研究論文

液中プラズマ法による $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の低温合成間根山 しおり¹, 坂元 尚紀^{1,2}, 脇谷 尚樹^{1,2}, 大野 智也³, 松田 剛³, 鈴木 久男²¹ 静岡大学大学院工学研究科電子物質科学専攻, 〒432-8561 浜松市中区城北 3-5-1.² 静岡大学電子工学研究所, 〒432-8561 浜松市中区城北 3-5-1.³ 北見工業大学工学部マテリアル工学科, 〒090-8517 北見市公園町 165.Low-temperature Synthesis of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Particles by Solution Plasma ProcessingShiori MANEYAMA¹, Naonori SAKAMOTO^{1,2}, Naoki WAKIYA^{1,2}, Tomoya OHNO³,
Takeshi MATSUDA³ and Hisao SUZUKI²¹Department of Electronics and Materials Science, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8561, Japan.²Research Institute of Electronics, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8561, Japan.³Department of Materials Science, Kitami Institute of Technology, 165 Koencho, Kitami 090-8517, Japan.

Received September 30, 2013

ABSTRACT

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) crystal has 12 cages in the unit cell, and two free oxygen ions are encaged in the cages. These ions can be replaced with various anions by the appropriate processing to show various characteristics. Solution plasma processing is a method of synthesizing the material by vaporization of the liquid with a electric discharge, to be a plasma, as a reaction field. This method has advantage of rapid reaction at lower temperatures over conventional powder preparation methods because of the high density reaction field localized at the interface between liquid and gaseous phases. However, this method has been started to study in the recent years, therefore, there are many issues to be solved to apply it as a powder preparation method. In this study, C12A7 particles were synthesized from alkoxide-derived precursor solution by solution plasma processing for the low-temperature synthesis. The obtained C12A7 precipitates were characterized by XRD, TEM, and so on. As a result, C12A7 particles were successfully synthesized at low temperature of 200°C or less by solution plasma processing, showing that this method will be a powerful tool to obtain nanopowders at low temperatures.

KEY WORDS

 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, solution plasma processing, particles, low-temperature synthesis

1 緒 言

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)は、カルシウムアルミネート系に属する化合物である。この物質は、アルミナセメントの原料の一部として古くから知られていた。しかし近年、C12A7の特徴的な構造から興味深い特性が発見され、様々な研究や報告がされている¹⁻³⁾。C12A7の結晶構造は立方晶で、格子定数は1.199 nmである。結晶格子単位胞は $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ で表され、直径0.4 nm程度の12個のカゴから構成されている。そこで、 O^{2-} イオンが12個のカゴのうちの2つをランダムに占有でき、ゆるく包接される。この O^{2-} イオンはフリー酸素イオンと呼ばれ、高温時にはカゴ間を移動し、イオン伝導性を示す⁴⁾。

さらに、適切な処理を行うことでフリー酸素イオンを様々な陰イオン種に置き換えることが可能であり、置き換えた陰イオン種によってこれまでのC12A7には見られなかった様々

な特性が発現する⁵⁾。そして、C12A7を酸素雰囲気下で高温熱処理することで、カゴ内に包接されたフリー酸素イオンを活性酸素である O^- や O_2^- へ置き換えることが可能である。これらの活性酸素は非常に反応性に富み、白金さえ酸化させる高い酸化力を持つ。活性酸素は短寿命であり、貯蔵が困難であることから工業的な利用は難しいとされてきた。しかし、C12A7に包接された活性酸素は、酸素雰囲気下で適切に処理を行うことで雰囲気中の酸素から容易に活性酸素を発生させることができ、発生した活性酸素はカゴ内で安定に存在できる。また、カゴ内の活性酸素は真空中で電場を印加することで自由に取り出すことが可能である。現在、このような特性を利用して酸化触媒や滅菌、酸化膜形成プロセスへの応用が期待されている⁴⁾。また、C12A7はカルシウム、アルミニウム、酸素といった地殻中に多量に含まれる元素で構成されて

いることから、世界全体で需要が急増しているレアメタルの代替材料としても注目されている。

現在、報告されているC12A7の合成方法の多くは固相反応法である。しかし、この方法でのC12A7の合成には仮焼温度1200~1300℃、保持時間6時間と非常に高温、長時間の仮焼が必要である⁹⁾。そのため、粒成長が生じやすく、微粒子の合成が困難である。C12A7を酸化触媒等として利用する場合、その特性を十分に活かすためには微粒子で高比表面積を持つC12A7が必要であり、低温での合成法が求められている。

そこで、我々は液中プラズマ法に着目した。液中プラズマ法とは、液中での放電等によって液体を気化し、プラズマ化させ、それを反応場として利用することで物質を合成する方法である。常温・常圧条件下での合成法であるため、複雑な装置を必要とせず、低コストでの合成が可能である。また、常に反応場は周りの液体で冷却されるため、熱に弱い物質でも合成できる⁷⁾。この方法を用いて、金属ナノ粒子の合成や殺菌・脱色など、様々な用途への応用が研究され始めている⁸⁾。液中プラズマ法でナノ粒子を合成する場合、液中成分もしくは電極がナノ粒子の原料として反応するため、原料供給密度が高い。そのため、反応の原料となる液中成分もしくは電極の組成を変化させれば生成物の組成や構造が変化する⁹⁾。また、反応場が液相に閉じ込められているため、気相と液相の界面に局所的で高密度なエネルギー反応場を形成することができ、高速反応が可能である。反応はプラズマによって発生するHラジカルやOHラジカルによって生じ、気相と液相の界面で酸化・還元反応が起こる。そのため、反応する際に酸化剤や還元剤を必要としない¹⁰⁾。また、反応系内の温度分布やそこに存在する蒸気・イオン種の密度は電流密度、放電型式(直流、パルス)、電極形状などの条件に依存する⁹⁾。

現在報告されている液中プラズマ法による金属ナノ粒子の合成では、塩化物を溶かした水溶液系を用いてプラズマ処理を行う。この方法では、金属陽イオンが還元されやすく、C12A7のような複合酸化物の合成は困難であり、ほとんど報告されていない。また、水溶液系を用いるとC12A7内にOHを包接する恐れがあり、一度包接すると取り出すことが困難である。そこで、プラズマ処理を行う溶液にゾルゲル法で調製したCa-Alダブルアルコキシド前駆体溶液を用いることを検討した。これは、あらかじめ溶液内に金属-酸素結合を作ることで複合酸化物の合成を促進させることを狙いとした。そこで、本研究ではゾルゲル法によりC12A7前駆体溶液を調製し、低温合成が可能な液中プラズマ法による処理を行うことでC12A7粉末の低温合成を試みた。

2 実験方法

2.1 C12A7 前駆体溶液の調製

本実験では、ゾルゲル法によりC12A7前駆体溶液を調製した。初めに金属カルシウム、アルミニウム原料であるアルミニウムイソプロポキシド、溶媒として2-アミノエタノールを

混合し、2時間リフラックスを行った。その後、2-ブタノールを溶媒として加え、さらに2時間リフラックスを行った。調製した前駆体溶液は、最終的に40 mMのC12A7を含むように原料を加えた。また、溶液全体の体積が100 mlとなるようにするため、2-アミノエタノールと2-ブタノールの体積比が1:1の混合溶媒となるようにそれぞれの溶媒を加えた。

調製したC12A7前駆体溶液は液中プラズマ法により処理を行い、電極先端に現れた析出物を粉末として得た。実験装置図をFig. 1に示す。タングステン電極(φ1 mm)は5 mmの電極間距離を持たせ、溶液に満たされたガラスビーカー内に設置した。液中でのプラズマは、液中パルスプラズマ発生用電源(株)栗田製作所 MPP-HV04)を用いて発生させた。また、液中プラズマを発生させた条件として、繰り返し周波数を30 kHz、パルス幅を1.2 μs、印加電圧を1.4 kVとした。液中プラズマ処理を行うことで電極先端に現れた析出物は、エタノールで洗浄した後、200℃、3時間で乾燥させ、粉碎して粉末とした。得られた粉末は結晶化を向上させるため、管状炉で900℃、2時間のポストアニールを行った。

得られた粉末はX線回折装置(XRD)によって結晶相の解析を行った。また、走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)によって粒子の微構造を観察した。粒径は粒径分布測定装置によって測定し、比表面積は流動法BET多点法比表面積測定装置によって測定した。さらに、熱重量・示差熱分析(TG-DTA)を行うことによってポストアニールに最適な温度を決定した。

3 実験結果および考察

3.1 結晶相の同定

液中プラズマ法によって得られた粉末のXRD測定結果をFig. 2に示す。得られた粉末からは結晶化を示すピークが見られた。ここで、図中に記載されているCAとはCaO・Al₂O₃を示しており、これはC12A7を合成する場合に生じる副生成物である。測定結果から、ピークのほとんどがC12A7結晶に由来するものであった。そのため、液中プラズマ法によって得られた粉末は、ほぼ単相のC12A7であることが分かった。また、液中プラズマ処理を行った前駆体溶液を乾燥させたが、乾燥ゲルからはピークが見られなかった、そのため、液中プ

Fig. 1 Schematic illustration of the solution plasma system.

Fig. 2 XRD pattern of the C12A7 particles synthesized by solution plasma processing.

Fig. 3 SEM image of the C12A7 particles synthesized by solution plasma processing.

ラズマ処理によって結晶化した部分はすべて析出部分に含まれ、溶液中には残存しなかったと思われる。

3.2 C12A7 粉末の形態観察

合成した C12A7 粉末の SEM 画像を Fig. 3 に示す。SEM 画像から、数百 nm 程度の粒子が存在し、それらが数 μm 程度の凝集体を形成していることが分かった。また、合成した C12A7 粉末の粒度分布解析結果を Fig. 4 に示す。この結果は SEM 画像で見られた粒子径とおおよそ一致した。

BET 法による比表面積測定結果は $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、その値から求めた平均比表面積径の値は 900 nm であった。ここで、平均比表面積径の計算では、粒子は全て凝集していない球状の一次粒子であると仮定し、粒子の半径を $r \text{ (m)}$ とした。また、C12A7 の密度は 2.677 g/cm^3 として計算した。計算式は、一次粒子の表面積 / 一次粒子の重量 = 比表面積より、次式で求めた。

$$4\pi r^2 / (2.677 \times 4/3\pi r^3) = 2.5$$

一方で、DIFFRAC Plus Professional TOPAS Ver.4 というソ

Fig. 4 Size distribution of the C12A7 particles synthesized by solution plasma processing.

Fig. 5 TEM image of the C12A7 particles synthesized by solution plasma processing.

フトウェアを用いて、結晶子径算出を行った。この方法では、粉末試料について測定した XRD 回折パターンを既知のパターンと比較することで測定した物質の格子定数や定量分析、結晶子径を求めることが可能である¹¹⁾。そのため、既知のパターンが不明であると解析は不可能である。この方法による結晶子径算出結果は 80 nm であった。そこで、平均比表面積径と結晶子径との間に生じた差の原因を確かめるため、TEM による観察を行った。

合成した C12A7 粉末の TEM 画像を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より、粒子内の一部が結晶化し、一つの粒子内でアモルファスの部分と結晶化している部分が存在していることが分かった(結晶化している部分は丸で囲んだ)。粒子がこのような形態をしているため、平均比表面積径と結晶子径との間に差が生じたのだと考えられる。このような粒子が合成された理由として、粒子が合成される際の温度が関係していると推測される。液中プラズマ法での反応場は非常に高温であり、周りの

液体によって急冷される。そのため、アモルファスが生成されやすくなり、冷却過程で一部が結晶化したと考えられる。これらの結果から、C12A7結晶が同組成のガラス状態から結晶化している可能性が示唆された。また、粒子内の結晶性を向上させるためには、発生するプラズマエネルギーを穏やかに均一性があるように制御する必要があると考えられる。

3.3 C12A7粉末のポストアニール効果

Fig. 5のTEM画像より、粒子内では一部が結晶化されていることが分かったため、合成した粉末をさらにポストアニールすることで結晶化の促進を試みた。初めに、液中プラズマ法によって合成したC12A7粉末のTG-DTAを測定した。測定は酸素雰囲気中で行い、昇温速度は10°C/minとし、温度は1000°Cまで上昇させた。測定結果をFig. 6に示す。測定結果より、昇温することで発熱ピークが現れ、それに伴い、重量は測定全体を通して38%程度減少した。この結果より、液中プラズマ法で合成した試料中には有機物が残留していることが示唆された。また、重量減少は温度が950°C以上になるとなだらかとなるため、それ以上ではほとんどのC12A7が結晶化していると考えられる。

Fig. 7に、液中プラズマ法で合成したC12A7粉末を800°C、950°Cでポストアニールをした試料とポストアニールをしていない試料のXRDパターンを示す。ここで、図中に記載されているCAとは $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を示しており、これはC12A7を合成する際に生じる副生成物である。この結果から、950°Cでポストアニールをした試料はポストアニールをしていない試料や800°Cでポストアニールをした試料と比べてピーク強度が高く、結晶化が進んだことが分かる。また、ポストアニールを行うことで現れたピークの位置はポストアニールを行う前と比較して変化が生じていないため、液中プラズマ法によって結晶化した部分が核となって粒子内の結晶化が進んだ可能性が考えられる。

Fig. 8に800°Cでポストアニールをした試料のTEM画像を示す。この図から、Fig. 5に示したポストアニール前の試料と比較して粒子内のほとんどが結晶化していることが分かり、

Fig. 6 TG-DTA measurement of the C12A7 particles synthesized by solution plasma processing.

ポストアニールの効果が見られた。また、Fig. 9には800°Cでポストアニールした試料のEDS測定結果を示す。この結果から、粒子内にはカルシウム、アルミニウム、酸素の元素が均一に分布していることが分かり、粒子全体が同組成であることが考えられる。これらのことから、ポストアニールによって粒子内のアモルファス部分が結晶化したことが考えられる。また、結晶化した部分の組成に偏りがなかったため、結晶化する前のアモルファス部分も同組成であった可能性が示唆された。また、Fig. 9(e)のEDS測定結果より、電極に使用しているタングステンに由来するピークは現れなかった。そのため、C12A7粒子の合成中にタングステン電極が溶け出している可能性は低く、不純物は含まれていないと考えられる。

4 結 言

ゾルゲル法により調製したC12A7前駆体溶液を液中プラズマ法により処理を行い、析出物からほぼ単相のC12A7粉末を合成することに成功した。合成した粒子のSEMによる微構造

Fig. 7 XRD pattern of the C12A7 particles: (a) Without post-annealing, (b) With post-annealing at 800°C, (c) With post-annealing at 950°C.

Fig. 8 TEM image of the C12A7 particles with post-annealing at 800°C.

Fig. 9 EDS image of the C12A7 particles with post-annealing at 800 °C: (a) STEM image, (b) Ca elemental mapping, (c) O elemental mapping, (d) Al elemental mapping, (e) Intensity peak of each element.

観察, 粒度分布測定結果より, 合成した粒子は数百nm~数 μm 程度の凝集体を形成していることが分かった。また, BET法による比表面積測定結果より比表面積は $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であり, そこから算出した平均比表面積径は 900 nm であった。一方で, Rietveld解析結果より結晶子径は 80 nm であった。TEMにより高倍率で微構造を観察すると, 一つの粒子内に結晶化して

いる部分とアモルファスの部分が存在していることが分かり, C12A7結晶が同組成のガラス状態から結晶化している可能性が示唆された。また, 合成した試料は 950°C でポストアニールすることにより結晶化が促進され, ポストアニール後の粒子の組成が均一であったことから, ポストアニール前のアモルファスも結晶と同組成であった可能性が示唆された。

今後は、発生するプラズマエネルギーを制御し、エネルギーを均一に分布させる必要があると思われる。結晶化の制御や微粒子の合成が可能となれば、液中プラズマ法は微粒子の低温合成法として有用となると思われる。

文 献

- 1) S. Yang, et al.: "Partial oxidation of methane to syngas over promoted C12A7", *Applied Catalysis A: General*, **277**(2004) 239-246.
- 2) Z. Wang et al.: "Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C12A7-O⁻-based catalysts", *Applied Catalysis A: General*, **320**(2007)24-34.
- 3) M. Kitano, et al.: "Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store", *Nature Chemistry*, **4**(2012)934-940.
- 4) K. Hayashi, et al.: "Toumei Nanopo-rasu Kesshou: 12CaO·7Al₂O₃", *Optronics*, **10**(2004)140-148.
- 5) H. Hosono, et al.: "Active Anion Manipulation for Emergence of Active Functions in the Nanoporous Crystal 12CaO·7Al₂O₃: a Case Study of Abundant Element Strategy", *Journal of Materials Science*, **42**(2007)1872-1883.
- 6) The Ceramic Society of Japan: "Seramikkusu on Seizou Prosesu -Funmatsu Chousei to Seikei-", (1984)53-57.
- 7) H. Nameki: "Ekichuu Prazumahou niyoru Nanoryuusi Seizougijutsu no Kaihatsu nitsuite", *Aisanken Nyu-su*, **91**(2009)3.
- 8) O. Takai: "Syntheses of Nanoparticles by Solution Plasma Processing and Control of Interfaces", *Funsai*, **51**(2008)30-36.
- 9) N. Sano: "Ekichuu Houden Purazuma niyoru Nanomateriaru Gousei", *The Institute of Electrical Engineers of Japan*, **131**(2011)84-87.
- 10) N. Saito, et al.: "Synthesis process of gold nanoparticles in solution plasma", *Thin Solid Films*, **518**(2009)913.
- 11) Bruker AXS GmbH: "DIFFRACplus Professional TOPAS 4 User manual", (2008)41.