

(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、村上龍真¹、柴田凜平¹、武田洋一¹、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, Ryuma Murakammi¹, Rinpei Shibata¹, Youichi Takeda¹,
Yuichi Kouno², Gou Mitoya², Kazuko Manpuku³, Masaya Suzuki³,
Akio Yoneyama⁴, Ichiro Hirosawa⁴, 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
トン光研究センター、

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吸着する蓄熱・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、これらの領域の挙動は材料の製造プロセスの違いに依存することが明らかになった。これらの結果は、吸湿時には小孔隙から優先的に水分が取り込まれることを示しており、吸放湿時の 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)

To maximize the characteristics of HASClay, a porous material that efficiently adsorbs low-temperature waste heat below 100°C, as a heat storage and desorption material, the structure and the process of moisture desorption and adsorption were observed by X-ray computed tomography (CT) measurements using synchrotron radiation. The results revealed that there are high-density and low-density regions inside HASClay, that the density of both regions increases with moisture content, and that the behavior of these regions depends on the different manufacturing processes of the material. These results indicate that moisture is preferentially taken up from the small pore spaces during moisture absorption, and that X-ray CT measurements can effectively reveal the internal structure of HASClay during moisture absorption and desorption.

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、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目指し、岩手県の豊富な地熱資源や工場等の廃熱資源を、蓄熱材を用いたオフライン熱輸送し、主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を構築したいと考え共同研究を行なっている。日本全国の工場等からは

日々、大量の熱が放出されており、その総量は年間約 114 万 TJ に上る。そのうち 7 割が 200 °C 未満であり、未利用のまま廃棄されている現状がある。これらの廃熱を資源と捉え、回収・再利用することで、持続可能な社会の実現に寄与することができる。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。今回は水分量を正確に把握し密封されたサンプルについて、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の異なる 3 種類のハスクレイについて、ドライとウェットで CT 像を比較した。それぞれに優位の差が見られ、密度のことなる 3 種類の領域があることが明らかとなった。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。今回は、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。

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 GI と GII についてイメージング測定を行った。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。イメージング画像を再構成することにより、3D の CT 画像を得て、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。測定後、グレード 2 水準、水分量 4 水準(水分量を 100%、60%、30%、0% の 4 段階)の 8 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(G I)、2 秒(G II)

□撮影枚数：1000 枚/360°

□画素サイズ：1.3 × 1.3 μm²

□測定試料(計 8 個)

HASClay G I 水分量：0%、30%、60%、100%

G II 水分量：0%、30%、60%、100%

試料を直径2 mm長さ10 mmの円筒形に整形するために図 1 に示す専用の治具を作製した。粉体のハスクレイをプレス機で圧縮し円筒形に整形した。整形後試料をポリスチレンストロー（特注）に封入して測定を行った（図 1、図 2）。

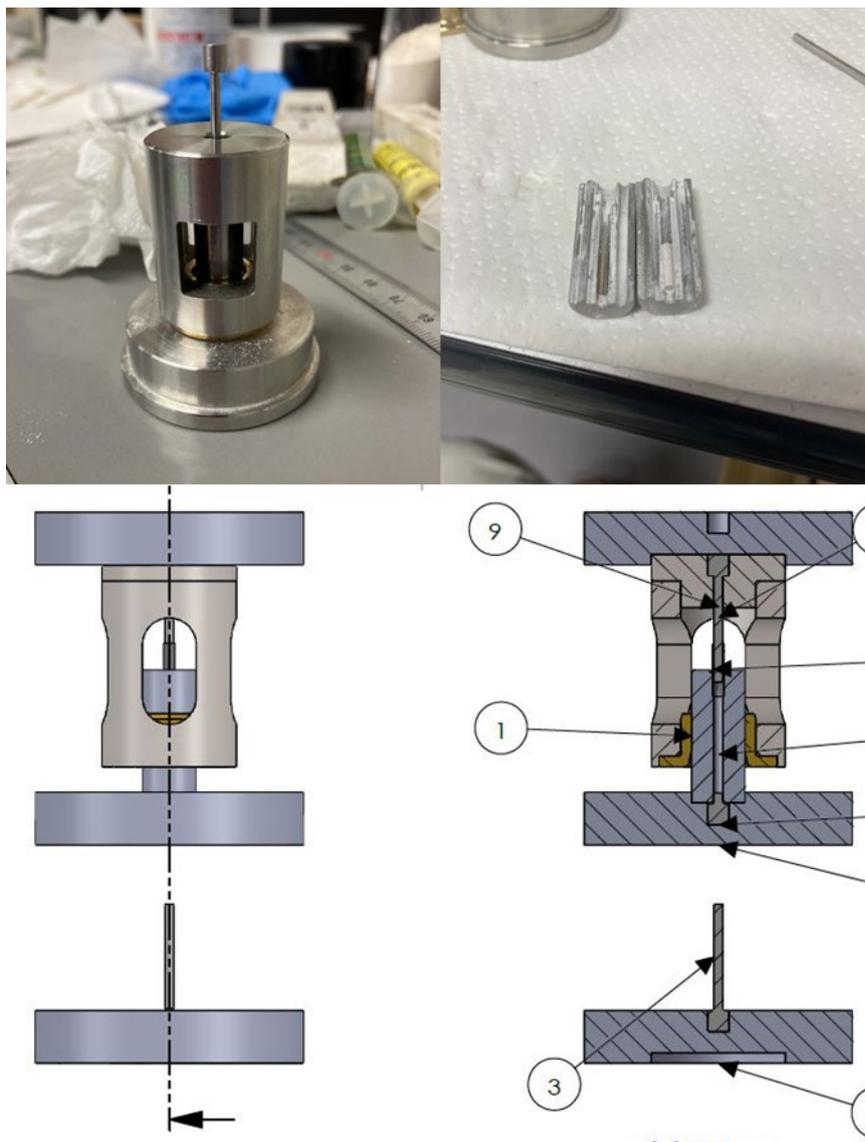


図 1 CT用試料整形治具

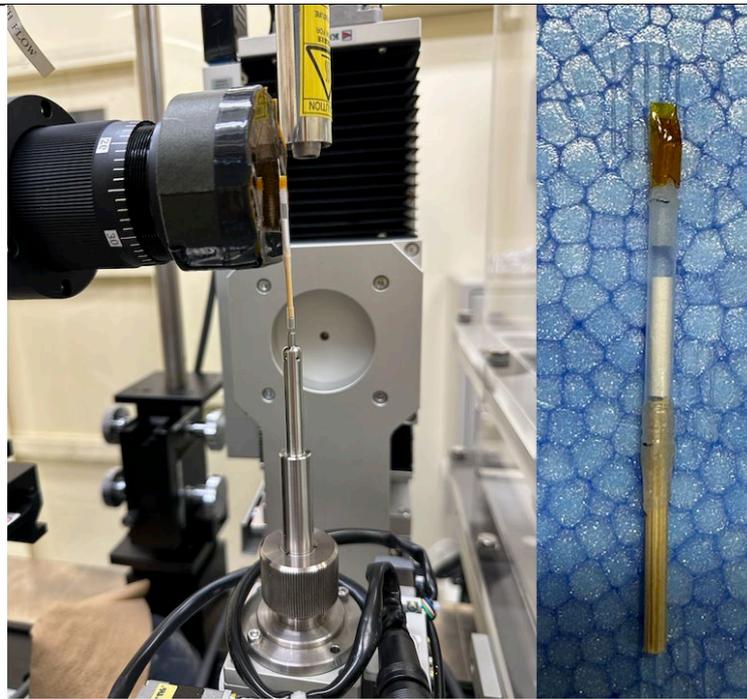


図2 整形した試料と試料ステージ

4. 実験結果と考察

X線CTで得られたハスクレイの断面像を図3、図4に示す。X線の線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。ハスクレイの組織には数 $10\mu\text{m}$ のサイズの密度の異なる領域がみられる。また、GIは水分量の状態でもGIIより白くみえることから、GIIより全体的に高密度であった。また、GII内で局在化が確認される異なる密度の領域がGI内にはさほど局在化していない。GIとGIIは蓄放熱性能差を有しGIは高性能であるため、各密度領域が性能に影響していると推察できる。

一方、本課題では、測定中にハスクレイの水分量に変化が生じないように、チューブ内へ密閉して測定することを目指し、専用治具を用いてハスクレイを柱状に成型した。その際、成形の難しいGIサンプルには、GIIよりもやや強めの圧力にて柱状にしたことが密度差に影響を及ぼしている可能性も示唆された。サンプル内には亀裂や組織由来ではない低密度領域も確認されたことから、サンプルの成型方法については引き続きの改善が必要である。

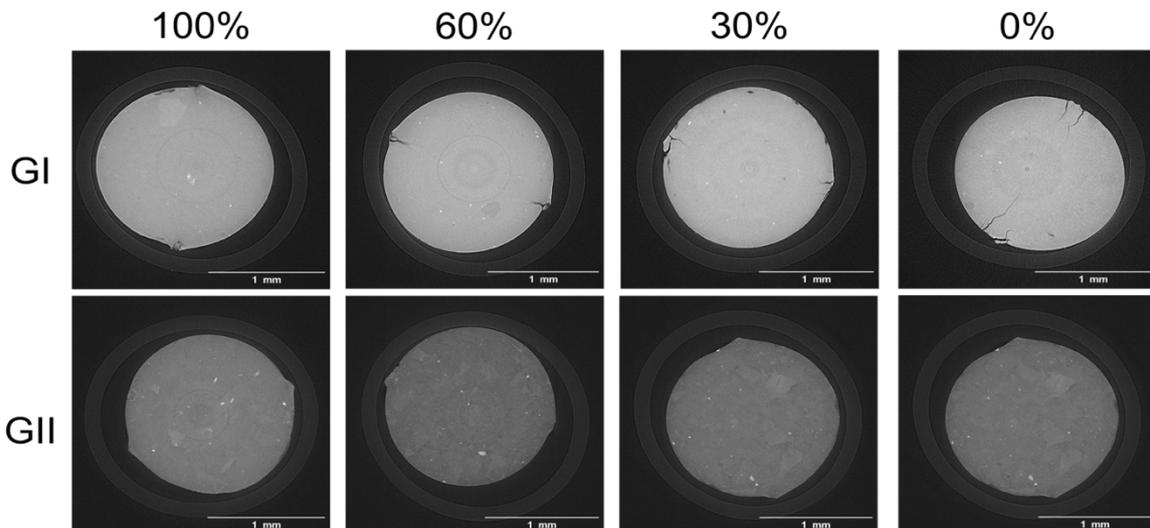


図3 ハスクレイのCT像(横)

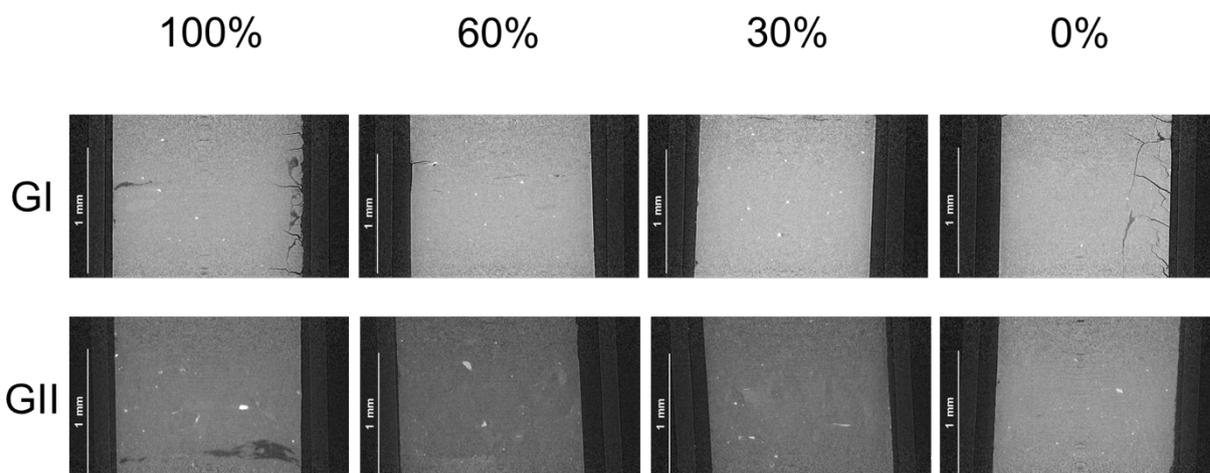


図4 ハスクレイのCT像(縦)

5. 今後の課題

ハスクレイ内部の、特に GII サンプルには顕著に密度差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する必要性を検討したい。また、これまでは合成されたハスクレイの CT 観察を行ってきたが、ハスクレイは製品化の際に焼結材も含めた成形を行っている。よって、製品化された状態のハスクレイを観察しすることで蓄放熱性能や劣化に関する知見を得ることも必要だと考える。

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：2024年 8月）