

学位論文審査報告

Pradoong, Suanpoot

Slyadneva, Oxana

Beloglazov, Sergey

喬, 文明

他

<https://hdl.handle.net/2324/16681>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 24 (4), pp.357-375, 2003-03. 九州大学大学院総合理工学府

バージョン：

権利関係：

学位論文審査報告

氏名(本籍) Pradoong Suanpoot (タイ)
 学位記番号 総理工博甲411号
 学位授与の日附 平成14年9月19日
 学位論文題目 Applications of
 the Laser Thomson Scattering
 Method for Measurements of Elec-
 tron Properties in Reactive Plas-
 mas
 (反応性プラズマ中の電子特性のレー
 ザートムソン散乱法による研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 村岡克紀
 (副査) 〃 〃 内野喜一郎
 (副査) 〃 〃 岡田龍雄
 (副査) 〃 助教授 山形幸彦

論文内容の要旨

今日、プラズマプロセス技術は、大規模集積回路の製造過程などの各種材料の生成、加工の工程に必要なものとなっている。そのプラズマ中には、酸素(O₂)、窒素(N₂)、塩素(Cl)、フッ素(F)などの各種反応性ガスが含まれることが多く、それら粒子の活性種によりプロセスが行われる。従来、これら反応性プラズマの最適動作条件の決定は、放電パラメータを変化させた時に行われるプロセスで生成又は加工された材料を評価することによりなされてきた。今後は、プラズマプロセス技術の高度化と応用分野の拡大のために、各種反応性プラズマ内部の詳細な理解と、それを基にしたプラズマ制御の最適化が求められている。

反応性プラズマ内部の物理・化学過程には多数のパラメータが複雑に関与するので、その制御のための系統的な理解のためには、まず注入電力を受け取りそのエネルギーにより化学変化を誘起させる電子密度と温度、もしくは電子エネルギー分布関数を精度良く測定し、それらがどのように決定されるかを明らかにする必要がある。

本研究は、反応性プラズマへのレーザートムソン散乱法の適用可能領域の判定法を確立し、次にこの判定法を用いて Ar/CF₄ 混合ガスプラズマはレーザーによるプラズマの擾乱が測定結果に影響しないことを確認した後、得られた結果を基に放電過程に関する検討を行ったものである。

本論文は、これらの研究をまとめたものであり、5章より構成される。

第1章は序論であり、反応性プラズマの現状をまとめるとともに、本研究の意義と要約を述べた。

第2章では、レーザートムソン散乱法の原理について述べた。また、本研究で反応性プラズマ生成に用いた誘導結合型プラズマ(ICP)装置と、それにレーザートムソン散乱法を適用する場合の実験装置配置について記述した。

第3章では、種々の放電プラズマへレーザートムソン散乱法を適用する場合のレーザーのプラズマへの影響について検討した。まず、種々の放電プラズマでのレーザートムソン散乱計測におけるレーザー擾乱の評価法を確立した。次に、その評価法を Ar/CF₄, Ar/O₂, H₂/CH₄プラズマに適用し、レーザー擾乱が実際には次の3つの影響の形で現れることを実験と計算の両方で示した。すなわち、(I) 擾乱が無い場合(例えば Ar などの希ガスプラズマや Ar/CF₄ プラズマ)、(II) レーザートムソン散乱スペクトルが完全に変化する場合(例えば Ar/O₂ プラズマ中の O⁻ の光脱離)、(III) 分子のラマン散乱によりトムソン散乱スペクトルが覆い隠される場合(例えば H₂/CH₄ プラズマ)である。(II) については、この現象を積極的に用いて負イオン密度測定法にできる可能性を示唆した。また、(II) のグループの影響には、H₂/CH₄ プラズマ中にレーザーを繰り返し照射することによって放電状態が変化する場合も含まれることにも言及した。更に、(III) の影響には、XeCl エキシマレーザー中にレーザーを照射することによってプラズマの背景光量が増える場合も含まれる。この原因は、Nd:YAG レーザーの第2高調波光により Xe 励起原子密度が増えるためであることを示し、それは長波長のレーザー光源を用いることで回避できる可能性があることを示した。

第4章では、上の検討で (I) のグループに入るの電子特性の有用なデータが得られる場合である Ar/CF₄ プラズマへの適用を行った結果を述べた。すなわち、このプラズマでの電子エネルギー分布関数(EEDF)の測定を行い、その結果に関する考察を行った。まず、純アルゴンガス中の放電ではマクスウェル分布であるものが、CF₄ ガスを5%程度と僅か添加しても EEDF が非マクスウェル型になること、またその非マクスウェル型の程度は CF₄ ガスの添加の割合が増えるにつれて大きくなることを実験結果により示した。検討の結果、その要因は電子と分子の振動励起衝突にあることを明らかにした。すなわち、CF_x ラジカルを含むガス中では、電子は閾値エネルギーが 1 eV 前後の広いエネルギー範囲で非弾性的な振動励起衝突によりそのエネルギーを失うことを示した。

第5章は総括であり、本研究で得られた成果をまと

めるとともに、将来への展望を述べた。

論文調査の要旨

プラズマの利用領域が拡大し、それぞれの目的に適した各種グローおよびアーク放電が開発されている。また放電に用いるガス種も、目的に応じて希ガスのみならず各種反応性気体を用いられている。各応用の目的に適う放電様式や運転条件の発見には、まずそれぞれの状態でのプラズマ状態を規定する電子特性、すなわち電子密度、電子温度、さらにはより一般に電子エネルギー分布関数 (EEDF) の測定が必須である。その目的のためには、レーザートムソン散乱法が他の方法にない特徴を持つ優れた計測法であることが最近10年余の研究によって確立されてきた。しかし、レーザーの持つ大きなパワーが反応性ガス中のプラズマ (以下、反応性プラズマと呼ぶ) 中に生ずる不安定なラジカル等を破壊し、ひいてはプラズマ擾乱を起すことが懸念されてきた。

本研究により、レーザートムソン散乱法を各種の反応性プラズマへ適用する際の問題点にアプローチする方法論を示し、それを基にレーザー影響の程度を評価する判定基準を示している。また、その判定基準によってレーザー影響がないことが明らかになった Ar/CF₄ プラズマの EEDF について、新しい発見をしている。

得られた成果を列挙すれば、以下の通りである。

- (1) 種々の反応性プラズマにレーザートムソン散乱法を適用する場合について検討して、次の3つの影響の形で現れることを実験と計算の両方で示している。すなわち、(I) 擾乱が無い場合 (例えば Ar などの希ガスプラズマや Ar/CF₄ プラズマ)、(II) レーザートムソン散乱スペクトルが完全に変化する場合 (例えば Ar/O₂ プラズマ中の O⁻ の光脱離)、(III) 分子のラマン散乱によりトムソン散乱スペクトルが覆い隠される場合 (例えば H₂/CH₄ プラズマ)、である。
- (2) 上記検討の中で、(II) については、この現象を積極的に用いて負イオン密度測定法にできる可能性を示唆している。また、(II) のグループには、H₂/CH₄ プラズマ中にレーザーを繰り返し照射することによって放電状態が変化する場合も含まれることにも言及している。更に、(III) には、XeCl エキシマレーザー中にレーザーを照射することによってプラズマの背景光量が増加する場合も含まれるが、この原因は Nd:YAG レーザーの第2高調波光により Xe 励起原子密度が増加するためであり、それは長波長のレーザー光源を用いることで回避できる可能性があることを示している。
- (3) 上の検討で (I) のグループに入るので電子特性

の有用なデータが得られる場合である Ar/CF₄ プラズマへのレーザートムソン散乱法の適用を行って、新しい知見を得ている。すなわち、このプラズマでの EEDF の測定を行い、以下の結果を得ている。まず、純アルゴンガス中の放電ではマクスウェル分布であるものが、CF₄ ガスを5%程度と僅か添加しても EEDF が非マクスウェル型になること、またその非マクスウェル型の程度は CF₄ ガスの添加の割合が増えるにつれて大きくなることを実験結果により示している。検討の結果、その要因は電子と分子の振動励起衝突にあることを明らかにしている。すなわち、CF_x (X=1, 2, ...) ラジカルを含むガス中では、電子は閾値エネルギーが1eV前後の広いエネルギー範囲で非弾性的な振動励起衝突によりそのエネルギーを失うことを示している。

以上要するに、本研究は反応性プラズマの電子特性計測にレーザートムソン散乱法を用いる場合の適用条件を明らかにし、さらには電子エネルギー分布関数の非マクスウェル化について新しい知見を与えたものであり、プラズマ理工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) に値すると認められる。

氏名 (本籍) Oxana Slyadneva (ロシア)
 学位記番号 総理工博甲412号
 学位授与の日附 平成14年9月19日
 学位論文題目 Laser Second Harmonic Generation from Monolayer Films at the Air/Water Interface
 (空気/水界面における単分子膜からのレーザー第二高調波発生)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 籾野 嘉彦
 (副査) " " 森 章
 (副査) " " 筒井 哲夫
 (副査) " 助教授 原田 明

論文内容の要旨

The field of nonlinear optics has become exciting recently, since possible applications of the nonlinear optical devices in the modern technology have been recognized. The propagation of a nonlinear optical pulse in such devices is determined by the properties of the material used. The organic compounds have been considering as a new class of ma-

materials to produce stable films with advanced nonlinear properties for the application in nonlinear optical devices. However, the technological breakthrough is only possible with deep understanding of the basic-mechanisms of nonlinear optical generation in organic films. The insoluble films at the air/water interface are the best model systems to study the mechanisms of nonlinear optical processes. Many factors may influence the nonlinear optical response of the films and unpredictably change their properties. It is important to know how the intensity of nonlinear response is related to the variations in the film structure and composition. This PhD work is undertaken to study a nonlinear optical process of second harmonic generation (SHG) in monolayer films of an organic dye (rhodamine C_{18}) formed at the air/water interface in order to find the mechanisms to enhance their SHG response. The influence of such factors as spectral properties, molecular orientation, and film composition on the intensity of SHG signal has been investigated at various experimental conditions. The obtained experimental results showed that the SHG signal from the dye layer could be enhanced by formation of a highly ordered film in the presence of long-chain compounds. The role of such compounds in the mechanism of SHG improvement has been discussed.

The section 1 "Objectives" states the main goal of the work, which is the theoretical and experimental study of the second-harmonic generation (SHG) from the film of organic molecules formed at the air/water interface. The necessity of investigation is pointed out based on the lack of knowledge about the nonlinear properties of organic layers.

The section 2 "Introduction" gives a detailed description of the up-to-date developed theory of nonlinear optical response. A review of the current literature shows the recent progress in both the theoretical and experimental investigations on the nonlinear properties of organic layers. Some application aspects are considered from the point of view of the role of films in the construction of the modern nonlinear optical devices. The general properties of insoluble films at the air/water interface are^f briefly considered as well as the spectroscopic properties of rhodamine dyes.

The section 3 "Experimental" introduces the experimental techniques used and conditions upon

which the samples were prepared and investigated.

In the section 4 "Results and Discussion" the results of investigation are presented for three experimental systems: the monolayer of rhodamine C_{18} dye, the mixed monolayer of rhodamine C_{18} with arachidic acid, and the mixed monolayer of rhodamine C_{18} with sodium dodecylsulfate.

The properties of the rhodamine C_{18} dye monolayer at the air/water interface were studied by second harmonic generation, absorption and fluorescence spectroscopies. The formation of dye aggregates upon film compression was established based upon observed changes in the absorption and fluorescence spectra. The presence of species of different nonlinear activity was observed in the dye layer. The orientation of non-interacting dye molecules at the air/water interface was derived from polarization resolved SHG measurements.

The addition of an insoluble lipid (arachidic acid) to the dye layer lead to an enhancement of the observed SHG signal. It has been shown by reflection-absorption measurements that dye molecules form aggregates in the presence of the arachidic acid and the aggregation process can be controlled by varying the amount of acid added. The improved SHG response of the dye aggregates in the mixed films of rhodamine C_{18} /arachidic acid was explained as a consequence of a resonance of an absorption band of aggregates with the incident laser frequency.

The study was extended to the dye layers at the surface of sodium dodecylsulfate (SDS) solution. The water-soluble surface-active molecules of SDS penetrate into the dye film leading to the changes in the structure and composition of the dye layer. An observed enhancement of the SHG signal was explained in terms of the formation of films with high structural ordering.

The "General Conclusions" resume the work pointing out the relative role of various factors contributing to the SHG response of dye films. The most promising directions in the future study are outlined in the "Future Perspectives".

論文調査の要旨

非線形光学の分野が、そのデバイスとしての幅広い応用の可能性が認識されてきたことを背景に、基礎・応用の両面から注目を集めている。非線形光学デバイスとして重要な光パルス伝搬特性、波長変換効率等は

用いられる物質の特性に支配されるが、有機分子の集合体からなる薄膜はそのための魅力的な物質の一つと考えられている。しかしながら、有機分子薄膜が優れた非線形光学特性を発現する条件の解明は極めて不十分で、その発現機構の解明も含めて、実験研究上の格段の進歩が求められている。具体的には、有機分子薄膜の膜構造、膜組成、分子の集合状態の変化が非線形光学応答の強度にどのように関係しているかを調べることが重要である。

本論文では、有機分子薄膜として、その構造、組成、分子集合状態を制御し易い、空気/水界面における不溶性有機色素分子（ローダミンC₁₈）からなる単分子膜に着目し、膜内における分子の会合体について、表面状態に敏感な非線形光学過程であるレーザー第二高調波発生（SHG）の観測を試み、これに成功するとともに、薄膜の諸状態を制御してSHG強度を測定し、初めて系統的な実験的検討を行っている。その実験結果を、さらに熱力学的な測定結果や光吸収・蛍光両スペクトルの測定結果と比較して総合的に検討し、有機分子薄膜から第二高調波が効率よく発生する機構を初めて解明することに成功している。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

1. 有機分子薄膜の非線形光学応答に影響を与える因子として、媒質の誘電率、分子配向、構造の秩序性、分光特性に着目して実験を行い、薄膜を構成する単分子層の構造的な配列とスペクトル特性がSHG強度の増大に対して支配的であり、他の因子はそれほど重要でないことを初めて明らかにしている。
2. 膜の組成、表面圧、温度を変えた実験の結果から、異なる非線形光学特性を示す多様な構造秩序性を持った会合体が空気/水界面に形成されることを見いだしている。
3. ローダミンC₁₈-ドデシル硫酸ナトリウム混合系およびローダミンC₁₈-アラキジン酸混合系のそれぞれについて、会合体構造の秩序性と会合体の分光特性とがSHG強度に与える寄与の度合いを実験的に分離することを初めて可能にしている。
4. 観測されたSHG応答が、色素の単分子膜に、水に不溶性脂質や水に可溶性界面活性剤を添加することで改善されることを示している。このような改善は、単分子膜中の分子の秩序性が向上すること、および、単分子膜の分光特性が相互作用する光の波長と同調するように調整されることにより実現されたことを明らかにしている。
5. 空気/水界面における両親媒性物質の不溶性単分子膜と生体膜との類似性を見いだしている。不溶性単分子膜は、特定の実験条件の下では生体の脂質二重膜と同様に2次元的な固相-液相共存状態にあ

る。この構造は水側に存在する色素発色団の層が固相の状態にあり、空気側にあるアルキル鎖のネットワークが液体凝縮相にあるとして特徴付けることができる。

6. 水に溶けない両親媒性物質の単分子膜での相転移点を定める新しい方法として、SHG強度の微分値を利用して実験的に求める方法を提案し、この方法の妥当性を、標準的な手法である表面圧-面積等温曲線を用いたときの結果と比較することで検証している。この方法を用いて、2次元液相状態の分子膜を圧縮した時に色素発色団の付加的な配向相転移が幾つか現れることを新たに見いだしている。
7. 水面上に展開した両親媒性物質を圧縮した時の相転移のプロセスが段階的であることを検証している。アルキル鎖がより高密度な相へと転移するとき、この過程が完了してから初めて下方にある色素発色団の相転移が起こると説明している。

以上要するに、本論文は、空気/水界面における単分子膜からのレーザー第二高調波発生に関して、熱力学測定および分光測定を併用して膜内の分子の配向および集合状態と非線形光学特性との相関を調べて、第二高調波が効率よく発生する機構を初めて解明したものであり、博士（理学）の学位論文に値するものと認める。

氏名（本籍） Sergey Beloglazov（ロシア）
 学位記番号 総理工博甲413号
 学位授与の日附 平成14年9月19日
 学位論文題目 Tritium Release Behavior from Irradiated Ceramic Breeder Materials
 （照射済み固体増殖材からのトリチウムの放出挙動）

論文調査委員

（主査） 九州大学 教授 西川 正史
 （副査） 〃 〃 杉崎 昌和
 （副査） 〃 〃 中尾 安幸

論文内容の要旨

Lithium ceramic materials such as Li₂O, LiAlO₂, Li₄SiO₄, Li₂ZrO₃ and Li₂TiO₃ are considered as the candidates of tritium breeding materials in the blanket of a D-T fusion reactor. Ability to predict behavior of tritium in ceramic breeder materials under various conditions is important for selection of the effective breeding material and for design of op-

timal blanket system. Tritium release from breeding ceramics and tritium transport through the blanket system include complex tritium transfer phenomena at bulk and surface of the breeder material. Accordingly, it is important to distinguish the rate controlling steps that contribute to tritium release and evaluate quantities that describe the tritium behavior in order to count the tritium release behavior and to evaluate the tritium inventory in a ceramic breeder blanket system. So many in-situ tritium release experiments have been performed in the world, and no agreement with data in each experiment is obtained. It is necessary to understand the basic phenomena, which contribute to the tritium release behavior from ceramic breeder materials before discussion about the release curves in detail.

In this study, the surface mass transfer processes on Li_2TiO_3 ceramic has been investigated at first in order to understand the influence hydrogen concentration in the purge gas of breeder blanket because Li_2TiO_3 is considered to be the first candidate at present. The water formation reaction in the presence of H_2 in the purge gas as well as the isotope exchange reaction between hydrogen and deuteriated water chemically adsorbed on the surface (isotope exchange reaction₁) of Li_2TiO_3 has been observed and described quantitatively under the unirradiated condition. The overall mass transfer coefficient of the isotope exchange reaction 1 on Li_2TiO_3 is found about three orders lower than the reaction rate observed for other lithium ceramics such as Li_2O , LiAlO_2 , Li_4SiO_4 or Li_2ZrO_3 by Baba et al. This observation indicates that the tritium inventory in the Li_2TiO_3 blanket purged by hydrogen at high temperature becomes much larger than expected by several investigators. The lowering effect of the rate of isotope exchange reaction 1 on the Li_2TiO_3 surface is explained related to the water formation reaction and Li transfer phenomenon from Li_2TiO_3 to the surface of quartz or stainless steel container tube. The author does not recommend to use Li_2TiO_3 ceramic for the breeder material at high temperature blanket because addition of hydrogen to enhance tritium release in the HT form will result in HTO formation.

Secondly in this study, the isotope exchange capacity on Li_4SiO_4 is quantified. This makes it possible to compare the surface inventory of tritium and

the total inventory by using the apparent diffusivity of tritium estimated from data of EXOTIC experiments. It is known from this comparison that the tritium inventory in a Li_4SiO_4 blanket is controlled by diffusion inventory when grain size is larger than $20\mu\text{m}$ though it is controlled by inventory due to isotope exchange capacity when grain size is smaller than $5\mu\text{m}$. The comparison also shows that Li_2O gives the largest tritium inventory at high temperature blanket because of absorption and Li_4SiO_4 at low temperature blanket because of isotope exchange capacity. The method of tritium inventory estimation shows a good agreement between calculated values and data obtained from the in-situ experiments. Accordingly the comparison performed in this work allows carrying out an analysis of breeding blanket systems with various breeder ceramics.

Then in this study, release experiments of bred tritium from various ceramic breeder materials have been performed to obtain the apparent diffusivity of tritium using the out-pile temperature programmed desorption method at the Kyoto University Research Reactor and the JRR-4 reactor in Japan Atomic Energy Research Institute. The tritium release apparatus was designed and constructed to perform tritium release experiments on irradiated ceramic breeder samples. The sample was irradiated for several minutes to breed about $50\mu\text{Ci}$ in a sample at Kyoto University Research Reactor and 100 minutes to breed about 1mCi at JRR-4 reactor. The set of two ionization chamber with an intermediate water bubbler allows to distinguish the chemical form of released tritium, HT or HTO. The tritium release curves from irradiated Li_2TiO_3 , Li_4SiO_4 and Li_2ZrO_3 was observed by TPD techniques applying nitrogen purge gas with various concentration of hydrogen or water vapor. The apparent tritium diffusivity in the bulk of crystal grain and mass transfer parameters on the surface have been evaluated by the curve fitting method based on the tritium release model developed in this study. The fastest release of tritium from the irradiated sample was obtained when N_2 gas with water vapor was applied as the purge gas. This indicates that the tritium transfer resistance on the surface of lithium ceramics is diminished by the isotope exchange reaction between water vapor in the purge gas and tritium on the surface (isotope exchange reaction₂) even at so low temperature as

the room temperature. Addition of hydrogen to the purge gas gives only a small favorable effect from the viewpoint of tritium release as HT form even when the hydrogen concentration as high as 1000 ppm because of the slow reaction rate of isotope exchange reaction 1 compared to the water formation reaction. The apparent diffusivity of tritium in the poly-crystal Li_2TiO_3 evaluated in this study is about 2 orders smaller than the value reported by Tanifuji et al. for single crystal Li_2TiO_3 . It is also obtained in this study that the apparent diffusivity decreases with increase of the neutron fluence.

The technique applied in this study is valid for estimation of tritium release performance of candidate breeding blanket materials and can be suitable for comparison of various sweep gas compositions from the viewpoint of tritium extraction. Also the developed tritium release model makes it possible to estimate apparent tritium diffusivity in the bulk and the tritium transfer resistance on the surface of lithium ceramics.

The breeder blanket design for a D-T fusion reactor has to satisfied minimal requirements such as resistance to neutron irradiation, optimum energy conversion to electricity, achievement of tritium breeding self-sufficiency. Therefore it is essential to test the candidate breeder materials in wide range of operational conditions. More discussion about the properties related to tritium release at the surface together with bulk of the breeder grain is required to decide the breeder material suitable to the commercial reactor.

論文調査の要旨

核融合炉の開発は大型 DT 燃焼実験炉 ITER が国際協力で設計、建設される段階に至った。DT 核融合炉では重水素と三重水素（トリチウム）が燃料として使用されるが、トリチウムは天然に存在しないため核融合炉で生産して自己補給しなければならない。この目的のため核融合炉第一壁を取り囲むブランケットが設けられ、ここでプラズマ反応で発生した中性子とトリチウムの核反応を利用してトリチウムと熱が生産される。現在、トリチウム増殖材としては Li_2O 、 LiAlO_2 、 Li_4SiO_4 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2TiO_3 等の固体増殖材の使用が有望とされているが、ITER ではトリチウム増殖ブランケットは設置されない。これはプラズマの長時間安定制御とブランケットにおけるトリチウムの挙動の把握が十分な段階にいたっていないと判断されているた

めである。固体増殖材からのトリチウムの放出挙動については過去世界中で多くの研究がなされ、またいくつかのトリチウム放出挙動解析コードも提案されたが汎用的にトリチウムの放出挙動を説明するまでには至らなかった。現在ではブランケットにおけるトリチウムの挙動の解明は棚上げされた状態にある。

著者は固体増殖材からのトリチウム放出挙動に関する過去の解析値と実験値の不一致の原因は、関与する移動素過程が複数あり且つ操作条件に応じて支配的な素過程が変化するにもかかわらず即物的にトリチウム放出モデルの構築がなされた点にあると考えている。

そこで著者はまずトリチウムの放出に影響を与える現象を表面現象と増殖材結晶粒内の現象に分類し、表面現象の効果についての検討から研究に入っている。

著者は、まず現在固体増殖材候補の筆頭に挙げられている Li_2TiO_3 を取り上げ、水の吸・脱着反応、2 種類の同位体交換反応および水発生反応等の諸特性値を定量し、これに基づき固体増殖材の表面現象がトリチウムの挙動に与える寄与について検討を加えている。その結果、ブランケットパージガス中の水素と Li_2TiO_3 表面のトリチウムとの間の同位体交換反応は、高温水素雰囲気では他の増殖材について得られた値より 3 桁も低下することを見出し、これを Li_2TiO_3 表面層における Ti 酸化物の化学形変化で説明している。またパージガスに水素を添加した場合でもトリチウムの放出化学形は長時間にわたって酸化物の状態であることを確かめ、 Li_2TiO_3 は必ずしも有効な増殖材ではないと指摘している。

著者はさらに、有力な増殖材として推奨されている Li_4SiO_4 を取り上げ表面現象の効果を調べている。その結果 5 種類の固体増殖材のうちで最も多くの同位体交換容量がその表面に存在することを確かめ、 Li_4SiO_4 からの増殖トリチウムの放出においても増殖材表面反応の影響は無視できないことを明らかにしている。

著者はここまでの表面現象に関する成果を総括して種々の条件における各種固体増殖材のトリチウム表面捕捉量を推算比較し、最適な増殖材の決定は一義的に行われるべきではなく、ブランケットの操作条件に応じて決定されるべきであると結論している。

最後に著者は増殖材結晶粒内のトリチウム移行速度の測定を行っている。著者は京都大学実験用原子炉 KUR と日本原子力研究所研究用原子炉 JRR-4 において中性子照射した各種増殖材について等速昇温脱離法を応用し、パージガスとして乾燥不活性ガス、水蒸気添加不活性ガスおよび水素添加不活性ガスを用いてトリチウム放出曲線を求めている。この結果、水蒸気をパージガスに添加した際には速やかな放出が得られるのに比して、乾燥ガスと水素添加条件ではトリチウ

ムの放出が遅く且つ放出挙動に大差が無いことを観測している。このことから著者は、固体増殖材中のトリチウムの拡散係数を求めるために過去の実験で用いられた水素添加ガスによるパージでは拡散律速の条件が得られていなかった可能性が高いと結論している。

著者はこれまでに得た気流中の水蒸気と増殖材表面のトリチウムとの間の同位体交換反応をも考慮してトリチウム放出曲線を解析し、 Li_2ZrO_3 および Li_2TiO_3 におけるトリチウムの見掛けの拡散係数とその温度依存性を求めている。その結果本実験範囲では中性子のフルエンスが増すほど見掛けの拡散係数が減少するという結果を得ている。またこの解析方法を応用すると放出曲線の立ち上がりから終期にわたって実験値と推定値が良好な一致を与えることを報告している。これは著者の本研究によってはじめて得られた成果である。

以上要するに、本論文はこれまでなされていなかった固体増殖材中に生成したトリチウムの放出挙動の定量的解析に世界で初めて成功し、DT核融合炉のトリチウム固体増殖ブランケットにおけるトリチウムの挙動の解析に先鞭をつけたもので、エネルギー科学に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（理学）の学位論文に値するものと認められる。

氏名（本籍） 喬 文明（中国）
 学位記番号 総理工博甲414号
 学位授与の日附 平成14年9月19日
 学位論文題目 Preparation of carbon materials for high performance electric double layer capacitor
 （電気二重層キャパシタ用の炭素材料の調製）

論文調査委員

（主査） 九州大学 教授 持田 勲
 （副査） 〃 〃 山木 準一
 （副査） 〃 〃 山添 昇

論文内容の要旨

電気二重層キャパシタは高速高出力が必要とされる電気自動車用駆動電源や太陽光発電装置、リチウム電池と並列利用できることが期待されており、高電気容量化、充放電の高速化、電極内部抵抗の低減化などが追求されている。電気二重層キャパシタの電極材料には、表面積が大きい多孔性炭素材料が主に利用されている。高表面積を持つヤシ殻活性炭は、安価なため電

極材料としての応用が期待されているが、熱硬化樹脂を用いて成型加工した電極の曲げ強度が低いことが問題であった。また、賦活工程で活性炭の微細構造をキャパシタ電極として最適化する課題も残されている。

本研究は、安価な市販ヤシ殻活性炭（CAC）を処理してキャパシタ電極にふさわしい特性を付与することを試みた。まず、CACおよびタールから調製した活性炭（TAC）について、Polyvinylbutyral樹脂（PVB）を粘結剤として調製した活性炭／炭素複合体の強度に及ぼす諸因子の影響を調べ、電極成型体の高強度化法を検討した。次に、CACに $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 等の無機塩を含浸して熱処理あるいは CO_2 賦活することでキャパシタ電極に必要とされるメソポアを導入することを試みた。

本論文は、これらの研究の成果をまとめたものである。以下に本論文の要旨を示す。

第1章では電気二重層キャパシタの構造、製造および電極に利用される種々の炭素材料の概要と調製法、問題点と将来の展望をまとめ、本研究の背景を述べた。

第2章では電極用活性炭／炭素複合体の曲げ強度に影響する因子を明らかにするため、タール活性炭（TAC）とPVB樹脂を用いた複合体を調製し、各種の調製条件が、炭素複合体の曲げ強度および微細構造に及ぼす影響を追求した。その結果、曲げ強度を向上するためには、活性炭／樹脂の成型圧力をあげて充填密度を高くすることが効果的であった。また、PVB樹脂の硬化条件が強度に強く影響し、とくに空気中で樹脂を硬化することが不可欠であること、最適硬化温度は 200°C で硬化時間は48h以上とする必要があることがわかった。さらに、架橋促進剤（isocyanuric acid ester）は、PVB樹脂の硬化を顕著に促進し、高強度化に有効である。このようにして、成型体の強度を7000kPaまで改善できることを示した。走査電子顕微鏡観測により、熱可塑性樹脂は、活性炭粒子表面および粒子間に分散、硬化した後、高温処理で炭化により活性炭粒子間を架橋すること、これによって、成型体強度を高めていることを明らかにした。

第3章ではCACを用いた複合体について検討した。TAC使用の場合と比べて、CACから調製した複合体の強度は低く（約3000kPa）、高圧下での成型は強度向上に有効であったが、硬化条件の調整や架橋促進剤の添加では強度の顕著な改善ができなかった。IRおよびTPDを用いて両活性炭の表面状態を調べた結果、CACではTACと比較して、酸素官能基、特に CO_2 を発生する基が極めて少ないことがわかった。これらの酸素官能基は活性炭表面上へのPVB樹脂の吸着と硬化に重要な役割を果たし、強度改善に不可欠な

役割をもつものと考察した。

第4章では硫酸、硝酸、過酸化水素等の酸化剤を用いてヤシ殻活性炭(CAC)を酸化処理し、表面の酸素官能基を増加させることを検討した。硫酸あるいは硝酸で処理した活性炭ではカルボニル基に由来するCOの脱離量が増加し、過酸化水素で処理した活性炭ではカルボキシル基に由来するCO₂脱離量が著しく増加することがわかった。さらに、酸化処理した活性炭を用いれば複合体の強度が増加し、特にH₂O₂処理活性炭では、成型体の強度は2倍に増え、6000kPaに達することがわかった。このように酸化処理により強度が向上することから、表面の酸素官能基がPVB樹脂の硬化と成型体強度に大きく寄与することが確認できた。なかでも、低温で酸化できる過酸化水素処理では、酸化中の酸素基の分解が抑えられ、酸素官能基の導入に最も効果的である。

第5章ではCACに、Fe(NO₃)₃やFe₂(SO₄)₃などの金属塩を含浸し、熱処理あるいはCO₂中処理によってメソポアを導入する可能性を調べた。その結果、硝酸鉄はCACの細孔径の拡大および表面積の増加に有効であり、また処理によりCACの細孔径は10nm、表面積は1930m²/gに拡大した。改質されたCACでは、ビタミンB₁₂の吸着量が大幅に増加し(5~8倍)、吸着速度も上昇した。一方、活性炭の静電容量もわずかながら向上し(~26%の増加)、放電時のIR dropも小さくなった。処理過程でCACの黒鉛化も進行し、電極の内部抵抗の減少につながったものと考えられる。このようなCAC形状の変化の機構として(1)鉄塩の分解で生成するNO_x、やSO_x、が炭素壁をガス化し、細孔を拡大する、(2)生成した金属酸化物が高温で炭素壁をガス化し、細孔を拡大する、(3)還元された金属がCO₂による炭素壁のガス化を促進し、細孔を拡大する。一方、金属の一部がカーバイドの生成、分解をくり返すことによって黒鉛化が進行させる等の可能性について考察した。

第6章では本論文の結論を要約した。

論文調査の要旨

電気二重層キャパシタは高表面積活性炭を電極に、高容量、高速充放電を達成しすでに実用化されているが、現在、一層の高容量及び低価格が追求されている。ヤシ殻活性炭はかなりの高表面積を示し、かつ安価であることから、キャパシタ電極としての利用が試みられているが、成型体電極の曲げ強度および容量の向上が求められている。

本研究は、市販ヤシ殻活性炭(CAC)を前処理し、タールから調製された活性炭(TAC)に匹敵する性能を付与することを目的に、その改質法を究明してい

る。これら二つの活性炭の表面構造を比較し、CACに対して酸化剤を用いる酸素官能基の導入および酸化鉄を分散担持した後、熱処理あるいはCO₂賦活することにより細孔径の拡大に成功して、実用に供せることを明らかにしている。

以下に本研究の主な成果を述べる。

- (1) 電極用活性炭/炭素複合体の曲げ強度に影響する因子を明らかにするため、タール活性炭(TAC)とポリビニルブチラル(PVB)樹脂を用いて複合体を調製し、強度を測定し、活性炭の充填密度、PVB樹脂の硬化条件の重要性を指摘している。樹脂の硬化には空気中での酸化が不可欠であることを見出している。これらの条件を最適化し、成型体の強度を7000kPaまで改善できることを示している。
- (2) 熱可塑性樹脂は、活性炭粒子表面に分散、硬化した後、炭化されて活性炭粒子を結合する炭素橋を形成することを走査電子顕微鏡で観察した。この炭素橋の発達成型体強度の向上に関係していることを明らかにしている。
- (3) TACと比べて、CACから調製した成型体の強度は低く、高圧下での成型は強度向上に有効であるものの、硬化条件の調整や架橋促進剤の添加では強度の顕著な改善ができないことを認めている。赤外線吸収や昇温脱離分析を用いて、CACとTACの表面構造を比較し、CACには酸素官能基、特にCO₂を発生する官能基が極めて少ないことを見出した。これらの酸素官能基は活性炭表面上へのPVB樹脂の吸着と硬化に重要な役割を果たし、強度改善に不可欠な役割をもつものと推論している。
- (4) 硫酸、硝酸、過酸化水素等の酸化剤を用いてヤシ殻活性炭(CAC)を酸化処理し、表面の酸素官能基を増加させることに成功している。特に、過酸化水素による活性炭の処理はカルボキシル基に由来するCO₂脱離量を著しく増加できることを見出している。この処理によって、成型体の強度を2倍、6000kPaへ向上できた。低温で活性炭表面を酸化できる過酸化水素を用いれば、活性炭に導入できた酸素基の酸化反応中の分解を最小にできることから、最も効果的な酸素官能基の導入が可能になる。
- (5) CACに、Fe(NO₃)₃やFe₂(SO₄)₃などの金属塩を含浸し、熱処理あるいはCO₂処理することによって、細孔径の拡大および表面積の増加に成功している。最適条件により、細孔径を10nm、表面積は1930m²/gに拡大できた。この結果、ビタミンB₁₂の吸着量が大幅に増加し(5~8倍)、

吸着速度も向上できた。一方、活性炭の静電容量も向上し、放電時の内部抵抗も小さくできている。

- (6) 金属塩を含浸した賦活において (i) 鉄塩の分解で生成する NO_x や SO_x が炭素壁をガス化し、細孔を拡大する。(ii) 生成した金属酸化物が高温で炭素壁をガス化し、細孔を拡大する。(iii) 還元された金属が CO_2 による炭素壁のガス化を促進し、細孔を拡大する。これら三種の機構により細孔径および表面積が拡大できたと推論している。一方、金属の一部がカーバイドの生成、分解をくり返すことによって、CAC 炭素の黒鉛化を進行させると説明している。

以上要するに、本研究は市販ヤシ殻活性炭を酸化前処理、酸化鉄担持再賦活によって、酸素官能基の導入、細孔径と表面積拡大に成功し、キャパシタ用の成型電極活性炭として利用できることを示したもので、電気化学、炭素工学、表面化学上価値ある業績で、博士(学術)に値する。



氏名(本籍) 陳 明 樹 (中国)
 学位記番号 総理工博甲415号
 学位授与の日附 平成14年9月19日
 学位論文題目 Formation of Ordered Mixed Structures Induced by Cooperative Interactions of Two Dissimilar Metal Atoms on a Cu (001) Surface
 (異種金属原子間の協同作用により形成した表面規則合金)

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 梶 原 浩
 (副 査) " " 酒 井 嘉 子
 (副 査) " " 杉 崎 昌 和

論文内容の要旨

Surface-limited alloys, i.e. surface alloys, are of fundamental interest in surface science, being a quasi-ideal system for atomistic and electronic studies of static and dynamic behaviors in two-dimensional systems, and being as an important class of material phases, and peculiar properties expected due to the surface structures being very different from those of bulk alloys of the corresponding composition, or sometimes there are no corresponding bulk materials. Recently, many surface alloys have been found in the adsorption of alkali-metal

(AM) on fcc metal surfaces, where a considerable restructuring of substrate surfaces takes place at room temperature (RT). It was realized that AM atoms induce the restructuring of metal surfaces and that ordered surface alloys are produced there. However, the mechanism of the formation of such specific surface structures is not yet well understood, and it is not certain whether such structures are limited to AM adsorbed surfaces. Therefore, in the work of this doctoral dissertation, I firstly extended the previous studies of AM adsorption to alkaline-earth metal (AEM), Mg, adsorption on the Cu(001) surface, for obtaining further information on the interaction of metals on metal surfaces. Then the coadsorption of Mg and AM on Cu(001) were performed; Lastly, another coadsorbate, Bi, is selected as a coadsorbate with AM for examining effects of different coadsorbate interactions. In addition, in the individual adsorption of K on Cu(001), I have observed and determined two ordered structures, $c(4 \times 2)$ -K and $p(3 \times 2)$ - $p 2 \text{ mg}$ -2 K.

Chapter 1 gives a general introduction, in which the importance of AM adsorption on metal surfaces and its research background are reviewed. Techniques used in surface science are also briefly summarized. And the objectives of this work are described.

Chapter 2 gives details of the low-energy electron diffraction (LEED) experimental systems, the principle of LEED, and tensor LEED calculation.

From Chapters 3 to 7, main results are presented, which includes individual adsorption of K, Mg, coadsorption of Mg with Li, with K (Cs), and of Bi with K (Cs) on Cu(001).

Individual adsorption of K on Cu(001) (Chapter 3): AM on Cu(001) had been studied previously, but there has been no structure determination for K adsorption on Cu(001). In this study, a single-domain of $p(3 \times 2)$ - $p 2 \text{ mg}$ LEED pattern was observed in adsorption of K on Cu(001) at RT for the first time in AM on fcc(001) system. This structure was determined by the tensor LEED analysis that K atoms are located at an asymmetrical site of the near midpoint between the exact fourfold hollow site and twofold bridge site. At low temperature of about 130K (LT), two equivalent orthogonal-domains of $c(4 \times 2)$ and $p(3 \times 2)$ - $p 2 \text{ mg}$ patterns appear at coverages of 0.25 and 0.33 respectively. The $c(4 \times 2)$

structure was also determined to be that K atoms are located at fourfold surface hollow sites.

Individual adsorption of Mg on Cu(001) (Chapter 4) : The adsorption of Mg atoms on fcc (001) surfaces was firstly performed in this doctoral work. A $c(2 \times 2)$ structure is formed by adsorption of Mg on Cu(001) at RT. This structure was determined by the tensor LEED to be that every second Cu atom in the first layer is substituted by Mg atom, in which Mg atoms are embedded in fourfold substitutional sites deeper enough to coordinate effectively also with the second layer Cu atoms. Hereafter it is denoted as the $c(2 \times 2)$ s-Mg structure (the index s means substitutional). The formation processes of Mg-Cu alloys are examined by core-level photoemission spectroscopy (PES) using synchrotron radiation and scanning tunneling microscopy (STM), together with LEED observation. At LT, Mg atoms on Cu(001) form overlayer structures: a four-spot LEED pattern structure at a coverage range of 0.2 ~ 0.6 and a quasi-hexagonal structure at coverage of 0.6 ~ 0.8.

Coadsorption of Mg and Li on Cu (001) (Chapter 5) : The $c(2 \times 2)$ s-Mg structure is very different from the (2×1) s-Li structure formed in the adsorption of Li on Cu(001) at RT, though their diameters are similar. So it is interesting and meaningful to study the coadsorption of Li and Mg atoms on Cu (001). It was found that the phase separation into the (2×1) s-Li and $c(2 \times 2)$ s-Mg domains did not take place. But at RT, there form four ordered mixed structures, $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ $R45^\circ$, $c(5\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ $R45^\circ$, $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ $R45^\circ$ and $c(10 \times 2)$, which are independent of the adsorption sequences. Among them, the first three structures have been determined by tensor-LEED analysis. All the three structures are ordered mixed structures, with Mg atoms locating at fourfold substitutional sites, while Li atoms at surface hollow sites. The top layer Cu atoms in the ordered mixed structures are displaced laterally away from Mg atoms, which allows Mg atoms to locate at a deeper position in the fourfold substitutional sites for more effectively coordinating with substrate Cu atoms. Thus Mg atoms in the ordered mixed structures obtain a higher adsorption energy than in the $c(2 \times 2)$ s-Mg structure (in which the lateral displacements are symmetrically not allowed), and which is enough to compensate the energy loss for Li atoms

moving from (2×1) substitutional sites to surface hollow sites. The formation processes of the $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ $R45^\circ$ -Mg, Li structure were examined by LEED, core-level PES and STM. Depositing Mg atoms on the Li pre-adsorbed (2×1) surface, the (2×1) s-Li domains are gradually fade out with increasing Mg coverage, where Mg atom kick out Li atom to surface hollow site and forms the $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ $R45^\circ$ -Mg, Li structure with increasing the domain size, resulting in the coexistence of the (2×1) s-Li and $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ $R45^\circ$ -Mg, Li domains and exhibiting a $c(4 \times 4)$ LEED pattern. On the other hand, when Li was adsorbed on the Mg preadsorbed surface, a disordered surface was formed until the $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ $R45^\circ$ -Mg, Li structure appeared at Li coverage of about 0.22. In STM images, the $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ $R45^\circ$ -Mg, Li surface appears clear parallelogram-like two-dimensional (2-D) islands with angle of 45° , which is obviously different from rectangular 2-D islands appeared in the $c(2 \times 2)$ s-Mg surface.

Coadsorption of Mg and K (Cs) on Cu(001) (Chapter 6) : The coadsorption of Mg with either K or Cs on Cu (001) at RT did not form a $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ $R45^\circ$ structure, but a $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})$ $R26.7^\circ$ structure. These structures have been determined by the tensor LEED analysis: Mg atoms are in fourfold substitutional sites, while K (Cs) atoms are on surface hollow sites, forming square arrangements of Mg and K (Cs). In the comparative studies of Mg-Li and Mg-K (Cs), it is concluded that the pre-adsorbed substitutional Mg atoms with coverages 0.2 ~ 0.25, which are randomly located at the surface, arrange to be specific ordered structures to accommodate AM species at their preferable sites.

Coadsorption of Bi and AM on Cu (001) (Chapter 7) : Different from the Mg-AM system, an attractive coadsorbates, Bi and AM, were selected as a counterpart of the coadsorption, because the diameters of Bi and Mg are similar and that both Bi and Mg atoms take fourfold substitutional sites in individual adsorption on Cu (001) at low coverages. The coadsorption of Bi and K on Cu(001), forms three ordered mixed structures, $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})$ $R26.7^\circ$ -Bi, K, $p(2 \times 2)$ -Bi,K and $c(4 \times 4)$ -Bi,K, while only a $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})$ $R26.7^\circ$ -Bi,Cs structure is formed in the coadsorption of Bi and Cs, at RT. All the four structures had been determined by the tensor LEED analysis. In the $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})$ $R26.7^\circ$ -Bi,K (Cs) structures, Bi atoms

are located at fourfold surface hollow sites and K (Cs) atoms at on-top sites, accompanied by a significant rumpling of the first layer Cu atoms. The on-top adsorption site of AM on fcc(001) is the first case found. The stabilization of K or Cs at on-top site is contributed to additional bondings of K (Cs) with four neighbour Bi atoms. The Hamilton tests concludes that the on-top K atom has large amplitude of lateral displacements resulting in forming four different K-Bi bonding distances. But Cs atoms are upright on the Cu atom. In both the $c(4 \times 4)$ -Bi, $2K$ and $p(2 \times 2)$ -Bi,K structures, both Bi and K atoms are located at surface fourfold hollow sites. Due to the fact that $\sqrt{2}$ times of the Cu-Cu distance, 3.61 \AA , is too short for Bi-K. At low coverages, the $(\sqrt{5} \times \sqrt{5}) R26.7^\circ$ arrangement is preferred in the coadsorption of Bi and K, and this is the only structure formed in the coadsorption of Bi and Cs.

Finally, general summaries and conclusions are outlined, and future works are prospected.

論文調査の要旨

新機能の発現を目指して、固体表面を原子レベルでデザインし、「制御された積層構造」あるいは「制御された面内原子配列」を作製することは、21世紀の物質科学、物質工学の発展すべき一つの方向として注目を浴びている。その実現のためには、自発的な表面物質形成すなわち自己組織化は、どのような指導原理のもとに形成するのかを明らかにすることが必要であるとともに、個々の表面物質構造を決定し表面物質群を具体的に分類することも重要である。

本論文では、Cu(001)表面に2種類の異種金属原子を吸着させることにより形成する各種の秩序表面構造を見出し、それらの構造を低速電子回折法(LEED)により決定することに成功している。構造の詳細な検討の結果、これらの表面構造は表面規則合金と呼ばれるべき表面物質であり、吸着金属原子間、および基板金属と吸着原子間の協同的な相互作用により形成したことを明らかにしている。特に、2種類の金属原子間に働く引力的相互作用が強い場合と弱い場合とについて、本研究において初めて比較検討を行い、表面規則合金の分類とそれらの構造の形成理由の解明とに成功している。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

(1) Cu(001)表面にマグネシウム(Mg)原子吸着させたときに $c(2 \times 2)$ のLEEDパターンを見出し、置換吸着構造であることをLEED解析により決定している。決定した構造パラメーターから、剛

体球の半径から予想されるよりもMg原子は空孔のずっと深い位置に存在していることを示している。

- (2) Cu(001)表面にMg原子とリチウム(Li)原子を共吸着させたときに、 $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ のLEEDパターンを見出し、その構造をLEED解析により決定している。2種類の金属原子は相分離して吸着するのではなく、両者は混合して規則配列を形成すること明確に示している。構造パラメーターを解析することにより、Mg原子は単独吸着の $c(2 \times 2)$ 構造におけるよりもさらに空孔の深い位置に存在し、それは表面第1層のCu原子が横方向に変位することによって可能になったことを明らかにしている。表面第1層Cu原子の横方向変位とMg原子の空孔で深い位置は、Li原子の存在により誘起されたものであることを主張している。
- (3) ビスマス(Bi)原子とカリウム(K)原子との共吸着を調べ、 $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.7^\circ$ 構造を見出し、その構造をLEED解析により決定している。この構造も規則表面合金であるが、KとBiは引力的相互作用を持っているために、K原子はCu原子の真上に位置しその周りの4個のBi原子と化学結合をしていることを示している。一方、Mg原子とK原子との共吸着についてもLEEDによる研究をおこなっている。同じ $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.7^\circ$ 構造を見出しているが、その構造はBiとKの場合と全く異なっているのを見出している。その構造の詳細から、MgとKの場合は、MgとLiと同様に、Mg原子の吸着配列が支配的で、MgとK原子間の相互作用は弱いと結論している。
- (4) MgとLiの共吸着における表面構造の変化を吸着の順序および吸着被覆率をパラメーターにして、LEED、走査トンネル顕微鏡(STM)、軌道放射光内殻光電子分光(PES)により、相補的に調べている。表面規則合金の形成過程は(3)の結論と同様にMg原子によって支配されていると結論している。STM観察では、2次元アイランドの平行四辺形の形状を見出し、決定した構造をもとにその原因を議論している。PESにより、Mg, Li原子のCuとの配位数について、内殻順位シフトから議論している。
- (5) Cu(001)表面のK原子単独吸着についてもLEEDによって調べている。吸着構造の観察はこれまでも国の内外で行われてきたが、その構造は推測にとどまっていた。その構造をLEED解析により決定し、従来の推測構造が誤りであることを結論した。すべてのK原子が、非対称吸着位置を

占めるというこれまでの常識を破る構造を提案している。

以上要するに本論文は、2種類の金属原子を別の金属単結晶表面に共吸着させた場合、相分離せず、2種類の金属原子が混合して規則配列を作ることを詳細かつ確かな構造解析によって明らかにし、その構造形成が2種類の金属原子の協同作用によって起こることを初めて提唱したもので、触媒などの表面機能材料の開発の指針となることが期待されるとともに、表面科学、物質科学、物質工学に寄与することが大きい。よって、博士（工学）の学位論文に値するものと認める。



氏名(本籍) 権 眞 卿 (韓国)
 学位記番号 総理工博甲416号
 学位授与の日附 平成14年9月19日
 学位論文題目 Study on Compound Choking of Two Subsonic Parallel Flows through a Convergent Duct
 (先細ダクトにおける二つの亜音速平行流れの複合チョークに関する研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 益田 光治
 (副査) 〃 〃 永山 邦仁
 (副査) 〃 〃 宮里 義昭

論文内容の要旨

単一の作動気体先細ノズルを通過して背圧まで膨張する場合のチョーク（閉塞）現象については、一次元的取扱いが確立されている。いっぽう、速度の異なる二つの流れ先細ノズルに平行に流入し、背圧まで膨張する場合についても、二つの流れの貯気圧をそれぞれ一定にし、背圧をある圧力まで下げるとチョークが発生することが知られている。この現象は複合チョークと呼ばれ、超音速エジェクタやスクラムジェットエンジンに関連して研究が行われてきた。Bernsteinらの一次元解析によれば、複合チョークが起こったとき、ノズルスロートにおける高速流れのマッハ数は1より大きく、低速流れのマッハ数は1より小さい。すなわちスロート断面における低速流れは亜音速であるから、流れはチョークしているにもかかわらずその下流側の圧力変動はこの亜音速領域を伝わってスロートより上流側に及ぶことになる。この矛盾を回避するため、Bernsteinらは複合音波の概念を導入した。これによれば、複合チョークが起こった場合でも単一流れの場合と同じように背圧の影響は上流に及ばないこと

が理論的に説明できる。しかし、複合音波についての実験的検証は全くない。また、上記の研究他に、これまで超音速エジェクタに関して行われたPearsonらやHogeらの実験的研究の中で複合チョーク現象が取り扱われているが、複合音波については全く触れられていない。いっぽう、速度差のある複数の流れが同じダクト内を平行に流れる場合には流れの混合が起こり、複合チョークにその影響があらわれることが予想される。しかし、従来の研究では混合の影響を無視しているか、あるいは、混合の影響を考慮に入れている場合でも流れ方向に圧力が変化しない単純な流れについて解析を行っているのみである。このように、複合チョークについては不明な点や未解決の問題が多く残されている。

本研究では、複合チョーク現象の解明を目的として、まず、速度の異なる二つの流れ先細ダクトに流入するときの流れを1次元非粘性解析によって調べ、複合チョークと複合音波についての関係を理論的に明らかにした。また先細ダクト内においてダクト出口で複合チョークした流れをTVD法による二次元非粘性数値解析によって調べ、実験結果と比較検討した。さらに速度の異なる二つの平行な亜音速流れ先細ダクトを通過してダクト出口で複合チョークするときの流れを実験的に調べるとともに、流れの混合を考慮した複合チョークに関する流れモデルを考案し、実験結果と比較検討して考察を行った。

本論文は以下の各章から構成されている。

第1章では、複合チョーク現象に関する研究の必要性を述べ、その問題点を指摘するとともに、本論文の意義と目的を明確にした。

第2章では、これまで過去に行われた数多くの複合チョーク現象に関する実験的および理論的研究を紹介するとともに、複合チョークと単一流れのチョークとの違いを述べた。

第3章では、過去の研究で提唱されている複合音波の概念の妥当性を理論的に示し、複合音波と複合チョークとの関係を明らかにした。また先細ダクト内の二つの平行流れに関する一次元非粘性計算を行い、複合チョークとダクト入口条件との関係を明らかにした。さらに先細ダクト内の二つの平行亜音速流れについて、流れの混合を考慮したモデルを提唱し、複合チョーク条件を示した。

第4章では、先細ダクトを通過する二つの亜音速流れがダクト出口で複合チョークするときの流れを二次元非粘性数値計算によって示し、本実験結果と比較検討した。数値計算による可視化結果は実験より得られたシュリーレン写真の結果と定性的によく一致する。すなわち、流れが複合チョークするとき、ダクト下流に

ダクト軸に対して対称な衝撃波があらわれること、ダクト出口において、圧力分布はダクト軸にほぼ対称であるが、マッハ数分布はダクト軸に対して非対称であること、などを示した。

第5章では、本研究で用いた実験装置と実験方法を記述した。実験は、乾燥空気を用いた間欠式の大気吹出し式超音速風洞により行った。二つの高圧タンクに蓄えられた乾燥空気は、分割流路によって二つに分離された集合洞でいったんよどみ状態になった後、分割流路の先端で合流し、先細ダクトを通り、後部集合洞を経て大気に開放される。先細ダクトは、入口高さ40mm、出口高さ20mm、幅80mmで、入口から出口までが直線の二次元形状である。複合チョーク条件を決定するため、ダクト上流の二つの集合洞とダクト出口において、静圧測定を行った。流れの可視化は、スパーク光源あるいは連続光源を用いたシュリーレン法により行った。

第6章では、二つの平行な亜音速流れが先細ダクトに流入するときの流れ場の実験について記述し、また実験と第3章で述べた1次元非粘性計算および混合を考慮した一次元計算との比較について述べた。シュリーレン写真の結果より、流れが複合チョークするときにはダクト下流にダクト軸に対してほぼ対称な衝撃波が発生する。一次元非粘性計算は、ダクト上流の二つのよどみ室の圧力比が小さい範囲でのみ実験結果と一致するが、混合を考慮した一次元計算は、実験を行ったすべてのよどみ圧力比の範囲で実験結果と定量的によく一致することを示した。

第7章では、本研究によって得られた成果を総括するとともに、今後の展望について言及した。

論文調査の要旨

気体を先細ダクトで加速する場合、ダクト出口直後の周囲の圧力(背圧)を徐々に低下させると、ダクト内の気体の流速と質量流量は増加する。しかし、ダクト前後の圧力比が臨界値に達した段階でダクト出口の流速は音速になり、これ以上背圧を下げてもダクト内の流速は変化せず、質量流量も増加しない。この現象はチョーク(閉塞)とよばれており、理論的にも実験的にも既に十分理解されている。しかるに、超音速エジェクタや次世代の高々度高速輸送機での使用が検討されているスクラムジェットエンジンの空気取り入れ口などにおける流れ場では、ダクトに流入する流れは速度が一様ではなく、亜音速から超音速にわたる著しい勾配を有する。この流れは、速度の異なる層の重ね合わせとして近似した準一次元非粘性理論により解析されてきた。それによれば、ダクトに速度分布が非一様な流れが流入する場合にもチョークが発生し、背圧

がある値以下になると、それ以上背圧を下げて質量流量は増加しないとされている。この現象は複合チョークと呼ばれており、一様流れの場合とは異なって、チョークが発生してもダクト出口では高速側は超音速で、低速側は亜音速のままであると考えられている。流れの中に亜音速部分があるにもかかわらず、流れがチョークする、すなわち下流の影響が上流側に及ばなくなる理由は分かっていない、また、複合チョークが発生する条件、複合チョーク発生時のダクト内部および出口の流れ場の構造などはほとんど分かっておらず、機器設計上の障害になっているのが現状である。

本論文は、速度分布が非一様な流れが、二次元形状を有する先細ダクトに流入する場合の複合チョーク現象について、実験および理論の両面から研究した結果をまとめたもので、以下の点を明らかにしている。

まず、速度の異なる二つの流れが先細ダクトに流入するときの流れを、準一次元非粘性理論により調べている。二つの流れの速度が、亜音速/亜音速、亜音速/超音速、超音速/超音速の各場合について解析を行い、複合チョークの発生条件を理論的に明らかにしている。その際、これまで概念のみが提示され、理論的根拠が全く与えられていなかった、速度が非一様な流れ場を伝播する複合音波に関し、運動量理論に基づく詳細な考察を行っている。その結果、流速が非一様な流れ場では、じょう乱は複合音波の速度で伝播するため、複合音波が複合チョーク発生条件に密接に関与することを明らかにするとともに、複合音波の挙動を規定する波動方程式を導出することに始めて成功している。いっぽう、実際の流れ場では、速度の異なる二つの気体が接して流れる場合、双方の流れの境界に混合層が発達する。本研究では、運動量理論に基づき、混合層の影響を考慮した複合チョーク流れのモデルを新たに提案し、このモデルによる複合チョーク条件が、混合を考慮しない場合と異なることを述べている。

つぎに、先細ダクトに速度の異なる二つの亜音速流れが流入した場合の流れ場を、二次元オイラー方程式にTVD法を適用して数値解析し、混合層やダクト出口直後における衝撃波、膨張波の状態を得ている。また、複合チョークが発生した場合のダクト出口断面のマッハ数分布を解析し、高速部は超音速であるが、低速部は亜音速であることを明らかにしている。

間欠大気吹出し式超音速風洞を用い、先細ダクト内に二つの亜音速流れが流入した場合の流れ場をシュリーレン法により可視化するとともに、壁面静圧を測定している。この実験においては、二つの亜音速流れのよどみ圧を独立に変化させ、複合チョークが発生する条件を系統的に調査している。静圧の測定値からダクト出

口におけるマッハ数を得ているが、その結果によれば、よどみ圧が低く、流れがチョークしていない場合には出口マッハ数はよどみ圧の上昇とともに増加するが、よどみ圧がある値以上になると複合チョークが発生し、出口のマッハ数はよどみ圧に依存しない一定値をとることを示している。また、このときのマッハ数は高速側では1以上で超音速であるが、低速側は1以下で亜音速である。さらに、シュリーレン観察によれば、流れが複合チョークするときにはダクト出口の下流にダクト軸に対してほぼ対称な衝撃波が発生する。これらの複合チョークの状況は二次元オイラー方程式による数値解析の結果とよく一致している。また、準一次元非粘性計算の結果は、二つのよどみ室の圧力比が小さい範囲でのみ実験と一致するが、混合を考慮した準一次元非粘性理論は、実験を行ったすべてのよどみ圧の範囲で実験結果と定量的によく一致することを示している。

以上要するに、本研究は、非一様な速度分布を有する流れが先細ダクトに流入した場合のチョーク現象を理論と実験の両面から調べ、複合音波の挙動を規定する波動方程式を導出するとともに、複合チョークの発生条件や、チョークが起った場合の流れ場を明らかにしたもので、流体力学上寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文に値すると認める。

氏名(本籍) 魏 进 家 (中国)
 学位記番号 総理工博甲417号
 学位授与の日附 平成14年9月19日
 学位論文題目 Experimental Study on Enhanced Boiling Heat Transfer from Silicon-Chips with Micro-Pin-Fins and Submicron-Scale Roughness
 (マイクロピンフィンおよびサブミクロン粗さによるシリコンチップ上の沸騰熱伝達の促進に関する実験的研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 本田 博 司
 (副査) " " 藤井 丕 夫
 (副査) " " 清水 昭比古
 (副査) " 助教授 高松 洋

論文内容の要旨

The requirement for increasing signal speed in the computer has focused the efforts of electronics industry on designing miniaturized electronic cir-

cuits and highly integrated circuit densities in chips. The integration technologies, which have advanced to the VLSI level, lead to an increased power dissipation rate at the chip, module and system levels. Sophisticated electronic cooling technology is needed to maintain relatively constant component temperature below the junction temperature, approximately 85°C for most mainframe memory and logic chips. An ideal boiling performance should provide adequate heat removal within acceptable chip temperatures. Thus, primary issues related to liquid cooling of microelectronics components are mitigation of the incipience temperature overshoot, enhancement of established nucleate boiling and elevation of critical heat flux (CHF). Treated surface has been found to have great potential in enhancement of boiling heat transfer from electronic, significantly reducing the chip surface temperature and increasing the critical heat flux. However, the enhancement often deteriorated greatly in the high heat flux region, especially near CHF resulting in a too high wall temperature at the CHF point as compared to the maximum allowable temperature for the normal operation of LSI chips, making the enhancement not so sound in practical high-powered electronics cooling application. The objective of the current study is to develop a surface treatment that can provide an nearly invariant high heat transfer rate throughout the whole nucleate boiling region and elevate CHF greatly within an acceptable chip temperature. For this purpose, 10 μm order micro-pin-fins and submicron-scale roughness were fabricated on the surfaces of silicon chips with the microstructure fabrication techniques. Dielectric, highly wettable liquid, FC-72, was used as working fluid. Important parameters considered for the enhancement of boiling heat transfer were investigated, which include:

- (1) Size and height of micro-pin-fins fabricated on the silicon chip surface.
- (2) Roughness of the silicon chip surface.
- (3) Subcooling of test liquid FC-72.
- (4) Dissolved gas content in test liquid FC-72.
- (5) Chip Orientation.

This dissertation is subdivided into five chapters. Chapter 1. The background of this study was described, and the previous works about the enhancement of pool boiling were reviewed. Finally, the objectives of this study were proposed.

Chapter 2. Experimental apparatus, test section, and treated surfaces and their fabrication processes were introduced. Then the experimental conditions and test procedure were described. The uncertainties of the experimental data were finally analyzed.

Chapter 3. The experimental results and analyses of boiling heat transfer of FC-72 from silicon chips with micro-pin-fins and roughness were presented. Both the micro-pin-fins ($50 \times 50 \times 60 \mu\text{m}^3$ in width \times thickness \times height) and the submicron-scale roughness (RMS roughness of 25 to 72.7 nm) were effective

in enhancing heat transfer in the nucleate boiling region and increasing the critical heat flux q_{CHF} . While the chip with submicron-scale roughness showed a higher heat transfer performance than the micro-pin-finned chip in the low-heat-flux region, the former showed a lower heat transfer performance than the latter in the high-heat-flux region. The boiling curve of the micro-pin-finned chip was characterized by a sharp increase in the heat flux with increasing wall superheat. For all chips, q_{CHF} increased almost linearly with liquid subcooling ΔT_{sub} . The gas-dissolved FC-72 showed a marked decrease in the boiling incipience temperature. As a result the heat transfer performance in the low-heat-flux region was higher than the case of degassed FC-72. However, the heat transfer performance in the high-heat-flux region was close to each other.

Chapter 4. The effects of cross-sectional size and height of micro-pin-fins on boiling heat transfer of FC-72 were investigated to get optimum size and height of micro-pin-fins for the boiling enhancement. The fin thickness t ranged from 10 to 50 μm , and the fin height h ranged from 60 to 270 μm . The fin pitch was twice the fin thickness. The boiling curve of the micro-pin-finned chip was characterized by a very sharp increase in the heat flux with increasing wall superheat. The wall temperature at the CHF point for all the micro-pin-finned chips was less than the upper limit for the reliable operation of LSI chips ($T_w = 85^\circ\text{C}$). For chips with large fin height to fin spacing ratio, however, the boiling curve showed a bend in the high-heat-flux region. Liquid subcooling was very effective in elevating q_{CHF} for all the micro-pin-finned chips as compared to the smooth surface and other treated surfaces. For a fixed value of h , the cross-sectional size of micro-pin-fin that showed the highest q_{CHF} decreased with increasing ΔT_{sub} .

For a fixed value of t , q_{CHF} increase first rapidly, and then gradually, with increasing h . The increase was more significant for larger t . The maximum q_{CHF} value ($= 84.5 \text{ W/cm}^2$), about 2.9 times as large as that for a smooth chip, was obtained by the micro-pin-finned chip with $h = 270 \mu\text{m}$ and $t = 50 \mu\text{m}$ at $\Delta T_{\text{sub}} = 45 \text{ K}$.

Chapter 5. Main conclusions obtained in the present experimental study were summarized.

論文調査の要旨

パッケージング技術の急速な進展に伴い、LSIチップの発熱密度が増大している。半導体技術のロードマップによれば、高性能マイクロプロセッサの発熱密度は2010年には 70 W/cm^2 に達すると予測されているが、この高負荷に対処するには現在の主流である強制空冷方式は能力が不十分であり、液体冷却方式によらざるを得ない。液体冷却方式には、LSIチップを搭載した基板の裏側から冷却する間接冷却方式と、LSIチップを非導電性の液体に浸漬して冷却する直接冷却方式がある。本論文は直接冷却方式の一種である浸漬沸騰冷却方式をとりあげ、核沸騰熱伝達の促進と限界熱流束の向上を実現する手段として、シリコンチップの表面に数種類の微細加工を施す方法を開発し、それらの効果について実験的に検討したものである。本論文で得られた主な知見は以下のとおりである。

- (1) 寸法が $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ のシリコンチップの表面にフィン寸法が $50 \times 60 \mu\text{m}^2$ (幅 \times 高さ)、ピッチが100 μm の正方形断面のマイクロピンフィンをドライエッチングによって加工したチップ、 SiO_2 のスパッタリングと湿式エッチングによって平均粗さ $R_a = 19 \text{ nm}$ の粗さを設けたチップ、 SiO_2 のCVDによって $R_a = 60 \text{ nm}$ の粗さを設けたチップ、マイクロピンフィン付き面の表面に $R_a = 26 \text{ nm}$ の粗さを設けたチップ、および微細加工を施していない平滑チップ ($R_a = 1.1 \text{ nm}$)を用いて非導電性液体FC-72のプール沸騰実験を行い、これらの微細加工が核沸騰の促進および限界熱流束 q_{CHF} の向上に有効なことを見出している。
- (2) 表面粗さ付き面の q_{CHF} は R_a の増大につれて増大することを見出している。また、核沸騰熱伝達に及ぼす表面粗さの影響に関する従来の実験式を本実験結果に適用すると、表面粗さパラメータの値が実験値の100倍以上となり、本研究のような微細粗さ領域には適用出来ないことを示している。
- (3) フィンの幅を10, 20, 30, 50 μm 、フィン高さを60, 120, 200, 270 μm に変化させてフィン寸法の影響を系統的に調べ、フィン高さを固定した場

合には q_{CHF} が最大となる最適フィン厚さが存在し、その値は液過冷度 ΔT_{sub} の増大につれて増大すること、また、フィン厚さを固定した場合には q_{CHF} はフィン高さの増大につれて単調増加することを見出している。

- (4) マイクロピンフィン付きチップのフィンの高さと厚さの比が2以上の場合には、低・中熱流束域の伝熱面過熱度が小さく保たれ、沸騰曲線の勾配が非常に大きくなることを見出している。その原因を解明するために、走査型電子顕微鏡によるフィンの観察と顕微鏡を通した沸騰現象の高速ビデオによる観察を行っている。そして、ドライエッチングによって加工したフィンの側面には微細な粗さが形成されていることを見出し、これが核沸騰域の伝熱面過熱度が小さく保たれる原因であると推測している。また、気泡はピンフィンの隙間の底部で発生・成長することを見出し、沸騰現象が外部の熱流動の影響を受けにくいことが沸騰曲線の勾配が非常に大きくなる原因であると推測している。

以上要するに本論文は、シリコンチップの表面に10 μm オーダーのマイクロピンフィンおよび10 nm オーダーの微細な粗さを加工し、非導電性液体 FC-72 の沸騰熱伝達特性に及ぼす微細構造の影響を明らかにしたものであり、熱工学に寄与するところが大きい。よって、博士(学術)の学位論文に値するものと認められる。



氏名(本籍) Rolando Sayo Balotro(フィリピン)
 学位記番号 総理工博甲418号
 学位授与の日附 平成14年9月19日
 学位論文題目 Diagnostic and Prognostic Models of Circulation and Material Transport in Suo-Nada, Japan
 (周防灘における海洋循環と物質輸送の診断・予測モデル)

論文調査委員

(主査) 九州大学 助教授 磯 辺 篤 彦
 (副査) 〃 教授 経 塚 雄 策
 (副査) 〃 〃 柳 哲 雄
 (副査) 〃 〃 林 徹 夫

論文内容の要旨

Suo Nada (the sea of Suo) is a semi-enclosed rectangular basin located between the islands of Honshu, Shikoku and Kyushu, Japan. With its nu-

merous rivers, it exemplifies a topographic setting commonly known among the oceanographers as the Region of Freshwater Influence (ROFI). Prevalent to all ROFI systems are the problems of deposition and re-suspension of land-derived materials from river sources. Consequently, riverine waters with high nutrient concentrations most often associated with eutrophication, hypoxia and toxic algal blooms will have its immediate and severe effect in the ROFI's. These related phenomena have been reported recently in southwestern region of Suo-Nada where the largest and the most numerous rivers are situated. One of the serious problems in this region is the generation of oxygen-deficient water mass particularly recurring during summer season. This study is an attempt to understand the coastal processes in Suo-Nada, in particular, to clarify the variability of the circulation and material transport of the basin by combining both field observations and numerical modeling. The investigation is divided into two major parts.

In the first part, an attempt was made to reproduce the circulation pattern in Suo-Nada during spring and summer season in order to elucidate the water exchange mechanism of the basin. Two hydrographic surveys at the end of each season were conducted covering the entire basin. A three-dimensional hydrodynamic Princeton Ocean Model (POM) was used to compute the current resulting from the observed density and wind field. Within each season, the vertical distribution of current does not show any remarkable differences, indicating the dominance of horizontal current and a very weak estuarine flow. These observational and numerical results were used to estimate the remnant function and the corresponding average residence time of permanently dissolved matter (PDM) and transformable matter (TM). The simulations revealed a small difference in the average residence times of materials within each season but a large seasonal variability between spring and summer. Furthermore, calculations based on climatological density fields have indicated a similar trend of variation between the seasonal values of average residence times.

In the second part, the development and evolution of the dominant counter clockwise circulation in Suo-Nada are studied in detail. The realistic circulation has been reproduced from the monthly clima-

tological fields of salinity, temperature along the open boundary, wind, heat flux and buoyancy input from twenty-two major rivers surrounding the basin. The seasonal variation of freshwater discharge from the rivers proved to be the most important forcing which drives the circulation. The expansion and contraction of coastal low salinity water corresponded well with the development of counter clockwise circulation from spring to summer and dissipation from autumn to winter. The circulation was similarly noted to be vertically homogenous indicating a weak estuarine structure. However, confined along the coastal region is an estuarine flow whose horizontal dimension conforms to the period of maximum buoyancy flux from the rivers. This indicated that the flow pattern in Suo-Nada can be separated into two distinct regions where the relative dominance of estuarine circulation plays a significant role. Moreover, the monthly water exchange capacity for autonomous purification of the bay is evaluated from the average residence time of conservative material based on the calculated current field. It was demonstrated that the kinetic energy of the basin is directly responsible for promoting water exchange in Suo-Nada.

Finally, the results of this study are summarized. The enduring problems for future investigation are enumerated and discussed.

論文調査の要旨

一般的に内湾には陸からの淡水供給に伴って多量の栄養塩が負荷される。この栄養塩は基礎生産を通して有機物（粒子態）となり、更には分解した後に再び栄養塩へと戻っていく。この過程において過剰な栄養塩の供給は内湾の富栄養化につながり、赤潮や貧酸素水塊などいわゆる海洋環境問題を引き起こす。このような富栄養化のプロセスを知る上で、栄養塩の動態やその背景にある海洋循環の実態を知ることは非常に重要である。しかし、特に栄養塩を多く含む河川起源の淡水の挙動に関する情報は、現状では十分なものではない。最近では、このような淡水が多く含まれる海域（ROFI, Region of Freshwater Influence）の海洋循環に関する研究が、世界的にみても沿岸海洋学の重要なテーマになりつつある。さらには、非保存物質である栄養塩は、粒子化した後に沈降速度を持つようになる。このため背景の移流過程だけではその動態が記述しきれない事が多い。

本論文は大小多くの河川が流れ込む周防灘を研究対

象に選び、上述のようなROFIにおける海洋循環の実態把握や、これに伴う物質輸送過程の定量化を試みたものである。著者は春季と夏季の2度にわたって、周防灘全域をカバーする40数点において船舶観測で水温・塩分の鉛直分布を測定した。このデータと気象データを用いて診断モデル計算を行い、春季から夏季の同海域における海洋循環の変化を調べている。また、この計算結果を用いてトレーサーの追跡実験を行い、海水交換能力の季節変動を、保存物質と栄養塩のような非保存物質の両方について算定した。さらには、気象データや河川流量データの長期間の平均値を用いる数値シミュレーションを行うことで、海洋循環の季節変動を求めている。また、トレーサー実験を行うことで、周防灘における海水交換時間の年変動を定量化している。最後に、周防灘における海洋循環や海水交換時間の年変動を合理的に解釈する説明を与えている。本論文で得られた成果を要約すると以下のとおりである。

1. 診断モデルの結果によれば、周防灘湾口部から中央部には春季から夏季にかけて低気圧性の循環が形成される。このような循環の存在は、過去に行われた漂流瓶追跡実験の結果とも一致する。
2. 低気圧性の循環は、深い層ほど流速は弱まっているものの、鉛直方向に一樣な方向性をもつ。いわゆる内湾での estuary 構造は見られない。
3. 大阪湾の場合と比較して、保存物質と非保存物質の海水交換時間は同じ季節であれば大きな差はない。これは、大阪湾のような estuary 構造をもたない周防灘中央部では、沈降した非保存物質も上層と同じく湾外方向へ流出していくためである。海水交換時間は、むしろ季節的に大きく変動する。
4. 年間を通して計算した数値シミュレーションの結果によれば、周防灘の海洋循環の強さ（空間平均流速の絶対値）は、冬季に最小、夏季に最大となる。この変動は河川流量の増減によって支配されている。
5. 周防灘にはROFIの外縁に位置する塩分フロントの他に、湾内外の海水の境界となる塩分フロントが湾中央部にみられ、これら2つのフロントに沿って強流帯が形成される。
6. 海岸に沿ったROFI外縁の塩分フロントの内側（浅海側）では、上下層の流向が逆を向く典型的な estuary 構造が見られるが、湾中央部では上記の2. で示したように上下の流れは同じ方向になる。
7. 周防灘では秋季に投入された物質の海水交換時間が年間で最長となり、春季から夏季に投入された物質の海水交換時間が最短になる。これは、上記の4. で示した海洋循環の強さの季節変動によって説明で

きる。

以上要するに本論文は、周防灘における海洋循環は主に河川流量の増減によって支配され、この循環の強さに応じて海水交換能力が季節的に変化していくことを指摘したものである。同海域や、あるいは河川からの淡水供給によって流況が支配された他の内湾の物質輸送過程を知る上で、重要な成果である。よって博士（理学）の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 関山 恵夫(神奈川県)
 学位記番号 総理工博乙328号
 学位授与の日附 平成14年9月25日
 学位論文題目 遮熱型ディーゼルエンジンの高温燃焼の制御と多種燃料への適応に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 高崎 講二
 (副査) 〃 〃 小山 繁
 (副査) 〃 〃 阿部 弘
 (副査) 〃 助教授 田島 博士

論文内容の要旨

1970年代の二度にわたる石油危機は、石油供給の中断が世界経済にいかんが甚大な影響を及ぼすかを知らしめた。それ以来、世界経済の成長にともなうエネルギー消費の増大に対処して、省エネルギー化と長期的な石油代替化へのシフト、いわゆるエネルギーの過渡期へと入った。また最近、世界的な異常気象など地球温暖化によると思われる環境問題から、省エネルギーによるCO₂削減の重要性が高まっている。

自動車用原動機の中で最も熱効率の高いディーゼルエンジンについて述べると、1980年代に世界的な研究開発ブームを起こしたセラミック遮熱エンジンの構想は、飛躍的な熱効率向上技術として大きな可能性が期待された。しかし現在、遮熱エンジンはNO_xや微粒子を多く排出するという技術的な問題に直面している。本研究は、この問題を解決して環境負荷の少ない低エミッションで高熱効率の遮熱エンジンの可能性を追求し、将来の省エネルギー技術や石油代替技術に対し一つの技術解を提示することを目的とする。

本論文は、遮熱エンジンの高温雰囲気下での燃焼悪化の原因を解明し、新しい燃焼方式を開発して石油に代わる多種燃料に適合させる技術開発過程についてまとめたものであり、以下の7章よりなっている。

第1章は序論であり、本研究の背景と特徴について述べた。

第2章では、従来の研究を概観して本研究の意義について述べた。

第3章では、遮熱エンジンにおける燃焼上の問題点を詳細に解明した。ここでは遮熱エンジンの熱発生率、排気エミッションを水冷エンジンと比較した上で、基礎研究としてレーザーによる噴霧燃焼の高速度可視化を行って両者の燃焼の差を明らかにした。始めに定容容器内の自由噴霧の燃焼に与える温度場の影響を調べ、さらに実際の遮熱エンジンにも可視化技術を適用して実機での燃焼の変化を明確にした。その結果、高温雰囲気下での燃焼の問題点が空気と燃料の混合の悪化であることが明らかとなった。

第4章では、この問題点を解決するための具体的方法である新副燃焼室方式について述べた。これは従来の副燃焼室方式とは異なり、副燃焼室はシリンダヘッドの中央に置かれ、シリンダ外周に向けて放射状に複数の連絡孔をもつ方式である。この方式による燃焼を、急速圧縮膨張装置と単気筒遮熱エンジンを用いて可視化解析し、遮熱エンジンで高い熱効率と低エミッション燃焼を実現できることを明らかにした。

第5章、第6章では、第4章で開発した新燃焼方式を用いた応用研究として、遮熱エンジンの多種燃料対応の可能性を明らかにした。

第5章では、噴霧の微粒化が難しく酸化性の劣る高粘度の植物油を利用する技術について、実機運転と噴霧火炎のレーザー可視化により詳しく検討した。リサイクル燃料として注目されている廃食用油（使用済みの食用油）を用いた結果、遮熱エンジンの高温雰囲気によって噴霧の気化が促進され、さらに新副燃焼室方式の利点が発揮されて、通常の軽油と同様の燃焼が得られる見通しを得ることができた。

第6章では、遮熱エンジンで天然ガスを利用する技術について述べた。ここでは副燃焼室と主燃焼室をつなぐ連絡孔部に開閉弁を設けた構造を提案し、その効果をCFD（数値流体力学）やレーザーによるOHラジカルの可視化技術を駆使して明らかにした。結果として、この方法で天然ガスの安定した圧縮着火が可能となることが明らかとなった。さらに天然ガスの一部を吸気に予混合することにより、燃焼が大幅に改善されることも明らかにした。燃焼室内の高温雰囲気は天然ガスの圧縮着火を可能とすると同時にノッキングの原因ともなるが、EGRを用いて吸気の酸素濃度を下げることによってこれを抑え、低エミッション燃焼の実現が可能であることを明らかにした。

第7章は総括で、以上の研究成果を取りまとめたものである。

論文調査の要旨

ディーゼル機関は安価な燃料が使用可能で熱効率も高いという特長を有し、貨物輸送や自家発電の原動機として主要な地位を占めている。しかしエネルギー資源の枯渇や環境問題の深刻化から、さらなる熱効率の向上と窒素酸化物 (NO_x) や粒子状物質 (PM) 排出の低減が強く求められている。

内燃機関の有力な熱効率向上策の一つとして、燃焼室を遮熱して冷却損失を低減する遮熱型エンジンが考えられて来た。それは耐熱性に優れたファインセラミックス材料が登場した1980年代に盛んに研究され、一時は急激に普及するきざしを見せた。しかし燃焼温度の上昇にともなう排気中のNO_xの増加、さらには燃焼の悪化にともなうPMの増加や熱効率の低下など多くの問題が表面化したため、その後の研究は停滞した状況にある。遮熱型エンジンを実用化するには、まず高温燃焼の問題点とその原因を明らかにし、その上で全く新しい燃焼方式を開発し、さらにその特長を活かした応用を提案することが必要となる。本論文は、以上に述べたことに関する一連の研究成果を取りまとめたものである。

著者は、高温高压容器を用いた自由噴霧燃焼の観察によって、高温雰囲気下の燃焼プロセスを明らかにすることから研究を開始している。その結果、空気の粘性の増加と短い着火遅れにより燃焼ガスが噴霧を覆う現象が顕著となり、それによる噴霧内空気導入の阻害が燃焼悪化の主原因であることを明らかにしている。続いて遮熱率70%以上の直噴式遮熱型エンジンを試作し、その性能調査と燃焼観察を行っている。その結果、遮熱型エンジンでは通常の水冷エンジンと比較して、予混合燃焼割合が小さくなる一方で拡散燃焼速度が減少して燃焼期間が延びること、全負荷でNO_xが40%以上、排気煙濃度は50%以上増加するなどの問題を指摘している。さらに、燃料のセタン価を変更しても燃焼後半の拡散燃焼は促進されず出力性能も改善されないことを示し、遮熱型エンジンの燃焼改善には、燃料と空気の急速な混合が必要不可欠であることを結論付けている。

次に著者は、遮熱型エンジンの燃焼改善を可能とす

る新しい副室式燃焼方式を提案するとともに、この燃焼方式の成立条件を燃焼観察と性能試験さらに数値計算によって予測し、次のような知見を得ている。即ち連絡孔面積比が2%以上あれば絞り損失は無視できるが、一方で副燃焼室内のガス流動速度は低下する。しかし燃料と空気の混合は多噴孔の燃料噴射ノズルで改善され、また副燃焼室を中央に配置すれば、主燃焼室全域への火炎拡散が容易となって燃焼期間が短縮し熱効率も改善される。さらに副燃焼室容積比と連絡孔面積比および噴射ノズル仕様を最適化した遮熱型エンジンでは、水冷直噴エンジンに比べNO_xやPMおよび燃費を同時に低減できることを明らかにしている。この成果は遮熱型エンジン史上初めて達成されたものである。

さらに著者は、遮熱型エンジンの特性を活かした例として、石油代替燃料となる廃食用油を用いた場合の遮熱の効果を実機試験により確認している。その結果、遮熱型エンジンでは廃食用油をエステル化等の化学処理なしで使用でき、燃焼室形状や噴射条件を最適化することで、気化性に劣る代替燃料に優れた適応性を有することを明らかにしている。

最後に著者は、副室式遮熱型エンジンに圧縮天然ガス (CNG) を適用する可能性を検討するため、副室と主燃焼室間の連絡孔に開閉制御弁を設けた新しい燃焼方式を提案し、数値計算や実機試験により最適な運転方法を検討している。その結果、開閉制御弁で着火時期の制御が可能であるが、CNGでは混合不足を補うための吸気予混合方式とノッキング回避のための排気再循環の併用が必要であることを、最適条件ではNO_x排出量を大幅に低減できることを明らかとしている。

以上要するに、本論文は、遮熱型ディーゼル機関の燃焼に関して、燃焼の可視化計測や数値計算に基づいて問題点を解明し、問題点を克服する副室式燃焼方式を世界に先駆けて提示するとともに、さらに多種燃料への適用に向けた燃焼条件の最適化および画期的な着火制御弁機構の開発等を行ったもので、熱機関工学、環境エネルギー工学に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士 (工学) の学位論文に値するものと認める。