

ビーライト表面への水分子吸着の第一原理計算

秋田高専

正会員 ○桜田良治

日本大学

正会員 鶴澤正美

太平洋セメント(株)

正会員 細川佳史

東北大学

川添良幸

Indian Institute of Science Abhishek Kumar Singh

1. はじめに

セメントクリンカー焼成工程における焼成温度の低下による省エネルギーを図るために、微量成分の添加で鉱物組成を変更させることによるビーライト単相の水和活性の向上や、ビーライトと新しい化合物であるアウインとの共存による活性化の方策が実験的に検討されている。ビーライト(C_2S)の冷却工程での相変態には、クリンカー固溶状態の高温側から、 α 相、 α'_H 相、 α'_L 相、 β 相、及び γ 相の5種がある。このうち、 β 相としての β - C_2S は結晶配列が非対称で格子ひずみが大きく、水和反応性を有している。この β - C_2S は、焼成時にクリンカー化合物中の主要なCa原子やSi原子の一部が、セメント原料や産業廃棄物に由来する微量成分と置換固溶し、この置換率が水和反応性に影響することが実験的に確認されている¹⁾。しかしながら、Belite (C_2S)の合成純度や実験条件によっては構造安定性などの基本特性について異なる結果を示す場合もある。

これまで、これらの実験結果を裏付けるBeliteの水和反応性に係わる結晶構造の理論的解析として、微量成分としてのSrの置換位置が、 β - C_2S の結晶構造に及ぼす影響について第一原理計算により解析が行われている²⁾。これに加えて、ビーライトの水和反応性に関わるビーライト結晶表面への水分子の吸着特性についても、理論的解析が必要である。

そこで本研究では、単斜晶系に属する β 相のビーライト(β - C_2S)表面に、水分子が吸着した場合の結晶構造の安定性と水分子の吸着エネルギーについて密度汎関数法に基づく第一原理計算を行い理論的に解析した。 β - C_2S 表面付近のCa原子をSr原子、及びBa原子と置換した構造について、微量成分の介在が水分子の吸着エネルギーに及ぼす効果とビーライト結晶の構造安定性に及ぼす影響を理論的に解析した。

2. 計算モデルと解析方法

β 相のビーライト(β - C_2S) ($a=5.502$ Å, $b=6.745$ Å, $c=9.297$ Å, $\beta=94.59^\circ$, 単斜晶系³⁾ 表-1)のスーパーセル(112 atoms, $2\times1\times2$)のスラブ層の上に12 Åの真空層を設けて、そこに1個の H_2O 分子を配置する構造とした。また、スーパーセル周囲の仮想原子位置には、点電荷は配置しない構造とした。この β - C_2S 表面の CaO_x ($x=7,8$)多面体中の7配位 ($x=7$) のCa(1)#15, 8配位 ($x=8$) のCa(2)#19上に1個の水分子 (H_2O) を垂直配置して、 β - C_2S の水和状態を設定した。 β - C_2S 表面のCa原子から H_2O 分子のO原子までの距離を2.3-2.4 Åとし、 β - C_2S 表面近傍の7配位のCa(1)原子を微量成分T (Sr原子, Ba原子) と置換した。

計算は、1個の H_2O 分子を β - C_2S の表面のCa原子に対して垂直に配置した、次の4構造について行った。

- (1) H_2O /Ca(1)#15/T : 1個の H_2O 分子を、 β - C_2S 表面に位置するCa(1) O_7 多面体中の7配位のCa(1)#15原子上に垂直に配置した。 β - C_2S 表面近傍の7配位のCa(1)原子を微量成分T (Sr原子, Ba原子) と置換した。
- (2) H_2O /Ca(2)#19/T : 1個の H_2O 分子を、 β - C_2S 表面に位置するCa(2) O_8 多面体中の8配位のCa(2)#19原子上に垂直に配置した。 β - C_2S 表面近傍の7配位のCa(1)原子を微量成分T (Sr原子, Ba原子) と置換した。
- (3) H_2O /Ca(1)#15 : 1個の H_2O 分子を、 β - C_2S 表面に位置するCa(1) O_7 多面体中の7配位のCa(1)#15原子上に垂直に配置した。

(4)H₂O/Ca(2)#19：1個のH₂O分子を、 β -C₂S表面に位置するCa(2)O₈多面体中の8配位のCa(2)#19原子上に垂直に配置した。計算は、東北大学金属材料研究所の計算材料学センターに設置されているスーパーコンピュータ(HITACHI SR16000M1)を用いて、第一原理計算プログラムVASP⁴⁾により行った。結晶系にはPAW擬ポテンシャルと平面波展開による密度汎関数法を用い、交換相関エネルギーの算定には、一般化密度勾配近似法GGAを採用した。

表-1 β -C₂Sのユニットセルの原子座標³⁾

atom	x	y	z
Ca(1)	0.2738	0.3428	0.5694
Ca(2)	0.2798	0.9976	0.2981
Si	0.2324	0.7814	0.5817
O(1)	0.2864	0.0135	0.5599
O(2)	0.0202	0.7492	0.6919
O(3)	0.4859	0.6682	0.6381
O(4)	0.1558	0.6710	0.4264

3. 解析結果及び考察

ビーライト(β -C₂S)は、7配位のCa(1)原子とO原子よりなるCa(1)O₇多面体と8配位のCa(2)原子とO原子よりなるCa(2)O₈多面体、及びSi原子とO原子よりなるSiO₄四面体より構成されている。Ca(1)O₇多面体は、五角形を底面とする2つのピラミッドが上下に結合した構造で、そのCa(1)-O平均原子結合距離 (≤ 3 Å) は2.54 Åである。一方、Ca(2)O₈多面体は歪んだ直方体をなし、そのCa(2)-O平均原子結合距離は2.58 ÅでCa(1)-O原子結合距離より長い。SiO₄四面体は、そのSi-O平均原子結合距離は、1.62 Åである。

微量成分を介在しない β -C₂Sに水分子が吸着して構造が安定化した時の全エネルギーは、1個のH₂O分子をCa(1)O₇多面体中の7配位のCa(1)#15原子上に垂直配置したH₂O/Ca(1)#15構造では-810.66 eV、8配位のCa(2)#19原子上に垂直配置したH₂O/Ca(1)#19構造で-813.31 eVとなる。水分子が8配位のCa(2)原子上に垂直に吸着した構造が、7配位のCa(1)原子上に吸着した構造よりも安定した構造を示す。また、表面近傍の7配位のCa(1)原子をSr原子やBa原子と置換した構造では、微量成分と置換しない構造に比べて、全体としてビーライトの構造安定性は低下する傾向にある。

次に、H₂O分子の吸着エネルギーE_{ads}を、H₂O分子吸着時の系の全エネルギーE_{total}から吸収体の全エネルギーE_{clean}とH₂O分子の全エネルギーE_{H₂O}を差し引くことにより算出した。表面近傍のCa(1)原子を微量成分のSr原子と置換したビーライト表面における7配位のCa(1)#15原子上にH₂O分子を吸着させた構造(H₂O/Ca(1)#15/Sr)では、H₂O分子の吸着エネルギーは-4.58 eVとなる。一方、表面近傍のCa原子を微量成分のBa原子と置換したビーライト表面の7配位のCa(1)#15原子上にH₂O分子を吸着させた構造(H₂O/Ca(1)#15/Ba)では、-5.86 eVとなる。いずれの吸着エネルギーも、微量成分と置換しない構造H₂O/Ca(1)#15の吸着エネルギー (-3.60 eV) よりも小さい値をとることから、水分子の7配位のCa(1)#15原子への吸着力の向上には、微量成分の置換が有効である。

また、8配位のCa(2)#19原子上にH₂O分子を吸着させた構造でのH₂O分子の吸着エネルギーは、表面近傍のCa原子を微量成分のSr原子と置換した構造(H₂O/Ca(2)#19/Sr)では、表面近傍をSr原子と置換しない構造よりもわずかに小さい値を示すが、Ca原子を微量成分のBa原子と置換した構造(H₂O/Ca(2)#19/Ba)では、表面近傍を微量成分と置換しない構造よりも大きい値を示す。Ca(2)#19原子上では、Ba原子の水分子吸着エネルギーに与える有意な効果は認められないが、Sr原子では8配位のCa(2)原子上にH₂O分子を吸着させた構造の方が、7配位のCa(1)原子上にH₂O分子を吸着させた構造よりも水分子吸着には有利な結果を示す。

4. まとめ

今後は、他の微量成分の水分子吸着への効果についても解析を進める。本研究は、科学研究費助成（基盤C）を受けて行われました。計算は、東北大学金属材料研究所計算材料学センターのスーパーコンピューティングシステムを利用させていただきました。ここに記して、関係各位に厚く謝意を表します。

参考文献 1) P. Fierens, and J. Tirlocq, Cement and Concrete Research, Vol.13, pp.267-276, 1983. 2) R. Sakurada, Y. Kawazoe, and A. K. Singh, ACI Materials Journal, Vol.112, No.1, pp.85-93, 2015. 3) K. H. Jost et al., Acta Crystallographica, B33, pp.1696-1700, 1977. 4) G. Kresse, and J. Furthmüller, Physical Review B, Vol.54, No.16, pp.11169-11186, 1996.