

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420845

研究課題名(和文) ケイ酸塩廃棄物及び未利用資源からの新規規則型細孔質環境浄化材料の創製

研究課題名(英文) Creation of new environmental purification materials with ordered nano-sized pores from silicate waste and unused resources

研究代表者

山崎 淳司 (YAMAZAKI, Atsushi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：70200649

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：数種のフライアッシュ(石炭灰)および性状の異なるメタカオリンを出発物質として、その調製条件を変えてナノ細孔質ジオポリマー硬化体を作製し、そのアルミノケイ酸塩ネットワークの細孔構造・組織の形成機序を明らかにした。また、調製法が500℃以上の高温領域での熱的安定性と相変化機構へ与える影響を明らかにした。フライアッシュ原料の反応活性は、表面被覆カーボンの性状に大きく依存し、適当な化学処理や粉碎等による表面改質処理が、反応活性の向上と安定化が図れる。また、400 meq/100g以上の陽イオン交換容量と海水中のSrイオン交換・収着特性が10³オーダーの分配係数となる調製条件を見出した。

研究成果の概要(英文)：Using various fly ash (coal ash) and metakaolin with different properties as starting materials, preparation conditions of the nano porous geopolymer and the pore structure and their texture formation of the aluminosilicate network were clarified. In addition, the preparation method revealed the thermal stability in the higher temperature region above 500℃ and the influence on the phase change mechanism. The reaction activity of the fly ash as raw material largely depends on the properties of the surface-coated carbon, and the surface modification treatment by appropriate chemical treatment, pulverization and the like can improve reaction activity and stabilize. It was also found a preparation condition that a cation exchange capacity of 400 meq / 100 g or more and a distribution coefficient of Sr ion exchange / sorption characteristics in sea water shown the order of thousands of distribution coefficients.

研究分野：応用鉱物学

キーワード：ジオポリマー 低品位カオリン フライアッシュ マイクロ・メソ細孔 陽イオン交換 重イオン吸着
メタカオリン アルミノケイ酸塩ポリマー

1. 研究開始当初の背景

ジオポリマーは、Davidovits ら(1978) が名称を提案した無機非晶質ケイ酸塩ポリマー物質の総称である。調製には、メタカオリンやフライアッシュなどのケイ酸塩原料または活性化したアルミノケイ酸塩原料に、水ガラスとアルカリ水酸化物の混合溶液を混合し、比較的低温で湿潤養生するとシラノール基の脱水縮合反応により架橋結合してポリマー化させて行うのが基本である。このプロセスで得られる硬化体は、既存のポルトランドセメントを上回る圧縮強度を発現することが知られており、多くの研究機関・企業等で主に建築・建設材料への応用研究・開発が進められているが、実用に至った例は多くない。これは、ジオポリマーセメントについての知見が、既存のポルトランドセメントに比べて圧倒的に少なく、とくにコンクリート構造体にするために必要な可使時間等の物性の発現機構やポリマー構造の制御方法が十分に解明されていないためである。ジオポリマー物質は、X線回折パターンでは非晶質プロファイルを示すが、²⁹Si-NMR スペクトルでは (Si, Al) O₄ 四面体がすべて隣接する (Si, Al) O₄ 四面体と酸素原子を共有した Q⁴ 結合のネットワーク構造が構築されていることが知られている。

さらに我々の研究グループは、ジオポリマー硬化体がゼオライト等の規則型細孔物質と同じく特異的な細孔分布とイオン交換特性を有することを見出しており、すでに報告している (図1)。

また、ジオポリマー調製の前駆体を 90℃以上で高温養生することによって、一部をゼオライト結晶化してイオン交換性を付与する等の研究も報告されているが、その物性発現機構は全く異なり、ジオポリマー物質が有するアルミノケイ酸ネットワークの規則性 (細孔構造) やその生成機構および合成 (制御) 方法については、ほとんど解明されていない。

従って、様々な出発原料を用いてジオポリマー物質を調製し、調製条件と諸物性の発現との相関を明らかにすること、さらに構築されるアルミノケイ酸ネットワークの細孔構造との相関を解明することは、無機非晶質アルミノケイ酸塩ポリマー物質の理解にきわめて重要であるとともに、新規のイオン吸着・交換特性や、有害分子の分解触媒活性を有する比較的高強度のバルク硬化体物質群を調製できる可能性と、環境浄化対策に用いる新規素材と新規プロセスを構築すること

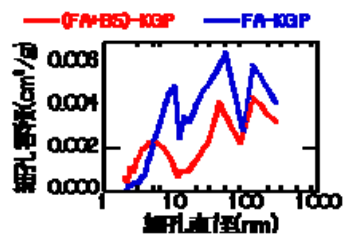


図1 高炉スラグ (BS) 混和の有無による細孔分布の変化

への応用が期待できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、以下の3点である。

(1) 低品位メタカオリンやフライアッシュ (石炭灰) などのケイ酸塩原料を積極的に主原料とし、ゼオライト合成で用いられる構造規定剤やセメント混和材等を用いて、様々なジオポリマー質 (無機非晶質ネットワーク構造) の新規高機能性細孔質素材を創製し、作製プロセスを確立する。そして、ジオポリマー物質のアルミノケイ酸塩ネットワーク構造を解明することにより、重金属イオンの交換・固定や固体酸活性などの機能性の発現機構の解明と制御 (調製) 方法を明らかにする。

(2) さらに、得られたジオポリマー物質の Si/Al 比の調整や交換性陽イオンを水素イオン交換する等による表面固体酸性 (触媒活性) を付与と、重金属イオン交換・吸着能との相関性を明らかにし、さらに重金属化合物の分解・不溶化や VOC ガスの触媒分解素材としての利用についても検討する。

(3) ジオポリマー物質の熱的挙動、とくに 500℃以上の相変化挙動については、十分に検討されているとは言い難い。ジオポリマー物質を吸着剤や触媒として利用した場合、最終的には加熱処理による結晶化や熔融処理等によって、廃棄物量の減容と有害物質の不溶化が必要となる。そこで、作製したジオポリマー物質および諸反応処理物の熱的挙動の解明、とくに 500℃以上での相変化と溶解・溶出挙動を検討し、環境浄化システム構築の可能性を検討する。

3. 研究の方法

初年度は、主原料である低品位メタカオリンやフライアッシュの反応活性を安定化するための前処理条件の確立と、アルミノケイ酸クラスターのポリマー重合によるネットワーク化の機構の解明と、熱的挙動等の基礎物性の解明を重点に置いて研究を実施した。2年目以降は、1年目の結果を基に、ジオポリマー質の様々な規則型細孔質硬化体を作成し、様々な重金属イオン交換特性 (イオン交換容量、再溶出条件、選択性など) と交換機構の解明を行った。そして、ジオポリマー骨格の Si/Al 比の調整や交換性陽イオンをプロトン交換する等によって固体酸性 (触媒活性) の付与を試み、重金属イオンの交換・固定特性を調べ、触媒分解活性の発現性評価を行った。さらに、高温加熱処理による相変化挙動と溶解・溶出挙動の変化を検討し、環境浄化素材への実用性について検討した。

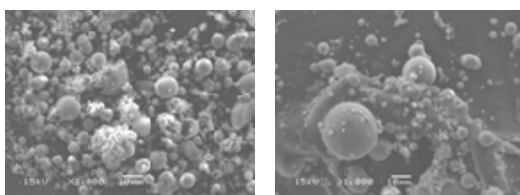
4. 研究成果

(1) 主原料の反応活性の安定化

低品位カオリナイトには、共生鉱物として二酸化チタン鉱物 (ルチル、アナターゼ)、

石英、長石類を比較的多く含むが、これらはジオポリマー生成反応にはかかわらず、むしろ硬化体形成時に細骨材となることがわかった。カオリナイト自体は、原鉱により、500~800 °Cの適当な温度で焼成することにより、X線回折で非晶質パターンを示し、かつ²⁷Al-NMR スペクトルで5配位のケミカルシフトピーク強度が最大となる条件を選定すれば、最適な反応活性を示すことを確認できた。

フライアッシュについては、異なる石炭火力発電所から産する JIS II 種相当と JIS III 種相当を走査型顕微鏡で観察すると、いずれも粒径が数 μm~数十 μm のほぼ球体状であり、後者の粒子径が大きくかつ分布が広いことがわかる (図2)。



(a) JIS II 種相当 (b) JIS III 種相当

図2 フライアッシュの走査型電子顕微鏡像

これらのフライアッシュに、1M 硫酸処理を施し、普通セメント、珪砂(325 mesh)および高炉スラグ(325 mesh)と混合して、オートクレーブ処理(170 °C、4 時間)を行った硬化体の、曲げ強度および強度試験を行った結果を図3に示す。

性状の異なるフライアッシュは、希酸、希アルカリまたはボールミル粉砕等による前処理を施すことにより表層カーボンにダメージを与えることで、ほぼ安定した高活性化に調整できることがわかった。

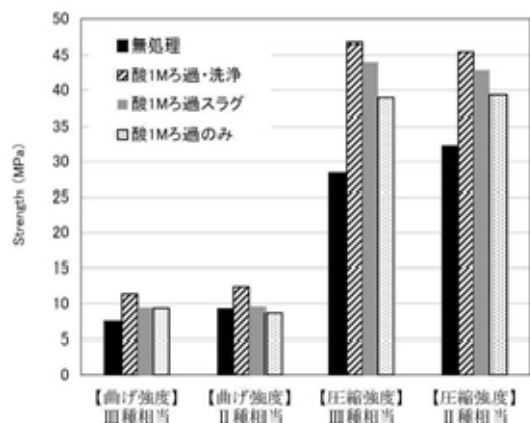


図3 酸処理フライアッシュを用いて作製した硬化体の曲げ強度および圧縮強度

(2) 高機能性ジオポリマー細孔質物質の調製
低品位カオリンを水簸によって出来る限り共生鉱物を除き、前処理により最適焼成条

件で活性化したメタカオリン粉末を、シリカゲル(Wakogel° Q63)を水酸化ナトリウム(NaOH)または水酸化カリウム(KOH)水溶液に溶解した溶液に分散混合した。この際、Si/Al原子比を1.0~2.5の範囲で原料調製し、恒温槽にて80 °C、24時間湿潤養生した後に純水洗浄を行い、80°Cで乾燥してから、乳鉢により粒径200 mesh以下まで粉砕して、以下の実験に供した。

生成物のX線回折パターンは、いずれも共生鉱物(ルチル、石英、長石)の回折ピークを不均質に示すものの、非晶質のジオポリマーに特徴的な2θ(CuKα)=約29°がピークトップのハローピークを示した(図4)。また、Na系では低Si/Al比で、Na-A型ゼオライトの生成が認められた。

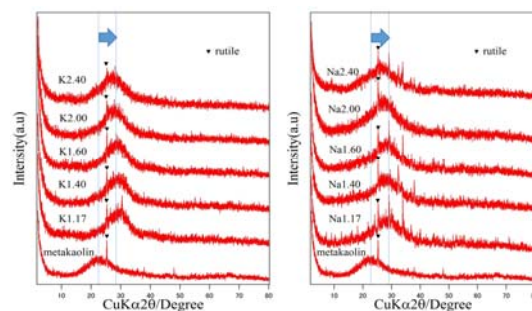


図4 出発原料のメタカオリン、K型(左)およびNa型(右)ジオポリマー生成物のX線回折パターン(試料名の数字は生成物のSi/Al原子比)

また、これら生成物の²⁷Al-MASNMRスペクトルは、いずれも4配位を示し、メタカオリンの5配位から変化してAlO₄四面体のアルミノケイ酸塩ポリマーの骨格構造を形成していることを示す(図5)。

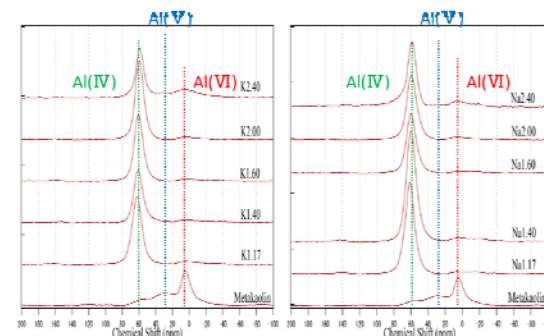


図5 出発原料のメタカオリン、K型(左)およびNa型(右)ジオポリマー生成物の²⁷Al-MASNMRスペクトル(試料名の数字は生成物のSi/Al原子比)

ジオポリマー物質は、Si/Al原子比により微細構造が変化してサブミクロンからミクロンサイズの不定形粒子が積層した多孔質の組織を構成するが、Si/Al原子比が2.4付近では緻密な板状粒子により構成する組織を示すことがわかった(図6)。

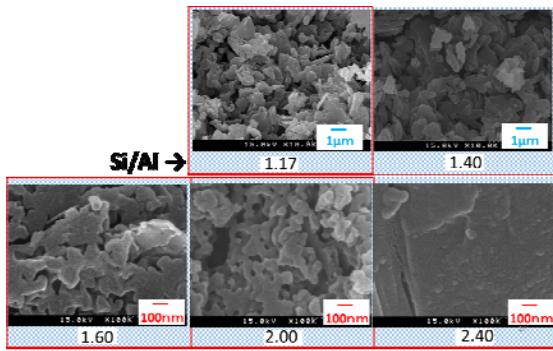


図6 Si/Al原子比の異なるNa型ジオポリマー物質FE-SEM像

ジオポリマー物質は基本的に、アルミノケイ酸の脱水縮合による20~50 nmに細孔径分布を有するポリマーネットワーク構造をもつが、Na型の低Si/Al原子比試料では、ポリマーマトリックス中の局所的にA型ゼオライトの骨格構造を生成することが認められた(図7)。

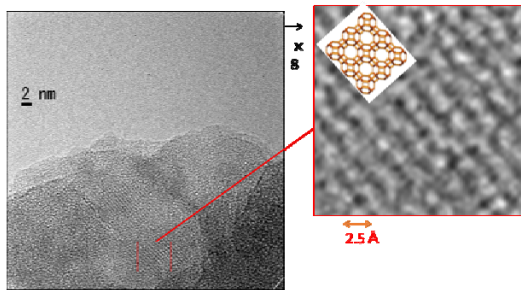


図7 Na型ジオポリマー(Si/Al=1.17)のTEM明視野像

(3) ジオポリマー物質の重金属イオン交換・固定特性

0.1mol/LのCs, Sr, CuおよびPbイオン含有水溶液中で固液比1:500、3時間攪拌での陽イオン交換・吸着量を図8に示す。

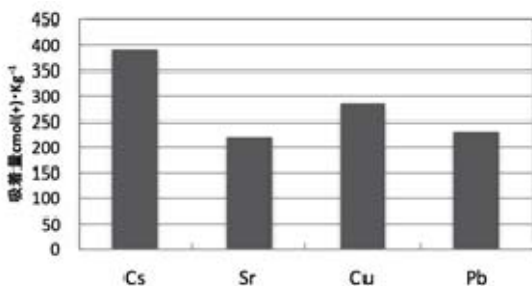
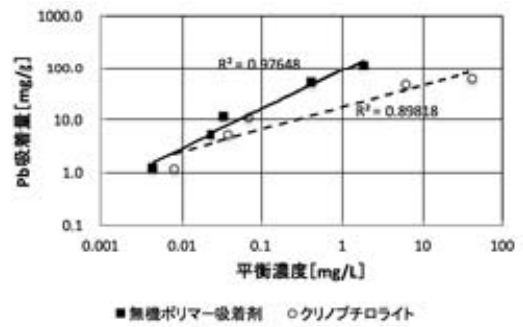


図8 Na型ジオポリマーの各種イオン吸着容量

各重金属イオンの吸着量はいずれも200 cmol/kg以上の値を示した。さらに、濃度1~100 mg/LのPb(NO₃)₂水溶液に、Si/Al比=1.40のNa型ジオポリマー粉末試料を固液比



1:1000の条件で添加し、pH=4の条件で得られた吸着等温線図を図9に示した。

図9 Pbイオンの吸着等温線図(pH=4)

本研究で調製したNa型ジオポリマー粉体は、天然クリノプチロライト粉末と比較して、低~高濃度域の範囲で約4倍のPbイオン吸着量を示すことがわかった。

(4) 酸処理によるジオポリマー物質の物性変化

ジオポリマー物質の熱的挙動を高温X線回折測定で調べたところ、Na型、K型のいずれも800℃以上で結晶化することがわかった。そこで、Na型ジオポリマー物質について、適当な条件で硫酸処理を行い、NaイオンをHイオンに交換したところ、1000℃以上まで結晶化することなくポリマー構造を維持することがわかった(図10)。

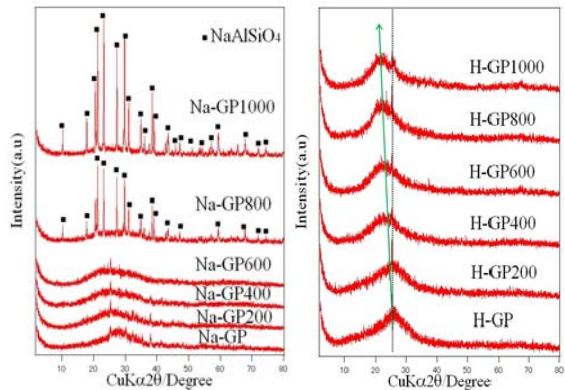


図10 Na型(左)およびH型ジオポリマー物質の高温X線回折パターン(試料名の数字は加熱温度)

ポリマー構造が比較的安定なK型ジオポリマー物質を様々な条件で硫酸処理を行った結果、熱濃硫酸で9分間処理を行う条件で、ポリマー構造を維持したまま、ほぼHイオン交換が行われ、比表面積が約600 m²/gの最大値を示すことがわかった。(図11、12)。

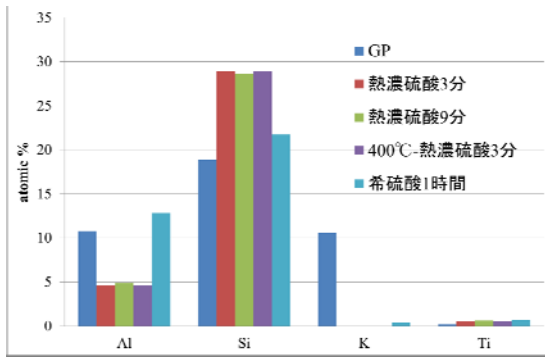


図 1.1 K 型ジオポリマーの硫酸処理による化学組成変化

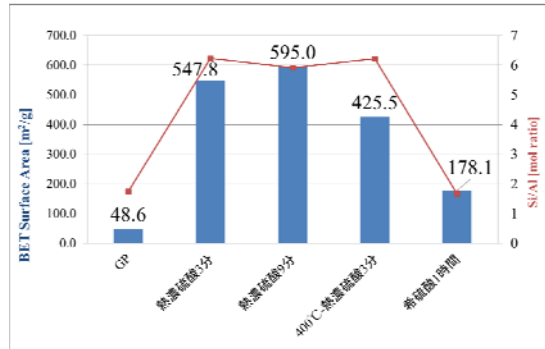


図 1.2 K 型ジオポリマーの硫酸処理による BET 比表面積変化

ジオポリマーは、H 型に調製することで 1000 °C 以上の熱的安定性を示し、重イオン吸着・交換速度が上がるのがわかった。

しかし、表面疎水性（有機イオン吸着性）、表面固体酸性（触媒活性）を発現するには、ポリマー構造を維持したまま、さらに Si/Al 比を大きくする方法を構築することが必要であることがわかった。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 4 件）

- ① 佐藤 隆恒、上原 元樹、南 浩輔、山崎 淳司、ジオポリマー硬化体の種々の配合、作製法における生成物と pH 等諸性質との関係、コンクリート工学年次論文集、査読有、Vol. 38, No. 1, 2016, pp. 2325-2330, <http://www.jci-net.or.jp/>
- ② T. Kuroda, S. Komine, M. Nagao and A. Yamazaki, Changes in the microporous structure of geopolymer by syneresis conditions, Clay Science, 査読有, Vol. 19, No. 1, 2015, pp. 11-16, <http://www.cssj2.org/>
- ③ 上原 元樹、南 浩輔、平田 紘子、山崎 淳司、ジオポリマー硬化体の配合・

作製法と諸性質、コンクリート工学年次論文集、査読有、Vol. 37, No. 1, 2015, pp. 1987-1992, <http://www.jci-net.or.jp/>

- ④ 上原 元樹、佐藤 隆恒、大内 悠斗、山崎 淳司、フライアッシュを原料とした H 型ジオポリマーの作製とイオン交換特性、粘土科学、査読有、Vol. 53, No. 1, 2014, pp. 8-15, <http://www.cssj2.org/>

〔学会発表〕（計 7 件）

- ① Takatsune Sato, Motoki Uehara, Shintaro Odab, and Atsushi Yamazaki, The suppression effect of alkali-silica reaction using the H⁺-form of geopolymer, The 3rd Asian Clay Conference, 2016 年 11 月 18 日、広州（中国）
- ② 小田 慎太郎、佐藤 隆恒、岡戸 仁志、上原 元樹、山崎 淳司、ジオポリマーセメントペーストの酸処理によるイオン吸着特性の変化、第 60 回粘土科学討論会、2016 年 9 月 16 日、九州大学（福岡）
- ③ 正田 武則、山崎 淳司、松方 正彦、松岡 一雄、大きい陽イオン交換容量を有するケイ酸塩ポリマー吸着剤の開発、資源・素材学会 平成 28 年度春季大会、2016 年 3 月 29 日、東京大学（東京・本郷）
- ④ 正田 武則、松方 正彦、山崎 淳司、松岡 一雄、大きい陽イオン交換容量を有するマイクロ多孔性無機ポリマー吸着剤の開発 2、化学工学会第 47 回秋季大会、2015 年 9 月 10 日、北海道大学（札幌）
- ⑤ 佐藤 隆恒、岡戸 仁志、小田 慎太郎、上原 元樹、山崎 淳司、作製法によるジオポリマーペーストの物性変化、第 59 回粘土科学討論会、2015 年 9 月 4 日、山口大学（山口市）
- ⑥ 上原 元樹、佐藤 隆恒、南 浩輔、梶田 秀幸、舟橋 政司、山崎 淳司、ジオポリマー硬化体の配合と pH、塩分浸透、および鉄筋腐食特性、第 59 回粘土科学討論会、2015 年 9 月 4 日、山口大学（山口市）
- ⑦ 正田 武則、山崎 淳司、松方 正彦、松岡 一雄、大きい陽イオン交換容量を有するマイクロ多孔性無機ポリマー吸着剤の開発、化学工学会第 80 年会、2015 年 3 月 20 日、芝浦工業大学（東京、豊洲）

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

[図書] (計1件)

- ① 正田 武則、山崎 淳司、シーエムシー
出版、先進無機高分子材料の開発「新規
アルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤の開
発」、2016, pp.107-116

[その他]

ホームページ等

<http://www.yamazaki.env.waseda.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山崎 淳司 (YAMAZKAI, Atsushi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号： 70200649