

## 研究論文

## 未利用原料を用いた新規不焼成建築材料の開発と機能性の発現

永縄勇人\*1

## Development of New Unburned Materials Using the Unused Raw Material, and Expression of Functionality

Hayato NAGANAWA\*1

Tokoname Ceramic Research Center\*1

現在、ほとんどが埋め立て処理され、再利用が難しい未利用原料であるフライアッシュや汚泥焼却灰、火山灰、キラ土を用い、ジオポリマー反応を利用した不焼成材料を開発した。原料中に多量の非晶質アルミノシリケートを含有しているフライアッシュや火山灰は原料として非常に優れていることがわかり、汚泥焼却灰やキラ土においても酸処理や熱処理をそれぞれ行うことで利用可能であることがわかった。また、金属イオンを構造中に導入することにも成功し、着色や抗菌性などの機能の付与を行うことができた。

## 1. はじめに

産業の発展が進む一方で、産業廃棄物などゴミの排出量が増え、その処理が深刻な問題となっている。従来より、下水道汚泥焼却灰や火力発電所から排出されるフライアッシュなど、幅広いゴミがセメントとして再生されてきたが、セメント製造時に約 1500℃という高温焼成過程を経るため、セメントと同量程度の二酸化炭素が発生し、地球温暖化への影響が懸念されている。そのため、革新的なリサイクル技術が求められており、近年盛んに実用化が検討されている。その一例として、非晶質アルミノシリケートと強アルカリ成分との反応（図 1）で硬化し、二酸化炭素の排出量を低減させることができる新たな不焼成材料ジオポリマーが欧米を中心に研究されている。非晶質アルミノシリケートは、産業廃棄物であるフライアッシュや下水道汚泥焼却灰、フラグの他にほとんど利用されずに埋め立て処理されている火山灰やキラ土にも含まれているため、環境に対する負荷が極めて低い材料として活用が期待できる材料である。しかし、ジオポリマーは日本ではほとんど研究されておらず、ジオポリマー化の技術はほとんど普及していないのが現状であり、実用例もほとんど報告がない。本研究では、これら産業廃棄物や未利用原料を用い、ジオポリマー反応を利用した新規不焼成建築材料の開発を行った。

また本研究では、ジオポリマーの意匠性についても検討した。建築材料を開発する上で、その色彩は重要な要素であるが、ジオポリマーは不焼成であるために施釉できない。顔料による着色を行うことはできるが、均一で風合いが乏しくなり、経年劣化により褐色を帯びてくる。

さらに、顔料を添加することによって、ジオポリマーの特長である高強度性を消失してしまうことも危惧される。そこで、ジオポリマーの構造が鉱物に近いことに注目し、発色性金属イオンをジオポリマー構造中へと導入（図 2）することで、顔料を用いない新たな色調の付与を試みた。また、発色性金属イオン以外の金属イオンの導入も同時に行い、金属イオンが有する機能性の付与も行い、付加価値の向上を検討した。

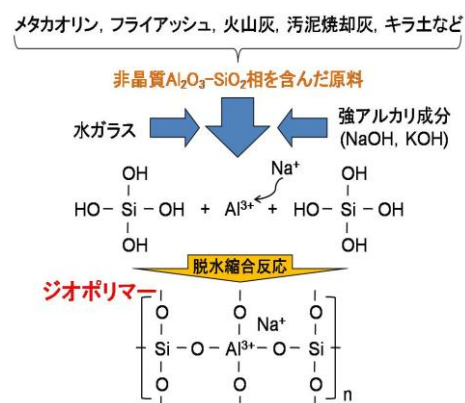


図 1 ジオポリマーの反応機構

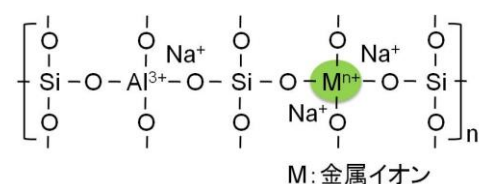


図 2 ジオポリマーへの発色性金属イオンの導入

\*1 常滑窯業技術センター 材料開発室

## 2. 実験方法

### 2.1 未利用原料を用いたジオポリマーの作製

フライアッシュ、汚泥焼却灰、火山灰、キラ土を主原料とし、水酸化ナトリウムと水ガラスを混合することでスラリー化させ、鋳込成型した。その後、試料を室温で養生し、脱型後に 80℃で乾燥させることでジオポリマーを作製した。

### 2.2 ジオポリマー構造中への金属イオンの導入

#### 2.2.1 金属イオン導入ジオポリマーの作製

粘土鉱物であるカオリナイトを 700℃で仮焼して得られる非晶質材料メタカオリンを主原料とした。このメタカオリンと水酸化ナトリウム、水ガラスを混合し、さらに金属イオンの導入剤として金属塩化物を添加することでスラリーを得た。そのスラリーを鋳込成型し、室温で養生し、脱型後に 80℃で乾燥させることで金属イオン導入ジオポリマーを作製した。

#### 2.2.2 試験体の光学的特性の評価

金属イオンを導入して作製した試料の色特性を調べるため、紫外可視分光光度計を用いて測定し、マンセル値を算出した。また、近紫外域や近赤外域の測定も行うことで、光学的な機能性の調査も行った。

#### 2.2.3 試験体の抗菌性の評価

金属イオンを導入して作製した試料の抗菌性を調べるため、JIS Z 2911の付属書A（プラスチック製品の試験）を参考にしてかび抵抗性試験を行い、独立行政法人製品評価技術基盤機構から分譲を受けた菌株NBRC 6341（アスペルギルス ニゲル）を用いて評価した。

試験体は、Agを導入して作製した試料を 30×30×5mmに調製した後、エタノールで試料表面を洗浄し、80℃で1日乾燥させることで用意した。この試験体をグルコース添加無機塩寒天培地上に静置させ、また、比較例として、Agイオンを導入していないジオポリマーについても同様に処理したものを用意した。

次に、孢子懸濁液を、試験体を静置していないグルコース添加無機塩寒天培地のみシャーレと、試験体を静置させたシャーレのグルコース添加無機塩寒天培地上及び試験体上に1滴ずつ滴下し、シャーレに蓋をした。その後、シャーレを温度30℃、相対湿度95%以上に調整した環境下において最低4週間の養生を行った。4週間の培養期間中に肉眼ではっきりとかびの発育が認められた場合は培養を終了し、かびの発育が認められない場合は培養期間をさらに延長、もしくは新たに孢子懸濁液を調製して同様の試験をやり直す手法をとった。かびの発育の判断については、試験体を静置していないシャーレの発育状況で判断した。

かびの発育に関しては、**図3**のように定め、目視によってその発育状態を評価した。

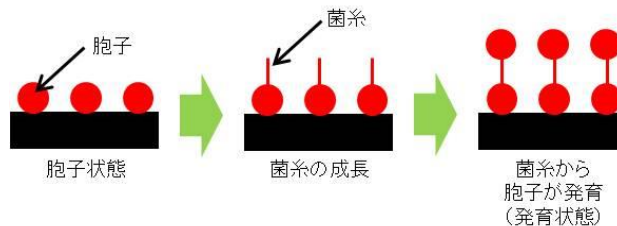


図3 カビの発育

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 未利用原料を用いたジオポリマーの作製

ジオポリマー反応には非晶質のアルミノシリケートが原料中に含まれていることが必要であるため、X線回折を用いて評価したところ（**図4**）、非晶質由来のハローピーク（20~30°）をフライアッシュでは顕著に確認でき、ジオポリマーの原料として有望であることがわかった。汚泥焼却灰と火山灰にも同様に非晶質層の存在を確認できたが、キラ土ではほとんど確認できず、結晶性の高い原料であることがわかった。これら原料をそれぞれ用いて作製したジオポリマーの写真を**図5**に示す。高い割合で非晶質層を持つフライアッシュを原料とした場合、硬化し、ひび割れの無い試料を得ることができた。また、非晶質層の存在を確認できた火山灰においても、同様にひび割れ無く作製できた。しかし、結晶性の高い原料であるキラ土だけでなく、非晶質層の存在も確認できた汚泥焼却灰を原料とした場合においても、非晶質層以外の不純物が多く含有していたためひび割れを起こしてしまった。

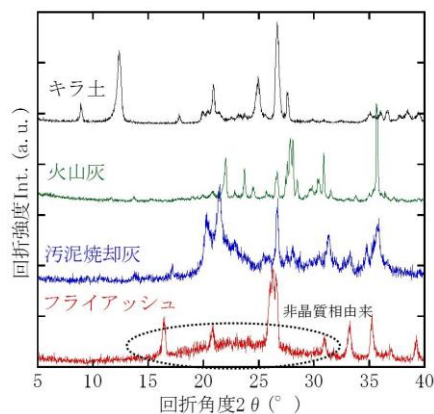


図4 各原料の X 線回折パターン

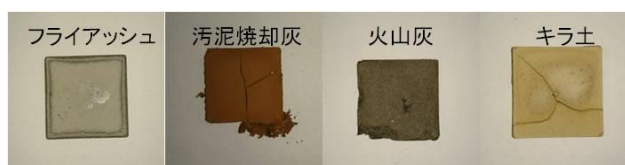


図5 各原料を用いて作製したジオポリマー

そこで、汚泥焼却灰に含まれる不純物の多くがリン酸塩であり、またキラ土に含まれる結晶成分がカオリナイトであることに注目し、それぞれ酸処理と熱処理を行った。結果、汚泥焼却灰中に含まれる不純物量を酸処理によって減少させることができ、またキラ土中のカオリナイトを熱処理によって非晶質であるメタカオリンに変化させることができたため、原料中の非晶質層の割合を増加させることができた(図6)。これにより、図7に示すようにひび割れなくジオポリマーを作製でき、原料として用いることができるようになった。

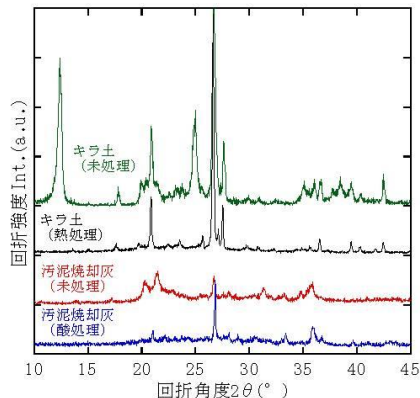


図6 各原料の酸処理、熱処理前後の X 線回折パターン

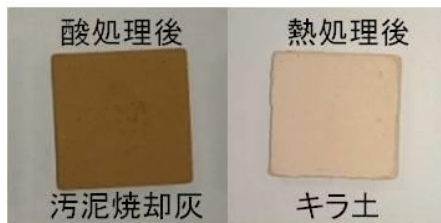


図7 汚泥焼却灰とキラ土をそれぞれ酸処理と熱処理して作製したジオポリマー

## 3.2 ジオポリマー構造中への金属イオンの導入

### 3.2.1 金属イオン導入ジオポリマーの作製

ジオポリマーは非晶質構造体であるため、金属イオンが構造中に導入されているかを完全に判断することは難しい。しかし、金属イオンに起因する結晶やその結合状態を調査することで類推することは可能である。そこで、Crイオンを5wt%導入して作製したジオポリマーの X 線回折パターン(図8)と XPS スペクトル(図9)を解析した結果、原料に用いたメタカオリンに含まれる不純物(カオリナイト、クォーツ、クリストバライト)のみが確認でき、金属イオンに起因した結晶を確認できなかった。また、XPS 分析の結果から、導入剤で用いた塩化物の結合エネルギーから酸化物や水酸化酸化物の結合エネルギーへと変化していることが確認できたことから、ジオポリマー構造内へと金属イオンが導入されたことを示唆する結果が得られた。

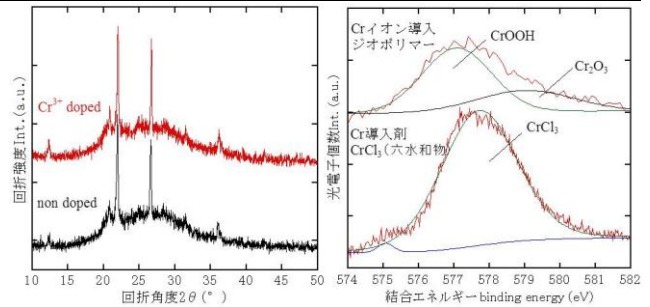


図8 Cr イオンを導入して作製したジオポリマーの X 線回折パターン  
図9 Cr イオンを導入して作製したジオポリマーの XPS スペクトル

### 3.2.2 試験体の光学的特性の評価

ジオポリマーはアルミノケイ酸塩を主体とした構造体であるため、鉱物に似た着色が期待できる。色相を測定した結果(表1)、特にCuイオンを導入した試料では、組成が近い天然鉱物であるクリソコラと似た色調を示し、顔料を用いない着色にて鉱物的な着色ができた。

表1 金属イオン導入ジオポリマーの配色

導入金属イオン	試料の色	マンセル値
なし	白色	10.0YR 9.6/0.1
Cr <sup>3+</sup>	緑色	6.0BG 8.3/1.7
Mn <sup>2+</sup>	暗褐色	2.9Y 6.0/2.3
Fe <sup>2+</sup>	褐色	8.7YR 8.4/2.7
Fe <sup>3+</sup>	褐色	8.5YR 8.2/3.3
Co <sup>2+</sup>	灰色	2.9Y 8.3/0.5
Ni <sup>2+</sup>	淡緑色	9.7GY 9.5/0.5
Cu <sup>+</sup>	淡青色	1.0B 9.3/1.1
Cu <sup>2+</sup>	淡青色	3.0B 9.1/1.8

また、発色性のない金属イオンであるTiイオンやCeイオンの導入を行ったところ、図10に示すように可視光域(380~760nm)では変化を与えなかった。しかし、添加量を増大させるに伴い、赤外領域(760nm以上)ではより反射するようになり、紫外領域(380nm以下)ではより吸収するようになった。赤外線は熱として扱われるため、赤外線反射率が高い材料は外壁材として適している。TiイオンやCeイオンの導入は、赤外線を防ぐ、付加価値の高い建材へと応用が期待できる。また、健康意識の高まりから、紫外線への対策に注目が集まっている現在、紫外線をよく吸収する機能は新しい付加価値となる可能性がある。太陽光に含まれる紫外線のうち、約6%は透過するため、TiイオンやCeイオンの導入による紫外線の反射抑制効果は、新しい付加価値を持った建材として活用が期待できる。



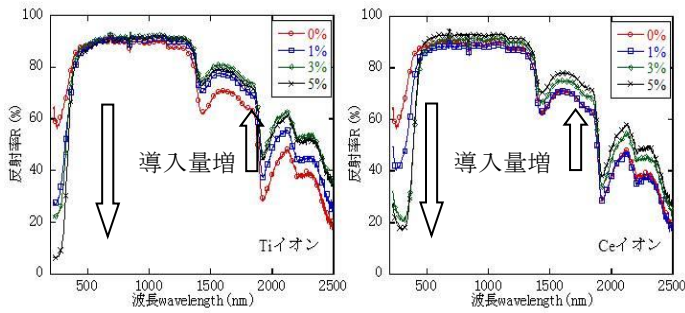


図 10 Ti イオンと Ce イオンを導入して作製したジオポリマーの反射スペクトル

### 3.2.3 試験体の抗菌性の評価

図 11 に試料を静置していないグルコース添加無機塩寒天培地を 4 週間培養させたシャーレの写真とその顕微鏡像を示す。シャーレ全体にカビが成長しており、孢子から菌糸も伸びていることが伺える。

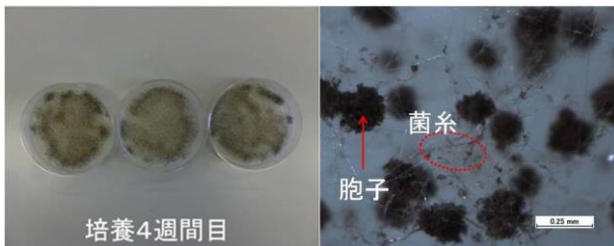


図 11 培地上のカビの発育状態と顕微鏡像

カビが十分に発育することが確認できたため、試験体のカビ成長抑制効果を評価した。図 12 にその外観を示す。培地上にはカビが広がっていることが観察され、発育していることがわかるが、ジオポリマー表面は目視で観察してもカビを観察することができなかった。そこで、最もカビの成長抑制効果が低いと考えられる金属イオンを導入していないジオポリマーを顕微鏡で観察した結果 (図 13)、点々とした黒いカビを観察することができた。しかし、この場合も倍率を上げてカビを観察したところ、孢子のみが確認され、図 11 に見られるような菌糸を確認できなかった。ジオポリマー表面には培養前に直接孢子懸濁液を滴下していることから、図 13 に見られる現象は、滴下した孢子が試験体上で集合したもので、菌糸が見られないことから、孢子は成長できなかったと考えられる。つまり、金属イオンを導入していないジオポリマーにおいてもカビの成長を抑制する効果があり、ジオポリマーは高いカビ成長抑制効果を持つことがわかった。

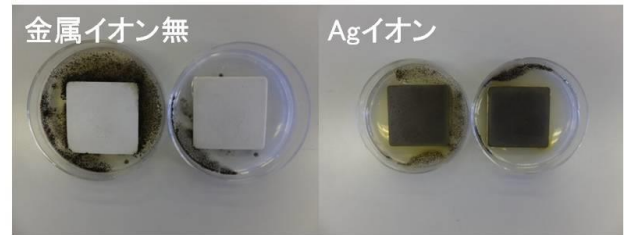


図 12 カビを培養させたジオポリマーの顕微鏡像

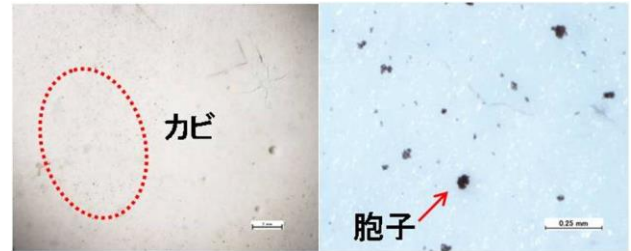


図 13 カビを培養させた金属イオンを導入していないジオポリマーの顕微鏡像

## 4. 結び

本研究では、未利用原料であるフライアッシュや汚泥焼却灰、火山灰、キラ土を用いたジオポリマーの開発を検討した。使用した未利用原料は、ジオポリマーの硬化に必要な非晶質アルミノシリケートを含んでいるため、水酸化ナトリウム等の強アルカリ成分と反応させることで硬化する。フライアッシュや火山灰では強固に固まり、ジオポリマー原料として十分な可能性を示した。また、汚泥焼却灰やキラ土は、そのままでは非晶質アルミノシリケートを多く含んでいないが、酸処理や熱処理によって多量の非晶質アルミノシリケートが得られ、ジオポリマーの原料として使用可能であることがわかった。

さらに、金属イオンの導入によって、ジオポリマーの発色性制御を試みた。発色性のある金属イオンを導入することで、鉱物に近い発色を示すことがわかり、発色性がない Ti や Ce イオンの導入においても、赤外線反射率や紫外線吸収率を増加させることができるとわかった。また抗菌性に関しては、Ag などの高価な金属イオンを導入せずとも高い効果を示すことがわかった。

### 付記

本研究は、公益財団法人 LIXIL 住生活財団の平成 26 年度若手研究者助成により実施した成果の一部である。

### 文献

- 1) H. Takeda, S. Hashimoto, and Y. Iwamoto : *J. Ceram. Soc. Japan*, **118**, 771-774 (2010)
- 2) 福原徹 : 平成 25 年度 LIXIL 住生活財団調査研究助成報告書(2014)