



XAFS 測定によるジオポリマーに含まれる Cu の局所構造解析

Local structure of Cu in geopolymers using XAFS analysis

橋本 忍¹・武田はやみ¹・町野達也¹・村松拓人¹・本多沢雄¹・岩本雄二¹
稲吉 辰夫²・鈴木一正²

Shinobu Hashimoto¹, Hayami Takeda¹, Tatsuya Machino¹, Takuto
Muramatsu¹, Sawao Honda¹, Yuji Iwamoto¹, Tastuo Inayoshi²
and
Kazumasa Suzuki²

¹名古屋工業大学 環境材料工学科

²高浜工業株式会社

¹ Nagoya Institute of Technology, Department of Environmental and
Materials Engineering

² Takahama Industry Co., LTD

1. 測定実施日

2013年11月14日 10時30分–18時30分 (2シフト), BL6N1
2013年11月15日 10時30分–18時30分 (2シフト), BL8S3
2014年2月7日 10時30分–18時30分 (2シフト), BL5S2
2014年2月12日 10時30分–18時30分 (2シフト), BL6N1
2014年2月19日 14時30分–18時30分 (1シフト), BL8S3
2014年2月28日 10時30分–22時30分 (3シフト), BL6N1

2. 概要

世界的にも本格的な普及までには至っていないアルカリ活性セメント、通称ジオポリマーの商品的付加価値を高めるために、遷移元素、特に Cu イオンの添加による青緑色系の着色を試みた。これは、天然に存在する、ジオポリマーと主たる化学組成が同じクリソコラ($(\text{Cu}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)とよばれる非晶質鉱物の Cu の発色機構の模倣である。そこで種々の銅化合物をジオポリマーの原料として添加し、硬化したジオポリマーを XAFS 装置により分析して、Cu のジオポリマー中での局所構造を評価した。その場合、天然のクリソコラ中の Cu の局所構造と比較検討した。その結果、炭酸銅、塩化銅および硫酸銅を添加した場合、クリソコラ中の Cu の局所構造とジオポリマー中の Cu のそれが類似した。つまり、炭酸銅、塩化銅および硫酸銅を用いた場合、

ジオポリマーはクリソコラの Cu の発色と同機構で緑色に呈色したと考えられた。このように、Cu による天然の鉱物に近い風合いを持つ緑色ジオポリマーの作製に成功した。言い換えれば、ジオポリマーの意匠性をより高めることに成功した。この結果は、今後ジオポリマーの工業製品としての普及に大いに貢献すると期待される。

3. 背景と研究目的

ジオポリマーとは、日本ではアルカリ活性セメントともよばれ、Ca を含まない、水酸化珪素（シラノール）が脱水縮合重合しながらシリカネットワークを形成しつつ硬化した固化体のことである¹⁾。通常のポルトランドセメントの水和硬化反応とは全く異なった硬化機構である。シリカネットワークを形成する場合に、アルミニウムイオンがシリコンの 4 価と置換し、そのチャージバランスのために 1 価のアルカリイオンが捕縛された構造をとるといわれている。この構造はほとんどゼオライトの形成メカニズムと類似している²⁾。原料としては、石炭火力発電所から産業廃棄物として排出されるフライアッシュや、カオリンを 700°C 前後で脱水仮焼したメタカオリンとよばれるアルミノシリケート相、および一般には 6M を超える 8-10M の水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液が用いられる。それらの原料と、必要に応じて水ガラスを添加したスラリーを型枠に流し込み養生して硬化させる。

現在までのところ、ジオポリマーはポルトランドセメントの代替となるまでには普及していない。その理由は、室温では十分な強度を発現するまでに 1 週間程度の硬化時間を要すること、硬化後容積が収縮すること、さらに硬化後のアルカリ成分の溶出性の問題が挙げられる。

我々は、このジオポリマーに天然鉱物にならった着色を施すことでその意匠性を高め、焼かない着色タイルとするなど商品価値を高めることで、ジオポリマーの工業製品としての普及に貢献することを目的とした。さらに材料科学的に、その場合の天然の鉱物（クリソコラ）の発色機構との異同を明らかにした。

4. 実験内容

Cu の添加によるジオポリマーの着色挙動を調べるために、種々の Cu を含む化合物をジオポリマーの出発原料中へ添加した。Cu を含む化合物としては、酸化第一銅、酸化第二銅、水酸化銅、塩化銅（2 水和物）、炭酸銅（水和物）および硫酸銅（5 水和物）を用いた。基本的なジオポリマーの組成として、メ

タカオリン：K水ガラス：KOH：純粋：銅化合物＝100：40：10：20：5(銅のみの値に換算)となるように混合してスラリーを作製し、それを型枠へ流し込んで60℃、湿度100%の状態では24時間保持して硬化させ、XAFS測定用の試料とした。

5. 結果および考察

出発ジオポリマー中へ添加した銅化合物の種類により、即ち酸化第一銅、酸化第二銅、水酸化銅、塩化銅、炭酸銅および硫酸銅の順に、得られたジオポリマーの名称をB-2O, B-O, Cu-OH, Cu-Cl, B-COそしてB-SOとした。図1に、Cu化合物添加着色ジオポリマーの外観観察写真を示す。

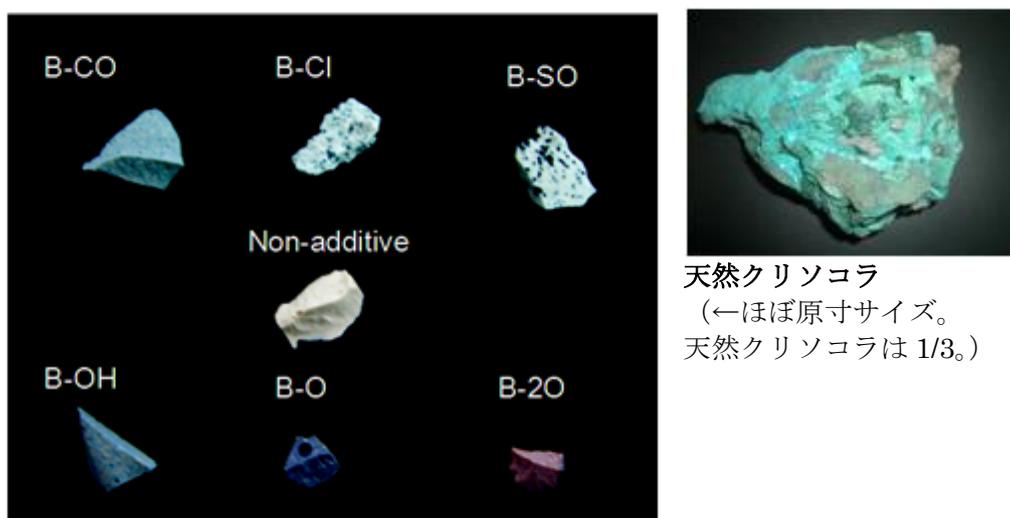


Fig.1 銅化合物含有ジオポリマーおよび天然クリソコラの外観写真

銅化合物は、銅元素の物理化学状態に依存した種々の呈色を有し、化合物中の銅元素がジオポリマーと化学結合を形成したのか、顔料のように化学結合を生じない混合物として存在し、化合物自身の色を呈したのか判断できなかった。そこで、XAFS試験により、ジオポリマー中のCuの局所構造に起因するスペクトルプロファイルの解析を行うことで、Cu周囲の局所構造を推定した。この場合、比較試料として天然のクリソコラおよび金属銅箔のCuのXAFS試験を行って比較した。図2に、出発原料のCu化合物中のCu、およびそれらをジオポリマー中に添加した硬化体中のCuのEXAFS試験結果を示した。この結果より、酸化銅（第一および第二）と水酸化銅を用いた場合には、XANESおよびEXAFSのプロファイルは、出発銅化合物と同じであり、混合物として

存在して発色したとみられた。一方、塩化銅、炭酸銅、硫酸銅を添加した場合、それらのプロファイルは、クリソコラ中の Cu のプロファイルと類似したプロファイルへ変化しており、天然鉱物と同機構による発色が推定された³⁾。

(XANES 試験においても同様の傾向を示した。)

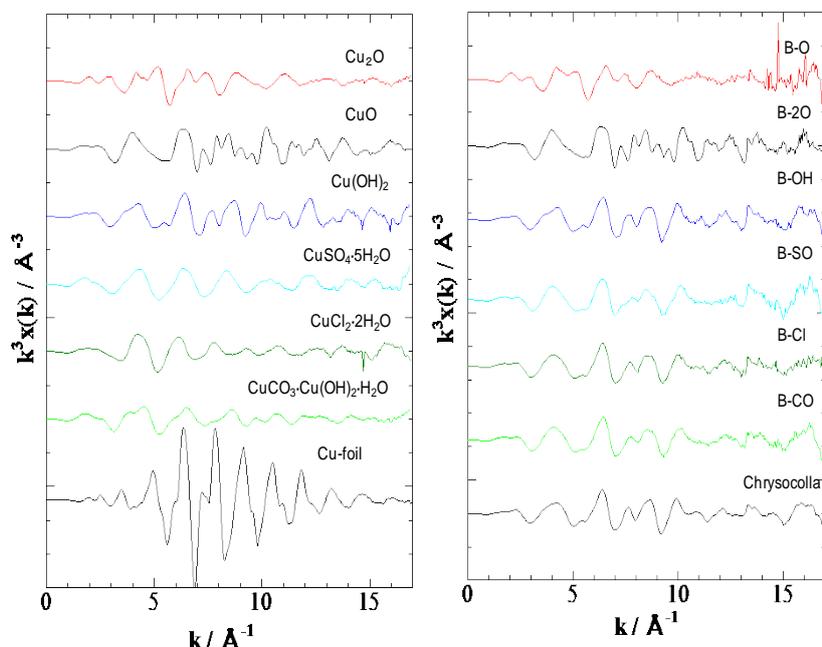


Fig.2 銅化合物含有ジオポリマーおよび天然クリソコラの EXAFS 試験結果

6. 今後の課題

Cu はジオポリマーに対し 5mass% 程度の添加量でその XAFS プロファイルの比較検討が可能であった。ジオポリマーの意匠性の向上の目的から、実際にはジオポリマー中へどの程度の Cu 化合物の添加がより自然な風合い、天然鉱物に近い色を発色するのか見極める必要がある。さらには、出発原料へ原料の銅化合物を加えた系以外に、ジオポリマーの銅イオンの吸着反応を利用した着色機構の可能性もあり、より安価に、そして効率的な着色方法についてさらに検討する必要がある。

7. 参考文献

- 1) J. Davidovits, *J. Therm. Anal.* **37**, 1633-1656 (1991).
- 2) J. L. Provis, et al., *Chem. Mater.*, **17**, 3075-3085 (2005).
- 3) Hayami Takeda, Shinobu Hashimoto, Sawao Honda and Yuji Iwamoto, *Ceram. Int.*, **40**, 6503-6507 (2014). (本事業成果公式発表論文)