

氏名	こにし ようこ 小西陽子
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2002号
学位授与の日付	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科資源工学専攻
学位論文題目	Electrochemical Interfacial Phenomena under Microgravity (微小重力環境下の電気化学界面現象)

論文調査委員 (主査) 教授 花崎 紘一 教授 谷垣 昌敬 教授 伊藤 靖彦

論文内容の要旨

本論文は、硫酸銅水溶液中に設置した金属銅電極表面における陽極溶解や電析などの電極反応に伴うイオンの移動速度を、微小重力環境下においてレーザー干渉計を用いて計測し、通常の実験における地上重力環境下での測定結果と比較することによって、電気化学的相変態に関して、これまでは知られていない、いくつかの新しい知見について論じたものである。一般に宇宙空間における電気化学界面現象に関する理解は、国際宇宙ステーション内のエネルギー変換、貯蔵およびライフサイクルの維持という面のみならず、月面基地における資源エネルギー開発や材料創製の観点からも必要不可欠である。繰り返し実験が容易な簡易型微小重力実験装置を用いて比較的反応機構が単純な系を選び、その非平衡電気化学界面現象に及ぼす重力レベルの影響を解明することなどが重要であることにも言及している。

第1章は緒論であり、微小重力環境での資源開発およびエネルギー変換・貯蔵技術の趨勢について述べ、国際宇宙ステーションや将来、月面基地での資源開発や新材料の開発に必要な電気化学界面現象の物理化学モデルと技術の展望を論じ、本論文の目的を述べている。

第2章では、微小重力環境を得る手法、すなわち、放物線飛行、小型ロケット、スペースシャトル、国際宇宙ステーション等の得失を検討し、北海道上砂川町にある世界最大の落下実験塔(JAMIC)で実験を行うに至った経過を述べている。資源エネルギー工学分野として地下空洞の高度利用研究の観点からも、この実験施設を積極的に利用展開を図っていく必然性についての議論を行っている。さらに、本論文の研究で使用した落下実験装置の概要を説明し、この装置のよって得られる微小重力の特性を述べている。

第3章では、落下実験用のその場計測技術の開発および既存の各計測装置の改良、特にノイズ対策について説明し、落下に耐える電解実験装置の開発とそれから得られる測定データの処理の方法について論述している。すなわち、耐震性の強いレーザー干渉計の選択、陽極溶解および電析のために通電する電流の制御システムの構築などについて言及している。

第4章では、垂直平板陽極を用いた地上重力環境下での銅の陽極溶解現象に関する実験結果について述べている。硫酸銅水溶液中での銅イオンの測定結果および硫酸銅の過飽和現象と陽極限界電流密度の関係を示した。さらに、垂直平板陽極に沿って生じる自然対流の数値解析を行って実験結果と比較検討し、これらの現象に関する妥当な計算方法を提案している。これらの解析に基づいて、銅の電解精製技術における高電流密度操業下の周期的反転電流電解操作との関連性や材料科学分野の電解エッチングの基礎理論としての位置づけを試みている。

第5章では、微小重力環境下での銅の陽極溶解現象についての実験結果とその数値解析について述べている。電析反応の析出形態に関して、一般に基板の表面状態が大きな影響を与えることが予想される。そのため、電析実験に先立ち銅の陽極溶解実験を行い、第4章でも言及しているように基板金属の電解研磨技術の基礎データを提供している。地上重力環境下における実験においても、陽極溶解反応に伴って密度差に起因する自然対流が誘起されないよう厚さ100マイクロメートルの電解溶液層を水平に設置して実験を行った。落下実験による微小重力環境下における同様の実験結果と比較すると、8秒間で

も自然対流を抑制することが困難であることを明らかにしている。レーザー干渉計による準2次元セル中のイオン物質移動の落下実験中の計測結果を示し、この現象の数値シミュレーションを行うために、銅の陽極溶解に伴う Cu^{2+} イオンの移動速度の数値解析を行っている。また、これに関連して複数の電解質を含む電解液中でのイオンの移動現象の数値計算を行って、いずれも実験結果とよく一致する結果を得ている。さらに、銅の陽極溶解をキャビティ型セル内で行う実験を微小重力環境下および回転テーブル式遠心加速装置による高重力環境下で行い、陽極溶解挙動に及ぼす重力レベルの影響についての実験結果を述べ、過飽和水溶液中からの硫酸銅結晶の析出現象は微小重力環境下では遅くなることを示している。

第6章では、銅の電析を微小重力環境下で行う実験を行った結果について述べている。電析に用いたセルの形状は、準2次元セル、3次元セルおよびキャビティ型セルであり、特に準2次元セルについては硫酸銅水溶液中から電析させた樹枝状結晶および水素ガス発生反応についての詳細な実験と検討を行っている。電解研磨装置による研磨時間を長く施した基板では、残留歪が減少すると考えられるために、電析実験において析出粒子が大きくなるとの見解を示している。同様の電解研磨を施した銅基板上に微小重力環境下で8秒間、電析を行ったところ、その電析形態は、地上重力環境下で自然対流を理論的に抑制し得るように設計した電解セルを用いて得られたサンプルの電析形態と比較して、低指数面が大きく発達し、析出粒子径も大きいことを明らかにしている。また、微小重力環境下では硫酸銅水溶液中からの銅の電析反応の核発生数が小さくなる傾向にあることを見出している。

第7章は結論であり、本論文で得られた結果を要約し、今後の課題について述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、微小空間に満たした硫酸銅水溶液中に設置した銅電極表面における陽極溶解や電析などの電極反応に伴うイオンの移動速度と電気化学的相変化の連結現象を、落下塔での微小重力環境下や遠心加速装置による高重力環境下において研究し、電気化学的界面現象に及ぼす重力レベルの効果を明らかにするとともに、その発現メカニズムについて論じたもので、得られた主な成果は次のとおりである。

- (1)宇宙資源エネルギー技術開発では微小重力環境下における非平衡電気化学界面の解明が極めて重要である。これまで多くの宇宙実験が行われてきているが、実験結果の再現性を確認することが容易ではなかった。本論文は、資源エネルギー関連分野が地下空間高度利用の例として開発した落下塔実験施設が、宇宙電気化学界面現象実験室として極めて有効に利用できることを初めて明らかにした。
- (2)落下塔カプセルにレーザー干渉計を搭載し、銅の陽極溶解や電析等の電気化学界面現象の実験を微小重力環境下と地上重力環境下で行い、その場計測している。その結果、水平に設置した厚さ100マイクロメートルの硫酸銅水溶液中においても地上重力環境下では、僅か8秒間の電極反応に伴って電解液中に Cu^{2+} イオン濃度差による一種の自然対流が発達することを明らかにした。さらに、この電気化学界面現象の数値シミュレーション手法を提案し、各種イオン濃度差に起因する自然対流の発達を仮定した計算結果が干渉計測実験結果とよく一致することを示した。
- (3)理論的に自然対流が誘起されないように設計した電解セル内で硫酸銅水溶液中で銅の陽極溶解を行い、過飽和水溶液中の陽極面上に硫酸銅が析出するまでの析出時間は、重力レベルの低下とともに長くなることを見出している。
- (4)電解研磨を施した銅基板を用いて硫酸銅水溶液中から8秒間の銅電析を行って、地上実験と比較して微小重力環境下の方が、明らかに析出粒子の大きさが大きいことを見出し、微小重力環境下では銅電析の核発生数が小さくなる可能性があることを指摘するなど、今後の宇宙空間での非平衡電気化学プロセスを計画し、実現するに際して有用な多くの知見を得ている。
- (5)現在、精力的に研究が行なわれている形状形成現象の物理にも有用な知見を与えるものであり、実用的には ULSI 銅配線技術や MEMS の電気化学プロセスの発展に寄与するものである。

以上要するに、本論文は、微小重力環境や高重力環境下における電極界面現象に及ぼす重力レベルの影響を究明し、地上重力下での現象との差異を実験的、理論的に論じたもので、学術上、実際に寄与するところが少なくない。よって、本論文は、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成13年1月22日、論文内容とそれに関する事項について試問を行なった結果、合格と認めた。