



無機聚合材料 (Geopolymer) 與鹼激發材料 (AAM) 有何不同？

鄭大偉 / 國立臺北科技大學資源工程研究所 特聘教授

波特蘭水泥的大量生產所產生的二氧化碳數量加劇了全球暖化問題。因此，開發一種低碳排放的膠結材料已成為當務之急。無機聚合材料 (Geopolymer) 是一個未來可能取代波特蘭水泥的新興材料。其為利用化學法活化工業副產品或是含有鋁矽酸鹽的天然礦物來生產製造。國外已經有許多實例，使用無機聚合材料來替代波特蘭水泥。可惜的是，無機聚合材料目前並沒有標準或配比的規範，其原因是有多數的變數可能影響無機聚合材料的特性，例如原料的性質，鹼性活化劑的種類和配比用量、操作攪拌的順序等，因此限制了無機聚合材料的發展。但由於無機聚合材料的優異特性，包括：常溫製造、早強、力學强度高、耐酸鹼、防火絕熱、節能減碳等，其仍然是未來非常有潛力的工程材料。另由於無機聚合材料與鹼激發材料經常混淆不清，本文將由結構及成分上來區分解釋二者的異同。

無機聚合材料是利用含有矽鋁酸鹽的原料與鹼性活化劑反應製成的一種材料。通常會使用廢棄物作為其原料，例如來自煉鐵、煉鋼、發電廠所生產的爐渣或燃煤飛灰，因此對於環境的清潔具有特殊意義。無機聚合材料不需要高溫，在常溫之下即可製造，且二氧化碳排放量極低。國內對於無機聚合材料的研究較少，過去大部分的研究多集中在鹼激發材料 (Alkali-activated Material, AAM)。鹼激發材料 (AAM) 與無機聚合材料 (Geopolymer) 經常混淆不清，也常有不同的說法並造成爭議。到底這二者有何不同？根據 Van Deventer 等人^[1]的研究指出，AAM 是一個廣泛的分類，基本上涵蓋由鹼性鹽類 (包括固體或溶解的) 與固體矽酸鹽粉末所組成的材料。他們同時將無機聚合材料細分為二類：Inorganic Polymer 及 Geopolymer。其不同點為：Inorganic Polymer 是 AAM 的子集合 (subset)，其具有初階矽酸鹽網絡的膠結相。而 Geopolymer 則又是 Inorganic Polymer 的子集合，其含鈣量低，鹼含量及含鋁量較高，膠結相幾乎全部是矽鋁酸鹽相，且具有

很高的配位數，幾乎都是三維結構的 Q_4 。以上三者的關係如圖 1 所示。

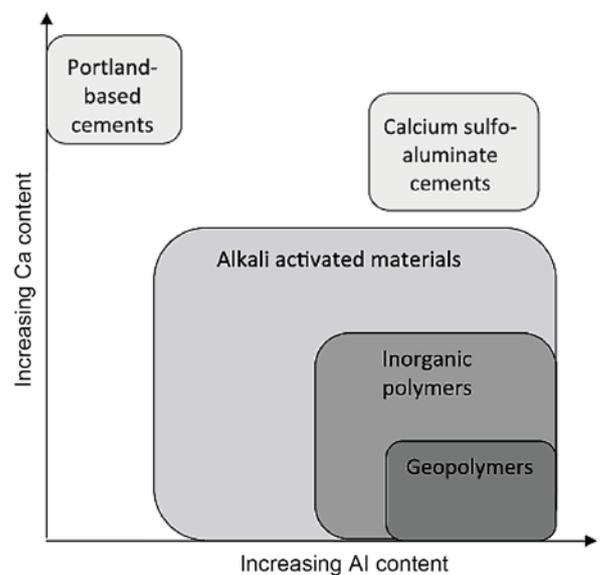


圖 1 AAM 不同子集合的分類以及比較 OPC 和硫鋁酸鈣水泥的化學性質。底色的深淺表示鹼含量的多少；較深的底色表示較高濃度的 Na 和 (或) K (Van Deventer et al.^[1])

類似的說法也早在 2002 年由烏克蘭 Pavel Krivenko 教授所提出，如圖 2 所示。由圖中可知，Geopolymer 主要以 $Al_2O_3-SiO_2$ 為主成分，其含鈣量低，且鹼金屬氧化物 (R_2O ; K_2O, Na_2O, Li_2O) 含量高達 10 ~ 20%。Krivenko 教授同時認為鹼激發水泥之性能較傳統波特蘭水泥優越，而 Geopolymer 無論在耐久性、環境友善性、節能等特性又更勝於 AAM 及 OPC，如圖 3。

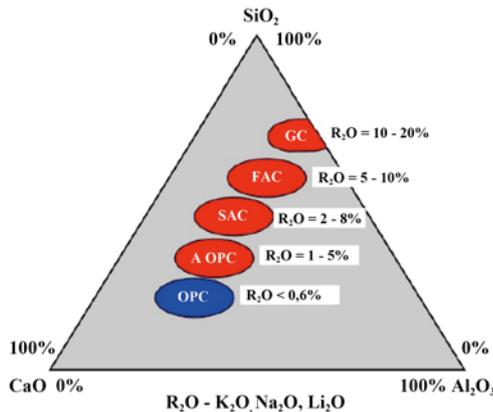


圖 2 各類水泥的 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 三相圖 (Krivenko [2])

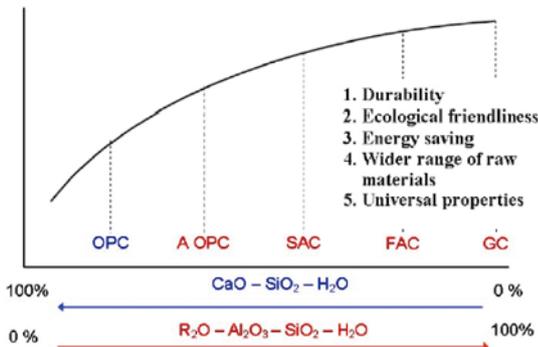


圖 3 各類水泥的性質比較概念圖 (Krivenko [2])

Thapa 與 Waldmann [3] 認為 AAM 與 Geopolymer 的反應機制不同，如圖 4。AAM 中有較高的含鈣原料，經適當或較高鹼度的鹼性溶液溶解後形成膠結漿體，最後形成矽酸鈣水合物相 / 鋁酸鈣水合物相及鋁矽酸鹽網狀結構。而 Geopolymer 則原料之含鈣量較低，經低鹼度的鹼性溶液溶解後形成聚合架構，最後形成鋁矽酸鹽網狀結構。

Davidovits [4] 認為高爐爐石由玻璃相的黃長石 (Melilite) 礦物組成，主要為鈣鋁黃長石 (Gehlenite) 及鈣鎂黃長石 (Akemanite) 的固溶體，如圖 5 所示。當高爐爐石粉經鹼激發反應後會造成鈣鋁黃長石及鈣鎂黃長石中的部分結構斷鏈，分別產生正矽酸鉀 / 鈣水合物與 $Al(OH)_3$ 以及二矽氧化鈣水合物與 $Mg(OH)_2$ 。由於正矽酸鉀 / 鈣水合物中的 K^+ 、 Na^+ 在非架橋連接氧的位置， $Al-O-K^+$ 裸露在外，也就是沒有被結構包覆在內。因此其穩定性不足，容易因風化造成結構的破壞。但是 Davidovits 的研究指出，如果在以上系統中添加 20% 的變高嶺土 (Metakaolin)，則在 ^{29}Si NMR 分析圖譜中，由主要的化學位移 -82ppm / -83ppm (表示 $Q_2(1Al)$ 及 Q_2) 會轉移至 -88ppm 及 -90ppm，也就是 Q_3 並形成 Q_4 網狀結構。如果再增加變高嶺土的添加量至 30%，則化學位移會轉移到 -88ppm, -90ppm, -92ppm, 或更高。表示 $Q_4(3Si, 1Al)$, $Q_4(2Si, 2Al)$, $Q_4(1Si, 3Al)$, 及 $Q_4(4Al)$ 的三維架狀結構形成，如圖 6 所示。如此暗示了抗風化能力的增強。

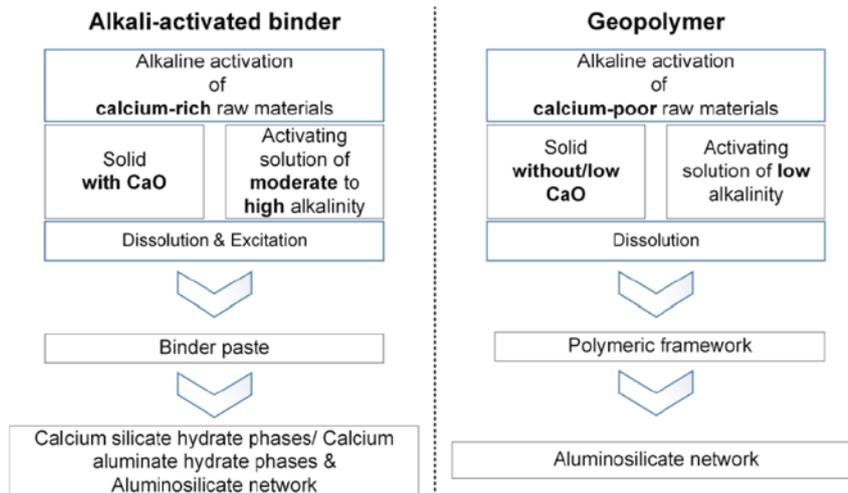


圖 4 AAM 與 Geopolymer 的反應機制 (Thapa and Waldmann [3])

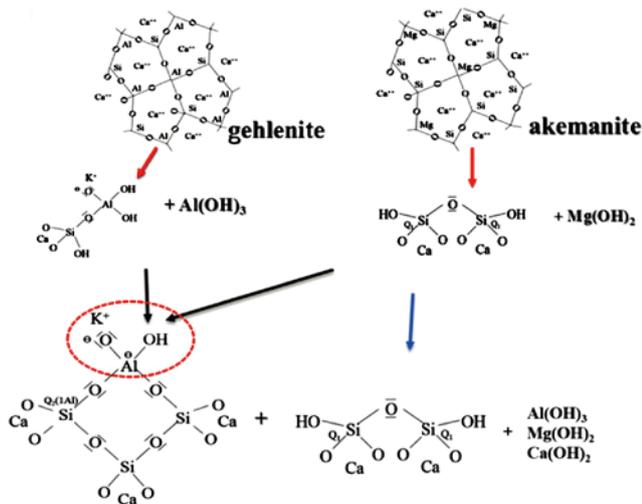


圖 5 爐石粉鹼激發後結構的變化 (Davidovits [4])

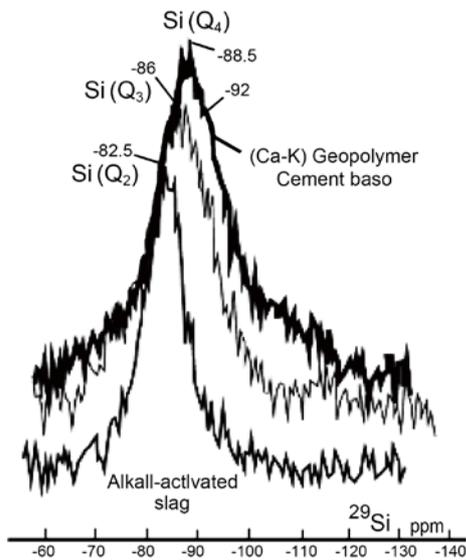


圖 6 爐石為基材的無機聚合水泥 (由 AAM 轉變為 Geopolymer Cement) 的 ^{29}Si NMR 分析圖譜。底部曲線表示未添加變高嶺土的鹼激發爐石；中間曲線為添加 20% 變高嶺土的圖譜；最上面的曲線為添加 30% 變高嶺土的圖譜 (Davidovits [4])

綜合以上的論述及本團隊過去的經驗，可了解鋁在無機聚合系統中的重要性。如圖 7 所示，未額外添加鋁的爐石 - 飛灰基的無機聚合混凝土試體，放置在未控制條件的室外環境，約半年的時間即可發現其表面有風化破壞的現象。因此，要形成無機聚合材料，必需採用低鈣含量非晶質的矽鋁酸鹽原料，如此更可以迅速溶解於鹼性溶液中。另外同時使用氫氧化鈉及矽酸鈉混合溶液比單獨使用氫氧化鈉溶液更有利。因為矽酸鈉若先通過氫氧化鈉的解聚，才會有更高的反應性。另外無機聚合材料其主要結構通常是 Q_4 ，鹼激



圖 7 未額外添加鋁的爐石 / 飛灰基無機聚合混凝土試體 ($\phi 10 \times 20 \text{ cm}$) 放置室外環境經長時間被風化的情形

發爐石粉或燃煤飛灰其主要結構通常是 Q_3 ，雖然其強度很高，但耐久性較差。根據本團隊的經驗，除了採用純變高嶺土為基材的無機聚合材料其 Q_4 的結構比較完整。但由於現今製造無機聚合材料經常使用爐石粉或燃煤飛灰，個別的或混合使用，其溶出的鋁膠體不足，因此需在配料時額外添加含鋁材料 (如變高嶺土) 或在鹼性溶液中額外添加含鋁藥劑 (如鋁酸鈉) 混合而成。在爐石粉與 (或) 燃煤飛灰為主要原料系統中，當鹼液未添加鋁酸鈉時，會以卜作嵐反應為主；若添加足量鋁酸鈉時，無機聚合反應和卜作嵐反應之比例是相當的，且試體之抗風化能力會上升 (李韋喙 [5])。其結構體也經常是三維體狀及鏈狀共存的複合系統。

參考文獻

1. Van Deventer, J.S., Provis, J.L., Duxson P., and Brice, D.G. (2010), Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. *Waste and Biomass Valorization*, 1(1), pp. 145-155.
2. Krivenko P. (2002), Alialine cement: From research to application, *Proceedings of the Int. Conf. Geopolymer*, 28th-29th October 2002.
3. Thapa V.B. and Waldmann D. (2018), A short review on alkali-activated binders and geopolymer binders. <http://hdl.handle.net/10993/35284>
4. Davidovits J. (2008), *Geopolymer chemistry and applications*. Saint-Quentin, Fr.: Inst. Géopolymer 592 pp.
5. 李韋喙 (2018)，微結構發展對於無機聚合材料性質的影響研究，博士論文，資源工程研究所，國立臺北科技大學。