

# 炭素同位体分析を用いたセメント硬化体中の大気 CO<sub>2</sub> 由来炭素の評価手法

矢野 慧一 依田 侑也 北垣 亮馬 伊藤 茂  
(技術研究所) (技術研究所) (北海道大学) (熊本パレオ・ラボ)

## Evaluation Method for Atmospheric CO<sub>2</sub>-Derived Carbon in Hardened Cement Paste Mixtures Using Carbon Isotope Analysis

Keiichi Yano, Yuya Yoda, Ryoma Kitagaki and Shigeru Itoh

大気中の CO<sub>2</sub> をコンクリートに吸収・固定化する取り組みや、大気中 CO<sub>2</sub> を吸収したバイオマスをコンクリートに貯留する取り組みが注目されている。一方で、コンクリートは骨材や化学混和材として石灰石及び石油由来の炭素材料を含むため、大気 CO<sub>2</sub> 由来の炭素のみを対象とする分析手法が必要である。本稿では放射性炭素に着目し、同位体分析による大気 CO<sub>2</sub> 由来炭素の定量評価手法を検討した。その結果、試料組成から推定される大気 CO<sub>2</sub> 由来の炭素含有量と本手法で得られた測定値は、無機炭素及び元素状炭素を含む試料ではよく一致したが、有機炭素を含む試料では乖離が見られ、本手法の有効性と課題が示された。

Efforts to absorb and fix atmospheric CO<sub>2</sub> into concrete, and initiatives to store biomass that has absorbed atmospheric CO<sub>2</sub> in concrete, are attracting attention. Concrete contains limestone and petroleum-derived carbon materials as aggregates and chemical admixtures, respectively, necessitating an analytical method that targets only carbon derived from atmospheric CO<sub>2</sub>. This paper focused on radiocarbon and investigated a quantitative evaluation method for atmospheric CO<sub>2</sub>-derived carbon using isotope analysis. A comparison between the carbon content derived from atmospheric CO<sub>2</sub>, estimated from the sample composition, and the values obtained by this method showed good agreement for the samples containing inorganic and elemental carbons, while it exhibited a discrepancy for those containing organic carbon, demonstrating the effectiveness and challenges of this method.

### 1. はじめに

#### 1.1 コンクリートへの CO<sub>2</sub> 吸収と炭素固定

コンクリートは、水に次いで世界で最も広く利用されている人工材料であり、現代社会のインフラ構築において不可欠な役割を担っている<sup>1)</sup>。その主成分であるポルトランドセメントの製造プロセスは、高温での石灰石焼成(脱炭酸反応)を伴うため、大量の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を排出する。このセメント産業からの CO<sub>2</sub> 排出量は、全世界の年間の温室効果ガス排出量の約 8%を占めるとされており、この排出量を直接的あるいは間接的に削減する研究開発が盛んに取り組まれている<sup>2)~8)</sup>。

一方、2050 年カーボンニュートラルを見据えると、CO<sub>2</sub> 排出量削減の取り組みだけでは排出量はゼロにできない。この残余排出を相殺してネットゼロを目指すためには、すでに大気に放出された低濃度 CO<sub>2</sub> (420 ppm 程度)を回収・貯留する二酸化炭素除去技

術(またはネガティブエミッション技術)<sup>9)</sup>が今後ますます重要となる。コンクリートは世界中で大量に使用されており、耐用年数が数十年以上と他の材料に比べて長いことから、大気中の CO<sub>2</sub> を長期間・安定的に貯留する媒体として注目されている。

コンクリートへの大気 CO<sub>2</sub> 固定・貯留の手法は、3 つに大別される。1 つ目は、供用中のコンクリートへの大気中 CO<sub>2</sub> の吸収・固定化(中性化または炭酸化)である<sup>10)</sup>。コンクリート内部には、セメントの水和反応生成物である水酸化カルシウム等が存在し、細孔溶液は高いアルカリ性を示す。これと大気が接触すると、大気中の CO<sub>2</sub> が溶解し、カルシウムイオン(Ca<sup>2+</sup>)と反応して炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)として固定化される。2020 年時点で日本国内には 189 億トンのコンクリートストックが存在し、その大気中の CO<sub>2</sub> 吸収・固定量は年間 260 万トンと推定されている<sup>11)</sup>。このプロセスの促進を目的として、大気 CO<sub>2</sub> を効率的に吸収するアミン化合物をコンクリー

ト表面から含浸し、コンクリート内部の炭酸イオン濃度の上昇により  $\text{CaCO}_3$  生成量を増大させる研究開発も進行している<sup>12)・17)</sup>。2つ目は、新設するコンクリートへの大気  $\text{CO}_2$  の吸収・固定化である。大気中の  $\text{CO}_2$  を Direct Air Capture (DAC)技術で回収・濃縮し、コンクリートの炭酸化養生に利用する取組みがある<sup>18)</sup>。3つ目は、新設するコンクリートへの大気  $\text{CO}_2$  由来材料の貯留である。大気  $\text{CO}_2$  を吸収した木材を用いて、バイオ炭や粉末状木質バイオマスを加工・製造し、コンクリート製造時にそれらを混和することで炭素貯留する技術開発が進められている<sup>19)・23)</sup>。

これらの炭素除去に資する取組みを産業として推進し、経済的価値を創出するためには、第三者による測定・報告・検証(MRV: Measurement, Report, Verification)のプロトコル策定が重要となる。このため、大気  $\text{CO}_2$  由来炭素の固定・貯留量を測定評価する必要がある。一方で、コンクリートには石灰石や石油に由来する炭素材料が含まれている。代表的なものとして、骨材やセメントの少量混合成分である天然石灰石、化学混和剤の AE 剤や減水剤が利用されている。すなわち、従来のコンクリート中の炭素分析手法<sup>24)</sup>では、大気  $\text{CO}_2$  由来の炭素と石灰石・石油由来の炭素が合算値として評価されてしまい、大気  $\text{CO}_2$  由来の炭素固定量の評価が困難であった。特に、大気  $\text{CO}_2$  を吸収・固定した炭酸カルシウムと、骨材として用いる天然石灰石は、化学式が同じ  $\text{CaCO}_3$  であるため、従来の分析手法では大気  $\text{CO}_2$  由来か石灰石由来か判別することができなかった。

## 1.2 大気 $\text{CO}_2$ 由来の炭素定量分析手法

上記の課題に対し、本研究では放射性炭素( $^{14}\text{C}$ )に着目した。自然界の炭素には質量数の異なる同位体が3種類存在し、大気中では  $^{12}\text{C}$  が約 98.89%、 $^{13}\text{C}$  が約 1.11%、 $^{14}\text{C}$  は  $^{12}\text{C}$  に対して約  $1.25 \times 10^{-12}$  の割合で存在する<sup>25)</sup>。 $^{12}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  は安定同位体である一方、 $^{14}\text{C}$  は放射性同位体として知られ、その半減期は 5,730 年である。石灰岩<sup>26)</sup>や石油<sup>27)</sup>は、数億年前に堆積した生物の化学反応によって形成しており、半減期を考慮すると、含まれる  $^{14}\text{C}$  はほぼ 0 とみなせる。すなわち、 $^{14}\text{C}$  に着目することで、炭素が大気  $\text{CO}_2$  由来か石灰石・石油由来かを判別できる。また、試料中の  $^{14}\text{C}$  と  $^{12}\text{C}$  の含有割合を測定分析することで、試料に含まれる大気  $\text{CO}_2$  由来の炭素と石灰石・石油由来の炭素の割合が分かり、大気  $\text{CO}_2$  由来の炭素含有量を評価できる。

$^{14}\text{C}$  を用いたセメント硬化体の炭素分析について、既報ではコンクリートの中性化進行評価の検討<sup>28)</sup>、及び、気中炭酸化セメントペーストの炭素起源解明の検討<sup>29)</sup>が報告されている。最近、著者らは、大気  $\text{CO}_2$  由来及び石灰石・石油由来の炭素材料を含むセメント硬化体混合物を用いて、炭素同位体分析による大気  $\text{CO}_2$  由来の炭素含有量の定量評価、及び、試料前処理手法を含めた分析手法の確立に取り組んでいる<sup>30)・32)</sup>。以下では、大気  $\text{CO}_2$  由来及び石灰石・石油由来の炭素を含む試料を用いて、大気  $\text{CO}_2$  由来炭素の定量評価手法を検討した結果を示す。

## 2. 試料調製

### 2.1 試料概要

異なる炭素起源を有する炭素材料をセメント硬化体粉末と混合し、試料を調製した。一般的に炭素種は、無機炭素、元素状炭素、有機炭素に分類される。無機炭素は、炭酸イオン( $\text{CO}_3^{2-}$ )や重炭酸イオン( $\text{HCO}_3^-$ )、溶存  $\text{CO}_2$  を指し、コンクリート中では主に固体の  $\text{CaCO}_3$  や細孔溶液中のイオンとして存在する。元素状炭素は、炭素同士が結合した物質を指し、最近ではバイオ炭<sup>20)・23)</sup>やグラフェンオキシサイド<sup>33)・35)</sup>をコンクリートに添加する研究開発が行われている。有機炭素は、炭素と水素が結合した化合物を指し、AE 剤や減水剤などの少量混合成分としてコンクリートに含まれる。一例として、コンクリート材料で利用される炭素系材料について、炭素種と炭素起源ごとに分類したものを表-1 に示す。

表-1 コンクリート材料として用いられる炭素系材料の炭素起源による分類

炭素種	大気 $\text{CO}_2$ 由来	非大気 $\text{CO}_2$ 由来
無機炭素	炭酸カルシウム (大気 $\text{CO}_2$ 由来)	天然石灰石、貝殻、 炭酸カルシウム (排ガス由来)
元素状炭素	バイオ炭	グラフェンオキシサイド、 カーボンブラック、 カーボンファイバー
有機炭素	バイオマス (セルロース系、 リグニン系、等)	石油化学製品 (ポリカルボン酸系、 合成樹脂繊維、等)

### 2.2 試験材料

(一社)セメント協会の研究用セメントを用いてセメントペーストを作製した。無機炭素として、大気  $\text{CO}_2$  由来の  $\text{CaCO}_3$  及び天然由来の石灰石(清水工業社製ネオフロー)、元素状炭素として大気  $\text{CO}_2$  由来

のバイオ炭(国内産オガ炭)と石油由来のカーボンブラック(米山薬品工業製)、有機炭素として大気 CO<sub>2</sub> の吸収固定を促進する石油由来の有機アミン化合物 MDEA(和光純薬製 N-Methyldiethanolamine、CAS 番号 105-59-9)を用いた。また、重量調整用の模擬骨材としてアルミナ(高純度化学研究所製 α-アルミナ)を用いた。

### 2.3 無機炭素のみを含む試料の調製

水セメント比 50%でセメントペーストを作製した。1 年以上封緘養生したセメント硬化体を乳鉢により微粉末化し、清水建設(株)技術研究所(東京都江東区)の室内空気(室温 20±2℃、相対湿度 60±10%)に1ヶ月程度曝露することで、大気由来の CO<sub>2</sub> を吸収・固定化させた(以下、炭酸化 CP-1)。これに石灰石及びアルミナを所定の重量比で添加し、再度乳鉢で粉砕混合することで、大気 CO<sub>2</sub> と石灰石に由来する炭素の割合を変えた試料を調製した。試料水準を表-2 に示す。

### 2.4 無機炭素と元素状炭素を含む試料の調製

2.3 節に記載の条件で、大気 CO<sub>2</sub> を吸収・固定化したセメントペーストを調製した(以下、炭酸化 CP-2)。これにバイオ炭、カーボンブラック、石灰石、及びアルミナを所定の重量比で添加し、再度乳鉢で粉砕混合することで、炭素起源の異なる無機炭素と元素状炭素を含む試料を調製した。試料水準を表-3 に示す。なお、バイオ炭及びカーボンブラックの混合割合は、既報<sup>21)</sup>のバイオ炭コンクリートにおける混和量(15~60 kg/m<sup>3</sup>、0.7~2.6 wt%)と同程度の水準とした。

### 2.5 無機炭素と有機炭素を含む試料の調製

練混ぜ水に MDEA を所定量混合することで、MDEA を 5 wt%含有するセメントペースト(水セメント比 50%)を作製した。1 年以上封緘養生したセメント硬化体を乳鉢により微粉末化し、2.3 節と同様の曝露条件で大気由来の CO<sub>2</sub> を吸収・固定化させた(以下、炭酸化 MCP)。この炭酸化 MCP に石灰石及びアルミナを所定の重量比で添加し、再度乳鉢で粉砕混合することで、炭素起源の異なる無機炭素と有機炭素を含む試料を調製した。試料水準を表-4 に示す。なお、MDEA の混合割合は、アミンを添加したセメント硬化体に関する既報<sup>36)</sup>と同程度の水準とした。

## 3. 測定分析

### 3.1 試料前処理

1~100 mg 程度の粉末試料を錫カップに包み、元素分析計(Elementar 社製 vario ISOTOPE select)にて、高純度アルゴン(>99.9999%)雰囲気で酸化タングステン、助燃剤の高純度酸素(>99.99995%)と共に 950℃で 100 秒間加熱することで、CO<sub>2</sub> ガス化を行った。得られた CO<sub>2</sub> ガスの圧力及び体積から、試料の炭素含有率を算出した。この際、炭素回収量が 1 mg 程度となるよう試料量を調整した。なお、錫カップに封入できる試料量の上限が 50 mg であるため、50 mg 以上の試料量が必要な場合は、複数の錫カップから発生した CO<sub>2</sub> ガスを合わせて1つの試料とした。

得られた CO<sub>2</sub> ガスは、触媒の鉄粉 2.2 mg (高純度化学研究所製 3~5 μm、99.9%)と高純度水素(>99.99999%)と共に、自動グラファイト化装置(Ionplus 社製 AGE3)の反応炉にて 580℃で 2 時間反応させて水素還元・炭化処理を行い、グラファイトを生成させた。調製後の試料をペレットとしてアル

表-2 無機炭素のみを含む試料水準

No.	炭酸化CP-1	石灰石	アルミナ
①	50 wt%	0 wt%	50 wt%
②	50 wt%	10 wt%	40 wt%
③	50 wt%	50 wt%	0 wt%
④	0 wt%	50 wt%	50 wt%

表-3 無機炭素と元素状炭素を含む試料水準

No.	炭酸化CP-2	バイオ炭	カーボンブラック	石灰石	アルミナ
⑤	50 wt%	0 wt%	0 wt%	10 wt%	40 wt%
⑥	50 wt%	0.5 wt%	0 wt%	10 wt%	39.5 wt%
⑦	50 wt%	1.0 wt%	0 wt%	10 wt%	39 wt%
⑧	50 wt%	2.0 wt%	0 wt%	10 wt%	38 wt%
⑨	50 wt%	0 wt%	0.5 wt%	10 wt%	39.5 wt%
⑩	50 wt%	0 wt%	1.0 wt%	10 wt%	39 wt%
⑪	50 wt%	0 wt%	2.0 wt%	10 wt%	38 wt%

表-4 無機炭素と有機炭素を含む試料水準

No.	炭酸化MCP	石灰石	アルミナ
⑫	0 wt%	50 wt%	50 wt%
⑬	5 wt%	50 wt%	45 wt%
⑭	10 wt%	50 wt%	40 wt%
⑮	25 wt%	50 wt%	25 wt%
⑯	50 wt%	50 wt%	0 wt%

ミニウム製ターゲット・ホルダーに押し込み、測定を行った。なお、測定時のバックグラウンド算出用として安息香酸(富士フイルム和光純薬社製)を2個、標準試料としてNISTシュウ酸(SRM4990C)を1個、確認用試料としてシュウ酸(IAEA-C7)を1個準備し、同様に試料前処理及び測定を行った。

### 3.2 炭素同位体分析

1.5 SDH Pelletron 加速器質量分析計(米国 NEC 製 Compact AMS)を用いた。試料ホルダーにグラフアイト化試料をセットし、負イオンの照射により炭素イオンを放出・加速させ、振分入射電磁石により $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$ を分離した。ペレトロン加速器によりイオンの加速と妨害分子イオンの除去を行い、分析電磁石により再度 $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$ を分離した。 $^{12}\text{C}$ 及び $^{13}\text{C}$ は電流測定によって定量分析を行い、 $^{14}\text{C}$ はエネルギーフィルターによる妨害イオン除去の後に半導体検出器を用いて定量分析を実施した。これにより、 $^{12}\text{C}$ に対する $^{13}\text{C}$ 及び $^{14}\text{C}$ の同位体比(それぞれ $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比)を算出した。測定は5分×8~10回を実施し、分析値の平均と標準偏差を算出した。なお、現代炭素濃度程度(〜 $10^{-12}$ )の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定における標準偏差は0.25%程度である<sup>37)</sup>。

### 3.3 $\delta^{13}\text{C}$

試料炭素の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は、3.1節に記載の標準試料の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比標準値を基に、基準物質であるPee Dee Belemnite (PDB; サウスカロライナ州のPee Dee層から採取された矢石化石)からのずれを千分率で示した $\delta^{13}\text{C}$ (単位: ‰)を算出し、3.4節に記載の $^{14}\text{C}$ 濃度の補正に用いた。

### 3.4 $^{14}\text{C}$ 濃度

試料炭素の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を用いて同位体分別効果の補正を行った。同位体分別効果は、物理的・化学的な過程により試料への同位体の取込み比率が変化する現象であり、実験中のガス化やグラフアイト化の際に生じる。この $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の変化から $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の変化を見積り補正した。その後、標準現代炭素に対する試料炭素の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を示すpMC(percent Modern Carbon)の値を算出した。pMC値は1950年の大気 $^{14}\text{C}$ 濃度を100 pMCとして、測定された $^{14}\text{C}$ 濃度を表した値であり、 $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ 相当になるよう $^{14}\text{C}$ 濃度を規格化してから算出した。

### 3.5 大気 $\text{CO}_2$ 由来の炭素含有率

3.1節で得られた炭素含有率に、3.4節で得られた $^{14}\text{C}$ 濃度を乗じることで、大気 $\text{CO}_2$ 由来の炭素含有率を算出した。

## 4. 結果と考察

### 4.1 試験材料の炭素含有率及び $^{14}\text{C}$ 濃度の分析結果

試料調製に用いた炭酸化CP-1、炭酸化CP-2、石灰石、バイオ炭、カーボンブラック、MDEAの炭素含有率及び $^{14}\text{C}$ 濃度の測定値を表-5に示す。表中の測定値の誤差は $1\sigma$ ( $\sigma$ は標準偏差)を表す。 $^{14}\text{C}$ 濃度は、石灰石、カーボンブラック、MDEAにおいてほぼ0 pMC、炭酸化CP-1及び炭酸化CP-2において90から100 pMCの間、バイオ炭において100 pMCを超える値を示した。

石灰石、カーボンブラック、MDEAはいずれも数億年前に堆積した生物を起源とする石油・石灰石に由来しており、 $^{14}\text{C}$ の放射性崩壊によって $^{14}\text{C}$ 濃度がほぼ0となったと考えられる。炭酸化CPの $^{14}\text{C}$ 濃度は大気 $^{14}\text{C}$ 濃度(101.1 pMC<sup>38)</sup>)より小さく、この理由として、建物給気口付近の大気に石油起源の排ガスが混入し、 $^{14}\text{C}$ 濃度が低下したことが考えられる。バイオ炭は、近現代の大気中の $\text{CO}_2$ を吸収しながら20~30年かけて成長した木材を炭化させて製造する。大気 $^{14}\text{C}$ 濃度は、1960年代前後の地上核実験の影響で180 pMCまで急激に上昇し、2019年時点でも100 pMC以上である<sup>39)</sup>ため、バイオ炭の $^{14}\text{C}$ 濃度も100 pMCを超えたと考えられる。

表-5 試験材料の炭素含有率及び $^{14}\text{C}$ 濃度の分析結果

炭素種	物質名	炭素含有率(%)	$^{14}\text{C}$ 濃度(pMC)
無機炭素	炭酸化CP-1	3.30	97.93±0.24
	炭酸化CP-2	1.50	92.05±0.22
	石灰石	11.9	0.54±0.02
元素状炭素	バイオ炭	90.2	112.32±0.24
	カーボンブラック	98.8	0.19±0.02
有機炭素	MDEA	50.4 <sup>*1</sup>	0.38±0.02

\*1 MDEAの化学式から算出した。

### 4.2 炭素含有率及び $^{14}\text{C}$ 濃度の推定値の検討結果

表-2、表-3、表-4、表-5に示す試料組成及び分析値を用いて、以下の式(1)~(3)より炭素含有率、 $^{14}\text{C}$ 濃度、大気 $\text{CO}_2$ 由来の炭素含有率の推定値

( $A_{est}$ 、 $^{14}C_{est}$ 、 $A_{atm,est}$ )をそれぞれ算出した。

$$A_{est} = \sum R_i \times A_i \quad (1)$$

$$^{14}C_{est} = \sum R_i \times A_i \times ^{14}C_i \quad (2)$$

$$A_{atm,est} = A_{est} \times ^{14}C_{est} \quad (3)$$

ただし、 $i$ は各成分、 $R_i$ は表-2、表-3、表-4に示す各成分の混合比、 $A_i$ 及び $^{14}C_i$ はそれぞれ表-5に示す各成分の炭素含有率及び $^{14}C$ 濃度である。

### 4.3 無機炭素のみを含む試料の分析結果

炭素含有率及び $^{14}C$ 濃度の推定値と測定値の比較結果をそれぞれ図-1及び図-2に、炭素含有率と大気 $CO_2$ 由来炭素含有率の測定値の比較結果を図-3に示す。

図-1に示す炭素含有率の推定値と測定値はよく一致した。図-2に示す $^{14}C$ 濃度の測定値は、炭酸化CP-1に対する石灰石の配合割合の増加に伴って①、②、③、④の順に減少した。これは、 $^{14}C$ 濃度がほぼ0の石灰石によって炭酸化CP-1由来の $^{14}C$ が希釈されたことを表し、推定値と測定値は良い一致を示した。一方、図-3に示す大気 $CO_2$ 由来炭素含有率の測定値は、石灰石の配合割合が増加しても3.3%程度と一定の値を示し、推定値とよく一致した。

上記の結果より、無機炭素として大気 $CO_2$ 由来及び石灰石由来の両方を含む試料において、本手法による大気 $CO_2$ 由来炭素含有量の定量評価の有効性が示された。

### 4.4 無機炭素と元素状炭素を含む試料の分析結果

炭素含有率及び $^{14}C$ 濃度の推定値と測定値の比較結果をそれぞれ図-4及び図-5に、炭素含有率と大気 $CO_2$ 由来炭素含有率の測定値の比較結果を図-6に示す。

図-4に示す炭素含有率の推定値と測定値はよく一致した。図-5に示す $^{14}C$ 濃度の測定値は、元素状炭素を含まない⑤に対して、バイオ炭の配合割合の増加に伴って⑥、⑦、⑧の順に増大し、カーボンブラックの増加に伴って⑨、⑩、⑪の順に減少した。これは、表-5に記載の通り、炭酸化CP-2の $^{14}C$ 濃度に対して、バイオ炭は値が大きく、カーボンブラックは値が小さいことに起因し、推定値と測定値は良い一致を示した。

図-6に示す大気 $CO_2$ 由来炭素含有率の測定値は、バイオ炭を含む試料では炭素含有率の増加に伴って⑥、⑦、⑧の順に増大したが、カーボンブラックを含む試料(⑨、⑩、及び⑪)ではほぼ一定の値を示した。図-6に点線で示した推定値は測定値と良い一

致を示し、その誤差は最大で10%程度であった。

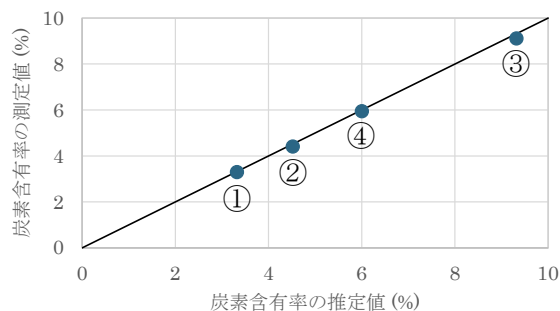


図-1 無機炭素のみを含む試料：炭素含有率の推定値と測定値の比較

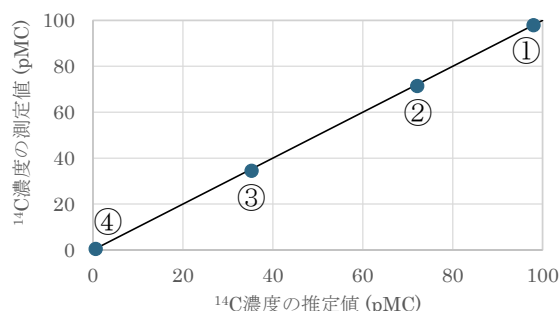


図-2 無機炭素のみを含む試料： $^{14}C$ 濃度の推定値と測定値の比較

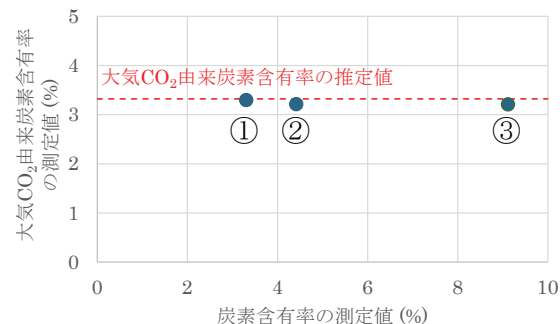


図-3 無機炭素のみを含む試料：炭素含有率と大気 $CO_2$ 由来炭素含有率の比較

上記の結果より、炭素起源の異なる無機炭素と元素状炭素を含む試料において、本手法による大気 $CO_2$ 由来炭素含有量の定量評価の有効性が示された。

### 4.5 無機炭素と有機炭素を含む試料の分析結果

炭素含有率、 $^{14}C$ 濃度、及び大気 $CO_2$ 由来炭素含有率の推定値と測定値の比較結果をそれぞれ図-7、図-8、及び図-9に示す。なお、炭酸化MCPは無機炭素(大気 $CO_2$ 由来 $CaCO_3$ )と有機炭素(MDEA)の両方を含み、3.1節に記載の炭素含有率測定では別

個に分析できなかったため、前者は熱重量－示差熱分析法(TG-DTA)の結果から、後者はMDEAの化学式及び混合割合から、それぞれ2.10%及び2.52%と評価した。また、 $^{14}\text{C}$ 濃度については、前者は炭酸化CP-2の値、後者はMDEAの値として、式(1)～(3)より推定値を算出した。

図-7に示す炭素含有率は、炭酸化MCPの配合割合の増加に伴って⑫、⑬、⑭、⑮、⑯の順に増加した。炭酸化MCPの配合割合が低い試料(⑫、⑬、⑭、及び⑮)において推定値と測定値は良い一致を示したが、炭酸化MCPの配合割合が50wt%と高い試料(⑯：MDEAとして2.5 wt%含有)では、測定値が推定値から20%程度過小評価された。

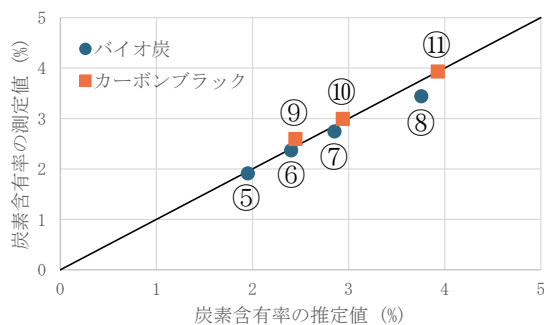


図-4 無機炭素と元素状炭素を含む試料：炭素含有率の推定値と測定値の比較

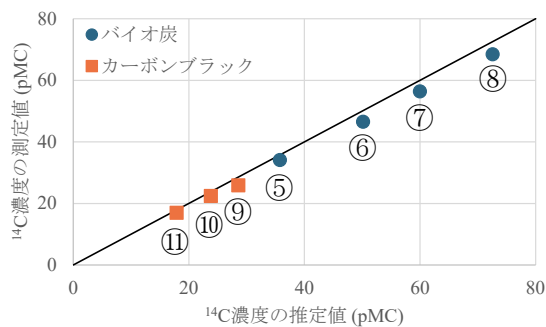


図-5 無機炭素と元素状炭素を含む試料： $^{14}\text{C}$ 濃度の推定値と測定値の比較

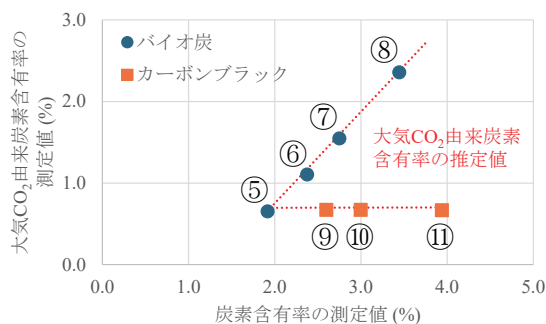


図-6 無機炭素と元素状炭素を含む試料：炭素含有率と大気 $\text{CO}_2$ 由来炭素含有率の比較

図-8に示す $^{14}\text{C}$ 濃度、及び、図-9に示す大気 $\text{CO}_2$ 由来炭素含有率も、炭素含有率と同様の傾向を示した。MDEA濃度が低い試料(⑫、⑬、及び⑭)においては、推定値と測定値は良い一致を示したが、MDEA濃度が高い試料(⑮及び⑯)では測定値が推定値から乖離し、最大で50%程度過小評価された。

この乖離は、大気 $\text{CO}_2$ 由来の $\text{CaCO}_3$ 近傍に存在するMDEAが加熱ガス化プロセスに影響したと考えられる。MDEAが大気 $\text{CO}_2$ と反応して生じた $\text{HCO}_3^-$ は、細孔中の $\text{Ca}^{2+}$ と反応して $\text{CaCO}_3$ を生成する<sup>12)</sup>。このため、試料中の石灰石と比較して、大気 $\text{CO}_2$ 由来の $\text{CaCO}_3$ の近傍にはより多くのMDEAが存在すると推測される。一般的に有機物の熱伝導

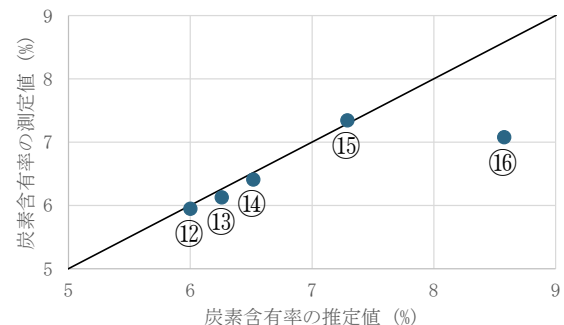


図-7 無機炭素と有機炭素を含む試料：炭素含有率の推定値と測定値の比較

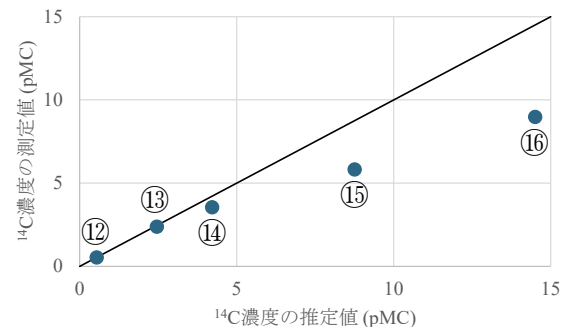


図-8 無機炭素と有機炭素を含む試料： $^{14}\text{C}$ 濃度の推定値と測定値の比較

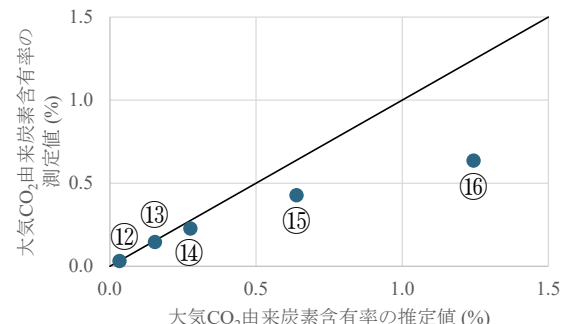


図-9 無機炭素と有機炭素を含む試料：大気 $\text{CO}_2$ 由来炭素含有率の推定値と測定値の比較

率は無機物よりも1～3桁以上低い<sup>40)</sup>。これは、有機物が多数の原子間結合により構成されており、投入した熱エネルギーが分子の振動や回転、配座変化により消費されるためである。すなわち、大気CO<sub>2</sub>由来CaCO<sub>3</sub>の周囲のMDEAにより熱エネルギーが消費され、CaCO<sub>3</sub>の一部が十分に加熱されないことでCO<sub>2</sub>ガス化が不十分となり、炭素含有率及び<sup>14</sup>C濃度が過小評価されたと考えられる。このため、無機炭素と有機アミン化合物を含む試料においては、加熱ガス化条件の改善が必要であり、引続き実験条件の調査検討を実施する。

## 5. まとめ

本稿では、複数の炭素種を含むセメント硬化体混合物を対象として、放射性炭素を用いた炭素起源分析手法の基礎的検討、及び、大気中のCO<sub>2</sub>に由来する炭素含有量の定量評価手法について報告した。その結果、試料組成から推定される大気CO<sub>2</sub>由来の炭素含有量と本手法で得られた測定値は、無機炭素のみを含む試料、及び、無機炭素と元素状炭素を含む試料ではよく一致したが、無機炭素と有機炭素を含む試料では乖離が見られ、本手法による大気CO<sub>2</sub>由来炭素含有量の定量評価の有効性と課題が示された。特に、有機炭素を含む試料に関しては前処理手法の改善が必要であり、今後も検討を進める。

最近では、産業排ガス由来CO<sub>2</sub>と高アルカリ性廃水から製造した炭酸カルシウム微粉末(CaCO<sub>3</sub>)をコンクリートに混入する取組み<sup>8)</sup>も活発化しており、大気CO<sub>2</sub>由来、排ガスCO<sub>2</sub>由来、石灰岩由来の3種の炭酸カルシウムの分析評価が必要となる。こちらも今後の課題として取り組みたい。

## <参考文献>

- 1) Scrivener, K. L., John, V. M., Gartner, E. M.: Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry, *Cement and Concrete Research*, Vol.114, pp.2-26, 2018
- 2) Monteiro, P. J. M., Miller, S. A., Horvath, A.: Towards sustainable concrete, *Nat. Mater.*, Vol.16, pp.698-699, 2017
- 3) 和地正浩, 米澤敏男, 三井健郎, 井上和政: 高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートの性質, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.32, No.1, pp.485-490, 2010
- 4) NEDO グリーンイノベーション基金事業, CO<sub>2</sub>を用いたコンクリート等製造技術開発:

<https://green-innovation.nedo.go.jp/project/development-manufacturing-concrete-using-co2/> (閲覧日: 2025年10月24日)

- 5) 渡邊賢三, 横関康祐, 坂井悦郎, 大門正機:  $\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub>を用いたセメント系材料の炭酸化養生による高耐久化, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.26, No.1, pp.735-740, 2004
- 6) Monkman, S., MacDonald, M., Hooton, R. D., Sandberg, P.: Properties and durability of concrete produced using CO<sub>2</sub> as an accelerating admixture, *Cement and Concrete Composites*, Vol.74, pp.218-224, 2016
- 7) Maruyama, I., Kotaka, W., Kien, B.N., Kurihara, R., Kanematsu, M., Hyodo, H., et al.: A new concept of calcium carbonate concrete using demolished concrete and CO<sub>2</sub>. *J. Adv. Concr. Technol.*, Vol.19, No.10, pp.1052-1060, 2021
- 8) 佐々木猛, 八木利之: エコタンカル®(軽質炭酸カルシウム)とその可能性, *セメント・コンクリート*, Vol.900, pp.58-62, 2022
- 9) 経済産業省: ネガティブエミッション市場創出に向けた検討会とりまとめ, 2023年6月
- 10) 野口貴文: 建築分野における中性化/炭酸化の新たな視点, *コンクリート工学*, Vol.61, No.9, pp.748-753, 2023
- 11) Sawa, D., Yamashita, N., Tanikawa, H., Daigo, I., Maruyama, I.: CO<sub>2</sub> uptake estimation in Japan's cement lifecycle. *J. Clean. Prod.*, Vol.486, 144542, 2025
- 12) Kopitha, K., et al.: N-methyldiethanolamine (MDEA) as an effective CO<sub>2</sub> absorbent for direct air capture (DAC) in cement-based materials, *Chem. Eng. J.*, Vol.475, 146067, 2023
- 13) Kopitha, K., Elakneswaran, Y., Kitagaki, R., Saito, R., Yano, K., Yoda, Y., et al.: Enhancing CO<sub>2</sub> capture in cement-based materials with alkanolamines: A comprehensive study on efficiency, phase-specific impact, and carbonation mechanisms. *Sci. Total Environ.*, Vol.957, 177463, 2024
- 14) Yoganandan, G., Saito, R., Yano, K., Sakairi, M., Fushimi, K., Kitagaki, R., et al.: Alkaline ethanolamine as dual-functional agent: Effective CO<sub>2</sub> capture agent and corrosion inhibitor for structural applications. *Chem. Eng. J.*, Vol.504, 158810, 2025
- 15) 齊藤亮介, エラクネスヨガラジャ, 辻埜真人, 北垣亮馬: アミンを利用した既設コンクリートに対するCO<sub>2</sub>固定促進手法, *コンクリート工学*, Vol.61, No.9, pp.854-858, 2023
- 16) Pan, T., Li, Z., Oh, D., Kitagaki, R., Elakneswaran, Y., Saito, R., et al.: Enhanced mechanical properties of cement pastes with CO<sub>2</sub>-bubbled alkanolamines: A study



- on hydration, carbonation, and mineralization behavior. J. Environ. Chem. Eng., Vol.13, 118658, 2025
- 17) Iresha, H., Elakneswaran, Y., Kitagaki, R., Saito, R., Yano, K., Yoda, Y., et al.: Optimizing Aqueous Amine Blends for Enhanced Carbon Capture and Mineralization in Cement-Based Materials. J. Adv. Concr. Technol., Vol.23, No.10, pp.470-485, 2025
  - 18) 鹿島建設株式会社プレスリリース, 大気中から回収した CO<sub>2</sub> を用いたコンクリート製造を実証 : <https://www.kajima.co.jp/news/press/202503/12c1-j.htm> (閲覧日 : 2025 年 10 月 24 日)
  - 19) 平田隆祥, 西澤彩, 田中寛人, 新杉匡史 : 脱炭素社会に向けたコンクリート技術の開発, 大林組技術研究所報, No.88, pp.1-10, 2024
  - 20) 山本伸也, 幸田圭司, 久保昌史, 田中博一, 清水和昭 : バイオ炭を混和した汎用的な環境配慮型コンクリートの開発, セメント・コンクリート, No.913, pp.30-35, 2023
  - 21) 幸田圭司, 久保昌史, 山本伸也, 田中博一 : バイオ炭を混和した環境配慮型コンクリートの基礎物性, コンクリート工学年次論文集, Vol.45, No.1, pp.1222-1227, 2023
  - 22) Yamamoto, S., Yukita, K., Tanaka, H., Kubo, M., Shimizu, K.: VERSATILITY AND DECARBONIZING EFFECT OF CONCRETE MIXED WITH BIOCHAR, Sixth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Vol.1, pp.376-387, 2024
  - 23) 幸田圭司, 山本伸也, 黒田泰弘, 田中博一 : コンクリート材料としてのバイオ炭の品質評価およびバイオ炭の物理特性がコンクリートに及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.47, No.1, pp.294-299, 2025
  - 24) 長瀬孝宏, 高橋晴香, 芳賀和子, 丸山一平 : コンクリート材料に含まれる CO<sub>2</sub> 定量方法に関する検討, コンクリート工学, Vol.61, No.9, pp.818-823, 2023
  - 25) Libby, W. F.: Radiocarbon dating, Nobel Lectures: Chemistry, 1942-1962, pp.593-610, 1960
  - 26) 石灰石鉱業協会 : 石灰石の話, pp.3-4, 2005
  - 27) 船橋正弘, 国岡正雄 : AMS を用いた炭素 14 測定によるバイオマスプラスチックのバイオマス由来度の評価, 熱測定, Vol.39, No.4, pp.143-150, 2012
  - 28) 丸山一平, 浅原良浩, 南雅代, 吉田英一 : 同位体分析による実構造物中のコンクリートの中性化進行評価の試み, セメント・コンクリート論文集, Vol.64, No.1, pp.139-146, 2010
  - 29) Wang, Z., Aili, A., Minami, M., Maruyama, I.: Verification Method of Direct Air Capture by Cementitious Material Using Carbon Isotopes, J. Adv. Concr. Technol., Vol.21, No.11, pp.934-940, 2023
  - 30) 矢野慧一, 依田侑也, 北垣亮馬, 伊藤茂 : 石灰石を多量に含む炭酸化したセメント硬化体における炭素同位体を用いた起源分析手法の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.46, No.1, pp.1435-1440, 2024
  - 31) 矢野慧一, 依田侑也, 北垣亮馬, 伊藤茂 : 複数の炭素種を含むセメント硬化体混合物における炭素同位体を用いた起源分析手法の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.47, No.1, pp.340-345, 2025
  - 32) 矢野慧一, 依田侑也, 北垣亮馬, 伊藤茂 : セメント硬化体中の炭素起源分析手法に関する基礎的検討, コンクリート工学, Vol.63, No.8, pp.604-611, 2025
  - 33) Suo, Y., Guo, R., Xia, H., Yang, Y., Zhou, B., Zhao, Z.: A review of graphene oxide/cement composites: Performance, functionality, mechanisms, and prospects. J. Build. Eng., Vol.53, 104502, 2022
  - 34) Nithurshan, M., Elakneswaran, Y., Yoda, Y., Yano, K., Kitagaki, R., Hiroyoshi, N.: Exploring the reinforcing mechanism of graphene oxide in cementitious materials through microstructural analysis of synthesised calcium silicate hydrate. Cem. Concr. Compos., Vol.153, 105717, 2024
  - 35) Janani, V., Elakneswaran, Y., Yoda, Y., Kitagaki, R.: OPTIMIZING GRAPHENE OXIDE DISPERSION FOR STRENGTH ENHANCEMENT IN CEMENT MORTARS, Proceedings of the Japan Concrete Institute, Vol.47, No.1, pp.864-869, 2025
  - 36) 北垣亮馬, 卓新杰, 潘談, 矢野慧一 : アミンを添加したセメントペーストの力学特性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.46, No.1, pp.1198-1203, 2023
  - 37) Kobayashi, K., et al.: The compact <sup>14</sup>C AMS facility of Paleo Labo Co. Ltd., Japan Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol.259, pp.31-35, 2007
  - 38) Minami, M., Kato, T., Horikawa, K., Nakamura, T.: Seasonal variations of <sup>14</sup>C and  $\delta^{13}$ C for cave drip waters in Ryugashi Cave, Shizuoka Prefecture, central Japan, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol.362, pp.202-209, 2015
  - 39) Hua, Q., et al.: Atmospheric radiocarbon for the period 1950–2019, Radiocarbon, Vol.64, No.4, pp.723-745, 2022
  - 40) 赤塚正樹, 竹澤由高, Christopher Farren : 放熱性の優れた高次構造制御エポキシ樹脂の開発, 電学論A, Vol.123, No.7, pp.682-692, 2003