

平成21年 5月20日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19560848  
 研究課題名（和文） 薬剤添着アルマイトを利用する高伝熱性小型水蒸気収着熱交換器の開発  
 研究課題名（英文） Development of alumite composite sorbent with high heat conductivity for compact water sorption refrigerator  
 研究代表者  
 汲田 幹夫（KUMITA MIKIO）  
 金沢大学・自然システム学系・准教授  
 研究者番号：60262557

研究成果の概要：熱交換器のアルミニウム製伝熱フィンの表面を水蒸気の直接の収着場とするために、アルミニウム由来のアルマイトと、水との反応性に富む塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )の複合化について検討を行った。その結果、アルミニウム薄板を酸性浴中で電解することでその表面に厚さ100 $\mu\text{m}$ 程度の多孔質酸化皮膜を形成させることができ、その後、含浸法により細孔表面に $\text{CaCl}_2$ を添着させることに成功した。また、得られた複合収着材の水蒸気収着能の評価結果から、これが水系収着冷凍機の蓄水剤として機能する可能性があることを示唆した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：エネルギー変換工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：吸着冷凍機，アルマイト，塩化カルシウム添着，水蒸気収着，冷熱生成能

## 1. 研究開始当初の背景

吸着冷凍機は、その内部に封入する水やアンモニアなどの冷媒吸着質の蒸発・凝縮現象と、シリカゲルや活性炭等の固体吸着材と冷媒蒸気間の吸脱着現象を利用して、冷凍・冷房用の冷熱を製造し得る熱駆動型の熱源機器のひとつである。現在、シリカゲル/水系を作動系とする吸着冷凍機が、産業用として実用化されており、民生用や車載用の熱源機器としての利用も期待されている。しかしながら、吸着冷凍機では、蓄冷媒材として使用する吸着材が固体粒子であるために、粒子充

填層における熱伝導性が悪く、迅速な冷媒蒸気吸着と吸着飽和した吸着材の加熱再生を行うためには、吸着材充填層内に多くの伝熱フィンを挿入（より大きな伝熱面積の確保）して速やかな除熱と給熱を行わなければならない。その結果、現行の吸着冷凍機では、特に、固体吸着材が充填される吸着熱交換器の容積が非常に大きくなり、これが本冷凍機の普及の足枷のひとつになっている。

そこで本研究では、現在、吸着熱交換器内に挿入されているアルミニウム製の伝熱フィンに着目し、これ自身が冷媒蒸気を直接、吸着もしくは吸収し、さらに、飽和に達した

際には比較的低温での加熱により脱離再生することができれば、現行の吸着熱交換器の伝熱促進と同時に、その容積の大幅な低減を達成できると考えるに至った。なお、本研究では、自然冷媒の中でも比較的大きな蒸発潜熱を有する水を吸着冷凍機の冷媒に採用することを想定している。

## 2. 研究の目的

金属アルミニウムを酸性浴中で電気分解すると、その表面に直径 nm オーダーの無数の細孔を有する酸化アルミニウム皮膜が形成される。これを一般にアルマイトと称するが、これ自身は、水蒸気に対して不活性である。そこで本研究では、この酸化皮膜の細孔表面に、水との反応性に富む塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) を添着して、水蒸気に対する活性を付与することを提案し、この金属塩-アルマイト複合材が、水系吸着冷凍機の蓄水材として機能するかについて検証することを目的とした。この目的を達成するために、本研究では、大別して以下に掲げる3項目について検討を行った。

- 1) 多孔質アルマイトの調製法の確立（陽極酸化処理および細孔径拡大処理時の操作条件と酸化皮膜構造の関連性把握）
- 2) 多孔質アルマイト表面への  $\text{CaCl}_2$  添着法の確立
- 3)  $\text{CaCl}_2$  添着アルマイトの水蒸気収着特性評価とその水系吸着冷凍機への適用性検討

なお、本研究では、 $\text{CaCl}_2$  添着アルマイトへの水分子の物理吸着、 $\text{CaCl}_2$  との水和・吸収反応を総称して“収着”と呼ぶことにする。

## 3. 研究の方法

### (1) 試料アルミニウム材

本研究では、純度 99.6 %、厚み 0.3 mm、幅 12 mm のアルミニウム薄板を出発試料に用い、その端部から 41 mm の部分を後述するアルマイト化と  $\text{CaCl}_2$  添着のための供試範囲とした。

### (2) アルマイトの調製と細孔径拡大処理

試料表面に存在する自然酸化皮膜や油脂分などの汚損物質を除去するために、酸、アルカリを用いて試料薄板の前処理を行った。

濃度 1.5 M の硫酸浴中にて、アルミニウム薄板を陽極に、ステンレス板を陰極に設置して、浴温 5~20°C 一定の下で直流電流を所定時間 (20~80 min) 印加することで陽極酸化処理を行った。なお、直流電流は試料単位面積あたり 200~400  $\text{A/m}^2$  の電流密度で印加した。陽極酸化処理後、試料を 350°C で 1 h 焼成することでアルマイトを得た。

なお、硫酸浴に比べて、大口径の皮膜細孔

が得られるとされているリン酸浴を比較電解浴に用いた。ここでは、リン酸濃度 0.1 M、浴温 15°C、電解時間 3~16 h とし、陽極酸化は 160 V 一定での直流定電圧で行った。

得られた酸化アルミニウム皮膜について、高周波膜厚計を用いて試料の表裏、各 9 点の皮膜厚  $\delta$  [ $\mu\text{m}$ ] を測定するとともに、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察像から細孔径  $D_p$  [nm] と細孔密度  $d_p$  [ $\text{m}^{-2}$ ] を算出した。

また、得られたアルマイトの細孔径を拡大する場合には、試料を濃度 2.25 M の硫酸浴に所定時間浸漬させた。なお、本稿ではこの処理のことを細孔径拡大処理 PWT (Pore Widening Treatment) と表記する。

### (3) アルマイト材への塩化カルシウム添着

(2) で得られたアルマイトへの  $\text{CaCl}_2$  添着には含浸法を採用した。具体的には、試料アルマイトを飽和  $\text{CaCl}_2$  水溶液中に、室温下で所定時間浸漬させることで、アルマイト細孔内に  $\text{CaCl}_2$  水溶液を浸透させ、試料を取り出した後に、遠心機を用いて試料表面に付着した添着液を除去した。その後、500°C で 3 h 焼成し、最後に真空乾燥することで、 $\text{CaCl}_2$ -アルマイト複合材を得た。また、含浸添着は常圧と減圧 (133 Pa) の 2 種類の圧力条件で操作した。なお、得られた複合材における  $\text{CaCl}_2$  添着量は添着操作前後の試料重量変化より算出した。

### (4) $\text{CaCl}_2$ 添着アルマイトの水蒸気収着特性評価

(2)、(3) により調製した  $\text{CaCl}_2$  添着アルマイトに対する水蒸気の平衡収着量は、ガラス製蒸発・凝縮器を備えた磁気浮遊型天秤を用いて重量法により測定した。なお、比較材料として、 $\text{CaCl}_2$  未添着のアルマイト材と、実用機である水系吸着冷凍機に使用されている粒状シリカゲル (富士シリシア化学製、RD2560) を用い、それらの水蒸気収着量も測定した。

## 4. 研究成果

### (1) アルマイトの調製と陽極酸化皮膜構造

#### ① 酸化皮膜の表面および断面構造

アルミニウム薄板に対して、硫酸浴を用い

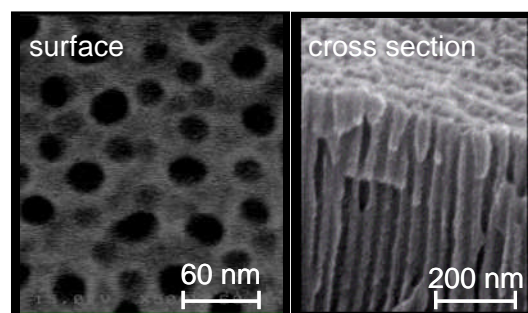
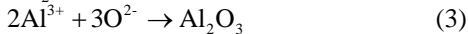


図 1 陽極酸化皮膜の SEM 像

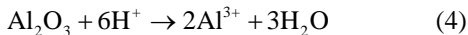
て陽極酸化処理を施し、その表面に生成した酸化皮膜の表面と断面を SEM により観察した結果の一例を図 1 に示す。この写真から、陽極酸化処理により生成する酸化皮膜には数 10 nm オーダーの細孔が存在し、それらは皮膜の表面で開口し、厚み方向にほぼ垂直に発達していることがわかる。

なお、一般にアルミニウムの陽極酸化時には、以下に示すような酸化アルミニウム皮膜の生成反応と生成した皮膜の溶解反応が並行的に進行する。

[皮膜生成反応]



[皮膜溶解反応]



## ② 酸化皮膜構造に及ぼす操作条件の影響

硫酸浴の温度を 20°C 一定として、電解時間と印加電流密度を変化させた場合の試料表面に生成した酸化アルミニウム皮膜の平均の皮膜厚と細孔径を図 2 に示す。

本図より、電解時間が長くなるにしたがって、また、電流密度がより大きい場合に、皮膜厚が増大し、本実験条件下では膜厚が 8.4 ~ 92.6 μm の範囲で大きく変化することがわかる。これは、酸化皮膜の生成が上述の式(1)

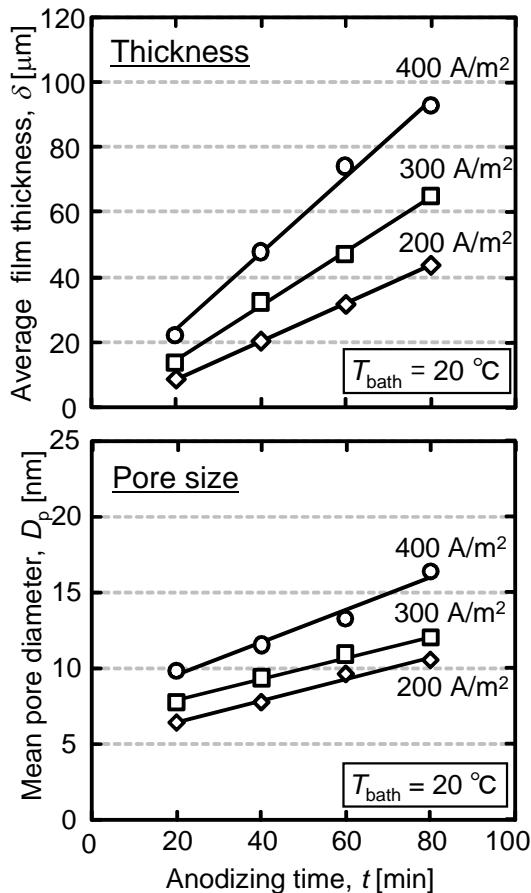


図 2 陽極酸化皮膜の皮膜厚と細孔径に及ぼす電解電流密度と電解時間の影響

~(3)に示す電気化学反応に基づいており、試料に印加した電気量の増大がそのまま皮膜の成長として現れたものと考えられる。

一方の平均細孔径についても、電解時間と電流密度の値が上昇するにしたがって、大きくなる傾向が窺え、6.5~16.4 nm の範囲で変化する。細孔の発達については、先に式(4)で示した皮膜の溶解反応と関係しており、電解時間が長くなると皮膜は成長するが、同時に、皮膜が強酸性の電解液に晒される時間も長くなることから、形成された細孔壁の溶解が進行し、徐々に孔径が大きくなると考えられる。

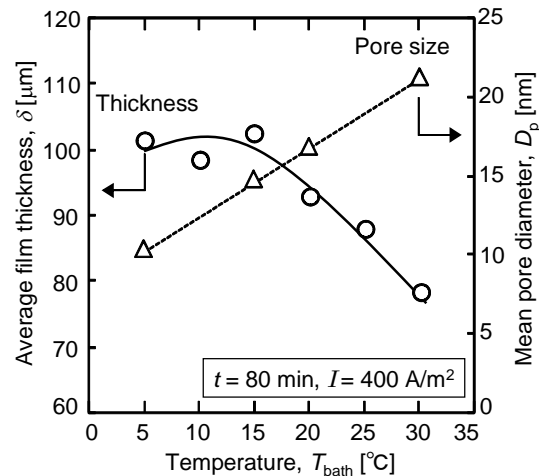


図 3 陽極酸化皮膜の皮膜厚と細孔径に及ぼす電解温度の影響

図 3 に、電流密度 400 A/m<sup>2</sup>、電解時間 80 min に固定し、硫酸浴の温度を変化させて調製したアルマイトの酸化皮膜厚と細孔径を示す。皮膜厚と細孔径は浴温の影響を大きく受け、より低温での処理によって、細孔径は小さくなるが、厚い皮膜が生成することがわかる。これは、低温操作の場合、皮膜の生成反応に比べて溶解反応が抑制されるためと推測される。

また、図 2 および 3 の処理条件において生成した酸化皮膜における細孔密度は、自明であるが、細孔径の増大に伴って減少する傾向にあり、本条件下では  $12.1 \times 10^{14} \sim 5.3 \times 10^{14}$  m<sup>-2</sup> の範囲で変化することを確認している。

なお、陽極酸化の電解液にリン酸を用いた場合においても、電解時間を長くすることで皮膜厚と細孔径が増大し、電解時間 16 h の場合には、平均値で厚み 15.8 μm、細孔径 217 nm の皮膜が生成することがわかった。しかしながら、図 2, 3 からわかるように、リン酸浴の場合、硫酸浴に比べて、大口径の細孔は得られるが、膜厚が極めて薄く、何よりも処理時間が極端に長くなることから、実用面を考慮して、本研究でのアルミニウム陽極酸化処理には、硫酸浴により調製したアルマイトを用いることにした。

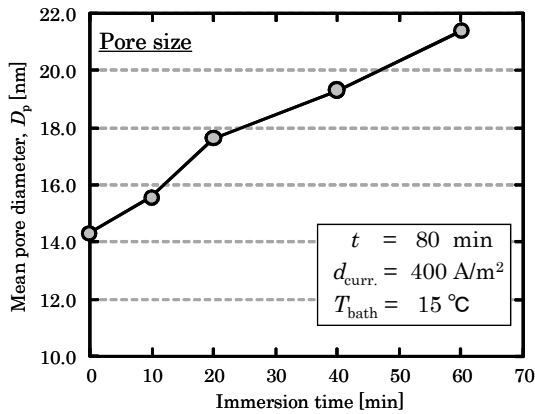


図4 細孔径拡大処理時の平均細孔径と浸漬時間の関係

### ③ 細孔径拡大処理

硫酸浴を用い、低温での陽極酸化処理を行うことで、膜厚 100  $\mu\text{m}$  程度の酸化皮膜を形成させることができる。そこで、後述の  $\text{CaCl}_2$  添着を促すことを考え、細孔径を拡大するために、硫酸による浸漬溶解を試みた。図4に、浴温 15 $^\circ\text{C}$ 、電解時間 80 min、電流密度 400  $\text{A}/\text{m}^2$  の条件で調製したアルマイト（平均細孔径 14.3 nm）を、濃度 2.25 M の硫酸浴に浸漬させて PWT を行った後の平均細孔径と浸漬時間の関係を示す。

本図より、浸漬時間が長くなるにつれて細孔径が増大し、60 min の浸漬により処理前の約 1.5 倍に拡大することがわかる。なお、PWT 前後の皮膜厚の減少は 2 % 以下であり、本処理では主に細孔の開口部の溶解が進行すると推測される。

### (2) $\text{CaCl}_2$ -アルマイト複合材の調製と $\text{CaCl}_2$ 添着状態

#### ① アルマイト表面への $\text{CaCl}_2$ 含浸添着

本研究では、種々の条件で調製したアルマイトに  $\text{CaCl}_2$  の含浸添着を試みたが、ここでは、以下に示す 2 条件で陽極酸化処理および PWT を実施して得られたアルマイト（条件 A：皮膜厚 100.2  $\mu\text{m}$ ，細孔径 21.3 nm；条件 B：30.9  $\mu\text{m}$ ，19.3 nm）に  $\text{CaCl}_2$  添着を施した結果を示す。

[調製条件 A] 電解時間 80 min，電流密度 400  $\text{A}/\text{m}^2$ ，浴温 15 $^\circ\text{C}$ ，PWT 時間 60 min

[調製条件 B] 電解時間 40 min，電流密度 300  $\text{A}/\text{m}^2$ ，浴温 20 $^\circ\text{C}$ ，PWT 時間 60 min

また、 $\text{CaCl}_2$  含浸添着条件は、I：常圧操作（101.3 kPa），添着時間 24 h と、II：減圧操作（133 kPa），添着時間 3 h とし、上記の調製条件 A のアルマイトに対して I，II の条件で  $\text{CaCl}_2$  添着を行った試料を i および iii，調製条件 B のアルマイトに I，II の条件で添着した試料を ii および iv の記号をそれぞれ付けて識別する。

図5に、異なる皮膜構造を有するアルマイトに対する  $\text{CaCl}_2$  添着量の結果を示す。常圧添着を行った試料 i，ii を比較すると、皮膜

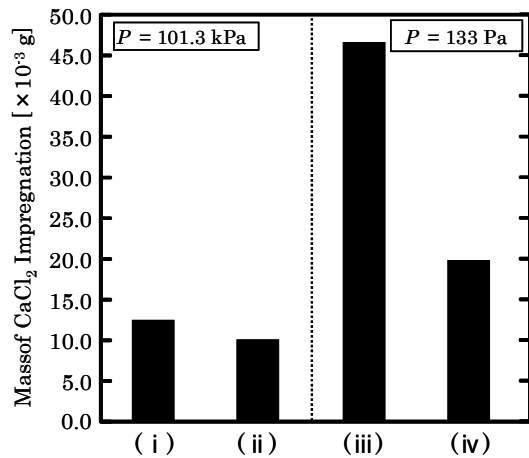


図5 異なる皮膜構造のアルマイトへの  $\text{CaCl}_2$  添着量と添着操作圧力の影響

厚が厚いアルマイトの方がやや多くの  $\text{CaCl}_2$  が添着されることがわかる。これに対して、減圧添着を施した試料 iii，iv では、i，ii を大幅に上回る添着量が得られ、特に、皮膜厚の厚い試料 iii の場合は、常圧添着を行った試料 i に比べて約 3.7 倍、46.8 mg の  $\text{CaCl}_2$  を添着することに成功した。減圧含浸添着を行った場合、常圧添着時にはあまり確認されなかった試料表面からの微細な気泡の発生が認められたことから、添着容器内を減圧状態に保つことで、アルマイトの皮膜細孔内に残留する空気の除去が可能となり、細孔深部まで  $\text{CaCl}_2$  水溶液が浸透したために、結果として  $\text{CaCl}_2$  添着量が増大したと考えられる。

以上の結果から、アルマイトの多孔質酸化皮膜への  $\text{CaCl}_2$  添着は、細孔内の脱気を促す減圧操作が効果的であり、より大きな細孔容積を有するアルマイトの方が、多くの  $\text{CaCl}_2$  を添着できることが明らかとなった。

#### ② $\text{CaCl}_2$ 添着状態

$\text{CaCl}_2$ -アルマイト複合材（試料 ii）の表面を SEM により観察した結果を図6に示す。本図より、アルマイトの皮膜細孔内に  $\text{CaCl}_2$  が存在していることは確認できないが、皮膜表面には、明らかに皮膜細孔径よりも大きな  $\text{CaCl}_2$  結晶が析出していることが観察される。これに対して、 $\text{CaCl}_2$  が多く添着した複合材試料 iii の皮膜表面を SEM により観察した結

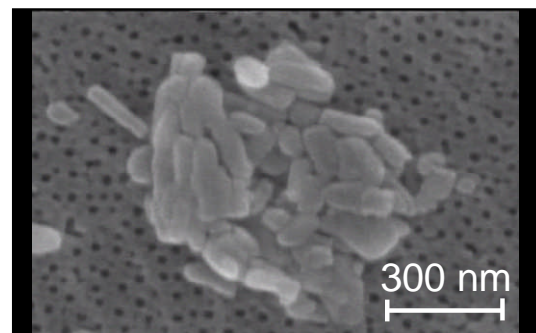


図6  $\text{CaCl}_2$  添着アルマイト ii の表面 SEM 像



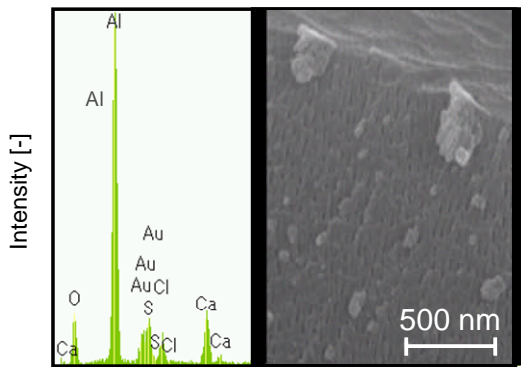


図7 CaCl<sub>2</sub> 添着アルマイト iii の断面 SEM 像と EDX 分析結果

果、表面にはほとんど CaCl<sub>2</sub> 結晶は確認できなかった。

そこで、複合材試料 iii の皮膜断面について、SEM 観察と、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) による皮膜断面に存在する元素の同定を行った。その結果を図 7 に示す。

本図の SEM 像からは、試料 iii の細孔内に明確に CaCl<sub>2</sub> が添着していることは確認できない。しかしながら、細孔断面の EDX 分析結果からは、酸化アルミニウム皮膜の構成元素である Al と O の他に、Ca と Cl が検出された。そこで、この検出結果を皮膜断面に対してマッピングしたところ、細孔内壁部に Ca と Cl が存在することが明らかとなった。したがって、減圧下で添着操作を行うと、ナノスケールの CaCl<sub>2</sub> 結晶が酸化皮膜細孔内に添着されると考えられる。

(3) CaCl<sub>2</sub>-アルマイト複合材の水蒸気収着特性と冷熱生成能

① CaCl<sub>2</sub> 添着アルマイトの平衡水蒸気収着量

図 8 に、2 種類の CaCl<sub>2</sub>-アルマイト複合材 (試料 i : CaCl<sub>2</sub> 添着量 5.66 wt%, iii : 16.1 wt%) の 30℃ における水蒸気収着等温線を示す。なお、前節の条件 A で調製した CaCl<sub>2</sub> 未添着アルマイト担体と粒状シリカゲル (SG)

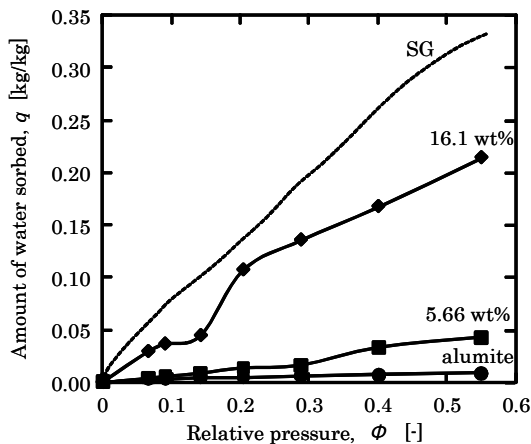


図 8 CaCl<sub>2</sub>-アルマイト複合材、アルマイト担体およびシリカゲルの水蒸気収着等温線

の結果も図中に併示した。また、横軸は温度 30℃ における水の飽和蒸気圧を基準とした相対水蒸気圧  $\phi$  [-] を表している。

本図より、アルマイト担体は相対圧に関わらずほとんど水蒸気を収着しないが、CaCl<sub>2</sub> を添着したアルマイトにおいては、相対圧の上昇に伴って水蒸気の収着が進行し、CaCl<sub>2</sub> 添着量が 5.66 wt% から 16.1 wt% に増大することで、明らかに水蒸気の収着量が上昇することがわかる。また、16.1 wt% の CaCl<sub>2</sub>-アルマイト複合材の水蒸気収着量とシリカゲルのそれを比較すると、本水蒸気圧域では、複合材よりもシリカゲルの方が多くの水蒸気を吸着することができる。

また、添着量 16.1wt% の複合材の水蒸気収着等温線において、相対水蒸気圧 0.09~0.14 の領域で収着量の変化が一旦緩やかになり、その後、0.14~0.20 の領域で急激に増大することが観察される。この現象を理解するために、CaCl<sub>2</sub> に対する平衡収着水のモル比  $n$  [mol-H<sub>2</sub>O/mol-CaCl<sub>2</sub>] と相対水蒸気圧の関係を、複合材と CaCl<sub>2</sub> 単体について比較した。その結果を図 9 に示す。

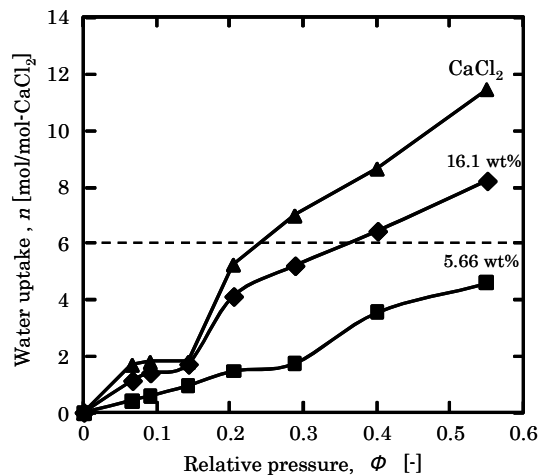


図 9 CaCl<sub>2</sub>-アルマイト複合材と CaCl<sub>2</sub> 単体の収着水量の比較

CaCl<sub>2</sub> 添着アルマイト複合材および CaCl<sub>2</sub> 単体の収着水量は、そのモル比が  $n = 2$  付近で一旦変化が緩やかになり、 $n = 2 \sim 4$  の間は急激に変化することがわかる。つまり、アルマイトに添着した CaCl<sub>2</sub> は水蒸気との水和反応によって、最初は二水和物を形成するが、その後、水蒸気圧がある値を超えると急速に四水和物に変化すると考えられる。なお、CaCl<sub>2</sub> は六水和物までしか存在しないため、 $n = 6$  を超える相対圧域では CaCl<sub>2</sub> の潮解が進行していると考えられる。したがって、本 CaCl<sub>2</sub>-アルマイト複合材を水系収着冷凍機に適用する場合は、潮解 (潮解により生成する CaCl<sub>2</sub> 水溶液の漏出) が始まる水蒸気圧以下で操作する必要がある。

② CaCl<sub>2</sub> 添着アルマイトを適用した場合の

### 冷熱生成量

CaCl<sub>2</sub>-アルマイト複合材の水蒸気等温線が実測等により得られれば、本複合材を水系収着冷凍機に適用した場合の冷熱生成量を見積もることができる。本研究では、水系収着冷凍機の標準操作温度を、収着温度 30℃、蒸発温度 10℃、加熱再生温度 80℃、凝縮温度 30℃とし、この時の操作水蒸気圧範囲は $\phi = 0.09 \sim 0.29$  と定められることから、図 8 の水蒸気収着等温線に基づいて、この圧力範囲での有効水蒸気収着量  $\Delta q$  を算出した。次いで、以下の式から冷媒水の蒸発に伴う冷熱生成量  $CE$  (cooling effect, 冷却効果量) を、複合材の重量基準 ( $CE_w$  [J/kg]) と体積基準 ( $CE_v$  [J/m<sup>3</sup>]) で算出した。

$$CE_w = \Delta H_{ev} \cdot \Delta q \quad (5)$$

$$CE_v = \rho_a \cdot CE_w \quad (6)$$

ここで、 $\Delta H_{ev}$  [J/kg] は水の蒸発潜熱、 $\rho_a$  [kg/m<sup>3</sup>] は複合材の見掛け密度を表す。

表 1 に、16.1 wt% の CaCl<sub>2</sub>-アルマイト複合材と粒状シリカゲルを水との組合せで作動系に用いた場合の冷熱生成量を、水蒸気収着等温線に基づいて算出した結果を示す。

表 1 CaCl<sub>2</sub>-アルマイト複合材とシリカゲルの冷熱生成量の比較

solid sorbent	$\Delta q$ [kg/kg]	$CE_w$ [kJ/kg]	$CE_v$ [MJ/m <sup>3</sup> ]
CaCl <sub>2</sub> -alumite	0.10	248	738
silica gel	0.12	297	193

本表より、操作相対圧における有効水蒸気収着量  $\Delta q$  が、シリカゲルの方が複合材より 20% 多いために、材料の重量基準ではシリカゲルの場合の冷熱生成量  $CE_w$  が大きくなる。しかし、材料の体積基準では、逆に CaCl<sub>2</sub>-アルマイト複合材の方が大きい  $CE_v$  値を示し、シリカゲルの場合の 3.8 倍となる。つまり、収着熱交換器をシリカゲル充填層で構成するよりも、CaCl<sub>2</sub>-アルマイト複合材をぎっしり積層して構成した方が、その容積を大幅に低減でき、水系収着冷凍機の小型化を実現できる可能性が示唆される。

#### (4) まとめ

本研究の成果は未だ論文投稿の形で公表していないが、本稿の(1), (2)の内容の一部は、昨年 9 月の化学工学会第 40 回秋季大会 (シンポジウム: 低炭素社会実現に向けたエネルギー変換・貯蔵・輸送技術および浄化法の革新) において発表した。その際、本研究の金属伝熱フィンの表面を改質し、そこに CaCl<sub>2</sub> を添着担持することで、フィン自身を水蒸気の収着場にすする斬新なアイデアと、実際にこの複合材料が調製できる点について、大きな反響があり、発表後には実用化に向けた問

題点の明確化など有意義な議論を行うことができた。

本研究の実施期間内では、CaCl<sub>2</sub> 添着に好適なアルマイトの調製と、その後の酸化皮膜細孔内への CaCl<sub>2</sub> 添着に手間取り、実際に、CaCl<sub>2</sub>-アルマイト複合材を組み入れた収着熱交換器の試作とその性能評価まで実施することができなかった。今後は、現状よりも多くの CaCl<sub>2</sub> あるいは他の金属塩を添着したアルマイト複合材を調製する方法について、さらに検討を進めていきたい。そして、金属塩添着アルマイト複合材を積層した小型収着熱交換器を試作した上で、蒸発器および凝縮器と組み合わせた収着冷凍システムにより、冷熱生成の実証試験を行い、実用化に向けた問題点の洗い出しとその改善に取り組んでいきたい。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 1 件)

- ① 汲田幹夫, 児玉昭雄, 水蒸気収着のための塩化カルシウム添着アルマイトの調製, 化学工学会第 40 回秋季大会, 2008.9.25, 仙台

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

汲田 幹夫 (KUMITA MIKIO)  
金沢大学・自然システム学系・准教授  
研究者番号: 60262557

##### (2) 研究分担者

児玉 昭雄 (KODAMA AKIO)  
金沢大学機械工学系・准教授  
研究者番号: 30274690