

ハスクレイGIIに関する蓄熱時の水分脱離 の詳細観察

東日本機電開発株式会社

目次

1. 東日本機電開発について
2. 実施体制
3. 背景
4. スケジュール
5. 測定目的
6. 測定方法-X線イメージング-
7. 結果-X線イメージング-
8. 測定方法-SAXS・USAXS-
9. 結果-SAXS・USAXS-
- 10.まとめ
- 11.今後の課題

東日本機電開発について

機電事業

上下水道設備/プラント向け
受変電盤・配電盤・
制御盤・監視システム
の設計・製造・販売



環境事業

特殊有機肥料製造・販売
イチゴ高設栽培ベンチ
設計・施工・販売



事業開発

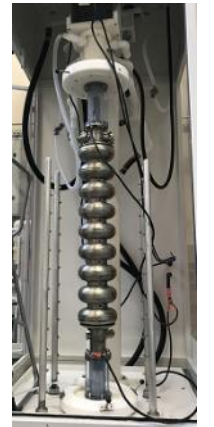
ILC関連

縦型電解研磨装置開発

Green-ILC関連

ハスクレイによる

低温排熱循環利用



実施体制

| 組織 | 役割 |
|----------------------------------|-----------------|
| 東日本機電開発 | 研究代表機関 |
| 岩手大学 | 共同研究 測定・解析指導 |
| 九州シンクロトロン光研究センター 高輝度光科学研究センター | 測定 解析協力 |
| 産業技術総合研究所 石原産業 | 研究協力 サンプル提供 |

協力：岩手県、いわて産業振興センター

背景~ハスクレイとは~



図1 ハスクレイ外観
出典：産業技術総合研究所

微細な**細孔構造**による**吸湿発熱機構**をもつ。

放熱：細孔内に水分子が吸着し、凝縮熱によって発熱する。

蓄熱：温熱風により細孔内の水が気化し乾燥する。

特徴

- 40~100 °Cの**低温熱**を回収できる
- 何度も蓄熱、放熱できる
- 熱エネルギーを安全に長期保存可能
- 蓄熱密度が高い

表1 蓄熱材の性能

| 蓄熱材 | 温度 範囲 | 蓄熱量 (kJ/L) |
|---------|-------------|---------------|
| ハスクレイGⅡ | 40 °C 以上 | 567 |
| 改質ゼオライト | 80 °C 以上 | 439 |

グレード(G)の違い（本年度はGⅡに絞って測定実施した）

比表面積:GⅠ 750~850 m²/g、GⅡ 550~650 m²/g、GⅢ 450~550 m²/g

背景～地域熱エネルギー循環システム～

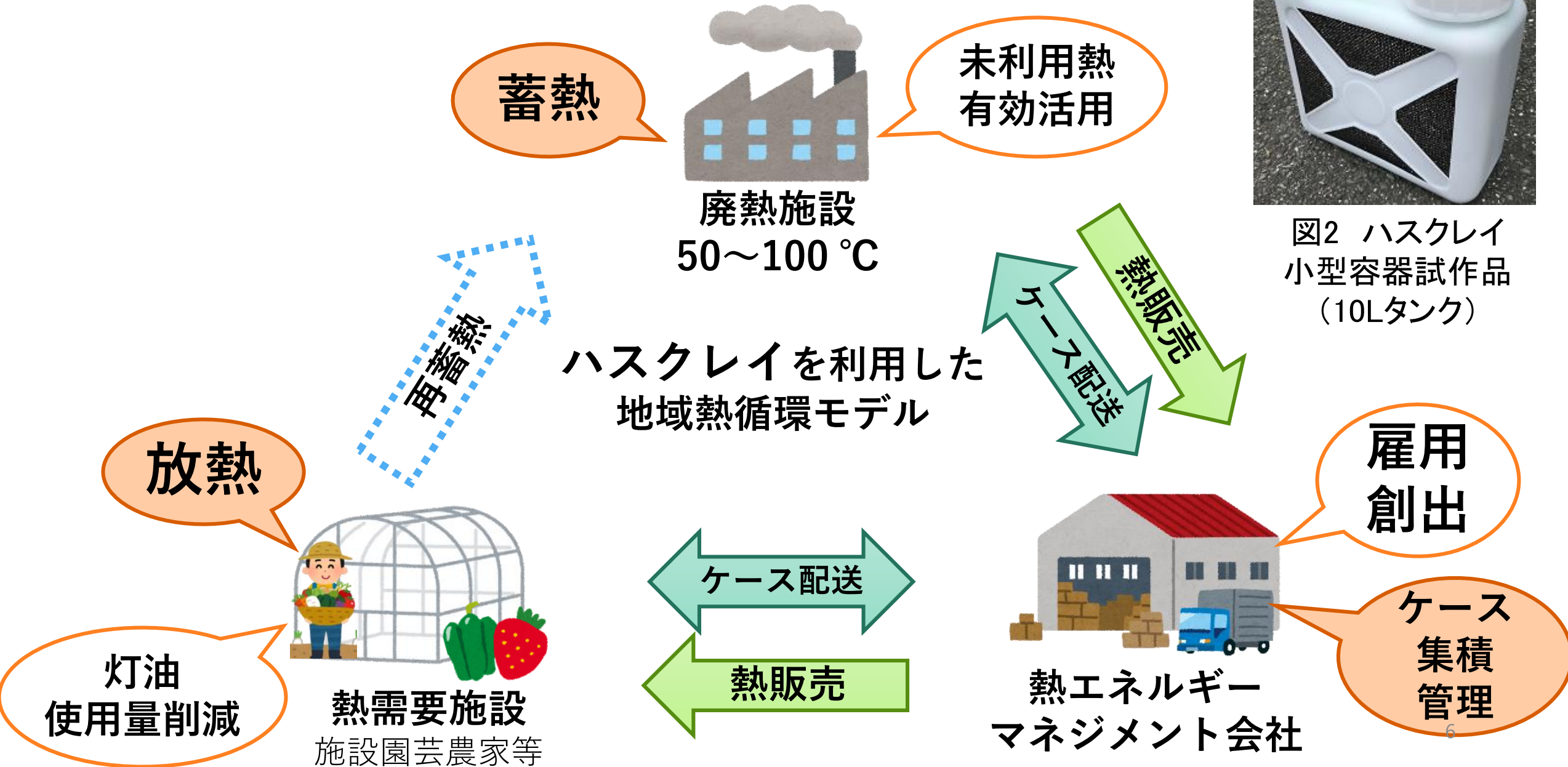
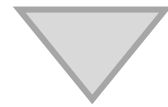


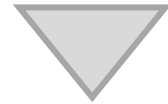
図2 ハスクレイ
小型容器試作品
(10Lタンク)

背景～現状の課題～

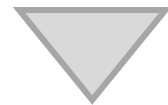
2022年5月までの実証試験において、ハスクレイの放熱性能を平均46.9%程度しか発揮できていない



ハスクレイの蓄放熱性能を安定して得ることが必要

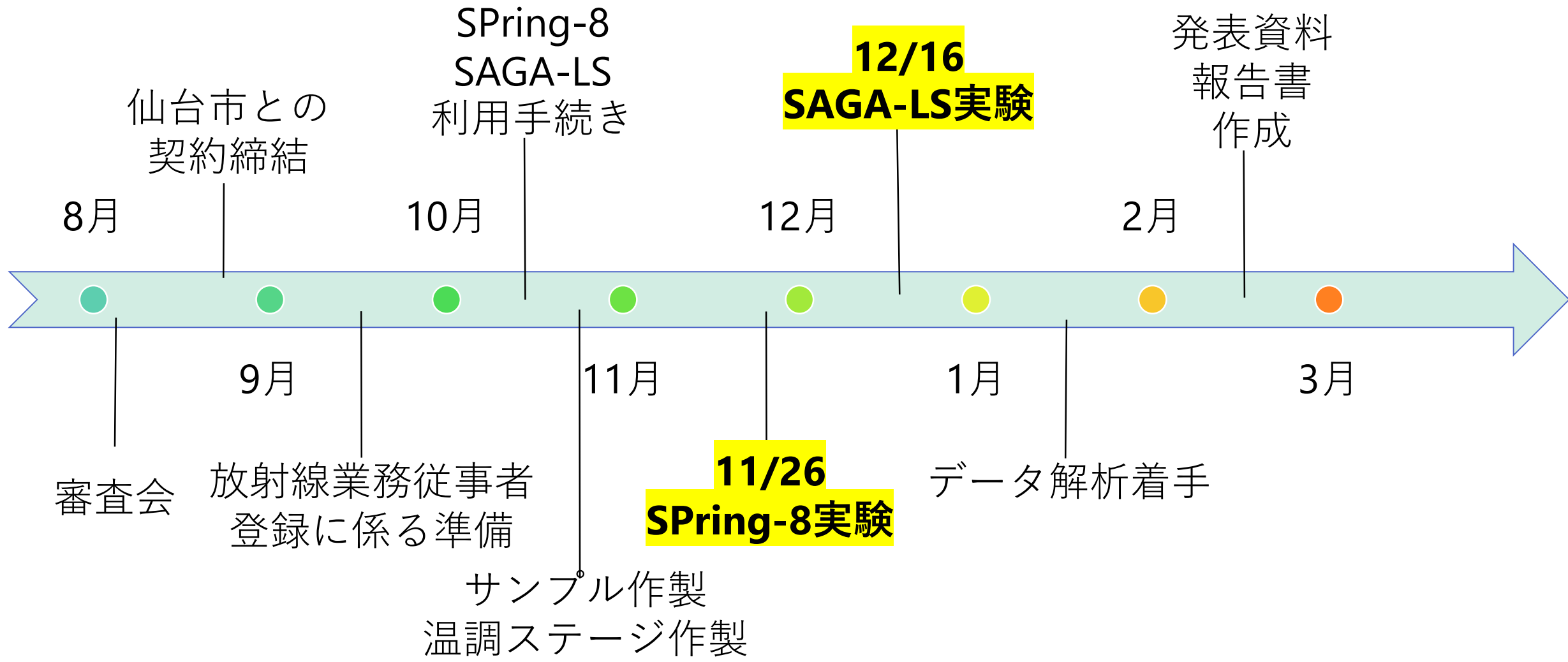


令和3年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業によりハスクレイのミクروسコピックな構造を明らかにした



**ハスクレイGⅡの水の吸脱着状態の変化を解明し、
さらに放熱性能を向上させたい**

スケジュール



測定目的

X線イメージング(SAGA-LS、BL07)

湿潤状態の未使用ハスクレイG II (以下、Newと称す)と複数回使用済ハスクレイG II (以下、Oldと称す)に対し、同一サンプルを4段階に乾燥させ、それぞれのイメージング測定を行う。また、New/OldハスクレイG II内部の様子を観察し、材料組織に生じるであろう変化の情報を得ることで蓄放熱環境の最適化を検討する。

SAXS・USAXS(SPring-8、BL19B2)

- ・自動計測ロボットによる測定
あらかじめ3段階に水分吸着させたNew/OldハスクレイG IIサンプルについて小角散乱測定を実施し、空隙サイズの違いによる影響を探る。
- ・時分割(in-situ)測定
湿潤状態の同一サンプルを自作温調ステージにより連続的に乾燥させながら、水分子が離脱し乾燥していく過程を小角散乱にてその場観察し、知見を得る。

測定方法-X線イメージング

使用施設：SAGA-LS,BL07

サンプル条件

形状：φ2 mm程度のG II 棒状サンプルをポリプロピレン製ストローに封入
状態：New、Old 2種のサンプルの水分を100 %Rh、60 %Rh、30 %Rh、0 %Rhの状態に乾燥して計測する
一方を計測中に、他方を乾燥する方法とし、乾燥後、重量計測しCT計測を実施

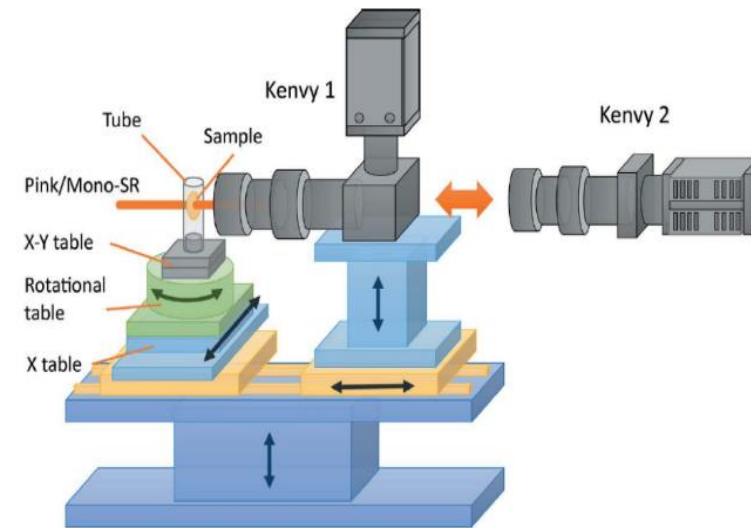


図3 高速マイクロCTシステムの概略図(出典:米山.2021)

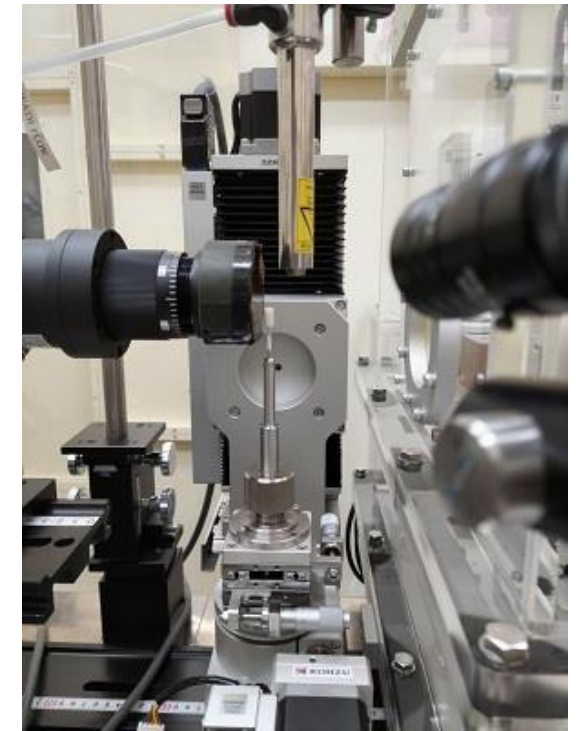


図4 サンプルセッティング

測定条件

利用ハッチ：光学ハッチ
エネルギー：11 keV
CT計測時間：約40分/1 サンプル
(360° 方位で1200 枚)
空間分解能：3 ミクロン
視野：2×2 mm²

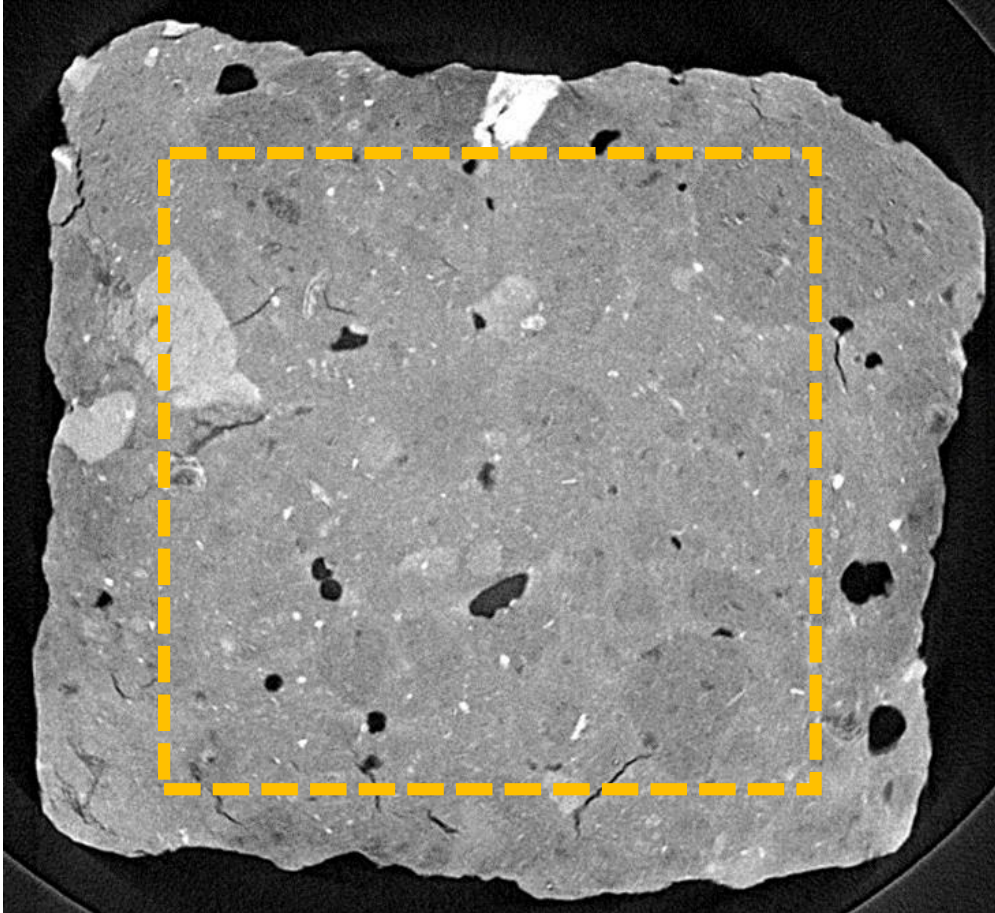


図5 サンプル乾燥



図6 実験の様子 ¹⁰

結果ーX線イメージング 全体の密度比較



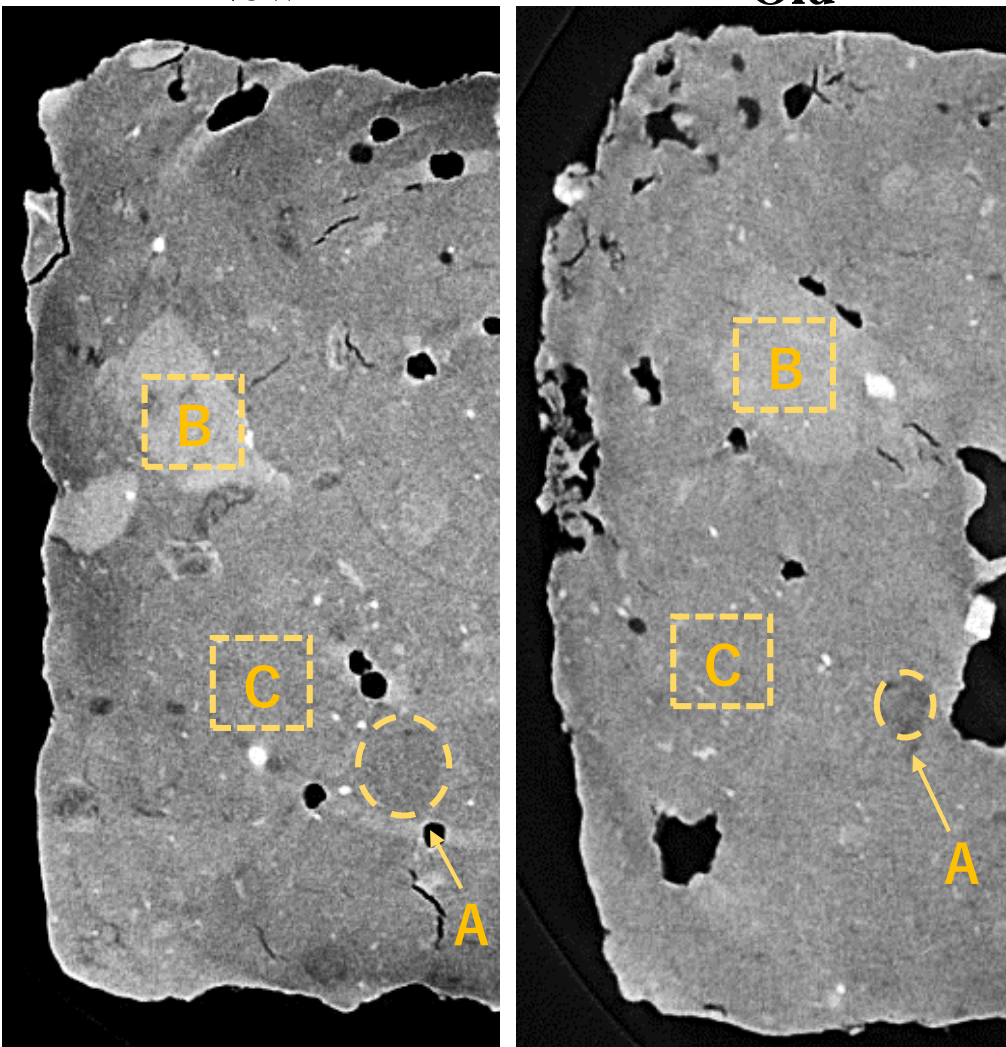
| | | CT値から求めた密度 (g/cm ³) |
|-----|------|------------------------------------|
| New | 100% | 3.00 |
| | 55% | 2.15 |
| | 26% | 2.15 |
| | 18% | 2.07 |
| Old | 100% | 2.89 |
| | 72% | 2.50 |
| | 31% | 2.46 |
| | 21% | 2.31 |

乾燥後は、Oldの方が質量密度が大きいことが分かった

結果—X線イメージング 部分的密度の比較

New

Old



| | | CT値から求めた密度(g/cm ³) | | |
|-----|------|--------------------------------|------|------|
| | | A | B | C |
| New | 100% | 2.92 | 3.52 | 3.07 |
| | 55% | 1.96 | 2.76 | 2.20 |
| | 26% | 1.94 | 2.85 | 2.20 |
| | 18% | 1.89 | 2.69 | 2.17 |
| Old | 100% | 2.58 | 3.43 | 2.98 |
| | 72% | 2.07 | 3.18 | 2.51 |
| | 31% | 2.12 | 3.17 | 2.55 |
| | 21% | 1.96 | 2.98 | 2.32 |

乾燥後はOldの方が質量密度が大きいことが分かった

結果ーX線イメージング

3つの密度の異なる領域が存在し、それぞれの乾燥にともなう密度変化を観測することができた。

乾燥後は、NewよりもOldの方が質量密度が高く、乾燥にともなう密度の変化量は小さいことが明らかとなった。

測定方法-SAXS・USAXS-

使用施設：SPring-8 BL19B2

X線エネルギー：18 keV

X線SAXS/USAXS測定

カメラ長 USAXS...40.972 m SAXS...3.042 m

- ・自動計測ロボット「Humming bird」での測定：16サンプル
- ・自作温調ステージを用いた時分割(in-situ)測定

測定方法

自動計測：ハスクレイGIIのNewおよびOld

直径10 mm×厚さ1 mm

それぞれ吸着量 Dry / Middle / Wet状態を個別に
パッキングし

USAXS：5秒露光

SAXS：1秒露光

(5秒露光で検出器上限を超えたため再計測を実施した)

時分割(in-situ)測定：ハスクレイGIIのNew

厚さ1 mmの金属プレート中央に直径
10 mmの穴をあけハスクレイを充填

Wet→Dryの過程を時分割測定

約48分間連続測定で240回測定



図7 サンプル



図8 実験ハッチ内の様子

測定方法-SAXS・USAXS-

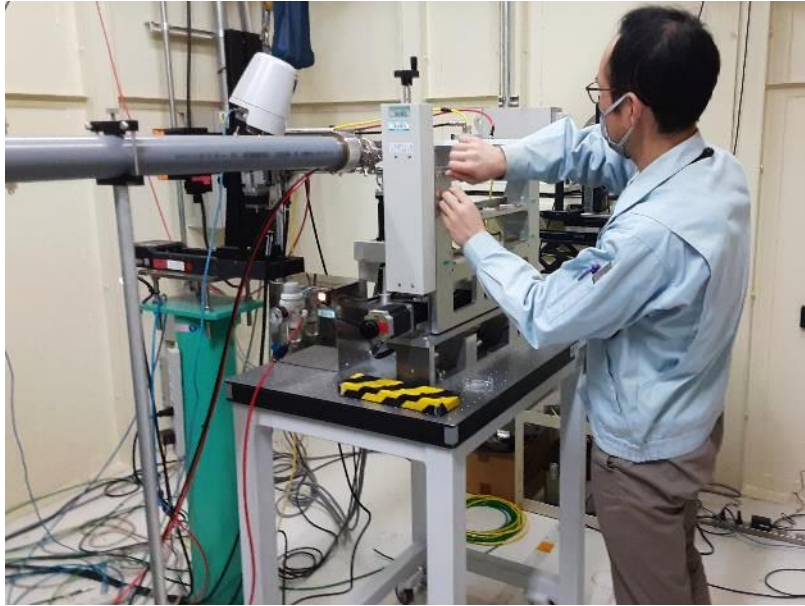


図9 サンプルセッティングの様子

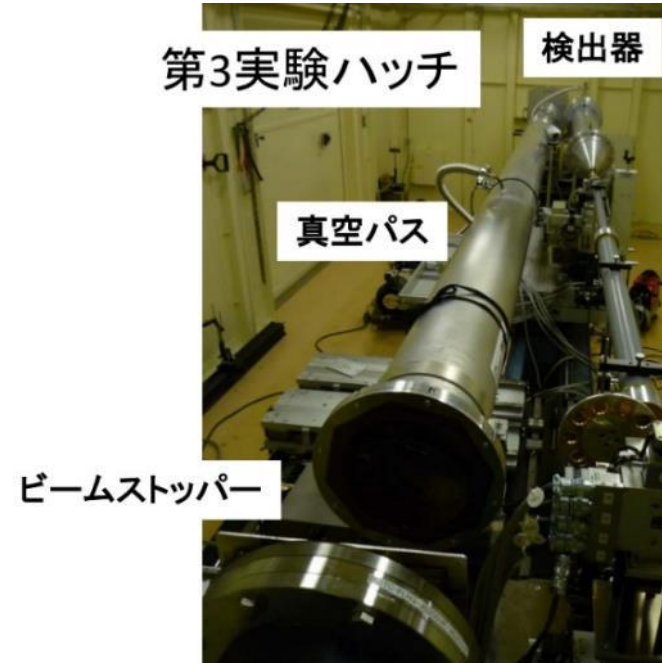
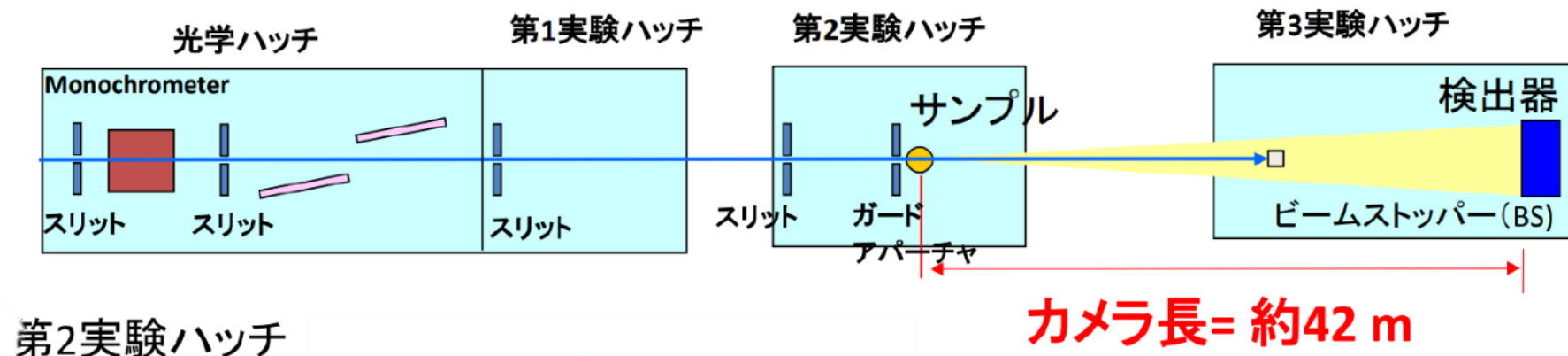


図10 USAXS第3実験ハッチ
出典：SPring-8

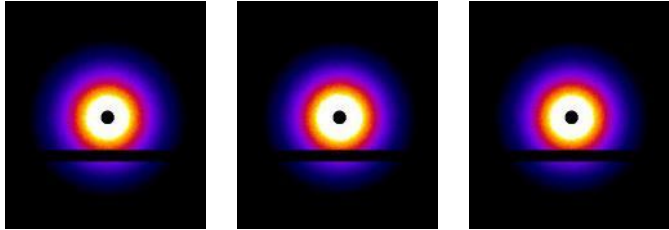
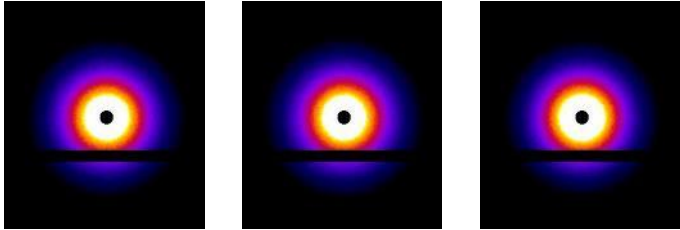
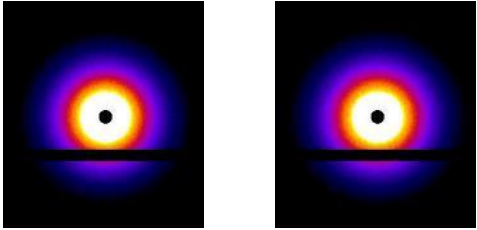
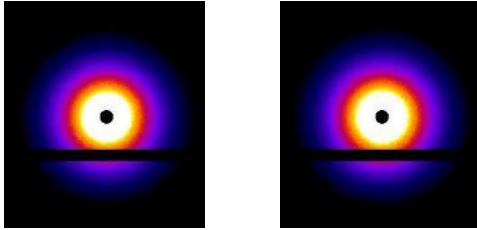
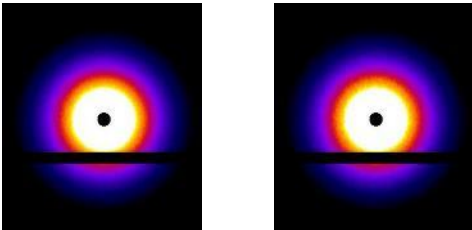
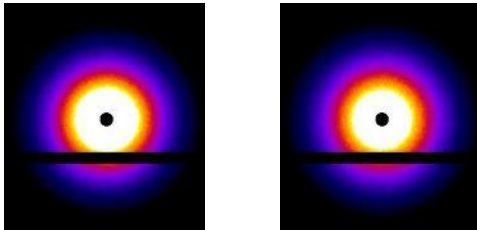


第2実験ハッチ

図11USAXS模式図 出典：SPring-8

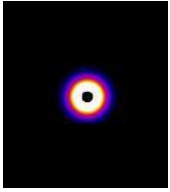
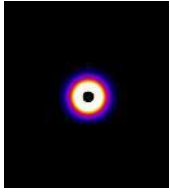
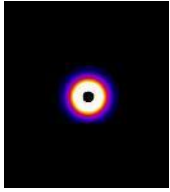
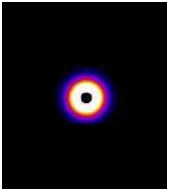
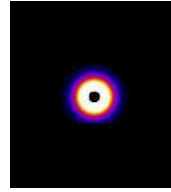
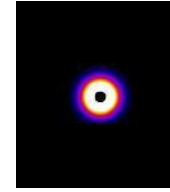
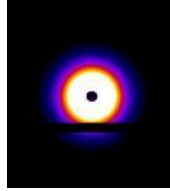
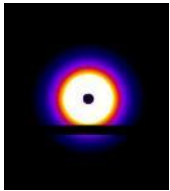
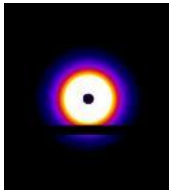
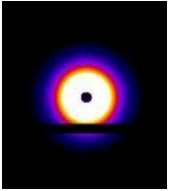
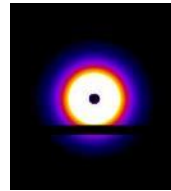
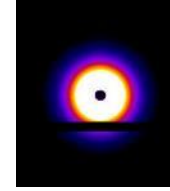
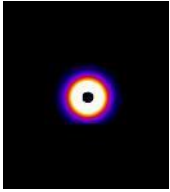
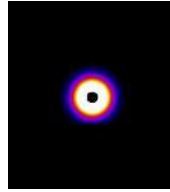
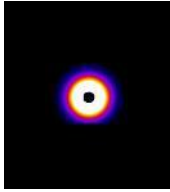
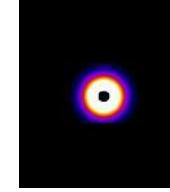
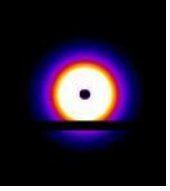
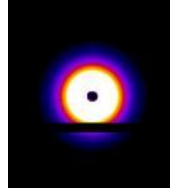
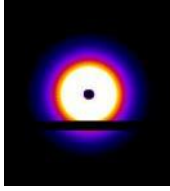
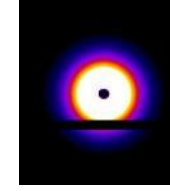
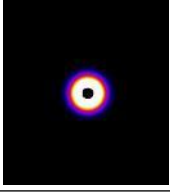

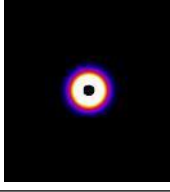
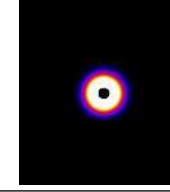
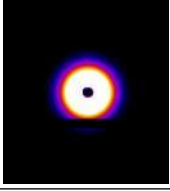
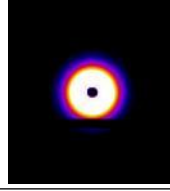
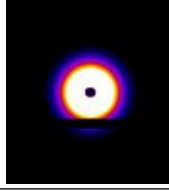
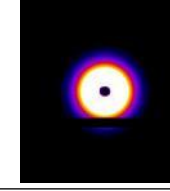
結果-USAXS-

各サンプルの
2次元データ
(イメージ Raw)

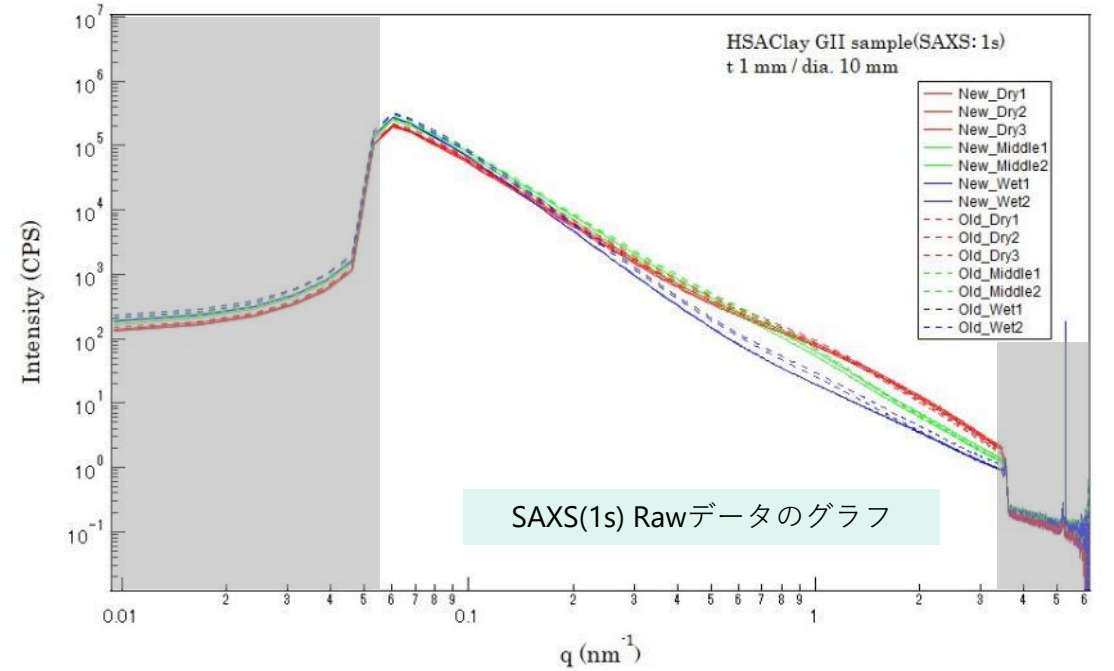
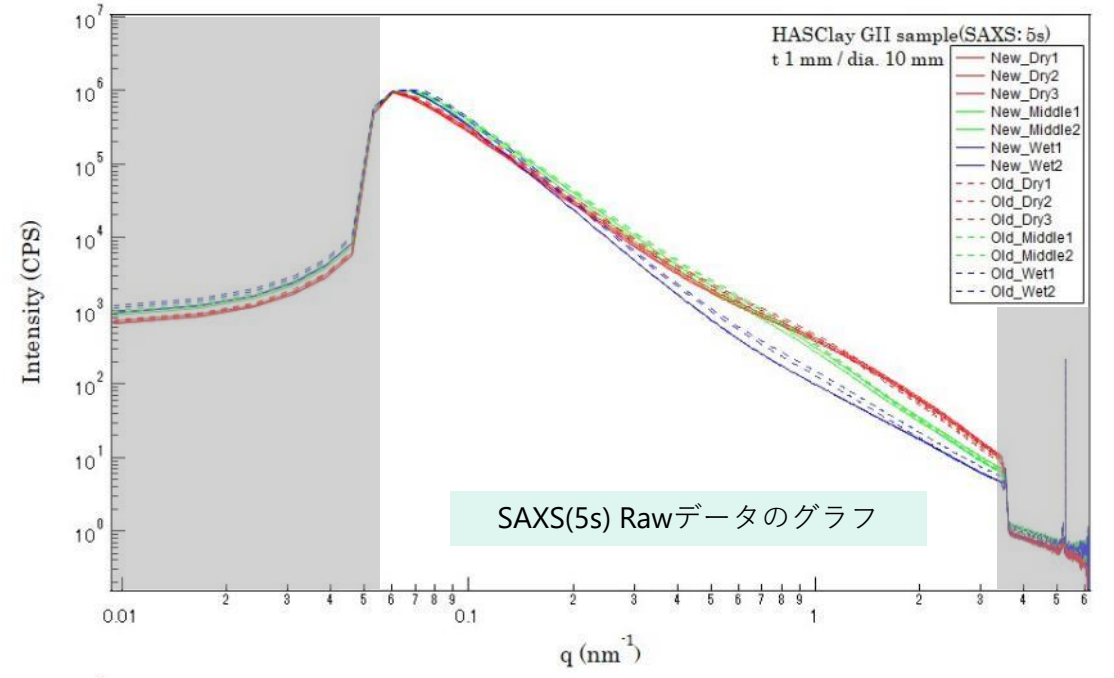
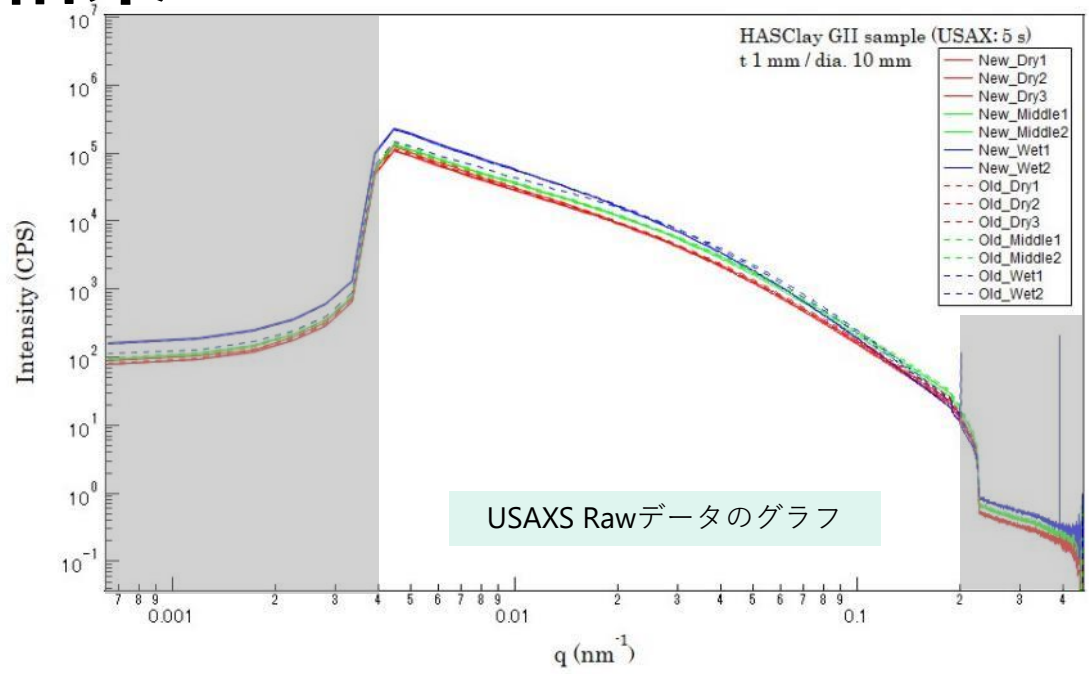
| USAXS (5s) | GII New | GII Old |
|---------------|---|---|
| Dry |  |  |
| Middle |  |  |
| Wet |  |  |

結果-SAXS

各サンプルの
2次元データ
(イメージ Raw)

| SAXS | | GII New | | | GII Old | | | | |
|--------|-----|---|---|---|---------|---|---|---|--|
| Dry | 1 s |  |  |  | 1 s |  |  |  | |
| | 5 s |  |  |  | 5 s |  |  |  | |
| Middle | 1 s | |  |  | | 1 s |  |  | |
| | 5 s | |  |  | | 5 s |  |  | |
| Wet | 1 s | |  |  | | 1 s |  |  | |
| | 5 s | |  |  | | 5 s |  |  | |

結果 - SAXS・USAXS



ハスクレイGIIサンプルにおいて、

NEW
OLD

Dry
Middle
Wet

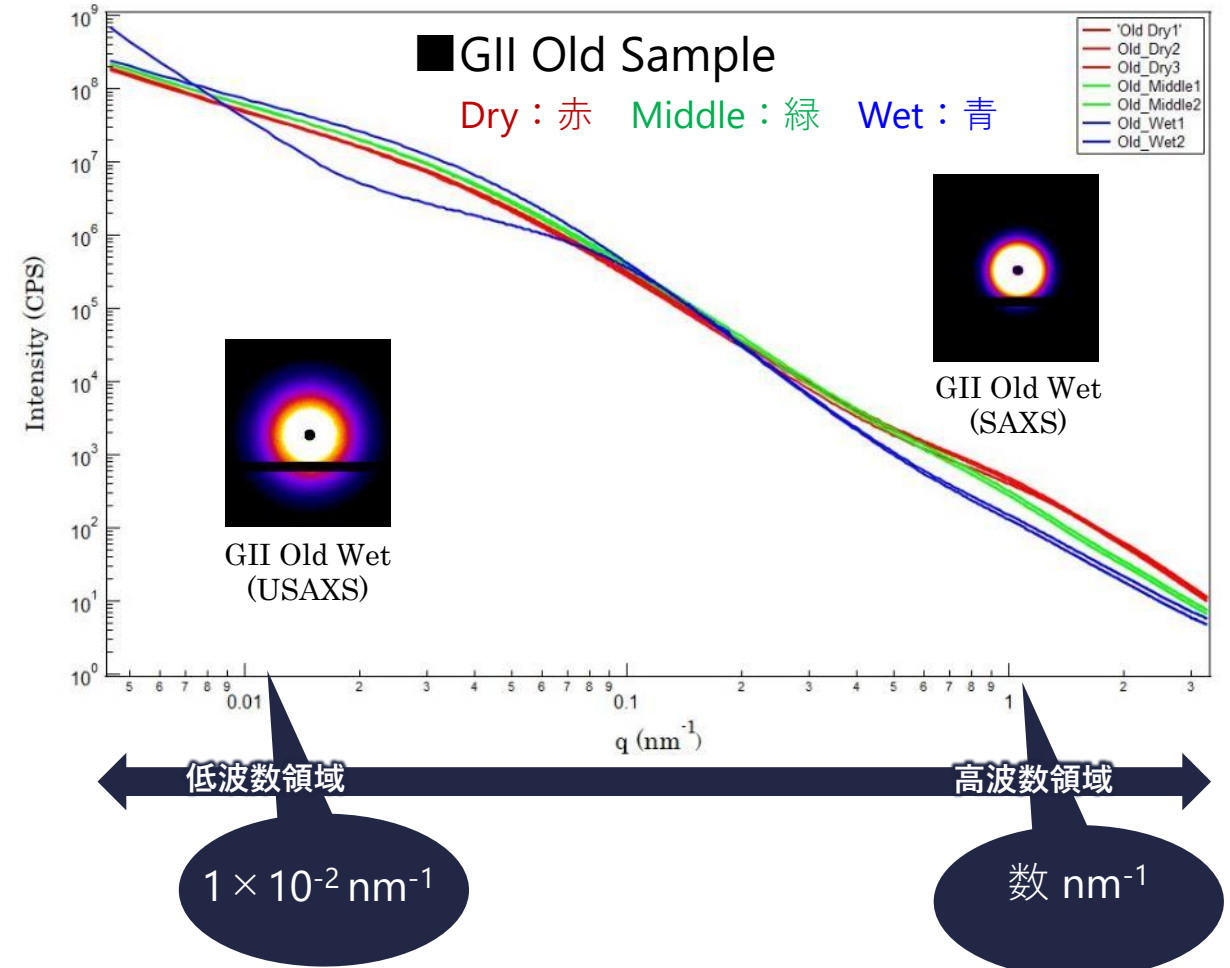
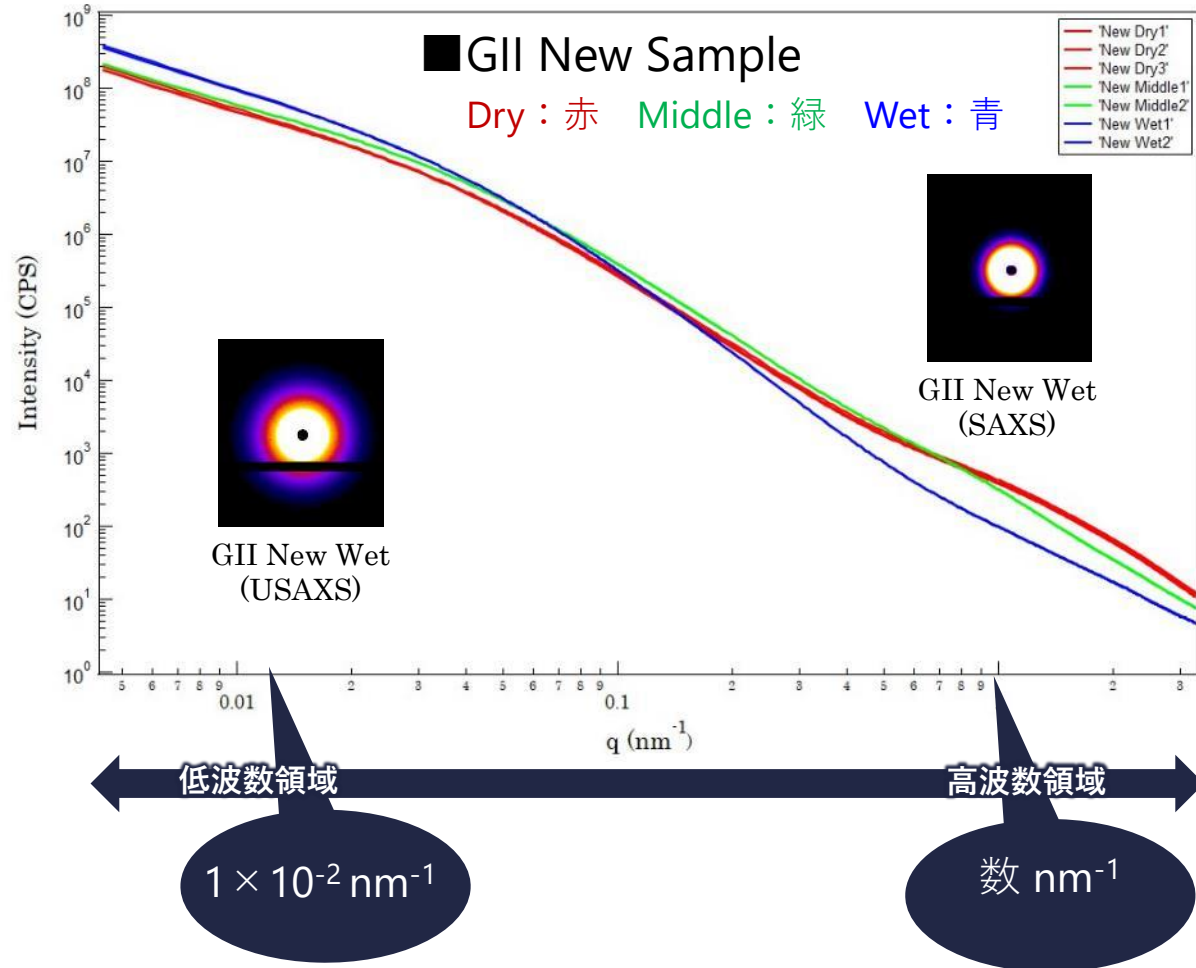
SAXS
USAXS

の各状態の散乱強度の差異が確認できた

※グラフ内灰色の部分は、ビームストッパーの影やカメラの内径範囲外となるため、解析には使用しないデータ。

結果—SAXS・USAXS

USAXS & SAXSデータをつなぎ合わせた結果



NewサンプルはOldサンプルに比べ、Dry/Middle/Wetにおける挙動が安定している。
Oldサンプルは、内部の空隙に何らかの変化が起きている可能性が示唆された。
また、高波数領域で散乱強度の変化が大きいことから、水分吸脱着の影響が観測された
ものと考えられる。

結果－SAXS

時分割 (in-situ) 測定

<測定サンプル>

ハスクレイGII New
金属プレートにφ10 mmの穴を空け
ハスクレイ材を圧着充填
温度：約50° C

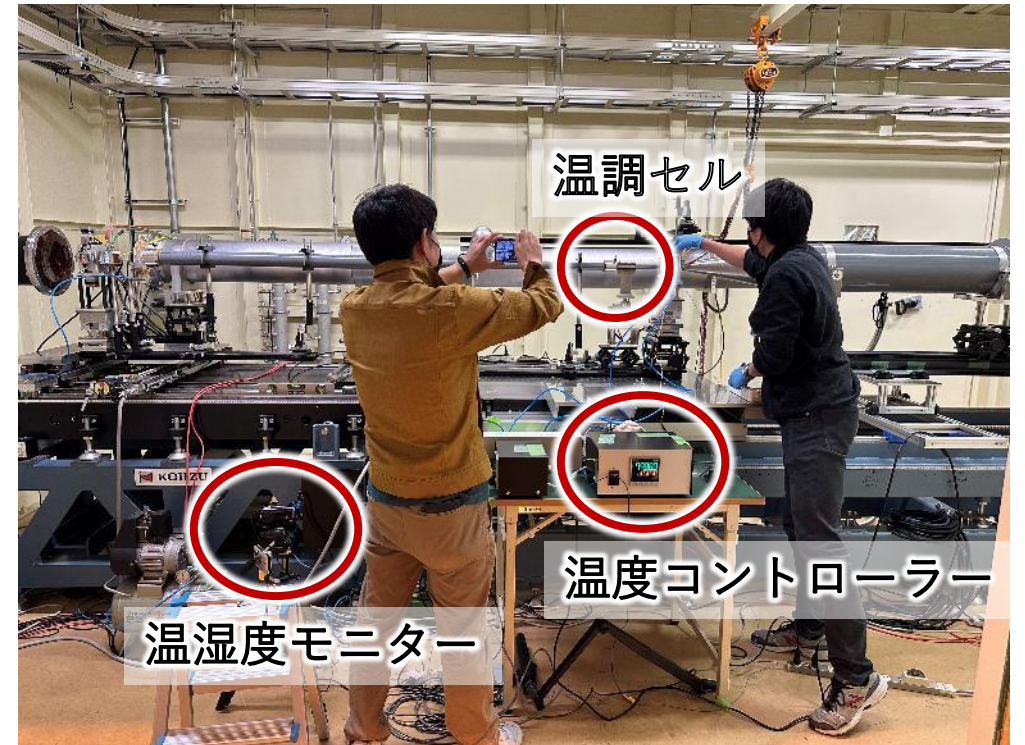
<測定条件>

専用温調セル内にサンプルを固定し、
乾燥空気を流し、同一サンプルで連続測定
露光：1 s インターバル：10 s 240回測定
(約48分間連続測定)

<乾燥空気>

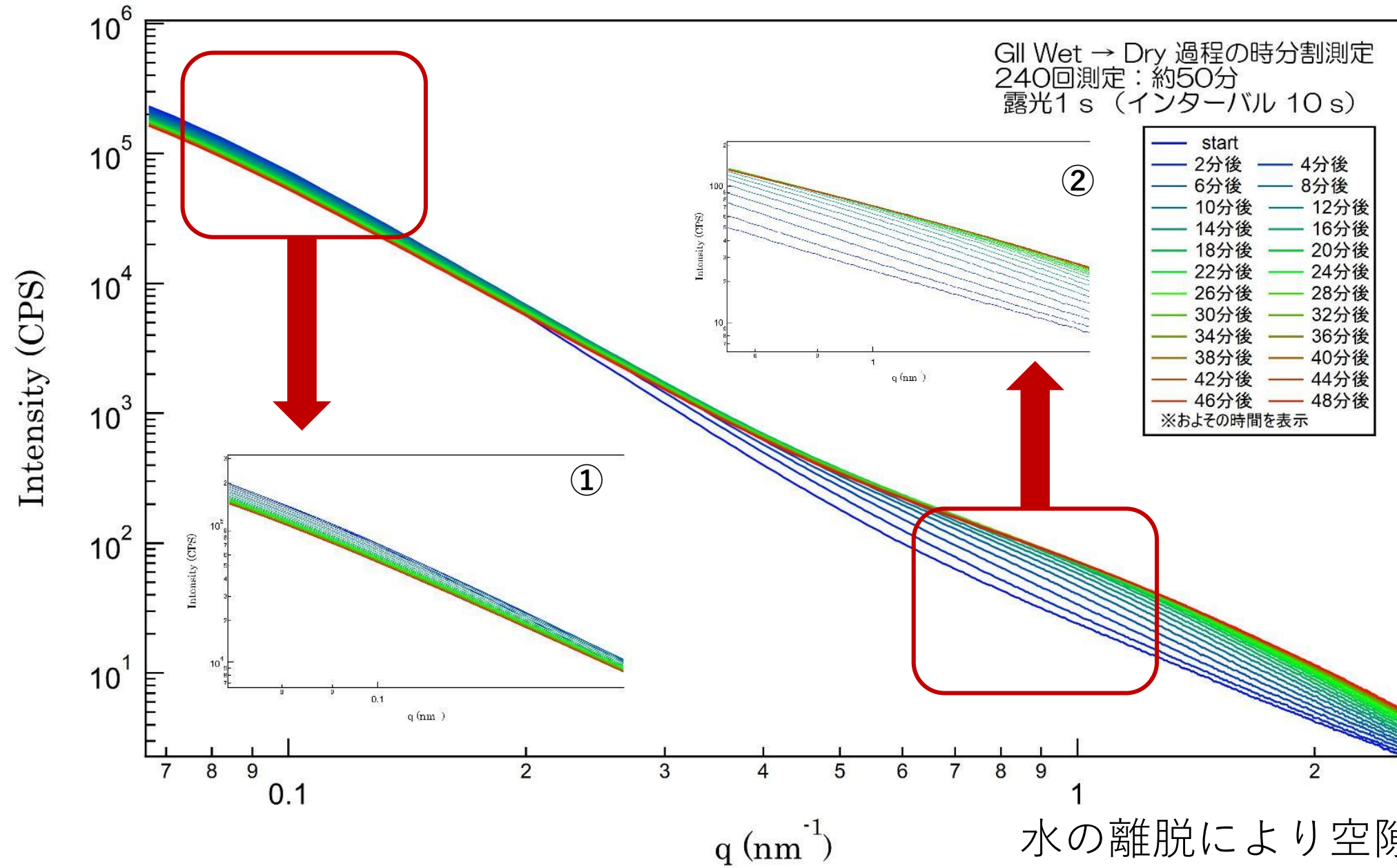
流量：約 2 L/min

入り口と出口で温度、湿度をモニタ



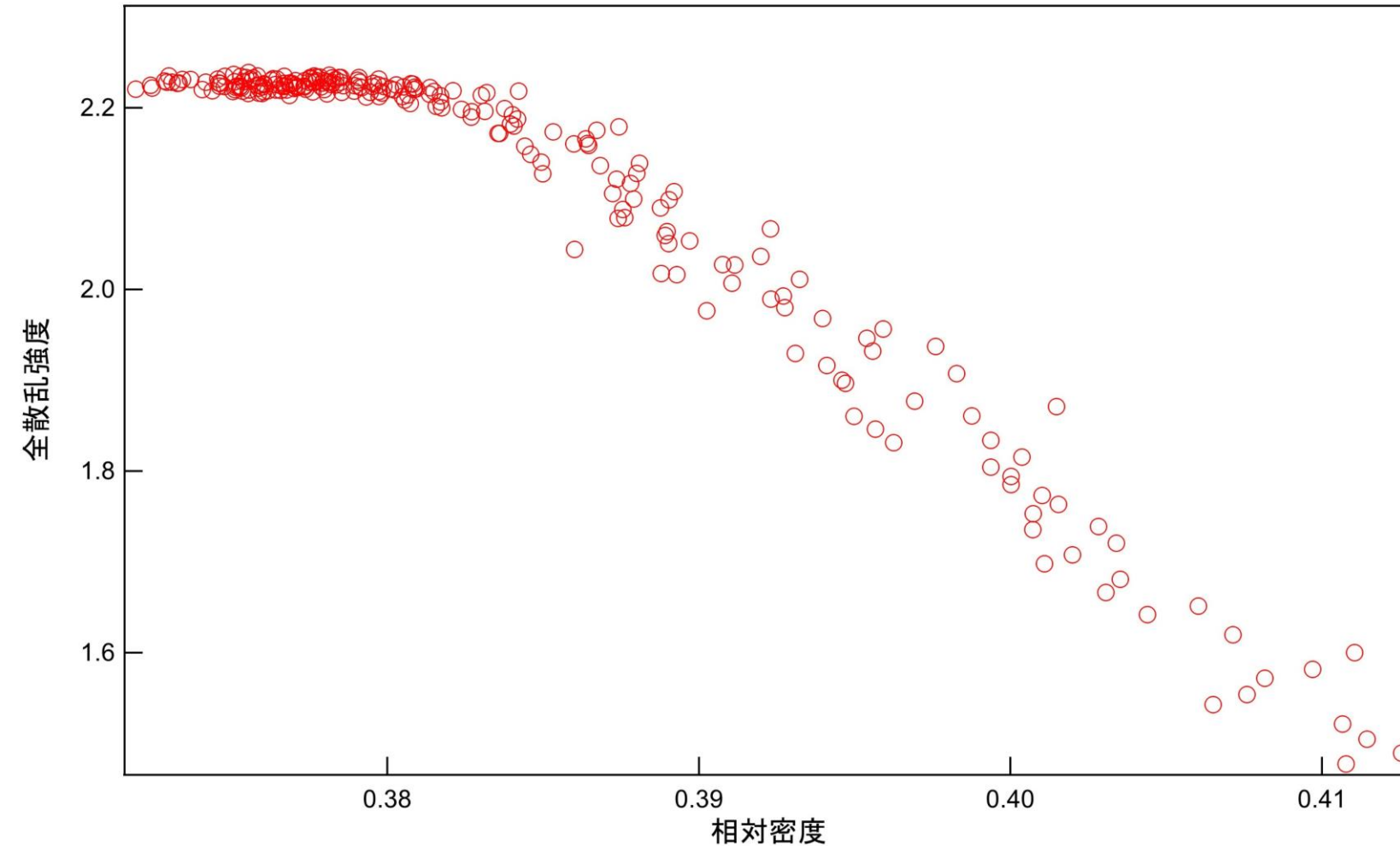
温湿度計

結果 - SAXS



水の離脱により空隙と
ハスクレイの密度差が拡大

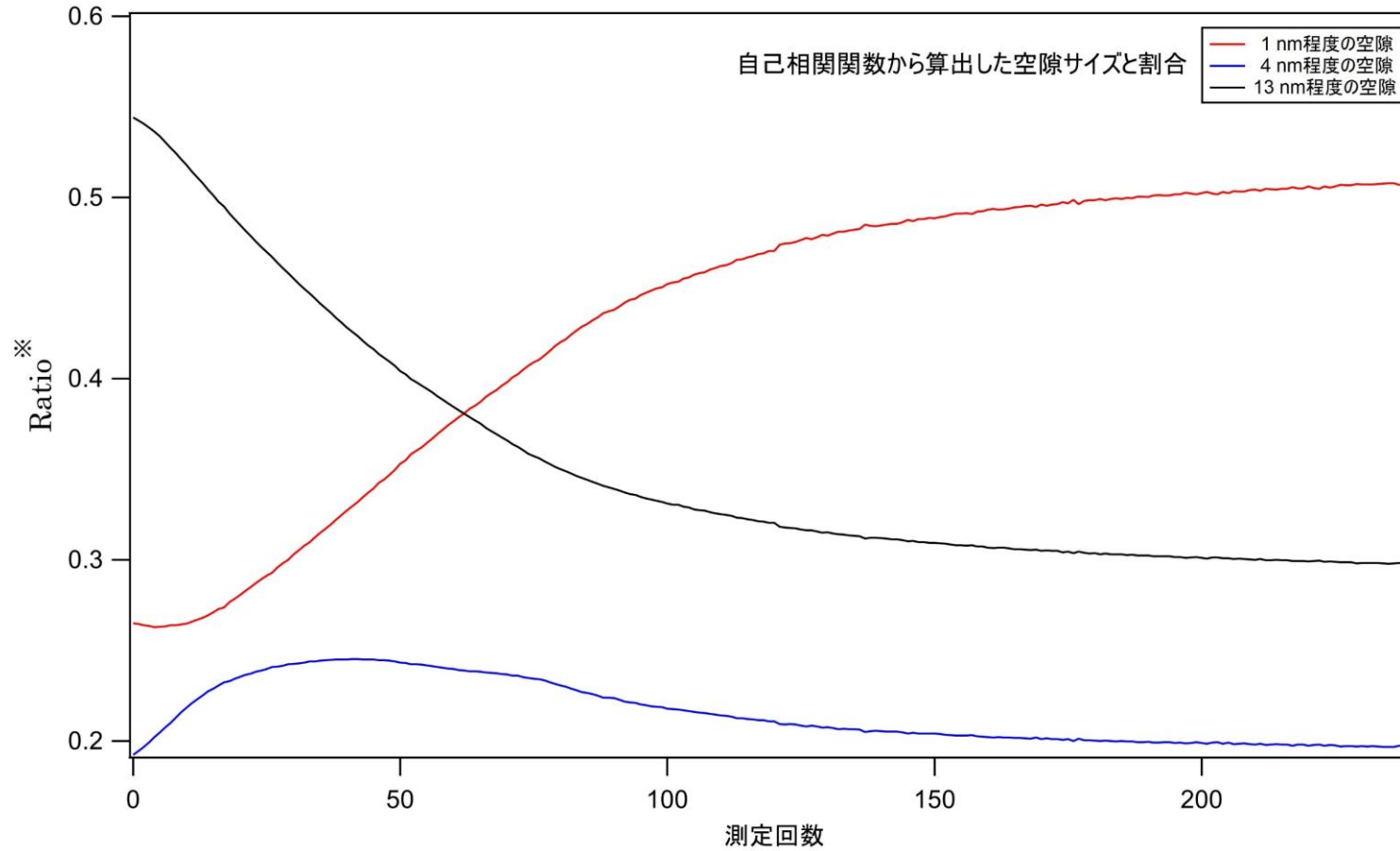
結果一 X線透過率とSAXS



X線透過率より
水の離脱により密度が低下

SAXSより
水の離脱で空隙とハスクレイ
の密度差が拡大

結果—SAXS、自己相関関数



※ 縦軸は【散乱体の体積の2乗】の割合

SAXS profileから計算した自己相関関数により

- 1) 半径13 nm 程度以上の大きな空隙の割合は単調減少：黒曲線
- 2) 半径4 nm程度の空隙の割合は乾燥開始後上昇するが、およそ7分後に極大を経て、減少に転じる：青曲線
- 3) 半径1 nm程度の小さな空隙の割合は単調増加。乾燥初期に2分程度のincubation timeがある：赤曲線

まとめ

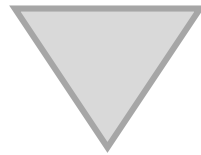
- ✓ X線イメージング測定では...
 - 3つの密度の異なる領域が存在し、それぞれの乾燥にともなう密度変化を観測することができた。
 - Oldの方がNewよりも質量密度が高く、乾燥にともなう密度の変化量は小さいことが明らかとなった。
- ✓ SAXS/USAXS測定では...
 - 水の蒸発で空隙とハスクレイの密度差が拡大することが分かった。
 - SAXSとUSAXSのデータを一次元化することで、NewとOldの散乱プロファイルを比較できた。
 - 低波数領域で散乱強度が下がり、高波数領域で上がる現象を捉えた。



ハスクレイGⅡの水分の離脱過程を観察することで、New/Oldでの密度差が分かりハスクレイの利用効率を向上させるための更なる解析が可能となった。

今後の課題

- 吸湿過程の水分子の挙動を小角散乱にてその場観察
- 繰返し使用したハスクレイの再生手段の比較
- 水分脱着/吸着速度と吸着時の発熱状態の把握
- 風量と温度条件を変化させた場合の吸脱着量の変化



**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**

謝辞

本研究は、
令和4年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業
により助成を受けて推進したものである。

ここに感謝の意を表する。