

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K12241

研究課題名（和文）未活用資源鉱物からの高機能性環境浄化素材の創製および評価システムの構築

研究課題名（英文）Establishment of production and evaluation system of high-performance environmental purification materials from unused resource minerals

研究代表者

山崎 淳司（Yamazaki, Atsushi）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：70200649

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：国内にて、比較的純度が高く合成阻害成分が少なく、鉱量が十分かつ採掘が容易とされる天然資源鉱物を出発原料として、SDA-freeで種結晶を用いて、ナノ細孔質アルミナケイ酸塩素材としてLTA、FER、CHA型ゼオライトおよびジオポリマー硬化体の単相合成の最適条件の確立に成功した。また、得られた硬化体試料について、ハイパースペクトルカメラによる多波長領域2次元画像およびサーモグラフィ画像の同時収集を行い、素材組織および重金属イオンの吸着・拡散挙動を時分割で評価する装置を構築し、室温から550℃までの、主に細孔内の水および重金属イオンの移動やバルク試料の形態変化を時分割で測定と解析を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、AI・機械学習、マテリアルズ・インフォマティクスの探索技術を統合して、新規かつ最適な原料資源鉱物の探索を行うシステムと、素材物性の迅速評価と新規グリーン合成方法の確立、加熱昇温などで時系列で物性変化を評価するシステムの基礎を築いたと考えられる。これにより、従来、試行錯誤的で新規材料の研究開発に限界のあった目標性能を超える機能性吸着材の探索・開発が革新的に進む可能性がある。また、基本物性変化の時分割での速度論的評価や、ドローン等を用いたハイパースペクトル画像の解析により環境浄化作業現場の地勢的・地質的な評価の迅速化や、多次元時系列評価が可能となることが期待できる。

研究成果の概要（英文）：Optimal conditions for single-phase synthesis of LTA, FER, CHA-type zeolite and geopolymer hardened materials as nanoporous alumina silicate materials using SDA-free, seed crystals as starting materials from domestically pure, highly active, resource minerals with sufficient ore content and easy mining. Simultaneous hyperspectral camera and thermographic images were collected on the hardened samples to measure and analyze the adsorption and diffusion behavior of heavy metal ions in a time-resolved manner, and the migration of water and heavy metal ions mainly in the pores and morphological changes in the bulk samples from room temperature to 550 °C in a time-resolved manner.

研究分野：応用鉱物学

キーワード：未活用資源鉱物 環境浄化素材 ゼオライト ジオポリマー マテリアルズ・インフォマティクス
ハイパースペクトルカメラ サーモグラフィ 画像解析

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

人々に安全安心な社会生活環境と水供給のインフラを整備するには、十分な性能を有し、十分供給可能な、有害イオン・分子の高選択性吸着・固定素材が必要不可欠であるが、該当する素材はいまだ見当たらない。これは現状、材料探索が試行錯誤的に試作を繰り返すコンビナトリアル化学合成が一般的であり、最適物質の発見効率が極めて低いこと。また、材料の物性評価もラボスケールでの少量サンプリング試料の分析が主体であり、実証スケールでの迅速かつ連続した評価法が十分でない。さらには、活性な工業原料確保の課題解決の一つである、原料として有効な天然資源鉱物の膨大な記載報告があるにも関わらず、その選出と活用が十分であるとはとても言い難いことによる。それに加えて、環境浄化素材の物性の非破壊・迅速分析評価や、浄化システムを施工した地域の広域な効果の評価も、近年はハイパースペクトルカメラ画像解析が有効手法の一つとして研究開発の端緒についた状況である。したがって、これらの問題を解決する、素材とその原料、最適な調製法の探索、評価システムの創成は早急な優先課題の一つである。

研究開発当初において当研究グループは、低品位の資源鉱物であるカオリン粘土、天然ゼオライトの焼成物、もみ殻焼成灰シリカ等のバイオマス廃材を主剤として、機能性ゼオライトに匹敵する選択的陽イオン吸着能(図1)を有し、数十nm径の細孔を有するアルミナケイ酸塩ポリマー(ASP)(図2)の合成に成功している。また、軽焼マグネシアを原料として、ナノオーダーの結晶子サイズ(図3)を有し、大きい陰イオン吸着能(図4)をもつMg-Al型層状複水酸化物(LDH)の合成に成功し、すでに社会実装している。さらに、島根県太田に産する火山ガラスを原料として、種結晶法によるフェリエライト型ゼオライトのSDA free合成(図5)に成功するなど、多数の合成研究の実績を有する。

しかし、いずれの素材物質の骨格構造も2成分系で最適化したものであり、これらナノ細孔質無機物質について、さらなる社会実装可能な高機能性素材を求めるには、適当な原料資源産地の探索や、3成分系以上で物質探索・最適化を行う必要があるが、従来の文献検索やコンビナトリアル化学的方法では限界があった。

2. 研究の目的

本研究では、近年各段の進歩を遂げてきたAIを用いたマテリアル・インフォマティクスを導入し、これら原料資源の賦

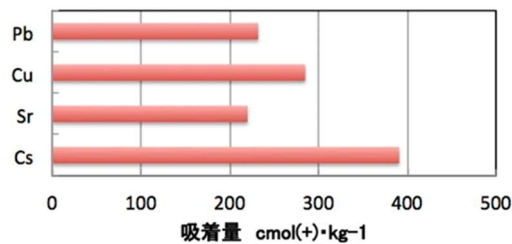


図1 ASPの陽イオン吸着特性

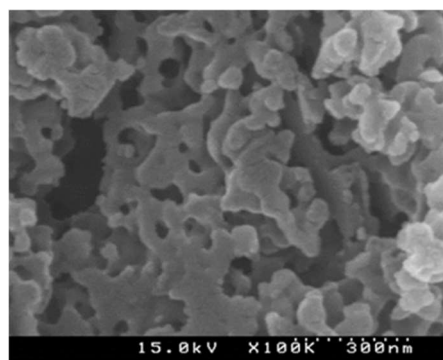


図2 ASPのSEM像

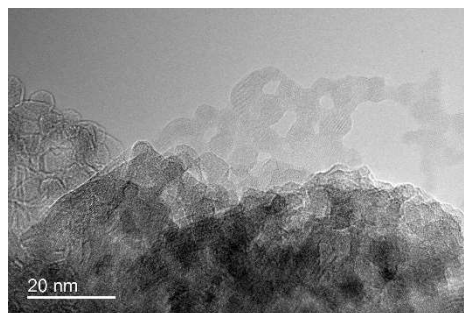


図3 Mg-Al型LDHのTEM明視野像

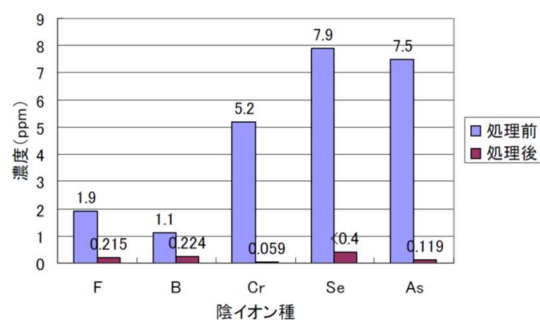


図4 Mg-Al型LDHの陰イオン吸着特性

存、物質群について情報探索を行い。最適な陽イオン・陰イオンの選択的吸着能の発現可能性を有するナノ細孔質物質のグリーン合成方法を確立することを第一の目的とした。

さらに近年、多波長領域2次元画像の同時収集を行うハイパースペクトルカメラが各段の進歩をとげている。これに、AI・機械学習を組み込んだ画像解析技術を導入してマルチスペクトルカメラ画像を解析し、作製したバルク素材試料について、非破壊、迅速かつ高分解能で加熱挙動等の反応を、時分割で定量的に評価する測定・解析技術を構築することを第二の目的とする。

3. 研究の方法

(1) その活性や賦存量、経済的優位性が認められていながら素材原料として未活用な、国内の十分な鉱量で産出する粘土鉱物、火山灰、土壌鉱物等の天然資源鉱物の情報をビッグデータから探索し、目的とする新規無機環境浄化素材の合成に最適な原料資源を抽出し、実際にサンプリングして、賦存量、活性、均質性などを評価する。

(2) 特異なイオン吸着固定特性や触媒活性を有する新規の無機環境浄化素材を探索、選択し、構造規定剤として有機化合物などの環境負荷が大きい原料を用いない、省エネルギーの調製プロセスを確立する。

(3) 得られる無機環境浄化素材の加熱相変化などの物理的物性について、主にマルチスペクトルカメラおよびサーモグラフィカメラを用いて、可視的に時分割で迅速評価するシステムを構築する。得られる画像とスペクトルをAI解析し、時分割で相変化機構を定量的に解析する。

4. 研究成果

(1) ゼオライトやASP等のナノ細孔質高機能性ケイ酸塩素材の合成原料として、国内にて比較的純度が高く、合成阻害成分が少なく、鉱量が十分かつ採掘が容易な天然資源鉱物として、鹿児島県鹿屋地域に分布するパミス（軽石）、島根県出雲地域で採掘されているモルデナイト、および鳥取県倉吉地域に分布する倉吉粘土（アロフェン粘土）が探索・選択され、併せて原料候補となる各地の資源鉱物をサンプリングし、その物性評価を行った。その結果、鹿児島県鹿屋に分布する始良火山に起因する特定の火山灰層のパミス、および鳥取県倉吉地域の白山の火山灰層の第三紀変成作用に由来する特定地域の粘土層のアロフェンが、ほとんど共生鉱物を含まない非品質のアルミナケイ酸であること、また、島根県出雲地域のゼオライト鉱山の露天掘りで採掘されているモルデナイトが、モルデナイト合成の種結晶として最適であることがわかった。

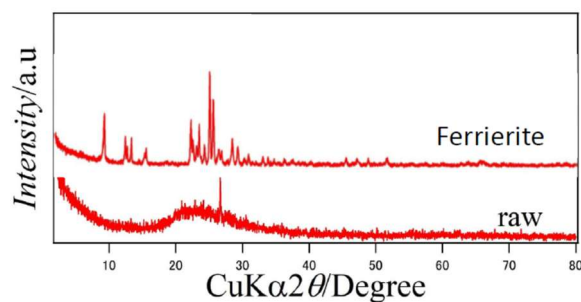


図5 火山ガラスを原料とした合成フェリエライトのXRDパターン

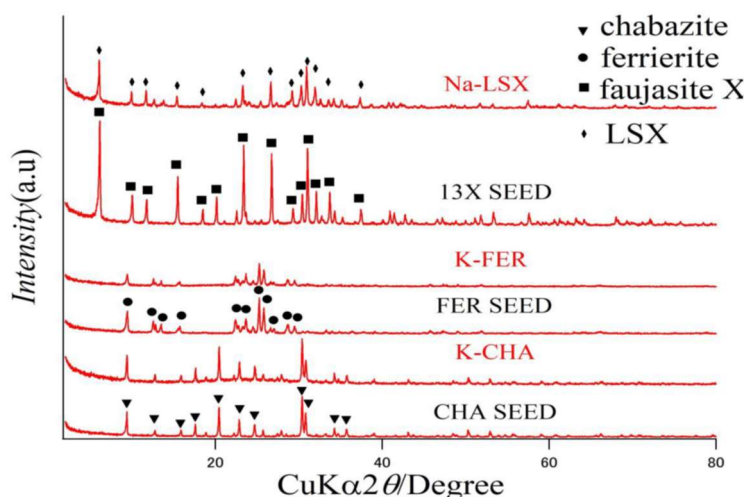


図6 チャバザイト (CHA型)、フェリエライト (FER型)、ゼオライト X・LSX (FAU型) および種結晶ゼオライトのXRDパターン

(2) これらを出発原料として、マテリアル・インフォマティクスのAI検索により、陽イオン交換の高選択性・大容量の吸着物質として、有機構造規定剤を使わず (SDA-free)、種結晶法を用いてCHA、FER、FAU型ゼオライトの水熱合成、およびジオポリマー硬化体の単相合成の最適条件の確立に成功した(図6)。合成されたゼオライト試料は、それぞれの合成で用いた種結晶ゼオライトと同様の陽イオン交換容量と交換特性・選択性を示す。得られた各種ゼオライトのCs+イオン交換平衡曲線を図7に示す。

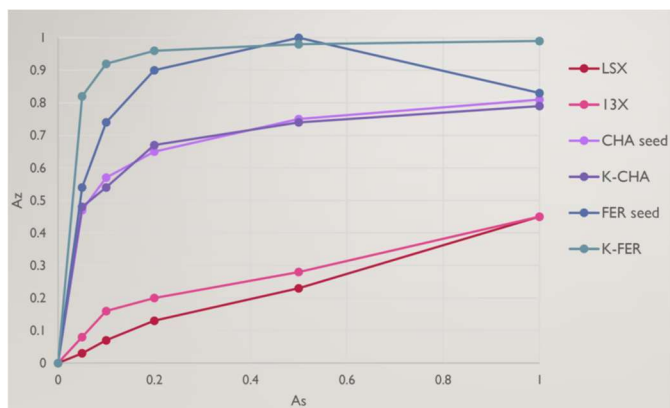


図7 チャバザイト (CHA 型)、フェリエライト (FER 型)、ゼオライト X・LSX (FAU 型) および種結晶ゼオライトのCs+イオン交換平衡曲線

(3) 550 °Cまでの設定温度へ昇温し±2 °Cで温度保持できるヒートステージ上に、反射止めにグラファイト粉を敷き、その上にバルク体試料をマウントして、ハイパースペクトルカメラおよびサーモグラフィカメラで多波長領域2次元画像とサーモグラフィの同時記録および可視-近赤外領域のスペクトル測定ができる装置を構築した(図5)。本装置は、昇温による主にバルク体試料の細孔水の脱水挙動および重金属イオンの移動や形態変化を時分割で測定と解析ができる。

試料として、選択された非晶質アルミナケイ酸資源鉱物を原料の一部として、①ポルトランドセメントモルタル、②高炉スラグ (BFS) ASP (ジオポリマー) モルタル、③メタカオリン (MK) ASP (ジオポリマー) モルタル、④フライアッシュ (FA) ASP (ジオポリマー) モルタルのバルク体ディスクを作製した。②～④のASPモルタルディスク試料については、K, Cs, Sr, Cu, Pbの重金属イオンで骨格外イオン交換し、室温～550 °Cのヒーター天盤温度範囲で加熱変化挙動を、ハイパースペクトルカメラとサーモグラフィカメラによる同時時分割測定を行った(図9)。その結果、加熱昇温による温度分布変化は、サーモグラフィカメラ画像解析から、全試料に共通してバルク成型体の外側から中心に向かって不均質に熱が伝播すること。また、到達温度は、MK-ASP (ジオポリマー) モルタルが最も低かった。また、加熱昇温による水分移動について、ハイパースペクトルカメラによる画像および可視



図8 バルク体試料の時分割加熱挙動の観察・スペクトル測定システム

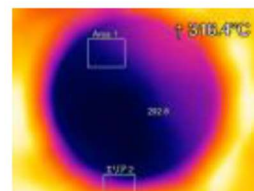
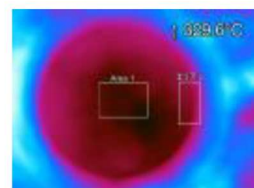


図9 ポルトランドセメントモルタルのハイパースペクトル像(左上)とサーモグラフィ像(右上)、およびASP (ジオポリマー)モルタルのハイパースペクトル像(左下)とサーモグラフィ像(右下)

一近赤外スペクトル解析の結果、ポルトランドセメントモルタルと ASP (ジオポリマー) モルタルは異なる加熱変化挙動を示すことがわかった (図 10)。ポルトランドセメントモルタルは、170 °C 付近まで細孔水が表面に移動し、さらに昇温すると水分は拡散し 380 °C 付近では、加熱前と同様な含水率となることがわかった。一方、K イオンで飽和した ASP (ジオポリマー) モルタルは、いずれも加熱直後に脱水して 120 °C 付近まで細孔水が表面に移動することがわかった。さらに加熱昇温すると、表面部分の水分は拡散して、200 °C 付近で加熱前と同様な含水率となるが、さらなる加熱昇温で水分量が低下していくことがわかった。

すなわち、加熱昇温下での水分挙動、化学組成、温度分布変化として、1) ポルトランドセメントモルタルおよび各種 ASP(ジオポリマー)モルタルの全試料において、加熱昇温により、吸着水および細孔水の脱水が起こる。そして、ポルトランドセメントモルタルのみ約 480°C で構造分解する。2) FA-ASP(ジオポリマー)モルタルは伝熱性が高く、MK- ASP(ジオポリマー)モルタルはこれ 4 種のバルク成型体のうち最も伝熱性が低く、基本的に水分量に依存する。3) MK- ASP(ジオポリマー)モルタルのみ加熱により比表面積・細孔容積が大きくなったが、これは、加熱膨張により空隙率が大きくなったことが影響したと考えられる。

また、ハイパースペクトルカメラ測定から得られる反射率を水分率と関連付けた連続加熱測定により、1) これら 4 種のバルク成型体のうち、MK- ASP(ジオポリマー)モルタルが最も反射率が大きく、BFS- ASP(ジオポリマー)モルタルが最も小さかったが、これは水分量に依存すると推察される。2) ポルトランドセメントモルタルと 3 種の ASP(ジオポリマー)モルタルの反射率変化挙動は明らかに異なることがわかった。これは、4 種のバルク成型体についてのキャラクターゼーション結果と整合性がとれる。3) 色調やモルタル成型体の不均質さが試料ごとに異なることから、ハイパースペクトルカメラ画像の校正を試料ごとに設定する必要があることになった。これにより、水分量の定量的な測定結果には至らなかったが、試料の表面状態に左右されない測定方法が構築でき、熱伝導式から水分の放出速度を検出することが可能であることがわかった。

✓ 測定波長: 615.44 nm

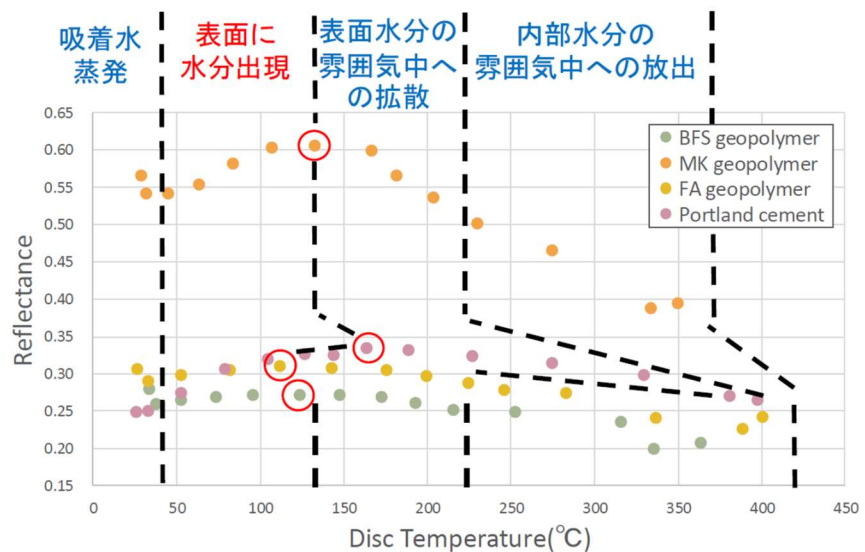


図 10 ポルトランドセメントモルタル、BFS ジオポリマーモルタル、MK ジオポリマーモルタルおよび FA ジオポリマーモルタルのバルク体ディスクの加熱昇温による 625.44 nm での反射率変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 澤木大介、古谷泰英、山崎淳司	4. 巻 70
2. 論文標題 TG-DTA-MS を用いる蛇紋石系アスベストの定性分析の検討	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 分析化学	6. 最初と最後の頁 385-395
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 山崎淳司	4. 巻 68巻
2. 論文標題 粘土鉱物の構造と化学	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 化学と教育	6. 最初と最後の頁 356～359
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. KINOSHITA, T. HONGO, Y. MATSUI, A. YAMAZAKI	4. 巻 Vo.128
2. 論文標題 Catalytic activity of manganese oxide type Raney catalyst prepared by alkali treatment of metal silicide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 424-426
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.20078	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山崎淳司
2. 発表標題 層状でない粘土鉱物、数話
3. 学会等名 第64回粘土科学討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上奥あや、岡村和奏、山崎淳司、近藤俊樹、菊地晋
2. 発表標題 スペクトルカメラおよびサーモグラフィカメラ法によるセメントモルタルの加熱変化挙動の解析
3. 学会等名 第58回熱測定討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山崎真也・野村大翔・安井万奈・山崎淳司
2. 発表標題 火山灰（軽石）を主原料としたCHA,FAU,FER型 ゼオライト合成と物性
3. 学会等名 第38回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

早稲田大学山崎研究室 http://www.yamazaki.env.waseda.ac.jp/

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------