

アルミナ-カーボン系レンガにおけるアルミナと炭素の相互作用の検討

浅沼文彦

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

片岡洋右

法政大学工学部物質化学科

汎用量子化学計算プログラム Gaussian 03 for Windows を使用し、アルミナ（酸化アルミニウム）と炭素の間の相互作用エネルギーを分子軌道法で計算することで、アルミナ-カーボン系レンガのカーボンボンドについて考察した。計算から求められた相互作用エネルギーから、カーボンボンドは O-Al-C ではなく、Al-O-C の形で結合を形成しているであろうことがわかった。

1. はじめに

アルミナと炭素の焼結体は一般にアルミナ-カーボン系レンガ (AG Refractory) と呼ばれ、耐火性、強度に長けた優秀な材料である。

アルミナ-カーボン系レンガには、カーボンボンドという言葉がしばしば用いられる。これは、アルミナ-カーボン系レンガにおいてアルミナ粒子と炭素が化学結合を形成しているだろうという考えに基づいている。しかし、これまでにこの化学結合の存在を示唆するデータは提示されていない。そこで、この化学結合の存在について考える一つの手段として、分子軌道法を用いてアルミナと炭素の相互作用エネルギーを計算し、そのデータを基にカーボンボンドについて検討した。

2. 実験

守吉らの透過電子顕微鏡を用いた観察結果から、アルミナの c 軸に直交な面と炭素が結合していることがわかった。

アルミナは c 軸方向にアルミニウム原子と酸素原子の層が交互に重なった周期的な構造を持ち、そのいずれかが炭素との結合を形成しているものと考えられる。

簡単のため、アルミナのユニットセル（結晶の繰り返し単位）1 個と、炭素原子の相互作用エネルギーを計算する。c 軸に直交な面においてアルミニウム原子と酸素原子のそれぞれの層が露出する面を作り、炭素原子を 1 個配置する (図. 1 (a), (b))。炭素原子を矢印の方向に移動させ、各構造でのポテンシャルエネルギーを計算する。

アルミナはイオン結晶であることから、この計算は Hartree-Fock 法、基底関数は 6-31G(d) で行った。

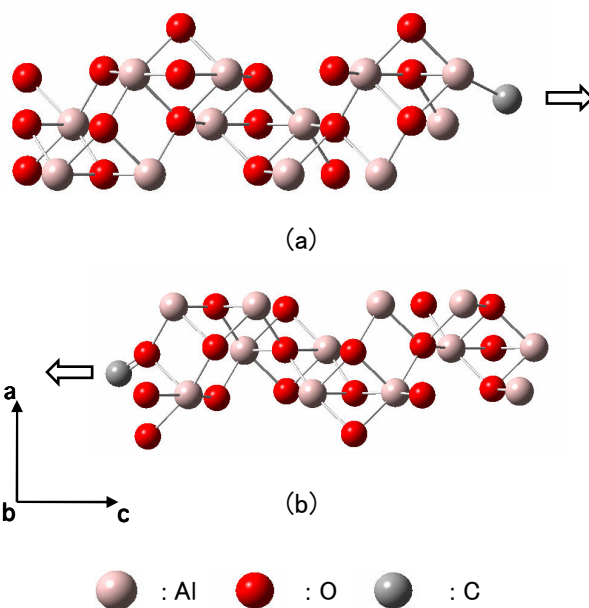


図. 1 (a) アルミニウム原子が露出する c 軸に直交な面と、(b) 酸素原子が露出する面に炭素原子を 1 個配置した図

3. 結果

計算の結果から次式でアルミナと炭素の間の相互作用エネルギー E_i を求めた。

$$E_i = E(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}) - \{E(\text{Al}_2\text{O}_3) + E(\text{C})\}$$

図. 2 にアルミニウム原子が露出する面と酸素原子が露出する面に炭素原子を配置したときのポテンシャルエネルギーとそれぞれの面との距離を示す。

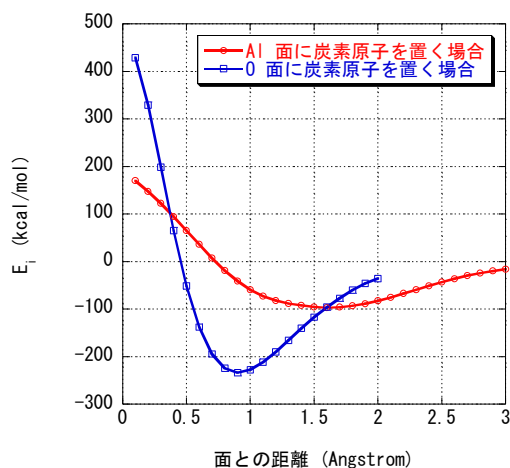


図. 2 アルミニウム原子が露出する面と酸素原子が露出する面に炭素原子を配置したときのポテンシャルエネルギーとそれぞれの面との距離

計算の結果から、アルミニウム原子が露出する面に炭素原子を置いた場合に相互作用エネルギーが最も大きくなる点において、面と炭素原子の距離は約 1.60 Å、最も近くにあるアルミニウム原子との距離は約 1.95 Åであった (図. 3)。

この時、相互作用エネルギーが最も大きくなる点で約 96.9 kcal/mol であった。

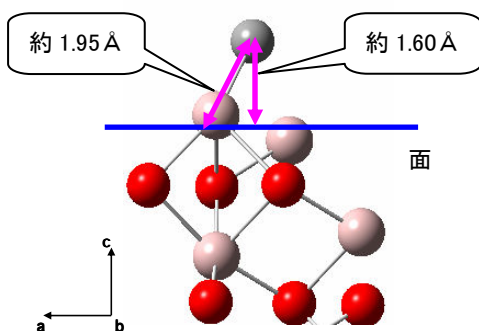


図. 3 アルミニウム原子が露出する面に炭素原子を配置したときの面との距離と、最も近くにあるアルミニウム原子との距離

また、全てのアルミニウム原子が正、酸素原子が負の部分電荷を持ち、炭素原子の部分電荷は -0.238 (単位は素電荷 $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$) という結果となった。

一方、酸素原子が露出する面に炭素原子を置いた場合に相互作用エネルギーが最も大きくなる点では、面と炭素原子の距離が約 0.90 Å、最近接原子との距離は約 1.17 Åであった (図. 4)。

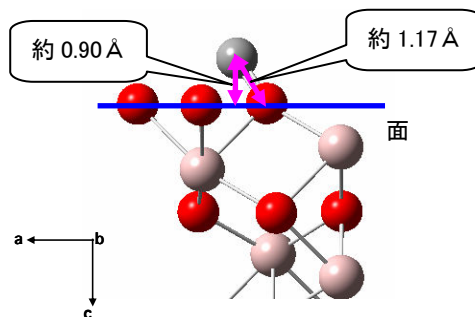


図. 4 酸素原子が露出する面に炭素原子を配置したときの面との距離と、最も近くにある酸素原子との距離

アルミニウム原子が露出する面に炭素原子を置いた場合とは異なり、炭素原子の部分電荷は正の 0.570 となった。また、アルミニウム原子が正、酸素原子が負の部分電荷を持っている点はアルミニウム原子が露出する面に炭素原子を置いた場合と同様である。

アルミニウム原子が露出する面に炭素原子を置いた場合に比べて各点での勾配の絶対値が大きく、距離とエネルギーの関係がより密接であることがわかる。この時、相互作用エネルギーが最も大きくなる点で約 234 kcal/mol であった。

それぞれの面に炭素原子を置いた場合に相互作用が一番強くなる点同士の差をとると、酸素原子が露出する面に炭素原子を置いた場合の方が約 137 kcal/mol だけ相互作用エネルギーが大きく、エネルギー的に安定であるということがわかった。

4. まとめ

アルミニウム原子が露出する面に炭素原子を配置したときと酸素原子が露出する面に炭素原子を置いたとき、後者の方が約 137 kcal/mol 分エネルギー的に安定であることから、アルミナ-カーボン系レンガのカーボンボンドは O-Al-C ではなく、Al-O-C の形で結合を形成しているであろうと思われる。

5. 参考文献

- 1) Kobayashi Hisayoshi : 密度汎関数法の特徴と実際の応用, 季刊化学総説, No. 46, pp97-103, 2000
- 2) James B.Foresman, Aleen Frish, 田崎健三(訳), "電子構造論による化学の探求", Gaussian Inc. , 1998

キーワード:

分子軌道法、アルミナ-カーボン系レンガ、カーボンボンド

Summary.

Investigation of the Interaction Energies between Alumina and Carbon in AG Refractory

Fumihiko Asanuma

Materials Chemistry Major, Graduate School, Hosei University

Yosuke Kataoka

Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Hosei University

We have examined carbon-bond by estimating interaction energies between alumina (aluminum oxide) and carbon in AG refractory by using Molecular Orbital method with generic quantum chemistry calculation program “Gaussian 03 for Windows”. We consider the state of the carbon-bond is not O-Al-C but Al-O-C on the basis of calculated energy interactions.