミニウム皮膜のナノ細孔内へ添着させることで、水蒸気脱着が促進される可能性がある。

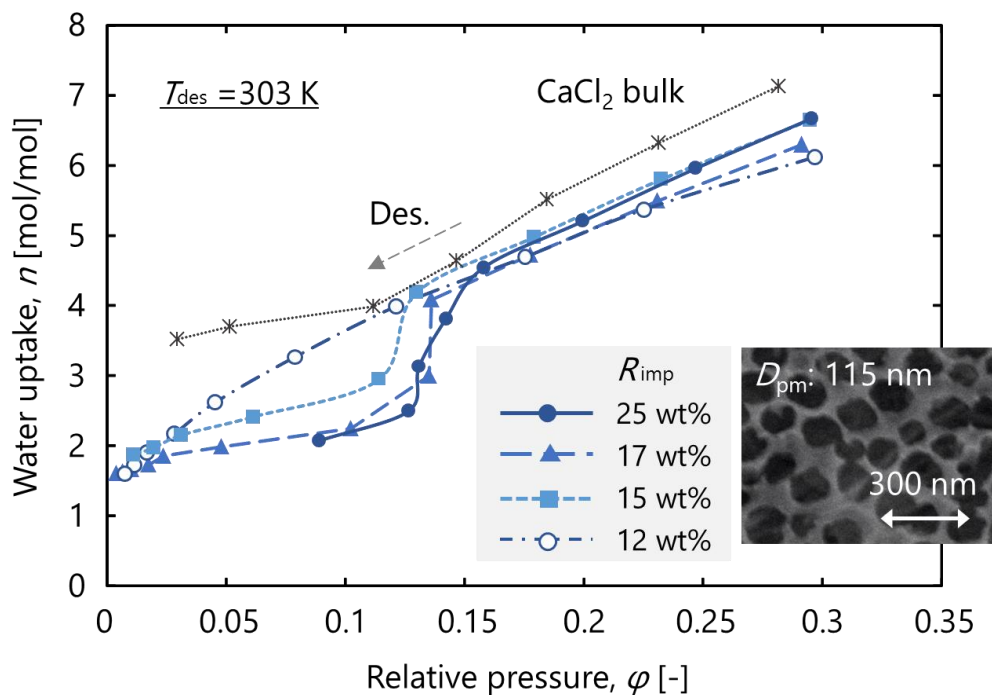


Figure 4-8 Desorption isotherms of water vapor for CaCl_2 -anodized alumina composites with different impregnated amounts of CaCl_2 and CaCl_2 bulk at 303 K.

4.3.6 塩化カルシウム添着層厚みの算出と水蒸気収脱着特性の関係

このように、陽極酸化アルミニウム担体の細孔径および CaCl_2 添着量によって、複合材の水蒸気収脱着挙動が変化することがわかった。また、4.3.1 の結果から、添着された CaCl_2 の多くは、皮膜細孔内に添着されていると考えられる。そこで、多孔質皮膜中の細孔表面に、 CaCl_2 が均一に析出したと仮定したときの CaCl_2 層厚みを算出した。

酸化皮膜中の細孔は円筒形状であることから、細孔壁の表面積 S_p は以下の関係から

計算される。

$$S_p = \frac{4V_p}{D_{pm}} \quad (4-4)$$

均一に CaCl_2 が堆積したとき細孔壁表面に形成される CaCl_2 層の厚み δ_{CaCl_2} は、 CaCl_2 のバルク密度 ($\rho_{\text{CaCl}_2}=2.15 \text{ g/cm}^3$) を用いて以下のように求めることができる。

$$\delta_{\text{CaCl}_2} = \frac{m}{\rho_{\text{CaCl}_2} S_p} \quad (4-5)$$

陽極酸化アルミニウム担体の平均細孔径および CaCl_2 添着量が異なる種々複合材について、 δ_{CaCl_2} を算出した結果を **Table 4-2** に示す。なお今回、 δ_{CaCl_2} は細孔表面の曲率を無視して算出した。**Table 4-2** に示した試料 1~8 の水蒸気収着等温線を **Fig. 4-9** にまとめた。本図より、 CaCl_2 -陽極酸化アルミニウム複合材は、 CaCl_2 添着層厚み δ_{CaCl_2} が小さくなるにつれて、その水蒸気収着平衡容量が減少し、 CaCl_2 結晶水和物の形成にともなう急激な収着量の増加やステップ状の等温線形状が見られなくなった。特に、 $\delta_{\text{CaCl}_2} \leq 3.1 \text{ nm}$ のときに、その傾向は顕著にみられた。また、**Fig. 4-10** には、**Table 4-2** に示した複合材 I~VIII の水蒸気脱着等温線を示す。本図より、 CaCl_2 -陽極酸化アルミニウム複合材は、 CaCl_2 添着層厚み δ_{CaCl_2} が小さくなると、 $\phi=0.13$ から 0.15 の範囲でみられる急激な収着量の減少が徐々に見られなくなり、 $\delta_{\text{CaCl}_2} \leq 3.1 \text{ nm}$ の複合材では単調な収着量の低下傾向を示した。Uvarov らによって、固体電極材などへの応用が期待されるナノ複合イオン伝導体が提案されており、種々の金属塩を酸化アルミニウムのナノ粒子と複合化することで調製されている。これらの複合材においても、酸化物表面で金属塩の非晶化が観察され、非晶質層の厚みは RbNO_3 - Al_2O_3 複合材では $4 \pm 2 \text{ nm}$ (Uvarov *et al.*, 1996)、 AgI - Al_2O_3 複合材では $3 \pm 1 \text{ nm}$ (Uvarov *et al.*, 2000) と見積もられている。したがって、金属塩-酸化物複合材では、酸化物表面近傍で金属塩の非晶化が起こると考えられる。これらの結果から、 CaCl_2 -陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収脱着特性は、細孔内に添着された CaCl_2 の大きさに影響を受ける可能性がある。

Table 4-2 Physical properties of composites and calculated results of CaCl₂ layer thickness.

	No.	D_{pm} [nm]	R_{imp} [wt%]	δ_{CaCl_2} [nm]
Sorption	1	115	25	11
	2	115	17	6.8
	3	85	11	6.4
	4	115	15	5.1
	5	115	12	3.1
	6	43	4.1	2.4
	7	115	7.7	2.2
	8	15	12	1.2
Desorption	I	115	25	11
	II	117	21	9.2
	III	117	16	6.4
	IV	55	20	5.2
	V	117	12.5	4.6
	VI	115	12	3.1
	VII	117	6.4	1.8
	VIII	15	11	1.2

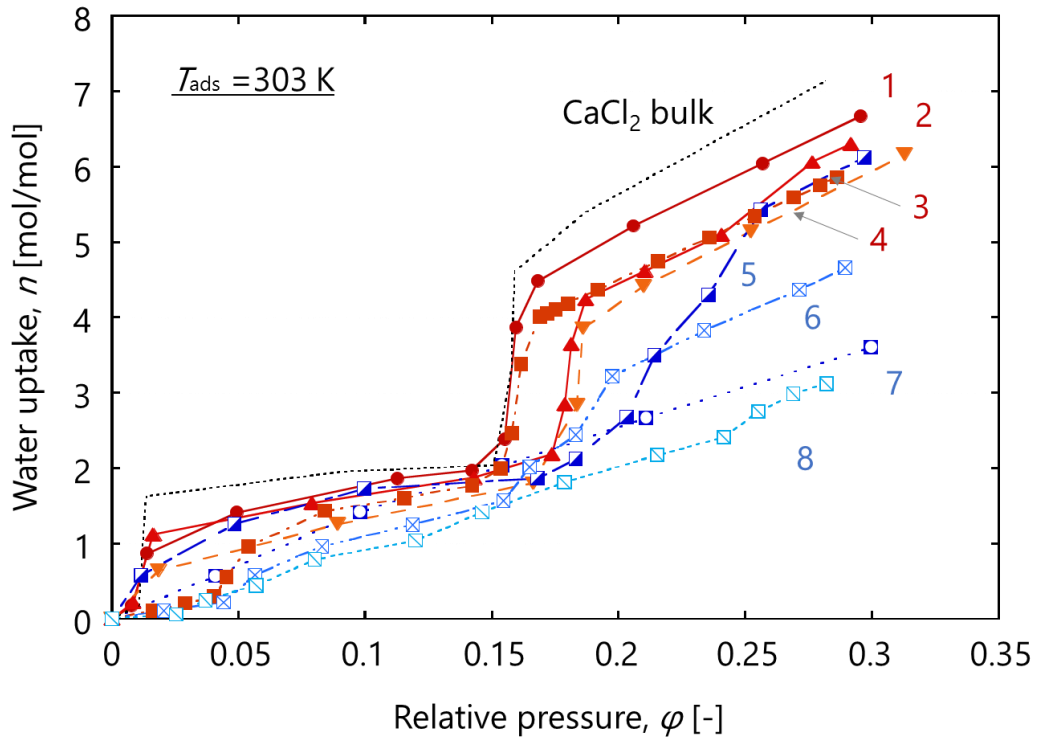


Figure 4-9 Relationship between water uptake by CaCl₂-anodized aluminum composites listed in Table 4-2 and relative pressure.

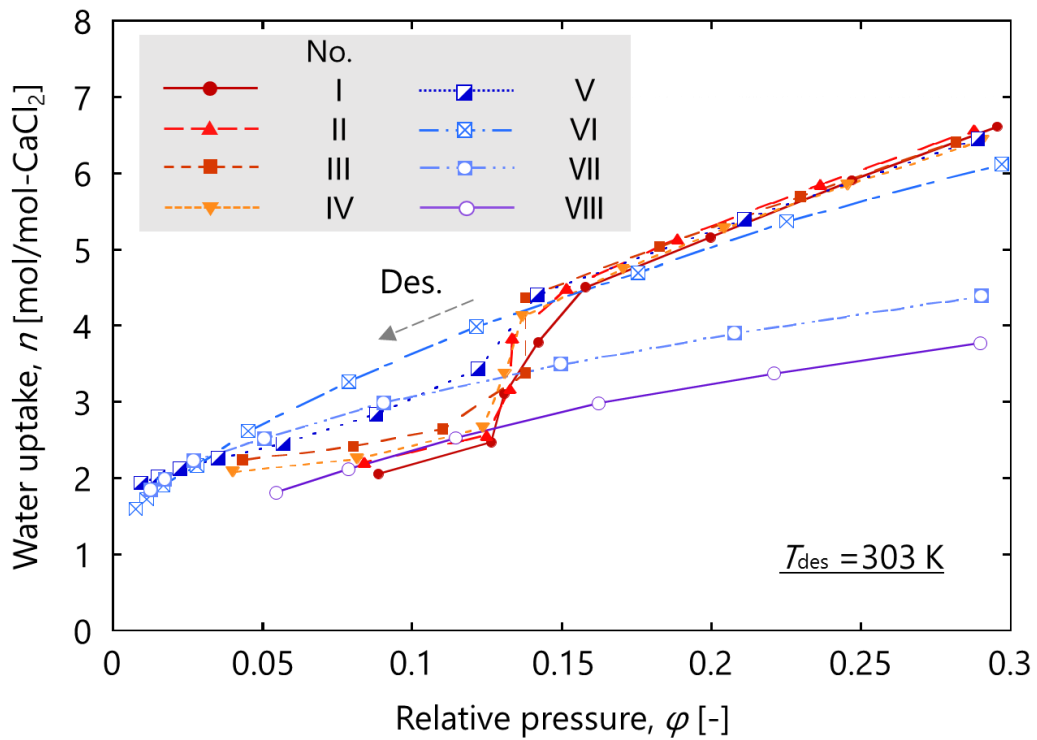


Figure 4-10 Water desorption isotherms of CaCl₂ composites listed in Table 4-2.

4.3.7 X線回折

Fig. 4-11 には、添着量の異なる CaCl_2 -陽極酸化アルミニウム複合材から得られた X 線回折パターンを示す。用いた陽極酸化皮膜担体について、平均細孔径は 117 nm、平均酸化皮膜厚はおよそ 80 μm であった。 CaCl_2 含有率 R_{imp} が 25 wt%, 19 wt% および 12 wt% の複合材からは、明瞭なピークが観察され、これらは塩化カルシウム無水物に対応する回折パターンであった。しかし、4.6 wt% 複合材では、明瞭な回折ピークが見られず、結晶性の CaCl_2 が存在していないと考えられる。

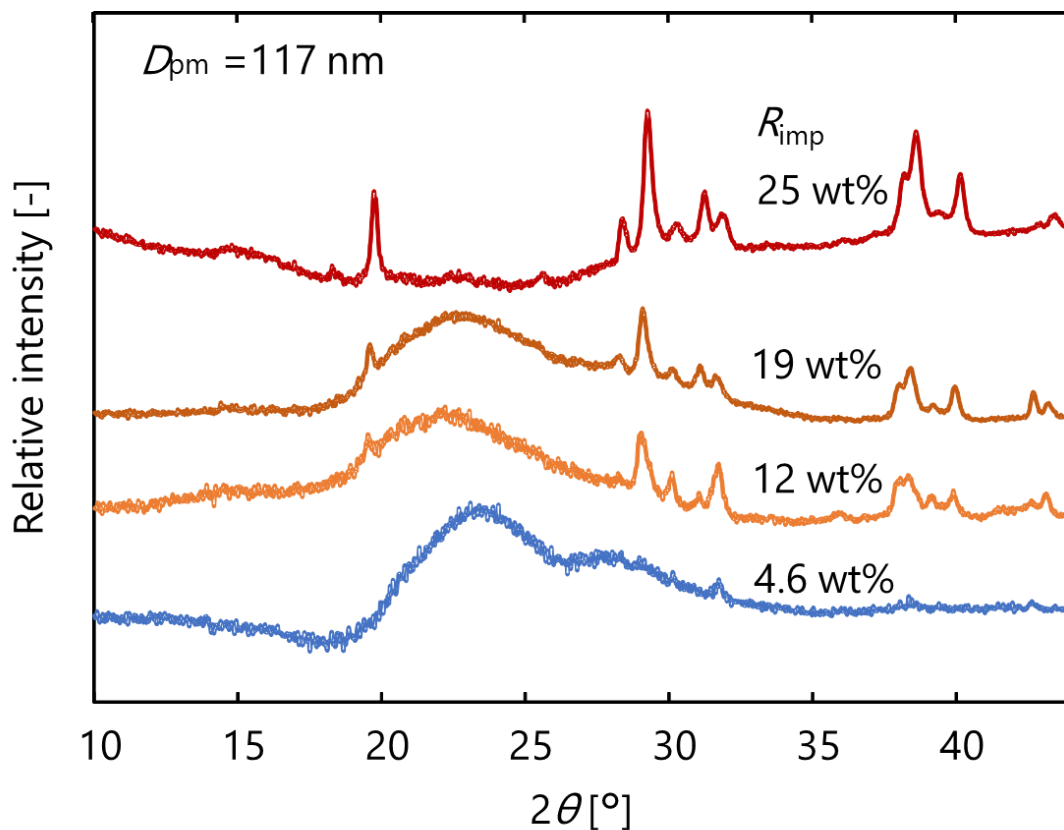


Figure 4-11 X-ray diffraction patterns of the calcium chloride-anodic alumina composites with different CaCl_2 content.

Fig. 4-11 中の回折角 $2\theta = 29^\circ$ 付近でみられた、強度の大きい回折ピークを用いて、シェラーの式から結晶子サイズを求めた。**Fig. 4-12** に、シェラーの式から求めた結晶子サ

イズと、細孔表面に CaCl_2 が均一に析出すると仮定して算出した δ_{CaCl_2} の比較を示す。本図より、XRD の結果から求めた CaCl_2 結晶子サイズは、 CaCl_2 含有率の減少にともなって小さくなる傾向を示した。しかし、 $R_{\text{imp}} \geq 12 \text{ wt\%}$ の複合材では、XRD から算出した CaCl_2 結晶子サイズは δ_{CaCl_2} よりも大きかった。このことは、皮膜細孔内において CaCl_2 は不均一に析出していることを示唆している。しかし、 $R_{\text{imp}} = 4.6 \text{ wt\%}$ の複合材では、明瞭な回折ピークが見られないことから、添着された CaCl_2 は非晶質であるか、回折可能な 3 nm 以下の結晶子サイズしか有していないと考えられ、 δ_{CaCl_2} の値と概ね一致する。このことから、 $R_{\text{imp}} = 4.6 \sim 12 \text{ wt\%}$ の範囲において、細孔内における塩化カルシウムの添着状態が大きく変化すると考えられる。

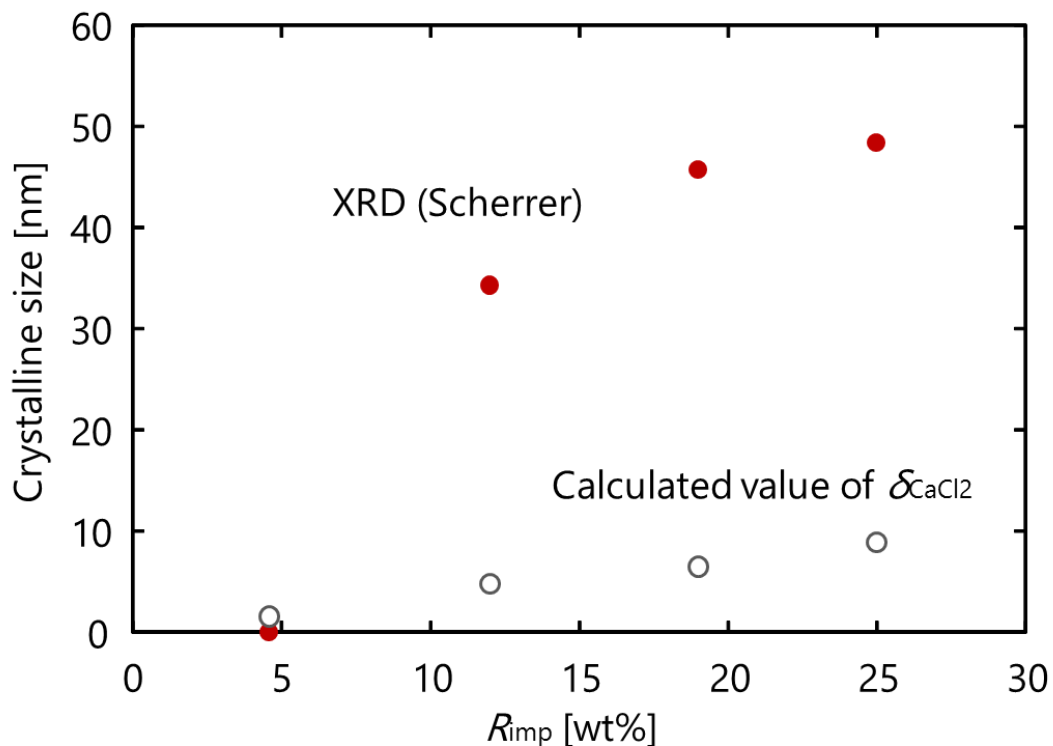


Figure 4-12 Comparison between crystalline sizes of CaCl_2 impregnated in alumina film determined from XRD analyses and δ_{CaCl_2} .

Fig. 4-13 には、陽極酸化皮膜細孔内における塩化カルシウム添着状態のモデルを示す。 $R_{imp}=4.6$ wt%の複合材では、X線回折から、その結晶子サイズは回折可能な3 nm以下であると考えられ、 δ_{CaCl_2} の値と概ね一致することから、Fig. 4-13(a)のように細孔表面上で均一に $CaCl_2$ が添着されたと考えられる。しかし、 $R_{imp} \geq 12$ wt%の複合材では、X線回折から計算した結晶子サイズが、 δ_{CaCl_2} の値よりも明らかに大きいことから、Fig. 4-13(b)に示したように、細孔内で $CaCl_2$ が不均一に析出していると考えられる。金属塩の非晶化は、金属塩/酸化物間の相互作用に影響されると考えられる(Uvarov and Boldyrev, 2001)。細孔内に $CaCl_2$ が不均一に析出した場合、Fig. 4-13(b)に示したように、添着された $CaCl_2$ 重量あたりの金属塩/酸化物界面は、Fig. 4-13 (a)で示した場合に比べて減少すると考えられる。したがって、 $R_{imp} \geq 12$ wt%の複合材では、添着された $CaCl_2$ の非晶化が進まず、 $CaCl_2$ 単体と同様に大容量の水蒸気収着性を示したと考えられる。Fig. 4-9, 4-10でみられたように、複合材の水蒸気収着および脱着特性が、 $\delta_{CaCl_2} = 3.1$ nmを境として大きく変化したことは、塩化カルシウムの添着状態が大きく変化したこと、 $CaCl_2$ の非晶化がこの範囲において急激に進んだことに影響されたと考えられる。

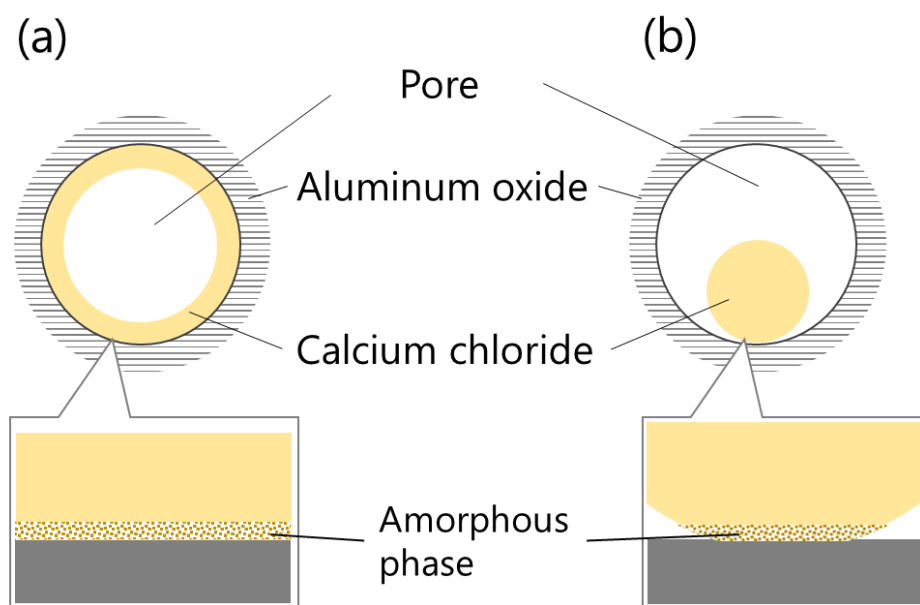


Figure 4-13 Models of $CaCl_2$ impregnated into pore.

4.3.8 塩化カルシウム-陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収脱着の繰返し性

担体細孔径 115 nm の陽極酸化皮膜を用いて調製した、25 wt%-CaCl₂ 添着複合材について、水蒸気収脱着を 15 回繰り返し、それぞれ操作毎の等温線を **Fig. 4-14** に示す。なお、収脱着サイクルの途中 3 回目から 9 回目、また 11 回目から 14 回目については、吸着材温度を 303 K に維持し、蒸発器温度を調節することで、脱着時は水蒸気圧 380 Pa ($\phi = 0.09$)、収着時は 1230 Pa ($\phi = 0.29$) の雰囲気複合材を置くことで水蒸気収脱着操作を行った。本図より、CaCl₂-陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収着等温線および脱着等温線は、収着および脱着過程の途中でわずかに異なる挙動を示したが、脱着操作条件である $\phi = 0.09$ および収着操作条件である $\phi = 0.29$ においては、ほぼ同じ収着量となっていることがわかる。したがって、CaCl₂-陽極酸化アルミニウム複合材では、15 回までの収脱着操作において、安定した有効収着量を得られることが確認された。

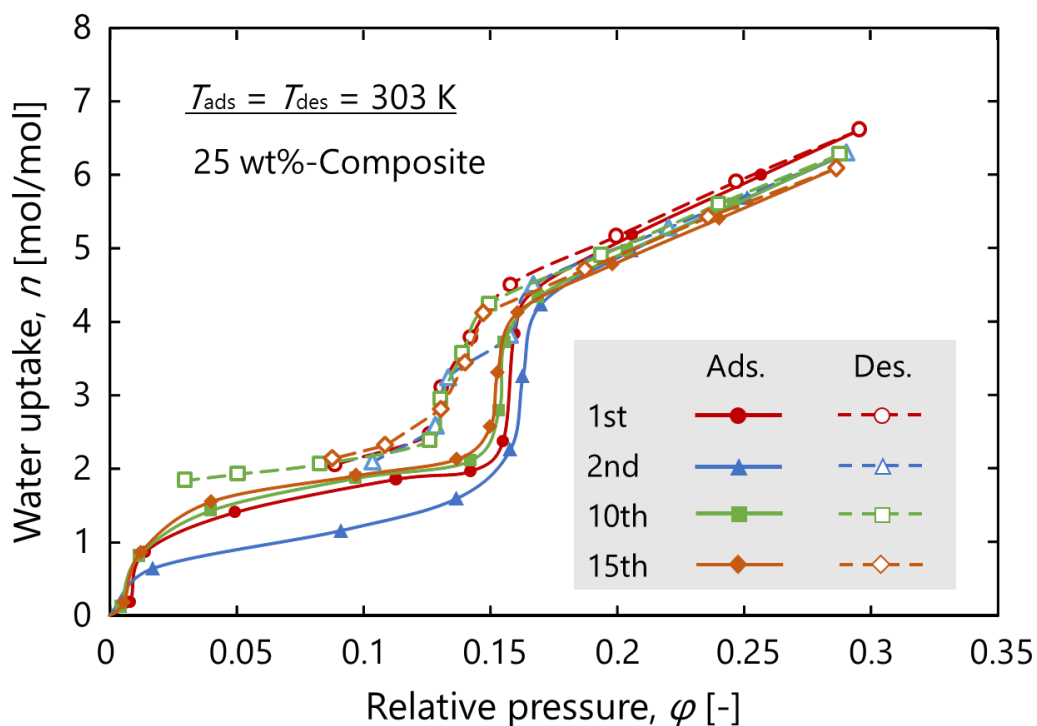


Figure 4-14 Sorption and desorption isotherms of water vapor for 25 wt%-composite in measurement cycle of first, second, ten times and fifteen times.

4.3.9 冷熱生成量の算出

2章の2.3.4と同様に、CaCl₂-陽極酸化アルミニウム複合材の冷熱生成量を推算した。収着冷凍サイクルの操作条件について、収着過程は、相対圧 $\varphi=0.29$ (蒸発温度 283 K, 収着温度 303 K), 脱着過程は、 $\varphi=0.09$ (凝縮温度 303 K, 再生温度 353 K) と設定した。 $R_{\text{imp}}=25$ wt% の CaCl₂-陽極酸化アルミニウム複合材の有効収着量 Δq は、303 K で測定した水蒸気収着等温線上の $\varphi=0.29$ における収着量と、脱着等温線上の $\varphi=0.09$ における収着量の差から求めた。Table 4-3 に、複合材およびシリカゲルの有効収着量を示す。本表より、CaCl₂-陽極酸化アルミニウム複合材は、シリカゲルよりも大きな有効収着量を有することが、実際の水蒸気収脱着操作から確認された。

Table 4-3 The effective amounts of water vapor sorbed on CaCl₂-alumina composite and silica gel.

	$q_{0.09}$ [kg/kg]	$q_{0.29}$ [kg/kg]	Δq [kg/kg]
25 wt%-composite	0.08	0.27	0.19
Silica gel	0.07	0.19	0.12

Fig. 4-15 には、25 wt%-複合材について、冷却効率と複合材試料の充填間隔 L の関係を示した。図中の破線は、RD シリカゲル粒子充填層の冷却効率を示している。本図より、複合材の充填間隔を 0.7 mm 以下にすることで、シリカゲル充填層を用いる場合よりも冷却効率が向上することがわかる。また、図中の点線は、塩化カルシウム単体と陽極酸化アルミニウムの水蒸気収着平衡について、添着量と同じ重量比率で重ね合わせることで求めた冷却効率である。重ね合わせから求めた複合材の理論有効収着量 Δq の値は 0.21 kg/kg であり、Table 4-3 に示した収脱着平衡測定から求めた複合材の Δq と近い。そのため、複合材の冷却効率は、重ね合わせから求めた理論値と近い結果を示した。2章で示した複合材では、シリカゲル充填層よりも高い冷却効率を得るためには、0.45 mm 以下で複合材板を充填する必要がある。しかし、複合材の調製条件を変更することで、

複合材の収着能の向上が可能であり、材料充填量を減らしても同等の冷却効率を得られることがわかった。この結果から、CaCl₂–陽極酸化アルミニウム複合材を用いることで、吸着冷凍機の吸着材充填層の小型化の可能性が示唆された。

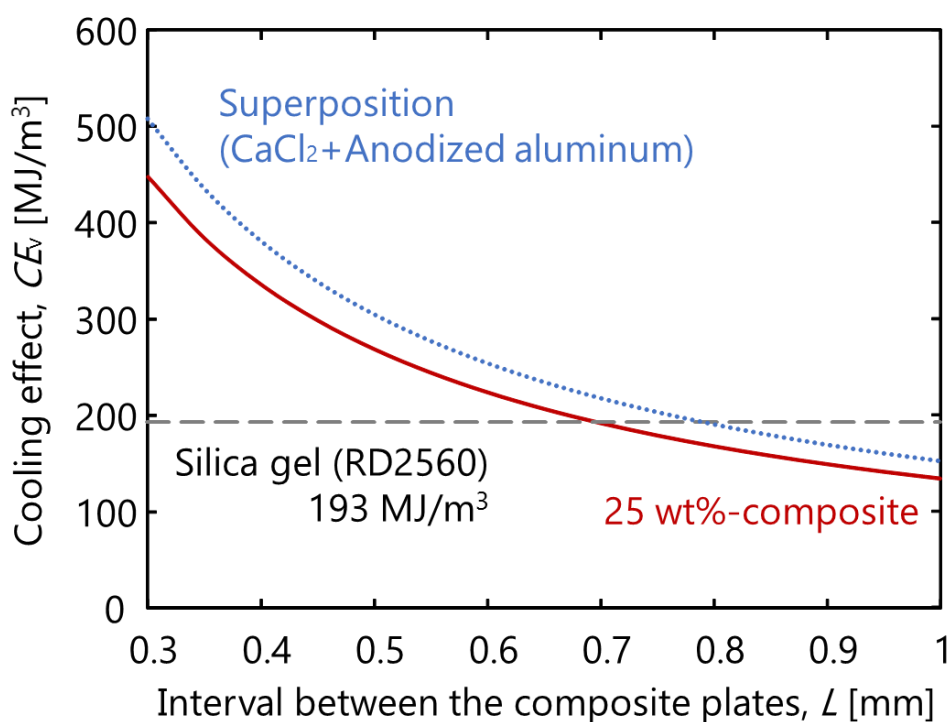


Figure 4-15 Relationship between cooling effect and interval between composite plates.

4.4 まとめ

本章では、種々の細孔構造を有する陽極酸化皮膜に対して、濃度の異なる CaCl₂ 添着溶液を含浸させることで、CaCl₂–陽極酸化アルミニウム複合材を調製した。なお、すべての複合材は、CaCl₂ 添着後に 473 K で焼成した。その結果、ほとんどの CaCl₂ は皮膜細孔内に添着されており、添着量は細孔径に関わらず、皮膜中の細孔容積と CaCl₂ 濃度によってきまることが示唆された。また、水蒸気収着平衡特性について検討した結果、平均細孔径 115 nm の陽極酸化アルミニウムに対して CaCl₂ を 15 wt% 以上添着させた複合材は、CaCl₂ 単体と同様にステップ形状の収着等温線を示した。直径の小さい細孔を

有する酸化皮膜を担体に用いたとき、複合材中の CaCl_2 含有量は同じであるにもかかわらず、水蒸気収着容量は減少した。陽極酸化皮膜中の CaCl_2 添着量を減少させていくと、収着等温線はステップ状から次第に直線的な形状へと変化した。複合材の水蒸気脱着平衡についても、陽極酸化アルミニウム担体の平均細孔径や、 CaCl_2 添着量に影響を受けることがわかった。これら複合材の水蒸気収脱着挙動は、酸化皮膜内に析出した CaCl_2 の大きさに依存することが示唆される。平均直径が 115 nm の細孔を有する酸化皮膜を担体を使用し、 CaCl_2 を 25 wt% 添着した複合材では、水蒸気収着および脱着の結果から、相対圧 $\varphi = 0.09\sim 0.29$ の範囲において収着量 $n = 2\sim 7$ mol/mol で変化した。

参考文献

- Gordeeva, L. G., A. Freni, T. A. Krieger, G. Restuccia and Y. I. Aristov; "Composites "Lithium Halides in Silica Gel Pores": Methanol Sorption Equilibrium," *Microporous and Mesoporous Materials*, **112**, 254-261 (2008)
- Simonova, I. A., A. Freni, G. Restuccia and Y. I. Aristov; "Water Sorption on Composite "Silica Modified by Calcium Nitrate," *Micro. Meso. Mater.*, **122**, 223-228 (2009)
- Uvarov, N. F., P. Vanek, M. Savinov, V. Zelezny, V. Studnicka, J. Petzelt; "Percolation Effect, Thermodynamic Properties of AgI and Interface Phase in AgI- Al_2O_3 Composites," *Solid State Ionics*, **127**, 253-267 (2000)
- Uvarov, N. F., P. Vanek, Y. I. Yuzyuk, V. Zelezny, V. Studnicka, B. B. Bokhonov, V. E. Dulepov, J. Petzelt; "Properties of rubidium nitrate in ion-conducting $\text{RbNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites," *Solid State Ionics*, **90**, 201-207 (1996)
- Uvarov, N. F., V. V. Boldyrev; "Size effect in chemistry of heterogeneous system," *Russ. Chem. Rev.*, **70**, 265-284 (2001)
- 早稲田嘉夫, 松原英一郎, 篠田弘造; 演習 X 線構造解析の基礎, 内田老鶴圃 (2008)

記号および略号

$B_{1/2}$	=	Full width of half maximum intensity	[degree]
CE_v	=	Cooling effect per unit volume of sorption column	[MJ/m ³]
D_{pm}	=	Mean pore diameter	[nm]
d	=	Crystalline size	[nm]
I_{an}	=	Current density	[A/m ²]
L	=	Interval between the composite plates	[mm]
m	=	Amount of calcium chloride impregnated	[kg]
m_f	=	Mass of anodic alumina film	[kg]
m_{imp}	=	Impregnated mass of CaCl ₂ per apparent volume of anodic alumina film	[kg/m ³]
n	=	Molar ratio of sorbed water to calcium chloride	[mol/mol]
N_p	=	Number of pore per unit surface area	[m ⁻²]
R	=	Gas constant	[J/(K·mol)]
R_{imp}	=	Salt content in the composite layer	[wt%]
S_p	=	Surface area of pore wall	[m ²]
T_{ads}	=	Adsorption temperature	[K]
T_{des}	=	Desorption temperature	[K]
T_{an}	=	Temperature of anodizing bath	[K]
T_c	=	Calcination temperature	[K]
T_{imp}	=	Impregnation temperature	[K]
T_{PWT}	=	Pore widening treatment temperature	[K]
V_a	=	Apparent volume of anodic alumina layer	[m ³]
V_f	=	Volume of anodic alumina film	[m ³]
V_p	=	Pore volume in anodic alumina layer	[m ³]
δ_{av}	=	Average thickness of anodic alumina film	[μm]
δ_{CaCl_2}	=	Layer thickness of impregnated CaCl ₂	[nm]
Δq	=	Effective amount of water adsorbed	[kg/kg]
θ_{an}	=	Anodizing time	[min]
θ_B	=	Bragg degree	[degree]
θ_{imp}	=	Impregnation time	[min]

θ_{PWT}	=	Pore widening treatment time	[min]
λ	=	Wavelength of X-ray	[m]
ρ_a	=	Apparent density of anodic alumina film	[kg/m ³]
ρ_{CaCl_2}	=	Bulk density of CaCl ₂	[kg/m ³]
ρ_f	=	Density of anodic alumina film	[kg/m ³]
φ	=	Relative pressure	[-]

第五章 塩化カルシウム－陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気脱着挙動解析

5.1 緒言

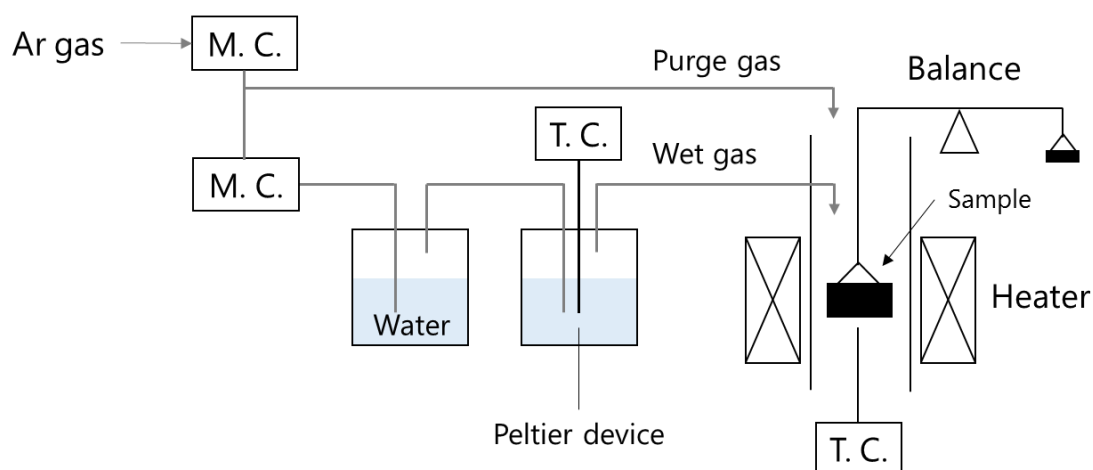
塩化カルシウム－陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気脱着挙動は、酸化皮膜内における CaCl_2 添着特性に影響を受けることがわかった。水蒸気脱着平衡について、塩化カルシウム単体は、相対圧 $\phi = 0.1$ においても $n = 3.5 \text{ mol/mol}$ 程度までしか脱着が進行しなかった。これに対して、 CaCl_2 複合材は、 $\phi = 0.13$ 付近において急激に収着量が減少し、 $\phi = 0.1$ において $n = 2 \text{ mol/mol}$ まで脱着が進行した。 CaCl_2 単体では、水蒸気圧力の低下に対して単調に収着量が減少する挙動を示したが、複合材では特定の圧力で急激に脱着が進み、ステップ状の脱着等温線を有していた。このように、複合材中の塩化カルシウムと単体では脱水反応挙動が異なっており、収着冷凍機に適用させたとき、材料再生条件に大きく影響を与えることが予測される。

物質の分解反応を観測する手法に熱重量測定 (TG 測定) がある。TG 測定は、対象物の温度を操作しながら試料重量を測定する手法であり、温度、時間に対する反応の進行を観察できる。したがって、温度、時間と反応進行の関係を把握することで、反応速度論に基づく反応機構の解析が可能となる。これまでに、TG 測定を用いて、固相の分解反応について解析が数多く行われており、硫酸リチウム一水和物 ($\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の脱水過程における反応モデルの決定 (Tanaka, 1982)、また、炭酸カルシウム (CaCO_3) の熱分解における圧力依存性の検討 (Criado *et al.*, 1995; Kubota *et al.*, 2000) や、分解過程における反応モデルの決定が行われている (Criado and Morales, 1977)。

そこで、 CaCl_2 －陽極酸化アルミニウム複合材および CaCl_2 単体についても、熱重量測定を実施することで、水蒸気脱着挙動に関する知見を得ることを目指した。

5.2 実験

Fig. 5-1 に熱重量分析の実験装置概図を示す。熱重量天秤には、島津製作所製 TGA-51 を用いた。一定の分圧 1200 Pa で水蒸気を同伴させたアルゴンガスを、100 ml/min の流量で反応器内へ流通させた。水蒸気はアルゴンガスを 2 つの水槽に通過させることで同伴し、下流側の水槽を熱電対とペルチェ素子を用いて温度制御することで蒸気圧を制御した。また、熱重量天秤部において、試料は上部の天秤から吊り下げることで反応管内に設置した。反応管周囲はヒーターにより加熱され、試料の下方に設置された熱電対によって雰囲気温度制御を行った。温度操作は定速昇温あるいはステップ昇温で行った。また、水蒸気圧の検定には、塩化カルシウム試薬を使用した。塩化カルシウムを一定温度で保持し、水蒸気を同伴させたアルゴンガスを反応管へ流通させ、重量変化が見られなくなるまで十分に水和させた。その後、無水物を形成するまで塩化カルシウムを加熱し、このときの重量変化、つまり CaCl_2 が含んでいた水の重量を測定した。 CaCl_2 水溶液濃度、温度そして水蒸気圧の関係の文献値 (Patil *et al.*, 1991) と熱重量分析の結果を検量することで水蒸気分圧を求めた。



M. C. : Mass flow controller

T. C. : Thermocouple

Figure 5-1 Scheme of experimental set-up for measuring the thermo-gravimetry.

5.3 解析手法

5.3.1 等速昇温条件

等速昇温では、反応の進行と同時に雰囲気温度が変化していく。このような非定温条件下での速度論解析は、小澤（1986）によって以下のように提案されている。

反応などの物質の状態変化による転化率 α の時間変化を以下のように定義する。

$$\frac{d\alpha}{dt} = k g(\alpha) \quad (5-1)$$

ここで、 k は反応速度定数、 $g(\alpha)$ は反応様式を表す任意の関数である。また、反応がアレニウスの法則に従うとした場合、反応速度定数は以下の式で表される。

$$k = A \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (5-2)$$

A は前指数因子、 E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数、そして T は絶対温度である。

式 (5-1) の両辺の対数をとると

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln[A g(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (5-3)$$

となる。一定値の α に対しては、 $\ln[A g(\alpha)]$ は定数となる。昇温速度を変えて行った熱重量測定について、 $\ln(d\alpha/dt)$ と $1/T$ をプロットすると、式 (5-3) の関係から直線関係が得られ、その傾き $-E_a/R$ から活性化エネルギーが求まる。この手法を非定温解析手法における等変化率法と呼ぶ。

5.3.2 等温条件

等温条件下での反応の進行について、 $g(\alpha)$ の逆数の積分形を $G(\alpha)$ とすると、式 (5-1) は以下のようになる（Vyazovkin and Wight, 1999）。

$$G(\alpha) = A \int \exp(-E_a/RT) dt = kt \quad (5-4)$$

適切な反応モデル $G(\alpha)$ を選択すると、 $G(\alpha)$ は時間に対して直線関係を示し、そのときの傾きが反応速度定数 k となる。等温測定を種々温度で行い、各温度下において反応速度定数を求め、速度定数の自然対数と温度の逆数のプロット（アレニウスプロット）をす

ると、式 (5-5) に示したように、その傾きから活性化エネルギー、切片から前指数因子が決まる。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5-5)$$

5.4 結果

5.4.1 定速昇温による熱重量分析

Fig. 5-2 に、 $R_{\text{imp}} = 22 \text{ wt\%}$ の CaCl_2 —陽極酸化アルミニウム複合材と CaCl_2 単体の熱重量変化曲線を示す。昇温速度 β は 1 K/min で操作した。測定を行う前に、 $T = 303 \text{ K}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1200 \text{ Pa}$ で保持し、重量変化がなくなるまで十分に水和させた。本図より、 CaCl_2 単体では、測定開始直後の 310 K 付近から収着水の脱着が進行し、 $T = 330 \text{ K}$ から 370 K の範囲において $n = 3.5 \text{ mol/mol}$ の平坦部を有していた。その後、 $T = 370 \text{ K}$ 付近から再び急激な脱水が進み、 400 K 程度で重量変化がみられなくなり、無水物が形成されたと考えられる。 $R_{\text{imp}} = 22 \text{ wt\%}$ の複合材では、測定直後から重量減少が進み、 340 K から 370 K の範囲において $n = 2 \text{ mol/mol}$ 程度の平坦部がみられた。このことから、複合材では、 CaCl_2 単体に比べて脱水が促進されたことがわかる。複合材では、 370 K 付近から再び重量減少が急激に進み、およそ 380 K においてほぼ脱水が完了した。

Fig. 5-3 に、 22 wt\% - CaCl_2 複合材について、異なる昇温速度において測定した熱重量曲線を示す。なお、測定を行う前に $T = 303 \text{ K}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1200 \text{ Pa}$ において重量変化がなくなるまで保持し、試料の初期水蒸気収着量が測定毎に一定となるようにした。本図より、昇温速度の増加によって、複合材からの脱水の進行が高温側へシフトしていることがわかる。これは、脱水速度に比べて昇温速度が大きくなることで、脱水の進行中に試料温度が上昇したためと考えられる。また、いずれの昇温速度条件下においても、収着量 $n = 2 \text{ mol/mol}$ 付近で平坦部の存在が確認でき、安定な結晶水和物である $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が形成したものと考えられる。

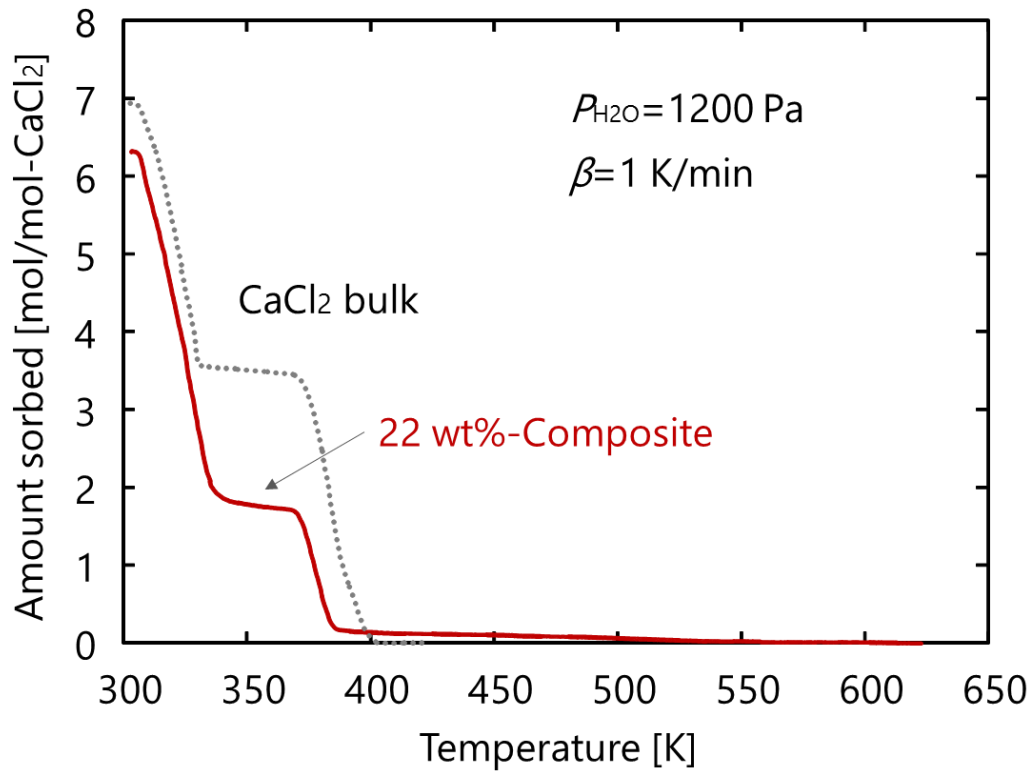


Figure 5-2 Thermogravimetric curves for 22 wt%-composite and CaCl₂ bulk.

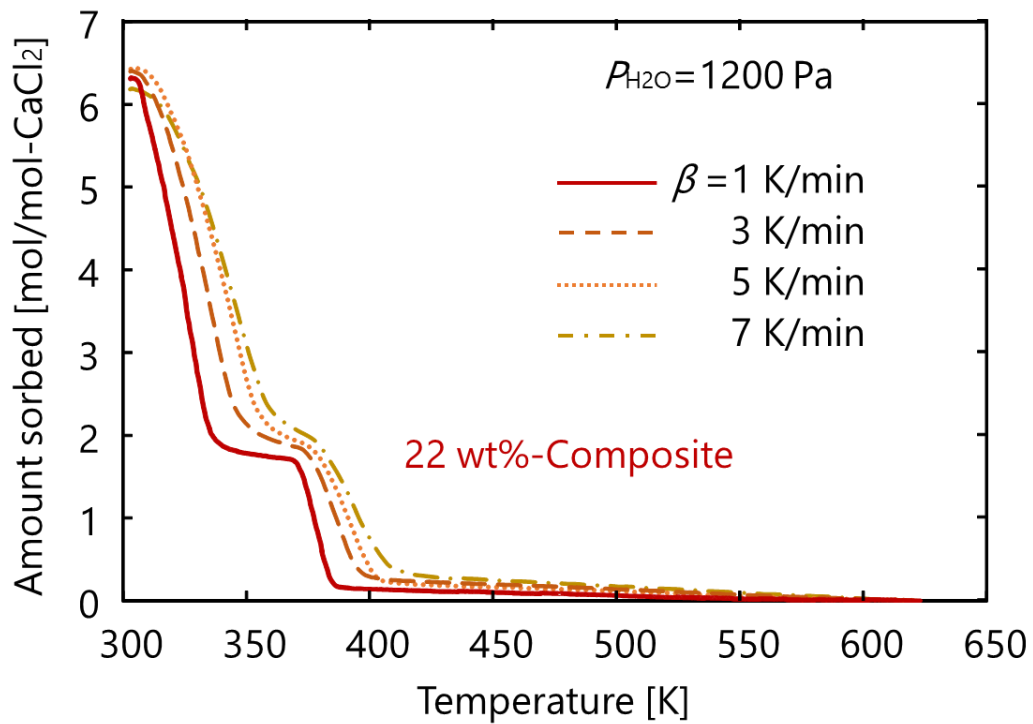


Figure 5-3 Thermogravimetric curves for 22 wt%-composite with different heating rate condition.

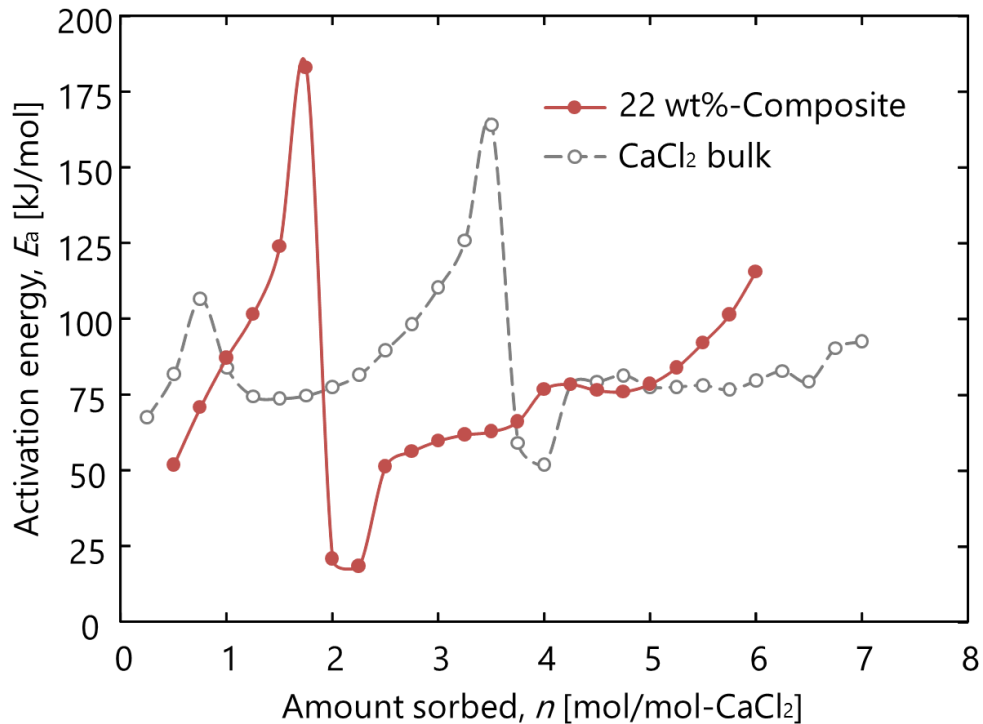


Figure 5-4 Activation energy of dehydration for 22 wt%-composite and CaCl_2 bulk evaluated from the slope of the isoconversional plots.

Fig. 5-4 に、22 wt%- CaCl_2 複合材および CaCl_2 単体の脱水挙動について、等変化率法によるプロットから求めた活性化エネルギー E_a を示す。本図より、 CaCl_2 単体については、熱重量測定を開始初期の収着量 $n = 4\sim 7$ mol/mol の範囲では、脱水の活性化エネルギーはおよそ一定の値を示した。一方で、熱重量曲線でみられた平坦部 $n = 3.5$ mol/mol 付近で、脱水反応の活性化エネルギーが急激に増加した。22 wt%- CaCl_2 複合材は、 $n = 6$ mol/mol 付近では、 CaCl_2 単体に比べて脱水の活性化エネルギーが大きい。一方、 $n = 4\sim 5$ mol/mol の範囲では、 CaCl_2 単体の脱水反応と同程度の活性化エネルギーを有していた。しかし、 $n = 2\sim 4$ mol/mol の範囲では、脱水反応の活性化エネルギーは CaCl_2 単体よりも低下した。その後、熱重量曲線でみられた平坦部 $n = 2$ mol/mol では、急激に活性化エネルギーが増大していることがわかる。4章で示した水蒸気脱着平衡について、低相対圧域まで操作したにもかかわらず、 CaCl_2 単体は $n = 3.5$ mol/mol 付近、複合材では $n = 2$

mol/mol 付近から脱着が進行しなかったことは、この領域では水蒸気脱着の進行に大きな活性化エネルギーが必要であったためと考えられる。

5.4.2 ステップ昇温による熱重量測定

等速昇温操作では、試料からの脱水速度が昇温速度に比べて遅いときに、低温側の脱水反応が完了する前に高温側の反応が始まり、複数の脱水反応が並行して起こる可能性がある。そこで、ステップ状の昇温操作を行い、ステップ毎に等温条件下での脱水挙動の観察を行った。**Fig. 5-5**には、塩化カルシウム単体の脱水反応について、ステップ昇温で操作したときの熱重量曲線の一部を示す。本図より、 CaCl_2 単体の脱水曲線は、ある温度で急激に収着量が減少することがわかる。

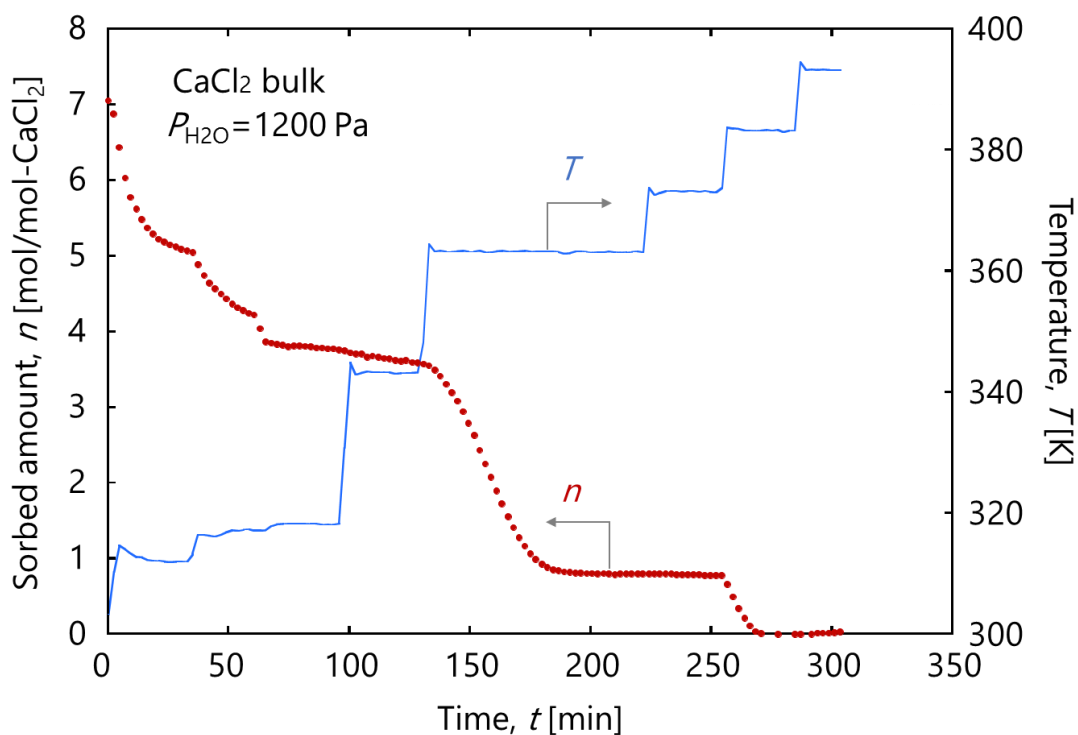


Figure 5-5 Curves of temperature and sorbed amount of water vapor in TG analysis of CaCl_2 bulk.

ステップ昇温による測定を種々の温度プログラムで実施し、試料温度とその温度における平衡収着量の関係（水蒸気脱着等圧線）を**Fig. 5-6**に示す。本図より、 CaCl_2 単体で

は 318 K から 343 K の範囲において、約 $n = 3.5 \text{ mol/mol}$ 、および $T = 355\sim 373 \text{ K}$ の範囲で $n = 1 \text{ mol/mol}$ 程度の平坦部を有していた。3 章で述べたギブズの相律より、ステップ形状の脱着平衡を示した範囲においては、固相の塩化カルシウム水和物の形成を含んだ水蒸気脱着が進行していると考えられる。

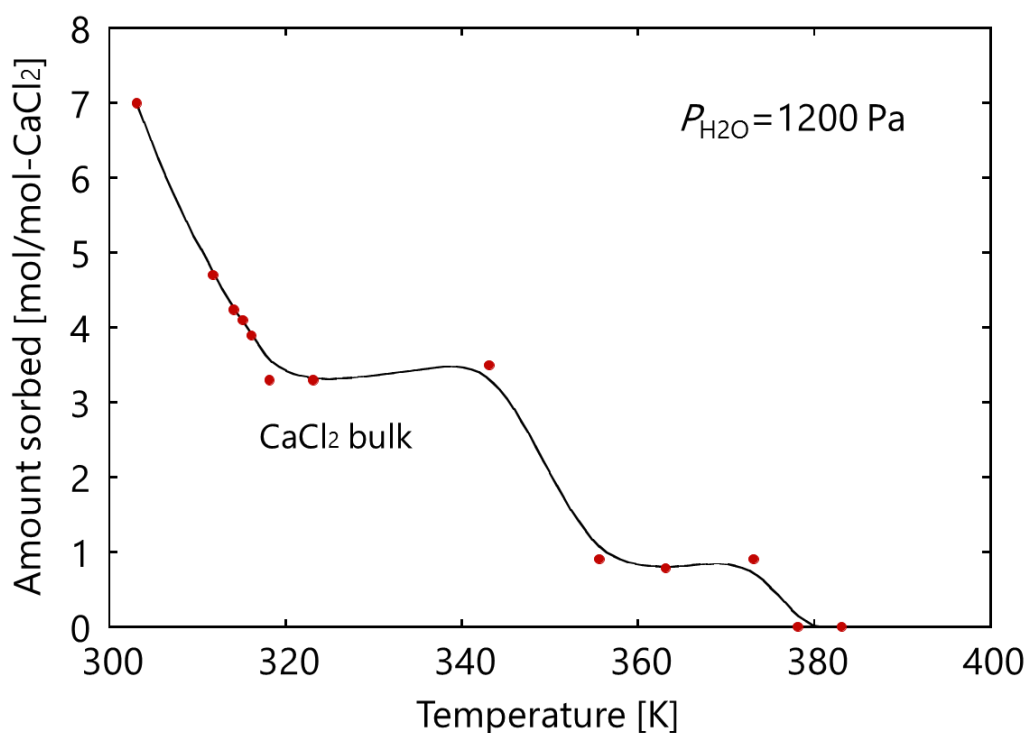


Figure 5-6 Desorption isobar of water vapor for CaCl_2 bulk.

$R_{\text{imp}} = 30 \text{ wt\%}$ の CaCl_2 -陽極酸化アルミニウム複合材についても、ステップ昇温操作による熱重量測定を行った。**Fig. 5-7** に、得られた熱重量曲線の一例を示す。 CaCl_2 複合材についても CaCl_2 単体と同様に、ある温度において急激に脱水が進行する挙動がみられた。30 wt%- CaCl_2 複合材について、熱重量測定の各温度における平衡量から作成した水蒸気脱着等圧線を **Fig. 5-8** に示す。本図より、 CaCl_2 複合材では、 $T = 315\sim 318 \text{ K}$ の極めて狭い範囲で、 $n = 4\sim 2 \text{ mol/mol}$ の急激な水蒸気脱着が観察され、 $T = 318\sim 363 \text{ K}$ において $n = 2 \text{ mol/mol}$ 程度の平坦部を経た後、 $T \geq 368 \text{ K}$ の範囲で $n = 0 \text{ mol/mol}$ まで脱着

した。 $n = 4 \sim 2 \text{ mol/mol}$ および $2 \sim 0 \text{ mol/mol}$ の範囲の脱着等圧線はステップ形状を有しており、ギブズの相律の関係から、固相の CaCl_2 水和物の形成を含む水蒸気脱着が進行していると考えられる。

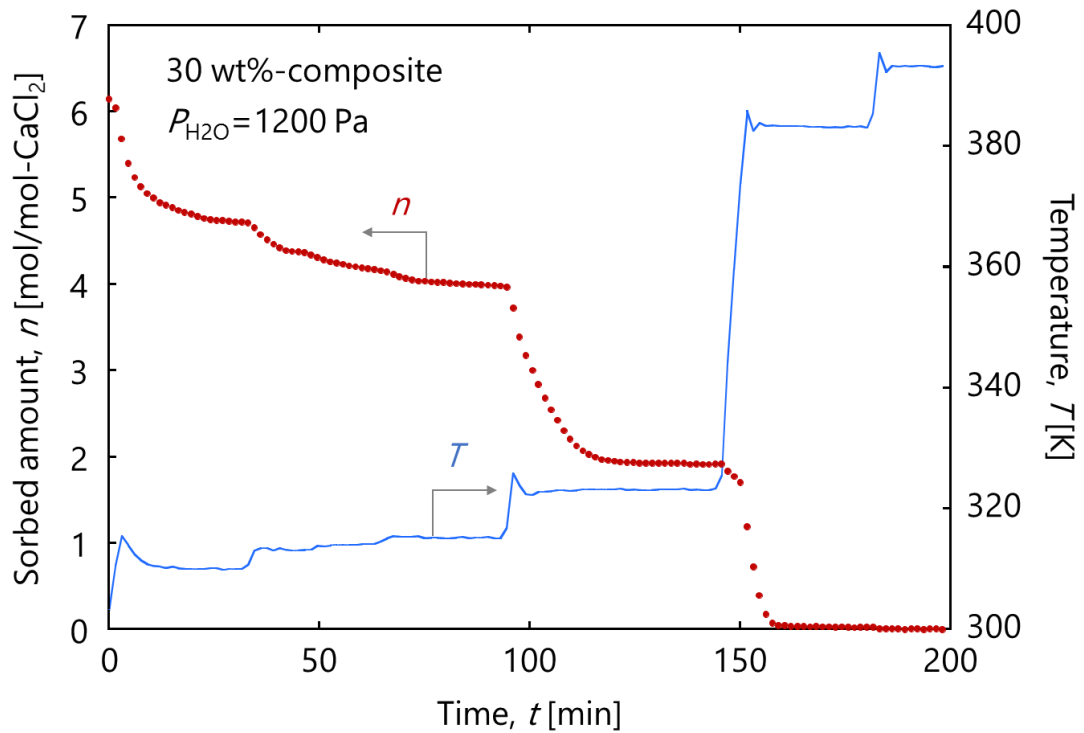


Figure 5-7 Curves of temperature and sorbed amount of water vapor in TG analysis of 30 wt%- CaCl_2 composite.

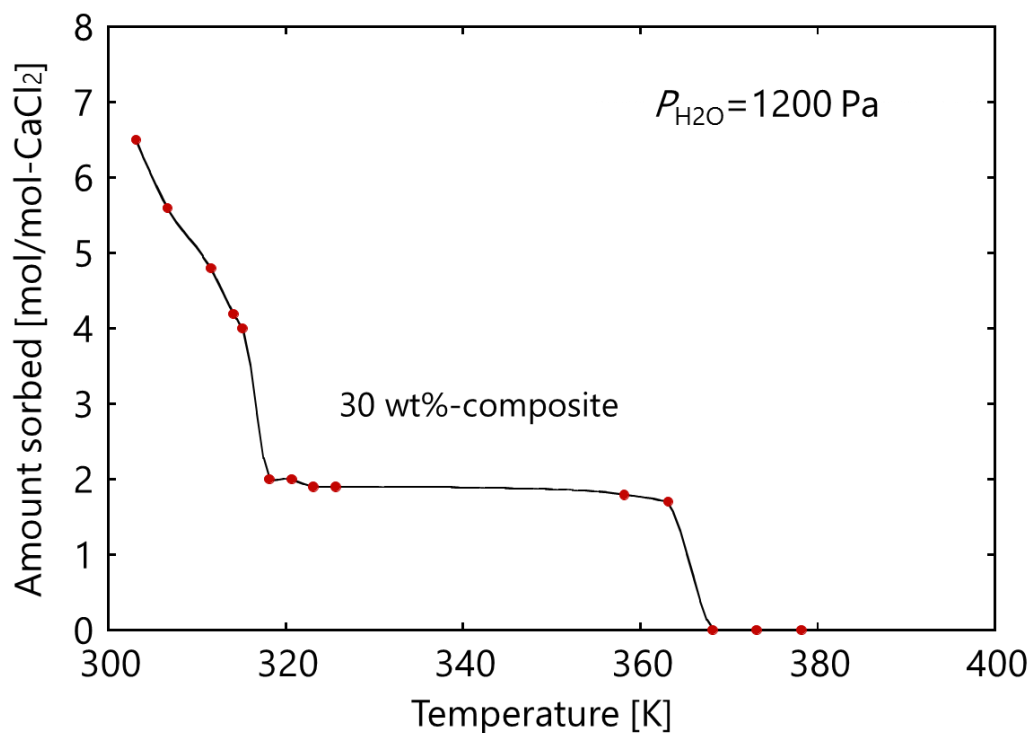


Figure 5-8 Desorption isobar of water vapor for 30 wt%-CaCl₂ composite.

5.4.3 等温条件における熱重量測定モデルフィッティング

等温条件において熱重量測定を行い、それぞれの脱水過程における転化率 α の経時変化を求め、式 (5-4) に示したモデルフィッティングから反応進行の律速過程を推測した。反応モデルを表す関数 $g(\alpha)$ および $G(\alpha)$ の例を、Table 5-1 に示す。また、転化率 α は以下の式で定義した。

$$\alpha = \frac{n_i - n(t)}{n_i - n_f} \quad (5-6)$$

ここで、 n_i は解析範囲における初期の収着量、 n_f は解析範囲において到達した平衡収着量、 $n(t)$ は解析範囲内の任意の時間 t における収着量である。

Table 5-1 List of reaction models in solid-state reaction kinetics (Khawam and Flanagan, 2006).

Model	$g(\alpha)$	$G(\alpha)$
<u>Nucleation model</u>		
Power law	$m\alpha^{(1-1/m)}$	$\alpha^{1/m}$
Avrami-Erofeev	$m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/m}$
<u>Geometrical constraction models</u>		
Phase-boundary controlled reaction (Two-dimensional shape)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Phase-boundary controlled reaction (Tridimensional shape)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
<u>Reaction-order models</u>		
Zero order	1	α
First order (Mampel)	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$

塩化カルシウム単体の水蒸気脱着平衡は、 $n = 3.5 \sim 1 \text{ mol/mol}$ および $1 \sim 0 \text{ mol/mol}$ の 2 つの範囲において、固相水和物の形成をともなう脱着が進行したと考えられる。そこで、この 2 つの範囲の脱着について種々温度で測定を実施し、フィッティングから良好な直線関係を示した結果を **Fig. 5-9** および **Fig. 5-10** に示す。Fig. 5-9 から、 $n = 3.5 \sim 1 \text{ mol/mol}$ の脱水過程では、均一核形成および球晶の界面律速の結晶成長を表す Avrami-Erofeev の式 ($m=4$) を用いたとき、良好な直線性を示した。また、Fig. 5-10 より、 $n = 1 \sim 0 \text{ mol/mol}$ の範囲では、球状試料の界面減少界面律速反応で表すことができた。この反応は、核形成および核成長が結晶表面で迅速に起こることを仮定しており、分解反応の速度は気相との界面における物質移動が律速になるモデルである。また、**Fig. 5-11** に示したように、反応の進行によって試料体積が減少していくため界面の面積も小さくなっていく。このように、塩化カルシウム単体では、 $n = 3.5 \sim 1 \text{ mol/mol}$ と $n = 1 \sim 0 \text{ mol/mol}$ の範囲における水蒸気脱着の律速過程は異なったモデルで表され、低温側で起こる $n = 3.5 \sim 1 \text{ mol/mol}$ の脱着は水蒸気の移動速度が律速とならないことを示している。

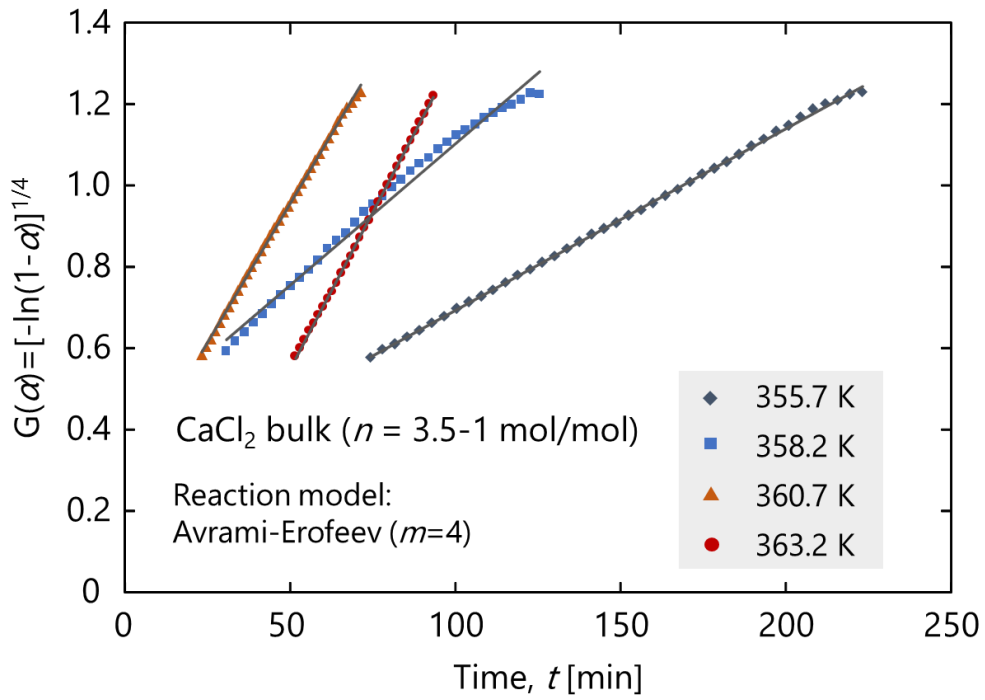


Figure 5-9 Relationships between $G(\alpha)$ versus time for water desorption of CaCl₂ bulk ($n = 3.5-1$) with different temperature.

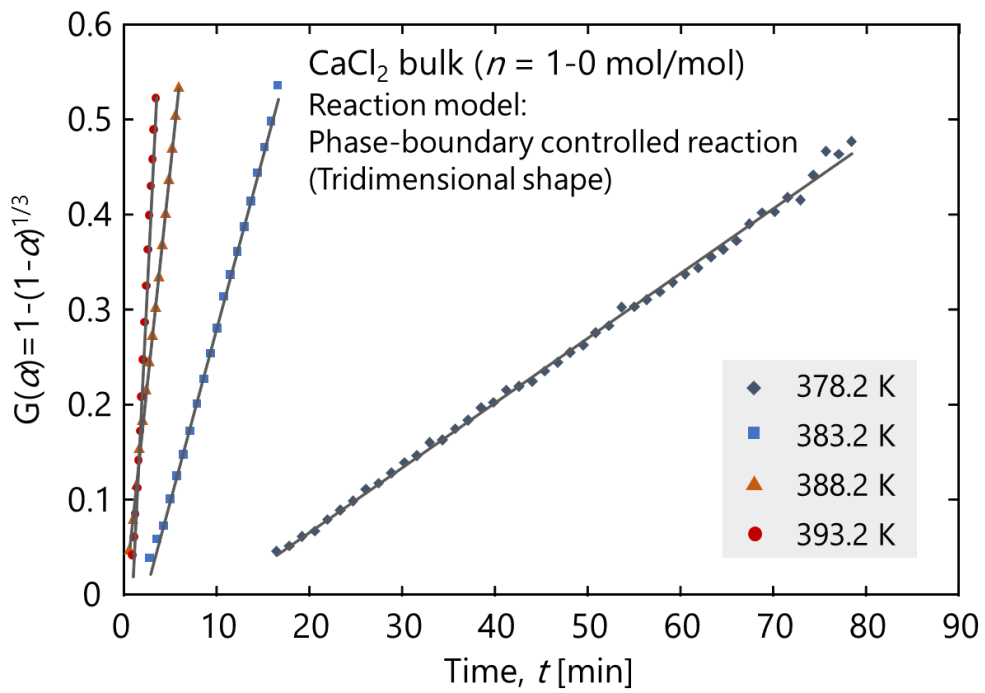


Figure 5-10 Relationships between $G(\alpha)$ versus time for water desorption of CaCl₂ bulk ($n = 1-0$) with different temperature.

Reaction model:
Phase-boundary controlled reaction
(Tridimensional shape)

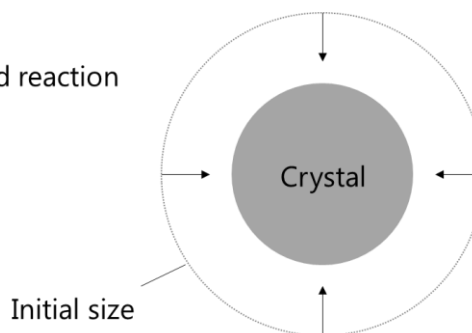


Figure 5-11 Schematic representation of phase boundary controlled reaction for spherical sample.

$G(\alpha)$ - t フィットティングでは、得られた直線の傾きが反応速度定数 k を表している。求めた速度定数の自然対数と温度の逆数のプロット、いわゆるアレニウスプロットを行った結果を **Fig. 5-12** および **Fig. 5-13** に示す。本図より、それぞれの反応についてのアレニウスプロットは直線関係を示しており、ある活性化エネルギーに支配された単一の反応であることが示唆される。

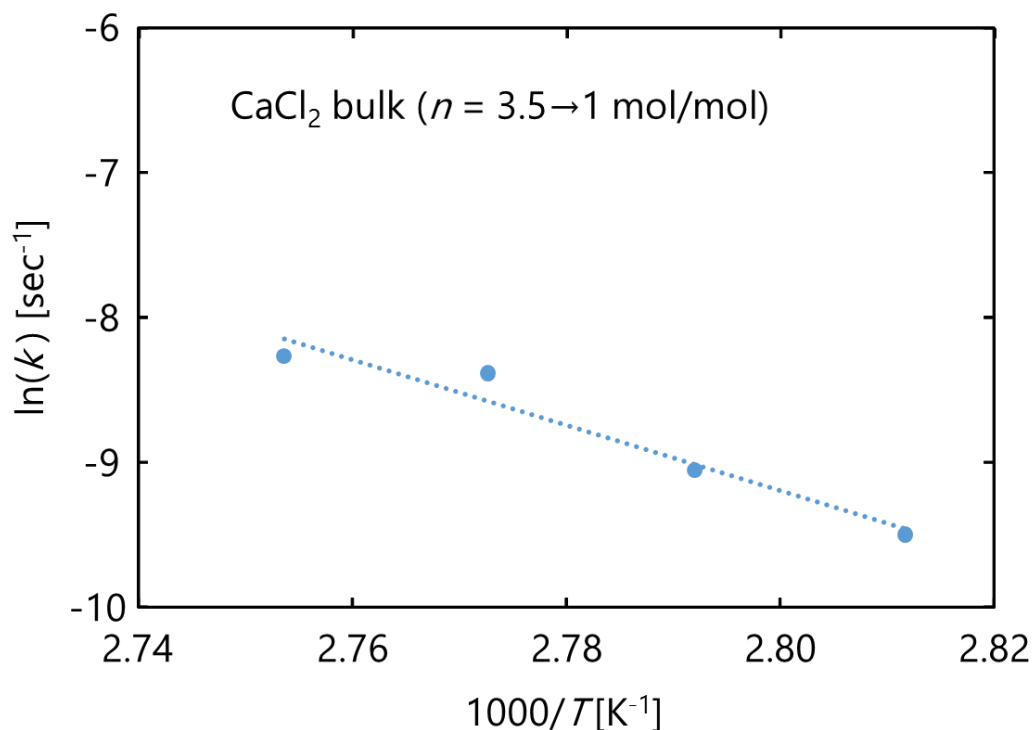


Figure 5-12 Arrhenius plot for water desorption ($n=3.5-1$) of $CaCl_2$ bulk.

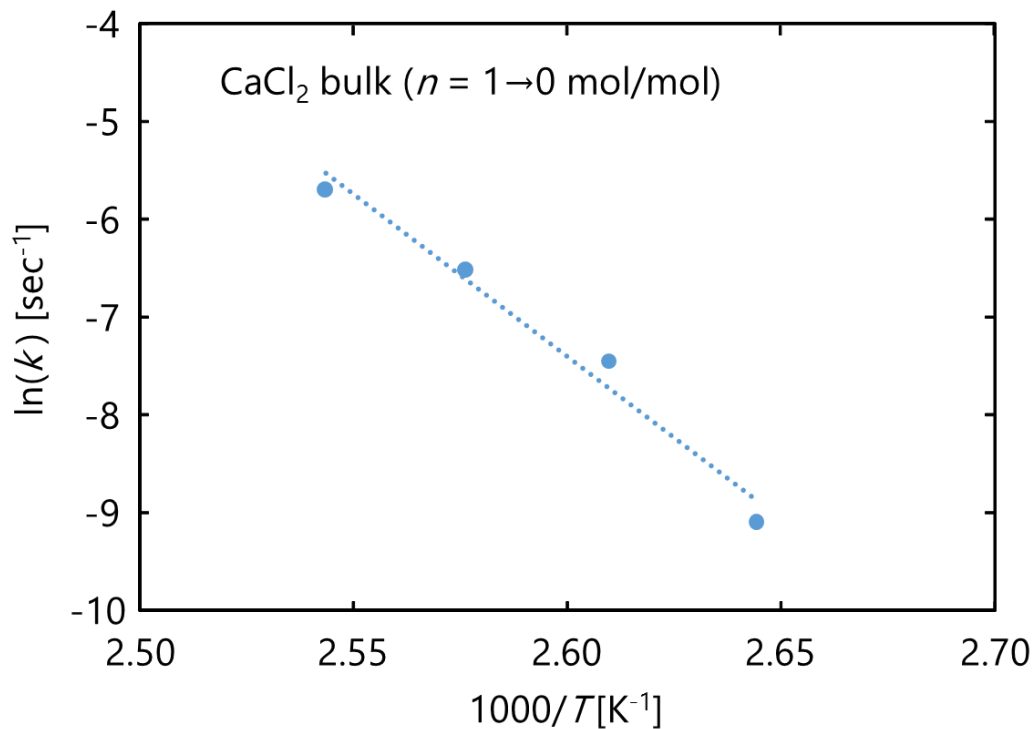


Figure 5-13 Arrhenius plot for water desorption ($n=1-0$) of CaCl_2 bulk.

30 wt%- CaCl_2 複合材は、 $n = 4\sim 2$ mol/mol および $2\sim 0$ mol/mol の範囲において、固相水和物の形成を含む水蒸気脱着が進行したと考えられる。**Fig. 5-14** と **Fig. 5-15** は、それぞれの脱水挙動について、式 (5-4) で表されるモデルフィッティングを実施した結果を示している。**Fig. 5-14** より、 $n = 4\sim 2$ mol/mol の範囲では、界面減少界面律速モデルが脱水反応の律速過程になっていることが示唆された。したがって、細孔内に析出した CaCl_2 水和物の表面からの水蒸気移動速度によって脱着速度がきまると考えられる。一方で、**Fig. 5-15** に示した $n = 2\sim 0$ mol/mol の脱水過程は、一次反応によって良好なフィッティングが可能であることを示している。一次反応は、反応物の濃度のみに反応速度が依存することから、このときの脱着速度は水蒸気の物質移動とは関係なくきまる。したがって、 CaCl_2 -陽極酸化アルミニウム複合材は CaCl_2 単体と異なり、低温側で起こる脱着が、水蒸気の移動速度に律速となることがわかった。

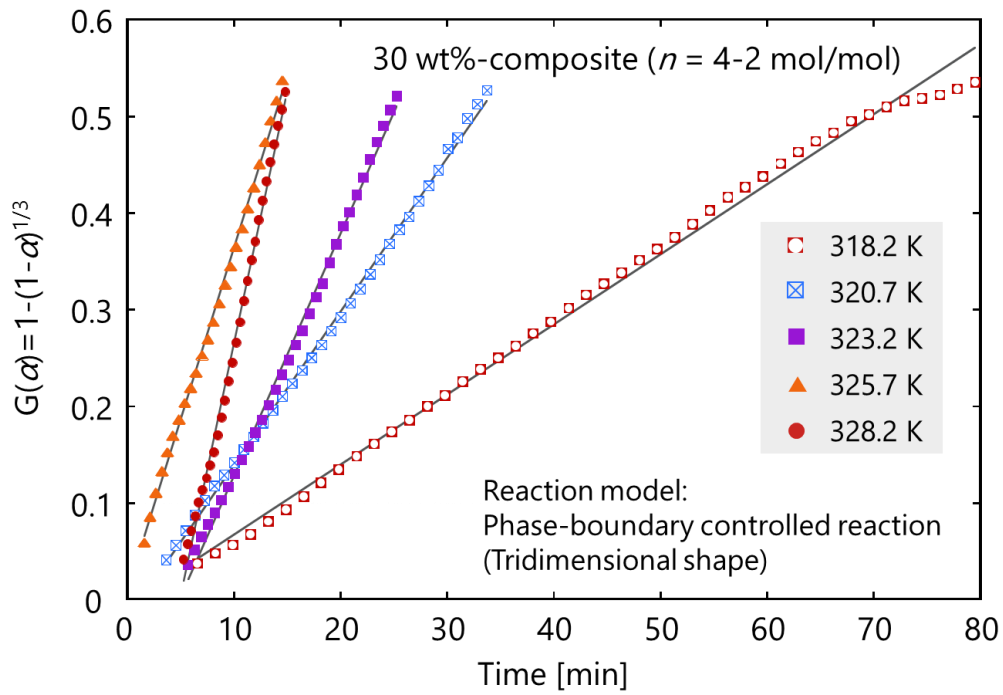


Figure 5-14 Relationships between $G(\alpha)$ versus time for water desorption of 30 wt%- CaCl_2 composite ($n = 4-2$ mol/mol) with different temperature.

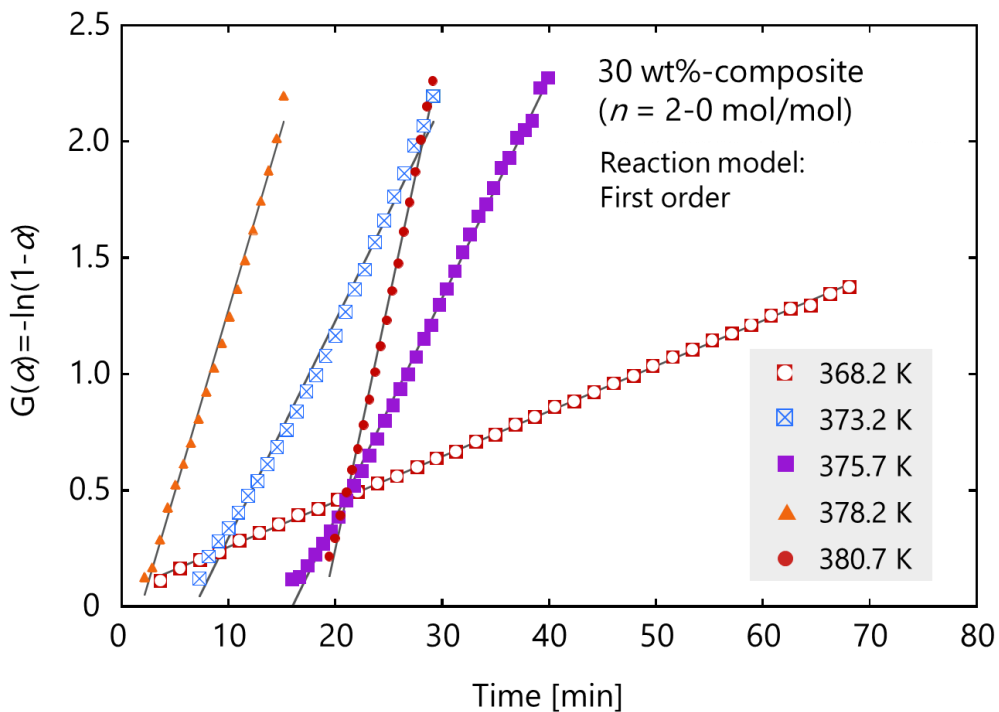


Figure 5-15 Relationships between $G(\alpha)$ versus time for water desorption of 30 wt%- CaCl_2 composite ($n = 2-0$ mol/mol) with different temperature.

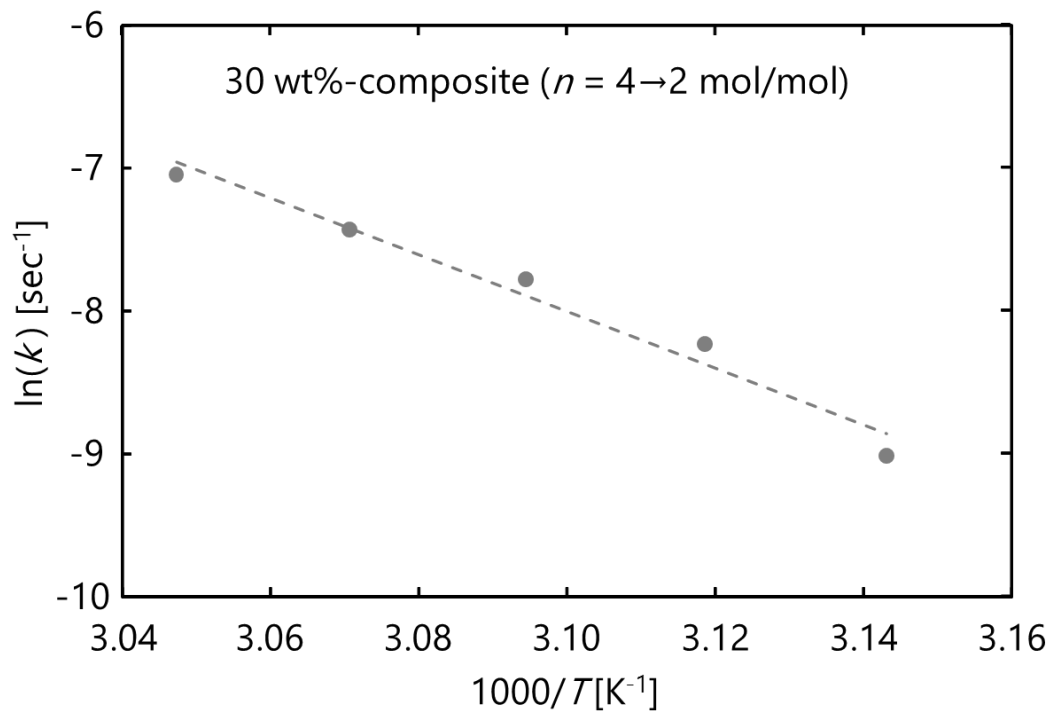


Figure 5-16 Arrhenius plot for water desorption ($n=4-2$) of 30 wt%-CaCl₂ composite.

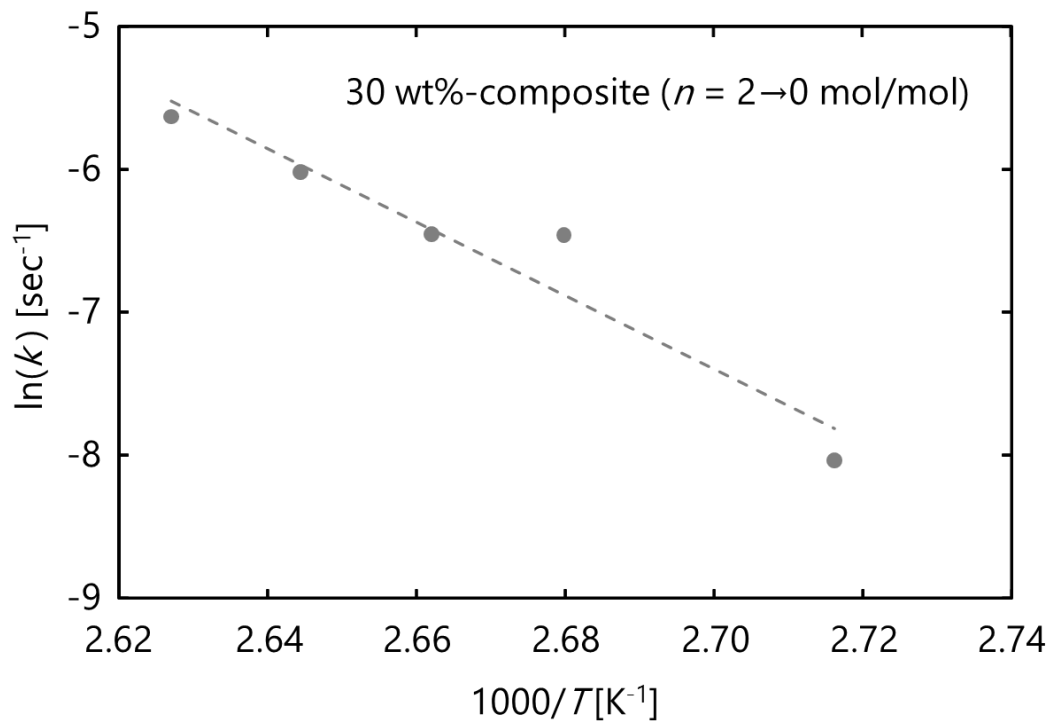


Figure 5-17 Arrhenius plot for water desorption ($n=2-0$) of 30 wt%-CaCl₂ composite.

また、30 wt%-CaCl₂ 複合材について、それぞれのフィッティングにより得た直線の傾きから反応速度定数を求め、アレニウスプロットを行った結果を **Fig. 5-16** と **Fig. 5-17** に示す。塩化カルシウム単体の場合と同様に、それぞれの脱水反応についてのアレニウスプロットは、直線関係を示しており、ある活性化エネルギーに支配された単一の反応であることが示唆される。

塩化カルシウム-陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気脱着の進行が、塩化カルシウム単体に比べて促進されたことは、次のように考えられる。30 wt%-CaCl₂ 複合材および CaCl₂ 単体の熱重量測定の結果について、塩化カルシウム/収着水の重量比を縦軸、温度を横軸として **Fig. 5-18** に示す。この図中に、塩化カルシウム/水の溶解度曲線 (The chemical society of Japan, 2004) を併示する。図中の溶解度曲線の下側の領域は不飽和、上側は過飽和状態であることを意味している。まず、測定開始時の温度 303 K では、CaCl₂ 複合材および CaCl₂ 単体の CaCl₂/収着水の重量比は、溶解度曲線の下に位置していることから、不飽和状態、つまり CaCl₂ 水溶液を形成していると考えられる。ここから、試料を加熱し、脱水が進行することで試料中の CaCl₂/収着水の重量比は上昇し、溶解度曲線を超えた過飽和状態となる。**Fig. 5-6** および **Fig. 5-8** に示した脱着等圧線から、複合材の水蒸気脱着については、315 K 以上で固相水和物が析出したと考えられ、一方、CaCl₂ 単体では 353 K 付近まで明確な固相水和物の析出は確認できなかった。液相から固相の結晶が析出する場合、まず微結晶 (核) が発生し、それが安定に成長することで結晶が形成される。溶液中に混入した異物などの固体を活性点として誘発される核形成を不均一核形成とよび、それらとは全く無関係におこる場合を均一核形成と呼ぶ (Hashimoto, 1999)。 **Fig. 5-19** には、核形成理論の概念図を示す。これによると、点 A の不飽和状態から、点 B の溶解度曲線を超え過飽和状態になっても、1 次核の形成やその成長が起こらず、点 C の過溶解度曲線を超えた化学ポテンシャルが高く不安定な領域において、自発的な結晶核の生成が起こる。この過溶解度曲線を超えた不安定な領域

では均一核形成が、過溶解度曲線と溶解度曲線の間の準安定域と呼ばれる領域では、不均一核形成がおこると言われている。

CaCl₂ 単体では、均一核形成による微結晶の生成とその成長速度が、脱水反応の律速過程になることがモデルフィッティングより確認されている。このことから、塩化カルシウム／水の過溶解度曲線は、Fig. 5-18 中、CaCl₂ 単体の熱重量曲線上の CaCl₂ 濃度 1.9 g/g、温度 318 K の点よりも上側にあると考えられる。一方、複合材において、 $T \geq 315$ K で起きた固相水和物の形成を含む脱水反応は、濃度 1.5 g/g を起点としており、過溶解度曲線よりも下側の準安定域で起きた核形成、つまり不均一核形成であったと考えられる。これは、酸化皮膜の細孔内に塩化カルシウムがナノメートルサイズで分散しているために、細孔壁面を活性点として結晶核の発生が起きたことが推測される。核形成理論より、不均一核形成は均一核形成に比べ、CaCl₂ の濃度が低い領域から起こるため、陽極酸化皮膜内に添着された CaCl₂ は単体よりも低温域で固相の CaCl₂ 水和物が析出したと考えられる。以上のことから、塩化カルシウムの水蒸気脱着は、水溶液から固体水和物が形成する相変化を含んでおり、複合材において水蒸気脱着が促進されたことは、皮膜の細孔構造が影響していることが示唆される。

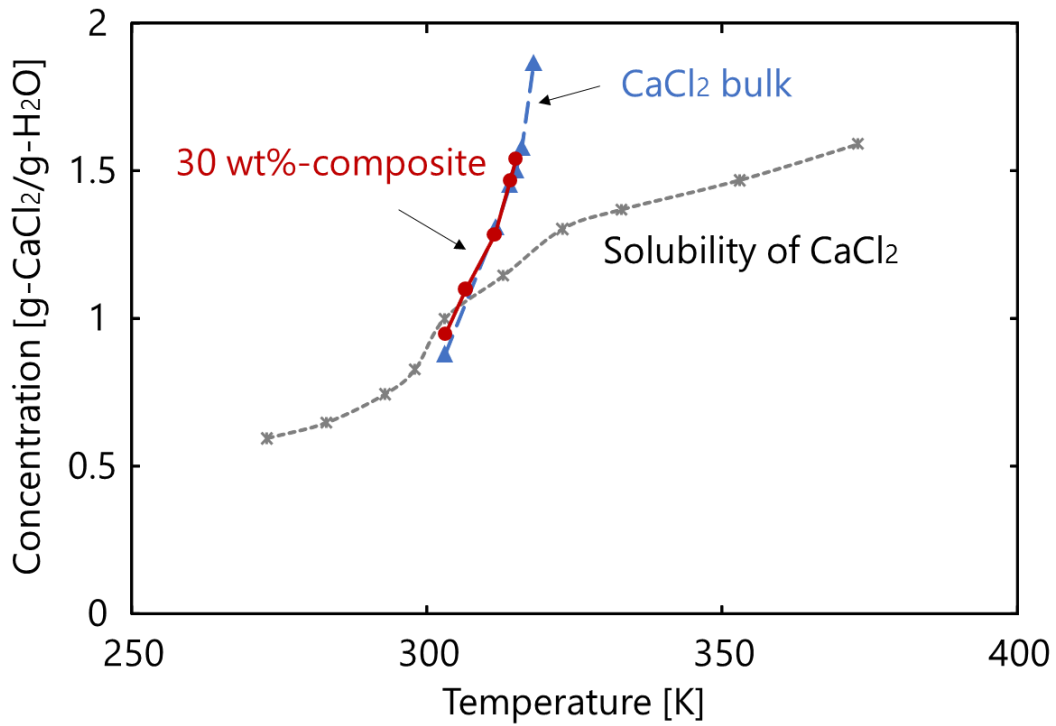


Figure 5-18 Relationship between CaCl₂ concentrations and temperature in water desorption of CaCl₂-composite and CaCl₂ bulk, and solubility of CaCl₂.

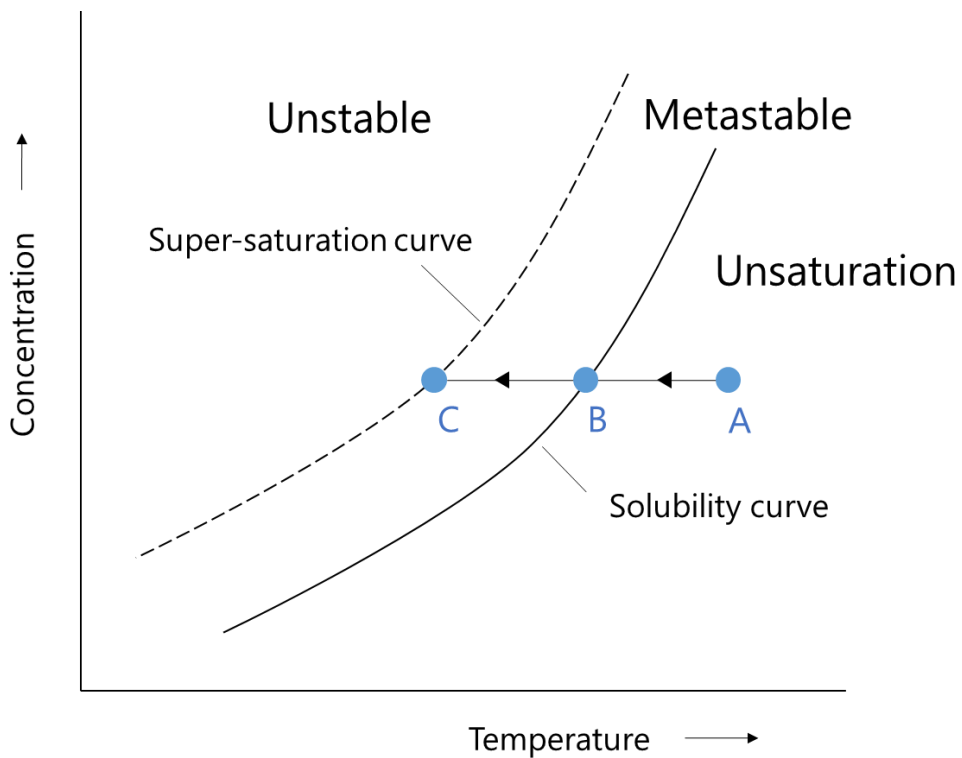


Figure 5-19 Solubility and Super-saturation curve.

5.5 まとめ

本章では、塩化カルシウム-陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気脱着特性について、熱重量測定を用いて検討した。熱重量測定は、水蒸気を一定分圧 1200 Pa でアルゴンガスに同伴させ、定速昇温またはステップ昇温操作で実施した。定速昇温操作では、CaCl₂ 添着複合材と CaCl₂ 単体の熱重量曲線は異なる挙動を示した。水蒸気を収着させた試料は、303 K から昇温していくと開始直後から脱水が進行し、塩化カルシウム単体は 330 K 付近で $n = 3.5 \text{ mol/mol}$ の平坦部、CaCl₂ 添着複合材は 340 K 付近で $n = 2 \text{ mol/mol}$ の平坦部を有しており、陽極皮膜内に添着された CaCl₂ は、CaCl₂ 単体に比べて水蒸気脱着が促進されることがわかった。また、ステップ昇温操作により熱重量測定を実施し、ステップ毎に定温下で測定した脱水挙動について、反応速度論に基づいて解析した。CaCl₂ 単体では、 $n = 3.5 \sim 1 \text{ mol/mol}$ の範囲において、均一核形成と球晶の界面律速の結晶成長を律速過程として脱水が進行した。その後、 $n = 1 \sim 0 \text{ mol/mol}$ の範囲では、界面減少界面律速反応で脱水が進行した。一方、30 wt%-CaCl₂ 複合材は、 $n = 4 \sim 2 \text{ mol/mol}$ の範囲における脱水の進行は、界面減少界面律速反応を律速過程としており、水和物の核形成は迅速に起きたと考えられる。また、このとき、不均一核形成によって固相の水和物が形成されたことが示唆される。核形成理論より、不均一核形成は均一核形成よりも溶質濃度が低い領域で起こる。水和によって形成された CaCl₂ 水溶液は、脱水の進行とともに CaCl₂ 濃度を上昇させていくが、複合材では不均一核形成によって水和物が析出し、CaCl₂ 単体よりも低濃度で固相水和物が形成することで脱水が促進されたと考えられる。

参考文献

Criado, J. M. and J. Morales; "Thermal Decomposition Reactions of Solids Controlled by Diffusion and Phase-Boundary Processes: Possible Misinterpretation of the Mechanism from Thermogravimetric Data," *Thermochimica Acta*, **19**, 305-317 (1977)

- Criado, J. M., M. Gonzalez, J. Malek and A. Ortega; “The Effect of the CO₂ Pressure on the Thermal Decomposition kinetics of Calcium Carbonate,” *Thermochimica Acta*, **254**, 121-127 (1995)
- Khawam, A. and D. R. Flanagan; “Solid-State Kinetic Models: Basic and Mathematical Fundamentals,” *J. Phys Chem. B*, **110**, 17315-17328 (2006)
- Kubota, M., K. Kyaw, F. Watanabe, H. Matsuda and M. Hasatani; “Study of Decarbonation of CaCO₃ for High Temperature Thermal Energy Storage,” *J. Chem. Eng. Japan*, **33**, 797-800 (2000)
- Ozawa, T. “Applicability of Friedman Plot,” *J. Therm. Anal.*, **31**, 547-551 (1986)
- Patil, K. R., A. D. Tripathi, G. Pathak and S. S. Katti “Thermodynamic Properties of Aqueous Electrolyte Solutions. 2. Vapor Pressure of Aqueous Solutions of NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, RbCl, CsCl, CsBr, CsI, MgCl₂, CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, SrCl₂, SrBr₂, SrI₂, BaCl₂, and BaBr₂,” *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 225-230 (1991)
- Tanaka, H.; “Kinetics and Mechanism of Thermal Dehydration of Lithium Sulfate Monohydrate by Means of TG and DSC,” *Thermochimica Acta*, **52**, 195-199 (1992)
- Vyazovkin, S. and C. A. Wight; “Model-Free and Model-Fitting Approaches to Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Data,” *Thermochimica Acta*, **340-341**, 53-68 (1999)
- 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 改訂5版, 丸善出版 (2004)
- 橋本 健治, 基礎化学工学, 培風館 (1999)

記号および略号

A	=	Frequency factor	[sec ⁻¹]
E_a	=	Activation energy	[kJ/mol]
D_{pm}	=	Mean pore diameter	[nm]
k	=	Rate constant	[sec ⁻¹]
m	=	Amount of calcium chloride impregnated	[kg]
m_{imp}	=	Impregnated mass of CaCl ₂ per apparent volume of anodic alumina film	[kg/m ³]
n	=	Molar ratio of sorbed water to calcium chloride	[mol/mol]
P_{H_2O}	=	Pressure of water vapor	[Pa]
R	=	Gas constant	[J/(K·mol)]
R_{imp}	=	Salt content in the composite layer	[wt%]
S_p	=	Surface area of pore wall	[m ²]
t	=	Time	[min]
T	=	Temperature	[K]
α	=	Conversion fraction	[-]
β	=	Heating rate	[K/min]
δ_{av}	=	Average thickness of anodic alumina film	[μm]
δ_{CaCl_2}	=	Layer thickness of impregnated CaCl ₂	[nm]

第六章 総括

6.1 まとめ

第二章では、塩化カルシウム-陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収着容量の向上と収着速度の向上のため、陽極酸化アルミニウム担体の調製方法から見直しを行った。その結果、シュウ酸浴を用いて陽極酸化処理を行うことで、硫酸浴で調製した酸化皮膜よりも、細孔径および空隙率の大きい皮膜を得ることが可能であった。この空隙率の高い陽極酸化皮膜を担体とすることで、皮膜中の CaCl_2 添着量を増大させることが可能であった。調製した CaCl_2 -陽極酸化アルミニウム複合材は、相対圧力域が 0.3 以下においても水蒸気収着能を示し、 CaCl_2 添着量の増大にともなって複合材の水蒸気収着容量は増加した。さらに、 CaCl_2 -シュウ酸陽極酸化アルミニウム複合材は、市販のシリカゲル粒子と同等の水蒸気収着速度を有していることがわかった。これらのことから、直径が大きな細孔を有するシュウ酸陽極酸化アルミニウムを CaCl_2 添着担体に用いることで、複合材の水蒸気収着能を向上できる可能性があり、 CaCl_2 -シュウ酸陽極酸化アルミニウム複合材は、水蒸気収着冷凍に用いるための有望な材料であることが示された。

第三章では、塩化カルシウム-陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収着平衡の向上のため、複合材の調製条件について検討を行った。ナノサイズの細孔を有する多孔体への金属塩添着においては、多孔体の種類・構造や調製条件が複合材の収着特性に影響を与えることが、多くの研究から示唆される。そこで、本研究では陽極酸化アルミニウムをシュウ酸浴または硫酸浴を用いて電解することで細孔構造の異なる皮膜を調製し、 CaCl_2 含浸後の焼成温度を 473 K または 773 K に変化させて複合材を得た。その結果、陽極酸化アルミニウム担体の種類や CaCl_2 添着後の焼成温度が、陽極酸化アルミニウム皮膜中に添着させた CaCl_2 の結晶状態に大きく影響を与えることが示唆された。複合材 Oxal473 については、塩化カルシウム無水和物に由来する X 線回折ピークが観察され

た。一方で、複合材 Oxal773 と Sulf473 については、 CaCl_2 に対応する明瞭なピークが見られず、非晶質の塩化カルシウムが形成されていると考えられる。複合材 Sulf773 では、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ が XRD パターンから観察され、高温での焼成処理において塩化カルシウムと陽極酸化アルミニウム皮膜が反応したと考えられる。水蒸気収着測定から、複合材 Oxal473 は相対圧域 0.3 以下においても大きな水蒸気収着容量を示し、その水蒸気収着は塩化カルシウム単体と同様の挙動を示した。複合材 Sulf473 と Oxal773 の水蒸気収着量は、相対圧に対して単調に上昇し、この 2 つの複合材の収着容量は複合材 Oxal473 に比べて明らかに小さいものであった。 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む複合材 Sulf773 は、本章で調製した 4 つの複合材の中でもっとも収着能が乏しかった。したがって、 CaCl_2 —陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収着挙動は、酸化アルミニウム細孔表面における塩化カルシウムの結晶状態に強く依存すると考えられる。これらの実験結果から、陽極酸化アルミニウム担体の種類と CaCl_2 添着後の焼成温度は、水蒸気収着冷凍に最適な CaCl_2 —陽極酸化アルミニウム複合材を調製するために重要な因子であることがわかった。

第四章では、陽極酸化皮膜中における CaCl_2 添着状態と複合材の水蒸気収脱着特性の関連性について検討した。異なる皮膜構造を有する陽極酸化皮膜を添着担体として、塩化カルシウム添着量の異なる CaCl_2 —陽極酸化アルミニウム複合材を調製した。また、すべての試料は CaCl_2 添着後に 473 K で焼成した。その結果、 CaCl_2 添着複合材では、 CaCl_2 の大部分は皮膜細孔内に添着されていると考えられ、複合材中の CaCl_2 添着量は細孔径に関わらず、皮膜中の細孔容積と CaCl_2 濃度によってきまることが示唆された。水蒸気収着平衡特性について検討した結果、平均直径 115 nm の細孔を有する陽極酸化アルミニウム担体に CaCl_2 を $R_{\text{imp}}=15 \text{ wt}\%$ よりも多く添着させた複合材は、 CaCl_2 単体と同様にステップ形状の収着等温線を示した。その一方で、酸化皮膜担体の細孔径が小さくなることで、複合材中の CaCl_2 含有量は同じであるにもかかわらず水蒸気収着容量は減少した。また、陽極酸化皮膜中の CaCl_2 添着量を減少させていくと、収着等温線はス

テップ状から次第に直線的な形状へと変化した。CaCl₂－陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気脱着平衡についても、陽極酸化アルミニウム担体の平均細孔径や CaCl₂ 添着量に影響を受けることがわかった。複合材の水蒸気収脱着挙動は、酸化皮膜内に析出した CaCl₂ 結晶の大きさに依存することが示唆される。平均直径が 115 nm の細孔を有する酸化皮膜を担体を使用し、CaCl₂ を 25 wt% 添着させた複合材では、水蒸気収着および脱着の結果から、相対圧域 0.09～0.29 の範囲において収着量 $n = 2\sim7$ mol/mol で変化し、大きな有効収着量を得ることが可能であった。これらの実験結果から、陽極酸化アルミニウム担体の細孔構造と CaCl₂ 添着量は、水蒸気収着冷凍に最適な CaCl₂－陽極酸化アルミニウム複合材を調製するために重要な因子であることがわかった。

第五章では、塩化カルシウム－陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気脱着挙動について、熱重量測定を用いて検討した。熱重量測定は、水蒸気を一定分圧 1200 Pa で同伴させたアルゴンガスを反応器へ流通させて実施した。ステップ昇温操作により熱重量測定を実施し、ステップ毎に定温下で測定した脱水挙動を反応速度論に基づいて解析した。その結果、CaCl₂ 単体では、 $n = 3.5\sim1$ mol/mol の範囲では、均一核形成と球晶の界面律速の結晶成長を律速過程として脱水が進行した。また、 $n = 1\sim0$ mol/mol の範囲では、界面減少界面律速反応が脱水の律速過程であった。一方、30 wt%-CaCl₂ 複合材では、 $n = 4\sim2$ mol/mol の範囲における脱水の進行は、界面減少界面律速反応が律速過程であり、水和物結晶の核形成は迅速に起きており、水蒸気の物質移動が脱着の律速となっていると考えられる。 $n = 2\sim0$ mol/mol の脱着進行は 1 次反応に従い、水蒸気の移動速度が脱着の律速とならないことを示した。低温側で進行した水溶液から固相の CaCl₂ が析出する脱水反応について、CaCl₂ 単体 ($n = 3.5\sim1$ mol/mol) では均一核形成、CaCl₂ 複合材 ($n = 4\sim2$ mol/mol) では不均一核形成によって起きたものと考えられる。核形成理論より、不均一核形成は、均一核形成よりも溶質濃度が低い領域で起こる。水和によって形成された CaCl₂ 水溶液は、脱水の進行とともに CaCl₂ 濃度を上昇させていき、不均一核形成

が起きた複合材では、 CaCl_2 単体よりも低濃度で固相水和物が形成することで脱水が促進されたと考えられる。

6.2 今後の課題

本研究では、塩化カルシウム－陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収脱着平衡を中心に検討を行った。その結果、結晶性の CaCl_2 が添着された複合材は、大容量の水蒸気収着性を示し、収着冷凍操作において高い冷却効率を得られる可能性がある。ただし、収着冷凍操作における冷熱出力を評価するためには、水蒸気収脱着速度の検討が不可欠であり、今後、熱・物質移動の両方を考慮した非定常解析が求められる。

熱重量測定法から、塩化カルシウム－陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気脱着挙動を解析した結果、 CaCl_2 水和物の形成をともなう脱水の進行は、界面減少界面律速反応が律速過程であった。このことは、皮膜細孔内に析出した CaCl_2 粒子の大きさに、複合材の水蒸気脱着速度は依存することを示唆している。したがって、陽極酸化アルミニウム担体に添着された CaCl_2 の微粒化によって、複合材の水蒸気脱着速度は向上する可能性がある。本研究で得られた知見から、酸化皮膜中の細孔の直径や CaCl_2 添着液濃度によって、 CaCl_2 の大きさを制御できる可能性がある。しかし、 CaCl_2 の微粒化は、非晶質の CaCl_2 の形成につながり、水蒸気収着能を低下させる可能性がある。今後、塩化カルシウム－陽極酸化アルミニウム複合材のさらなる高性能化のためには、陽極酸化皮膜内における塩化カルシウムの非晶化の機構解明とともに、これを制御するため、皮膜の細孔構造と添着条件の最適化が必要である。

Research achievements

Publications

1. Yuji SUWA, Mikio KUMITA, Hiroaki KOMORI, Akio KODAMA, Yoshio OTANI; “Impregnation of Calcium Chloride into Alumina Thin Film Prepared by Oxalic Acid Anodizing,” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 602-607, 47 (7), 2014 (**Chapter2**)
2. Yuji SUWA, Mikio KUMITA, Ryotaro NOKI, Akio KODAMA, Yoshio OTANI; “Water Vapor Sorption Characteristics of Calcium Chloride-Anodized Alumina Composites,” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 6 pages (Accepted on Nov 4, 2015) (**Chapter3**)

Proceedings

1. Yuji SUWA, Hiroaki KOMORI, Mikio KUMITA; “IMPREGNATION OF CALCIUM CHLORIDE INTO ALUMINA THIN FILM PREPARED BY OXALIC ACID ANODIZING,” *Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013 (IMPRES2013)*, 477-482, 2013
2. Yuji SUWA, Mikio KUMITA, Yoshi OTANI; “Water Vapor Sorption Characteristics of Calcium Chloride-Anodized Alumina Composites,” *INTERNATIONAL SORPTION HEAT PUMP CONFERENCE (ISHPC2014)*, 74 1-8, 2014
3. Yuji SUWA, Mikio KUMITA, Yoshi OTANI; “SORPTION AND DESORPTION OF WATER VAPOR ON CALCIUM CHLORIDE-ANODIZED ALUMINA COMPOSITE SORBENTS,” *The 24th IIR International Congress of Refrigeration (ICR2015)*, 474, 2015

International conferences

1. Yuji SUWA, Hiroaki KOMORI, Mikio KUMITA; “IMPREGNATION OF CALCIUM CHLORIDE INTO ALUMINA THIN FILM PREPARED BY OXALIC ACID ANODIZING,” *Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013 (IMPRES2013)*, IVA-O1, Fukuoka, Japan (Sep., 2013)
2. Yuji SUWA, Mikio KUMITA, Yoshi OTANI; “Water Vapor Sorption Characteristics of Calcium Chloride-Anodized Alumina Composites,” *INTERNATIONAL SORPTION HEAT PUMP CONFERENCE (ISHPC2014)*, 74, Washington, U.S.A. (Mar., 2014)
3. Yuji SUWA, Mikio KUMITA, Yoshi OTANI; “SORPTION AND DESORPTION OF WATER VAPOR ON CALCIUM CHLORIDE-ANODIZED ALUMINA COMPOSITE SORBENTS,” *The 24th IIR International Congress of Refrigeration (ICR2015)*, 474, Yokohama, Japan (Aug., 2015)

博士論文に関係した国内学会発表

1. 諏訪祐司, 小森広明, 汲田幹夫, 「水蒸気収着用の CaCl_2 /シュウ酸アルマイト複合材の

- 調製」, 日本冷凍空調学会年次大会, E143, 札幌 (2012 年 9 月)
2. 諏訪祐司, 小森広明, 汲田幹夫, 「 CaCl_2 /シュウ酸アルマイト複合材の調製とその水蒸気収着特性」, 公益社団法人化学工学会 第 44 回秋季大会, M102, 仙台 (2012 年 9 月)
 3. 諏訪祐司, 汲田幹夫, 「塩化カルシウム/アルマイト複合材の水蒸気収着特性」, 公益社団法人化学工学会 第 45 回秋季大会, V208, 岡山 (2013 年 9 月)
 4. 諏訪祐司, 汲田幹夫, 大谷吉生, 「水蒸気収着のための塩化カルシウム/アルマイト複合材の調製」, 公益社団法人化学工学会 第 79 年会, J221, 岐阜 (2014 年 3 月)
 5. 諏訪祐司, 河上昇平, 畑中孝文, 汲田幹夫, 大谷吉生, 「水蒸気収着冷凍のための塩化カルシウム/アルマイト複合材の調製」, 第 51 回日本伝熱シンポジウム, G114, 浜松 (2014 年 5 月)
 6. 諏訪祐司, 汲田幹夫, 東秀憲, 瀬戸章文, 大谷吉生, 「陽極酸化アルミニウムへの塩化カルシウム添着と水蒸気収脱着特性の関連性」, 公益社団法人化学工学会 第 47 回秋季大会, M317, 札幌 (2015 年 9 月)

謝辞

本研究を遂行するにあたり、主任指導教員として研究室配属以来、ご指導、ご鞭撻いただきました汲田幹夫准教授に心よりお礼申し上げます。思い返すと、研究のいろはを何もわかっていない時分から、ろくにアドバイスも聞かず、生意気な学生であったと思います。しかし、汲田先生には、普段の研究活動や学会参加など、数多くの挑戦の機会を与えていただきました。無数の失敗を経ることで、研究者として、また人間として、成長できたと感じています。本当にありがとうございました。

本研究室の大谷吉生教授には、研究の助言、英語論文の指導、学位審査を賜りまして、誠にありがとうございました。私が、博士に進学すると同時に研究室が一緒になり、はじめは不安な気持ちもありましたが、大谷先生の懐の深さと豪胆さに触れ、なんとかやるだろうという気持ちで研究に集中することができました。本当にありがとうございました。

同じく、本研究室の瀬戸章文教授には、研究の助言、学位審査、また学部生時代にはアドバイス教員としてご指導賜りまして、誠にありがとうございました。瀬戸先生には、新しい視点から、かつ簡潔にご指摘をいただき、気づかされることが非常に多かったと思います。本当にありがとうございました。

同じく、本研究室の東秀憲准教授には、研究をはじめとした多くの場面でご助言いただき、誠にありがとうございました。東先生は、学生との距離が物理的にも精神的にも近く、様々な心配事について相談させていただくこともありました。本当にありがとうございました。

機械工学系の児玉昭雄教授には、研究でのお力添え、学位審査を賜りまして、誠にありがとうございました。本研究の遂行にあたっては、装置の提供をはじめとした、児玉先生のご助力が不可欠であったと思います。本当にありがとうございました。

また、装置作成のための加工，電子顕微鏡などの装置利用などでお世話になった，化学工学技術室の酒井利昌さま，杉山博則さま，大澤六合豊さまに御礼申し上げます。物品購入・出張費の申請など，研究活動を円滑に進めるために，ご助力いただいた事務補佐員の山崎千恵さまに感謝申し上げます。

共に研究室生活を過ごし，楽しい時も苦しい時も共有した先輩，同級，後輩諸氏には大変お世話になりました。誠にありがとうございました。特に，同じ研究テーマを共有した，小森広明さま，野木良太郎君には，論文投稿に関して多大なるご助力をいただきまして，こころより御礼申し上げます。

また，博士後期1年時に参加した金沢大学の「産学連携による博士人材のキャリア形成教育プログラム」（略称イノ若プログラム）においては，非常に貴重な経験をさせていただき，また，経済的にも多くのご援助をいただきました。森茂先生には，イノ若プログラムに関することから私生活にわたって，博士人材としてどうあるべきか，多くの助言をいただきました。誠にありがとうございました。森本章治教授，細川晃教授，水野元博教授，そしてイノ若スタッフの普神賀美さま，前川雅一さま，山崎真由美さまには，プログラムの運営，活動にあたって，力添えいただきましたこと，誠にありがとうございました。また，プログラム参加後においても，就職の相談や支援をいただいた，松本豊司先生，松木礼子さまにこころより御礼申し上げます。

最後に，9年間の長くにわたる学生生活を支えてくれた家族に心より感謝します。大学の研究生活について，私自身あまり多くを話すことはありませんでしたが，惜しみない援助をいただき，ありがとうございました。

平成 28 年 1 月