T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	マイエナイト中に包接された電子と水素化物イオンの定量とマイエナイト電子化物・金属複合体の熱電子放出特性
Title(English)	Quantitative Determination of Electron and Hydride Ion Incorporated in Mayenite and Thermionic Electron Emission Properties of Mayenite Electride-Metal Composites
著者(和文)	吉住年弘
Author(English)	Toshihiro Yoshizumi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9245号, 授与年月日:2013年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:林 克郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9245号, Conferred date:2013/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:Katsuro Hayashi
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第　　　号	学位申請者氏名	吉住　年弘

論文審査審査員		氏　名	職　名		氏　名	職　名
	主査	林　克郎	准教授	審査員	須崎　友文	准教授
	審査員	細野　秀雄	教授			
		神谷　利夫	教授			
		阿藤　敏行	准教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は"Quantitative Determination of Electron and Hydride Ion Incorporated in Mayenite and Thermionic Electron Emission Properties of Mayenite Electride-Metal Composites"（マイエナイト中に包接された電子と水素化物イオンの定量とマイエナイト電子化物-金属複合体の熱電子放出特性）と題し、英文 5 章から構成されている。

Chapter 1 "General Introduction"（総序論）では、マイエナイト($12CaO\cdot7Al_2O_3$, C12A7)結晶の特徴である、正電荷を帯びた籠構造(ケージ)と、ケージ内に電子や各種陰イオンを包接することで発現する機能性等についての概略を述べている。また従来の熱陰極の開発経緯に関するこれまでの報告を総括し、本研究の意義・目的を述べている。

Chapter 2 "Quantification of electron incorporated in mayenite by iodometric titration"（マイエナイトに包接された電子のヨウ素滴定による定量）では、ヨウ素滴定法の C12A7 包接電子濃度の定量への適用に関して記している。まずヨウ素適定法は陽イオンの酸化還元を利用した汎用手法であるが、C12A7 ケージ中の電子のようにホスト原子を持たない電子そのものに適用できるかは認識されていないことを指摘している。予備実験として、ヨウ素溶液中へ過剰量の電子を高濃度に包接する C12A7 エレクトライド試料を溶解させながら電気化学電位を測定し、ヨウ素分子が完全に還元された後に、電位が水の還元電位まで降下することを観測している。これよりヨウ素溶液中でプロトンよりもヨウ素分子が C12A7 のケージから放出された電子により優先的に還元されると判断し、ヨウ素滴定法により包接電子の定量が可能であると結論している。本滴定法により定量された電子濃度を、熱重量法による定量結果と比較し、良い相関を得ることで、本手法の精度を確認している。さらに、C12A7 エレクトライドにおいて、$0.4\text{–}2.1 \times 10^{21}$ cm^{-3} の電子濃度範囲での電子移動度および、金属-絶縁体転移の臨界濃度を再評価している。

Chapter 3 "Simultaneous quantification of electron and hydride ion incorporated in mayenite cages by deuterium-labeled volumetric analysis combined with mass spectroscopy"（質量分析を組み合わせた重水素ラベリング体積法によるマイエナイトケージに包接された電子と水素化物イオンの同時定量）では、新たに提案する重水素ラベリング体積法/質量分析法と、その応用としての C12A7 に包接された電子と H^- の同時定量について述べている。まず電子と H^- イオンは共に強還元種であり、ヨウ素適定でこれらを同時に定量することは困難であることを指摘している。そこで、試料を重水中に溶解させた際に、電子と H^- イオンが各々重水素イオンと反応することで、D_2 と HD を生成させ、四重極質量分析に

より識別して、これらの比を得ることで由来となる電子とH^-イオンの濃度を決定する手法が有効であると提案している。CaH_2を用いた還元処理を施したC12A7試料を対象として、電子とH^-イオン濃度の熱処理時間依存性を調べている。その結果、熱処理の初期でC12A7ケージ中の酸素が引き抜かれることで代わりに電子とH^-が包接され始め、さらに長時間の熱処理によって、ほぼ理論最大濃度2.3 × 10^{21} cm^{-3}の濃度のH^-イオンを包接するC12A7が得られることを示している。本手法はC12A7に限らず、新規酸水素化物などの欠陥濃度定量へ応用できることを示唆している。

Chapter 4 "Synthesis of mayenite electride-metal composites and its thermionic electron emission properties"（マイエナイト電子化物-金属複合体の合成とその熱電子放出特性）では、C12A7エレクトライドと金属Tiの複合焼結体の作成と、当該材料からの熱電子放出特性について述べている。本複合体の合成にあたり、C12A7エレクトライドの酸化や分解を防ぐため、真空中でカーボン金型での圧力印加のもと還元熱処理ができる放電プラズマ焼結法が有効であることを示している。本材料からの熱電子放出特性を評価しており、例えば温度700°C、印加電場4.0 × 10^4 V cm^{-1}の条件で1.4 mA cm^{-2}の高い電流密度を得ており、純粋なC12A7エレクトライドと同等の優れた電子放出能を維持できることを示している。また、電流-電圧特性の温度依存性から仕事関数を評価することで、2.1 eVとC12A7エレクトライドと同様かつ、アルカリ金属並みに低い値を計測しており、本複合体陰極の性能を示し、また複合体中のC12A7相から主要な電子放出が得られている事を示している。また、本複合材料が、純粋なC12A7と異なり金属材料と容易にオーミック接合することや、スポット溶接できるなどの工学上の利点を述べている。

Chapter 5"General Conclusions" (総結論)では、 本博士論文で得られた知見を総括している。

以上を要するに、本論文は、電子や H^-イオンを包接する C12A7 材料の評価運用に関する課題を解決するための、新たな手法を開拓することで、実際にこれまで困難であった当該材料中での電子やH^-イオン濃度の定量を容易とし、電子放出材料としての工学的な価値を高めている。また開拓した手法や概念は汎用的であり、電子や H^-イオンを陰イオン種として含む新規材料の開拓に寄与することが期待され、工学上および工業上貢献するところが大きい。よって我々は本論文が博士(工学)の学位論文として十分に価値あるものと認める。