

工学院大学
総合研究所年報
第23号 2015年度



平成 28 年 7 月 発行

工学院大学総合研究所

RESEARCH INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
KOGAKUIN UNIVERSITY

人材育成と研究戦略

学長 佐藤 光史

教育・研究・社会貢献は、高等教育機関である大学の主たる機能です。社会が求める人材育成を目指す高等教育は、それ自体が大きな社会貢献です。また、大学での研究成果が間接的にでも社会の発展に役立てば、それも重要な社会貢献です。また、本学が20年以上実施している科学教室（旧、理科教室）は、子供たちに科学技術の重要性や面白さを伝え、次世代を育成する直接的な社会貢献であり、一方で子供たちの指導に当たる学生たちの成長を考えると、これは学生への教育活動に他なりません。

このように、大学の機能は複雑に絡み合っており、目的が単純・明確な専門学校と一線を画す部分があります。一方で、まだ不確定要素が多いものの、いくつかの専門学校を学士の学位を授与できるようにする改革が進んでいる現在、大学はこれら機能の複合性をより明快に示す必要があります。特に本学は、戦後の学制改革の検討期に、大学を設置せずに専門学校のみとすることを一旦選択しました。しかし、当時の学生を含む多数のステークホルダーの尽力によって、新制大学・工学院大学を設置したのです。私たちが、大学の機能を考えるとき、このような歴史を思い起こすことも大切と考えています。

さて、2016年度のイノベーションジャパンで、本学から私立大学として全国第一位の10件が採択されました。このイベントには、大学の研究シーズと企業ニーズのマッチングを目的に多くの企業関係者が来場し、ビッグサイトの広い会場全体が熱気を帯びます。その中で、研究に関わる卒論生や大学院生はブースを訪問する技術者や企画部門の責任者などに内容を説明し、企業最前線の皆さんと話す貴重な機会になっています。開場時には雰囲気は飲まれそうになっていた学生たちが、説明の回を重ねるごとに成長していく姿を目の当たりにでき、コミュニケーション能力の育成にこのようなアクティブ・ラーニングの有効性が分かります。その後の研究への取組も強化され、上述した機能の複合化による相乗効果と言えます。本報告書に掲載されている多くの研究活動とその成果は、このような形で人材育成と社会貢献に結び付いています。

本学は、2016年4月に、研究戦略部を設置しました。総合研究所と連携して、従来の研究支援に加えて、研究活動を組織化して大学の知的財産を拡充することや、産学連携、地域連携へと発展させることが設立の目的です。社会に開かれた大学として、これらの活動を人材育成に戦略的に反映することが、将来の日本と世界の発展に貢献するために重要と考えています。

研究の活性化に向けて

総合研究所 所長 鷹野一朗

競争的資金は、「競争的な研究環境を形成し、研究者が多様で独創的な研究開発に継続的、発展的に取り組む上で基幹的な制度」として位置づけられています（文部科学省 HP の競争的資金一覧から）。本学でも、学内競争的研究費であるプロジェクト研究と科学研究費を基礎とした科研費採択奨励研究費を設けております。内容を見直してから3年が経過したプロジェクト研究は、学外研究者との連携や国際的な連携などが活発に行われました。2016年度に向けては、新規応募課題16件のうち採択課題5件、継続課題9件となりました。今年で5年目となる科研費採択奨励研究費は確実に定着してきており、その成果として新規の科研費申請件数は118件にのぼり申請率は76%となり過去最高となりました。今後は昨年度と同率であった採択率をアップしたいと考えています。また、これらの研究資金は学生に対しても研究を通じた教育面で役立っています。本学の学生が研究に携わることで問題発見能力や問題解決能力を身に付けて卒業することにもつながります。

さて、平成28年1月に閣議決定された第5期科学技術基本計画（平成28～平成32年度）が、今年度より新たな科学技術政策として推進されます。第5期科学技術基本計画の4本柱は、i) 未来の産業創造と社会変革 ii) 経済・社会的な課題への対応 iii) 基盤的な力の強化 iv) 人材、知、資金の好循環システムの構築 となっています。基本計画の中では過去20年間の実績と課題として、研究開発環境の着実な整備、LEDやiPS細胞などのノーベル賞受賞に象徴されるような成果が上げられた一方で、科学技術における「基盤的な力」の弱体化、政府研究開発投資の伸びの停滞などが指摘されています。特に私たち大学の研究者にとっては、基盤となる技術の衰退は気がかりなところです。現在の日本の繁栄を支えてきたものはまさに基盤技術であり、その衰えは10年後20年後に必ず日本経済に悪影響となって現れます。今こそ、新しい価値の創出を行い、企業、大学、公的研究機関の連携によって正の循環が生み出されるようなシステム構築を進める必要があると思います。

本学も産学官連携を進めるため、企業との包括連携や技術交流会を積極的に開催してきております。また、昨年につき2016年度も「イノベーション・ジャパン2016 ー大学見本市&ビジネスマッチングー」に応募し、過去最高の10件の研究が採択されました。本学に潜在している高い研究力を、徐々にではありますが外部に発信しながら、企業との連携が進むよう各研究者を支援していきたいと思っております。

最後に、本年報をまとめるにあたり、ご協力いただいた教職員の方々に御礼申し上げますとともに、研究者の皆様のさらなる発展を祈念いたします。

目 次

学 長 佐藤 光史
総合研究所所長 鷹野 一郎

1. 総合研究所プロジェクト研究報告（2015年度研究終了）

- ・ 表面ナノ構造を基礎とした機能性薄膜の形成
責任者 阿相 英孝…………… 11
- ・ 分子プレカーサー法による次世代薄膜リチウムイオン電池の作製
責任者 佐藤 光史…………… 21
- ・ 八王子市犬目町地域の理科教育に果たした齋藤家の役割に関する基礎的研究
責任者 数馬 広二…………… 33
- ・ タイ産業のグリーン化のための統合評価システムの開発
責任者 稲葉 敦…………… 42

2. 総合研究所プロジェクト研究報告（2016年度継続研究）

- ・ 天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の成形加工と機械的性質
責任者 西谷 要介…………… 55
- ・ キチン・哺乳類キチナーゼの医薬工領域への展開
責任者 小山 文隆…………… 65
- ・ シンセティックジェットを利用した推進器開発のための基礎的研究
— 非対称スロットによる推進器の姿勢制御 —
責任者 佐藤光太郎…………… 72
- ・ タイマングローブ植林地域における環境改善に関する研究
責任者 酒井 裕司…………… 78
- ・ 抗腫瘍活性を有するアレニコライドAの化学合成および医薬化学研究
責任者 南雲 紳史…………… 88
- ・ 網羅的生体分子情報の高速解析システムの開発と次世代型がん個別最適化治療法への応用
責任者 福岡 豊…………… 91
- ・ 非常時における音声通話確保を目的とした新しい通信受付制御方式
責任者 馬場 健一…………… 98
- ・ 高速高精度な多関節ロボットの位置、姿勢、力とモーメントのハイブリッド制御
— 基礎研究：AC サーボモータの制御システムとロボットの運動学 —
責任者 黄 慶九…………… 105
- ・ GaN 系集積化面発光素子用近紫外透明導電膜製作技術の開発研究
責任者 本田 徹…………… 115

3. 総合研究所科学研究費採択奨励研究報告（2015年度）

- 多剤耐性克服活性を有するセコスリキシドの合成研究および医薬化学的展開
南雲 紳史…………… 125
- 抗ウイルス薬を目指した新規チエタンヌクレオシドの合成研究
安井 英子…………… 126
- マウスキチン分解酵素 AMCase の消化酵素としての機能の検証
小山 文隆…………… 127
- パルス熱源による非定常温度分布を考慮した磁性体の形状および磁化制御に関する研究
武沢 英樹…………… 128
- 電子陽電子衝突でのトップ対生成に対する輻射補正とイベント生成コードの開発
加藤 潔…………… 129
- MEMS計測技術を利用した沸騰および凝縮熱伝達に及ぼす濡れ性の影響の定量化
大竹 浩靖…………… 130
- 脱硫廃棄物を利用した大規模植林技術の地球温暖化及び大気汚染削減効果の検討
酒井 裕司…………… 131
- 「系」としての空地再生から展開する動的な都市空間デザイン手法に関する研究
遠藤 新…………… 132

2016年度 総合研究所運営委員

総合研究所所長	鷹野 一朗 (電気システム工学科 教授)
所長代理	長嶋 祐二 (情報デザイン学科 教授)
大学院運営委員会委員長	今村 保忠 (生命化学科 教授)
先進工学部 (生命・応化・環境) 互選	伊藤 雄三 (応用化学科 教授)
先進工学部 (応物) 互選 工学部 (電気シス) 互選	坂本 哲夫 (応用物理学科 教授)
先進工学部 (機理) 互選	雑賀 高 (機械理工学科 教授)
工学部 (機械・機シス) 互選	伊藤慎一郎 (機械工学科 教授)
建築学部 互選	阿部 道彦 (建築学科 教授)
情報学部 互選	長嶋 祐二 (情報デザイン学科 教授)
教育推進機構 互選	数馬 広二 (基礎・教養教育部門 教授)
F M S センター長	鈴木 健司 (機械システム工学科 教授)
B M S C センター長	今村 保忠 (生命化学科 教授)

2015 年度総合研究所研究一覧（学内研究費）

（プロジェクト研究）

研 究 課 題	研究責任者	所属学科・職名は 2015 年度
・ 2015 年度研究終了		
表面ナノ構造を基礎とした機能性薄膜の形成	阿相 英孝	応用化学科 准教授
分子プレカーサー法による次世代薄膜リチウムイオン電池の作製	佐藤 光史	応用物理学科 教授
八王子市犬目町地域の理科教育に果たした齋藤家の役割に関する基礎的研究	数馬 広二	基礎・教養教育部門 教授
タイ産業のグリーン化のための統合評価システムの開発	稲葉 敦	環境化学科 教授
・ 2016 年度継続研究		
天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の成形加工と機械的性質	西谷 要介	機械工学科 准教授
キチン・哺乳類キチナーゼの医薬工領域への展開	小山 文隆	生命化学科 教授
シンセティックジェットを利用した推進器開発のための基礎的研究 — 非対称スロットによる推進器の姿勢制御 —	佐藤光太郎	機械理工学科 教授
タイマングローブ植林地域における環境改善に関する研究	酒井 裕司	環境化学科 准教授
抗腫瘍活性を有するアレニコライドAの化学合成および医薬化学研究	南雲 紳史	生命化学科 教授
網羅的生体分子情報の高速解析システムの開発と次世代型がん個別最適化治療法への応用	福岡 豊	電気システム工学科 教授
非常時における音声通話確保を目的とした新しい通信受付制御方式	馬場 健一	情報通信工学科 教授
高速高精度な多関節ロボットの位置、姿勢、力とモーメントのハイブリッド制御 — 基礎研究：AC サーボモータの制御システムとロボットの運動学 —	黄 慶九	電気システム工学科 准教授
GaN 系集積化面発光素子用近紫外透明導電膜製作技術の開発研究	本田 徹	応用物理学科 教授

(科学研究費採択奨励研究)

研 究 課 題	研究者	所属学科・職名は 2015 年度
多剤耐性克服活性を有するセコスリキンドの合成研究 および医薬化学的展開	南雲 紳史	生命化学科 教授
抗ウイルス薬を目指した新規チエタンヌクレオシドの 合成研究	安井 英子	生命化学科 准教授
マウスキチン分解酵素 AMCcase の消化酵素としての 機能の検証	小山 文隆	生命化学科 教授
パルス熱源による非定常温度分布を考慮した磁性体の 形状および磁化制御に関する研究	武沢 英樹	機械理工学科 教授
電子陽電子衝突でのトップ対生成に対する輻射補正と イベント生成コードの開発	加藤 潔	基礎・教養教育部門 教授
MEMS 計測技術を利用した沸騰および凝縮熱伝達に 及ぼす濡れ性の影響の定量化	大竹 浩靖	機械工学科 教授
脱硫廃棄物を利用した大規模植林技術の地球温暖化 及び大気汚染削減効果の検討	酒井 裕司	環境化学科 准教授
「系」としての空地再生から展開する動的な都市空間 デザイン手法に関する研究	遠藤 新	まちづくり学科 准教授

1. 総合研究所プロジェクト研究報告
(2015年度研究終了)

表面ナノ構造を基礎とした機能性薄膜の形成

工学院大学 応用化学科 阿相英孝

工学院大学 環境化学科 吉田直哉

工学院大学 環境化学科 大倉利典

工学院大学 電気システム工学科 鷹野一朗

芝浦工業大学 材料工学科 湯本敦史

地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センター 中村 勲

Fabrication of functional thin films based on nanostructured surface

Hidetaka Asoh, Department of Applied Chemistry, Kogakuin Univ.

Naoya Yoshida, Department of Environmental Chemistry and Chemical Engineering, Kogakuin Univ.

Toshinori Okura, Department of Environmental Chemistry and Chemical Engineering, Kogakuin Univ.

Ichiro Takano, Department of Electrical Engineering, Kogakuin Univ.

Atsushi Yumoto, Department of Materials Science and Engineering, Shibaura Institute of Technology

Isao Nakamura, Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute

ABSTRACT : Functional thin films with nanostructured surface are expected to be used in various fields such as electrochemical, optoelectrical, magnetical and biological sciences as functional devices. In this study, the functional thin films were fabricated by two types of approach, that is, wet process (metal-assisted chemical etching, anodic etching, anodizing) and dry process (supersonic free-jet PVD, ion beam assisted deposition). The proposed thin films have potential technological applications in fields that need textured surfaces of controlled morphology on the submicron to nanometer order.

1. はじめに

表面処理の従来の役割は、主に装飾（着色）や防食（防錆）であったが、現在では様々な処理法が開発され、あらゆる産業分野で表面処理技術の重要性が増している。表面処理の目的は、①耐摩耗性や耐食性の付加など従来の基材の保護や機能性向上を図ること、②電気的特性や光学的特性の付加など従来の基材にはない新たな機能を付加すること、の大きく二つに分類される。但し、現状の製品や部品に対して要求される事項は必ずしも1つではなく、複数の要求を満足するためには、数種類以上の表面処理を複合的に組み合わせる必要がある。

そのため、各種材料の表面をナノスケールで制御し、所望の表面特性を発現させるためには、基礎的な知見、実験技術を体系的に整理・活用することが重要な課題である。

そこで本プロジェクト研究では、ナノスケールで表面構造を制御した機能性薄膜の形成を主目的とし、濡れ性、接着性、耐摩耗性、磁性などの表面特性、各種機能をウェットプロセスならびにドライプロセス、それぞれ異なる二つのアプローチによって制御し、分子系、材料系、機械系の連携をベースとして、学内外の研究者間の協体制のもとに社会ニーズにマッチした研究を展開することを目的として平成25年度より共同研究を開始した。本研究で実施する機能性薄膜の作製法は以下の二つに大別

されるが、機能性薄膜というキーワードのもとに、基礎データ・技術を蓄積し、最終的には研究分野を越え、独自の表面処理技術の確立、新規物性の発現を目標として研究を進めてきた。

【ウエットプロセス】

アノード酸化、めっき、電解重合、電解析出、ゾル-ゲル法、化学エッチングなど

【ドライプロセス】

真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、CVD、溶射、イオン注入、エッチングなど

2. 本研究の目的

本研究では、ナノスケールで表面構造を制御した機能性薄膜の形成を主目的とし、濡れ性、接着性、耐摩耗性、磁性などの表面特性、各種機能をウエットプロセスならびにドライプロセス、それぞれ異なる二つのアプローチで展開し、適宜グループ間の情報提供、技術提供を通じて機能性薄膜作製技術の確立、得られた薄膜を活用した応用研究を模索してきた。

2-1：ウエットプロセスにより形成したナノポーラス構造表面の濡れ性評価

本研究課題の一つは、ウエットプロセスを用いてナノメートルスケールで幾何学構造、表面粗さ、表面状態などを制御した各種基板を準備し、撥水/撥油性、親水/親油性などの濡れ性に及ぼす基板表面の微細構造の影響を明らかにすることを目的とした。特に、バルク基板ではなく微細な孔を持つ固体基板表面の濡れ性を液滴の「静的」な状態ではなく、「動的」な挙動で評価することを目的とした。一般に固体表面は静的接触角で評価されることが多いが、自己浄化、防汚、刺激応答性表面の創製など実用を考える上では、動的濡れ性の理解が重要であるとの考えに基づき研究を進めてきた。

2-2：ドライプロセスにより形成した光磁気特性を持つ薄膜の評価

近年、光で制御できる磁性材料のように、光と磁気の関係が注目を集めている。この特性は磁性ナノ粒子による影響を強く受け、このナノ構造が光磁気特性を決定している。本研究では、ドライプロセスを代表するスパッタリング法や真空蒸着法などの基本成膜技術の他に、特徴ある成膜が行える超音速フリージェットPVD法やイオンビームミキシング法を用い磁性薄膜のナノ構造を制御することを目的とした。

2-3：ウエットとドライプロセスの融合によるナノ構造を制御した多機能薄膜の形成

本研究では最終的に、ウエットプロセスとドライプロセスとの融合を図り、光磁気特性、濡れ性、機械的特性などに優れた多機能薄膜の形成を実現させることを目的とした。すなわち、ウエットプロセスで微細加工された構造にドライプロセスで薄膜を形成し、濡れ性や磁気特性の制御、特性改善を図ることを計画した。また、ドラ

イプロセスで成膜した薄膜にアルミナやチタニアを形成し、ナノポーラス構造をつくることで、濡れ性に対する光磁気応答性の調査などを当初の計画に挙げた。それ以外にも、ウエット/ドライの各分野で研究担当者が保有する情報・技術の共有を図り、相補的に研究を展開する大学間連携の基盤を構築することを目的とした。

3. 3年間のプロジェクト研究の進捗状況

共同研究者は、学内だけでなく学外の機関にも所属しているため、全メンバーへの情報提供は、基本的に電子メールで行った。また、学内関係者との打ち合わせは、適宜当事者間で調整して実施した。

平成 25 年度 (2013 年度) に実施した主な打ち合わせ

- 7月 予算配分、テーマ設定ほか
- 9月 共同研究者顔合わせ、進捗状況報告、ほか
- 12月 本研究課題の継続申請に関して、ほか

平成 26 年度 (2014 年度) に実施した主な打ち合わせ

- 5月 研究経過に関する打ち合わせ
- 8月 学会発表内容に関する打ち合わせ、ほか
- 9月 学会発表内容に関する打ち合わせ、ほか
- 10月 共同研究内容の論文化に関する打ち合わせ、学会発表内容に関する打ち合わせ、ほか
- 12月 本研究課題の継続申請に関して、ほか
- 1月 予算執行に関して
- 2月 学会発表内容に関する打ち合わせ、ほか
- 3月 学会発表内容に関する打ち合わせ、ほか

平成 27 年度 (2015 年度) に実施した主な打ち合わせ

- 4月 予算配分に関して、学会発表内容に関する打ち合わせ、ほか
- 5月 前年度の研究報告書作成に関して
- 9月 学会発表内容に関する打ち合わせ、ほか
- 10月 予算執行状況に関して
- 12月 共同研究内容の論文化に関する打ち合わせ
- 1月 共同研究内容の論文化に関する打ち合わせ、ほか
- 2月 予算執行状況に関して

おおむね当初の計画通りに研究が進み、ウエットとドライプロセスの各担当テーマで共同研究による成果を出すことができた。打ち合わせも定期的を実施することができたことに加え、所属学会の講演会等で他大学に所属するメンバー（芝浦：湯本先生）とも直接意見交換する機会が多々あった。本最終報告では、3年間のプロジェクト研究の成果に関して、それぞれのグループごとの代表的な結果に関して報告する。

4. ウエットプロセスを中心としたナノ構造制御、表面改質、表面機能化

担当：阿相（本学応用化学科），吉田，大倉（本学環境エネルギー化学科）

Si 表面上にポーラスシリコンのような微細構造を形成すると反射率や濡れ性などの表面特性が著しく変化することが知られている。固体表面の濡れ性は末端官能基による表面エネルギーの違い（化学的因子）や表面の粗さ（物理的因子）の影響を受け、親水性や疎水性（撥水性）に変化する。静的な撥水性に関しては水滴と構造の接する面積（表面粗さ）による撥水表面のモデル理論が提唱されてきたが、工学的な分野では液滴の除去性能を示す動的な撥水性が重要視されている。しかし、動的な撥水性に関しては濡れ性を支配する因子や固体表面における液滴の転落や収縮といった動的な挙動などが十分に解明されていない。

本研究では、種々のエッチングにより Si 表面に様々な微細構造を作製し（担当：阿相），その濡れ性を評価する（担当：大倉，吉田）ことで、微細構造と濡れ性に関するデータを系統的に収集し、「静的」な濡れ性に留まらず、「動的」な濡れ性を評価することで、動的な濡れ性に関する理解を深めることを目的とした。

評価対象となる基板には、結晶面（100）の p 型シリコン基板（B ドープ，比抵抗値：1-20 $\Omega \cdot \text{cm}$ ）を用いた。前処理として、アセトン脱脂後，HF またはピラニア溶液（ $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ ）に基板を 5 分浸漬し，表面の自然酸化皮膜を除去した。マイクロサイズの凹凸構造は，試料を NaOH 中で 5 分アルカリエッチングすることで作製した。また，撥水性に対する Si 表面の化学的状態の影響を評価するために，アルカリエッチング後，HF に 5 分浸漬しシリコン表面を水素終端化した試料も作製した。ナノサイズの凹凸構造としては，Ag 微粒子を無電解析した後，金属触媒エッチングを施し，ナノサイズの孔径を持つポーラスシリコンを作製した。エッチング時の触媒として用いた Ag 微粒子は，処理後に試料を硝酸に浸漬することで除去した。金属触媒エッチングを施した試料に対しては，さらにオクタデシルトリメトキシシラン(ODS)を用いて疎水化処理を施した。

また，抵抗値の異なるシリコン基板（比抵抗値： $\leq 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ ）に対し，HF - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 混合電解液の $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の体積量を 20 - 80 % と変化させ，電流密度 500 Am^{-2} の定電流アノードエッチングを施し，アノードエッチングによってもポーラスシリコンを形成した。作製した試料の表面形態は走査型電子顕微鏡（FE-SEM: JSM-6701F）を用いて観察し，接触角・転落角は全自動接触角計（DM-700）を用いて評価した。

図 1 に種々の処理を施したシリコン表面の濡れ性を水滴の接触角で評価した結果を示す。ピラニア溶液で処理後，OH 終端化した平滑なシリコン基板の接触角は 45° であった。平滑なシリコン表面に対しアルカリ（NaOH）エッチングを施すことで結晶異方性エッチングが進行し，高さ幅が $0.5\text{-}1 \mu\text{m}$ のピラミッド型構造を基板全面にランダムに作製した。ピラミッド型構造の接触角は 15° を示し，平滑な Si と比べると表面の粗さが増したために接触角が低くなり，より濡れやすい表面に変化した。

一方，HF で処理し水素終端化した平滑なシリコン表面あるいはピラミッド型構造を形成した後に HF 処理し

た表面の接触角は，それぞれ 75° ， 83° となった。この結果は，表面の形態だけでなくシリコン表面の化学状態にも濡れ性が大きく影響を受けることを示している。

図 2 に金属触媒エッチングを施したシリコンの SEM 像を示す。基板全面に析出した直径 $50\text{-}150 \text{ nm}$ の Ag 微粒子を用いた金属触媒エッチングにより，孔径が $50\text{-}150 \text{ nm}$ のポーラス構造をシリコン表面に作製した（図 2 左）。金属触媒エッチングを施すことで基板に対して Ag 微粒子が垂直に沈降し，エッチング時間 1 min の処理で，孔の深さ $3.5 \mu\text{m}$ のポーラスシリコンが形成された（図 2 右）。さらに，エッチング時間を 10 min に延長することで，ポーラスシリコンの孔の深さは $30 \mu\text{m}$ に増加した。また，エッチング時間が長くなることで基板最表面における化学溶解も進行し，表面粗さが増加している様子も観察された。

図 3（上）にポーラスシリコンに対する静的接触角の測定結果を示す。平滑なシリコンと比べてポーラスシリコンはいずれも接触角が高く（ 130° ），疎水性を示した。エッチング時間の延長によって孔は深くなり表面は粗雑化した。静的接触角にはほとんど変化がなかった。また，金属触媒エッチング後，ポーラスシリコンを硝酸に浸漬し Ag 微粒子を除去した場合，微細なポーラス構造を維持したまま，接触角は 10° に低下し超親水性を示した。これは硝酸に浸漬したことでシリコン表面が酸化され， SiO_2 層を形成したためと考えられる。

図 3（下）にポーラスシリコン上の動的撥水性（転落角）を評価した結果を示す。静的撥水性に関しては接触角の変化に対する孔の深さと表面粗さの影響は少なかったが，転落角は，孔が深く表面が粗い基板ほど高い値を示した。これは長時間のエッチングで表面粗さが増加したことでピン止め効果が発現し，その効果が転落角に大きく影響したと考えられる。しかし，ODS 処理を施した試料では，ピン止め効果が消失し転落角は 10° 未満となり，高い動的撥水性を示した。なお，これらの結果は複数の国内学会で発表を行った¹⁻⁴⁾。2014 年 12 月に開催された第 6 回大学コンソーシアム八王子学生発表会においては，口頭発表準優秀賞（産業提案部門）を授与された³⁾。

次に，金属触媒エッチングで形成したポーラスシリコンとアノードエッチングで形成したポーラスシリコン表面の濡れ性の違いに関して比較検討した結果を示す。

図 4 に金属触媒エッチングおよびアノードエッチングを施したシリコン表面の SEM 像を示す。基板全面に析出した直径 $50\text{-}100 \text{ nm}$ の Ag 微粒子を用いた金属触媒エッチングにより，孔径が $50\text{-}100 \text{ nm}$ のポーラスシリコンを作製した。金属触媒エッチングを施すことで Ag 微粒子が基板に対して垂直に沈降し，1 min のエッチングでは，孔の深さは $3.5 \mu\text{m}$ であった。さらに，エッチング時間を 10 min に延長することで孔の深さは $30 \mu\text{m}$ に増加し，それに伴い表面の粗さが増した（図 4 a）。一方，アノードエッチングで基板垂直方向に形成した孔の深さは， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 比 20% の条件で 1.5 min エッチングした時， $4 \mu\text{m}$ であった。同じエッチング時間でも $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 比を 50, 80 % と増やすと，孔は浅くなり $2 \mu\text{m}$ ， $0.4 \mu\text{m}$ と変化した。孔径は $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 比が増えるほど大きくなった（図 4 b）。図 5 に作製したポーラスシリコン表面の静的および動的撥水性（転落角）を評価した結果を示す。平滑なシリコンと比べて金属触媒エッチングで作製したポーラスシリコンは空気

噛み込みによって静的接触角が 130-135°と高い撥水性を示した。エッチング時間が長いほど孔が深くなり、表面は粗雑化した。静的接触角はほとんど変化がなかった。しかし、表面粗さが増加した試料ほど転落角が高く、ピン止め効果が強く発現した (図 5a)。また、アノードエッチングで作製したポラスシリコンにおいては、孔径が小さく深い孔を持つ表面 (図 4b: 20%) よりも、孔径が大きく浅い孔を持つ表面 (図 4b: 80%) の方が静的接触角、転落角ともに高いことから (図 5 b), 孔の深さよりも、基板表面の形態、粗さやそのサイズが濡れ性を支配する重要因子であることがわかった。この結果は国内外の学会で発表を行い^{4, 5)}, 2015 年 10 月に開催された米国電気化学会の講演大会においては、学生優秀ポスター賞を授与された⁵⁾。

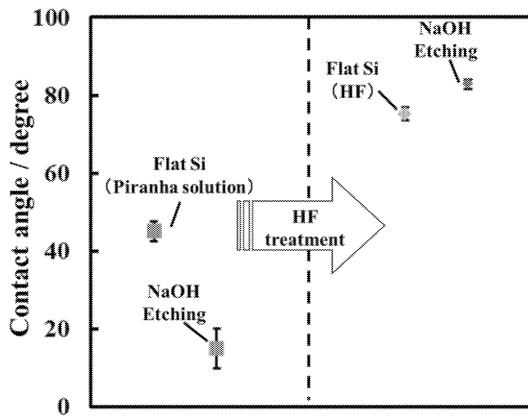
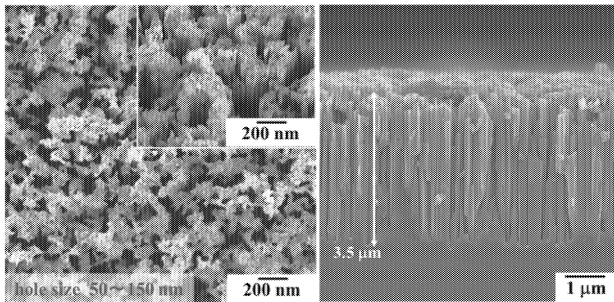


Fig. 1 Changes in water contact angle (WCA) of silicon



substrates after various treatment.

Fig. 2 (left) Plan view and (right) cross sectional SEM images of nanoporous structures formed on Si (100) by metal-assisted chemical etching for 1 min using Ag catalyst.

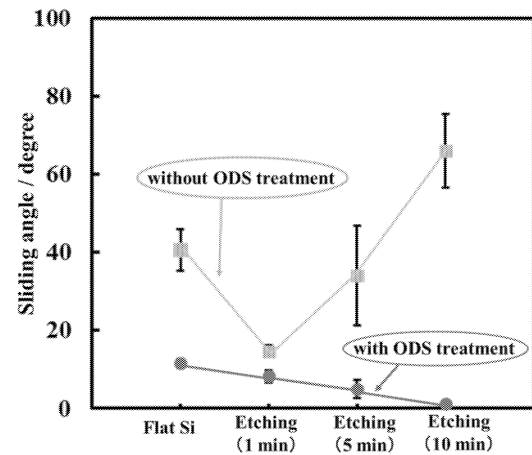
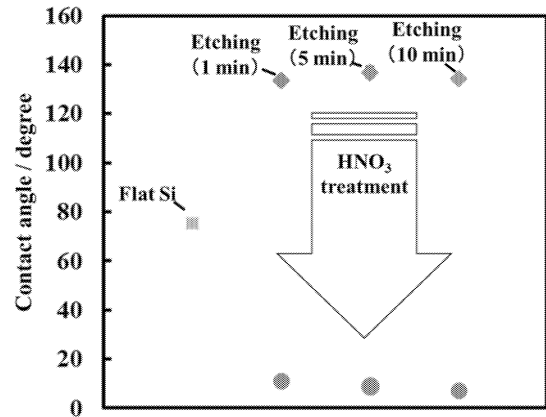


Fig. 3 Changes in WCA (upper) and water sliding angle (lower) of silicon substrates with different nanoporous structures.

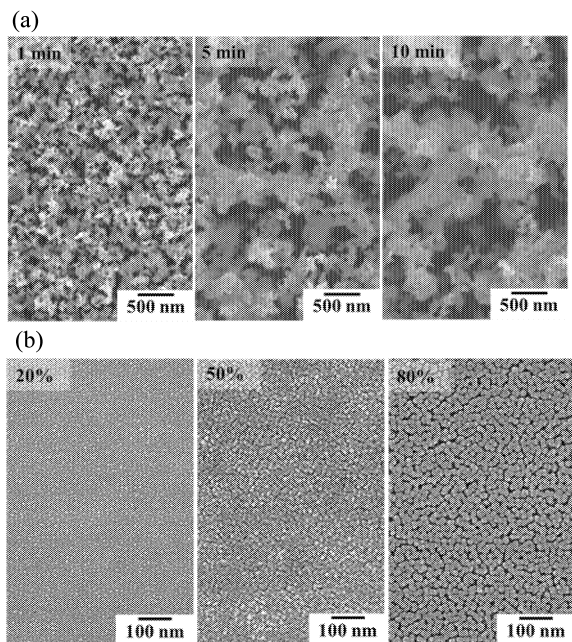


Fig.4 SEM images of surface of porous silicon formed by (a) metal-assisted chemical etching (MACE) in 10 mol dm⁻³ HF – 1 mol dm⁻³ H₂O₂ for 1-10 min and (b) anodic etching in HF - C₂H₅OH (20-80%) for 1.5 min.

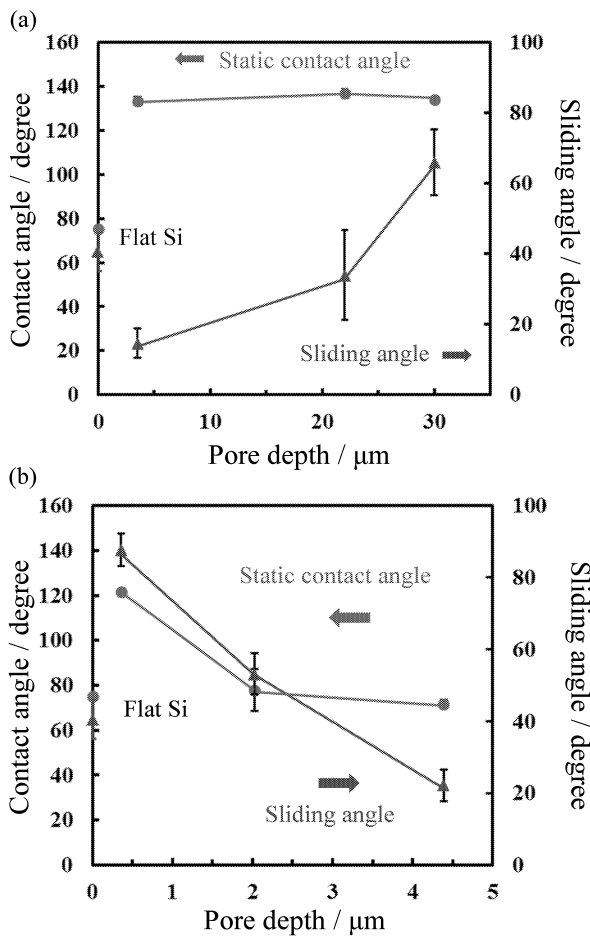


Fig.5 Contact angle and sliding angle of porous silicon formed by (a) metal-assisted chemical etching (MACE) in $10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HF} - 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}_2$ for 1-10 min and (b) anodic etching in $\text{HF} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (20 - 80 %) for 1.5 min.

5. ドライブプロセスを中心としたナノ構造制御, 表面改質, 表面機能化

担当: 鷹野(本学電気システム工学科), 湯本(芝浦工大), 中村(都立産業技術研究センター)

磁性材料の磁気特性は、組成・不純物量及び材料内部の組織・構造・応力状態を敏感に反映することが広く知られている。軟磁性材料において G.Herzer は、結晶粒径を単一磁区粒子よりも結晶を微細化することで保磁力が結晶粒径の 6 乗に比例して減少するランダム異方性結晶モデルを提唱⁶⁾している。また、硬磁性材料においてもハード相とソフト相をナノレベルで構造制御することにより粒子間の交換相互作用による残留磁化促進効果 (remanence enhancement) などによって優れた硬磁気特性が得られている。従って、本プロジェクトでは、超音速フリーズジェット PVD により組織及び構造をナノレベルで制御した種々の磁性材料を成膜、組織及び構造が及ぼす磁気特性への影響を明らかにした。また表面の機能化として反応性スパッタリング法により作製した光触媒薄膜の磁界印加に対する特性を検討した。

5-1 超音速フリーズジェット PVD によるナノ結晶 FePt 磁性膜

HDD などの磁気記録媒体の記録密度を向上させるため、記録層を構成する硬磁性材料のナノ組織化が試みられている。しかし、現在の HDD の記録層として主に用いられている CoPtCr 系合金では粒径 6 nm 以下に微細化させると、磁化状態が周囲からの熱擾乱 (熱エネルギー) によって揺らぎ始め、室温で記録したデータが消える熱揺らぎの問題が指摘されている。微細化による磁気エネルギーの低下を抑制するには、材料の磁気異方性を高めることが効果的であり、近年、CoPtCr 系合金よりも結晶磁気異方性エネルギーの大きな材料として L1_0 型 FePt 規則合金が注目され、次世代 HDD の記録層への応用が盛んに検討されている⁷⁾。

本研究では、超音速フリーズジェット PVD によりナノ結晶 FePt 膜の形成を試み、成膜条件が及ぼす FePt 膜の硬磁気特性への影響を評価検討した。

本法により、 $\phi 5 \text{ mm}$ 板厚 1 mm の A1050 基板上に、純度 99.99 wt\% FePt ($\text{Pt}77.74 \text{ wt\%}$, $\text{Fe}22.26 \text{ wt\%}$) 合金を波長 532 nm の Q スイッチ Nd:YAG パルスレーザ (周波数 10 Hz) によって加熱蒸発させることで生成した FePt ナノ粒子を、マッハ 4.2 の超音速ガス流により加速、基板にナノ粒子を堆積させることで成膜させた。図 6 に、成膜させた FePt 膜の断面 SEM 写真を示す。図 6 より A1050 基板上に膜厚 $39 \mu\text{m}$ の均一な膜が形成されていることが観察された。また、XRD の回折ピークから Scherrer の式により結晶子サイズを算出した結果、結晶子サイズは 5.5 nm であり、本法により緻密なナノ結晶 FePt 膜が成膜できることを明らかとした。

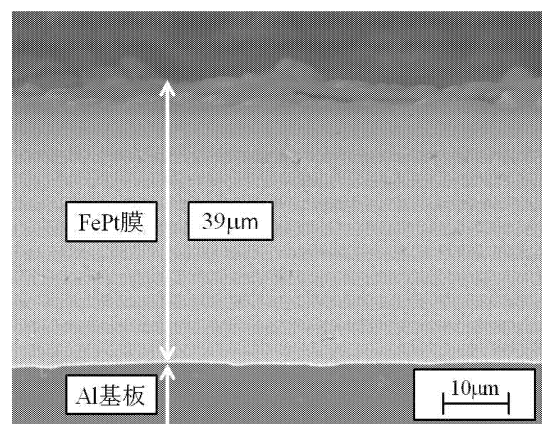


Fig.6 Cross sectional SEM images of nano-structure FePt film on A1050 substrate.

成膜した試料の一部は、真空ランプ加熱炉による熱処理 (昇温 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度 $300 \sim 500^\circ\text{C}$, 保持時間 1 h) を行い、XRD による構造解析及び SQUID (印加磁場 $-5\text{T} \sim 5\text{T}$) による磁気特性の評価を行った。ランプ加熱炉による熱処理温度と保磁力 (Hc) の関係を図 7 に示す。図 7 から、

熱処理温度の上昇に伴い、 H_c も増加することが確認された。また、 H_c は、熱処理温度 $400^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の間で顕著な増加が確認されたが、 450°C の熱処理では、 2.13kOe 程度で有り、 5kOe 以上の H_c を達成するためには、 500°C での熱処理が必要であることが確認された。熱処理により、最も H_c を得た試料は、 80kPa で成膜し、 500°C で熱処理を施した試料であり、 H_c は 8.46kOe であった。

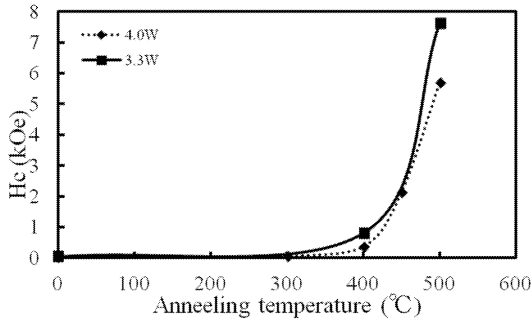


Fig.7 Relationship between annealing temperature and H_c .

熱処理(500°C)前後の FePt 膜の XRD 測定結果を図 8 に示す。図 8 より、熱処理によりブロードな回折ピークから結晶性の高いシャープな回折ピークとなること、ピークが高角側へシフトし、Fe 原子と Pt 原子がランダムに配置された不規則 fcc 構造(JCPDS03-065-9122)から規則化 $L1_0$ 構造 (fcc 構造) (JCPDS 03-065-9121) へと変化していることが確認された。

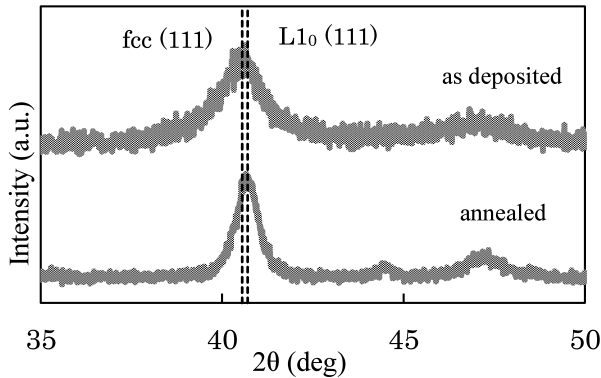


Fig.8 X-ray diffraction patterns.

また、図 9 に熱処理前後の FePt 膜の磁気特性測定結果を示す。熱処理による fcc 構造から $L1_0$ 構造への構造変化に伴い、硬磁気特性が飛躍的に向上 (保磁力が 0.12kOe から 8.42kOe に、残留磁化は 0.85emu/g から 26.42emu/g に変化) したことが確認された。

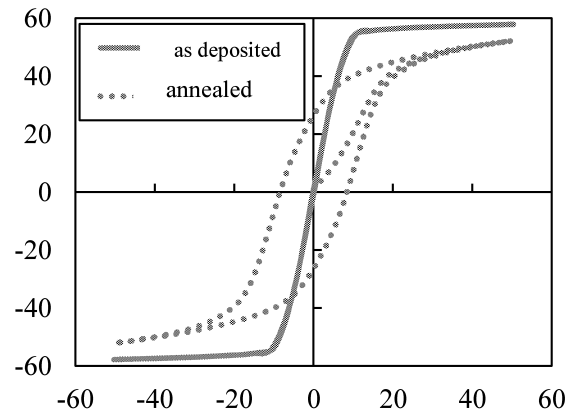


Fig.9 M-H loops of FePt film measured by SQUID.

次に、基板無加熱と基板温度 600°C での磁気特性の変化を図 10 に示す。図 10 から、基板加熱による fcc 構造から $L1_0$ 構造への変化に伴い、硬磁気特性が向上 (H_c が 0.045kOe から 6.284kOe に、残留磁化は 0.408emu/g から 6.241emu/g に変化) したことが確認された。また、XRD の回折ピークから fcc と $L1_0$ の割合を求めた結果、基板無加熱では、fcc が 58.4% 、 $L1_0$ が 41.6% 、基板温度 600°C では、fcc が 42.4% 、 $L1_0$ が 57.6% であった。このことから、基板加熱を行うことにより、 $L1_0$ の割合が増加し、 $L1_0$ 構造へと変化する事により、磁気特性が向上することが明らかとなった。

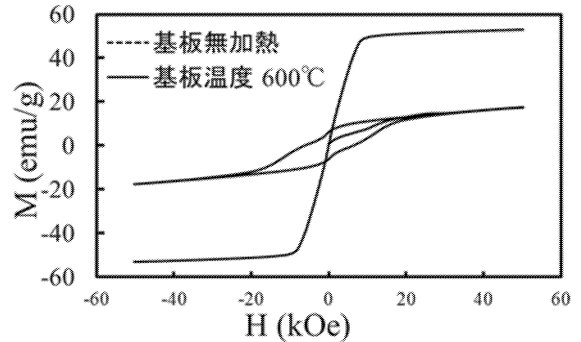


Fig.10 M-H loops of FePt films.

本研究では、超音速フリージェット PVD により FePt 膜の形成を試み、(1)本法により、 $30\mu\text{m}$ を超える緻密な FePt 膜の形成が可能であること、(2)熱処理温度の上昇に伴い、保磁力も増加すること、(3)基板加熱により硬磁気特性が向上することを明らかにした。また、基板温度 600°C で成膜した試料では、保磁力 6.28kOe (残留磁化 6.24emu/g) の優れた硬磁気特性を有する FePt 膜の形成に成功した。

5-2 TiO₂ 薄膜, W 添加 TiO₂ 薄膜の光機能性における磁界印加の影響

光触媒特性は、光のエネルギーを使って働く機能であり、光を当てるだけで化学エネルギーに変換したり、環境を汚染する物質や悪臭を除去したり、汚れの防止などの効果が得られることから非常に注目されている。光触媒の代表的物質として、酸化チタン(TiO₂)が挙げられる。1972年に Pt 電極と TiO₂ 金属酸化物電極を用いた水の電気分解系において、TiO₂ 電極を紫外光照射することで水分解がより低い電場でも容易に進行するチタン光電極反応(本多-藤嶋効果)が発表されたことで研究はますます活発になった⁸⁾。

一方、TiO₂ の吸収波長は 380nm 以下の紫外領域に限られることが欠点として挙げられる。太陽光における紫外領域は全体の約 5~6%、蛍光灯における紫外領域は全体の約 0.5%にとどまり、通常的生活空間では光の数%しか光触媒特性に寄与できない。そこで、TiO₂ の伝導帯を水素発生電位以上に維持したまま価電子帯をあげるという研究が進められ、窒素などをイオン注入によるドーピングによって TiO₂ の電子準位を変える方法が報告されている⁹⁾。

また、近年可視光応答の観点とは別に、吸収した光エネルギーをより多く活用することを目的に光触媒特性測定時に磁界を印加し効果を向上させるという研究が行われている。TiO₂ と磁界印加の関係については、液相法で薄膜形成中の TiO₂ に磁界印加を行うことによって針状突起が確認出来る表面形状となり表面積が増加することが報告されている¹⁰⁾。また、光触媒特性測定時における磁界印加効果は 1.5T の磁界を印加した際、効果が 7%向上したとの報告がある¹¹⁾。

本研究では、光エネルギーによって薄膜内で励起した電子に磁界を与えることによって正孔との再結合を遅延させ、光触媒特性を向上させることを検討した。実験は反応性スパッタリング法を用いて作製した TiO₂ 薄膜, W 添加 TiO₂ 薄膜, TiO₂-Ni 多層薄膜に対し、光触媒特性測定時に磁界印加を行い、その磁界印加方向、磁界印加極性を変化させた際の効果について調査した。

試料基板には、アセトンにより超音波洗浄を行ったガラス(corning#1737, 15mm×9mm)を用いた。成膜にはマルチプロセスコーティング装置を用い、準備室に試料基板付きホルダーの導入を行い、中間室で前処理として Ar⁺イオンにより逆スパッタを 10 分間行った。その後、成膜室内の圧力を 1.3×10⁻⁵Pa 以下まで排気し、以下の表 1, 表 2 の条件で成膜を行った。

作製した TiO₂ 薄膜の結晶構造は薄膜 X 線回折法(XRD, High quality XG M18XCE-MAC Science. Co. Ltd)により分析し、光学特性は分光光度計 (SHIMADZU UV-2550) により測定した。組成及び化学結合状態は X 線光電子分光法(XPS, SHIMADZU ESKA-K1S)を用いて測定した。

光触媒特性は人工太陽光、殺菌灯照射によるメチレンブルー溶液の色度変化を分光光度計で測定、算出した。5x9mm の試料を 10ppm のメチレンブルー溶液が 3ml 入

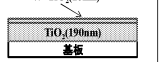
った石英セルに浸漬させ、0, 2, 4, 5, 6 時間毎に、吸光度の測定を行った。光源と試料セルとの距離は 100 mm とした。

試料の照射面に対し、(I)背面磁界印加, (II)片面磁石配置による側面磁界印加, (III)両面磁石配置による側面磁界印加の 3 パターンとし、ネオジウム磁石(株式会社マグナ製, 68x4x8 mm, 表面磁束密度 0.30T)を配置し (I) (II)はセル内部に約 0.15T, (III)は 0.23T の磁界印加を行なった(図 11)。また、それぞれにおいて磁界印加方向を変えて実験を行なった。

Table.1 TiO₂ 薄膜成膜条件

TiO ₂	
基板	Glass(Corning#1737)
到達圧力	<1.3×10 ⁻⁵ Pa
O ₂ 流量	1.0sccm
Tiスパッタ速度	0.034nm/s
Ar(Ti)流量	20.0sccm
基板加熱温度	370°C
膜厚	200nm
模式図	

Table.2 W 添加 TiO₂ 薄膜成膜条件

	W添加TiO ₂	TiO ₂
基板	Glass(Corning#1737)	
到達圧力	<1.3×10 ⁻⁵ Pa	
O ₂ 流量	1.5sccm	
Ar(Ti)流量	20.0sccm	
基板加熱温度	200°C	
Tiスパッタ速度	0.018nm/s	0.028nm/s
Wスパッタ速度	0.010nm/s	-----
膜厚	10nm	190nm
W含有率	36%	-----
模式図		

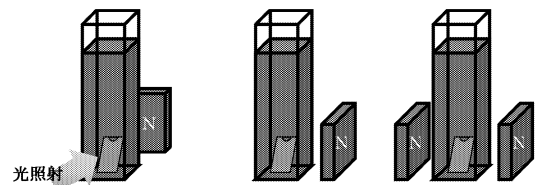


Fig.11 メチレンブルー浸漬試験の磁界印加概略図

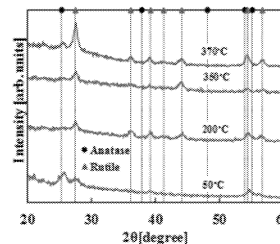


Fig.12 加熱形成温度変化に対する XRD パターン

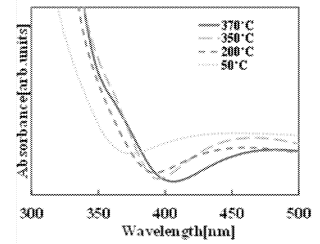


Fig.13 加熱形成温度変化に対する光学特性

50~370°C に加熱形成温度を変化させた TiO₂ 薄膜の XRD パターンを図 12 に示し、また図 13 に光学特性を示す。使用した試料は加熱形成温度が 370°C のものである。XRD パターンから 370°C の試料は Rutile 型と Anatase 型の混晶となっており、ピーク強度から Rutile 含有量は 94.6%であることが分かった。また、Rutile の結晶粒径は高温になるに従い、大きくなることを確認できた。光学特性においては、370°C の試料の吸収端が 405nm となり試料の中で最も可視光側にシフトしている。

図 14 に W 添加率を 11%, 18%, 36%, 50%と変化させた時の W 添加 TiO₂ 薄膜の XRD パターンを示し、図 15 に光学特性を示す。

光学特性は W 添加率に依存せず、すべて 370nm と 440nm の付近で吸収端がみられた。XRD パターンでは TiO₂ のピークは Rutile 型の方が Anatase 型よりも強く出ているが、W の氧化物のピークは見られなかった。しかし、XPS の化学結合状態では、W を加えることにより、O1s スペクトルの結合エネルギーは TiO₂ から WO₃ の位置へとシフトした。

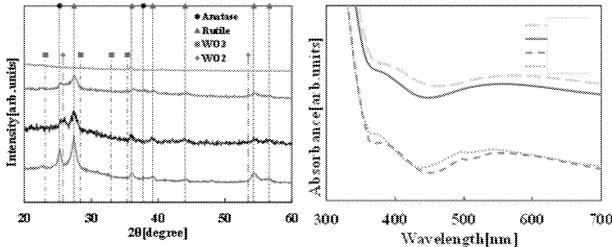


Fig.14 W 添加 TiO₂ 薄膜の XRD パターン

Fig.15 W 添加 TiO₂ 薄膜の光学特性

(I)背面磁界印加

背面から磁界印加を行なった場合のメチレンブルー透過度を図 15 に示す。

TiO₂ では、背面から S 極を印加した場合の可視光応答が未印加時に比べ 5.2 ポイント上昇し、W 添加 TiO₂ は背面から N 極を印加した場合の可視光応答が 10.5 ポイント上昇した。また、紫外光では W 添加 TiO₂ の N 極を印加した場合のみ効果が得られた

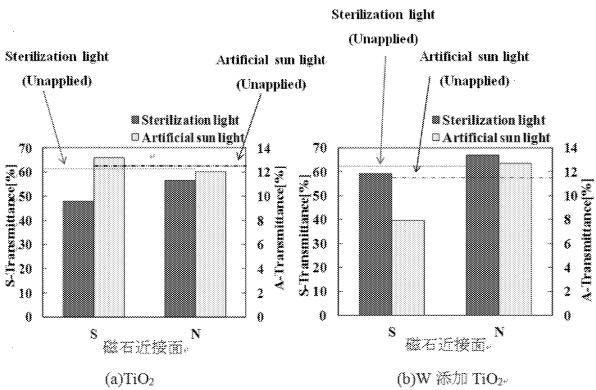


Fig.16 (I)背面磁界印加 照射 6 時間後のメチレンブルー透過度

(II)片面磁石配置による側面磁界印加

右側面から磁界印加を行なった場合のメチレンブルー透過度を図 17 に示す。光照射面に対して右側から S 極を近づけ磁界印加を行なった場合 L→R、右側から N 極を近づけ磁界印加を行なった場合 L←R と表記した。

また、W 添加 TiO₂ では L←R で磁界印加した場合に限り紫外光の光触媒特性が向上したものの、TiO₂ では、磁界印加の効果は確認できなかった。これは片面磁石配置のため磁界強度が 0.15T と低いことが影響していると考える。

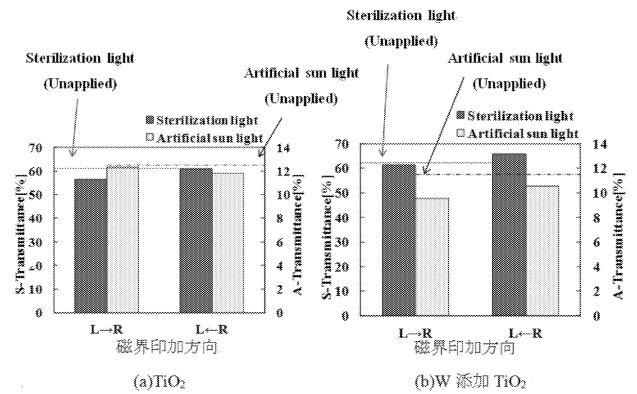


Fig.15 片面磁石配置による側面磁界印加(II)照射 6 時間後のメチレンブルー透過度

(III)両面磁石配置による側面磁界印加

左右に磁石を配置し磁界印加を行なった場合のメチレンブルー透過度を図 17 に示す。光照射面に対して左側から右側に磁界印加を行なった場合を L→R、右側から左側に磁界印加を行なった場合を L←R と表記した。

可視光下では L←R で磁界印加した場合、両試料とも未印加時よりも高い値となり TiO₂ で 6.6 ポイントの向上、W 添加 TiO₂ で 6.1 ポイントの向上が見られた。また、両試料とも L→R で磁界印加した場合は、可視光および紫外光の両方で、未印加時よりも低い値となった。

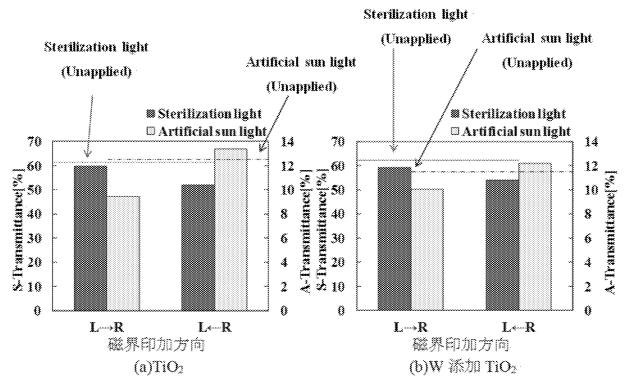


Fig.17 両面磁石配置による側面磁界印加(III)照射 6 時間後のメチレンブルー透過度

TiO₂ 薄膜、W 添加 TiO₂ 薄膜の光機能性における磁界印加の影響について表 3、表 4 にまとめると以下になる。

Table.3 殺菌灯下における光触媒特性と磁界印加効果

試料	方向・極性		背面印加		右側面印加		左右印加	
	S	N	L→R	L←R	L→R	L←R	L→R	L←R
TiO ₂	×	×	×	△	×	×	×	×
W 添加 TiO ₂	△	△	△	△	△	△	△	×

(磁界未印加と比較し、×=~-5 ポイント、△=±5 ポイント、○=+5 ポイント~)

Table.4 人工太陽光下における光触媒特性と磁界印加効果

試料	磁界方向		背面印加		右側面印加		左右印加	
	S	N	L→R	L←R	L→R	L←R	L→R	L←R
TiO ₂	○	△	△	×	×	×	○	○
W 添加 TiO ₂	×	○	×	×	×	×	○	○

(磁界未印加と比較し、×=~-5 ポイント、△=±5 ポイント、○=+5 ポイント~)

TiO₂ 薄膜は、殺菌灯下においてどの方向から磁界印加を行っても、未印加と比べ 5 ポイント以上の大きな効果は見られなかった。人工太陽光下においては背面から S 極を印加した際 5.2 ポイント、左右から L←R で印加し

た際 6.2 ポイントの向上が見られた。

W 添加 TiO₂ 薄膜は両光源下において背面からの N 極印加において大きな効果が得られた。また人工太陽光下においては TiO₂ 薄膜同様、両面磁石配置で L←R で印加した際 5.7 ポイントの向上が見られた。

右側面印加においては両試料共磁界印加効果が得られなかったにも関わらず背面印加においては 5 ポイント以上の向上が見られた。これは、磁界の強さを一定にした場合、側面から印加するよりも背面から印加する方が光触媒特性に影響を与えやすいことを表している。

W 添加 TiO₂ 薄膜の方が、殺菌灯下においては TiO₂ 薄膜と比較し向上が見られたが、W を添加したことによる影響はほぼ見られなかった。

参考文献

- (1) 町田健太, 阿相英孝, 吉田直哉, 大倉利典, 小野幸子, 表面技術大会第 130 回講演大会 (2014 年 9 月 22 日 京都大学)
 - (2) 町田健太, 阿相英孝, 吉田直哉, 大倉利典, 小野幸子, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 31 回 ARS 足柄コンファレンス (2014 年 11 月 20 日 いこいの村あしがら)
 - (3) 町田健太, 阿相英孝, 吉田直哉, 大倉利典, 小野幸子, 第 6 回大学コンソーシアム八王子学生発表会 (2014 年 12 月 6 日 八王子市学園都市センター)
 - (4) 町田健太, 阿相英孝, 吉田直哉, 大倉利典, 小野幸子, 電気化学会第 82 回大会 (2015 年 3 月 15 日 横浜国立大学)
 - (5) K. Machida, H. Asoh, N. Yoshida, T. Okura and S. Ono, 228th Meeting of the Electrochemical Society (2015 年 10 月 13 日 Phoenix, USA)
 - (6) Giselher Herzer, Scripta Metallurgica et Materialia, 33, 1741-1756 (1995).
 - (7) 杉山香里, 次世代記録メディア材料として注目される鉄白金合金, ふえらむ, 19, 162-165 (2014).
 - (8) 藤嶋昭, 他: “光触媒のすべて”, 工業調査会(2003)
 - (9) 田中啓太: 工学院大学修士論文(2009)
 - (10) 米持真一, 他: 大気環境学会年会講演要旨集 (2002), p257
 - (11) 若狭雅信, 他: 分子構造総合討論会発表論文(2003)
- 研究成果 (2013 年 4 月から 2016 年 3 月)**
- ① 発表論文
 1. 小林竜馬, 湯本敦史, 阿相英孝, 鷹野一朗, CoFeNi 磁性膜の交流軟磁気特性に対する電流パルスリバーシブル印加の効果, 表面技術, 投稿済み
 - ② 学会発表
 1. K. Machida, H. Asoh, N. Yoshida, T. Okura and S. Ono, Evaluation of dynamic hydrophobicity of nanoporous silicon surfaces prepared by metal-assisted chemical etching, 228th Meeting of the Electrochemical Society (Phoenix, USA, 10/13, 2015) Abstract No.1917, Poster
 2. 町田健太, 阿相英孝, 吉田直哉, 大倉利典, 小野幸子, ナノ構造を付与したシリコン表面の静的および動的濡れ性の評価, 電気化学会第 82 回大会 (2015/3/15 横浜国立大学, 神奈川) 講演要旨集 (PDF)1Q12
 3. 町田健太, 阿相英孝, 吉田直哉, 大倉利典, 小野幸子, シリコン表面に作製したナノサイズ構造の静的および動的撥水性の評価, 第 6 回大学コンソーシアム八王子学生発表会 (2014/12/6 八王子市学園都市センター, 東京) 講演要旨集 p.74-75
 4. 町田健太, 阿相英孝, 吉田直哉, 大倉利典, 小野幸子, Si のナノサイズ構造表面における濡れ性評価, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 31 回 ARS 足柄コンファレンス (2014/11/20 いこいの村あしがら, 神奈川) 予稿集 p.92
 5. 町田健太, 阿相英孝, 小野幸子, 表面濡れ性に対する Si 微細構造の影響, 日本化学会秋季事業 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014 (2014/10/16 タワーホール船堀, 東京) 講演予稿集 p.382
 6. 町田健太, 阿相英孝, 吉田直哉, 大倉利典, 小野幸子, 表面濡れ性に対する Si 微細構造の影響, 表面技術大会第 130 回講演大会 (2014/09/22 京都大学, 京都) 講演要旨集 p.197
 7. 安部史也, 湯本敦史, 政広泰, 大越慎一, 生井飛鳥, 吉清まりえ, 山本剛久, 超音速フリージェット PVD による ε-Fe₂O₃ 膜の形成と磁気特性, 日本金属学会 2016 年春期 (第 158 回) 大会 (2016/03/25, 東京理科大学, 東京), (No.11)
 8. 小林竜馬, 湯本敦史, パルス電析法による CoFeNi 磁性膜の電析条件が及ぼす保磁力への影響, 表面技術協会第 133 回講演大会, (2016/03/22, 早稲田大学, 東京), (22B-26)
 9. 山本将大, 湯本敦史, 超音速フリージェット PVD による Fe 基軟磁性膜の磁気特性, 日本溶射学会第 102 回 (2015 年度秋季) 全国講演大会, (2015/11/12, 機械振興会館, 東京), (No.109)
 10. 石川利光, 湯本敦史, FeCo 電析膜の磁気特性, 表面技術協会第 132 回講演大会, (2015/09/10, 信州大学, 長野), (10E-15)
 11. 安部史也, 湯本敦史, 政広泰, 大越慎一, 生井飛鳥, 吉清まりえ, 山本剛久, 超音速フリージェット PVD による酸化鉄膜の形成, 第 39 回日本磁気学会 (MSJ) 学術講演会, (2015/09/08, 名古屋大学, 愛知), (8aC-3)
 12. 山本将大, 湯本敦史, 超音速フリージェット PVD による鉄膜の磁気特性, 表面技術協会第 131 回講演大会, (2015/03/04 関東学院大学, 神奈川), (P-33)
 13. 吉田優作, 近藤智英, 湯本敦史, 電析 FeNi 磁性膜の交流軟磁気特性, 表面技術協会第 131 回講演大会, (2015/03/04 関東学院大学, 神奈川), (P-84)
 14. 木下裕輔, 湯本敦史, 超音速フリージェット PVD による FePt 磁性膜の形成, 表面技術協会第 131 回講演大会, (2015/03/04 関東学院大学, 神奈川), (4F-27)
 15. 湯本敦史, 鷹野一朗, 丹羽直毅, 超音速フリージェット PVD による Fe 厚膜の成膜と軟磁気特性, 第 38 回日本磁気学会学術講演 (2014/09/2 慶應義塾大学 日吉キャンパス, 神奈川) 講演要旨集

p.98(2pE-9)

③ 特許出願

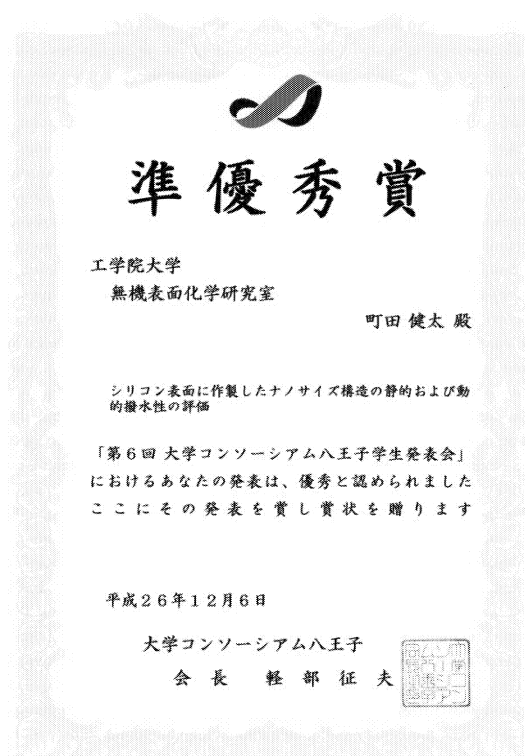
1. 発明者：湯本敦史，清水麻里，井上哲夫，日野高志，齋藤秀一，（出願：学校法人芝浦工業大学，東芝マテリアル株式会社），発明の名称：窒化アルミニウム膜，窒化アルミニウム膜の製造方法，および高耐電圧部品，特願 2016-44525，平成 28 年 3 月 8 日
2. 発明者：大越慎一，湯本敦史，生井飛鳥，吉清まりえ，安部史也，政広泰，（出願：国立大学法人東京大学，学校法人芝浦工業大学，田中貴金属工業株式会社），発明の名称：酸化鉄系強磁性膜及び酸化鉄系強磁性膜の製造方法，国際出願番号 PCT/JP2016/052461，平成 28 年 1 月 28 日
3. 発明者：湯本敦史，山本将大，井上哲夫，日野高志，齋藤秀一，（出願：学校法人芝浦工業大学，東芝マテリアル株式会社），発明の名称：軟磁性金属および磁性部品，特願 2015-221038，平成 27 年 11 月 11 日
4. 発明者：大越慎一，湯本敦史，生井飛鳥，吉清まりえ，安部史也，政広泰，（出願：国立大学法人東京大学，学校法人芝浦工業大学，田中貴金属工業株式会社），発明の名称：酸化鉄系強磁性膜及び酸化鉄系強磁性膜の製造方法，特願 2015-015917，平成 27 年 1 月 29 日

④ 受賞（学生含む）

1. 町田 健太，Student Poster Session Award (2nd place-Solid State)，第 228 回アメリカ電気化学会，2015 年 10 月 14 日
 （発表題目）Evaluation of dynamic hydrophobicity of nanoporous silicon surfaces prepared by metal-assisted chemical etching, K. Machida, H. Asoh, N. Yoshida, T. Okura and S. Ono

2. 町田健太，産業提案部門 口頭発表準優秀賞（第 6 回大学コンソーシアム八王子学生発表会，2014 年 12 月 6 日）

（発表題目）シリコン表面に作製したナノサイズ構造の静的および動的撥水性の評価，町田健太，阿相英孝，吉田直哉，大倉利典，小野幸子



The new generation thin film Li-ion battery fabricated by molecular precursor method (III)

Mitsunobu Sato, Kogakuin University

Tohru Honda, Kogakuin University

Ichiro Takano, Kogakuin University

Li Lu, National University of Singapore

分子プレカーサー法による次世代薄膜リチウムイオン電池の作製 (III)

工学院大学 応用物理学科 佐藤 光史

工学院大学 応用物理学科 本田 徹

工学院大学 電気システム工学科 鷹野 一朗

国立シンガポール大学 機械工学科 呂 力

ABSTRACT : Future energy demand is an important issue that requires consideration. Lithium ion batteries (LIB) are one of the most popular types of rechargeable battery for portable electronic devices, such as mobile phones, cameras, and laptop computers, and have led to other applications being commercialized. Distributed power generation using renewable energy sources, such as solar PV, can efficiently supply electricity according to on-site demand. If the electrodes of a LIB could function as a solar cell, the storage device could provide electricity without an electric power supply.

This project focuses on the fabrication and properties of these multi-functional thin-film LIBs using a chemical method, viz. the Molecular Precursor Method. We fabricated a thin film LIB which was fabricated with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for the anode and $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ for the cathode on a fluorine-doped tin oxide pre-coated glass substrate, and an electrolyte of dissolved LiPF_6 . Moreover, we fabricated a novel LIB that was charged by light. This novel, translucent, thin-film LIB that can be charged by solar light irradiation was fabricated using active materials titania for the anode and LiCoO_2 for the cathode on a conductive glass substrate.

The translucent device can simultaneously generate and store electricity from solar light and may be applied in smart windows, facilitating the wider use of renewable energy.

1. Introduction

Lithium batteries using intercalation compounds as the cathode and lithium metal as the anode have been intensively studied during the past two decade. However, it has been recognized that this type of battery will unlikely reach commercialization because

of safety problems¹⁾. To overcome this problem, a safer approach to rechargeable lithium batteries is to replace lithium metal with a lithium intercalation compound, usually a carbon, leading to the so-called "lithium ion" batteries (LIB), first commercialized in 1990 by Sony Energetic Inc²⁾⁻⁴⁾. The energy density of LIB with high discharge voltage (3.6 V) is nearly twice as high as the Ni-Cd battery. Excellent cycle life and a higher level of

intrinsic safety have been demonstrated¹⁾. Compared to lithium metal batteries, the cathode materials suitable for LIB are very highly oxidizing compounds, in order to compensate the loss in cell potential at the anode.

Candidate cathode materials include layered compounds such as LiCoO₂, LiNiO₂, and three dimensional LiMn₂O₄ spinel phase. For practical application, LiMn₂O₄ spinel is a more desirable cathode candidate for LIB⁵⁾⁻¹⁵⁾, owing to the high cost of cobalt or nickel. Manganese-based materials offer the following advantages: low cost due to the natural abundance of manganese, lower toxicity and well-known recycling problems. Recent developments of LIB have shown that some 3-D compounds are the most promising cathode materials for LIB. Generally, compounds with a 3-D framework are more stable than the two-dimensional compounds. Lithium ion diffusion is clearly easier in 3-D frameworks than in two dimensional structures, because in the former structure the number of contact points of the diffusion paths for lithium ions is unambiguously larger than that in the latter. For instance, the 3-D V₂O₅ and LiM₂O₄ (M = Ti, V, Mn, spinel structure) exhibit very interesting lithium intercalation properties¹⁶⁾⁻²⁷⁾. Among them, spinel phase compounds are of extreme interest as the cathode active materials for high energy density rechargeable LIB. Recently, the layered LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ has been extensively studied as a promising cathode material with low cost, nontoxicity, large theoretical capacity (180 mAh/g) in the voltage range of 2.5-4.5 V (vs Li), and good structural stability.

Spinel Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) is a promising anode material for LIB. This material exhibits characteristic properties, including very flat discharge and charge curves and a small structural change during charge-discharge processes. The material has a theoretical specific capacity of 175 mAh g⁻¹ and exhibits a practical specific capacity as high as 150-160 mAh g⁻¹ after 100 deep discharge cycles. During the process of Li⁺ intercalation and de-intercalation, the cubic symmetry of the parent spinel is unaffected by lithiation; the lattice parameter (0.836 nm) and unit-cell volume are virtually unaltered by the phase transition. The lack of significant change to the crystallographic parameter is remarkable and provides a structure that is extremely tolerant to electrochemical cycling. At the same time, the improved safety and reliability of the spinel compared with that of carbon electrodes make the LIB using LTO material as anode suitable to electric vehicle and power storage batteries²⁸⁾⁻³²⁾.

We report here the transparent thin film LIB fabricated by the molecular precursor method (MPM)³³⁾. The MPM is a wet process for the formation of thin films of various metal oxides or phosphates, including titania and calcium phosphate compounds³⁴⁾⁻⁴⁵⁾. This method is based on the design of metal complexes in coating solutions, which have many practical advantages such as excellent stability, homogeneity, miscibility, coatability, and so on. This is because metal complex anions with high stability can be dissolved in suitable solvents such as ethanol by combining them with the appropriate alkylamines. Furthermore, the resultant solutions can form excellent precursor films through various coating procedures, including the spin-coating method. A uniform thin film can be easily obtained owing to the stoichiometric quantity of the metal complexes in the precursor solution. Even though

multiple metal species are present in the coating solution, uniformity of the resultant oxides or phosphates can be obtained. This is the primary feature of the MPM in thin-film fabrication as compared with a conventional sol-gel method, in which metalloxane polymers with different metal species having specific hydrolytic behaviors need to be prepared in coating solutions. Because the MPM is a solution-based method, it can also be used to fabricate thin films on large-area substrates.

We fabricated a transparent LIB with Li₃Fe₂(PO₄)₃ and Li₄Ti₅O₁₂ thin films as LFPs and LTOs, respectively, on FTO glass substrates by heat-treating each precursor film in air. The rechargeable properties of this LIB assembled with the newly fabricated thin films were examined by a repeated charge and discharge test. It is remarkable that synchronously electrochromic reactions can be clearly observed during the charge and discharge operations of the transparent thin-film battery. Moreover, the precursor films of the anatase type of titania (TiO₂) and LiCoO₂ (LCO) thin films were formed using a spin-coating method with the commercially available, newly prepared precursor solution at ambient temperature to fabricate the active materials on the FTO pre-coated glass substrate⁴⁶⁾. Zhang et al. reported that titania particles immobilized on an anodic electrode constitute an excellent candidate for LIB active materials because of their high safety, good capacity retention, and low self-discharge⁴⁷⁾. In fact, titania has excellent cyclability and chemical stability and negligible toxicity in LIBs^{48, 49)}. Additionally, anatase nanotubes have also been characterised as active materials and have been shown to have electrochemical potentials of 1.5-1.7 V vs. Li/Li⁺⁵⁰⁾. Regarding the chemical fabrication of two-in-one LIBs, we are therefore interested in the photovoltaic nature of LIBs including transparent thin films of titania on their anodes because we previously fabricated both a transparent photocatalytic titania thin film and the abovementioned LIB using the MPM, which was mainly developed in our prior study^{38, 39)}.

2. Experimental

2.1 Materials

Ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid (EDTA = H₄edta), LiOH · H₂O, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, titanium tetraisopropoxide [Ti(OⁱPr)₄], CH₃COOLi · 2H₂O, and ethylene carbonate were purchased from Kanto Chemical Co., Inc. Nitrilotriacetic acid (NTA = H₃nta) was purchased from Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. Butylamine, dibutylamine, dimethyl-carbonate, LiPF₆, (CH₃COO)₂Co · 4H₂O, and TiO₂ molecular precursor solutions (Ti⁴⁺ = 0.5 mmol g⁻¹) were purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Purified water was purchased from Kyoei Co. Ltd. H₂O₂ (30%) was purchased from Santoku Chemical Industries Co., Ltd. and 85% H₃PO₄ was purchased from Taisei Chemical Industries Co., Ltd. Ethanol was purchased from Ueno Chemical Industries, Ltd., and was dried on 4A molecular sieves before use. Other materials were used without further purification. Fluorinated tin oxide (FTO) pre-coated soda lime glass substrates were purchased from Asahi Glass Co., Ltd. The glass substrates with dimensions of 20 × 20 × 1.7 mm³ and 20

$\times 33 \times 1.7 \text{ mm}^3$ were used. Double-coated adhesive polyester tape was purchased from Nitto Denko, Corp.

2.2 Preparation of Li_2O precursor solution

A precursor solution containing a Li^+ complex of NTA was directly obtained as follows: 5.83 g (45 mmol) of dibutylamine was added to 21 g of ethanol. A total of 3.35 g (17.5 mmol) of NTA and 0.63 g (15 mmol) of $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ were dissolved in the solution with stirring at ambient temperature for 25–40 min. Each reagent was added in several portions. The concentration of Li^+ ions was 0.5 mmol g^{-1} .

2.3 Preparation of Fe_2O_3 precursor solution

The Fe^{3+} complex, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{Hedta})]$ was first prepared as a precursor as follows: 42.18 g (0.14 mol) of EDTA and 61.10 g (0.15 mol) of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ were added to 450 mL of water at 75°C . The solution was stirred for 1 h and then cooled to room temperature. The yellow powder precipitated from the solution (33.43 g) was collected on a paper filter under reduced pressure and air-dried. The Fe_2O_3 precursor solution was prepared by the reaction of 14.52 g (40 mmol) of the isolated $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{Hedta})]$ with 8.61 g (72 mmol) of dibutylamine in 19.8 g of ethanol. The solution was refluxed for 5 h and then cooled to room temperature. The concentration of Fe^{3+} was then adjusted to 0.5 mmol g^{-1} by adding ethanol.

2.4 Preparation of $(\text{Bu}_2\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

The dibutylammonium diphosphate hemihydrate, $(\text{Bu}_2\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (BADP) was prepared in accordance with the method reported by our group for thin-film fabrication of apatite compounds⁵¹⁾.

2.5 Preparation of LFP precursor solution

The LFP precursor solution was prepared by mixing 0.10 g of the Fe_2O_3 precursor solution, 0.33 g of the BADP powder with 2.67 g of ethanol, and 0.15 g of the Li_2O precursor solution.

2.6 Preparation of TiO_2 precursor solution

The TiO_2 precursor solution was prepared using a procedure that was slightly modified from that previously reported³⁸⁾. The modified procedure was as follows: 52.8 g of ethanol, 5.85 g (80 mmol) of butylamine, and 7.65 g (40 mmol) of NTA were added together. The resulting solution was refluxed for 2 h with stirring and then cooled to room temperature. After adding 11.72 g (40 mmol) of $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, the solution was refluxed for 2 h. After cooling the reacted solution to room temperature, 4.99 g (44 mmol) of 30% H_2O_2 was carefully added. The solution was then refluxed for 1 h. The concentration of titanium was 0.5 mmol g^{-1} .

The TiO_2 precursor gel (8.1 mg) was obtained by drying the precursor solution in a platinum crucible at 90°C for 10 min, in preparation for TG-DTA measurement.

2.7 Preparation of LTO precursor solution

The LTO precursor solution was prepared by mixing 2.0 g of the Li_2O precursor solution and 2.5 g of the TiO_2 precursor solution in 4.5 g of ethanol.

2.8 Preparation of LCO precursor solution

The LiCoO_2 precursor solution was prepared by mixing 0.51 g of the lithium oxide precursor solution

and 0.51 g of the cobalt oxide precursor solution. The mixed solution was stirred at ambient temperature for 20 min. Then, 0.16 g of 4A molecular sieves was added to the solution. The lithium oxide precursor solution was obtained as follows: 0.64 g (6.2 mmol) of $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 1.83 g (25.0 mmol) of butylamine were added to 10 g of ethanol. The solution was stirred at ambient temperature for 1 h. The concentration of Li^+ ions was 0.50 mmol g^{-1} . Then, 0.12 g of 4A molecular sieves was added to the solution. The cobalt oxide precursor solution was obtained as follows: 1.90 g (7.62 mmol) of $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and 3.35 g (45.7 mmol) of butylamine were added to 10 g of ethanol. The solution was stirred at ambient temperature for 1 h. The concentration of Co^{2+} ions was 0.50 mmol g^{-1} . Then, 0.28 g of 4A molecular sieves was added to the precursor solution.

2.9 Coating and heat-treating procedures

Precursor films were formed by means of spin-coating at ambient temperature using a two-step process: the first step was carried out at 500 rpm for 5 s and the second at 2000 rpm for 30 s for all samples. Each precursor solution (50 μL) was dropped by a micropipette and spin-coated on substrates. The spin-coated LTO and LCO precursor films were heat-treated at 550°C for 30 min in air. The spin-coated LFP precursor films were heat-treated at 550°C for 10 min in air. The TiO_2 precursor film was pre-heated in a drying oven at 70°C for 10 min. Then, the precursor film of TiO_2 was heat treated for 30 min at 500°C in air.

2.10 Assembly of LIB with thin-film electrodes

The LFP and LTO thin-film electrodes were assembled into a sealed sandwich-type battery, filled with an electrolyte, and sealed with a double-coated adhesive polyester tape. The electrolytic solution (1 mol L^{-1}) was prepared by dissolving 0.15 g of LiPF_6 in a mixture of 0.5 mL each of dimethylcarbonate and ethylene carbonate with stirring for ca. 12 h.

2.11 Measurements

The crystal phase of the heat-treated thin films adhered to the FTO glass was examined using an MXP-18AHF22 (Bruker AXS) X-ray diffractometer, with $\text{Cu K}\alpha$ radiation generated at 45 kV and 300 mA. The use of parallel beam optics with an incident angle of 0.25° in the 2θ range of $10\text{--}80^\circ$ was employed in each measurement. The thickness of each film was measured by a stylus profilometer, DEKTAK-3 (Sloan). The surface morphology of the resultant thin films adhered to the FTO glass was analyzed using FE-SEM (JSM-6701F, JEOL). The transmittance spectra of the LFP and LTO thin-film electrodes and the assembled battery were measured in the wavelength region of 200–800 nm using a Hitachi U-2800 spectrophotometer in double-beam mode and air was used as a reference.

The repeated charge and discharge test of the assembled battery was measured by a current and DC voltage source/monitor 6241A (ADC Co., Ltd.). The assembled battery by LTO and LFP thin films was charged from the source with a constant current of 10 μA at room temperature. The charging test of the assembled battery by TiO_2 and LCO thin films was measured by providing the constant current of 0.2 mA using a DC voltage source/monitor. The charge and self-discharge cycle was repeated to times at 60-s intervals

at room temperature. In the light-irradiation mode, the charging test of the assembled battery was performed under 1-sun irradiation using a solar simulator (Lax-Cute, Asahi spectra, Japan), and the voltage was measured with the abovementioned monitor. The irradiated area of the battery was 4.0 cm². The repeated charge and self-discharge test of the assembled battery was performed sequentially under light irradiation 30 times at 60-s intervals.

A conventional three-electrode system was used for the current density measurements: TiO₂ and LiCoO₂ thin films on the FTO pre-coated glass substrate were used as the working electrode. A Cu wire was attached to the FTO pre-coated glass substrate by carbon tape. For all cases, a Pt metal plate that was equal in size to the working electrode, and an Ag/AgCl electrode were used as the counter and reference electrodes, respectively. The current density of the sample electrodes was recorded at 10-s intervals for 30 min using a potentiostat/galvanostat (VersaSTAT 4, Princeton Applied Research, USA) under natural potential and both in the dark and under 1-sun irradiation from a solar simulator. All measurements were performed in a 0.1-M Na₂SO₄ solution after bubbling Ar gas at 50 mL min⁻¹ for 10 min.

3. Results and Discussion

3.1 XRD patterns of the resulting thin films

The XRD pattern of the resultant thin film with a thickness of 80 nm that was fabricated by heat treating the LFP precursor film in air is shown in Fig. 1(a). The peaks at $2\theta = 16.30, 20.75, 23.10, 24.40, 26.65, 29.50, 36.40, 47.70,$ and 57.65° are assignable to the (111), (002), (201), (031), (131), (202), (042), (-124) and (-442) phases, respectively, of the NASICON-type structure of Li₃Fe₂(PO₄)₃⁵². The other peaks appeared in the pattern could be completely identified to FTO⁵³.

The XRD pattern of the resultant thin film with a thickness of 90 nm that was fabricated by heat treating the LTO precursor film in air is shown in Fig. 1(b). The peaks at $2\theta = 18.45, 35.80, 43.25, 47.65, 57.30,$ and 63.05° are assignable to the (111), (311), (400), (331), (511), and (440) phases, respectively, of the spinel-type Li₄Ti₅O₁₂⁵⁴. Also in this pattern, the peaks assignable to FTO were observed. In both patterns, any peak owing to impurity phase could not be detected.

The XRD pattern of the thin film that had a thickness of 110 nm and was fabricated by heat treating the titania precursor film is shown in Fig. 1(c). The peaks at $2\theta = 25.40$ and 48.30° are assignable to the (101) and (200) phases, respectively, of the anatase structure of titania⁵⁵. The other peaks observed in the pattern could be ascribed to the FTO, although several peaks with very small intensities could not be assigned. The XRD pattern of the thin film that had a thickness of 80 nm and was fabricated by heat treating the LiCoO₂ precursor film is shown in Fig. 1(d). The peaks at $2\theta = 19.05, 37.30,$ and 45.50° can be assigned to the (003), (101), and (104) phases, respectively, of LiCoO₂⁵⁶.

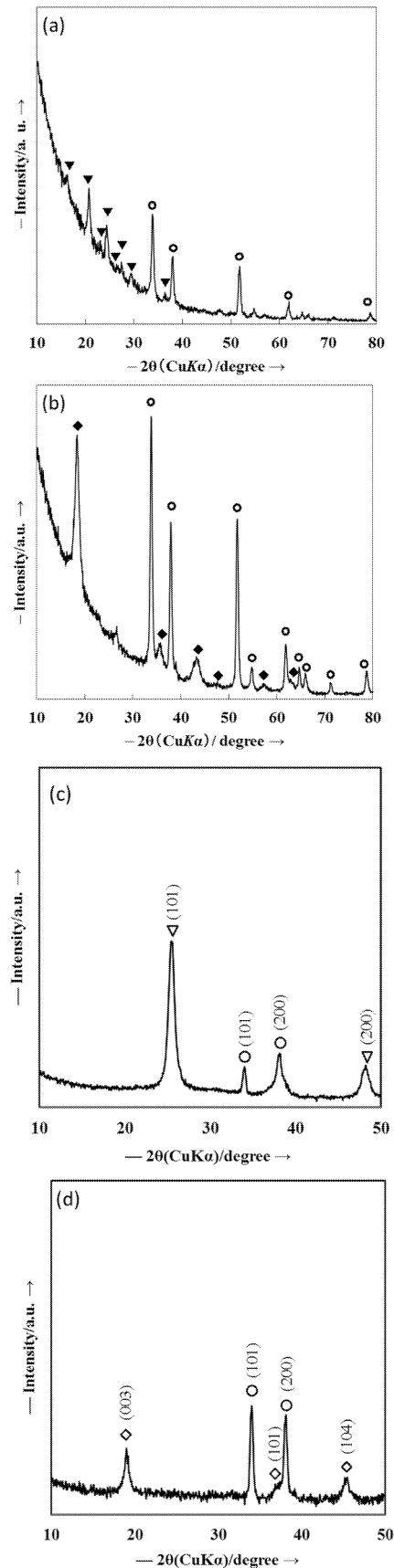


Fig. 1 XRD patterns of (a) LFP, (b) LTO (c) TiO₂ and (d) LCO on the FTO pre-coated glass substrate. The peaks are denoted as follows:

▼; LFP, ◆; LTO, ▽; TiO₂, ◇; LiCoO₂, ○; FTO, □; unknown.

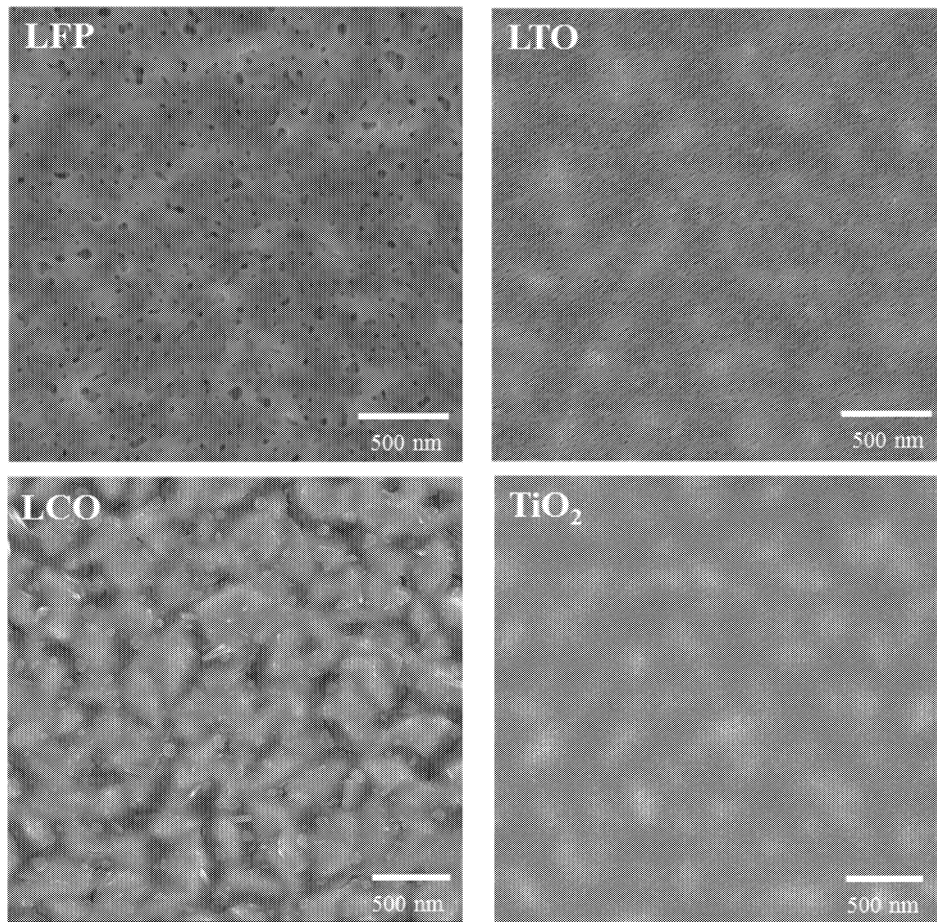


Fig. 2 The SEM images of the LFP, LTO, LCO and TiO₂ thin films adhered to an FTO glass substrate.

Additionally, peaks that could be ascribed to the FTO and several unassignable peaks at positions identical to those noted in the abovementioned titania thin film were observed.

3. 2 The FE-SEM images of resulting thin films
The FE-SEM images of the electrode surfaces having the

resultant thin films adhered to the FTO glass are shown in Fig. 2. The surfaces of the thin films were too smooth to determine the particle sizes of the coating components. It can be seen that the surface of the FTO substrates are entirely covered by the LFP, LTO and TiO₂ thin films. The LCO thin fil

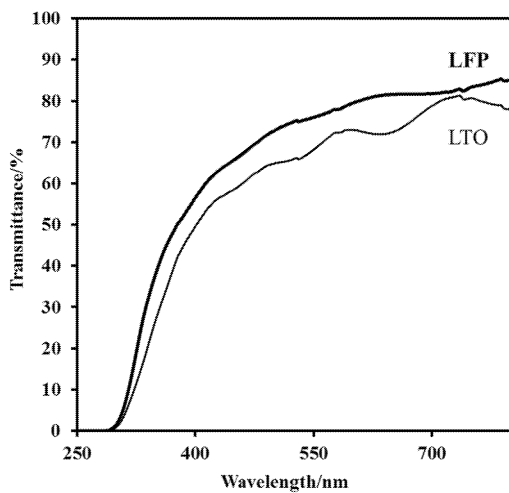


Fig. 3 The transmittance spectra of the LFP and LTO electrodes fabricated on an FTO glass substrate. The bold and thin lines indicate LFP and LTO, respectively.

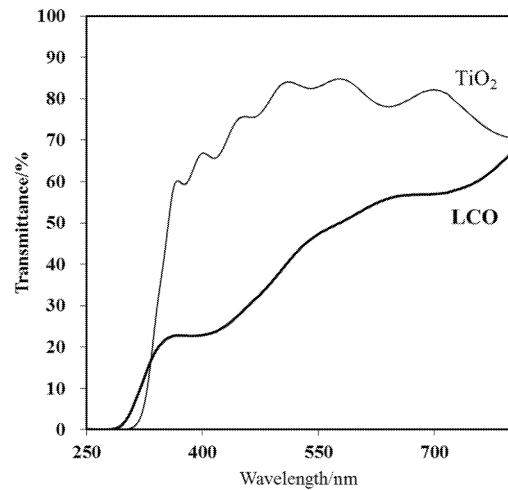


Fig. 4 The transmittance spectra of the LCO and TiO₂ electrodes fabricated on an FTO glass substrate. The bold and thin lines indicate LCO and TiO₂, respectively.

3.3 Transmittance spectra of LFP and LTO electrodes

The transmittance spectra of the LFP and LTO thin-film electrodes fabricated onto the FTO glass substrate are shown in Fig. 3. The optical transmittance of the LFP electrode in the visible region is 55% (at 400 nm) or more. The transmittance of the LTO electrode in the visible region was 50% (at 400 nm) or more.

The transmittance spectra of the LCO and TiO₂ thin-film electrodes fabricated onto the FTO glass substrate are shown in Fig. 4. The optical transmittance of the LCO electrode in the visible region is 20% (at 400 nm) or more. The transmittance of the TiO₂ electrode in the visible region was 65% (at 400 nm) or more.

3.4 Charge and discharge of assembled battery (- LTO | LiPF₆ | LFP +)

The repeated charge and discharge of the assembled LIB were successfully operated at constant current of 10 μA and the curve of the voltage change is shown in Fig. 5. When the current was applied at an interval of 20 s, a maximum voltage of 3.6 V was recorded. The large polarization of the cell was generally caused by the low electrical conductivity of the LTO. The low electrical conductivity becomes a major drawback which is unfavorable to high rate capability, because the polarization of the electrode becomes serious when charged/discharged at a higher current density. Shi *et al.* reported that the hybridization can improve the electrical conductivity and the power performance of LTO material.⁵⁷⁾

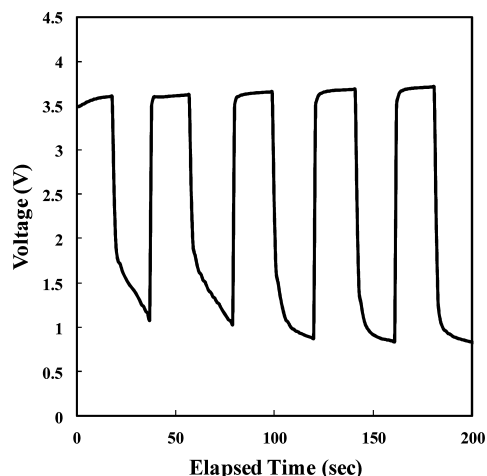


Fig. 5 The repeated charge and discharge test of the battery. The charge at the constant current of 10 μA and spontaneous discharge was repeated at 20-s intervals.

When the battery was charged from an external source, the colorless battery drastically changed color to blue-gray, as shown in Fig. 6. The specific coloration of the LTO electrode was confirmed by disassembling the colored battery. Further, the color change could be repeated synchronously with the charge and discharge operation. The transmittance spectra of the charged and discharged battery are shown in Fig. 7. Therefore, it is clear that the colored battery after charge recovered to a colorless battery after spontaneous discharge.

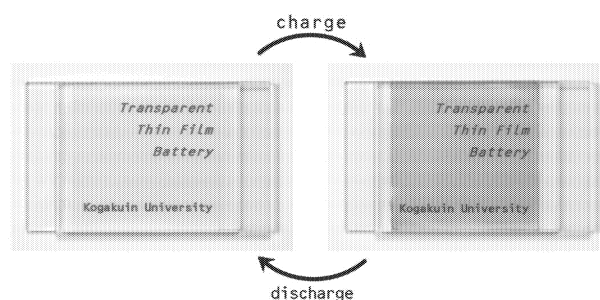


Fig. 6 The colorless battery before charge and after discharge (left) and blue-gray battery after charge (right).

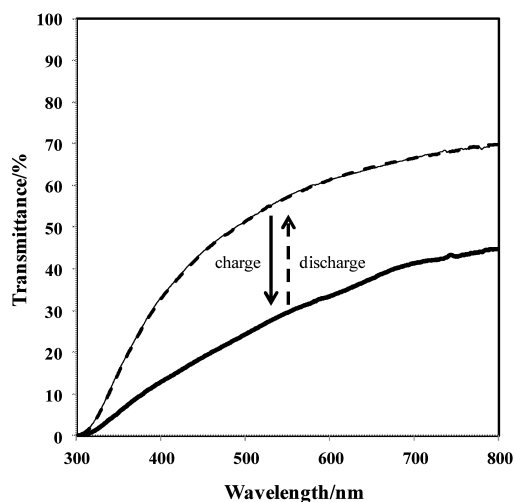
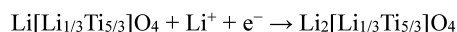


Fig. 7 UV-vis spectra of the before/after charge and after discharge of the battery. The lines indicate the following: — before charge, □ after charge, □ □ □ after discharge

This unprecedented phenomenon suggests a two-step reaction based on the Ti⁴⁺/Ti³⁺ redox coupling with the intercalation of Li⁺ ions into the spinel-type LTO electrode. The electrochemical reaction can be described as follows:⁵⁸⁾



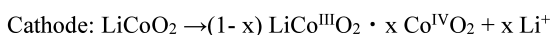
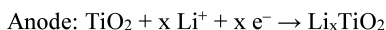
The intercalation of Li⁺ ions occurred in the vacant sites of the LTO spinel-skeleton through the electrolytic solution, because an excess amount of Li⁺ ions was supplied from the LFP electrode by the charge operation. The Ti⁴⁺ site was then reduced to Ti³⁺ ion by the generated electrons of the reaction. The Ti³⁺ ions could be oxidized to Ti⁴⁺ ions, and the intercalated Li⁺ ions returned to the LFP electrode through the electrolytic solution when the spontaneous discharge of the battery occurred. Thus, the reversible LIB reaction could be first visualized by using the novel thin-film electrodes. This monitoring system might be useful for clarifying the reaction mechanism of the novel LIB and contribute to solving multiple problems such as a thermal runaway, explosion, or fire.

3.5 Charge and discharge of assembled battery (- TiO₂ | LiPF₆ | LCO +)

A typical charge/discharge cyclic test was performed with a DC voltage source/monitor and was repeated 30 times at 60-s

intervals. The averaged potential at 2.04 V was observed by applying a constant current of 0.2 mA. Then, that at 1.82 V was detected after 60 s during the sequential self-discharge process (Fig. 8a).

TiO₂ has been considered to be a good alternative to graphite anodes for conventional LIBs because of its appropriate discharge plateau potential in the range of 1.50–1.75 V vs. Li/Li⁺, which would decompose organic electrolytes.⁵⁹⁾ In addition, the layered structure of LiCoO₂ is chemically and electrochemically stable and exhibits a relatively high capacity of approximately 140 mAh g⁻¹ and a discharge plateau potential of 3.8 V vs. Li/Li⁺.⁶⁰⁾ Based on these plateau values, the potential difference between TiO₂ and LiCoO₂ can be theoretically estimated in the range of 2.3–2.0 V. Therefore, a device constructed of these active materials on a FTO pre-coated glass substrate could be operated as a typical LIB because the detected potentials in the charge/discharge cycles are in good agreement with the theoretical values. Therefore, the lithium intercalation/de-intercalation reactions in the active materials can be written as:



The repeated charge and self-discharge test of the LIBs performed here study was also conducted under light irradiation and in the dark with no electrical supply 30 times at 60-s intervals. The 1-sun irradiation was achieved using a solar

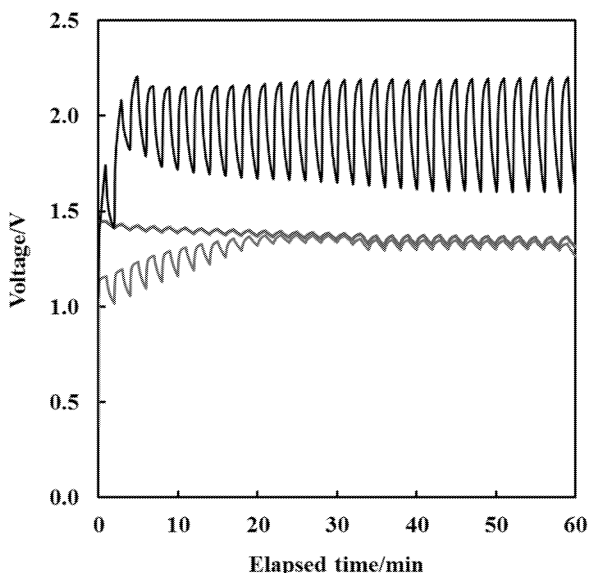


Fig. 8 The charge/discharge cyclic test of the assembled battery with (a) a constant current of 0.2 mA (black line), (b) 1-sun irradiation (blue line), and (c) 1-sun irradiation after providing a constant current of 1.0 mA (red line).

simulator and monitoring with a DC voltage monitor. The irradiated area of the LIB was 4.0 cm². The voltage change during the test is shown in Fig. 8b. The averaged voltages were 1.32 V during 1-sun irradiation and 1.29 V in the dark during the self-discharge process. In Fig. 8b, a time required to stabilize

at 1.32 V was observed. In the case of continuous irradiation, the voltage of 1.32 V was reached in 6 min.

Additionally, the repeated charge and self-discharge test of this photovoltaic LIB, which was charged once for 20 s by providing a current of 1.0 mA, was performed under light irradiation 30 times at 60-s intervals (Fig. 8c). The averaged voltages were 1.38 V during 1-sun irradiation and 1.37 V during the self-discharge process. These voltages, which were detected after providing 1.0-mA current and before light irradiation, are higher than those observed under light irradiation of identical intensity with no pre-operation. Based on the calibration curve of the charging voltages over constant currents ranging from 0–1.0 mA, the detected value (1.38 V) can be theoretically reduced to the charging operation by applying a constant current of approximately 60 μA (Fig. 9). Notably, the self-discharge voltage is almost identical to the charging voltage under light irradiation, indicating the effectiveness of the photovoltaic charge.

The current densities of the TiO₂ on the FTO pre-coated glass substrate were measured at a bias of 0 V vs. Ag/AgCl to verify their conductive properties using a three-electrode system in an electrolytic solution. The results indicate that the TiO₂ thin film is an insulator in the dark and acts as an *n*-type semiconductor under 1-sun light irradiation based on the anodic photocurrent density observed, as we reported previously.⁶¹⁾

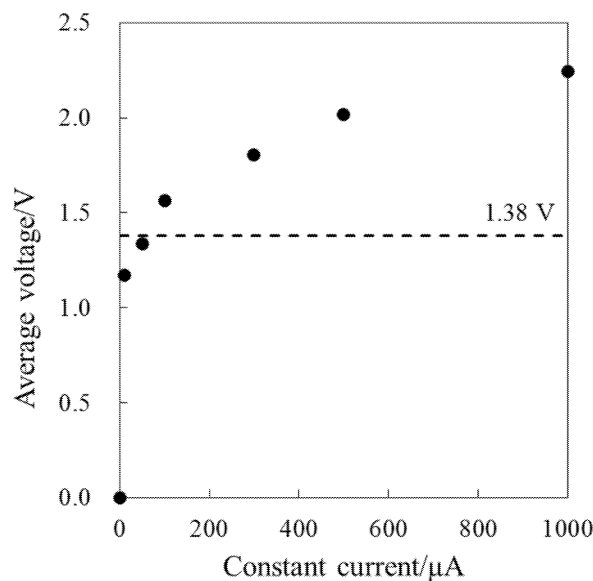


Fig. 9 The averaged charging voltages over constant currents ranging from 0–1.0 mA.

Thus, it can be assumed that the photovoltaic charging of the LIB requires the active materials on the anodic electrode to function as semiconductor to produce the electron-hole pair and as lithium ion conductors in their structures. Based on this assumption, there are numerous candidate active material for photovoltaic LIBs. Investigating both the physical and chemical properties of active materials used in anodic electrode is thus required to successfully obtain this type of innovative device.

Conclusion

The molecular precursor method is useful to obtain the active materials for the novel device which was functioned as the lithium ion battery, photovoltaic lithium ion battery, and the solar cell. This is the original report on translucent, thin-film LIB that can be charged by solar light irradiation was fabricated using active materials on a conductive glass substrate. The molecular precursor method was developed in our studies just 20 years ago. At that time, we reported the fabrication of Co_3O_4 and TiO_2 thin films. We subsequently reported the fabrication of thin films of various materials such as Cu_2O , SiO_2 , ZnO , and apatite. This method is pertinent to coordination chemistry, materials science, nanoscience, and nanotechnology, and it has provided various thin films of high quality.

Reference

- (1) M. Wakihara, O. Yamamoto: *Lithium Ion Batteries Fundamentals and Performance*, WILEY-VCH, (1998).
- (2) D.W. Murphy and J.N. Carides: Low Voltage Behavior of Lithium/Metal Dichalcogenide Topochemical Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 126, (1979) pp. 349-351.
- (3) M. Lazzari and B. Scrosati: A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 127, (1980) pp.773-774.
- (4) T. Nagaura and K. Tazawa: Lithium ion rechargeable battery, *Prog. Batt. Solar Cells*, 9 (1990) 20–29.
- (5) K. Ozawa: Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO_2 and carbon electrodes: the LiCoO_2/C system, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 212-223.
- (6) J.R. Dahn, U. Sacken, M. R. Jukow and H. Al-Janaby: Rechargeable LiNiO_2 / C Carbon Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2207-2211.
- (7) W. Ebner, D. Fouchard, L. Xie: The $\text{LiNiO}_2/\text{carbon}$ lithium-ion battery, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 238-256.
- (8) C. Delmas, I. Saadoune, and A. Rougier: The cycling properties of the $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{CO}_y\text{O}_2$ electrode, *J. Power Sources*, 43-44 (1993) 595-602.
- (9) R. J. Gummow and M. M. Thackeray: Characterization of $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ Electrodes for Rechargeable Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 3365-3368.
- (10) J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, and S. Colson: The Spinel Phase of LiMn_2O_4 as a Cathode in Secondary Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2859-2864.
- (11) T. Ohzuku, M. Kitagawa and T. Hirai: Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell III. X-Ray Diffractonal Study on the Reduction of Spinel - Related Manganese Dioxide *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 769-775.
- (12) J.M. Tarascon, D. Guyomard: The $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{C}$ rocking-chair system: a review, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1221-1231.
- (13) J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, F. Coowar, T.N. Boowmer, G. Amatucci and D. Guyomard: Synthesis Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into the Spinel LiMn_2O_4 *J. Electrochem. Soc.*, 141, (1994) 1421-1431.
- (14) D. Guyomard and J.M. Tarascon: The carbon/ $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ system, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 222-237.
- (15) R.J. Gummow, A. de Kock, M.M. Thackeray: Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium manganese oxide (spinel) cells, *Solid State Ionics* 69 (1994) 59-67.
- (16) D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. Disalvo, and J. V. Waszczak: Lithium incorporation by vanadium pentoxide, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2800-2803.
- (17) P. G. Dickens, S. J. French, A. T. Hight, M. F. Pye: Phase-relationships in the ambient-temperature $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ system ($0.1 < x < 1.0$), *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 1295-1299.
- (18) C. Delmas, S. Brethes and M. Ménétrier: $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ - a new electrode material for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*, 34, (1991) 113-118.
- (19) K.M. Abraham: Status of Rechargeable Positive Electrodes for Ambient Temperature Li Batteries, *J. Power Sources*, 7, (1981/82) 1-43.
- (20) Li Guohua, H. Ikuta, T. Uchida and M. Wakihara: The Spinel Phases $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Power Sources*, 54 (1996) 178-182.
- (21) M. Wakihara, H. Ikuta and T. Uchida: Nickel Chevrel-phase sulfides $\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{S}_{8-z}$ and $\text{Ni}_y\text{Mo}_6\text{S}_{8-z}\text{O}_n$ as the cathode of lithium secondary batteries, *J. Power Sources*, 43-44 (1993) 651-655.
- (22) S. Yamaguchi, T. Uchida and M. Wakihara: A Rechargeable Lithium Battery Employing Cobalt ChevrelPhase Compound as the Cathode, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 687-689.
- (23) W. Wakihara, T. Uchida, K. Suzuki and M. Taniguchi: A rechargeable lithium battery employing iron Chevrel phase compound ($\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$) as the cathode, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 867-869.
- (24) H. Xia, L. Lu and Y. S. Meng: Growth of layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ thin films by pulsed laser deposition for application in microbatteries, *Appl. Phys. Lett.*, 92, (2008) 011912.
- (25) B. Wang, J.B. Bates, F.X. Hart, B.C. Sales, R.A. Zuhr, J.D. Robertson: Characterization of Thin - Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 3203–3213
- (26) Y. Zhou, H. Li: Sol-gel template synthesis and structural properties of a highly ordered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ nanowire array, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 681-68
- (27) S. Lai, C. Hu, Y. Li, D. Luo, M. Cao, Z. Yu, H. Liu: Preparation and properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ thin films by spin-coating for lithium micro-batteries, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 1754–1757.
- (28) K.M. Colbow, J.R. Dahn, R.R. Haering: Structure and Electrochemistry of the Spinel Oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, *J. Power Sources*, 26 (1989) 397–402.
- (29) M. Nishizawa: Measurements of Chemical Diffusion Coefficient of Lithium Ion in Graphitized Mesocarbon Microbeads Using a Microelectrode, *Electrochemi. Solid State Lett.*, 1 (1998) 10–12.
- (30) T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai: Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2490–2497.
- (31) K. Zaghbi, M. Armand, M. Gauthier: Electrochemistry of Anodes in Solid-State Li-Ion Polymer Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 3135–3140.
- (32) E. Ferg: Spinel Anodes for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 147–150.
- (33) H. Nagai, H. Hara, M. Enomoto, C. Mochizuki, T. Honda, I. Takano, and M. Sato: Synchronous Electrochromism of Lithium Ion Battery with Chemically Fabricated Transparent Thin Films, *Funct. Mater. Lett.* 6 (2013) 1341001-1341008.
- (34) M. Sato, H. Hara, T. Niside, Y. Sawada: A Water-resistant Precursor in a Wet Process for TiO_2 Thin Film Formation. *J. Mater. Chem.*, 6 (1996) 1767-1770.
- (35) T. Nishide, M. Sato, H. Hara, Crystal Structure and

- Optical Property of TiO₂ Gels and Films Prepared from Ti-edta Complexes as Titania Precursors, *J. Mater. Sci.*, 35 (2000) 465-469.
- (36) M. Sato, H. Hara, M. Kuritani, T. Nishide: Novel Route to Co₃O₄ Thin Films on Glass Substrates via N-alkyl Substituted Amine Salt of Co(III)-EDTA Complex. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 45 (1997) 43-49.
- (37) M. Sato, T. Tanji, H. Hara, T. Nishide, Y. Sakashita: SrTiO₃ Film Fabrication and Powder Synthesis from a Non-polymerized Precursor System of a Stable Ti(IV) Complex and Sr(II) Salt of edta, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 1539-1542.
- (38) H. Nagai, C. Mochizuki, H. Hara, I. Takano, M. Sato: Enhanced UV-sensitivity of Vis-responsive Anatase Thin Films Fabricated by Using Precursor Solutions Involving Ti Complexes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92 (2008) 1136-1144.
- (39) H. Nagai, M. Hasegawa, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, M. Sato: An Important Factor Controlling the Photoreactivity of Titania: O-deficiency of Anatase Thin Film, *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 6902-6911.
- (40) H. Nagai, S. Aoyama, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, N. Baba, M. Sato: Rutile Thin Film Responsive to Visible Light and with High UV Light Sensitivity, *J. Mater. Sci.*, 44 (2009) 861-868.
- (41) H. Nagai, S. Aoyama, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Honda, M. Sato: Photoluminescence and Photoreactivity Affected by Oxygen Defects in Crystal-oriented Rutile Thin Film Fabricated by Molecular Precursor Method, *J. Mater. Sci.*, 45 (2010) 5704-5710.
- (42) D. S. Likius, H. Nagai, S. Aoyama, C. Mochizuki, H. Hara, N. Baba, M. Sato: Percolation Threshold for Electrical Resistivity of Ag-nanoparticle/Titania Composite Thin Films Fabricated Using Molecular Precursor Method, *J. Mater. Sci.*, 47 (2012) 3890-3899.
- (43) C. Mochizuki, Y. Sasaki, H. Hara, M. Sato, T. Hayakawa, F. Yang, X. Hu, H. Shen, S. Wang: Crystallinity Control of Apatite through Ca-EDTA Complexes and Porous Composites with PLGA., *J. Biomed. Mater. Res. Part B* 90 (2009) 290-301.
- (44) T. Honda, T. Oda, Y. Mashiyama, H. Hara, M. Sato: Fabrication of c-axis Oriented Ga-doped MgZnO-based UV Transparent Electrodes by Molecular Precursor Method, *Phys. Status. Solidi.*, 7 (2010) 2471-2473.
- (45) H. Nagai and M. Sato: Heat Treatment in Molecular Precursor Method for Fabricating Metal Oxide Thin Films "Heat Treatment - Conventional and Novel Applications, *InTech*, Chapter 13 (2012) 103-128.
- (46) H. Nagai, T. Suzuki, Y. Takahashi, and M. Sato: Photovoltaic lithium ion battery fabricated by molecular precursor method, *Funct. Mater. Lett.*, in press.
- (47) H. Zhang, G. R. Li, L. P. An, T. Y. Yan, X. P. Gao, H. Y. Zhu: Electrochemical lithium storage of titanate and titania nanotubes and nanorods, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 6143-6148.
- (48) P. F. Xiao et al., *Electrochim. Acta*. 76, 185 (2012).
- (49) Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K. M. Rosso, D. Wang, J. Zhang, G. Graff, J. Liu, Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanates and titanium oxides: A review, *J. Power Sources* 192 (2009) 588-598.
- (50) G. S. Zakharova, C. Jähne, A. Popa, C. Täschner, T. Gemming, A. Leonhardt, B. Büchner, R. Klingeler, Anatase nanotubes as an electrode material for lithium-ion batteries, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 8714-8720.
- (51) K. Takahashi, T. Hayakawa, M. Yoshinari, H. Hara, C. Mochizuki, M. Sato, K. Nemoto: Molecular precursor method for thin calcium phosphate coating on titanium, *Thin Solid Films* 484 (2005) 1-9.
- (52) JCPDS No.47-0107
- (53) JCPDS No.41-1445
- (54) JCPDS No.26-1198
- (55) JCPDS Card 21-1272
- (56) JCPDS Card 44-145
- (57) Y. Shi, L. Wen, F. Li and H. M. Cheng: Nanosized Li₄Ti₅O₁₂/graphene hybrid materials with low polarization for high rate lithium ion batteries. *J. Power Sources* 196 (2011) 8610-8617.
- (58) H. A. Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch, H. Pfeiffer: Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO₂) on Lithium Oxide (Li₂O), *Chem. Mater.* 18 (2006) 2307-2310.
- (59) Y. Li, X. Lv, J. Li: High performance binderless TiO₂ nanowire arrays electrode for lithium-ion battery, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 13102-1-13102-3.
- (60) A. M. Stux, K. E. Swider-Lyons, Li-ion capacity enhancement in composite blends of LiCoO₂ and Li₂RuO₃, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A2009-A2016.
- (61) L. S. Daniel, H. Nagai, M. Sato, Absorption spectra and photocurrent densities of Ag nanoparticle/TiO₂ composite thin films with various amounts of Ag, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 7162-7170.

Achievements

【Paper】

1. H. Nagai, T. Suzuki, Y. Takahashi, and M. Sato, "Photovoltaic lithium ion battery fabricated by molecular precursor method", *Funct. Mater. Lett.*, in press.
2. Hiroki Nagai, Shohei Mita, Ichiro Takano, Tohru Honda, Mitsunobu Sato, "Conductive and semi-transparent Cu thin film fabricated using molecular precursor solutions", *Materials Letters*, 141, 235-237 (2015).
3. Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato, "Formation mechanism of p-type Cu₂O thin films via intermediate Cu⁰ species derived from Cu(II) complex of ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid", *Science of Advanced Materials*, 6, 603-611 (2014).
4. Takeyoshi Onuma, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, Tohru Honda, et.al., "Cathodoluminescence spectra of Ga-In-O polycrystalline films fabricated by molecular precursor method", *Japanese Journal of Applied Physics*, 53, 05FF02 (2014).
5. L. S. Daniel, H. Nagai, M. Sato: "Absorption spectra and photocurrent densities of Ag nanoparticle/TiO₂ composite thin films with various amounts of Ag", *J. Mater. Sci.*, 48, 0022-2461 (2013)
6. H. Nagai, H. Hara, M. Enomoto, C. Mochizuki, T. Honda, I. Takano, M. Sato: "Synchronous Electrochromism of Lithium Ion Battery with Chemically Fabricated Transparent Thin Films", *Funct. Mater. Lett.*, 6, 1341001-1341008 (2013)

【Conference】

1. Effects of active materials for the cathode of photovoltaic lithium-ion battery, *Energy Materials and Nanotechnology photocatalysis, Las Vegas (USA)*, 2015. 11. 23, Hiroki Nagai, Yoshihisa Takahashi, Tatsuya Suzuki and Mitsunobu Sato
2. A novel devices - Photovoltaic lithium ion battery -, *Energy Materials and Nanotechnology photocatalysis, Las Vegas (USA)*, 2015. 11. 22, Mitsunobu Sato

3. Molecular Precursor Method for Functional Thin Films - 20 Year's Challenges -, The 14th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University (Japan), (2015.11.2), Mitsunobu Sato
4. Fundamental Study on Local Surface Plasmons in Ag-nanocrystallites ZnO films toward Future Applications in Nitride-based LEDs, The 14th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University (Japan), (2015.11.2), Daichi Taka, Takeyoshi Onuma, Takashi Shibukawa, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, Tohru Honda
5. Discussion of ZnO Based Film by Mist CVD Method Using Molecular Precursor Solution, The 14th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University (Japan), (2015.11.2), Ryosuke Goto, K. Tanuma, T. Hatakeyama, H. Nagai, T. Yamaguchi, M. Sato, T. Honda
6. Fabrication of photovoltaic lithium-ion battery with various cathodes, The 14th International Symposium on Advanced Technology, Kogakuin University (Japan), (2015.11.2), Yoshihisa Takahashi, Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Mitsunobu Sato
7. 20th Anniversary of Molecular Precursor Method, SNST2015 (2015 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NANO SCIENCE AND TECHNOLOGY), Southern Taiwan University of Science and Technology, (2015. 10. 30), M. Sato
8. Embedding of Copper into Trench of Si substrate using Molecular Precursor Method, ISNST2015 (2015 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NANO SCIENCE AND TECHNOLOGY), Southern Taiwan University of Science and Technology, (2015. 10. 30), H. Nagai, T. Suzuki, T. Nakano, M. Sato
9. Next-generation Devices Fabricated by the Molecular Precursor Method, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia (Namibia), (2015.8.14), Mitsunobu Sato
10. Fabrication of (Ga, In)₂O_{3-x} films on GaN-based LED structures by molecular precursor method for near-UV transparent electrodes, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia (Namibia), (2015.8.14), T. Honda, H. Nagai, S. Fujioka, R. Goto, T. Onuma, T. Yamaguchi and M. Sato
11. Study on spontaneous emission in nitride-based LEDs with Ag-nanocrystallites ZnO films fabricated by molecular precursor method, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia (Namibia), (2015.8.14), T. Onuma, T. Shibukawa, D. Taka, K. Serizawa, E. Adachi, H. Nagai, T. Yamaguchi, J.-S. Jang, M. Sato, and T. Honda
12. Fabrication of Copper Thin Films Using the Molecular Precursor Method, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia (Namibia), (2015.8.14), H. Nagai, T. Yamaguchi, T. Onuma, I. Takano, T. Honda, M. Sato
13. Growth of Group-III Oxides by Mist Chemical Vapor Deposition and Discussion on Their Growth Mechanisms, T. Yamaguchi, K. Tanuma, H. Nagai, T. Onuma, T. Honda, M. Sato
14. Thin film fabrication of tandem-structured Cu and Titania by using molecular precursors”, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia (Namibia), (2015.8.14), Ryo Sano, Hiroki Nagai, Mitsunobu Sato
15. Fabrication of a p-type cuprous oxide thin film in air by the molecular precursor method”, The 22nd International SPACC Symposium (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry), University of Namibia (Namibia), (2015.8.14), Tatsuya Suzuki, Reiji Kobayashi, Hiroki Nagai, Tohru Honda, Mitsunobu Sato
16. Embedding of Copper into Trench of Si Substrate by Molecular Precursor Method, ICMAT 2015 (8th International Conference on Materials for Advanced Technologies), Suntec (Singapore), (2015.7.2), Hiroki Nagai, Takayuki Nakano, Ichiro Takano, Tohru Honda, Mitsunobu Sato
17. Fabrication of Copper-doped Li₄Ti₅O₁₂ Thin Films Using the Molecular Precursor Method, ICMAT 2015 (8th International Conference on Materials for Advanced Technologies), Suntec (Singapore), (2015.7.1), Keisuke Honma, Hiroki Nagai, Binggong Yan, Tohru Honda, Ichiro Takano, Li Lu, Mitsunobu Sato
18. Thin-film devices fabricated by the molecular precursor method”13th International Symposium on Advanced Technology, Danang University of Science and Technology, Vietnam (2014.11.14) Mitsunobu Sato and Hiroki Nagai
19. “Fabrication of thin films for oxide electronics by molecular precursor method” 13th International Symposium on Advanced Technology, Danang University of Science and Technology, Vietnam (2014.11.14), Hiroki Nagai and Mitsunobu Sato
20. “Fabrication and characterization of photovoltaic devices consisted of metal-oxide thin films fabricated by molecular precursor method” 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Tokyo (2014.11.2). Yoshiyuki Inaoka, Hiroki Nagai, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato
21. “Template layer for c-axis oriented ZnO thin films by using a molecular precursor solution” 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Tokyo (2014.11.2). Takashi Shibukawa, Hiroki Nagai, Ichiro Takano, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato
22. “Fabrication and electrochemical properties of LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ thin-film cathode for lithium ion batteries, 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Tokyo (2014.11.2). Keisuke Honma, Hiroki Nagai, Lu Li, Ichiro Takano, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato
23. “Fabrication of ZnO thin film by molecular precursor method” 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Tokyo (2014.11.2). Ryosuke Goto, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, Tohru

Honda

24. "Structural determination of Ethyl (E) 2-cyano-3-alkoxy-pent-2-enoate obtained by a coupling reaction between α , β -unsaturated acetal and cyanoacetate, catalyzed with Ru complexes", 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Tokyo (2014.11.2). Takumi Kondo, Hidetake Seino, Chihiro Mochizuki, Motowo Yamaguchi, and Mitsunobu Sato
25. "Fabrication of p-type Cu₂O thin films for electronic devices by molecular precursor method" 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Tokyo (2014.11.1)., Hiroki Nagai and Mitsunobu Sato
26. "Mist chemical vapor deposition growth of group-iii oxides and its growth mechanism" 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Tokyo (2014.11.1). Tomohiro Yamaguchi, Takumi Hatakeyama, Keisuke Tanuma, Mayuka Sugimoto, Hiroki Nagai, Takeyoshi Onuma, Mitsunobu Sato, and Tohru Honda
27. "Electrical resistivity and electrochemical properties of Ag-nanoparticles/zirconia (Ag-NP/ZrO₂) composite thin films fabricated by molecular precursor method" 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Tokyo (2014.11.1)., Likius S. Daniel, Hiroki Nagai, Hiroki Hara and Mitsunobu Sato
28. "Optical characterization of gallium-indium-oxide wide bandgap semiconductors for future device applications" 21th The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium, Kogakuin University, Tokyo (2014.11.1). Takeyoshi Onuma, Chihiro Mochizuki, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, and Tohru Honda
29. "Thin Film Fabrication of the Functional Materials by the Molecular Precursor Method utilizing the Metal Complexes", International Symposium on Nanoscience and Technology (2014 ISNST), Tainan, Taiwan (2014.10.17), Mitsunobu Sato and Hiroki Nagai
30. "Fabrication of copper metal thin films by the molecular precursor solution" The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, Fukuoka (2014.8.25), Hiroki Nagai, Shohei Mita, Tohru Honda, Ichiro Takano and Mitsunobu
31. "Fabrication of copper-doped Li₃Fe₂(PO₄)₃ and Li₄Ti₅O₁₂ thin films using the molecular precursor method", 6th International Symposium on Functional Materials (ISFM 2014), Singapore (2014.8.7)., Hiroki Nagai, Binggong Yan, Xuan Zhao, Tohru Honda, Ichiro Takano, Li Lu, and Mitsunobu Sato
32. "Fabrication of the Functional Materials from the Metal Complexes", 6th International Symposium on Functional Materials (ISFM 2014), Singapore (2014.8.6). Mitsunobu Sato
33. "Fabrication of copper thin films using the solution based method", Third International Conference on Materials, Energy and Environments (ICMEE2014), Honolulu, USA (2014.7. 2) Hiroki Nagai, Takayuki Nakano, Shohei Mita, Tomohiro Yamaguchi, Ichiro Takano, Tohru Honda,

Mitsunobu Sato

34. "RF-MBE growth of group-III nitrides and mist CVD growth of group-III oxides" Third International Conference on Materials, Energy and Environments (ICMEE2014), Honolulu, USA (2014.7.2) Tomohiro Yamaguchi, Takeyoshi Onuma, Hiroki Nagai, Chihiro Mochizuki, Mitsunobu Sato, Tohru Honda, Tsutomu Araki and Yasushi Nanishi
35. "Fabrication of Vertical-Type GaN-based Metal Oxide Semiconductor Light-Emitting Diodes", Conference on LED and its industrial application 2014 (LEDIA2014), Pacifico Yokohama (2014.4.23), Shuhei Fujioka, Taihei Yasuno, Aoi Sato, Takeyoshi Onuma, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, and Tohru Honda
36. "Optical Properties of Ga-In-O Polycrystalline Films Fabricated by Molecular Precursor Method", Conference on LED and its industrial application 2014 (LEDIA2014), Pacifico Yokohama (2014.4.24), Takeyoshi Onuma, Taihei Yasuno, Soichiro Takano, Ryosuke Goto, Shuhei Fujioka, Takumi Hatakeyama, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, and Tohru Honda
37. "Fabrication of In-Doped ZnO Thin Film by Molecular Precursor Method" Conference on LED and its industrial application 2014 (LEDIA2014), Pacifico Yokohama (2014.4.24), Ryosuke Goto, Taihei Yasuno, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Mitsunobu Sato, and Tohru Honda
38. "CONDUCTIVITY OF TRANSPARENT ZnO THIN FILM FABRICATED USING MOLECULAR PRECURSOR METHOD", The 2013 International Symposium on Nano Science and Technology (2013ISNST, Southern Taiwan University of Science and Technology), Tainan, Taiwan (2013.11.15), Hiroki Nagai, Yoshiyuki Inaoka, Takashi Shibukawa, Ichiro Takano, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato
39. "PERCOLATION THRESHOLD FOR ELECTRICAL RESISTIVITY OF AG-NANOPARTICLES INCORPORATED IN ZIRCONIA MATRIX (AG-NP/ZRO₂) COMPOSITE THIN FILMS AND THEIR ELECTROCHEMICAL PROPERTIES", The 12th International Symposium on Advanced Materials (ISAT-12, Southern Taiwan University of Science and Technology), Tainan, Taiwan (2013.11.14), Likius S. Daniel, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, and Mitsunobu Sato
40. "Highly conductive and transparent Cu thin film fabricated using a mixed molecular precursor" The 12th International Symposium on Advanced Materials (ISAT-12, Southern Taiwan University of Science and Technology), Tainan, Taiwan (2013.11.14), Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Norio Baba, Ichiro Takano, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato
41. "Transparent lithium ion battery with thin film electrodes by molecular precursor method", The 12th International Symposium on Advanced Materials (ISAT-12, Southern Taiwan University of Science and Technology), Tainan, Taiwan (2013.11.14), Hiroki Nagai, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato
42. "Temperature dependent cathodoluminescence spectra of Ga-In-O films fabricated by molecular precursor method", 2013 JSAP-MRS Joint Symposium (Jpn Soc. Appl. Phy.

and Materials Research Society, USA), Doshisha Univ., Kyoto (2013.9.20), Takeyoshi Onuma, Taihei Yasuno, Shuhei Fujioka, Soichiro Takano, Takuto Oda, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Mitsunobu Sato, and Tohru Honda

43. "Fabrication of Cu₂O thin films by using mixed molecular precursors", 2013 JSAP-MRS Joint Symposium (Jpn Soc. Appl. Phy. and Materials Research Society, USA), Doshisha Univ., Kyoto (2013.9.20), Yoshiyuki Inaoka, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, and Mitsunobu Sato
44. "Characterization of fabricated Ga-In-O films by molecular precursor method and their future application of UV transparent electrodes", 20th International SPACC (Soc. Pure & Appl. Coord. Chem.) Symposium, Changchun Univ. of Science and Technology, Changchun, China (2013.9.12), Taihei Yasuno, Ryosuke Goto, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Yohei Sugiura, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, and Tohru Honda
45. "Electrical Conductivity and Plasmonic Photo-responsive Properties of Ag-NP/TiO₂ Composite Thin Films Fabricated by Molecular Precursor Method (MPM)", 20th International SPACC (Soc. Pure & Appl. Coord. Chem.) Symposium, Changchun Univ. of Science and Technology, Changchun, China (2013.9.12), Likius S. Daniel, Hiroki Nagai, and Mitsunobu Sato
46. "Photocatalytic Activity of Vis-responsive Ag-nanoparticles/TiO₂ Composite Thin Films Fabricated by Molecular Precursor Method (MPM)", 20th International SPACC (Soc. Pure & Appl. Coord. Chem.) Symposium, Changchun Univ. of Science and Technology, Changchun, China (2013.9.12), Likius S. Daniel, Hiroki Nagai, and Mitsunobu Sato
47. "Fabrication of LiFe(PO₄)₃ and Li₄Ti₅O₁₂ thin films for transparent Li ion battery", PACRIM10-The 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (American Ceramic Society), San Diego, CA, USA (2013.6.6), Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Mitsuhiro Enomoto, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, and Mitsunobu Sato
48. "Cathodoluminescence spectra of β-gallium oxide thin film fabricated by molecular precursor method", Conference on LED and its industrial application 2013, Pacifico Yokohama (2013.4.24), Soichiro Takano, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Chihiro Mochizuki, Ichiro Takano, Takeyoshi Onuma, Tohru Honda, and Mitsunobu Sato
49. "Nonlinear plasmonic property of Ag-nanoparticles/TiO₂ composite thin films having high Ag contents", Conference on LED and its industrial application 2013, Pacifico Yokohama (2013.4.24), Likius S. Daniel, Hiroki Nagai, Naoya Yoshida, and Mitsunobu Sato
50. "Fabrication of Ga-In-O films by molecular precursor method", Conference on LED and its industrial application 2013, Pacifico Yokohama (2013.4.24), Taihei Yasuno, Takuto Oda, Hiroki Nagai, Hiroki Hara, Yohei Sugiura, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, and Tohru Honda

八王子市犬目町地域の理科教育に果たした齋藤家の 役割に関する基礎的研究

工学院大学 教育推進機構 基礎・教養教育部門 数馬広二
工学院大学 教育推進機構 基礎・教養教育部門 吉田司雄
大正大学 文学部 榎本淳一
工学院大学 工学部 環境化学科 釜谷美則
八王子市郷土資料館 紺野英二
八王子市郷土資料館 加藤典子
国立国会図書館 河村真澄
飯能市郷土館 宮島花陽乃
小島資料館 小島政孝
工学院大学 科学教育センター 田中 豊
工学院大学 科学教育センター 若松昭秀
工学院大学 総務・人事部付 酒井智晴

Basic Research on roles of the Saito Family to contribute to the spread of science education for Inume-machi and its neighboring area of Hachioji city, Tokyo from the end of Edo era to Showa era.

Koji Kazuma, Division of Liberal Arts, Kogakuin University
Morio Yoshida, Division of Liberal Arts, Kogakuin University
Junichi Enomoto, Faculty of Literature Department of History, Taisho University
Minori Kamaya, Department of Environmental Chemistry and Chemical Engineering,
Kogakuin University
Eiji Konno, Hachioji City Historical Musium
Noriko Kato, Hachioji City Historical Musium
Masumi Kawamura, National Diet Library
Kayano Miyajima, Hanno Municipal Musium
Masataka Kojima, Kojima Musium
Tomoharu Sakai, Department of General Affairs, Kogakuin University
Yutaka Tanaka, Science Education Center, Kogakuin University
Akihide Wakamatsu, Science Education Center, Kogakuin University

ABSTRACT :

1. This study aims to investigate roles of the Saito Family to contribute to the spread of science education for Inume-machi of Hachioji city from the end of Edo era to Showa era.
2. At the end of Edo era, the Saito Family in Inume-machi was one of the *Hachioji Sennin-Doshin* and the village head of Inume. *Hachioji Sennin-Doshin* were employed by Tokugawa for the defense of the Edo Castle.
3. The collection of the Saito family contains old documents about their agricultural administration in Edo era, letters written in the same period, books since Meiji era, swords, instruments for chemical experiments, samples of stone relics as well as clothes, and so forth. Until 2015, we have made lists of 5,860 items of the collection.
4. The contents of the documents includes *Hatamoto*, *Sennin-doshin*, their land governance and situations of the Shimo-inume village of the time, *Kenjutsu (Japanese fencing)* school and Memorandum which was written by Saito family after exploration for the remains of neighboring villages.

5. The research group assumes there are several reasons why the Saito family could take advantages of getting the leading edge scientific (technological) information from Edo, supposedly the most advanced information center at that time. The first reason is that the Saito Family was one of *Sennin-Doshin* throughout the Edo era. Secondly, they had learned *Ohira-Shinkyō-Ryu Kenjyutsu* (one of the Japanese fencing schools) and they occasionally visited a training center of the school in the Edo area. Then finally, being the village head of Inume might have allowed them to have easy access to the information from Edo.
6. With these backgrounds, the Saito family could contribute to the spread of science education for *Inume-machi*, which led Satoshi Saito, an offspring of the Saito family, to be assigned as a teacher of *Kawaguchi Seinen Gakko* (a school for youth after elementary education) during Showa era.
7. There are 22 items of Chemicals and the scientific instruments made by glass in Saito family's collections which are assumed to be used between Taisho era and the beginning of Showa era. These chemicals included copper sulfate which was used as stock for Bordeaux mixture, hormalin, terpeintine and potassium dichromate.
8. 'Sekki Jidai Iseki Tankenki' was written from 1907 to 1913 as a diary for the exploration of the Remains near Inume machi for example Naraharamachi, Nakanomachi, Kobikimachi and Komiyamachi (Hachioji City); besides Ninomiya, Kusabana, Setooka (Akiruno city). Saito family were in a position that had access to some information about the remains in the suburbs of Hachioji.
9. The order 'L' collection of the Saito family are 289 collections. There are 78 of books written in edo era, 37 published books after Edo era, 12 documents of the religion and etc.... These items suggest that the Saito family were the pioneers who tried to acquire the knowledge and the information and put their knowledge to the cultural account and the movements for people's rights account in Inume village. Trough ordering 'L' collection, we can suggest Saito family had been lived in high culture status.

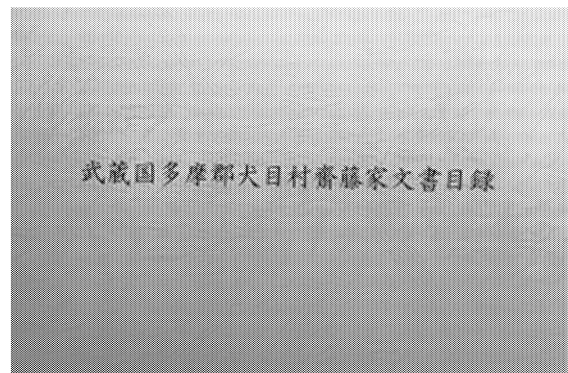
文書の考察、明治40年～大正2年に記された『石器時代代遺跡探検記』の翻刻、資料単位Lの整理を行った。

1. はじめに

東京都八王子市犬目町で齋藤家を対象としたプロジェクト研究の2015年度分につき成果報告をする。江戸時代、武蔵国多摩郡犬目村は戸数94戸余り、前田家支配を上犬目、川村家支配を下犬目といった。齋藤家は下犬目村名主を務め、また江戸幕府の防衛拠点として甲州街道八王子宿に配備された軍事組織「八王子千人同心（組頭）」として元禄12年（1699）以来、江戸時代の終わりまで約170年間つとめた。その家格により、江戸幕末の社会情勢に敏感で、それがゆえに近代においても地域でのすぐれた指導者となり得たと考えられるが、齋藤家には、10,000点以上に及ぶ文書のほか、理科実験道具や古代遺跡から出土した石などの標本、織物生地サンプルなどがあり、理科教育を実施する背景について見え始めてきた。2015年度は、齋藤家文書の整理の成果として『武蔵国多摩郡犬目村齋藤家文書目録』ならびに『武蔵国多摩郡犬目村齋藤家文書目録（近現代書籍）』仮目録2点を製本化した。また齋藤家所蔵の化学薬品と科学器具

2. 齋藤家文書目録の刊行

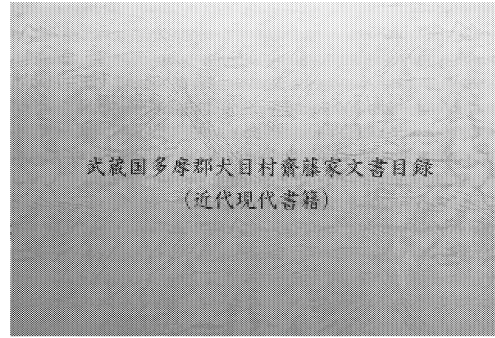
齋藤家文書について『武蔵国多摩郡犬目村齋藤家文書目録』5,571点ならびに『武蔵国多摩郡犬目村齋藤家文書目録（近現代書籍）』4,383点を刊行した。



『武蔵国多摩郡犬目町齋藤家文書目録』
366 ページ

『武蔵国多摩郡犬目村齋藤家文書目録』の各箱の概要と整理済み点数は以下のとおり。

- 1) 単位A：4,142点
 - ・一紙物が多く、内容は多岐に渡る…旗本用人／千人同心／知行村／上犬目村、に関わる物が比較的多い。
 - ・剣術関係は数点(A-11-2「御長柄剣炮棒御見分諸控」、A-11-5「(剣術組合せ書上げ)」他)ある。
 - 2) 単位B：501点
 - ・村明細帳、宗旨人別帳など下犬目村(及び上犬目村・近隣村)の基礎的なデータとなる史料、単位Aとも共通する村方文書
 - 3) 単位C：83点
 - ・手本、御用留、日記、千人同心公務・剣術・宗旨人別帳
 - 4) 単位D：41点
 - ・借用証文・質地証文・村政・千人同心組織
 - 5) 単位E：279点
 - ・借用証文・質地証文・小作・村政・千人同心
 - 6) 単位F：330点
 - ・旗本下知状・一紙物
※板が添えられている史料。齋藤家が特に重要視した資料か。
 - 7) 単位H：整理中
 - ・質地証文・金子借用証文→齋藤家を中心に下犬目村、上犬目村、近隣村よりの文書。
・千人同心…扶持米・切米など俸禄を引当にした証文。文政年間の文書。
 - 8) 単位I：43点
 - ・反別帳
 - 9) 単位J：61点 近世書籍
 - 10) 単位K：53点 近代書籍
 - 11) 単位L：289点 近世書籍・書簡、近代書籍・書簡
 - 11) 単位S：38点 近代書籍
- 未着手：単位H、M～R、T～X 合計2,363点



『武蔵国多摩郡犬目町齋藤家文書目録』(近代現代書籍) 387 ページ

目録は「箱の名前」ごとに次の点数になった。
 「外の本 1～23」 2,052点
 「奥の本」 54点
 「茶段ボール1～30」 836点
 「中の本 1～21」 1,184点
 「りんご箱 ビニール袋1～3」 257点
 合計4,383点
 つぎに「外の本1～23」を抽出してみると下記の通り図録、年史、軍事関係、旅行地図、農業関係、学校教育関係、数学三千題などの問題集、戦前の婦人雑誌の本が確認できる。

点数	所在	主な冊子
37	外の本1	正倉院御物図録、画報近代百年史、三彩、MUSEUM、日記帳43冊
196	外の本2	日本農業、日本農業雑誌、武蔵御陵附近史蹟案内、家の光、日露戦報、日本蠶業雑誌、大日本蠶糸会報、青年農会報、農事雑報、国民法律
96	外の本3	画報近世三百年史、軍国画報、帝国画報、日露戦争写真画報、日本人
51	外の本4	昭和9 全国旅行案内地図 附・満州国、明治42年 最近八王子全図ほか地図類
119	外の本5	日本農業、女子文壇、婦人之友、民法雑誌、国民法律、実業法律など
97	外の本6	日本農業雑誌など
63	外の本7	明治20年小学校用歴史、小学校用地誌、明治20年高等科用普通読本
94	外の本8	現代、蚕糸の光、婦人の友、家の光、青年
102	外の本9	昭和26年～33年国際文化画報、昭和26年民俗学博物館彙報 第12号など
5	外の本10	大正12年国民年鑑など

57	外の本11	明治34年農事雑報、明治20年 Elementary Spelling Book、ハガキ文学など
133	外の本12	昭和9年富民、昭和10年農村婦人、昭和13年大陸、青年、家の光、蚕糸の光
65	外の本13	昭和26年 画報近代百年史など
52	外の本14	大正2年 南多摩教育会「現行小学校法規撮要」、昭和3年東京府立農事試験場「施肥標準調査肥料試験成績報告」ほか
71	外の本15	團圓珍聞、大日本武徳会設立趣旨及規則、扶桑社規則、八王子織染学校仮規則など
147	外の本16	昭和26年考古学ノート、大正7年木太刀、明治35年自宅独習中学講義録ほか
37	外の本17	昭和3年現代漫画大観1ほか
108	外の本18	扶桑、農村婦人、富民、大正3年欧州戦争実記ほか
148	外の本19	明治42年～大正元年関東新聞ほか
116	外の本20	主婦の友、婦人の友、青年カード、昭和33年八王子市産業振興基礎調査書ほか
73	外の本21	明治28年文芸倶楽部、昭和6年大東京電車案内、昭和2年帝国絵画新報ほか
75	外の本22	明治34年太陽、大正7年青年文庫、大正2年家庭之友、大正9年国民法律ほか
110	外の本23	弘化3年永代年代記大成、日本農業雑誌、農事雑報、昭和3年趣味の旅武蔵野を訪ねて、明治23年数学三千題、神奈川県教育会雑誌（明治23年）、明治25年麗澤雑誌、明治25年文法講義、明治36年明治少年節用、昭和18年11月週報ほか

3. 齋藤家所蔵の化学薬品と科学器具に

ついて

釜谷美則

齋藤家が所蔵している物品の中には、書物だけでなく化学薬品や科学器具類が見られる。齋藤家では、古いものをほとんどのものが廃棄しており、ここで掲載した器具類は、ほんの一部であることが直接取材することで分かっている。これらの中には、大正から昭和の初期にかけて使用されたと思われるものが多い。齋藤家文書目録から推察すると、齋藤家は農業に係る業務を主体としつつ、大地主としての立場から様々

な分野の職業と交際があった形跡がある。このようなことを証拠付ける器具類には、病気の治療に使用したと思われる吸入器がある（表番号1）。また、農業の指導や展示用として使用されたと思われる、繭、穀類などの種子などが広口のガラス容器の中に保存されている。このように、ガラス容器への保存は、一般の農家でないことを示している（表番号4-7）。また、アメリカで殺虫剤として初めて使用され、その後世界的に使用禁止となっているヒ酸鉛の農薬がある（表番号8）。八王子は明治以降、絹を盛んに生産していたことは周知の事実であり、このことを立証する蚕が良い保存状態で残っている（表番号4）。これ以外に漬物などの色付けに使用したと思われる食用色素がある（表番号9）。番号10-15の化学薬品は、幾つかの試薬ビンにラベルがなかったため、研究室で調べて判明したものを加えている。これらの試薬の用途は、おそらく農薬のボルドー液の原料として使用したと思われる硫酸銅がある。また、殺菌剤としてのサラシ粉、カエルなどの標本などに用いられているホルマリン、松脂からとったと思われるテレピン油、皮のなめしに使用したと思われるにニクロム酸カリウムなどがある。これらの薬品類の調合、調製等に使用したと思われるガラス器具等（番号16-22）がある。これらガラス器具の形状は、現在もほとんど変わっておらず、さらに当時のガラスの素材がナトリウムガラスであることを考えると、いびつでないガラス容器を作ることが難しいことが予測できるが、非常に肉薄で均整のとれたガラス器具類が多いことが印象付けられた。



吸入器



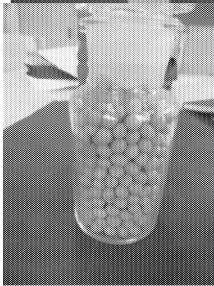
大麦の種子

表 化学薬品とガラス薬品一覧

番号	品物	備考
1	吸入器	東日本医科器械製作所
2	照明器具	
3	コンパス	
4	繭	大正4年
5	大麦	
6	小麦	
7	大豆	
8	農薬	ヒ酸鉛 (殺虫剤)
9	食用色素	
10	硫酸銅	
11	ニクロム酸カリウム	
12	テレピン油	
13	サラシ粉	
14	塩化ナトリウム	
15	ホルマリン	
16	メートルガラス	
17	メスシリンダー	
18	ビーカー	
19	ガラス製乳鉢鉢	
20	ガラス製乳棒	
21	金属製薬サジ	
22	陶器製乳棒	



繭



大豆の種子



小麦の種子



ヒ酸鉛 (農薬)



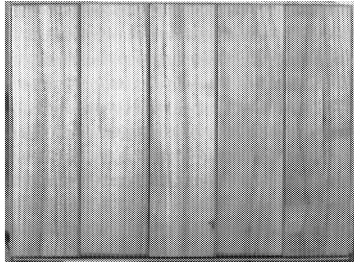
薬サジ、メスシリンダー、メートルガラス、ロート、乳鉢、乳棒

4. 犬目村齋藤家における石器関連資料について (2015年度調査から)

紺野 英二 (八王子市教育委員会)

はじめに

2013年度から整理を行った犬目町齋藤家に残された資料は、近世から近代までの古文書のほか、和鏡などを含む膨大な資料量を誇るものである。この膨大な資料群を分類・整理した成果は、『武蔵国多摩郡犬目村齋藤家文書目録』、『武蔵国多摩郡犬目村齋藤家文書目録 (近現代書籍)』として刊行された。

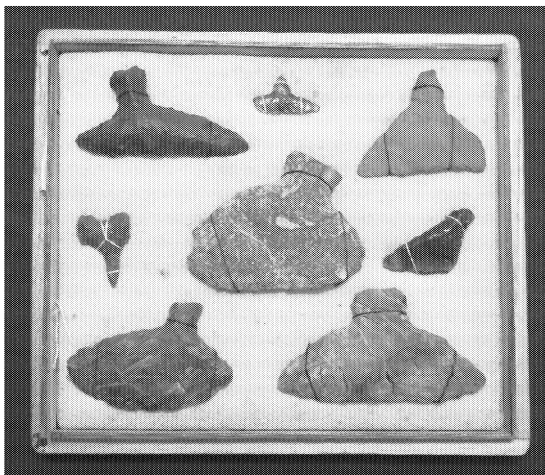


桐箱

この齋藤家文書の整理の過程で、小さな桐箱に入った石器群が確認されていた。この石器群は、いくつかの桐箱を1組として箱に入れたもので、まとめた箱には、犬目村周辺の地名が記されていた。当初、これらの石器は、桐箱に収納され、桐箱の中で台紙に固定されていたことなどから、石器の標本のようなものとして売られていたものと解釈していた（戦前、八王子市東浅川町の多摩御陵の参道周辺では、石器や縄文土器などが露店で売られていたという）。また、箱の外側には、地名を記した箱書きが残され、石器の採集地を明確にして販売していたと考えていた。



地名を記した箱書き（「六 二ノ宮」「七 青柳」と記される。）



箱に「小宮」と書かれたた石器（石匙など）。八王子市小宮で採取されたと考えられる。糸で固定され、標本のように見える。透明がかった石が黒曜石。

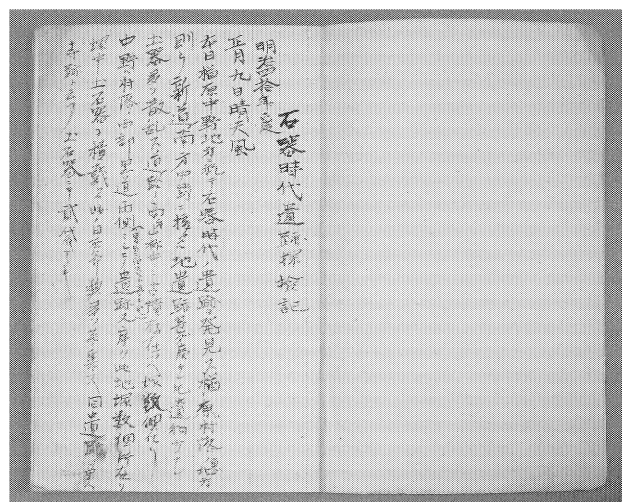
しかし、今年度の整理で、1点のノートに記された『石器時代遺跡探検記』と題されたメモが見つかった。ここでは、このメモについて紹介する。



『石器時代遺跡探検記』

今回紹介する『石器時代遺跡探検記』は、齋藤家文書のなかでも近代資料と位置付けられる。表紙は、「新田義貞」の挿絵が描かれ、裏表紙には、授業の時間割表が印刷している。一見すると、学校などで使用する学習ノートである。ノートの前半は、農作業についての内容のメモとなっており、『石器時代遺跡探検記』は、最終ページから書き始められている。

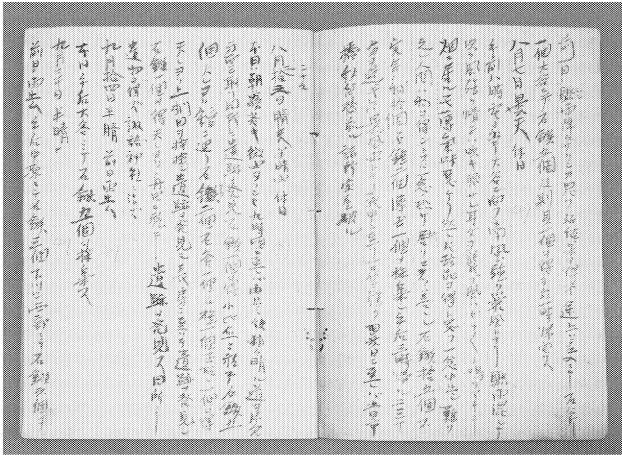
次に『石器時代遺跡探検記』の具体的内容をみてみたい。



『石器時代遺跡探検記』冒頭部分

『石器時代遺跡探検記』（以下『探検記』とする）は、明治40年1月9日より始まり、大正2年までが日記のような形で記載されている（特に明治40年から43年までの記述が多いと思われる）。通常の日記と異なるところは、『探検記』が毎日

の記録を残したのではなく、遺跡を探訪した日についてののみ記している。



明治41年8月26日の日記（写真）

次に『探検記』の具体的な記載方法について見てみると、まずは、①遺跡を探訪した日に始まり、②天気、③探訪地（向かった場所）が記載される。ここで、②の天気は、本文中にも詳細が記される。本頁中の2枚の写真を比較すると明確である。『探検記』の冒頭部分の写真が示すように、日付のあとに天気が記され、探訪した場所の詳述となる。

つづいて明治41年8月26日の日記（写真）には日付、天気が記されたのちに、さらにその日の天候の詳述が行われている。また、八王子市とあきる野市境を流れる多摩川（『探検記』では玉川と記述）の流量や当日までの雨量なども記している。こうした天気の詳細を記すことは、市場の動向や農作物の作付に影響を及ぼすものだけでない。当時『探検記』の著者は、現代のような発掘調査を行った訳ではなく、畑などで土器などの散布状況を観察していたものと想定できる。こうした観察は降雨の後には、土中の石器や土器が降雨により洗われて、表面に見えやすくなっていたものであろう。探訪日までの天候（とくに雨天）を詳述していることについては、こうしたことが考えられよう。

③探訪地の次に④遺跡を発見した地名、採集した石器の種類・数量といった順に記載されている。

探訪地は、現在の八王子市内がほとんどであり、現在の檜原町、中野町、小比企町や小宮町などの地名が目立つ。それだけでなく、この『探検記』の著者は、二宮、草花、瀬戸岡（いずれも現あきる野市）、青柳（現国立市）などの市外にまで足を伸ばしている。八王子市檜原町に所在する檜原遺跡は、戦前には、大型の土器が埋蔵されている遺跡として知られ、当地で採集された土器は「檜原もの」などと呼ばれていたとされる。『探検記』

の著者が訪れた市外の地名も檜原遺跡のように戦前から遺跡や古墳などで有名な場所である。このように八王子市内遺跡以外にも市外の著名地を知ることができる立場であったものといえる。

『石器時代遺跡探検記』と石器

『探検記』の発見と今回行った解説により石器の採集日と場所が記されていることがわかった。石器については、採集日などは、記されていないが、採集年代は明示されている。こうした年代と『探検記』の照合により、齋藤家の石器収集と当時の考えが容易に想像できるものとなり、齋藤家・石器・理科系教育の三者の結びつきがみえてくるものといえるだろう。

5. 犬目村における齋藤家の文化活動の概要

八王子市郷土資料館学芸員 加藤 典子

本稿では齋藤家の文書群の中から「単位L」をとりあげる。単位Lは近世書籍・写本、近代書籍・書簡から構成されており、本資料群を活用することで近世から明治期にかけての齋藤家の文化活動について検証する。単位Lはこの度編集した仮目録に掲載することはかなわなかったが、犬目村における齋藤家の文化的位置やその水準を探る上で貴重であり、解説を付して概要を示す。総点数は289点にのぼり、内訳は近世書籍・写本類78点、近代書籍37点、近代書簡150点、寺社・信仰関係12点、その他12点の資料群である。

近世書籍・写本類の主要項目の内訳は、和歌・俳句・狂歌・漢詩類11点、漢籍10点、辞書・事典類8点、手習本8点、往来物・教科書類7点、読本類7点で、その他は5点以下の項目である。その他の中には女子教育教本『女用文章袖硯』・『女庭訓往来』、心学関係書籍『知心弁疑』・『齊家論』などが確認できる。

漢籍には『大学』・『中庸』といった四書五経に加え『孝経』・『四體千字文』などを分類した。漢籍・手習本には朱筆が多数入り学習状況がわかる。手習本には『東海道往来』などの地名学習用教本や、寺子屋師匠が作成したと思われる教本『名物往来・名頭字づくし・名字大概』が確認できる。また『武家諸法度』を写した手習本には「中村万吉組与頭齋藤新五郎」とあり、千人同心家跡継の子弟教育の様子が読み取れる。

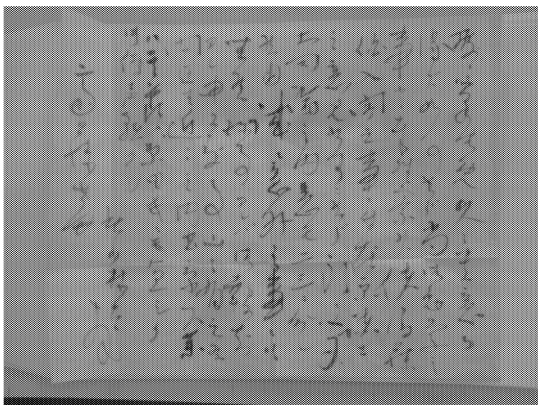
和歌・俳句・狂歌・漢詩類の点数が多いことも特徴である。特に狂歌・漢詩は高度な知識を要するもので文化水準の高さがうかがえる。俳

句集としては雪中庵系の宗匠が刊行したとみられる『歳旦歳暮』があるが、齋藤家の人物による投句の有無は不明である。

また、近世の寺社・信仰関係に分類した『坂東三十三所観音移建立』という綴りには、現在の八王子市域の人々による詠歌が書き残されている。『坂東三十三所観音移建立』は、齋藤家の菩提寺犬目山不動院安養寺にかつてあったとされる坂東三十三観音小仏の建替を願った文政年間資料である。安養寺境内に坂東三十三観音の各霊場に見立てた石仏を築き、観音巡礼と同等の功德を得るためにつくられたもので、所謂「写し霊場」の再建計画であった。犬目を中心に元八王子・戸吹・川口・横山宿・八日市宿などの人びとが石仏の施主となった。資料には各霊場を詠んだ和歌が付されており、施主による詠歌と推定される。村内を越えた交流とともに、在村における和歌の隆盛の様子が読み取れる。

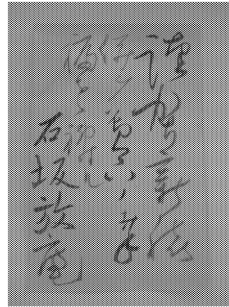
この石仏建替の発願者は齋藤庄右衛門正好である。正好は単位L内に含まれる写本数点の製作者であることから、本文書群を所有する齋藤家の人物とみて良いだろう。単位Bには正好が坂東三十三観音を実際に巡礼した際の道中記が三点残されている。

最後に近代書簡についても触れておきたい。単位L内の書簡類は明治20年代のものが中心で、東京専門学校（現、早稲田大学）の学生だった齋藤虎太が自由民権運動にかかわっていたことを示す書簡類が約20点残されている。特に大同団結運動が高揚する中で設立された神奈川県通信所関連が半数を占め、これまで実態が明らかにされてこなかった通信所の活動履歴や資金繰りの様子がわかる。また、犬目村内で虎太と同様に民権運動にかかわっていた数名の青年がいたことも確認できる。村内の秋山林太が明治22年3月に東京の虎太に宛てた書簡（写真）では、大同団結運動を率いていた後藤象二郎が入閣したことに対する在京同志の反応に注目している。

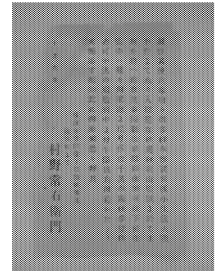


秋山林太から齋藤虎太宛の書簡(明治22年3月)

犬目の青年が中央政局に強い関心を示し、運動に参画していた様子がうかがえる。さらに、石坂昌孝や村野常右衛門などの著名な民権家の書簡も確認でき、犬目村青年と民権運動のかかわりを考える上でも貴重な資料（写真）といえよう。



石坂昌孝からの書簡



村野常右衛門からの書簡

本稿では単位Lの概要を述べるにとどまったが、単位Lの資料群だけでも齋藤家の文化水準の高さがうかがえる。また、率先して学び、獲得した知識を村内の文化活動や民権運動に活かしてきた齋藤家の歴史を垣間見ることができる。今後は、齋藤家文書を総合的に検証することで、より長期的な視野から犬目村内における齋藤家の文化的指導者としての役割を見出すことが可能となるだろう。

6、「工学院大学 第22回 わくわくサイエンス祭 科学教室」における講演会の開催

1) 講演「江戸時代に落ちた八王子隕（いん）石について—宇宙からやってきた星のかげら—」



講演者 森 融氏

(コニカミノルタ サイエンスドーム (八王子市子ども科学館) 専門幹)

日時 8月22日(土) 13時~14時
場所 総合教育棟 1N-216 教室

森融氏の資料によれば「八王子隕石」は文化1

4年11月22日(1817年12月29日)午後2時ころ落下し①～⑤について解説がなされた。

- ①世界最大の人口の江戸の上空を飛び、多分、最も多くの人に目撃された。飛行経路は、当時の五街道・甲州街道(国道20号線)に沿っている。
- ②八王子あたりのあちこちに落下(隕石雨) 日野市、多摩市へも落下。総重量は不明だが、全部集めたら、多分、日本最大の隕石
- ③江戸中、大騒ぎになり、流言飛語がとびかう
- ④落下後、忘れられていたが、昭和時代になって古文書の中に入っていた隕石のカケラ(0.2グラム)が発見された。(京都・土御門家文書)
- ⑤国立科学博物館 村山定男先生が調査をされ、国際隕石学会に登録された。正式名称 Hachioji、日本では八王子隕石
- ⑤日本の隕石落下の記録(隕石が残っているもの)で5番目に古い

会場では、記録とともに、鷹野一郎教授所蔵の隕石を展示させていただいた。



2) 講演「近藤勇と八王子」

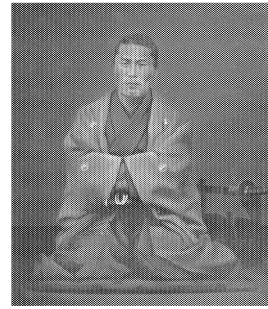


講演者 小島政孝氏(小島資料館館長)

日時 8月23日(日)13時～14時

場所 総合教育棟 1N-216 教室

近藤勇こんどういさみは武術流派の天然理心流4代目宗家でも多摩農村(いまの調布市)出身で、のちに京都で新選組の隊長として活躍した。



近藤勇肖像画(小島資料館蔵)

当日資料として以下が配布された。

- ① 秋川神明社の天然理心流奉納額(復元図)
- ② 府中宿六所宮の天然理心流大奉納額の想像図
- ③ 天然理心流師範系譜
- ④ 『武術英名録』多摩郡剣客一覧
- ⑤ 三田村鳶魚「話に聞いた近藤勇」
- ⑥ 増田増六「神文血判帳」
- ⑦ 近藤勇の池田屋事件を知らせる書簡(『国事異聞 七』)
- ⑧ 近藤勇の虎徹を見た秋山佐造(義方)

ⁱ 2016年3月10日刊行『武蔵国多摩郡犬目村齋藤家文書目録』ならびに『武蔵国多摩郡犬目村齋藤家文書目録(近現代書籍)』

タイ産業のグリーン化のための統合評価システムの開発

工学院大学 先進工学部環境化学科 稲葉 敦

共同研究者

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 安全科学研究部門
社会と LCA 研究グループ 研究グループ長 田原聖隆

早稲田大学政治経済学術院 教授 近藤康之

CPMO, NSTDA, Assoc. professor / Director Thumrongrut Mungcharoen

Life Cycle Assessment Laboratory, MTEC, NSTDA, 専門家 Chantana Yuvaniyama

Life Cycle Assessment Laboratory, MTEC, NSTDA, 研究員 SaowalakOrarnrithinun

Life Cycle Assessment Laboratory, MTEC, NSTDA, 研究員 Ruethai Trungkavashirakun

Life Cycle Assessment Laboratory, MTEC, NSTDA, 研究員 ATHIWATR JIRAJARIYAVECH

Thailand Textile Institute, グループリーダー PeerapornPaLapleevalya

Faculty of Engineering, Chiang Mai University, 講師 Natanee Vorayos

FTI(The Federation of Thai Industries), 研究員 Pranat Phetpakdee

Development of integrated evaluation system for Thai green industry

Atsushi Inaba, School of Advanced Engineering

ABSTRACT : Eco-Efficiency has been paid attention recently as the indicator to show the environmental performance of product and/or company, which is calculated by dividing the value of the product/company by their environmental load. When the added value and the CO2 emission of the industrial sector were selected as the numerator and the denominator respectively, the CO2 efficiency of its sector was defined. And then, if a company calculated the CO2 efficiency in the same way as the industrial sector that it belong to, they could be compared each other, which could be used as the bench mark to evaluate the performance of the company.

The aim of this study is to be calculated the CO2 efficiencies of Japanese and Thailand industrial sectors, and to be compared with those of the industrial sectors. The results will be useful for both countries to reduce the CO2 emissions. In addition, Thailand companies environmental performance is to be estimated using industrial CO2 efficiency. We analyzed the input-output table and the industrial statistics in Japan and Thailand, and calculated the CO2 efficiencies for the both countries industrial sectors. The calculation results showed the CO2 efficiencies of Thailand industries were not so much lower than those of Japanese industry. And we estimated SCG's the environmental performance, which is one of the biggest company in Thailand, using calculated CO2 efficiency. We achieved some positive results for the next step.

1. はじめに

これまで環境に関する国際的な取り組みは地球温暖化問題を中心に実施されてきた。たとえば、サプライチェーン(バリューチェーン)全体で温室効果ガス(GHG)の排出削減対策に取り組むことを目的とし、従来からのライフサイクルアセスメント(Life Cycle Assessment :LCA)を基礎としたカーボンフットプリント(Carbon Footprint :CFP)が実施されている。また、持続可能な発展のための世界経済人会議(The World Business Council for Sustainable Development :WBCSD) と 世界資源研究所(World Resources Institute :WRI)が協働で製品と組織のGHG 排出量の計算方法を 2011 年に提示した。特に組織の算定方法は、従来から行われている企業の直接排出量(SCOPE1)と電力起因の排出量(SCOPE2)に加え、購入した素材や部品並びに生産した製品の使用や廃棄、従業員の通勤などに係わる間接排出量(SCOPE3)の算定方法を示したことで着目された。Carbon Disclosure Project が世界の大企業に SCOPE3 の方法で算定した GHG 排出量の情報開示を求めていることもあって、世界中の企業での GHG 排出量の情報開示が加速されている。

また最近では、地球温暖化だけではなく人間の健康への影響や生態系の保全などのさらに多様な環境問題に対応することが必要になっている。たとえば、EC 環境総局は製品と組織の環境フットプリント(Enviromental Footprint :EF)のガイダンスドラフトを 2012 年に改訂し、2013 年にパイロットプロジェクトを開始した。製品では、30 のプロジェクトが進行中であり、日本からは日本電機工業会を主体とした IT 機器のプロジェクトが採択されている。

EC 環境総局の製品環境フットプリント (Product Environmental Footprint :PEF) は、LCA の国際標準規格である ISO-14040(2006)で厳しく制限されている製品の相互比較を念頭において推進されている。環境負荷量が少ない製品の優位性が増すことから、貿易障壁となりアジア諸国にとって大きな驚異となる可能性がある。欧州企業が PEF の実施をはじめると、製品を納入している企業にその製品の PEF のデータ開示を求めることになる。このような状況下、タイの産業界では、製品の PEF の実施に対応できる体制を構築する強い要望がある。

一方、組織の環境影響評価については、ISO-TS-14072(組織の LCA)が 2014 年に発行された。この組織の LCA の方法は、EC の組織の EP と調和して進むことが望まれるが、両者とも概念が先行し具体的な実施方法が明確になっていない。組織の環境フットプリント (Organisation Environmental Footprint: OEF) は、購入している製品等の環境負荷を含む情報

開示である。しかし、組織(企業)の活動量(生産量)が増加すると環境負荷が増大することは自明であり、産業界には絶対値を開示することへの根強い抵抗感がある。

「環境効率」は、組織の環境負荷を生産量や産出した付加価値と比較する考え方であり、少ない環境負荷で大きな活動を生み出すことを支援する評価方法として着目されている。ISO-14045(2012)で環境効率の概要は示されているが、環境負荷の算出方法、並びに生産量や産出した付加価値の計算方法が多様であり具体的な実施方法が明確ではない。環境効率指標を開発し、タイの産業に広めることで、タイの産業の環境負荷の削減と、高付加価値化を推進することができる。

そこで、本研究では、タイ産業のグリーン化のための統合評価手法の構築に向けて、タイの環境効率(CO₂効率)を算出し、最終的な目的の統合評価システムの足がかりにすることを目的とする。

2. 環境効率について

2. 1 環境効率の有用性

持続可能な社会を導くためには、社会を構成する各対象が、Fig.1に示すようなトリプルボトムラインを考える必要があり、経済・社会・環境の 3 側面に配慮した活動を行うことが求められている。ボトムラインとは、企業決算の最終行、つまり収益・損失の最終結果のことをいい、トリプルボトムラインとは、持続的発展の視点から、経済に加え、環境や社会をも配慮し総合的な評価を高めていこうという考え方である⁽¹⁾。

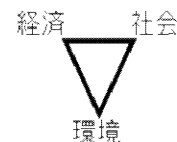


Fig.1 トリプルボトムラインの概念図

持続可能な社会へ導くために具体策は、Fig.2に示すように、経済的側面を示す経済成長と、社会的側面を示す生活の豊かさを向上させつつ環境的側面を示す環境負荷量を削減するというデカップリング (Decoupling:分離) を実施することである。

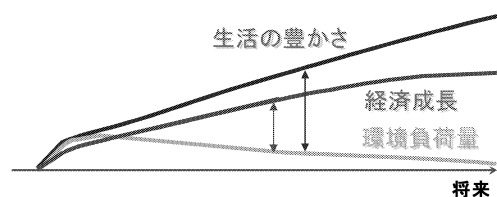


Fig.2 経済成長及び生活の豊かさと環境負荷量のデカップリング

このデカップリングを評価するための指標として、製品・サービスの価値を環境負荷量で除す環境効率指標があげられ注目されている。環境効率指標の概念は、WBCSD が 1992 年に開催され、定義式が提案された⁽²⁾。提案されている式(1)を下記に示す。

$$\text{環境効率} = \frac{\text{製品・サービスの価値}}{\text{環境負荷量}} \quad \dots(1)$$

環境効率指標は、上記のように製品・サービスの価値と環境負荷量を対比させた指標が一般的に使われている。環境効率指標は、環境負荷量削減だけを対象とした従来のライフサイクルアセスメントや製品アセスメント等の手法と異なり、製品・サービスの価値向上と環境負荷量削減の両側面の指標として有効性が期待されている。近年、生産者の間で新たな尺度として注目を浴びている。環境効率指標は、企業の経営者、環境担当者、技術開発者らの共通した評価基準、すなわちコミュニケーションツールとして注目する企業が増加している。また、各企業にとって環境パフォーマンスの効率性を消費者に提示する手法の重要性が認識され始めており、製品・企業のアピール、または既存製品との比較等、優位性を示す情報提供として導入・活用されつつある⁽³⁾。日本においては、日経 BP 社による 2014 年第 15 回環境ブランド調査(総合ランキング)⁽⁴⁾で上位に選ばれた企業 20 社(サントリー、トヨタ自動車、イオン、パナソニック、日産自動車、キリンビール、日本コカ・コーラ、シャープ、サッポロビール、東芝、ホンダ、アサヒビール、セブン・イレブン、キリンビバレッジ、日立製作所、キャノン、ヤマト運輸、ブリヂストン、三菱電機、アサヒ飲料)のほとんどが環境効率を環境報告書や HP において公開している。公開状況を Fig.3 に示した。

日経BP社 調査ランキング	企業名	環境効率		データ 公開年
		企業レベル	製品レベル	
1	サントリー	○	×	2013
2	トヨタ自動車	○	×	2013
3	イオン	×	×	2013
4	パナソニック	○	○	2013
5	日産自動車	○	×	2013
6	キリンビール	○	×	2013
7	日本コカ・コーラ	○	×	2013
8	シャープ	○	×	2013
9	サッポロビール	○	×	2013
10	東芝	○	○	2013
11	ホンダ	○	×	2013
12	アサヒビール	○	×	2013
13	セブン・イレブン	×	×	2013
14	キリンビバレッジ	○	×	2013
15	日立製作所	○	○	2013
16	キャノン	○	×	2013
17	ヤマト運輸	○	×	2013
18	ブリヂストン	○	×	2013
19	三菱電機	○	○	2013
20	アサヒ飲料	○	×	2013

表の見方

LEA:

- エコノミーまたはEPFの指標あり
- LEAの記載有り
- * 記載なし

環境効率:

- 算出している
- 逆数を算出している
- * 算出していない

アウター:

- 環境効率の年率変化を記載している
- 逆数の年率変化を記載している
- * 算出していない

※ 参照範囲: 環境報告書、HP

Fig. 3 企業における環境効率指標の使用状況 (2013 年度)

2. 2 環境効率指標の定義について

環境効率指標については、WBCSD の定義式に沿った環境効率指標が主流になっているが、環境効率指標に導入する分母の「製品・サービスの環境負荷量」としてどのような環境負荷物質を選択するか、また分子の「製品・サービスの価値」としてどのような価値を考えるかは多種多様であり、また環境効率の算定に組み入れるデータの収集範囲も様々に実施されている。このため、環境効率を算定する企業は、その方法を自ら調査し決定する手間が必要となり、消費者や投資家等の公表された環境効率をみる側にとっても、多種多様な環境効率を理解することが困難になっている。

JST 戦略的創造研究推進事業「循環型社会」研究開発領域(H16~H18)「付加価値を基礎とした環境効率指標の提案とその活用」⁽⁵⁾において開発された環境効率は、国・産業・企業・製品の各レベルの算定方法が相互に関連性を有し、環境効率算定式の分子(付加価値)と分母(環境負荷量)の評価範囲が同一に設定されているので、同一の産業部門のなかでの企業の位置づけを知るのに適している。また、産業連関表を活用して産業分類ごとの環境効率指標を算定するので、客観性がある。Fig.4 にこの環境効率指標の定義を示す。

「付加価値を基礎とした環境効率指標の提案とその活用」で開発された環境効率指標は、次の点において特に効果的に活用されると考えられる。付加価値は、国・産業・企業・製品の各レベルにおいて、経済的な価値を設定しているため、経済発展と環境負荷量低減との両立を考慮した上で、国、産業、企業、製品を評価することができる。また、国・産業・企業・製品の各レベルが相互に関連性を有しているため、異なるレベルの環境効率を結びつけた上での評価が可能である。評価例としては、国全体の環境効率と比較して各産業部門の環境効率の差異を示したり、ある産業部門の環境効率を基準として、当該産業部門に属する企業の環境効率を算定することでその部門の中での企業の位置づけを明確にしたりすることができる。また、対象企業の環境効率を基準にしてその企業が製造している製品の環境効率を比較することで、製品の優位性を明確にしたりすることができる。

この環境効率指標は、国の付加価値の合計である国内総生産(Gross Domestic Product :GDP)を基点としているため、他国での環境効率も同様に算出可能である。また、結果として、対象となる当該国の産業構造を反映した環境効率が算定されるため、それぞれの国ごとの環境効率の比較、並びに産業構造の分析も可能になる。Fig.4 に示したように、各レベルで有機的に関連性を確保していることから、多種の評価が可能であり汎用性が高く、タイの評価に用いる環境効率指標の定義として適当であると考えた。

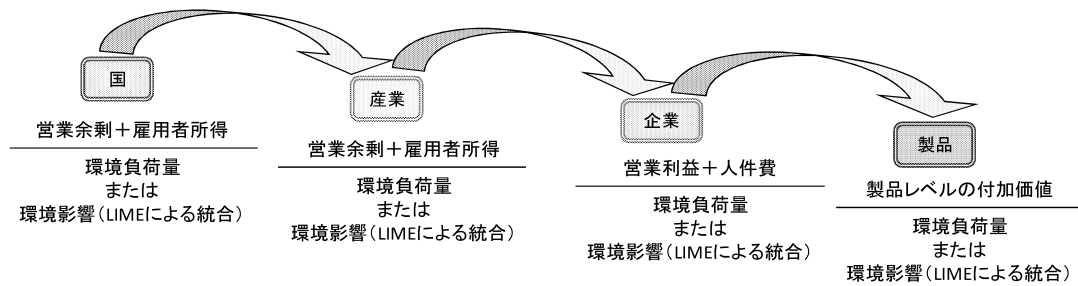


Fig. 4 国・産業・企業・製品の各レベルにおける環境効率指標の定義

2. 3 産業連関表について

環境効率を求める際に用いる産業連関表 (Input Output Table) は、国内の経済の1年間に行われた財・サービスの産業間の取引を示した統計値を表形式で示したものである。財・サービスについての産業部門ごとの生産構造 (各産業部門の各財への支払い)、販売構造 (各製品の各産業部門への販売) をみることができる。日本では、5年に一度作成されている。国内の財・サービスの産業間の取引が1つの行列で示されていることから、付加価値の算出や環境負荷量の算出を用いるのに適している。Fig.5に産業連関表の構造を示す。

a 産業を例に挙げ列 (タテ) を見ると、a 産業は 300 百億円の生産額を生むのに、必要な原材料やサービスとして a 産業から 10 百億円、b 産業から 40 百億円、他の産業からの仕入れも含めて合計 100 百億円を仕入れたことがわかる。また、a 産業は雇用者所得を 60 百億円、営業利益を 30 百億円、合計 200 百億円を生み出したこともわかる。a 産業を例に挙げ行 (ヨコ) を見ると、a 産業が製造した製品・サービスは、a 産業自体に 10 百億円、b 産業に 60 百億円等、合計 120 百億円が産業に売れたことがわかる。また、a 産業が生産した商品を消費者へ販売、輸出したり等で合計 180 百億円が、需要されたことがわかる。

(百億円)

	a 産業	b 産業	...	内生部門計	最終需要計	国内生産額
a産業	10	60	...	120	180	300
b産業	40					
...	...					
内生部門計	100					
雇用者所得	60					
営業余剰	30					
その他	110					
粗付加価値部門計	200					
国内生産額	300					

付加価値

Fig. 5 産業連関表の構造

2. 4 産業レベルの環境効率の算出方法

産業レベルの環境効率の分子にあたる製品・サービスの価値は、産業連関表を使用して導出することができる。通常、付加価値の定義は、人件費+営業余剰+帰属利子であるが、本研究ではタイの産業連関表で算出が可能なように、付加価値の算出方法として、式(2)を用いた。

$$V_{li} = Pay_i + Pro_i \quad \dots(2)$$

- V_{li} : 対象産業における付加価値
- Pay_i : 対象産業における人件費
- Pro_i : 対象産業における営業余剰
- i : 産業分類

産業レベルの環境効率の分母にあたる環境負荷量は、製品原料になる量や別燃料に転換される量を控除するために、CO₂排出に寄与する係数を決め、各産業の各発生要因物の投入量にそのCO₂排出係数を乗じてCO₂排出量を推算している。計算式を式(3)に示した。

$$L_j = \sum_{k'} D_{k'j} t_{k'j} h_{k'j} c_{k'j} + D_{k''j} t_{k''j} c_{k''j} \quad \dots (3)$$

- j : 産業分類
- L : CO₂排出量 (t-CO₂)
- k : 発生要因物 (k'' =石灰石、 k' それ以外)
- D : 年間発生要因物投入量
- t : CO₂排出量への寄与率
(製品原料への投入量等を控除するため)
- h : 発熱量
- c : CO₂排出係数

参照した環境効率の分母である環境影響、すなわちここではCO₂排出量の評価範囲は、対象の産業部門における直接部分と定義し、さらに企業の努力をより適切に反映するために、その産業部門における電力使用に伴うCO₂排出量を加えている。すなわち、当該産業部門へ投入されている事業用電力や自家発電への投入額に応じたCO₂排出量を加算する。日本とタイの産業

連関表の違いの1つとして、日本では自家輸送と自家発電の部門があるが、タイでは存在せず各産業に内包されているという点がある。タイの環境負荷量を算出する際には、自家発電は内包されているものとして加算品物とした。また、タイにおける各産業の発生要因物（エネルギー種）の投入量は、自家輸送分は含まれず輸送部門に含まれている。「付加価値を基礎とした環境効率指標の提案とその活用」⁽⁶⁾では、自家輸送由来のCO₂排出量も直接排出量として考慮したが、本研究では、自家輸送は対象外とした。算出式を式(4)に示した。

$$L1i = \text{Diri} + \text{Llei} + \text{Lleip} \quad \dots(4)$$

$$\text{Llei} = \text{INie} \times (\text{L1e}) / \text{G'e}$$

$$\text{Lleip} = \text{INiep} \times (\text{L1ep}) / \text{G'ep}$$

- L1i : 対象産業における CO₂ 排出量
- Diri : 対象産業における直接 CO₂ 排出量
- Llei : 対象産業における電力由来の CO₂ 排出量
- Lleip : 対象産業における
自家発電由来の CO₂ 排出量
- i : 産業分類
- INie : 対象産業の事業用電力への投入額
- L1e : 事業用電力の直接 CO₂ 排出量
- G'e : 事業用電力の生産額—事業用電力が投入した事業電力
- INiep : 対象産業の自家発電への投入額
- L1ep : 自家発電の直接 CO₂ 排出量
- G'ep : 自家発電の生産額

2. 5 企業レベルの環境効率について

産業の特徴によって、産業ごとの平均的な環境効率は異なる。店舗の光熱費程度しかCO₂を排出しないため環境効率が高い金融業と、製造過程で膨大なエネルギーを投入し大量のCO₂を排出しているため環境効率が低い素材産業とを比較すると、当然、環境効率に大きな差が生じる。したがって、金融業を営むA社と、素材産業を営むB社の環境効率値の比較だけでは、妥当な評価をすることができない。また、A社が、金融業と素材産業を営んでおり、両産業の構成比が年によって異なる場合にも、A社の各年度の環境効率値の比較だけでは、的確な評価をすることができない。

そのため、基準環境効率という新たな概念を導入し、企業レベルの環境効率を評価することにした。基準環境効率は、各産業の平均的な環境効率である産業レベルの環境効率より構成される。対象産業が、産業連関表の産業分類のうちの単一産業しか担っていない場合には、基準環境効率は産業レベルの環境効率と同一になるが、複数の産業を営む企業を評価するのに用いる

基準環境効率には、産業レベルの環境効率を付加価値で重み付けし積み上げた付加価値ベースと、環境負荷量で重み付けし積み上げた環境影響ベースがある。

○基準環境効率(付加価値ベース)・・・付加価値を基準にして各産業の環境効率を積み上げる方法

○基準環境効率(環境影響ベース)・・・環境負荷量を基準にして各産業の環境効率を積み上げる方法

複数の産業を営んでいる企業の場合には、平均的な環境効率を持つ産業が集積した仮想の企業体と対象企業の環境効率を比較することができる。一方、単一産業を営んでいる企業の場合には、該当する産業の平均的な環境効率と比較することができる。Fig.6 に基準環境効率(環境影響ベース)及び企業環境効率の算出方法について示した。

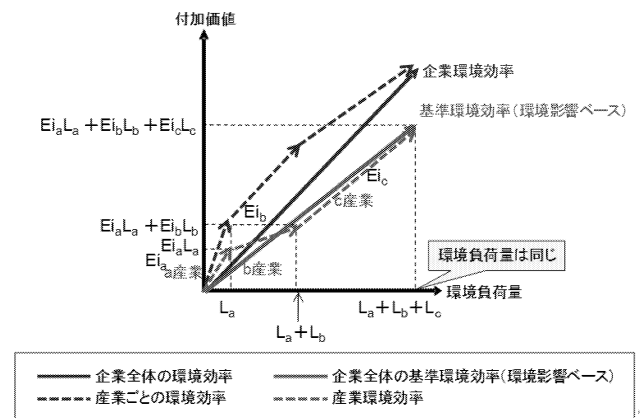


Fig. 6 基準環境効率(環境影響ベース)及び企業環境効率の算出

3. 産業レベルの環境効率の算出

3. 1 日本の2005年度の環境効率の算出

日本の産業連関表は、5年ごとに作成され公開されているので、研究開始時に最新(現在は2011年版が公開された)であった2005年度⁽⁶⁾のデータを用いて我が国の環境効率を算出した。日本の産業連関表では、産業は大分類(34部門)、中分類(108部門)、小分類(190部門)、基本分類(行520×列407部門)に分類され、最も詳細な分類が基本分類である。環境負荷情報は、産業連関表を活用して求めた環境負荷原単位データブック(3EID)⁽⁷⁾を用いた。3EIDでは、環境負荷量を算出するために基本分類は403部門に統合され、基本分類のレベルで環境負荷量が計算されている。そこで本研究では、基本分類ごとに環境効率を算出した。

基本分類ごとの環境効率を算出し大分類ごとにまとめた環境効率をFig.7に示す。Fig.7には大分類に含まれる基本分類すべての環境効率が示されている。たと

例えば、大分類「農林水産業」には、基本分類 31 部門(米、麦類、いも類、豆類、野菜(露地)、野菜(施設)、果実、砂糖原料作物、飲料用作物、その他の食用耕種作物、飼料作物、種苗、花き・花木類、その他の非食用耕種作物、酪農、鶏卵、肉鶏、豚、肉用牛、その他の畜産、獣医業、農業サービス(除獣医業)、育林、素材、特用林産物(含狩猟業)、沿岸漁業、沖合漁業、遠洋漁業、海面養殖業、内水面漁業、内水面養殖業)が縦にプロットされている。農林水産業でもっとも環境効率が低い部門は、育林で 9,471 円/kg-CO₂であり、環境効率が低い部門は、花き・花木類の 71 円/kg-CO₂である。同じ大分類に属している基本分類であってもその環境効りに相違があり、ばらつきがある結果となっている。基本分類の中で最も環境効率が低い部門は、大部門の対事業所サービスに属する労働者派遣サービスで 24,798 円/kg-CO₂である。労働者派遣サービスは、サービス業の中でもエネルギーをあまり必要とせず、かつ付加価値が高いため環境効率が低い部門である。最も低い部門は、大分類が窯業・土石製品であるセメントの 1 円/kg-CO₂であった。セメントは石灰石起源の CO₂ 排出量が多いため、環境効率が低い結果となった。日本全体の環境効率は 256 円/kg-CO₂と計算できた。Table1 に日本の産業連関表の大分類ごとの環境効率先一覧を示した。第 1 次産業および CO₂ 排出量が多い第 2 次産業の環境効率が低く、第 3 次産業のサービス業の環境効率が低い。

なお、この結果は産業の特徴を分析しているものであり、各産業の優劣を表現するために算出しているものではないことに留意する必要がある。

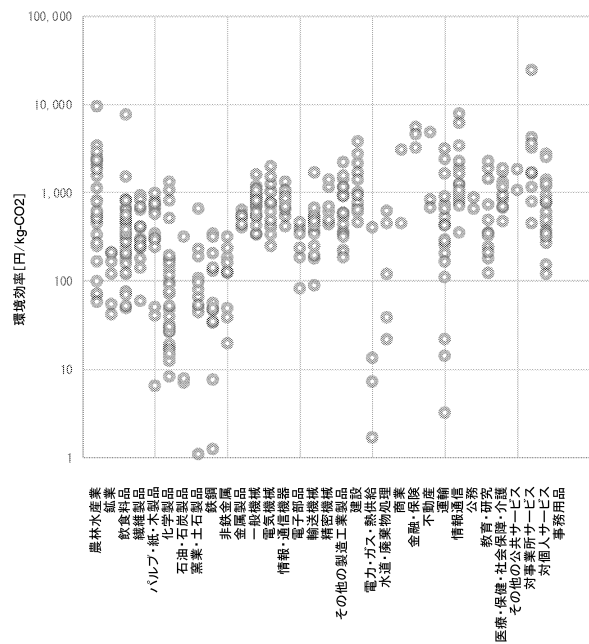


Fig.7 日本の産業連関表の基本分類ごとの環境効率 (大分類ごとと表示)

Table1 日本における環境効率 (大分類)

大分類	環境効率 [円/kg-CO ₂]
01 農林水産業	268
02 鉱業	131
03 飲食料品	362
04 繊維製品	232
05 パルプ・紙・木製品	154
06 化学製品	79
07 石油・石炭製品	9
08 窯業・土石製品	31
09 鉄鋼	20
10 非鉄金属	121
11 金属製品	501
12 一般機械	792
13 電気機械	657
14 情報・通信機器	783
15 電子部品	275
16 輸送機械	378
17 精密機械	744
18 その他の製造工業製品	540
19 建設	1,204
20 電力・ガス・熱供給	8
21 水道・廃棄物処理	88
22 商業	1,076
23 金融・保険	5,064
24 不動産	4,623
25 運輸	128
26 情報通信	1,631
27 公務	712
28 教育・研究	694
29 医療・保健・社会保障・介護	1,025
30 その他の公共サービス	1,575
31 対事業所サービス	2,212
32 対個人サービス	489

3. 2 タイにおける産業レベルの環境効率算出

タイの産業連関表を基に、タイの環境効率を算出した。タイの産業連関表は、タイ政府によって公開されており、2005 年版⁽⁸⁾を用いた。タイの産業連関表の分類で最も細かい分類が 180 分類あり、産業分類の数という点では日本の小分類に相当する。本研究では、タイでは最も細かい 180 分類に対する環境効率の算出を行った。

分子の製品・サービスの価値は、付加価値として行コード(201)の「Wages and Salaries」と行コード(202)の「Operating Surplus」を加算した値とした。

分母の環境負荷量は、CO₂ 排出量とした。日本においては産業連関表を活用して求めた環境負荷原単位データブック(3EID)⁽⁷⁾を参照することによって環境負荷量を得ることが可能であるが、タイには 3EID に相当する文献が存在しない。また、日本の産業連関表の付属表である「物量表」がないため、年間発生要因物

質量を産業連関表から得ることができない。そこで、森泉ら⁹⁾の報告にある算出方法を参考に 2005 年の 180 分類における CO₂ 排出量の算出を行った。年間発生要因物投入量は、エネルギーバランス表¹⁰⁾ と OIL AND THAILAND 2005¹¹⁾を用いた。エネルギー投入量が把握できる分類は、10 分類であり、「Agricultural/ Manufacturing/ Mining, Construction/ Commercial/ Road transport/ Rail transport/ Air transport/ Waterway transport/ Energy Industries」となり、燃料種は「anthracite/bituminous/ coke/ briquettes & other coal/ lignite (mae moh) /lignite (krabi) / lignite (others) / crude oil/ condensate/ natural gas/ lpg/ gasoline/ benzene/ gasoholgasoline/ gasoholethanol/ jet kerosene / kerosene/ diesel/ biodiesldiesel/ biodieslethanol/ fuel oil/ fuel wood/ charcoal/ Passy Husk/ Bagasse/ Agricultural Waste/ Biogas」となる。このうち Passy Husk, Bagasse, Agricultural Waste, Biogas はカーボンニュートラルが行われていると考え対象外とした。エネルギー投入が把握できる分類は 10 分類と大まかなため、産業連関表の 180 分類の産業における各エネルギー種への投入金額に応じて、10 分類のエネルギー投入量を割り当てた。対象エネルギー種に対する産業連関表の行コードを Table2 に示す。同じ IO の 180 分類に対して複数のエネルギー種が対応する場合がある。この場合、割り当てに使用する比率が他のエネルギー種の量に影響することが考えられる。タイの産業連関表では、国産品(domestic)と輸入品(import)のそれぞれに投入金額が整備されている。エネルギー種の影響を小さくするために、エネルギー種が同じ産業分類に属する際は、国産品と輸入品を区別して投入金額比を算出しエネルギー量を割り当てた。

各発生要因物に対する CO₂ 排出係数は、2006 IPCC¹²⁾ の排出係数を参照した。Fig.8 に 180 分類ごとの CO₂ 排出量と付加価値の関係を示した。また、Fig.9 に 180 分類における環境効率を、Fig.7 と同様に 16 分類ごとに縦にプロットしてまとめて示した。

タイ全体では、直接の CO₂ 排出量は 2.2 × 10¹¹kg-CO₂ となった。IEA¹³⁾が公表している石油由来の CO₂ 排出量は 2.0 × 10¹¹kgCO₂ であり、IEA の CO₂ 排出量の算出方法が、本研究と次の 2 点が異なる点を考慮すると、排出量には大きな違いなく本研究の算出結果は妥当であると考えられる。①IEA には石灰石由来の排出量が含まれていない。②IEA には国際航空・国際船舶の排出量は含まれていない。

Table2 エネルギー統計のエネルギー種と IO の対応

エネルギー種	IO	名称
anthracite	030	石炭・褐炭 (輸入品)
bituminous	030	石炭・褐炭 (輸入品)
coke	094	その他の石炭石油製品(輸入品)
Briquettes & other coal	030	石炭・褐炭 (輸入品)
lignite (mae moh)	030	石炭・褐炭 (国際品)
lignite (krabi)	030	石炭・褐炭 (国際品)
lignite (others)	030	石炭・褐炭 (国際品)
crude oil	031	原油・天然ガス
condensate	031	原油・天然ガス
natural gas	136	パイプライン
lpg	136	パイプライン
gasoline	093	石油精製・ガス分類(国産品)
benzene	093	石油精製・ガス分類(国産品)
gasoholgasoline	093	石油精製・ガス分類(国産品)
gasoholethanol	093	石油精製・ガス分類(国産品)
jet kerosene	093	石油精製・ガス分類
kerosene	093	石油精製・ガス分類(国産品)
diesel	093	石油精製・ガス分類
biodiesldiesel	093	石油精製・ガス分類(国産品)
biodieslethanol	093	石油精製・ガス分類(国産品)
fuel oil	093	石油精製・ガス分類
fuel wood	026	木炭・燃料木材
charcoal	026	木炭・燃料木材

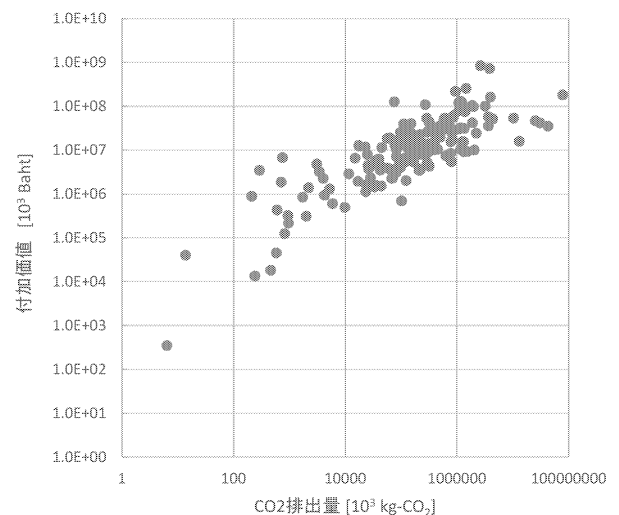


Fig. 8 タイの産業連関表の 180 分類ごとの CO₂ 排出量と付加価値

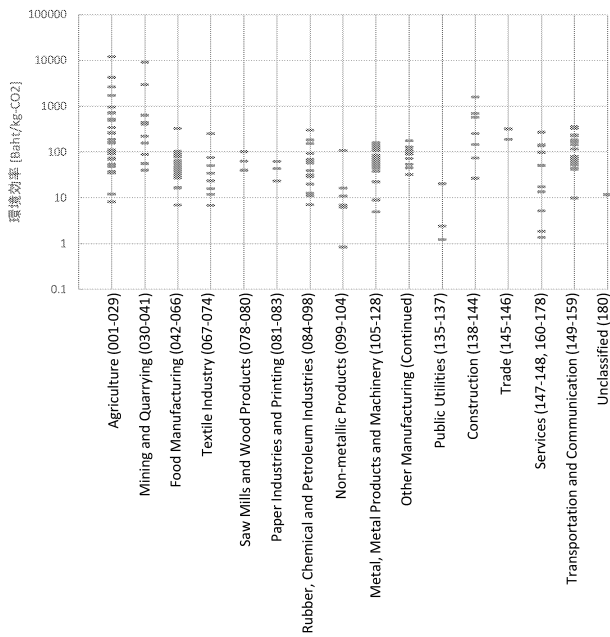


Fig. 9 タイの産業連関表の180分類ごとの環境効率
(16分類ごと表示)

4. 日本とタイの環境効率の比較

日本の環境効率とタイの環境効率の比較を行った。環境効率を示す際には、付加価値の単位が円とパーツで異なることから、2005年の平均為替レートとして1パーツ2.82円として、円に換算した。タイの環境効率は、27.4 Baht/kg-CO₂であるのに対して、日本の環境効率は、116.7 Baht/kg-CO₂(329.0円/kg-CO₂)となり、国レベルにおける環境効率は、日本の方が3割程度高い結果となった。また、産業分類ごとに比較した例をTable.3に示した。多くの産業で日本の環境効率の方が高い結果となったが、タイの環境効率の方が日本よりも高い産業も存在する。パルプやセメントに関しては、日本の産業とタイの産業連関表では自家発電等の考え方が異なる等の定義の違いが影響していることが考えられた。道路貨物輸送では、日本の産業連関表では自家輸送が別途分類としてあるが、タイの産業連関表では自家輸送分が道路貨物輸送に含まれていることから、単純に比較することができない。また、タイにおける全付加価値に対して1割を占めている小売業は、日本の環境効率よりも高い結果となった。

産業連関表の定義の違い等があり単純な比較は難しいが、タイと日本における産業別の環境効率は第2次産業が低く第3次産業が高いという同様の傾向を示した。

Table3 日本とタイの環境効率の比較

タイ			日本		
CODE	名称	環境効率	CODE	名称	環境効率
001	Paddy	112.0	011101	米	292.0
005	Other Root Crops	489.0	011301	野菜	119.1
006	Beans and Nuts	54.5	011202	豆類	910.1
008	Fruits	72.3	011401	果実	178.4
015	Coffee and Tea	48.1	011502	飲料用作物	223.2
018	Cattle and Buffalo	163.6	012105	肉用牛	184.8
019	Swine	91.4	012104	豚	158.8
025	Logging	520.9	021101	育林	3359.5
028	Ocean and Coastal Fishing	12.0	031101	沿岸漁業	20.7
040	Stone Quarrying	88.9	062201	砂利・採石	74.0
063	Breweries	89.6	112102	ビール	43.2
066	Tobacco Products	324.9	114101	たばこ	537.3
081	Pulp Paper and Paperboard	23.3	181101	パルプ	2.3
082	Paper Products	43.6	181201	洋紙・和紙	18.0
			181301	段ボール	109.2
			181201	洋紙・和紙	18.0
			182909	その他のパルプ・紙・紙加工品	206.5
088	Drugs and Medicines	184.0	206101	医薬品	292.6
090	Cosmetics	63.5	207102	化粧品・歯磨	477.6
096	Tyres and Tubes	12.6	231101	タイヤ・チューブ	79.4
098	Plastic Wares	11.1	221101	プラスチック製品	128.6
100	Glass and Glass Products	6.2	251101	板ガラス・安全ガラス	36.4
102	Cement	0.8	252101	セメント	0.4
103	Concrete and Cement Products	108.0	252201	生コンクリート	232.7
107	Non-ferrous Metal	9.0	272203	非鉄金属素形材	65.9
112	Engines and Turbines	105.9	301103	原動機	194.4
118	Radio and Television	67.1	331103	ラジオ・テレビ受信機	148.2
123	Ship Building	77.4	361101	鋼船	124.2
125	Motor Vehicle	56.5	351101	乗用車	193.3
128	Aircraft	140.2	362201	航空機	153.6
135	Electricity	2.4	511101	事業用電力	2.9
137	Water Supply System	20.3	521101	上水道・簡易水道	221.1
145	Wholesale Trade	320.0	611101	卸売	1104.2
146	Retail Trade	189.9	611201	小売	158.8
149	Railways	13.6	711101	鉄道旅客輸送	72.8
151	Road Freight Transport	1.4	712201	道路貨物輸送(除自家輸送)	73.4
154	Coastal & Inland Water Transport	270.9	714201	沿海・内水面輸送	7.9
155	Water Transport Services	98.2	714301	港湾運送	187.3

5. 企業レベル環境効率ケーススタディ

タイの素材最大手の企業であるサイアム・セメント・グループ(The Siam Cement Group :SCG)を対象に企業レベルの環境効率の算出を試みた。SCGは、中核事業としてセメント製造業+建築資材製造業(Cement+ Building Materials)、製紙業(Paper)と化学製品製造業(Chemicals)を営む。環境報告書(SCG Sustainability Report 2014, 2015)⁽¹⁴⁾より、付加価値(営業利益+人件費)および環境負荷量としてGHG排出量を求めた。本研究ではCO₂排出量を環境負荷量とした産業レベルの環境効率を算出したため、企業レベルの環境負荷量もGHG排出量ではなくCO₂排出量の算出が望ましい。しかし、上記報告書からCO₂を得られなかったことと、GHG排出量のうちCO₂排出量が支配的であることから、GHG排出量を環境負荷量とした。2010年から2015年を対象としたSCGのGHG排出量を環境負荷量とした環境効率とSCGが担う産業レベルのCO₂排出量を環境負荷量とした2005年の基準環境効率をFig.10に示した。2010年から2011年と2012年では環境効率が低下しているが、2015年には環境効率は高くなっていった。

また、2015年SCGにおける環境効率と基準環境効率(環境影響ベース)比較した結果をFig.11に示した。2015年のSCG環境効率3.4[Baht/kgCO₂e]であり、基準環境効率(環境影響ベース)4.8[Baht/kgCO₂e]と比較して低い結果となった。SCGはタイの大手企業であることから、環境効率は基準環境効率と比較して高いことが予想されたが、基準環境効率より低いという結果になった。要因として、影響は少ないが、基準環境効率はCO₂排出量のみであるのに対して、SCGの環境効率はGHG排出量であるため、企業の環境効率が低く算出されていることが考えられる。また、SCGが営む産業が、産業連関表で定義されている産業の範囲と同一で無いことが考えられる。例えば、SCGの製紙業(Paper)と比較しているPulp Paper and Paperboard(紙製造産業)はパルプ製造に加えて、板紙、段ボールなどの製品も含まれる。SCGが製造している製品が、パルプが主な場合は、産業の効率に比べて企業の効率が低くなることを考える。このようにタイの産業連関表の分類を考慮した上で、環境効率の算出結果を検討する必要がある。

6. おわりに

タイにおける産業レベルの環境効率および企業の環境効率を算出した。産業レベルの環境効率については産業連関表における産業の定義の違い等があり単純な比較は難しいが、両国とも第1次及び第2次産業が低く第3次産業が高いという同様の傾向を示した。ケー

スタディとしてSCGの2010年から2015年の環境効率と、同社が営む産業の平均的な環境効率を積み上げた基準環境効率を比較した。本研究によりタイ産業のグリーン化のための統合評価手法の構築に足がかりとなる情報提供が可能であると考えた。

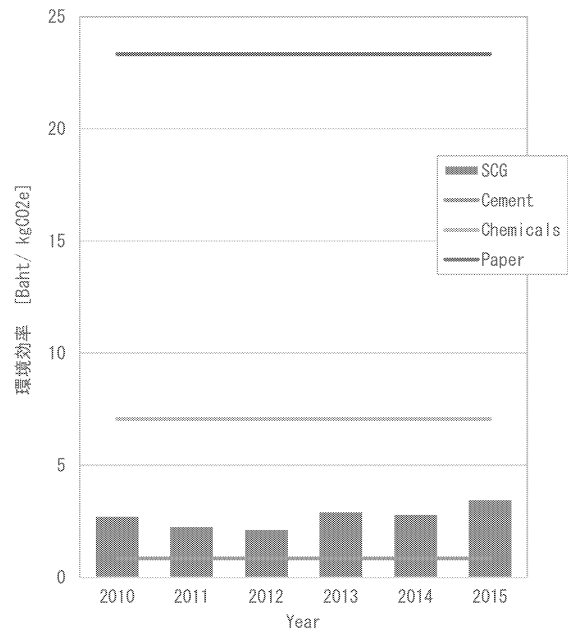


Fig. 10 SCGにおける環境効率の経年変化

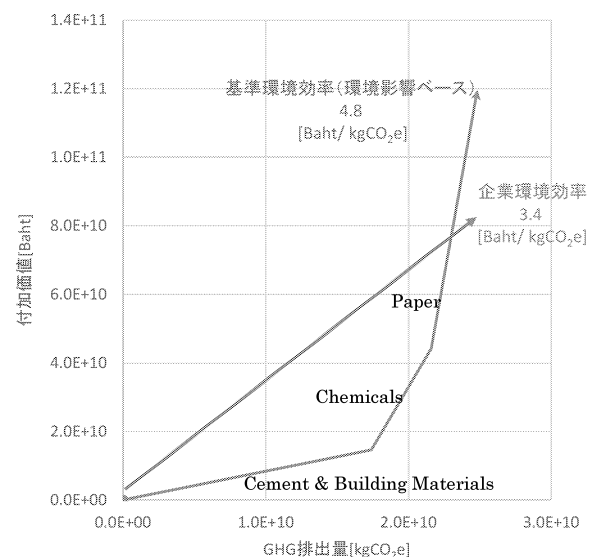


Fig. 11 SCG (2015年)における環境効率と基準環境効率 (環境影響ベース)

Energy(2006)

参 考 文 献

- (1) Elkington John. : Cannibals with Forks.
Capstone Publishing Ltd. (1997)
- (2) Schmidheiny Stephan: Changing Course: A global business perspective on development and the environment. The MIT Press. (1992)
- (3) 社団法人産業環境管理協会: 平成 17 年度エネルギー使用合理化環境経営管理システムの構築事業(環境効率調査) 報告書. 社団法人産業環境管理協会. (2006)
- (4) (株) 日経 BP: 環境ブランド調査 2014, <<http://corporate.nikkeibp.co.jp/info/newsrelease/newsrelease20140708.shtml>>, (参照 2016-5-12)
- (5) 社会技術研究センター: JST 戦略的創造研究推進事業「循環型社会」研究開発領域(H16~H18)「付加価値を基礎とした環境効率指標の提案とその活用」
<<http://www.ristex.jp/result/circulation/value.html>>, (参照 2015-6-18)
- (6) 総務省: 平成 17 年(2005 年) 産業連関表, 総務省ホームページ
<<http://www.e-stat.go.jp/SG1/estat/List.do?bid=000001019588&cycode=0>>(参照 2014-6-18)
- (7) (国研) 国立環境研究所: 産業連関表による環境負荷原単位データブック(3EID), 国立環境研究所ホームページ,
<<http://www.cger.nies.go.jp/publications/report/d031/index-j.html>>, (参照 2015-6-18)
- (8) Office of Prime Minister: Input - Output Table of Thailand 2005
- (9) 森泉ら: タイの産業連関表を用いた CO2 原単位の推計, エネルギー・資源学会論文誌, Vol. 29, No. 4, pp. 1-pp. 7
- (10) Ministry of Energy, Thailand :Thailand Energy Situation in 2005 ,Physical Unit (Department of Alternative Energy Development and Efficiency (DEDE)
- (11) Department of Alternative Energy Development and Efficiency: OIL AND THAILAND 2005
- (12) IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Volume 2:
- (13) IEA(International Energy Agency):CO2 Emissions from Fuel Combustion 2005(2005)
- (14) The Siam Cement Group: Sustainability Report 2014-2015, <http://www.scg.co.th/en/05sustainability_development/03_sustainability_report.html>, (参照 2016-5-12)

2. 総合研究所プロジェクト研究報告 (2016年度継続研究)

天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の成形加工と機械的性質

工学院大学 工学部 機械工学科 西谷要介

(地独) 東京都立産業技術研究センター 城南支所 梶山哲人

(地独) 東京都立産業技術研究センター 山中寿行

Processing of Natural Fiber Reinforced Plants-Derived Engineering Plastic Composites
and Their Mechanical Properties

Yosuke Nishitani, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering,
Kogakuin University

Tetsuto Kajiyama, Jonan Branch, Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute
Toshiyuki Yamanaka, Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute

ABSTRACT : For developing the new engineering materials such as structural materials and tribomaterials based on all plants-derived materials, processing of natural fiber reinforced plants-derived engineering plastic biomass composites and their mechanical properties were investigated experimentally in this project study. The materials used in this study were hemp fiber filled plants-derived polyamide (PA) biomass composites and the polymer blends of these composites and plants-derived thermoplastic elastomer (bio-TPE). In this year, we investigated the following three contents: (1) polymer processing method of natural fiber reinforced plants-derived engineering plastic biomass composites using melt-mixing method by co-rotating batch mixer, (2) the effect of type of alkali treatment on the rheological and mechanical properties of hemp fiber reinforced plants-derived polyamide biomass composites, and (3) the effect of initial fiber length on the mechanical properties of these biomass composites. The following results were obtained: (1) the influence of mixing condition on the bending properties of hemp fiber reinforced plants-derived polyamide biomass composites prepared by melt-mixing method using co-rotating batch mixer were strongly influenced by shear rate. (2) The rheological and mechanical properties were improved with both alkali treatments by NaOH and NaClO₂ with or without the surface treatment by ureidosilane coupling agent (A-1160). The combination NaClO₂ and ureidosilane coupling agent was the most effect improvement for the rheological and mechanical properties of HF/PA1010 biomass composites. (3) The mechanical properties of these biomass composites changed with the initial fiber length of HF. The critical fiber lengths of various mechanical properties of these biomass composites differed for each property.

1. はじめに

近年、持続型社会構築を目指し、省エネルギー化やCO₂削減のため、各種機械などの小型化・軽量化が益々進んでいる¹⁾。そのため、厳しい要求に応えるために、高

性能なエンジニアリングプラスチック（エンブラ）が多用されている。しかしながら、高分子材料のほとんどは石油由来材料であり、バイオマスをはじめとした再生可能資源由来の原材料にシフトしていかなければ、将来の資源問題に直面することが予想される²⁾。

ただし、エンブラ並みの性能を有するバイオマス由来の高分子材料は、未だに開発されていない。また、将来のエネルギー問題や食糧問題を考慮すると、バイオマス由来であっても、可食植物ではなく、非可食植物を原料とすることも望まれており、それらを同時に解決する必要がある³⁾。これらの問題点を解決するためには、非可食植物であるトウゴマ由来のポリアミドを用い、天然繊維で強化した天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料を創製することが必要である。

筆者らは、機械や機械部品に多用されているエンジニアリングプラスチック（エンブラ）に匹敵する性能を有する総植物由来材料を用いた天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の創製を目的とし、マトリックス樹脂として非可食植物であるトウゴマを原料とした植物由来ポリアミドを、強化繊維としては麻繊維などの天然繊維を用いた総植物由来の天然繊維強化エンブラ系複合材料の成形加工および機械的性質について実験的に検討している。昨年度までに①バッチ式溶融混練法を用いた天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の成形加工法の混練条件、②二軸押出機を用いた連続式溶融混練法による天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の成形と機械的性質を評価し、植物由来熱可塑性エラストマー（PA11E）の添加により、各種物性をバランスよく向上させること、③天然繊維/樹脂間の界面制御技術として、高速攪拌機やディップコータを用いた表面処理方法を確認し、各種物性が表面処理方法により変化すること、ならびに④天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料のレオロジー的性質などを明らかにしてきた⁴⁾⁶⁾。

今年度は、昨年度の内容を継続するとともに、更なる高性能な天然繊維強化エンブラ系複合材料を開発するために、同複合材料の成形加工と機械的性質について、以下の3点を中心に、実験的に検討した結果を報告する。

- (1) バッチ式混練法による天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の成形加工法に関する検討
- (2) 天然繊維/樹脂間の界面制御技術として、アルカリ処理の種類が各種物性に及ぼす影響
- (3) 天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の各種物性に及ぼす繊維長の影響

2. バッチ式溶融混練法を用いた天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の成形加工法の検討

2.1 バッチ式溶融混練法について

バッチ式溶融混練法は、連続式二軸押出機を用いた溶融混練法と異なり、分散・分配制御が必要となる混練条件を任意で選択することが可能である。つまり、時間・温度・速度などの混練条件を適切に選定することで、マトリックス樹脂中に天然繊維や第3成分（ポリマーブレンド成分）の適切な分散・分配状態を得られることが可能になることが期待される。筆者らは昨年度までに、バッチ式溶融混練法を用いた天然繊維強化植物由来エン

ブラ系複合材料の成形加工技術を確立することを目的に、同複合材料のマトリックス樹脂である植物由来ポリアミド 11 のバッチ式溶融混練法における混練条件を選定するための基礎検討を行ってきた。具体的には、バッチ式二軸混練機であるラボプラストミルを用い、試料調整のための混練条件（温度・回転数など）を選定した。今年度は、バッチ式混練機を用いて、その溶融混練条件が天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の曲げ特性に及ぼす影響を中心に検討した結果を報告する。

2.2 実験

本実験に用いた樹脂材料は植物由来ポリアミド 11（PA11, Rilsan BMN O, アルケマ（株））である。この PA11 は植物由来エンブラ系材料の 1 種であり、トウゴマ由来のひまし油を原料とした植物由来樹脂である。強化繊維としては、天然繊維の 1 種である麻繊維（ヘンブレボ、 $\phi 50\sim 100\mu\text{m}$ 、以下 HF）を用いた。HF は予め 5mm に切断した後、水酸化ナトリウム水溶液によるアルカリ処理およびウレイド基を有するシランカップリング剤（A-1160, 1wt.%）を用いて表面処理を施した（以下 HF-S）。HF-S の充填量は 20vol.% 一定とした。

バッチ式溶融混練法に用いた混練装置は、バッチ式かみあい型二軸混練機であるラボプラストミル（KF15V 型、（株）東洋精機製作所）である。混練機への材料投入量を 70%（容量比）に固定して、回転数を 60, 180 および 300rpm、混練時間を 60 および 300sec、混練温度を 200℃にて、溶融混練を実施した。得られた混練物を破砕し、空圧式射出成形機（IMC-193C 型、井元製作所）を用いて、小型矩形試験片（5×40×1mm）を成形した。成形品の機械的性質としては曲げ特性を、万能型材料試験機（オートグラフ AG-Xplus, 島津製作所）を用いて、試験速度 1mm/min にて 3 点曲げ法により評価した。

2.3 実験結果と考察

バッチ式混練機の断面図を Fig. 2.1 に示す。シリンダ内径 D 、最小クリアランス Ct_0 、任意の確度におけるクリアランス Ct_θ および回転数 N から最大せん断速度、最小せん断速度、平均せん断速度を次式により求めた⁷⁾。

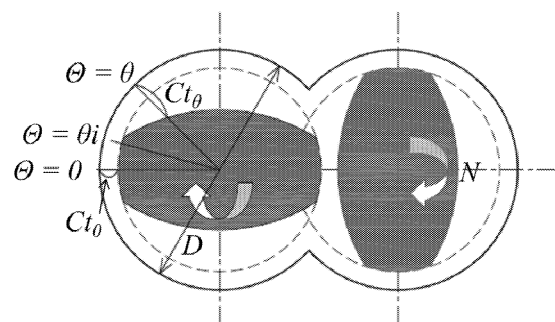


Fig. 2.1 Schematic diagram of section image of twin extruder in a batch mixer.

$$0 \leq \theta \leq \theta_i$$

$$\dot{\gamma}_{max} = \pi(D - 2C_{t0})N/C_{t0}$$

$$\theta = 90^\circ$$

$$\dot{\gamma}_{min} = \pi(D - 2C_{t\theta})N/C_{t\theta}$$

$$0 \leq \theta \leq \theta$$

$$\dot{\gamma}_m = \left[\frac{(\pi(D - 2C_{t0})N\theta_i)/C_{t0}}{\int_{\theta_i}^{\theta} \{\pi(D - 2C_{t\theta})\}Nd\theta/C_{t\theta}} \right] / \theta$$

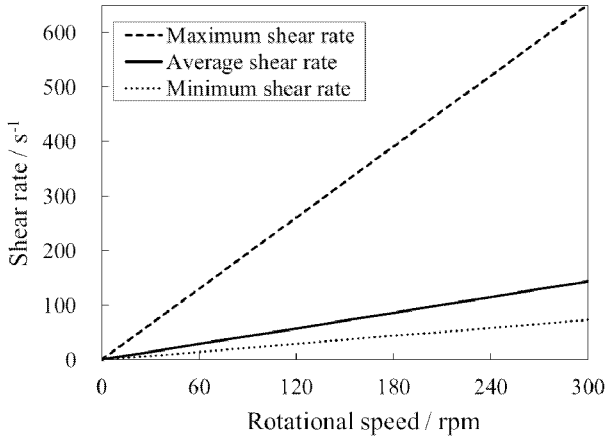


Fig. 2.2 Relationship between shear rate and rotational speed for twin extruder.

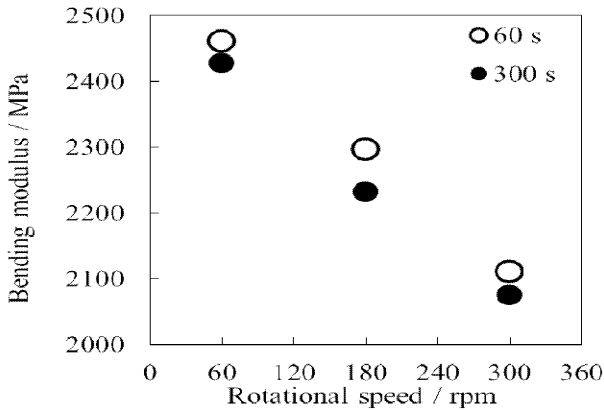


Fig. 2.3 Influence of rotational speed on the bending modulus for HF-S/PA11 biomass composites.

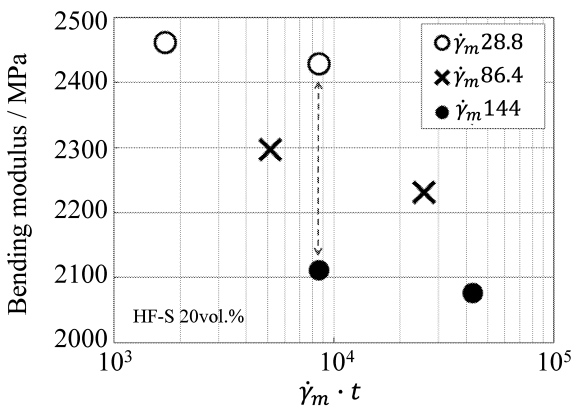


Fig. 2.4 Influence of total shear strain on the bending modulus for HF-S/PA11 biomass composites.

上式により求めたせん断速度と回転数の関係を Fig. 2.2 に示す。回転数 60, 180 および 300rpm にお

ける平均せん断速度 $\dot{\gamma}_m$ は順に 28.8, 86.4 および 144s⁻¹ であることがわかる。

次に, Fig. 2.3 に HF-S/PA11 複合材料の曲げ弾性率と回転数の関係を示す。回転数の増加に伴い曲げ弾性率が低下し, 曲げ弾性率は回転数の影響を強く受けることがわかる。また, 混練時間によりわずかに曲げ弾性率が低下する。前述した計算により求めた平均せん断速度 $\dot{\gamma}_m$ と混練時間 t の積である総せん断ひずみ量 $\dot{\gamma}_m \cdot t$ と曲げ弾性率の関係を Fig. 2.4 に示す。同じ総せん断ひずみ量であっても, せん断速度が小さいほど曲げ弾性率が高いことがわかる。つまり, HF-S/PA11 複合材料の曲げ弾性率に及ぼす影響としては, 混練時間よりもせん断速度の方がより強いことがわかる。これは, 熔融混練におけるせん断により, 材料内部構造, 特に麻繊維の長さや分布, また分散状況などが変化したためと考えられる。今後は材料内部構造などを詳細に観察していく必要があると考える。

2. 4 まとめ

バッチ式熔融混練法を用いた天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の成形加工技術を確立することを目的に, バッチ式混練機を用いて, その熔融混練条件が天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の曲げ特性に及ぼす影響を中心に検討した結果, 曲げ弾性率に及ぼす影響は混練時間よりも回転数, 特にせん断速度の影響が強く与えることがわかった。

3. 麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料の各種物性に及ぼすアルカリ処理の種類の影響

3. 1 はじめに

高性能な天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料を創製するためには, 繊維分散状態や材料内部構造を制御する新しい成形加工方法の開発はもちろんのこと, 最適な材料配合設計 (材料の種類, 組成比, 繊維表面処理など) 技術を構築する必要がある。特に, 天然繊維/樹脂間の界面接着性は弱く, 適切な表面処理を施すことにより機械的性質をはじめとした各種性能を改質することが必要である。これまでに筆者らは, トウゴマ由来の植物由来ポリアミド 1010 (PA1010) を用い, 麻繊維で強化した麻繊維 (HF) 強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の創製を検討してきており, A)アルカリ処理による前処理が有効であること, B)シランカップリング剤の種類の影響, C)ディップコートや高速攪拌機を用いた湿式法による表面処理方法が物性改善に効果が高いこと, などを明らかにしてきた⁴⁾⁶⁾。しかしながら, アルカリ処理 (マーセル化) については水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液を用いた方法しか検討しておらず, アルカリ処理の種類が各種物性に及ぼす影響は不明である。

本章では, 高性能な植物由来エンブラ系複合材料の開

発を目的に、麻繊維の前処理であるアルカリ処理の種類がレオロジー的および機械的性質に及ぼす影響について、実験的に検討した結果を報告する。

3. 2 実験

本章で使用した材料は麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料 (HF/PA1010) である。マトリックス樹脂として植物由来 PA1010 (VESTAMID Terra DS16, ダイセル・エポニック (株)) を用いた。この PA1010 は植物由来エンブラ系材料の 1 種であり、トウゴマ由来のひまし油を原料とした植物由来樹脂である。また充填材として、予め 5mm に切断した麻繊維 (HF, $\phi 50 \sim 100 \mu\text{m}$) を用い、複合材料中の麻繊維の充填量は 20vol.% 一定とした。麻繊維の表面処理としては、2 種類のアルカリ水溶液：水酸化ナトリウム (NaOH) および亜塩素酸ナトリウム (NaClO_2) による前処理とウレイド基を有するシランカップリング剤 (3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン, SILQUEST A-1160, モメンティブパフォーマンスマテリアルズ (株)) を組み合わせた 4 種類の表面処理：(a)NaOH, (b)NaClO₂, (c)NaOH+ウレイドシランおよび(d)NaClO₂+ウレイドシランを施した。アルカリ処理は NaOH および NaClO₂ 5% 水溶液を用いて室温で 4h 攪拌して行った。その後純水にて洗浄し、余分なアルカリ水溶液を除去し、大気中で 12h 自然乾燥した後、真空乾燥機により 80°C×5h にて真空乾燥した。またウレイドシランカップリング剤 (A-1160) による表面処理は 1% 水溶液を pH3.5 に調整するため酢酸を加え 15min 攪拌した後、麻繊維を加えて 1h 攪拌した。アルカリ脱脂後と同条件にて乾燥させた。

複合材料の成形は、密閉した樹脂容器内でドライブレンドした後、真空乾燥機にて 80°C×12h で乾燥し連続式二軸押出機 (TEX30H96, (株) 日本製鋼所) により熔融混練 (220°C, 85rpm) した。レオロジー的性質測定用試料は圧縮成形により 220°C×5min, 5MPa の条件で平板を成形し、 $\phi 25\text{mm} \times 1\text{mm}$ の円板状試験片に機械加工により製作した。熔融状態における動的粘弾性は平行円板型レオメータ (ARES, Reometrix Ink. および ARES-G2, TA インストルメント (株)) を用い、振動流試験により評価した。振動流試験は、角周波数 $10^{-1} \sim 10^2 \text{rad/s}$ 、ひずみ振幅は 1%、測定温度は 200, 210, 220, 230 および 240°C で行った。ただし、円板径 D は 25mm であり、熔融した試料をわずかに圧縮した状態で、平行円板間隔 H を 1mm として測定した。

一方、機械的性質測定用試料としては、射出成形機 (NS20-2A, 日精樹脂工業 (株)) により、各種試験片を射出成形した。成形条件はシリンダ温度 220°C、金型温度 30°C、射出率 $13\text{cm}^3/\text{s}$ である。機械的性質としては引張り、曲げ、アイゾット衝撃、およびデュロメータ硬さ、トライボロジー的性質としてはリングオンプレート型すべり摩耗試験とステップロード法による限界 pv 値試

験の 2 種類で評価した。引張り特性は 2 号試験片を用い、引張り速度は 50mm/min で万能型材料試験機 (V10-C, (株) 東洋精機製作所) により評価した。曲げ特性は JIS K 7171 に準拠し、試験片は矩形型試料を用いた。試験速度は 2mm/min として前述の万能型材料試験機により三点曲げを行い評価した。アイゾット衝撃特性は、JIS K 7110 に準拠し、機械加工により切り欠きを付けたノッチ付き試料を用い、アイゾット衝撃試験機 (DG-IB 型, (株) 東洋精機製作所) により評価した。硬さ試験はデュロメータ硬さ試験機 (DISITAL HARDNESS TESTER ASTM D, (株) 東洋精機製作所) を用いて、JIS に準拠して評価した。トライボロジー特性は両試験ともリングオンプレート型すべり摩耗試験機 (EFM-III-E, ORIENTEC (株)) を用いた。すべり摩耗試験は、JIS K 7218A 法に準拠し、すべり速度を 0.2m/s、垂直荷重を 50N、すべり距離を 600m とした。なお、比摩耗量は試験前後の重量より算出した。一方、ステップロード法による限界 pv 値試験は、すべり摩耗試験と同じ試験機を用い、すべり速度 v を一定 ($v=0.3 \sim 0.5\text{m/sec}$) とし、スタート時の荷重を 50N とし、3 分毎に 25N ずつ上昇させた。またすべり摩耗試験後の摺動面、摩耗粉および相手材観察を行うため、走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6360LA, 日本電子 (株)) およびリアルサーフェスビュー (VE-8800S, KEYENCE (株)) を用いた。さらに、麻繊維および PA11E の分散状態の観察を行うため、冷凍破断後、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて試験片内部構造の観察も行った。また、繊維表面状態をフーリエ変換型赤外分光光度計 (FT-IR, FT/IR-6100, 日本分光 (株)) を用いて、化学分析も行った。

3. 3 レオロジー的性質に及ぼすアルカリ処理の種類の影響

麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料 (HF/PA1010) のレオロジー的性質として、振動流試験による熔融状態の動的粘弾性を評価した。熔融状態の動的粘弾性は高分子複合材料の内部構造とその変化に強く影響を受けるため、また流動成形時の基礎データも取得できるため、高性能な高分子複合材料を開発するためにはとても重要なものである。まず熔融粘弾性の最も基礎的な特性となる角周波数依存性について議論する。Fig. 3.1 に各種表面処理を施した HF/PA1010 複合材料の貯蔵弾性率 G' と角周波数 ω の関係を示す。ただし、測定温度 T は 220°C、およびひずみ $\gamma=1\%$ の結果である。PA1010 単体では ω の増加に伴い単調に増加し、線形粘弾性モデル ($G' \propto \omega^2$) に一致する。一方、各種 HF/PA1010 複合材料では PA1010 (100%) に比べて、 $G'-\omega$ の傾きは小さくなり、典型的な高充填量の複合材料やゲルなどの材料で認められる、いわゆるゴム状第二平坦部領域を示す⁸⁾。このゴム状第二平坦部領域は長時間緩和に由来するものであり、粘弾性的性質が液体的 (粘性的) な挙動から固体的 (弾性的) な挙動に変化するためである。また表面

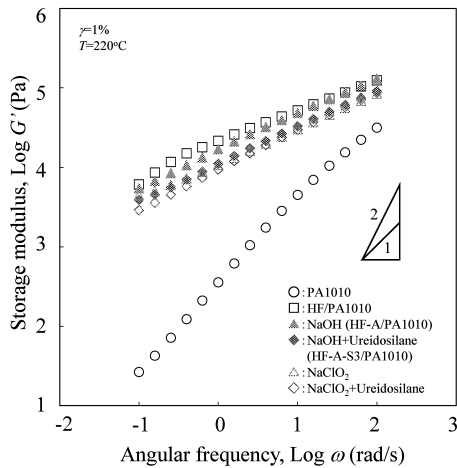


Fig. 3.1 Storage modulus as a function of angular frequency for various HF/PA1010 biomass composites.

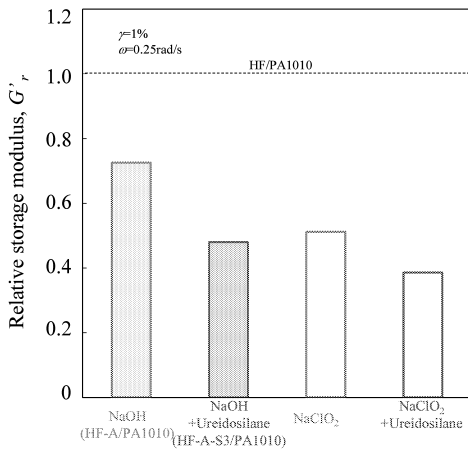
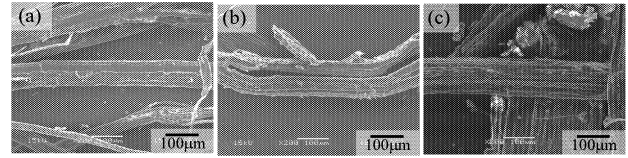


Fig. 3.2 The relative storage modulus for various HF/PA1010 biomass composites.

未処理系 (Untreated) に比べ、各種アルカリ処理およびシランカップリングによる表面処理を施した系の G' は低い値を示す。それらの低下率を明らかにするために、表面未処理系 (Untreated) の G' (G'_0) を基準として規格化した相対貯蔵弾性率 G'_r を Fig. 3.2 に示す。 G'_r は $\text{NaOH} > \text{NaClO}_2 > \text{NaOH} + \text{Ureidosilane} > \text{NaClO}_2 + \text{Ureidosilane}$ の順で低下する。これらの結果から、アルカリ処理やシランカップリング剤による表面処理により G' は低下し、かつ NaOH 系よりも NaClO_2 系による前処理の方が低下率は大きく、さらにはアルカリ処理とシランカップリング剤による表面処理を併用するとより効果が大きいことがわかる。なお紙面の都合上省略するが、損失弾性率などでも変化率は小さくなるものの、同様な傾向を示した。

次に、HF/PA1010 バイオマス複合材料の熔融状態における動的粘弾性と材料内部構造の関係を明らかにするために、モルフォロジー観察や繊維表面の化学分析を検討した結果を報告する。 Fig. 3.3 にアルカリ処理前後の麻繊維の SEM 観察結果を示す。 Fig. 3.3(a) は表面未処理系、(b) は NaOH 処理系、および(c) は NaClO_2 処理系である。アルカリ処理による前処理を施すと、表面粗さが増



(a) Untreated (b) NaOH (c) NaClO_2
Fig.3.3 SEM photographs of untreated and alkali treated hemp fibers

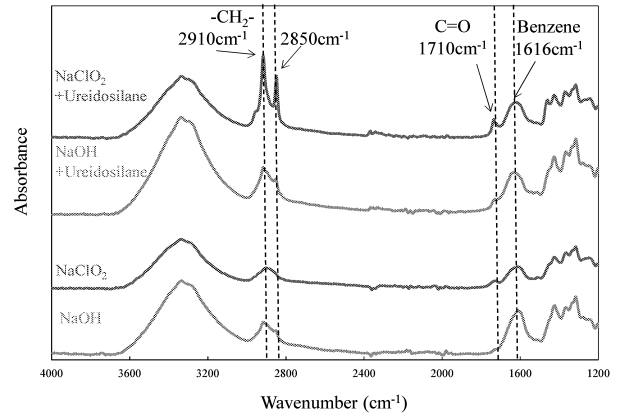


Fig.3.4 FT-IR spectra of various surface treated hemp fibers. 加していることがわかる。 レーザマイクロscopeを用いて計測した算術平均粗さ R_a の値は、順に(a)表面未処理系では $R_a=3.2\mu\text{m}$, (b) NaOH 処理系では $R_a=3.4\mu\text{m}$, および(c) NaClO_2 処理系では $R_a=5.1\mu\text{m}$ である。特に NaClO_2 処理系では表面の凹凸化がより進んでおり、これらの結果から、アルカリ処理の種類の違いにより HF への攻撃性が異なることがわかる。一般的にアルカリ処理は天然繊維が有するネットワーク構造中の水素結合を崩壊させ、リグニンやヘミセルロース成分などを除去することが知られている^{2),9)}。さらには物理的な結合を促進させるように表面粗さを増加させるだけでなく、繊維表面にセルロース成分を露出させ、その結果、化学結合が期待される官能基なども増加させる。したがって、HF と PA1010 間もしくは HF とシランカップリング剤間の界面接着性も増加すると考えられる。

一方、繊維表面の化学構造を決定するためには、FT-IR などを用いた化学分析も必要不可欠なものである。 Fig. 3.4 に各種麻繊維表面を FT-IR を用いて測定した結果を示す。ただし、測定はフーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR-6000, 日本光学 (株)) に粉体反射測定装置 (DR PRO410-M 型) を取り付け、拡散反射法¹⁰⁾で測定したもので、測定条件は積算回数 32 回、分解 4cm^{-1} 、測定波数 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ である。なお、測定試料は細断した少量の繊維に粉末化した KBr を混ぜたものである。 NaOH および NaClO_2 の異なるアルカリ処理を施した系においては、ペクチン、リグニン、ヘミセルロースなどの CH_2 結合の伸縮振動に由来する $1400\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 、またリグニンのベンゼン環の伸縮振動に由来する 1616cm^{-1} 、さらにはワックス成分の CH_2 結合や多糖類の C-H 結合の伸縮振動に由来する $2850\sim 2910\text{cm}^{-1}$ 、また多糖類の OH 結合の伸縮振

動に由来する $3200\sim 3600\text{cm}^{-1}$ など、いくつかの振動ピークが減少していることが観察される¹¹⁾。特に、ヘミセルロースに存在しているアセチル基中の $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動由来である 1710cm^{-1} のピークに違いが認められる。これは繊維表面からヘミセルロース成分が除去されたため、ピークが消滅したためと考えられる。次に、ウレイドシランカップリング剤を併用した系においては、アルカリ処理のみの系とは異なる明確なピークが観察される。具体的には、 $\text{C}=\text{O}$ 基の伸縮振動に由来する 1710cm^{-1} 、 CH_2 基の伸縮振動に由来する 2850 および 2910cm^{-1} 、 OH 基の伸縮振動に由来する $3200\sim 3600\text{cm}^{-1}$ のピークなどである。また、 NaOH 処理系と NaClO_2 処理系を比較すると、HF への攻撃性は NaOH 処理系よりも NaClO_2 処理系の方が大きいことがわかる。これは NaClO_2 処理系では、麻繊維のバンドルからリグニン、ワックス成分やヘミセルロースなどが完全に除去されており、HF 表面に OH 基が多く存在していることが示唆される。その一方で、アルカリ処理のみの系では存在しない 1710cm^{-1} 、 2850cm^{-1} および 2910cm^{-1} のピークの存在はウレイドシラン処理によるシラン結合が生じているためと考えられる。つまり、麻繊維とシランカップリング剤間で化学結合が生じている証拠となるものである。

さらに麻繊維と PA1010 間の界面状態を明確にするために、各種 HF/PA1010 複合材料の破断面を SEM 観察した結果を Fig. 3.5 に示す。ただし、液体窒素雰囲気下にて切断した破断面である。Fig. 3.5(a) は NaOH 系、(b) は NaClO_2 処理系、(c) は $\text{NaOH}+\text{Ureidosilane}$ 処理系、および(d) は $\text{NaClO}_2+\text{Ureidosilane}$ 処理系である。 NaOH 処理系に比べて NaClO_2 処理系では HF と PA1010 間の物理的な接触面積が広がっていることがわかる。また、Fig.3.5(a) の NaOH 処理系と Fig.(b) の NaClO_2 系では界面接着性があまりよくないことがわかる。一方、アルカリ処理とシランカップリング剤の両者を併用した Fig.3.5(c) および(d) では繊維と樹脂間によく結合されていることがわかる。特に、Fig.3.5(d) に示す $\text{NaClO}_2+\text{ウレ}$

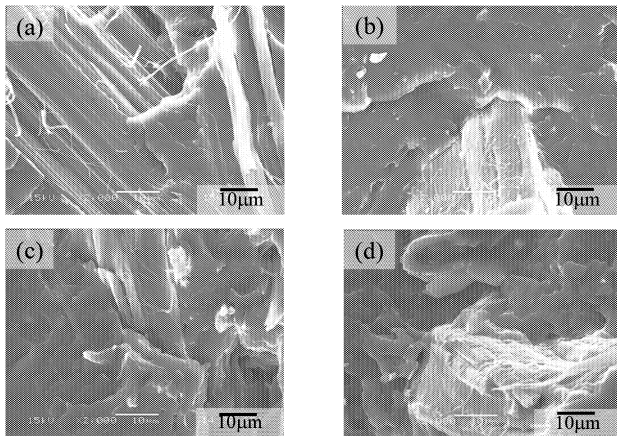


Fig.3.5 SEM photographs of cryogenically fracture surface of various HF/PA1010 biomass composites: (a) NaOH , (b) NaClO_2 , (c) $\text{NaOH} + \text{Ureidosilane}$, and (d) $\text{NaClO}_2 + \text{Ureidosilane}$.

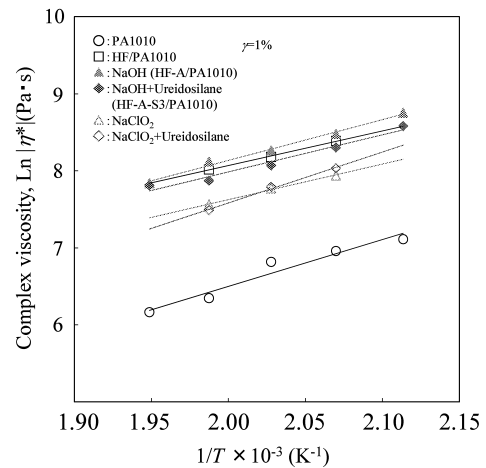


Fig.3.6 Temperature dependence of complex viscosity for various HF/PA1010 biomass composites.

Table 1 The apparent activation energy of various HF/PA1010 biomass composites.

Code	PA1010	HF/PA1010	NaOH (HF-A/PA1010)	$\text{NaOH}+$ Ureidosilane (HF-A-S3/PA1010)	NaClO_2	NaClO_2 $+\text{Ureidosilane}$
E_a (kJ/mol)	50.5	37.4	44.2	39.9	38.3	55.1

イドシラン処理系ではより強固な結合が生じていることがわかる。これは NaClO_2 によるアルカリ処理により生じた繊維表面の OH 基とシランカップリング剤中のウレイド基が化学結合したためと考えられる。これらの結果は、後述する機械的性質の結果ともよく一致した結果である。

次に、複素粘度 $|\eta^*|$ と絶対温度の逆数 ($1/T$) の関係を Fig. 3.6 に示す。アルカリ処理などの表面処理の違いにより近似直線の傾きが変化し、異なる温度依存性を示す。粘度の温度依存性がアンドレードの式 ($\eta = A \exp(E_a/RT)$) で表されることを仮定してみかけの活性化エネルギー E_a を求めた結果を Table1 に示す¹²⁾。ここで、 η は粘度、 A は定数、 R は気体定数および T は絶対温度であり、本研究では η の代わりに $|\eta^*|$ を用いることとする。 E_a はアルカリ処理およびシラン処理の種類により異なるが複雑な傾向を示す。これは表面処理の種類により繊維の分散性や樹脂/繊維間の界面状態が変化したためと考えられる。

3.4 機械的性質に及ぼすアルカリ処理の種類の影響

本節では、麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 複合材料 (HF/PA1010) の機械的性質に及ぼすアルカリ処理の種類の影響について議論する。Fig. 3.7 に機械的性質の代表的な結果として引張り特性について示す。縦軸は引張り強さ σ_t および横軸は引張り弾性率 E_t であり、右上にシフトするほど高性能化を示している。 σ_t および E_t ともに HF 充填および表面処理により向上していることがわかる。その向上順としては、 $\text{NaOH} < \text{NaClO}_2 < \text{NaOH} + \text{Ureidosilane} < \text{NaClO}_2 + \text{Ureidosilane}$ である。これは前述したように、HF と PA1010 間の接着性が変化したためであり、 NaOH 処理系よりも NaClO_2 処理系の方が高い効果を

示し、かつシランカップリング剤の併用によりそれが強調されているためと考えられる。図表は省略するが、曲げ特性などの他の機械的性質も、基本的には同様な傾向を示す。

次に、機械材料への応用を考えた場合に、重要な特性となるトライボロジー的性質について、リングオンプレート型すべり摩耗試験による評価結果を中心に論じる。一定荷重および一定速度条件下におけるリングオンプレート型すべり摩耗試験による試験結果として、各種 HF/PA1010 バイオマス複合材料の比摩耗量 V_s と摩擦係数 μ の関係を Fig. 3. 8 に示す。この図においては左下に行くほど、低摩擦かつ低摩耗を示すものである。PA1010 の摩擦係数 μ は HF 充填および各種表面処理により改質され、 $PA1010 > NaOH > NaClO_2 > NaOH + Ureidosilane > NaClO_2 + Ureidosilane$ の順に低下する。一方、比摩耗量 V_s はアルカリ処理の有無やウレイドシランカップリング剤との併用の影響を強く受け、 μ とは傾向が異なり、 $NaOH > PA1010 > NaClO_2 > NaOH + Ureidosilane > NaClO_2 + Ureidosilane$ の順に低下する。これは、前述したように

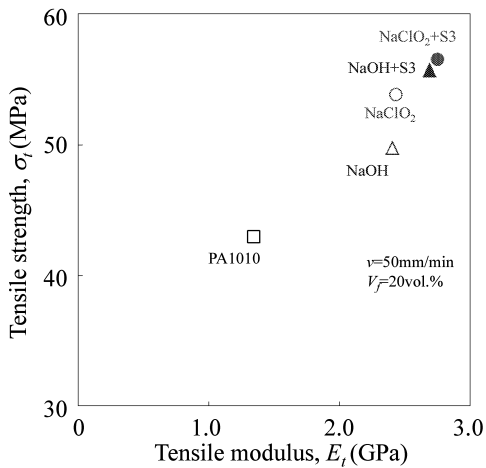


Fig.3.7 Relationship between tensile strength and tensile modulus of various HF/PA1010 biomass composites.

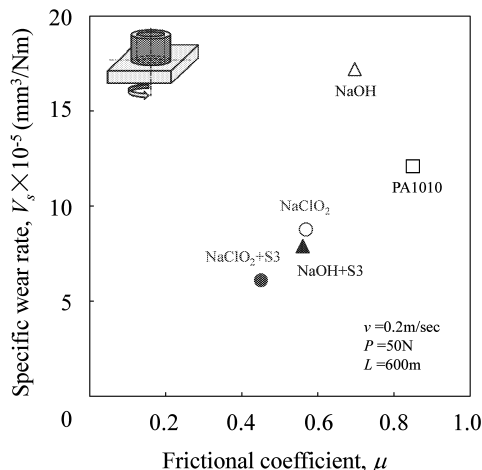


Fig.3.8 Relationship between specific wear rate and frictional coefficient of various HF/PA1010 biomass composites.

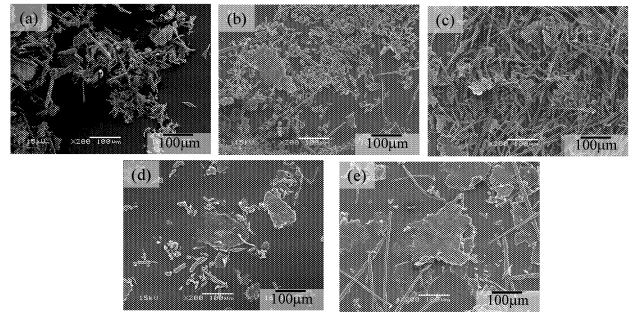


Fig.3.9 Image of SEM photographs of wear debris of various HF/PA1010 biomass composites: (a) PA1010, (b) NaOH, (c) $NaClO_2$, (d) NaOH + Ureidosilane, and (e) $NaClO_2$ + Ureidosilane.

NaOH と $NaClO_2$ では HF への攻撃性が異なり、 $NaClO_2$ の方がより界面接着性が向上したためと考えられ、その結果、バルクの機械的性質の変化に伴うためと思われる。また、アルカリ処理とシランカップリング剤の両者を併用した系では、トライボロジー的性質は特に改質され、 $NaClO_2$ とウレイドシランカップリング剤を併用した系が最も良いトライボロジー的性質を示すことがわかる。

高分子複合材料のトライボロジー的性質におけるメカニズムを解明するためには、摩耗粉や相手材表面などを観察することが必要不可欠である^{13),14)}。なぜならば、相手材表面への移着膜形成や摩耗粉の発生がトライボロジー的性質に強く影響を与えるためである。Fig. 3. 9 に各種 HF/PA1010 バイオマス複合材料のすべり摩耗試験において発生した摩耗粉を SEM 観察した結果を示す。Fig. 3. 9(a) は PA1010 単体、(b) は NaOH 処理系、(c) は $NaClO_2$ 処理系、(d) は NaOH+Ureidosilane 処理系、および(e) は $NaClO_2$ +Ureidosilane 処理系の摩耗粉である。摩耗粉の形状と大きさはアルカリ処理をはじめとした表面処理により変化していることがわかる。PA1010 単体 (Fig. (a)) では繊維状および粒子状の摩耗粉が形成しているのに対し、NaOH 処理系 (Fig. (b)) ではいくつかの薄片状および繊維状と多くの微粒子状が混ざり合った状態であり、 $NaClO_2$ 処理系 (Fig. (c)) では多くの細長い繊維状を示す。一方、アルカリ処理とウレイドシランカップリング剤の両者を併用した系では、さらに異なる形状や大きさを示し、NaOH+Ureidosilane 処理系 (Fig. (d)) では大きなフレーク状と小さな粒子状を示すのに対し、 $NaClO_2$ +Ureidosilane 処理系 (Fig. (e)) では大きなフレーク状と細長い繊維状の摩耗粉を示している。このような摩耗粉の形成の仕方が変化するため、上述したトライボロジー的性質も変化したものと考えられる。今後は相手材表面観察や試験片表面観察なども検討し、より詳細なメカニズムの解明を行っていく予定である。

3. 5 まとめ

高性能な植物由来エンブラ系複合材料の開発を目的に、麻繊維の前処理であるアルカリ処理の種類がレオロジー的および機械的性質に及ぼす影響について、実験的に検

討した結果、次の知見を得た。

(1) 麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料のレオロジー的性質に及ぼすアルカリ処理の種類の影響としては、貯蔵弾性率などの熔融状態の動的粘弾性はアルカリ処理の種類により異なり、NaOH 処理よりも NaClO₂ 処理の方が大きく影響を及ぼすこと。またウレイドシランカップリング剤との併用によりその効果が大きくなること。

(2) SEM 観察および FT-IR の化学分析の結果、NaClO₂ 処理の方が、NaOH 処理系に比べて、HF への攻撃性が強く、HF とシランカップリング剤間および HF と PA1010 間の界面接着性をより強固に形成していることを明らかにしたこと

(3) 引張り特性などの機械的性質やトライボロジー的性質についても、NaOH 処理系よりも NaClO₂ 処理系の方が改質効果は高いこと。特に NaClO₂ とウレイドシランカップリング剤の両者を併用することで、より高性能化できることを明らかにしたこと。

4. 麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の機械的性質に及ぼす初期繊維長の影響

4.1 はじめに

天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の高性能化を目指し、これまでに繊維表面処理や第三成分（植物由来 PA11 エラストマー）の添加の影響などを検討してきた。更なる高性能化を目指し、同複合材料を系統的に開発していくためには、繊維充填量や初期繊維長などの材料配合設計に必要な基礎データを取得していく必要がある。本章では、その一環として麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料 (HF/PA1010) の機械的性質に及ぼす初期繊維長の影響を検討した結果を報告する。

4.2 実験方法

本章で用いた材料は初期繊維長の異なる麻繊維を PA1010 に複合化した HF/PA1010 複合材料である。複合材料の母材としては植物由来 PA1010 (VESTAMID Terra DS16, ダイセル・エポニック (株)) を用いた。充填材として麻繊維 (HF, φ50~100μm) を予め 5mm, 10mm, 20mm, 50mm に裁断したものをを用いた。これら繊維長の異なる HF に水酸化ナトリウム 5wt.% 水溶液によるアルカリ脱脂を行った後、ウレイド基を有するシランカップリング剤 (3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン, SILQUEST A-1160, モメンティブパフーマンスマテリアル (株)) による表面処理を施して使用した。繊維充填は樹脂に対し 20vol.% で固定した。複合材料の成形は、密閉した樹脂容器内でドライブレンドした後、真空乾燥機にて 80°C×12h で乾燥し、二軸押出機 (TEX30H96, (株) 日本製鋼所) を用いた熔融混練 (220°C, 85rpm) により調整し、その後射出成形機 (NS20-2A, 日精樹脂工業 (株)) により、各種試験片

を射出成形した。成形条件はシリンダ温度 220°C, 金型温度 30°C, 射出率 13cm³/s である。実験は機械的性質として引張り、曲げおよびアイゾット衝撃特性を、トライボロジー的性質としてリングオンプレート型すべり摩耗試験を用いたすべり摩耗により評価した。試験方法は前章と同様であるため省略する。

4.3 実験結果と考察

Fig. 4.1 に HF/PA1010 複合材料の引張り強さ σ_t および引張り弾性率 E_t と初期繊維長 l の関係を示す。 σ_t は l の増加と共に上昇する傾向を示すものの $l=20\text{mm}$ 以降はその上昇率は小さくなる。一方、 E_t は l の増加と共に単調に上昇する。Fig. 4.2 に HF/PA1010 複合材料の引張り破断伸び ϵ_t およびアイゾット衝撃強さ曲げ弾性率 α_{iN} と初期繊維長 l の関係を示す。 ϵ_t は σ_t および E_t とは傾向が異なり、 ϵ_t は $l=20\text{mm}$ までは繊維長の増加にともない上昇するものの、 $l=50\text{mm}$ では低下する。一方、 α_{iN} は $l=10\text{mm}$ において最大値を示し、それ以上の繊維長では低下する傾向を示す。Fig. 4.3 に摩擦係数 μ と比摩耗量 V_s と初期繊維長 l の関係を示す。 μ は初期繊維長が変化

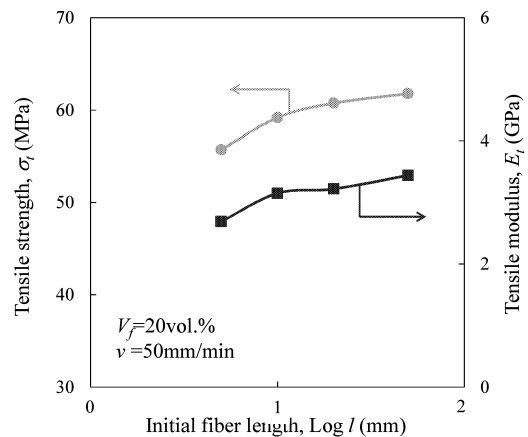


Fig.4.1 Effect of initial fiber length on the tensile properties of HF/PA1010 biomass composites.

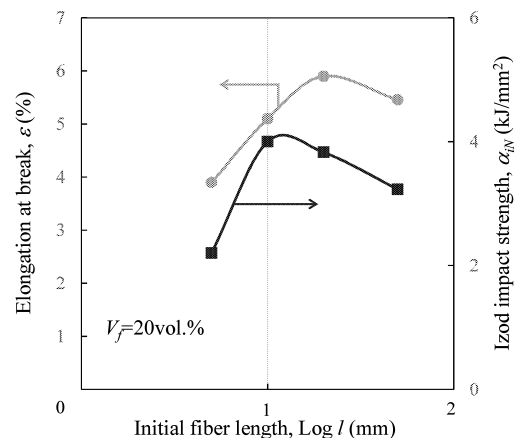


Fig.4.2 Effect of initial fiber length on the elongation at break and Izod impact strength of HF/PA1010 biomass composites.

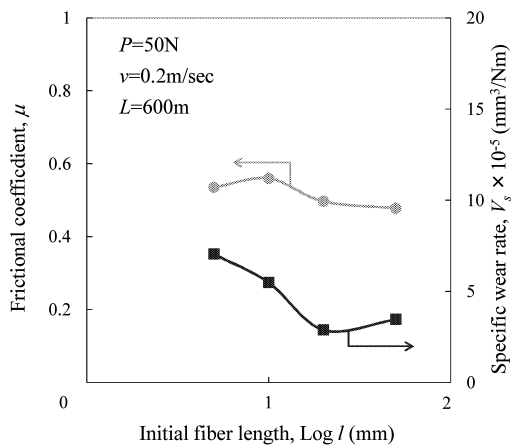


Fig.4.3 Effect of initial fiber length on the tribological properties of HF/PA1010 biomass composites.

してもほとんど影響を受けないものの、 V_s は $l=20\text{mm}$ で最も低下する傾向を示す。これらの結果から、機械的性質に及ぼす繊維長の影響として、繊維長の増加に伴い各種物性に及ぼす繊維充填効果は高くなるものの、測定項目の種類によりその効果は異なり、最適な臨界繊維長を有することがわかる。特に、繊維長の影響は引張り強さに最も現れ、次に弾性率、破断伸び、アイゾット衝撃強さの順に臨界繊維長が低下する傾向を示す。一方、トライボロジー的性質においても、最適な繊維長が存在していることから、今後はこれらの機械的およびトライボロジー的性質の改善メカニズム解明のため、試験片内部の構造や繊維長分布測定、またトライボロジー的性質においては相手材表面観察や摩耗粉観察などを検討する予定である。

4. 4 まとめ

HF/PA1010 複合材料の機械的性質に及ぼす初期繊維長の影響を実験的に検討した結果以下のことがわかった。

(1) HF/PA1010 複合材料の機械的性質は、繊維長の影響が強く現れること。

(2) 機械的性質に及ぼす繊維長の影響は、測定項目によって異なり、それぞれに最適な臨界繊維長を有すること。

5. 結論

本研究は、機械や機械部品に多用されているエンブラに匹敵する性能を有する総植物由来材料を用いた天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の創製を目的とし、マトリックス樹脂として非可食植物であるトウゴマを原料とした植物由来ポリアミドを、強化繊維としては麻繊維などの天然繊維を用いた総植物由来の天然繊維強化エンブラ系複合材料の成形加工および機械的性質について実験的に検討したものである。今年度は、昨年度の内容を継続するとともに、更なる高性能な天然繊維強化エンブラ系複合材料を開発するために、同複合材料の成形加

工と機械的性質について、以下の3点を中心に、実験的に検討した結果、次のことがわかった。

(1) バッチ式混練法による天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の成形加工法に関して、特に曲げ特性に及ぼすバッチ処理条件の影響を検討した結果、曲げ弾性率に及ぼす影響は混練時間よりも回転数（せん断速度）の影響が強いこと。

(2) 天然繊維/樹脂間の界面制御技術として、アルカリ処理の種類が各種物性に及ぼす影響を検討した結果、レオロジー的および機械的性質とも、水酸化ナトリウム (NaOH) 処理よりも亜塩素酸ナトリウム (NaClO_2) 処理の方が改質効果は高いこと。特に NaClO_2 処理とウレイドシランカップリング剤の両者を併用した表面処理の物性改善効果が高いこと。

(3) 天然繊維強化植物由来エンブラ系複合材料の各種物性に及ぼす初期繊維長の影響を検討した結果、HF/PA1010 複合材料の機械的性質は、初期繊維長の影響が強く現れること。ただし、機械的性質に及ぼす初期繊維長の影響は、測定項目によって異なり、それぞれに最適な臨界繊維長を有すること。

参考文献

- (1) 例えば、西谷要介監修：高分子トライボロジーの制御と応用，シーエムシー出版 (2015)
- (2) Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H., Sain, M.: Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010, Prog. Polym. Sci., Vol. 37, (2012) pp. 1552–1596
- (3) Hasumi, M., Nishitani, Y., Kitano, T.: Effect of Surface Treatment on the Mechanical Properties of Hemp Fiber Reinforced Polyamide 1010 Composites, Proc. PPS-28, P-07-324 (2012)
- (4) 向田準, 西谷要介, 山中寿行, 梶山哲人, 北野武: 3 成分系植物由来複合材料 (麻繊維/ポリアミド 1010/TPE) の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす植物由来 TPE の種類の影響, 材料試験技術, Vol. 61(1), (2016) pp. 3–11
- (5) Mukaida, J., Nishitani, Y., Kitano, T.: Influence of surface treatment method on the mechanical properties of hemp fiber reinforced polyamide 1010 biomass composites, Proc. ISF-2014, P55-25 (2014)
- (6) 西谷要介, 向田準, 梶山哲人, 山中寿行, 北野武, バイオマスポリアミド 1010 のレオロジー的性質に及ぼす植物由来 TPE 添加の影響, プラスチック成形加工学会第 22 回秋季大会 (成形加工シンポジウム' 14 新潟), 朱鷺メッセ.
- (7) 高瀬博文, 見片康彦, 松田聡, 村上惇: 二軸押出機によるポリマー中のカーボンナノチューブの分散, 成形加工, 14 (2002), pp. 126–131
- (8) Ferry, J.D.: Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd ed., Wiley Press, New York (1980).
- (9) Chand, N., Fahim, M.: Tribology of Natural Fiber Polymer Composites, Woodhead Publishing Ltd., (2008)

- (10) 中村吉伸, 永田員也 : シランカップリング剤の
効果と使用法, S&T 出版, (2012), pp.363-369
- (11) Troedec, M.L., Sedan, D., peyratout, C.,
Bonnet, J.P., Smith, A., Guinebretiere, R.,
Gloaugen, V., and Krausz, P.: Influence of
various chemical treatments on the composition
and structure of hemp fibres., Composites Part
A, 39 (2008) pp.514-522
- (12) Nishitani, Y., Hasumi, M., Kitano, T.:
Influence of silane coupling agents on the
rheological behavior of hemp fiber filled
polyamide 1010 biomass composites in molten
state, AIP Conference Proceedings, 1664 (2015)
060007
- (13) Bahadur, S.: The development of transfer
layers and their role in polymer tribology,
Wear, Vol.245, (2000) pp.92-99
- (14) Nishitani, Y. et.al. : Effects of Addition of
Functionalized SEBS on Rheological, Mechanical,
and Tribological Properties of Polyamide 6
Nanocomposites, Polym. Eng. Sci., Vol.50,
(2010) 100-112

研究 成 果

1. 投稿論文 (査読付き)

- (1) 向田準, 西谷要介, 山中寿行, 梶山哲人, 北野武:
3 成分系植物由来複合材料 (麻繊維/ポリアミド
1010/TPE) の機械的およびトライボロジー的性質
に及ぼす植物由来 TPE の種類の影響, 材料試験技
術, Vol.61(1), (2016) pp.3-11

2. その他の論文

- (1) Nishitani, Y., Hasumi, M., Kitano, T.:
Influence of silane coupling agents on the
rheological behavior of hemp fiber filled
polyamide 1010 biomass composites in molten
state, AIP Conference Proceedings, 1664 (2015)
060007; doi: 10.1063/1.4918425
他 2 件

3. 学会発表 (国際会議)

- (1) Nishitani, Y., Mukaida, J., Yamanaka, T.,
Kajiyama, T., Kitano, T.: Thermal Properties of
Hemp Fiber Filled Polyamide 1010 Biomass
Composites and the Blend of These Composites
and Polyamide 11 Elastomer, Proc. of 31th
International Conference of the Polymer
Processing Society (PPS-31), June 9, 2015, ICC
Jeju, Jeju, Korea
他 5 件

4. 学会発表 (国内)

- (1) 西谷要介, 向田準, 山中寿行, 梶山哲人, 北野武,
麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料
のレオロジー的性質に及ぼすアルカリ処理の影響,
プラスチック成形加工学会第 23 回秋季大会 (成形
加工シンポジウム'15 福岡), 福岡大学
他 7 件

キチン・哺乳類キチナーゼの医薬工領域への展開

工学院大学 先進工学部 生命化学科 小山文隆

東京薬科大学 薬学部 病原微生物学教室 野口 雅久

東京薬科大学 薬学部 免疫学教室 大野 尚仁

Development of research discipline on chitin and mammalian chitinases in medicine, pharmacy and engineering

Fumitaka Oyama: Department of Chemistry and Life Science, School of Advanced Engineering, Kogakuin University

Norihisa Noguchi: Department of Microbiology, School of Pharmacy, Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences,

Naohito Ohno: Laboratory for Immunopharmacology of Microbial Products, Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences

ABSTRACT: Chitotriosidase (Chit1) is closely associated with various inflammatory diseases, such as Gaucher disease, chronic obstructive pulmonary disease, Alzheimer disease and cystic fibrosis. To understand its pathophysiological roles, we expressed mouse Chit1 as a soluble fusion of Protein A-Chit1-V5-His in the periplasmic space of *E. coli* and purified it using Ni Sepharose, followed by Hitrap Q HP columns. We found that chitinolytic activity of the Protein A-mouse Chit1-V5-His was comparable to CHO-expressed Chit1-V5-His. The *E. coli*-produced Chit1 showed a pH optimum at around pH 5.0, where the optimal temperature was 50°C. During 1 h pre-incubation at 0°C, Chit1 retained full chitinolytic activity at pH 5.0~11.0 but its activity was decreased in response to decrease of the pH value. Chit1 cleaved crystalline and colloidal chitin substrates as well as oligomers of *N*-acetyl-D-glucosamine (GlcNAc) and released primarily the (GlcNAc)₂ fragments at pH 5.0. Chit1 degrades chitin substrates in the physiological conditions. Thus, this enzyme can play important physiological roles at neutral conditions *in vivo*.

1. はじめに

キチンは *N*-アセチル-D-グルコサミンの重合体である。キチンは甲殻類や昆虫の外骨格、寄生虫であるマイクロフィラリアや真菌類の細胞壁の主要な構成要素である。そのため、セルロースに次いで自然界に二番目に豊富に存在する多糖である [1]。

哺乳類は自身でキチンを合成していないにもかかわらず、二種類のキチナーゼを発現している。ヒトとマウス

では、キトトリオンダーゼ (chitotriosidase, Chit1) と酸性哺乳類キチナーゼ (acidic mammalian chitinase, AMCCase) の二種が同定されている [2, 3]。

Chit1 は常染色体劣性のライソゾーム病である Gaucher 病患者の血漿中で著しく上昇している [4]。Chit1 活性の劣性遺伝的欠損が白人に一般的に見られる [5]。AMCCase は、Chit1 の補償的な役割をする分子としてその存在が明らかになり、酸性の等電点にちなんで命名された [6, 7]。これらの哺乳類キチナーゼはキチンを含有する病原菌や寄生虫に対する生体

防除として機能することが推定されている [2, 3]。

Chit1 は様々な炎症性の疾患で発現が上昇しているため、非常に注目されている。Chit1 は Gaucher 病 [8], 慢性閉塞性肺疾患(Chronic Obstructive Pulmonary Disease, COPD) [8], Alzheimer 病 [9], 喫煙者 [10] で発現が上昇する。

我々は、最近、Chit1 mRNA がマウスの胃、目、肺で高いレベルで発現することを明らかにした [11]。これらの組織の他に、調べたすべての組織でも検出できるくらいのレベルで発現していた [11, 12]。これらの結果は、Chit1 が、多くの疾患状態において重要な役割を果たしていることを示唆している。しかし、その病態形成における Chit1 の寄与は分かっていない。

Chit1 の生化学的検討には精製されたタンパク質が大量に必要である。現在、Chit1 の生化学的解析は哺乳類や昆虫の細胞での発現系でのキチン結合ドメインを欠損した Chit1 の触媒ドメインの発現された組換えを用いられている [13, 14]。

我々は、マウス AMCCase を大腸菌のペリプラズムに Protein A-mouse AMCCase V5-His の融合タンパク質として発現することに成功している [15, 16]。我々は、本研究で、マウス Chit1 を Protein A と V5-His との組換え融合タンパク質 (Protein A-Chit1-V5-His) として発現し、その性質を検討した。

2. 実験材料と方法

哺乳類細胞での発現コンストラクト

マウスターナル RNA マスターパネル (Clontech Laboratories 社) から得た胃の total RNA を用い、cDNA を合成した [11]。マウスの胃の cDNA から KOD Plus DNA ポリメラーゼ (Toyobo) とオリゴヌクレオチドプライマー (Sigma-Aldrich Life Science Japan) を用いて Chit1 cDNA (GenBank accession number AY458654.1, nucleotides 229-1620) を増幅した。そして、pre-Chit1-V5-His (pre-Chit1-V5-His, 図 1A) として動物培養細胞で発現するため、培養細胞発現ベクター (pcDNA 3.1, Invitrogen) に組み込み、発現コンストラクト (pcDNA3.1/pre-Chit1-V5-His) を作製した。その DNA の全塩基配列を確かめた (Eurofins Genomics)。

大腸菌での発現コンストラクト

Chit1 のシグナル配列を持たないマウス Chit1-V5-His cDNA を PCR 増幅し、Protein A fusion vector pEZZ18 (GE Healthcare) に結合した。Protein A-Chit1-V5-His を発現するため、その plasmid DNA を大腸菌 BL21 (Takara Bio) に形質転換した。

大腸菌の培地、ペリプラズム空間、可用性画分からの組換えタンパク質の調製と精製

形質転換した大腸菌を 100 µg/mL のアンピシリンを含む LB 培地で 37°C, 18 時間培養した。すでに報告した方法 [15, 16] で、大腸菌から培養液画分、ペリ

プラズム画分、細胞内可溶性画分、および不溶性画分を調製した。

Ni Sepharose と陰イオン交換クロマトグラフィーによる酵素の精製

上記の方法にて取得したそれぞれの画分を、20 mM Tris-HCl (pH 7.6), 0.5 M NaCl で平衡化した Ni Sepharose (GE Healthcare) に供した。カラムは樹脂の 10 倍容の 0.05 M imidazole, 0.5 M NaCl, 20 mM Tris-HCl (pH 7.6) で洗浄し、0.5 M imidazole, 0.5 M NaCl, 20 mM Tris-HCl (pH 7.6) で溶出した。サンプルを 20 mM Tris-HCl (pH 7.5) で 10 倍に希釈し、20 mM Tris-HCl (pH 7.5) で平衡化した HiTrap Q (GE Healthcare) に供した。カラムはカラムの 10 倍容の 20 mM Tris-HCl (pH 7.5) で洗浄し、20 mM Tris-HCl (pH 7.5), 1.0 M NaCl でグラジエント溶出した。その後、TS buffer [20 mM Tris-HCl (pH 7.6), 150 M NaCl] で平衡化した PD10 (GE Healthcare) で脱塩した。

キチナーゼ活性測定

キチナーゼ活性は人工発色基質である 4-nitrophenyl *N,N'*-diacetyl-β-D-chitobioside (4-NP-chitobioside) (Sigma-Aldrich) を 200 µM の濃度で使用し、すでに報告した方法 [15, 16] に従い酵素の基本的性質を調べた。

培地からの Chit1-V5-His の一過性発現と精製

CHO-K1 cells (CCL61, ATCC) は 10% ウシ胎児血清を添加した Minimum Essential Medium (Invitrogen) 中で培養した。CHO 細胞に Lipofectamine plus (Invitrogen) を用いて pcDNA3.1/pre-Chit1-V5-His をトランスフェクトした。48 時間後、培地を回収した。分泌された Chit1-V5-His を 20 mM Tris-HCl (pH7.6), 0.5 M NaCl で平衡化された Ni Sepharose に結合した。その後、結合した融合タンパク質を [20 mM Tris-HCl (pH 7.6), 0.5 M NaCl, 0.5 M imidazole] で溶出し、PD MidiTrap G-25 (GE healthcare) で脱塩した。

Chit1 による各種キチン基質の分解

コロイダルキチンは、以前に報告したように、エビの殻のキチン (Sigma-Aldrich) から調製し、キチナーゼの活性を決定する基質として使用された [15, 16]。我々はこのキチンを結晶性キチンとして使用した。

基質としてコロイダルキチン (終濃度 1 mg/mL), 結晶性キチン (1 mg/reaction), もしくは (GlcNAc)₃~(GlcNAc)₆ (終濃度 200 µM) を使用し、全ての酵素の反応は McIlvaine's buffer (pH5.0) を使用し、組換え Chit1 を含む全量 50 µL で行なった。反応は 37°C で 10 分, 1 時間, 16 時間行った。生成したキチン断片の還元末端を fluorophore

8-aminonaphthalene-1,3,6-trisulphonic acid (ANTS, Invitrogen) で標識し, 生じた蛍光誘導物質は Jackson [7, 17] によって記述された高機能性 PAGE によって分離した。

3. 結果

組換えマウス Chit1 の発現 plasmid

組換えマウス Chit1 の構成を図 1 に示す。マウス Chit1 は N 末端に触媒ドメイン (Catalytic domain, CatD) と C 末端にキチン結合ドメイン (chitin binding domain, CBD) を有する約 50 kDa の分泌タンパク質である。CHO 細胞で発現するため, 全翻訳領域を含む Chit1 前駆体 (pre-Chit1) cDNA は N 末端にシグナル配列, C 末端に V5-His を付加した哺乳類発現ベクター pcDNA3.1/V5-His にサブクローニングし, 動物培養細胞発現ベクターを構築した (図 1A)。この plasmid DNA を CHO 細胞に導入し, 組換えタンパク質を培地に分泌させた。

マウス Chit1 を大腸菌で発現するため, 成熟 Chit1-V5-His cDNA 領域を大腸菌発現ベクター pEZZ18 に導入し, pre-Protein A-Chit1-V5-His として発現した (図 1B)。この plasmid DNA を大腸菌に導入し, 成熟 Protein A-Chit1-V5-His として合成した。

大腸菌で発現した組換えは動物細胞で発現した組換えタンパク質と比較すると, N 末端に Protein A を含んでいる (図 1B)。大腸菌組換えタンパク質は His タグを使用した Ni Sepharose あるいは Protein A を使用した IgG Sepharose のどちらかで精製することができる。組換えタンパク質の検出には 4-nitrophenyl *N,N'*-diacetyl- β -D-chitobioside (4-NP-chitobioside) を基質としたキチナーゼ活性と V5 抗体を用いた Western blotting で行った。

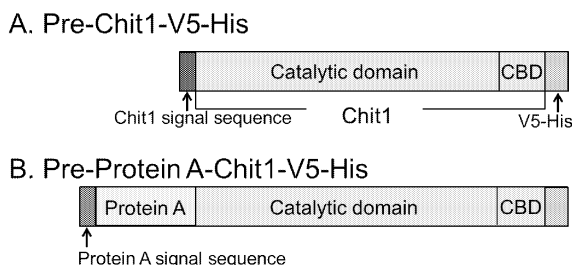


図 1. 組換えマウス Chit1 の構成

A. CHO 細胞で発現した pre-Chit1-V5-His の模式図。
B. 大腸菌で発現した pre-Protein A-Chit1-V5-His の模式図。

大腸菌での発現した融合タンパク質の分布と精製

大腸菌で発現した Protein A-Chit1-V5-His を検出するため, SDS-PAGE でタンパク質を解析した。大腸

菌の 4 つの画分を 10% SDS-PAGE で電気泳動し, Coomassie Brilliant Blue (CBB) で染色した。図 2A に示すように, 形質転換した大腸菌は, 培地, ペリプラズム画分, 可溶性画分に 67 kDa の成熟 Protein A-Chit1 fusion を合成すると予想される。我々は V5 抗体による Western blotting を行い, ペリプラズム (periplasm 1) (periplasm 2), 可溶性画分に Protein A-Chit1-V5-His の主要なバンドを検出した (図 2B, lanes 2, 3 そして 4)。これらの結果から, 大腸菌のペリプラズム画分にキチナーゼ活性の発現が最も多く存在することが分かった (図 2C)。

次に, 組換えタンパク質の不溶性画分を調べた。不溶性画分を可溶化し, Ni Sepharose カラムでの精製とリフォールディングを行い, キチナーゼ活性を測定した。しかし, 不溶性画分からリフォールディングした組換えタンパク質の全キチナーゼ活性は非常に低い値だった (全体の約 1%, 図 2C)。リフォールディングした組換えタンパク質画分では予想バンドより移動度の遅いバンドが検出された (図 2B, lane 6)。このことは, 不溶性画分の組換えタンパク質の分子量が大きいのは, N 末端の Protein A のシグナルペプチドの切断が不完全で不溶性画分に存在したのかもしれない。

ペリプラズムタンパク質を Ni Sepharose カラムに供した後, イオン交換クロマトグラフィーでさらに精製を行った。成熟 Protein A-Chit1-V5-His として予期される 67 kDa 付近に単一のバンドを検出することができた (図 2D)。

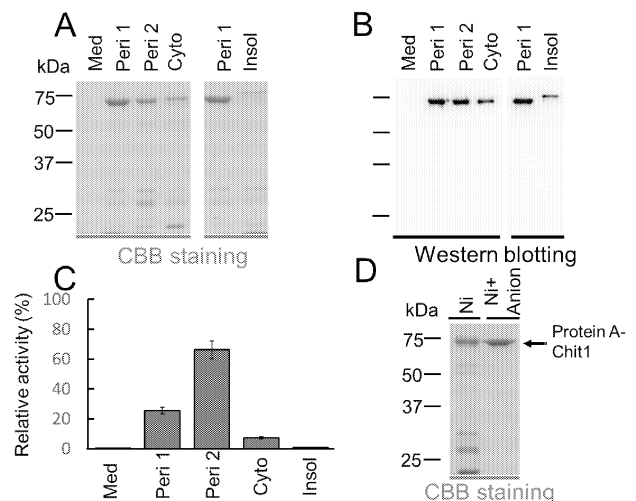


図 2. 大腸菌での発現した Protein A-Chit1-V5-His の分布と精製

A. 培地, ペリプラズム空間, 可溶性, 不溶性各分の CBB 染色の結果。B. 各画分の Western blotting。C. 各画分のキチナーゼ活性。D. イオン交換クロマトグラフィーによる精製。

Protein A-Chit1-V5-His の性質

大腸菌で発現した Chit1 の性質を明らかにするため、我々は Protein A-Chit1-V5-His のキチナーゼ活性を 4-NP-chitobioside を基質として、pH2.0~10.0, 37°C で 30 分間反応した。図 3A に示したように、組換え Chit1 は pH 5.0~6.0 付近で高い活性を、酸性側 (pH 4.0) と中性 pH (pH 7.0~8.0) では低い活性を有していた (図 3A)。pH 3.0 以下では活性が認められなかった。

酵素活性における温度の影響は McIlvaine's buffer を用い、pH 5.0 で 4-NP-chitobioside を基質として 30°C~58°C の温度の範囲で 15 分間のインキュベーションで決定した。図 3B に示すように、組換え Chit1 のキチナーゼ活性は温度の上昇とともに 50°C まで増加し、その後急激に減少した。

次に組換え Chit1 の pH 安定性を調べた。図 3C に示すように、組換え Chit1 は、pH 5.0~11.0 で、氷上 1 時間のプレインキュベートで安定であった。このように、大腸菌で発現した Chit1 は弱酸性~塩基性で安定であった。

最後に、Chit1 の熱安定性を測定した。図 3D に示すように、組換え Chit1 は pH 5.0 と 7.0 両方で 50 度まで安定であった。50°C を超えた温度の状況下では酵素のキチナーゼ活性は減少した。これらの結果から組換え Chit1 は弱酸性でも、中性でも熱に対して比較的安定であることがわかった。

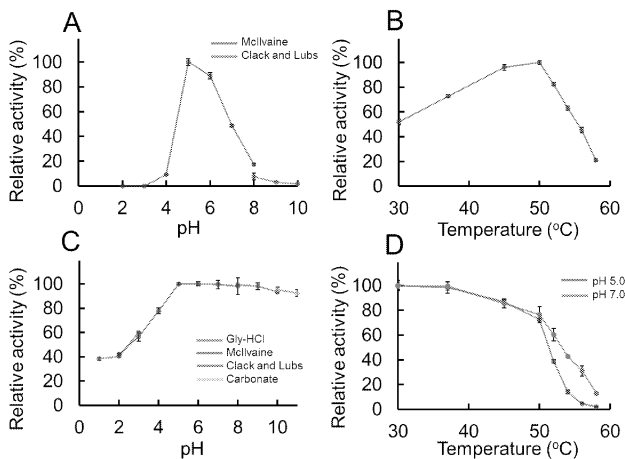


図 3. Protein A-Chit1-V5-His の性質

A. 至適 pH。B. 至適温度。C. pH 安定性。D. 温度安定性。

CHO 細胞で発現した Chit1-V5-His と大腸菌で発現した Protein A-Chit1-V5-His のキチナーゼ活性の比較

次に大腸菌で発現した Protein A-Chit1-V5-His と CHO 細胞で発現した Chit1-V5-His のキチナーゼ活性を比較した [15]。最初に 4-NP-chitobioside を基質とし、酵素のキチナーゼ活性を測定し、両組換え酵素

溶液が同じ活性になるように調整した (図 4A)。その後、大腸菌と CHO 細胞で発現した組換え Chit1 を認識する V5 抗体を使用した Western blot で解析した (図 4A)。図 4B に示すように大腸菌で発現した Protein A-Chit1-V5-His の分子量は Chit1-V5-His より大きかった。Western blot 解析で、CHO 細胞で発現した Chit1 と大腸菌で生産した Chit1 は同様のシグナルを検出した。

CHO 細胞と大腸菌での分子量の差は大腸菌で発現したタンパク質に Protein A が含まれていることによるものである (図 4B)。これらのことから、CHO 細胞で発現した Chit1-V5-His と大腸菌で発現した Protein A-Chit1-V5-His がキチナーゼ活性に関し同等であることが分かった。

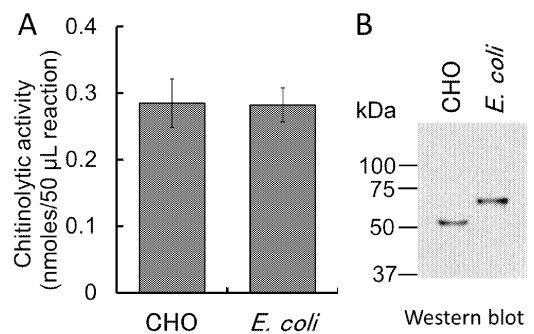


図 4. CHO 細胞で発現した Chit1-V5-His と大腸菌で発現した融合タンパク質のキチナーゼ活性

A. CHO 細胞で発現した Chit1-V5-His と大腸菌で発現した Protein A-Chit1-V5-His のキチナーゼ活性。B. 両組換え酵素の Western blotting。

Protein A-Chit1-V5-His による各種キチンの分解

大腸菌で発現した Chit1 のキチン分解活性を解析するため、Protein A-Chit1-V5-His をコロイダル、結晶性キチンおよび (GlcNAc)₃₋₆ とインキュベートした。高分子基質であるコロイダルキチンと結晶性キチンを至適 pH 5.0 で 10 分、1 時間、16 時間反応させた。Chit1 はそれらの基質から主として (GlcNAc)₂ を生成した (図 5)。

次に、Chit1 の分解様式についてさらに詳しく知るために低分子基質 (キチンオリゴ糖) である (GlcNAc)₃₋₆ を分解した。(GlcNAc)₆ と (GlcNAc)₅ では、まず (GlcNAc)₃ と (GlcNAc)₂ が生成し、その後 (GlcNAc)₃ は分解され、(GlcNAc)₂ のみとなった。(GlcNAc)₃₋₄ を分解すると (GlcNAc)₂ のみとなった (図 5)。しかし、(GlcNAc)₃ においては、1 時間後の反応を見ても (GlcNAc)₃ が分解されずに残っており、長時間反応させると最終的には (GlcNAc)₂ と GlcNAc に分解された (図 5)。

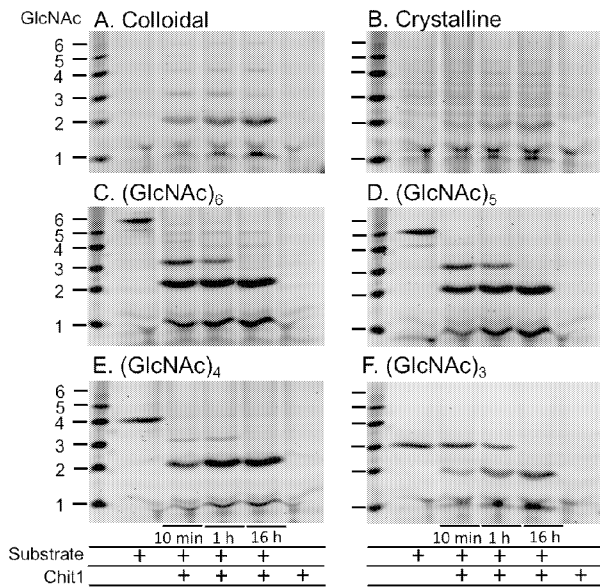


図 5. Protein A-Chit1-V5-His の各種キチンの分解
 A. コロイダルキチンの分解。B. 結晶性キチンの分解。
 C. (GlcNAc)₆ の分解。D. (GlcNAc)₅ の分解。E.
 (GlcNAc)₄ の分解。F. (GlcNAc)₂ の分解。

4. 考察

Chit1 は Gaucher 病, COPD そして Alzheimer 病などの病態形成において重要な役割を果たしている。マウス, ヒトにおける Chit1 の病態生理学的な機能についてはあまり知られていない。Chit1 の生化学的検討のためには多量の Chit1 が必要である。この目的には, 簡易的で迅速かつ安価な発現系が必要である。大腸菌発現系は大腸菌が急速に増殖すること, 培地が安価で生産量の調整が簡易であることから, 広く使用されている。本研究で我々は, 大腸菌のペリプラズム画分でのマウス Chit1 の発現系の確立を行った。

大腸菌組換え Chit1 は pH 5~11 までの pH 安定性を示したが, pH 4 以下では不安定であった (図 3C)。アフィニティークロマトグラフィー担体である IgG Sepharose では, 結合した Protein A 融合タンパク質を 0.1 M Gly-HCl (pH 2.5) で溶出する。この方法は融合タンパク質が pH 3 以下での安定性を持つ場合のみ使用できるが, Chit1 の精製には用いることができない。

我々は, 最近, Chit1 mRNA がマウスの胃で高いレベルで合成されていることを報告した [11]。組換えマウス Chit1 はリソソーム環境である pH 5.0 で最も活性が高く, その pH 条件下で安定であることを示した (図 3A, 3C)。

Chit1 のキチナーゼ活性の阻害は, その関わる疾患において重要な治療標的になる可能性が高い。哺乳類が二つのキチナーゼである Chit1 と AMCCase を合成するので, どちらかを選択的に阻害する阻害剤の開

発が必要である。組換えマウス Chit1 と AMCCase [15,16] は哺乳類細胞で生産された組換えタンパク質に類似した酵素的性質を示す。そこで, 我々の組換え Chit1 と AMCCase は, これら哺乳類キチナーゼの病態生理学的な役割の理解や, それぞれのキチナーゼに対する特異的阻害剤の開発に利用できる。

参考文献

1. Khoushab F, Yamabhai M. Chitin research revisited. *Mar Drugs*. 2010;8(7):1988-2012.
2. Bueter CL, Specht CA, Levitz SM. Innate sensing of chitin and chitosan. *PLoS Pathog*. 2013;9(1):e1003080.
3. Lee CG, Da Silva CA, Dela Cruz CS, Ahangari F, Ma B, Kang MJ, et al. Role of chitin and chitinase/chitinase-like proteins in inflammation, tissue remodeling, and injury. *Annu Rev Physiol*. 2011;73:479-501.
4. Hollak CE, van Weely S, van Oers MH, Aerts JM. Marked elevation of plasma chitotriosidase activity. A novel hallmark of Gaucher disease. *J Clin Invest*. 1994;93(3):1288-92.
5. Boot RG, Renkema GH, Verhoek M, Strijland A, Blik J, de Meulemeester TM, et al. The human chitotriosidase gene. Nature of inherited enzyme deficiency. *J Biol Chem*. 1998;273(40):25680-5.
6. Boot RG, Bussink AP, Verhoek M, de Boer PA, Moorman AF, Aerts JM. Marked differences in tissue-specific expression of chitinases in mouse and man. *J Histochem Cytochem*. 2005;53(10):1283-92.
7. Boot RG, Blommaert EF, Swart E, Ghauharali-van der Vlugt K, Bijl N, Moe C, et al. Identification of a novel acidic mammalian chitinase distinct from chitotriosidase. *J Biol Chem*. 2001;276(9):6770-8.
8. Letuve S, Kozhich A, Humbles A, Brewah Y, Dombret MC, Grandsaigne M, et al. Lung chitinolytic activity and chitotriosidase are elevated in chronic obstructive pulmonary disease and contribute to lung inflammation. *Am J Pathol*. 2010;176(2):638-49.
9. Watabe-Rudolph M, Song Z, Lausser L, Schnack C, Begus-Nahrman Y, Scheithauer MO, et al. Chitinase enzyme activity in CSF is a powerful biomarker of Alzheimer disease. *Neurology*. 2012;78(8):569-77.
10. Seibold MA, Donnelly S, Solon M, Innes A, Woodruff PG, Boot RG, et al. Chitotriosidase is the primary active chitinase in the human lung and is

- modulated by genotype and smoking habit. *J Allergy Clin Immunol.* 2008;122(5):944-50 e3.
11. Ohno M, Tsuda K, Sakaguchi M, Sugahara Y, Oyama F. Chitinase mRNA levels by quantitative PCR using the single standard DNA: acidic mammalian chitinase is a major transcript in the mouse stomach. *PLoS One.* 2012;7(11):e50381.
 12. Ohno M, Togashi Y, Tsuda K, Okawa K, Kamaya M, Sakaguchi M, et al. Quantification of chitinase mRNA levels in human and mouse tissues by real-time PCR: species-specific expression of acidic mammalian chitinase in stomach tissues. *PLoS One.* 2013;8(6):e67399.
 13. Eide KB, Norberg AL, Heggset EB, Lindbom AR, Varum KM, Eijsink VG, et al. Human chitotriosidase-catalyzed hydrolysis of chitosan. *Biochemistry.* 2012;51(1):487-95.
 14. Eide KB, Lindbom AR, Eijsink VG, Norberg AL, Sorlie M. Analysis of productive binding modes in the human chitotriosidase. *FEBS Lett.* 2013;587(21):3508-13.
 15. Kashimura A, Okawa K, Ishikawa K, Kida Y, Iwabuchi K, Matsushima Y, et al. Protein A-mouse acidic mammalian chitinase-V5-His expressed in periplasmic space of *Escherichia coli* possesses chitinase functions comparable to CHO-expressed protein. *PLoS One.* 2013;8(11):e78669.
 16. Kashimura A, Kimura M, Okawa K, Suzuki H, Ukita A, Wakita S, et al. Functional Properties of the Catalytic Domain of Mouse Acidic Mammalian Chitinase Expressed in *Escherichia coli*. *Int J Mol Sci.* 2015;16(2):4028-42.
 17. Jackson P. The use of polyacrylamide-gel electrophoresis for the high-resolution separation of reducing saccharides labelled with the fluorophore 8-aminonaphthalene-1,3,6-trisulphonic acid. Detection of picomolar quantities by an imaging system based on a cooled charge-coupled device. *Biochem J.* 1990;270(3):705-13.
- within a narrow acidic pH range., *Appl. Environ. Microbiol.*, 81 4920-4931, 2015.
3. Ohno, M., Bauer, PO., Kida, Y., Sakaguchi, Y., Sugahara, Y. and Oyama, F., Quantitative real-time PCR analysis of YKL-40 and its comparison with mammalian chitinase mRNAs in normal human tissues using a single standard DNA., *Int. J. Mol. Sci.*, 16 9922-9935, 2015.

学会発表

1. S. Honda, Y. Sugahara, M. Kawakita, F. Oyama, M. Sakaguchi, Comparison of degradation products from various substrates by *Listeria* chitinases, The 14th International Symposium on Advanced Technology(ISAT-14), 2015年11月2日
2. M. Kimura, K. Ishikawa, K. Sekine, S. Yoshikawa, S. Wakita, A. Sato, A. Kashimura, M. Sakaguchi, Y. Sugahara, F. Oyama, Characterization of *Escherichia coli*-produced mouse chitotriosidase, The 14th International Symposium on Advanced Technology(ISAT-14), 2015年11月2日
3. M. Ohno, Y. Kida, M. Sakaguchi, Y. Sugahara, F. Oyama, Gene expression analysis of chitinase-like protein, YKL-40, with mammalian chitinases using qPCR in normal human tissues., The 65th Annual Meeting of the American Society of Human Genetics, 2015年10月9日
4. F. Oyama, A. Kashimura, M. Kimura, K. Okawa, H. Suzuki, A. Ukita, S. Wakita, K. Okazaki, M. Ohno, M. Sakaguchi, Y. Sugahara., Expression and characterization of catalytic domain of mouse AMCase in *Escherichia coli*., The 65th Annual Meeting of the American Society of Human Genetics, 2015年10月9日
5. K. Okawa, M. Ohno, A. Kashimura, Y. Kobayashi, M. Sakaguchi, Y. Sugahara, F. Oyama, Biochemical analysis of chimeric human and mouse AMCase proteins expressed in *Escherichia coli*., The 65th Annual Meeting of the American Society of Human Genetics, 2015年10月8日
6. M. Kimura, K. Ishikawa, K. Sekine, S. Yoshikawa, S. Wakita, A. Sato, A. Kashimura, M. Sakaguchi, Y. Sugahara, F. Oyama, Enzymatic properties of mouse chitotriosidase expressed in *Escherichia coli*., The 65th Annual Meeting of the American Society of Human Genetics, 2015年10月8日
7. 大川一明, 榎村昭徳, 大野美紗, 坂口政吉, 菅原康里, 小山文隆, キメラ体を利用したヒトとマウス AMCase の機能比較, 日本農芸化学会 2016年度(平成28年度)大会[札幌], 2016年3月29日
8. 大野美紗, 大貫理穂, 根本千雪, 大川一明, 榎村昭徳, 坂口政吉, 菅原康里, 小山文隆, マウスの胃における酸性ほ乳類キチナーゼの発現と活性, 日本農芸化学会 2016年度(平成28年度)大会[札幌], 2016年3月29日
9. 坂口政吉, 松嶋裕大, 永峯雄介, 松橋智希, 本田翔太郎, 菅原康里, 小山文隆, 川喜田正夫, 細菌グルコアミラーゼのN末端配列の役割, 日本農芸化学会 2016年度(平成28年度)大会[札幌], 2016年3月29日

発表論文

1. Kazami, N., Sakaguchi, M., Mizutani, D., Masuda, T., Wakita, S., Oyama, F., Kawakita, M. Sugahara, Y., A simple procedure for preparing chitin oligomers through acetone precipitation after hydrolysis in concentrated hydrochloric acid., *Carbohydr. Polym.*, 132 304-310, 2015.
2. Sakaguchi, M., Shimodaira, S., Ishida, S., Amemiya, M., Honda, S., Sugahara, Y., Oyama, F. and Kawakita, M., Identification of GH15 family thermophilic archaeal trehalases that function

10. 木村将大, 脇田悟誌, 石川晃太郎, 関根一孝, 吉川 聡, 佐藤章, 櫻村昭徳, 坂口政吉, 菅原康里, 小山文隆, マウスキトリオシダージェの大腸菌のペリプラズムでの発現, 日本農芸化学会 2016 年度(平成 28 年度)大会[札幌], 2016 年 3 月 28 日
11. 大野美紗, 貴田雄太, 坂口政吉, 菅原康里, 小山文隆, 哺乳類キチナーゼとキチナーゼ様タンパク質の遺伝子発現解析, 第 29 回 キチン・キトサン学会大会, 2015 年 8 月 20 日
12. 小山文隆, 櫻村昭徳, 木村将大, 大川一明, 鈴木博隆, 浮田淳史, 脇田悟誌, 岡崎香奈, 大野美紗, 坂口政吉, 菅原康里, 大腸菌で発現したマウス酸性哺乳類キチナーゼの触媒ドメインの性質, 第 29 回 キチン・キトサン学会大会, 2015 年 8 月 20 日
13. 水谷大介, 坂口政吉, 小山文隆, 菅原康里, 二成分モノマーを用いたキトサングラフト体 (CS-g-PAM-PAA) の凝集特性, 第 29 回 キチン・キトサン学会大会, 2015 年 8 月 20 日
14. 脇田悟誌, 木村将大, 櫻村昭徳, 坂口政吉, 菅原康里, 小山文隆, Fluorophore を用いたキチンオリゴ糖蛍光標識法の改良, 第 29 回 キチン・キトサン学会大会, 2015 年 8 月 20 日
15. 大川一明, 櫻村昭徳, 大野美紗, 坂口政吉, 菅原康里, 小山文隆, ヒトとマウス酸性哺乳類キチナーゼのキメラ体の作製とその解析, 第 29 回 キチン・キトサン学会大会, 2015 年 8 月 20 日
16. 木村将大, 石川晃太郎, 関根一孝, 吉川 聡, 脇田悟誌, 佐藤章, 櫻村昭徳, 坂口政吉, 菅原康里, 小山文隆, マウスキトリオシダージェの大腸菌での発現とその性質, 第 29 回 キチン・キトサン学会大会, 2015 年 8 月 20 日
17. 本田翔太郎, 菅原康里, 小山文隆, 坂口政吉, Listeria 属キチナーゼの分解産物比較, 第 29 回 キチン・キトサン学会大会, 2015 年 8 月 20 日
18. 大野美紗, 貴田雄太, 坂口政吉, 菅原康里, 小山文隆, ヒトとマウス組織における哺乳類キチナーゼとキチナーゼ様タンパク質の発現レベルの解析, 第 4 回 医薬工 3 大学包括連携推進シンポジウム(工学院大学新宿校舎), 2015 年 6 月 20 日

シンセティックジェットを利用した推進器開発のための基礎的研究

— 非対称スロットによる推進器の姿勢制御 —

工学院大学 機械理工学科 佐藤 光太郎

東京都市大学 機械工学科 西部 光一

Fundamental Study on Thruster using Synthetic Jets

— Attitude Control of Thruster by Asymmetric Slot —

Kotaro Sato, Department of Mechanical Science and Engineering, Kogakuin University
Koichi Nishibe, Department of Mechanical Engineering, Tokyo City University

ABSTRACT : The purpose of this paper is to elucidate the influence of an asymmetric slot on the flow characteristics of synthetic jets. In this study, the relation between flow characteristics of two-dimensional synthetic jets and beak-shaped asymmetric slots is investigated experimentally and numerically. Results clarify that the vortex pair with different x-direction locations induced by the asymmetric slot produces a large-scale circulation region on the opposite side of the beak in the case of long beaks. It is also demonstrated that flow fields for synthetic jets depend on asymmetric slot beak length; in contrast, continuous jets are independent of asymmetric slot beak length.

1. はじめに

噴流を利用した流れの制御に関する研究⁽¹⁾が盛んに行われ、噴流による境界層・失速制御、循環制御、抵抗低減など様々な試みがなされている。一方で、これまでの連続噴流の代わりにシンセティックジェットを利用して流れを制御する研究も始まっている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。既に翼負圧面にシンセティックジェット・アクチュエータを取り付け翼の失速制御⁽²⁾が行なわれてきた他、平均流の発生条件や生成メカニズム、基本流動特性に関連した噴流構造や非定常特性などが議論され一定の成果が報告されている⁽³⁾⁻⁽⁴⁾。

しかし、シンセティックジェットの基本流動特性に及ぼす流れ場の非対称性の影響に着目した報告は多くない。噴流構造を調べたものでは、剛体壁近傍における二次元シンセティックジェットの挙動をコアンダ効果に注目して行われた研究報告など、広い領域で流れ場の境界条件が非対称になっている場合がほとんどである。

本研究はシンセティックジェットを利用した推進器開発のための基礎的研究として、くちばし形状の非対称スロットにより生成される二次元シンセティックジェットの流動特性解明を目的としており、ここでは実験並びに数値計算がなされた。すなわち、限られた領域での非対称性が流れ場に及ぼす影響について調べる。主に、スモークワイヤ法による流れ場の可視化実験結果と数値計算で得られた速度ベクトルにより、くちばしの有無、連続

噴流とシンセティックジェットのフローパターンを比較する。

2. 主な記号

b_0	: Slot width [m]
c	: Beak length [m]
C	: Dimensionless beak length ($=c/b_0$) [-]
l_0	: Stroke length [m]
L_0	: Dimensionless stroke length ($=l_0/b_0$) [-]
Re	: Reynolds number ($=U_{s0}b_0/\nu$) [-]
t	: Time [s]
t^*	: Dimensionless time ($=U_{s0}T/b_0$) [-]
T	: Cycle [s]
u	: x-axis directional velocity [m/s]
$ u $: Absolute value of the velocity $=[u^2+v^2]^{1/2}$
$ u_{\max} $: Maximum value of velocity
U_{c0}	: Characteristic velocity of continuous jet [m/s]
U_{sa}	: Velocity oscillation amplitude at the slot exit [m/s]
U_{s0}	: Characteristic velocity of synthetic jets [m/s]

v	: y -axis directional velocity [m]
v_w	: y -axis directional supplement velocity for jet entrainment [m]
w	: Slot height [m]
x_{vp}	: Position of vortex pair along with the x -axis [m]
y_{jc}	: Position of jet center along with the y -axis [m]
Greeks	
ν	: Kinematic viscosity [m^2/s]
ω	: Vorticity [1/s]
ω^*	: Dimensionless vorticity ($=U_{s0}b_0/\omega$) [-]
Subscripts	
c	: Continuous jet
s	: Synthetic jets
0	: Outlet of slot

3. 実験装置および方法

3.1 定義式

3.1.1 代表速度 U_{s0}

シンセティックジェットの実験速度には、Holman らによって提唱されている以下の式 (1) を用いた。

$$U_{s0} = \frac{1}{T} \int_0^T U_{sa} \sin \omega t dt \quad (1)$$

シンセティックジェットの実験速度は、噴出時の流速のみを1周期の時間で平均した値である。ここで T は周期、 U_{sa} はスロットでの速度振幅である。連続噴流の実験速度 U_{c0} はスロット出口での平均流速とした。

3.1.2 レイノルズ数 Re

レイノルズ数の定義には以下の式 (2) を用いた。

$$Re = \frac{U_{s0}b_0}{\nu} \quad (2)$$

ここでは代表長さをスロット幅とした。動粘度 ν の計算には、作動流体である空気の数値を用いて計算した。また、連続噴流のレイノルズ数の計算にも同じ式を用いた。

本研究では実験と数値解析の両方でレイノルズ数 $Re = 990$ で一定とした。

3.1.3 無次元ストローク L_0

以下に無次元ストロークの定義式 (3) を示す。

$$L_0 = \frac{l_0}{b_0} \quad (3)$$

ここで l_0 は1周期で噴出される流体塊の長さであり、無次元ストロークは流体塊の長さをスロット幅で除した値である。本研究では無次元ストロークをパラメータとして、無次元ストロークが流れ場に及ぼす影響を調べた。

3.1.4 無次元くちばし長さ C

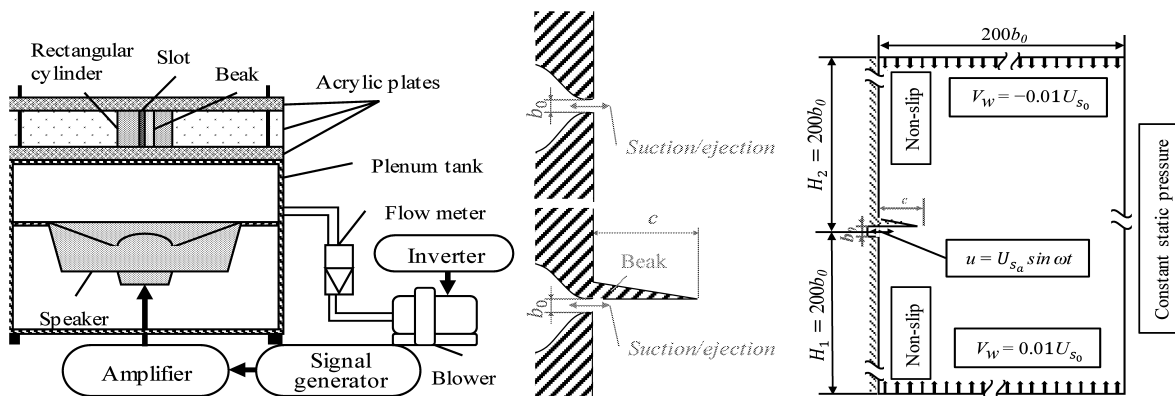
無次元くちばし長さは以下の式 (4) のように定義した。

$$C = \frac{c}{b_0} \quad (4)$$

ここで c はくちばし長さであり、無次元くちばし長さはくちばし長さをスロット幅で除した値である。本研究では無次元くちばし長さもパラメータとし、無次元くちばし長さがシンセティックジェットに及ぼす影響を調べた。

3.2 実験装置

Fig. 1(a)に実験装置概略図を示す。スロットの設けられた角柱のシリンダ内部にはノズル形状になっている。シリンダにはスペーサでスロット幅を変更できる機構が設けられている。また、底板の下方に設けられているテーブルを回転させることでシリンダの方向を変更することも可能である。本研究ではスロット幅 $b_0 = 5 \text{ mm}$ で一定とし、スロットのスペン方向長さ $w = 100 \text{ mm}$ より、スロットのアスペクト比は $w/b_0 = 20$ である。このシリンダは天板と底板で固定されており、おおむね二次元流れが再現されている。シンセティックジェットはパソコン上のサウンドエディタ・レコーディングソフトウェア (Audacity) で出力したサイン波形をアンプ (Classic Pro V3000) で増幅し、スピーカ (DIECOOK DD-15L) を駆動させて生成した。一方、連続噴流は、ブロワ (昭和電機 U75-2-R313) をインバータで回転数を制御し、プレナムタンク内に送風することにより生成した。Fig. 1(b) に対称形状と非対称形状スロットの模式図を示す。スロット出口の中心線を原点として座標の設定を行なった。スロット出口の片側にくちばしと呼ぶ三角柱を密着させ



(a) Schematic of experimental equipment.

(b) Geometry of symmetric and asymmetric slots.

(c) Boundary conditions for numerical simulations

Fig. 1 Experimental apparatus and numerical model.

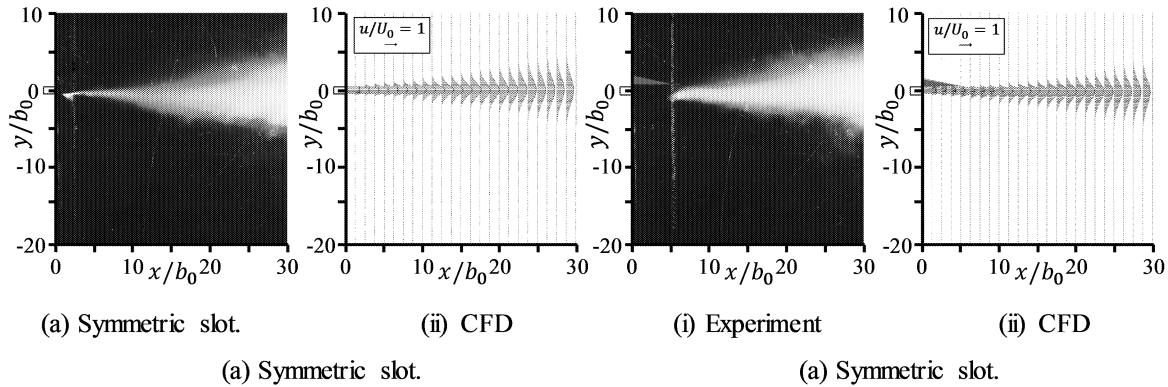


Fig. 2 Flow visualization by the smoke wire method and calculated mean velocity vectors for continuous jets ($Re=990$, $U_0=3.0$ [m/s]). Exposure time is $1/10$ [s].

ることで非対称スロットを作成した。無次元ストロークの影響を調査するために、スピーカに印加する電圧およびサイン波形の周波数を調整し、5種のくちばし ($C=1 \sim 5$) を付け替えることで無次元くちばし長さの影響を調べた。

3.3 計測方法

流速の計測には熱線流速計 (KANOMAX IHW-100) を用い、 50×1024 点を $100 \mu s$ のインターバルでデータを測定した。速度分布のデータ取得にはトラバサ (中央精機 ALS-230-C2P), コントローラ (QT-AK) および同社製のプログラミングソフトウェア QT-EDIT を用い任意の間隔で計測 (自動運転制御) できるようにした。速度波形の平均にはマルチパス FFT アナライザ (小野測器 CF-5220) を用い、スロット直後 ($x/b_0 = 0.4$) に配置した熱線プローブをプレトリガとして使用した。熱線流速計から入力された電圧は FFT アナライザの DC モードで計測し、512 回の平均化処理を行なった。エクセルで 6 次の多項式近似曲線を用いて近似を行い、測定された電圧を流速に変換した。熱線流速計はその測定原理より、気温によって電圧が影響を受けるためにキングの式を用いて校正を行なう。本研究では気温の影響を最小限にできるように室温の管理を徹底しているものの、FFT アナライザの校正に上述の多項式を用いたために若干の誤差を含んでいることを付記しておく。流れの可視化にはスモークワイヤ法を適用した。ニクロムワイヤに塗布した流動パラフィン (関東化学 Cat. No. 32033-00) に、ボルトスライダ (山菱電機 S-130-10) を用いて電圧を印加し白煙を生成した。画像および動画の撮影にはデジタルカメラ (ニコン D5200, カシオ EX-F1) を用いた。画像を撮影する際の露出時間は $1/10$ s, 動画は 300 fps で撮影を行なった。撮影に必要な光量を確保するため、ハロゲンライト (PHOTRON HVC-SL) を実験装置下方から照射した。

3.4 数値解析

数値解析には非構造格子系熱流体解析システム SGRYU/Tetra for windows [(株)ソフトウェアクレイドル] を用いた。乱流モデルには $k-\epsilon$ を適用し、二次元非圧縮粘性流れを仮定して流れ場の解析を行った。数値解析ではレイノルズ数を $Re_{U_0}=2480$ として計算を行った。

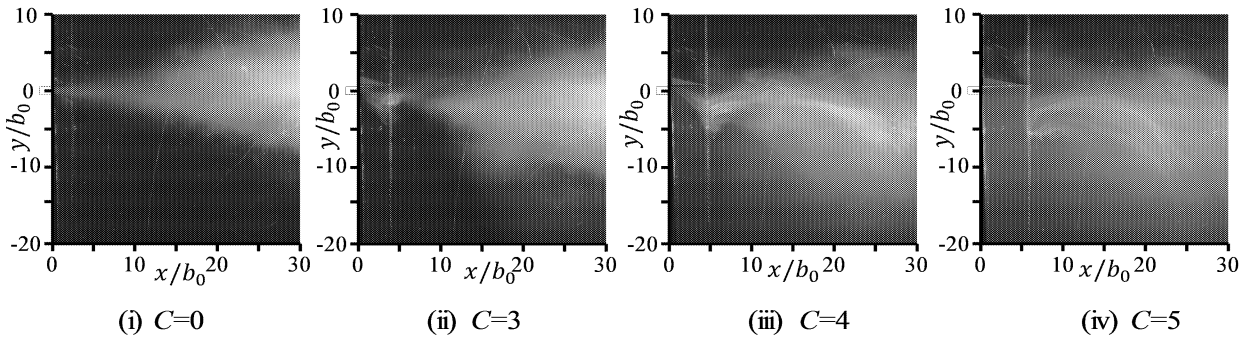
Fig.1(c) に本研究で用いた計算モデルと計算条件を示す。境界条件としてスロット出口には流速規定条件 (u_{s0}

$= U_{sa} \sin \omega t_{us0}$) を、計算領域出口境界 ($x=400b_0$) には圧力一定条件を与えた。また、スロットのくちばし部および剛体壁には non-slip 条件, 上側境界 ($H_1=336b_0$) および下側境界 ($H_2=336b_0$) にはそれぞれ一定流速 $v_w=-0.05U_{s0}$, $0.05U_{s0}$ を境界条件として与えた。なお、本計算に用いたグリッド数は約 $300,000$ である。

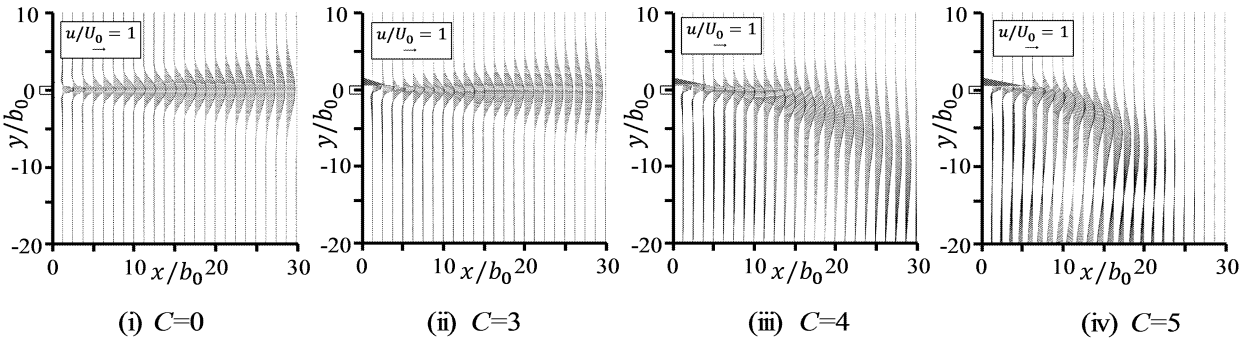
4. 結果及び考察

Fig.2 に連続噴流のフローパターンの典型例を示す。本図ではスロット出口中央を原点としている。(a) にスロット部にくちばし部が取り付けられていない対称スロット ($C=0$), (b) に $C=5$ のくちばし型非対称スロットで得られた結果を示す。(i) はスモークワイヤ法により得られた流れの可視化実験結果, (ii) は数値計算で得られた時間平均速度ベクトル図である。可視化実験と数値計算とともにレイノルズ数は $Re=990$ である。可視化画像は露出時間を $1/10$ 秒に設定したデジタルカメラで撮影した。また、数値解析で得られた結果は 10 周期分を時間平均した結果を表示している。(a), (b) いずれの図においても実験結果と数値計算結果に大きな相違は認められず、本研究の条件範囲では実験結果と数値計算結果が定性的に良好に一致していることがわかる。すなわち本図ではくちばし部の有無にかかわらず、噴流は概ね直進し、下流に進むにしたがって噴流幅が増加している様子が伺える。ただし、厳密には非対称スロットで形成される噴流は僅かに噴流中心線が直線から外れており、このことはこれまでの研究で、非対称スロットから噴出される噴流は僅かに偏向するという実験結果と一致している。

Fig.3 にレイノルズ数 $Re=990$ に対する $L_0=30$ でのシンセティックジェットの典型的フローパターンを示す。(a) はスモークワイヤ法により得られた可視化観察結果であり, (b) は数値計算で得られた時間平均速度ベクトル図である。(i), (ii), (iii), (iv) にそれぞれ $C=0, 3, 4, 5$ の結果を示す。前図同様, (a) と (b) の比較から実験結果と数値計算結果が定性的に一致していることがわかる。(i) $C=0$ では流れ場が対称であることからシンセティックジェットも連続噴流同様、直進している様子がわかる。シンセティックジェットの時間平均流が連続噴流の噴流構造と概ね等しいことから、シンセティックジェットが連続噴流の代替としての可能性を有していることが明らかである。ただし、噴流幅の拡大率は連続噴流の場合に比べ大きくなっている。(ii) $C=3$ の場合について見ると、Fig.2 (b) の場合同様、噴流中心線が僅かに直線から外れ

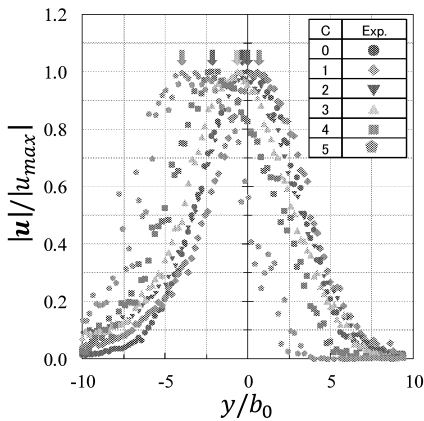


(a) Experimental results of flow visualisation. The smoke wire method was employed for visualisation. Exposure time was 1/10[s].

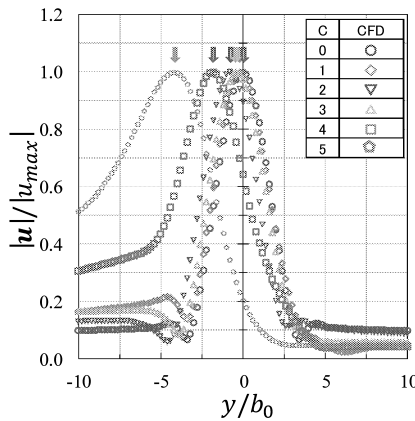


(b) Time-averaged velocity vectors from numerical calculations.

Fig. 3 Influence of slot beak length on flow patterns.



(a) Experiment



(b) CFD

Fig. 4 Time-averaged velocity distribution for various beak lengths at $x/b_0=15$.

るものの、噴流は概ね直進することがわかる。すなわち、本条件ではシンセティックジェット形成の主要因である渦対の運動に及ぼすスロット非対称性（くちばし長さ）の影響はほとんど確認できない。一方、(iii) $C=3$ 、(iv) $C=5$ ではシンセティックジェットが明らかに反くちばし側へ偏向している様子が観察できる。(iii) $C=3$ と (iv) $C=5$ の流れ場を比較すると、明らかに (iv) $C=5$ の噴流曲率が大きく、特に (b) (iv) の速度ベクトル図では無次元座標(12,-13)付近を回転中心とする再循環領域が形成されている。連続噴流においては $C=5$ の場合も概ね直進していることから、スロット部の局所的対称性の破れにより流れ場全体の対称性が崩れる現象はシンセティックジェット特有の性質であることが考えられる。

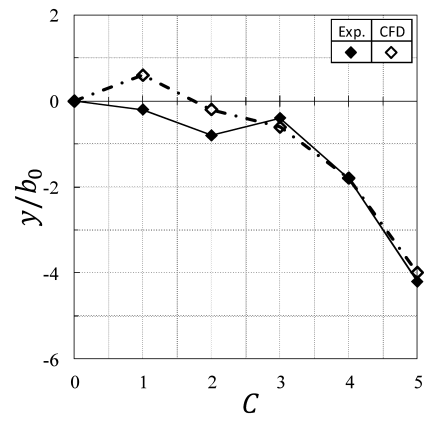


Fig. 5 Beak length versus jet center position.

ここで、非対称スロットでのシンセティックジェットが偏向するメカニズムについて考察する。無次元ストロークが π 以上の条件でのシンセティックジェットではスロット近傍に形成される渦対が互いの誘起速度で並進運動をし、吸引過程でも互いの誘起速度が吸引速度を上回るため渦対がスロットに引き戻されることはない、そのため周期的に形成される渦対が渦列状に分布して、連続噴流における渦層が離散的に配置されるに等しい噴流構造が形成されことから、エントレインメントによって実質流量が生成される。ところが、くちばし形状非対称スロットのくちばしが比較的に長い場合には2つの渦の x 方向形成位置に違いが生じることになる。すなわち、Fig.3 で言えば、下側（反くちばし側）では従来のスロット同

様、スロット角部で生じる剥離せん断層が巻き上がり、角部付近に時計回りの渦を形成するのに対して、上側(くちばし側)ではくちばし表面で境界層を発生し、くちばし先端付近で反時計回りの渦が生成される。反時計回りの渦が先行し、時計回りの渦が後を追う状態で x 方向位置に違いが生じると、誘起速度は下向きとなり y 方向成分を有した並進運動となる。さらに吸引過程ではスロットに近い時計回りの渦がより大きな吸い込み流れの影響を受けることになり、曲線を描くように移動することになると考えられる。

Fig.4 は様々な無次元くちばし長さ C に対する $x/b_0 = 15$ での時間平均無次元速度(絶対値)分布である。(a) は熱線流速計により計測された実験結果であり、(b) は数値計算結果である。なお、図中の矢印は各条件における最大速度(噴流中心)を示している。(a) 実験結果、(b) 数値計算結果ともに速度分布は概ねガウス分布を示しているものの、無次元くちばし長さ C に増加とともに、噴流中心は $C=1$ の実験を除き反くちばし側へ移動し、対称性が失われていくことがわかる。

Fig.5 に無次元くちばし長さ C と噴流中心の y 方向位置の関係を示す。中空プロット点が実験値、中実プロット点は数値計算値である。 $C=1, 2$ に対する実験結果と数値計算結果とは差が見られるものの、 C が大きい場合には噴流が偏向していることが明白である。実験結果と数値計算結果との差異の原因として、計算の乱流モデルや実験では3次元流れになっていることに起因し、両者の剥離点に違いが生じることが考えられる。

5. 結言

本研究では連続噴流・シンセティックジェットに及ぼすスロットの非対称形状の影響を、フローパターン、速度分布、および噴流中心位置の推移に関して、実験と数値解析の両面から調査した。主に無次元くちばし長さをパラメータとし、流れ場におよぼす無次元くちばし長さの影響を調査した。得られた結果は以下のとおりである。

1. 連続噴流はスロットの幾何形状には依存せずに下流へ直進する。
2. シンセティックジェットが形成する流れ場は無次元ストロークおよび無次元くちばし長さに依存する。
3. 非対称形状スロットで形成されるシンセティックジェットは、無次元ストロークが比較的小さいとき ($C=5$ の場合、 $L_0=30$ 以下) には噴き出し方向がくちばしの反対側に曲がり、再循環領域を形成する。無次元ストロークが小さいほど、形成される再循環領域は小さくなる傾向がある。
4. 無次元ストロークが一定 ($L_0=30$) のとき、無次元くちばし長さが長い ($C=4, 5$) 場合にシンセティックジェットの噴き出し方向は強く影響を受け、形成される再循環領域が小さくなる傾向がある。

謝辞

本研究の実験および計算には元工学院大学大学院生 渡部 裕介 君に協力を頂きました。また、報告書作成には大澤 康敏 君、落合 慶一 君、小林 亮太 君の助力を得ました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

1. 社河内敏彦, 噴流工学—基礎と応用—, 森北出版 (2004).
2. Duvigneau, R., Hay, A., and Visonneau, M., “Optimal Location of a Synthetic Jet on an Airfoil for Stall Control”, *Journal of Fluid Engineering*, Vol.129 (2007), pp.825-833.
3. 高曾徹, 木下卓也, “環状シンセティック・ジェット・アクチュエータによる噴流の形成”, 日本機械学会年次大会講演論文集, Vol.2 (2006), pp.211-212
4. Holman, R., and Utturkar, Y., “Formation Criterion for Synthetic Jets”, *AIAA Journal*, Vol. 43, No.10 (2005), pp. 2110 -2111

①査読付き論文

1. 姜 東赫, 横田和彦, 佐藤光太郎, 鱈ポンプの性能特性に関する実験的研究, 日本機械学会論文集, 2016 (掲載決定)
2. 姜 東赫, 横田和彦, 佐藤光太郎, エルボ流路に配置された回転円柱を用いた粘性マイクロポンプの特性, 日本機械学会論文集, Vol. 81 (2015) No. 830 p. 15-00326 [DOI:10.1299/transjsme.15-00326] 2015.9
3. 高橋政行, 中村慎策, 佐藤光太郎, 横田和彦, 軸流ファンの流動特性に及ぼす障害物の影響, 日本ターボ機械協会, 学会誌「ターボ機械」, Vol.43, No.6, pp.336-347, 2015.6
4. Donghyuk Kang, Kazuhiko Yokota, and Kotaro Sato, Flagmill -A New Power Generator Utilizing Flexible Sheet -, *Bulletin of the JSME, Journal of fluid science and technology* Vol.10, No.1, Paper No.14-00327, pp1-15, [DOI: 10.1299/jfst.2015jfst0005], 2015.3

②学会発表

1. Shohei Shimizu, Shinsaku Nakamura, Kotaro Sato, Kazuhiko Yokota, Influence of a blockage disk on the Performance of an Axial Flow Fan, The 13th Asian International Conference on Fluid Machinery, 7th - 10th September 2015, Tokyo, Japan
2. Konosuke SASAKI, Koichi NISHIBE, Tamio FUJIWARA, Hiroshi OHUE & Kotaro SATO, INFLUENCE OF OSCILLATION CHARACTERISTICS ON SYNTHETIC JET STRUCTURE, INT. CONF. ON JETS, WAKES AND SEPARATED FLOWS, JUNE 16-18, 2015, KTH MECHANICS, STOCKHOLM, SWEDEN
3. Yusuke WATABE, Kotaro SATO, Koichi NISHIBE & Kazuhiko YOKOTA, Influence of an Asymmetric Slot on the Flow Characteristics of Synthetic Jets, INT. CONF. ON JETS, WAKES AND SEPARATED FLOWS, JUNE 16-18, 2015, KTH MECHANICS, STOCKHOLM, SWEDEN
4. Tomoaki ISHIZAWA, Kotaro SATO, Koichi NISHIBE & Kazuhiko YOKOTA, Performance Characteristics of a Fan using Synthetic Jets, INT. CONF. ON JETS, WAKES AND SEPARATED FLOWS, JUNE 16-18, 2015, KTH MECHANICS, STOCKHOLM, SWEDEN
5. 山口裕介, 姜東赫, 横田和彦, 佐藤光太郎, 多翼ファンに発生する後ろ向きに伝播する流体振動, 日本

- 機械学会関東支部第 22 期総会・講演会, 2016 年 3 月 10 日～11 日 (東京)
6. 谷口祐太, 姜東赫, 横田和彦, 佐藤光太郎, 二円板間に設置された回転円柱周りに生じる流体振動, 日本機械学会関東支部第 22 期総会・講演会, 2016 年 3 月 10 日～11 日 (東京)
 7. 鈴木健仁, 姜東赫, 横田和彦, 佐藤光太郎, 遷音速圧縮機に生じる流体変動に関する数値シミュレーション, 日本機械学会関東支部第 22 期総会・講演会, 2016 年 3 月 10 日～11 日 (東京)
 8. 井上翔太, 姜東赫, 横田和彦, 佐藤光太郎, 上流を支持された柔軟シート配置がフラッタ発電に与える影響, 日本機械学会関東支部第 22 期総会・講演会, 2016 年 3 月 10 日～11 日 (東京)
 9. 笠井泰明, 清水翔平, 佐藤光太郎, 横田和彦, 軸流ファンの入口障害物により発生する不安定流れの制御, 日本機械学会北陸信越支部 第 53 期総会・講演会, 2016.3.5 (長野)
 10. 大橋悠貴, 工藤正規, 佐藤光太郎, 横田和彦, 西部光一, 出口円管を伴う環状入口案内翼列下流の流動特性, 日本機械学会北陸信越支部 第 53 期総会・講演会, 2016.3.5 (長野)
 11. 藤原章博, 姜東赫, 横田和彦, 佐藤光太郎, 旋回噴流の渦の振れ回りによって発生する非定常流れの調査, 日本機械学会第 93 期流体工学部門講演会講演論文集, 2015.11.8 (東京)
 12. 杉山颯, 姜東赫, 横田和彦, 佐藤光太郎, 一様流中に置かれた翼からの循環発生に関する研究, 日本機械学会第 93 期流体工学部門講演会講演論文集, 2015.11.8 (東京)
 13. 牛窪一樹, 西部光一, 富士原民雄, 大上 浩, 佐藤光太郎, ピストン型アクチュエータを用いたシンセティックジェットポンプの開発, 日本機械学会第 93 期流体工学部門講演会講演論文集, 2015.11.8 (東京)
 14. 江口逸実, 石澤知明, 佐藤光太郎, 西部光一, 横田和彦, シンセティックジェットファンの性能特性, 日本機械学会第 93 期流体工学部門講演会講演論文集, 2015.11.8 (東京)
 15. 小林延広, 渡部裕介, 小林亮太, 佐藤光太郎, 西部光一, 横田和彦, 非対称スロットによって生成される二次元シンセティックジェットの流動特性, 日本機械学会第 93 期流体工学部門講演会講演論文集, 2015.11.8 (東京)
 16. 落合慶一, 大澤康敏, 石澤知明, 佐藤光太郎, 吉田裕文, 回転円筒を伴う容器内部の流動特性, 日本混相流学会混相流シンポジウム 2015 講演論文集 2015.7 (高知・高知)
 17. 和田伸浩, 姜東赫, 横田和彦, 佐藤光太郎, 多翼前向き羽を持つ羽根車流れに発生する流体振動, 日本機械学会 2015 年度年次大会, 2015.9 (北海道・札幌)
 18. 藤原章博, 姜東赫, 横田和彦, 佐藤光太郎, 円管から放出した旋回流の非定常性に関する実験と数値計算, ターボ機械協会 第 73 回 総会講演会, 2015.5.8 (東京大学 生産技術研究所)

③特許出願

なし

タイマングローブ植林地域における環境改善に関する研究

工学院大学 環境化学科 酒井裕司

工学院大学 機械工学科 小林潤

成蹊大学 物質生命理工学科 加藤茂

産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 小寺洋一

ハジャイ大学 Kan Chantrapomma

ワライラック大学 Charun Bunyakan

ワライラック大学 Suthira Thongkao

ワライラック大学 Nirattisai Rakmak

Research on Environmental Improvement in Rehabilitated Mangrove Forests of Thailand

Yuji Sakai, Department of Environmental Chemistry and Chemical Engineering
Jun Kobayashi, Department of Mechanical Engineering
Shigeru Kato, Seikei University
Yoichi Kodera, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
Kan Chantrapomma, Hatyai University
Charun Bunyakan, Walailak University
Suthira Thongkao, Walailak University
Nirattisai Rakmak, Walailak University

ABSTRACT: Mangroves are increasingly seen as carbon-rich ecosystems and their reforestation and rehabilitation are very important as global warming measurement. The mangrove rehabilitation sites at the abandoned shrimp ponds and new mud flat areas in southern part of Thailand have been planted since 1998. The present research aims to study soil chemical properties, carbon storage, biomass utilization and food cycle system in these rehabilitated mangrove sites. Soil was sampled from surface to 2.0 m depth and biomass investigation (tree height, DBH and weight) was performed at sites that were planted in 1990 and 2000. Consequently, total carbon storage in this mangrove planting site was gradually increased with planting age. In addition, stable isotopes ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$) in benthonic organism such as shrimp, shellfish, and crab in this area are monitored. The concentration factor of $\delta^{13}\text{C}$ by the measurement results of the crab sample might show a dozen stage of food chain after mangrove planting. Lastly, the pyrolysis gasification properties in mangroves, rubber, and tropical tree were investigated.

1. はじめに

マングローブは、熱帯・亜熱帯の感潮域や海に流れ込む河川の河口域など海水と淡水が混じり合う汽水域で育

つ塩性樹木群が形成する群落の総称である。Fig. 1 は、世界のマングローブ分布を示し、熱帯から亜熱帯地域の感潮河川域や沿岸に分布している。また、東南アジア地域に広がるマングローブは、世界のマングローブ植生面

積の40%以上が集中していると報告されている¹⁾。マングローブ生態系は林産物、漁業生産物、魚類(生物)育成の涵養機能、自然環境保全・保護機能、多様な生物の生息環境の提供など、様々な機能を有する。更に近年沿岸のマングローブ(Mangroves)、藻場(Seagrass beds)、塩性湿地(Tidal saltmarshes)は、沿岸地域の保全のみならず、炭素貯蔵の役割も果たしていることが注目されている²⁾。高濃度の有機物(炭素)を堆積している沿岸植物生態系では、泥土堆積で貧酸素環境化であることから、堆積している有機物の分解は殆どされず炭素隔離されることになるため、陸上森林の数倍以上の炭素蓄積能を有する³⁻⁶⁾。しかし、そのような環境が、他の土地利用のために破壊または転換されると、隔離されていた炭素から膨大な地球温暖化効果ガスの放出が進行することとなる^{4,6,7-10)}。

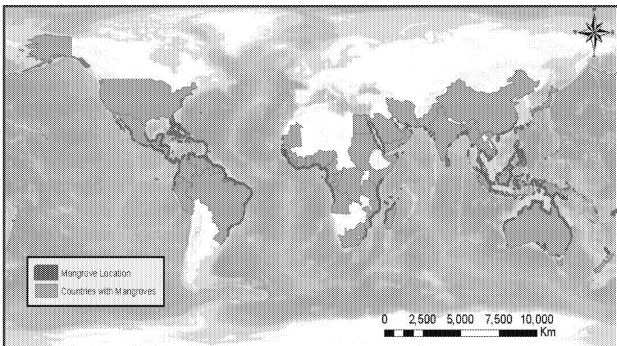


Fig.1 Global distribution of mangrove (Source: Brian C. Murray et al., Nicholas Institute for Environmental Policy Solutions Report NI R 11-04, March 2011)

UNEP(国連環境計画)、FAO(国連食糧農業機構)及びIUCN(国際自然保護連合)は、沿岸植物生態系に蓄積された炭素を検討し“Blue carbon”と命名し、新たな視点から重要な生態系と位置づけている¹¹⁾。それらの沿岸植物生態系は、地球上に約4,900万ha分布し¹¹⁾、マングローブは沿岸域の僅か0.5%のみの植生であるが、沿岸堆積物における炭素貯蔵の10~15% (24 TgCyr⁻¹)を占めている¹²⁾。

地球上におけるマングローブ生育面積は約1,500万haで、タイのマングローブ森林は1960年初頭からの約40年間で半減し約17万haまで減少した。その原因は、燃料確保のため過剰伐採、エビ養殖池造成による転換、農用地や工業用地への転換、スズ採掘による破壊などである¹³⁾。そして、放棄されたエビ養殖場では、マングローブ樹木による光合成での炭素固定・蓄積機能が消滅しているだけでなく、熱帯の高温環境下で土壌が硫酸酸性化することにより、数千年にわたってマングローブが大気から湿地土壌中に粒状有機物質として固定・蓄積した泥炭状の有機炭素が酸化・分解作用を受け、急速に大気中へCO₂やCH₄として放出される⁷⁾。また、マングローブ伐採において、0.07~0.42 Gtの二酸化炭素は排出されているとの報告例もある³⁾。

タイ全域に広がる放置・放棄エビ養殖池面積は、約24,000~32,000haである¹⁴⁾。また、河川上流から運搬される土壌及び沿岸域の浸食で運搬される土壌の堆積で新

たな干潟が数万ha以上と増え続けており、このような新規堆積地域へのマングローブ植林は新たな“Blue carbon”蓄積場として重要視している。加藤らは、これらのエビ養殖放棄池と新規干潟の約1200haに約700万本の植林を行ってきた¹⁵⁾。本研究プロジェクトでは、このマングローブ植林地を調査対象地としている。

また、マングローブ林は魚つき林とも称され、Gajasenらはマングローブ森林の破壊と修復による沿岸域魚類資源の推移について報告している¹⁶⁾。マングローブ樹木からの大量の落枝葉有機物は、沿岸域や海洋に生息している多様な生物の餌源として供給され、特有の海生動物相の構成に寄与、更に多様な微生物群の増繁殖にも関係し、マングローブ生態系食物連鎖(Food chain)の中心である¹⁴⁾。そして、安定同位体の存在量は、生物の体のみならず吸収・排出される化学成分としても測定することができるため、物質の起源・生成機構や食物網内での各種動物の位置付けなどに関する情報を求めることができる。炭素は一般に植物の光合成によって無機物である二酸化炭素を有機物(有機炭素)に変換するところから生物圏に入り、動物や菌類はこの有機物を利用して体を作り、エネルギーを獲得する。一方、窒素は硝酸態やアンモニア態として大気を経由して植物が吸収・利用し、微生物が植物と共生して窒素を固定する。更に現在では肥料として大量に使用されている。これらの過程を経て無機態の窒素が有機態の窒素に変換され生物圏に入り、これらの窒素源を利用して動物は体を作る。このように、地球上の全ての生物は物質循環のなかに生きている。水域生態系の主要な生産者は、沖合を浮遊する植物プランクトンと沿岸で付着生活を送る底生藻類である。これらはいずれも水中に溶けている二酸化炭素(無機態炭素)から光のエネルギーを利用して炭素を固定(光合成)する。このとき同位体効果が起き、植物体の炭素同位体比は、反応の元の二酸化炭素の炭素同位体比より低くなる。そのため、沖合で生息する植物プランクトンの炭素同位体比は通常-25~-20‰程度になる。一方、沿岸の石の表面などで付着する底生藻類は密集して生息することが多く、そこで光合成が活発に行われると、近傍の二酸化炭素が不足して、反応で残っている「重い」二酸化炭素(¹³CO₂)も利用する。活発に光合成する緑藻類では-10‰程度にまで上昇するが、実際の同位体濃縮機構は複雑である。

本報告では、放棄されたエビ養殖池跡地へのマングローブ植林による土壌化学性、炭素貯蔵量の経年変化における継続的な検討を行った。本年度より植林により新規に堆積した土壌での試験区による評価を開始した。また放棄エビ養殖池跡地へのマングローブ植林による生物多様性増進の効果を評価する手法として、植林地域に回帰してきている魚介類分布・生息調査時に採集したそれぞれの魚類試料中の安定同位体窒素(¹⁵N)及び炭素(¹³C)の存在比から、食物連鎖の推定を行い植林の魚類回帰について検討を行った。本年度は底生生物のエビ、貝、カニの分析を行った。最後に、木質バイオマス利用として、

現地にて採取したマングローブ樹種、ゴム、その他、熱帯樹種などの各種バイオマスの基本的な熱分解特性を評価した。

2. 試験区及び実験方法

2.1 試験区

研究対象となるエビ養殖放棄地へのマングローブ植林試験区は、首都バンコクから陸路で約 800 km 南に位置するナコンシタマラート(Nakhon Si Thammarat (NST))県(北緯 8°00'~9°19'、東経 99°15'~100°15')にあり、南部タイ半島部のシャム湾側に面して、総面積は 9,942.5 km²、海岸線長は 225 km である。ナコンシタマラート市東部海岸は、ナコン湾またはパクファナン湾で、湾は浅く嘴状海岸線の半島部の長さは約 14 km、湾幅はパクファナン河口部の最も狭いところで約 3 km から湾口地区では約 10 km である。ナコンシタマラ県の気象は熱帯モンスーン型で、年間総雨量は 1,900-2,400 mm であり、モンスーン季の降雨量は約 60%である。

本年度の対象試験区として、タイ南部ナコンシタマラート(NST)近郊で昨年度調査した放棄エビ養殖池での植林地域(1998、2004、2009、2013 年植林試験区)以外に、1990 及び 2000 年植林試験区を調査した(Fig. 2)。更に新規堆積土壌における調査を開始し、2007、2009、2012、2013 年の植林試験区も調査を行った。

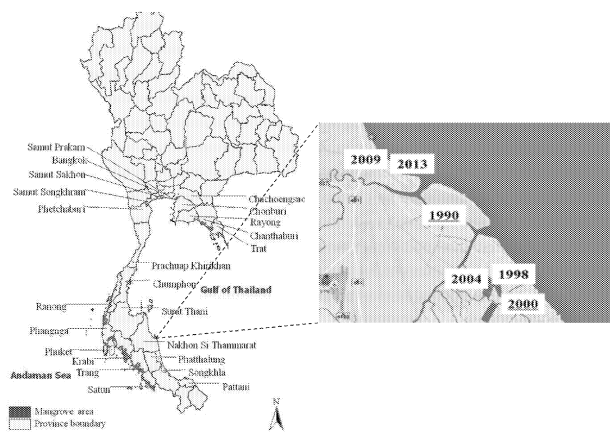


Fig.2 Sampling sites in mangrove afforestation of Nakhon Si Thammarat (NST) in Thailand (2014, 2015).

2.2 土壌サンプリング方法

1990、2000 年にマングローブを植林した試験区及び新規堆積土壌にて 2007、2009、2012、2013 年に植林した試験区において、3 地点ずつ、検土杖を用いて地表部から 200 cm まで 10 cm 毎に土壌数十グラムをサンプリングした(100 cm 以下は 50 cm 毎)。また土壌採取地点付近にて、地表部から 100 cm まで 10 cm 毎に温度、pH、酸化還元電位(ORP)を測定した。土壌サンプリング及び測定点の位置情報は、Table 1(放棄エビ養殖池における植林地)及び Table 2(新規堆積土壌における植林地)に示す。

2.3 バイオマス量測定

各植林試験区(1990、2000(Table 1)、2007、2009、2012、2013(Table 2))にて、地上部に蓄積している炭素固定量を調査するため、各試験区にてマングローブにおける地上部バイオマス量の測定を行った。調査方法として、マングローブにおける各部位(葉、枝、幹、根)の重量測定、樹高及び胸高直径(DBH)の測定を行った。

Table 1 Latitude and longitude of soil sampling and measurement in two mangrove planting sites at the abandoned shrimp ponds (NST).

Site	Sampling/pH, ORP	Latitude	Longitude
1990 site	Soil sampling	N 08°34'45.13"	E 99°59'34.83"
		N 08°34'45.56"	E 99°59'34.78"
		N 08°34'45.63"	E 99°59'34.79"
	Soil pH, ORP	N 08°34'45.33"	E 99°59'34.90"
		N 08°34'45.52"	E 99°59'34.71"
		N 08°34'45.60"	E 99°59'34.91"
2000 site	Soil sampling	N 08°31'15.82"	E 100°01'44.48"
		N 08°31'15.93"	E 100°01'44.17"
		N 08°31'15.86"	E 100°01'44.41"
	Soil pH, ORP	N 08°31'15.95"	E 100°01'44.24"
		N 08°31'15.94"	E 100°01'44.24"
		N 08°31'15.91"	E 100°01'44.43"

Table 2 Latitude and longitude of soil sampling and measurement in four mangrove planting sites at the new mad flat soil (NST).

Site	Sampling/pH, ORP	Latitude	Longitude
2007 site	Soil sampling	N 08°37'18.48"	E 99°57'22.67"
		N 08°37'18.31"	E 99°57'22.73"
		N 08°37'18.20"	E 99°57'22.67"
	Soil pH, ORP	N 08°37'18.45"	E 99°57'22.74"
		N 08°37'18.26"	E 99°57'22.64"
		N 08°37'18.04"	E 99°57'22.56"
2009 site	Soil sampling	N 08°37'18.36"	E 99°57'23.70"
		N 08°37'18.09"	E 99°57'23.53"
		N 08°37'18.03"	E 99°57'23.68"
	Soil pH, ORP	N 08°37'18.34"	E 99°57'23.72"
		N 08°37'18.16"	E 99°57'23.59"
		N 08°37'17.99"	E 99°57'23.65"
2012 site	Soil sampling	N 08°37'19.86"	E 99°57'24.83"
		N 08°37'19.66"	E 99°57'24.94"
		N 08°37'19.94"	E 99°57'24.94"
	Soil pH, ORP	N 08°37'19.80"	E 99°57'24.91"
		N 08°37'19.68"	E 99°57'24.81"
		N 08°37'19.89"	E 99°57'24.88"
2013 site	Soil sampling	N 08°37'20.36"	E 99°57'25.44"
		N 08°37'20.51"	E 99°57'25.46"
		N 08°37'20.44"	E 99°57'25.56"
	Soil pH, ORP	N 08°37'20.37"	E 99°57'25.45"
		N 08°37'20.44"	E 99°57'25.52"
		N 08°37'20.38"	E 99°57'25.57"

2.4 土壌化学性分析

各サンプリング土壌試料に対して、土壌溶液(土壌:水(1M KCl))=1:5(重量比))を作製し、1 時間振とう後(200 rpm)、上澄み液を pH、EC メーター(F-50, HORIBA)及びイオン電極(1512A-10C, HORIBA)を用いて pH、EC、Na イオン濃度を測定した。更に土壌試料を乾燥炉にて 110°C で 24 時間乾燥させ、CN コーダー(SUMIGRAPH NC-22A、NC-95A)にて炭素・窒素含有量の測定を行った。

2. 5 魚類試料の採集と試料分析

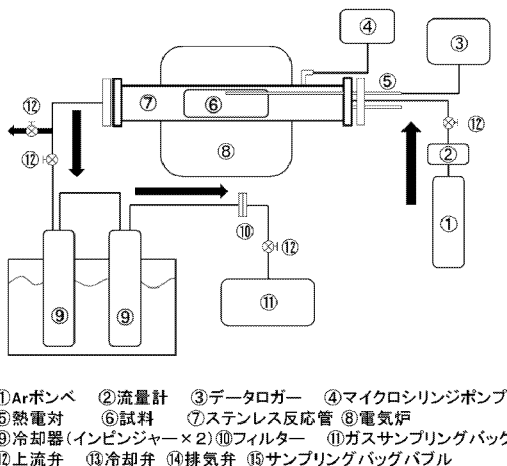
生物や生物が作り出した有機物に含まれる安定同位体の天然存在比($\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C}$)及び($\delta^{15}\text{N}/\delta^{14}\text{N}$)は、生態系の構造やその変遷を解析する上で極めて優れた指標になる。Fig. 3は、パクプーン地区での底生生物(魚介類)採取地点を示す。廃棄されたエビ養殖池へのマングローブ植林を行った地区の水路に回帰してきている魚介類の採集を行い、種別の同定と採集試料中の安定同位体窒素($\delta^{15}\text{N}$)及び炭素($\delta^{13}\text{C}$)の分析を行った。各試料は85°Cの恒温乾燥機(ISUZU DRYING OVEN 2-2050, Isuzu Seisakusho Co. Tokyo)で1週間乾燥、その後、乳鉢で微粉化した。安定同位体比精密質量分析に際しては、各試料中の油脂分の脱脂処理(クロロホルム抽出)を行った。試料中の安定同位体窒素($\delta^{15}\text{N}$)及び炭素($\delta^{13}\text{C}$)の分析には、安定同位体比精密質量分析計(Flash EA1112-DeltaV Advantage ConFloIV System (Thermo Fisher Scientific Japan))で行った。



Fig.3 Fish and phytoplankton study sites at Pak Poon mangrove estuary (NST).

2. 6 熱分解ガス化特性評価

実験装置は横置き電気炉にステンレス製反応管を設置した構造で、密閉状態で反応管内部を移動可能なスライド機構を有しており、これにより試料を加熱部に挿入することが可能である(Fig. 4)。図中⑥では磁性ポートに試料を適量入れ、これをスライドさせることにより予熱部から加熱部へ移動させ



①Arポンプ ②流量計 ③データロガー ④マイクロシリンジポンプ
⑤熱電対 ⑥試料 ⑦ステンレス反応管 ⑧電気炉
⑨冷却器(インピンジャー×2) ⑩フィルター ⑪ガスサンプリングバッグ
⑫上流弁 ⑬冷却弁 ⑭排気弁 ⑮サンプリングバッグバブル

Fig.4 Experimental apparatus of rapid pyrolysis of biomass.

試料を加熱する。加熱時の試料の温度変化を⑤の熱電対により計測し、③のデータロガーより記録を行う(Fig. 4)。生成したガスはアルゴンガスによって反応管外にパージされ、これを冷却し凝縮成分を分離した後ガスサンプリングバッグに回収する(Fig. 4)。実験条件は、ガス化温度 600°C一定で不活性雰囲気下(アルゴンガスのみ)とした。また、1回の実験に使用する試料量は約1g、加熱時間は10分、アルゴンガス流量は1 L/minとした。ガス生成物の評価はTCDガスクロマトグラフによる分析に基づき水素、一酸化炭素、メタン及び二酸化炭素について行い、固形残渣量の評価は実験後の試料重量より求めた。

3. 結果及び考察

3. 1 マングローブ植林試験区でのバイオマス量調査

放棄エビ養殖池での植林試験区(1990、2000)及び新規堆積土壌での植林試験区(2007、2009、2012、2013)にて、マングローブ地上部バイオマス量の測定を行った(Fig. 5)。



Fig.5 Measurement of tree weight and height in mangrove planting site.

Table 3 では、放棄エビ養殖池での各試験区におけるバイオマス量、マングローブ各部位(葉、枝、幹、根)の重量測定結果、及び樹高、胸高直径(DBH)の測定結果を示した。その結果、植林後 10 年経過した試験区では地上部バイオマス量が大幅に増加しており、年数経過とともにバイオマス総量が増加している傾向を確認出来た(Table 3)。今年度調査した植林後 25 年経過した地上部バイオマス量は非常に大きい値を取り、根の部分における炭素固定量の大きさを確認することが出来た。同地域にて、植林後 25 年経過したデータである 1772 kg¹⁸⁾という報告例と比較すると約 2 倍の値となり、当植林試験区における成長が良好であることを確認出来、根部分の正確な測定結果の総量への貢献が大きいことも分かった。また、Satyanarayana らの報告¹⁹⁾から、植生状況を 1,000 trees/ha と仮定すると、25 年後には、3,609 t/ha という結果が得られ、熱帯常緑林における平均的なバイオマス量 (247 t/ha)²⁰⁻²²⁾と比較して非常に高い数値が得られた。今後も、これまで同様、経過年数変化に伴うバイオマス総量の精度の高いアロメトリー式導出のため、現地調査を継続する。

Table 3 Measurement data of biomass in fresh weight in mangrove planting sites at the abandoned shrimp ponds in 2014 and 2015.

Elapsed year [yr]	Total [kg]	Leaves [kg]	Branch [kg]	Trunk [kg]	Root [kg]	Height [m]	Girth [cm]
25	3609	158	314	2379	758	23	62
21	1772	98	363	645	666	20	71
16	670	50	153	232	236	10	36
15	509	37	90	217	165	13	45
10	744	63	100	145	436	6	30
10	692	65	128	218	281	8	26
5	32	7	9	7	9	5	15
1	7	1	1	2	3	2	14
1	6	1	1	1	3	2	10

3. 2 マングローブ植林試験区での土壌化学性評価

各植林試験区にて、土壌深さ 100 cm までの 10 cm 毎の鉛直深さ方向における温度、酸化還元電位(ORP)と土壌深さ 100 cm までの 10 cm 毎と 100 cm 以降 50 cm 毎の鉛直深さ方向における pH、EC、Na 濃度を測定した(Fig. 6)。本報告書では、酸化還元電位(ORP)、pH(KCl)、EC のみ測定結果を示す。今年度調査した 2000 年試験区における ORP の測定結果では、土壌深度が深くなるにつれて負の値をとる傾向がみられ、還元状態が進行していることがわかった(Fig. 7)。新規堆積 3 年後の泥地におけるデータ²³⁾では、地表部より還元状態になっていることが確認できたため、今年度、新規堆積地域での植林地域も調査した結果、土壌深部(60cm 以降)のみにて負の値を確認出来たことから、今後も現地での測定を継続して行う予定である。各試験区における深さ方向での pH 測定結果では、植樹 1 年後、5 年後では各深さにおける数値はほぼ変わらないが、植樹 10 年以降では表層付近にて大幅な pH 低下がみられた(Fig. 8)。次に、各試験区における深さ方向での EC 測定結果では、表層付近での値が大

きい傾向がみられ、植樹 15 年後の試験区での値が他と比較して大きかった(Fig. 9)。また、すべての EC 値が Na 濃度と相関性が高く、土壌中塩類の主成分は Na であった。

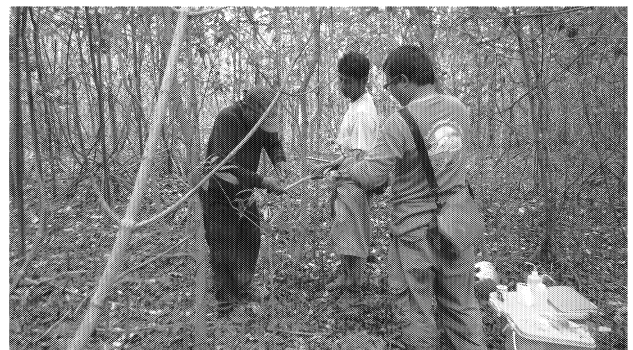


Fig.6 Measurement of soil pH, EC, and ORP in mangrove planting site.

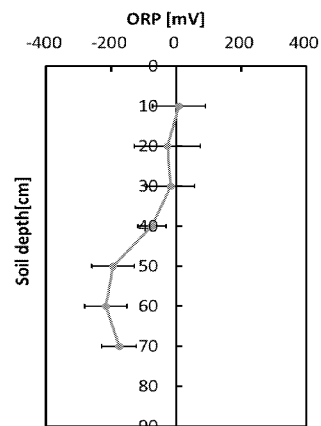


Fig.7 Redox potential of each depth in mangrove plantation sites (2000).

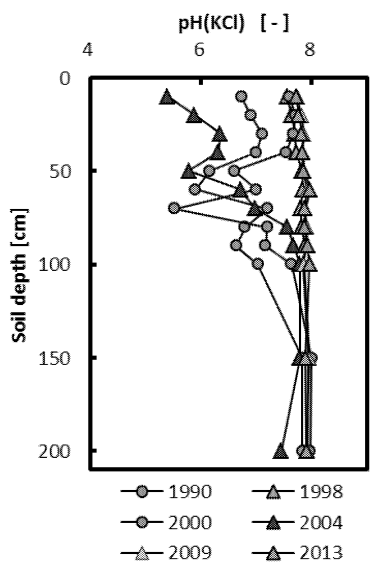


Fig.8 Soil pH in each depth of mangrove planting sites.

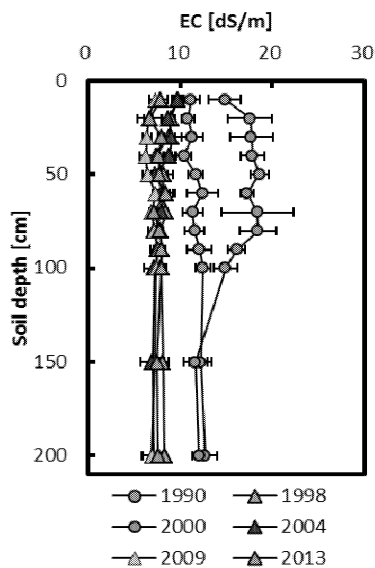


Fig.9 Soil EC in each depth of mangrove planting sites.

3.3 マングローブ植林試験区の土壤中炭素含有量評価

各試験区における土壌深さ方向における炭素含有量の測定結果を、Fig. 10 に示した。炭素含有量においては、2000 年植林サイトの表層(0~10cm)にて高い数値を確認出来た。これはマングローブがもたらしたリター(落葉落枝)の影響で、植林したマングローブの成長とともに生じたリターが地表にて、土壌微生物に分解され生成した有機物が徐々に土壌に蓄積されていると考えられる。しかし、経年における表層での炭素量増加の傾向が見られていないため、今後も詳細な検討が必要である。また、1990年試験区は深さ50-70cmで特異的に炭素固定が高く(Fig. 10)、2000年試験区の土壌中炭素量209 MgC/haが最大になった。原生林の土壌中炭素量(約400 MgC/ha)²⁵⁾

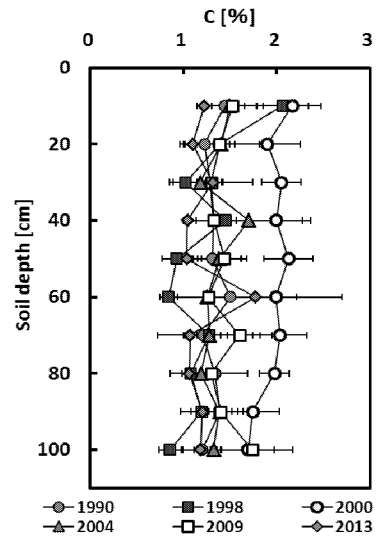


Fig.10 Soil carbon content in each depth of mangrove planting sites.

と比較すると少ないが、放棄エビ養殖池(樹齢10年)²⁶⁾と比較すると、当試験区(170 MgC/ha)は参考値(150 MgC/ha)²⁶⁾よりも高かった。

3.4 マングローブ植林試験区における炭素固定量評価

各植林試験区における土壌中、地上部及び地下部バイオマス中の炭素固定量を計算した結果、Fig. 11 のようになった。1990年試験区の地上部バイオマス量が790 MgC/haとなり、原生林(樹齢30年)の参考値(150 Mg/ha)²⁶⁾よりも高くなった。25年後におけるすべての炭素蓄積量は961.1 MgC/haで、この値はAlongiの報告¹²⁾とほぼ同程度の数値を示しているが、土壌中での値が低く、地上部及び地下部での測定値が大幅に異なるため、今後も土壌中、地上部、地下部バイオマスの測定を継続しフィールドでの実証データの精度を高める予定である。

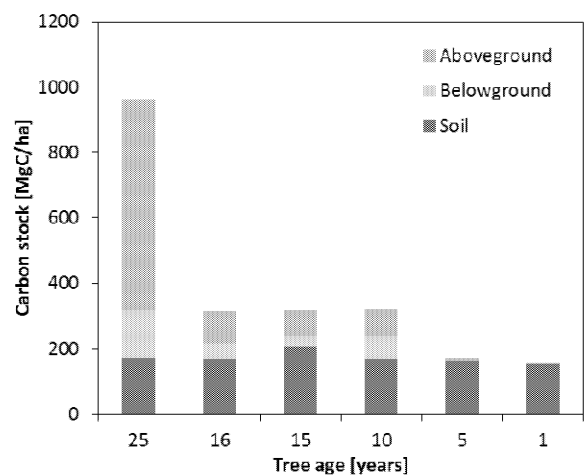


Fig.11 Carbon stocks of mangrove planting soil in Nakhon Si Thammarat (NST).

3. 5 魚類試料中の窒素同位体比分析

生態系を構成する全ての生物の全窒素同位体比は、その生態系の生産者の同位体比に支配される。海水中の硝酸イオンを窒素源として生育した植物プランクトンの全窒素同位体比は、 $\delta^{15}\text{N}$ 値 = +3 ~ +10‰ である。そのため、それを餌とする動物プランクトンや魚介類の全窒素同位体比は、この生態系の生産者(本研究ではマングローブ樹木)に比べ高い値になる。動物は捕食によって餌から窒素を得る一方、体内で種々の生化学的反応により不要となった窒素は尿やアンモニアとして体外に排出し、その際に体組織に残る窒素は ^{15}N に富み、排出される窒素は ^{14}N に富むという同位体分別がおこる。この動物による同位体分別は、①餌に対して捕食者の全窒素同位体比は約 3.3‰/TL(Trophic level)高くなる。②この ^{15}N 濃縮は、植食動物(一次消費者)から高次消費者までのほとんどの生物に共通することが経験的に求められている。廃棄されたエビ養殖池へのマングローブ植林を実施した地区の水路から採集した底生生物 31 種(貝、カニ、エビ)とマングローブ 2 種(フタバナヒルギ: *Rhizophora apiculata*、オオバヒルギ: *Rhizophora mucronata*)の $\delta^{15}\text{N}$ 値を Table 4 に示す。*Rhizophora apiculata* の $\delta^{15}\text{N}$ は 3.00‰、*Rhizophora mucronata* の $\delta^{15}\text{N}$ は 5.12‰ であった。 $\delta^{15}\text{N}$ の高い値を示したカニは、*Uca sp.*(10.50‰)、*Grapsidao sesarmit crab* (9.42‰)、貝では *Cerithidea cingulate*(10.30‰)、エビでは *Macrobranchium sp.*(10.20‰)、*Odontodactylus scyllarus* (*Manthis shrimp*)(9.44-9.77‰)であった。一方、 $\delta^{15}\text{N}$ の低い値を示したのは、主に貝類であった。全窒素同位体比の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、魚種により生体内でのアミノ酸代謝と大きく関係しているとされている。低い $\delta^{15}\text{N}$ 値を示したこれら貝類の主構成アミノ酸として、L-alanine、L-valine、L-leucine、L-glutamic acid などからなることが考えられ、魚体内に存在するトランスアミラーゼによりアミノ基の脱離反応が優先的に進むことから、試料体内の $\delta^{15}\text{N}$ 値は低い値を示したことが推察できる。今回分析した試料で $\delta^{15}\text{N}$ の高い値を示したカニやエビ類の構成アミノ酸としては Methionine、Phenylalanine が考えられ、これらのアミノ酸は代謝反応の初期過程においてはアミノ基が関わらないため、代謝されるアミノ酸と代謝されずに残るアミノ酸の間で同位体分別が起こらなかったため、 $\delta^{15}\text{N}$ の高い値を示したことが考えられる。Fig. 12 にアミノ酸の脱アミノ反応及び脱カルボニル反応を示す。

本結果からは、動物(魚類を含む)による同位体分別は、①餌に対して捕食者の全窒素同位体比は食物連鎖一段階で約 3.3‰高くなるとされているが、本分析による窒素同位体濃縮からは生産者から消費者までの食物連鎖の段階については明らかにすることはできなかった。しかし、魚種によりタンパク質を構成アミノ酸の相違により、窒素代謝の異なることが明らかになった。

3. 6 魚類試料中の炭素同位体比分析

廃棄されたエビ養殖池へのマングローブ植林を実施し

た地区の水路から採集した底生生物 31 種(貝、カニ、エビ)とマングローブ 2 種(フタバナヒルギ: *Rhizophora apiculata*、オオバヒルギ: *Rhizophora mucronata*)の $\delta^{13}\text{C}$ 値を Table 4 に示す。*Rhizophora apiculata* 及び *Rhizophora mucronata* の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、-26.80‰ であった。この $\delta^{13}\text{C}$ 値は、陸上植物(樹木)の値とほぼ同じ値を示した。マングローブ植林での樹木は旺盛に生育、枝葉をリターとして

Table 4 Results of stable isotopes values in fish samples.

No.	Scientific name	$\delta^{13}\text{C}$ -VPDB (%)	$\delta^{15}\text{N}$ -Air (%)	Remark*	Common name
1	<i>Order Nuribranch</i>	NA**	NA	NK4	Shell
2	<i>Assiminea brevicela</i>	NA	NA	NK4	Shell
3	<i>Littoralia melanostoma</i>	-21.0	3.24	NK4	Shell
4	<i>Pythia plicata</i>	-24.4	2.52	NK4	Shell
5	<i>Episesarma singarense</i>	-24.4	4.41	NK3	Crab
6	<i>Grapsidao sesarmit crab</i>	-18.8	6.53	NK3	Crab
7	<i>Cerithidea cingulata</i>	NA	NA	NK3	Shell
8	<i>Assiminea brevicula</i>	NA	NA	NK3	Shell
9	<i>Cassidula nucleus</i>	-24.9	5.04	NK3	Shell
10	<i>Anomura heamit crab</i>	-21.4	6.92	NK3	Crab
11	<i>Littoralia melanostoma</i>	-23.4	0.47	NK3	Shell
12	<i>Majidae</i>	-17.0	8.13	NK2	Crab
13	<i>Uca sp.</i>	-11.9	10.5	NK2	Crab
14	<i>Grapsidao sesarmit crab</i>	-14.3	9.42	NK2	Crab
15	<i>Episesarma singarense</i>	-19.2	7.51	NK2	Crab
16	<i>Leucosiidae</i>	-16.1	7.48	NK2	Crab
17	<i>Cerithidea cingulata</i>	-18.3	10.3	NK2	Shell
18	<i>Mactra sp.</i>	NA	NA	NK2	Shell
19	<i>Stenothyra sp.</i>	NA	NA	NK2	Shell
20	<i>Littoralia melanostoma</i>	-20.3	5.33	NK2	Shell
21	<i>Assiminea brevicula</i>	NA	NA	NK2	Shell
22	<i>Nassarius sp.</i>	NA	NA	NK2	Shell
23	<i>Anomura heamit crab</i>	-19.4	8.09	NK2	Shell
24	No name	NA	NA	NK2	-
25	<i>Metapenaeus sp.</i>	-19.0	9.13	NK2	Shrimp
26	<i>Macrobranchium sp.</i>	-20.9	10.2	NK2	Shrimp
27	<i>Penaeus sp.</i>	-18.5	9.23	NK2	Shrimp
28	<i>Odontodactylus scyllarus</i>	-17.9	9.44	NK2	Shrimp
29	<i>Odontodactylus scyllarus</i>	-16.4	9.77	NK2	Shrimp
30	No name shell	NA	NA	NK2	Shell
31	No name shell	NA	NA	NK2	Shell
	<i>Rhizophora apiculata</i>	-26.80	3.00	-	Plant

Remark*: Dr. Prasert indicated meanings of remarks in part of this study. NA**: not analysis

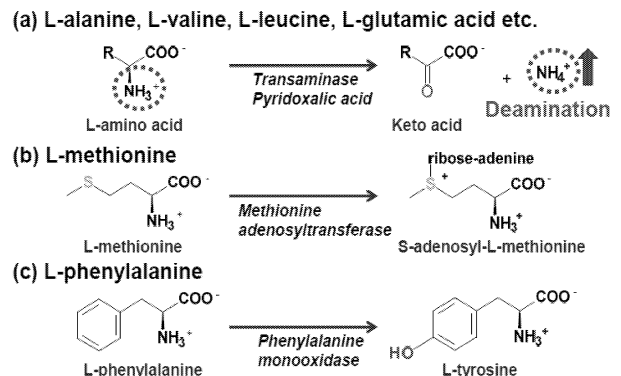


Fig.12 Mechanism of deamination of amino acids through biological process.

母樹周辺に落とし、これらのリターは微生物等の分解を受け、水溶性の物質となり水中への拡散と土壌中への蓄積が進む(Carbon sink)。水圏生態系では、水中へ溶解拡散したこれら水溶性有機物等は、まず植物プランクトンの成長の餌として吸収利用され、更に動物プランクトンが植物プランクトンを捕食する食物連鎖が始まる。更にこれに続く、底生動物、草食性魚類、雑食性魚類、肉食性魚類と捕食の連鎖が進み、生物多様な生態系が構築される。捕食者-被食者間の同位体比値の差を濃縮係数と称し、¹³C の濃縮係数については約 0.8‰/TL (Trophic level)(0.8±1.1‰)²⁴⁾の値が使用される。廃棄されたエビ養殖池へのマングローブ植林を実施した地区の水路で採集したカニ試料では、*Uca sp.* の ¹³C 値は -11.90‰、*Grapsidao sesarmit crab* の ¹³C 値は -14.30‰、*Leucosiida sp.* の ¹³C 値は -16.10‰、またエビ試料では、*Odontodactylus scyllarus* の ¹³C 値は -16.40~7.90‰を示した。カニの *Uca sp.* の濃縮度について、マングローブ試料との差は 14.90‰であったことから、1TL の 0.80‰で計算すると TL の値は 18.6 となる。次いで、*Grapsidao sesarmit crab* の TL は 15.6 となり、これらのカニは肉食であることが推察でき、更にこの調査域では食物連鎖の高位にあることが考えられる。

3. 7 廃棄されたエビ養殖池マングローブ植林地区の食物連鎖の検討

魚類試料中の安定同位体窒素($\delta^{15}\text{N}$)及び炭素($\delta^{13}\text{C}$)の濃縮係数から捕食者の栄養段階(TOL)について推察すると、¹⁵Nの魚中への濃縮については、既報にて1TOLで3‰の濃縮が進むとされているが、本実験に用いた採集魚類試料では明確に栄養段階を明らかにすることは出来なかった。この原因は、各試料魚のたんぱく質構成する構成アミノ酸の違いにより魚体内に存在するアミノ酸代謝分解酵素による脱アミノ基反応を受けやすいアミノ酸とそうでないアミノ酸に富む魚種で ¹⁵N 濃縮が一定ではなく、 $\delta^{15}\text{N}$ 値からは栄養段階の推定は困難であったからと考えられる。一方、炭素(¹³C)の濃縮係数からは、マングローブ植林後、既に十数段階の食物連鎖がこの河川域には構築されていることがカニ試料の分析結果から推察でき、エビ類と貝類はカニに捕食されていることも推察できる。ナコンシタマラのパクプーン地区でのマングローブ植林効果として、多様な生物の回帰が確実に進んでいることは明らかであるが、本結果からは詳細な生産者から始まる最終消費者までの食物連鎖網の推定は不可能であり、更に精細な調査と分析及び検討が必要である。

3. 8 マングローブの熱分解ガス化特性の検討

熱分解により生成されるガス量と固形残渣量を各試料毎にまとめた結果を示す(Fig. 13)。なお、比較のため竹及び杉を用いて同様の実験を行った際の結果についても示す。パーク(樹皮部分)を用いた試料を除くと、気化量と固形残渣量はほぼ同様の結果を示したが、僅かなら

オオバヒルギ(*Rhizophora mucronata*)の気化量が多いことが明らかとなった(Fig. 13)。竹及び杉の結果と比較してもほぼ同様となり、樹種が熱分解挙動に及ぼす影響は軽微であることが示された。

次に、生成した熱分解ガス中の成分組成を Fig. 14 に示す。600℃・不活性雰囲気での熱分解条件では主要な生成ガスは一酸化炭素及び二酸化炭素であり、水素及びメタンがその半分程度であった(Fig. 14)。樹種毎に見ると、ヒルギダマシ(*Avicennia Marina*)のガス組成が特徴的であり、他の樹種と比較すると一酸化炭素生成量が少なく水素や二酸化炭素が比較的多いことが分かる(Fig. 14)。また、オオバヒルギ(*Rhizophora mucronata*)は二酸化炭素生成量が非常に多くなっていることが分かる(Fig. 14)。生成ガス組成の違いは、減量バイオマスの元素組成の影響をある程度受けるものと予想され、特にオオバヒルギ(*Rhizophora mucronata*)は含酸素量が多いものと推察される。一方、樹皮部分はセルロースが少なくリグニンが多いことが知られており、含酸素成分が少ないため一酸化炭素、二酸化炭素共に生成量が減少したものと考えられる。

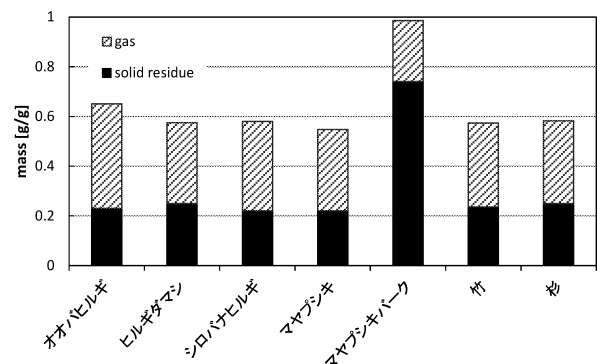


Fig.13 The quantity of gas and solid residue of various mangroves.

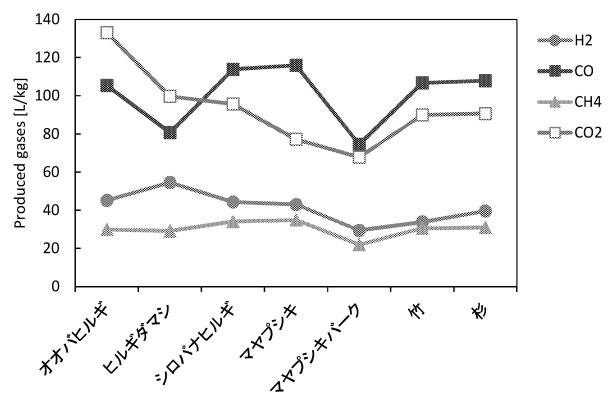


Fig.14 Composition of produced gas in various mangroves.

次に、生成ガス組成より算出される発熱量をまとめた結果を Fig. 15 に示す。シロバナヒルギ(*Bruguiera cylindrica*)及びマヤブシキ(*Sonneratia alba*)の生成ガス発

熱量が他の樹種と比較して高いことが明らかとなった。なお、今回の熱分解条件は必ずしもガス化に最適な条件ではないため、条件を変えることで組成や発熱量が大きく変化することが予想され、今後これらの点について、更に詳細に検討する予定である。

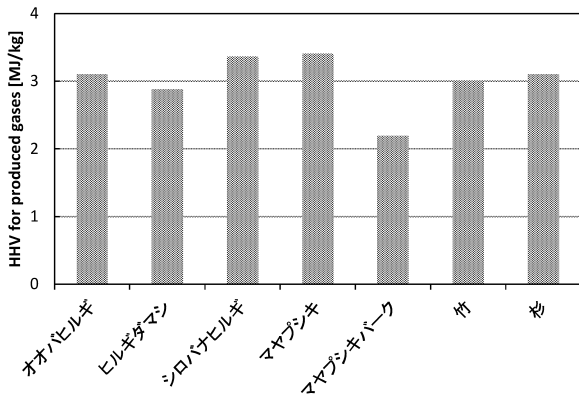


Fig.15 HHV for produced gases from various mangroves.

4. まとめ

タイ南部ナコンシタマラート県でのエビ養殖放棄池におけるマングローブ植林地域において、樹齢年数の異なる試験区での土壌化学性、土壌中炭素・窒素含有量、地上部・地下部バイオマス量を測定した。その結果、土壌中における還元状態、pH、EC、炭素含有量及び窒素含有量の経年変化を確認することが出来、試験区全体での炭素固定量は、植樹年数の増加と共に増加する傾向を確認出来た。また底生生物試料中の窒素・炭素同位体比では、炭素の濃縮係数からは、マングローブ植林後既に十数段階の食物連鎖がこの河川域には構築されていることがカニ試料の分析結果から推察できた。更に、マングローブ樹種とその他の熱帯樹種などの基本的な熱分解特性を評価した結果、シロバナヒルギ(*Bruguiera cylindrica*)、マヤブシ(*Sonneratia alba*)の生成ガス発熱量が他の樹種と比較して高いことが明らかとなった。

5. 今後の取り組み

エビ養殖放棄池にて行われたマングローブ植林地域における土壌特性及び炭素固定量などのデータ解析が進んでいるが、今後もよりデータ解析の精度を高めるため、現地での、新たな試験区での土壌特性評価、地上部、地下部バイオマス固定量及び炭素含有量の調査を継続する。地上部バイオマスについては、これまで同様、より正確なアロメトリー式の導出が出来るよう現地調査を継続し、地下部における炭素固定量についても上記同様に継続し、更に土壌中炭素固定量の正確な測定を継続することで植林試験区での炭素固定量の正確な把握と予測を行う。そして、今年度より開始した新規堆積土壌におけるマング

ローブ植林地域における調査も、各種調査及び測定を継続する予定で、エビ養殖放棄池、新規堆積土壌での植林による炭素固定量を、正常に生育している植生地域での測定データと比較する。

これまで同様、放棄されたエビ養殖池跡地へのマングローブ植林による生物多様性における増進効果を評価するため、植林地域に回帰してきている魚介類分布・生息調査時に採集したそれぞれの魚類試料や底質生物中の安定同位体窒素($\delta^{15}\text{N}$)及び炭素($\delta^{13}\text{C}$)の存在比から食物連鎖の推定を行い、植林による魚類回帰の検討を継続して行う。最後に、対象地域における木質バイオマス利用を考慮して、マングローブ樹種、ゴム、その他熱帯樹種などのバイオマスの基本的な熱分解特性を開始したが、今後もガス化最適条件を変更して検討する予定である。

参考文献

- 1) Spalding, M., Mami Kainuma and Lorna Collins, World Atlas of Mangroves, Earthscan 2010.
- 2) Reisinger, A., Kitching, R.L., Chiew, F., Hughes, L., Newton, P.C.D., Schuster, S.S., Tait, A., and Whetton, P.: Australasia. In: Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part B: Regional Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Barros, V.R., Field, C.B., Dokken, D.J., Mastrandrea, M.D., Mach, K.J., Bilir, T.E., Chatterjee, M., Ebi, K.L., Estrada, Y.O., R.C., Genova, Girma, B., Kissel, E.S., Levy, A.N., S., MacCracken, Mastrandrea, P.R., and White, L.L. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, (2014) pp.1371-1438.
- 3) Donato, D.C., Kauffman, J.B., Murdiyarso, D., Kurniantoand S., Stidham M.: Mangroves among the most carbon-rich forests in the tropics, Nature Geoscience, 4 (2011) pp.293-297.
- 4) Eong, O.J.: Mangroves - a carbon source and sink, Chemosphere, 27 (1993) pp.1097-1107.
- 5) Murdiyarso, D., Hergoualch, K. and Verchot, L.V.: Opportunities for reducing greenhouse gas emissions in tropical peatlands, Proceeding of the National Academy of Science USA, 107 (2010) pp.19655-19660.
- 6) Kristensen, E., Bouillon, S. T. Dittmar and C. Marchand: Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems, Aquatic Botany, 89 (2008) pp.201-219.
- 7) Granek, E., Ruttenberg, B.I.: Changes in biotic and abiotic processes following mangrove clearing, Estuarine and Coastal Shelf Science, 80 (2008) pp.555-562.
- 8) Sjöling, S., Mohammed, S.M., Lyimo, T.J., and Kyaruzi, J.J.: Benthic bacterial diversity and nutrient processes in mangroves: impact of deforestation, Estuarine and Coastal Shelf Science, 63 (2005) pp.397-406.
- 9) Strangmann, A., Bashan, Y. and Giani L.: Methane in pristine and impaired mangrove sediments and its possible effects on establishment of mangrove seedlings, Biology and Fertility of Soils, 44 (2008) pp.511-519.
- 10) Sweetman, A.K., Middleburg, J.J., Berl, A.M., Bernardino, A.F. and Schander, C.: Impacts of exotic mangrove forests

- and mangrove deforestation on carbon remineralization and ecosystem functioning in marine sediments, *Biogeosciences*, 7 (2010) pp.2129-2145.
- 11) Nellemann, C.E., Corcoran C.M., Durate, L., C.V. and Fonseca, Grimsditch, G.: Blue carbon -The role of the healthy oceans in binding carbon-, UNEP, FAO, UNESCO, IUCN, (2009) pp.1-80.
 - 12) Alongi D.M.: Carbon Cycling and Storage in Mangrove Forests, *Annual Review of Marine Science*, 6 (2014) pp.195-219.
 - 13) Asia Shrimp Culture Council, *Asian Shrimp News*, Collected volume, 1985-1995, Compiled by C. Kwei and L. N Bangkok, Thailand (1996).
 - 14) Sanit A., Ruangrai, T.: Overview of shrimp farming and mangrove loss in Thailand, Edited by Barbier and Suthawan Sathirathai; in *Shrimp Farming and Mangrove Loss in Thailand*, (2004) pp.37-51.
 - 15) 加藤茂, 酒井裕司, 小島紀徳: マングローブ植林による生物多様な生態系回復と炭素隔離, *日本海水学会誌*, 67(6) (2013) pp.305-317.
 - 16) Gajaseeni, J., Ajchariyanich, N., Pratadsunthornsam, A., and Teerakupt, K.: Nutrient budget in the disturbed and natural mangrove forests, *The Sixth National Seminar on Mangrove Ecology*, Bangkok, Thailand (1988) pp.29-31.
 - 17) Suzuki, T., Shikano, S., Nakasone, Y., Paphavasit, N., Piumsomboon, A. and Nishihira, M.: Effect of deforestation on the benthic communities in Samut Songkhram mangrove swamp, Thailand, Nishihira M. eds., *Benthic Communities and Biodiversity in Thai Mangrove Swamps*, Biological Institute, Tohoku University (1997) pp.79-96.
 - 18) Kato, S.: The Green and Blue Earth Project, KEIDANREN Nature Conservation Fund (KNCF) Report (2011).
 - 19) Satyanarayana B., Idris, I. F., Mohamad K.A., Husain M.L., Shazili, A.M., Dahdouh-Guebas, F.: Mangrove species distribution and abundance in relation to local environmental settings: a case-study at Tumpat, Kelantan Delta, east coast of peninsular Malaysia, *Botanica Marina*, 53(1) (2010) pp.79-88.
 - 20) Alongi D.M.: *The Energetics of Mangrove Forests*. (2009) Dordrecht: Springer.
 - 21) Camacho, L.D., Gevana, D.T., Carandang, A.P., Camacho, S.C., Combalicer, E.A. et al.: Tree biomass and carbon stock of a community-based mangrove forest in Bohol, Philippines, *Forest Science and Technology*, 7 (2011) pp.161-67.
 - 22) Donato, D.C., Kauffman, J.B., Mackenzie, R.A., Ainsworth, A., Pflieger, A.Z.: Whole-island carbon stocks in the tropical Pacific: implications for mangrove conservation and management, *Journal of Environmental Management*, 97 (2012.) pp.89-96.
 - 23) Kato, S.: The Green and Blue Earth Project, KEIDANREN Nature Conservation Fund (KNCF) Report (2013).
 - 24) DeNitro, M.J., Epstein, S.: Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45 (1978) pp.341-351.
 - 25) DelVecchia A.G., Bruno J.F., Benninger L., Alperin M., Banerjee O., Morales J.D.: Organic carbon inventories in natural and restored Ecuadorian mangrove, *PeerJ*:e388; DOI 10.7717/peerj.388 (2014)
- 25) Matsui N., Morimune K., Meepol W., Chukwamdee J.: Ten Year Evaluation of Carbon Stock in Mangrove Plantation Reforested from an Abandoned Shrimp Pond, *Forests*, 3, 431-444 (2012)
- 【研究成果】
 <学会発表>
- 1) Yuji Sakai, Environmental Restoration in Desertification Area and Mangrove Forest of Asia, International Conference on Biological, Civil and Environmental Engineering (BCEE-2015), Indonesia, Feb.3, 2015 (Keynote Lecture)
 - 2) Yuji Sakai, Suthira Thongkao, Savettachat Boonming, Kan Chantrapomma, Toshinori Kojima, Shigeru Kato, Evaluation of soil chemical properties and carbon sequestration potential in rehabilitated mangrove forests of southern Thailand, International Conference on Biological, Civil and Environmental Engineering (BCEE-2015), Indonesia, Feb.3, 2015
 - 3) 坂口湧一, Yuichi Sakaguchi, Suthira Thongkao, Savettachat Boonming, Kan Chantrapomma, 小島紀徳, 加藤茂, 酒井裕司, タイにおけるマングローブ修復地域の土壌化学性及び炭素固定評価, 化学工学会第80年会, 芝浦工業大学, 2015年3月21日 (ポスター発表学生賞・特別賞)
 - 4) Shigeru Kato, Savettachat Boonming, Suthira Thongkao, Kan Chantrapomma, Prasert Tongnunui, Waraporn Taraporn, Sanit Aksornkoe, Yuji Sakai, Toshinori Kojima, Rehabilitation of Abandoned Shrimp Ponds through Mangrove Planting in southern Thailand, Interdisciplinary International Conference Energy and Environmental Impact on Biodiversity and Sustainable Development, Bihar, India, Dec. 15-17, 2015 (Keynote Lecture)
 - 5) Yuji Sakai, Suthira Thongkao, Savettachat Boonming, Kan Chantrapomma, Toshinori Kojima, Shigeru Kato, Evaluation of carbon sequestration potential in rehabilitated mangrove forests of southern Thailand, 12th International Conference on Environment and Natural Science (ICENS), Singapore, Jan. 23, 2016
 - 6) 加藤茂, Suthira Thongkao, Sanit Aksornkoe, Savettachat Boonming, Kan Chantrapomma, Prasert Tongnunui, Waraporn Tarangkoon, Kan Chantrapomma, 酒井裕司, 鈴木誠一, 小島紀徳, 南部タイの破壊されたマングローブ生態の修復行動, 日本海水学会第66年会, 神奈川大学, 2015年6月4日
 - 7) 柿沼賢太, 坂口湧一, Suthira Thongkao, Savettachat Boonming, Kan Chantrapomma, 小島紀徳, 加藤茂, 酒井裕司, タイ南部マングローブ植林地帯の土壌特性及び炭素固定評価, 化学工学会第81年会, 関西大学, 2016年3月13日

抗腫瘍活性を有するアレニコライドAの化学合成および医薬化学研究

工学院大学先進工学部生命化学科 南雲紳史、安井英子

芝浦工業大学工学部応用化学科 北川理

理化学研究所 園園孝介

Synthetic and Medicinal Chemical Studies of Arenicolide A with
Antitumor Activity

Shinji Nagumo, Eiko Yasui, Department of Chemistry and Life Science, Kogakuin University

Osamu Kitagawa, Department of Applied Chemistry, Shibaura Institute of Technology

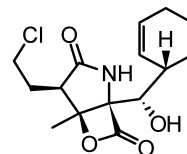
Kosuke Dodo, Riken

ABSTRACT: Arenicolide A and C are secondary metabolites of *Salinospora arenicola* possessing a 26-membered lactone ring involving 14 asymmetric centers and three characteristic conjugated (*E,E*)-diene units. Among them, arenicolide A shows moderate cytotoxicity against the human colon adenocarcinoma cell line HCT-116. Our study has achieved the efficient synthesis of C19-C26 segment, which is an important part presented in 26 membered lactone.

1. はじめに

標的分子に基づく論理的な薬物設計が脚光を浴びるようになった現在においても、リード化合物の探索という観点から天然物化学の重要性は揺るぎない。近年では、微量分析技術の飛躍的發展に伴い、特異な化学構造を有する超微量天然物が次々と発見されている。また、スキューバダイビング技術が広く普及したこともあって海綿、サンゴ、ホヤ、ヒトデといった海洋無脊椎生物の存在が身近となり、それらが産生する天然物の探索にも関心が集まるようになった。海洋生物は陸上にはない環境的制限を乗り越えるため、あるいは天敵による捕食を免れるために、陸上生物とは構造的に異なるタイプの二次代謝物を産生する。これらの中には、主に毒として他の生物種の生理機能に多大な影響を与えるものもあり、それらはがんや感染症治療など様々な疾病に対する創薬研究の重要なリード化合物として注目されている。ところで古くよりフグ毒として知られているテトロドトキシンの

真の生産者が海洋微生物であったということもあり、最近では海洋微生物が産生する二次代謝物の探索も積極的に行われるようになった。



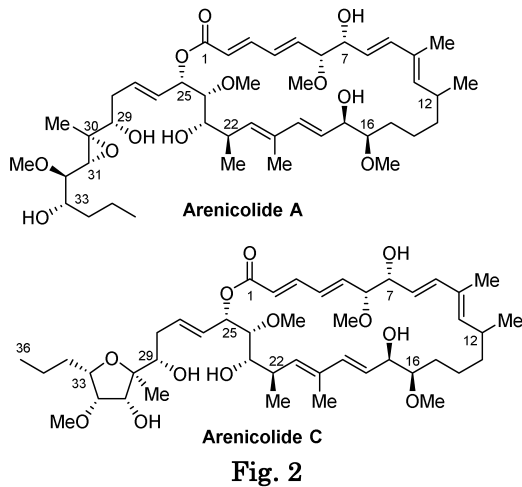
Salinosporamide A

Fig. 1

この分野の研究を主導するカリフォルニア大学スクリプス海洋研究所の Fenical 教授らは、海洋放線菌 *Salinospora tropicana* から、ユニークなラクタムラクトン構造を有する代謝物、サリノスポラミドAを単離構造決定している。本化合物は細胞内において不要となったタンパク質の分解を担う 20S プロテアソームの強力な阻害活性を示し、ユビキチン-プロテアソーム系に関連す

るバイオツールとして広く利用されており、また多発性骨髄腫の治療薬として臨床試験が進められている。合成研究も世界中で競って行われ既に幾つかの報告例がある。

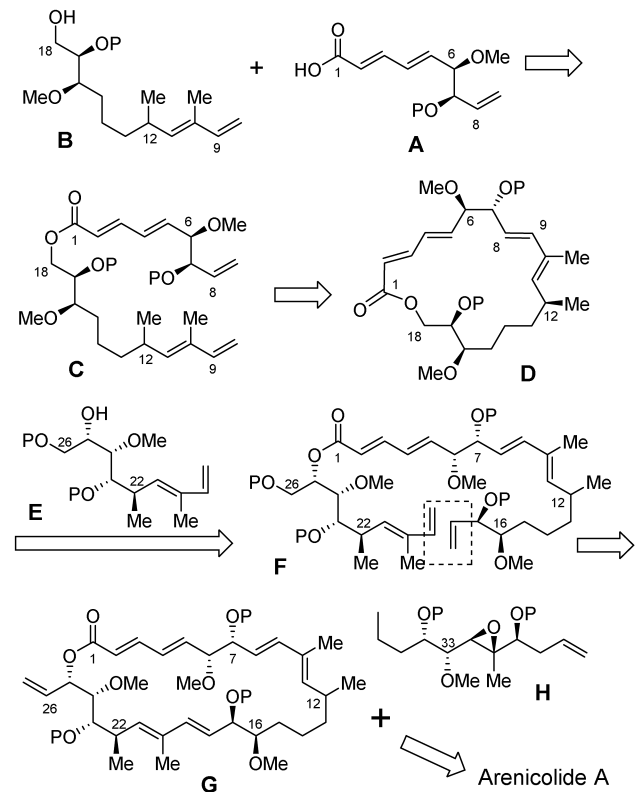
その後 2007 年に Fenical 教授らは、同種族の放線菌 *Salinispora Arenicola* の発酵培地から 26 員環ラクトンと高度に酸素官能基化された側鎖を有するアレニコライド A、および側鎖部のエポキシド周辺にフラン環が形成したアレニコライド C を見出している (Fig 2)。このうち、アレニコライド A には結腸ガン細胞に対する中程度の抗腫瘍活性があり新規リード化合物としての期待がかかっている。現在、米国では様々な Cell line を用いて、本化合物の活性評価が進められている。アレニコライド A が示す抗腫瘍活性発現に関しては、理論計算化学により上皮成長因子 (EGF) との親和性があることは報告されているが、真の標的分子を含め作用機序の詳細については未だ明らかになっていない。その一つの原因として、アレニコライド A の海洋放線菌の発酵培地からの供給量が十分でないことが挙げられる。したがって、その作用機序の解明や構造修飾による活性増強を試みる上で、化学合成による供給が強く望まれ、我々はアレニコライド類の合成研究を行っている。



2. 合成計画

アレニコライド A は、環状部分に三か所の共役ジエン、側鎖に一つのアルケンをそれぞれ有する。このような構造的特徴から、C1-C8 セグメント **A**、C9-C18 セグメント **B**、C19-C26 セグメント **E**、C27-C36 セグメント **H** に逆合成切断して考え、これらをメタセシス反応により連結する収束的合成経路を立案した (Fig 3)。すなわち、**A** と **B** からできるエステル **C** の閉環メタセシス反応を行う。次に、大員環ラクトン **D** とアルコール **E** から **F** を合成し、再度閉環メタセシス反応を行うことで、26 員環ラクトン **G** を得る。最後に、側鎖部に相当する **H** とクロスメタセシスを行うことでアレニコライド A の全合成を達成しようと考えた。また、4 つのセグメント **A**、**B**、**E**、**H** には、それぞれメトキシ基と水酸基が隣接した構造が存在する。したがって、これらを立体選択的に構築することも重要

であるが、我々のグループで独自に有するエポキシ不飽和エステルアルコキシ置換反応を利用することを考えた。



3. セグメント E の合成

各セグメントの合成は一応行っているが、大量供給を行うためには、さらなる改良が必要である。特に、セグメント **E** の効率的な合成経路の確立が重要と考えていた。そこで 2015 年度では、まず以下のような検討を行った。

既知の方法に従って合成したアルコール **1** を酸化した後、Horner-Emmons 反応を行うことでエポキシ不飽和エステル **2** を得た。パラジウム触媒存在下、 $B(OMe)_3$ と反応させると、立体特異的にメトキシ基の置換反応が進行し、高収率で所望の **3** が生成した。エステル **3** を加水分解後、ピリジン存在下、山口試薬で処理すると、アルケンの異性化とともにラクトン化が進行してラクトン **4** が得られた。 $NaBH_4/CeCl_3$ の条件で還元した後、保護、脱保護を順次行いアルコール **5** を合成した。MCPBA によるエポキシ化を行ったところ、所望の立体配置を有するエポキシド **7** を主生成物として得ることができた。次に、有機銅試薬を用いて **7** のメチル化を行い、得られたジオールを TEMPO 酸化、Wittig 反応に順次付すことで、共役エステル **9** に導いた。2 級水酸基を MOM 基で保護した後、DIBALH 還元によりアリルアルコール **10** を得、最後に酸化、Wittig 反応を行うことで、セグメント **E** に相当する **11** を効率的に合成することができた (Fig 4)。

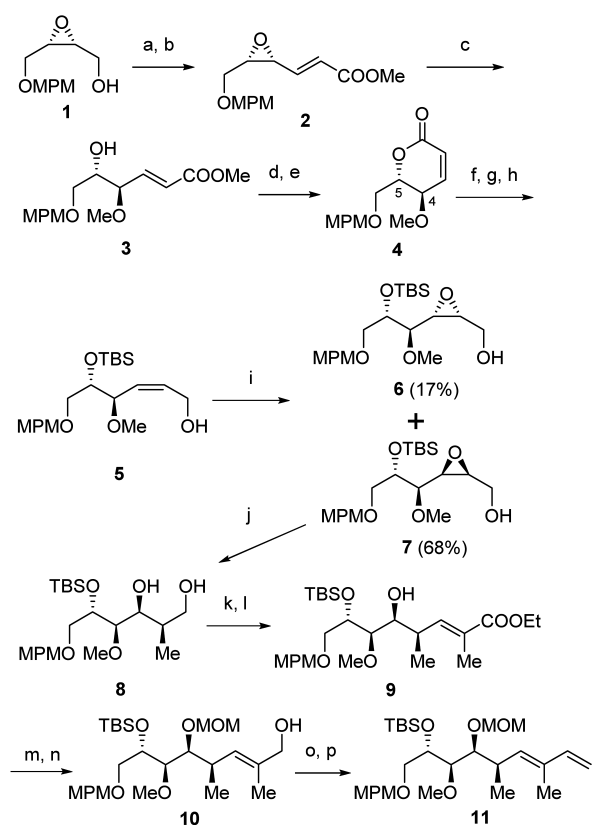


Fig 1: (a) IBX, DMSO (b) $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, NaH, THF, 75% (2 steps) (c) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, P(2-furyl)₃, $\text{B}(\text{OMe})_3$, THF, 97% (d) NaOH aq., MeOH, THF (e) 2,4,6- $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCl}$, py, py-HCl, DCM, 80% (2 steps) (f) NaBH_4 , CeCl_3 , MeOH, 0 °C, 94% (g) TBSOTf, 2,6-lutidine, DCM, 0 °C, 96% (h) HF-Py, THF, 0 °C, 88% (i) mCPBA, DCM, -15 °C (j) MeLi, CuCN, Et_2O , -50 °C, 79% (k) TEMPO, $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, K_2CO_3 , TBAB, DCM, H_2O (l) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Et}$, DCE, 87% (2 steps) (m) MOMCl, TBAI, DIPEA, DMAP, DME, 50 °C, 85% (n) DIBAH, THF, -35 °C, 95% (o) oxidation (p) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$.

網羅的生体分子情報の高速解析システムの開発と 次世代型がん個別最適化治療法への応用

工学院大学 工学部 電気システム工学科 福岡 豊
東京医科大学 医学総合研究所 分子腫瘍研究部門 梅津知宏 大屋敷純子

Yutaka Fukuoka: Department of Electrical Engineering, Kogakuin University
Tomohiro Umezu and Junko Ohyashiki: Department of Molecular Oncology,
Tokyo Medical University

ABSTRACT: In this project, we are developing a fast processing system as well as an integrative analysis method for high throughput measurements, such as next generation sequencer (NGS). We are aiming at applying the developed system and method to individually optimized cancer therapy. To achieve the goal, the following three issues are addressed: 1) Processing of data from NGS is parallelized using GPGPU to speed up the process, 2) an integrative method for various high throughput data to extract more useful information, and 3) new biomarkers for accurate diagnosis. In this report, we described our work in each of the issues: parallelization of mapping software for NGS data, development of a method to comprehensively analyze expressions of microRNA and mRNA, and exploration of a biomarker for successful discontinuation of an anticancer drug.

1. はじめに

人口の高齢化にともない、がん患者数も増加している (Fig. 1)。2012年の死亡者数は約36万人、2010年の新規患者数は80万人以上と推計されている。手術、薬物、放射線などの治療法も急速に進歩しているが、死亡者数を十分に抑制できていないのが現状である。

また、多くの患者が抗がん剤の副作用に苦しんでいる。抗がん剤の治療効果に影響を与える最大の要因は、患者の遺伝的背景およびがん細胞における塩基配列の変異である。したがって、患者個々に適した抗がん剤を選択し、至適な量を投与するためには、患者個々についてゲノム情報を解読する必要がある。このように患者個人のゲノム情報を利用した治療を次世代型がん個別最適化治療とよび、その実現が切望されている。

本研究は次世代型がん個別最適化治療の実現を目指し、以下の3項目を達成することを目的としている。

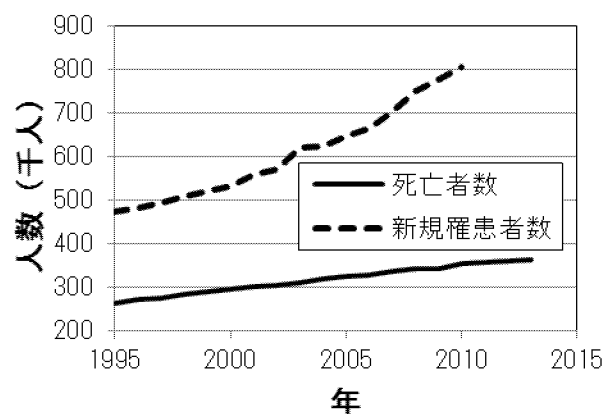


Fig. 1 Trend in the number of cancer patients (created from the statistics by the National Cancer Center).

- (1) 次世代シーケンサー (NGS)・データを GPGPU によって高速に解析するシステムを開発する。
- (2) 医学、生物学の先験的知識を活用し、異種データ

を統合的に解析する方法を開発する。

- (3) 開発した解析システムおよび統合解析法を慢性白血病等に適用し、抗がん剤（イマチニブ等）の治療効果判定等に役立つ新規バイオマーカーを開発する。

本研究では以下の実施計画に基づいて研究目的の達成を目指している。まず、GPGPU を用いた高速解析システムの開発と統合解析法の提案を中心に検討を進める。次に患者データの蓄積と解析を行い、治療効果判定等のための新規バイオマーカー候補の抽出を行う。最終的には、既存の知見等を参考にして候補を絞り込み、新規バイオマーカーとして実用化を図ることを目指す。

以下では、2015 年度の研究成果を中心に、(1) NGS データの GPGPU による高速解析システム、(2) 異種データの統合解析法、(3) イマチニブ治療効果に関するバイオマーカーの探索について述べる。

2. NGS データの高速解析システムの開発

2.1. はじめに

NGS は DNA の塩基（アデニン、チミン、シトシン、グアニン）の並びを分割して並列に読み取る装置である¹⁾。NGS の登場によって個人の塩基配列を数日以内に決定することが可能になった。塩基配列の決定によって、患者個人の遺伝的背景やがんによる変異を知ることができる。しかし、30 億塩基対を持つヒトの塩基配列データは、しばしばテラバイト・オーダーのビッグデータとなり、データ解析がボトルネックとなっている。

分割して読み取った配列情報（リード）を元の DNA（参照配列）にマッピングすることで、リードがどこから由来した配列であるか調べることができる。すなわち、マッピングとは参照配列に文字列を当てはめていく操作である。NGS では、DNA を 300 塩基程度に分割して読み取るので、マッピングを CPU 1 基のみで行うと、30 億の塩基から 300 塩基を見つける作業を何十万回も繰り返すため、かなりの時間が必要となる。この作業はリードごとに行われるので、並列化することが可能であると考えられる。

GPU は Graphic Processing Unit の略称であり、そ

の名の通り、画像処理用に開発されたプロセッサである。近年、GPU を画像処理以外の目的に用いる GPGPU という技術が注目されており、ゲノム情報処理をはじめとする様々な分野に応用されている。GPGPU を用いて並列にマッピングを行うことで処理時間を短縮することができると考えられる。本研究では、GPGPU による高速化の第一段階として、マッピングを行うソフトウェアの一部を GPGPU 化した。

2.2. GPGPU プログラムの開発

GPGPU プログラミングには、NVIDIA 社が提供している C/C++ の統合開発環境である CUDA を用いた。GPGPU でプログラムを実行する時の処理の流れを Fig. 2 に示す²⁾。GPU の IO に関する命令は CPU が行う。GPU と CPU はメモリを共有していないため、それぞれ必要なメモリを確保する必要がある。また、処理時間には、メモリの確保、データの受け渡しの時間も含めるものとする。

2.3. マッピングの GPGPU 化

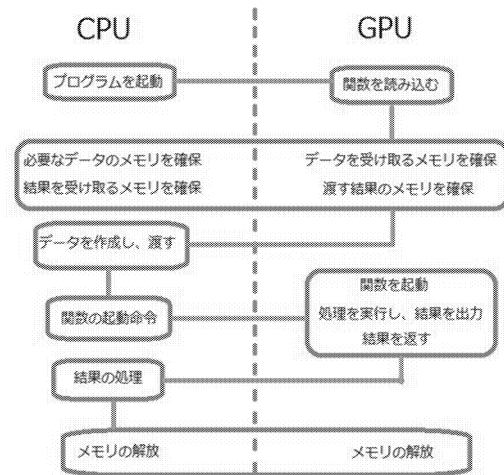


Fig. 2 Flowchart of GPGPU processing.

マッピングのためのソフトウェアである Burrows-Wheeler Aligner (BWA)³⁾のソースファイルを入手して、一部を GPU 用書き換えた。BWA は C 言語で書かれており、プログラミング言語を変えずに CUDA での開発が可能である。今回は、BWA の処理のうち、インデックスを付ける関数の一部を GPU で処理するように書き換えた⁴⁾。

BWA は Li らによって開発された NGS のリード・データをマッピングするソフトウェアである³⁾。Suffix

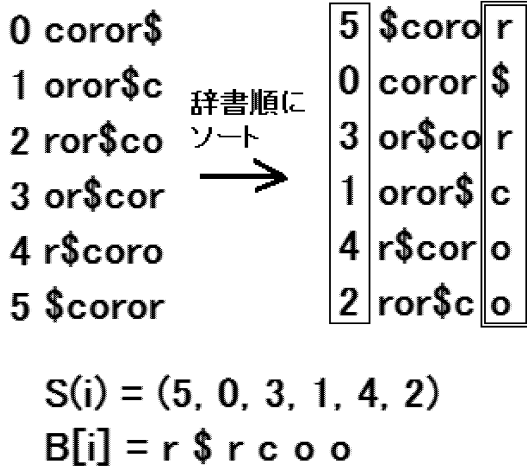


Fig. 3 Example of BWT and SA.

Array (SA) と Burrows-Wheeler Transform (BWT)⁵⁾を利用してマッピングを行う。

SAの作成は以下の手順で行う。まず、与えられた文字列の末尾に\$を挿入する。Fig. 3の例では一番上にあるように coror の末尾に\$を挿入し、coror\$とする。次に、\$が先頭に来るまで文字列を一文字ずつシフトし、それぞれにインデックスを付ける (Fig. 3左)。これら6つの文字列を辞書順にソートする (Fig. 3右)。その際、\$はどのアルファベットよりも前に来るものとする。ソート後のインデックスの配列が SA である (Fig. 3の S(i)が SA である)。BWTは、ソート後の配列の末尾の文字列を得る操作のことである。

Fig. 3に示すように、文字列 coror から SA を作成すると、S(i) = (5, 0, 3, 1, 4, 2)となり、BWT後の文字列は、B[i] = r\$rcooとなる。ただし、i = 0, 1, ..., 5である。

これらに基づき、BWAは式(1)を用いて、後ろの文字から数学的にマッピングを行う。式(1)は、Wという文字列の位置がわかっている(マッピングが完了している)場合に、aWという文字列をマッピングする計算を示している。

$$\left. \begin{aligned} \underline{R}(aW) &= C(a) + O(a, \underline{R}(W) - 1) + 1 \\ \overline{R}(aW) &= C(a) + O(a, \overline{R}(W)) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここで、 $\underline{R}(W)$ と $\overline{R}(W)$ は W で始まるインデックスの最小値と最大値を表している。ただし、W が空文字の場合、 $\underline{R}(W) = 1$ および $\overline{R}(W) = n - 1$ とする (n は \$を含めた文字列全体の長さである)。C(a) は文字列全

体中での a より小さい文字の個数であり、定数となる。 $O(a, i)$ は BWT 後の配列で i 番目までに文字 a が出現する回数である。

例として、coror の or をマッピングすることを考える。Fig. 3右での r の位置から、 $\underline{R}(r) = 4$ 、 $\overline{R}(r) = 5$ であることがわかる。一方、o より小さい文字は c が1つだけなので、 $C(o) = 1$ である。これを式(1)に代入すると $\underline{R}(or) = 2$ 、 $\overline{R}(or) = 3$ となる。S(i)で i=2のとき3、i=3のとき1であるので、もとの文字列の1、3番目に or があることがわかる。このように式(1)を用いて数学的にマッピングを行うことができる。

BWAのソースプログラムで、SAからBWTの文字列を繰り返し求める部分をGPGPUで並列化した。酵母のデータを使用して、CPUのみで計算を行う場合とGPGPU化した場合の速度を比較した。

結果をTable 1に示す。Fig. 2に示すように、全体の実行時間には、メモリ確保やデータ受渡の時間も含まれている。したがって、全実行時間を比較すると大きな差はない。計算部分のみを比較すると、CPUの70%程度の時間でマッピング処理が完了していることがわかる。

酵母のゲノム1200万塩基であり、30億塩基を持つヒトと比べるとサイズが小さいので、CPUとGPGPUの差が出にくいものと考えられる。ヒトゲノムの処理を行う場合は、処理時間の差が大きくなり、GPGPUによる高速化の効果が顕著になると期待される。

Table 1 Comparison of BWA executing time by CPU and GPGPU.

	全実行時間 (秒)	計算部分のみ(秒)
CPU	4.82	0.17
GPGPU	4.77	0.12

3. 統合解析法の開発

3.1. はじめに

マイクロアレイやNGSなどのハイスループットな技術を用いて網羅的に生命情報が収集されている。測定条件(患者数等)に比べて、パラメータ(遺伝子等)の数が非常に大きくなり、これまでの生体信号のよう

に数理的な方法だけでは有用な情報を効率的に抽出できない。医学・生物学的知見を含めて総合的にデータを解釈し、正常な細胞活動の乱れとして疾患を捉える視点が求められている⁶⁾。

細胞内において遺伝子やタンパク質等の分子は相互作用しながら機能を果たしている。そこで、細胞内における遺伝子やタンパク質の量を網羅的に計測する技術が発展してきた。しかし、ハイスループットな計測では、自由度の大きいデータが得られるうえに、計測時のノイズも無視できないという問題がある⁷⁾。そこで、既知の生物学的知見や異種データと組み合わせることによって、有益な情報を抽出する方法が研究されている。

我々も生命分子システムの異常としてがんを理解することを目標に、ハイスループットなデータを統合的に解析する方法を研究している。研究成果を次世代型がん個別最適化治療法の開発に応用することを目指している。

3.2. がんと microRNA

microRNA (miRNA) はタンパク質をコードしない 22 塩基程度の短い RNA であり、多くの遺伝子の発現を調整していることがわかっている⁸⁻⁹⁾。近年、がんにおける miRNA の役割が注目を集め、研究がさかんに行われるようになってきている¹⁰⁾。そのような中で、HeLa 細胞で 90 の miRNA をノックダウンすると細胞増殖とアポトーシスに影響が生じる¹¹⁾、がんで異常な発現を示す miRNA が多い^{10, 12)}、50%以上の miRNA ががんに関連する部位近傍にある¹³⁻¹⁴⁾、乳がん・甲状腺がん・メラノーマにおいて 41 の miRNA がコピー数異常を示す¹⁵⁾ことが報告されている。

miRNA と遺伝子の両方の発現を比較することにより、がんにおける miRNA の役割を考察した研究はほとんど存在しない。そこで、我々の研究グループでは、肝細胞臓癌について、癌部と非癌部の双方で miRNA と遺伝子 (mRNA) の発現をマイクロアレイによって測定し¹⁶⁻¹⁷⁾、両者を統合解析することで miRNA が遺伝子に与える影響を解析した¹⁷⁻¹⁸⁾。

3.3. マイクロアレイ・データの統合解析

がんの病態をシステムとして捉えることを目指して、文献 17 の方法を発展させて、miRNA と mRNA の発

現を同時に解析する統合解析法を提案した¹⁹⁻²¹⁾。

この方法は、2つの条件で発現が変化した miRNA と mRNA を検出し、両者間の制御関係を考慮することによって、変化が顕著に生じた機能を抽出するものである。

miRNA は Applied Biosystems 社 TaqMan Low-density Human microRNA array A card (ver. 3) を用いて測定した。測定ごとのばらつきが小さかったので、計測は 1 回のみとした。そこで、一定の割合 R_{th} 以上で発現が変化する miRNA を抽出することとした。割合の閾値 R_{th} としては 1.5、2.0、3.0 の 3 種類を用いた。

mRNA の発現は Affymetrix 社 GeneChip Human Gene 1.0 ST Array を用いて測定した。測定ごとのばらつきが無視できないので、各条件について 2 回の測定を行った。2 条件×2 回の測定データについて平均値に関する t 検定を行い、発現に有意な差がある mRNA を抽出した。有意水準 p_{th} としては 0.001、0.005、0.01 の 3 通りを用いた。したがって、 R_{th} と p_{th} の組合せは合計で 9 通りである。その中で最適なものを探索した²¹⁾。

次に、miRNA のターゲット遺伝子予測 web ツールである MAGIA²²⁾と本研究室で開発したターゲット遺伝子データベース²³⁾を用いて、検出された miRNA それぞれについてターゲット遺伝子を決定する。最後に、各 miRNA について有意な発現変動を示すターゲット遺伝子の機能を遺伝子機能解析 web サービスである DAVID²⁴⁾を用いて調べる。これによって、miRNA ごとに分けずに解析するよりもターゲット遺伝子について有用な情報を抽出することができる。

提案した統合解析法を以下の 2 条件から得られた miRNA と mRNA の発現量に適用した。

- 1) 多発性骨髄腫由来細胞株を低酸素下で長期間培養 (低酸素条件)
- 2) 多発性骨髄腫由来細胞株を通常の条件で培養

両者を比較することで、低酸素耐性の獲得に関与する miRNA および遺伝子が同定できるものと期待される。

結果の一例を Table 2 に示す。この表には miR-130b のターゲット遺伝子のうち、発現が有意に変化したものの機能を示してある。アポトーシス (apoptosis) や

タンパク質輸送 (protein transport) に関するターゲット遺伝子が多く抽出されていることがわかる。今後、この結果の意味づけについて検討する必要がある。

Table 2 Examples of the significantly enriched functions of the differentially expressed target genes of miR-130b.

ターゲット遺伝子機能		p 値
1	regulation of apoptosis	9.5×10^{-4}
	regulation of programmed cell death	0.001
	regulation of cell death	0.001
2	intracellular protein transport	0.001
	cellular protein localization	0.002
	cellular macromolecule localization	0.002

Table 3 The total numbers of the significantly enriched functions of the differentially expressed target genes for all differentially expressed miRNAs.

閾値		R_{th}		
		3.0	2.0	1.5
p_{th}	0.01	74 0.49±0.86	103 0.47±0.99	134 0.51±0.95
	0.005	62 0.20±0.48	90 0.20±0.55	119 0.19±0.49
	0.001	24 0.29±0.62	39 0.13±0.34	52 0.21±0.54

各セルの上段は発現変化した miRNA の数を表し、下段は有意に多く含まれる遺伝子機能の数の平均値と標準偏差を表している。

Table 3 は 9 通りの閾値の組合せについて、検出された miRNA の数 (上段) とターゲット遺伝子機能の数の平均値と標準偏差 (下段) を示している。何れの組合せでも平均値が 1 以下であり、1 つの miRNA について抽出されるターゲット遺伝子の機能は非常に少ないことがわかる。したがって、閾値の設定を厳しくしすぎると、意味のある結果を抽出できない可能性がある。一方で、条件を緩和すると変化の有意性に疑問が生じるので、これ以上の緩和は望ましくない。これ

らの結果から、 $R_{th}=1.5$ 、 $p_{th}=0.01$ の組合せが最適であると判断した²¹⁾。

3.4. NGS データの統合解析に向けて

NGS データはマイクロアレイ・データよりも膨大なため、有用な情報を抽出することはより難しくなる。NGS データについても、医学・生物学的知見や異種データを用いた統合解析は有効であると期待される。そこで、遺伝子ごとに 2 条件で得られたリード・データを比較し、2 条件で大きく異なる遺伝子を抽出する方法を提案した²⁵⁾。なお、マッピングには BWA³⁾、リシーケンシングには Pindel²⁶⁾を用いた。この方法を以下のデータに適用した。

測定の対象は 3.3. と同じく多発性骨髄腫由来細胞株を低酸素下で長期間培養したものと通常の条件で培養したものの 2 種類である。Illumina 社 MiSeq および TruSight Cancer Panel を用いて計測したリード・データを上記の方法で処理した。抽出された遺伝子の機能を DAVID²⁴⁾で解析したところ、特定の機能を持つ遺伝子が有意に多く検出された。この結果は、提案した方法によって意味のある結果が抽出できる可能性を示している。今後、その有効性についてさらに検討する。

4. イマチニブの治療効果マーカーの探索

4.1. はじめに

慢性骨髄性白血病に使われる抗癌剤であるイマチニブの投与を中止しても寛解が維持される患者が存在することが知られている。投与中止によって再発する患者も存在するため、中止を判断するためのバイオマーカーの開発が望まれている。

4.2. 血漿 miRNA の網羅的発現解析による探索

我々は、投与中止後も完全寛解を維持している慢性骨髄性白血病患者 10 人と健常者 10 人 (対照群) から血漿 miRNA を抽出し、TaqMan PCR array を用いて miRNA の発現量を測定した。

得られたデータについて Wilcoxon 順位和検定を行い、2 群で発現が有意に異なる miRNA を検出したところ、miR-215 を含む 3 つが検出された。3 つの miRNA について、ターゲット遺伝子を MirTarBase²⁷⁾から抽出した。その結果、miR-215 のみでターゲット遺伝子がみつかった。その機能を調べたところ、cell

cycle、mitosis、DNA metabolic process に関係する遺伝子が多く含まれていた。また、この中には慢性骨髄性白血病に関する Pathway²⁸⁾に含まれるものいくつか存在した。

そこで、この miRNA に注目して、さらに多くの患者および健常者について血漿とエキソソーム中の miRNA を RT-PCR によって測定した²⁹⁾。被験者の正確な人数は、以下の通りである。投与中止後も完全寛解維持をしている患者 20 人、投与により病状を抑えることができている患者 32 人、健常者 28 人である。解析の結果、中止後に完全寛解を維持している患者の血漿中において miR-215 のレベルが顕著に低下していることが見いだされた。これは miR-215 がイマチニブ中止後の完全寛解維持において何らかの役割を果たしており、新たなバイオマーカーとなり得ることを示唆している。

5. まとめ

本研究では、次世代型がん個別最適化治療の実現を目指し、NGS データ解析の高速化法の開発、統合解析法の提案、新規バイオマーカーの探索を行っている。本報告では、上記の 3 項目について 2015 年度の研究成果を中心に述べた。

参考文献

- [1] 鈴木穰、菅野純夫：次世代シーケンサー目的別アドバンスメソッド、秀潤社、2012。
- [2] 青木尊之：はじめての CUDA プログラミング、工学社、2009。
- [3] H. Li and R. Durbin: Fast and accurate short read alignment with Burrows - Wheeler transform, *Bioinformatics*, vol. 25, 1754-1760, 2009.
- [4] 太田祥貴、福岡 豊：次世代シーケンサ用のマッピングソフトウェアの GPGPU プログラミング、電気学会 光・量子研究会 OQD-15-036、2015。
- [5] M. Burrows and D. J. Wheeler: A block-sorting lossless data compression algorithm, *Technical Report 124*, Digital Equipment Corporation, Palo Alto, CA, 1994.
- [6] H. Kitano: *Systems biology: a brief overview*, *Science*, 295, 1662-1664, 2002.
- [7] I. S. Kohane, A. T. Kho, A. J. Butte: *Microarrays for an integrative genomics*, MIT press, 2003.
- [8] V. Ambros: The functions of animal microRNAs, *Nature*, 431, 350-355, 2004.
- [9] D. P. Bartel: MicroRNAs: genomics, biogenesis, mechanisms, and function, *Cell*, 116, 281-297, 2004.
- [10] E. A. C. Wiemer: The role of microRNAs in cancer: no small matter, *European Journal of Cancer*, 43, 1529-1544, 2007.
- [11] A. M. Cheng *et al.*: Antisense inhibition of human miRNAs and indications for an involvement of miRNA in cell growth and apoptosis, *Nucleic Acids Research*, 33, 1290-1297, 2005.
- [12] Y. Murakami *et al.*: Comprehensive analysis of microRNA expression patterns in hepatocellular carcinoma and non-tumorous tissues, *Oncogenes*, 25, 2537-2545, 2006.
- [13] G. A. Calin, *et al.*: Human microRNA genes are frequently located at fragile sites and genomic regions involved in cancers, *Proceedings of National Academy of Sciences USA*, 101, 2999-3004, 2004.
- [14] P. Lamy, *et al.*: Are microRNAs located in genomic regions associated with cancer?, *British Journal of Cancer*, 95, 1415-1418, 2006.
- [15] L. Zhang *et al.*: microRNAs exhibit high frequency genomic alterations in human cancer, *Proceedings of National Academy of Sciences USA*, 103, 9136-9141, 2006.
- [16] Y. Katayama, *et al.*: Identification of pathogenesis-related microRNAs in hepatocellular carcinoma by expression profiling, *Oncology Letters*, 4, 817-823, 2012.
- [17] Y. Fukuoka, M. Tashiro, T. Uchiyama: Systems analysis of interactions between microRNAs and genes in hepatocellular carcinoma, *Proceedings of IEEE EMBC 2013*, 600-603, 2013.
- [18] 都倉悠亮、福岡 豊：がんにおける遺伝子と microRNA のループ構造の影響の検討、第 55 回日本生体医工学会大会抄録集 P3-N18、2016。
- [19] 大木拓也、梅津知宏、大屋敷純子、福岡 豊：miRNA と mRNA の統合解析によるがん細胞の低酸素適応のメカニズム解析、第 54 回日本生体医工学会大会抄録集 P2-5-26-A、2015。
- [20] T. Ohki, T. Umezumi, J. Ohyashiki, Y. Fukuoka: Integrative analysis of expression levels of miRNA and mRNA: Investigation of hypoxic tolerance in leukemia, *Proceedings of 37th IEEE EMBC, SaBPoT8.10*, 2015.
- [21] 大木拓也、福岡 豊、大屋敷純子、梅津知宏：miRNA と mRNA の統合解析における発現変化の

- 閾値の最適化、第 55 回日本生体医工学会大会抄録集 P2-N13、2016.
- [22] G. Sales, *et al.*: MAGIA, a web-based tool for miRNA and Genes Integrated Analysis, *Nucleic Acids Research*, 38, W352-W359, 2010.
- [23] Y. Fukuoka and M. Fujita: A method for predicting targets of microRNA based on multiple databases and its application to cancer related microRNAs, *Proceedings of 37th IEEE EMBC, SaBPoT8.8*, 2015.
- [24] D. W. Huang, B. T. Sherman, R. A. Lempicki: Systematic and integrative analysis of large gene lists using DAVID Bioinformatics Resources, *Nature Protocols*, 4, 44-57, 2008.
- [25] 松井一馬、福岡 豊、大屋敷純子、梅津知宏：次世代シーケンサデータの 2 条件比較による要因遺伝子の抽出、第 55 回日本生体医工学会大会抄録集 P3-N12, 2016.
- [26] K. Ye, *et al.*: Pindel: a pattern growth approach to detect break points of large deletions and medium sized insertions from paired-end short reads, *Bioinformatics*, 25, 2865-2871, 2009.
- [27] S. D. Hsu, *et al.*: miRTarBase update 2014: an information resource for experimentally validated miRNA-target interactions, *Nucleic Acids Research*, 42, D78-D85, 2014.
- [28] M. Kanehisa and S. Goto: KEGG: Kyoto encyclopedia of genes and genomes, *Nucleic Acids Research*, 28, 27-30, 2000.
- [29] K. Ohyashiki, *et al.*: Downregulation of plasma miR-215 in chronic myeloid leukemia patients with successful discontinuation of imatinib, *International Journal of Molecular Sciences*, 17, Article #570, 2016.

非常時における音声通話確保を目的とした新しい通信受付制御方式

工学院大学 工学部 情報通信工学科 馬場 健一

芝浦工業大学 工学部 通信工学科 宮田 純子

東京工業大学 大学院理工学研究科 通信情報工学専攻 山岡 克式

A Call Admission Control Method for Accepting More Voice Calls in Emergency Situation

Ken-ichi Baba, Department of Information and Communications Engineering, Kogakuin University

Sumiko Miyata, Department of Communication, Shibaura Institute of Technology

Katsunori Yamaoka, Communications and Computer Engineering, Tokyo Institute of Technology

ABSTRACT : In emergency situations, telecommunication networks become congested due to large numbers of call requests. Several lines in telephone exchanges are generally reserved for emergency calls whose users communicate crucial information. Moreover, we consider that the holding time for general calls should be positively limited. In previous work, we proposed a novel call admission control method which can accept both required emergency calls and more general calls by utilizing trunk reservation control and holding time limitation control. In this paper, we implement the method on a trial system in VoIP networks and we evaluate the performance and the effectiveness of the method.

1. はじめに

地震や台風、事件などの非常時において、被災地・現場周辺への安否確認の通話や、被災地からの安否報告の通話等の大量の呼が発生することにより、ネットワーク内で輻輳が発生し、発信規制などによって通話したくても通話できないことが頻発する。まず、通話を優先電話と一般電話の2種類に分類する。優先電話とは、警察や消防が利用する電話など、通信制限を受けず、発信が優先される電話である(2)。一方、一般電話とは、非常時において主な通話要求は安否確認など、優先電話以外の電話である。優先電話は、優先的にネットワーク資源を割り当てるが、一般電話は優先電話に比べて優先度は低くなる。しかし、非常時の安否確認は個々のユーザにとって重要であり、優先度は低いながらも可能な限り通話を確保す

べきと考えられる。このような緊急時の輻輳への対策として用いられる制御の一つとして回線留保制御がある。これは、優先電話と一般電話の発呼を区別し、回線交換機の最大収容数(これを回線数とする)のうち、一定数を優先電話専用として確保する制御である。すなわち、回線留保制御では、新規呼到着時に、使用中の回線数が予め設定された閾値以下である場合は、優先、一般両電話の通話要求を収容するが、使用中の回線数が閾値以上となる場合、優先電話の通話要求のみを収容し、一般電話からの通話要求を呼損とする。

また、非常時の輻輳制御における問題の一つに、一部の一般電話ユーザが長時間の通話によって回線を占有し、一般電話の収容数が減少する問題がある。非常時には多くのユーザから通話要求が発生するため、このような状況での一般電話は、安否確認など必要最小限に通話時間

を留めるべきである。この問題への対策として、更なる一般電話収容数増大のために、一般電話に対して通話時間制限を設けることが考えられる。

非常時の輻輳問題を解決する手法として、文献(1)では回線留保制御と通話時間制限の二つの制御を用いた呼受付制御手法が提案されている。この呼受付制御手法では、優先・一般両電話を独立に取り扱い、待ち行列理論における M1M2/MD/s/s; th 待ち行列システムとして被災地の回線交換機をモデル化し、回線留保のための閾値緩和、及び一般電話の通話制限時間設定により、より多くの一般電話収容を実現する方式を提案している。そして、様々なトラヒック条件における優先・一般両電話の呼損率を計算機シミュレーションにより導出し、非常時において優先電話も収容しつつ、より多くの一般電話の収容も実現できることを明らかにしている。

しかし近年では、通話手段としてスマートフォンを用いた電話アプリケーションや IP 電話が普及し、回線交換網だけではなく IP 電話網も使われるようになった。IP 電話網とは、回線交換網のように交換機を用いて電話機、交換機同士を回線でつなぐネットワークではなく、インターネットを利用したネットワークである。IP 電話網では、音声データを IP パケットに変換して、相手先の IP アドレスを宛先にして IP 網に流し、相手先に IP パケットが届いたとき音声データに変換する。ただし、IP 電話網では、通話ごとに回線を占有させる回線交換網とは違い、音声データの IP パケットが流れる経路を占有できない(2)。文献(3)で、固定電話において、回線交換網から IP 電話網へ移行することを示しており、音声通話に IP 電話網を用いることが今後主流となることが予想される。そのため、回線交換網と同じように、IP 電話網にも非常時の輻輳対策を検討しなければならない。

文献(1)で行われた検証は回線交換機が対象であるため、IP 電話網においても適応可能かの検証は行われていない。そのため、非常時において IP 電話網でも有効であるか、IP 電話網での実装が可能であるか検証が必要である。そこで本研究では、文献(1)の提案方式が IP 電話網でも有効か実装して検証し、非常時において優先電話の確保および一般電話の収容増大を図ることが可能かを明らかにする。具体的には、SIP サーバにオープンソースの IP 電話サーバソフトである Asterisk、2 台の SIP 端末に多量の呼の生成、受付ツールである SIPp を用いた実験環境を構築し、Asterisk に回線留保制御のための閾値を設定する。100Mbps の回線上で 2 台の SIP 端末から多数の呼を発生させ、制御手法の効果を検証する。

2. 緊急時回線留保制御における到着呼量に基づく閾値設定法

発信規制など以外の、別の輻輳対策として、回線留保制御と通話時間制限がある。回線留保制御とは、優先・一般電話からの発呼を区別し、Fig. 1(a)のように、回線交換機の最大収容数から優先電話専用として回線を留保す

る制御である。このとき、留保した回線を留保回線、留保していない回線を非留保回線とする。回線留保制御は、新規の呼が到着したときに、使用中の回線数があらかじめ設定していた閾値以下の場合、つまり非留保回線に空きがある場合は、優先・一般電話のどちらも通話要求も収容する。しかし、使用中の回線数があらかじめ設定していた閾値以上の場合、つまり非留保回線に空きがなく、留保回線に空きがある場合は、優先電話からの通話要求のみ収容し、一般電話からの通話要求は呼損とする。この制御の問題点として、留保回線数が適切でない場合、優先電話、一般電話のどちらも大きな呼損につながることである。Fig. 1(b)では、閾値を一般電話に対して厳しく設定し、優先電話専用の回線数を過剰に留保すると、優先電話はほぼ確実に収容されるが、優先電話に比べ一般電話からの通話要求が大量に到着する場合には、優先電話専用の回線に空きがあったとしても、多くの一般電話が収容されず呼損する。Fig. 1(c)では逆に、優先電話専用の回線数を少なめに留保すると、優先、一般電話ともに通話要求が多ければ、回線に空きが無くなり非常時に必要な通話要求が収容できず呼損する。このような問題を回避するためには、優先電話の呼量を予測して、留保する回線数を決める閾値は適切に設定しなければならない。

一方、通話時間制限とは、一般電話ユーザの通話に時間制限を設ける制御である。非常時において、多くのユーザから通話要求が発生し、その中で一部の一般電話ユーザが長時間通話をして回線を占有した場合、一般電話の収容数が減少する問題がある。一般電話ユーザの通話時間を、安否確認などに必要な最低限の時間に留めるように通話時間制限を設定することで、更なる一般電話の収容数増大につながる。Fig. 2 の上図では、通話時間制限を設けていないため、一般電話 A のユーザが長時間回線を占有し、通話要求してきた一般電話ユーザ B、C は収容されずに呼損してしまっている。しかし Fig. 2 の下図では、通話時間制限を設けたことで、一般電話 A のユーザが長時間回線を占有することもなく、制限時間になったとき退出している。その後、一般電話ユーザ B の通話要求も収容されてから制限時間になるまで通話でき、さらに通話要求してきた一般電話ユーザ C も収容されている。

この回線留保制御と通話時間制限を用いた輻輳対策の提案方式として文献(1)がある。文献(1)では、非常時の優先、一般両電話混在環境での回線交換機を想定し、Fig. 3 のような M1M2/MD/s/s; th 即時式完全線群としてモデル化を行っている。

回線交換機の最大電話収容数(回線数)は s 本とし、回線留保のための閾値を th 本としている。また、優先・一般両電話の到着率はそれぞれ平均 λ_e 、 λ_g のポアソン分布に従い、優先電話通話時間は平均値が $1/\mu_e$ の指数分布に、一般電話通話時間は一定値 h_g の一定分布に、それぞれ従っている。

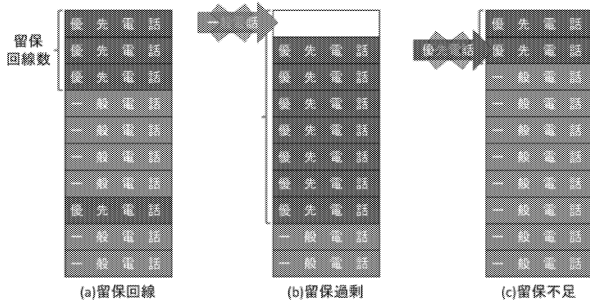


Fig. 1 Trunk reservation control.

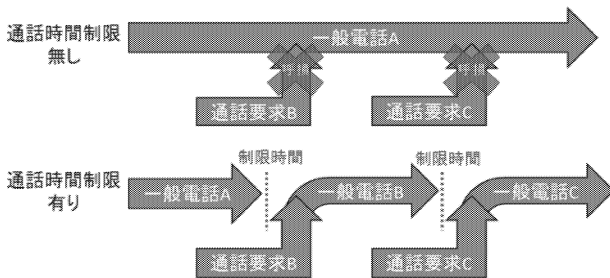


Fig. 2 Holding time control.

文献(1)の閾値設定方式としては、到着する優先・一般両電話の呼量を予測し、閾値の設定に用いている。このとき、優先電話が留保回線のみならず非留保回線も利用可能であることを考慮して、予測される優先電話の呼量をすべて収容できるように回線を留保せずに、優先電話の予測呼量に対して留保回線数を減少させている。また、到着が予想される優先電話呼量 a_e を、優先電話の到着率 λ_e と平均通話時間 $1/\mu_e$ から式(1)により予測、一般電話呼量 a_g は、一般電話の目標呼損率 Br_g^* を設定し、全到着呼のうち Br_g^* の確率で収容される仮定のもと、一般電話の到着率 λ_g と通話制限時間 h_g から式(2)により予測している。

$$a_e = \lambda_e \times 1/\mu_e = \frac{\lambda_e}{\mu_e} \quad (1)$$

$$a_g = (1 - Br_g^*)\lambda_g h_g \quad (2)$$

そして、閾値 th は次式により設定している。

$$th = \min \left(\left\lceil \frac{(s-a_e)(a_e+a_g)}{a_g} \right\rceil, s \right) \quad (3)$$

閾値の設定に式(3)を用いる理由としては、使用中の回線数が閾値 th 以上である間、新規に収容されるのは優先呼のみであり、使用中の回線数が再び閾値未満となるまで一般呼は新規に収容されない。一方、使用中の回線数が閾値未満である場合、新規に収容される優先電話と一般電話の呼数の比は、それぞれの到着率比 $\lambda_e:\lambda_g$ に等しい。さらに、一般電話の通話時間は制限されているため、一般呼は優先呼と比較して短時間に退去する。これらの点を考慮し、文献(1)では、輻輳発生から長時間経過後における非留保回線を占める優先呼および一般呼の比率は、それぞれの呼量の比 $a_e:a_g$ に従うと仮定し、閾値 th を次式より導出している。

$$s - \left(a_e - th \times \frac{a_e}{a_e+a_g} \right) = th \quad (4)$$

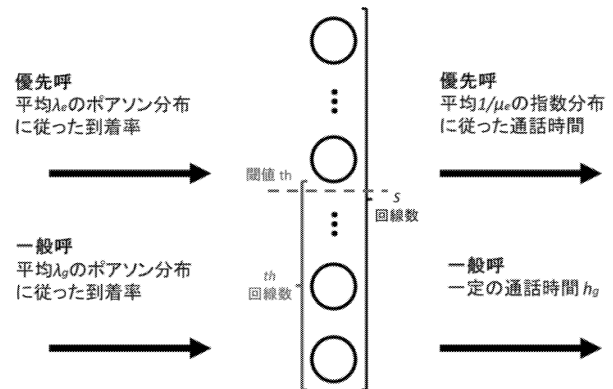


Fig. 3 Queuing model.

3. 回線留保による呼受付制御方式の実装

本研究では、文献(1)で示された回線留保制御と通話時間制限制御のうち、まず回線留保制御についてIP電話網での有効性を検証する。IP電話網においては、通話のセッションをすべてSIPサーバで管理する。そのため、回線留保技術はSIPサーバに実装する。SIPサーバにおいては、SIPサーバが管理する全リソースの中から、到着する優先、一般電話を分配可能とする閾値により呼の受付判断を行う。

3.1. 実装環境

Fig. 4に実験ネットワーク構成を示す。SIPサーバには、今回提案する閾値の設定するため、オープンソースのIP電話サーバソフトであるAsteriskを使用する(12)(13)。SIP端末としては、2台のPCをそれぞれUAC、UASとして、SIPpというツールを用いて多量の呼の生成及び受付を行う(14)。そして、SIPサーバとSIP端末である2台のPCを、使用可能帯域100[Mbps]であるスイッチに接続する。また、トラヒックの測定のために測定用PCも接続させる。SIPサーバ及びSIPクライアントPCのOSはCentos7、測定用PCのOSはWindows7にした。

SIPサーバとして使用するAsteriskとは、アメリカのDigium社によって開発が始められたIP-PBX (IP電話の回線交換機)のオープンソース・ソフトウェアである。自由に入手・利用ができ、主にLinuxプラットフォーム上で動作する。主な機能として、ボイスメールや音声会議、音声自動応答などが挙げられる。本研究において使用したAsteriskのバージョンはAsterisk13である。また、多量の呼の生成及び受付ツールであるSIPpとは、SIPプロトコルのためのオープンソースのテストツールである。XML (Extensible Markup Language) でセッションシナリオを作成でき、PCAP (packet capture) を使用してRTPのストリーミングデータの再生が可能である。コマンドから、様々な条件を付けて多量の呼を生成できる。本研究において使用したSIPpのバージョンは3.4であり、PCAPデータは、実機間のG.711コーデックを使用した通信をキャプチャしたデータのRTPのみを抽出して使用した。

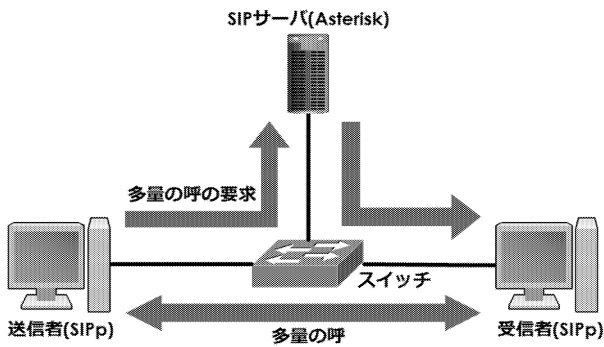


Fig. 4 Environment for implementation.

3. 2. 実装方法

Asterisk に回線留保制御における閾値を設定する。閾値の導出式に関しては文献(1)の提案方式に記述されている式(3)を使用する。式(3)より閾値を導出するためには、SIPサーバの最大収容数 s 、優先、一般電話の到着率 λ_e, λ_g 及び呼量 a_e, a_g を導出しなければならない。優先・一般電話の呼量 a_e, a_g を導出するために、優先、一般電話それぞれの到着率 λ_e, λ_g 及び通話時間 $1/\mu_e, h_g$ を、非常時の状況を想定した値に決定する。

ここで、Asterisk の最大収容数 s の決定方法について説明する。Asterisk の最大収容数 s の決定方法は、端末間の RTP (Real Time Protocol) に関する設定ファイルである `rtp.conf` で RTP ポート数を設定する方法、Asterisk のダイヤルプランに関する設定ファイルである `extensions.conf` で同時通話数を制限する方法の2つがある。`rtp.conf` ファイルで RTP ポート数を設定する方法では、RTP ポートの使用可能範囲を決めることができ、Asterisk では1通話において4ポートを使用するため、RTP ポートの使用可能範囲を 10001~14000 にすることで、同時に 1000 呼だけを収容できるようになる。`extensions.conf` ファイルで同時通話数を制限する方法は、現在収容している呼数をカウントし、カウント数が 1000 になったら、つまり同時収容呼数が 1000 呼になったら、収容中の呼が退出しない限り、新たに到着する呼は収容しないようにする。

次に、回線留保制御における閾値を導出する。式(3)より導出した値が一般電話の最大収容呼数となる。閾値の実装方法としては、Asterisk に登録された UA の設定ファイルである `sip.conf` において、通話接続数を制限する“call-limit”がある。これを一般電話にのみ設定することで、一般電話は閾値以上の呼が収容されず、優先電話は閾値に関係なく最大収容数まで呼が収容されるようになる。以上のことより、Asterisk に閾値を設定し、文献(1)の回線留保制御を実現する。

4. 実験による評価

4. 1. トラフィック条件

本研究でのトラフィック条件は、文献(1)との比較を行うため、文献(1)と同じように文献(15)を参考にした。Table 1 に本研究でのトラフィック条件を示す。

Table 1 Traffic parameters.

s	1000 [lines]
(λ_e, λ_g)	(100, 9900), (300, 9700), (500, 9500), (1000, 9000), (1500, 8500), (2000, 8000), (2500, 7500) [calls/min]
$1/\mu_e$	30 [sec]
h_g	30 [sec]
Br_g^*	0.1

文献(1)と比較するため、優先・一般電話の到着率 λ_e, λ_g は文献(1)と同じように(100, 9900)、(300, 9700)、(500, 9500)、(1000, 9000)、(1500, 8500)、(2000, 8000)、(2500, 7500) で測定した。また、一般電話の目標呼損率 Br_g^* も同じように 0.1 とした。優先・一般電話の通話時間 $1/\mu_e, h_g$ に関しては、優先電話の通話時間 $1/\mu_e$ を文献(1)で設定されている時間の半分である 30 秒とし、一般電話の通話時間 h_g も優先電話の通話時間 $1/\mu_e$ と同じ 30 秒とした。実験時間も同じように文献(1)のシミュレーション時間の半分である 30 分とした。最大収容数 s に関しては、使用可能帯域が 100Mbps であるため、最大でも約 1000 呼程度しか通話できない。そのため、Asterisk の `rtp.conf` ファイルまたは、`extensions.conf` ファイルより、最大収容数を 1000 呼とした。

これらのトラフィック条件から、優先・一般電話の到着率 (λ_e, λ_g) が(100, 9900)、(300, 9700)、(500, 9500)、(1000, 9000)、(1500, 8500)、(2000, 8000)、(2500, 7500) のとき、導出されるそれぞれの閾値 th は 961、879、794、562、299、0、0 となる。この導出された閾値 th を、優先・一般電話の到着率 λ_e, λ_g に応じて、通話接続数を制限する“call-limit”によって、一般電話の最大収容数に設定し、SIPサーバである Asterisk に閾値を設けた。

4. 2. 評価

4. 2. 1. 回線数 s を設定した場合の呼損率

Fig. 5 と Fig. 6 に回線数 s を `extensions.conf` で設定した場合の、それぞれの到着率における、閾値を設けていないときと閾値を設けたときの優先、一般電話の呼損率を示す。全体的に呼損率は下がり、閾値を設けたときの優先電話の呼損率は特に低減されているのがわかる。実験においても、回線数 1000 呼としている SIPサーバは、使用可能帯域が 100Mbps であったとしても、同時収容呼数はほぼ最大収容呼である 1000 呼となっていた。このことから、RTP ポートによって回線数 s を決定するよりも、ダイヤルプランによる回線数 s の決定のほうが相応しいと言える。

次に、本研究の本題である、閾値を設けていないときと比べて、閾値を設けたときの優先、一般電話の呼損率の低減に着目する。Fig. 7 に閾値を設けたときと設けていないときの、優先電話の呼損率の比較、Fig. 8 に一般電話の呼損率の比較を示す。優先電話の呼損率の比較である Fig. 7 からは、前述したとおり、閾値を設けたことによって、閾値を設けなかったときと比べて、優先電話の

呼損率は大きく低減していることがわかる。優先電話の到着率 λ_e が増加するごとに、呼損率は下がっていき、優先電話の到着率 λ_e が 2000 のとき、呼損率は 0%に近い値となった。優先電話の到着率 λ_e が 2500 に関しては、到着する呼に対して、最大収容呼数が下回っているため、約 20%ほど呼損する結果となった。一般電話の呼損率の比較である Fig. 8 からは、閾値を設けたときの呼損率が約 80%であるのに対し、閾値が厳しくなるごとに呼損率が増加していることがわかる。閾値が設定してあるため、閾値を設けていないときと比べて、一般電話の到着率 λ_g が減少するごとに、閾値を設けたときの呼損率は増加していき、最大で 10%ほど増加している。ただし、優先、一般電話の到着率 $\lambda_e:\lambda_g=2000:8000$ 、 $\lambda_e:\lambda_g=2500:7500$ に関しては、閾値 th が 0 となっているため、一般電話はすべて収容されずに呼損となり、閾値を設けたときの一般電話の呼損率は 100%となる。以上のことから、文献 (1) の回線留保制御は、IP 電話網において、ある程度有効であると言える。しかし、閾値 th が 0 より大きいとき、文献 (1) での優先電話の呼損率はほぼ 0%であり、Fig. 7 からわかるとおり、本実験の優先電話の呼損率は最大で 20%以上あることがわかる。これは、文献 (1) と本実験で行った、優先、一般電話の通話時間などのトラヒック条件に違いがあることが原因だと思われる。

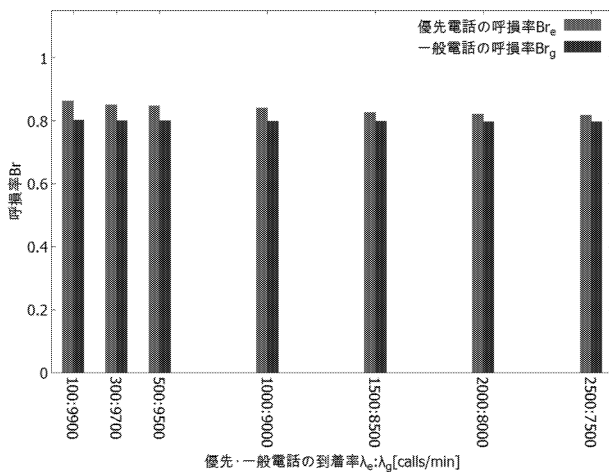


Fig. 5 Call blocking probability without threshold.

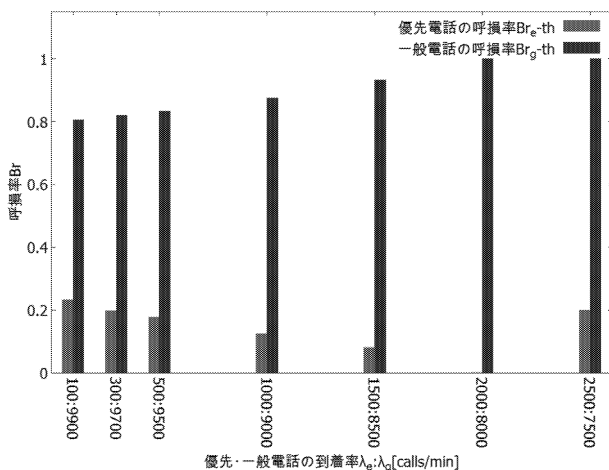


Fig. 6 Call blocking probability with threshold.

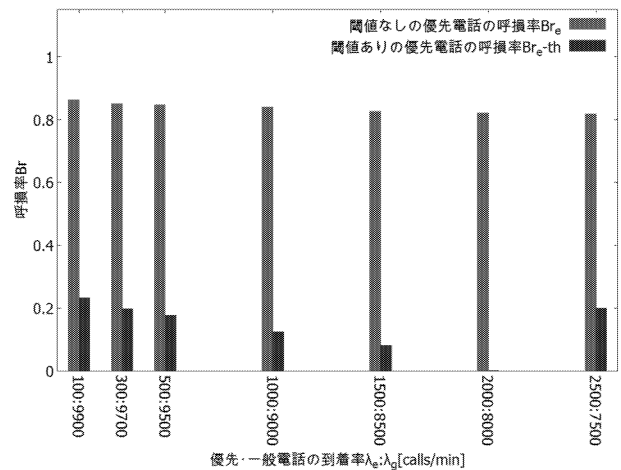


Fig. 7 Call blocking probability of priority calls.

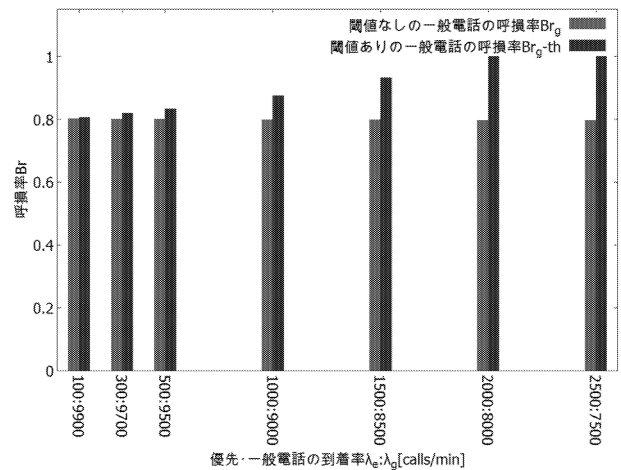


Fig. 8 Call blocking probability of general calls.

4.2.2. 優先電話の通話時間を 60 秒とした場合の呼損率

トラヒック条件の違いによって、文献 (1) と本実験の呼損率に差が表れたのか検証する。文献 (1) と本実験のトラヒック条件の違いがあるのは、回線数 s 、優先、一般電話の到着率 λ_e 、 λ_g 及び、通話時間 $1/\mu_e$ 、 h_g である。この中で呼損率に影響があるのは、呼量に関わる優先、一般電話の到着率 λ_e 、 λ_g 及び、優先、一般電話の通話時間 $1/\mu_e$ 、 h_g である。文献 (1) と本実験の優先、一般電話の到着率 λ_e 、 λ_g 及び、優先、一般電話の通話時間 $1/\mu_e$ 、 h_g の値は、優先電話の通話時間 $1/\mu_e$ が 30 秒であること以外同じである。しかし文献 (1) では、優先、一般電話の到着率はそれぞれ平均 λ_e 、 λ_g のポアソン分布、優先電話の通話時間は平均 $1/\mu_e$ の指数分布に従うものとしている。しかし、実機による実験で、ポアソン分布、指数分布に従うのは難しい。そのためここでは、優先電話の通話時間を、文献 (1) と同じ時間である 60 秒とするが、指数分布に従わずに一定分布従うものとして検証する。

Fig. 9 と Fig. 10 に優先電話の通話時間 $1/\mu_e$ を 60 秒とした、それぞれの到着率における、閾値を設けていないときと閾値を設けたときの優先、一般電話の呼損率を示

す。Fig. 9 と Fig. 5 を比較すると、優先電話の通話時間が 60 秒になったことで、優先電話の呼量が増加したため、優先電話の到着率 λ_e が増加するごとに、優先、一般電話の呼損率はともにわずかに増加している。また Fig. 10 と Fig. 6 を比較すると、優先電話の通話時間が 60 秒になったことで、優先電話の呼量が増加したため、優先電話の到着率 λ_e が 1000 のときに、閾値 th は 0 となるため、優先電話の到着率 λ_e が 1000 以上のときの一般電話はすべて呼損している。さらに、優先電話の到着率 λ_e が 1000 未満のときでも、Fig. 6 に比べて、一般電話の呼損率はわずかに増加している。しかし、優先電話の到着率 λ_e が 1000 未満における、優先電話の呼損率はわずかに減少している。以上のことから、優先電話の通話時間を 60 秒にすることで、閾値を設けていないときと閾値を設けたときのどちらも、一般電話の呼損率はわずかに増加し、優先電話の呼損率はわずかに減少したことがわかる。

しかし、文献 (1) のように、閾値 th が 0 より大きいときの優先電話の呼損率は 0% にならなかった。文献 (1) では、通話時間制限で一般電話が早期に退出することによって、代わりに優先電話が多く收容されて、優先電話の呼損率をほぼ 0% であった。本実験においては、一般電話はほぼ常に閾値まで收容されていたため、優先電話は留保回線数分しか收容されず、收容されなかった優先電話分が呼損となった。これは、本実験と文献 (1) との他のトラフィック条件の違いである、優先、一般電話の到着率と、優先電話の通話時間が、それぞれポアソン分布、指数分布に従っていないことと、一回の実験時間を 60 分から 30 分にしたことの原因ではないと思われる。しかし、いずれも優先電話の呼損率をわずかに下げられると思われるが、優先電話の呼損率が 0% にまで下がることは考えにくい。よって、この原因を明らかにするために、回線数が 2000、3000、4000、5000 でも同じように実験を行い、文献 (1) で示された結果とそれぞれ比較し、比較した結果から必要に応じて、トラフィック条件、Asterisk の設定、SIPp のコマンドを再検討する必要がある。

5. おわりに

非常時に大量の呼が発生することにより、ネットワーク内で輻輳が発生する問題への対策として、回線留保制御と通話時間制限を用いた文献 (1) の提案方式がある。しかし、文献 (1) で行われた検証は回線交換機が対象であるため、IP 電話網においても実装可能かの検証は行われていない。そのため本研究では、文献 (1) の提案方式が IP 電話網でも有効か実装して検証し、非常時において優先電話の確保および一般電話の收容増大を図ることが可能か提案し、実際に SIP サーバに文献 (1) の提案方式の閾値を設け、それによる優先電話および一般電話の呼損率を導出した。

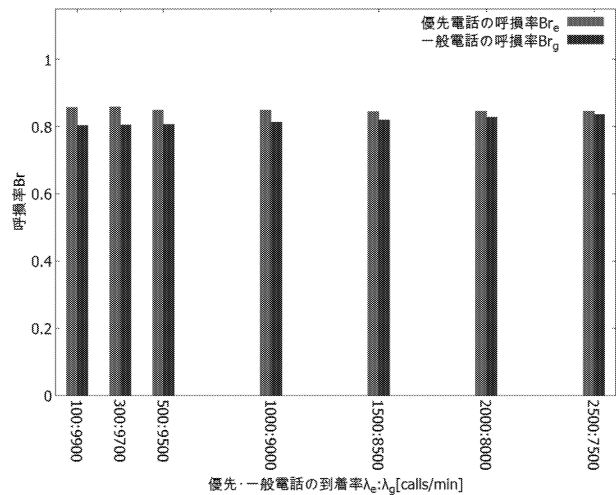


Fig. 9 Call blocking probability without threshold (60s).

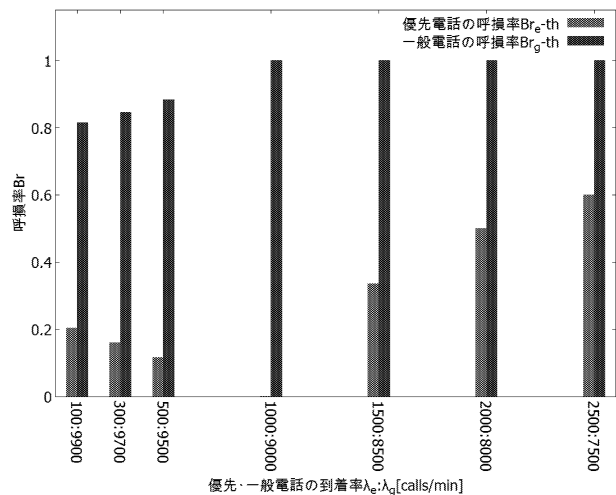


Fig. 10 Call blocking probability with threshold (60s).

その結果、今回使用した SIP サーバである Asterisk において、RTP ポートで回線数を設定した場合、最大收容数の 1000 呼まで呼を收容できずに低減してしまい、文献 (1) のような結果は得られなかった。そのため、Asterisk のダイヤルプランで回線数を設定した場合に切り替えることで、最大收容数の 1000 呼まで呼を收容でき、さらに閾値を設けることで、優先電話の呼損率が低減されつつ、一般電話もある程度收容されることが明らかになった。しかし、一部のトラフィック条件に違いがあるためか、文献 (1) のように、優先電話の呼損率を 0% まで抑えることができなかった。

今後は、使用可能帯域を増やし、回線数 5000 まで收容できるようにし、それぞれの回線における優先、一般電話の呼損率を求め、文献 (1) との詳しい比較を行う。また、回線留保制御だけでなく、文献 (1) にある通話時間制限も SIP サーバに実装できること確認する。そして、輻輳時の IP 電話網において、留保回線制御と通話時間制限のどちらも用いることで、優先電話の確保と一般電話のさらなる收容増大を目指す。

参考文献

- (1) K. Tanabe, S. Miyata, K. Baba and K. Yamaoka, "Threshold configuration of emergency trunk reservation considering traffic intensity for accepting more general telephone calls", in *Proceedings of 6th International Workshop on Reliable Network Design and Modeling (RNDM 2014)*, pp. 165–170, November 2014.
 - (2) “回線交換から電話アプリまで”, http://coin.nikkeibp.co.jp/coin/itpro/hansoku/pdf/nnw201210_1.pdf.
 - (3) “「固定電話」の今後について”, http://www.ntt.co.jp/news2015/1511jwbw/pdf/xddh151106d_all.pdf.
 - (4) 渡邊圭寿, 相田仁, “災害時における情報通信のモデル化(災害対策)”, 電子情報通信学会技術研究報告 (NS-2013), vol. 113, no. 472, pp. 519 - 524, February 2014.
 - (5) “ネットワーク全体から見る「VoIP 入門」”, <https://thinkit.co.jp/article/1143/1>.
 - (6) “VoIP ゲートウェイ - IT 用語辞典 e-Words”, http://e-words.jp/w/VoIP_ゲートウェイ.html.
 - (7) “RTP - IT 用語辞典 e-Words”, <http://e-words.jp/w/RTP.html>.
 - (8) “IP 電話とは- SIP とは- ネットワークエンジニアとして”, <http://www.infraexpert.com/study/telephony4.html>.
 - (9) “SIP サーバ - IT 用語辞典 e-Words”, http://e-words.jp/w/SIP_サーバ.html.
 - (10) “インターネット 10 分講座 : VoIP と SIP”, <https://www.nic.ad.jp/ja/newsletter/No29/100.html>.
 - (11) “5 分で絶対に分かる:5 分で絶対に分かる SIP”, <http://www.atmarkit.co.jp/ait/articles/0711/16/news146.html>.
 - (12) “Asterisk”, <http://www.asterisk.org/>.
 - (13) “Asterisk (PBX) | 用語集 | KDDI 株式会社”, [http://www.kddi.com/yogo/通信サービス/Asterisk\(PBX\).html](http://www.kddi.com/yogo/通信サービス/Asterisk(PBX).html).
 - (14) “Welcome to SIPp”, <http://sipp.sourceforge.net/>.
 - (15) O. Kazunori, “Limiting the holding time considering emergency calls in mobile cellular phone systems during disasters”, *IEICE transactions on communications*, vol. E89-B, no. 1, pp. 57–65, January 2006.
- and Hirotsugu Kinoshita, “DR-MPCP: Delayed REPORT message for multipoint control protocol in EPON”, in *Proceedings of 7th International Workshop on Reliable Networks Design and Modeling (RNDM 2015)*, pp. 237-242, October 2015.
 3. Yukihiro Kunishige, Ken-ichi Baba, and Shinji Shimojo, “Optical network configuration methods considering end-to-end latency in data centers”, in *Proceedings of IEEE Pacific Rim Conference on Communications, Computers and Signal Processing (PACRIM 2015)*, pp. 210-215, August 2015.

研究会

4. 田辺和輝, 宮田純子, 馬場健一, 山岡克式, “非常時回線留保制御における再呼区別による新規呼収容数向上効果”, 電子情報通信学会 総合大会 講演論文集, B-7-65, March 2016.
5. 村杉直紀, 馬場健一, “パケット通信網雑時における音声コーデック選択のための特性評価”, 電子情報通信学会 総合大会 講演論文集, B-11-26, March 2016.

2015 年度研究成果

論文誌

該当なし

国際会議

1. Sumiko Miyata, Ken-ichi Baba, Katsunori Yamaoka, and Hirotsugu Kinoshita, “Exact mean packet delay analysis for Long-Reach Passive Optical Networks”, in *Proceedings of IEEE Global Communications Conference (Globecom 2015)*, December 2015.
2. Sumiko Miyata, Ken-ichi Baba, Katsunori Yamaoka,

高速高精度な多関節ロボットの 位置、姿勢、力とモーメントのハイブリッド制御

— 基礎研究：AC サーボモータの制御システムとロボットの運動学 —

工学院大学 電気システム工学科 黄慶九

華中科技大学 機械科学与工程学院 陳学東

High-speed and High-precision Hybrid Position/Posture/Force/Moment Control
for Multi-joint Robot

— Basic Study: Control System of AC Servo Motor and Kinematics of Robot —

Qingjiu Huang, Department of Electrical Engineering, Kogakuin University
Xuedong Chen, Huazhong University of Science and Technology

ABSTRACT : There are more and more needs for surface contact works, such as polish, grinding, paint, inspection, etc., with robot manipulators in recent years. In this paper, to achieve high-speed and high-precision surface contact work by robot manipulator, we propose a separation method of posture components to solve the problem of the rotation order, and a method of introducing the impedance characteristics to hybrid position, posture, force and moment control to eliminate the interference between free space and constrained space.

1. はじめに

多関節ロボットの作業空間は、作業ツールとワークとの接触があるかないかによって、自由空間と拘束空間に分けられ、それぞれの運動制御が必要である。いままでには、Raibert と Crag (1981) は位置制御を行う自由空間および力制御を行う拘束空間を分け、それぞれの方向に位置や力を測定し、それらをフィードバックして目標値を追従させるための位置と力のハイブリッド制御を提案した。また、Hogan ら (1985) は手先の位置、速度、力の測定値をフィードバックしてアクチュエータを駆動することにより、機械インピーダンスを望ましいものに設定する能動インピーダンス制御法を挙げた。インピーダンス制御法では同軸の方向に位置制御と力制御が同時に行われてトレードオフの関係があるため、高精度な位置と力の制御に向かない。そのため、位置と力のハイブリッド制御は望まれる。ただし、その制御則を多関節ロボットに適用する際、作業の速度が低い場合には所望のロボットの運動ができるが、作業速度の増大に伴ってロボットの運動が激しく暴走する現象が起る問題がある。そのため、現在の産業ロボットの研磨研削などの接触作

業は力制御を使わず、バネとダンパーを持つ機械的なコンプライアンス機構によって位置制御のみで実施している。しかし、機械的なコンプライアンス機構は均等な押付け力を保証できないので、部品加工の品質を保ち難い。まとめて言うと、産業ロボットの高速高精度な接触作業すなわち力制御に適用できる制御則は今でも開発できていない状況だった。

本研究は、いままで多関節ロボットの位置、姿勢、力、モーメント、さらに振動までの制御を研究と開発をしてきた。それらの先行研究によって、作業速度の増大に伴ってロボットが激しく暴走する現象は従来の力制御には自由空間と拘束空間の間に運動速度に関わる運動量と制御入力の相互干渉が存在することが原因であることが判明した。また、姿勢成分分離法を提案して、制御量となる姿勢成分をフリーにすることによって、従来の位置と力のハイブリッド制御を位置、姿勢、力、モーメントのハイブリッド制御に拡張する。次に、インピーダンス特性の導入によって、自由空間と拘束空間の運動量と制御入力の非干渉化を行い、超高速でも精度を保つような新たな力制御の則を創出する。

本論文では、上記の高速高精度な多関節ロボットの位置、姿勢、力とモーメントのハイブリッド制御を実現するため、基礎研究とする AC サーボモータの制御システム

とロボットの運動学の研究成果を報告する。

2. 角度、速度、トルク、電流の制御に基づく AC サーボモータの動的な解析モデル

本章では、産業ロボットの AC サーボモータにおけるロバスト制御、適応制御、省エネルギー制御の実現を目標として、市販されている AC サーボモータの仕様に基づいた制御システムの解析プログラムの構築とステップ応答の解析を行うことを本研究の目的とする。

2. 1 制御対象

本研究の制御対象は、1kW の永久磁石型交流同期モータである。その等価モデルを図 1 に示す。モータの製造会社から公開されているパラメータを表 1 に示す。非公開のパラメータは、定格電圧入力に対する電流、トルク、角速度の解析で定格電流、定格トルク、定格角速度と一致した時の値(表 2)を代用した。

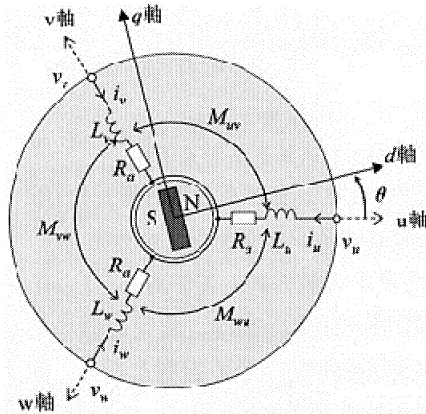


図 1. 等価モデル

表 1. 公開されているパラメータ

記号	名称	値	単位
p	極数	2	—
f	電源周波数	50	Hz
V	定格電圧	200	V
T_r	定格トルク	3.18	Nm
T_m	瞬時最大トルク	11.1	Nm
N_r	定格回転数	3000	rpm(min ⁻¹)
I_e	インバータ定格電流	6.4	A
J	慣性モーメント	$0.971 \cdot 10^{-4}$	Kg · m ²

表 2. 非公開なパラメータ

記号	名称	値	単位
p_n	対極数	1	—
R_a	巻線抵抗	0.05	Ω
l_a	漏れインダクタンス(1相分)	0.01	H
L_a	有効インダクタンス平均(1相分)	0.05	H
L_{as}	有効インダクタンス振幅(1相分)	0.015	H
K_m	マグネットトルクの割合	0.5	—
K_r	リラクタンストルクの割合	0.5	—
dL	突極差	0.10	H
a	突極比	2.5	—
L_d	d軸インダクタンス	0.07	H
L_q	q軸インダクタンス	0.17	H
D	粘性摩擦係数	0.01	Nm · s/rad

2. 2 制御システムの構成

AC サーボモータの制御システムを図 2 に示す。

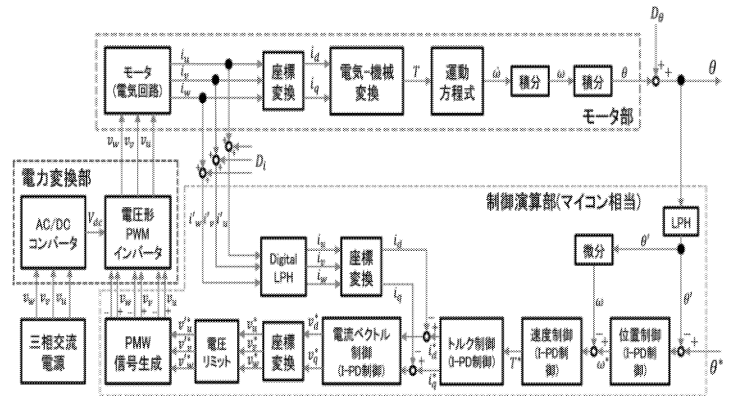


図 2. AC サーボモータの制御システム

大まかな構成としては、モータ部、制御演算部、電力変換部の 3 つである。1 つ目のモータ部は、角度センサから回転角度を読み取るまでの過程を示している。2 つ目の制御演算部は、マイクロコンピュータで演算値、指令値の生成をする過程を示している。3 つ目の電力変換部は、交流から直流またはその逆の電圧変換を行うコンバータとインバータを示している。

2. 3 解析モデル

まず、モータ部の解析モデルを以下で作成する。

$$\begin{bmatrix} v_u \\ v_v \\ v_w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_a + L_u & M_{uv} & M_{wu} \\ M_{uv} & R_a + L_v & M_{vw} \\ M_{wu} & M_{vw} & R_a + L_w \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_u \\ i_v \\ i_w \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_u \\ e_v \\ e_w \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$\begin{bmatrix} i_u \\ i_v \\ i_w \end{bmatrix} = \left(\begin{bmatrix} v_u \\ v_v \\ v_w \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} e_u \\ e_v \\ e_w \end{bmatrix} \right) \begin{bmatrix} R_a + L_u & M_{uv} & M_{wu} \\ M_{uv} & R_a + L_v & M_{vw} \\ M_{wu} & M_{vw} & R_a + L_w \end{bmatrix}^{-1} \quad (2)$$

$$\begin{bmatrix} i_d \\ i_q \end{bmatrix} = \sqrt{\frac{2}{3}} \begin{bmatrix} \cos\theta & \cos(\theta - \frac{2}{3}\pi) & \cos(\theta + \frac{2}{3}\pi) \\ -\sin\theta & -\sin(\theta - \frac{2}{3}\pi) & -\sin(\theta + \frac{2}{3}\pi) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_u \\ i_v \\ i_w \end{bmatrix} \quad (3)$$

$$T = P_n \{ \phi_a i_q + (L_d - L_q) i_d i_q \} \quad (4)$$

$$T = J\dot{\omega} + D\omega + T_L \quad (5)$$

$$\dot{\omega} = \frac{P_n[\phi_a i_q + (L_d - L_q) i_d i_q] - (D\omega + T_L)}{J} \quad (6)$$

固定座標系の三相電圧から電圧平衡方程式(式(1))により三相電流(式(2))を求め、回転座標系へのdq軸電流変換(式(3))を行う。そして、dq軸電流からエネルギー変換(式(4))でトルクを求める。そのトルクを機械系のニュートン運動方程式(式(5))に代入して回転角加速度を求める(式(6))。さらに、角加速度を時間領域で2回積分を行うことにより回転角度 θ [rad]が求められる。

次に、制御演算部の解析モデルを以下で作成する。

dq軸電流からベクトル制御でdq軸電圧指令値を求め、dq軸電圧指令値を三相電圧指令値への変換を行い、その指令値からPWM制御でPWM信号を各相で生成する。制御演算部における回転角度、角速度、トルク、磁束電流及びトルク電流の制御は、I-PD制御法を用いて行う。

I-PD制御法とは、指令値と出力の偏差を積分制御に入力し、出力を比例制御と微分制御に入力することで、急激な偏差によるオーバーシュートを抑制した制御のことである。

さらに、電力変換部の解析モデルを以下で作成する。

$$V_{dc\text{link}} = V_L = 1.35V_L \quad (7)$$

$$V_{inv_u} = V_{dc\text{link}} \left(\frac{V_u^*}{V_{dc\text{link}}} + 0.5 \right) = V_u^* + 0.5V_{dc\text{link}} \quad (8)$$

$$V_n = \frac{V_{inv_u} + V_{inv_v} + V_{inv_w}}{3} \quad (9)$$

$$V_u = v_{inv_u} - V_n \quad (10)$$

三相交流電源電圧からコンバータで直流電圧(式(7)) (V_L : 線間電圧実効値[V])を求め、直流電圧とPWM信号のデューティ比の積でインバータの端子電圧(式(8))を求める。V相、W相における端子電圧の算出式はU相と同様であり、その端子電圧式から中性点電圧(式(9))の差をとることで三相交流電圧(式(10))が求められる。

2.4 シミュレーション

Matlab/Simulink上で図2の制御システムを構築して、表1と表2のパラメータを解析モデルの起動ファイルに予め入力した上、電流、トルク、角速度、角度制御の順にステップ応答を確認した。

電流、トルク、角速度、角度のステップ応答波形を図3に示す。

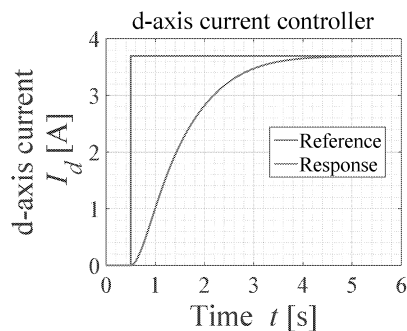
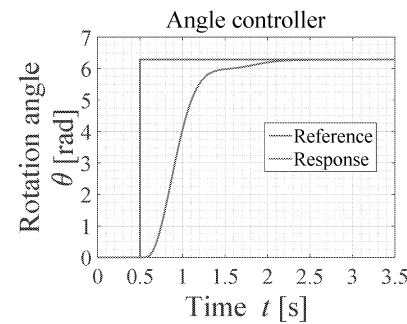
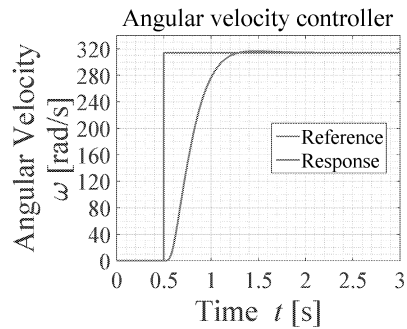
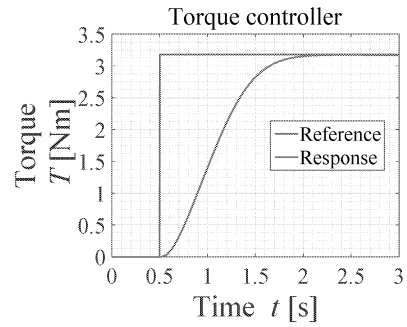
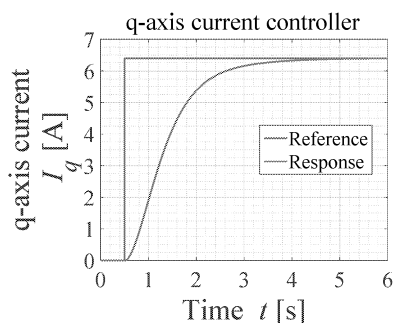


図3. 各制御におけるステップ応答

図3のシミュレーションの結果から、電流、トルク、角速度、角度の制御における整定時間は1.5~4.5msの範囲となり、制御対象であるサーボモータ(安川電機)の整定時間0~4.0msとほぼ一致したことが判明した。したがって、本研究で構成したサーボモータの制御システムの解析モデルが有効であることを確認した。

3. ACサーボモータの単純適応制御

電気モータのサーボ制御において、負荷変動に対してのパラメータ調整はとて重要である。このパラメータ調整が正しく行われない場合、モータは効率的な運用が出来ずエラーや故障の原因となる。しかし、負荷に合わせるためのパラメータの調整は基本的に複雑で設定項目も多いため、ユーザーにとって不便かつ容易ではない。そこで本研究ではモータのサーボ制御に対して、単純適応制御をもとに構成した制御法を用いることにより、負荷変動に対してのロバスト性を確保するとともに、ユーザーが設定しなければならないパラメータの簡素化と設定数の減少を図る。

3. 1 単純適応制御 (SAC)

単純適応制御 (以下 SAC と呼ぶ) の特徴としては、制御対象の概強正実性を利用する事によって、状態フィードバックではなく出力フィードバックでプラントの安定性を保証出来ることである。この特長により、状態変数を推定するオブザーバも必要としないため、パラメータ調整やシステム同定の簡素化を図ることが出来る。実際には概強正実条件を満たす制御対象は少ないため、並列フィードフォワード補償器 (以下 PFC と呼ぶ) を制御対象と並列になるように挿入し、2 つを合わせた拡大系が条件を満たすようにする。また、SAC の制御系は適応フィードフォワードループを用い、適応調整則によって理想制御入力を構成することで、設定する規範モデル出力に制御出力を追従させる。調整則には積分型をもととして、積分比例型や σ 修正法を加えたものなどがあり、外乱に対しての外乱ロバスト項などもある。SAC の基本構成を図 4 に示す。

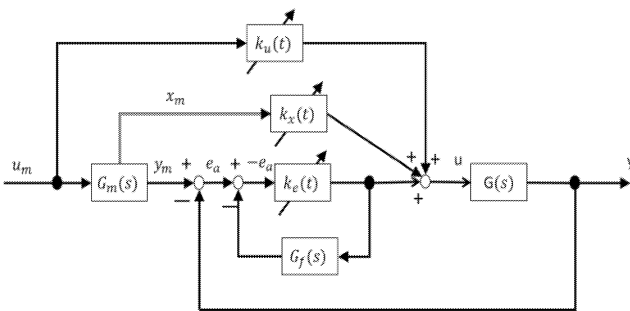


図 4. SAC の基本構成

図 4 において、 G_m : 規範モデル、 G : 制御対象、 G_f : PFC、 $[k_{um} \ k_{xm} \ k_e]$: 適応調整則パラメータである。SAC の制御入力 u 、適応調整則は下記の式(11)~(16)で与えられる。

$$u(t) = k(t)^T z(t) \quad (11)$$

$$z(t) = [e_a(t) \ x_m(t)^T \ u_m(t)^T]^T \quad (12)$$

$$k(t) = [k_s(t) \ k_x(t)^T \ k_u(t)^T]^T \quad (13)$$

$$k(t) = k_p(t) + k_I(t) \quad (14)$$

$$\dot{k}_I(t) = -\Gamma_I z(t) e_a(t) - \sigma_1 k_I(t) \quad (15)$$

$$\dot{k}_p(t) = -\Gamma_p z(t) e_x(t) \quad (16)$$

3. 2 シミュレーション

(1) シミュレーション条件

プラント入力信号として角度制御を想定し、振幅を 2π とした正弦波を用いた場合における SAC の制御シミュレーションを行った。制御対象となるサーボモータのモデル関数は式(7)に示すものを使用し、今回想定する制御対象は概強正実条件を満たしていないため、PFC を用いる。調整則には σ 修正法と積分比例調整則を組み合わせた調整則を用いる。

$$G_1 = \frac{1}{0.021s^2 + 0.018s} \quad (17)$$

(2) 外乱に対しての制御

制御対象に入力される信号に $d(t)=2\sin 10t$ という外乱を挿入し、挿入しない場合との比較を行った。それに合わせ、調整則には外乱ロバスト項を追加した。概強正実条件を満たすための PFC には以下の式(18)を用いる。

$$G_f = \frac{0.0E}{s+5} \quad (18)$$

外乱ロバスト項の設定と挿入後の制御入力 u_1 は下記の式(19)~(23)で求まる。

$$u_1(t) = u(t) + u_r(t) \quad (19)$$

$$u_r = \begin{cases} -\beta(t) \operatorname{sgn} e(t), & |\beta(t)e(t)| > \varepsilon \\ -\beta(t)^2 e(t) / \varepsilon, & |\beta(t)e(t)| > \varepsilon \end{cases} \quad (20)$$

$$\beta(t) = \beta_1(t) + \beta_2(t) \quad (21)$$

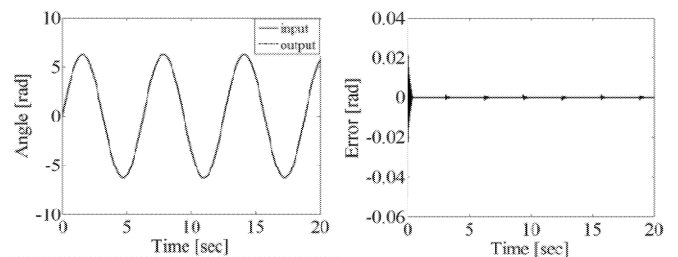
$$\dot{\beta}_1(t) = \gamma_2 |e(t)| - \sigma_2 \beta_1(t) \quad (22)$$

$$\dot{\beta}_2(t) = \gamma_1 |e(t)| \quad (23)$$

各パラメータは以下の表 3 に示す値を用いて行った。シミュレーション結果を図 5、図 6 に示す。

表 3 シミュレーションパラメータ 1

SAC
$\Gamma_I = \operatorname{diag}[10^5 \ 10^4 \ 10^3], \Gamma_p = \operatorname{diag}[10^5 \ 10^5 \ 10^3]$
$\sigma_1 = 0.1$
$\gamma_1 = 20, \gamma_2 = 10, \sigma_2 = 10^{-3}, \varepsilon = 0.1$



(a) 入出力波形 (b) 角度誤差

図 5. 外乱無しでの結果

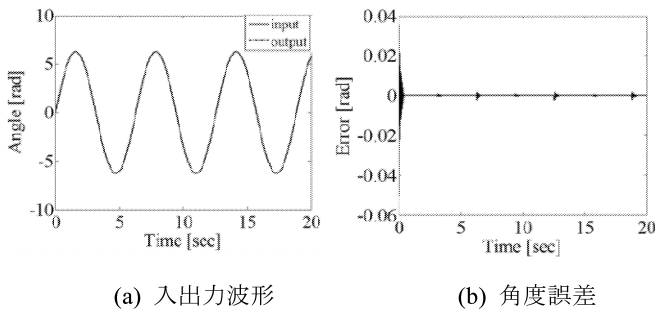


図 6. 外乱有りでの結果

図 5(a)と図 6(a)を比較すると、外乱を挿入した図 6(a)の出力信号においても、目視で判別できるような追従誤差は見られず、存在しても極わずかなものであり外乱の影響はあまり見られない。また外乱有無でのエラー信号を比較すると各シミュレーションにはさほどの違いが見られず制御対象に外乱が含まれたとしても、影響は少な運用できることがわかる。

(3) 制御対象の変化への追従

20s 経つごとに制御対象を変化させてシミュレーションを行った。調整則パラメータは表 4 に示し、時間変化によって変わる各制御対象及び PFC は以下の式(24)~(27)に示す。

$$G_1 = \frac{1}{0.021s^2 + 0.018s} \quad (0 \sim 20 \text{ [s]}) \quad (24)$$

$$G_2 = \frac{4}{0.021s^2 + 0.018s} \quad (20 \sim 40 \text{ [s]}) \quad (25)$$

$$G_3 = \frac{1}{0.01s^2 + 0.018s} \quad (40 \sim 60 \text{ [s]}) \quad (26)$$

$$G_f = \frac{0.1}{s+1} \quad (27)$$

表 4 シミュレーションパラメータ 2

SAC	
$\Gamma_i = \text{diag}[10^4 \ 800 \ 100]$	$\Gamma_p = \text{diag}[10^3 \ 800 \ 100]$
$\sigma_1 = 0.1$	

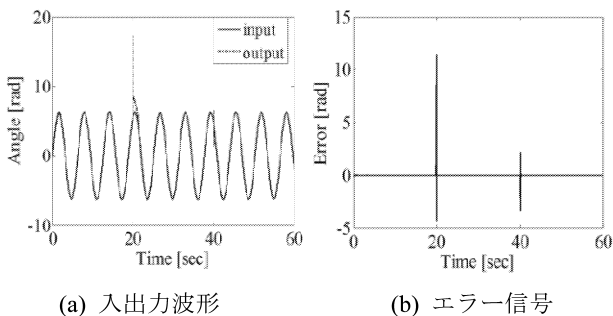


図 7. 時間変化によるシミュレーション

図 7(a)において、制御対象が変化する 20s、40s のとき

に波形の乱れは見られるが、どちらの乱れも 2s 程で視認できないものとなっている。図(b)のエラー信号においても、変更時には大きなエラー信号が出てしまっているが、2s 経つ頃にはエラー信号のレベルは 0.05 以内に収まり、0 に収束している。

(4) PID 制御との比較

SAC 制御と PID 制御との比較を行った。PFC は(3)と同様に、式(27)を用いた。SAC 及び PID 制御の設定値は表 5 に示すものを用い、結果を図 8 に示す。

表 5 シミュレーションパラメータ 3.

SAC	
$\Gamma_i = \text{diag}[10^5 \ 10^3 \ 10^2]$	$\Gamma_p = \text{diag}[10^4 \ 10^3 \ 10^2]$
$\sigma_1 = 0.1$	
PID(極配置法)($G = K_p + T_i/s + T_d s$)	
$K_p = 1.26, T_i = 1.2, T_d = 0.169$	
PID(限界感度法)($G = K_p + T_i/s + T_d s$)	
$K_p = 10.8, T_i = 0.55, T_d = 0.1125$	

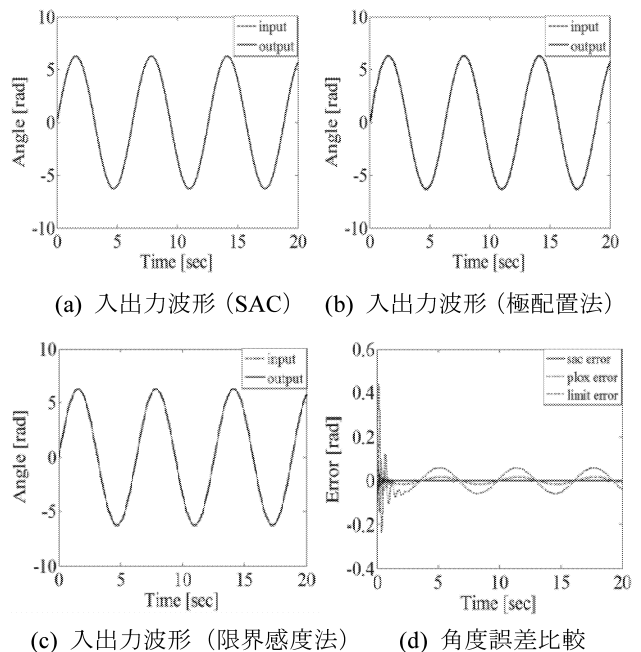


図 8. PID 制御との比較

図 8(a)(b)(c)を比較すると、どの制御手法においても目視で確認できるようなズレは確認できないが、図 8(d)を見ると、制御開始時は大きな誤差が見られるが、1s 経つ頃には PID 制御よりも誤差が小さく良好な結果が得られている。

4. 外乱周波数特性を考慮した AC モータのサーボシステム

AC モータには、磁極からの吸引力によるコギングトルクや、電源からの高調波ノイズなどの周波数成分をもつ外乱が生じることがある。それらの外乱の影響により、

モータのトルクが脈動してしまうため、回転速度制御や角度制御を行っても、所望の値に制御することができなくなってしまう。そのため、精度良くモータを制御するためには、それらの外乱を抑制する必要がある。コギングトルクは、モータの構造の変更、電源からの高調波ノイズは、電源にフィルタを追加することで、抑制できることが知られている。それらの外乱を抑制する手法は、モータや電源への個別の対応がそれぞれ必要となるが、外乱のもつ周波数成分が既知である場合には、内部モデル原理を用いた制御により、コギングトルクや電源からの高調波ノイズに一括で対応できると考えられる。

そこで本研究では、それらの外乱を抑制するため、ACモータの状態空間モデルおよび内部モデル原理に基づいて、外乱周波数特性を考慮したサーボシステムの拡大系を設計する。

4. 1 内部モデル原理

外乱の影響により生じる定常偏差を低減させるための補償器を設計するためには、内部モデル原理による方法を用いる。設計には、Fig.9のような、フィードバック制御系を考える。Fig.9のシステムにおいて、外乱 $d(s)$ 目標値 $r(s)$ との偏差 $e(s)$ は、(1)式で表せる。

$$e(s) = \frac{1}{1+P(s)C(s)}r(s) - \frac{P(s)}{1+P(s)C(s)}d(s) \quad (28)$$

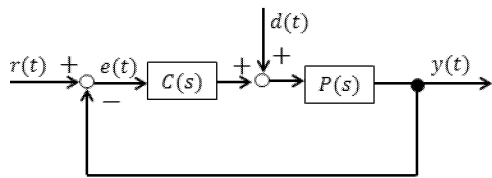


Fig.9 Feedback control system

式(1)の右辺は、目標値 $r(s)$ と外乱 $d(s)$ による偏差 $e(s)$ に対する影響の大きさをそれぞれ表している。また、定常偏差は最終値の定理より、式(2)で表される。

$$\lim_{t \rightarrow \infty} e(t) = \lim_{s \rightarrow 0} s e(s) \quad (29)$$

本研究で考慮する外乱は、歪波であるので、振幅や周波数が異なる正弦波を足し合わせたものとして考えることができる。そこで、ある角周波数 ω [rad/s] を持つ正弦波外乱がシステムに加わるとすると、外乱による定常偏差は式(28)と式(29)の関係を用いて、式(30)のように表される。

$$\lim_{s \rightarrow 0} \left| -\frac{sP(s)}{1+P(s)C(s)} \frac{\omega}{s^2 + \omega^2} \right| \quad (30)$$

(30)式より、補償器 $C(s)$ に外乱と同じ極となる因子 $1/(s^2 + \omega^2)$ を含ませれば、外乱のもつ極が補償器の極により相殺されるので、定常偏差を低減できることがわかる。

つぎに、目標値による定常偏差について考える。本研

究で扱うサーボシステムへの目標値は、ステップ信号である。目標値による定常偏差は式(28)と式(29)の関係を用いて、式(31)のように表される。

$$\lim_{s \rightarrow 0} \left| -\frac{s}{1+P(s)C(s)} \frac{1}{s} \right| \quad (31)$$

式(31)より、補償器 $C(s)$ に目標値と同じ極となる因子 $1/s$ を含ませれば、外乱の場合と同様に、目標値のもつ極が補償器の極により相殺されるので、定常偏差を低減できることがわかる。

これらのことから、設計する補償器には、外乱に対する因子 $1/(s^2 + \omega^2)$ と目標値に対する因子 $1/s$ を含ませればよいことがわかる。

4. 2 制御系設計

制御対象は、(5)式のような線形時不変システムに外乱 $d(t)$ が加わる場合を考える。

$$\dot{x}(t) = Ax(t) + b(u(t) + d(t)) \quad (32)$$

$$y(t) = cx(t)$$

$x(t) \in \mathbb{R}^n$: 状態変数

$u(t) \in \mathbb{R}^p$: 操作量、 $y(t) \in \mathbb{R}^q$: 制御量

式(30)のシステムへの目標値と外乱によって生じる定常偏差を低減させるための補償器を用いたサーボシステムの構成は Fig.10 のようになる。

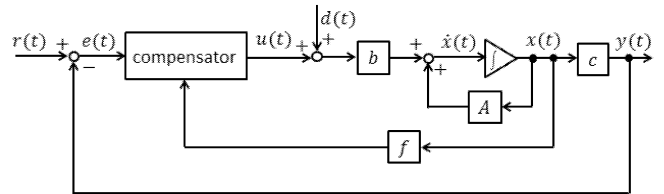


Fig.10 Servo system using compensator

Fig.10 のサーボシステムは、(32)式で表される制御対象を漸近安定にするための状態フィードバック制御則と、内部モデル原理による補償器を用いた閉ループ系の2つの構成からなる。

制御対象が状態空間表現で表されているので、補償器を用いて状態フィードバック制御を行うための拡大系を構成するには、補償器も状態空間表現とする必要がある。まず、前章で述べた正弦波外乱と同じ極を持つ補償器の因子を状態空間表現で表すと、(6)式のようになる。

$$\dot{z} = A_z z(t) + b_z e(t) \quad (33)$$

$$\dot{v}(t) = c_z z(t)$$

$z(t) \in \mathbb{R}^m$: 外乱に対する補償器の状態変数

$v(t) \in \mathbb{R}^q$: 外乱に対する補償器の出力

つぎに、目標値に対する補償器の因子を考える場合は、積分器であるので、式(33)の状態空間モデルに直列に接続し、外乱に対する補償器の出力 $v(t)$ の積分を行う構成とする。これにより、Fig.10 のサーボシステムの補償器の構成は、Fig.11 のようになる。

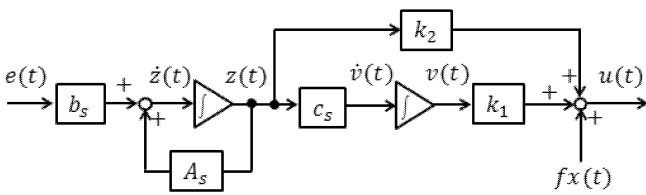


Fig.11 Constitution of the compensator

Fig.10 のシステムは、制御対象への入力 $u(t)$ によりシステムが漸近安定となるようにするので、目標値 $r(t)$ と外乱 $d(t)$ を 0 としたときの拡大系は式(34)のようになる。

$$\begin{bmatrix} \dot{x}(t) \\ \dot{v}(t) \\ \dot{z}(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_s \\ -cb_s & 0 & A_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x(t) \\ v(t) \\ z(t) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} b \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} u(t) \quad (34)$$

式(34)の拡大系の状態変数を $x_\varepsilon(t) \in \mathbf{R}^{(n+m+q)}$ とすれば、式(35)のように表すことができる。

$$\dot{x}_\varepsilon(t) = A_\varepsilon x_\varepsilon(t) + b_\varepsilon u(t) \quad (35)$$

ここで、制御対象が可制御、可観測であり、原点に零点をもたなければ、式(35)の $(A_\varepsilon, b_\varepsilon)$ は可制御となる。これ

により、 $x(t)$ が直接測定できるとすれば、サーボシステムの制御則は、式(36)のようになる。

$$u(t) = K_\varepsilon x_\varepsilon(t) = f_x(t) + k_1 v(t) + k_2 z(t) \quad (36)$$

$(A_\varepsilon, b_\varepsilon)$ は可制御なので、式(36)の制御則より、 $A_\varepsilon + b_\varepsilon K_\varepsilon$

の固有値は任意の値に設定でき、システムを漸近安定にすることができる。

4. 3 シミュレーション

4. 3. 1 制御対象のモデリング

シミュレーションでは、AC モータのなかでも AC サーボモータを制御対象として扱う。そのため、モデリングの仕方は DC モータの場合と同様に考えることができ、そのモデルは Fig.12 のようになる。

制御対象の状態変数は、回転角速度 $\omega(t)$ と回転角加速度 $\dot{\omega}(t)$ 、入力 $u(t)$ は入力電圧 $v_i(t)$ 、出力 $y(t)$ は $\omega(t)$ となるように選ぶと、状態空間表現は式(37)、(38)のようになる。

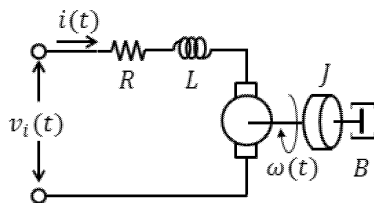


Fig.12 Model of AC servo motor

$$\begin{bmatrix} \dot{\omega}(t) \\ \dot{\omega}(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -\frac{RB+K_t^2}{JL} & -\frac{BL+Rl}{JL} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \omega(t) \\ \dot{\omega}(t) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{K_t}{JL} \end{bmatrix} u(t) \quad (37)$$

$$y(t) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \omega(t) \\ \dot{\omega}(t) \end{bmatrix} \quad (38)$$

式(33)の各パラメータは、Table.5 に示す。

Table.5 Parameter of AC servo motor

R : Armature resistance	12.4 Ω
L : Inductance	0.488×10^{-3} H
K_t : Torque constant	0.018 Nm/A
B : Coefficient of friction	1.25×10^{-3} Nm·s/rad
J : Moment of inertia	3.02×10^{-5} kg·m ²

4. 3. 2 シミュレーションの構成と結果

設計した制御系の有効性を検証するため、AC モータの速度制御を行う際に、コギングトルクにより正弦波外乱が生じた場合を想定してシミュレーションを行う。速度制御は、回転速度が 1500rpm で一定となるようにし、回転子は一回転する間に、ある一か所の磁極からの吸引力により生じるコギングトルクの影響を受けるとする。そのため、回転速度が 1500rpm では、1 秒間にある一か所の磁極を 25 回通過すると考えられるので、外乱となるコギングトルクは 25Hz の周波数成分をもつ周期的な外乱とすることができる。これにより、コギングトルクによる外乱 $d(t)$ は次式で表される正弦波外乱として扱うことにする。

$$d(t) = \sin(2\pi \times 25) t$$

したがって、(6)式の補償器には外乱と同じ因子を含ませればよいので、 A_s, b_s, c_s はつぎのようになる。

$$A_s = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ \omega^2 & 0 \end{bmatrix}, \quad b_s = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad c_s = \begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix}$$

システムを漸近安定にするための制御は、式(36)の制御則を用いた極配置により行う。そのため、極配置により(34)式の拡大系の固有値 $\lambda_1 \sim \lambda_5$ は、つぎのように指定する。

$$\lambda_1 = -45 + j3, \quad \lambda_2 = -45 - j3, \quad \lambda_3 = -50 + j3$$

$$\lambda_4 = -50 - j3, \quad \lambda_5 = -80$$

指定した固有値は、オーバーシュートが過大にならないことと、MATLAB の極配置アルゴリズムにより求められる(36)式の各ゲインによって、指定する固有値との誤差が生じないように決定した。指定した固有値にするための(36)式の各ゲインの値はつぎのようになる。

$$f = [0.0233 \quad 0.0206], \quad k_1 = 334.2638$$

$$k_2 = [-49.9098 \quad -4.2160]$$

上記に述べた構成により、シミュレーションを実行して得られた AC モータの回転速度の応答波形と、回転速度の定常偏差をそれぞれ Fig.13、Fig.14 に示す。

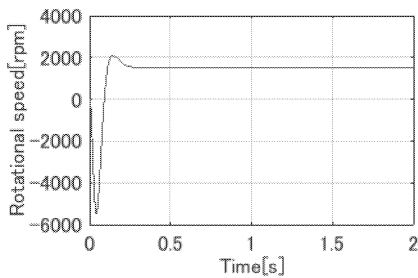


Fig.13 Response waveform of rotational speed

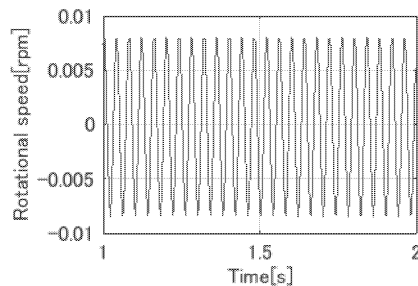


Fig.14 Steady-state deviation of rotational speed

Fig.13 の応答波形からオーバーシュートが負の値に大きく生じた後、すぐに目標値の 1500rpm に追従していくとわかる。過渡応答が負の値に大きく振れるのは、外乱に対する補償器のもつ振動的な極の影響であると考えられる。今回指定した固有値より、大きい値や小さい値に設定すると、オーバーシュートが過大となり、良い制御性能が得られないという特徴がある。

Fig.14 から、正弦波外乱により生じる定常偏差が 0.008 程度となり、外乱による影響が低減されていることがわかる。定常偏差が 0 とはならず、振動的な偏差が残ってしまうのは、外乱と同じ極をもつ因子を補償器に含ませても、外乱とはまた別の周波数成分をもつ振動的な極が現れてしまうからである。

5. DH 記法に基づいた PUMA 型マニピュレータの運動解析

本研究では産業用ロボットとして広く使用されている PUMA 型ロボットアームに対して、DH 法を用いた運動学と動力学を研究する。また、PUMA 型ロボットアームの運動学と動力学のシミュレーションによって、本研究室で研究していた制御法が PUMA 型マニピュレータで有効か確かめることを目的とする。

5.1 制御対象

図 15 に PUMA 型マニピュレータの概観、図 16 に関節の座標系を示す。

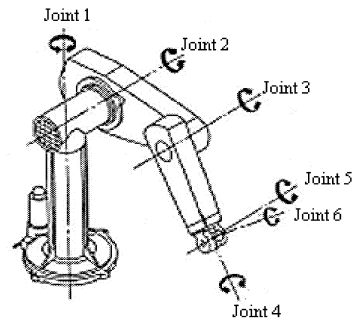


図 15. PUMA 型ロボットアームの概観

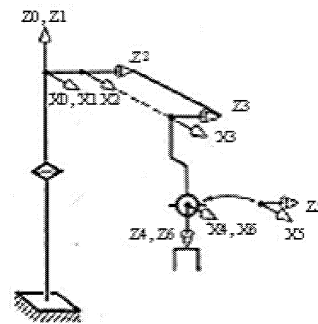


図 16. 関節座標系

ここで、 $S_i = \sin \theta_i$, $C_i = \cos \theta_i$ である。従って、ロボットアーム先端の位置と姿勢は

$${}^0T_6 = {}^0T_1 {}^1T_2 {}^2T_3 {}^3T_4 {}^4T_5 {}^5T_6 \in R^{4 \times 4} \quad (5)$$

と表わすことが出来る。

5.2 DH 記法

DH 記法 (Denavit-Hartenberg Notation) は、マニピュレータをモデル化するための表記法である。DH 法ではマニピュレータの構造から次の 4 種類のパラメータを決定する。

リンク長さ a_{i-1} : x_{i-1} 軸と z_i 軸の共通垂線の長さ (距離)、リンクねじれ角 α_{i-1} : x_{i-1} 軸まわりに測った x_{i-1} 軸と z_i 軸のなす角 (ねじれ角)、関節オフセット d_i : x_{i-1} 軸と x_i 軸の共通垂線の長さ (距離)、関節角 θ_i : z_i 軸まわりに測った x_{i-1} 軸と x_i 軸のなす角 (ねじれ角) これを元に同時変換行列を以下のように定義する

$${}^{i-1}T_i = \text{Trans}(a_{i-1}, 0, 0) \text{Rot}(x, \alpha_{i-1}) \text{Trans}(0, 0, d_i) \text{Rot}(z, \theta_i)$$

$$\text{Trans}(x, y, z) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & x \\ 0 & 1 & 0 & y \\ 0 & 0 & 1 & z \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\text{Rot}(x, \varphi) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C_\varphi & -S_\varphi & 0 \\ 0 & S_\varphi & C_\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{Rot}(z, \psi) = \begin{bmatrix} C_\psi & -S_\psi & 0 & 0 \\ S_\psi & C_\psi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

である。

5.3 順運動学と逆運動学

順運動学は与えられた関節角に対して、先端の位置と姿勢の解析。逆運動学は与えられた位置と姿勢に対して関節角を解析する。

PUMA型ロボットアームの逆運動学は第一関節から第三関節と第四関節から第六関節までの二つに分けて考え方程式を解き、それを併せることで全体の逆運動学を解くことができる。

表6に逆運動学解析で得られた8通りのPUMA型マニピュレータの関節角、図17と図18には逆運動学解析で得られた関節角度から順運動学解析を用いて作成した8通りの解に対するモデルを示す。

表6. 8通りの解(単位は radian)

No.	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	θ_6
1	0.0121	0.0168	0.0069	0.0151	0.0169	0.0473
2	0.0392	0.0451	0.1028	0.0153	0.0291	0.0022
3	0.0121	0.0097	0.0568	0.0120	0.0248	0.0499
4	0.0392	0.0381	0.0568	0.0218	0.0164	0.0142
5	0.0121	0.0168	0.0069	0.0700	0.0169	0.0075
6	0.0392	0.0451	0.1028	0.0395	0.0291	0.0526
7	0.0121	0.0097	0.0568	0.0429	0.0248	0.0049
8	0.0392	0.0381	0.0568	0.0766	0.0164	0.0407

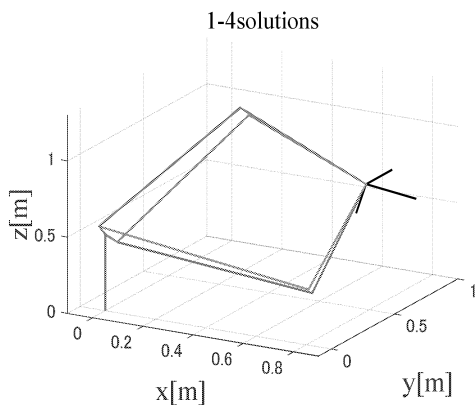


図17. 1~4の解のモデル

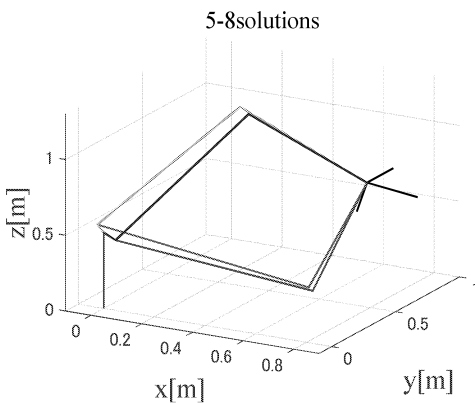


図18. 5~8の解のモデル

5. 4 動力学

動力学の目的は力と運動の関係を明らかにすることで、動力学は順動力学と逆動力学に分けられる。順動力学は

関節に与えられたトルクからマニピュレータの動きの計算を行うもので、シミュレーションの作成に用いられる。逆動力学はマニピュレータ軌道から必要なトルクを計算するものでフィードフォワード制御に用いられる。また本研究では動力学に欠かせない運動方程式の誘導にラグランジュ法を用いた。

5. 5 シミュレーション

マニピュレータ先端に黒板消しのモデルを取り付け、斜めに傾いた黒板のモデルをなぞるモデルを作成した。軌道はPTP軌道で作成し軌道に角ができる場所には円弧補間も行ったこのモデルを図19に示す。このモデルの各リンクの長さは

$$L_a=0.5[m], L_b=0.2[m], L_c=0.9[m], L_d=0.1[m]$$

$$L_e=0.1[m], L_f=0.7[m], L_g=0.3[m]$$

に設定した。

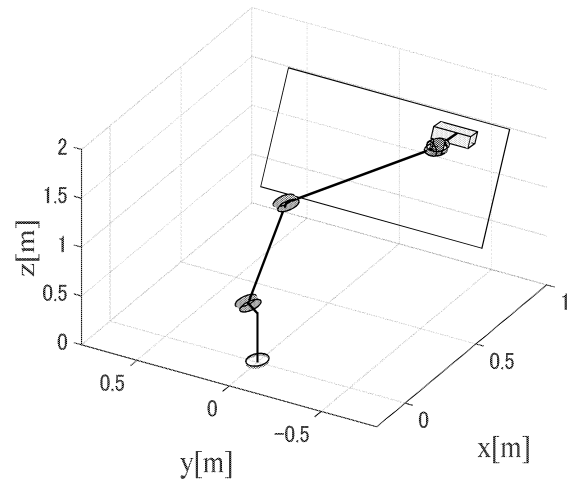


図19. PUMA型ロボットアームの運動学モデル

以上のシミュレーションによって、本研究では、PUMA型ロボットアームの運動解析モデルを作成して、関節角の軌道を運動学モデルに与えてロボットの動きを示すシミュレーションを行い、DH法を用いた運動学と動力学を研究した。今後はそのモデルを基に、PUMA型ロボットアームに対して、本研究室で提案された位置・姿勢・力・モーメントのハイブリッド制御を行い、制御の有効性を検討する。

6. おわりに

本研究では、産業生産効率の向上を目指した高速高精度な多関節ロボットの位置、姿勢、力とモーメントのハイブリッド制御を実現するため、以下の基礎研究とするACサーボモータの制御システムとロボットの運動学を研究した。

6. 1 ロボットの関節の位置決め制御

6. 1. 1 ACサーボモータの制御システムの構築

本研究では、産業用ロボット駆動用モータにおけるロバスト制御や多様な環境への適応制御、モータ制御装置

(サーボアンプ)の更なる省エネルギー化へ向けたアルゴリズム制御を実現することを目標とし、AC サーボモータの電流制御、トルク制御、角度制御、角速度制御のシステムを構築した。解析した各制御のステップ応答から、電流、トルク、角速度、角度の制御における整定時間 1.5～4.5ms と安川電機(株)のサーボモータの整定時間 0～4ms と比較して、十分な即応性が得られたと言える。

6. 1. 2 単純適応制御による AC サーボモータの位置決め制御

電気モータの位置決め制御において、負荷変動に対してのパラメータ調整はとても重要である。そこで、本研究で単純適応制御をもとに構成した制御法を用いることにより、負荷変動に対してのロバスト性を確保するとともに、ユーザーが設定しなければならないパラメータの簡素化と数の減少を図ることを目的としている制御系を研究した。

6. 1. 3 内部モデル原理に基づく外乱周波数特性を考慮した AC サーボモータの位置決め制御

AC モータには磁極からの吸引力によるコギングトルクや、電源からの高調波ノイズなどの周波数成分をもつ外乱が生じることがある。それらの外乱の影響により、モータのトルクが脈動してしまうため、回転速度制御や角度制御を行っても、所望の値に制御することができなくなってしまう。そこで、本研究では、それらの外乱を抑制するため、AC モータの状態空間モデルおよび内部モデル原理に基づいて、外乱周波数特性を考慮したサーボシステムの拡大系を設計した。

6. 2 DH 記法に基づく産業ロボットの運動解析

6. 2. 1 運動学解析

図 1 のような 6 軸の産業ロボットに対して、DH 法に基づいて図 2 に示すような 8 通りの順運動学と逆運動学の解析解を得られた。

6. 2. 2 動力学解析

ラグランジュ方程式を用いて、ロボットの各関節、各リンクの運動エネルギー、ポテンシャルエネルギー、散逸エネルギーの釣り合いによって、順動力学のモデルと逆動力学のモデルを作成した。

6. 2. 3 ホワイトボードの文字消すモデル

力制御の効果を検証するため、ロボットの手首に既存の 6 軸力センサを装着し、その先にイレーザ（ホワイトボード消し）を取付け、ホワイトボードの文字消す動作を行うような 3D ダイナミクスモデルを MATLAB/Simulink によって作成した。また、イレーザとホワイトボードの面接触モデルは数十個のイレーザとホワイトボードとの接触点の垂直な抗力と平行な滑り摩擦力によって、イレーザが受けた力とモーメントを算出するように作成した。

参考文献

- (1) 森本, 真田, 省エネモータの原理と設計法, 科学情報出版, 2013.
- (2) 森田, 黄, AC サーボモータの制御システムに関する研究, 2015 年度電気学会全国大会, モーションコントロール I, 2016 年(3 月 18 日).
- (3) 前川, 家電用モータのベクトル制御法と高効率運転法, 科学情報出版, 2013.
- (4) 単純適応制御 SAC, 岩井善太, 水本郁朗, 大塚弘文共著, 森北出版株式会社, 第一版, 2008 年
- (5) 現代制御シリーズ 7 アダプティブコントロール, 鈴木隆著, コロナ社, 初版, 2001 年.
- (6) 江間敏, 高橋勲: パワーエレクトロニクス, pp. 111-114, コロナ社, 2011.
- (7) 海老原大樹: 電気機器, pp. 135-136, 共立出版, 1998.
- (8) 小林博明, 明治大学, 「ロボット工学」講義資料.
- (9) 内山勝, 中村仁彦, ロボットモーション, 岩波書店, 2004 年.
- (10) 広瀬茂男, ロボット工学-機械システムのベクトル解析-, 裳華房, 1996 年.

GaN 系集積化面発光素子用近紫外透明導電膜製作技術の開発研究

工学院大学 先進工学部 応用物理学科 本田徹

School of Electronic Engineering, LED-IT Fusion Technology Research Center,
Yeungnam University Ja-Soon Jang

工学院大学 先進工学部 応用物理学科 佐藤光史

工学院大学 先進工学部 応用物理学科 永井裕己

工学院大学 先進工学部 応用物理学科 尾沼猛儀

工学院大学 先進工学部 応用物理学科 山口智広

Fabrication of Near UV Transparent Conductive Film for GaN-based Integrated Surface Emitting Devices

Tohru Honda, Department of Applied Physics, Kogakuin University

Ja-Soon Jang, School of Electronic Engineering, LED-IT Fusion Technology Research Center,
Yeungnam University,

Mitsunobu Sato, Department of Applied Physics, Kogakuin University

Hiroki Nagai, Department of Applied Physics, Kogakuin University

Takeyoshi Onuma, Department of Applied Physics, Kogakuin University

Tomohiro Yamaguchi, Department of Applied Physics, Kogakuin University

ABSTRACT : The target of this project is for fabricating near UV transparent conductive films for GaN-based integrated surface emitting devices. The detailed research topics are the followings; (1) the fabrication of high-quality II-O and III-O compound semiconductor thin films and the control of their electrical properties, (2) the improvement of light extraction efficiency using transparent conductive films with dispersed metal nanocrystals and (3) the realization of GaN-based integrated surface emitting devices with transparent conductive films. In the topic 1, we fabricated In-doped ZnO thin films by molecular precursor method using alcohol precursor solution. We also fabricated ZnO thin films by mist chemical vapor deposition (mist CVD) using molecular precursor solution. In the topic 2, we fabricated ZnO thin films with dispersed Ag nanocrystals and optically characterized them. These films were also fabricated on a blue LED structure. In topic 3, we grew GaN films on pseudo Al substrates by molecular beam epitaxy (MBE) and investigated the growth mechanisms on the pseudo substrates.

1. はじめに

窒化ガリウム(GaN)を代表とする III-V 窒化物半導体は、青色・緑色・白色発光ダイオード(LED)、400nm 帯半導体レーザー(LD)に応用されるとともに、電子デバイス

への応用研究も活発に行われている。これら III-V 族窒化物半導体は、近未来の主力半導体となる可能性を秘めている。

面発光レーザーは、集積化が容易な半導体レーザーの一形式であり、その製作プロセスは発光ダイオード等の集積

化技術と重なるところが大きい。一方、フラットパネル・ディスプレイ(FPD)の研究・実用化は、近年著しい進展があり、液晶ディスプレイのみならず、プラズマディスプレイ、有機 EL など非常に多様にわたる方式が市場に出ている。屋外大型ディスプレイの分野では、窒化物半導体を利用した発光ダイオードによる方法が、大きな市場を獲得している。これは、III-V 族窒化物半導体がディスプレイ応用に適していることを意味する。

このような背景の下、我々は、III-V 窒化物材料の応用の裾野を広げるため、また、日々、モバイル機器を活用する学生等にとって興味をそそる研究テーマとして、他の方法では難しいと考える屋外利用を想定した 2 インチ程度の家庭・ビジネス用 III-V 族窒化物半導体発光素子を集積利用した FPD(本申請ではマイクロディスプレイ、 μ -FPD と称する) 応用に展開可能な高密度 GaN 系 LED の集積化を実現できる「面発光素子」の製作[1]を一貫して行っている。

これまで我々は、平成 18-20 年度に科学研究費補助金基盤研究(C)「集積化 GaN 系面発光素子の基礎検討」にて、GaN 系発光素子集積化の構造について検討を行い、無機紫外 EL 素子の製作に成功した。平成 21-23 年度には、同基盤研究種目「プレーナー型集積化 GaN 系面発光素子の製作検討」にて、ショットキー型集積化発光素子の製作に取り組み、紫外発光ダイオードの製作および蛍光体を利用した RGB 画素の製作に成功した。平成 25-27 年には、同基盤研究種目「化学リフトオフ技術を用いた GaN 系集積化面発光素子製作検討」にて、化学リフトオフ技術を用いた面発光素子の製作を行ってきた。

また並行して、平成 21-23 年度には、本学総合研究所プロジェクト研究「集積化紫外発光素子のための透明導電膜の検討」にて、溶液法の 1 種である分子プレカーサー法による MgZnO 透明導電膜の製作を行い、抵抗率が $10^{-2} \Omega\text{cm}$ 程度の透明導電膜の形成に成功した。さらに、私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 工学院大学総合研究所エネルギー変換エコマテリアルセンター「エネルギー形態相互変換エコマテリアルの創製と応用」にて、Ga-In-O 薄膜を分子プレカーサー法により製作することに成功し、350nm 帯での高透過率を実現している。

III-V 族窒化物半導体発光素子を集積利用した FPD 応用に展開可能な高密度 GaN 系 LED の集積化を行うことの問題点として、現在の市販されている LED 構造は、裏面 2 電極構造を有していることがあげられる。科学研究費補助金 基盤研究「化学リフトオフ技術を用いた GaN 系集積化面発光素子製作検討」にて検討を行ってきた、我々が開発した「金属中間層上 GaN 系半導体結晶成長」を用いることにより、製作した GaN 結晶下にある金属中間層を溶かし基板から LED 構造を化学的にリフトオフすることができるため、縦型電流注入素子の製作を可能とする。また、「LED から発光した光を隣の素子に伝搬するクロストーク防止のための弱導波路発光層構造の形成」を通して、光の取り出し効率を高めること

ができる。このような LED 構造から、集積化を加味して効率的に光を取り出すためには、縦型注入素子の光取り出し側への、光吸収・反射やキャリア損失の少ない高品質な透明導電膜の使用が求められる。

本研究では特に、集積化面発光素子を実現するための 1 つの重要課題である「透明導電膜」について、様々な手法による製作およびその特性評価を行うことを通して、GaN 系集積化面発光素子用の透明導電膜製作技術を確立することを研究目的としている。具体的には、

- (1) 高品質 II-O 族化合物半導体および III-O 族化合物半導体の製作および電気伝導制御
- (2) 金属ナノ粒子を分散させた透明導電膜による光取り出し効率の向上
- (3) 透明導電膜使用 GaN 系集積化発光素子の実現に関する検討を行っている。

以下の各節では、上記各項目について今年度得られた成果について述べる。

2. 高品質 II-O 族化合物半導体および III-O 族化合物半導体の製作および電気伝導制御

本研究項目では、透明導電膜用薄膜材料探索を行う。材料探索には、薄膜の製作に用いる原料や製作方法の探索までを含む。

今年度は、①分子プレカーサー法による In 添加 ZnO 積層膜の製作、②分子プレカーサー水溶液を用いた Mist CVD 法による ZnO 薄膜製作の試みを行ったので報告する。

① 分子プレカーサー法による In 添加 ZnO 積層膜の製作

これまで分子プレカーサー法で、ZnO および MgZnO 薄膜に Ga を添加することにより抵抗率が低減した報告がある[2]。しかし、Ga₂O₃ プレカーサー溶液を ZnO プレカーサー溶液に 10 mol%以上添加すると沈殿が生じ、薄膜製作に使用できない[3]。そのため Ga 添加に代わる新たな添加材料として In に着目した。

図 1 にこれまで我々が製作した Ga 添加 ZnO および MgZnO の抵抗率を示す。なお、この結果で用いられている ZnO プレカーサー溶液は水系溶媒で調製したものである。プレカーサー水溶液はアルコール系溶媒プレカーサー溶液に比べ石英、sapphire などの基板への塗布性が低い[3]。したがって、均一な薄膜を得ることが難しく、回転数を上げる必要がある。しかし、膜厚は薄くなり積層の繰り返し製作過程が必要となる。そこで、席にアルコール溶媒で ZnO プレカーサー溶液を調製し、ZnO 薄膜の製作を行った。その後、Zn プレカーサー溶液へ In₂O₃ プレカーサー溶液を添加して In 添加の効果を検討した。

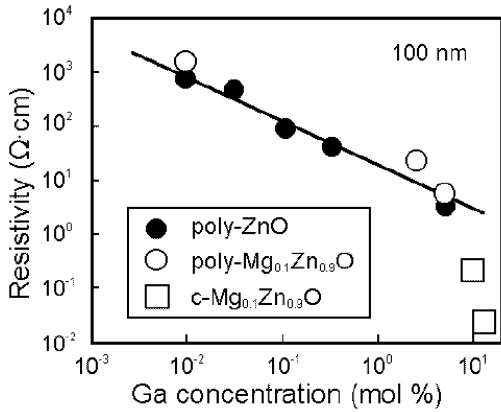


Fig. 1 Resistivity of Ga-doped ZnO and MgZnO thin films fabricated by MPM using aqueous precursor solution.

まず、ZnO プレカーサー溶液を調製した。室温下でスクリー管に酢酸亜鉛二水和物 0.51g(11.51 mmol)、エタノール 10 g およびブチルアミン 1.01g を入れ、30 分間室温で攪拌し、無色透明溶液を得た。

次に、In₂O₃ プレカーサー溶液を調製した。別途合成した In-edta 錯体 0.96 g を三角フラスコ 100 mL に入れ、そこにエタノール 10 g を加えた。この溶液を攪拌しながらジブチルアミン 0.44 g (3.40 mmol) をパスツールピペットで 1 滴ずつ加えた。この溶液を 3 時間加熱還流し、無色透明溶液を得た。埃等を除くためシリンジとフィルターを用いて溶液をろ過した。溶液は室温で保存し、30 日以上沈殿も生じなかった。

IZO プレカーサー溶液は、ZnO プレカーサー溶液と In₂O₃ プレカーサー溶液を混合し、超音波洗浄機で 10 分間超音波攪拌した。混合溶液は、溶液濃度比が In³⁺/(Zn²⁺ + In³⁺) = 0.1, 0.3, 0.5 となるよう調製した。混合溶液は沈殿することなく 14 日間以上安定であった。

これらの調製した ZnO プレカーサー溶液もしくは IZO プレカーサー溶液を 2×2 [cm²] の石英ガラス基板上に 50 μL 滴下し、スピンコーター (1st step : 500 rpm 5 sec, 2nd step : 2000 rpm 30 sec) で塗付した。その後、大気中で 10 分間乾燥(70°C)した。乾燥したプレカーサー膜を管状炉内で熱処理した。管状炉内中央に基板を設置し、管状炉内を密閉後に管内を Ar で満たした。Ar は Ar ガスから流速 1 [L/min.] の量を 10 分間流した。その後 Ar 供給量を変化させることなく昇温を行った。昇温速度 30°C/min. で行い、500°C に到達後、温度を維持したまま 30 分間アニールした。アニール後、100°C 以下になるまでガスを供給しながら放熱し、100°C 以下で基板を取り出した。膜厚を 100 nm へ近づけるために、1 つの基板上に計 5 回塗布から熱処理までの工程を繰り返した。

図 2 に、製作した ZnO 積層膜の GIXD 測定結果を示す。JSPCS カード(No. 36-1451)から検出されたピークは

六方晶ウルツ鉱型の ZnO に帰属できた。多面ピークを観測したことから多結晶の ZnO 積層膜の製作に成功したことがわかる。

図 3 に、製作した ZnO 積層膜と IZO 積層膜の電気的特性を示す。図 3 より、In 添加による ZnO 積層膜の抵抗率低減の効果が見て取れる。ただし、In 添加により抵抗率は低減したものの Ga 添加による ZnO 系薄膜の抵抗率低減の効果に比べると小さかった。更なる抵抗率低減の手法として In と Ga の共添加などが考えられる。

図 4 に、製作した ZnO 積層膜と IZO 積層膜の透過率を示す。この結果から In 添加による吸収端の変化は確認されず、すべての薄膜は可視光域で平均 80 % の透過率を有していた。図 5 には、ZnO 積層膜表面の AFM 像を示す。AFM 像より薄膜表面は荒れていることがわかる。表面平坦性が低いと薄膜を透過する光は散乱を起こし、透過率の悪化を招く[4]。製作した ZnO 積層膜および IZO 積層膜は製作プロセスにおいて積層を重ねていたため、それにより表面平坦性が悪化したと思われる。積層を行うことなく膜厚の制御をすることができれば、表面平坦性を損なうことはなくなるため透過率の向上につながると期待する。

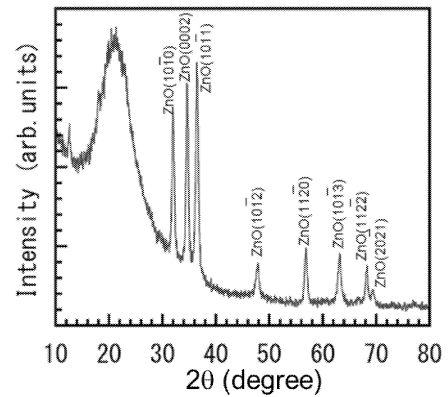


Fig. 2 RIXD result of ZnO thin film fabricated by MPM using alcohol precursor solution.

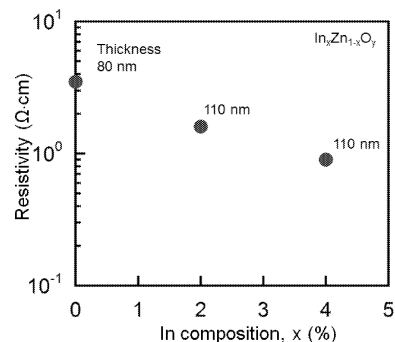


Fig. 3 Resistivity of In-doped ZnO thin films fabricated by MPM using alcohol precursor solution.

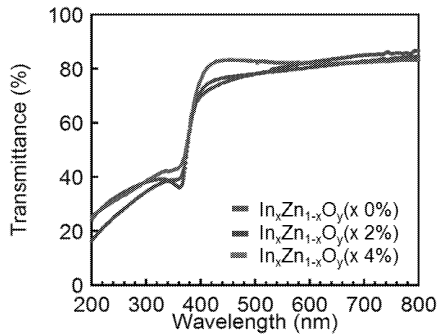


Fig. 4 Transmittance of In-doped ZnO thin films fabricated by MPM using alcohol precursor solution.

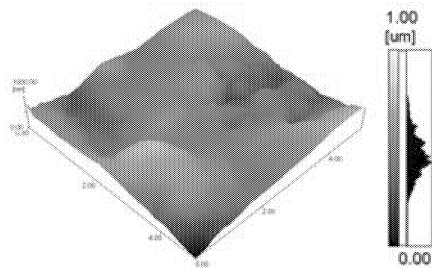


Fig. 5 AFM image of ZnO thin films fabricated by MPM using alcohol precursor solution.

② 分子プレカーサー水溶液を用いた Mist CVD 法による ZnO 薄膜製作の試み

前項で示したように、スピンのコーターで塗布、乾燥後に熱処理を繰り返す薄膜形成は、積層化が必要となり、これが表面平坦性を低下させ、光散乱による透過率の低下を招いたと予想される。これらのことから積層を行わない成膜方法として Mist CVD 法による ZnO 薄膜製作の検討を行った。

Mist CVD 法は原料溶液を超音波振動などによりミスト状に変化させ、キャリアガスにより熱反応部まで輸送・供給し、基板上へ成長させる方法である[5]。基板へ送られる原料はミスト状であるため様々な形状の基板に成長でき、また roll to roll 方式の大量生産技術への可能性を秘めている。スピンのコーターを用いる積層膜形成に対して、原料の供給量はミスト発生源である超音波振動時間(成長時間)に依存されるため、製作工程の繰り返しをすることなく簡単に厚膜化が可能である。

なお、分子プレカーサー水溶液を用いて Mist CVD 法で成膜するのは初の試みである。使用した ZnO プレカーサー溶液は前節で示した通りである。

1×1 cm² の(0001)sapphire 基板を有機洗浄後サセプタ上に置いた。次に、Zn プレカーサー溶液(50 mL)をミスト発生筒に投入した後、超音波振動発生器上に置いた。

熱反応部とミスト発生筒を管でつなぎ、ヒーターを室温から約 30°C/min の速度で昇温した。450°C の時点でキャリアガス、希釈ガスともに N₂ ガスを流した。ガス流速はキャリアガス: 3.0 L/min、希釈ガス: 0.3 L/min で行った。500°C に到達後温度を安定に保つため 5 分間待機し、超音波振動発生器を作動させた。超音波振動を発生させてから 30 分後に超音波振動を停止させ、100°C 以下になるまで約 30°C/min の速度で降温し、100°C 以下で基板を取り出した。

このようにしてミスト CVD 法で製作された ZnO 薄膜についても、XRD 測定により多結晶膜であることを確認した。また断面 SEM 観察から、薄膜は 100 nm の膜厚があることがわかった。100 nm の膜厚を得るにはスピンのコーターで塗布、乾燥、熱処理の工程を 5 回繰り返さなければならなかったが、Mist CVD 法では 30 分間の成長時間により、同程度の膜厚を得ること可能であることを確認した。

図 6 にミスト CVD 法で製作した ZnO 薄膜表面の AFM 像を示す。分子プレカーサー水溶液を用いた Mist CVD 法で製作した薄膜は、同溶液を用いて積層化した薄膜に比べ表面平坦性が高いことがわかった。これは製作プロセスを繰り返すことなく薄膜成長を行えたことによるものだと考えられる。

図 7 に、Mist CVD 法で製作した ZnO 薄膜とスピンのコーターで塗布、乾燥、熱処理した ZnO 積層膜の透過率測定結果を示す。Mist CVD 法で製作した薄膜は可視光域で透過率が平均 90 %であることがわかった。Mist CVD 法で製作した薄膜は表面平坦性が高いため、表面の光分散が抑制され、高い透過率を得ることになったと考えられる。またどちらの薄膜も紫外域で 40 %以下の透過率で光を透過させている。本来であればバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光であるため薄膜に吸収されるはずであるが、膜厚が 100 nm と薄いため吸収しきれない光が検出されたと思われる。紫外域での透過率は可視光域と違い積層化した薄膜の方が高い透過率を示しているが、これは表面平坦性が悪いため膜厚が薄い部分から紫外光が透過されていることが原因だと思われる。

以上のように、分子プレカーサー水溶液を用いた新しい薄膜製作手法として Mist CVD 法の可能性が見いだされた。

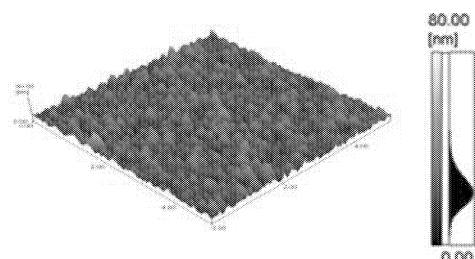


Fig. 6 AFM image of ZnO thin films fabricated by mist CVD using molecular precursor solution.

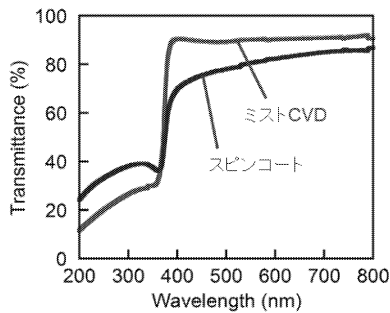


Fig. 7 Transmittance of ZnO thin films fabricated by MPM with spin coat and by mist CVD.

3. 金属ナノ粒子を分散させた透明導電膜による光取り出し効率の向上

本研究項目では、透明導電膜に金属ナノ粒子を分散させることにより光取り出し効率の向上を狙う。

今年度は、Ja-Soon Jang 准教授 (Yeungnam University, Korea) より、有機金属相成長 (MOVPE) 法で成長した GaN 系 LED 構造のサンプルを提供して頂き、同 LED 構造の上に銀ナノ結晶を分散した ZnO 薄膜の製作およびその光学的特性評価を行った。

分子プレカーサー法を用いて、Ag ナノ結晶を分散した ZnO 薄膜 (Ag-NC/ZnO) を製作した。Ag 濃度を変化させた Ag-NC/ZnO 薄膜を製作し、電気的特性、光学的特性の変化を明らかにし、GaN 系青色 LED でのプラズモン効果を検討した。LED は c 面サファイア基板上に MOVPE 法により製作され、n 型 GaN 層、GaInN/GaN 超格子 (SL) 層、GaInN/GaN 多重量子井戸 (MQW) 活性層、p 型 GaN 層により構成される。

走査電子顕微鏡で Ag-NC/ZnO の表面を観察したところ、図 8 に示すように Ag が数 μm のサイズで繋がって分布しており、ナノ構造の制御には至っていないことが分かった。電気的特性は、 $\text{Ag}^+:\text{Zn}^{2+}=5:5$ では絶縁性を示し、さらに Ag 濃度を増加させると $\text{Ag}^+:\text{Zn}^{2+}=7:3$ で抵抗率が $1.25 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ を示した。 $\text{Ag}^+:\text{Zn}^{2+}=0:10, 6:4$ の薄膜の室温での反射スペクトルを図 9 に示す。380 nm 付近に ZnO の励起子反射率異常によるピークが現れた。Ag を分散させると 440 nm 付近に反射率の減少が観られた。計算結果との比較からこの減少は表面プラズモン吸収によるものであることが分かった。10 K での PL スペクトルを図 10 に示す。ZnO のバンド端発光、緑色発光 (GL) 帯に加え、2.0 eV 付近にピークが現れた。銀の比率を減少させるとピーク位置が高エネルギー側にシフトした。LED 上に成膜すると、図 11 に示すように MQW 活性層、ZnO のバンド端発光に加え、2.3 eV 付近に発光ピークが現れた。サファイア基板上での 2.0 eV 付近の発光ピーク

と LED 上での 2.3 eV 付近の発光ピークは、ZnO のバンド端発光、LED の MQW からの発光とピーク形状がよく似ていることから、表面プラズモンを介した発光であることが示唆される。このような現象は過去に報告がなく、表面プラズモンを介した発光機構解明、さらに発光効率向上に向けた重要な情報となる。

なお、国際連携プロジェクトに絡んだ本研究項目に関する国際学会での発表を以下の通り実施した。

T. Onuma, T. Shibukawa, D. Taka, K. Serizawa, E. Adachi, H. Nagai, T. Yamaguchi, J.-S. Jang, M. Sato and T. Honda, "Study on spontaneous emission in nitride-based LEDs with Ag-nanocrystallites ZnO films fabricated by molecular precursor method", 22st International SPACC Symposium (August 2015, Namibia).

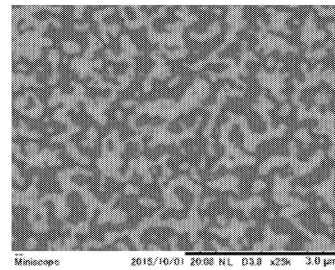


Fig. 8 Surface morphology of Ag-NC/ZnO.

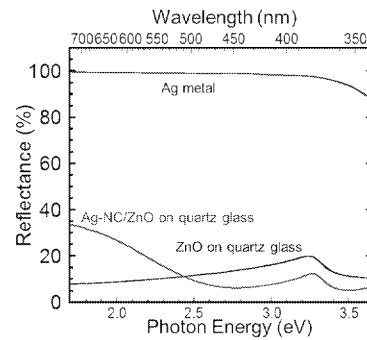


Fig. 9 Reflectance of Ag-NC/ZnO measured at room temperature.

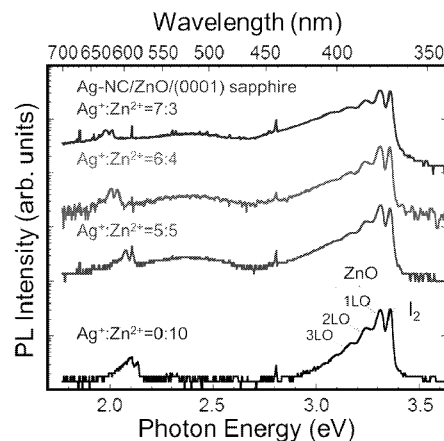


Fig. 10 PL spectra of Ag-NC/ZnO with different Ag concentration measured at 10 K.

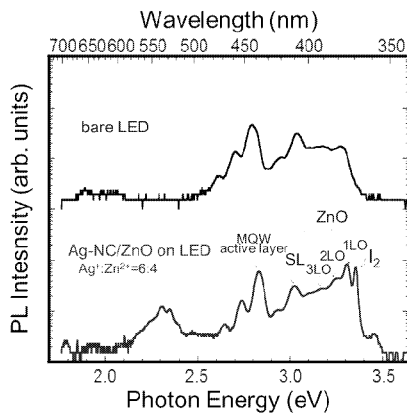


Fig. 11 PL spectra of blue LED and Ag-NC/ZnO/LED structure measured at 10 K.

4. 透明導電膜使用 GaN 系集積化発光素子の実現

本研究項目では、透明導電膜を使用した GaN 系集積化発光素子の実現をめざす。

我々はこれまで、集積化発光素子の実現に向け、縦型電流注入が可能となるエピタキシャル金属層を基板とする「疑似金属基板」上への分子線エピタキシー (MBE) 法を用いた GaN 成長を行い、疑似金属基板と GaN の方位関係評価や GaN の極性評価を行ってきた。しかしながら、疑似金属基板上に成長した GaN は、一般的に基板として用いられるサファイア上に成長した GaN と比較すると結晶品質はまだ悪く、結晶成長技術の向上が求められている。

今年度は、疑似 Al 基板上に異なる温度で GaN を成長することにより、Al 層にどのような影響があるのか検討した。

基板として c 面サファイア基板を用いた。基板の成長前処理として、有機洗浄と MBE 真空チャンバー内で熱処理を行った。このサファイア基板上に 250°C で Al 層を堆積することにより疑似 Al 基板を製作した。その後、Al 層の窒化処理を 350°C にて 30 秒間で行った。最後に、GaN 薄膜を 350°C、475°C、600°C で 1 時間成長した。

図 1 2 に疑似 Al 基板上に異なる温度で成長させたサンプルの XRD θ -2 θ 測定結果を示す。また、比較のために疑似 Al 基板の XRD 結果も示す。どの成長温度においても GaN を成長することにより、GaN 成長前に見られた Al のピークは消失し、GaN の回折ピークと AlN の回折ピークが観測された。また、600°C で成長したサンプルについては 40° 付近に回折ピークが観測された。

図 1 3 に 350°C と 600°C で成長したサンプルの表面モ

フォロジーを示す。なお 600°C で成長したサンプルについては HCl 処理無しと有りの結果を示す。350°C で成長したサンプルについては表面が比較的平坦であるのに対し、600°C で成長したサンプルについては明瞭なグレイン構造が確認できる。また、HCl 処理を行うことにより、このグレインのサイズが変化している。この HCl 処理を行ったサンプルについて XRD θ -2 θ 測定を行ったところ、40° 付近のピークは確認されなかった。

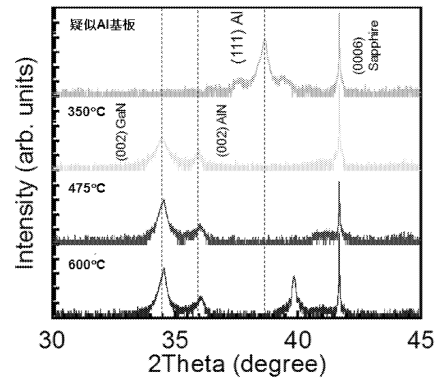


Fig. 12 XRD 2θ - θ scan profiles of GaN grown at 350°C, 475°C and 600°C on pseudo Al substrates. As reference, XRD 2θ - θ scan profile of pseudo Al substrate is also shown.

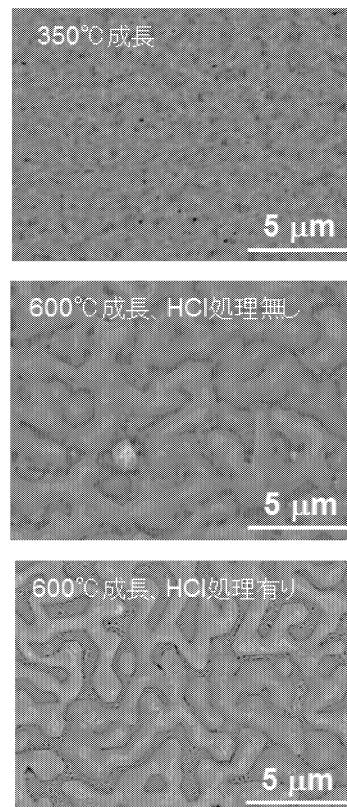


Fig. 13 Surface morphologies of GaN grown at 350°C and 600°C. For samples grown at 600°C, the

morphologies before and after HCl process are shown.

この結果を以下のように考察する。Al 融点(660°C)以下の 600°C で GaN の成長を行っても Al の這い上がりが出てきており、HCl 処理によりこの Al がエッチングされたことが予想される。GaN 成長後に AlN のピークが確認されているため GaN 成長中に Al が窒化されているが、成長温度の違いによる AlN 回折強度に大きな変化が見られないことから、Al すべてが窒化されているとは考えにくい。350°C で GaN の成長を行ったサンプルでは、GaN 成長により Al の構造が変化していると予想する。

5. まとめ

本研究では、集積化面発光素子を実現するための 1 つの重要課題である「透明導電膜」について、様々な手法による製作およびその特性評価を行うことを通して、GaN 系集積化面発光素子用の透明導電膜製作技術を確立することをめざしている。

今年度は、3つの検討項目について、以下のような結果を得た。

(1) 高品質 II-O 族化合物半導体および III-O 族化合物半導体の製作および電気伝導制御

①分子プレカーサー法による In 添加 ZnO 積層膜の製作、②分子プレカーサー水溶液を用いた Mist CVD 法による ZnO 薄膜製作の試みを行った。①の実験で得た課題をふまえ、初の試みである②の実験を通して解決する道が見いだされた。

(2) 金属ナノ粒子を分散させた透明導電膜による光取り出し効率の向上

銀を分散させることにより、反射スペクトルにプラズモン構造を確認することができた。一方で、LED の発光スペクトルには、銀の内殻遷移による発光が観測されたもののプラズモンによる青色の増強効果は観られなかった。Ag 粒子のサイズコントロールが次年度の課題である。

(3) 透明導電膜使用 GaN 系集積化発光素子の実現

疑似 Al 基板上に異なる温度で GaN を成長することにより、Al 層にどのような影響があるのか検討した。GaN 成長中に Al の構造変化があり、そのメカニズムについてさらに調査を進める必要がある。

初年度ということで、幅広い実験内容を実施することができた。次年度は今年度出てきた課題を中心に検討を進めていく予定である。

謝辞

本研究の一部は科研費 (#25420341、#25410204、#26810130、#25390071、#25706020) の援助を受けた。また、本研究成果の一部は、東北大学金属材料研究所に

おける共同研究 (15K0082) によるものであり、本研究を遂行するにあたり快く受け入れ、研究にご協力頂きました東北大学金属材料研究所 松岡隆教授、片山竜二准教授、窪谷茂幸助教、谷川智之助教、および、研究室メンバーに深く感謝する。

参考文献

- 1) T. Honda, A. Katsube, T. Sakaguchi, F. Koyama and K. Iga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 3527 (1995).
- 2) T. Honda, T. Oda, Y. Mashiya, H. Hara and M. Sato, *Phys. Stat. Sol. (C)* **7**, 2471 (2010).
- 3) 小田拓人工学院大学大学院 電気・電子工学専攻 修士学位論文 (2012).
- 4) J. Yoo, J. Lee, S. Kim, K. Yoon, I. J. Park, S.K. Dhungel, B. Karunakaran, D. Mangalaraj and J. Yi, *Thin Solid Films* **480**, 213 (2005).
- 5) 川原村敏幸 京都大学博士後期課程論文 (2008).

3. 総合研究所科学研究費採択奨励研究報告 (2015年度)

多剤耐性克服活性を有するセコスリキシドの合成研究 および医薬化学的展開

生命化学科 教授
南雲 紳史

近年、優れた抗癌剤が次々に開発され癌の化学療法は目覚ましい進歩を遂げた。一方で、多剤耐性という深刻な問題が顕在化してきた。これは、臨床効果が得られた抗癌剤を連続して投与するうちに、腫瘍細胞があらゆる抗癌剤に対して効かなくなる現象である。多剤耐性の分子機構解明が進むに伴い、耐性を獲得した癌細胞の細胞膜上には、P糖タンパクをはじめとするトランスポーターが過剰に発現していることが明らかになっている。このタンパクは細胞内に入り込んだ抗癌剤を細胞外に排泄するポンプの役割を担っている。正常細胞においてもその細胞膜上に存在し、異物排泄の役割を果たしているが、その分布量ははるかに少ない。抗腫瘍活性も有することが知られているコルヒチンはこの輸送タンパクの代表的なターゲットである。埼玉県の土壌から採取された *Saccharothrix* sp. CF24 の大規模発酵液から単離されるセコスリキシドは、コルヒチン耐性 KB 細胞に対して、コルヒチンの共存下で殺細胞活性 (IC_{50} 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$) を示すことから、多剤耐性克服薬開発上の新たなリード化合物として興味深い。しかし、天然からは極微量しか得られないうえ、発見後訳 20 年間、化学合成も確立されていなかった。ごく最近報告者らは、セコスリキシドの初の全合成に成功した。しかしながら、その工程数は 40 工程近くを要することから、得られた量も極わずかであり、創薬研究への展開を図るには程遠い状況であった。このような背景から、生物活性試験ならびに作用機序の解明に資することを目的とし、より効率的な第二世代合成を確立することでセコスリキシドの大量供給を実現することを目指した。

ところで、以前報告者らが開発した **2 級エポキシアルコールの有機銅試薬による位置選択的開環反応**を用いれば、所望の立体化学を有する 1,3-ジオールを効率的に合成することができる。そこで本手法を鍵工程として 2 度利用したところ、9 工程減らすことができ、全工程収率も 20 倍近くまで向上させることができた。その結果、セコスリキシドを約 30mg 手にすることができた。また、2,2-ジメチルセコスリキシドの合成にも成功した。さらに現在、13 位が逆配置のジアステレオマーの合成も、残り 2 工程で完成するところまでできている。

今後さらに、種々の誘導体を合成し、同時にそれらの抗腫瘍活性を調べていく。また、標的分子を探索するために、この化合物をベースにした蛍光プローブの開発も行う予定である。

抗ウイルス薬を目指した新規チエタンヌクレオシドの合成研究

生命化学科 准教授

安井 英子

文明の発展に伴い、これまでには人類が出会わなかった新たなウイルスに罹患する危険性が高まっており、新しい抗ウイルス薬の開発につながる研究は今後も重要な課題である。申請者はこれまでにチエタン環（硫黄原子を含む四員環）を糖部位に有する新規ヌクレオシドの合成を行い、合成した化合物が抗 HIV 活性を有することを確認している。しかし、現在の合成法では収率が低く、様々なウイルスに対する評価を行うために十分な量を速やかに供給することができない。そこで、新たに[2+2]光環化反応を利用して効率よくチエタンヌクレオシドを合成できないかと考えた。チオカルボニル化合物とアルケンを用いた[2+2]光環化によってチエタン化合物を合成する例はいまだ報告例が少なく、また本反応を利用してチエタンヌクレオシドを合成した例はない。

まず、報告例（反応式1）に基づいたチオベンズアルデヒドとアレンからの[2+2]光環化反応の追試を計画したが、原料のチオベンズアルデヒドの合成が成功せず（反応式2）、原料基質を変更することとした。チオアルデヒドではなくチオケトンを得ることを目指し、ベンゾフェノンにローソン試薬と反応させたところ、わずかではあるが目的のチオケトンが生成した（反応式3）。しかし、精製することが困難であったこと、また、化合物が分解しやすいことから、この基質の利用も断念した。

そこで、市販のチオベンズアミドを用いて[2+2]光環化反応を検討した（Table 1）。アルケンとして、フマル酸ジメチルおよびメトキシアレンを用いて、ジクロロメタンもしくはトルエン中で反応を行った。Entry 1~4において、複数の化合物が新たに生成したものの、目的のチエタン環化合物を認めることはできなかった。チオアミド基の窒素原子をアセチル基で保護した基質でも同様の反応を試したが、ジクロロメタン中では全く反応が進行せず、トルエン中で生成した化合物中にも、目的のチエタン化合物はなかった。

現在のところ、チオカルボニル化合物とアルケンを用いた[2+2]光環化によってチエタン化合物を得ることに成功しておらず、改善策が必要である。

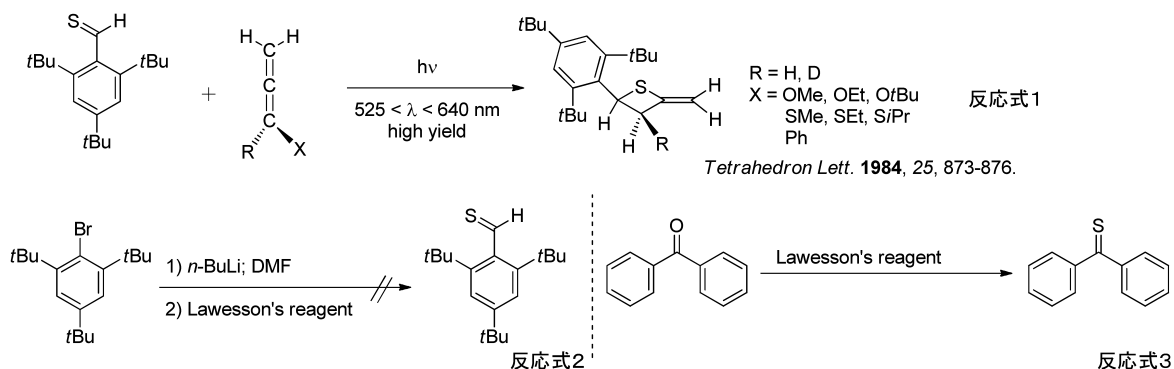


Table 1) Results of [2+2] cycloaddition reactions

entry	thio carbonyl compound	alkene	solvent	additive	time	products
1			CH ₂ Cl ₂	—	20 min	several spots
2			toluene	—	1 h 15 min	several spots
3			toluene	Rose Bengal (光増感剤)	1 h 40 min	several spots
4			toluene	—	3 h 50 min	several spots
5			CH ₂ Cl ₂	—	4 h	no reaction
6			toluene	—	3 h 30 min	several spots

全ての反応は、高圧UVランプの照射下に行った。

マウスキチン分解酵素 AMCase の消化酵素としての機能の検証

生命化学科 教授

小山 文隆

キチンは、 β -1,4 結合した *N*-acetyl-D-glucosamine (GlcNAc) の直鎖の重合体で、真菌類、甲殻類、昆虫の主な構成成分として自然界に膨大量存在するバイオマスである。これまで、ほ乳類にとって、キチンは分解できないもの(食物繊維)とみなされている。キチナーゼはキチンを加水分解する酵素である。マウス酸性哺乳類キチナーゼ (acidic mammalian chitinase, 以下 AMCase) は、胃で多量に発現し、胃の条件である pH 2 で最も活性が高く、その強酸条件下での顕著な安定性を示すことが報告されている。さらに、中性付近でも弱いながらも活性があることが報告されている。従って、キチンが消化管、特に胃で消化されると考えられている。しかし、AMCase が酸性条件下で主要な胃の消化酵素であるペプシン、中性条件下でトリプシンとキモトリプシンの存在下でキチン分解活性を維持しているかどうか検討した例は報告されていない。

本研究では、AMCase が酸性条件下で主要な胃の消化酵素であるペプシン、中性条件下で、トリプシンとキモトリプシンの存在下でキチン分解活性を維持しているかどうか検討した。多くの胃粘膜可溶性タンパク質は、胃と腸の消化酵素によって分解されてしまった。しかし、マウス AMCase は pH 2.0 でペプシン、pH 7.6 でトリプシンとキモトリプシンに対して安定に存在し、キチン分解活性を維持していた。このことから、マウス AMCase は、強酸性でペプシン、中性でトリプシンとキモトリプシンに対して耐性があり、キチナーゼ活性を維持していることが示唆された。

パルス熱源による非定常温度分布を考慮した磁生体の形状および磁化制御に関する研究

機械理工学科 教授
武沢 英樹

本研究では、着磁後の永久磁石に放電加工やレーザ照射により、磁化の制御と形状の制御とを「同時に」、あるいは「個々に」行うことを最終目的としている。そのなかで、角形磁石の中央部に底付き穴加工を行うと、加工面に対向する未加工面の中央部が転極し、磁極のパターニング現象が確認された。その現象の詳細を確認した。

従来、磁石に形状加工を行う場合は粉末冶金法で成形した後、研削加工などで形状加工を行い、その後の最終工程で着磁がなされる。それに対して放電加工を用いた形状加工では、着磁した磁石に対して直接形状加工が可能である。そこで、両者の違いを比較した。実験に用いたネオジウム磁石は Nd-42、推奨使用温度 80°C 以下、初期表面磁束密度 360 mT であり、10×10×5mm の角形状である。形削放電加工機（ソディック製 AM3L）を用いて、直径 3mm の銅電極を正極性とし、N 極面の中心から穴深さ 2.5mm、3.5mm、4.5mm の 3 種類の加工を行った。放電条件は表 1 中の No.1、仕上げ加工条件を用いた。磁束密度の測定は加工後磁石が常温に戻った後に、加工穴対向面中心部（S 極面）にテスラメータのホール素子を密着させて計測した。それに対して、同一磁石の着磁前のサンプルを入手し、同様に放電加工で穴加工を行い、その後飽和状態にまで着磁を行った。着磁磁石に対して直接放電加工を行うと、2.5 mm 穴深さでは約 60mT[S 極]、穴深さ 3.5mm 及び 4.5mm では転極現象が発生し約 50mT[N 極]となった。一方、着磁前の磁石素地に穴加工を行い、その後着磁を行った磁石では、2.5mm 穴深さでは約 320mT[S 極]、3.5mm 穴深さでは約 270mT[S 極]、4.5mm 穴深さでは約 90mT[S 極]と、いずれの場合も、転極現象を示すことはなかった。従来の穴あき磁石では、後者の磁束密度しか得られなかったが、着磁磁石に放電加工で穴加工を行えば、同一形状の磁石においても、磁束密度が異なる磁石を実現することができる。これより、磁石への放電加工による着磁パターニングが可能になることがわかる。図 1 に、着磁磁石に 2.5 mm 穴加工を行ったサンプルの S 極面（加工穴対向面）全面を測定した磁束密度分布を示す。S 極面は形状的には平坦であるが磁氣的には中央部が N 極に転極している多極磁石であることがわかる。図 1 には、同様の電極を用い同一の放電条件で 4 カ所の深さ 2.5mm 穴を加工した際の、対向面の磁束密度分布を示す。S 極面に 4 カ所の N 極島が発生しており、複雑なパターンニングとなっている。ただし、本加工法では転極した場合でも磁束密度の絶対値は、初期磁束密度の大きさにまで至らないことが課題である。

表 1 放電加工条件

	Discharge current (A)	Pulse duration (μs)	Pulse interval (μs)	D.F (%)
No.1	5	32	32	50
No.2	20	128	128	50

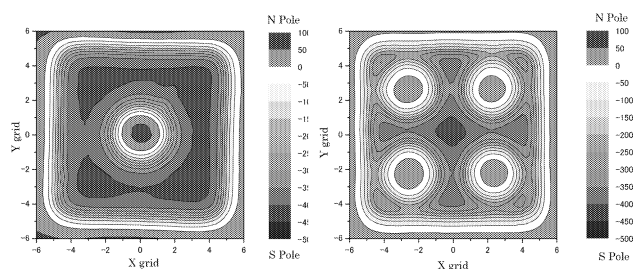


図 1 S 極面の磁束密度分布の例

電子陽電子衝突でのトップ対生成に対する輻射補正と イベント生成コードの開発

基礎・教養教育部門 教授
加藤 潔

高エネルギーの素粒子反応に関する輻射補正を計算するためには多数のファインマン図形を計算する必要があり、相対論的場の理論における摂動計算の自動化が必要である。既にダイアグラム生成は可能となっているので、2ループ以上の自動化を進めるために必要な汎用ループ積分ライブラリの開発に着手した。2ループ以上のループ積分は一般的な外線や内線の質量についてはまだ汎用の手法はない。このため、筆者を含む研究グループでは数値的な手法により、この問題を解決すべく、Direct Computation Method と呼ぶ、新しい数値手法を提案している。この手法の有効性を検討するため、各種のループ積分を処理してテストしているが、最近、繰り込み計算に必要な紫外発散部分と有限部分の分離も数値的に可能であることが示された。従来、繰り込みは発散部分を手計算で分離していたが、このやりかたで別の可能性が開けてきたことになる。

本奨励研究費を活用して、このような、計算の可能性について、ACAT2016 国際会議に参加し、研究発表と専門家の間での研究交流を行った。発表内容は [1] である。また、今までの一連の研究をまとめるために、Western Michigan University へ出張を行い、共同研究を行っている数学者たちと意見をかわし、まとめの論文の準備を始めることにした。これは [2] として現在も準備作業中である。現在のところ、2点関数にたいしては4ループまでの計算が、2ループにおいては外線が4点関数までが計算できて結果も解析的なものと一致していることを確認している。

論文

[1] K Kato, E de Doncker, T Ishikawa, J Kapenga, O Olagbemi and F Yuasa, “High Performance and Increased Precision Techniques for Feynman Loop Integrals”, ACAT2016 (2016年1月, チリ) で発表, Proceedings に掲載予定(Accepted)。

[2] E de Doncker¹, F Yuasa², K Kato³, T Ishikawa², J Kapenga¹, O Olagbemi¹, “Regularization using Numerical Extrapolation for Finite and UV-Divergent Loop Integrals”, 準備中。

MEMS計測技術を利用した沸騰および凝縮熱伝達に及ぼす濡れ性の影響の定量化

機械工学科 教授
大竹 浩靖

本研究は、沸騰熱伝達、特に、膜沸騰の崩壊温度条件（MHF点とも呼ばれる）および凝縮熱伝達、特に、滴状凝縮面の実現（プロモータとも呼ばれる）に多大な影響を持つと言われ続けている『(液体と固体面と気相、三相間の)濡れ性』を、近年急速に技術革新した（かつ、安価で手軽に利用できる）各種MEMS計測を駆使し、これを定量化するものである。すなわち、これまで、『濡れ性の定量的評価には、多くの場合、“平衡接触角”が用いられてきた』が、『これに替わり得る新たな物理量』をMEMS計測技術を利用して、明らかにするものである。

具体的には、銅表面上に”Cr”、“Ag”、“Pb”、“Cu”、“Ti”のスパッタリング加工を施した表面を使用し凝縮実験を行い、凝縮形態（膜状凝縮か滴状凝縮か）を明らかにした。さらに、シリコンウェハー上に同一金属のスパッタリングを施した表面を作製し、それらの表面性状を、レーザー顕微鏡および原子力間顕微鏡（AFM）により測定し、それら金属薄膜表面の表面粗さと吸着力を定量化した。かつ、接触角計にて、接触角も計測した。

その結果、

- (1) “Cu”、“Ti”面では膜状凝縮（ただし、“Cu”面は、初期には滴状凝縮。20時間後、膜状凝縮に遷移。“Ti”面では、常に、膜状凝縮）を示し、“Cr”、“Ag”および”Pb”面では、24時間滴状凝縮を維持した。
- (2) ”Cr”、“Ag”、“Pb”、“Cu”、“Ti”面の内、接触角が高い（約70度以上）金属表面は滴状凝縮、接触角が低い（約70度以上）表面は膜状凝縮を示した。
- (3) AFM計測を通し、表面吸着力が高い金属表面は膜状凝縮、また低い表面は滴状凝縮を示す、
ことを明らかにした。

以上、マクロ計測値である接触角をマイクロ計測値である表面吸着力と相関づけることが可能であることを示し、濡れ性が凝縮形態に及ぼす影響を定量化した。

脱硫廃棄物を利用した大規模植林技術の地球温暖化及び 大気汚染削減効果の検討

環境化学科 准教授
酒井 裕司

中国では経済発展および工業発展に伴う環境問題ならびにエネルギー問題が深刻化しており、中国に適合した対策技術の開発および導入が喫緊の課題となっている。本研究では、二酸化硫黄(以降、SO₂)における大気汚染防止と健康被害軽減のために、大規模火力発電所などへの脱硫装置と民生用脱硫技術法としての石炭バイオブリットに着目して開発および脱硫廃棄物の有効利用を検討してきた。またこれらの技術開発と並行して、技術導入に伴う大気汚染改善、砂漠化土壌改良などの環境影響、脱硫技術導入に伴う経済性効果、さらに脱硫技術導入に伴うSO₂削減による健康影響を評価可能な基盤の構築を行っており、統合方法の検討およびサブモデル精緻化とシナリオ分析を行った結果を報告する。

これまで脱硫技術導入に伴う環境影響、経済性、健康影響評価基盤の構築を行ってきたが、中国遼寧省瀋陽市での呼吸器系疾患における患者数を大気拡散モデルによるSO₂濃度変化と結合して評価を行った。瀋陽市における4つのシナリオ(1:脱硫技術導入無し、2:生活利用石炭の石炭バイオブリケットへの代替、3:湿式脱硫プロセスの大規模プラントへの導入、4:シナリオ2+3+中小規模プラントへの簡易湿式脱硫プロセス導入)別に評価した結果(Fig. 1(a)~(d))、シナリオ4にてSO₂濃度(最大:44、最低:6、平均:25(ppb))(Fig.1(d))となり、平均濃度にてシナリオ1の75%削減を達することが出来、中国大気質SO₂濃度基準値と等しいレベルまで削減出来た。さらにSO₂濃度における健康被害患者数を1993年から2020年まで推算した結果(Fig. 2(a)~(d))では、シナリオ4では他のシナリオと比較して減少傾向になることを推算出来た(Fig. 2(d))。さらに上記統合モデルにおけるCO₂評価方法の検討と脱硫廃棄物での大規模植林の実証結果を調査し評価手法について検討を行った。

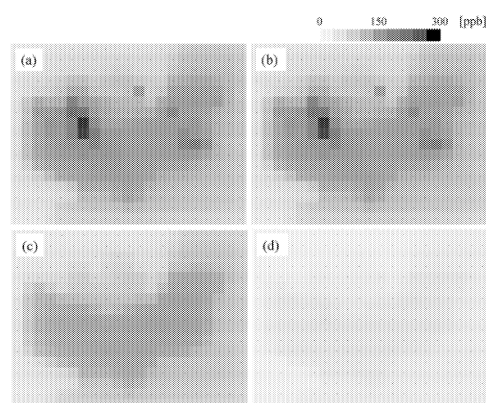


Fig. 1 シナリオ別におけるSO₂濃度分布結果

(中国瀋陽市)(シナリオ1:(a), 2:(b), 3:(c), 4:(d))

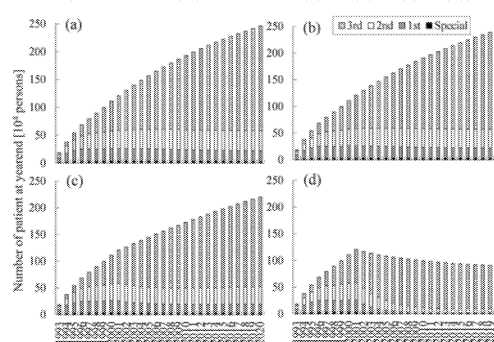


Fig. 2 シナリオ別における年度末患者数変化

(1993-2020)(シナリオ1:(a), 2:(b), 3:(c), 4:(d))

「系」としての空地再生から展開する動的な都市空間デザイン手法に関する研究

まちづくり学科 准教授
遠藤 新

近年アメリカ都市において空地を再生する都市デザインの手法として広まりつつある「街路の広場化」に関する様々な事例の成果と空間実態について、ポートランド市とロサンゼルス市の現地調査を行った。二つの都市において実績がある、**Pop-Up Shops**（フードカートによる街路の賑わいづくり）、**Green Streets**（街路植栽によるグリーンインフラづくり）、**Street Seats**（歩道および車道脇の休憩空間づくり）、**City Repair**（交差点のペイントによる広場づくり）、**Parklet**（車道脇の休憩空間づくり）、**Plaza**（道路の一部を閉鎖した広場づくり）の6種類のデザイン手法を今回の調査対象とした。

ポートランド市では**Pop-Up Shops**9箇所、**Street Seats**13箇所、**Green Streets**17箇所、**City Repair**5箇所がそれぞれ確認された。**Pop-Up Shop**は平面駐車場に配置して道路に対して開くタイプ、敷地内にクラスターをつくり複数台で囲んで中庭をつくるタイプが見られた。道路に対して開くことにより、道路に賑わいを与えることと待ちあいの人達のコミュニケーションを誘発する仕掛けになっていることが確認できた。

Street Seatsは店舗のテラス席として歩道設置型、パークレットとして車道設置型が見られた。昨年まで調査していたサンフランシスコのケースと異なりポートランドでは歩道型が多く見られた。雨の多い地域であるため屋根付きのパークレットも確認できた。**Green Streets**は雨水を貯留する植栽帯として整備されているだけでなく、地元アーティストによるアート作品とコラボしたデザインの植栽帯が3箇所において確認された。

City Repairはいずれも車道にペイントされているため、塗装の劣化が激しく広場としての雰囲気欠けていた。現地視察したうちの2箇所は1～2年おきに重ね塗りされていたようだが、やはり塗装の劣化は著しく、同プロジェクトの整備後の維持管理の難しさが確認された。

ロサンゼルス市では**Parklet**6箇所、**Plaza**4箇所がそれぞれ確認された。**Parklet**は植栽を撤去したパークレットが4箇所、仮囲いによって閉鎖されているパークレットが2箇所確認できた。植栽は維持管理コストと手間暇の問題がある。またロサンゼルスには良いストリートや**Sidewalk cafe**が多々あるので、コストのかかるパークレットの設置メリットが見いだせず撤去した可能性が考えられる。**Plaza**は、路地型、街角型、通常道路型があった。路地型プラザは両側の建物の雰囲気良くないこと、周辺の表通りにはカフェと歩道に居心地の良いたまり場があること等により、総じて居心地の良い雰囲気は見られなかった。表通りのカフェと歩道は、お金を払って使う場所としてのステータスがあるが、プラザはパブリックのための無料の空間である。無料の広場において何もせず座っていること自体が「お金が払えない人として見られる」というようなアメリカ都市の従来のパブリック概念からそのデザインは抜け出せていないように感じられた。一方で街角型の中には、賑わいはないが、お茶のできる場所、座って話せる場所、ぼさっとできる場所が適度な距離感で存在し、車道との関係、店舗との関係も良いプラザが確認できた。舗装の塗料は劣化していたが、ファニチャや植栽は手入れされて全体の雰囲気は良かった。以上の現地視察から、良いプラザの基本要件として、立地（プラザ前面に飲食店や食料販売などあり、裕福なneighborhoodであること）、雰囲気（サードプレイス感が高い場所の作り方、デザイン）が重要であるとの仮説が得られた。