

月面資源開発研究チーム活動報告 -月面基地建設の為の月資源からの酸素とセメント製造の基礎的研究 (真空中での $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C12A7)からの酸素発生とC12A7相の変化)-

小松 隆一, 浅野間 奨(山口大 理工), 山下 牧生, 中村 俊彦, 江上 誠一, 朝倉 悦郎(三菱マテリアル セメント研), 吉崎 泉(JAXA), 塚本 勝男(東北大 理)

Fundamental researches concerning cement production and oxygen extraction using lunar regolith, flow properties of cement paste and fast evaluation of cement and concrete structures using in-situ observation for the construction of lunar base

Ryuichi Komatsu¹, Susumu Asanoma¹, Makio Yamashita², Toshihiko Nakamura², Seiichi Egami², Etsuro Asakura², Izumi Yoshizaki³ and Katsuo Tsukamoto⁴

¹Yamaguchi University, ²Ube-Mitsubishi Cement Research Institute, ³JAXA, ⁴Tohoku University

Corresponding e-mail: r-komats@yamaguchi-u.ac.jp

Abstract: The purpose of our WG is to investigate the possibility of extraction of oxygen from lunar regolith as well as to find the simple and easy alumina cement manufacturing process using the regolith on the moon. In this paper, C12A7 was synthesized for the first time in vacuum and the oxygen extraction from C12A7 has been investigated.

Key words; regolith, C12A7, oxygen extraction, regolith, vacuum

1. はじめに

人類が宇宙へ進出し月面基地を建造することには、三つの目的がある。一つ目は人類が月のさらに先(火星など)へ進出して活動領域を拡大するための拠点とすることである。二つ目は、月の裏側には地球からの電波が届かないため月面を利用した科学的探査・観測を行う拠点とすることである。三つ目は月の資源開発である。

月面基地建造・維持を行うためには、月に在る材料を用いたセメント製造方法や酸素発生方法の研究が必要不可欠である。月の高地の斜長岩から出来たレゴリス土壌は、 CaO , Al_2O_3 に富んでおり、その焼成残渣はアルミナセメント組成に近くなることがわかっている^[1]。さらに、この組成の原料(Table1)を加熱することで、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C12A7)が生成することが示されている^[2]。C12A7は、ナノポーラス構造をとり、3つの原子でできたゲージ12個で構成される。その直径0.5nmのゲージの中に酸素イオン(O^{2-})が2個ゆるく包括され、溶かすだけで簡単に酸素を抽出できるとされている^[3]。ゲージ中の全ての酸素が取り出せたとすると酸素発生量は計算上約1.2wt%である。しかし、低酸素濃度下($0\sim 1.5\%$)ではC12A7相は生成されず、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C3A)と CaAl_2O_4 (CA)の混相ができると報告されている^[4]。

現在、月での酸素発生方法として、イルメナイト(FeTiO_3)法が注目されている。これは月に豊富に存在するイルメナイトを使用した酸素発生方法である。イルメナイトは月の海をつくる岩石に含まれる主な構成鉱物の一つである。酸素を発生させる反応には、還元剤として水素、または一酸化炭素を用いる。酸素発生量

は約 1.6wt%程度^[5]であるが、反応に用いる水素、または一酸化炭素を地球から月へ輸送する必要があり、莫大なコスト及び大型の装置が必要である欠点がある。そこで、私たちは、C12A7 を用いた酸素発生方法を検討してきた。

本研究の目的は、真空中での C12A7 作製を検討し、加熱融解前後での C12A7 相の変化を調べることである。また、C12A7 加熱融解後の試料から再び酸素が取り出せるかの検討も行った。

2. 実験方法

2. 1 真空中での C12A7 作製

C12A7 の原料として炭酸カルシウム (CaCO₃, 99.9%) を 1000℃で脱炭酸し、残った酸化カルシウム (CaO) 及び酸化アルミニウム (Al₂O₃, 純度 99.9%) をモル比 12:7 で混合し、試料とした。

融解には、真空蒸着装置を用いた。真空到達度は 2.0×10^{-4} Pa である。

電極材料としてタングステン (W) ボートを用い、その上に試料(約 0.05~0.1g)を乗せ真空に引いた。上記の真空度に達したら加熱し、試料を融解した。その後、徐冷(10min)を行い、試料を固化させた。真空蒸着装置の外観図を Fig. 1 に示す。

2. 2 C12A7 相からの酸素発生前後での相変化

大気中で作製した C12A7 を加熱融解させ試料からの発泡の終了を確認後、急冷・徐冷 (10min) で固化させた残存物の相変化を XRD 測定で確認した。融解は 2. 1 と同じ条件で行った。

2. 3 C12A7 融解固化後の残存物の再利用

C12A7 融解固化後の残存物(徐冷時の生成物, 95wt%) と Lin の組成(5wt%, Table1) を添加し真空中で加熱融解させ、徐冷を行い固化させた。融解は 2. 1 と同じ条件で行った。

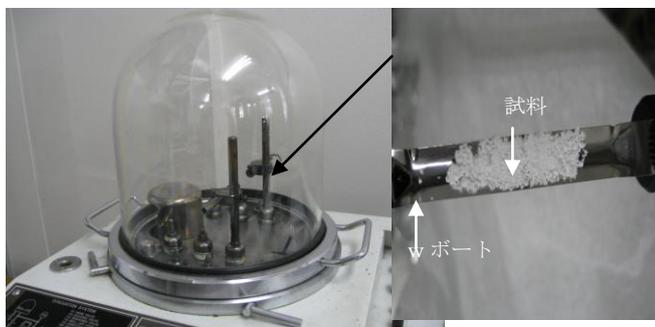


Fig. 1 真空蒸着装置の外観図

Table 1. Chemical composition of baked lunar regolith

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Temperature(K)
5	53	43	2200

(wt%)

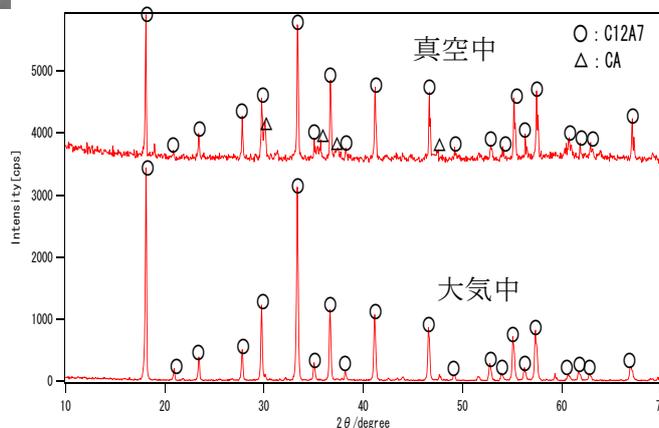


Fig. 2 真空中と大気中の XRD 測定結果の比較

3. 結果及び考察

3. 1 真空中での C12A7 作製

真空中 (2.0×10^{-4} Pa) で作製した C12A7 と大気中で作製した C12A7 の XRD 測定結果の比較を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、真空中の場合でも、CA が含まれるが、大気中と同じく C12A7 が作製出来た。

3.2 C12A7 相からの酸素発生前後での相変化

真空中での融解固化前後(急冷・徐冷)の XRD 測定結果を Fig. 3 に示す。融解時、試料から発泡が確認できた(Fig. 4)。この発泡は酸素によるものと考えられる^[3]。今後、質量分析を行い気体の同定をする必要があると考えられる。発泡終了後、急冷の場合は $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ (C5A3, 白色, Fig. 5) が、徐冷では C12A7*¹ (茶色半透明, Fig. 6) が生成した。また、大気中では C5A3 が生成せず、酸素分圧が低い時のみに生成することがわかっている^[6]。本研究で C5A3 が生成されたことは、その融液が酸素に乏しい条件であったことを示している。

酸素減少は C12A7 融解時の発泡が原因であると考えられるので、C12A7 の融解に伴って酸素が発生すると推定される。さらに真空中で生成した C5A3, C12A7*¹ をそれぞれ真空中で再融解したが、発泡は確認できなかった。これは、C12A7 を一度融解させるだけで、そこから放出可能な酸素を取り出せることができることを示している。(C12A7*¹: 放出可能な酸素を含んでおらず、融解しても発泡しないもの)

3.3 C12A7 からの酸素発生

大気中で作成した C12A7 を用いて、酸素発生挙動を調べた。まず TDS-MS (Thermal Desorption Spectroscopy-Mass Spectrometer) を行った。最大到達温度は 1100°C である。結果を Fig. 5 に示す。

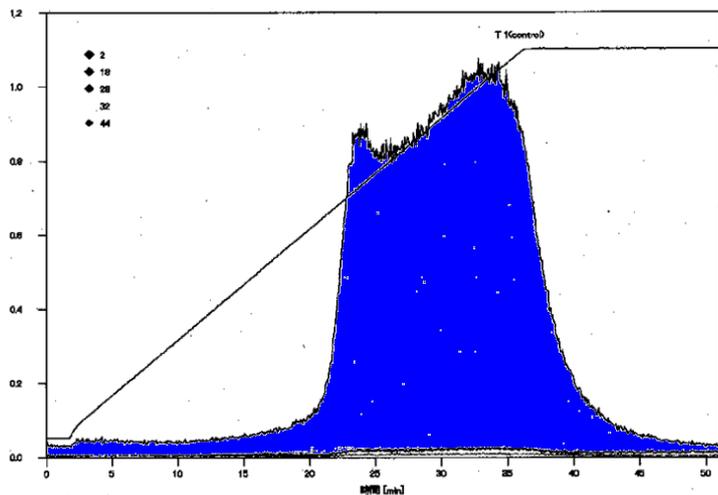


Fig. 5 TDS-MS 分析結果

明らかになった。これは融解に伴って、酸素が抜けたことを意味している。C12A7 の結晶構造のゲージに存在する酸素量は 1.6wt% と計算されるので、融解前に水分で或る程度酸素が減少することを考えても、2wt% は妥当な値である。また融解後徐冷すると生成する化合物は C12A7 であり、これは金属色を呈している。このことも酸素が抜けたことを示している。

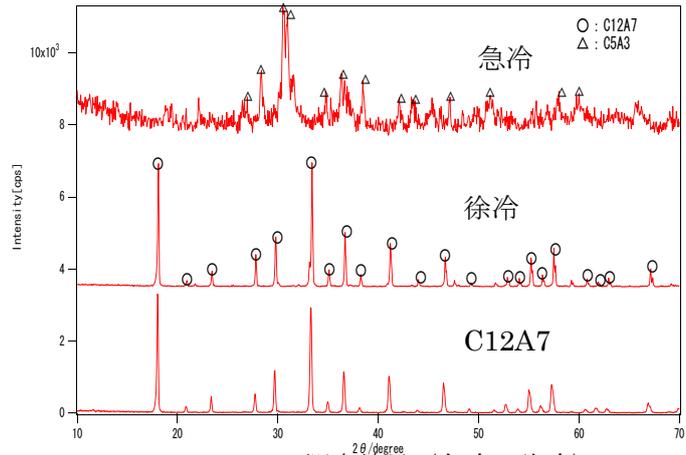


Fig. 3 XRD 測定結果 (急冷・徐冷)

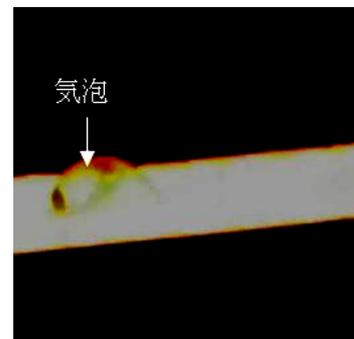


Fig. 4 加熱融解中の様子

1100°C までの加熱で検出されたのは水であった。これは大気中での C12A7 合成では、大気中の湿度からの水分が C12A7 と固溶体を生じると考えられる $\text{C11A7} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成し、これが加熱時の水発生源であると思われる^[7]。

しかし 1100°C 以上の加熱では水分発生は減少しているので、1300°C 以上で生じる融解時の発泡を説明できない。Table II に LECO による加熱前後での酸素量分析結果を示す。

加熱の前後で酸素量は 2wt% 違うことが

Table II 融解前後での酸素分析結果

試料	酸素(wt%)
①真空加熱融解前	37
②真空加熱融解後	35

3. 4 C12A7 融解固化後の残存物の再利用

C12A7*¹ に、Lin の組成(Table1)を添加し、真空中で融解させることで、再び発泡を確認出来た。発泡後の試料を急冷した場合 C5A3, 徐冷した場合 C12A7*¹ が再び生成された。これは、融解中に C12A7*¹ が添加物と反応し C12A7 が生成され、再び発泡した後、徐冷することで C12A7*¹ が生成されたことを示している。したがって、C12A7 の初晶領域内に出発組成が存在すれば、何度も酸素を得ることが可能であると考えられる。

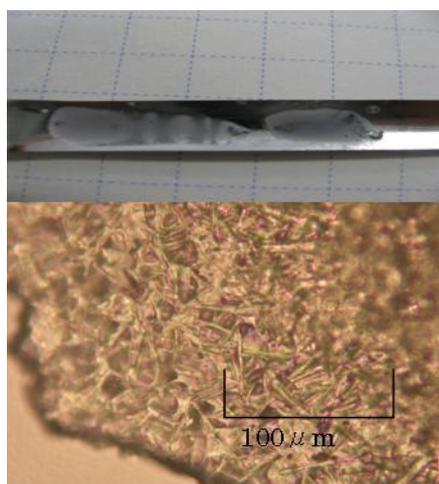


Fig.6 C12A7 を融解固化 (急冷) させて生成した C5A3 (×400)

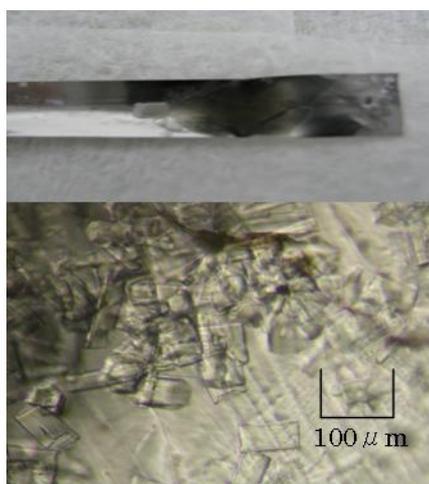


Fig.7 C12A7 を融解固化 (徐冷) させて生成した C12A7*¹ (×200)

4. まとめと今後の予定

- ・真空中 (2.0×10^{-4} Pa) で C12A7 を作製することができた。
- ・C12A7 融解前後で酸素量は 2wt%減少することが明らかになった。
- ・一度融解した C12A7 の残存物に Lin の組成(Table1)を添加することで、再び発泡を得ることができた。

5. 参考文献

- [1] T. D. Lin, Resources of Near-Earth Space, Abstracts p39(1991).
- [2] 古谷和也, 山口大学工学部, 卒業論文(2008. 3).
- [3] K. Hayashi et al., J. Am. Chem. Soc., **124**, 738(2002).
- [4] 倉重和央, 上田俊輔, 平野正浩, 細野秀雄, 日立テクニカルレポート 50, 13(2008).
- [5] Carlton C. Allen, Gary G. Bond, and David S. McKay, Engineering, Construction, and Operations in Space IVASCE, pp. 1157-1166(1994).
- [6] H. F. W. Taylor. *Cement Chemistry, 2-nd*, Academic Press, p33 (1997).
- [7] 三五弘之、宮川継男、安江任、荒井康夫、J. Ceram. Soc. Japan, **102**, 772(1994).