

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
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,細野 秀雄,阿藤 敏行,須崎 友文,神谷 利夫
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:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文要旨

氏名: 吉住 年弘

学位: 博士(工学) Doctor of Engineering

学位授与年月日: 平成 25 年 6 月 30 日 東京工業大学授与

学位論文題目

(英名) Quantitative Determination of Electron and Hydride Ion Incorporated in Mayenite and Thermionic Electron Emission Properties of Mayenite Electride-Metal Composites

(和名) 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

目次

Chapter 1. General Introduction

Chapter 2. Quantification of Electron Incorporated in Mayenite by Iodometric Titration

Chapter 3. Simultaneous Quantification of Electron and Hydride Ion Incorporated in Mayenite Cages by Deuterium-Labeled Volumetric Analysis Combined with Mass Spectroscopy

Chapter 4. Synthesis of Mayenite Electride-Metal Composites and Its Thermionic Electron Emission Properties

Chapter 5. General Conclusion

Acknowledgements

Publication and Presentation List

博士論文要旨

博士論文内容要旨

-和文-

Chapter 1

博士課程において、マイエナイト($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, C12A7)のケージ構造に包接された電子と水素化物(H^-)イオンの溶液中における化学反応を用いた新規濃度定量法の開発を行った。さらに、C12A7 電子化物と金属 Ti を複合化し電子源材料としての特性評価を遂行した。Chapter 1 では、緒言として本博士論文の研究背景および目的と内容の導入を行っている。無機複合酸化物 C12A7 は、その特徴である正電荷帯電のケージ構造に電荷的中性を保つため O^{2-} , H^- イオンなどの陰イオンや電子を包接することができる。中でも研究対象である電子包接の C12A7 電子化物(C12A7:e^-)、 H^- イオン包接の C12A7 水素化物(C12A7:H^-)を取り上げ、従来用いられてきた包接化学種の濃度定量法とその課題を含め研究背景を記載した。また本研究の C12A7:e^- -Ti 複合体の立ち位置を示すため、低い仕事関数が報告されている C12A7:e^- (熱電子放出より 2.1 eV, 光電子分光より 2.4 eV と評価されている)の電子源材料としての開発経緯と、 LaB_6 など従来の電子源材料の仕事関数と開発状況を概観した。

Chapter 2

正電荷帯電した C12A7 ケージ構造に包接された電子のヨウ素溶液を用いた濃度定量法を開発した。本包接電子濃度定量法では HCl 溶液によりヨウ素溶液中において C12A7:e^- 粉末を溶解させ、ケージ構造から放出された包接電子により還元された I_2 分子の量を測定することで定量される。電気化学電位測定では、初めヨウ素溶液の電位である 0.62 V. vs NHE 付近であったが、 C12A7:e^- 粉末が溶解しヨウ素分子が完全に還元されたとき水素発生電位の 0 V. vs NHE 付近まで降下した。この電位測定結果から放出された包接電子が I_2 を還元し C12A7 包接電子の定量法として用いることができることが明らかになった。本包接電子濃度定量法により 4×10^{20} から $2.1\times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で定量した濃度値を熱重量法など従来用いられていた手法による見積もり結果との比較を行うとともに、定量値と電気測定の結果から C12A7:e^- の移動度の再評価を行った。特に本新規電子濃度定量法は各種分光器等を使用せず、溶液中で簡便に C12A7 固体に包接された電子濃度を化学的に定量する点に優位性がある。

Chapter 3

ボリュウメトリーを重水素イオン(D^+)による化学的ラベリングおよび質量分析法と組み合わせることで C12A7 包接の電子および H^- イオンの識別同時定量法を開拓した。C12A7 は電子と H^- イオンをそれぞれ単独だけでなく同時に包接することもできる。従来、この 2 化学種を識別し同時に定量する手法が望まれていた。電子と H^- イオンの両化学種を包接する C12A7 においては、Chapter 2 において開発した包接電子定量法を用いても、電子だけ

でなく H^- イオンもヨウ素分子を還元してしまい、2 化学種を同時に包接する試料においては用いることはできないため新規な定量法が必要であった。ボリュウメトリーをラベリング法、質量分析と組み合わせた本定量法では、 H^- イオンと電子を同時に包接する C12A7 粉末試料は $\text{DCl} \cdot \text{D}_2\text{O}$ 重溶媒によりアインホルン管中で溶解される。また重水素ラベリングされた放出ガスを管中で捕集し体積測定を行う。さらに試料ガスをシリンジにより採取し質量分析を行うことで C12A7 ケージから放出された電子、 H^- イオンの大部分がそれぞれ質量電荷比(m/e)により $\text{D}_2(m/e=4)$ 、 $\text{HD}(m/e=3)$ 分子として識別される。ボリュウメトリーをラベリング法および質量分析と組み合わせた本手法は、C12A7 包接電子と H^- イオンの識別同時定量を可能とする。

Chapter 4

C12A7: e^- を金属 Ti と複合化し熱電子放出測定を行うと共に仕事関数を評価した。カーボンダイスに粉末試料を充填し ~ 10 Pa 真空雰囲気チャンバー中において、機械的圧力 112 MPa を印加しながら 800°C で 5 分間の SPS 焼結を行うことで酸化と分解を防ぎながら C12A7: e^- を Ti 粉末と共に複合化し試料を得た。放出電流密度の測定は 700°C から 450°C 付近まで高温側から測定を行い、リチャードソン-ダッシュマン式を用いて評価したところ本複合体の仕事関数は 2.1 ± 0.3 eV となった。この値はこれまでに熱電子放出測定により報告されている C12A7: e^- 単体の仕事関数に一致する結果となった。また、 1000°C まで昇温したところ C12A7: e^- 相の分解による放出電流密度の降下が観測されたことも本複合体から得られる電流密度の大部分が C12A7: e^- からの熱電子放出に由来することを示している。C12A7: e^- 結晶は単に切り出し研磨しただけではオーミック状態を示さないため熱陰極材料として用いるにはカーボンヒーターとの間に金属箔を巻くことが必要であった。金属 Ti との複合体である本試料は金属箔を巻かずにカーボンヒーターと挟むことで通電加熱することができる。

Chapter 5

博士課程において得られた研究成果をまとめ記述した。

Acknowledgments

本研究を遂行するにあたりお世話になった方々への謝辞を記載した。

Publication and Presentation List

博士課程の研究において得ることができた成果をまとめた投稿論文、および国内学会、国際会議における発表をリストとしてまとめた。

Chapter 1

This doctoral thesis focuses on researches of Mayenite ($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, C12A7) incorporating with electron and H^- ion. In Chapter 1, backgrounds and aims of the researches in this doctoral thesis are described. The positively-charged cage structure of C12A7 can incorporate various anions such as H^- and O^{2-} ion to compensate charge-neutrality. Unique features of C12A7 are derived from chemical species incorporated in the cage structure. Thus, determination of incorporated chemical species is important to discuss properties of C12A7. In this doctoral thesis, Chemical determination methods of electron and H^- ion are developed. In addition, a composite of $\text{C12A7}\cdot\text{e}^-$ and metallic titanium was synthesized by using spark plasma sintering. For comparing with other thermionic cathode, conventional cathodes are generally introduced in this chapter.

Chapter 2

An iodometric titration was applied to develop a new determination method of electron incorporated in C12A7 cage. Electrochemical potential of a solution dissolved C12A7 electride samples was measured for confirming chemical reactions of this system. Initially, potential of the solution was 0.62 V vs. NHE corresponding to the potential of iodine solution. However, when the iodine molecules in the solution were reduced by electrons released from C12A7 cages, the potential dropped to around 0 V vs. NHE corresponding to the potential of H_2 evolution in aqueous solution. This result indicates that the iodine molecules were reduced by electrons released from C12A7 cages. This iodometric method was applied to quantify concentrations of electron incorporated in C12A7 cage. Concentrations determined in a range from $\sim 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ to $2.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ were compared with results estimated from TGA, reflectance analysis and electrical conductivity. In addition, electron mobility of C12A7 electride was reevaluated from determined concentrations of electron and results of conductivity measurements.

Chapter 3

Simultaneous determination method of electron and H^- ion in C12A7 cages was developed by combining volumetry, deuterium labeling and a mass spectroscopy. Conventional methods cannot distinguish electron and H^- ion in C12A7 cages. Even an iodometric method developed in chapter 2, it cannot simultaneously determine

concentrations of these two species because both chemical species reduce iodine molecule in the solution. To develop a new method that can distinguish and quantify these two chemical species, a volumetric method was combined with deuterium-labeling and a mass spectroscopy. When C12A7 sample incorporating with electron and H^- ion was dissolved in $\text{DCl-D}_2\text{O}$, most of released chemical species were labeled as D_2 and HD , respectively, molecules by deuterium ion. Deuterium-labeled molecules were detected and distinguished by mass-to-charge ratio. Concentrations of these two species are determined from volume of captured gas and ratio of released electron and H^- ion obtained from the mass spectroscopy. This method enables us to quantify electron and H^- ion incorporated in C12A7 cages.

Chapter 4

C12A7 electride is a promise thermionic cathode due to its low work function (2.1 eV or 2.4 eV evaluated from thermionic emission properties and photoelectron spectroscopy, respectively) and chemical stability in the atmosphere. However, the cut C12A7 electride does not reveal ohmic contact with metals. To overcome this problem, C12A7 electride was combined with metallic titanium by using a Spark plasma sintering (SPS) technique. Employed pressure condition of SPS chamber was ~ 10 Pa. While thermal treatment at 800°C , a uniaxial pressure of 112 MPa was applied to the composite sample. Thermionic emission properties of the composite (C12A7 electride/Ti = 70 vol.%: 30vol.%) were measured in a vacuum condition of $\sim 1 \times 10^{-5}$ Pa. Electron emission densities reached to $\sim 1.4 \text{ mA cm}^{-2}$ at 700°C with an electric field of $4 \times 10^6 \text{ V cm}^{-2}$. From the results of thermionic emission measurement, the work function of the composite was evaluated as 2.1 ± 0.3 eV corresponding to that of C12A7 electride. This result reveals that most of electron emissions were obtained from C12A7 electride. The composite cathode does not need enfolding with metal foils.

Chapter 5

Chapter 5 gives general summary of the researches in doctoral course.

Acknowledgments

Acknowledgments were described in this section.

Publication and Presentation List

Publications and conference presentations in doctoral course were listed.