

報告番号	乙 第	5108	号
------	-----	------	---

熱的操作を用いる異種エネルギー変換に関する研究

名古屋大学図書	
和	1253563

小林 敬 幸

熱的操作を用いる異種エネルギー変換に関する研究

序 章

1 本研究の背景.....	6
1・1 エネルギー消費の歴史と課題.....	6
1・2 地球温暖化問題とその対策.....	7
1・2・1 地球温暖化問題の経緯.....	7
1・2・2 温暖化抑制・防止対策.....	7
1・2・2・1 分離・回収による対策.....	7
1・2・2・2 化石エネルギー消費量低減による対策.....	8
(1) エネルギー供給側からの対策.....	8
(2) エネルギー消費側からの対策.....	9
(3) エネルギーシステムの最適化による対策.....	9
(4) 再生可能エネルギーの利用による対策.....	9
1・3 熱的操作を用いる異種エネルギー変換技術.....	10
1・3・1 エネルギーの変換形態と熱的操作.....	10
1・3・2 熱-光エネルギー変換.....	11
1・3・3 熱-動力変換.....	11
1・3・4 光-化学エネルギー変換.....	12
2 本研究の目的と概要.....	12
Literature Cited.....	14

第1章 メタン-空気燃焼を用いる熱-光エネルギー変換に関する研究

緒言.....	18
1 光エネルギーの種類と特性.....	18
2 レーザーの歴史.....	18
3 熱発振レーザーとCO ₂ -ガスダイナミックレーザー.....	18
4 CO ₂ -ガスダイナミックレーザーの発振原理.....	19
5 既往の研究におけるCO ₂ -ガスダイナミックレーザーの発振特性.....	22
6 CO ₂ -ガスダイナミックレーザーの駆動源と方法.....	22
Literature Cited.....	24
1・1 水の混合比率が高いCO ₂ -ガスダイナミックレーザーの反転分布解析....	28
1・1・1 研究の目的.....	28
1・1・2 理論および計算方法.....	28
1・1・3 計算結果および考察.....	31
1・1・4 まとめ.....	36
Nomenclature.....	37
Literature Cited.....	38
1・2 CO ₂ -ガスダイナミックレーザー駆動用メタン-空気伝播燃焼器の開発..	39
1・2・1 研究の目的.....	39
1・2・2 伝播燃焼機構の概要.....	39
1・2・3 実験装置および方法.....	41
1・2・4 実験結果および考察.....	41
1・2・4・1 可燃範囲.....	41
1・2・4・2 燃焼特性.....	41

1・2・5	まとめ	53
	Nomenclature	53
	Literature Cited	53
1・3	メタン-空気燃焼を用いるCO ₂ -ガスダイナミックレーザーの反転分布特性	54
1・3・1	研究の目的	54
1・3・2	実験装置および方法	54
1・3・2・1	超音速ノズルの設計	54
1・3・2・2	ディフューザー	54
1・3・2・3	微小信号利得係数測定用光学系	54
1・3・2・4	作動流体の特性	57
1・3・3	実験結果および考察	57
1・3・3・1	反転分布状態の確認および微小信号利得係数の測定	57
1・3・3・2	微小信号利得係数の計算	57
1・3・3・3	レーザー出力の推定	60
1・3・3・4	光エネルギーへの変換効率の推定	63
1・3・4	まとめ	65
	Nomenclature	65
	Literature Cited	66
	結言	68

第2章 ケミカルガスタービンを基軸とする熱-動力エネルギー変換に関する研究

	緒言	71
1	高効率ガスタービンの開発動向	71
1・1	ガスタービン技術の歴史的動向	71
1・2	新しい概念に基づく高効率ガスタービンの開発動向	72
1・3	新しいタービン翼材料の開発動向	73
1・3・1	超合金系耐熱材料の開発動向	73
1・3・2	セラミック材料の開発動向	74
2	ケミカルガスタービン複合発電システム	77
2・1	エクセルギー利用効率と当量比の関係	77
2・2	メタン-空気燃焼プロセスのエクセルギー解析	77
2・3	新しい概念に基づくガスタービンシステム -ケミカルガスタービン構想-	79
2・4	ケミカルガスタービン複合発電システムの発電効率の試算	81
2・5	水素を燃料とするケミカルガスタービンの検討	84
2・6	ケミカルガスタービン複合発電システムの開発のための課題	84
	Nomenclature	87
	Literature Cited	88
2・1	水素-空気燃料過濃燃焼の燃焼基礎特性	90
2・1・1	研究の目的	90
2・1・2	実験装置および方法	90
2・1・3	実験結果と考察	92
2・1・3・1	空気流に旋回を与えない場合の燃焼基礎特性	92
2・1・3・2	空気流に旋回を与えた場合の燃焼基礎特性	94
2・1・3・3	OHラジカル発光像の観察による火炎形状の検討	94

2・1・4	まとめ	99
	Nomenclature	100
	Literature Cited	100
2・2	メタン-空気過濃燃焼場中におけるC/Cコンポジットの劣化特性	101
2・2・1	研究の目的	101
2・2・2	実験	101
2・2・2・1	実験方法	101
2・2・2・2	試料	103
2・2・3	実験結果と考察	103
2・2・3・1	材料劣化特性	103
2・2・3・2	走査型電子顕微鏡による材料表面観察	107
2・2・4	まとめ	110
	Literature Cited	110
2・3	SiC/ガラス質・二層被覆によるC/Cコンポジットの高温耐熱性の改善	111
2・3・1	研究の目的	111
2・3・2	試料および実験方法	111
2・3・2・1	C/Cコンポジットおよび被覆原料	111
2・3・2・2	被覆層の形成方法	111
2・3・2・3	耐熱実験方法	115
2・3・3	実験結果および考察	115
2・3・4	まとめ	123
	Literature Cited	123
結言		124

第3章 光-化学エネルギー変換を目的とする噴霧熱分解微粒子製造法に関する研究

緒言	126
1 微粒子を用いる光-化学エネルギー変換	126
1・1 光触媒	126
1・2 光触媒微粒子の応用	126
1・2・1 排水処理	126
1・2・2 水性ガス生成反応	127
1・2・3 CO ₂ 還元による有機物質の合成	127
2 微粒子材料の機能とその制御	127
3 微粒子の製造法	128
4 各種微粒子製造法の特徴	129
4・1 気相法の特徴	129
4・2 液相法の特徴	129
4・3 噴霧操作を伴う液相微粒子製造法	130
4・3・1 凍結乾燥法	130
4・3・2 噴霧熱分解法	130
4・4 噴霧熱分解法を用いる微粒子製造に関する既往の研究	131
5 光触媒複合微粒子製造への噴霧熱分解法の応用	132
6 本研究の目的	132
Literature Cited	133

3・1	各種コバルト塩水溶液からの酸化コバルト微粒子の製造	136
3・1・1	研究の目的	136
3・1・2	実験装置および方法	136
3・1・2・1	試料	136
3・1・2・2	噴霧熱分解装置	136
3・1・2・3	実験方法	138
3・1・3	実験結果および考察	138
3・1・3・1	各種コバルト塩試料の熱分解特性	138
3・1・3・2	熱分解実験結果	138
3・1・3・3	微粒子生成機構	145
3・1・4	まとめ	152
	Nomenclature	153
	Literature Cited	153
3・2	微粒子生成機構に及ぼす各種製造条件の影響	154
3・2・1	研究の目的	154
3・2・2	実験装置および方法	154
3・2・3	結果および考察	154
3・2・3・1	試料塩の熱分解特性	154
3・2・3・2	微粒子の形状と粒度分布	154
3・2・3・3	水溶液濃度の影響	157
3・2・3・4	反応温度の影響	159
3・2・4	まとめ	162
	Nomenclature	162
	Literature Cited	162
3・3	チタニア系多成分微粒子の製造とその特性	163
3・3・1	研究の目的	163
3・3・2	実験装置および方法	163
3・3・3	結果および考察	164
3・3・3・1	熱重量分析	164
3・3・3・2	走査型電子顕微鏡による微粒子の観察およびX線回折分析	164
3・3・3・3	粒度分布に及ぼす複合化成分の添加の影響	164
3・3・3・4	透過型電子顕微鏡による多成分微粒子の観察	164
3・3・4	まとめ	173
	Literature Cited	173
	結言	174
終章		
1	本研究で得られた結果	176
2	今後の課題	177
	謝辞	180
	論文一覧	181
	国際会議発表一覧	183

序 章

序 章

1 本研究の背景

1・1 エネルギー消費の歴史と課題

人類が「火」の使用という史上最大とも言うべき進歩を成し遂げて以来、人類が共存し、そしてより豊かな生活を享受していくために、エネルギーの確保は食糧のそれと並んで重要な課題であった¹⁾。近代になって産業革命を経験し、われわれは生活水準の向上のために、化石燃料に代表されるエネルギー源を安く手に入れて利用する諸技術を開発し、加速度的にエネルギー源の消費の拡大を図ってきた^{2,3)}。しかし、原始的な採集経済の時代から現代に至るまで、ほとんど停滞なく続いてきたこの傾向にも再考しなければならない時代が近づいてきた。それは、化石燃料の枯渇問題だけでなく、人類生存にもかかわるかもしれない地球規模的な環境問題が表面化してきたためである⁴⁾。

日本が工業立国として世界的な地位を確立しつつあった約四半世紀前、突如として直面した二度にわたるオイルショックによって、われわれは石油を主体とする化石燃料に限りがあることを実感させられ、石油代替エネルギー源の獲得と省エネルギー技術の開発に向けて国を挙げて努力することとなった。その努力によって石油代替エネルギーの利用や省エネルギー技術は飛躍的向上を遂げ、日本の産業構造は世界的にもまれにみる高いエネルギー利用効率を有するものへと変化した。その後、地道な技術開発によりその利用効率は着実に向上し続けてきた。しかし、生活環境の利便性と快適性の追求に対する要求の高揚化により近年顕著になってきた生活機器の電子化、電化製品や自動車などの大型化、コンピューターの飛躍的普及等の影響によって、その効率向上の効果が潜在化しつつある。

その一方で、このところその深刻さと重大さがますます強く認識されるようになりつつある環境問題のうち、主として化石燃料からのCO₂の大量排出が原因と思われる地球温暖化問題は、省エネルギーあるいはエネルギー有効利用技術の重要性をわれわれに再認識させることになった^{5,6,7)}。一方で、発展途上国の急激な経済成長や世界人口の爆発的増加は、近未来におけるエネルギー需要量の加速度的増大を招くのは疑いの余地はない⁸⁾。その対策としては、現在のところ原子力や水力など一部を除いて化石燃料を代替するエネルギー源が存在しないため、徹底した一次エネルギー消費量の低減しか即効的かつ有効な方策がないのが現状である⁹⁾。その上なお地球環境を保全しつつある程度以上の生活の快適性を維持するためには、以下に述べるように、エネルギー利用効率の飛躍的な向上を可能とする高度化したエネルギー変換技術の展開、太陽光や水力等の再生可能エネルギーによるCO₂フリーの水素燃料の生産および利用技術の開発、二酸化炭素の固定化技術の開発や、地域冷暖房システムなどに代表される社会的エネルギー高度利用システムの構築と普及が急務で

あると考えられる。

1・2 地球温暖化問題とその対策

1・2・1 地球温暖化問題の経緯

地球環境問題として、フロンガスによるオゾン層の破壊¹⁰⁾、国境を越えた酸性雨の影響¹¹⁻¹⁷⁾、熱帯雨林の減少¹⁸⁻²⁰⁾、砂漠化^{21,22)}などとともに、CO₂をはじめとする種々の温室効果ガスによる地球温暖化が強い関心を集めるに至っている^{23,24)}。ここで、種々の温暖化効果ガスのうち、寄与率が約半分に過ぎないCO₂が特に重要視されているのは、大気中濃度の増加の主原因が現代文明を一面で支えている化石燃料消費の加速度的増大にあり、その抑制には、現在の人間活動、特にエネルギー消費に関する制約を含めたきわめて大きな困難が予測されるためである。

この温暖化問題に関する国際的な検討の場として設置された IPCC（気候変動に関する政府間パネル）の中間報告（1990年8月）は、「温室効果ガスの放出規制がない場合、来世紀中の全地球平均値上気温の上昇率は0.2～0.5℃/10年となり、海水面は2030年までに約20cm、来世紀末までに約65cm上昇する」と予測し、大気中濃度の上昇抑制のために国際的に最大限の努力を払う必要があると指摘している²⁵⁾。1992年6月にブラジルで開催された国連環境開発会議（地球サミット）では、約百七十カ国が参加し、環境の保全と経済開発を両立させる持続可能な開発を目指す行動原則「リオ宣言」²⁶⁾や行動計画「アジェンダ21」²⁷⁾などが採択された²⁸⁾。同時に日本を含めた約百五十カ国が「地球温暖化防止条約（気候変動枠組み条約）」に調印した。特に日本を含む先進国は「2000年までに排出量を90年の水準に戻す」ことが努力目標となった。

1・2・2 温暖化抑制・防止対策

発電電力量当たりのCO₂発生量を OECD 先進国で見ると²⁹⁾、原子力が最も普及しているフランスが一番少なく、次いで水力資源国であるカナダそして日本となっている。日本の発電電力量当たりのCO₂発生量は、発電や送配電効率の改善、原子力の導入等によりここ数十年では漸減の傾向にあり、火力発電に限定すれば OECD 先進国で最も少ない。しかし、今後エネルギー需要や総エネルギーに占める電化率の増加により、排出されるCO₂の絶対量は増加することが予想される。このような状況を考えるとき、地球温暖化を抑制するための次のような諸対策が考えられる。

1・2・2・1 分離・回収による対策

発展途上国を中心とする化石燃料消費の増大や、温暖化が進行するとされる数十年の期間内での新技術の導入限界等を考慮すると、その間にも放出され続けるCO₂を安定な形で半永久的に固定する技術の開発も緊急の課題とされている^{30,31)}。

火力発電所等の大量発生源においてCO₂を分離・回収し、固定または隔離するという考え方^{32,33)}は、従来の脱硫・脱硝等と同様な公害対策的アプローチといえる。ここで注意すべきは、CO₂の分離・回収のみでは何ら本質的な対策にはなり得ず、固定手段が確立されてはじめて対策技術として

の意味を有するという点である。

CO₂の分離技術には、アミン法に代表される化学吸収法、圧力または温度変動法（PSA 又は TSA）に代表される乾式吸着法、膜分離法などがあり、多くはすでに技術的な実績を有している³⁴⁻⁴⁰。火力発電所に対して上記のプロセスを適用した場合について種々の検討がなされているが、中でも2010年頃までの近未来に新設が想定される種々の発電方式とCO₂分離・回収プロセスを組み合わせたシステムのエネルギー損失やコスト等の分析が広範なケースについて実施されるなど、実用化へ向けて着実に基礎研究が重ねられている⁴¹⁻⁴³。

一方、CO₂の固定化技術に目を向けると、人間環境から隔離することを目的として地中や海洋中に固定化する技術が種々検討されている^{44,45}。地中処分技術の例としては、天然ガスの地中貯蔵等の類似した技術の実績が多く、処分のためのアクセスも容易なため、短中期の方策として注目されている。しかし、わが国には適地がほとんどなく、液化CO₂の長距離輸送を伴うこと、また、全世界のCO₂排出量が年間約200億トンに上ることから有効的な方策とは考えがたい。

それに対して、海洋へのCO₂の注入による隔離・固定法は、特に日本において精力的に検討が進められている⁴⁶。海洋固定技術には、海底への貯留を図る方法と、海水中での溶解拡散を図る方法とに大別される。一般に、CO₂の物性、CO₂クラスレート（包接水和物）生成条件等を考慮して数百m以深の注入深度が想定されているが、深層海水中でのクラスレートの生成速度やCO₂に未飽和な海水との接触時の安定性などのダイナミクス等に関しては、いまだ基礎的な研究を通じて検討を重ねている段階である⁴⁶。

CO₂の海洋固定は、処理規模を考えた場合には非常に有効な対策となる可能性があるが、海洋環境下でのクラスレートを含むCO₂の物性や動的特性など、熱・流体力学分野をはじめ、ミクロな物理・化学から、海洋の化学、生態学、および地球規模での炭素循環に至るまで、多岐に亘る研究課題が数多く残されている。さらに、最も重要な課題は海洋固定に伴う環境への影響を正しく把握することであり、種々の研究成果を踏まえた上で、人工的なCO₂の海洋固定が可能か否かについて慎重に評価を行う必要がある⁴⁷。

1・2・2・2 化石エネルギー消費量低減による対策

(1) エネルギー供給側からの対策 エネルギー供給部門の中でも、自家発電を除く電力部門は、わが国の場合、全CO₂総排出量の約25%を占め、発電効率の改善と低炭素燃料への転換は大きなCO₂排出削減効果を有する。わが国の過去10年間の電力供給実績を見ると、CO₂排出原単位が0.15kg-C/kWhから0.11kg-C/kWhへと低減し、これには、効率向上、送配電損失の低減等に加え、石油危機以降に急速な伸びをみせたLNG火力と原子力の導入が寄与している^{48,49}。このうち、原子力は放射性廃棄物の処理・処分や安全性への疑問などに起因する立地上の困難など、社会受容性という要件において問題を抱えている。しかし、その取り扱いは温暖化問題のみならず、

今後のエネルギー政策上も重要な課題である。ある試算⁵⁰⁾によれば、発電効率の向上により数%から20%以上、石炭からLNGへの転換により50%を超える排出削減効果を有する。しかし、既設火力のすべてを発電効率47%（低位発熱量ベース）のLNG複合発電に置き換えたとしても、排出削減率は電力部門で約37%、対総排出量では約9%にとどまる。また、60年前後といわれる現在の天然ガスの可採年数や世界的な需要増大を考えあわせると、現時点で天然ガスへの大規模な転換に依存するのは困難である。

したがって、社会の情報化・国際化や高齢化等に伴いますます増大すると予想される電力需要を満たしつつ、一層のCO₂排出削減を実現するには、効率向上と燃料転換および原子力の導入を調和のとれた形で促進するとともに、上述したCO₂回収・固定技術、および次に述べるエネルギーの利用効率の向上や再生可能エネルギーの利用促進を積極的に推進することにより、さらに大きなCO₂排出削減が可能となるものと考えられる。

(2) エネルギー消費側からの対策 エネルギー消費側からのCO₂排出抑制策として直接的な方法は、エネルギー消費の節約であるが、これには、節エネルギー型ライフスタイルの確立や、技術開発による機器やシステムの効率向上という二つの側面がある。また、国レベルでは、産業構造と社会的インフラストラクチャーを省エネルギー型へ誘導し転換させる対策も大きな効果をもたらす有効な手段であると考えられる。

わが国の単位GNP当たりの一次エネルギー供給量は、1973年の199k ℓ /億円（石油換算）から、1991年の126k ℓ /億円へと大きく低下し、諸外国と比較しても最も効率的なエネルギー利用が図られている⁵¹⁾。しかし、1985年以降この値がほぼ横這いであるのに対して、供給量は年率5%を超える勢いで上昇を始めている⁵¹⁾。この傾向を端的に表す例として、機器の効率向上に関わらず製品の大型化等により総エネルギー消費量が増大するというこの傾向は、エアコンや乗用車等にも顕著である。このように、石油危機以降、個々の機器の効率が極限的といわれるまでに向上してきている反面、エネルギー多消費型ライフスタイルにより効果が相殺される場合も多く、第一義的には消費者の志向に帰せられるが、そのニーズの大部分は供給側の利益のために創出されることが多いのも事実である。

(3) エネルギーシステムの最適化による対策 上記のようにエネルギー供給側と消費側からの個別の対応によるCO₂排出抑制には限界があり、未利用エネルギーシステムの活用、熱のカスケード利用、あるいは2章で述べるコージェネレーション等のシステム化・複合化技術にも注目が集められている⁵²⁾。これらにおける重要な点は、エネルギー供給構造を正しく把握し、インフラストラクチャーの改善や再構築に要する期間やコスト、あるいは消費側の利便性をも考慮した評価に基づく最適化を行って初めて実効があがるものと考えられる。

(4) 再生可能エネルギーの利用による対策 再生可能エネルギー技術に対する地球温暖化

対策への期待は高いが、効率向上やコスト低減等の技術的課題が残されているものが多い。また、CO₂排出原単位は、エネルギー変換設備の稼働率や寿命の低下に比例したエネルギー取得量の減少とともに悪化するため、エネルギー密度の低さや負荷変動に対応できる高度な変換技術の開発とグローバルな意味での適切な立地が必要である。

このような問題を克服し、再生可能エネルギーを最大限に利用し持続的経済成長と生活水準の向上、およびエネルギー・環境問題の同時解決を図るための長期的プロジェクトに、通産省が策定した「ニューサンシャイン計画」がある。その中核的技術開発の一つが水素利用国際クリーンエネルギーシステム構想－通称 WE-NET (World Energy Network) 構想」である⁵³⁻⁵⁵⁾。これは太陽光^{56,57)}や水力等^{58,59)}の再生可能エネルギーを炭素フリーの水素に変換（化学エネルギーに変換）してエネルギー需要地域に輸送し利用するための技術開発を、国際的な共同研究のもとで総合的に推進しようというものであり⁶⁰⁻⁶²⁾、平成5年度より開始された。短・中期的には世界の未利用包蔵水力が利用可能であり、実現すれば効果は非常に大きいとみられる。

以上の対策をまとめると、CO₂の回収・固定技術の適用範囲は基本的にその効率とコストの問題から大規模発生源に限られるため、問題のすべてが解決できるだけのポテンシャルは有しておらず、また科学的知見も十分とは言えない。中短期的にはむしろ、温暖化問題を先の石油危機と同様な経済的インセンティブに置き換え、エネルギー供給・消費の高効率化や、再生可能エネルギーを含むエネルギー源の多様化等に努力を傾注させることの方がより効果的であると考えられる。しかし、それらのみで問題が解決しない場合に備えるため、あるいは選択可能なオプションを用意するという意味で、CO₂の回収・固定の研究開発も続けていく必要もあると考えられる。しかし、繰り返し強調するならば、CO₂問題は根本的にはエネルギー変換技術の改善・高度化により化石エネルギー消費量の低減を図ることが重要であり、そのための手法についてあらゆる見地から検討を加え、技術を統合して行く方向にあるべきと考えられる。

1・3 熱的操作を用いる異種エネルギー変換技術

1・3・1 エネルギーの変換形態と熱的操作

エネルギーの有効利用は、エネルギーの発生および利用時における変換効率の向上、輸送時の損失低減、あるいは排熱量の低減と回収利用など多岐に亘る総合的な課題である。近代において物理学、化学などの発達によりさまざまなエネルギーを所望の異種エネルギー形態へ相互に変換し利用することが可能となった。一般にエネルギーは、熱、運動、電気、化学、光、核の6種類の形態に大別できるが、これらの中でも特に熱エネルギーは最も古くから幅広く利用されているエネルギー形態の一つである。あるエネルギー形態を他の利用に適した異種のエネルギー形態へ変化させるプロセスでは、通常、燃焼などの熱的操作により一旦熱エネルギーの形態を経由して変換されている

ことが多い。その代表例として本論で述べる、「熱-光」変換、「熱-動力（運動）」変換がある。これら熱エネルギーの形態から異種エネルギー形態への変換を高効率化させる、あるいは質的に非常に高いエネルギーを抽出するような新しいプロセスを開発することは、エネルギー利用の高効率化を図る上で、重要な要素課題の一つである。それとともに、本論で述べる「光-化学」変換のための光触媒や、炭素繊維強化炭素複合材料（C/C コンポジット）を例として、新しいエネルギー変換プロセスを開発するための新素材やその応用技術を開発することも、重要な要素課題の一つであると言える。

1・3・2 熱-光エネルギー変換

熱エネルギーから光エネルギーへの直接変換技術に関しては、輻射を利用した乾燥、伝熱促進や照明、あるいは暖房程度で用いられるのがほとんどであり、他の変換技術と比較して工業的分野へあまり普及されていないのが現状である。光利用形態として、光エネルギー輸送、光化学反応、レーザー加工等があるが、これらの場合光源として用いる光は、熱的操作により発生した熱から電気そして光といった形態をたどって変換されている場合が多い。ここで熱から直接光にエネルギー形態を変換できるとすれば、総括的なエネルギー効率の向上を図ることができると期待される。

熱-光直接変換の代表的原理である輻射においては、ステファン-ボルツマンの法則より、エネルギーの射出が物体の温度の4乗に比例することから、より高温でエネルギーへ変換することによって、非常に効率的な利用が可能であると考えられる。しかし、エネルギー伝播の方向や、位相がランダムであること、また波長が広範囲に及ぶ連続スペクトルであるため、上記のエネルギー輸送等の高度光利用技術には応用が困難であると思われる⁶³⁾。

一方、熱発振レーザーは、レーザー光はコヒーレント光で「質」的に非常に優れたエネルギーであるため、光利用技術への応用が比較的容易である。この熱発振レーザーに関しては後章で詳述するようにこれまで気体分子の急激な加熱、冷却⁶⁴⁾、温度勾配⁶⁵⁾、断熱膨張⁶⁶⁾などの熱的操作により、レーザー発振に必要な反転分布状態が生じる可能性が示されている。中でも気体の断熱膨張を利用したガスダイナミックレーザー（GDL）、特にCO₂-GDLはレーザー発振が既の実証済み⁶⁷⁻⁶⁹⁾であること、大出力化の可能性を考えた場合、最も有望な熱・光直接変換手法であると考えられる。しかし、これまでの研究例は工業化を想定したものではなく、その一次エネルギー源も一般の化石燃料を用いたものではないことから、今後この原理的に優れた変換技術を実用に供するためには、化石燃料を用いた手法の確立が必要であると考えられる。

1・3・3 熱-動力変換

これは熱的操作により作動流体の内部エネルギーを高め、その内部エネルギーを力学的仕事に変換することで、一般に熱機関と呼ばれる典型的な異種エネルギー変換形態である。オットーサイクル、ディーゼルサイクル、ブレイトンサイクル、ランキンサイクルなどがその代表例である。自動

車や発電用原動機など数多くの例があり、我々の日常生活はこの変換プロセスで支えられていると言っても過言でなく、日本では一次エネルギーの50%以上がこの変換プロセスで消費されている⁷⁰⁾。⁷¹⁾。特に発電用原動機用には約20%が消費され⁷¹⁾、この技術部門で変換効率を飛躍的に向上することは、新規エネルギー源を開発することにも匹敵する。日本の火力発電部門における発電端効率は、スチームタービンの蒸気条件の高温高圧化、ガスタービンとのコンバインドサイクル化、およびガスタービンの入口温度の高温化等によって1951年度の18.9%から40%を超える急激な上昇を示した⁷²⁾。ところがここ近年では、スチームタービン、ガスタービンともに技術的に成熟期を迎え、これまでの変換システムの改善をすることによるだけでは、今後の大幅な発電効率の向上が期待できなくなってきた。従って、熱効率の損失が生じる原因をもう一度再検討し、原理的に既往の技術に基づく熱効率の向上を図るといった視点とは異なった新たなシステムの開発が今後必要とされる。

1・3・4 光－化学エネルギー変換

地上に達する太陽光エネルギー量は約 3×10^{24} ジュール/年であり、これは全世界の年間総エネルギー消費量の約一万倍である。この光エネルギーは地上や海洋の気象現象をもたらし、植物は光を受けて水と炭酸ガスから極めて巧みな光合成反応を行い育成している。太陽光エネルギーは、他の新しい代替エネルギーと比較して永久に安定して大量に供給されるエネルギー資源であるとともに極めてクリーンな再生可能エネルギーであり、この有効な直接利用が期待される。現在、技術的にほぼ確立しているものは光エネルギーを電気エネルギーに直接変換するシリコンなどの太陽電池であり、宇宙衛星や各種の電気製品の電力用としても使用されている^{73,74)}。

われわれが利用しやすいエネルギー形態として電気エネルギーの他に、化学エネルギーがある。化学エネルギーは燃料として上述の変換プロセスを経て他のさまざまなエネルギー形態に変換され利用される他、特に高いエネルギー密度状態で貯蔵や輸送が可能であるなど、電気エネルギーより優れた点を有するエネルギー形態である。この化学エネルギーを光エネルギーから変換し生成する方法の一つに、光触媒反応による水の直接分解がある。これは、1971年に本多、藤嶋により水の光増感電解が見出されてから⁷⁵⁾注目を浴びてきた。この光触媒は、光触媒作用を有する半導体を微粒化すると、微粒化による表面積の増大等により非常に高い反応性を示し顕著な効果が現れる。これまで、この変換技術に関し世界的に多くの研究が行われ、初期の活性と比較して非常に高い活性を有する光触媒微粒子も各種の製造手法により合成されるようになってきた。現在では物理的・化学的安定性ととも触媒特性が安定したこの光触媒微粒子を製造することとともに、その特性に制御した微粒子を製造する手法の確立が課題とされている。

2 本研究の目的と概要

以上のように、エネルギーの有効利用は、エネルギーの発生、輸送効率および利用時における変換効率の向上、排熱量の低減と回収利用など多岐に亘る総合的な技術的課題を有し、これを発展、推進させることは、化石燃料の消費量の低減、新エネルギー源の開発に匹敵するばかりでなく、CO₂排出量を低減させ温暖化問題を中心として地球環境の保全につながるものと考えられる。

エネルギー形態の一つである熱エネルギーの利用効率は、最も古くから幅広く利用されている形態であるにも関わらず、未だ十分であるとは言えず、これを改善すべき多くの課題が残されているのが現状である。この熱エネルギーの形態から他の異種エネルギー形態への変換の高効率化や、変換し質的に高いエネルギーを抽出する新しいプロセスを開発することは、エネルギー利用の高効率化を図る上で、重要な要素課題の一つであり、上述したようなエネルギーに関連した課題の解決につながるものである。

本研究は、以上の背景を基にして、熱エネルギーから質的に高いエネルギーへ効率的に直接変換させるためのプロセスを開発することを最終目的に、熱的操作を伴う「熱-動力」、「熱-光（レーザー光）」、ならびに熱的操作が大きく関連する「光-化学」の三つの異種エネルギー変換に関し、それぞれの基礎工学的な観点から研究を実施したものである。

本論文は、メタン-空気燃焼を用いる熱-光エネルギー変換に関する研究（第1章）、ケミカルガスタービンを基軸とする熱-動力エネルギー変換に関する研究（第2章）、および、光-化学エネルギー変換を目的とする噴霧熱分解微粒子製造法に関する研究（第3章）から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第1章では、「熱-光」エネルギー変換手法の一つであるCO₂-ガスダイナミックレーザー（以下CO₂-GDLという）の工業的応用を図るため、熱源として最も一般的な炭化水素気体燃料-空気燃焼熱により得られる熱エネルギーを利用するCO₂-GDLの開発を行うことを目的として行ったものである。具体的には、炭化水素気体燃料-空気燃焼熱により得られる比較的高濃度の水蒸気共存下でのCO₂-GDLの設計指針となる反転分布状態について理論的検討、そのレーザー発振に必要な高負荷燃焼装置（伝播燃焼器）の開発に関する研究、ならびに、本手法によるレーザー発振の可能性に関する実験的検討を実施し、それらの結果について述べる。

第2章では、燃料過濃燃焼により燃焼に伴うエクセルギー損失および排ガス損失を大幅に低減することにより高効率発電の実現が期待されるケミカルガスタービン複合発電システムを提案し、そのシステムの基幹を成す燃料過濃燃焼器の開発に関する基礎研究、不活性雰囲気にて2000℃以上でも優れた耐熱特性を有するC/Cコンポジットのタービン翼等の高温ガスタービン用構造材料への応用を図ることを目的としたメタン-空気燃焼場における本材料の高温劣化特性に関する実験的研究、ならびに、パックスメンテーション法を用いたSiC/ガラス質・二層被覆によるC/Cコン

ポジットの高温耐熱性の改善に関する研究を実施し、それらの結果について報告する。

第3章では、太陽光を用いて水を直接分解し、水素等の再生可能エネルギーを生産できる能力を有するなど、多様な可能性を有する光触媒微粒子を、微粒子特性を改善・制御しかつ物理的・化学的性質が安定したエネルギー変換材料として工業的に生産することを最終目的として行ったものである。この微粒子製造法として噴霧熱分解法を採用し、本製造法における噴霧溶液、溶液濃度、噴霧液滴径、熱分解条件（温度、滞留時間等）など種々の製造条件が生成粒子の形状、特性に影響を及ぼす影響を実験的に検討した。さらに、これらの結果をもとに、光触媒をはじめとする新しい機能性多成分微粒子の製造を目的として、チタニア系のナノコンポジット多成分微粒子の製造を行い、微粒子構造および微粒子特性に与える製造条件の影響について述べたものである。

終章では、第1章から第3章で得られた知見を総括するとともに、それぞれの異種エネルギー変換技術に対して今後の課題を述べる。

Literature Cited

- 1) 白川精一: 日本エネルギー学会誌, 73, 3, p.167 (1994)
- 2) 斎藤武雄: ケミカルエンジニアリング, 8, p.674 (1990)
- 3) エネルギー・資源学会編: エネルギーと未来社会, p.88, 省エネルギーセンター (1990)
- 4) 黒田千秋, 宝田恭之編: 地球環境問題に挑戦する, p.2, 培風館 (1996)
- 5) 大嶋和雄: 地質ニュース, No.422, p.34 (1989)
- 6) Levine, D.G.: IEA/OECD セミナー資料 (1989)
- 7) 川井利長編: 炭酸ガス回収技術, p.18, NTS (1991)
- 8) 森憲二: 日本エネルギー学会誌, 73, 5, p.318 (1994)
- 9) 佐藤眞: ケミカルエンジニアリング, 1, p.22 (1990)
- 10) 不破敬一郎編著: 地球環境ハンドブック, pp.124, p.431-432, 朝倉書店 (1994)
- 11) 和田攻, 木村正己監訳: 環境汚染物質の生体への影響 9, pp.19-20, 東京化学同人 (1979)
- 12) 不破敬一郎編著: 地球環境ハンドブック, p.266, 朝倉書店 (1994)
- 13) 安藤淳平: 世界の排煙浄化技術, pp.10-17, (財)石炭技術研究所 (1990)
- 14) 淡路剛久編: 開発と環境, p.7, 日本評論社 (1986)
- 15) 鈴木静夫: 大気環境科学, p.33, 内田老鶴圃 (1993)

- 16) 佐々木忠義, 小島貞男, 棚沢三郎編: 環境工学, p.4, 講談社 (1977)
- 17) 溝口次夫: 酸性雨の科学と対策, p.4, p.23, (社)日本環境測定分析協会 (1994)
- 18) Lanly, J.P.: FAO Forestry Paper 30, FAO (1982)
- 19) Barrow, C.J.: Land Deogradation, Cambridge Universsity Prress, Cambridge (1991)
- 20) 大来佐郎監修: 地球環境 第2巻, pp.45-60, 中央法理出版 (1990)
- 21) 飯田嘉宏: 日本機械学会誌, 95, 886, pp.774-778 (1992)
- 22) 清水正元: 化学と生物, 25, 7, pp.473-479 (1987)
- 23) Keeling, C.D. et al.: Geophysical Monograph, 55, p.165 (1989)
- 24) Watson, R.T. et al.: Greenhouse gases and aerosol, p.1, Cambridge Universsity Press, Cambridge (1990)
- 25) Houghton, J.T: The IPCC Scientific Assessment, Cambridge Universsity Press, Cambridge (1990)
- 26) 地球環境データブック編集委員会編: 地球環境データブック, pp.434-436, オーム社 (1993)
- 27) 地球環境データブック編集委員会編: 地球環境データブック, pp.437-438, オーム社 (1993)
- 28) 荒川裕則: ケミカルエンジニアリング, 1990年6月, p.43 (1990)
- 29) 小林科: 電気評論, 76, 7, p.769 (1991)
- 30) 山下巖, 赤井誠: MOL, 28, 5, p.46 (1992)
- 31) 西川信行: 日本エネルギー学会誌, 71, 11, p.1090 (1992)
- 32) 電気新聞, 6月9日 (1992)
- 33) 森塚秀夫, 浜松照秀, 石川浩: 電力中央研究所報告, W89044 (1989)
- 34) Pauley, C.R., P.L. Simiskey, S. Haigh: Oil Gas J., 82, 20, p.87 (1984)
- 35) Pauley, C.R.: Chem. Eng. Prog., 80, 5, p.59 (1984)
- 36) Peter, T, G.M. Govind: CHEMECA, 18, 2, p.566 (1990)
- 37) Sander, M.T., C.L. Mariz: Energy Comers. Mgmt., 33, p.341 (1992)
- 38) Arnold D.S., D.A. Barrett: Oil Gas J., 80, 47, p.130 (1982)
- 39) Barchas, R., R. Davis: Energy Comers Mgmt., 33, p.333 (1992)
- 40) Suda, T., M. Fuji, K. Yoshida, M. Iijima, T. Seto, S. Mituoka: Energy Comers. Mgmt., 33, p.317 (1992)
- 41) Fankhauser, S.: IIASA Collaborative Paper No.CP-93-2 (1993)
- 42) Nordhaus, W.D.: Economic J., 101, 407, pp.920-937 (1991)
- 43) Pauley, C.R.: CEP, May 1984, p.59-62 (1984)
- 44) 大隅多加志: PETROTECH, 15, 7, p.600 (1992)

- 45) 角皆静男: 科学, 59, 9, p.593 (1989)
- 46) 赤井誠: 化学工学, 70, 3, p.225 (1991)
- 47) 山下巖: 機械の研究, 44, 5, p.521 (1992)
- 48) 瀬間徹: 日本機械学会誌, 94, 4, p.310 (1991)
- 49) 高須和彦: 化学工業, 3, p.19 (1996)
- 50) 内山洋司: 電力中央研究所報告, Y91005 (1992)
- 51) 通商産業省編: エネルギー92, pp.246-247 (1992)
- 52) 平田賢 (エネルギー・資源学会編): エネルギーと未来社会, 省エネルギーセンター (1990)
- 53) 赤井誠: 日本エネルギー学会誌, 71, 3, p.163 (1992)
- 54) 赤井誠: 日本機械学会誌, 95, 11, p.1020 (1992)
- 55) 小宮山宏 監修: 地球温暖化問題ハンドブック, アイピーシー (1990)
- 56) Water Power, No.9 (1989)
- 57) 荻本和彦: サンシャインジャーナル, 13, 1, p.6 (1992)
- 58) 植田稔, 福田健三: MOL, No.5, p.1 (1990)
- 59) 太田時男: 水素エネルギー, 森北出版 (1987)
- 60) 「石油代替エネルギー等の輸送技術に関する調査」, NEDO, 3月 (1991)
- 61) 「地球環境のクリーンエネルギー・ネットワーク最適システムに関する調査」, NEDO, 3月 (1992)
- 62) 「水素燃焼タービンの調査」, サンシャイン計画委託調査研究成果報告書, 3月 (1993)
- 63) Itaya, Y., M. Hasatani: Hyomen, 27, pp.793-798 (1989)
- 64) Basov N.G., A.N.Oraevski: Sov. Phys., JETP, 17, pp.1171-1172(1963)
- 65) Mizutani, T., K. Anri, O.Kawamura, S.Hagi, S.Osuda and J.Kimura: Prep. 26th Combust. Sym. Japan, pp.137-139 (1988)
- 66) Hurler I.R. and A.Hertzberg: Phys. Fluid, 8, pp.1601-1607(1965)
- 67) 片山幹雄: レーザー化学 (I), 裳華房 (1985)
- 68) Anderson, J.D., Jr.: Gasdynamic Laser: An Introduction (1970)
- 69) Losev, S.A.: Gasdynamic Laser, (1981)
- 70) 平田賢: 火力原子力発電, 31, 280, p.63 (1980)
- 71) 高濱健二: 日本ガスタービン学会誌, 21, 83, pp.4-11 (1993)
- 72) Yamase, T., T. Inoue: Asahi Glass Found. Ind. Tech., 45, pp.261 (1984)
- 73) 指宿堯嗣: 日本エネルギー学会誌, 71, 11, p.1099 (1992)
- 74) Fujishima, A., K. Honda: Nature, 238, p.37 (1972)

第 1 章

メタン-空気燃焼を用いる
熱-光エネルギー変換に関する研究

第1章 メタン-空気燃焼を用いる熱-光エネルギー変換に関する研究

緒言

1 光エネルギーの種類と特性

近年、光を用いるエネルギー輸送、化学反応、加工等の光利用技術が注目を集めている。これら諸技術の高度化のためには、トータルのエネルギー変換効率の向上や光の高出力化が必要であり、中でも特に熱から光エネルギーへ直接変換する光源の開発が必要不可欠であると考えられる。しかし、熱から光エネルギーへの直接変換技術に関しては、現在までのところ輻射を利用した乾燥や伝熱促進および照明程度で、熱-動力、熱-電気の様には熱から他の異種エネルギーへの変換技術に比べて技術開発はあまりなされていない。

熱・光変換の代表的原理である熱-輻射エネルギー変換は、熱源が温度の4乗に比例する光エネルギーを射出するため、高温になるに伴い高効率変換を比較的容易に行うことができる。しかし輻射光は、エネルギー伝播の進行方向がランダムで波長も連続スペクトルとなり、レーザー光等と比較して「質」的に高い光エネルギーとはいえない。したがって、熱から「質」の高い光エネルギーに選択的に変換させるための原理、技術、材料などを開発していくためには、従来の伝熱、燃焼、熱工学からの検討に加えて、光量子的検討つまりレーザー光発振の検討を行う必要があると考えられる。

2 レーザーの歴史

レーザーの基本動作は、1917年にEinsteinによって発見された原子、分子の誘導放出現象にある。1954年になってTownesによりNH₃の分子線を用いるマイクロ波用増幅器MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) が提案され^{1,2)}、1958年にこれが光波の範囲に拡張できることが示された³⁾。そして1960年6月にMaimanが固体ルビーを用いて、初めてLASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) の発振が実現された⁴⁾。その後固体、気体、液体、半導体など多種多様なレーザーが開発され、様々な分野に応用されている。

3 熱発振レーザーとCO₂-ガスダイナミックレーザー

一般のレーザーでは、放電、あるいはフラッシュランプによる光エネルギーがレーザー発振源として用いられているが、熱エネルギーから直接発振させるレーザーに関連して、これまでに気体分子の急激な加熱・冷却⁵⁾ や、温度勾配⁶⁾、断熱膨張⁷⁾などがその発振源として用いられる可能性があることが示唆され、一部は実証がなされている。これらはそれぞれのエネルギー準位間の緩和時間の差を利用して、ある2準位間に反転分布を生じさせるものである。現実には、燃焼ガスの急激な断熱膨張

を用いるレーザー，いわゆるガスダイナミックレーザー（Gas dynamic laser, 以下GDLという）がその発振方法としてこれまでに数多く研究されてきた。

1936年にLandauとTellerは二原子分子を調和振動子と仮定して振動非平衡状態を解き⁸⁾、CO₂レーザーの基礎を築いた。1963年BasovとOraevskiiは系の急激な温度変化により、反転分布の生成が可能であることを示した⁵⁾。その後1966年にKantrowitzによって世界初のCO₂を発振媒体とするガスダイナミックレーザー（CO₂-GDL）が作動し、1970年にはKuehnらが衝撃波管によるCO₂-N₂高温高压混合気からのCO₂-GDLを実現し⁹⁾、さらに同年、Gerryが燃焼駆動式CO₂-GDLで60kWの連続出力に成功する¹⁰⁾など、高効率化、大出力化の方向に進んできた。それ以来、GDLに関する研究は、高出力化の可能性を有するため、いくつかの研究が行われ、CO₂、CO、N₂O、CS₂などのGDL発振が実現している¹¹⁾。日本初の燃焼駆動式CO₂-GDLの出力実現は北川らによる研究¹²⁾で、作動流体としてCO、CH₄、O₂、N₂の燃焼ガスを用いたものである。

数値解析も盛んに行われ、Andersonは、TaylorとBittermanが実験により詳細に調査した振動緩和時間のデータ^{13,14)}を基に超音速流中のCO₂-N₂振動緩和モデルを導出して作動流体の利得特性の数値計算を行い¹⁵⁾、Leeは輻射をカップリングした計算により出力特性の解析を行った¹⁶⁾。日本国内でも数値計算による振動調和過程の解析が行われ、四温度モデルでの解析などが報告されている¹⁷⁻²⁰⁾。

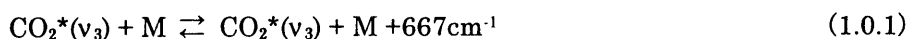
4 CO₂-ガスダイナミックレーザーの発振原理

CO₂-GDLのレーザー発振の原理を説明する。Fig.1-0-1にCO₂分子とN₂分子の振動自由度を示す。N₂は二原子分子であるので、その振動は二原子の伸縮による調和振動子の単一モードだけである。一方CO₂分子は4つの自由度があり、対称伸縮のν₁モード、屈曲のν₂モード、そして非対称伸縮のν₃モードの3つの伸縮モードがある。ν₁モードは双極子の変化が起こらないため赤外不活性である。ν₂モードは二重に縮重した変角振動で、双極子モーメントの変化を起こすので赤外活性であり、667cm⁻¹のところの基本振動帯を生ずる。またν₃モードにおいても双極子モーメントが変化し、2349cm⁻¹のところの基本振動帯が見られる。

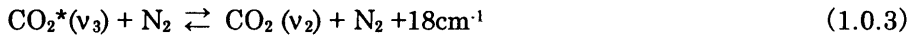
CO₂分子の振動状態を3種の基準振動の量子数ν₁、ν₂およびν₃を用いて(ν₁,ν₂,ν₃)と表すと、準位(001)から準位(100)、準位(020)への遷移がレーザー遷移であり、遷移に伴ってそれぞれ10.6μm、9.6μmの光を放出する。なお、準位(001)から準位(020)への遷移確率は準位(100)への遷移の10分の1の強度であるので数値解析等ではこれを考慮しない場合が多い。

平衡状態においてはこれらの振動モードの数密度はボルツマン分布に従っており、準位(001)の数密度は準位(100)の数密度を下回っている。しかしこの系に急激な変化を加えると各モードは新しい平衡状態に移る。その過程においては以下の遷移が主に起こる。

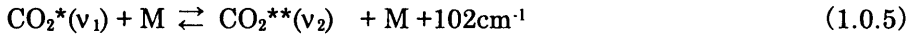
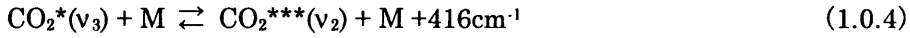
T(並進)-V(振動)過程



V-V過程 (分子間)



V-V過程 (分子内)



*は振動の励起状態を表し、その数はエネルギーの励起レベルを表す。M は任意の衝突相手分子を表す。

Eqs.(1.0.1), (1.0.2)の右向き反応は失活、すなわち急冷により内部自由度が冷却する過程を表す。CO₂分子とN₂分子の間では次のような遷移が起こる。CO₂^{*}(v₃)は緩和時間が短いのでv₂モードの各準位のCO₂は急速に減少する。これによりEq.(1.0.4)の反応が右向きに進みやすくなり、v₃モードのCO₂を消費する。N₂分子の緩和時間は長いのでEq.(1.0.2)の右向き反応はEq.(1.0.1)の右向き反応に比べ遅いため、緩和時間内においてはv=1にあるN₂分子の数はCO₂(001)の数に比べ多くなる。N₂分子の振動励起状態v=1とCO₂(001)状態間のエネルギー差は18 cm⁻¹と非常に少ないため、Eq.(1.0.1)の不足したCO₂^{*}(v₃)を補うように反応は左に進む。従って、両者のエネルギー移動は速やかに行われ、系が急冷却された場合などにはN₂分子の振動モードに蓄えられた振動エネルギーがCO₂分子のv₃モードに供給される。このN₂分子のポンピング効果により、N₂(v=1)とCO₂^{*}(v₃)は共通の振動温度を持つ。この考え方においては、Fig. 1-0-2中に示すように、N₂(v=1)とCO₂^{*}(v₃)をひとまとめにしてモードIIと表記し、共通の振動温度T_{II}を持つとする。

CO₂分子内では異なった振動モード間の遷移が起こる。N₂分子との共鳴衝突により過剰の分子数を供給されたCO₂^{*}(v₃)はEq.(1.0.4)によってエネルギー的に最も近いv₂モードのCO₂(030)へと遷移し、順次基底状態まで遷移していく。前述のようにCO₂(001)からCO₂(100)への遷移に伴い波長10.6 μmの光を生じ、CO₂(020)への遷移に伴い波長9.6 μmの光を生ずる。またこのときCO₂(100)とCO₂(020)は互いに近いエネルギーレベルにあり、Eq.(1.0.5)の遷移により平衡状態となる。従って、v₁モードとv₂モードは共通の振動温度T_{VI}を持つ系として考えられ、これをモードIとする。T_{VI}、T_{VI}の振動温度と系の並進温度Tの3つの温度を用いたモデルはAndersonによって提案されており、これをAndersonの三温度モデル²¹⁻³⁰⁾という。

以上のように、CO₂分子の各モードの緩和時間の違いと、N₂分子のポンピング効果により、準位(001)の数密度が準位(100)の数密度を上回る数密度反転分布が現れ、このとき系は光子の誘導放出によってレーザー光を増幅するレーザー媒質となり、レーザー発振が可能となる。

CO₂-GDLでは、(000)→(001)の励起を行わせるため、先述したように主としてCO₂/N₂の高温高压混合ガスをノズルを通して急激に断熱膨張させる。この時高温状態でのCO₂分子の乱雑な並進回転エネルギーは、一定方向への流体流れエネルギーに変化し、分子の並進回転モードは、より低い温度で熱的平衡状態となる。しかし、分子振動モードの上準位(001)から下準位(100)または(020)への緩和温度は、並進回転温度より高い状態が長く維持される。したがって、条件によってはノズルより下流

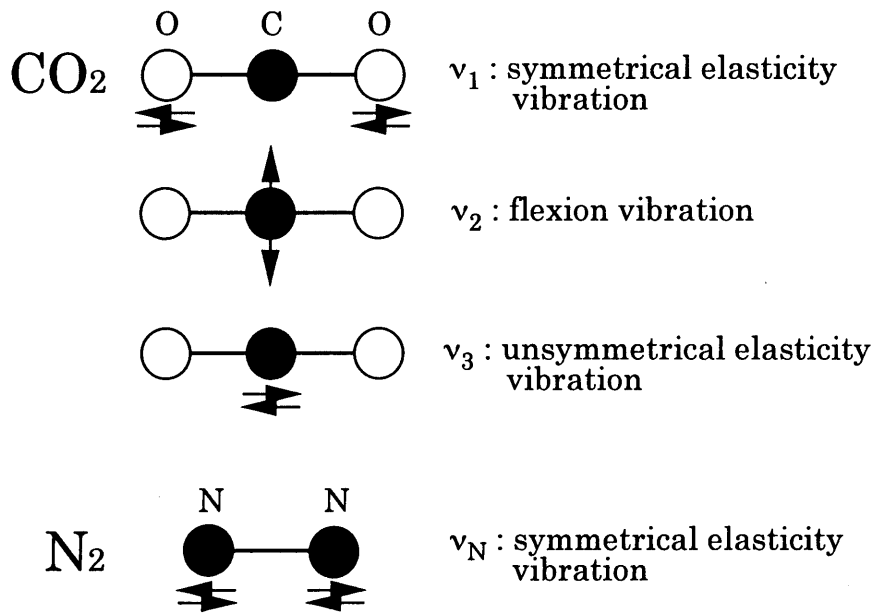


Fig. 1-0-1 Models of rotation-vibration mode of CO₂ and N₂

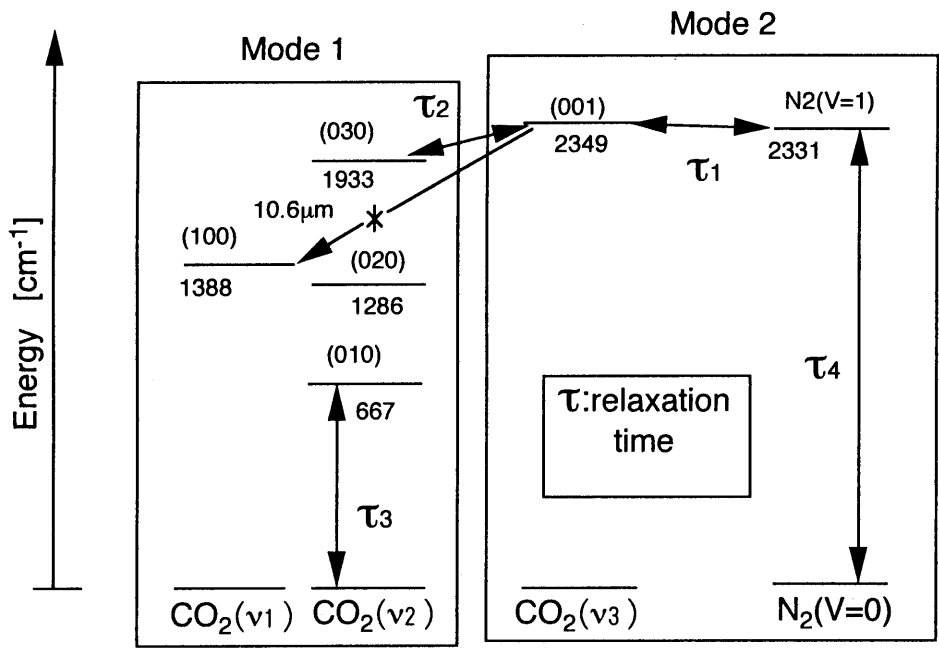


Fig. 1-0-2 Rotation-vibration energy levels of CO₂ and N₂

側では数密度反転分布が生じる。なお、ノズルから下流への流体の到達時間を上準位の緩和時間に比べて短くする、すなわち並進回転温度を速やかに低下させるために、流体の噴出速度は超音速流にされる場合が多い。

5 既往の研究における CO₂-ガスダイナミックレーザーの発振特性

CO₂-GDLに関する研究は、1970年前後に数多く行われ、数密度反転分布の確認ばかりでなく、レーザー発振実験も実施されている。上述のごとく、CO₂-GDLは高温高压のCO₂、N₂の混合ガスを断熱膨張させたときのそれぞれの準位間の緩和時間の差を利用して反転分布を起こさせるものであるが、下準位の失活を速やかにさせ、下準位の分子数を少なくし反転分布を促進するために、低濃度のHeやH₂Oを混合させることによって出力を増大させる例が報告されている³²⁻⁴⁷。またCO₂の数密度反転分布は、N₂ガスのみを高温にし、ノズルから噴出後にCO₂を混入させた場合にも得ることができ、Heを混入しなくてもレーザー発振が容易に可能となることが報告されている⁴⁸⁻⁵⁷。またCO₂-GDLの出力効率は、温度が1000~1500K、圧力~1 atmの場合、温度に対してほぼ直線的に増大し、温度2000Kで4%程度の効率となることが理論的に予測されている¹⁷が、実際の効率は最大で1%程度であるとも言われている。

6 CO₂-ガスダイナミックレーザーの駆動源と方法

CO₂-GDLを駆動させるためにガスを高温に加熱する方法として、衝撃波加熱、アーク放電加熱などが考案されている。

衝撃波による加熱は、衝撃波管で高温に加熱されたガスをノズルを通して急膨張させることにより反転分布が可能となる^{48,58-67}。このような加熱方法は、レーザー発振に与えるガス組成、温度、ノズル形状などの諸パラメータの影響を調べる上で容易な方法であるため、反転分布の状態に関する基礎研究によく利用される。しかし、衝撃波では継続的なレーザー発振が行えないなどの点で問題点を有している。

アーク放電加熱による方法としては、文献^{18, 25, 68, 69}などで採用されているが、電気エネルギーを用いる気体の加熱効率は一般に低い。日本では、アーク放電により作動流体の振動励起を行う例として室蘭工業大学の超音速流中での放電振動励起を用いた混合型CO₂レーザーの研究¹²が挙げられる。これは高効率であるが大流量化が難しく、大出力化には適さない。

燃焼駆動式CO₂-GDLはこれらの方式と比較して、作動流体の連続供給、高温下、大流量化が可能であり、大出力、連続作動型の装置が比較的容易に構成できるという利点をもつ。

一方、燃焼による加熱では、ガス組成、温度などを各々独立に反転分布に必要な最適条件に設定することが困難であるが、大量の高温ガスを比較的容易に供給できるだけでなく、トータルなエネルギー効率の増大や高出力化の可能性を有している。燃料としては、トルエン、ベンゼン、キノリン、トリレンジイソシアネート、CO、CH₄、ロケット推進薬など、酸化剤には、N₂O、N₂O₄、空気が選ばれ

て検討されている^{10, 75 - 88)}。日本でも辻角ら^{70 - 73)}がCO₂-GDLの実用化を目的として、種々の燃料および酸化剤を用いる高負荷燃焼器の研究開発を行っている。これらの中でメタンのような炭化水素気体燃料-空気系は、安全性、操作性、経済性などの点で望ましいと考えられるが、空気は比較的酸化性が低く、また、燃料のC/H比も低いため燃焼後のH₂O濃度が高くなりすぎるという欠点を有している。これは少量のH₂Oの存在は、先述したように反転分布の生成に寄与する反面、存在量が多いと逆に上準位の失活により利得の低下の原因となると言われている。現在のところ、効率よくレーザー発振するための条件としては、CO₂が10~15%程度、H₂Oが1%程度、残りをN₂とするガス組成が報告されている^{10, 31, 92-96)}。しかし燃焼条件によっては、種々のラジカル、その他の炭化水素、CO、H₂などが生成される。また、燃焼器内に他の分子または原子をドーピングした場合、これらが、反転分布をさらに容易に起こさせ、利得も大きくしうる現象が発見されるならば、炭化水素気体燃料-空気系はCO₂-GDLの最も有望な燃焼系の一つと考えられる。したがって、特に燃焼駆動式CO₂-GDLを開発する場合、このような分子の存在の可能性についても考慮に含める必要があると思われる。

本研究は、工業的応用が可能な高効率の熱-光（レーザー光）直接エネルギー変換装置の開発を最終目的として、気体燃料として最も一般的なメタン（天然ガス）と空気燃焼を用いるCO₂ガスダイナミックレーザーの開発を図るために、そのレーザー発振の可能性に対する理論的検討、実際の発振に用いる高負荷燃焼器の開発、およびレーザー発振の可能性に対する実験的検討を実施した。

Literature Cited

- 1) Gordon, J.P., H.J. Zeiger, C.H. Townes: Phys. Rev., 95, p.282 (1954)
- 2) Townes, C.H.: Laser Focus, August, p.52 (1978)
- 3) Schawlow, A.L., C.H. Townes: Phys. Rev., 112, p.1940 (1958)
- 4) Maiman, T.H.: Nature, 187, p.493 (1960)
- 5) Basov, N.G., A.N. Oraevskii: Sov. Phys, JETP, 17, p.1171(1963)
- 6) Shimoda, K.: Soc. Papers I.P.C.R., 59, p.53 (1965)
- 7) Hurle, I.R., A. Hertzberg: Phys. Fluid, 8, p.1601 (1965)
- 8) 片山幹雄: レーザー化学 (I), 裳華房 (1985)
- 9) Kuehn, D.M., D.J.Monson: Appl. Phys. Letters, 16, p.48 (1970)
- 10) Gerry, E. T.: Gasdynamic Lasers, IEEE Spectrum 7, pp.51-58 (1970)
- 11) 堀岡ら: 応用物理, 48, 726 (1979)
- 12) 北川勝志ら: 電子通信学会技術報告, 79, p74 (1979)
- 13) Taylor, R. L., S. Bitterman: Avco Everett Res. Rep, p.282 (1967)
- 14) Taylor, R. L., S. Bitterman: Rev. Mod. Phys, 41, pp.26-47 (1969)
- 15) Anderson, J. D., Jr., R. L. Humphrey, J. S. Vamos, M. J. Plummer, R. E. Jensen: Phys. Fluids, 14, pp.2620-2624 (1971)
- 16) Lee, G.: Phys. Fluids 17, pp.644-649 (1974)
- 17) Kamimoto, G., H. Matsui, K.Y. Len: Kyoto University Current Papers, C.P. p.38, September (1973)
- 18) Maeno, K.: Memories of the Muroran Inst. Tech., Vol.10, pp.555-576 (1986)
- 19) Wada, Y., M. Yamaguchi, H. Kubota: AIAA Paper, 87-1452 (1987)
- 20) Tasumi, M., Y. Wada, S. Sato, T. Watanuki, H. Kubota: Chemical Laser, Vienna, SPIE Vol. 1031, pp.166-171, August (1988)
- 21) Anderson, J.D., Jr.: Phys. Fluids, 13, p.1983 (1970)
- 22) Anderson, J. D., Jr.: NOLTR, Naval Ordnance Lab., White Oak, Maryland, pp.69-200 (1969)
- 23) Anderson, J. D., Jr.: AIAA J., 8, pp.545-550 (1970)
- 24) Anderson, J. D., Jr.: NOLTR, Naval Ordnance Lab., White Oak, Maryland, pp.70-198 (1970)
- 25) Anderson, J. D., Jr.: Phys. Fluids, 13, pp.1983-1989 (1970)
- 26) Anderson, J. D., Jr.: AIAA J., 8, pp.2280-2282 (1970)
- 27) Anderson, J. D., Jr.: J. Appl. Phys., 43, pp.534-536 (1972)
- 28) Anderson, J. D., Jr.: NEREM Record, 14, pp.180-183 (1972)
- 29) Anderson, J. D., Jr.: Tech. Rep. AE 73-2, Dept. of Aerospace Engineering, Univ. of Maryland, College Park, Maryland (1973)

- 30) Anderson, J. D., Jr.: AIAA Paper, 110, pp.74-176 (1974)
- 31) Anderson, J. D., Jr., E. L. Harris: AIAA Paper, No. 72-143 (1972)
- 32) Christiansen, W. H., G.A. Tsongas: Phys. Fluids, 14, p.2611 (1971)
- 33) Lee, G., F.E. Gowen, J.R. Hagen: AIAA J., 10, p.65 (1972)
- 34) Anderson, J.D., Jr.: AIAA J., 12, p.1699 (1974)
- 35) Thomas-Andraud, M., A. Carrega, O. Leuchter, J. Taran: Rech. Aerosp., 6, p.325 (1972)
- 36) Belkov, P.V., V.P. Vakarov, B. K. Tkachenko, N.N. Shirokov: Combust. Explos. Shock Waves, 12, p.515 (1976)
- 37) Britan, A.B., S.A. Losev, O. P. Shatalov: Sov. J. Quantum Electron., 4, p.1459 (1975)
- 38) Demin, A. I., E.M. Kudryavtsev, N.N. Sobolev, V.N. Faizulaev, N.A. Shubina: Sov. J. Quantum Electron., 4, p.403 (1974)
- 39) Croshko, V.N., N.A. Fomin, R.I. Soloukhin: Acta Astron., 2, p.929 (1975)
- 40) Croshko, V.N., R. I. Soloukhin, N.A. Fomin: Combust. Explos. Shock Waves, 10, p.410 (1974)
- 41) Losev, S.A., V.N. Makarov: Sov. J. Quantum Electron., 5, p.780 (1975)
- 42) Losev, S.A., V.N. Makarov: Sov. J. Quantum Electron., 6, p.514 (1976)
- 43) Wilde, D.J.: Optimum Seeking Methods, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1964)
- 44) Losev, S.A., V.N. Makarov: J. Appl. Mech. Tech. Phys., 18, p.292 (1977)
- 45) Anan'kin, A. I., V.M. Khailov, Y.M. Shirkhman: High Temp., 14, p.5 (1976)
- 46) Biryukov, A.S., R.S. Serikov, A.I. Starik, L.A. Shelepin: Sov. J. Quantum Electron., 7, p.438 (1977)
- 47) Abrosimov, G.B., A.A. Vedenov, A.F. Vitshas, A.P. Napartovich, V.F. Sharkov: High Temp., 13, p.4 (1975)
- 48) Kasuya, K. et al.: Japan. J. Appl. Phys., 12, p.771 (1973)
- 49) Kasuya, K., S. Uji, M. Miyamoto, K. Horioka, T. Murasaki: Japan Appl. Phys., 45, p.857 (1976)
- 50) Bronfin, B.R., L.R. Boedeker, J.P. Cheyer: Plli. Phys. Lett., 16, p.214 (1970)
- 51) Kasuya, K., S. Uji, M. Miyamoto, K. Horioka, T. Murasaki: Japan J. Appl. Phys., 14, p.901 (1975)
- 52) Svehla, R.A.: NACA Technical Report, R-132 (1962)
- 53) Crist, S., R.M. Sherman, D.R. Glass: AIAA J., 4, p.68 (1966)
- 54) Hoffman, A.L., G.C. Vlases: IEEE J. Quantum Electron, QE-8, p.46 (1972)
- 55) Mirels, H., R. Hofland, W.S. King: AIAA J., 11, p.156 (1973)
- 56) Hofland, R., H. Mirels: AIAA J., 10, p.420 (1972)
- 57) King, W.S., H. Mirels: AIAA J., 10, p.1647 (1972)
- 58) Madden, M. T., J.D. Anderson, Jr., C.H. Piper: NOLTR Naval Ordnance Lab., White Oak, Maryland, pp.70-103 (1970).

- 59) Wasserstrom, E., J. Stricker: Phys. Fluids, 17, p.1335 (1975)
- 60) Marchenko, V.M., A.M. Prokhorov: JETP Lett., 14, p.76 (1971)
- 61) Levin, V.A., Y.V. Tunik: Combust. Explos. Shock Waves, 13, p.380 (1977)
- 62) Lee, J.H., T.D. Bui, R. Knystautas: Appl. Phys. Lett., 22, p.434 (1973)
- 63) Podduev, M.I.: Sov. J. Quantum Electron., 9, p.225 (1979)
- 64) Kuznetsov, V.M.: J. Appl. Mech. Tech. Phys., 16, p.177 (1975)
- 65) Gross, R.W.F., R.R. Ciedt, T.A. Jacobs: J. Chem. Phys., 51, p.1250 (1969)
- 66) Biryukov, A.S., R. I. Serikov, A.I. Starik, Sov: J. Quantum Electron., 8, p.736 (1978)
- 67) Levin, V.A., A.I. Starik: Fluid Dyn., 14, p.1 (1979)
- 68) Biriukov, A.S., A.P. Dronov, E.M. Kondriavtsev, I.I Sobolev: IEEE J. Quantum Electron., QE-7, pp.388-391. (1971).
- 69) Wagner, J.L.: NOLTR, Naval Ordnance Lab., White Oak, Maryland, pp.71-78. (1971).
- 70) Tsujikado N., K. Kitagawa, T. Hashimoto, M. Hachijin: Prep. 21st Combustion Sym., pp.251-253 (1983)
- 71) Tsujikado N., K. Kitagawa, T. Hashimoto, M. Hachijin: Prep. 22nd Combustion Sym., pp.154-156 (1984)
- 72) Tsujikado N., K. Kitagawa, T. Hashimoto, M. Hachijin: Prep. 23rd Combustion Sym., pp.64-66 (1985)
- 73) Tsujikado N., K. Kitagawa, T. Hashimoto, M. Hachijin: Prep. 24th Combustion Sym., pp.229-231 (1986)
- 74) Anderson, J.D., Jr.: Gasdynamic Laser: An Introduction, Academic Press, New York (1976)
- 75) Gabai, A., M. Rokni, E. Greenfield, F. Dothan-Deutsch, S. Yatsiv: VII Int. Quantum Electron. Conf., Montreal (1972)
- 76) Gembarzhevskiy, G.V., N.A. Generalov, G.I. Kozlov, D.I. Roytenburg: Zh. Eksp. Teor. Fiz., 62, pp.844-847 (1972)
- 77) Greenberg, R. A., A. M. Schneiderman, D.R. Ahouse, E.M. Parmentier: AVCO Res. Lab. AMP, p.314 (1970)
- 78) Hertzberg, A., E. W. Johnston, H.G. Ahlstrom: AIAA J., 10, pp.394-400 (1972)
- 79) Howgate, D.W., T.G. Roberts, T.A. Barr: J. Appl. Phys., 43, pp.2799-2804 (1972)
- 80) Iilosterman, E.L., A.L. Hoffman: Res. Stanford Univ. Presa, Stanford, California, p.156-166 (1973).
- 81) Kuehn, D.M., D.J. Monson: Appl. Phys. Lett., 16, pp.48-50 (1970).
- 82) Lee, G., F.E. Gowen: Appl. Phys. Lett., 18, pp.237-239 (1971).
- 83) Lee, G., F.E. Gowen, J.R. Hagen: AIAA J., 10, pp.65-71 (1972).
- 84) McLeary, R.: IEEE J. Quantum Electron. QE-8, pp.716-718 (1972).

- 85) Meinzer, R.A.: AIAA J., 10, pp.388-393 (1972).
- 86) Milewski, J., M. Brunne, J. Stanco, A. Zielinski, M. Irczuk, J. Kusmierrek: Bull. Acad. Pol. Sci., 20, pp.313-319 (1972).
- 87) Sato, K., T. Sekiguchi: J. Phys. Soc. Jpn., 35, p.630 (1973).
- 88) Tulip, J., H. Sequin: Appl. Phys. Lett., 19, pp.263-265 (1971).
- 89) Borghi, R., M. Charpenel: Asiron. Acia., 17, pp.833-842 (1972).
- 90) Bronfin, B.R., L.R. Boedekei, J.P. Cheyer: AVP1. Phys. Leli., 16, pp.214-217 (1970).
- 91) Chroshko, V.N., R.I. Soloukhin, P. Wolanski: Opt. Commun., 6, pp.275-277 (1972).
- 92) Glowacki, W. J., J. D. Anderson, Jr.: NOLTR Naval Ordnance Lab., White Oak, Maryland, pp.71-210. (1971).
- 93) Sharma, R.D.: J. Chem. Phys., 54, pp.810-811 (1971).
- 94) Tennant, R., R. Vargss, S. Hadley: AIAA Paper, No. pp.74-178 (1974).
- 95) Vamos, J.S.: AIAA Paper, No. 74-177 (1974).
- 96) Yatsiv, S., E. Greenfield, F. Dothan-Deutsch, D. Chuchem, E. Bin-Nun: Appl. Phys. Lett., 19, pp.65-68 (1971).

1・1 水の混合比率が高い CO₂-ガスダイナミックレーザーの反転分布解析

1・1・1 研究の目的

本研究において開発を試みるレーザーシステムではメタンなどの炭化水素燃料の燃焼を利用して高温の CO₂/N₂ 混合ガスを発生させることを想定している⁹⁾ため、15%程度の H₂O が混合気中に存在することになる。CO₂-GDL は混合ガス中に H₂O が存在すると、1% 程度であればその微小信号利得は増幅することがこれまでに報告されている²⁾。しかし、さらに高濃度の場合における影響については明確にされていない。本研究ではレーザー発振を生じさせる分子となる CO₂ の振動・回転エネルギー準位間における緩和速度を、他の共存ガスの影響を考慮しつつ理論解析を行うことにより、比較的高濃度の水蒸気共存下での反転分布状態の過渡応答ならびに GDL 設計指針となる反転分布が最大となる幾何学的位置について理論的検討を行った。

1・1・2 理論および計算方法

CO₂-GDL は、高温高圧の CO₂/N₂ 混合ガスをノズルによって断熱膨張させ、その分子の冷却過程で生じる CO₂ の振動回転レベル間の非平衡状態を用いてレーザー発振するものである。

Fig. 1-1-1 に CO₂-GDL に用いられる混合気体(CO₂, N₂) の分子振動エネルギーの準位を示す。CO₂(001)の状態にあった分子が CO₂(100)の状態に遷移するとき、10.6 μ m の光を発する。ここでそれぞれの緩和時間は一般に約 $\tau_2 : \tau_3 : \tau_4 = 10 : 1 : 100$ と大差があり、しかも Mode 1 内の各準位間の緩和時間は τ_3 程度に小さいため、並進温度が急速に変化した場合、(001)と(100)の二つの準位間に反転分布が生じる可能性がありこの準位間の遷移をレーザー発振に利用する。ここではポピュレーションバランスを計算し、CO₂(001)と CO₂(100)との分子数の比を求めることにより、燃焼ガスの組成と反転分布の相関性について検討した。理論解析に際してまず次のような仮定を行った。

1. 断熱膨張による流れは等エントロピー流れ
2. ノズル通過後の混合ガスは等温等圧で一様流れ
3. CO₂(001)から他への自然緩和は CO₂(030)への遷移が支配的であるため、Fig. 1-1-1 のように Mode 1 および 2 に分け、各 Mode 内のを個別に計算しうる
4. Mode 2 内で、N₂(v=1)から CO₂(001)への遷移速度に比べ、N₂(v=1) から N₂(v=0)へは十分遅いため基底状態への直接遷移は無視し得る
5. Mode 1 内の準位間の遷移速度は十分大きいいため、各準位のポピュレーションは断熱膨張後の並進温度と等しい振動回転温度で平衡状態にある

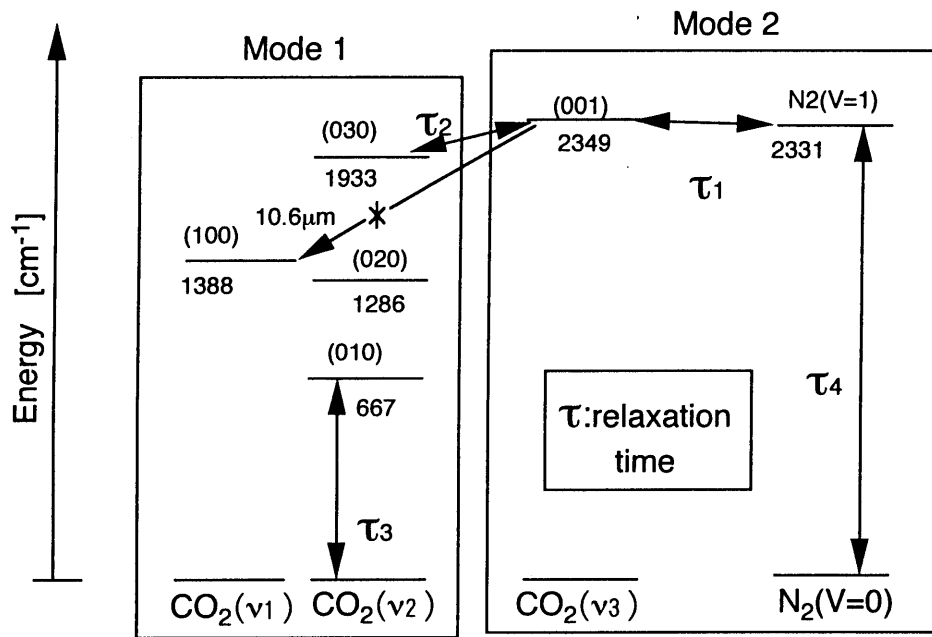


Fig. 1-1-1 Rotation-vibration energy levels of CO₂ and N₂

6. Mode 2 内での振動回転温度の初期条件として、断熱膨張前の並進温度に等しく、その後徐々に(001)から(030)への遷移によって膨張後の並進温度へと緩和して行く

以上の仮定を用いて振動回転エネルギー収支を考えると、CO₂(001)と N₂(v=1)の振動回転エネルギーの時間変化は次式のように表される^{1,4)}。

$$\frac{dE_N}{dt} = -\frac{1}{\tau_1} [\varphi E_N - E_3] \quad (1.1.1)$$

$$\frac{dE_3}{dt} = \frac{1}{\tau_1} [\varphi E_N - E_3] - \frac{1}{\tau_2} [E_3 - \bar{E}_3] \quad (1.1.2)$$

ここで、 E_N , E_3 は N₂(v=1)および(001)の振動回転エネルギーの総和を表し、分子数との間にて $E_i = h\nu_i N_i$ ($i = N$ or 3)の関係が成立する。無次元パラメーターを Eq.(1.1.3)のように定義し、

$$X_N = \frac{E_N - \bar{E}_N}{E_N} \quad X_3 = \frac{E_3 - \bar{E}_3}{E_3} \quad (1.1.3)$$

これを式 Eqs. (1.1.1), (1.1.2)へ代入し、得られた連立方程式を X_3 について解くと Eq.(1.1.4)が得られる。

$$X_3 = A \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_{I1}}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_I}\right) \right] \quad (1.1.4)$$

上式から、(001)の分子数 N_{001} の経時変化を求めることができる。一方、Mode 1 内については、並進温度に等しい振動温度のボルツマン分布から算出する。計算に当たり必要な緩和時間 τ は次のように、共存ガスの濃度との相関関係により与えられる。

$$(\tau_1)^{-1} = \frac{x_{CO_2}}{(\tau_c)_{CO_2-CO_2}} + \frac{x_{N_2}}{(\tau_c)_{CO_2-N_2}} + \frac{x_{H_2O}}{(\tau_c)_{CO_2-H_2O}} \quad (1.1.5)$$

$$(\tau_2)^{-1} = \left[\frac{x_{CO_2}}{\tau_a} + \frac{x_{N_2}}{\tau_b} \right] \frac{1}{x_{CO_2} + x_{N_2}} \quad (1.1.6)$$

$$(\tau_a)^{-1} = \frac{x_{CO_2}}{(\tau_a)_{CO_2-CO_2}} + \frac{x_{N_2-CO_2}}{(\tau_a)_{CO_2-N_2}} + \frac{x_{H_2O}}{(\tau_a)_{CO_2-H_2O}} \quad (1.1.7)$$

$$(\tau_b)^{-1} = \frac{x_{CO_2}}{(\tau_b)_{CO_2-CO_2}} + \frac{x_{N_2}}{(\tau_b)_{CO_2-N_2}} + \frac{x_{H_2O}}{(\tau_b)_{CO_2-H_2O}} \quad (1.1.8)$$

$$1/\tau_I = (a + b)/2\tau_1 \quad (1.1.9)$$

$$1/\tau_{II} = (a - b)/2\tau_1 \quad (1.1.10)$$

$$A = \varphi X_{N,0} b \quad (1.1.11)$$

$$a = \tau_1/\tau_2 + \varphi + 1 \quad (1.1.12)$$

$$b = \left[(\tau_1/\tau_2 + \varphi + 1)^2 - 4\varphi\tau_1/\tau_2 \right]^{-1/2} \quad (1.1.13)$$

ここで $(\tau_n)_{ij}$ ($n = a, b, c$ で $i, j = CO_2, N_2, H_2O$) は i, j 分子間の衝突緩和時間を表し、温度の関数に

より与えられる³⁾。

1・1・3 計算結果および考察

Fig. 1-1-2 は、メタンが量論混合比で完全燃焼し温度 1500 K の燃焼ガスがノズルから噴出した場合、すなわちガスのモル分率が $N_{CO_2} : N_{N_2} : N_{H_2O} = 0.095 : 0.715 : 0.19$ の場合について、ポピュレーションバランスに与えるマッハ数の影響を検討した結果を示す。図はポピュレーションバランスとして N_{001} と N_{100} の比と、ノズルスロートからの距離との関係で表わされている。マッハ数は断熱膨張ノズルの開口比により決定されるもので、ノズル設計にあたり重要な指針となる。 $N_{001}/N_{100} > 1$ のとき、反転分布が実現され、それらの振動回転モード間での誘導放射に伴うゲインが得られる必要条件となる。図より、 N_{001}/N_{100} はスロートからのある位置でピークを有し、マッハ数 M が 4 を越えると急激に N_{001}/N_{100} は増大し、ある距離範囲で反転分布が達成されている。特にマッハ数 $M=5$ の時には、縦軸が最大 7 程度の大きな反転分布が得られている。このことから $M=5$ 程度で本 CO_2 -GDL 実現の可能性が見受けられ、以下ではこのマッハ数についてさらに詳細な検討を行った。

レーザーの発振強度を増加させるには、ノズル前後の圧力比を高くしマッハ数を大きくする以外に、断熱膨張前の作動媒体温度をある程度高くすることも必要である。そこで作動媒体である燃焼ガスを高温化するために酸素富化空気による燃焼を行った場合、 H_2O 濃度は更に高くなる。Fig. 1-1-3 は、 H_2O/CO_2 を 2.0 で一定に保ちポピュレーションバランスに与える H_2O のモル分率の影響を検討したものである。ただし温度は比較のため 1500 K で一定とした。 N_{001}/N_{100} のピーク位置は H_2O モル分率の増加に伴いに上流側へシフトし、 $N_{001}/N_{100} > 1$ となる範囲も狭くなる傾向が認められた。一方ピーク値は H_2O 分率が約 0.4 までは増大傾向にあるが、それ以上では逆に低下し始めている。ゲイン増大化の観点からは、反転分布が大きい程有利となり、本結果から H_2O 濃度の最適値を示唆している。しかし、レーザーキャビティからレーザーパワーを取り出す共振器の設置位置は、 $N_{001}/N_{100} > 1$ の条件を満足する範囲が大きいほど最適位置の面から技術的に容易となる。そこで、Fig. 1-1-3 の結果から、 $N_{001}/N_{100} > 1$ を満たす範囲の大きさと N_{001}/N_{100} のピーク値の関係を Fig. 1-1-4 に示した。図のように酸素富化空気のお最適値については上述の両面から検討する必要があると考えられる。

N_2O/CO の燃焼によって作動させる CO_2 -GDL の開発研究において、発振の直接の作動媒体である CO_2 は、断熱膨張直後に添加する後混合によって CO_2 濃度を増加させレーザー発振強度を増大させ得ることが報告されている^{5,7)}。また炭化水素燃料種類の C/H 比を変えることによって、燃焼ガス中の CO_2 濃度を増加させることができる。そこで CO_2 濃度を制御することにより強い反転分布を得ることを考え、多量の H_2O が共存する場合において、 CO_2 濃度が反転分布に与える影響につ

No.	M	Te	P	A/A*
1	3.0	603.6	0.383	4.235
2	4.0	412.0	0.082	10.72
3	4.5	345.5	0.040	16.56
4	5.0	292.7	0.207	25.00

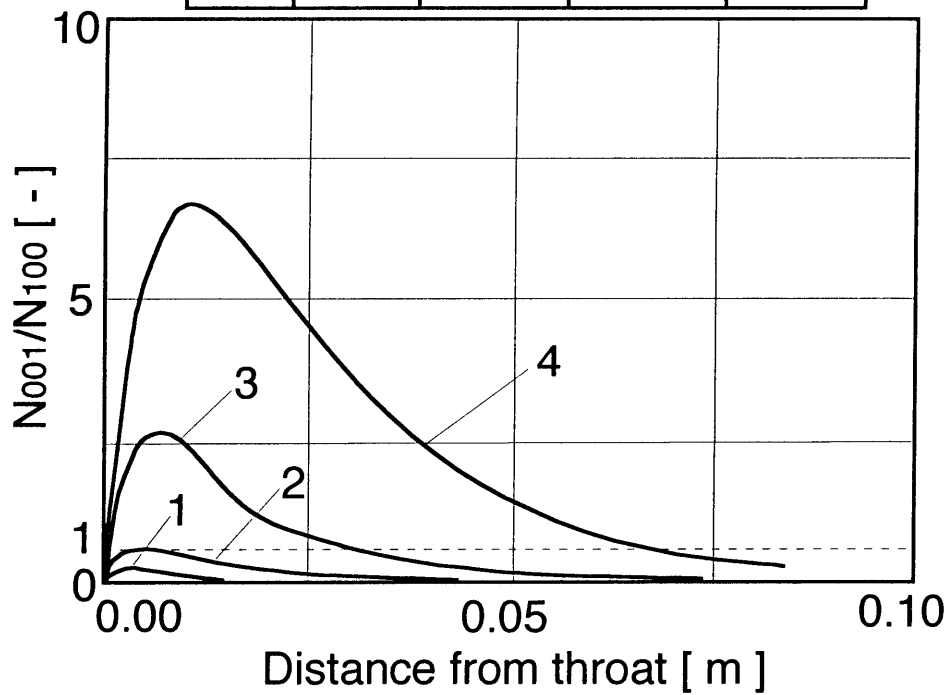


Fig. 1-1-2 Population ratio profiles for Mach number.
 $P= 1.5 \text{ MPa}, T= 1500 \text{ K}, \text{CO}_2:\text{N}_2:\text{H}_2\text{O} = 0.095:0.715:0.19$

No.	CO ₂	H ₂ O
1	0.095	0.190
2	0.100	0.200
3	0.200	0.400
4	0.250	0.500

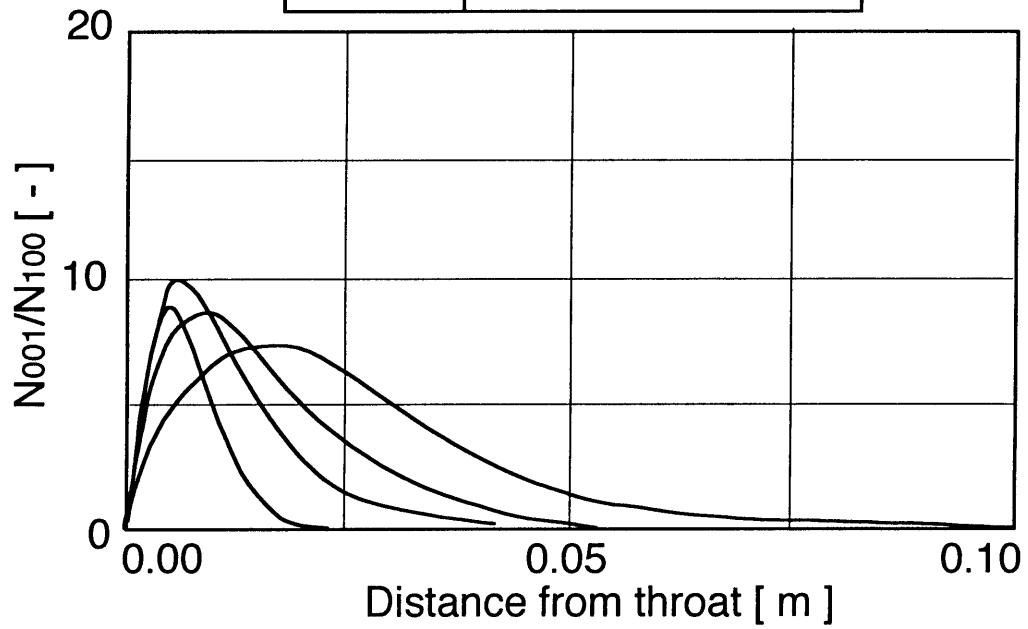


Fig. 1-1-3 Population ratio profiles for H₂O concentration at constant H₂O/CO₂= 2. $P= 1.5$ MPa, $T= 1500$ K, $M= 5$, N₂: balance

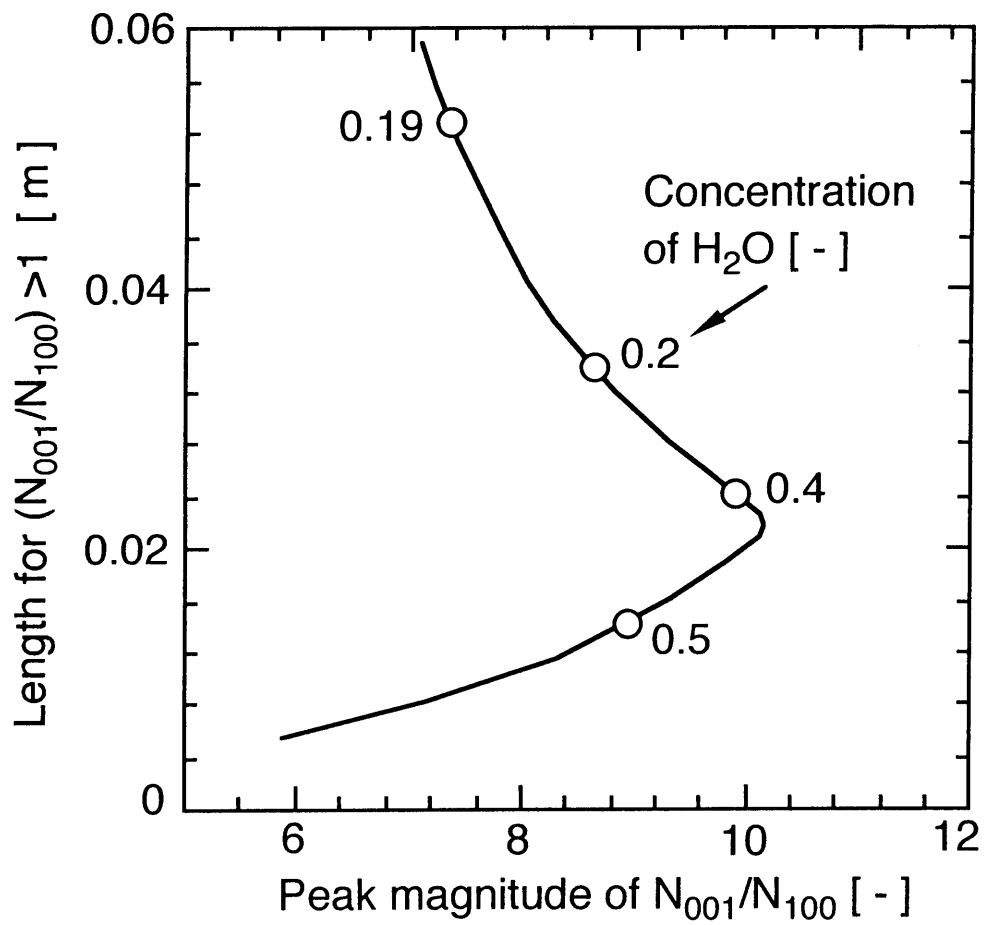


Fig. 1-1-4 Relationship between effective length for population inversion and peak value of N_{001}/N_{100}

No.	C/H	H ₂ O	CO ₂
1	0.25	0.190	0.095
2	0.33	0.171	0.114
3	0.50	0.143	0.143
4	1.00	0.095	0.190

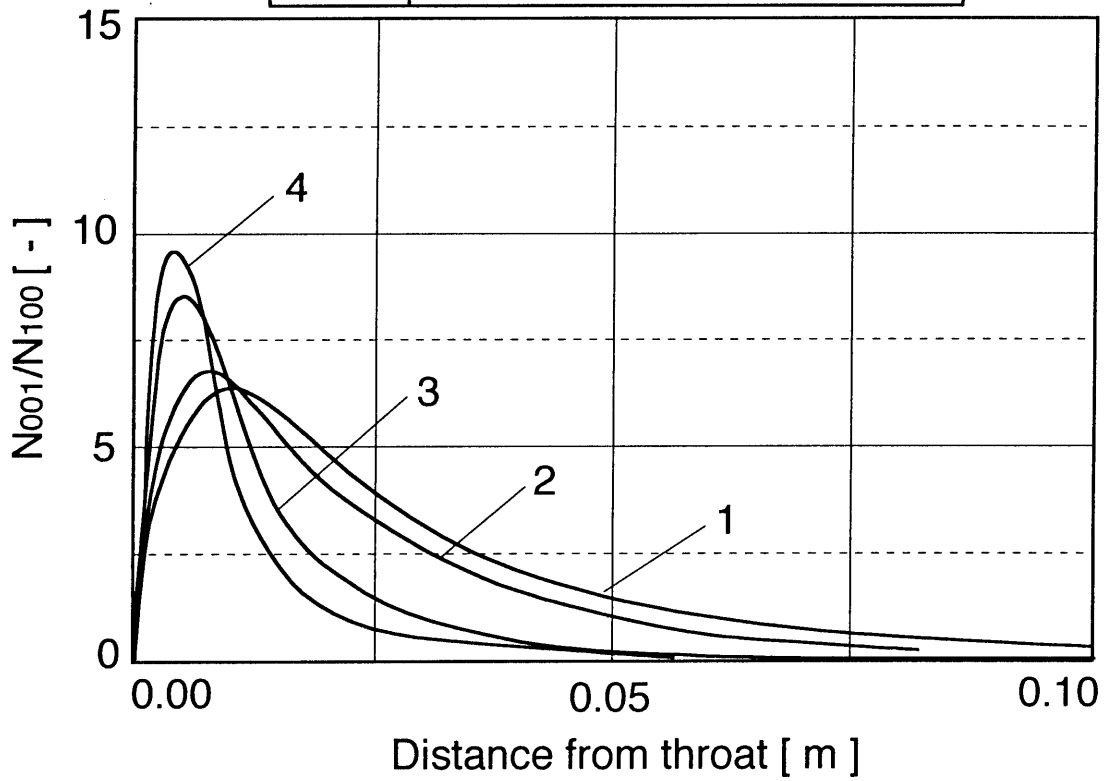


Fig. 1-1-5 Population ratio profiles for C/H ratio at constant N₂ concentration. $P=1.5$ MPa, $T=1500$ K, $M=5$

いて検討した。その結果を Fig. 1-1-5 に示す。本図では窒素濃度が一定の条件で、燃料の C/H をパラメータとした時の計算結果を示している。C/H が大きいほどピーク値は増大傾向が見受けられるものの、ピーク位置は上流側へ移行し、反転分布が得られる距離範囲も狭くなっている。従って、CO₂-GDL の設計に当たっては、燃料の種類または CO₂ と H₂O の濃度によって、レーザー発振のための共振器の最適位置およびその出力は異なり、本理論解析のような計算を事前に行っておくことが必要不可欠となる。

1・1・4 まとめ

熱-光直接エネルギー変換装置としての炭化水素燃焼を用いた CO₂ ガスダイナミックレーザーの開発を目的として、そのレーザー発振に用いられる CO₂ の振動回転準位 CO₂(001) と CO₂(100) 間の反転分布に与える作動媒体中の H₂O 濃度の影響について理論的検討を行った。その結果、超音速ノズルにより作動媒体をマッハ5程度まで加速させた場合、炭化水素燃料の燃焼による比較的高濃度な水蒸気が共存する条件においてもレーザー発振に必要な反転分布が得られることが示された。また、反転分布の大きさは H₂O 濃度に対して極大値を示し、そのピーク位置は用いる燃料の C/H によって変動することが明らかとなった。

Nomenclature

A	= throat area of supersonic nozzle	[m ²]
A^*	= exit area of supersonic nozzle	[m ²]
a	= constant defined in Eq. (1.1.12)	
b	= constant defined in Eq. (1.1.13)	
E_N	= vibrational energy of N ₂ of mode ($v = 1$)	[J]
E_3	= vibrational energy of CO ₂ of mode (v_3)	[J]
\bar{E}_N	= vibrational energy in equilibrium of N ₂ of mode ($v = 1$)	[J]
\bar{E}_3	= vibrational energy in equilibrium of CO ₂ of mode (v_3)	[J]
h	= Planck constant	[J·s]
k	= Boltzmann constant	[J·K ⁻¹]
M	= Mach number	[-]
N_{Ai}	= number density of A-molecule	[m ⁻³]
N_{001}	= number density of CO ₂ molecule in (001) energy level	[m ⁻³]
N_{100}	= number density of CO ₂ molecule in (100) energy level	[m ⁻³]
P	= pressure in combustor	[Pa]
P_e	= pressure in constant area section of nozzle	[Pa]
T	= temperature in combustor	[K]
T_e	= temperature in constant area section of nozzle	[K]
t	= time	[s]
x	= mole fraction	[mol·m ⁻³]
φ	= CO ₂ mole fraction divided by N ₂ mole fraction	[-]
τ_1	= relaxation time between ($v = 1$) and (001)	[s]
τ_2	= relaxation time between (001) and (030)	[s]
τ_3	= relaxation time between ($v = 1$) and ($v = 0$)	[s]
τ_4	= relaxation time between (010) and (000)	[s]
$(\tau_{i,j,k})$	= vibrational relaxation time for i ($i = a, b, c$) between j -molecule and k -molecule ($j, k = \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$) defined in literature ³⁾	[s]
τ_a	= relaxation time defined in Eq. (1.1.7)	[s]
τ_b	= relaxation time defined in Eq. (1.1.8)	[s]
τ_I	= relaxation time defined in Eq. (1.1.9)	[s]
τ_{II}	= relaxation time defined in Eq. (1.1.10)	[s]

Literature Cited

- 1) Anderson J.D., Jr.: Gas Dynamic Laser: An Introduction, pp.15-61 Academic Press New York (1976)
- 2) Anderson J.D. Jr.: Gas Dynamic Laser: An Introduction, pp.89-94 Academic Press New York (1976)
- 3) Anderson J.D. Jr.: Gas Dynamic Laser: An Introduction, p.170 Academic Press New York (1976)
- 4) Donald C.O'shea: An Introduction to Laser and Their Applications, p.51-76, Maruzen, Tokyo (1986)
- 5) Hashimoto T. S.Nakano, M.Hachijin, K.Komatsu, Y.Mine and H.Hara: J. Appl. Optics, 32, pp.5936-5943 (1993)
- 6) Itaya Y., M. Hasatani: Hyomen,27, pp.793-798 (1989)
- 7) Kasuya K, M. Miyamoto, Y. Kawamura, K. Horioka, T. Murasaki: J. Appl. Phys. Japan, 45, pp.857-863 (1976)

1・2 CO₂-ガスタイナミックレーザー駆動用メタン-空気伝播燃焼器の開発

1・2・1 研究の目的

炭化水素気体燃料-空気の燃焼により得られる熱エネルギーを利用する CO₂-GDL を開発するためには、CO₂-GDL のレーザー発振に必要な高温高压ガスを容易に制御しつつ生成するために高圧かつターンドウン比が大きい高負荷燃焼装置を開発する必要がある。

前節(第1-1節)の反転分布に関する理論解析により、炭化水素系気体燃料としてメタンを用いた CO₂-GDL の発振を行うための燃焼条件については、当量比約 0.8~1.0、燃焼圧力約 1MPa 以上、燃焼温度約 1500 K 以上であれば、発振可能であることが推定されている⁹⁾。そのような燃焼器として、非定常的に火炎が伝播して燃焼する方式の燃焼装置は、火炎が空間を伝播するためターンドウン比を大きくとれ、定常燃焼に比べ炉壁温度が低くなり高圧に対する耐久性が高くなると考えられるだけでなく、保炎の必要がないため燃焼器の構造が簡単化できる。さらに、脈動流にともなうレーザー発振部より下流の熱回収部の伝熱促進の可能性も有している。これまで伝播火炎を利用する燃焼器の研究例¹⁰⁾としては、火炎を伝播させるとによって燃焼管表面の広い領域から均質な輻射熱を得る輻射管バーナーの開発を目的として、比較的低負荷での火炎伝播の周期、消炎時に発生する音強度の実測データを報告しているのみで、本燃焼特性を利用した高負荷燃焼、高ターンドウン比等の特徴を持つ燃焼器の設計と開発を目的とした研究例は見受けられない。

本節では、上述の特徴を持つ伝播燃焼器を提案し、常圧下における燃焼範囲および火炎伝播特性について実験的検討を行い、本燃焼方法の基礎特性を述べる。

1・2・2 伝播燃焼機構の概要

Fig. 1-2-1 は、本研究で目的とする伝播燃焼を模式的に示したものである。バーナーノズルより供給された予混合気は着火部で着火され、燃焼管内のガス流速が燃焼速度より遅ければ、火炎は燃焼管内を上流側へ伝播する。バーナーノズル近くまで伝播した火炎はノズル近傍での高速噴流によって消炎し、再び未燃混合気が着火部に達したとき同様の非定常伝播燃焼が繰り返される。本燃焼方式では、供給された未燃混合気が着火に至るまで燃焼器内を流通する間に燃焼管壁から予混合気予熱される一方で管壁は冷却効果を有するのに加えて、時間平均的に管全体の空間で燃焼するため保炎の必要がないことなどから、高压高負荷・高ターンドウン比燃焼の可能性が高いと考えられる。

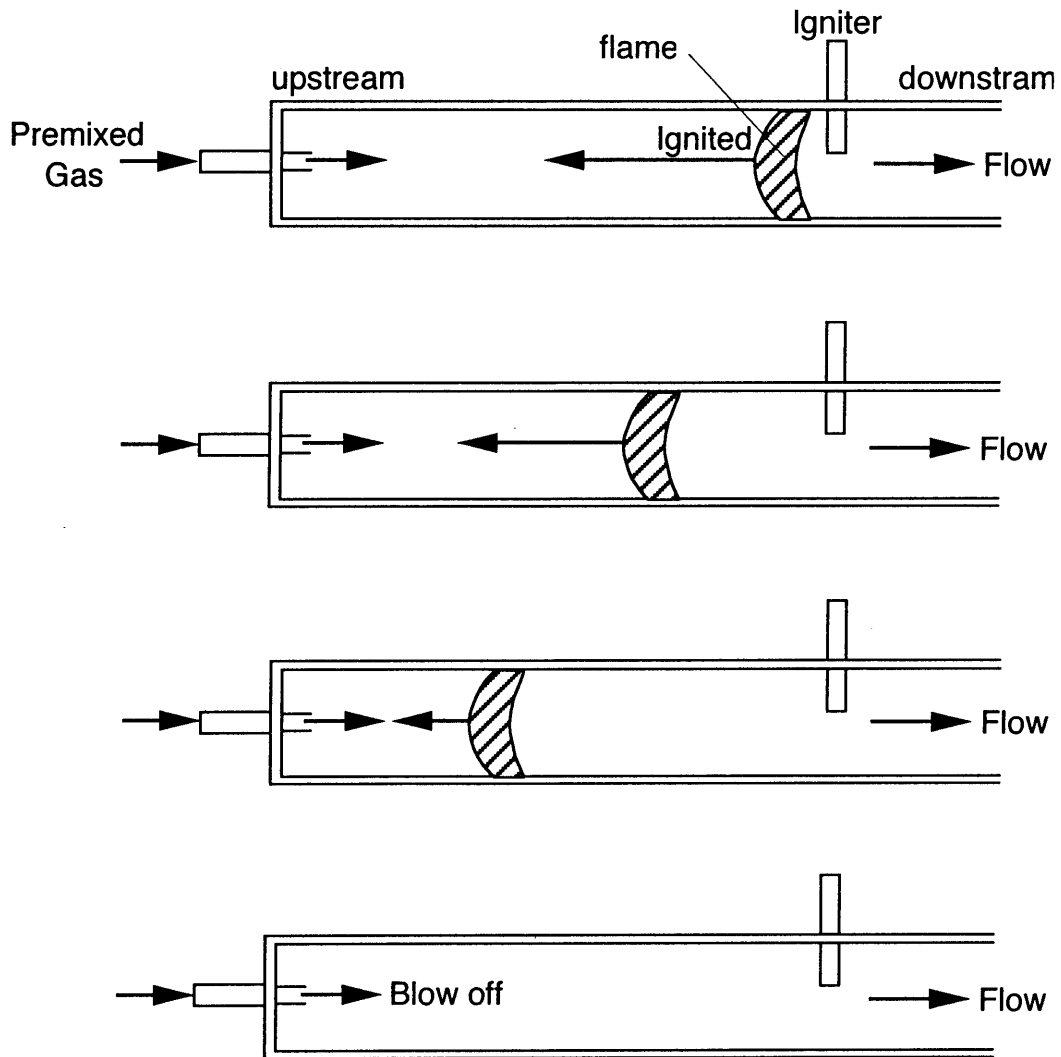


Fig. 1-2-1 Schematic drawing of model of flame propagation combustion

1・2・3 実験装置および方法

Fig. 1-2-2 は本実験装置の概略を示したものである。伝播燃焼部は、内径 60 mm、長さ 928 mm のステンレス製円管で、その一端には外管内径 11 mm、内管内径 2 mm の 2 重管式バーナーノズルが設置され、内管部に燃料としてメタン（純度 99.9%）、外管部に空気が導入される。点火装置は電気放電式を採用し、また燃焼管には線径 100 μ m、タイプ R の温度測定用熱電対の素線が燃焼器中心軸上に上流より 150 mm 間隔で 5ヶ所に設置されている。燃焼器出口部は、開口比 1 とする系と、本燃焼器を実用に供するためにはノズルが設置されることを考慮し、内径 9.45 mm、長さ 50 mm、開口比 1/40.3 のステンレス製円管短管を取り付けた系について検討を行った。

実験は、メタンおよび空気をマスフローコントローラーにより所定の流量に設定し、燃焼管内で非定常伝播燃焼を行わせる。非定常伝播燃焼が定常状態になった後、各位置のガス温度をアナライジングレコーダー（横河電機 AR1100）によって、1kHz のサンプリング速度で計測を行った。

1・2・4 実験結果および考察

1・2・4・1 可燃範囲

Fig. 1-2-3 は、本燃焼器の伝播燃焼範囲を示したものである。本実験では、空気流量を一定にしメタン流量を徐々に増加させ当量比 ϕ を変化させた。本燃焼器の当量比に対する燃焼の形態の概要は次の通りである。当量比が約 0.55 前後から非定常伝播燃焼が生じ、当量比を徐々に増大させて行くと、次は入口ノズル近傍で定在火炎が形成されるようになる。さらに続いて当量比を増大させると再び伝播燃焼が起こる。ここでは、前者の伝播燃焼が生じる燃料希薄側の領域を第 1 伝播燃焼領域、後者の燃料過濃側の領域を第 2 伝播領域と呼ぶ。さらに当量比が増すと開口比 1 では出口部に拡散炎を形成し燃焼が継続されるのに対して、開口比 1/40.3 の場合には消炎した。なお、図中の●または■を結ぶ実線は燃焼器内での可燃領域を示し、特に○または□間は伝播燃焼を生じず定在火炎が形成される範囲を示している。

図からわかるように、開口比 1 では供給負荷量として約 6 MW \cdot m³、開口比 1/40.3 では約 7 MW \cdot m³まで非定常伝播燃焼を起こすことが認められた。開口比 1 において供給空気流量が大きい場合、伝播燃焼領域が狭くなるのに対して、開口比 1/40.3 ではそのような著しい傾向は見受けられなかった。また、本燃焼器のターンダウン比は、開口比 1 では約 48、開口比 1/40.3 では約 40 となり、かなり広い燃焼負荷量範囲での制御を行うことが可能であることが示された。

1・2・4・2 燃焼特性

Fig. 1-2-4 は、火炎伝播時の各位置のガス温度の経時変化の一例を示したもので図中の記号は Fig. 1-2-2 中の熱電対の位置を示す。本図は熱電対の実測値を図示している。火炎が燃焼管内を伝播するため、熱電対 A、C、E とでは火炎通過による熱電対示度の急上昇を示す時間にずれが生

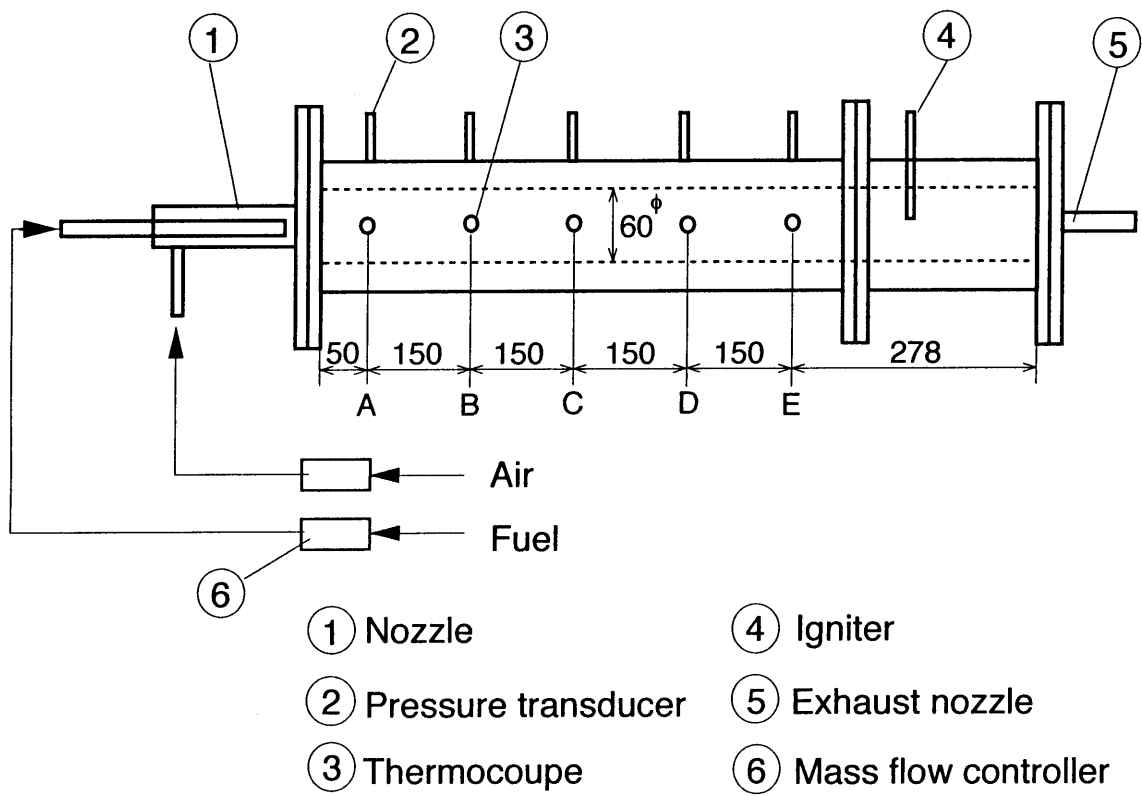


Fig. 1-2-2 Schematic drawing of experimental setup of combustor

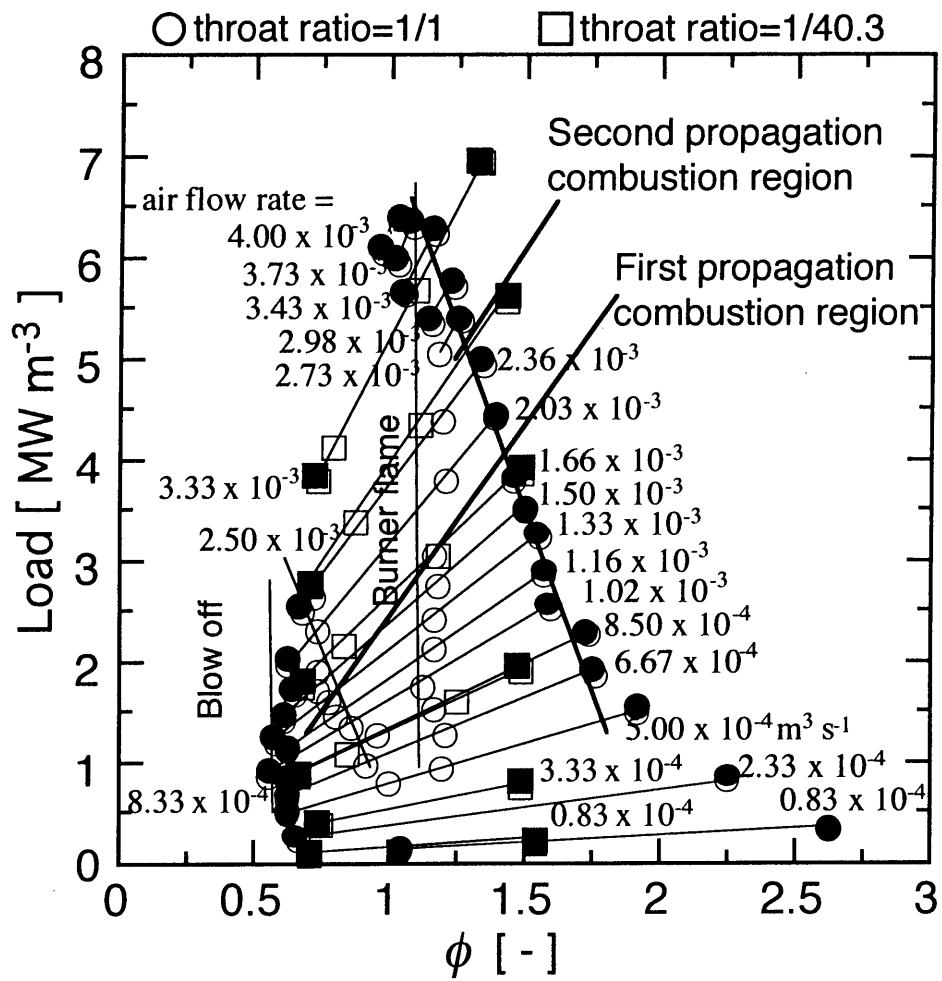


Fig. 1-2-3 Limits of flammability of the flame propagation combustor

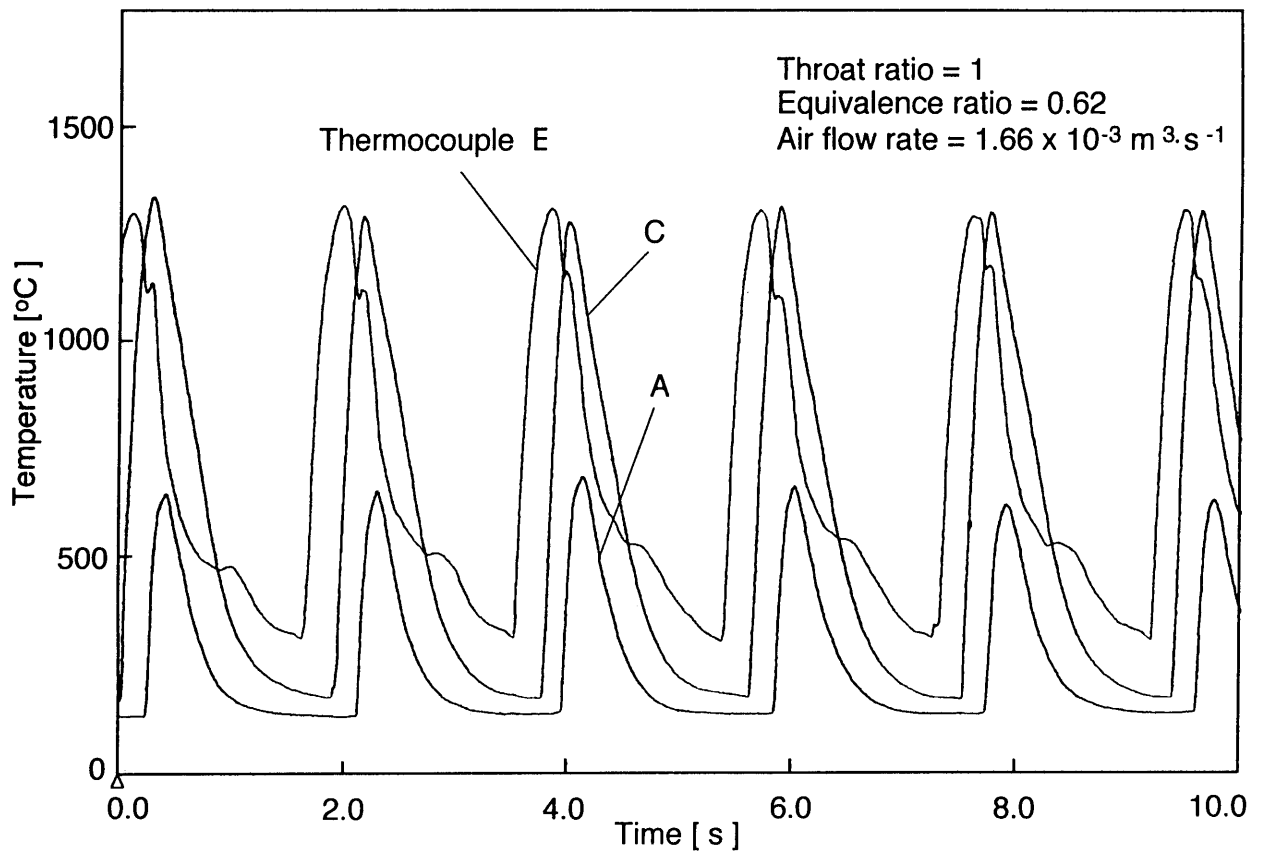


Fig. 1-2-4 Example time-change profile of temperatures in the flame propagation combustion

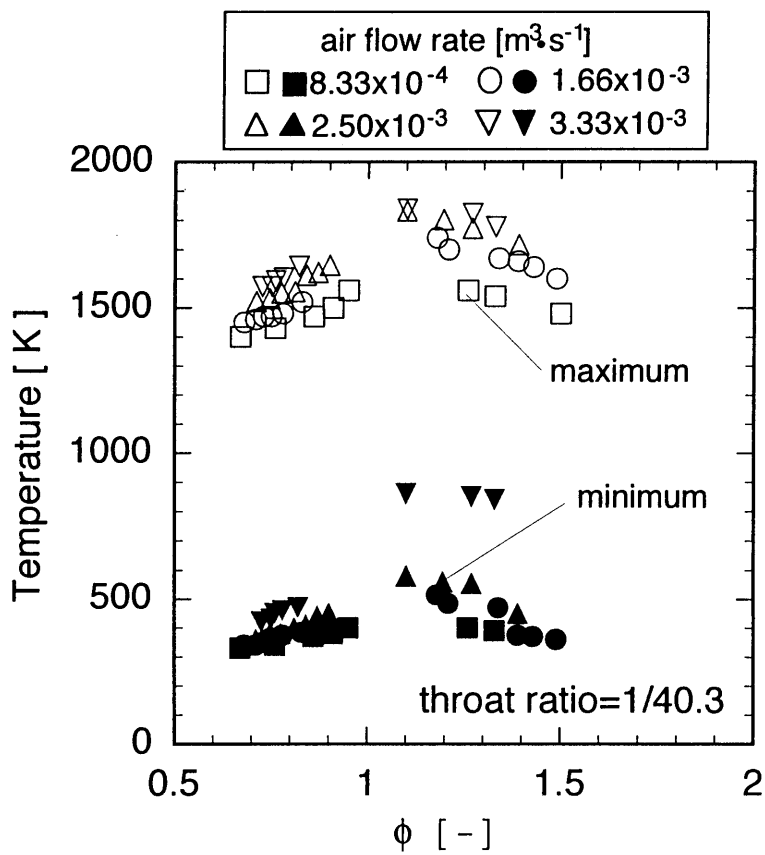
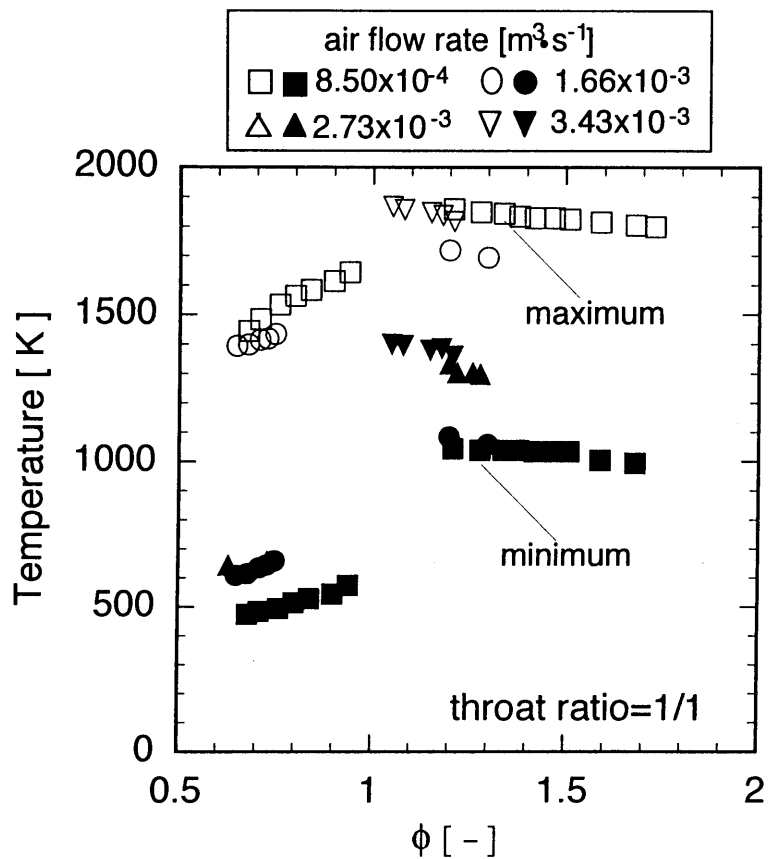
じている。またいずれの位置の温度も火炎の通過により急激に上昇してピーク温度に達し直後に急低下する傾向が見受けられた。なお、Aの指示温度はバーナーノズルから供給される未燃混合気の噴流近傍にあるため、他の温度と比較して低い。またガス温度の経時変化の実測にあたり、熱電対の熱容量に起因する時間遅れについては、本実験における実際の最大温度変化速度を仮定して推算したところ 15 ms 程度となり、対象とする時間に対して 1%程度であるため、以下の考察ではこの影響を無視した。

Fig. 1-2-5 は、熱電対 E における熱電対指示温度の最高及び最小値の測定結果を示したものである。最高及び最低温度のピークは当量比 1 の近傍で観測され、第 1 伝播燃焼領域では開口比 1、開口比 1/40.3 とともに最高約 1650 K まで上昇した。また両系ともに最高温度と最小温度の間には約 1000 K の差が測定され、燃焼器内におけるガス流動の経時変化が大きいことを示している。一方、第 2 伝播燃焼領域において、開口比 1 の最小温度が開口比 1/40.3 に比較して高いのは、未燃のメタンが外部から侵入した空気と反応したためであると考えられる。

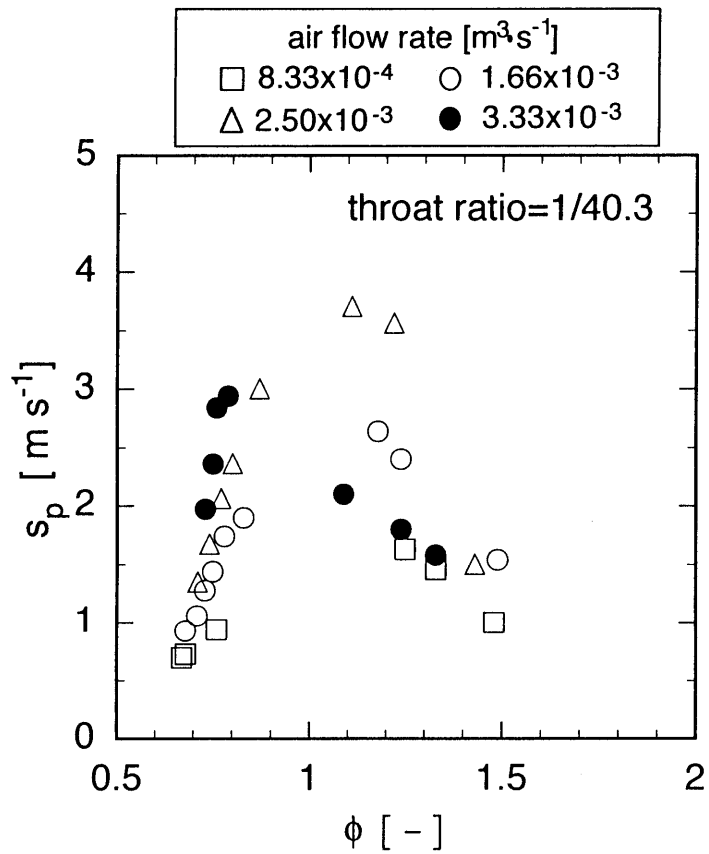
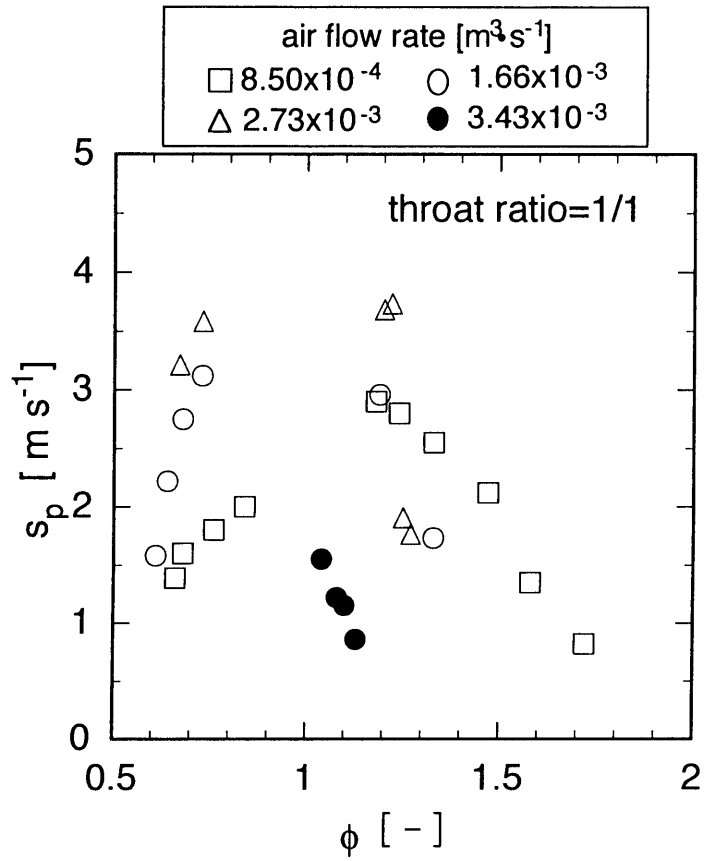
Fig. 1-2-6 に熱電対 A および E で観測された火炎通過の時間差から算出された火炎伝播速度 s_p と当量比 ϕ の関係を示す。火炎伝播速度は、開口比 1、1/40.3 の両系において、当量比 1 近傍で極大値を示す傾向があり、最大値として開口比 1 では、 $3.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、開口比 1/40.3 の系では $3.6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ を示した。両系において、第 1 伝播燃焼領域では、当量比が増大するに従って火炎伝播速度は急激に大きくなり、空気流量が大きいほど高い値を示す傾向を得た。それに対し、第 2 領域ではある程度までは供給空気流量の増大に伴い火炎伝播速度が増大するが、伝播燃焼限界近くの大流量になると燃焼が不安定となり逆に著しく低下する結果となった。

本燃焼での火炎伝播は混合気流中を上流側へ生じることから、本燃焼器における燃焼速度 s を供給ガスの標準状態における燃焼器内平均流速 s_f と Fig. 1-2-6 に示した火炎伝播速度 s_p との和 $s = s_f + s_p$ で定義すると Fig. 1-2-7 の様な結果が得られる。傾向的に Fig. 1-2-6 とほぼ同様の結果が得られた。また燃焼速度は一般の層流予混合燃焼速度と比較して最大で約 15 倍を示し燃焼促進効果が認められた。

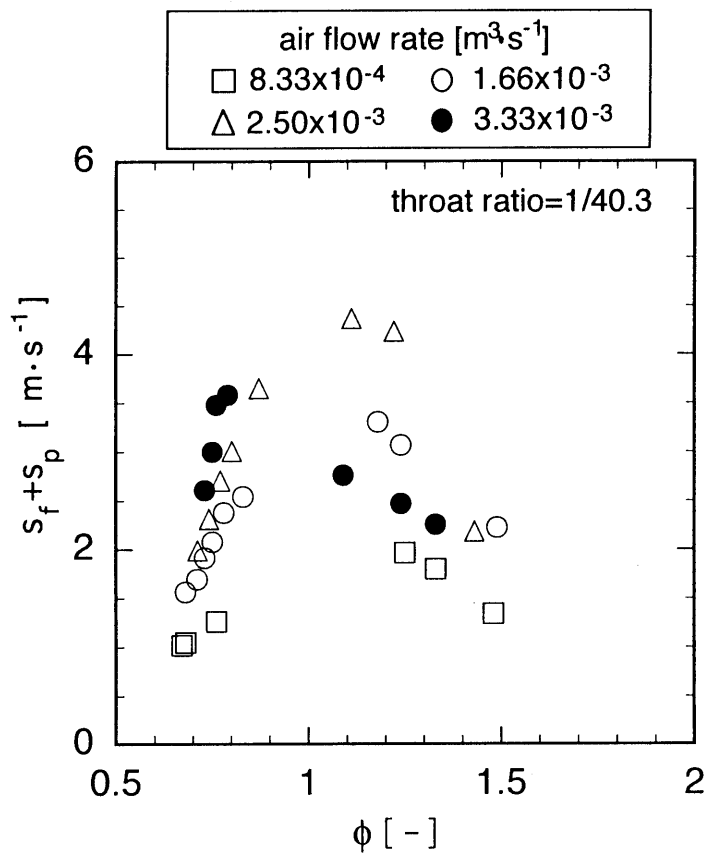
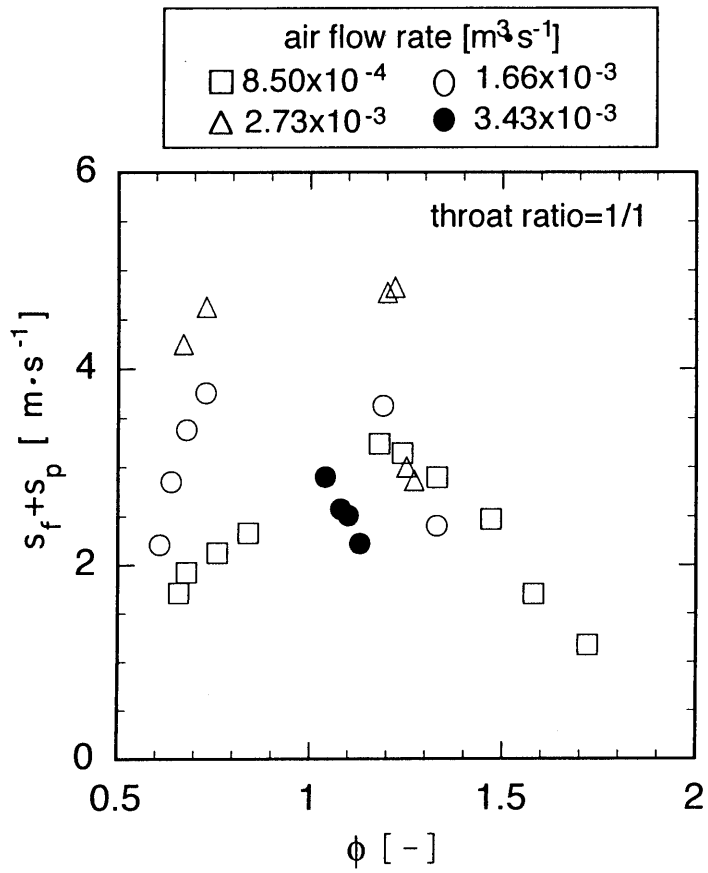
燃焼速度は、未燃混合気の管内平均流速が大きくなると流れの乱れも大きくなることによって増大すると考えられることから、これらの相関を考察するために (s/s_f) と定義した比燃焼速度と当量比および供給空気流量との関係をプロットしたものを Fig. 1-2-8 に示す。図から、開口比 1、開口比 1/40.3 とともに第 1 伝播燃焼領域では、比燃焼速度の値はほぼ同一曲線上に収束することが見受けられた。一方、第 2 伝播燃焼領域では、同様な結果は得られなかった。これは当量比が 1 より大きくなると、燃料が過剰になることによって化学反応速度も流動状態とともに燃焼速度に影響を与えるためと考えられる。これより希薄領域で生じる伝播燃焼の燃焼速度は、一つの供給空気流量についての燃焼速度が得られれば、他の条件における燃焼速度を予測することが可能となる。



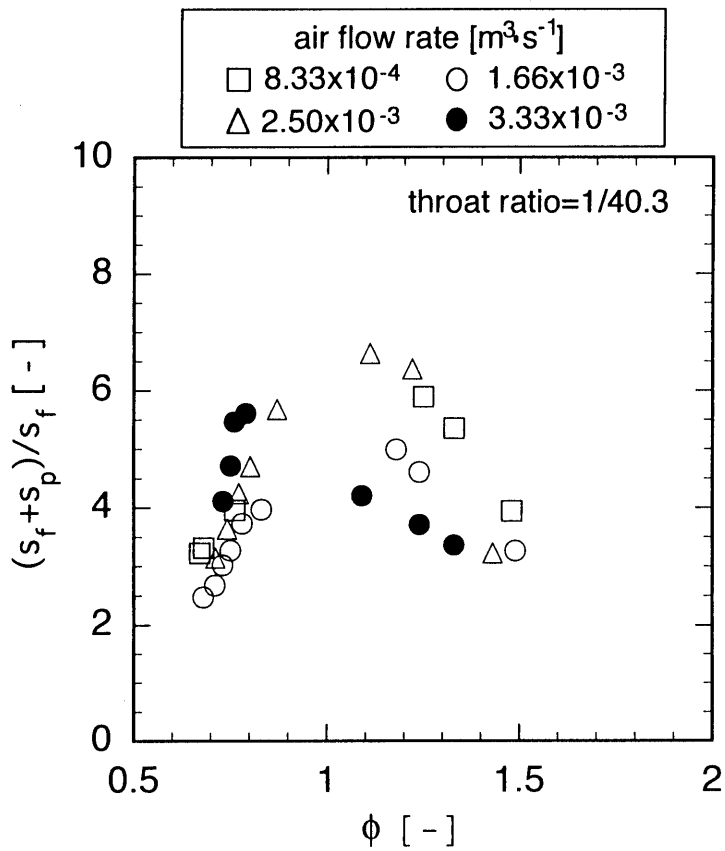
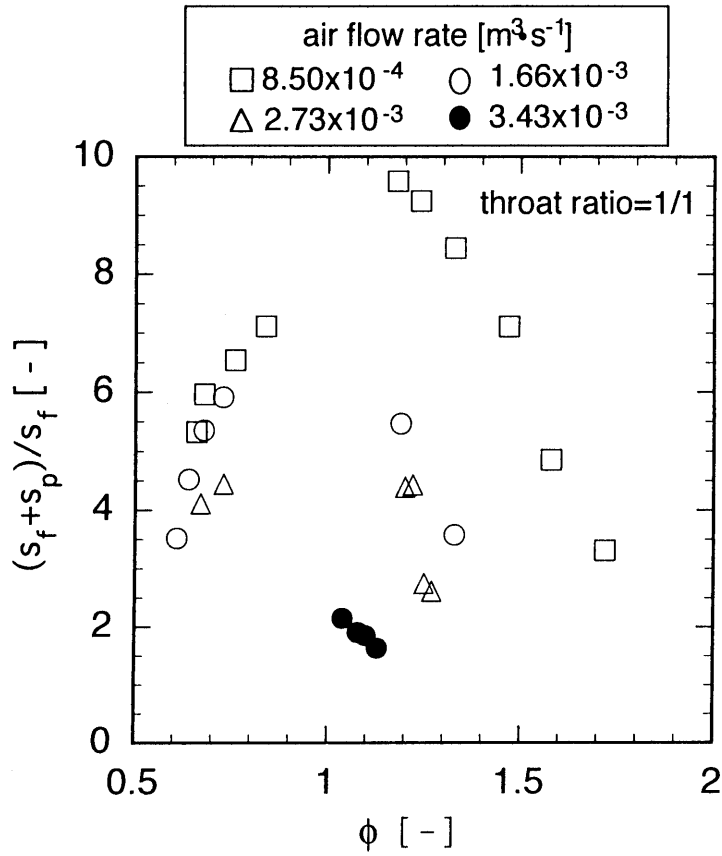
Figs. 1-2-5 Mean peak temperature of combustion gas



Figs. 1-2-6 Flame propagation velocity in the combustor



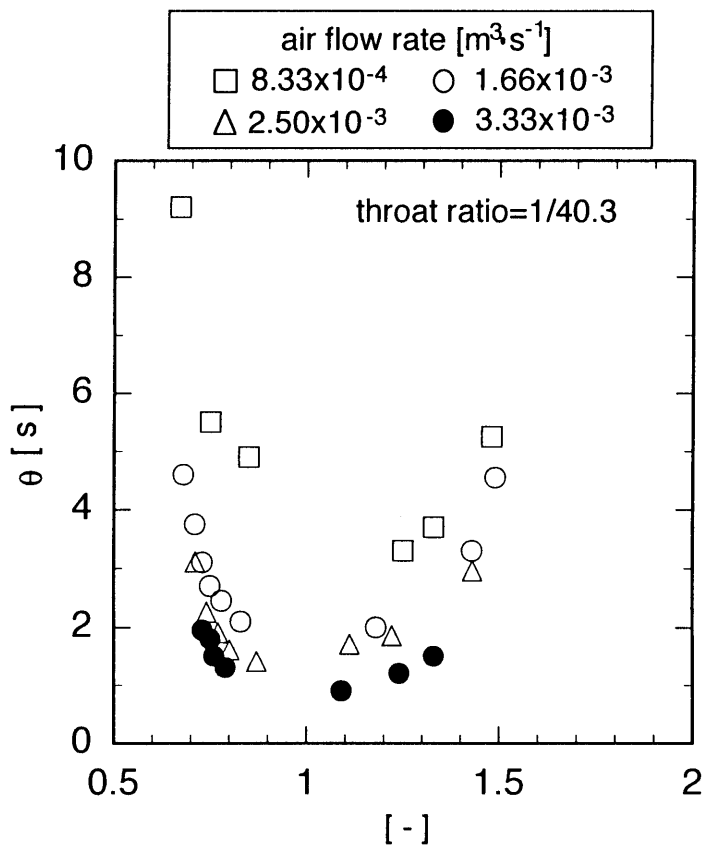
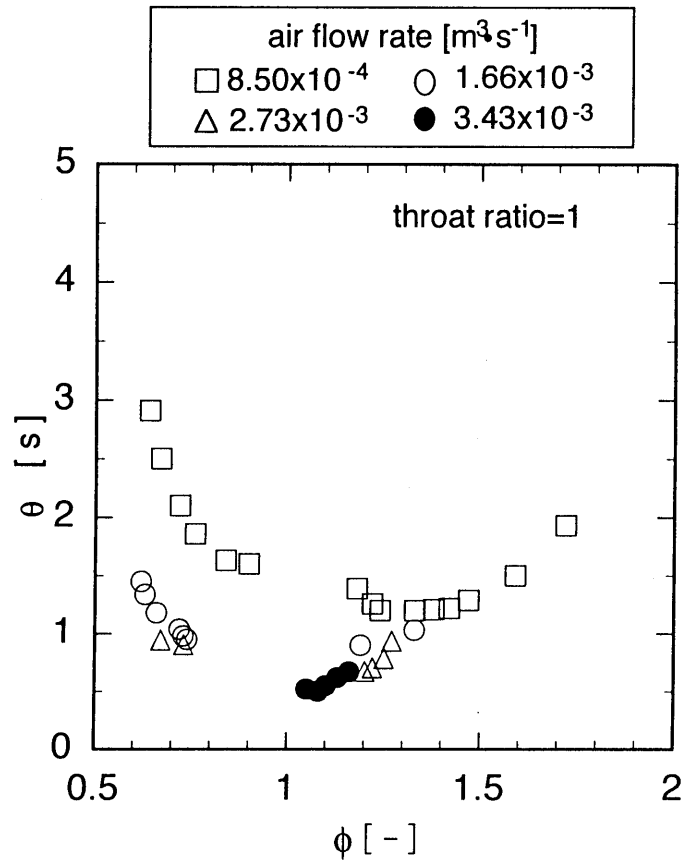
Figs. 1-2-7 Relationship between equivalence ratio and burning velocity



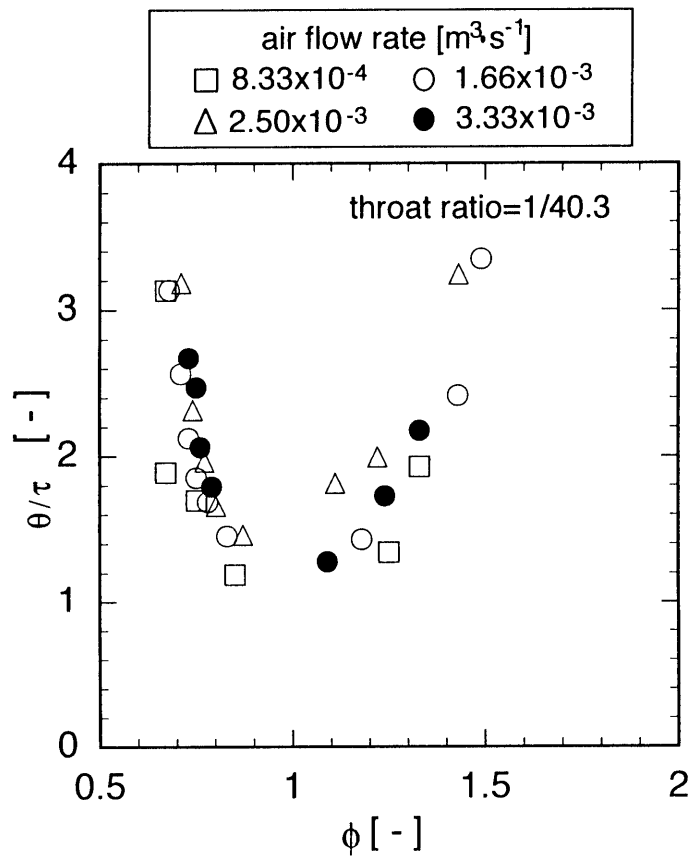
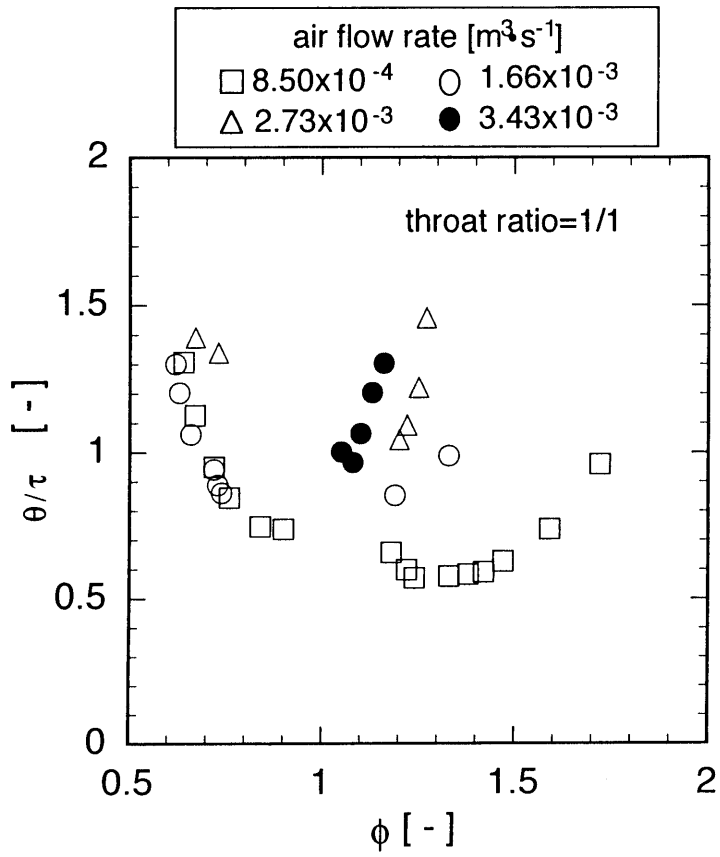
Figs. 1-2-8 Relationship between equivalence ratio and normalized burning velocity by mean velocity supplied gas in the combustor

Fig. 1-2-9 は、伝播燃焼の周期 θ に与える当量比と供給空気流量の影響を示したものである。開口比 1、開口比 1/40.3 とともに当量比が約 1 で極小値を示し、特に開口比 1 のときその周期は約 3s 以下となり、開口比 1/40.3 と比較して約 1/3 に短くなっている。両者の結果を比較すると傾向的には一致しているが、絶対値は開口比 1/40.3 の値は開口比 1 の約 1.5~2 倍であることから、燃焼器出口部の縮流部の装着により着火遅れが発生することが認められた。これは出口近傍に流れのよどみ域あるいは循環領域が形成され、上流から供給される未燃混合気によって燃焼器内の燃焼ガスの更新が速やかに行われなためと考えられる。

Fig. 1-2-10 は、Fig. 1-2-9 の周期 θ を標準状態の未燃混合気の燃焼器内平均滞留時間 τ で正規化した結果をプロットしたものである。開口比 1、開口比 1/40.3 の両系において第 1 伝播燃焼領域では、各データはほぼ同一曲線上に収束し、供給空気流量にはほとんど依存しないことが見受けられた。第 2 領域では各空気流量によって異なった傾向を示し明確な相関は認められない。通常用いられる当量比は 1 以下であることを考えると、実用において本伝播燃焼器の燃焼周期は、本図の第 1 伝播燃焼領域の曲線より推定することが可能であり、これは燃焼速度と同様燃焼器の特性を推定する上で有用であると考えられる。



Figs. 1-2-9 Periods for a cycle of flame propagation combustion



Figs. 1-2-10 Relationship between equivalence ratio and normalized period by mean residence time of supplied gas in the combustor

1・2・5 まとめ

炭化水素気体燃料-空気系の燃焼により得られる熱エネルギーを利用する CO₂-GDL の開発を目的として、本レーザー発振に必要な高温高压ガスを容易に制御して供給するための燃焼装置として、火炎が空間を伝播する伝播燃焼器を提案し、常圧下におけるメタン-空気系の燃焼範囲および火炎伝播特性について実験的検討を行った。

その結果、燃料希薄側と過濃側の2つの領域の比較的広い当量比の範囲で伝播燃焼が生じ、ターナウン比として開口比1で約48、開口比1/40.3で約40を実現することができた。これはレーザー発振時の発振出力制御を考えた場合広い範囲で制御をすることを可能にするものと考えられる。また本実験条件では、その燃焼速度は一般の予混合気の層流燃焼速度に比較して、最大で約15倍の燃焼促進が行われ、本燃焼器の高压下による高負荷化の可能性が示唆された。また、燃料希薄領域で生じる伝播燃焼の周期および燃焼速度は、供給ガス流速で正規化することにより、燃料希薄側の伝播燃焼領域では、当量比に対して一意的に決まることが明らかとなった。

Nomenclature

s	= burning velocity	[m·s ⁻¹]
s_r	= mean gas velocity of mixed gas of methane-air in combustor	[m·s ⁻¹]
s_p	= flame propagation velocity	[m·s ⁻¹]
θ	= period for a cycle	[s ⁻¹]
τ	= mean residence time of mixed gas of methane-air in combustor	[s]
ϕ	= equivalence ratio	[-]

Literature Cited

- 1) Kobayashi, N., T. Hirano, Y. Itaya, M. Hasatani: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 20, 6, pp. 889-893 (1994)
- 2) Mizutani, T., K. Anri, O. Kawamura, S. Hagi, S. Osuda, J. Kimura: Prep. 26th Combust. Sym. Japan, pp.137-139 (1988)

1・3 メタン-空気燃焼を用いる CO₂-ガスダイナミックレーザーの反転分布特性

1・3・1 研究の目的

炭化水素燃料の燃焼熱と燃焼ガスを用いた CO₂-GDL には、作動ガス中における H₂O の共存がレーザー発振効率あるいは発振の可否そのものに大きく影響を与える。第 1・1 節では、レーザー発振の実現性を示す反転分布が生じる可能性があることを三温度モデルに基づく数値シミュレーションにより示した。

本研究では、第 1・2 節で検討した高負荷燃焼を比較的容易に制御できると考えられる伝播燃焼器を本 CO₂-GDL 駆動源として採用し、本法によるレーザー発振の可能性について検討した。実験では、反転分布の有無の確認を行うために微小信号利得を測定した。さらに得られた微小信号利得値を用いて、レーザー発振を実際に行う場合を想定した出力特性を理論的に検討した。

1・3・2 実験装置および方法

1・3・2・1 超音速ノズルの設計

本実験で用いたノズルはディフューザーとの一体型で、特性曲線法により設計したものである。また、前述の数値実験から、本実験ではマッハ M が約 5 の超音速流を採用することとした。試作した超音速ノズルの概形を後述するディフューザーの概形とともに Fig. 1-3-1 に示す。本ノズルの開口比 (A_e/A^*) は 19.8 (設計ノズルからの計算値: マッハ 4.7) であり、スロート部は $A^* = 1.0 \text{ mm} \times 10.0 \text{ mm}$ 、プローブレザーが入射されるテストセクションは $A_e = 19.8 \text{ mm} \times 10.0 \text{ mm}$ である。

1・3・2・2 ディフューザー

超音速流れの運動エネルギーを圧力エネルギーに変換し、流れを亜音速に減速するディフューザーは、Fig. 1-3-1 に示したように超音速ノズルとの一体型で、キャビティに対する開口比は 0.6405 と設定し、 $A_2 = 6.405 \text{ mm} \times 10.0 \text{ mm}$ とした。

1・3・2・3 微小信号利得測定用光学系

レーザーキャビティ部の流れにおいて、作動流体中の CO₂ 分子の振動モードが反転分布状態にあることを確認するために、レーザーキャビティ部に CO₂ プローブレザーを入射し、その強度を測定した。

Fig. 1-3-2 に光学系の概略図を示す。反転分布を確認するためのプローブ CO₂ レーザーは California Laser 製, Model CL-55ATVB (使用波長: 基本波長 $10.6 \mu\text{m}$, line P(20)) で空冷式タイプである。ビームは赤外光であり可視できないため、ビームスプリッターを用いて He-Ne レーザービームを同軸上に光軸を合わせ、光軸調整を行った。キャビティ部には赤外光を透過する Zn-Se 窓 (直径 28 mm, 厚み 1mm, anti-reflection コート済み) が設置されており、プローブレザーはキャビティ

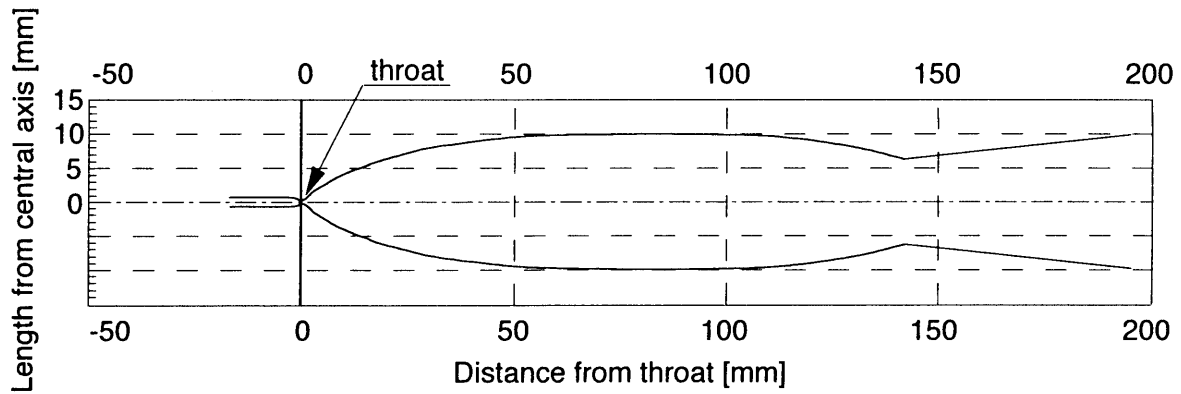
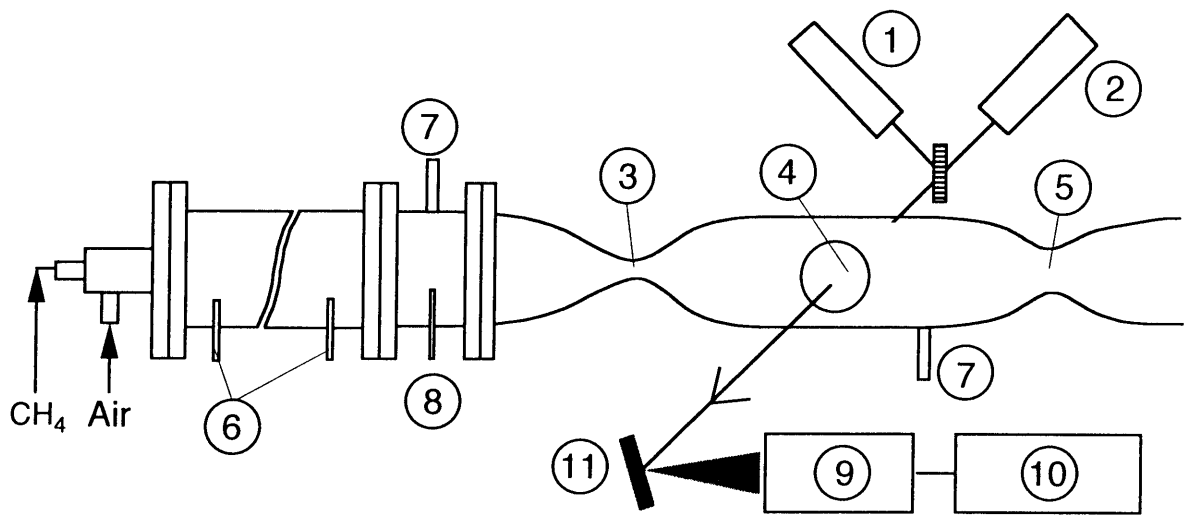


Fig. 1-3-1 Schematic drawing of supersonic nozzle employed

Geometric data for supersonic nozzle

		[unit: mm]	
Length from throat	Width from centerline	Length from throat	Width from centerline
-4.8000	0.9372	2.1547	0.9241
-3.8000	0.9159	2.2950	0.9874
-3.3000	0.9057	2.5917	1.1375
-2.8000	0.8861	3.3557	1.5697
-2.3000	0.8522	4.4602	2.0615
-1.8000	0.8137	5.7916	2.5994
-1.3000	0.7762	7.4135	3.1896
-0.8000	0.7037	9.4066	3.8372
-0.3000	0.5806	11.8742	4.5448
0.0000	0.5000	14.9508	5.3118
0.1967	0.5043	18.8121	6.1326
0.3912	0.5138	23.6907	6.9928
0.5625	0.5267	29.8963	7.8649
0.7167	0.5423	37.8454	8.7003
0.8597	0.5604	48.1033	9.4176
0.9951	0.5811	61.4439	9.8835
1.1256	0.6046	101.4439	9.8835
1.2530	0.6310	114.7846	9.4176
1.3788	0.6605	125.0425	8.7003
1.5042	0.6934	132.9916	7.8649
1.6300	0.7302	139.1972	6.9928
1.7572	0.7711	142.5279	6.4055
1.8866	0.8166	195.2000	10.0000
2.0189	0.8674		



- | | |
|-------------------------------|-----------------------|
| ① He-Ne laser | ⑦ Pressure transducer |
| ② CO ₂ probe laser | ⑧ Igniter |
| ③ Supersonic nozzle | ⑨ MCT detector |
| ④ Lazer cavity | ⑩ Oscilloscope |
| ⑤ Diffuser | ⑪ Diffuse mirror |
| ⑥ Thermocouple | |

Fig. 1-3-2 Schematic drawing of experimental apparatus

部を通過する。光軸のずれの影響を抑えるために、出力光はディフューズミラーで散乱させ、その散乱光の一部をMCT検知器（浜松ホトニクス社製，Type P3257）により測定した。MCT検知器の信号はアンプで50～100倍に増幅し、燃焼器の両端の温度、超音速ノズル前後の圧力と共に、レコーダーに記録した。

1・3・2・4 作動流体の特性

作動流体がレーザー媒質となるために必要な条件としては、主レーザー媒質となるCO₂濃度が高いこと、また、流体をCO₂解離温度以下でなるべく高温にすることが重要である。

Fig. 1-3-3は、燃焼器内平均圧力 $P_{0,ave}$ =0.5 MPa、1.0 MPa、1.5 MPaにおける燃焼温度、CO₂濃度およびCH₄濃度の当量比に対する依存性を示したものである。なお、燃焼温度は熱電対最高指示温度であり、輻射等の影響に対する補正は行っていない。本図から、いずれの条件においても1600 K以上の温度を示すとともに、当量比約1以下ではメタンは1%以下、CO₂は8～12%であり、良い燃焼状態であることを示している。これらの結果より、本燃焼器は、第1-1節で数値実験にて検討したレーザー媒質のための諸条件を満たした高温・高圧流体の生成が可能であることが示唆された。これらの結果を踏まえ、以降で実施される微小信号利得測定実験では燃焼器を当量比0.9で操作することとした。

1・3・3 実験結果および考察

1・3・3・1 反転分布状態の確認および微小信号利得係数の測定

反転分布が起きていればキャビティを通過した光は誘導放射により、その強度が増幅される。Fig. 1-3-4に測定結果の例を示す。図中(a)は非燃焼時（平均燃焼器内圧力：0.63 MPa），(b)は燃焼時（平均燃焼器内圧力：0.5 MPa），(c)は燃焼時（平均燃焼器内圧力：0.95 MPa），(d)は燃焼時（平均燃焼器内圧力：1.15 MPa）の測定結果である。 P_0 は燃焼器内圧力、 $P_{0,ave}$ は平均燃焼器内圧力、 P_c はキャビティ内圧力、MCTはMCT出力を表し、キャビティからの射出光強度を示す。 I および I_0 はそれぞれMCT出力の最大値、最小値である。Fig. 1-3-4 (a)から非燃焼時にはMCT出力はほぼ一定の値をとっており、光の誘導放射も吸収も起きていないことが分かる。また、Fig. 1-3-4 (b)の0.5 MPa燃焼時においても同様の傾向が見られる。一方、0.95 MPa燃焼時にはMCT出力に燃焼器内圧力および、キャビティ内圧力と同様の周期性が見られ、圧力が極大時にMCT出力値も同時にピークを示している。また、1.15 MPa燃焼時においても同様に圧力変動に伴ってMCT出力が増加しており、その幅は0.95 MPa燃焼時よりも大きい。このことから、平均燃焼器内圧力0.5 MPaの場合には超音速ノズル（およびディフューザー）が作動せず、キャビティ内の流れは亜音速範囲になっていると思われる。その結果、作動流体が十分に膨張、冷却されず、CO₂分子の各振動エネルギーモードの数密度に反転分布が現れなかったと考えられる。

1・3・3・2 微小信号利得係数の計算

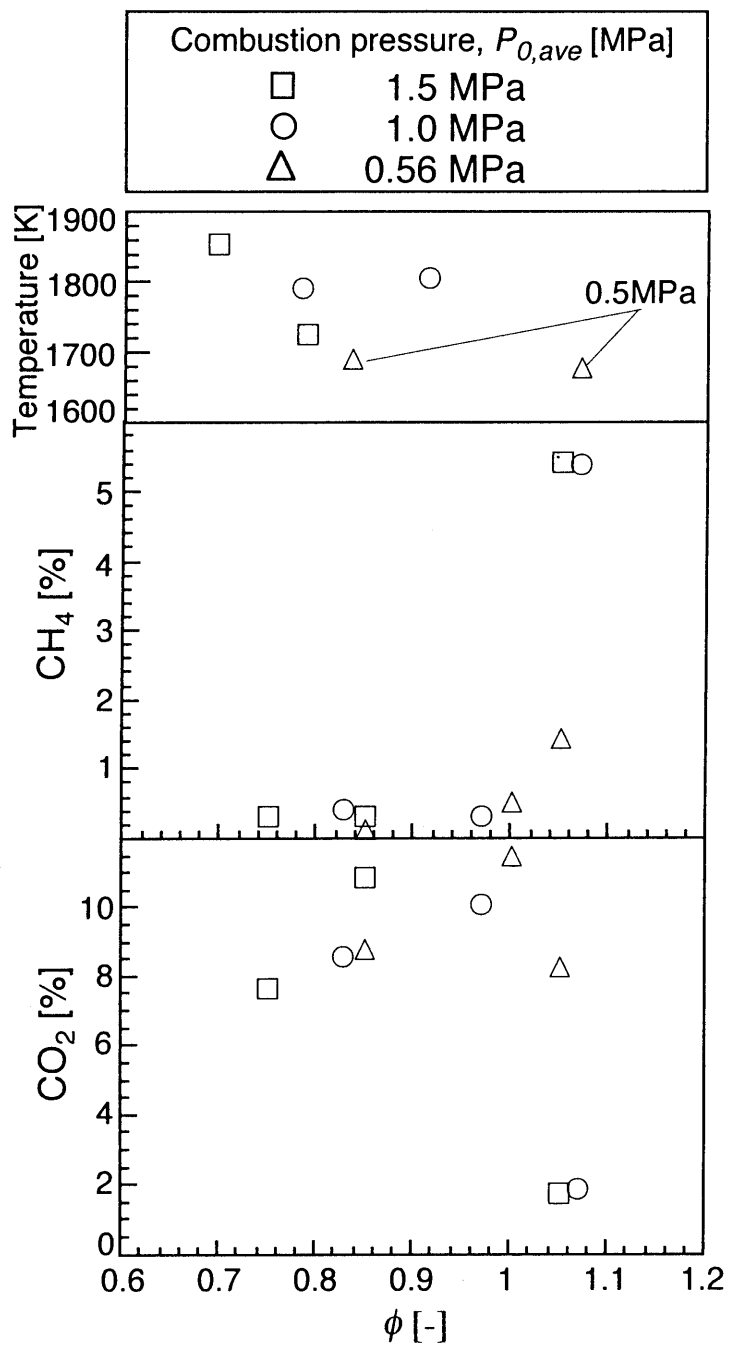


Fig. 1-3-3 Examples of laser medium produced by flame propagation combustion

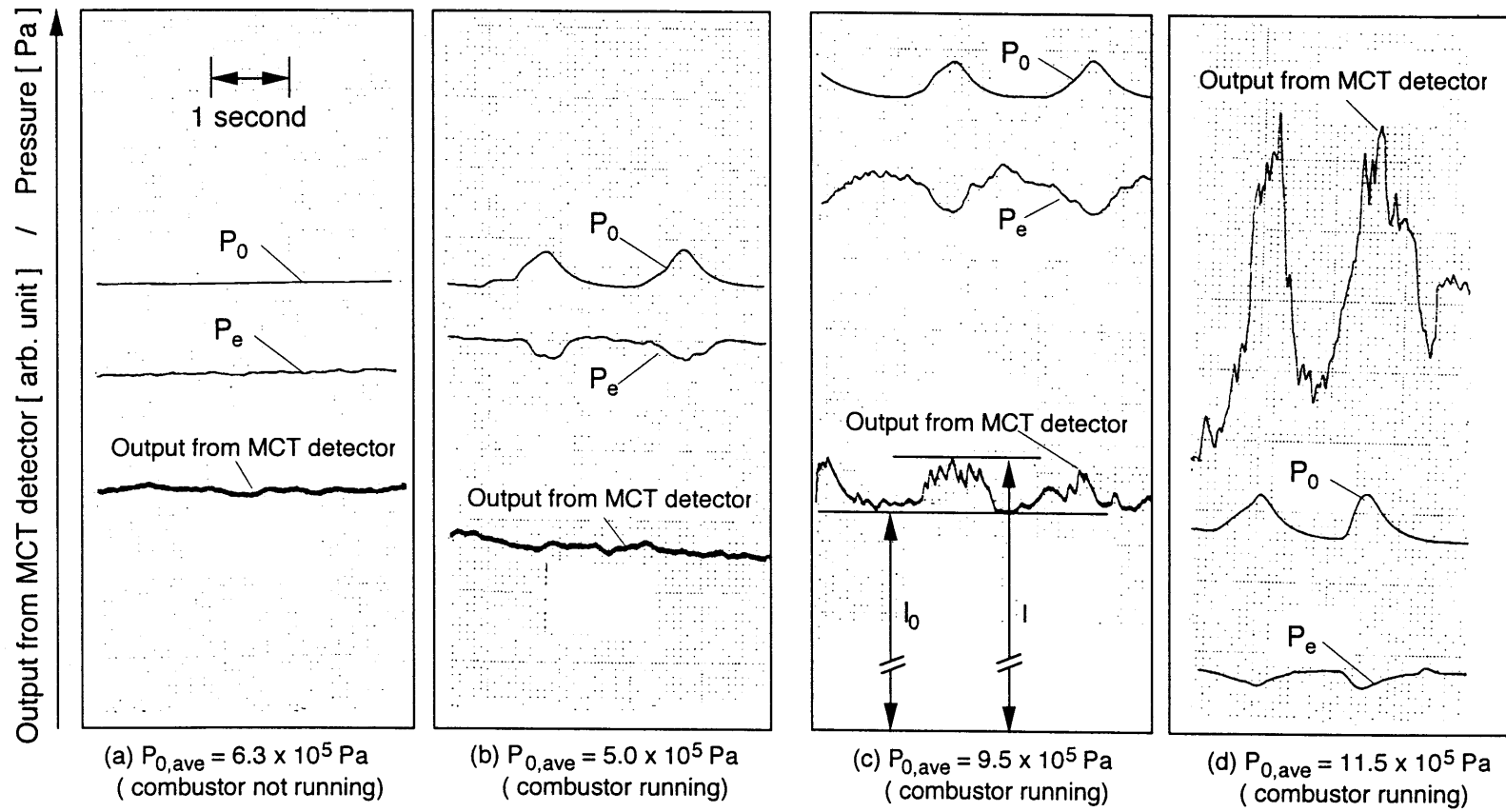


Fig. 1-3-4 Example of experimental data of output from MCT detector for measuring small signal gain

Fig. 1-3-4 から得られた MCT 出力の変化から次式で定義される微小信号利得係数 $G[\text{m}^{-1}]$ を計算した。

$$G = (1/L) \cdot \ln(I_0/I) \quad (1.3.1)$$

ここで、 $I[\text{V}]$ は MCT 出力の最高値、 $I_0[\text{V}]$ は非燃焼時の MCT 出力である。 L はキャビティを通過する光路長であり、本装置においては 0.010m である。

Fig. 1-3-5 に燃焼器内圧力に対する微小信号利得係数を示す。本図は平均燃焼器内圧力 0.95MPa および 1.15MPa の 2 つの圧力域における測定結果より求めたものである。微小信号利得係数は 0.95MPa の圧力域では $0.22\sim 0.31\text{m}^{-1}$ 、 1.15MPa の圧力域では $0.43\sim 0.68\text{m}^{-1}$ の値をとっている。これらの値の大きさは、既往の研究¹⁻¹⁰における報告値とオーダー的にほぼ同じである。また、圧力の増加に伴って MCT 出力の増幅も大きくなっており、作動流体の流量の増加によって光の増幅も大きくなることが分かった。

1・3・3・3 レーザー出力の推定

第 1・1 節の Fig. 1-1-1 に示したような三温度モデルを基に、前項で求めた微小信号利得係数から本光学系からレーザー出力として抽出可能なエネルギーを推算する。

レーザー出力として抽出可能なエネルギーは超音速ノズルを通過して振動非平衡となった作動流体の数密度が反転した部分のエネルギーである。単位質量当たりのこのエネルギーを $e_{\text{max}}[\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}]$ とおくと e_{max} と作動流体流量 $\dot{m}[\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}]$ の積からレーザー出力が求められる。

$$P_{\text{out}} = \dot{m} \cdot e_{\text{max}} \quad (1.3.2)$$

e_{max} は近似的に次のように表される。

$$e_{\text{max}} = 0.409 \{ e_{v_{II}}(T_{v_{II}}) - e_{v_{II,e}}(T_{v_{II,e}}) \} \quad (1.3.3)$$

ここで、定数 0.409 は $10.6\mu\text{m}$ レーザー遷移の量子効率で準位 (001) と (100) の波数から求められる。(001) と (100) の波数はそれぞれ 2349cm^{-1} 、 1388cm^{-1} で両者の差が遷移に伴って放出される光子のエネルギーである。これから量子効率は $(2349 - 1388) / 2349 = 0.409$ となる。

$e_{v_{II}}$ は CO_2 分子の v_3 モードと N_2 分子の v_N モードの振動エネルギーの和である。第 1・1 節で述べたように、ここでは両モードの振動温度が等しく、 $T_{v_{II}}$ の温度をとると仮定している。また、 v_1 モードと v_2 モードも、平衡状態にあって等しい振動温度 T_{v_I} をとると仮定している。

$e_{v_{II}}$ は振動温度 T_v の関数として次のように表される。

$$e_{v_{II}}(T_v) = C_{\text{CO}_2} R_{\text{CO}_2} \theta_3 \left[\exp\left(\frac{\theta_3}{T_v} - 1\right) \right]^{-1} + C_{\text{N}_2} R_{\text{N}_2} \theta_N \left[\exp\left(\frac{\theta_N}{T_v} - 1\right) \right]^{-1} \quad (1.3.4)$$

ここで、 C_i 、 R_i は i 種気体の質量分率および、気体定数、 θ は各振動モードの振動特性温度であり、 $\theta_3 = 3383\text{K}$ 、 $\theta_N = 3357\text{K}$ である。

$T_{v_{II,e}}$ は (001) の緩和が進んで微小信号利得係数 G が 0、つまり v_3 モードの数密度 N_{001} と v_N モードの数密度 N_{100} が等しくなった時の量モードの振動温度であり、 $e_{v_{II,e}}(T_{v_{II,e}})$ はそのときの両モードの振動エ

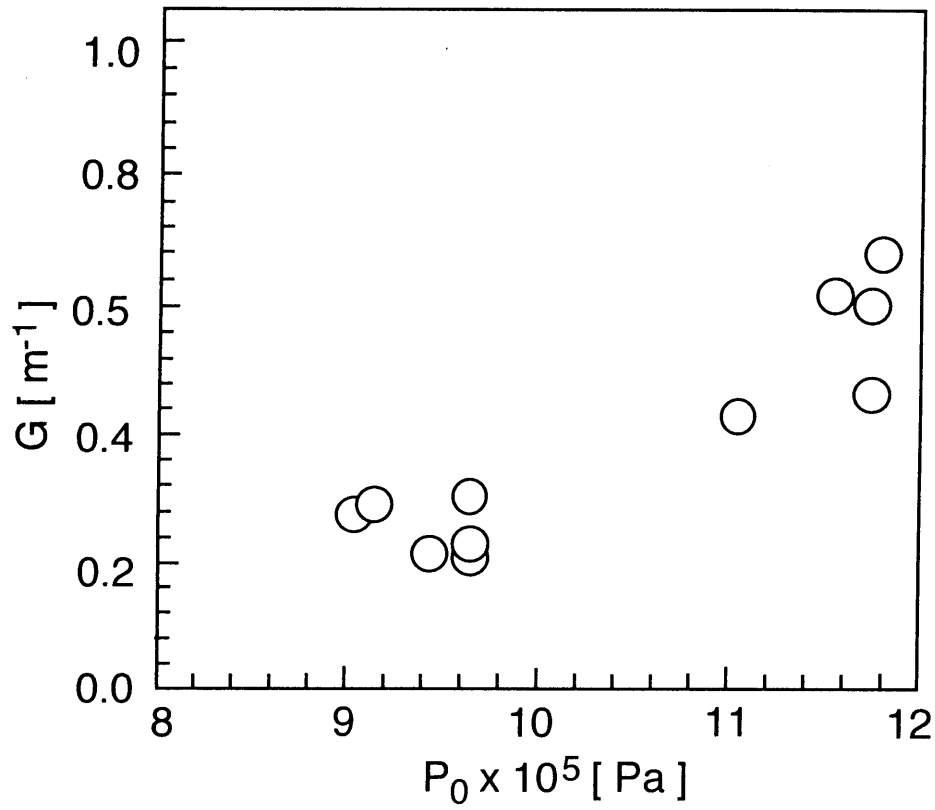


Fig. 1-3-5 Behavior of magnitude of small signal gain for operation pressure

エネルギーである。Gの近似式

$$G = \frac{\lambda^2}{4\pi\tau Z} (N_{001} - N_{100}) \frac{45.6}{T} \exp\left(-\frac{234}{T}\right) \quad (1.3.5)$$

から、 $G = 0$ は $N_{001} = N_{100}$ に対応している。ここで、 λ [m]は波長で 10.6×10^{-6} m、 τ [s]は輻射寿命で 5.38 s、 Z は衝突頻度であり、次式で求められる。

$$Z = \sum_i N_i \sigma_i V_{CO_2-i} \quad (1.3.6)$$

N_i [m⁻³]は*i*種気体の数密度、 σ_i [m²]はCO₂に対する*i*種気体の衝突断面積で、

$$\begin{aligned} \sigma_{CO_2} &= 1.30 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \\ \sigma_{N_2} &= 0.87 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \\ \sigma_{H_2O} &= 0.38 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

V_{CO_2-i} はCO₂と*i*種気体の相対衝突速度である。

$$V_{CO_2-i} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \frac{M_{CO_2} + M_i}{M_{CO_2} \cdot M_i}} \quad (1.3.8)$$

ここで R は一般気体定数、 M_i は *i* 種気体の分子量である。

Boltzmann 分布則から N_{001} と N_{100} は次式で表される。

$$\begin{aligned} N_{001} &= N_{CO_2} \frac{\exp(-\theta_3 / T_{VII})}{Q} \\ N_{100} &= N_{CO_2} \frac{\exp(-\theta_1 / T_{VI})}{Q} \end{aligned} \quad (1.3.9)$$

Q は分配関数であり、振動特性温度 $\theta_1 = 1999$ K、 $\theta_2 = 960$ K、 $\theta_3 = 3383$ K から、

$$Q = \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta_1}{T_{VI}}\right) \right]^{-1} \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta_2}{T_{VI}}\right) \right]^{-2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta_3}{T_{VII}}\right) \right]^{-1} \quad (1.3.10)$$

ν_3 モードが緩和して $N_{001} = N_{100}$ となる時、並進温度と平衡に近い T_{VI} が変化しないとすると、Eq.(1.3.8)から次の関係が成り立つ。

$$T_{VII,e} = (\theta_3 / \theta_1) \cdot T_{VI} \quad (1.3.11)$$

作動流体の組成と T_{VI} 、 T_{VII} が分かれば Eqs.(1.3.2), (1.3.3) から e_{max} が求められ、 P_{out} が計算される。 $T_{VI} \doteq T$ (並進温度) と仮定すると、Eqs.(1.3.4), (1.3.8) から T_{VII} が得られ、 e_{max} 、 P_{out} の近似値が求められる。

以上の計算法を用いて、実験より得られた微小信号利得係数に対してレーザー出力を求めた。Fig. 1-3-6 にその結果を示す。本図は燃焼器内圧力に対してレーザー出力を示したもので、圧力 0.95 MPa 近傍では 19~30 W、圧力 1.15 MPa 近傍では 50~86 W の出力が得られた。また実線で表したのは各微小信号利得係数に対するレーザー出力の推算値で、本図の微小信号利得係数域、圧力域においては圧力に対して比例しており、微小信号利得係数に対してもほぼ比例している。

次に Fig. 1-3-7 に光路長に対するレーザー出力を示す。本図の横軸は光路長さすなわち、キャビテ

イの幅であり、本実験装置では0.010 mであるが、市販放電励起式CO₂レーザーの光路長とほぼ同じ0.30 mまで幅をとった場合のレーザー出力を示した。燃焼器内圧力1.15 MPa、燃焼器内温度1600 Kの条件下において、実験より得た微小信号利得係数と他の微小信号利得係数について推算したものである。本図から分かるように、計算上レーザー出力は光路長に比例し、光路長が0.3 mの場合における微小信号利得係数の実験値を用いて計算すると、2487 Wの出力が得られると予測される。市販放電励起式CO₂レーザーの出力は数Wから数10Wであることから、本CO₂-GDLは大出力に適していると考えられる。

1.3.3.4 光エネルギーへの変換効率の推定

レーザー出力 P_{out} と投入エネルギー P_{in} の比から熱から光エネルギーへの変換効率を求めた。効率 η_l は次式で表される。

$$\eta_l = (P_{out} / P_{in}) \times 100 \quad (1.3.12)$$

$$P_{in} = \dot{m}_{CH_4} \cdot H_l \quad (1.3.13)$$

ここで、 \dot{m}_{CH_4} [mol·s⁻¹] はメタン流量、 H_l [J·mol⁻¹] はメタンの低発熱量である。

燃焼器内圧力0.95 MPa、1.15 MPaの圧力域について、計算した結果をTable 1-3-1に示す。1.15 MPaの圧力域においては0.95 MPaの約2倍の効率であるものの、1%未満という、低いエネルギー変換効率を示すことが推定された。従って今後は、温度、圧力、ノズル形状、ならびにHeやイオンなどのドーブなど変換効率の向上に向けた様々な条件下における実験および、理論的考察が必要であると思われる。

Table 1-3-1 Conversion efficiency from thermal energy to laser energy estimated

$P_0 \times 10^{-5}$ [Pa]	P_{in} [W]	P_{out} [W]	η_l [%]
9.5	13250.4	14.38	0.11
11.5	15284.7	33.67	0.22

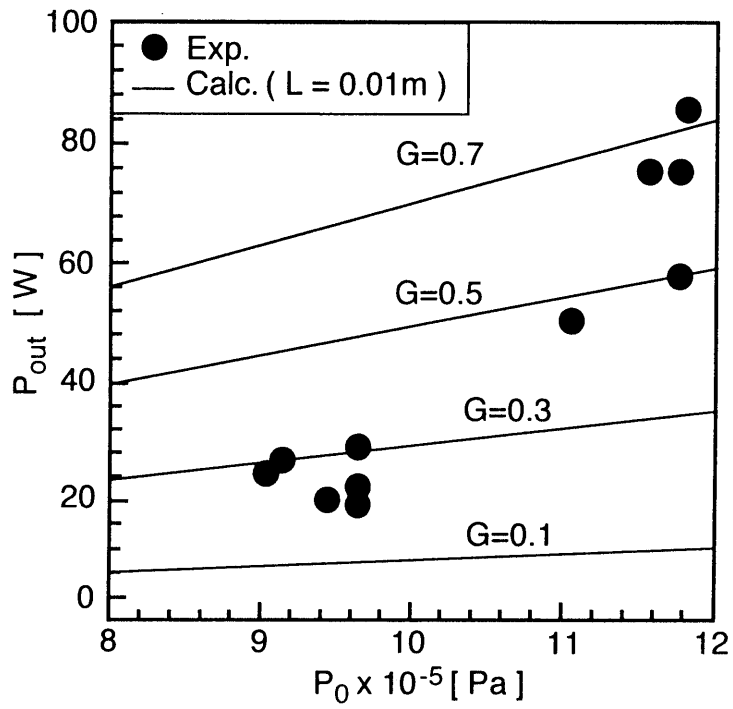


Fig. 1-3-6 Laser power of CO₂-GDL estimated for the experimental condition; path length = 0.01 m

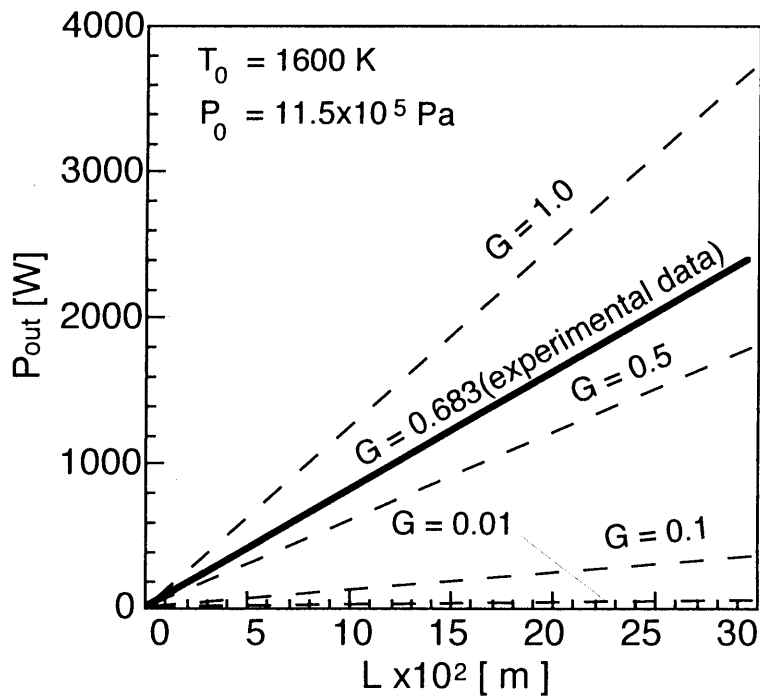


Fig. 1-3-7 Laser power of CO₂-GDL estimated for path length

1・3・4 まとめ

伝播燃焼器を駆動源とする CO₂ ガスダイナミックレーザーについて、燃料としてメタンを用い、その出力特性について検討した。以下に得られた知見を示す。

- 1) キャビティ部にプローブレーザーを入射し、その強度変化を測定して微小信号利得係数を測定したところ、燃焼器内圧力 0.95 MPa においては 0.22~0.31 m⁻¹、1.15 MPa においては 0.43~0.68 m⁻¹ であった。このことから本燃焼器が CO₂-GDL の駆動源として適用可能であることが示唆された。
- 2) 得られた微小信号利得係数と Anderson の 3 温度モデルを用いて、抽出可能なレーザー出力を計算したところ、19~86 W であった。また、光路長を市販の CO₂ レーザーの光路長と同程度の 0.30 m として計算したところ、2487 W となり市販の CO₂ レーザーの数百倍の出力が得られる可能性が示唆された。
- 3) 熱から光エネルギーへの変換効率を推算した結果、0.11~0.22% と低い値であった。

Nomenclature

a_e	= sound speed at test section	[m·s ⁻¹]
a^*	= sound speed at supersonic nozzle throat	[m·s ⁻¹]
A_e	= area of test section	[m ²]
A^*	= area of the supersonic nozzle throat	[m ²]
C_i	= the weight fraction of the gas i	[-]
e_{max}	= increased vibrational energy of CO ₂ ($v=3$) and N ₂ (v_N)	[J·kg ⁻¹]
e_{vII}	= vibrational energy of CO ₂ ($v=3$) and N ₂ (v_N)	[J·kg ⁻¹]
G	= small-signal gain	[m ⁻¹]
H_l	= the low heating value of methane	[J·mol ⁻¹]
I	= output MCT signal	[V]
I_0	= input MCT signal	[V]
L	= path length of beam	[m]
\dot{m}	= the mass flow rate of combustion gas	[kg·s ⁻¹]
\dot{m}_{CH_4}	= the molar flow rate of methane	[mol·s ⁻¹]
M	= Mach number	[-]

M_i	= molecular weight of the gas i	[g · mol ⁻¹]
N_{CO_2}	= the molecular density of CO ₂	[m ⁻³]
N_i	= molecular density with the vibrational energy level i	[m ⁻³]
P_0	= pressure in combustor	[Pa]
$P_{0,ave}$	= average pressure in combustor	[Pa]
P_e	= pressure in laser cavity	[Pa]
P_{in}	= input energy	[W]
P_{out}	= output energy	[W]
Q	= partition function	[-]
R	= the universal gas constant	[J · kg ⁻¹ · K ⁻¹]
R_i	= the gas constant of the gas i	[J · kg ⁻¹ · K ⁻¹]
T	= translational temperature	[K]
T_0	= temperature in the combustor	[K]
T_{vI}	= vibrational temperature of mode I	[K]
T_{vII}	= vibrational temperature of mode II	[K]
$T_{vII,e}$	= vibrational temperature of mode II when $N_{001} = N_{100}$	[K]
$V_{CO_2,i}$	= relative collision velocity of CO ₂ to the gas i	[m · s ⁻¹]
Z	= collision frequency	[s ⁻¹]
γ	= specific heat ratio	[-]
η_i	= conversion efficiency to photo energy from heat energy	[%]
θ_i	= the characteristic vibrational temperature of the gas i	[K]
λ	= the wave length of light	[m]
ρ_0	= gas density at combustor	[kg · m ⁻³]
ρ_e	= gas density at laser cavity	[kg · m ⁻³]
σ_i	= collision cross section of gas i	[m ²]
τ	= relaxation time	[s]

Literature Cited

- 1) Basou, N.G., A.N. Orejevski: *Sov. Phys., JETP*, 17, p.1171 (1963)
- 2) Shimoda, K.: *Soc.Papers I. P. C. R.*, 59, p.53 (1965)
- 3) Hurle, I.R., A. Hertzberg: *Phys. Fluids*, 8, pp.1601 (1963)

- 4) Anderson, J.D., Jr.: Gasdynamic Lasers : An Introduction, Academic Press, New York (1976)
- 5) Landau, L., E. Teller: Phys. Zeits. Sowjetunion, 1, p.34 (1936)
- 6) Kuehn, D. N., D.J. Monson: Appl. Phys. Letters, 16, p.48 (1970)
- 7) Gerry, E.T.: IEEE Spectrum, 7, p. 51 (1970)
- 8) Taylor, R.L., S. Bitterman: Rev. Modern Phys., 41, p.26 (1969)
- 9) 前野一夫, 広瀬学, 花岡祐: 室蘭工業大学研究報告, 第36号 (1985)
- 10) 北川勝志, 波々伯部圭佑, 中尾定彦, 藤沢彰: 電子通信学会技術研究報告, 79, p.74 (1979)

第1章 結言

工業的応用が可能な高効率の熱-光直接エネルギー変換装置の開発を目的として、本研究ではメタン-空気燃焼を用いる CO₂ガスダイナミックレーザー (CO₂-GDL) の開発に関する実験的および理論的検討を行った。

第1・1節では、本レーザーシステムではメタン-空気燃料の燃焼を利用して高温の CO₂/N₂ 混合ガスを発生させることを想定しているため、比較的高濃度の H₂O が混合気中に存在する場合の CO₂-GDL の発振の可能性を検討する必要があることから、レーザー発振を生じさせる分子となる CO₂ の振動・回転エネルギー準位間における緩和速度を他の共存ガスの影響を考慮しつつ理論解析を行うことにより、比較的高濃度の水蒸気共存下での反転分布状態の過渡応答ならびに CO₂-GDL 設計指針となる最大反転分布位置について理論的検討を行った。その結果、超音速ノズルにより作動媒体をマッハ5程度まで加速させた場合、炭化水素燃料の燃焼による比較的高濃度な水蒸気が共存する条件においてもレーザー発振に必要な反転分布が得られることが示された。また、反転分布の大きさは H₂O 濃度に対して極大値を示し、そのピーク位置は用いる燃料の C/H によって変動することが明らかとなった。

第1・2節では、第1・1節の理論解析からメタン-空気燃焼を用いる CO₂-GDL の発振の可能性が示されたことを受けて、CO₂-GDL のレーザー発振に必要な高温高压ガスを容易に制御しつつ生成するために高压かつターンダウン比が大きい高負荷燃焼装置として伝播燃焼器を提案した。この燃焼器の燃焼特性および CO₂-GDL の駆動源への適用性について検討した結果、40以上のターンダウン比を有するとともに、燃焼速度は一般の予混合気の層流燃焼速度に比較して、最大で約15倍の燃焼促進が行われるとともに、1500 K以上の燃焼温度を実現できることから、本燃焼器が CO₂-GDL の駆動源への適用性を有することが示された。また、燃料希薄領域で生じる伝播燃焼の周期および燃焼速度は、供給ガス流速で正規化することにより、燃料希薄側の伝播燃焼領域では、当量比に対して一意的に決まることが明らかとなり、燃焼制御のための手法を得た。

第1・3節では、第1・1節で水の混合比率が高い状態におけるレーザー発振の実現性を示す反転分布が生じる可能性があることを三温度モデルに基づく数値シミュレーションにより示されたこと、ならびに第1・2節で高負荷燃焼を比較的に容易に制御できると考えられる伝播燃焼器を開発できたことから、メタン-空気燃焼を用いる CO₂-GDL の発振の可能性について実験的に検討した。その結果、キャビティ部にプローブレーザーを入射し、その強度変化を測定してゲインを測定した

ところ、最大 0.68 m^{-1} のゲインを得ることができ、本方式によりレーザー発振を行うことができることが示された。また、得られたゲインと Anderson の 3 温度モデルを用いて、 0.30 m の光路長を仮定し抽出可能なレーザー出力を計算したところ、熱から光エネルギーへの変換効率は $0.11 \sim 0.22\%$ と低い値であるものの、 2487 W の CO_2 レーザーが得られる可能性を有することが明らかとなった。

第 2 章

ケミカルガスタービンを基軸とする
熱－動力エネルギー変換に関する研究

第2章 ケミカルガスタービンを基軸とする熱-動力エネルギー変換に関する研究

緒言

1 高効率ガスタービンの開発動向

1・1 ガスタービン技術の歴史的動向

エネルギー源の中で、化石燃料は将来とも大きな比重を占め、とくに発電・産業部門において化石燃料エネルギーを高効率利用することは、省エネルギーに貢献するところは大きく、このことは新エネルギー開発に匹敵する重要性を持っており、さらには産業界における生産コストの大幅な低減をもたらす。

航空用、発電用をはじめ、熱機関に広く適用されているガスタービンは、1940年代より航空機用動力源として発展した。1949年米国でGeneral Electric社のMS3002型が産業用ガスタービンとして製作されてから設置の簡易性と制御性の良さのため次第に注目されるようになった^{1,2)}。その後、地道な熱効率の改善やスチームタービンとの複合化による経済性の高さ、さらには近年のCO₂問題等の地球環境保全、原子力発電建設の困難さなどの社会的背景により、世界的にガスタービンが普及してきた。また最近では、経済性や起動性などの点からコージェネレーション用施設や産業用自家発電設備としても設置されることが多くなっている。

ガスタービンの熱効率はブレイトンサイクルの原理からも明らかなように、タービンの入口温度(Turbine Inlet Temperature, 以下TIT)が高いほど基本的に優れるが、耐熱材料の開発とタービン翼などの冷却技術の発展に伴ってその温度は着実に向上してきた^{3,4)}。現状技術での最先端レベルは、航空機用大型エンジンで1400~1450℃、産業用の発電用大型ガスタービンで1350~1400℃である。ガスタービン発電の熱効率 η は現在のところ主なものについては、SIEMENS社(ドイツ)；V94.3A型、 η_{LHV} (η_{LHV} : 低発熱量基準の発電端効率) = 58% (TIT = 1400℃)、General Electric社(アメリカ合衆国)；MSF001F型、 η_{LHV} = 50% (TIT = 1280℃)、三菱重工業社/Westinghouse社；501G、 η_{HHV} (η_{HHV} : 高発熱量基準の発電端効率) = 48% (TIT = 1350℃) などであり、いずれも η_{LHV} が50%を越える熱効率を達成している。なお、 η_{LHV} と η_{HHV} の関係は、近似的に $\eta_{LHV} \cong \eta_{HHV} + 5$ と見積もられる。

一般的に、現状システムにおいてTITを100℃上げるとほぼ2%づつ熱効率が改善されると見込まれ、その熱効率は上限温度を1500℃まで引き上げたとき50%を大きく上回ると予想されている。この目標に対して、現在日本、米国、独国、英国および仏国を中心に精力的に研究開発が行

われている。ガスタービン用耐熱材料の開発の歴史的動向⁹⁾を見るとガスタービンの TIT の発展の傾向と相似であり、材料開発がガスタービンの進歩の鍵を握っていることが容易に推測される。もちろん翼冷却技術の果たす役割も大きいのは言うまでもない。現在行われている高温化技術としては、材料開発、タービンプレード冷却技術、および遮熱コーティング技術 (TBC) に分けられる。最新の高压ガスタービン第 1 段はニッケル基超耐熱合金を用いた一方向凝縮の精密鑄造翼が一般的であり、緻密な各種内部対流冷却と全面フィルム冷却 (FCFC) , さらに静止部においてセラミックス遮熱コーティングが適用されている。超音速機用低バイパス比エンジンなどの現状技術では単結晶翼が適用されている。現在までのこれらの総合的な向上により、航空機用では 1550℃レベル、産業用では 1500℃レベルまでは近い将来に達成されると予測されている⁵⁾。

また、FCFC 付き単結晶翼を用いれば、1600℃においても対処が可能であるとの報告⁶⁾もあるが、その実現性は翼技術およびこれと連関する冷却空気量にあり、冷却を行うことによるエネルギーロスが TIT 上昇による熱効率の改善量を上回るようになると予想される。このため、現在のところこのタービン翼を用いる超高温タービンの実現性の見通しはほとんどなく、TIT が 1500℃を越える高効率ガスタービンの開発には、超耐熱合金系材料製タービン翼に代わる新しい素材製のタービン翼の開発が待たれている。

1・2 新しい概念に基づく高効率ガスタービンの開発動向

近年、タービン入口温度の上昇による発電効率の向上を図るのではなく、新しい概念に基づく高効率ガスタービン発電プロセスが数多く提案されている。その多くは排熱回収用熱交換器などを組み込むことにより熱損失を低減させることで発電効率の向上を図るものであるが、高温発生を伴う燃焼反応におけるエクセルギー損失を低減し発電効率を向上させようとする動きがここ近年になり世界各国で提案されつつある。なお、日本の WE-NET 計画^{7, 8)}に代表されるように CO₂発生量の抜本的低減や将来の代替燃料としての重要性から、水素燃料を用いる高効率ガスタービンシステムも数多く提案されているが、ここでは化石燃料を燃料とするシステムに焦点を絞り、主な新しい概念に基づいた高効率ガスタービンの開発概要を次に述べる。

General Electric 社は GE 7EC Combustion System⁹⁾、Westinghouse 社は ATS Program¹⁰⁾、および Rolls Royce 社では WR-21 ICR System¹¹⁾を提案しているが、これらのシステムはインタークーラーと再熱器を組み込んだサイクルである。インタークーラーは、低压空気コンプレッサーと高压空気コンプレッサーの間に設置し、コンプレッサー効率を改善しようとするもので、現状システムの抽気操作と原理的には同一と思われる。再熱器は、ガスタービンの後に設置され、ガスタービン排ガスの排熱の一部を回収し、燃焼用空気の予熱を行うものである。これは、ガスタービン排ガスの温度がその後に設置されているスチームボイラーに必要な温度を超えて熱損失を発生するこ

とを防ぐために、その温度差分をガスタービン側へ熱循環させるためと思われる。

アメリカエネルギー省 (DOE) Pittsburgh Energy Technology Center (PETC)では、1992 年より 10 年間に亘って“Combustion 2000”と呼ばれる石炭を主燃料とする高効率ガスタービン複合発電システムの開発を進めている¹²⁾。本システムは、石炭の燃焼熱を用いて圧縮空気を間接加熱した後、その高温空気で（オプションで少量の天然ガスを吹き込む場合もある）ガスタービンを駆動させ、併せて石炭燃焼排ガスによりスチームタービンを駆動させる複合発電システムである。このシステムでも上述のシステムと同様にタービン前段で空気を高温に加熱（予熱）する技術が重要な要素技術となっている。

これらの考えは、システムフロー中での余剰熱をうまく回収・循環し利用するもので、概念的には従来システムの改良型として位置付けられる。

これらに対して、ガスタービンシステム中に「化学反応」の概念を組み入れたシステムが提案されている。Lior は、従来のガスタービン複合発電システムに燃料電池をトッピングし複合化したシステムを提案している^{13,14)}。燃料電池は燃料と酸化剤の化学反応から直接電力を抽出でき、一般の気相燃焼反応時に発生するエクセルギー損失を低減できることから、高い発電効率が期待できる。提案システムではこの反応を効率良く行わせるために、電池内の燃料濃度を過剰状態に設定し、未反応の燃料を後段の複合発電システムで電力に変換することによりシステム全体の熱効率を高めようとしている。

Safonov らは、燃料（天然ガス）を CO および H₂ に接触改質した後に O₂ を導入し燃焼させる“Two-Stage Oxidation”プロセスを組み入れた複合発電システムを提案している¹⁵⁾。このシステムでは、上述の燃料電池で述べたように、一般の高温発生を伴う気相燃焼反応時に発生するエクセルギー損失を低減し発電効率を向上させることを考えている。

以上の様に、様々な新しい発電システムが提案されているが、原理的にこれまでのブレイトンサイクルに基づく熱効率の向上を図る視点とは異なる、高温発生を伴う燃焼反応におけるエクセルギー損失を低減し発電効率を向上させるシステムであり、今後開発の主流となるものと考えられる。

1・3 新しいタービン翼材料の開発動向

1・3・1 超合金系耐熱材料の開発動向

ガスタービン用耐熱材料として、古くは Co 基合金が使用され、その後 Ni 基合金が多く使用されるようになった。初期の大気溶解による鍛造製造から真空溶解による鍛造・鋳造へと製造工程も進歩してきた。現在では結晶粒を応力方向に揃えた一方向凝固柱状合金、さらには粒界のない単結晶合金が開発され、実用化段階に入ろうとしている。

一方、1970 年に米国 INCO 社から 0.1mm 前後のイットリウム微粒子を高エネルギーミルにより機

械的に混合し合金化した ODS (Oxide Dispersion Superalloy) が開発された。単結晶合金より優れたクリープ強度を示し、一部航空用エンジンのタービン静翼に NiCr 系の ODS が実用化されている。

このように超合金系の耐熱特性は大きく改善されてきたが、さらに耐熱温度を数 10 度向上させることはかなり困難になってきている。これの解決策として、翼自体を冷却する技術のほかに、母材温度を 150℃～200℃程度低下させることが可能となる断熱コーティングする技術の開発が行われるようになった。断熱コーティングは、3000℃～20000℃程度の不活性ガスプラズマ中に微粉やロッドを投入し、母材表面に熱伝導度の低いセラミックスを厚さ数 100μm 程度コーティングする¹⁶⁾。また、熱膨張率の差による母材とコーティング層間の応力緩和と耐熱性の向上のために、トップコーティングとボンドコーティングの多層被覆を行うのが一般的である¹⁷⁾。トップコーティング層にはセラミックスの中でも融点が高くかつ線膨張係数が高い ZrO₂系が用いられ、ボンドコーティング層には耐酸化性に優れる MCrAlY 系が適用されることが多くなってきた。

他方で近年新しい金属系材料として近年注目されている材料としては、メカニカルアロイ（または酸化物分散強化型超合金 (ODS; Oxide Dispersion Strengthened Superalloy) ）、金属間化合物 (IM, Intermetallic Compounds) 等がある^{18)・20)}。

メカニカルアロイ/ODS 材料（以下 MA/ODS 材料）は高温において高いクリープ強度を有し、同じ応力レベルならば、耐熱温度が鋳造材と比較して 50～100℃高い²¹⁾。また、既に Inco Alloy International 社は商業規模で MA/ODS 材料を生産しており、小型タービンの静翼・動翼等にこれを適用し、1350℃までの使用実績がある²²⁾。しかし一般的に、MA/ODS 材の加工には鋳造法が適用できないため、加工基盤技術の開発が重要である。

金属間化合物（以下 IM 材料）は従来の構造部材に比べて軽い・高融点等の特徴があり、近年特に注目されている材料である²³⁾。種々の金属間化合物の中でも Ni-Al, Nb-Al 系が高融点材料として有望視されている。しかしながら、IM 材料は、一般的に従来材料と比較して延性が低い、顕著な水素脆化を示す、従来の成形加工が適用できない等の欠点を有しており、これらの問題点の克服が現在の重要課題である^{24, 25)}。

1・3・2 セラミック材料の開発動向

耐熱材料の代表の一つであるセラミック材料は、周知のように 1300℃程度の高温耐熱強度および対環境性に優れ、その成形技術も近年長足な進歩を遂げ一部はすでに自動車エンジン部品のターボチャージャー用ロータに適用されている。しかしながら韌性特性・大型成形技術に大きな課題を有し、産業用大型ガスタービン等への適用がなされていない。

米国では、1970 年代前半から系統的にセラミックガスタービン（以下 CGT）の開発が進められており、日本でも 1988 年から 9 年計画で、通産省ムーンライト計画の一環として発電用 CGT 開発

計画が発足している^{26,27)}。現在のところ、産業用途に対してはその適用は困難と見られるが²⁸⁾、自動車等の小型用途への実用化の見通しは明るい言われている。

モノシリックセラミックスは、金属のように転位の移動による塑性変形を起こさず、内部欠陥等があると低い応力で致命的な破壊を引き起こすように破壊靱性が低く、産業用大型ガスタービン等への適用がなされていない。そこでこの欠点を改善するために、セラミックス繊維とセラミックスを複合化したセラミックス基複合材料 (Ceramic Matrix Composite; CMC) が検討されている。CMC は繊維によるクラックのブリッジング、繊維とマトリックス界面のディボンディングによる表面積の増加等により破壊靱性をモノシリックと比較して大幅に強化することができる。CMC の製造法には CVI (Chemical Vapor Infiltration) 法、液状のポリマーを含浸しセラミックス化を繰り返すポリマーコンバージョン法、マトリックス原料スラリーを付着させた繊維でプリフォームを作りホットプレスで成形するスラリー・ホットプレス法 (フィラメントワインディング・ホットプレス法) など、数多くの成形法が検討されている。CVI 法によって製作された C/SiC および SiC/SiC の 2 次元-CMC のクラック伝播エネルギーの測定結果²⁹⁾から、CMC 化によりモノシリック SiC より破壊靱性が 20 倍以上にも改善されることや、C/SiC および SiC/SiC の CMC 材料特性³⁰⁾が温度が 1400℃ の高温条件においても常温における特性とほぼ同等の値を示すことなどが実験結果から示されており、超高温材料として有望な素材であるといえ、今後の更なる開発研究が待たれる。

(3) C/C コンポジットの開発動向

C/C コンポジットは、高強度、軽量性、耐熱性、寸法安定性などに優れた材料であり、近年 CMC と並んで先端複合材料として注目を集めている³¹⁾。特に、1500℃ を越える超高温域でタービンブレード材として十分な強度を持つと考えられる材料は C/C コンポジットのみしかないのが現状である。

本材料の開発研究を実施しているのは、国外では仏国の SEP など、国内では TYK、超高温材料研究センター、機械技術研究所、アクロス社、三菱重工業、川崎重工業、東海カーボン等が挙げられる。一方、海外における C/C コンポジットに関する情報は軍事上の関係からほとんどがクローズドとなっているものの、公表されている例としては、ホットプレスのダイスにはじまり、戦闘機およびレーシングカーのブレーキディスク、宇宙往還機ノーズコーン・リーディングエッジ、ロケットノズル等広範囲にわたっており、機械的強度、耐熱性等 C/C コンポジットの特性が十分活かせる用途に使用されている^{32,33)}。

現在の C/C コンポジットは、炭素繊維を強化材とし、ピッチや樹脂の炭化層あるいは CVD によって充填した炭素をマトリックスとした複合構造体である。C/C コンポジットの材料設計においては、特に炭素繊維の物性は最終的な構造物性に与える影響が大きい。強化材である炭素繊維の種類は PAN 系とピッチ系に大別され、PAN 系が高強度、ピッチ系が弾性にそれぞれ優れている特徴

を持つが、これらの性質も出発原料によって大きく異なる³⁴⁾。

また、炭素繊維の配列方法もコンポジットの物性を決める重要な因子となる。繊維の配列方法は大きく分けて単繊維と長繊維の2種類があるが、繊維の異方性を材料に付与させることによって高性能の複合材料が製作できるため、長繊維が用いられることが多い。この長繊維を様々に組み合わせることによって、1方向に炭素繊維を配向させた一次元構造材(UD材)や、平織りや朱子織りの2D材、X、Y、Zの3方向に配向させた3D材、さらにはn軸方向に配向させたnD材がある。特に3次元構造体については、最終形状に近い型(ニヤーシェイプ)に織物することが可能であり、日本においても様々な立体織物が考案されている³⁵⁾。機械技術研究所では東邦レーヨンとの共同研究により、外径100mmのC/Cコンポジットからなる3次元ローターコンセプトモデルの試作に成功し、さらに当該モデルは常温下のスピントテストが実施され、その応用の可能性が確認されている³⁵⁾。

マトリックスについても、出発原料によってその特性が様々であり、マトリックス前駆体によってC/Cコンポジットの製造方法も異なる。マトリックスを繊維基材と複合化しC/Cコンポジット材料を製作する方法には、大きく分けてレジンジャー法、加圧炭化法の2種類がある。レジンジャー法とは通常の成形技術を用いてまず繊維基材を作成してから、熱硬化樹脂を基材に含浸させ温度処理して炭化する手段である。この方法には、プラスチックの技術がそのまま利用できるため賦形性がよいという利点があるが、炭素化にともなうマトリックスの収縮により亀裂を発生しやすいという欠点もある。加圧炭化法は、ピッチなどの熱可塑性の原料を用いてコンポジットを作成する場合に考案された方法で、高圧下で炭素化を行う方法であり、高密度化をはかることが可能である³⁶⁾。

このように、C/Cコンポジットは高温耐熱材料としての位置づけは高いが、高温酸化雰囲気中での酸化反応による材料劣化が激しく起きる上、高温水蒸気との反応も起こし材料強度が大きく劣化するため、発電用ガスタービンには現状の技術をそのまま適用することは困難である。したがって構造材として本素材を適用する場合には、ディップ法あるいはCVD、CVI技術等によりセラミックスをコーティングし、耐酸化性を付与することが不可欠である。炭素材料の耐酸化性向上は50年以上前からの課題であり、1934年のNational Carbon Co.の特許まで遡るが、構造材料としてC/Cコンポジットを適用するための耐酸化コーティングの研究は十数年前から始まったばかりである。

高温に耐えるための酸化物のコーティング材の選定では、融点、蒸気圧、および層剥離を防ぐため母材とより近い熱膨張係数を持つことがキーファクターになる。1800℃以下ではSiCあるいはSi₃N₄が有力であるのに対し、高融点のZrO₂、HfO₂、Y₂O₃およびThO₂は2000℃以上では有力である^{37, 38)}が、これらは熱膨張係数がC/Cコンポジットに比べて大きく、SiO₂に比べ酸素の透過性が大きい。このため、効果的な超高温コーティングの層構成としては、一般的に外層にエロージョン

バリアーとしての耐熱酸化物を配し、酸素バリアーおよび外層に生じるクラックのシーラントを配している。さらにカーボンとカーバイドのフィッティングを向上させるために、上記コーティング層との間に SiC などのカーバイド層を構成させる方法が現在主流になっている。最近の研究では、HfB₂ や HfC を SiC と組み合わせたマルチコーティング技術、あるいは C/C 母材に SiC を傾斜分散させる技術なども提案されている^{39, 40)}。

2 ケミカルガスタービン複合発電システム

2・1 エクセルギー利用効率と当量比の関係

いまメタン-空気予混合火炎を想定し、断熱火炎温度 (T_{ad})、層流燃焼速度 (S_L) および化学平衡と当量比 ϕ の関係を模擬的に図示すると Fig. 2-0-1 と Fig. 2-0-2 のようになる。

メタン燃焼を用いるタービン入口温度 T_1 のガスタービンシステムを考えてみる。Fig. 2-0-1 において、 T_1 を実現する条件は点 A および B の 2 点ある。ひとつは、現在のガスタービンで行われている空気過剰燃焼条件 (図中の当量比 ϕ_L) であり、他方は燃料過濃条件 (図中当量比 ϕ_R) である。

ϕ_L において、燃焼ガスの組成は、N₂, O₂, CO₂, H₂O であり、燃焼ガスの持つ熱エネルギー (E_{Me}) から動力エネルギーに変換し、燃焼ガス温度が大気温度に低下したとき、そのガスは周囲との温度差がゼロとなるため動力を生産する有効エネルギー (エクセルギー) は全くなくなる。

これに対し、 ϕ_R の条件では、 ϕ_L と同じ温度を有する燃焼ガスからほぼ同じ変換効率で熱エネルギー (E_{Me}) から動力エネルギーに変換した後、燃焼ガス温度が周囲環境温度までに低下しても、化学反応熱 (E_{Ch}) が残存している。これを後段にて燃焼させ動力源として再び使うことができる。

(Fig. 2-0-2 を参照。図中、 $0 \leq \phi \leq 1$ の火炎を Mechanical Flame (M.F.)、一方 $1.0 \leq \phi \leq \infty$ の領域の火炎を Chemical Flame (C.F.) と定義する。)

別の観点から燃焼プロセスを考えると、希薄燃焼における化学反応は、ミクロ的には酸素分子と燃料分子反応が等量的に行われ、反応に関与しない窒素や過剰酸素は反応で生成された高温場を低下させるいわば熱的な希釈剤の役割を果たしている。つまり、希薄燃焼は、一度生成される高温度 (高エクセルギー) 状態を強制的に低温度 (低エクセルギー) 状態へ低下させるプロセスであると言える。

これに対し燃料過濃燃焼では、上述の温度低下に伴う熱的なエネルギー低下分が CO, H₂ という化学エネルギーに変換され、系全体のエクセルギー低下が抑制されると考えられることから、本条件を熱-動力エネルギー変換操作で用いることにより、プロセスのエネルギー変換効率の向上を図ることが可能であると考えられる。

2・2 メタン-空気燃焼プロセスのエクセルギー解析

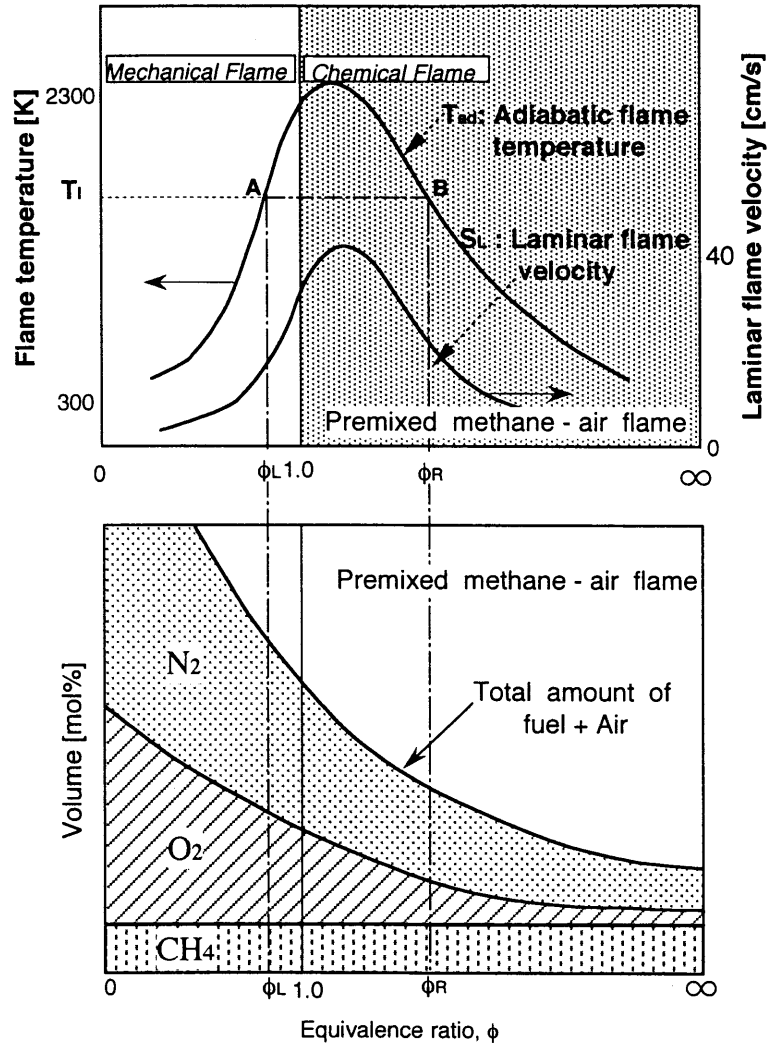


Fig. 2-0-1 Dependence of equivalence ratio on flame temperature and volume of gas

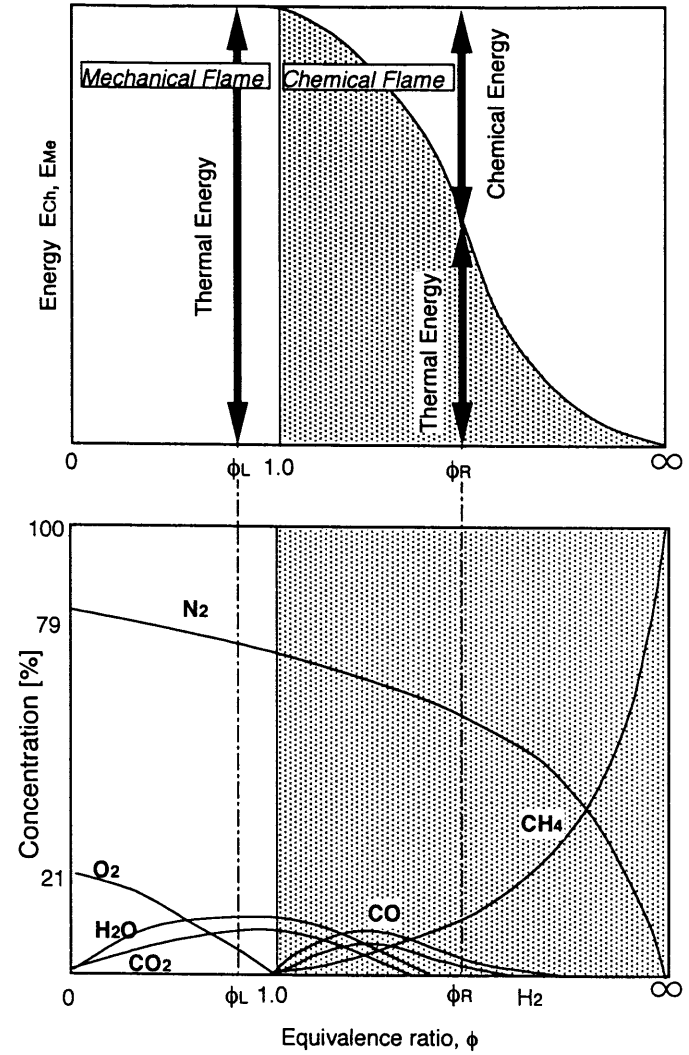


Fig. 2-0-2 Relationship between energy components and gas components

一般に燃料が有するエクセルギー E_T は次式で定義される。

$$dE_T = dQ \times \frac{T - T_0}{T} \quad (2.0.1)$$

ただし、 Q は燃料が有する発熱量 [$J \cdot mol^{-1}$]、 T は温度 [K]、 T_0 は環境温度 [K] を表す。これを積分して、

$$\int_{T_0}^T dE_T = \int_{T_0}^T \left(dQ - \frac{T_0}{T} dQ \right) \quad (2.0.2)$$

$Q = T \times M_p$ ($M_p = n C_p$, n : モル数, C_p : 定圧モル比熱) より、

$$E_T = \int_{T_0}^T M_p dT - T_0 \int_{T_0}^T \frac{M_p}{T} dT \quad (2.0.3)$$

$M_p = \frac{dH}{dT}$ なので、

$$\begin{aligned} E_T &= \int_{T_0}^T dH - T_0 \int_{T_0}^T \frac{dH}{T} \\ &= \{H(T) - H(T_0)\} - T_0 \int_{T_0}^T \frac{dH}{T} \end{aligned} \quad (2.0.4)$$

$S = \int_{T_0}^T \frac{dH}{T}$ なので、

$$E_T = \{H(T) - H(T_0)\} - T_0 \{S(T) - S(T_0)\} \quad (2.0.5)$$

ただし、 H はエンタルピー [$J \cdot mol^{-1}$]、 S はエントロピー [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$] である。エクセルギー率を物質が保有するエンタルピー量 ($H(T) - H(T_0)$) に対するエクセルギー量で定義すると、エクセルギー率 η は次式で表すことができる。

$$\eta = 1 - T_0 \frac{\{S(T) - S(T_0)\}}{\{H(T) - H(T_0)\}} \quad (2.0.6)$$

この定義を用いて、メタン燃焼プロセスにおけるエクセルギー保有量の変化に対する、当量比の依存性を示したものが Fig. 2-0-3 である。本図における試算は、燃焼によって 1350K のガスを得る場合および断熱火炎温度を用いる場合を想定したものである。なお、燃焼によって得られる温度が 1350K より高い場合は外部からの冷却操作によって温度を低下させるものと仮定している。本図から、燃焼によるエクセルギー損失は、燃料過濃条件では希薄条件と比較して抑制できることが明らかにわかる。例えば燃焼温度 1350K における各当量比 (ϕ_L, ϕ_R) でのエクセルギー効率、図中の A および B の差は約 14% であり、このエクセルギー差をガスタービンの熱効率の向上に利用することが可能であると考えられる。

2・3 新しい概念に基づくガスタービンシステム —ケミカルガスタービン構想—⁴⁾

現状の発電用・産業用ガスタービンシステムにおいては、タービンの入口温度を上昇させること

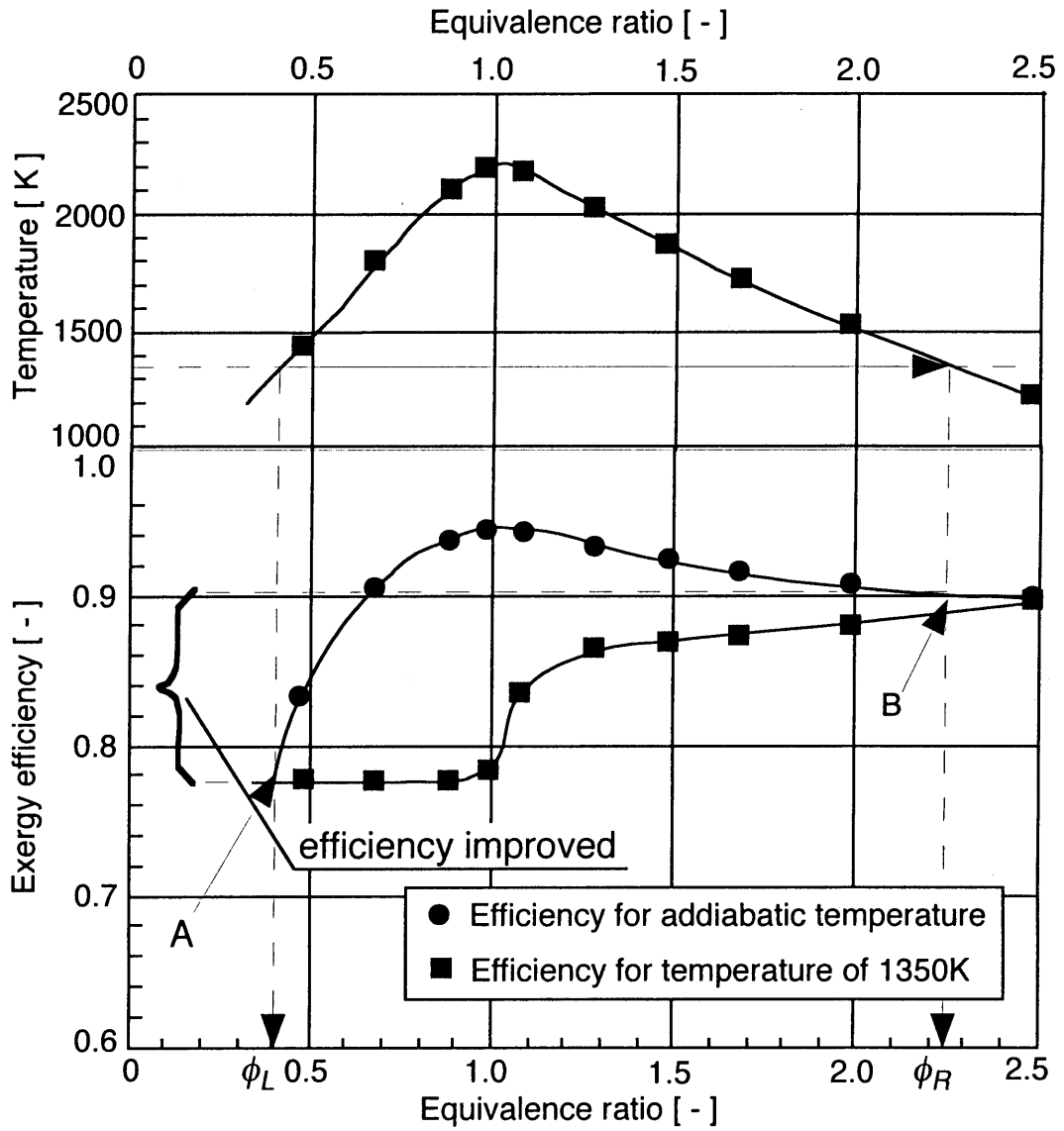


Fig. 2-0-3 Relationship between exergy efficiency and equivalence ratio in combustion of methane-air

のみに焦点を合わせ、耐熱タービブレードの創成開発、そしてその冷却技術の向上に開発の基本が置かれている。発電効率が60%を超えるガスタービン複合発電システムを実現するため、従来のように耐熱材料及びその冷却技術に焦点を絞った技術発展の延長上には、数%の熱効率の改善が近い将来達成されると予想されるが、大幅な改善は原理的に考え難い。

そこで、上述の議論を基にして、従来の実用技術ではタブーとされていた燃料過濃燃焼を第1段目の燃焼器において行わせるという、これまで全く用いられなかった燃料過濃燃焼技術を基軸とする新しいガスタービン複合発電システムを構成したものが Fig. 2-0-4 に示すものである。本ガスタービン複合発電システムは、主として2系統のガスタービンと1系統のスチームタービンから構成される。第1段ガスタービンは燃料過濃燃焼により駆動されるもので、ここから排出される燃焼ガスは、CO、H₂などの未燃ガスを多量に含有し、高温熱交換器を通して第1段ガスタービン用の燃料と空気を予熱した後、圧縮機に導入される。次に第2段ガスタービンではその未燃ガスを完全燃焼してガスタービンを駆動させた後、熱交換器により燃焼排ガスから熱回収を行い最終的にスチームタービンを駆動させる。

本システムでは、燃料過濃燃焼を用いることによって新たに以下の利点を見出すことができ、これがガスタービンの小型化、大幅な熱効率の向上およびNO_xの低減等をもたらす可能性を有している。

- (1) 従来の燃焼ガスの冷却操作を必要としないため、燃焼によるエクセルギー損失を大幅に低減し、排ガス損失を低減できること。
- (2) 燃料過濃条件で燃焼速度および燃焼温度が大きく上昇する燃焼特性を利用して、燃焼器の大幅なコンパクト化ができること。
- (3) 不完全燃焼によって酸素がほとんど存在しない還元性雰囲気を作り出されるために燃焼ガスの酸化能力が大きく低減し、冷却操作を必要としない炭素繊維強化炭素複合材料(C/Cコンポジット)の利用が容易となること。
- (4) 不完全燃焼を用いるため、還元性ガスによる炉内脱硝が行われ、システム全体としてNO_xの大幅な低減が可能であること。

本システムでは、第1段タービンより排出されるガスは熱エネルギーばかりでなくCOおよびH₂等による化学的エネルギーをも有し、これを後段にて有効に利用しようとするところから、提案したガスタービンシステムを「ケミカル・ガスタービンシステム」と呼んでいる。

2・4 ケミカルガスタービン複合発電システムの発電効率の試算

本ガスタービン複合発電システムの発電効率の試算結果を Fig. 2-0-5 に示す。なお、本結果は従来のガスタービン開発において用いられていた計算コードを一部改良したものにより試算され

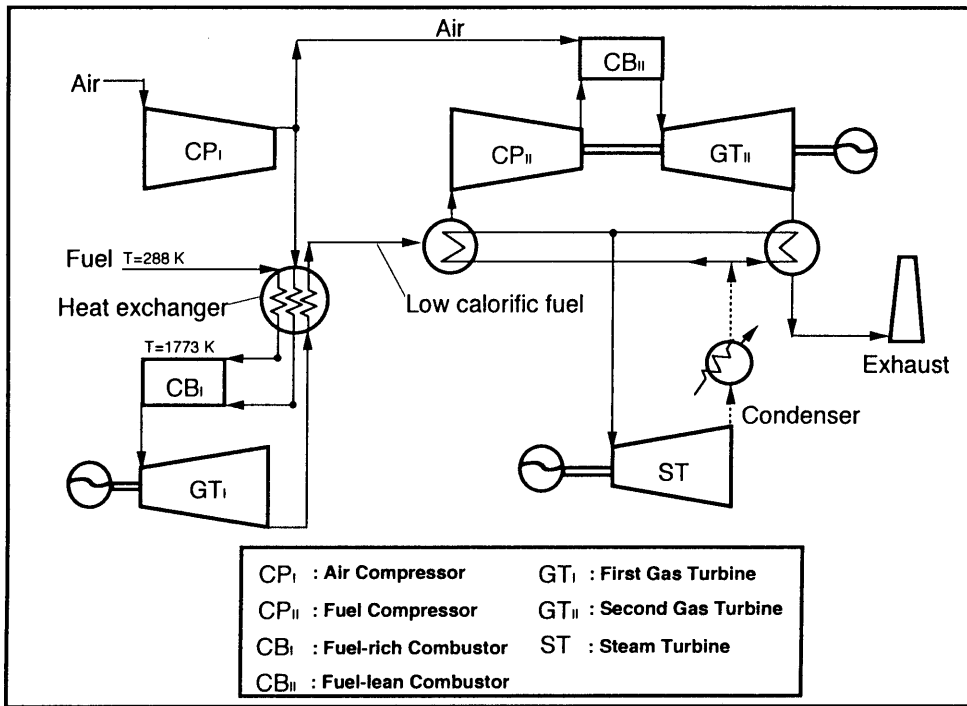


Fig. 2-0-4 Diagram of *Chemical gas turbine* -combined cycle system

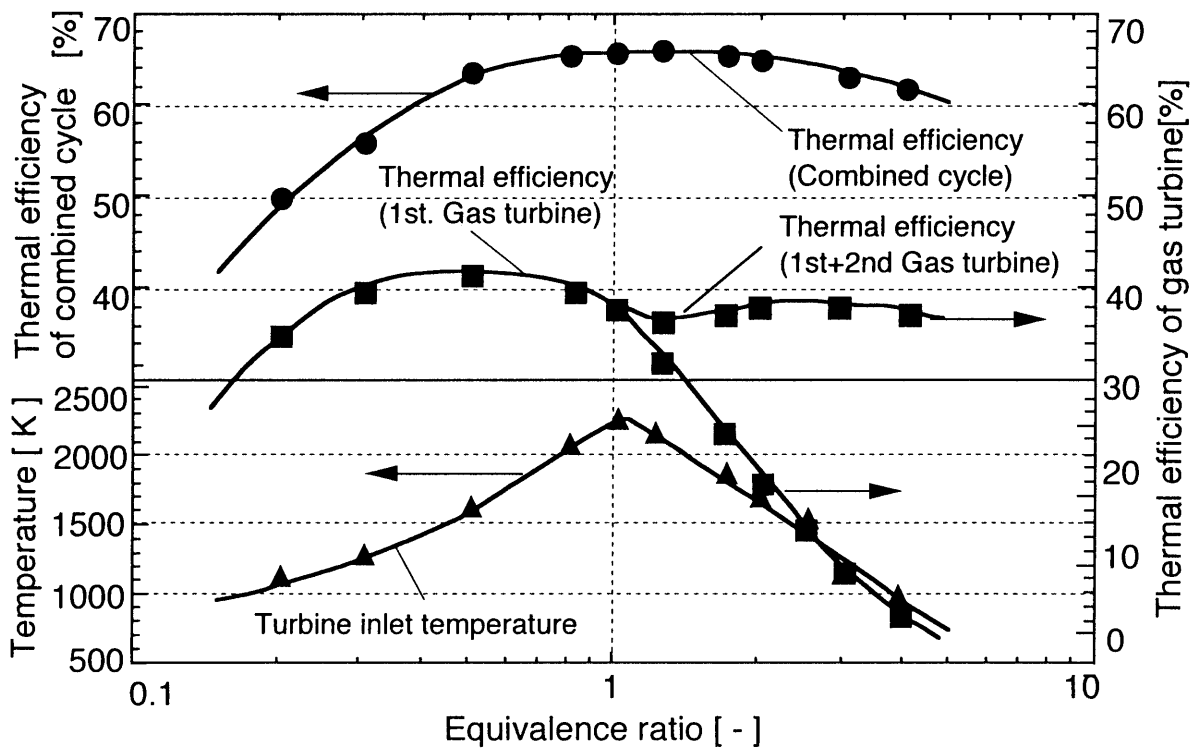


Fig. 2-0-5 Thermal efficiency of *Chemical gas turbine* -combined cycle system

Table 2-0-1 Estimation of thermal efficiency of *Chemical gas turbine* - combined cycle system

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1st G/T	Equivalence ratio [-]	0.25	0.33	0.50	0.80	1.00	1.25	1.66	2.00	2.50	3.00
	TIT [°C]	988	1157	1486	1978	2203	2065	1740	1502	1412	969
	Inlet pressure [atm]	19.544	19.544	19.544	19.544	19.544	19.544	19.544	19.544	19.544	19.544
	TOT [°C]	399	504	716	1050	1210	1117	889	723	655	381
	Outlet pressure [atm]	1.0332	1.0332	1.0332	1.0332	1.0332	1.0332	1.0332	1.0332	1.0332	1.0332
	Polytropic efficiency [%]	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0
	Isentropic efficiency [%]	89.8	89.7	89.5	89.3	89.2	89.2	89.3	89.5	89.5	89.9
	Efficiency [%]	37.3	39.5	41.0	40.8	39.1	31.1	21.4	16.3	13.9	7.9
2nd G/T	Equivalence ratio [-]	-	-	-	-	-	0.90	0.60	0.50	0.43	0.40
	TIT [°C]	-	-	-	-	-	1184	1266	1266	1266	1265
	Inlet pressure [atm]	-	-	-	-	-	19.544	19.544	19.544	19.544	19.544
	TOT [°C]	-	-	-	-	-	548	585	580	576	574
	Outlet pressure [atm]	-	-	-	-	-	1.0332	1.0332	1.0332	1.0332	1.0332
	Polytropic efficiency [%]	-	-	-	-	-	89.5	89.6	89.6	89.6	89.6
	Isentropic efficiency [%]	-	-	-	-	-	89.5	89.6	89.6	89.6	89.6
	Efficiency [%]	-	-	-	-	-	6.8	23.0	27.7	27.1	30.1
S/T	Steam temperature [K]	350	450	566	566	566	566	566	566	538	538
	Boiler efficiency [%]	69	73	82	87	88	91	89	88	87	86
	Turbine efficiency [%]	25	32	46	46	46	46	46	46	43	43
	Steam turbine efficiency [%]	17	23	38	40	40	42	41	40	37	37
1st + 2nd G/T	Efficiency [%]	37.3	39.5	41.0	40.8	39.1	37.9	44.1	44.0	41.0	37.9
G/T + S/T	Efficiency [%]	48	53	63	65	64	64	67	66	63	61
Fuel compressor	Isentropic efficiency [%]	-	-	-	-	-	86.7	86.7	86.6	86.6	86.5
	Polytropic efficiency [%]	-	-	-	-	-	91.0	91.0	91.0	91.0	91.0
Air compressor	Isentropic efficiency [%]	86.6	86.6	86.6	86.6	86.6	86.6	86.6	86.6	86.6	86.6

G/T: Gas turbine, S/T: Steam turbine, TIT: Turbine inlet temperature, TOT: Turbine outlet temperature

たものである。本計算に用いた諸パラメータおよび試算結果の詳細を Table 2-0-1 に示す。本結果から、最高で 66% の発電効率を実現し得ることがわかる。また、総合熱効率は、第 1 段燃焼器の当量比が約 0.6~4 の間で 60% 以上を有していることから、第 1 段ガスタービン入口温度は現存システムで用いられている温度領域 (1100℃ 前後) を利用すればよく、現在世界的に開発の中心となっている 1500℃ もの高温を用いなくとも十分高い熱効率を達成できることを示している。Fig. 2-0-6 にはそのシステム計算結果の一例をして、第 1 段燃焼器の当量比 ϕ が 2.0 の場合の結果を示した。

2・5 水素を燃料とするケミカルガスタービンの検討

次に、上述したケミカルガスタービンの燃料に水素を用いた場合のシステム効率について検討した。水素を用いる場合は、天然ガスの場合とは異なり燃料の改質はされないものの、ケミカルガスタービンの特徴が、水素を燃料としてもそのまま適用することができる。そのシステム計算結果の一例 (第 1 段燃焼器の当量比 $\phi=2.0$) を Fig. 2-0-7 に示す。本試算によれば、発電効率は約 64% を示すことがわかった。

2・6 ケミカルガスタービン複合発電システムの開発のための課題

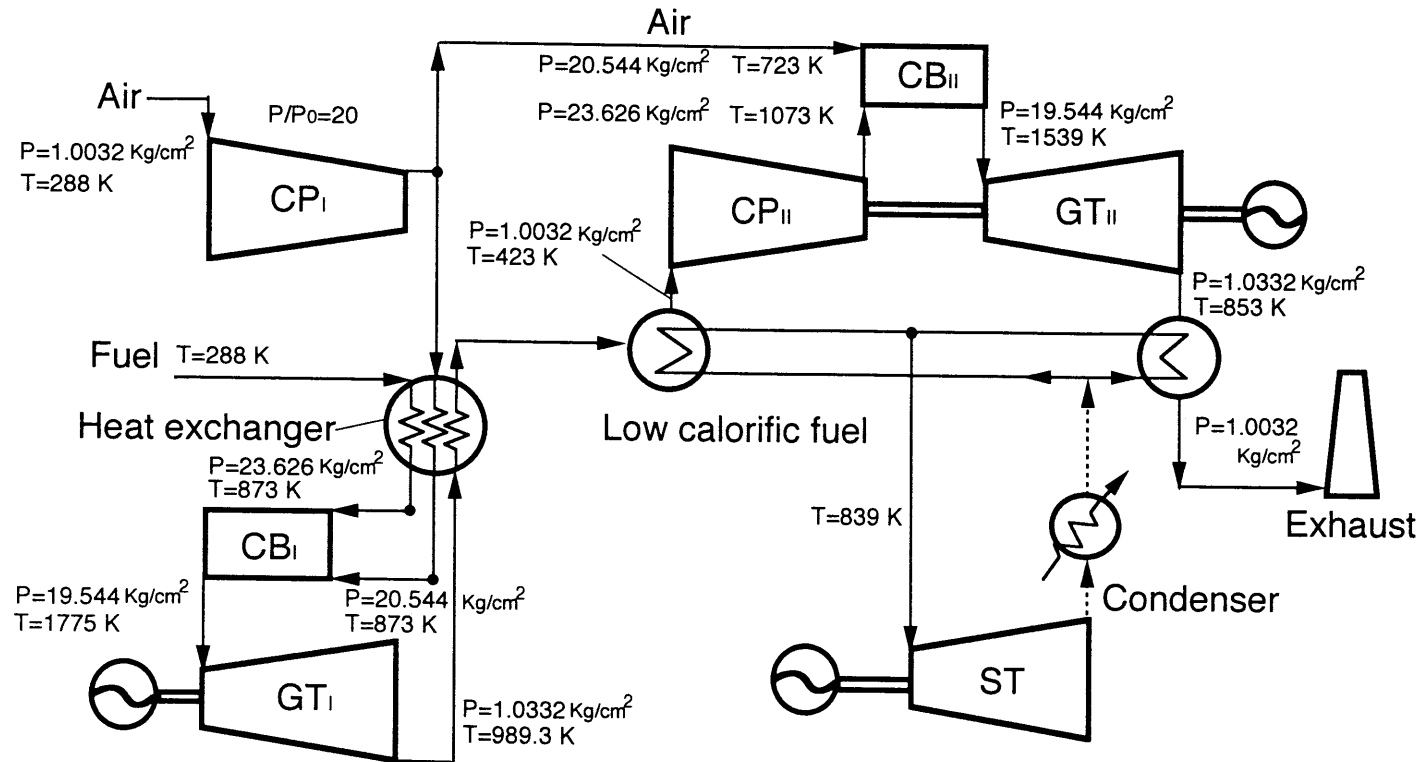
ここで提案したケミカルガスタービン複合発電システムを開発するためには、大別して次の 4 項目の要素課題があると考えられる。

- (1) 高圧燃料過濃燃焼器の開発
- (2) 超希薄燃料の燃焼技術の開発
- (3) C/C コンポジット (炭素繊維強化炭素複合材料) 製タービン翼の開発
- (4) 高温熱交換器の開発
- (5) システムの最適設計に関する検討

課題(1)に関しては、これまでの燃焼技術開発の歴史を見てもその必要性の少なさのためにほとんど研究が行われていなかったもので、本システムの基幹をなす技術である。

課題(2)は第 1 段ガスタービンから排出される未燃ガス (発熱量: 約 $4\text{mJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 程度) を第 2 段ガスタービンで再度燃焼させる技術であるが、第 1 段ガスタービン後、コンプレッサーで再圧縮された希薄燃料を燃焼させるものである。

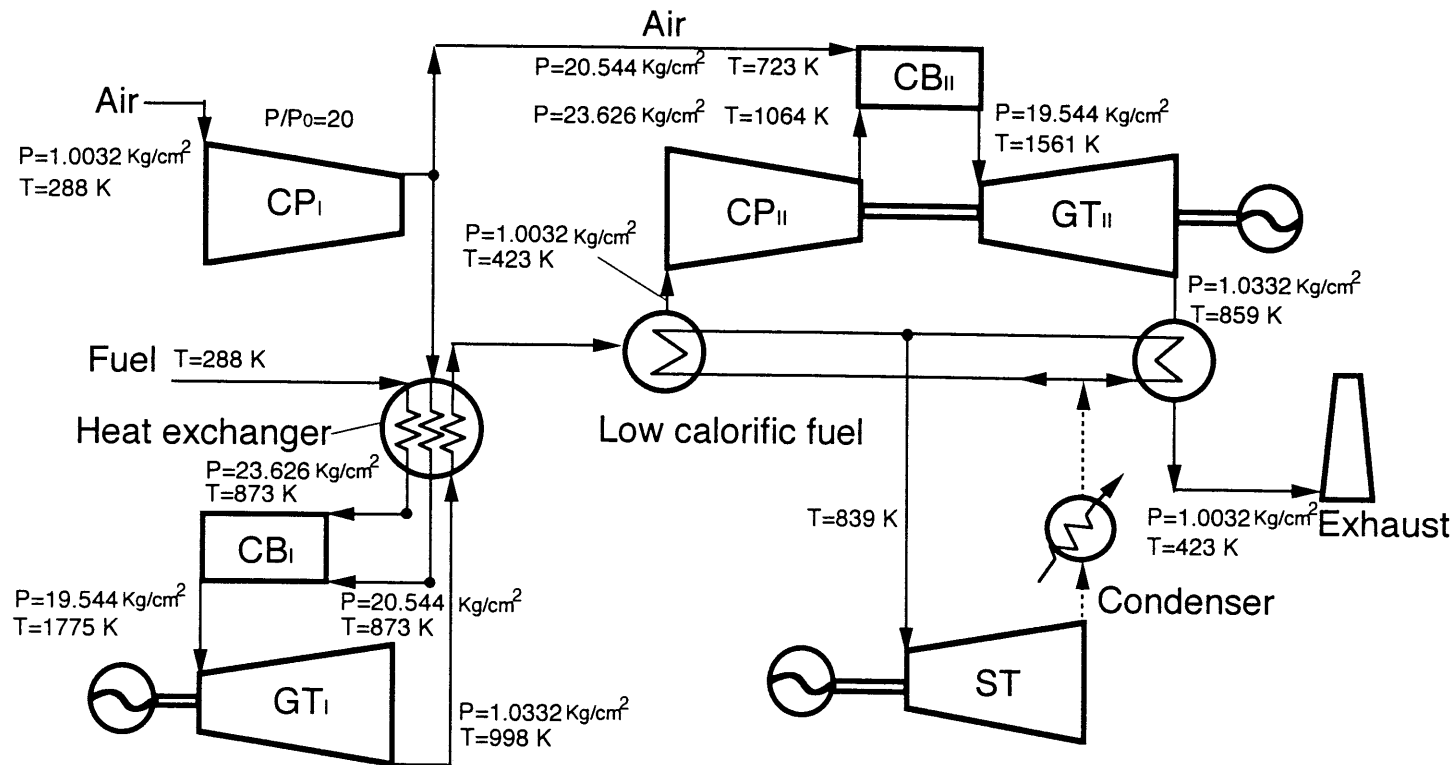
課題(3)は、システムの熱効率が第 1 段ガスタービンの入口温度が約 1500℃ で最高値を示すことから、この温度に耐えうる構造材料の開発が必要となる。本システムでは、燃料過濃燃焼のために酸素がほとんど存在せず化学的相互作用が比較的弱い条件であることから、不活性雰囲気にて 2000℃ 以上でも優れた耐熱特性を有する C/C コンポジットの利用を図ることが可能であると考



CP _I : Air Compressor	GT _I : First Gas Turbine
CP _{II} : Fuel Compressor	GT _{II} : Second Gas Turbine
CB _I : Fuel-rich Combustor	ST : Steam Turbine
CB _{II} : Fuel-lean Combustor	

Equivalence ratio at CB_I, ϕ : 2.0
Total thermal efficiency: 66%

Fig. 2-0-6 Example of flow sheet of *Chemical gas turbine* -combined cycle system using methane



CP _I : Air Compressor	GT _I : First Gas Turbine
CP _{II} : Fuel Compressor	GT _{II} : Second Gas Turbine
CB _I : Fuel-rich Combustor	ST : Steam Turbine
CB _{II} : Fuel-lean Combustor	

Equivalence ratio at CB_I, ϕ : 2.0
Total thermal efficiency: 64%

Fig. 2-0-7 Example of flow sheet of *Chemical gas turbine* -combined cycle system using hydrogen

えられる。そこで、還元性雰囲気における本材料の高温劣化特性とその抑制技術の開発および成形技術の開発が必要となるものである。

課題(4)は、本複合発電システムに不可欠な高温熱交換器を開発するもので、従来の熱交換器の使用温度範囲と比較して高い温度を使用することと、CO、H₂などの還元性ガスが流通することなどから、この条件を満足する材料を適切に選定することなど、新たな熱交換器の設計を行わなければならない。

課題(5)に関しては、本節にて、半経験式に基づいてシステム効率の試算を実施したものの、これまでガスタービン開発の歴史の中で、燃料過濃燃焼を用いたシステムが設計された例がなく、本試算においては建設コストやメンテナンスコスト等が全く考慮されていない。従ってこのシステムの実現化に向けて、これまでに蓄積した実験室規模の実験による基礎データを基に、既存システムの設計経験を有する産業界と協力して、本システムのフィージビリティ・スタディ（実用化検討）を実施する必要があると考える。

本章における検討は、これらの要素課題のうち課題(1)~(3)について実験的に検討を行い、これらの課題の解決のための方策と方向性を議論した。

Nomenclature

E_{Me}	= thermal energy	[J · mol ⁻¹]
E_{Ch}	= chemical energy	[J · mol ⁻¹]
H	= enthalpy	[J · mol ⁻¹]
T_{ad}	= adiabatic flame temperature	[K]
T_I	= Turbine inlet temperature	[K]
Q	= heating value	[J · mol ⁻¹]
S	= entropy	[J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]
S_L	= laminar burning velocity	[m · s ⁻¹]
T	= temperature	[K]
T_0	= atmospheric temperature	[K]
ϕ	= equivalence ratio	[-]
ϕ_L	= equivalence ratio at fuel-lean condition	[-]
ϕ_R	= equivalence ratio at fuel-rich condition	[-]

Literature Cited

- 1) Whittle, F.: JET, The Story of a Pioneer, Frederich Muller Ltd., London (1953)
- 2) Invention & Technology, p.47, Fall (1993)
- 3) 吉田豊明: 日本ガスタービン学会誌 Vol.20, No.80, p.5 (1993)
- 4) 武石賢一郎: 日本ガスタービン学会誌 Vol.20, No.80, p.18-25 (1993)
- 5) 河合久孝: 日本ガスタービン学会誌, Vol.23, No.91, p.4 (1995)
- 6) 飯島活巳: 発電用超高温ガスタービン材料に関する調査研究分科会成果報告書、日本機械学会、p.19 (1995)
- 7) 太田時男 監修: 水素エネルギー最先端技術, (株) NTS, pp.674-680 (1995)
- 8) 通商産業省 編: ニューサンシャイン計画ハンドブック, (財) 通商産業調査会 (1993)
- 9) Safonov, M.S, S.B. Pozharskii and M.S. Granovskii: Proceeding of 5th World Congress of Chemical Engineering Vol. III, pp.98-101 (1996)
- 10) Valenti, M., Mech. Eng., 117, pp.86-89 (1995)
- 11) Bannister, R.L., N.S. Cheruvu, D.A. Little and G. McQuiggan: Mech. Eng. 116, pp.68-75 (1994)
- 12) Valenti, M.: Mech. Eng., 117, pp.70-73 (1994)
- 13) Lior, N.: Proceeding of International Symposium on Advanced Energy Conversion System and Related Technologies, pp.354-357 (1995)
- 14) Dunbar, W.R., N. Lior and R. Gaggioli, ASME J. Energy Resources Technology, 115, pp.105-107 (1993)
- 15) Safonov, M.S., S.B. Pozharskii, M.S. Granovskii: Proc. of 5th World Cong. of Chem. Eng., Vol.III, pp.98-102 (1996)
- 16) Volvo Flgmoto AB 提供資料, 名古屋大学高温エネルギー変換研究センターニュース RANEWS No.2, p.34 (1994)
- 17) ibid, p.36 (1994)
- 18) Chem, O., et al.: Journal of the Society of Aerospace, Japan, 40, p.359 (1992)
- 19) Yoshida, T.: J. The Gas Turbine Society of Japan, 20, p.4 (1993)
- 20) Okura, A.: Proc. 5th symposium on Ultra High-temperature Materials in Tajimi, p.6 (1992)
- 21) Hack, G.A.J.: Electric Steelmaking, 57, p.341 (1986)
- 22) Tsukuta, K.: Proc. ASM International Conference, p.99 (1990)
- 23) Yoshida, T.: Turbo Kikai, 20, p.179 (1992)
- 24) Stephens, J.R.: NASA TM 100903 (1988)

- 25) Takasugi, T.: *Bul. Japan Inst. Metals* 27, p.448 (1988)
- 26) Liu, C. T.: *Acta. Metall.*, 35, p.643 (1987)
- 27) Izumi, O.: *Proc. Symposium on Ultra High-temperature Materials in Tajimi*, p.32 (1992)
- 28) FC Report, 9 (1991)
- 29) 秋川尚史: 超高温材料国際シンポジウム'94 in 「たじみ」 論文集, p.103 (1994)
- 30) *ibid*, p.104 (1994)
- 31) Nakano, K.: *Trans. of Ultra High-temperature Material Seminar*, p.19 (1991)
- 32) Sakai, M.: *Carbon '90*, p.510 (1990)
- 33) Narusawa, Y.: *Seasonal Prp. by Government Industrial Research Institute, Osaka*, p.41 (1990)
- 34) Narusawa, Y.: *Trans. of Ultra High-temperature Material Seminar*, p.35 (1992)
- 35) Zhao, J.X.: *Fract. Mech. Ceramics*, 6, p.107 (1983)
- 36) Kimura E.: *Journal of Ceramics Society*, 93, p.89 (1985)
- 37) 日本機械学会編; 先端複合材料, p.143 (1993)
- 38) 木内晃: 第2回超耐環境性先進材料シンポジウム論文集, p.23 (1991)
- 39) 日刊工業新聞, 平成7年6月6日付発表記事
- 40) (社) 日本機械工業連合会, (株) 超高温材料研究所 編; 平成6年度超高温における物理・化学現象の調査報告書, 日機連先端-14, p.29 (1995)
- 41) 新井紀男, 小林敬幸: *エネルギー・資源*, 16, 6, pp.74-81

2・1 水素－空気燃料過濃燃焼の燃焼基礎特性

2・1・1 研究の目的

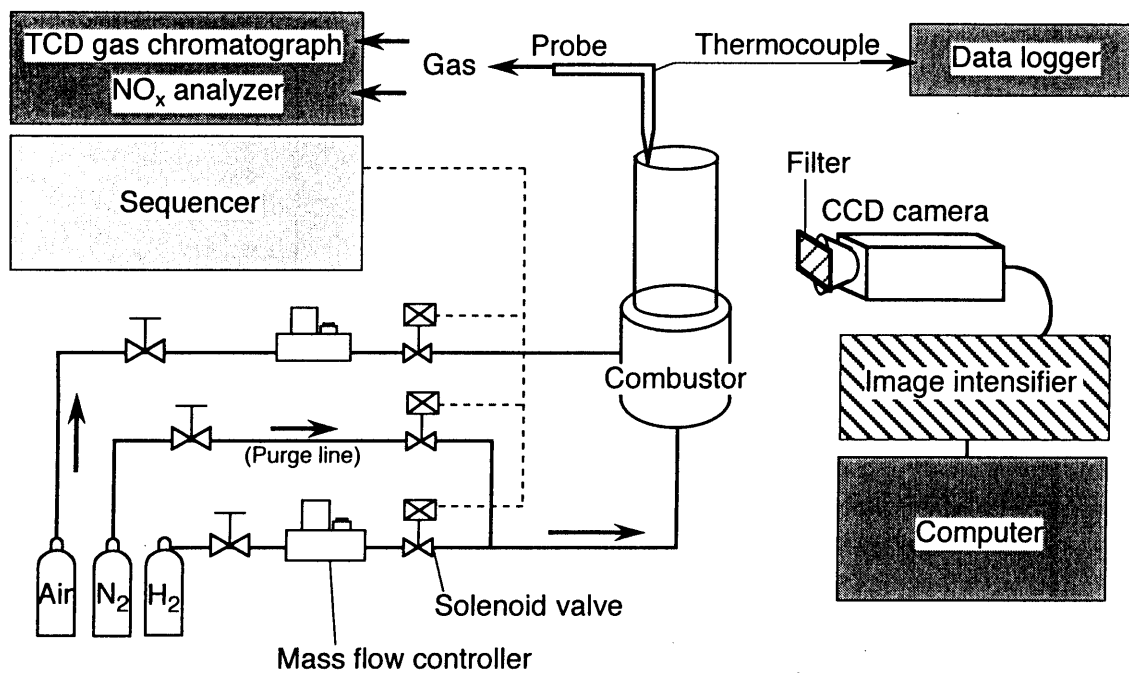
水素燃料は地球温暖化物質である二酸化炭素や環境汚染物質のすず等を排出することがないため、次世代の有望な燃料として注目されている。近年では水素燃料を用いる燃料電池、自動車、発電システム等について世界的に研究されている。

ケミカルガスタービン複合発電システムは、燃焼によるエクセルギー損失および排ガスが持ち去る熱損失を極小とし、可能な限りガスタービンで熱エネルギーから動力エネルギーへのエネルギー変換を行うもので、燃料過濃燃焼を基本構成要素技術の一つとしている¹⁾。このガスタービンシステムの燃料としては、天然ガス（メタン）ばかりでなく、先述したように水素も適用することを想定している。水素燃料は空気を用いる燃焼プロセスによるエクセルギー損失が一般の燃料（核燃料等は除く）の中でも最小であり、エネルギー変換効率を変換原理に基づき大幅に向上させることができる。

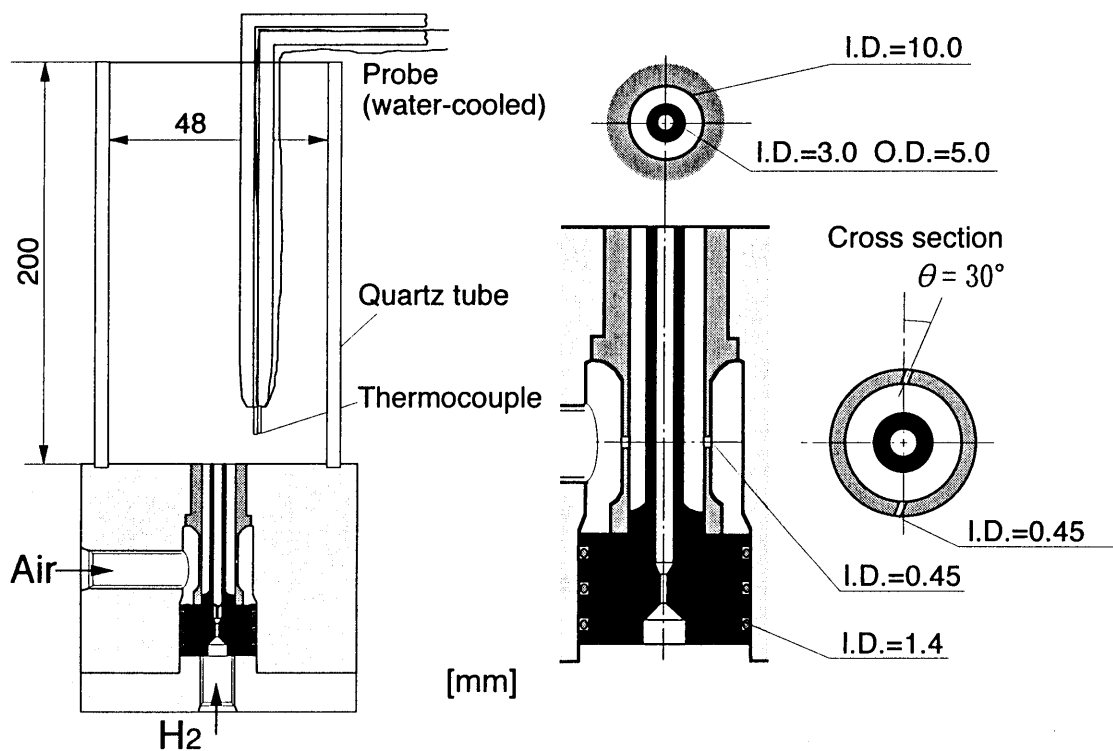
水素燃焼に関しては、これまで燃焼実験のみならずシミュレーションをも通して、空気過剰条件で数多く研究されてきた。ところが燃料過濃条件における研究は、その必要性が実用技術においてないことから看過され、古くにごく一部の研究がなされた²⁾のみでほとんど行われていない。従って、本ガスタービンに適用する燃料過濃燃焼器を設計するための設計指針を得ることがほとんどできない。そこで本研究では、常圧条件において水素燃料過濃燃焼実験を行い、その燃焼基礎特性を調べることを目的とした。

2・1・2 実験装置および方法

Fig. 2-1-1(a)に実験装置の概略を示す。燃焼器は内径 48 mm、高さ 200 mm である。燃焼筒は石英製であり、外部から直接火炎の構造が観察できる。Fig. 2-1-1(b)に示すインジェクターは同軸 2 重管式であり、外筒から空気が供給され、内筒からは水素が導入される。空気および水素はマスフローコントローラーを用いて質量流量が制御され供給される。また、これらのガスの供給開始・停止はシーケンサーにより電磁弁を開閉することにより制御される。燃焼ガスは外径 10 mm、内径 1 mm の水冷式石英製ガスサンプリングプローブを燃焼器上部より挿入し採取した。燃焼ガス組成は TCD ガスクロマトグラフおよび NO_xメーターにより同定した。燃焼温度は線径 0.1 mm、R タイプ白金熱電対をガスサンプリングプローブに装着し、ガスサンプリング時と同様に燃焼器上部より挿入することにより行った。熱電対温度の輻射補正は今回は行わなかった。また、火炎構造を直接観察するために、水素燃焼場で反応化学種として多量に存在し、燃焼化学反応に大きく寄与している OH ラジカルの発光像をイメージインテンシファイヤー付き高速度ビデオカメラ（Kodak



(a): Total setup of combustor



(b): Detail of combustor

Fig. 2-1-1 Schematic drawing of experimental apparatus

model UVX, 感度波長域 160~740 nm) を用いて観察した。なお、OH ラジカルからの発光像を捕らえるために、レンズの前に干渉フィルター (透過波長 306.4 nm, 半値幅 10 nm) を設置した。

Table 2-1-1 は今回の燃焼実験における種々の条件をまとめたものである。当量比は 0.8~3.0 (但し空気流量一定), レイノルズ数は水素, 空気ともに 1000 未満であり、流れの状態は層流であると考えられる。また、空気に旋回 (スワール) を与えた場合はスワール数 (S) を 3.1 とした。

本研究では、上記方法で得られる燃焼器内の温度分布、ガス濃度分布および OH ラジカル像を比較検討することにより、本燃焼特性を評価することとした。

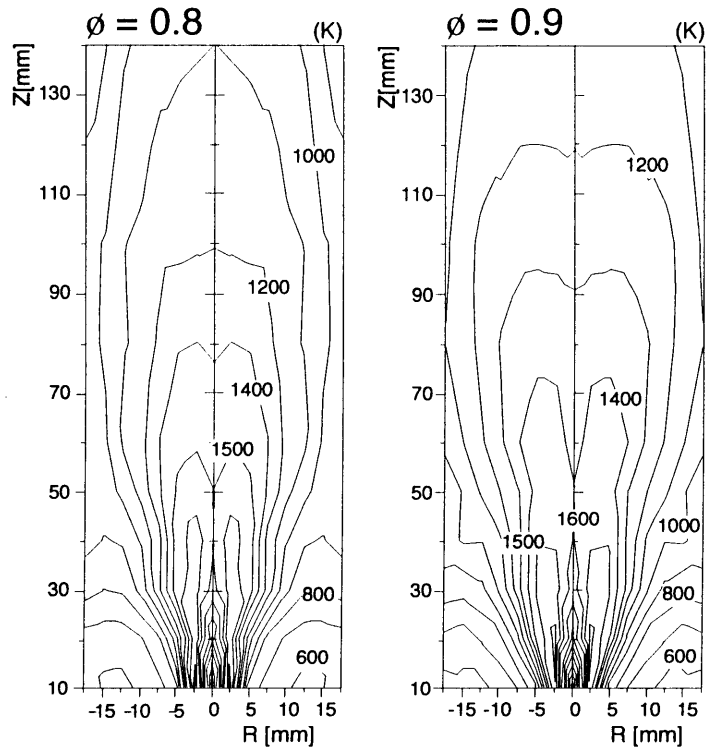
2・1・3 実験結果と考察

2・1・3・1 空気流に旋回を与えない場合の燃焼基礎特性

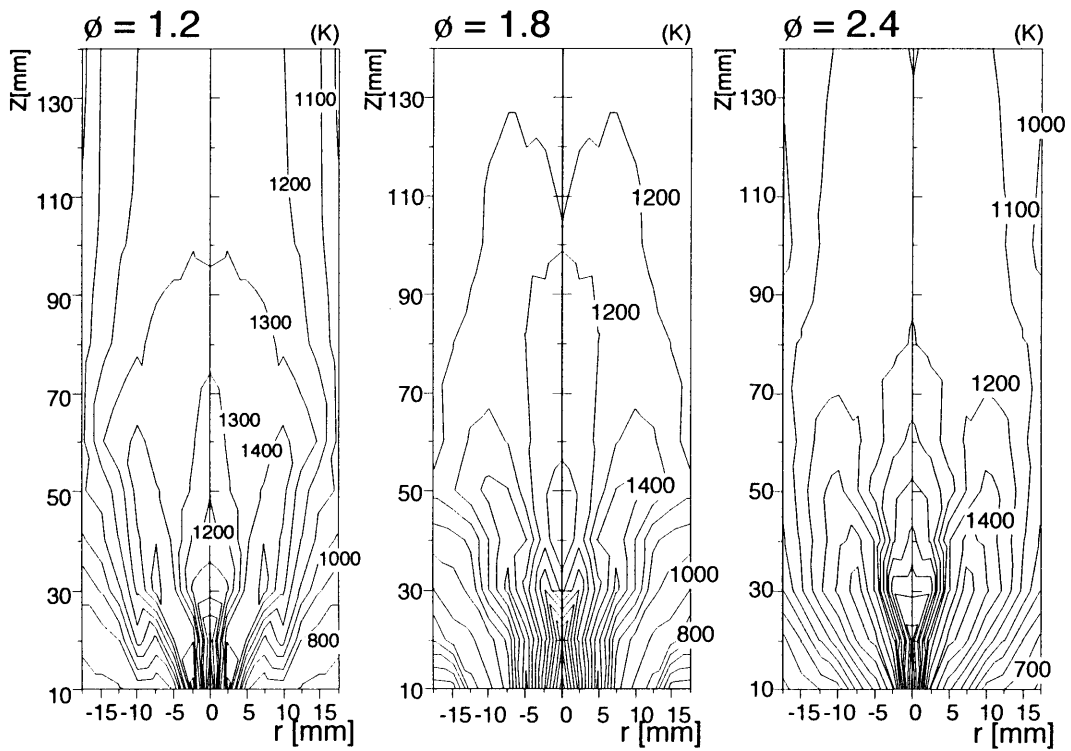
(1) 温度分布 旋回を与えない場合 ($S = 0$) における燃焼器内温度分布に及ぼす当量比 (ϕ) の影響を示したものを Fig. 2-1-2 に示す。Fig. 2-1-2(a) は燃料希薄条件 ($\phi < 1$) における結果を比較として示したものである。本条件では当量比が大きいほど火炎は下流 (燃焼器上部) へより伸長するが、その形状はあまり変わらない。これに対し、Fig. 2-1-2(b) に示す燃料過濃条件 ($\phi > 1$) では、火炎はいわゆるチューリップ火炎と呼ばれる上開きの形状を示し、当量比の増大に伴い外側へ開いてゆく傾向があることがわかった。

Table 2-1-1 Experimental conditions

Equivalence ratio, ϕ	[-]	Hydrogen						Air
		0.8	0.9	1.2	1.8	2.4	3.0	
$Q \times 10^4$	[$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]	0.56	0.63	0.83	1.25	1.67	2.08	1.67
v	[$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]	7.92	8.96	11.8	17.7	23.6	29.5	2.83
Re	[-]	213	241	318	477	636	794	907



(a): Temperature profiles under no-swirling and fuel-lean conditions



(b): Temperature profiles under no-swirling and fuel-rich conditions

Fig. 2-1-2

(2) ガス濃度分布 燃焼場における未燃水素濃度を測定した結果を Fig. 2-1-3 に示す。本結果は Fig. 2-1-2(b) に示した温度分布とよく対応していることがわかる。 $\phi=1.2$ では未燃水素が軸中心に比較的高濃度存在しているのに対し、当量比が増大するに従い軸中心部より外側にもより高濃度の水素が存在する傾向があることがわかる。特に $\phi=2.4$ では、水素が燃焼管壁近傍でも検出されるようになった。これより当量比を増大するとより外側へ開いた上開き火炎が形成されることがわかった。Fig. 2-1-4 は NO_x 濃度分布を示したものである。結果より当量比が大きいほど NO_x 濃度は小さくなり、燃焼器出口近傍において $\phi=2.4$ での値は $\phi=1.2$ での値と比較して約半分の 10 ppm となった。また濃度勾配は当量比が大きいほど小さく、 NO_x の生成速度が抑制されていることがわかる。

2・1・3・2 空気流に旋回を与えた場合の燃焼基礎特性

(1) 温度分布 旋回を与えた場合 ($S=3.1$) における燃焼器内温度分布に及ぼす当量比の影響を示したものを Fig. 2-1-5 に示す。なお、スワール数 $S=3.1$ は非常に強い旋回を与えている場合に相当する。なお、スワール数は文献³⁾の定義で求めた。図から旋回を与えない場合と比較して火炎が非常に小さく、インジェクターごく近傍に形成されることがわかった。また、温度分布から、Fig. 2-1-3(b)と同様に火炎が燃焼壁へ伸長し上開き火炎が形成されていることがわかる。さらに温度勾配は当量比が増大するに従って小さく、より平面的な火炎を形成している。これらの結果より、旋回を空気と与えると形成される火炎長は短縮されるとともに、当量比が高いほどより平面的に広がった形状を呈することが明らかとなった。

(2) ガス濃度分布 Fig. 2-1-6 に未燃水素濃度分布の測定結果を示す。図から $\phi=1.8$ で軸方向距離約 (X) >50 mm、 $\phi=2.4$ で約 $X > 30$ mm において水素濃度が半径方向にほぼ一定になっていることがわかる。これより当量比が大きいほどより速く燃焼反応が完了すると考えられる。Fig. 2-1-7 は生成した NO_x 濃度分布を測定したものである。旋回を与えない場合の結果と比較して、生成濃度が非常に小さく、両当量比の場合とも燃焼器出口部で半径方向に分布はなく 1 ppm であった。一般的に、燃料希薄燃焼では、燃焼温度が局所的に高くなることを抑制し NO_x の生成を抑制するため、燃料と酸化剤 (空気) との混合を緩慢にする方法がよく用いられる。これに対して Fig. 2-1-4 および Fig. 2-1-7 の結果から、燃料過剰燃焼において強い旋回を施すことによって燃料と空気の混合を促進することが、 NO_x 生成の低減に高い効果があることを示している。

2・1・3・3 OH ラジカル発光像の観察による火炎形状の検討

Fig. 2-1-9 に高速度ビデオカメラにより直接撮影された OH ラジカル発光像の代表例を示す。それぞれの像は中心透過波長 306.4 nm (透過帯域: 半値幅 10 nm)、シャッタースピード 1/500

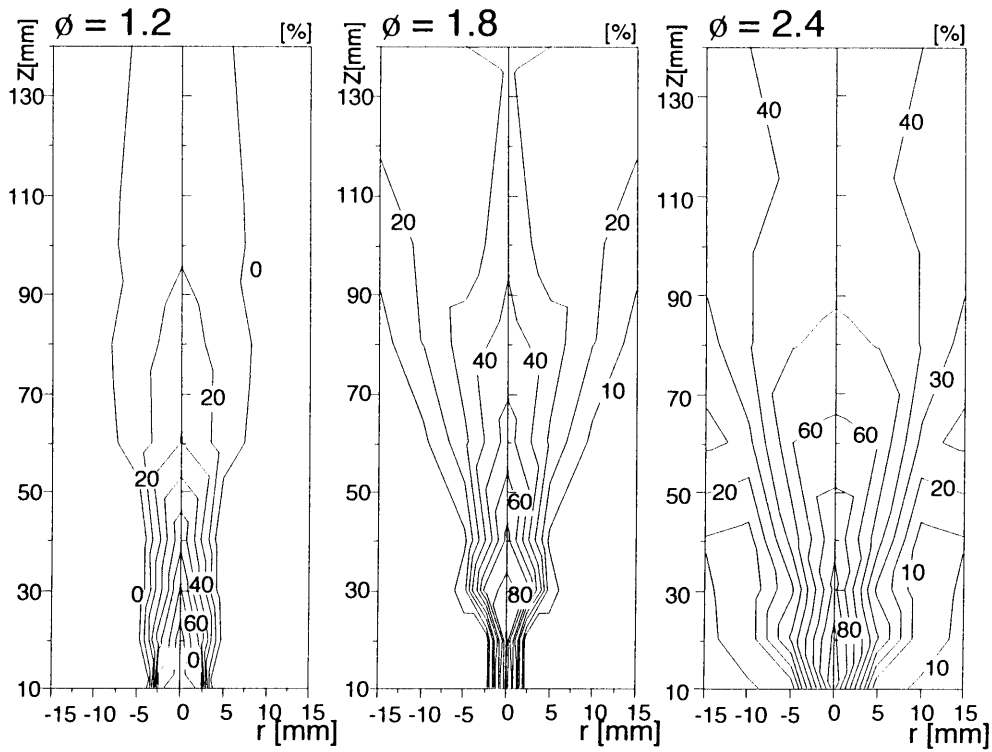


Fig. 2-1-3 Concentration profiles for unburnt hydrogen under no-swirling conditions

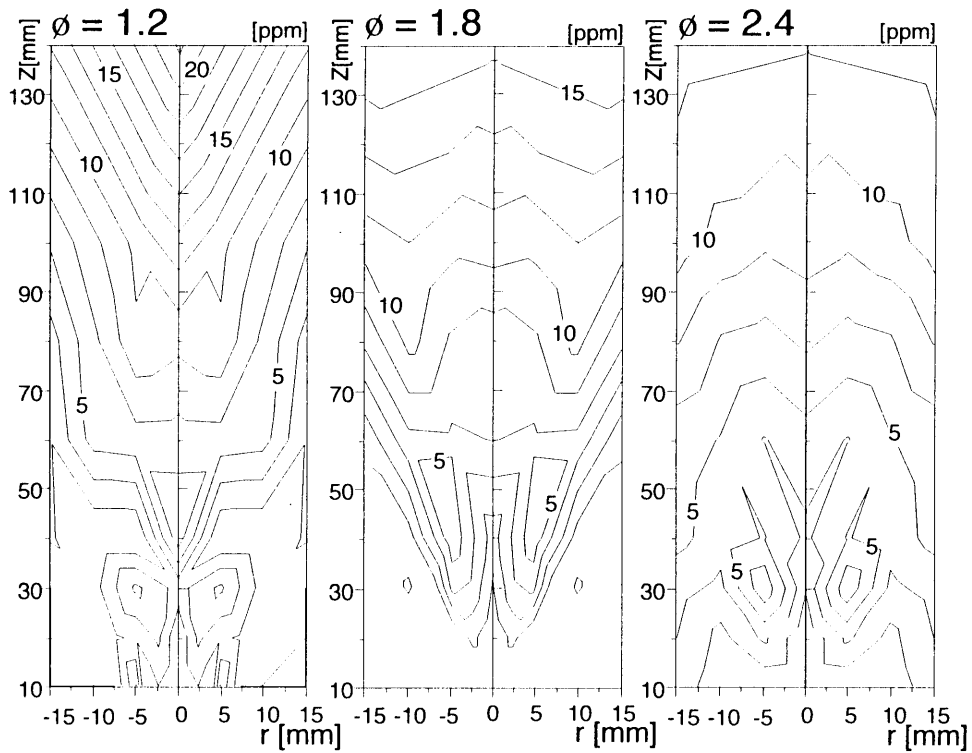


Fig. 2-1-4 Concentration profiles for NO_x under no-swirling conditions

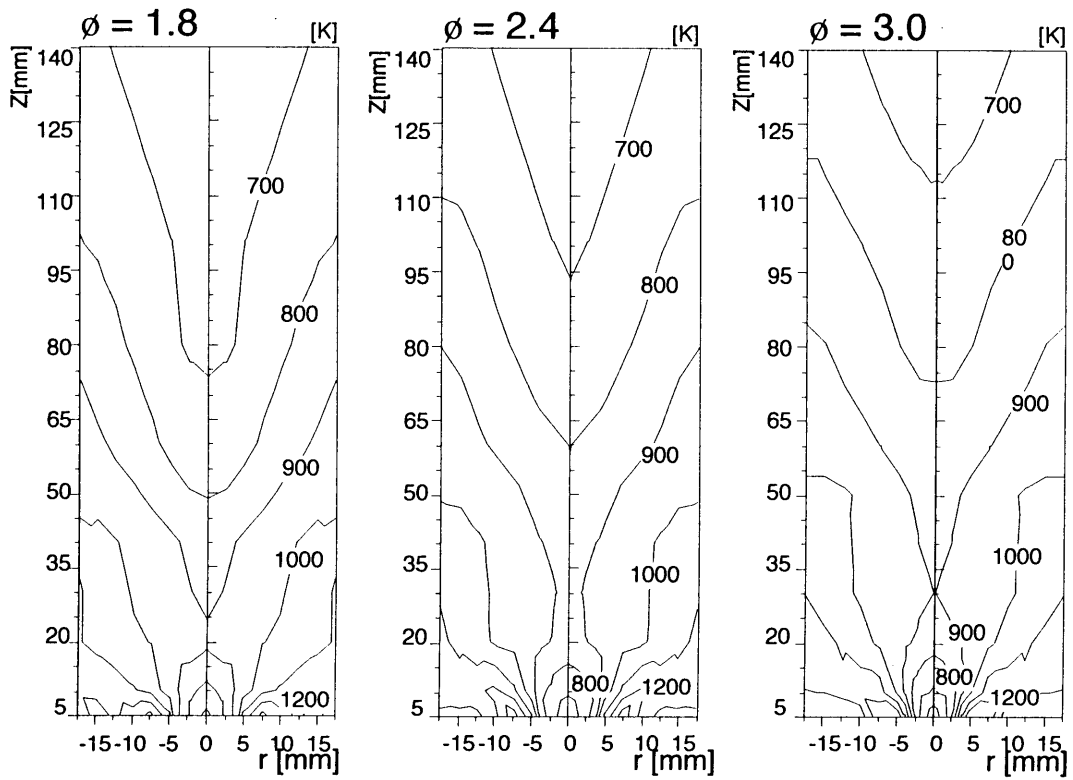


Fig. 2-1-5 Temperature profiles under swirling conditions

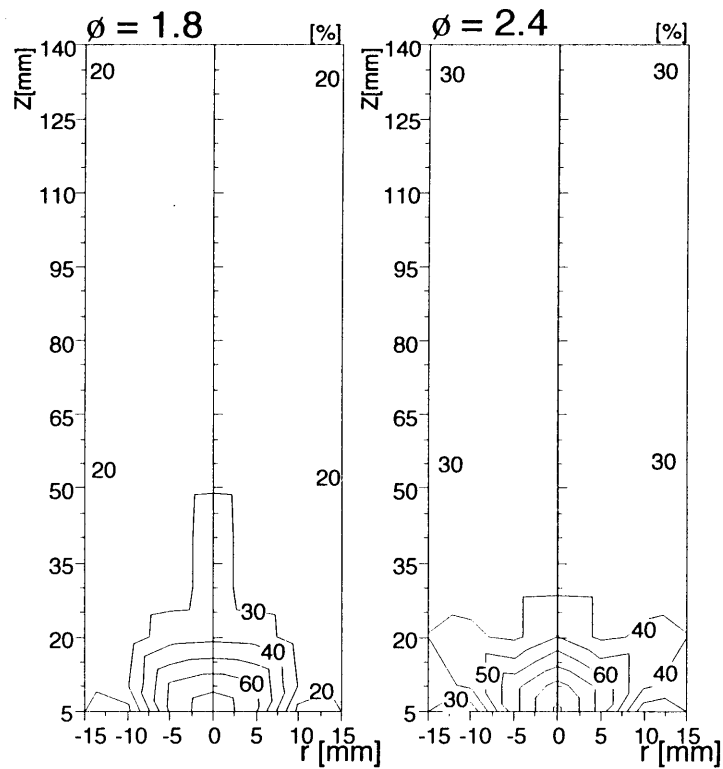


Fig. 2-1-6 Concentration profiles for unburnt hydrogen under swirling conditions

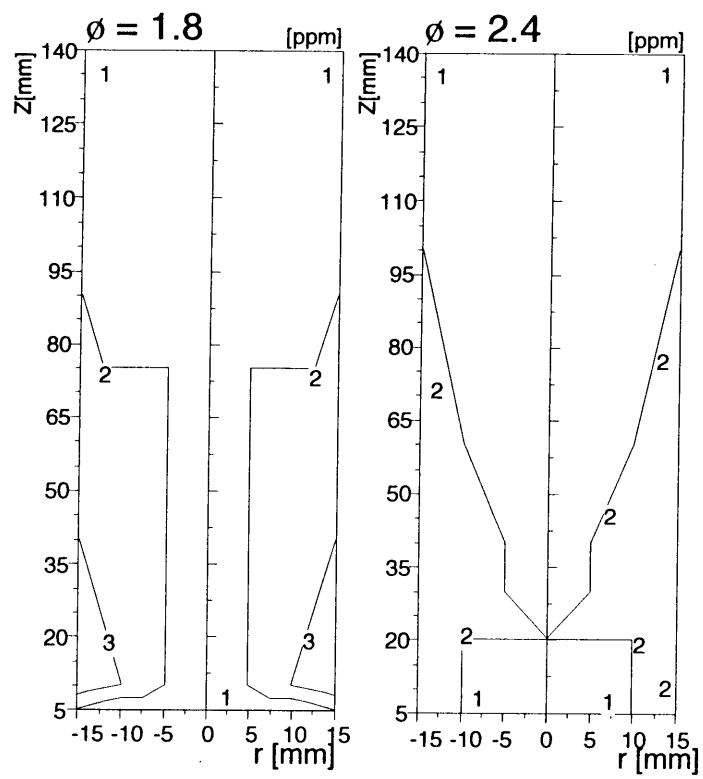


Fig. 2-1-7 Concentration profiles for NO_x under swirling conditions

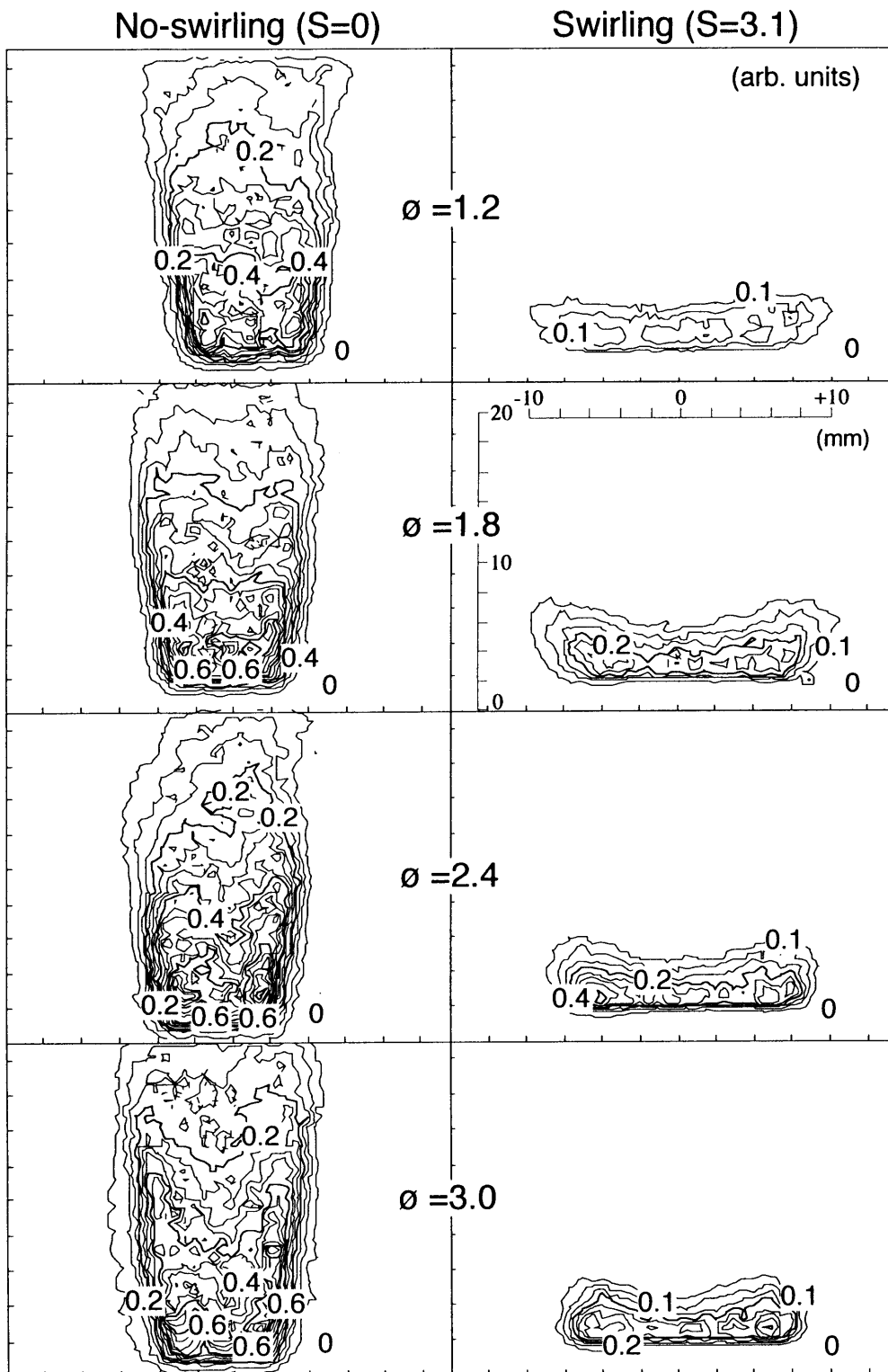


Fig. 2-1-8 Images of flame structures observed from OH emission under no-swirling and swirling conditions

秒で撮影されたものである。図から $S=0$ では、火炎が燃焼器壁へ伸長し、当量比が大きいほどそれが顕著になっている。特に $\phi=3$ では発光像がV字の形状を示し、上開き火炎がはっきり形成していることがわかる。これに対し、 $S=3.1$ の場合、 $S=0$ の場合と比較して明らかに火炎の軸方向長さが大幅に短縮されていることがわかる。また、火炎の半径方向の大きさは当量比が増大するに従い、僅かではあるが小さくなる傾向がある。これらのOHラジカル発光像の直接観察結果から、旋回を与えることおよび当量比を増大することにより火炎の大きさは小さくなることがわかり、先述の温度分布および水素濃度分布測定の結果から推測されたことと一致する。したがって、燃料過濃条件においてより高い当量比にしかつスワールを導入することによって、燃焼器を従来の燃料希薄燃焼器と比較して小型化することが可能であると考えられる。

2・1・4 まとめ

水素を燃料とするケミカルガスタービン用燃焼器の開発のため、常圧条件における水素/空気燃料過濃燃焼の基礎的燃焼特性について実験的に検討した。その結果以下の点が明らかとなった。

- (1)燃料過濃燃焼において、燃焼用空気に旋回を与えることおよび当量比を増大させることにより火炎長が短縮される。したがって、燃焼器を従来の燃料希薄燃焼器と比較して小型化することが可能である。
- (2)燃料過濃燃焼において、燃焼用空気に旋回を与えると NO_x 生成量が低減する。

Nomenclature

S	= swirl number	[-]
ϕ	= equivalence ratio	[-]
Re	= Reynolds number	[-]
Q	= flow rate	[m ³ ·s ⁻¹]
V	= velocity	[m·s ⁻¹]
R	= radial distance	[m]
X	= axial distance from injector outlet	[m]

Literature Cited

- 1) Arai, N., N. Kobayashi, A. Matsunami: Pacific RIM Int. Conf. on Environmental Control Combustion Processes, 6A, Hawaii, USA (1994)
- 2) Burke, S.P., T.E.W. Schumann: Proceedings of the First Symposium on Combustion and the Second Symposium on Combustion, pp.2-11 (1928)
- 3) Beer, J.M., N.A. Chigier: Combustion Aerodynamics, pp.100-146 (1972)

2・2 メタン-空気過濃燃焼場中における C/C コンポジットの劣化特性

2・2・1 研究の目的

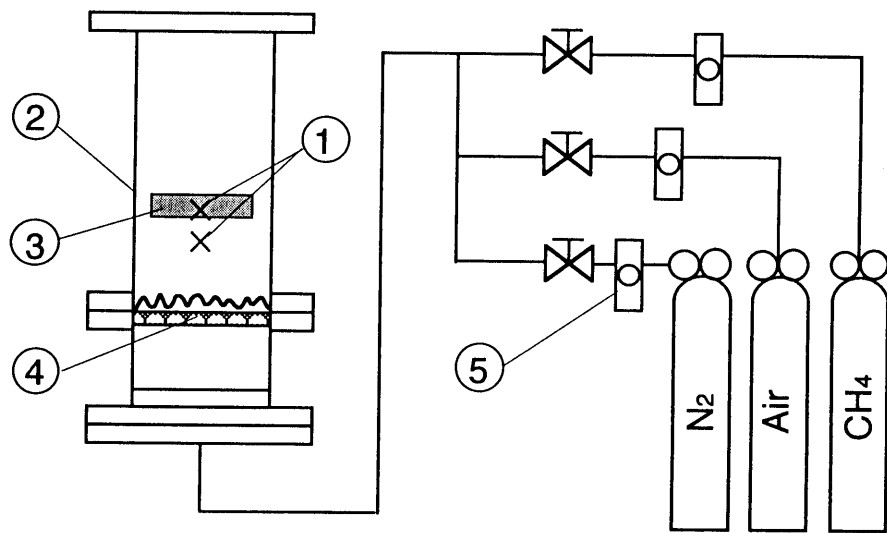
本システムでガスタービンプレード材への適用を想定している C/C コンポジットは、緒言でも述べたように、不活性雰囲気において比強度が高く、1500℃を超える超高温においても優れたクリープ特性を示す。近年では、酸化防止のための表面コーティング技術の開発も盛んに行われ、数多くの報告がなされている。これに対して、本研究で対象となる材料の使用環境は、燃料過濃条件で天然ガス等を空気と高圧燃焼させることによって作られる一酸化炭素、水素、水を比較的多量に含有し、酸素をほとんど含まない。従って本条件における材料劣化のメカニズムの解明や抑制法は、従来の考えとは異なった方法で取り組む必要がある。しかし、この様な系における研究例はほとんどなく、その C/C コンポジットを構造材料に適用した例も見あたらない。

本研究では、燃料過濃燃焼によって作られる高温還元雰囲気中における C/C コンポジットの劣化特性を検討するとともに、劣化抑制技術の開発を行い、ケミカルガスタービン用タービンプレードを開発することを最終的な目的としている。そこで、材料劣化には化学的要因および流体の衝突等による物理的要因が考えられるが、第一段階として、化学的作用による劣化特性を把握するために、層流燃焼器を用いた劣化実験を行うこととした。本節では、まず一般的な耐熱材料の使用環境温度を想定し、約 1200 K~1500 K の温度範囲を実験対象として、燃料過濃なメタン-空気層流予混合燃焼によって作られる高温場中における C/C コンポジットの重量変化の測定および電子顕微鏡による表面観察を行い、その基礎的な劣化特性について検討を行った。

2・2・2 実験

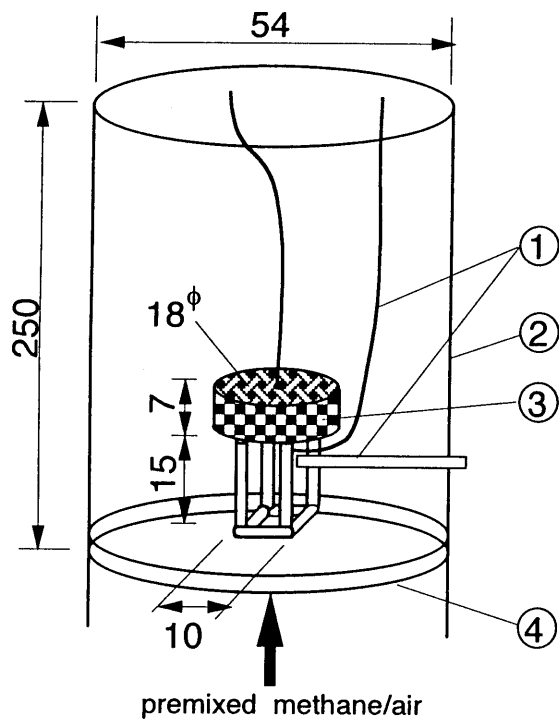
2・2・2・1 実験方法

本実験に用いた実験装置の概略図と詳細図をそれぞれ Fig. 2-2-1 および Fig. 2-2-2 に示す。本装置の反応管は内径 54 mm、長さ 300 mm のステンレス製円管である。ステンレス管内部に底部から高さ 50 mm の位置に、厚さ 10 mm の多孔質セラミックス板が取り付けられている。直径 1 mm のムライトパイプで作成された底面 10×10 mm、高さ 15 mm のサンプルステージが、このセラミックス板上の中央に設置してある。供試試料は直径 18 mm、厚さ 7 mm の円柱形に成形した。その中心に直径 1 mm の穴をあけ熱電対 (B タイプ) を通し、試料を吊せるようにしてある。また、同時に試料の中央で温度を測定し、この温度を試料代表温度とした。メタンおよび空気流量の制御にはマスフローコントローラーを用いた。実験は、メタン-空気予混合燃焼を行い、燃焼器に設置し



- ① Thermocouple
- ② Stainless steel tube
- ③ Testpiece of C/C composite
- ④ Porous ceramic plate
- ⑤ Mass flow controller

Fig. 2-2-1 Schematic drawing of experimental apparatus



- ① Thermocouple
- ② Stainless steel tube
- ③ Testpiece of C/C composite
- ④ Porous ceramic plate

Fig. 2-2-2 Detail of test chamber

た熱電対の示す温度が定常になったのち、試料を燃焼器内に設置した。所定時間後、燃焼を止め窒素でパージし冷却後、電子天秤（最小秤量 100 mg）を用いて試料重量変化を測定するとともに電子顕微鏡による試料の表面状態の観察を行った。また、C/C コンポジットとの比較検討を目的として黒鉛についても同様の実験を行った。

2・2・2・2 試料

本研究で用いた C/C コンポジット（㈱TYK 製）はポリアクリロニトリル系のカーボンファイバーとフェノールのマトリックスを原料として作られたものであり、2次元の積層構造を持つ。本試料の製造プロセスにおける代表的パラメータを Table 2-2-1 に示す。また、比較検討のために人造黒鉛を併せて試料として用いた。それぞれの諸物性値は Table 2-2-2 に示す通りである。

2・2・3 実験結果と考察

2・2・3・1 材料劣化特性

本実験において、試料周りの雰囲気温度分布は試料半径方向に温度差 10 K 以内であることを R 熱電対（線径 0.1 mm）による直接測定によって確認した。また、試料上面と下面の温度差は約 50-80 K 存在したが、実験終了後の試料の観察から上面はほとんど反応していないことが確認されたため本影響は無視できると考えられる。本実験では当量比 ϕ を 0.93、1.3、1.4 の 3 条件で行い、それぞれの試料を設置した位置における燃焼ガスの主要ガス組成を TCD ガスクロマトグラフにより測定した結果は、Table 2-2-3 に示す通りであった。なお、酸素濃度が予混合燃焼にも関わらず燃料過濃条件でも理論平衡値より高いのは、燃焼器壁からの放熱損失による燃焼温度の低下等により理論平衡ガス組成に達していないためと考えられる。

Fig. 2-2-3 に実験に用いた C/C コンポジットの実験前と実験後（反応時間 30 min.）の直接写真を示す。実験前では表面が平滑であることがわかる。さらに、強化繊維配向と垂直方向の断面を観察すると、10 層前後の多層構造を持つことが確認できる。劣化実験後のサンプルの表面は、マトリックスが失われたことによって表面が剥離し、カーボン繊維が露出している様子がわかる。

Fig. 2-2-4 にメタン-空気燃料過濃燃焼によって作られた高温還元雰囲気における、C/C コンポジットと黒鉛の重量変化に対する温度の影響について検討した実験結果を示す。図の縦軸は、試料初期表面積当りの重量減少の大きさを示す。C/C コンポジットの劣化はマトリックスのアモルファス炭素と強化炭素繊維の異なる部位で同時に生じると思われるが、本報告では研究の第 1 ステップとしてこのマクロ的な値を便宜上劣化速度と定義して雰囲気温度および燃料当量比の影響について検討をした。なお、材料の重量減少速度が最大となる時間が熱重量分析による検討から雰囲気温度が約 1500 K 以下では 30 min. 以前に現われ、主としてその時間以前に材料劣化が進行すると推測されたため、Fig. 2-2-4 では反応時間を 30 min. に設定した。図より、C/C コンポジ

Table 2-2-1 Parameters of production process of C/C composite

Carbonization temperature	1273 K
Graphitization temperature	2273 K
Diameter of carbon fiber	7 mm
Number of fibers in a bundle of carbon fibers	12,000

Table 2-2-2 Properties of C/C composite and graphite used for experiments

Properties of C/C composite

apparent porosity	[%]	15.3
apparent specific gravity	[g cm ⁻³]	1.7
bending strength	[kg·cm ⁻²]	1500
tensile strength	[kg·cm ⁻²]	1300
compressive strength	[kg·cm ⁻²]	1000
coefficient of thermal expansion	[× 10 ⁻⁶ K ⁻¹]	1.1*
		8.4**
thermal conductivity	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	104*
		12.8**
shear hardness	[-]	65
carbon fiber content	[vol %]	40
calcined temperature	[K]	2000

* longitudinal direction of fiber

** traverse direction of fiber

Properties of graphite

apparent porosity	[%]	14
apparent specific gravity	[g·cm ⁻³]	1.80
bending strength	[kg·cm ⁻²]	650
tensile strength	[kg·cm ⁻²]	400
compressive strength	[kg·cm ⁻²]	1100
coefficient of thermal expansion	[× 10 ⁻⁶ K ⁻¹]	5.0
thermal conductivity	[W m ⁻¹ ·K ⁻¹]	63.9
shear hardness	[-]	65

Table 2-2-3 Composition of major species in the combustion gases

Equivalence ratio	$\phi=0.93$	$\phi=1.3$	$\phi=1.4$
N ₂	89%	82%	79%
O ₂	1.2	1.1	0.7
CO ₂	10.7	9.8	6.8
CO	0.0	4.6	8.0
H ₂	0.0	1.8	5.5

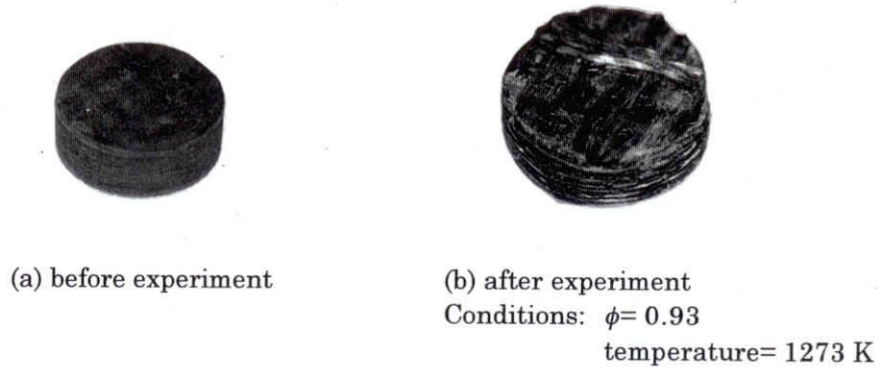


Fig. 2-2-3 Photographs of the C/C composite

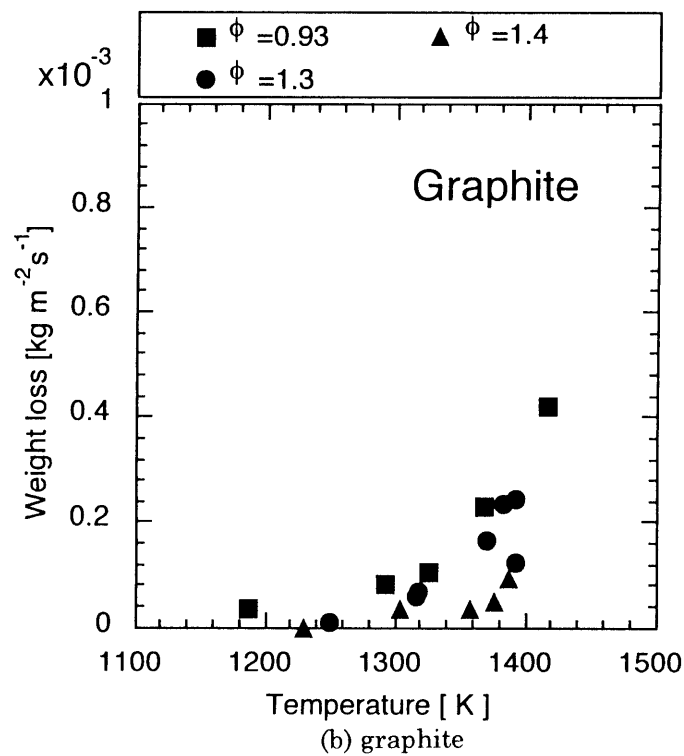
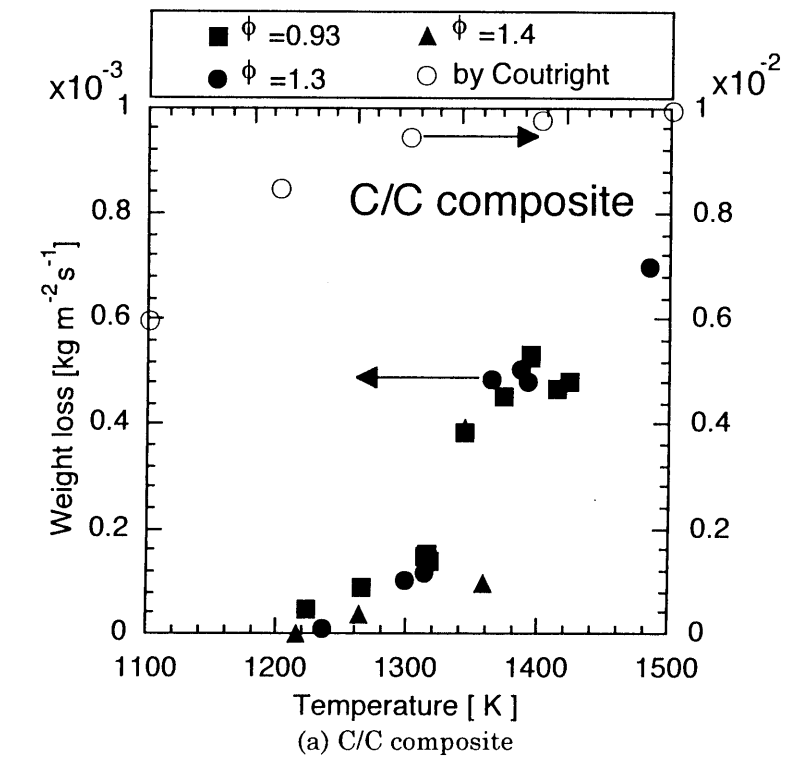


Fig. 2-2-4 Relationship between rate of weight loss and reaction temperature on C/C composite and graphite

ット、黒鉛とともに温度の上昇に伴いその劣化速度は増加していることがわかる。同じ条件下でのC/Cコンポジットと黒鉛とを比較すると、黒鉛の方が劣化速度が小さい。これは、C/Cコンポジットの空隙率が黒鉛と比較して大きいこと、その反応面積が大きいことや、マトリックスの黒鉛化度の違いによるためと考えられる。

黒鉛の場合、温度に対して劣化速度が指数関数的に増加しているが、C/Cコンポジットにおいては約1330 Kを境にして劣化速度がステップ的に急増していることがわかる。実験後のサンプルの状態を目視観察した結果、約1330 K以下では反応劣化により表面のマトリックスの一部が失われ、繊維の一部が露出していたのに対し、反応温度が約1330 Kより高い場合、劣化した材料の一部が表面より崩落していた。これは、炭素繊維層間を固定しているマトリックスの劣化が大きく進行し、表面から繊維層が剥離したためと考えられた。このことから、C/Cコンポジットの劣化は、反応温度1330 K以下では化学反応のみによるものであり、それに対して1330 K以上では、化学反応とともに炭素繊維層の剥離による構造的な材料劣化が複合的に作用するためであると考えられる。

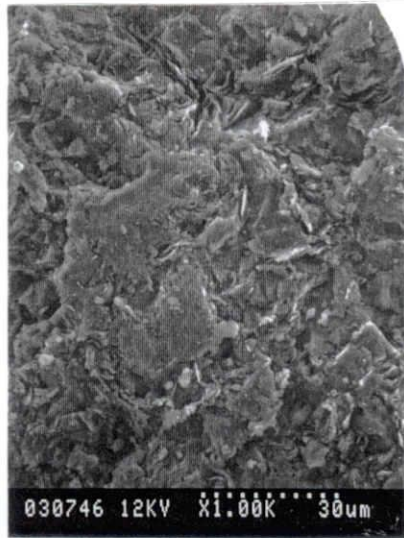
また、劣化速度に及ぼす当量比の影響について、1330 K以下では、C/Cコンポジット、黒鉛の両場合において、当量比が大きいほど劣化速度が小さい。空気中におけるC/Cコンポジットの劣化速度を検討したCourtrightによる結果^{1,2,3)}と比較すると、当該温度範囲では、空気中におけるC/Cコンポジットの酸化劣化速度の反応温度に対する依存性は小さい。しかし構造劣化を伴わない約1330 Kでの劣化速度は、本実験結果と比較して1桁以上も大きいことから、燃料過濃条件で当量比が大きいほど炭素材料の劣化速度を基本的には抑制できると考えられる。この理由として、Jonesら⁴⁾によると黒鉛とH₂Oの高温反応及ぼすH₂添加の影響は、H₂Oに対して数%のH₂添加することによって黒鉛の質量損失を大きく抑制できると報告されていること、および、Table 2-2-3中の酸素濃度が各条件でほとんど同じであるにも関わらず、当量比が大きいほどCOおよびH₂の濃度がより高いことから、炭素の主な劣化反応と考えられるC+H₂O ⇌ CO+H₂の反応平衡が負側へ移動する作用によるものが原因であると考えられる。

さらに1330 Kより高い温度において、C/Cコンポジットの劣化速度は当量比には殆ど依存しておらず、黒鉛の結果とは異なる結果となった。これは、反応温度が約1330 Kでは先述した構造的劣化が支配的になるとともにその大きさが当量比にほとんど依存しないため、総括的な劣化速度は当量比には依存しないと考えられる。

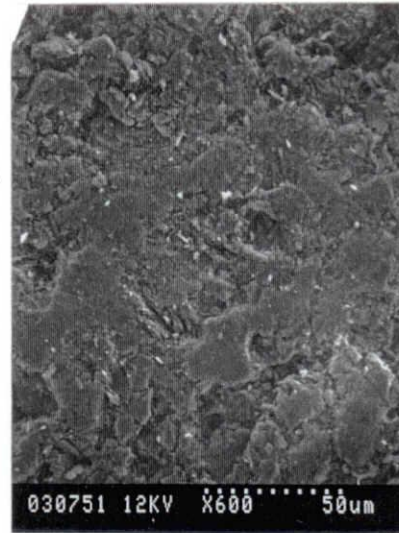
2・2・3・2 走査型電子顕微鏡による材料表面観察

燃焼場での劣化実験を行った後のC/Cコンポジットについて、走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察を行い、その劣化機構について検討を行った。

まず、実験前におけるC/Cコンポジットと黒鉛材料表面の電子顕微鏡写真をFig. 2-2-5に示



(a) C/C composite

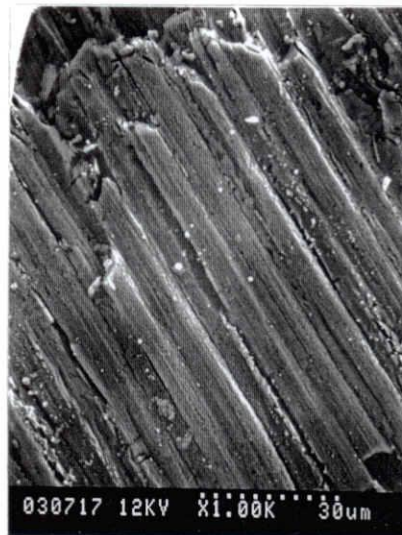


(b) graphite

Fig. 2-2-5 SEM photographs of surface of test piece before experiment

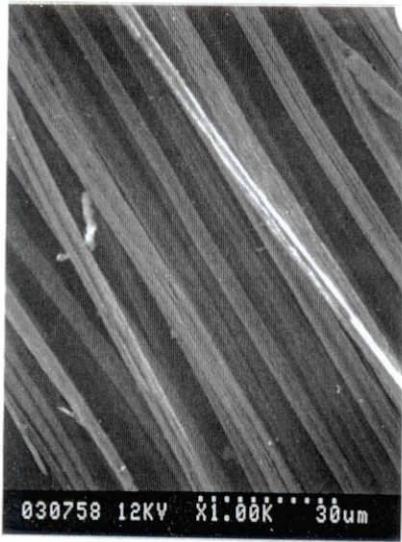


(a) $\phi = 1.1$

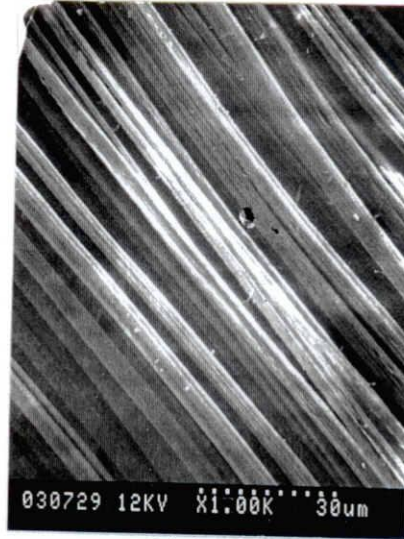


(b) $\phi = 1.5$

Fig. 2-2-6 SEM photographs of surface of C/C composite after experiment
(reaction temperature: 1223 K)

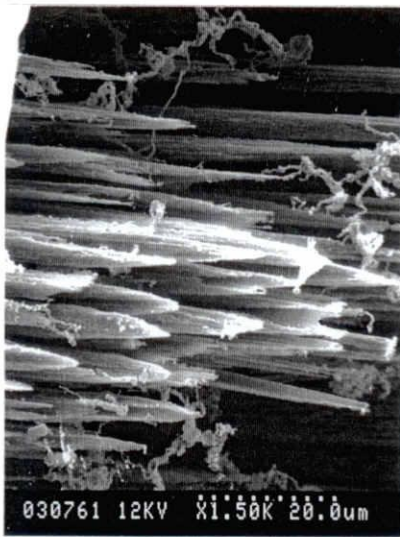


(a) $\phi = 1.1$

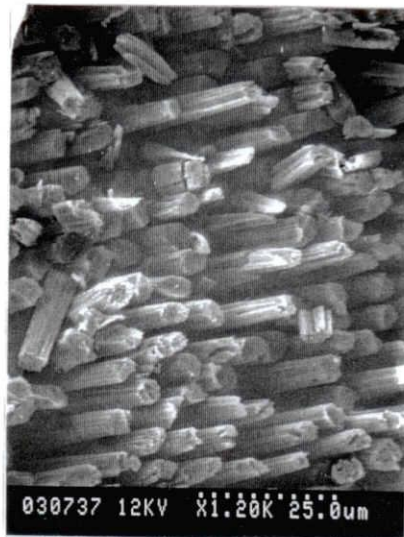


(b) $\phi = 1.5$

Fig. 2-2-7 SEM photographs of surface of C/C composite after experiment (reaction temperature: 1373 K)



(a) $\phi = 1.1$



(b) $\phi = 1.5$

Fig. 2-2-8 SEM photographs of surface on side of C/C composite after experiment (reaction temperature: 1223 K)

す。図からわかるように、強化繊維を被覆する形でマトリックスの黒鉛化が行われ繊維間に黒鉛として成長した小片が多数存在している。Fig. 2-2-6 は、試料代表温度が 1223 K の時の当量比の違いによる劣化反応後の表面状態を比較したものである。図より、当量比 0.93 の場合、強化繊維間に存在していたマトリックスの黒鉛が殆どなく、劣化が大きく進行していることがわかる。それに対して、当量比 1.4 ではマトリックスが実験後においても存在しており、劣化があまり進んでいない。Fig. 2-2-7 は、試料代表温度が約 1373 K の時の当量比の違いによる表面状態を比較したものである。1223 K の時とは異なり、両場合ともマトリックスがほとんど存在せず、反応温度の上昇に伴い劣化が進行している。しかし強化繊維配向に対し垂直方向の試料側面の状態を示した Fig. 2-2-8 より、当量比 0.93 の場合の方が、強化繊維の劣化がより進行している。以上の結果から、当量比をより大きくして雰囲気還元性にすることが、C/C コンポジットの高温劣化の抑制に有効であることが明らかとなった。従ってセラミックスを用いた表面コーティングを複合的に施せば、劣化を大きく抑制することができ、タービンプレード材として C/C コンポジットを使用することが可能になるものと考えられる。

2・2・4 まとめ

燃料過濃燃焼によって作られる高温還元雰囲気中における C/C コンポジットの劣化特性と劣化の抑制効果について実験的検討をすることを目的として、燃料過濃なメタン/空気予混合燃焼場中における C/C コンポジットの劣化特性についての基礎的検討を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) C/C コンポジットの劣化速度は、温度の上昇に伴い大きくなり、約 1330 K 以上では、化学反応とともに構造的な材料劣化が複合的に作用する。
- 2) 燃料過濃燃焼によって作られる還元雰囲気において、当量比の増大による劣化の抑制が認められたが、その効果は雰囲気温度が高いほど小さくなる。

Literature Cited

- 1) Pierre, G. R. St.: 3rd Int. Sym. Ultra-high Temperature Materials '93, pp.21-32, Japan (1993)
- 2) Courtright, E.L.: WRDC, U.S. Air Force, Report WL-TR-92-4009, March (1992)
- 3) Courtright, E.L.: WRDC, U.S. Air Force, Report WL-TR-91-4061, September (1992)
- 4) Jones, L.E., P.A. Thrower, P.L. Walker, Jr.: Carbon, 24, pp.51-59 (1986)

2・3 SiC／ガラス質・二層被覆による C／C コンポジットの高温耐熱性の改善

2・3・1 研究の目的

C／C コンポジットは炭素のみから成る材料であるため容易に酸化する性質を持ち、空気や酸素が存在する雰囲気では約 773K 以上になると劣化が激しく起こる。これらの劣化を抑制する方法として、SiC と SiO₂ の二層被覆による手法が非常に有効であることが既に報告されている^{1, 2, 3)}。これらの報告では、CVD (Chemical Vapor Deposition : 化学蒸着) 手法が耐熱被覆層を形成するために用いられているが、タービン翼等の複雑な 3 次元形状を有する対象物の表面を本手法を用いて均一に被覆することは、現段階では困難であると考えられる。さらに CVD 法によって形成される被覆層は、気相中で化学反応によって生成される物質が基材表面に蒸着するのみであるために、基材と蒸着物質間に不連続相が形成され基材と蒸着物質が剥離しやすい欠点を有する。一方、パックスセメンテーション法は、被覆原材料中に基材を高温条件下において静置するという極めて単純な手法ではあるが、被覆原材料粉体と基材の炭素とを化学的に反応させて被覆層を形成させる手法であるため、基材と被覆層との密着性の点で CVD による被覆法と比較して優れるとともに、任意の形状の被覆が可能である。

そこで本研究では、パックスセメンテーション法を用いた SiC／ガラス質・二層被覆による耐熱特性の効果について実験的検討を行うとともに、クラックシール材であるガラス質の材料最適化のための検討も併せて実施した。

2・3・2 試料および実験方法

2・3・2・1 C／C コンポジットおよび被覆原料

実験に用いた C／C コンポジットは、第 2・2 節と同じフェノール系 2D 材でありその主な物性値等は Table 2-3-1 の通りである。第二次被覆材のガラス質材に用いた原料は、金属 Si (純度 98%, 平均粒径 44 μm), Al₂O₃ (純度 99%, 平均粒径 10 μm), B₄C (純度 95%, 平均粒径 10 μm), SiC (純度 98%, 平均粒径 10 μm), ZrSi₂ (純度 99%, 平均粒径 10 μm) の各粉体状の試料を用いた。

2・3・2・2 被覆層の形成方法

Fig. 2-3-1 にパックスセメンテーションに用いた装置の概略図を示す。金属 Si と SiC を 1:1 (wt%) に混合した被覆材粒子をグラファイトのつぼに充填して、その中に縦 30 mm×横 30 mm×厚み 10 mm に成形した C／C コンポジットを埋め込み、アルゴン雰囲気中の温度 1873 K で 10 時間加熱した。これにより基材表面に平均 50 μm の SiC 層を形成した。

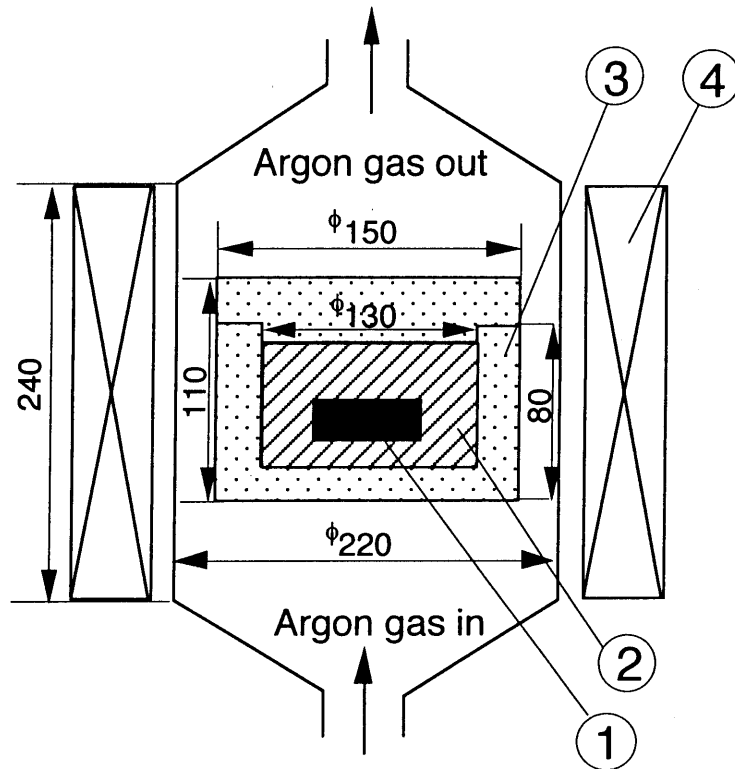
第二次被覆は、Table 2-3-2 に示すセラミック混合粉体スラリーに浸漬させ、これを乾燥させて形成した。なお被覆層は後述する耐熱実験時の試料予熱時にガラス質へ転化させた。Fig. 2-3-2 に試料 No.3 の断面 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) 写真を示す。SEM 写真より C／C コンポ

Table 2-3-1 Properties of C/C composite

Carbon fiber		PAN, TORACA-T300
Fiber arrangement		2 dimension
Heat treatment temperature		2273 K
Fiber volume fraction		40 vol%
Density		1.7 g·cm ³
Tensile strength		130 MPa
Thermal conductivity	(parallel)	100 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
	(vertical)	13 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Coefficient thermal expansion	(parallel)	1.1×10 ⁻⁶ K ⁻¹
	(vertical)	8.4×10 ⁻⁶ K ⁻¹

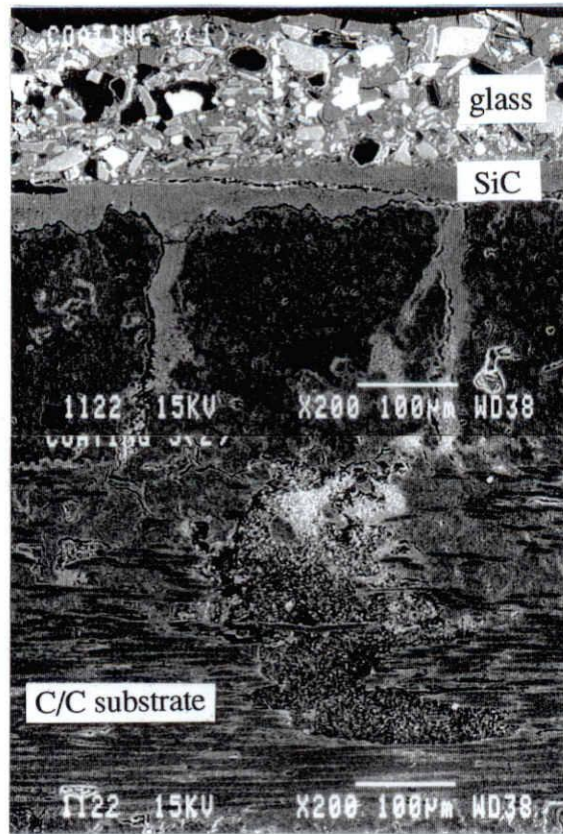
Table 2-3-2 The mixture fractions of powders used for glass-coating

Component	Sample No.					
	1	2	3	4	5	6
Si	20 (%)	-	25 (%)	25 (%)	25 (%)	25 (%)
Al ₂ O ₃	20	25 (%)	-	25	25	25
B ₄ C	20	25	25	-	25	25
SiC	20	25	25	25	-	25
ZrSi ₂	20	25	25	25	25	-



- ① Specimen
- ② Mixture for packing
- ③ Graphite crucible
- ④ Electric furnace

Fig. 2-3-1 Schematic drawing of furnace used for pack cementation



SEM photograph



Image of Si- element by EDX analysis

Fig. 2-3-2 EPMA photographs of cross section of the No. 3 specimen

ジット上の被覆層は基材表面に密着しており、Si 原子のエネルギー分散型 X 線 (Energy Dispersive X-ray; EDX) 写真から SiC が基材のクラックを効果的にシールしていることがわかる。なお被覆層の平均厚みは約 200 μm であった。また、SEM 写真と EDX 写真の比較から、Si 原子が基材の深さ方向に拡散しコンバージョン層を形成している様子が伺われる。

これらの観察を基に二層被覆のイメージを模式的に示したのが Fig. 2-3-3 である。SiC 第 1 次層は C/C コンポジット基材表面に形成され、SiC は同時に基材が有するクラックをシールする。さらに Si 原子が深さ方向へ拡散することにより SiC 層と C/C コンポジット基材との間にコンバージョン層を形成し、SiC 層と基材の密着性を強化している。そして第二次層のガラス質は、SiC 層に発生するクラックをシールしている。

2・3・2・3 耐熱実験方法

上述した方法で作製された被覆 C/C コンポジットの耐熱実験は、強制空気対流式電気加熱炉を用いて行った。試料を加熱炉に設置し、4 時間で所定の実験温度 (1573 K または 1773 K) まで昇温し、10 時間その温度に保持した。その後加熱を止め室温まで放冷し、重量測定および EPMA 等による観察を行った。

2・3・3 実験結果および考察

温度 1573K, 曝露時間 10 時間の耐熱実験における試料の重量減少の結果を Table 2-3-3 に示す。第二次層ガラス物質に B (ボロン) を含有しない試料 No.4 のみが大きく重量が減少したことがわかる。これよりボロン成分を添加することにより 1573 K の空气中において耐熱特性を強化できるものと推測された。この理由としては、平衡論的考察から本温度条件では $\text{B}_4\text{C}(\text{s}) + 4\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + \text{CO}_2$ の反応が生じ、熔融した B_2O_3 が酸素の侵入を抑制することが考えられる。

温度 1773 K, 曝露時間 10 時間の耐熱実験における試料の重量減少の結果を Table 2-3-4 に示す。また、実験前と実験後の試料の直接写真を Fig. 2-3-4 に示す。温度 1773 K では第二次層のガラス質に Al_2O_3 を含有しない試料 No.3 が初期重量をほぼ保持し、他の試料は大きく劣化した。これより Al_2O_3 成分は温度 1773 K の条件ではガラス質が酸素の侵入を抑制する効果を低減してしまうものと推測された。また 1573 K において酸素の拡散に抑制効果があったボロン成分は温度 1773 K ではその効果が認められなかった。これは 1773 K では B_2O_3 が蒸発してしまうためではないかと考えられる。

Fig. 2-3-5 および Fig. 2-3-6 に 1773 K における耐熱実験前後の試料 No.3 の断面 SEM 写真をそれぞれ示す。これらより被覆層は実験前後のいずれにおいても基材と密着し安定した層を形成していることがわかる。比較のために Fig. 2-3-7 に 1773 K における耐熱実験後の試料 No.2 の断面 SEM 写真を示す。これより第二次層に多数の大きな気泡が見受けられ、初期に形成された平面状のガラス質層が破壊されもはや SiC 層のクラックをシールする役割を果たさなくなってしまうものと考えられる。なおこの気泡は $2\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{SiO} + \text{O}_2$ の反応によって生じたものと考えられる。

次に SiC 層のクラックシール材であるガラス質の材料最適化のために、ガラス物質へ添加するシリ

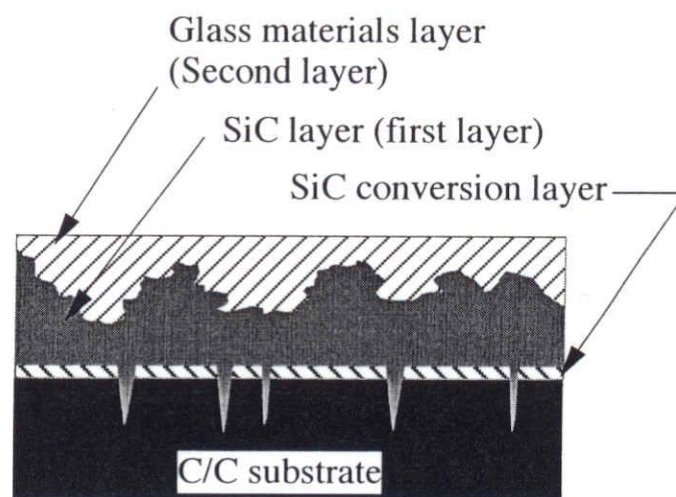


Fig. 2-3-3 Illustration of double layer coating with SiC and glass materials by using pack-cementation method

Table 2-3-3 Results of oxidation test of the specimens (No. 1 - 6)
at 1573K in air for 10 hrs

Sample No.	Weight of sample before test (g)	Weight of sample after test (g)	Weight loss fraction (wt%)
1	25.7	25.6	0.4
2	25.0	24.5	2.0
3	24.9	24.9	0.0
4	25.6	3.6	85.9
5	25.8	25.3	1.9
6	27.1	24.5	9.6

Table 2-3-4 Results of oxidation test of the specimens (No. 1 - 6)
at 1773K in air for 10 hrs

Sample No.	Weight of sample before test (g)	Weight of sample after test (g)	Weight loss fraction (wt%)
1	26.6	3.4	87.2
2	25.1	1.8	92.8
3	25.0	24.2	3.2
4	24.6	5.3	78.5
5	24.5	1.1	95.5
6	24.0	1.5	93.8

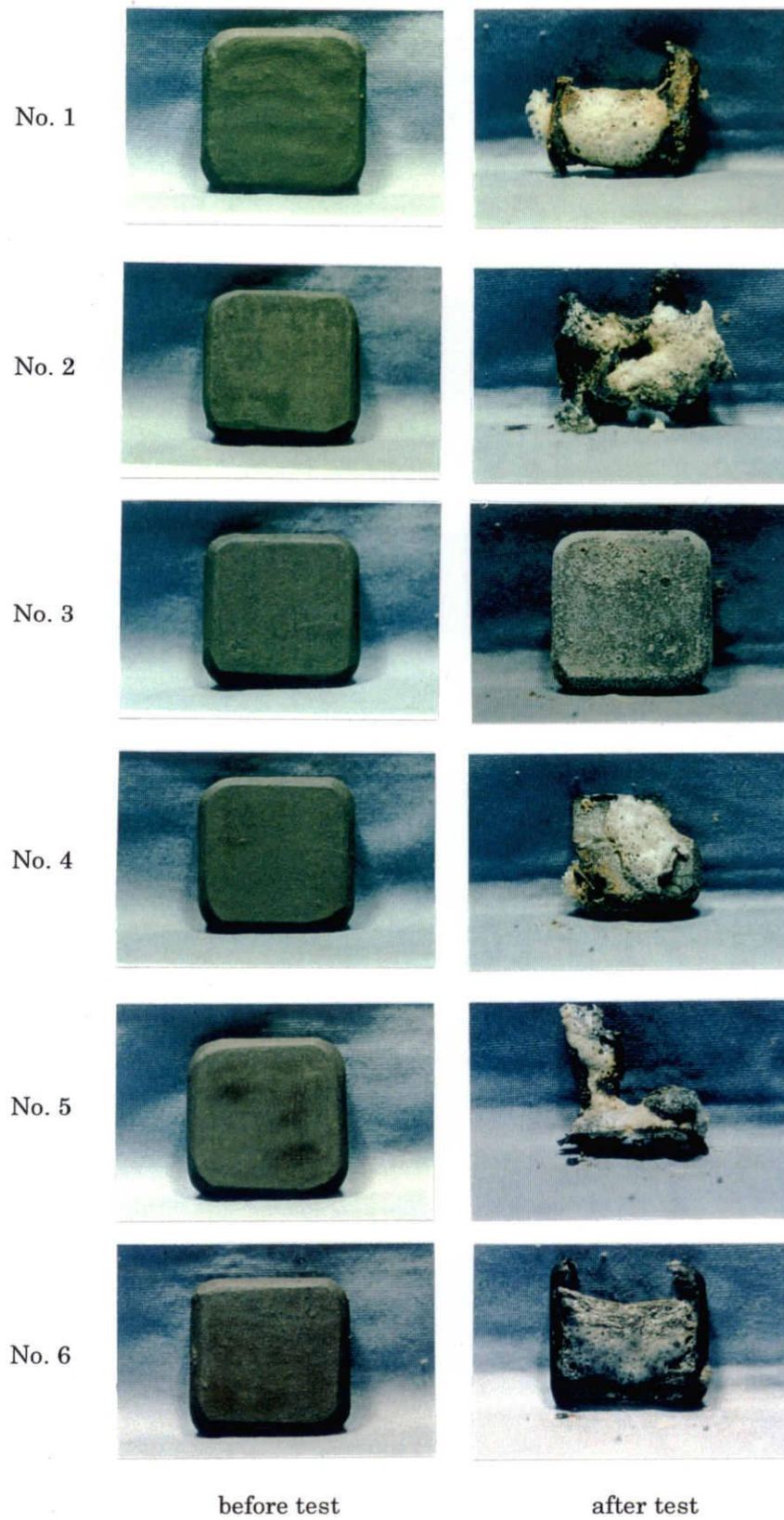


Fig. 2-3-4 Photographs of the specimens (No. 1 - 6) before/after oxidation test at 1773 K in air for 10 hrs



Fig. 2-3-5 Photograph of cross section of the No. 3 specimen before oxidation test



Fig. 2-3-6 Photograph of cross section of the No. 3 specimen after oxidation test at 1773K in air for 10 hrs

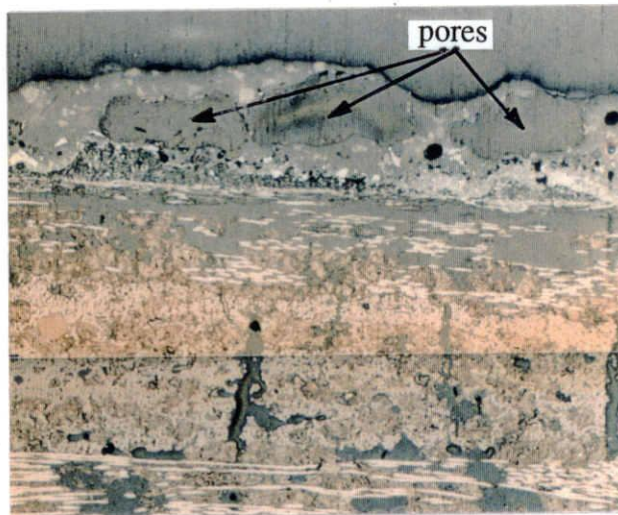


Fig. 2-3-7 Photograph of cross section of the No. 2 specimen after oxidation test at 1773K in air for 10 hrs

サイド (MSi_x , M: metal) の種類と耐熱性能の関連について検討した。用いたシリサイドは既に検討した $ZrSi_2$ に代え、 $CrSi_2$, WSi_2 , $HfSi_2$, $TiSi_2$, $MoSi_2$, $IrSi_2$ をガラス質に添加して耐熱性能の違いを検討した。各々のガラス質粉体の組成は Table 2-3-5 に示すとおりである。Table 2-3-6 に温度 1773 K, 曝露時間 10 時間の耐熱実験結果を示す。これより検討したシリサイドのうちで $HfSi_2$ を添加した試料 No.9 がもっとも優れた耐熱性を有することがわかった。Fig. 2-3-8 に曝露実験後の試料 No.9 の断面 SEM 写真を示す。これより先述した $ZrSi_2$ の結果と同様に基材と被覆層との剥離等は認められず、優れた耐熱特性を有することが写真観察からも確認できる。この理由として、 $ZrSi_2$, $HfSi_2$ が第二次層中の $2SiO_2 \rightarrow 2SiO + O_2$ の反応を抑制するためにガラス層に気泡が生じることがないためではないかと考えられる。

Table 2-3-5 The mixture fractions of powders used for glass-coating

Component	Sample No.						
	7	8	9	10	11	12	13
Si	25 (%)	25 (%)	25 (%)	25 (%)	25 (%)	25 (%)	33.3 (%)
B_4C	25	25	25	25	25	25	33.3
SiC	25	25	25	25	25	25	33.3
Silicide	$CrSi_2$	WSi_2	$HfSi_2$	$TiSi_2$	$MoSi_2$	IrSi	-
	25	25	25	25	25	25	

Table 2-3-6 Results of oxidation test of the specimens (No. 7 - 13)
at 1773K in air for 10 hrs

Sample No. (Silicide)	Weight of sample before test (g)	Weight of sample after test (g)	Weight loss fraction (wt%)
7 (CrSi ₂)	22.0	21.4	2.7
8 (WSi ₂)	24.2	22.0	9.0
9 (HfSi ₂)	22.5	22.3	0.9
10 (TiSi ₂)	21.5	2.3	90.3
11 (MoSi ₂)	23.7	20.0	15.6
12 (IrSi ₂)	25.5	24.1	5.5
13 (-)	25.1	17.7	29.4

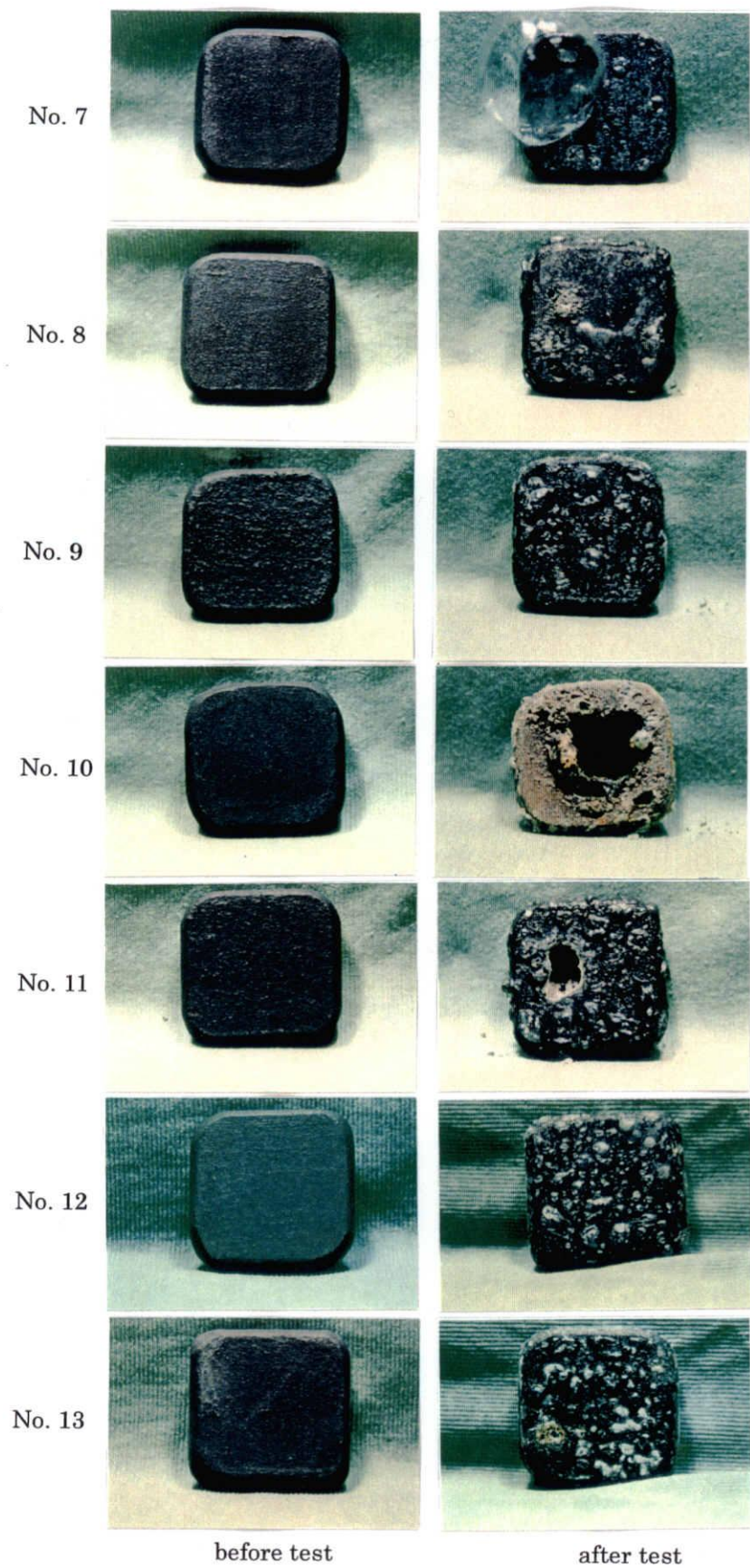


Fig. 2-3-8 Photographs of the specimens (No. 7 - 13) before/after oxidation test at 1773 K in air for 10 hrs

2・3・4 まとめ

バックセメンテーション法を用いた SiC/ガラス質・二層被覆による C/C コンポジットの耐熱特性の改善効果について実験的検討を行うとともに、クラックシール材であるガラス質の材料最適化の検討を併せて行い、次の結論を得た。

- (1) 温度 1573K の条件下では、第二次層のガラス質中に B_4C を添加することで耐熱性を大きく向上させることができる。
- (2) 温度 1773K では B_4C の添加は有効ではないが、第二次層のガラス質にシリサイドとして $ZrSi_2$ あるいは $HfSi_2$ を添加することで耐熱性を大きく向上させることができる。
- (3) 温度 1773K では、第二次層のガラス質に Al_2O_3 を添加すると耐熱性が大きく低下する。

Literature Cited

- 1) St. Pierre, G.R.: Proceedings of The 3rd International Symposium on Ultra-high Temperature Materials '93 in Tajimi, pp.21-32 (1993)
- 2) Han, K. H., H. Ono, K.S. Goto, G.R.St. Pierre: Journal of the Electrochemical Society, 134, 4, pp.1003-1009 (1987)
- 3) Strife, J.R., J.E. Sheehan: Ceramic Bulletin, 62, 2, pp.369-374 (1988)

第 2 章 結言

燃焼によるエクセルギー損失および排ガスが持ち去る熱損失を極小とし、従来の複合発電システムより高い熱-動力エネルギー変換効率を実現するために、燃料過濃燃焼を用いるケミカルガスタービンを基軸とした複合発電システムを提案し、その要素課題について検討した。

第 2・1 節では、燃焼プロセスによるエクセルギー損失が一般の燃料の中でも最小であり、エネルギー変換効率を変換原理そのものから向上させることができる水素燃料を本ガスタービンに適用するための燃料過濃燃焼器の設計指針を得ることを目的に、常圧条件において水素燃料過濃燃焼実験を行い、その燃焼基礎特性を実験的に検討した。その結果、燃料過濃燃焼において、燃焼用空気に旋回を与えることおよび当量比を増大することにより火炎の大きさは小さくなること、ならびに、燃料過濃燃焼において燃焼用空気に旋回を与えると NO_x 生成量が低減することを明らかにした。

第 2・2 節では、本システムでガスタービンプレード材への適用を想定している C/C コンポジットの燃料過濃燃焼によって作られる高温還元雰囲気中における劣化特性を検討するとともに、劣化抑制技術の開発を行い、ケミカルガスタービン用タービンプレードを開発することを最終的な目的として、化学的作用による劣化特性を把握するために、燃料過濃なメタン/空気予混合燃焼場中における C/C コンポジットの劣化特性についての基礎的検討を行った。その結果、C/C コンポジットの劣化速度は、温度の上昇に伴い大きくなり、約 1330 K 以上では、化学反応とともに構造的な材料劣化が複合的に作用すること、および、燃料過濃燃焼によって作られる還元雰囲気において、当量比の増大による劣化の抑制が認められたが、その効果は雰囲気温度が高いほど小さくなることを明らかにした。

第 2・3 節では、C/C コンポジットの高温劣化を抑制する手法の開発を行うことを目的に、被覆原材料粉体と基材の炭素とを化学的に反応させて被覆層を形成させ、基材と被覆層との密着性の点で CVD による被覆法と比較して優れる手法であるパックスメンテーション法を用いた SiC/ガラス質・二層被覆による耐熱特性の改善効果について実験的検討を行うとともに、クラックシール材であるガラス質の材料最適化の検討を併せて行った。その結果、温度 1573K の条件下では、第二次層のガラス質中に B_4C を添加することで耐熱性を大きく向上させることができること、温度 1773K では B_4C の添加は有効ではないが、第二次層のガラス質にシリサイドとして ZrSi_2 あるいは HfSi_2 を添加することで耐熱性を大きく向上させることができること、ならびに、温度 1773K では、第二次層のガラス質に Al_2O_3 を添加すると耐熱性が大きく低下することを明らかにした。

第3章

光－化学エネルギー変換を目的とする
噴霧熱分解微粒子製造法に関する研究

第3章 光－化学エネルギー変換を目的とする噴霧熱分解微粒子製造法に関する研究

緒言

1 微粒子を用いる光－化学エネルギー変換

1・1 光触媒

光エネルギーを吸収し、これを化学エネルギーに変換する方法の一つに、光触媒微粒子がある。これは、1971年に本多、藤嶋によりTiO₂電極を用いる水の光増感電解が見出され¹⁾、光エネルギー変換の見地から注目を浴びて以来、世界各国で活発に研究が行われるようになった。

光触媒とは、TiO₂、CdSなどの半導体の微粒子を水の中、または水－有機物の中に懸濁し、紫外光や可視光を照射すると水素等が発生する作用で、光触媒微粒子はこの作用を有する半導体の微粒子、あるいは半導体と電極物質（通常はPt）を複合した微粒子である²⁻⁴⁾。半導体がそのバンドギャップ以上のエネルギーを吸収すると、伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生ずる。微粒子の中で生じたこれら電子、正孔は拡散して直ちに微粒子の表面に達し、電子は表面に存在するプロトン還元し水素を発生させ、正孔は水や有機物の電子を奪い酸化分解を起こす。

光触媒反応は、一般には光電気化学セルを用いて行われるが、この光半導体微粒子を用いれば、光によって生成した電子、正孔の拡散距離が粒子サイズ程度もしくはそれより大きいとき、直ちに表面に達して反応を起こすので、大きいサイズの粒子と比べて微粒子は非常に大きい反応性を示し、顕著な効果が現れる⁵⁾。

このような観点から、十数年来、世界的に光触媒微粒子を用いた研究が盛んに行われ、新規の微粒子の開発も行われてきた。川合ら⁶⁻⁹⁾は、Pt/TiO₂/RuO₂複合系にすると、H₂O分解反応が進行することを見出した。Duonghongら¹⁰⁾も同様に30%前後の高い量子効率で水の光分解が可能であることを報告した。以来、主としてPtとの複合微粒子や、SrTiO₃などの複酸化物微粒子など、複合系の微粒子を中心として新しい光触媒微粒子の模索が続けられている¹¹⁻²⁴⁾。

1・2 光触媒微粒子の応用

光触媒微粒子は、水の分解に代表される光－化学エネルギー直接変換のみならず、その強い酸化力を利用して様々な応用が考えられている。

1・2・1 排水処理²⁵⁾

光触媒作用の強い酸化力により有機物を完全分解することができる。微生物を用いる排水処理では処理速度がpHに強く依存し、その制御を精密に行う必要があるが、無機材料の光触媒微粒子を

用れば、環境変化に大きく依存しない排水処理システムを組むことが可能になるものと期待される。

1・2・2 水性ガス生成反応²⁶⁾

$C+H_2O\rightarrow CO+H_2$ ($\Delta G^\circ=104.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), $1/2C+H_2O\rightarrow 1/2CO_2+H_2$ ($\Delta G^\circ=47.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)で示される水性ガス反応は $\Delta G^\circ>0$ であるため、高温にしないと反応は進行しない。ところが、光触媒を用いることにより、この反応を室温で起こすことができることが報告されている。Pt/TiO₂を用いた研究では、後者の反応しか生じないと報告されているが、RuO₂/TiO₂を用いた液相反応で低い効率ながらCOが生成することが報告されている。この方法を用いれば、燃料としては用いることが難しい低品位炭素燃料をガス化し利用することが可能になるものと期待される。

1・2・3 CO₂還元による有機物質の合成²⁷⁾

光触媒を用いた有機物質の合成例が過去に数多く報告されている。1979年 Reicheら^{28, 29)}はPt/TiO₂を用いて、メタン・アンモニア・水の混合物を光照射すると、グリシン、アラニン、セリン、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸が生成することを報告した。川合ら³⁰⁾はグルコースとアンモニアの混合体をPt/TiO₂存在下で光照射すると、数種のアミノ酸とともにポリペプチドが生成することを見出した。有光ら³¹⁾はRuO₂/TiO₂等を用い*t*-ブタノールと酢酸メチルから、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールとエチレングリコールジアセテートが生成することを見出した。これは光触媒反応でC-C結合形成が起こることを示したもので注目を集めた。このように、光触媒を用いて様々な有機物質を合成することが可能であることが示されたが、将来はこれらの反応を、地球温暖化ガスと位置付けられているCO₂ガスから有機物質の合成、つまり人工光合成の実現につながることを期待される。

2 微粒子材料の機能とその制御^{32 - 36)}

微粒子材料は、工業的ハンドリングの容易さのためにその形態が求められた時代から、1960年に久保が金属の微粒化による表面効果に関する発表³⁷⁾や、1971年に本多、藤島によるTiO₂の光増感電解（光触媒作用）の報告³⁸⁾などに代表されるように、新しい機能を発現させるために微細構造が制御された新しい材料へとその位置付けが高まり注目を集めるようになった。それに伴い、微粒子製造方法に関する研究も精力的に取り組まれるようになった。

伝統的な微粒子材料と新しいその材料との差異は、単に前者が天然物質あるいはこれに近い物質を粉砕操作によって生産されたことに対し、後者は他種類の物質の中から選択し人工的に合成されたものというように、原材料の差異だけでなくその製造法も著しく異なる。新しい微粒子材料の研究は、作製方法と微細構造、あるいは微細構造と物性のキャラクター化によって、微細構造や物性を制御し、高度の機能を持った材料を開発しようとするものである。

これらの微粒子材料に対する物性あるいは機能的な要求は、近年一段と高度化かつ多様化してきた。

このため、単成分の無機材料をより高純度で欠陥の少ないものとする努力がなされている一方で、単成分の材料では対応できないような要求に対しては、多成分の複合系あるいは化合物系の材料を用いて、高度化あるいは多様化させる検討が行われている。複合系あるいは化合物系では、出現する微細構造の種類、あるいは物性の範囲や組み合わせの数は、飛躍的に増加し、多様な物性の要求に応えることができる。

微粒子材料のうち、最も応用用途が広いセラミックスにおいても、近年盛んに複合系あるいは化合物系の研究開発が行われるようになってきた。これらの多成分系の焼結体の作製において、従来は通常、別々に合成された単成分の粉体を機械的に混合する手法がとられてきた。しかしながら、複合系あるいは化合物系においては、各成分の分布状態が極めて重要で、均一に混合、化合、あるいは分散していることが、しばしば非常に重要である。このような場合、焼結体の原料となる粉体の段階で、各成分が均一に混合、化合、あるいは複合していることが望まれる。この目的に対して、これまでさまざまな微粒子製造法が検討されてきた。

3 微粒子の製造法^{38 - 44)}

一般に、微粒子はバルク状の物質に比べて特異な特性を示し、近年、触媒材料、焼結体（セラミックス）材料、光学材料、電子材料、磁性材料など、各種原料としての幅広い応用用途が期待されている。現在では、白色顔料用の TiO₂ 微粒子、希釈冷凍機の熱交換器での伝熱促進材としての Ag 微粒子、あるいはガスセンサー素材としての SnO₂、ZnO 微粒子など、すでに実用に供されている例も非常に多い。

こうした微粒子の様々な利用が考えられる中で、用途に応じて要求される微粒子も多種多様に亘っており、単成分の場合でも、微細化、高純度化などの点でより厳しくなっているほか、多成分の場合、さらに成分の分布状態を制御することなどが必要とされている。この要求に応ずるために、微粒子製造法に関する研究も盛んになってきている。

微粒子製造法には大別して、粗粒子を粉砕することによって微粉化する Breaking-down プロセスと、微粒子を原子またはイオンから核生成・成長過程を経て合成する Building-up プロセスとがある。前者の方法では、1 μm 以下の微粒子を効率よく製造するのは一般に困難であり、また不純物の混入や形状の不均一性が問題となる。高純度で粒子の形状を制御した微粒子の製造には後者の製造法が優れており、その適用が増してきている。

Building-up プロセスは合成過程に関与する原子あるいはイオンが気相・液相・固相のいずれにあるかによってさらに分類され、それぞれ気相法と液相法、および固相法に大別される。気相法には、化学反応を伴わない蒸発-凝縮による方法（PVD 法）と、気相化学反応による方法（CVD 法）が含まれる。共沈法、アルコキシド法、水熱酸化法、凍結乾燥法、噴霧熱分解法などの方法は、一

一般的に後者の液相法に分類されている。

4 各種微粒子製造法の特徴

4・1 気相法の特徴

気相法のうち、PVD法は、原料を高温で気化させ、次に急冷して微粒子状に凝縮させる方法で、粒径5～100nm程度の微粒子が容易に得られる。酸化物、炭化物、あるいは金属微粒子の製造への適用例がある。

気相法のうち最も用いられているCVD法は、揮発性金属化合物の蒸気の熱分解あるいは他の気体との反応によって目的物質を合成する方法で、微粒子製造ばかりでなく、薄膜製造に適用される例が近年では非常に多く見られる。CVD法の特徴としては、1)原料の金属化合物を気化させるので高純度の生成物が得られやすいこと、2)生成微粒子の凝集が少なく分散性のよいこと、3)反応条件の選択によって粒度分布の狭い超微粒子が容易に得られること、4)気相反応は雰囲気制御が容易で、酸化物のほかに液相法からは困難な金属、窒化物、炭化物、ホウ化物、硫化物などの非酸化物微粒子の直接合成にも適用できることなどが挙げられる。

またプラズマ⁴⁵⁾やレーザー⁴⁶⁾を用いる気相微粒子製造法も一部で導入され、微粒子の高機能化のためのプロセッシングの高度化が志向されている。

このように、非常に優れた特徴を有する気相法ではあるが、その製造手法あるいは反応系から考えてもわかるように、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 Al_2TiO_5 等の比較的単純な酸化物2成分混合系あるいは2成分複合酸化物を除いて、多成分系微粒子の製造に適用することは難しいという欠点を有している。

4・2 液相法の特徴

これに対して、液相法では、溶液中での各イオンの原子レベルでの混合調整が可能であることから、組成の制御ならびに均一化が容易であるという特徴を有する^{47)・49)}。液相法には、沈殿法、凍結乾燥法、噴霧乾燥法、噴霧熱分解法等、多くの製造法がある。沈殿法は一般に金属塩溶液を調整した後、沈殿剤を添加して微粒子を得る方法である。この方法の一つでよく用いられる共沈法と呼ばれる微粒子製造法は、成分が調整された金属塩溶液に沈殿剤を添加した後、溶媒を蒸発・洗浄し、最後に熱分解させて微粒子を得る方法である。この方法で得られる微粒子は粒径が均一で焼結性が高い利点を有し、工業用セラミック用原料として、 BaTiO_3 (強誘電体) フェライト MFe_2O_4 (磁性体, 抵抗体), Mn-Co-Ni-Fe 系酸化物 (サーミスター), $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}$ (カラーテレビ用赤色蛍光体) などの多成分系酸化物が製造されている⁵⁰⁾。しかし、沈殿法では、1)沈殿はゲル状で水洗、濾過が困難であること、2)沈殿剤に、 NaOH , KOH を用いると不純物としてアルカリ金属が混入する

こと、3) 沈殿剤に加熱除去できる NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を用いると、Cu や Ni は可溶性錯イオンを形成して再溶解すること、4) 水酸化物が沈殿する pH は金属によって異なるので、各成分が分離沈殿する可能性があること、5) 水洗によって沈殿物の一部が再溶解する等が問題点とされている。

これらの問題点を解決するために、沈殿剤を必要とせず金属塩溶液の噴霧操作を伴う、凍結乾燥法、あるいは噴霧熱分解法等が研究開発されている。

4・3 噴霧操作を伴う液相微粒子製造法

4・3・1 凍結乾燥法 この製造法は、1965年に Landsberg と Campbell ら⁵¹⁾の研究による金属微粉作製に適用されたのが初めてであるといわれ、1968年に米国ベル研究所の Schnettler ら⁵²⁾によって酸化物微粒子の生成法が研究開発された。

具体的には以下の過程により微粒子を製造する。互いに溶解し合う溶液の塩の溶液を急速に冷却して水分を凍結させ、氷、無水塩、塩の飽和液、水蒸気の4相の含氷晶点よりも低い温度と圧力下で、球状塩中の水分を昇華させて除去し無水塩とした後、最終的にこの無水塩を加熱して最終生成物の微粒子を得る。

本手法の応用例として初期の報告の一部を示すと、Tseung ら⁵³⁾は、酢酸リチウムと酢酸ニッケルの混合水溶液から $\text{LiO}_2\text{-NiO}$ 半導体酸化物を合成し、通常の固相高温焼結反応によって合成するよりも、組成の均一性に優れ、その比表面積は大幅に増大することを示した。Gallagher ら⁵⁴⁾は、凍結乾燥法や沈殿法によって12種類の塩化鉄化合物の水溶液から F_2O_3 を製造し、これらの生成微粒子の特性を検討して凍結乾燥法の優位性を示した。また、彼らは各種 LaMnO_3 微粒子触媒を製造し、それらの物性ならびに触媒活性などを検討した⁵⁵⁾。日本においても多数の研究者によって凍結乾燥法を用いた金属酸化物微粒子をはじめとする微粒子の合成に関する研究が行われている⁵⁶⁾。

凍結乾燥法の特長は、金属塩水溶液中での分子スケールでの均一な混合が行われ、沈殿法等と比較して組成の調整が容易であること、また不純物の混入が少なく、凍結乾燥時や熱分解時の気体の発散作用のために比表面積の大きな微粒子を得ることができることである。しかし、この方法で製造された微粒子は、低温減圧乾燥操作のために生産能力は小さく、工業的手法にはあまり適していないといわれる。

4・3・2 噴霧熱分解法⁵⁷⁻⁶¹⁾ 本微粒子製造法は、調整された金属塩水溶液を高温雰囲気中に噴霧導入し、瞬時に液滴の溶媒の蒸発と熱分解を同時にあるいは連続的に行わせる、あるいは、アルコールなどの可溶性溶媒を混合した金属塩水溶液を噴霧し、燃焼熱によって溶媒の蒸発と熱分解を行わせて微粒子を得る方法である。

本方法の特長は、凍結乾燥法と同様に、金属塩水溶液中での分子スケールでの均一な混合が行われ、沈殿法等を比較して組成の調整が容易であること、また不純物の混入が少なく、凍結乾燥時や熱分

解時の気体の発散作用のために比表面積の大きな微粒子を得ることができることにある。また、組成制御も容易で工程数も少なく、また定常操作が行えるため比較的再現性が良い。このため工業的な大量生産に有効な製造法であるといえる。

4・4 噴霧熱分解法を用いる微粒子製造に関する既往の研究

噴霧熱分解法は、適当な原料溶液の調整さえ可能であるならば、非常に容易な微粒子製造法であり、金属酸化物、とくに、多成分系の金属酸化物の合成に適している。過去には Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO の単成分系の研究のほか、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 、 MgAl_2O_4 など各種セラミック微粉、高活性触媒、酸化物超伝導微粒子などの製造に関する研究が既に実施されている。

単成分の微粒子製造の報告の例としては、平田ら⁶²⁾は、混合塩エタノール溶液からアルミナ微粒子の合成を検討し、結晶形に及ぼす反応雰囲気温度等の影響について考察した。また併せて生成した微粒子の焼結性についても検討した⁶³⁾。Roy ら⁶⁴⁾は、金属硝酸塩水溶液からアルミナおよび CaAl_2O_3 の微粒子を製造し、原料溶液の濃度、および微粒化条件の影響について検討した。Liu ら⁶⁵⁾は ZnO 微粒子を製造し、メタノール溶媒を用いた噴霧と熱分解により分散性の良い中実粒子を製造できることを見出した。また、反応部の温度帯を2つの部分に分離し、その温度を変えることにより微粒子の幾何学的性状が変化することを見出した。矢野ら⁶⁶⁾は、 $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ アルコキシドから TiO_2 微粒子の製造を行い、微粒子組織に及ぼす合成温度の影響を検討した。永島ら⁶⁷⁾は、酸素水素炎中で金属塩を噴霧する方法により Ag 、 Pd 金属および Ag/Pd 合金微粒子を製造し、粒径に及ぼす火炎温度と溶液供給速度の影響を定性的に検討した。また、Gallagher ら^{68,69)}はヘマタイト微粒子を製造し、微粒子特性に及ぼす滞留時間等の製造条件の影響について実験的に検討した。

多成分系の微粒子製造の報告例としては、Ishizawa ら⁷⁰⁾は、 Y_2O_3 部分安定化 ZrO_2 微粒子を製造し、その性状を詳細に調べた。石沢ら⁷¹⁾も、 Y_2O_3 部分安定化 ZrO_2 微粒子の製造を試み、その性状に与える噴霧条件の影響を系統的に検討した。神崎ら⁷²⁾は Mg-Al スピネル微粒子を製造し、得られた微粒子性状及び焼結性について検討した⁷³⁾。今井ら⁷⁴⁾は、プロパンの酸化反応に対して効果のある CoLaO_3 微粒子の合成を行い、その触媒活性を通常の方法で得られた触媒と比較検討し、その有用性を示した。de Lau⁷⁵⁾は、円心ディスクアトマイザーを用いた噴霧乾燥器で金属硫酸塩混合水溶液を噴霧乾燥し、生成した混合硫酸塩微粉体を熱分解することにより、ニッケル-亜鉛フェライトなど種々のセラミック微粒子を合成した。山崎ら⁷⁶⁾は、原料として金属硝酸塩のエタノール溶液を用い、これを微粒化し燃焼させて NiO 、 CoFe_2O_3 微粒子を合成した。桜井ら⁷⁷⁾は、 SrTiO_3 複酸化物の微粒子を製造し、緻密な粒子を合成するには低い温度で熱分解することが有効であることを報告している。

また、噴霧熱分解法によって製造された微粒子の新しい応用を目指した研究例として、例えば、

Tohge ら⁷⁸⁾, 奥山ら⁷⁹⁾は、T-Ba-Cu-O 系, Bi-Ca-Cu-O 系の超伝導微粒子の製造を試み、その超伝導性を示すとともに、その微粒子性状と電気的特性等について検討した例などが報告されている。

5 光触媒複合微粒子製造への噴霧熱分解法の応用

多様な可能性を有する光触媒微粒子を実際に応用するための課題は、電気的性質の改善（バンドギャップが狭く、広帯域に対して感度を有すること）や、物理的・化学的性質の改善（安定で毒性がないこと）とともに、特性が安定した安価な材料を製造することが必要である⁸⁰⁾。

これまでの研究で用いられてきた光半導体複合微粒子は、予め調製された半導体微粒子の表面に Pt 電極を析出させて調製されたものがほとんどであり、光半導体複合微粒子の製造法そのものに着目して研究された例はこれまでほとんど見受けられない。また、上述したように、噴霧熱分解法で製造される微粒子は比表面積が一般に大きいため、この特長を触媒反応に利用できれば、触媒活性および反応効率の向上につながるものと期待できる。

6 本研究の目的

微粒子製造過程においては、噴霧溶液、溶液濃度、噴霧液滴径、熱分解条件（温度、滞留時間等）など種々の諸条件が生成粒子の形状、特性に影響を及ぼすが、とくに熱分解過程における分子レベルの構造変化を想定すると、出発物質である金属塩の種類や熱分解条件は、生成粒子の特性に大きな影響を与えるものと考えられる。しかしながら、既往の研究の報告では上述した研究例で見ると、ある目的の成分を有する微粒子を製造しその性状を詳細に検討しているものがほとんどであり、これまで微粒子性状を制御する観点に着目した研究例は少なく、このような観点から系統的に検討を行った研究は Gallagher ら⁸¹⁾の例を除いてほとんどない。

本章においては、以上のような背景から、噴霧熱分解法を用いる光-化学エネルギー変換材料としての光触媒微粒子製造法の工業的手法の確立を最終目的として、種々の製造条件が生成粒子の形状、特性に及ぼす影響を実験的に検討した。

Literature Cited

- 1) 亀山哲也: PETROTECH, 10, p.929 (1987)
- 2) 堀三郎: 気相法粉体からの二成分系酸化セラミックス, 内田老鶴圃刊行, p.7 (1988)
- 3) 佐々木弘: ケミカル・エンジニアリング, No.2, p.17 (1986)
- 4) 上村芳三, 幡手泰雄: ケミカル・エンジニアリング, No.2, p.43 (1989)
- 5) 吉武正義: 化学装置, No.11, p.53 (1988)

- 6) Kubo, R.: J. Phys. Soc. Jpn, 17, p.975 (1962)
- 7) Fujishima, A., K. Honda: Nature, 238, p.37 (1972)
- 8) 三原敏弘: セラミックス, 16, p.848 (1981)
- 9) 加藤昭夫: 化学と工業, 31, p.698 (1978)
- 10) 宇田雅廣: 表面, 24, p.295 (1986)
- 11) 今井久雄: 表面, 21, p.748 (1983)
- 12) 外山茂樹, 中村正秋: ケミカル・エンジニアリング, No.2, p.34-39 (1988)
- 13) 加藤昭夫: 工業材料, 31, No.7, pp.18 - 23 (1984)
- 14) 宗宮重行: ケミカル・エンジニアリング, No.4, pp.21-31 (1984)
- 15) Tani, T., T. Yoshida and K. Akashi: Yogyo Kyokaishi, 94, p.1 (1986)
- 16) Cannon, W.R., S.C. Danforth, J.H. Flint, J.S. Haggerty, R.A. Marra: J. Am. Ceram. Soc., 65, p.324 (1982)
- 17) 三原敏弘: セラミックス, 16, p.850 (1981)
- 18) 加藤昭夫: 化学と工業, 31, p.699 (1978)
- 19) 今井久雄: 表面, 21, p.749 (1983)
- 20) 加藤昭夫: 化学と工業, 31, p.698 (1978)
- 21) Landsberg, A., T.T. Campbell: J. Metals, 17, p.856 (1965)
- 22) Schnettler, F.J., F.R. Monforte, W.W. Rhodes: Sci. Ceram., Vol.4, p.79 (1968)
- 23) Tseung, A.C.C., H.L. Bevan: J. Mater. Sci., 5, p.604 (1970)
- 24) Johnson, D.W. Jr., P.K. Gallagher, D.J. Nitti, F. Schrey: Am. Ceram. Soc. Bull., 52, p.842 (1973)
- 25) Johnson, D.W. Jr., P.K. Gallagher, F. Schrey, W.W. Rhodes: Am. Ceram. Soc. Bull., 55, p.520 (1976)
- 26) たとえば、総論: 堀三郎: 気相法粉体からの二成分系酸化物セラミックス, 内田老鶴圃刊行, (1988)
- 27) 亀山哲也: PETROTECH, 10, p.930 (1987)
- 28) 三原敏弘: セラミックス, 16, p.851 (1981)
- 29) 今井久雄: 表面, 21, p.752 (1983)
- 30) 上村芳三, 幡手泰雄: ケミカル・エンジニアリング, No.2, p.44 (1989)
- 31) 斉藤純夫: 化学装置, No.11, pp.30-34 (1988)
- 32) 平田好洋, 加藤昭夫: 日本化学会誌, No.10, pp.1309-1315 (1979)
- 33) 平田好洋, 加藤昭夫: 日本化学会誌, No.11, pp.1703-1712 (1980)

- 34) Roy, D.M., R.R. Neurgaonkar, T.P. O'Holleran, R. Roy: *Ceram. Bull.*, 56, p.1023 (1977)
- 35) Liu, T.-Q., O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato: *J. Mat. Sci.*, 21, pp.3698-3702 (1986)
- 36) 矢野豊彦, 野中一洋, 斉藤勝一, 大津賀望: 窯業協会誌, 95, pp.111-126 (1987)
- 37) 永島和郎, 森満由希子, 加藤昭夫: 日本化学会誌, No.12, pp.2293-2230 (1987)
- 38) Gallagher, P.K., D.W. Jhonson, Jr., F.S. Schrey, D.J. Nitti: *Ceram. Bull.*, 52, p.842 (1973)
- 39) Gardner, T.J., G.L. Messing: *Ceram. Bull.*, 63, p.1498 (1984)
- 40) Ishizawa, H., O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato: *Am. Ceram. Bull.*, 65, pp.1399-1404 (1986)
- 41) 石沢均, 桜井修, 水谷惟恭, 加藤誠軌: 窯業協会誌, 93, pp.52-56 (1985)
- 42) 神崎修三, 平尾喜代司, 大津賀望, 斉藤勝一, 中川善兵衛, 浜野健也: 窯業協会誌, 91, pp.81-86 (1983)
- 43) 神崎修三, 西田達也, 大津賀望, 斉藤勝一, 中川善兵衛, 浜野健也: 窯業協会誌, 91, pp.34-30 (1983)
- 44) 今井久雄, 折戸文夫: 日本化学会誌, No.6, pp.851-855 (1984)
- 45) de Lau, J.M.M.: *Ceram. Bull.*, 49, p.572 (1970)
- 46) 山崎陽太郎, 佐藤実: 粉体および粉末冶金, 18, p.280 (1972)
- 47) 桜井修, 水谷惟恭, 加藤誠軌: 窯業協会誌, 94, pp.813-817 (1986)
- 48) Tohge, N.: *Jpn J. Appl. Phys.*, 27, L1086 (1988)
- 49) 奥山喜久夫: 粉体工学会誌, 26, p.146 (1989)
- 50) 藤嶋昭, 本多健一: 化学工業, No.5, pp.476-477 (1980)
- 51) 藤嶋昭, 本多健一: 化学工業, No.12, pp.1033-1038 (1982)
- 52) 川合知二, 河合七雄: 電気化学, 53, 1, pp.3 - 8 (1985)
- 53) 川合知二, 河合七雄: TRIGGER, No.11, pp.47-48 (1983)
- 54) Kawai, T., T. Sakata: *J.C.S. Chem. Comm.*, p.694 (1980)
- 55) Kawai, T., T. Sakata: *Nature (London)*, 286, p.474 (1980)
- 56) Kawai, T., T. Sakata: *Chem. Phys. Lett.*, 75, p.87 (1980)
- 57) 河合知二, 坂田忠良: 触媒, 22, p.250 (1980)
- 58) Duonghong, D., E. Borgarello, M. Gratzel: *JACS*, 103, p.4685 (1981)
- 59) 坪村宏: シンポジウム「光エネルギーの化学的変換」, (京都), p.1 (1981)
- 60) Leutuyle, E. Schumacher, *Chimia*, 31, p.475 (1977)
- 61) Jacobs, P.A., J.B. Vytterhoeven: *J.C.S. Chem. Comm.*, p.128 (1977)
- 62) Kuzuichi, S.M., E.M. Eyring: *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, p.6790 (1978)

- 63) Arakawa, T., T. Takata, G. Adachi, J. Shirokawa: *J.C.S. Chem. Comm.*, p.453 (1979)
- 64) Onishi, T., Y. Nakato, H. Tsubomura: *Ber. Bunsenges Ohys. Chem.*, 79, p.523 (1975)
- 65) 坪村宏: 光電気化学とエネルギー変換, 東京化学同人 (1979)
- 66) 本多健一: 現代化学, 1月号, p.45 (1980)
- 67) 田伏岩夫, 松尾拓: 化学増刊, 化学同人, p.83 (1979)
- 68) 藤嶋昭: 化学, 35, p.268 (1980)
- 69) Wrighton, W.S.: *Accounts Chem. Rev.*, 12, p.303 (1979)
- 70) Nozik, J.: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 29, p.189 (1978)
- 71) Archer, M.D.: *J.C.S., Photochemistry*, 8, p.571 (1977)
- 72) Zamaraev, K.I., V.N. Parmon: *Catal. Rev.*, 22, p.261 (1980)
- 73) 川合知二, 河合七雄: *TRIGGER*, No.11, p.52 (1983)
- 74) 佐藤真理: 電気化学, 53, No.1, p.11 (1985)
- 75) 坂田忠良: 電気化学, 53, No.1, p.18 (1985)
- 76) Reiche, H., A.J. Bard: *J. Am. Chem. Soc.*, 101, p.3127 (1979)
- 77) Dunn, W.W., Y. Aikawa, A.J. Bard: *J. Chem. Soc.*, 103, p.6893 (1981)
- 78) 川合知二, 藤井正俊, 神戸士郎, 河合七雄: 電気化学協会, 第51回大会要旨集, p.106 (1984)
- 79) 有光聡, 今福司, 塩島勲: 光化学討論会要旨集, p.292 (1980)
- 80) 藤嶋昭, 本多健一: 化学工業, No.12, p.479 (1982)
- 81) Gallagher, P.K., D.W.Jhonson, Jr., F.S.Schrey, D.J.Nitti: *Ceram. Bull.*, 52, p.842 (1973)

3・1 各種コバルト塩水溶液からの酸化コバルト微粒子の製造

3・1・1 研究の目的

緒言でも述べたように、微粒子製造過程においては、種々の諸条件が生成粒子の形状、特性に影響を及ぼすが、とくに熱分解過程における分子レベルの構造変化を想定すると、出発物質である噴霧溶液の違いは生成粒子により大きな影響を与えるものと考えられる。しかしながら、これまでのこのような観点に着目した研究例は少なく、Gallagher ら¹⁾のヘマタイトの製造例を除いてほとんど見受けられない。

そこで本節では、各種磁性材の原料、触媒、磁気着色剤、半導体センサーなどへの用途がある酸化コバルトをモデル試料とし、つぎの4種類のコバルト塩； $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ （硫酸コバルト）、 $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （硫酸アンモニウムコバルト）、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （酢酸コバルト）、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （硝酸コバルト）の水溶液を用いて噴霧熱分解実験を行った。得られた熱分解生成微粒子はX線回折による試料の同定、走査型電子顕微鏡（SEM）による粒子形状、粒度分布の測定、さらには BET による粒子比表面積の測定を行い、これらのデータから主に生成酸化コバルト微粒子に及ぼす出発水溶液の影響について検討を加えた。

3・1・2 実験装置および方法

3・1・2・1 試料

用いた試料は次の4種類のコバルト塩； $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ （硫酸コバルト）、 $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （硫酸アンモニウムコバルト）、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （酢酸コバルト）、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （硝酸コバルト）で、いずれも市販の試薬特級品（和光純薬工業、純度99.0%以上）である。これらのコバルト塩はそれぞれ常温下でイオン交換水に $0.05 \sim 1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の濃度範囲で溶解させて水溶液とした。

3・1・2・2 噴霧熱分解装置

Fig. 3-1-1に、使用した熱分解装置の概略を示す。本装置は試料溶液噴霧供給部、微粒子生成の行われる熱分解反応部、生成粒子の捕集部から成っている。反応管は内径30 mm、全長770 mmの石英ガラス製であり、縦型電気加熱炉中に置かれている（有効加熱部長さ約600 mm）。

噴霧部はFig. 3-1-2に示す二流体ノズル（日本商事株、内容積 $15 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ）を用いた。噴霧器は反応管入口下部に設置され、原料水溶液は一定流量のキャリアーガス（ N_2 および O_2 ）によって反応管中に上向きに噴霧される。

反応管上部出口には生成粒子捕集用のメンブレンフィルター（材質 Polyethersulfone、直径47 mm、平均孔径 $0.2 \mu\text{m}$ ）が取り付けられている。

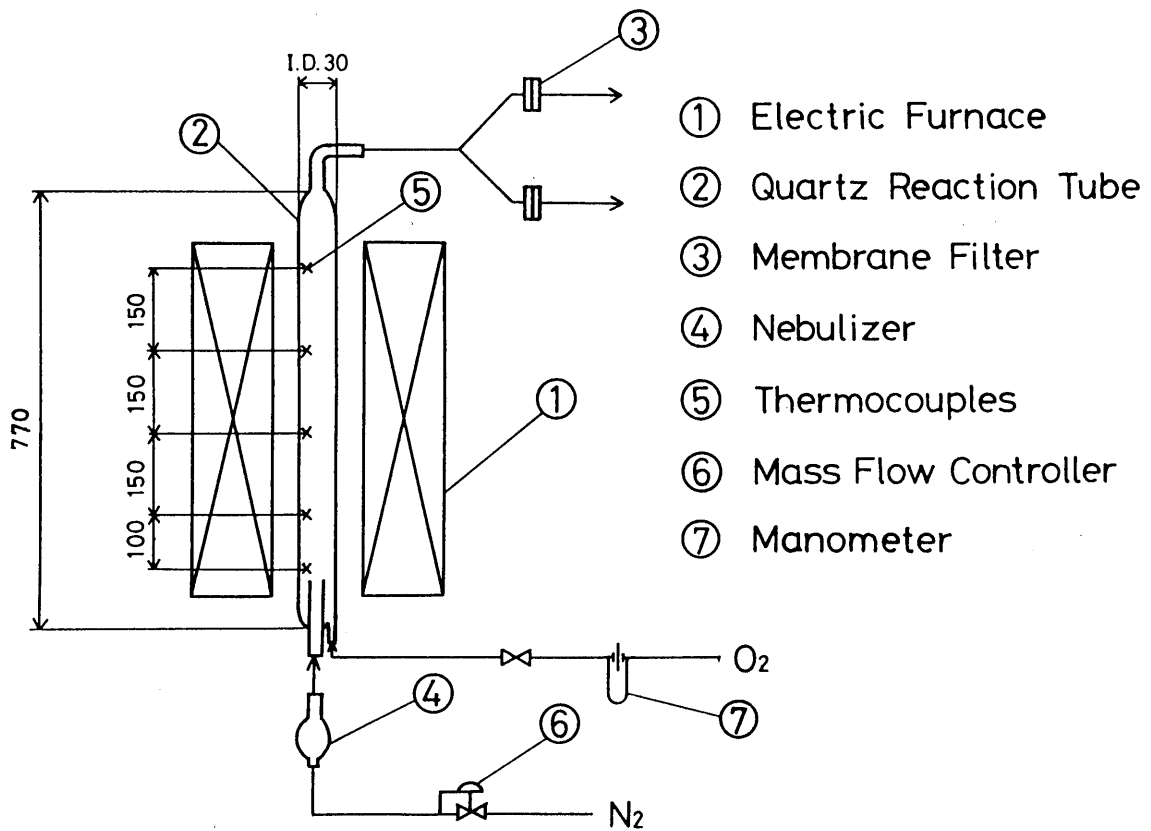


Fig. 3-1-1 Schematic diagram of experimental apparatus

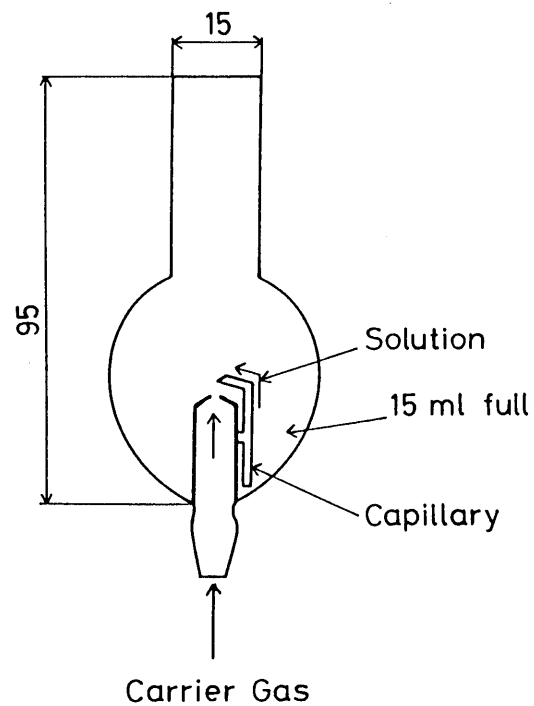


Fig. 3-1-2 Schematic drawing of atomizer

3・1・2・3 実験方法

実験は、まず反応管壁5カ所に取り付けられた熱電対（Kタイプ、線径0.3 mm）のモニタリングにより、電気炉の上、中、下部3カ所へのヒーター調節によって反応管壁温度をできるだけ均一、一定（設定温度の±10 K以内）に保つ。つぎにコバルト塩水溶液を反応管内に噴霧導入し、実験を開始する。Fig. 3-1-3に噴霧液滴の粒径分布の一例を示す。噴霧液滴径は気体の噴出速度、溶液の粘度、密度などの影響を受けるが、本実験範囲内では各水溶液の噴霧液滴径をシリコングリースを塗布したスライド上で捕集し、その液滴径を光学顕微鏡により観察した結果、2~12 μm（平均4.8 μm）の範囲であった。

実験条件は、反応管壁温度1163.2~1263.2 K、キャリアーガス流量 $2\sim4\times 10^3\text{ m}^3\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$ （滞留時間1.5~3.0 s）の範囲であった。フィルター上に捕集した生成微粒子は電子顕微鏡（日立製作所 備モデル S570）によって観察した。なお、熱分解に伴って発生するSO₂、NO₂などを含む気体成分はフィルター後流部のNaOH水溶液によって吸収除去後、大気中に排気した。生成粒子の同定はX線回折測定により、粒度分布の測定はSEM写真上の粒子（150~300個）の直径をデジタイザーを用いて読みとって行った。なお、読み取りの際は、粒子の外観の直径を粒子の直径とした。また、比表面積測定は定容法によるN₂ガスの吸着量測定を行い、BET吸着等温式に基づいて行った。

3・1・3 実験結果および考察

3・1・3・1 各種コバルト塩試料の熱分解特性

Fig. 3-1-4に本実験で用いた各種コバルト塩のN₂流通下におけるTG曲線（使用TG：島津製作所製 高温型熱天秤 TGA-30，昇温速度：10 K・min⁻¹）の一例を示す。本図からわかるように、各試料はいずれも加熱とともに結晶水の脱離から始まって熱分解に至るまでの多段階の重量変化を経る。具体的には、CoSO₄・7H₂Oは約343.2~573.2 Kで脱水反応が行われた後、CoSO₄無水塩は約953.2 Kで熱分解を開始し、1093.2 Kで完了している。Co(NH₄)₂(SO₄)₂・6H₂Oは二段階の熱分解を経て約573.2 K~1123.2 Kで熱分解が行われている。Co(CH₃COO)₂・4H₂Oは323.2~383.2 Kでの脱水反応に引き続き、503.3~623.2 Kの比較的低温で熱分解を終了している。また、Co(NO₃)₂・6H₂Oについては重量減少は一段階しか認められず、373.2~573.2 KとCo(CH₃COO)₂・4H₂Oと同様、比較的低温で脱水ならびに熱分解が行われている。

3・1・3・2 熱分解実験結果

(1) CoSO₄・7H₂O

(i) 走査型電子顕微鏡（SEM）写真 Figs. 3-1-5(a)~(c)にCoSO₄・7H₂O水溶液の噴霧熱分解によって得られた生成微粒子のSEM写真の一例を示す。これらの写真より、生成微粒子はいずれもCoOであるが、Fig. 3-1-5(a)中の微粒子は後述するX線回折結果から未熱分解物のCoSO₄

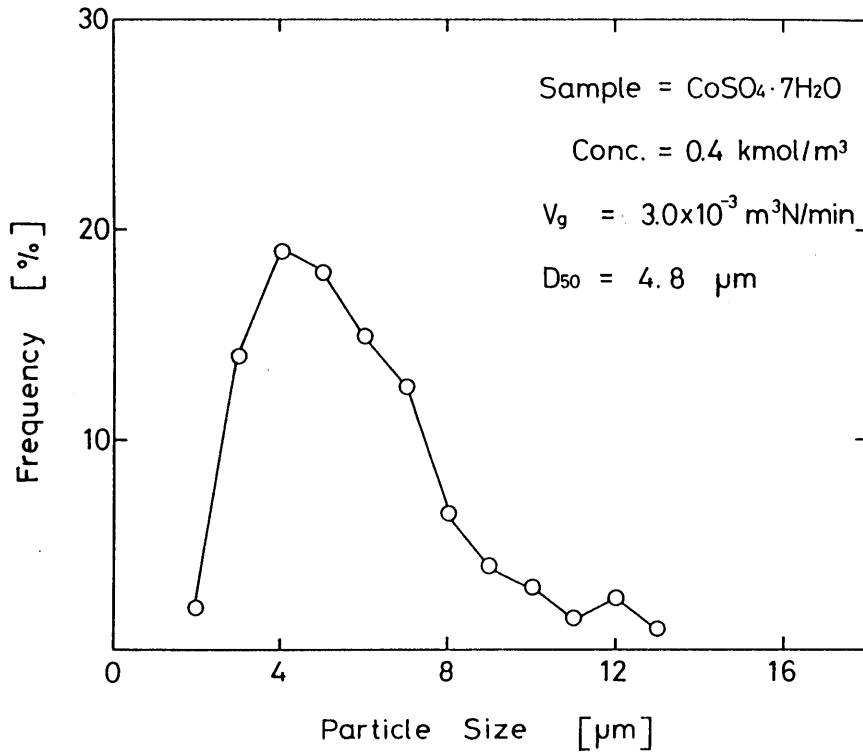


Fig. 3-1-3 Particle size distribution of atomized droplet

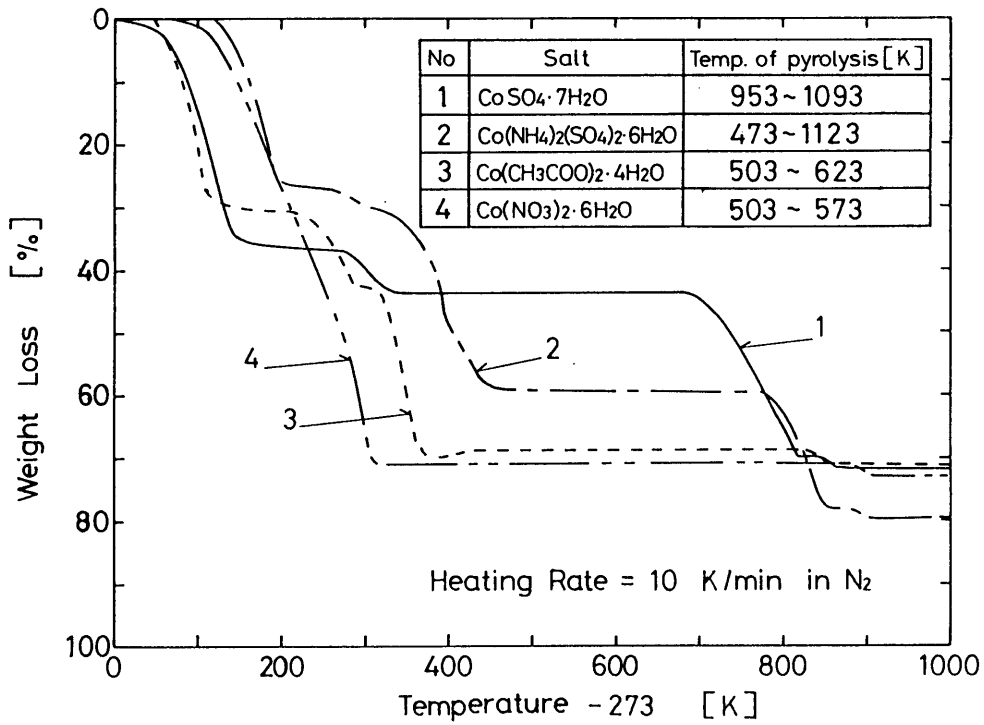
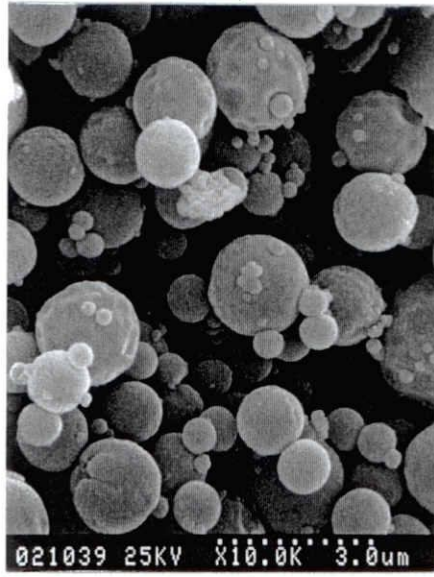
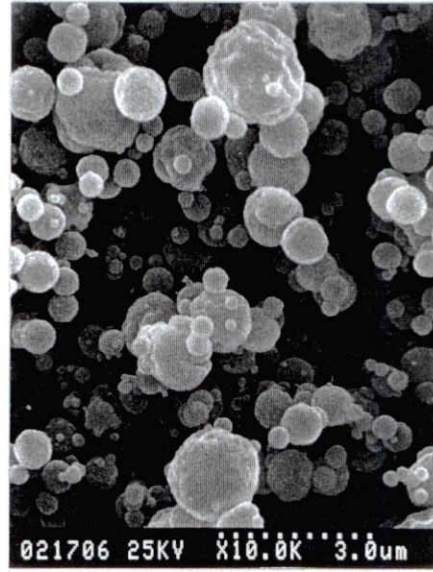


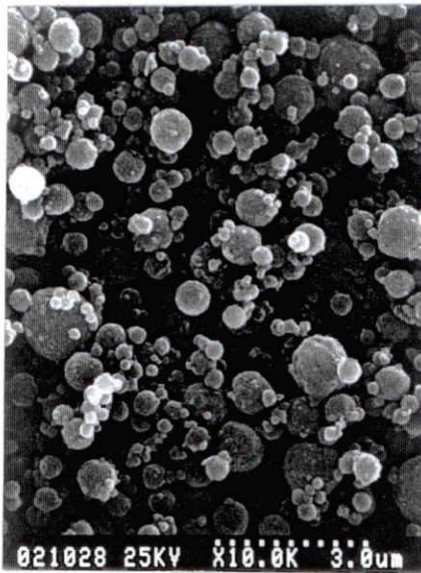
Fig. 3-1-4 Thermogravimetric analysis of various cobalt-salt hydrates



(a)



(b)



(c)

Figs. 3-1-5 SEM photographs of sulfate-derived particles
(a): $C=0.4 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 923.2 K
(b): $C=0.4 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 1133.2 K
(c): $C=0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 1133.2 K

であった。なお、本実験範囲ではキャリアガスの流量を $2, 3, 4 \times 10^{-3} \text{ m}^3_{\text{N}} \cdot \text{min}^{-1}$ (滞留時間で 3.0, 2.0, 1.5 s) と変化させても生成 CoO 粒子の粒径にほとんど変化は認められなかった。

(ii) 反応管設定温度の影響 Fig. 3-1-6 に N_2 雰囲気下、反応管温度 923.2, 1133.2, 1263.2 K で得られた生成微粒子の X 線回折結果を示す。TG 実験でも認められたように、923.2 K では熱分解は行われていないが、1133.2 K 以上ではすべて CoSO_4 は CoO に熱分解していることがわかる。さらに回折線ピークの高さから 1133.2 K よりも 1263.2 K の方が CoO の結晶化がより進んでいる様子が認められる。

(iii) X 線回折結果 Fig. 3-1-7 に温度 1133.2 K において N_2 雰囲気および空気中で得られた生成粒子の X 線回折結果を示す。本図より、 N_2 雰囲気では CoSO_4 は CoO に、また空気中では CoO はさらに Co_3O_4 にまで酸化されていることがわかる。

(iv) 噴霧溶液濃度の影響 Fig. 3-1-5(b)と(c)の比較から明らかなように、溶液濃度が薄くなるほど生成微粒子の粒径は小さくなっている。この場合、Fig. 3-1-8 に示すように、流度分布から求めた個数基準の平均粒子系は濃度 $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ で $0.7 \mu\text{m}$ 、濃度 $0.4 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ で $0.657 \mu\text{m}$ 、濃度 $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ で $0.46 \mu\text{m}$ であった。

(v) 比表面積 Fig. 3-1-5(c)で得られた CoO 微粒子の BET 比表面積は $11.0 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ であった。ちなみにこれらの微粒子の平均粒径から次式²⁾を用いて比表面積(外部)を求めた結果、 $1.4 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ と、実測 BET 比表面積の約 1/8 となっており、このことは蒸発、脱水、熱分解の一連の過程における粒子内部からの生成ガスの放散に起因して粒子が多孔体になっていることを示している。

$$S = \frac{6}{D_p \rho} \quad (3.1.1)$$

(2) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

(i) SEM 写真 Figs. 3-1-9(a)~(d)に $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 (濃度 $0.4 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) をそれぞれ 463.2, 693.2, 893.2, 1113.2 K の反応管中に噴霧 ($\text{N}_2 : 3 \times 10^{-3} \text{ m}^3_{\text{N}} \cdot \text{min}^{-1}$) して得られた生成粒子の SEM 写真の一例を示す。本実験条件下では、1133.2 K (Fig. 3-1-9(d)) で粒径 $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の極めて微小な球形粒子が鎖状に連なって生成している様子が認められる。また、熱分解温度の低い 893.2 K (Fig. 3-1-9(c)) では粒径が $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 前後の表面不規則形状の粒子と、1133.2 K で見られる超微粒子の明らかに形状の異なる 2 種類の粒子が観察される。なお後述するが、873.2 K 以上ではすべて生成粒子は Co および CoO であった。

(ii) X 線回折結果 Figs. 3-1-10, 11 に得られた粒子の X 線回折結果を示す。Fig. 3-1-10 は N_2 雰囲気下で生成された粒子の X 線回折結果を示す。本図より、893.2 K 以上では $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ はすべて CoO および Co となっているのが認められる。生成粒子中に Co が含まれる

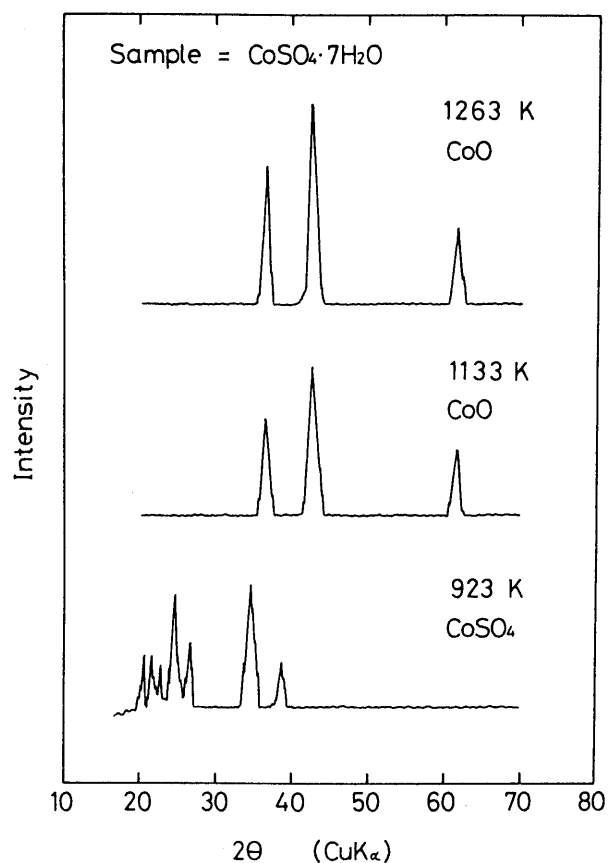


Fig. 3-1-6 X-ray diffraction patterns of particles made from $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (effect of heating temperature)

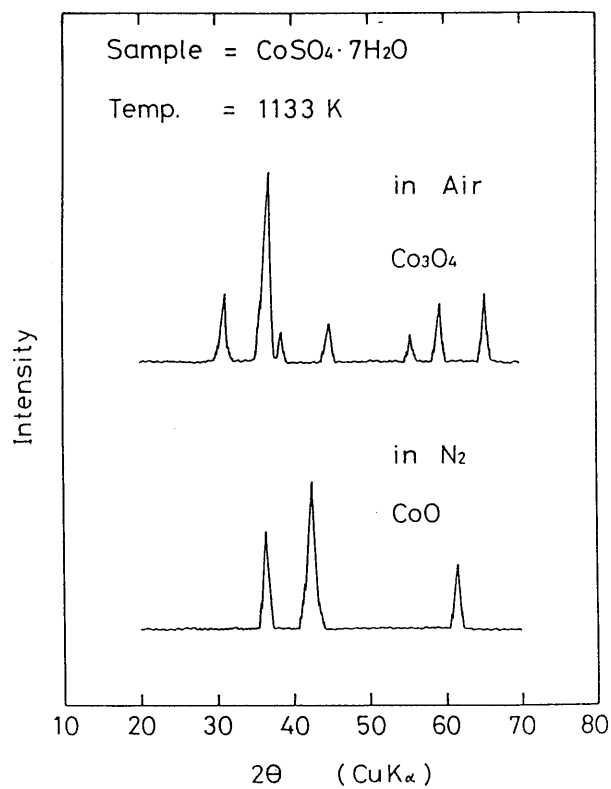


Fig. 3-1-7 X-ray diffraction patterns of particles made from $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (effect of heating atmosphere)

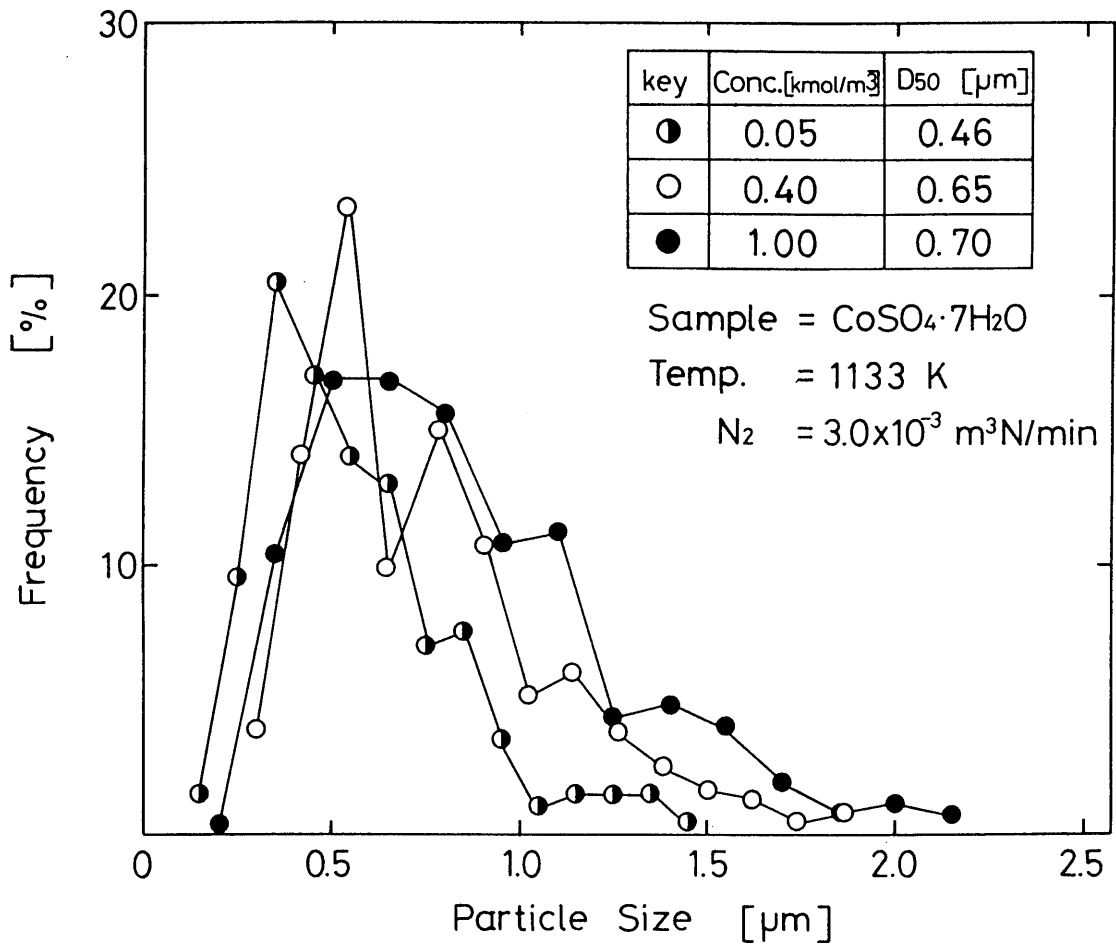
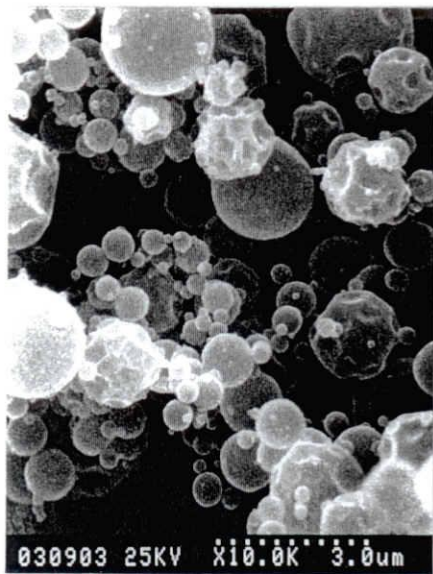
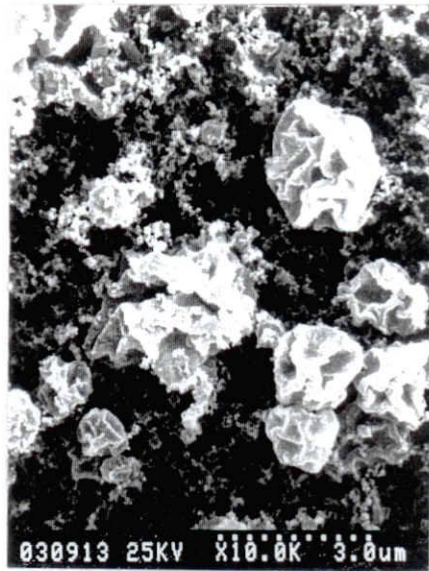


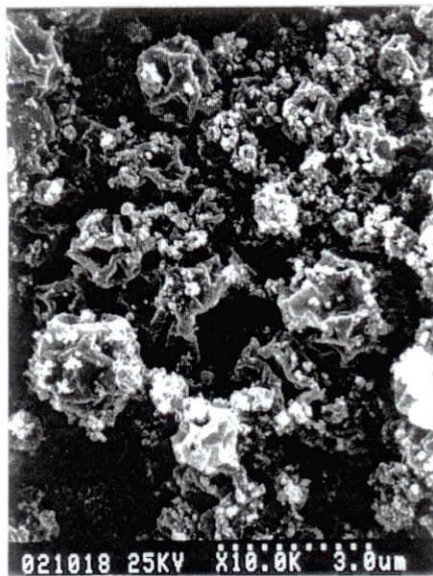
Fig. 3-1-8 Effect of concentration of cobalt sulfate aqueous solution on produced CoO particle size



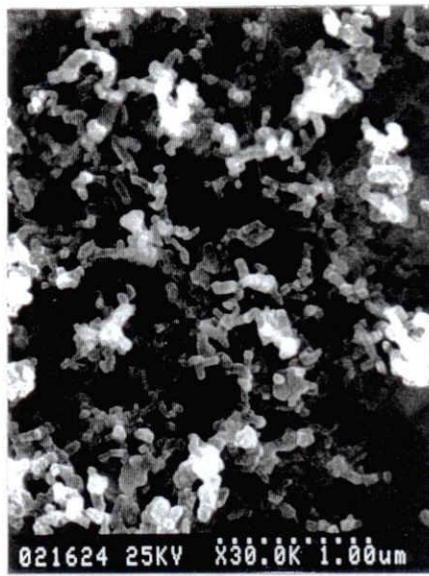
(a)



(b)



(c)



(d)

Figs. 3-1-9 SEM photographs of acetate-derived particles
(a): 463.2 K, (b): 693.2 K, (c): 893.2 K, (d): 1133.2 K

理由としては、例えば酢酸の分解過程で一時的に H₂あるいは CO などの還元性ガスが発生し、これが CoO に作用したのではないかと推測される。また、1133.2 K で得られた生成粒子は 893.2 K で得られたもの比べて結晶化は進んでいるが、1273.2 K と 1133.2 K とではほとんど相違は認められていない。

Fig. 3-1-11 は試料溶液の空气中での噴霧熱分解によって得られた生成粒子の X 線回折結果を示す。本図より、N₂雰囲気中で得られた Co, CoO はすべて Co₃O₄ にまで酸化されている様子が認められる。なお、空气中で生成された微粒子と N₂雰囲気中で生成された微粒子とは粒子形状、粒径においてほとんど差異は認められなかった。

(iii) 比表面積 Fig. 3-1-9(d)の粒子の BET 比表面積の測定結果は $11.2 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ であった。この値から Eq.(3.1.1)を用いて粒子径を逆算すると約 $0.076 \mu\text{m}$ と比較的よく一致している。このことより生成微粒子は内部空隙を持たない結晶粒子であると考えられる。

(3) Co(NO₃)₂·6H₂O

Figs. 3-1-12(a)~(c)に Co(NO₃)₂·6H₂O 水溶液 (濃度 $0.4 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) を 463.2, 673.2, 1133.2 K で噴霧熱分解して得られた生成粒子の SEM 写真を示す。これらの写真より、いずれの場合も生成粒子は球状のものが収縮もしくは破裂した状態となっており、このことは特に 1133.2 K で生成した粒子に顕著である。なお、生成物は 673.2 K 以上ですべて CoO であった。

(4) Co(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O

Fig. 3-1-13 に Co(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O 水溶液 (濃度 $0.4 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) より 1133.2 K で得られた CoO 粒子の SEM 写真を示す。写真より、本実験条件下では粒径 $0.3 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 程度の分散性の良い球形粒子が生成されているのが観察される。なお、この生成粒子の形状は CoSO₄·7H₂O から得られたものと比較的類似している。

以上の結果を粒径分布についてまとめると Fig. 3-1-14 のようになる。個数基準によって求めた各微粒子の平均粒径 D_{50} は CoSO₄·7H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Co(CH₃COO)₂·4H₂O, Co(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O に対してそれぞれ $0.65, 0.55, 0.076, 0.99 \mu\text{m}$ であった。Co(CH₃COO)₂·4H₂O から得られる粒子は粒径が最も小さく、かつ粒度分布の狭い超微粒子となっている。

3・1・3・3 微粒子生成機構

Figs. 3-1-15, 16 に、各種コバルト塩水溶液 (濃度 $0.4 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) から得られた生成 CoO 粒子の粒径分布と、以下の仮定に基づいて計算より求めた粒径分布 (図中、破線) の比較を示す。すなわち、単一液滴から固体粒子の生成過程において、i) 液滴は蒸発、熱分解に伴って分裂または合体しない、ii) 生成粒子は球形である、iii) 粒子は均質で内部に空隙を有しない、などの仮定を置くと、Eq.(3.1.2)さらには Eq.(3.1.3)より、生成固体粒子の粒径は初期液滴径、濃度から推算できる。

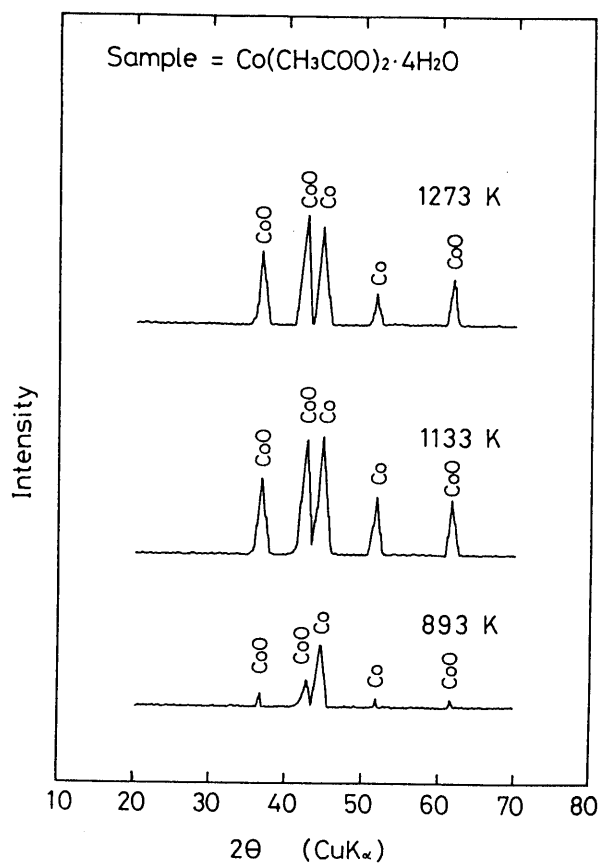


Fig. 3-1-10 X-ray diffraction patterns of particles made from $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (effect of heating temperature)

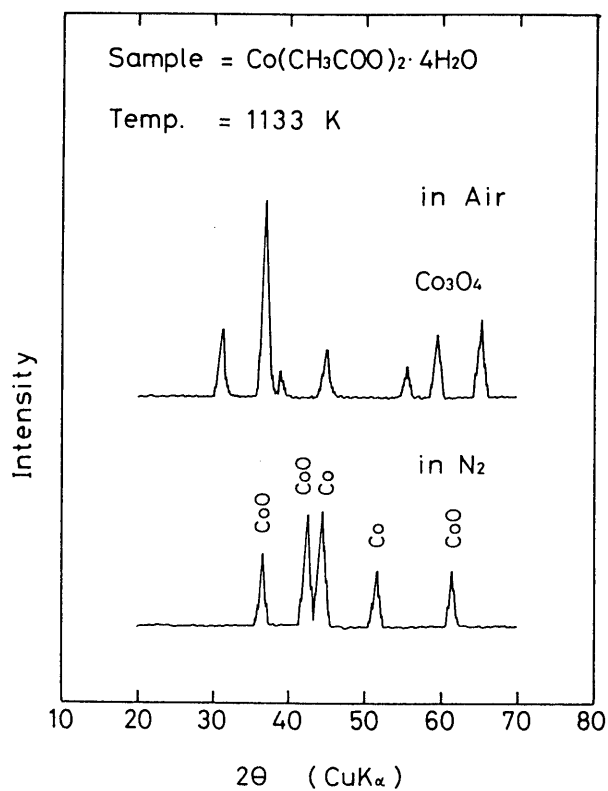
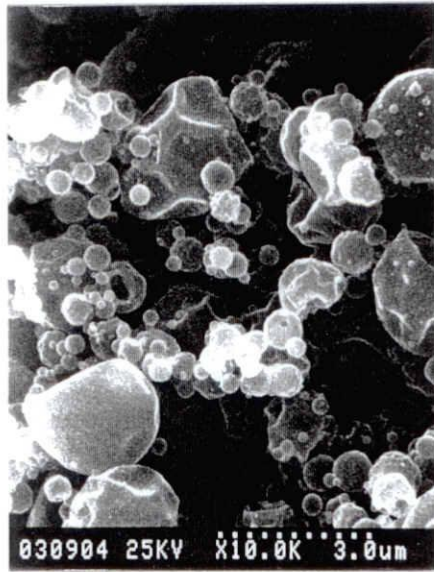
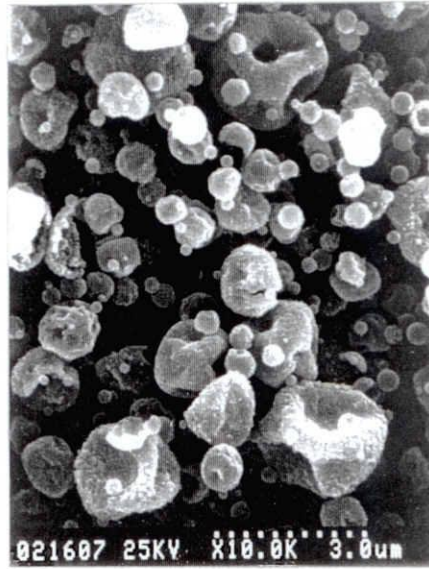


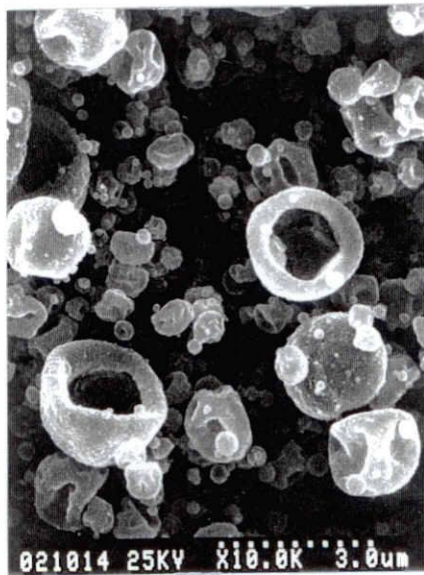
Fig. 3-1-11 X-ray diffraction patterns of particles made from $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (effect of heating atmosphere)



(a)

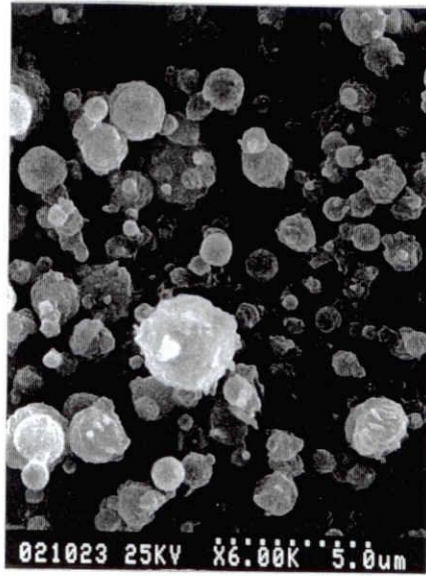


(b)



(c)

Figs. 3-1-12 SEM photographs of nitrate-derived particles
(a): 463.2 K, (b): 673.2 K, (c): 1133.2 K



Figs. 3-1-13 SEM photograph of ammonium sulfate-derived particles produced at 1133.2 K

No	key	Salt	D ₅₀ [μm]	σ _g
1	————	CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.65	0.49
2	- - - -	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.55	0.69
3	— · — ·	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	0.076	0.26
4	— · — · — ·	Co(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	0.99	0.45

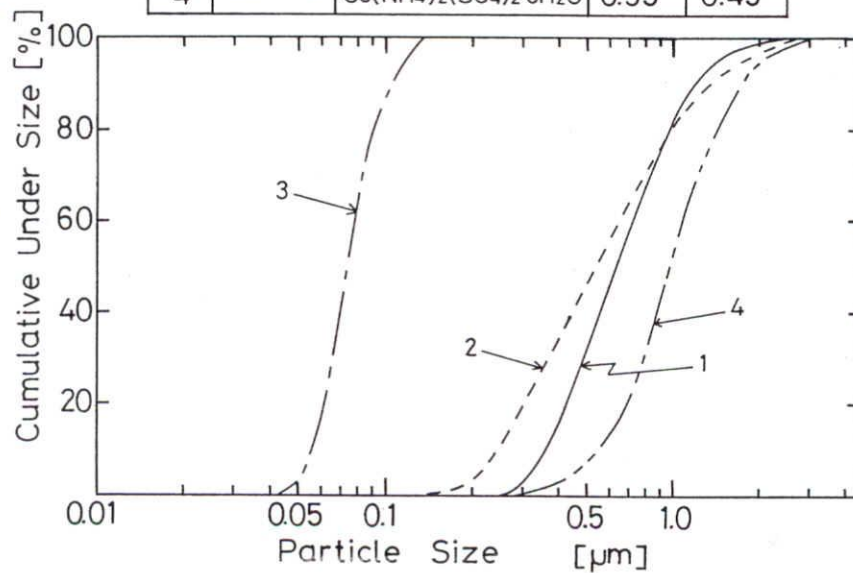


Fig. 3-1-14 Particle size distributions of CoO particles made from various cobalt salt aqueous solution ($C = 0.4 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)

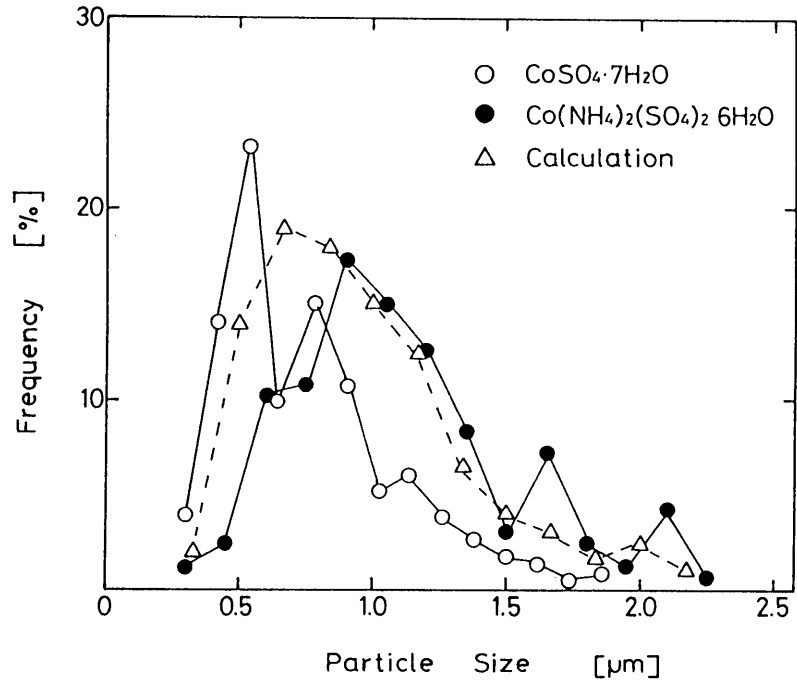


Fig. 3-1-15 Comparison between measured and calculated particle sizes produced from $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

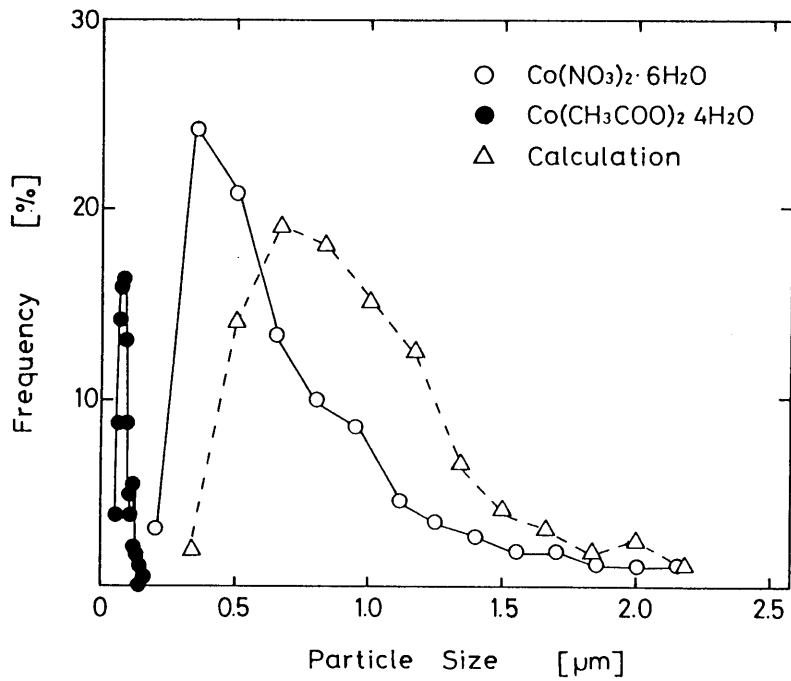


Fig. 3-1-16 Comparison between measured and calculated particle sizes produced from $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{D_d}{2}\right)^3 CM = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D_p}{2}\right)^3 \rho \quad (3.1.2)$$

ここに D_d は噴霧液滴径, D_p は生成粒子径, C は溶液濃度, M は CoO の分子量, ρ は CoO の密度を表す。

$$D_p = D_d \left(\frac{CM}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.1.3)$$

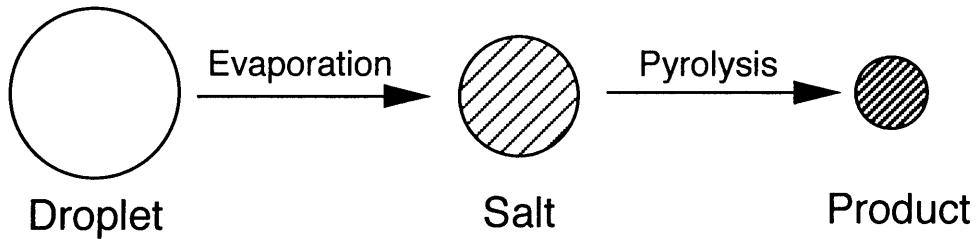
Figs. 3-1-15 および 16 における実測粒径分布と計算結果の比較から、i) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ から生成する微粒子に対しては上記計算モデルによってある程度の推測、再現が可能であること、ii) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, および $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に対しては計算結果との相対的ずれが大きく、特に $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ からの生成粒子に対しては本計算モデルでは全く説明できないことなどが認められる。本実験では、噴霧液滴の捕集にインパクターを用いておらず、また液滴径計測中の蒸発の影響などがあり、液滴径分布の測定が必ずしも正確でない（特に小粒径液滴に対して）と思われる点、およびメンブランフィルター上へ捕集される微粒子は反応管出口からフィルター上へ至る経路での諸条件の影響を含んだものである（ただし、この部分の付着、熱沈着などは無視小であった。）と考えられる点などのため、定量的に精度の高い検討は困難と思われるが、写真による観察結果ならびに Fig. 3-1-15 および Fig. 3-1-16 の結果より見て、CoO の生成機構について、コバルト塩ごとに Fig. 3-1-17 に示したような、モデル的考察が行いうるものと考えられる。

(i) モデル 1: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の噴霧熱分解に当てはまり、本モデルでは噴霧液滴は蒸発、熱分解の過程で分裂あるいは合体することなく、単一液滴から単一球粒子が生成する。すなわち、初期段階では溶媒の蒸発が起り、収縮したコバルト塩が生成される。その後、熱分解温度に達すると試料は全体的に分解し、内部に空隙を有する CoO 粒子が生成される。本モデルに近いものとして、 TiO_2 微粒子あるいは SrTiO_3 微粒子の核生成を伴うモデルが石沢ら³⁾、桜井ら⁴⁾ によって報告されている。

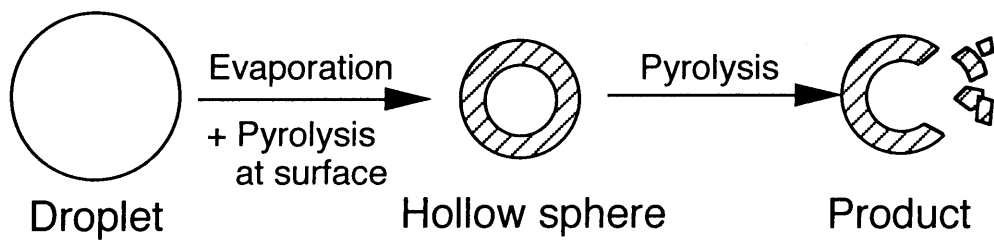
(ii) モデル 2: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の噴霧熱分解に当てはまる。本試料の熱分解温度は 373~573 K と低く、反応管内では液滴の加熱によって溶媒の蒸発と試料の熱分解はほとんど同時に起こる。とくに液滴表面では熱分解は急速に進行するため表面に固体殻が形成されやすく、中空状粒子が生じる。その後、粒子は熱応力あるいは内部圧力によって収縮、破壊し、Figs. 3-1-12(b), (c) に見られるような破損中空とその断片が生成する。本モデルに近いものとして、微粒子製造法は異なるものの、還元窒化法を用いる Al および AlN 微粒子の核生成を伴うモデルが松尾ら⁵⁾、堀田ら⁶⁾ によって報告されている。

(iii) モデル 3: $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の噴霧熱分解がこれに該当する。本モデル 2 の場合と同じ

Model - 1 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)



Model - 2 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)



Model - 3 ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

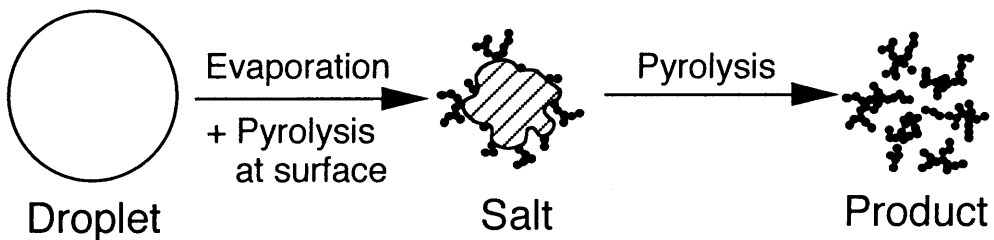


Fig. 3-1-17 Models of formation of CoO fine particles produced by spray pyrolysis

く熱分解温度は503.2 K以上と比較的低温であるため、溶媒の蒸発と試料の熱分解はほとんど同時に進行するものと考えられる。しかしながら、この場合、モデル2とは異なって液滴表面に殻は形成されず、粒子全体としてしわ状に収縮し凸凹表面の形をしたCoO母粒子の表面から微小粒子が剥がれる（結晶成長する）形で超微粒子群が生成する。なお、モデル2とモデル3の相異については、例えばFig. 3-1-4のTG結果からも明らかのように、酢酸コバルトは多段階で熱分解を行うが、硝酸コバルトは見かけ上一段と、熱分解の起こり方あるいは熱分解速度などに起因しているのではないかと考えられる。現在、この点についての詳細は明らかでなく、今後の検討課題として残されている。なお、これに近いモデルとして、Liuら⁷が蒸発過程と熱分解過程の影響をそれぞれ考慮して推定したモデルが報告されている。

3・1・4 まとめ

噴霧熱分解法により、出発物質として4種類のコバルト塩： $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液からCoO微粒子を製造した。その結果、いずれの出発物質からも比較的容易に1.0 μm 以下のCoO粒子を製造することができた。生成CoOの形状ならびに粒径分布は各出発物質ごとに異なり、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ からは球状の単一多孔性微粒子、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ からは中空状微粒子、さらに $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ からは0.1 μm 以下の超微粒子が鎖状に連なったものが得られた。これらの微粒子は出発物質ごとに異なった生成機構に基づいているものと考えられた。

Nomenclature

C	= molar concentration of an aqueous solution	$[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$
D_d	= diameter of a droplet	$[\mu\text{m}]$
D_p	= diameter of a produced particle	$[\mu\text{m}]$
M	= molar weight	$[\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}]$
S	= specific surface area	$[\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}]$
ρ	= density	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$

Literature cited

- 1) Gallagher, P.K., D.W. Johnson, Jr., F.S. Schrey, D.J. Nitti: *Ceram. Bull.*, 52, p.842 (1973)
- 2) 桜井修, 水谷惟恭, 加藤誠軌: *窯業協会誌*, 94, 8, p.813 (1986)
- 3) 石沢均, 桜井修, 水谷惟恭, 加藤誠軌: *窯業協会誌*, 93, 7, p.385 (1985)
- 4) 桜井修, 水谷惟恭, 加藤誠軌: *窯業協会誌*, 94, 8, p.816 (1986)
- 5) 松尾重友, 堀田憲康, 西脇勇二: *窯業協会誌*, 83, 4, p.490 (1987)
- 6) 堀田憲康, 木村勇雄, 斎藤夏風, 松尾重友: *窯業協会誌*, 95, 2, p.277 (1987)
- 7) Liu, T.-Q., O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato: *J. Matls. Sci.*, 21, p.3702 (1986)

3・2 微粒子生成機構に及ぼす各種製造条件の影響

3・2・1 研究の目的

前節において各種コバルト塩水溶液（陽イオン一定）を出発原料として、噴霧熱分解法を用いて得られた微粒子の特性に与える出発水溶液の種類あるいは製造条件の影響について検討を行った。その結果、製造された微粒子の形状ならびに粒度分布などの特性には出発物質によって相違が見られ、微粒子は出発物質ごとに異なった機構に基づいて生成されると考えられた。本節では、出発物質が微粒子特性に与える影響をさらに詳しく検討するために陰イオン（ CH_3COO^- ）を同一とし、陽イオンを変化させて各種金属塩水溶液から噴霧熱分解法を用いて微粒子製造を行い、得られた結果と前節の結果をもとに微粒子生成機構を検討した。

3・2・2 実験装置および方法

実験に用いた装置および方法は前節と同様である。

試料は、前節において生成された微粒子のうちの $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ から生成された微粒子の形状が、他のコバルト塩から製造された微粒子の形状と比較して特異的であったことを考慮し、4種類の酢酸塩 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いた。これらの塩をそれぞれ常温下にて脱イオン水で濃度 $0.02 \sim 0.4 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ に調整し、試料水溶液とした。

3・2・3 結果および考察

3・2・3・1 試料塩の熱分解特性

予備実験として本実験で用いた塩の熱分解特性を熱重量分析装置（TG）を用いて調べた。その結果を Fig. 3-2-1 に示す。それぞれの試料は、はじめに結晶水の脱水が起こり、次いで多段の反応を経たのちに一定重量となり熱分解を終えていた。 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ は熱分解を行う温度範囲が広く、比較的高温域で反応を終えた。 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は、低温域で急激に熱分解を起こすことが分かった。

3・2・3・2 微粒子の形状と粒度分布

温度 1173 K、キャリアーガスを N_2 とした時の4種の酢酸塩水溶液から製造した微粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）写真の一例を Figs. 3-2-2 に示す。 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ から生成した微粒子は球状を呈しており、表面にはさらに微細な粒子が付着していた。 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ については、ほぼ球状の粒子が生成しているが、表面はやや不規則な様相をしていた。またこれら2種類の

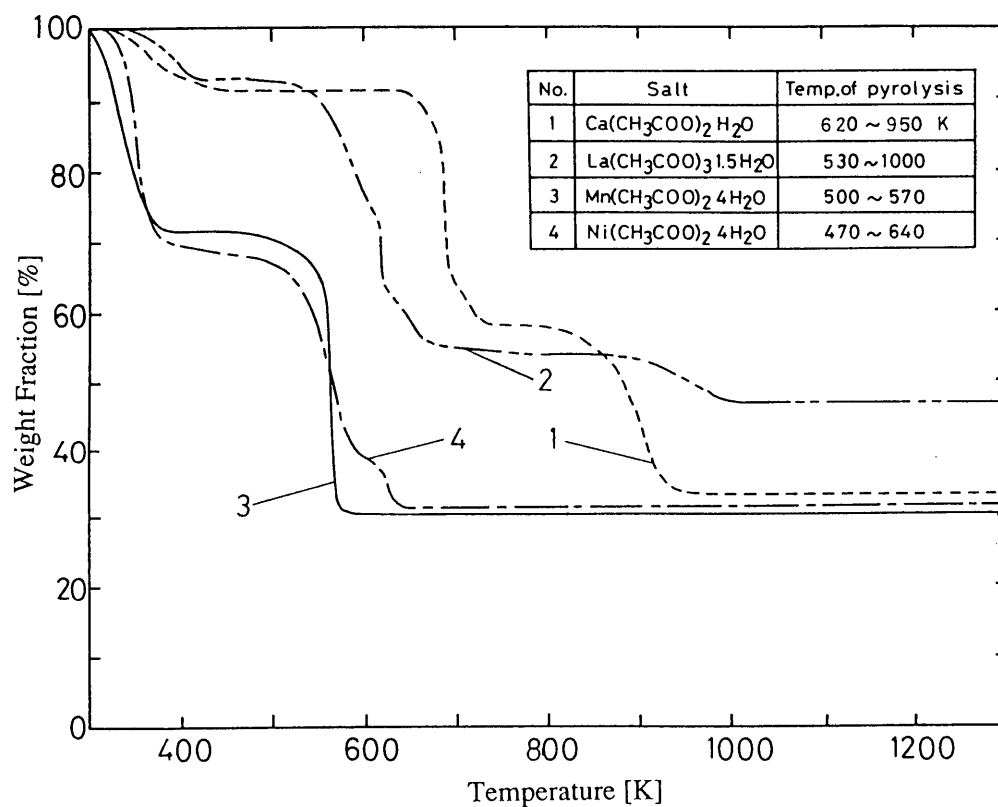
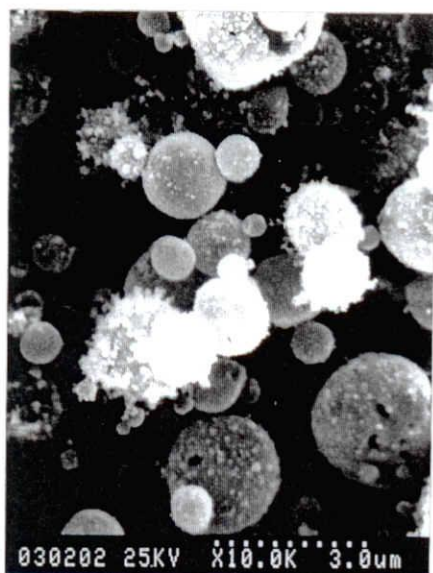
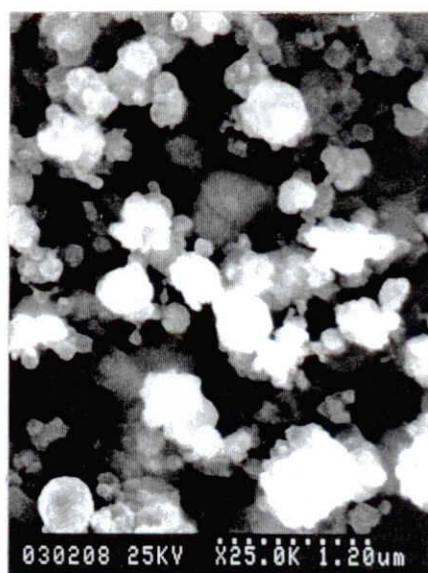


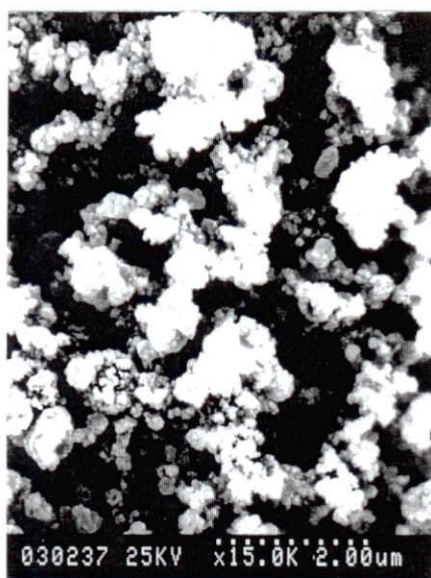
Fig. 3-2-1 Thermogravimetric analysis of metal-salts hydrates



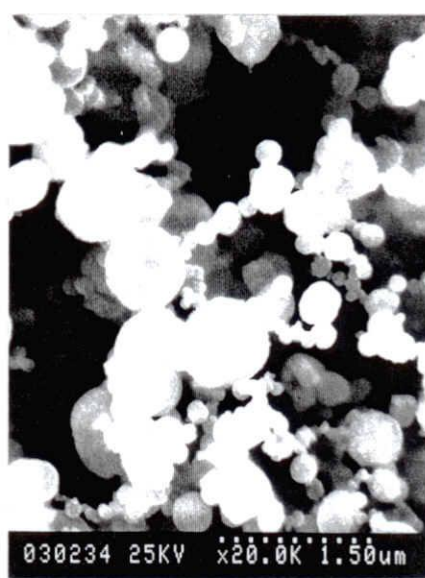
(a)



(b)



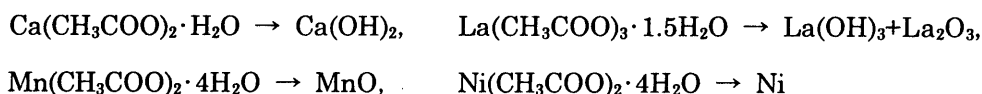
(c)



(d)

Figs. 3-2-2 SEM photographs of fine particles
 (a): $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (b): $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
 (c): $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (d): $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

微粒子は、破損粒子の観察からほぼ中実粒子であると判断された。 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ から生成した微粒子は、サブミクロン以下の粒子が塊状になった状態であり、他の微粒子の状態とはまったく異なっていた。 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ については、ほぼ球形の粒子であったが、円盤状に歪んだものも多く、中空粒子であると推測できた。また、Table 3-2-1 に BET 法により測定した生成微粒子の比表面積 S および比較として微粒子が中実結晶粒子と仮定し、その結晶の密度 ρ と後述する個数基準平均粒径 D_{50} を用いて、 $S_c = 6/D_{50} \rho$ により得られた比表面積 S_c をあわせて示す。これより $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ から生成した微粒子は比較的多孔質であることが分かった。また Fig. 3-2-3 に示す X 線回折結果より生成微粒子は



と同定された。

Fig. 3-2-4 に SEM 写真から求めた個数基準粒度分布の結果を示す。 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ から生成した微粒子は他の 3 種類と比べて小さく、この塩から生成した微粒子は他のものとはまったく異なった機構で生成したものと推測できた。

3・2・3・3 水溶液濃度の影響

Fig. 3-2-5 に反応管温度を 1173 K と一定とし、水溶液濃度を变化させた場合の粒径に及ぼす影響を検討した結果を示す。これらの結果から濃度が大きいほど粒子径が大きくなっており右上がりの相関が得られた。また便宜上、粒径が濃度と (粒径) = $a \cdot (\text{水溶液濃度})^b$ (a, b ; 定数) の関係があると仮定して得られた b の値は、0.070~0.14 であった。生成微粒子が中実粒子であるならば、微粒子径は単一液滴に含まれる塩濃度の 1/3 乗に比例するものと考えられるが、本実験結果の b 値は 1/3 よりかなり小さく、したがってこれらの生成微粒子は多孔質粒子、あるいは中空粒子であると推測された。

Table 3-2-1 BET specific surface areas of fine particles

salt	measured S	calculated S_c
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	42.3 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	3.83 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	33.2	5.76
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	18.8	16.6
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9.17	1.93

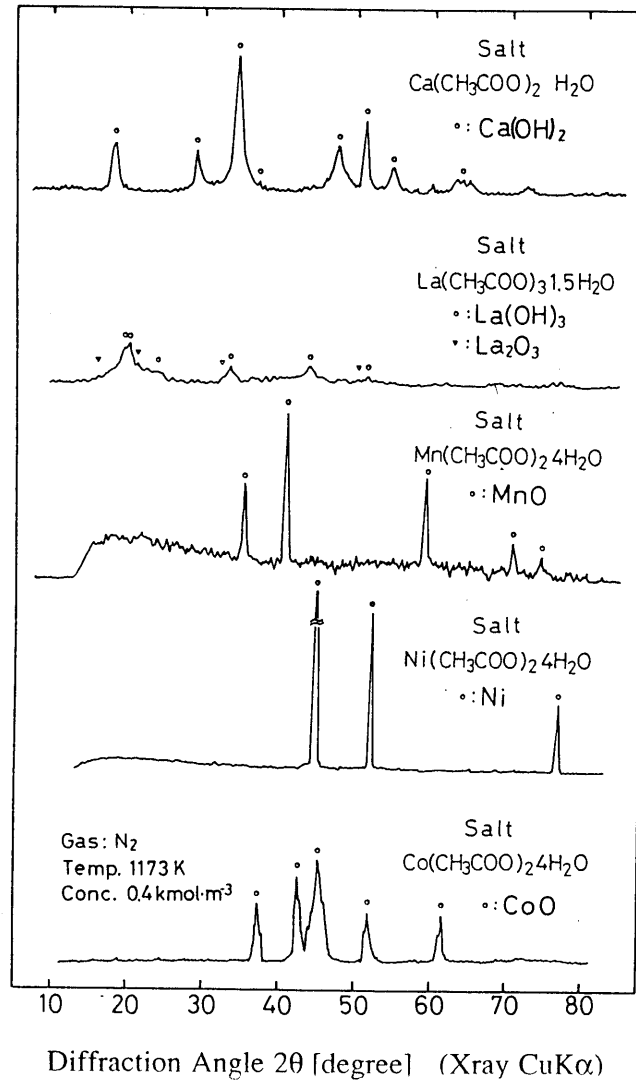


Fig. 3-2-3 X-ray diffraction patterns of fine particles produced at 1173 K

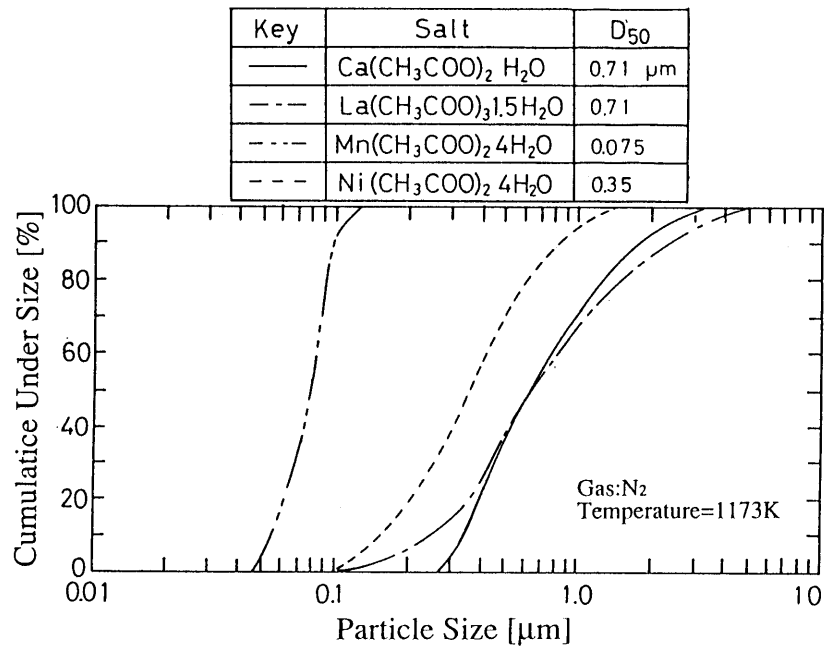


Fig. 3-2-4 Particle size distributions of fine particles produced at 1173 K

3・2・3・4 反応温度の影響

Fig. 3-2-6 に水溶液濃度を一定にし、反応温度を変化させた場合の粒径に及ぼす影響を検討した結果を示す。 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ については、反応温度 773 K と 973 K で生成された粒子の平均粒径を比較すると、973 K で生成された粒子の方が 773 K のに比べ約 2 倍であり、973 K と 1173 K で生成した粒子の粒径はほぼ同じであった。また $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に関しては、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の 1173 K の場合を除き、粒径は生成温度の違いによらず、差異はあまり見受けられなかった。 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の 1173 K で生成した微粒子は Fig. 3-2-7 に示すように、微粒子形状が反応温度 973 K 以下で生成した粒子（球形）と全く異なっていたことから、この金属塩から生成する微粒子の生成機構は他の場合とは全く異なっていると思われた。

この結果を塩の熱分解特性と粒子生成温度を基に考察すると、粒子生成温度が塩の最終熱分解温度よりも高い場合、粒径は粒子生成温度が高ければ粒径は若干大きくなるもののほぼ同じとなり、一方粒子生成温度が熱分解温度より低い場合、粒径は粒子生成温度の違いにより大きく変化すると考えられる。これは、液滴に含まれる溶媒の蒸発速度と塩の熱分解速度の違いに起因するものと考えられる。

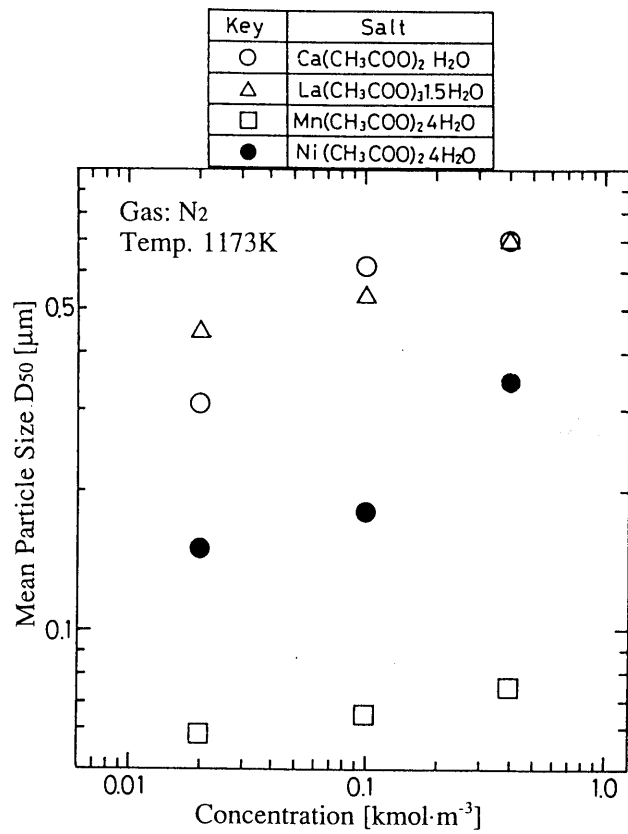


Fig. 3-2-5 Effect of concentration of salt solution on mean particle size produced at 1173 K

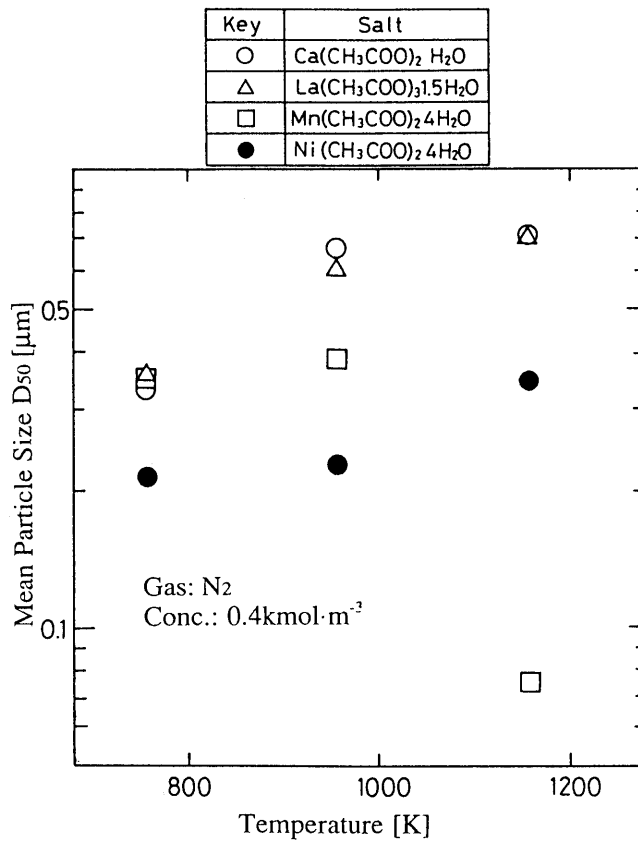


Fig. 3-2-6 Effect of reaction temperature on mean particle size with concentration of 0.4 kmol · m⁻³

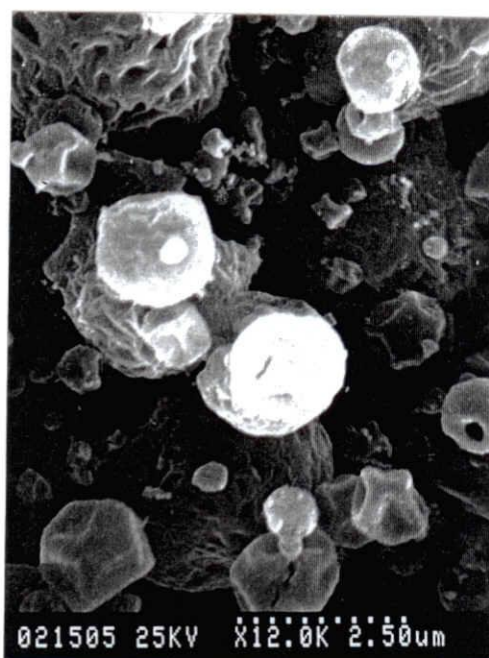


Fig. 3-2-7 SEM photograph of fine particles produced from $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at 973 K

3・2・4 まとめ

陰イオンを同一とした4種類の酢酸塩水溶液から噴霧熱分解法により微粒子を製造した。得られた微粒子の特性は、前節と本節の結果から出発物質塩の陽イオンあるいは陰イオンの種類によって決まるのではなく、むしろ出発物質塩の熱分解終了温度と反応温度の差が微粒子特性に大きな影響を与えると推測できた。

Nomenclature

a	= constant	[-]
b	= constant	[-]
D_{50}	= geometric mean diameter of produced particles	[μm]
D_p	= diameter of produced particle	[μm]
S	= specific surface area	[$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$]
S_c	= specific surface area calculated	[$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$]
ρ	= density	[$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

Literature Cited

- 1) 桜井修, 水谷惟恭, 加藤誠軌: 窯業協会誌, 94, 8, p.813 (1986)

3・3 チタニア系多成分微粒子の製造とその特性

3・3・1 研究の目的

前節までは、液相法に属する噴霧熱分解法を用い、コバルト系、酢酸系金属塩を出発原料とする単成分系微粒子を製造して、各種生成条件における生成微粒子に及ぼす影響を実験的に検討し、本法を用いる微粒子生成機構を考察した。これらの結果をもとに、本節では光触媒等の新しい機能性多成分微粒子の製造を目的として、光触媒微粒子の代表例としてよく用いられるチタニア系の多成分微粒子の製造を行い、多成分微粒子特性に与える製造条件の影響および微粒子構造を検討した。

3・3・2 実験装置および方法

実験装置は前節と同様である。実験は Table 3-3-1 に示した試料溶液を作り、これらの溶液を窒素ガスを用い反応管内に噴霧導入し、温度 1173 K で溶媒の蒸発と塩の熱分解を同時に行い TiO₂ 多成分系微粒子の製造を行った。得られた微粒子は X 線回折により物質同定した後、走査型電子顕微鏡 (SEM) による形状観察、粒度分布測定さらに透過型電子顕微鏡 (TEM) による微粒子内構造観察およびエネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray analysis; EDX) による微粒子局所成分分析などを行い、微粒子特性を検討した。

Table 3-3-1 Samples used for experiments

Sample No.	TiOSO ₄ ·4H ₂ O	PtCl ₄	others	[kmol·m ⁻³]
1	1.0	4.1 x 10 ⁻³		
2	1.0	4.1 x 10 ⁻²		
3	1.0	4.1 x 10 ⁻²		
4	1.0	4.1 x 10 ⁻³	CoCl ₂	0.14
5	1.0	4.1 x 10 ⁻³	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.10
6	1.0	4.1 x 10 ⁻³	NiCl ₂	0.14

3・3・3 結果および考察

3・3・3・1 熱重量分析

予備実験として、用いた金属塩の温度特性を熱重量分析装置 (TG) を用いて調べた結果を Figs. 3-3-1 に示す。両図より、本実験条件である 1173 K では全ての塩が熱分解していることが分かった。また、Fig. 3-3-1(b) に示すように、重量減少の比から CoCl_2 、 MnCl_2 および NiCl_2 は TiOSO_4 と 1 対 1 (モル基準) で化合物を作ることが推測された。

3・3・3・2 走査型電子顕微鏡 (SEM) による微粒子観察および X 線回折分析

Figs. 3-3-2 に製造された微粒子の SEM 写真の一例を示す。これらの微粒子はほぼ球形を呈しており、各微粒子形状には大きな差異は見受けられなかった。

また、生成微粒子を X 線回折を用いて物質を同定したところ、Fig. 3-3-3 の図中に示すように TiO_2 をマトリックスとした Pt を含む粒子、あるいはさらにそれぞれ CoTiO_3 、 MnTiO_3 、 NiTiO_3 を含む多成分系微粒子が生成されていることが確認された。

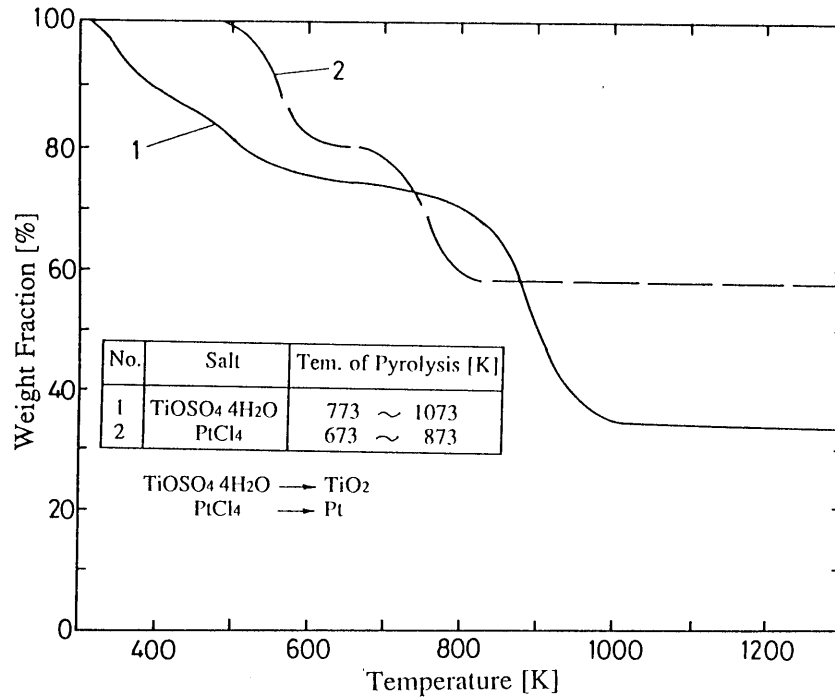
3・3・3・3 粒度分布に及ぼす複合化成分の添加の影響

Figs. 3-3-4 に SEM 写真から求めた個数基準による粒度分布の結果を示す。Fig. 3-3-4(a) は、 TiO_2/Pt 二成分系複合微粒子における PtCl_4 濃度の影響を示し、Fig. 3-3-4(b) は TiO_2/Pt 二成分系へ第三成分の微量添加の影響を示したものである。Fig. 3-3-4(a) から、添加された PtCl_4 濃度の影響については、 TiOSO_4 の濃度が $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ に対し PtCl_4 濃度は最大で $0.041 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ と小さいものの、粒径は PtCl_4 を添加しないときに比べて最大で約 2 倍となっていた。また、Fig. 3-3-4(b) からわかるように、各微粒子はほぼ同様な粒度分布を示しており、Co、Mn、Ni 成分の添加による粒度分布への大きな影響は見受けられなかった。従って、これらの結果から粒径に対する TiO_2 マトリックス粒子への他成分の添加の影響は添加成分の種類によって異なっており、添加成分の種類によっては、微量の添加でも粒径への影響は無視できないと考えられる。また PtCl_4 濃度の増加につれて粒径が大きくなることから、製造した多成分系微粒子は TiO_2 、Pt 粒子がそれぞれ別々に生成し混合されているのではなく、Pt 成分が TiO_2 をマトリックスとした粒子内部に分散していることが推測された。

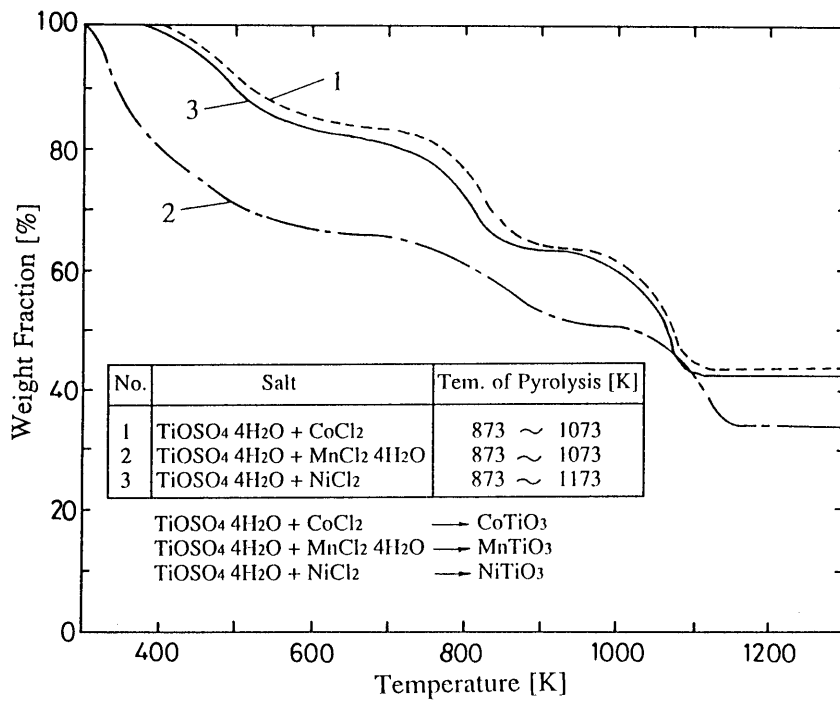
また、Table 3-3-2 に製造した複合微粒子の比表面積を BET 法により測定した結果を示す。 TiO_2 マトリックスに Pt 成分を添加した場合、比表面積が TiO_2 単体と比較して約 3 倍に増加しており、とくに Co 成分をさらに添加した場合には約 6 倍に増加し多孔体となっていることから、微粒子構造のうち、特に比表面積の大きさに対する微量添加の影響は比較的大きいものと思われた。

3・3・3・4 透過型電子顕微鏡 (TEM) による多成分微粒子の観察

次に、TEM 写真の一例を Figs. 3-3-5 に示し、あわせて Fig. 3-3-6 に Fig. 3-3-5(a) の一部を拡大した TEM 写真を示す。これらより、得られた微粒子は多結晶体であり、巨視的に観察す

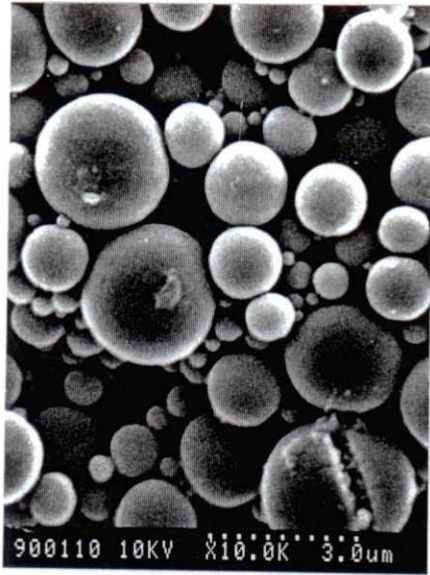


(a)

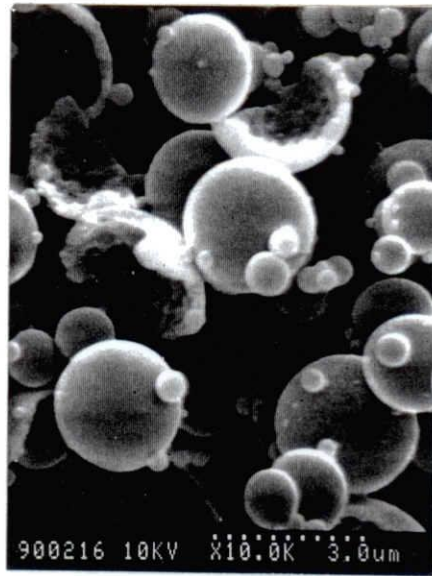


(b)

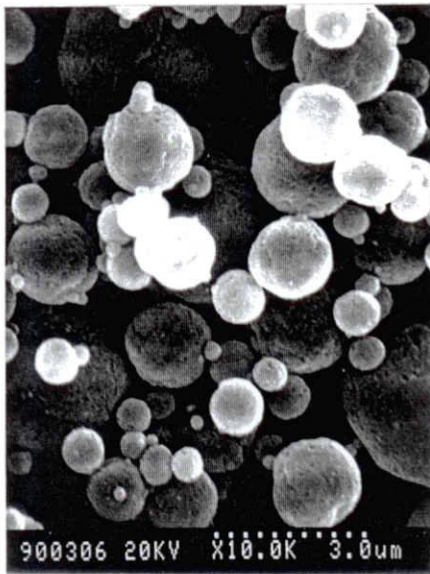
Fig. 3-3-1 Thermogravimetric analysis of metal-salts
 [(a)1: TiOSO₄·4H₂O, (a)2: PtCl₄, (b)1: TiOSO₄·4H₂O + NiCl₂,
 (b)2: TiOSO₄·4H₂O + CoCl₂, (b)3: TiOSO₄·4H₂O + MnCl₂·4H₂O]



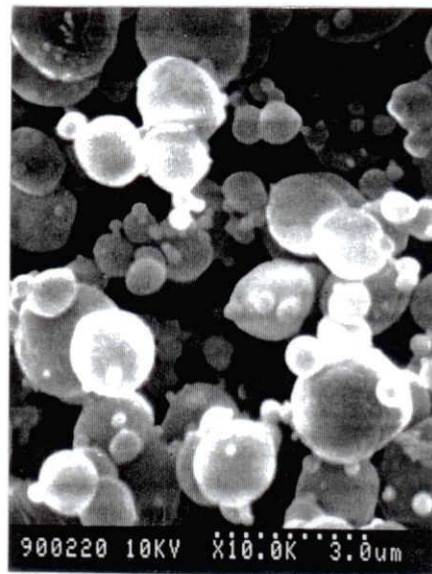
(a)



(b)



(c)



(d)

Figs. 3-3-2 SEM photographs of fine particles
(a): sample 3, (b): sample 4, (c): sample 5, (d): sample 6

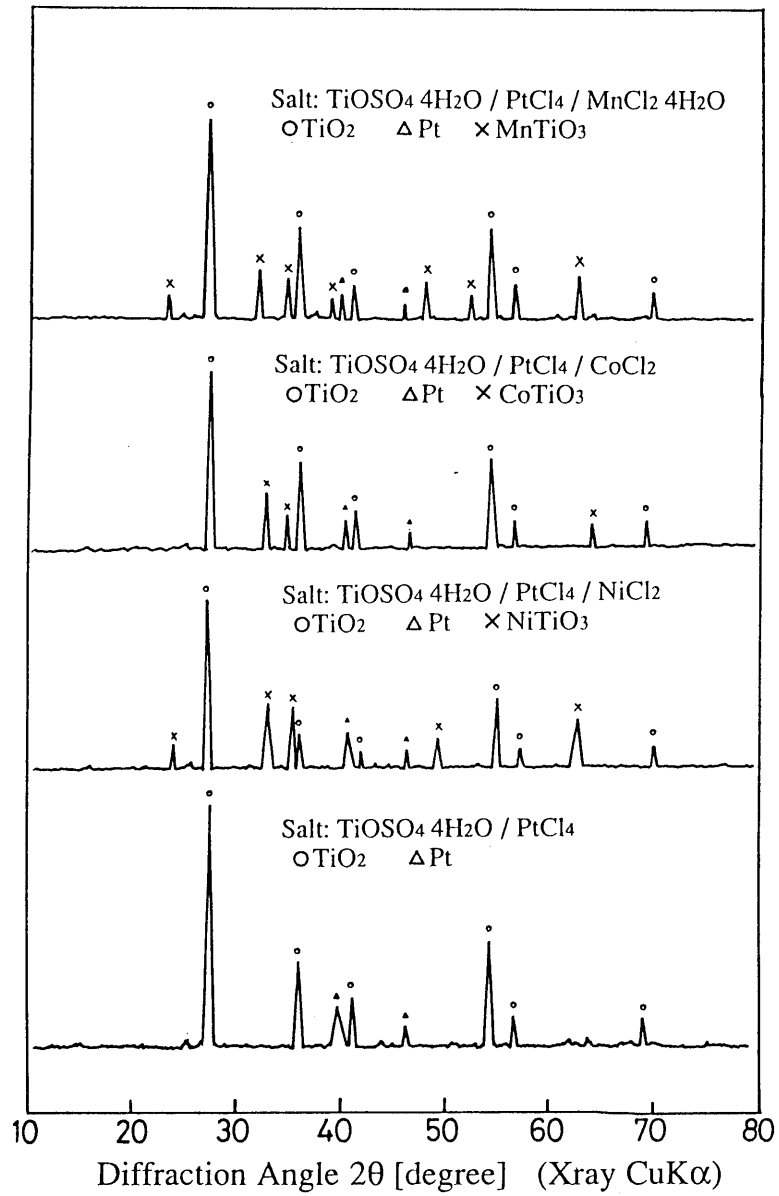
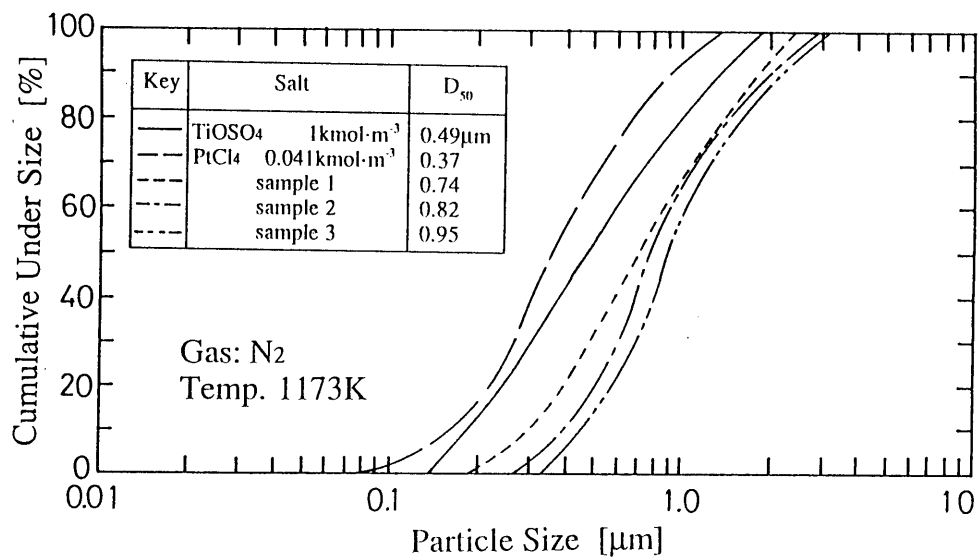
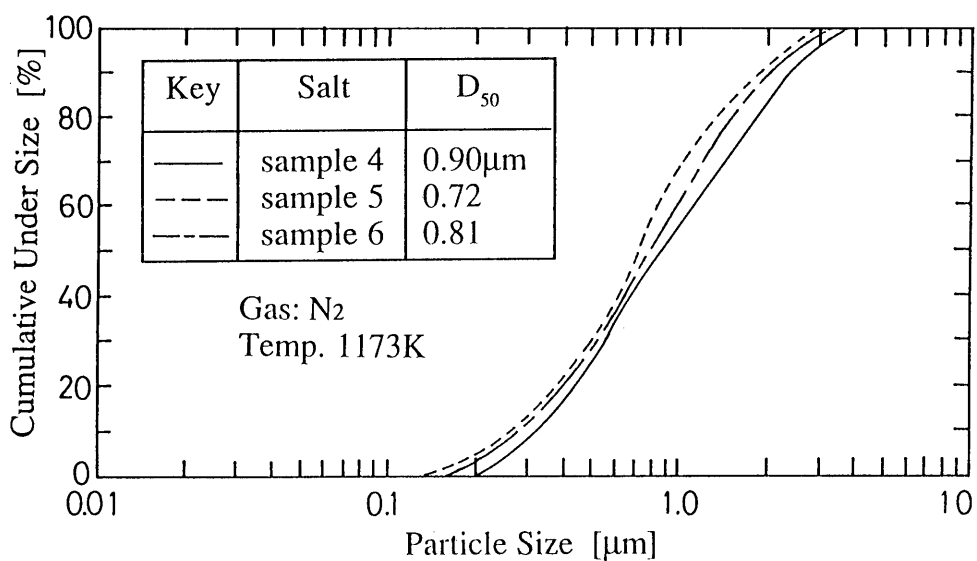


Fig. 3-3-3 X-ray diffraction patterns of fine particles

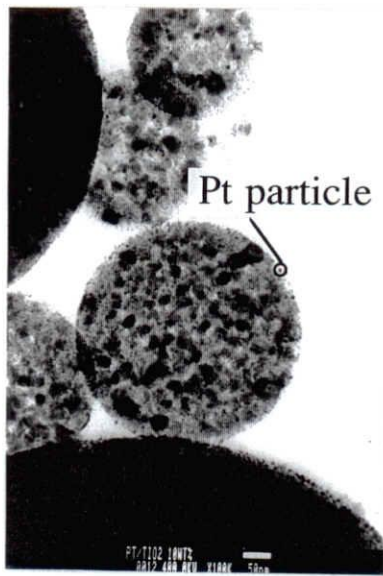


(a)



(b)

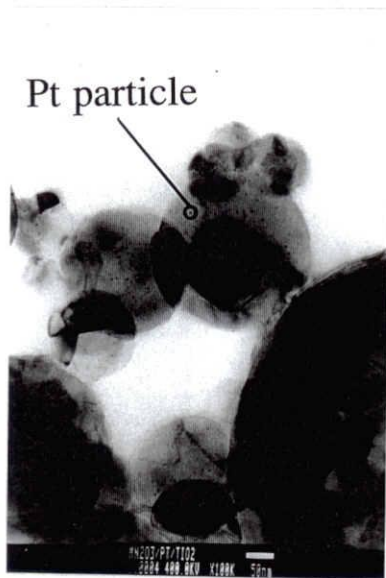
Fig. 3-3-4 Particle size distributions of fine particles
[(a): TiOSO₄·4H₂O and / or PtCl₄, (b): sample 4, 5 and 6]



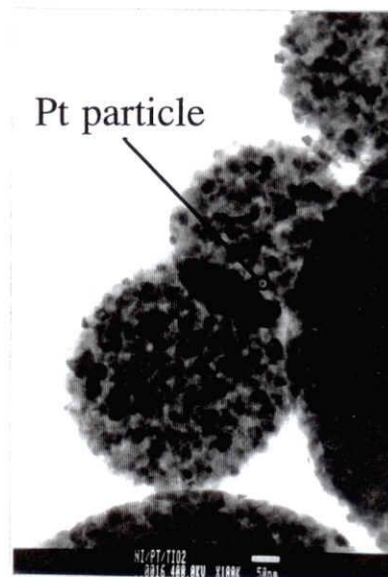
(a)



(b)



(c)



(d)

Figs. 3-3-5 TEM photographs of fine particles
(a): sample 2, (b): sample 4, (c): sample 5, (d): sample 6

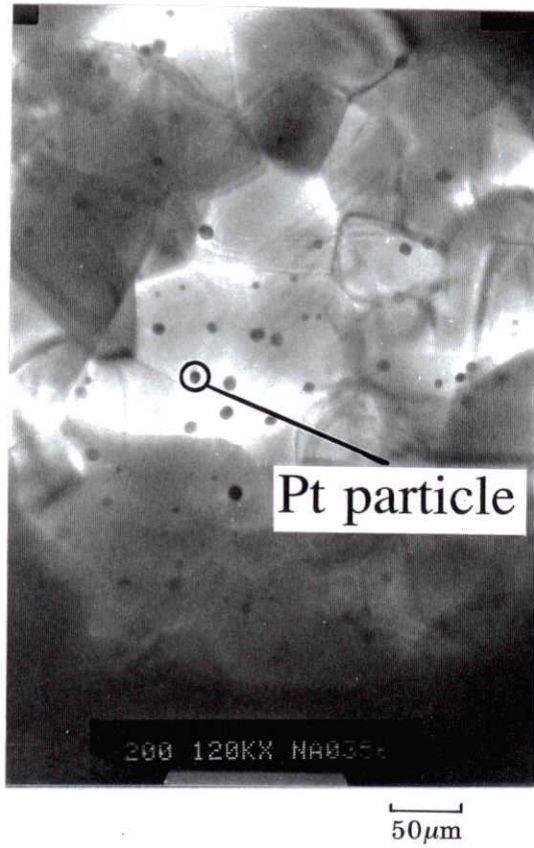


Fig. 3-3-6 TEM photograph of ultrafine particles in TiO_2 matrix

るとPt粒が均一分散していることが分かる。なお、石沢ら¹⁾により金属アルコキシド($\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$)から噴霧熱分解法により製造した TiO_2 微粒子と比較すると、その性状はほぼ一致している。またFig. 3-3-7は、微粒子内部に分散しているPt粒子の粒度分布を示したものである。これより、分散Pt粒子はシャープな粒度分布を示しており平均粒径も6.86nmとマトリックス粒子と比較して約1/10とかなり小さな値であった。

Figs. 3-3-8に、Fig. 3-3-5(b)のそれぞれの2点(丸印)におけるEDX分析の結果の一例を示す。これらより製造した微粒子は、二成分あるいは三成分が、それぞれ別々の単一成分を持つ粒子を形成しているのではなく、同一微粒子内に複合されている粒子を形成しており、さらに微視的に観察すると単一粒子内の元素の分布状態は均一でなく、局所ごとに異なっていることがわかった。

Table 3-3-2 BET specific surface areas of fine particles

Particles	(sample No.)	Specific surface area
TiO_2	(sample 2)	$9.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Pt / TiO_2	(sample 3)	26.1
Pt / TiO_2 / CoTiO_3	(sample 4)	55.1
Pt / TiO_2 / MnTiO_3	(sample 5)	28.1
Pt / TiO_2 / NiTiO_3	(sample 6)	42.3

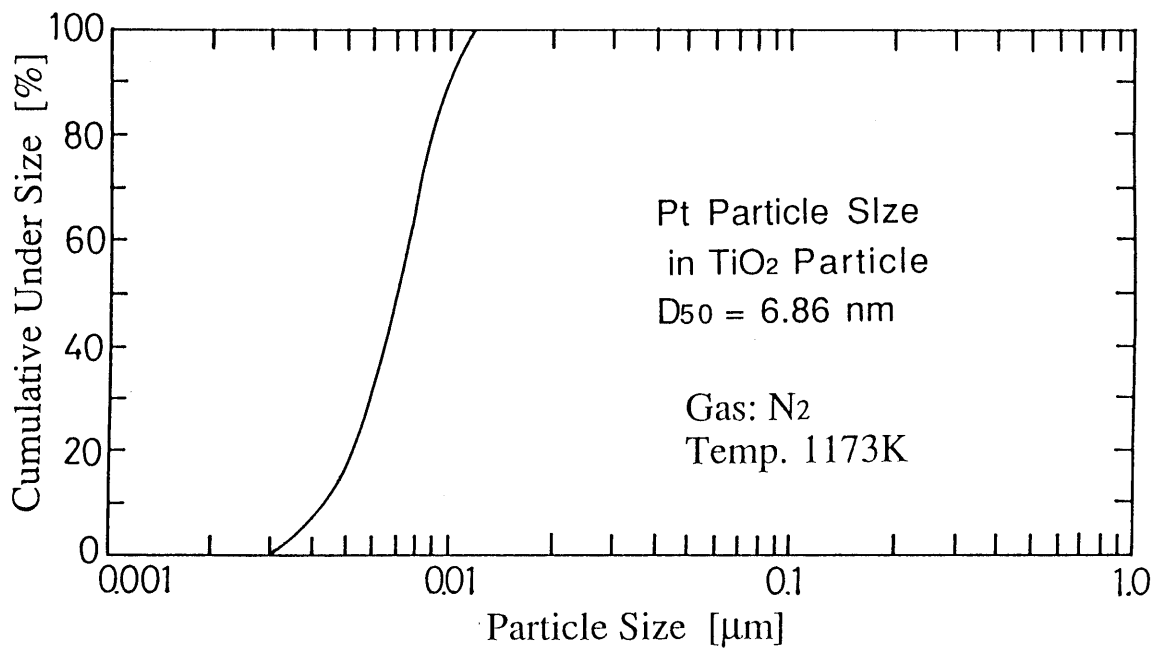


Fig. 3-3-7 Particle size distributions of Pt particle in TiO₂ matrix

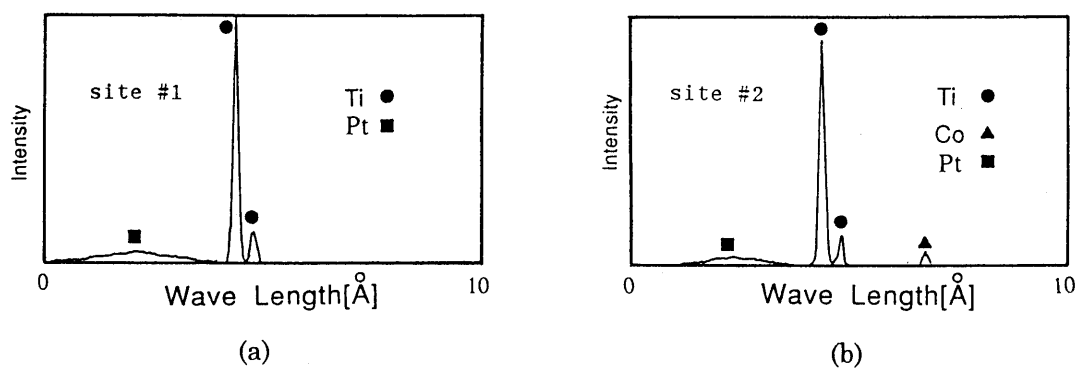


Fig. 3-3-8 EDX analysis of fine particle produced from sample 4 [(a): analysis of site #1, (b): analysis of site #2]

3・3・4 まとめ

噴霧熱分解法を用いてTiO₂をマトリックスとした多成分系微粒子の製造を行い、その特性評価を行った。その結果、以下の知見を得た。

- 1) 微量添加による粒径、比表面積などの微粒子特性への影響は無視できない。
- 2) 製造した粒子はマトリックスに添加した成分が巨視的には均一に分散し、また微視的には不均一に分布した粒子構造をしている。
- 3) TiO₂マトリックスに添加したPt成分は、微視的に見るとマトリックス粒子内に均一に分散するのではなく、マトリックス粒子径の約1/100の粒径を持つ粒子として存在するという特徴的な微粒子構造を持つ。

Literature Cited

- 1) 石沢均, 桜井修, 水谷惟恭, 加藤誠軌: 窯業協会誌, 93, 7, p.385 (1985)

第3章 結言

光-化学エネルギー変換を可能とする光触媒微粒子を微粒子特性を制御して工業的に生産する手法の確立を最終目的として、噴霧熱分解法を用いる微粒子製造法の種々の製造条件が生成粒子の形状、特性に影響を及ぼす影響を実験的に検討した。

第3・1節では、各種磁性材の原料、触媒、磁気着色剤、半導体センサーなどへの用途がある酸化コバルトをモデル試料とし、4種類のコバルト塩の水溶液を用いて噴霧熱分解実験を行った。得られた熱分解生成微粒子はX線回折による試料の同定、電子顕微鏡による粒子形状、粒度分布の測定、さらには BET による粒子比表面積の測定を行い、これらのデータから主に生成酸化コバルト微粒子に及ぼす出発水溶液の影響について検討を加えた。その結果、いずれの出発物質からも比較的容易に $1.0\ \mu\text{m}$ 以下の CoO 粒子を製造することができること、生成 CoO の形状ならびに粒径分布は各出発物質ごとに異なることから、これらの微粒子は出発物質ごとに異なった生成機構に基づいているものと考えられることを示した。

第3・2節では、出発物質が微粒子特性に与える影響をさらに詳しく検討するために陰イオン (CH_3COO^-) を同一とした各種無機塩水溶液から種々の製造条件で微粒子製造を行い、特に出発原料の熱分解特性に着眼して微粒子生成機構を第3・1節で得られた結果と併せて考察した。その結果、得られた微粒子の特性は、出発物質塩の陽イオンあるいは陰イオンの種類によって決まるのではなく、むしろ出発物質塩の熱分解終了温度と反応温度の差が微粒子特性に大きな影響を与えると推測できることを示した。

第3・3節では、光触媒等の新しい機能性多成分微粒子の製造を目的として、第3・1節および第3・2節の結果をもとにチタニア系のナノコンポジット多成分微粒子の製造を行い、多成分微粒子特性に与える製造条件の影響および微粒子構造を検討した。その結果、微量添加による粒径、比表面積などの微粒子特性への影響は無視できないこと、製造した粒子はマトリックスに添加した成分が巨視的には均一に分散し、また微視的には不均一に分布した粒子構造をしていること、ならびに、 TiO_2 マトリックスに添加した Pt 成分は、微視的に見るとマトリックス粒子内に均一に分散するのではなく、マトリックス粒子径の約 $1/100$ の粒径を持つ粒子として存在するという特徴的な微粒子構造を持つことを明らかにした。

終章

終章

1 本研究で得られた結果

化石燃料の枯渇や地球温暖化を中心とする地球環境保全の必要性を背景に、エネルギーの有効的利用は、エネルギーの発生、輸送および利用時における変換効率の向上、排熱量の低減と回収利用など多岐に亘る総合的な課題であり、これを発展、推進させることの重要性は高い。

あるエネルギー形態を変換させ他の利用に適した異種エネルギー形態へ変化させるプロセスでは、熱的操作を用いて変換されることが多いが、これら熱エネルギーの形態から他の異種エネルギー形態への変換を高効率化させる、あるいは質的に非常に高いエネルギーを抽出するような新しいプロセスを開発することは、エネルギー利用の高効率化を図る上で、重要な要素課題の一つである。

それとともに、新しいエネルギー変換プロセスを開発するための新素材や、その応用技術を開発することも重要な要素課題の一つであると言える。

本研究は、熱的操作を伴う異種エネルギー変換形態のうち、「熱-動力」、「熱-光（レーザー光）」、ならびに「光-化学」エネルギー変換形態を課題に取り上げ、熱エネルギーから質的に高いエネルギーへ効率的に変換させるためのプロセスを開発することを最終目的に、一連の研究を実施した。

第1章では、「熱-光」変換手法に焦点を当て、その手法の一つであるCO₂-ガスダイナミックレーザーの工業的応用を図るための基礎研究を実施した。熱源として気体燃料の中で最も一般的なメタン（天然ガス）と空気の燃焼熱により得られる熱エネルギーを利用することとし、まず始めに、その場合に生ずる高濃度の水の共存系におけるレーザー発振の可能性について理論的に検討しレーザー発振の諸条件を明らかにした。この結果を基に、レーザー発振に必要な高負荷燃焼装置（伝播燃焼器）の開発を行い、引き続きこれを用いてレーザー発振の可能性に関する実験的検討を実施した。その結果、レーザー発振の実現を直接示す反転分布状態の存在を微小信号利得（ゲイン）測定により確認でき、また、得られたゲイン値から抽出可能なレーザー出力を計算したところ、熱から光エネルギーへの変換効率は0.11~0.22%と低いものの、0.30 mの光路長で増幅した場合2487 WのCO₂レーザーが得られる可能性が示唆された。

第2章では、熱-動力エネルギー変換システムの代表であるガスタービンに関し、まず従来型ガスタービンシステムの熱-動力変換効率の損失がどこに存在するかを再検討した。その結果、冷却操作により燃焼ガス温度を所定のガスタービン入口温度にすること、つまり燃料希薄燃焼に伴うエクセルギー損失が原因の一つであることを指摘し、これを低減して高効率発電の実現が期待されるケミカルガスタービンを基軸とする複合発電システムを提案した。そして、ケミカルガスタービン

の基幹を成す燃料過濃燃焼器の開発に関する基礎研究として、水素を用いて過濃燃焼特有の燃焼特性を実験的に検証して将来の高圧燃焼器の設計のための基礎的知見を得た。また、燃料過濃燃焼により生成する還元性雰囲気を利用し、優れた耐熱特性を有するC/Cコンポジットの酸化反応を抑制してガスタービン翼等の構造材料の適用を図るとともに、タービン入口温度を向上させ熱効率の更なる向上を目的として、同材料のメタン-空気燃焼場における高温劣化特性に関する実験的研究、ならびにバックセメンテーション法を用いたSiC/ガラス質・二層被覆による高温耐熱性の改善に関する研究を実施した。その結果、C/Cコンポジットの複合材料特有の高温劣化特性および還元性雰囲気による劣化抑制効果を明らかにするとともに、高温耐熱性の向上のためにはSiCおよびZrSi₂またはHfSi₂を含むガラス質の2層被覆が有効であることを示した。

第3章では、太陽光を用いて水を直接分解し、水素等の再生可能エネルギーを生産できる能力など多様な可能性を有する光触媒微粒子を、特性を改善・制御しかつ物理的・化学的性質が安定したエネルギー変換材料として工業的に生産することを最終目的として、将来の多成分系微粒子の製造に最も適した方法の一つと考えられる噴霧熱分解微粒子製造法を用いることとし、熱的操作の観点から製造条件と微粒子特性との関係について検討した。まず、コバルト塩と酢酸塩を出発原料とする単成分微粒子を対象に、種々の製造条件が生成粒子の形状、比表面積に影響を及ぼす影響を実験的に検討し、出発物質塩の熱分解終了温度と反応温度の差がそれらの微粒子特性に大きな影響を与えることを示した。さらに、これらの結果をもとに、光触媒をはじめとする新しい機能性多成分微粒子の製造にこの微粒子製造法を適用するを目的として、チタニア系のナノコンポジット多成分微粒子の製造を行い、多成分微粒子の構造および微粒子特性に与える製造条件の影響について検討した。その結果、微量添加による粒径、比表面積などの微粒子特性への影響は無視できないこと、製造した粒子は微量添加成分が微視的には不均一分散しているものの巨視的には比較的均一に分散した微粒子を製造できることを明らかにした。

2 今後の課題

本論文で検討した熱的操作を用いる3つの異種エネルギー変換法は、その技術的手法が確立されれば限られたエネルギー資源の有効利用と地球環境保全に大きく貢献できると期待されるが、克服すべき課題は山積し、以下のような課題の克服が今後必要であると考えられる。

第1章において検討した熱-光エネルギー変換のためのCO₂ガスダイナミックレーザーの開発に関しては、ゲイン測定によりその実現可能性を示したが、それはまだ限られた温度条件、圧力条件、およびガス組成で検討されたのみである。そのため、更に広い温度、圧力、ガス組成の条件で実験を重ね効率的なレーザー発振のための最適操作条件を探る必要がある。なお、これらの条件は燃焼操作に伴う相互に従属した条件であることから、詳細に効率的操作条件を模索するためには、CO₂

の添加によるガス組成の制御や、従来の研究でも報告されている He のドーピングによる発振効率向上の効果や、さらにはイオンのドーピングによる効率向上の効果について実験的に検討する必要がある。また、レーザー光としてエネルギーを抽出した後の作動ガスが有するエネルギー的ポテンシャルは、その前と比較して温度的にはほとんど変化しないと考えて良いことから、燃料や燃焼用空気の予熱操作を付加するなど、エネルギー変換システム全体としての熱利用効率の向上を図る余地は大きい。一方、本システムを工業的に応用する場合は、CO₂ガスダイナミックレーザーは超音速流を発生させる操作を伴うため、ノズルやディフューザーの最適形状やパワーを抽出する共振器設置位置の設定など、装置のスケールアップ時における流体力学の問題を伴う課題も数多く残されている。さらに、抽出した光エネルギーの輸送技術や変換技術など、利用のための技術的課題も多い。

第2章において検討した熱-動力エネルギー変換のためのケミカルガスタービンの開発に関しては、水素燃料を用いて燃料過濃燃焼の燃焼特性の特徴を把握し、従来の燃料希薄燃焼とは異なる燃焼形態を示すことを示したが、ガスタービンの燃料としては、短・中期的には天然ガスを用いる場合が主流になると予想されるため、天然ガスを用いた燃料過濃燃焼器の開発も平行して実施しなければならない重要課題である。また、本論文では常圧条件下における検討のみであったが、実際のシステムでは圧力比 10~30 (対大気圧) で操作されるため、燃焼特性に及ぼす圧力の影響の検討も重要である。また、本複合発電システムでは熱交換器を要所に設置し、燃料及び燃焼用空気の予熱操作を行うことを想定しているため、燃焼特性に及ぼす予熱の効果についても検討を要する。さらに、燃料過濃燃焼器から排出された後に設置される第二段ガスタービンの燃焼器は、低濃度の CO, H₂を有する 4MJ/m³程度の低発熱量燃料であると予想されることから、この燃料を対象とする高効率高圧燃焼器の開発も行う必要がある。既往の研究では高圧条件下および燃料過濃条件での研究例は少なく、高圧・燃料過濃燃焼の燃焼特性には未だ解明があまり進んでいないため、その燃焼器の開発に残されている課題は多い。また、システム最適化と実用化のためのフィージビリティ・スタディも早急に行う必要がある。

一方、C/C コンポジットを用いるガスタービン用構造材料の開発に関する研究については、一般の高温酸化雰囲気中での適用を想定した研究は、WE-NET 計画の水素タービン開発プログラムで実施されているように、日本では比較的精力的に取り組まれていることから、これらの成果を参考にしながら研究を進める必要がある。しかし、還元性雰囲気中においては材料にアタックする化学種の種類と濃度が基本的に酸化雰囲気とは異なるため、これを念頭に置いた耐熱性改善策に取り組む必要がある。また、本論文で得られた結果は、応力や温度の点から静的条件で実施されたものであるが、実際のガスタービンではタービン動翼での非常に強い回転やタービン出力変動時の大きな温度変動に伴う熱衝撃など過酷な使用条件に曝されることから、今後これらのパラメータを含めた材料試験を行い耐熱性機能の評価を行う必要がある。その他、3次元成形法の開発など強化繊維を

有する材料特有の課題も残されている。

第3章で検討した光-化学エネルギー変換を目的とする噴霧熱分解微粒子製造法に関する研究に関しては、微粒子設計は要求される粒径や比表面積等の幾何学的特性ばかりでなく、物理化学的特性を含めてなされるべきものであるが、本論文では前者の特性に焦点を絞った検討を行ったのみであることから、今後は、光触媒活性等の評価を含めた製造法の評価を行うことが必要とされる。また、光触媒の性能には構成する物質の結晶性や結晶粒径などが影響を与えと言われており、これらを本製造法でどのように制御できるのかが実用化への鍵となるものと思われる。一方、幾何学的特性の制御を考えると、粒径分布の狭小化や小粒径化に対する技術的アプローチも課題として残されている。

エネルギーの利用効率の向上には、本論文で検討したように個々の異種エネルギー変換手法の技術開発とその蓄積が必要不可欠である。しかし、ガスタービン複合発電にも見られるように、技術の複合化によって一層の特徴と機能が発揮される場合も多いことから、他の数多くの変換形態と変換手法にも視野を広げ、複合化された技術開発を行うことも今後必要とされるものと思われる。

謝 辞

本研究は、名古屋大学高温エネルギー変換研究センター・新井紀男教授、および名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻・架谷昌信教授の御指導の下に行われたものであります。新井紀男教授、架谷昌信教授には、終始一貫したご指導を賜りました。ここに衷心より深く御礼申し上げます。

本論文を作製するにあたり、名古屋大学大学院工学研究科分子化学工学専攻・森滋勝教授には、励ましと有益な御助言を戴きました。ここに厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻・松田仁樹助教授、板谷義紀先生には、研究当初から今日に至るまで終始たゆまぬ御指導と有益な御助言を賜りました。ここに深甚なる感謝の意を表する次第であります。

また、名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻・渡辺藤雄先生、名古屋大学高温エネルギー変換研究センター・北川邦行助教授、名古屋大学大学院工学研究科分子化学工学専攻および同工学研究科物質制御工学専攻、同情報化学学部、同理工科学総合研究センター、同大学院工学研究科生物機能工学専攻の関連講座の諸先生方、ならびに東北大学理学部・寺前紀夫教授には、日頃より貴重な御教示、御助言と親身なる激励の御言葉を戴きました。さらに、東邦ガス株式会社・高見千保美氏、中部電力株式会社・田中雅氏、株式会社TYK・加藤吉成氏、および日立製作所・橋本孝氏には、多岐に亘る御示唆と御協力を戴きました。ここに謹んで御礼申し上げます。

さらに、本研究を直接遂行するにあたり、三好一隆氏、熊沢勝久氏、平尾晴憲氏、平野智庸氏、片山裕規氏、河村陽介氏、および真野貴光氏には、多大なる御協力、御援助を戴きました。

末筆になりましたが、本研究は、名古屋大学高温エネルギー変換研究センター・松浪有高技官、古賀聖美技術補佐員はじめ諸職員の皆様、関連講座の諸先生、名古屋大学工学部化学工学科第3講座（現分子化学工学科E7講座）、同工学研究科化学工学専攻（現エネルギー理工学専攻第3講座）の卒業生の皆様、名古屋大学高温エネルギー変換研究センターの卒業生、在校生の皆様、名古屋大学実習工場の皆様ならびに家族の御助力、御協力があってはじめてここまで進めてこられたものであります。本論文を終えるにあたり、これらの方々に改めて心から謝意を表する次第であります。

1996年

小林敬幸

論文一覧

1. 主要論文

No.	題 目	学術雑誌名	著 者
1	噴霧熱分解法による各種コバルト水溶液からの酸化コバルト微粒子の製造	化学工学論文集 16(2), 286-294 (1990)	松田仁樹 熊沢勝久 三好一隆 小林敬幸 架谷昌信
2	噴霧熱分解法を用いるチタニア系多成分微粒子の製造とその特性	化学工学論文集 18(3), 371-375 (1992)	小林敬幸 平尾晴憲 松田仁樹 架谷昌信
3	噴霧熱分解法を用いた微粒子生成機構に及ぼす各種製造条件の影響に関する一考察	化学工学論文集 18(3), 368-371 (1992)	小林敬幸 松田仁樹 架谷昌信
4	Characteristics of Fine Particles Produced by Spray Pyrolysis from Various Aqueous Metal - Salt Solutions	Journal of Materials Processing & Manufacturing Science 2(3), 315-324 (1994)	N. Kobayashi H. Matsuda M. Hasatani
5	水の混合比率が高い炭化水素燃料燃焼駆動型炭酸ガスダイナミックレーザーの反転分布解析	化学工学論文集 20(6), 889-893 (1994)	小林敬幸 板谷義紀 架谷昌信
6	熱・光直接変換装置としてのCO ₂ ガスダイナミックレーザーのための伝播燃焼器の開発	化学工学論文集 20(6), 894-901 (1994)	小林敬幸 板谷義紀 架谷昌信
7	メタン-空気過濃燃焼ガス中におけるC/Cコンポジットの劣化特性	化学工学論文集 22(2), 234-240 (1996)	小林敬幸 片山裕規 伏谷一成 新井紀男 加藤吉成 各務欣也
8	Improvement of High-Temperature Endurance of C/C Composites by Double Coating with SiC and Glass Materials	Journal of Chemical Engineering of Japan 29(4), 669-674 (1996)	Y. Kato K. Kakamu Y. Hironaka N. Arai N. Kobayashi G.R. St. Pierre
9	Fuel-Rich Hydrogen-Air Combustion for A Gas Turbine System with No Emission of Carbon Dioxide	Energy, The International Journal (in press)	N. Kobayashi T. Mano N. Arai

2. その他の論文

No.	題 目	学術雑誌名	著 者
1	噴霧熱分解法による Metal-Metal Oxide 半 導体微粒子製造	化学工学論文集 20(4), 529-534 (1994)	出口清一 松田仁樹 架谷昌信 小林敬幸
2	Formation Mechanism of TiO ₂ Fine Particles Prepared by The Spray Pyrolysis Method	Drying Technology 12(3), 577-591 (1994)	S. Deguchi H. Matsuda M. Hasatani N. Kobayashi
3	Effect of Pressure on Fuel-Rich Combustion of Methane-Air under High Pressure	Journal of Energy Conversion and Management (accepted)	T. Yamamoto N. Kobayashi N. Arai T. Tanaka

国際会議発表一覧

No.	題 目	掲載誌	著 者
1	Characteristics of Fine Particles Produced by Spray Pyrolysis from Various Aqueous Metal - Salt Solutions	22nd International Symposium of the International Centre for Heat and Mass Transfer on Manufacturing and Materials Processing (Dubrovnik, Yugoslavia) Vol. 2, pp.157 - 164 (1990)	N. Kobayashi H. Hirao H. Matsuda M. Hasatani
2	Studies on Characterization of Fine Particles Produced by Spray-Pyrolysis from Various Aqueous Metal-Salt Solution	ASME-JSME Thermal Engineering (Reno, USA) Vol.1, pp.391 - 398 (1991)	N. Kobayashi H. Hirao H. Matsuda M. Hasatani
3	Effect of Formation Conditions of Drying and Pyrolysis on The Formation of Fine Particles Produced by the Spray Pyrolysis Method	8th International Drying Symposium (Quebec, Canada) Vol.A, pp.181 - 189 (1992)	S. Deguchi H. Matsuda N. Kobayashi M. Hasatani H. Zhang
4	Development of a Fuel Rich Methane-Air Burner	AIAA/SAE/ASME/ASEE 29th Joint Propulsion Conference and Exhibit (Monterey, USA) Paper No.2476, pp.1 - 4 (1993)	T. Hashimoto T. Yoshino T. Takakusaki N. Arai N. Teramae N. Kobayashi
5	Proposal of Chemical Turbine and Characteristics of Pressurized Low-NO _x Chemical Combustion	Pacific RIM International Conference on Environmental Control of Combustion Processes (Hawaii, USA) Paper No.6A, pp.1 - 10 (1994)	N. Arai N. Kobayashi K. Nakano A. Matsunami
6	Effect of Reactor Atmosphere on Characteristics of Fine Particles Prepared by Spray Pyrolysis Method	1st International Particle Technology Forum (Denver) Part II, pp.311 - 316 (1994)	S. Deguchi H. Matsuda M. Hasatani N. Kobayashi
7	NO _x Emission Characteristics of Fuel-Rich Pressurized Combustion of Methane-Air	The 8th International Symposium on Transport Phenomena in Combustion (San Francisco, USA) (1995) in press	N. Arai N. Kobayashi S. Morimine T. Yamamoto T. Tanaka
8	Recent Drastic Increase in Atmospheric Concentration of N ₂ O in Japan	ASME-JSME Thermal Engineering (Hawaii) Vol.4, pp.601 - 606 (1995)	N. Arai K. Kitagawa N. Kobayashi K. Asai A. Matsunami
9	Degradation Characteristics of Carbon-Carbon Composite in A Stream of Fuel-Rich Methane-Air Combustion	International Symposium on Advanced Energy Conversion System and Related Technologies (RAN95), (Nagoya, Japan) pp.453 - 460 (1995)	K. Fushitani N. Kobayashi N. Arai
10	Fundamental Characteristics of Fuel-Rich Hydrogen-Air Combustion for Development of A New Gas Turbine Combustor with No Emission of Carbon Dioxide	International Symposium on Advanced Energy Conversion System and Related Technologies (RAN95), (Nagoya, Japan) pp.485 - 490 (1995)	T. Mano N. Kobayashi N. Arai
11	Effects of Pressure on Fuel-Rich Combustion of Methane-Air Under High Pressure	International Symposium on Advanced Energy Conversion System and Related Technologies (RAN95), (Nagoya, Japan) pp.479 - 484 (1995)	T. Yamamoto N. Kobayashi N. Arai

前頁からのつづき

No.	題 目	掲載誌	著 者
12	Improvement of Endurable Characteristics against High Temperature of C/C Composites by Multi-Coating with SiC and Glass Materials	International Symposium on Advanced Energy Conversion System and Related Technologies (RAN95), (Nagoya, Japan) pp.491 - 496 (1995)	Y. Kato K. Kakamu Y. Hironaka N. Arai N. Kobayashi G. R. St.Pierre
13	Fuel-Rich Hydrogen-Air Combustion for A Gas Turbine System with No Emission of Carbon Dioxide	2nd International Symposium on CO ₂ Fixation and Efficient Utilization of Energy (Tokyo, Japan) p.36 (1995)	N. Kobayashi T. Mano N. Arai
14	High Temperature Oxidation Behavior of Carbon-Carbon Composite in The Field of Combustion	5th World Congress of Chemical Engineering (San Diego, USA) Vol.4, pp.37 - 41 (1996)	K. Fushitani N. Kobayashi N. Arai
15	Development of Fuel-Rich Combustion of Methane-Air under High Pressure for Chemical Gas Turbine System	5th World Congress of Chemical Engineering (San Diego, USA) Vol.3, pp.45 - 50 (1996)	T. Yamamoto N. Kobayashi N. Arai
16	Fundamental Characteristics of Fuel-Rich Combustion of Hydrogen-Air	5th World Congress of Chemical Engineering (San Diego, USA) Vol.3, pp.51 - 55 (1996)	T. Mano N. Kobayashi N. Arai
17	Development of Carbon Dioxide Gas Dynamic Laser Driven by Hydrocarbon-Fuel Combustion	5th World Congress of Chemical Engineering (San Diego, USA) Vol.1, pp.560 - 565 (1996)	Y. Itaya Y. Kawamura N. Kobayashi M. Hasatani C. Takami
18	Fine Particle Preparation by The Spray Pyrolysis Method	5th World Congress of Chemical Engineering (San Diego) Vol.6, pp.119 - 124 (1996)	S. Deguchi H. Matsuda M. Hasatani N. Kobayashi
19	A Study on CO ₂ Gas Dynamic Laser Driven by Methane-Air Combustion	High Power Laser Conference 96 (Edinburgh, UK) in press (1996)	Y. Itaya Y. Kawamura N. Kobayashi C. Takami M. Hasatani