

平成 23 年度

# 博士學位論文

内容の要旨および

審査結果の要旨

第 1 2 号

(平成 24 年 3 月授与)

北九州市立大学大学院

国際環境工学研究科

## 目 次

学位の種類	学位番号	氏 名	頁
博士(工学)	甲第 50 号	セリヤンチン ロマン	1
博士(工学)	甲第 51 号	久保 和範	6
博士(工学)	甲第 52 号	神納 貴生	9
博士(工学)	甲第 53 号	玉田 靖明	14
博士(工学)	甲第 54 号	宮崎 武	18
博士(工学)	甲第 55 号	劉 博	22
博士(工学)	甲第 56 号	岩村 幸美	25
博士(工学)	甲第 57 号	陣矢 大助	28
博士(工学)	乙第 5 号	木村 俊之	32
博士(工学)	乙第 6 号	水谷 直貴	35

フリガナ 氏名 (本籍)	セリヤンチン ロマン (ウクライナ)
学位の種類	博士 (工学)
学位番号	甲第50号
学位授与年月日	平成24年3月24日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項 該当
学位論文題目	GC・MS AND SENSOR BASED ANALYTICAL APPROACHES FOR ENVIRONMENTAL AND MEDICAL MONITORING (GC-MS とセンサを基盤とする環境および医療モニタリング 分析アプローチ)
論文審査委員	主 査 李 丞祐 (北九州市立大学国際環境工学部准教授 工学博士) 審査委員 吉塚 和治 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士) 審査委員 門上 希和夫 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士 (水産学)) 審査委員 黒木 荘一郎 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士)

## 論文内容の要旨

The primary focus of my research was done on the application possibilities of advanced approaches of analytical chemistry, namely gas-chromatography combined with mass spectrometry, on the assessment of real environmental samples. More simple and compact sensor devices were also tested for the mentioned task.

Odor analysis as a perspective trend of modern analytical chemistry is a common descriptive approach that was used. Samples that have been analyzed included among others tap and drinking water, human skin gas emanations, human breath and indoor air. The largest set of experiments with GC-MS was conducted on blood plasma samples obtained from dogs with or without cancer disease in order to find the answer if the disease condition can be distinguished just based on the odor profiles measured by GC-MS. The main task of this work was to develop analytical approaches suitable for the solution of actual tasks in environmental and medical assessment. List of the studied tasks and results is following:

1. Simple and fast purge-and-trap GC-MS (PT-GC-MS) method developed for the quantitative determination of parts per trillion (ppt) levels of offensive flavor odor compounds – 2,4,6-trichloroanisole (TCA) in water. As a result it is showed that some common, complicated, time and resource consuming tasks can be solved in very simple and natural way without complex sample preparation in order to achieve trace analysis. For the case of TCA the developed PT-GC-MS method showed excellent linearity in ppt range with detection and quantification limits equal to 0.04 and 0.12 ppt respectively.

2. Volatile organic compounds production from the human body recently is believed to be the source of non-invasive diagnostics of diseases based just on the odor profiles excreted from blood, human breath, urine, skin gas etc. This idea was tested in the analytical assessment of dog blood plasma samples with two methods developed. One method is direct thermal desorption GC-MS (TD-GC-MS) assessing volatiles directly released from blood plasma. Other method involved mild thermal degradation (or low

temperature pyrolysis) with followed GC-MS analysis (PY-TD-MS) of blood plasma samples. The results of this investigation showed that in principle samples with cancer possess higher level of biochemical perturbations, however clear molecular markers were not defined on current stage. Analysis of variance with non-parametric Mann-Whitney test and multivariate statistical method – principal component analysis (PCA) had been conducted. As a result list of compounds with significant differences between cancer and healthy groups was formulated.

Simpler from the instrumentation point of view, sensor devices, however, could be another good way to solve the defied tasks. In the frame of this thesis several approaches have been developed for the assessment of both environmental and human samples. Common feature for the developed sensors is the way how sensing material was assembled with the different transducers. For this task thin films of nanometer scale thickness have been deposited on the surfaces ensuring the interaction of the sample with the sensor. The tasks solved are as follows:

3. Evanescent wave fiber-optical sensor (EWFOS) has been designed for the assessment of the human skin emanations. Simplicity of the developed sensor, compact size are obvious advantages of EWFOS sensor device over the bench-top GC-MS but it posses more fundamental feature – the possibility to react on the total mix of the gases, in other words “global odor” emanated from the human skin. Results achieved have shown ability of the sensor to distinguish the human responses from simulated samples, as well as certain changes in the skin gas odor due to physiological conditions.

4. Quartz crystal microbalance (QCM) sensors with thin film coatings have been used to create the sensor system applicable to the monitoring of the environmental humidity with simultaneous detection of several indoor environment relevant factors. Highly stable and sensitive to relative humidity (RH) in real environment QCM sensors with linearity range up to 95% RH had been developed. Using the specific properties of chemical constituents of the films use of the sensors was extended to the simultaneous response on significant changes of environment like cigarette smoke collection of hazardous gas (ammonia) release.

5. Another successfully developed approach based on use of QCM sensors

concluded the versatile assessment of human respiratory system and possibility to measure several important lung functions (respiratory rate, pattern, lung volumes, expiratory and inspiratory flows). Novel application of QCM sensors demonstrated for the first time, to the best of my knowledge. Fundamentally QCM respiratory monitor operation is also based on the RH response. The main feature that was used is the ultra-fast response of thin-film modified QCMs on the small changes of RH. This allowed us indirect measurements of the human respiratory mechanics through the chemical changes of breath composition (mainly RH). Based on the achieved results with home-made system, prototype sensor with extended properties (namely, controlling QCM frequency sampling rate, sensors chamber temperature, gas flow) was built and optimized for the acquisition of lung function tests. System was also tested for the simultaneous detection of breath ammonia. Detection of disease indicating ammonia levels (~ 5 parts per million) was successfully achieved.

## 論文審査の結果の要旨

本研究では、最先端のガス分析手法である **GC-MS** 分析法を基に、環境および生体からの臭気成分の定性・定量に関する新たな方法論を見出している。効率的な臭気評価を行うための吸着・濃縮ツールの開発を含め、臭気のリアルタイムのモニタリングに欠かせないセンサ素子および小型化センサシステムの開発、それに基づいた迅速な臭気評価プロセスを明らかにしている。主な研究内容は、以下に示す通りであり、環境および医療分野への実用的応用のための方法論を提供している。

第1章では、臭気分析のための最近の分析化学の傾向と背景を説明している。本研究の主な目的は、環境および医療分野の分析試料の評価に適した新しい分析手法の開発である。

第2章では、悪臭物質の一つである **2,4,6-trichloro anisole (TCA)** の水中からの1兆分の1 (ppt) 以下のレベルでの定量のためのサンプリング方法としてページアンドトラップ **GC-MS** 法について説明している。

第3章では、生体試料分析のモデルケースとして、動物血漿の2つの分析方法について説明している。揮発性化合物の測定のための熱脱着 **GC-MS** 分析、血漿からの熱分解生成物の測定のための熱分解 **GC-MS** 分析を提案している。研究結果より、がん生体試料から生化学摂動による高いレベルの新しいバイオマーカーが検出され、がん診断への高い可能性を示唆した。

第4章では、ヒト皮膚からの臭気評価のために設計されたエバネッセント波長ファイバセンサについて説明している。小型でシンプルなセンサは、ヒトの皮膚から放出される "特徴的な臭気" を測定することができることが明らかとなった。

第5章では、いくつかの室内環境変化と湿度の同時モニタリングのための、ナノ組織化薄膜を施した水晶振動子マイクロバランス (**QCM**) センサについて説明している。このセンサは、非常に安定で敏感な湿度センサであると同時に危険なガス(または煙)を同時に検知できる新しいセンサシステムのプラットフォームを提供している。

最後の第6章では、**QCM** センサを用いた、人間の呼吸の多目的な評価と肺機能の測定のための新たなアプローチについて説明している。また、このシステムは疾患を示すレベル (5ppm) の呼気中のアンモニアの同時検出を可能にしている。

よって本論文の著者は博士(工学)の学位を受ける資格があるものと認める。

フリガナ 氏名 (本籍)	クボ カズノリ 久保 和範 (山口)
学位の種類	博士 (工学)
学位番号	甲第51号
学位授与年月日	平成24年3月24日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項 該当
学位論文題目	先細ノズルにおける流れのチョーク現象に関する研究
論文審査委員	主査 宮里 義昭 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士 (工学)) 審査委員 松本 紘美 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士) 審査委員 吉山 定見 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士 (工学)) 審査委員 伊藤 洋 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士)

## 論文内容の要旨

先細ノズルを通る一次元定常等エントロピー流れにおいて、ノズル出口におけるマッハ数が1となり、それ以下に背圧を下げてもノズル内の流れの状態が一定に保たれる現象を流れのチョークという。ノズルを通る流れでは、流体のもつ粘性によりノズル壁面に沿って境界層が発達するため断面にわたって速度分布は非一様である。このような速度分布の非一様性が流れのチョークに及ぼす影響は、ノズルの直径が非常に小さい場合やノズル入口から出口までの距離が比較的長い場合には無視できなくなるが、これまであまり研究されておらずよく分かっていない。したがって、本研究では、出口直径が同じで、入口から出口までの軸方向長さが異なる四個の先細ノズルを用いて、ノズル出口における境界層厚さを変化させることにより、ノズル出口の速度分布の非一様性が流れのチョークに及ぼす影響を解明した。

まず、流れがチョークしたときのチョーク圧力比やノズルを通る質量流量は、ノズル出口における境界層厚さが増加するほど減少することを明らかにした。また、流れがチョークしたときのノズル出口における主流は超音速であり、ノズル出口における主流マッハ数は、境界層厚さが増加するほど増加することを明らかにした。

次に、測定から得られた実験結果をファノー流れモデル、複合流れモデル、および平均流れモデルの三つの流れモデルによる計算値と比較検討を行った。その結果、平均流れモデルによる計算値が本実験値と定量的に最も良く一致することを示した。また、これらの流れモデルとの比較を基に、先細ノズルにおけるチョーク現象の物理的機構について考察を行った。

最後に、ノズル内部の詳細な測定を行った結果から、流れがチョークしたとき主流マッハ数が1となる位置はノズル出口より上流にあり、境界層厚さが増加するほどノズル出口より上流側に移動することを明らかにした。以上の結果から、境界層を伴う先細ノズル流れのチョーク現象を物理的に詳細に明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

先細ノズルを通る気体の流れにおいて、ノズル上流の圧力を一定にした状態で背圧を徐々に減少させると、ノズル出口からの流れは加速され、ノズルを通る質量流量は増加する。しかし、ノズル上流の圧力に対する背圧の比がチョーク圧力比と呼ばれる値になると、ノズルを通る流れの質量流量は最大となり、この圧力比より背圧を下げてもノズル出口より上流の流れの状態は変化せず一定となる。

流れのチョークを利用して質量流量を測定する装置は臨界ノズルと呼ばれ、2003年に国際規格（国際標準化機構：ISO）と国内規格（日本工業規格：JIS）が制定されている。しかし、これらの規格はノズル直径が比較的大きな場合を対象にしており、ノズル直径が数 mm 以下の場合には適用できない。これはノズル壁面に沿って発達する境界層によりノズル断面にわたって速度分布が非一様になるためと思われるが、これまで明らかになっていない。したがって、本研究では境界層が流れのチョークに及ぼす影響を調べており、主な成果はつぎのとおりである。

まず、チョーク圧力比やそのときのノズルを通る質量流量は、ノズル出口における境界層厚さが増加するほど減少することを明らかにしている。また、このときのノズル出口における主流は超音速であり、ノズル出口における主流マッハ数は、境界層厚さが増加するほど増加することを明らかにしている。

また、本実験と従来の流れモデルとの比較検討を行っている。その結果、平均流れモデルによる計算値が本実験値と定量的に最も良く一致することを示している。また、これらの流れモデルとの比較に基づいて、先細ノズルにおけるチョーク現象の物理的機構について考察を行っている。

さらに、流れがチョークしたとき主流マッハ数が 1 となる位置はノズル出口より上流にあり、境界層厚さが増加するほどノズル出口より上流側に移動することを明らかにしている。

以上要するに、本論文は境界層を伴う先細ノズル流れのチョーク現象の流動機構を実験的および理論解析的に詳細に明らかにしており、工学的に寄与するところが大きい。また公聴会においては多数の出席者があり、種々の質問がなされたが、著者の説明によって質問者の理解が得られた。

よって本論文の著者は博士（工学）の学位を受ける資格があるものと認める。

フリガナ 氏名（本籍）	ジンノウ タカオ 神納 貴生（京都）
学位の種類	博士（工学）
学位番号	甲第52号
学位授与年月日	平成24年3月24日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項 該当
学位論文題目	詳細保存性能を有する高ダイナミックレンジ画像のトーンマッピングと圧縮符号化に関する研究
論文審査委員	主 査 奥田 正浩 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士（工学）) 審査委員 佐藤 雅之 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士（工学）) 審査委員 孫 連明 (北九州市立大学国際環境工学部准教授 博士（工学）) 審査委員 大矢 仁志 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士)

## 論文内容の要旨

高ダイナミックレンジ(HDR)画像は撮影シーンの広いダイナミックレンジを白飛び黒潰れなく高ビット深度で保持した画像であり，従来の低ダイナミックレンジ画像に比べて撮影シーン内の情報をより多く保持している．近年ではセンサ技術の発展によってHDRイメージセンサによりHDR画像を直接撮影することができ，リアルタイムでの処理が可能となったため，監視システムや車載カメラ，またその他の幅広い分野への応用が期待されている．HDR画像を一般的なディスプレイデバイスで表示するにはダイナミックレンジを圧縮する必要があるため，全輝度域における詳細を保持したままレンジ圧縮することの出来るトーンマッピング(TM)手法，そして詳細が残されたTM画像とオリジナルHDR画像を選択的に復号可能な多層HDR符号化が必要となる．

多くのTM手法は人間の視覚特性に注目し，感度の鈍る高輝度領域を優先的にレンジ圧縮するため，高輝度領域の詳細が失われやすい．またHDRイメージセンサにより撮影されたHDR画像は従来のHDR画像とは違いシーンラディアンズに対して非線形な画素値を持ち，非線形HDR画像に対しては特に高輝度領域における詳細の損失が大きくなる．そのため，HDR画像の線形性に寄らない詳細保存性能を有するTM手法が必要となる．これまでに提案されてきた多くの二層HDR符号化手法ではTM画像を第一層とし，それとオリジナルHDR画像との剰余を第二層とするが，全輝度域の詳細を保持したTM画像は高周波成分を多く含むため，第一層，第二層共に符号化効率が低下してしまい，従来法では詳細保存性能を有する多層HDR符号化の符号化効率向上は困難であった．そこで，サイド情報により逆処理可能なTM手法を適用し，第一層に寄らないサイド情報を第二層とできる多層HDR符号化手法が必要となる．

本研究ではベースマップを用いたHDR画像の線形性に寄らない詳細保存性能を有する逆処理可能なTM手法について検討した．加えて，詳細保存の困難な高いコントラストを持つ非線形HDR画像に対する詳細保存やシーン状況に寄らない移動物体の詳細保存を実現するTM手法についても合わせて検討を行った．また本研究では先に検討した詳細保存性能を有する逆処理可能なトーンマッピングを多層HDR符号化に対して適用した，詳細保存性能に優れた符号化効率の良い二層HDR符号化手法についても検討した．加えて復号側のユーザがトーンマッピング効果を選択可能な三層HDR符号化，ごく微細な詳細をも視認可能とする非常に高コントラストなTM画像を用いた二層HDR符号化，また多重ビット深度表現によってより低ビット深度においても詳細が保持される多

層 HDR 符号化についても合わせて検討を行った。

本論文は 9 章からなり、各章の内容は次の通りである。

第一章では序論として本研究が果たす役割について明確にするために研究の背景と目的について述べた。

第二章では手法であり、ベースマップを基に画素毎に適用する TM 関数を変化させることで HDR 画像の全輝度域における詳細保持を実現する、本研究の基礎となる TM 手法について提案し、実験とその結果の評価により HDR 画像線形性に寄らず有効であることを示した。またこの手法はベースマップを用いれば画素毎の逆 TM 関数を容易に算出できるため、ベースマップを基に逆処理可能である。

第三章では第二章で提案した手法を符号化用に修正した TM 手法による結果画像を第一層に用い、ベースマップを第二層に用いた二層 HDR 符号化手法について提案し、実験とその結果の評価により詳細保存性能を有したまま符号化効率を向上可能であることを示した。

第四章では第三章で用いた TM 手法に対してさらに修正を加えた大域コントラスト優先手法とその結果画像に対して詳細強調を行う局所コントラスト優先手法の二種類の逆処理可能な TM 手法を多層 HDR 符号化に適用し、復号側が用途に合わせてトーンマッピング効果を選択可能な三層 HDR 符号化手法について提案した。本章では二種類の TM 結果と符号化効率を評価することで二層よりも多い三層 HDR 符号化の有効性を示した。

第五章では低輝度領域を持ち上げるガンママッピングと高輝度領域を立ち下げるガンママッピングをベースマップに基づき混合することで全輝度域の詳細を保持する TM 手法について提案し、実験とその結果の評価によりこれまでは全輝度域の詳細を保持する事が困難であった非常にコントラストの高いシーンを撮影した非線形 HDR 画像に対しても有効であることを示した。

第六章では周囲のコントラストに合わせて画素毎に異なるフィルタ長の平滑化フィルタを選択し適用して得られるマップを基にコントラスト強調することで、失われやすい詳細のみを強化することの出来る TM 手法に注目し、各画素で適用する平滑化フィルタのフィルタ長を示すフィルタマップの算出方法を簡略化し制御することで特定の領域における詳細強調効果をコントロールできる手法について提案した。また、実験とその結果の評価によりこの手法が監視システムなどへの応用に際してシーン内の移動物体が持つ詳細情報を優先的に保持する手法として有効であることを示した。

第七章では壁のヒビまで確認することの出来る超高コントラストな TM 画像

を逆処理可能な TM 手法と同じく学処理可能な多重スケールコントラスト強調により生成し、それを第一層に用いた二層 HDR 符号化手法を提案した。また、実験とその結果の評価からこれまで実現が困難であった超高コントラスト画像を第一層に用いた二層 HDR 符号化を符号化効率の低下を抑えて実現可能であることを示した。

第八章ではまずコントラスト強調によりビット深度削減による詳細損失を防ぎ、低ビット深度においても詳細を保持する事の出来る多重ビット深度表現手法と、またそれを第四章の大域コントラスト優先 TM 手法と組み合わせた多層 HDR 符号化手法を提案した。本章ではまず提案する多重ビット深度表現が低ビット深度における詳細保存性能を示した後、多層 HDR 符号化手法においても HDR 画像の詳細を保持したまま低ビット深度化出来ていることを実験とその結果を基に示した。

第九章では結論として本研究により得られた実験結果からその成果について検討し、本研究をまとめた。

本論文では HDR 画像が今後さまざまな分野において応用され、発展していく上で必要となる TM 技術及び圧縮符号化技術について検討を行った。TM 技術においては、HDR 画像の全輝度域における詳細保存性能、そしてその視認性を評価の基準としており、本論文では近年開発されている HDR イメージセンサにより撮影された非線形 HDR 画像に対しても有効な手法、また二種類のガンママッピングを混合することで非常にコントラストの高い非線形 HDR 画像においても有効な手法、及び移動物体の詳細を優先的に保持することで監視システムにおいて有効となる手法について検討し、実験によりそれら进行评估し有効性を明らかにした。また符号化技術においては多層 HDR 符号化について検討しており、具体的には従来の二層 HDR 符号化に対してより詳細保存性と符号化効率の良い手法、ユーザが二種類の TM 画像を選択的に復号できる三層 HDR 符号化手法、これまで実現困難であった超高コントラスト画像を第一層に用いた二層 HDR 符号化手法、及び多重ビット深度表現を実現する多層 HDR 符号化手法について検討し、実験を通してそれら进行评估からそれぞれの有効性を明らかにした。これらの技術は今後 HDR 画像が普及し多様化していく際に、ユーザのさまざまな要求に応える上で必要となる技術であり、HDR 画像の発展に対して広くまた大きく貢献することの出来る技術である。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は近年、画像処理の分野で注目されている高ダイナミックレンジ画像を対象として、従来のディスプレイデバイスによる表示に不可欠なトーンマッピング技術とデータの削減を目的とする圧縮符号化技術に取り組んでいる。特に、監視カメラや車載カメラなどにおける物体認識、異常検出などの応用を意識した、詳細保存性能を有するアルゴリズムを考案しているところが従来にない特徴である。

第1章「序論」は、高ダイナミックレンジ画像、トーンマッピング、圧縮符号化の基本的な考え方について解説し、これまでの国内外における研究動向を紹介している。

第2章では高速でかつ詳細保存性能に優れた実用的でかつシンプルなトーンマッピング手法を提案している。

第3章では第2章で提案したトーンマッピングを発展させ、二層符号化法に應用している。

第4章では第3章の結果を、従来では困難であった三層符号化にまで発展させており、大きな符号化効率の劣化無く3層のスケラビリティを実現している。

第5章はガンママッピングを應用したトーンマッピングであり、非線形性をもつカメラセンサに対して有効なトーンマッピング手法を考案している。

第6章で提案する手法は監視カメラでの應用を意識したトーンマッピング法であり、移動物体を自動検出し、移動物体の詳細のみが保存される手法である。

第7章では局所コントラストを大きく強調した超高コントラストトーンマッピングを提案し、それを二層符号化に應用している。

第8章は多重ビット深度表現を実現する符号化法であり、高ダイナミックレンジ画像だけでなく、従来の低ダイナミックレンジ画像でも有効な手法である。

本論文は高ダイナミックレンジ画像を対象として、トーンマッピング手法の詳細保存性能、および圧縮符号化の圧縮効率向上を目的として、新しいアルゴリズムを提案しており、その成果は学術的に意義があり、かつ産業應用における有効性も有しており、高く評価できる。

よって本論文の著者は博士(工学)の学位を受ける資格があるものと認める。

フリガナ 氏名 (本籍)	タマダ ヤスアキ 玉田 靖明 (宮崎)
学位の種類	博士 (工学)
学位番号	甲 第53号
学位授与年月日	平成24年3月24日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項 該当
学位論文題目	人間の奥行き知覚における手がかり間相互作用に関する心理物理学的研究
論文審査委員	主 査 佐藤 雅之 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士 (工学)) 審査委員 奥田 正浩 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士 (工学)) 審査委員 GODLER IVAN (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士 (工学)) 審査委員 上江洲 一也 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士 (工学))

## 論文内容の要旨

近年、3Dの映画やテレビが急速に普及している。しかし、3D映像の視聴によって眼精疲労や頭痛などの不快な症状が伴うこと、視聴者によっては期待通りの奥行き感が得られないことなど、さまざまな問題が指摘されている。現行の立体映像は両眼視差に依拠しているが、現実空間では人間は両眼視差以外にも様々な手がかりを用いて奥行きを知覚している。多くの人が安定して高い臨場感を得ることができる、よりよい立体表示システムを開発するために、人間の奥行き知覚における手がかり間相互作用について詳細に明らかにすることが必要である。本研究は、人間の奥行き知覚特性について、心理物理実験手法を用いて様々な観点から検討を行った。

第1章では、両眼視差や運動視差をはじめとする個々の奥行き手がかりの特性、および手がかり間の相互作用についてのこれまでの知見について整理した。

第2章では、40名の被験者について、両眼視差と運動視差に対する感度を測定し、2つの手がかりに対する感度の間に相関がないことを示した。

第3章では、奥行き反転について検討した。両眼視差によって幾何学的な予測と反対の奥行きが知覚されているとき、被験者が知覚しているパターンの形状を測定し、従来の奥行き反転の理論では説明できないケースを発見した。

第4章では、奥行き反転がパターンに依存することを明らかにした。

第5章では、二重像が生じるような、大きな両眼視差をもつ視覚刺激を動かすことにより大きな奥行きが知覚される現象に着目し、そのメカニズムについて検討した。単眼性入力では同様の立体視の促進効果が得られないことから、非常に大きな視差に対して感度をもつ両眼性のメカニズムが存在することを明らかにした。

第6章では、視覚刺激の運動による立体視の促進効果が観察者の頭部運動の効果に着目し、前後に比べて左右の頭部運動方向の方が促進効果は大きいことを示した。

第7章では、以上の新しい知見に基づいて、人間の奥行き知覚メカニズムと望ましい映像表示システムについて総合的に考察した。従来の両眼視差に基づいた3D映像表示システムに運動視差を加えることが有効であると結論した。

## 論文審査の結果の要旨

本研究は、人間の奥行き知覚特性について、心理物理学の実験手法を用いて様々な観点から検討を加えたものである。

第1章では、序論として、本研究の背景と目的が明らかにされている。

[研究背景] 近年の映像技術の進歩により、比較的低いコストで高品質の立体映像を表示することが可能になり、現在、3Dの映画やテレビが急速に普及し、定着しつつある。しかし、3D映像の視聴には、眼精疲労や頭痛などの不快な症状が伴うことや視聴者によっては期待通りの奥行き感が得られないことなど、様々な問題が指摘されている。

[研究目的] 今日の立体映像は両眼視差に依拠しているが、人間は両眼視差以外にも様々な手がかりを用いて奥行きを知覚している。多くの人が安定して高い臨場感を得ることができる、よりよい立体映像表示システムを開発するために、人間の奥行き知覚における手がかり間相互作用について詳細に明らかにすることが本研究の目的である。

第2章では、40名の被験者について、両眼視差と運動視差に対する感度の相関を測定し、2つの手がかりに対する感度の間に相関がないことを明らかにしている。

第3章では、両眼視差による奥行きが幾何学的な予測と反対に知覚されるときに被験者が知覚しているパターンの形状を測定し、従来の奥行き反転の理論では説明できないケースがあることを報告している。

第4章では、奥行き反転が生じやすいパターンがあることを明らかにしている。

第5章では、二重像が知覚されるほど大きな両眼視差をもつ映像であってもそれを動かすことにより大きな奥行きが知覚される現象に着目し、そのメカニズムについて検討している。単眼性の入力では同様の効果が得られないことから、非常に大きな視差に対して感度をもつ両眼性のメカニズムが存在することを明らかにしている。

第6章では、視覚刺激の運動による立体視の促進効果が観察者の頭部運動方向に依存することを明らかにしている。前後に比べて左右の頭部運動があるときに効果が大きい。

第7章では、これらの新しい知見に基づいて、人間の奥行き知覚のメカニズムと望ましい映像表示システムについて総合的に考察している。これまでの両

眼視差に基づくシステムに運動視差を加えることが有効であると結論している。

これらの研究成果は映像情報技術の発展に寄与するところが大きい。よって本論文の著者は博士（工学）の学位を受ける資格があるものと認める。

フリガナ 氏名（本籍）	ミヤザキ タケシ 宮崎 武（福岡）
学位の種類	博士（工学）
学位番号	甲第54号
学位授与年月日	平成24年3月24日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項 該当
学位論文題目	<p>On Properties of Sequences Generated by the Logistic Map Over Integers</p> <p>: In Design for Constructing Pseudorandom Number Generators  （整数上のロジスティック写像によって生成される系列の性質  — 擬似乱数生成器を設計するための指標 —）</p>
論文審査委員	<p>主 査 上原 聡  （北九州市立大学国際環境工学部教授 博士（情報工学））</p> <p>審査委員 宮下 弘  （北九州市立大学国際環境工学部教授 博士（工学））</p> <p>審査委員 孫 連明  （北九州市立大学国際環境工学部准教授 博士（工学））</p> <p>審査委員 櫻井 和朗  （北九州市立大学国際環境工学部教授 理学博士）</p>

## 論文内容の要旨

本研究では、写像の繰り返しによって生成される系列より一部のビット列を抽出するような擬似乱数生成器の基本モデルを考える。この基本モデルでは、写像の繰り返しにより生成される系列の性質が擬似乱数の乱数性を決定する。そこで、繰り返し写像としてロジスティック写像を使用する。ロジスティック写像は実数上の簡素な式で定義されるカオス性を持つ写像で、予測不可性や初期値鋭敏性などの理論的な解析が十分行われている。しかし、計算機のメモリ制約により、写像の繰り返し演算を行うには有限精度上での演算が必要となるため実数上での写像演算をそのまま計算機上で行うことは困難である。本研究では整数上でのロジスティック写像を考える。この整数上のロジスティック写像は計算機実装に適しているが、理論的な解析や実数上のロジスティック写像との関連性などについては明らかにされていない。

本論文は、整数上のロジスティック写像の繰り返しによる系列について、以下のような様々な性質を考察する。① 写像値の分布の偏りから葉とノードの個数を理論的解析 ② 周期とリンク長の初期値に対する期待値について簡易モデルによる理論値導出 ③ 短いループの存在とその効率的な特定方法 ④ 連続増加回数の上限值の理論値導出 ⑤ 0/1 ビットの出現頻度についての解析 ⑥ 端数処理による周期の平均値の低下とその原因の理論的解析 ⑦ 周期とコントロールパラメータに関する理論的解析

この結果から、整数上のロジスティック写像と系列の性質は実数上での写像の性質と密接な関係があることがわかる。これから整数上で明らかになっていない性質についても同様に実数上での写像の性質から推測することが可能であると考える。また、整数上のロジスティック写像には端数処理による系列の変化など実数上では存在しない性質についても実数上での写像による理論的な解析が有効であることを示す。

## 論文審査の結果の要旨

情報の電子化が進む中で、より堅固なセキュリティ技術が必要とされ、暗号化・復号の他にも電子署名・認証など様々なプロトコルが提案されている。その基本要素の一つである再現可能な乱数系列（擬似乱数系列）の生成法はセキュリティシステム全体の安全を保つ上で重要な鍵となっている。本研究では、擬似乱数生成器における基本関数としてロジスティック写像を用いることを前提に考察している。そこで、計算機上への実装に合わせて、これまで詳細な検討がない整数を使った写像によって得られる系列の性質について考察している。

第1章では、情報セキュリティにおける擬似乱数の必要性と本研究の意義を述べ、第2章では、本論文で用いる用語および写像の定義と説明に始まり、既知の性質を紹介している。具体的には、乱数の定義と計算機上の数値演算で生成可能な擬似乱数への要求性能を示し、実数を用いたカオス写像から乱数系列が生成されることを紹介している。また、整数を使ったロジスティック写像を繰り返し適用して得られる系列には、リンクとループが存在することを示し、その周期が安全性を議論する上で重要な要因となることを指摘している。

第3章では、写像の基礎モデルにおけるリンク長および周期の期待値を演算精度  $n$  を用いた数式で与えている。また、問題視すべき短い周期を持つループを、ロジスティック写像とテント写像の変換関数により計算が容易なテント写像におけるループ上の点からの導出法を与えている。その他、乱数性に係る連続増加・連続減少の回数や写像からの出力ビットの出現頻度にも言及している。

第4章では、端数処理およびコントロールパラメータについて、リンク長および周期について様々な知見を与えている。特に、3つに分類した各端数処理ではゼロループへの収束が平均周期減少の要因となることを指摘し、コントロールパラメータを4よりも小さい値とする場合のループ上の点の上限と下限の間隔および平均周期の減少について考察している。

第5章では、本論文を総括し、今後の展望が示されている。

以上の学位論文で纏められた成果は、擬似乱数生成器にロジスティック写像を使用する上での設計指標を与えている。また、本人が第一著者として発表した査読付き学術論文の数も学位授与基準を満たしており、加えて本審査会と論文公聴会でも質問に対して満足のいく質疑応答が行われた。

よって、学位論文の審査及び最終試験は合格であり、本論文の著者は博士（工学）の学位を受ける資格があるものと認める。

フリガナ 氏名（本籍）	リュウ ハク 劉 博（中国）
学位の種類	博士（工学）
学位番号	甲第55号
学位授与年月日	平成24年3月24日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項 該当
学位論文題目	<b>Layout-Aware Variability Analysis of Analog IC Design</b> (アナログIC設計におけるレイアウトを考慮したばらつき解析手法)
論文審査委員	主 査 中武 繁寿 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士（工学）) 審査委員 梶谷 洋司 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士) 審査委員 宮下 弘 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士（工学）) 審査委員 朝見 賢二 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士)

## 論文内容の要旨

現在、半導体製造プロセスの技術発展に伴う回路の微細化と集積化が著しく進歩し、集積回路における電気デバイスの寸法が極限まで小さくなってきている。ゲートサイズが 32nm の MOS トランジスタが既に商用化され、最先端小型電子機器の心臓部である半導体制御回路の実現に貢献している。

しかし、超微細 MOS トランジスタの搭載による高い集積度、動作スピード及び低消費電力が実現できた一方で、このような超微細プロセスにおいて信頼性の高いアナログ回路の設計は困難になっている。トランジスタのレイアウトパターンに起因する製造ばらつきの増大とドレイン電流のショートチャネル効果が、同寸法を持つトランジスタの電流ミスマッチを引き起こす、ことが課題のひとつである。

そこで本研究では、90nm プロセスばらつき評価用テストチップを開発し、素子レベルで抽出した閾値電圧  $V_{th}$ 、利得係数  $\beta$ 、チャネル変調係数  $\lambda$  のばらつきと直流回路での電流源トランジスタにおける電流ばらつきの情報に基づき、ばらつきのレイアウト構造依存性と  $\lambda$  依存ばらつきに関する調査を行い、これらの評価・解析による電流ミスマッチの統計的モデリングを行う。

要点は以下に示す。

1. 電流駆動型 D-A コンバータを設計し、直流解析における異なるレイアウト構造に依存する電流源トランジスタの性能ばらつきについて、定量的に評価する。
2. 微細 MOS トランジスタにおいて、ショートチャネル効果に依存するドレイン電流のばらつきについて、定量的に評価する。
3. 電流ミスマッチに着目し、レイアウト構造の依存性とショートチャネル効果を考慮した高精度統計的ミスマッチモデルを提案する。

まとめとして、

1. 性能ばらつきのレイアウト構造依存性とショートチャネル効果による依存性を定量的に評価し、面積効率を含む設計トレードオフのレイアウト設計ガイドラインを示した。

従来のミスマッチモデルに比べ、提案したモデルは 20%~30%の精度向上が実現できた。

## 論文審査の結果の要旨

本研究は、最先端の半導体製造プロセスにおけるアナログ IC 製造性を検討し、設計効率化を図ることを目的として、設計前に製造ばらつき情報を収集するためのテストチップの回路機構とばらつき情報の定量モデルを提案し、実際のテストチップの測定値と比較することにより、提案モデルの妥当性の立証を行ったものである。

第 1 章では、近年の半導体製造プロセスにおける製造ばらつきの要因や特徴を整理し、製造ばらつきをモデル化し、それが回路性能に及ぼす影響を把握することが IC 設計の効率化につながることを述べている。

第 2 章では、従来の MOS トランジスタの製造ばらつきモデルについて紹介し、今後の超微細化プロセスにおけるアナログ IC 設計では、レイアウト依存の効果を反映したばらつきのモデル化が必要であるという本研究の動機を述べている。

第 3 章では、アナログ IC 設計の際に必要な製造ばらつき情報を整理し、それらを効率良く収集するためのテストチップ回路機構、及び収集データから必要なばらつきパラメータを抽出する方法を紹介している。

第 4 章では、第 3 章で紹介したテストチップによる実測結果に基づき、従来のばらつき評価モデルに対して新たにレイアウト依存ばらつきパラメータを導入し、モデル精度が向上できることを実証している。

第 5 章では、MOS トランジスタの電流ばらつきを D/A 変換回路の性能に換算して評価する手法を提案し、ばらつきとレイアウト面積のトレードオフ解析への応用例を示し、アナログ IC 設計の観点から評価手法の有用性を示している。

第 6 章では、第 5 章の評価手法に基づき、ばらつきのレイアウト依存性を考慮した電流ミスマッチのモデルを提案し、実測値との比較により、従来のモデルより高い精度を持つことを実証している。

第 7 章では、全体を要約し今後の課題に触れている。

以上を要するに、本研究は、アナログ IC 設計効率化に資する超微細半導体製造プロセスばらつきモデルを提案し、テストチップ実測との比較によりその妥当性を実証したものである。

よって本論文の著者は博士(工学)の学位を受ける資格があるものと認める。

フリガナ 氏名（本籍）	イワムラ トモミ 岩村 幸美（福岡）
学位の種類	博士（工学）
学位番号	甲第56号
学位授与年月日	平成24年3月24日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項 該当
学位論文題目	日本に生息するギンブナへの残留性有機汚染物質の蓄積と次世代への移行に関する研究
論文審査委員	主 査 楠田 哲也 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士) 審査委員 門上 希和夫 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士（水産学）) 審査委員 石川 精一 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士) 審査委員 清田 高德 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士（工学）)

## 論文内容の要旨

ポリ塩化ビフェニル(PCBs)、DDT やクロルデン等の難分解性、高蓄積性、生物への毒性及び長距離移動性を持つ残留性有機汚染物質 (Persistent Organic Compounds、POPs) は、地球規模での汚染拡大が見られ、世界的に関心の高い物質である。しかし、日本の淡水域に生息する生物への POPs の蓄積状況調査についての情報は少ない。そこで、指標生物としてギンブナ(*Carassius auratus (gibelio) langsdorfii*)を用いて、河川 11 地点及び湖沼 3 地点を調査地点に選定して PCBs、有機塩素系農薬類(OCPs)及びポリ臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)及びヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)について濃度レベル及び地域分布、底質環境からの濃縮特性、産卵期における性差及び卵への移行について検討した。

調査を行ったすべての物質群が全地点・全試料から検出され、日本の淡水域における POPs の幅広い残留が明らかとなった。いずれの物質群も都市部での蓄積濃度が高く、人間活動の影響が少ない地点から選定したりリモート地で低い傾向であった。日本で使用の実績がまったくない有機塩素系農薬である Mirex が微量ながら検出され、POPs の特徴の 1 つである長距離移動性によるものと考えられた。臭素系難燃剤である PBDEs 及び HBCDs の全国的な汚染拡大も見られ、今後の継続的なモニタリングの必要性が確認された。

ギンブナ筋肉の脂肪質量当たりの POPs 濃度及び底質中の TOC1g 当たりの POPs 濃度により得られた底質-生物蓄積係数(BSAF)は、比較的水溶解度の高い物質で BSAF が低く、疎水性を表す  $\log Pow$  の上昇に伴い BSAF は増加したが、 $\log Pow=7$  付近から再び BSAF が減少する傾向が見られた。 $\log Pow$  の大きい物質は分子径が大きく、細胞膜の通過が阻害されて生物濃縮されにくいためと考えられた。

産卵期に採取したオス及びメスの筋肉中濃度(湿質量当たり)は、PCBs の一部のコンジェナーを除きオスの方が高く、卵への移行により性差が生じたと考えられた。調査対象の POPs はすべて卵への移行が確認され、移行率は、PCBs14~32%、OCPs21~37%、PBDEs17~56%、HBCDs11~20%であった。ギンブナにおける POPs の卵への移行は、基本的にフガシティーモデルに従っていることがわかった。

## 論文審査の結果の要旨

本研究は、地球規模で汚染が拡大しているが、わが国では蓄積状況のデータが少ない残留性有機汚染物質 (POPs) のうち、PCBs、有機塩素系農薬類(OCPs)、ポリ臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)、および、ヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)について、指標生物としてギンブナ(*Carassius auratus (gibelio) langsdorfii*)を用いて、国内の河川 11 地点と湖沼 3 地点を調査地点に選定して濃度レベル、地域分布、底質環境からの濃縮特性、産卵期における性差、および、卵への移行について検討した成果を示したものである。

まず、調査を行ったすべての物質群を全地点・全試料から検出し、わが国の淡水域における POPs の残留状況を明らかにしえた。いずれも都市部で蓄積濃度が高く、人間活動の影響が少ない地点では低いこと、わが国で使用実績がまったくない有機塩素系農薬である Mirex も微量ながら検出され、長距離移動性があることも明らかにし得ている。

次いで、ギンブナ筋肉の脂肪質量当たりの POPs 濃度、および、底質中の TOC1g 当たりの POPs 濃度から得られた底質-生物蓄積係数は、比較的水溶解度の高い物質で低く、疎水性を表す logPow が増加するほど増加し、logPow=7 付近から再び減少する傾向にあることを明らかにしている。

最後に、産卵期に採取したオス、および、メスの筋肉中濃度は、PCBs の一部のコンジェナーを除きオスの方が高く、卵への移行により性差が生じたことを明らかにし、卵への移行率は、PCBs14~32%、OCPs21~37%、PBDEs17~56%、HBCDs11~20%であって、POPs の卵への移行は、フガシティーモデルに基本的に従うことを明らかにしている。

また、公聴会では、分析結果等についての質問に回答し、質問者の満足を得ることができた。

よって本論文の著者は博士(工学)の学位を受ける資格があるものと認める。

フリガナ 氏名（本籍）	ジンヤ ダイスケ 陣矢 大助（福岡）
学位の種類	博士（工学）
学位番号	甲 第57号
学位授与年月日	平成24年3月24日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項 該当
学位論文題目	ガスクロマトグラフィー・質量分析法を検出系とした半揮発性化学物質の網羅分析法の研究
論文審査委員	主 査 楠田 哲也 （北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士） 審査委員 門上 希和夫 （北九州市立大学国際環境工学部教授 博士(水産学)） 審査委員 石川 精一 （北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士） 審査委員 孫 連明 （北九州市立大学国際環境工学部准教授 博士(工学)）

## 論文内容の要旨

本研究では、標準物質を使用することなく半揮発性化学物質（SVOC）の網羅的測定を行うことができる「ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）用自動同定定量システム（AIQS-DB）」の利点を活かした低環境負荷の分析方法を実現するため、水試料及び固体試料用の SVOC 網羅的分析法の検討を行った。また GC/MS の性能が AIQS-DB による網羅的分析に適した状態にあるかどうかの情報を得るための手法として、GC/MS 装置性能評価標準物質を検討した。

第 1 章では本研究の背景と研究目的を述べた。第 2 章では固相抽出（SPE）法による水試料中 SVOC の網羅的分析法に関する研究について述べた。市販のカートリッジ型及びディスク型の各種固相について、AIQS-DB 対象物質を代表する 57 物質群 202 種のモデル化合物を用いて抽出諸条件を検討した結果、スチレンジビニルベンゼンポリマーと活性炭固相の使用が網羅的分析に適していること等、最適な諸条件が明らかになった。精製水低濃度添加回収試験により、開発 SPE 法がジクロロメタン液々抽出と同等の網羅的抽出性能を示すことが確認された。また実試料低濃度添加回収試験により、芳香族アミン類等を除く大半の物質を平均約 90% の回収率で抽出できることを示した。低回収率物質を中心に、抽出率確認用のサロゲート物質を採用した。また AIQS-DB 法での GC/MS 測定精度が高い物質クラスと、本 SPE 法で抽出可能な物質クラスを明らかにし、網羅的分析法の適用範囲を明らかにした。また網羅的分析法を実試料分析に適用した結果、幅広い物性の自然汚染物質を検出できた。開発 SPE 法と AIQS-DB との併用で環境水試料中 SVOC の低環境負荷な網羅的分析法が実現できた。

第 3 章では、二酸化炭素超臨界流体抽出（SFE）法を用いた海底質等の固体試料中の低環境負荷な SVOC 網羅的分析法を検討した結果について述べた。底質等環境媒体中の SVOC の代表である 220 種のモデル化合物を用い、SVOC の網羅的分析に適した SFE 条件を検討した結果、GC/MS 分析条件に適したモディファイアとしてアセトンを使用して、幅広い種類の SVOC 抽出が可能であり、PCB 等疎水性化合物の認証標準底質から良好な検出値を得ることができた。しかし無添加の自然汚染試料分析からは、従来の高速溶媒抽出（ASE）法ほどの網羅的抽出性能は得られなかった。今後は抽出温度の高温化及びモディファイア種類の再検討により、より抽出可能範囲を拡大する方向での検討が必要である。本検討の結果、網羅的 SFE 抽出条件の確定には至らなかったものの、多様な極性の物質の抽出率の抽出温度及び圧力依存性、モディファイア濃度依存性が明らかとなり、これは今後 SVOC の網羅的抽出条件を検討する際の重要な知

見となると考える。

第4章では、開発した網羅的分析法と AIQS-DB を用いて環境媒体中の SVOC 網羅的分析を行う際に必要となる、GC/MS の性能が AIQS-DB による SVOC 網羅分析に適した状態にあるかどうかを判定するための GC/MS 装置性能評価標準物質 (PCS) を検討した。試料マトリックスを GC-MS に 160 回注入して、注入口インサート交換、カラム切除、イオン源洗浄及び交換等の保守操作を行い、その間 220 種の装置性能評価候補物質を測定し、感度や保持時間の変化を調べた。その結果を解析し、注入口、カラム及びイオン源各部の不活性さ、保持時間変動及び質量分析部のチューニング変動のモニターに適した装置性能評価物質 19 物質を提案した。本 PCS の使用により、GC-MS 装置状態を従来より効率的かつ包括的に評価することが可能となった。

## 論文審査の結果の要旨

本研究は、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）用自動同定定量システム（AIQS-DB）の利点を活かした低環境負荷の分析方法を実現するため、水試料及び固体試料用の半揮発性化学物質（SVOC）の網羅的分析法について検討し、標準物質を使用することなく SVOC の網羅的測定を高精度に行うことを可能にしたものである。

水試料中の SVOC の網羅的分析法に関しては、固相抽出（SPE）法としてカートリッジ型及びディスク型の各種固相について抽出諸条件を検討した結果、スチレンジビニルベンゼンポリマーと活性炭固相の使用が網羅的分析に適していること等を明らかにし、大半の物質を平均約 90%の回収率で抽出できるとその適用可能範囲を示すことに成功している。

また、海底質等の固体試料中の低環境負荷な SVOC 網羅的分析法に関しては、モデル化合物を用い、SVOC の網羅的分析に適した二酸化炭素超臨界流体抽出条件を検討した結果、GC/MS 分析条件に適したモディファイアとしてアセトンを使用して、幅広い種類の SVOC 抽出が可能であること、および、PCB 等疎水性化合物の認証標準底質から良好な検出値を得ることができるが、抽出可能範囲を拡大する方向でさらに検討が必要であることを示し得た。

最後に、この開発した網羅的分析法と AIQS-DB を用いて環境媒体中の SVOC 網羅的分析を行う際に必要となる GC/MS 装置性能評価標準物質（PCS）を検討し装置性能評価物質 19 物質を提案することに成功している。

公聴会では、原理に関する質問等について回答し、質問者の満足を得ることができた。よって本論文の著者は博士（工学）の学位を受ける資格があるものと認める。

フリガナ 氏名 (本籍)	キムラ トシユキ 木村 俊之 (宮崎)
学位の種類	博士 (工学)
学位番号	乙 第5号
学位授与年月日	平成24年3月24日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第2項 該当
学位論文題目	Catalytic Roles of Nano-Sized Oxides Composed with Zeolite for Hydrocracking and Reforming (水素化分解および改質用ゼオライト系複合触媒におけるナノ酸化物の役割)
論文審査委員	主 査 浅岡 佐知夫 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士) 審査委員 吉塚 和治 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士) 審査委員 朝見 賢二 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士) 審査委員 黎 暁紅 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士) 審査委員 津田 恵吾 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士 (工学))

## 論文内容の要旨

近年、水素化分解や接触分解、分解改質は石油精製における環境への配慮から、重要な触媒プロセスとして挙げられており、石油の有効利用プロセスとして注目されている。その中でも、ゼオライト触媒が最も重要な触媒の一つとして考えられている。

本研究においては、金属・ナノ酸化物・ゼオライトの三元複合触媒が水素化分解・骨格異性化・分解改質などに効果的であることから、重質ノルマルパラフィンからイソパラフィンへの水素化分解異性化やナフサの骨格異性化など、環境に配慮した高品位な炭化水素燃料への変換を行い、ナノ酸化物の触媒作用を明らかにすることを目的とした。様々なナノ酸化物種を検討した結果、ナノアルミナとゼオライト複合触媒は全ての反応においてゼオライト単独触媒やナノシリカ複合触媒と比較して高活性・高選択性を示し、協奏効果が確認された。ナノアルミナとゼオライトを複合させることで複合界面にメソポアが形成され、その細孔は比較的大きな分子の反応に適していると考えられた。さらに、そのメソポアの近傍にゼオライトのSi-OH基とアルミナのAl-OH基との間で新たな酸点が形成され、その酸点は中程度の酸強度を持つことから、マイルドな分解能や異性化能を有していると考えられた。特に、ナノアルミナとベータゼオライト複合触媒では、ベータゼオライトにナノアルミナが高分散し、そこに形成された酸点に金属が分散するため非常に高分散になると考えられた。Pd/*ns*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Beta複合触媒においては、触媒残留塩素の脱塩素処理を行うことで塩素に覆われたPd表面を析出することができ、分解点を除去することができたため、さらに触媒性能を向上させることができた。MFI系ゼオライトとの複合化においては、ナノアルミナはゼオライト骨格内Gaを表面に引き出し、芳香族化に効果的な骨格外Ga酸化物種の形成を増大させる効果があり、XPS分析からも表面のGa2pピーク強度が約4倍になっていることが確認された。

本研究において開発された様々な三元複合触媒は、微細藻類油脂が生産する炭化水素油からの水素化分解や分解改質においても効果的であり、分解改質では芳香族を、水素化分解においてはイソパラフィンリッチなケロシン留分が生成された。三元複合触媒の各成分をコントロールすることで、非石油原料のカーボンニュートラルな炭化水素燃料合成にも活用できると考えられる。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、近年、環境への配慮から注目される石油の有効利用プロセスとして石油精製における重要な触媒プロセスとなっている水素化分解や分解改質、その中でも最も重要な触媒の一つとして考えられているゼオライト系触媒に関するものである。

金属・ナノ酸化物・ゼオライトの三元複合触媒が水素化分解・骨格異性化・分解改質などに効果的であることを見出し、重質ノルマルパラフィンからイソパラフィンへの水素化分解異性化やナフサの骨格異性化など、環境に配慮した高品位な炭化水素燃料への変換においてのナノ酸化物の触媒作用を明らかにしている。たとえば、ナノアルミナとゼオライトを複合させることで複合界面にメソポアが形成され、その細孔は比較的大きな分子の反応に適していると考え、そのメソポアの近傍にゼオライトのSi-OH基とアルミナのAl-OH基との間で新たな酸点が形成され、マイルドな分解能や異性化能を有している中程度の酸強度を持つことを明らかにしている。特に、ナノアルミナとベータゼオライト複合触媒ではベータゼオライトにナノアルミナが高分散しそこに形成された酸点に金属が分散するため非常に高分散になること、Pd/ナノサイズAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ベータゼオライト複合触媒においては触媒残留塩素の脱塩素処理を行うことで塩素に覆われたPd表面を析出することができ分解点を除去することができたためさらに触媒性能が向上することを明らかにしている。MFI系ゼオライトとの複合化においては、ナノアルミナはゼオライト骨格内Gaを表面に引き出し、芳香族化に効果的な骨格外Ga酸化物種の形成を増大させる効果があることを確認している。

さらに、開発された様々な三元複合触媒は、微細藻類油脂が生産する炭化水素油からの水素化分解や分解改質においても効果的であり、分解改質では芳香族を、水素化分解においてはイソパラフィンリッチなケロシン留分が生成され、三元複合触媒の各成分をコントロールすることで、非石油原料のカーボンニュートラルな炭化水素燃料合成にも活用できることを明らかにしている。

また、本論文の成果は、種々の触媒反応分野に適用可能である波及性を持つものと認められる。

フリガナ 氏名 (本籍)	ミズタニ ナオキ 水谷 直貴 (福岡)
学位の種類	博士 (工学)
学位番号	乙 第6号
学位授与年月日	平成24年3月24日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第2項 該当
学位論文題目	有機・無機ハイブリッドナノ構造の制御およびセンサ素子への活用
論文審査委員	主 査 李 丞祐 (北九州市立大学国際環境工学部准教授 工学博士) 審査委員 上江洲 一也 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士 (工学)) 審査委員 秋葉 勇 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士 (工学)) 審査委員 趙 昌熙 (北九州市立大学国際環境工学部准教授 工学博士)

## 論文内容の要旨

本論文は、「有機分子の自己組織化現象によるさまざまな形を無機材料と複合化することで薄膜材料を設計する」ことを研究概念とした、有機・無機ハイブリッドナノ構造の制御方法の開発およびセンサ素子への活用を目的とした以下の第2～5章の研究に関する報告である。

第1章には、緒言として、分子の自己組織化現象やこれまでに達成されている薄膜形成技術などの本論文の背景に関する記述を行っており、本論文の研究目的について述べた。

第2章では、ポリマーを鋳型とした酸化チタンナノ薄膜を、ポリマーの自己組織的な吸着により作製する方法について記述しており、金属酸化物と組み合わせるポリマーの選択によって、超薄膜内のナノ孔のサイズを制御可能であることを明らかにした。

第3章では、無機材料と有機分子の自己組織的な複合化により、鋳型分子の構造のポアを持つ金属酸化物薄膜を作製する方法を記述した。鋳型分子を含む金属酸化物薄膜は、適切な加熱処理を行なうことで分子鋳型の構造をより緻密に設計できることを見出し、その結果、光学異性体分子であるプロプラノロールにおいて、95%以上の精度で光学異性体の認識が可能である薄膜を作り出すことができた。

第4章では、金属酸化物とポリスチレンが作り出す相分離ナノ構造を、自己組織的なポリマーの相分離現象により、作製する方法について述べた。成分比や溶媒条件などの選択によって、多様なマイクロ相分離構造を制御可能であることを明らかにした。また、第4章で作製した薄膜材料は、第5章で爆薬センサに応用した。その結果、世界最高レベルの爆薬検知感度を達成でき、有機/無機ハイブリッド薄膜材料を、優れたセンサ素子として活用できることを証明した。

第6章では、総括として本研究で得られた成果をまとめている。

## 論文審査の結果の要旨

本研究論文は、「分子の自己組織化によるさまざまな形を無機分子との複合化を利用した表面設計と機能化」を研究概念とした、有機・無機ハイブリッドナノ構造の制御方法およびセンサ素子への活用を目的とした以下の第2～5章の研究に関する報告である。第1章には、緒言として、分子の自己組織化現象やこれまでに達成されている薄膜形成技術などの本論文の背景に関する記述を行っており、本研究の研究目的について記載している。第2章では、ポリマーを鋳型とした多孔性酸化チタンナノ薄膜を、ポリマーの自己組織化と表面ゾルゲル法により作製する方法について記述しており、金属酸化物と組み合わせるポリマーの選択によって、超薄膜内のナノ孔のサイズを制御可能であることを明らかにしている。第3章では、無機材料と有機分子（鋳型分子）の自己組織的な複合化により、鋳型分子の構造を識別できる金属酸化物薄膜を作製する方法を記述している。鋳型分子を含む金属酸化物薄膜は、適切な加熱処理を行なうことで分子鋳型の構造をより緻密に記憶することができることを見出し、その結果、光学異性体のプロプラノロールにおいて、95%以上の精度で光学異性体の認識を達成した。第4章では、金属酸化物とポリスチレンが作り出す相分離ナノ構造を、ポリマーの自己組織的な相分離とゾルゲル反応の流体的挙動に基づき、作製できることを記述している。成分比や溶媒条件等の選択によって、多様にミクロ相分離構造を作製可能であることを明らかにしている。第4章で作製した薄膜材料は、第5章で蛍光応答型爆薬センサとして応用し、世界最高レベルの爆薬検知感度を達成し、無機/有機ハイブリッド薄膜材料の優れたセンサ素子への可能性を証明した。第6章では、総括として本研究で得られた成果をまとめている。

有機/無機ハイブリッドナノ構造に基づく、分子認識材料やセンサへの活用を行なった内容は高く評価でき、これらの研究に基づく論文も国内外の評価の高い学術雑誌に掲載済みであり、特許を出願するなど知的財産としての価値も認められた。

よって本論文の著者は博士（工学）の学位を受ける資格があるものと認める。

博士学位論文 内容の要旨および審査結果の要旨  
第12号（平成24年3月授与）

発行日 平成24年5月  
編集・発行 北九州市立大学 学務第二課  
〒808-0135  
北九州市若松区ひびきの1-1  
TEL 093-695-3330