

ジオポリマーの XAFS 解析

田島 伸¹

¹ 株式会社豊田中央研究所

1. 概要

材料組成から本質的にカーボンニュートラル (CN) となりうるインフラ材料として、ジオポリマーの研究を行っている。ジオポリマーは、Si-Al-O 系活性フィラーとアルカリ刺激剤 (Na/K-OH 水ガラス + Na/KOH 水溶液) から成る材料である。ジオポリマーの固化挙動に関しては、未だ不明な点が多い。その解析には、各種材料分析が行われているが、本研究では、今まで報告がない X 線吸収微細構造解析 (X-ray Absorption Fine Structure : XAFS) による Si-K 端と K-K 端の解析を行った。ジオポリマーの主要構成物質は、アモルファスであるため、結晶性物質に有効な分析方法が使用できない。そこで、本研究では、結晶質かアモルファスかにかかわらず、原子の電子状態や配位状態が解析できる XAFS により、ジオポリマーの固化挙動を解析した。

結果として、固化状況にかかわらず、ジオポリマーの XAFS スペクトルは、ほぼ同じであった。この結果は、ジオポリマーの場合、固化前後で Si や K の電子状態や配位状態がほとんど変わらないことを示している。一般的なガラスと同じで、ジオポリマーも [SiO₄]四面体の網目構造からなっていることがわかった。K は、[SiO₄]四面体の網目構造の隙間に入り込んでいると推測されるが、その配位状態は、反応時間にかかわらず変化していなかった。

2. 背景と研究目的

現在、CO₂ 排出量低減や CN は、人類にとって喫緊の課題である。セメントは、主たるインフラ材料であるが、CO₂ 排出が最も多い材料でもある (全 CO₂ 排出量の 10%、二位の鉄鋼が 9%)。中国やインドでは、インフラ整備が加速しており、セメントの使用量はますます増えている。そのため、CO₂ を排出しないインフラ材料が求められている。しかしながら、セメント (主相は Ca₃SiO₅) は、原料に CaCO₃ を使用するため、CN になりえない。なぜなら、セメント製造時の反応式は



だからである。たとえ、製造時の全てのエネルギーを再生可能エネルギーで賄っても、原料から本質的に CO₂ が排出される[1, 2]。

CN なインフラ材料としてジオポリマーが知られている[3-5]。ジオポリマーは、Si-Al-O 系活性フィラーとアルカリ刺激剤 (Na/K-OH 水ガラス + Na/KOH 水溶液) を原料として、それらを混合することで固化する材料である。しかしながら、セメントに対して、その強度が少し低く、かつ施工時のスラリー (生コン状態) の粘度が高く打込みにくい、という欠点があり、それらの特性を改善する必要がある。加えて、ジオポリマーの固化挙動は、未だ十分に研究されていない。そこで、ジオポリマーの固化挙動を解析するために、固化時間に伴うジオポリマー中の O-Si-O や O-K-O の結合状態や配位状態を XAFS により評価することを試みた。

なお、ジオポリマーは、[SiO₄]四面体が 3 次元的に結合し、一部の [SiO₄]中の Si⁴⁺が Al³⁺に置換されている 3 次元アルミノケイ酸塩物質である。そのフレームワークの隙間には、Al³⁺置換に伴う電荷補償のための Na⁺や K⁺、および残存した水分子が存在する。また、ミクロには、ゼオライトのような多孔体を形成する場合もある。セメントも同様であるが、ジオポリマーも結果として得られる固化体の大部分は、アモルファス状であり、結晶性ではない。そのため、結晶体の解析に有効な X 線回折や第一原理計算の利用が困難なため、その解析を難しくしている。そのため、非晶質の解析に有効な XAFS 測定を行った。

3. 実験内容

今回は、基礎的なデータを得る基礎実験として、単純な組成系で、かつ XAFS 測定しやすい組成系を選択し、以下の 2 種類を原料とした。

- ① アモルファスシリカ + 珪酸カリ (K-Si-O の水ガラス) + KOH 水溶液
- ② アモルファスシリカ + γ -Al₂O₃ + 珪酸カリ (K-Si-O の水ガラス) + KOH 水溶液

ジオポリマーの強度特性は、①もしくは②に細骨材として珪砂を混合して作製した試料で測定した (ジオポリマー : 珪砂 = 40 : 60 重量比)。

なお、通常のジオポリマーは、NaOH や Na-Si-O 水ガラスを原料とするが、Na の XAFS は He 大気圧中で測定できないため、K 系のジオポリマーとした。ジオポリマーやセメントなどのインフラ材料は、水分が存在する状態が正常であり、高真空下での分析では、測定試料が変質するためである。

試料の調製方法を示す。活性フィラーとして、シリカ 6g、もしくはシリカ 4g とアルミナ 2g をステンレスビーカに計量する。このビーカにアルカリ刺激剤として、ケイ酸カリ 1.3g と KOH 水溶液 1g を加える。ケイ酸カリは愛知珪曹工業㈱の PS-40、KOH 水溶液の濃度は 45mass% とした。これらの原料を 1 分間攪拌して、ポリ袋に入れて固化させた。なお、ジオポリマーの場合、セメントと違って、加温加湿養生が必要なため、混合した試料を温度 60°C、湿度 100% で 20 h 養生した。一部の試料は、固化後に、粉碎して、XAFS 測定試料とした。また、強度特性は 4 点曲げ試験で評価した。

XAFS は、あいち SR (愛知、日本) の BL6N1 で測定した。その測定手法および光学系条件は、以下の通りである。

[XAFS の測定手法]

- ・粉末試料を試料ホルダーに導電テープで貼り付け
- ・Si K-edge、K K-edge の EXAFS 領域まで測定
- ・測定チャンバー： He 大気圧チャンバー
- ・部分蛍光収量法・転換電子収量法の同時測定

[光学系条件]

- ・分光結晶： Si K-edge : InSb(111)、K K-edge : Si(111)
- ・M₀ ミラー条件： 高エネルギー分解モード

4. 結果および考察

活性フィラーがアモルファスシリカのみから成るジオポリマー (上記の①の場合) は、加温加湿養生直後は強固なバルク体であったが、1 か月程度の大気中保存、もしくは 60°C 乾燥雰囲気での 1 日以上の保存で風化のような現象を生じて粉体となり、バルク形状を保持できなかった (図 1 参照)。結果として、アモルファスシリカのみでのジオポリマーは作製できないと判断した。



(a) 完全に崩壊したジオポリマー (b) クラックが入って割れたジオポリマー

図 1 風化して崩壊したジオポリマー (活性フィラーがアモルファスシリカのみの場合) の写真。

一方、活性フィラーとして、アモルファスシリカと $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混合物を用いた場合（上記の②）、乾燥条件および大気中での1か月以上の長期保存条件でもアモルファスシリカのみを活性フィラーとしたジオポリマーのように風化現象を起こさず、強固なバルク体を保持することがわかった。図2に、そのジオポリマー（珪砂を加えた試料）の4点曲げ強度試験の応力変位曲線を示す。セメントと同等の曲げ強度（ $\geq 10\text{ MPa}$ ）を示した。

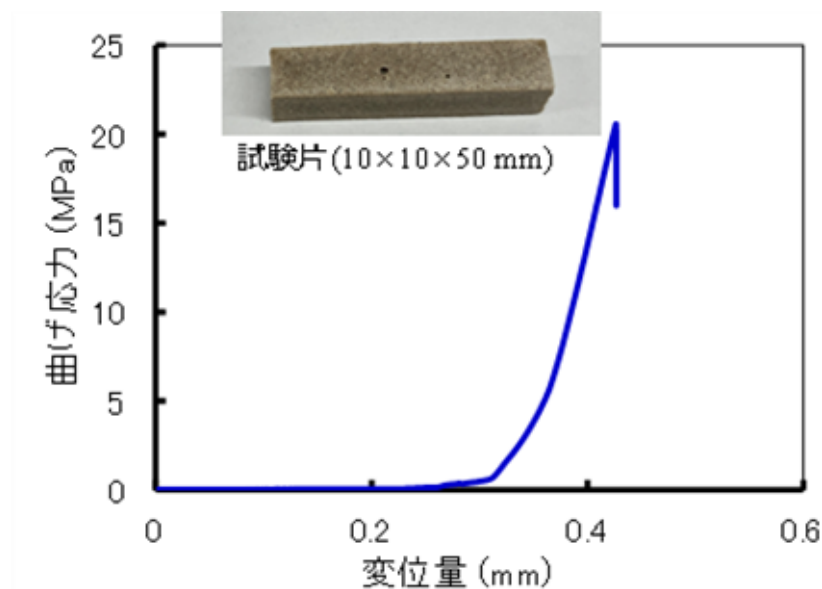


図2 活性フィラーがアモルファスシリカ+ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ （重量比2：1）のジオポリマー（細骨材：40mass%珪砂）の4点曲げ強度特性。試験片の写真も掲載。

ジオポリマーの固化挙動を解析するために、ジオポリマーの Si-K 端と K-K 端の XAFS を測定した。図3に、ジオポリマーの固化時間に伴う XAFS スペクトルの変化を示す。なお、今回の研究目的から、材料内部まで解析できる部分蛍光収量法の結果のみを示すことにする（転換電子収量法は表面敏感な測定方法のため）。Si-K 端、K-K 端共に、固化時間に対して、スペクトル変化は観察されなかった。また、XAFS スペクトルの解析による動径分布関数は、Si の場合、固化時間にかかわらず同じ、つまり原料のアモルファスシリカと同様な $[\text{SiO}_4]$ 構造が、固化時間にかかわらず保持されていることがわかった。K の動径分布も同様であり、固化に伴う変化は観察されなかった。この結果は、ジオポリマーの場合、固化前後で Si や K の電子状態や配位状態がほとんど変わらないことを示している。言換えると、一般的なガラスと同じで、ジオポリマーも $[\text{SiO}_4]$ 四面体の網目構造からなっていることがわかった。K は、 $[\text{SiO}_4]$ 四面体の網目構造の隙間に入り込んでいると推測されるが、その配位状態は、固化時間にかかわらず変化していなかった。

以上の結果、特定の合成条件下で、セメントと同等の曲げ強度を有するジオポリマーが得られることがわかった。一方、XAFS 測定からは、ジオポリマーの固化に伴うミクロな構造の変化は検出できなかった。現在、さらに広範囲の合成条件下でジオポリマーが得られる範囲を探索している。加えて、XAFS 以外の NMR などによる測定も利用して、その固化挙動を解析中である。

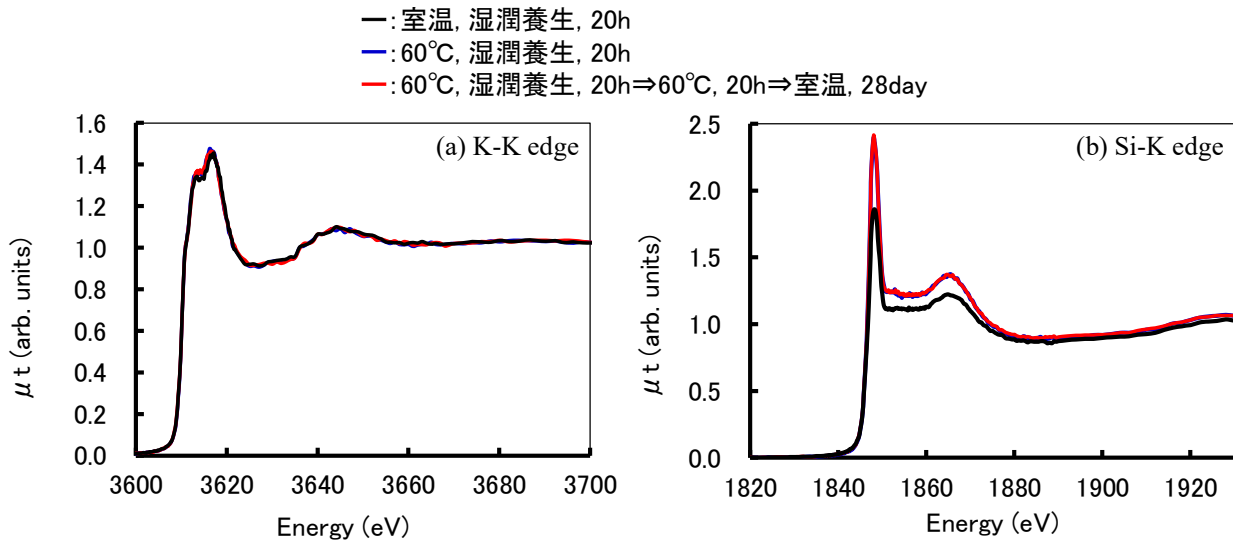


図3 活性フィラーがアモルファスシリカ+ γ - Al_2O_3 (重量比2:1)のジオポリマーの固化時間に伴う XAFS スペクトルの変化。

5. 今後の課題

CO_2 排出量削減のために、CN なインフラ材料であるジオポリマーへの期待は高い。しかしながら、未だにその材料設計法が確立していない。すなわち、どのような活性フィラーをどのような条件で利用すれば、強固なジオポリマーが得られるかは、試行錯誤的に対応しなければならない。今回の解析結果だけでは、まだ不十分であるが、このような基礎的な実験と解析を通して、ジオポリマーの材料設計法を確立し、その使用量拡大に貢献したいと考える。

6. 参考文献

- [1] 荒井康夫 改訂3版 セメントの材料化学 (2021): 大日本図書株式会社.
- [2] 深谷泰文 and 露木尚光 セメント・コンクリート材料科学 (2003): 技術書院.
- [3] Davidovits, J., "Geopolymers; Inorganic Polymeric New Materials", J. Thermal Analysis, Vol.37, (1991), pp.1633-1656.
- [4] 一宮一夫, 畑中重光, 新大軌, 国枝稔, 合田寛基, and 原田耕司, "委員会報告 建設分野へのジオポリマー技術の適用に関する研究委員会", コンクリート工学年次論文集, Vol.39, (2017), pp.39-48.
- [5] 土木学会編, "土木分野におけるジオポリマー技術の実用化推進のための研究小委員会 (361 委員会) 成果報告書", (2022).
- [6] 阿久津秀雄, 嶋田一夫, 鈴木榮一郎, and 西村善文 NMR 分光法 (分光法シリーズ) (2017): 講談社.