

令和3年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース） 事例報告書

1 課題名

吸着式蓄熱材ハスクレイ吸着原理の解析 —地域熱エネルギー循環業の確立—

2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）

東日本機電開発株式会社	: 代表機関
岩手大学	: 共同研究機関。放射光利用・測定・解析指導
産業技術総合研究所(GIII)、石原産業株式会社(G I、G II)	: サンプル提供
SAGA-LS、SPring-8	: 測定、解析協力
岩手県、いわて産業振興センター	: 企業サポート

3 背景と測定目的

○背景

当社では、岩手県の豊富な地熱資源や工場等の廃熱資源を、蓄熱材を用いてオフライン輸送し、地域の農業用ハウスなどに暖房用資材として提供する高効率な蓄熱・熱移送ビジネスによる地域の熱循環システム構築を目指している。

東日本大震災を契機として、再生可能エネルギーの活用は、資源の乏しい日本にとっては有効である。しかし、日本全国の工場等からは日々、大量の熱が放出されており、その総量は年間約 114 万 TJ に上る。そのうち 7 割が 200 °C 未満であり、未利用のまま廃棄されている現状がある。

東北地方にも大小様々な工場や温泉、ごみ焼却場などがあり、熱源となるポテンシャルを持っている。一方、東北地域は面積が広く人口密度は低い。しかも中山間地が多く、熱源となりうる排熱施設に隣接した熱利用施設を集積しにくい状況にある。そのため東北地域における熱循環システムにおいては、温水配管等を使ったオンライン輸送でなく、各種車両によるオフライン輸送による熱エネルギーの循環利用が適している。

この熱循環システムに、輸送が容易で、蓄熱効率も高く、環境負荷が低い、吸着式蓄熱材ハスクレイの活用を検討している。ハスクレイは非晶質アルミニウムケイ酸塩と低結晶性粘土の複合体であり、微細な細孔構造を有しており、次のような原理で、発熱、吸着する。

- ・蓄熱時：ハスクレイに高温空気を供給し、その細孔内の水分子を廃熱で脱着させることで蓄熱
- ・放熱時：乾燥したハスクレイに湿潤空気を供給し、水分子を吸着させることで放熱

なお、ハスクレイにはグレード(G)があり、それぞれ比表面積が、G I 750~850 m²/g、G II 550~650 m²/g、G III 450~550 m²/g である。

○目的

ハスクレイは高い蓄熱密度を持っているが、当社の実証試験において放熱性能は 45 %程度であり、この技術の実用化にはハスクレイの蓄放熱性能を安定して得ることが必要である。そのために、ハスクレイのミクロな構造と水分の吸脱着との定量的な相関を得ることを目的とした。ハスクレイの三次元的構造やどの粒径の微細孔に優先的に吸着しているか、水分吸着時・脱着時のメカニズムが解明できれば、さらに効率的で安定的な蓄放熱性能を有したハスクレイ蓄熱材を活用した熱循環システムの開発が可能になる。

4 測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）

○SAGA-LS BL07 での X 線イメージング

目的：ハスクレイのイメージングデータ取得による微細孔の分布状況の把握

測定手法：X線イメージング(CT) 使用ビームライン：BL07

測定セットアップ：φ2 mm ハスクレイをφ2 mm のストローに差し込み、
架台に固定した(写真 1)。

グレード：G I、G II、G III 状態：Wet(95 %Rhにて吸湿)、Dry(乾燥状態)

エネルギー：10~15 keV CT 計測時間：約 1 h/1 サンプル(2 秒露光×1500 枚)



図 1

○SPring-8 BL19B2 での SAXS、USAXS

目的：ハスクレイ中の微細孔の粒径とその分布の把握

測定手法：SAXS(カメラ長約 3 m)、USAXS(カメラ長約 42 m)

使用ビームライン：BL19B2

測定セットアップ：厚さ 1 mm のタブレット状ハスクレイを透明
フィルムによって挟み、ホルダーにセットした(写真 2)。

グレード：G I、G II、G III

状態：Wet(95 %Rhにて吸湿)、Middle(50 %Rhにて吸湿)、Dry(乾燥状態)

X線エネルギー：18 keV 測定 q レンジ：約 0.06~3 nm⁻¹(SAXS)、約 0.005~0.19 nm⁻¹(USAXS)

1 試料当たりの露光時間：10 秒

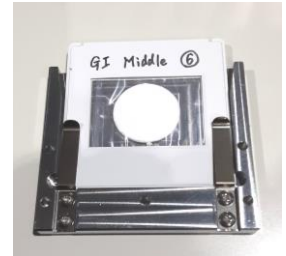


図 2

5 結果及び考察（代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること）

○X 線イメージング

図 3 にハスクレイの横断面 CT 画像を示した。画像からハスクレイは色の薄い(高密度)領域と色の濃い(低密度)領域によって構成されていることが分かる。また、点状の高密度粒子がみられ、G II に多い。G III は G I・G II に比べ、ひび割れや大きな空隙が多数見られる。

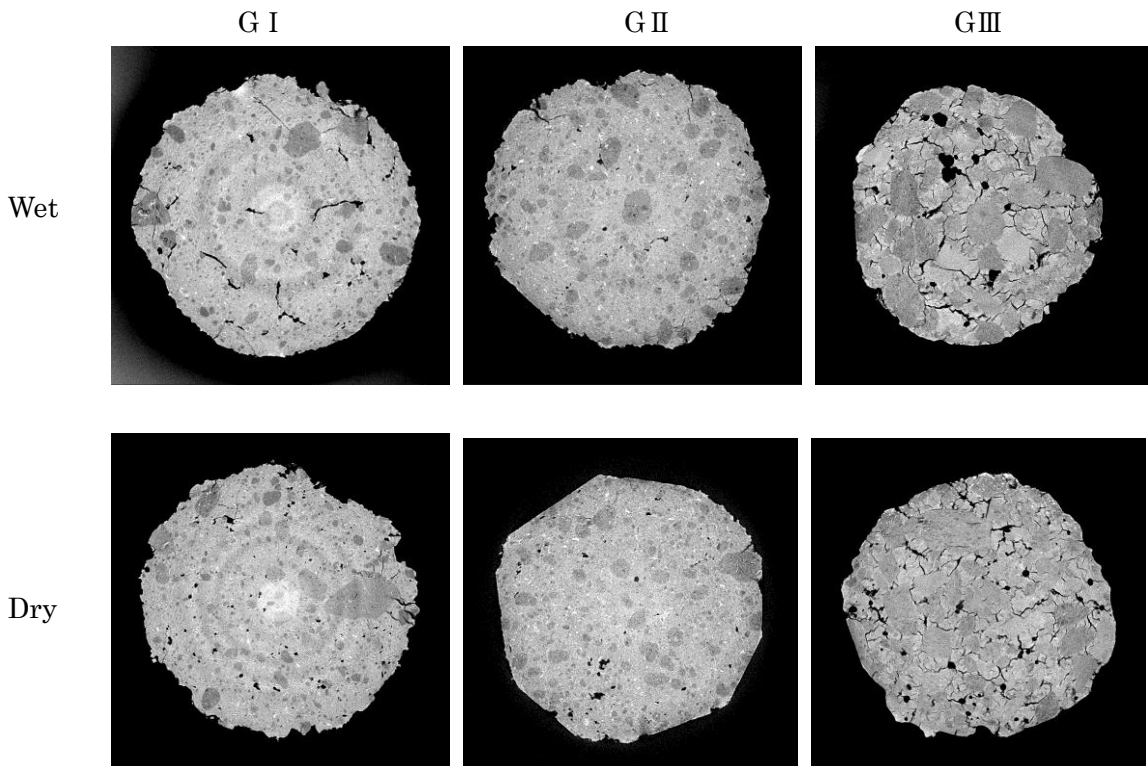


図 3 ハスクレイの横断面 CT 画像

表 1 に各グレードの状態別に密度を示した。G I は G II よりも高密度であり、水を含むと密度が増加した。一方、G III は Dry の方が密度増加している。

図 4 のように、ハスクレイの色の濃い領域(A)、色の薄い領域(B)からそれぞれの密度を算出し、表 2 に示した。これにより、G I・G II は Wet 状態で色の薄い領域(B)の密度が増加することが確認された。しかし、G III は挙動が異なり、A、B 両方の領域で Dry 状態の密度が Wet よりも高くなっている。G III は加熱前脱塩の有無など、G I・G II と製造方法が異なる(鈴木、2016)ことから、構造や挙動に明確な違いとして現れたと考えられる。

○SAXS、USAXS

図 5 にカメラ長約 42 m の極小角散乱 (USAXS)、図 6 にカメラ長約 3 m の小角散乱(SAXS)の測定データを示す。1 mm 厚の円板状試料(図 2)に対し、USAXS 測定では 10 秒露光、SAXS 測定では 1 秒露光と 10 秒露光を組み合わせ実施した。この測定によって、ハスクレイのグレードや状態による散乱強度の違い等が確認され、内部の散乱体(この場合は空隙)のサイズ検討が可能であると示唆された。測定データ内にはビームストップの影やカメラの内径外といった解析に使用できないデータが含まれているため、解析に有効なデータを抽出して一次元化したものが図 7 である。GI Dry/Middle の広角側に見られる隆起が Wet には見られないという違いが観測されている。

図 8 は G I ~G III の乾燥状態における散乱強度を比較したものである。一般に小角散乱解析では散乱体が孤立して分散

表 1 ハスクレイの密度比較 (面積 2 mm²)

		Density (g/cm ³)
G I	Wet	3.4
	Dry	3.3
G II	Wet	3.0
	Dry	2.9
G III	Wet	3.4
	Dry	3.5

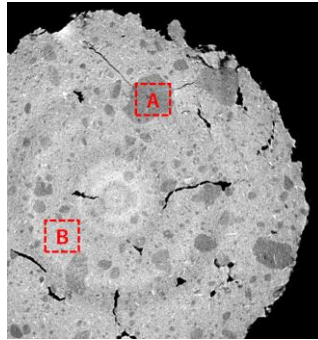


図 4 G I Wet の密度測定領域

表 2 ハスクレイ内の密度差 (面積 0.02 mm²)

		Density (g/cm ³)	
G I	Wet	A	3.0
		B	3.6
	Dry	A	2.7
		B	3.3
G II	Wet	A	2.6
		B	3.2
	Dry	A	2.6
		B	3.0
G III	Wet	A	3.3
		B	3.9
	dry	A	3.5
		B	4.0

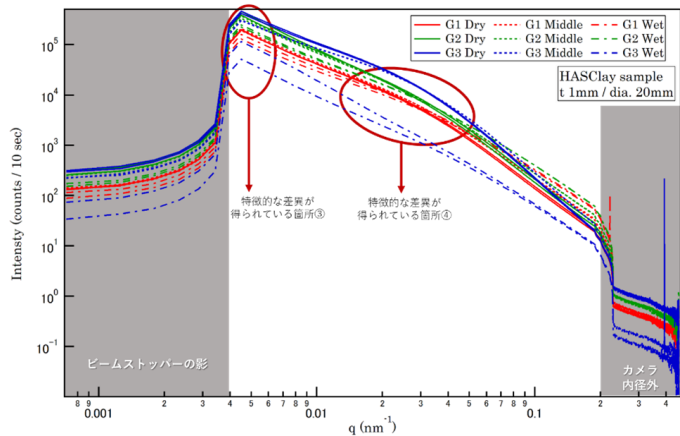


図 5 ハスクレイの USAXS(10 s)測定データ ※G1=G I

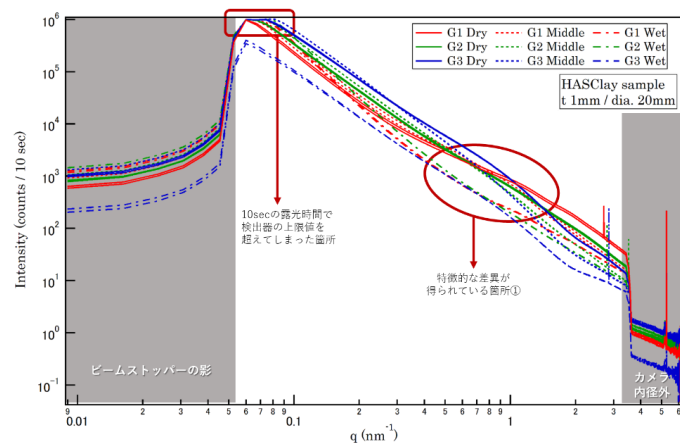


図 6 ハスクレイの SAXS(10 s)測定データ

している場合には、SAXS プロファイルの log-log プロットの傾き具合によって散乱体(空隙)の形状を推定できる。本測定結果では、全てのグレードにおいて q^{-3} 程度だった。これにより、散乱体は複数形態の複合体である可能性が示唆され、傾きから形状を推定することは困難であることが明らかとなった。次に、SAXS データを Fourier 変換し、実空間内の相関関数から導出することを試みた。図 9 は散乱体(空隙)を 5 種類サイズと仮定し、それらの和で相関関数を fitting し得た径分布のグラフである。各グレードで最も差が生じたのは、 $\phi 1 \text{ nm}$ の空隙であり、性能の高いグレードほど、小さいサイズの空隙の割合が高いこと、また、小さい空隙に優先的に水が吸着することが明らかとなった。今後は、より再現度の高いモデルを模索するほか、Middle/Wet の解析も進め、ハスクレイの水分子吸脱着原理の解明を目指す。また、本トライアルユースにより、企業が主体となって大学・地域の自治体・開発元の研究グループと共同体制を組んだ結果、単純な放射光利用の事例が創出されただけでなく、相互連携を通じた新たなテーマの創出につながった。

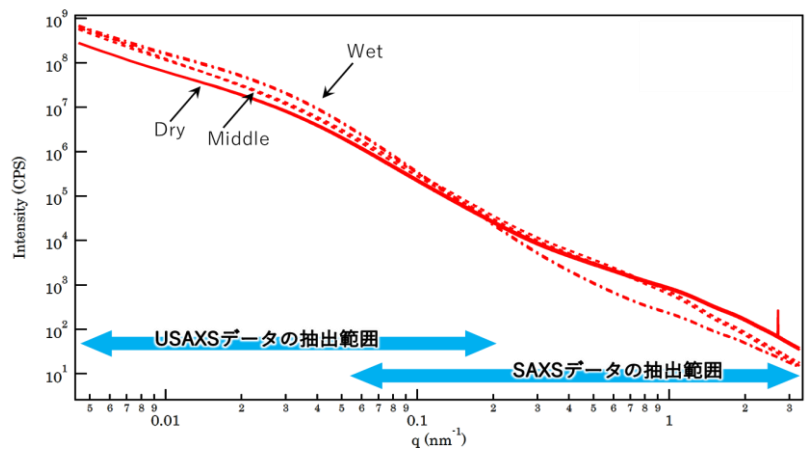


図 7 G I の各状態における SAXS・USAXS 測定結果

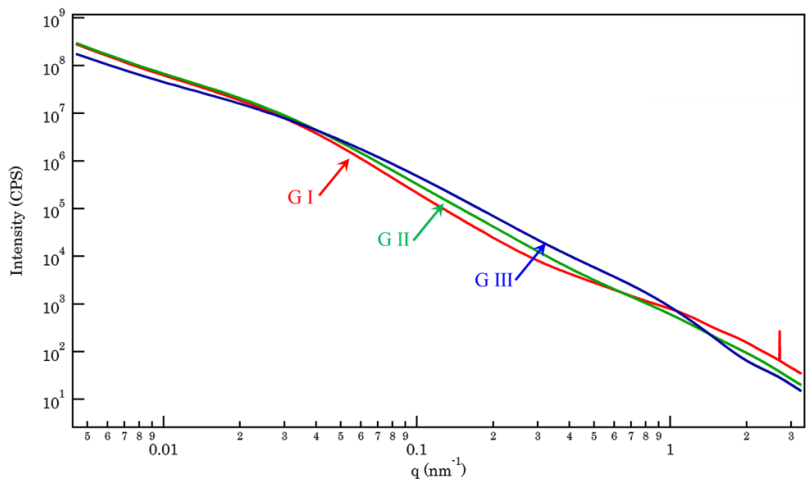


図 8 各グレードの乾燥状態における測定結果

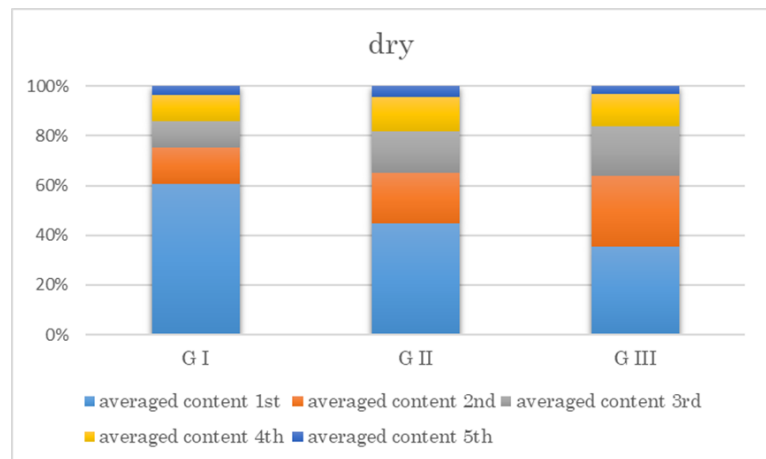


図 9 測定結果から算出した各空隙サイズとその割合
1st= $\phi 1 \text{ nm}$, 2nd= $\phi 3 \text{ nm}$, 3rd= $\phi 10 \text{ nm}$, 4th= $\phi 3 \text{ nm}$,
5th= $\phi 90 \text{ nm}$

本トライアルユース業務によって、X線イメージング、SAXS・USAXSを行った。

X線イメージングでは、CT画像からハスクレイは密度の高い領域、密度の低い領域によって構成されていることが分かり、グレードや状態によってヒビなど見た目の差異や、密度の違いが確認された。ハスクレイ内部の乾燥・吸湿による密度変化はGⅠ・GⅡとGⅢでは挙動が異なり、製造方法の違いが内部構造に影響することが示された。

一方、SAXS・USAXSでは、ハスクレイのグレードや状態によって散乱強度に差異がみられた。また、性能の高いグレードほど乾燥状態における $\phi 1\text{ nm}$ の空隙の割合が高かった。さらに解析を進め、Middle/Wetの空隙サイズやその分布を解明していく。

今後は、吸湿・乾燥過程の水分子の挙動を小角散乱によるその場観察実験によって把握することや、複数回使用したハスクレイと未使用のハスクレイの比較実験などを行い、ハスクレイの吸脱着原理をさらに突き詰め、ハスクレイの性能向上や、熱エネルギー循環システムの効率化を目指す。

7 参考文献

- ・鈴木正哉,前田雅喜,犬飼恵一(2016),高性能吸着剤ハスクレイの開発・粘土系ナノ粒子による省エネルギーシステム用吸着剤の開発展開-,*Synthesiology*,9 巻 3 号,p.154-164.
- ・鎌田美志他(2020),ハスクレイを用いた開放系の吸着剤蓄熱ヒートポンプシステムの開発第1報—小型装置の実験結果と吸着剤蓄熱槽の計算モデル,空気調和・衛生工学論文集、No.281,p.9-17.
- ・宮原英隆他(2020),ハスクレイを用いた開放系の吸着剤蓄熱ヒートポンプシステムの開発第2報—低温再生型蓄熱材における水蒸気吸着時の発熱量について,空気調和・衛生工学学会論文集,No.285,p.1-8.
- ・Yusei Sasaki, Noriyuki Yoshimoto, *et al.* Direct visualization of electric potential distribution in organic light emitting diode by phase-shifting electron holography , *Appl. Phys.Express* **14** 075007, 2021.
- ・ Takeshi Watanabe, Tomoyuki Koganezawa, Mamoru Kikuchi, Hiroki Muraoka, Satoshi Ogawa, Noriyuki Yoshimoto, and Ichiro Hirose, In situ characterization of the film coverage and the charge transport in the alkylated-organic thin film transistor, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 03EG14 (2018)
- ・ Akio Yoneyama 他(2021), Advanced X-ray imaging at beamline 07 of the SAGA Light Source, *Journal of Synchrotron Radiation*,p.1966-1977.
- ・ 佐々木明日香他(2020),吸着式蓄熱材を用いた大型加速器からの排熱利用に関する研究(2)~蓄熱材ハスクレイによる排熱利用の実証試験~, *Proceedings of the 18th Annual Meeting of PASJ*,p.23-25.