

## 微量成分で置換したビーライトの水分子吸着エネルギー

秋田高専 正会員 ○桜田良治  
 太平洋セメント(株) 正会員 細川佳史  
 東北大学 川添良幸  
 日本大学 正会員 鵜澤正美

Indian Institute of Science Abhishek Kumar Singh

## 1. はじめに

わが国のセメントクリンカー焼成工程において、熱効率に優れているSP燃成方式やNSP燃成方式が採用されているが、さらなる省エネルギーを達成するためには、製造設備面での改良に加えてより少ないエネルギーでの製造でも水和活性を上げられる新たなセメントクリンカーの開発が求められている。これまで、微量成分の添加によりビーライト単相( $\beta$ -C<sub>2</sub>S)の水和活性の向上や、新たな化合物であるアウインとビーライトとの共存による活性化向上の方法が実験的に検討されている。ビーライトには、クリンカー固溶状態の高温側から、 $\alpha$ 相、 $\alpha'$ <sub>H</sub>相、 $\alpha'$ <sub>L</sub>相、 $\beta$ 相、及び $\gamma$ 相の5種類の相変態がある。このうちセメントクリンカーとして有用なものは $\beta$ 相としての $\beta$ -C<sub>2</sub>Sで、その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 $\beta$ -C<sub>2</sub>S中の主要な原子であるCaやSiの一部が、焼成時にセメント原料や産業廃棄物由来の微量成分と置換固溶し、この微量成分の種類や置換率が水和活性に影響することが実験的に確かめられている<sup>1)</sup>。しかし、 $\beta$ -C<sub>2</sub>Sの合成純度や実験条件によっては、基本特性や水和活性などについて異なる結果を示すこともある。

これまでの実験結果を裏付ける $\beta$ -C<sub>2</sub>Sの水和活性の原子レベルでの理論的解析として、微量成分とCaとの置換が、 $\beta$ -C<sub>2</sub>Sの水和活性に及ぼす効果について第一原理計算が行われている<sup>2-3)</sup>。加えて、ビーライトの水和活性に及ぼす他の金属原子介在の影響についても理論的に解析する必要がある。

そこで本研究では、単斜晶系に属する $\beta$ 相のビーライト( $\beta$ -C<sub>2</sub>S)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。 $\beta$ -C<sub>2</sub>S表面付近のCaを遷移金属原子であるTiと置換した構造について、Ti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

$\beta$ 相ビーライト( $\beta$ -C<sub>2</sub>S) ( $a=5.502$  Å,  $b=6.745$  Å,  $c=9.297$  Å,  $\beta=94.59^\circ$ , 単斜晶系<sup>4)</sup>) のスーパーセル (112 原子,  $2\times 1\times 2$ ) のスラブ層の上に12 Åの真空層を設けて、 $\beta$ -C<sub>2</sub>Sの表面に1個のH<sub>2</sub>O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。 $\beta$ -C<sub>2</sub>S表面のCaO<sub>x</sub> ( $x=7,8$ ) 多面体中の7配位 ( $x=7$ ) のCa(1)#15, 8配位 ( $x=8$ ) のCa(2)#19及びCa(2)#27上に1個の水分子 (H<sub>2</sub>O) を垂直に配置して、 $\beta$ -C<sub>2</sub>Sの水和状態を設定した。 $\beta$ -C<sub>2</sub>S表面のCaからH<sub>2</sub>O分子のOまでの距離を2.3-2.4 Åとし、 $\beta$ -C<sub>2</sub>S表面近傍の7配位のCa(1)を微量成分Tiと置換した (図1)。

計算は、1個のH<sub>2</sub>O分子を $\beta$ -C<sub>2</sub>Sの表面のCaに対して垂直に配置した、次の6構造について行った。

- (1)H<sub>2</sub>O/Ca(1)#15/Ti : 1個のH<sub>2</sub>O分子を、 $\beta$ -C<sub>2</sub>S表面に位置するCa(1)O<sub>7</sub>多面体中の7配位のCa(1)#15上に垂直に配置した。 $\beta$ -C<sub>2</sub>S表面近傍の7配位のCa(1)を微量成分Tiと置換した。
- (2)H<sub>2</sub>O/Ca(2)#19/Ti : 1個のH<sub>2</sub>O分子を、 $\beta$ -C<sub>2</sub>S表面に位置するCa(2)O<sub>8</sub>多面体中の8配位のCa(2)#19上に垂直に配置した。 $\beta$ -C<sub>2</sub>S表面近傍の7配位のCa(1)を微量成分Tiと置換した。
- (3)H<sub>2</sub>O/Ca(2)#27/Ti : 1個のH<sub>2</sub>O分子を、 $\beta$ -C<sub>2</sub>S表面に位置するCa(2)O<sub>8</sub>多面体中の8配位のCa(2)#27上に垂直に配置した。 $\beta$ -C<sub>2</sub>S表面近傍の7配位のCa(1)を微量成分Tiと置換した。

キーワード：ビーライト, 水分子, 吸着エネルギー, チタン, 第一原理計算, 密度汎関数法

秋田高専土木建築系 〒011-8511 秋田市飯島文京町 1-1 [sakurada@akita-nct.ac.jp](mailto:sakurada@akita-nct.ac.jp), Ph 018-847-6075

(4)H<sub>2</sub>O/Ca(1)#15: 1個のH<sub>2</sub>O分子を、β-C<sub>2</sub>S表面に位置するCa(1)O<sub>7</sub>多面体中の7配位のCa(1)#15上に垂直に配置した。

(5)H<sub>2</sub>O/Ca(2)#19: 1個のH<sub>2</sub>O分子を、β-C<sub>2</sub>S表面に位置するCa(2)O<sub>8</sub>多面体中の8配位のCa(2)#19上に垂直に配置した。

(6)H<sub>2</sub>O/Ca(2)#27: 1個のH<sub>2</sub>O分子を、β-C<sub>2</sub>S表面に位置するCa(2)O<sub>8</sub>多面体中の8配位のCa(2)#27上に垂直に配置した。

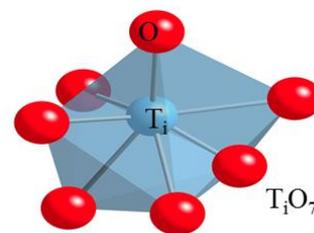


図1 TiO<sub>7</sub> polyhedron

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VASP<sup>5)</sup>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。

### 3. 解析結果及び考察

β相ビーライト(β-C<sub>2</sub>S)は単斜晶系で、7配位のCa(1)とOよりなるCa(1)O<sub>7</sub>多面体と8配位のCa(2)とOよりなるCa(2)O<sub>8</sub>多面体、及びSiとOよりなるSiO<sub>4</sub>四面体より構成されている。7配位のCa(1)O<sub>7</sub>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。8配位のCa(2)O<sub>8</sub>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。SiO<sub>4</sub>四面体は、Si-O平均原子結合距離(≦3 Å)が1.62 Åの構造である。

微量成分をCaと置換しないβ-C<sub>2</sub>SにH<sub>2</sub>O分子が吸着した構造の全エネルギーは、1個のH<sub>2</sub>O分子をCa(1)O<sub>7</sub>多面体中の7配位のCa(1)#15上に垂直配置した構造(H<sub>2</sub>O/Ca(1)#15)では-810.66 eV、8配位のCa(2)#19上とCa(2)#27上に垂直配置した構造ではそれぞれ-813.31 eV、-812.61 eVとなる。H<sub>2</sub>O分子が8配位のCa(2)上に垂直に吸着した構造が、7配位のCa(1)上に吸着した構造よりも安定している。また、表面近傍の7配位のCa(1)をTiと置換した構造においても、H<sub>2</sub>O分子が8配位のCa(2)上に垂直に吸着した構造が、7配位のCa(1)上に吸着した構造よりも安定している。

H<sub>2</sub>O分子の吸着エネルギーE<sub>ads</sub>は、H<sub>2</sub>O分子吸着時の系の全エネルギーE<sub>total</sub>から吸収体の全エネルギーE<sub>clean</sub>とH<sub>2</sub>O分子の全エネルギーE<sub>H<sub>2</sub>O</sub>を差し引くことにより算出した。β-C<sub>2</sub>S表面近傍の7配位のCa(1)をTiと置換し、β-C<sub>2</sub>S表面における7配位のCa(1)#15上にH<sub>2</sub>O分子を吸着させた構造(H<sub>2</sub>O/Ca(1)#15/Ti)では、H<sub>2</sub>O分子の吸着エネルギーは-2.87 eVとなる。一方、β-C<sub>2</sub>S表面における8配位のCa(2)#19及びCa(2)#27上にH<sub>2</sub>O分子を吸着させた構造(H<sub>2</sub>O/Ca(2)#19/Ti, H<sub>2</sub>O/Ca(2)#27/Ti)では、H<sub>2</sub>O分子の吸着エネルギーはそれぞれ、-4.02 eV、-4.66 eVとなる。表面近傍のCaを微量成分のTiと置換しない構造では、H<sub>2</sub>O分子をβ-C<sub>2</sub>S表面に位置するCa(1)O<sub>7</sub>多面体中の7配位のCa(1)#15上、8配位のCa(2)#19上、及びCa(2)#27上に垂直に配置した構造では(H<sub>2</sub>O/Ca(1)#15, H<sub>2</sub>O/Ca(2)#19, H<sub>2</sub>O/Ca(2)#27), それぞれ-3.60 eV、-6.25 eV、-5.56 eVとなる。

微量成分としてのTiをCaと置換することで、水分子吸着エネルギーの絶対値は置換しない構造よりも小さくなる。すなわち、β-C<sub>2</sub>S表面近傍のCaをTiと置換しても水分子の吸着エネルギーは減少することから、遷移金属のTiによるβ-C<sub>2</sub>Sそのものの水和活性の向上効果は、期待できないことを示す。

### 4. まとめ

今後は、複数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。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使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, 13, 1983, 267-276, 2) R. Sakurada, M. Uzawa, Y. Hosokawa, S. Uchida, R. V. Belosludov, Y. Kawazoe, A. Manjanath, and A. K. Singh, Journal of Civil Engineering and Architecture Research, 4(5), 2017, 2011-2018, 3) R. Sakurada, Y. Kawazoe, and A. K. Singh, ACI Materials Journal, 112(1), 2015, 85-93, 4) K. H. Jost, B. Ziemer, and R. Seydel, Acta Crystallographica, B33, 1977, 1696-1700, 5) G. Kresse, and J. Furthmüller, PHYSICAL REVIEW, B54(16), 1996, 11169-11186.