

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

物質科学専攻・諏訪祐司（学籍番号 1323132004）

主任指導教員・汲田幹夫

Abstract

In the present study, calcium chloride (CaCl_2)-anodized alumina composites was proposed as a sorbent of water vapor for the application to adsorption chiller, and examined that for the sorption and desorption behaviors. The anodized aluminum films prepared in an oxalic acid bath had numerous large pores, and their porosities were significantly larger than those of sulfuric acid-anodized aluminum films. The CaCl_2 -oxalic acid anodic aluminum composites were capable of sorbing water vapor even in the relative pressure range below 0.3. With higher doses of CaCl_2 contained by the alumina film, a larger amount of water vapor was sorbed by the composite. Furthermore, the CaCl_2 -oxalic acid anodized alumina composite showed a fast water sorption rate like commercial silica-gel particles. The calcination temperature after impregnation affected to crystalline state of CaCl_2 . The composite with CaCl_2 crystal sorbed water vapor as much as bulk CaCl_2 . The sorption and desorption isotherms for the composites with large amount of CaCl_2 showed that the water uptake was varied from $n = 2$ to 7 in the relative pressure range of 0.09-0.29, when the composite prepared by using the oxalic acid anodized aluminum with large pores and calcinated at 473 K after CaCl_2 impregnation. These result suggested that pore diameter, CaCl_2 content and calcination temperature were important parameter for preparation of optimal composite for applying sorption chiller. Thermo-gravimetric analyses showed CaCl_2 solution impregnated into pores of anodized aluminum film easily desorbed water due to heterogeneous nucleation of CaCl_2 hydrate. Therefore, the impregnation of CaCl_2 into anodized aluminum film would be good way for applying water/ CaCl_2 to sorption refrigeration.

1. 緒言

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。その中で、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。吸着冷凍機は、現在普及してい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であり、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。

近年、塩化カルシウム (CaCl_2) に代表される金属塩と冷媒蒸気間の吸着・吸収現象を利用する吸着冷凍サイクルの研究が進められている。金属塩を蓄熱材とする吸着冷凍機の実現には、金属塩を充填する吸着材熱交換器内の伝熱促進が不可欠であり、金属塩への冷媒蒸気吸着性と熱伝導性を兼ね備えた新たな蓄熱材料の開発が期待されている。

2. 金属塩－陽極酸化アルミニウム複合材

本研究では、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 (CaCl_2)－陽極酸化アルミニウム複合材を提案した。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る。酸性の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、**Figure 1** 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アルミニウム表面上に形成される。(陽極酸化処理)。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た CaCl_2 を添着させることで、 CaCl_2 －陽極酸化アルミニウム複合材を調製した。**Figure 2** に示したように、伝熱フィン表面が水蒸気吸着反応場となることから、吸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。しかし、これまでに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、水蒸気吸着量および水蒸気吸着速度ともに市販シリカゲルを下回るものであった。そこで、本研究では、 CaCl_2 －陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気吸着能の向上を図るため、複合材の調製条件と水蒸気吸着特性の関係について検討を行った。さらに、本複合材中の CaCl_2 添着状態と水蒸気吸着挙動の関連性の解明を試みた。

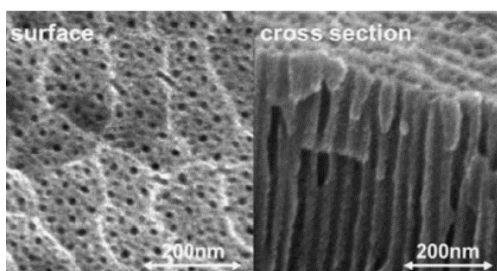


Fig. 1 SEM images of the surface and cross section of the prepared oxide film

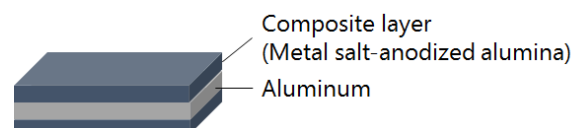


Fig. 2 Schematic diagram of metal salt-anodized alumina composite

3. シュウ酸浴陽極酸化アルミニウムへの塩化カルシウム添着

CaCl₂-陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収着能の向上のためには、酸化皮膜中の CaCl₂ 添着量の増大が不可欠である。酸化皮膜に形成された細孔内への CaCl₂ 添着量は、細孔容積に密接に関係すると考えられ、細孔内の水蒸気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、複合材の水蒸気収着能を向上させるためには、酸化皮膜の細孔径拡大が有効と考えられる。

3.1 実験

本研究では、純度 99.6%、厚み 0.3 mm のアルミニウム薄板（供試部面積 A : 41 mm×12 mm）を出発試料に用いた。濃度 0.45 M のシュウ酸水溶液中にアルミニウムを陽極として、ステンレス板 (SUS304) を陰極としてそれぞれ設置し、直流電流を所定時間印加することで陽極酸化を実施した。なお、比較試料の硫酸陽極酸化アルミニウムの作製には 1.5 M 硫酸浴を用いた。調製した陽極酸化試料の皮膜細孔への CaCl₂ 添着を促すために、細孔壁を化学的に溶解させることで個々の細孔を拡大する処理（細孔径拡大処理 (PWT: Pore Widening Treatment)）を行った。また、陽極酸化および PWT を行った試料を 623 K で 1 h 焼成して、CaCl₂ 添着担体とした。得られた陽極酸化アルミニウム皮膜について、高周波膜厚計 (Kett 製, LH-330) にて皮膜厚を測定し、走査型電子顕微鏡写真から細孔径と細孔数密度（単位面積あたりの細孔数）を算出した。また、皮膜の空隙率は、細孔を円筒と仮定して平均細孔径と細孔数密度に基づいて推算した。陽極酸化アルミニウム皮膜への CaCl₂ 添着は、担体試料を 303 K の CaCl₂ 水溶液に減圧下で所定時間浸漬させる溶液含浸法により実施した。含浸後、溶液から試料を取り出し、900 rpm, 3 min の条件で遠心分離操作を行うことで、試料表面に残留する CaCl₂ 溶液を除去した。その後、773 K, 3 h の焼成処理を施して、CaCl₂-陽極酸化アルミニウム複合材を得た。なお、酸化皮膜への CaCl₂ 添着量 m は添着操作前と焼成後の試料重量の変化から算出した。酸化皮膜に対する CaCl₂ の含有率 R_{imp} は、以下に示す重量百分率で定義した。

$$R_{\text{imp}} = \frac{m}{m + m_{\text{AA}} - \rho_{\text{Al}}(\delta_{\text{AA}} - 2\delta_{\text{av}})A} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 m_{AA} , δ_{AA} は、それぞれ陽極酸化アルミニウム担体の質量と平均厚さ、 δ_{av} は担体表面に形成された皮膜の平均厚さである。

調製した CaCl₂ 添着複合材の水蒸気収着特性は、ガラス製蒸発器を備えた磁気浮遊天秤 (RUBOTHERM 社製) を用いて、重量法により評価した。

3.2 結果と考察

Figure 3 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 の関係を示した。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/m² に到達するまで行った。本図より、皮膜厚については、 $I_{\text{an}} = 50 \text{ A/m}^2$ 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/m² 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 $I_{\text{an}} = 50\text{-}100 \text{ A/m}^2$ の範囲で急激に減少していることがわかる。これらのことから、陽極酸化皮膜の細孔構造は電解条件によって概ね制御できることがわかった。硫酸陽極酸化で得られた皮膜では、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。したがって、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ことがわかった。

シュウ酸浴陽極酸化アルミニウム試料に対して、細孔径拡大処理 (PWT) を 293 K において実施した。そして、得られた担体に塩化カルシウムを添着した。**Figure 4** には、PWT 時間に対する担体の平均細孔径 D_{pm} と複合材の CaCl₂ 添着量との関係を示す。図中縦軸の値は、細孔径拡大処理を施していない試料の値でそれぞれを正規化した。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。また、CaCl₂ 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、皮膜細孔容積と CaCl₂ 添着量は密接に関連することが示唆される。

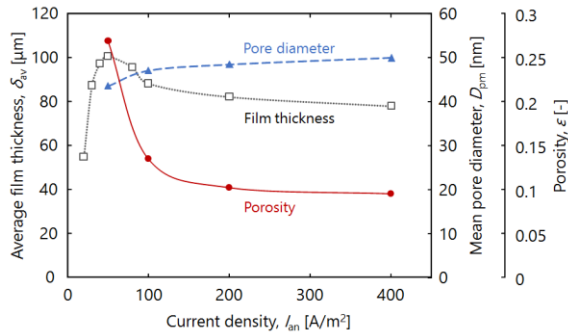


Fig. 3 Relationships between average film thickness, mean pore diameter and film porosity, and applied current density for oxalic acid anodizing.

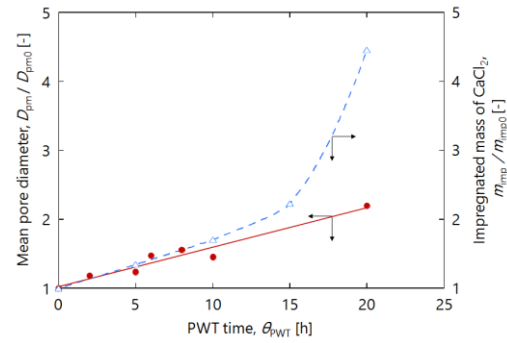


Fig. 4 Relationships between mean pore diameter and impregnated mass of CaCl_2 , and PWT time.

Figure 5 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 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。 CaCl_2 –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、 CaCl_2 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。

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つ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。平均細孔径 100 nm または 45 nm のシュウ酸陽極酸化皮膜に CaCl_2 を添着した試料を、それぞれ Sample1 または Sample2 とし、細孔径 15 nm の硫酸陽極酸化皮膜を用いて調製した複合材を Sample3 とした。**Figure 6** はそれら複合材の水蒸気収着速度を示している。図中縦軸の水蒸気収着量は、相対圧 0.289 ($T_{\text{ads}} = 303 \text{ K}$, $T_{\text{eva}} = 283 \text{ K}$) における水蒸気収着平衡量で正規化した。本図より、複合材 Sample1 と 2 は複合材 Sample3 と比較して極めて迅速に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、径の大きい細孔を有する陽極酸化アルミニウム皮膜を用いて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。

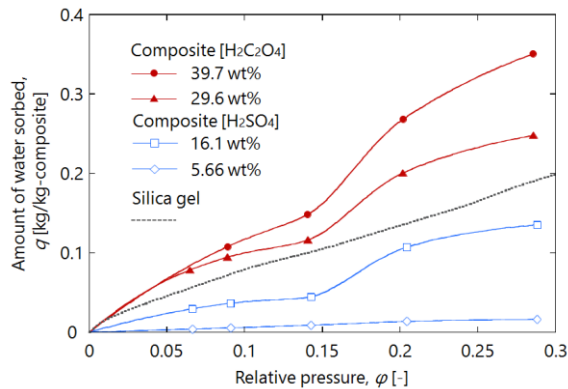


Fig. 5 Sorption isotherms of water vapor on CaCl_2 -anodic alumina composites and silica gel at 303 K.

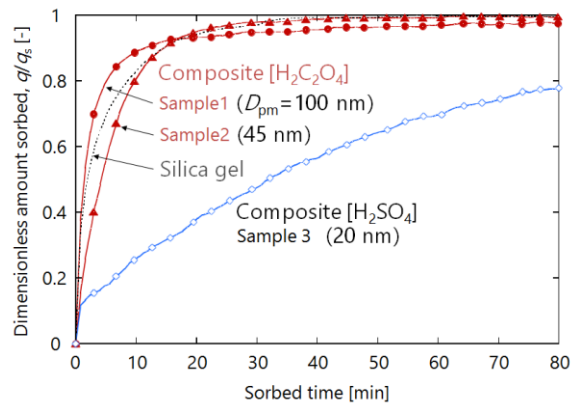


Fig. 6 Changes in water uptake on composite sorbents 1-3 and silica gel with time.

水蒸気/ CaCl_2 –陽極酸化アルミニウム複合材系における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 $\phi = 0.29$ (蒸発温度 283 K, 収着温度 303 K), 脱着過程は、 $\phi = 0.09$ (凝縮温度 303 K, 再生温度 353 K) と設定した。このとき、収着材充填層単位体積あたりの冷却効果 (CE_v) は、式 (2) から計算される。

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

ここで、 ΔH_{eva} は水の蒸発潜熱、 Δq は有効水蒸気収着量、 ρ_p は複合材の充填密度である。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。また、Figure 7 に示すように、複合材充填層は、厚さ 0.3 mm の板状試料を一定の間隔 L で積層することを想定し、試料両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充填密度 ρ_p とした。RD 型シリカゲルについては、伝熱フィンを含まない粒子充填層を想定し、 $\rho_p=650 \text{ kg/m}^3$ と一定にした。

Table 1 には、39.7 wt%-CaCl₂ 複合材とシリカゲルの有効収着量を示す。Figure 8 は、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。また、図中にシリカゲル粒子充填層の冷却効率を破線で併示する。複合材の有効収着量 Δq は、シリカゲルに比べおよそ 2 倍大きく、複合材の設置間隔を 0.45 mm 以下にすることで、体積基準の冷却効率はシリカゲル充填層よりも大きくなった。また、CaCl₂ 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、複合材の添着量と同じ重量比率で重ね合わせて求めた冷却効率の値を図中に点線で示す。水蒸気収着実験から求めた複合材の Δq は、重ね合わせから求めた値よりも小さく、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。したがって、陽極酸化皮膜に添着された塩化カルシウムの水蒸気収着能が単体と同程度であれば、複合材の冷却効率の向上が見込まれる。

Table 1 The effective amounts of water vapor sorbed on CaCl₂-anodized aluminum composite and silica gel

	Δq [kg/kg]
39.7 wt%-composite	0.23
Silica gel	0.12
Superposition of CaCl ₂ and anodized aluminum	0.33

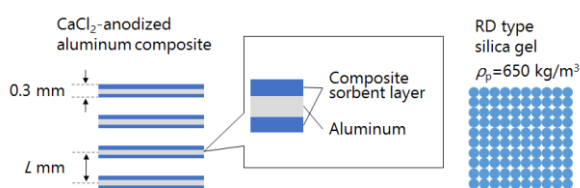


Fig. 7 Schematic diagrams of sorbent beds of CaCl₂-anodized aluminum composites and silica gel particles.

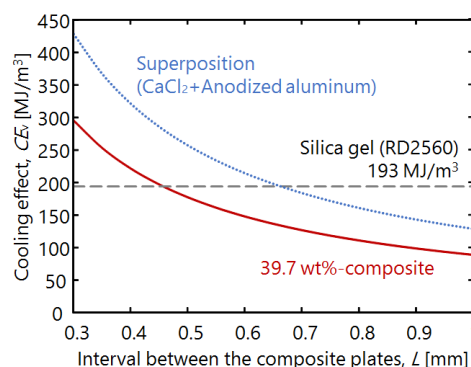


Fig. 8 Relationship between cooling effect and interval between 39.7 wt%-composite plates.

3.3 まとめ

シュウ酸浴を用いて陽極酸化処理をすることで多孔質酸化アルミニウム担体を調製し、その物性を検討した。また、酸化皮膜に CaCl₂ を添着することで複合材を調製し、その水蒸気収着特性を評価した。シュウ酸陽極酸化アルミニウムでは、直径 50 nm 前後の細孔が形成され、空隙率は 0.27 まで上昇することが確認された。得られた CaCl₂-シュウ酸陽極酸化アルミニウム複合材は、一般に吸着冷凍に利用されている RD 型シリカゲルに比べて水蒸気収着容量が多く、収着速度も同等以上であることが確認された。

4. 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

酸化皮膜に添着された CaCl₂ の水蒸気収着性を向上させることで、複合材の冷却効率の増大が見込まれる。そこで、シュウ酸陽極酸化アルミニウムおよび硫酸陽極酸化アルミニウムを添着担体に用いて異なる焼成温度で複合材を調製し、酸化皮膜担体の種類と焼成温度が水蒸気収着平衡へ与える影響について検討した。

4.1 実験

アルミニウムの陽極酸化処理および細孔径拡大処理、および CaCl₂ 添着は 3.1 と同様に実施した。なお、本章では、CaCl₂ 溶液含浸後の焼成を 473 K または 773 K で行った。

調製した CaCl₂-陽極酸化アルミニウム複合材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）を実施した。走査角度は $2\theta = 10-100^\circ$ とし、X 線光源として Cu K α 線を使用した。複合材試料板は厚み 7.5 μm のポリイミド製バックの中に窒素雰囲気下で封入することで、塩化カルシウムの潮解を防いだ。

CaCl₂-陽極酸化アルミニウム複合材の水蒸気収着特性は、自作のステンレス製の装置を用いて容量

法により評価した。測定容器内の水蒸気圧力は、蒸発器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。

4.2 結果と考察

Figure 9 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, 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 単体の X 線回折パターンを示す。なお, 複合材の調製条件は **Table 2** に示しており, 陽極酸化に用いた酸性浴の種類および CaCl_2 添着後の焼成温度から試料を命名した。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, 塩化カルシウム無水物に対応する回折ピークが観察された。しかし, 複合材 Oxal773 と Sulf473 では, CaCl_2 の回折パターンがみられなかった。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 は非晶質であると推測される。複合材 Sulf773 については, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の回折パターンが観察され, 細孔壁面における塩化カルシウムと酸化アルミニウム間の化学反応が起きたことを示唆している。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。

種々条件で調製した複合材について, 303 K における水蒸気収着等温線を **Figure 10** に示す。比較として, CaCl_2 試薬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 CaCl_2 のモル比を示す。 CaCl_2 単体の収着等温線は, 相対圧 $\varphi = 0.03\text{-}0.15$ において $n = 2$, $\varphi = 0.17\text{-}0.20$ では $n = 4$ の平坦部を有しており, それぞれ塩化カルシウム 2 水和物および 4 水和物の形成によると考えられる。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 $n = 2\text{-}4$ へ急激な収着量の増大を示した。複合材 Oxal773 および Sulf473 では, 収着量は相対圧に対して単調に増加しており, 複合材 Oxal473 や CaCl_2 単体に比べて水蒸気収着容量が明らかに小さいことがわかる。 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ を有する複合材 Sulf773 は水蒸気収着能が極めて乏しい。この様に, 陽極酸化アルミニウム皮膜の細孔内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る。相対圧 $\varphi = 0.09\text{-}0.29$ 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。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。

Table 2 Preparation conditions of four kinds of CaCl_2 -anodized alumina composites.

Sample code	Oxal473	Oxal773	Sulf473	Sulf773
Electrolyte	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_2SO_4	H_2SO_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_{e} [K]	473	773	473	773

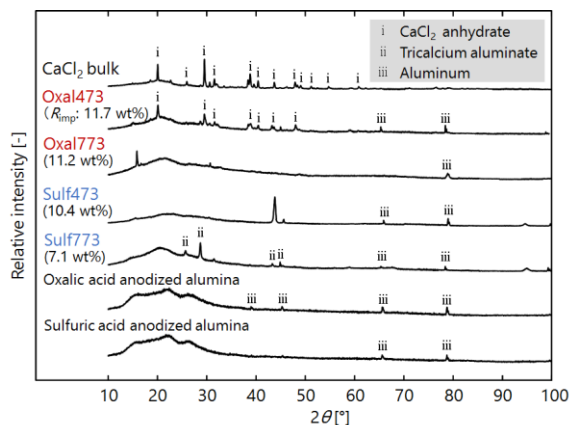


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of the calcium chloride-anodic alumina composites, bare anodized alumina substrates, aluminum substrate and CaCl_2 bulk.

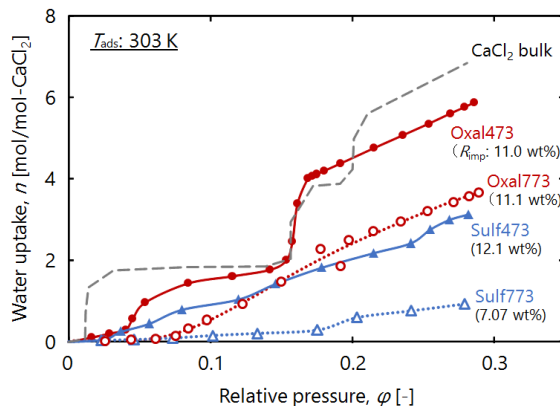


Fig. 10 Sorption isotherms of water vapor on CaCl_2 -anodic alumina composites and CaCl_2 bulk at 303 K.

4.3 まとめ

CaCl₂-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及ぼす影響について検討した。平均直径 85 nm の細孔を有するシュウ酸陽極酸化アルミニウムに CaCl₂ を添着し、473 K で焼成した複合材 (Oxal473) では結晶性の CaCl₂ が観察された。一方、773 K で焼成したシュウ酸陽極酸化アルミニウム複合材 (Oxal773)、平均直径 15 nm の細孔を有する硫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 (Sulf473) からは、結晶性の CaCl₂ を確認できなかった。また、複合材の中では Oxal473 のみが、CaCl₂ 単体と同様に大容量の水蒸気収着能を示したことから、陽極酸化アルミニウム担体の種類と CaCl₂ 添着後の焼成温度が、複合材の水蒸気収着特性を左右する重要な因子であることが明らかとなった。

5. 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

収着冷凍操作における複合材の冷熱生成特性を評価するためには、水蒸気収脱着の測定が不可欠である。金属塩 - 多孔質担体複合材では、本章では、酸化皮膜内における CaCl₂ 添着状態と複合材の水蒸気収脱着特性の関連性を検討した。

5.1 実験

CaCl₂ 添着担体である陽極酸化皮膜の調製および CaCl₂ 添着は、3.1 で述べた手順と同様に実施した。ただし、CaCl₂ を添着した後の試料は、すべて温度 473 K において焼成した。また複合材および CaCl₂ 単体の水蒸気収脱着特性は、4.2 で述べた容量法により評価した。

5.2 結果と考察

Figure 11 には Table 3 に示した 5 つの試料の CaCl₂ 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 CaCl₂ 添着量、右側の値は細孔容積と CaCl₂ 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 CaCl₂ 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 CaCl₂ は、細孔径によらず、担体皮膜の細孔容積と添着溶液の CaCl₂ 濃度によってきまると考えられる。このことは、大部分の CaCl₂ が皮膜細孔内へ添着されていることを示唆している。

Table 3 Physical properties of anodized alumina films and CaCl₂ concentration in impregnation solution.

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

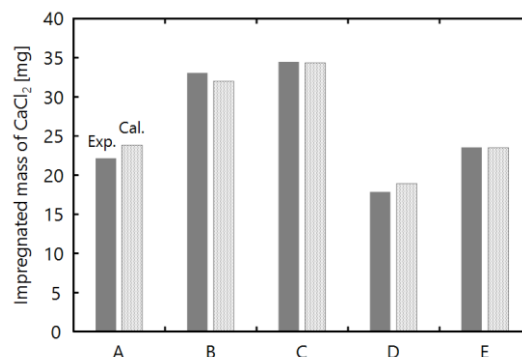


Fig. 11 Comparison between experimental and calculated values of mass of CaCl₂ impregnated into anodized alumina film.

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、濃度の異なる CaCl₂ 水溶液を含浸させることで、複合材中の CaCl₂ 添着量を変化させた。Figure 12 には、添着量の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、CaCl₂ 添着量が 15 wt% よりも大きい複合材では、CaCl₂ 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、等温線は $\phi = 0.17$ から 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、7.7 wt% 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、CaCl₂ 単体に比べて大幅に減少した。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挙動は、CaCl₂ 添着量に影響されることが示唆される。

Figure 13 には、CaCl₂ 添着量の異なる複合材および CaCl₂ 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、CaCl₂ 添着量を 12 wt% から 25 wt% で変化させた。添着量が 25 wt% の複合材では、相対圧 $\phi = 0.13$ 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。CaCl₂ 添着量が 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、脱着量は添着量の減少にともなって小さくなる傾向を示した。添着量 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。一方で、 CaCl_2 単体については、 $\phi = 0.13$ 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。

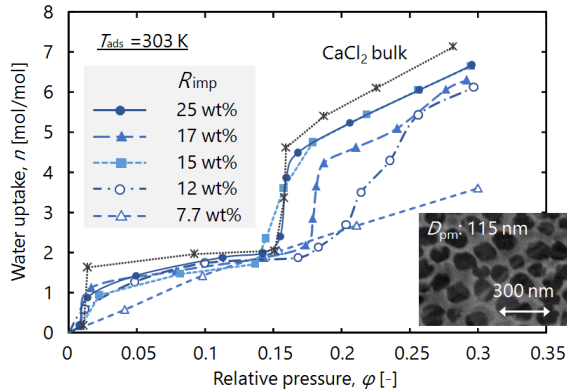


Fig. 12 Sorption isotherms of water vapor on CaCl_2 -anodized alumina composites with different impregnated amounts of CaCl_2 and CaCl_2 bulk at 303 K.

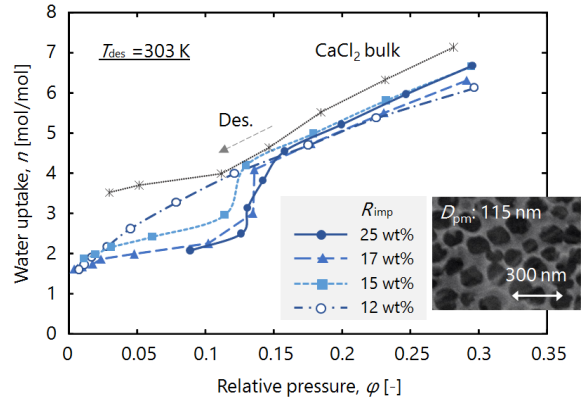


Fig. 13 Desorption isotherms of water vapor for CaCl_2 -anodized alumina composites with different impregnated amounts of CaCl_2 and CaCl_2 bulk at 303 K.

添着量 25 wt%の複合材の冷却効率について、式 (2) を用いて算出した。想定した冷凍サイクルおよび充填層の条件は、3.2 の冷却効率の算出方法と同じとした。Figure 14 は、複合材の冷却効率と複合材板の充填間隔 L の関係を、図中の破線は、シリカゲル粒子充填層の冷却効率を示している。今回、複合材の設置間隔を 0.7 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よりも大きくなった。また、 CaCl_2 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の値を図中に点線で示す。実際に収脱着実験から求めた 25 wt%複合材の Δq は 0.19 であり、重ね合わせから求めた値 ($\Delta q = 0.21$) に近く、複合材の冷却効率は理論値と同程度であった。したがって、複合材の調製条件や陽極酸化皮膜の細孔構造によって、皮膜に添着された CaCl_2 の水蒸気収着能が向上することがわかった。

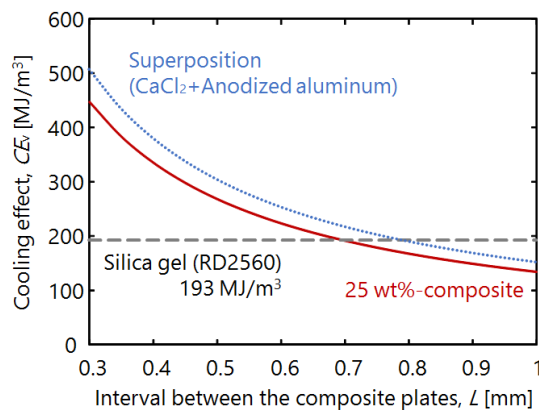


Fig. 14 Relationship between cooling effect and interval between 25 wt%-composite plates.

5.3 まとめ

陽極酸化皮膜中の CaCl_2 の添着状態と複合材の水蒸気収着挙動の関連性を検討した。その結果、添着された CaCl_2 の大部分は皮膜細孔内に存在すると推察され、 CaCl_2 添着量は皮膜の細孔容積と添着溶液の CaCl_2 濃度によって制御できることが示唆された。また、水蒸気収脱着実験の結果から、平均細孔径 115 nm のシュウ酸陽極酸化アルミニウム担体に、 CaCl_2 を 25 wt%添着させた複合材では、相対蒸気圧 0.09~0.29 において、 $n = 2\sim 7$ mol/mol の範囲で水蒸気収脱着が可能であった。

6. 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

固体材料の分解特性の解析に有効である熱重量測定を採用することで、脱水過程における反応速度論的知見の取得を試みた。また、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について評価した。

6.1 実験および解析手法

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て熱重量測定を実施した。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。また熱重量測定部では、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温度制御を行った。

等温条件下での反応の進行については転化率 α の時間変化は以下のように表される。

$$d\alpha/dt = k g(\alpha) \quad (3)$$

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。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。

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (4)$$

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。 $g(\alpha)$ の逆数の積分形を $G(\alpha)$ としたとき、等温下での反応の進行は以下のように表される。

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

適切な反応モデルの関数 $G(\alpha)$ 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。

Table 3 List of reaction models in solid-state reaction kinetics.

Model	$g(\alpha)$	$G(\alpha)$
Avrami-Erofeev	$m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/m}$
Phase-boundary controlled reaction (Tridimensional shape)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
First order (Mampel)	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$

6.2 結果と考察

30 wt%-複合材と CaCl_2 単体について、ステップ昇温による熱重量測定を種々の温度プログラムで実施したときの、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 Figure 15 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。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。一方、 CaCl_2 複合材は、 $T = 315 \sim 318 \text{ K}$ 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 $2 \sim 0 \text{ mol/mol}$ における脱着等圧線はステップ形状を有しており、これらの範囲では、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。

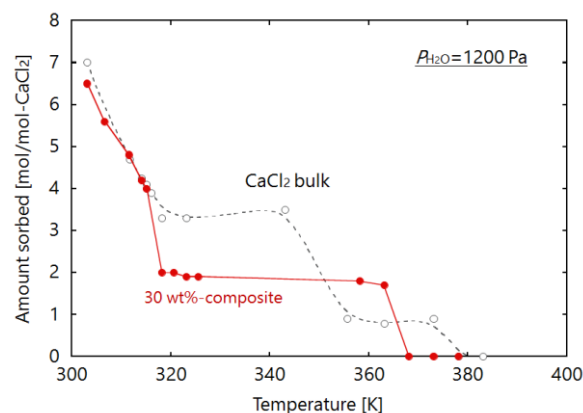


Fig. 15 Desorption isobar of water vapor for 30 wt%- CaCl_2 composite and CaCl_2 bulk.

複合材では 320 K 付近で急激に脱水が進行することが確認され、これに対して、 CaCl_2 単体では、320 K から 353 K 付近まで、明確な脱水は起こらず、353 K 以上で急激な脱水が観察された。この 2 つの脱水

進行について、種々温度で測定した挙動についてフィッティングを行い、良好な直線関係を示した結果を **Figure 16** および **Figure 17** に示す。Fig. 16 から、 CaCl_2 単体における $n = 3.5 \sim 1$ 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. 17 から、複合材の $n = 4 \sim 2$ の範囲における脱水過程は、界面減少界面律速モデルが反応の律速過程になっていることを示している。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であることを示している。

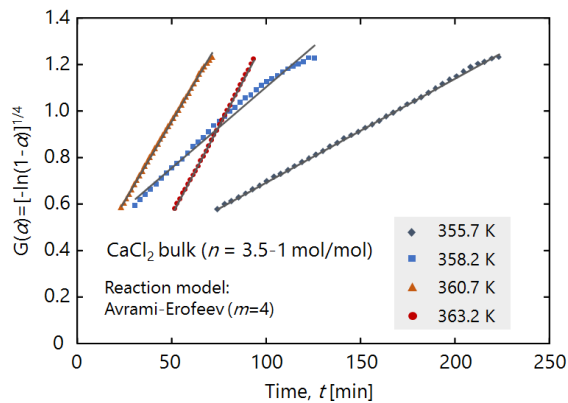


Fig. 16 Model fitting of water desorption for CaCl_2 bulk ($n = 3.5\text{-}1$ mol/mol).

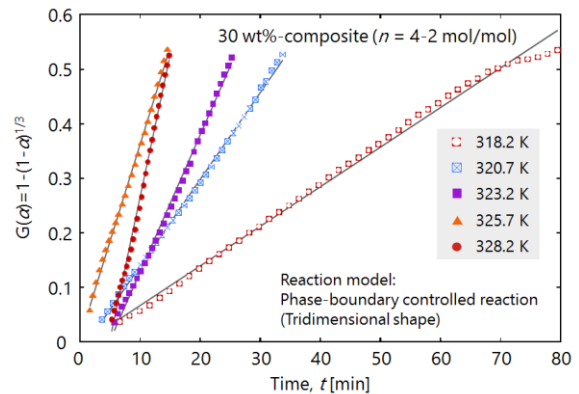


Fig. 17 Model fitting of water desorption for CaCl_2 composite ($n = 4\text{-}2$ mol/mol).

低温域において、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%- CaCl_2 複合材および CaCl_2 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 **Figure 18** に示す。この図中に、塩化カルシウム/水の溶解度曲線を併示する。まず、測定開始時の温度 303 K では、複合材および CaCl_2 単体の CaCl_2 /収着水の重量比は、溶解度曲線の下側の不飽和状態にあり、 CaCl_2 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 CaCl_2 /収着水の重量比は上昇し、溶解度曲線を越えた過飽和状態となる。Fig. 15 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 以上で固相が析出したと考えられ、一方、 CaCl_2 単体では 353 K 付近まで明確な固相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起こる場合を均一核形成と呼ぶ。核形成理論によると、溶解度曲線を越え過飽和状態になっても、1次核の形成やその成長が起らず、過溶解度曲線を越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越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、不均一核形成が起こると言われている。

CaCl_2 単体では、均一核形成による微結晶の生成と成長速度が、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.18 中の CaCl_2 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、 CaCl_2 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 CaCl_2 は単体よりも低温域で固相の CaCl_2 水和物が析出したと考えられる。複合材において水蒸気脱着が促進されたことは、水溶液からの固体水和物の形成といった相変化を含む脱水の進行に、皮膜の細孔構造が影響していることが示唆される。

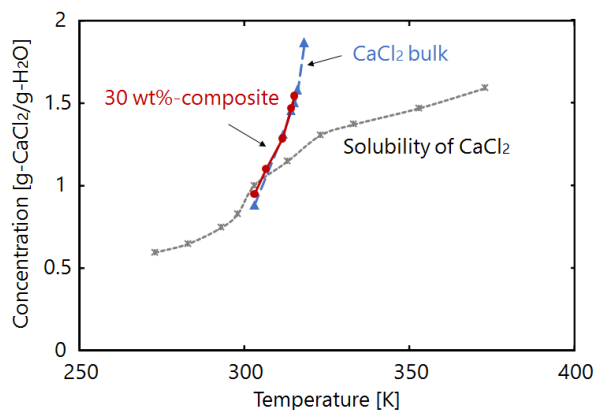


Fig. 18 Relationship between CaCl_2 concentrations and temperature in water desorption of CaCl_2 -composite and CaCl_2 bulk, and solubility of CaCl_2 .

6.3 まとめ

本研究では、 CaCl_2 -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。固相水和物の析出をともなう CaCl_2 水溶液からの脱着反応の律速過程は、 CaCl_2 単体と複合材で異なっていた。複合材では不均一核形成によって固相水和物が析出したことが示唆され、そのため、 CaCl_2 単体よりも低温域で脱水が促進されたと考えられる。

7. 総論

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

塩化カルシウム-陽極酸化アルミニウム複合材について、アルミニウムをシュウ酸浴中で陽極酸化処理することで、硫酸浴で調製したときよりも細孔径が大きく皮膜空隙率の高い陽極酸化アルミニウム担体を調製可能であることがわかった。調製した CaCl_2 -シュウ酸陽極酸化アルミニウム複合材は、既往の硫酸陽極酸化アルミニウム複合材よりも水蒸気収着容量の増大が見込まれる。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。

また、473 K の比較的低温で焼成したシュウ酸陽極酸化アルミニウム複合材からは、結晶構造を有する CaCl_2 に由来する回折パターンが観察され、 CaCl_2 単体と同様の水蒸気収着挙動を示した。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 添着後の焼成温度が、複合材の水蒸気収着特性を左右する重要な因子であることを明らかにした。

平均直径 115 nm の細孔を有するシュウ酸陽極酸化皮膜に対して CaCl_2 を添着し、473 K で焼成した場合でも、添着量によって複合材の水蒸気収着平衡が変化することがわかった。平均径が 115 nm の細孔を有する酸化皮膜を担体を使用し、 CaCl_2 添着量が 25 wt% の複合材では、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 $n = 2 \sim 7 \text{ mol/mol l}$ の水蒸気収着量を得ることができるが、添着量の減少にともなって水蒸気収着量は低下することがわかった。

CaCl_2 -陽極酸化アルミニウム複合材および CaCl_2 単体の水蒸気脱着挙動について熱重量測定法を用いて反応速度論的解析を行った。その結果、 CaCl_2 単体の脱水過程においては、均一核形成によって固相水和物が析出したことが示唆される。これに対して、複合材では不均一核形成によって固相の水和物が形成されたと考えられる。 CaCl_2 /水においては、不均一核形成は均一核形成よりも含水量が多い領域で起こるため、 CaCl_2 -陽極酸化アルミニウム複合材では、単体に比べて水蒸気脱着の進行が促されたと考えられる。したがって、塩化カルシウムを陽極酸化皮膜へ添着することで、水-塩化カルシウム系の水蒸気収着性が向上する可能性がある。

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

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

2. 論文提出者 (1) 所 属 物質科学 専攻

(2) 氏 名 諏訪 祐司

3. 審査結果の要旨（600～650字）

本学位論文について、平成28年1月12日に予備審査会を開催し、平成28年1月29日の口頭発表と質疑応答の結果を踏まえて、同日開催した論文審査委員会において以下のように決定した。

冷媒蒸気の吸着・吸収現象（収着）を利用する収着冷凍機の小型化・高出力化には、固体収着材の蒸気収着能の向上と、それを充填する熱交換器内の伝熱促進が不可欠である。本研究では、高熱伝導性のアルミニウムを陽極酸化して得られる多孔質酸化皮膜中に、吸水性を有する塩化カルシウムを添着した新規の複合材を調製し、その水蒸気収脱着挙動を詳細に検討した。その結果、シュウ酸陽極酸化アルミニウムに硫酸溶解処理を施し皮膜細孔径を100 nm程度まで拡大した後、塩化カルシウムを添着した複合材は、収着冷凍用のシリカゲルを上回る水蒸気収着容量及び収着速度を示すことを明らかにした。また、本複合材の水蒸気収着特性は、担体調製時の電解液種、複合材焼成温度、細孔内の添着塩量に大きく依存し、これらは皮膜細孔内の塩化カルシウムの結晶性を左右する重要な因子であることを見出した。さらに、水蒸気収着後の複合材の脱水機構を速度論的に解析した結果、皮膜細孔内の塩化カルシウム水溶液からの固相水和物の析出は不均一核形成により進行することを明らかにした。

以上のように、本論文は、金属塩添着アルミニウム複合材が収着冷凍機の新たな蓄熱材になり得ることを示唆すると共に、複合材の水蒸気収脱着機構を明らかにしており、その工学的価値は極めて高いと考えられ、博士（工学）の学位に値するものと判断する。

4. 審査結果 (1) 判 定（いずれかに○印） 合格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博士（工学）