

平成17年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書

ふりがな（ローマ字）		SADAKATA MASAYOSHI					
①研究代表者名氏		定方 正毅		②所属研究機関・部局・職 東京大学・大学院工学系研究科・教授			
③研究課題名	和文	ナノケージ材料からの気相O ⁻ イオンの生成と応用					
	英文	Study on Production and Application of O ⁻ Ions in Gas Phase Produced from the Material of Nano-Sized Cage					
④研究経費		平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	平成19年度	総合計
17年度以降は内約額 金額単位：千円		26,500	16,500	11,900	11,900	11,500	78,300
⑤研究組織（研究代表者及び研究分担者）							
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門	役割分担（研究実施計画に対する分担事項）				
定方 正毅	東京大学・大学院工学系研究科・教授	環境工学・反応工学	研究の総括				
西岡 将輝	（独）産業技術総合研究所・東北センター・研究員	電気工学・反応工学	研究の実施（主として応用展開）				
山本 光夫	東京大学・大学院工学系研究科・助手	環境工学・反応工学	研究の実施（主としてメカニズム考察・応用展開）				
⑥当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。）							
<p>我々は科学研究費補助金基盤B平成 8～9 年度「O⁻イオンラジカルの生成機構と律速段階の解明」において、燃料電池材料YSZ固体表面からのO⁻放出の研究を始めた。また、基盤研究A平成 13 年度～平成 16 年度「固体表面からのO⁻イオンラジカルの生成機構の解明」と平成 9 年から行った科学技術振興事業団 戦略的基礎研究「連鎖反応を用いた乾式脱硫プロセスの研究」の過程で、SO₂の酸化に有効なO⁻（酸素アニオンラジカル）を大量生成可能な材料 12CaO・7Al₂O₃（通称C12A7）を発見することができた。この材料は、結晶内部に 4Åの空隙を有するナノケージ構造のセラミックスであり、石灰とアルミナを焼結させることで作ることができる。原料はアルミナセメントのそれと同一であるから極めて安価であり、また環境負荷がほとんど生じない。</p> <p>このC12A7 を 600℃以上で電圧を印加すると、気相中に高密度のO⁻が発生し得ることがわかった。イオン電流密度は 1μA/cm²以上あり従来技術の 1000 倍にあたる。その結果、以下のような分野への応用範囲が大きく広がっている。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) SO₂、NOの酸化除去 2) シックハウス原因物質等揮発性有機物質(VOC)の酸化分解、脱臭 3) 殺菌、滅菌 4) 半導体プロセス 5) 電子材料の表面修飾 6) 超 LSI 製造装置からのフロン分解等の応用 <p>これらの応用展開を視野に入れ、ナノケージ材料からの活性酸素(O⁻)放出に関する、高密度化・低温化とその応用研究を進める。</p>							

⑦これまでの研究経過（研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。）

本研究の目的を達成するために、下記の項目に関する研究を遂行してきた。

1) C12A7からのO⁻生成特性評価と生成するO⁻の高密度化・低温化

本研究の応用展開として、殺菌や環境技術への応用を目指しているが、両者とも大気圧下でのプロセスとなっている。C12A7から生成するO⁻については、 10^{-5} Torr以下の圧力における質量分析は行われていたものの、圧力を上昇させた時のO⁻生成特性は考察されていなかった。したがって、本研究では四重極質量分析計を用い、He雰囲気下でのC12A7から生成するO⁻の圧力依存性について測定した。大気圧条件下でのO⁻の測定は難しいため、その実現のために測定装置の改良に取り組んだ。

その結果、Fig.1のような装置を用いて、He雰囲気下で20Torrの圧力まで、C12A7から生成するO⁻を測定することができた。圧力上昇をさせると0.1Torr付近から電子やO₂といったO⁻以外の負イオンが確認された。このことから、大気圧付近でもO⁻が生成することが実験的に証明されたと共に、Heガスの影響によりO₂といったO⁻以外の負イオンが生成していることが確認され、応用研究をする際の反応解析などに有用なデータを得ることができた。

また、O⁻生成の低温化については、材料焼結の際に酸化セリウム（CeO₂）を混合させることにより、O⁻生成温度が50℃以上低温化できることが確認され、今後のO⁻生成低温化のために有用なデータを得ることができた。

2) 環境技術への応用

C12A7から生成するO⁻を利用した環境技術への応用として、フロンガスの一種であるPFCsや揮発性有機化合物（VOC）の除去に関する実験を行った。PFCs分解には専用の実験装置を作成し、CHF₃とCF₄の分解実験を行った。CHF₃については充填層型反応器を用いて、600℃において80%、800℃において100%の分解率を達成した。CF₄については管型反応器を用いることで、分解率は低いものの、O⁻を用いて難分解性のCF₄分解が可能であることが示された。

次にVOCについては、アセトアルデヒドとホルムアルデヒドの分解実験を行った。その結果、400℃以下の低温域においてもVOCが分解していることが確認され、更に生成物としてCO₂が確認された。更には、ホルムアルデヒドが室温でも減少していることがわかり、その一部がCO₂へと転化することも確認することができた。

3) 殺菌への応用

殺菌実験を行うにあたっては、Fig.2にあるようなセラミックヒーターにC12A7膜を溶射したヒーター内熱型C12A7を用いて実験を行った（これは、上記1)のO⁻測定の際にも用いている）。O⁻生成量を増やすために、このヒーター内熱型C12A7板を数枚反応器に設置し、殺菌実験を行った。本殺菌法では、医療殺菌への応用を目指しているが、その指標としてきたバチルス芽胞菌でのD値20分を達成することができた。このことにより、C12A7を用いた医療器具殺菌への実用可能性が示唆された。



Fig.2 ヒーター内熱型 C12A7

4) 半導体プロセスへの応用

半導体プロセスとして、シリコン酸化への応用に向けた基礎実験を行った。シリコン酸化膜プロセスへの応用のために、C12A7のタンマン管の改良を行い、 10^{-5} Torr以下の真空条件下でのO⁻生成特性（生成量、経時変化）を飛行時間差型質量分析計を用いて評価した。シリコン酸化実験を行い、C12A7から生成したO⁻の利用率に関して考察した。その結果、C12A7から生成したO⁻はほぼ100%の効率でSiO₂形成に寄与しており、O⁻の反応性の高さを確認出来た。

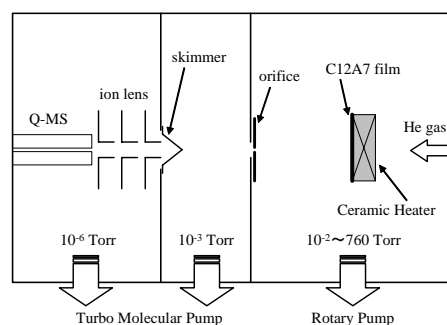


Fig.1 Experimental Apparatus

⑧特記事項 (これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。)

1) 大気圧条件下でC12A7 から生成するO⁻の殺菌への応用

本研究開始時点においては、C12A7 から生成するO⁻は 10⁻⁵Torr以下の真空条件下であった。しかし、本研究で応用展開を目指している殺菌分野、環境技術分野は、大気圧条件でのプロセスである。O⁻は活性種であるため、大気圧条件下では拡散や失活などが考えられ、殺菌などへの応用は難しいことが予想された。しかし、O⁻生成源のC12A7 に工夫を加え、ヒーター内熱型C12A7 を用いることで反応器内に設置出来るC12A7 量を増加させ、更に雰囲気ガスとしてHeを使用した。それにより、医療用殺菌の指標としていたバチルス芽胞菌でのD値 20 分を達成することができた。このことは、O⁻を用いた医療用殺菌装置の開発実現に向けて、非常に大きな可能性を開く結果である。

さらに、C12A7 から生成するO⁻を測定するために、四重極質量分析計を用いて、大気圧付近でも測定可能な負イオン測定装置を開発したことは、今後の研究において非常に意味がある。というのも、大気圧条件下でのプロセスへの応用を考えた際に、例えば殺菌であれば殺菌に効く化学種の同定や、そのメカニズムを明らかにする必要性が生じてくるため、気相中での負イオンの種類、量を規定出来ることは非常に有用であるからである。現在は、C12A7 については 20Torrまでの測定であるが、放電を負イオン源とした時の大気圧測定は実現している。したがって、大気圧でのC12A7 から生成するイオン種の特定ができれば、応用展開の上では非常にインパクトのある結果を導き出すことができると期待される。

2) 低温域での VOC 分解

C12A7 を用いた実験により、低温領域においてアセトアルデヒド、ホルムアルデヒドの分解が確認された。さらに、ホルムアルデヒドにおいては、充填層型反応器を用いた結果、室温においてもホルムアルデヒドが減少し、その一部がCO₂へと変化していることが確認された。この実験結果に関しては更に詳細に検討する必要があるが、常温でのVOC分解の可能性を示唆するものであり、実用化に向けて非常に画期的な結果といえる。

⑨研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

- 1) S. Ushijima, M. Nishioka, M. Sadakata, "Selective Generation of O⁻ under Atmospheric Pressure", Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.37, No. 6, 758 - 763 (2004).
- 2) C. Abhijit, M. Nishioka, F. Mizukami, "A periodic first principle study to design microporous crystal 12 MO, 7Al₂O₃ for selective and active O⁻ radicals encaging", Chemical Physics Letters, Vol. 390, No.4-6, 335-339 (2004).
- 3) M. Nishioka, "Surface Oxidation using an electron free negative ion source", Submitted to Japanese Journal of Applied Physics.
- 4) Mitsuo Yamamoto, Masahiro Iizuka, and Masayoshi Sadakata, "Decomposition of CF₄ by Oxygen Anion Emitted from 12CaO·7Al₂O₃", The Proceedings of The 10th APPChE Congress, Kitakyusyu, Japan, October, 2004.
- 5) M. Nishioka, "Surface Oxidation Using an Electron Free Negative Ion Source", Proceeding of Plasma Science Symposium 2005 / The 22nd Symposium on Plasma Processing, 631, 2005.
- 6) M. Nishioka, "O⁻ Emission from 12CaO·7Al₂O₃ Electrolyte and Its Application", 15th International Conference on Solid State Ionics, Germany, July, 2005.
- 7) M. Nishioka, T. P. Alfredo, T. Suzuki, S. Hamakawa, F. Mizukami, "Development of Uniform Catalyst Heating for Tube-Type-Reactor using Microwaves", Pacificchem 2005, Hawaii, USA, December, 2005.
- 8) M. Nishioka, Y. Daino, N. Agatsuma, M. Sadakata, F. Mizukami, "Decomposition of VOCs Using Oxygen Anion Radicals Incorporated in Nanoporous Crystal 12CaO7Al₂O₃ catalyst", Pacificchem 2005, Hawaii, USA, December, 2005.
- 9) 山本光夫, 志摩顕生, 定方正毅, 「環境技術への応用に向けた 12CaO・7Al₂O₃からの酸素負イオン生成特性評価」化学工学会第 36 回秋季大会, 東北大学, 2003 年 9 月.
- 10) 謝文權, 鳥本善章, 定方正毅, 「C12A7 からのO⁻酸素負イオンによるグラファイトの酸化」化学工学会第 69 年会, 大阪府立大学, 2004 年 3 月.
- 11) 飯塚昌宏, 山本光夫, 定方正毅, 「12CaO・7Al₂O₃を用いたPFC分解」2004 化学工学会秋田大会, 秋田ビューホテル, 2004 年 7 月.
- 12) 志摩顕生, 今野聡子, 山本光夫, 定方正毅, 「12CaO・7Al₂O₃を用いたO⁻生成の低温化および大気圧場での生成特性評価」化学工学会第 70 年会, 名古屋大学, 2005 年 3 月.
- 13) 西岡将輝, 「含活性酸素セラミック (12CaO・7Al₂O₃) を用いた酸化反応制御」産総研GSC成果発表, 71-72 (2003).
- 14) 西岡将輝, 「アルミナセメント C12A7 表面からの活性酸素の生成」平成 15 年度研究講演会・無機膜を利用したグリーンプロセスの開発 (2004).
- 15) 西岡将輝, 「電子フリー負イオン源を用いた表面酸化処理」2004 静電気学会全国大会論文集 (2004).

- 16) 太田幸治、谷村泰宏、葛本昌樹、牛嶋しのぶ、西岡将輝、山本光夫、定方正毅、「コロナ放電による負イオン発生における原料ガス組成の影響」2004 静電気学会全国大会論文集 (2004).
- 17) 太田幸治、谷村泰宏、葛本昌樹、牛嶋しのぶ、西岡将輝、山本光夫、定方正毅、「コロナ放電により生成した負イオン種の時間的变化」電気学会放電研究会、佐賀大学, 2004 年 9 月.
- 18) 西岡将輝、「無機膜からの酸素マイナスイオン生成を利用した表面酸化処理」東北センター平成 16 年度研究講演会要旨集, 仙台, 2004 年 12 月.
- 19) 台野洋平、西岡将輝、「活性酸素包摂セラミック (C12A7) を用いた VOC 類の酸化分解」化学工学会第 70 年会, 名古屋大学, 2005 年 3 月.
- 20) 西岡将輝、「酸素マイナスイオンによるシリコン表面の酸化処理」化学工学会第 70 年会, 名古屋大学, 2005 年 3 月.