

## 小角散乱測定によるハスクレイの蓄熱過程のその場観察 Small Angle Scattering Measurements of HASClay During Heat Storage Process

藤崎 聡美<sup>a</sup>, 村上 龍真<sup>a</sup>, 柴田 凜平<sup>a</sup>, 武田 洋一<sup>a</sup>, 河野 裕一<sup>b</sup>, 水戸 谷剛<sup>b</sup>, 万福 和子<sup>c</sup>,  
鈴木 正哉<sup>c</sup>, 廣沢 一郎<sup>d</sup>, 吉本 則之<sup>a</sup>  
Satomi Fujisaki<sup>a</sup>, Ryuma Murakami<sup>a</sup>, Rinpei Shibata<sup>a</sup>, Youichi Takeda<sup>a</sup>, Yuichi Kouno<sup>b</sup>, Goh Mitoya<sup>b</sup>,  
Kazuko Manpuku<sup>c</sup>, Masaya Suzuki<sup>c</sup>, Ichiro Hirose<sup>d</sup>, Noriyuki Yoshimoto<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 岩手大学理工学部, <sup>b</sup> 東日本機電開発株式会社, <sup>c</sup> 産総研, <sup>d</sup> 九州シンクロトロン光研究センター  
<sup>a</sup> Iwate University, <sup>b</sup> Higashi-Nihon Kindenkaihatu Co. Ltd., <sup>c</sup> AIST, <sup>d</sup> SAGA-LS

ハスクレイ (HASClay) は非晶質アルミニウムケイ酸塩 (HAS : Hydroxyl Aluminum Silicate) と低結晶性粘土 (Clay) からなる複合体の無機系吸着剤で、これまで利用が難しかった低温熱の回収や蓄熱・放熱を水分の吸脱着によって繰り返し行うことを可能とする材料である。実用化に向けた課題の一つにハスクレイにおける水分の吸脱着のメカニズムの解明が挙げられている。本研究ではハスクレイへの水分子の脱吸着の詳細を解明するために自作のその場観察セルを用いた小角散乱と超小角散乱の測定を行った。水分子が離脱し乾燥していく過程を小角散乱でその場観察し、ハスクレイ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ることを目的とした。

**キーワード：** 多孔質材料、ハスクレイ、蓄放熱、SAXS

### 背景と研究目的：

ハスクレイ (HASClay) は非晶質アルミニウムケイ酸塩 (HAS : Hydroxyl Aluminum Silicate) と低結晶性粘土 (Clay) からなる複合体の無機系吸着剤で、これまで利用が難しかった低温熱の回収や蓄熱・放熱を水分の吸脱着によって繰り返し行うことを可能とする材料である[1, 2]。ハスクレイを用いると、潜熱ロスが小さく蓄えた熱を安全に長期間保存することができるため、熱利用温度域が限定されない次世代の熱利用システムへの応用が期待されている。東日本機電開発株式会社では、岩手県の豊富な地熱や工場等の廃熱を、ハスクレイ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活用するための実証実験を行っており、現在事業化に向けた最終的な課題の検討が行われている。実用化に向けた課題の一つにハスクレイにおける水分の吸脱着のメカニズムの解明が挙げられている。このメカニズムの解明によりハスクレイの蓄熱量向上のための指針を得ることは、地域の廃熱の回収や農業用排熱利用に合わせたハスクレイ製造及びビジネスプランの構築に極めて重要な情報となる。この情報を基に地域農業用途に適したハスクレイの最適設計パラメータを得ることで、ハスクレイを用いたオフライン熱輸送ビジネスに必要な技術構築が可能となる。

本研究ではハスクレイへの水分子の脱吸着の詳細を解明するために自作のその場観察セルを用いた小角散乱と超小角散乱の測定を行った。水分子が離脱し乾燥していく過程を小角散乱でその場観察し、ハスクレイ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ることを目的とした。温泉熱のように回収が難しく未利用率の高い低温度帯の熱回収を再現するため、50℃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水分子が吸着されている空隙サイズ比率の変化を観察するほか、より高温(80℃)での蓄熱過程も観察し、温度の差による水分子の離脱機構の違いを比較した。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放熱過程を観察し、劣化による違いやハスクレイの交換時期の目安などを検証すると共に、より耐久性の高いハスクレイの開発のための情報を得ることを目的とした。

### 実験：

小角散乱実験は独自開発の温調セルと温度コントローラーを BL19B2 に持ち込み、ハスクレイ

内部の水分子が離脱し乾燥していく過程のその場観察時分割測定を実施した。その場観察用の温調試料ステージ (図 1) は著者らによって独自に考案・作製されたもので、もろい薄片状の試料の形状を保持しつつヒーターの熱を伝え、さらに水分を抵抗なく蒸発させる機構を搭載している。セル内に導入する乾燥空気中の湿度と温度をモニタできる仕組みも組み込まれている試料温調ステージである。

蓄熱能力が最も高いハスクレイ GI と GI の前駆体で蓄熱能力がやや劣る GII の未使用試料について、湿潤状態からの乾燥過程の SAXS 測定を 18 keV で行った。カメラ長 3.0 m の設定で測定した。セルは温度と雰囲気調節できるものとし、含水率 100% のハスクレイ試料の乾燥過程を 1 分間隔で時分割で測定した。乾燥温度は 50 °C と 80 °C のそれぞれについて測定を行った (以下、in-situ 測定とする)。さらに、水分量の異なるサンプルに対して、カメラ長を 40 m、3 m、0.8 m に変えた静的測定も自動計測ロボット (Hummingbird) を用いて実施した (以下、Widerange 測定とする)。

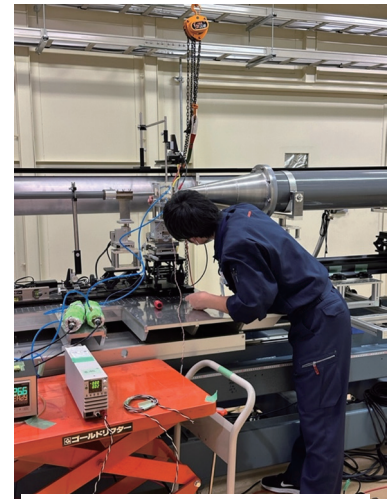


図 1 . 試料温調ホルダー

### 結果および考察：

得られた in-situ 測定の結果を図 2 に示す。図中①は GII の未使用ハスクレイを 50 °C で 100 分乾燥、②は GII の未使用ハスクレイを 80 °C で 83 分乾燥、③は GII の蓄放熱を繰り返したハスクレイを 50 °C で 70 分乾燥、④は GI の蓄放熱を繰り返したハスクレイを 50 °C で乾燥させたときの散乱プロファイルを示す。いずれの測定でも乾燥が進行するにつれて散乱強度の違いが見られ、GII サンプルについては  $q > 0.05$  の波数領域での変化が特に顕著であった。これは時間の経過とともにハスクレイ内部の細孔に吸着していた水分子が脱離していったことの影響によると考えられる。また、④では、GI と GII の差異が観察された。さらに、これらのプロファイルから求めた自己相関関数のフィッティングを行った例を図 3 に示す。 $r = 1 \text{ nm}$ 、 $4 \text{ nm}$ 、 $14 \text{ nm}$  の 3 種類のサイズの空隙の組み合わせを仮定したモデルでフィッティングを行った結果を図 4 に示す。この結果、乾燥が進行するにつれて 1 nm の空隙の割合が増加し、14 nm の空隙の割合が減少することが示された。また、30 分 (2000 s) 程度でプロファイル変化が小さくなり、この系では乾燥に 30 分程度の時間を要することが明らかとなった。

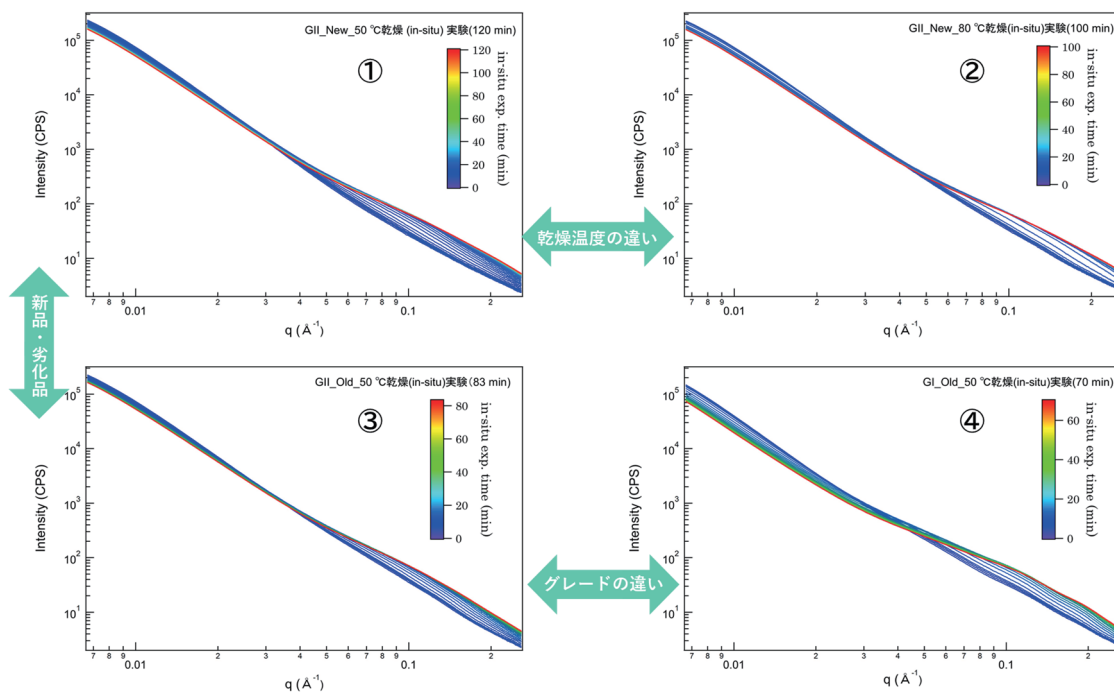


図 2. in-situ 測定結果

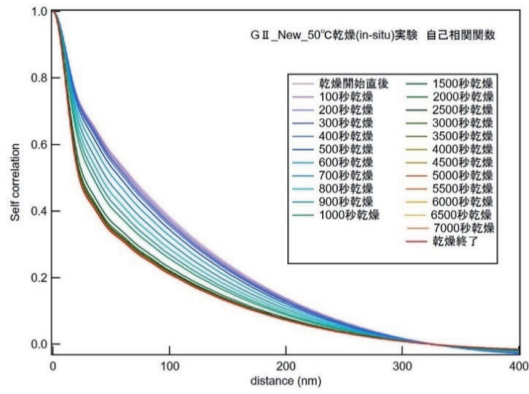


図 3. G II\_New\_50°C乾燥(in-situ)実験における自己相関関数

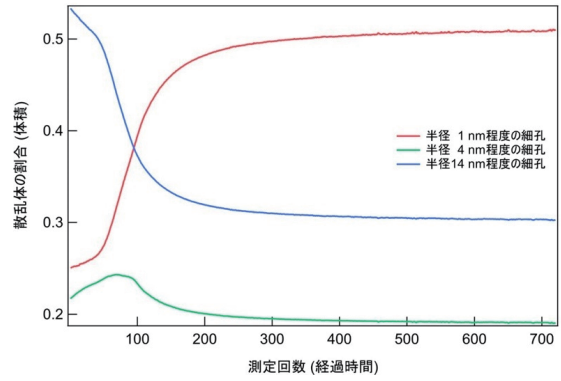


図 4. G II\_New\_50°C乾燥(in-situ)実験の自己相関関数のフィッティングから求めたハスクレイの空隙の大きさの割合

次に、USAXS, SAXS, WAXS の測定の結果を図 5 に示す。⑤は GI の未使用ハスクレイ、⑥は GI の蓄放熱を繰り返したハスクレイ、⑦は GII の未使用ハスクレイ、⑧は GII の蓄放熱を繰り返したハスクレイを測定した結果である。ハスクレイに吸着している水分量の違いが散乱強度に影響していることが示唆される。

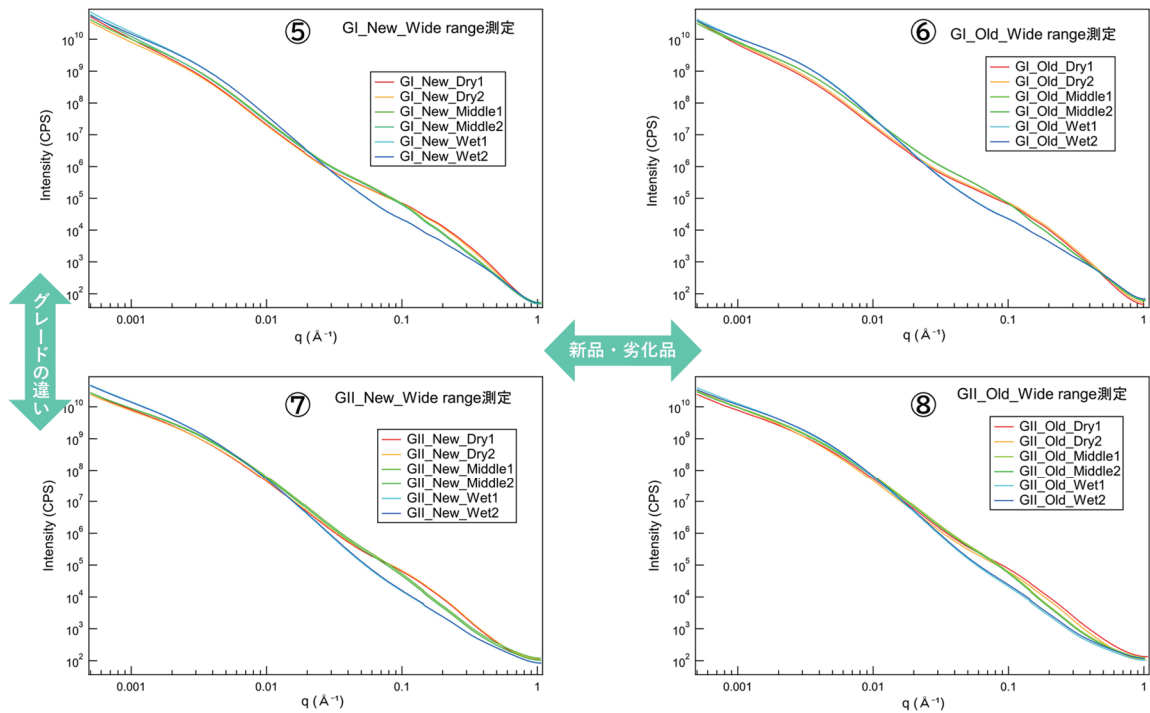


図 5. USAXS, SAXS, WAXS の測定結果

参考文献：

[1] T M. Suzuki, M. Maeda and K. Inukai, *Synthesiology* **9**, 154 (2016).  
 [2] M. Suzuki, R. Nakanishi, K. Inukai, M. Maeda, S. Hiradate and K. Tsukimura, *Trans Mat. Res. Soc. Japan*, **34**, 369 (2019).