

明 細 書

発明の名称：

二酸化炭素固定化方法及び二酸化炭素固定化用セメント硬化体

技術分野

[0001] 本発明は、二酸化炭素固定化方法及び二酸化炭素固定化用セメント硬化体に関する。

本願は、2022年3月17日に日本に出願された特願2022-042454号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 地球温暖化防止のために、二酸化炭素（以下、 CO_2 ともいう）排出量の削減が世界的に求められている。建設材料分野では、セメント量を低減することで、コンクリート製造時に発生する CO_2 量を削減する方法や、 CO_2 を固定（吸収）できるコンクリートに関する技術が提案されている（例えば、特許文献1～3を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許第4822373号公報

特許文献2：日本国特開2015-54806号公報

特許文献3：日本国特開2016-84258号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述の先行技術は、新規工事での適用を想定した技術である。

一方で、既設のコンクリート構造物等のセメント硬化体は、新規に建設される構造物の数に比べて膨大な量である。このため、既設のセメント硬化体に CO_2 を固定化する技術は、 CO_2 排出量の削減に大きく貢献するものと期待できる。

[0005] そこで、本発明は、既設のセメント硬化体にも二酸化炭素を固定化できる

二酸化炭素固定化方法及び二酸化炭素固定化用セメント硬化体を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するために、本発明は以下の態様を有する。

[1] セメント硬化体に二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液を含浸させ、前記二酸化炭素吸収剤を前記セメント硬化体に担持した二酸化炭素固定化用セメント硬化体を得、前記二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させ、前記大気に含まれる二酸化炭素を前記二酸化炭素固定化用セメント硬化体に固定化する、二酸化炭素固定化方法。

[2] 前記大気に含まれる二酸化炭素を炭酸カルシウムとして前記二酸化炭素固定化用セメント硬化体に固定化する、[1]に記載の二酸化炭素固定化方法。

[3] 前記二酸化炭素吸収剤がアルカリ性化合物である、[1]又は[2]に記載の二酸化炭素固定化方法。

[4] 前記二酸化炭素吸収液の20℃におけるpHが10.0以上である、[1]～[3]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化方法。

[5] 前記二酸化炭素吸収液が有機ケイ素化合物を含まない、[1]～[4]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化方法。

[6] 前記セメント硬化体がコンクリートである、[1]～[5]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化方法。

[7] 前記セメント硬化体が再生骨材を含む、[1]～[6]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化方法。

[8] 前記二酸化炭素吸収剤がアミン系化合物である、[1]～[7]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化方法。

[9] 前記二酸化炭素吸収剤が2級アミン及び3級アミンの双方又はいずれか一方である、[1]～[8]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化方法。

[10] 前記二酸化炭素吸収剤がN-メチルエタノールアミン及びN-メチルジエタノールアミンの双方又はいずれか一方である、[1]～[9]のい

ずれかに記載の二酸化炭素固定化方法。

[11] 前記二酸化炭素吸収液中の前記二酸化炭素吸収剤の含有量が、前記二酸化炭素吸収液の総質量に対して、0.01～75質量%である、[1]～[10]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化方法。

[12] 前記二酸化炭素吸収液の25℃における粘度が、0.1～50 mPa・sである、[1]～[11]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化方法。

[13] 前記セメント硬化体の表面に前記二酸化炭素吸収液を塗布する場合における、前記二酸化炭素吸収液の塗布量が、100～400 g/m²である、[1]～[12]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化方法。

[14] 前記セメント硬化体の表面に前記二酸化炭素吸収液を散布する場合における、前記二酸化炭素吸収液の散布量が、100～400 g/m²である、[1]～[13]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化方法。

[15] 前記二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させる際の温度が、0～50℃である、[1]～[14]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化方法。

[0007] [16] セメント硬化体に二酸化炭素吸収剤が担持した、二酸化炭素固定化用セメント硬化体。

[17] 前記二酸化炭素吸収剤がアルカリ性化合物である、[16]に記載の二酸化炭素固定化用セメント硬化体。

[18] 前記二酸化炭素吸収剤の含有量が、前記セメント硬化体100質量部に対して、5～20質量部である、[16]又は[17]に記載の二酸化炭素固定化用セメント硬化体。

[19] 有機ケイ素化合物を含まない、[16]～[18]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化用セメント硬化体。

[20] 前記セメント硬化体がコンクリートである、[16]～[19]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化用セメント硬化体。

[21] 前記セメント硬化体が再生骨材を含む、[16]～[20]のい

れかに記載の二酸化炭素固定化用セメント硬化体。

[22] 前記二酸化炭素吸収剤がアミン系化合物である、[16]～[21]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化用セメント硬化体。

[23] 前記二酸化炭素吸収剤が2級アミン及び3級アミンの双方又はいずれか一方である、[16]～[22]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化用セメント硬化体。

[24] 前記二酸化炭素吸収剤がN-メチルエタノールアミン及びN-メチルジエタノールアミンの双方又はいずれか一方である、[16]～[23]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化用セメント硬化体。

発明の効果

[0008] 本発明の二酸化炭素固定化方法及び二酸化炭素固定化用セメント硬化体によれば、既設のセメント硬化体にも二酸化炭素を固定化できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一実施形態に係る二酸化炭素固定化用セメント硬化体を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る二酸化炭素固定化方法のフローを示す概略図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る二酸化炭素固定化用セメント硬化体の熱分解GC/MSの結果を示すグラフである。

[図4]本発明の一実施形態に係る二酸化炭素固定化用セメント硬化体の二酸化炭素固定量の比を示すグラフである。

[図5]本発明の一実施形態に係る二酸化炭素固定化用セメント硬化体のTG/DTAの結果を示すグラフである。

[図6]本発明の一実施形態に係る二酸化炭素固定化用セメント硬化体中の炭酸カルシウムの生成量の比較を示すグラフである。

[図7]本発明の一実施形態に係る二酸化炭素吸収液の濃度とpHとの関係を示すグラフである。

[図8]モデル試験で用いた測定治具の構造を模式的に示す平面図である。

[図9]図8のA－A線の断面図である。

[図10]モデル試験における鋼材のインピーダンススペクトルを示すグラフである。

[図11]モデル試験における鋼材の分極抵抗を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 《二酸化炭素固定化用セメント硬化体》

本発明の二酸化炭素固定化用セメント硬化体は、セメント硬化体に二酸化炭素吸収剤が担持した二酸化炭素吸収剤担持体である。

本明細書において、「担持」とは、二酸化炭素吸収剤が、セメント硬化体の内部及び表面の双方又はいずれか一方に付着していることをいう。

本明細書において、セメント硬化体は、いわゆる担体として機能する。

[0011] 以下、本発明の一実施形態に係る二酸化炭素固定化用セメント硬化体について、図面を参照して説明する。

図1に示すように、本実施形態の二酸化炭素固定化用セメント硬化体1は、セメント硬化体10に二酸化炭素吸収剤20が担持した二酸化炭素吸収剤担持体である。二酸化炭素吸収剤20は、セメント硬化体10の内部の空隙に付着していてもよく、セメント硬化体10の表面に付着していてもよい。

なお、図1のグラデーションは、セメント硬化体10に対する二酸化炭素吸収液の含浸の程度を表す。すなわち、図1のセメント硬化体10の濃色部は、二酸化炭素吸収液の含浸量が多いことを意味し、図1のセメント硬化体10の淡色部は、二酸化炭素吸収液の含浸量が少ないことを意味する。

[0012] <セメント硬化体>

セメント硬化体10は、セメントと水とを含有する含セメント組成物の硬化物である。

本明細書において、「硬化物」とは、指で押しても変形しない程度に硬化した状態のものをいう。

含セメント組成物としては、例えば、コンクリート（生コンクリート）、モルタル（ペーストモルタル）、セメントミルク（セメントペースト）等が

挙げられる。

本明細書において、コンクリートとは、セメントと細骨材（砂）と粗骨材（砂利（碎石））とを混合し、水で練ったものをいう。

本明細書において、モルタルとは、セメントと細骨材（砂）とを混合し、水で練ったものをいう。

本明細書において、セメントミルクとは、セメントを水だけで練ったものをいう。

本明細書において、セメントとは、石灰石、粘土、珪石、酸化鉄原料等を主原料とした、水による化学反応で硬化する粉体のことをいう。

本明細書において、細骨材とは、直径5 mm以下の砂をいう。

本明細書において、粗骨材とは、直径5 mm超の砂利（碎石）をいい、粗骨材の直径は、25 mm以下が好ましい。

[0013] セメント硬化体10における水の含有量（水分量）は、特に限定されないが、例えば、含セメント組成物におけるセメントと水との割合（水セメント比（ W/C ））と硬化に要する日数（養生期間）等によって調節できる。

[0014] コンクリートにおけるセメントと細骨材と粗骨材との混合割合は、コンクリートに求める強度に応じて適宜決定できる。セメントと細骨材と粗骨材との混合割合は、質量比で、例えば、セメント1に対して、細骨材2～3、粗骨材4～6が好ましい。

[0015] モルタルにおけるセメントと細骨材との混合割合は、モルタルに求める強度に応じて適宜決定できる。セメントと細骨材との混合割合は、質量比で、例えば、セメント1に対して、細骨材2～4が好ましい。

[0016] セメント硬化体10としては、特に限定されないが、既設の構造物における割合が高いことから、コンクリートが好ましく、鉄筋コンクリートがより好ましい。

また、セメント硬化体10の大きさや形状は、特に限定されず、既設の構造物をセメント硬化体10として適用できる。

この他、セメント硬化体10としては、再生骨材（骨材の周囲に硬化した

セメントが付着したもの）を含むセメント硬化体であってもよい。再生骨材を含むセメント硬化体を適用することで、環境負荷のさらなる低減に寄与する。

[0017] <二酸化炭素吸収剤>

二酸化炭素吸収剤 20 は、セメント硬化体 10 中に担持され、大気中の二酸化炭素を吸収する。このため、大気中の二酸化炭素は二酸化炭素固定化用セメント硬化体 1 に取り込まれ、大気中の二酸化炭素濃度が低減する。加えて、二酸化炭素吸収剤 20 は、大気中の二酸化炭素を取り込み、炭酸イオンを生成する。このため、炭酸イオンが、セメント硬化体 10 中のカルシウムイオンと反応することで炭酸カルシウムを生成する。このように、大気中の二酸化炭素は、二酸化炭素吸収剤 20 の作用によって、セメント硬化体 10 中で炭酸カルシウムとして固定化される。すなわち、大気中の二酸化炭素を二酸化炭素固定化用セメント硬化体 1 に固定化できる。二酸化炭素吸収剤 20 は、常温・常圧で固体であってもよく、液体であってもよい。

本明細書において、「常温」とは、大気の標準的な温度をいい、例えば、15～25℃である。「常圧」とは、大気の標準的な圧力をいい、例えば、1気圧（1013hPa）である。

[0018] 二酸化炭素吸収剤 20 としては、例えば、アルカリ性化合物が挙げられる。

ここで、「アルカリ性化合物」とは、水に溶解したときに、pHが7超になる化合物をいう。

アルカリ性化合物は、無機化合物であってもよく、有機化合物であってもよく、それらの混合物であってもよい。

無機のアルカリ性化合物としては、例えば、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム、亜硝酸リチウム、亜硝酸カルシウム等が挙げられる。

有機のアルカリ性化合物としては、例えば、アルギニン、リジン、尿素、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、アミン系化合物等が挙げられる。

二酸化炭素吸収剤 20 は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0019] アミン系化合物としては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン等が挙げられる。

アミン系化合物としては、水に溶解しやすいことから、脂肪族アミンが好ましい。

脂肪族アミンとしては、例えば、アルキルアミン、アルカノールアミン等が挙げられる。

アルキルアミンとしては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等が挙げられる。

アルカノールアミンとしては、例えば、モノエタノールアミン (MEA)、ジエタノールアミン (DEA)、トリエタノールアミン (TEA)、モノイソプロパノールアミン (MIPA)、ジイソプロパノールアミン (DIPA)、トリエタノールアミン (TIPA)、N-メチルエタノールアミン (2-メチルアミノエタノール、MAE)、N-メチルジエタノールアミン (MDEA) 等が挙げられる。

[0020] アミン系化合物は、1 級アミン、2 級アミン、3 級アミン、4 級アンモニウム塩のいずれであってもよく、環状構造を有していてもよい。

アミン系化合物としては、上記のほか、例えば、ジシクロヘキシルアミン (DCHA)、ジメチルシクロヘキシルアミン (DMCHA)、ポリエーテルアミン (PEA)、ジグリコールアミン (DGA)、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP90)、n-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン等が挙げられる。

これらのアミン系化合物は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0021] アミン系化合物としては、セメント硬化体 10 中で炭酸イオンを生成しや

すいことから、２級アミン、３級アミンが好ましい。

２級アミンとしては、例えば、上述したＤＥＡ、ＤＩＰＡ、ＭＡＥ等が挙げられる。２級アミンとしては、二酸化炭素を固定化する効果により優れることから、ＭＡＥが好ましい。

３級アミンとしては、例えば、上述したＴＥＡ、ＴＩＰＡ、ＭＤＥＡ等が挙げられる。３級アミンとしては、二酸化炭素を固定化する効果により優れることから、ＭＤＥＡが好ましい。

[0022] アルカリ性化合物は、炭素鋼等の鋼材の腐食を抑制する効果を有する。このため、セメント硬化体１０が鉄筋コンクリートの場合、アルカリ性化合物は、鉄筋コンクリート中の鉄筋の腐食を抑制できる。一般に、鉄筋コンクリートが二酸化炭素を吸収すると、中性化が進行し、ｐＨ低下により鉄筋が腐食するリスクがあることが知られている。セメント硬化体１０にアルカリ性化合物を含浸することで、前記リスクを軽減できる。以上の観点から、二酸化炭素吸収剤２０としては、アルカリ性化合物が好ましい。

[0023] 二酸化炭素固定化用セメント硬化体１中の二酸化炭素吸収剤２０の含有量（二酸化炭素固定化用セメント硬化体１の二酸化炭素吸収剤２０の担持量）は、担体となるセメント硬化体１０の１００質量部に対して、５～２０質量部が好ましい。二酸化炭素固定化用セメント硬化体１の二酸化炭素吸収剤２０の担持量が上記下限値以上であると、固定化できる二酸化炭素の量をより高められる。二酸化炭素固定化用セメント硬化体１の二酸化炭素吸収剤２０の担持量が上記上限値以下であると、セメント硬化体１０に付着する二酸化炭素吸収剤２０の量を維持できる。

二酸化炭素固定化用セメント硬化体１の二酸化炭素吸収剤２０の担持量は、例えば、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析（熱分解ＧＣ／ＭＳ）、熱重量示差熱同時測定装置（ＴＧ／ＤＴＡ）、フーリエ変換赤外分光法（ＦＴ－ＩＲ）、プロトン核磁気共鳴（¹H NMR）、ラマン分光法等によって求められる。

二酸化炭素固定化用セメント硬化体１の二酸化炭素吸収剤２０の担持量は

、セメント硬化体 10 の種類、二酸化炭素吸収剤 20 の種類、二酸化炭素吸収液中の二酸化炭素吸収剤 20 の含有量（二酸化炭素吸収液における二酸化炭素吸収剤 20 の濃度）、二酸化炭素吸収液の量、及びこれらの組合せによって調節できる。

[0024] 《二酸化炭素固定化用セメント硬化体の製造方法》

本発明の二酸化炭素固定化用セメント硬化体は、セメント硬化体に二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液を含浸させ、セメント硬化体に二酸化炭素吸収剤を担持させることにより得られる。セメント硬化体に二酸化炭素吸収液を含浸させることで、二酸化炭素吸収液がセメント硬化体の内部（細孔）に浸み込んで、二酸化炭素吸収液中の二酸化炭素吸収剤がセメント硬化体に担持される。

なお、二酸化炭素吸収液を含浸させた後に、溶媒を乾燥してもよい。また、二酸化炭素固定化用セメント硬化体に外部から雨等の水分が浸透しても、二酸化炭素吸収剤が担持されていればよい。

[0025] <二酸化炭素吸収液>

二酸化炭素吸収液は、二酸化炭素を吸収できる二酸化炭素吸収剤を含む液体である。二酸化炭素吸収液は、セメント硬化体に浸み込める粘度等の物性を有する。二酸化炭素吸収剤が液体の場合、二酸化炭素吸収液は、後述する溶媒を含まなくてもよい。

[0026] 二酸化炭素吸収液中の二酸化炭素吸収剤の含有量は、二酸化炭素吸収液の総質量に対して、例えば、0.01～75質量%が好ましく、1～50質量%がより好ましく、5～25質量%がさらに好ましい。二酸化炭素吸収剤の含有量が上記下限値以上であると、固定化できる二酸化炭素の量をより高められる。二酸化炭素吸収剤の含有量が上記上限値以下であると、セメント硬化体に含浸する二酸化炭素吸収液の量をより高められる。

[0027] 二酸化炭素吸収液が溶媒を含む場合、二酸化炭素吸収液の粘度を低減でき、セメント硬化体に含浸する二酸化炭素吸収液の量をより高められる。その結果、セメント硬化体に担持される二酸化炭素吸収剤の量がより高められ、

固定化できる二酸化炭素の量をより高められる。このため、二酸化炭素吸収液は、溶媒を含むことが好ましい。

溶媒としては、水、あるいは、エタノール等の有機溶剤が挙げられる。

溶媒としては、常温で揮発しにくく、二酸化炭素吸収剤を溶解しやすいことから、水が好ましい。

これらの溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0028] 溶媒の含有量は、二酸化炭素吸収液の総質量に対して、例えば、25～99.99質量%が好ましく、50～99質量%がより好ましく、75～95質量%がさらに好ましい。溶媒の含有量が上記下限値以上であると、セメント硬化体に含浸する二酸化炭素吸収液の量をより高められる。溶媒の含有量が上記上限値以下であると、二酸化炭素吸収剤の含有量をより高められる。このため、固定化できる二酸化炭素の量をより高められる。

[0029] 25℃における二酸化炭素吸収液の粘度は、例えば、0.1～50 mPa・sが好ましく、0.5～25 mPa・sがより好ましく、0.5～10 mPa・sがさらに好ましい。25℃における二酸化炭素吸収液の粘度が上記下限値以上であると、セメント硬化体に担持される二酸化炭素吸収剤の量をより高められる。25℃における二酸化炭素吸収液の粘度が上記上限値以下であると、セメント硬化体に含浸する二酸化炭素吸収液の量をより高められる。

25℃における二酸化炭素吸収液の粘度は、例えば、測定対象の温度を25℃とし、B型粘度計の2番ローターを用い、回転数60 rpmで、ローターの回転開始から30秒後の値を読み取ることによって求められる。

[0030] 20℃における二酸化炭素吸収液のpHは、例えば、10.0以上が好ましく、10.2以上がより好ましく、10.5以上がさらに好ましい。20℃における二酸化炭素吸収液のpHが上記下限値以上であると、二酸化炭素を吸収する速度をより高められる。20℃における二酸化炭素吸収液のpHの上限値は、特に限定されないが、取り扱いやすさを考慮して、例えば、1

4. 0とされる。

20℃における二酸化炭素吸収液のpHは、測定対象を20℃に調整し、pHメータ（例えば、（株）堀場製作所製、マルチデジタル水質計 WQ-330J）を用いて測定できる。

[0031] 二酸化炭素吸収液に有機ケイ素化合物が含まれると、セメント硬化体の表面及び内部（細孔表面）にケイ素が膜を形成し、水を溶媒とする二酸化炭素吸収液がセメント硬化体に含浸しにくくなる。その結果、セメント硬化体に担持される二酸化炭素吸収剤の量が低減し、固定化できる二酸化炭素の量が低減する。このため、二酸化炭素吸収液は、有機ケイ素化合物を含まないことが好ましい。

有機ケイ素化合物としては、例えば、メトキシシラン、エトキシシラン等のシラン系化合物が挙げられる。

[0032] セメント硬化体に二酸化炭素吸収液を含浸させる方法は、特に限定されず、例えば、セメント硬化体の表面に二酸化炭素吸収液を接触させる方法が挙げられる。

セメント硬化体の表面に二酸化炭素吸収液を接触させる方法としては、例えば、セメント硬化体の表面に二酸化炭素吸収液を塗布する方法、セメント硬化体の表面に二酸化炭素吸収液を散布する方法、二酸化炭素吸収液を含んだシート材をセメント硬化体の表面に貼付する方法、セメント硬化体を二酸化炭素吸収液に浸漬する方法等が挙げられる。

作業効率に優れることから、セメント硬化体の表面に二酸化炭素吸収液を接触させる方法としては、セメント硬化体の表面に二酸化炭素吸収液を散布する方法が好ましい。

セメント硬化体の表面に二酸化炭素吸収液を散布する装置としては、例えば、蓄圧式噴霧器、電動式噴霧器等が挙げられる。

[0033] セメント硬化体の表面に二酸化炭素吸収液を塗布する場合、二酸化炭素吸収液の塗布量は、例えば、100～400 g/m²が好ましく、200～400 g/m²がより好ましい。二酸化炭素吸収液の塗布量が上記下限値以上であ

ると、二酸化炭素固定化用セメント硬化体が固定化できる二酸化炭素の量をより高められる。二酸化炭素吸収液の塗布量が上記上限値以下であると、二酸化炭素吸収液の使用量を低減でき、作業効率をより高められる。加えて、コスト面で有利である。なお、二酸化炭素吸収液の塗布量は、一回の塗布による塗布量であってもよく、複数回の塗り重ねによる累計の塗布量であってもよい。

[0034] セメント硬化体の表面に二酸化炭素吸収液を散布する場合、二酸化炭素吸収液の散布量は、例えば、 $100 \sim 400 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $200 \sim 400 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。二酸化炭素吸収液の散布量が上記下限値以上であると、二酸化炭素固定化用セメント硬化体が固定化できる二酸化炭素の量をより高められる。二酸化炭素吸収液の散布量が上記上限値以下であると、二酸化炭素吸収液の使用量を低減でき、作業効率をより高められる。加えて、コスト面で有利である。なお、二酸化炭素吸収液の散布量は、一回の散布による散布量であってもよく、複数回の噴霧による累計の散布量であってもよい。

[0035] 二酸化炭素吸収液を含んだシート材をセメント硬化体の表面に貼付する場合、シート材としては、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール等の耐アルカリ性を有する材料が挙げられる。

シート材の保水力（シート材中の二酸化炭素吸収液量）は、シート材の乾燥質量に対して50質量%以上が好ましく、100質量%以上がより好ましい。シート材の保水力が上記下限値以上であると、セメント硬化体に含浸する二酸化炭素吸収液の量をより高められる。シート材の保水力の上限値は、特に限定されないが、例えば、500質量%が好ましい。

シート材を貼付する時間は、特に限定されないが、例えば、24時間以上が好ましい。シート材を貼付する時間が上記下限値以上であると、セメント硬化体に含浸する二酸化炭素吸収液の量をより高められる。

[0036] セメント硬化体を二酸化炭素吸収液に浸漬する場合、セメント硬化体を二酸化炭素吸収液に浸漬する時間（浸漬期間）は、例えば、6時間以上50日

間以下が好ましく、12時間以上30日間以下がより好ましい。セメント硬化体を二酸化炭素吸収液に浸漬する時間が上記下限値以上であると、充分な量の二酸化炭素吸収液をセメント硬化体に含浸できる。セメント硬化体を二酸化炭素吸収液に浸漬する時間が上記上限値以下であると、二酸化炭素固定化用セメント硬化体の生産性をより高められる。

[0037] セメント硬化体に担持される二酸化炭素吸収剤の量（二酸化炭素吸収剤の含有量）は、セメント硬化体100質量部に対して、5～20質量部が好ましい。二酸化炭素吸収剤の含有量が上記下限値以上であると、固定化できる二酸化炭素の量をより高められる。二酸化炭素吸収剤の含有量が上記上限値以下であると、セメント硬化体に付着する二酸化炭素吸収剤の量を維持できる。

[0038] 《二酸化炭素固定化方法》

本発明の二酸化炭素固定化方法は、セメント硬化体に二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液を含浸させて、二酸化炭素固定化用セメント硬化体を得る工程（工程Ⅰ）と、得られた二酸化炭素固定化用セメント硬化体を大気に接触させて、大気に含まれる二酸化炭素を二酸化炭素固定化用セメント硬化体に固定化する工程（工程Ⅱ）とを有する。

すなわち、本発明の一実施形態に係る二酸化炭素固定化方法100は、図2に示すように、工程Ⅰ（S1）と、工程Ⅱ（S2）とを有する。

[0039] 工程Ⅰでは、セメント硬化体に二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液を含浸させることで、二酸化炭素吸収剤を担持した二酸化炭素固定化用セメント硬化体が得られる。

セメント硬化体に二酸化炭素吸収液を含浸させる方法は、二酸化炭素固定化用セメント硬化体の製造方法で説明した方法と同様である。

[0040] 工程Ⅱでは、二酸化炭素固定化用セメント硬化体が大気に接触させることで、大気に含まれる二酸化炭素が、二酸化炭素固定化用セメント硬化体に含まれる二酸化炭素吸収剤に吸収される。二酸化炭素吸収剤に吸収された二酸化炭素の一部又は全部は、炭酸イオンとしてセメント硬化体中のカルシウ

ムイオンと反応することで炭酸カルシウムになる。このように、大気中の二酸化炭素の一部又は全部は、二酸化炭素吸収剤の作用によって、セメント硬化体中で炭酸カルシウムとして固定化される。このため、二酸化炭素固定化用セメント硬化体に二酸化炭素を固定化できる。

[0041] 二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させる方法は、特に限定されず、例えば、二酸化炭素固定化用セメント硬化体を大気中に曝露すればよい。

二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させる際の温度は、特に限定されず、例えば、0～50℃が好ましく、5～40℃がより好ましい。二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させる際の温度が上記下限値以上であると、固定化できる二酸化炭素の量をより高められる。二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させる際の温度が上記上限値以下であると、二酸化炭素固定化用セメント硬化体の変質を抑制できる。

[0042] 二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させる際の時間は、特に限定されず、例えば、1時間以上が好ましく、24時間以上がより好ましい。二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させる際の時間が上記下限値以上であると、固定化できる二酸化炭素の量をより高められる。二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させる際の時間の上限値は特に限定されないが、二酸化炭素固定化用セメント硬化体中の二酸化炭素吸収液が保持されやすいことから、例えば、3か月間が好ましい。

[0043] 二酸化炭素固定化用セメント硬化体に固定化された二酸化炭素の量は、例えば、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析（熱分解GC/MS）、熱重量示差熱同時測定装置（TG/DTA）等により測定できる。

[0044] 本発明の二酸化炭素固定化用セメント硬化体は、二酸化炭素吸収剤が担持されているため、大気中の二酸化炭素を吸収できる（固定化できる）。その結果、大気中の二酸化炭素の濃度を低減できる。

本発明の二酸化炭素固定化方法は、製造途中の含セメント組成物ではなく、硬化後のセメント硬化体に適用できる。このため、既設のセメント硬化体

に適用でき、大気中の二酸化炭素の濃度の低減に貢献できる。

本発明の二酸化炭素固定化方法は、含浸という簡便な方法で二酸化炭素を固定化できるため、大掛かりな設備や工事を要しない。

本発明の二酸化炭素固定化方法は、簡便な方法で二酸化炭素を固定化できるため、既設のセメント硬化体に繰り返し適用できる。

[0045] 以上、本発明の二酸化炭素固定化方法及び二酸化炭素固定化用セメント硬化体について説明したが、本発明は上記の実施形態に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、二酸化炭素固定化用セメント硬化体を乾燥させて、二酸化炭素吸収液を乾燥させてもよい。しかし、二酸化炭素の吸収効率をより高められることから、二酸化炭素固定化方法では、二酸化炭素吸収液を乾燥させないことが好ましい。

例えば、二酸化炭素を吸収する効果が低下した場合、セメント硬化体に二酸化炭素吸収液を再度含浸させることで、二酸化炭素を吸収する効果を回復できる。二酸化炭素を吸収する効果は、二酸化炭素固定化用セメント硬化体の周囲の大気における二酸化炭素の濃度を測定すること等により判断できる。あるいは、二酸化炭素で満たしたサンプルバッグ等の容器に二酸化炭素固定化用セメント硬化体の試料を入れ、試料が二酸化炭素を吸収することに伴う容器の容積減少から判断できる。

実施例

[0046] 以下に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0047] [実験例 1]

セメント硬化体として、セメントペーストを硬化させ、ボールミルで粉砕した粉体を使用した。セメントペーストの組成は、水セメント比 (W/C) 60%とした。

二酸化炭素吸収剤として、N-メチルジエタノールアミン (MDEA) を用い、水を溶媒として、MDEAの濃度を0質量% (水)、5質量%、10

質量%、25質量%、50質量%、75質量%とした二酸化炭素吸収液を調製した。各濃度の二酸化炭素吸収液250mLをそれぞれ400mLの樹脂製容器に計り取り、上記粉体10gを投入し、よく混合し、上記粉体に二酸化炭素吸収液を含浸させて二酸化炭素固定化用セメント硬化体を得た。それぞれの樹脂製容器内に、温度20℃、湿度60%RH、CO₂濃度5質量%のチャンバー内の雰囲気流量8L/minで12時間供給して、上記二酸化炭素固定化用セメント硬化体にCO₂を吸収させた。その後、各例の二酸化炭素固定化用セメント硬化体を10mg取り出し、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析（熱分解GC/MS）装置を用いて、固定化されたCO₂の質量を測定した。結果を図3及び図4に示す。

[0048] 図3のグラフにおける縦軸は、二酸化炭素固定化用セメント硬化体の質量減少（質量%）を示す。二酸化炭素固定化用セメント硬化体の質量減少は、二酸化炭素固定化用セメント硬化体に固定化された二酸化炭素が脱離したことによるものである。

図3に示すように、二酸化炭素吸収液におけるMDEAの濃度が5質量%以上で、二酸化炭素吸収剤を含まなかった場合（水）よりも二酸化炭素固定化用セメント硬化体の質量減少が大きいことを確認できた。

[0049] 図4に示すように、二酸化炭素固定化用セメント硬化体の質量減少（質量%）、すなわち、二酸化炭素固定化用セメント硬化体に固定化された二酸化炭素の質量は、MDEAの濃度が10質量%の場合に最も大きく、水を含浸させた粉体（セメント硬化体）に対して、2倍以上であった。また、MDEAの濃度が25質量%以上の二酸化炭素吸収液の場合、粉体中に二酸化炭素吸収液が十分に含浸されなかったことが分かった。これは、MDEAの濃度が25質量%以上の二酸化炭素吸収液は、粘度が高く、セメント硬化体中に含浸しにくいためであると考えられる。

[0050] [実験例2]

水セメント比（W/C）50%のセメントペーストを20℃環境下で28日間封緘養生し、粒状に砕いたものをセメント硬化体の試料とした。20℃

環境下で、試料を30g量り取り、水300mL、濃度10質量%のMDEA水溶液300mL、又は濃度10質量%のN-メチルエタノールアミン(MAE)水溶液300mL中にそれぞれ浸漬した。上記水又は水溶液(二酸化炭素吸収液)には、CO₂ガスをバブリングして炭酸化を行った。CO₂ガス濃度は5体積%、流量は2L/min、バブリングする時間は6時間とした。バブリング終了後、それぞれの試料を濾過し、40℃環境下で24時間乾燥させた。乾燥後の試料を粉状に粉碎し、10mgを取り出し、それぞれの熱重量示差熱同時測定(TG/DTA)を行い、炭酸カルシウムの生成量を測定した。結果を図5及び図6に示す。

なお、炭酸カルシウムの生成量は、TG/DTAにおいて、500℃のときの質量と、800℃のときの質量との質量差(質量減少)で与えられる。

[0051] 図5のグラフにおける縦軸は、TG/DTAを行う前の試料の質量に対するTG/DTAを行って加熱した後の試料の質量の割合を示す。試料は、生成した炭酸カルシウムが分解することにより質量が減少する。炭酸カルシウムの質量減少が大きいほど、試料(二酸化炭素固定化用セメント硬化体)に固定化された二酸化炭素の量が多いことを意味する。

図5に示すように、500℃から800℃における試料の質量減少は、MAE水溶液、MDEA水溶液、水の順で大きく、二酸化炭素吸収液を含浸させた場合、二酸化炭素吸収剤を含まなかった場合(水)よりも二酸化炭素固定化用セメント硬化体の質量減少が大きいことを確認できた。

[0052] 図6のグラフにおける縦軸は、TG/DTAを行う前の試料の総質量に対する500℃から800℃における試料の質量減少(質量%)を示す。

図6に示すように、500℃から800℃における試料の質量減少は、MAE水溶液、MDEA水溶液、水の順で大きく、二酸化炭素吸収液を含浸させた場合、二酸化炭素吸収剤を含まなかった場合(水)よりも二酸化炭素固定化用セメント硬化体の質量減少が大きいことを確認できた。

[0053] [実験例3]

二酸化炭素吸収剤の濃度と二酸化炭素吸収液のpHとの関係を確認するた

め、二酸化炭素吸収剤として、MDEA又はMAEを用い、水を溶媒として、表1に記載の濃度の二酸化炭素吸収液を用意し、それぞれの20℃におけるpHを測定した。pHの測定には、(株)堀場製作所製のpHメータ(マルチデジタル水質計、WQ-330J)を用いた。結果を表1及び図5に示す。

[0054] [表1]

二酸化炭素 吸収剤の濃度 (質量%)	二酸化炭素吸収剤の種類	
	MDEA	MAE
	pH	
1	10.89	11.45
5	11.18	11.63
10	11.34	12.10
25	11.52	12.45
33	11.57	—
50	11.79	12.75
100	12.80	13.45

[0055] 表1及び図7に示すように、二酸化炭素吸収液のpHは、二酸化炭素吸収剤の濃度が1質量%以上の範囲では、10.0以上を示した。

二酸化炭素吸収液のpHは、二酸化炭素吸収剤の濃度が高くなるほど大きくなり、MAEの濃度が100質量%の二酸化炭素吸収液のpHは、13.45であった。

[0056] [実験例4]

セメント硬化体として、セメント、細骨材及び水を練り混ぜたモルタルを硬化させ、直径50mm、高さ10mmの円柱形状に成形したものをを用いた。モルタルの組成は、水セメント比(W/C)50%、セメントと細骨材との質量比を1:2.5とした。

二酸化炭素吸収剤としてMDEAを用い、水を溶媒として、MDEAの濃度を0質量%(水)、5質量%、10質量%、25質量%、50質量%、75質量%、100質量%とした二酸化炭素吸収液を調製した。上記円柱形状のセメント硬化体を、温度20℃の二酸化炭素吸収液に24時間浸漬し、二

酸化炭素吸収液を含浸させて二酸化炭素固定化用セメント硬化体を得た。取り出して乾燥させた後、得られた二酸化炭素固定化用セメント硬化体の表面硬度を、日本建築仕上学会認定の引っかき試験器（株式会社ライナックス製）を用いて評価した。結果を表2に示す。表2中、「bold 1」、「bold 2」は、太い方の引っかき傷から無作為に選んだ2か所の傷の幅（mm）を表す。「bold ave」は、「bold 1」、「bold 2」の平均値を表す。「narrow 1」、「narrow 2」は、細い方の引っかき傷から無作為に選んだ2か所の傷の幅（mm）を表す。「narrow ave」は、「narrow 1」、「narrow 2」の平均値を表す。

[0057] [表2]

MDEAの濃度 (質量%)	bold 1 (mm)	bold 2 (mm)	bold ave (mm)	narrow 1 (mm)	narrow 2 (mm)	narrow ave (mm)
0	0.618	0.651	0.635	0.467	0.447	0.457
5	0.500	0.687	0.594	0.387	0.427	0.407
10	0.538	0.546	0.542	0.397	0.391	0.394
25	0.448	0.515	0.482	0.293	0.354	0.324
50	0.336	0.343	0.340	0.229	0.283	0.256
75	0.355	0.381	0.368	0.255	0.255	0.255
100	0.350	0.417	0.384	0.235	0.257	0.246
浸漬無し	0.314	0.415	0.365	0.207	0.281	0.244

[0058] 表2に示すように、MDEAの濃度が高くなるにつれて、引っかき傷の幅が狭くなる傾向が確認できた。引っかき傷の幅と圧縮強度とは相関関係があり、引っかき傷の幅が大きいほど圧縮強度は小さい傾向がある。つまり、表2の結果から、MDEAの濃度にかかわらず、MDEAを含浸させることで圧縮強度に悪影響を与えないことが分かった。

[0059] [実験例5]

本実施形態の二酸化炭素吸収剤が、鉄筋コンクリート中の鉄筋に対して耐食性を有することを確認するモデル試験を行った。

外径25mm、厚さ2.5mmのSS400鋼材を図8及び図9に示す測定治具の試料ホルダーにセットし、露出した鋼材の表面（1cm²）に、水セ

メント比 (W/C) 50%のセメントペーストを打ち込み、3日間封緘養生した。養生後のセメント硬化体を試料ホルダーごとCO₂濃度5体積%、温度20℃、湿度60%RHの環境下に35日間存置して炭酸化した。その後、0.1mol/Lの硝酸カルシウム水溶液中で電気化学インピーダンス法により、鋼材の分極抵抗を取得した。さらにその後、セメント硬化体を試料ホルダーごと濃度5質量%のMD EA水溶液中に浸漬し、14日間経過時及び28日間経過時に、MD EA水溶液中で電気化学インピーダンス法により、鋼材のインピーダンス及び分極抵抗を測定した。結果を図10及び図11に示す。

[0060] 図10は、鋼材のインピーダンススペクトルを示すグラフである。図10に示すように、二酸化炭素吸収液に14日間浸漬したセメント硬化体中の鋼材は、浸漬期間0日（浸漬前）のセメント硬化体中の鋼材に比べ、インピーダンスの値が大きかった。インピーダンスの値が大きいことは、鋼材表面を流れる腐食電流密度が小さいことを意味し、鋼材の腐食速度が低いこと、すなわち、鋼材の耐食性が高いことを意味する。つまり、セメント硬化体の防食性能が向上していることを意味する。

[0061] 図11は、浸漬期間の異なる3つのケースにおけるそれぞれの鋼材の分極抵抗を示すグラフである。分極抵抗は、インピーダンスの値から算出できる。図11に示すように、浸漬期間28日間の場合、腐食停止とみなせる腐食速度の基準値である130,000Ω・cm² (130kΩ・cm²) を大きく上回り、200,000Ω・cm² (200kΩ・cm²) であった。このように、分極抵抗は浸漬期間が長くなるほど大きくなり、これは、二酸化炭素吸収液の含浸により、防食効果が高くなることを意味する。

[0062] 以上のことから、本発明の二酸化炭素固定化方法によれば、二酸化炭素固定化用セメント硬化体に二酸化炭素を固定化できることが分かった。

加えて、本発明の二酸化炭素固定化方法に係る二酸化炭素吸収液によれば、二酸化炭素固定化用セメント硬化体の防食効果をより高められることが分かった。

[0063] 2015年9月の国連サミットにおいて採択された17の国際目標として、「持続可能な開発目標（Sustainable Development Goals：SDGs）」がある。一実施形態に係る二酸化炭素固定化方法は、このSDGsの17の目標のうち、例えば、「11. 住み続けられるまちづくりを」、「12. つくる責任・つかう責任」、「13. 気候変動に具体的な対策を」の目標などの達成に貢献し得る。

符号の説明

[0064] 1…二酸化炭素固定化用セメント硬化体、10…セメント硬化体、20…二酸化炭素吸収剤、100…二酸化炭素固定化方法、S1…工程Ⅰ、S2…工程Ⅱ

請求の範囲

- [請求項1] セメント硬化体に二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液を含浸させ、前記二酸化炭素吸収剤を前記セメント硬化体に担持した二酸化炭素固定化用セメント硬化体を得、前記二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させ、前記大気に含まれる二酸化炭素を前記二酸化炭素固定化用セメント硬化体に固定化する、二酸化炭素固定化方法。
- [請求項2] 前記大気に含まれる二酸化炭素を炭酸カルシウムとして前記二酸化炭素固定化用セメント硬化体に固定化する、請求項1に記載の二酸化炭素固定化方法。
- [請求項3] 前記二酸化炭素吸収剤がアルカリ性化合物である、請求項1又は2に記載の二酸化炭素固定化方法。
- [請求項4] 前記二酸化炭素吸収液の20℃におけるpHが10.0以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載の二酸化炭素固定化方法。
- [請求項5] 前記二酸化炭素吸収液が有機ケイ素化合物を含まない、請求項1～4のいずれか一項に記載の二酸化炭素固定化方法。
- [請求項6] 前記セメント硬化体がコンクリートである、請求項1～5のいずれか一項に記載の二酸化炭素固定化方法。
- [請求項7] セメント硬化体に二酸化炭素吸収剤が担持した、二酸化炭素固定化用セメント硬化体。
- [請求項8] 前記二酸化炭素吸収剤がアルカリ性化合物である、請求項7に記載の二酸化炭素固定化用セメント硬化体。
- [請求項9] 前記二酸化炭素吸収剤の含有量が、前記セメント硬化体100質量部に対して、5～20質量部である、請求項7又は8に記載の二酸化炭素固定化用セメント硬化体。
- [請求項10] 有機ケイ素化合物を含まない、請求項7～9のいずれか一項に記載の二酸化炭素固定化用セメント硬化体。
- [請求項11] 前記セメント硬化体がコンクリートである、請求項7～10のいづ

れか一項に記載の二酸化炭素固定化用セメント硬化体。