

令和元年6月10日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06722

研究課題名(和文)天然ゼオライトを基材としたジオポリマーによる高機能多孔体材料の創製

研究課題名(英文)Preparation of highly functional porous material by geopolymers based on natural zeolite

研究代表者

亀島 欣一 (Kameshima, Yoshikazu)

岡山大学・環境生命科学研究所・教授

研究者番号：50251616

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では天然ゼオライトのジオポリマー原料としての可能性を検討した。熱処理されたゼオライトを用い、賦活剤を含む水溶液中で湿空養生して硬化体が得られた。硬化時の自然剥離がジオポリマー化の指標となった。得られた硬化体は既報と同程度の物性値を示すジオポリマーであった。種々の添加剤や脱気での気孔率制御はできなかったが、バッチ組成により40%程度までの気孔率を示すジオポリマーが得られた。ゼオライトのようにシリカが多い粘土鉱物やガラス粉との比較から、ゼオライトの方がジオポリマー原料に適していた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で扱ったジオポリマーはセメント・コンクリートと異なり耐酸性の基材であることから、酸性雨の影響がある場所でも利用可能な建築材料として利用できる。その様な基材を多孔質化することで、有機物の生分解などで処理水が酸性化した状態でも安定な分離が可能で、既存の多孔体よりも幅広い分野で利用できる新しい分離材料への応用が可能となる。さらに、国内で産出される天然ゼオライトを有効利用できるため、東北地方などでの新たな産業創出に結びつき、震災復興や地方の活性化への一助となることも期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to preparation of a geopolymer with natural zeolite and improve its functionality. The zeolite was heat-treated at 900 °C, and cured in wet air in an aqueous solution of NaOH as an activator, and then, a hardened product was obtained. Natural exfoliation during curing was an indicator of geopolymerisation. The obtained hardened product was a geopolymer, and its physical properties were similar with those of previously reported geopolymers. Although the porosity could not be controlled by various additives and degassing, geopolymer with porosity up to about 40% was obtained by controlling the batch composition. From the comparison with clay minerals and glass powder with high silica content like zeolite, the zeolite was found to be suitable for the geopolymer material.

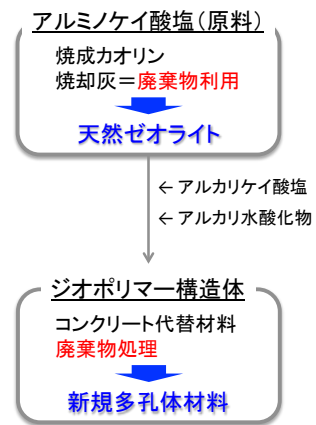
研究分野：無機材料化学

キーワード：ジオポリマー 天然ゼオライト 固化反応 気孔率 マクロ多孔体

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

ゼオライトは、含水アルミノ珪酸塩の総称であり、イオン交換材、触媒、洗剤のビルダーなど多くの分野で利用されている。しかし、そのほとんどが合成ゼオライトである。資源の有効利用が求められている最近の状況では、国内資源の有効利用とそれに伴う国内産業の活性化のために、天然ゼオライトを利用した新たな材料創製が望まれている。ジオポリマーは、古代より人類が利用してきた最も古い合成材料の一つであり、コンクリートと同様に構造材料として利用されてきた。近年は廃棄物を原料として利用可能な低環境負荷材料として注目されている。申請者らは、廃棄物等よりもシリカ量が多いパイロフィライトを原料に用いた際にも、水ガラスなどで原料組成を制御することで、ジオポリマーを短時間で形成できることを見いだしている。この知見を活用することで、ゼオライトを原料としたジオポリマー合成が可能となり、ゼオライトの骨格構造を部分的に保持した新規ジオポリマーが得られることに思い至った。



### 2. 研究の目的

本申請課題では、天然ゼオライトを基材として利用したジオポリマーの合成方法を確立し、そのジオポリマーを利用した高機能な多孔体材料を作製する。得られた所望の細孔特性を付与された多孔体材料を利用したガス分離材料を開発することで、国内でも比較的豊富に産出される天然ゼオライトの新しい有効利用技術を開拓する。申請者らが見出したマクロ孔による分離濃縮現象はこれまでに全く着目されておらず、この技術をこのゼオライトからのジオポリマー多孔体にも適用することで、新しいシームレスな分離・濃縮技術の創出に結びつくことが期待される。

### 3. 研究の方法

- (1) 天然ゼオライトを 900℃で 3 時間焼成し、非晶質原料とした。次に、1.2 g のイオン交換水に 0.5 g の NaOH を溶解させた水溶液に 2.0 g の非晶質原料を加えて、自転公転ミキサーを用いて混合・攪拌した。得られたスラリーを 50℃の恒温槽内で養生・硬化させた。養生・硬化処理にはプラスチックビーカー(容量 50 mL, 内径 4.3 cm)を用い、ポリエチレンフィルムによる密閉条件で行われた。なお、このゼオライトの非晶質体由来の試料は Si/Al=5 であった。次に、この条件にアルミン酸アルカリ塩、あるいはケイ酸アルカリ塩水溶液を加えて Si/Al=3~7 となる試料を調製し、ジオポリマー反応に対する Si/Al 比の影響を調査した。
- (2) 次に、より均質なジオポリマーを得るために、前述の非晶質原料、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウムを用い、所定の混合比  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=0.20$  で、 $\text{Si}/\text{Al}=1.5\sim 3.5$ 、 $\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=2.1\sim 2.6$  の範囲となるようにバッチを調製し、自転公転ミキサーを用いて混合・攪拌した。得られたスラリーを 50℃の恒温槽内で養生・硬化させた。各種キャラクター化により、ジオポリマー反応に対する Si/Al 比の影響を中心に調査した。さらに、造孔剤として PMMA 粒子を添加した系について、および減圧条件下での調製による気孔率への影響を調査した。
- (3) 最後に、アルミノケイ酸塩原料をパイロフィライト、およびソーダ石灰ガラスにした系でのジオポリマー反応を調査した。仕込み組成が  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{K}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=1.0:0.25:0.10\sim 0.25:3.0\sim 4.0$  となるように、所定量の KOH を溶解させた脱イオン水にパイロフィライト焼成粉末を加え、自転・公転ミキサーを用いて混合・攪拌した。得られたスラリーは 50℃の恒温槽中で湿空養生され、大気雰囲気、その後 50℃の恒温槽で乾燥された。ガラス粉末はボールミルで 1 $\mu\text{m}$  以下まで粉碎され、600℃からの急冷処理が施された。仕込み組成が  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.7\sim 6.2$  となるように、所定量の NaOH 水溶液(濃度: 6~14M)と処理ガラスからバッチを調製し、自転公転ミキサーを用いて混合・攪拌した。得られたスラリーをオートクレーブに移し、50℃で 24 時間密閉養生した。養生後、50℃で 24 h 乾燥させ、硬化体を得た。どちらについても各種キャラクター化により、ジオポリマー反応に対する組成比の影響を中心に調査した。

### 4. 研究成果

- (1) 硬化反応の進行に伴い試料収縮が生じ、養生時間の経過とともに固化物が容器内壁より自然剥離した。自然剥離した試料は水中での試料保持性を示したが、自然剥離しない試料は水中で固化体が崩れてしまい、水中保持性を示さなかった。この自然剥離の有無がジオポリマー化の 1 つの指標となることが分かった。自然脱離に要する養生期間の組成依存性は、Si/Al=3 が 1 日、Si/Al=5 が 3 日であった。一方、Si/Al=7 は自然脱離しなかった。各試料の物性値を表 1 に示す。Si/Al=3 と Si/Al=5 は直径約 35 mm, 厚さ約 1.5 mm の硬化体を得られた。この 2 つの試料は同程度の開気孔率と曲げ強度を示した。また、これらの値は既報のジオポリマーと同程度であった。以上の結果、天然のゼオライトを原料に利用してジオポリマーが作製可能であることが明らかになった。

表1 得られた硬化体の物性値

| 試料      | ジオポリマー化 | 見かけ密度(g/cm <sup>3</sup> ) | 開気孔率(%) | 曲げ強度(MPa) |
|---------|---------|---------------------------|---------|-----------|
| Si/Al=3 | ○       | 2.25(1)                   | 23(3)   | 18(9)     |
| Si/Al=5 | ○       | 2.35(9)                   | 21(8)   | 17(8)     |
| Si/Al=7 | ×       | -                         | -       | -         |

- (2) 開気孔率を40%程度まで高めることを目的に、所定の体積分率となるPMMA粒子を添加した系のジオポリマー化を検討した。種々の攪拌・脱法条件で混合を行ったが、造孔剤であるPMMA粒子が均質に分散される条件は見い出せず、より不均質でかつ脆い固化体しか得られなかった。また、開気孔率を10%程度に下げることが目的に、減圧下での調製を検討した。予算の関係で完全な減圧での混合・攪拌は行えず、養生前の減圧処理の効果を調査したが、ほとんど効果が無いことが明らかになった。

次に、骨格に対するNa<sub>2</sub>O比を固定して、Si/Al比とH<sub>2</sub>O量が及ぼすジオポリマーへの影響を検討した。H<sub>2</sub>O/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=2.6で調製したSi/Al=1.5~2.5の固化体の形態を図1に示す。

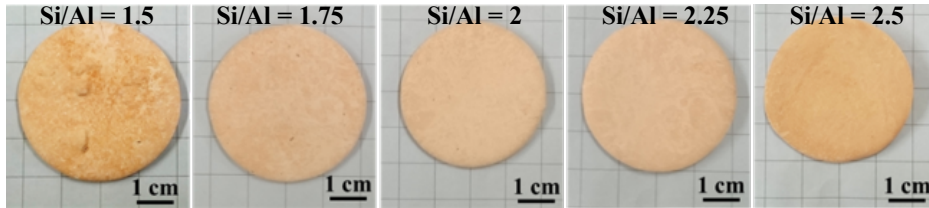


図1 得られた固化体の形態 (Si/Al=1.5~2.5)

得られた固化体は原料に含まれる不純物の鉄に由来する薄黄~肌色であった。さらにSi/Al比が大きい試料では赤褐色を呈した。各試料のXRD回折パターンから、すべての試料で2θ=20~35°にかけてハローパターンが観測された。このハローパターンは既報のジオポリマーとよく一致していた。また、マイナー相としてすべての試料でソーダライトが観測された。さらに、Si/Al=1.5~2.0の試料ではゼオライトAが生成した。ジオポリマー生成時に比較的構造が単純なゼオライト相が生じることは既に報告されているがその成因は明らかになっていない。バッチ組成がゼオライトの仕込み組成に近いと推察されるが、本研究でも成因は明らかにならなかった。H<sub>2</sub>O量の違いについて、H<sub>2</sub>O/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=2.6の試料は1~4日で硬化したが、H<sub>2</sub>O/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=2.4の試料は2~7日で硬化した。検討した範囲ではH<sub>2</sub>O量が多いほど硬化時間が短い傾向が認められた。

表面に凹凸が見られないSi/Al=1.75~2.0の試料の物性値を表2に示す。条件を絞ることで、再現性の良い試料が得られた。(1)の結果に比べると開気孔率が約2倍になっており、このために曲げ強度は半減した。しかしながら、曲げ強度の誤差は(1)より小さくなり、精度が良くムラの少ない固化体が作製できたと推察される。

表2 H<sub>2</sub>O/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=2.6の条件で得られた硬化体の物性値

| 試料         | 硬化日数 | 見かけ密度(g/cm <sup>3</sup> ) | 開気孔率(%) | 曲げ強度(MPa) |
|------------|------|---------------------------|---------|-----------|
| Si/Al=1.75 | 3    | 2.32(0)                   | 47(0)   | 9.6(33)   |
| Si/Al=2.00 | 4    | 2.27(0)                   | 43(0)   | 6.0(19)   |
| Si/Al=2.25 | 2    | 2.26(0)                   | 43(0)   | 5.8(16)   |
| Si/Al=2.50 | 1    | 2.22(0)                   | 46(0)   | 3.8(13)   |

はじめに造孔剤での気孔率制御を試みたが、表2からも明らかなようにバッチ組成を制御することで気孔率をコントロールできることが明らかになった。

- (3) 900°Cで熱処理したパイロフィライトを原料に用いて得られた固化体の形態を図2に示す。

種々の条件で図2と同様の白色の固化体を得られた。原料のパイロフィライトからも固化体を得られたが、脆い試料しか得られなかった。これはジオポリマー反応が生じなかったためである。一方、熱処理試料では高アルカリ条件ほど固化体に残存する結晶相が減少し、ジオポリマー化が進行したことが示唆された。固化体の組成について、ジオポリマー化が進行した試料ほどK/Al比が小さな値を示した。従って、この系では粒子表面で反応が進行しており、そのために部分的に結晶相が残ることが推察された。

仕込組成: K<sub>2</sub>O・H<sub>2</sub>O

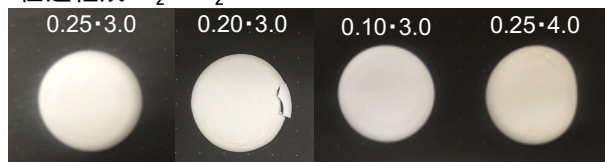


図2 得られた固化体の形態 (Si/Al=1.5~2.5)

一方、ソーダ石灰ガラスについては、ガラス粉末のままでは硬化が生じなかったが、600°Cからの急冷処理を施されたガラスを用いることで硬化体を得られた。ゼオライトの系と異なり、組成比がSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=14.3, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=0.32, H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O=10.3の狭い条件で、亀裂のない均

質な硬化体が得られた。そこで、ジオポリマー反応だけでは不十分と考えて、Ca 塩を添加することでポズラン反応を誘発させることで、均質化と高強度化を検討した。得られた固化体の形態を図 3 に示す。

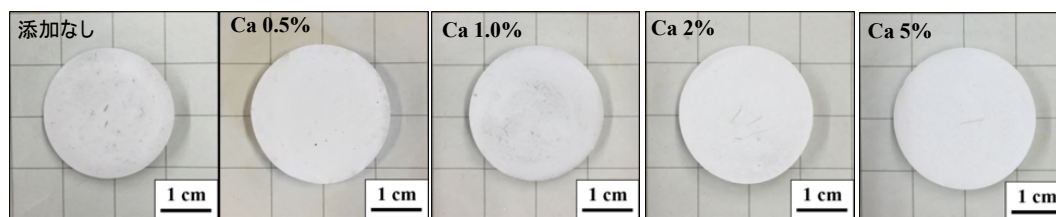


図 3 得られた固化体の形態 (Ca 添加量=0~5%)

Ca 添加量によらずほぼ均質な固化体が得られた。見かけ密度は添加なしが  $2.70 \text{ g/cm}^3$  であったが、0.5%添加では  $2.52 \text{ g/cm}^3$  で最も小さな値であった。より Ca 添加量が多い試料ほど高密度となり、10%添加試料は添加なしと同じ値であった。また、各試料の XRD 回折パターンから、5%添加試料では CSH ゲルが形成しており、2%が添加の最大値であった。しかし、曲げ強度は Ca 添加により無添加よりも減少した。従って、(3) で検討した原料よりもゼオライトの方がジオポリマー化には適していることが明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 7 件)

- (1) 中平拓郎・西本俊介・亀島欣一・三宅通博, “急冷廃ガラスからのジオポリマーの作製”, 無機マテリアル学会・第 137 回学術講演会, 2018. 11. 15.
- (2) 亀島欣一・西本俊介・三宅通博, “パイロフィライトのジオポリマー化への熱処理の影響”, 日本粘土学会・第 62 回粘土科学討論会, 2018. 09. 11.
- (3) Y. Kameshima, H. Baba, S. Nishimoto, M. Miyake, X. Xue, M. Kanzaki, “Geopolymerization from natural zeolite and its local structure”, International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2018 (ISIEM2018), 2018. 06. 19.
- (4) 馬場浩樹・亀島欣一・西本俊介・三宅通博・薛献宇・神崎正美, “天然ゼオライト由来のジオポリマーの局所構造解析”, 日本セラミックス協会・2018 年年会, 2018. 03. 17.
- (5) 馬場浩樹・亀島欣一・西本俊介・三宅通博, “天然ゼオライト由来のジオポリマーの特性に及ぼす Si/Al 比の影響”, 日本セラミックス協会・第 30 回秋季シンポジウム, 2017. 09. 21.
- (6) Y. Kameshima, H. Baba, S. Nishimoto and M. Miyake, “Preparation of geopolymer from a natural zeolite as a starting material, XVI International Clay Conference (ICC2017), 2017. 07. 20.
- (7) 馬場浩樹・亀島欣一・西本俊介・三宅通博, “天然ゼオライトを原料に用いたジオポリマーの作製”, 日本セラミックス協会・第 29 回秋季シンポジウム, 2016. 09. 07.

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：西本 俊介

ローマ字氏名：Nishimoto Shunsuke

所属研究機関名：岡山大学

部局名：大学院環境生命科学研究科

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：90435826

研究分担者氏名：三宅 通博

ローマ字氏名：Miyake Michihiro

所属研究機関名：岡山大学

部局名：大学院環境生命科学研究科

職名：特任教授 (現, 特命教授)

研究者番号 (8 桁)：30143960

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