

平成 30 年 4 月 12 日現在

機関番号：51401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04631

研究課題名(和文) 鉱物組成変更によるビーライト活性化のための物性評価手法の開発

研究課題名(英文) Theoretical prediction of hydraulic activity of beta-form belite doped with trace elements

研究代表者

桜田 良治 (SAKURADA, RYOJI)

秋田工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：60290699

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：セメント原料由来の微量成分が、相ビーライト表面での水和活性に及ぼす影響について、一切の実験値を用いずに量子力学のみに立脚した第一原理計算によって理論解析することを目的とする。解析には、超高速演算処理が可能なスーパーコンピューターを使用した。その結果、アルカリ土類金属のBa, Srはビーライト中の構成原子であるCaと置換することで水和活性の向上に寄与することが判明した。また、水和活性の向上が期待できないMgが固溶した構造でも、S03とP205の複数の微量成分を置換固溶することで、水和活性を向上できることも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：This work reports the theoretical analyses of initial water adsorption ability of beta-form belite ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S) doped with trace elements. The dependence of trace element on the water molecule adsorption energy on belite surface was analyzed using supercomputer by first-principles calculations based on quantum mechanics. The surface of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S in monoclinic structure was constructed from the 2x1x2 slab composing of two  $\beta$ -C<sub>2</sub>S layers with a vacuum thickness of 12 angstrom above the slab.

The water adsorption ability of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S surface, where a water molecule adheres onto Ca, is improved by doping alkaline earth metals of Ba or Sr as compared with pristine  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. The Ba-doped structure having lowest adsorption energy leads to enhance the water adsorption ability of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Moreover, the incorporation of additional S03 and P205 into the belite doped with Mg, where P205 substitutes for SiO<sub>4</sub>, enables the hydraulic activity of the Mg-doped  $\beta$ -C<sub>2</sub>S having less improvement of hydraulic activity.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：ビーライト 微量成分 水和活性 第一原理計算 密度汎関数法

### 1. 研究開始当初の背景

セメント製造はエネルギー多消費産業の一つで、CO<sub>2</sub>の排出量は全産業の約6%を占めている。そこで、セメント製造プロセスで最もエネルギーを消費するクリンカー焼成工程において、焼成温度の低下や省エネを可能とする「革新的セメント製造プロセス基盤技術開発」が、国家プロジェクト(NEDO)として行われている。このためには、低い焼成温度で生成可能なビーライトの増加が有効であるが、ビーライトのもつ低い水和活性の向上が必要となる。微量成分を置換固溶させることで、ビーライトの水和活性を向上させる方法が実験的に検討されている。しかし、微量成分の置換による水和活性向上のメカニズムの理論解析は行われておらず、まして物質の基本原理解である量子力学の理論に基づく材料設計は行われていない。

研究代表者らは、現象論による構成則や実験値を一切用いずに、第一原理量子論のみに基づいて、*β-form Belite*の原子スケールでの構造解析を行い、その特性を解析している<sup>1)</sup>。しかし、セメントクリンカーとしての*β-form Belite*の水和活性に係わる微量成分によるビーライト構成原子との置換や水分子吸着の界面特性の解析に、第一原理計算を適用した事例はセメント化学の分野ではまだない。本解析によれば、複数の微量成分が関与する場合の微量成分同士の拮抗作用や、相乗作用についても理論的知見を得ることができる。

### 2. 研究の目的

省エネ型セメントクリンカー焼成技術開発の鍵となる、*β-form Belite* ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ )の構成原子と微量成分の置換による水和活性向上のための材料設計法について、一切の実験値や経験値を用いずに量子力学のみに立脚した第一原理計算によって、セメント原料由来の微量成分が、ビーライトクリンカー/水界面で

の水分子吸着特性に及ぼす影響の原子スケールでの理論解析に基づいて構築することを目的とする。

### 3. 研究の方法

解析では超高速演算処理が可能なスーパーコンピュータ（東北大学金属材料研究所、日立SR16000M1）を使用して、セメント原料由来の微量成分を*β-form Belite*中のCaやSiと置換固溶及び挿入した結晶構造について、その構造の安定性や、*β-form Belite*表面での水分子吸着に及ぼす置換した微量成分の種類と置換位置、水分子吸着位置の影響について明らかにした。*β-form Belite*の結晶構造データとしては、K. H. JostらのXRD解析結果を使用した<sup>2)</sup>。第一原理計算には、解析ソフトVASPを使用した。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、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た。研究では、下記3項目について重点的に解析を行った。

(1) 第一原理計算による*β-form Belite*の結晶構造解析：水和反応性を示す*β-form Belite*の基本構造特性として、構成するCaO<sub>x</sub>とSiO<sub>4</sub>の構造とその原子間結合距離、全エネルギー、

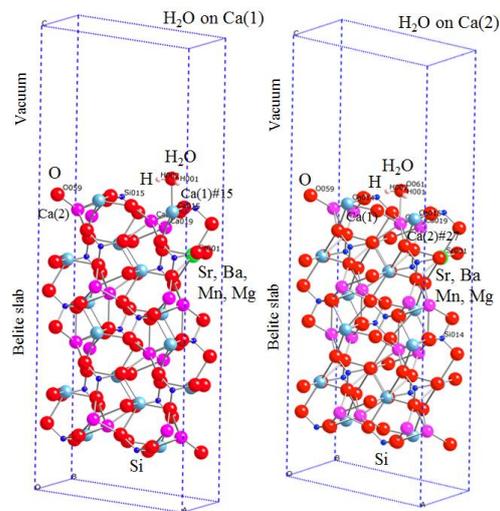


図1 *β-form Belite* ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ )のH<sub>2</sub>O吸着構造

HOMO-LUMO エネルギーギャップについて解析して、これを水和反応性のない  $\gamma$ -form *Belite* と比較してその特性の違いを考察した。

(2) 微量成分で置換した  $\beta$ -form *Belite*/水界面での水分子吸着機構の理論解析：第一原理量子論に基づいた数値計算により、微量成分 (Sr, Ba) を Ca と置換した  $\beta$ -form *Belite* 界面での水分子吸着機構の原子スケールでの理論解析を行った (図 1)。計算の手順としては、計算機シミュレーションでの  $\beta$ -form *Belite* の結晶構造は、*Belite* のスラブ層の上に真空層を設けて、そこに水分子を配置するような単位格子でモデリングを行った。*Belite* のスーパーセル解析ボリュームの最適化を行い、ポテンシャルエネルギーが最小となる最適構造を決定した。解析では、 $\beta$ -form *Belite* 表面への水分子の吸着位置の違いについて、7 配位の Ca 上、及び8配位の Ca 上に配置した構造についてそれぞれ解析を行った。この水分子吸着特性の計算結果を、微量成分を添加して合成した  $\beta$ -form *Belite* の室内実験結果と比較し、原子スケールでの予測の妥当性を検証した。

(3) 複数の微量成分が同時に関与する場合の  $\beta$ -form *Belite* の構造安定性と水分子吸着特性の解析/水和活性の実験結果との検証：セメント製造の代替原料としての産業廃棄物中に介在する、複数の微量成分が  $\beta$ -form *Belite* の水分子吸着に与える影響について、微量成分の置換位置と水分子の吸着位置との関係を解析した。

本研究は、セメント・コンクリート材料学、計算科学を専門とする研究代表者（秋田高専）とセメント化学を専門とする研究分担者（日本大学）、計算科学に卓越した学識をもつ研究分担者（東北大学）と海外連携研究者（インド理科大学院附属材料研究所）、ならびにセメント製造・開発を行っている企業連携研究者（太平洋セメント）との共同で、各専門技術を集結して取り組んだ。

#### 4. 研究成果

##### (1) $\beta$ -form *Belite* の結晶構造

単斜晶系に属する  $\beta$  相ビーライト ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S) は、7 配位の Ca(1) 原子と O 原子よりなる Ca(1)O<sub>7</sub> 多面体と 8 配位の Ca(2) 原子と O 原子よりなる Ca(2)O<sub>8</sub> 多面体、及び Si 原子と O 原子よりなる SiO<sub>4</sub> 四面体より構成されている (図 2)。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 ( $\leq 3 \text{ \AA}$ ) は 2.54  $\text{\AA}$  である。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  $\text{\AA}$  で Ca(1)-O 原子結合距離より長い。SiO<sub>4</sub> 四面体における、Si-O 平均原子結合距離は 1.62  $\text{\AA}$  である。Ca-Ca の原子間距離に着目して、水和活性の比較を試みた。Ca-Ca の原子間距離は、独立した Ca 原子から 4  $\text{\AA}$  以内の範囲に隣接する Ca 原子との距離とした。 $\beta$ -C<sub>2</sub>S における Ca-Ca の平均距離は 3.56  $\text{\AA}$ 、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>S は 3.75  $\text{\AA}$  で、 $\beta$ -C<sub>2</sub>S の Ca-Ca 距離は  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S より 0.19  $\text{\AA}$  短く Ca 原子と Ca 原子は近接している。

K. H. Jost らが行った *Belite* の X 線回折実験に基づく解析では<sup>2)</sup>、 $\beta$ -C<sub>2</sub>S での Ca-Ca の平均距離は 3.58  $\text{\AA}$ 、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>S は 3.75  $\text{\AA}$ 、水和反応性が極めて高いエーライト C<sub>3</sub>S では 3.47  $\text{\AA}$ 、CaO では 3.40  $\text{\AA}$  である。第一原理計算による結果は、K. H. Jost らの X 線回折実験に基づく解析結果と適合性が良く、Ca-Ca 原子間距離が短いほど水和活性が高いことが判明した。

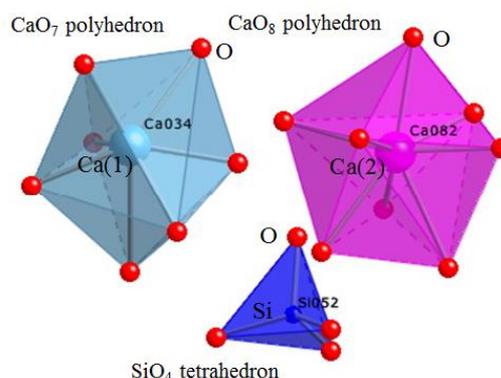


図 2  $\beta$ -form *Belite* を構成する多面体

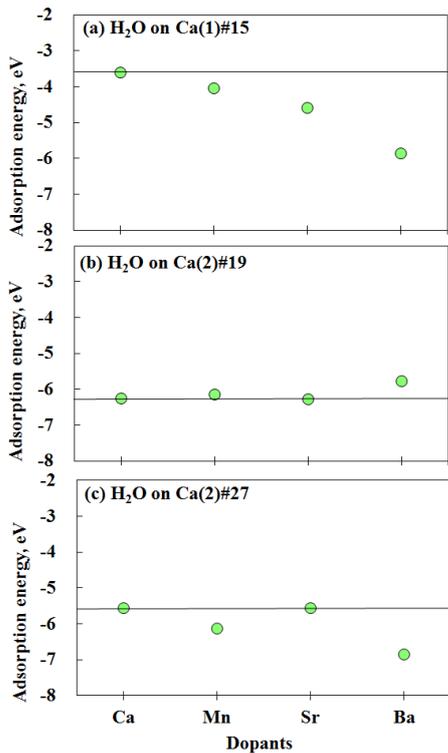


図3 微量元素で置換した  $\beta$ -form Belite の水分子吸着エネルギー

(2) 微量元素で置換した  $\beta$ -form Belite の水分子吸着特性

$\beta$ -form Belite 表面付近の  $\text{CaO}_7$  多面体中の  $\text{Ca}(1)$  をアルカリ土類金属 (Sr, Ba) 及び金属原子 (Mn, Mg) と置換した構造の表面に  $\text{H}_2\text{O}$  分子を1個吸着させた構造において、8配位の  $\text{Ca}(2)$  上に  $\text{H}_2\text{O}$  分子を配置した構造が、7配位の  $\text{Ca}(1)$  上に配置した構造よりも全エネルギーは小さく安定した構造をとる。HOMO-LUMO エネルギーギャップは、Sr, Ba, Mg と置換した構造では 2.40-2.63 eV と大きく典型的な絶縁体の性質を示す。Mn 置換では、上記値より小さい。

次に、1個の Sr を、 $\beta$ -form Belite 表面近接の第2層に位置する  $\text{Ca}(1)\text{O}_7$  多面体中の1個の7配位の  $\text{Ca}(1)$  と置換した構造における、ビーライト表面への  $\text{H}_2\text{O}$  分子吸着エネルギーの特性を、微量元素と置換しない構造と比較して図3に示す。 $\beta$ -form Belite 表面への  $\text{H}_2\text{O}$  分子の吸着エネルギーは、 $\text{H}_2\text{O}$  分子が7配位の  $\text{Ca}(1)\#15$  上に垂直に吸着した構造では

-4.58 eV で、 $\text{H}_2\text{O}$  分子を8配位の  $\text{Ca}(2)\#19$  及び  $\text{Ca}(2)\#27$  上に垂直に吸着した構造ではそれぞれ -6.27 eV, -5.56 eV となる。いずれの水分子吸着エネルギーの絶対値は、Sr を置換しない構造よりも大きい値をとり、 $\text{H}_2\text{O}$  分子の Ca への吸着力は大きくなる。

また、1個の Ba を、 $\beta$ -form Belite 表面近接の第2層に位置する  $\text{Ca}(1)\text{O}_7$  多面体中の1個の7配位の  $\text{Ca}(1)$  と置換した構造では、 $\text{H}_2\text{O}$  分子が7配位の  $\text{Ca}(1)\#15$  上に垂直に吸着した構造では -5.86 eV で、 $\text{H}_2\text{O}$  分子を8配位の  $\text{Ca}(2)\#19$  及び  $\text{Ca}(2)\#27$  上に垂直に吸着した構造ではそれぞれ -5.77 eV, -6.85 eV となる。

$\beta$ -form Belite ビーライト表面近接の7配位の  $\text{Ca}(1)$  をアルカリ土類金属の微量元素 (Sr, Ba) で置換することで、 $\text{H}_2\text{O}$  分子の平均吸着エネルギーの絶対値は、置換しない構造よりも大きくなり、特に Ba で置換した構造が Sr で置換した構造よりも  $\beta$ -form Belite 表面での水分子の吸着力は増し、水和活性の向上がより期待できることが判明した。一方、Mn で置換した構造では  $\beta$ -form Belite の水和活性向上の効果は期待できるが、Mg ではその効果は認められない。

$\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  及び  $\text{SiO}_2$  を主成分とする  $\beta$ -form Belite と、 $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  及び  $\text{SiO}_2$  を主成分とする  $\beta$ -form Belite を合成し、伝導熱量計による水和発熱量試験を行った。 $\beta$ -form Belite の積算発熱量は、Ca を Ba で置換した  $\beta$ -form Belite, Ca を Sr で置換した  $\beta$ -form Belite, 純粋の  $\beta$ -form Belite の順に大きい値を示した。

(3) 複数の微量元素で置換した  $\beta$ -form Belite の水分子吸着特性

Mg 置換では水和活性の向上がないビーライトでも (Mg-doped), 新たに  $\text{SiO}_4$  四面体を  $\text{P}_2\text{O}_5$  と置換するとともに、 $\text{P}_2\text{O}_5$  から近接した位置 (-adj), 及び離れた位置 (-far) に  $\text{SO}_3$  を挿入した構造では、 $\text{H}_2\text{O}$  分子の平均吸着エネルギーの絶対値の序列は、下記のとおりとなる。ここで "Undoped" の表記は、微量元素で置換

しない純粋のβ相ビーライト(β-C<sub>2</sub>S)の構造を示す。

H<sub>2</sub>O 分子を7配位のCa上に配置

Mg-SO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-adj> Mg-SO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-far> Undoped  
≥ Mg-doped

H<sub>2</sub>O 分子を8配位のCa上に配置

Mg-SO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-far> Mg-SO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-adj> Undoped  
≥ Mg-doped

Mg 置換では水和活性の向上がないビーライトでも、新たにSO<sub>3</sub>及びP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の二つの微量成分を置換固溶することで、水和活性が改善されることが第一原理計算結果より明らかになった。

計算には、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及び同大学サイバーサイエンスセンター大規模科学計算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) R. Sakurada, Y. Kawazoe, and A. K. Singh, First-Principles Study on Structural Stability of Belite, American Concrete Institute Materials Journal, Vol.112, No.1, January-February 2015, pp.85-93.

2) K. H. Jost, B. Ziemer, and R. Seydel, Redetermination of the β-Dicalcium Silicate, Acta Crystallographica, B33, 1977, pp.1696-1700.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

① Ryoji Sakurada, Masami Uzawa, Yoshifumi Hosokawa, Syun-ichiro Uchida, Yoshiyuki Kawazoe, Rodion Vladimirovich Belosludov, Aaditya Manjanath, and Abhishek Kumar Singh, Initial Water Adsorption Property of Manganese-Doped Belite by First-Principles Calculation, Journal of Civil Engineering and Architecture Research, 査読有, Vol.4, No.5, 2017, pp.2011-2018.

② Ryoji Sakurada, Masami Uzawa, Yoshifumi Hosokawa, Syun-ichiro Uchida, Yoshiyuki Kawazoe, Aaditya Manjanath, and Abhishek Kumar Singh, First-Principles Study of the Effect of Trace Impurity on Initial Water Adsorption onto Belite, Journal of Civil

Engineering and Architecture Research, 査読有, Vol.3, No.12, 2016, pp.1826-1832.

[学会発表] (計11件)

① 桜田良治, 鶴澤正美, 細川佳史, 川添良幸, Abhishek Kumar Singh, 金属原子で置換したビーライトの水分子吸着特性, 平成29年度土木学会東北支部技術研究発表会講演概要集, 2018, V-14.

② Ryoji Sakurada, Masami Uzawa, Yoshifumi Hosokawa, Syun-ichiro Uchida, Yoshiyuki Kawazoe, Aaditya Manjanath, and Abhishek Kumar Singh, First-Principles Study of Belite Activation by Doping of a Trace Element, 12th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science -Virtual Organization, 2017, PS-30.

③ Ryoji Sakurada, Masami Uzawa, Yoshifumi Hosokawa, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh, Water Adsorption on Dicalcium Silicate Surface Doped with A Trace Element, 42nd Conference on Our World in Concrete & Structures, 査読有, Vol.42, 2017, pp.377-382.

④ 細川佳史, 桜田良治, 川添良幸, 鶴澤正美, Aaditya Manjanath, and Abhishek Kumar Singh, 第一原理計算によるビーライトの水和活性評価の検討, 無機マテリアル学会第134回学術講演会講演概要, 134-21, 2017, pp.42-43.

⑤ Ryoji Sakurada, Masami Uzawa, Yoshifumi Hosokawa, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh, Structural Properties of Belite Doped by Two Kinds of Trace Impurities, 41st Conference on Our World in Concrete & Structures, 査読有, Vol.41, 2016, pp.237-244.

⑥ Ryoji Sakurada, Masami Uzawa, Yoshifumi Hosokawa, Syun-ichiro Uchida, Yoshiyuki Kawazoe, Aaditya Manjanath, and Abhishek Kumar Singh, Adsorption Property of Water Molecule on Belite Surface, 11th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science -Virtual Organization, 2016, PS-20.

⑦ 桜田良治, 鶴澤正美, 細川佳史, 川添良幸, Abhishek Kumar Singh, ビーライト表面への水分子吸着の第一原理計算, 平成28年度土木学会東北支部技術研究発表会講演概要集, 2017, V-10.

⑧ 桜田良治, 川添良幸, 鶴澤正美, 細川佳史, Abhishek Kumar Singh, 第一原理計算によるBaで置換したビーライトの構造特性の解析, 平成27年度土木学会東北支部技術研究発表会講演概要集, 2016, V-26.

⑨ Ryoji Sakurada, Masami Uzawa, Yoshifumi Hosokawa, Yoshiyuki Kawazoe, Aaditya Manjanath, and Abhishek Kumar Singh, Adsorption of Water Molecule on

Beta-Form Belite Surface: Analysis Based on Ab-Initio Study, 10th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science -Virtual Organization, 2015, Session13 Oral-22.

- ⑩ Ryoji Sakurada, Masami Uzawa, Yoshifumi Hosokawa, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh, Structural Analysis of Beta-Dicalciumsilicate Modified by Incorporation of Trace Element, 40th Conference on Our World in Concrete & Structures, 査読有, Vol.40, 2015, pp.435-442.
- ⑪ 桜田良治, 鶴澤正美, 細川佳史, 川添良幸, Abhishek Kumar Singh, 第一原理計算によるセメントクリンカーの結晶構造解析, ナノ学会第13回大会, 2015, .P3-61.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕 ホームページ等 (計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

桜田良治 (SAKURADA, Ryoji)

秋田工業高等専門学校・土木建築系・教授

研究者番号：60290699

### (2) 研究分担者

川添良幸 (KAWAZOE, Yoshiyuki)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・教授

研究者番号：30091672

鶴澤正美 (UZAWA, Masami)

日本大学・生産工学部・教授

研究者番号：80571299

### (3) 連携研究者

細川佳史 (HOSOKAWA, Yoshifumi)

太平洋セメント(株)・中央研究所・主席研究員

Abhishek Kumar Singh (アビシエック・クマール・シン)

Indian Institute of Science・Materials Research Centre・Associate Professor