

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K12303

研究課題名（和文）広域環境浄化に役立つ大型多孔質吸着材料作製のための基礎技術

研究課題名（英文）Basic technology for fabrication of large-scale porous adsorbent for wide-area environmental remediation

研究代表者

林 滋生（Hayashi, Shigeo）

秋田大学・理工学研究科・教授

研究者番号：20218572

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：広域環境浄化に利用できる多孔質で一体型の吸着材料を作製するため、電気泳動堆積（EPD）法ならびにジオポリマー法を利用した天然ゼオライト粉末の堆積・固定化膜の作製を試み、作製した膜の耐剥離性の向上のための手段について検討した。固定化促進剤として原料の異なるメタカオリンの効果を比較し、不純物の種類（カオリン鉱物の有無）がEPD堆積量や膜の耐剥離性に及ぼす効果を明らかにした。また、未焼成のカオリンがEPD堆積速度や膜の耐剥離性についてメタカオリンを上回ることを示した。更に、EPD後に堆積膜を乾燥せずに固定化処理を行う「未乾燥法」に、固定化時の堆積膜の剥離を抑制する効果があることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義としては、高温による焼結が困難な無機物質である天然ゼオライト粉末の堆積・固定化膜を、エネルギー消費の少ない電気泳動堆積（EPD）法ならびにジオポリマー法によって作製するための手法を様々な方面から検討し、作製した膜の耐剥離性を従来より大きく向上させることができた点が挙げられる。また社会的意義としては、環境中の汚染物質を高効率で吸着除去することができる大型で一体型の多孔質吸着剤を作製するための基礎技術について検討し、河川・湖沼などにおいて従来より広い領域において汚染物質を高効率に吸着・除去する環境浄化を行うための新しい技術の開発に貢献することができた点が挙げられる。

研究成果の概要（英文）：In order to prepare porous and integrated adsorbent materials that can be used for wide-area environmental remediation, we attempted to prepare deposition and immobilization membranes of natural zeolite powder using the electrophoretic deposition (EPD) and geopolymer methods, and investigated means to improve the exfoliation resistance of the prepared membranes. The effects of metakaolin from different raw materials as an immobilization accelerator were compared, and the effects of the type of impurity (with or without kaolin minerals) on the EPD deposition rate and the delamination resistance of the films were clarified. It was also shown that unburned kaolin outperforms metakaolin in terms of EPD deposition rate and film peeling resistance. Furthermore, the “undried method,” in which the deposited film is immobilized without drying after EPD, was found to be effective in preventing the detachment of the deposited film during immobilization.

研究分野：無機材料工学

キーワード：環境浄化材料 天然ゼオライト イオン吸着 電気泳動堆積法 ジオポリマー法 堆積膜 固定化 耐剥離性

1. 研究開始当初の背景

環境浄化・環境保全は現代社会における普遍的な課題だが、中でも原子力発電所の事故や、技術未開発国の化学工場・鉱山等で見られる様に、汚染物質が大量かつ広範囲に環境中に放出された場合、これをできる限り速やかに回収除去する「高効率環境浄化技術」へのニーズは高い。

天然ゼオライトは陽イオン交換能を有し、安価かつ大量利用に向くことから、実際に福島第一原発事故の汚染水からの放射性 Cs^+ 、 Sr^{2+} イオンの回収に利用されており、その他、重金属イオンやアンモニウムイオンといった環境汚染物質の吸着材としても有効である。通常、ゼオライトの吸着材としての利用は、プラントにおいて数 mm 程度の粒状に調製したゼオライト粒子をカラム(吸着筒)内部に充填し、そこへ吸着物質を含む水を通過させることで行うが、この手法では

- (1) カラムに除染対象となる水などを圧送するための大規模な設備を要する。
- (2) 使用中のゼオライト粒子同士の接触摩擦により微粉末が発生、通水経路に目詰まりを起こし、圧力損失による漏れの懸念が生じる。
- (3) 粒状のゼオライトでは、短時間では表面近傍しか吸着に寄与せず、吸着効率が良くならない。
- (4) ペレット状のゼオライトは交換や再生に手間がかかり、特に、放射性物質が吸着されていた場合には難がある。

等の問題点が挙げられ、環境浄化の様により高速、大規模の物質浄化処理を行うには、利用技術上の抜本的な改善の必要があると考えられる。

ここでもし「微粒子が有する広い比表面積と高い吸着効率を備え、かつ高い液体流通性を有する一体型の多孔質吸着材」(図1)の製作が可能ならば、吸着材そのものを環境中に投入・回収するという全く新しい環境浄化手法(下図右)で諸問題を解決できるが、その様な技術は未だ十分に開発されていない。

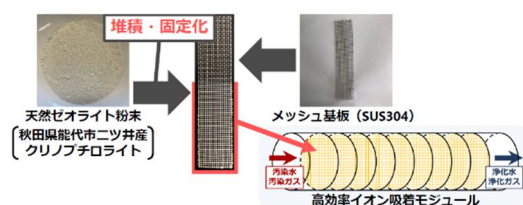


図1 本研究が求める吸着材の概念図

2. 研究の目的

以上の背景を受けて本研究では、ケイ酸モノマーの重合促進剤であるメタカオリン(カオリン鉱物の焼成物)微粒子をゼオライト微粒子とともに電気泳動堆積(EPD)法によって堆積させ、そこへケイ酸モノマーを作用させるジオポリマー法を用いることにより、耐剥離性を大幅に向上させたゼオライト膜の作製を実現することを目的とする。

EPD 法とはコロイド状、またはそれに近い状態の粒子(0.1~数十 μm)を溶液中に分散あるいは懸濁させて、対向電極を浸して直流電界を加えると、どちらか一方の電極上に粒子が凝集して堆積する性質を利用する。水あるいは非水系液体にセラミックス粒子を分散させて、この分散液に直流電界を加えて、帯電した粒子を電極に移動させることでセラミックス膜を得る手法である(図2)。

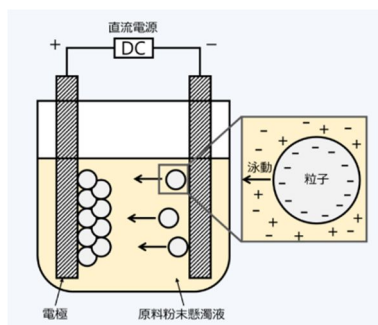


図2 EPD 法概念図

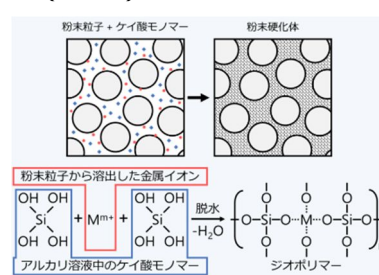


図3 ジオポリマー法概念図

またジオポリマー法とは、アルカリ環境下で無機高分子の縮合重合反応を用いて粉末硬化体を作製する方法である。無機高分子の出発原料として水ガラスを用いる場合、本ガラス中のケイ酸モノマーが脱水を伴う縮合重合反応によってポリマーとなる。このポリマーは一般的に非晶質でシリカゲルとして知られている。しかし、他の金属イオンが溶液中に存在する場合は、他の金属イオンを取り込んでポリマー化することで重合が促進されることが知られており、カオリン鉱物を熱分解させたメタカオリンが Al^{3+} イオンを徐々に溶出し、硬化体を得るためにしばしば用いられる(図3)。

3. 研究の方法

(1) 基本的な試料作製プロセス（詳細は文献 [1] を参照）

秋田県産天然ゼオライト（粒状、クリノプチロライトが主成分）を、蒸留水を媒体としてボールミルで **100 rpm**、**24 h** 湿式粉碎し、エアバスにより乾燥し出発原料となる粉末を得た。

EPD 法に用いる添加物として、メタカオリン粉末を、各種のカオリン原料粉末を電気炉で **600 ~ 800 °C**、**4 h** 焼成することで調製した。また、シリカゾルを、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS) をアンモニアを触媒として加水分解する方法 (Stöber 法) で作製した。

EPD 法のため、天然ゼオライト粉末とメタカオリン粉末を、エタノール (**99.5%**) を媒体として遊星回転ボールミルで **400rpm**、**4h** 湿式粉碎し懸濁液を作製した。粉末濃度をエタノールを用いて **10 g/100 cm³** に調整し、EPD 用のゼオライト/メタカオリン懸濁液とした。これを希釈し、シリカゾルとポリビニルピロリドン (PVP) を所定量加えて EPD 用の懸濁液 (粉末 **2 g/270 cm³**) とした。

EPD は、ステンレス鋼製のメッシュ (SUS304, 線径 **0.29 mm**, 目合 **0.98 mm**) を **20 x 90 mm** の長方形の短冊状に切断したものを堆積用の基板とし、同じものを円筒状 (**60 mm**, **90 mmH**) にしたものを対極として、ビーカー中で基板を取り囲む様に設置して用いた。両方の電極を EPD 用懸濁液に浸し、直流安定化電源で一定電圧 (**50 V**) を、基板が正極となる様に所定の時間 (**1 ~ 5 min**) 加えた (図 4)。

粉末の堆積した基板は、空气中で **24 h** 乾燥し、所定の濃度のアルカリシリケート水溶液中で保持・養生するジオポリマー法により固定化处理を行った。

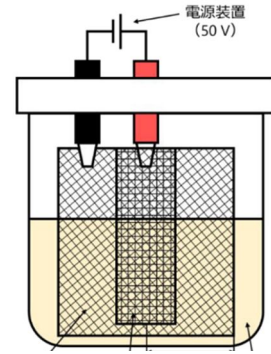


図 4 EPD 法実験装置

(2) 試料作製方法のバリエーション

ジオポリマー法による堆積膜の固定化において、メタカオリンの代わりに未焼成のカオリン原料を用いる方法、ならびに亀裂防止のために堆積膜の乾燥をせずに固定化を行う「未乾燥法」を実施し、作製した天然ゼオライト膜の耐剥離性の向上について検討した。

(3) キャラクターゼーション

作製した堆積膜のキャラクターゼーション手法として、重量測定による堆積量、剥離量 (割合) の算出、堆積膜・固定化膜のデジタル顕微鏡による外観観察、走査型電子顕微鏡を用いた微細構造の観察、ならびに Pb^{2+} イオンを用いた吸着特性の評価などを行った。

4. 研究成果

(1) 産地の異なる原料を用いたメタカオリンの耐剥離性への影響

電気泳動堆積に関しては、4 種類のメタカオリン (ベトナム産 (Vt), ブラジル産 (Bz), 韓国産 (K), ニュージーランド産 (Nz)) を用いた試料で堆積量にわずかな差が見られたが、メタカオリンの性質の 1 つである原料粒子のゼータ電位 (電気泳動速度) と EPD 堆積量との関係は明瞭には得られなかった (図 5 左)。

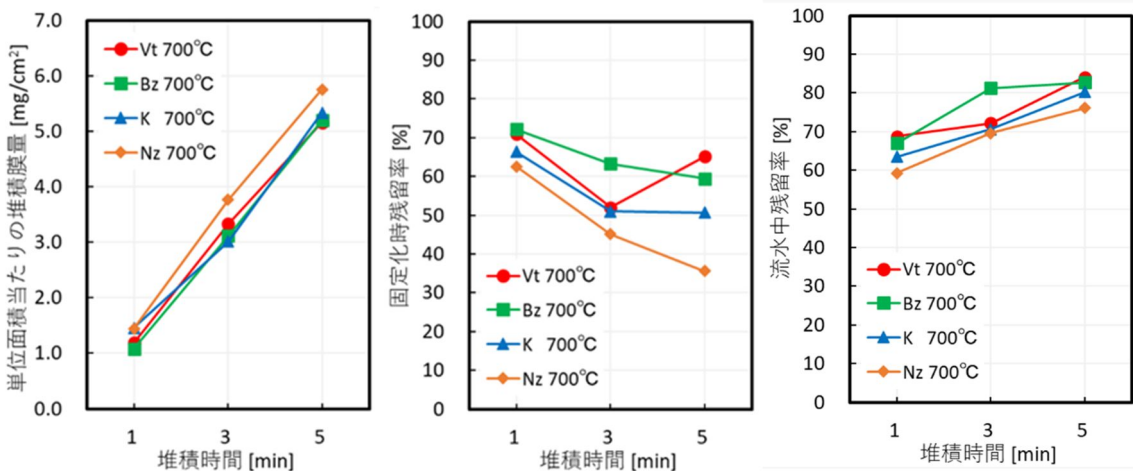


図 5 (左から順に) EPD 堆積量, 堆積膜, 固定化膜の耐剥離性

耐剥離性(図5中央,右)に関しては,メタカオリン中の不純物の種類(カオリン鉱物の有無)が関係している可能性が示唆された。また,イオン吸着特性は4種類の試料で大きな差はみられず,いずれも Pb^{2+} イオンに対する吸着特性を示した。

これらの結果より,原料粒子のゼータ電位よりも,異なるメタカオリン粒子のサイズや形状などの因子が,堆積量に影響を及ぼしていることが示唆された。また,耐剥離性に関し,付着性に優れたカオリン鉱物が含有されていることが耐剥離性の向上に効果があることが考えられた。

(2) 添加物としてのカオリン鉱物(未焼成)の効果について

産地が異なる4種類のカオリン原料から作製したメタカオリンに加えて,未焼成の原料カオリン粉末を用いてエタール分散液を作製し,これを用いたEPD法により金属(ステンレス鋼)メッシュ基板上に天然ゼオライト堆積膜を作製,ケイ酸ナトリウムを用いた化学的手法による固定化や,イオン吸着特性の比較を試みた。

その結果,全体の傾向としてメタカオリンよりカオリンの方がEPDの堆積速度が高く(図6),また堆積および固定化後の膜の耐久性についても,多くの場合カオリンの方が上回っていた(図7)。電気泳動堆積速度が大きいのは,メタカオリンよりカオリンの方が大きいゼータ電位(電気泳動速度)を示すことが原因と考えられた。また,カオリン原料の方が基板に対する付着性が高いと予想されることも一因と予想された。しかしながら,耐剥離性試験後の膜の在留率はほとんどが80%を下回り,カオリンを用いても目立った向上は見られなかった。また,いずれの試料においても Pb^{2+} イオンに対する十分な吸着特性を示した。

以上,異なるカオリン系添加物を使った天然ゼオライト堆積膜の作製において,メタカオリンだけでなくカオリン鉱物の効果が示されたことは未焼成のカオリン鉱物の効果が一部見られたものの,耐剥離性を大きく向上させることは困難であった。

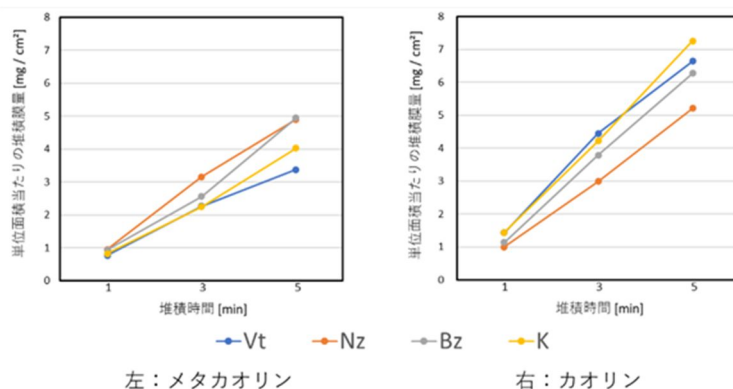


図6 EPD堆積量(左:メタカオリン,右:カオリン)

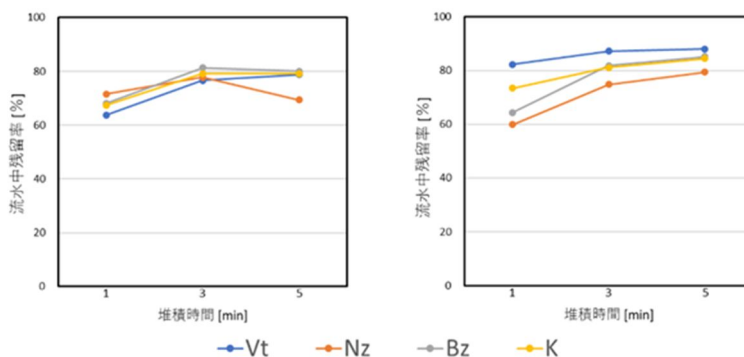


図7 耐剥離性(左:メタカオリン,右:カオリン)

(3) 作製プロセスにおける乾燥方法の影響につて

これまでの経過を踏まえた抜本的な亀裂防止対策として,堆積膜を乾燥させずすぐに固定化処理を行う「未乾燥法」の有効性について検討した。その結果,未乾燥法には固定化時の堆積膜の亀裂・剥離を抑制する効果があること(図8,9),及び,未乾燥法による剥離抑制効果は,堆積膜量が多いほど顕著であることが分かった。これは,堆積膜量が少ないと急速に乾燥が進んでしまうためである。

また,未乾燥法は,堆積膜

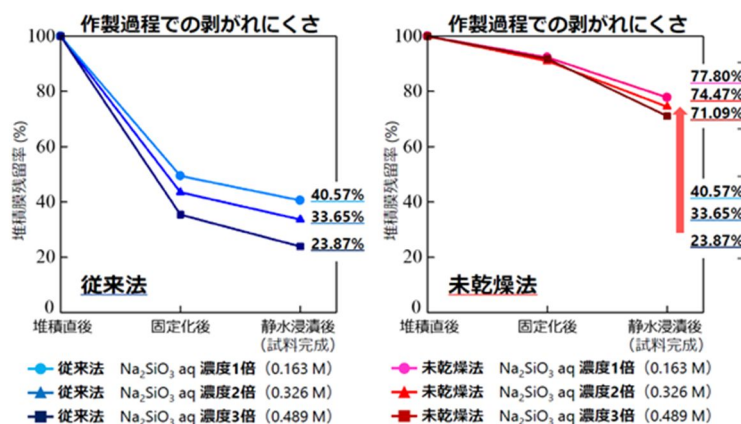


図8 乾燥プロセスの違いの耐剥離性への影響

の固定化処理に対しては大きな効果を得ることができなかった。固定化処理後の耐剥離性向上に関しては、未乾燥法と処理時の Na_2SiO_3 aq 濃度増加を組み合わせることが有効であることが分かった(図 8)。ただし、 Na_2SiO_3 aq 濃度の増加によりイオン吸着性能は低下し、耐剥離性向上とイオン吸着特性とはトレードオフの関係にあると考えられた。

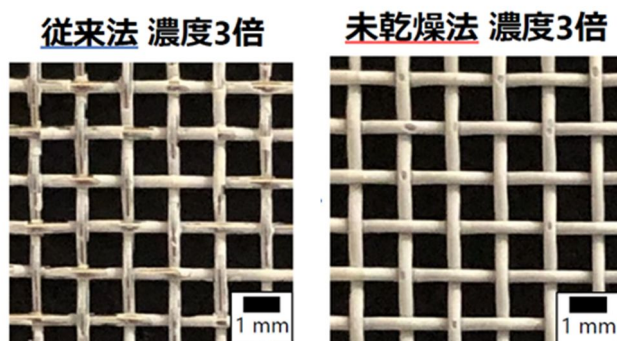


図 9 乾燥プロセスの膜の外観への影響

(4) 総括

広域環境浄化に役立つ高効率吸着材料の作製に関する本研究を総括すると、電気泳動堆積法で作製した天然ゼオライト粉末堆積膜は乾燥収縮により亀裂・剥離が起こりやすいことがまず第 1 の問題として挙げられ、まずこれを解決しないと基材への固定化処理もまた有効に進まないことが明らかとなった。添加物を使うことで乾燥時の剥離を防ぐことを試み、未焼成のカオリン鉱物の効果が一部見られたものの、耐剥離性を大きく向上させることは困難であった。新たな対策として乾燥プロセスを変更する「未乾燥法」という手法は一定の効果が得られたものの、試料作製プロセスとしてはやや困難で汎用性が乏しいのが問題である。また、この手法は固定化処理については十分に耐剥離性を向上させることができなかったことが分かり、今後の更なる検討によって、堆積膜の乾燥プロセス、固定化プロセスとも、**90%以上の残留率が得られる手法**が望まれるところである。

<引用文献>

S. Hayashi, T. Onuma and F. Kagaya, "Fixing of electrophoretically deposited natural zeolite particles by geopolymer reaction for heavy metal ion adsorbents", J. Ceram. Soc. Japan, Vol.125, pp.894-898 (2017).

S. Hayashi, R. Kusamizu and F. Kagaya, "Effects of different silica sol binders on properties of natural zeolite/silica sol deposits prepared by electrophoretic deposition", J. Ceram. Soc. Japan, Vol. 120, pp.584-588 (2012).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 尾関航弥, 加賀谷史, 林滋生
2. 発表標題 電気泳動堆積法により作製した天然ゼオライト堆積膜の剥離抑制手法の検討
3. 学会等名 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------