

令和 4 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

ハスクレイ GII に関する蓄熱時の水分脱離の詳細観察

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 | : 研究代表機関 |
| 岩手大学 | : 共同研究機関。放射光利用・測定・解析 |
| 産業技術総合研究所、石原産業株式会社 | : 研究協力、サンプル提供 |
| SAGA-LS、JASRI | : 測定、解析協力 |
| 岩手県、いわて産業振興センター | : 協力 |

3 背景と測定目的

○背景

当社は、地域の特徴、資源を活かし、『水』『空気』『食糧』『エネルギー』をキーワードに、SDGs を意識し、カーボンニュートラルやグリーン社会の実現による持続的に人々が安心して暮らすことができる社会の創造を社是とし事業に取り組んでいる。その理念の下、岩手県の豊富な地熱や工場等の廃熱を、蓄熱材を用いてオフライン熱輸送し、地域の農業用ハウスなどの暖房用資材として提供する高効率な蓄熱・移送ビジネスによる地域熱循環システムを構築したいと考えている。

石油価格高騰などの影響から、エネルギー資源の少ない日本において、持続可能なエネルギーの利用を広げることが必要不可欠である。農林水産省が提唱する「みどりの食料システム戦略」では、持続可能な資材やエネルギーの調達が推奨され、地産地消型エネルギーシステムの構築が期待されている。日本では工場における年間廃熱総量は約 114 万 TJ にのぼり、そのうち 7 割が 200°C 未満の低温で、未利用のまま廃棄されている。この膨大な熱量は地産地消型エネルギーシステムのための重要な資源となり得る。

当社が目指す地域熱循環システムは、化石燃料のような枯渇性資源に代わり、地域で未利用のまま捨てられている熱エネルギーを有効に活用することができるうえ、石油等の売買により、海外へ流出していた資金を地域内で循環させることができる。東北地域は工場だけでなく温泉や地熱発電、ごみ焼却場など熱源が多様にある。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、熱源となり得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、熱エネルギーを、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循環利用が適している。

○目的

当社が検討している地域熱循環システムで必要な蓄熱技術として、既存の潜熱蓄熱 PCM や化学蓄熱と比較して、輸送が容易で、蓄熱効率も高く、繰り返し使えることから吸着式蓄熱材ハスクレイ(HASClay、図 1)を予定している。

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、微細な細孔構造による吸湿発熱機構(図 2)をもっている。

- ・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排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
 ハスクレイにはGⅠ～GⅢのグレードがあり、比表面積はGⅠ>GⅡ>GⅢである。これまでの実証試験ではGⅢを使用してきたが、後述のR3年度トライアルユース事業による放射光実験結果により、熱エネルギー循環システムにはGⅡを使用することとした。GⅢによる実証試験での放熱性能は46.9%程度であったが、GⅡは放熱性能の向上が予想されるため、地域熱循環システムのための最適条件を導き出す必要があるうえ、蓄放熱性能を安定して得るためには水分子吸着時・脱着時の内部の微細構造の変化を知る必要がある。



出典：産業技術総合研究所
 図1 ハスクレイ

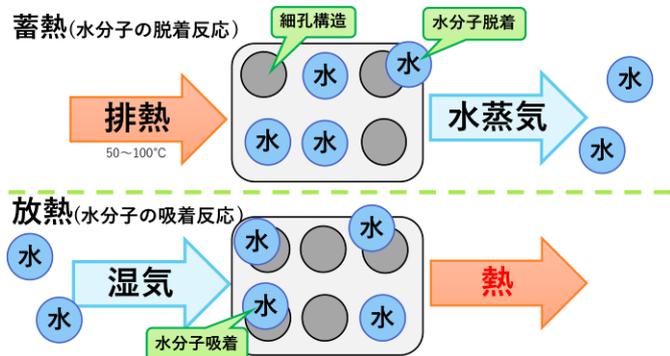


図2 ハスクレイの蓄放熱メカニズム



図3 ハスクレイ小型容器 (10 L)

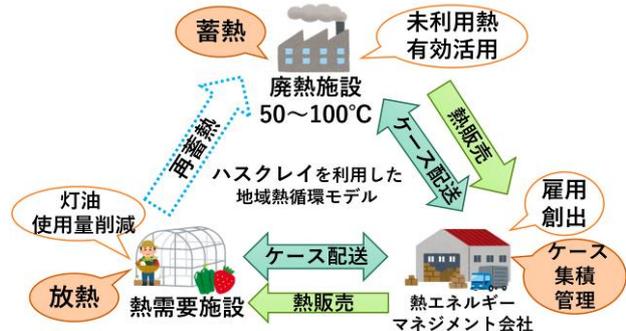


図4 ハスクレイを利用した地域熱循環モデル

○これまでの取組み状況

これまで、オフライン輸送による地域小規模熱輸送の実証試験など実用的な検討を行ってきた。ハスクレイ GⅢを充填した小型容器(図 3)による排熱回収・利用を目的として、実際に小型容器を試作して蓄放熱試験、さらには地域熱循環モデル(図 4)の確立を目指し、盛岡市内の温泉での熱回収、いちごハウスでの熱利用といったフィールド試験を行ってきた。

R3年度トライアルユースでは、小角散乱実験の結果(図 5)、GⅢよりもGⅡの方が1 nm以下の空隙が多く、蓄熱性能と整合している、ことが分かった。また、X線イメージング(図 6、図 7)により、ハスクレイ GⅠ・GⅡと比較して、GⅢはひび割れ等が多いため、オフラインでの輸送環境では、破碎や破損の誘発が懸念された。これらの実験から得られた結果から、熱エネルギー循環システム事業化にあたり、開発環境に適したグレードのハスクレイを選択することで、より効率的に熱の回収・再利用ができると考えた。そして、GⅡはGⅠに比べ放熱温度は低い、放熱時間が長く、農業用ハウスにおける暖房という用途に適していることやコストが安いことから、熱エネルギー循環システムの構築にはハスクレイ GⅡの使用が望ましいとの判断に至った。

そこで、R4年度のトライアルユースでは、今後実証試験に使用する GⅡに的を絞り、蓄熱原理の解明と繰り返し使用による劣化原因の解明を目指して、SAGA-LS及びSPring-8を利用してwetからmiddle、dryの変化を詳細に調べたいと考えた。放射光施設での実施内容は以下の通りである。

- ・SAGA-LS、BL07：X線イメージング測定
- ・SPring-8、BL19B2：X線小角散乱測定

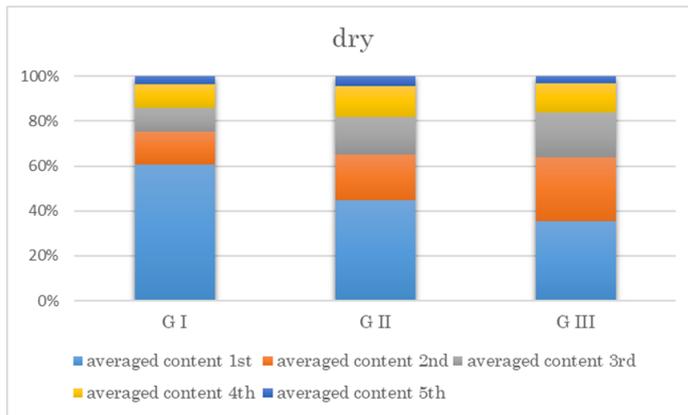


図5 測定結果から算出した各空隙サイズとその割合
1st=φ1 nm, 2nd=φ3 nm, 3rd=φ10 nm, 4th=φ30 nm,
5th=φ90 nm

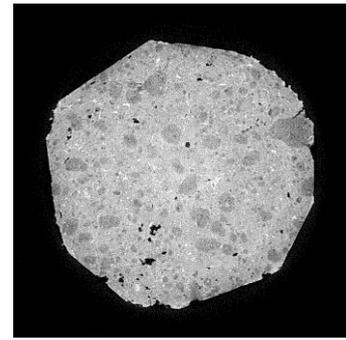


図6 G II Wet 状態の CT 画像

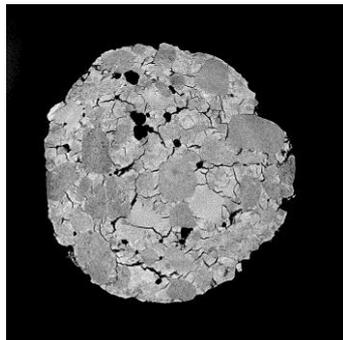


図7 G III Wet 状態の CT 画像

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）

○実施内容

SAGA-LS では、湿潤状態の G II ハスクレイに対し、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った。また、複数回蓄放熱を繰り返したハスクレイ内部の様子を観察し、材料組織や密度の違いを算出した。

SPring-8 では、ハスクレイ G II について、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、G II 内部の水分子の脱離時における空隙サイズの選択性に関する知見を得た。未利用率の高い低温帯の熱回収を再現するため、50°C 前後の温風をハスクレイに吹き付け、乾燥していく過程における内部の微細構造の変化を観察した。また、新品のハスクレイと何度も蓄放熱したハスクレイの蓄熱過程を観察し、劣化による違いを検証した。このことにより、耐久性の高いハスクレイの開発につなげるため、現在、開発元の研究協力者らとその情報を共有しているところである。

○測定方法

「X 線イメージング : SAGA-LS、ビームライン 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った。また、New/Old ハスクレイ G II 内部の様子を観察し、材料組織や密度の違いを検討した。

サンプル条件

形状：φ 2 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して計測 (図 8)。

状態： New、Old2 種のサンプルの水分を 100 %Rh、60 %Rh、30 %Rh、0 %Rh を目安に乾燥して計測。

一方を計測中に、他方を乾燥する手法とし、乾燥後、重量計測して CT 計測を実施。(図 9)



図 8 サンプル
セッティング



図 9 サンプル乾燥、
重量計測

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 μm

視野：2×2 mm²

「SAXS・USAXS：SPring-8、ビームライン 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った。

- ・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、知見を得た。

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

自動計測：ハスクレイ G II の New および Old

形状：直径 10 mm×厚さ 1 mm のサンプル

状態：それぞれ吸着量を Dry / Middle / Wet とした状態を個別にパッキングした。(図 10)

測定条件

USAXS：露光 5 s

SAXS：露光 1 s (5 s 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

形状：ハスクレイ G II の New を用いた厚さ 1 mm の金属プレート中央に直径 10 mm の穴をあけ



図 10 サンプル



図 11 実験ハッチ内の様

て、ハスクレイ材を圧着充填した。
 状態：Wet から Dry の過程を時分割測定
 測定条件
 自作温調ステージ内にサンプルを固定し、乾燥空気を
 流し、温度を 50°C で制御した。(図 13)
 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、湿度をモニタした。

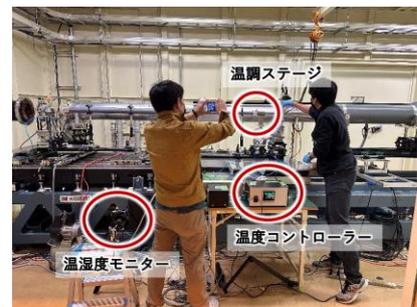


図 12 実験の様子



図 13 温調器、温湿度計

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)

○結果

「X 線イメージング」

全体領域(図 14)において New/Old の密度比較を実施した。

乾燥後は Old 側で質量密度が大きいことが分かった。(表 1)

また、部分的な密度比較(図 15)を実施したところ、全体密度と同様に、乾燥後は Old 側で質量密度が大きいことが分かった。(表 2)

これらの結果から、ハスクレイ内には密度の異なる領域が複数存在し、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。また、乾燥後は、New よりも Old 側の質量密度が

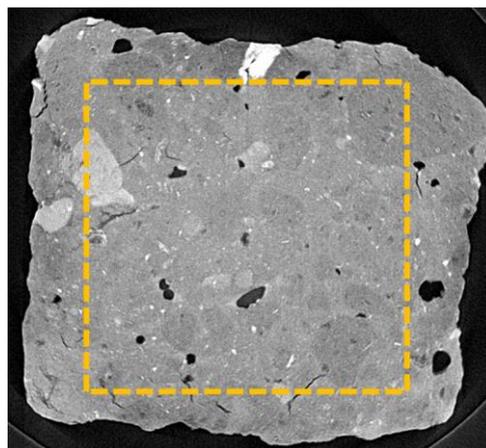


図 14 全体密度比較

表 1 全体の密度比較表

| | | 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 |

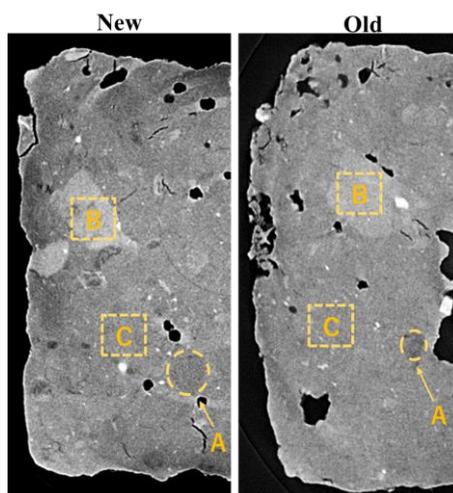


図 15 部分的密度比較

表 2 部分的密度比較表

| | | 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 |

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」

・自動計測ロボットによる測定結果

各サンプルの2次元データを示す。(図 16、図 17)

各サンプル数…Dry : 3枚 Middle : 2枚 Wet : 2枚

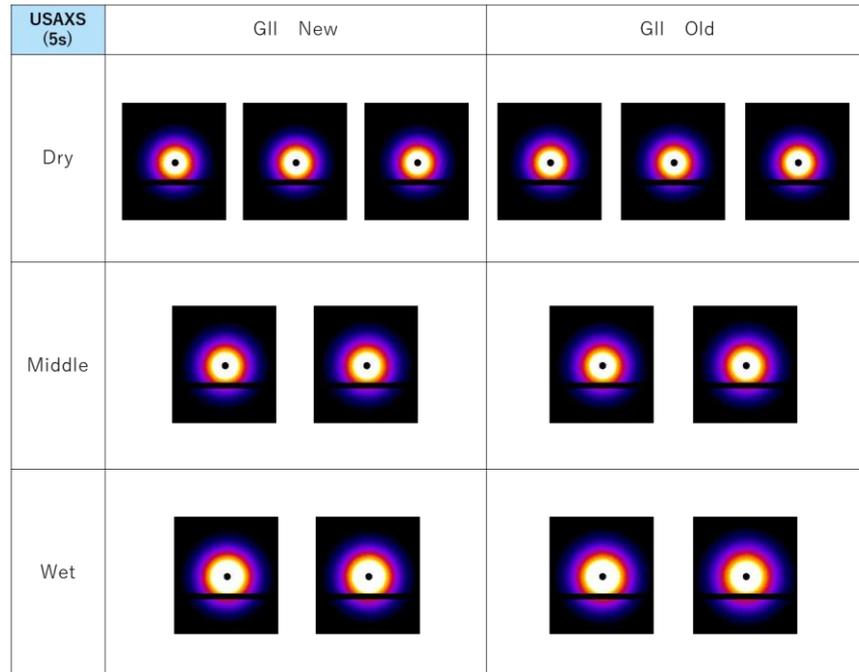


図 16 USAXS での2次元データ

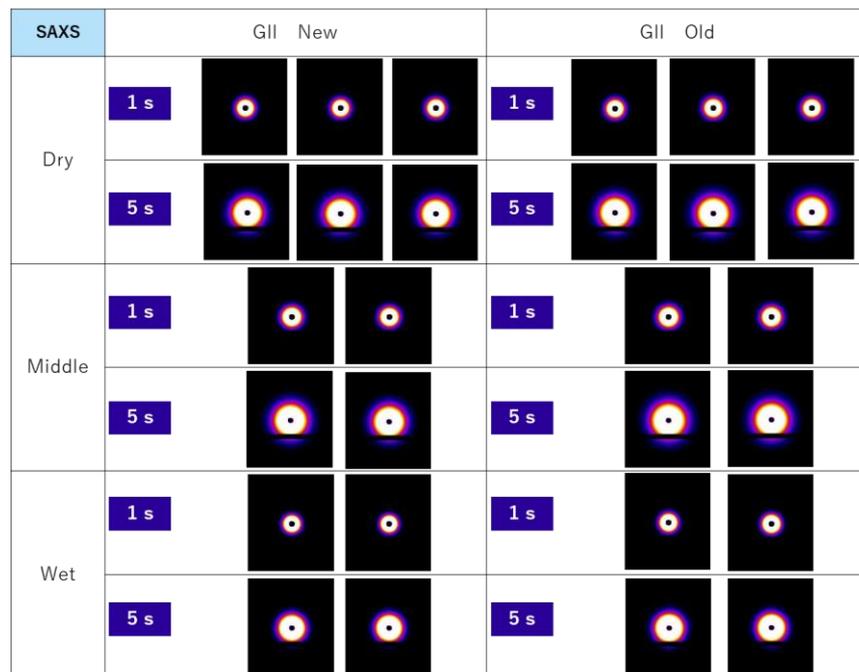


図 17 SAXS での2次元データ

SAXS では 5s 露光で検出器の上限を超えたため、1s 露光で再計測を実施した。

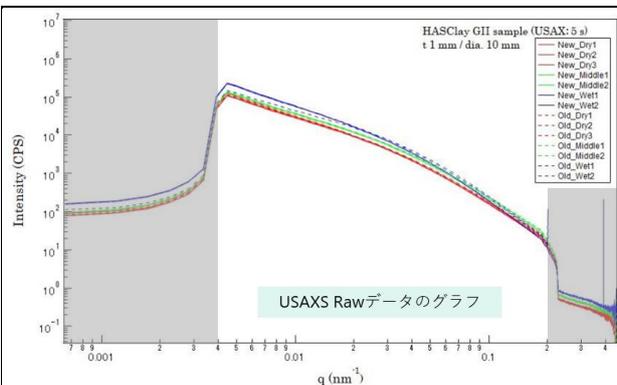


図 18 USAXS Raw データのグラフ

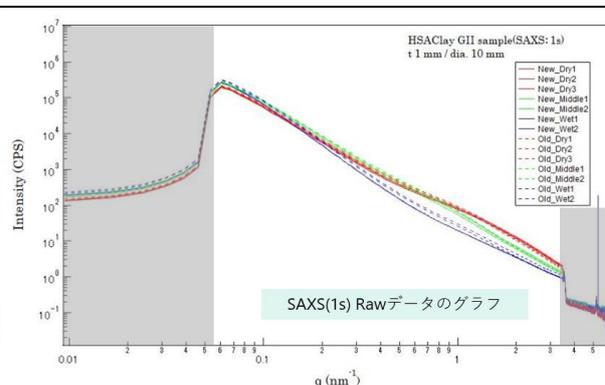


図 19 SAXS(1s) Raw データのグラフ

USAXS、SAXS の各測定データをグラフ化したものが図 18、図 19 である。サンプルの乾湿状態によって散乱強度の差異が観測できたことから、サンプル間での比較検討が可能であると確認した。

※グラフ内の灰色の部分、ビームストップ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である。

USAXS & SAXS データをつなぎ合わせたグラフ

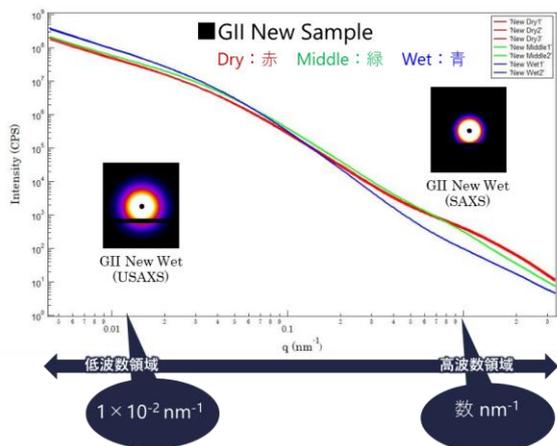


図 20 GII New のグラフ

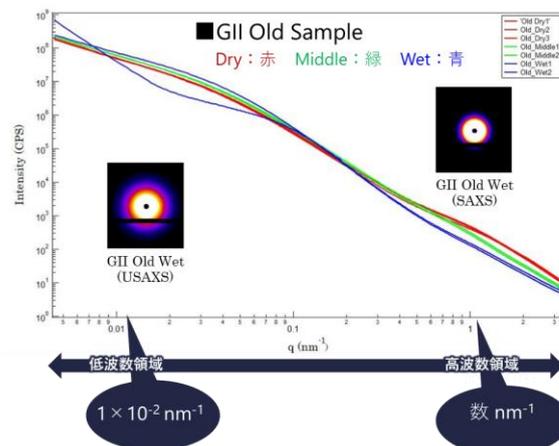


図 21 GII Old のグラフ

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 Wet 状態の低波数領域にばらつきがみられることから、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、New・Old 共に高波数領域で散乱強度の変化が大きいため、水分吸脱着の影響が観測されたものと考えられる。

・時分割(in-situ)測定の結果

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ることができた (図 22)。これは、水の離脱により、空隙とハスクレイの密度差が拡大した影響と考えられるため、引き続き、考察・解析等を行っているところである。

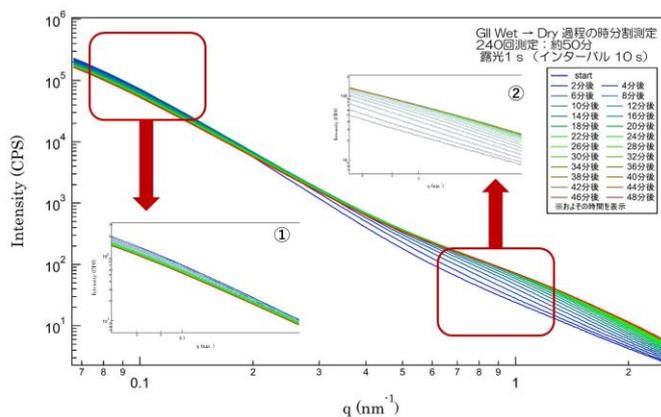


図 22 時分割測定(in-situ)の結果

・SAXS 測定時の X
線透過率の変化

SAXS 測定時の X
線透過率の変化を
示したものが図 23
である。
水の離脱により、
ハスクレイの密度
が低下することが
分かった。(図 23)

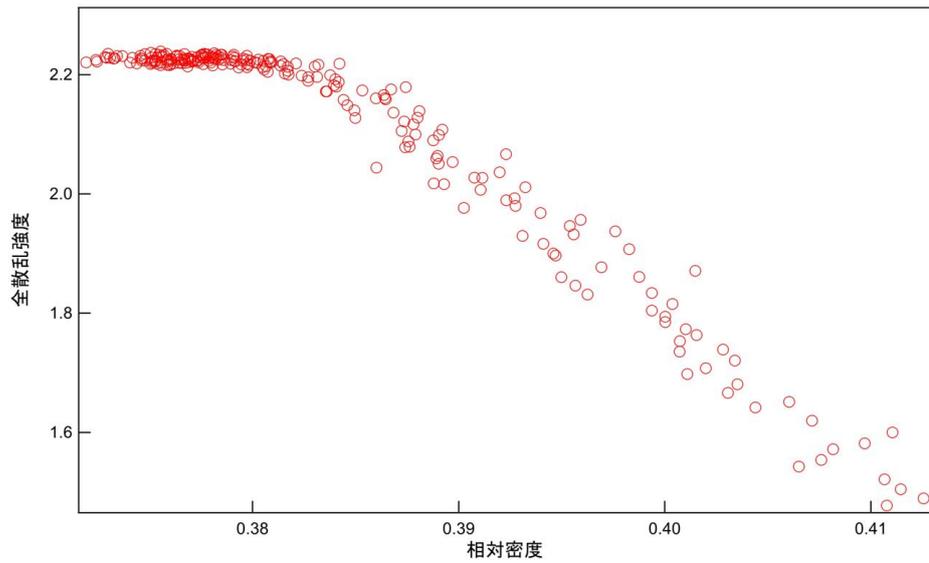


図 23 相対密度と全散乱強度

・自己相関関数か
ら算出した空隙サ
イズの割合

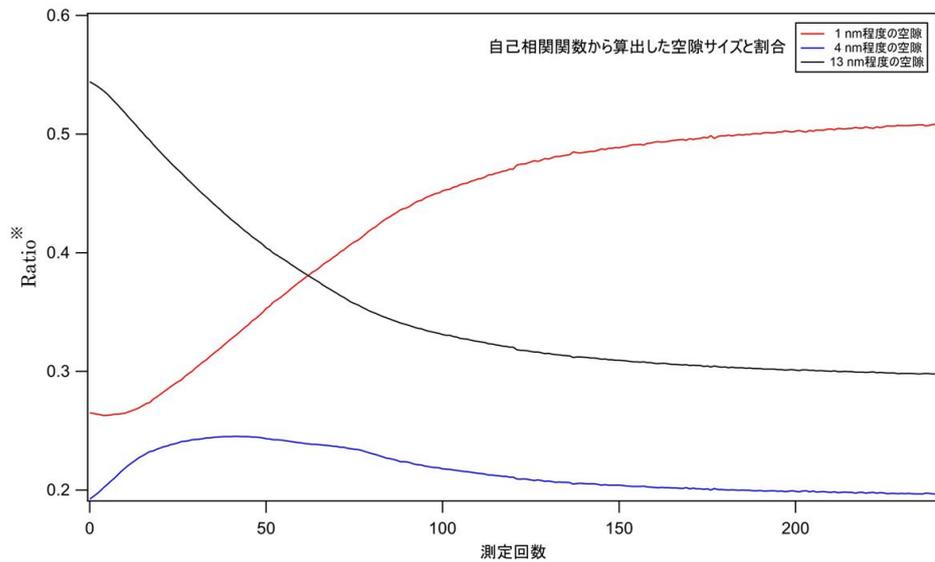


図 24 自己相関関数より推定した空隙の割合

※ 縦軸は【質量密度差の 2 乗】の割合を示す

小角散乱の測定値に対し、自己相関関数から空隙サイズを算出した結果を図 24 に示す（大(13nm)、中(4 nm)、小(1 nm)の 3 種で fitting)。その結果、

- 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。乾燥開始から 2 分間程度は変化が見られない：赤曲線

自己相関関数から算出した割合により、空隙サイズの違いによる水分子の離脱に時間的違いがあることが分かった。

X線イメージング測定では…

- ・密度の異なる領域が複数存在し、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 の内部変化を比較できた。
- ・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。

- ・自己相関関数から算出した割合により、空隙サイズの違いによる水分子の離脱に時間的違いがあることが分かった。

ハスクレイ G II 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。

6 今後の課題

○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(蓄熱)手段の比較
- ・水分脱着及び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。

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。

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システム用吸着剤の開発展開-,*Synthesiology*,9 卷 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 Hirozawa, 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.