

令和 2 年 5 月 28 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06987

研究課題名(和文) 低利用資源鉱物を原料とする高機能性ナノ細孔質金属ケイ酸塩ポリマー素材の創製

研究課題名(英文) Creation of highly functional nanoporous metal silicate polymer materials made from low utilization resource minerals

研究代表者

山崎 淳司 (Yamazaki, Atsushi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：70200649

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：特異な機能性を有する無機金属ケイ酸塩ポリマー素材の実用的な製造プロセスを構築するための原材料の選定として、天然ゼオライトおよびカオリン鉱物の粉碎分別で最終篩下となる細粒物を、精密焼成とメカノケミカル摩砕を組み合わせた処理を施すことにより、酸・アルカリ等の化学的処理等よりも高効率で高活性化の目的素材が得られることを示した。また、希硝酸処理やケイフッ化アンモニウム処理、およびCNTや酸化金属微粒子との複合体を調製することにより、ゼオライトや粘土鉱物等の規則型ナノ細孔質ケイ酸塩の修飾処理物と異なる特異性を有する機能性素材が創製できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた成果は、無機金属ケイ酸塩ポリマーの生成機構と諸物性の発現機構の解明、さらに出発原料の要件から未利用資源鉱物の新利用への発展と、アルミニウム以外の金属の酸化物を導入した新規ナノ細孔質金属ケイ酸塩ポリマー物質の創製に大きく寄与したとともに、いわゆるジオポリマー(無機金属ケイ酸塩ポリマー)の理解に重要な知見をもたらしたと考える。既存のゼオライト物質等と異なるイオン選択交換・固定特性や、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見出す可能性を示したことは、実用的な環境浄化素材および建築・建設用原材料の提案とそれを利用した環境インフラ工法構築に寄与するものである。

研究成果の概要(英文)：As a raw material selection for constructing a practical manufacturing process of inorganic metal silicate polymer material with unique functionality, fine calcination of fine granules to be the final sieve under crushing separation of natural zeolite and kaolin minerals. It was shown that the target material with high efficiency and high activation can be obtained by performing the combined treatment with and mechano-chemical grinding. In addition, by using dilute nitric acid treatment or ammonium silicofluoride treatment and preparing composites with CNTs and metal oxide fine particles, it was shown that the unique functional material can be obtained which is different from the modified nanoporous silicates such as zeolite and clay minerals.

研究分野：応用鉱物学

キーワード：金属ケイ酸塩ポリマー 天然ゼオライト カオリン鉱物 カーボンナノチューブ 酸化マンガン 分解触媒 吸着剤 セメント

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。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

ジオポリマー (geopolymer、アルミノケイ酸塩ポリマー質セメント物質) は、Davidovits ら (1978) が初めて名称を提案した無機ケイ酸塩ポリマー硬化体物質であり、その調製は、メタカオリンやフライアッシュなどの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添加し、比較的低温で湿潤養生することによる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コンクリートを上回る圧縮強度と耐環境性を発現することから、現在、世界中の数多くの研究機関・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関する知見が、既存のポルトランドセメントに比べて圧倒的に少なく、とくにアルミノケイ酸塩ポリマーの物性と構造およびそれらの制御方法が十分に解明されていないためである。とくに、これら無機金属ケイ酸塩ポリマー物質の構造解析は方法が限定的であり、X線回折で高縮合の非晶質パターンを示すことと、 $^{29}\text{Si}$ -MASNMR スペクトルで構造単位である  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$  四面体がすべて隣接する同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特徴から整理されているが、推定の域を出ていない状況は今も同じである。

我々の研究グループは、無機アルミノケイ酸塩ポリマー物質がゼオライト等の規則型ナノ細孔質物質と同じく特異的な細孔構造とイオン交換特性を有することを明らかにし(図1) さらにその構造の発現機構を解析し、すでに報告している(Kuroda ら(2015)他)。ここで、ジオポリマー原料を 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報告もあるが、生成物質の反応機構と構造は、単相のアルミノケイ酸塩ポリマーとは全く異なる物質である。すなわち、いわゆるジオポリマー(アルミノケイ酸塩ポリマー)は、合成原料がメタカオリンとフライアッシュに限定され、合成プロセスとポリマーネットワーク構造やその生成機構との関係および制御方法については、ほとんど解明されていないに等しかった。

従って、無機金属ケイ酸塩ポリマーの生成機構と諸物性の発現機構を解明し、さらに出発原料の要件の解明から未利用資源鉱物の新利用へ発展させ、アルミニウム以外の新規ナノ細孔質金属ケイ酸塩ポリマー物質を創製することは、ナノ細孔質無機金属ケイ酸塩ポリマー物質の理解に極めてきわめて重要であるとともに、既存物質と異なる特異なイオン選択交換・固定特性や、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見出すことは、実用的な新規の環境浄化素材および建築・建設用原材料の提案とそれを利用した環境インフラ工法構築に寄与するものであり、その状況は現在も変わっていない。

## 2. 研究の目的

我が国に賦存量は多いが比較的低品位で需要の少ない天然ゼオライトやカオリン鉱物等のケイ酸塩資源鉱物を中心に原料から、特異なイオン吸着固定特性や触媒活性を有する新規のナノ細孔質の無機金属ケイ酸塩ポリマー素材を創製する。これにより、既存の合成および天然ゼオラ

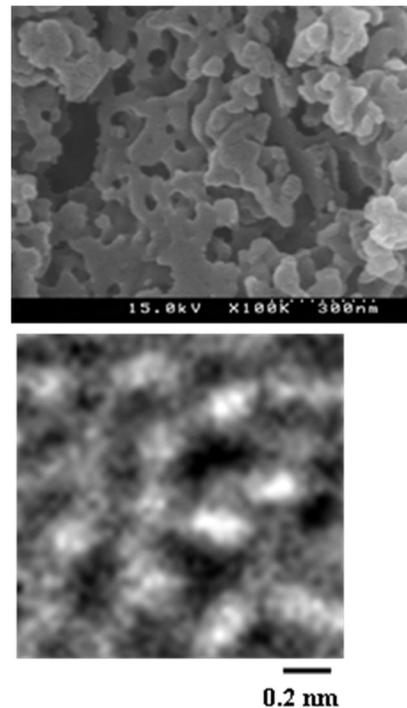


図1 アルミノケイ酸塩ポリマーのSEM(上)およびTEM(下)像

イトや粘土鉱物等の規則型ナノ細孔質無機ケイ酸塩素材とは異なる、高選択イオン種交換・固定機能を有する新規の有害イオン選択回収機能性の無機環境浄化素材を創製することを第1の目的とする。また、得られた無機ポリマー素材をプロトン交換や改質・金属担持等の2次処理により、特異な触媒活性を発現させた新規の環境負荷物質分解触媒の創製を第2の目的とする。さらに、無機ポリマーの硬化特性を利用した有害物質の回収不溶化機能を有する各種用途に応じて最適化した高機能性の成型硬化体を創製することを第3の目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) 比較的低品位の天然ゼオライト(モルデナイト、クリノプチロライト)鉱石の篩下微粉(尾鉱)および低品位カオリン鉱物粉碎物を、外熱多筒式キルンを用いて精密焼成し、最も高活性化させた出発原料の調製条件を確立した。これらの出発原料は、市販メタカオリンより均質で、ロットによる偏在が少なく、むしろ高活性(反応性)であることがわかった。これら出発原料と水酸化アルカリ(Na、K)と水ガラスの混合溶液を、適切な配合(アルカリ/Si比、固相/水比、アルカリ/水比、Si/Al比)で混合し、湿式養生の最適な温度・時間プログラムとアルミノケイ酸塩ポリマーの骨格構造との相関を求めた。得られるポリマー硬化体試料の評価には、X線回折測定による縮合状態の評価、熱分析による熱的挙動の観測、<sup>29</sup>Siおよび<sup>27</sup>Al-NMR測定による骨格構造の短距離秩序の解析、蛍光X線(XRF)分析によるバルク化学組成の定量、赤外・ラマン分光分析による表面官能基の評価、さらに分析電子顕微鏡(SEM、TEM)によるアルミノケイ酸塩ポリマーネットワーク構造の直接観察と組成分析を併せて行い、アルミノケイ酸塩ポリマーのナノ細孔質構造の評価を行った。

(2) (1)で得られたアルミノケイ酸塩ポリマーについて、各種鉱酸処理やケイフッ化アンモニウム溶液による水熱処理によってポリマー骨格中のAl溶脱とSi導入を同時に行い、高Si/Al比による疎水性と固体酸性を付与し、有機分子の選択的吸性および触媒分解活性の発現を試みた。また、骨格外陽イオンのH<sup>+</sup>イオンおよび金属イオン(Cu、Mn、Ruなど)置換や、MnO<sub>2</sub>およびTiO<sub>2</sub>のナノ微粒子を担持することで、さらに吸着性・触媒活性の付与を試みた。

(3) アルミノケイ酸塩ポリマーが比較的強度が大きい硬化体を形成する性質であることを利用して、バインダーを用いない単相の板状成型体、薄膜、メンブレンフィルター、ハニカム、カラム充填用顆粒などのバルク硬化体を試作した。さらにカーボンナノチューブ(CNT)、金属および半導体超微粒子と複合化したバルク成型体モジュールを作製し、電気特性の付与とともに、所定条件下での透水性(通気性)、各種イオン・化合物の吸着性・透過性・触媒分解活性などの機能性を検討した。

### 4. 研究成果

安価で供給が安定している天然ゼオライトおよびカオリン鉱物資源の需要が少ない篩下産物について、外熱多筒式キルンを用いた精密焼成と、振動ミルによるメカノケミカル摩砕を組み合わせることにより、市販の高活性メタカオリンより反応活性の高いアルミノケイ酸塩の均質な非晶質微粉が得られることがわかった。これを出発原料として各種のアルカリ金属種および水ガラス、シリカゲルとの配合と湿式養生条件を調整することにより、約10~16 nmにシャープな細孔分布を示し、約82 m<sup>2</sup>/gのラングミュア比表面積を有するアルミノケイ酸塩ポリマーの単相を安定的に調製することができた(図2)。

さらに、希硝酸で10~60 min室温で強攪拌することにより、約10~12 nmにシャープな細孔

分布を示し、約 460 m<sup>2</sup>/g の比表面積を有する H<sup>+</sup>型アルミノケイ酸塩ポリマーを調製することができた (図 3)。

この H<sup>+</sup>型アルミノケイ酸塩ポリマーは、ネックで接合した球状ポリマーの粒間物質が、酸処理によって主に溶脱することによってメソオーダーの連通細孔が生成することがわかる (図 4)。

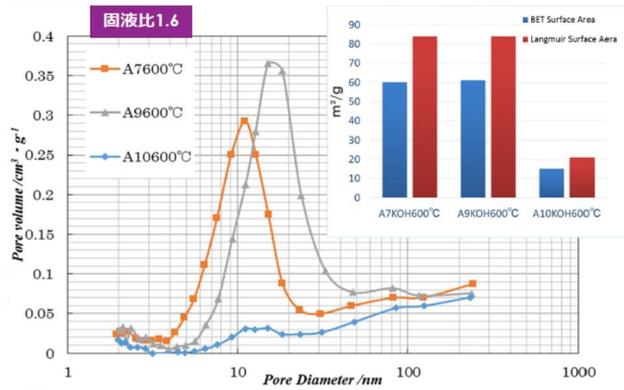


図 2 600 焼成カオリンを出発原料とするアルミノケイ酸塩ポリマーの細孔分布および比表面積 (右上)

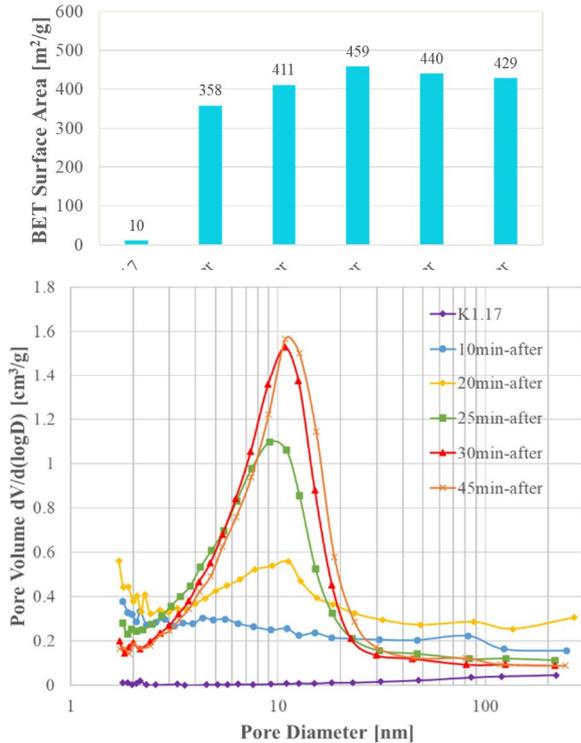


図 3 0.5M 硝酸処理したアルミノケイ酸塩ポリマーの比表面積 (上) および細孔分布 (下)

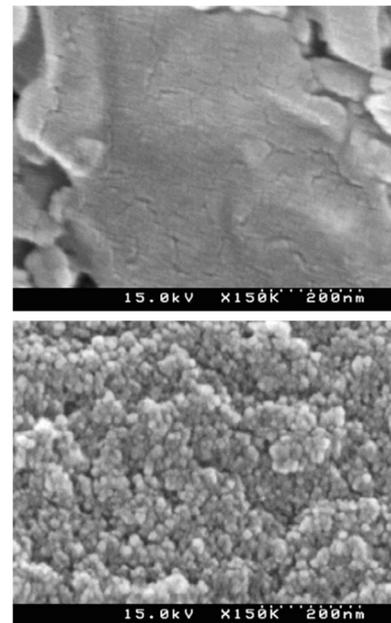


図 4 アルミノケイ酸塩ポリマー (上) およびその 0.5M 硝酸処理物 (下) の SEM 像

次に、アルミノケイ酸塩ポリマー微粉成形体に Fe-Co 系ナノ金属粒子を触媒として分散担持し、アルコール CVD 法によって CNT (カーボンナノチューブ) を細孔中に成長させることによって、CNT / アルミノケイ酸塩ポリマー複合体を作製することができた (図 5)。

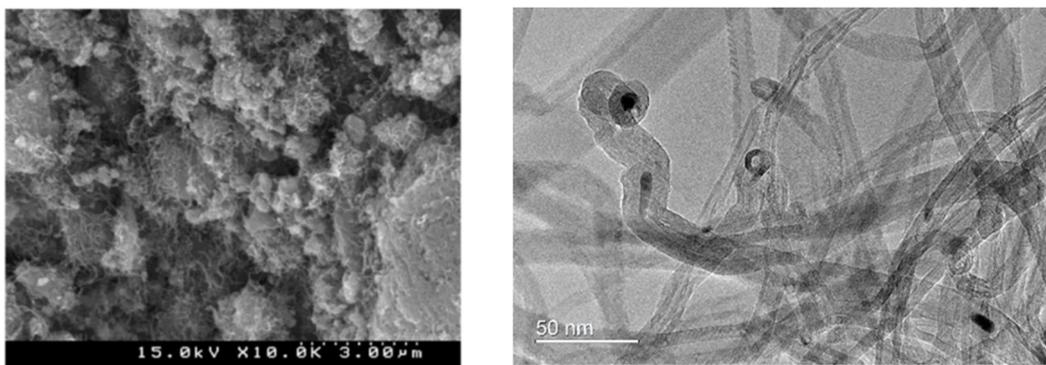


図 5 CNT / アルミノケイ酸塩ポリマー複合体の SEM 像 (左) および TEM 明視野像 (右)

アルミノケイ酸塩ポリマー微粉成形体はCNTと複合体を構成することにより、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$  /cm<sup>2</sup>オーダーで比抵抗値が下がることが示された。

また、アルミノケイ酸塩ポリマーをスポンジ状に発泡成形した多孔質器材に、チタンテトライソプロポキシドのメタノール溶液または硝酸マンガ水溶液を真空デシケータ内で含浸し、所定温度で焼成することにより、二酸化チタン (anatase または rutil) および各種の酸化マンガ微粒子をそれぞれ分散担持することができた。そのうち、bixbyite (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) または  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> のナノ粒子を高濃度で分散担持した試料 (表 1、図 6) は、ベンゼンに対して高い触媒分解活性を示した (図 7)。

表 1 アルミノケイ酸塩ポリマー発泡体へのマンガ担持量 (600 焼成)

Sample	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O metakaolin	Immersion time day	Mn %
A7KOH600°C	2:1	0.5	11.42
A9KOH600°C	5:1	0.5	7.64
A10KOH600°C	5:1	2	30.05

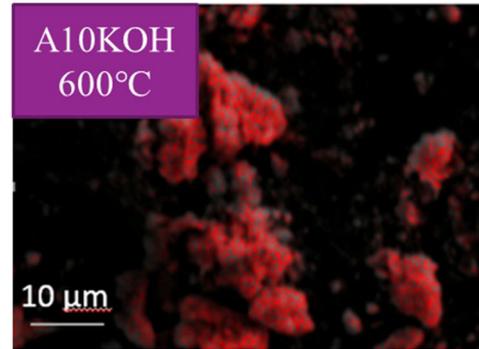


図 6 Bixbyite を担持したアルミノケイ酸塩ポリマーの Mn 分布 (SEM-EDX 像)

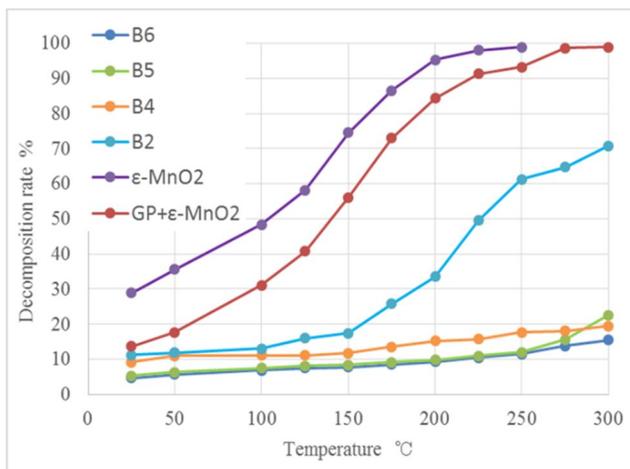


図 6 Bixbyite または  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> を担持したアルミノケイ酸塩ポリマーのベンゼン分解率

以上、特異な機能性を有する無機金属ケイ酸塩ポリマー素材の実用的な製造プロセスを構築するための原材料の選定として、天然ゼオライトおよびカオリン鉱物の粉碎分別で最終篩下となる細粒物を、精密焼成とメカノケミカル摩砕を組み合わせた処理を施すことにより、酸・アルカリ等の化学的処理等よりも高効率で高活性化の目的素材が得られることを示した。また、希硝酸処理やケイフッ化アンモニウム処理、および CNT や酸化金属微粒子との複合体を調製することにより、ゼオライトや粘土鉱物等の規則型ナノ細孔質ケイ酸塩の修飾処理物と異なる特異性を有する機能性素材が創製できることを示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐藤隆恒、上原元樹、小田慎太郎、山崎淳司
2. 発表標題 H+型ジオポリマーの調製と物理化学的特性
3. 学会等名 第62回粘土科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤隆恒、上原元樹、小田慎太郎、山崎淳司
2. 発表標題 種々のH+型ジオポリマー粉体によるアルカリシリカ反応の抑制
3. 学会等名 土木学会 第72回年次学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小田慎太郎、佐藤隆恒、上原元樹、山崎淳司
2. 発表標題 H+型ジオポリマーペーストの調製とイオン収着特性
3. 学会等名 第61回粘土科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岡戸仁志、政所恭典、佐藤隆恒、上原元樹、山崎淳司
2. 発表標題 ジオポリマーの調製法が硬化体組織へ与える影響
3. 学会等名 第61回粘土科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐藤隆恒、小田慎太郎、上原元樹、山崎淳司
2. 発表標題 メタカオリンを出発原料としたH+型ジオポリマーのイオン交換特性とASR抑制効果
3. 学会等名 第135回無機マテリアル学会学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>早稲田大学 研究者データベース  <a href="https://researchers.waseda.jp/">https://researchers.waseda.jp/</a>  早稲田大学創造理工学部環境資源工学科山崎研究室  <a href="http://www.yamazaki.env.waseda.ac.jp/">http://www.yamazaki.env.waseda.ac.jp/</a></p>
---

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