

ジオポリマー硬化体のイオン交換特性

上原 元樹* 山崎 淳司**

Ion-exchange Properties of Hardened Geopolymer Paste

Motoki UEHARA Atsushi YAMAZAKI

We prepared hardened geopolymer paste by heating a mixture of fly ash and alkali silicate solution at 80°C for 8 hours. The hardened paste was amorphous with a zeolite-like network structure. Its cation exchange capacity was 150–170, 200–230, and 250–300 meq/100 g against alkali/H₂O ratios of 0.10, 0.15 and 0.20, respectively. The ion selectivity of the hardened geopolymer paste followed the order of Pb²⁺ > Ba²⁺ > Sr²⁺ > K⁺ > Na⁺. Except for Cr³⁺ – adsorption, the selectivity of divalent ions was greater than that of monovalent ions, and ion selectivity increased in the order of ascending atomic numbers for the identical valences.

キーワード：ジオポリマー，フライアッシュ，石炭灰，イオン交換，硬化体

1. はじめに

近年、大気中のCO₂ガス濃度増加に起因する地球温暖化は重要な問題である。セメント生産においても、その製造工程で発生するCO₂量は莫大なため、その対策が求められている。一方、石炭火力発電所によって発生するフライアッシュ量も増加しており、その一部は有効に使われていない。これら二点を解決する材料として、フライアッシュなどのアルカリに活性な非晶質粉体を高濃度のアルカリ溶液と反応させて得られるジオポリマー硬化体が注目されている¹⁾。この硬化体は、ポルトランドセメントを使用しないためCO₂を大幅に削減することが可能であり、加えて、産業副産物の有効利用が可能である。そこで、筆者らは、これら環境負荷の低減の観点から、このジオポリマー硬化体を用いたコンクリートの開発に取り組んできた。その研究過程で、ジオポリマー硬化体が、その圧縮強度とアルカリ/H₂O (モル) 比に相関があることを見だし、任意の強度のコンクリートを作製する技術を構築した。また、そのアプリケーション例としてまくらぎを試作し、それがJIS E 1202の「ポストテンションPCまくらぎ」の要求性能を満たすことを明らかにした²⁾。

一方、ジオポリマーは、非晶質ではあるが、その近距離秩序はいわゆるゼオライト類似の構造を有し、SiO₄とAlO₄四面体から成るネットワーク構造と、その負電荷を補償するためにネットワーク中の細孔に交換性陽イオンを保持している³⁾。一般的にゼオライトのようなイオン交換物質は粉体であり、硬化体を得ることは難しいが、

ジオポリマーでは簡単に硬化体を得ることが可能であることから、イオン交換材として新しい応用が期待される。しかし、ジオポリマー硬化体のイオン交換選択性、陽イオン交換容量など、その詳細は明らかにされていないことから、本報告では、フライアッシュから合成したジオポリマー硬化体のイオン交換特性の詳細について報告する。

2. 実験

2.1 ジオポリマー硬化体の作製

ジオポリマー硬化体は、上原による作製方法²⁾に基づいて準備した。その作製方法は以下の通りである。

まず、はじめに表1の配合に従って、NaOHまたはKOH（関東化学社製、特級試薬）を純水に溶かした。次に、そのNaOH溶液あるいはKOH溶液でシリカ微粉末（東ソー株式会社、NIPGEL-200）を規定量溶解し、アルカリケイ酸塩溶液（水ガラス）を作製した。最後に、JIS A 6201に規定された1種フライアッシュ（表3にその化学組成を記す）とアルカリケイ酸塩溶液とをよく混合後、プラ

表1 ジオポリマー硬化体の作製条件

試料名	FA* (g)	NaOH (g)	KOH (g)	SP** (g)	H ₂ O (g)	A/H*** モル比
Na _{0.10}	50	3.50	0	2.22	15.0	0.10
Na _{0.15}	50	5.30	0	3.36	15.0	0.15
Na _{0.20}	50	9.50	0	6.02	20.0	0.20
K _{0.10}	50	0	5.19	2.08	13.4	0.10
K _{0.15}	50	0	8.00	3.20	13.4	0.15
K _{0.20}	50	0	11.1	4.45	13.4	0.20

*FA:フライアッシュ, **SP:シリカ微粉末,

***A/H:アルカリ/H₂O (モル) 比

* 材料技術研究部 コンクリート材料研究室

** 早稲田大学 創造理工学部環境資源工学科

表2 ジオポリマー硬化体のイオン交換処理条件

試料名	Na _{0.10} , Na _{0.15} , Na _{0.20}	K _{0.10} , K _{0.15} , K _{0.20}	Na _{0.10} , K _{0.10} , Na _{0.15} , K _{0.15} , Na _{0.20} , K _{0.20}	
イオン交換パターン	Na ⁺ → K ⁺	K ⁺ → Na ⁺	Na ⁺ or K ⁺ → Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺ , Cr ³⁺	
固液比	0.5g/250ml	0.5g/250ml	0.5g/250 ml	
交換イオン種	K ⁺	Na ⁺	Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cr ³⁺	Pb ²⁺
溶液濃度	1mol/l	1mol/l	0.1mol/l	0.1mol/l
溶液体積比	KCl:NaCl	NaCl:KCl	*MCl _x : KCl or NaCl	Pb(NO ₃) ₂ :NaNO ₃ or KNO ₃
	2:8, 4:6, 6:4, 8:2, 10:0	2:8, 4:6, 6:4, 8:2, 10:0	1:9, 2:8, 4:6, 6:4, 10:0	1:9, 2:8, 4:6, 6:4, 10:0
pH	9.5 ~ 10.0	9.5 ~ 10.0	9.0 ~ 10.5	4.5 ~ 5.5

*MCl_x:SrCl₂, BaCl₂, またはCrCl₃

スチック容器に充填・密閉し、電気炉に8時間80℃静置することによりジオポリマー硬化体を作製した。

2.2 イオン交換試験

75 μm 以下に粉碎したジオポリマー硬化体 0.5g を表2に示す所定の濃度と混合比率の各陽イオンを含有する溶液 250ml に投入した。この懸濁液を3時間マグネティックスターラーで攪拌してイオン交換処理を行った後、吸引濾過により固液分離を行った。得られた粉末試料は、60℃で1日乾燥した後、以下の実験に供した。

2.3 分析

出発物質とイオン交換処理前後のジオポリマー硬化体の化学組成は、X線蛍光分析装置（株式会社リガク製 ZSX-100E）を使用して分析した。なお、分析対象を原子番号がFより大きな元素とし、各元素を酸化物換算の合計にして100%になるように配分した。また、イオン交換処理で吸・放出される陽イオン量は、100gの乾燥試料に対するミリグラム当量（meq）として計算した。

ジオポリマー物質の構造変化は、モノクロメーターで単色化したCuK α線（55kV 250mA）を用いたX線回折装置（株式会社リガク製 Rint-2500）で粉末X線回折プロファイルを、高分解能固体核磁気共鳴装置（日本電子株式会社製、CMX-400）で²⁹Si-MAS NMR スペクトルを測定することにより検討した。

3. 結果と考察

3.1 ジオポリマー硬化体の構造

図1は、フライアッシュとアルカリ/H₂O（モル）比が0.10, 0.15と0.20のジオポリマー硬化体の粉末X線回折パターンである。表3はイオン交換処理に使用されたそれぞれの試料の化学組成を表す。X線回折パターンにおいて結晶質のピークは、出発物質にも認められた石英とムライトであり、ジオポリマー硬化体がアモルファス物質であることを示す。加えて、図1からジオポリマー

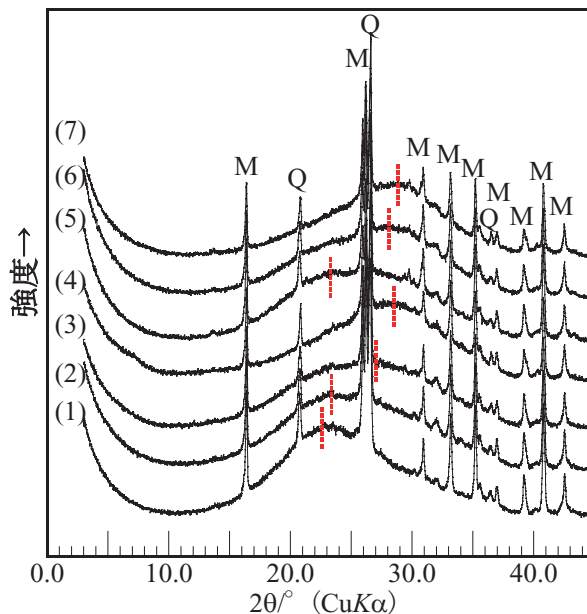


図1 出発物質およびジオポリマー硬化体の粉末X線回折パターン

(1) フライアッシュ, (2) Na_{0.10}, (3) Na_{0.15}, (4) Na_{0.20}, (5) K_{0.10}, (6) K_{0.15}, (7) K_{0.20}

M: ムライト, Q: 石英, 赤破線: ハローのピーク位置

化した量がアルカリ/H₂O（モル）比に依存しており、それに応じて、ハローのピーク位置（図1の赤破線、図4の赤矢印（↓）で示された幅広な山の頂点）が高角度側に移動することがわかる。

図2は、Na型ジオポリマー硬化体の²⁹Si-NMR スペクトルである。なお、NMRにおいて化学結合状態の相違によりその共鳴位置が変わることをケミカルシフトと言い、そのシフト量で化学結合状態を推測することが可能である。例えば、²⁹Si-NMR スペクトルのピークはQⁿで表される。QはSiO₄四面体を、nは縮重度を表し、n個のO原子が隣接するSiによって共有されていることを表す。4つの酸素が全て共有されているゼオライトや石英のような3次元構造はQ⁴で表される。また、SiO₄四面体にO原子を共有して1個のAlO₄四面体が結合すると

Q⁴ (1Al), 順に2,3,4個結合した場合をQ⁴ (2~4Al) と表し, NMR スペクトルはAl結合量に応じて低磁場へシフトする。出発物質のフライアッシュに関しては, Q⁴ (0Al) に起因する-108.1ppmのピーク強度が強い。一方, ジオポリマー硬化体において, アルカリ/H₂O (モル) 比が増加するにつれ, Q⁴ (0Al) に起因する-108.1ppmのピーク強度が減少し, 対照的に生成したジオポリマー物質によるQ⁴ (4Al) に起因した-86ppmのピーク強度が増加する。また, ジオポリマー生成物に起因するピーク位置の変化量は少ない。これは, 各々のアルカリ/H₂O (モル) 比で生成したジオポリマー物質のQ⁴ (2Al~4Al) 構造に大きな変化はなく, ジオポリマー生成量が異なることを示唆する。

表3 出発物質および硬化体の主要成分組成 (wt%) *

	FA	Na _{0.10}	Na _{0.15}	Na _{0.20}	K _{0.10}	K _{0.15}	K _{0.20}
Na ₂ O	0.62	5.67	7.40	10.20	0.51	0.48	0.54
MgO	0.80	0.73	0.70	0.63	0.75	0.72	0.62
Al ₂ O ₃	30.01	27.07	25.82	25.67	26.16	24.55	23.32
SiO ₂	54.05	53.41	53.29	52.51	51.07	50.11	48.87
P ₂ O ₅	1.25	1.07	1.03	0.85	1.03	0.99	0.91
SO ₃	0.42	0.38	0.35	0.30	0.40	0.34	0.37
K ₂ O	1.18	1.04	1.04	0.93	8.89	12.53	16.07
CaO	3.73	3.37	3.20	2.95	3.38	3.17	2.93
TiO ₂	1.62	1.38	1.37	1.22	1.42	1.46	1.29
MnO	0.05	0.03	0.05	0.04	0.03	0.05	0.05
Fe ₂ O ₃	5.84	5.36	5.24	4.38	4.98	5.17	4.73
NiO	0.04	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02
CuO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
ZnO	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03
SrO	0.22	0.19	0.18	0.17	0.19	0.18	0.17
Y ₂ O ₃	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	N.D.
ZrO ₂	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06

Si=1としたときの主要成分のモル比

	Si	Al	Na	K	Ca	Fe	Sr
Si	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Al	0.65	0.60	0.57	0.58	0.60	0.58	0.56
Na	0.02	0.21	0.27	0.38	0.02	0.02	0.02
K	0.03	0.02	0.03	0.02	0.22	0.32	0.42
Ca	0.07	0.07	0.06	0.06	0.07	0.07	0.06
Fe	0.08	0.08	0.07	0.06	0.07	0.08	0.07
Sr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

FA:フライアッシュ, *F以上の原子番号の元素について酸化物換算のトータル量が100%となるよう測定値を分配 (未燃炭素量・水分量は除外)。N.D. 未検出

3.2 イオン交換特性

表4~8は, 各々K⁺, Na⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺とCr³⁺イオンを含む溶液でイオン交換処理したジオポリマー試料の化学組成を示す。なお, この処理は, 表2の10:0の溶液例と同様の処理である。表4~8からCr³⁺イオンと交換した場合を除いて, ジオポリマーのネットワーク構造を構成しているSiとAl量がイオン交換処理前後で, ほぼ一定であり, イオン交換反応がジオポリマーのネットワーク構造に影響を及ぼさないことがわかる。他方, ジオポリマー硬化体のNaとK量は目立って減少し, 代わりに溶液中の陽イオンを吸着することからいわゆるイオン交換反応が起きていることがわかる。

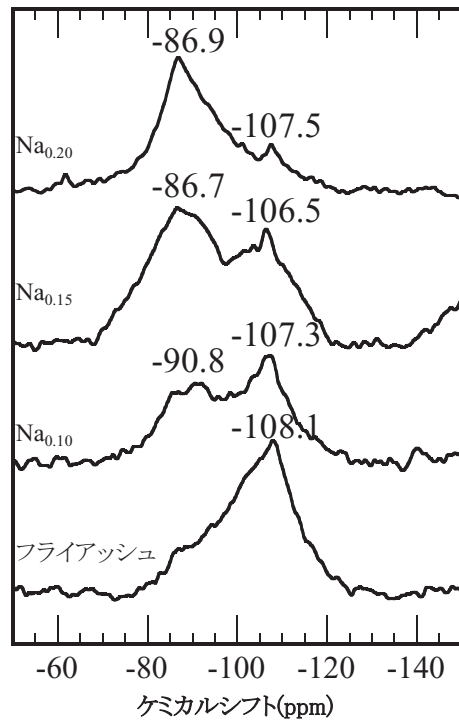


図2 Na型ジオポリマー硬化体の²⁹Si-NMR スペクトル図

図3はイオン交換処理において, 吸着・放出されるそれぞれの陽イオン量を表す。図3から各陽イオンの吸・放出量はアルカリ/H₂O (モル) 比に応じて増加し, その陽イオン交換容量はアルカリ/H₂O (モル) 比が0.10, 0.15, 0.20に対してそれぞれ150~170, 200~300, 250~300meq (ミリグラム当量)/100gであった。ここで, 放出されるK⁺およびNa⁺イオン量は, 溶液中のアルカリイオン種に関係なく, アルカリ/H₂O (モル) 比に応じてほぼ一定であるが, 吸着される陽イオン量は, 陽イオン種によって異なった。Na型のジオポリマー硬化体に対して, Sr²⁺, Ba²⁺とPb²⁺のイオン吸着量は, Na⁺イオンの放出量と, ほぼ等しい。他方, K⁺イオンの吸着量はNa⁺イオンの放出量よりわずかに少なく, Cr³⁺イオンの吸着量はNa⁺イオンのそれより非常に少なかった。K型ジオポリマー硬化体の場合, Na⁺イオン吸着量は, K⁺イオンの放出量と比較して小さく, Sr²⁺, Ba²⁺とPb²⁺イオンの吸着量がNa型ジオポリマーのそれらよりわずかに少ないが, 基

表4 Na⁺, K⁺で交換したジオポリマー硬化体の化学組成

	Na _{0.10} →K	Na _{0.15} →K	Na _{0.20} →K	K _{0.10} →Na	K _{0.15} →Na	K _{0.20} →Na
Si=1としたときの各元素のモル比						
Si	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Al	0.60	0.57	0.60	0.60	0.58	0.59
Na	0.02	0.02	0.02	0.14	0.17	0.20
K	0.16	0.23	0.34	0.04	0.06	0.07
Ca	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Fe	0.08	0.07	0.08	0.07	0.07	0.08
Sr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

特集：材料技術

表5 Sr²⁺交換したジオポリマー硬化体の化学組成

	Na _{0.10} → Sr	Na _{0.15} → Sr	Na _{0.20} → Sr	K _{0.10} → Sr	K _{0.15} → Sr	K _{0.20} → Sr
Si=1としたときの各元素のモル比						
Si	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Al	0.60	0.57	0.57	0.60	0.58	0.59
Na	0.02	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01
K	0.02	0.02	0.01	0.06	0.08	0.12
Ca	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06
Fe	0.08	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08
Sr	0.09	0.13	0.23	0.08	0.12	0.00

表6 Ba²⁺で交換したジオポリマー硬化体の化学組成

	Na _{0.10} → Ba	Na _{0.15} → Ba	Na _{0.20} → Ba	K _{0.10} → Ba	K _{0.15} → Ba	K _{0.20} → Ba
Si=1としたときの各元素のモル比						
Si	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Al	0.60	0.57	0.56	0.61	0.58	0.59
Na	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01
K	0.02	0.02	0.01	0.04	0.05	0.01
Ca	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.07
Fe	0.08	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08
Ba	0.09	0.13	0.21	0.08	0.12	0.16

表7 Pb²⁺で交換したジオポリマー硬化体の化学組成

	Na _{0.10} → Pb	Na _{0.15} → Pb	Na _{0.20} → Pb	K _{0.10} → Pb	K _{0.15} → Pb	K _{0.20} → Pb
Si=1としたときの各元素のモル比						
Si	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Al	0.60	0.58	0.56	0.60	0.59	0.59
Na	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
K	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.04
Ca	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Fe	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Sr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.10	0.16	0.28	0.10	0.15	0.19

表8 Cr³⁺で交換したジオポリマー硬化体の化学組成

	Na _{0.10} → Cr	Na _{0.15} → Cr	Na _{0.20} → Cr	K _{0.10} → Cr	K _{0.15} → Cr	K _{0.20} → Cr
Si=1としたときの各元素のモル比						
Si	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Al	0.60	0.54	0.49	0.60	0.57	0.51
Na	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01
K	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02	0.03
Ca	0.04	0.03	0.04	0.02	0.02	0.03
Fe	0.09	0.09	0.07	0.09	0.09	0.09
Sr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.01	0.03	0.04	0.02	0.03	0.05

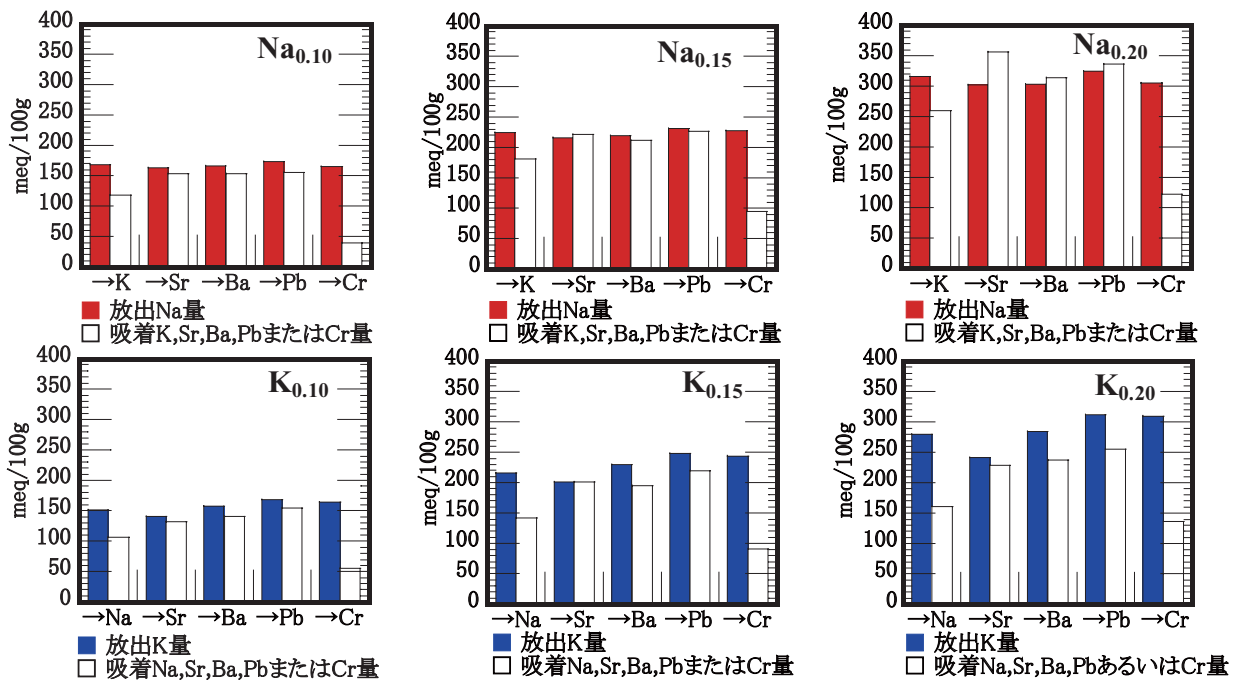


図3 イオン交換処理による放出イオンおよび吸着イオン量

本的な傾向はNa型ジオポリマー硬化体と同様であった。

図4は、イオン交換処理後のジオポリマー硬化体の粉末X線回折パターンを表す。Na⁺およびK⁺イオンで交換した試料に関して、イオン交換処理前のX線回折パターンと比較して、アモルファス物質に起因するハローのピーク位置が低角度側へわずかに移動したが、ピークの形状に本質的な変化は認められない。この低角度側へのわずかな移動は、Na⁺またはK⁺イオンの各々の吸着量が

各々のアルカリ放出量と比較すると、わずかに少ないためと考えられる。他方、Sr溶液処理試料のハローのピーク位置は移動せず、BaとPb溶液処理試料のピーク位置は低角度側へわずかに移動した。ハローピークの形状はSr、BaおよびPb溶液による処理前後で変わらないことから、ジオポリマー硬化体のネットワーク構造がSr²⁺、Ba²⁺とPb²⁺イオンとのイオン交換処理で大きな影響を受けないものと考えられる。反対に、Cr³⁺イオン交換試料

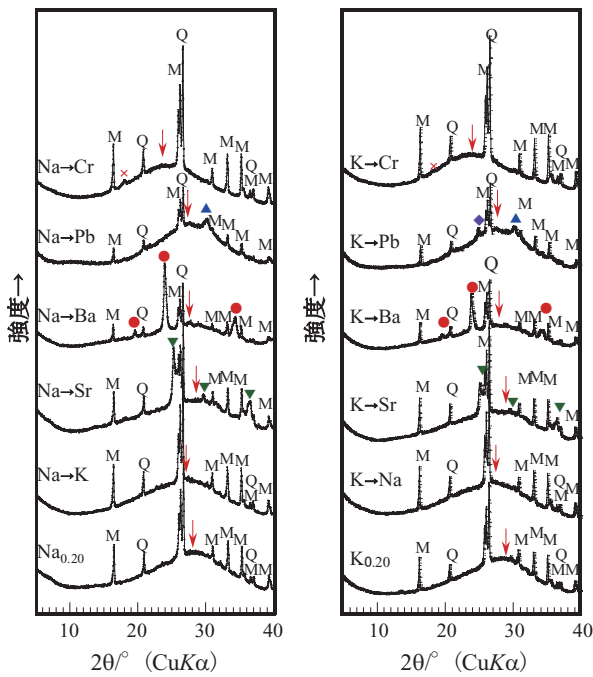


図4 イオン交換処理前後におけるジオポリマー硬化体の粉末X線回折図

M: ムライト, Q: 石英, ↓: ハローのピーク位置, ▼: SrCO₃, ●: BaCO₃, ▲: PbCO₃ · 2PbO, ◆: PbCO₃, ×: 未同定

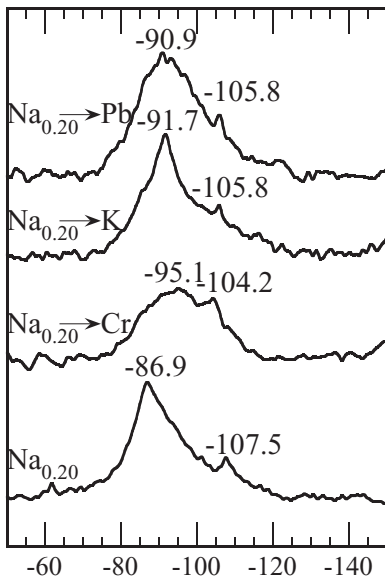


図5 イオン交換処理されたNa_{0.20}の²⁹Si-NMRスペクトル図

におけるハローのピーク位置は、比較的大きく低角度側へ移動した。この結果とCr³⁺イオンの吸着量が非常に少ないことと考え合わせると、Cr型ジオポリマーの構造が安定ではなく、Na⁺やK⁺イオンを放出後、その構造が変化していることが示唆される。

図5は、Na_{0.20}をPb²⁺、Cr³⁺およびK⁺イオンで交換した試料の²⁹Si-MAS NMRスペクトルである。Pb²⁺あるい

はK⁺イオンで交換後、Na_{0.20}試料におけるQ⁴ (4Al) に起因する-86.9ppmのピークは4~5ppm低周波数側へシフトするが、その形状に大きな変化は認められなかった。Na→Kの場合、イオン交換処理前後の交換性陽イオンが減少する(K吸着量がやや少ない)ために、一部で、Q⁴ (4Al) → Q⁴ (3Al) の構造変化が生じたと考えられる。また、Na→Pbでは、この移動はイオン半径の違いからSi-O- (SiまたはAl) の結合角のわずかな変化に起因して生じたと考えられる。以上の結果から、イオン交換に起因する構造変化は、一部の变化あるいはSi-O- (SiまたはAl) の結合角相違などの小さなものに限定されるものと推察される。一方、Cr³⁺イオンで交換された試料では、ピーク形状はより広がり(ブロード化)、ピーク位置は10ppm低周波数側に移動した。そのうえ、Q⁴ (0Al) に起因する-104.2ppmのピーク強度は増加した。これらの結果は、Cr型ジオポリマー硬化体の構造が、図6に示すようにAlの放出によりQ⁴ (4Al) からQ⁴ (3Al, 2Al, 1Alまたは0Al) に変化していることを示唆する。

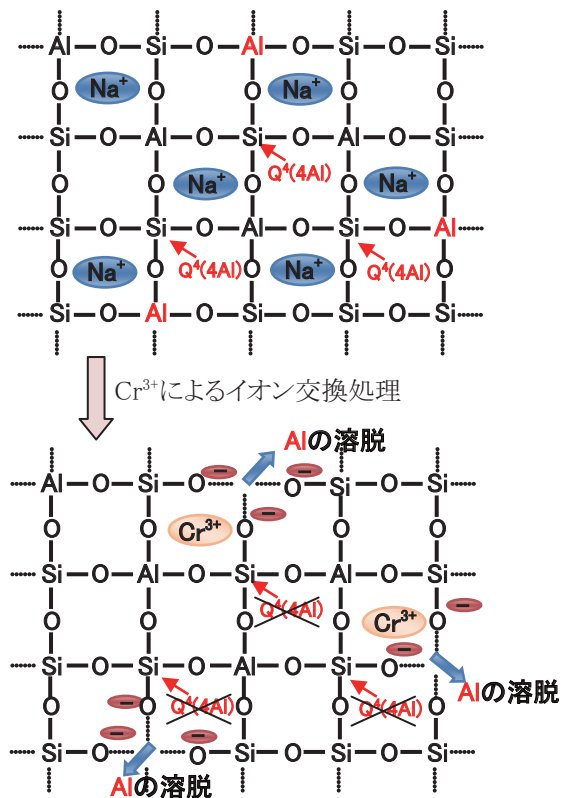


図6 Na型ジオポリマー硬化体の構造模式図

3.3 イオン交換選択性

図7は、各ジオポリマー硬化体のイオン交換等温線を表す。Na型およびK型ジオポリマー硬化体両方とも、Pb²⁺、Ba²⁺とSr²⁺のような二価イオンの吸着量は低濃度領域で大きい。したがって、これらの二価イオンに対するイオン交換選択性がK⁺またはNa⁺イオンより高く、Pb²⁺ > Ba²⁺ > Sr²⁺の順序であることが明らかになった。

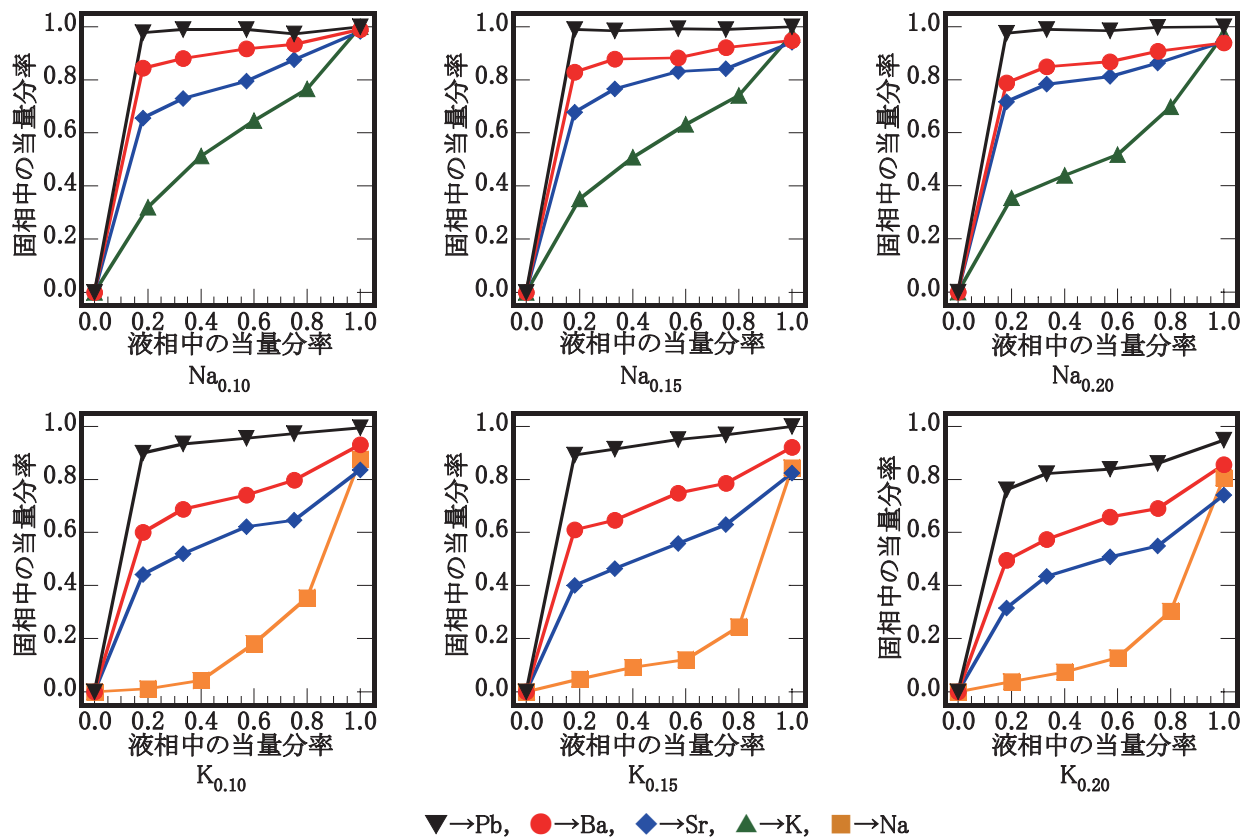


図7 ジオポリマー硬化体のイオン交換等温線

Na型ジオポリマーの等温線はK⁺イオンに対してほとんど直線的である。そして、K型ジオポリマーの等温線は、Na⁺イオンに対して、下に凸となる曲線を示す。加えて、Na型ジオポリマー硬化体は、K型ジオポリマーと比較して、低濃度領域でより多くのSr²⁺、Ba²⁺、Pb²⁺イオンを吸着した。したがってジオポリマー硬化体のイオン選択性はPb²⁺ > Ba²⁺ > Sr²⁺ > K⁺ > Na⁺の順序になると結論される。構造変化を引き起こすCr³⁺イオンの場合以外は、価数の多いイオンの選択性は少ないイオンより大きい。そして、イオン選択性は同じ原子価では原子番号の昇順に増加していることがわかる。ジオポリマー硬化体は、イオン交換処理で、ネットワーク構造にわずかな変化が生じることに際して、一般的なイオン交換物質とは異なるが、その構造はアモルファスであるため、構造に起因した特別なイオン選択性を示さず、その特性は一般的なイオン交換物質と準じるものと推察される。

4. まとめ

80℃で8時間フライアッシュとアルカリケイ酸塩溶液の混合物を処理することによりジオポリマー硬化体を得た。そのジオポリマー硬化体はゼオライト類似のネットワーク構造を有するアモルファス物質であり、そのイオン交換容量は、アルカリ/H₂O (モル) 比が0.10, 0.15,

0.20に対して、それぞれ150~170, 200~230そして250~300meq/100gであった。そのイオン選択性はPb²⁺ > Ba²⁺ > Sr²⁺ > K⁺ > Na⁺の順で、大きな構造変化を引き起こすCr³⁺イオンの吸着例を除いて、同じ原子価なら原子番号の大きい方が大きいと考えられる。

筆者らはジオポリマー硬化体が、特にPbのような重金属に対して、強いイオン交換選択性を示すことを明らかにした。一般に、イオン交換物質は微粒子であり、容易に硬化体を作製できるのにもかかわらずイオン交換能力を示すジオポリマー硬化体は珍しい。筆者らはジオポリマー硬化体が将来イオン交換能力を有する新しい機能性材料として利用されると期待している。

文献

- 1) Davidovits, J., "Geopolymers and Geopolymeric New Materials", *J. Therm. Anal.*, Vol.35, pp429-441, 1989.
- 2) Uehara, M., "New Concrete with Low Environmental Load using the Geopolymer Method", *Quarterly Report of RTRI.*, Vol.51, 1, pp1-7, 2010.
- 3) Bakharev, T., "Resistance of Geopolymer Materials to Acid attack", *Cement and Concrete Research*, Vol.35, 658-670, 2005.