

氏名（本籍）	奥山 由（神奈川県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第185号
学位授与の日付	平成27年3月22日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	O <sub>2</sub> 中の負イオン移動度に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 伊藤 晴雄 (副査) 教授 岡本 良夫 教授 山崎 克巳 教授 鈴木 進 教授 関 弘和

## 学位論文の要旨

### O<sub>2</sub>中の負イオン移動度に関する研究

負イオンは放電プラズマを構成する荷電粒子の1つであり、中性気体原子分子への付着により形成される。移動度の研究は20世紀初頭から始まり、蓄積されたデータは電気工学においては高電圧大電力機器の電気絶縁や電気集塵器の設計に応用されてきた。近年では、これらの移動度を基にして大気圧下でのIon Mobility Spectrometry (IMS)が極微量ガス分析技術の1つとして発展しつつある。このため、大気圧を含めた高ガス圧力下で測定した負イオン移動度の数値データが要求されている。移動度は、平等電界下で運動する負イオンの単位電界強度あたりの平均移動速度と定義され、それらの測定値は著名な成書としてはTransport Properties of Gaseous Ions over a Wide Energy Range, I - IV (E. A. Mason 他, 1976, 1978, 1984, 1995) や、Plasma Data Exchange ProjectのLXcatのデータベースに収められている。このような移動度の多くは数Torr程度までのガス圧力で測定され、O<sub>2</sub>中のO<sub>2</sub><sup>-</sup>の移動度は2.16 cm<sup>2</sup>/V·sとされている。しかし、これまでの報告値では2.00 - 2.47 cm<sup>2</sup>/V·sと約±11%の違いがある上、大気圧付近では不純物イオンを含めたクラスターイオンが形成されるが、これらの移動度やO<sub>2</sub><sup>-</sup>との相互作用の知見は報告例が少なく、十分ではない状態にある。そこで本論文は、大気圧中で移動度測定が可能なGoshoらの測定手法を用いて、申請者独自の考案によるO<sub>2</sub>ガス入れ換えによるくり返し測定とその結果を負イオン移動度観測頻度分布で整理する方法を採用した。この方法により、不純物イオンの影響を除去した状態でO<sub>4</sub><sup>-</sup>の移動度を観測し、更にH<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>からなるクラスターイオンの挙動も質量分析器を用いずに明らかにすることに成功した。このように、多くの研究者が見逃してきた問題を解決した結果をまとめている。冒頭からここまでの詳細については学位論文のまえがきとして第1章に記述されている。

第2章では申請者が本研究で開発した移動度測定装置(イオンドリフトチューブ)について述べている。これまでの研究室における研究成果に基づき、広い範囲のガス圧力(190 - 1520 Torr)とイオンドリフト長(1 - 9 cm)をもつドリフトチューブを、従来までのアクリル樹脂製からステンレス鋼製の実験容器に換えて組み上げた。ここで用いたドリフトチューブは、2枚の平行平板電極とガードリング電極からなるイオンドリフトギャップに、負イオン検出器として針対平板電極をメッシュ電極によって隔てて直列に接続した構造をもつ。この装置を用いることにより、これまでに報告された他の研究者による移動度測定結果と合わせて5桁に亘る広い換算電界 $E/N$  (Td)( $E$  (V/cm):電界強度,  $N$  (cm<sup>-3</sup>):ガス分子密度)で議論できるようになった。

第3章では高気圧O<sub>2</sub>中において負イオン移動度測定のためのイオン検出ギャップへの印加電圧決定法について検討した結果に基づき、0°C換算ガス圧力 $380 \leq p_0 \leq 1520$  Torr, ギャップ長 $1 \leq d \leq 9$  cm, 換算電界 $2.83 \times 10^{-2} \leq E/N \leq 5.31$  Td において、これまでに報告されているO<sub>2</sub><sup>-</sup>の移動度である2.00 - 2.47 cm<sup>2</sup>/V·sの範囲内にある2.31 cm<sup>2</sup>/V·sの一定な値を得たことに加え、この値からO<sub>2</sub><sup>-</sup>とO<sub>2</sub>の衝突断面積を見積もった結果をまとめている。

第4章では不純物が負イオン移動度に与える影響について検討した。ここでは始めに容器を開け大気に晒した後、排気を行ない第3章で述べた方法と同様に移動度を測定すると、 $E/N > 1.77$ Td において2.31 cm<sup>2</sup>/V·sから移動度の上昇が観測された。しかし、この移動度の上昇は排気と24 時間以上のベーキングを挟んでO<sub>2</sub> を入れ換えながら測定を11 回以上くり返し行うことによって減少し、終には観測頻度分布より消滅したことから、容器開放時に容器表面に付着した大気の主成分であるN<sub>2</sub> やCO<sub>2</sub> 等に由来するCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等の不純物イオンの移動度であると判断できた。ここで用いたガスの純度は、第3章の実験と同様のH<sub>2</sub>O が0.5 ppm 含まれる99.9999 %の高純度O<sub>2</sub>であったが、次に99.99995 %のO<sub>2</sub> をガスフィルターに通すことによってH<sub>2</sub>O 濃度が100 ppt 未満と期待できる超高純度O<sub>2</sub> 中で負イオン移動度測定を行なった。ここでも容器を大気に開放した後実験を行い、N<sub>2</sub> やCO<sub>2</sub> に由来する不純物イオンの移動度が観測されたが、この成分はくり返し測定により減少し、消滅した。この状態で、 $E/N$  によらない平坦な移動度、2.39 cm<sup>2</sup>/V·s が得られた。この値はランジュバン極限から求めたO<sub>2</sub><sup>-</sup>・(O<sub>2</sub>)、即ちO<sub>4</sub><sup>-</sup>の移動度の理論値とよく一致した。又、O<sub>4</sub><sup>-</sup>が形成される時間は本研究のイオンドリフト時間であるms オーダーよりも十分に短いns オーダーであることは、2.39 cm<sup>2</sup>/V·s がO<sub>4</sub><sup>-</sup>の移動度であることを支持するものであった。また、高純度 O<sub>2</sub> 中で観測した 2.31 cm<sup>2</sup>/V·s の移動度は超高純度O<sub>2</sub>中と比べて多量に存在するH<sub>2</sub>O と、O<sub>4</sub><sup>-</sup>あるいはO<sub>2</sub><sup>-</sup>により形成された H<sub>2</sub>O とのクラスターイオンO<sub>2</sub><sup>-</sup>・(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> と推定した。

第5章では、O<sub>2</sub> 中の H<sub>2</sub>O が負イオン移動度に及ぼす影響を検討する目的で、微量水分分析装置を用いて H<sub>2</sub>O 濃度と移動度の同時測定を行い、得られた H<sub>2</sub>O 濃度と報告されている反応速度係数より計算したイオン強度の時間的変化を比較し検討した。超高純度 O<sub>2</sub> 中において観測した H<sub>2</sub>O 濃度は 15~100 ppb であり、移動度は 2.39 cm<sup>2</sup>/V·s であった。そこで、このH<sub>2</sub>O 濃度と報告されている反応速度係数を用いた連続の式を解いた結果、超高純度O<sub>2</sub> 中で観測されたイオンはO<sub>4</sub><sup>-</sup>が支配的であることを説明することができ、第4章で述べた2.39 cm<sup>2</sup>/V·s はO<sub>4</sub><sup>-</sup>の移動度である

ことをイオン-分子反応から証明することができた。一方、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度を1 ppb ~ 10 ppmまで変化させながら連続の式を解いた結果、観測されるイオンは $\text{H}_2\text{O}$  濃度の上昇と共に $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  に変化し、そのクラスターサイズ $n$  も大きくなることも検証できた。よって、著者の研究室で測定した移動度も、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度の上昇により $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  のクラスターサイズ $n$  が大きくなったためであることを、質量分析計を用いない独自の方法によって世界で始めて観測することに成功した。

第6章は、本論文のまとめである。 $\text{O}_2$  中で質量分析計を用いず排気とガスの入れ換えによる移動度のくり返し測定をすることで、 $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  等の不純物を除去して  $\text{O}_4^-$  の移動度を観測することに成功したことを述べると共に、今後の課題として  $\text{H}_2\text{O}$  濃度上昇によるクラスターイオンの成長過程の追跡とその移動度の測定が必要であると結んでいる。

## 審査結果の要旨

本論文は 6 章 20 節から構成され、 $\text{O}_2$  中の負イオン移動度を測定した結果に考察を加えてまとめている。

第 1 章では、20 世紀中に報告された  $\text{O}_2$  中の負イオン移動度の結果を示して、そこで見られる測定値の不一致がどのような物理化学過程によるものか検討する必要があることを述べている。その解決策の一つとして質量分析器を用いず高気圧で動作可能なイオン検出器として正コロナギャップを備えた高気圧イオンドリフトチューブを採用し、不純物の影響を取り除いた状態で測定する方法を用いたことを本論文の背景と目的として述べている。

第 2 章では、本論文で用いた高気圧イオンドリフトチューブが広いイオンドリフト空間長(1 - 9 cm)とガス圧力範囲(190 - 1520 Torr)で動作が可能であることを述べ、ここから得られた結果は他の研究者による測定結果と合わせると 5 桁に亘る広い換算電界  $E/N$  ( $E$  (V/m):電界強度,  $N$  ( $\text{cm}^{-3}$ ):ガス分子密度)で議論できるようになったと本論文の特徴の 1 つとして述べている。

第 3 章では、高気圧  $\text{O}_2$  中の負イオン移動度測定用負イオン検出器に印加する適切な針電極電圧の決定法を述べ、得られた結果が妥当であるか検討している。この結果に基づき、 $0^\circ\text{C}$ 換算ガス圧力  $380 \leq p_0 \leq 1520$  Torr, 換算電界  $2.83 \times 10^{-2} \leq E/N \leq 5.31$  Td において、 $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の  $E/N$  に対して一定な零電界換算移動度を得ることができたと述べている。

第 4 章では、通常、真空容器表面に吸着して容易には除去できない大気残留ガスと試料ガス中に含まれる  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  の不純物がイオン移動度に与える影響について調べた結果を述べている。第 3 章で述べた実験の後、容器を一旦大気に晒してから十分真空にし、純度 99.9999% の高純度  $\text{O}_2$  ガスを封入して移動度測定を行う一連の操作を 10 数回くり返して測定を行ない、観測した移動度を観測頻度分布図にまとめると、大気の主成分である  $\text{N}_2$  や  $\text{CO}_2$  等の不純物が容器中に残留していた場合には、 $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{CO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  等の不純物イオンが観測されるが、くり返し測定によりこれらは消滅し、この状態では第 3 章で述べた  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の零電界換算移動度が再現でき

たとまとめている。引き続き、同様な実験を 99.99995%O<sub>2</sub> 中の不純物を H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> 濃度で 100ppt まで除去できるガス精製器を通した超高純度 O<sub>2</sub> 中で行なった結果、初期には N<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> 等の不純物による影響が同様に観測されたが、くり返し測定によりこれらは消滅し、 $E/N$  によらず平坦な零電界換算移動度が 2.39 cm<sup>2</sup>/V·s として観測されたことを述べている。この 2.39 cm<sup>2</sup>/V·s の移動度は、ランジュバン極限から導出される O<sub>4</sub><sup>-</sup> の零電界移動度の理論値ともよく一致したことから新しく得られた知見であることを述べ、先に述べた 2.31 cm<sup>2</sup>/V·s の値は H<sub>2</sub>O を十分除去できなかった O<sub>2</sub> 中で形成されたクラスターイオン O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> を観測したと考えられることを述べている。

第 5 章では、O<sub>2</sub> 中の微量の H<sub>2</sub>O が負イオン移動度に及ぼす影響を系統的に調べる目的で、微量水分分析装置を用いて水分濃度と移動度の同時測定を行った結果をまとめている。超高純度 O<sub>2</sub> 中において観測した 2.39 cm<sup>2</sup>/V·s の値は H<sub>2</sub>O 濃度が 100 ppb までの範囲で安定して測定できることを新たに明らかにし、加えてこの H<sub>2</sub>O 濃度の下で起こるイオン分子反応をレート係数を用いた 0 次元(位置情報を除いた)連続の式で解析した結果、本論文で観測した時間領域では O<sub>4</sub><sup>-</sup> の占める割合が支配的であり、2.39 cm<sup>2</sup>/V·s の移動度は O<sub>4</sub><sup>-</sup> の値であることをここからも裏付けることができたと述べている。一方、同様な解析を H<sub>2</sub>O 濃度を上昇させたときについても行うと、ここで観測されるイオンは O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O) に変化していること、更に H<sub>2</sub>O 濃度を上昇させると、O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> のクラスターサイズ  $n$  が大きくなる傾向を再現できたと述べ、第 5 章で述べた結果を確認できたと述べている。

第 6 章は、ここまで述べてきた結果をまとめて総括している。即ち、第 5 章まで述べた実験結果を整理すると従来まで行なわれてきた他の研究者による低ガス圧力下での測定では、N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 等の不純物の影響がなければ初期に形成されるイオンは、本論文の初期の目的であった O<sub>2</sub><sup>-</sup> がそのままドリフトして観測される。しかしながら、本論文のような高いガス圧力では避けることが難しい不純物の影響が大きくなり、CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> や O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> 等の不純物クラスターイオンとして観測され、他の多くの研究者が論文中で議論していた内容が理解できると考察している。併せて、本論文で導入した移動度観測頻度分布図をくり返し測定結果と組み合わせて検討すると、高ガス圧力下では多くの微量の不純物が観測されるが、これらを除去した後の超高純度 O<sub>2</sub> 中では O<sub>4</sub><sup>-</sup> が安定に観測できたと述べている。最後に、今後は、クラスターサイズに分類したイオンごとの移動度の測定が課題であると結んでいる。

以上述べたように、本論文は高気圧 O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度測定を質量分析器に代わるイオン検出器を用いながら、容易に除去することの困難な不純物イオンの影響を徹底的に除去する方法を見出し、O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度の挙動解明に成功している。この分野で世界最先端にある研究であると高く評価できる知見が成果として集積されている。

よって、学位論文申請者の奥山 由は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。