

焦電結晶を用いた密封系小型高電場発生ユニットの製作と
電場触媒反応への応用に向けた試み

山岡理恵, 坂上知里, 馬木良輔, 山本 孝

Pilot Study of Devices for Chemical Reactions with
High Electric Field of Pyroelectric Crystal

Rie YAMAOKA, Chisato SAKAGAMI, Ryosuke UMAKI and Takashi YAMAMOTO



焦電結晶を用いた密封系小型高電場発生ユニットの製作と 電場触媒反応への応用に向けた試み

山岡理恵^{*}, 坂上知里^{**}, 馬木良輔^{**}, 山本 孝^{*,**,***}

Pilot Study of Devices for Chemical Reactions with High Electric Field of Pyroelectric Crystal

Rie YAMAOKA^{*}, Chisato SAKAGAMI^{**}, Ryosuke UMAKI^{**} and Takashi YAMAMOTO^{*,**,***}

^{*}Department of Regional Sciences, Graduate School of Integrated Arts and Sciences, The University of Tokushima
1-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8502, Japan

^{**}Department of Mathematical and Material Sciences, Faculty of Integrated Arts and Sciences,
The University of Tokushima

1-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8502, Japan

^{***}Institute of Scio-Arts and Sciences, The University of Tokushima

1-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima, Tokushima 770-8502, Japan

Corresponding author: t-yamamo@ias.tokushima-u.ac.jp

(Received 1 February 2013, Revised 5 February 2013, Accepted 5 February 2013)

Compact devices for high electric field generator using a different aspect ratio of pyroelectric LiTaO₃ single crystal and a Peltier device were assembled. Measurement of X-ray emitted upon the thermal changing was carried out to evaluate the induced electric field onto surface of the z-plane of LiTaO₃. The formed electric field per length of the z-axis for thin-type (10 × 10 × 2 mm) was twice larger than that of pillar-type (3 × 3 × 10 mm). The attachment of Pt foil onto the surface of z-plane little affected on X-ray emission behavior. The flange-type generator with thin-type LiTaO₃ single crystal was also assembled to construct a reactor for chemical reactions with induced high electric field of a pyroelectric crystal. The outgassing behavior from a reaction vessel was examined.

[Key words] Pyroelectric crystal, LiTaO₃, X-ray emission, Electric field assisted reaction.

タンタル酸リチウム単結晶の温度変化に伴って形成する高電場を電場触媒反応に応用することを目標とし、反応基質を導入可能な密封系小型高電場発生ユニットを製作した。z軸長に対するz面の面積が異なる二種類の単結晶を用いてX線発生実験を行ったところ、単位z軸長あたりの生成した電場は薄片型結晶の方が大きかった。単結晶表面に白金箔を添加した状態でも、白金箔の特性X線が最高エネルギー22 keVの白色X線に重なって観測された。製作した密封空間のガス放出挙動を質量分析計で測定した。

[キーワード] 焦電結晶, タンタル酸リチウム, X線発生, 電場触媒反応

* 徳島大学大学院総合科学教育部地域科学専攻 徳島県徳島市南常三島町1-1 〒770-8502 連絡著者:t-yamamo@ias.tokushima-u.ac.jp

** 徳島大学総合科学部総合理数学科 徳島県徳島市南常三島町1-1 〒770-8502

*** 徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部 徳島県徳島市南常三島町1-1 〒770-8502

1. はじめに

焦電体は温度変化に伴い特定の結晶軸方向に電位を生ずる誘電体の物質群の総称であり、通常温度変化による数 mV の電位変化を利用した赤外線センサー、分光光度計の検出器等に広く利用されている。焦電特性とは温度変化に伴って特定の結晶軸方向に電位が生じることであり、焦電体の一部では発生する電位/電荷が特に大きい。たとえば軸方向の長さが 1 cm のタンタル酸リチウム単結晶は、100 K の温度変化で 100 kV の電位が発生すると報告されている¹⁾。1992年、硝酸セシウムを適当な真空下で温度を変えると X 線が発生することが米国ニューヨーク州立大学 Brownridge らによって報告された²⁾。いくつかの焦電材料では温度変化に伴い数十 kV 以上もの高電位発生することが可能であり、荷電粒子の加速¹⁾、中性子発生^{3,4)}、二つの単結晶を対向させることによる 200 kV 以上の高エネルギー X 線発生⁵⁾、大気圧下での有機物のイオン化^{6,7)}、ハンディ EPMA⁸⁻¹⁰⁾、カソードルミネッセンス分光器¹¹⁾の製作など、物理学的な研究が報告されつつある^{12,13)}。焦電結晶型 X 線発生デバイスの注目すべき事項として、X 線発生のために必要な電力は温度制御用の僅かな量で足りることが挙げられる。実際に 9 V 乾電池で駆動する手のひらサイズの X 線発生デバイスが米国 Amptek 社から市販されている¹⁴⁾。X 線が発生する現象は、帯電した表面またはターゲットに浮遊電荷が加速されて衝突することにより起こると説明されている^{14,15)}。焦電結晶による X 線発生には最適な真空度が存在するといわれていたが¹⁵⁻¹⁷⁾、我々は 10^{-1} - 10^{-4} Pa で全 X 線発生強度が変わらないこと、X 線の発生現象は放電と浮遊電荷の衝突の二種類が共存していることを報告した¹⁸⁾。

我々は、焦電結晶の形成する誘起高電場の電場触媒反応への応用を目標としている。高電場が関連する物質変換現象としては自然界で起こる雷放電による NO_x 生成が広く知られている¹⁹⁾。既往の研究としては模擬的な原始地球の大気組成の混合ガスを放電してアミノ酸を生成した Miller の実験²⁰⁾が嚆矢的研究として挙げられる。他、方形波パルス無形放電を利用してメタンの部分酸化による反応²¹⁾、非平衡プラズマを利用したバイオガスからの合成ガス製造²²⁻²⁴⁾、メタン部分酸化²⁵⁾などが触媒を用いない例として挙げられる。またプラズマと固体触媒を併用した炭化水素製造^{26,27)}、CO₂ リフォーミング²⁸⁾も報告されている。近年では放電ではない電場を利用したものとして、Sekine らが最大 600 V、2 W の電場をかけることでメタンの水蒸気改質^{29,30)}、エタノール分解反応³¹⁾を行っている。焦電特性を利用した実験ではないが、Inoue らは LiTaO₃ 単結晶に Ag 薄膜を装着し、表面弾性波をエタノールの脱水反応に用いた例³²⁾を報告している。上述の通り外部電源により印加される高電場で促進される化学反応、電場触媒反応は多数報告されているが、焦電結晶上に自発的に形成される高電場を反応に用いた例は著者らが知る限りではない。本研究では、焦電結晶の形成する高電場の化学反応への応用にむけて、高電場が発生する z 面積の広いデバイスを製作し、ガス導入可能な小型反応容器を有する装置製作を行った。また、化学反応を行うための予備検討として高電場発生実験、電場触媒反応を実施することを想定した密閉空間で質量分析が可能であるかに関する検討事項を報告する。

2. 実験

焦電結晶による X 線発生機構について検討し

ていた研究¹⁸⁾では、ロータリーポンプを使用したステンレス製真空チャンバー内に柱状のLiTaO₃単結晶(信越化学 x, y, z = 3, 3, 10 mm)をペルチエ素子に固定して製作したユニットを使用していた(柱状結晶型). 本研究ではまずz面積を大きくするため, 薄片のLiTaO₃単結晶(光学技研 x, y, z = 10, 10, 0.5 mm)を4枚重ねて導電性銀ペースト(D-550, 藤倉化成)でペルチエ素子に固定した熱電対付ユニットを製作した(薄片結晶型). 次にICF70 4P電流導入端子を用いた真空フランジ一体型ユニットを製作した. Fig.1に製作した3タイプの焦電結晶を用いた高電場発生デバイスを示す. さらに真空チャンバーを改造し, 380 mLの反応器となる密封系を製作し, オイルフリーの小型ポンプ(ファイアーバキューム社 HiCube80 classic, ターボ

分子ポンプ: HiPace80, ダイアフラムポンプ: MVP040)を導入した. 反応容器にはL型バルブ, 基質導入用精密リークバルブおよび小型四重極型質量分析計(堀場エステック社 Micropole™ System)を接続した. 使用したモデル(SMPA-5-2/65)は検出部体積4 cm³, マスレンジ, 最大使用圧力がそれぞれ2-65 u, 0.666 Pa(N₂), プラズマガードタイプである. いずれもユニットで発生したX線を計測するため, ブランクフランジに直径10 mmの穴を穿ち, 厚さ50 μmのカプトン膜をエポキシ系接着剤で貼り付けた検出窓が装着されている.

焦電結晶上で温度変化に伴い高電場が発生していることの検証は, X線計測実験で行った. 焦電結晶の温度調整はペルチエ素子に直流電源(高砂, KX-100L)にて1.5 V印加することで行

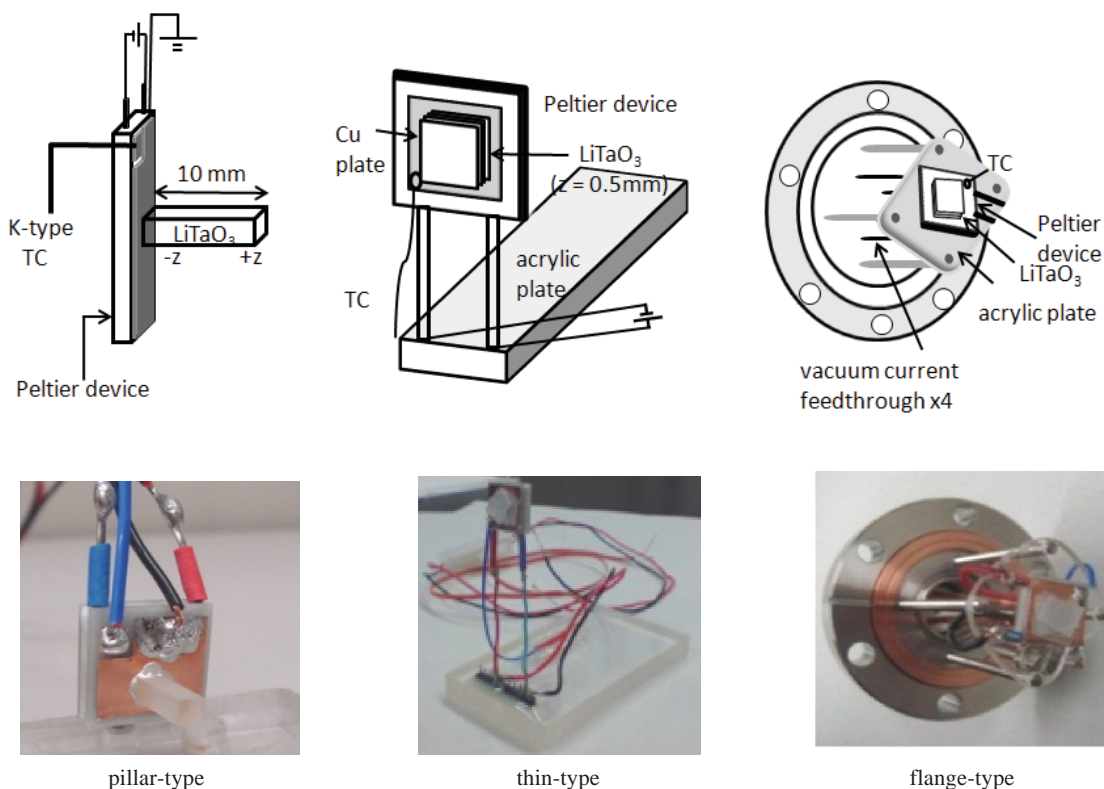


Fig.1 Three types of compact devices for high electric field generator with LiTaO₃ pyroelectric single crystal.

い、X線強度測定にはガイガーカウンター(ストロベリーリナックス),X線スペクトル測定及び発生した最高エネルギーの測定にはSi-PIN検出器(Amptek社 X-123)を用いた。またユニットの温度計測はPicoLog(PICO Technology, TC-08 USB)にて行った。

3. 結果と考察

3.1 X線スペクトル測定

作成したユニットで焦電結晶表面上でX線が

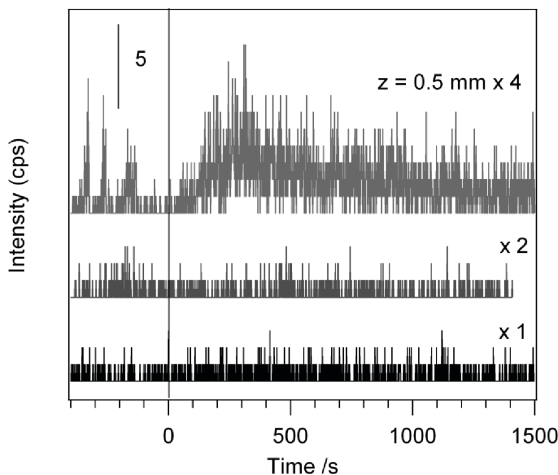


Fig.2 Dependence of number of stacked thin-type LiTaO₃ single crystal on X-ray emission behavior. LiTaO₃: 10 × 10 × 0.5 mm. Pressure: 10⁻⁴ Pa. Temperature: 298 K – 343 K.

発生している事を確認するために真空度 10⁻⁴ Pa にて、室温から 423 K まで結晶の温度を変化させたときの X 線スペクトル測定を行った。フランジ体型を用いた実験は新規に製作した装置内で行った。z 面の面積を広くするために製作したアクリル板を台とした薄片結晶型ユニットでは、薄片状 LiTaO₃ 単結晶(光学技研 x, y, z = 10, 10, 0.5 mm)を二枚重ねたときまでは X 線発生は確認できなかったが、四枚重ねると X 線が計測された(Fig.2)。Fig.3 に柱状結晶型、薄片結晶型を用い、およそ 400 K まで加熱後自然放冷した際に測定した X 線スペクトルを示す。柱状結晶型では、発生した X 線の最高エネルギーは 40 keV、薄片結晶型では 22 keV であった。発生する電圧は結晶の z 軸長に比例することが報告されているが、厚さあたりに発生したエネルギーは薄片結晶型の方が大きかった(柱状結晶型 40 kV/10 mm 薄片結晶型 22 kV/2 mm)。本現象は z 面の面積に対する z 軸長さが薄片結晶の方が小さかったために、結晶表面の温度変化がより迅速に行われたからだと考えられる。また柱状結晶型の X 線スペクトルには浮遊電子が LiTaO₃ の +z 面に衝突した際、薄片結晶型では -z 面からはじき飛ばされた電子がステンレス製チャンパーに衝突した際に生じた Ta, Cr, Fe の特

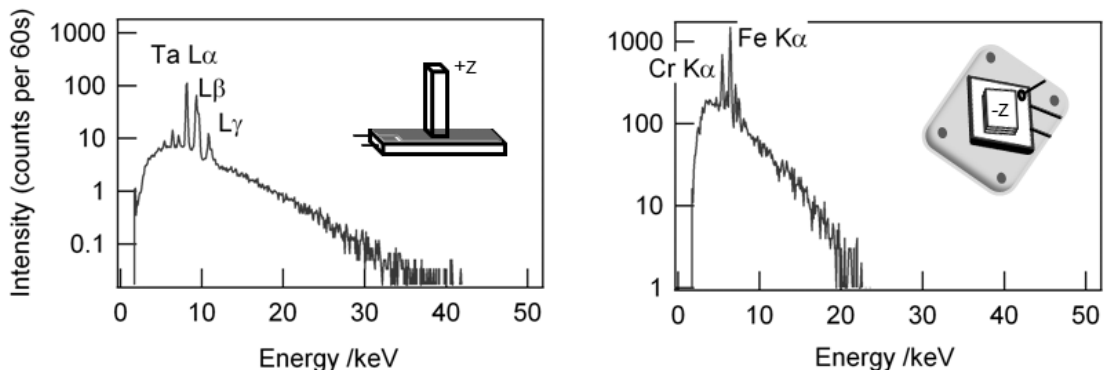


Fig.3 X-ray spectra from pillar- and thin-type devices. Pressure: 10⁻⁴ Pa. Temperature: 423 K – cooling.

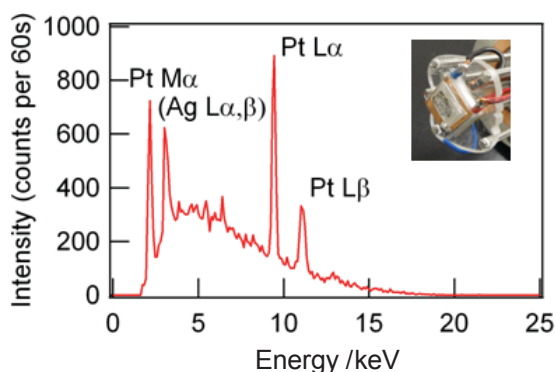


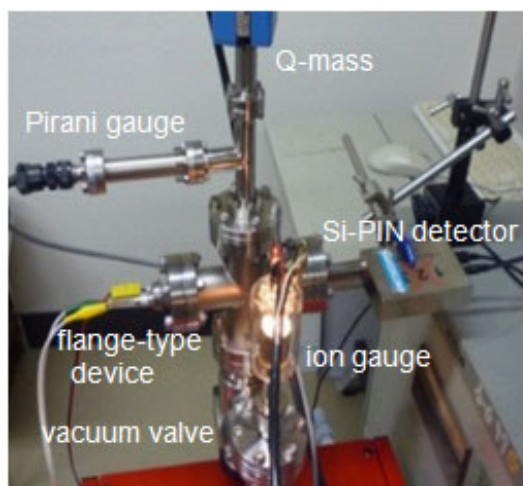
Fig.4 X-ray spectrum from a thin-type device of Pt foil attached LiTaO₃ crystal. Pressure: 10⁻⁴ Pa. Temperature: 423 K cooling.

性X線も観察されている。

次に化学反応への応用を目指し、真空フランジ体型の高電場発生ユニットおよび反応器となり得る小型密閉系を有する装置を製作した。焦電結晶が形成する高電場を電場触媒反応に用いるため、結晶表面に触媒成分となるような物質を添付したいと考えている。そこで、第一ステップとして結晶表面に白金箔（ニラコ、2.5 μm）を装着し、X線発生実験を行った。Fig.4に示すように作成したユニットでは結晶表面に白金箔を装着した状態でも白金の特性X線がみられたことから、白金箔自身にも電位がかかっていることは明らかである。発生した白色X線の最高エネルギーは白金箔装着により変化せず、焦電結晶表面に活性種を添加した状態は電場触媒反応に利用しうる可能性が示された。またFig.4中に観察される。銀L線は白金箔装着に利用した銀ペースト由来のものである。

3.2 質量分析実験

高電位が発生することが分かったので、化学反応を行うための検討を行った。まずこれまでの検討からX線発生を確認していること、当研



oil-free vacuum pump system

Fig.5 Reaction apparatus using a pyroelectric crystal with a compact mass spectrometer.

究室が所有する小型質量分析計で計測可能である条件を兼ねる10⁻³ Pa台で活性試験を行おうと考えた。つまり活性試験で使用したい真空度では高電場が確実に形成されており、また反応系内に存在する分子数が少量なので変化を追いかけやすいと考えたからである。ところが残留ガス圧力10⁻⁴ Paの条件下でL型バルブを閉じて密封空間としたところ、真空ポンプオイル由来の炭化水素成分であると考えられるm/z = 29, 44, 55などを中心とした成分の放出が多く、3分後には10⁻² Paまで圧力が上昇した。コールドトラップをつけていないこともあり、ベーキングを繰り返し行っても炭化水素成分の放出を抑制することは出来なかった。この現状では化学実験を行う状態にするのは困難であると判断した。そこでオイルフリーの小型ダイアフラムポンプを導入し、高電場発生ユニットを装着した。製作した装置をFig.5に示す。X線検出窓部分をブランクフランジに取り替えてベーキングを行ったところ、炭化水素成分と考えられるガスの放出は確認されなくなった。1時間真空系から遮断

Fig.6 Outgassing process from a reaction vessel with an oil-free vacuum system monitored by a compact mass spectrometer.

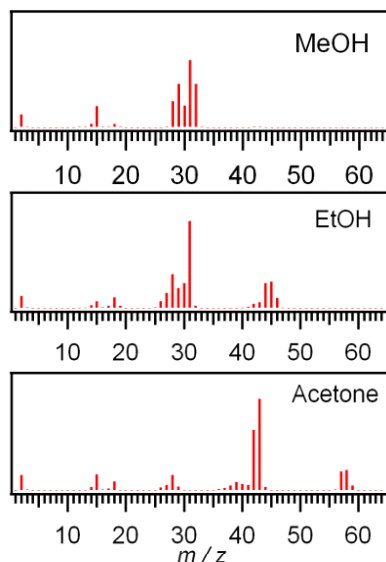
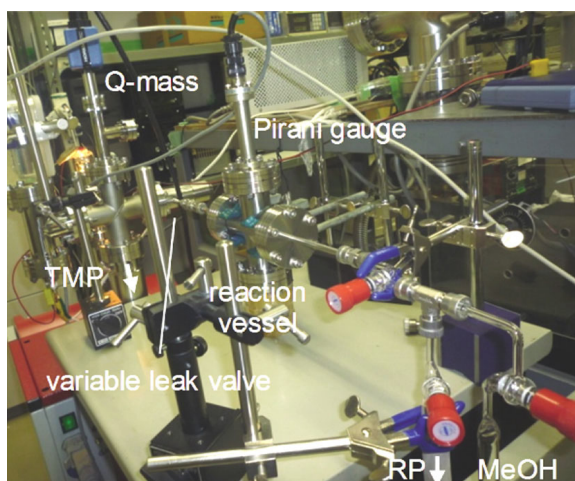
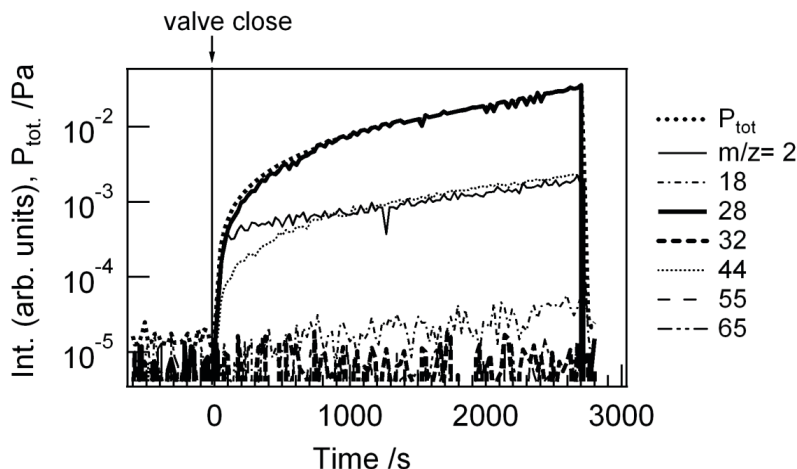


Fig.7 Prototype of a reaction apparatus and mass spectra of candidate substrate gases recorded.

した状態でも 10^{-3} Pa の真空度を維持しており、気相成分を直接質量分析することが可能であった。しかし Fig.6 に示すように水素、一酸化炭素、二酸化炭素が主成分であると推定されるガス放出が起こり、質量分析計で計測しながら 10^{-3} Pa 台で行うことを想定していた化学反応実験は困難であると判断された。そのため数 kPa 程度の圧力での活性評価実験が可能となるよう、反応容器を製作し、精密バルブより外側にウルトラ-

ル (Swagelok) で接続した (Fig.7)。装置にメタノール、エタノール、アセトンを 1 kPa の圧力で導入した状態で、質量分析が可能であった。

4. おわりに

単結晶を柱状型から薄型へ変更することで効率よく高電場を発生させることができた。また、活性試験可能なフランジ一体型オイルフリー高電場発生装置を製作した。活性成分を添加した

状態でも X 線が発生していることから、今後活性炭担持白金族触媒を添加したいと考えている。化学反応に用いることを意識し、573-773 K で温度制御可能な装置を製作するとともに、触媒を添加した状態でガスを導入し、高電場の発生実験、活性試験を行う予定である。

謝 辞

本研究の一部は科学技術振興機構 (JST) 委託研究 (研究成果最適展開支援事業 (A-STEP)) のもとで行われた。

参考文献

- 1) J. D. Brownridge, S. M. Shafroth, D. W. Trott, B. R. Stoner, W. M. Hooke: *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1158-1159 (2001).
- 2) J. D. Brownridge: *Nature*, **358**, 287 (1992).
- 3) B. Naranjo, J. K. Gimzewski, S. Putterman: *Nature*, **434**, 1115 (2005).
- 4) J. Geuther, Y. Danon, F. Saglime: *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 4 (2006).
- 5) J. A. Geuther, Y. Danon: *J. Appl. Phys.*, **97**, 5 (2005).
- 6) E. L. Neidholdt, J. L. Beauchamp: *Anal. Chem.*, **79**, 3945-3948 (2007).
- 7) E. L. Neidholdt, J. L. Beauchamp: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **20**, 2093 (2009).
- 8) 弘 栄介, 山本 孝, 河合 潤: X 線分析の進歩, **41**, 195-200 (2010).
- 9) S. Imashuku, A. Imanishi, J. Kawai: *Anal. Chem.*, **83**, 8363-8365 (2011).
- 10) S. Imashuku, J. Kawai: *Rev. Sci. Instrum.*, **83**, 2 (2012).
- 11) 冬野直人, 今宿 晋, 河合 潤: 分光研究, **61**, 190-193 (2012).
- 12) 河合 潤, 中江保一, 弘 栄介, 井田博之: *RA-DIOISOTOPES*, **60**, 249 (2011).
- 13) J. Kawai, H. Ishii, H. Ida: *X-Ray Spectrom.*, **41**, 216-218 (2012).
- 14) <http://www.amptek.com/coolx.html>, (2013 年 1 月アクセス).
- 15) J. D. Brownridge, S. Raboy: *J. Appl. Phys.*, **86**, 640-647 (1999).
- 16) 河合 潤, 稲田伸哉, 前田邦子: X 線分析の進歩, **29**, 203 (1998).
- 17) D. Gillich, A. Kovanen, B. Herman, T. Fullem, Y. Danon: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **602**, 306-310 (2009).
- 18) 山岡理恵, 山本 孝, 湯浅賢俊, 今井昭二: X 線分析の進歩, **43**, 381-389 (2012).
- 19) 樽谷 修: 「地球環境科学」 (1995), (朝倉書店).
- 20) S. L. Miller: *Science*, **117**, 528-529 (1953).
- 21) 岡崎 健, 野崎智洋, 上満陽太郎, 安田真一, 土方邦夫: 日本機械学会論文集(B), **61**, 4471-4476 (1995).
- 22) L. M. Zhou, B. Xue, U. Kogelschatz, B. Eliasson: *Energy Fuels*, **12**, 1191-1199 (1998).
- 23) M. W. Li, G. H. Xu, Y. L. Tian, L. Chen, H. F. Fu: *J. Phys. Chem. A*, **108**, 1687-1693 (2004).
- 24) V. Goujard, J. M. Tatibouet, C. Batiot-Dupeyrat: *Appl. Catal. A*, **353**, 228-235 (2009).
- 25) L. M. Zhou, B. Xue, U. Kogelschatz, B. Eliasson: *Plasma Chem. Plasma Process.*, **18**, 375-393 (1998).
- 26) C. J. Liu, R. Mallinson, L. Lobban: *J. Catal.*, **179**, 326-334 (1998).
- 27) B. Eliasson, C. J. Liu, U. Kogelschatz: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1221-1227 (2000).
- 28) Q. Q. Yu, M. Kong, T. Liu, J. H. Fei, X. M. Zheng: *Catal. Commun.*, **12**, 1318-1322 (2011).
- 29) Y. Sekine, M. Haraguchi, M. Matsukata, E. Kikuchi: *Catal. Today*, **171**, 116-125 (2011).
- 30) Y. Sekine, M. Haraguchi, M. Tomioka, M. Matsukata, E. Kikuchi: *J. Phys. Chem. A*, **114**, 3824-3833 (2010).
- 31) Y. Sekine, M. Tomioka, M. Matsukata, E. Kikuchi: *Catal. Today*, **146**, 183-187 (2009).
- 32) Y. Inoue, Y. Watanabe, T. Noguchi: *J. Phys. Chem.*, **99**, 9898 (1995).