



# ジオポリマーの XAFS 解析

田島 伸  
株式会社豊田中央研究所

キーワード：ジオポリマー，水和反応，脱水縮重合反応，XAFS

## 1. 測定実施日

2023年6月21日 BL6N1 (2シフト)

2023年8月23日 BL6N1 (2シフト)

## 2. 概要

材料組成から本質的にカーボンニュートラル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 X線吸収微細構造解析(X-ray Absorption Fine Structure : 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、固化時間にかかわらず、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 [SiO<sub>4</sub>]四面体の網目構造からなっていることがわかった。K は、[SiO<sub>4</sub>]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。

## 3. 背景と研究目的

現在、CO<sub>2</sub>排出量低減やカーボンニュートラルは、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、CO<sub>2</sub>排出が最も多い材料でもある(全CO<sub>2</sub>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、CO<sub>2</sub>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 Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>）は、原料に CaCO<sub>3</sub>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 CO<sub>2</sub>が排出される[1, 2]。

CO<sub>2</sub>フリー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、その強度が半分程度、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。また、ジオポリマーの固化挙動は、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、非晶質の3次元アルミノケイ酸塩物質であり、[SiO<sub>4</sub>]四面体や[AlO<sub>6</sub>]八面体は、

ゼオライトのような多孔体、もしくはガラス状で隙間がある構造体を形成する。この細孔中には、脱水縮重合反応で生成した  $\text{H}_2\text{O}$  分子や電気的中性条件の結果として  $\text{Na}^+$  や  $\text{K}^+$  イオンが存在する。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 測定を利用した。

#### 4. 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、

① シリカ + 珪酸カリ (K-Si-O の水ガラス) + KOH 水溶液

② シリカ + アルミナ + 珪酸カリ (K-Si-O の水ガラス) + KOH 水溶液

を原料とした。なお、通常のジオポリマーは、 $\text{NaOH}$  や  $\text{Na-Si-O}$  水ガラスを原料とするが、 $\text{Na}$  の XAFS は  $\text{He}$  大気圧中で測定できないため、 $\text{K}$  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  $\text{KOH}$  水溶液 1g を加える。ケイ酸カリは愛知珪曹工業㈱の PS-40、 $\text{KOH}$  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、最初に  $60^\circ\text{C}$  程度の加温養生を行うのが通常である。固化後に、粉碎して、下記の条件で XAFS 測定を行った。

なお、比較のために、セメントの主相である  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  の水和反応に伴う  $\text{Si-K}$  端の XAFS も測定した。水和条件は、水/ $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  比 (重量) = 0.4、養生は室温とした。

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
- ・ $\text{Si K-edge}$ 、 $\text{K K-edge}$  の EXAFS 領域まで測定
- ・測定チャンバー：  $\text{He}$  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：  $\text{Si K-edge}$  :  $\text{InSb}(111)$ 、 $\text{K K-edge}$  :  $\text{InSb}(111)$ ,  $\text{Ge}(111)$ ,  $\text{Si}(111)$
- ・ $\text{M}_0$  ミラー条件： 高エネルギー分解モード

#### 4. 結果と考察

図 1 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 (図 1 では、吸収端付近を拡大して示している)。なお、今回の研究目的から、部分蛍光収量法の結果のみを示すことにする。 $\text{Si-K}$  端、 $\text{K-K}$  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、 $\text{Si}$  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。 $\text{K}$  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  $\text{Si}$  や  $\text{K}$  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。 $\text{K}$  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。

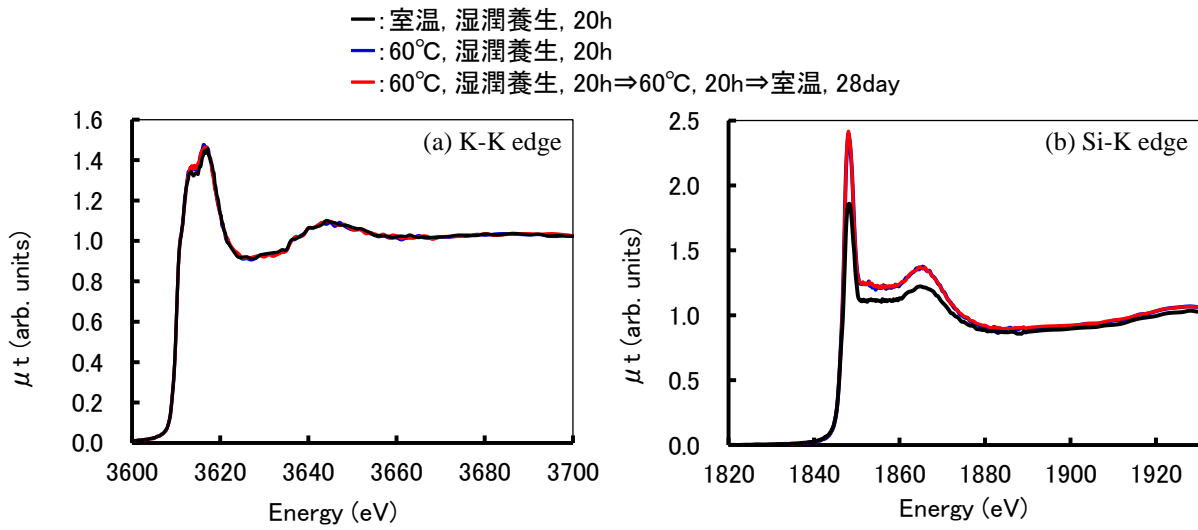


図1 ジオポリマーの固化時間に伴う XAFS スペクトルの変化。

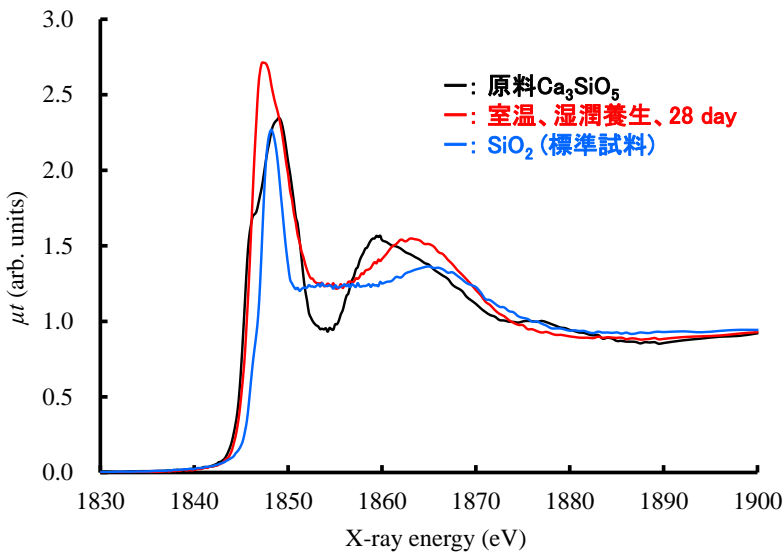


図2 セメントの主相である  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  の水和時間に伴う XAFS スペクトルの変化。

図2に、セメント  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  の水和反応に伴う XAFS のスペクトル変化を示す。 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  は  $\text{SiO}_2$  より、吸収端が低エネルギー側にシフトしている。Ca が Si より電気陰性度が低く、Si に対して電子供与性があるためと推測される。水和した  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  では、ピークが2本に見え、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  の水和物と残存した  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  のスペクトルの重なりによるものと考えられる。一方、動径分布関数では、試料間で差が認められなかった。 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  の水和により生成したアモルファス繊維状 Ca-Si-OH 中でも、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  と同様に安定な  $[\text{SiO}_4]$  四面体構造が保持されたためであると考えられる[1, 2]。

## 6. 今後の予定と課題

ジオポリマーの XAFS 測定により、固化に伴い Si や K の電子状態や配位状態が変化しないことがわかった。言換えると、原料と固化したジオポリマーの原子レベルの状態は同じものであった。

今回の条件で、ジオポリマーを固化させることができることがわかっている。したがって、原料（酸化粉末の活性フィラーと水溶液のアルカリ刺激剤）から、何らかの化学反応もしくは化学状態の変化で固化していることになる。今後、他の分析（SEM, IR, NMR, X線CTなど）により、ジオポリマーの固化に伴う各種変化を測定する。これらの測定の解析から、ジオポリマーの固化挙動が理解され、その結果、ジオポリマーの特性を改善するための指針が得られることが期待される。

## 7. 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).