

平成22年6月2日現在

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2007～2009

課題番号：19685019

研究課題名（和文）強還元条件下での微構造結晶の新規機能性

研究課題名（英文）New Functionalities in Microstructured Crystals Treated under Highly Reducing Conditions

研究代表者

林 克郎 (HAYASHI KATSURO)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号：90397034

研究成果の概要（和文）：

ありふれた元素を構成元素とする酸化物鉱物系結晶の微構造に、強還元性の化学種を閉じ込めることで、新しい機能性の開拓を試みた。水素化物(H^-)イオンを完全に包接したマイエナイト(C12A7)を初めて合成し、 H^- イオンの汎用的検出法を確立した。電子(e^-)を包接した C12A7 において、金属伝導機構を解明し、汎用的定量法を確立、また抗酸化性粉体としての機能性を示した。Sr 置換マイエナイトにおいても H^- , e^- の包接を実現した。

研究成果の概要（英文）：

New material functions have been explored by employing a methodology such that highly reducing chemical species are incorporated into microstructure of oxide mineral crystals that are composed of abundant elements. Fully hydride (H^-) ion-incorporated mayenite (C12A7) was synthesized at the first time, and general detection method for H^- ion was established. In electron (e^-)-incorporated C12A7, we elucidated the origin of metallic conductivity, established a general quantification method for e^- , and demonstrated its function as anti-oxidation powder. Incorporation of H^- and e^- was also realized in Sr-substituted mayenite.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2008年度	8,600,000	2,580,000	11,180,000
2009年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
年度			
年度			
総計	19,300,000	5,790,000	25,090,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：マイエナイト, 湿度センサー, エレクトライド, ヨードメトリー, C12A7, 水素化物イオン

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの籠状構造(ケージ)を持つ

12CaO·7Al₂O₃ 結晶(C12A7)では、化学的に活性な陰イオンであっても、ケージに閉じ込め

ことで室温大気中条件下でも安定に存続でき、様々な興味深い機能性が得られる。金属酸化物系において水素化物イオン(H⁻)の存在は、ほとんど認められていないが、C12A7のケージ内であればH⁻が容易に生成し、このケージ内のH⁻イオンは、最も安定な二元系金属水素化物であるCaH₂中のそれよりも熱力学的に遥かに安定ですらある。C12A7に一般的な水素還元処理を施し、紫外線照射を行うと、H⁻イオンが光イオン化によって電子を放出され、室温で永続的な絶縁体-導電体変換を生じさせる事が可能になる。また、電子は、ケージ内にゆるく束縛されているので、伝導性を持つC12A7は、2.5 eV程度の非常に低い仕事関数を示す。ゆえに、比較的低い電界によって容易に真空中に電子を引き出す事ができるようになる。このような強還元性の化学種が導入できる必要条件の一つが、自身の格子が強還元性の陰イオン自体で分解してしまわない事である。

2. 研究の目的

本研究は、強還元性の条件ならではの実現できる、金属酸化物の機能性を開拓すべく、典型元素の軽金属を構成元素とする酸化物で、特に、鉱物系の比較的「複雑な構造」を持つ結晶に着目する。籠状構造などに強還元種を閉じ込めるという方法論をサポートするために、種々の活性種のもたらす特性・機能性の理解と開拓も併せて進める。概して、典型軽金属は、酸化物の生成自由エネルギーが大きく、強還元性の化学種を閉じ込めておくのに適切な構造を有している結晶系であり、また、未知の有用な機能性が眠っている期待がある。

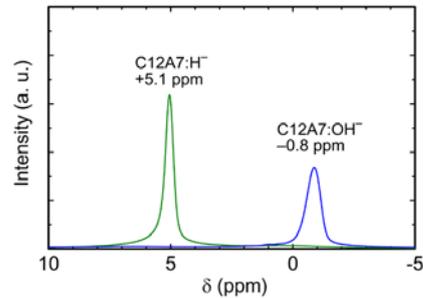
3. 研究の方法

(1) H⁻, e⁻などの還元活性種を微構造結晶に導入するために、酸素分圧を電気化学ポンプによって雰囲気を精密制御する手法と、活性金属等と真空封入処理する手法を用いた。
 (2) 検出法評価法として固体高分解能核磁気共鳴(NMR)法、電子スピン共鳴(ESR)法、および放射光X線回折法などを用いた。またそれらの結果を理論計算によっても検証した。

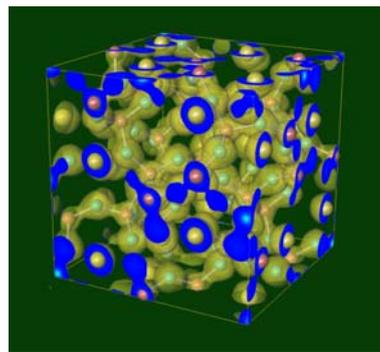
4. 研究成果

(1) C12A7結晶において、完全H⁻イオン包接体[Ca₂₄Al₂₈O₆₄]₄H⁻を初めて合成し、固体高分解能NMR法と理論計算の共同で明確に証明した。NMR信号の宿主結晶依存性が予測できるようになったことで、他の結晶系でのH⁻イオン検出が可能になった。
 (2) C12A7エレクトライド[Ca₂₄Al₂₈O₆₄]₄e⁻の金属伝導性の起源を、電子ドーピングが進むほど格子の歪が緩和されるという特異なメカニズムによる事を、主に放射光測定から明

らかにした。



(1) H⁻生成の汎用的評価

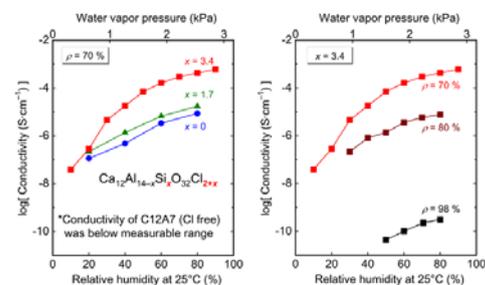


(2) e⁻高濃度導入による歪み緩和

(3) 平衡相ではない12SrO·7Al₂O₃結晶の粉末合成法を確立し、さらにO⁻, O₂⁻, H⁻, e⁻の活性種を包接させた。e⁻の状態分析から、C12A7よりも優れた電子放出特性が期待できる事を示した。

(4) e⁻, H⁻を包接するC12A7粉末が水系で光触媒からの活性酸素生成を抑制し、また皮脂成分の酸化を抑制する効果を見出した。類似の機能を有するPt微粒子を、安価な当該材料で代替すべく実用化研究を進めた。

(5) Si, Clを添加したC12A7置換体が、最大で4桁の伝導度変化を伴う、高感度の湿度センサーとして機能する事を発見した。



(5) 高感度湿度センサー機能

(6) マイエナイト型結晶以外に、典型元素酸化物結晶において、H⁻イオンおよびその光誘起によるe⁻の生成を見出した。

(7) マイエナイトなどのケージ中に捕獲された電子の定量のための、電子が直接酸化還元

種となるヨウ素酸化還元的定法を確立した。

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 8 件) ※全て査読有

- ① Katsuro Hayashi, Hiroki Muramatsu, Satoru Matsuishi, Toshio Kamiya, Hideo Hosono, “Humidity-Sensitive Electrical Conductivity in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x\text{O}_{32}\text{Cl}_{2+x}$ ($0 < x < 3.4$) Ceramics,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, J11-J13 (2009). 査読有
- ② 林克郎, 細野秀雄, “ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) 系の機能性透明導電体材料,” 表面技術 **60**, 641-646 (2009).
- ③ Jiang Li, Katsuro Hayashi, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono, “Field-Assisted Sustainable O^- Ion Emission from Fluorine-Substituted $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ with Improved Thermal Stability,” *Solid State Ionics* **180**, 1113-1117 (2009).
- ④ Yoshimasa Nishio, Kenji Nomura, Masashi Miyakawa, Katsuro Hayashi, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, “Fabrication and Transport Properties of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) Electride Nanowire,” *Phys. Stat. Sol. A*, **205**, 2047-2051 (2008).
- ⑤ Katsuro Hayashi, Naoto Ueda, Satoru Matsuishi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, “Solid State Syntheses of Nanoporous Crystal $12\text{SrO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ and Formation of High Density Oxygen Radicals,” *Chem. Mater.* **20**, 5987-5996 (2008).
- ⑥ Takatoshi Nomura, Katsuro Hayashi, Yoshiki Kubota, Masaki Takata, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, “Anion Incorporation-Induced Cage Deformation in $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$,” *Chem. Lett.*, **36**, 902-903 (2007).
- ⑦ Sung-Wng Kim, Satoru Matsuishi, Katsuro Hayashi, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, “Fabrication of Room Temperature-Stable $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Electride,” *J. Mater. Sci. Electron.* **18**, S5-S14 (2007).
- ⑧ Koichi Kajihara, Satoru Matsuishi, Katsuro Hayashi, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, “Vibrational Dynamics and Oxygen Diffusion in a Nanoporous Oxide Ion Conductor $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Studied by ^{18}O Labeling and Micro-Raman Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14855-14861 (2007).

[学会発表] (計 25 件)

- ① 吉住年弘, 細野秀雄, 林克郎, “ヨウ素還元適定法による $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ に包接された電子および水素化物イオンの定量,” 日本セラ

ミックス協会 2010 年年会, 東京農工大学 (小金井市), 2010/3/23

② 吉住 年弘, 細野秀雄, 林克郎, “水素化物イオン包接による $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の還元力発現と包接濃度定量法の開発,” 日本セラミックス協会 第 22 回 秋季シンポジウム, 愛媛大学 (愛媛), 2009/9/18

③ 林克郎, 松石聡, 細野秀雄, “ストロンチウム・マイエネイト $12\text{SrO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ に包接される陰イオンの化学状態,” 日本セラミックス協会 第 22 回 秋季シンポジウム, 愛媛大学 (愛媛), 2009/9/18

④ Jiang Li, Katsuro Hayashi, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, “Oxide Ion Conductivity in Single Crystalline $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$: the Effect of Incorporated Anions,” The Third International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-3), Mielparque Yokohama (Yokohama), 2009/6/17

⑤ Toshihiro Yoshizumi, Sung-Wng Kim, Hideo Hosono, Katsuro Hayashi, “Reducing Power of Hydride Ion-or Electron-Doped Mayenites Dissolved in Water,” The Third International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-3), Mielparque Yokohama (Yokohama), 2009/6/17

⑥ 林克郎, “ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を基点とした材料機能開拓: 派生体と酸素ラジカル放出,” 活性酸素吸蔵物質に関する研究講演会, 産業技術総合研究所 中部センター, 2009/2/20

⑦ 林克郎, Peter V. Sushko, 野村尚利, 平野正浩, Alexander L. Shulger, 細野秀雄, “ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶中の H^- および H^+ イオンの反転した NMR 化学シフト,” 第 47 回セラミックス基礎科学討論会, グランキューブ大阪 (大阪市), 2009/1/8-9

⑧ Katsuro Hayashi, Hiroki Muramatsu, Satoru Matsuishi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, “Humidity-Sensitive Electrical Conductivity in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x\text{O}_{32}\text{Cl}_{2+x}$ Ceramics,” The IUMRS international conference in Asia 2008, 名古屋国際会議場 (名古屋市), 2008/12/9-13

⑨ 林克郎, “Refractory Oxide の実力を試す,” 元素戦略キックオフミーティング, 東工大 (すずかけ台, 横浜市), 2008/11/20

⑩ 最上理映, 金 辰也, 阪口博之, 林克郎, 平野正浩, 細野 秀雄, “ C12A7:H^- および C12A7:e^- のヒドロキシルラジカル消去能,” 応用物理学会, 中部大学 (名古屋市), 2008/9/2-5

⑪ 梶原浩一, 松石聡, 林克郎, 平野正浩, 細野秀雄, “ C12A7 の赤外格子振動と酸素拡散,” 無機マテリアル学会, 首都東京大学 (八王子市), 2008/6/5-6

⑫ Katsuro Hayashi, Peter V. Sushko, Takatoshi Nomura, Masahiro Hirano, Alexander L. Shulger, Hideo Hosono, “Reversed Chemical Shifts of H^+

and H⁻ ions in ¹H-NMR of Metal Oxides, STAC-II, OVTA(千葉市), 2008/5/30-6/1.

⑬ Katsuro Hayashi, Naoto Ueda, Satoru Matsuishi, Toshio Kamiya, Hideo Hosono, Formation of Oxygen Radical Anions and Catalytic Effects on Carbon Combustion in 12SrO·7Al₂O₃, STAC-II, OVTA (千葉市), 2008/5/30-6/1

⑭ Katsuro Hayashi, Hiroki Muramatsu, Satoru Matsuishi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, “Humidity-Sensitive Electrical Conductivity in Chlorine-Doped Mayenite Derivatives Ca₁₂Al_{14-x}Si_xO₃₂Cl_{2+x} (0 < x < 3.4),” STAC-II, OVTA(千葉市), 2008/5/30-6/1

⑮ 林克郎, “12CaO·7Al₂O₃ (C12A7)の機能性透明導電体および真空技術応用,” 材料機能ドライプロセス部会 第74回例会, 千葉工業大学津田沼キャンパス, 2008/5/16

⑯ 野村尚利, 林克郎, 神谷利夫, 平野正浩, 細野秀雄, 久保田佳基, 高田昌樹, “O²⁻およびOH⁻イオンを包接した 12CaO·7Al₂O₃ 結晶の異なるケージ構造変化と包接陰イオン分布,” 日本セラミックス協会 2008 年年会, 長岡技術科学大学(新潟県長岡市), 2008/3/20-23.

⑰ 西尾幸真, 野村研二, 宮川仁, 柳博, 林克郎, 神谷利夫, 平野正浩, 細野秀雄, “電子ドープ 12CaO·7Al₂O₃ (C12A7:e) ナノワイヤの電気伝導特性制御,” 日本セラミックス協会 2008 年年会, 長岡技術科学大学(新潟県長岡市), 2008/3/20-22

⑱ 林克郎, 植田直人, 松石聡, 神谷利夫, 細野秀雄, “S12A7の生成過程と結晶構造,” 3 大学 3 研究所連携プロジェクト公開討論, 東工大 (大岡山, 世田谷区), 2008/3/14

⑲ 林克郎, 村松大樹, 細野秀雄, “塩素添加 C12A7 系多孔体の表面水素イオン伝導,” 3 大学 3 研究所連携プロジェクト公開討論, 東工大 (大岡山, 世田谷区), 2008/3/14

⑳ 梶原浩一, 松石聡, 林克郎, 平野正浩, 細野秀雄, “¹⁸O 同位体置換と顕微ラマン分光法による包接化合物 12CaO·7Al₂O₃ の赤外格子振動と酸素拡散の評価,” セラミックス基礎科学討論会, 名古屋国際会議場 (名古屋市), 2008/1/10-11

㉑ 久保田佳基, 高田昌樹, 金聖雄, 野村尚利, 林克郎, 細野秀雄, “粉末回折法によるエレクトライド C12A7 の結晶構造解析,” 放射光学会, 立命館大(びわこ草津), 2008/1/12-14

㉒ 林克郎 “酸素ラジカルおよび水素化物陰イオン— ナノポーラス結晶 C12A7 を機軸として,” 4 セラミックス研究機関合同講演会, JFCC(名古屋), 2007/12/6

㉓ 久保田佳基, 高田昌樹, 金聖雄, 野村尚利, 林克郎, 細野秀雄, “放射光粉末回折法により求めた C12A7 のケージの歪構造,” 結晶学会, 東工大 (大岡山, 世田谷区), 2007/12/1-3

㉔ 林克郎, “水素化物イオン(H⁻)のホスト金属酸化物としての C12A7,” セラミックス総合討論会 2007, 京都エミナース(京都市), 2007/10/26-27

㉕ 梶原浩一, 松石聡, 林克郎, 平野正浩, 細野秀雄, “ナノポーラス酸化物イオン伝導体 12CaO·7Al₂O₃ の赤外格子振動、包接酸素種および酸素拡散,” 日本セラミックス協会関東支部発表会, 2007/8/30-31

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

①

名称: 抗酸化剤及び抗酸化化粧料
発明者: 細野秀雄, 平野正浩, 林克郎, 阪口博之, 最上理英, 金辰也,
権利者: 国立大学法人東京工業大学、株式会社ファンケル
種類: 特許
番号: 特願 2008-287781, 特開 2009-161728
出願年月日: H20.11.10
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 3 件)

①

名称: 電気伝導性 12CaO 7Al₂O₃ 化合物とその製造方法
発明者: 細野秀雄, 平野正浩, 林克郎, 宮川仁, 田中功
権利者: 科学技術振興機構
種類: 特許
番号: 特許第 4245608 号
取得年月日: H21.1.16
国内外の別: 国内

②

名称: 水素含有電気伝導性無機化合物
発明者: 細野秀雄, 林克郎, 平野正浩
権利者: 科学技術振興機構
種類: 特許
番号: 特許第 4219821 号
取得年月日: H20.11.21
国内外の別: 国内

③

名称: 12SrO·7Al₂O₃ 化合物とその合成方法
発明者: 細野秀雄, 林克郎, 平野正浩
権利者: 科学技術振興機構
種類: 特許
番号: 特許 4105447 号
取得年月日: H20.4.4
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

林克郎 (HAYASHI KATSURO)
東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号: 90397034

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし