

九州シンクロtron光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：55-2408054P

B L 番号：BL07

(様式第 5 号)

X 線イメージングによる蓄熱材料ハスクレイの組織観察

Study on microstructure of HASClay by X-ray microtomography

藤崎聡美¹、柴田凜平¹、荒川創汰¹、河野裕一²、水戸谷剛²、
万福和子³、鈴木正哉³、米山明男⁴、廣沢一郎⁴、吉本則之¹

Satomi Fujisaki¹, Rimpei Shibata¹, Sota Arakawa¹,
Yuichi Kouno², Gou Mitoya², Kazuko Manpuku³, Masaya Suzuki³,
Akio Yoneyama⁴, Ichiro Hirose⁴, Noriyuki Yoshimoto¹

¹岩手大学理工学部、²東日本機電開発（株）、³産業技術総合研究所、⁴九州シンクロ
tron光研究センター、

¹Iwate University, ²Higashi-Nihon Kidenkaiatsu Co. Ltd., ³AIST, ⁴SAGS-LS

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

100°C以下の低温廃熱を効率よく利用できる蓄熱・放熱多孔質材料である HASClay の蓄放熱材料としての特性を最大に引き出すため、放射光を用いた X 線 CT

(Computed Tomography：コンピュータ断層撮影) 測定により構造と水分脱離・吸着の過程を観察した。その結果、HASClay 内部には高密度領域と低密度領域が存在すること、両領域の密度は含水率とともに増加することが明らかになった。さらに、実用材と純材を比較することにより、製造時の成形プロセスが高密度領域と低密度領域の分布に影響することが明らかとなった。これらの結果は、HASClay の内部構造を X 線 CT 測定により効果的に明らかにできることを示している。

(English)

In order to maximize the characteristics of HASClay, a porous material that efficiently utilizes low-temperature waste heat below 100°C, as a heat storage and desorption material, the structure and the process of moisture desorption/adsorption were observed by computed tomography (CT) measurements using synchrotron radiation. As a result, it was found that there are high-density and low-density regions inside HASClay, and that the density of both regions increases with moisture content. Furthermore, a comparison between practical and pure HASClay revealed that the molding process during fabrication affects the distribution of high-density and low-density regions. These results indicate that the internal structure of HASClay can be effectively revealed by X-ray CT measurements.

2. 背景と目的

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目指し、岩手県の豊富な地熱資源や工場等の廃熱資源を用いたオフライン熱輸送をハスクレイという新しい蓄放熱材料をもちいて実現した。特に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の熱循環システムの構築を目指した共同研究が進行している。東北地域においては大小様々な企業の工場があり、熱源となるポテンシャルを持っている。また、温泉や地熱発電施設、ごみ焼却場なども多くあり、そこから廃棄されている膨大な熱エネルギー

一もある。面積が広く人口密度は低い東北地域では、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。そこで、本研究ではハスクレイを使った蓄熱による熱エネルギーの再利用を目指し、その構造や組織について、放射光を活用したイメージングによって明らかにしようとするものである。

ハスクレイとは、非晶質アルミニウムケイ酸塩と低結晶粘土との複合体であり、アロフェンやイモゴライトと同じ構造を有することが NMR により明らかとなっている。多孔質であり、その比表面積は 450~850 m²/g という大きな値をしめしており、この細孔に水分子が吸脱着することで、蓄熱放熱することができる有望な材料である。

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水分子が吸着しているか、水分子吸着時・脱離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の開発が可能になる。したがって、放射光を使ったイメージング実験によって、ハスクレイ内の密度の違う組織を観察し、材料の作製条件や含水量による違いを明らかにしたい。今回は市販に供されている実用材と圧縮成形した純材を比較し密度分布の計測を試みた。

このハスクレイ蓄熱材は、安価で 500 kJ/L 以上の高い蓄熱密度を有している。提案者の社内実験では、放熱時に 100 % の性能を引き出すことに成功したが、後述のフィールド試験において、ハスクレイ蓄熱材への水分子の吸着による放熱性能は 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ンサイズの組織と水分の吸脱着との関係を明らかにすることが必要である。

一昨年度はグレード II (GII) の同一試料に対し、水が抜けて行く過程を CT で観察した。昨年度は、グレード I (GI) と GII について、水分量を事前に正確に測定し密封されたものを試料として、密度分布の測定をおこなった。今回は、製品化された状態のハスクレイ GI(実用材 GI)と GII(実用材 GII)を観察することで蓄放熱性能や劣化に関する知見を得ることを目的とする。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

試験対象のハスクレイ実用材 GI と実用材 GII について CT 測定を行った。BL07 光学ハッチでのマイクロ CT 測定により、空間分解能 3 μm で物質中の密度の異なる領域の分布を観察することを目指した。事前に水分量を測定し、密封されたハスクレイを試料として測定をおこなった。グレード 2 水準、水分量 3 水準(水分量を 0%(Dry)、60%(Moist)、100%(Saturated)の 3 段階)の 6 サンプルについて測定し比較した。

測定条件は以下の通りである。

□測定場所：SAGA-LS BL07

□測定法：吸収コントラスト CT

□エネルギー：15 keV

□露光時間：1.25 秒(GI)、2 秒(GII)

□撮影枚数：1000 枚/360°

□画素サイズ：1.3 × 1.3 μm²

□測定試料(計 6 個)

HASClay 実用材 GI 水分量：0%(Dry)、60%(Moist)、100%(Saturated)

実用材 GII 水分量：0%(Dry)、60%(Moist)、100%(Saturated)

試料を視野角内に収まるように整形するために、電動リユーターを用いて実用材ハスクレイを直径2 mmの円筒形に削り出した(図1)。成形後の試料を設定温度50 °Cの電気炉内で24 h乾燥させたものを水分量0%(Dry)とした。また、乾燥後の試料を60%RH、100%RHの密閉容器内で24 h吸湿させたものをそれぞれ水分量60%(Moist)と水分量100%(Saturated)とした。その後、ポリプロピレンストロー(特注)に封入して測定を行った(図2)。

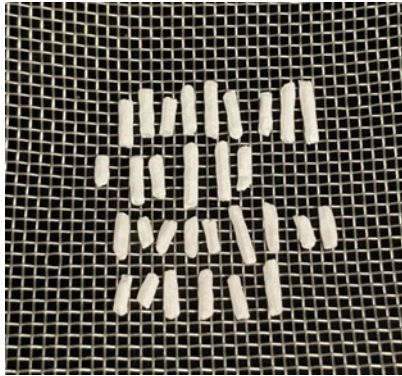


図1 CT測定用試料

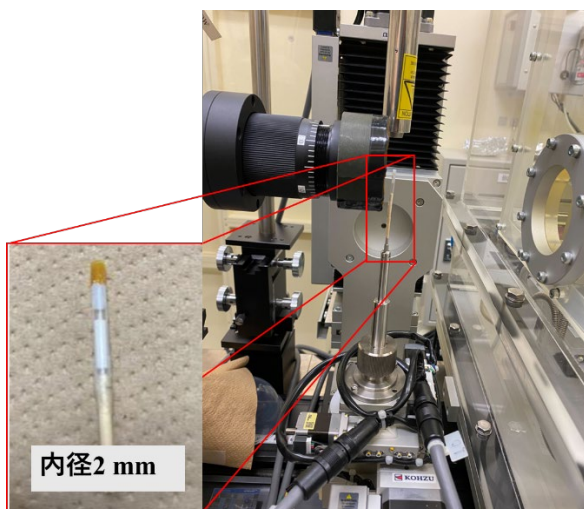


図2 成形した試料と測定セットアップ

4. 実験結果と考察

X線CT測定で得られたハスクレイの横断面像を図3に示す。X線の吸収係数の大きい部分は白く、吸収係数の小さい部分は黒く観察される。また、実用材G IとG IIのグレイ値と頻度のヒストグラムを図4に示す。Saturated状態のヒストグラムがDry状態のヒストグラムよりも高密度側にシフトしていることから、水分の吸着に伴いハスクレイ内部の密度が増加していることが明らかになった。図5に、実用材G Iと実用材G IIの水分量0%(Dry)試料の3次元断面像を示す。実験で得られた再構成画像を画像解析ソフトFIJI/ImageJを用いて3次元表示することで、ハスクレイ内部の密度差を明瞭に観察することに成功した。

本課題では、加湿器を用いて100%RHの密閉容器を準備し、水分量100%(Saturated)状態の試料を作製した。これにより、実用材G I (Saturated)試料に大量のひび割れが発生した。実用材G II (Saturated)試料には目立ったひび割れが見られなかったことから、G IとG IIの性質の違いが影

響している可能性が示唆された。

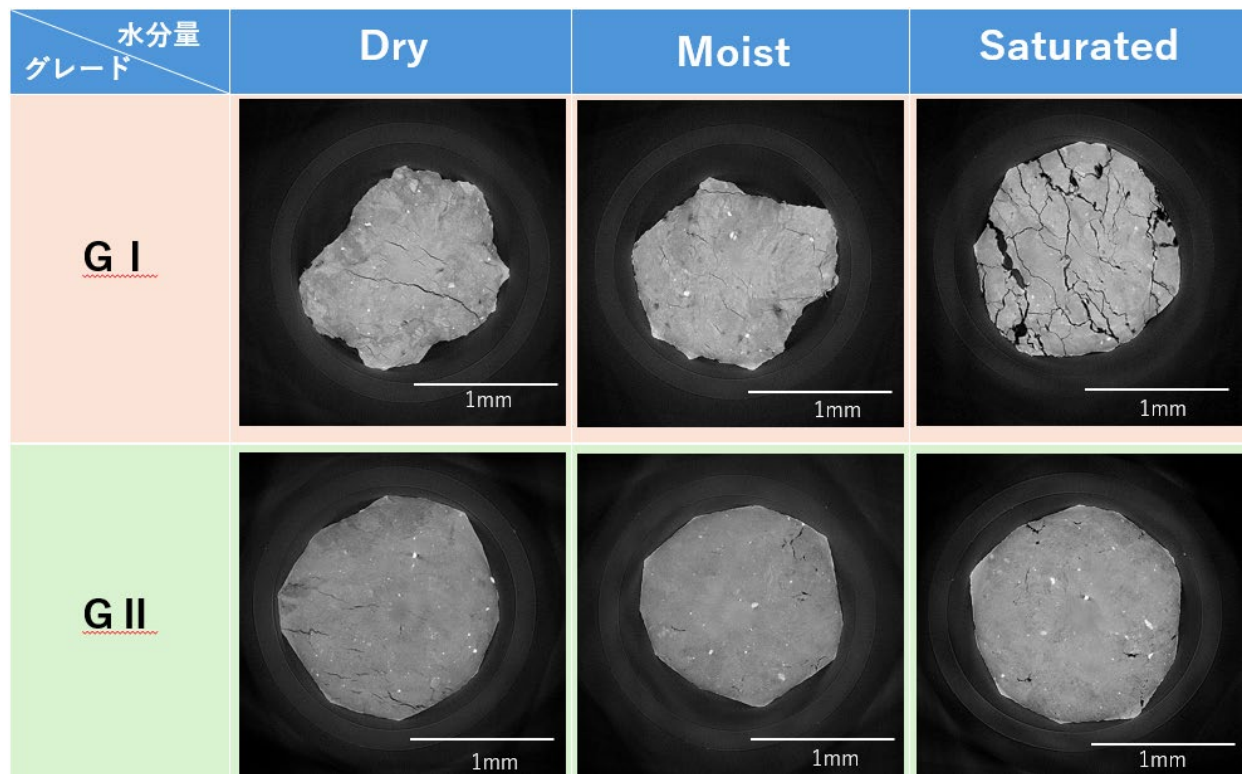


図3 ハスクレイのCT像(横断面)

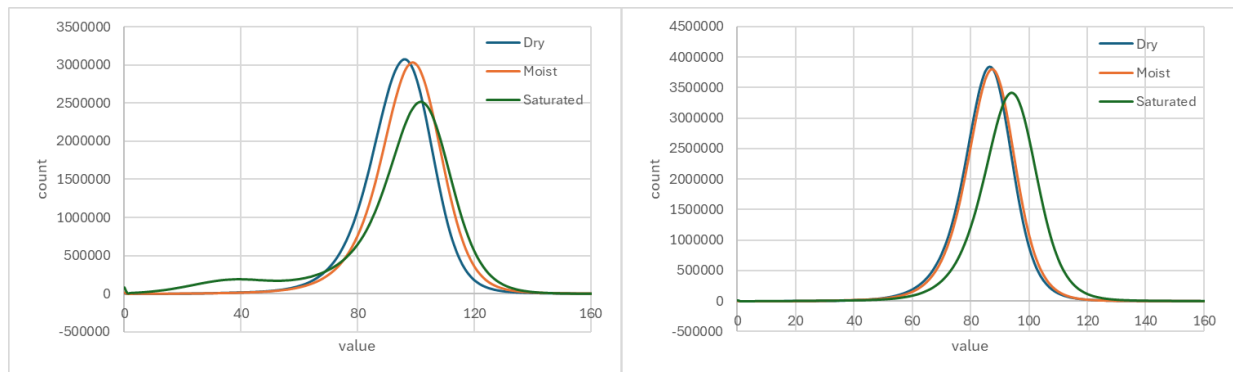


図4 実用材 G I のヒストグラム(左)と実用材 G II のヒストグラム(右)

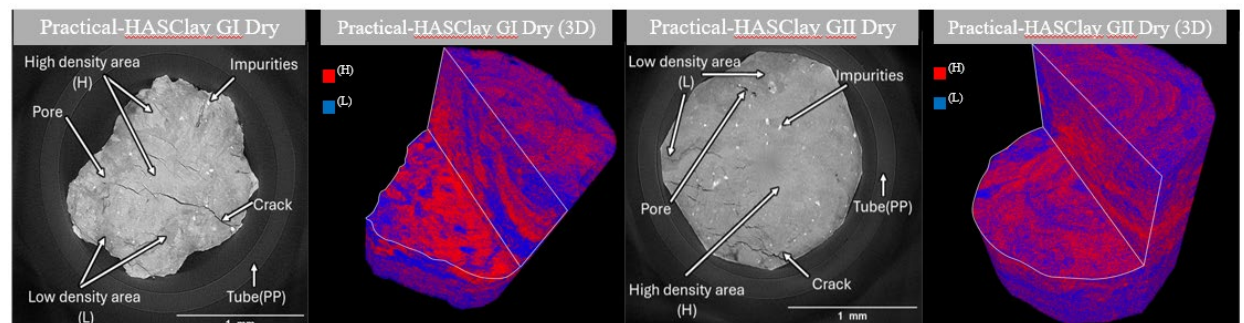


図5 ハスクレイの3次元CT像

5. 今後の課題

ハスクレイ内部に密度の異なる領域が確認できたことから、密度領域の差が何によって引き起こされているかを明らかにしたい。また、水分量の違いによってヒストグラムの形状がわずかに変化していることから、密度の違いによって水分の吸着のしやすさに違いが生じるのかどうかを検証したい。

6. 参考文献

- 1) 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).
- 3) H. Miyahara, M. Suzuki, S. Matsuda, K. Morimoto, K. Manpuku, Y. Kawakami, H. Nawa, K. Yamaguchi, K. Matsunaga and M. Tanino, J. Soc. Heat. Air Conditioning Sanitary Eng. Japan, **285**, 1 (2020).
- 4) M. Suzuki, M. Maeda, Trans. of the JSRAE **29**, 89 (2012).

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

なし。

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

ハスクレイ、蓄放熱材料、多孔質、X線CT

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2025年 10月）