

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事業の確立-

東日本機電開発株式会社

佐々木明日香

目次

1. 測定体制
2. 背景
3. スケジュール
4. 測定目的
5. 測定方法-X線イメージング-
6. 結果-X線イメージング-
7. 測定方法-SAXS・USAXS-
8. 結果-SAXS・USAXS-
9. まとめ
10. 今後の課題

測定体制

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
産業技術総合研究所(GⅢ) 石原産業(GⅠ、GⅡ)	サンプル提供
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
岩手県ILC推進局 いわて産業振興センター	企業サポート

背景~ハスクレイとは~



図1 ハスクレイ外観
出典：高砂熱学工業

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され、凝縮熱によって発熱する。

蓄熱：熱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

グレード(G)の違い

比表面積:G I 750~850 m²/g、G II 550~650 m²/g、G III 450~550 m²/g

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GIII	40 °C 以上	567
改質ゼオライト	80 °C 以上	439

背景～熱エネルギー循環システム～

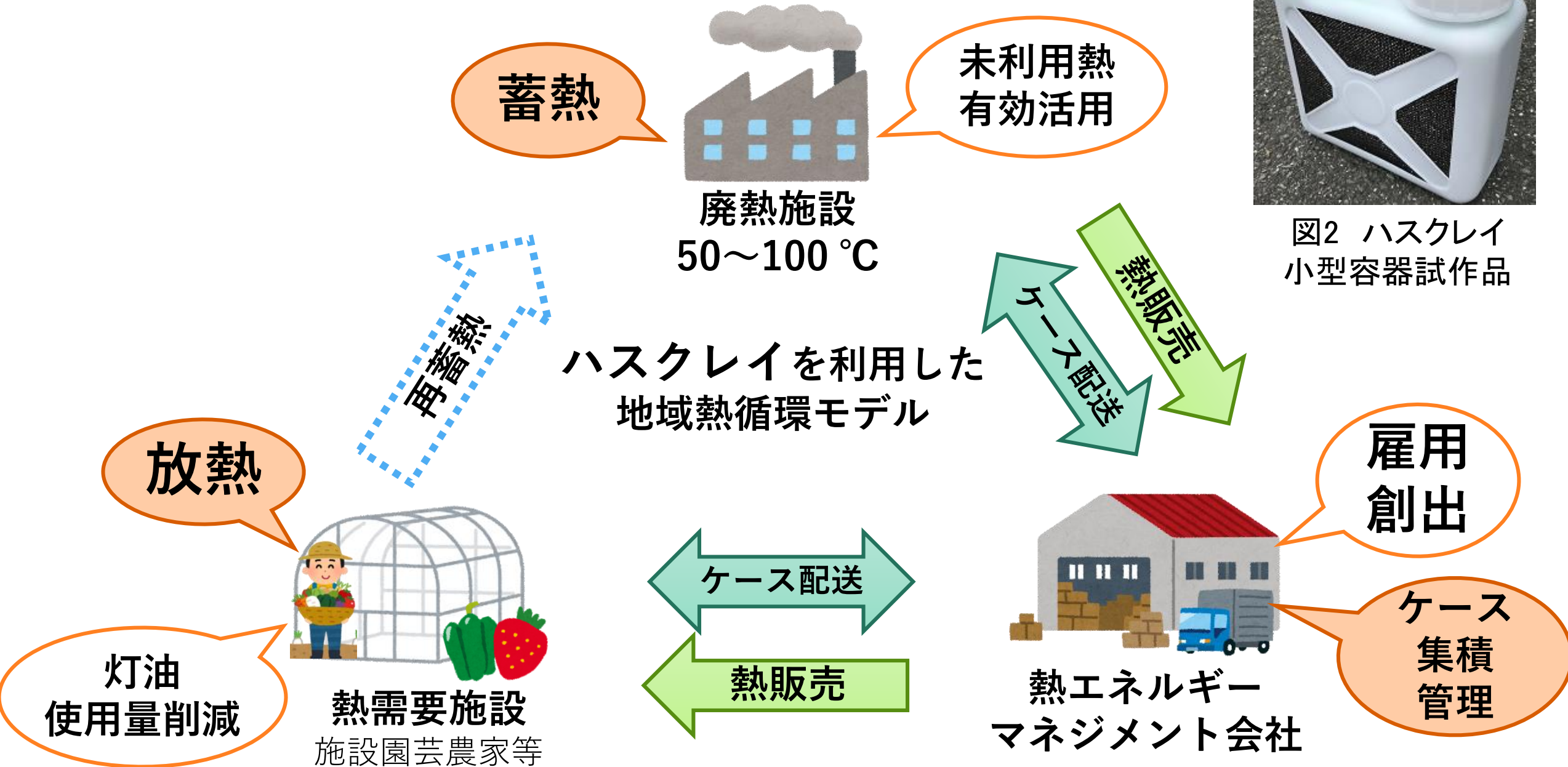
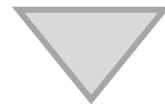


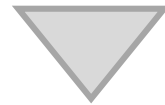
図2 ハスクレイ 小型容器試作品

背景～現状の課題～

実証試験において放熱性能が45 %しか発揮できていない

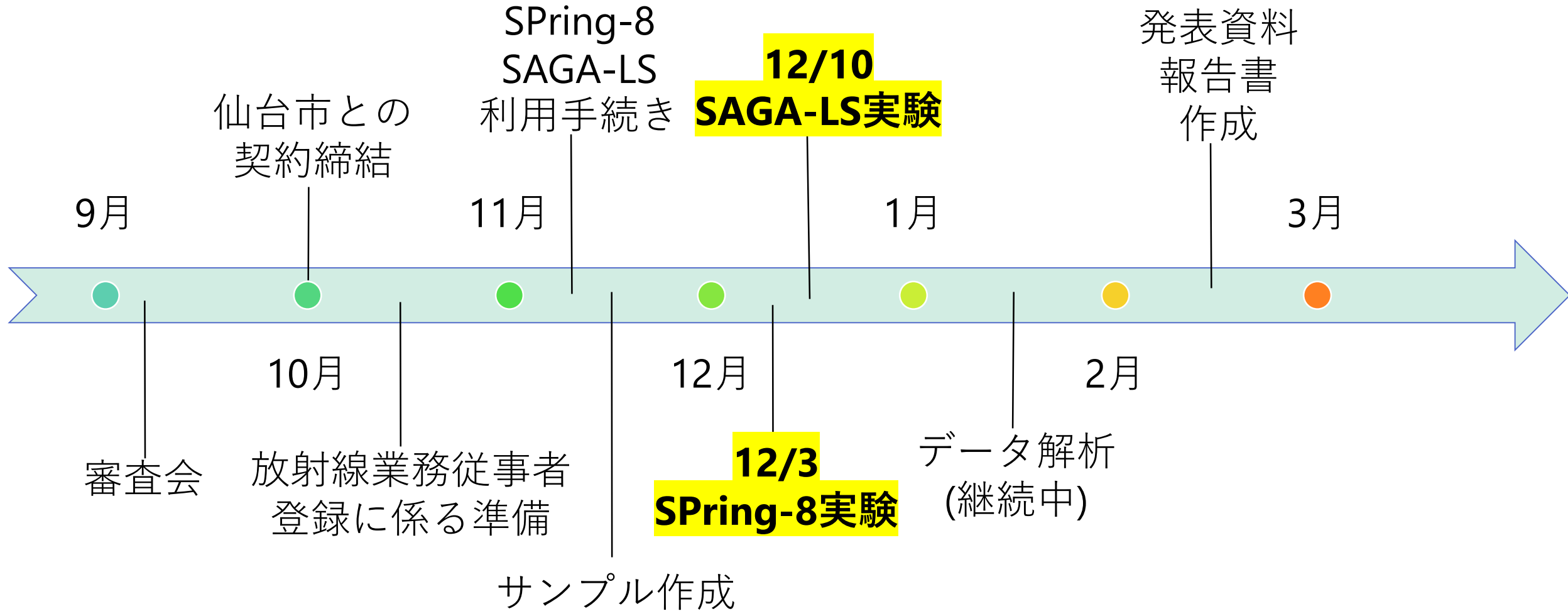


ハスクレイの蓄放熱性能を安定して得ることが必要



ハスクレイの**三次元的構造**や**吸脱着メカニズム**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、1日)

ハスクレイの内部情報を可視化することで、乾湿状態による内部構造の差異情報を得る。

SAXS・USAXS(SPring-8、BL19B2、測定代行2時間)

材質・乾湿状態を変えたハスクレイを測定することで、空隙サイズの変化や分布の情報を得る。

測定方法-X線イメージング

サンプル条件

グレード：G I、G II、G III

形状：φ2 mm、棒状

状態：Wet(95 %Rhにて吸湿)、
Dry(乾燥状態)

測定条件

エネルギー：10～15 keV

CT計測時間：約1時間/1サンプル
(2秒露光×1500枚)

空間分解能：3ミクロン

視野：2×2 mm²

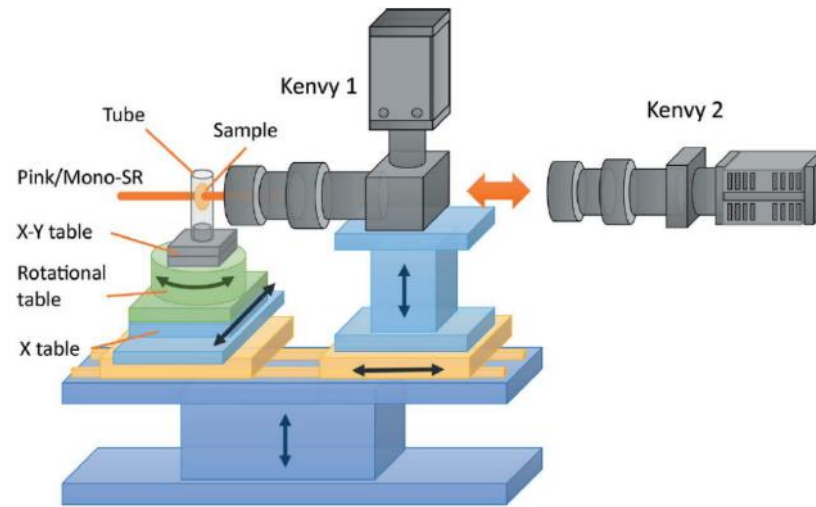


図3 高速マイクロCTシステムの概略図(出典:米山.2021)

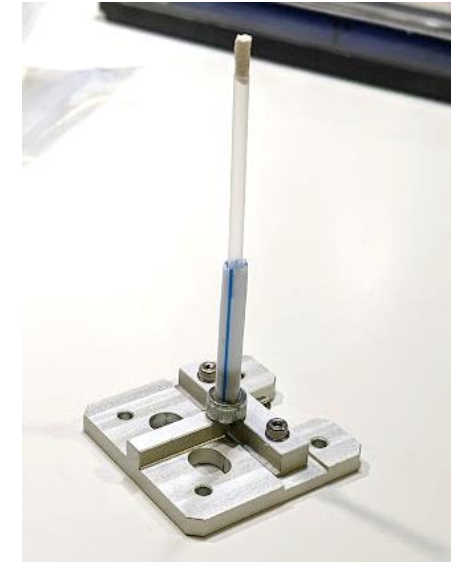


図4 サンプル取付

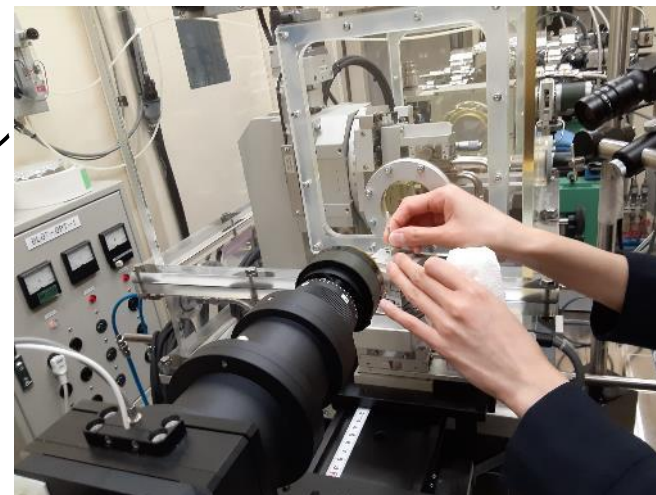


図5 サンプルセッティング

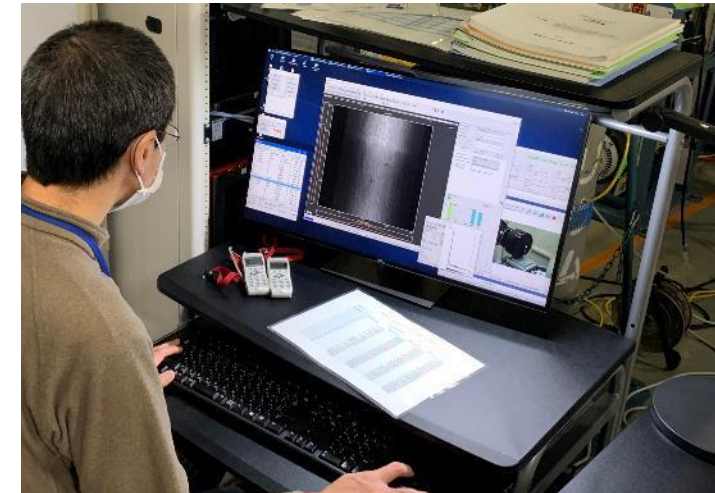


図6 実験の様子

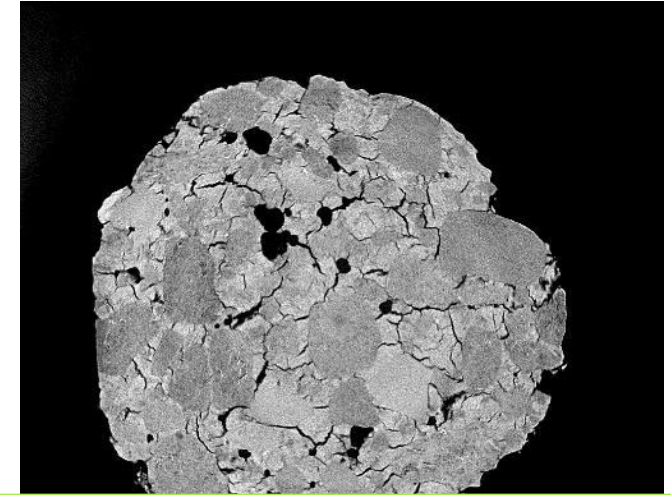
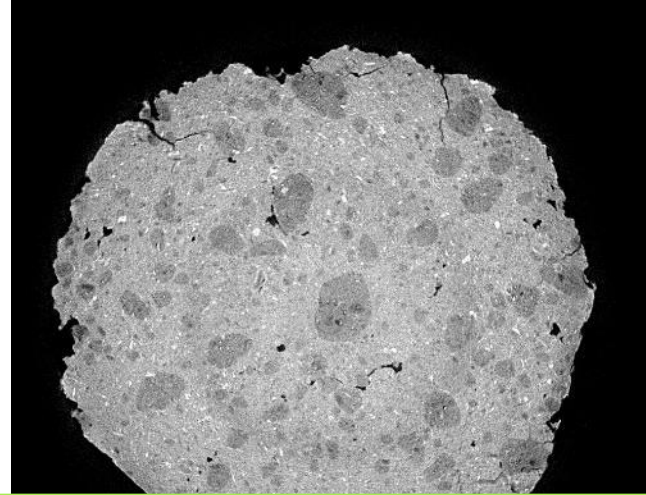
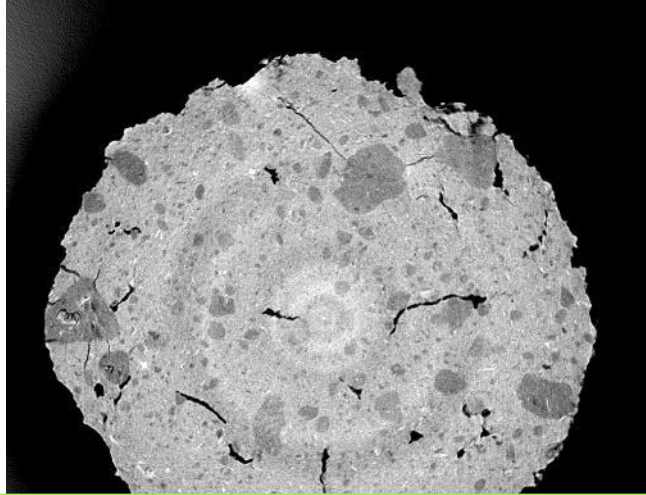
結果

GI

GII

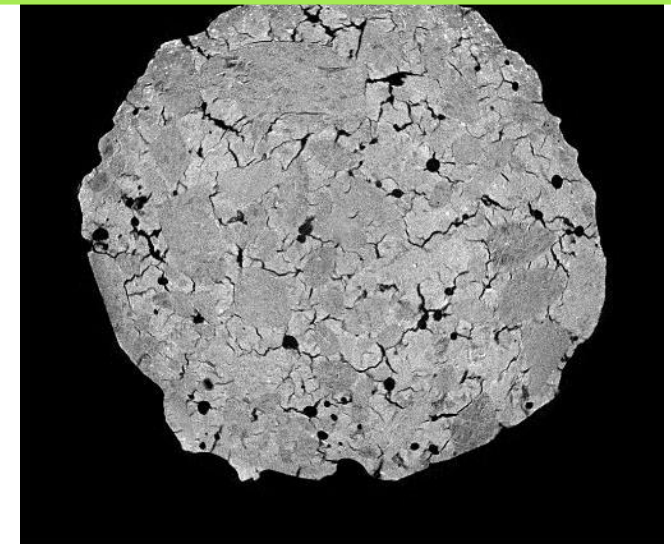
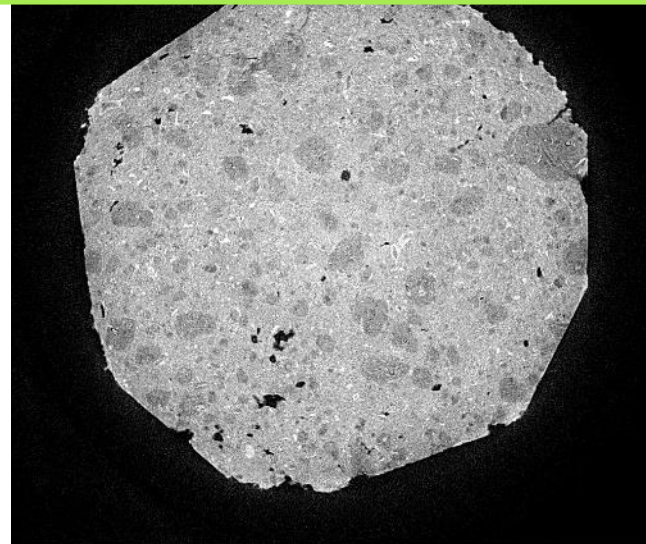
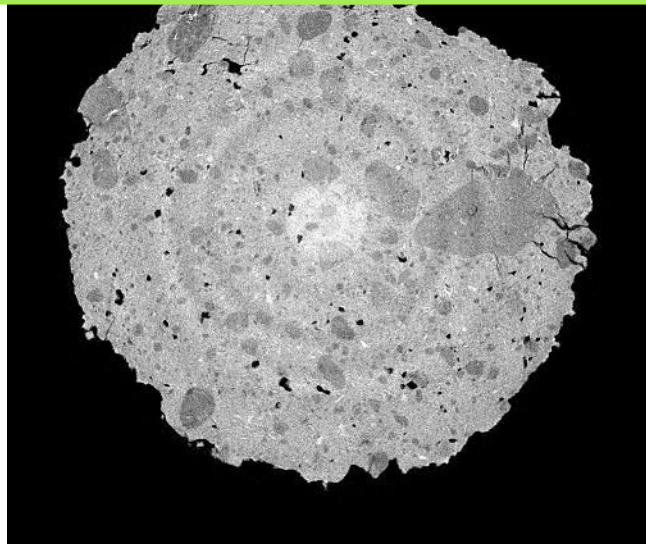
GIII

Wet



ハスクレイは密度の高い領域と密度の低い領域で構成されている
GI、GIIと比較して、GIIIはひびや大きな空隙が多数みられる

Dry

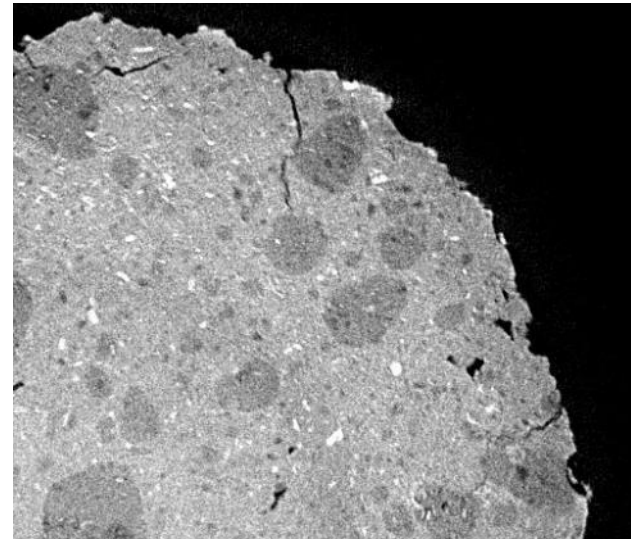
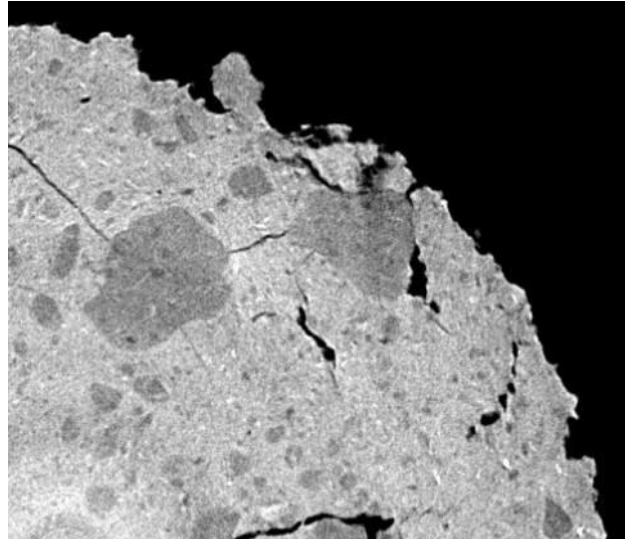


結果

GI

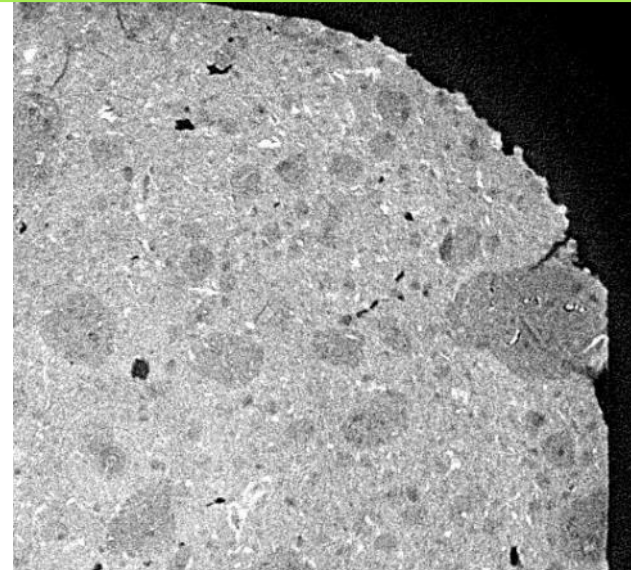
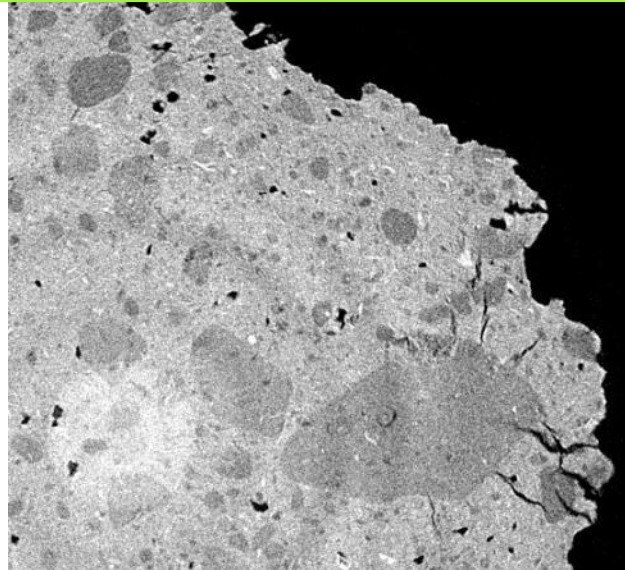
GII

Wet



GI、GIIには点状の高密度粒子がみられ、GIIに特に多い

Dry



結果

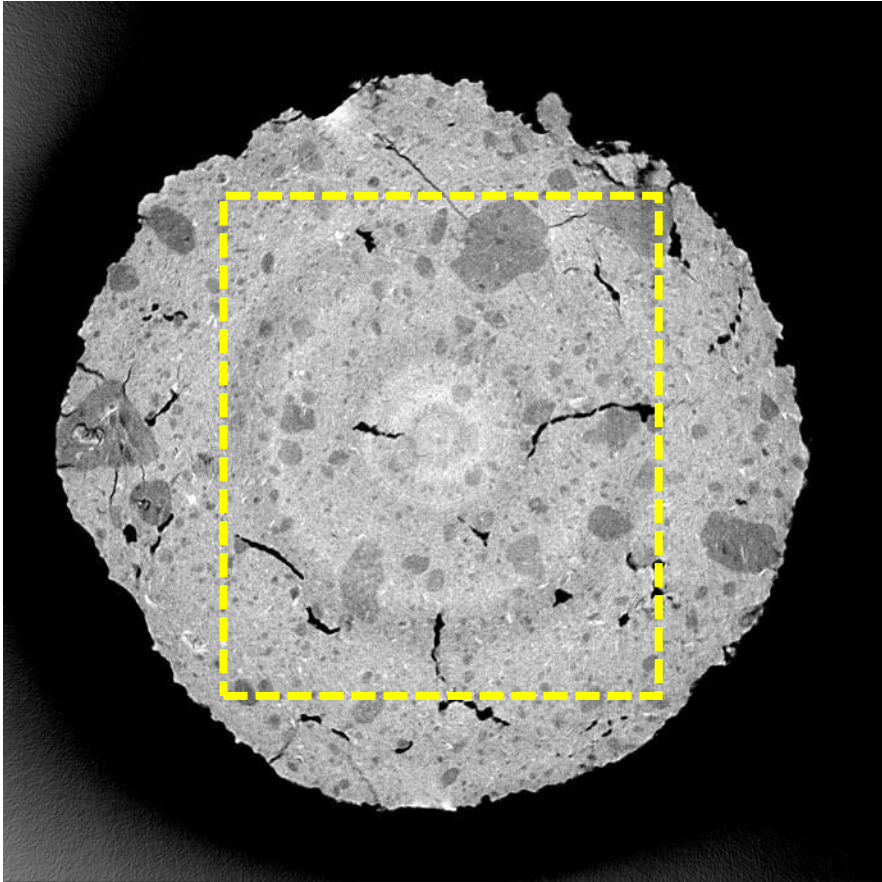


表2 ハスクレイの密度比較

		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

面積：2 mm²

ハスクレイはWet(吸湿)状態において密度が増加する。
G IIIは逆に、Dry(乾燥)状態において密度が増加した。

結果

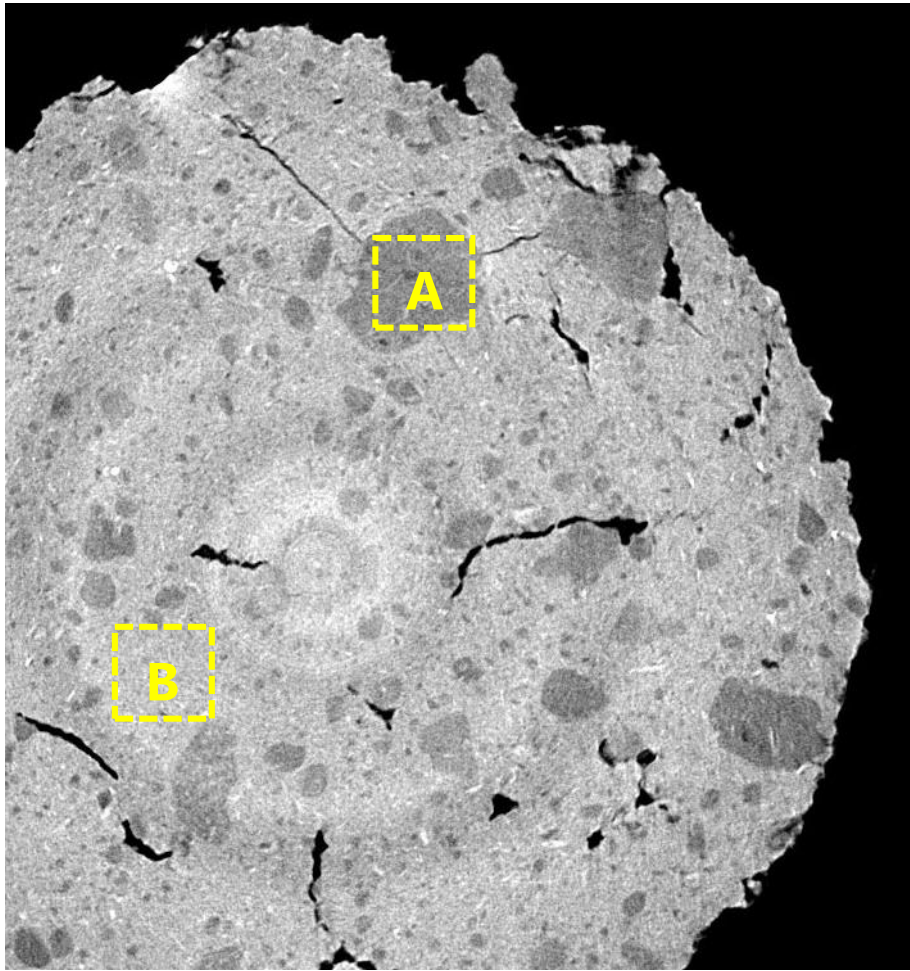


表3 ハスクレイ内の密度比較

			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

面積：0.02 mm²

G I ・ G II 共に
Wet状態で色の薄い(高密度)領域(B)の密度増加を確認

測定方法-SAXS・USAXS-

サンプル条件

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)

形状：1 mm厚、タブレット状

サンプルをビニールで覆い、状態変化を防いだ。

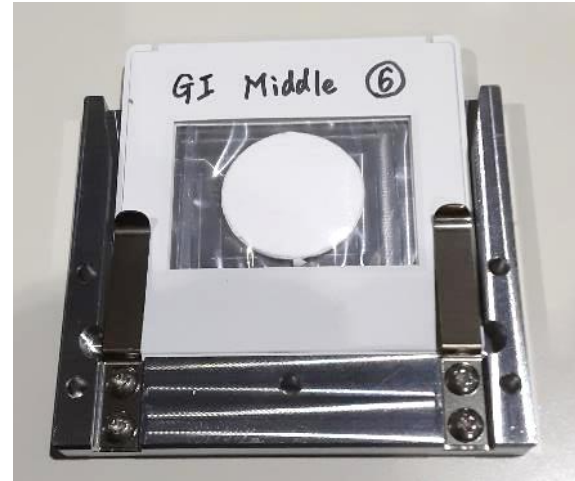


図7 G I /Middle



図8 実験ハッチ内の様子

SAXS

X線エネルギー：18 keV

カメラ長：3043 mm

測定qレンジ：約0.06～3 nm⁻¹

1試料当たりの露光時間：10 秒

※G III Wet以外は1秒露光にて再測定

USAXS

X線エネルギー：18 keV

カメラ長：40814 mm

測定qレンジ：約0.005～0.19 nm⁻¹

1試料当たりの露光時間：10 秒

測定方法-SAXS・USAXS-

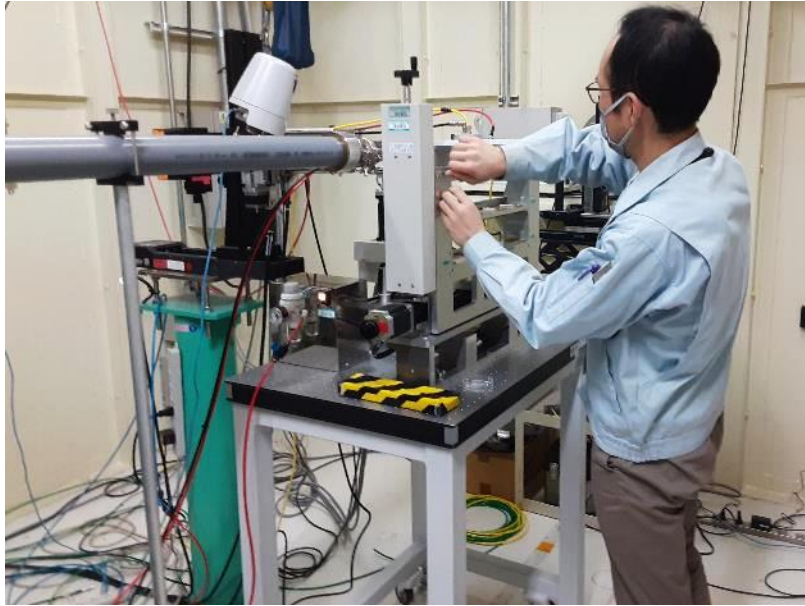


図9 サンプルセッティングの様子

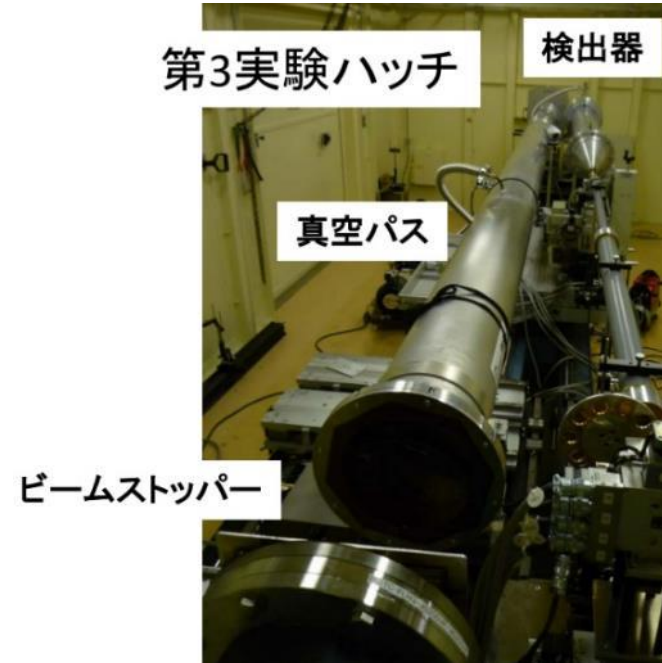
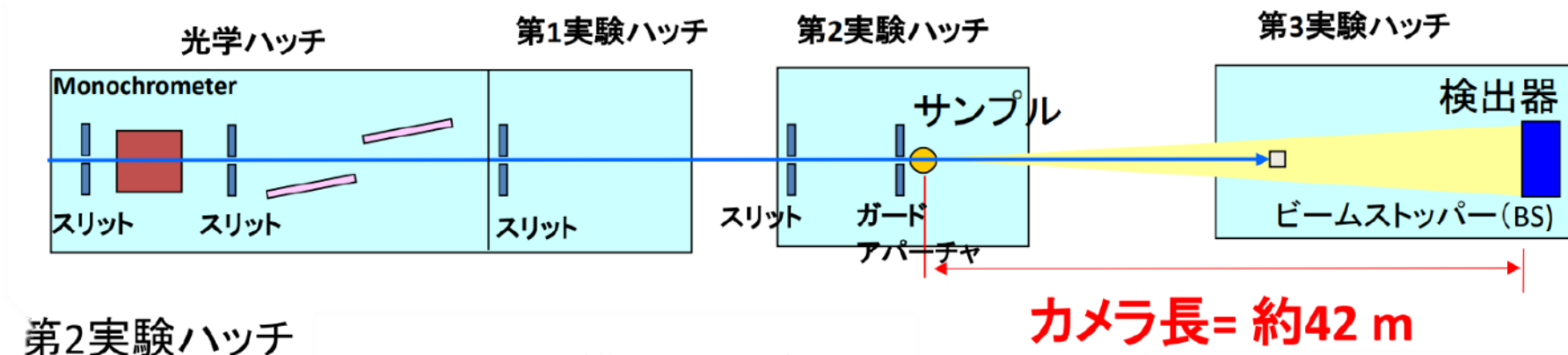


図10 USAXS第3実験ハッチ
出典：SPring-8



第2実験ハッチ

図 USAXS模式図 出典：SPring-8

カメラ長 = 約42 m

結果

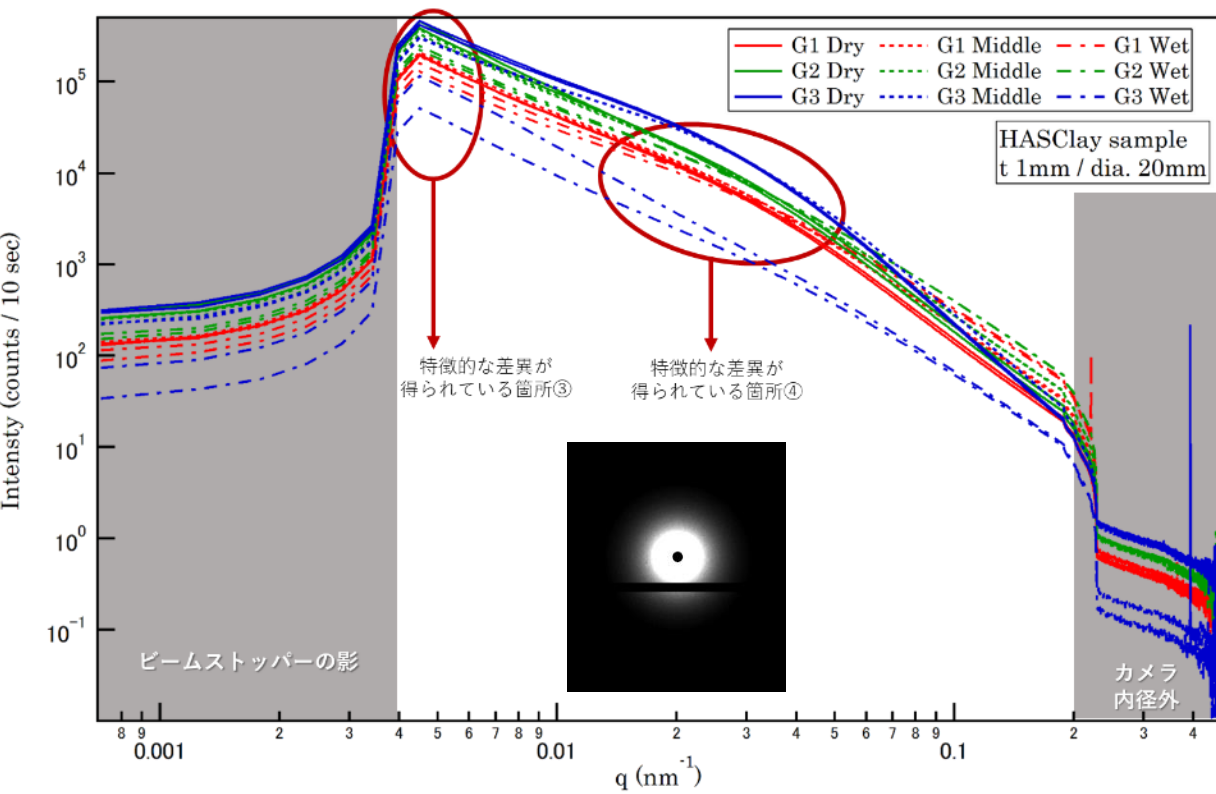


図12 HASClay USAXS(10 s)の測定データ
 ※G1=G I のこと

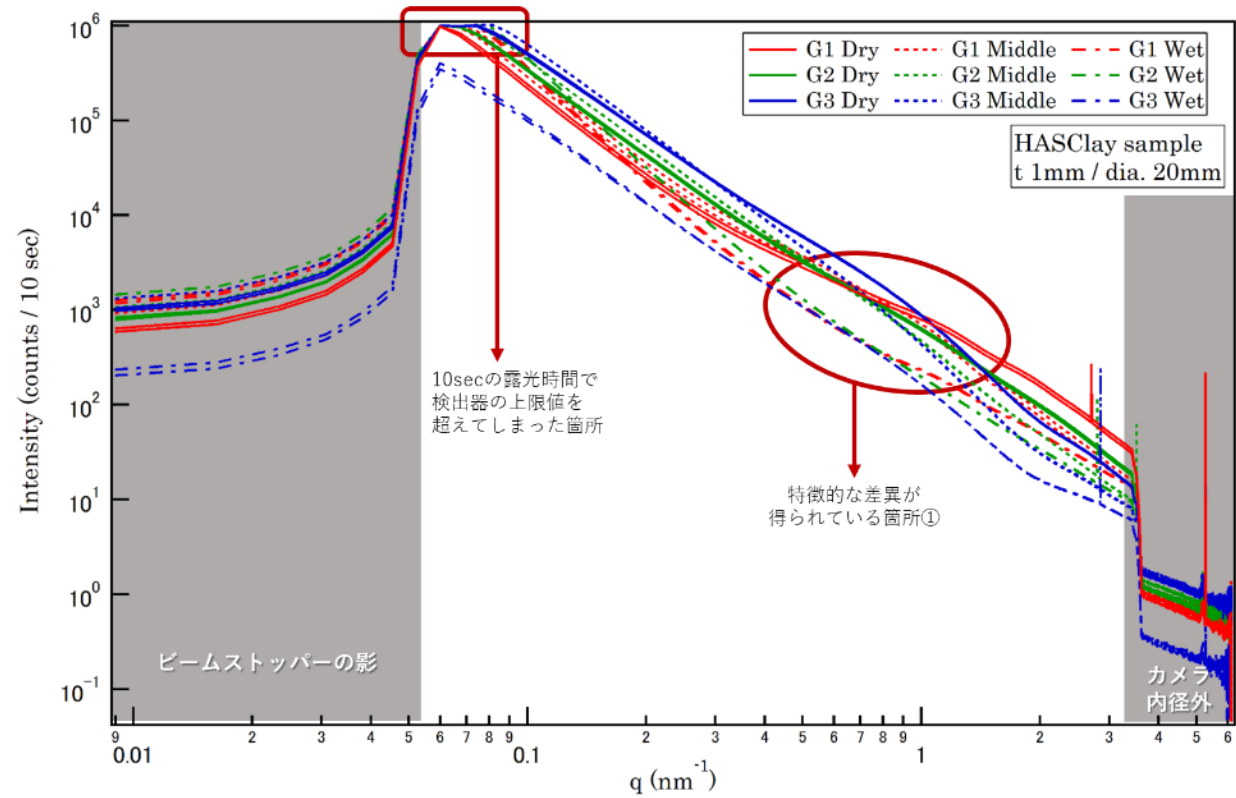


図13 HASClay SAXS(10 s)の測定データ

サンプルのグレードや状態によって散乱強度に違いがみられる
 →サンプル間での比較が可能な表れ

結果

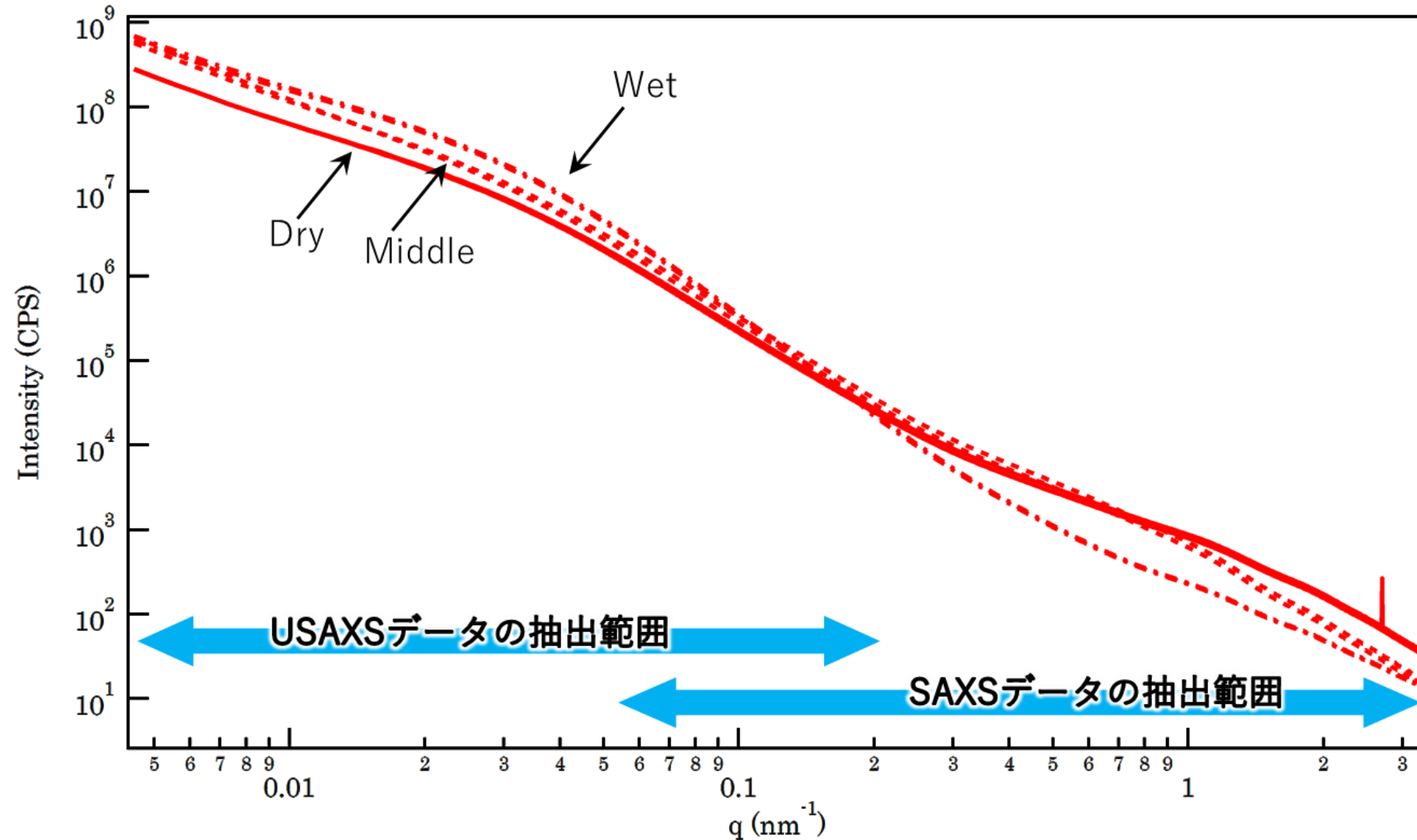


図14 GIの各状態におけるSAXS・USAXS測定結果

同グレードでも状態によって散乱強度に違いがみられる
→内部の細孔で水分吸脱着の影響が現れた可能性

結果

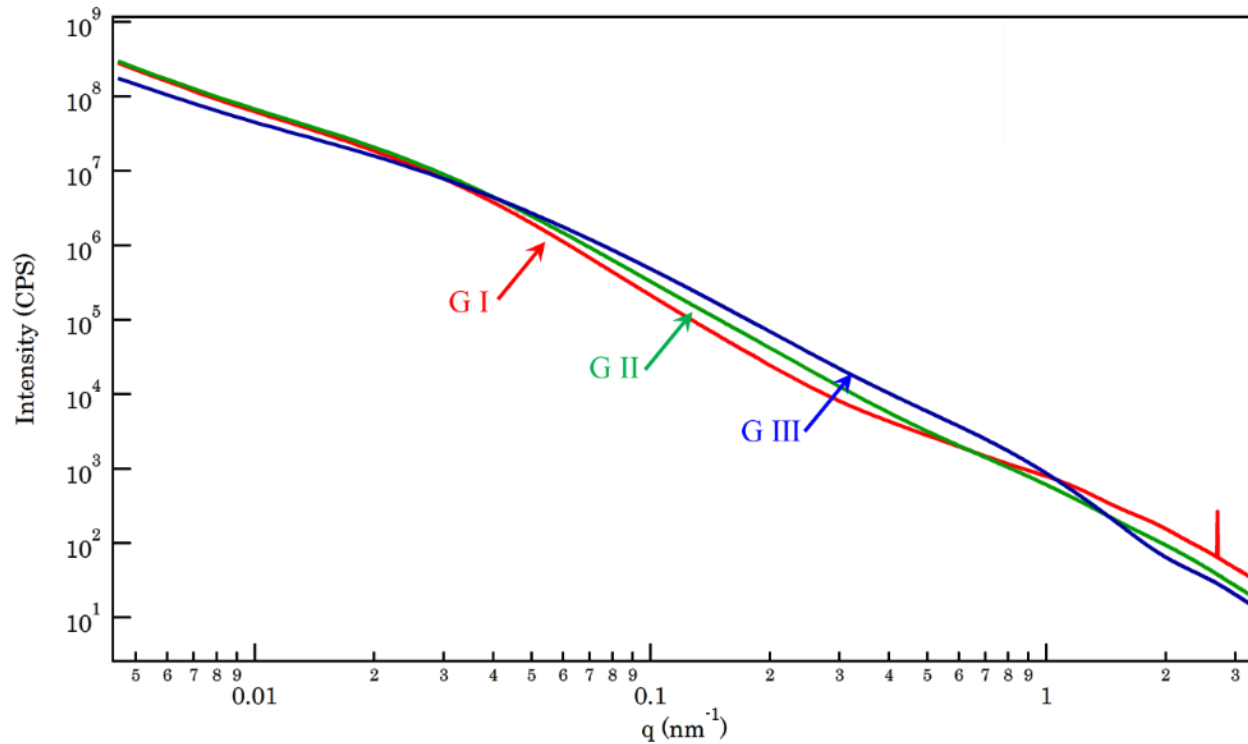


図15 各グレードの乾燥状態における測定結果

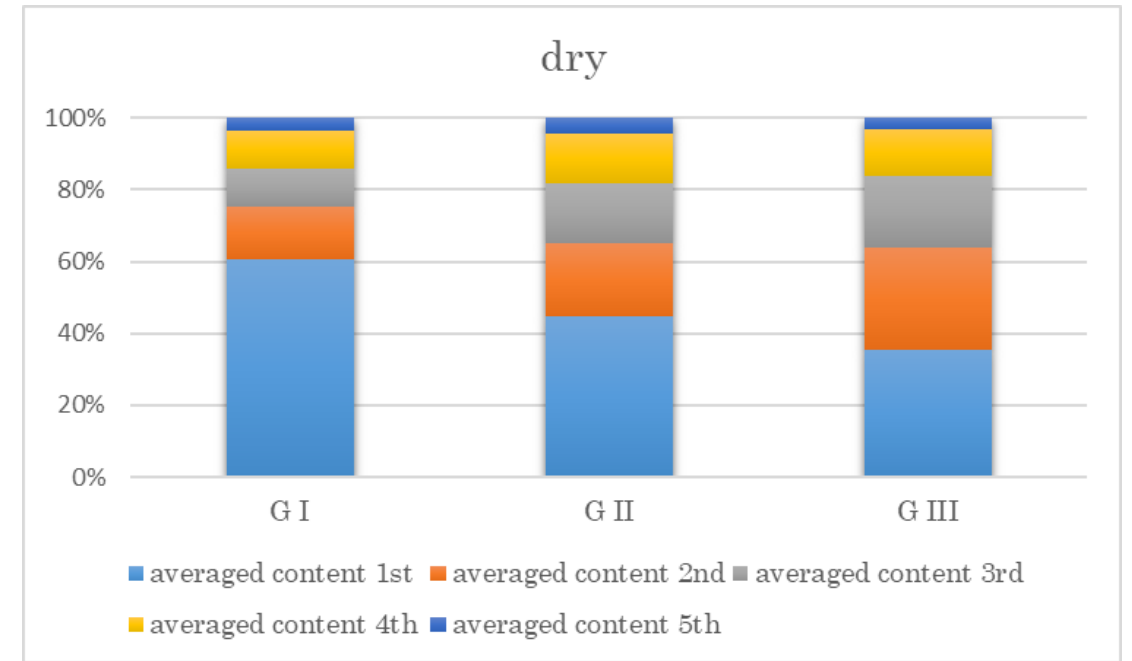


図16 測定結果から算出した各空隙サイズとその割合
1st=Φ1 nm, 2nd=Φ3 nm, 3rd=Φ10 nm,
4th=Φ30 nm, 5th=Φ90 nm

グレードの違いが散乱強度の差異としてみられた
蓄放熱性能の高いグレードほど、小さい空隙の割合が高い (モデルを立てて解析継続中)

まとめ

✓ X線イメージング測定では...

- ハスクレイは密度の高い領域、低い領域で構成される。
- G I ・ G II の密度の高い領域において、吸湿すると密度が増加する。
- G III はヒビや大きな空隙など、他のグレードと内部構造が異なる。
- G III の乾燥吸湿状態の密度変化も G I ・ G II とは異なっていた。

✓ SAXS/USAXS測定では...

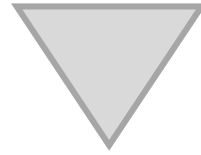
- ハスクレイのグレードや状態によって散乱強度に差異がみられた。
- SAXSとUSAXSのデータを一次元化することで、全体の回折ピークを比較できた。
- 性能の高いハスクレイほど、小さい空隙の割合が高かった。



ハスクレイへの水分の吸脱着を観察することで、
「ハスクレイの利用効率を向上させる展開」が可能となる開発指針の獲得が期待される。

今後の課題

- 吸湿/乾燥過程の水分子の挙動を小角散乱にてその場観察
- 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



**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3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。