

ジオポリマー	メタカオリン	NMR
TEM	XAFS	EELS

## 研究の目的

CO<sub>2</sub> 排出削減のためにセメントコンクリートの代替としてセメントフリーの硬化体の作製が求められている。その一つとしてジオポリマーが挙げられる。ジオポリマーはメタカオリンやフライアッシュなどのアルミニウムとシリカを含む粉体に水酸化ナトリウムやケイ酸ナトリウムなどのアルカリ活性剤を加えることによって脱水縮合反応を生じさせ硬化体を作製するものである。したがってジオポリマーの強度発現や物質拡散性などの物性は使用するアルカリ活性剤によって異なることが報告されている<sup>1) 2)</sup>。しかしながらアルカリ活性剤の違いによる物性発現のメカニズムは正確には理解されていない。そこで本研究では、メタカオリンジオポリマーの微細構造を固体 NMR、X 線吸収微細構造測定 (XAFS) および透過型電子顕微鏡観察 (TEM) によって測定を行い、アルカリ活性剤がジオポリマーの微細構造へ及ぼす影響を検討した。特に本研究では、アルカリ種類、SiO<sub>2</sub> 量、水量の異なるアルカリ刺激剤を作製し検討を行った。

## 研究の内容

### 2. 1 使用材料と試験体作製

メタカオリンをアルミノシリケート材料として使用し、アルカリ活性剤は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムを所定のモル比になるように混合した。アルカリ活性剤はジオポリマー作製前日に用意を行い常温の状態にて使用した。作製したジオポリマーの組成を表 1 に示す。メタカオリン中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対してアルカリ (Na<sub>2</sub>O または K<sub>2</sub>O) は 1 モルとし、SiO<sub>2</sub> 量は 1、1.5、1.75 モル、H<sub>2</sub>O 量は 9、11、12、15 モルにて設定した。メタカオリン粉末とアルカリ活性剤を加えて 15 分間練り混ぜを行った。練り混ぜ後 φ50×100 mm の円柱型枠に打設した。養生は材齢 28 日まで封緘養生を行った。養生後、試料はハンマーにて粗粉碎を行い、凍結乾燥を行った。凍結乾燥後の粗粉碎試料を遊星ボールミルにて粉碎し粉末試料を作製した。

ジオポリマー中のシリカとアルミニウムの化学結合状態を解析するために、固体 NMR を用いた。粉末試料を <sup>29</sup>Si DD MAS NMR および <sup>27</sup>Al MAS NMR 測定に用いた (AVANCE III 600WB, Bruker)。観測周波数はそれぞれ 119.26 および 156.41 MHz、回転速度は 12 kHz、待ち時間

表 1 作製したジオポリマーの組成

記号	化学組成
KS11	K <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3SiO <sub>2</sub> · 11H <sub>2</sub> O
NS11	Na <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3SiO <sub>2</sub> · 11H <sub>2</sub> O
KS9	K <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3SiO <sub>2</sub> · 9H <sub>2</sub> O
KN11	K <sub>2</sub> O · Na <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3SiO <sub>2</sub> · 11H <sub>2</sub> O
K1.5S11	K <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3.5SiO <sub>2</sub> · 11H <sub>2</sub> O
K1.75S11	K <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3.75SiO <sub>2</sub> · 11H <sub>2</sub> O
N1.5S11	Na <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3.5SiO <sub>2</sub> · 11H <sub>2</sub> O
N1.75S11	Na <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3.75SiO <sub>2</sub> · 11H <sub>2</sub> O
NS12	Na <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3SiO <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O
NS15	Na <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3SiO <sub>2</sub> · 15H <sub>2</sub> O

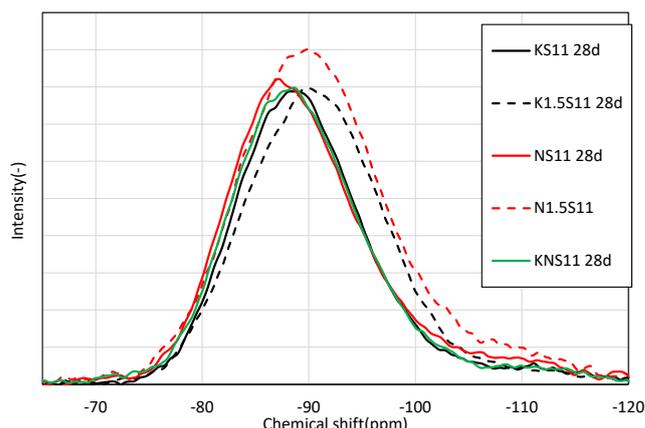


図 1 <sup>29</sup>Si NMR 測定結果

はそれぞれ 20 秒および 5 秒とした。XAFS 測定は、立命館大学 SR センター-BL-10 にて、Na、Al、Si、K の K 吸収端 XANES 測定を行った。試料は粉末試料を用い真空下にて測定を行った。測定モードは試料電流による全電子収量を用いた。TEM 観察は、粉末試料をエタノールに分散させ Cu グリッドに滴下し乾燥後に測定を行った。測定には収差補正走査透過型電子顕微鏡 (Titan3 G2 60-300) を用いた。

### 3. 実験結果と考察

図 1 に Si の NMR の測定結果を示す。アルカリの種類で比較するとカリウム系は、ピーク位置のケミカルシフトが大きくなっている。これは Si に対して Al の配位が少なくなっていることを示しており、Si-O-Si の割合が高くな

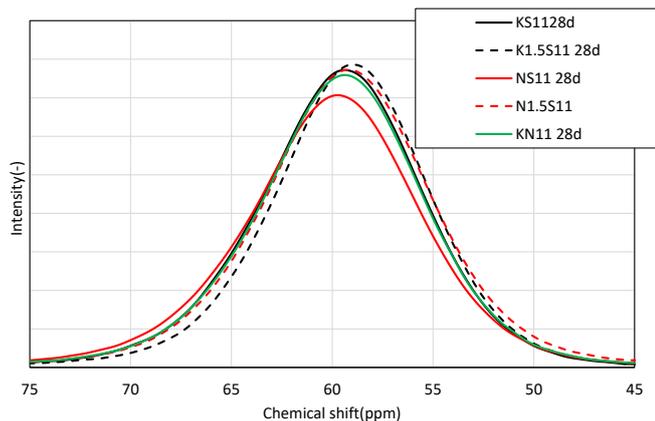


図2  $^{27}\text{Al}$  NMR 測定結果

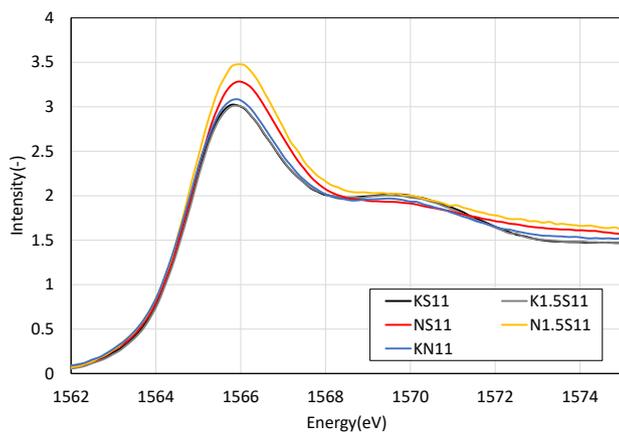


図3 Al の XAFS 測定結果

っていることを示す。また、 $\text{SiO}_2$ 量の違いを比較すると、 $\text{SiO}_2$ 量が増えるほどケミカルシフトが大きくなる傾向が示された。これは  $\text{SiO}_2$ の増加により Si-O-Si 結合が増加したと考えられる。水量の違いの影響は明確には示されなかった。図2に Al NMR の測定結果を示す。ピーク位置はすべての試料で 58ppm 付近であり、4 配位でアルミが存在していることを示している。ナトリウム系の試料及び  $\text{SiO}_2$ 量が少ない試料ではケミカルシフトが大きい傾向にあることが示された。Si NMR と同様に水量の違いによる影響は明確には示されなかった。図3に Al の XAFS 測定の結果を示す。XAFS の測定結果からも Al は 4 配位で存在していることが示された。TEM 観察結果を図4に示す。カリウム系とナトリウム系では空隙の形状が異なり、形成している骨格部分も異なるように観察された。アルカリ種類の違いによりジオポリマーの形成過程が異なることが推察される。

#### 4. まとめ

本研究では、いくつかのアルカリ活性剤を用いてメタカオリンジオポリマーを作製しその微細構造の分析を行った結果、下記の成果が得られた。

固体 NMR 測定および XAFS 測定結果より、アルカリ刺激剤により異なる微細構造が形成されていることを明ら

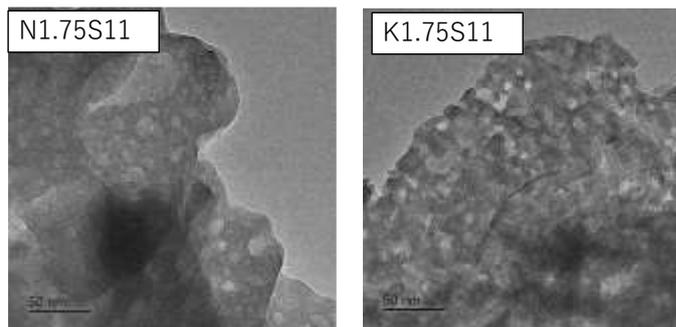


図4 TEM 観察結果

かにすることができた。ただし、その違いはわずかであり詳細な検討が今後必要である。TEM 観察によりアルカリ刺激剤によって空隙構造形成が異なることが示された。

上記の結果からジオポリマーの骨格部分である微細構造はアルカリ刺激剤によって大きく異ならないが、生成過程において空隙構造が異なっている可能性が示唆された。

#### 参考文献

- 1) Duxson, Peter, et al. "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 269.1-3 (2005): 47-58.
- 2) Kurumisawa, K., Omatu, H., & Yamashina, Y. (2021). Effect of alkali activators on diffusivity of metakaolin-based geopolymers. *Materials and Structures*, 54(4), 169.

#### 研究の成果、新知見

メタカオリンジオポリマーの微細構造を XAFS、固体 NMR、TEM 観察によって明らかにした。特に骨格構造である Si と Al の結合状態に関して、XAFS と固体 NMR の結果は同様の傾向を示しており、使用したアルカリ刺激剤がこれらの骨格構造に及ぼす影響は大きくないことを明らかにした。

#### 今後の予定

ジオポリマーの構造形成過程のその場観察を行い、アルカリ刺激剤の違いによる空隙構造の形成過程の違いを明らかにする。

#### 謝辞

本研究の XAFS 測定は立命館大学 SR センターにて測定を行った。測定に際しては家路氏にご協力いただいた。TEM 観察は文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ (ARIM) 事業」(課題番号 JPMXP1222HK0020) を通じた技術的支援を受けて実施された。