

論文の内容の要旨

論文題目 固体表面からの気相負電荷酸素原子の生成法に関する研究

氏名 鳥本 善章

本研究は、エアレーション酸化反応における酸素ラジカル制御の必要性に端を発し、ラジカル制御に必要な均一かつ高効率なラジカルを生成させる技術を開発することを目的とした。従来から検討されている放電等の既存技術の改良ではなく、セラミクス膜を用いた新しい原理に基づくラジカル生成方法を考案した。具体的には、酸素イオン伝導体膜（YSZあるいはアルミン酸カルシウム）を用い、これらの膜と空間を隔てて設置された正電極間に電圧を印加することで酸素ラジカル（負電荷酸素原子）が気相中で生成できることが確認された。

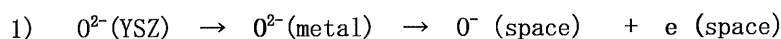
以下、本研究を通して明らかにした「酸素イオン伝導体膜を用いた新規ラジカル生成技術」に関する成果を、簡単にまとめる。

実験初期段階においては、既往の研究で紹介されているように、YSZを酸素ポンプとして用いた場合に、アノード側で発生する活性酸素種の同定を試みた。YSZ電極上での酸化還元機構から、アノード極では電極側に電子が移動するため、活性種は電荷的に中性な酸素分子種である。実験条件等から活性酸素分子種としては、一重項酸素（ $^1\Delta g$ ）の存在がクローズアップされたこの酸素は基底状態酸素より $0.98 eV$ だけ高いエネルギーを有し、反応性も高くかつ寿命も長いとされている。一重項酸素の測定には、励起状態から基底状態に失活する際の発光を測定する光測定方法や、基底状態とのエネルギー特性差を用い、一光子プラス二光子吸収によって励起した解離電子を測定する共鳴多光子イオン化法（REMPI）が既存のレーザー測定技術として存在する。実験条件的に、REMPIが最適であるとの判断に基づいて、YSZ酸素ポンプ条件で発生すると考えた一重項酸素の測定を試みた。結果は、測定感度範囲内では活性酸素の存在は確認できなかった。

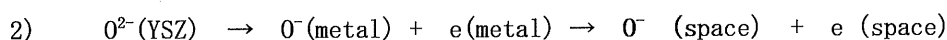
次に、アノード電極上で存在が可能であろう負電荷酸素（ O^{2-} 、 O^- 、 O_2^- ）の引き出し方法を考えた。YSZアノード電極と空間を隔てた正電極を設置し、両電極間に電位を加えることで負電荷物の脱離現象の確認を試みたところ、暗電流以上の放電現象が観測できた。この現象にヒントを得、YSZアノード電極と空間電極間に存在する負電荷物の同定実験を行った。実験は、設定されたダイレーザーを用い、負電荷を有する物質の電子解離エネルギー（photo-detachment）の測定を行った。実験結果から、定性的に負電荷酸素原子（ O^- ）の電子解離エネルギーを観測できた。この現象をさらに明らかにするためには、負電荷酸素種の質量を測定すべく、四重極質量分析計（Q-MS）等の分析同定手段が必要となった。負電荷物観測用に改良された分析装置Q-MSを用いることで、YSZアノード電極と空間電極間に生成する負電荷物は、負電荷酸素原子（ O^- ）と電子であることが確認できた。得られた結果から、YSZと

アノード電極と気相とが接する三相界面における脱離反応を考察することで、 O^- および電子の脱離モデルの構築を試み、次に示す3ケースの反応を提案した。

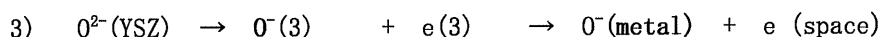
反応1)として、YSZ格子欠陥中の O^{2-} が金属上に移り、金属上から気相へ脱離すると考え；



反応2)では、格子欠陥中の O^{2-} が O^- 及び電子として金属上に移り、さらに気相へ放出されるとして；



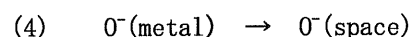
反応3)においては、格子欠陥中の O^{2-} は三相界面を経由し電子は気相へ、 O^- は金属上に移り、次いで気相へ放出されると考え；



* (3) は三相界面を、(space)は気相を意味する。

以上、提案した3つの反応機構の議論を進展させるには、電子および O^- の量比を観測する必要があり、分析技術として飛行時間型質量分析手法(TOF-MS)の導入を行った。TOF-MSには、構造および運転上簡易性を有する直線型を用い、実験結果から、YSZアノード電極から脱離する O^- および電子の量比はおよそ1 ($e : O^- = 1 : 1$)であることが確認され、これらアニオン種の脱離は逐次反応過程を伴うことが判明した。すなわち、低温域では O^- の熱脱離律速であり、高温域では三相界面付近での電子脱離律速である事が明らかになった。

以上の結果を考察すると、YSZと空間電極間の電界によって、三相界面に存在するYSZ格子中の O^{2-} が電子を空間に放出し、格子から解放される。電子を放出した O^{2-} は O^- として気相中に遊離し、再び金属表面に吸着し、さらに気相へと脱離して行くという反応式3および次式4の脱離モデルに従うと考えた。



さらに、 O^- の熱脱離に関しては、YSZ内をイオン拡散する O^{2-} の電荷を保証すべく、金属電極内では正電荷がYSZ界面付近に存在することとなる。それ故に、金属電極内では分極が生じ、仕事関数(work function)が増大し、電極表面に存在する O^- と金属の化学結合力が低下すると考えられる。また、このような金属電極上の酸素は、電界を変化させることで被覆率が変化するため、金属との結合力が変化し、結果として金属上から脱離する O^- 脱離エネルギーも変化する。以上のことを考慮し、現象の数式化を試み、固体表面での脱離吸着Elovich型モデルを用いることで、アノード電極上からの O^- 脱離現象が説明出来ることが判明した。

$$d[O^-]/dt = a \times \exp(-(E_d - \alpha \theta) / RT) \quad \text{Elovich-type 式}$$

表面被覆率 θ が電界に比例すると仮定した場合

$$\theta = b(V/d)$$

よって、

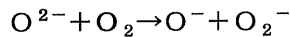
$$d[\text{O}^-]/dt = a \times \exp(- (E_d - b V/d) / RT)$$

a, b : 定数 V/d : 電界 E_d : 脱離活性化エネルギー

θ : 金属表面被覆率

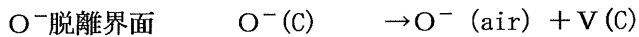
しかし、YSZアノード極と空間電極という組み合わせを用いる限り、三相界面付近での反応およびYSZアノード極上での脱離律速過程は避けがたく、 O^- 脱離量としての目標限界 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) を超えることは困難である。さらなる O^- 脱離量の増大を実現するためには、三相界面や電極を必要としない O^- 脱離機構が必要となり、種々のイオン伝導材料の調査を行った結果、C12A7がそれに相当すると考えた

このC12A7は、安価な材料を用いて生成されるアルミナセメント類で、マイクロポーラスケージ構造を有し ($[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot 2\text{O}^{2-}$) それらがネットワーク構造を有するためイオン伝導性を示す材料である。マイクロポーラスケージ内では、電荷バランスから2個の O^{2-} が内在しており、酸素と反応を起すことで O^- および O_2^- がケージに内在する。この現象は、ESRによって確認されており、次のようなケージ内での酸素イオン (O^{2-}) 反応によって O^- が生成すると考えられている。



C12A7から O^- が連続脱離する可能性を確認する為、酸素イオン供給白金電極をC12A7の片側に作成し、 O^- の脱離側から空間を隔てたところに空間正電極を設置した。両電極間に電圧を印加することで発生するイオン量を電流計にて観測し、質量に関してはTOF-MSにて電子や O^- の同定を行った。得られた電流量は、YSZで得られた電流値の1000倍が観測され、その電流の90%以上は、 O^- であることが確認できた。

以上の結果から、C12A7カソード電極と空間電極間に電圧を印加して脱離する O^- の連続生成機構に関し、次のような反応スキームを提案した。



C12A7表面のケージボトルネックから温度と電界効果で気相中へ O^- は脱離する。 O^- の電荷分V(C)を補完し、カソード電極上で還元された O^- がV(C)を満たすべく $\text{O}^-(\text{C})$ が生成される。

前述反応スキームを考慮することで、C12A7とYSZに関する O^- 脱離量差についての考察を行う事が出来る。 O^- 脱離量の差は、三相界面および表面電極の有無である。C12A7では、電極を必要とせず、電界と温度でケージから直接 O^- が気相に脱離する。C12A7に比べYSZでは、格子中の O^{2-} が三相界面で電子を放出し ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^- + e$)、電子は電界に従

って気相へ、また O^- はアノード電極上に移動し、熱および電界によって気相中へ脱離するという多段ステップを経る必要がある。すなわち、電極からの脱離律速段階が存在することになる。このように異なる脱離機構が、 O^- 脱離量差に起因しており、 O^- フラックスを増大させる為の材料としてのC12A7の優位性が伺える。

以上、本研究の初期目的である、温度、圧力、混合形式等マクロな反応制御方式に依存するのではなく、ラジカルの積極的な生成と、濃度を制御することにより反応制御を可能にする新しいラジカル反応工学を築くべく第一歩として、酸素ラジカル生成技術に必要な均一に高効率で連続的に酸素ラジカル（負電荷酸素原子を O^- ）を生成させる基礎技術が出来たと考える。

今後は、得られた知見を基に、 O^- の応用開発が行われることを期待する。例えば、半導体分野においては、グラファイト化したレジスト膜のアッシング技術や、医療分野での殺菌、滅菌技術への応用などが考えられる。また、環境分野に関しても O^- の超酸化力を生かして、ダイオキシンや代替フロンなどの分解反応が可能であると考えられる。