

審査結果の要旨

論文提出者氏名 鳥本 善章

本論文は、「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」と題し、ラジカル制御に必要な選択的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ている。具体的には、酸素イオン伝導体膜 (YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) 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システムを用い、酸素ラジカル (負電荷酸素原子) の気相中での生成法に関する研究を行っている。論文は全五章で構成されている。

第一章は、研究の背景および目的を確認し、既往のラジカル生成技術との比較を行うことで、固体電解質として Y S Z 膜を用いた気相ラジカル生成技術の新規性を述べている。

第二章では、Y S Z 膜を用いたラジカル生成技術構築の可能性を調べる為、2 種の実験を行っている。第一に、Y S Z を酸素ポンプとして用いた際に、アノード側で発生する活性酸素種の同定を試み、第二に、Y S Z アノード電極上で存在が可能であろうと考えられた負電荷酸素 (O^{2-} 、 O^- 、 O_2^-) の引き出し方法を考察している。第一の実験では、活性酸素種として一重項酸素 ($^1\Delta g$) の存在確認を共鳴多光子化方法 (REMPI) を用い観測を行ったが、測定感度範囲内では一重項酸素の存在は確認できなかった。第二の負電荷酸素 (O^{2-} 、 O^- 、 O_2^-) の引き出し方法として、Y S Z 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システムを構築した。Y S Z を 500°C に加熱し、電圧を印加することで、空間極に正電荷を与えたときに限り暗電流以上 (数十 pA) の放電現象が観測された。この現象にヒントを得、Y S Z 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 Dye レーザーを用いて行い、負電荷を有する物質の電子解離エネルギー (photo-detachment) の測定を行ったところ負電荷酸素原子 (O^-) の電子解離エネルギーが推測された。この現象を別の方法で確認する為四重極質量分析計 (Q-MS) による負電荷酸素種の質量分析を行ったところ、負電荷酸素原子 (O^-) と電子であることが確認された。さらには、Y S Z アノードから脱離した O^- の物性および工業的な有用性を述べ、得られた結果は、本研究で目的とした酸素ラジカルの有効な生成方法であることを確認している。

第三章では、Y S Z アノード電極から脱離する O^- の脱離活性化エネルギーを議論し、 O^- 生成機構を解明することにより、 O^- フラックス増大の可能性を検討している。アノード電極に金や銀を用いたり、Y S Z に代えて石英管を用いることで、脱離 O^- とイオン伝導に関与する酸素イオンおよびアノード電極の関係が議論された。その際に、脱離生成する O^- と電子の生成比率の議論も必要となり、実験装置として時間飛行型質量

分析計 (TOF-MS) を採用している。TOF-MS 結果から O^- と電子の生成比率は 1 : 1 であることから、YSZ 格子欠陥酸素イオンが O^- の生成機構に関与すると推定している。以上の結果より YSZ、アノード電極および気相とが接する三相界面における脱離反応を考慮し、 O^- および電子の脱離モデルの構築が試みられた。すなわち、気相 O^- の生成プロセスは、YSZ 格子欠陥中を移動してきた O^{2-} が、三相界面で 1 電子を気相中に放出し生成した O^- は金属上に移行し、次いで熱脱離により気相に放出されるというものである。本モデルの妥当性に関しては、 O^- および電子は逐次反応により生成するという実験結果および銀電極から脱離する O^- の活性化エネルギーから証明されるとした。このことより、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 ($\mu A/cm^2$) を超えることは困難であることも示された。

第四章は、 O^- 脱離量を飛躍的に増大させるためには、三相界面や電極を必要としない O^- 脱離機構を有する材料が必要であるとして、種々のイオン伝導材料の調査を行い、その結果 C12A7 がそれに相当することを見出している。マイクロポーラス構造を有する C12A7 ($[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 2O^{2-}$) は、ネットワーク構造を有するため、ケージ内で生成した O^- がイオン伝導性を示す物質である。C12A7 のイオン伝導性に関与する 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、さらに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で、電子や O^- の観測を TOF-MS で行ったところ、電流量でマイクロ A (YSZ で得られた電流値の 1000 倍) 以上が得られ、かつ、その電流の 90% 以上は、 O^- であることを確認している。

最終章の五章では、本研究の目的である、酸素ラジカル生成技術の確立に関し、C12A7 と空間電極の組み合わせで、高効率で連続的に負電荷酸素原子 O^- を生成させる基礎技術が実現されたことが述べられ、得られた知見を基に、 O^- の応用開発の一例として、半導体分野では、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、滅菌技術への応用可能性を示す実験結果を紹介している。

以上、本論文では、ラジカルをベースにした新しい反応制御技術としての選択的かつ高効率負電荷酸素原子生成技術開発のための基礎的知見を与えるもので、化学システム工学の発展に寄与するところ大である。

よって、本論文は学位 (工学) 請求論文として合格と認められる。