

## 研究課題名

第一原理計算によるビーライト/水界面における水分子吸着機構の理論解析

### 研究代表者名

秋田高専・環境都市工学科・桜田良治

### 研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・Rodion Belosludov

日本大学・生産工学部・鶴澤正美

太平洋セメント(株)・中央研究所・細川佳史

東北大学・未来科学技術共同研究センター・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いて、焼成温度の低下や省エネルギーを可能とするような「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。この中で、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クリンカー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。しかし、これらクリンカーの改質による水合活性向上のメカニズムの理論解析は行われておらず、まして物質の基本理論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。

そこで本研究では、量子力学に立脚した第一原理計算によって、水分子のビーライト表面への吸着エネルギーを計算して、水分子のビーライト表面の原子(Ca, Si, O)への吸着位置と吸着時の構造の安定化特性を解析した。

## 2. 研究経過と解析方法

### 2.1 研究経過

微量成分としてのSrとBaが、セメントクリンカー化合物であるβ相ビーライト(β-C<sub>2</sub>S)の結晶構造の安定性と水合反応性に及ぼす影響について、β-C<sub>2</sub>Sを構成するCaO<sub>x</sub>(x=7,8)多面体中のCa原子を、第2価の原子Sr及びBaと置換した場合について第一原理計算を行い、結晶構造の変化を解析した。解析では、2個のCaO<sub>x</sub>(x=7,8)多面体中のCa原子をSr原子とBa原子で置換した28全ての構造について、微量成分の置換位置が結晶構造の安定性に及ぼす影響を解析するとともに、Ca-Ca平均原子間距離(≤4Å)を指標として、β-C<sub>2</sub>Sの水合反応性を解析した。

### 2.2 解析方法

β-C<sub>2</sub>S(ユニットセル: a=5.502Å, b=6.745Å, c=9.297Å, β=94.59°<sup>1)</sup>, 単斜晶系)のスラブ層とその上に真空層を設けて、そこに1個のH<sub>2</sub>O分子を配置するような構造とした。この仮想表面の原子(7配位のCa(1)#8, 8配位のCa(2)#10, 8配位のCa(2)#14, Si#8, O#8)上に1個のH<sub>2</sub>Oを垂直配置して、β-C<sub>2</sub>Sの水和状態を作り出した。β-C<sub>2</sub>S表面からH<sub>2</sub>O分子のO原子までの距離を、2.3-2.4 Åとした。計算は、1個のH<sub>2</sub>O分子をβ-C<sub>2</sub>Sの表面の原子に対して垂直に配置した、次の5構造について実施した。

表面の再現においては、着目する表面の対極の補償電荷は取り入れない構造とした。

(1) H<sub>2</sub>O-Ca(1)#8: 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)#8原子上に、垂直に配置した。

(2) H<sub>2</sub>O-Ca(2)#10 : 1個のH<sub>2</sub>O分子をCa(2)O<sub>8</sub>多面体中の8配位のCa(2)#10原子上に、垂直に配置した。

(3) H<sub>2</sub>O-Ca(2)#14 : 1個のH<sub>2</sub>O分子をCa(2)O<sub>8</sub>多面体中の8配位のCa(2)#14原子上に、垂直に配置した。

(4) H<sub>2</sub>O-Si#8 : 1個のH<sub>2</sub>O分子をSiO<sub>4</sub>四面体中のSi#8原子上に、垂直に配置した。

(5) H<sub>2</sub>O-O#8 : 1個のH<sub>2</sub>O分子をCaO<sub>x</sub>多面体中のO#8原子上に、垂直に配置した。

計算には、第一原理計算プログラムVASPを使用した。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. 研究成果

β-C<sub>2</sub>S表面の各原子上に垂直配置した1個のH<sub>2</sub>O分子は、吸着安定化後においてはH<sup>+</sup>イオンがH<sub>2</sub>O分子より乖離して近くのO原子付近に移動した。このため、当初のH<sub>2</sub>O分子は、OH<sup>-</sup>イオンとしてβ-C<sub>2</sub>S表面で安定化する吸着形態を示した。

吸着時の安定化エネルギーは、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)#8原子上に垂直配置したH<sub>2</sub>O-Ca(1)#8構造では-413.10 eV, 8配位のCa(2)#10原子上に垂直配置した構造で-415.31 eV, 8配位のCa(2)#14原子上に垂直配置した構造で-414.92 eVとなる。また、SiO<sub>4</sub>四面体中のSi#8原子上、及びCaO<sub>x</sub>多面体中のO#8原子上に配置した構造は、8配位のCa(2)#10原子上に垂直配置した構造と同じ-415.31 eVを示す。H<sub>2</sub>O分子吸着時の構造安定性は、Ca(2)#10, Si#8, O#8上に配置した場合では同じであることが認められた。

次にH<sub>2</sub>Oの吸着形態に対する吸着エネルギーΔE<sub>ads</sub>は、吸着時の安定化エネルギーE<sub>total</sub>から吸収体の安定化エネルギーE<sub>clean</sub>とH<sub>2</sub>Oの安定化エネルギーE<sub>H<sub>2</sub>O</sub>を差し引くことで算出した。H<sub>2</sub>O分子を8配位のCa(2)#10原子上、SiO<sub>4</sub>四面体中のSi#8原子上、及びCaO<sub>x</sub>多面体中のO#8原子上に配置した3構造の吸着エネルギーΔE<sub>ads</sub>は、-4.20 eVで同じ値を示す。一方、7配位のCa(1)#8原子上、及び8配位のCa(2)#14原子上にH<sub>2</sub>O分子を配置した構造では、それぞれ-2.00 eV, -3.81 eVを示す。これより、Ca(2)#10に水分子を垂直配置した吸着形態が、Ca(1)#8, Ca(2)#14よりも安定した構造をとることが判明した。

### 4. まとめ

本研究結果に基づいて、β-C<sub>2</sub>Sの表面に水分子を吸着させた場合の化学的安定性についてさらに追求を深める。本研究を遂行するにあたりまして、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、関係各位に謝意を表します。

### 論文／賞

- [1] Ryoji. Sakurada, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh, "First-Principles Study on Structural Stability of Belite", ACI Materials Journal, Vol.112, No.1, January-February, pp.85-93, 2015.
- [2] Ryoji. Sakurada, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh, "Crystal Structure of Beta-Form Belite Doped by A Divalent Ion", 39th Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.33, pp.415-423, 2014.
- [3] Ryoji. Sakurada, Masami Uzawa, Yoshifumi Hosokawa, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh, "Effect of Trace Impurity on the Crystal Structure of Beta-Form Belite", The 9th General Meeting of Asian Consortium of Computational Materials Science Virtual-Organization, Session9, Oral-22, 2014.

[4] Ryoji Sakurada, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh, " The Lim Hoe Peng Award 2014 " awarded to the paper on Crystal Structure of Beta-Form Belite Doped by A Divalent Ion by CI-Premier OWICS Conference Organization, Singapore, 2014.

## 研究課題名

マルチフェロイックエネルギーハーベスタ用 FeSiBP 肉厚アモルファス薄帯の物性調査

## 研究代表者名

弘前大学・北日本新エネルギー研究所・久保田 健

## 研究分担者名

弘前大学・大学院理工学研究科・佐々木 聡大, 木村 奈津子, 福岡 修太

## 1. はじめに

強誘電体と強磁性（高磁歪）体を複合・作製したエネルギーハーベスタはマルチフェロイック（multi-ferroic）材料の一つであって、強磁性体が磁界変動にさらされた際に発現する材料伸縮（磁歪）を、強誘電体が機械変位として感受、強誘電体の表面に結果として生じた分極を電力として取出すことで機能する。

我々は、強誘電体 PZT の両面に高磁歪かつソフト磁性を示す各種合金を積層した 3 層構造素子を用いて、磁界から電力を生成する小型デバイスの高性能化について基礎実験を重ねてきた。ここで、磁歪層には高磁歪材を選択することが望ましい点は論を待たないが、実用化を想定すれば、高電気機械結合係数や高磁歪感受率を具備し、低磁場でも機能するアモルファス系素材を選択することが好適である。反面、超急冷アモルファス材料は薄帯（ $t$ :  $\sim 25\mu\text{m}$ ）しか作製できない。換言すれば、薄過ぎる磁歪層のアクチュエート力が弱く、特に低磁界では PZT の性能を十分に引き出すだけの変位量（磁歪量）が得られない。本申請研究では、厚肉化が可能な FeSiBP アモルファス合金を磁歪層として用い、3 層複合素子の出力特性におよぼす磁歪層の厚み効果を調査した。

## 2. 研究経過

$\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$  (at%) 薄帯試料は銅単ロール型液体急冷法を用いて大気中雰囲気で作製し、試料厚みはロール周速度を制御することで行った。薄帯試料の熱処理は、赤外線イメージ炉を用いて、昇温速度  $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 、目標温度精度  $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 、真空引きしたまま（ $\sim 2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ）で行い、炉冷した。得られた試料は XRD で相同定し、次いで、VSM で飽和磁化と磁歪挙動を、直流 B-H トレーサで保磁力を、交流 B-H アナライザで広周波数帯域の透磁率を直流バイアス磁界の有無・大小別にそれぞれ測定した。複合素子は、PZT（ハード系 C-3、富士セラミクス）（表 1 参照）の両面に同一の試料厚みの FeSiBP 薄帯を積層することで作製し、入力磁界と分極については L-T モードでの出力信号を計測した。なお、本研究で試作した 3 層構造素子の構成は単純な等価回路で置き換えることが可能であるため、負荷抵抗を接続することなく、便宜的に開放電圧のみにて特性の大小を評価した。

## 3. 研究成果

図 1 は素子に交流磁界  $1\text{Oe}$  ( $1\text{kHz}$ ) を印加した際に得られる ME (magneto-electric) 出力電圧の直流バイアス磁界依存性を示す。図 1 の as-Q のデータから、反磁界係数の小さい  $40\mu\text{m}$  試料型素子で低磁界立ち上がりがよく、最大  $V_{\text{ME}}$  も低磁界で得られることが分かる。一方、 $90\mu\text{m}$  試料型素子は磁場応答性こそ緩慢であるが、最大  $V_{\text{ME}}$  は  $40\mu\text{m}$  試料型素子よりも 30% 程度高い。同一寸法比に切り出した試料を用いた準静磁界下での磁歪挙動から、最大  $V_{\text{ME}}$  の得られる磁界近傍で磁歪感受率は最大を示す。素子において、磁歪に誘起されて変形する PZT の伸縮量の時間変化量は、その出力電圧と正の相関があることを考えればこの結果は妥当である。ただし、磁歪感受率の最大値は  $40\mu\text{m}$  試料の方が大きい（ $40\mu\text{m}$  試料比：約 40%）のに対して、最大  $V_{\text{ME}}$  は  $90\mu\text{m}$  試料型素子で大きい。この結果は、磁歪層の体積効果によるもので、 $40\mu\text{m}$  試料端的に言えば厚みのある  $90\mu\text{m}$  試料を用いた方が大きなアクチュエート力を発生している結果と理解される。

次に、熱処理効果について  $90\mu\text{m}$  試料型素子の結果をみると、as-Q 試料型素子と比して  $360^\circ\text{C}$  熱処理型素子、ならびに  $380^\circ\text{C}$  熱処理型素子は、より低磁界で最大  $V_{\text{ME}}$  が現れた。これらの熱処理は軟磁性化を目的としており、キュリー点 ( $T_c$ ) 下、かつ、結晶化温度よりも  $80^\circ\text{C}$  以上低温域で 2 時間保持したものであって、XRD では as-Q 試料と同様のアモルファス単相構造を呈した。保磁力測定においては as-Q 薄帯で  $7.4\text{A}/\text{m}$  ( $0.093\text{Oe}$ ) から  $6.1\text{A}/\text{m}$  ( $0.076\text{Oe}$ )、 $4.5\text{A}/\text{m}$  ( $0.056\text{Oe}$ ) に改善した。磁歪感受率を最大とするバイアス磁界は、それぞれ、 $44\text{Oe}$  (as-Q 薄帯)、 $23\text{Oe}$  ( $360^\circ\text{C}$  薄帯)、 $21\text{Oe}$  ( $380^\circ\text{C}$  薄帯) であって、その関係性はおおむね一致を示し、熱処理の軟磁性化が  $V_{\text{ME}}$  の向上と低磁界応答性の改善の両方に寄与するといえる。なお、 $10\text{Oe}$  以下の低磁界領域において、 $380^\circ\text{C}$  熱処理型素子の  $V_{\text{ME}}$  立ち上がり挙動が一見異常に見える点（ $380^\circ\text{C}$  熱処理型素子よりも遅い）については、現在再検証を行っている。

図 2 は最適直流バイアス磁界下にて素子に交流磁界  $1\text{Oe}$  ( $f$ :  $0.03\sim 500\text{Hz}$ ) を印加したときの ME 出力電圧を示す。全ての結果について周波数依存性をみると、高い周波数 ( $500\text{Hz}$ ) 側から低周波側の  $10\text{Hz}$  まではほぼ一定値を示し、 $10\text{Hz}$  以下では駆動周波数の低周波化に伴い、出力は単調に低下する結構がある。この

低下については素子に用いる PZT の静電容量と測定側の入力インピーダンスで一義的に決まるカットオフ周波数 (~4.6Hz) の影響である。0.1Hz 以下については、計算の上では 0.1~1.0Hz の減衰線を延長するような挙動をとって低下するはずだが、測定機器の分解能や S/N 比の劣化といった事情により、データ誤差が大きくなっている。

as-Q 薄帯型素子の結果から厚みの違いについてみると、 $V_{ME}$  の大小関係は図 1 と同様で、これは駆動周波数に依存しない。また、熱処理条件の違いについても、若干の誤差変動はみられるが同様結果であって、380°C 熱処理型素子で高い値は維持された。

なお、1kHz 以上の高周波側の特性について、ここではその詳細に触れないが、 $V_{ME}$  の値はほぼ一定値を示し、周波数に対して線形性の高さが伺える。ただ 1 点、特異点となる PZT (C-3) の構造共振点 (72.5Kz) 付近では強制振動が起り、40 $\mu$ m-as-Q 型素子の値で 23.9mV/Oe (at 1kHz) が 1,260mV/Oe へ、90 $\mu$ m-as-Q 型素子の値で 26.9mV/Oe が 1,460mV/Oe へ、90 $\mu$ m-380°C 型素子の値で 34.5mV/Oe が 1,920mV/Oe へと、それぞれ 50 倍程度増幅が起り、このときも  $V_{ME}$  の大小関係は保たれる。

#### 4. まとめ

本研究では、厚肉化が可能な FeSiBP アモルファス合金を磁歪層として用いて作製した、磁歪-誘電 PZT の 3 層複合素子における出力特性におよぼす磁歪層の厚み効果を調査した。磁歪層の厚みが増えることで PZT 層がアクチュエートされる力は強くなるため、得られる出力電圧 ( $V_{ME}$ ) は増大することが理解された反面、磁歪層の形状効果である反磁界によって磁場応答性が緩慢化する。特性のトレードオフ関係にあるこの結果をどのような方策をもって打開してゆくかが、本デバイス系の発展を計る上での今後の重要な課題であって、材料最適化や接合最適化による性能向上にむけた研究とあわせ、検証実験を行ってゆく。

#### 5. 謝 辞

本研究の遂行にあたり、東北大学金属材料研究所・非平衡物質工学研究部門の加藤秀実教授ならびに和田武助教、新素材共同研究開発センターの湯蓋邦夫准教授におかれましては、実験面でのご指導ならびに装置利用における格別のご配慮を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

表 1 3 層積層素子に用いた PZT (25mm×8mm×260 $\mu$ m) の特性一覧.

physical parameter	Relative permittivity	Voltage output coefficient ( $\times 10^{-3}$ V·m/N)	Young's modulus (GPa)	Curie temperature ( $^{\circ}$ C)	Density ( $\times 10^3$ kg/m $^3$ )	Mechanical quality factor
symbol	$\epsilon_{33}/\epsilon_0$	$g_{33}$	$Y_{33}^E$	$T_C$	$\rho$	$Q_m$
value	510	32.4	82	270	7.60	1,900

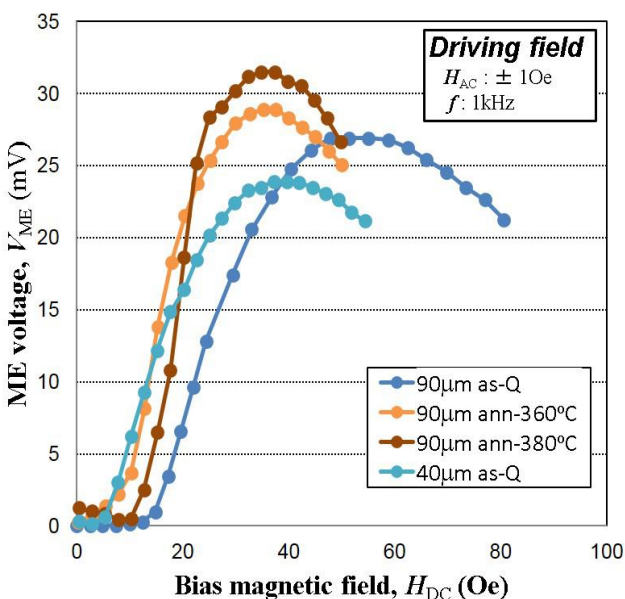


図 1 厚み・熱処理条件の異なる FeSiBP 合金薄帯における ME 出力電圧のバイアス磁場依存性.

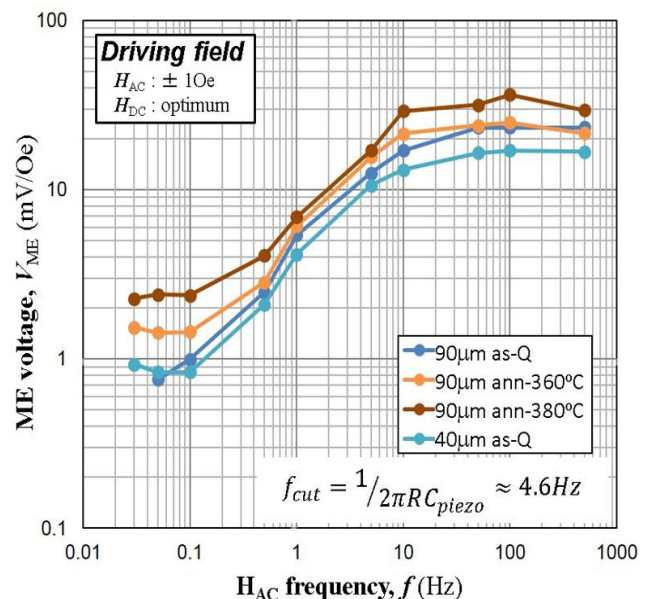


図 2 厚み・熱処理条件の異なる FeSiBP 合金薄帯における ME 出力電圧の駆動周波数依存性.

## 研究課題名

スパークプラズマ焼結法を用いた母材無しのカーボンナノチューブ固化体の作製

研究代表者名

東北大学・大学院環境科学研究科・佐藤 義倫

### 1. はじめに

多層カーボンナノチューブ (multi-walled carbon nanotube: MWCNT) は、直径 10 ~ 30 nm の筒状のグラフィンを幾層にも重なった繊維形状を持つ物質である。コラーゲンのように繊維形状を持つことから、研究代表者は母材無しの MWCNT のみの薄膜において骨芽細胞を培養したところ、骨芽細胞増殖率が高いことを見出した (N. Aoki et al, Journal of Biomedical Nanotechnology, 2005, 1, 402.)。一方、カルボキシル基を修飾した MWCNT (COOH-MWCNT) が生体外 (In vitro)・生体内 (In vivo) で高い生体親和性を示すこと (Y. Sato et al, Molecular BioSystems, 2005, 1, 176.)、そして貪食細胞に取り込まれない限り、COOH-MWCNT の構造は安定であること (Y. Sato et al, Scientific Reports, 2013, 3, 2516.) を見出した。これらの知見から、骨欠損部分にナノチューブを充填し、骨芽細胞を増殖させて、骨を形成させることができれば、新しい生体材料として応用できると考える。本研究では、骨欠損部分に充填するための「母材を含まない MWCNT のみの固化体」をスパークプラズマ焼結法で作製することを目的とする。

### 2. 研究経過

放電プラズマ焼結法により、COOH-MWCNT を焼結し、脱カルボキシル基により活性化した炭素を持つナノチューブ同士を共有結合させることにより、ポーラスな MWCNT 固化体の作製を行った。MWCNT は Nano Lab 社製の CVD 法で合成された純度 80%ものを使用し、高純度にするために申請者が開発した精製方法 (Y. Sato et al, Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105, 3387.) により、純度 98%の MWCNT を調製した。精製された MWCNT を 6 mol/L の硝酸で 16 時間還流を行い、COOH-MWCNT を調製した。放電プラズマ焼結は、外径 30 mm、内径 10 mm、高さ 50 mm のグラファイト製ダイに COOH-MWCNT を入れ、1000 °C、20 MPa、保持時間 10 分で行った。得られた固化体 (直径 10 mm、厚さ 2 mm の円板) は最終的に 4000 番の研磨紙で研磨した。走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope: SEM)、透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope: TEM) により構造、そして機械特性、電気特性を評価した。

### 3. 研究成果

得られた固化体は加工や研磨が可能であることから、1000 °C、20MPa、保持時間 10 分での放電プラズマ焼結条件によって、バインダーなしで固化できることがわかった。SEM、TEM 観察像から、ナノチューブのみで固化されており、ナノチューブの格子像もはっきりと観察できていることから、ナノチューブ構造が壊れていないことがわかった。今回の実験では、ナノチューブ同士の接合部分がどのように結合しているのかを明らかにできていないため、今後はナノチューブ同士の結合状態を解明する必要がある。一方、空隙率は 40%であり、3 点曲げ強度は平均 35 MPa、曲げ弾性率は平均 7.0 MPa、電気伝導率は  $1.5 \times 10^2$  S/cm であり、東洋炭素で販売されている「IG-11」と同等な物性値を示した。

### 4. まとめ

1000 °C、20 MPa、保持時間 10 分の条件で COOH-MWCNT を放電プラズマ焼結し、脱カルボキシル基により活性化した炭素を持つナノチューブ同士を共有結合させることにより、ポーラスな MWCNT 固化体の作製に成功した。

### 5. 今後の計画

In vivo では、MWCNT 固化体に rhBMP-2 を添加して、マウス背筋に埋植したところ、固化体周囲にコントロールと同等の異所性骨形成が認められている。In vitro では、MWCNT 固化体上での V79 細胞・RAW267.4 細胞の増殖はコントロールよりも増加し、MC3T3-E1 細胞の増殖性はコントロールと同等である結果を得ている。このことから、MWCNT 固化体は、骨再生研究における優良なスキャフォールドとしての性質を持ち、骨欠損の治療材料としての可能性を持ち合わせていると考えられる。今後は MWCNT 固化体を使用した細胞増殖について詳細に評価する予定である。