

学位論文審査報告

<https://doi.org/10.15017/17739>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 10 (3), pp.345-354, 1988-12-31. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン：
権利関係：

学位論文審査報告

氏名(本籍) 富田 信夫(熊本県)
学位記番号 総理工博乙第87号
学位授与の日附 昭和63年6月24日
学位論文題目 通信線路の広帯域化技術に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 福光 於菟三
(副査) 〃 〃 西 哲生
 〃 〃 富田 真治
 〃 〃 相良 節夫

論文内容の要旨

社会活動の広域化、高度情報化社会の進展を支えるため、これまでの電報・電話を中心としたサービスからデータ、ファクシミリ、画像等の、高度で多彩なサービスが提供できる電気通信網を実現することが重要である。このためには、電気通信網を構成している最も根幹となる通信線路の広帯域化を図り、デジタル信号、画像信号等の高周波信号の自由な伝送を可能とすることが不可欠である。通信線路の広帯域化のためには、現在導入量が最大である平衡ケーブル線路の広帯域化技術の確立、および本質的に広帯域性を有している光ファイバケーブルを用いた線路構成技術の確立が必要となる。

本研究は、通信線路の広帯域化を図るために行った、平衡ケーブル線路における漏話特性向上法、加入者線路のデジタル伝送特性評価法・試験法、および加入者光線路における線路接続部構成用品設計法に関する研究をまとめたものであり、9章より構成されている。

第1章では、通信線路の広帯域化技術に関する研究の背景およびその研究状況と、本研究の目的、その概要について述べた。

第2章では、平衡対間しゃへいによる平衡ケーブルの漏話特性向上法について述べた。直接および間接漏話経路を考慮して、各種しゃへい形平衡ケーブルに適用可能なしゃへい間漏話減衰量の理論式を導入し、実験により本理論式の妥当性を確認した。本理論式を用い、従来の市外PEFケーブルに比べ30dB以上の漏話特性向上を図ったしゃへい形PEFケーブルを設計

し、信号伝送実験により1.5Mb/sPCM回線のランダム収容が可能なことを示した。

第3章では、カッド撚りピッチ選定による平衡ケーブルの漏話特性向上法について述べた。カッド構造偏差とカッド内漏話減衰量、カッド撚りピッチとカッド内、カッド間漏話減衰量の関係性を統計的手法を考慮して導出し、実験によりこれらの妥当性を確認した。これらの関係式を用い、漏話減衰量のピーク値を与える撚りピッチの組合せを計算機シミュレーションから推定する、撚りピッチ選定法を提案し、実験により5dB程度の漏話特性向上を確認した。

第4章では、平衡ケーブルの単一漏話の終端不整合終端不平衡条件下の一般特性について述べた。漏話結合に関して2乗平均を求める統計的手法を適用し、上記条件下の漏話減衰量の理論式を導出して、実験により本理論式の妥当性を確認した。更に、漏話特性を考察し、数十kHz以下の低周波において漏話減衰量は周波数の増加に対して約20dB/decadeで減少すること、ケーブル長の増加に対して近端漏話では約10dB/decade、遠端漏話では約20dB/decadeで減少すること等を明らかにした。

第5章では、加入者線路のデジタル伝送特性評価法について述べた。まず多重漏話測定器について、トランス形入出力回路、リレースイッチ形心線切替回路を用いた設計法を示し、実験により本測定器の所期特性を確認して、従来の約5倍の誘導回線数(最大99)に対する多重漏話特性の把握を可能とした。次に、本測定器を用いて加入者線路の多重漏話特性を把握し、理論的考察を加えて、漏話減衰量は誘導回線数の増加に対して約10dB/decadeで減少し、信号対漏話電力比がガンマ分布に近い特性であること等を明らかにした。更に、デジタル伝送特性評価を行い、200kb/s 2線時分割方向制御伝送方式(ピンポン伝送方式)の全対収容が可能であることを示した。

第6章では、デジタル回線開通、保守試験時に必要となるデジタル伝送用加入者線路特性試験器の設計法について述べた。一次側中点タップ付トランスによる入力回路構成法、最適制御時間配分法、およびピンポン伝送方式に対する回線収容可否の判定値設定法等を明確にし、本試験器の試作実験を行い、所期特性を確認してその実用性を明らかにした。

第7章では、光ファイバケーブル線路接続部の高密度心線処理部設計法について述べた。600心光ファイ

バケブル接続部に対する寸法、損失等の所要特性を示し、高密度化のために最も重要である接続余長心線の曲げ半径を損失特性、信頼性の観点から検討し、その許容曲げ半径が 30mm であることを明らかにした。また、従来方式に比べて高密度収容性の高いボックス形および円筒形心線処理部を提案し、寸法シミュレーションによる構造設計と試作実験を行った。その結果、800心収容時に心線処理損失 0.05dB、作業時間約 5 分/光ファイバテープであり、所要特性を満足することを確認し、これら心線処理部の実用性を明らかにした。

第 8 章では、光ファイバ心線処理部における光損失変動特性評価法について述べた。接続余長心線処理時の光損失変動要因として、心線の丸め、側圧、捻れを考慮して理論的、実験的に検討し、光損失増加の主要因が心線の曲げ処理であることを明らかにした。また、アナログベースバンド画像信号に対する光損失変動特性評価法を検討し、伝送帯域内の各周波数において光出力対光損失変動量が 37.1dB 以上必要であることを示した。更に、各種心線処理方式について光損失変動特性を評価し、個別心線処理方式が上記所要値を満足することを確認して、加入者光線路接続部に適した方式であることを明らかにした。

第 9 章は結論であり、本論文で述べた成果を要約している。

論文調査の要旨

情報化社会の進展とともに、大容量・高品質の通信網の構築が切望されている。基幹伝送路においては、衛星や光ファイバを用いた新しい通信技術が導入され、広帯域化が図られているが、それと同時に加入者線路の広帯域化を図ることが必要である。そのため、広帯域な伝送特性を持つ光ファイバを加入者線路として使用する計画が実行に移され、また一方で既存の平衡ケーブル線路をデジタル通信線路として活用しようとする計画が進められている。

本論文は、以上のような観点から、主として加入者線路を対象に平衡ケーブルおよび光ファイバケーブル線路の広帯域化を目的とした行った研究成果をまとめたものである。主な成果は以下のように要約される。

(1) 著者は平衡ケーブル線路の広帯域化を阻害する大きな要因が回線間の漏話であり、漏話特性の改善が線路の広帯域化に寄与することに着目し、この面から平衡ケーブル線路の構造について考案を行い、構造

設計の指針を与えている。まず、しゃへい形平衡ケーブルの構造設計について検討している。従来、上下回線にしゃへいを施すことにより著しく漏話特性が改善されることが知られていたが、その明確な設計指針は与えられていなかった。著者は丹念な解析を行って、しゃへい間漏話減衰量の理論式を導出し、所要の漏話減衰量に対して要求されるしゃへい導体厚などしゃへい形ケーブルの構造設計に対する指針を与えるとともに、実験によりその有効性を検証している。つぎに著者は、従来漏話を軽減する目的で試行錯誤的に行われていた平衡ケーブル線路のカッド撚りピッチ選定に関して、理論的考察に基づく撚りピッチ選定法を提案している。統計的手法を加味した解析を行い、撚りピッチとカッド内およびカッド間の漏話減衰量の関係式を導出して、漏話減衰量の最大値を与える撚りピッチ選定法を示し、その有効性を実験により確認している。

(2) 加入者用情報機器が多様化し、加入者線路に対する高品質伝送の要望が高まるとともに、既存の平衡ケーブル線路を使用して、できるだけ広帯域なデジタル通信を行うことが計画され、その実用化が図られている。著者はこの課題について漏話の面から検討し、平衡ケーブル線路に対するデジタル伝送評価を行っている。まず、従来十分な検討が行われていなかった終端不整合時における漏話特性について理論的および実験的に考察し、デジタル伝送評価に重要な、低周波信号に対する漏話減衰量とケーブル長との関係などを明らかにしている。ついで、従来の約 5 倍の誘導回線数を持つ線路に対して使用可能な多重漏話測定器の開発に成功し、これを使ってデジタル伝送時における線路の漏話減衰量を詳細に調べ、加入者線路に対するデジタル伝送評価法を与えている。さらに、回線開通時あるいは保守時に不可欠なデジタル伝送用の加入者線路特性試験器の開発にも成功している。

(3) 加入者線路における情報伝送量の増大に伴って、広帯域伝送特性を持つ光ファイバケーブル通信が加入者用として次第に導入されつつある。光ファイバ通信においては漏話の問題は少ないが、ファイバのコア径が小さいため、多数の光ファイバを収容するケーブルを加入者線路として用いる場合には、接続損失が小さくかつ信頼性の高い接続技術の開発が不可欠である。著者は、光ファイバケーブル接続部における高密度心線処理方法についての研究を行い、高密度化には接続余長心線の曲げ半径がきわめて重要なパラメータ

であることを指摘するとともに、曲げ半径決定の手順を与えている。ボックス形および円筒形の2種類の心線処理部を試作して、600心収容の光ファイバケーブルの接続実験を行い、著者の設計手順の有効性を検証している。また、接続余長心線処理時における光損失変動特性について詳細に検討し、光損失増加の主要因が心線の曲げ処理にあることを明らかにするとともに、各種心線処理方式について光損失変動特性を評価し、個別心線処理方式が加入者線路の接続に最も適した方式であることを明確にしている。

以上要するに本研究は、加入者線路における大容量・高品質伝送を図るため、平衡ケーブルおよび光ファイバケーブル線路におけるいくつかの広帯域化技術を開発したものであり、情報通信工学上寄与するところが大きい。よって、本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 内田 主幹(福岡県)
学位記番号 総理工博乙第88号
学位授与の日附 昭和63年7月25日
学位論文題目 火力発電所におけるモデル規範形
適応先行制御に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 相良 節夫
(副査) 〃 〃 長谷川 修
 〃 〃 長田 正
 〃 〃 吉田 駿

論文内容の要旨

近年、電力系統における原子力発電の比率が大きくなり、火力発電所は負荷応動能力の向上と部分負荷運転時の効率向上が要求されている。火力発電所の負荷を変化させる場合の制約条件は蒸気温度偏差を許容範囲内に保つことであるが、蒸気温度偏差の発生原因は中央給電指令所からの発電機出力変化指令である。そこで本研究では負荷変化指令を先行信号として利用することとし、相互干渉の強いプラントに最適な操作信号の時系列を線形計画法により求める手法を提案する。一方、部分負荷運転時の効率向上のために、近年変圧運転ボイラが採用されているが、従来の定圧運転ボイラに比べて、負荷レベルによりその動特性が大きく変化するため蒸気温度制御が更に困難になっており、時

変系プラントに関する制御の研究が重要な課題となってきている。その対策として本研究では、時変系プラントに容易に適用可能なモデル規範形適応先行制御方式を提案する。

本研究は6章より構成されているが、第1章では研究の背景、研究の経緯および本研究の特徴について述べる。

第2章では、火力発電所におけるボイラの蒸気温度制御の問題点について概観するが、変圧運転ボイラが相互干渉の強い時変系プラントであることに伴うプラントモデルの選定法、時変系システムの演算の困難性などの問題点についてふれる。

第3章では、定圧運転ボイラの蒸気温度の先行制御による制御特性改善について述べる。先行制御による蒸気温度特性改善の手法としては逆行列法による先行制御が考えられるが、それは負荷変化指令のステップ状変化による蒸気温度偏差を打ち消すような操作信号の時系列を逆行列により求める方式である。この方式は出力状態変数と入力制御変数の個数が等しい場合に適用可能であるが、入出力変数の個数が異なる場合に適用できない。そのような場合にも適用可能な方式として線形計画法による先行制御方式を提案する。それはプラントのステップ応答が既知の場合に、発電機出力変化指令がステップ状に変化した場合の2個の蒸気温度偏差を3個の操作量をいかなる時系列で操作すれば許容温度偏差時系列の範囲内に納め得るかという問題を線形計画法により求める。この制御方式の特徴は、プラントパラメータを推定する必要がないこと、出力状態変数より制御変数の個数が多い場合にも適用可能なこと、および許容温度偏差時系列のみでなく制御変数の制限値についても任意の時系列を指定することができることである。

第4章では、時変系プラントである変圧運転ボイラに適用可能な方式として、まずプラントのパラメータが既知の場合のモデル追従制御について述べる。本先行制御方式はプラントの特性を可観測正準形で表現し、一定のルールにしたがって演算回路を構成することにより適応制御信号を生成させる方式であり、実用的な制御方式である。

第5章では、パラメータが未知で時変系のプラントに対するモデル規範形適応先行制御方式について述べる。プラントパラメータは微小区間毎の時間多項式で近似し、連続時間最小2乗法により適応的に推定を行

う。本研究では演算の少ない方式とするため間接形のモデル規範形適応先行制御方式を採用する。従来の方式ではプラントの次数を n 、相対次数を d とすると、 n 次のプラントを $(n+d-1)$ 次のプラントに変形して、微分回路を使用せずに構成する方式としているため複雑な演算を必要とするが、本方式ではプラントの構造は変化させずパラメータの微分を使うことによりその欠点を克服する。また従来の方式は、はじめにプラントを時不変系と仮定して制御系を構成し、そのとき成立するパラメータ調整則を、パラメータがゆっくり変化する時変系プラントに対するパラメータ調整則として準用している。時変系の演算はラプラス変換が適用できないので理論的な式の展開は困難である。その対策としてプラントと同一特性の回路に一定のルールにしたがって枝路を追加して演算回路を構成し、デジタルシミュレーションにより所望の操作信号を発生させる方式とするので、時変系のプラントに適用可能な実用的な制御方式である。本制御方式は物理的なイメージが鮮明なためプラントの特性に応じて柔軟に対応した制御系のシンセシスを行うことができる。また非最小位相系において演算回路が不安定になることに対する実用的な対策について考察する。

第6章では本研究を総括し、さらに非線形で時変系のプラントへのモデル規範形適応制御の適用や学習制御方式への発展性について述べる。最後に今後の研究課題についてふれる。

論文調査の要旨

最近、電力系統における原子力発電所の比率が大きくなり、水力発電所の比率は減少する一方であって、火力発電所が相当速い負荷変動に対応しなければならなくなってきた。その場合、火力発電所のボイラの蒸気温度を速い負荷変動の外乱に対して許容範囲内に一定に制御する必要があるが、このような温度制御は応答が遅く、負荷応動特性を改善することが困難な制御系であった。さらに近年、定格負荷のみならず部分負荷でも効率良く運転させることができ、しかも応動特性の良好な変圧運転ボイラが採用されるようになったが、定圧運転ボイラに比べて負荷レベルによりボイラの動特性が大幅に変化するため制御が更に難しくなってきた。

本論文では、このような問題点を解決するため、定圧運転ボイラに対しては、中央給電指令所からの出力

変化指示を先行制御信号として利用できることに着目し、線形計画法を用いて予測先行制御系を設計する手法を提案し、実系に適用し有効性を確認している。さらに、変圧運転ボイラに対しては、ボイラの特性的な大幅な変動に対して、適応制御方式を採用することにより対応し、先行制御と併用することにより応動特性を一段と改善できる方法を提案している。

著者は、まず定圧運転ボイラで、入力変数と出力変数の数が相違する場合には、負荷変化指令のステップ状変化による蒸気温度偏差を打ち消すような操作信号の系列を逆行列により求めることができないという問題を、線形計画法を用いて解決している。すなわち、主蒸気と再熱蒸気の2個の蒸気温度を燃料量、注水量、ガスダンパ開度の3個の操作入力で行先制御するための操作信号を線形計画法を用いて求める方法を提案し、実系のボイラ運転に適用し、有効であることを確認している。本方式は、プラントのパラメータを直接推定する必要がないという特長を有している。

ついで、著者は変圧運転ボイラのように、プラントのパラメータが大幅に変動する場合に適用可能な方式として、パラメータが既知の場合のモデル規範形適応制御を提案している。この方式は適応制御信号を計算機を利用した演算シミュレータにより生成することができる実用的な方式である。

さらに、著者はパラメータが未知で時変系の場合にも適用できるようなモデル規範形適応先行制御方式を提案している。従来のモデル規範形適応制御は複雑な演算を必要としたが、本方式では、間接形としパラメータの微分値を利用することにより大幅に演算を減少させている。また、従来時変系に対して、ゆるやかに変動するものとして時不変系として処理し直接的な対策がとられていなかったが、本方式ではプラントと同一特性の回路に一定のルールにしたがって枝路を追加してデジタルシミュレーションにより構成することに特徴があり、本格的な時変系としての対応がとられている。したがって物理的な把握が容易で柔軟性のある制御形を設計できるなど実用的に優れた方式であるといえる。

以上要するに、著者は本論文において、火力発電所における蒸気温度の制御において、応答特性の良好な制御方式として、定圧運転ボイラについては先行制御を線形計画法により設計する手法を求め実系によりその有効性を確認し、制御の困難な変圧運転ボイラに対

しては先行制御とモデル規範形適応制御を併用する新しい実用的な方式を提案している。これらの成果はエネルギー変換制御工学上寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認められる。

氏名(本籍) 大西隼人(福岡県)
学位記番号 総理工博乙第89号
学位授与の日附 昭和63年7月25日
学位論文題目 記述関数法による非線形離散値系の安定性に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 相良 節 夫
(副査) " " 長谷川 修
 " " 長 田 正
 " " 二 宮 保

論文内容の要旨

記述関数法は、非線形を含むフィードバック系にどのようなリミットサイクルが発生し得るかを図形的に調べる手法であり、直観的な見通しや判断を容易にするため極めて実用的である。

長年の研究成果もあって手法としては確立していると言えるが、最近理論的な厳密化や設計段階での利用の面で新しい視点から検討を加えていく動きが見られる。このような傾向の中にあって離散値系への記述関数の適用は非常に立ち遅れており、研究成果の蓄積はほとんどなされていない。

本論文は、量子化特性またはセクター形非線形を含む離散値系へ記述関数法を適用する際の問題点を明らかにし、その処理方法を提案するとともに理論体系の構築を目指した。

本論文は7章から構成されている。

第1章においては、研究の背景として最近の記述関数法に関する研究の動向を概観した。その中で離散値系への記述関数法の適用の研究の位置付けと問題点を指摘し、研究対象として量子化特性とセクター形非線形を取り上げることの意義を述べるとともに、本論文の構成を示した。

第2章では、量子化特性を含むサンプル値制御系への記述関数法の適用について記述した。量子化特性の出力が具体的にどのような数値系列の振動となるかに

着目すると、リミットサイクル現象は理解しやすい。入力振幅一位相の特定の集合が特定の出力シーケンスを与えることに注目し、この出力シーケンスをパラメータにして、量子化特性の記述関数を定義した。また、この関数の値が複素平面上で、ある限定された領域を占めることを明らかにするとともに、線形部の逆ナイキスト軌跡を重ねて描くことにより、リミットサイクルの存在の可能性を見出し得ることを示した。幾つかの例題について、リミットサイクルの存在判別結果と計算機シミュレーション結果との比較から本章の方法の有効性を明らかにした。

第3章では、サンプル値制御系に含まれるセクター形非線形について記述関数を定義し、その値域の最大領域は各サンプル時点に対して、非線形のゲインをセクターの上限値か下限値かに設定することによって得られる幾つかの円で囲まれた領域となることを示した。さらに零次ホールド回路の影響を除くためこれを線形部に含め、系を離散値系とみなして解析することを検討し、セクター形非線形に対して離散値記述関数を定義した。離散値記述関数は、正弦波入力のZ変換とセクター形非線形の出力のZ変換の比を、発振周波数に相当するZ平面上の極で評価することによって求められる。Z平面上に示したその値域と、零次ホールド回路を含むシステムの線形部G(s)の逆ナイキスト軌跡を重ねて表示することによって、リミットサイクルの発生を予測することができる。実例を掲げ離散値記述関数の有用性を示した。

第4章では、セクター形非線形の場合について記述関数法と併用できる解析の方法を検討し、特定の周期解が存在するための必要条件を導出した。非線形特性を線形化するため誤差関数を導入し、制御系の動作を誤差関数に対する応答として時間マトリクス式の形で表現した。特定の周期解に対しては、このマトリクスは巡回構造を持つことを明らかにし、代数的に周期解の存在をテストする方法を示した。

第5章においては、傾斜制限が付加されたセクター形非線形について、離散値記述関数の値域がより狭められた領域となることを示した。この値域を適用することでリミットサイクルの存在判定において、より精密な結果が得られることをリレー特性、不感帯特性の二つの具体例をあげて説明した。

第6章では、リミットサイクルがサンプリング周期の非整数倍周期を持つ場合について考察した。まず入力信

号周期とサンブラ出力信号周期の関係を調べ、同じ出力周期を与え得る入力信号周期を選別しグループに分類した。第3章で定義した記述関数を非整数倍周期のリミットサイクルに適用するため記述関数の定義を拡張し、その値域が上に分類した同一グループに対しては等しくなることを明らかにした。これによって整数倍周期と非整数倍周期とを特別に区別することなく、統一した理論の下でリミットサイクル現象を取り扱うことが可能となった。多くの非整数倍周期の場合、セクター形非線形の記述関数の値域は、 Z 平面の実軸上に長軸を有する楕円となる。応用例として非整数倍周期のリミットサイクルの実例について、リミットサイクル存在の判別結果とシミュレーションの結果を比較し、本方法が有効であることを確認した。

第7章において、本研究で明らかにしたことを総括し、今後の課題について記述した。

論文調査の要旨

記述関数法は非線形システムの特性解析、特にリミットサイクルの発生と発生した場合の周期等を図的に求めることができる手法であり、非線形制御の設計手法として提案されたものであるが、他の方面においても応用されている。しかし、この手法は連続系に対するものであって、最近のように計算機が制御系の中に組み込まれたサンプル値系すなわち離散値系についての研究は未だ殆どなされていない。

本論文は、記述関数法に関してまず信号が量子化された場合の解析手法を提案し、さらにセクター形非線形に対して時間的にサンプルされた離散値系の記述関数を求め、入力周期がサンプル周期の整数倍の場合のリミットサイクルの存在領域などについて検討するとともに非整数倍周期まで拡張し、一般化したものである。

著者はまず、制御信号が量子化された場合の記述関数法の適用に関して、入力振幅位相特性の集合が特定の出力シーケンスを与えることに注目し、それをパラメータとして量子化記述関数を画くとある限られた領域を占めることを示すとともに、それと逆ナイキスト軌跡の交叉部分からリミットサイクルの存在判別が可能であることを明らかにしている。

ついで、著者はセクター形非線形に対して、信号が時間的にサンプルされた場合の離散値記述関数を定義し、非線形のゲインの上限値と下限値を設定することにより得られる幾つかの円で囲まれた領域となること

を示した。線形部の伝達関数の逆ナイキスト軌跡との交叉する領域からリミットサイクルの発生を予測できることを実例をあげて明らかにした。また、非線形特性に傾斜の制限がある場合は離散値記述関数の値域が狭められた領域となることを示し、より精密な結果が得られることをリレー特性、不感帯特性の具体例を挙げて実証している。

さらに、著者はセクター形非線形の系について、特定の周期解が存在するための必要条件を導き、線形化する際の誤差関数の応答が巡回構造マトリックスで表現できることを明らかにし、周期解の存在を代数的にチェックする方法を提示した。また、リミットサイクルがサンプル周期の非整数倍周期をもつ場合について考察するため、まず入力信号周期と出力信号周期との関係を調べ、同じ出力周期を与える入力信号周期を選別してグループに分類している。ついで、非整数倍周期に適用可能なように記述関数の定義を拡張し、その値域が分類した同一グループに対して等しくなることを明らかにしている。これにより、整数、非整数倍周期に関係なく統一的な理論でリミットサイクルの現象を取扱うことを可能としている。

以上要するに、著者は本論文において、記述関数を用いて信号が量子化された場合の非線形系の安定性の解析手法を提案し、さらにセクター形非線形に対して、時間的にサンプルされた離散値系の記述関数を定義し、リミットサイクルの存在領域について入力周期がサンプル周期の整数倍の場合について検討を行うとともに非整数倍周期まで拡張し一般化したものであり、制御工学に寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認められる。

氏名(本籍) 寺岡靖剛(兵庫県)
 学位記番号 総理工博乙第90号
 学位授与の日附 昭和63年7月25日
 学位論文題目 欠陥ペロブスカイト型酸化物における酸素収脱着と酸化物イオン導電性に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 山添 昇
 (副査) 〃 〃 加藤 昭夫
 〃 〃 荒井 弘通
 〃 〃 持田 勲

論文内容の要旨

ペロブスカイト型酸化物 (ABO_3) は、金属イオンの組み合わせや部分置換により構造欠陥の導入、制御が容易であり、それに伴い物性が大きく変化する。従って、ペロブスカイト型酸化物では金属イオンの種類や部分置換の効果を欠陥構造との関連で明らかにし、それらと機能物性との関連を追求することが重要な課題である。このような観点から、本論文は希土類—遷移金属系欠陥ペロブスカイト型酸化物の酸素収脱着能、酸化触媒能、混合導電性、酸素透過特性という酸素の活性化や格子中での酸化物イオンの移動と密接に関連する物性に対する金属イオンの組み合わせや部分置換効果を系統的に調べ、それを欠陥構造との関連で明らかにすることを目的として行った研究をまとめたものであり、8章から構成されている。

第1章は緒論で、ペロブスカイト型酸化物の構造的特徴、本論文に関連する分野での既往の研究をまとめ、本論文の意義および目的を述べた。

第2章では、昇温脱離 (TPD) 法により、ペロブスカイト型酸化物の酸素収脱着挙動を調べ、金属イオンの種類や部分置換の影響、欠陥構造との関連を検討した。ペロブスカイト型酸化物は昇温過程で多量の酸素を格子中から容易に脱離し、その脱離酸素は、Bサイトの遷移金属イオンに特有で、その低原子価への還元に伴い脱離する β 酸素と、低原子価イオンでの部分置換により生成する欠陥構造に由来する α 酸素の2種に分けられることを明らかにした。さらに、TPD法を用いれば欠陥量および欠陥構造に関する知見が得られることを見出し、Co, Fe系ペロブスカイト型酸化物では酸素欠陥構造、Mn系ではSr組成によりカチオン欠陥構造あるいは定比組成構造をとることを明らかにした。

第3章では、 $LaCoO_3$ を宿主酸化物とし、酸素収脱着挙動に対するA, Bサイトの部分置換や希土類イオンの置換効果をTPD法により調べ、酸素収脱着挙動、即ち欠陥構造がそれらの置換により制御できることを認めた。Laの一部をアルカリ、アルカリ土類金属で置換した場合は、酸素欠陥量と格子の単位胞の大きさに由来するCoイオンのレドックス特性の変化、Bサイトの部分置換では置換金属の価数とそのレドックス特性、希土類イオンの置換では金属—酸素間の結合力により酸素収脱着挙動の変化を説明し得ることを

明らかにした。

第4章では、Co, Mn系ペロブスカイト型酸化物の触媒作用を、触媒反応に対する酸素の関わりからの観点から究明した。 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ではバルク酸素の活性が重要な因子で、 α 酸素が酸化反応に関与し、Sr置換による α 酸素の量と個々の反応性の变化の兼ね合いにより酸化活性がコントロールされることを明らかにした。一方、 $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ では吸着酸素や緩く結合した表面酸素が反応に関与し、Sr置換効果は Mn^{4+} の濃度や安定性を上昇させることにより、表面酸化力や酸素活性化能を改変する点にあると推測した。さらに、BサイトにCoとFe、あるいはCoとMnを複合することによりバルク酸素の特性が改変され、酸化活性が向上することを明らかにした。

第5章では、 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ について表面状態の酸化物組成、高温排気あるいは酸化処理、焼成温度依存性をX線光電子分光法 (XPS) により調べ、それらと酸化触媒活性、酸素収脱着挙動の関連を検討した。 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ は高温排気処理により表面に還元層が生成し、引き続き再酸化過程でSr不可逆的に表面偏析することを認め、そのような表面状態の変化はXPS O1s スペクトルを大きく変化させること、および酸化活性の低下を招くことを明らかにした。さらに、1000°C以上の高温での焼成による完全酸化活性や酸素収脱着挙動の低下は、表面Sr濃度の減少によることを明らかにした。

第6章では、 $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ をはじめとするCo系欠陥ペロブスカイト型酸化物の電子導電率と酸化物イオン導電率の分離測定により、550~870°Cでの混合導電性を評価し、それと酸化物組成、欠陥構造との関連について検討した。Co系欠陥ペロブスカイト型酸化物における酸化物イオンの伝導は空孔機構であること、 $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ におけるSr置換によるイオン導電率の増加は酸素空孔の増加に、Fe置換による減少は移動度の減少によること、 $LaCoO_3$ のA, Bサイトを低原子価イオンで置換することによりイオン導電率が上昇することを明らかにした。さらに、Co系欠陥ペロブスカイト型酸化物のイオン導電率はこれまで知られている酸化物イオン導電体中で最も高く、また電子導電率も $10^2 \sim 10^3 S \cdot cm^{-1}$ と高い金属的な電子導電体であり、優れた混合導電性材料であることを明らかにした。また、イオン輸率が $10^{-2} \sim 10^{-4}$ と非常に小さい本酸化物系のイオン導電率の分離測定

を、電子ブロッキング法を採用することにより初めて成功した。

第7章では、Co系欠陥ペロブスカイト型酸化物の酸素の電気化学的透過特性について検討した。イオン輸率の非常に小さい本酸化物系では酸素透過速度はイオン導電率にほぼ支配され、A、Bサイト置換による酸素透過特性の変化はイオン導電率の変化によりよく説明できた。また、A、Bサイト置換元素ではそれぞれBa、Cuが酸素特性の向上に有効であり、特にBa置換体では酸素透過の開始温度が約300℃まで低下できることを見出した。さらに、欠陥ペロブスカイト型酸化物における酸素透過は、酸素空孔の濃度勾配を駆動力としてFickの法則にほぼ従って起こることを明らかにし、また透過速度の酸素分圧依存性を明らかにした。Co系欠陥ペロブスカイト型酸化物は安定性ジルコニアより1～2桁高いイオン導電率を持ち、透過係数も十分大きいことより、高温での酸素分離(抽出)膜材料として有望であることを示した。

第8章は結論で、本研究の成果を総括した。

論文調査の要旨

ペロブスカイト型酸化物(基本組成式 ABO_3)は、有用な機能材料としてすでに種々のデバイスに用いられているが、金属イオンA、Bの組合せやそれらの部分置換により多様な材料設計が可能であり、今後とも種々の機能材料としての開発が期待できる。本論文は、希土類-遷移金属系ペロブスカイト型酸化物において、金属イオンの種類や部分置換が酸素欠陥構造に及ぼす影響を酸素収脱着挙動や酸化物イオン導電性から解明するとともに、酸素欠陥構造と密接に関連する酸化触媒および酸素選択透過膜の設計指針を明らかにしたものである。本研究で得た主な成果は以下の通りである。

(1) 合成した一連の試料についての検討から、ペロブスカイト型酸化物からの酸素の昇温脱離(TPD)クロマトグラムには、Bサイトの遷移金属の部分的な還元由来する酸素脱離(β 酸素)と、AあるいはBサイト金属の低原子価イオンによる部分置換により生成した酸素空孔由来する酸素脱離(α 酸素)があらわれることをはじめ明らかにした。また、BサイトにCoやFeを含む酸化物では酸素欠陥構造をとり、Mnを含むものではカチオン欠陥構造をとるが、AサイトのSrによる部分置換により、欠陥が減少することを示した。

(2) $LaCoO_3$ 系酸化物において、Laの一部をアルカリまたはアルカリ土類金属で置換した場合、Laの全部を他の希土類金属で置換した場合、およびCoの一部を他の遷移金属で置換した場合のそれぞれについて、 α 酸素の脱離挙動が置換金属により系統的かつ大幅に変化することを示すとともに、その変化を置換金属イオンの特性と関連づけて説明することに成功した。

(3) 酸素収脱着挙動と酸化触媒能との関連を詳細に調べ、 $La_{1-\delta}Sr_\delta CoO_{3-\delta}$ (δ は不定比酸素量を示す。)系では α 酸素が酸化反応に関与し、その量と活性の両者が酸化活性を支配することを示した。また、 $La_{1-\delta}Sr_\delta MnO_{3+\delta}$ 系では表面酸素が酸化反応に関与するが、MnをCoなどで部分置換すれば、バルク酸素も反応に関与するように改変され、酸化活性も向上することを明らかにした。

(4) $La_{1-\delta}Sr_\delta CoO_{3-\delta}$ 系を例として、酸化物表面の組成や熱安定性をX線光電子分光法で調べ、800℃程度での排気処理によっても表面還元層や偏折層が生じやすく、1000℃以上の高温では空気中焼成でも表面組成が変化し、触媒活性や酸素吸着量の低下を招くことを明らかにし、触媒調製上の留意点を指摘している。

(5) Co系酸化物を中心とする種々の欠陥ペロブスカイト型酸化物について、酸化物イオン導電率と電子導電率を分離測定することに成功し、それらのイオン導電率が既知の酸化物よりも1～2桁高く、電子導電率も $10^2 \sim 10^3 S \cdot cm^{-1}$ と高いすぐれた混合導電体であることを示した。そして、酸化物イオンの移動が空孔機構によっていることや金属置換に伴うイオン導電率の変化が、酸素欠陥量の変化と強くかかわっていることを明らかにした。

(6) すぐれた混合導電性を活かす応用の一つとして、欠陥ペロブスカイト型酸化物を用いた酸素選択透過膜を提案し、この透過膜が比較的高温での作動に限られるものの、高い酸素選択率と高い透過係数を示すことを実証した。また、膜厚依存性や酸素分圧依存性から酸素透過機構について知見を得る一方、種々の酸化物を検討して、透過膜材料の設計指針を明らかにした。

以上要するに本論文は、希土類金属と遷移金属の組合せからなる欠陥ペロブスカイト型酸化物について、主として酸素欠陥構造の生成という視点から、酸素の収脱着挙動や酸化物イオンの拡散挙動を系統的に解明するとともに、それらと深いかかわりを持つ機能材料

である酸化触媒や酵素選択透過膜の設計指針を明確にしたものであり、固体化学や無機材料工学に寄与するところが大きい。よって、本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 竹中 繁 織 (福岡県)
学位記番号 総理工博乙第91号
学位授与の日附 昭和63年7月25日
学位論文題目 ピリジン系N-イリドとオレフィン類との1,3-双極性環状付加反応
論文調査委員
(主査) 九州大学 教授 竹下 齊
(副査) 〃 〃 小林 宏
〃 〃 田代 昌 士
〃 〃 高木 誠

論文内容の要旨

1,3-双極性環状付加反応は、一段階で複素五員環化合物を合成できること、生成する五員環上に官能基が導入できることなどの利点を持つことから有機合成化学上有用な反応であり、活発な研究がなされている。

現在まで数多くの1,3-双極子が開発されているが、そのうち炭素—窒素—炭素の原子配列をもつアゾメチンイリドは、i) 両端が炭素原子からなる1,3-双極子であるので、その炭素—炭素不飽和系への環状付加反応では、同時に二つの炭素—炭素結合が形成される極めて効率のよい骨格合成法であり、ii) 環状付加体における2,5-位の炭素原子はいずれも sp^3 混成であるので、1,3-双極性環状付加反応の立体化学に関する選択性を研究する材料として恰好の活性種である。特に、アゾメチンイリドとオレフィンとの1,3-双極性環状付加反応により生成するピロリジン類は、アルカロイドなどの天然物の最も重要な骨格の一つであることから、アゾメチンイリドとオレフィンとの1,3-双極性環状付加反応を利用するピロリジン骨格合成は有用であろう。しかし、この反応の支配因子が、遷移状態における構造の複雑性のため全く明らかにされておらず、実際上の応用は限られたものであった。

さて、ピリジン系N-イリドは、複素環の環周辺部を構造の一部とするアゾメチンイリドであり、イリド安定化基を1つ有するピリジニウムメチリドを例にとると、イリド骨格とイリド炭素上の置換基とがW型に

位置する syn 型イリドとそれらがS字型に位置する anti 型イリドの両方の1,3-双極子構造を同一分子内に有している。従って、対称オレフィンとの環状付加反応により生成した付加体の立体構造を解析するだけで、その環状付加反応の遷移状態に syn, anti-アゾメチンイリドのいずれが関与したのか、また、環状付加において、アゾメチンイリド骨格の構成する三角形とオレフィンの置換基とが重なり合うように接近 (endo 接近) して進行したのか、あるいは、重なりを避けて (exo 接近) 進行したのかが同時に明らかにできる。

本論文では、以上の観点からピリジン系N-イリドとオレフィン類との1,3-双極性環状付加反応を検討し、反応の立体化学的特性を明らかにした。

第1章では、“ピリジン系N-イリドとオレフィン類との1,3-双極性環状付加反応”に関する研究の概要と本研究の目的と意義などを述べた。

第2章では、ピリジン系N-イリドと活性対称オレフィンとの環状付加反応を検討し、イリドがカルボニル安定化基をもつ場合、anti 型イリドの endo 環状付加体を選択的に生成することを見いだした。anti-イリドの選択的関与はカルボニル安定化イリドの拡張双極子構造である1,5-双極子による安定化で説明できた。環状付加反応により生成する付加体の立体化学は、オレフィン置換基とイリドのヘテロ芳香族平面との間に働く引力的二次軌道相互作用、オレフィン及びイリド上の置換基の電子的性質、置換基の立体的高さ、さらには付加体の熱力学的安定性などによって決まることを見いだした。

第3章では、非対称オレフィン類との反応を取り上げ、対称オレフィンとの反応で得られた立体選択性に関する結論の一般性と限界を明らかにした。また、オレフィン体が強いアニオン安定化能をもつ場合にはレトロ反応により、アニオン安定化能が弱い場合にはベタイン中間体を経て熱力学的に安定な異性体へと移行しえることも明らかとなった。

第4章では、イリド炭素上に二つのアニオン安定化基を導入したイソキノリニウムメチリドを用いることによってピリジン系N-イリドと不活性オレフィンとの反応が初めて可能となることを明らかにした。この立体化学的特性も、基本的には、第2、3章で見いだした選択性にしたがうことも明らかにした。

第5章では、第2、3章で得られた不安定な環状付加体の分解反応過程を明らかにし、これを防ぐ試み、

さらにはその不安定性を次の反応に利用した新しい合成反応への展開を試みた。すなわち、主たる分解反応は、ペタイン体への開裂に続くピリジン塩基部分の脱離を経る新しい“ヒドロアルキリデン化反応”である。また、環状付加体の熱分解反応においても、付加体のイリド由来の炭素—炭素結合の開裂を含む前例のない新しい反応過程を明らかにすることができた。さらに、環状付加体の二次的分解を防ぐ目的で4-シリルオキシピリジニウムメチリドを新たに設計合成し、反応後、直に、脱シリル化することによって付加体の安定性を計った。その結果、立体選択的なヘキサヒドロインドリジン-7-オンの合成法を確立することができた。さらに環状付加体の不安定性の原因を芳香性を欠なったジヒドロピリジンのジェナミン構造にあると考え、付加体と他の活性な1,3-双極子であるニトリルオキシド及びアセチレン、オレフィンとの反応を行って、安定付加体を trap することに成功した。特にオレフィンとの反応では多重環状付加反応によるシクラジン体の合成法を見いだすことができた。

第6章は本論文の総括を述べた。

論文調査の要旨

1,3-双極性環状付加反応は一段階で複素五員環を形成できる重要な合成反応である。同時に、典型的な協奏反応とみなされる環状付加反応の中において反応系に分極構造が顕著に現れる系として理論的にも関心の高い反応である。

この反応は現在迄、多方面から活発に研究されて来たにも拘わらず、アゾメチンイリドとオレフィンとの環状付加反応については未だ活性種の立体化学と反応機構の関係を系統的に理解するには至っていない。

本論文において著者はピリジン、イソキノリン等含窒素六員環芳香族化合物から導かれるアゾメチンイリドと各種オレフィン類の環状付加反応を検討し、生成物の構造を厳密に解析することによって反応試薬の立体化学（幾何配置）と反応性との間の関係を明確にし、幾つかの重要な知見を得ている。即ち、

1) ピリジン系N-イリドと対称構造をもつ活性オ

レフィンとの反応において、アンチ型幾何配置をもつカルボニル置換イリドとエンド接近するオレフィンとの生成物のみが得られることを指摘した。このことは複素五員環合成における分子設計に新たな手法を提案するものであり、大きな意義がある。

2) 同じくピリジン系N-イリドと非対称構造をもつ活性オレフィンとの反応においては、反応の選択性に及ぼす立体障害と電子効果により反応機構が複雑になるが、中間体の分極構造によって逆反応が起こることを認め、熱力学支配の生成物を取得することも可能であることを示した。このことは非対称的なオレフィン上の置換基の種類によって生成物の構造を制御できることを示したもので重要な知見である。

3) 一般に反応性が乏しいオレフィンとの間で環状付加を起こし得るN-イリドの分子設計に成功した。即ちイリド炭素上に2個の安定化基が導入されれば立体障害は増大するにも拘わらずオレフィンとの反応が立体経路を保持したまま円滑に起こることを見出した。

4) 又、逆反応以外の解裂反応を見出すことにより環状付加体の合成化学的有用性も実証した。この過程はオレフィンに対するヒドロアルキリデン化反応と呼ぶことが出来るが、他の方法では他段階を要する反応性の高い化合物を One-pot で選択的に合成したもので有用な知見である。

5) 更に一旦生成した環状付加体を単離することなしに第二の1,3-双極性試薬（例えばニトリルオキシド）やオレフィン等との連続反応を開発し、この技法の適用性を拡張した。

以上要するに本論文は含窒素芳香族誘導体から新しい1,3-双極子として汎用性の高いアゾメチンイリド活性種を導き、種々オレフィン類との環状付加反応による含窒素複素五員環の合成法を開発すると共に、多数の有用な合成中間体の創製に成功したもので、天然化合物を始め、一群の生理活性物質合成への新たな道を拓いている。これらの成果は有機合成化学及び複素環化学に寄与する所が大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認められる。