

濃縮海水からの Ca 化合物の合成における  
操作因子の最適化と析出粒子の形態制御に  
関する研究

木村 太一

同志社大学

# 目次

第1章 序論.....	1
1-1 はじめに.....	2
1-2 既往の研究と本研究の立場.....	9
1-3 本論文の概要.....	13
References .....	14
第2章 ドロマイトの合成と無機蛍光体としての利用 .....	17
2-1 緒言 .....	18
2-2 実験方法.....	20
2-2-1 ドロマイトの反応晶析.....	20
2-2-2 ドロマイトの無機蛍光体への転換.....	23
2-3 結果および考察.....	24
2-3-1 CO <sub>2</sub> ファインバブルを用いたドロマイトの反応晶析.....	24
2-3-1-1 気泡の微細化がドロマイトの粉体特性に及ぼす影響.....	24
2-3-1-2 CO <sub>2</sub> ガス供給速度がドロマイトの粉体特性に及ぼす影響.....	29
2-3-2 脱K 苦汁から得たドロマイトの蛍光体への転換.....	31
2-3-2-1 ドロマイトを母結晶とした無機蛍光体のXRDと発光スペクトル.....	31
2-3-2-2 ドロマイトの粉体特性と無機蛍光体の発光強度の関係.....	34
2-4 結言 .....	37
References .....	38
第3章 ハイドロカルマイトの合成と陰イオン除去特性.....	41
3-1 緒言 .....	42
3-2 実験方法.....	43
3-2-1 ハイドロカルマイトの合成.....	43
3-2-2 ハイドロカルマイトの陰イオン除去特性の評価.....	46
3-3 結果および考察.....	47
3-3-1 テイラーボルテックスを用いたハイドロカルマイトの合成.....	47
3-3-1-1 テイラーボルテックスの導入とハイドロカルマイトの粉体特性.....	47

3-3-1-2 濃縮海水中の不純物がハイドロカルマイトの粉体特性に及ぼす影響 .....	61
3-3-2 ハイドロカルマイトのイオン交換能の評価.....	66
3-3-2-1 ハイドロカルマイトの粉体特性とイオン交換能の関係.....	66
3-3-2-2 ハイドロカルマイトの粉体特性とイオン交換能の関係.....	71
3-4 結言 .....	78
References .....	79
<b>第 4 章 粉体特性を最適化する機械学習手法の比較.....</b>	<b>81</b>
4-1 緒言 .....	82
4-2 実験および回帰モデルの構築.....	83
4-2-1 SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 被覆型複合粒子の作製方法 .....	83
4-2-2 回帰モデルの構築.....	83
4-2-2-1 最小二乗法 (LSM) .....	85
4-2-2-2 主成分回帰 (PCR).....	86
4-2-2-3 サポートベクター回帰 (SVR) .....	87
4-2-2-4 多層ニューラルネットワーク (DNN) .....	89
4-3 結果および考察 .....	92
4-3-1 SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 被覆型複合粒子の作製.....	92
4-3-2 機械学習を用いた回帰モデルの構築.....	95
4-3-2-1 LSM モデルの構築 .....	95
4-3-2-2 PCR モデルの構築.....	97
4-3-2-3 SVR モデルの構築.....	99
4-3-2-4 DNN モデルの構築 .....	101
4-3-3 構築された回帰モデルの比較.....	105
4-3-4 最適な回帰モデルを用いた作製条件が C <sub>Ti</sub> に及ぼす影響の解析 .....	110
4-4 結言 .....	112
References .....	113
<b>第 5 章 機械学習を用いたドロマイトの粉体特性の最適化 .....</b>	<b>115</b>
5-1 緒言 .....	116
5-2 実験および回帰モデルの構築.....	117
5-2-1 ドロマイトの反応晶析 .....	117

5-2-2	DNN を用いた回帰モデルの構築 .....	118
5-3	結果および考察 .....	122
5-3-1	各実験条件におけるドロマイトの Mg/Ca 比 .....	122
5-3-2	DNN を用いた回帰モデルの構築 .....	127
5-3-3	構築された回帰モデルの比較 .....	134
5-3-4	実験条件がドロマイトの Mg/Ca 比に及ぼす影響の解析 .....	140
5-4	結言 .....	144
	References .....	145
<b>第 6 章</b>	<b>ハイドロカルマイトにおける粉体特性の最適化 .....</b>	<b>147</b>
6-1	緒言 .....	148
6-2	実験および回帰モデルの構築 .....	149
6-2-1	ハイドロカルマイトの反応晶析 .....	149
6-2-2	DNN を用いた回帰モデルの構築 .....	151
6-3	結果および考察 .....	154
6-3-1	各実験条件におけるハイドロカルマイトの $x$ 変化 .....	154
6-3-2	DNN を用いた回帰モデルの構築 .....	157
6-3-3	構築された回帰モデルの比較 .....	164
6-3-4	実験条件がハイドロカルマイトの $x$ に及ぼす影響の解析 .....	170
6-4	結言 .....	172
	References .....	173
<b>第 7 章</b>	<b>結論 .....</b>	<b>175</b>
	謝辞 .....	179



# 第 1 章 序論

## 1-1 はじめに

世界的な人口の増加やエネルギー需要の増加などの地球規模の課題を解決するうえで、再生可能な資源やエネルギーの開発が求められている<sup>1-3)</sup>。特に、資源の乏しい日本では、陸上のみならず海水中の溶存資源にも目を向ける必要がある。海水溶存資源の利用技術の例として、電気透析および蒸発晶析により海水を濃縮することでNaClを製造する製塩技術や、ナノろ過膜や逆浸透膜を用いた脱塩によって海水から淡水を製造する淡水化技術が発展してきた<sup>4-6)</sup>。海水からの製塩および淡水化におけるプロセスの概略図をFig. 1-1に示した。また、これらのプロセスにおけるNaClや淡水の製造にともない排出される濃縮海水に目を向けると、いずれのプロセスにおける濃縮海水においてもCaやMgなどの資源が高濃度で溶存している。しかし、これらの資源は未回収のまま排出されているのが現状であることから<sup>5-8)</sup>、環境負荷の軽減や海水溶存資源のさらなる有効活用の観点においても、これらの資源の新規回収および高品位化法の開発は有用であると考えられる。

濃縮海水中のCaおよびMgの効果的な回収法を考えるために、各溶液のpHにおけるCa、Mgの炭酸塩および水酸化物の溶解度の変化(Fig. 1-2)に着目すると<sup>9-11)</sup>、pHが低い領域においては炭酸塩の溶解度( $C_{s(car.)}$ )が水酸化物の溶解度( $C_{s(hyd.)}$ )よりも低くなっており、pHが11付近で $C_{s(car.)}$ と $C_{s(hyd.)}$ の大小が逆転し、pHがより高い領域においては $C_{s(hyd.)}$ が $C_{s(car.)}$ よりも低くなっている。したがって、低いpH領域においては炭酸塩、高い領域においては水酸化物として、CaおよびMgを回収することが効果的であると考えられる。なお、各溶液のpHにおける $C_{s(hyd.)}$ および $C_{s(car.)}$ は、Eqs. (1-1)–(1-8)に示す簡易的な平衡計算式によって算出した。

$$K_{sp(hyd.)} = [M^{n+}][OH^-]^n \quad (1-1)$$

$$\log [OH^-] = -14 + \text{pH} \quad (1-2)$$

$$\log [M^{n+}] + n \log [OH^-] = \log K_{sp(hyd.)} \quad (1-2)$$

$$C_{s(hyd.)} = \frac{K_{sp(hyd.)}}{10^{n(-14+\text{pH})}} \quad (1-4)$$

$$\alpha = \frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]} \quad (1-5)$$

$$K_{\text{sp(car.)}} = [\text{M}^{n+}]^m [\text{CO}_3^{2-}]^{\frac{m \times n}{2}} \quad (1-6)$$

$$\begin{aligned} K_{\text{sp(car.)}} &= C_{\text{s(car.)}}^m \times (\alpha \cdot C_{\text{s(car.)}})^{\frac{m \times n}{2}} \\ &= \alpha^{\frac{m \times n}{2}} \cdot C_{\text{s(car.)}}^{\frac{m(m \times n)}{2}} \end{aligned} \quad (1-7)$$

$$C_{\text{s(car.)}} = \sqrt{\frac{\frac{m(m \times n)}{2} K_{\text{sp(car.)}}}{\alpha^{\frac{m \times n}{2}}}} \quad (1-8)$$

式中の  $K_{\text{sp(hyd.)}}$  および  $K_{\text{sp(car.)}}$  は水酸化物および炭酸塩の溶解度積を示しており、 $\text{M}^{n+}$  は  $n$  価の金属陽イオン、 $m$  は  $\text{H}_2\text{O}$  の次数、 $\alpha$  は各溶液 pH における  $\text{CO}_2$  のイオン分率である。

濃縮海水の pH は比較的低い 5–7 程度<sup>7-9)</sup> であることから、各 pH における Ca, Mg の炭酸塩および水酸化物の溶解度の変化を考慮すると、濃縮海水中から Ca, Mg 資源を回収プロセスとして、濃縮海水の pH 領域かつ  $C_{\text{s(car.)}}$  の減少が大きい pH が 5–7 において濃縮海水に  $\text{CO}_2$  ガスを供給することで Ca, Mg を炭酸塩として回収した後、 $C_{\text{s(hyd.)}}$  が  $C_{\text{s(car.)}}$  より小さくなる高 pH 領域において水酸化物として Ca, Mg を回収するプロセスが効果的であると考えられる。

代表的な Ca, Mg の炭酸塩としては、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) や炭酸マグネシウム ( $\text{MgCO}_3$ )、ドロマイト ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) などが挙げられる。 $\text{CaCO}_3$  は安定形のカルサイト、準安定形のアラゴナイト、不安定系のバテライトの 3 つの結晶多形を有しており、紙や顔料、塗料、プラスチック、ゴム、織物などの幅広い分野においてフィラー材料として用いられている。結晶多形に応じて形態や溶解度などの物理化学的性質が異なることから、 $\text{CaCO}_3$  の結晶多形を制御することができればより価値の高い用途で利用できる<sup>12-14)</sup>。正  $\text{MgCO}_3$  と塩基性  $\text{MgCO}_3$  に分類される  $\text{MgCO}_3$  は、水和または溶媒和により生じる疑似結晶多形を各々が有している。 $\text{CaCO}_3$  と同様幅広い用途で用いられており、結晶多形や粒子径などの粉体特性のコントロールにより充填剤や医薬品、食品添加物などへの利用も期待できる<sup>15-17)</sup>。また、 $\text{CaCO}_3$  と  $\text{MgCO}_3$  の複塩である  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  は、肥料やフィラー、耐火材として用いられており、構造中の Mg/Ca 比を高めることで化粧品や医薬品、食品添加物など用途に応じた高機能化を図ることができる<sup>18-20)</sup>。

また水酸化物としての回収では、難燃剤や各種 Ca および Mg 化合物の原料として広



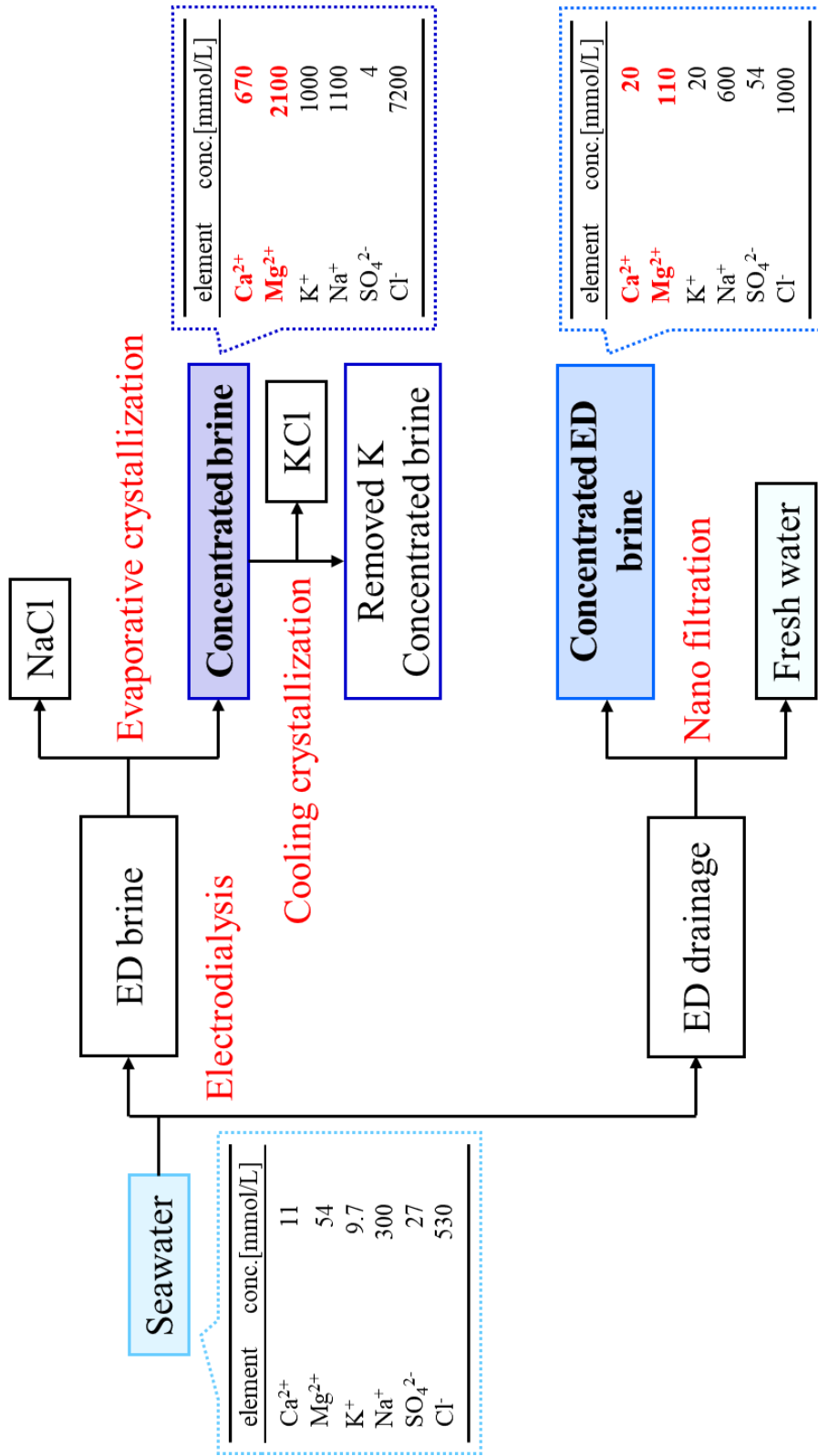
く用いられている水酸化カルシウム ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )、水酸化マグネシウム ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) に加え、より高価値かつ広い用途で機能性材料として用いられる層状複水酸化物 (LDH) の合成が考えられる<sup>21-24)</sup>。LDH とは複数の水酸化物層の積層により構成されており、水酸化物中の二価の金属陽イオン ( $\text{M}^{2+}$ ) が三価の金属陽イオン ( $\text{M}^{3+}$ ) に固溶置換することで正に帯電した水酸化物層間に、陰イオンを担持することで電氣的バランスを保っている。LDH の構造の概略図を Fig. 1-3 に示す。 $\text{M}^{2+}$ - $\text{M}^{3+}$  の組み合わせが Mg-Al である LDH はハイドロタルサイト (HT)、Ca-Al である LDH はハイドロカルマイト (HC) と呼ばれ<sup>25-28)</sup>、粒子径や組成などの粉体特性を制御することで医薬品や吸着材、触媒などとして用いられる。

本研究では、炭酸塩および水酸化物の中でも特に価値の高い用途としての利用が期待できる  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  および LDH として濃縮海水中の Ca および Mg を回収することを目指した。回収方法として、Ca および Mg を濃縮海水の pH 付近 (5-7 程度) において炭酸塩である  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を回収し、回収後の濃縮海水から水酸化物である LDH (HT・HC) を回収するプロセスを検討した。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  中の Mg が Al と置換することで水酸化物層が形成される HT は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中の Ca と Al の置換により形成される HC よりも溶解度が低いことから<sup>25-28)</sup>、HT 回収後に HC を合成することが有効であると考えられる。濃縮海水からの HT の合成については既往の研究<sup>29)</sup>において報告していることから、本研究における LDH の回収では HC の合成を検討した。

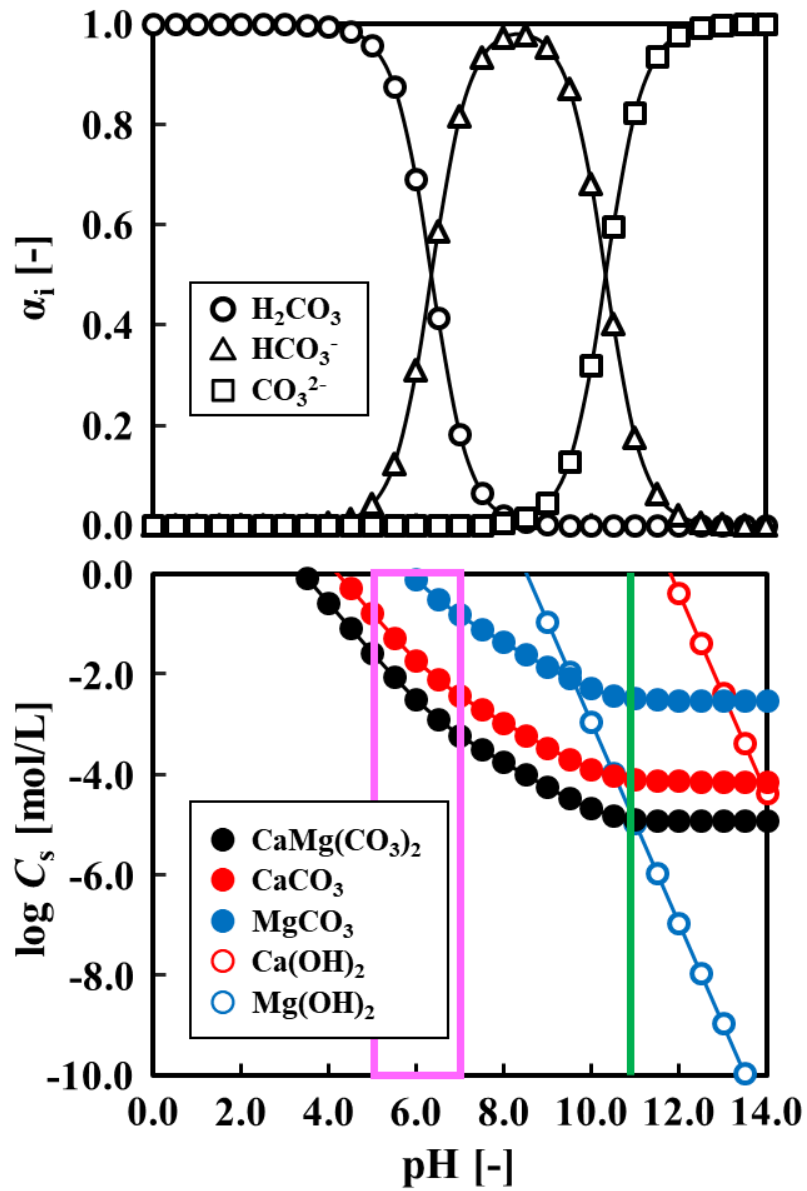
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  および HC の機能性を高めるためには、粒子径や組成などの粉体特性の制御が求められる。また、濃縮海水からの  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  および HC の回収 (晶析) において粉体特性を制御するためには、晶析において過飽和度をコントロールする必要がある。過飽和度をコントロールする手法として、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の晶析では局所的なイオン濃度場を創生できるファインバブルに着目し、HC の晶析においては物質移動の促進と規則的な濃度領域を創生するテイラーボルテックス (TV) に着目した。ファインバブルとは気泡径 100  $\mu\text{m}$  以下の小さな気泡で、①気-液界面積の増加にともなう物質移動の促進、②気泡の浮上速度の減少にともなう滞留時間の増加、③負の表面電位による気-液界面近傍での相互作用などの効果を有することが知られている<sup>30-32)</sup>。TV は固定された内筒と回転する外筒との間に液体を満たした状態で内筒を回転させることにより生じる規則的な渦状の流れで、規則的な濃度領域の生成や物質移動の促進が期待できる<sup>33-36)</sup>。

さらに、得られた  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  および HC を機能性材料である蛍光体の母結晶および

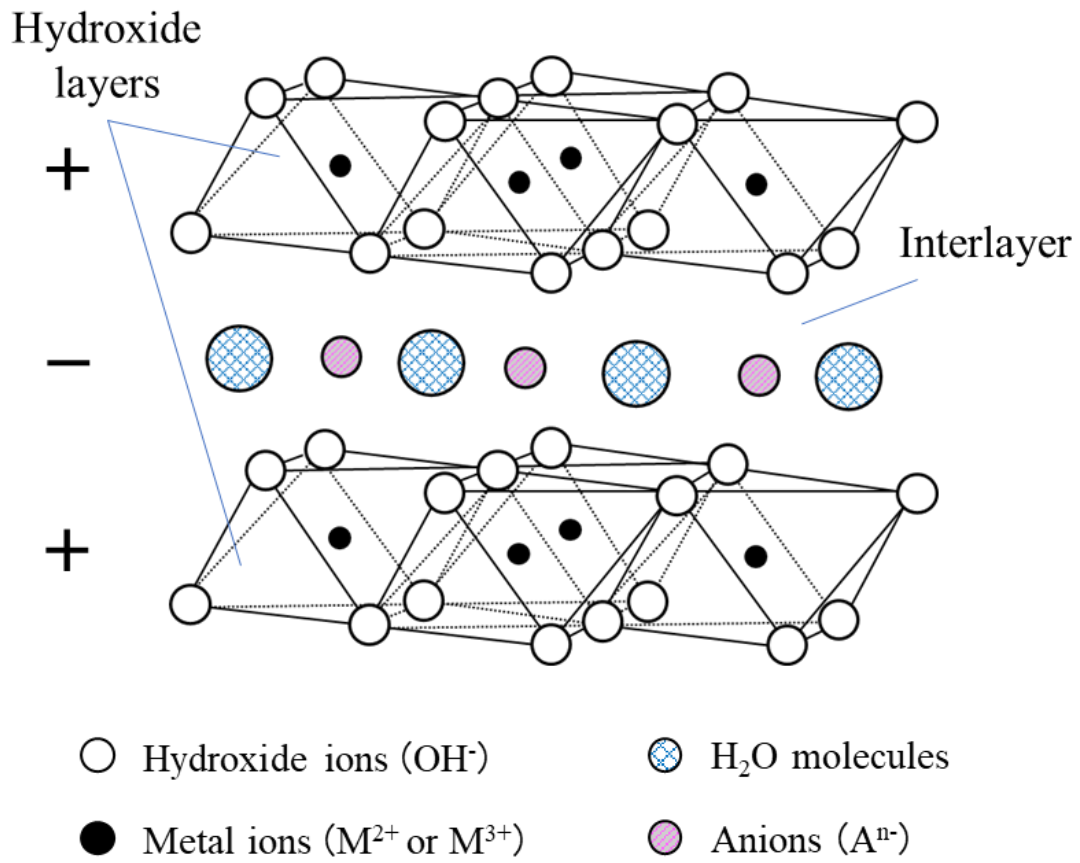
イオン交換材料として応用するために、各粒子の粉体特性が機能性材料の特性に及ぼす影響を検討した。粉体特性は合成時の条件との複雑な関わり合いによって決定されることため、技術者に大きく依存することから得られる粒子の粉体特性にばらつきが生じる。したがって、体系的に粉体特性をコントロールすることができれば有用であると考えられる。体系的に合成時の条件と粉体特性の関係を解析する手法として、最小二乗法 (LSM) による重回帰分析や主成分回帰 (PCR)、サポートベクター回帰 (SVR)、多層ニューラルネットワーク (DNN) などの機械学習を用いて回帰モデルを構築する手法が考えられる。そこで本研究では、濃縮海水中の Ca を炭酸塩および水酸化物を合成するプロセスにおける操作条件と粉体特性の相関を予測する機械学習を用いて構築することで、体系的に粉体特性を制御することを試みた。



**Fig. 1-1** Utilization processes of seawater resources



**Fig. 1-2** Effects of solution pH on  $\text{CO}_2$  fraction and solubility of carbonates and hydroxides of Ca and Mg



**Fig. 1-3** Schematic structure of layered double hydroxides (LDHs)

## 1-2 既往の研究と本研究の立場

濃縮海水中に溶存する Ca, Mg 資源の回収技術に関する研究では、炭酸塩および水酸化物、硫酸塩などとしての回収が検討され、これまでに数多くの報告がされている。

炭酸塩である  $\text{CaCO}_3$  は豊富な鉱物資源の一つであり、天然の  $\text{CaCO}_3$  を機械的に粉碎および分級することで幅広い分野で既に用いられている<sup>38-40</sup>。したがって、濃縮海水中の Ca を  $\text{CaCO}_3$  として回収し汎用性を高めるためには、結晶多形の制御や微粒子の製造が求められる。電気透析を用いて海水を濃縮することで得られた濃縮海水中に  $\text{CO}_2$  ガスをバブリングした既往の研究において<sup>41</sup>、濃縮海水中の Ca はカルサイト型  $\text{CaCO}_3$  として選択的に回収されている。また、pH および温度を高めた濃縮海水に  $\text{CO}_2$  気泡を供給した研究では<sup>42</sup>、アラゴナイト型  $\text{CaCO}_3$  の選択的合成が報告されている。エチレングリコールとエタノールを混合した溶媒に  $\text{Ca(OH)}_2$  を添加した懸濁液中に  $\text{CO}_2$  ガスを供給した研究においては<sup>43</sup>、粒子径が  $0.5 \mu\text{m}$  程度のバテライト型  $\text{CaCO}_3$  のナノ粒子の合成している。

Ca の水酸化物である  $\text{Ca(OH)}_2$  の合成による回収については、 $\text{Ca}^{2+}$  イオンを含む水溶液に水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ ) を添加する手法などが検討されているが<sup>37</sup>、**Fig. 1-2** に示すように  $\text{Ca(OH)}_2$  の溶解度が大きいことから、他の塩の回収と比べ非効率的であると考えられる。したがって、天然に豊富に存在する  $\text{CaCO}_3$  を焼成することにより得られる生石灰 ( $\text{CaO}$ ) を  $\text{H}_2\text{O}$  と反応させることで  $\text{Ca(OH)}_2$  を合成する現行の手法がより簡便であるとされており、晶析による  $\text{Ca(OH)}_2$  の合成に関する研究は多くない。

濃縮海水中の Mg の回収に着目し **Fig. 1-2** 中の  $\text{CaCO}_3$  および  $\text{MgCO}_3$  の溶解度を比較すると、いずれの pH においても  $\text{MgCO}_3$  の溶解度がより大きいことから、Ca 回収後の濃縮海水から  $\text{MgCO}_3$  を合成することが有効であると考えられる。また、pH の増加とともに  $\text{MgCO}_3$  の溶解度が減少することから、高い pH において  $\text{MgCO}_3$  を合成することが効果的である。また、pH が高い領域においては、 $\text{MgCO}_3$  より  $\text{Mg(OH)}_2$  の溶解度が小さいことから、Ca 回収後の濃縮海水から  $\text{Mg(OH)}_2$  として Mg を回収することが有効であると考えられている。濃縮海水からの  $\text{Mg(OH)}_2$  合成に関する既往の研究では<sup>44</sup>、Ca を回収した濃縮海水に  $\text{NaOH}$  を添加もしくは  $\text{Ca(OH)}_2$  を懸濁させることで  $\text{Mg(OH)}_2$  を合成する技術を報告している。また、日本の製塩プロセスより排出される濃縮海水中の Mg 資源の全量を  $\text{Mg(OH)}_2$  として回収した場合において、日本国内の需給のバランスを

試算した報告では<sup>45, 46)</sup>, 国内需要だけでは供給過多になると発表されていることから,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を原料として懸濁させた溶液中に  $\text{CO}_2$  ガスを供給し塩基性  $\text{MgCO}_3$  を合成が検討されている<sup>47)</sup>。

また, 硫酸塩である硫酸カルシウム ( $\text{CaSO}_4$ ) や硫酸マグネシウム ( $\text{MgSO}_4$ ) としての回収についても報告されているが<sup>48-51)</sup>, 結晶化速度の遅さや濃縮海水中にほとんど溶存していない硫酸イオン源の添加といった観点から, 実用化に至っているものは多くない。したがって, 海水溶存資源の利用プロセスのさらなる効率化および高価値化を図るためには, より付加価値の高い機能性材料として  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  を回収する必要があると考えられる。

機能性材料として本研究において着目している  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  および LDH の合成に関する既往の研究において,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  は構造中の  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比が 1.0 に近づくにともないより付加価値の高い用途で用いられ<sup>18-20)</sup>, LDH については, 一般式 ( $[\text{M}^{2+}_{1-x} \cdot \text{M}^{3+}_x \cdot (\text{OH})_2]^{x+} \cdot [(\text{A}^{n-}_{x/n}) \cdot m\text{H}_2\text{O}]^x$ ) 中の  $\text{M}^{3+}$  の割合 ( $x$ ) を制御する必要があると報告されている<sup>25-28)</sup>。

溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  のイオン濃度積および反応時間が  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比に及ぼす影響を検討した既往の研究において<sup>52, 53)</sup>, イオン濃度積の増加にともない  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比が増加することが報告されており,  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比が 1.0 の  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を合成するためには 96 h 程度の長い反応時間が必要であった。また, 製塩プロセスより排出される濃縮海水に微細化した  $\text{CO}_2$  気泡を導入した研究では<sup>54)</sup>, 気泡径の減少にともない  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比が増加することが報告されており, 炭酸水素ナトリウム ( $\text{NaHCO}_3$ ) を添加した濃縮海水に超音波を照射した研究においては<sup>55)</sup>, 反応時間が 20 min 程度で高い  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比を有する  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  ナノ粒子が合成されている。

濃縮海水中  $\text{FeCl}_3$  を添加した  $\text{Ca}$  および  $\text{Mg}$  が溶存する濃縮海水に鉄(III)イオン源として塩化鉄(III) ( $\text{FeCl}_3$ ) を添加し,  $\text{M}^{2+}$  である  $\text{Ca}$  および  $\text{Mg}$  に対する  $\text{M}^{3+}$  である  $\text{FeCl}_3$  の添加割合が, LDH の  $x$  に及ぼす影響を検討した研究では<sup>56)</sup>,  $\text{FeCl}_3$  の添加割合の増加にともない  $x$  が増加することを報告している。 $\text{Ca}$  および  $\text{Mg}$  が溶存する溶液に  $\text{AlCl}_3$  を添加し,  $\text{NaOH}$  と反応させることで HT の合成を目指した研究では<sup>29)</sup>, pH を制御することで HT を選択的に合成することに成功している。また, 溶液温度を変化させた場合の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  および水酸化アルミニウム ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) の溶解度変化に関する既往の研究では<sup>57, 58)</sup>,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解度は温度の増加にともない減少するが,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の溶解度は pH によ

りその増減が異なることが示されている。

したがって、濃縮海水中の資源を  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  および LDH である HC として回収し、機能性を高めるためには、溶解度を考慮した上で、液相からの晶析時における合成条件の操作により過飽和度を制御する必要がある。一般に、過飽和度を制御する晶析法として、貧溶媒を添加する貧溶媒晶析法<sup>59-61)</sup>や溶解度の温度依存性を利用した冷却・蒸発晶析法<sup>62-64)</sup>、共通イオンを添加する反応晶析法<sup>65-67)</sup>などが挙げられる。しかし、一般的なこれらの手法においては、晶析槽内全体の過飽和を高める必要があり、さらには温度や濃度の分布が生じることから、得られる粒子の性質にばらつきが生じるとされている。

そこで、局所的なイオン濃度場を創成できるファインバブルを  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の合成に、HC の合成には物質移動の促進と規則的な濃度領域の生成が期待できる TV を適用することに着目した。ファインバブルとは、気泡径が 100  $\mu\text{m}$  以下の小さな気泡であり、気泡径を減少させることで、①気-液界面積の増加にともなう内部ガスの物質移動の促進、②気泡の浮上速度の減少にともなう気泡の滞留時間の増加、③負に帯電した気泡の気-液界面近傍に相互作用などの効果を有することが知られており<sup>68)</sup>、ファインバブルを用いた既往の研究では、痛風の原因となる尿酸ナトリウム結晶の晶析において<sup>69)</sup>、ファインバブルの導入により核化が促進されることで有効核数が増加し、結晶の成長が抑制されることで多くの微粒子が生成することが報告されている。また、ファインバブルの気-液界面をシアノバクテリアの光合成が進行する反応場として利用した研究では<sup>31)</sup>、ファインバブル表面の負の表面電位によるシアノバクテリアの濃縮と気泡の微細化にともなう  $\text{CO}_2$  物質移動の促進により、シアノバクテリアの増殖が促進されることが報告されている。TV は固定された外筒と回転する内筒からなる同軸二重円筒において、円筒間の隙間であるクリアランス部に液体を満たした状態で内筒を回転させることにより生じる強力な微小攪拌作用を持つ向かい合った規則的な渦状の流れで、規則的な濃度領域の生成や物質や熱の移動が促進されるとともに渦のせん断力による核化の促進が期待でき<sup>70,71)</sup>、物質移動の促進と規則的な濃度領域の生成によって、粒子径分布の小さい微粒子の生成が促進されることが TV の導入効果に関する既往の研究において報告されている<sup>33-36)</sup>。

また、合成時の条件と複雑な相関関係を有する粉体特性のばらつきを小さくし、新規プロセスの開発やプロセスの最適化を実施するにあたり、これらのばらつきを含めた相関関係を明らかにしなければならない。LSM や PCR, SVR を用いて、複数の説明変数



と目的変数との間の関係を予測する回帰モデルを構築した既往の研究では<sup>72-74</sup>、複数の説明変数の影響を考慮することで回帰モデルの予測性能が向上することを報告している。経口固形錠剤の製造プロセスにおける製造条件と錠剤の物性の関係を DNN により構築した回帰モデルを用いて解析した研究では<sup>75</sup>、製造条件と錠剤物性の相関を高精度で予測することに成功している。また、複合材料の摩耗試験における体積損失を LSM, SVR, DNN を用いて構築した回帰モデルにより予測し各手法の予測性能を比較した研究では<sup>76</sup>、説明変数と目的変数間に複雑な相関関係がある場合には DNN を用いた回帰モデルの予測性能が最も優れていたことが示されている。

本研究では、海水溶存資源の利用プロセスより排出される濃縮海水中の Ca, Mg を回収するために、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  および HC を回収し機能性材料である蛍光体およびイオン交換材料としての応用を目指して、ファインバブルおよび TV を用いた晶析を検討し得られる粒子の粉体特性が機能性材料の特性に及ぼす影響を検討した。また、得られる粒子の粉体特性を最適化するために様々な機械学習手法を用いて回帰モデルを構築し、その予測性能を評価し、最適なモデルを用いて  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  および HC の粉体特性に及ぼす影響の大きさを解析した。

### 1-3 本論文の概要

本論文は7章で構成され、各章の概要は次のとおりである。

第1章では、本研究の背景および本研究に関連する既往研究をまとめ、本研究の目的と構成について述べる。

第2章では、CO<sub>2</sub>ガスを微細な気-液界面近傍で局所的に高いイオン濃度場を創成できるファインバブルとして導入し、濃縮海水からのCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の反応晶析を検討した。さらには、得られたCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>に対して、発光イオンであるTb<sup>3+</sup>イオンおよび増感剤であるCe<sup>3+</sup>イオンを付活させることで蛍光体に転換させるときのCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の粉体特性が無機蛍光体の発光特性に及ぼす影響を検討した。

第3章では、均一かつ高い過飽和領域を創生が期待できるTVを導入し、TVを導入したHCの合成における合成条件および濃縮海水中の不純物が、HCの粉体特性に及ぼす影響を検討した。さらには、得られたHCを陰イオンが溶解する溶液中に浸漬させ、陰イオン交換材料として用いた場合において、HCの陰イオン交換の機構を検討し、HCの粉体特性が陰イオン交換特性に及ぼす影響を検討した。

第4章では、二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)と酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)からなるSiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>被覆型複合粒子をモデル物質として選択し、種々の機械学習手法を用いて回帰モデルを構築することで、複雑な相関を有する粒子の作製条件と粉体特性の間関係を予測・最適化する手法を検討した。さらには、構築された回帰モデルの中で最適なモデルを用いて未知の作製条件における粉体特性を予測し、その予測性能を評価するとともに、各作製条件が粉体特性に及ぼす影響の大きさを評価した。

第5章では、濃縮海水からのCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>合成における実験条件がMg/Ca比に及ぼす影響を解析するために、各実験条件とCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のMg/Ca比の関係を予測する回帰モデルを最適な機械学習手法を用いて構築し、各実験条件がMg/Ca比に及ぼす影響の大きさを解析した。

第6章では、濃縮海水からのHC合成における実験条件が $x$ に及ぼす影響を解析するために、各実験条件とHCと $x$ の関係を予測する回帰モデルを最適な機械学習手法を用いて構築し、各実験条件がMg/Ca比に及ぼす影響の大きさを解析した。

第7章は結言であり、本論文における成果をまとめた。

## References

- 1) H. Takiyama *et al.*; *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **64**, 318–322 (2010)
- 2) The United Nations; *Water Development Report* (2015)
- 3) The United Nations; *Development of Economic and Affairs* (2019)
- 4) T. Kimura *et al.*; *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **73**, 24–29 (2019)
- 5) M. Xia *et al.*; *Water Sci. Technol.*, **76**, 2842–2850 (2017)
- 6) A. F. Mohammad *et al.*; *J. Water Process Eng.*, **31**, 100810–100817 (2019)
- 7) K. Masaoka *et al.*; *J. Chem. Eng. Japan*, **49**, 42–47 (2016)
- 8) Y. Tsuchiya *et al.*; *J. Cryst. Growth*, **469**, 91–96 (2017)
- 9) M. Matsumoto *et al.*; *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **58**, 475–486 (2004)
- 10) A. Gacsi *et al.*; *J. Phys. Chem. Solids*, **98**, 167–173 (2016)
- 11) E. Bernard *et al.*; *Cem. Concr. Res.*, **152**, 106674–106689 (2022)
- 12) M. Matsumoto *et al.*; *Chem. Eng. Res. Des.*, **88**, 1624 – 1630 (2010)
- 13) M. Singh *et al.*; *Constr. Build. Mater.*, **112**, 386–397 (2016)
- 14) K. S. Raj *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, **750**, 137502 (2020)
- 15) G. P. Benedictto *et al.*; *Mater. Lett.*, **246**, 199–202 (2019)
- 16) S. Devasahayam; *Sustainable Mater. Technol.*, **22**, e00122 (2019)
- 17) X. Geng *et al.*; *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **42**, 101307 (2020)
- 18) Y. Nie *et al.*; *J. Hydrol.*, **420**, 264–274 (2012)
- 19) D. Xiao *et al.*; *Chem. Eng. J.*, **337**, 265–274 (2018)
- 20) H. Zakaly *et al.*; *Opt. Mater.*, **114**, 110942 (2021)
- 21) S. Miyata; *Clay Clay Miner.*, **31**, 305–311 (2010)
- 22) M. B. Hara *et al.*; *Cem. Concr. Res.*, **41**, 955–963 (2011)
- 23) B. Lothenbach *et al.*; *Cem. Concr. Res.*, **38**, 848–860 (2011)
- 24) S. Park *et al.*; *Constr. Build. Mater.*, **249**, 118700–1118710 (2020)
- 25) B. Wiyantoko *et al.*; *Procedia Chem.*, **17**, 21–26 (2015)
- 26) Y. Zhang *et al.*; *Ceram. Int.*, **48**, 31245–31254 (2022)
- 27) L. Zheng *et al.*; *Chin. J. Catal.*, **36**, 1759–1765 (2019)
- 28) T. M. Rossi *et al.*; *Appl. Clay Sci.*, **182**, 105252 (2019)
- 29) T. Ishiba *et al.*; *J. Chem. Eng. Jpn.*, **53**, 585–591 (2020)

- 30) M. Matsumoto *et al.*; *J. Cryst. Growth*, **469**, 91–96 (2017)
- 31) S. Katoh *et al.*; *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **73**, 30–34 (2019)
- 32) Y. Wada *et al.*; *Ozon: Sci. Eng.*, **43**, 402–412 (2020)
- 33) S. Lee *et al.*; *J. Cryst. Growth*, **373**, 32–37 (2013)
- 34) W. Kim; *J. Chem. Eng. Jpn.*, **47**, 115–123 (2014)
- 35) H. Masuda *et al.*; *Int. J. Heat Mass Transfer*, **130**, 274–281 (2019)
- 36) R. Harada; *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **59**, 459–463 (2022)
- 37) T. Yasue *et al.*; *Gypsum & Lime*, **189**, 83–91 (1984)
- 38) T. Oiso *et al.*; *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **51**, 816 (2014)
- 39) S. Yamanaka *et al.*; *CrystEngComm*, **17**, 1773 (2014)
- 40) T. Oiso *et al.*; *Adv. Powder Technol.*, **29**, 606–610 (2018)
- 41) K. Masaoka *et al.*; *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **73**, 322–327 (2019)
- 42) M. Matsumoto *et al.*; *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **74**, 36–43 (2020)
- 43) S. Yamanaka *et al.*; *J. Nanopart. Res.*, **16**, 2266 (2014)
- 44) A. Kubo *et al.*; *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **73**, 343–346 (2019)
- 45) H. Mineo *et al.*; *ISSN*, **23**, 29–33 (2021)
- 46) H. Mineo *et al.*; *ISSN*, **23**, 34–37 (2021)
- 47) H. Tsuge *et al.*; *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **50**, 58–63 (1996)
- 48) T. Harada; *Gypsum & Lime*, **11**, 503–505 (1953)
- 49) G.P. Zago *et al.*; *Desalination*, **474**, 114180 (2020)
- 50) E. Drioli *et al.*; *J. Membr. Sci.*, **239**, 27–38 (2004)
- 51) M. J. Kim *et al.*; *Desalination*, **518**, 115288 (2021)
- 52) T. Oomori *et al.*; *Geochem. J.*, **17**, 147–152 (1983)
- 53) T. Oomori *et al.*; *Geochem. J.*, **21**, 59–65 (1987)
- 54) Y. Tsuchiya *et al.*; *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **71**, 103–109 (2017)
- 55) S. Kamei *et al.*; *Salt and Seawater Science & Technology*, **2**, 31–36 (2021)
- 56) T. Wajima; *J. Ion Exchange*, **29**, 147–152 (2018)
- 57) J. Palovcik *et al.*; *Mater. Sci. Eng.*, **58**, 12005 (2019)
- 58) E. Lydersen; *Nordic Hydrogy*, **21**, 195–204 (1990)
- 59) K. Gonda *et al.*; *Powder Technol.*, **269**, 401–408 (2015)

- 60) Y. Deki *et al.*; *J. Mol. Liq.*, **309**, 462–468 (2016)
- 61) S. Tatsukawa *et al.*; *J. Mol. Liq.*, **309**, 113097 (2020)
- 62) M. Hasegawa *et al.*; *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **56**, 346–349 (2002)
- 63) H. A. Mohameed *et al.*; *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, **41**, 297–302 (2002)
- 64) Y. Tsugawa *et al.*; *J. Cryst. Growth*, **27**, 126776 (2022)
- 65) K. Toyokura *et al.*; *J. Chem. Eng. Jpn.*, **12**, 24–28 (1979)
- 66) N. Kubota *et al.*; *J. Cryst. Growth*, **102**, 434–440 (1990)
- 67) S. Amari *et al.*; *Chem. Eng. Res. Des.*, **176**, 116–122 (2021)
- 68) H. Tuge; *Pan Stanford Publishing, Singapore* (2014)
- 69) Matsumoto *et al.*; *J. Cryst. Growth*, **539**, 125622 (2020)
- 70) R. Ito *et al.*; *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, **6**, 1166–1171 (1989)
- 71) S. Sato *et al.*; *Bull. Tomakomai National College of Technol.*, **50**, 33–38 (2015)
- 72) A. De Backer *et al.*; *J. Nucl. Mater.*, **549**, 152887–152899 (2021)
- 73) H. Tran *et al.*; *Sci. Total Environ.*, **636**, 1020–1031 (2018)
- 74) Z. Zhang *et al.*; *Inf. Sci.*, **552**, 65–79 (2021)
- 75) Y. Matsuoka *et al.*; *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **58**, 414–42 (2021)
- 76) F. Aydin; *Adv. Powder Technol.*, **32**, 445–463 (2021)

## 第 2 章 ドロマイトの合成と無機蛍光体としての利用

## 2-1 緒言

濃縮海水中の Ca の有効な回収および利用法として、第 2 章では、炭酸塩であるドロマイト ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) を合成し、得られた  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を蛍光材料の母体結晶として応用した。

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  とは、カルサイト型の結晶構造を有する炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) 中の Ca が Mg に置換された構造を有しており、食品および医薬品の添加物、肥料や耐火材などとして用いられている<sup>1-3)</sup>。 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の機能性を向上させるためには、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の晶析プロセスにおいて、構造中の Mg/Ca 比を高め、粒子径を小さくすることが必要であるとされている<sup>1-3)</sup>。また、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を蛍光体の母体結晶として利用する場合においても、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  中の Mg が発光イオンである希土類元素と置換することが考えられ、微粒化にともない置換量や充填率の向上が期待できることから、高い Mg/Ca 比を有する  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  は微粒子を合成することで、高い発光特性を有する蛍光体に転換できると考えられる<sup>4)</sup>。

一般に、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比は、バルク溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  および  $\text{CO}_3^{2-}$  のイオン濃度積の増加にともない増加する<sup>5,6)</sup>。また、溶液中のイオン濃度積が増加すると、核発生の促進にともない有効核数が増加することから、結晶成長の抑制によって多数の微粒子が生成すると考えられる<sup>7-9)</sup>。したがって、高い Mg/Ca 比を有する  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  微粒子を合成するためには、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の晶析プロセスにおける高いイオン濃度積が必要であると考えられる。

そこで本研究では、 $\text{CO}_2$  ガスを微細な気-液界面近傍で局所的に高いイオン濃度場を創成できるファインバブルとして導入し、濃縮海水から  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を反応晶析させた。ファインバブルとは、気泡径が 100  $\mu\text{m}$  以下の小さな気泡であり、 $\text{CO}_2$  気泡の気泡径を減少させることで、①気-液界面積の増加にともなう  $\text{CO}_2$  の物質移動の促進、②気泡の浮上速度の減少にともなう気泡の滞留時間の増加、③負に帯電した気泡の気-液界面近傍に相互作用などといった効果を有することが知られている<sup>10-12)</sup>。結果として、 $\text{CO}_2$  ファインバブルの気-液界面近傍において、気泡径の減少にともない  $\text{CO}_2$  物質移動が促進されることで  $\text{CO}_3^{2-}$  イオン濃度が増加し、負に帯電した  $\text{CO}_2$  ファインバブル近傍に  $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{Mg}^{2+}$  イオンが濃縮されることが期待できる。したがって、高い Mg/Ca 比を有する  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  微粒子を合成できると考えられる。

本章では、 $\text{CO}_2$  ファインバブルの供給条件であるとして、平均気泡径 ( $d_{\text{bb}}$ ) および供給

速度 ( $F_{\text{CO}_2}$ ) が、濃縮海水から得られる  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の粉体特性である  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比および平均粒子径 ( $d_p$ ) に及ぼす影響を検討する。さらには、得られた  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  に対して、発光イオンであるテルビウムイオン ( $\text{Tb}^{3+}$ ) および増感剤であるセリウムイオン ( $\text{Ce}^{3+}$ ) を置換 (付活) させることで蛍光体に転換させるとき、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の粉体特性が無機蛍光体の発光特性に及ぼす影響を検討する。



## 2-2 実験方法

### 2-2-1 ドロマイトの反応晶析

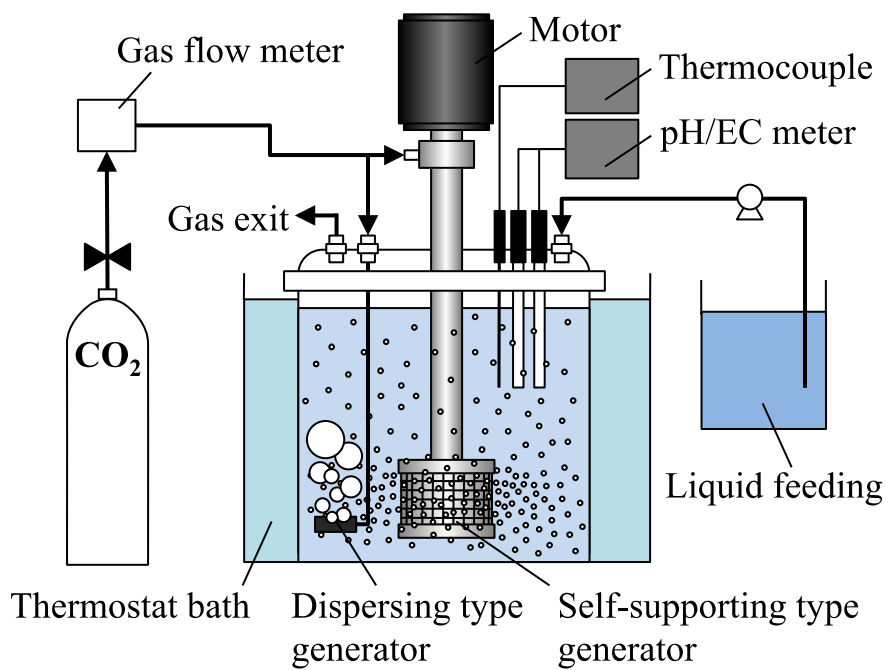
CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の反応晶析実験には、製塩企業より提供を受けた脱 K 苦汁を濃縮海水として用いた。脱 K 苦汁中の主要組成を **Table 2-1** に示す。ファインバブルのガス供給源として CO<sub>2</sub> ガス(株式会社巴商会製)を用いた。また、晶析中の溶液 pH の調整には水酸化ナトリウム(NaOH: 富士フィルム和光純薬株式会社製)を用いた。

装置の概略図を **Fig. 2-1** に示す。装置はガスフローコントローラー(コフロック株式会社製)、pH メーター(メトラートレド株式会社製)、自給式微細気泡発生装置(株式会社テックコーポレーション製)、晶析槽および恒温槽により構成されている。300 mL の脱 K 苦汁に対して、 $d_{bb1}$  が 40  $\mu\text{m}$  の CO<sub>2</sub> ファインバブルを連続供給し CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を反応晶析させた。CO<sub>2</sub> ファインバブルは、自給式微細気泡発生装置を用いて発生させた。自給式微細気泡発生装置は、攪拌(1,500  $\text{min}^{-1}$ )により生じる負圧とインペラーの剪断力を利用することで気泡を微細化している<sup>13-15</sup>)。F<sub>CO2</sub> は 5.95–23.8 mmol/(L·min)の範囲で変化させた。CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の反応晶析中の溶液 pH は、8.0 mol/L の NaOH 水溶液の滴加により 6.8 の一定に調整し、溶液温度は恒温槽を用いて 298 K で一定に保った。反応時間( $t_r$ )は 300 min 以内に設定した。所定時間経過後、結晶懸濁液を吸引ろ過した。得られた生成物を蒸留水で洗浄し、373 K の乾燥機中で乾燥させた。比較として、 $d_{bb1}$  が 2,000  $\mu\text{m}$  の CO<sub>2</sub> 気泡を細孔径が異なる分散式装置を用いて供給した。その際の攪拌速度は 400  $\text{min}^{-1}$  で、F<sub>CO2</sub> は 11.9 mmol/(L·min)に設定した。CO<sub>2</sub> 気泡の  $d_{bb1}$  は、レーザー式粒子径分布測定器(株式会社島津製作所製)を用いて決定した。

固相生成物の同定には、X 線回折装置(XRD; 株式会社リガク製)を用いた。また、XRD により得られた各生成物の最大ピーク強度比から生成物の選択率を算出した<sup>16</sup>)。定量に用いた最大ピークは、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> では  $2\theta = 30.96^\circ$ 、塩化ナトリウム(NaCl)では  $2\theta = 31.7^\circ$  である。CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 中の Mg/Ca 比は、XRD より得られたカルサイト型 CaCO<sub>3</sub> ( $2\theta = 29.4^\circ$ ) から CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $2\theta = 30.96^\circ$ ) へのピーク位置の移動から算出した<sup>17-19</sup>)。得られた CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 粒子を走査型電子顕微鏡(SEM; 日本電子株式会社製)により観察した。また、画像解析法により CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> のマーチン径を測定し、 $d_p$  を決定した。

**Table 2-1** Concentration of major ions in removed-K brine

Ions	Concentrations [mmol/L]
Ca <sup>2+</sup>	670
Mg <sup>2+</sup>	2100
K <sup>+</sup>	100
Na <sup>+</sup>	1100
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4
Cl <sup>-</sup>	6300



**Fig. 2-1** Semi-batch type crystallization apparatus equipped with fine bubble generator

“Copyright 2020 Journal of Chemical Engineering of Japan”

### 2-2-2 ドロマイトの無機蛍光体への転換

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の無機蛍光体への転換実験には、反応晶析実験により合成された  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、比較対象用の母体結晶として市販のカルサイト型  $\text{CaCO}_3$  (富士フィルム和光純薬株式会社製,  $d_p$ : 4.4  $\mu\text{m}$ )、および  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比が 1.0 の  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (吉沢石灰工業株式会社製,  $d_p$ : 1.5  $\mu\text{m}$ ) を用いた。発光イオンおよび増感剤として、塩化テルビウム 6 水和物 ( $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (関東化学株式会社製) および塩化セリウム 7 水和物 ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) (関東化学株式会社製) を選択した。

母体結晶である  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を 0.50 g 秤量し、塩化テルビウム ( $\text{TbCl}_3$ ) と塩化セリウム ( $\text{CeCl}_3$ ) を溶解させた混合溶液に添加後、60 min 間浸漬させた。混合溶液中の  $\text{Tb}^{3+}$  および  $\text{Ce}^{3+}$  濃度は 0.10 mol/L とした。 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  浸漬中の溶液温度は恒温槽を用いて 298 K で一定に保ち、攪拌速度はマグネチックスターラーにより  $300 \text{ min}^{-1}$  に設定した。比較として用いた市販の  $\text{CaCO}_3$  および  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比が 1.0 の  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  においても、脱 K 苦汁から合成した  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  と同様の条件下で浸漬させた。所定時間経過後、結晶懸濁液を吸引ろ過し、得られた生成物を蒸留水で洗浄した後、313 K に設定した真空乾燥機中で乾燥させた。

浸漬前後の  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の XRD パターンを比較した。また、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を転換した無機蛍光体に 254 nm の紫外線を励起光として照射した場合の発光スペクトルを、分光蛍光光度計 (株式会社日立ハイテク製) を用いて測定した。

## 2-3 結果および考察

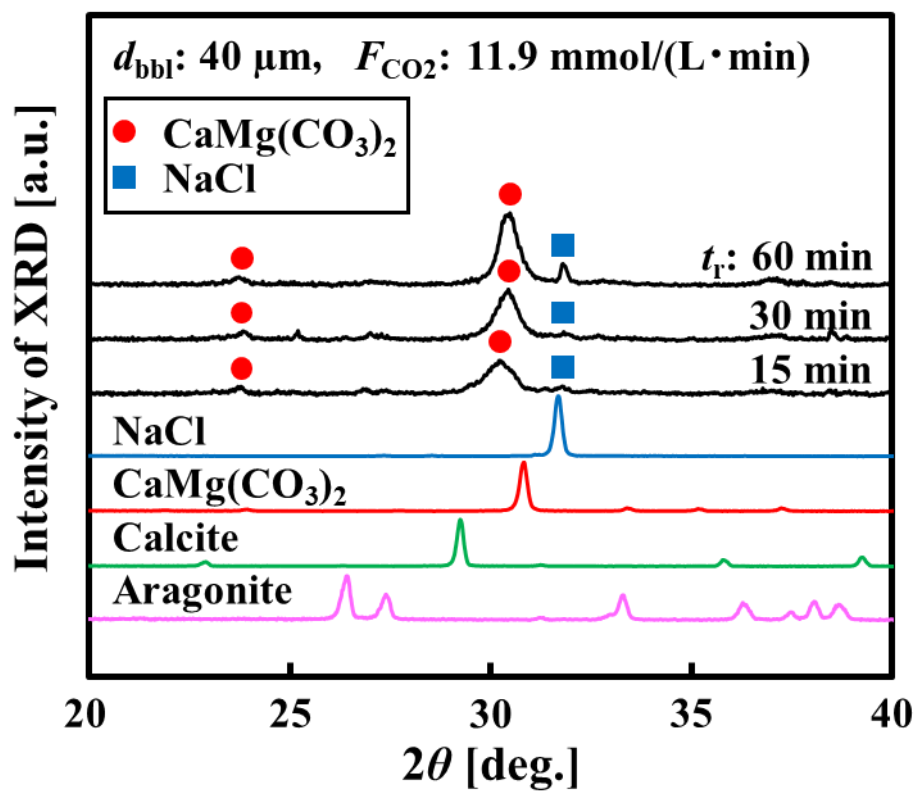
### 2-3-1 CO<sub>2</sub> ファインバブルを用いたドロマイトの反応晶析

#### 2-3-1-1 気泡の微細化がドロマイトの粉体特性に及ぼす影響

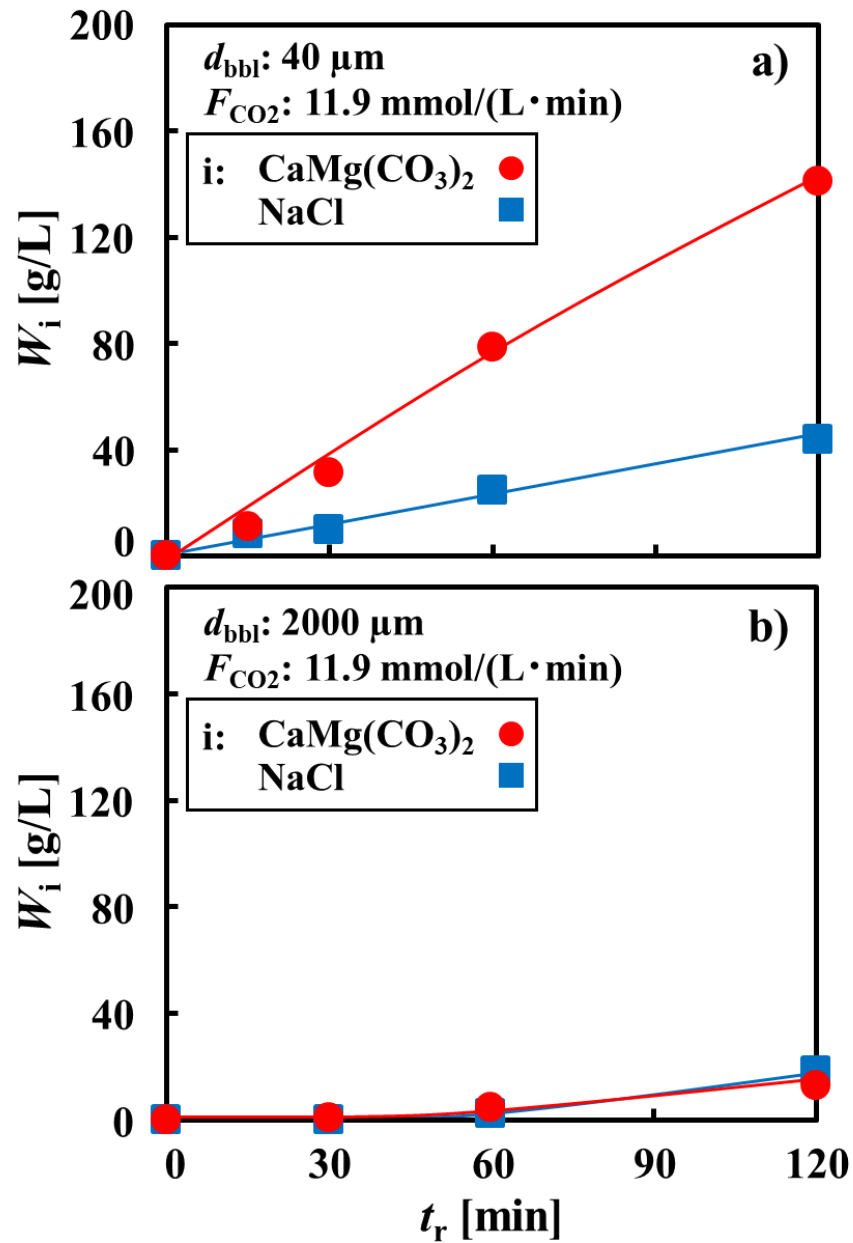
気泡径の微細化が CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の粉体特性に及ぼす影響を検討するために、脱 K 苦汁に対し、 $d_{\text{bbi}}$  が 40  $\mu\text{m}$  および 2,000  $\mu\text{m}$  の CO<sub>2</sub> 気泡を、 $F_{\text{CO}_2}$  が 11.9 mmol/(L $\cdot$ min) の条件下で連続供給した。 $d_{\text{bbi}}$  が 40  $\mu\text{m}$  において、脱 K 苦汁から得られた固相生成物の XRD パターンの時間変化を Fig. 2-2 に示す。いずれの  $t_r$  においても CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> および NaCl の XRD パターンが観察された。NaCl の生成は NaCl および塩化カリウム (KCl) が飽和状態にある脱 K 苦汁への NaOH 水溶液の添加にともないナトリウムイオン (Na<sup>+</sup>) 濃度が増加したことに起因する。また、XRD の最大ピーク位置に着目すると、 $t_r$  の増加にともないカルサイト型 CaCO<sub>3</sub> ( $2\theta = 29.40^\circ$ ) のピーク位置が CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $2\theta = 30.96^\circ$ ) へのピーク位置へと近づいた。これは、カルサイト型 CaCO<sub>3</sub> 中の Ca が Mg に置換されることで、Mg/Ca 比が増加したことを示している<sup>19)</sup>。 $d_{\text{bbi}}$  が 40  $\mu\text{m}$  の CO<sub>2</sub> ファインバブルを供給した場合の固相生成物の収量 ( $W_i$ ;  $i = \text{CaMg(CO}_3)_2, \text{NaCl}$ ) の時間変化を Fig. 2-3(a) に示す。比較として、 $d_{\text{bbi}}$  が 2,000  $\mu\text{m}$  の CO<sub>2</sub> 気泡を供給した場合の  $W_i$  の時間変化を Fig. 2-3(b) に示す。 $d_{\text{bbi}}$  が 40  $\mu\text{m}$ 、2,000  $\mu\text{m}$  のどちらの場合においても、 $t_r$  の増加にともない  $W_i$  が増加し、いずれの  $t_r$  においても  $d_{\text{bbi}}$  が 40  $\mu\text{m}$  の CO<sub>2</sub> ファインバブルを供給した場合の  $W_i$  は、 $d_{\text{bbi}}$  が 2,000  $\mu\text{m}$  の CO<sub>2</sub> 気泡を供給した場合の  $W_i$  と比較して大きい値を示した。Fig. 2-4(a) は、 $d_{\text{bbi}}$  が 40  $\mu\text{m}$  の CO<sub>2</sub> ファインバブルおよび 2,000  $\mu\text{m}$  の CO<sub>2</sub> 気泡を脱 K 苦汁へ連続供給した際の CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比の時間変化を示している。CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比は  $t_r$  の増加にともない増加し、 $d_{\text{bbi}}$  が 40  $\mu\text{m}$  における Mg/Ca 比の増加は、 $d_{\text{bbi}}$  が 2,000  $\mu\text{m}$  の場合と比べより顕著であった。また、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の形状および粒子径を SEM を用いて観察したところ、いずれの  $d_{\text{bbi}}$  および  $t_r$  においても CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の球状粒子が観察された。 $d_{\text{bbi}}$  が 40  $\mu\text{m}$  および 2,000  $\mu\text{m}$  における、SEM 画像の解析より求めた CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の  $d_p$  の時間変化を Fig. 2-4(b) に示す。 $d_{\text{bbi}}$  が 2,000  $\mu\text{m}$  において、 $t_r$  を 120 min 以内で変化させた場合に得られた CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の  $d_p$  は  $t_r$  の増加にともない 19.3  $\mu\text{m}$  から 24.1  $\mu\text{m}$  にまで増加した。 $d_{\text{bbi}}$  を 40  $\mu\text{m}$  に減少させた場合の  $d_p$  は 2.7  $\mu\text{m}$  から 8.9  $\mu\text{m}$  にまで増加した。

一般に  $d_{\text{bbi}}$  を 1/50 倍にすると、気泡の単位ガス体積当たりの気-液界面積は 50 倍に増加する。さらに、 $d_{\text{bbi}}$  が 40  $\mu\text{m}$  のファインバブルの内圧は、気泡周囲の圧力と比べ  $7.3 \times 10^3$

Pa 増加し、気泡の液中への滞留時間が無視できる系で  $d_{bb1}$  を 2,000  $\mu\text{m}$  から 40  $\mu\text{m}$  へ減少させた場合、単位時間当たりの気相から液相への物質移動量は  $4.0 \times 10^3$  倍に増加する。また、水中での  $d_{bb1}$  が 40  $\mu\text{m}$  のファインバブルの浮上速度は  $4 \times 10^3$  倍遅く、浮上距離基準の物質移動量は、 $d_{bb1}$  が 2,000  $\mu\text{m}$  の気泡よりも  $9.0 \times 10^6$  倍大きい<sup>20)</sup>。さらには、CO<sub>2</sub> ファインバブルの電荷の測定として、蒸留水、0.1 mol/L の塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) または塩化マグネシウム (MgCl<sub>2</sub>) 水溶液中での気-液界面近傍の  $\zeta$ -電位を測定した既往の研究では<sup>21)</sup>、 $d_{bb1}$  が 10–30  $\mu\text{m}$  のファインバブルは水中で負に帯電しており、蒸留水中での負の  $\zeta$ -電位は 50–100 mV であるのに対し、CaCl<sub>2</sub> や MgCl<sub>2</sub> が溶解している水溶液中では 0 mV に近づくことを報告している。したがって、CO<sub>2</sub> ファインバブルの気-液界面近傍では、 $d_{bb1}$  の減少にともなう CO<sub>2</sub> の物質移動の促進によって CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>濃度が高くなり、ファインバブル表面の負の  $\zeta$ -電位によって Ca<sup>2+</sup> および Mg<sup>2+</sup> が濃縮される。その結果として、局所的な高過飽和の創成によって CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の収量および Mg/Ca 比が増加したと考えられる。また、局所的な高過飽和を有する微細な気-液界面近傍での核化の促進は、有効核数の増加によって結晶成長を抑制し CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の微粒化させる。



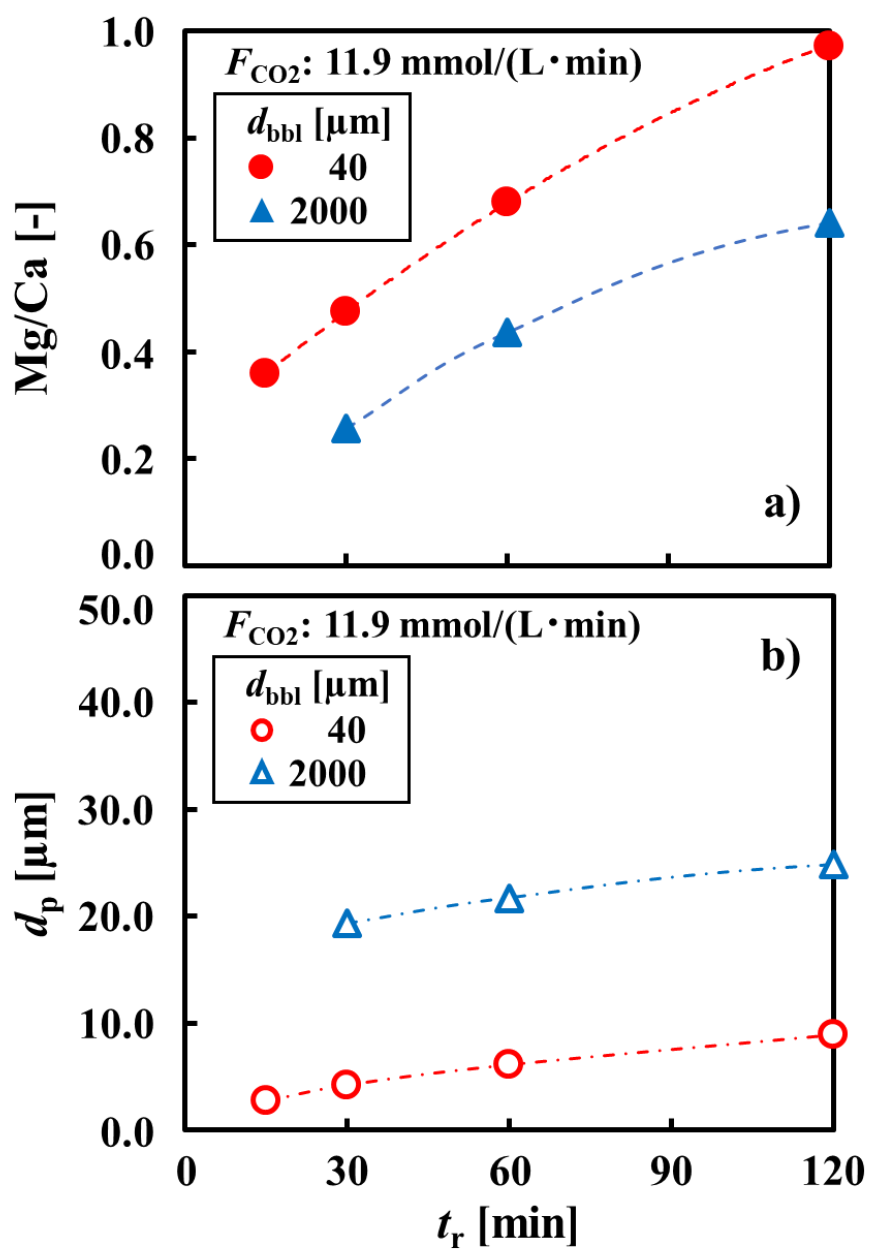
**Fig. 2-2** XRD patterns of the solid products obtained from removed-K brine at a  $d_{\text{bbl}}$  of  $40 \mu\text{m}$



**Fig. 2-3** Time changes in  $W_i$  ( $i = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2, \text{NaCl}$ ) at  $d_{\text{bbl}}$  values of:  
a)  $40 \mu\text{m}$  and b)  $2,000 \mu\text{m}$

“Copyright 2020 Journal of Chemical Engineering of Japan”





**Fig. 2-4** Time changes in the a) Mg/Ca ratio and b)  $d_p$  of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  at  $d_{bbl}$  values of 40  $\mu\text{m}$  and 2,000  $\mu\text{m}$

“Copyright 2020 Journal of Chemical Engineering of Japan”

### 2-3-1-2 CO<sub>2</sub>ガス供給速度がドロマイトの粉体特性に及ぼす影響

局所的な高い過飽和を有する数多くの気-液界面を創成するために、 $d_{bb1}$  が 40  $\mu\text{m}$  の CO<sub>2</sub> ファインバブルを用いて、 $F_{\text{CO}_2}$  を変化させ CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を合成した。 $t_r$  が 60 min における  $F_{\text{CO}_2}$  に対する  $W_i$  ( $i = \text{CaMg(CO}_3)_2, \text{NaCl}$ ), Mg/Ca 比および  $d_p$  の変化を Fig. 2-5 に示す。 $W_{\text{CaMg(CO}_3)_2}$  および  $W_{\text{NaCl}}$  は  $F_{\text{CO}_2}$  に対して直線的に増加し、 $F_{\text{CO}_2}$  に対する  $W_{\text{CaMg(CO}_3)_2}$  変化の傾きは、 $W_{\text{NaCl}}$  変化の傾きと比較して大きかった。また、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比は  $F_{\text{CO}_2}$  の増加にともない増加し、 $F_{\text{CO}_2}$  が 23.8 mmol/(L·min) において 0.83 に達した。 $d_p$  は、 $F_{\text{CO}_2}$  が 5.95–17.9 mmol/(L·min) の範囲では 6.0  $\mu\text{m}$  程度でほぼ一定であり、 $F_{\text{CO}_2}$  が 23.8 mmol/(L·min) においてはわずかに増加し 8.2  $\mu\text{m}$  であった。

濃縮海水への炭酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 水溶液の添加により、Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> のイオン濃度積が CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比に及ぼす影響を検討した既往の研究において<sup>22)</sup>、バルク溶液中高い Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の濃度は Mg/Ca 比を有する CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の生成を促進することが報告されている。また、0.8–1.0 程度の高い Mg/Ca 比を有する CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の合成には、反応温度 296 K の条件下では 96 h 程度の長い反応時間が必要であることも報告されている。したがって、本研究において得られた結果は、微細な気-液界面近傍において局所的に高い濃度領域が数多く創成が創成されたことで、バルク溶液全体を過飽和が低い条件下でより短い時間で高い Mg/Ca 比を有する CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の生成を促進することを示していると考えられる。よって、高い  $F_{\text{CO}_2}$  での CO<sub>2</sub> ファインバブルの導入は、脱 K 苦汁から高い Mg/Ca 比を有する CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 微粒子の高収量での合成に効果的であると考えられた。

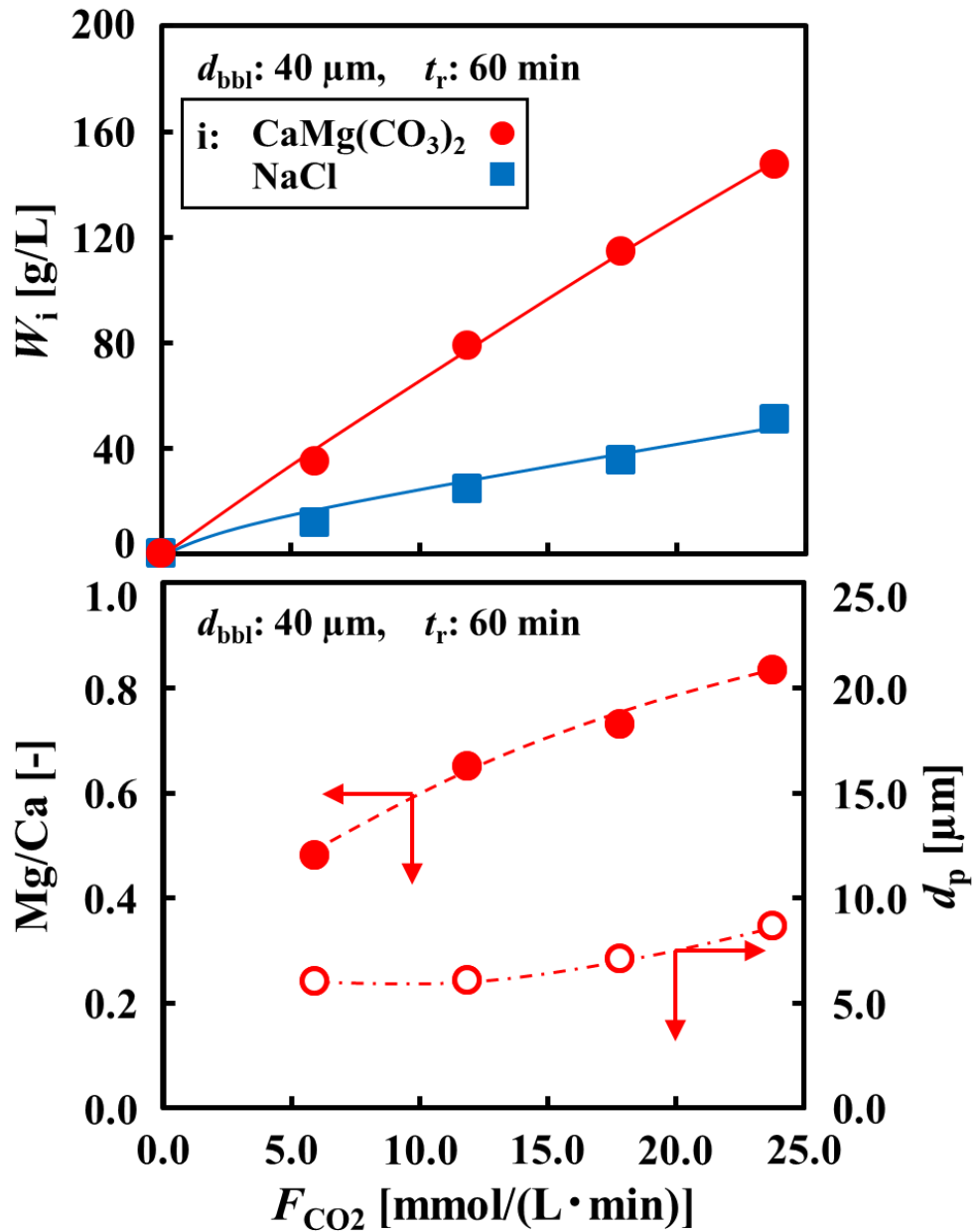


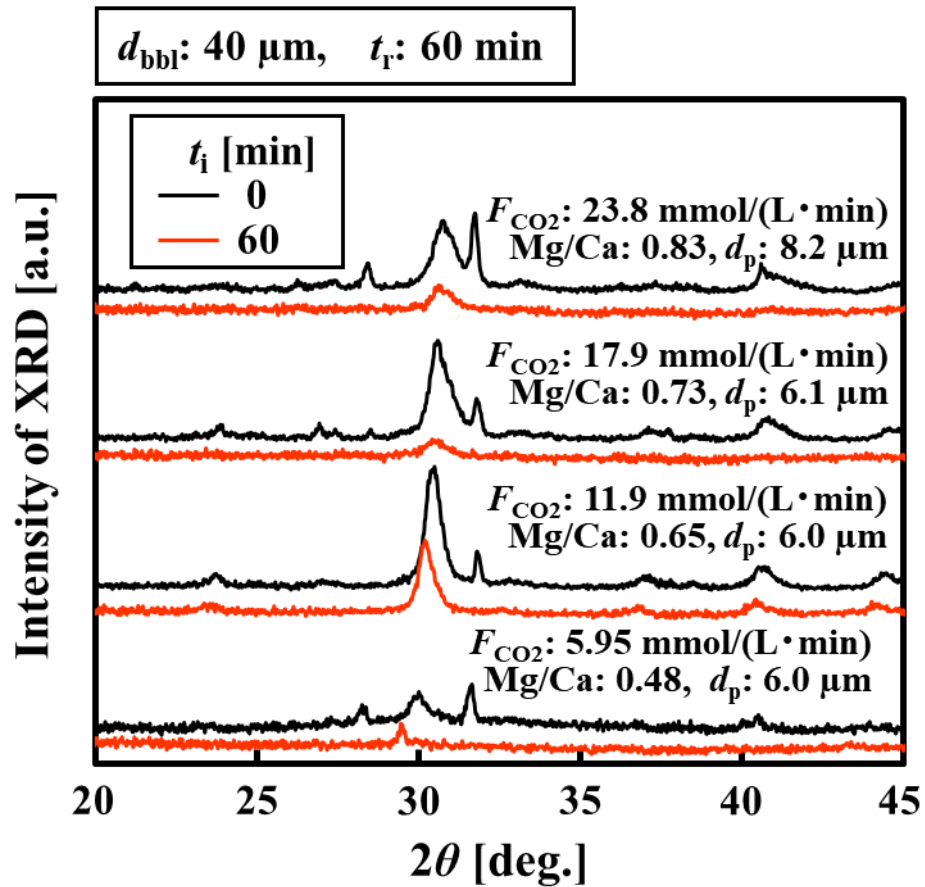
Fig. 2-5 Effects of  $F_{CO_2}$  on  $W_i$  ( $i = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2, \text{NaCl}, \text{NaCl}$ , Mg/Ca ratio, and  $d_p$ ) at a constant  $d_{bbl}$  of 40  $\mu\text{m}$

“Copyright 2020 Journal of Chemical Engineering of Japan”

## 2-3-2 脱 K 苦汁から得たドロマイトの蛍光体への転換

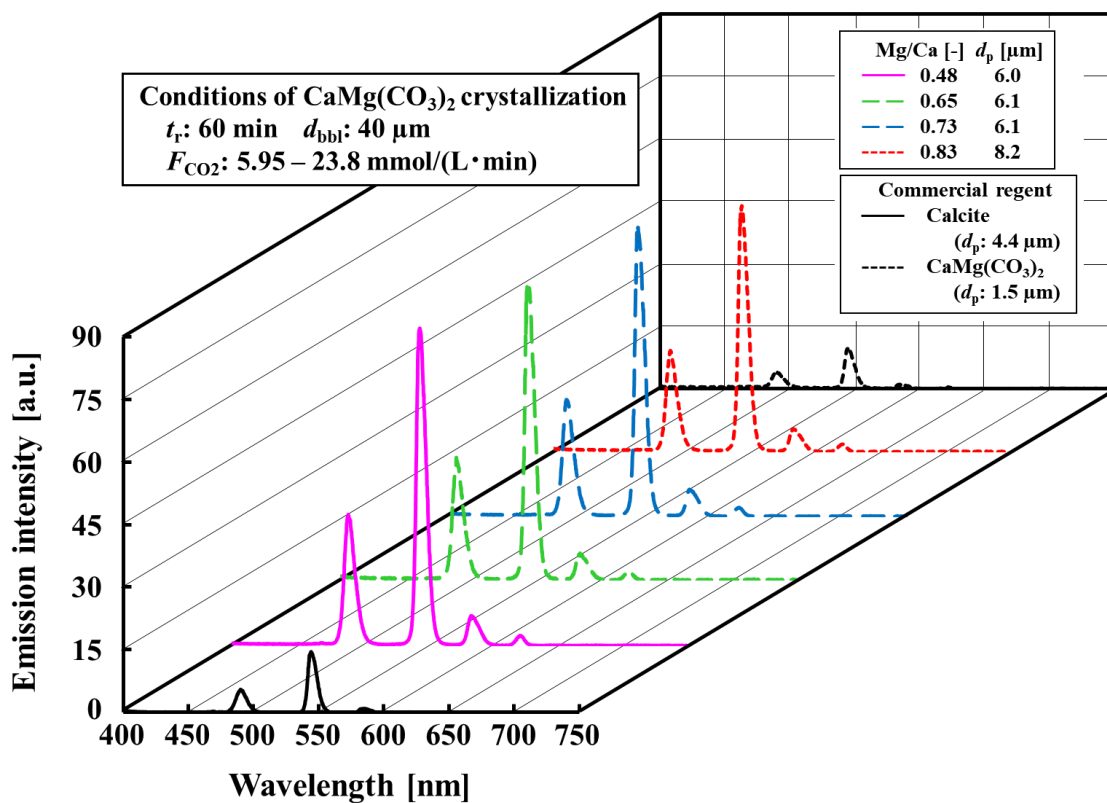
### 2-3-2-1 ドロマイトを母結晶とした無機蛍光体の XRD と発光スペクトル

脱 K 苦汁への CO<sub>2</sub> 気泡の導入により得られた CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の付加価値を高めるために、様々な Mg/Ca 比および  $d_p$  を有する CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 粒子を 298 K の TbCl<sub>3</sub> と CeCl<sub>3</sub> の混合溶液に 60 min 間浸漬させ、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> に発光中心である Tb<sup>3+</sup> および増感剤である Ce<sup>3+</sup> を付活させ、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を無機蛍光体へと転換した。比較として、市販のカルサイト型 CaCO<sub>3</sub> および Mg/Ca 比が 1.0 の CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> についても同様の条件下で浸漬させた。CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比および  $d_p$  に関わらず、254 nm の紫外線を照射により CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> から転換した無機蛍光体が緑色に発光することを目視で確認した。Fig. 2-6 に TbCl<sub>3</sub> と CeCl<sub>3</sub> の混合溶液への浸漬前後の CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の XRD パターン変化を示す。Mg/Ca 比および  $d_p$  に関わらず、TbCl<sub>3</sub> と CeCl<sub>3</sub> の混合溶液への 60 min 間の浸漬によって CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の XRD ピーク強度が減少し、 $2\theta$  が 30.96° 付近にみられる CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> のピークが低角度側に移動した。リチウムイオン (Li<sup>+</sup>) とユーロピウム (III) イオン (Eu<sup>3+</sup>) のタングステン酸ナトリウムランタン (NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) への共付活効果を確認するために、NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> に Eu<sup>3+</sup> を付活させた蛍光体の粒子 (NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>) を硝酸リチウム (LiNO<sub>3</sub>) 水溶液に 30 min 間分散させて Li<sup>+</sup> を付活させた既往の研究では<sup>23)</sup>、粒子中の Na<sup>+</sup> と溶液中の Li<sup>+</sup> とのイオン交換が進行するとき、NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> に由来する XRD のピーク位置が高角度側にシフトしている。これは格子中のわずかな変化を示しており、イオン半径のより大きい Na<sup>+</sup> が、より小さいイオン半径を有する Li<sup>+</sup> と置換したことで格子がわずかに変化したことに起因する。本研究における CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の XRD ピーク位置の低角度側へのシフトは、イオン半径のより小さい Mg<sup>2+</sup> が、より大きい Tb<sup>3+</sup> および Ce<sup>3+</sup> と置換されたことを示している。60 min の浸漬により得られた CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の発光スペクトルを Fig. 2-7 に示す。発光スペクトルのピークは、いずれの Mg/Ca 比および  $d_p$  においても、489, 544, 584, 621 nm に観察された。母結晶に Tb<sup>3+</sup> および Ce<sup>3+</sup> を付活させた既往の研究において<sup>24, 25)</sup>、Tb<sup>3+</sup> と Ce<sup>3+</sup> を共付活させた蛍光体へ 254 nm の紫外線を照射することにより、489, 544, 584, 621 nm に発光スペクトルのピークが検出され、緑色の発光を示すことが報告されている。したがって、本研究と既往研究の結果を比較すると、本研究における実験条件下で得られた脱 K 苦汁から得られた CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 中への Tb<sup>3+</sup> および Ce<sup>3+</sup> の付活が確認できたと考えられる。



**Fig. 2-6** Comparison of XRD patterns of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  before and after immersion

“Copyright 2020 Journal of Chemical Engineering of Japan”



**Fig. 2-7** Comparison of emission spectra of inorganic phosphor converted from  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  at various Mg/Ca ratio and  $d_p$  values

“Copyright 2020 Journal of Chemical Engineering of Japan”

### 2-3-2-2 ドロマイトの粉体特性と無機蛍光体の発光強度の関係

母結晶として用いた  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の粉体特性が無機蛍光体の発光強度におよぼす影響を検討するために、脱 K 苦汁から合成した  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比が無機蛍光体の発光強度におよぼす影響を Fig. 2-8 に整理した。544 nm における発光ピーク強度が無機蛍光体の発光ピーク強度の中で最も大きく、489, 584, 621 nm に見られるピーク強度に対する 544 nm におけるピーク強度の比はほぼ一定であることから、評価する発光強度として 544 nm におけるピークを選択した。 $d_p$  に関わらず、無機蛍光体の発光ピーク強度は Mg/Ca 比が 0.50 付近において最大値を示した。 $d_p$  が 2.6–8.2  $\mu\text{m}$  の範囲では、発光強度の  $d_p$  への依存性は Mg/Ca 比への依存性に比べ比較的小さいが、発光強度は  $d_p$  が 10  $\mu\text{m}$  以下の場合に顕著に増加した。

一般に、無機蛍光体の発光強度は母結晶中の陽イオンと、発光イオンや増感剤とのイオン交換の進行にともない増加する<sup>26)</sup>。イオン交換機構に関する既往の研究では<sup>27)</sup>、マグネシウムカルシウムハイドロキシアパタイト粒子中の  $\text{Mg}^{2+}$  と溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$  との交換を検討しており、粒子中の  $\text{Mg}^{2+}$  と水溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$  との間のイオン交換は、無機結晶の粒子表面で  $\text{Mg}^{2+}$  が溶解し、 $\text{Mg}^{2+}$  の代わりに  $\text{Ca}^{2+}$  が再結晶することにより進行すると報告している。Mg/Ca 比の異なる  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の溶解度に関する既往の研究では<sup>28)</sup>、温度 298 K の一定条件下において、様々な  $\text{CO}_2$  分圧下での Mg/Ca 比が 0.00–0.22 の範囲である  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の溶解度を測定しており、いずれの  $\text{CO}_2$  分圧においても Mg/Ca 比の増加にともない  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の溶解度が増加することを報告している。さらに、常温常圧下における Mg/Ca が 1.0 の  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の溶解度は、カルサイト型の  $\text{CaCO}_3$  (Mg/Ca=0) の溶解度よりも小さいことが報告されている<sup>28–30)</sup>。また、実験で得られた Mg/Ca 比が異なる  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の溶解度を測定した時、Mg/Ca 比が 0.5 程度以下の範囲のとき、Mg/Ca 比の増加にともない溶解度が増加し、0.5 程度以上に Mg/Ca 比を高めると、Mg/Ca 比の増加にともない溶解度が減少した。また、いずれの溶解度についても Mg/Ca が 1.0 の  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  およびカルサイト型の  $\text{CaCO}_3$  (Mg/Ca=0) の溶解度よりも大きかった。したがって、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の溶解度は結晶構造中の Mg/Ca 比に対して極大値を有すると考えられる。よって、Mg/Ca 比が 0.00–0.48 の範囲での無機蛍光体の発光ピーク強度の増加は、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の溶解度の増加にともない  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  粒子中の  $\text{Ca}^{2+}$  もしくは  $\text{Mg}^{2+}$  が、 $\text{Tb}^{3+}$  および  $\text{Ce}^{3+}$  との置換が促進されることに起因すると考えられる。一方、Mg/Ca 比が 0.48 以上での無機蛍光体の発光ピーク強度の減少は、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の溶解度の減少にと

もない表面溶解および再結晶が抑制されることで、 $Tb^{3+}$ および $Ce^{3+}$ との置換が阻害されることに起因すると考えられる。これらの結果から、脱 K 苦汁から合成した $CaMg(CO_3)_2$ を無機蛍光体へと転換したとき、 $d_p$ が $10\ \mu m$ 以下かつMg/Ca比が約0.5の $CaMg(CO_3)_2$ 微粒子は、本実験条件下において高い発光強度を有する緑色の無機蛍光体となることが示された。



$d_{\text{bbl}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$F_{\text{CO}_2}$ [ $\text{mmol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ ]	$t_r$ [min]				
		15	30	60	120	300
		$d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]
40	5.95	2.6 ●	3.9 ○	6.0 ○	—	—
	11.9	2.7 ◆	4.2 ◇	6.1 ◇	8.9 ◆	—
	17.9	2.9 ▲	4.3 ▲	6.1 ▲	—	—
	23.8	3.8 □	5.8 □	8.2 □	—	—
2000	11.9	—	19.3 ◆	21.7 ◆	24.1 ◆	28.0 ◆

Commercial reagents : Calcite ( $d_p$ : 4.4  $\mu\text{m}$ ) ○ Dolomite ( $d_p$ : 1.5  $\mu\text{m}$ ) □

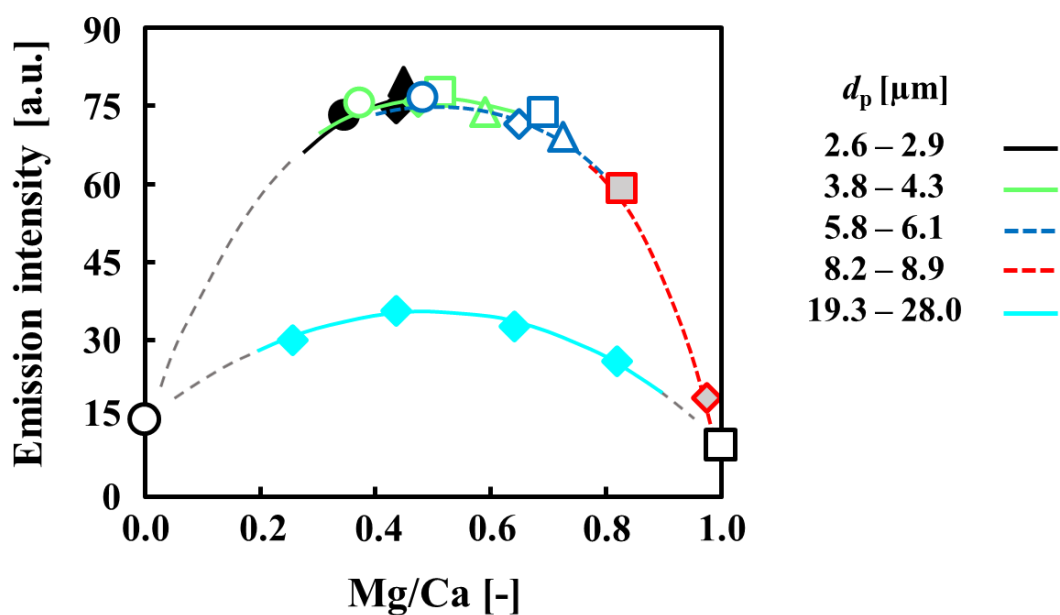


Fig. 2-8 Relationship between Mg/Ca ratio or  $d_p$  and the emission peak intensity at 544 nm

“Copyright 2020 Journal of Chemical Engineering of Japan”

## 2-4 結言

CO<sub>2</sub> ファインバブル近傍の微細な気-液界面を、結晶の核化が支配的に進行する新規の晶析場として用いて、高い Mg/Ca 比を有する CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を製造するために、反応温度 298 K において脱 K 苦汁から CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を合成した。さらには、温度 298 K で 60 min 間、0.10 mol/L の TbCl<sub>3</sub> と CeCl<sub>3</sub> の混合水溶液中に浸漬させることによって、得られた CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を無機蛍光体へと転換し、得られた CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の粉体特性が無機蛍光体の発光強度に及ぼす影響を検討した。得られた結果は以下の通りである。

- 1)  $F_{\text{CO}_2}$  が 11.9 mmol/(L·min) で一定の条件下での CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の合成において、CO<sub>2</sub> 気泡の 2,000 μm から 40 μm への微細化は、CO<sub>2</sub> 物質移動の増加とファインバブル表面の負の帯電によって、収量および Mg/Ca 比の増加と CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の微粒化を促進した。
- 2)  $d_{\text{bbl}}$  が 40 μm における CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の合成において  $F_{\text{CO}_2}$  を 5.95–23.8 mmol/(L·min) の範囲で変化させたとき、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比は  $F_{\text{CO}_2}$  の増加にともない増大し、 $t_r$  が 60 min における  $d_p$  は  $F_{\text{CO}_2}$  によらず 6.0–8.2 μm でほぼ一定値を保った。
- 3) CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を無機蛍光体へと転換した場合、254 nm の紫外線照射下で、無機蛍光体の発光強度は Mg/Ca 比が 0.48 において最大値を示した。
- 4)  $d_p$  が 2.6–8.2 μm の範囲において、無機蛍光体の発光強度の  $d_p$  への依存性は、Mg/Ca 比への依存性と比べ小さかった。
- 5) 本実験条件下では、 $d_p$  が 10 μm 以下で Mg/Ca 比が 0.5 程度の CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 粒子が、高い発光強度を有する無機蛍光体の合成に適していた。

## References

- 1) E. Alvarado *et al.*; *Polyhedron*, **19**, 2345–2351 (2000)
- 2) G. Li *et al.*; *Appl. Clay Sci.*, **86**, 145–152 (2013)
- 3) M. Matsumoto *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **53**, 190–197 (2020)
- 4) S. Kamei *et al.*; *SSS&T*, **2**, 31–36 (2021)
- 5) T. Oomori *et al.*, *Geochem. J.*, **21**, 59–65 (1987)
- 6) H. Fujimura *et al.*, *Food Chem.*, **99**, 15–18 (2006)
- 7) J. Garside *et al.*; *Ind. Eng. Chem. Process Des.*, **19**, 509–514 (1980)
- 8) L. D. Swinney *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21**, 31–36 (1982)
- 9) N. Kubota *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **102**, 434–440 (1990)
- 10) M. Matsumoto *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **469**, 91–96 (2017)
- 11) S. Katoh *et al.*, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **73**, 30–34 (2019)
- 12) Y. Wada *et al.*, *Ozon: Sci. Eng.*, **43**, 402–412 (2020)
- 13) M. Matsumoto *et al.*, *Chem. Eng. Res. Des.*, **88**, 1624–1630 (2010)
- 14) Y. Wada *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **373**, 92–95 (2013)
- 15) Y. Tsuchiya *et al.*, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **71**, 103–109 (2017)
- 16) M. Matsumoto *et al.*, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **74**, 36–43 (2020)
- 17) J. R. Goldsmith *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **7**, 212–230 (1955)
- 18) J. R. Goldsmith *et al.*, *Am. Mineral.*, **43**, 84–101 (1958)
- 19) J. M. Gregg *et al.*, *Sedimentology*, **62**, 1749–1769 (2015)
- 20) H. Tuge, *Pan Stanford Publishing, Singapore* (2014)
- 21) Y. Tsuchiya *et al.*; *J. Cryst. Growth*, **469**, 91–96 (2017)
- 22) T. Oomori *et al.*, *Geochem. J.*, **17**, 147–152 (1983)
- 23) Y. Liu *et al.*, *J. Lumin.*, **132**, 1220–1225 (2012)
- 24) M. Yamashita *et al.*, *Waste Manag.*, **79**, 164–168 (2018)
- 25) P. Liang, *Adv. Powder Technol.*, **30**, 974–982 (2019)
- 26) X. Huang *et al.*, *J. Alloys Compd.*, **787**, 865–871 (2019)
- 27) A. Yasukawa *et al.*, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **238**, 133–139 (2004)
- 28) J. B. Ries, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **403**, 54–64 (2011)
- 29) R. Back *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **312**, 2226–2238 (2010)

30) P. Benezeth *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **224**, 262–275 (2018)



### 第3章 ハイドロカルマイトの合成と陰イオン除去特性

### 3-1 緒言

第3章では、濃縮海水中のCaをヒドロカルマイト(HC)として回収し、得られたHCを陰イオン交換材料として利用する場合において、HCの粉体特性が陰イオン除去特性に及ぼす影響を検討した。

複数の水酸化物の積層により形成されており、陰イオン交換能の有する層状複水酸化物(LDH)の一つであり、LDHの一般式 $[(M^{2+}_{1-x} \cdot M^{3+}_x \cdot (OH)_2)^{x+} \cdot [(A^{n-}_{x/m}) \cdot mH_2O]^{x-}]$ 中の二価の金属陽イオン( $M^{2+}$ )と三価の金属陽イオン( $M^{3+}$ )の組み合わせが $Ca^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ であるHCは、医薬品や触媒、吸着材など幅広い用途で用いられている<sup>1-3)</sup>。既往の研究<sup>3)</sup>において、LDHのイオン交換能は、結晶性の増加にともない向上することが報告されている。また、固相表面における反応性は粒子径の減少にともなう比表面積の増加にともない向上するため<sup>4)</sup>、機能性や反応性の観点から、合成段階における粒子径分布の制御が望まれる。さらには、LDHのイオン交換能は、構造式中の $M^{3+}$ 比( $x$ )の増加にともない高まることが報告されている<sup>5)</sup>ことから、HCの機能性を向上させるためには、結晶性や粒子径分布、 $x$ といった粉体特性を制御する必要がある。

一般的に、HCの製造では溶解度の小さい複数の塩を同時かつ均一に析出させる析出させることが求められるため、複数の金属イオンが溶存する溶液から塩を析出させる共沈法が用いられる<sup>6,7)</sup>。所望の粉体特性を有するHCを製造するためには、過飽和領域の濃度分布を均一に制御し、さらには過飽和度を高める必要がある。

本研究では、均一かつ高い過飽和領域を創生が期待できるテイラーボルテックス(TV)を導入し、濃縮海水からHCを合成した。TVとは、固定された外筒と回転する内筒からなる同軸二重円筒において、円筒間の隙間であるクリアランス部に液体を満たした状態で内筒を回転させることにより生じる強力な微小攪拌作用を持つ向かい合った規則的な渦状の流れで、規則的な濃度領域の生成や物質や熱の移動が促進されるとともに、渦のせん断力による核化の促進が期待できる<sup>8-11)</sup>。したがって、TVの導入による結果として、規則的な高い過飽和領域の生成によって所望の粉体特性を有するHCの生成が期待できる。

本章では、TVを導入したHCの合成における合成条件および濃縮海水中の不純物が、HCの粉体特性に及ぼす影響を検討する。さらには、得られたHCを陰イオンが溶解する溶液中に浸漬させ、陰イオン交換材料として用いた場合において、HCの陰イオン交換の機構を検討し、HCの粉体特性が陰イオン交換特性に及ぼす影響を検討する。

## 3-2 実験方法

### 3-2-1 ハイドロカルマイトの合成

HC の合成実験で用いた濃縮海水は、蒸留水中に塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ; ナカライテスク株式会社製) および塩化アルミニウム 6 水和物 ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; ナカライテスク株式会社製) を溶解させることで調製した。不純物には、海水由来の不純物である塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ ; ナカライテスク株式会社製) および臭化カリウム ( $\text{KBr}$ ; ナカライテスク株式会社製) を選択した。濃縮海水中の Ca イオン濃度 ( $C$ ) は  $1.0 \text{ mol/L}$  に設定し、Al/Ca 比は  $0.50$  に設定した。不純物濃度は、Na および K イオン濃度が  $1.0 \text{ mol/L}$  となるように添加した。不純物を含まない濃縮海水 (R-溶液) および含む濃縮海水 (B-溶液) 中の成分濃度を **Table 3-1** に示す。また、HC 合成におけるアルカリ源には、水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ ; ナカライテスク株式会社製) を選択し、濃度が  $1.0 \text{ mol/L}$  の  $\text{NaOH}$  水溶液を調製した。

実験装置は、TV 晶析装置 (株式会社徳寿工作所製)、送液ポンプ (Cole-Parmer Instrument Company 製)、pH メーター (株式会社堀場製作所製) により構成される。TV 晶析装置は固定された外筒と回転する内筒の二つの同軸円筒から構成されている。外筒および内筒の直径はそれぞれ  $42 \text{ mm}$  および  $40 \text{ mm}$  であり、長さはいずれも  $125 \text{ mm}$  である。R-溶液もしくは B-溶液と、 $\text{NaOH}$  水溶液を TV 晶析装置内に供給し HC を合成した。得られた固相生成物を、遠心分離機を用いて固液分離および蒸留水で洗浄し、 $373 \text{ K}$  の乾燥機中で乾燥させた。TV の発生条件は、式 (3-1) で表されるテイラー数 ( $Ta$ ) により表される。

$$Ta = \frac{2\pi R_i \omega D_c}{60\nu_k} \sqrt{\frac{D_c}{R_i}} \quad (3-1)$$

式中の  $R_i$  は内筒の半径、 $D_c$  はクリアランス幅、 $\nu_k$  は溶液の動粘度、 $\omega$  は内筒の回転速度を示している。一般に TV の発生条件として、 $Ta > 30$  が必要であるとされている。 $\omega$  は  $3,000 \text{ min}^{-1}$  に設定した。HC 合成中、晶析装置出口の溶液 pH を連続的に観察し、 $\text{NaOH}$  水溶液の供給速度を変化させることで  $11.5$  の一定に保った。R-溶液および B-溶液の供給速度は  $100 \text{ mL/min}$  とし、供給溶液の温度は  $293 \text{ K}$ 、装置容量は  $20 \text{ mL}$  である。TV を用いた HC の合成条件を **Table 3-2** に整理した。

固相生成物は、X 線回折装置 (XRD; 株式会社リガク製) を用いて同定し、 $2\theta = 11^\circ$  付近に観察される HC の最大ピークを用いて HC の結晶性 ( $y$ ) を評価した。HC の  $y$  の算出式を式 (3-2) に示す。



$$y = \frac{I_{\text{cry.}}}{I_{\text{cry.}} + I_{\text{amo.}}} \quad (3-2)$$

式中の  $I_{\text{cry.}}$  および  $I_{\text{amo.}}$  は、結晶性および非晶質状態の HC の XRD ピーク強度を示している。HC の形状および粒子径は走査型電子顕微鏡 (SEM; 株式会社日立ハイテク製) を用いて観察し、画像解析ソフト (三谷株式会社製) を用いて測定したマーチン径より HC の粒子径分布を作成した。また、得られた粒子径分布の幾何標準偏差 ( $\sigma$ ) を用いて、式 (3-3)、(3-4) により、HC の個数平均径式 ( $D$ ) を算出した。

$$\sigma = \frac{x_{84.13}}{x_{50}} \quad (3-3)$$

$$D = \frac{1}{\ln \sigma \sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} x_i \cdot e^{-\frac{(\ln x_i - \ln x_{50})^2}{2(\ln \sigma)^2}} \cdot d(\ln x_i) = \ln x_{50} \cdot e^{0.5(\ln \sigma)^2} \quad (3-4)$$

式中の  $x_{84.13}$  は積算ふるい下 84.13% 径、 $x_{50}$  は 50% 粒子径、 $x_i$  は粒子径である。HC 中の Ca および Al の組成は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP; 株式会社島津製作所製) を用いて測定し、組成比から式 (3-5) を用いて一般式中の  $x$  を算出した。

$$x = \frac{[\text{Al}]}{[\text{Ca}] + [\text{Al}]} \quad (3-5)$$

また、HC の比表面積は比表面積測定装置 (BET; Quantachrome Corporation 製) を用いて測定し、HC の表面電位はゼータ電位測定器 (大塚電子株式会社製) を用いて測定した。

**Table 3-1** Concentrations of the metal mixed solutions in R-solution and B-solution

<b>Concentrations in R-solution and B-solution [mol/L]</b>						
	<b>Ca</b>	<b>Al</b>	<b>Cl</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Br</b>
<b>R-solution</b>	1.0	0.50	3.5	0	0	0
<b>B-solution</b>	1.0	0.50	4.5	1.0	1.0	1.0

“Copyright 2022 Advanced powder Technology”

**Table 3-2** The summary of experimental conditions for the crystallization of HC

<b>Experimental condition</b>	
Feed rate of metal mixed solution [mL/min]	100
Concentration of NaOH solution [mol/L]	1.0
Ratio of Al/Ca in metal mixed solutions [-]	0.50
Solution pH [-]	11.5
Rotation speed [ $\text{min}^{-1}$ ]	3,000
Reaction temperature [K]	293
Drying temperature [K]	373
Clearance [m]	$1.0 \times 10^{-3}$
Internal volume [mL]	20
Diameter of inner cylinder [m]	$2.0 \times 10^{-2}$
Diameter of outer cylinder [m]	$2.1 \times 10^{-2}$

### 3-2-2 ハイドロカルマイトの陰イオン除去特性の評価

HC の陰イオン交換能を検討するために、交換対象である無機陰イオンまたは有機陰イオンを含む溶液に、合成実験により得られた HC 粒子を浸漬させた。無機陰イオン源にはリン酸二水素ナトリウム ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ; ナカライテスク株式会社製) を選択し、有機陰イオン源にはアルブミン (ナカライテスク株式会社製) を選択した。HC を浸漬させた溶液の陰イオン濃度は、無機陰イオンでは P が 100 mg/L、有機陰イオンではアルブミンが 1,000 mg/L となるように調製した。HC の添加量は、溶液 30 mL に対しそれぞれ無機陰イオンでは 20 mg、有機陰イオンでは 500 mg である。また、HC の陰イオン交換メカニズムを検討するために、リン酸イオン濃度は 25–300 mg/L の範囲で変化させ、アルブミン濃度は 250–2,000 mg/L の範囲で変化させた。

HC を添加した懸濁液は、マグネティックスターラーを用いて  $300 \text{ min}^{-1}$  の条件下で 60 min 間攪拌した後、添加した HC 粒子を含む懸濁液を吸引ろ過し、蒸留水で HC を洗浄後 373 K の乾燥機中で陰イオン交換後の HC を乾燥した。陰イオン交換後の XDR パターンおよび表面電位を解析し、ろ液中の P 濃度は ICP により測定し、アルブミン濃度は (UV-vis; 日本分光株式会社製) を用いて測定した。

### 3-3 結果および考察

#### 3-3-1 テイラーボルテックスを用いたハイドロカルマイトの合成

##### 3-3-1-1 テイラーボルテックスの導入とハイドロカルマイトの粉体特性

TVの導入がHCの粉体特性に及ぼす影響を検討するために、R-溶液とNaOH水溶液を連続的にTV晶析装置内に供給しHCを合成した。供給時間は300 s以内とした。固相生成物の時間変化をFig. 3-1に示す。いずれの供給時間においてもHCの生成が確認された。また、供給時間による固相生成物の違いはほとんどないことから、以後の供給時間は30 sとした。TVの導入がHCの結晶性( $y$ )に及ぼす影響を評価するために、攪拌速度 $300 \text{ min}^{-1}$ においてHCの回分晶析を比較として検討した。Fig. 3-2にTV晶析装置および回分晶析により得られた固相生成物の比較を示す。晶析方法に関わらず、HCの生成が確認され、TV晶析装置を用いて合成されたHCのXRDのピーク強度は、回分晶析により合成されたHCのピーク強度よりも大きかった。

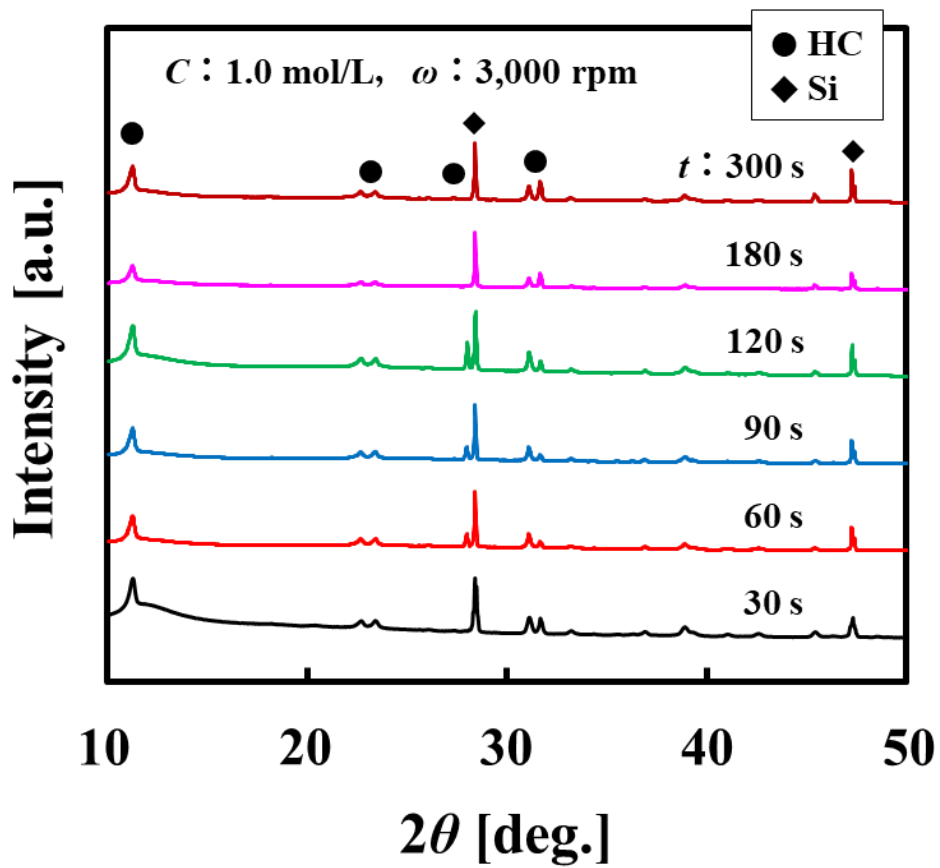
TVがHCの結晶性に及ぼす影響を検討するために、R-溶液の $C$ および $\omega$ を変化させた。 $C$ は $0.10\text{--}1.0 \text{ mol/L}$ 、 $\omega$ は $500\text{--}4,000 \text{ min}^{-1}$ の範囲でそれぞれ変化させた。TV晶析装置内への滞留時間( $\tau$ )は $5\text{--}16 \text{ s}$ の範囲である。 $C$ および $\omega$ を変化させた場合に得られた固相生成物の比較をFig. 3-3に示す。いずれの条件下においてもHCの生成が確認された。また、HCの $11^\circ$ 付近のXRDピークに着目すると高角度側がなだらかになっており、これはHCの非晶質の生成に起因する。式(3-2)よりHC粒子の $y$ を算出した。また、物質移動量は流れの状態と反応時間に依存することから、HCの $y$ を $Ta$ と $\tau$ の積( $Ta \cdot \tau$ )によって整理した。 $Ta \cdot \tau$ と $y$ の関係をFig. 3-4に示す。 $C$ が $0.10$ と $0.50 \text{ mol/L}$ において、 $y$ は $Ta \cdot \tau$ の増加にともない増加した。これは $\tau$ の増加によって結晶の配列が進行したことに起因すると考えられる。さらに、 $\omega$ の増加にともなう $Ta$ の増加により物質移動が促進によっても結晶の配列が進行したと考えられる。 $C$ が $1.0 \text{ mol/L}$ における $y$ の減少は、物質移動の促進にともなう過大な過飽和度によって結晶配列が崩壊したことに起因すると考えられる<sup>12,13)</sup>。

TV晶析装置を用いて、 $C$ が $1.0 \text{ mol/L}$ 、 $\omega$ が $3,000 \text{ min}^{-1}$ の条件下で得られたHCのSEM画像をFig. 3-5に示す。水酸化カルシウム( $\text{Ca(OH)}_2$ )の形状は薄片状の六角形であり<sup>14,15)</sup>、 $\text{Ca(OH)}_2$ 層の積層により構成されるHCも同様の形状を有すると考えられる。TVの導入がHCの粒子径分布に及ぼす影響を検討するために、TVを用いた晶析および回分晶析により得られたHCのマーチン径を測定した場合の粒子径分布をFig. 3-6に示

す。また、式(3-3)、(3-4)から各粒子径分布の $\sigma$ および $D$ を算出した結果も示す。ここから、TVを用いてHCを合成することによって、規則的な対流する流れによって、より均一な粒子径を有するHC微粒子の生成が促進されたと考えられる。 $C$ が0.10 mol/Lにおいて $\omega$ を変化させてTVを用いてHCを合成した場合に得られたHCの粒子径分布をFig. 3-7に示す。 $\omega$ を $500 \text{ min}^{-1}$ から $1,000 \text{ min}^{-1}$ へ増加したとき、HC粒子のモード径が減少した。一方、 $\omega$ が $1,000\text{--}4,000 \text{ min}^{-1}$ の範囲におけるモード径はほぼ一定であった。粒子径の均一性の評価として分布の幅に着目すると、 $\omega$ の増加にともない分布の幅が狭くなった。高い過飽和状態である溶液からの晶析においては、結晶成長よりも結晶の核化が支配的であることから、粒子径の小さな粒子が析出することが知られている<sup>16,17)</sup>。したがって、 $\omega$ が $500 \text{ min}^{-1}$ から $1,000 \text{ min}^{-1}$ へ増加したときのモード径の減少は、物質移動の増加にともなう過飽和の増加に起因すると考えられる。 $Ta$ の増加にともない促進される核化と $\tau$ の増加にともない増加する結晶成長の関係を検討するために、Fig. 3-8に $Ta \cdot \tau$ によって整理した $D$ を示す。 $Ta \cdot \tau$ が500 s付近の範囲においては、 $0.3\text{--}0.6 \mu\text{m}$ 程度の $D$ が観察され、 $Ta \cdot \tau$ を1,000 s以上に高めると、 $0.35 \mu\text{m}$ 程度でほぼ一定となった。これは $\omega$ の増加にともない晶析槽中の濃度分布の偏りが小さくなり、物質移動の促進により過飽和が高められたことに起因すると考えられる。 $D$ のばらつきの大きさを検討するために、 $Ta \cdot \tau$ と $\sigma$ の関係をFig. 3-9に示す。 $\sigma$ は $Ta \cdot \tau$ の増加にともない減少した。 $\sigma$ は $\omega$ の影響を受け、 $\omega$ の増加にともない減少すると考えられる。また、 $\tau$ が増加すると均一な濃度の形成に時間が十分となることから、 $\tau$ の増加においても $\sigma$ が減少すると考えられる。

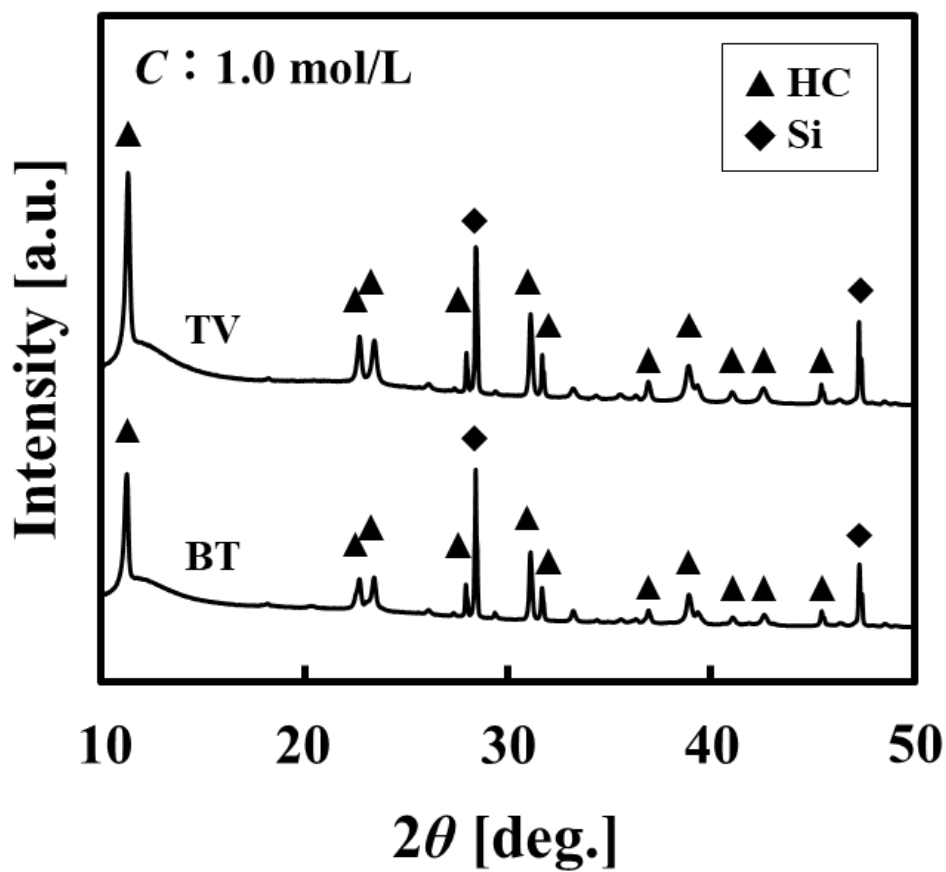
様々な $C$ および $\omega$ の条件下において得られたHCの $x$ をFig. 3-10に示す。比較として、回分晶析において得られたHCの $x$ についても示す。各HCの $x$ を比較すると、TVを用いて合成されたHCのいずれの条件においても、回分晶析において得られたHCの $x$ よりも小さくなった。さらに、いずれの $C$ においても $\omega$ の増加にともない $x$ が減少する傾向が見られ、 $\omega$ を $4,000 \text{ min}^{-1}$ に高めた場合の $x$ は0.24程度であった。これは $\omega$ の増加によって共沈反応が生じる領域近傍のpHが高くなったことに起因すると考えられる。一般に、HCの $x$ は溶液pHとCaおよびAlの水酸化物溶解度の関係によって決定される<sup>18)</sup>。簡易的な平衡計算式<sup>19,20)</sup>より算出した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とAl水酸化物( $\text{Al}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ )の各溶液pHにおける溶解度( $C_s$ )変化をFig. 3-11に示す。塩基性領域において、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の $C_s$ はpHの増加にともない減少するのに対し、 $\text{Al}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ の $C_s$ はpHの増加にとも

ない増加している。多数の TV が発生する系において、各 TV 間の濃度分布を測定した研究<sup>21)</sup>において、各 TV は均一な形状をした環状流れであることから、それぞれの TV 中の濃度が等しくなることを報告している。また、単一の TV 中の濃度分布を三次元的に数値解析した研究<sup>22)</sup>では、各位置における拡散速度の違いによって TV の内側よりも外側において物質移動が促進されることから、単一の TV 中で濃度分布が生じることを報告している。本研究における実験条件下では、 $Ta$  の観点から  $\omega$  が  $1,000 \text{ min}^{-1}$  程度において TV が発生すると考えられることから、TV の発生にともなう渦中での濃度分布が生じたと考えられる。したがって、 $x$  の減少は TV 中での濃度分布の形成にともなう高 pH 領域の生成に起因すると考えられる。



**Fig. 3-1** Time changes in the solid product during HC crystallization using Taylor vortex crystallizer at  $C$  of 1.0 mol/L and  $\omega$  of 3,000 rpm

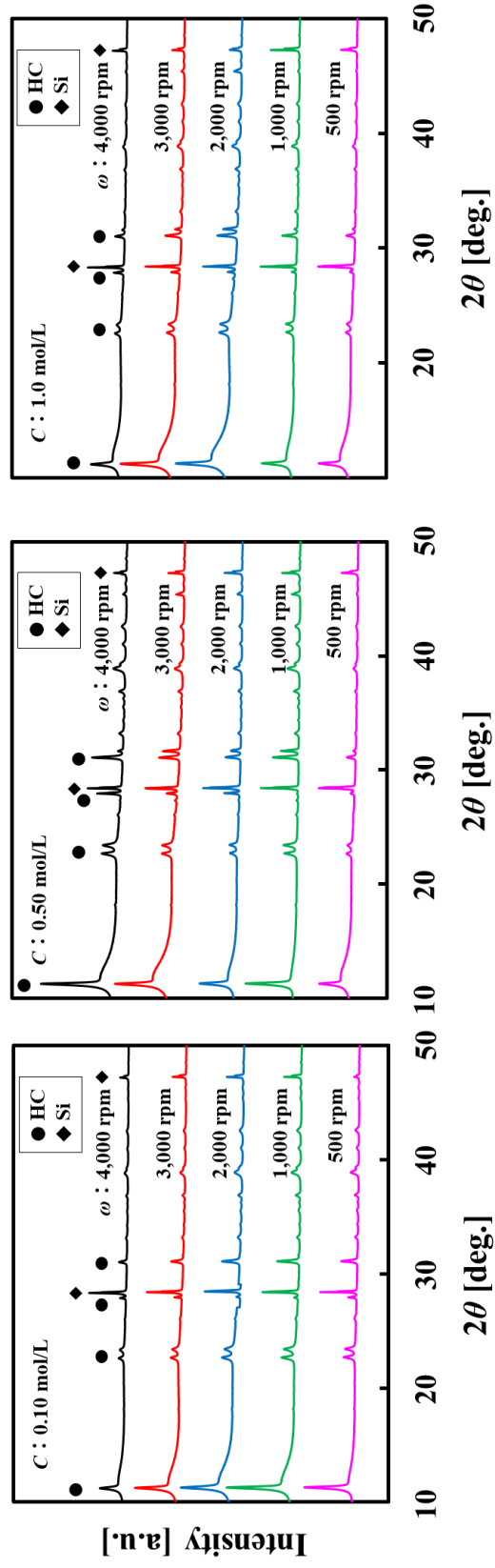
“Copyright 2023 Salt and Seawater Science & Technology”



**Fig. 3-2** XRD patterns of HC particles crystallized by batch crystallization (BT) and Taylor vortex crystallizer (TV) at  $C$  of 1.0 mol/L

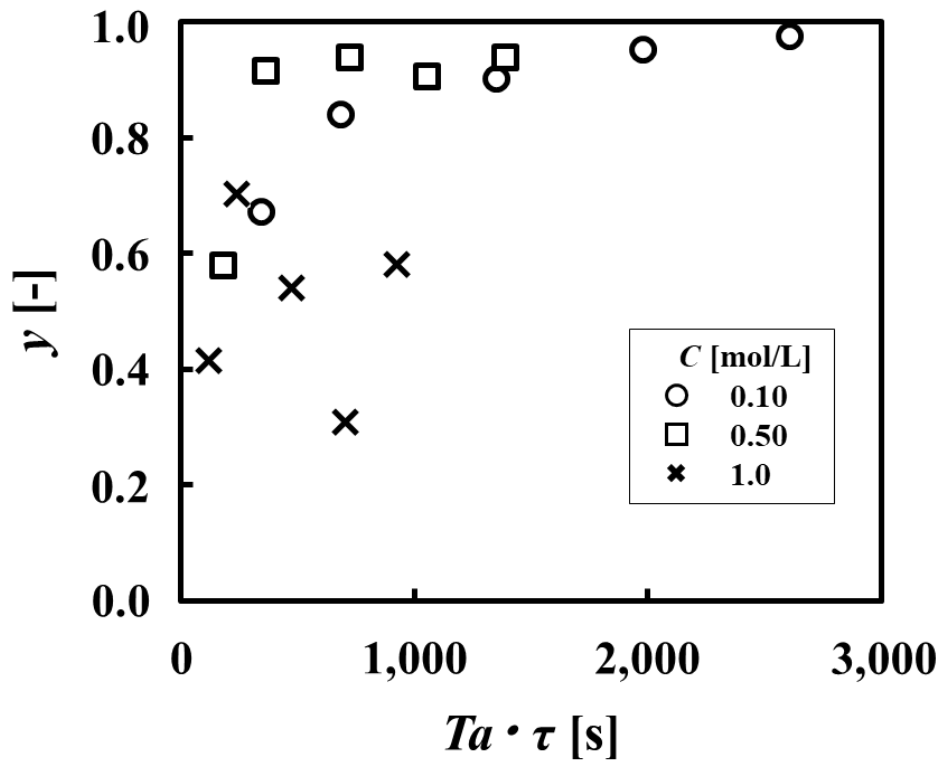
“Copyright 2023 Salt and Seawater Science & Technology”





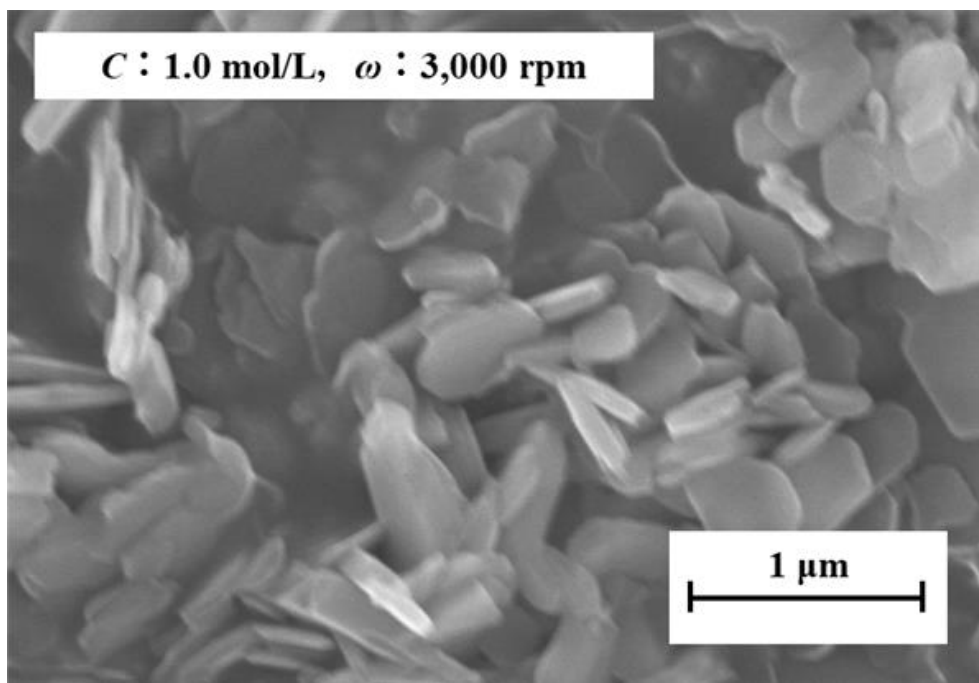
**Fig. 3-3** XRD patterns of HC particles with  $\omega$  variation at  $C$  of 0.10–1.0 mol/L

“Copyright 2023 Salt and Seawater Science & Technology”



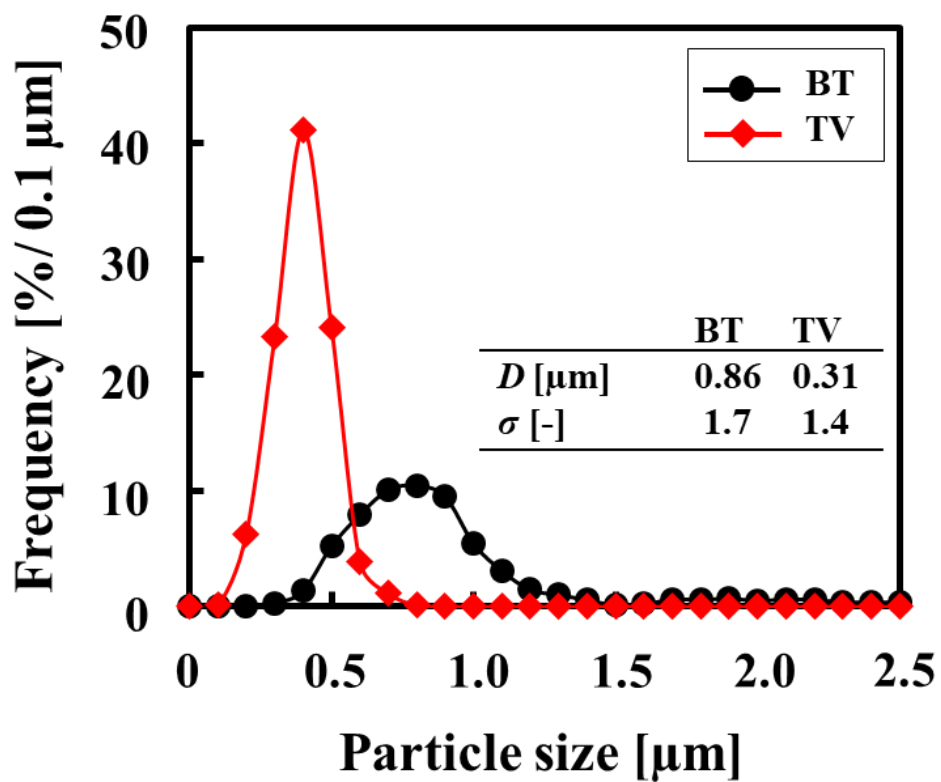
**Fig. 3-4** The relationship between the  $Ta \cdot \tau$  products and the  $y$  values of HC particles

“Copyright 2023 Salt and Seawater Science & Technology”



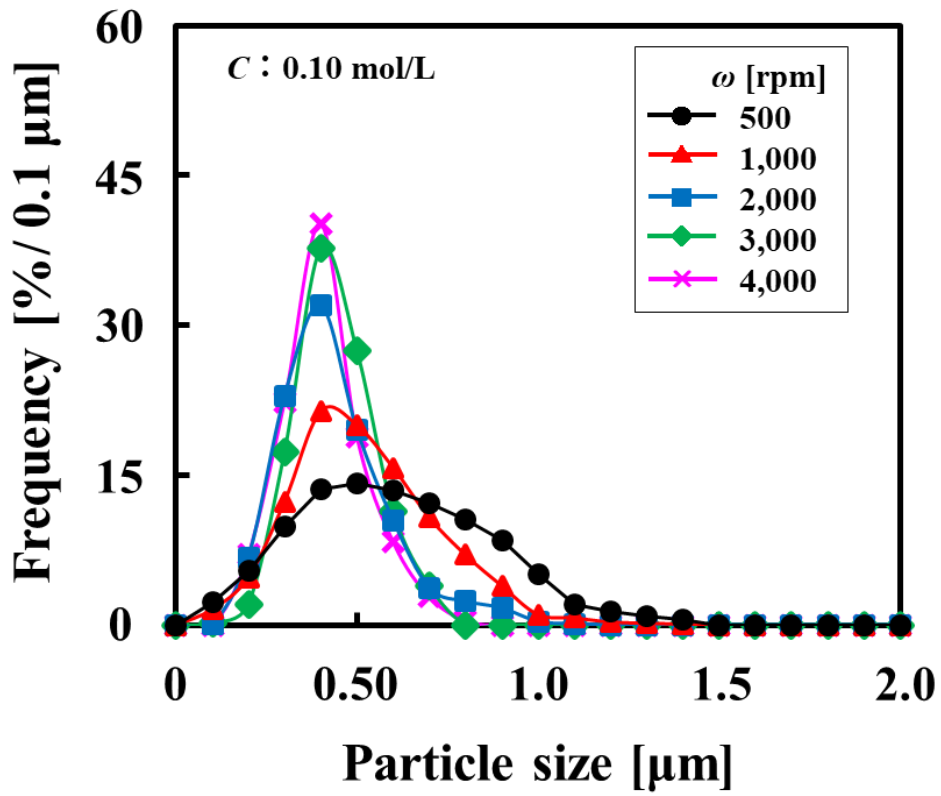
**Fig. 3-5** SEM observation of the HC particles at the  $C$  and  $\omega$  values of 1.0 mol/L and 3,000 rpm

“Copyright 2023 Salt and Seawater Science & Technology”



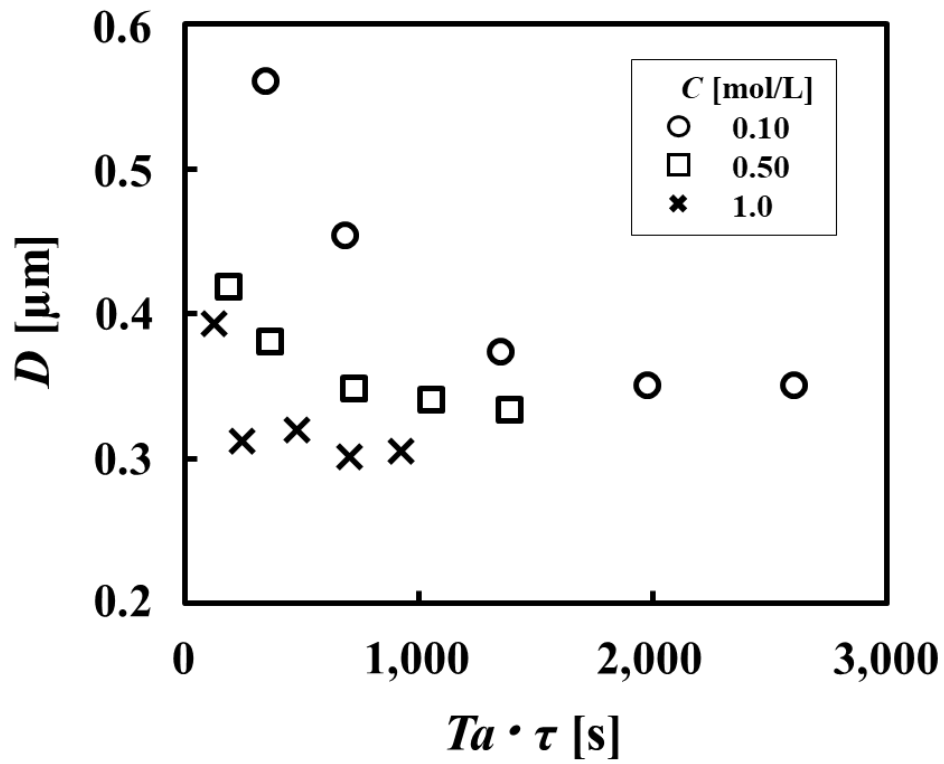
**Fig. 3-6** Particle size distribution of HC particles synthesized by batch crystallization (BT) and crystallization using Taylor vortex (TV)

“Copyright 2023 Salt and Seawater Science & Technology”



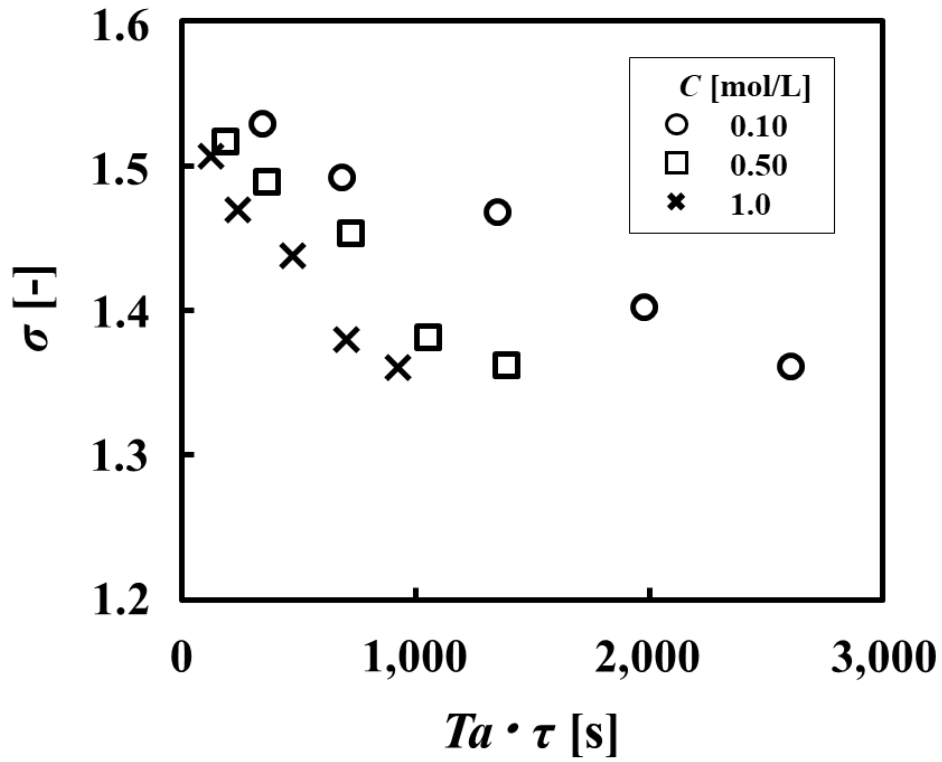
**Fig. 3-7** Particle size distribution of HC particles at the  $C$  values of 0.10 mol/L

“Copyright 2023 Salt and Seawater Science & Technology”



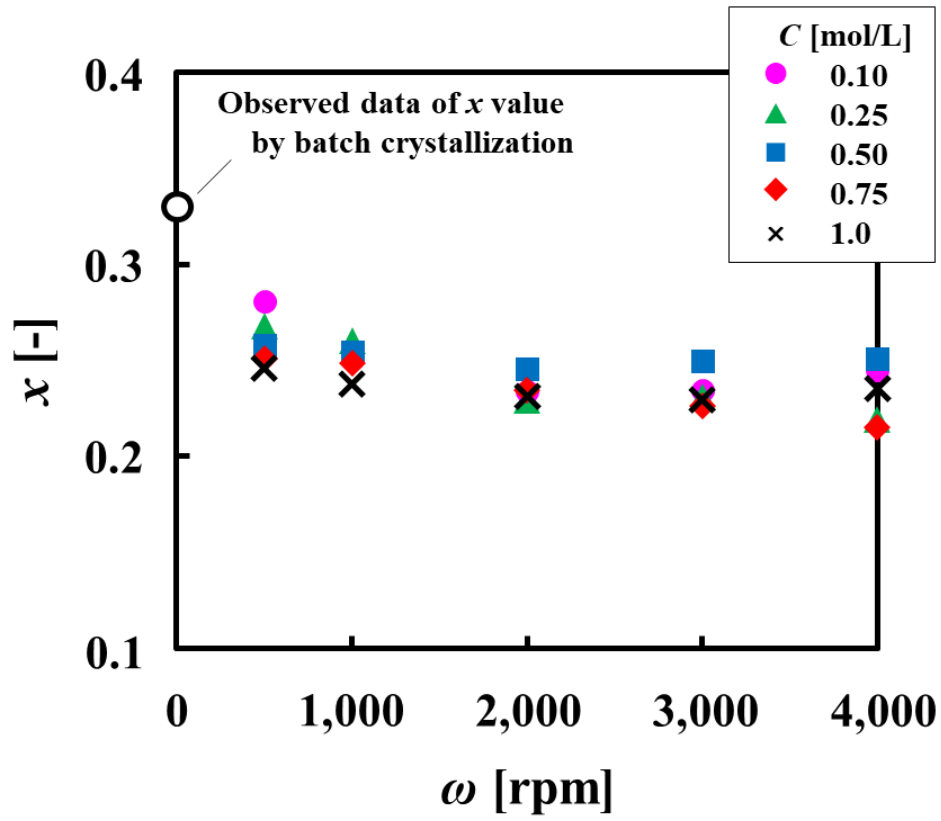
**Fig. 3-8** The relationship between the  $Ta \cdot \tau$  products and the  $D$  values of HC particles

“Copyright 2023 Salt and Seawater Science & Technology”



**Fig. 3-9** The relationship between the  $Ta \cdot \tau$  products and the  $\sigma$  values of HC particles

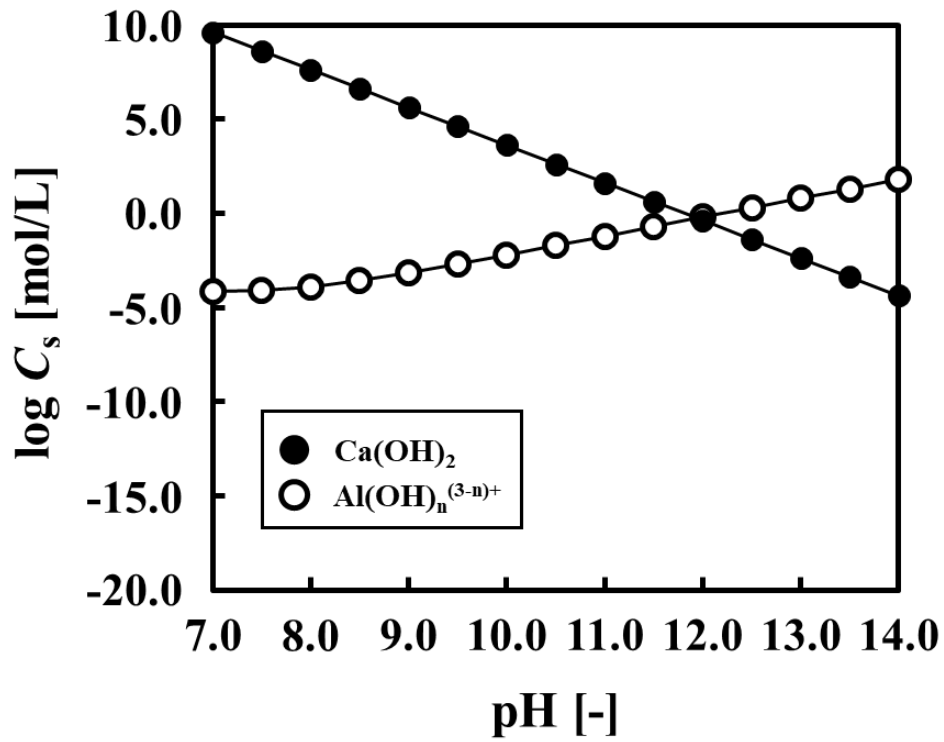
“Copyright 2023 Salt and Seawater Science & Technology”



**Fig. 3-10** The  $x$  value variation of HC particles at various  $C$  and  $\omega$  values

“Copyright 2023 Salt and Seawater Science & Technology”





**Fig. 3-11** The  $C_s$  value variation of  $\text{Ca(OH)}_2$  and  $\text{Al(OH)}_n^{(3-n)+}$  in the solution pH values

“Copyright 2023 Salt and Seawater Science & Technology”

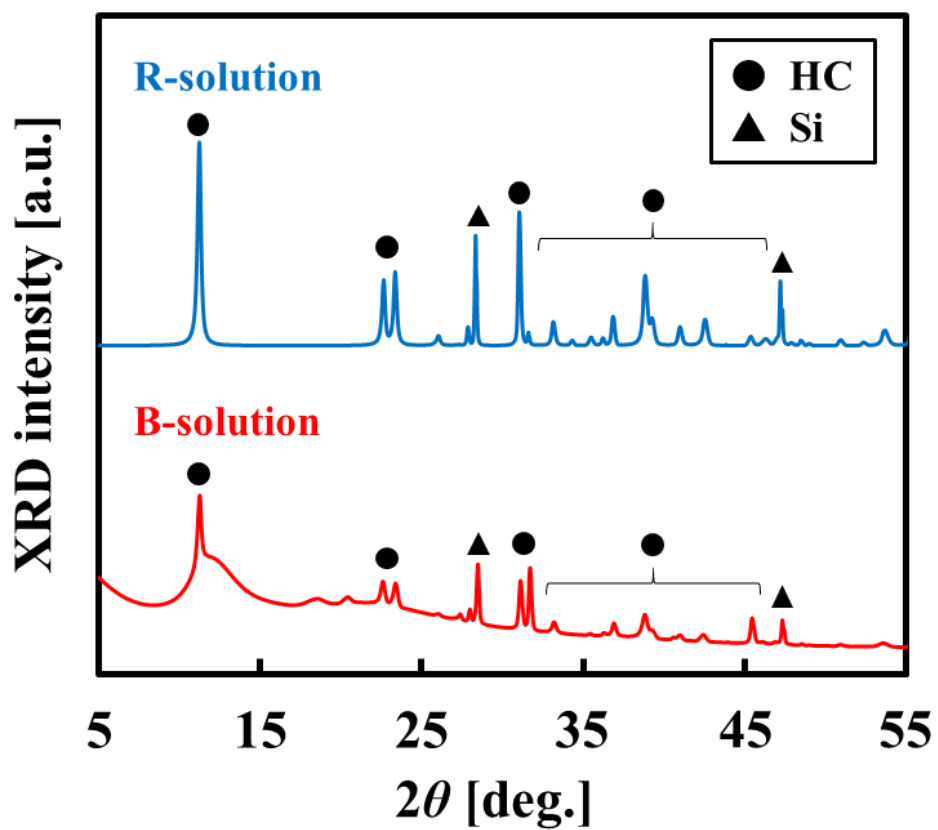
### 3-3-1-2 濃縮海水中の不純物がハイドロカルマイトの粉体特性に及ぼす影響

海水由来の不純物イオンが HC の粉体特性に及ぼす影響を検討するために、R-溶液および B-溶液を  $\omega$  を 3,000 rpm に設定した TV 晶析装置内に供給し HC を合成した。各溶液から合成された固相生成物の XRD パターンを Fig. 3-12 に示す。不純物の有無にかかわらず、ピーク位置の解析から HC の生成が確認された<sup>24)</sup>。B-溶液から合成された HC (B-HC) の XRD ピークは、 $2\theta$  が  $19^\circ$  および  $21^\circ$  付近に HC に由来しない水酸化アルミニウム ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) の小さなピークが確認された<sup>25)</sup>。 $11^\circ$  付近の XRD ピークで定義される格子面距離は、HC の水酸化物層間の距離を示しており、海水由来の不純物イオンの有無に関わらず約 0.793 nm であった。本研究における合成条件の観点から、R-溶液から合成された HC (R-HC) の水酸化物層間に取り込まれた陰イオンは塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) および水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ ) が考えられる。B-溶液からの HC 合成では、 $\text{Cl}^-$  および  $\text{OH}^-$  に加え、臭化物イオン ( $\text{Br}^-$ ) の取り込みが考えられる。これらのイオン半径の観点から、 $\text{OH}^-$  のイオン半径 (0.137 nm) は、 $\text{Cl}^-$  (0.181 nm) や  $\text{Br}^-$  (0.195 nm) と比較して小さいことが知られている<sup>26)</sup>。イオン電荷の密度を考えると、 $\text{OH}^-$  が  $\text{Cl}^-$  および  $\text{Br}^-$  の HC の水酸化物層間に取り込まれて易いと考えられるが、溶液中の化学量論比を考慮すると  $\text{OH}^-$  や  $\text{Br}^-$  の濃度と比べ  $\text{Cl}^-$  濃度が高いことから、 $\text{Cl}^-$  が  $\text{OH}^-$  や  $\text{Br}^-$  よりも HC の水酸化物層間により取り込まれやすいと考えられる<sup>26)</sup>。また、 $11^\circ$  付近の XRD ピークに着目すると、部分的な非晶質状態の生成によって XRD ピークの高角度側がなだらかになっている。式(3-2)より HC 粒子の  $y$  を算出すると、R-HC の  $y$  がほぼ 100 % であるのに対し、B-HC における  $y$  は 58.2 % であった。非晶質は短距離秩序を有するが長距離秩序をもたない熱力学的に準安定な状態であることから、不純物が結晶の構築を阻害し崩壊させるとき、結晶配列が整わないと考えられる。したがって、本合成条件下における非晶質の生成は、不純物である  $\text{Na}^+$  や  $\text{K}^+$  が HC 構造中に取り込まれることで結晶配列が阻害されたことに起因すると考えられる<sup>27)</sup>。

得られた R-HC および B-HC の形状および粒子径を Fig. 3-13 に示す SEM 画像より観察した。また、各 HC の比表面積を Table 3-3 に整理した。不純物の有無に関わらず、HC の粒子径および比表面積はほぼ等しくなった。本研究グループにおける既往の研究<sup>18)</sup>において、回分晶析により R-溶液および B-溶液から HC を合成した結果、得られた HC の粒子径は不純物の有無に関わらず 2  $\mu\text{m}$  程度であった。本合成条件下で得られた HC の粒子径は 0.5  $\mu\text{m}$  程度であることから、不純物の存在下においても TV も導入によ

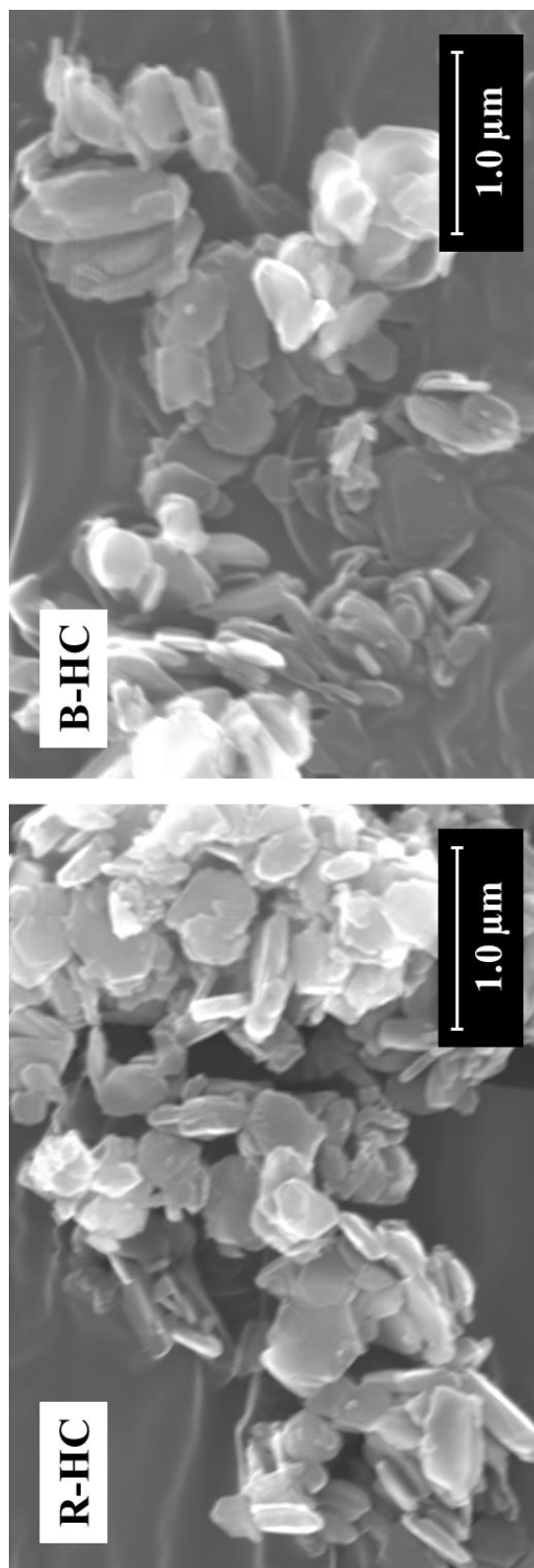
って微粒子の生成が促進されることを示唆した。また、R-HC および B-HC の形状は薄片状の六角形の粒子が観察され、B-HC は R-HC と比較して凝集しており、粗い結晶表面を有していた。一般に不純物を含有する溶液からの晶析では、不純物に起因する晶癖によって粗い粒子表面が形成される<sup>28)</sup>。また、不純物が粒子表面へ付着したことにより、表面電荷が減少し、B-HC 粒子の凝集が促進されたと考えられる。

各 HC の表面電位を **Table 3-4** に整理した。また、海水中の不純物 Ca と Al との間の置換反応に及ぼす影響を評価するために、R-HC および B-HC の  $x$  についても示した。R-HC の  $x$  は B-HC と比べわずかに高かったのに対し、R-HC の表面電位は B-HC と比べ顕著に大きかった。したがって、母液中の不純物は析出する HC の表面電位に大きな影響を与えることが示唆された。



**Fig. 3-12** Comparison of XRD patterns of solid product synthesized from R-solution and B-solution

“Copyright 2022 Advanced powder Technology”



**Fig. 3-13** SEM observation of R-HC and B-HC synthesized using a Taylor vortex crystallizer  
“Copyright 2022 Advanced powder Technology”

**Table 3-3** Comparison of the specific surface area of R-HC and B-HC

	<b>Specific surface area [m<sup>2</sup>/g]</b>
<b>R-HC</b>	15.7
<b>B-HC</b>	15.2

“Copyright 2022 Advanced powder Technology”

**Table 3-4** Comparison of the surface potential of R-HC and B-HC

	<b>x [-]</b>	<b>Surface potential [mV]</b>
<b>R-HC</b>	0.25	26.50
<b>B-HC</b>	0.24	20.34

“Copyright 2022 Advanced powder Technology”

### 3-3-2 ハイドロカルマイトのイオン交換能の評価

#### 3-3-2-1 ハイドロカルマイトの粉体特性とイオン交換能の関係

R-HC および B-HC のイオン交換能を評価するために、各 HC を無機陰イオンであるリン酸イオン、もしくは有機陰イオンであるアルブミンを含む溶液中に浸漬させた。HC を浸漬させた溶液中の各陰イオン濃度の時間変化を Fig. 3-14 にそれぞれ示す。溶液中のリン酸イオンは時間の経過にともない減少し、R-HC を用いた場合のリン酸イオン濃度の減少は、B-HC を用いた場合よりも大きかった。一方、時間の経過にともなうアルブミン濃度の減少は、R-HC と B-HC の交換能に大きな差はみられなかった。リン酸イオンおよびアルブミンが除去される時、R-HC と B-HC 間の濃度減少における差は、HC の層間および粒子表面で生じる陰イオン除去挙動に起因すると考えられる<sup>5)</sup>。

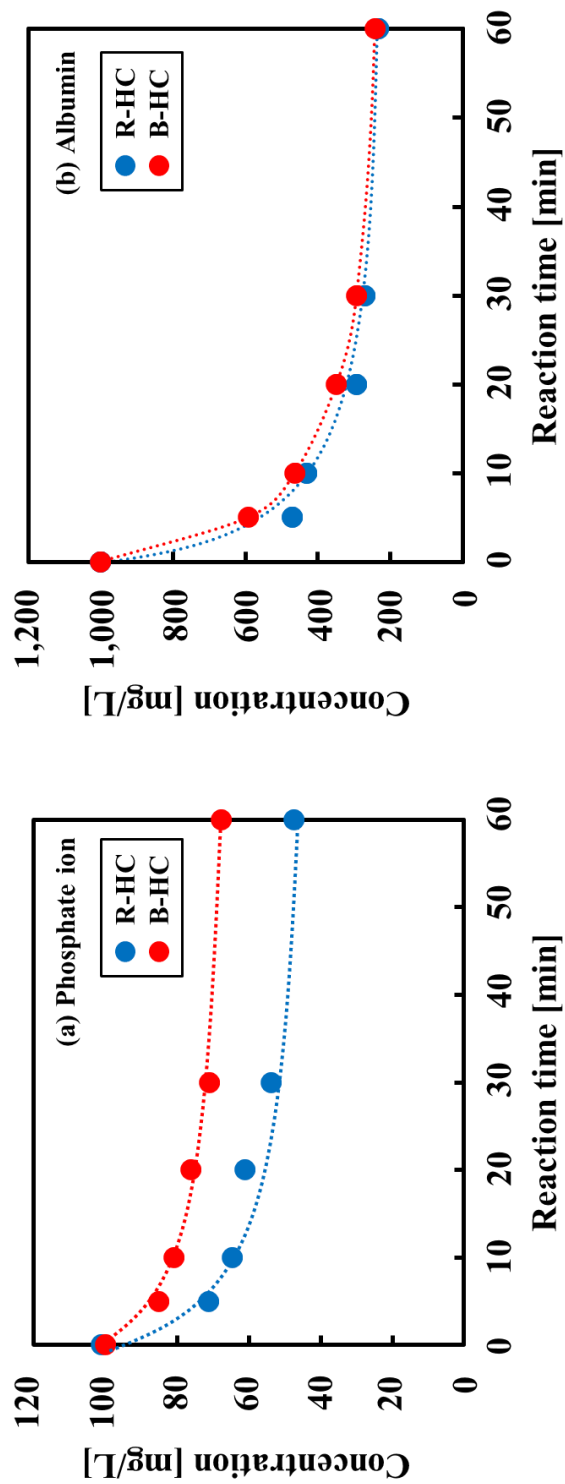
Fig. 3-15 に R-HC を各溶液へ 60 min 間浸漬させた前後の XRD パターンの比較を示す。陰イオンに関わらず、HC の XRD ピーク強度は各溶液への浸漬により減少した。また、 $2\theta=11^\circ$ 付近の XRD ピークに着目すると、リン酸イオン水溶液に浸漬させた後の HC のピーク位置が高角度側にシフトしているのに対し、アルブミン水溶液に浸漬させた HC のピーク位置に変化は見られなかった。さらに、HC の粉体特性がイオン交換能に及ぼす影響を検討するために、 $2\theta=11^\circ$ 付近の XRD ピークから算出された HC の層間距離 (Table 3-5) に着目すると、リン酸イオン水溶液に浸漬させた場合には、層間距離が 78.6 nm から 77.8 nm に変化しているのに対し、アルブミン水溶液に浸漬させた場合には相関距離に変化がほとんど見られなかった。XRD ピーク位置の高角度側へのシフトは HC の層間距離の減少を意味していることから、リン酸イオンは HC の層間に取り込まれるのに対し、アルブミンは取り込まれないことが示唆された。

各溶液への浸漬前後の R-HC と B-HC の表面電位を Table 3-6 に示す。各溶液へ浸漬させた R-HC および B-HC の正の表面電位は、陰イオンを溶解させた溶液への浸漬により減少した。リン酸イオン水溶液への浸漬後の各 HC の表面電位はわずかに負に帯電しており、アルブミン水溶液に浸漬させた HC はより負に帯電していた。HC 粒子の正の帯電の減少は、HC 粒子の表面において吸着反応が進行したことを示している。

浸漬前後における R-HC と B-HC の粉体特性の比較によって、海水由来の不純物イオンが HC の陰イオン交換特性に及ぼす影響を検討した結果から、合成時の不純物に関わらず HC 粒子による陰イオン交換は層間への取り込みと粒子表面への吸着により進行することが示唆された。リン酸イオンの除去は層間への取り込みと粒子表面への吸着の

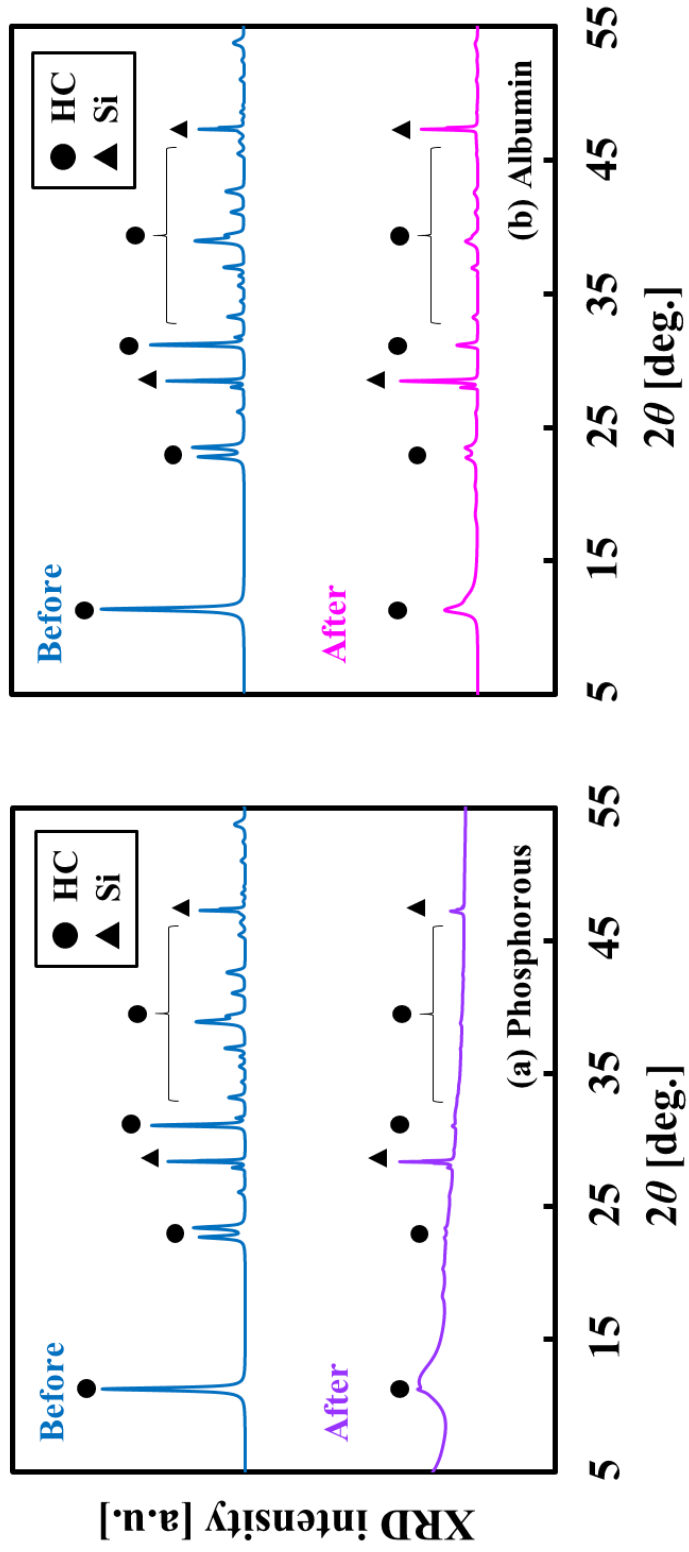
両方において進行するのに対し、アルブミンはイオン径が大きく層間に取り込まれず、粒子表面への吸着のみにおいてアルブミンの除去が進行することが示唆された。さらに、海水由来の不純物が HC の  $x$  や表面電位の減少によって、層間への陰イオン取り込みおよび粒子表面での吸着能を減少させることも示唆された。





**Fig. 3-14** Time changes in the concentration of (a) phosphate ion and (b) albumin in the solutions

“Copyright 2022 Advanced powder Technology”



**Fig. 3-15** Comparison of XRD patterns of R-HC before and after immersion into the solution with phosphate ion

“Copyright 2022 Advanced powder Technology”

**Table 3-5** Comparison of the interlayer distance of R-HC before and after immersion

		<b>Interlayer distance [nm]</b>
<b>Phosphate ion</b>	Before	78.6
	After	77.8
<b>Albumin solution</b>	Before	78.6
	After	78.5

“Copyright 2022 Advanced powder Technology”

**Table 3-6** Comparison of the surface potential of R-HC and B-HC before and after immersion

		<b>Surface potential [mV]</b>
<b>Before</b>	R-HC	26.50
	B-HC	20.34
<b>Phosphate ion</b>	R-HC	-4.01
	B-HC	-1.48
<b>Albumin solution</b>	R-HC	-15.04
	B-HC	-13.77

“Copyright 2022 Advanced powder Technology”

### 3-3-2-2 ハイドロカルマイトの粉体特性とイオン交換能の関係

リン酸イオンおよびアルブミンにおける平衡濃度および吸着等温線を決定するために、初期濃度が異なる各陰イオン水溶液中に各 HC 粒子を 60 min 間浸漬させた。各陰イオンにおける R-HC および B-HC を用いた場合の初期濃度と吸着量の関係を Fig. 3-16 に示す。リン酸イオン水溶液に HC を浸漬させた場合、約 100 mg/L 以下の範囲において初期濃度の増加にともない吸着量が増加し、100 mg/L 以上に高めると初期濃度の増加に関わらず吸着量はほぼ一定であった。アルブミン水溶液に浸漬させた場合には、1,000 mg/L 未満の範囲で初期濃度の増加にともない吸着量が増加したのに対し、1,000 mg/L 以上における吸着量はほぼ一定であった。リン酸イオンおよびアルブミンを R-HC および B-HC を用いて除去した場合のリン酸イオンおよびアルブミンの除去等温線および予測を Langmuir モデルにより作成した。Langmuir モデル式を式(3-6)に示す。

$$Q_e = \frac{X_m K_e C_e}{1 + K_e C_e} \quad (3-6)$$

ここで  $Q_e$  は平衡吸着量、 $C_e$  は平衡溶液濃度、 $X_m$  は最大吸着量および  $K_e$  は吸着平衡定数をそれぞれ示している。式(3-6)を式(3-7)に変形し、 $C_e$  に対する  $C_e/Q_e$  をプロットした結果を Fig. 3-17 に示す。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{X_m} C_e + \frac{1}{X_m K_e} \quad (3-7)$$

HC および陰イオンに関わらず、良好な直線関係を示すことから、リン酸イオンおよびアルブミンの吸着は均一な活性サイトに単吸着していると考えられる<sup>29)</sup>。また、直線の傾きおよび切片から算出したリン酸イオンおよびアルブミン除去における R-HC および B-HC の  $X_m$  および  $K_e$  を Table 3-7 に示す。リン酸イオンの除去における R-HC と B-HC の  $X_m$  および  $K_e$  を比較すると、R-HC における  $X_m$  および  $K_e$  は、B-HC の  $X_m$  および  $K_e$  と比べいずれも大きな値を示した。B-HC における  $X_m$  の減少は、吸着反応が進行する粒子表面に存在する不純物が R-HC と比べ多いことによって表面電位が減少したことに起因する。

各陰イオンの初期濃度を変化させ R-HC および B-HC により除去した場合の各時間における吸着量 ( $Q_t$ ) の変化および吸着量の予測線を Fig. 3-18 および Fig. 3-19 に示す。予測線は、式(3-8)で表される Langmuir 型の吸着速度式により算出した<sup>30)</sup>。

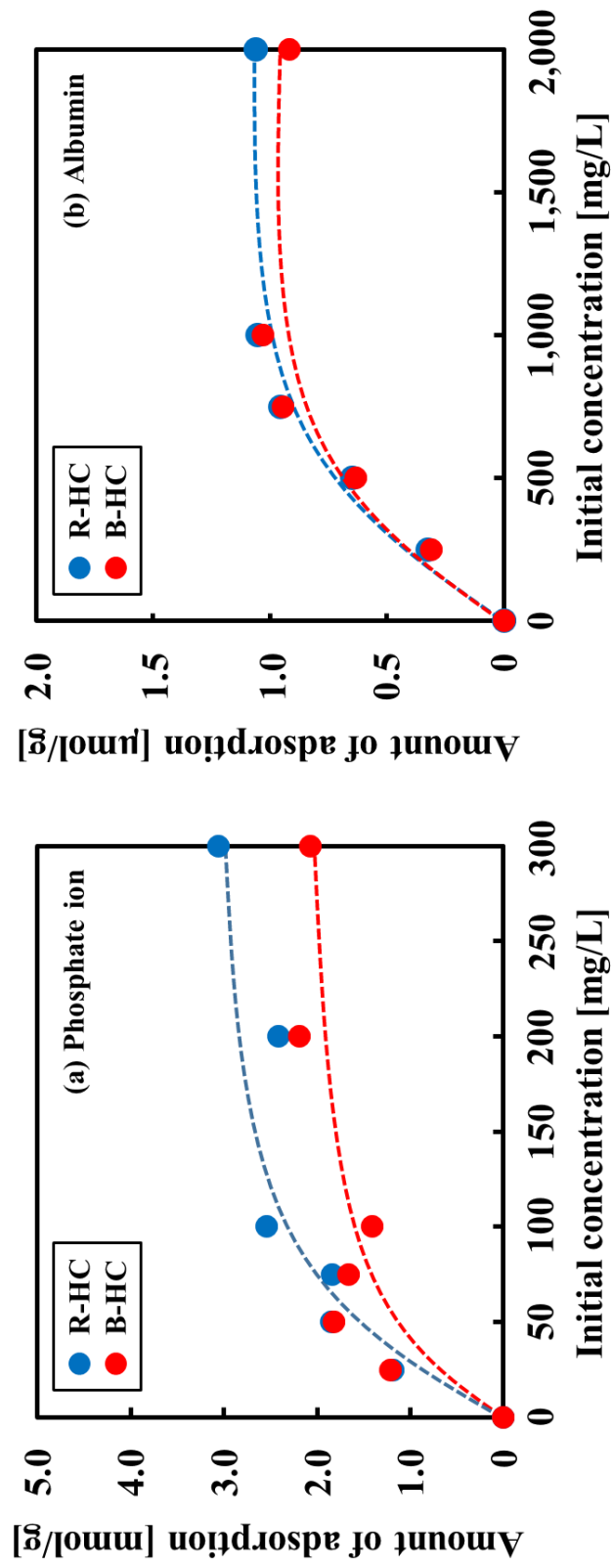
$$Q_t = \frac{(B^2 - D^2)(1 - \exp^{-Dt})}{2A\{(B + D) - (B - D)\exp^{-Dt}\}} \quad (3-8)$$

また、 $A$ 、 $B$ 、 $C$  および  $D$  は以下の通りである。

$$A = k_{\text{DES}} K_e \frac{M}{V} \qquad B = k_{\text{DES}} (K_e C_0 + K_e X_m \frac{M}{V} + 1)$$

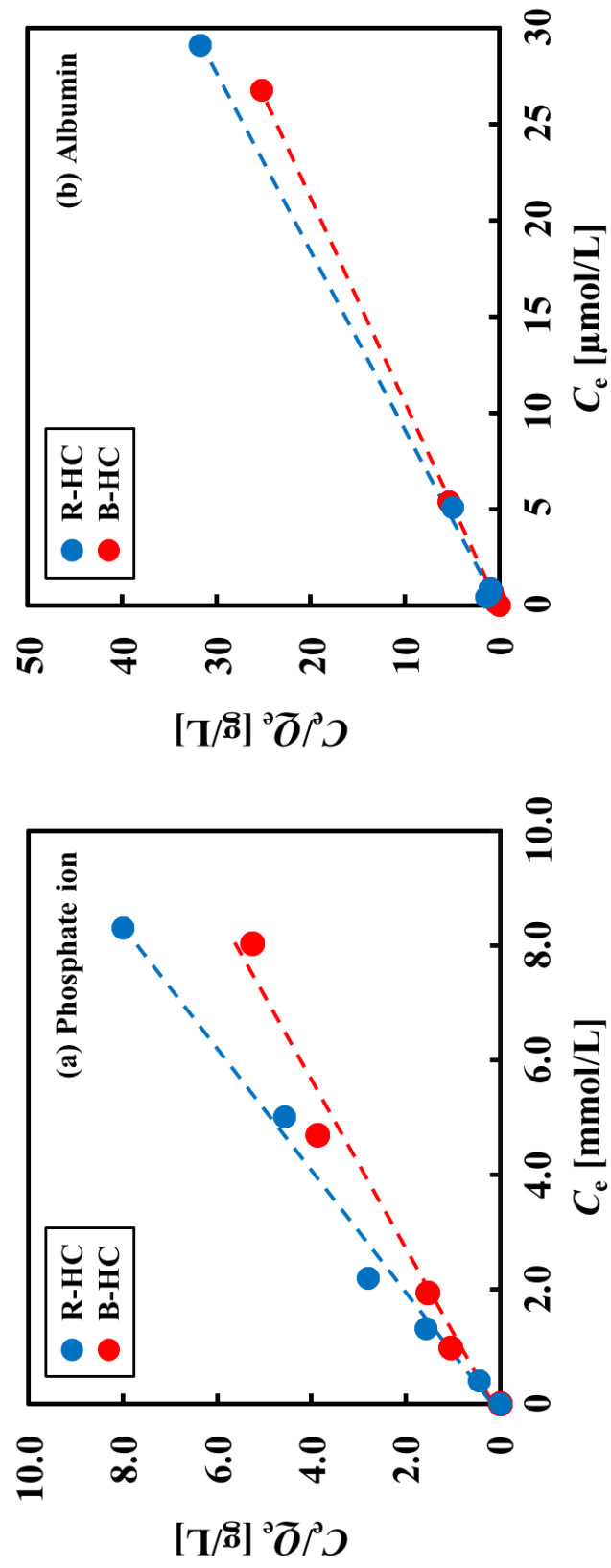
$$C = k_{\text{DES}} K_e C_0 X_m \qquad D = \sqrt{B^2 - 4AC}$$

ここで、 $t$  は時間、 $M$  は吸着材の量、 $V$  は溶液量、 $C_0$  は吸着質の初期濃度、および  $k_{\text{DES}}$  は脱着速度定数をそれぞれ示している。 $X_m$  および  $K_e$  の値については、吸着等温線より得られた値を用いた。また、式(3-8)中における未知の値は  $k_{\text{DES}}$  のみであることから、最も低い初期濃度(リン酸イオン;  $C_0 = 25 \text{ mg/L}$ , アルブミン;  $C_0 = 250 \text{ mg/L}$ )の  $Q_t$  における最小二乗法により各  $k_{\text{DES}}$  を算出した。また、得られた  $k_{\text{DES}}$  を用いて高濃度における  $Q_t$  についても予測した。最も低い濃度における  $k_{\text{DES}}$  を採用したのは、濃度の増加にともなう陰イオン間の相互作用を小さくするためである。すべてのリン酸イオン濃度および低濃度のアルブミンにおいて、 $Q_t$  の予測線は実験値と良好に一致している。一方のアルブミン濃度が高い場合には、十分に時間が経過したときの実験値は  $Q_t$  の予測線と良好に一致しているが、初期段階における実験値は予測線よりも小さくなっている。これはリン酸イオンとアルブミンにおける大きさの差にともなう付着特性の違いに起因すると考えられる<sup>3)</sup>。



**Fig. 3-16** Relationship between the initial concentration and adsorption quantity of (a) phosphate ion and (b) albumin

“Copyright 2022 Advanced powder Technology”



**Fig. 3-17** Relationship between  $C_e$  and  $C_e/Q_e$  in Langmuir isotherm for (a) phosphate ion and (b) albumin removal

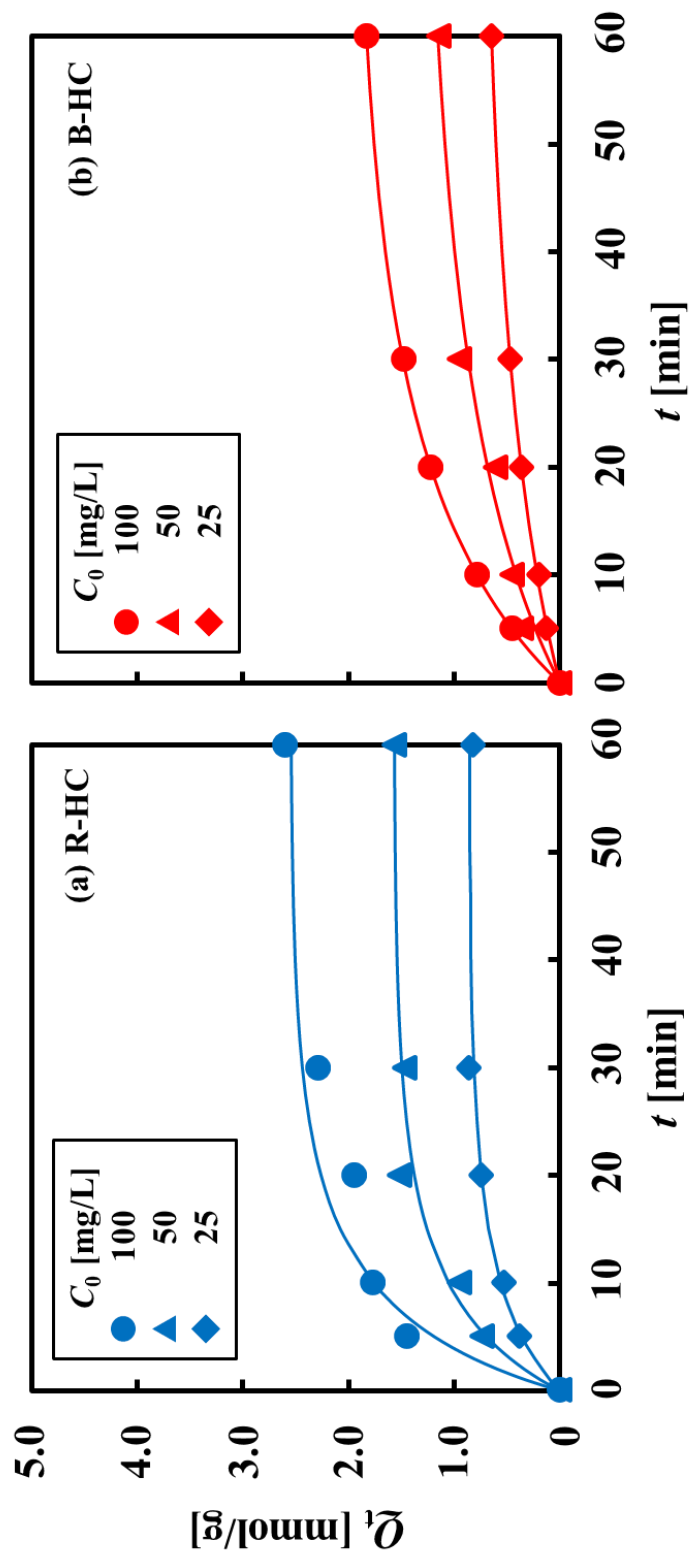
“Copyright 2022 Advanced powder Technology”

**Table 3-7** Comparison of the  $K_e$  and  $X_e$  values of R-HC and B-HC for adsorption isotherms

		$K_e$ [L/mmol]	$X_m$ [mmol/g]
<b>Phosphate ion</b>	R-HC	5.53	2.94
	B-HC	4.31	2.12
<b>Albumin</b>	R-HC	$6.04 \times 10^3$	$1.07 \times 10^{-3}$
	B-HC	$5.77 \times 10^3$	$0.928 \times 10^{-3}$

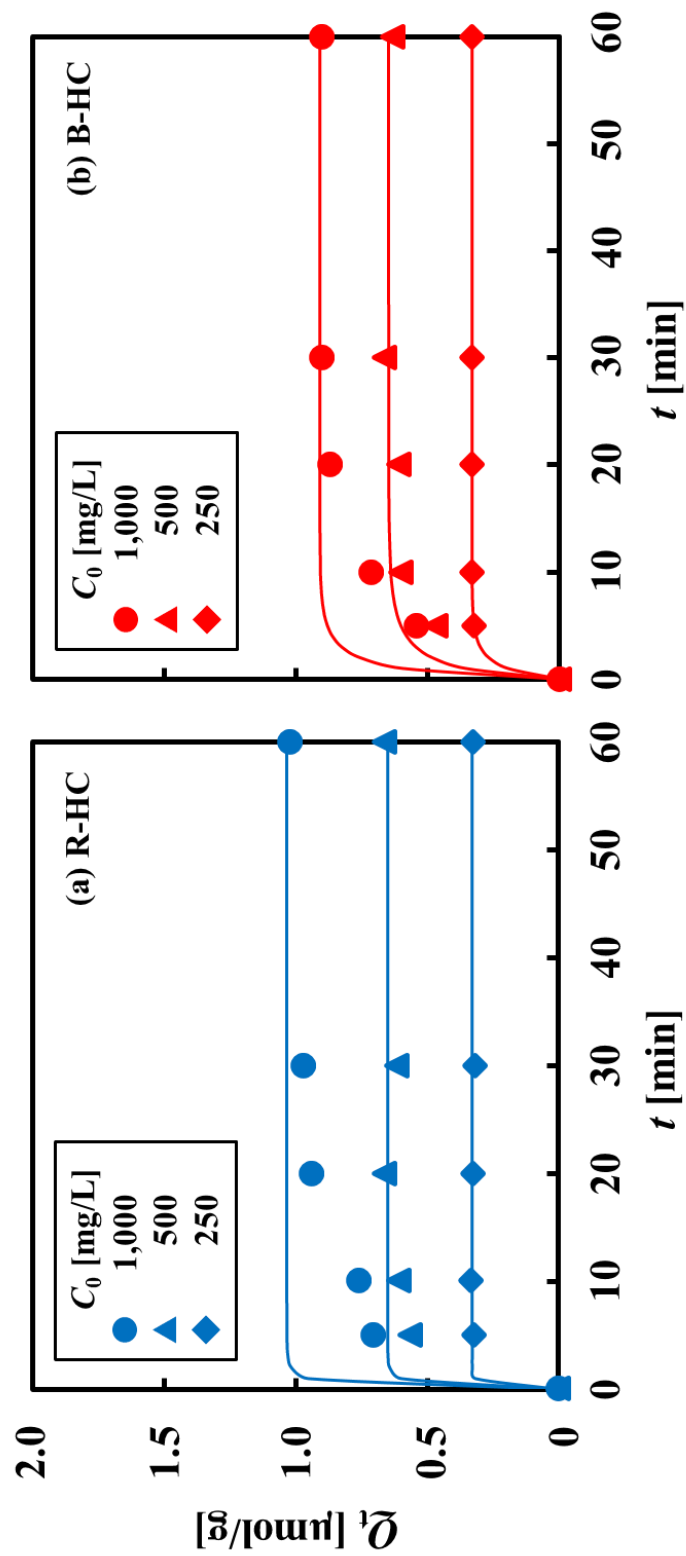
“Copyright 2022 Advanced powder Technology”





**Fig. 3-18** The time evolution in the removal quantity ( $Q_t$ ) by (a) R-HC and (b) B-HC particles at various initial concentration ( $C_0$ ) of phosphate ion

“Copyright 2022 Advanced powder Technology”



**Fig. 3-19** The time evolution in the removal quantity ( $Q_t$ ) by (a) R-HC and (b) B-HC particles at various initial concentration ( $C_0$ ) of albumin

“Copyright 2022 Advanced powder Technology”

### 3-4 結言

規則的な対流する環状の流れにより物質移動を促進する TV を用いて、R-溶液および B-溶液から HC を合成し、TV の導入および海水由来の不純物が得られる HC の粉体特性に及ぼす影響を検討した。さらに陰イオンを含む水溶液に HC を浸漬させ、浸漬前後の HC の粉体特性および陰イオン吸着量の時間変化から、HC 粒子を用いた陰イオンの除去挙動について検討した。得られた結果は以下の通りである。

- 1)  $C$  および  $\omega$  の操作により  $Ta \cdot \tau$  を変化させた場合における HC の  $y$  は、 $C$  が低い領域においては  $Ta \cdot \tau$  の増加にともない増大し、高い  $C$  領域においては物質移動の促進および  $Ta \cdot \tau$  の増加によって過飽和が過剰となることで減少した。
- 2)  $C$  および  $\omega$  を増加させると、物質移動の促進と高い過飽和の生成により HC の  $D$  が減少する。
- 3)  $C$  に関わらず、 $\omega$  および  $Ta \cdot \tau$  の増加にともない TV の規則的な流れによって晶析槽内の濃度の偏りが小さくなることで、HC の  $\sigma$  が減少した。
- 4) TV 晶析装置の  $\omega$  の増加は高い pH 領域を生成するため、 $x$  の減少を引き起こした。
- 5) 海水由来の不純物は  $y$  および正の表面電位の減少を引き起こしたが、形状や粒子径、 $x$  に対する影響はほとんど見られなかった。
- 6) HC をリン酸イオン水溶液に浸漬させた場合、層間への陰イオンの取り込みにより水酸化物層間の距離が縮小したのに対し、アルブミンの層間への取り込みは確認されなかった。
- 7) 陰イオンを含む溶液へ浸漬させた後の HC の表面電位は、粒子表面における陰イオンの吸着により負に帯電しており、負の帯電量は R-HC を用いた場合のほうが大きかった。
- 8) 本実験条件下では、リン酸イオンのような比較的イオン半径の小さい陰イオンは HC の水酸化物層間への取り込みおよび粒子表面への吸着によって除去され、イオン半径や分子サイズの比較的大きな陰イオンは層間に吸収されることなく粒子表面における吸着のみによって除去された。

## References

- 1) L. Ingram *et al.*, *Miner. Mag.*, **36**, 465–479 (1967)
- 2) T. Kameda *et al.*, *Sep. Purif. Technol.*, **47**, 20–26 (2005)
- 3) E. Narita, *Clay Sci. Soc. Jpn.*, **46**, 207–218 (2007)
- 4) M. Arakawa *et al.*, *J. Soc. Powder Technol., Jpn.*, **6**, 28–31 (1969)
- 5) T. Wajima, *J. Ion Exchange*, **29**, 147–152 (2018)
- 6) E. Angelescu *et al.*, *Catal, Commum.*, **5**, 647–651 (2004)
- 7) F. Teodorescu *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, **48**, 2055–2059 (2013)
- 8) S. Lee *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **373**, 32–37 (2013)
- 9) W. Kim, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **47**, 115–123 (2014)
- 10) H. Masuda *et al.*, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **130**, 274–281 (2019)
- 11) R. Harada, *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **59**, 459–463 (2022)
- 12) N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 363–376 (1990)
- 13) X. Li *et al.*, *Comput. Mater. Sci.*, **199**, 110708–110726 (2021)
- 14) C. Henrist *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **249**, 321–330 (2003)
- 15) J. wang *et al.*, *Cem. Concr. Res.*, **138**, 106250 (2020)
- 16) Q. Yuan *et al.*, *Mater. Chem. Phys.*, **162**, 734–742 (2016)
- 17) N. Kubota *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **102**, 434–440 (1990)
- 18) T. Ishiba *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **53**, 585–591 (2020)
- 19) M. Matsumoto *et al.*, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **74**, 36–43 (2020)
- 20) E. Lydersen, *Nordic Hydrology*, **21**, 195–204 (1990)
- 21) R. Ito *et al.*, *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, **6**, 1166–1171 (1989)
- 22) S. Sato *et al.*, *Bull. Tomakomai National College of Technol.*, **50**, 33–38 (2015)
- 23) D. Richard *et al.*, *Sci. Rep.*, **5**, 14610–14616 (2015)
- 24) K. Kuwahara *et al.*, *ISIJ INT.*, **55**, 1531–1537 (2015)
- 25) L. Soler *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 8511–8518 (2009)
- 26) E. Ahiavi *et al.*, *J. Power Sources*, **471**, 228489–228497 (2020)
- 27) A. Yasukawa *et al.*, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **238**, 133–139 (2004)
- 28) Y. Tsuchiya *et al.*, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **71**, 103–109 (2017)
- 29) K. Moriyama *et al.*, *Tanso*, **232**, 67–71 (2008)

30) M. Machida *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, **120**, 279–287 (2005)

31) L. J. Kennedy *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **132**, 279–287 (2007)

## 第 4 章 粉体特性を最適化する機械学習手法の比較

## 4-1 緒言

第2章では、濃縮海水中のCaを炭酸塩であるドロマイト( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )として回収し、無機蛍光体への応用する場合において、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の粉体特性が蛍光体の発光特性に及ぼす影響を検討した。また第3章では、水酸化物である hidroカルマイト(HC)として回収し、イオン交換材料として利用する場合におけるHCの粉体特性の影響を検討した。そこで第4章では、各塩の粉体特性を最適化する手法として、統計学および機械学習を用いた回帰モデルの構築による操作因子の影響の大きさの解析および得られる粉体特性の予測に着目し、構築したモデルの妥当性および予測性能を評価した。

統計学および機械学習の手法には、最小二乗法(LSM)や主成分回帰(PCR)、サポートベクター回帰(SVR)や多層ニューラルネットワーク(DNN)などが知られており<sup>1-3)</sup>、複雑な相関関係を有するデータを解析する手法として、農業や環境、医療など様々な分野で着目されている<sup>4-10)</sup>。これらの手法を用いた既往の研究において、複数の説明変数と目的変数との間の関係を予測する回帰モデルを構築し、複数の説明変数を考慮することで回帰モデルの予測性能が向上することを報告している<sup>11-13)</sup>。操作条件と医薬品の物性との関係を予測する回帰モデルをDNNにより構築した研究<sup>14)</sup>では、医薬品の物性に及ぼす各操作条件の影響の大きさ高い精度で予測することに成功している。また、LSM, SVR, DNNを用いてAA7075/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合材材料の摩耗試験における体積損失を予測する回帰モデルを構築した研究<sup>15)</sup>では、各手法における回帰モデルの予測性能を評価している。

本章では、モデル物質として二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )と酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )からなる $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 被覆型複合粒子を選択し、種々の構築手法を用いて回帰モデルを構築することで、複雑な相関を有する粒子の作製条件と粉体特性との関係を予測・最適化する手法を検討した。モデル物質の粉体特性のひとつである被覆率( $C_{\text{Ti}}$ )に着目し、作製時の各条件が粉体特性に及ぼす影響を解析した。作製時の操作条件として、原料供給量( $V$ )、被覆粒子の添加率( $r_{\text{Ti}}$ )、処理時間( $t$ )、回転速度( $S$ )、装置内温度( $T$ )を変化させ、 $C_{\text{Ti}}$ に及ぼす影響を解析した。さらには、構築された回帰モデルの中で最適なモデルを用いて未知の作製条件における $C_{\text{Ti}}$ を予測し、その予測性能を評価するとともに、各作製条件が $C_{\text{Ti}}$ に及ぼす影響の大きさを評価した。

## 4-2 実験および回帰モデルの構築

### 4-2-1 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>被覆型複合粒子の作製方法

SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>被覆型複合粒子の主粒子には SiO<sub>2</sub>(テイカ株式会社製)を選択し、被覆粒子には TiO<sub>2</sub>(株式会社山森土本鉱業所製)を選択した。SiO<sub>2</sub>および TiO<sub>2</sub>粒子を装置(ホソカワミクロン株式会社製)内に供給し、複合粒子を作製した。 $V$ および  $r_{Ti}$ は、それぞれ 25–125 mL, 5.0–15.0 wt%の範囲で変化させた。 $t$ は 1–15 min とし、 $S$ および  $T$ は、2,200–5,700 min<sup>-1</sup>および 295–319 K の範囲でそれぞれ変化させた。いずれの実験条件下においても、装置へ供給する電流は 3.5 A で一定に保った。各作製条件の組み合わせによる合計 29 条件下で複合粒子を作製した。各作製条件の操作範囲を **Table 1** に示す。複合粒子表面の形状は、走査型電子顕微鏡(SEM; 株式会社日立ハイテク製)を用いて観察し、粒子表面における Si および Ti の分布は、SEM に連結するエネルギー分散型 X 線分光法(EDS; オックスフォード・インストゥルメンツ株式会社製)により測定した。EDS におけるマッピング時間は 120 s とした。EDS の結果から、画像解析ソフトを用いて Si および Ti のマッピング面積の積算値を求め、複合粒子の  $C_{Ti}$  を式(4-1)により算出した。なお、式中の  $S_{Si}$  および  $S_{Ti}$  はそれぞれ Si および Ti のマッピング面積の積算値を表す。

$$C_{Ti} = \frac{S_{Ti}}{S_{Si} + S_{Ti}} \quad (4-1)$$

### 4-2-2 回帰モデルの構築

回帰モデルを構築する機械学習手法には、LSM, PCR, SVR, および DNN を用いた。複合粒子の作製条件( $V$ ,  $r_{Ti}$ ,  $t$ ,  $S$ ,  $T$ )を入力値となる説明変数として選択し、回帰モデルの出力値となる目的変数には、SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>被覆型複合粒子の粉体特性である  $C_{Ti}$  を選択した。各作製条件の組み合わせた合計 29 条件により作製された SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>被覆型複合粒子の  $C_{Ti}$  データを、回帰モデルを構築するために用いるトレーニングデータ(21 データ)と構築された回帰モデルが未知のデータを予測する性能を評価するために用いるテストデータ(8 データ)に分割した。また、回帰モデルの入力値および出力値である値( $z$ )は、式(4-2)により標準化した。

$$z' = \frac{z - \mu}{\sigma} \quad (4-2)$$

ここで、 $z'$ は標準化された値を示しており、 $\mu$  および  $\sigma$  は平均値および標準偏差をそれ



ぞれ示している。

トレーニングデータを用いて構築した回帰モデルの妥当性は決定係数 ( $R^2$ ) によって評価した。構築した回帰モデルの予測性能の評価には、モデルより出力される予測値とテストデータの関係から予測係数 ( $Q^2$ ) を用いて評価した。また、各モデルにおける二乗平均平方根誤差 (RMSE) についても算出した。 $R^2$ ,  $Q^2$ , および RMSE の算出方法は、以下の式(4-3)–(4-5)である。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{calc.}} - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_{\text{mean}} - y_i)^2} \quad (4-3)$$

$$Q^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{pred.}} - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_{\text{mean}} - y_i)^2} \quad (4-4)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i^{\text{calc., pred.}} - y_i)^2} \quad (4-5)$$

式中の  $y_i$ ,  $y_i^{\text{calc.}}$ , および  $y_i^{\text{pred.}}$  は、実測値, トレーニングデータを用いた計算値, テストデータを用いた予測値をそれぞれ示しており, 添え字の  $i$  は  $i$  番目のデータ,  $y_{\text{mean}}$  は実測値の平均値を表している。

$R^2$  値は、トレーニングデータをモデルに代入した場合において、モデルにより算出された計算値が実測値とどの程度一致するかを表していることから、構築された回帰モデルの妥当性を示している。一方の  $Q^2$  値は、トレーニングデータを用いて構築された回帰モデルにテストデータを代入した場合におけるモデルの予測値が、実測値とどの程度一致するかを示しており、モデルの予測性能を表す。 $R^2$  および  $Q^2$  値の最大値は 1.0 であり、1.0 に近づくほどモデルの妥当性および予測性能が高いことを示す。RMSE は、数値予測における誤差を評価するために用いられる正の値で、値が小さくなるほど予測性能が高くなることを示す<sup>16)</sup>。

#### 4-2-2-1 最小二乗法 (LSM)

LSM によるモデル構築では、計算値 ( $y_i^{\text{calc.}}$ ) と実測値 ( $y_i$ ) 間の二乗和誤差 ( $S_{\text{LSM}}$ ) を最小化する係数 ( $\beta_{\text{LSM}}$ ) を決定することでモデルを構築する。サンプル数が  $m$ 、説明変数の数が  $n$  であるとき、誤差ベクトル ( $\epsilon_{\text{LSM}}$ )、 $\beta_{\text{LSM}}$ 、 $y$ 、および説明変数の行列 ( $X$ ) は、式 (4-6)–(4-9) で表される。

$$\boldsymbol{\epsilon}_{\text{LSM}} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\text{LSM}, 1} \\ \epsilon_{\text{LSM}, 2} \\ \vdots \\ \epsilon_{\text{LSM}, m} \end{pmatrix} \quad (4-6)$$

$$\boldsymbol{\beta}_{\text{LSM}} = \begin{pmatrix} \beta_{\text{LSM}}^{(1)} \\ \beta_{\text{LSM}}^{(2)} \\ \vdots \\ \beta_{\text{LSM}}^{(n)} \end{pmatrix} \quad (4-7)$$

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_m \end{pmatrix} \quad (4-8)$$

$$X = \begin{pmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & \cdots & x_1^{(n)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & \cdots & x_2^{(n)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_m^{(1)} & x_m^{(2)} & \cdots & x_m^{(n)} \end{pmatrix} \quad (4-9)$$

さらに、 $y_i^{\text{calc.}}$  と  $y$  の各ベクトルはそれぞれ式 (4-10)、式 (4-11) で表される。

$$\mathbf{y}^{\text{calc.}} = X\boldsymbol{\beta}_{\text{LSM}} \quad (4-10)$$

$$\mathbf{y} = X\boldsymbol{\beta}_{\text{LSM}} + \boldsymbol{\epsilon}_{\text{LSM}} \quad (4-11)$$

$y_i^{\text{calc.}}$  と  $y$  ベクトルとの間の誤差を小さくすることが望まれることから、 $\epsilon_{\text{LSM}}$  ベクトルの二乗和によって決定される  $S_{\text{LSM}}$  行列を最小化する  $\beta_{\text{LSM}}$  ベクトルは、式 (4-11) の偏微分によって求められ、式 (4-12) に示す関係が得られる。

$$X^T X \boldsymbol{\beta}_{\text{LSM}} = X^T \mathbf{y} \quad (4-12)$$

さらに、 $X^T X$  行列の逆行列を式 (4-12) の両辺の左からかけると、式 (4-13) のように  $\beta_{\text{LSM}}$  が最適化され、LSM が構築される。

$$\boldsymbol{\beta}_{\text{LSM}} = (X^T X)^{-1} X^T \mathbf{y} \quad (4-13)$$

説明変数として用いるパラメータの数が少なく、線形や二次関数で表される相関関係を有する場合には、LSM が最適な手法として用いられる。本研究では、説明変数の次数を 1 に設定したことから、本 LSM モデルは線形回帰モデルである。

#### 4-2-2-2 主成分回帰 (PCR)

PCR によるモデル構築では、説明変数を相互に相関のない形に変換した主成分を用いて LSM によりモデルを構築する。

PCR モデル構築のアルゴリズムは、以下の 2 ステップで構成される<sup>17)</sup>。最初のステップでは、主成分分析 (PCA) をする。スコアベクトル ( $t_{\text{PCR}}$ ) が  $X$  行列の線形結合として定義される場合、 $t_{\text{PCR}}$  ベクトルは式(4-14)で表される形で得られる。

$$t_{\text{PCR}} = Xp_{\text{PCR}} \quad (4-14)$$

ここで、 $p_{\text{PCR}}$  は線形結合の重みである。

PCA はスコアの最大化によって行われるため、二乗和スコア ( $S_{\text{PCA}}$ ) は式(4-15)で表されるラグランジュ乗数 ( $G_{\text{PCR}}$ ) を用いて最大化される。。

$$G_{\text{PCR}} = S_{\text{PCA}} - \lambda \left( \sum_{j=1}^n ((p_j)^2 - 1) \right) = \sum_{i=1}^m (t_i)^2 - \lambda \left( \sum_{j=1}^n ((p_j)^2 - 1) \right) \quad (4-15)$$

ここで、 $j$  は説明変数の数を表しており、 $n$  は  $\lambda$  値で表される解の個数である。 $\lambda$  の  $n$  番目に大きな変数を  $n$  番目の主成分と定義し、主成分行列 ( $T$ ) は式(4-16)で与えられる。

$$T = \begin{pmatrix} t_{\text{PCR},1}^{(1)} & t_{\text{PCR},2}^{(1)} & \cdots & t_{\text{PCR},n}^{(1)} \\ t_{\text{PCR},1}^{(2)} & t_{\text{PCR},2}^{(2)} & \cdots & t_{\text{PCR},n}^{(2)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ t_{\text{PCR},1}^{(m)} & t_{\text{PCR},2}^{(m)} & \cdots & t_{\text{PCR},n}^{(m)} \end{pmatrix} \quad (4-16)$$

LSM と同様に  $T$  行列を説明変数として PCR モデルを構築し、変数内の主成分数 ( $N_{\text{PC}}$ ) を 1-5 の範囲で変化させることで、目的変数の特徴成分の関係を最適化しました。

説明変数間に相関がある場合、従属関係をもつ説明変数が回帰モデルの制度に与える影響を小さくできるため、PCR モデルが最適であると考えられる。

### 4-2-2-3 サポートベクター回帰(SVR)

SVR モデルは、サポートベクターマシン(SVM)を回帰モデルに用いる構築手法である。SVR によるモデル構築では、SVM のカーネルトリックを非線形モデルの構築に適用することでモデルを構築する。式(4-17)に示される SVR の原形は、SVR の誤差と係数のベクトルに関連する行列( $S_{SVR}$ )を最小化する。

$$S_{SVR} = \frac{1}{2} \|\mathbf{w}\|^2 + C \sum_{i=1}^N |y_i - f(\mathbf{x}_i)|_{\varepsilon} \quad (4-17)$$

ここで、 $f$  と  $w$  は SVR モデル式および重みベクトルをそれぞれ示しており、 $\varepsilon$  は閾値、 $C$  はモデルの複雑さとトレーニング誤差との間トレードオフを制御するペナルティ項、 $N$  はトレーニングデータの数である。式(4-17)の第2項は、式(4-18)で定義される損失関数である。

$$|y_i - f(\mathbf{x}_i)|_{\varepsilon} = \max(0, |y_i - f(\mathbf{x}_i)| - \varepsilon) \quad (4-18)$$

式(4-17)を最小化すると、汎用能力とトレーニングデータに適応する能力のバランスを十分に満たす回帰モデルが得られる。 $X$  ベクトルを入力すると、 $y$  の値は式(4-19)によって予測される。

$$y = f(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N (\alpha_i - \alpha_i^*) K(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}) + u_{SVR} \quad (4-19)$$

ここで、 $K$  はカーネル関数、 $u_{SVR}$  は定数である。カーネル関数は式(4-20)で表される。

$$K(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}) = \exp(-\gamma (\|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}\|)^2) \quad (4-20)$$

$\gamma$  はカーネル関数の幅を制御するためのパラメータを示しており、式(4-19)の  $\alpha_i$  と  $\alpha_i^*$  は、式(4-21)で表されるラグランジュ乗数( $G_{SVR}$ )を最小化することで、式(4-17)および式(4-18)より得られる。

$$G_{SVR} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N K_{ij} (\alpha_i - \alpha_i^*) (\alpha_j - \alpha_j^*) - \sum_{i=1}^N y_i (\alpha_i - \alpha_i^*) + \varepsilon \sum_{i=1}^N (\alpha_i - \alpha_i^*) \quad (4-21)$$

また、 $\alpha_i$  および  $\alpha_i^*$  は式(4-22)および式(4-23)で表され、

$$\begin{cases} 0 \leq \alpha_i \\ \alpha_j^* \leq C \end{cases} \quad i=1, 2, \dots, N \quad (4-22)$$

$$\sum_{i=1}^N (\alpha_i - \alpha_i^*) = 0 \quad (4-23)$$

式(4-21)中の  $K_{ij}$  は、式(4-24)で示される。

$$K_{ij} = K(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \quad (4-24)$$

SVR において設定するパラメータ (ハイパーパラメータ) である  $C$ ,  $\varepsilon$ ,  $\gamma$  は, 包括的なグリッド検索<sup>18)</sup>により決定した。

SVR によるモデルの構築は, 非線形性と無視できる誤差領域を含む場合の予測における回帰モデルに適している。

#### 4-2-2-4 多層ニューラルネットワーク (DNN)

ニューラルネットワーク (NN) モデルは、隠れ層 ( $N_{H.L.}$ ) やニューロンの数 ( $N_{Neur.}$ )、活性化関数、学習回数 ( $N_{L.T.}$ ) などのハイパーパラメータを最適することで構築される。 $N_{H.L.}$  が 2 より大きい NN は DNN と呼ばれる。本研究では、 $N_{H.L.}$  および  $N_{Neur.}$  を 1-10 の範囲で変化させた。活性化関数には、シグモイド関数、 $\tanh$  関数、ReLU 関数を比較した。シグモイド関数は NN モデルの活性化関数として長く使われており、 $\tanh$  関数はシグモイド関数よりも学習速度が早いことが報告されている<sup>19,20)</sup>。近年では、勾配消失の減少や計算の高速化などの利点により、ReLU 関数の使用例も増加している<sup>21)</sup>。シグモイド関数、 $\tanh$  関数、ReLU 関数は、式(4-25)–(4-27)でそれぞれ表される。

$$h(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (4-25)$$

$$h(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (4-26)$$

$$h(x) = \begin{cases} x & (x > 0) \\ 0 & (x \leq 0) \end{cases} \quad (4-27)$$

いずれの場合においても、最適化方法には確率的勾配降下法を採用した。 $N_{L.T.}$  は 30-3,500 の範囲で変化させた。DNN におけるハイパーパラメータを **Table 4-2** に示す。

DNN によるモデルの構築は、説明変数と目的変数の間に複雑な相関を有している場合の予測に適している。

**Table 4-1** Summary of fabrication conditions for the SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite particles

<b>Experimental condition</b>	
Supply volume ( $V$ ) [mL]	25 – 125
Addition ratio of Ti ( $r_{\text{Ti}}$ ) [wt%]	5.0 – 15.0
Operation time ( $t$ ) [min]	1 – 15
Rotation speed ( $S$ ) [min <sup>-1</sup> ]	2,200 – 5,700
Temperature ( $T$ ) [K]	295 – 319

“Copyright 2022 KONA Powder and Particle Journal”

**Table 4-2** Summary of the hyperparameter ranges used to optimize the DNN method

<b>Parameter</b>	
Number of hidden layers ( $N_{\text{H.L.}}$ ) [-]	1 – 10
Number of neurons ( $N_{\text{Neur.}}$ ) [-]	1 – 10
Activation function	Sigmoid Hyperbolic tangent Rectified linear unit
Loss function	Mean square error
Optimization method	Stochastic gradient descent
Learning times ( $N_{\text{L.T.}}$ ) [-]	30 – 3,500

“Copyright 2022 KONA Powder and Particle Journal”



### 4-3 結果および考察

#### 4-3-1 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>被覆型複合粒子の作製

SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>被覆型複合粒子の  $C_{Ti}$  に対する作製条件の影響を検討するために、 $V$ (25–125 mL),  $r_T$ (5.0–15.0 wt%),  $t$ (1–15 min),  $S$ (2,200–5,700 min<sup>-1</sup>),  $T$ (295–319 K)を変化させた合計 29 条件において複合粒子を作製した。 $V$ ,  $r_T$ ,  $t$ ,  $S$  および  $T$  は、実験操作可能な範囲内の最大値と最小値を含むように設定した。 $t$  が 1 min および 10 min において得られた SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 複合粒子の SEM および EDS を Fig. 4-1 に示し、表面形状と SiO<sub>2</sub> 粒子上への TiO<sub>2</sub> の被覆状態を観察した。 $V$  および  $r_T$  の値はそれぞれ 25 mL および 5.0 wt% で、 $S$  と  $T$  の値は  $t$  の増加とともに変化した。EDS 観察から、式(4-1)より複合粒子の  $C_{Ti}$  を算出した。各作製条件において得られたデータを Table 4-3 に示す。さらに、式(4-2)を用いて標準化した値を Table 4-4 に示す。機械学習を用いた回帰モデルの構築において、全データ中の 21 データをトレーニングデータとして利用した。また残りの 8 データは、構築された回帰モデルの予測性能を評価するテストデータとして用いた。

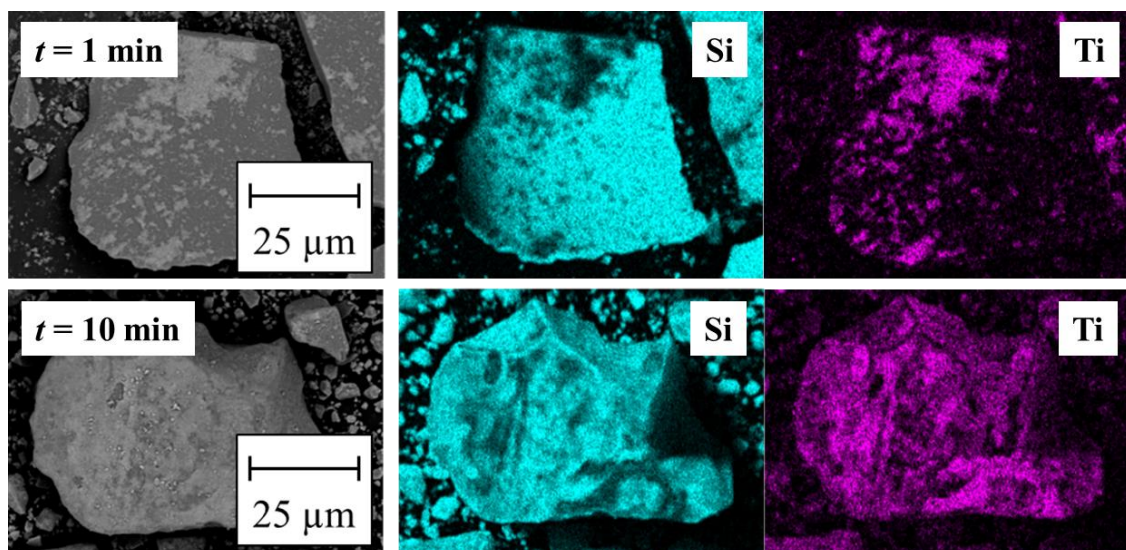


Fig. 4-1 SEM and EDS images of the SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite particles obtained at  $t$  values of 1 min and 10 min

“Copyright 2022 KONA Powder and Particle Journal”

**Table 4-3** Experimental data for the relationship between the fabrication conditions and  $C_{Ti}$  of the composite particles

Run	$V$ [mL]	$r_{Ti}$ [wt%]	$t$ [min]	$S$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	$T$ [K]	$C_{Ti}$ [%]
1	25	5.0	1	5,500	295	34.6
2	25	5.0	3	5,600	316	57.1
3	25	5.0	5	5,500	308	35.2
4	25	5.0	10	5,600	317	40.5
5	25	5.0	15	5,700	317	41.0
6	50	5.0	10	3,500	305	44.5
7	50	5.0	15	3,500	306	35.5
8	100	5.0	10	2,500	302	37.1
9	100	5.0	15	2,500	303	45.7
10	50	10.0	10	3,700	307	39.5
11	50	10.0	15	3,700	308	42.5
12	100	10.0	10	2,600	303	46.7
13	100	10.0	15	2,600	304	45.1
14	75	5.0	10	2,800	304	52.7
15	75	5.0	15	2,800	304	36.2
16	125	5.0	10	2,200	301	61.5
17	125	5.0	15	2,200	301	40.0
18	100	5.0	3	2,500	310	34.7
19	100	5.0	5	2,500	313	37.6
20	100	5.0	10	2,500	315	39.6
21	100	10.0	3	2,600	312	43.6
22	100	10.0	5	2,600	315	53.1
23	100	10.0	10	2,600	316	53.0
24	100	15.0	3	2,800	315	49.3
25	100	15.0	5	2,800	317	57.2
26	100	15.0	10	2,700	319	63.9
27	50	15.0	3	3,800	319	59.8
28	50	15.0	5	3,800	315	52.1
29	50	15.0	10	3,800	316	63.8

“Copyright 2022 KONA Powder and Particle Journal”

**Table 4-4** Auto-scaled data for the relationship between the fabrication conditions and  $C_{Ti}$  of the composite particles

Run	$V$ [mL]	$r_{Ti}$ [wt%]	$t$ [min]	$S$ [min <sup>-1</sup> ]	$T$ [K]	$C_{Ti}$ [%]
1	-1.55	-0.82	-1.74	1.91	-2.24	-1.28
2	-1.55	-0.82	-1.30	2.00	0.96	1.18
3	-1.55	-0.82	-0.85	1.91	-0.34	-1.21
4	-1.55	-0.82	0.26	2.00	1.05	-0.63
5	-1.55	-0.82	1.37	2.08	1.07	-0.58
6	-0.78	-0.82	0.26	0.12	-0.74	-0.20
7	-0.78	-0.82	1.37	0.12	-0.52	-1.18
8	0.78	-0.82	0.26	-0.77	-1.20	-1.01
9	0.78	-0.82	1.37	-0.77	-1.10	-0.07
10	-0.78	0.43	0.26	0.30	-0.46	-0.75
11	-0.78	0.43	1.37	0.30	-0.20	-0.42
12	0.78	0.43	0.26	-0.68	-1.06	0.05
13	0.78	0.43	1.37	-0.68	-0.86	-0.13
14	0.00	-0.82	0.26	-0.50	-0.89	0.70
15	0.00	-0.82	1.37	-0.50	-0.86	-1.11
16	1.55	-0.82	0.26	-1.04	-1.32	1.66
17	1.55	-0.82	1.37	-1.04	-1.30	-0.69
18	0.78	-0.82	-1.30	-0.77	-0.02	-1.27
19	0.78	-0.82	-0.85	-0.77	0.43	-0.95
20	0.78	-0.82	0.26	-0.77	0.84	-0.74
21	0.78	0.43	-1.30	-0.68	0.41	-0.30
22	0.78	0.43	-0.85	-0.68	0.79	0.74
23	0.78	0.43	0.26	-0.68	0.98	0.73
24	0.78	1.68	-1.30	-0.50	0.76	0.33
25	0.78	1.68	-0.85	-0.50	1.16	1.19
26	0.78	1.68	0.26	-0.59	1.37	1.92
27	-0.78	1.68	-1.30	0.39	1.41	1.47
28	-0.78	1.68	-0.85	0.39	0.84	0.64
29	-0.78	1.68	0.26	0.39	1.02	1.91

“Copyright 2022 KONA Powder and Particle Journal”

### 4-3-2 機械学習を用いた回帰モデルの構築

SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 被覆型複合粒子の C<sub>Ti</sub> 予測する回帰モデルの構築には、LSM, PCR, SVR, DNN を用いた。モデルへの入力値となる説明変数である V(25–125 mL), r<sub>Ti</sub>(5.0–15.0 wt%), t(1–15 min), S(2,200–5,700 min<sup>-1</sup>), T(295–319 K)を変化させ、複合粒子の C<sub>Ti</sub> 出力値である目的変数に設定した回帰モデルを構築した。トレーニングデータを用いて構築した回帰モデルの妥当性を式(4-3)によって算出される R<sup>2</sup>の比較により評価し、予測性能はテストデータを用いて式(4-4)によって算出される Q<sup>2</sup>を用いて比較した。また、回帰モデルの誤差は、式(4-4)で求められる RMSE 値によって評価した。

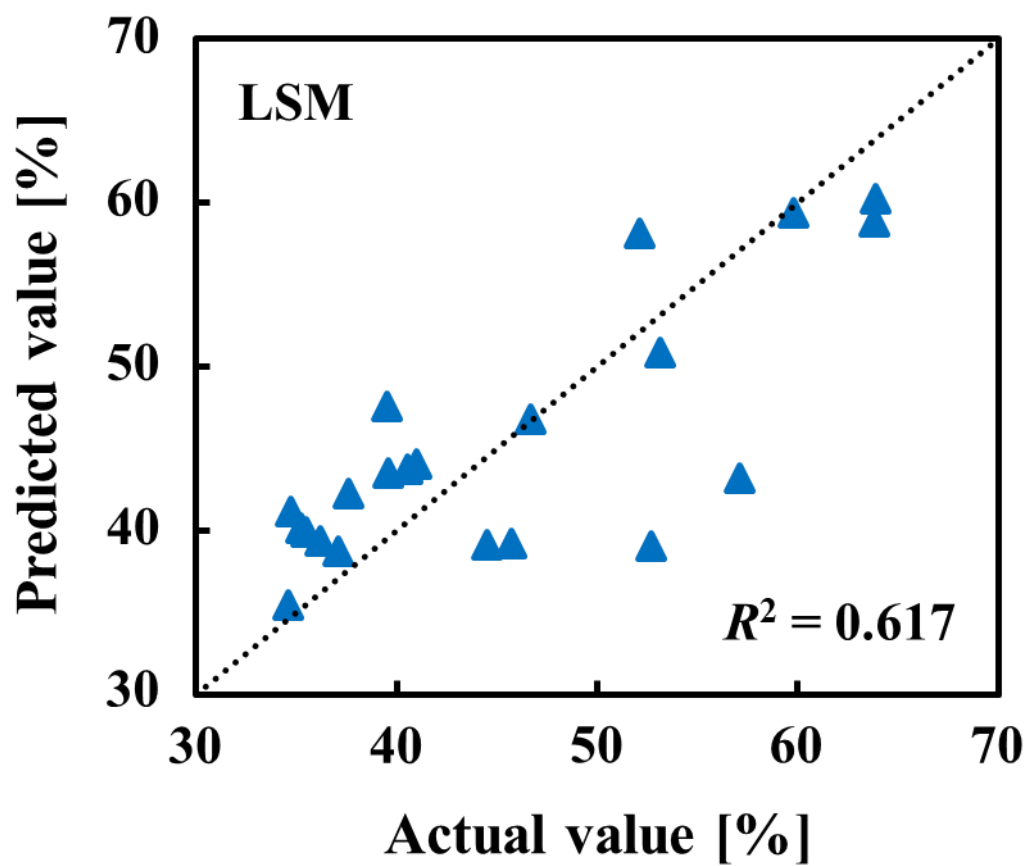
#### 4-3-2-1 LSM モデルの構築

LSM モデルは、説明変数と目的変数間の関係を表す一般的な手法である<sup>22)</sup>。説明変数の次数を 1 に設定したとき、線形関係を有する LSM モデルが導かれる。本研究において、式(4-6)–(4-13)から導出した LSM の回帰モデルを式(4-28)に示す。

$$C_{Ti}' = 0.0669V' + 0.616r_{Ti}' + 0.0215t' + 0.0532S' + 0.242T' \quad (4-28)$$

ここで、V', r<sub>Ti</sub>', t', S', T'は標準化された各作製条件を示しており、C<sub>Ti</sub>'は SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 被覆型複合粒子の C<sub>Ti</sub> を標準化した値を示している。したがって、式(4-28)中の係数は、複合粒子の C<sub>Ti</sub> に対する各作製条件の影響の大きさを表していると考えられ、いずれの作製条件における係数も正であることから、各作製条件の値を増加させることで複合粒子の C<sub>Ti</sub> が増加することを示している。また、係数の絶対値を比較することで複合粒子の C<sub>Ti</sub> に対して各作製条件が寄与する大きさの割合を算出し比較した。各作製条件の寄与は、r<sub>Ti</sub>(61.6%) > T(24.2%) > V(6.69%) > S(5.32%) > t(2.15%)の順であった。

C<sub>Ti</sub>の実測値と LSM により構築した回帰モデルにより算出された計算値の関係を Fig. 4-2 に示す。この時の R<sup>2</sup>および RMSE の値はそれぞれ 0.617 および 5.99%であった。一般に、R<sup>2</sup> 値が 1.0 に近づき、RMSE 値が小さいほど、構築された回帰モデルの妥当性が高いことを示している。LSM によって表される相関関係は、各作製条件を変化させた場合における複合粒子の C<sub>Ti</sub> の線形変化である<sup>23,24)</sup>。したがって、作製条件と複合粒子の C<sub>Ti</sub> との間に相関関係がないとき、その非線形関係を単回帰の LSM モデルでは表現できない<sup>23,24)</sup>。また、作製条件間に強い相関がある場合、式(4-28)中の係数は解析計算の不安定さと回帰式の不正確さによって異常な値を示す可能性がある<sup>23,24)</sup>。



**Fig. 4-2** Relationship between the actual and predicted  $C_{Ti}$  values for the LSM regression model

“Copyright 2022 KONA Powder and Particle Journal”

#### 4-3-2-2 PCR モデルの構築

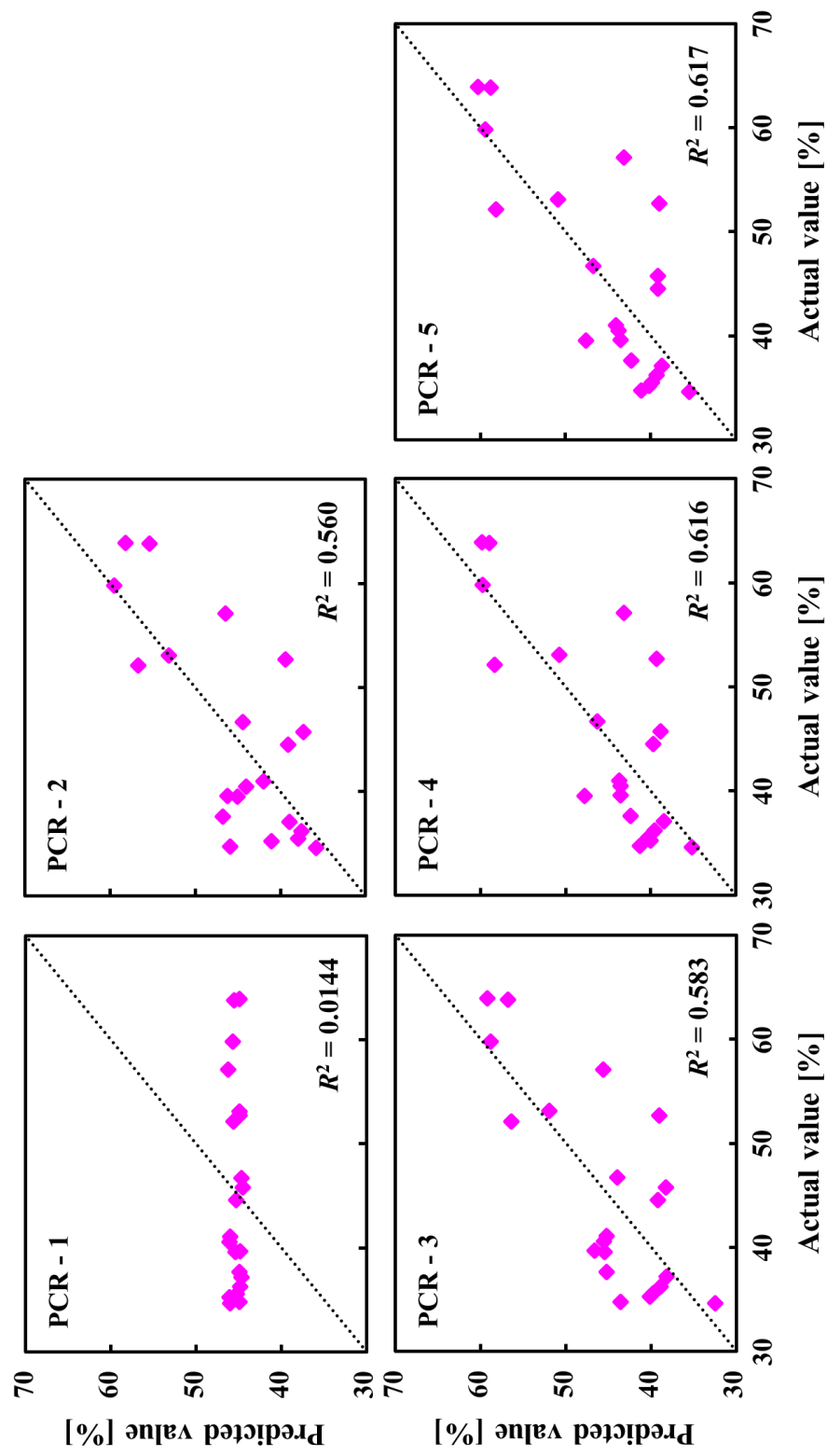
作製条件間に強い相関がある場合に生じる解析計算の不安定さと回帰式の不正確さに対処するために、各作製条件を式(4-14)、(4-15)で示される PCA を用いて、互いに相関の小さい主成分に変換した。互いに強い相関を有する作製条件が事前に除去されているため、相関の小さい作製条件の組み合わせによって複合粒子  $C_{Ti}$  の予測を試みた<sup>25)</sup>。

主成分の数( $N_{P.C.}$ )を 1-5 の範囲で変化させ、 $C_{Ti}$  の実測値と様々な  $N_{P.C.}$  における PCR を用いた回帰モデルから得られた計算値との関係を **Fig. 4-3** に示す。各  $N_{P.C.}$  において得られた  $R^2$  値も示した。 $N_{P.C.}$  の増加にともない  $R^2$  値が増加していることから、PCR を用いた回帰モデルの構築にすべての主成分を適用した。 $N_{P.C.}$  が 5 における PCR を用いた回帰モデルとして式(4-29)が得られた。

$$C_{Ti} = 0.635t_{PCR,1} + 0.249t_{PCR,2} + 0.0690t_{PCR,3} + 0.0549t_{PCR,4} + 0.0221t_{PCR,5} \quad (4-29)$$

ここで、 $t_{PCR,i}$  は PCA によって得られた  $i$  番目の主成分を表している。各係数は各主成分が  $C_{Ti}$  に及ぼす影響を表している。得られた  $R^2$  値および RMSE 値はそれぞれ 0.617 および 5.99%であった。すべての主成分が回帰モデルの構築に適用されたことから、PCR における前処理である各作製条件間の相関は些少であったことを示している<sup>25)</sup>。

すべての主成分を用いて回帰モデルを構築した場合、いずれの作製条件の影響も除去されなかったことを示していることから、PCR により構築された回帰モデルおよび LSM により構築された回帰モデルにより算出された値が等しいことを示している。したがって、作製条件間の相関が LSM による回帰モデルの妥当性の低さに及ぼす影響は些少であったと考えられる。よって、回帰モデルの妥当性を向上させるためには、作製条件と複合粒子の  $C_{Ti}$  の関係における非線形性を考慮する必要があると考えられた。



**Fig. 4-3** Actual and predicted  $C_{Ti}$  values for the PCR regression model with various  $N_{P.C.}$

values

“Copyright 2022 KONA Powder and Particle Journal”

### 4-3-2-3 SVR モデルの構築

作製条件と複合粒子の  $C_{Ti}$  との間の非線形性を考慮するために、式(4-17)–(4-24)で表される SVR を用いて回帰モデルを構築した。SVR による回帰モデルの構築では、説明変数である作製条件の数の増加にともなう  $R^2$  値の低下を最小限に抑えることができる。SVR のハイパーパラメータ ( $C$ ,  $\varepsilon$ , および  $\gamma$ ) は、Table 4-5 中の候補から包括的なグリッド検索により  $R^2$  値を最大化するハイパーパラメータを適応することで最適化した。最適化された SVR の  $C$ ,  $\varepsilon$ , および  $\gamma$  値は、それぞれ  $2^{-5}$ ,  $2^0$ , および  $2^{-2}$  であった。

$C_{Ti}$  の実測値と SVR により構築された回帰モデルより得られた計算値との関係を Fig. 4-4 に示す。 $R^2$  および RMSE の値はそれぞれ 0.591 および 5.80% であった。SVR を用いた場合の  $R^2$  値は、LSM を用いた場合の値よりもわずかに小さく、SVR を用いた場合の妥当性が回帰モデルの妥当性が LSM を用いた場合よりも低いことを示している。一方の RSME 値は、SVR を用いた場合の RSME 値が LSM を用いた場合の RSME 値よりもわずかに小さく、SVR を用いることで精度が高まったことを示している。

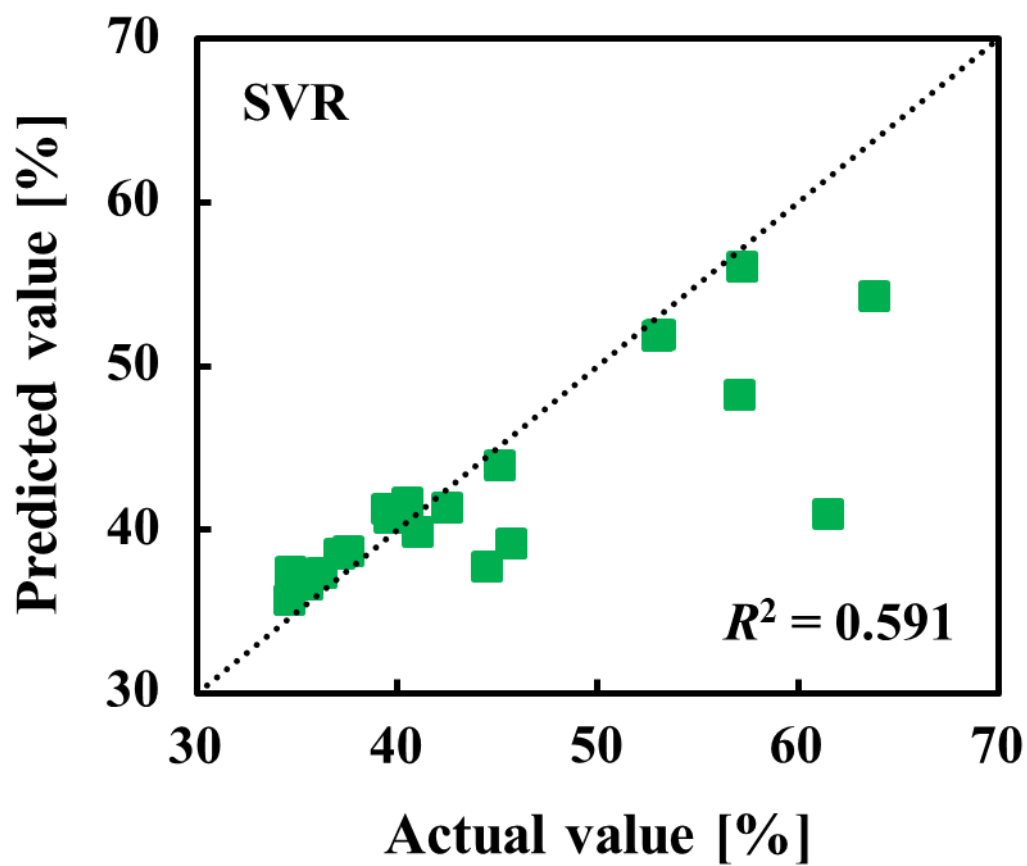
$R^2$  と RMSE 値に基づいた回帰モデルの妥当性の比較より、SVR および LSM を用いた場合の回帰モデルの妥当性が同等であることを示している。したがって、本研究における条件下では、作製条件と複合粒子の  $C_{Ti}$  との間の非線形関係を考慮しても、回帰モデルの妥当性がほとんど変化しなかったことを示している。よって、作製条件と複合粒子の  $C_{Ti}$  との間のより複雑な相関関係を考慮する必要があると考えられた。

**Table 4-5** Hyperparameters used in the SVR regression model

$C$	$2^{-5}, 2^{-4}, \dots, 2^9, 2^{10}$	16 candidates
$\varepsilon$	$2^{-15}, 2^{-14}, \dots, 2^{-1}, 2^0$	16 candidates
$\gamma$	$2^{-20}, 2^{-19}, \dots, 2^9, 2^{10}$	31 candidates

“Copyright 2022 KONA Powder and Particle Journal”





**Fig. 4-4** Relationship between the actual and predicted  $C_{Ti}$  values for the SVR regression model

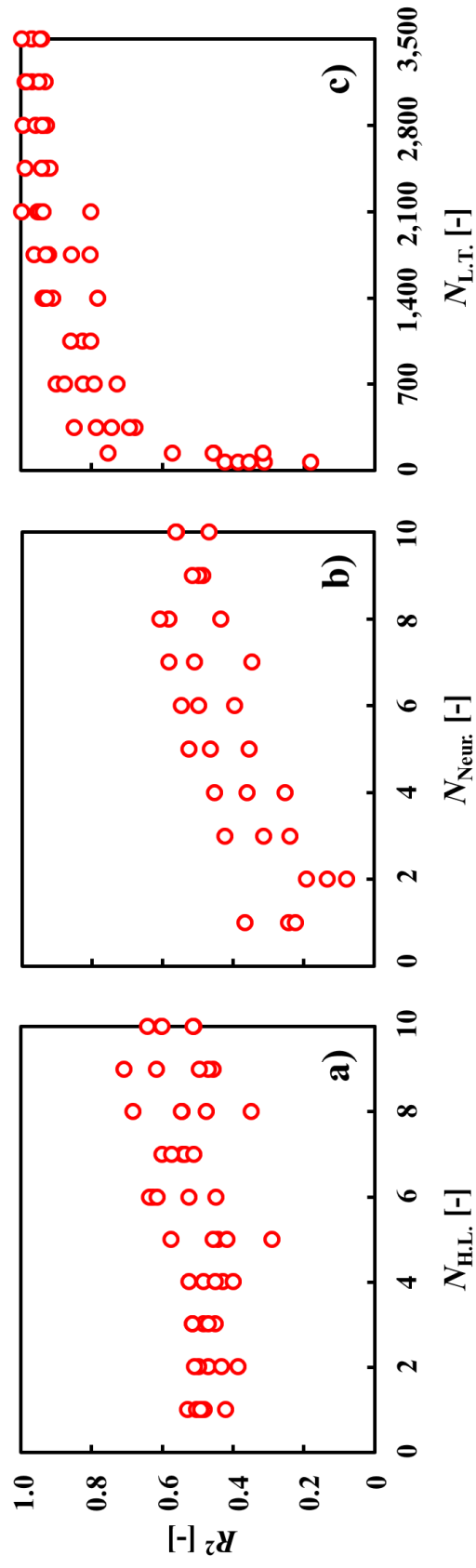
“Copyright 2022 KONA Powder and Particle Journal”

#### 4-3-2-4 DNN モデルの構築

作製条件と複合粒子の  $C_{Ti}$  との間のより複雑な相関関係を考慮するために、DNN を用いた回帰モデルを構築した。DNN を用いた構築では、ハイパーパラメータ ( $N_{H.L.}$ ,  $N_{Neur.}$ , 活性化関数, および  $N_{L.T.}$ ) を変化させた際の  $R^2$  を比較し、各ハイパーパラメータを最大化した。

$N_{H.L.}$ ,  $N_{Neur.}$ , および  $N_{L.T.}$  を変化させた場合の  $R^2$  値を **Fig. 4-5** に示す。 $N_{H.L.}$  を変化させた場合 (**Fig. 4-5 a**),  $N_{H.L.}$  が 1-5 層および 6-10 層の範囲において  $R^2$  値がほぼ一定であったのに対し,  $N_{H.L.}$  を 5 層から 6 層に高めると  $R^2$  値がわずかに増加した。 $N_{H.L.}$  を 5 層から 6 層に高めた場合の  $R^2$  値の増加は, 作製条件と複合粒子の  $C_{Ti}$  の相関の適合が向上したことを示している。 $N_{Neur.}$  を変化させた場合 (**Fig. 4-5 b**) においては,  $N_{Neur.}$  が 1-6 個の範囲で  $N_{Neur.}$  の増加にともない  $R^2$  値が増加し,  $N_{Neur.}$  が 6 個以上における  $R^2$  値は  $N_{Neur.}$  の増加に関わらずほぼ一定であった。 $N_{Neur.}$  の増加にともなう  $R^2$  値の増加は, 作製条件と複合粒子の  $C_{Ti}$  の相関の適合が向上したことに起因し,  $N_{Neur.}$  が 6 個以上で  $R^2$  値の変化が小さくなった理由は,  $N_{Neur.}$  が 6 個で十分に適合したことに起因すると考えられる。 $N_{L.T.}$  を 30-3,500 回に範囲で変化させた場合 (**Fig. 4-5 c**),  $N_{L.T.}$  が 30-700 回の範囲で  $R^2$  値が顕著に増加し, 700-1,500 回の範囲で  $R^2$  値の増加が緩やかとなった。 $N_{L.T.}$  が 1,500 回以上では  $N_{H.L.}$  に関わらず  $R^2$  値がほぼ一定であった。また, 活性化関数を変化させた場合の  $R^2$  値の変化 (**Table 4-6**) をみると,  $\tanh$  関数を用いた場合の  $R^2$  値が最も高い値となった。したがって, DNN を用いた回帰モデルにおける各ハイパーパラメータは,  $N_{H.L.}$  が 6 層,  $N_{Neur.}$  が 6 個,  $N_{L.T.}$  が 1,500 回, および  $\tanh$  関数が最適であると考えられた。

$C_{Ti}$  の実測値と DNN を用いて構築した回帰モデルより得られた計算値との関係を **Fig. 4-6** に示す。 $R^2$  および RMSE の値はそれぞれ 0.941 および 2.19% であった。各機械学習手法 (LSM, PCR, SVR, および DNN) を用いて構築した回帰モデルの  $R^2$  値および RMSE 値の結果を比較すると, DNN を用いた場合の回帰モデルが最も高い妥当性を示した。



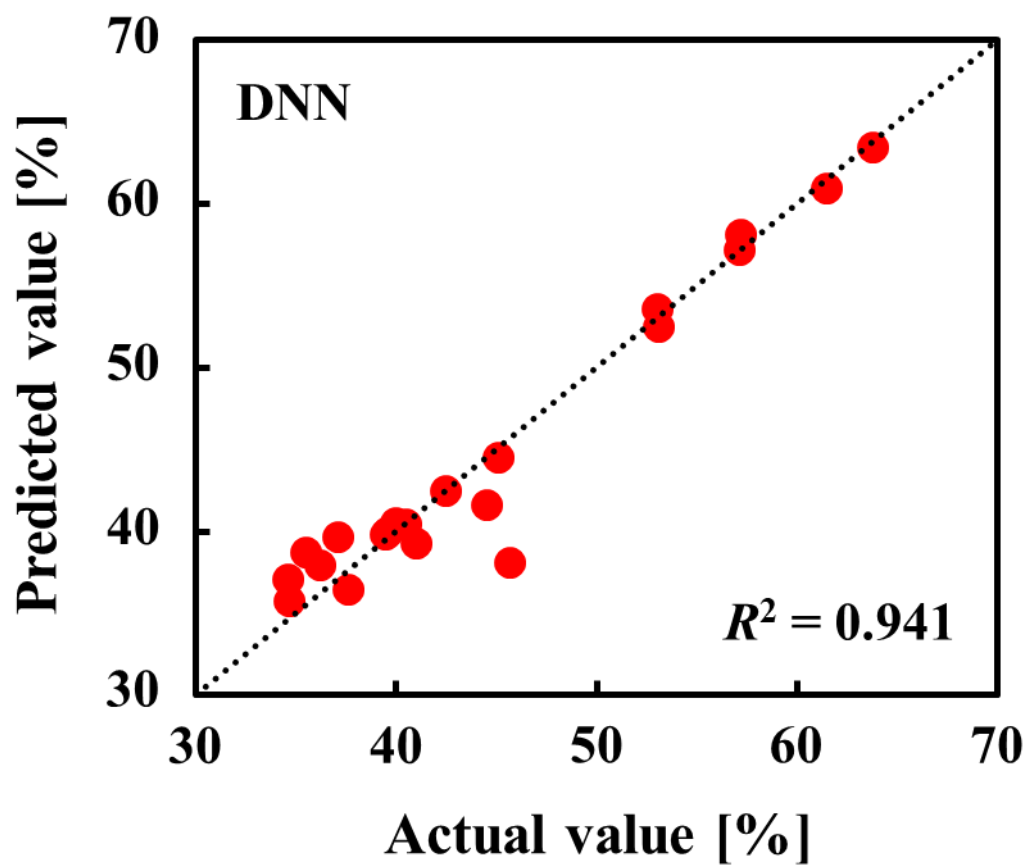
**Fig. 4-5**  $R^2$  values with variation in a)  $N_{HL}$ , b)  $N_{Neur}$ , and c)  $N_{L.T.}$  for optimizing the DNN regression model

“Copyright 2022 KONA Powder and Particle Journal”

**Table 4-6** Relationship between the  $R^2$  values and activation functions for optimizing the DNN regression model

<b>Activation function</b>	<b><math>R^2</math></b>
Sigmoid	0.0294
tanh	0.596
ReLU	0.152

“Copyright 2022 KONA Powder and Particle Journal”



**Fig. 4-6** Relationship between the actual and predicted  $C_{Ti}$  values for the DNN regression model

“Copyright 2022 KONA Powder and Particle Journal”

### 4-3-3 構築された回帰モデルの比較

各機械学習手法(LSM, PCR, SVR, および DNN)により構築した回帰モデルを用いて、様々な作製条件下における  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  被覆型複合粒子の  $C_{\text{Ti}}$  を予測し、テストデータを用いた場合の  $Q^2$  値の比較により各回帰モデルの予測性能を評価した。

トレーニングデータを用いた場合において、 $C_{\text{Ti}}$  の実測値と各機械学習手法を用いて構築した回帰モデルの計算値の関係を **Fig. 4-7** に示す。また、各回帰モデルの予測性能を評価するために、テストデータを用いた場合において、 $C_{\text{Ti}}$  の実測値と各機械学習手法を用いて構築した回帰モデルの予測値の関係を **Fig. 4-8** に示す。いずれの場合においても、PCR を用いた場合の結果は LSM を用いた場合と同じ結果を示すことから除外した。図中の横軸はトレーニングデータおよびテストデータにおける実測値を示しており、縦軸はトレーニングデータにおける計算値、およびテストデータにおける予測値を示している。また、図中の  $y=x$  の直線に各プロットが近づくほど、 $R^2$  および  $Q^2$  の値が 1.0 に近づき、妥当性および予測性能が高くなることを示している。**Table 4-7** に各モデルにおける  $R^2$  値および  $Q^2$  値を示す。また、トレーニングデータおよびテストデータを用いた場合における RMSE 値 ( $\text{RMSE}_{\text{train}}$ ,  $\text{RMSE}_{\text{test}}$ ) についても示した。

各回帰モデルにおける  $R^2$  値を比較すると、DNN を用いた場合の  $R^2$  値が最も大きく、回帰モデルの高い妥当性を示した。同様に各回帰モデルにおける  $Q^2$  値を比較すると、DNN を用いて構築した回帰モデルの  $Q^2$  値が最も大きく高い予測性能を示した。高い妥当性および予測性能を有する回帰モデルには、高い  $R^2$  値および  $Q^2$  値が求められる<sup>26)</sup>。本研究において DNN を用いて構築された回帰モデルの  $R^2$  値および  $Q^2$  値は、0.941 および 0.767 と高い値を示したことから、高い妥当性および予測性能を有する  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  被覆型複合粒子の  $C_{\text{Ti}}$  予測する回帰モデルが構築できたと考えられる。この時の  $\text{RMSE}_{\text{train}}$  および  $\text{RMSE}_{\text{test}}$  はそれぞれ 2.19 %, 3.26 %で、このときの実測値における  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  被覆型複合粒子の  $C_{\text{Ti}}$  の平均値は 46.3 %である。

DNN は  $N_{\text{H.L.}}$  と  $N_{\text{Neur.}}$  を変化させることで、非線形性を含む説明変数と目的変数との間のより複雑な相関関係を考慮することができることから、本研究で構築された回帰モデルの中で最も高い妥当性を示したと考えられる。LSM を用いて構築した回帰モデルは、説明変数と目的変数との間の関係を単純な線形関係式によって  $C_{\text{Ti}}$  を算出している。また、PCR は LSM と同様の特徴を有しており、説明変数を主成分に置き換えた系で LSM を用いることで回帰モデルを構築している。SVR では、カーネル関数による処理によっ

てサポートベクターに変換した説明変数を用いることで回帰モデルを構築している。**SVR** におけるサポートベクターは、**PCR** における主成分と同様に使用されることから、**SVR** は **LSM** や **PCR** と同様の特徴を有している。したがって、**SVR** により構築される回帰モデルも単純な計算式から  $C_{Ti}$  を予測している。一方、**DNN** を回帰モデルの構築に適用することで、多数の隠れ層やニューロンによって、説明変数と目的変数間の複雑な相関を予測できる。

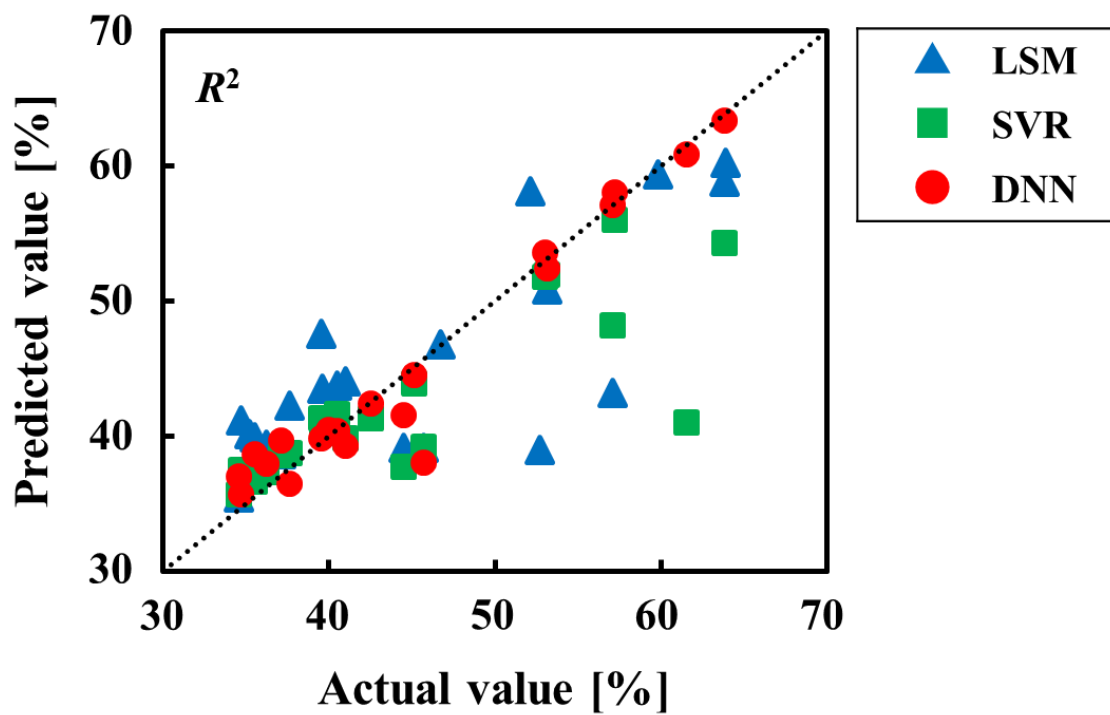


Fig. 4-7 Comparison of the accuracy of the various regression models by  $R^2$  values based on the training data

“Copyright 2022 KONA Powder and Particle Journal”



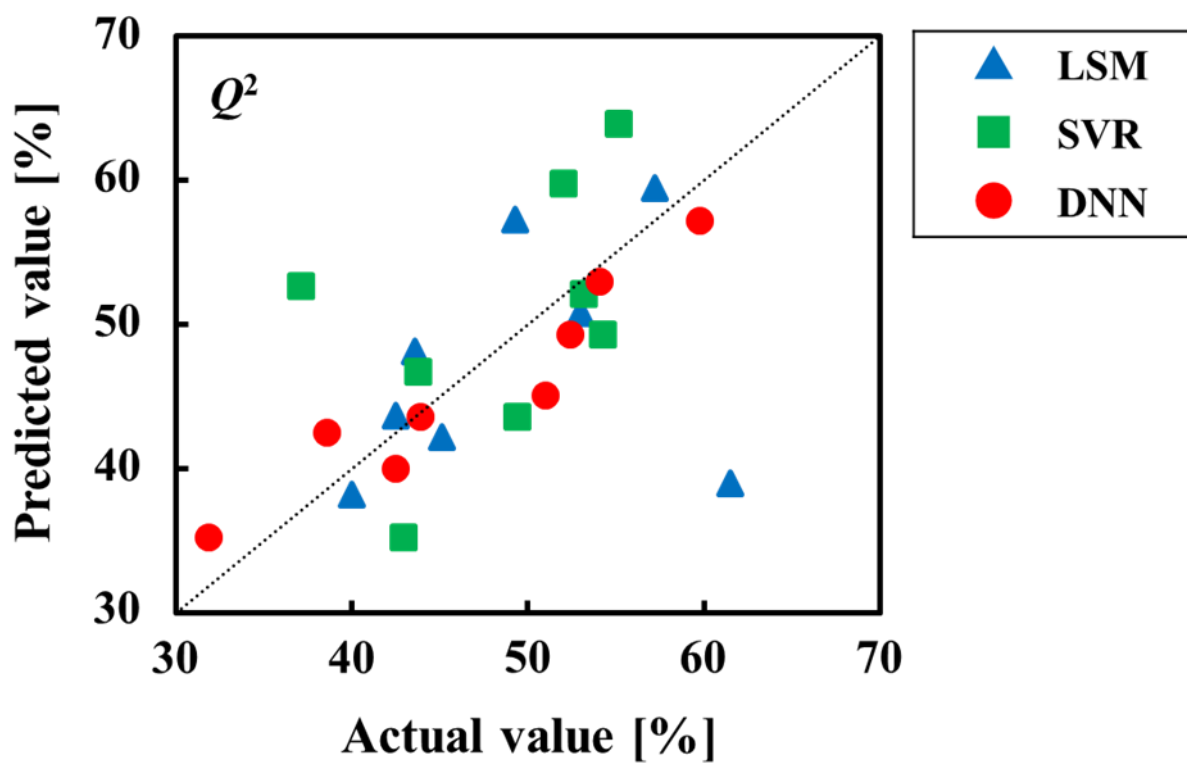


Fig. 3-8 Comparison of the predictive performance of the various regression models by  $Q^2$  values based on the test data

“Copyright 2022 KONA Powder and Particle Journal”

**Table 3-7** Summary of the  $R^2$ ,  $Q^2$ , and RMSE values for the various regression models

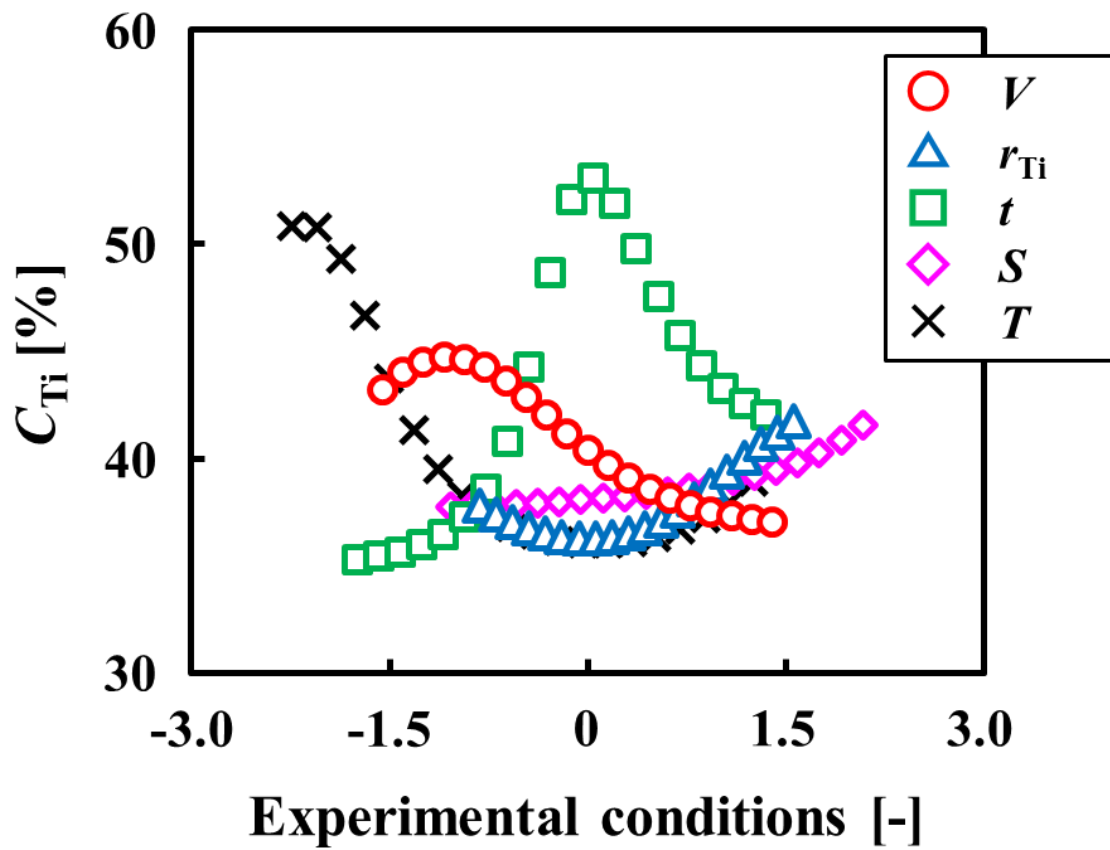
	$R^2$ [-]	RMSE <sub>train</sub> [%]	$Q_2$ [-]	RMSE <sub>test</sub> [%]
<b>LSM</b>	0.617	5.99	-0.510	9.28
<b>SVR</b>	0.591	5.80	0.280	7.97
<b>DNN</b>	0.941	2.19	0.767	3.26

“Copyright 2022 KONA Powder and Particle Journal”

#### 4-3-4 最適な回帰モデルを用いた作製条件が $C_{Ti}$ に及ぼす影響の解析

DNNにより構築した回帰モデルを用いて、作製条件と  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  被覆型複合粒子における  $C_{Ti}$  との関係解析した。DNNにより構築した回帰モデルに適用した各作製条件の範囲は、 $V$  が 25–125 mL,  $r_{Ti}$  が 5.0–15.0 wt%,  $t$  が 1–15 min,  $S$  が 2,200–5,700  $\text{min}^{-1}$ ,  $T$  が 295–320 K である。入力値である各作製条件を範囲内で 20 分割し、DNNにより構築した回帰モデルを用いて  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  被覆型複合粒子の  $C_{Ti}$  を予測した。各作製条件が  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  被覆型複合粒子の  $C_{Ti}$  に及ぼす影響を DNNにより構築した回帰モデルを用いて算出した結果を Fig. 4-9 に示す。得られた曲線を比較すると、変化量の大きさは、 $t > T > V > r_{Ti} > S$  の順であった。変化量が大きいほど、複合粒子の  $C_{Ti}$  に対する作製条件の影響が大きくなることを示していることから、変化量の大きさの順から、 $C_{Ti}$  に対する作製条件の影響は  $t > T > V > r_{Ti} > S$  の順となることが示唆された。また、各作製条件を変化させたときの基本条件における  $V$ ,  $r_{Ti}$ ,  $t$ ,  $S$  および  $T$  の値は、それぞれ 100 mL, 5.0 wt%, 5 min, 2,500  $\text{min}^{-1}$ , および 303 K であった。

$t$  に対する  $C_{Ti}$  の変化では、 $C_{Ti}$  は  $t$  に対して最大値を有した。 $t$  が初期における  $t$  の経過にともなう複合粒子の  $C_{Ti}$  の増加は、 $t$  の経過にともない被覆が進行したことに起因すると考えられる。一方、高い  $t$  値における複合粒子の  $C_{Ti}$  の減少は、被覆した粒子同士の接触によって表面の被覆が剥離したことに起因すると考えられる。 $T$  を変化させた場合、複合粒子の  $C_{Ti}$  は低い  $T$  領域においては  $T$  の増加にともない顕著に減少し、高い  $T$  領域においては  $T$  の値に関わらずほぼ一定であった。ここから、より低い  $T$  値が高い  $C_{Ti}$  値を有する  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  被覆型複合粒子の作製に有効であることが示唆された。 $V$  を変化させた場合、 $V$  が小さい領域において  $C_{Ti}$  がわずかに増加し、 $V$  が大きくなると  $V$  の増加にともない  $C_{Ti}$  が減少した。これは  $V$  の変化にともなう単位粒子当たりの接触頻度の変化に起因すると考えられる。 $r_{Ti}$  が複合粒子の  $C_{Ti}$  の及ぼす影響を検討すると、 $r_{Ti}$  が小さい場合には  $r_{Ti}$  の増加にともない  $C_{Ti}$  がわずかに減少し、 $r_{Ti}$  が小さい場合には  $r_{Ti}$  の増加にともない  $C_{Ti}$  が増加した。これは主粒子である  $\text{SiO}_2$  に対して被覆粒子である  $\text{TiO}_2$  が増加したことに起因する。 $S$  を増加させると、複合粒子の  $C_{Ti}$  はわずかに増加した。これは  $S$  の増加にともない粒子の接触回数が増加したことに起因すると考えられる。



**Fig. 4-9** Calculated effects of the fabrication parameters on  $C_{Ti}$  of the composite particles

“Copyright 2022 KONA Powder and Particle Journal”

#### 4-4 結言

様々な作製条件下 ( $V$ ,  $r_T$ ,  $t$ ,  $S$  および  $T$ ) において,  $C_{Ti}$  が異なる  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  被覆型複合粒子を合成した。また,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  被覆型複合粒子の作製プロセスを最適化するために, LSM, PCR, SVR, および DNN を用いて回帰モデルを構築し, 複合粒子の  $C_{Ti}$  を予測した。さらには, 最も高い妥当性および予測性能を有する回帰モデルを用いて, 各作製条件が  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  被覆型複合粒子の  $C_{Ti}$  に及ぼす影響を解析した。得られた結果は以下の通りである。

- 1) 様々な  $V$ ,  $r_T$ ,  $t$ ,  $S$  および  $T$  において,  $\text{TiO}_2$  を  $\text{SiO}_2$  上に被覆させ  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  被覆型複合粒子を作製した。
- 2) トレーニングデータを用いて, 構築した回帰モデルの妥当性を比較すると, DNN を用いて構築した回帰モデルが最も高い妥当性を示した。
- 3) テストデータを用いて, 構築した回帰モデルの予測性能を比較すると, DNN を用いて構築した回帰モデルが最も高い予測性能を示した。
- 4) 各機械学習手法の中から DNN を用いて構築した回帰モデルを用いて, 各作製条件が  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  被覆型複合粒子の  $C_{Ti}$  に及ぼす影響を解析した結果,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  被覆型複合粒子の  $C_{Ti}$  に最も大きな影響を及ぼす作製条件は  $t$  であった。

## References

- 1) H. Kaneko *et al.*, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **142**, 64–69 (2015)
- 2) S. Wada *et al.*, *J. Drug Delivery Sci. Technol.*, **64**, 102656–102666 (2021)
- 3) Z. Zhao *et al.*, *Chem. Eng. Res. Des.*, **132**, 677–685 (2018)
- 4) Y. Cai *et al.*, *Agric. For. Meteorol.*, **274**, 144–159 (2019)
- 5) Z. Qui *et al.*, *Appl. Sci.*, **8**, 1–12 (2018)
- 6) M. D. Ghatak *et al.*, *Fuel*, **232**, 178–189 (2018)
- 7) M. Tanzifi *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **510**, 246–261 (2018)
- 8) I. A. Basheer *et al.*, *J. Microbiol. Methods*, **43**, 3–31 (2000)
- 9) Y. Horie *et al.*, *Gasrointest. Endosc.*, **89**, 25–32 (2019)
- 10) J. M. Stokes *et al.*, *Cell*, **180**, 688–702 (2020)
- 11) A. De Backer *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **549**, 152887–152899 (2021)
- 12) H. Tran *et al.*, *Sci. Total Environ.*, **636**, 1020–1031 (2018)
- 13) Z. Zhang *et al.*, *Inf. Sci.*, **552**, 65–79 (2021)
- 14) Y. Matsuoka *et al.*, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **58**, 414–42 (2021)
- 15) F. Aydin, *Adv. Powder Technol.*, **32**, 445–463 (2021)
- 16) D. Barrasso *et al.*, *Powder. Technol.*, **270**, 612–621 (2015)
- 17) H. Hotelling, *Br. J. Psychol.*, **10**, 69–79 (1957)
- 18) H. Kaneko *et al.*, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **121**, 26–32 (2013)
- 19) S. Shirazian *et al.*, *Int. J. Pharm.*, **521**, 102–109 (2017)
- 20) H. Y. Ismail *et al.*, *Powder Technol.*, **343**, 568–577 (2019)
- 21) Y. Roggo *et al.*, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **153**, 95–105 (2020)
- 22) B. Stijanovic *et al.*, *Tribol. Trans.*, **59**, 522–529 (2016)
- 23) Y. Zhang *et al.*, *Intell. Lab. Syst.*, **140**, 133–140 (2015)
- 24) M. Arioli *et al.*, *Comput. Phys. Commun.*, **183**, 2322–2336 (2012)
- 25) A. E. Ghaziri *et al.*, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **148**, 95–105 (2015)
- 26) T. Gurgenc *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **127**, 185103 (2020)



## 第 5 章 機械学習を用いたドロマイトの粉体特性の最適化



## 5-1 緒言

第 2 章では、CO<sub>2</sub> ファインバブルの微細な気-液界面を結晶核化が進行する晶析場として用いて濃縮海水中の Ca をドロマイト (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) として回収し、回収した CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を無機蛍光体の母体結晶として応用する場合において、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の粉体特性が蛍光体の発光特性に及ぼす影響を検討した。その結果、濃縮海水からの CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 合成時において Mg/Ca 比を 0.50 程度に制御することで、発光特性に優れた無機蛍光体へ転換できる可能性を報告した。

第 2 章の結果より、CO<sub>2</sub> 気泡の平均気泡径 ( $d_{\text{bbl}}$ ) の減少、反応時間 ( $t$ ) および供給速度 ( $F$ ) の増加にともない CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比が増加することを報告した。また、濃縮海水からの CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 合成に関する既往の研究<sup>1)</sup>において、合成時の溶液 pH および溶液温度 ( $T$ ) を変化させた場合、 $T$  が 298 K で溶液の pH が 5.3–6.8 の領域においては CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> のみが生成するのに対し、pH の増加にともない準安定形の CaCO<sub>3</sub> であるアラゴナイトの生成が増加し、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の生成量が減少することを報告している。また、pH が一定の条件下で  $T$  を変化させた場合には、 $T$  の増加にともない CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の生成量が減少し、333 K 以上に高めた場合にはアラゴナイト型 CaCO<sub>3</sub> のみが生成することを報告していることから、これらの実験条件を変化させることで CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比を制御することができると考えられる。しかし、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比は実験条件の複雑な関わり合いによって決定されると考えられることから、体系的 CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比を制御する手法を確立することが必要であると考えられる。

複雑な相関を有する CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の実験条件と Mg/Ca 比を体系的に制御する手法として、第 4 章で述べた最小二乗法 (LSM)、サポートベクター回帰 (SVR)、多層ニューラルネットワーク (DNN) などの機械学習が考えられる。DNN は、幅広い用途での体系的な予測への利用が期待でき<sup>2-7)</sup>、第 4 章における SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 被覆型複合粒子の作製条件と  $C_{\text{Ti}}$  の関係においても高い妥当性および予測性能を示した。

そこで本章では、第 2 章および第 4 章の知見を基に、濃縮海水からの CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 合成における実験条件を変化させ、各実験条件の組み合わせることによって、様々な Mg/Ca 比を有する CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を合成した。また、DNN におけるハイパーパラメータである活性化関数、ニューロン数 ( $N_{\text{Neur}}$ )、隠れ層の数 ( $N_{\text{H.L}}$ )、および学習回数 ( $N_{\text{L.T}}$ ) を変化させることで、DNN を用いた各実験条件と Mg/Ca 比の関係を予測する回帰モデルを構築し、各実験条件が CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比に及ぼす影響の大きさを解析した。

## 5-2 実験および回帰モデルの構築

### 5-2-1 ドロマイトの反応晶析

実験には装置および試薬には第2章と同様、ガスフローコントローラー(コフロック株式会社製)、pHメーター(メトラートレド株式会社製)、自給式微細気泡発生装置(株式会社テックコーポレーション製)、晶析槽および恒温槽により構成されている実験装置、製塩企業より提供を受けた脱K苦汁、CO<sub>2</sub>ガス(株式会社巴商会製)、水酸化ナトリウム(NaOH:富士フィルム和光純薬株式会社製)を用いた。

脱K苦汁300 mLに対して、 $d_{bb1}$ が40–2,000  $\mu\text{m}$ のCO<sub>2</sub>気泡を連続供給しCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を反応晶析させた。 $d_{bb1}$ が40  $\mu\text{m}$ のCO<sub>2</sub>ファインバブルは、攪拌(1,500 min<sup>-1</sup>)により生じる負圧とインペラーの剪断力を利用して気泡を微細する自給式微細気泡発生装置を用いて発生させ、 $d_{bb1}$ が300–2,000  $\mu\text{m}$ のCO<sub>2</sub>気泡は細孔径が異なる分散式装置を用いて供給した。晶析中の溶液pHは8.0 mol/LのNaOH水溶液の滴加によって5.3–6.8の所定値で一定に保った。 $T$ は278–333 Kの範囲である所定値に恒温槽を用いて操作した。いずれの場合においても $t$ は300 min以内に設定し、 $F$ は5.95–23.8 mmol/(L·min)の範囲で変化させた。各実験条件の操作範囲をTable 5-1に示す。

所定時間経過後、結晶懸濁液を吸引ろ過し得られた生成物を蒸留水で洗浄し、373 Kの乾燥機中で乾燥させた。固相生成物の同定には、X線回折装置(XRD; 株式会社リガク製)を用い、XRDより得られたカルサイト型CaCO<sub>3</sub>( $2\theta=29.40^\circ$ )からCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $2\theta=30.96^\circ$ )へのピーク位置の移動からCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のMg/Ca比を算出した<sup>8-10</sup>。

### 5-2-2 DNN を用いた回帰モデルの構築

入力値となる説明変数には、 $d_{bb1}$ , pH,  $T$ ,  $t$ ,  $F$  を選択し、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比を出力値となる目的変数に設定した。各作製条件の組み合わせた合計 40 条件により作製された  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比データのうち、32 データを回帰モデルを構築するために用いるトレーニングデータ、8 データを構築された回帰モデルが未知のデータを予測する性能を評価するために用いるテストデータとしてランダムに選択し分割した。また、回帰モデルの入力値および出力値である値 ( $z$ ) は、第 4 章と同様に式 (5-1) により標準化した。

$$z' = \frac{z - \mu}{\sigma} \quad (5-1)$$

ここで、 $z'$  は標準化された値を示しており、 $\mu$  および  $\sigma$  は平均値および標準偏差をそれぞれ示している。

DNN の最適化では、ハイパーパラメータである活性化関数、ニューロンの数 ( $N_{\text{Neur}}$ )、隠れ層の数 ( $N_{\text{H.L}}$ )、および学習回数 ( $N_{\text{L.T}}$ ) を変化させた。また、第 4 章で DNN を用いて回帰モデルを構築した結果において、活性化関数を  $\tanh$  関数、 $N_{\text{Neur}}$  を 6 個、 $N_{\text{H.L}}$  を 6 層、および  $N_{\text{L.T}}$  を 1,500 回に設定したことから、本章における DNN を用いた回帰モデルは、活性化関数が  $\tanh$  関数、 $N_{\text{Neur}}$  が 6 個、 $N_{\text{H.L}}$  が 6 層、および  $N_{\text{L.T}}$  が 1,500 回を初期の各ハイパーパラメータに設定し、各ハイパーパラメータを最適化した。

活性化関数の比較では、シグモイド関数、 $\tanh$  関数、ReLU 関数を用いた場合について検討した。各関数の式を式 (5-2)–(5-4) にそれぞれ示す。

$$h(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (5-2)$$

$$h(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (5-3)$$

$$h(x) = \begin{cases} x & (x > 0) \\ 0 & (x \leq 0) \end{cases} \quad (5-4)$$

$N_{\text{Neur}}$  および  $N_{\text{H.L}}$  の最適化では、 $N_{\text{Neur}}$  を 1–10 個および  $N_{\text{H.L}}$  を 0–10 層の範囲で変化させ、 $N_{\text{L.T}}$  の最適化では  $N_{\text{L.T}}$  を 5–5,000 の範囲で変化させた。いずれの場合においても、損失関数には平均二乗誤差を用い、最適化方法にはランダムなデータ一つのみで勾配を求め、パラメータを更新をする作業をデータの回数実施する手法である確率的勾配降下

法を採用した。DNN の最適化における各ハイパーパラメータの条件を **Table 5-2** に示す。

構築した回帰モデルの妥当性および予測性能は、式(5-5)、(5-6)により算出される決定係数 ( $R^2$ ) および予測係数 ( $Q^2$ ) を用いて評価した。また、式(5-7)により二乗平均平方根誤差 (RMSE) についても算出した。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{calc.}} - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_{\text{mean}} - y_i)^2} \quad (5-5)$$

$$Q^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{pred.}} - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_{\text{mean}} - y_i)^2} \quad (5-6)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i^{\text{calc., pred.}} - y_i)^2} \quad (5-7)$$

式中の  $y_i$ ,  $y_i^{\text{calc.}}$ , および  $y_i^{\text{pred.}}$  は、実測値、トレーニングデータを用いた計算値、テストデータを用いた予測値をそれぞれ示しており、添え字の  $i$  は  $i$  番目のデータ、 $y_{\text{mean}}$  は実測値の平均値を表している。

また比較として、LSM および SVR により構築した回帰モデルについても構築し、 $R^2$  および  $Q^2$  の比較によってその妥当性および予測性能を評価した。

**Table 5-1** Summary of the experimental conditions for  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  crystallization

---

<b>Experimental condition</b>	
Average bubble diameter ( $d_{\text{bbi}}$ ) [ $\mu\text{m}$ ]	40–2,000
Solution pH [-]	5.3–6.8
Reaction temperature ( $T$ ) [K]	278–313
Reaction time ( $t$ ) [min]	15–300
$\text{CO}_2$ gas flow rate ( $F$ ) [ $\text{mmol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ ]	5.95–23.8
Concentration of NaOH solution [mol/L]	8.0
Drying temperature [K]	373

---

**Table 5-2** Summary of the hyperparameter ranges used to optimize the DNN method

<b>Parameter</b>	
Number of hidden layers ( $N_{\text{H.L.}}$ ) [-]	1–10
Number of neurons ( $N_{\text{Neur.}}$ ) [-]	1–10
Activation function	Sigmoid Hyperbolic tangent Rectified linear unit
Loss function	Mean square error
Optimization method	Stochastic gradient descent
Learning times ( $N_{\text{L.T.}}$ ) [-]	5–5,000

## 5-3 結果および考察

### 5-3-1 各実験条件におけるドロマイトの Mg/Ca 比

CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比に対する各実験条件の影響を検討するために、 $d_{\text{bbi}}$  (40–2,000  $\mu\text{m}$ ), pH (5.3–6.8),  $T$  (278–313 K),  $t$  (15–300 min),  $F$  (5.95–23.8 mmol/(L·min)) を変化させた合計 40 条件において CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を作製した。 $d_{\text{bbi}}$ , pH,  $T$ ,  $t$ , および  $F$  は、実験操作可能な範囲内の最大値と最小値を含むように設定した。いずれの実験条件においても CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の XRD パターンが確認された。また、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の XRD の最大ピークにおいて、カルサイト型 CaCO<sub>3</sub> ( $2\theta=29.4^\circ$ ) から CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $2\theta=30.96^\circ$ ) へのピーク位置へと移動から、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比を算出した<sup>8-10</sup>。各実験条件において得られた CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比のデータを **Table 5-3** に示す。さらに、式 (5-1) を用いて標準化した値を **Table 5-4** に示す。以降の機械学習を用いた回帰モデルの構築では、全 40 条件の実験データのうち、32 データをトレーニングデータとして回帰モデルの構築に用い、残りの 8 データをテストデータとして構築された回帰モデルの予測性能を評価するために用いた。

**Table 5-3** Experimental data for the relationship between the experimental conditions and Mg/Ca ratio of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Run	$d_{\text{bb1}}$	pH	$T$	$t$	$F$	Mg/Ca
1	40	5.3	278	60	11.9	0.35
2	40	5.3	298	60	11.9	0.47
3	40	5.3	313	60	11.9	0.35
4	40	6	278	60	11.9	0.54
5	40	6	298	60	11.9	0.60
6	40	6	313	60	11.9	0.61
7	40	6.8	278	60	11.9	0.54
8	40	6.8	298	60	11.9	0.65
9	40	6.8	313	60	11.9	0.92
10	40	6.8	298	15	5.95	0.35
11	40	6.8	298	30	5.95	0.37
12	40	6.8	298	60	5.95	0.48
13	40	6.8	298	15	11.9	0.44
14	40	6.8	298	30	11.9	0.47
15	40	6.8	298	60	11.9	0.68
16	40	6.8	298	120	11.9	0.97
17	40	6.8	298	15	17.8	0.45
18	40	6.8	298	30	17.8	0.59
19	40	6.8	298	60	17.8	0.73
20	40	6.8	298	15	23.8	0.51



Run	$d_{\text{bb1}}$	pH	$T$	$t$	$F$	Mg/Ca
21	40	6.8	298	30	23.8	0.69
22	40	6.8	298	60	23.8	0.83
23	300	6.8	298	15	11.9	0.26
24	300	6.8	298	30	11.9	0.44
25	300	6.8	298	60	11.9	0.54
26	300	6.8	298	120	11.9	0.64
27	800	6.8	298	15	11.9	0.23
28	800	6.8	298	30	11.9	0.21
29	800	6.8	298	60	11.9	0.24
30	800	6.8	298	120	11.9	0.31
31	2000	6.8	298	35	11.9	0.17
32	2000	6.8	298	60	11.9	0.20
33	2000	6.8	298	90	11.9	0.21
34	2000	6.8	298	120	11.9	0.28
35	2000	6.8	298	30	11.9	0.26
36	2000	6.8	298	60	11.9	0.44
37	2000	6.8	298	90	11.9	0.54
38	2000	6.8	298	120	11.9	0.64
39	2000	6.8	298	180	11.9	0.74
40	2000	6.8	298	300	11.9	0.82

**Table 5-4** Standardized data for the relationship between the experimental conditions and Mg/Ca ratio of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Run	$d_{\text{bb1}}$	pH	$T$	$t$	$F$	Mg/Ca
1	-0.72	-3.07	-2.87	-0.10	-0.23	-0.72
2	-0.72	-3.07	0.05	-0.10	-0.23	-0.72
3	-0.72	-3.07	2.25	-0.10	-0.23	-0.72
4	-0.72	-1.45	-2.87	-0.10	-0.23	-0.72
5	-0.72	-1.45	0.05	-0.10	-0.23	-0.72
6	-0.72	-1.45	2.25	-0.10	-0.23	-0.72
7	-0.72	0.40	-2.87	-0.10	-0.23	-0.72
8	-0.72	0.40	0.05	-0.10	-0.23	-0.72
9	-0.72	0.40	2.25	-0.10	-0.23	-0.72
10	-0.72	0.40	0.05	-0.96	-1.76	-0.72
11	-0.72	0.40	0.05	-0.68	-1.76	-0.72
12	-0.72	0.40	0.05	-0.10	-1.76	-0.72
13	-0.72	0.40	0.05	-0.96	-0.23	-0.72
14	-0.72	0.40	0.05	-0.68	-0.23	-0.72
15	-0.72	0.40	0.05	-0.10	-0.23	-0.72
16	-0.72	0.40	0.05	1.04	-0.23	-0.72
17	-0.72	0.40	0.05	-0.96	1.29	-0.72
18	-0.72	0.40	0.05	-0.68	1.29	-0.72
19	-0.72	0.40	0.05	-0.10	1.29	-0.72
20	-0.72	0.40	0.05	-0.96	2.83	-0.72

Run	$d_{\text{bb1}}$	pH	$T$	$t$	$F$	Mg/Ca
21	-0.72	0.40	0.05	-0.68	2.83	0.96
22	-0.72	0.40	0.05	-0.10	2.83	1.64
23	-0.40	0.40	0.05	-0.96	-0.23	-1.15
24	-0.40	0.40	0.05	-0.68	-0.23	-0.28
25	-0.40	0.40	0.05	-0.10	-0.23	0.21
26	-0.40	0.40	0.05	1.04	-0.23	0.71
27	0.20	0.40	0.05	-0.96	-0.23	-1.30
28	0.20	0.40	0.05	-0.68	-0.23	-1.35
29	0.20	0.40	0.05	-0.10	-0.23	-1.24
30	0.20	0.40	0.05	1.04	-0.23	-0.88
31	1.67	0.40	0.05	-0.58	-0.23	-1.56
32	1.67	0.40	0.05	-0.10	-0.23	-1.41
33	1.67	0.40	0.05	0.47	-0.23	-1.35
34	1.67	0.40	0.05	1.04	-0.23	-1.03
35	1.67	0.40	0.05	-0.68	-0.23	-1.15
36	1.67	0.40	0.05	-0.10	-0.23	-0.28
37	1.67	0.40	0.05	0.47	-0.23	0.21
38	1.67	0.40	0.05	1.04	-0.23	0.71
39	1.67	0.40	0.05	2.19	-0.23	1.20
40	1.67	0.40	0.05	4.48	-0.23	1.58

### 5-3-2 DNN を用いた回帰モデルの構築

CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比を予測する回帰モデルの構築には、第 4 章の結果より最も高い妥当性および予測性能を示した DNN を採用した。説明変数である  $d_{\text{bbi}}$  (40–2,000  $\mu\text{m}$ )、pH (5.3–6.8)、 $T$  (278–313 K)、 $t$  (15–300 min)、 $F$  (5.95–23.8 mmol/(L·min)) をモデルへの入力値とし、目的変数である CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比をモデルの出力値とした。回帰モデルの妥当性は、トレーニングデータを用いて式 (5-5) によって算出される  $R^2$  の比較により評価し、DNN のハイパーパラメータ (活性化関数、 $N_{\text{HLL}}$ 、 $N_{\text{Neur}}$ 、および  $N_{\text{LT}}$ ) を変化させた際の  $R^2$  の比較から最適な各ハイパーパラメータを決定した。また、初期の各ハイパーパラメータは、第 4 章で DNN を用いて構築した回帰モデルの結果より、活性化関数を tanh 関数、 $N_{\text{Neur}}$  を 6 個、 $N_{\text{HLL}}$  を 6 層、および  $N_{\text{LT}}$  を 1,500 回に設定した。

第 4 章における DNN のハイパーパラメータと同様に、 $N_{\text{Neur}}$  が 6 個、 $N_{\text{HLL}}$  が 6 層、および  $N_{\text{LT}}$  が 1,500 回の条件下において、活性化関数に tanh 関数、ReLU 関数、およびシグモイド関数を用いた場合の回帰モデル妥当性を比較し最適化した。CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比の実測値と各活性化関数を用いた DNN により構築した回帰モデルより得られた計算値との関係を Fig. 5-1 に示す。また、各活性化関数を用いた場合の  $R^2$  値を Table 5-5 に示す。図中の  $y=x$  の直線は、実測値と回帰モデルより算出された値が一致する点を示しており、プロットが直線に近づくほど  $R^2$  値が 1.0 に近づき妥当性が高くなることを示していることから、 $R^2$  値の比較より tanh 関数を用いた場合の回帰モデルの妥当性が最も高いことを示している。したがって、活性化関数には tanh 関数を用いることが有効であると考えられた。

DNN の  $N_{\text{Neur}}$  を最適化するために、活性化関数が tanh 関数、 $N_{\text{HLL}}$  が 6 層、および  $N_{\text{LT}}$  が 1,500 回の条件下において、 $N_{\text{Neur}}$  を 1–10 個の範囲で変化させた場合の  $R^2$  値を Fig. 5-2 に示す。 $N_{\text{Neur}}$  を 1–4 個の範囲では、 $R^2$  値は  $N_{\text{Neur}}$  の増加にともない増大した。一方、 $N_{\text{Neur}}$  を 4 個以上に増やした場合においては、 $N_{\text{Neur}}$  の増加に関わらず  $R^2$  値はほぼ一定となった。 $N_{\text{Neur}}$  を 1–4 個における  $N_{\text{Neur}}$  の増加にともなう  $R^2$  値の増加は、実験条件と CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比の適合が向上したことに起因し、十分に適合したことによって、 $N_{\text{Neur}}$  が 4 個以上では  $R^2$  値がほぼ一定になったと考えられる。 $N_{\text{Neur}}$  の増加にともなう説明変数と目的変数間の適合を過剰に高めることによって、過学習を引き起こし予測性能の低下を繋がることから、 $N_{\text{Neur}}$  の増加にともなう  $R^2$  の増加との関係を考慮する必要がある。よって、 $N_{\text{Neur}}$  は 4 個に設定することが有効であると考えられた。

$N_{H.L.}$ の最適化では、活性化関数が  $\tanh$  関数、 $N_{Neur.}$ が 4 個、および  $N_{L.T.}$ が 1,500 回の条件下において、 $N_{H.L.}$ を 0–10 層の範囲で変化させた。 $N_{H.L.}$ と  $R^2$  値の関係を **Fig. 5-2** に示す。 $N_{H.L.}$ が 0–2 層の範囲において  $N_{H.L.}$ の増加にともないわずかに  $R^2$  値が増加したのに対し、 $N_{H.L.}$ が 2–10 層の範囲では、 $N_{H.L.}$ の増加に関わらずほぼ一定もしくは  $N_{H.L.}$ の増加にともないわずかに減少する傾向が見られた。ここから、DNN における  $N_{H.L.}$ は 2 層に設定することが有効であると考えられた。

また、DNN の  $N_{L.T.}$ を最適化するために、活性化関数が  $\tanh$  関数、 $N_{Neur.}$ が 4 個、および  $N_{H.L.}$ が 2 層の条件下において、 $N_{L.T.}$ を 5–5,000 回の範囲で変化させ  $R^2$  値を比較した。**Fig. 5-3** に  $N_{H.L.}$ を変化させた場合の  $R^2$  値を示す。 $N_{L.T.}$ が 5–100 層の範囲において  $R^2$  値は  $N_{L.T.}$ の増加にともない顕著に増加し、 $N_{L.T.}$ が 100–1,00 層の範囲において  $R^2$  値の増加の傾きが緩やかとなった。また、 $N_{L.T.}$ が 1,000 回以上では  $N_{H.L.}$ に関わらず  $R^2$  値がほぼ一定であった。したがって、DNN に  $N_{L.T.}$ は 1,000 回に設定することが妥当であると考えられた。

以上の結果より、本研究において DNN を用いて  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比を予測する回帰モデルを構築する場合、DNN のハイパーパラメータである活性化関数を  $\tanh$  関数、 $N_{Neur.}$ を 4 個、 $N_{H.L.}$ を 2 層、 $N_{L.T.}$ は 1,000 回に設定することで高い妥当性を有する回帰モデルを構築することができると考えられた。

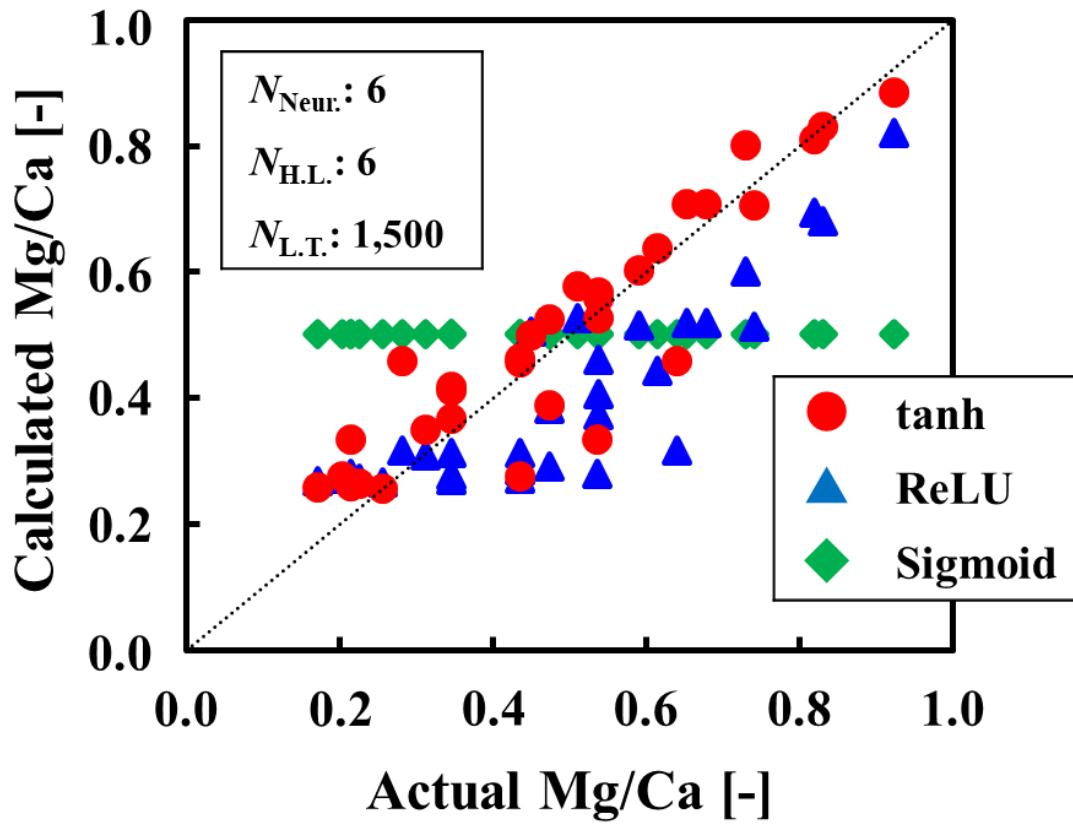


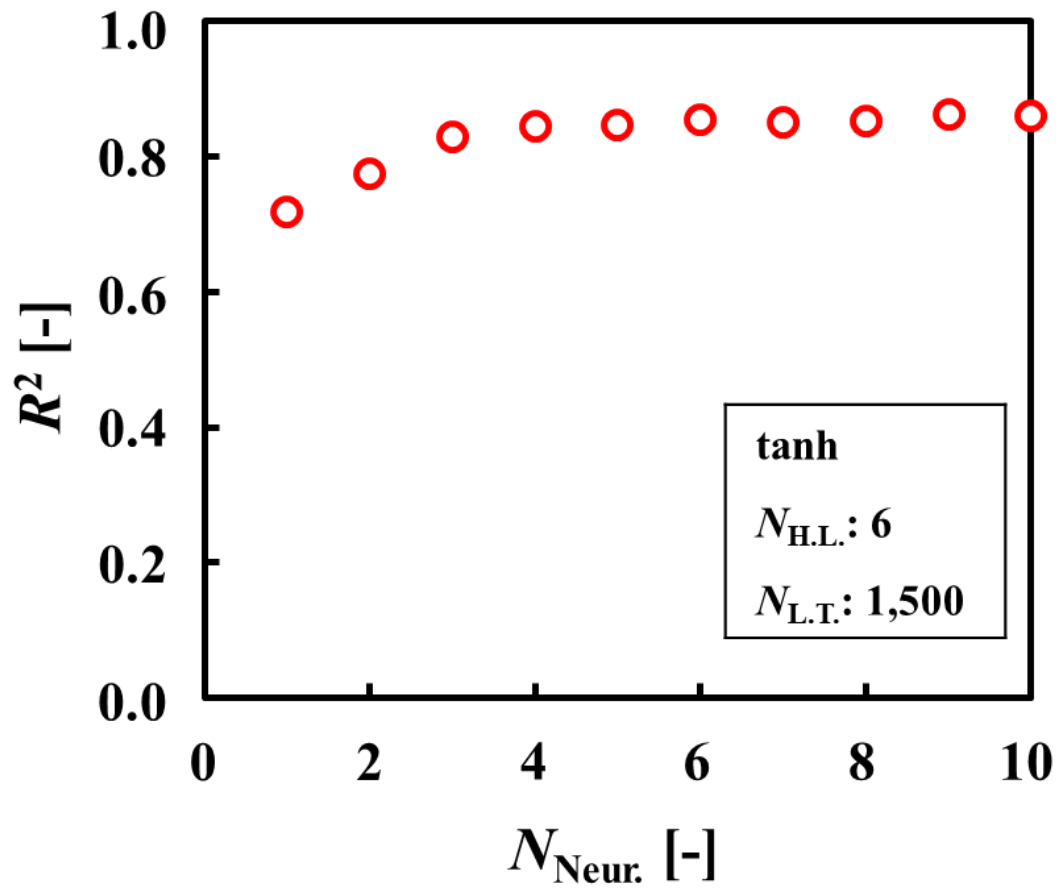
Fig. 5-1 Relationship between the actual and calculated Mg/Ca ratio of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  at the various activation functions in DNN regression model

**Table 5-5** Relationship between the  $R^2$  values and activation functions for optimizing the DNN regression model

---

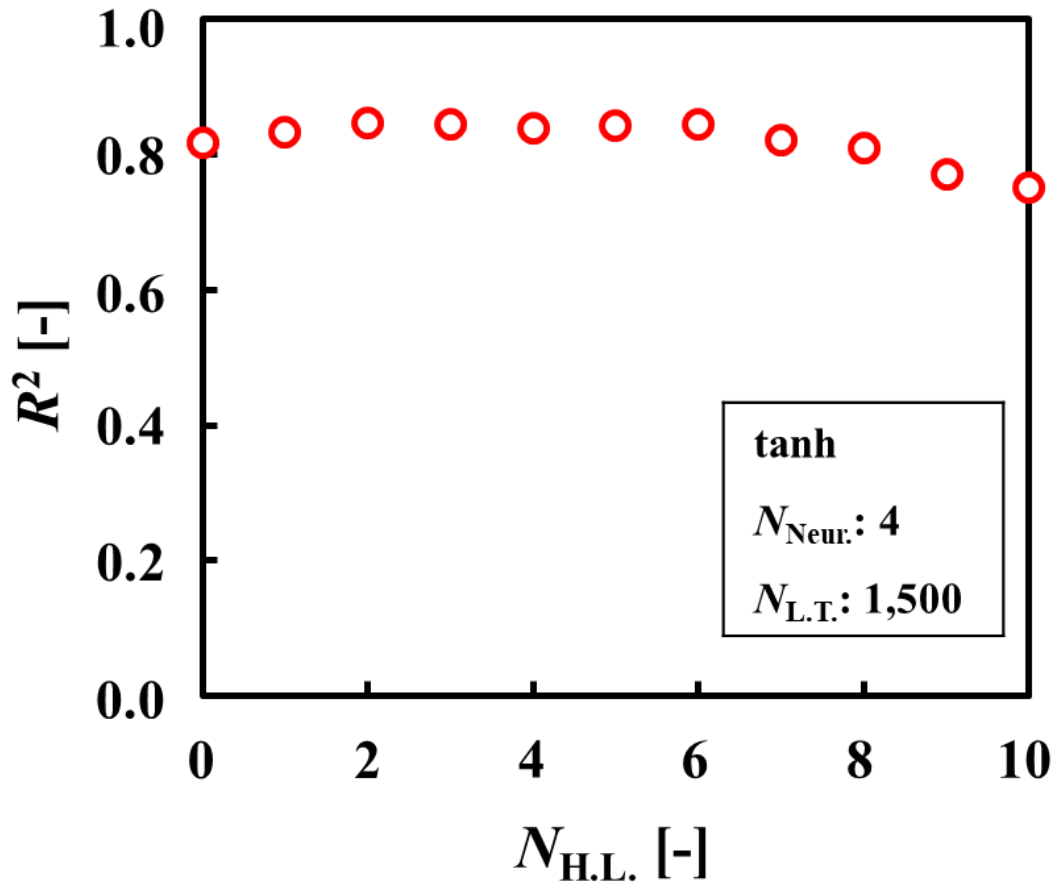
<b>Activation function</b>	<b><math>R^2</math></b>
tanh	0.850
ReLU	0.554
Sigmoid	-0.007

---

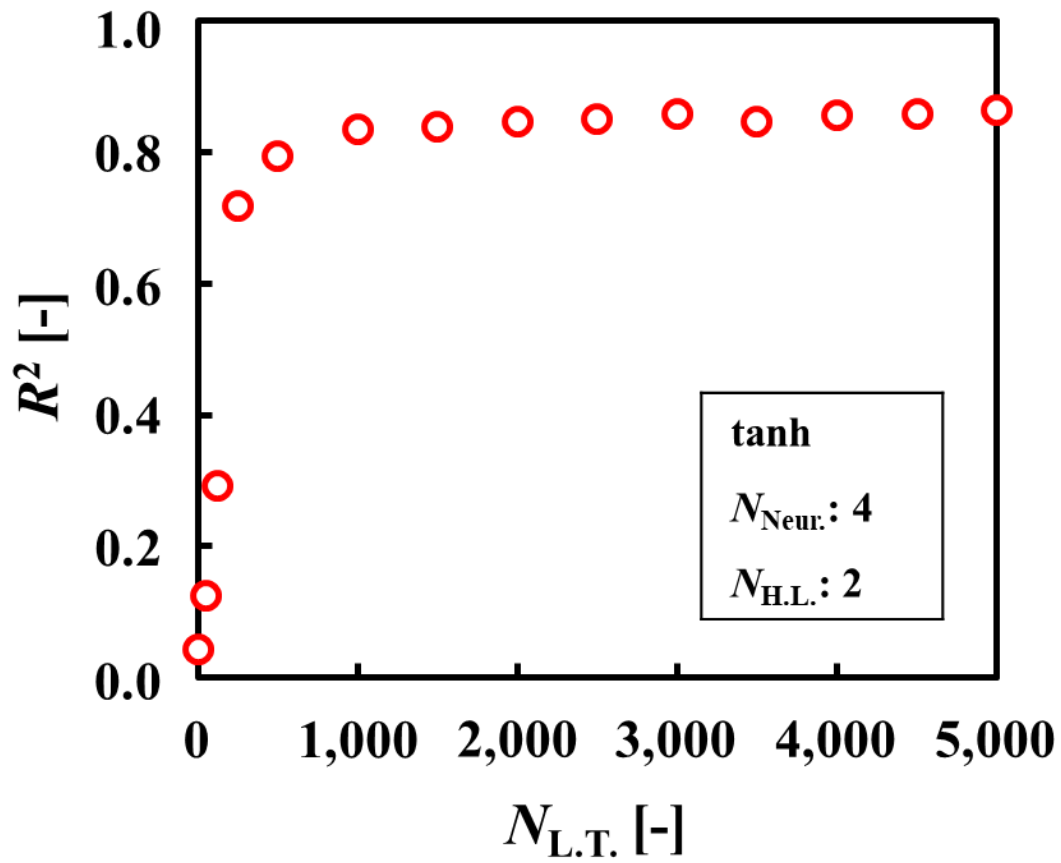


**Fig. 5-2**  $R^2$  values with variation in  $N_{\text{Neur.}}$  for optimizing the DNN regression model





**Fig. 5-3**  $R^2$  values with variation in  $N_{\text{H.L.}}$  for optimizing the DNN regression model



**Fig. 5-4**  $R^2$  values with variation in  $N_{L.T.}$  for optimizing the DNN regression model

### 5-3-3 構築された回帰モデルの比較

ハイパーパラメータ(活性化関数,  $M_{HL}$ ,  $M_{Neur}$ , および  $M_{LT}$ )を最適化した DNN により構築した回帰モデルを用いて, 様々な実験条件下において合成した  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比を予測した。比較として, LSM および SVR を用いた回帰モデルを構築し, 各回帰モデルにおける妥当性および予測性能を評価した。妥当性の評価には  $R^2$  値を用い, 予測性能の評価にはテストデータから式(5-6)によって算出される  $Q^2$  値を用いた。また, トレーニングデータおよびテストデータを用いた場合において式(5-7)により算出される RMSE 値( $\text{RMSE}_{\text{train}}$ ,  $\text{RMSE}_{\text{test}}$ )についても比較した。

各機械学習手法(DNN, LSM, および SVR)により構築した回帰モデルの妥当性を評価するために, トレーニングデータにおける Mg/Ca 比の実測値と各機械学習手法を用いて構築した回帰モデルの計算値の関係を Fig. 5-5 に示す。図中の横軸はトレーニングデータにおける実測値を示しており, 縦軸はトレーニングデータにおける計算値を示している。また, 図中の  $y = x$  の直線に各プロットが近づくほど,  $R^2$  値が 1.0 に近づき, 妥当性が高くなることを示している。また, Table 5-6 に各モデルにおける  $R^2$  値および  $\text{RMSE}_{\text{train}}$  を示す。 $\text{RMSE}_{\text{train}}$  値は計算値と実測値との間の誤差であり, 小さいほど回帰モデルの妥当性が高いことを示している。各回帰モデルにおける  $R^2$  値を比較すると,  $\text{DNN}(0.834) > \text{LSM}(0.722) > \text{SVR}(0.596)$  と DNN を用いた場合の  $R^2$  値が最も大きく, 回帰モデルの最も高い妥当性を示した。また, 各  $\text{RMSE}_{\text{train}}$  は  $\text{DNN}(0.094) < \text{LSM}(0.109) < \text{SVR}(0.126)$  と DNN を用いた場合の  $\text{RMSE}_{\text{train}}$  が最も小さいことから,  $\text{RMSE}_{\text{train}}$  の比較においても回帰モデルの妥当性が最も高いと考えられた。

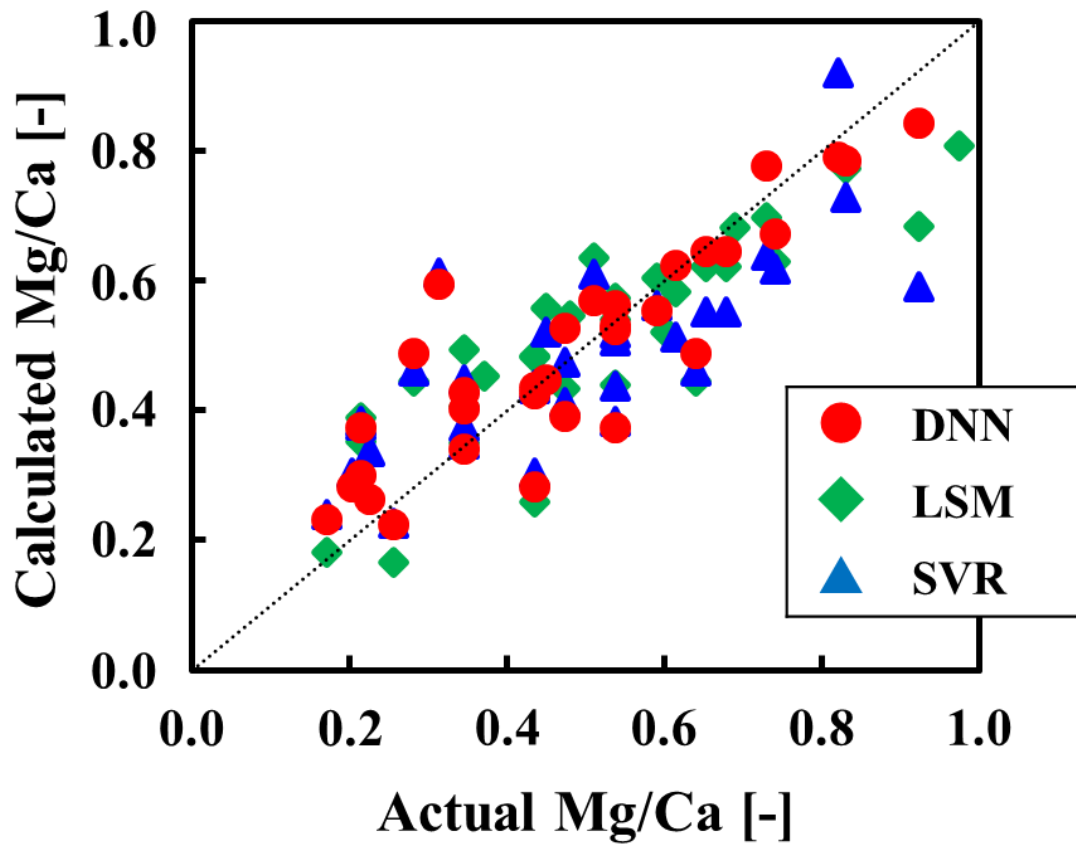
各回帰モデルの予測性能を評価するために, テストデータを用いた場合における Mg/Ca 比の実測値と各回帰モデルの予測値の関係を Fig. 5-6 に示す。図中の横軸はテストデータにおける実測値, 縦軸はテストデータにおける予測値を示しており, 図中の各プロットが  $y = x$  の直線近づくほど,  $Q^2$  値が 1.0 に近づき回帰モデルの予測性能が高いことを示している。また, Table 5-7 に各モデルにおける  $Q^2$  値および  $\text{RMSE}_{\text{test}}$  を示す。 $\text{RMSE}_{\text{test}}$  値は予測値と実測値との間の誤差を示すことから,  $\text{RMSE}_{\text{test}}$  値が小さいほど予測性能の高い回帰モデルであることを示している。各回帰モデルにおける  $Q^2$  値の比較より,  $\text{DNN}(0.787) > \text{SVR}(0.643) > \text{LSM}(0.148)$  と DNN を用いた場合の  $Q^2$  値が最も大きいことから, DNN を用いた場合の回帰モデルの予測性能が最も高いと考えられた。また, 各  $\text{RMSE}_{\text{test}}$  値は  $\text{DNN}(0.108) < \text{SVR}(0.140) < \text{LSM}(0.189)$  と DNN を用いた場合の

$RMSE_{test}$  が最も小さく、 $RMSE_{test}$  を比較した場合においても DNN を用いた場合の回帰モデルの予測性能が最も高いと考えられた。

一般に、パラメータの解析に用いる回帰モデルには高い  $R^2$  値 (0.8 以上) および  $Q^2$  値 (0.6 以上) が求められている<sup>10, 11)</sup>。本研究において DNN を用いて構築された回帰モデルの  $R^2$  値は 0.834,  $Q^2$  値は 0.108 と高い値を示したことから、DNN を用いて高い妥当性および予測性能を有する  $CaMg(CO_3)_2$  の Mg/Ca 比を予測する回帰モデルが構築できたと考えられる。この時の  $RMSE_{train}$  および  $RMSE_{test}$  はそれぞれ 0.094, 0.108 % であった。

第 4 章で述べたように、DNN は  $N_{H.L.}$  と  $N_{Neur.}$  を変化させることで、非線形性を含む説明変数と目的変数との間のより複雑な相関関係を考慮することができる<sup>11)</sup>。比較として構築した LSM 用いた回帰モデルは、第 4 章と同じく線形回帰モデルであり、説明変数と目的変数との間の関係を単純な線形関係式によって Mg/Ca 比を算出している。SVR を用いて構築した回帰モデルも同様に、第 4 章で構築した回帰モデルを基にしていることから、カーネル関数による処理によってサポートベクターに変換した説明変数を用いることで回帰モデルを構築しており、SVR におけるサポートベクターは LSM における説明変数と同様に用いられることから、SVR は LSM と同様の特徴を有しているため、SVR を用いて構築した回帰モデルも単純な計算式から Mg/Ca 比を予測している。一方、DNN を回帰モデルの構築に適用することで、多数の隠れ層やニューロンによって、説明変数と目的変数間の複雑な相関を予測できることから、本研究で構築された回帰モデルの中で最も高い妥当性を示したと考えられる。

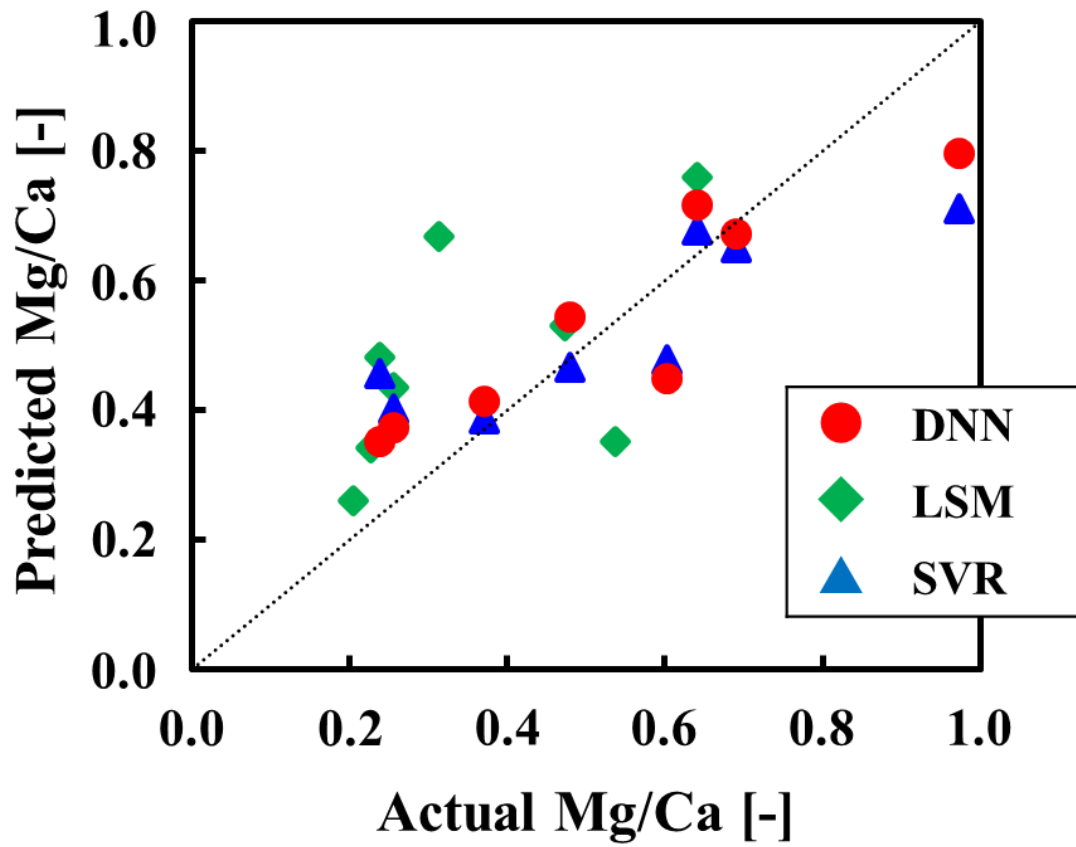
以上の結果より、 $CaMg(CO_3)_2$  の合成における実験条件と Mg/Ca 比の相関は複雑であり、DNN を用いた回帰モデルを構築することで  $CaMg(CO_3)_2$  における実験条件と Mg/Ca 比の相関を良好に表現および予測できると考えられた。



**Fig. 5-5** Relationship between the actual and calculated Mg/Ca ratio of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  at the various regression models

**Table 5-6** Summary of the  $R^2$  and RMSE values for the various regression models

	$R^2$ [-]	RMSE <sub>train</sub> [-]
<b>DNN</b>	0.834	0.094
<b>LSM</b>	0.722	0.109
<b>SVR</b>	0.596	0.126



**Fig. 5-6** Relationship between the actual and predicted Mg/Ca ratio of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  at the various regression models

**Table 5-7** Summary of the  $Q^2$  and RMSE values for the various regression models

	$Q^2$ [-]	RMSE <sub>test</sub> [-]
<b>DNN</b>	0.787	0.108
<b>LSM</b>	0.148	0.189
<b>SVR</b>	0.643	0.140



#### 5-3-4 実験条件がドロマイトの Mg/Ca 比に及ぼす影響の解析

機械学習を用いて構築した回帰モデルの中で、最も高い妥当性および予測性能を示した DNN により構築した回帰モデルを用いて、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の合成における実験条件と Mg/Ca 比の関係を解析した。DNN により構築した回帰モデルに適用した各実験条件の範囲は、 $d_{\text{bbi}}$  が 40–2,000  $\mu\text{m}$ 、pH が 5.3–6.8、 $T$  が 278–313 K、 $t$  が 15–300 min、 $F$  が 5.95–23.8 mmol/(L·min) である。入力値である各実験条件を範囲内で分割し、DNN により構築した回帰モデルを用いて  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比を予測した。

Fig. 5-7 に DNN により構築した回帰モデルを用いて算出した各実験条件が  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比に及ぼす影響を DNN により構築した回帰モデルを用いて算出した結果を示す。各実験条件を変化させた場合における  $d_{\text{bbi}}$ 、pH、 $T$ 、 $t$ 、および  $F$  には各実測値の全体における平均値を用いた。また、変化量が大きい実験条件ほど、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比に対する影響が大きくなることを示している。各実験条件を変化させた場合における  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比の変化量を比較すると、 $t > d_{\text{bbi}} > t > T > F > \text{pH}$  であったことから、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比に対する実験条件の影響は  $t > d_{\text{bbi}} > t > T > F > \text{pH}$  となることが示唆された。

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比に対する  $t$  の影響は、 $t$  の経過にともない Mg/Ca 比が増加する傾向が見られた。これは第 2 章で述べた  $t$  を変化させたときの Mg/Ca 比の変化と一致しており、 $t$  の経過にともない Ca と Mg の置換が進行することに起因している。

$d_{\text{bbi}}$  に対する  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比の変化では、 $d_{\text{bbi}}$  を減少させると  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比が増加する傾向が見られた。これは第 2 章で述べた気泡の微細化の効果とも一致し、気泡の微細化にともなう気-液界面積の増大と滞留時間の増加にともなう物質移動の促進、および負の表面電位による陽イオンの濃縮によって、気-液界面近傍に高い過飽和が達成されたことに起因すると考えられる。

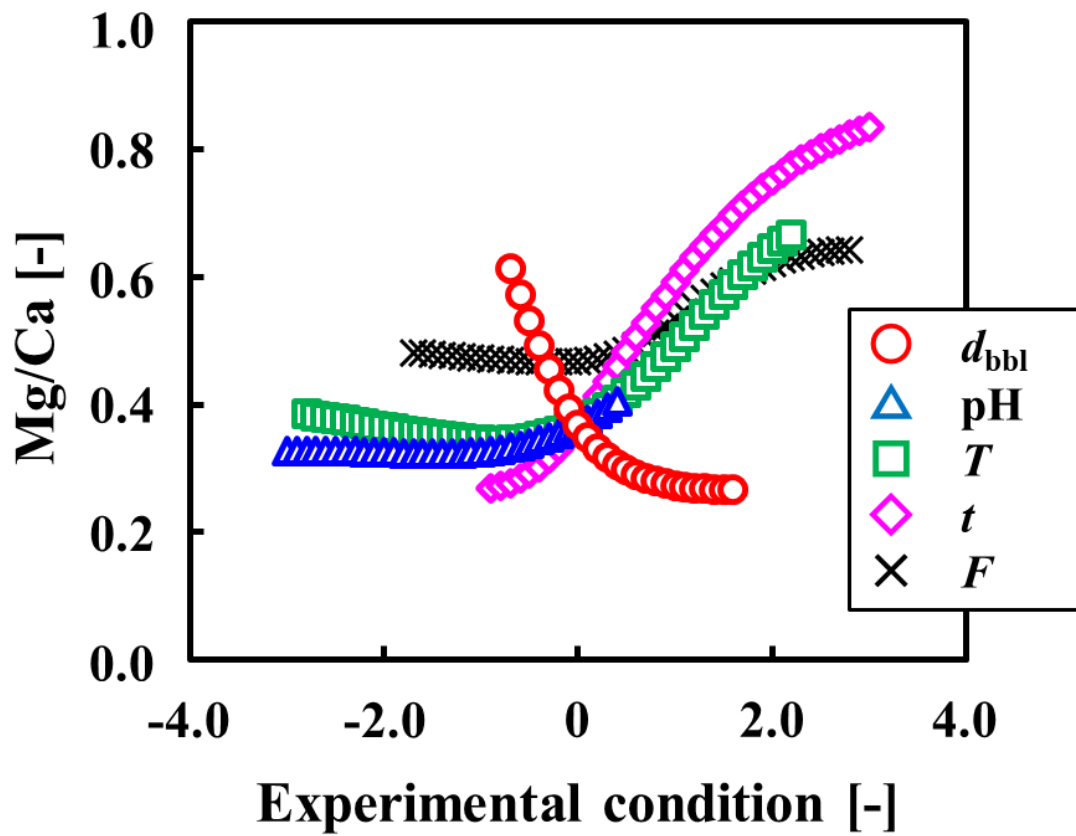
$T$  を変化させた場合の Mg/Ca 比の変化では、 $T$  が低い領域においては  $T$  の増加に関わらず Mg/Ca 比がほぼ一定であったのに対し、 $T$  が高い領域では  $T$  の増加にともない Mg/Ca 比が増加する傾向が示された。既往の研究において<sup>1)</sup>、 $T$  を 273–333 K の範囲で変化させた場合、273 K から 298 K の範囲で  $T$  を増加させると  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の収量が増加し、 $T$  を 298 K から 313 K の範囲で高めた場合の  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の収量はほぼ一定であることを報告している。また、 $T$  を 313 K から 333 K の範囲で高めると  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  に加えアラゴナイト型  $\text{CaCO}_3$  が生成し、 $T$  の増加にともない  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の収量の減少およ

びアラゴナイト型  $\text{CaCO}_3$  の生成の増加が観察され、333 K にまで  $T$  を高めた場合にはアラゴナイト型  $\text{CaCO}_3$  のみが析出することを報告している。したがって、高い  $T$  が領域における  $T$  の増加にともなう  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比の増加は、過飽和状態の変化によって  $\text{Ca}$  と  $\text{Mg}$  の置換が進行したことに起因すると考えられる。

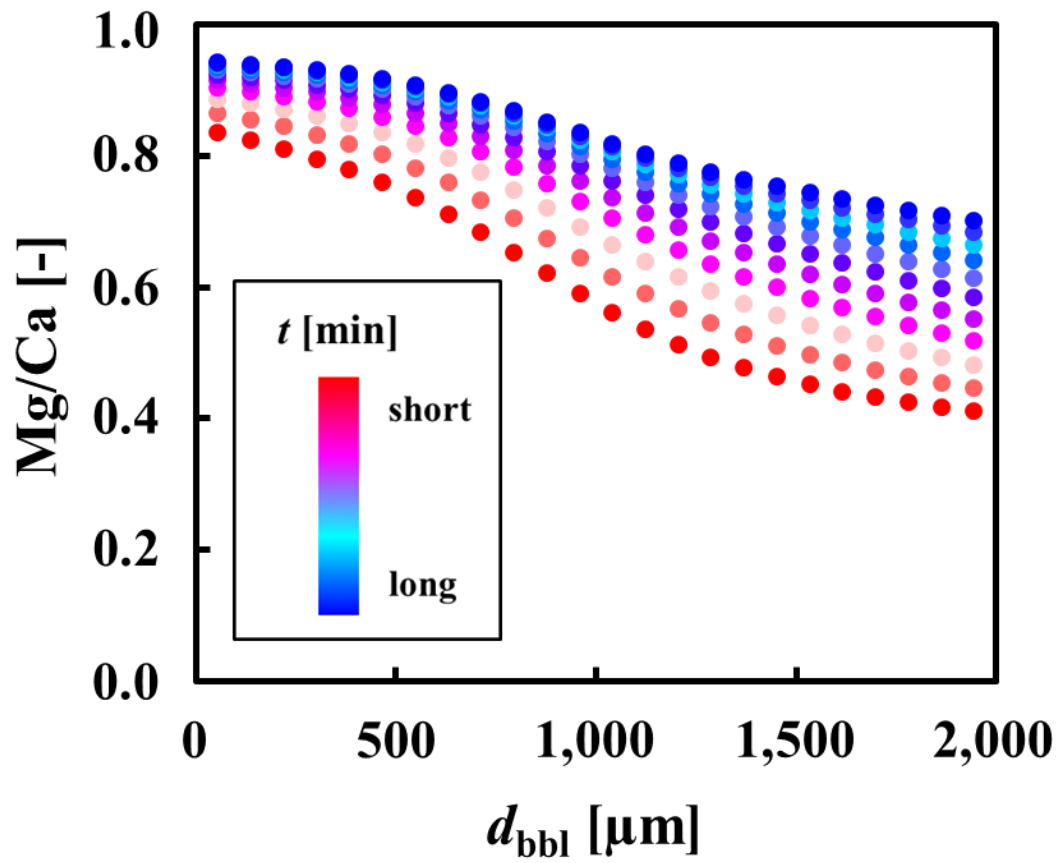
$F$  が  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比に及ぼす影響の解析では、低い  $F$  の領域における  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比は  $F$  の増加に関わらずほぼ一定であったのに対し、 $F$  が高い領域では  $F$  の増加にともない  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比が増加する傾向が観察された。 $F$  が高い領域における  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比の増加は、 $F$  の増加にともなう気泡数の増加によって気-液界面積が増大したことに起因すると考えられる。

$\text{pH}$  を変化させた場合の  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比変化に着目すると、 $\text{pH}$  の増加にともない  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比がわずかに増加する傾向を示した。 $T$  が 273 K で  $\text{pH}$  を変化させることで  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を合成した既往の研究において<sup>1)</sup>、 $\text{pH}$  を 5.3–6.8 の範囲で変化させた場合  $\text{pH}$  の増加にともない  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の収量がわずかに増加する傾向が報告されており、簡易的な平衡計算式より算出した  $\text{pH}$  と  $\text{Ca}$  炭酸塩の溶解度の関係<sup>12)</sup>より、 $\text{pH}$  の増加にともない炭酸塩の溶解度が減少することから、 $\text{pH}$  の増加にともなう過飽和度の増加によって  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比が増加したと考えられる。

また、DNN により構築した回帰モデルを用いた各実験条件が  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比に及ぼす影響の解析より、 $t$  および  $d_{\text{bb1}}$  が  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比に及ぼす影響が大きいと考えられたことから、 $t$  および  $d_{\text{bb1}}$  の2つの実験条件に着目し、 $t$  および  $d_{\text{bb1}}$  の変化が  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比の変化に及ぼす影響を DNN により構築した回帰モデルにより予測した結果を **Fig. 5-8** に示す。このときほかの各実験条件 ( $\text{pH}$ ,  $T$ , および  $F$ ) は、 $\text{pH}$  が 6.8,  $T$  が 313 K,  $F$  が 23.7 mmol/(L·min) とした。図より、いずれの  $t$  および  $d_{\text{bb1}}$  においても  $d_{\text{bb1}}$  の減少および  $t$  の増加にともない  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比が増加する傾向が観察された。また、 $d_{\text{bb1}}$  の増加にともない  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比に対する  $t$  の影響が大きくなることが示唆された。以上の結果より、 $d_{\text{bb1}}$  の微細化によって短い時間で  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比の高い  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を合成できることが示唆された。



**Fig. 5-7** Calculated effects of the experimental conditions on Mg/Ca ratio of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$



**Fig. 5-8** Effects of  $d_{\text{bbl}}$  and  $t$  variations on Mg/Ca ratio of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

## 5-4 結言

微細な気-液界面を結晶の核化が進行する新規の晶析場として用いて、濃縮海水中の Ca を Mg/Ca 比の高い  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  として回収するために、様々な実験条件下 ( $d_{\text{bbi}}$ , pH,  $T$ ,  $t$ , および  $F$ ) において、Mg/Ca 比の異なる  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を合成した。また、濃縮海水からの  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の合成プロセスを最適化するために、DNN を用いて回帰モデルを構築し  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比を予測した。比較として、LSM および SVR を用いた回帰モデルについても構築した。さらには、最も高い妥当性および予測性能を有する回帰モデルを用いて、各実験条件が  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比に及ぼす影響を解析した。得られた結果は以下の通りである。

- 1) 実験条件である  $d_{\text{bbi}}$ , pH,  $T$ ,  $t$ , および  $F$  を変化させて、脱 K 苦汁から Mg/Ca 比の異なる  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を合成した。
- 2) トレーニングデータを用いて、DNN のハイパーパラメータ (活性化関数,  $N_{\text{HLL}}$ ,  $N_{\text{Neur}}$ , および  $N_{\text{LTL}}$ ) を最適化したところ、活性化関数を tanh 関数,  $N_{\text{Neur}}$  を 4 個,  $N_{\text{HLL}}$  を 2 層,  $N_{\text{LTL}}$  は 1,000 回に設定することで妥当性の高い回帰モデルが構築された。
- 3) 機械学習 (DNN, LSM, SVR) により構築した回帰モデルにおける妥当性および予測性能を比較すると、DNN を用いて構築した回帰モデルが最も高い妥当性および予測性能を示した。
- 4) 各機械学習手法の中から DNN を用いて構築した回帰モデルを用いて、各実験条件が  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比に及ぼす影響を解析した結果、各実験条件の影響の大きさは、 $t > d_{\text{bbi}} > t > T > F > \text{pH}$  であった。
- 5) 実験条件の中で特に  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比に及ぼす影響が大きい  $t$  および  $d_{\text{bbi}}$  の変化が  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比の変化に及ぼす影響を予測した結果、 $d_{\text{bbi}}$  を微細化することによって短い時間で Mg/Ca 比の高い  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を合成できることが示唆された。

## References

- 1) M. Matsumoto *et al.*, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **74**, 36–43 (2020)
- 2) F. Aydin *et al.*, *Adv. Powder Technol.*, **32**, 445–463 (2021)
- 3) M. D. Ghatak *et al.*, *Fuel*, **232**, 178–189 (2018)
- 4) M. Tanzifi *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **510**, 246–261 (2018)
- 5) Y. Horie *et al.*, *Gasrointest. Endosc.*, **89**, 25–32 (2019)
- 6) J. M. Stokes *et al.*, *Cell*, **180**, 688–702 (2020)
- 7) J. R. Goldsmith *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **7**, 212–230 (1955)
- 8) J. R. Goldsmith *et al.*, *Am. Mineral.*, **43**, 84–101 (1958)
- 9) J. M. Gregg *et al.*, *Sedimentology*, **62**, 1749–1769 (2015)
- 10) Y. Matsuoka *et al.*, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **58**, 414–42 (2021)
- 11) T. Gurgenc *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **127**, 185103 (2020)
- 12) M. Matsumoto *et al.*, *Chem. Eng. Res. Des.*, **88**, 1624–1630 (2010)



## 第6章 ハイドロカルマイトにおける粉体特性の最適化



## 6-1 緒言

第3章では、規則的な高い過飽和領域の生成が期待できるテイラーボルテックス(TV)を用いて、濃縮海水中のCaをハイドロカルマイト(HC)として回収し、得られたHCを陰イオン交換材料としての利用する場合において、HCの粉体特性が陰イオン交換材料のイオン交換特性に及ぼす影響を検討した。その結果、液相からHCを合成するプロセスにおいて粒子中の三価の金属陽イオン比( $x$ )などの粉体特性を制御することで、目的物質の除去能に優れたイオン交換材料として用いることができると示唆された。

第3章では、濃縮海水中のCaイオン濃度( $C$ )およびTV晶析装置の内筒回転速度( $\omega$ )を変化させ、各実験条件が $x$ の変化に及ぼす影響について報告し、いずれの $C$ においても $\omega$ の増加にともない $x$ が減少する傾向を示したことを報告した。また、粉体特性は実験条件の複雑な関わり合いによって決定されると考えられることから、体系的にHCの $x$ を制御する手法を確立することが必要であると考えられる。

第4章で述べた最小二乗法(LSM)、サポートベクター回帰(SVR)、多層ニューラルネットワーク(DNN)などの機械学習を用いて回帰モデルを構築することで、複雑な相関を有するHCの実験条件と $x$ を体系的に制御することができると考えられる。特に、幅広い用途での体系的な予測への利用が期待できるDNNを用いた回帰モデルは<sup>1-6)</sup>、第4章および第5章の結果においても高い妥当性および予測性能を示した。

そこで本章では、第3章および第4章の知見を基に、濃縮海水からのHC合成における実験条件として、 $C$ および $\omega$ を変化させ、様々な $x$ を有するHCを合成した。また、DNNにおけるハイパーパラメータである活性化関数、ニューロン数( $N_{\text{Neur}}$ )、隠れ層の数( $N_{\text{HL}}$ )、および学習回数( $N_{\text{LT}}$ )を変化させることで、DNNを用いた各実験条件と $x$ の関係を予測する回帰モデルを構築し、 $C$ および $\omega$ がHCの $x$ に及ぼす影響を解析した。

## 6-2 実験および回帰モデルの構築

### 6-2-1 ハイドロカルマイトの反応晶析

実験には第 3 章と同様、塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ; ナカライテスク株式会社製) および塩化アルミニウム 6 水和物 ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; ナカライテスク株式会社製) を蒸留水へ溶解させることで濃縮海水を調製した。濃縮海水中の  $C$  は 0.10–1.0 mol/L の範囲で変化させ、Al/Ca 比は 0.50 に設定した。HC 合成におけるアルカリ源には、NaOH (ナカライテスク株式会社製) を選択し、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液濃度が 1.0 mol/L となるように調製した。実験装置は、TV 晶析装置 (株式会社徳寿工作所製)、送液ポンプ (Cole-Parmer Instrument Company 製)、pH メーター (株式会社堀場製作所製) により構成される。TV 晶析装置は固定された外筒と回転する内筒の二つの同軸円筒から構成されている。外筒および内筒の直径はそれぞれ 42 mm および 40 mm、長さはいずれも 125 mm であり、装置内容量は 20 mL である。

濃縮海水および NaOH 水溶液を TV 晶析装置内に連続供給し、晶析装置出口における溶液 pH が 11.5 において HC を合成した。濃縮海水の供給速度は 60 mL/min で、 $\omega$  は 500–4,000  $\text{min}^{-1}$  の範囲で変化させ、晶析装置出口の溶液 pH は NaOH 水溶液の供給速度を変化させることで 11.5 の一定に保った。HC の合成条件を **Table 6-1** に整理する。

固相生成物は、X 線回折装置 (XRD; 株式会社リガク製) を用いて同定し、HC 中の Ca および Al の組成は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP; 株式会社島津製作所製) を用いて測定し、組成比から式 (6-1) を用いて一般式中の  $x$  を算出した。

$$x = \frac{[\text{Al}]}{[\text{Ca}] + [\text{Al}]} \quad (6-1)$$

**Table 6-1** Summary of the experimental conditions for HC crystallization

<b>Experimental condition</b>	
Concentration of the concentrated seawater ( $C$ ) [mol/L]	0.10–1.0
Feed rate of the concentrated seawater [mL/min]	60
Concentration of NaOH solution [mol/L]	1.0
Ratio of Al/Ca in the concentrated seawater [-]	0.50
Solution pH [-]	11.5
Rotation seed ( $\omega$ ) [ $\text{min}^{-1}$ ]	500 – 4,000
Reaction temperature [K]	298
Drying temperature [K]	373
Clearance [m]	$1.0 \times 10^{-3}$
Internal volume [mL]	20
Diameter of inner cylinder [m]	$2.0 \times 10^{-2}$
Diameter of inner cylinder [m]	$2.1 \times 10^{-2}$

## 6-2-2 DNN を用いた回帰モデルの構築

入力値となる説明変数には、第3章で変化させた実験条件である  $C$  および  $\omega$  を選択し、HC の  $x$  を出力値となる目的変数に設定した。各作製条件の組み合わせた合計 25 条件により作製された HC の  $x$  データのうち、15 データを回帰モデルの構築に用いるトレーニングデータ、10 データを構築された回帰モデルが未知のデータを予測する性能を評価するために用いるテストデータとしてランダムに選択し分割した。また、回帰モデルの入力値および出力値である値 ( $z$ ) は、各入力値および出力値の次元の考慮の必要をなくすために、第4章と同様に式(6-2)により標準化した。

$$z' = \frac{z - \mu}{\sigma} \quad (6-2)$$

ここで、 $z'$  は標準化された値を示しており、 $\mu$  および  $\sigma$  は平均値および標準偏差をそれぞれ示している。

第5章と同様、第4章での知見を基に DNN を用いる場合の各ハイパーパラメータを最適化した。ハイパーパラメータには、活性化関数、ニューロンの数 ( $N_{\text{Neur}}$ )、隠れ層の数 ( $N_{\text{HL}}$ )、および学習回数 ( $N_{\text{LT}}$ ) をそれぞれ選択し変化させた。また、本章における DNN を用いた回帰モデルの構築においても、第4章の DNN 用いた回帰モデルのハイパーパラメータを初期のハイパーパラメータに設定した。その際の初期のハイパーパラメータは、活性化関数が  $\tanh$  関数、 $N_{\text{Neur}}$  が 6 個、 $N_{\text{HL}}$  が 6 層、および  $N_{\text{LT}}$  が 1,500 回である。

活性化関数の比較では、第4章および第5章と同様、シグモイド関数、 $\tanh$  関数、ReLU 関数を用いた場合について検討した。各関数の式を式(6-3)–(6-5)にそれぞれ示す。

$$h(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (6-3)$$

$$h(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (6-4)$$

$$h(x) = \begin{cases} x & (x > 0) \\ 0 & (x \leq 0) \end{cases} \quad (6-5)$$

$N_{\text{Neur}}$  および  $N_{\text{HL}}$  の最適化においても第4章および第5章と同様、 $N_{\text{Neur}}$  を 1–10 個および  $N_{\text{HL}}$  を 0–10 層の範囲で変化させ、 $N_{\text{LT}}$  の最適化では  $N_{\text{LT}}$  を 5–5,000 の範囲で変化させた。いずれの場合においても、第4章および第5章と同様、損失関数には平均二乗誤差を用い、最適化方法には確率的勾配降下法を採用した。DNN の最適化における各ハイ

パーパラメータの条件を **Table 6-2** に示す。

第 4 章および第 5 章と同様、構築した回帰モデルの妥当性および予測性能は、式 (6-6)、(6-7) により算出される決定係数 ( $R^2$ ) および予測係数 ( $Q^2$ ) を用いて評価した。また、式 (6-8) により、二乗平均平方根誤差 (RMSE) についても算出した。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{calc.}} - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_{\text{mean}} - y_i)^2} \quad (6-6)$$

$$Q^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{pred.}} - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_{\text{mean}} - y_i)^2} \quad (6-7)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i^{\text{calc., pred.}} - y_i)^2} \quad (6-8)$$

式中の  $y_i$ ,  $y_i^{\text{calc.}}$ , および  $y_i^{\text{pred.}}$  は、実測値, トレーニングデータを用いた計算値, テストデータを用いた予測値をそれぞれ示しており, 添え字の  $i$  は  $i$  番目のデータ,  $y_{\text{mean}}$  は実測値の平均値を表している。

また比較として、第 4 章および第 5 章と同様、LSM および SVR により構築した回帰モデルについても構築し、 $R^2$  および  $Q^2$  の比較によってその妥当性および予測性能を評価した。

**Table 6-2** Summary of the hyperparameter ranges used to optimize the DNN method

<b>Parameter</b>	
Number of hidden layers ( $N_{H.L.}$ ) [-]	1–10
Number of neurons ( $N_{Neur.}$ ) [-]	1–10
Activation function	Sigmoid Hyperbolic tangent Rectified linear unit
Loss function	Mean square error
Optimization method	Stochastic gradient descent
Learning times ( $N_{L.T.}$ ) [-]	5–5,000

## 6-3 結果および考察

### 6-3-1 各実験条件におけるハイドロカルマイトの $x$ 変化

HC の  $x$  に対する実験条件の影響の影響を検討するために、 $C$  を 0.10–1.0 mol/L,  $\omega$  を 500–4,000  $\text{min}^{-1}$  を変化させた合計 25 条件において HC を反応晶析させた。 $C$  および  $\omega$  は、実験操作可能な範囲内の最大値と最小値を含むように設定した。いずれの実験条件においても HC の XRD パターンが確認された。また、ICP を用いて測定した HC 中の Ca および Al の組成から  $x$  算出した。

各実験条件において得られた HC の  $x$  のデータを **Table 6-3** に示す。さらに、式(6-2)を用いて標準化した値を **Table 6-4** に示す。以降の機械学習を用いた回帰モデルの構築では、全 25 条件の実験データのうち、15 データをトレーニングデータとして回帰モデルの構築に用い、残りの 10 データをテストデータとして構築された回帰モデルの予測性能を評価するために用いた。

**Table 6-3** Experimental data for the relationship between the experimental conditions and  $x$  of HC

Run	$C$	$\omega$	$x$
1	0.10	500	0.28
2	0.25	500	0.27
3	0.50	500	0.26
4	0.75	500	0.25
5	1.0	500	0.25
6	0.10	1,000	0.25
7	0.25	1,000	0.26
8	0.50	1,000	0.25
9	0.75	1,000	0.25
10	1.0	1,000	0.24
11	0.10	2,000	0.23
12	0.25	2,000	0.23
13	0.50	2,000	0.25
14	0.75	2,000	0.23
15	1.0	2,000	0.23
16	0.10	3,000	0.23
17	0.25	3000	0.23
18	0.50	3,000	0.25
19	0.75	3,000	0.23
20	1.0	3,000	0.23
21	0.10	4,000	0.24
22	0.25	4,000	0.22
23	0.50	4,000	0.25
24	0.75	4,000	0.22
25	1.0	4,000	0.24



**Table 6-4** Standardized data for the relationship between the experimental conditions and  $x$  of HC

Run	$C$	$\omega$	$x$
1	-1.29	-1.25	2.56
2	-0.83	-1.25	1.68
3	-0.06	-1.25	1.02
4	0.70	-1.25	0.55
5	1.47	-1.25	0.23
6	-1.29	-0.86	0.56
7	-0.83	-0.86	1.17
8	-0.06	-0.86	0.80
9	0.70	-0.86	0.39
10	1.47	-0.86	-0.34
11	-1.29	-0.08	-0.58
12	-0.83	-0.08	-0.92
13	-0.06	-0.08	0.19
14	0.70	-0.08	-0.57
15	1.47	-0.08	-0.77
16	-1.29	0.70	-0.53
17	-0.83	0.70	-0.79
18	-0.06	0.70	0.48
19	0.70	0.70	-1.11
20	1.47	0.70	-0.87
21	-1.29	1.48	0.16
22	-0.83	1.48	-1.56
23	-0.06	1.48	0.55
24	0.70	1.48	-1.83
25	1.47	1.48	-0.50

### 6-3-2 DNN を用いた回帰モデルの構築

第4章の知見を基に HC の  $x$  を予測する回帰モデルを構築した。回帰モデルの構築には第5章と同様、第4章で最も高い妥当性および予測性能を示した DNN を用いた。モデルへの入力値には、説明変数である  $C$  (0.10–1.0 mol/L) および  $\omega$  (500–4,000 min<sup>-1</sup>), 予測する出力値には目的変数である HC の  $x$  をそれぞれ選択した。トレーニングデータを用いて式(6-6)によって算出される  $R^2$  の比較により回帰モデルの妥当性を評価し、DNN のハイパーパラメータ (活性化関数,  $N_{\text{H.L.}}$ ,  $N_{\text{Neur.}}$ , および  $N_{\text{L.T.}}$ ) を変化させた場合の  $R^2$  の比較から最適な各ハイパーパラメータを決定した。各ハイパーパラメータの初期値は、活性化関数が tanh 関数,  $N_{\text{Neur.}}$  が 6 個,  $N_{\text{H.L.}}$  が 6 層, および  $N_{\text{L.T.}}$  が 1,500 回である。これは第4章における DNN を用いた場合の回帰モデルにおける各ハイパーパラメータである。

活性化関数の最適化では、 $N_{\text{Neur.}}$  が 6 個,  $N_{\text{H.L.}}$  が 6 層, および  $N_{\text{L.T.}}$  が 1,500 回の条件下において、tanh 関数, ReLU 関数, およびシグモイド関数を用いた場合のモデル妥当性を比較した。Fig. 6-1 に HC の  $x$  の実測値と各活性化関数を用いた DNN により構築した回帰モデルより得られた計算値との関係を示す。また、各活性化関数を用いた場合の  $R^2$  値を Table 6-5 に示す。図中の  $y=x$  の直線にプロットが近づくほど  $R^2$  値が 1.0 に近づき妥当性が高くなることを示していることから、tanh 関数を用いた場合の回帰モデルの妥当性が最も高いことを示しており、活性化関数には tanh 関数を用いることが有効であると考えられた。

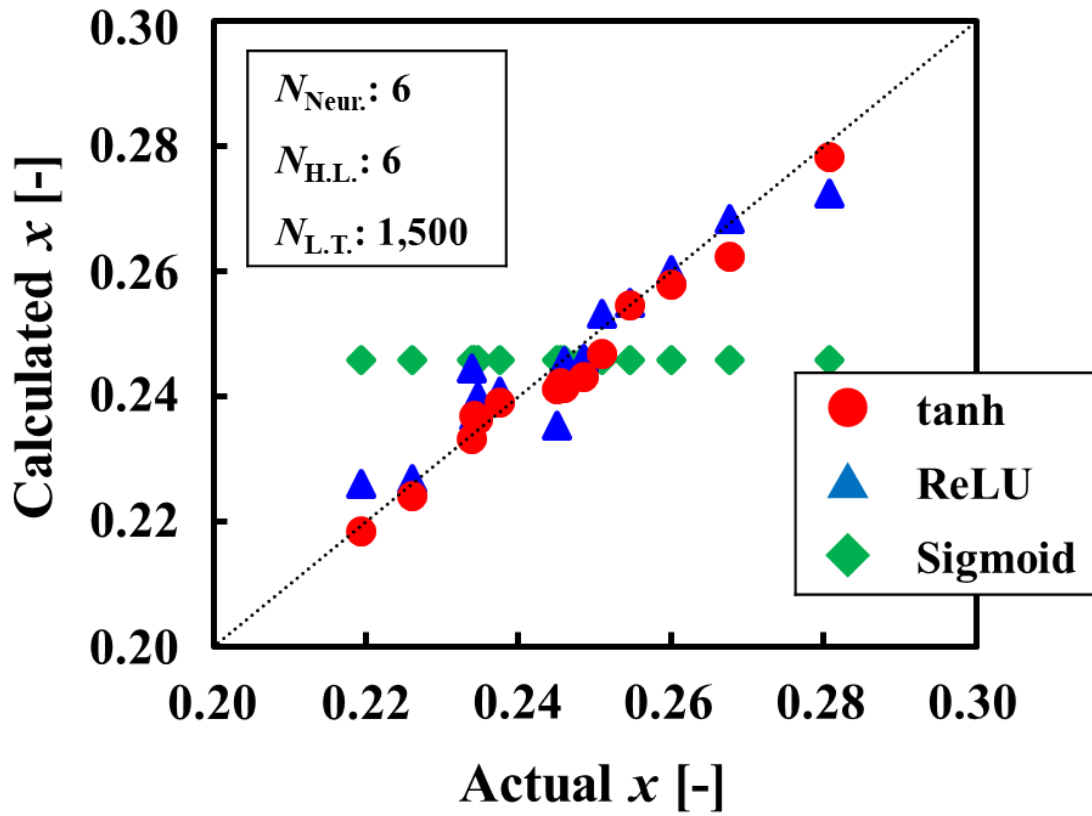
DNN の  $N_{\text{Neur.}}$  を最適化では、第4章における DNN のハイパーパラメータである活性化関数が tanh 関数,  $N_{\text{H.L.}}$  が 6 層, および  $N_{\text{L.T.}}$  が 1,500 回の条件下において、 $N_{\text{Neur.}}$  を 1–10 個の範囲で変化させた。 $N_{\text{Neur.}}$  を変化させた場合の  $R^2$  値の変化を Fig. 6-2 に示す。 $N_{\text{Neur.}}$  を 1–6 個の範囲では  $R^2$  値は  $N_{\text{Neur.}}$  の増加にともない増大したのに対し、 $N_{\text{Neur.}}$  を 6 個以上に増加させた場合においては、 $N_{\text{Neur.}}$  の増加に関わらず  $R^2$  値はほぼ一定となった。 $N_{\text{Neur.}}$  を 1–6 個における  $N_{\text{Neur.}}$  の増加にともなう  $R^2$  値の増加は、実験条件と HC の  $x$  の適合が向上したことに起因し、十分に適合したことによって、 $N_{\text{Neur.}}$  が 6 個以上では  $R^2$  値がほぼ一定になったと考えられる。よって、 $N_{\text{Neur.}}$  は 6 個に設定することが有効であると考えられた。

$N_{\text{H.L.}}$  の最適化においては、 $N_{\text{Neur.}}$  を最適化と同様に第4章における DNN のハイパーパラメータである活性化関数が tanh 関数,  $N_{\text{Neur.}}$  が 6 個, および  $N_{\text{L.T.}}$  が 1,500 回の条件下に

において、 $N_{HLL}$ を0–10層の範囲で変化させた。 $N_{HLL}$ を変化させた場合の $R^2$ 値の関係を **Fig. 6-2** に示す。 $N_{HLL}$ が0–5層の範囲において $N_{HLL}$ の増加にともないわずかに $R^2$ 値が増加したが、 $N_{HLL}$ が5–10層の範囲では $N_{HLL}$ の増加に関わらずほぼ一定となる傾向が見られた。ここから、DNNにおける $N_{HLL}$ は5層に設定することが有効であると考えられた。

また、DNNの $N_{L.T.}$ を最適化するために、他のハイパーパラメータの最適化と同様、活性化関数が $\tanh$ 関数、 $N_{Neur.}$ が6個、および $N_{HLL}$ が5層の条件下において、 $N_{L.T.}$ を5–5,000回の範囲で変化させ $R^2$ 値を比較した。**Fig. 6-3**に $N_{HLL}$ を変化させた場合の $R^2$ 値を示す。 $N_{L.T.}$ が5–500回の範囲において $R^2$ 値は $N_{L.T.}$ の増加にともない顕著に増加し、 $N_{L.T.}$ が500–2,000回の範囲において $R^2$ 値の増加の傾きが緩やかとなった。また、 $N_{L.T.}$ が2,000回以上では $N_{HLL}$ に関わらず $R^2$ 値がほぼ一定であり1.0に達していた。したがって、DNNに $N_{L.T.}$ は2,000回に設定することが妥当であると考えられた。

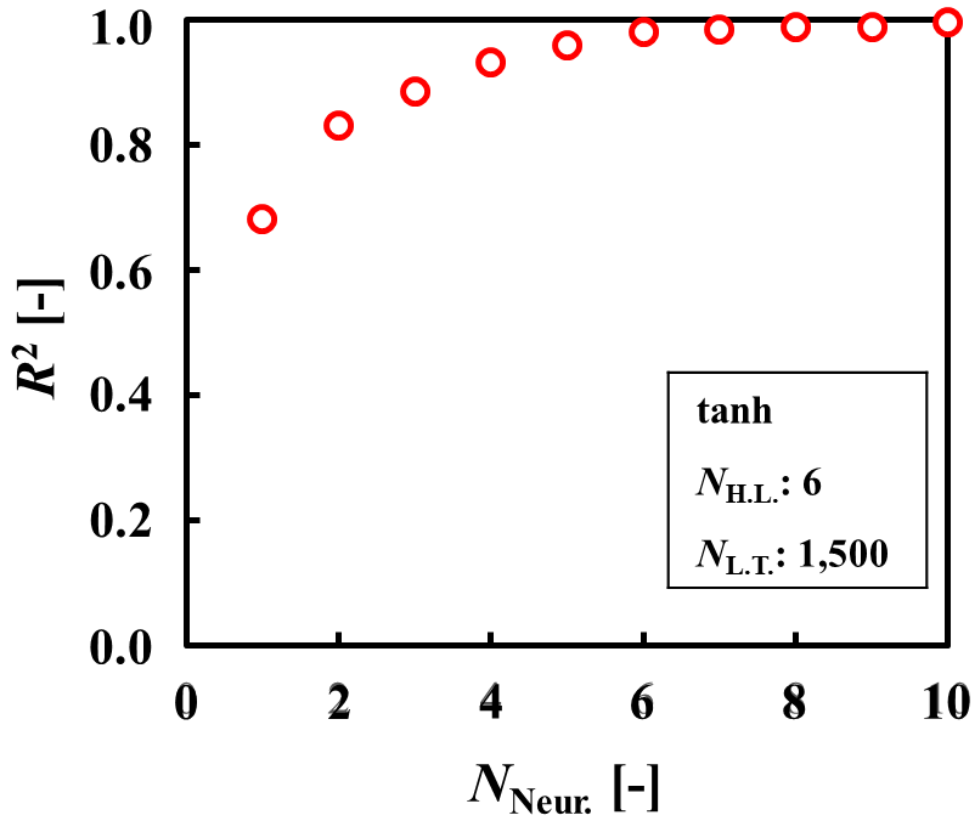
以上の結果より、本研究においてDNNを用いてHCの $x$ を予測する回帰モデルを構築する場合、DNNのハイパーパラメータである活性化関数を $\tanh$ 関数、 $N_{Neur.}$ を6個、 $N_{HLL}$ を5層、 $N_{L.T.}$ は2,000回に設定することで高い妥当性を有する回帰モデルを構築することができると考えられた。



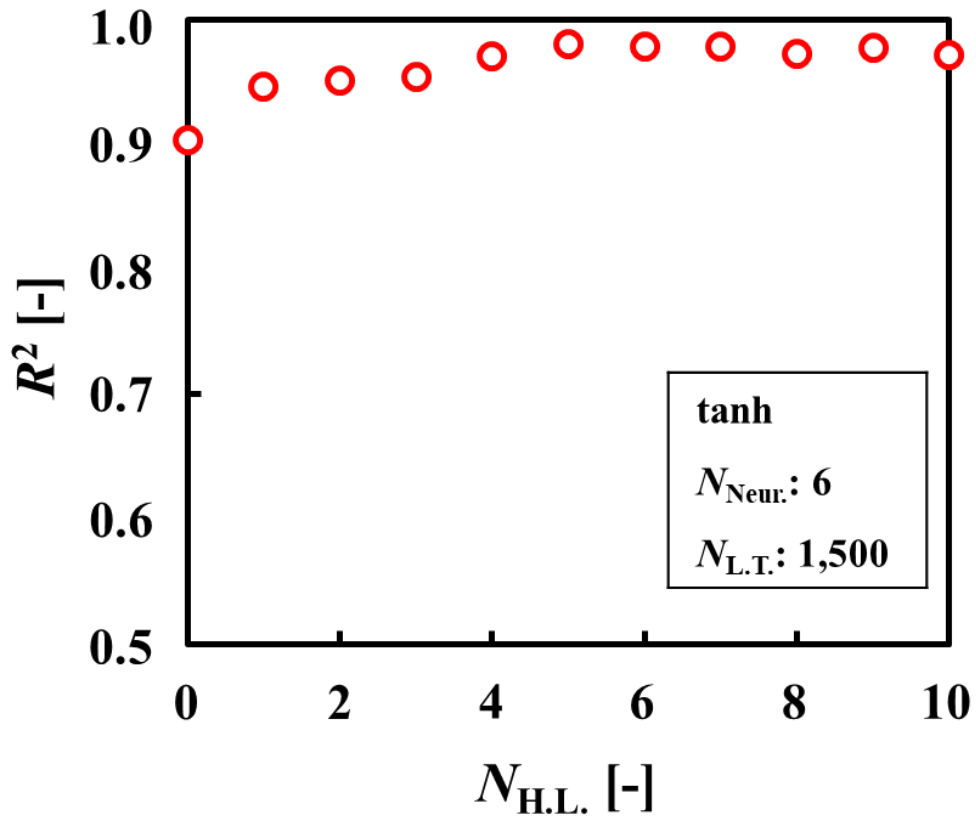
**Fig. 6-1** Relationship between the actual and calculated  $x$  of HC at the various activation functions in DNN regression model

**Table 6-5** Relationship between the  $R^2$  values and activation functions for optimizing the DNN regression model

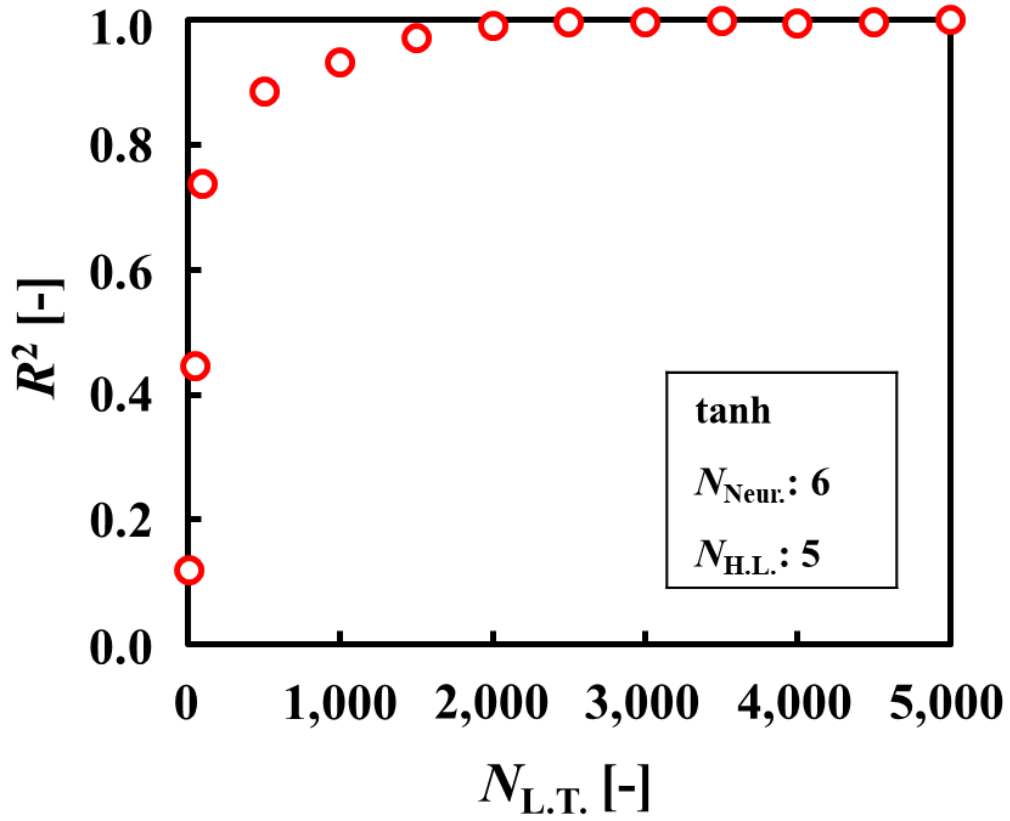
<b>Activation function</b>	<b><math>R^2</math></b>
tanh	0.958
ReLU	0.892
Sigmoid	$-1.40 \times 10^{-5}$



**Fig. 6-2**  $R^2$  values with variation in  $N_{\text{Neur.}}$  for optimizing the DNN regression model



**Fig. 6-3**  $R^2$  values with variation in  $N_{H.L.}$  for optimizing the DNN regression model



**Fig. 6-4**  $R^2$  values with variation in  $N_{L.T.}$  for optimizing the DNN regression model



### 6-3-3 構築された回帰モデルの比較

前章においてハイパーパラメータ(活性化関数,  $N_{HL}$ ,  $N_{Neur}$ , および  $N_{LT}$ )を最適化した DNN により構築した回帰モデルを用いて, 各実験条件を変化させた場合における HC の  $x$  の変化を予測した。また, 第 4 章での知見を基に LSM および SVR を用いた回帰モデルを比較として構築し, 各回帰モデルの妥当性および予測性能を評価した。第 4 章と同様に妥当性の評価には  $R^2$  値を用い, 予測性能の評価にはテストデータから式(6-7)によって算出される  $Q^2$  値を用いた。また, トレーニングデータおよびテストデータを用いた場合の RMSE 値( $RMSE_{train}$ ,  $RMSE_{test}$ )を式(6-8)により算出した。

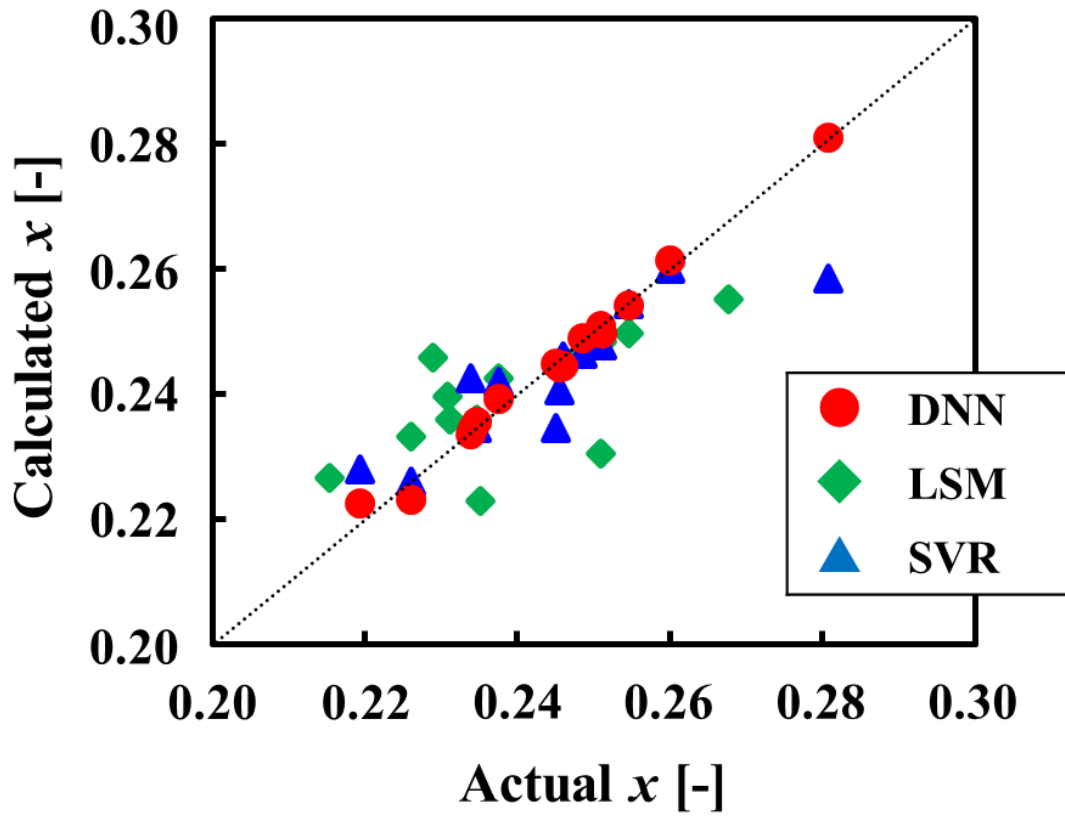
各機械学習手法(DNN, LSM, および SVR)により構築した回帰モデルの妥当性を評価するために, トレーニングデータにおける HC の  $x$  の実測値と各機械学習手法を用いて構築した回帰モデルの計算値の関係を Fig. 6-5 に示す。第 4 章でも述べたように, 図中の横軸はトレーニングデータにおける実測値を示しており, 縦軸はトレーニングデータにおける計算値を示している。また, 図中の  $y=x$  の直線に各プロットが近づくほど,  $R^2$  値が 1.0 に近づき, 妥当性が高くなることを示している。また, 各手法における回帰モデルにおける  $R^2$  値および  $RMSE_{train}$  を Table 6-6 に示す。 $RMSE_{train}$  値は計算値と実測値との間の誤差であり, 小さいほど回帰モデルの妥当性が高いことを示している。各回帰モデルにおける  $R^2$  値を比較すると,  $DNN(0.992) > SVR(0.775) > LSM(0.478)$  と DNN を用いた場合の  $R^2$  値が最も大きく, 回帰モデルの最も高い妥当性を示した。また, 各  $RMSE_{train}$  も DNN を用いた場合が最も小さいことから,  $RMSE_{train}$  の比較においても回帰モデルの妥当性が最も高いと考えられた。

各回帰モデルの予測性能を評価するために, テストデータを用いた場合における HC の  $x$  の実測値と各回帰モデルの予測値の関係を Fig. 6-6 に示す。図中の横軸はテストデータにおける実測値, 縦軸はテストデータにおける予測値を示しており, 妥当性の評価と同様, 図中の各プロットが  $y = x$  の直線近づくほど,  $Q^2$  値が 1.0 に近づき回帰モデルの予測性能が高いことを示している。また, Table 6-7 に各モデルにおける  $Q^2$  値および  $RMSE_{test}$  を示す。 $RMSE_{test}$  値は予測値と実測値との間の誤差を示すことから,  $RMSE_{test}$  値が小さいほど予測性能の高い回帰モデルであることを示している。各回帰モデルにおける  $Q^2$  値の比較より,  $DNN(0.960) > LSM(0.410) > SVR(0.055)$  と DNN を用いた場合の  $Q^2$  値が最も大きいことから, DNN を用いた場合の回帰モデルの予測性能が最も高いと考えられた。また, 各  $RMSE_{test}$  値を比較した場合においても DNN を用いた場合の

RMSE<sub>test</sub> 値が最も小さいことから、DNN を用いた場合の回帰モデルの予測性能が最も高いと考えられた。

本研究において DNN を用いて構築された回帰モデルの  $R^2$  値は 0.992、 $Q^2$  値は 0.960 と高い値を示した。パラメータの解析に用いる回帰モデルには 0.8 程度以上の  $R^2$  値および 0.6 程度以上の  $Q^2$  値が求められることから<sup>7,8)</sup>、DNN を用いて構築した HC の  $x$  を予測する回帰モデルは、高い妥当性および予測性能を有すると考えられる。この時の RMSE<sub>train</sub> および RMSE<sub>test</sub> はそれぞれ  $7.78 \times 10^{-6}$ 、 $3.28 \times 10^{-5}$  であった。

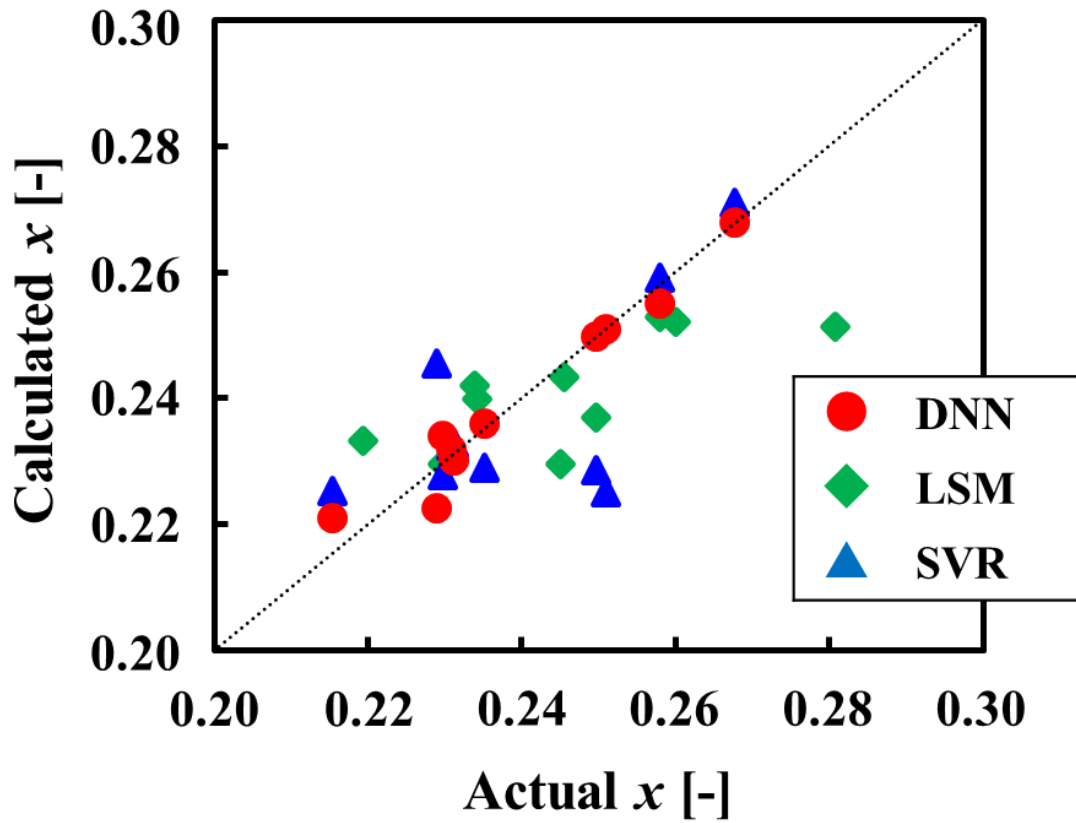
以上の結果より、説明変数と目的変数間の複雑な相関を予測できる DNN を回帰モデルの構築に適用することで、HC における実験条件と  $x$  の相関を良好に表現および予測できると考えられた。



**Fig. 6-5** Relationship between the actual and calculated Mg/Ca ratio of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  at the various regression models

**Table 6-6** Summary of the  $R^2$  and RMSE values for the various regression models

	$R^2$ [-]	$\text{RMSE}_{\text{train}}$ [-]
<b>DNN</b>	0.992	$7.78 \times 10^{-6}$
<b>LSM</b>	0.478	$3.48 \times 10^{-4}$
<b>SVR</b>	0.775	$2.08 \times 10^{-5}$



**Fig. 6-6** Relationship between the actual and predicted Mg/Ca ratio of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  at the various regression models

**Table 6-7** Summary of the  $Q^2$  and RMSE values for the various regression models

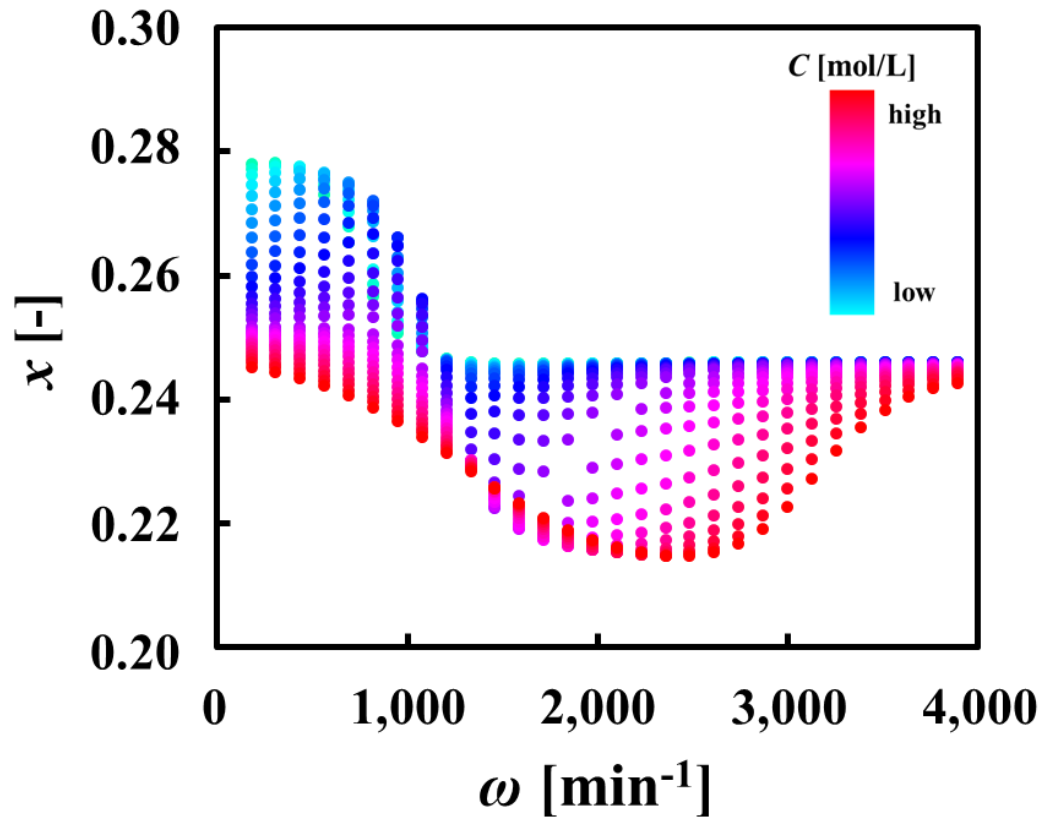
	$Q^2$ [-]	$RMSE_{test}$ [-]
<b>DNN</b>	0.960	$3.28 \times 10^{-5}$
<b>LSM</b>	0.410	$5.20 \times 10^{-4}$
<b>SVR</b>	0.055	$4.89 \times 10^{-4}$

#### 6-3-4 実験条件がヒドロカルマイトの $x$ に及ぼす影響の解析

前節において構築した回帰モデルの中で、最も高い妥当性および予測性能を示した DNN を用いて構築した回帰モデルにより、HC の合成における実験条件と  $x$  の関係を解析した。DNN により構築した回帰モデルに適用した  $C$  および  $\omega$  の範囲は、 $C$  が 0.10–1.0 mol/L、 $\omega$  が 500–4,000 min<sup>-1</sup> である。入力値である  $C$  および  $\omega$  を範囲内で分割し、DNN により構築した回帰モデルを用いて HC の  $x$  を予測した。

Fig. 6-7 に DNN により構築した回帰モデルを用いて算出した  $C$  および  $\omega$  が HC の  $x$  に及ぼす影響を解析した結果を示す。図より、 $C$  が一定の条件下で  $\omega$  を変化させた場合の HC の  $x$  の変化に着目すると、いずれの  $C$  においても  $\omega$  が小さい範囲では  $\omega$  の増加にともない  $x$  が減少する傾向が見られた。また、 $C$  が大きい範囲において、 $\omega$  を高めると HC の  $x$  が増加する傾向が見られた。 $\omega$  の増加にともなう  $x$  の減少は、 $\omega$  の増加によって晶析槽全体の過飽和の偏りが小さくなったことで、局所的な高濃度場の創成が抑制されたと考えられたことに起因すると考えられる。また第 2 章で述べたように、単一の TV 中の濃度分布を三次元的に数値解析した研究において<sup>9)</sup>、各位置における拡散速度の違いによって TV の内側よりも外側において物質移動が促進されることから、単一の TV 中で濃度分布が生じることが報告されていることから、 $\omega$  の増加によって共沈反応が生じる領域近傍の pH が高くなったことに起因すると考えられる。 $C$  が HC の  $x$  に及ぼす影響に着目すると、いずれの  $\omega$  においても  $C$  の増加にともない HC の  $x$  が減少する傾向が見られた。また、 $\omega$  が一定の条件下で  $C$  を変化させた場合の HC の  $x$  の変化に着目すると、 $\omega$  が小さい範囲においては  $C$  の影響が大きいのに対し、 $\omega$  が大きい範囲における  $C$  が HC の  $x$  に及ぼす影響はほとんど見られなかった。

以上の結果より、TV 晶析装置を用いて濃縮海水から HC を合成する場合において、HC 粒子中の  $x$  を制御するためには  $C$  および  $\omega$  の両方を考慮する必要があると考えられた。



**Fig. 5-7** Effects of  $d_{bb1}$  and  $t$  variations on Mg/Ca ratio of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$



## 6-4 結言

規則的な対流する環状の流れにより物質移動を促進する TV を用いて、濃縮海水中の Ca を  $x$  が制御された HC として回収するために、 $C$  および  $\omega$  を変化させた条件下で  $x$  の異なる HC を合成した。また、濃縮海水からの HC の合成プロセスを最適化するために、DNN を用いて回帰モデルを構築し HC の  $x$  を予測した。比較として、LSM および SVR を用いた回帰モデルについても構築した。さらには、最も高い妥当性および予測性能を有する回帰モデルを用いて、各実験条件が HC の  $x$  に及ぼす影響を解析した。得られた結果は以下の通りである。

- 1) 実験条件である  $C$  および  $\omega$  を変化させて、濃縮海水から  $x$  の異なる HC を合成した。
- 2) トレーニングデータを用いて、DNN における各ハイパーパラメータ (活性化関数,  $N_{\text{H.L.}}$ ,  $N_{\text{Neur.}}$ , および  $N_{\text{L.T.}}$ ) を最適化したところ、活性化関数を  $\tanh$  関数,  $N_{\text{Neur.}}$  を 6 個,  $N_{\text{H.L.}}$  を 5 層,  $N_{\text{L.T.}}$  は 2,000 回に設定することで妥当性の高い回帰モデルが構築された。
- 3) 機械学習 (DNN, LSM, SVR) により構築した回帰モデルにおける妥当性および予測性能を比較すると、DNN を用いて構築した回帰モデルが最も高い妥当性および予測性能を示した。
- 4) 各機械学習手法の中から DNN を用いて構築した回帰モデルを用いて、 $C$  および  $\omega$  が HC の  $x$  に及ぼす影響を解析した結果、 $x$  を制御するためには  $C$  および  $\omega$  の両方を考慮する必要があると考えられた。

## References

- 1) F. Aydin *et al.*, *Adv. Powder Technol.*, **32**, 445–463 (2021)
- 2) M. D. Ghatak *et al.*, *Fuel*, **232**, 178–189 (2018)
- 3) M. Tanzifi *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **510**, 246–261 (2018)
- 4) Y. Horie *et al.*, *Gasrointest. Endosc.*, **89**, 25–32 (2019)
- 5) J. M. Stokes *et al.*, *Cell*, **180**, 688–702 (2020)
- 6) J. R. Goldsmith *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **7**, 212–230 (1955)
- 7) Y. Matsuoka *et al.*, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **58**, 414–42 (2021)
- 8) T. Gurgenc *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **127**, 185103 (2020)
- 9) S. Sato *et al.*, *Bull. Tomakomai National College of Technol.*, **50**, 33–38 (2015)



## 第 7 章 結論

本論文では、海水溶存資源の利用技術である製塩や淡水化のプロセスより排出される濃縮海水中に溶存する Ca を回収する手法として、機能性材料としての応用が期待できる炭酸塩および水酸化物の合成を検討した。また、得られた粒子を機能性材料として用いるために、合成した粒子の粉体特性が機能性材料の特性に及ぼす影響を検討した。さらには、機能性材料の特性を最適化するために、様々な機械学習手法を用いて回帰モデルを構築し、各合成条件と得られる粒子の粉体特性の粉体特性を最適化した。

本研究の意義と目的を述べた第 1 章につづく第 2 章で、気泡径 100  $\mu\text{m}$  以下の小さな気泡であるファインバブルの近傍の微細な気-液界面を結晶の核化が支配的に進行する新規の晶析場として用いて、炭酸塩である  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を合成し、その粉体特性である Mg/Ca 比などの粉体特性を評価した。また、機能性材料である無機蛍光体に得られた  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を応用するために、 $\text{TbCl}_3$  と  $\text{CeCl}_3$  の混合水溶液中に浸漬させ、得られた無機蛍光体の発光特性を評価した。その結果、気泡径の微細化および気-液界面積の増加によって、Mg/Ca 比が増加することが分かった。また得られる粒子を無機蛍光体に転換した場合、Mg/Ca 比が 0.5 程度の  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  粒子が、高い発光強度を有する無機蛍光体の合成に適していることも分かった。

第 3 章では、固定された内筒と回転する外筒との間に液体を満たした状態で内筒を回転させることにより生じる規則的な渦状の流れで、物質移動の促進と規則的な濃度領域の創生が期待できるテイラーボルテックス (TV) を着目し、水酸化物であるハイドロカルマイト (HC) を合成し、その粉体特性である三価の金属陽イオン比 ( $x$ ) などの粉体特性を評価した。また、得られた HC を機能性材料である陰イオン交換材料として用いるために、陰イオンを含む水溶液に得られた HC を浸漬させ、浸漬前後の HC の粉体特性および陰イオン吸着量の時間変化から、HC 粒子を用いた陰イオンの除去挙動について検討した。その結果、TV の導入が高い pH 領域を生成するため、濃縮海水中の Ca イオン濃度 ( $C$ ) および内筒の回転速度 ( $\omega$ ) を増加させると  $x$  の減少を引き起こすことが分かった。また得られた HC 粒子をイオン交換材料として用いた場合、比較的イオン半径の小さい陰イオンは HC の水酸化物層間への取り込みおよび粒子表面への吸着によって除去され、イオン半径や分子サイズの比較的大きな陰イオンは層間に吸収されることなく粒子表面における吸着のみによって除去されることが分かった。

第 4 章では、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  および HC の粉体特性を最適化する手法として、最小二乗法 (LSM) や主成分回帰 (PCR)、サポートベクター回帰 (SVR) や多層ニューラルネットワーク

ーク (DNN) などの統計学および機械学習の手法に着目し、複雑な相関を有する粒子の作製条件と粉体特性の間の関係を予測・最適化する回帰モデルを構築に着目した。モデル物質として  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  被覆型複合粒子を選択し、種々の構築手法を用いて回帰モデルを構築することで、複雑な相関を有する粒子の作製条件と粉体特性の間の関係を予測・最適化する手法を検討した。さらには、最も高い妥当性および予測性能を有する回帰モデルを用いて、各作製条件が  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  被覆型複合粒子の粉体特性に及ぼす影響を解析した。その結果、回帰モデルの妥当性および予測性能は DNN を用いて構築した場合が最も高い結果となった。また、各機械学習手法の中から最も高い妥当性および予測性能を示した DNN を用いて構築した回帰モデルによって、各作製条件が  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  被覆型複合粒子の粉体特性に及ぼす影響を解析した結果、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  被覆型複合粒子の粉体特性に最も大きな影響を及ぼす作製条件を解析することができた。

第 5 章では、微細な気-液界面を結晶の核化が進行する新規の晶析場として用いて、濃縮海水中の Ca を Mg/Ca 比の高い  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  として回収するために、様々な実験条件下 ( $d_{\text{bbi}}$ , pH,  $T$ ,  $t$ , および  $F$ ) において、Mg/Ca 比の異なる  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を合成した。また、濃縮海水からの  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の合成プロセスを最適化するために、DNN を用いて回帰モデルを構築し  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比を予測した。比較として、LSM および SVR を用いた回帰モデルについても構築した。さらには、最も高い妥当性および予測性能を有する回帰モデルを用いて、各実験条件が  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比に及ぼす影響を解析した。その結果、DNN のハイパーパラメータ (活性化関数,  $N_{\text{H.L.}}$ ,  $N_{\text{Neur.}}$ , および  $N_{\text{L.T.}}$ ) を最適化したところ、活性化関数を tanh 関数,  $N_{\text{Neur.}}$  を 4 個,  $N_{\text{H.L.}}$  を 2 層,  $N_{\text{L.T.}}$  は 1,000 回に設定することで妥当性の高い回帰モデルが構築され、機械学習 (DNN, LSM, SVR) により構築した回帰モデルにおける妥当性および予測性能を比較すると、DNN を用いて構築した回帰モデルが最も高い妥当性および予測性能を示した。また、最も高い妥当性および予測性能を示した DNN を用いて構築した回帰モデルを用いて、各実験条件が  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比に及ぼす影響を解析した結果、各実験条件の影響の大きさは、 $t > d_{\text{bbi}} > t > T > F > \text{pH}$  となり、 $d_{\text{bbi}}$  を微細化することによって短い時間で Mg/Ca 比の高い  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を合成できることが示唆された。

第 6 章では、規則的な対流する環状の流れにより物質移動を促進する TV を用いて、濃縮海水中の Ca を  $x$  が制御された HC として回収するために、 $C$  および  $\omega$  を変化させた条件下で  $x$  の異なる HC を合成した。また、濃縮海水からの HC の合成プロセスを最

適化するために、DNN を用いて回帰モデルを構築し HC の  $x$  を予測した。比較として、LSM および SVR を用いた回帰モデルについても構築した。さらには、最も高い妥当性および予測性能を有する回帰モデルを用いて、各実験条件が HC の  $x$  に及ぼす影響を解析した。その結果、DNN における各ハイパーパラメータ(活性化関数,  $N_{H.L.}$ ,  $N_{Neur.}$ , および  $N_{L.T.}$ )を最適化したところ、活性化関数を tanh 関数,  $N_{Neur.}$  を 6 個,  $N_{H.L.}$  を 5 層,  $N_{L.T.}$  は 2,000 回に設定することで妥当性の高い回帰モデルが構築され、機械学習(DNN, LSM, SVR)により構築した回帰モデルにおける妥当性および予測性能を比較すると、DNN を用いて構築した回帰モデルが最も高い妥当性および予測性能を示した。また、最も高い妥当性および予測性能を示した DNN を用いて構築した回帰モデルを用いて、 $C$  および  $\omega$  が HC の  $x$  に及ぼす影響を解析した結果、 $x$  を制御するためには  $C$  および  $\omega$  の両方を考慮する必要があると考えられた。

第 7 章では、結言であり本論文の内容をまとめた。

以上、本論文は濃縮海水中に溶存する Ca を回収する手法の最適化を目的として、フラインバブルを用いた  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , および TV を用いた HC の合成を検討し、機能性材料として応用した場合において粉体特性が機能性材料の特性に及ぼす影響を明らかにした。また、様々な機械学習を用いて合成条件と粉体特性の関係を予測する回帰モデルを構築し、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  および HC の粉体特性の最適化した。本研究で提案した最適化手法は、海水溶存資源の利用および粒子合成において有用であると考えられる。

## 謝辭



本論文は、筆者が同志社大学大学院および日本大学大学院在籍時において実施した研究結果をまとめたものである。本論文を執筆するにあたり、数多くの方々のご指導およびご協力を賜りました。

はじめに、白川善幸教授には、本研究を進めるにあたり終始温かい激励とご指導・ご鞭撻、ご尽力を賜りました。研究室生活初日からご迷惑をおかけしましたが、三年間の研究生生活の中で、学術論文の投稿や国内外での研究発表等の数多くの機会を与えていただき、休日や年末年始、昼夜問わず多くのお時間を割いていただき、親身に向き合ってくださいました。私を受け入れてくださり、多大なるご厚意およびご恩情を賜り、心より感謝申し上げます。

吉田幹生教授には、日々の研究生生活を送る中で、多くのご助言およびご指導を賜りました。また、粉体工学研究室で円滑に研究を進められるように、様々にご配慮を賜りました。深く感謝申し上げます。

本論文の作成にあたり、有益なるご助言とご校閲を賜りました同志社大学の松本道明教授に深く感謝いたします。

日本大学の松本真和教授には、研究に関して右も左もわからない状態から博士論文を執筆するに至るまで面倒を見ていただきました。研究だけでなく何事に対しても多角的な視点を持つようにご指導いただき、一人の人間としての姿勢についても学ばせていただきました。多大なるご厚意およびご恩情を賜り、深く感謝申し上げます。

日本大学の日秋俊彦教授、公益財団法人塩事業センター海水総合研究所の正岡功士博士、神奈川工科大学の和田善成助教授、峯尾隼人研究員には、研究者としてのいろはを教わりました。心より感謝申し上げます。

藤井耀梨氏、岩本璃子氏には、日々の研究に関するディスカッションを通して、多くの発見を頂きました。お手数やご苦勞をおかけすることも多かつたかと思いますが、お二人の多大なお力添えや支えによって本論文を執筆することができたと強く感じています。深く御礼申し上げます。

多くの有益なるご助言および知見のご提供を賜りました日本大学の佐藤敏幸准教授、亀井真之介専任講師、室蘭工業大学の山中真也准教授、ホソカワミクロン株式会社の笹辺修司様、高橋達也様、株式会社徳寿工作所の谷本秀斗様、原田諒様に深く感謝申し上げます。

川幡大知博士、津川侑平氏、安藤健太郎氏、佐藤明澄氏、冨田早織氏、細見佳史氏に

は、幾度となく熱い意見交換を賜りました。深く感謝申し上げます。

また、ともに粉体工学研究室で研究を重ねた内田有里氏、斉藤佑樹氏、村岡侑弥氏、脇田一毅氏、川口大輝氏、小丸凌氏、美濃出桃花氏、山本歩美氏、蒲田泰雅氏、山田海斗氏、井上蓮汰氏、藤岡由子氏、宮本侑氏、柳原翔平氏、高田唯衣氏、棚井未来氏、百済海斗氏、杉原はるか氏、玉川鈴佳氏、大藤航平氏、坂井亮斗氏、中村拓未氏、平木寧弥氏、松島直史氏、森美聖氏、恩田美紀氏、小森舞氏、須佐見幸広氏、富永志織氏、内牧翔馬氏、岡本雄貴氏、菊森聡美氏、小先伯秋氏、多賀井瞳氏、中島将希氏、西村圭祐氏、宮内悠杜氏、山本純也氏、雨野敦氏、川島直輝氏、杉山哲平氏、福岡聖友氏、宇佐美志織氏、木下颯一朗氏、酒井大輝氏、多賀真吾氏、二宮辰弘氏、吉田昌平氏に深く感謝します。

日本大学大学院在籍時に晶析班とともに研究を重ねた土屋侑子氏、徐康健氏、飯出由佳氏、中野住怜氏、大津涼氏、小澤拓矢氏、千代間梓氏、仲田ひより氏、秋谷昂明氏、伊藤将吾氏、小林優大氏、佐藤空志氏、瀬田智哉氏、長岡紘輝氏、渡邊拓哉氏に深く感謝します。

公益財団法人塩事業センター海水総合研究所で、共同研究という好機を与えてくださり、研究の進め方等、多くのことをご教示いただいた吉川直人博士、中村彰夫研究員、中島聖珠研究員、金澤映里香氏、蓮見美紀氏、野田寧氏ら分析チームの皆様、永谷剛氏ら膜チームの皆様、加留部智彦氏ら資源チームの皆様、牛頭博之氏ら管理チームの皆様、元神奈川工科大学の山下麻貴氏に深く感謝します。

さらに、研究を遂行していく上で、御指導、御助言および御協力を賜りました諸先生方、諸先輩方、同輩の皆様、後輩諸氏、企業の皆様、その他サポートを頂きました皆様一人一人に深く感謝申し上げます。

末筆ながら、終始にわたり心から応援し、温かく見守ってくださった家族をはじめとする多くの方々の支えによって、本学位論文を書き上げることができました。ここに記して、謝辞とさせていただきます。

令和5年1月