液中プラズマ法による新規カルシウムアルミネート化合物粉末の 合成と構造解析

坂元 尚紀^{1*}, 間根山 しおり¹, 豊田 泰史¹, 鈴木 脩人¹, 大野 智也², 川口 昂彦¹, 松田 剛²,
脇谷 尚樹¹, 鈴木 久男¹

Preparation and Analysis of New Phase of Calcium Aluminate Prepared by Solution Plasma Processing

Naonori Sakamoto^{1*}, Shiori Maneyama¹, Yasufumi Toyoda¹, Shuto Suzuki¹, Tomoya Ohno², Takahiko Kawaguchi¹,
Takeshi Matsuda², Naoki Wakiya¹ and Hisao Suzuki¹

Received 12 August 2016; Accepted 5 October 2016

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (so called C12A7) has been known as mayenite, which is a component of alumina cement. As the crystal is composed of positively charged nano-cages, it can clathrate several different anion species and show different outstanding properties, e.g., high oxidizing ability, high conductivity maintaining its optical transparency, catalytic reactivity for producing ammonia from nitrogen and hydrogen gases, etc., depending on the chemical species clathrated in the cages. In the present study, we focus on the newly obtained C12A7 prepared by solution plasma process and examined its phase stability and crystal structures of the unknown C12A7. TEM, XRD, TG-DTA analyses revealed the unknown C12A7 phase has large lattice parameters and small crystallite size compared to the standard (normal) C12A7 phase and is unstable in O_2 containing atmosphere, whereas is stable in H_2 atmosphere.

Keywords: Solution processing, Calcium aluminate, Mayenite, Clathrate, Solution plasma.

1. 緒 言

近年さまざまな分野でエネルギー問題や環境問題の解決が喫緊の課題となっているが、材料開発の分野においてもこれらは重要な課題である。多くの研究者によってさまざまなアプローチによる材料開発が行われているが、日本では多くの資源を海外からの輸入に頼っている現状から、高価なレアメタルなどの希少元素を用いない材料開発という観点での材料開発もまた極めて重要となっている。我々の身の周りに数多く存在する元素の存在量を表す指標としてクラーク数（地表を構成する元素の存在量を表す）が知られているが、クラーク数の上位10位に入る元素である酸素、アルミニウム、カルシウムからなる $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （以下 C12A7 と略す）の高機能化について細野らは数多くの興味深い報告をしている[1–4]。カ

ルシウムアルミネートである C12A7 は 100 年以上前からアルミナセメントの原料成分として利用されていた材料であり、この結晶は空気中での水蒸気の吸収・脱離現象を示すことが知られていた[5,6]。細野らはこの C12A7 結晶内には S_4 対称性（4 回回映軸）を有する約 0.4 nm のカゴ構造が存在し、かつそのカゴ内の陰イオンをさまざまな陰イオン種で置き換えることにより高電子電導性[1]、光による透明電子回路描画[2]、高酸化触媒特性[3]、高効率のアンモニア合成触媒としての特性[4]などの新たな機能を発現させられることを報告している。

C12A7 の結晶構造は立方晶であり、格子定数は約 1.199 nm である。2 分子の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ により単位胞が構成され、単位胞のうち $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ で表される構造は C12A7 のカゴを形成する骨格構造とみなすことができる。一つの単位胞につきこのカゴ構造は 12 個存在しており、価数が +4 価であることから一つあたりのカゴの価数としては +1/3 価と考えられる。この電荷を補償するように単位胞あたり合計で -4 価の陰イオンがカゴ内に包接されて結晶構造が安定化する。カゴ内に包接されうるイオンとしてこれまでに報告のあるものは OH^- , O^- , O^{2-} , Cl^- , F^- , H^- , e^- などがあるが、 O^- , H^- , e^- など一般に不安定な化学種であっても室温で安定的にカゴ内に包接されることが報告されている[1–4]。例えば e^- を包接したエ

¹ 静岡大学 電子工学研究所
(〒 432-8561 静岡県浜松市中区城北 3-5-1)
Research Institute of Electronics, Shizuoka University
(3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8561, Japan)

² 北見工業大学 工学部 マテリアル工学科
(〒 090-8517 北海道北見市公園町 165)
Department of Materials Science, Kitami Institute of Technology
(165 Koencho, Kitami, Hokkaido 090-8517, Japan)

* Corresponding Author sakamoto.naonori@shizuoka.ac.jp

レクトライドの存在はそれまでも知られていたが、それらは James L. Dye らによる有機分子とアルカリ金属から成るクラウンエーテル化合物などであり、これは空気を遮断した雰囲気下で、かつ-40°C 以下の低温でのみ存在し得る不安定な物質であった[7]。一方で C12A7 のエレクトライドは空気中でも 300°C 程度まで安定であるといわれており、カゴ構造内に包接されることでこれらの化学種がいかに安定化されるかが良くわかる。C12A7 のカゴ構造を構成する原子は包接される化学種により原子位置が変位することが知られているが、カゴ構造が変化することによってさまざまな種類の化学種の包接を可能にしているものと考えられる。このように C12A7 の結晶構造はその材料の物性と大きく関連していると考えられる。酸素・水素・ハロゲン以外の化学種を包接した例はこれまでに報告されておらず、これまでの報告と異なる新規 C12A7 結晶を合成することが出来れば新たな機能性を示すことが期待される。

著者らはこれまでに、C12A7 結晶の触媒特性向上につながる期待される C12A7 結晶の高比表面積化を目的として、溶液プロセスによる C12A7 結晶の合成を試みてきた。従来の C12A7 結晶の合成手法は比較的容易な固相合成法が主であるが、固相拡散を促進するために 1200°C 程度の高温を要する手法であった。高温焼成を行うと C12A7 結晶の一次粒子径が増大してしまうため、固相合成法では C12A7 の高比表面積化は困難であった。一方、カルシウムやアルミニウムを均一に含む有機物の前駆体溶液を調製し、乾燥・焼成・粉碎することによって一般的な固相合成法に比べ約 2.7 倍の比表面積向上が可能となる[8]。また、C12A7 前駆体溶液に室温で高周波プラズマを印加する液中プラズマ法によって微粒子化した C12A7 結晶の合成が可能であることを報告している[9]。液中プラズマ法では前駆体溶液中のイオンがプラズマのエネルギーによって活性化され結晶化した後に、前駆体溶液によって急冷されるために微粒子が合成されやすいと考えられている。また液中プラズマ法の報告例として、カーボンナノ粒子へのホウ素の固溶[10]や純シリコンナノ粒子合成[11]などがあり、還元雰囲気下での均一反応を促進すると考えられることから、通常の C12A7 と異なる新たな化学種を包接した C12A7 生成の可能性も期待される。これまで液中プラズマ法によって合成された C12A7 結晶の構造は明らかになっていなかったが、本論文では、その構造評価を行った結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 C12A7 前駆体溶液の調製

本研究では、化学溶液法によって C12A7 前駆体溶液を調製した。カルシウム原料として金属カルシウム（関東化学（株）、純度 98.0%）、アルミニウム原料としてアルミニウムイソプロポキシド（東京化成工業（株）、純度 98.0%）を使用し、溶媒には 2-アミノエタノール（関東化学（株）、純度 99.0%）を用いた。これらをビーカーに入れ、スターラーを用いて混合し、150°C で 2 時間リフ

ラックスを行った後、2-ブタノール（関東化学（株）、純度 99.0%）を加え、120°C でさらに 2 時間リフラックスを行った。それぞれの工程でリフラックスを行う理由は、溶液を均一に混合することと、金属アルコキシドの側鎖基を比較的大きい分子に置換することにより加水分解反応を抑制するためである。金属カルシウムとアルミニウムイソプロポキシドの秤量値はそれぞれ、1.963 g および 11.671 g であった。2-アミノエタノールと 2-ブタノールは、混合前の体積比が 1:1 となるように混合した。前駆体溶液濃度は（C12A7 を一分子とみなし）40 mM、溶液全体の体積は 100 mL となるように調製した。

2.2 液中プラズマ法による C12A7 微粒子の合成

調製した C12A7 前駆体溶液をタングステン電極（直径 1 mm）を備えたガラスビーカー内に移し、室温・大気中でプラズマを発生させることにより微粒子を得た。液中でのプラズマ発生に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、繰り返し周波数 30 kHz、パルス幅 1.2 μ s、印加電圧 1.4 kV の条件でプラズマを発生させた。タングステン電極間距離は 5 mm とし、放電後、電極先端部に付着した析出物を採取した。採取された析出物はエタノールで洗浄した後、150°C で 1 時間乾燥させた。

得られた粉末の微構造・結晶構造は X 線回折装置（XRD; Bruker AXS, D8 Advance）、透過型電子顕微鏡観察（TEM; JEM2100F, JEOL）により評価した。TEM 観察に際しては試料粉末をエタノール中に分散し、これを市販のマイクログリッド上に滴下した後に室温で乾燥させた試料を観察した。また一次粒子径を評価するために XRD パターンのリートベルト解析を行い（DIFFRAC Plus Professional TOPAS Ver.4 ソフトウェアを使用）、併せて TEM による暗視野像観察、格子像観察ならびに走査透過像観察（STEM）と蛍光 X 線分析による元素分布評価を行った。さらに C12A7 結晶相の雰囲気安定性を評価するため、酸素雰囲気下と水素雰囲気下で 950°C でポストアニールを行い、結晶相の変化を観察した。

3. 結果と考察

3.1 結晶相の評価

液中プラズマ法によって得られた粉末の XRD パターンを Fig. 1 に示す。得られた粉末には主相として C12A7 が、副相として CaAl_2O_4 （CA と略す）が含まれており、さらに C12A7 相のピークは全ての面指数において二つのピークに分離していることが分かる。このことは格子定数の異なる 2 種類の C12A7 相が含まれていることを示唆している。リートベルト解析の結果、これらの相はそれぞれ、①高角度に現れる相（これまでに報告のある C12A7 相と同等の 1.198 nm の格子定数を持ち、結晶子径約 183 nm の結晶相）と ②低角度に現れる相（これまでに報告のない 1.205 nm の格子定数を持ち、結晶子径約 93 nm の結晶相）であることが明らかとなった。低角度側の相を通常の C12A7 相、高角度側の相を新規 C12A7 相と見なし、さらに詳細な解析を行った。

Fig. 1 XRD patterns of sample prepared by solution plasma processing
 (a) whole pattern and (b) enlarged pattern from 45 to 60 degrees of 2 theta, surrounded by dotted line in the whole pattern
 All of the C12A7 peaks split into two, which implied there were two similar C12A7 phases with different lattice parameters.

Fig. 2 TEM images of the sample prepared by solution plasma processing
 Images (a) to (c) show the area with large crystallites:
 (a) bright field image (b) dark field image (c) selected area electron diffraction pattern of the large particle
 Images (d) to (f) show small crystallites:
 (d) bright field image (e) dark field image (f) selected area electron diffraction pattern of the imaging area (d)

3.2 微構造観察

液中プラズマ法によって得られた粉末の TEM 観察結果を **Fig. 2** に示す。粉末中には結晶子径が 100 nm を超える大きな C12A7 結晶 (**Fig. 2 (a)~Fig. 2 (c)**) と、これとは異なる結晶子径数十 nm 程度の微細な C12A7 粒子 (**Fig. 2 (d)~Fig. 2 (f)**) がそれぞれ観察された。明視野像 (**Fig. 2 (a)**および **Fig. 2 (d)**) で観察された二つの領域について暗視野像 (**Fig. 2 (b)**および **Fig. 2 (e)**) を比較すると、**Fig. 2 (b)**では結晶子径の大きい粒子が観察される一方、**Fig. 2 (e)**では数十 nm の結晶子が明瞭に観察された。また電子回折パターン (**Fig. 2 (c)**および **Fig. 2 (f)**) から、大粒子は結晶性の高い C12A7 であり、小粒子はアモルファス相中に混在する微細な C12A7 結晶であることが分かる。XRD パターンに現れた二種類の結晶相は結晶子サイ

ズが異なっていることから類推すると、結晶子径の小さい結晶が新規 C12A7 相であり、結晶子径の大きい結晶が通常の C12A7 相であると考えられる。またこれらの結晶の高分解能観察の結果を **Fig. 3** に示す。結晶格子像が明瞭に観察されており、これらの結晶の高い結晶性が伺える。また新規 C12A7 相はアモルファス相の中に混在していることが推察される一方、通常の C12A7 結晶は結晶表面に至るまで完全に結晶化している。このことから、新規 C12A7 相は液中プラズマ法に特有な急冷過程を経ることによって形成されたことが示唆される。

試料中に含まれる元素分布を調査するために液中プラズマ法により合成された試料の STEM-EDS 観察を行った結果を **Fig. 4** に示す。原子番号 Z の 2 乗に比例するといわれている HAADF 像のコントラストと各元素マッピング

グのコントラストに大きな差は見られておらず、得られた粉末中にはCa, Al, OといったC12A7を構成する元素が均一に分布していることが分かる。一方で試料にはCやNといった前駆体溶液由来と考えられる元素が若干混在しており、これらの一部が試料中に取り込まれていることが示唆された。なお、タングステン電極等による

Fig. 3 High resolution TEM images of the sample prepared by solution plasma processing
Images (a) and (b) show the area with large crystallites:
(a) low magnification (b) enlarged image of the area surrounded by dotted line in (a)
Images (c) and (d) show the area with small crystallites:
(c) low magnification (d) enlarged image of the area surrounded by dotted line in (c)

する他元素のピークは検出されないことが過去の研究により明らかとなっている[9]。

3.3 結晶構造の安定性に関する評価

新規 C12A7 結晶の結晶構造安定性を評価するため、酸素雰囲気中で TG-DTA 測定を行った (Fig. 5) ところ、600°C~950°C の温度域において重量の増減が観察された。酸素を包接した通常の C12A7 ではこのような挙動は観察されないため、この現象について詳細に検討した。600°C, 800°C, 950°C のそれぞれの温度で試料を酸素雰囲気下で焼成した結果の XRD パターンを Fig. 6 に示す。この結果、焼成温度の上昇に伴う C12A7 のピーク自体に大きな変化は起こらないものの、二つに分離した C12A7 のピークのうち高角側 (すなわち通常の C12A7 相) の

Fig. 5 TG-DTA of the sample prepared by solution plasma processing (under O₂ atmosphere)
There were seen obvious weight change in the temperature range of 600 to 950 degree C.

Fig. 4 HAADF-STEM images and EDS mapping of the sample prepared by solution plasma processing
As all of the images look similar, one can recognize that the chemical components included in the sample, especially Al, Ca, O are well distributed in the particle.

Fig. 6 XRD patterns of the sample

(a) as-prepared by solution plasma processing, (b) annealed at 600 degree C, (c) annealed at 800 degree C, and (d) annealed at 950 degree C under O₂ atmosphere, respectively

It was obviously understood that the unknown C12A7 phase disappear with increasing annealing temperature in O₂ atmosphere.

Fig. 7 Changes of (a) crystallite phase ratios (calculated from intensity of XRD patterns) and (b) lattice parameters of the standard and unknown C12A7 phases with different annealing temperatures in oxygen atmosphere

It can be understood that the unknown C12A7 diminished with increasing annealing temperature in the oxygen atmosphere, which indicates the unknown phase is unstable in the oxygen containing atmosphere.

ピーク強度が強くなり、低角側（新規 C12A7 相）のピーク強度が減少し、消滅することが分かった。この傾向を明確にするため、XRD パターンから算出した結晶相割合（リートベルト解析による）の変化と結晶格子定数の変化の二つのパラメータについて温度依存性をプロットした結果を Fig. 7 に示す。600°C 程度までは大きな変化は起こらないが、600°C～950°C の間に新規 C12A7 相が消滅する傾向が明らかとなった。このことから、酸素雰囲気中で安定に存在する通常の C12A7 相とは異なり、新規 C12A7 相は酸素を含む雰囲気では不安定な準安定相として存在していることが示唆された。一方、還元雰囲気下（水素雰囲気下）で熱処理を行ったところ（Fig. 8）、酸素雰囲気下での焼成と逆の現象、すなわち低角側の新規 C12A7 結晶相のピークが強まり、かつ通常の C12A7 結晶相が消滅することが明らかとなった。この結果は、液中プラズマ法によって合成された新規 C12A7 結晶が還元雰囲気下で安定化することを示唆している。C12A7 はカゴ構造内の包接化学種によって大きく物性が変化するが、この挙動は、酸素あるいは水蒸気を含む雰囲気中で安定化することが知られている通常の C12A7[12]とまったく

Fig. 8 XRD patterns of the sample prepared by solution plasma processing

(a) as prepared (b) after O₂ annealing (c) after H₂ annealing Stability of the normal and unknown C12A7 against post annealing atmosphere were obviously indicated. The normal C12A7 phase was stable in the O₂ atmosphere, whereas the unknown C12A7 was stable in the H₂ atmosphere.

異なる挙動であることから、カゴ構造内に従来の C12A7 とはまったく異なる包接化学種を有している新しい C12A7 結晶相である可能性を示唆していると考えられ

る。液中プラズマ法ではカーボンナノ粒子[10]や純シリコン[11]の合成等が可能なことから、反応場としては還元雰囲気下に相当するものと予想される。本研究で得られた新規 C12A7 相についても還元雰囲気下で安定な相の合成に適した条件であったことが示唆される。

4. 結 言

液中プラズマ法によって合成される C12A7 結晶について、以下のことが明らかとなった。

- ・合成後の粉末には通常の C12A7 結晶と新規 C12A7

結晶が含まれること

- ・新規 C12A7 結晶は結晶子サイズが小さいナノ粒子であり、液中プラズマ法お特有の急冷過程で生成された結晶相である可能性があること
- ・新規 C12A7 結晶は通常の C12A7 結晶の格子定数より大きい結晶であり、また酸素雰囲気下で不安定、水素雰囲気下で安定となる準安定相であること

今後は新規 C12A7 結晶のカゴ構造内に包接されている化学種に関するさらに詳細な調査を行っていく予定である。

References

- [1] S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, High-density electron anions in a nanoporous single crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4\text{e}^-)$, *Science*, 301 (2003) 626–629.
- [2] K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor, *Nature*, 419 (2002) 462–465.
- [3] M. Nishioka, H. Nanjyo, S. Hamakawa, K. Kobayashi, K. Sato, T. Inoue, F. Mizukami, M. Sadakata, O^- Emission from $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ and MSZ composite and its application for silicon oxidation, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2235–2239.
- [4] M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S.-W. Kim, M. Hara, H. Hosono, Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store, *Nat. Chem.*, 4 (2012) 934–940.
- [5] J. Jeevaratnam, F. P. Glasser, L. S. D. Glasser, Anion substitution and structure of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, *Journal of The American Ceramic Society*, 47 (1964) 105–106.
- [6] R. W. Nurse, J. H. Welch, A. J. Majumdar, The $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ phase in the $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3$ system, *Transactions of the British Ceramic Society*, 64 (1965) 323–340.
- [7] M. J. Wagner, R. H. Huang, J. L. Eglin, J. L. Dye, An electride with a large six-electron ring, *Nature (London)*, 368 (1994) 726–729.
- [8] K. Ozawa, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, Fabrication of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ powders with high specific surface area by Sol-gel and ball-milling method, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 119 (2011) 460–463.
- [9] S. Maneyama, N. Sakamoto, N. Wakiya, T. Ohno, T. Matsuda, H. Suzuki, Low-temperature synthesis of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ particles by solution plasma processing, *Funtai oyobi Funmatsu Yakin*, 61 (2014) 93–98.
- [10] G. Panomsuwan, N. Saito, T. Ishizaki, Electrocatalytic oxygen reduction activity of boron-doped carbon nanoparticles synthesized via solution plasma process, *Electrochem. Commun.*, 59 (2015) 81–85.
- [11] G. Saito, N. Sakaguchi, Solution plasma synthesis of Si nanoparticles, *Nanotechnology*, 26 (2015) 1–8.
- [12] J. A. Imlach, L. S. D. Glasser, F. P. Glasser, Excess oxygen and the stability of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, *Cement And Concrete Research*, 1 (1971) 57–61.