

受入年度 平成29年

課題名 ゼオライトから作製されたジオポリマーの局所構造解析

共同研究員氏名 亀島 欣一

所属・職名 大学院環境生命科学研究科 (環)・教授

受入教員 神崎 正美

ジオポリマーはアルカリを活性剤に用いて非晶質アルミノケイ酸塩を重縮合反応させることで形成される無機系ポリマーである。本課題では、NMR を用いて得られたゼオライト由来のジオポリマーの主に Si の局所構造を解析することを目的とした。

市販の天然ゼオライトを 900°C で 3 時間焼成し、非晶質アルミノケイ酸塩とした。この焼成体とアルミン酸カリウム、イオン交換水、および KOH を所定の割合で混合し、自転・公転ミキサーを用いて均質混合と脱法処理を施した。得られたスラリーは 50°C の恒温槽内で養生され、硬化された。得られた硬化体は XRD, SEM, DTA-TG 等でキャラクタリゼーションされた。また、その密度と多孔性が評価された。さらに、原料ゼオライト、焼成物、および硬化体の、 $^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , および  $^{29}\text{Si}$  について NMR で詳細に測定した。

得られた硬化体の物性値は既報のジオポリマーとほぼ同じ値を示したことから、天然ゼオライトからジオポリマーが得られたと考えた。各試料の  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR スペクトルについて、原料ゼオライトは典型的なモルデナイトのスペクトルと一致した。熱処理により  $\text{Q}^4(1\text{Al})$  よりも高 ppm 側にショルダーが生じた。さらにジオポリマーとなることで  $\text{Q}^4(3\text{Al}) \sim \text{Q}^4(4\text{Al})$  付近のショルダーが強くなった。この変化はジオポリマー化に伴う縮重合反応のためと考えられる。また、緩和時間を求めたところ、原料ゼオライトでは 20 秒であったが、焼成物とジオポリマーは 1 秒以下であった。これらの結果より、不純物の Fe 成分が原料ではケイ酸塩骨格外に存在しているが、熱処理とジオポリマー化によりケイ酸塩骨格に取り込まれたことが示唆された。各試料の  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR スペクトルについて、原料ゼオライトは 4 配位に帰属されるピークが観察された。熱処理により、より低 ppm 側のショルダーが強くなった。この変化は熱処理により Al の配位数が変化したためと考えられる。さらに、ジオポリマーとなることでこれらのショルダーは弱くなり、4 配位へと変化した。この変化はジオポリマー化に伴い、Al が四面体骨格に取り込まれたためと考えられる。より詳しく解析するために、MAS-NMR と等方性 NMR の 2 次元プロットを検討した。その結果、熱処理後に観察された低 ppm 側のショルダーは配位数の増加ではなく、Al 周囲の構造の歪みに起因することが明らかになった。この構造歪みがジオポリマー化の駆動力の 1 つであることが示唆された。

※ 成果公表 馬場ら, "天然ゼオライト由来のジオポリマーの局所構造解析", 日本セラミックス協会, 2018 年年会, 3K11 (2018 年 3 月 17 日・仙台市)。