

工学院大学  
総合研究所年報  
第28号 2020年度



令和4年2月発行

工学院大学総合研究所

RESEARCH INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY  
KOGAKUIN UNIVERSITY



## ニューノーマル時代の研究方法と今後について

学長 伊藤慎一郎

2020年1月にコロナウィルスの災禍が始まり2年目になります。まさかこれほど、人の行き来と経済活動が制限されるとは思ってもいませんでした。しかしその影響で社会はICTの進展によりDXが進み、遅れていたといわれる日本のイノベーションの加速が進み、いわゆる「with コロナ」・「after コロナ」における新たな生活様式、「新しい日常（ニューノーマル）」への移行が求められています。本学でもノーマル移行に向けたデジタルインフラ作りも進んでいます。

今回、本学におけるニューノーマル時代の研究方法についての考えを下記にまとめました。

DXに代表されるニューノーマル時代ではありますが、本学の研究のベースは実学のために「古い日常（オールドノーマル）」は捨てがたいものです。オールドノーマルとの共存においてはCOVID-19対策が重要です。

閉鎖空間になりがちな研究室・実験室にはCOVID-19対策には万全を期していただきたいと思えます。特に空調の行われている夏場、冬場においては居室と外気との温度と相対湿度をこまめに測定しながら、換気の窓幅の調整を行って下さい。

教員にとっての研究補助者でありかつ共同研究者でもある学生とのコミュニケーションにおいては対面での機会は以前に比べて大幅に減りました。それを補完するためのコミュニケーションツールの充実が重要です。特にイメージの伝達は不可欠です。研究におけるコミュニケーションは双方向で成り立ちます。ZOOM、スマートフォンによって、メッセージやメール、データのみならず音声、動画像にやりとりは当然ですが、学生、教員ともにペンタブレット・液晶タブレットを活用し、アナログではありますが分かりやすい図面でのコミュニケーションを図り、何を何のために伝えるのか、目的を明確にして意思疎通にならないように心がけて下さい。

ニューノーマルにおいては夜中でもミーティングすることが容易になっています。対面が難しい今こそ、目的を共有したチームを作り、情報を積極的に集め、新たな成果を生むこともできます。大学の研究室を超えた活動も可能でしょう。いつでもどこでもの感覚が組織連帯感の醸成を生むと思えます。チームで「視野を広げ、学ぶ」とともに「全体を見渡し、自分の位置付けを考える」ことです。考えたことを「自分の言葉で伝え、関係を築く」。これを繰り返すPDCAサイクルを回すことでチームとして研究室としての成果を出して欲しいと思えます。物事を考え、情報を送受信する基礎力の底上げで、視野を広げるようご指導ください。YouTubeの活用による学生達の基礎力アップもご考慮ください。

COVID-19による研究の一時的な停滞から、ニューノーマルに研究方法を切り替えて、従前以上の教員皆様の研究成果を期待します。

## 新しい時代の課題に挑む

総合研究所 所長 野澤 康

2020 年度は新型コロナウイルス感染症の拡大という、これまでに私たちが経験したことのない災禍に見舞われました。大学の講義や様々な打ち合わせ・会議をオンラインで実施することに追われ、終始する 1 年だったかと思います。研究を進める上でも様々な制約がありましたが、本年報に掲載されているような多くの成果をあげることができたことは、とても素晴らしいことだと思います。

こうした新型コロナウイルス感染症だけではなく、近年、SDGs や脱炭素、エネルギー問題、先進国の超高齢化、発展途上国の人口増加、そして食糧不足など、私たちの住む地球全体で多くの課題を抱えて、それが顕在化してきています。国の代表が集まる国際会議でも様々な方策が議論されています。

考え方を変えれば、こうした課題はこれから私たちが取り組むべき研究テーマを示してくれていると見るができるでしょう。直接的にこれらの課題に取り組む研究もあれば、直接には関係がなさそうでも、間接的にその技術や知見が役に立つような研究もあるでしょう。本学には、150 を超える研究室があり、それぞれの研究室がひとつあるいは複数のテーマを持って研究を進めています。そのひとつひとつのテーマが地球的規模の課題に何らか関連を持って進められていると言っても過言ではありません。

また、これからの時代の課題に取り組むには、ひとつの分野で深く探究するだけではなく、他分野との連携も重要になります。「新しい化学反応」が必要とされるのです。本学学内での学部・学科の枠を超えた他分野との連携、大学・研究機関や企業といった学外他機関との連携など、様々なチャンネルで研究の輪を広げていかなければならないと考えています。

さて、本学の研究に関する情報発信は、例年ですと「JST 技術説明会」「りそな技術懇親会」「たましん技術説明会」「諏訪圏工業メッセ」「テクノトランスファーin かわさき」「おおた研究・開発フェア」「日中大学フェア」などで行っています。2020 年度は、実地開催もありましたが、オンラインや WEB 開催が多くなり、また一部は中止されてしまいました。さらに、毎年多数の研究を紹介している「イノベーション・ジャパン」には 27 件の研究テーマが採択され、こちらはオンラインで参加しました。次年度以降もこうした情報発信の場の開催方式は様々ありそうですが、積極的に参加して、本学の研究を発信していきたいと考えています。

2020 年度は、プロジェクト研究として新規課題 5 件、継続課題 9 件が進められました。また、科学研究費採択奨励研究は、71 名に研究費を配分しました。

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 伊藤慎一郎  
総合研究所所長 野澤 康

1. 総合研究所プロジェクト研究報告（2020年度研究終了）	
・大型蓄電池の新しい設置形態を実現する複相電解質を用いた全固体電池開発	
責任者 関 志朗	3
・キチン・キトサン・哺乳類キチナーゼの医薬工領域への新展開	
責任者 小山 文隆	19
・Non-destructive estimation of three-dimensional residual stresses for FSW joints using the eigenstrain methodology and X-ray diffraction	
責任者 小川 雅	29
・拡張ヒッグスセクターを伴う新物理学模型とその現象論的性質の探究	
責任者 進藤 哲央	39
2. 総合研究所プロジェクト研究報告（2021年度継続研究）	
・血管新生時の細胞外微小環境形成機構の解明	
責任者 辛 英哲	47
・屋内 IoT ステーションを実現する可視光給電・可視光通信システムの構築	
責任者 山口 智広	54
・光合成微生物によるバイオ燃料生産のための壁面培養法の開発研究	
責任者 油井 信弘	64
・非常時における拠点連携を考慮した音声通信トラフィック制御手法	
責任者 馬場 健一	71
・光駆動電荷輸送による全固体リチウムイオン電池の創製と水の光分解	
責任者 佐藤 光史	81
・環境調和型ナノファイバーを複合化した新規空気清浄用フィルタの開発	
責任者 中山 良一	91
・金属製膜による生体組織材料の再組織化促進技術の確立	
責任者 大家 溪	94
・顕著な生物活性を有するポリケチド-ペプチドハイブリッド天然物の全合成および活性増強を目指した構造改変研究	
責任者 南雲 紳史	98
・全固体電池のための新規導電性結晶化ガラスの開発	
責任者 大倉 利典	101
・生体内力の精密な推定に基づく高パフォーマンス・低疾患リスクな自転車ペダリング動作の解明	
責任者 桐山 善守	118

### 3. 総合研究所科学研究費採択奨励研究報告（2020年度）

- ・セルロースナノファイバー充填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……………131
- ・電荷輸送リチウムイオン太陽電池の創製と水の光分解  
佐藤 光史……………132
- ・LSDs 阻害剤の創製：LSD1 阻害剤の医薬展開およびLSD2 機能解明の基盤構築  
松野 研司……………133
- ・ジーゲルモジュラー多様体のトロイダルコンパクト化に対するケーラー・アインシュタイン計量の境界に沿った留数  
菊田 伸……………134
- ・自律分散制御によるサービス要求に応じた柔軟な全光ネットワークの構成手法  
馬場 健一……………135
- ・ゲージ結合定数統一が切り拓く大統一理論の現象論的探究  
進藤 哲央……………136
- ・非正曲率距離空間への等長埋め込み可能性について  
豊田 哲……………137
- ・体重を利用したエキセントリックトレーニングが高齢者の身体機能および血液成分に与える影響  
桂 良寛……………138
- ・容量性結合電極を用いた熱中症モニタの開発  
福岡 豊……………139
- ・3本らせんをとらないコラーゲンポリペプチドと腫瘍  
今村 保忠……………140
- ・サブ200nm半導体レーザの研究 ～ミストCVD法により岩塩構造MgZnOを成膜し200nm以下での発光に成功～  
尾沼 猛儀……………141
- ・小形回転機械の高周波入力を考慮した振動・騒音低減に関する研究  
大石 久己……………142
- ・小イオン半径元素を添加した酸化インジウム系超透明導電薄膜のさらなる低抵抗化  
相川 慎也……………143
- ・正浸透補助膜乳化法の開発  
赤松 憲樹……………144
- ・超大規模問題向け代数的多重格子法の最適化  
藤井 昭宏……………145
- ・ナノカーボン強化複合材料の界面接合状態に関する電子論に基づく研究  
屋山 巴……………146
- ・酸性キチナーゼのパラログの解析：祖先酵素の解析からの昆虫の家畜飼料化の推進  
小山 文隆……………147
- ・プラズマアクチュエータが誘起するスパン渦と縦渦を利用した風車流れの能動的剥離制御  
佐藤 允……………148
- ・理論的探求とバラック建築実測に基づく近現代都市空間の物質性に関する研究  
初田 香成……………149

## 2021度 総合研究所運営委員

学長	伊藤慎一郎 (機械工学科 教授)
総合研究所所長	野澤 康 (まちづくり学科 教授)
所長代理	鷹野 一郎 (電気電子工学科 教授)
大学院研究科長	雑賀 高 (機械理工学科 教授)
先進工学部 (生命・応化・環境) 互選	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	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	西村 一仁 (機械工学科 教授)
工学部 (電気電子) 互選	於保 英作 (電気電子工学科 教授)
建築学部 互選	久田 嘉章 (まちづくり学科 教授)
情報学部 互選	高橋 泰樹 (情報通信工学科 教授)
教育推進機構 互選	高見 知秀 (基礎・教養科 教授)
ソーラービークル研究センター長 (S V)	雑賀 高 (機械理工学科 教授)
共生工学研究センター長	長澤 泰 (総合研究所 特任教授)

## 2020 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 2020 年度
<b>・ 2020 年度研究終了</b>		
大型蓄電池の新しい設置形態を実現する複相電解質を用いた全固体電池開発	関 志朗	環境化学科 准教授
キチン・キトサン・哺乳類キチナーゼの医薬工領域への新展開	小山 文隆	生命化学科 教授
Non-destructive estimation of three-dimensional residual stresses for FSW joints using the eigenstrain methodology and X-ray diffraction	小川 雅	機械システム工学科 准教授
拡張ヒッグスセクターを伴う新物理学模型とその現象論的性質の探究	進藤 哲央	基礎・教養科 教授
<b>・ 2021 年度継続研究</b>		
血管新生時の細胞外微小環境形成機構の解明	辛 英哲	生命化学科 准教授
屋内 IoT ステーションを実現する可視光給電・可視光通信システムの構築	山口 智広	応用物理学科 准教授
光合成微生物によるバイオ燃料生産のための壁面培養法の開発研究	油井 信弘	生命化学科 准教授
非常時における拠点連携を考慮した音声通信トラフィック制御手法	馬場 健一	情報通信工学科 教授
光駆動電荷輸送による全固体リチウムイオン電池の創製と水の光分解	佐藤 光史	応用物理学科 教授
環境調和型ナノファイバーを複合化した新規空気清浄用フィルタの開発	中山りょういち	環境化学科 助教
金属製膜による生体組織材料の再組織化促進技術の確立	大家 溪	基礎・教養科 助教
顕著な生物活性を有するポリケチド-ペプチドハイブリッド天然物の全合成および活性増強を目指した構造改変研究	南雲 紳史	生命化学科 教授
全固体電池のための新規導電性結晶化ガラスの開発	大倉 利典	応用化学科 教授
生体内力の精密な推定に基づく高パフォーマンス・低疾患リスクな自転車ペダリング動作の解明	桐山 善守	機械システム工学科 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 2020 年度
セルロースナノファイバー充填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 教授
電荷輸送リチウムイオン太陽電池の創製と水の光分解	佐藤 光史	応用物理学科 教授
LSDs 阻害剤の創製： LSD1 阻害剤の医薬展開および LSD2 機能解明の基盤構築	松野 研司	生命化学科 教授
ジゲルモジュラー多様体のトロイダルコンパクト化に対するケーラー・アインシュタイン計量の境界に沿った留数	菊田 伸	基礎・教養科 准教授
自律分散制御によるサービス要求に応じた柔軟な全光ネットワークの構成手法	馬場 健一	情報通信工学科 教授
ゲージ結合定数統一が切り拓く大統一理論の現象論的探究	進藤 哲央	基礎・教養科 教授
非正曲率距離空間への等長埋め込み可能性について	豊田 哲	基礎・教養科 准教授
体重を利用したエキセントリックトレーニングが高齢者の身体機能および血液成分に与える影響	桂 良寛	保健体育科 准教授
容量性結合電極を用いた熱中症モニタの開発	福岡 豊	電気電子工学科 教授
3本らせんをとらないコラーゲンポリペプチドと腫瘍	今村 保忠	生命化学科 教授
サブ200nm半導体レーザの研究 ～ミストCVD法により岩塩構造MgZnOを成膜し 200nm以下での発光に成功～	尾沼 猛儀	応用物理学科 教授
小形回転機械の高周波入力を考慮した振動・騒音低減に関する研究	大石 久己	機械システム工学科 教授
小イオン半径元素を添加した酸化インジウム系超透明導電薄膜のさらなる低抵抗化	相川 慎也	電気電子工学科 准教授
正浸透補助膜乳化法の開発	赤松 憲樹	環境化学科 教授
超大規模問題向け代数的多重格子法の最適化	藤井 昭宏	コンピュータ科学科 准教授
ナノカーボン強化複合材料の界面接合状態に関する電子論に基づく研究	屋山 巴	応用物理学科 助教
酸性キチナーゼのパラログの解析：祖先酵素の解析からの昆虫の家畜飼料化の推進	小山 文隆	生命化学科 教授
プラズマアクチュエータが誘起するスパン渦と縦渦を利用した風車流れの能動的剥離制御	佐藤 允	機械理工学科 准教授
理論的探求とバラック建築実測に基づく近現代都市空間の物質性に関する研究	初田 香成	建築デザイン学科 准教授



# 1. 総合研究所プロジェクト研究報告

(2020年度研究終了)



## 大型蓄電池の新しい設置形態を実現する複相電解質を用いた 全固体電池開発

工学院大学 環境化学科 関 志朗

工学院大学 機械工学科 須賀 一博

工学院大学 応用化学科 大倉 利典

Development of All-solid-state Battery for Innovative Large-scaled Usages using Polymer /  
Inorganic Hybrid Electrolytes

Shiro Seki, Department of Environmental Chemistry and Chemical Engineering, Kogakuin University  
Kazuhiro Suga, Department of Mechanical Engineering, Kogakuin University  
Toshinori Okura, Department of Applied Chemistry, Kogakuin University

**ABSTRACT** : To improve the ionic conductivity and mechanical properties of polymer electrolytes, addition of inorganic powder has been broadly investigated. However, few composite electrolytes of a polymer and Na-conductive inorganic electrolyte with a high content of inorganic electrolyte have been reported. Composite solid electrolytes (CSEs) of a polyether-based polymer and inorganic  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  (NZSP) were prepared to utilize the advantages of both materials. The prepared CSEs exhibited increasing ionic conductivity with decreasing NZSP ratio (<50 wt%). Differential scanning calorimetry and Fourier transform infrared spectroscopy analyses indicated that this behavior was caused by the improved segmental mobility of polyether at low NZSP content, which promoted dissociation of the NaTFSA salt. Conversely, CSEs with high NZSP ratio showed decreased ionic conductivity because the aggregation of NZSP particles increased grain boundary resistance. With an Na metal electrode, the CSE with a high NZSP content (200 wt%) showed lower interfacial resistance and apparent activation energy compared with those of the NZSP-free system. The  $\text{Na}^+$  transference number of the CSEs was highest for that with a high NZSP content of 200 wt%. Higher NZSP content is therefore expected to realize faster charge transfer during the charge-discharge process than a lower NZSP content. All-solid-state Na-NaCoO<sub>2</sub> and Na-sulfur batteries containing the CSE with 200 wt% NZSP operated at 333 K with capacities of 115 and 170 mAh g<sup>-1</sup>, respectively.

### 1. はじめに

現在、一般に用いられる Li イオン電池や研究が進められている Na 電池の多くは、電解質に非水系電解液を使用し、有機溶媒が含まれるため、漏液による発火などの

危険性がある。そこで、難燃性・難揮発性なイオン伝導性固体電解質を適用した全固体電池が注目を集めている。ここで、用いられる固体電解質には、大きく無機系と高分子系に分けられる。

無機固体電解質の中でも、硫化物系固体電解質は Thio-LISICON (Thio-Li super ionic conductor)などが存在し、高いイオン伝導性を有することから、全固体電池へ

の適用が望まれている。Thio-LISICON は結晶性の固体電解質として比較的高いイオン伝導率を示し、特に Li-GeP-S 系と Li-P-S 系の化合物において室温で  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  以上と液系電解質に匹敵する値が報告されている。硫化物系では硫黄が高い分極率を持つために、格子間に存在するイオンの拡散を促進すると考えられている。更に、電極との界面形成において、硫化物系固体電解質はある程度の柔軟性を有するため、電極/電解質の加圧成形により比較的高い安定性が期待できる。また、この柔軟性に起因して固体電解質中の結晶粒界による抵抗(粒界抵抗)が著しく低いいため、全固体電池の高容量化に繋がる。しかし、硫化物系固体電解質は化合物を構成する元素に硫黄を用い、大気中に曝露した場合、硫黄と水分が反応し有毒ガスの硫化水素を発生させる。そのため、実用化の際、人への影響などが懸念され、製造工程や使用時の安全性の確保が必要となる。

一方、酸化物系固体電解質は大気中で安定的で高い安定性を有し取り扱いやすく、比較的高いイオン伝導性を示すため実用化が期待されている。ペロブスカイト型の  $\text{Li}_{1-3x}\text{Li}_3\text{TiO}_3(\text{LLT})$  や NASICON 型の  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3(\text{LATP})$ 、ガーネット型の  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{PO}_{12}(\text{LLZ})$  などが現在、精力的に研究されている。LLT は 1987 年に Li イオン伝導性を示すことが報告され、その後、室温で  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  と高いイオン伝導率を示すことが明らかになった。これは Nernst-Einstein の式から導き出される拡散係数で見積もると、Li-GeP-S 系と同等程度の値を示すため、高いイオン拡散性に依るものだと考えられている。LLT と同様に構成元素に Ti を有する LATP も室温で  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  と高いイオン伝導率を示すイオン伝導体として知られている。しかし、LLT や LATP などの固体電解質は、Li 金属負極により  $\text{Ti}^{3+}$  から  $\text{Ti}^{4+}$  に還元されるため電気化学的安定性が乏しいとされている。近年、数多く研究されている LLZ は Ti を含まず、Li 金属に対する耐還元性が高いため注目されているが、イオン伝導率は LLT や LATP と比較すると 1/10 程度の値を示す。LLZ は Li が規則配列した正方晶系が安定相として知られているが、伝導性 Li に対する束縛エネルギーも高くなるため、イオン伝導率が低くなると考えられている。そこで、近年は低い活性化エネルギーの実現を目的とする、LLZ に Al をドーブした  $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  が研究されており、 $x=0.25$  の組成で室温において  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  以上の値が報告されている。しかし、イオン伝導率は Al のドーブ量に敏感であるため、緻密な Li/Al の組成制御や雰囲気条件が必要という課題がある。酸化物系固体電解質は典型的な酸化物と同様に硬く脆い性質を有する。この性質に起因して、加圧成形による全固体電池の作製ができないことに加え、電極/固体電解質の安定的な界面形成は難しいとされている。従って、酸化物系固体電解質は電極との界面安定性および機械的強度に課題が残ると考えられる。

酸化物系において、Na-S 電池に用いられる

$\text{Na}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$  や高い大気安定性やイオン伝導率、電気化学的安定性を有する NASICON(Na super ionic conductor)型の  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}(\text{NZSP}; 0 < x < 3)$ 、硫化物系では  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  などが知られている。しかし、硫化物系では大気雰囲気下において水分と反応し有毒な  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを発生するため、根本的な安全性に懸念が残る。一方、酸化物系固体電解質は大気安定性が高く、有毒ガスを発生しないため製造工程におけるリスクが少なく、実用化が望まれている。特に、NZSP( $x=3$ )は 3 次元のかつ広い bottle-neck を有するため移動性 Na の活性化エネルギーが小さく、高いイオン伝導率が期待できる。一般的に、酸化物系固体電解質では焼結法によるペレット体を作製し電池に適用した場合、粒内に比べ高い粒界抵抗が発現し、電極とは固-固界面が形成され点接触となるため、高い界面抵抗が予想される。また、電気自動車など振動環境下への適用を想定すると、粒界割れを起因とする固体電解質の破損が考えられる。NZSP において、高い粒界抵抗、即ち、低いイオン伝導率を改善するために、Zr サイトの希元素による置換、ホウ素系ガラスの添加による粒界接合、焼結工程改善による焼結密度の向上などの取り組みがされている。また、正極-固体電解質ペレットと負極-固体電解質ペレットを作製し、その後それぞれのペレットを一体化焼結することで、電極/電解質界面の接合性を向上させた試みもある。しかし、異相界面には空隙がわずかに存在し、室温付近で稼働可能な酸化物系全固体電池の実現には至っていない。更に、有機電解液を正極/電解質界面に加えた Na/ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  セルや電極界面に高分子固体電解質を導入した Na/ $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  セルなどが報告されているが、これらの詳細な電池特性に関する報告例は少ない。

polyethylene oxide (PEO)にアルカリ金属塩を溶解させた系に代表され、高い柔軟性・形状自由度を持つ高分子固体電解質(SPE)はイオン伝導性を有するため、研究されてきた。SPE においてイオン伝導はエーテル酸素と強く配位したカチオンが高分子のセグメント運動と協同的に輸送されることで発現する。しかし、一般的にカチオン輸送の緩和時間はこのセグメントの運動性に大きく依存するため、無機固体電解質と比較して低いイオン伝導率を示すことが知られている。更にイオン伝導性はガラス転移温度( $T_g$ )以上の温度で現れ、高分子の自由体積に大きく依存するため、低い  $T_g$  を有することが求められる。他方で、SPE は高い柔軟性を有するため電極との界面接合性が良く、特に Na などのアルカリ金属負極に対しても電気化学的に安定な界面を形成するため、全固体電池に適用した例が報告されている。更に、SPE のイオン伝導率と機械的強度を向上させるために、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{BaTiO}_3$  などの酸化物粒子を約 10wt.%以下の割合で複合化する取り組み(無機フィラー)が行われてきた。無機フィラーは高分子中に分散させることで、応力が分散し機械的強度が向上するとされている。また、イオン伝導において、無機フィラー粒子の表面電荷とカチオンが弱く

相互作用することで、局所的な移動度が増加し、イオン伝導率の向上に寄与すると考えられている。しかし、酸化物フィラーは一般的に著しいイオン伝導率の向上に繋がらず、液系および無機固体電解質を越える伝導性を有するものは報告されていない。そこで、近年、Li 伝導性固体電解質を中心としたイオン伝導性を有する無機固体電解質を高分子電解質に複相化した研究例が報告されてきている。Na 系においては、ポリエーテル系高分子に NZSP や  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  などを加えることによる、イオン伝導率や電気化学的安定性が報告されているが、それらは無機固体電解質の複相量が約 100wt.% 以下の場合が多い。

そこで、本研究ではポリエーテル系高分子と NZSP の複相化による「高分子/無機複相固体電解質(CSE)」を創製し、複相化が物性、電気化学的特性、Na 金属負極との界面特性に与える効果を包括的に調査した。更に CSE を適用した Na 系全固体電池を作製および電池特性の評価を行うことで、充放電動作の実証および CSE が与える影響について議論した。

## 2. 実験

### 2. 1 ポリエーテル系高分子/NZSP 複相固体電解質の作製

全てのサンプルは Ar 雰囲気下のグローブボックス ( $[\text{H}_2\text{O}] < 0.1\text{ppm}$ ,  $[\text{O}_2] < 10\text{ppm}$ ; 美和製作所) 内で調整した。CSE はポリエーテル系高分子の TA-210(EO:PO=8:2; 第一工業株式会社)、Na 塩の  $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (NaTFSA; キシダ化学)、NZSP 粉末 (株式会社豊島製作所) から作製された。これらの原料に光重合開始剤の 2, 2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA) に加え、acetonitrile(富士フィルム和光純薬) 中で混合・攪拌 (30°C, 80rpm) した。溶媒を留去するために 12 h の真空乾燥を行い、得られた混合溶液ガラス板にキャストおよび密閉した後、UV 照射 (中心波長: 365 nm; セン特殊光源) によるラジカル重合により CSE 膜を得た。本研究では、高分子に対する NZSP の複相量を 0~300wt.% とした。

### 2. 2 Na 箔の作製

グローブボックス内において Na ingot (Sigma Aldrich, 99.95%) のアンプル瓶上部をガラス切りで切断後、ホットスターラーで約 150 °C で加熱し溶解させることで、マイクロピペットを用い、無極性溶媒の Heptane (Wako, 99%) に滴下して Na ショットを得た。この Na ショットを 1~2 粒程度と少量の Heptane をユニパックに入れ、インイーター用セルを使い押し潰し、ポンチで打ち抜くことで Na 箔を作製した。

### 2. 3 キャラクターゼーション

NZSP 粉末は結晶構造の同定および粒子形態の観察をそれぞれ X-ray diffraction (XRD; リガク、MiniFlex600)、

Scanning electron microscopy (SEM; 日本電子) により行った。また、CSE の断面を SEM 観察および Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) により複相前後の状態を確認した。XRD は、印加電圧: 40 kV、電流値: 15 mA、スキャン範囲: 0~140 deg.、スキャン速度: 0.1 deg min<sup>-1</sup>、X 線波長: CuK $\alpha$  (1.541862 nm) の条件で行った。

### 2. 4 熱物性

熱物性は Difference scanning calorimetry (DSC; リガク、DSC8230) において、N<sub>2</sub> ガスフロー下で、173 K を 5 分間維持した後、10°C min<sup>-1</sup> の昇温速度で評価した。この際、Ar 雰囲気下のグローブボックス内において Al パンに CSE を  $\phi 3$  mm に打ち抜き、封入して測定セルとした。

### 2. 5 分光分析

ポリエーテル系高分子-NZSP および NaTFSA-NZSP の分子間相互作用を調査するために Fourier transformation infrared spectroscopy (FT-IR; 日本分光、FT/IR-4700) と Raman spectroscopy (Raman; 日本分光、NRS-3100) の測定を行った。FT-IR では、測定範囲: 650~7000 cm<sup>-1</sup>、積算回数: 256 回の条件で行い、重合後のサンプルは Attenuated total reflection (ATR) 装置を用いて測定した。その際、バックグラウンドデータを Ar ガスとし、測定データから差し引いた。サンプルデータの測定において、プレビューデータが安定したスペクトルを示した後に、測定を開始した。解析は日本分光のスペクトルマネージャーを用いて、CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O 減算、ベースライン補正、ATR 補正、カーブフィッティングを行った。カーブフィッティングは、1000~1250 cm<sup>-1</sup> の範囲で行い、残渣二乗和が 0.005 以下になるまで積算した。Raman 測定では、露光時間: 120 s、積算回数: 20 回、測定範囲: 100~1500 cm<sup>-1</sup>、中心波数: 650 cm<sup>-1</sup>、励起波長: 532 nm の条件で行った。また、蛍光が弱いサンプルは減光器: オープン、それ以外のサンプルは適切な減光器を用い、測定毎にビーム強度を記録した。校正データは標準試料の polypropylene シートより測定・作成し、その後測定データに対して横軸補正を行った。測定の際、あらかじめ CCD カメラでビーム照射位置を決め、十分な強度のプレビューデータが得られてから測定を開始した。

### 2. 6 LSV/CV 測定

CSE の電気化学的安定性を調査するために、耐酸化性試験として Linear sweep voltammetry (LSV)、耐還元性試験および Na の溶解/析出試験として Cyclic voltammetry (CV) 測定をそれぞれ行った。測定は working electrode に Ni 柱 ( $\phi 13$  mm)、counter electrode および reference electrode に Na 箔 ( $\phi 13$  mm)、CSE フィルム ( $\phi 12$  mm,  $t 0.1$  mm) を Ar 雰囲気気密セルに封入し行った。測定条件は LSV で電圧範囲: 0 V (OCV)~6 V、掃引速度: 0.1 mV/s とした。CV では、電圧範囲: 0 V (OCV)~-0.5 V~1.0 V、掃引速度: 1 mV/min で行った。

## 2. 7 イオン伝導率

イオン伝導率 ( $\sigma$ )は電気化学インピーダンス測定 (EIS ; Bio-Logic, VSP)により得られた Nyquist plot から式 (1)を用いて算出した。EIS は印加電圧を 100 mV、周波数を 200 kHz~10 mHz として測定した。本測定は Ar 密閉型セル、電極の SUS、サンプルの CSE フィルム (厚さ:500  $\mu$ m)を用いた。

$$\sigma = \frac{S}{RL} \quad (1)$$

ここで、 $S$  は電極面積、 $R$  は実験から得られた実抵抗、 $L$  は電極間距離、即ち、CSE の厚みである。また、複数の抵抗成分を有する場合には等価回路モデルおよびフィッティングソフト (EC-Lab, Z Fit)を用いて  $R$  を算出した。また、NZSP pellet ( $\phi$  12 mm,  $t$  1 mm)を測定する際には、pellet 側面をマスキングし、Au を 100 nm 程度蒸着させ、電極との接合性の向上を図った。電極には Pt 箔をノンブロッキング電極として用い、周波数:32 MHz~10 mHz、印加電圧:300 mV、温度範囲:25  $^{\circ}$ C~150  $^{\circ}$ C の条件で測定した。

## 2. 8 電極界面特性

Na 金属負極/CSE の界面安定性は 60 $^{\circ}$ C における [Na|CSE|Na]対称セル(CSEの厚さ:100  $\mu$ m)に対する EIS 測定から得られる界面抵抗 ( $R_i$ )で評価した。EIS を 5 時間ごとに印加電圧を 200 mV、周波数を 200 kHz~10 mHz の条件で測定を行い  $R_i$  の経時変化を観察した。Na 金属/CSE の界面が安定化した後、 $R_i$  の温度依存性を測定し、この傾きから Arrhenius 式(2)および式 (3)を用いて活性化エネルギー ( $E_a$ )を算出した。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (3)$$

ここで、 $k$  は反応速度定数、 $A$  は頻度因子、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度である。また、本研究において  $k = 1/R_i$  として計算した。また、 $R_i$  が一定値を示した後、同じ Na 対称セルに対して 200 kHz~10  $\mu$ Hz の低周波域まで測定をすることで、CSE のバルク抵抗 ( $R_b$ )と拡散抵抗 ( $Z_d$ )を得た。得られた値を式(4)に代入することで、CSE の Na イオン輸率 ( $t_{Na^+}$ )を算出し、Na イオンの輸送特性を評価した。

$$t_{Na^+} = \frac{R_b}{R_b + Z_d} \quad (4)$$

## 2. 9 電池評価

CSE を適用した Na 系全固体電池の性能を評価するために、全固体 Na-S 電池および全固体 Na 電池を作製した。全固体 Na-S 電池において、複合正極の重量比は活物質の Sulfurized-polyacrylonitrile (SPAN)、導電助剤の Ketjen black (KB)、バインダー高分子がそれぞれ 75:5:20 となるようにした。バインダー高分子には P (EO/MEEGE)と

NaBF<sub>4</sub>を Acetonitrile 中で溶解させ、使用した。SPAN と KB をメノウ乳鉢で混練し、バインダー高分子を加えた後、ペーストミキサーで攪拌することで複合正極スラリーを得た。このスラリーを Al 集電体に厚さ 50  $\mu$ m で塗工し、 $\phi$ 16 mm に打ち抜き、圧着後に真空乾燥 (12 h)による水分・溶媒の留去を行い正極シートを作製した。得られた正極シート、CSE フィルム ( $\phi$ 19 mm)、Na 金属負極 ( $\phi$ 16 mm)をコインセル (CR2032)に封入し、[Na|CSE|SPAN]電池とした。この電池は 90 $^{\circ}$ C で 1 週間熱処理をすることで、電極/CSE 界面の接合性向上を個試みた。その後、3.3 V~1.0 V、C/20、60 $^{\circ}$ C の条件で定電流充放電試験を実施した。全固体 Na 電池では、活物質の NaCoO<sub>2</sub> (NCO)、導電助剤の Acethylene black、バインダー高分子が重量比でそれぞれ 82:5:13 となるように、全固体 Na-S 電池と同様の手順で複合正極の作製およびコインセルへの封入、熱処理を行った。この際、NCO は大気安定性が低いため全ての作製工程を Ar 雰囲気下のグローブボックス内で行った。作製した[Na|CSE|NCO]電池は 4.0 V~2.0 V、C/20、60 $^{\circ}$ C の条件で定電流充放電により評価された。

## 2. 10 電池の劣化挙動の評価

2.9 項と同様に全固体 Na 電池を作製し、60 $^{\circ}$ C で充電状態を維持した状態で一定時間間隔で EIS をを行い、電池の内部抵抗を測定した。充電は 4.0 V、C/50 の条件で実施した。EIS は 4.0 V の定電位状態で、周波数:200 kHz~10 mHz、印加電圧:200 mV の条件で測定した。

## 2. 11 高エネルギーX線回折測定

CSE 内部の長距離周期構造および相互作用を推定するために、SPRing-8 の BL04B2 ラインにて高エネルギーX線回折実験を行った。CSE 溶液を $\phi$  3 mm のガラスキャピラリーのグローブボックス中で充填し、エポキシ樹脂により封入した。これを UV 照射によりラジカル重合させることで、測定セルとした。また、粉末試料(NZSP)の場合は $\phi$  2 mm のキャピラリーを使用した。BL04B2 において X 線強度が 61.4 keV の照射光を用い、サンプル位置の x 軸および y 軸を調整することで、最も強い散乱光を検出したところで測定を行った。ビームラインの上流スリットは液系および高分子含有サンプルで-12.8 mm、粉末サンプルで-6.8 mm のものをそれぞれ使用した。ゴニオメーター( $\times$ 4)の走査角度を 0.02~9.001 deg.、interval を 0.02 deg.として測定を行った。得られた XRD パターンは igor を用いて解析を行った。その際、検出器の位置、照射エネルギー、測定ファイル名、ブランクデータファイル名、サンプルに含まれる各元素の原子番号および数、サンプル密度、キャピラリーの直径、サンプルの揮発量、分極因子を.txt 形式のインプットファイルとして作成した。これらの解析により、実空間における  $r$  に対する動径分布関数( $g(r)$ )を得た。この動径分布関数を用いて CSE 内の分子の周期構造および相互作用の推定を行った。



### 3. 結果と考察

#### 3. 1 NZSP 粉末のキャラクターゼーション

CSE に用いた NZSP 粉末のキャラクターゼーションを行うため、SEM および粉末 XRD によりそれぞれ、粒子形態の観察および結晶構造の推定を行った。XRD 粉末の SEM 像を Fig. 1 に示す。使用された NZSP 粉末は固相合成によって得られたバルク体を粉砕し、粒径を 10  $\mu\text{m}$  以下に制御・分級されているため、この粒径以下の粒子形態が観察された。NZSP は室温で斜方晶であると考えられるため、SEM 像において部分的に柱状の粒子がみられるのでは、この結晶系を反映していると推察される。また、ほとんどの NZSP は二次粒子以上の凝集体として存在することが示された。これらの凝集は粒子表面の静電電荷に由来し、高分子マトリックス中に NZSP 粒子を複相化させた際に、分散状態に関わると考えられる。Fig. 2 に  $\theta = 0 - 140^\circ$  における NZSP の粉末 XRD 測定の結果を示す。回折パターンは ICDD データベースより PDF 番号#202143 で同定を行い、比較的、ピーク強度比および回折角が一致したことから、本研究で用いた NZSP の主な結晶相は  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  相であることが示唆された。しかし、 $28.1^\circ$  および  $31.5^\circ$  付近に NZSP に帰属されない弱いピークが検出された。これは、NZSP の焼成過程で生成された  $\text{ZrO}_2$  が分相していると考えられ、データベースより  $\text{ZrO}_2$  (Baddeleyite ; #89426) と類似の回折パターンが確認されたことから、この相の存在が示唆される。NZSP および  $\text{ZrO}_2$  の 2 相が存在すると仮定して、Rietveld 法による解析結果を行った。このときの  $R_{\text{wp}}$  値および  $S$  値はそれぞれ、14.75% と 3.8071 であった。この Rietveld 法による解析よりサンプルに含まれる NZSP 相と  $\text{ZrO}_2$  相がそれぞれ、95wt% と 5wt% であることが示された。したがって、本研究で用いた NZSP 粉末は一定の割合で不純物として  $\text{ZrO}_2$  が存在した。さらに、NZSP 粉末の熱物性を調査するため、DSC 測定を行った結果を Fig. 3 に示す。約  $400^\circ\text{C}$  まで大きな熱量変化は観察されなかったことから、NZSP は室温から  $400^\circ\text{C}$  程度の高温域まで安定した構造をとると示唆された。しかし、約  $137^\circ\text{C}$  付近において、わずかな熱量の低下(吸熱ピーク)がみられた。このピークは NZSP が斜方晶から菱面晶に結晶構造が変態することに起因すると考えられる。NZSP

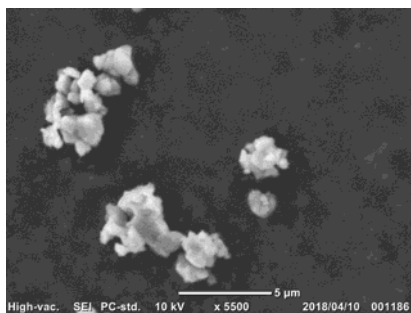


Fig. 1 SEM image of NZSP powder.

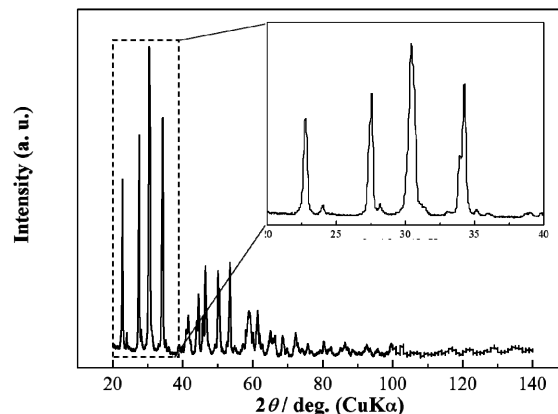


Fig. 2 Diffracted pattern of NZSP powder obtained by XRD measurement.

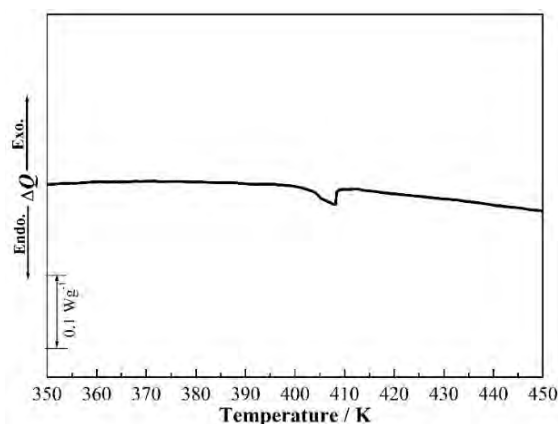


Fig. 3 DSC thermogram of NZSP powder.

の結晶構造変化は、 $\text{Na}^+$ 伝導性に大きく関り、この温度依存性を測定し Arrhenius プロットを適用した場合、イオン伝導率の傾きが変わることが示唆されている。従って、NZSP を含む電解質(CSE など)を  $130^\circ\text{C}$  を越える高温域で運用した場合、電解質全体のイオン伝導性も変化する可能性が考察される。

#### 3. 2 CSE の基礎物性

Fig. 4 に作製した CSE フィルム (NZSP 0wt.%, 30wt.%, 300wt.%)の外観、断面の SEM 像および 30wt.%における Zr, C に対する EDX のマッピング結果を示す。CSE は複相化により無色透明から白色に変化したことから、高分子に粒子が分散していることが示唆された。また、30wt.%の CSE では SPE より高い柔軟性を有していたが、300wt.%では CSE フィルムを曲げた際の剛性が増加した。Fig. 4 (g), (i)の断面 EDX マッピングより、明部として観察された粒子に Zr 元素、暗部に C 元素が多く存在するため、それぞれ NZSP 粒子と SPE に由来するものだと考えられる。Fig. 4 (d)~(f)において、高分子マトリックスに NZSP 粒子が分散し、複相量が増加するにつれて NZSP 粒子が密に充填されている事が分かる。Fig. 5 に NZSP 30wt.%における CSE の拡大した断面 SEM 像を示す。拡大された断面 SEM 像から、多くの NZSP 粒子は凝集体のまま高分子マトリックス中へ複相化されている様子が確

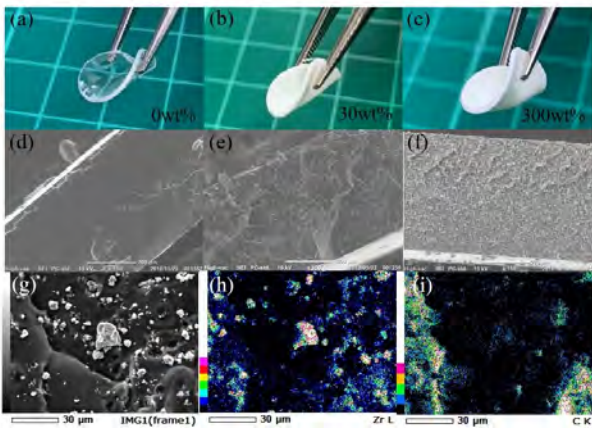


Fig. 4 Appearances of CSE (a)~(c), SEM images of cross-sectional CSE (d)~(f) and EDX mapping of 30wt.% (g)~(i).

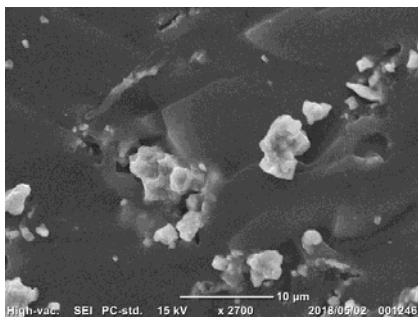


Fig. 5 Enlarged cross-sectional SEM image of 30wt.% NZSP.

認できる。この SEM 像から、複相化前の粉末状態で凝集していた粒子同士は、キャスト溶液中に導入し混合・攪拌するだけでは、一次粒子にならず、凝集体のまま CSE 内に存在することが分かる。従って、NZSP を  $\text{Na}^+$  が伝導する場合、これら粒子界面で少ない接触面積に由来する高い抵抗が予想される。また、Fig. 5 において中央付近に存在する NZSP 粒子は高分子と非常に密着しているため、高分子/NZSP 粒子の異相界面における抵抗の低減が期待される。30wt.% では NZSP 粒子が比較的均一に分散されていることが確認できた。しかし、300wt.% の組成においては NZSP 粒子の凝集部分が多く認められ、NZSP 粒子による連続相 (percolation) が形成されていると考えられる。従って、複相量が少ない範囲では NZSP 粒子が比較的均一な分散をしているため、従来の無機フィラーと同様に、応力が分散され柔軟性および機械的強度が増加したと推察される。一方で凝集粒子が形成される高複相量の CSE は NZSP が密に充填され、高分子マトリックスの運動性の自由度が低下し、剛性的な性質に変化したと推定できる。さらに、NZSP 粒子の凝集は粒子/粒子界面で点接触となるため、CSE のバルク抵抗を増大させることが予想される。Fig. 4.6 は高分子に対する NZSP 複相量に対する CSE フィルムの密度依存性を示している。0~300wt.% の範囲において、密度は直線的に増加することが読み取れる。従って、CSE は非相溶系で、NZSP 粒子の添加により系全体の密度は増加していくことが示唆

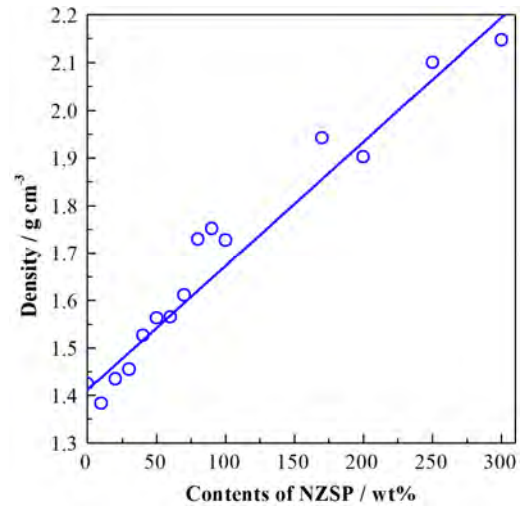


Fig. 6 Relationship between NZSP composition and density of CSEs.

された。また、SEM 観察結果からも NZSP 複相量増加に伴い粒子が密に充填される傾向が確認できたため、密度はこれと対応すると考察される。

### 3. 3 CSE の熱物性

Fig. 7 (a) に DSC 測定から得られたサーモグラムを示す。全ての CSE に熱量ベースラインが変化する点が 245 K 付近に観察された。これは高分子の構造緩和 (ガラス状態からゴム状態) に伴うガラス転移点 ( $T_g$ ) だと推定できる。 $T_g$  以降の温度で熱量変化は確認されなかったため、 $T_g$  以外の相転移は生じないことが示唆される。また、 $T_g$  前後での熱量変化の差は NZSP の複相量が増加するにつれ減少する傾向が観測された。これは、複相化に伴い CSE 中の高分子の割合が低下していくことに対応すると考えられる。Fig. 7 (b) の NZSP 複相量に対する  $T_g$  より、SPE (0wt.%) では  $T_g$  が約 246 K に現れ、100wt.% の複相量まで 3~5 K 低下する傾向が確認された。 $T_g$  の低下は高分子の架橋密度の低下や配位構造の変化による系としての自由体積の増加に対応する。Na 塩を加えた一般的な PEO に無機フィラーの  $\text{SiO}_2$  などを (5~10wt.%) 添加した SPE では、フィラーの添加により  $T_g$  が低下する現象は確認されず、むしろ、 $T_g$  の上昇を引き起こすことが多い傾向が知られている。これは、高分子マトリックスに酸化物粒子を複相化させることで、セグメント運動を妨害し、自由体積が低下するためだと考えられる。一方で、本研究における CSE の低複相域 (<100wt.%) では、 $T_g$  が低下したため、ポリエーテル系高分子もしくは NaTFSA に対して、NZSP が相互作用を働いている可能性を示唆すると考えられる。NZSP が及ぼす相互作用の可能性として、現在、主に 2 つ考えられる。1 つ目に、TFSA-と NZSP の相互作用である。PEO-NaClO<sub>4</sub> に  $\text{SiO}_2$  を 5~15wt.% 添加した場合、 $\text{SiO}_2$  がルイス酸性的に振る舞い、 $\text{ClO}_4^-$  に結合サイトを提供することで、疑似的に  $\text{SiO}_2\text{-ClO}_4^-$  結合を形成することが示唆されている ( $T_g$  に対する言及はしていない)。本研究においては、NZSP を構成する  $(\text{Si/P})\text{O}_4$  の Si もしくは P が、

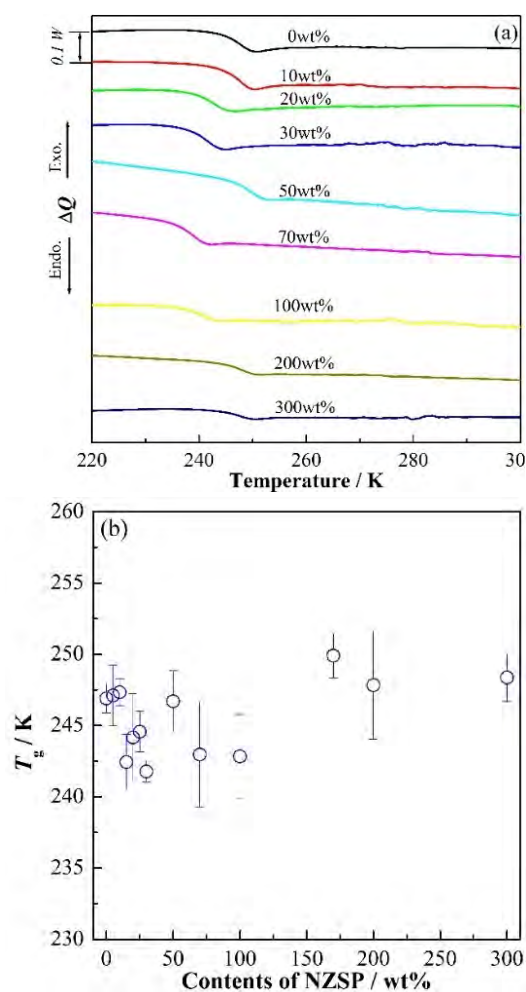


Fig. 7 DSC thermograms (a) and NZSP composition dependence of  $T_g$ s.

TFSA-に対して結合を促し、TFSA-を NZSP 粒子に引き寄せている可能性が考えられる。この現象により、高分子鎖の運動の自由度および自由体積が増加し、 $T_g$ の減少に繋がったことが要因の1つとして挙げられる可能性がある。2つ目に、NZSPと $\text{Na}^+$ の相互作用が考えられる。PEOにおいて $\text{Na}^+$ はエーテル酸素と強く溶媒和されている。 $\text{Na}^+$ に溶媒和したセグメントを1つの大きな錯カチオンと仮定した場合、これは弱く正に分極していると考えられる。また、NZSPの結晶構造は六面体の $\text{ZrO}_6$ 、四面体の $(\text{Si/P})\text{O}_4$ から構成されるため、これらの酸素原子によって表面電荷はわずかに負に偏っていると仮定して考察を進めていく。このNZSP粒子が低複相率のCSE (<100wt.%)中では、比較的分散している状態で存在するため、マクロ的に、溶媒和された $\text{Na}^+$ とNZSP表面間で非常に弱い引力が働いている可能性が考えられる。この相互作用は疑似的な架橋点の $\text{Na}^+$ とOの結合を弱め、セグメント間距離が長くなることが考察できる。従って、SPEの疑似的な架橋点の密度低下に伴い自由体積が増加し、 $T_g$ の低下に寄与することが可能性の1つに考えられる。 $T_g$ の低下要因としては、上記に加えて、自由体積を高分子の流動(分子が高分子マトリックス中に生成された空孔に移動すること)に由来するとした場合も挙げられる。

従来の無機フィラー粒子よりも大きいNZSP粒子(最大粒子径:10  $\mu\text{m}$ 程度)が高分子中に導入されることで、粒子から離れている末端鎖側で空孔が多く形成されると考えられる。従って、セグメント運動の可動域が広くなり、結果的に、自由体積の向上および $T_g$ の低下が引き起こされたという解釈もできる。以上のように、本研究で得られた $T_g$ の低下する傾向は、上述のNZSPの複相化によって生ずる相互作用に起因すると示唆されるが、その本質的な理解には至っていない。また、イオン伝導において、自由体積の増加は高分子のセグメント運動を促進し、 $\text{Na}^+$ 輸送が速い緩和スケールで起こるため、移動度が向上し、イオン伝導率が増加することが期待できる。一方で、高複相率(>100wt.%)のCSEでは、 $T_g$ の低下が認められなかった。 $T_g$ は0wt.%と同程度またはやや上昇する傾向を示した。これはNZSP粒子が密に充填されることで、高分子セグメント距離を短くし、結果、疑似的架橋密度が増加することで自由体積が低下した可能性が挙げられる。従って、高NZSP組成域では複相化による $T_g$ への影響は比較的小さいと考えられる。

### 3. 4 高エネルギーX線回折

高エネルギー回折により、低角度(<9°)の回折パターンからCSEおよびNZSP粉末の動径分布関数を得た。実験により得られたX線回折パターンをFig. 8、フーリエ変換を用いて算出した実空間における動径分布関数をFig. 9にそれぞれ示す。Fig. 8より、通常のLab-scale XRDでは短距離周期構造が無いため測定できない、ランダム材料の高分子に対する回折ピークが現れていることが分かる。このことから、高エネルギー回折は高分子材料への適用が可能であることが示唆された。動径分布関数を表すFig. 9(a)では、測定サンプルの構造に起因するピークが出現する25Åまでを計算範囲とした。このとき、動径分布関数は1に収束するため、これをよく反映していることが示唆される。また、0wt.%と30wt.%のプロファイルと比較して、NZSP powderは全体的に $g(r)$ (存在確率)が低いことが分かる。これは、本解析で用いた手法がアモルファスやランダム材料などを対象にしたものであったため、使用した関数などが不適当な可能性が挙げられる。従って、結晶性の高い材料については、モンテカルロ法等による解析が必要であると考えられる。しかし、 $g(r)$ のパラメータはサンプル中の原子を除いたX線散乱およびそのときの角度に大きく依存すると考えられるため、散乱が起きた距離 $r$ 、すなわち結合距離の議論に使用できると推察される。また、 $g(r)$ が1を越えるようなピークは5Å以下に集中しているため、CSEの構造推定にはこの範囲が妥当であると考えられる。5Å以下における各サンプルのピーク位置をTable. 1に表す。0wt.%および30wt.%の1つ目のピークは、ポリエーテル系高分子に由来するC-Hなど、結合距離の短い結合種だと推定できる。次に、0wt.%と30wt.%の1.4Å付近のピークは、



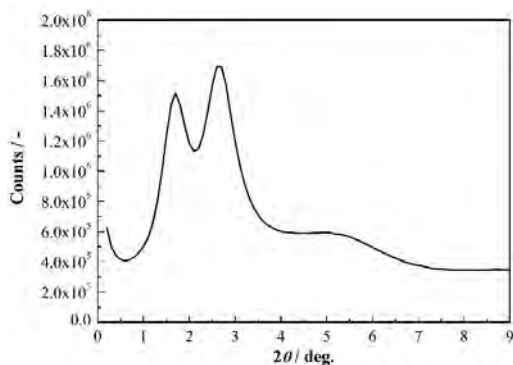


Fig. 8 Diffracted pattern of 0wt.% CSE obtained by high energy X-ray diffraction measurement.

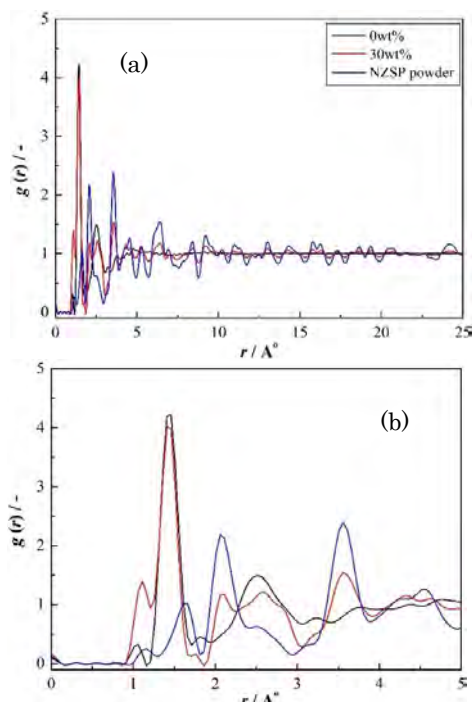


Fig. 9 Radial distribution functions of CSEs and NZSP powder, (a) 0 - 25 Å and (b) 0 - 5 Å.

C-C、C-N、C-O、C-S など、高分子(溶媒)や Na 塩の分子内に存在する共有結合を反映すると考えられている。これらのピークは、双方の組成において、ほぼ同一の距離に現れ、ピーク強度も類似している。30wt.% CSE において NZSP の複相量は、体積割合で考えた場合少ないため、SPE の特徴をよく反映していると考えられる。ピーク強度がわずかに低下している要因として、NZSP が複相化されることで、SPE に含まれる共有結合の結合強度を低下させている可能性が考えられる。一方で、NZSP powder では 1.6 Å 付近に左右非対称でブロードなピークが現れた。このピークは、比較的短い距離に現れたため、NZSP 結晶の骨格構造を構成する結合に起因する可能性がある。1.8 Å 付近の弱いピークは、明らかに NZSP powder では観察されないため、SPE 内の結合に帰属される。LiTFSA/DMF の濃厚系電解液において、1.8 Å に Li-ODMF の相互作用に由来する弱いピークが現れることが、K. Fujii らによる MD シミュレーションから示されている。本研究における NaTFSA/ポリエーテル系高分子で

Table. 1 Peak lists of radial distribution function in  $r = 0-5 \text{ \AA}$ .

	1	2	3	4	5	6	7	8
TA-NaTFSA	1.01	1.46	1.8		2.51		3.16	
NZSP30wt%	1.11	1.46	1.76	2.11	2.6	2.8	3.21	3.56
NZSP powder	1.16	1.66		2.06	2.56	3.11		3.56

考えた場合、Na-Opolymer の相互作用に相当する可能性が挙げられる。30wt.% NZSP では、このピーク強度が低くなる挙動が観測された。従って、NZSP の複相化により、Na-Opolymer 間の溶媒和に起因する結合が弱まることを示唆すると考えられる。このことから、NZSP の存在は Na<sup>+</sup>のエーテル酸素への溶媒和とエネルギーが小さくなり、セグメント間の疑似的架橋点密度を下げ、自由体積に向上に寄与した可能性が考えられた。このことは、3.3 項の DSC 測定結果において、 $T_g$  が低複相量(<100wt.%) の範囲で低下する傾向を支持するものと推察される。

### 3. 5 CSE の動的粘弾性

DMA の結果として、Fig. 10 (a)、(b)、(c)にそれぞれ、各組成における CSE の  $E'$ 、 $E''$ 、 $\tan(\delta)$  の温度依存性を示す。Fig. 10 において、すべてのマスターカーブで 0wt.% と 25wt.% は類似の挙動を示し、300wt.% が異なる挙動を示す傾向が観察された。損失弾性率の温度依存性では、240 K 付近にピークが現れ、これが高分子の  $T_g$  に対応していると考えられる。 $T_g$  前では、ガラス状態のため与えられた応力およびエネルギーが系に蓄えられ、 $T_g$  を越えるとゴム状態になり、エネルギーの散逸が大きくなるため、ピークが現れる。複相量が増えるに伴い、 $T_g$  のピークが 3~5 K 程度高温側へシフトしている傾向が確認された。複相化により高分子の自由体積が低下し、シフト現象がみられたと考えられる。しかし、3.3 項で示した、低複相域における  $T_g$  の低下とは関連しない結果となった。また、300wt.% では約 280 K 以下において最も高い  $E''$  を示した。

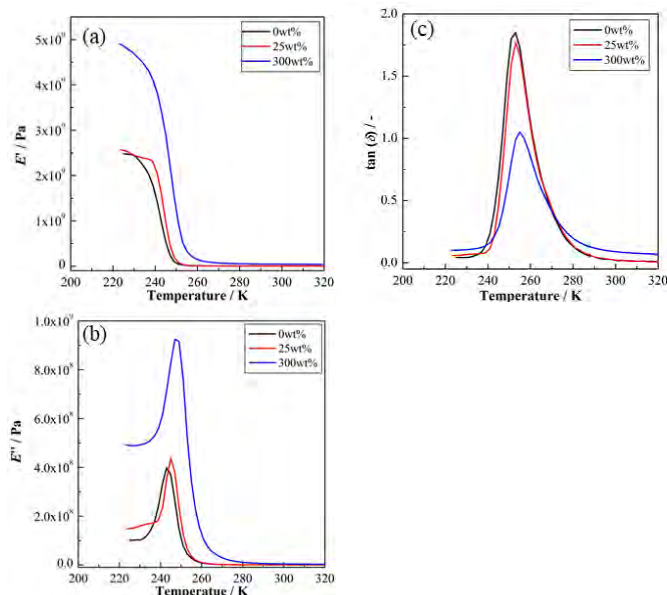


Fig. 10 Temperature dependences of (a)  $E'$ , (b)  $E''$  and (c)  $\tan(\delta)$  obtained by DMA.

これは、NZSP の複相量が多いと CSE 全体での分子運動の自由度が下がり、散逸をするエネルギーが減るためだと考えられる。3.2 項で示した高複相量の CSE において、弾性が減り硬くなる現象に対応すると推定できる。従って、こうした性質を有するため、蓄えられる応力およびエネルギーが大きいと、0wt.% や 25wt.% と異なる挙動を示したと考察される。tan (δ) は貯蔵弾性率と損失弾性率の比で与えられるため、300wt.% のような高複相域の CSE がゴム状態へ相転移する際の変化も少なく、より弾性的な性質を示すと考えられる。

### 3. 6 イオン伝導率

EIS および式 (1) から算出したイオン伝導率 ( $\sigma$ ) の温度依存性を Fig. 11 (a) に示す。全ての CSE の  $\sigma$  は上に凸の曲線の傾向を示し、非 Arrhenius 型の挙動が観察された。これは高分子相が CSE に含まれているため、イオン伝導は高分子のセグメント運動に依存し、構造緩和の凍結温度に漸近してくためだと考えられる。このことから、各 NZSP 組成において、CSE に含まれる高分子相が  $\text{Na}^+$  の伝導性を有していることが示唆された。高 NZSP 複相量の CSE では  $\sigma$  の温度依存性が 0wt.% と比較してわずかに直線的な挙動に推移したため、イオン伝導経路が SPE モデルから変化している可能性がある。また、30wt.% は全温度域で最も高い  $\sigma$  を示し、25°C で 0wt.% より約 1.5 倍高い  $1.03 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  を記録した。従って、CSE のイオン伝

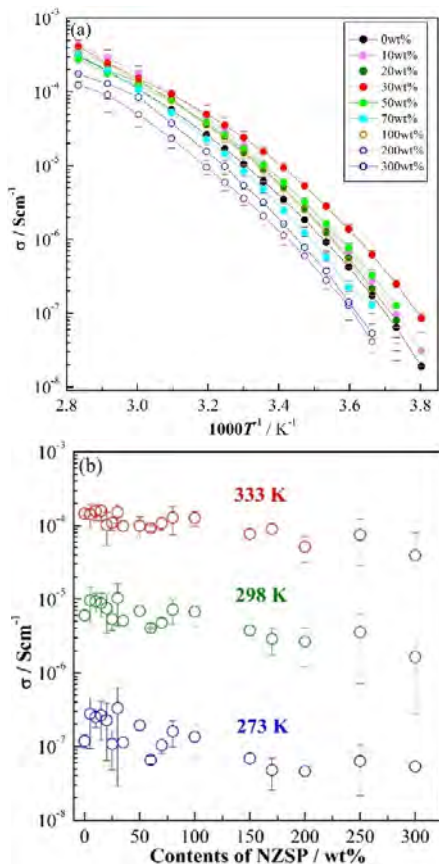


Fig. 11 Temperature dependences of  $\sigma$  (a) and NZSP composition dependence of  $\sigma_{gs}$  (b).

導においては約 30wt.% 付近の NZSP 複相量に最適値があると推察できる。Fig. 11 (b) は 273 K、298 K、333 K における  $\sigma$  の NZSP 組成依存性を現している。 $\sigma$  は低温よりも高温の方が、特に 100wt.% 以下における NZSP 組成依存性が小さかった。低温域において、高分子は温度依存性が大きく、セグメント運動の低下に伴う  $\sigma$  の減少が顕著に現れる。従って、イオン伝導において高分子相が律速となり、 $\sigma$  は高分子のセグメント運動性に大きく依存することで、低温域での組成依存性の変化が顕著に現れたと考えられる。一方で、高温域では自由体積の増大に伴う分子運動が活発になり、NZSP 複相量による変化はあまり観測されなかったと推察される。約 50wt.% 以下の複相域では SPE である 0wt.% よりも高い  $\sigma$  を示す傾向が確認できた。この傾向は低温域でより顕著に現れ、NZSP 複相化によりイオン伝導の低温特性が改善された。また、DSC の結果より、低複相率において  $T_g$  の低下が確認されているため、セグメント運動性の向上が寄与している可能性がある。更に、低 NZSP 組成の CSE は、SPE において報告されている無機フィラー効果 (酸化粒子によるカチオン輸送特性の向上や塩解離の促進) と類似の現象が起きている可能性がある。これらの効果に加え、 $\text{Na}^+$  が NZSP 相を伝導すると、粒子内の  $\text{Na}^+$  伝導性が高いため、局所的にキャリアの移動性が向上し、CSE の  $\sigma$  が増大した可能性も挙げられる。一方で約 100wt.% 以上の範囲において、SPE の  $\sigma$  より低下する傾向が確認された。高複相域では、SPE や低組成の CSE と比べて、NZSP 粒子の凝集や密度の増加など CSE の物性が大きく異なる

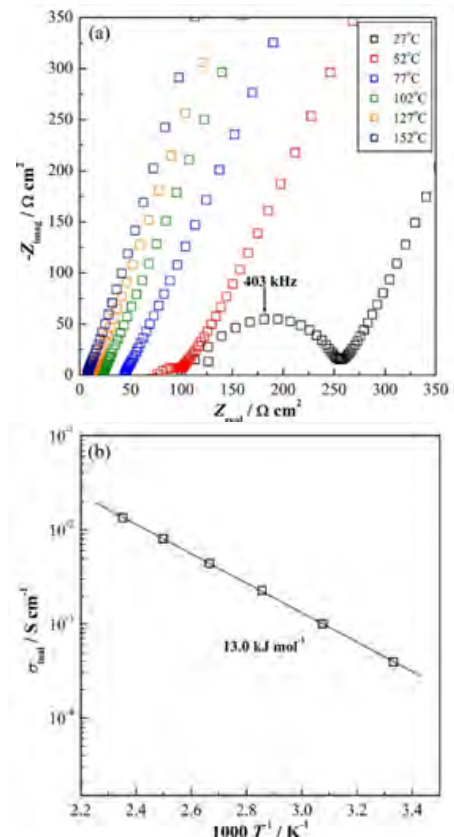


Fig. 12 Temperature dependences of Nyquist plot (a) and Arrhenius plot of  $\sigma$  (b) in the NZSP pellet.

ため、イオン伝導機構も変化していることが推察される。 $\sigma$ が高い CSE を全固体 Na 電池に適用した場合、電池内部抵抗の低下につながり、充放電容量やレート特性の向上が期待できる。

また、CSE の $\sigma$ を比較するため NZSP ペレットも同様に測定した。その結果を、Fig. 12 に示す。Fig. 12 (a)において、27°C および 52°C では容量性の半円弧が観察された。これら半円弧の高周波側はわずかにひずんでいるため、抵抗成分が2つ以上存在することが示唆されるが、ここに含まれる抵抗成分のフィッティングによる分離は困難であった。従って、NZSP ペレットの全抵抗を用いて、 $\sigma$ の算出を行った。温度の増加の伴い、容量性が失われていき、実数軸との交点を全抵抗とした。上記の抵抗成分には、NZSP 粒内の抵抗と結晶粒界面における粒界抵抗が存在すると考えられる。また、27°C における NZSP のバルク抵抗の時定数は 403kHz であった。Fig. 12 (b)は $\sigma$ の Arrhenius プロットを示しており、この傾きからイオン伝導における活性化エネルギー( $E_a$ )を算出した。 $E_a$ は 13 kJ mol<sup>-1</sup>であり、文献値よりも低い値となった。

### 3. 7 イオン伝導機構

高 NZSP 複相率の CSE のイオン伝導機構を考察するため、EIS によって得られた Nyquist plot において等価回路モデルを用いて抵抗成分の分離を試みた。抵抗成分の分離は高 NZSP 組成 CSE として 300wt.%、比較として 0wt.% に対し 25°C におけるデータを用いそれぞれ行った (Fig. 13 (a))。0wt.%は左右対称の半円弧が確認され、この時定数は 25 kHz であった。0wt.%のフィッティングは式(5)の等価回路を用いた。

$$Q_b/R_b+Q_e \quad (5)$$

ここで、 $Q_b$ 、 $Q_e$ はバルクおよび電極界面の一定位相要素 (CPE)、 $R_b$ はバルク抵抗である。フィッティング結果は、実験データをよく再現しているため、式(5)は 0wt.% の CSE の等価回路を示していると考えられる。従って、0wt.%に含まれる抵抗成分は  $R_b$  の 1 つと推察でき、この抵抗成分には SPE における Na<sup>+</sup>および TFSA<sup>-</sup>の抵抗も含まれると考えられるが、双方の時定数は非常に近いため単一の円弧として現れたと考えられる。一方で、300wt.% の Nyquist plot は左右非対称な円弧として現れ、抵抗成分が複数存在すると推定される。300wt.%などの高組成 CSE には Fig. 4 (c)に示されるように、NZSP の凝集部分および percolation が多く存在するため、Na イオンが NZSP を伝導する場合、粒子界面で生じる抵抗 (粒界抵抗 ;  $R_{gb}$ )が存在する可能性がある。そこで、300wt.%におけるインピーダンススペクトルのフィッティングは式(6)の等価回路モデルを用いた。

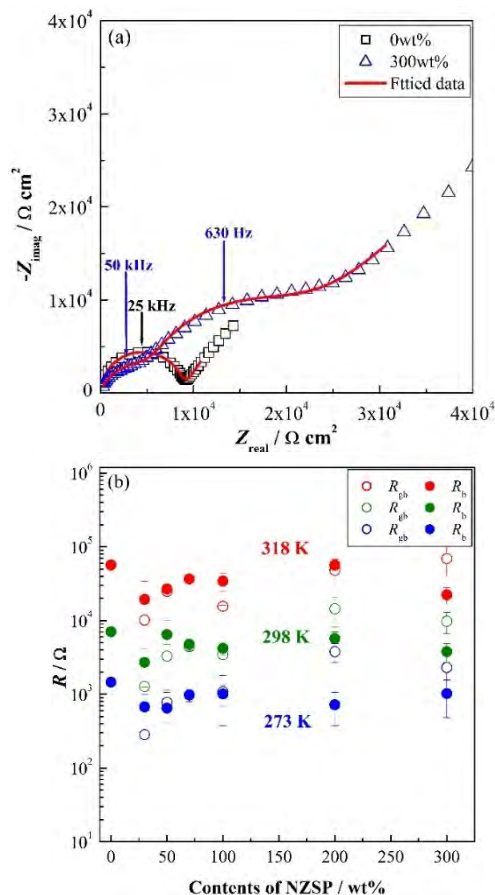


Fig. 13 Fitted Nyquist plot (a) and NZSP composition dependences of  $R_b$  and  $R_{gb}$ (b).

$$Q_b/R_b+Q_{gb}/R_{gb}+Q_e \quad (6)$$

ここで、 $Q_{gb}$ は粒界の CPE と定義した。Fig. 13 (a)において、フィッティング結果は実験値とよく一致している。従って、300wt.%の CSE には NZSP 粒子に起因する  $R_{gb}$  が存在することが示唆された。また、式(5)、(6)から得られた各抵抗値の 273 K、298 K、318 K における NZSP 組成依存性を Fig. 13 (b)に示す。 $R_b$  は各温度において 30wt.%を除いてほぼ変化せず一定の値を示した。30wt.%は 3.2 項で示したように NZSP の添加による無機フィラーに近い効果により、Na<sup>+</sup>輸送が促進されたため、低下したと考えられる。対照的に、 $R_{gb}$ は NZSP 複相量が増えるにつれ増加する傾向が得られた。これは NZSP 粒子の凝集が進み、粒子界面が多く形成することで増加したと考察できる。300wt.%において 25°C の  $R_b$ 、 $R_{gb}$ はそれぞれ 5276 Ωおよび 14118 Ωとなり、NZSP 粒子間の界面抵抗はバルクよりも約 2.7 倍高いことが分かった。従って、高 NZSP 組成の CSE における抵抗成分は  $R_{gb}$  が支配的な要素であると考えられる。 $\sigma$ が約 100wt.%以上の複相量で低下する傾向は、この高い  $R_{gb}$  に起因していることが示唆される。更に、 $R_{gb}$ の存在は NZSP が Na 伝導性のみを有するため、粒子内部を通り Na<sup>+</sup>が伝導していることを支持する。NZSP において、結晶粒内の抵抗は SPE よりも低く Na<sup>+</sup>伝導性が高い。また、Na<sup>+</sup>輸率 ( $f_{Na^+}$ )は SPE が 0.30



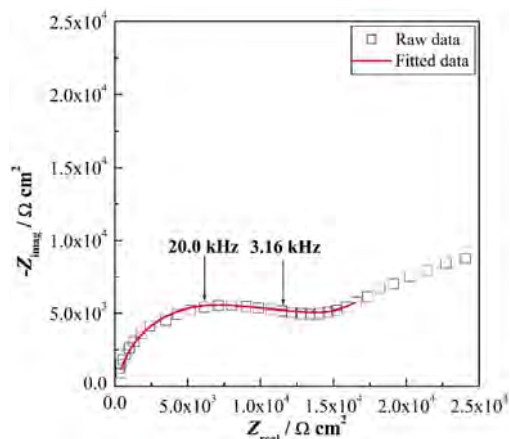


Fig. 14 Fitted Nyquist plot of polymer / NZSP pellet / polymer cell at 298 K.

以下であるのに対し、NZSP は約 1 とされている。このことから、SPE と NZSP が存在する場合は、NZSP を優先的に Na イオンが伝導すると考えられる。一方で、Na<sup>+</sup> が SPE 相と NZSP 粒子の双方を伝導する場合、これら 2 つの相の界面(高分子/NZSP)における抵抗も考えられる。そこで、NZSP ペレット(φ 12 mm, t 1 mm)を SPE(φ 12 mm, t 0.1 mm)で挟み込んだセル(電極: SUS)を作製し、この EIS を行った。この測定から得られた 25°C における Nyquist プロットを Fig. 14 に示す。Fig. 14 において、インピーダンススペクトルは左右非対称な形状で現れ、2 つ以上の抵抗成分の存在を示唆した。この Nyquist プロットに対して式(7)の等価回路を用いて抵抗成分の分離を行った。

$$R_{NZSP} + Q_b / R_b + Q_{int} / R_{int} + Q_e \quad (7)$$

ここで、 $R_{NZSP}$  は NZSP のバルク抵抗、 $Q_{int}$ 、 $R_{int}$  はそれぞれ、NZSP/高分子界面の CPE と抵抗である。フィッティングで得られたデータは実験値をよく現わしていたため、上記の等価回路は妥当であると考えられる。 $R_b$  および  $R_{int}$  はそれぞれ、7221 Ω cm<sup>2</sup>、5927 Ω cm<sup>2</sup> と得られ、NZSP/高分子界面においても抵抗が生じていることが示唆された。別のセルを用いて測定した同じ厚みの SPE の  $R_b$  は 25°C において、4287 Ω cm<sup>2</sup> であることが分かっている。本実験で用いたセルには SPE が 2 つ含まれるため、上記の値を 2 倍することで、このセルの  $R_b$  は 8574 Ω cm<sup>2</sup> と見積もれる。この値のオーダーは実際に得られた  $R_b$  と同じであるため、高周波側の抵抗成分( $R_b$ )を SPE のバルク抵抗だと推定される。したがって、低周波側に現れた抵抗成分が 2 相界面における抵抗だと推察される。この抵抗成分の時定数は 3.16 kHz であり、Fig. 12 (a) に示した 300wt.% における  $R_{gb}$  の時定数と近いため、これら 2 つの成分が重複して現れていると考えられる。しかし、CSE の NZSP/高分子界面において、NZSP 粒子を球形と仮定すると接触面積は、本実験のセルよりも大きいと考えられ、これに伴い実際の抵抗も小さくなることが予測される。従って、CSE 内には  $R_{gb}$  に加え、 $R_{int}$  も存在する

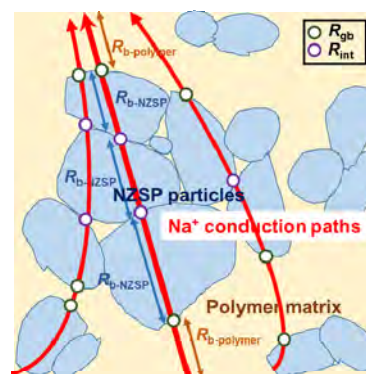


Fig. 15 Illustration of Na<sup>+</sup> conduction path in high NZSP ratio system.

が、 $R_{int}$  が CSE の全抵抗に与える影響は比較的少ないと推察できる。以上のことから、 $R_{gb}$  や  $R_{int}$  が観測されたため、CSE はポリエーテル系 SPE と NZSP の双方が Na<sup>+</sup> 伝導相として機能することが示唆された。また、インピーダンス測定から得られたデータをもとに作製した、CSE における Na<sup>+</sup> の伝導モデルを Fig. 15 に示す。

### 3. 8 CSE の電気化学的安定性

CSE の電気化学的特性を調査するため、LSV および CV によりそれぞれ、酸化側と還元側を電位走査した。LSV により得られたボルタモグラムをそれぞれ Fig. 16 に示す。0wt.% において、サンプルの酸化分解に由来する電流が 4 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>) 付近から確認された。従って、0wt.% の CSE(Na-SPE) は Na 金属の電位に対して、酸化側において 4 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>) まで電気化学的に安定であることが示唆された。PEO - NaTFSA([Na]/[O] = 0.05~0.08) の SPE では、電解質の分解による電流が 4 ~ 4.5 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>) 付近に現れることが報告されている。本実験において使用した SPE とわずかに高い値であるが、妥当な酸化電位であると判断できる。また、4 ~ 5 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>) の範囲で平坦な電流応答が観測された。この挙動は SPE/Ni 電極の界面で、SPE 表面がわずかに分解され、被膜を形成していることなどが示唆される。この形成された被膜がある程度の安定性を有するために、この電位範囲での電解質の分解が抑制され観測される電流が変化しなかったと考えられる。5 V 以上になると急激に電流が大きくなり、これは SPE が完全に分解されることに対応すると推察される。以上のことから、SPE(0wt.%) は 4 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>) (4.5 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>)) 以下の電位範囲で安定的な性質を有することが示唆された。200wt.% と比較した場合でも、電流応答は 0wt.% と類似の挙動を示し、高分子の性質を反映していることが推察される。しかし、観測される電流値は 0wt.% よりも全体的に低くなった。[Na|NZSP pellet|Ag]セルにおいて CV 測定を行うと約 5 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>) まで、電流の増加が確認されず、NZSA が安定であることを Y. Ruan らは報告している。従って、SPE は NZSP よりも優先的に酸化分解することが示唆される。

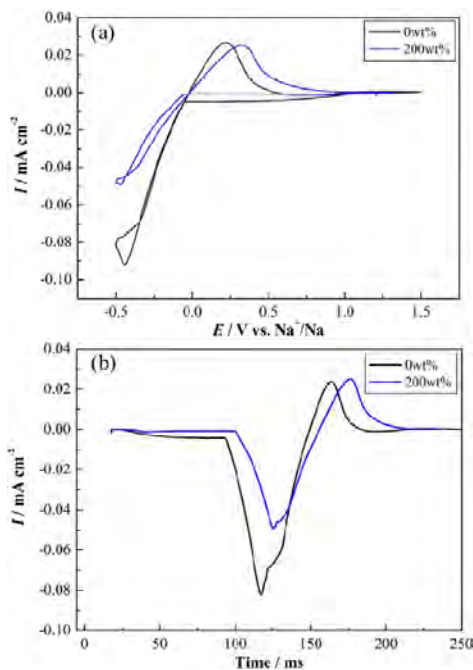


Fig. 16 (a) Potential depended and (b) time depended CV profiles of 0wt.%, 200wt.%.

このことは、NZSP の複相化に伴い、含まれる SPE 相の割合が少ないため、CSE として酸化分解される SPE 量が減ったことに起因すると考察できる。[Li| SPE| LiCoO<sub>2</sub>] 電池では繰り返し充放電に伴い、充電時に正極近傍で SPE が分解されることで、容量の劣化が促進されることが報告されている。CSE を電解質に上記のような電池に適用した場合、分解される SPE が少ないため、容量劣化を抑制できる効果が期待できる。

また、Na に対して還元側に電位走査し、-0.5 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>)で折り返したときの CV プロファイルを図 17 に示す。図 17 (b)は、電位走査時間に対する電流応答を示している。図 17 (a)より、[Na |CSE (0, 200wt.%)| Ni] セルにおける開放電圧は 1.2 ~ 1.3 V で、約 1 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>)まで電流値の変化はほとんど観測されなかった。従って、双方の NZSP 組成の CSE は、図 4.16 と併せると、1 ~ 4 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>)の電位窓を有することが明らかになった(図 18)。2 つの NZSP 組成の CSE は 1 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>)から卑な電位範囲でわずかな電流変化が観測された。この範囲において、200wt.%の方が 0wt.%よりも電流値が少なかった。この電流応答は観測される電位が、双方の CSE でほとんど変わらなかったため、SPE の還元分解などに対応すると考えられる。従って、酸化側と同様に含まれる SPE 量が少ないため 200wt.%は電流値が小さかつと推察される。また、これらの電流は 0wt.%で 1 ~ 0.72、200wt.%で 1 ~ 0.95 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>)の範囲で、大きな傾きを有し、Na の析出反応が始まる約 0 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>)まではほとんど一定値を示した。これらの挙動から、還元分解によって生成した被膜成分がある一定の厚みまで成長し安定したことに対応する可能性がある。その後、約 0.05 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>)から Na の Ni 電極への析出反応に対

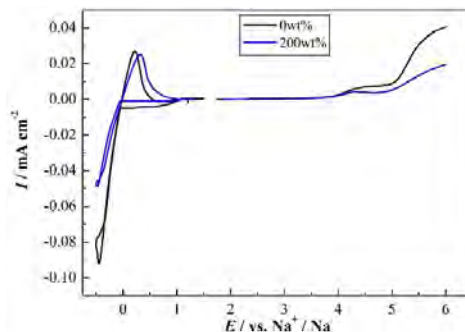


Fig. 17 Electrochemical windows of 0wt.% and 200wt.% combined LSV and CV profiles.

応する大きなピークが観測された。2 つの組成の CSE を比較した場合、0wt.%の方が観測される電流値が大きかった。この差異は Na<sup>+</sup>の析出量が 0wt.%の方が多ことを示唆する。また、Ni 電極表面上に析出した Na により SPE 相が還元され、この電流もピークに含まれると考えられる。ピークトップの電位は約 0.45 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>)で、その後、0.5 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>)付近までわずかな電流値の減少がみられた。Ni 電極表面への Na の析出は 0.45 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>)で終了し、CSE 中の Na<sup>+</sup>の拡散による濃度分極に由来する電流が析出電流より小さいため、電流値が減少した可能性が考えられる。0.5 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>)で電位走査が折り返され、これに伴い電流値が減少していった。0.02 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>)を越えると Na の溶解反応に由来する電流応答が観測された。Na の溶解反応のピークは 200wt.%の方が大きく、この反応に関与する Na が多いと考えられる。そこで、Na の溶解/析出反応の可逆性を評価するために、図 17 (b)において、電気量からクーロン効率 ( $\epsilon$ )を算出した。溶解/析出に伴う  $\epsilon$ は Na の析出に使われる電気量 ( $Q_c$ )および溶解に使われる電気量 ( $Q_a$ )から下の式で求まる。

$$\epsilon = \frac{Q_c}{Q_a} \quad (8)$$

式(8)から求めた  $\epsilon$ は 0wt.%および 200wt.%でそれぞれ、0.16 と 0.41 であった。従って、200wt.%の方が高い Na の溶解/析出効率を示したため、この反応の可逆性において CSE が優れている可能性が示唆された。

### 3. 9 分子間相互作用

低複相域の  $\sigma$ が 0wt.%と比較して向上する傾向が観察されたため、FT-IR 測定より、CSE (<40wt.%)の NZSP が SPE に及ぼす相互作用について調査した。図 18 に 0wt.%および比較として NaTFSA の含まれない TA210 のみの IR スペクトルを示す。2700 ~ 3000 cm<sup>-1</sup>付近にピークが観測され、日本分光の know It All より、このピークは C-H 結合の振動に由来するものと推定された。また、約 800 ~ 1500 cm<sup>-1</sup>の範囲にピークが集中している様子が確認された。そこで、この範囲におけるピーク分離をカーブフィッティングにより行った。図 19 (a)は 0wt.%



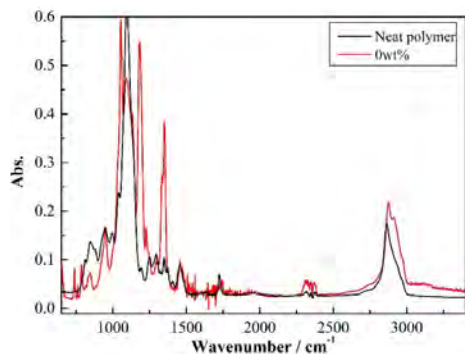


Fig. 18 FT-IR spectra of 0wt.% and without NaTFSA.

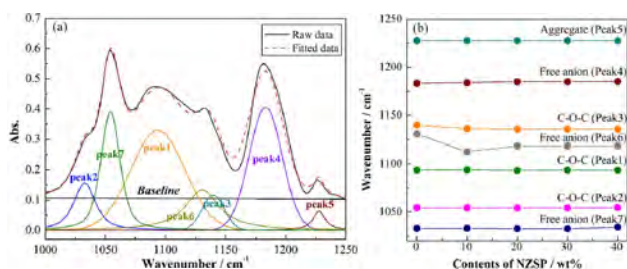


Fig. 19 (a) Curve fitted FT-IR spectra of 0wt.% CSE and (b) comparison of wavenumber for all peaks.

([Na]/[O] = 0.1)における 1000~1400 cm<sup>-1</sup> の範囲の IR スペクトルおよびカーブフィッティングによるピーク分離の結果を示している。1000~1250 cm<sup>-1</sup> の範囲においてピークは 7 つ存在し、これらは PEO-LiTFSA の系と比較し、Table 2 に示す結合および化学種だと推定された。ピーク 1~3 はポリエーテル系高分子の異なる振動モードのエーテル結合、ピーク 4、6、7 はイオン対を形成してない TFSA<sup>-</sup> (free anion)、ピーク 5 は TFSA に起因する会合体にそれぞれ帰属した。従って、1000~1250 cm<sup>-1</sup> の範囲ですべてのピークを帰属することができたため、NZSP が含まれる CSE についても同様のカーブフィッティングを適用した。フィッティングにより得られた各ピークの波数変化を Fig. 19 (b) に示す。10wt.% のピーク 6 の値がわずかにずれているが、0~40wt.% の CSE において、1000~1250 cm<sup>-1</sup> の範囲ではピークシフトが確認されなかった。従って、NZSP の複相化によるポリエーテル系高分子および TFSA 内の結合への影響はほとんどないと考えられる。さらに、free anion に起因するピーク 7 の範囲の波数を拡大した図を Fig. 20 (a) に示す。ピークトップの波数は複相化により変化しなかったため、ピークシフトが生ずるほどの free anion の結合状態への影響はほとんどないと考えられる。一方、このピークは NZSP の複相化に伴いピーク強度が変化しているため、CSE 内で生成される free anion 量が増えている可能性が考えられた。そこで、ピーク面積を 0wt.%~40wt.% の各組成においてそれぞれ規格化することで、NZSP 複相化が与える NaTFSA の解離性への効果について検討した。ピーク 7 の面積から算出した free anion 量と NZSP 組成の関係を Fig. 20 (b) に示す。free anion 量は複相化により 0wt.% よりも増加する傾向が確認され、10wt.% で最大値を示した。従って、

Table 2 Assignments for 1000 ~ 1250 cm<sup>-1</sup>

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5	Peak6	Peak7
Bond	C-O-C	C-O-C	C-O-C	Free anion	Aggregate	Free anion	Free anion
Literature (cm <sup>-1</sup> )	1097	1058	1147	1204	1236	1138	1057
Experiment (cm <sup>-1</sup> )	1093.62	1032.75	1139.75	1183.31	1227.69	1130.54	1054.16

NZSP の添加は NaTFSA の塩解離を促進することが考察される。塩解離の促進は、イオン伝導に寄与するキャリア数の増大に繋がるため、この効果も低複相域(<50wt.%) におけるσの向上に寄与した可能性が考えられる。

### 3. 10 界面の活性化エネルギー

Fig. 20 (a)に R<sub>i</sub> の温度依存性、(b)にその傾きから求めた E<sub>a</sub> の NZSP 組成依存性を示す。全ての組成の CSE において、R<sub>i</sub> の温度依存性は直線近似でき、相関係数 (R<sup>2</sup>) は 0.999 以上と高い値を示した。これは Na 金属/CSE の Na イオンの電荷移動は Arrhenius 則に従うことを支持する。SPE における R<sub>i</sub> の温度依存性が Arrhenius 式に従うことは、これまでも報告されている(Bulter-Volmer)。CSE のσの温度依存性は非 Arrhenius 型でキャリア移動が単純な速度論的解釈ができなかったことに対し、R<sub>i</sub> は線形近似できるため、Na/CSE 界面での Na<sup>+</sup> 輸送は熱力学的な速度論に基づいていると推測される。算出された CSE の E<sub>a</sub> は 90~100 kJ mol<sup>-1</sup> の値を示した。Li 伝導性ポリエーテル系高分子電解質の Li 金属に対する E<sub>a</sub> は 60~70 kJ mol<sup>-1</sup> と報告されているため、Na 系 CSE において Na の電荷移動は非常に大きなエネルギー障壁を伴うものだと類推できる (液系 Na 電解質では 15 kJ mol<sup>-1</sup> 程度)。E<sub>a</sub> は SPE 相において、Na の溶媒和/脱溶媒和に必要なエネルギーだと考えられる。ポリエーテル系高分子において、エーテル酸素は配位している Na<sup>+</sup> への溶媒和力が強く (一般的に、配位数は O : Li = 4、O : Na = 6)、Na 金属と反応するときに必要な脱溶媒和エネルギーが Li と比べて大きいためだと考えられる。E<sub>a</sub> は NZSP の複相化に伴い低下する傾向が確認でき、200wt.% で 0wt.% よりも約 6 kJ mol<sup>-1</sup> 低下し、最も低い値を示した。Na/NZSP 粒子界面においても Na<sup>+</sup> の移動が行われている場合、E<sub>a</sub> にはこの界面における反応も含まれる可能性がある。4.10.1 項より、時定数の変化から 200wt.% の CSE では NZSP 粒子でも Na 輸送が生じていることが示唆された。従って、E<sub>a</sub> の低下は Na の輸送が速い NZSP が反応に寄与することに対応すると推察される。3.3 項より、NZSP の複相化により高分子の自由体積の上昇も伴いセグメント間距離が長くなった場合、O - Na<sup>+</sup> の溶媒和エネルギーも小さくなるのが考察される。更に、NZSP-TFSA との相互作用による free anion が増加している場合、キャリアイオンとなる Na<sup>+</sup> 数も増えると考えられ、Na 金属界面において、キャリアの供給および消費が迅速に行われ、E<sub>a</sub> の低下に寄与した可能性も挙げられる (増加した free anion は被膜の形成に使われる)。低複相域における E<sub>a</sub> の低下は、これらの SPE のセグメント運動性の向上やキャリア数の増加が NZSP 複相化に伴う E<sub>a</sub> の低下を引き起こしている

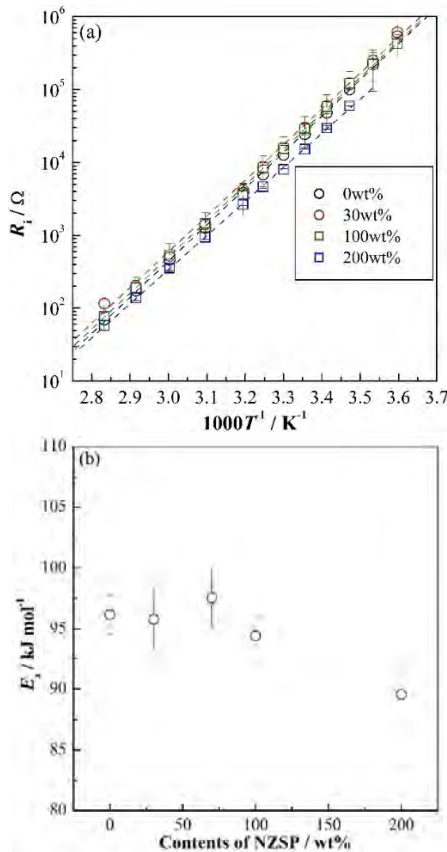


Fig. 20 Arrhenius plot of  $R_i$ ; (a) and NZSP composition dependence of  $E_a$  (b).

と推考される。Na 金属/CSE 界面における  $R_i$  および  $E_a$  の低下は充放電時における  $\text{Na}^+$  の移動を迅速化し、高レート型全固体 Na 電池の開発に貢献することが期待できる。

### 3. 1 1 $\text{Na}^+$ 輸率

Fig. 21(a)に低周波側まで EIS 測定し得られた Nyquist plot を示す。周波数が 10 mHz 程度まででは電解質バルクおよび Na 金属との界面抵抗に起因する抵抗成分が観測されたが、 $\mu\text{Hz}$  オーダーにおいてももう 1 つの円弧が現れた。これを  $\text{Na}^+$  の拡散に起因する抵抗と定義し、低複相域を式(9)、高複相域を式 (10)の等価回路を用いてそれぞれフィッティングした。

$$R_b + Q_b / R_b + Q_i / R_i + Q_s / R_s + Q_d / Z_d \quad (9)$$

$$R_b + Q_b / R_b + Q_{gb} / R_{gb} + Q_i / R_i + Q_s / R_s + Q_d / Z_d \quad (10)$$

ここで、 $Q_s$  および  $R_s$ 、 $Q_d$ 、 $Z_d$  はそれぞれ Na 金属の表面被膜/CSE 界面の CPE と抵抗成分、拡散に起因する CPE と抵抗成分であると定義した。 $Q_s$  および  $R_s$  は Na 金属表面に存在する SEI や作製工程で生じた酸化被膜などが考えられる。Li 金属を用いた対称セルにおいてはこれらの容量成分および抵抗成分は確認されていないため、Na の高い反応性に起因すると推察される。また、 $Q_s$  は  $10^{-3}$

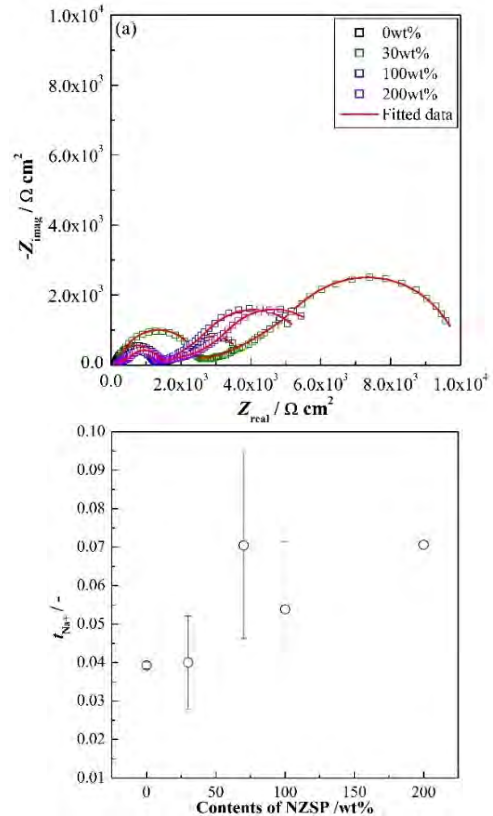


Fig. 21 DSC thermograms (a) and NZSP composition dependence of  $T_g$ s (b).

$\text{Fcm}^2$  程度の容量であり、電解質などの成分とは異なる値を示すことから被膜の形成が考えられる。 $Z_d$  はおよそ  $50\sim 70 \mu\text{Hz}$  付近に現れ、Li 系 CSE と比較した場合、 $100 \mu\text{Hz}$  程度遅い周波数域になるため、これは  $\text{Na}^+$  の拡散が遅いためだと考えられる。Fig. 21(b)に式(4)から算出した  $t_{\text{Na}^+}$  の NZSP 組成依存性を示す。NZSP 0wt.%において  $t_{\text{Na}^+}$  は約 0.04 となり、PEO-NaTFSA 系で報告されている値より低い結果となった。これは、本実験では高分子に  $\text{CH}_3$  基が導入されていることで、伝導に寄与できないため、PEO と塩のみから成る SPE よりも低くなったと推察される。このことから、CSE における支配的な伝導キャリアはアニオンの TFSA だと考えられる。また、 $t_{\text{Na}^+}$  は NZSP の複相化により増加する傾向が認められた。特に 200wt.% においては 0wt.% と比べて高い約 0.07 の値を記録した。これは NZSP の複相化により Na 金属/CSE 界面付近に NZSP 粒子が存在することで、局所的な  $\text{Na}^+$  濃度が高くなり、向上した可能性が挙げられる。

### 3. 1 2 Na 系全固体電池の充放電試験

Na を反応イオン種に用いた SPAN 正極の作動報告はほとんどなかったため、液系電池を作製することで、Na-SPAN の挙動を調査した。その結果を Fig. 22 に示す。容量の発現を確認できたため、Na 系においても SPAN は作動することが分かった。この SPAN を用いて全固体電池を作製した。SPAN を用いた全固体 Na-S 電池では、分極が大きく十分な容量が得られないと考えられるため、

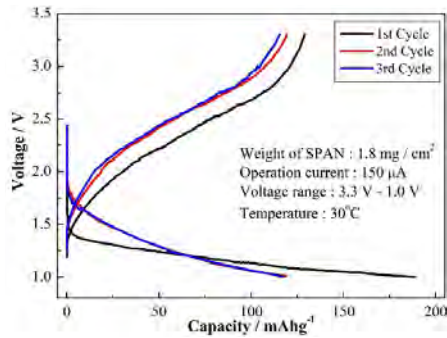


Fig. 22 Charge-discharge curves of [Na] 1M-NaClO<sub>4</sub>/PC |SPAN] cell at 30°C.

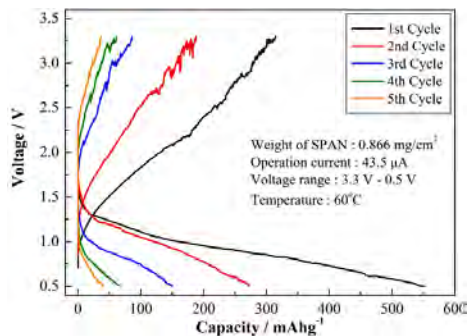


Fig. 23 Charge-discharge curves of [Na] 0wt.% CSE |SPAN] cell in 3.3 V - 0.5 V.

電圧範囲を 3.3 V ~ 1.0 V として測定を行った。この電圧範囲における [Na] 0wt.% CSE|SPAN] 電池の充放電曲線を Fig. 23 に示す。初期放電容量は 550 mAhg<sup>-1</sup> と SPAN の理論容量に近い値が観測された。しかし、その後の充電曲線ではノイズが大きくなり、2nd 放電容量は約 1/2 まで低下した。初期放電過程で正極内に生成された Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub> が、充電時に十分に還元反応せず、容量が劣化した可能性が考えられる。また、下限電圧を 0.5 V の状態で行ったため、その際の x が 1 に近い Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub> が生成され、これが安定的であるため、充電時に未反応な Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub> が存在し、SPAN 上から Na<sup>+</sup> が移動しないなどの要因が考えられる。従って、可逆性の高い [Na|CSE|SPAN] 電池を作製するためには、容量は低下するが、下限電圧を 1 V 以上にする必要があると考えられる。Fig. 24 に 30wt.% および 200wt.% の CSE を用いた全固体 Na-S 電池の充放電曲線を示す。2 つの組成において SPAN 特有の充放電挙動を示し、可逆的容量が確認されたため、60°C における全固体 Na-S 電池の作動に成功した。初期放電容量は、200wt.% より 30wt.% の方が大きく、サイクルに伴う容量変化もわずかであった。上記の電池の場合、30wt.% は複相正極内のバインダーが 10wt.% 多く、正極/電解質界面の接合性が高かった可能性が考えられる。200wt.% の充電挙動はサイクルの増加に伴い変化することが観察されたが、4、5 サイクルで 1st サイクルを越えているため、この後に容量が安定すると考えられる。そのため、NZSP 複相量による充放電挙動への顕著な差は確認されなかった。

また、一般的な Na-S 電池の動作温度は 300°C である

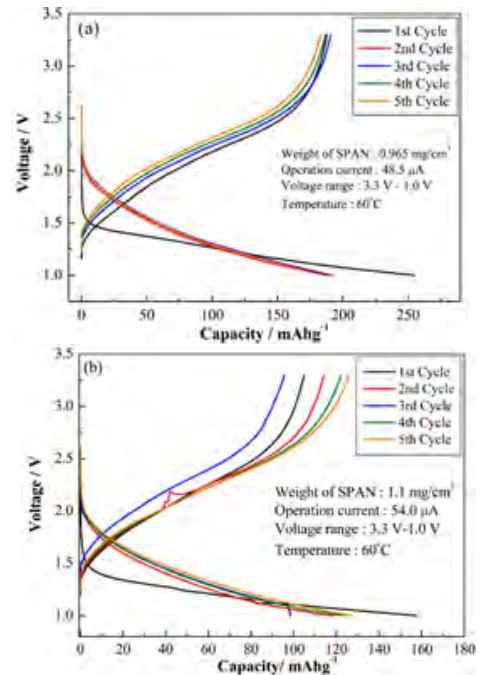


Fig. 24 Charge-discharge curves of (a) 30wt.% and (b) 200wt.% in the cell [Na] CSE |SPAN] at 60°C.

ため、200°C 以上の低温作動に成功した。従って、SPE を含む固体電解質を用いることで、電極との接合性が向上し、60°C でも動作が可能になったと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究ではポリエーテル系高分子と NZSP を複相化させ新規 Na 伝導性固体電解質を創製した。複相化により、低複相域 (<100wt.%) において  $\sigma$  の向上、高複相域 (>100wt.%) でこれの低下が確認された。 $\sigma$  の低下は、[SUS|CSE|SUS] セルの EIS 測定より得られた Nyquist プロットにおいて、等価回路を用いて抵抗成分を分離することで、NZSP 粒子の凝集による  $R_{gb}$  の増大に起因すると考えられた。また、SPE/NZSP 界面における抵抗が影響している可能性も示唆された。 $\sigma$  が向上した複相域においては、DSC および FT-IR 測定から NZSP の複相化による高分子もしくは NaTFSA との相互作用に由来することが示唆された。特に FT-IR において NZSP の複相化によって、NaTFSA の解離が促進している傾向が得られた。Na/CSE の界面特性において、高複相域では Na 金属との界面特性が著しく向上する傾向が示唆された。Na 金属による SPE 相の還元分解が生じ、NZSP が存在することで、この分解が抑制されることが考えられた。Na/CSE の界面抵抗の活性化エネルギーは 200wt.% で最も低い値が観測された。これは Na 金属界面に存在する NZSP 粒子が Na<sup>+</sup> の移動性を改善している可能性が考えられる。また、[Na|NZSP 200wt.%|NCO] および [Na|NZSP 200wt.%|SPAN] の場合、60°C において充放電挙動が行えたことから、CSE を用いた全固体 Na 電池は作動が可能であることを示した。従って、本研究より Na 伝導性複相固体電解質の設計指針が得られたと考える。



## 謝辞

本研究及び、全固体電池に関するの実験および考察を担当した大学院修士課程修了生の平岡 勉次君（2019年度修了、現博士課程）、加藤 優輝君（2019年度修了）、高橋 圭太郎君（2019年度修了、現博士課程）、鈴木 七彩萌さん（2020年度修了）、他多くの学部卒業生、及び高分子材料のご提供をいただいた第一工業製薬（株）、無機電解質材料をご提供いただいた（株）豊島製作所にそれぞれ謝意を表します。また、プロジェクト研究のご採択を頂いたことを契機に、以下関連する複数の外部グラントを獲得できました。このような飛躍の機会を与えていただきました、本学の総合研究所をはじめとした皆様方のご支援に心より感謝・御礼を申し上げます。

国立研究開発法人 新エネルギー産業技術総合開発機構、革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（2018～2020年度）、国立研究開発法人 新エネルギー産業技術総合開発機構、NEDO 先導研究プログラム／新技術先導研究プログラム（2021年度～）公益財団法人 日本板硝子材料工學助成会（2018年度）、公益財団法人 大倉和親記念財団（2019～2020年度）

## 本プロジェクト研究での研究成果

### ① 発表論文

#### 【査読付き学術論文】

- ・ M. Kato, K. Hiraoka, S. Seki, Investigation of the Ionic Conduction Mechanism of Polyether/Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Composite Solid Electrolytes by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Journal of the Electrochemical Society*, **2020**, 167(7), 070559.
- ・ K. Hiraoka, M. Kato, T. Kobayashi, S. Seki, Polyether/Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> Composite Solid Electrolytes for All-Solid-State Sodium Batteries, *Journal of Physical Chemistry C*, **2020**, 124(40), 21948-21956.
- ・ K. Takahashi, A. Yokoo, Y. Kaneko, T. Abe, S. Seki, Fluoride Ion Conductive Polymer Electrolytes for All-solid-state Fluoride Shuttle Batteries, *Electrochemistry*, **2020**, 88(4), 310-313.
- ・ K. Hiraoka, M. Inoue, K. Takahashi, K. Hayamizu, M. Watanabe, S. Seki, Analysis of Ionic Transport and Electrode Interfacial Reaction, and NMR One-dimensional Imaging of Ether-based Polymer Electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society*, **2021**, 168(6), 060501
- ・ K. Hayamizu, S. Seki, T. Haishi, Non-uniform Lithium-ion Migration on Micrometre Scale for Garnet- and NASICON-type Solid Electrolytes Studied by <sup>7</sup>Li PGSE-NMR Diffusion Spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2018**, 20(26), 17615-17623.

- ・ K. Hayamizu, S. Seki, T. Haishi, <sup>7</sup>Li NMR Diffusion Studies in Micrometre-space for Perovskite-type Li<sub>0.33</sub>La<sub>0.55</sub>TiO<sub>3</sub> (LLTO) Influenced by Grain Boundaries, *Solid State Ionics*, **2018**, 326, 37-47.

### 【総説・解説等】

- ・ 平岡、加藤、関、全固体電池の界面抵抗低減と作製プロセス、評価技術（技術情報協会）、**2020**、70-74.
- ・ 関、高橋、石野、宮内、「大容量蓄電を実現するリチウム硫黄電池の開発及び電解質の全固体化による全固体電池への展開」、化学工業、**2021**、386-390.

### ② 学会発表（招待・依頼講演）

#### 【招待講演】

- ・ 関、「有機系高分子を用いた全固体電池の現状、及びその可能性」、電気化学会 2020年 関東支部セミナー『一日でわかる全固体電池』.
- ・ 関、「大容量・低コストの新型蓄電池として期待される「リチウム硫黄電池」の開発」、2021年 Japan Drone (2021).

#### 【依頼講演】

- ・ 関、「従来の電池容量を凌駕するリチウム硫黄電池の開発及び全固体電池化への挑戦」、科学技術振興機構 新技術説明会（2020）.
- ・ 関、「蓄電池の大容量化を実現するリチウム硫黄電池の開発及び全固体電池化への挑戦」、名古屋商工会議所 産学連携 クリーンテック技術展（2021）.
- ・ 関、加藤、平岡、鈴木、「高分子/無機複相電解質の創製及びその伝導機構解析」、第68回高分子討論会（2019）.
- ・ 関、鈴木、加藤、平岡、横尾、金子、高橋、「全固体電池実現に向けた高分子/無機複相技術及び新規反応イオン種の検討」、第69回高分子討論会（2020）.

### ③ 特許出願

#### 【招待講演】

- ・ 関、日野上、特許出願中（2021）.

## キチン・キトサン・哺乳類キチナーゼの医薬工領域への新展開

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 免疫学教室 山中 大輔

東京薬科大学 薬学部 病原微生物学教室 輪島 文明

New development of research discipline on chitin, chitosan and mammalian chitinases in medicine, pharmacy and engineering

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

Daisuke Yamanaka: Laboratory for Immunopharmacology of Microbial Products, Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences

Takeaki Wajima: Department of Microbiology, School of Pharmacy, Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences,

**ABSTRACT:** Chitotriosidase (Chit1) and acidic mammalian chitinase (AMCase) have been attracting research interest due to their involvement in various pathological conditions such as Gaucher's disease or asthma, respectively. Although both enzymes are highly expressed in mice, the level of AMCase mRNA was low in the human tissues when compared with those in the mouse. In addition, the chitinolytic activity of the recombinant human AMCase was significantly lower than that of the mouse counterpart. Here, we found that human Chit1 exhibits substantially higher chitinolytic and transglycosylation activity against artificial and natural chitin substrates as compared to the mouse enzyme. We found that the substitution of leucine (L) by tryptophan (W) at position 218 markedly reduced both activities in human Chit1. Conversely, the L218W substitution in mouse Chit1 increased the activity of the enzyme. These results suggested that the difference activity between humans and mice may be caused by the amino acid at position 218.

### 1. はじめに

キチンは、*N*-acetyl-D-glucosamine (GlcNAc) が  $\beta$ -1, 4 結合した多糖で、甲殻類や昆虫の外骨格、寄生虫ミクロフィラリアの鞘や真菌の細胞壁の主要な構成成分である [1, 2]。キチンは、自然免疫細胞の活性化を開始させる外界からの刺激であると考えられている [3-5]。

ほ乳類はキチンを合成しないが、キトトリオンダーゼ (chitotriosidase, Chit1) と酸性ほ乳類キチナーゼ (acidic mammalian chitinase, AMCase) の 2 つの活性型キチナーゼを発現している [6-8]。両者とも glycosyl hydrolase 18 (GH18) ファミリーに属し、進化的に保存された分子量約 50 kDa の分泌タンパク質である [9-12]。

Chit1 と AMCase は、様々な病態で発現が増加するこ

とから注目されている [8]。Chit1 は、主に活性化したマクロファージから分泌され、ゴーシェ病患者の血漿中で上昇している [10, 13, 14]。また、慢性閉塞性肺疾患 [15]、アルツハイマー病 [16]、動脈硬化症 [17]、糖尿病 [18]、嚢胞性線維症 [19] でも Chit1 のレベルが増加している。そこで、Chit1 は、これらの疾患の診断マーカーとして有用であると考えられている [20-22]。

Chit1 の活性を阻害すると、動脈硬化症が悪化することが示されており、この酵素の活性は、動脈硬化症に対して保護的な役割を持つことが示されている [17, 23]。Eijk らは、組換えヒト Chit1 が、細胞壁にキチンを持つ生物である *Candida albicans* および *Cryptococcus neoformans* に対して *in vitro* で抗真菌活性を有することを報告している [24]。さらに、組換えヒト Chit1 は、Chit1 を欠損したカンジダ症の好中球減少モデルマウスの生存率を向上させることも明らかにした。これらの結果から、ヒトおよびマウスの Chit1 は、キチン質を含む病原体に対する防衛的役割を果たしている可能性が示唆された。

AMCase の mRNA およびタンパク質レベルの有意な増加は、アレルギー性肺炎の抗原誘発マウスモデルだけでなく、誘発喘息マウスモデルでも検出された [3, 25]。最近、AMCase が肺の恒常性維持に機能しており、AMCase 欠損マウスは肺にキチンを蓄積し、線維化を引き起こすことが明らかになった [26]。AMCase の mRNA は、マウスの胃や肺で高発現しているが、ヒトにおいて、対応する組織では低レベルである [27, 28]。また、ヒトの AMCase のキチナーゼ活性は、マウスの AMCase の 61 位のメチオニンの代わりにアルギニンが存在するため、マウスに比べて非常に低い [29, 30]。ヒト肺では、AMCase の転写産物が存在するが、酵素活性を持たない分子種が発現している [31]。したがって、AMCase のアミノ酸置換を研究することは、生化学だけでなく、医学的な観点からも重要である [29, 30, 32]。

ほ乳類 GH18 ファミリーの系統解析では、Chit1 は機能的制約を伴う負の自然選択を受けていたことが示された [21]。マウスでは、Chit1 と AMCase は同程度のキチナーゼ活性を有しており、生体内での機能の違いが示唆されている [33]。しかし、これまで、ヒトとマウスの Chit1 のキチン分解特性を直接比較したことはない。

本研究では、ヒトとマウスの Chit1 を Protein A との融合タンパク質として大腸菌 (*Escherichia coli*, *E.coli*) で発現させ、その酵素特性を比較した。その結果、ヒト Chit1 のキチナーゼ活性と糖転移活性は、マウス Chit1 よりも高く、218 位のアミノ酸によって制御されていることがわかった。これらの結果は、ヒトとマウスの Chit1 および生体内の AMCase の関係を理解するための重要な一歩となる。

## 2. 実験材料と方法

### 2.1 大腸菌発現コンストラクト

pEZZ18/pre-Protein A-human Chit1-V5-His は以下のように構築した。ヒト Chit1 cDNA の調製には、Human Total RNA Master Panel II (Takara Bio) のヒト肺 RNA を使用した。KOD Plus DNA ポリメラーゼ (Toyobo) と EcoRI および XhoI の制限部位に固定されたプライマー (Eurofins Genomics) を使用した PCR により、ヒト肺 cDNA からヒト Chit1 cDNA を増幅した。フォワードプライマー (5'-CATGGAATTCGGCAAACTGGTCTGCTACTTCACC-3') は XhoI 認識配列と、25 塩基長のヒト Chit1 の配列が含まれ、リバーズプライマー (5'-GTGACCTCGAGCATTCCAGGTGCAGCATTGCGAG-3') は EcoRI 認識配列と、Chit1 cDNA のヌクレオチドに相補的配列を含む。両方のプライマーには、PCR 産物の末端制限酵素領域を効率的に切断するための 4-5 塩基長の余分なヌクレオチドの配列が含まれている。PCR 産物は、Wizard SV Gel and PCR Clean-Up System (Promega) で精製し、EcoRI および XhoI で切断した。切断された DNA 断片を 1.5% アガロースゲルから精製し、同様に切断された pEZZ18/pre-Protein A-mouse Chit1-V5-His にサブクローニングした [34]。得られたプラスミド DNA (pcDNA3.1/pre-Chit1-V5-His) はシーケンシング (Eurofins Genomics) によっての塩基配列を確認した。

### 2.2 プライマー伸張による部位特異的な変異導入

我々は、プライマー伸張による部位特異的な変異導入により、ヒト Chit1 変異体 (W218L) およびマウス Chit1 (L218W) 変異体を構築した [30]。

### 2.3 Protein A-human Chit1-V5-His と Protein A-mouse Chit1-V5-His の調製

大腸菌からの Protein A-human Chit1-V5-His および Protein A-mouse Chit1-V5-His の調製は、基本的に、当研究室で報告した論文に従った [33-35]。形質転換した大腸菌 BL21 (DE3) 株を、アンピシリン (終濃度 100 µg/mL) を含む LB 培地で 37°C で 18 時間培養した。遠心分離により細胞を回収し、プロテアーゼ阻害 (Complete, Roche) を含む 20m M Tris-HCl (pH 7.6), 0.5 M NaCl 溶液 20mL に再懸濁し、氷上で 10 分間、超音波処理した。懸濁液を遠心分離し、Ni Sepharose および HiTrap Q HP カラム (GE Healthcare Bioscience) を用いて、前述のように精製した [33, 34]。

### 2.4 タンパク質濃度、SDS-PAGE と ウェスタンブロットでの組換えタンパク質の解析

タンパク質濃度は、標準物質としてウシ血清アルブミンを使用し、Protein Assay kit (Bio-Rad) を用いたブラッドフォード法 [36] で決定した。SDS-polyacrylamide gel electrophoresis (PAGE) および Western blotting は、以前

報告したように行った [34]。

## 2.5 キチナーゼ活性測定

Protein A-human Chit1-V5-His のキチナーゼ活性は、人工基質 4-nitrophenyl *N,N'*-diacetyl- $\beta$ -D-chitobioside [4-NP-(GlcNAc)<sub>2</sub>] (Sigma-Aldrich) を用いて、すでに報告した方法に従って測定した [33, 35, 37]。遊離した 4-NP の吸光度を 405 nm で測定した。4-NP のモル吸光係数は 17,700 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> としてユニット (U) を計算した。1 ユニット (U) は、各 pH において 37°C、1 分間に 4-NP-(GlcNAc)<sub>2</sub> から 4-NP を 1  $\mu$ mol 遊離する酵素量と定義した。

## 2.6 キチナーゼによるキチン基質の分解

以前、当研究室が報告した方法に従い [34]、コロイダルキチンを調製し、高分子基質として終濃度 2 mg/mL を用いた。基質に各酵素を加えて、混合物を 37°C で 60 分間インキュベートした。Fluorophore-Assisted Carbohydrate Electrophoresis (FACE) 法 [38, 39] により反応産物を標識後、分離した。その後、Luminescent Image Analyzer (ImageQuant LAS 4000; Transillumination at 312 nm) を用いて、Analysis Toolbox と以前に作成した標準曲線を用いて、得られたバンドの定量を行った [38-40]。

## 2.7 糖転移活性の測定

糖転移活性の検出は、Chit1 と 4-NP-(GlcNAc)<sub>2</sub> および 4-methylumbelliferyl *N*-acetyl- $\beta$ -D-glucosaminide [4-MU-GlcNAc] (Sigma-Aldrich) を Chit1 とインキュベーションによって解析した [40]。200  $\mu$ M 4-NP-(GlcNAc)<sub>2</sub> と 50  $\mu$ M 4-MU-GlcNAc を基質として使用し、pH 5.0、37°C で 0~60 分の条件下で組換え体 Chit1 とインキュベートした。

## 結果

### 3.1 大腸菌で発現したヒトとマウス Chit1 の精製

既に pEZZ18 システムを用いて、大腸菌でマウス Chit1 を融合タンパク質 (Protein A-mouse Chit1-V5-His) として発現させ、CHO で発現させたマウス Chit1-V5-His と同等の効果が得られている [30, 34, 35]。その後、Ni セファロースカラムを使用して分離し、さらに、Hi Trap Q HP カラムで精製した [34]。本論文では、同様のプロトコルを使用し、ヒト Chit1 を調製した (図 1A)。酵素の分析には SDS-PAGE, CBB 染色と抗 V5 抗体を用いたウエスタンブロッティングによって行った (図 1B)。その結果、両タンパク質は CBB 染色では約 70 kDa の単一バンドとして検出され、ウエスタンブロットで得られた主要バンドと一致した (図 1B)。これらの精製された Chit1 タンパク質を本研究に使用した。

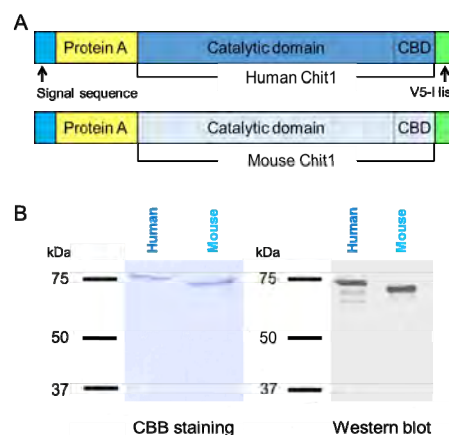


図 1. 大腸菌で発現したヒトとマウス Chit1 の模式図と精製結果

### 3.2 比色法と FACE 法を用いたヒトとマウス Chit1 のキチナーゼ活性の比較

本研究では、各融合タンパク質のキチナーゼ活性を pH 2.0~8.0 の範囲で 4-NP-(GlcNAc)<sub>2</sub> を基質として測定した。ヒト Chit1 は pH 5.0 と pH 6.0 で最も高い活性を示し、弱塩基性 (pH 8.0) または強酸性 (pH 3.0) の条件では活性が低下し、pH 2.0 では活性を示さなかった (図 2A)。マウス Chit1 の pH 依存性はヒト Chit1 と同様であった。しかしながら、ヒト Chit1 の最大活性はマウス Chit1 の活性よりも約 2 倍高かった。

次に、ヒトとマウス Chit1 タンパク質による高分子量キチン基質であるコロイダルキチンの分解産物を FACE 法で比較した (図 2B)。両酵素は、主に (GlcNAc)<sub>2</sub> を生成し、ヒト Chit1 の方がより多くの分解産物を生成した (図 2B)。これらの結果は、4-NP-(GlcNAc)<sub>2</sub> を用いた比色法と同様の結果であった。

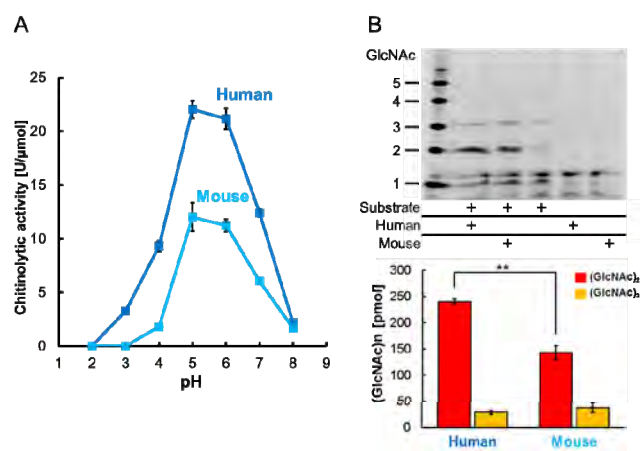


図 2. キチナーゼ活性測定

### 3.3 ヒト Chit1 はマウスよりも高い糖転移活性を示す

ヒト Chit1 は高い糖転移能力を有している [40]。そこで、我々はヒトとマウス Chit1 タンパク質の糖転移活性

を比較するために、以前に報告された方法に従い、4-NP-(GlcNAc)<sub>2</sub> および 4-MU-GlcNAc を両酵素とインキュベートした [40, 41]。Chit1 は、4-NP-(GlcNAc)<sub>2</sub> を分解できるが、4-MU-GlcNAc は分解できない (図 3A, 上段および中段のスキーム)。両方の基質を Chit1 とインキュベートした場合にのみ、糖転移反応によって蛍光性の 4-MU が放出され、検出することができる (図 3A, 下段のスキーム)。

まず、ヒトとマウスの Chit1 タンパク質サンプルを同じキチン質分解活性になるように量を調整し、4-NP-(GlcNAc)<sub>2</sub> 基質と最大 60 分間インキュベートした (図 3B)。いずれの酵素も 4-NP-(GlcNAc)<sub>2</sub> を分解し、発色物質である 4-NP を遊離した (図 3B) が、4-MU-GlcNAc を分解する酵素はなかった (図 3C)。また、両方の基質を酵素と反応させると、遊離した 4-MU からの蛍光が検出された (図 3D)。これらの結果は、両酵素が糖転移活性を有することを示している。

ヒト Chit1 では、4-NP-(GlcNAc)<sub>2</sub> の分解において 405 nm における 4-NP の吸光度の増加を伴い、4-MU-GlcNAc から 4-MU が遊離し、高レベルの蛍光が検出された (図 3D, 左)。一方、基質をマウス Chit1 とインキュベートした場合、4-MU からの遊離された蛍光は非常に低かった (図 3D, 右)。これらの結果から、ヒト Chit1 の糖転移活性は、マウス Chit1 のそれよりも約 100 倍高いことがわかった。

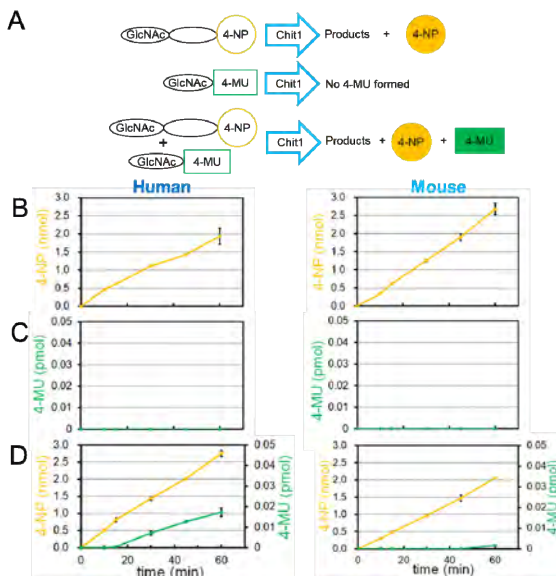


図 3. 糖転移活性

### 3.4 マウス Chit1 の L218 は活性低下の原因である

ヒト Chit1 において、W31 が -3 サブサイト、W218 が +2 サブサイトを構成し、基質との相互作用に関わっている [42]。我々は、新世界ザル、旧世界ザル、類人猿と遠縁のほ乳類の 31 番目と 218 番目のアミノ酸を比較した。W31 はほ乳類で保存されているのに対し、W218

は霊長類とマウス以外のほ乳類で保存されていた。マウス Chit1 のみ Trp から Leu へのアミノ酸置換があることがわかった (図 4)。この結果から、ヒトとマウス Chit1 のキチナーゼ活性と糖転移活性の違いはこの置換によるものであると仮説を立てた。

Common name	Family	210	M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	V	T	G	H	N	225
Human	Homnidae		M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	V	T	G	H	N	
Chimpanzee	Homnidae		M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	V	T	G	H	N	
Bonobo	Homnidae		M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	V	T	G	H	N	
Gorilla	Homnidae		M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	V	T	G	H	N	
Orangutan	Homnidae		M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	V	T	G	H	N	
Gibbon	Hylobidae		M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	V	T	G	H	N	
Black-capped Squirrel Monkey	Cebidae		M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	V	T	G	H	N	
Marmoset	Callitrichidae		M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	V	T	G	H	N	
Colobus	Cercopitheidae		M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	V	T	G	H	N	
Crab-eating macaque	Cercopitheidae		M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	V	T	G	H	N	
Rhesus macaque	Cercopitheidae		M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	V	T	G	H	N	
Southern pig-tailed macaque	Cercopitheidae		M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	V	T	G	H	N	
Tarsier	Tarsiidae		M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	V	T	G	H	N	
Galago	Galagidae		M	A	Y	D	L	H	G	S	W	E	Q	V	T	G	H	N	
Gray mouse lemur	Cheirogaleidae		M	A	Y	D	L	H	G	S	W	E	K	V	T	G	H	N	
Cattle	Bovidae		M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	T	T	G	H	D	
Pig	Suidae		M	V	Y	D	F	H	G	L	W	E	K	T	T	G	H	N	
Rabbit	Leporidae		M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	V	T	G	H	N	
Pika	Ochotonidae		M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	V	T	G	H	N	
Hamster	Cricetidae		M	A	Y	D	F	H	G	S	W	E	K	T	T	G	H	N	
Rat	Muridae		M	A	Y	D	F	H	S	W	E	K	T	T	G	H	N		
Mouse	Muridae		M	A	Y	D	F	H	S	S	L	E	K	T	T	G	H	N	

図 4. 218番目のアミノ酸の比較

次に、ヒトとマウス Chit1 の 218 アミノ酸置換によるキチナーゼ活性と糖転移活性に及ぼす影響を調べた。我々は、ヒトとマウス Chit1 変異体、ヒト Chit1 W218L とマウス Chit1 L218W を構築した (図 5A)。融合タンパク質のシグナル強度は、ウエスタンブロットによって同じレベルに調整した (図 5B)。

さらに、上述と同様に、変異体タンパク質の糖転移活性を分析した。ヒト Chit1 W218L は、ヒト野生型タンパク質と比較して、遊離した 4-MU の蛍光レベルが有意に低かった (図 5D)。一方、マウス Chit1 L218W との反応では、4-MU の増加は見られなかった (図 5D)。これらの結果から、ヒト Chit1 においても、アミノ酸 218 が糖転移活性を調節することが示唆された。

これらの結果から、Chit1 のアミノ酸 218 位は、キチナーゼ活性に大きく影響し、また、ヒト Chit1 の糖転移活性にも関与している可能性がある。

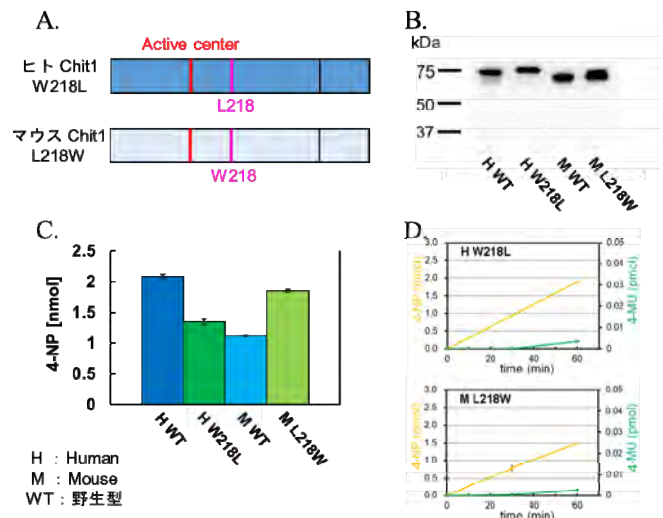


図 5. 変異体の活性比較



## 考察

本研究で、ヒト Chit1 は、マウス Chit1 よりも高いキチナーゼ活性と糖転移活性を有することを示した。また、ヒトとマウスの Chit1 の 218 位のアミノ酸に注目して解析し、この酵素の活性調節に大きな役割を果たしていることを明らかにした。

組換えヒト Chit1 は *Candida albicans* の増殖を抑制し、Chit1 を欠損した好中球減少のカンジダ症モデルマウスの生存率を改善させる効果があることが報告されている [24]。このように、ヒトとマウス Chit1 の基本的な機能は同じであることが示唆されている。本研究では、ヒト Chit1 は、マウス Chit1 よりも高いキチナーゼ活性を示した。これらの結果から、ヒト Chit1 は生体内でマウス Chit1 よりも強固な宿主防御機能を持っている可能性を示唆している。このように、酵素をさまざまな方法で比較することで、生体内での機能についてより詳細かつ特異的な知見が得られるかもしれない。

糖転移活性は多くのキチナーゼで観察されている [40, 41, 43]。しかし、キチナーゼの糖転移活性によって産生される糖タンパク質や糖脂質は、具体的には特定されていない。したがって、この活性の生物医学的機能は不明である。糖タンパク質や糖脂質の代謝異常は、ゴーシェ病などの疾患を引き起こす。このように、糖転移は生体内で重要な役割を果たしていると考えられる。糖転移に関与する生成物のアクセプターを同定することは、今後の課題である。

本研究では、マウスに比べてヒト Chit1 には高い糖転移活性が認められた (図 3)。これは、糖タンパク質や糖脂質における GlcNAc の糖転移に関連しており、その生成物が病態に影響を与える可能性がある。マウスでは、AMCase がこの活性を持っているようである [41]。

NCBI データバンクによると、ヒト Chit1 には 4277 の SNPs (single nucleotide polymorphism) が存在する。Chit1 の G102S 対立遺伝子は、オランダの I 型ゴーシェ病患者における対立遺伝子の 24% であり、G102S Chit1 は S102G 型よりも活性が低いことが知られている [44]。この研究で用いたヒト Chit1 は 102 番目のアミノ酸が Ser (S) であり、マウス Chit1 は Gly (G) である。マウス Chit1 のキチン分解活性がヒトよりも低かったことから、他のアミノ酸が酵素活性の制御に関与していると推測した。ヒト Chit1 の +2 サブサイトと +3 サブサイトはアノマー特異的な結合親和性を有し、高い糖転移活性を示すことが報告されている [45]。今回の結果から、ヒトとマウスの Chit1 の活性の違いには、218 位のアミノ酸が関与していることが示唆された。

これまでの進化的解析から、Chit1 遺伝子は負の自然選択圧の影響を受け、機能的制約が働いていると示唆されている [9]。しかし、活性の違いは、タンパク質をコードする DNA の変化に起因することが示唆されてい

る。図 5 に示したように、218 残基の Trp から Leu への置換は、ほ乳類の中でマウスのみであり、負の自然選択が確認された。また、ヒトの Chit1 には 24 bp の重複があり、そのために酵素活性が低下していることが知られているが、これは真菌性菌腫やおそらく他の感染症などの病理に対する生物の抵抗性を低下させる [48]。このように、Chit1 の活性低下は、病状に関係している可能性がある。

これまで、ヒトとマウスの Chit1 のキチン質分解特性を直接比較した研究はない。これまでの結果と今回の結果を踏まえ、ヒトとマウスの Chit1 と、生体内の AMCase との関係をまとめた (図 6)。ヒトにおいて、Chit1 は肺で高発現であり、酵素活性も強い [28, 31]。これに対し、ヒト AMCase は低い発現レベルと低い酵素活性から、不活性分子化になりつつあると考えられ [28, 30, 31]、Chit1 が主要なキチン質分解の役割を引き継いだ可能性が示唆される [31]。マウスにおいては、Chit1 と AMCase は同等程度のキチナーゼ活性を示し、生体内で異なる機能を持つことが示唆されている [31]。本研究で、ヒト Chit1 はマウス Chit1 よりも高い酵素機能を持つことが示された。マウス AMCase はヒト AMCase よりも約 75 倍高いキチナーゼ活性を有しており、中性条件下で高い糖転移活性を示す [30, 41]。今回の研究で示されたように、ヒト Chit1 がマウス Chit1 よりも高い酵素活性を持つことは、AMCase がマウスの低い Chit1 活性を補っている可能性をさらに示唆している。他方、ヒトにおいては、Chit1 の高い活性が AMCase の機能を補うとしていると考えられる。

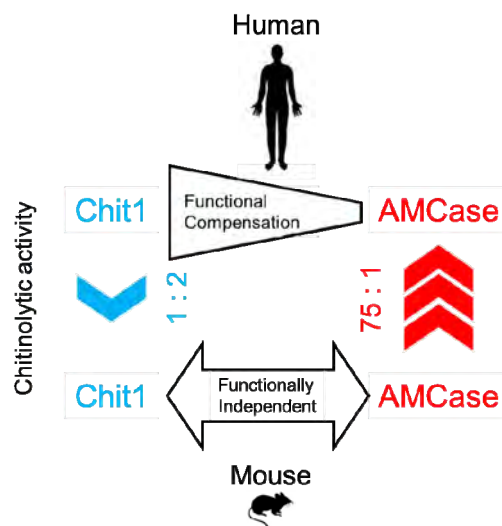


図 6. ヒトとマウスほ乳類キチナーゼの生体内での関係性

## 参考文献

1. Koch, B. E., Stougaard, J. & Spink, H. P. (2015) Keeping track of the growing number of biological functions of chitin and its interaction partners in

- biomedical research, *Glycobiology*. 25, 469-82.
2. Wysokowski, M., Petrenko, I., Stelling, A. L., Stawski, D., Jesionowski, T. & Ehrlich, H. (2015) Poriferan chitin as a versatile template for extreme biomimetics, *Polymers*. 7, 235-265.
  3. Reese, T. A., Liang, H. E., Tager, A. M., Luster, A. D., Van Rooijen, N., Voehringer, D. & Locksley, R. M. (2007) Chitin induces accumulation in tissue of innate immune cells associated with allergy, *Nature*. 447, 92-6.
  4. Van Dyken, S. J., Garcia, D., Porter, P., Huang, X., Quinlan, P. J., Blanc, P. D., Corry, D. B. & Locksley, R. M. (2011) Fungal chitin from asthma-associated home environments induces eosinophilic lung infiltration, *J Immunol*. 187, 2261-7.
  5. Van Dyken, S. J., Mohapatra, A., Nussbaum, J. C., Molofsky, A. B., Thornton, E. E., Ziegler, S. F., McKenzie, A. N., Krummel, M. F., Liang, H. E. & Locksley, R. M. (2014) Chitin activates parallel immune modules that direct distinct inflammatory responses via innate lymphoid type 2 and gammadelta T cells, *Immunity*. 40, 414-24.
  6. Lee, C. G., Da Silva, C. A., Dela Cruz, C. S., Ahangari, F., Ma, B., Kang, M. J., He, C. H., Takyar, S. & Elias, J. A. (2011) Role of chitin and chitinase/chitinase-like proteins in inflammation, tissue remodeling, and injury, *Annu Rev Physiol*. 73, 479-501.
  7. Bueter, C. L., Specht, C. A. & Levitz, S. M. (2013) Innate sensing of chitin and chitosan, *PLoS Pathog*. 9, e1003080.
  8. Van Dyken, S. J. & Locksley, R. M. (2018) Chitins and chitinase activity in airway diseases, *J Allergy Clin Immunol*. 142, 364-369.
  9. Bussink, A. P., Speijer, D., Aerts, J. M. & Boot, R. G. (2007) Evolution of mammalian chitinase(-like) members of family 18 glycosyl hydrolases, *Genetics*. 177, 959-70.
  10. Boot, R. G., Renkema, G. H., Strijland, A., van Zonneveld, A. J. & Aerts, J. M. (1995) Cloning of a cDNA encoding chitotriosidase, a human chitinase produced by macrophages, *J Biol Chem*. 270, 26252-6.
  11. Boot, R. G., Blommaart, E. F., Swart, E., Ghauharali-van der Vlugt, K., Bijl, N., Moe, C., Place, A. & Aerts, J. M. (2001) Identification of a novel acidic mammalian chitinase distinct from chitotriosidase, *J Biol Chem*. 276, 6770-8.
  12. Hussain, M. & Wilson, J. B. (2013) New paralogues and revised time line in the expansion of the vertebrate GH18 family, *J Mol Evol*. 76, 240-60.
  13. Hollak, C. E., van Weely, S., van Oers, M. H. & Aerts, J. M. (1994) Marked elevation of plasma chitotriosidase activity. A novel hallmark of Gaucher disease, *J Clin Invest*. 93, 1288-92.
  14. Renkema, G. H., Boot, R. G., Muijsers, A. O., Donker-Koopman, W. E. & Aerts, J. M. (1995) Purification and characterization of human chitotriosidase, a novel member of the chitinase family of proteins, *J Biol Chem*. 270, 2198-202.
  15. Letuve, S., Kozhich, A., Humbles, A., Brewah, Y., Dombret, M. C., Grandsaigne, M., Adle, H., Kolbeck, R., Aubier, M., Coyle, A. J. & Pretolani, M. (2010) Lung chitinolytic activity and chitotriosidase are elevated in chronic obstructive pulmonary disease and contribute to lung inflammation, *Am J Pathol*. 176, 638-49.
  16. Watabe-Rudolph, M., Song, Z., Lausser, L., Schnack, C., Begus-Nahrman, Y., Scheithauer, M. O., Rettinger, G., Otto, M., Tumani, H., Thal, D. R., Attems, J., Jellinger, K. A., Kestler, H. A., von Arnim, C. A. & Rudolph, K. L. (2012) Chitinase enzyme activity in CSF is a powerful biomarker of Alzheimer disease, *Neurology*. 78, 569-77.
  17. Artieda, M., Cenarro, A., Ganan, A., Jerico, I., Gonzalvo, C., Casado, J. M., Vitoria, I., Puzo, J., Pocovi, M. & Civeira, F. (2003) Serum chitotriosidase activity is increased in subjects with atherosclerosis disease, *Arterioscler Thromb Vasc Biol*. 23, 1645-52.
  18. Sonmez, A., Haymana, C., Tapan, S., Safer, U., Celebi, G., Ozturk, O., Genc, H., Dogru, T., Tasci, I., Erdem, G., Taslipinar, A., Aydogdu, A., Yilmaz, M. I., Kurt, I. & Kutlu, M. (2010) Chitotriosidase activity predicts endothelial dysfunction in type-2 diabetes mellitus, *Endocrine*. 37, 455-9.
  19. Livnat, G., Bar-Yoseph, R., Mory, A., Dagan, E., Elias, N., Gershoni, R. & Bentur, L. (2014) Duplication in CHIT1 gene and the risk for *Aspergillus* lung disease in CF patients, *Pediatr Pulmonol*. 49, 21-7.
  20. Varghese, A. M., Sharma, A., Mishra, P., Vijayalakshmi, K., Harsha, H. C., Sathyaprabha, T. N., Bharath, S. M., Nalini, A., Alladi, P. A. & Raju, T. R. (2013) Chitotriosidase - a putative biomarker for sporadic amyotrophic lateral sclerosis, *Clin Proteomics*. 10, 19.
  21. Thein, M. S., Kohli, A., Ram, R., Ingaramo, M. C., Jain, A. & Fedarko, N. S. (2017) Chitotriosidase, a marker of innate immunity, is elevated in patients with primary breast cancer, *Cancer Biomark*. 19, 383-391.
  22. Bargagli, E., Bennett, D., Maggiorelli, C., Di Sipio, P., Margollicci, M., Bianchi, N. & Rottoli, P. (2013) Human chitotriosidase: a sensitive biomarker of sarcoidosis, *J Clin Immunol*. 33, 264-70.
  23. Kitamoto, S., Egashira, K., Ichiki, T., Han, X., McCurdy, S., Sakuda, S., Sunagawa, K. & Boisvert, W. A. (2013) Chitinase inhibition promotes atherosclerosis in hyperlipidemic mice, *Am J Pathol*. 183, 313-25.
  24. van Eijk, M., van Roomen, C. P., Renkema, G. H., Bussink, A. P., Andrews, L., Blommaart, E. F., Sugar, A., Verhoeven, A. J., Boot, R. G. & Aerts, J. M. (2005) Characterization of human phagocyte-derived chitotriosidase, a component of innate immunity, *Int Immunol*. 17, 1505-12.
  25. Zhu, Z., Zheng, T., Homer, R. J., Kim, Y. K., Chen, N. Y., Cohn, L., Hamid, Q. & Elias, J. A. (2004) Acidic mammalian chitinase in asthmatic Th2 inflammation and IL-13 pathway activation, *Science*. 304, 1678-82.
  26. Van Dyken, S. J., Liang, H. E., Naikawadi, R. P., Woodruff, P. G., Wolters, P. J., Erle, D. J. & Locksley, R. M. (2017) Spontaneous chitin accumulation in

- airways and age-related fibrotic lung disease, *Cell*. 169, 497-509 e13.
27. Ohno, M., Tsuda, K., Sakaguchi, M., Sugahara, Y. & Oyama, F. (2012) Chitinase mRNA levels by quantitative PCR using the single standard DNA: acidic mammalian chitinase is a major transcript in the mouse stomach, *PLoS One*. 7, e50381.
  28. Ohno, M., Togashi, Y., Tsuda, K., Okawa, K., Kamaya, M., Sakaguchi, M., Sugahara, Y. & Oyama, F. (2013) 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*. 8, e67399.
  29. Seibold, M. A., Reese, T. A., Choudhry, S., Salam, M. T., Beckman, K., Eng, C., Atakilit, A., Meade, K., Lenoir, M., Watson, H. G., Thyne, S., Kumar, R., Weiss, K. B., Grammer, L. C., Avila, P., Schleimer, R. P., Fahy, J. V., Rodriguez-Santana, J., Rodriguez-Cintron, W., Boot, R. G., Sheppard, D., Gilliland, F. D., Locksley, R. M. & Burchard, E. G. (2009) Differential enzymatic activity of common haplotypic versions of the human acidic mammalian chitinase protein, *J Biol Chem*. 284, 19650-8.
  30. Okawa, K., Ohno, M., Kashimura, A., Kimura, M., Kobayashi, Y., Sakaguchi, M., Sugahara, Y., Kamaya, M., Kino, Y., Bauer, P. O. & Oyama, F. (2016) Loss and gain of human acidic mammalian chitinase activity by nonsynonymous SNPs, *Mol Biol Evol*. 33, 3183-3193.
  31. Seibold, M. A., Donnelly, S., Solon, M., Innes, A., Woodruff, P. G., Boot, R. G., Burchard, E. G. & Fahy, J. V. (2008) Chitotriosidase is the primary active chitinase in the human lung and is modulated by genotype and smoking habit, *J Allergy Clin Immunol*. 122, 944-950 e3.
  32. Barad, B. A., Liu, L., Diaz, R. E., Basilio, R., Van Dyken, S. J., Locksley, R. M. & Fraser, J. S. (2020) Differences in the chitinolytic activity of mammalian chitinases on soluble and insoluble substrates, *Protein Sci*. 29, 966-977.
  33. Kimura, M., Umeyama, T., Wakita, S., Okawa, K., Sakaguchi, M., Matoska, V., Bauer, P. O. & Oyama, F. (2019) Direct comparison of chitinolytic properties and determination of combinatory effects of mouse chitotriosidase and acidic mammalian chitinase, *Int J Biol Macromol*. 134, 882-890.
  34. Kimura, M., Wakita, S., Ishikawa, K., Sekine, K., Yoshikawa, S., Sato, A., Okawa, K., Kashimura, A., Sakaguchi, M., Sugahara, Y., Yamanaka, D., Ohno, N., Bauer, P. O. & Oyama, F. (2016) Functional properties of mouse chitotriosidase expressed in the periplasmic space of *Escherichia coli*, *PLoS One*. 11, e0164367.
  35. Kashimura, A., Okawa, K., Ishikawa, K., Kida, Y., Iwabuchi, K., Matsushima, Y., Sakaguchi, M., Sugahara, Y. & Oyama, F. (2013) 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*. 8, e78669.
  36. Bradford, M. M. (1976) A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding, *Anal Biochem*. 72, 248-54.
  37. Kashimura, A., Kimura, M., Okawa, K., Suzuki, H., Ukita, A., Wakita, S., Okazaki, K., Ohno, M., Bauer, P. O., Sakaguchi, M., Sugahara, Y. & Oyama, F. (2015) Functional properties of the catalytic domain of mouse acidic mammalian chitinase expressed in *Escherichia coli*, *Int J Mol Sci*. 16, 4028-42.
  38. Wakita, S., Kimura, M., Kato, N., Kashimura, A., Kobayashi, S., Kanayama, N., Ohno, M., Honda, S., Sakaguchi, M., Sugahara, Y., Bauer, P. O. & Oyama, F. (2017) Improved fluorescent labeling of chitin oligomers: Chitinolytic properties of acidic mammalian chitinase under somatic tissue pH conditions, *Carbohydr Polym*. 164, 145-153.
  39. Kimura, M., Umeyama, T., Wakita, S., Okawa, K., Sakaguchi, M., Matoska, V., Bauer, P. O. & Oyama, F. (2020) Quantification of chitooligosaccharides by FACE method: determination of combinatory effects of mouse chitinases, *MethodsX*. 7, 100881.
  40. Aguilera, B., Ghauharali-van der Vlugt, K., Helmond, M. T., Out, J. M., Donker-Koopman, W. E., Groener, J. E., Boot, R. G., Renkema, G. H., van der Marel, G. A., van Boom, J. H., Overkleeft, H. S. & Aerts, J. M. (2003) Transglycosidase activity of chitotriosidase: improved enzymatic assay for the human macrophage chitinase, *J Biol Chem*. 278, 40911-6.
  41. Wakita, S., Kobayashi, S., Kimura, M., Kashimura, A., Honda, S., Sakaguchi, M., Sugahara, Y., Kamaya, M., Matoska, V., Bauer, P. O. & Oyama, F. (2017) Mouse acidic mammalian chitinase exhibits transglycosylation activity at somatic tissue pH, *FEBS Lett*. 591, 3310-3318.
  42. Eide, K. B., Lindbom, A. R., Eijsink, V. G., Norberg, A. L. & Sorlie, M. (2013) Analysis of productive binding modes in the human chitotriosidase, *FEBS Lett*. 587, 3508-13.
  43. Madhuprakash, J., Dalhus, B., Rani, T. S., Podile, A. R., Eijsink, V. G. H. & Sorlie, M. (2018) Key Residues Affecting Transglycosylation Activity in Family 18 Chitinases: Insights into Donor and Acceptor Subsites, *Biochemistry*. 57, 4325-4337.
  44. Bussink, A. P., Verhoek, M., Vreede, J., Ghauharali-van der Vlugt, K., Donker-Koopman, W. E., Sprenger, R. R., Hollak, C. E., Aerts, J. M. & Boot, R. G. (2009) Common G102S polymorphism in chitotriosidase differentially affects activity towards 4-methylumbelliferyl substrates, *FEBS J*. 276, 5678-88.
  45. Stockinger, L. W., Eide, K. B., Dybvik, A. I., Sletta, H., Varum, K. M., Eijsink, V. G., Tondervik, A. & Sorlie, M. (2015) The effect of the carbohydrate binding module on substrate degradation by the human chitotriosidase, *Biochim Biophys Acta*. 1854, 1494-501.
- 【2018-2020 年度の研究成果】
- ① 発表論文
    1. Kimura, M., Watanabe, T., Sekine, K., Ishizuka,

- H., Ikejiri, A., Sakaguchi, M., Kamaya, M., Yamanaka, D., Matoska, V., Bauer, P. O. & Oyama, F. (2020) Comparative functional analysis between human and mouse chitotriosidase: Substitution at amino acid 218 modulates the chitinolytic and transglycosylation activity, *Int J Biol Macromol.* **164**, 2895-2902.
2. Kimura, M., Umeyama, T., Wakita, S., Okawa, K., Sakaguchi, M., Matoska, V., Bauer, P. O. & Oyama, F. (2020) Quantification of chitooligosaccharides by FACE method: Determination of combinatory effects of mouse chitinases, *MethodsX.* **7**, 100881.
  3. Yamanaka, D., Takatsu, K., Kimura, M., Swamydas, M., Ohnishi, H., Umeyama, T., Oyama, F., Lionakis, M. S. & Ohno, N. (2020) Development of a novel beta-1,6-glucan-specific detection system using functionally-modified recombinant endo-beta-1,6-glucanase, *J Biol Chem.* **295**, 5362-5376.
  4. Ohno, M., Miyazaki, M., Kimura, M., Minowa, Y., Sakaguchi, M., Oyama, F. & Yamashita, T. (2020) Characterization of mouse di-N-acetylchitobiase that can degrade chitin-oligosaccharides, *Biosci Biotechnol Biochem.* **84**, 2499-2507.
  5. Tabata, E., Wakita, S., Kashimura, A., Sugahara, Y., Matoska, V., Bauer, P. O. & Oyama, F. (2019) Residues of acidic chitinase cause chitinolytic activity degrading chitosan in porcine pepsin preparations, *Sci Rep.* **9**, 15609.
  6. Tabata, E., Kashimura, A., Uehara, M., Wakita, S., Sakaguchi, M., Sugahara, Y., Yurimoto, T., Sasaki, E., Matoska, V., Bauer, P. O. & Oyama, F. (2019) High expression of acidic chitinase and chitin digestibility in the stomach of common marmoset (*Callithrix jacchus*), an insectivorous nonhuman primate, *Sci Rep.* **9**, 159.
  7. Uehara, M., Tabata, E., Ishii, K., Sawa, A., Ohno, M., Sakaguchi, M., Matoska, V., Bauer, P. O. & Oyama, F. (2018) Chitinase mRNA Levels Determined by QPCR in Crab-Eating Monkey (*Macaca fascicularis*) Tissues: Species-Specific Expression of Acidic Mammalian Chitinase and Chitotriosidase, *Genes (Basel).* **9**.
  8. Kimura, M., Umeyama, T., Wakita, S., Okawa, K., Sakaguchi, M., Matoska, V., Bauer, P. O. & Oyama, F. (2019) Direct comparison of chitinolytic properties and determination of combinatory effects of mouse chitotriosidase and acidic mammalian chitinase, *Int J Biol Macromol.* **134**, 882-890.
- ② 学会発表  
国際学会
1. Takebe S., Tabata, E., Oyama, F., Activation of chitinolytic activity of mouse acidic chitinase by sodium chloride., The 18th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-18), Tainan, Taiwan, 2019年12月13日
  2. Takasaki, C., Wakita, S., Oyama, F., Production of chitooligosaccharides from chitin and chitosan by mouse acidic mammalian chitinase, The 69th Annual Meeting of the American Society of Human Genetics (ASHG), Houston, USA., 2019年10月17日
  3. Kimura, M., Umeyama, T., Wakita, S., Okawa, K., Sakaguchi, M., Oyama, F., Mouse chitinases have no synergistic effects on degradation of chitin., The 69th Annual Meeting of the American Society of Human Genetics (ASHG), Houston, USA., 2019年10月18日
  4. Tabata, E., Kashimura, A., Oyama, F., Functional recovery of dog acidic chitinase., The 69th Annual Meeting of the American Society of Human Genetics (ASHG), Houston, USA, 2019年10月18日
  5. Oyama, F., Kashimura, A., Tabata, E., Gene loss and functional decline of chitinases and chitinase-like proteins in dog., The 69th Annual Meeting of the American Society of Human Genetics (ASHG), Houston, USA, 2019年10月18日
  6. Uehara, M., Tabata, E., Oyama, F., Expression and characterization of chitinases in crab-eating monkey, a non-human primate., The 69th Annual Meeting of the American Society of Human Genetics (ASHG), Houston, USA., 2019年10月18日
  7. Kishigami, N., Okawa, K., Oyama, F., Mechanistic insights of inactivation of chitinase 3-like-1., The 69th Annual Meeting of the American Society of Human Genetics (ASHG), Houston, USA., 2019年10月18日
  8. Watanabe, T., Kimura, M., Aoi, I., S., Sekine, K., Oyama, F., Comparative analysis of function between human and mouse chitotriosidase, The 69th Annual Meeting of the American Society of Human Genetics (ASHG), Houston, USA., 2019年10月16日
  9. Watanabe, T., Kimura, M., Wakita, S., ; Sekine, K., Sakaguchi, M., Oyama, F., Evaluations of enzymatic properties for human and mouse chitotriosidase, The American Society of Human Genetics (ASHG) 2018 68th Annual Meeting of ASHG (San Diego), 2018年10月18日

10. Uehara, M., Tabata, E., Ohno, M., Sakaguchi, M., Oyama, F., Quantification of chitinases mRNA levels by qPCR in crab-eating monkey tissues: Comparison with mouse and human., The American Society of Human Genetics (ASHG) 2018 68th Annual Meeting of ASHG (San Diego), 2018 年 10 月 18 日
11. Tabata, E., Kashimura, A., Uehara, M., Wakita, S., Sakaguchi, M., Sugahara, Y., Yurimoto, T., Sasaki, E., Oyama, F., Gene expression analysis of mammalian chitinases in common marmoset (*Callithrix jacchus*) tissue, The American Society of Human Genetics (ASHG) 2018 68th Annual Meeting of ASHG (San Diego), 2018 年 10 月 17 日
12. Kishigami, N., Okawa, K., Sakaguchi, M., Oyama, F., Chitinase 3-like-1 with amino acid substitutions at the active site remains inactive., The American Society of Human Genetics (ASHG) 2018 68th Annual Meeting of ASHG (San Diego), 2018 年 10 月 17 日
13. Kimura, M., Umeyama, T., Wakita, S., Okawa, K., Sakaguchi, M., Oyama, F., Comparison of chitinolytic properties of mouse Chit1 and AMCase with *Serratia marcescens* chitinase B, The American Society of Human Genetics (ASHG) 2018 68th Annual Meeting of ASHG (San Diego), 2018 年 10 月 17 日
14. Oyama, F., Kashimura, A., Kikuchi, A., Masuda, H., Miyahara, R., Hiruma, Y., Wakita, S., Ohno, M., Sakaguchi, M., Sugahara, Y., Tabata, E., Feeding behaviors determine acidic chitinase mRNA levels in mammalian and poultry stomachs, The American Society of Human Genetics (ASHG) 2018 68th Annual Meeting of ASHG (San Diego), 2018 年 10 月 17 日
15. Tabata, E., Kashimura, A., Wakita, S., Ohno, M., Sakaguchi, M., Sugahara, Y., Oyama, F., Acidic chitinase mRNA levels and their chitinolytic activity are affected by the feeding behavior, which may determine chitin digestibility in animals, 14th International Chitin and Chitosan Conference (14th ICC), 2018 年 8 月 29 日
16. Watanabe, T., Kimura, M., Sekine, K., Sakaguchi, M., Oyama, F., Functional differences between human and mouse chitotriosidase, 14th International Chitin and Chitosan Conference (14th ICC), 2018 年 8 月 29 日
17. Kishigami, N., Okawa, K., Sakaguchi, M., Oyama, F., Amino acid substitutions at the active site of Chitinase 3-like-1, 14th International Chitin and Chitosan Conference (14th ICC), 2018 年 8 月 28 日
18. Uehara, M., Tabata, E., Ohno, M., Sakaguchi, M., Oyama, F., Gene expression analysis of chitinases in crab-eating monkey: species-specific expression of acidic mammalian chitinase and chitotriosidase, 14th International Chitin and Chitosan Conference (14th ICC), 2018 年 8 月 28 日
19. Kimura, M., Umeyama, T., Wakita, S., Okawa, K., Sakaguchi, M., Oyama, F., Comparison of chitinolytic activities among mouse mammalian chitinases and *Serratia marcescens* chitinase B, 14th International Chitin and Chitosan Conference (14th ICC), 2018 年 8 月 28 日
20. Oyama, F., Kimura, M., Okawa, K., Onuki, R., Nemoto, C., Tabata, E., Wakita, S., Kashimura, A., Sakaguchi, M., Sugahara, Y., Ohno, M., Acidic mammalian chitinase is a major chitinase in stomach resistant to pepsin and trypsin/chymotrypsin digestion, 14th International Chitin and Chitosan Conference (14th ICC), 2018 年 8 月 28 日
- 国内学会
1. 木村将大、渡邊堯、関根一孝、石塚ひとみ、池尻碧、坂口政吉、山中大輔、小山文隆、ヒトとマウスキトトリオシダーゼのアミノ酸 218 位の置換による活性の変化, 日本薬学会 第 141 年会、広島市, 2021 年 3 月 28 日
  2. 山中大輔、後藤佳世、中島大智、木村将大、小山文隆、大野尚仁、安達禎之、 $\beta$ -1,6-グルカナーゼの機能改変による高感度  $\beta$ -1,6-グルカン測定法と応用, 日本薬学会 第 141 年会、広島市, 2021 年 3 月 27 日
  3. 木村将大、渡邊堯、関根一孝、石塚ひとみ、池尻碧、坂口政吉、山中大輔、小山文隆、ヒトとマウスキトトリオシダーゼのアミノ酸 218 位の置換による活性の評価, 日本農芸化学会 2021 年度 (令和 3 年度) 大会、仙台市, 2021 年 3 月 21 日
  4. 小山文隆、榎村昭徳、脇田悟誌、菅原康里、田畑絵理、ブタ酸性キチナーゼは、消化器系プロテアーゼに耐性で、キチン分解酵素として機能する, 日本農芸化学会 2019 年度 (H31 年度) 大会 [東京], 2019 年 3 月 27 日
  5. 木村将大、梅山隆敏、脇田悟誌、大川一明、坂口政吉、小山文隆、マウスキチナーゼの相互作用に関する研究, 日本農芸化学会 2019 年度 (H31 年度) 大会 [東京], 2019 年 3 月 26 日
  6. 上原麻衣子、田畑絵理、小山文隆、カニクイザルにおけるキチナーゼ遺伝子発現解析: マウスおよびヒトとの比較, 日本農芸化学会 2020 年度大会、福岡市, 2020 年 3 月 28 日
  7. 木村将大、渡邊堯、関根一孝、石塚ひとみ、池尻碧、小山文隆、ヒトとマウスキトトリオシダーゼの糖転移活性の評価, 日本農芸化学会 2020 年度大会、福岡市, 2020 年 3 月 27 日

8. 田畑絵理、樫村明德、上原麻衣子、脇田悟誌、菅原康里、塚本晃海、佐々木えりか、小山文隆、コモンマーモセットにおける酸性キチナーゼの遺伝子発現解析とその酵素機能、日本農芸化学会 2020 年度大会、福岡市、2020 年 3 月 27 日
9. 小山文隆、樫村明德、脇田悟誌、坂口政吉、菅原康里、田畑絵理、イヌとウシの酸性キチナーゼの不活性化、日本農芸化学会 2020 年度大会、福岡、2020 年 3 月 27 日
10. 木村将大、梅山隆敏、脇田悟誌、大川一明、坂口政吉、小山文隆、FACE 法によるマウスキチナーゼの相乗効果の決定、第 33 回日本キチン・キトサン学会大会、藤沢市、2019 年 8 月 29 日
11. 渡邊亮、木村将大、池尻碧、関根一考、小山文隆、ヒトとマウスキトトリオシダーゼの活性評価、第 33 回日本キチン・キトサン学会大会、藤沢市、2019 年 8 月 29 日
12. 竹部詩織、田畑絵理、小山文隆、酸性キチナーゼのキチン分解活性に及ぼす陰イオンの影響、第 33 回日本キチン・キトサン学会大会、藤沢市、2019 年 8 月 29 日
13. 田畑絵理、樫村明德、上原麻衣子、脇田悟誌、菅原康里、塚本晃海、佐々木えりか、小山文隆、食虫性非ヒト霊長類、コモンマーモセット (*Callithrix jacchus*) の胃における、酸性キチナーゼの高い発現とキチンの消化性、第 33 回日本キチン・キトサン学会大会、藤沢市、2019 年 8 月 29 日
14. 小山文隆、樫村明德、脇田悟誌、菅原康里、田畑絵理、イヌとウシの酸性キチナーゼの遺伝子発現解析とその機能解析、第 33 回日本キチン・キトサン学会大会、藤沢市、2019 年 8 月 29 日
15. 上原麻衣子、田畑絵理、小山文隆、カニクイザルの胃および肺組織におけるほ乳類キチナーゼの発現、第 33 回日本キチン・キトサン学会大会、藤沢市、2019 年 8 月 29 日
16. 岸上奈央、大川一明、小山文隆、Chitinase 3-like-1 の活性化の試み、第 33 回日本キチン・キトサン学会大会、藤沢市、2019 年 8 月 29 日
17. 高崎千夏、脇田悟誌、小山文隆、マウス酸性哺乳類キチナーゼによるキトサンの分解、第 33 回日本キチン・キトサン学会大会、藤沢市、2019 年 8 月 29 日
18. 田畑絵理、樫村昭徳、脇田悟誌、大野美紗、坂口政吉、菅原康里、小山文隆 3A24p03、ニワトリ酸性キチナーゼの消化酵素としての機能解析、日本農芸化学会 2018 年度大会[名古屋]、2018 年 3 月 17 日
19. 小山文隆、大野美紗、樫村昭徳、木村将大、坂口政吉、菅原康里、大川一明 3A24p02、ヒト酸性ほ乳類キチナーゼの nonsynonymous SNPs による活性の調節、日本農芸化学会 2018 年度大会[名古屋]、2018 年 3 月 17 日
20. 木村将大、梅山隆敏、脇田悟誌、大川一明、坂口政吉、小山文隆 3A24p01、2 種類のマウスほ乳類キチナーゼのキチナーゼ活性比較、日本農芸化学会 2018 年度大会[名古屋]、2018 年 3 月 17 日
21. 田畑絵理、樫村昭徳、脇田悟誌、大野美紗、坂口政吉、菅原康里、小山文隆、ブタ酸性ほ乳類キチナーゼは、消化器系条件下でプロテアーゼ耐性を示す：キチン含有生物はブタの持続的な飼料資源となり得る、第 9 回大学コンソーシアム八王子学生発表会、2017 年 12 月 9 日
22. 小山文隆、大野美紗、樫村昭徳、木村将大、坂口政吉、菅原康里、大川一明、ヒト酸性ほ乳類キチナーゼの進化的解析、第 31 回日本キチン・キトサン学会大会、2017 年 8 月 24 日
23. 木村将大、梅山隆敏、脇田悟誌、大川一明、坂口政吉、小山文隆、マウスほ乳類キチナーゼの比較解析、第 31 回日本キチン・キトサン学会大会、2017 年 8 月 23 日
- ③ 特許出願  
なし

# Non-destructive estimation of three-dimensional residual stresses for FSW joints using the eigenstrain methodology and X-ray diffraction

工学院大学 機械システム工学科 小川 雅

オックスフォード大学 Department of Engineering Science Alexander M. Korsunsky

Masaru Ogawa, Department of Mechanical Systems Engineering, Korgakuin University  
Alexander M. Korsunsky, Department of Engineering Science, University of Oxford

**ABSTRACT** : In recent years, friction stir welding (FSW) technique has attracted attention as a method to joint plates made of aluminum alloy A7075. However, FSW is not used in the airline industry, because the three-dimensional residual stresses after welding are unknown. In this study, the eigenstrain reconstruction method was used to evaluate the three-dimensional residual stress of a friction-stir-welded plate made of A7075. In this method, three-dimensional residual stress distributions are calculated from eigenstrains using an inverse analysis. The eigenstrains can be estimated from elastic strains measured by diffraction methods such as neutron diffraction and high-energy synchrotron X-ray diffraction. In this study, a portable X-ray diffractometer was used to measure surface elastic strains. Note that eigenstrains were approximated using the logistic functions to reduce unknown parameters. To evaluate the estimation accuracy of the proposed method, the estimated residual stresses on the back surface were compared with the residual stresses measured by X-ray diffraction. As a result, residual stresses were estimated with higher accuracy. The results of this study clarify that room exists for improving the functional approximation of the eigenstrains.

## 1. はじめに

摩擦攪拌接合(Friction Stir Welding, FSW)は、英国の TWI (The Welding Institute) によって開発された比較的新しい接合方法である<sup>(1)</sup>。ショルダとプローブと呼ばれる部分からなる特有な形状のツールを高速回転させながら材料表面に接触するまで押し込み、そのときに発生する摩擦熱によって材料を軟化させ練り混ぜ接合をする接合技術である (Fig. 1 参照)。摩擦熱を利用するため部材の融解を伴わない為、接合部の熱影響を抑制できアーク溶接などの接合に比べ溶接後の変形が非常に少ないことが特徴である。そのため、現在鉄道車両、土木建造物、自動車を中心に様々な産業分野で活用されている<sup>(2)</sup>。

しかし、航空機のボディーの接合に FSW は積極的に利用されていない。その理由の 1 つとして、疲労き裂の進展

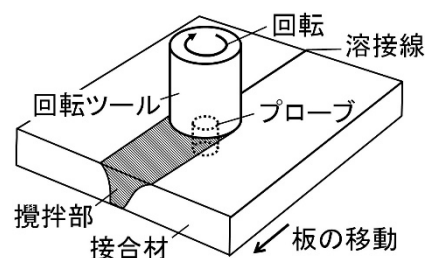


Fig. 1: Illustration of friction stir welding.

速度の評価に必要な 3 次元の残留応力場が非破壊に定量評価できていないという問題がある。例えば、X 線回折法では部材表面の残留応力の値しか計測することができない。中性子回折法は 3 次元の残留応力分布を非破壊に評価することができるが<sup>(3)</sup>、専用施設が必要になるため、

現場利用が不可能である。

そこで、非破壊、現場利用、3次元の残留応力分布の測定この3つを可能とするX線回折を用いた固有ひずみX理論に基づく3次元残留応力の定量評価法が提案されている (Table 1 参照) (4)。この方法は、部材表面の弾性ひずみから3次元の固有ひずみを(5)(7)推定し、それをFEM(有限要素法)モデルに初期ひずみとして加えることによって部材全域の残留応力を推定する方法である。ここで扱う固有ひずみ(Eigen-strain)とは、均一に生じた場合には内部に応力を生じさせない仮想の非弾性ひずみのことであり、熱ひずみや塑性ひずみといった物理的な非弾性ひずみ(Inherent strain)と必ずしも一致するとは限らない。推定に必要なパラメータは材料のヤング率とポアソン比のみであり、温度依存性のパラメータや複雑な構成方程式を要する熱弾塑性シミュレーションとは異なる。

Table 1: The advantages of the proposed method.

残留応力評価法	3次元	現場利用	非破壊
X線回折	×	○	○
中性子回折	○	×	○
切断法	○	○	×
本手法	○	○	○

先行研究では、溶融溶接部材に対して本手法が適用され、残留応力の評価が行われたが十分な推定精度が得られなかった(8)。その原因として、溶接時の溶接揺動により固有ひずみ分布が比較的複雑になってしまったことが考えられた。それに対して、FSW接合は自動接合であり、溶接揺動がなく、接合線方向に比較的均一な接合ができると考えられる。また、溶接余盛が発生せず、固有ひずみが発生する溶接線近傍においても、非破壊にX線回折により計測することが可能である。

本研究では、航空機で利用されているA7075のFSW接合平板を対象に本手法を適用し、その推定精度を評価するとともに、その推定精度を向上させるための計測位置について検討を行う。

## 2. X線回折を用いた3次元残留応力推定法

### 2.1 固有ひずみ理論

部材全域の弾性ひずみベクトル $\{\epsilon_{e,all}\}$ と部材全域の固有ひずみベクトル $\{\epsilon_e^*\}$ との間には、弾性応答行列 $[R_e]$ を介して(1)式のように表される。

$$\{\epsilon_{e,all}\} = [R_e]\{\epsilon_e^*\} \quad (1)$$

ここで、 $[R_e]$ の*i*番目の列の成分は、 $\{\epsilon_e^*\}$ の*i*番目の成分を1、他をすべて0とした単位固有ひずみ

$$\text{unit}\{\epsilon_e^*\}_i = \{0, \dots, \epsilon_{ei}^* = 1, \dots, 0\}^T \quad (2)$$

を対象モデルに負荷した際の弾性ひずみとして決定することができる。すなわち、弾性応答行列は部材の材質(ヤング率とポアソン比)と形状がわかれば取得することができる。さらに、この関係から部材表面の一部の弾性ひずみ $\{\epsilon_e\}$ と部材全域の固有ひずみ $\{\epsilon_e^*\}$ とを関係づける弾性応答行列 $[R]$ を抽出することができる。つまり、次式を得る。

$$\{\epsilon_e\} = [R]\{\epsilon_e^*\} \quad (3)$$

従って、部材表面の弾性ひずみから部材全域の固有ひずみ分布を推定する逆問題(9)は、次式により表される(4)。

$$\{\epsilon_e^*\} = [R]^{-1}\{\epsilon_e\} \quad (4)$$

そして、部材全体の固有ひずみの推定値が求まれば、FEMモデルにそれを初期ひずみとして入力する弾性計算により、部材全域の残留応力分布を推定することができる。これまで、中性子回折法などの高エネルギーな回折手法により計測した内部の値から固有ひずみを推定する方法についても検証されている(10)-(14)が、本手法は部材表面の値のみから推定する方法である。

### 2.2 固有ひずみの関数近似(15)による未知数削減

本研究による逆問題は、部材表面の2次元情報から部材全域の3次元の固有ひずみ分布を推定するため、そのままでは比較的高い推定精度を得ることができない。そこで、溶接接合に伴う固有ひずみ分布は溶接線から遠ざかるにしたがって減少するという傾向を元に、固有ひずみを減衰関数により表現する。具体的には、以下に示すような4種類のLogistic関数の線形結合により、各成分の固有ひずみの値を推定する。

$$\{\epsilon_s^*\}(y) = \sum_{i=1}^4 \frac{\{a_{si}\}}{1 + \exp(p + q_i y)} \quad (5)$$

$$p = -5.0, \quad q_1 = 0.60, \quad q_2 = 0.40, \quad q_3 = 0.30, \quad q_4 = 0.25$$

ただし、添え字の*s*は接合線方向(*x*)、接合線垂直方向(*y*)、板厚方向(*z*)を示し、 $\{a_{si}\}$ は未知係数ベクトルである。また、定数の*p*と*q<sub>i</sub>*は固有ひずみの存在領域が高々40mm程度であること(15)を考慮して、4つのLogistic関数が*y*方向に0~40mmの範囲でほぼ等間隔に分布するように定めた定数である (Fig. 2 参照)。さらに、本研究では、固有ひずみが板厚方向や溶接線方向に分布する場合も推定可能である(4)が、簡単のため、板厚方向に固有ひずみが一定



であるとし、また溶接線方向においても、後述の通り均一であるとして未知数を削減した。このように、 $x$ ,  $y$ ,  $z$  の 3 方向成分の固有ひずみをそれぞれ 4 つの Logistic 関数で近似することにより、求めるべき未知数の合計を 12 とした。なお、逆問題解析において、一般的な安定化手法であるチホノフの適切化手法<sup>(9)</sup>を適用し、その適切化パラメータの値を L カーブ法<sup>(16)</sup>により決定した。

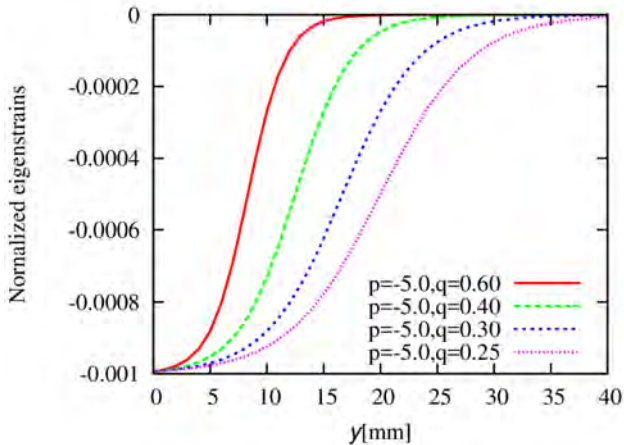


Fig. 2: Four kinds of normalized eigenstrains based on logistic function.

### 3. X線回折法による表面計測

#### 3. 1 供試材

応力除去焼きなましを施した 2 枚のアルミニウム合金 A7075-O 材を Table 2 に示す摩擦攪拌接合条件により接合し、溶接開始部と終端部を放電加工により切断することにより、 $320 \times 240 \times 5 \text{ mm}^3$  の大きさの FSW 接合平板とした (Fig. 3 参照)。

Table 2: Friction stir welding (FSW) conditions.

ツール回転速度	1000 rpm
溶接速度	200 mm/min
前傾角	3 deg
ツール挿入深さ	4.65 mm
ショルダ径	$\phi 14 \text{ mm}$
プローブ寸法	4.5 mm (M5)

#### 3. 2 X線回折法による表面計測

本研究では、摩擦攪拌接合時におけるツール挿入面 (上面,  $z=5\text{mm}$ ) の弾性ひずみを X 線回折装置により非破壊計測し、本手法により部材全域の残留応力分布を推定するが、本手法の推定精度を評価するために、その反対側の面

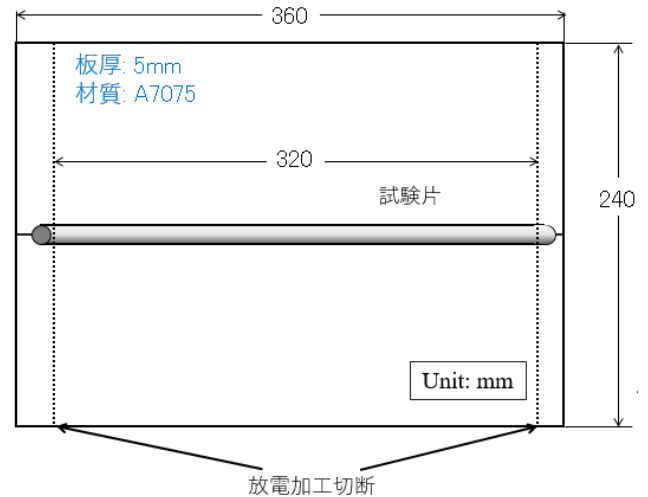


Fig. 3: The electro discharge machining (EDM) cutting of the test piece.

(下面,  $z=0\text{mm}$ ) の残留応力の推定値と直接 X 線回折装置により計測した実測値との比較を行う。推定に用いる部材上面の計測位置を Fig. 4 に示す。各測定点において、 $x$  方向 (溶接線方向) と  $y$  方向 (溶接線に垂直方向) の 2 つの残留応力成分を  $\cos \alpha$  法に基づく計測法により、それぞれ測定を行った。用いた可搬型 X 線残留応力計測装置は、パルステック工業製の  $\mu$ -X360n である。X 線回折による残留応力計測条件は Table 3 に示す通り、一般的なアルミニウム合金の計測条件である。

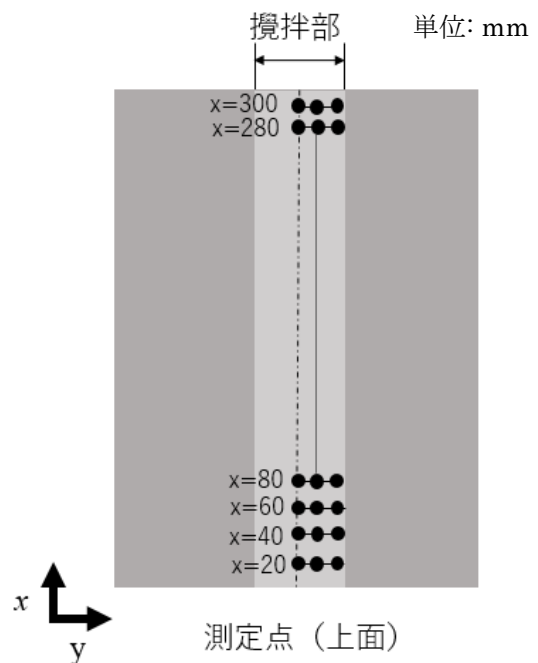


Fig. 4: Measurement points on the top surface ( $z=5\text{mm}$ ) by X-ray diffraction (XRD).

Table 3: Measurement conditions by XRD.

手法	cos $\alpha$
線源	Cr
電圧	30.00 [kV]
電流	1.20 [mA]
回折角 ( $2\theta_0$ )	139°
入射角 ( $\alpha$ )	25°
照射面積	2 $\phi$ [mm]

### 3. 3 X線回折法による計測結果

溶接線方向 (x 方向) 成分と溶接線垂直方向 (y 方向) 成分の残留応力の推定結果をそれぞれ Fig. 5 と Fig. 6 に示す。これらの計測結果から、1 $\sigma$  の計測誤差の範囲を示す範囲が比較的小さく、比較的信頼性の高い計測ができていることがわかる。また、溶接線の中央部 (x=160mm) に対して、x 方向にほぼ対称の分布となっていることがわかる。このため、摩擦攪拌接合は自動溶接プロセスであることから、残留応力の原因となる固有ひずみが溶接線方向にほぼ均一に生じている可能性が高いと考えられる。これに基づき、本研究では固有ひずみを推定する際、溶接線方向に固有ひずみが均一に生じたと考え、固有ひずみが溶接線方向に均一として、未知数の削減を行った。

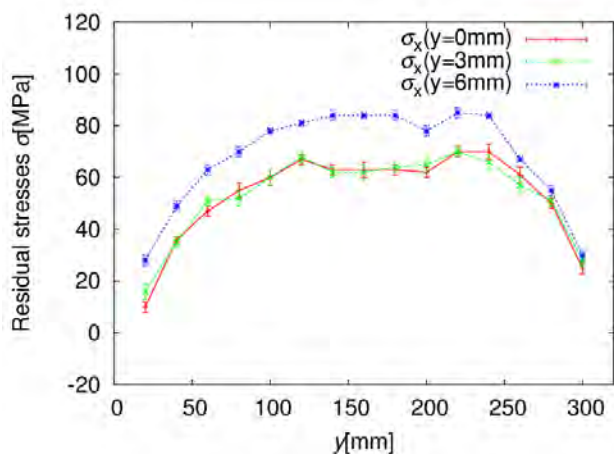


Fig. 5: Residual stress distributions in the welding direction on the top surface at z=5mm.

### 4. 本手法の残留応力の推定精度の評価と考察

部材上面 (z=5mm) の測定結果より本手法を用いて求めた下面 (z=0mm) の残留応力の推定結果と、下面を直接 X 線回折法により実測した結果を比較したものを Figs. 7~10 に示す。Fig. 7 と Fig. 8 は、それぞれ部材下面の溶接線中央 (x=160mm) における  $\sigma_x$ 、および  $\sigma_y$  である。また、Fig.

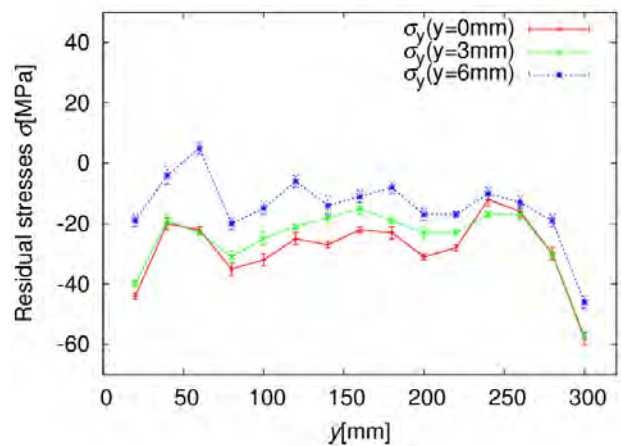


Fig. 6: Residual stress distributions in the perpendicular to the welding direction on the top surface at z=5mm.

9 と Fig. 10 は、それぞれ溶接線 (y=0mm) における  $\sigma_x$ 、および  $\sigma_y$  である。き裂の進展が生じやすい摩擦攪拌部付近の推定精度に着目してみると、Fig. 7 においては、x 方向成分の残留応力である  $\sigma_x$  の推定値は実測値の傾向を概ね再現することができている。Fig. 8 より、y 方向成分の残留応力においても、概ねの分布傾向を表現できていると考えられる。裏面の母材部の実測値においては、X 線回折法による計測精度が低く、誤差バーの範囲が比較的大きくなってしまっている。今回対象とした試験片は摩擦攪拌接合前に応力除去焼きなましを施したため、その影響により結晶粒が粗大化したことが考えられる。そのため、X 線回折法による計測の際、十分な回折強度が得られなかった可能性がある。

一方、Fig. 9 においては、正しく計測値の傾向を再現できているとは言えない。この差異の原因として、固有ひずみの厚さ方向分布の考慮が考えられる。本研究では、固有ひずみの未知数の数を削減するために、固有ひずみが厚さ方向に一定であるとした。仮に、固有ひずみが厚さ方向にも一定に分布しているならば、Fig. 5 の y=0mm の箇所での実測値と Fig. 9 の実測値とが同じ分布となるはずである。しかしながら、これらの分布に差が生じていることから、実際に固有ひずみ分布が厚さ方向に分布を持っていることがわかる。今後は固有ひずみが厚さ方向にも分布を持つように未知数を設定し、問題を解く必要がある。なお、Fig. 6 の y=0mm における実測値と Fig. 10 の実測値にも若干の差異が生じていることから、固有ひずみの厚さ方向分布を考慮する必要性が認められる。また、Fig. 10 の残留応力の推定値と実測値との比較から、 $\sigma_y$  においては、概ねの傾向をとらえることができていることがわかる。

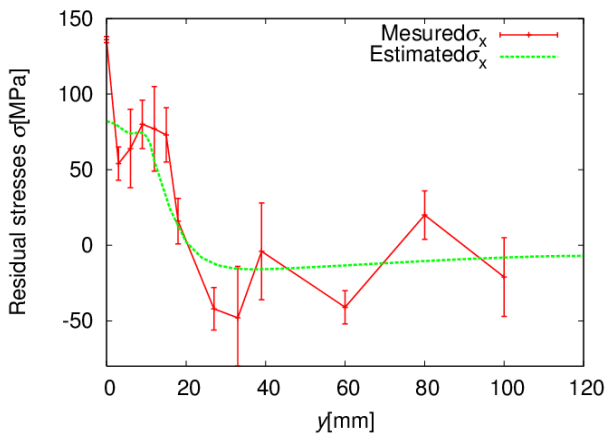


Fig. 7: Residual stress distributions in the welding direction on the bottom surface at  $x=160\text{mm}$  and  $z=0\text{mm}$ .

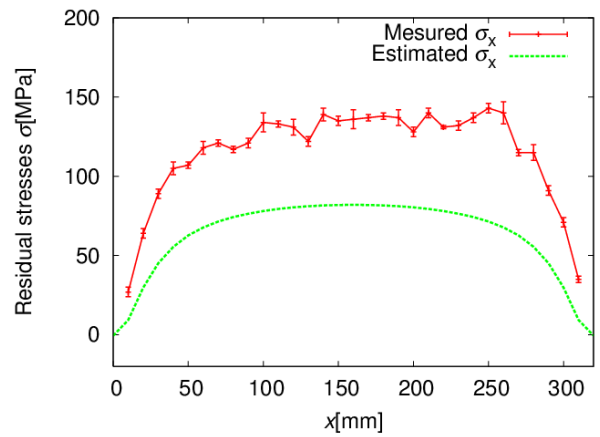


Fig. 9: Residual stress distributions in the welding direction on the bottom surface at  $y=0\text{mm}$  and  $z=0\text{mm}$ .

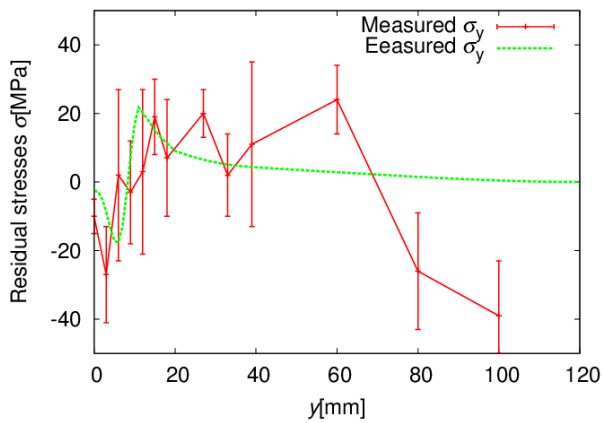


Fig. 8: Residual stress distributions in the welding direction on the bottom surface at  $x=160\text{mm}$  and  $z=0\text{mm}$ .

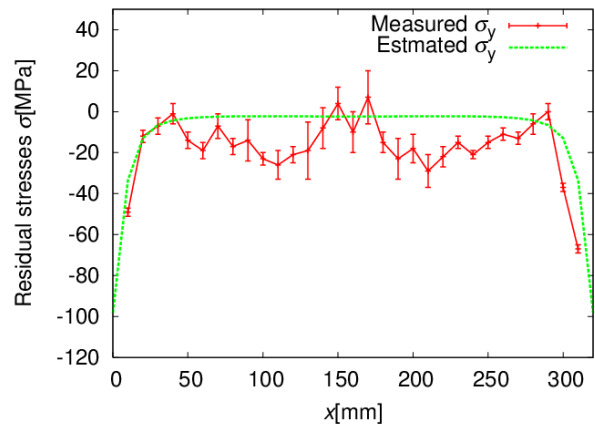


Fig. 10: Residual stress distributions in the welding direction on the bottom surface at  $y=0\text{mm}$  and  $z=0\text{mm}$ .

## 5. 母材部の計測情報量の追加

前述の本手法の推定精度は、部材上面における  $y=0, 3, 6$  mm の摩擦攪拌部における 3 列計測値に基づいて本手法を適用した。その結果、概ねの残留応力の傾向をとらえることができたが、必ずしも十分な推定精度であるとは言えない。一般的に、未知推定量の数に対して有効な計測情報数が多ければ多いほど、推定精度を向上させることができることから、本章では、計測情報量を増やした際の残留応力の推定精度について考察する。

追加した計測点は Fig. 11 に示すように、上面 ( $z=5\text{mm}$ ) の  $y=9\text{mm}$  の列である。その際の計測した残留応力分布を Fig. 12 に示す。この図に示されるように、比較的計測誤差の範囲が広いことから、摩擦攪拌部に比べて計測精度が低いことがわかる。これは前述の通り、母材部の特徴である。X 線残留応力計測時に得られるデバイ環の傾向から、回折強度を十分に得られていないことから、母材部においては結晶粒が比較的粗大であることが予想される。

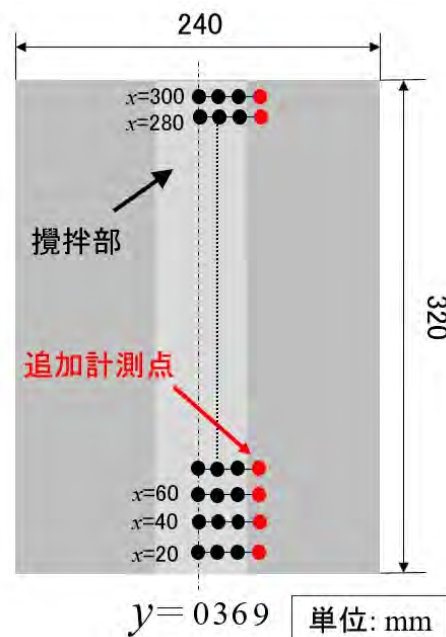


Fig. 11: Additional measurement points on the base metal.

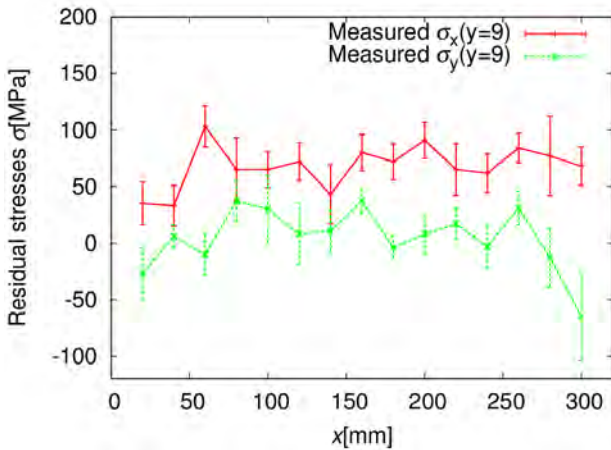


Fig. 12: Residual stresses measured at  $y=9\text{mm}$  on the top surface ( $z=5\text{mm}$ ).

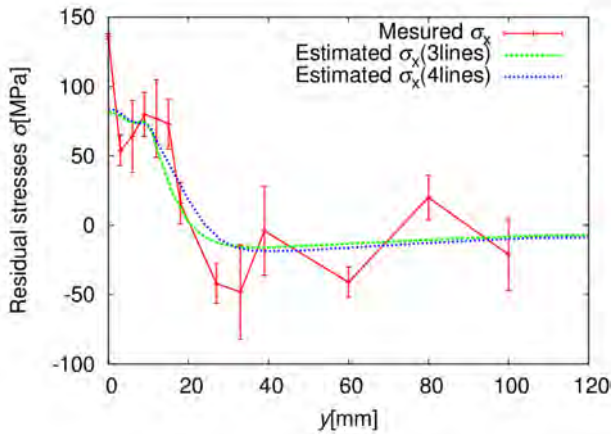


Fig. 13: Residual stress distributions in the welding direction on the bottom surface at  $x=160\text{mm}$  and  $z=0\text{mm}$ .

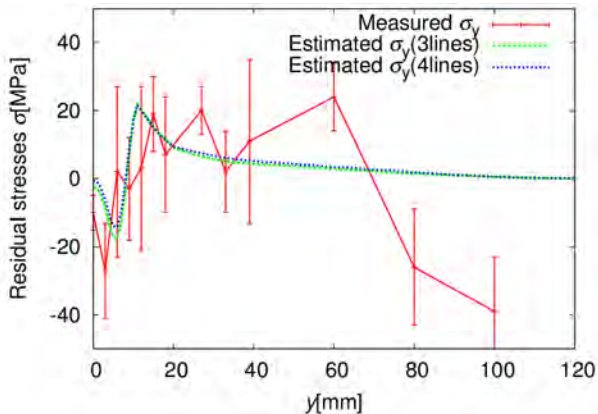


Fig. 14: Residual stress distributions in the welding direction on the bottom surface at  $x=160\text{mm}$  and  $z=0\text{mm}$ .

部材上面( $z=5\text{mm}$ )の追加計測情報を含めた際の下面( $z=0\text{mm}$ )の残留応力の推定結果と、下面を直接 X 線回折法により実測した結果を比較したものを Figs. 13~16 に示す。Fig. 13 と Fig. 14 は、それぞれ部材下面の溶接線中央 ( $x=160\text{mm}$ ) における  $\sigma_x$ , および  $\sigma_y$  であり、青で示した推定値が追加計測情報を用いて算出した残留応力分布である。また, Fig. 15 と Fig. 16 は、それぞれ溶接線 ( $y=0\text{mm}$ ) における  $\sigma_x$ , および  $\sigma_y$  である。この結果から、母材部の計測情報を増やしたとしても、ほとんど残留応力の推定値は変化しなかった。推定精度を向上させるためには、なるべく固有ひずみの値の大きい箇所を計測することが重要であるが、比較的計測精度の低い母材部においては、固有ひずみの値の大きい溶接線に最も近い  $y=9\text{mm}$  の列を計測しても、推定精度にほぼ影響しなかった。したがって、母材部の計測精度の低い部材の摩擦攪拌接合材に対して本手法を適用する際には、比較的精度よく計測できる摩擦攪拌部のみを計測値だけでよいと考えられる。

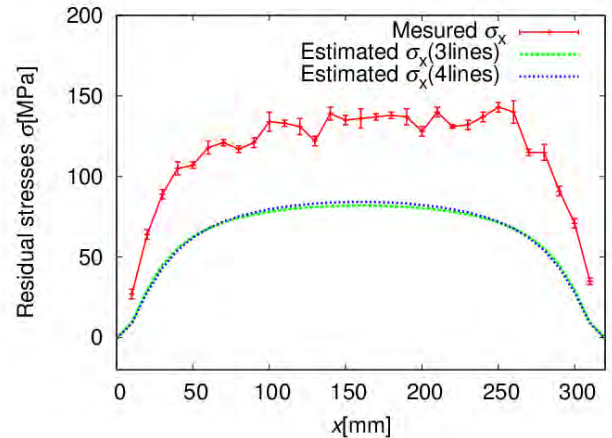


Fig. 15: Residual stress distributions in the welding direction on the bottom surface at  $y=0\text{mm}$  and  $z=0\text{mm}$ .

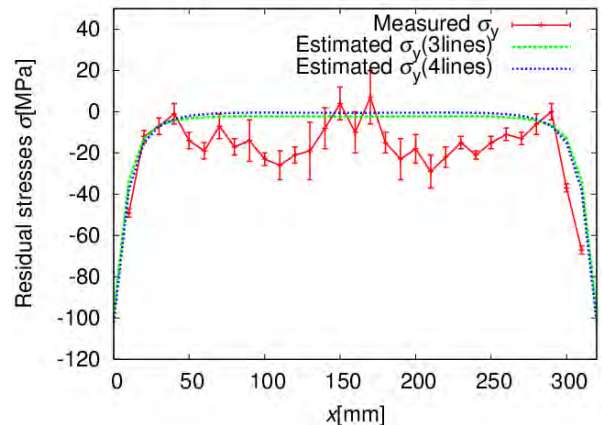


Fig. 16: Residual stress distributions in the welding direction on the bottom surface at  $y=0\text{mm}$  and  $z=0\text{mm}$ .



### 6. 固有ひずみの厚さ方向分布の考慮

摩擦攪拌接合部の断面を観察してみると、ツール挿入側からその反対側の面にかけて、摩擦攪拌部の領域が狭まっていることがわかる。前章までの推定方法では、固有ひずみが厚さ方向に一定と考えて未知数を削減したが、より適切に固有ひずみの厚さ方向分布を表現することにより、推定精度を向上させることができると考えられる。

そこで、式(5)の代わりに、次式を用いることにより、固有ひずみを表現する。

$$\{\varepsilon_s^*\}(y) = \sum_{i=1}^4 \frac{\{a_{si}\}}{1 + \exp(p_i + q_i \sqrt{y^2 + (t-z)^2/\alpha})} \quad (6)$$

$$p = -5.0, \quad q_1 = 0.60, \quad q_2 = 0.40, \quad q_3 = 0.30, \quad q_4 = 0.25$$

ここで、 $t$  は部材の板厚であり、また $\alpha$ は固有ひずみの厚さ方向の分布の仕方を決定するパラメータである。この $\alpha$ の値が無限大の場合には、式(6)は式(5)に一致し、固有ひずみが厚さ方向に均一として推定を行う。一方、この $\alpha$ の値が小さいほど攪拌ツール挿入側で固有ひずみが大きくなるように厚さ方向に分布する傾向となる。本研究では、この適切な $\alpha$ の値を応答局面法により決定した。すなわち、任意の $\alpha$ の値に対して推定した際の、計測値ベクトルと推定した固有ひずみから算出される計測位置の弾性ひずみベクトルとの差のノルムが最小となる $\alpha$ の値を適切な $\alpha$ の値として採用する。その応答曲面を Fig. 17 に示す。

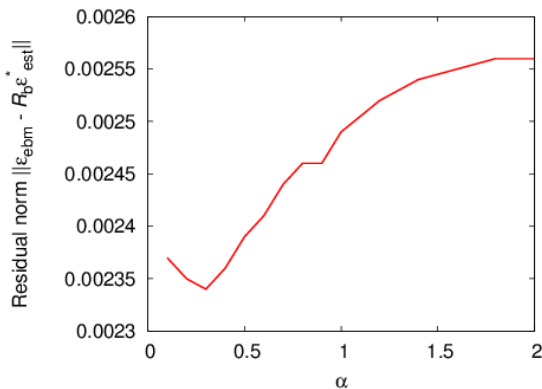


Fig. 17: The response surface to determine the most probable value of  $\alpha$ .

この応答曲面から $\alpha$ の最確値を 0.3 と決定した。この $\alpha$ の値を用いて推定した際の残留応力分布を Fig.18~19 に示す。図のピンク色で示したものが固有ひずみの厚さ方向分布を考慮した際の残留応力分布である。この結果から、厚さ方向分布を考慮しても推定精度は向上しないことが分かった。

更なる推定精度の向上に向けて、より適切な固有ひず

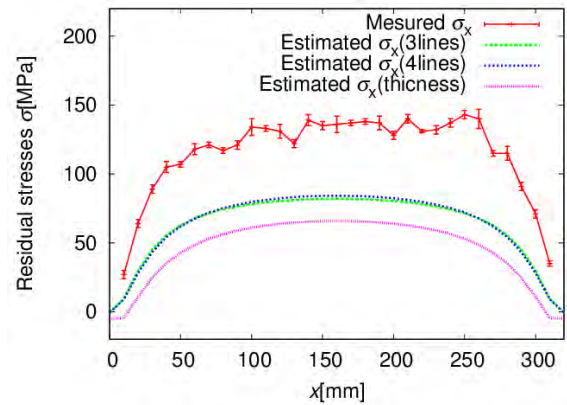


Fig. 18: Residual stress distributions in the welding direction on the bottom surface at  $y=0\text{mm}$  and  $z=0\text{mm}$ .

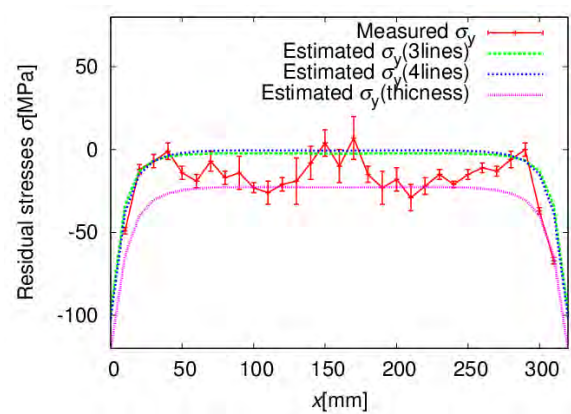


Fig. 19: Residual stress distributions in the welding direction on the bottom surface at  $y=0\text{mm}$  and  $z=0\text{mm}$ .

み分布の近似が求められるが、計測した残留応力分布は溶接線中央部 ( $x=160\text{mm}$ ) を中心に概ね対称であるため、固有ひずみはさほど溶接線方向 ( $x$  方向) に分布していないと考えられる。そのため、さらに推定精度を向上させるためには、固有ひずみの溶接線垂直方向 ( $y$  方向) の分布形状を最適化する必要があると考えられる。

### 7. 固有ひずみの近似関数法の改善

前章で述べたように、固有ひずみの溶接線垂直方向 ( $y$  方向) を見直すことが本手法の推定精度を改善につながることが示唆された。本研究において利用しているロジスティック関数は、溶融溶接材料に対して経験的に用いられている形状パラメータをそのまま利用して推定を行っている。しかし、摩擦攪拌接合材は溶融溶接材よりも接合時に発生する熱量が比較的低いため、固有ひずみの分布範囲がそれほど広くないことが考えられる。そこで、ロジスティック関数の形状パラメータである式(5)や式(6)の

$p$ ,  $q$  の値を最適化することになるが,  $i$  本の関数により固有ひずみを近似する場合には,  $2i$  個のパラメータが最適化の対象となる. 目的関数は, 計測部位の計測値と推定した値との差である残差ノルムである. 関数の本数  $i$  が多いと総当たりで残差ノルムの最小値を探索する場合には膨大な計算時間を要し, また遺伝的アルゴリズムなどの最適計算手法を適用する際などは, 最適計算パラメータを合理的に決定できない場合がある.

本研究では, Logistic 関数形状を見直すことの影響について基礎的な調査を行うことを目的に, 1 本の Logistic 関数に対して次の最適化計算を行い, 本手法の推定精度について検証する. 具体的には, まず  $p$  の値を先行研究により用いていた値として  $-5.0$  に固定し, 最適な  $q$  の値を探索する. 次に, その決定した  $q$  の値を固定した際の  $p$  の値を探索することにより,  $p$  の値を決定する.

$p$  の値を  $-5.0$  に固定した場合,  $q$  の値は Fig. 20 に示すように,  $q=0.4$  で残差ノルムの最小値を取った. また, Fig. 21 のように,  $q=0.4$  で固定した際には,  $p=-8.0$  で残差ノルムの最小値となった. Logistic 関数の形状パラメータを  $p=-8.0, q=0.4$  とした場合の  $x$  方向成分の残留応力分布を Figs. 22-23 に示す. この結果から,  $x$  方向成分の残留応力については, 1 本の Logistic 関数だけで関数近似した推定結果が従来の 4 本の場合の推定結果に比較的近いことがわかる. そのため, 残差ノルムを目的関数として最適化した Logistic 関数により固有ひずみの関数近似を行うが有効である可能性がある. 今後, 形状関数の探索方法を検討するとともに, 固有ひずみの近似に用いる関数の本数を適切に決定することが重要である.

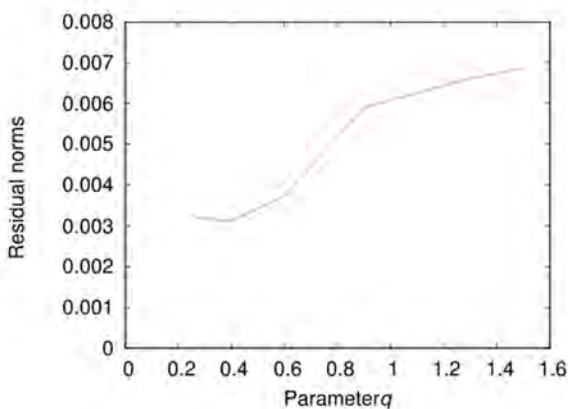


Fig. 20: Residual norm for the value of  $q$  when the value of  $p$  is fixed at  $-5.0$ .

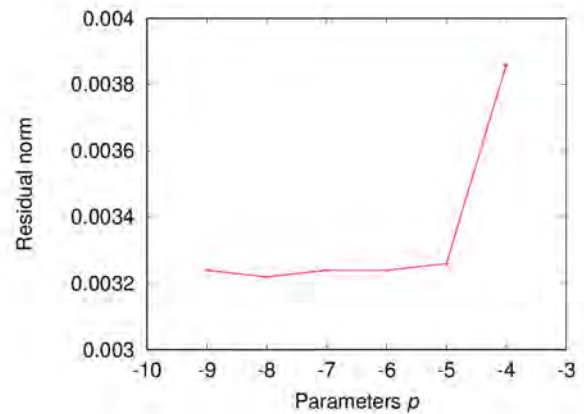


Fig. 21: Residual norm for the value of  $p$  when the value of  $q$  is fixed at  $0.4$ .

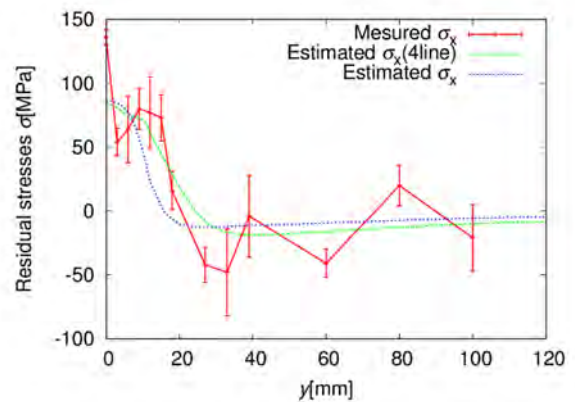


Fig. 22: Residual stress distributions in the welding direction on the bottom surface at  $x=160\text{mm}$  and  $z=0\text{mm}$ .

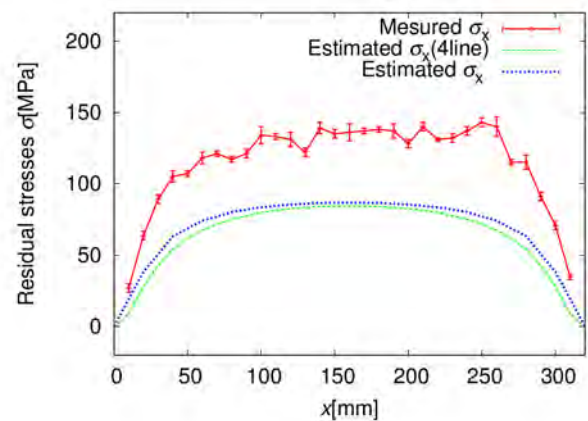


Fig. 23: Residual stress distributions in the welding direction on the bottom surface at  $y=0\text{mm}$  and  $z=0\text{mm}$ .

## 8. まとめ

これまで、X線回折を用いた3次元残留応力推定法は、その理論が示され、数値解析により有効性が評価された。手法の実用化においては、その実証実験が求められている。本研究では、航空機の分野において、リベットの代替技術として注目されている摩擦攪拌接合材に対して、本手法の有効性を示すために、航空機で用いられているA7075の溶接平板を対象としてX線回折法による表面計測を行い、内部の3次元残留応力分布を推定した。本手法の推定精度を評価するために、推定のために計測した面とは反対側の面の推定値と直接X線回折法により計測した実測値とを比較した。さらに、推定精度を向上させる方法についても検証を行った。本研究の成果を以下のよう

- (1) 摩擦攪拌部において計測した残留応力の計測値に基づいて推定した残留応力分布は、比較の実測値の傾向を捉えることができた。ただし、母材部については、比較計測精度が低かったため、推定精度の評価において、有効な検証材料とすることができなかった。
- (2) 部材上面と下面の残留応力分布の傾向が異なっていたことから、固有ひずみ分布は厚さ方向に分布することが考えられる。
- (3) 溶接線の中央部を境に対称な残留応力分布が観測され、FSW接合プロセスが自動溶接であることから、固有ひずみは溶接線方向に均一であると考えられる。
- (4) 比較計測精度の低い母材部の情報を本手法の推定に用いたが、ほとんど推定精度が変わらなかった。
- (5) さらに推定精度を向上させるために、固有ひずみ分布の厚さ方向分布を考慮して推定したが、十分に推定精度を向上させることができなかった。
- (6) 固有ひずみの関数近似に用いているLogistic関数形状の最適化の重要性を述べ、残差ノルムを目的関数として簡易的に最適化した1本のLogistic関数を用いて推定したところ、 $x$ 方向成分の残留応力分布については従来手法と同等レベルの推定精度であった。

今後、固有ひずみの関数近似方法の改善が課題となるが、本研究で用いたアルミニウム合金の母材部は熱処理の影響で結晶粒が粗大化していることが考えられるため、X線回折法によって本手法の計測精度の検証を十分に行うことができない可能性がある。そのため、Contour法な

ど、破壊手法でもよいので、比較的精度よく残留応力を計測することのできる他の方法との比較が重要であると考えられる。

## 謝辞

本研究の一部はJSPS科研費17K06044の助成を受けたものです。また、研究の遂行に際して、工学院大学教授の大石久己先生には、研究環境におけるご支援を賜りました。ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

- (1) 溶接学会：摩擦攪拌接合-FSWのすべて-，産報出版，pp.3-29 (2006)。
- (2) 大石郁，藤井英俊：FSW技術と自動車への適用例，まてりあ，Vol. 53, No. 12 (2014)，pp. 603-607。
- (3) 鈴木環輝，杉山昌章，及川初彦，野瀬哲郎，今福宗行，友田陽，鈴木裕士，盛合敦：中性子回折法による鋼材溶接部の残留応力評価技術，新日鉄技法，Vol.390, (2010)，pp.49-53。
- (4) 小川雅：X線回折を用いた深さ方向の溶接残留応力分布の非破評価，日本機械学会論文集，Vol.80, No.815 (2014)。
- (5) Mura, T.: Micromechanics of defects in solids, Martinus Nijhoff Publishers, (1987), pp. 1-15。
- (6) 上田幸雄，福田敬二，谷川雅之：固有ひずみ論に基づく3次元残留応力測定法，日本造船学会論文集，No. 145 (1979)，pp. 203-211。
- (7) A.M. Korsunsky, A Teaching Essay on Residual Stresses and Eigenstrains, Butterworth-Heinemann (2017)。
- (8) 小川雅，石井丈紘，古迫誠司：X線回折を用いた固有ひずみ理論に基づく3次元残留応力推定手法の有効性評価，材料，Vol. 64, No. 11 (2015)，pp. 932-939。
- (9) 久保司郎：逆問題，培風館，(1992)。
- (10) Uzun, F. and Korsunsky, A. M.: On the identification of eigenstrain sources of welding residual stress in bead-on-plate inconel 740H specimens, International Journal of Mechanical Sciences, Vol. 145, (2018)，pp. 231-245。
- (11) Jun, T.-S. and Korsunsky, A. M.: Evaluation of residual stresses in 12%-Cr steel friction stir welds by the eigenstrain reconstruction method, Journal of the Korean Society of Manufacturing Technology Engineers, Vol. 24, No. 1 (2015)，pp. 15-22。
- (12) Jun, T.-S., Venter, A. M. and Korsunsky, A. M.: Inverse eigenstrain analysis of the effect of non-uniform sample shape on the residual stress due to shot peening, Experimental Mechanics, Vol. 51 (2011)，pp. 165-174。
- (13) Jun, T.S., and Korsunsky, A. M.: Evaluation of residual stresses and strains using the Eigenstrain Reconstruction Method,

- International Journal of solids structures, Vol.47, (2010), pp. 1678-1686.
- (14) Korsunsky, A. M., Regino, G. M. and Nowell, D., Variational eigenstrain analysis of residual stresses in a welded plate, International Journal of Solids and Structures, Vol. 44 (2007), pp. 4574-4591.
- (15) 上田幸雄, 麻寧緒: 固有ひずみの関数表示法および推定法 一固有ひずみ分布の関数表示による残留応力の推定法と測定法 (第1報) 一, 溶接学会論文集, Vol. 11, No. 1 (1993), pp. 189-195.
- (16) Hansen, P. C.: Analysis of discrete ill-posed problems by means of the L-curve, SIAM Review, Vol. 34, No. 2 (1992), pp. 561-580.

#### 国際会議

- (1) Yamawaki, D., Ogawa, M. and Korsunsky, A. M.: Nondestructive estimation of three-dimensional residual stresses for an FSW joint using X-ray diffraction and the eigenstrain reconstruction method, European Conference on Residual Stresses (ECRS10), 2018年9月14日.

#### 英文雑誌掲載

- (1) Ogawa, Masaru, Korsunsky, Alexander M, Complete nondestructive evaluation of three-dimensional residual stress distribution using X-ray diffraction, Impact, Vol. 2020, No. 4 (2020), pp. 30-32, 2020年10月1日出版, DOI: <https://doi.org/10.21820/23987073.2020.4.30>

#### 基調講演

- (1) 小川雅, 渡辺大貴, X線回折を用いた溶接配管の3次元溶接残留応力評価, 日本溶接協会「次世代研究者への奨学寄付金」成果報告会, 2019年9月19日, 東北大学.
- (2) 小川雅, 研究協力者: A.M. Korsunsky, 石井文紘, 古迫誠司, 関根真吾, X線回折法と固有ひずみ理論を用いた3次元溶接残留応力分布の非破壊評価, 日本鉄鋼協会 評価分析解析部会 「鉄鋼分析における誤差因子の検討: ブラックボックス化した分析装置の功罪」フォーラム研究会, 2019年7月30日, 京都.
- (3) 小川雅, 研究協力者: A.M. Korsunsky, 石井文紘, 古迫誠司, 関根真吾, X線回折を用いた3次元溶接残留応力の非破壊評価, 第42回 (一社) 日本船舶海洋工学会 材料・溶接研究会, 2019年6月28日, 東京大学.
- (4) 小川雅, 研究協力者: A.M. Korsunsky, 石井文紘, 古迫誠司, 関根真吾, 固有ひずみ理論に基づく3次元残留応力推定法と今後の逆問題の展望, 日本材料学会塑性工学部門委員会, 2019年4月26日. 京都.

#### 国内発表

- (1) 小川雅, 研究協力者: A.M. Korsunsky, 山脇大輝, X線回折を用いた溶接欠陥と3次元残留応力の同時

評価, イノベーション・ジャパン2020, JST, 2020年9月28日~11月30日 (Online 研究内容展示).

- (2) 小川雅, 研究協力者: A.M. Korsunsky, 山脇大輝, X線回折を用いた3次元残留応力分布の非破壊評価, テクノトランスファーinかわさき, (2019), 2019年11月13日~15日 (川崎).
- (3) 小川雅, 研究協力者: A.M. Korsunsky, 山脇大輝, X線回折を用いた3次元溶接残留応力推定法と未溶着部の検出, イノベーション・ジャパン2019, JST, 2019年8月29日, 30日 (東京ビッグサイト).
- (4) 山脇大輝, 福島郁弥, Korsunsky, A. M., 小川雅: X線回折を用いた3次元残留応力の非破壊推定法の摩擦攪拌接合材に対する適用の研究, 日本材料学会関東支部2018年学生研究交流会, 2018年10月13日.
- (5) 小川雅, 研究協力者: 山脇大輝, Korsunsky, A.M.: 溶接構造物の疲労寿命予測のためのX線3次元残留応力推定法, イノベーション・ジャパン2018, JST, 2018年8月30日, 31日.



## 拡張ヒッグスセクターを伴う新物理学模型とその現象論的性質の探求

工学院大学 教育推進機構 進藤哲央

工学院大学 教育推進機構 加藤潔

工学院大学 教育推進機構 渡部隆史

National Taiwan University Cheng-Wei Chiang

University of Southampton Stefano Moretti

Phenomenological study of new physics models with extended Higgs sector

Tetsuo Shindou, Kogakuin University  
 Kiyoshi Kato, Kogakuin University  
 Takashi Watanabe, Kogakuin University  
 Cheng-Wei Chiang, National Taiwan University  
 Stefano Moretti, University of Southampton

**ABSTRACT** : Higgs sector is a probe of new physics beyond the Standard Model of elementary particles. We investigate several new physics models with an extended Higgs sector, which are well motivated by unsolved problems in the Standard Model, such as a generation mechanism of neutrino masses, a candidate of the Dark Matter, a mechanism for the baryon asymmetry of the Universe, and so on. We explore the detail of such models theoretically and experimentally. For the theoretical studies, we have mainly studied the following topics: (1) Scenarios with Dark matter in the minimal supersymmetric standard model (MSSM) and their phenomenological consequences, (2) a phenomenological study of a model with the radiative generation of the neutrino mass, (3) Dark Matter candidates in the three Higgs doublet model with  $Z_3$  symmetry, and (4) Flavour phenomenology in models with the extended scalar sector. We have also contributed to the developments of the detector for the International Linear Collider (ILC). The ILC is expected as a potent tool to explore the Higgs sector of both the Standard Model and new physics models.

### 1. はじめに

素粒子標準模型は、 $SU(3) \times SU(2) \times U(1)$ のゲージ理論に基づいた模型であり、素粒子現象の多くを精度良く説明することができる。さらに、2012年7月のヒッグス粒子の発見によって、そこに含まれるべき基本粒子が全て発見されており、また、現時点では、素粒子標準模型に含ま

れないような新しい新粒子は発見されていない。素粒子標準模型はその名の通り、素粒子の世界を記述する極めて標準的な模型として確立している。

しかし、素粒子標準模型では説明できない重要な問題点がある。特に宇宙論と組み合わせた際に、暗黒物質の候補となる粒子が素粒子標準模型には含まれておらず、初期宇宙で生成されるべき宇宙のバリオン数の起源について説明できないなどの問題点が知られている。また素粒子に関する事柄についても、なぜニュートリノ

質量が他の粒子の質量に比べて極めて小さいかを説明できないなどの問題点がある。これらの問題をいかに解決していくかが、世界中で活発に議論されており、すべての素粒子物理学者は、素粒子標準模型を超える拡張された新しい理論が TeV スケール以上のエネルギースケールにおいて現れると考えている。本研究課題では、このような、素粒子標準模型を超える新物理学模型の構築と、将来実験における検証方法についての研究を行った。

標準模型の問題点を解決するような新物理学模型の多くでは、ヒッグスセクターが拡張されており、新しいスカラー粒子が導入されることが多い。この点に注目すると、ヒッグスセクターの有様を理論的・実験的に詳細に調べることによって、真の新物理学模型の姿を決定していくことができるのではないかとアイデアに行き着く。言い換えれば、ヒッグスセクターの物理を新物理学探索のために活用するのである。

現在、LHC 実験はヒッグス粒子を発見した実験であるが、継続して稼働中であり、そこではヒッグス粒子の性質は非常に詳しく調べられつつある。このようなヒッグスセクターの精密測定によって、標準模型の予言からのずれが見つければ、それは新物理学模型の詳細について大きなヒントとなる。また、LHC 実験では、標準模型に含まれないような未知の新粒子探索も行われている。ここで得られた情報は、新物理学模型の構築や制限に大きく寄与している。未知の新粒子が LHC で発見されていないことから、素朴には、それらの質量は TeV スケール程度かそれより大きいと期待される。このような状況で、多くの模型においては、ヒッグス粒子の結合定数に現れる新物理学模型の影響は素朴には数%レベルであると期待されるため、0.1%レベルの精密測定を行うことができれば、大変有用な情報を得られると期待できる。しかし、LHC はハドロン衝突型加速器であるがための制約から、ヒッグス粒子の結合定数について、0.1%レベルの精密測定を行うことは容易ではない。

現在、国際共同プロジェクトとして計画中の ILC 実験は、0.1%レベルでヒッグス粒子の結合定数測定ができる実験であり、その建設に向けて世界中で真剣な議論が展開されている。特に、日本は ILC 建設の唯一の候補地であるため、ILC を日本に誘致するか否かについての議論が国内で慎重かつ急ピッチに進んでいる。もし将来、ILC 実験が建設され稼働すれば、ヒッグスの物理を窓とした新物理学模型の探索に大きな弾みがつくであろう。

このような状況に鑑みて、本研究計画では標準模型で未解決の諸問題を解決するような新物理学模型の候補を考え、それらの現象論的性質を詳細に研究し、現在および将来の様々な実験によってそれらの新物理学模型を分類し、新物理学模型の真の姿を絞り込んでいくための研究を行う。また、同時に ILC 実験の検出器開発にも携わっていく。

本研究プロジェクトでは、過去の3年間に、以下のようなテーマについての研究を行い、成果をあげてきた。(1)

暗黒物質の性質を説明できるような超対称性標準模型の現象論的性質を調べる。(2)ニュートリノ質量をループ効果で説明できるような複合ヒッグス模型について現象論的性質を調べる。(3) 暗黒物質の性質を説明できるような拡張ヒッグス模型について調べる(4)拡張ヒッグス模型におけるフレーバー物理への寄与を調べる。

## 2. 超対称性標準模型

超対称性標準模型は、標準模型にフェルミオンとボゾンの対称性(超対称性)を導入した模型であり、新物理学模型の有力候補の一つである。この模型のヒッグスセクターは、2重項が2つ含まれるような拡張ヒッグスセクターとなっている。陽子崩壊を防ぐために導入される R パリティという離散対称性が破れないと仮定することにより、最も軽い超対称性粒子(標準模型に含まれる粒子のパートナーとして模型に導入される新粒子)が暗黒物質の候補となり得る。

本研究では、この超対称性標準模型において、暗黒物質の残存量を正しく再現できるようなシナリオを選び、その現象論的性質を研究した。

文献(1)としてまとめた研究においては、標準模型ヒッグス粒子以外に模型に登場する重いヒッグス粒子たちが寄与することで、宇宙の熱史において現在観測されている暗黒物質の残存量が再現できるシナリオに注目した。このとき、ラグランジアンのパラメータには一般に CP を破るような位相が現れる。多くの研究では、簡単のためにこの CP 位相を 0 に置いた解析がなされるが、我々の研究では CP 位相を残した解析を行なった。実際、CP 位相の値によって、暗黒物質を地下実験によって直接検出する際のイベント数の予言が影響を受けるので、CP 位相を含む解析を行うことは重要である。一方、CP 位相が含まれている場合には、電子などの電気双極子モーメントの値に大変大きな寄与が現れる。電気双極子モーメントはすでに大変厳しい上限が実験によって得られており、将来さらに上限が下がると期待されるため、我々が考えているシナリオを探求する上では、強力なツールとなり得る。我々は、これらの測定に関する理論の予測を調べることで、暗黒物質粒子以外の新粒子が極めて重い場合であっても、CP 位相の値が強く制限されていることを発見した(図1)。

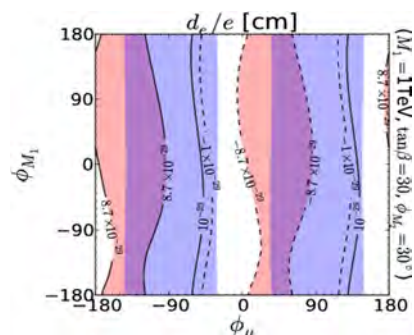


Fig.1 暗黒物質の残存量を説明できるような超対称性模型における CP 位相の制限の図。文献(1)より引用。

文献 (2) では、上記のシナリオとは異なり、宇宙初期における他の超対称性粒子の寄与によって暗黒物質の残存量が再現されるような状況を考え、ILC 実験によって、このようなシナリオがどのように検証されるかを示した。特に、 $e^-e^+ \rightarrow Zh$  および  $e^-e^+ \rightarrow \nu\bar{\nu}h$  のようなヒッグス粒子が 1 つ生成されるプロセスに注目して解析し、1-loop の寄与を見積もり、それが重要な寄与を与えることを示した。

ILC 実験は 0.1% レベルの精密さでヒッグス粒子に関係する物理量を測定できるマシンであり、ILC の稼働に備えて様々な理論予測を行う際には、ループレベルの計算が不可欠になる。このような計算を効率よく行うための計算ツールの開発もまた、本研究計画では重要な研究課題となっている。文献 (3) では、このような計算ツールにおいて、ループ計算を効率よく行うための計算アルゴリズムに関する研究を行なった。

### 3. ニュートリノ質量の模型とその現象論

微小ニュートリノ質量の起源は、標準模型を超える物理を考える上での大きな動機であり、様々なシナリオが考えられている。本研究では、ループ効果によって微小なニュートリノ質量を生成する模型群についての研究を行なった。

ループ効果によって微小質量を生成するような模型は、現象論模型として数多く提唱されているが、本プロジェクトの代表者である進藤は、ゲージ原理に基づいたより基本的な理論によって、そのような現象論模型を基礎づけられないかについての研究を、国内外の共同研究者とともに継続して行なってきた。

文献 (4) は、このような研究をまとめたミニレビューである。ここでは、ループ効果によってニュートリノ質量が生成されるような現象論模型についての紹介を行い、それらの 1 つについて、超対称性ゲージ理論に基づく基礎づけを行える可能性を示した。この模型では、有効理論に現れる、標準模型ヒッグス粒子を含むヒッグスセクターのスカラー粒子は、より基本的な新粒子の複合粒子として記述され、大変豊富な現象論的性質を有している。この現象論的性質について、現時点までに解析したことについても文献 (4) に簡潔にまとめている。

また、このような模型の一つである Zee-Babu 模型 (文献 (5) および (6)) に注目し、その現象論的性質を系統的に調べるための手法を構築し、それを利用した現象論研究を行った。結果として、ニュートリノ物理、フレーバー物理、コライダー物理を有機的に組み合わせた非常に興味深い結果を示すことができた。この結果は論文として文献 (7) にまとめてあり、現在学術雑誌に投稿中である。

#### 4. 暗黒物質をとまなう $Z_3$ ヒッグス模型

標準模型にさらにヒッグス二重項を 2 つ追加し、3 つのヒッグス二重項が含まれるような模型を考える。これ

らの新たに追加されたヒッグス二重項に含まれる中性スカラーが暗黒物質となる可能性を考える。暗黒物質の安定性を保証するためには、模型に何らかの対称性を課し、暗黒物質の標準模型粒子への崩壊を禁止する必要があるが、この研究では  $Z_3$  対称性を模型に課すことで、これを実現する枠組みを考えた。

本研究で考えた模型の枠組みでは、多くの場合に観測されている暗黒物質の残存量を説明できないことが知られているが、ラグランジアンのパラメータ間にある関係が成り立つ場合には、観測される暗黒物質の残存量を再現でき、なおかつ 2 つのスカラー粒子が暗黒物質としてふるまう大変興味深いシナリオが実現していることをつきとめた。図 2 (文献 (8) より) に、我々のシナリオにおける暗黒物質残存量の予言を示した。緑の帯が観測によって分かっている暗黒物質の残存量であるが、確かに我々の模型で予言される値が観測値と矛盾しない可能性があることがわかる。

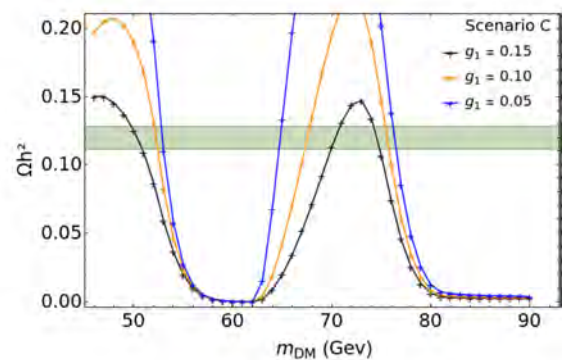


Fig. 2 暗黒物質の残存量を説明できるような  $Z_3$  ヒッグス模型における CP 位相の制限の図。文献 (1) より引用。

なお、このシナリオにおける暗黒物質の候補である 2 つのスカラー粒子は CP 対称性に対して偶のものと奇のものがあり、一見ひとつの複素スカラー粒子と同一視できそうに見えるが、将来の加速器実験などで測定が期待されるような現象論的性質を精査すると、我々の 2 つの暗黒物質と複素スカラー粒子には顕著に異なる性質があり、将来実験でこの 2 つの可能性を判別できる可能性があることを示した。我々は、この新しいシナリオの暗黒物質にヘテロアフロダイシナリオという名前をつけた。本研究の成果は文献 (8) に論文としてまとめて、査読付き雑誌に出版した。

3 つのヒッグス二重項を含む模型以外にも、ヒッグスセクターの拡張には多様な可能性がある。標準模型で未解決の問題と絡めて、様々な可能性を議論し、現象論的性質に基づいて模型の分類を行う研究は、上記テーマ以外にも本プロジェクトの一部として議論している。進藤と C-W. Chiang の共同研究として、このようなテーマについ

て継続した議論を行っているが、新型コロナウイルスの感染拡大にともなう渡航制限などの影響もあり、本プロジェクトの期間中に論文等にまとめるには至らなかった

## 5. 拡張ヒッグス模型におけるフレーバー物理

一般に、ヒッグスセクターの拡張は、物質のフレーバー構造に大きな影響をおよぼし、現在行われている各種のフレーバー実験にその痕跡を残す。このため、フレーバー物理の現象論を緻密に調べることは、新物理学模型の特徴を調べるために大いに役立つ。

本研究プロジェクトでは、ヒッグス二重項が3つ含まれるような模型について、B中間子のフレーバーを変化させる希崩壊である $B \rightarrow X_s \gamma$ 過程に注目した研究を行った。

ここであつかう3ヒッグス模型は、 $Z_3$ 3ヒッグス模型と同じく、新たに2つのヒッグス二重項を標準模型に追加したものであるが、ここでは $Z_3$ 対称性は課さない場合についての研究を行っている。 $Z_3$ 3ヒッグス模型の場合には、 $Z_3$ 対称性の働きにより、ここで考えるようなフレーバー物理への寄与は現れないことが知られている。

2つのヒッグス二重項が含まれるような模型におけるフレーバー物理、特に $B \rightarrow X_s \gamma$ 過程については、過去に多くの研究者によって様々な角度から研究がされており、その性質が調べ尽くされているが、3ヒッグス模型は2ヒッグス模型の場合と異なる性質を持っている。2ヒッグス模型ではすでに死んでいるような軽い余剰ヒッグス粒子の存在が、3ヒッグス模型ではまだ制限されておらず、近い将来の実験でその痕跡が発見される可能性がある。このような比較的軽い新粒子が存在するような場合には、フレーバー物理への新粒子の寄与も大きくなる可能性がある。

本研究では、 $B \rightarrow X_s \gamma$ 過程に関するCP対称性の破れに特に注目して研究を行い、成果を得た。図3(文献(9)より引用)にその一例を示す。近い将来、このCP対称性の破れは実験で1-2%の精度で測定されると期待されており、将来のフレーバー実験におけるこの模型の検証は十分可能である。

この研究の成果は、文献(9)として学術雑誌に掲載されている。

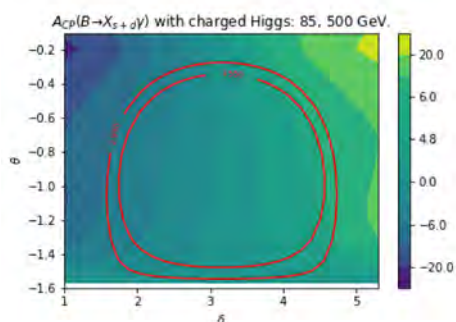


Fig.2 3ヒッグス模型におけるCP対称性の破れの一例(文献(9)より引用)。

## 6. 国際リニアコライダー計画に向けた検出器開発

この研究プロジェクトにおいて考えてきたような拡張ヒッグスセクターの存在を、実験的に検証するためには、ヒッグス粒子の性質を精密に測定する必要がある。このために現在計画されているのが国際リニアコライダー計画である。

渡部は、国際リニアコライダー実験グループの一員として、検出器開発に参画してきた。そのような成果をとりまとめて作成された、国際リニアコライダーにおけるILD検出器のデザインが文献(10)および文献(11)として公表されている。

## 5. まとめ

本研究プロジェクトにおいては、拡張ヒッグスセクターを伴う新物理学模型を対象とした現象論研究を行い、様々な模型の特徴を将来の実験データによって検証していくという観点から解析をし、多くの成果をあげることができた。

ヒッグス物理は、当面、新物理学模型を探求する上での非常に重要な窓であり続けることは間違いなく、本研究プロジェクトで得られた成果をさらに発展させていくことで、素粒子の世界を記述する物理法則の真の姿に少しずつでも迫っていくことができると考える。

本研究プロジェクトの成果に基づく新たな研究もすでにスタートしたものがいくつかあり、今後の発展が大いに期待される。

## 投稿論文(7件)

- (1). T. Abe, N. Omoto, O. Seto, and T. Shindou: Electric dipole moments and dark matter in a CP violating MSSM, Phys. Rev. D98 (2018), 07029.
- (2). Y. Kouda, T. Kon, Y. Kurihara, T. Ishikawa, M. Jimbo, K. Kato, and M. Kuroda: One-loop effects of Minimal Supersymmetric Standard Model particles in  $e^+e^-$  to  $Zh$  and  $e^+e^-$  to  $\nu\nu h$  at the international Linear Collider, PTEP, 2018(2018),083B03.
- (3). E. de Doncker, F. Yuasa, K. Kato, T. Ishikawa, J. Kapenga, O. Olagbemi, Regularization with Numerical Extrapolation for Finite and UV-Divergent Multi-loop Integrals, Comput. Phys. Commun. 224 (2018) 164-185.
- (4). T. Shindou: A UV Picture of a Loop Induced Neutrino Mass Model and Its Phenomenological Consequences, Front. In Phys. 6 (2019) 159.
- (5). Y. Irie and T. Shindou, Thermal leptogenesis scenario in a model with a dark matter and neutrino masses, AIP Conf. Proc. 2343 (2021) 1, 020015
- (6). A. Aranda, D. Hernandez-Otero, J. Hernandez-Sanchez, V. Keus, S. Moretti, D. Rojas-Ciofalo, and T. Shindou, "The  $Z_3$  symmetric I(2+1)HDM, Phys. Rev. D 103 (2021) 1, 015023
- (7). A. G. Akeroyd, S. Moretti, T. Shindou, and M.



Song, Phys.Rev.D 103 (2021) 1, 015035

### 学会発表 (22件)

- (1). T. Shindou, Electric dipole moments and dark matter in a CP violating minimal supersymmetric standard model, Bled 2018 workshop “What Comes Beyond the Standard Models?”
- (2). T. Shindou, Electric Dipole Moment and Dark Matter in a CP Violating MSSM, LCWS2018
- (3). 阿部智広, 大本直哉, 瀬戸治, 進藤哲央, CP の破れを含む MSSM における各種 edm と暗黒物質, 日本物理学会 2018 年秋季大会
- (4). 國府田優作, 奈良遼太郎, 名倉琢人, 近匡, 植田高寛, 柳生慶, 神保雅人, 石川正, 栗原良将, 藤本順平, 加藤潔, 黒田正明, GRACE/SUSY を用いた LHeC での単独 higgs 生成における 1loop 効果による MSSM の検証可能性, 日本物理学会 2018 年秋季大会
- (5). 奈良遼太郎, 國府田優作, 名倉琢人, 近匡, 植田高寛, 柳生慶, 神保雅人, 石川正, 栗原良将, 藤本順平, 加藤潔, 黒田正明. 偏極ビームを用いた  $e^+e^- \rightarrow W+W^-$  の 1loop 効果による MSSM の検証可能性, 日本物理学会 2018 年秋季大会
- (6). 名倉琢人, 國府田優作, 奈良遼太郎, 近匡, 植田高寛, 柳生慶, 神保雅人, 石川正, 栗原良将, 藤本順平, 加藤潔, 黒田正明, 2HDM における ILC での Higgs 対生成, 日本物理学会 2018 年秋季大会
- (7). 湯浅富久子, 台坂博, Elise de Doncker, 石川正, 加藤潔, 中里直人. ファインマン積分の数値計算法: DCM による電弱高次補正計算 II, 日本物理学会 2018 年秋季大会
- (8). 台坂博, 中里直人, 石川正, 湯浅富久子, 加藤潔, 似鳥啓吾, ファインマン積分の数値計算法: GRAPE9-MPX と PEZY-SC よる多倍長精度計算の高速化とアプリケーション II, 日本物理学会 2018 年秋季大会
- (9). 湯浅富久子, 加藤潔, 石川正, 台坂博, 中里直人, Elise de Docker, マルチスケール・マルチループのファインマン積分の数値計算, 日本物理学会第 7 4 回年次大会 (2019 年)
- (10). T. Shindou, Phenomenological Studies of models with a pseudo Nambu Goldstone Boson, Bled 2019 workshop “What Comes Beyond the Standard Models?”
- (11). 進藤哲央, Beyond the SM, ILC 夏の合宿 2019
- (12). 後藤亨, 三島智, 進藤哲央, B-physics anomalies in an SU(5) grand unified model, 日本物理学会 2019 年秋季大会
- (13). 國府田優作, 名倉琢人, 近匡, 植田高寛, 神保雅人, 石川正, 栗原良将, 藤本順平, 加藤潔, 黒田正明, 次世代電子陽子加速器 LHeC での単独 higgs 生成における MSSM 粒子の 1-loop 効果の GRACE SUSY を用いた検証, 日本物理学会 2019 年秋季大会
- (14). T. Shindou, Thermal Leptogenesis Scenario in a Model with a Dark Matter and Neutrino masses, International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2020
- (15). 後藤亨, 三島智, 進藤哲央, 45 表現スカラーを含む SU(5) 大統一模型におけるフレーバー物理, 日本物理学 2020 年秋季大会
- (16). 入江遥子, 進藤哲央, KNT 模型におけるレプトジェネシスの可能性, 日本物理学 2020 年秋季大会
- (17). 湯浅富久子, 加藤潔, 石川正, 台坂博, 中里直人, Elise de Doncker, マルチスケール・マルチループのファインマン積分の数値計算 (II), 日本物理学会 2020 年秋季大会
- (18). 進藤哲央, Hierarchy problem and Higgs, 新ヒッグス勉強会第 28 回定例会
- (19). 進藤哲央, 3HDM における  $B \rightarrow X_{\{s, d\}} + \gamma$  の CP の破れ, Flavor Physics Workshop 2020
- (20). T. Shindou, CP asymmetries of B to  $X_{\{s, d\}} \gamma$  in models with three Higgs doublets, 23rd meeting on physics at B factories
- (21). 後藤亨, 三島智, 進藤哲央, Flavor physics in the SU(5) GUT with a TeV-scale triplet scalar leptoquark, 日本物理学会第 76 回年次大会 (2021 年)
- (22). 入江遥子, 瀬戸治, 進藤哲央, 反対称湯川行列を含む輻射シーソー模型のニュートリノ物理, 日本物理学会第 76 回年次大会 (2021 年)

### 参考文献

- (1). T. Abe, N. Omoto, O. Seto, and T. Shindou: Electric dipole moments and dark matter in a CP violating MSSM, Phys. Rev. D98 (2018), 07029.
- (2). Y.Kouda, T. Kon, Y. Kurihara, T. Ishikawa, M. Jimbo, K. Kato, and M.Kuroda: One-loop effects of Minimal Supersymmetric Standard Model particles in  $e^+e^-$  to Zh and  $e^+e^-$  to  $\nu \nu h$  at the international Linear Collider, PTEP, 2018(2018),083B03.
- (3). E. de Doncker, F. Yuasa, K. Kato, T. Ishikawa, J.Kapenga, O.Olagbemi, Regularization with Numerical Extrapolation for Finite and UV-Divergent Multi-loop Integrals, Comput. Phys. Commun. 224 (2018) 164–185.
- (4). T. Shindou: A UV Picture of a Loop Induced Neutrino Mass Model and Its Phenomenological Consequences, Front. In Phys. 6 (2019) 159.
- (5). A. Zee, Quantum Numbers of Majorana Neutrino Masses, Nucl.Phys.B 264 (1986) 99–110
- (6). K.S. Babu, Model of ‘Calculable’ Majorana Neutrino Masses, Phys.Lett.B 203 (1988) 132–136
- (7). Y. Irie, O. Seto, and T. Shindou, Lepton Flavour Violation in a radiative neutrino mass model with the asymmetric Yukawa structure, e-Print: 2104.09628 [hep-ph] (投稿中)
- (8). A.Aranda, D. Hernandez-Otero, J. Henandez-Sanchez, V. Keus, S. Moretti, D. Rojas-Ciofalo, and T. Shindou, “The Z3 symmetric I(2+1)HDM, Phys.Rev.D 103 (2021) 1, 015023
- (9). A. G. Akeroyd, S. Moretti, T. Shindou, and M. Song, Phys.Rev.D 103 (2021) 1, 015035

- (10). ILD Collaboration (including T. Watanabe),  
The ILD detector at the ILC, e-Print:  
1912.04601 [physics.ins-det]
- (11). ILD Concept Group (including T. Watanabe),  
International Large Detector: Interim  
Design Report, e-Print: 2003.01116  
[physics.ins-det]

## 2. 総合研究所プロジェクト研究報告 (2021年度継続研究)





## 血管新生時の細胞外微小環境形成機構の解明

工学院大学 先進工学部 生命化学科 辛 英哲

工学院大学 先進工学部 生命化学科 今村 保忠

酪農学園大学 獣医学群 渡邊 敬文

東京薬科大学 生命科学部 井上 弘樹

### The formation of extracellular microenvironment during angiogenesis

Yongchol Shin and Yasutada Imamura: Department of Chemistry and Life Science, School of Advanced Engineering, Kogakuin University

Takafumi Watanabe: Department of Veterinary Medicine, Rakuno Gakuen University

Hiroki Inoue: School of Life Science, Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences

**ABSTRACT** : Angiogenesis is a process through which new blood vessels are formed by sprouting and elongating from existing blood vessels. Several methods have been used to replicate angiogenesis *in vitro*, including culturing vascular endothelial cells on Matrigel, and co-culturing with endothelial cells and fibroblasts. We proposed a new *in vitro* model of angiogenesis, suitable for observing vascular elongation, by seeding a spheroid co-cultured from endothelial cells and fibroblasts into a culture dish. In this model, endothelial cells formed tubular networks elongated from the spheroid with a lumen structure and were connected with tight junctions. A basement membrane (BM)-like structure was observed around the tubular network, similarly to blood vessels *in vivo*. Laminin and type IV collagen, main BM components, were highly localized around the network, along with non-triple helical form of type IV collagen  $\alpha 1$  chain (NTH  $\alpha 1$ [IV]). In an ascorbic acid (AA)-depleted condition, laminin and NTH  $\alpha 1$ (IV) were observed around the network but not the triple-helical form of type IV collagen, and the network was unstable. These results suggest that laminin and NTH  $\alpha 1$ (IV) are involved in the formation of tubular network, and type IV collagen is necessary to stabilize the network.

In this study, we investigated the effect of AA on the production of NTH $\alpha 1$ (IV), to clarify the regulatory mechanism of secretion and localization of NTH $\alpha 1$ (IV) in the model of angiogenesis. Fibroblasts and endothelial cells were cultured alone or co-cultured for 7 days with different concentrations of AA. We examined the secretion of type IV collagen and NTH $\alpha 1$ (IV) into the culture medium or localization on the cell membrane or inside the cell. With AA concentration less than 20 $\mu$ M, NTH $\alpha 1$ (IV) was secreted from fibroblasts or endothelial cells alone, or co-culture system, whereas with AA concentration greater than 200 $\mu$ M, secretion of NTH $\alpha 1$ (IV) could not be detected. Secretion of type IV collagen did not change regardless of AA concentration. Under monoculture conditions, NTH $\alpha 1$ (IV)

was decreased around or inside the cell as AA concentration was increased. NTH $\alpha$ 1(IV) could not be found at AA concentration higher than 200 $\mu$ M. The amount of type IV collagen around and inside the cell did not change at different concentrations of AA. Whereas, under co-culture conditions, NTH $\alpha$ 1(IV) localized to the periphery and inside of the network even at 2mM AA concentration, although the amount of NTH $\alpha$ 1(IV) was decreased. These results suggest that under monoculture conditions the production of NTH $\alpha$ 1(IV) is suppressed when AA concentration increases, but under co-culture conditions NTH $\alpha$ 1(IV) is locally produced and localizes due to heterogeneous cell-cell interactions even in the presence of AA. Furthermore, we investigated the involvement of sodium dependent vitamin c transporter (SVCT), an AA-specific transporter, for the production of NTH. SVCT-2, but not SVCT-1, expressed in endothelial cells and fibroblasts. Reduction of SVCT-2 mRNA by short interference RNA did not affect the secretion of NTH. Residual SVCT-2 might be enough to production and secretion of NTH or different mechanism compensate of lack of SVCT-2.

## 1. 背景

血管新生は、既存の血管から発芽、伸長して新たな血管ができる現象のことである。個体の成長過程においては、発生初期から各臓器や組織においてみられる生理現象の一つである。個体の成長が停止した後は、生理的な血管新生は、月経時における子宮粘膜での周期的な血管網の形成や黄体形成などきわめて限られた場合のみ行われる。これに対し、病態と結びついた血管新生は、成熟個体において創傷の治癒過程、ガンの増殖・転移成立過程などいろいろな場合に見られる(1)。血管新生の特異的な阻害剤は、多くの種類の腫瘍に対して有効であるだけでなく、副作用が少ない可能性がある。血管新生を阻害する低分子物質やタンパク質が、治療薬として大いに注目されている(2)。血管新生の過程は、既存の血管の一部の内皮細胞が基底膜とその近傍の細胞外マトリックス(ECM)を消化する。その部分から内皮細胞が発芽し、遊走・増殖していく。複数の血管内皮細胞がタイトジャンクションで強く結合し、管腔を形成する(3, 4, 5, 6, 7)。それとともに基底膜の再生と壁細胞による管腔の被覆が起こる。壁細胞と血管内皮細胞が接着し、細胞外マトリックス成分が産生されることで成熟した血管になる(8)。

太い血管(動脈, 静脈)は分厚く丈夫な血管壁の内側を一層の内皮細胞からなる層で裏打ちされ、その間に基底膜を有した構造をしている。毛細血管などは内皮細胞を周皮細胞とよばれる壁細胞が取り囲み、内皮細胞と周皮細胞の間に基底膜が形成されている。基底膜は均一な薄いシート構造をしており、血管内皮細胞、筋肉細胞、脂肪細胞、シュワン細胞などの上皮系細胞の基部に形成される(9, 10, 11, 12, 13)。成熟した基底膜の組成は一般的にIV型コラーゲン、ラミニン、パールカン、ニドゲンを構成成分とする(14)。こうした主成分とともに、組織によっては、フィブロネクチン(FN)、VI型コラーゲンなどの存在も知られている。発生初期の基底膜は主にラミニンからなっ

ており、成熟した基底膜の必須成分としてはIV型コラーゲンがある。IV型コラーゲンは3本らせん構造を有しており、らせん形成にはアスコルビン酸(AA)の関与が報告されている(15, 16)。AAは3本鎖を安定的に形成するために必要な水酸化酵素の活性中心に存在する鉄の還元能を持ち、酵素の安定化に寄与していると考えられている。そのためアスコルビン酸欠乏下では3本らせん構造形成が不安定化し、3本らせんをとれないものは一本鎖のポリペプチドとして細胞外に分泌される。このポリペプチド鎖をNTH(Non-Triple Helical collagen polypeptide)(17, 18)とよび、 $\alpha$ 鎖はNTH $\alpha$ 1(IV)と表記する。NTH $\alpha$ 1(IV)はウサギ角膜の血管新生モデルにて、新生血管全体に発現し、血管新生との関係が示唆されている(19)(図1)。

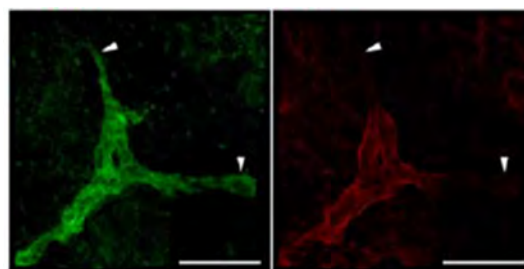


図1 ウサギ角膜における血管新生(19)

新生血管先端領域におけるNTH $\alpha$ 1(IV)とIV型コラーゲンの分布(緑: NTH $\alpha$ 1(IV)、赤: IV型コラーゲン)

これまでに動物個体を用いない、試験管内での血管新生モデルがいくつか提唱されている。血管内皮細胞を、コラーゲングル(20)、ECM成分を混合したゲル(21)、あるいはガン組織由来のマトリゲル(22)上などで培養する方法や血管内皮細胞とECM成分を産生する細胞を共培養する(23, 24, 25)ことで血管様ネットワークを形成する。共培養法は単層の2次元培養だけでなく球状塊(スフェロイド)を形成させる3次元培養(26)がある。

我々は、ヒト胎児肺由来線維芽細胞(TIG-1)と正常ヒト臍帯静脈血管内皮細胞 (HUVEC) を用いた共培養にて、AA 添加条件でも NTH  $\alpha$ 1(IV)が HUVEC のネットワークとその近傍の TIG-1 の細胞質内とネットワークに沿うように、局在していることを確認した(27)。NTH  $\alpha$ 1(IV)は AA 欠乏条件下で産生されると考えられてきたが、共培養を用いた血管新生系にて、AA 添加条件で NTH  $\alpha$ 1(IV)が産生されるメカニズムは明らかにされていない。のか。細胞内への AA 取り込み能が変化し、細胞内の AA 濃度が減少している可能性及びあるいは細胞内の酸化還元状態の変化をを反映している可能性などが考えられた。本研究では、細胞内への AA 取り込み能の変化に着目した。

AA の取り込みのメカニズムとその制御の詳細は不明である。血中の AA 濃度は最大 50 $\mu$ M に達する。そのほとんどが還元型の AA であり、酸化型の AA であるデヒドロアスコルビン酸(DHA)は 5~10%である。AA が Sodium Dependent Vitamin C Transporter(SVCTs)によって、DHA は Glucose Transporter (GLUTs) によって、細胞内に取り込まれている(28)。

本研究では AA のトランスポーターである SVCT に着目し、血管新生モデルにおける NTH  $\alpha$ 1(IV)産生への AA の影響を調べることを目的とした。

## 2. 材料および方法

### 2. 1 細胞培養および免疫蛍光染色

TIG-1、HUVEC をそれぞれ単独で培養、あるいは TIG-1 と HUVEC を 4:1 になるよう混合し。培養した。0~2mM のアスコルビン酸 2 リン酸(A2P)を含む EBM-2 培地で 3 あるいは 7 日間培養を行った。

### 2. 2 small interference RNA (siRNA)による SVCT-2 の遺伝子抑制

siRNA の設計および合成は株式会社日本バイオサービスに依頼した。SVCT-2 に対する 2 種類の siRNA の配列情報を表 1 に示した。siRNA のネガティブコントロールとして、を使用した。HUVEC を播種し 1 日後、培養面積の 70~80%を細胞が占めたことを確認する。2 種類の siRNA(表 1)を終濃度 20~200nM になるよう Opti-MEM 培地で調製した。トランスフェクション試薬として Lipofectamin を用い、siRNA と同時に well に添加した。4 時間後、培地を EBM-2 培地に交換し、3 日間培養を行った。

表 1 siRNA 配列情報

名称	
siRNA①(以降si1)	5'UAG UUU GGA UGU GGU AUU CTT 3'
	5'GAA UAC CAC AUC CAA AUC ATT 3'
siRNA②(以降si2)	5'UCU GUA UUU UUU UAU AAU GTT 3'
	5'CAU UAU AAA AAA AUA CAG ATT 3'

### 2. 3 RT-PCR

培養細胞から RNAiso を用いた RNA 抽出を行った。抽出した RNA から逆転写反応により cDNA を合成し、PCR を行った。プライマーにはハウスキーピング遺伝子であ

る GAPDH、標的遺伝子である SVCT-1 及び SVCT-2 のプライマーを使用した。

### 2. 4 SDS-PAGE 及びウエスタンブロット法

種々の条件で培養した細胞の培養上清を泳動用の試料とし、SDS-polyacryl amide gel electrophoresis 法によって分離した。PVDF 膜に転写した後、NTH  $\alpha$ 1(IV)に特異的な抗体を 1 次抗体とし、2 次抗体にはペルオキシダーゼ標識した抗マウス IgG 抗体を用いて、NTH  $\alpha$ 1(IV)の検出を行った。

### 2. 5 免疫蛍光染色

4%パラホルムアルデヒドを用いて、細胞の固定化を行った。一次抗体は HUVEC の分子マーカーとして抗 VWF 抗体、NTH  $\alpha$ 1(IV)に特異的な抗体を一次抗体として用いた。蛍光標識した抗マウス IgG 抗体を二次抗体として用いた。

## 3. 結果

### 3. 1 TIG-1 および HUVEC による NTH $\alpha$ 1(IV)の産生

0-2000 $\mu$ M の A2P 存在下、TIG-1 および HUVEC をそれぞれ単独で 3 日あるいは 7 日間培養し、NTH  $\alpha$ 1(IV)の培養上清への分泌量を特異的抗体によるウエスタンブロット法にて分析した。その結果、3 日間あるいは 7 日間培養した TIG-1 あるいは HUVEC 両細胞の上清に、A2P20 $\mu$ M 以下で NTH  $\alpha$ 1(IV)が分泌されていあ。一方、A2P200 $\mu$ M 以上では、分泌はほとんど見られなかった(図 2)。3 日間の結果は図で示していないが、同様の結果であった。

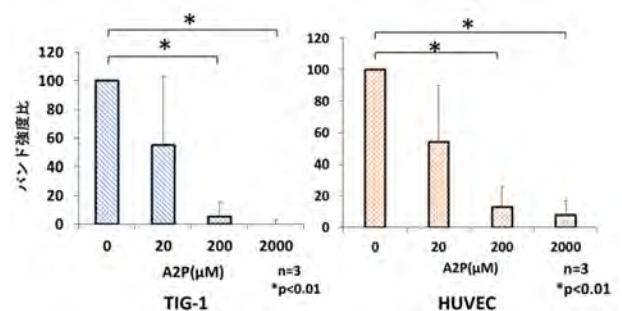


図 2. 単独培養における A2P 各濃度での NTH  $\alpha$ 1(IV) 分泌

TIG-1 および HUVEC を A2P(0~2000  $\mu$ M)添加条件下で 7 日間単独培養した上清を用いてウエスタンブロットを行った。A2P0 $\mu$ M 時の NTH  $\alpha$ 1(IV)のバンド強度を 100 としそれぞれの濃度のときの相対強度を測定した。

また、細胞内外での局在を特異的抗体による免疫蛍光染色法にて調べた結果、TIG-1 では A2P200 $\mu$ M 以下で NTH  $\alpha$ 1(IV)の発現を観察することが出来た(図 3 A)。HUVEC においては A2P0 $\mu$ M ではっきり観察ができ、A2P20,200 $\mu$ M では A2P0 $\mu$ M と比較して NTH  $\alpha$ 1(IV)が減少していた(図 3 B)。

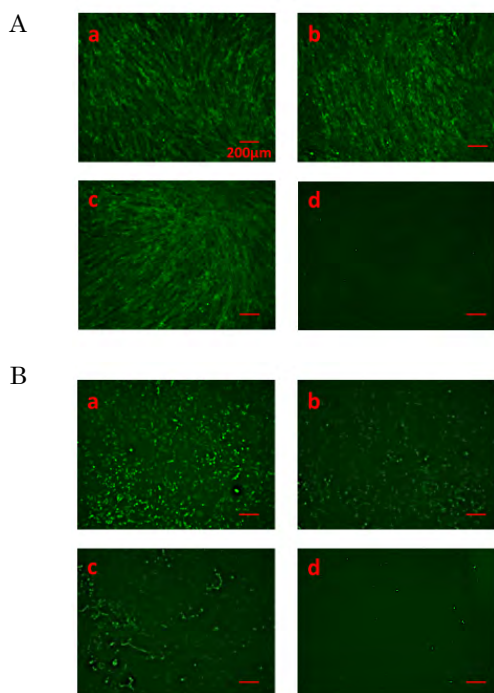


図 3. A2P 各濃度での TIG-1(A) 及び HUVEC(B)内外の NTH  $\alpha$  1(IV)局在

TIG-1(A)あるいは HUVEC(B)を A2P(0~2000  $\mu$ M)添加条件下で 7 日間培養した細胞を用いて免疫蛍光染色を行った。

(a, A2P0 $\mu$ M; b, 20 $\mu$ M; c, 200 $\mu$ M; d, 2000 $\mu$ M)

### 3. 2 TIG-1 と HUVEC の共培養による NTH $\alpha$ 1(IV)の産生

0-2000mM の A2P 濃度条件下で TIG-1 と HUVEC を 1:4 の比率で播種し、3 日あるいは 7 日間培養した。培養 7 日目の上清を分析したところ、A2P20 $\mu$ M 以下で NTH  $\alpha$  1(IV)の分泌を確認することが出来た(図 4)。200 $\mu$ M 以上ではできなかった。3 日間の培養上清を用いても結果は同様であった。

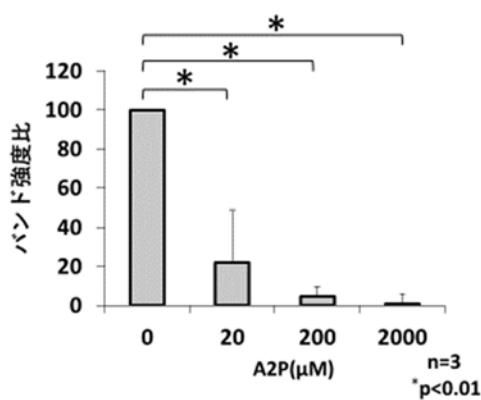


図 4. 共培養における A2P 各濃度での NTH  $\alpha$  1(IV)分泌

HUVEC, TIG-1 の共培養を A2P (0~2000 $\mu$ M) 添加条件下で 7 日間培養した上清を用いてウエスタンブロットを行った。A2P0 $\mu$ M 時のバンド強度を 100 としそれぞれの濃度のときの相対強度を測定した。

また、NTH  $\alpha$  1(IV)の産生に関しては単独培養と異なり、共培養では A2P 濃度に関わらず、ネットワークおよびその周囲に産生が確認された(図 5)。

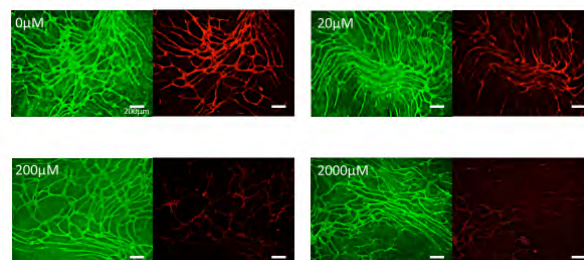


図 5. 共培養における A2P 濃度別での NTH 産生量変化

TIG-1 と HUVEC の共培養における A2P 濃度別での NTH

### 3. 3 SVCT-2 の検出

通常培養時に SVCT-1 及び SVCT-2 が発現しているか確認するため、RT-PCR を行った(図 6)。TIG-1、HUVEC ともに SVCT-2 の発現を確認した。一方、SVCT-1 の発現は TIG-1、HUVEC どちらの細胞でも確認できなかった。

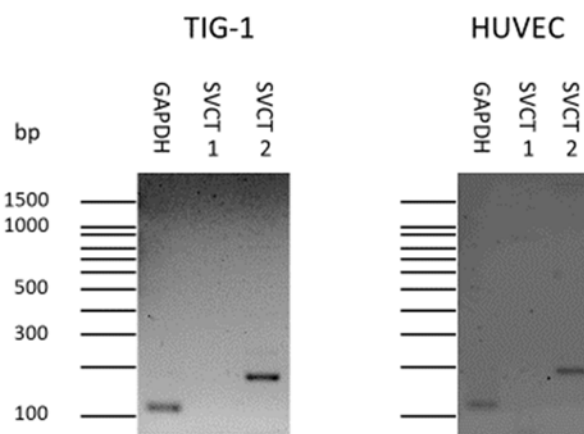


図 6. SVCTs の発現

SVCT-1, SVCT-2 の発現を確認するため、それぞれのプライマーを用いて RT-PCR を行った。

### 3. 4 siRNA による SVCT-2 ノックダウン

SVCT-2 に対する siRNA(終濃度 20 nM あるいは 200 nM)を導入し、A2P 無添加あるいは 200 nM 添加条件下で 3 日間培養を行った。RNA を抽出し、cDNA を合成したのち、PCR を行った(図 7)。SVCT-2 の発現量を GAPDH の発現量を基に相対強度を計算した。その結果、siRNA を導入せず Opti-MEM 培地のみを加えた場合や siRNA のネガティブコントロールを導入した場合と比較したとき siRNA の導入によって SVCT-2 の発現が減少していることが確認できた。



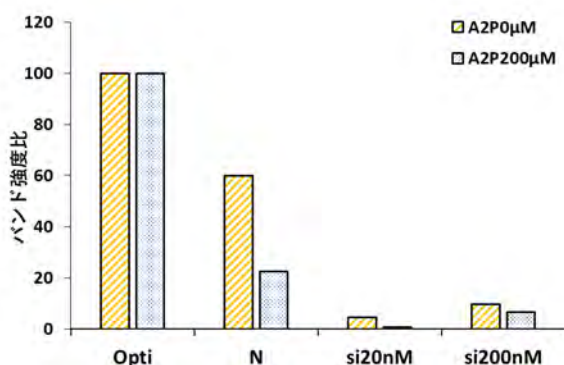


図 7. siRNA 導入による SVCT-2 の発現

siRNA②を導入した HUVEC を 3 日間培養し、プライマーを用いて RT-PCR を行った。Opti-MEM 培地のみを加えた (Opti) とき のバンド強度を 100 とし、それぞれの相対強度を測定した。

### 3. 5 siRNA 導入による HUVEC、TIG-1 での NTH α 1 (IV) 産生への影響

HUVEC あるいは TIG-1 に siRNA②を導入し、A2P 無添加あるいは添加(200 μM)条件下で 3 日間培養を行った。得られた上清を用いて NTH α 1 (IV) に特異的な抗体でウェスタンブロットを行った(図 8)。A2P 無添加時には、siRNA の導入の有無に関わらず、NTH α 1 (IV) が分泌されていることが分かった。一方、A2P 添加条件では siRNA ②を 20nM あるいは 200nM 導入しても NTH α 1 (IV) のバンドは検出されなかった。

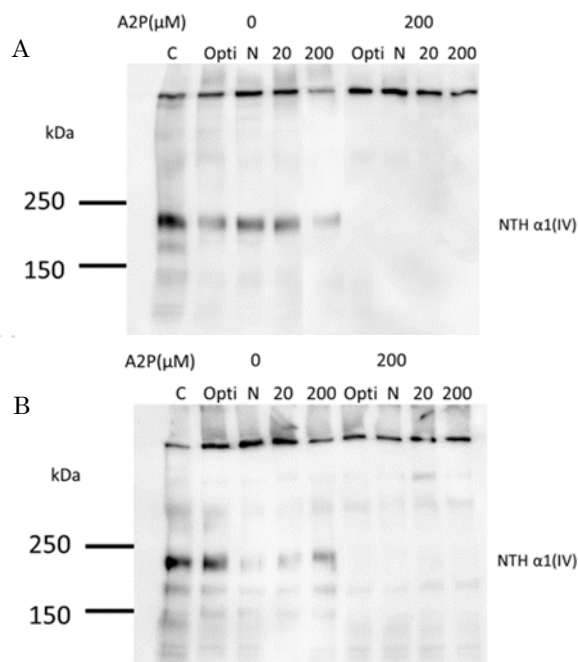


図 8. siRNA を導入した HUVEC (A) あるいは TIG-1 (B) での NTH α 1 (IV) の産生量変化

A2P 添加、無添加条件で、siRNA を導入した HUVEC を 3 日間培養し、回収した上清を用いてウェスタンブロットを行った。

## 4. 考 察

HUVEC あるいは TIG-1 による NTH α 1 (IV) 産生の A2P 依存性を調べた。それぞれの細胞を単独で培養した場合、A2P 濃度が増加すると、NTH α 1 (IV) の分泌量は減少した。A2P 200 μM 以上で培養すると、NTH α 1 (IV) の分泌量は、A2P を添加しない場合と比較し、10% 以下に低下した。HUVEC と TIG-1 の共培養でも、NTH α 1 (IV) の分泌量は A2P 濃度が増加すると減少し、A2P 200 μM 以上で、A2P 無添加時の 10% 以下であった。A2P 20 μM 添加時の NTH α 1 (IV) 分泌量は、HUVEC あるいは TIG-1 の単独培養では、無添加時の 50% 程度であった。AA のトランスポーターとして、SVCT-1 及び SVCT-2 が知られている。グルコーストランスポーター GLUTs も AA を輸送できることが知られている。RT-PCR の結果より、SVCT-1 は HUVEC と TIG-1 にて共に発現していない。また、SVCT-2 の Km 値が 13 μM、GLUTs は Km 値が 2 mM 以上であることから、HUVEC や TIG-1 の AA 輸送は主に SVCT-2 が担っていると考えられる。

一方、NTH α 1 (IV) の局在では、HUVEC あるいは TIG-1 の単独培養と共培養では違いが生じた。単独培養では、NTH 一方、NTH α 1 (IV) の局在では、HUVEC あるいは TIG-1 の単独培養と共培養では違いが生じた。AA 濃度が増加すると、NTH α 1 (IV) の細胞内外への局在は、分泌と同様に、減少した。共培養時には AA 濃度に関わらず、ネットワークおよびその周囲に産生が確認された。共培養系では、細胞間の相互作用により細胞内 AA 濃度が減少したと考えられた。

そこで単独培養にて siRNA を細胞に導入し、NTH α 1 (IV) の産生量への影響を観察した。siRNA 導入による SVCT-2 の発現について調べたところ、20 nM の siRNA では SVCT-2 のノックダウンが約 90% 見られた。しかしながら、HUVEC、TIG-1 とともに NTH α 1 (IV) の産生には影響が見られなかった。siRNA を導入細胞で NTH α 1 (IV) が見られなかったのは、siRNA によって完全には SVCT-2 を抑制できなかったため、少量の SVCT-2 によって、細胞に AA が取り込まれた、あるいは、ほかのトランスポーターが働いたことが考えられる。

今後、SVCT-2 の抗体を作成し、単独培養あるいは共培養時の SVCT-2 の発現及び細胞内での局在を明らかにする。また、抗体を用いて、siRNA による SVCT-2 のタンパク質レベルでの減少と NTH α 1 (IV) の産生量との関係を調べることにより、SVCT-2 と血管新生との関係を明らかにする。

## 参 考 文 献

- (1) Carmeliet P. Angiogenesis in health and disease. *Nat Med* 9: 653–660, 2003.
- (2) 石浦章一, 分子細胞生物学 第 6 版, p1000, 株式会社東京化学同人, 2010
- (3) Charpentier MS, Conlon FL. Cellular and molecular

- mechanisms underlying blood vessel lumen formation. *BioEssays* 36: 251–259, 2014.
- (4) **Herbert SP, Stainier DYR.** Molecular control of endothelial cell behaviour during blood vessel morphogenesis. *Nat Rev Mol Cell Biol* 12: 551–564, 2011.
- (5) **Robbins RM, Beitel GJ.** Vascular lumen formation: Negativity will tear us apart. *Curr Biol* 20: 973–975, 2010.
- (6) **Strilić B, Eglinger J, Krieg M, Zeeb M, Axnick J, Babál P, Müller DJ, Lammert E.** Electrostatic cell-surface repulsion initiates lumen formation in developing blood vessels. *Curr Biol* 20: 2003–2009, 2010.
- (7) **trilic B, Kucera T, Eglinger J, Hughes MR, McNagny KM, Tsukita S, Dejana E, Ferrara N, Lammert E, Strilić B, Kučera T, Eglinger J, Hughes MR, McNagny KM, Tsukita S, Dejana E, Ferrara N, Lammert E.** The Molecular Basis of Vascular Lumen Formation in the Developing Mouse Aorta. *Dev Cell* 17: 505–515, 2009.
- (8) **高倉伸幸,** 基礎から臨床応用までの血管研究がわかる, p55, 株式会社羊土社, 2007.
- (9) **Kalluri R.** Basement membranes: Structure, assembly and role in tumour angiogenesis. *Nat Rev Cancer* 3: 422–433, 2003.
- (10) **Miner JH, Yurchenco PD.** Laminin Functions in Tissue Morphogenesis. *Annu Rev Cell Dev Biol* 20: 255–284, 2004.
- (11) **Sanes JR.** The basement membrane/basal lamina of skeletal muscle. *J Biol Chem* 278: 12601–12604, 2003.
- (12) **Sasaki T, Fässler R, Hohenester E.** Laminin: The crux of basement membrane assembly. *J Cell Biol* 164: 959–963, 2004.
- (13) **Yurchenco PD, Amenta PS, Patton BL.** Basement membrane assembly, stability and activities observed through a developmental lens. *Matrix Biol* 22: 521–538, 2004.
- (14) **Kalluri R.** Basement membranes: Structure, assembly and role in tumour angiogenesis. *Nat Rev Cancer* 3: 422–433, 2003.
- (15) **Uitto J, Dehm P, Prockop J. D.** Incorporation of cis-hydroxyproline into collagen by tendon cells. Failure of the intracellular collagen to assume a triple-helical conformation. *Biochim Biophys Acta* 278: 601–605, 1972.
- (16) **Myllyla R, Kuutti-Savolainen R. E, Kivirikko I. K.** The role of ascorbate in the prolyl hydroxylase reaction. *Biochem Biophys Res Commun* 83: 441–448, 1978.
- (17) **Yoshikawa K, Takahashi S, Imamura Y, Sado Y, Hayashi T.** Secretion of non-helical collagenous polypeptides of  $\alpha 1(IV)$  and  $\alpha 2(IV)$  chains upon deletion of ascorbate by cultured human cells. *J Biochem* 129: 929–936, 2001.
- (18) **Morita M, Sugihara H, Tokunaka K, Tomura A, Saiga K, Sato T, Imamura Y, Hayashi T.** Preparation and partial characterization of monoclonal antibodies specific for the nascent non-triple helical form of the type IV collagen alpha 1 chain. *Biochem ciophys Rep* 9: 128–132, 2016
- (19) **Sugiyama H, Tokunaka K, Hayashi T, Imamura Y, Morita M, and Yamato M.** Non-triple helical form of type IV collagen alpha 1 chain. *Heliyon* 1: e00051, 2015.
- (20) **Koh W, Stratman AN, Sacharidou A, Davis GE.** Chapter 5 In Vitro Three Dimensional Collagen Matrix Models of Endothelial Lumen Formation During Vasculogenesis and Angiogenesis. *Methods Enzymol* 443: 83–101, 2008.
- (21) **Arnaoutova I, Kleinman HK.** In vitro angiogenesis: Endothelial cell tube formation on gelled basement membrane extract. *Nat Protoc* 5: 628–635, 2010.
- (22) **Furuyama A, Mochitate K.** Assembly of the exogenous extracellular matrix during basement membrane formation by alveolar epithelial cells in vitro. *J Cell Sci* 113 (Pt 5): 859–868, 2000.
- (23) **Bishop ET, Bell GT, Bloor S, Broom IJ, Hendry NF, Wheatley DN.** An in vitro model of angiogenesis: basic features. *Angiogenesis* 3: 335–344, 1999.
- (24) **Donovan D, Brown NJ, Bishop ET, Lewis CE.** Comparison of three in vitro human “angiogenesis” assays with capillaries formed in vivo. *Angiogenesis* 4: 113–121, 2001.
- (25) **Martin T a, Harding KG, Jiang WG.** Regulation of angiogenesis and endothelial cell motility by matrix-bound fibroblasts. *Angiogenesis* 3: 69–76, 1999.
- (26) **Kunz-Schughart LA, Schroeder JA, Wondrak M, van Rey F, Lehle K, Hofstaedter F, Wheatley DN.** Potential of fibroblasts to regulate the formation of three-dimensional vessel-like structures from endothelial cells in vitro. *Am J Physiol Cell Physiol* 290: C1385–C1398, 2006.
- (27) **Shin Y, Moriya A, Tohnishi Y, Watanabe T, Imamura Y.** Basement membrane-like structures containing NTH  $\alpha 1(IV)$  are formed around the endothelial cell network in a novel angiogenesis model. *Am J Physiol Cell Physiol* 317: C314–C325, 2019.
- (28) **Rivas IC, Zuniga AF, Salas-Burgos A, Mardones L, Ormazabal V, Vera CJ.** Vitamin C transporters. *J*

*Physiol Biochem* 64: 357-375, 2008.

## 屋内 IoT ステーションを実現する可視光給電・可視光通信システムの構築

工学院大学 先進工学部 応用物理学科 山口智広  
名古屋大学 未来材料・システム研究所 牛田泰久  
工学院大学 工学部 電気電子工学科 前田幹夫  
工学院大学 情報学部 情報通信工学科 高橋泰樹  
工学院大学 情報学部 情報通信工学科 工藤幸寛  
工学院大学 工学部 機械システム工学科 濱根洋人

Fabrication of visible light power supply and visible light communication systems  
to realize indoor-type IoT station

Tomohiro Yamaguchi, Department of Applied Physics, Kogakuin University

Yasuhisa Ushida, IMass, Nagoya University

Mikio Maeda, Department of Electrical and Electronic Engineering, Kogakuin University

Taiju Takahashi, Department of Information and Communications Engineering, Kogakuin University

Yukihiro Kudoh, Department of Information and Communications Engineering, Kogakuin University

Hiroto Hamane, Department of Mechanical Systems Engineering, Kogakuin University

**ABSTRACT** : The purpose of this project is the construction of visible-light power supply and visible-light communication systems to realize the indoor-type IoT station, which includes the function of lighting, display, power supply, communication and monitoring. In this research report, the results of power conversion efficiency of power transmission systems using LEDs—solar cells as light sources—light receivers, epitaxial growth of high-quality GaInN film forward the fabrication of light receiver, response time of reverse mode light scattering polymer stabilized ferroelectric liquid crystal (RS-PSFLC) cells, and QR code reading using spatial optical modulator composed of retroreflector and polymer network liquid crystal (PNLC).



## 1. はじめに

三原色 (R,G,B) の発光ダイオード (LED) やレーザ (LD) が実現された今、これら可視光光源を用いた照明、表示、給電、通信、計測が一体化した屋内 IoT ステーション (図 1 参照) に注目が集まっている。LED を用いた照明はすでに我々の日常生活に入り込み、LD を用いた照明は車のヘッドランプとして市場投入が始まっている。また、LED や LD を用いた表示装置としては、プロジェクタなどですでに実績がある。

今後数年で世界全人口の 10 倍以上の民生機器・家電製品がワイヤレス通信でつながるとも言われる中、最後の有線である給電の無線化を可能にする可視光給電は特に期待が持たれている。可視光給電は、現在利用している照明、テレビなどの発光光源インフラストラクチャーをそのまま使用することができる。可視光給電の受光素子には太陽電池を用いることができるが、照明で使用される可視光内の特定波長に高い受光感度を有する受光素子が既存の太陽電池も含め存在しないため、可視光給電を実現するためにはその素子製作がカギとなる。加えて LED や LD を用いた可視光給電システムは未だ実現されていないため、システム全体のサイズ、空間距離、効率などの観点で、システムとしての問題を抽出するとともに実用可能性の検証も必要となる。

可視光通信は、電波干渉がなくまた人体に安全である。電波を利用した Wi-Fi のスペクトル容量が枯渇しかけているが、次世代 Wi-Fi として期待される光を用いた Li-Fi は容量に制限がほとんどなく、また電波よりも周波数の高い光を使うことにより Wi-Fi の 100 倍以上の高速通信が可能になると言われている。さらに、可視光給電同様、現在利用している照明、テレビなどの発光光源インフラストラクチャーをそのまま使用することができる。ただし、可視光自体は通信用光源以外にも存在するため、自然・人工環境光ノイズ源の影響を抑える必要がある。さらに、IoT ステーションは複数の端末からの光が送られてくるので、外来ノイズ光源を含めた妨害をうけないような交通整理も必要であり、屋内 IoT ステーション内の可視光通信システムの実用可能性の検証が必要となる。

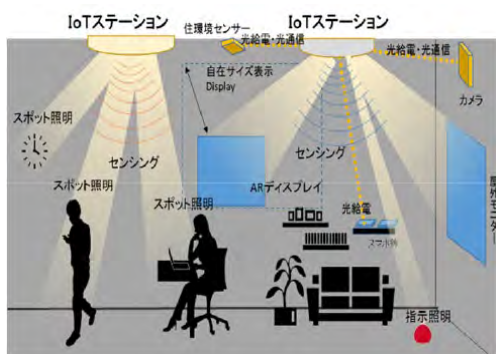


図 1 屋内 IoT ステーションのイメージ図  
(大阪大学 山本和久教授)。

加えて、可視光給電、可視光通信を実現するためには、給電光としての効率を最大限に高めるセンシングとその制御、通信光としてのデータ源となる光を高速にとらえるセンシングとその制御が求められる。

本研究プロジェクトでは、屋内 IoT ステーションを実現する上で、照明・表示の他に基盤技術として必要になる①可視光給電システム、②可視光通信システム、および、これらのシステム構築に必要な③センシングと制御技術に関する研究を行っている。

本報告書では、本年度の成果として、「LED と太陽電池を用いた電力伝送システムの電力変換効率」、「可視光給電受光器用 GaInN 結晶の高品質化」、「可視光通信への応用に向けたリバースモード高分子安定化強誘電性光散乱素子の高速化検討」、「再帰性反射材と PNLC で変調した QR コードの読み取り実験」について報告する。

## 2. LED と太陽電池を用いた電力伝送システムの電力変換効率

本研究プロジェクトを遂行するにあたり、可視光給電の効率がどの程度であり、またシステムとしてどこに大きな課題があるかの把握する必要がある。昨年度は、市販で容易に入手可能な LED 光源と太陽電池受光器を用い、LED のウォールプラグ効率、LED の発光分布効率、太陽電池の発電効率の各要素と可視光給電システム全体の効率 (電力変換効率) がどの程度であるかの検証をおこなった。今年度は特に、LED への注入電流量に対する LED のウォールプラグ効率ならびにシステム全体の電力変換効率を調べた。

ウォールプラグ効率 (Wall Plug Efficiency: WPE) とは、入力電力が光ビームに変換される際の効率であり、LED に投入した電力と LED 外部に放出された全光エネルギーの割合で成り立つ。以下に式を示す。

$$WPE = \frac{P}{I \cdot V} \quad (1)$$

$P$  ( $W$ ) は全光出力と呼ばれ、LED 外部に放出された全光エネルギーである。これを正確に測定するためには積分球を用いる必要がある。また、 $I \cdot V$  は LED に供給した電力を表す。ウォールプラグ効率に似た効率として外部量子効率なども挙げられるが、外部量子効率は LED の電気抵抗などによる電圧損失を考慮していない。

本実験では、青、緑、橙、赤、白の各 LED のウォールプラグ効率を、積分球、分光器、テスターを用いて測定を行った。図 2 に実験系を示す。また、光源として用いた各 LED の規格を表 1 に示す。

図 3 に、各色 LED 1 つの注入電流とウォールプラグ効率の関係を示す。図 3 より、LED の発光色によらず、LED への注入電流を増加させるにつれて、ウォールプラグ効率の減少が確認された。発光色の違う LED 間で比較すると、青色と白色 LED が比較的高いウォールプラグ効率を持つことが確認された。

このような特性をもつ LED を用い、図 4 に示す 7 直列

7 並列 LED 基板を製作し、この LED 基板を光源として、図 5 に示す実験系を用いてシステム全体の電力変換効率の測定を行った。なお、LED 光を受光する太陽電池には、市販の 6 cm × 8 cm サイズの 4 直列 Si 太陽電池を用いた。

図 6 に、各色 LED 1 つあたりへの注入電流とシステム全体の電力変換効率の関係を示す。図 6 より、図 3 に示した LED への注入電流とウォールプラグ効率の関係と同様に、LED の発光色によらず、LED への注入電流を増加させるにつれて、ウォールプラグ効率の減少が確認された。また、発光色間で比較すると、青色と白色 LED で比較的高いウォールプラグ効率を持つことが確認された。

これらの結果より、システム全体の電力変換効率は LED のウォールプラグ効率に影響されていることが確認された。LED への注入電流を大きくすることにより、ウォールプラグ効率の減少が確認され、これがシステム全体の電力変換効率にも影響を及ぼしていることがわかる。この 1 つの原因として LED 光源で発生する熱の問題が考えられる。太陽電池での発電量を上げるためには、LED の発光量をあげる、つまり注入電流を大きくする必要があるため、光源のウォールプラグ効率の減少は解決しなければならない重大な課題であると言える。

図 3、図 6 の結果を踏まえ、LED の発光分布効率を 90%一定と仮定し、発電効率を式(2)より算出した。

$$\text{発電効率} = \frac{\text{出力電力}}{\text{照射電力}} = \frac{\text{出力電力}}{\text{LED1つ当たりの光強度} \times 0.9 \times 49} \quad (2)$$

図 7 に、各色 LED 1 つあたりへの注入電流と太陽電池の発電効率の関係を示す。太陽電池の発電効率は、LED の発光色によらず、LED への注入電流の増加とともに増加する傾向が確認された。これは、電子-正孔生成による内部抵抗の減少が起因していることが考えられる。また、LED 光の照射強度を増加したときに確認されたシステム全体の電力変換効率の減少は太陽電池の発電効率より LED のウォールプラグ効率に大きく影響されていると言える。LED の発光色で比較すると、橙、赤の LED を用いた場合に高い変換効率を得られていた。これは Si のバンドギャップが影響していると考えられる。一方で、発電効率はせいぜい数%程度であるため、実用的な可視光給電システムを構築するためには、受光器の開発が求められると結論づけられる。



図 2 ウォールプラグ効率測定の実験系。

表 1 使用した LED の規格。

	型番	ピーク波長 [nm]	駆動電圧 [V]
Blue LED	OSB56P5111A	465-475	2.7-3.4
Green LED	OSG5GP5111A	520-530	2.7-3.4
Orange LED	OSO5CA5111A	600-610	1.8-2.6
Red LED	OS5RKP5111A	620-630	1.8-2.6
White LED	OSW44P5111A		2.7-3.4

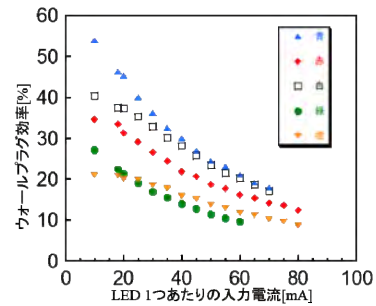


図 3 各色 LED 1 つの注入電流とウォールプラグ効率の関係。



図 4 製作した 7 直列 7 並列の LED 基板

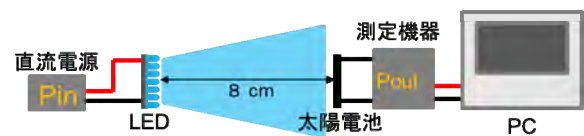


図 5 電力変換効率測定の実験系。

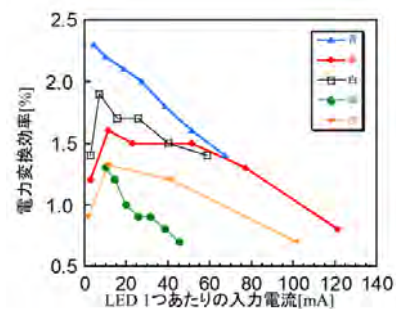


図 6 各色 LED 1 つあたりへの注入電流とシステム全体の電力変換効率の関係。

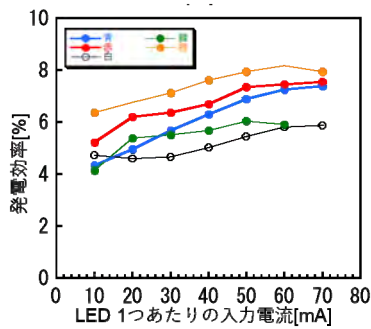


図7 各色LED1つあたりへの注入電流と太陽電池の発電効率の関係。

### 3. 可視光給電受光器用 GaInN 結晶の高品質化

光給電の現在の研究において、受光素子は、簡易に入手可能な Si 太陽電池が広く使用されているが、青色光源を用いた場合、Si ( $E_g=1.1$  eV)や GaAs ( $E_g=1.4$  eV)太陽電池を用いると大きな量子損失 ( $h\nu-E_g$ ) を生じてしまう。現状では  $E_g>2$  eV のワイドバンドギャップ材料を用いた良質な太陽電池の報告がほとんどないため、受光素子の製作がカギとなる。宮本先生(東京工業大学)の試算によると、青色光源と GaN 系半導体太陽電池の組み合わせではバンドギャップ  $E_g$  の増大による太陽電池電圧効率増加のために 70% 以上の変換効率が期待できるとされる<sup>(1)</sup>。一方で、GaInN を用いた太陽電池のデバイス特性は期待値をはるかに下回り、太陽光エネルギーに対する変換効率が数%程度しか実現されていない。これは電圧効率の低下を引き起こす結晶中の転位やキャリアのトラップサイトとして働く欠陥準位の存在が主な要因である。GaInN を光吸収層として用いるためには、結晶欠陥の無い数 100 nm 程度の厚さを有する GaInN 結晶が求められる。しかし、GaInN 基板が存在しないため異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長が必要となる。

昨年度は、GaInN ヘテロエピタキシャル成長時の原子層レベルでの動的挙動を理解するために、大型放射光施設 SPring-8 の放射光 X 線回折その場観察測定を行った。今年度も継続して、同装置を用いたその場観察測定を行っている。

本研究で使用した SPring-8 BL11XU に設置された分子線エピタキシー(MBE)-X 線回折(XRD)融合システムは、X 線回折ステージ上に MBE を搭載したシステムである(図 8 参照)。高輝度放射光 X 線と 2 次元検出器の使用により、約 7 秒で 1 の逆格子マップ(RSM)を得ることができる。RSM には、結晶成長軸方向および結晶成長面内方向に対する結晶の周期性の情報が含まれている。7 秒間では 1 原子層以下の結晶が成長している。つまりこの測定を通して原子層レベルでの結晶の成長中に生じている結晶の格子緩和とそれに伴う結晶欠陥の発生の様子をとらえることができる。

図 9 に、結果の一例として GaN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> テンプレート上に熱電対温度 500°C, 580°C, 660°C で GaInN を成長した時の GaInN 緩和率の変遷を図 9 に示す。また、熱電対温度 500°C, 580°C, 660°C, 740°C で GaInN を成長した時の成長後の RSM 像を図 10 に示す。図 9 より、GaInN を低温で成長するほど早期から格子緩和が生じていることが見て取れる。また、図 10 より、高温で成長するほど下地の GaN からの歪みの影響を受け、成長後の GaInN ピークが (R=0 から R=1 のライン間にまたがるように) 楕円形状になっていることが分かる。成長温度が 740°C の高温になると GaInN は GaN と同じ  $a$  軸長を持ち、GaInN が GaN に完全に歪んでいる状態となった (R=0 ライン上にピークが現れた)。

この結果を踏まえ、熱電対温度 500°C で低温成長を行うことにより緩和した低温バッファ層を成長させ、その上に 740°C で高温成長を行ったところ、図 11 の RSM 図より、80% 以上の高い緩和率を持つ GaInN が得られていることが分かった。また、この GaInN ピークは、図 10 では確認されない L 軸方向に沿ったストリークが確認でき、表面平坦性の良い結晶であることも明らかとなった。

今後、この GaInN の緩和率をさらに高めるとともに、緩和により発生する結晶欠陥の低減化技術の開拓が求められる。

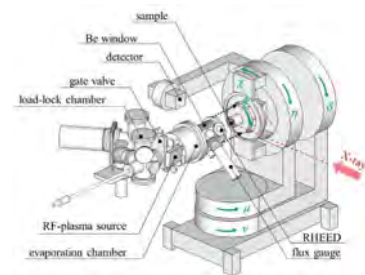


図 8 MBE-XRD の構成。(2)

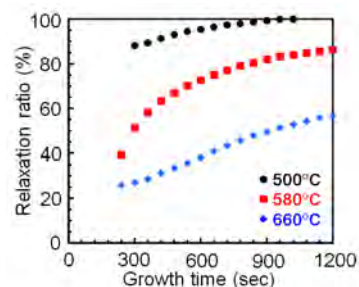


図 9 熱電対温度 500°C, 580°C, 660°C で GaInN を成長した時の GaInN 緩和率の変遷。



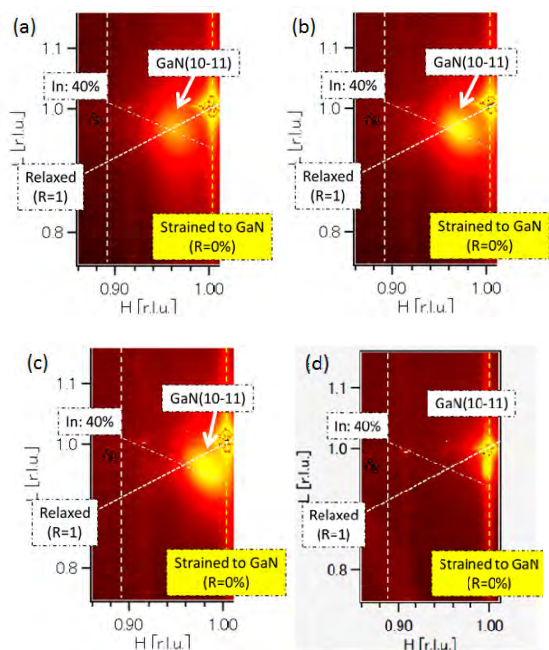


図 10 熱電対温度 500°C, 580°C, 660°C, 740°C で GaInN を成長した時の GaInN 成長後の RSM 像。

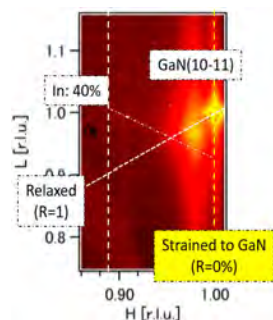


図 11 熱電対温度 500°C で GaInN を成長した後 740°C で追加成長した時の GaInN 成長後の RSM 像。

#### 4. 可視光通信への応用に向けたリバースモード高分子安定化強誘電性光散乱素子の高速化検討

光散乱型液晶素子は、ディスプレイに一般的に用いられる液晶素子とは異なり、透過と散乱を制御する素子である。光散乱型液晶素子を用いることで、偏光板の必要がなくなるため光の利用効率を高め、電流に依存しないため低消費電力に変調することが可能であるが、応答速度が通信に使用するには低速であるという欠点がある。これに対し、リバースモード高分子安定化強誘電性光散乱液晶(RS-PSFLC)方式ディスプレイ向けの表示モードでは、一般的なネマティック液晶に比べ 100 倍以上高速なことで知られる強誘電性液晶を用いているため、高速通信に対応できると考えられる。これまでの研究から応答時間の定義を全透過率の 10~90%とした場合の最高応答速度は透明→散乱で 130  $\mu$ s, 散乱→透明で 240  $\mu$ s とい

う結果を得られていることから、1bit の伝送に 240  $\mu$ s かかるとした場合に最大で 240 bps の通信速度に対応できると考える。外部電源を用いない IoT 通信として注目されている Law Power Wide Area(LPWA)というものがある。これは駆動電圧が約 3.0V に 250mAh ほどの省電力で、10 キロ以上の広範囲の長距離通信を可能とした無線通信技術である。この LPWA の通信速度は 100 bps~400 kbps であり、この通信速度が 1 つの目標となる。

本実験では、CS-1022 と FX-914N の液晶を用い製作した 2 種類の RS-PSFLC を用い、アイパターンと呼ばれる伝送波形を 1 ビットごとに重ねて正しく送られているのかを視覚的表現する方法を用いて、応答速度の評価を初めて行った。

アイパターンとは、伝送データの波形からスキューや、ジッタを視覚的に確認することで、伝送データが正しく送られているのかを目で確認する方法である。図 12 にアイパターンの説明図を示す。アイパターンで主に重要とされるのはアイ部分の開き度合い、立上り、立下り時間、ジッタである。アイ部分の開き度合いとはアイ幅と高さのことであり、この部分が広いほど伝送特性がよいとされている。立上り、立下り時間は伝送特性がよいほど垂直に近くなる。

ジッタとは立上り、立下り時間の伝送信号の揺らぎ、つまり信号の重なり具合であり、伝送特性がよいほど揺らぎ幅は狭くなる。

アイパターンの測定には図 13 を用いた。また、図 14 に出力波形の模式図を示す。ON-OFF キーイングを用いた変調信号をセルに入力し、3 ビット分全 8 通り(000~111)の波形をオシロスコープで 30 秒間重ね合わせ、アイパターンを得た。測定時の印加電圧は試料セルの最高応答速度が電界強度が  $\pm 6$  V/ $\mu$ m とした。

図 15~17 に各液晶の周波数毎のアイパターンを示す。図 15 の十分に遅い周波数で測定したアイパターンを基準にして、両液晶とも約 2 kHz 時までは立上り、立下りに遅れが出ているが、アイ開口部を維持している。しかし、約 8 kHz 時では FX-914N に関しては完全にアイ開口部が潰れていることから、伝送品質に問題があるとわかる。CS-1022 に関しては小さくアイ開口部が開いているが、下線部が繋がっていないことから正確に伝送出来ていないと分かる。これは周波数に対して立下り応答が遅れていることが原因である。通信において立上り、立下りのどちらか片方の応答時間が速くても、それだけでは十分な通信を行うことが出来ない。今回の場合、立下り側の伝送が先に崩れてしまったが、立上りに関しては正確な伝送が出来ていたことから、立下り特性を改善することで最大 8 kbps の通信に対応できるのではないかと考える。従って、現時点では図 16 のアイパターンから 2 kbps の通信までに対応できると考える。高周波になるにつれてトリガーに対して遅れている理由として、トリガーを取る位置と受光部から信号を読み取ることによるスキューの影響と考えられる。そのため、液晶の応答が

トリガーに遅れているのは液晶が直接的な原因ではないと考える。

今回の実験に用いた液晶のそれぞれの応答速度について、CS-1022 の立上り時間は 40  $\mu\text{s}$ 、立下り時間は 36  $\mu\text{s}$  であり、FX-914N の立上り時間は 140  $\mu\text{s}$ 、立下り時間は 214  $\mu\text{s}$  であった。可視光通信において立上り、立下りどちらかの応答特性が優れることより、どちらも同程度の応答時間を持たせつつ、更なる高速化の検討をすることが重要だとわかった。

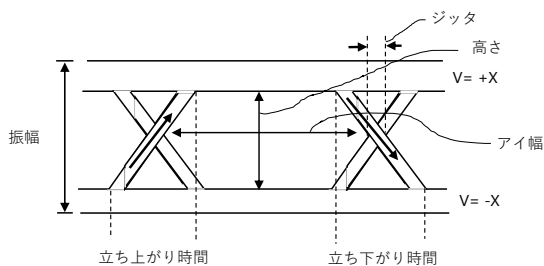


図 12 アイパターン説明図.

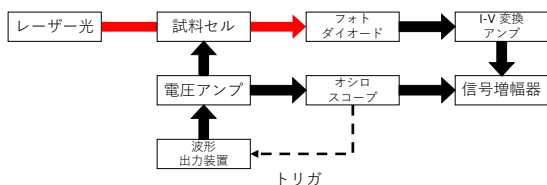


図 13 アイパターン測定系.

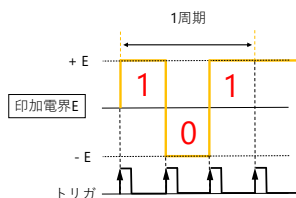


図 14 アイパターン出力波形.

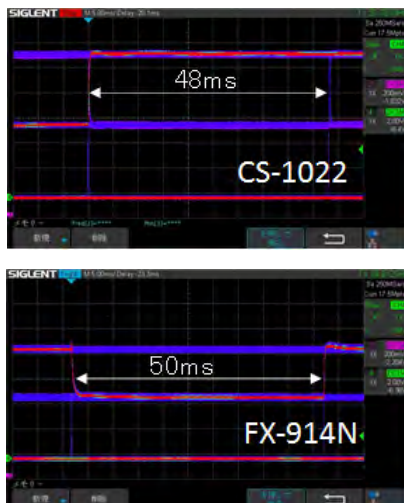


図 15 液晶毎のアイパターン(約 10 Hz 時).

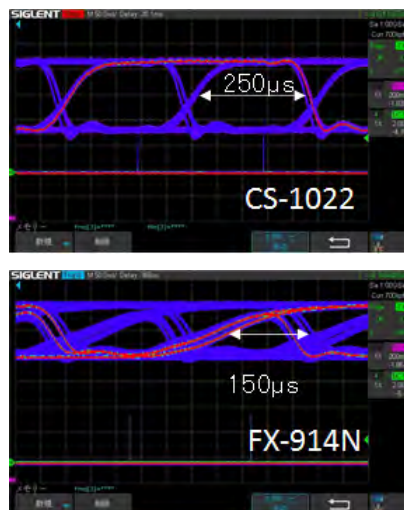


図 16 液晶毎のアイパターン(約 2 Hz 時).



図 17 液晶毎のアイパターン(約 8 Hz 時).

### 5. 再帰性反射材と PNLC で変調した QR コードの読み取り実験

前節に示したような光散乱型液晶素子を用いた通信システムの応用例の1つとして、再帰性反射材上に光散乱型液晶素子を配置し、室内照明からの光源を反射してIoT 機器から情報伝送を行うことが想定できる。データは反射率の変化による反射強度変化を用いることが考えられるが QR コードを表示しカメラで情報を読み取ることでより効率的な情報伝送が可能と考えられる。QR コードのような2次元パターンにより、高速伝送が期待できるとともに外来ノイズ光源の影響による伝送ミスの低減が期待できる。

昨年度は、熱可塑性のマイクロ～ナノ径の微細ファイバーを用いることで120℃程度の低温プロセスで微細フ

ファイバーによる光散乱型液晶素子を作製することに成功した。また、マイクロQRコードをOHPシートに配置したものをを用い、遠方のQRコード読み取りと誤り率測定についての基本検討を行った。

今年度は、液晶と再帰性反射シートからなる空間光変調器により表示させた21×21のQRコードを遠方から読み取る実験を行った。

空間光変調器は、ポリマーネットワーク型液晶(PNLC)と再帰性反射シートで構成した。光送信機からの可視光を強度光変調することで追尾が不要な双方向伝送が可能となる。一般的に用いられるタブレット端末で直接撮影すると2 mが限界であった。そのため2 m以上の撮影を可能にするべくデジタルカメラでQRコードを読み取り、それをタブレット端末で再撮する方法を考案した。映像伝送用の使用したカメラは最大4倍のIAズーム、EX光学ズームと合わせて最大128倍のデジタルズームのものを使用した。

実験方法を図 18 に示す。光源を空間光変調器に対面して照射し、QRコードをデジタルカメラで撮影し、撮れた画像をQRコードリーダーで読み取った。光源に青色光を使用し、光変調器からの距離は1~15 mで行った。また、印加電圧は十分な読み取りができる0~70 Vとし、ISO感度を1000とした。その結果を図 19 および図 20 に示す。次に、光源の色ごとの最大距離を調べた。その様子を図 21 に示す。今実験では、青色に加えて赤色、緑色の光源を使用し、光変調器から5~50 mの範囲で再撮した。なお、遠方のQRコードを読むためにISO感度をカメラで設定できる最大値である12800とした。

光源と液晶との距離が5 m以下と短い場合には、QRコードの読み取りが困難であった。これは液晶表面での直接反射が妨害を与えたためと考えられる。この対策としては、反射防止シートを貼ることが有効と考える。反対に距離が長い場合は3色とも50 mまで読み取ることができた。このことからさらに長距離化が期待できる。読み取りの限界が輝度差20%と考えると、ISO感度を1000とした図20の結果から伝送可能な距離は25 mと推定できる。これをISO感度12800で撮影すれば約320 mまで延ばせると考えられる。

屋内IoTステーションの役割の1つとして照明がある。白色照明を実現する上では青色光は欠かせない。青色光の魅力の1つとして水中での伝送ロスが小さいことが挙げられ、青色光を活かした光給電・光通信は、屋内に留まらず海中での利用にも展開が期待できる。

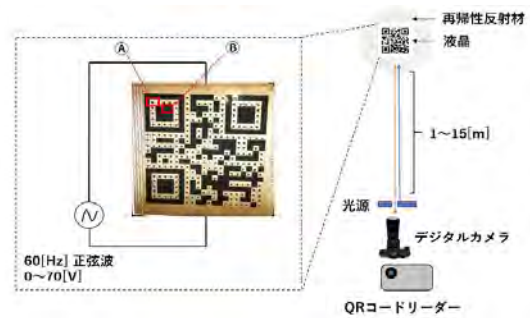


図 18 大気中 QR 読み取りの実験系。

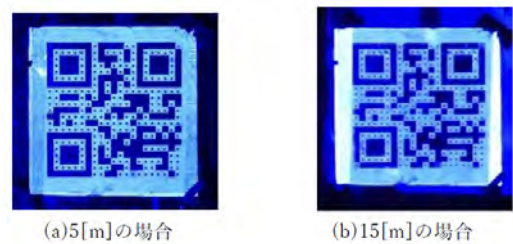


図 19 撮影した空間光変調器 (青色光源で照射)。

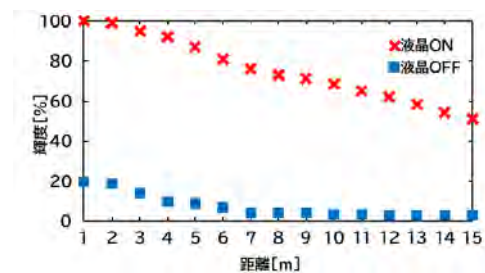


図 20 距離変化に対する輝度特性。

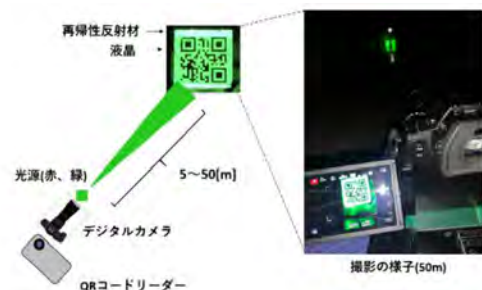


図 21 実験の様子 (緑色光源で照射)。

特に光通信では、深海から映像信号を可視光と光ファイバをリレーしてライブ伝送をするシステムにおいて、潜水艇と光中継器間で可視光伝送を行うことが考えられ、また、洋上の船から潜水艇に対して撮影の指示のための情報を送る必要があると考えられる。これを実現するPNLCと再帰性反射材を組み合わせた空間光変調器は、光送信機より受けた可視光を強度光変調して再帰させることで光通信用デバイスとして使用することが期待できる。今年度初めて、水中を通じたQRコードの読み取り実験にも成功した。



光変調器の構造を図 22(a),(b)に示す。印加電圧が OFF 状態の時、入射光は図 22(a)のように液晶に入った段階で放射状に拡散し、再帰性反射材から反射する際にもう 1 回拡散する。この 2 回の拡散のために、入射光はほとんど光源に戻らない。液晶が ON 状態の時には、光源からでた光は液晶を透過し、再帰性反射材を行うため、大きな強度の光が光源に戻る。この液晶と再帰性反射材を組み合わせた光変調器片を 2 次元に配置することにより高いコントラスト比を得ることができる。

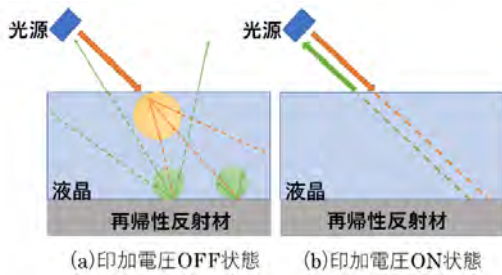


図 22 光偏光器の原理.



図 24 カメラとストロボの配置図.

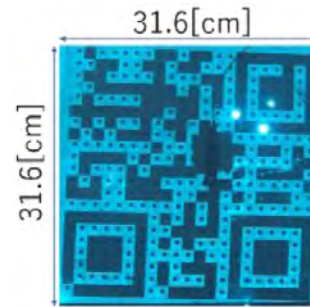


図 25 測定例(輝度差33.5[%]21×21素子).

図 23 に実験の構成図を示す。QR コードの光変調回路を水槽の側面に当て、反対側から iPad で QR コードの読み取り実験を行った。外光の影響を受けないように連結した 2 個の水槽(A, B)を暗幕で覆い、水槽内の照度を 1.2 lx~1.5 lx と極めて低く設定した。近距離では、反射光は光源の周囲にしか戻らないことを考慮して、図 24 のように iPad で送信したストロボの光をすぐ隣にある内蔵カメラで撮影した。また青色の光が水中では一番減衰が少ないため、光源前に青色の下敷きをはさみ、枚数を変えて光量を調整した。図 25 に撮影した QR コードを示す。受信画像の輝度を JPEGViewer というソフトを用いて求めた。空間変調器の 1 素子について 8 箇所測定し、平均値をその素子の輝度とした。

今回の QR コードの水中読み取り実験により、角度 0° で照度を変えていった場合と角度をつけていった場合、どちらも共通に ON と OFF の輝度差が約 20%あれば安定して読み取ることがわかった。また、青色だけでなく、iPad のストロボの光のみ、あるいは iPad のストロボの前に緑色の下敷きをはさむ実験を行い、同じような特性が得られることを確認した。

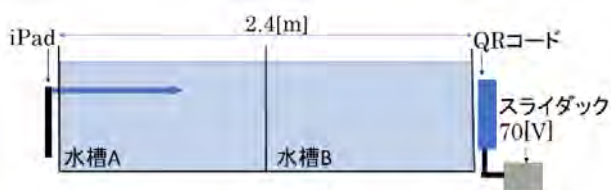


図 23 水中を通した QR コード読み取りの実験系.

水中における QR コードの読み取り結果を図 26 に示す。QR コードが読み取れた箇所を○、読み取れなかった箇所を×で表す。この図から照度が 5 lx 以上であれば読み取れることがわかる。また、液晶が ON と OFF の時の輝度差約 20%が読み取りの条件と考えられる。そこで今度は、輝度差が 30%以上と十分に読み取れる照度 20 lx において、QR コードの傾きを変化させて実験を行った。水中における QR コードの角度特性を図 27 に示す。この実験においても、輝度差約 20%が良好な読み取りの指標を与えられるものとする。

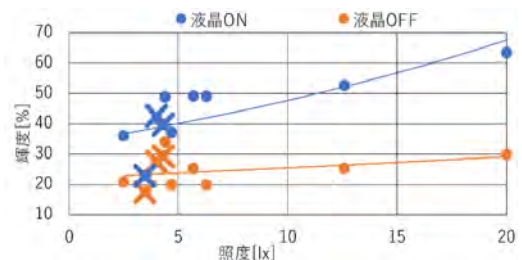


図 26 照度と輝度の特性.

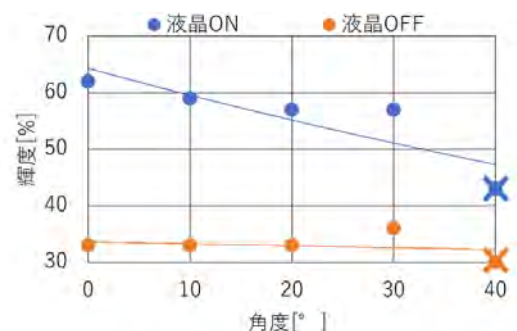


図27 QRコードの角度特性.

取れることがわかった.

## 6. まとめ

本研究プロジェクトでは、屋内 IoT ステーションを実現する上で、照明・表示の他に基盤技術として必要になる可視光給電システム、可視光通信システム、および、これらのシステム構築に必要なセンシングと制御技術に関し、今年度は、(1) LED と太陽電池を用いた電力伝送システムの電力変換効率、(2) 可視光給電受光器用 GaInN 結晶の高品質化、(3) 可視光通信への応用に向けたリバースモード高分子安定化強誘電性光散乱素子の高速化検討、(4) 再帰性反射材と PNLC で変調した QR コードの読み取り実験について基本検討を行った。

可視光給電では、発電効率がせいぜい数%程度であった。実用的な可視光給電システムを構築するためには、受光器の開発が求められることがあらためて確認された。その候補材料の1つである GaInN の結晶成長では、XRD を用いた成長中のその場観察が、結晶成長機構の解明、結晶成長技術の高度化を行うにあたり強力なツールとなることが確認された。GaInN の成長温度依存性の結果を踏まえ、高品質結晶製作手法の糸口が見いだされた。

可視光通信に光散乱型液晶素子を用いることで、偏光板の必要がなくなるため光の利用効率を高め、電流に依存しないため低消費電力に変調することが可能であるが、応答速度が通信に使用するには低速であるという欠点がある。これに対し RS-PSFLS 方式ディスプレイ向けの表示モードでは、一般的なネマティック液晶に比べ 100 倍以上高速なことで知られる強誘電性液晶を用いているため、高速通信に対応できると考えられる。今回、本学で製作した RS-PSFLS を使い、初めて応答速度評価を行ったところ、2 kbps の通信に対応可能であると見積もられた。今後、更なる改善が期待できる。

この光散乱型液晶素子を用いた通信システムの応用例の1つとして、再帰性反射材上に光散乱型液晶素子を配置し、室内照明からの光源を反射して IoT 機器から情報伝送を行うことが想定できる。QR コードのような 2 次元パターンとすることにより、高速伝送が期待できるとともに外来ノイズ光源の影響による伝送ミスの低減が期待できる。今回の実験を通して、読み取りの限界が輝度差 20%と考えると、伝送可能な距離は 25 m と推定できる。

屋内 IoT ステーションの役割の1つとして照明があるが、白色照明を実現する上では青色光は欠かせない。青色光の魅力の1つとして水中での伝送ロスが小さいことが挙げられ、青色光を活かした光給電・光通信は、屋内に留まらず海中での利用にも展開が期待できる。今回の QR コードの水中読み取り実験により、角度 0°で照度を変えていった場合と角度をつけていった場合、どちらも共通に ON と OFF の輝度差が約 20%あれば安定して読み

## 謝辞

本研究プロジェクト研究遂行にあたり、本プロジェクトグループの研究室所属学生である横山晴香氏、余助直樹氏、比留川大輝氏、三上優樹氏、我喜屋勇斗氏、谷口雄紀氏、前田尚輝氏、その他諸氏に感謝する。

## 参考文献

- (1) 宮本智之, 信学技報 LQE2017-156 (2018).
- (2) 佐々木拓生 “放射光を用いて半導体結晶が成長していく様子をライブ観察する” 新技術説明会 (2019).

## 今年度の研究業績

### ① 発表論文

- 1) T. Yamaguchi, S. Takahashi, T. Kiguchi, A. Sekiguchi, K. Kaneko, S. Fujita, H. Nagai, M. Sato, T. Onuma, T. Honda, “In situ synchrotron X-ray diffraction reciprocal space mapping measurements in the RF-MBE growth of GaInN on GaN and InN”, Applied Physics Express 13, 075504 (2020).
- 2) T. Yamaguchi, H. Nagai, T. Kiguchi, N. Wakabayashi, T. Igawa, T. Hitora, T. Onuma, T. Honda, M. Sato, “Epitaxial mist chemical vapor deposition growth and characterization of Cu<sub>3</sub>N films on (0001) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates”, Applied Physics Express 13, 075505-1-5 (2020).

### ② 国際学会発表

- 1) T. Yamaguchi, T. Sasaki, T. Kiguchi, S. Ohno, H. Hirukawa, R. Yoshida, T. Onuma, T. Honda, M. Takahashi, T. Araki, Y. Nanishi, “In situ XRD RSM measurements in MBE growth of GaInN film with low-temperature GaInN buffer layer”, The 8<sup>th</sup> Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-8), C01-04-18 (2021.03).
- 2) H. Yokoyama, T. Yamaguchi, Y. Ushida, H. Hirukawa, T. Onuma, T. Honda, “Power Supply Efficiency of Optical Wireless Power Transmission Systems Using Visible LEDs and Silicon Solar Cells”, The 2nd Optical Wireless and Fiber Power Transmission Conference (OWPT2020), OWPT-P-08 (2020.04).
- 3) R. Yoshida, H. Hirukawa, K. Tahara, T. Yamaguchi, T. Onuma, T. Honda, “Optical characteristics of high-indium-content GaInN MQWs grown on different templates by RF-MBE”, International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications '20 (LEDIA '20), LEDIAp-15 (2020.04).

### ③ 国内学会発表

- 1) 内山、粕谷、前田：“拡散型液晶のスイッチ動作の高速化に関する研究”、映情メ学技報、 BCT2021-1 (2021.01).
- 2) 青山、前田：“再帰性反射材とPNLCを用いたQRコードによる光伝送方式の応用に関する検討”、映情メ学技報、放送 技術研究会, BCT2020-68 (2020.11).
- 3) 横山、山口：“放射光を活用したGaInN結晶成長のその場観察”、第7回先進工学部イノベーションフォーラム (IFAEE-7) (2020.10)
- 4) K. Tahara, R. Yoshida, H. Hirukawa, T. Yamaguchi, T. Onuma, and T. Honda, “RF-MBE growth and characterization of high-In-content GaInN/GaN multiple layers”, 39th Electronic Materials Symposium (EMS-39), P1-1 (2020.10).
- 5) 吉田、比留川、大野、田原、山口、尾沼、本田：“RF-MBE成長した高In組成GaInN/ GaInN多重量子井戸における障壁層のIn組成と周期数が発光特性へ及ぼす影響”、第81回応用物理学会秋季学術講演会、 11p-Z02-2 (2020.09).
- 6) 横山、山口、佐々木、大野、木口、比留川、藤川、高橋、尾沼、本田、“GaInN/GaN成長時の格子緩和に対するSiアンチサーファクタントの効果”、第81回応用物理学会秋季学術講演会、 11p-Z02-3 (2020.09).

### ④ 受賞

- 1) 兼平：映像情報メディア学会研究奨励賞、(2020.9.28)
- 2) 内山：映像情報メディア学会放送技術研究会学生最優秀賞(2021.1)

### ⑤ 助成金獲得

- 1) 山口、“In系窒化物半導体ヘテロエピタキシャル成長におけるヘテロ界面制御技術の構築”、科研費 基盤C (2020.04-2023.03).
- 2) 工藤、“高速光散乱型素子の開発と可視光通信応用の検討”、科研費 若手研究(2020.04-2023.03).

## 光合成微生物によるバイオ燃料生産のための壁面培養法の開発研究

工学院大学 先進工学部 生命化学科 油井信弘

東京薬科大学 生命科学部 応用生命科学科 藤原祥子

Development of Wall Biotechnology for biofuel production by photosynthetic microorganisms

Nobuhiro Aburai, Department of Chemistry and Life Science, School of Advanced Engineering, Kogakuin University

Shoko Fujiwara, Department of Applied Life Science, School of Life Sciences, Tokyo University of Pharmacy and Life Science

**ABSTRACT** : Algal biofuels are a promising alternative to fossil fuels, but their widespread use is hindered by problems with mass production cost. To develop an efficient lipid production method, it is necessary to induce an increment of the lipid accumulation with the cell proliferation. In this study, the ratio of carbon and nitrogen in aerial microalgae *Coccomyxa* sp. was changed depending on the presence or absence of a nitrogen source under aerial-phase conditions. The lipid accumulation was analyzed to produce sugars and proteins as biological components.

### 1. はじめに

急激な世界の人口増加や発展途上国の経済成長に伴い、化石燃料を中心とする、石油、石炭、天然ガスなどのエネルギー資源の消費量が急増している。1990年に約53億人であった人口は、2050年には約92億人まで増えると予測されているなかで、エネルギー資源の枯渇が危惧されている。今後さらなるエネルギーが必要となる時代において、化石燃料の大量消費は埋蔵資源の枯渇のみに留まらず、化石燃料の燃焼に伴う二酸化炭素や窒素酸化物、硫黄酸化物などの温室効果ガスによる地球温暖化や気候変動などにも関わる。そこで、化石燃料の代替として、継続的かつ半永久的に利用可能なエネルギー資源としてバイオ燃料が注目されている。バイオ燃料は、光合成生物が合成する有機物質であり、二酸化炭素が吸収・同化され固定される。燃焼時に固定された二酸化炭素は放出され、二酸化炭素の全体量は結果的に増加しない、カーボンニュートラルの関係が成り立つ(1)。代表的なバイオ燃料にはバイオエタノールやバイオディーゼルが

あり、トウモロコシやダイズ、サトウキビなどから抽出される。しかし、これらは食用として用いられているため、食糧との競合が問題となるほか、栽培場所の確保や安定した気候が必要となるため、課題が多い。

化石燃料の枯渇問題・地球温暖化問題・食糧との競合問題の解決策として、微細藻類由来のバイオ燃料が注目されている。微細藻類は、光合成独立栄養微生物であり、一般に海水や淡水などの水圏で生活している。生育には光や二酸化炭素、窒素などの栄養素を必要とし、栄養が枯渇した環境では脂質を蓄積することが知られている(2)。すなわち、植物と同様に光合成を行い、体内に30%以上の脂質を蓄積する種が多数報告されている。トウモロコシやダイズに比べ、1年間に収穫できるバイオ燃料の量が面積当たり15~300倍になることから、非常に高い燃料生産性が期待できる。また、植物と比べ、生育速度も非常に高く、土地や水源が少なく済むといった利点が挙げられる。このことから、生育環境に合った微細藻類を用いることで、ある程度自由に土地が選択でき、農業不可能地域でも培養が可能である。しかしながら、微細藻類をバイオ燃料に用いるには、培養するための複雑なプロセスを必要とし、コスト面に問題があるこ

とから、広く実用化できていない。

微細藻類の脂質生成には窒素欠乏、リン酸塩の制限、高塩濃度、乾燥、強光などのストレス環境によって引き起こされることが知られている。しかし、高いストレス耐性や脂質蓄積能をもつ微細藻類を水圏から見つけ出すことは極めて困難である。そこで、山岳地帯の岩場やコンクリートの壁面などの基物表面で生育している気生微細藻類に注目した。気生微細藻類は、水分や栄養源が乏しく、強い光を受けるなど、不安定で過酷な環境下でも生育することができるため、生命力の強い微細藻類であると考えられる。また、壁面にいる気生微細藻類は、オレンジ色のコロニーを形成しており、探索採集が容易であることも利点である。当研究室で山岳地帯の岩場表面から単離、同定した気生微細藻類 *Coccomyxa* sp. KGU-D001(以降 *Coccomyxa* sp.と示す)は、大気中の二酸化炭素を取り込み、その約60%が脂質蓄積の炭素源に利用していた。その時の脂肪酸組成は、融点が低く、比較的酸化安定性が高く、バイオディーゼル燃料として使われる一価不飽和脂肪酸であるオレイン酸によって50%ほど占められていた(3)。そのため、気生微細藻類 *Coccomyxa* sp.は化石燃料の代替としてバイオディーゼルの生産株として期待できる。気生微細藻類 *Coccomyxa* sp.を用い、メンブレンフィルターなどの基物上に付着して細胞フィルムを作成し、気相条件で培養する方法が検討された。一般的な液相の培養条件とは異なり、限られた水分で培養でき、気生微細藻類 *Coccomyxa* sp.は気相条件下で、液相条件と比較し、約1.5倍の脂質蓄積量が示され、短期間で脂質生産が可能であることが分かった(4)。気生微細藻類 *Coccomyxa* sp.を用いた気相条件下でのバイオ燃料生産は、低コスト、短期間、簡易的というメリットがあり、従来の培養方法における課題であるコスト面の削減が期待できる(5)。

効率的な脂質生産法を検討するためには、細胞増殖とともに細胞1つ当たりの脂質含有量を増加させることが必要である。しかしながら一般に藻細胞は、培養中に窒素などの栄養源が豊富な条件下では、細胞分裂するが、脂質生成は促進されない(6)。TCA回路由来の有機酸からアセチル CoA やマロニル CoA が合成されるが、それが脂肪酸の原料になる。脂肪酸合成において、ペントースリン酸経路由来の NADPH の還元力が利用され、大気中の二酸化炭素を炭素源として小胞体などで合成される。葉緑体のストロマで、カルビンベンソン回路により NADPH と ATP を用いて、大気中から固定された二酸化炭素を還元し、デンプンなどの有機物が合成される。さらには、生命活動の維持のため窒素源は、アミノ酸代謝やクロロフィル合成などに用いられる。アミノ酸はさらにタンパク質の原料となる。したがって、相反する細胞分裂と脂質蓄積を同時に行うためには、窒素源と炭素源の量的関係を明らかにしていくことが重要である(7)。

本研究では、気相条件下で培養しつつ、窒素源の有無により、藻細胞内の炭素源と窒素源の比率を変化させ、

気生微細藻類 *Coccomyxa* sp.の細胞内脂質蓄積量を分析し、主な生体成分(糖やタンパク質)の生成に及ぼす窒素源の影響を検討することを目的とした。

## 2. 実験材料と方法

### 2.1 前培養

気生微細藻類の *Coccomyxa* sp.を前培養し、本実験に用いた。500 mL 三角フラスコと Bold's Basal (BB) 培地を用い、初期濁度 (OD750) を 0.1 に調整し、室温 25±2°C、通気量 100 mL min<sup>-1</sup>、光強度 40 μmol photons m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> の条件で 28 日間、窒素源が枯渇するまで前培養を行った。光源に白色蛍光灯を用いた。

### 2.2 細胞フィルムの作成と本培養

前培養した細胞懸濁液を採取し、基質に孔径 0.2 μm のメンブレンフィルター (Omnipore Membrane Filter; Merck Millipore) を用い、吸引ろ過を行うことで、厚さ 17 μm (乾燥細胞重量: 1 mg) の細胞フィルムを作成した。その細胞フィルムはシャーレ内に敷いた脱脂綿上に静置した。脱脂綿には、滅菌水 (-N 条件) またはオートクレーブ滅菌した NaNO<sub>3</sub> 溶液 (+N 条件) を 12.5 mL 添加した。これらを光強度 40 μmol photons m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>、温度 25±1°C の環境下に置き、気相条件下で本培養を行った。細胞フィルムは、シャーレ内に 7 枚静置し、本培養時のシャーレ内の湿度は約 90% であった。培養期間は 7 と 14 日間とした。培養の模式図と写真を Fig. 1 に示す。

### 2.3 乾燥細胞重量測定

細胞フィルムの乾燥細胞重量(バイオマス)は、7 または 14 日間培養した試料を回収し、恒温乾燥器にて乾燥した後、微量天秤で重量を測定し、基質(メンブレンフィルター)の重量を差し引くことで求めた。

### 2.4 細胞懸濁液の調製

一つのシャーレ内に置いた 7 枚の細胞フィルムを 28 mL 純水に懸濁し、細胞懸濁液を調製した。その一部を保存し、残りの細胞懸濁液は遠心分離 (3,500 rpm, 5 min) によって細胞ペレットと上清液を回収した。細胞ペレットは凍結乾燥後、乾燥状態で保存した。

### 2.5 細胞数計測

正立型顕微鏡を使用し、血球計算盤によって細胞懸濁液中の細胞数を計測した。細胞数が多い場合は、血球計算盤 1 ブロックあたり細胞数が 100 個前後になるよう、適宜希釈した。

### 2.6 全有機炭素量の分析

乾燥試料を 20 mL 純水に再懸濁した。この再懸濁液と 2.4 の上清液を超純水で 20 倍希釈した溶液を試料とした。全有機炭素計 TOC-V、全窒素計 TNM-1、オートサンプラー ASI-V を連結したシステムによって、全有機炭素量 (TOC) を測定した。測定条件は、試料燃焼管温度 720 °C、除湿器温度 1 °C、キャリアーガスには純空気 (G3 グレード) を用い、全有機炭素計は流速 150 mL min<sup>-1</sup>、全窒素計は 500 mL min<sup>-1</sup> で分析した。

## 2. 7 脂質量の分析

乾燥試料をメノウ乳鉢で摩砕した後、15 mL 遠心チューブに採取し、それにクロロホルム-メタノール溶液 ( $\text{CHCl}_3 : \text{CH}_3\text{OH} = 2 : 1$ ) を 1 mL 加え、超音波洗浄機で 30 分間処理した。その後、遠心分離 (3,500 rpm, 5 min) し、上澄みを 50 mL 遠心チューブに移した。上澄みの 4 倍量の純水を加えよく攪拌した後、遠心分離 (3,500 rpm, 5 min) を行い、下層をエバポレーター用試験管に採取し、エバポレーターにて有機溶媒を減圧留去し、脂質抽出物を得た。微量天秤にて、重量を測定した。

## 2. 8 タンパク質量の分析

乾燥試料をビーズ式破砕用チューブに採取し、1.0 mm ガラスビーズと 0.4 mm ジルコニアビーズそれぞれをスパチュラ 3 杯分ほど加え、3% SDS 溶液 1 mL を加えた。ボルテックスで 10 秒ほど攪拌し、氷冷した後、ビーズ破砕処理 (4,300 rpm, 1 min, 1 cycle) を行った。さらに沸騰水により湯浴後 (10 min)、氷冷し、低温下で遠心 (14,000 g, 10 min, 4 °C) を行い、抽出液として上清液 500  $\mu\text{L}$  を 1.5 mL マイクロテストチューブに採取した。96 ウェルプレートに抽出液 25  $\mu\text{L}$  を 2 箇所、検量線用試料としての BCA 標準液 (0~2.0 mg  $\text{mL}^{-1}$ ) をそれぞれ 25  $\mu\text{L}$  ずつ 2 箇所にスポットした。1 箇所には純水、もう 1 箇所には緩衝液を 200  $\mu\text{L}$  加え、インキュベーター (37 °C) に静置し、30 min 反応させ、マイクロプレートリーダーにて 570 nm の波長の吸光度を測定した。得られた吸光度から検量線を作製し、タンパク質量を算出した。

## 2. 9 糖質量の分析

乾燥試料をビーズ式破砕用チューブに採取し、スパチュラ 3 杯分の 1.0 mm ガラスビーズと 0.4 mm ジルコニアビーズと、純水 1.5 mL を加えた。ボルテックスにより攪拌した後、ビーズ破砕処理 (4,300 rpm, 1 min, 1 cycle) を行った。2 つの 1.5 mL マイクロテストチューブに細胞破砕サンプルをそれぞれ 0.5 mL ずつ入れ、1 つは懸濁液サンプルとし、1 つはろ液用サンプルとした。ろ液用サンプル調整のため、低温下で遠心 (14,000 g, 10 min, 4 °C) を行い、上清 0.4 mL を新たな 1.5 mL マイクロテストチューブに移し、ろ液サンプルとした。懸濁液サンプル、ろ液サンプルから試験管にそれぞれ 0.1 mL を移し、純水 0.4 mL を加え、全量 0.5 mL とし、ボルテックスにて 10 秒間攪拌した。別の試験管 7 本に標準試料 D-グルコース溶液 (0~200  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) をそれぞれ 0.5 mL 加えた。全ての試験管に 5% フェノール溶液を 0.5 mL、濃硫酸を 2.5 mL 加え、10 min 静置、20 min 水浴後、分光光度計にて 470 nm の吸光度を測定した。得られた吸光度から検量線を作製し、糖質量を算出した。

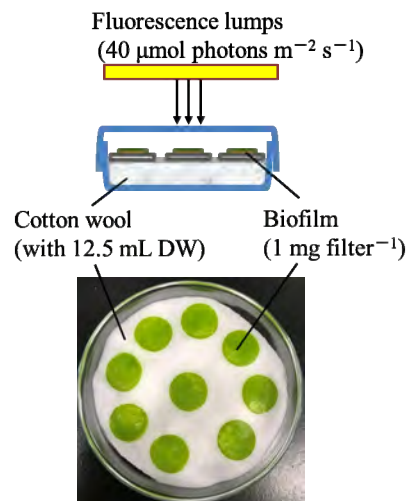


Fig. 1 Culture diagram of the algal biofilm and the photograph.

## 3. 結果と考察

### 3. 1 生育と乾燥細胞重量の変化

*Coccomyxa* sp. を窒素源なし (-N)、窒素源あり (+N) の異なる溶液を用い 7、14 日間気相条件下で培養した時の細胞観察と細胞数測定を行った (Fig. 2)。培養開始時と比較し、すべての培養で藻細胞数は増加した。フィルター 1 枚あたりで算出した時の乾燥細胞重量の変化を Fig. 3(A) に示す。乾燥細胞重量は、すべての条件で増加しており、培養開始時の 1.0 mg  $\text{filter}^{-1}$  と比較し、-N 条件 7 日目は 2.3 倍、-N 条件 14 日目は 3.0 倍、+N 条件 7 日目は 2.9 倍、+N 条件 14 日目は 4.1 倍増加した。細胞 1 つあたりで算出した時の乾燥細胞重量を Fig. 3(B) に示す。培養開始時の 20.9 ng  $\text{cell}^{-1}$  と比較すると -N 条件では増加し、7 日目は 1.3 倍、14 日目は 1.2 倍になった。+N 条件では減少し、7 日目と 14 日目の培養時間において半分程度になった。

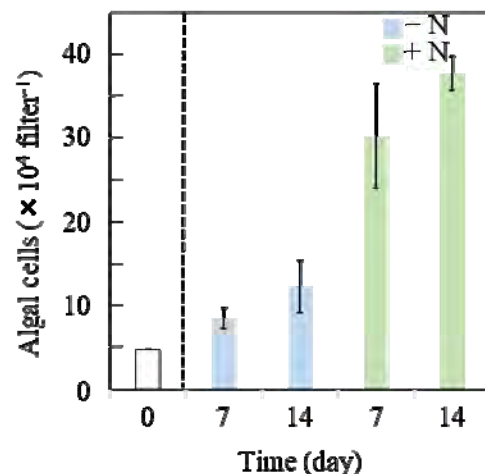


Fig. 2 Time courses of cell number in a *Coccomyxa* biofilm cultured with BBM with (+N) or without nitrogen source (-N).



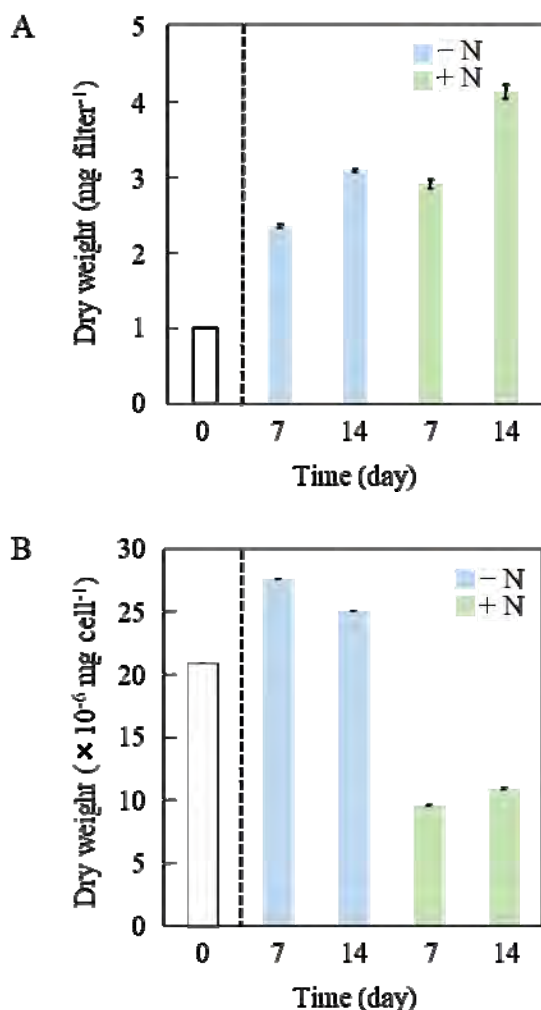


Fig. 3 Dry weight per a filter (A) and a cell (B) in a *Coccoxyxa* biofilm cultured with BBM with (+N) or without nitrogen source (-N).

以上の結果から、培養開始時と-N条件、+N条件を比較すると、+N条件は窒素源を積極的に取り込むことで細胞数のみが増加した。-N条件では窒素源がないにもかかわらず、1~2回の細胞分裂が行われ、細胞1つあたり、フィルター1枚あたりいずれも細胞重量が増加しており、光合成の炭素固定が行われていたと考えられる。一方、+N条件では、持続して細胞分裂が行われ、フィルター1枚あたりのバイオマス量は-N条件と1.1~1.3倍程度多くなった。細胞1つあたりのバイオマス量が減少している主な要因は、細胞分裂を連続して行うため、細胞のサイズが小さく、分裂した細胞でも細胞フィルムの下部にあるものは、光が当たらず、細胞サイズが大きくならなかったと考えられる。

### 3. 2 細胞内の全有機炭素量の変化

細胞内の全有機炭素量を分析し、乾燥細胞重量1gあたりで算出した結果をFig. 4(A)に、細胞1つあたりで算出したものをFig. 4(B)に示す。培養開始時の282.0 mg g<sup>-1</sup> dwcと比較し、-N条件7日目は1.1倍、-N条件14日目は

は1.4倍、+N条件7日目は1.2倍にまで増加した(Fig. 4(A))。+N条件14日目はわずかに減少しており、0.9倍になった。次に細胞あたりで算出したところ(Fig. 4(B))、培養開始時5.9 × 10<sup>-6</sup> mg cell<sup>-1</sup>と比較し、-N条件では増加し、7日目は1.5倍、14日目は1.7倍になった。+N条件では減少し、7日目、14日目では半分以下になった。

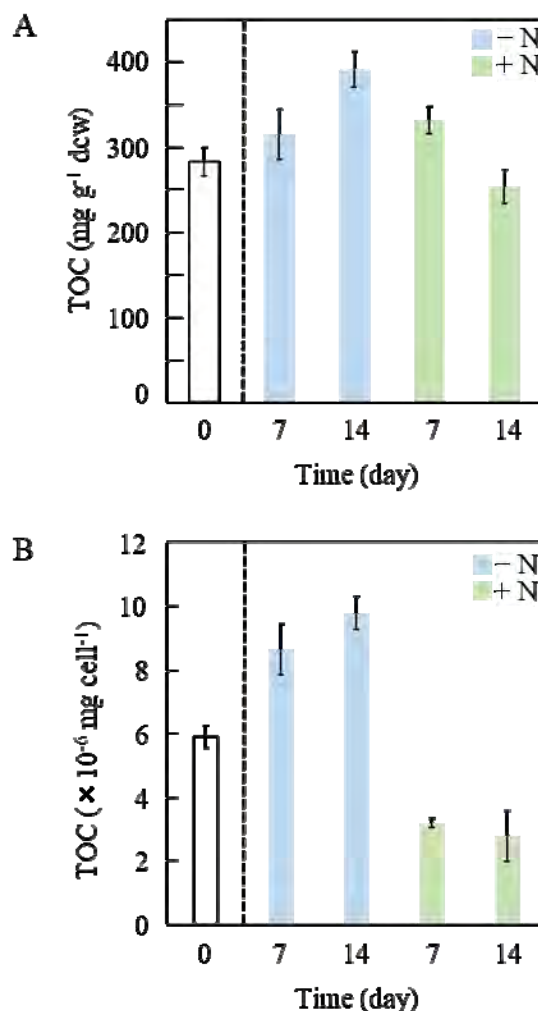


Fig. 4 Total organic carbon (TOC) per a filter (A) and a cell (B) in a *Coccoxyxa* biofilm cultured with BBM with (+N) or without nitrogen source (-N).

取り込まれた窒素源の分だけ細胞を占める全有機炭素量の割合が減少した。おそらくは、窒素源が直接は光合成の機能(炭素固定)に影響を与えないのではないかと考えられる。

### 3. 3 細胞内の脂質量の変化

細胞内の全脂質含有量を分析し、その結果を乾燥細胞重量1gあたりで算出した結果をFig. 5(A)に、細胞1つあたりで算出したものをFig. 5(B)に示す。培養開始時の154.0 mg g<sup>-1</sup> dwcと比較し、すべての条件で脂質量は増加し、-N条件7日目は1.9倍、14日目は2.7倍、+N条件7日目は1.9倍、+N条件14日目では2.5倍増加した(Fig.

5(A))。Fig. 5(B)によると、培養開始時の  $3.2 \times 10^{-6}$  mg cell<sup>-1</sup>と比較し、-N条件7、14日目、+N条件14日目では増加し、-N条件7日目は2.6倍、14日目は3.3倍、+N条件14日目は1.3倍であった。+N条件7日目では減少し、0.9倍になった。

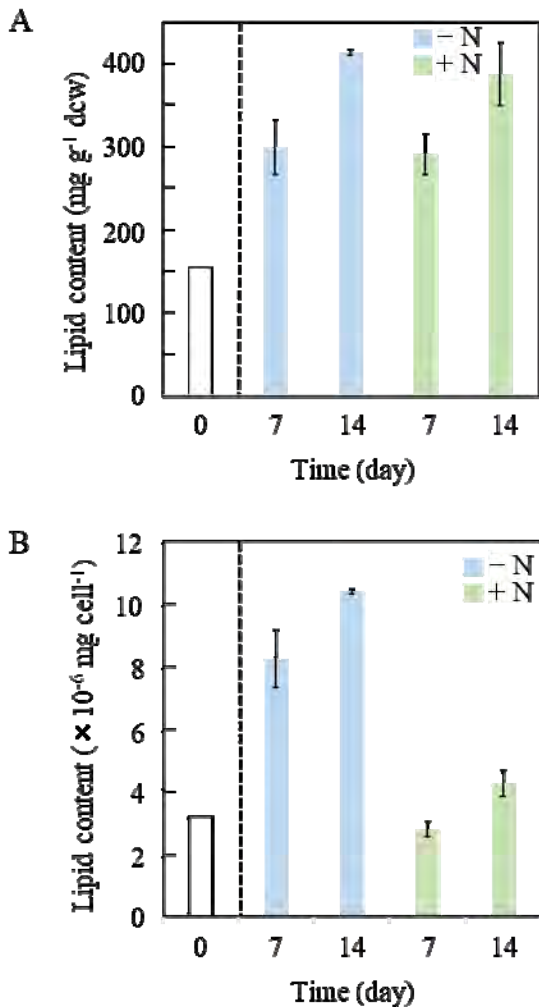


Fig. 5 Lipid content per a filter (A) and a cell (B) in a *Coccomyxa* biofilm cultured with BBM with (+N) or without nitrogen source (-N).

+N条件での細胞1つあたりの脂質量の変化が±0.5以内の増減率であったことから、窒素源を取り込むあいだ、脂質量はあまり変化しないことが分かった。乾燥細胞重量1gあたりの脂質量は-N条件、+N条件ともに同程度増加していることが分かった。また、Fig. 4(A)と(B)の結果において、+N条件14日目の脂質量が+N条件7日目よりも増加していることから、培養14日目よりも前に培地中の窒素源が欠乏し始め、脂質の合成が促進されたと考えられる。したがって、乾燥細胞重量あたりの脂質量は窒素源があることであまり変化しなかったが、細胞分裂によって、蓄積した脂質が分配されていると考えられる。

### 3. 4 細胞内のタンパク質量の変化

細胞内のタンパク質含有量を分析し、乾燥細胞重量1gあたりで算出した結果をFig. 6(A)、細胞1つあたりで算出したものをFig. 6(B)に示す。培養開始時の50.5 mg g<sup>-1</sup> dcwと比較し、-N条件7日目と14日目は半分以下にまで減少し、+N条件7日目では変化せず、14日目は0.6倍程度まで減少した(Fig. 6(A))。Fig. 6(B)では、培養開始時の  $1.1 \times 10^{-6}$  mg cell<sup>-1</sup>と比較し、すべての条件で減少し、-N条件7日目は0.7倍、-N条件14日目は0.5倍、+N条件7日目は0.5倍、+N条件14日目は0.3倍になった。

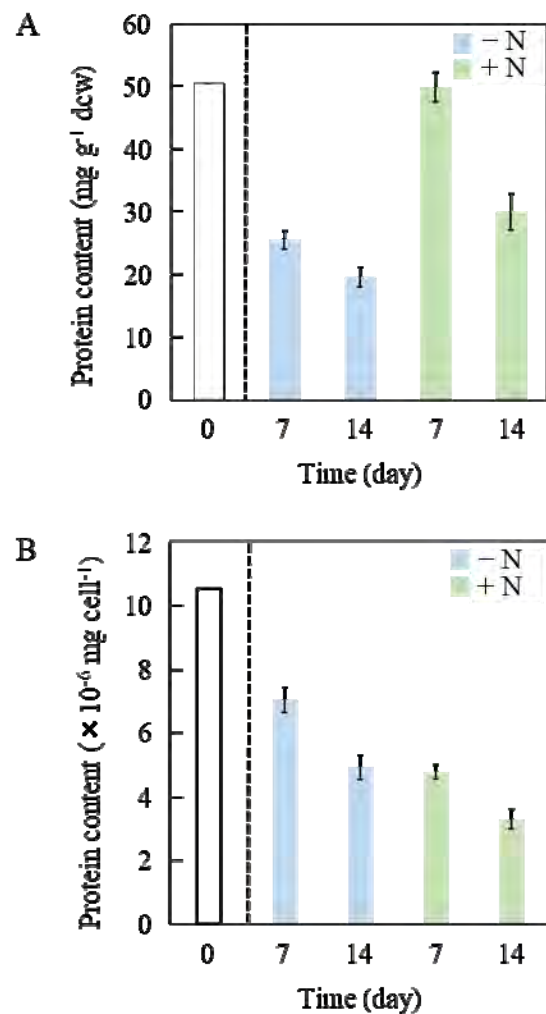


Fig. 6 Protein content per a filter (A) and a cell (B) in a *Coccomyxa* biofilm cultured with BBM with (+N) or without nitrogen source (-N).

+N条件7日目の条件ではタンパク質含有量が変化しなかったが、この培養のあいだ、細胞分裂が活発に行われ、タンパク質は分解と合成が釣り合っている状態であるため、窒素源の取り込みがタンパク質の合成と分解に影響したと考えられる。なお、+N条件14日目が+N条件7日目よりも減少した要因は、培養14日目よりも前に窒素源の欠乏が起き、タンパク質の合成が行われなくなり、

分解速度が合成速度を上回ったと考えられる。

### 3. 5 細胞内の糖質量の変化

細胞内と細胞壁由来の糖質量を分析し、乾燥細胞重量 1 g あたりで算出した結果を Fig. 7(A)、細胞 1 つあたりで算出したものを Fig. 7(B)に示す。細胞壁由来の糖質量は培養開始時の 183.9 mg g<sup>-1</sup> dcw と比較し、すべての条件で増加しており、-N 条件では 7 日目 1.6 倍、14 日目 1.7 倍、+N 条件では 7 日目 2.3 倍、14 日目 1.3 倍まで増加した。細胞内由来の糖質量は培養開始時に 50.4 mg g<sup>-1</sup> dcw であったが、すべての条件で大きな変化はなく、最大でも +N 条件 7 日目で 1.6 倍増加した。続いて細胞あたりの場合、細胞壁由来の糖質量は培養開始時の 3.8 × 10<sup>-6</sup> mg cell<sup>-1</sup> と比較し、-N 条件では増加し、7 日目は 2.1 倍、14 日目は 2.1 倍になった。+N 条件 7 日目はほとんど変化せず、14 日目は減少し、0.7 倍になった。細胞内由来の糖質量は培養開始時の 1.1 ng cell<sup>-1</sup> と比較しすべての条件で大きな変化はなかった。

+N 条件 7 日目は、細胞分裂することによって、細胞が多くなるに伴い、細胞壁も増加していることが示唆された。細胞 1 つあたりの細胞壁糖質量はあまり増加していなかったため、細胞壁の形成が促進されていないこともわかった。+N 条件 14 日目は、7 日目から比較すると減少していた。これは、細胞分裂がさらに進むことで、細胞壁が分配されることを示し、窒素源が欠乏する過程において、細胞壁の合成が制御されていると考えられる。細胞内の糖質量はどの条件においても培養開始時と大きな変化がないことから、細胞内のデンプンなどの糖は窒素源の取り込みによって変化せず、常に合成と分解が一定に行われていたと考えられる。

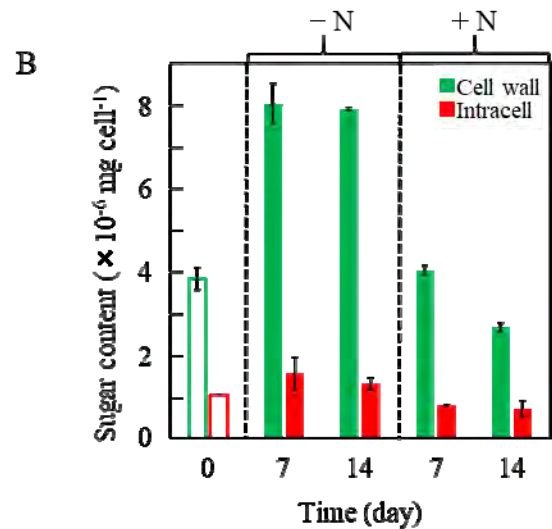
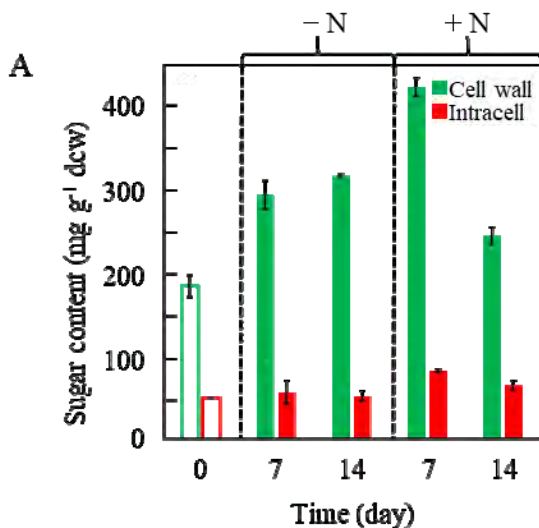


Fig. 7 Sugar content per a filter (A) and a cell (B) in a *Coccomyxa* biofilm cultured with BBM with (+N) or without nitrogen source (-N).

### 4. まとめ

本研究では、気生微細藻類 *Coccomyxa* sp.KGU-D001 による持続可能なバイオディーゼル生産を目指し、気相条件における、窒素源の影響を調べた。そこで、藻細胞内の炭素：窒素の比率を変化させ、細胞内の脂質量、タンパク質、糖質の含有量を分析した。窒素源が存在する場合、*Coccomyxa* sp.は培養 7~14 日間程度の比較的短い期間で細胞分裂を繰り返し、その後窒素源が欠乏するが、糖やタンパク質の合成を抑えることで、脂質を合成することがわかった。気相条件におけるこれらの結果は、持続的なバイオディーゼル生産のシステムが開発可能であることを示唆している。

### 参考文献

- (1) Hepburn, C., Adlen, E., Beddington, J., Carter, E.A., Fuss, Dowell, S.N., Minx, J.C., Smith, P., Williams, C.K.: The technological and economic prospects for CO<sub>2</sub> utilization and removal, *Nature*, 575, (2019) 87-97.
- (2) Yun, C., Hwang, K., Han, S., Ri, H.: The effect of salinity stress on the biofuel production potential of freshwater microalgae *Chlorella vulgaris* YH703, *Biomass Bioenergy*, 127, (2019) 105277.
- (3) Abe, K., Ishiwatari, T., Wakamatsu, M., Aburai, N.: Fatty acid content and profile of the aerial microalga *Coccomyxa* sp. isolated from dry environments, *Biotechnol. Appl. Biochem.*, 174, (2014) 1724-1735.
- (4) Ohkubo, K., Aburai, N., Miyauchi, H., Tsuzuki, M., Abe, K.: CO<sub>2</sub> fixation and lipid accumulation in biofilms of the aerial microalga *Coccomyxa* sp.

- KGU-D001 (Trebouxiophyceae), *J. Appl. Phycol.*, 29, (2017) 1745-1753.
- (5) Aburai, N., Kunishima, R., Iijima, F., Fujii, K.: Effects of light-emitting diodes (LEDs) on lipid production of the aerial microalga *Coccomyxa* sp. KGU-D001 under liquid- and aerial-phase conditions, *J. Biotechnol.*, 323, (2020) 274-282.
- (6) Ju, J., Ko, D., Heo, S., Lee, J., Kim, Y., Lee, B., Kim, M., Seo, J., Oh, B.: Regulation of lipid accumulation using nitrogen for microalgae lipid production in *Schizochytrium* sp. ABC101, *Renew. Energy*, 153, (2020) 580-587.
- (7) Jesus, S., Ferreira, F., Moreira, S.: Comparison of several methods for effective lipid extraction from wet microalgae using green solvents, *Renew. Energy*, 143, (2019) 130-141.

## 非常時における拠点連携を考慮した音声通信トラフィック制御手法

工学院大学 情報学部 情報通信工学科 馬場 健一

芝浦工業大学 工学部 情報通信工学科 宮田 純子

東京工業大学 工学院 情報通信系 山岡 克式

A Call Traffic Control Method considering Control Area Cooperation in Emergency Situation

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

Sumiko Miyata, Dept. of Information and Communications Engineering, 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. 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 propose a call traffic control method considering control area cooperation and we provide the optimal threshold for priority control. We utilize a mathematical analysis to evaluate our model and we also verify our model using simulation. As a result, our proposed method decreased the call loss probability for general calls while keeping the call loss probability for emergency calls low and worked well against external traffic from neighbor area.

### 1. はじめに

近年、地震や台風などの自然災害や事件などの非常時における、音声通話を取り扱う電話網のあり方に注目が集まっている。一般に、非常時における固定通信網（以下、網）では、警察や救急車、消防車などへの通報に使用される非常に緊急性を要する通話（以下、緊急通話）と、一般のユーザが現地の安否確認などのために行う通話（以下、一般通話）の、両通話（以下、呼）が多数混在する環境となる。このように、非常時に有限資源である網に多数の呼が到着する状況下では、緊急通話を優先的に接続させるため、一般通話を固定通信網に接続しない発信規制を行うことで通話の要求数（発呼数）を少なくする手法や、緊急通話のために帯域を優先的に空けておくことで緊急通

話の通話数を確保する方法が使われている。

しかし、前者の方法では、一般のユーザも現地の安否確認を行うなど通常より多くの重要な通話を行う可能性が高いため、緊急通話は必要数収容したうえで、可能な限り多くの一般通話も収容すべきであるが、電話がつながりにくい状況が多く発生する。また、後者の方法では、緊急通話のために優先的に空けておく帯域を経験的に決定しており、トラヒック状況に応じて空けておくべき適切な帯域は不明である。この場合、仮に空けておくべき帯域が不足している場合には、緊急通話を必要数収容できない。また逆に、緊急通話のために空けておいた帯域が十分に利用されていない場合には、この帯域を利用してより多くの一般通話を網内に収容できるはずである。従って、トラヒック状況に応じた適切な帯域の緊急通話への割り当

てが重要となる。

先行研究において、非常時における緊急通話と一般通話両者の確保を実現する新しい受付制御方式を実現するために、緊急通話と通話時間に制限のある一般通話の2種類の呼が到着する状況において、一般通話到着時の収容済トラヒック状況及び制御パラメータ(閾値)に基づいて一般通話を適切に呼損とする場合(以下、即時モデル)、さらに一般通話到着時の収容済トラヒック状況及び閾値に基づいて一般通話に多少の待機を許容する場合(以下、待時モデル)に関して、呼レベルの回線交換としてモデル化を行い、待ち行列理論を用いた解析により、緊急通話を必要数確保しつつ一般通話の網内収容数最大化を実現する閾値、すなわち、緊急通話の呼損率を要求値以下にしつつ、一般通話の呼損率を最小にする閾値を理論的に導出した。またIP網においても同様の効果があることを実機を用いて実装し、その効果を確認した。

先行研究では、災害などの発生地域に通話が集中するとして、非常事態が発生した地域(以下、非常時地域)の網入口の交換機で緊急通話と一般通話の2種類に分類し、呼の受付制御を行うことを想定していた。しかしながら、実際の通話を想定すると、緊急通話は、非常時地域内に留まる通信や国家関係の非常時地域外部からの通信が混在する。一方、安否確認などの一般通話は、非常時地域以外からの通信が非常時地域内の通信に比べて圧倒的に多いと考えられる。そこで、本研究では、先行研究の成果をさらに発展させ、通話のより細かな分類と優先制御、ならびに非常時地域内外を考慮した拠点連携による制御を行うことにより、非常時においてより現実的で有効な音声通信のトラフィック制御手法を確立する。

2019年度では、文献(5)における待時キューの効果を待ち行列理論を用いて解析し、より適切な閾値設定ができるようにした。具体的には、一般通話の待時を考慮した回線留保制御に対し、待ち行列システムのモデル化を再検討し、待ち行列理論を用いた数値解析により、適切な閾値を求めた。導出された閾値を待ち行列理論に基づくシミュレーションにより評価し、優先通話における呼損率を要求値以下に保ちつつ、一般通話における呼損率減少効果、数値解析により設定された閾値の有効性を明らかにした。さらに、通話の種類を優先通話、被災地内一般通話、被災地外一般通話の3種類に区別し、被災地周辺の拠点連携で被災地外一般通話の待時を考慮した回線留保制御における待ち行列システムとしてモデル化し、提案手法をシミュレーションにより評価し、優先通話における呼損率を要求値以下に保ちつつ、拠点連携における被災地外一般通話の待時を考慮することによる呼損率低減効果を明らかにした。

2020年度においては、2019年度後半に検討した3種類の呼を対象に、これら3種類の呼の内、被災地呼と被災地外呼に対して、それぞれ独自の閾値を設定することにより、新規に到着した呼をわざと呼損させることで緊急呼、被災地呼の回線を確保し、一方で被災地外呼もできる

だけ収容可能とすることを目的とする。この目的を達成するための最適な閾値を導出するために、本研究では、三元トラヒック受付制御を待ち行列理論を用いてモデル化する。具体的には緊急呼及び被災地呼の収容数を確保しつつ、被災地外呼もできる限り収容する受付制御を本研究の目的として、緊急呼及び被災地呼の呼損率がある一定の値以下であり、被災地外呼の呼損率が最小である最適な閾値を求める。

## 2. 動的上限呼損率を用いた緊急時受付制御における被災地呼呼損率

### 2.1. 想定システム

本研究における制御は、回線交換機内において緊急呼、被災地呼を電話番号(市外局番)によって交換機が認識し、対象の呼に対して回線保留対象の呼と設定する。本研究にて扱うPSTN(Public Switched Telephone Network)においては交換機間において回線を制御し、音声の通信路を確保することから、これを保持することにより回線留保を実現することとする。また、本研究の結果を現在移行中のIP網に対して転用する場合はSIP(Session Initiation Protocol)サーバ内にてこれらの設定を行うとする。

### 2.2. 上限呼損率を考慮した三元トラヒック受付制御

提案受付制御は、被災地呼、被災地外呼に対してそれぞれ閾値 $th_d$ ,  $th_{nd}$ を設け、新規に到着した際にわざと呼損させることにより、あとから到着する緊急呼および被災地呼の回線を確保する。また、緊急呼と被災地呼に対してそれぞれ独自の上限呼損率を設けることで、設定された閾値によって過度に被災地呼および被災地外呼が呼損とならないようにする。

緊急呼呼損率 $C_1$ に関しては事業用電気通信設備規則第三十五条の十(7)(8)にて0.15以下になるよう定められているため、 $C_1 = 0.01$ とする。一方、被災地呼の呼損率に関しては明記されていないため、独自の設定法を用いる。 $T_{app}^{total}$ を閾値の組み合わせの総数とする。また、 $T_{app}$ を各トラヒック状況における目的関数を満たす閾値の組み合わせの数とする。本研究においては $t_{ratio} = \{T_{app}\} / \{T_{app}^{total}\}$ が10%に最も近くなる被災地呼上限呼損率 $C_2^*$ を用いることとする。

Fig. 1は本研究における処理の流れを示したフローチャートである。到着した呼の種類によって収容されるか否かの条件が異なり、最も優先度が低いとされる被災地外呼の条件が最も厳しくなっている。以上の条件をもとに数値計算を行い、3種類の呼の呼損率に対する特性解析を行うとともに最適な閾値を導出する。



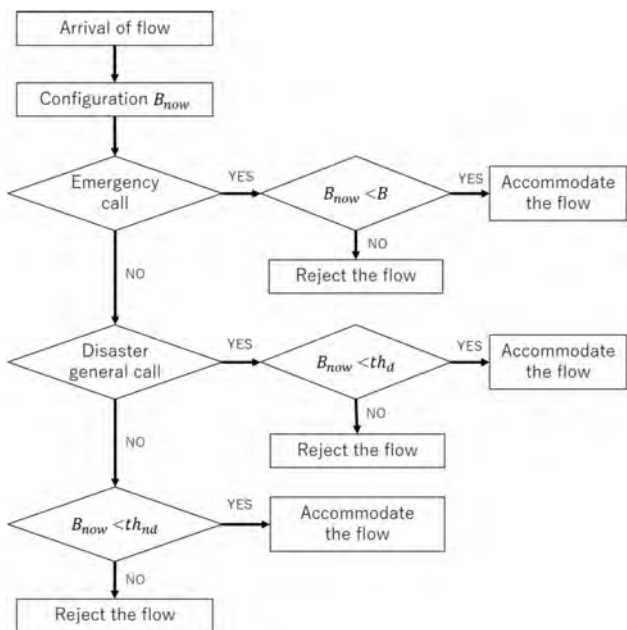


Fig. 1 Flow chart.

### 3. モデル化

#### 3.1. パラメータ設定および目的関数

本研究では、受付制御に使用する回線を緊急呼、被災地呼および被災地外呼の三種類に区別するため、三元トラフィック受付制御となる。よって今回の受付制御を持ち行列理論でモデル化すると、M1M2M3/M1M2M3/S/Sとなる。本モデルにおいては、回線交換機の最大収容数を  $B$  [本]とし、収容されている緊急呼、被災地呼および被災地外呼の本数をそれぞれ  $n_1$  [本]、 $n_2$  [本]、 $n_3$  [本]とする。網内の状態が  $(n_1, n_2, n_3)$  のときの状態確率  $P_{(n_1, n_2, n_3)}$  を定常状態における定常状態確率とする。緊急呼、被災地呼及び被災地外呼の平均フロー到着率は  $\lambda_1$  [calls/s]、 $\lambda_2$  [calls/s]、 $\lambda_3$  [calls/s] のポアソン分布に、通話時間の平均値が  $1/\mu_1$  [s]、 $1/\mu_2$  [s]、 $1/\mu_3$  [s] の指数分布に従うとする。トラフィック密度はそれぞれ  $\rho_1 = \lambda_1/B\mu_1$ 、 $\rho_2 = \lambda_2/B\mu_2$ 、 $\rho_3 = \lambda_3/B\mu_3$  とする。また、緊急呼の呼損率を  $r_e$ 、被災地呼の呼損率を  $r_d$ 、被災地外呼の呼損率を  $r_{nd}$ 、緊急呼および被災地呼の上限呼損率をそれぞれ  $C_1, C_2^*$  とする。

緊急呼、被災地呼の呼損率がそれぞれ、 $C_1, C_2^*$  以下であり、被災地外呼の呼損率が最小である最適な閾値を求めることを目的とする。定数の大小関係については通信の重要性を考慮し、 $C_1 \leq C_2^*$  とする。

呼が到着した時点で、収容されている合計帯域  $B_{now}$  と被災地外呼の閾値  $th_{nd}$ 、被災地呼の閾値  $th_d$  を比較し  $th_{nd} \leq B_{now} < th_d$  の時は被災地外呼に対して呼損の動作を行い、 $th_d < B_{now}$  の時は被災地呼に対して呼損の動作を行う。閾値の大小関係についても通信の重要度を考慮し、 $th_{nd} \leq th_d$  とする。

以上の点を踏まえると本研究の目的関数は

$$th^* = \{th_d, th_{nd}\} = \operatorname{argmin} r_{nd} \\ \text{s.t. } r_e \leq C_1$$

$$r_d \leq C_2^* \\ C_1 \leq C_2^* \\ r_d < r_{nd}$$

となる。ただし、条件を満たさなかった場合は各閾値  $th_d, th_{nd}$  を 0 とし、緊急呼のみを受け付けることとする。

#### 3.2. 状態遷移図

状態遷移図とはある状態からほかの状態に移り変わる様子を示した図である。青い×は各状態に対して遷移できないことを示している。

(State A)

$(B_{now} < th_{nd})$  の定常状態  $P_{(n_1, n_2, n_3)}$  では閾値による制限がかかっていない状態であるため全ての状態に対して遷移することができる。

(State B)

$(th_{nd} \leq B_{now} < th_d)$  の定常状態  $P_{(n_1, n_2, n_3)}$  では  $th_{nd}$  により被災地外呼に対して制限がかかっているため、被災地外呼は収容することができず、呼損となっている。

(State C)

$(th_d \leq B_{now})$  の定常状態  $P_{(n_1, n_2, n_3)}$  では  $th_d$  により被災地外呼及び被災地呼に対して制限がかかっているため、緊急呼以外は収容することができず、呼損となっている。

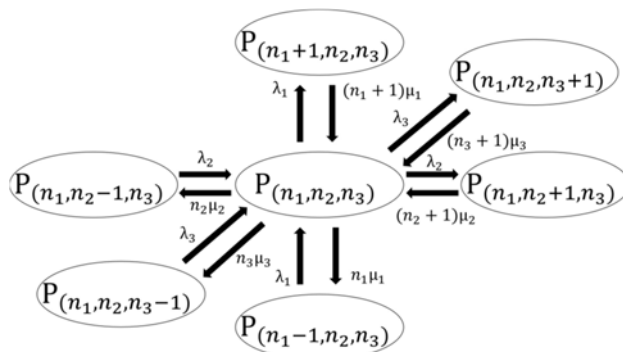


Fig. 2 Transition diagram of State A.

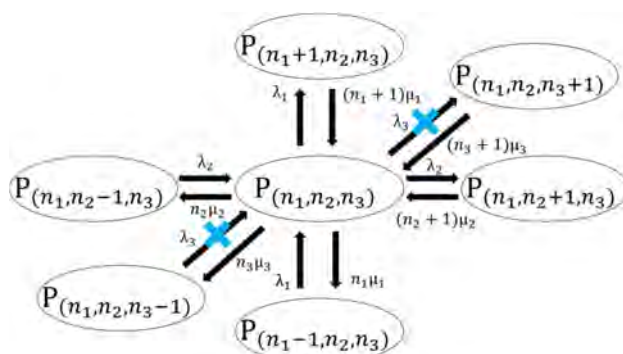


Fig. 3 Transition diagram of State B.

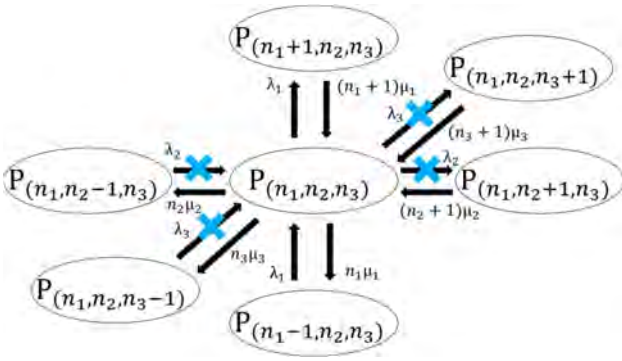


Fig. 4 Transition diagram of State C.

### 3.3. 状態方程式

定常状態では、各状態から出る確率フローと各状態から入ってくる確率フローが等しくなる。これを利用して状態遷移図から状態方程式を求める。

(State A) ( $B_{\text{now}} < \text{th}_{\text{nd}}$ )

$$\begin{aligned}
 (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + n_1/\mu_1 + n_2/\mu_2 + n_3/\mu_3) P_{(n_1, n_2, n_3)} &= \mu_1(n_1 + 1) P_{(n_1+1, n_2, n_3)} \\
 &+ \mu_2(n_2 + 1) P_{(n_1, n_2+1, n_3)} \\
 &+ \mu_3(n_3 + 1) P_{(n_1, n_2, n_3+1)} \\
 &+ \lambda_1 P_{(n_1-1, n_2, n_3)} + \lambda_2 P_{(n_1, n_2-1, n_3)} \\
 &+ \lambda_3 P_{(n_1, n_2, n_3)}
 \end{aligned}$$

(State B) ( $\text{th}_{\text{nd}} \leq B_{\text{now}} < \text{th}_d$ )

$$\begin{aligned}
 (\lambda_1 + \lambda_2 + n_1\mu_1 + n_2/\mu_2 + n_3/\mu_3) P_{(n_1, n_2, n_3)} &= \mu_1(n_1 + 1) P_{(n_1+1, n_2, n_3)} \\
 &+ \mu_2(n_2 + 1) P_{(n_1, n_2+1, n_3)} \\
 &+ \mu_3(n_3 + 1) P_{(n_1, n_2, n_3+1)} \\
 &+ \lambda_1 P_{(n_1-1, n_2, n_3)} + \lambda_2 P_{(n_1, n_2-1, n_3)}
 \end{aligned}$$

(State C) ( $\text{th}_d \leq B_{\text{now}}$ )

$$\begin{aligned}
 (\lambda_1 + n_1\mu_1 + n_2/\mu_2 + n_3/\mu_3) P_{(n_1, n_2, n_3)} &= \mu_1(n_1 + 1) P_{(n_1+1, n_2, n_3)} \\
 &+ \mu_2(n_2 + 1) P_{(n_1, n_2+1, n_3)} \\
 &+ \mu_3(n_3 + 1) P_{(n_1, n_2, n_3+1)} \\
 &+ \lambda_1 P_{(n_1-1, n_2, n_3)}
 \end{aligned}$$

ここで、全状態に対して和をとると、和は 1 になるため、下記の式が成立する。

$$\sum_{(n_1, n_2, n_3) \in (\text{state A, B, C})} P_{(n_1, n_2, n_3)} = 1$$

### 3.4. 呼損率

3.3 節で導出した状態方程式から得られる  $P_{(n_1, n_2, n_3)}$  によって、以下の呼損率を求めることができる。なお、緊急呼の呼損が起きる場合は、網内が全帯域  $B$  に達しており、緊急呼が到着した時である。被災地呼の呼損が起きる場合は網内が  $\text{th}_d$  に達しており、被災地呼が到着した時である。被災地外呼の呼損が起きる場合は網内が  $\text{th}_{\text{nd}}$  に達しており、被災地外呼が到着した時である。緊急呼の呼損率を  $r_e$ 、被災地呼の呼損率を  $r_d$ 、被災地外呼の呼損率を  $r_{\text{nd}}$  とすると、

$$\begin{aligned}
 r_e &= \sum_{n_2=0}^{\text{th}_d} \sum_{n_3=0}^{\text{th}_{\text{nd}}} P_{(B-n_2-n_3, n_2, n_3)} \\
 r_d &= r_e + \sum_{n_2=0}^{\text{th}_d} \sum_{n_3=0}^{\text{th}_{\text{nd}}} P_{(\text{th}_d-n_2-n_3, n_2, n_3)} \\
 r_{\text{nd}} &= r_e + \sum_{n_2=0}^{\text{th}_d} \sum_{n_3=0}^{\text{th}_{\text{nd}}} P_{(\text{th}_{\text{nd}}-n_2-n_3, n_2, n_3)}
 \end{aligned}$$

となる。なお、被災地呼と被災地外呼に関しては全状態確率の和から収容率を引くことにより求めている。しかし、状態方程式を解いて状態確率の一般解を導出することは困難であるため、数値計算によって最適閾値を求める。

## 4. 数値計算結果

本章では数値計算における数値パラメータ設定を示す。

### 4.1. 数値パラメータ設定

数値計算では、 $B = 20$ [本]とし、 $1/\mu_1 = 1/\mu_2 = 1/\mu_3 = 100$  [s]とする。緊急呼の呼損率は事業用電気通信設備規則に則り、 $C_1 = 0.01$ 以下とする。また、緊急呼、被災地呼、被災地外呼のトラヒック密度に関しては、優先度が高い緊急呼、被災地呼のトラヒック密度が高い状態と低い状態における様々な状態にて解析を行うため、以下の 4 つの条件を用いる。

- 条件 1 :  $0.05 \leq \rho_1 \leq 1$ ,  $\rho_2 = 0.5$ ,  $\rho_3 = 0.8$
- 条件 2 :  $0.05 \leq \rho_1 \leq 1$ ,  $\rho_2 = 0.1$ ,  $\rho_3 = 0.8$
- 条件 3 :  $\rho_1 = 0.5$ ,  $0.05 \leq \rho_2 \leq 1$ ,  $\rho_3 = 0.8$
- 条件 4 :  $\rho_1 = 0.1$ ,  $0.05 \leq \rho_2 \leq 1$ ,  $\rho_3 = 0.8$

次に、各条件における被災地呼上限呼損率  $C_2^*$  を示す。Fig. 5、Fig. 6 はそれぞれ、条件 1、2 と条件 3、4 における動的被災地呼上限呼損率  $C_2^*$  を示している。Fig. 5 の横軸は  $\rho_1$ 、Fig. 6 の横軸は  $\rho_2$  となっている。

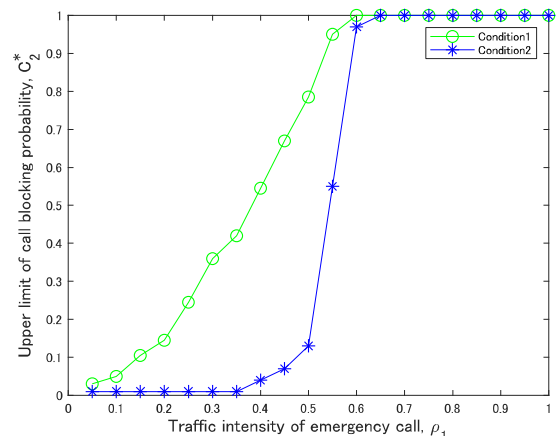


Fig. 5 Upper limit call blocking probability on Condition 1 and 2.

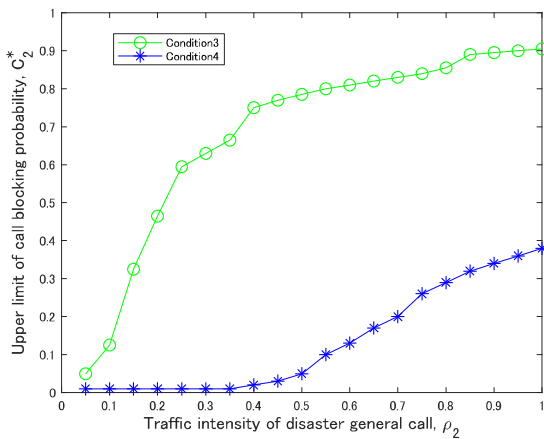


Fig. 6 Upper limit call blocking probability on Condition 3 and 4.

条件 1、条件 3 はそれぞれ  $\rho_2$ ,  $\rho_1$  の値が 0.5 と高くなっているため、被災地呼上限呼損率も高い傾向にある。これは上限呼損率を高く設定することによりトラフィック密度が高い状況の中であっても、緊急呼の回線が確保可能となるからである。一方、条件 2、条件 4 はそれぞれ  $\rho_2$ ,  $\rho_1$  の値が 0.1 と低くなっているため、被災地呼上限呼損率も低い傾向にある。これは、回線に余裕があるため、上限呼損率を低く設定することで、より多くの被災地呼を收容可能となるからである。また、条件 1、2 においては  $\rho_1$  が高い状況にて  $C_2^*$  が上限である 1 になっている。これは、緊急呼の呼損率を 0.01 以下にするために被災地呼を呼損としているためである。

以降の章では、この節で導出された動的上限呼損率  $C_2^*$  を用いて数値計算を行い、最適閾値と各呼の呼損率を求める。また、閾値導入前の呼損率  $r^C = (r_e^C, r_d^C, r_{nd}^C)$  を、閾値導入後の呼損率を  $r^P = (r_e^P, r_d^P, r_{nd}^P)$  とし、閾値導入前後にて各呼の呼損率の比較を行う。

#### 4. 2. 呼損率特性

Fig. 7~Fig. 10 はそれぞれ条件 1~4 における最適閾値を用いた場合の各呼の呼損率を示したグラフである。Fig. 7、Fig. 8 の横軸は  $\rho_1$ 、Fig. 9、Fig. 10 の横軸は  $\rho_2$  となっている。

条件 1~4 において被災地呼呼損率が Fig. 5、Fig. 6 にて示した動的被災地呼上限呼損率に近い値を取っていることが分かる。このことから動的被災地呼上限呼損率が有効に働いていることが分かる。

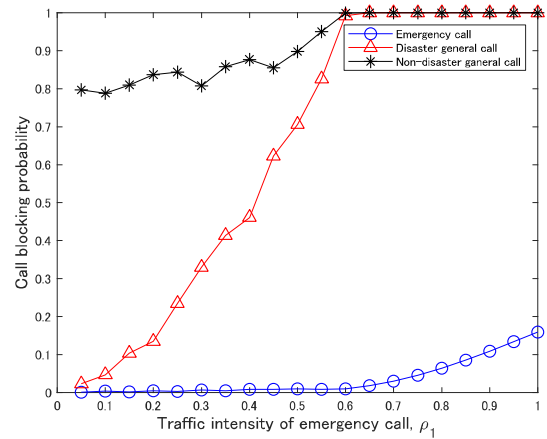


Fig. 7 Call blocking probability on Condition 1.

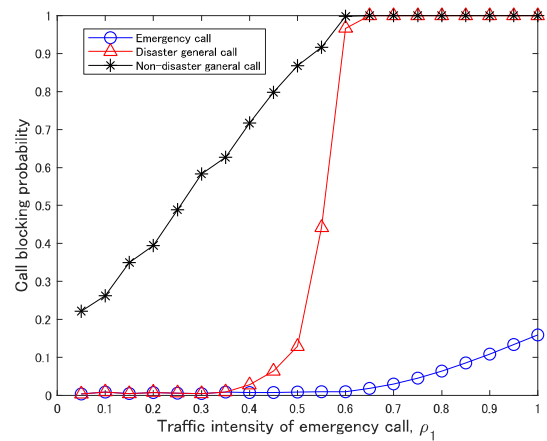


Fig. 8 Call blocking probability on Condition 2.

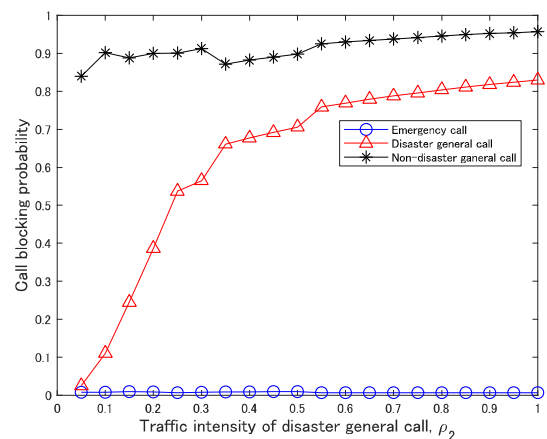


Fig. 9 Call blocking probability on Condition 3.

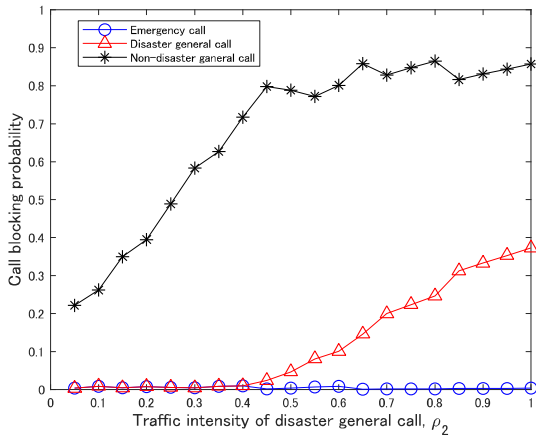


Fig. 10 Call blocking probability on Condition 4.

Fig. 7 のように条件 1 では、 $\rho_1$  が 0.05 から 0.6 の間において閾値制御によって緊急呼の呼損率が 0.01 を下回っている。また、被災地外呼よりも被災地呼を優先して受け付けることができている。これは被災地外呼を呼損させることにより、被災地呼の回線を確保できているからである。一方、 $\rho_1$  が 0.65 から 1 の間では緊急呼の呼損率が 0.01 を超えている。これは、被災地呼と被災地外呼のすべてを呼損させても回線に余裕が無いからである。

Fig. 8 のように条件 2 では、条件 1 と同様  $\rho_1$  が 0.05 から 0.6 の間においては、閾値制御によって緊急呼の呼損率がともに 0.01 を下回っている。また、最も優先されている  $\rho_1$  が 0.1 と低くなっているため、回線に余裕があることから条件 1 と比較すると被災地呼、被災地外呼の呼損率が低い値で推移している。一方、 $\rho_1$  が 0.65 から 1 の間では  $\rho_2$  が低い値であるものの緊急呼の呼損率が 0.01 を超えている。

Fig. 9 のように条件 3 では、全てのトラフィック状況において緊急呼の呼損率を 0.01 以下にすることができている。また、被災地外呼の呼損率と比較して被災地呼の呼損率を低く抑えていることから被災地呼を優先して受け付けられていることが分かる。特に、 $\rho_2$  が低い状況においては顕著に被災地呼を優先できていることが分かる。

Fig. 10 のように条件 4 では、条件 3 と同様、全てのトラフィック状況において緊急呼の呼損率を 0.01 以下にすることができている。また、被災地外呼の呼損率と比較して被災地呼の呼損率を低く抑えていることから被災地呼を優先して受け付けられていることが分かる。特に、 $\rho_2$  が低い状況においては緊急呼と同水準の呼損率となっている。

次に、条件 1~4 における閾値導入前後の各呼の呼損率を比較したグラフを Fig. 11~Fig. 14 に示す。縦軸は閾値導入後の呼損率  $r^P = (r_e^P, r_d^P, r_{nd}^P)$  から閾値導入前の呼損率  $r^C = (r_e^C, r_d^C, r_{nd}^C)$  を引いた値である。Fig. 11、Fig. 12 の横軸は  $\rho_1$ 、Fig. 13、Fig. 14 の横軸は  $\rho_2$  となっている。

条件 1~4 において閾値を設定することにより緊急呼、被災地呼の呼損率が低くなり、被災地外呼の呼損率が高くなっている。これは、重要な呼を優先的に收容するとい

う本研究の目的を満たすものであり、導出した閾値が有効に働いていることを示している。

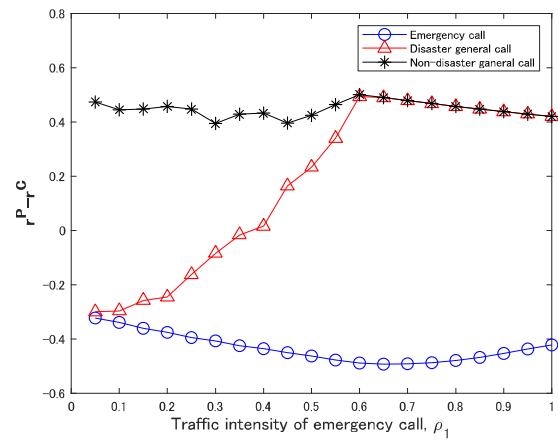


Fig. 11 Call blocking probability w/o threshold on Condition 1.

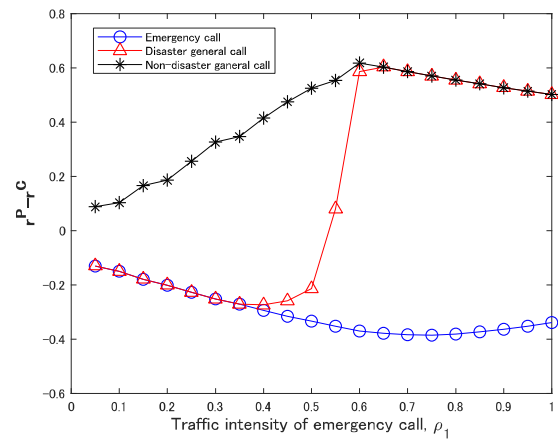


Fig. 12 Call blocking probability w/o threshold on Condition 2.

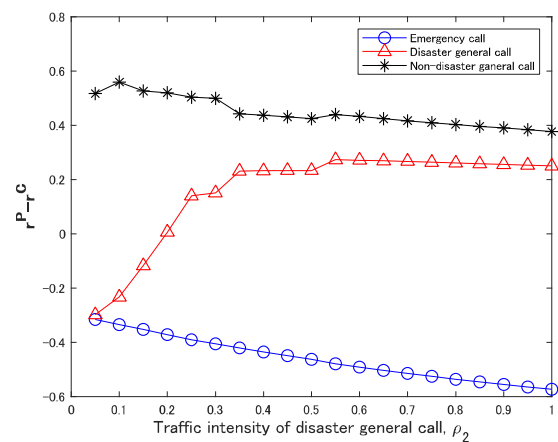


Fig. 13 Call blocking probability w/o threshold on Condition 3.

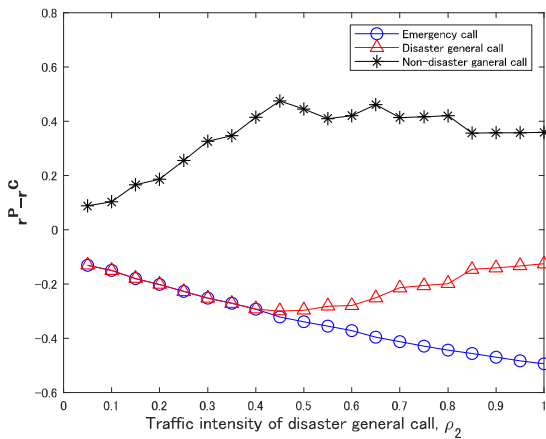


Fig. 14 Call blocking probability w/o threshold on Condition 4.

Fig. 11 のように条件 1 では全てのトラフィック状況において緊急呼の呼損率を低くすることができている。一方、被災地外呼の呼損率は全ての状態において高くなっている。これは、緊急呼、被災地呼の回線を確保するために被災地外呼を呼損としているからである。被災地呼の呼損率は  $\rho_1$  が低い状況では低くできているものの、 $\rho_1$  が高い状況では回線に余裕が無くなり、呼損率が高くなっている。

Fig. 12 のように条件 2 では条件 1 と同様全てのトラフィック状況において緊急呼の呼損率を低くすることができている。条件 1 と比べて  $\rho_2$  が低いため、被災地呼の呼損率を低くできているトラフィック状況が増えている。

Fig. 13 のように条件 3 では  $\rho_2$  が 0.2 以上のトラフィック状況にて被災地呼の呼損率が最適閾値導入前よりも高くなっている。これは、最も優先されている緊急呼のトラフィック密度が 0.5 と高いため、回線に余裕が無いからである。

Fig. 14 のように条件 4 では緊急呼、被災地呼の呼損率を全てのトラフィック状況にて低くすることができている。条件 1~3 と比較して多くのトラフィック状況にて被災地呼を優先できていることから本研究にて導出した閾値は緊急呼のトラフィック密度が比較的低い状況にて有効に働くことが明らかとなった。

### 4.3. 最適値特性

次に条件 1~4 における本研究の最適閾値を  $th_d$ ,  $th_{nd}$  を Fig. 15~Fig. 18 に示す。Fig. 15、Fig. 16 の横軸は  $\rho_1$ 、Fig. 17、Fig. 18 の横軸は  $\rho_2$  となっている。

条件 1~4 において  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  が高くなるにつれて  $th_d$  が低くなっていることが分かる。一方、 $th_{nd}$  は条件を満たす閾値の数を 10% に近づけるため値が上下している。

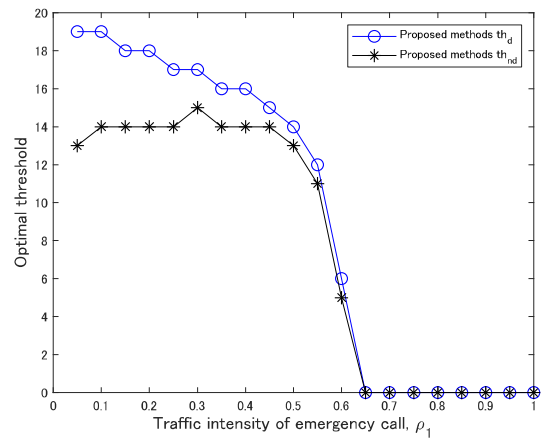


Fig. 15 Optimal threshold on Condition 1.

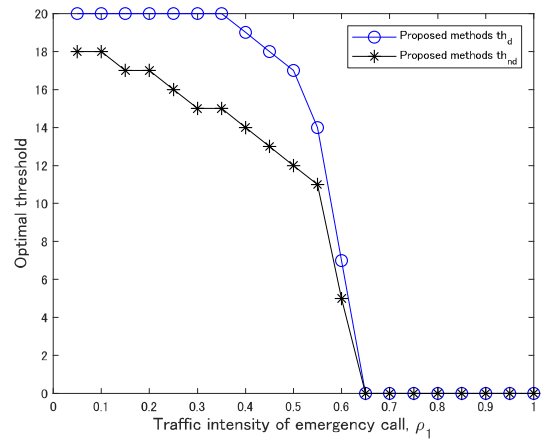


Fig. 16 Optimal threshold on Condition 2.

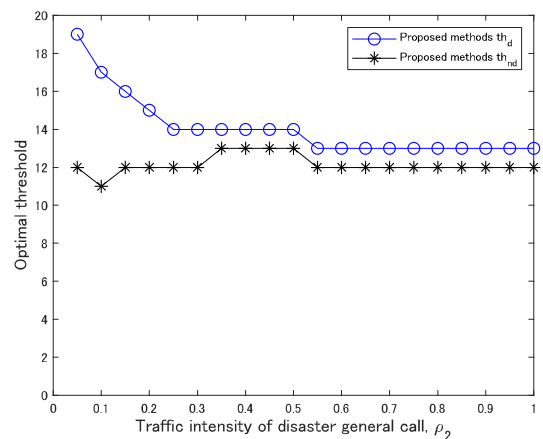


Fig. 17 Optimal threshold on Condition 3.



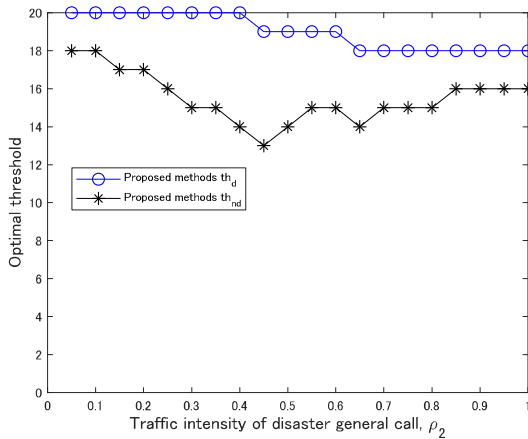


Fig. 18 Optimal threshold on Condition 4.

Fig. 15 のように条件 1 では  $th_d$ ,  $th_{nd}$  が共に  $\rho_1$  が高くなるにつれて低くなる傾向がある。特に  $\rho_1$  が 0.65 以上になる状況では緊急呼の回線を確保するために  $th_d$ ,  $th_{nd}$  が共に 0 になっている。一部トラフィック状況にて  $th_d$  が上昇しているが、これは条件を満たす閾値の数を 10% に近づけるためである。

Fig. 16 のように条件 2 でも  $th_d$ ,  $th_{nd}$  が共に  $\rho_1$  が高くなるにつれて閾値も低くなる傾向がある。条件 1 と比較すると  $\rho_2$  が 0.1 と低いいため回線に余裕があることから  $th_d$ ,  $th_{nd}$  が少し高い値で推移している。

Fig. 17 のように条件 3 では  $\rho_2$  が高くなるにつれて  $th_d$  が減少傾向にあるものの 0 になることはない。これは被災地呼を呼損とさせることなく、緊急呼の回線を確保できているからである。一方、 $th_{nd}$  は被災地外呼を最大限收容するために値が上下していることが分かる。

Fig. 18 のように条件 4 でも  $\rho_2$  が高くなるにつれて  $th_d$  が減少傾向にあるものの 0 になることはない。条件 3 と比較すると  $\rho_2$  が 0.1 と低いいため回線に余裕があることから  $th_d$  が高い値で推移している。また、 $th_{nd}$  も条件 3 と比較すると高い値で推移している。

### 5. シミュレーション計算結果

数値計算によって求めた閾値の妥当性を評価するためにシミュレーション計算を行う。本章ではシミュレーション計算における数値パラメータ設定を示す。

#### 5.1. 数値パラメータ設定

シミュレーション計算では、 $B^* = 1000$ [本]とし、 $1/\mu_1 = 1/\mu_2 = 1/\mu_3 = 100$ [s]とする。数値計算と同様、緊急呼の呼損率は事業用電気通信設備規則に則り、 $C_1 = 0.01$ 以下とする。緊急呼、被災地呼、被災地外呼のトラフィック密度に関しても、数値計算と同様に以下の 4 つの条件を用いる。

- 条件 1 :  $0.05 \leq \rho_1 \leq 1$ ,  $\rho_2 = 0.5$ ,  $\rho_3 = 0.8$
- 条件 2 :  $0.05 \leq \rho_1 \leq 1$ ,  $\rho_2 = 0.1$ ,  $\rho_3 = 0.8$
- 条件 3 :  $\rho_1 = 0.5$ ,  $0.05 \leq \rho_2 \leq 1$ ,  $\rho_3 = 0.8$

- 条件 4 :  $\rho_1 = 0.1$ ,  $0.05 \leq \rho_2 \leq 1$ ,  $\rho_3 = 0.8$
- 各条件における被災地呼上限呼損率  $C_2^*$  に関しても数値計算と同じ値とする。

#### 5.2. 閾値設定法

今回は数値計算と異なるパラメータが全帯域のみとなっているため  $\alpha = B^*/B = 50$  とし、シミュレーションにおける閾値を  $th_{sim}^* = \alpha th^*$  と設定する。 $th_{sim}^*$  の妥当性を評価するために次節にて特性解析を行う。

#### 5.3. 呼損率特性

Fig. 19~Fig. 22 はそれぞれ条件 1~4 におけるシミュレーション計算の各呼の呼損率を比較したグラフである。縦軸は閾値導入後の呼損率  $r^P = (r_e^P, r_d^P, r_{nd}^P)$  から閾値導入前の呼損率  $r^C = (r_e^C, r_d^C, r_{nd}^C)$  を引いた値である。Fig. 19, Fig. 20 の横軸は  $\rho_1$ 、Fig. 21, Fig. 22 の横軸は  $\rho_2$  となっている。

Fig. 19~Fig. 22 を数値計算から得られた Fig. 11~Fig. 14 と比較すると同様の結果が得られていることが分かる。このことから小規模回線において数値計算によって導出した閾値を応用することにより大規模回線に対しても有効に働くことが明らかになった。

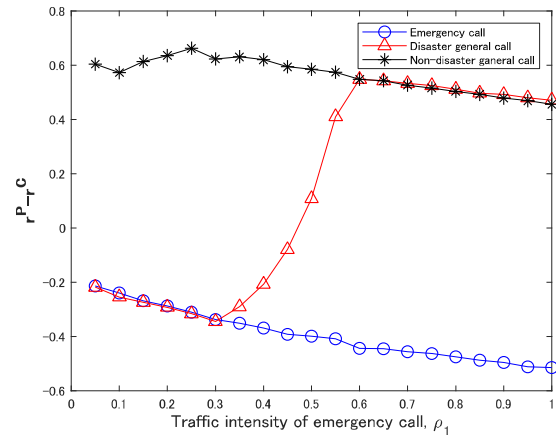


Fig. 19 Call blocking probability w/o threshold on Condition 1 by simulation.

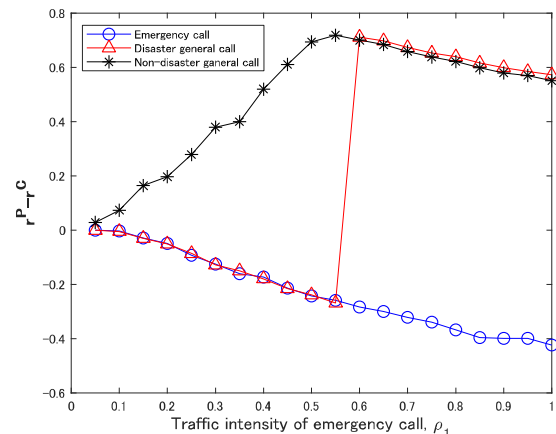


Fig. 20 Call blocking probability w/o threshold on Condition 2 by simulation.



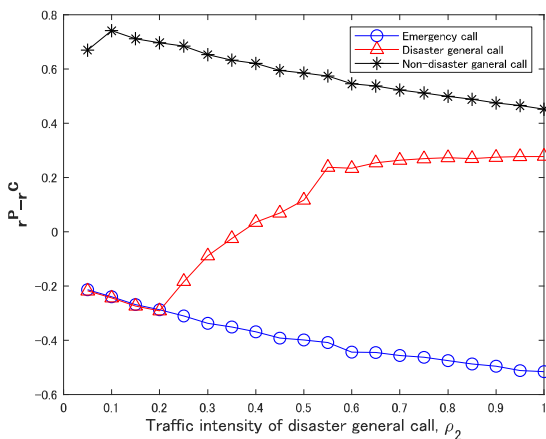


Fig. 21 Call blocking probability w/o threshold on Condition 3 by simulation.

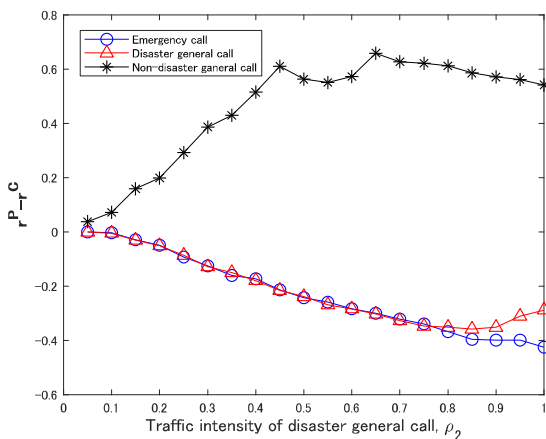


Fig. 22 Call blocking probability w/o threshold on Condition 4 by simulation.

Fig. 19 のように条件 1 では、 $\rho_1$ が 0.05 から 0.3 の間において回線に余裕があるため、緊急呼、被災地呼の呼損率がともに最適閾値導入前と比較して低くなっている。 $\rho_1$ が増加するにつれて緊急呼の回線を確保するために回線の余裕が無くなり、被災地呼、被災地外呼の呼損率が最適閾値導入前と比較して高くなっている。

Fig. 20 のように条件 2 では、 $\rho_1$ が 0.05 から 0.55 の間において回線に余裕があるため、緊急呼、被災地呼の呼損率がともに最適閾値導入前と比較して低くなっている。条件 1 と比較して $\rho_2$ が 0.1 と低いことから被災地呼の呼損率を低くできる範囲が広がっている。

Fig. 21 のように条件 3 では、 $\rho_1$ が 0.05 から 0.2 の間に最適閾値導入前と比較して緊急呼の呼損率を 0.01 以下に保つことができている。 $\rho_1$ が 0.4 以上のトラヒック状況では最適閾値導入前と比較して被災地呼の呼損率が高くなっている。これは、最も優先度の高い $\rho_1$ が 0.5 と高い値であるため、回線に余裕が無いからである。

Fig. 22 のように条件 4 では、全てのトラヒック状況において緊急呼、被災地呼の呼損率を最適閾値導入前と比較して低くすることができている。数値計算と同様に、本

研究にて導出した閾値は大規模回線においても緊急呼のトラヒック密度が比較的低い状況にて有効に働くことが明らかとなった。

数値計算、シミュレーション計算結果から、数値計算から得られた小規模回線における閾値を大規模回線に応用することにより緊急呼の呼損率を一定の値以下に抑えつつ被災地呼を優先的に収容できることが明らかになった。

## 6. おわりに

本研究では、緊急呼及び被災地呼を優先しつつ被災地外呼を最大限収容する受付制御の提案、評価を行った。数値計算にて導出した小規模回線における最適閾値を大規模回線におけるシミュレーションに対して応用した結果、緊急呼の呼損率を一定の値以下に抑えつつ、被災地呼の呼損率を改善することができた。今回得られた結果により、動的上限呼損率を用いることで目的関数を満たしつつ被災地呼の呼損率を低くする閾値が求められることを確認した。

今後の課題としては、各閾値の近似式の導出や、各ユーザの満足度に則った評価が挙げられ、より実環境に則した状況にて数値計算を行うために途中退去や再呼などを考慮したモデルを作成することが求められる。また、近年携帯電話のユーザが増加していることから今回導出した閾値を移動体通信回線に応用することが挙げられる。

## 参考文献

- (1) J. Ni, Danny H.K. Tsang, S. Tatikonda and B. Bensaou, "Threshold and reservation based call admission control policies for multiservice resource-sharing systems", in *Proceedings of IEEE 24th Annual Joint Conference of the IEEE Computer and Communications Societies. (IFOCOM2005)*, pp. 773–783, March 2005.
- (2) P.V. McGregor, J. Szeto and F. Suraci, "Performance modeling of high probability call completion features", in *Proceedings of 7th International Conference on Computer Communications and Networks (ICCCN1998)*, pp. 81–90, August 1998.
- (3) ITU-T Rec. E. 107, "Emergency Telecommunications Service (ETS) and interconnection framework for national implementations of ETS", February 2007.
- (4) K. Okada, "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.
- (5) K. Tanabe and S. Miyata and K. Baba and K. Yamaoka, "Threshold relaxation and holding time limitation method for accepting more general calls under emergency trunk reservation", *IEICE Transaction on Fundamentals of Electronics, Communications and Computer Sciences*, pp. 1518–1528, August 2016.
- (6) 川合健太, 田辺和輝, 山岡克式, 馬場健一, "一般通話の待時を許容する非常時回線留保制御", 電子情報通信学会技術研究報告 (IN2017-116), vol.117,

no.460, pp. 159-164, March 2018.

- (7) NTT 東日本, NTT 西日本, “OABJ-IP 電話で確保すべき品質とベストフォード網との関係”, “[http://www.soumu.go.jp/main\\_content/000158163.pdf](http://www.soumu.go.jp/main_content/000158163.pdf)”, 参照 2018 年 11 月 8 日.
- (8) 総務省, “信頼性・品質の確保 (技術基準) について”, “<https://www.soumu.go.jp/maincontent/000441100.pdf>”, 参照 2018 年 11 月 8 日.

## 2020 年度研究成果

### 国際会議

1. Tatsuya Kawase, Sumiko Miyata, Ken-ichi Baba, and Katsunori Yamaoka, “Dynamic upper limit configuration of disaster general call blocking probability for emergency CAC”, in *Proceedings of International Conference on Emerging Technologies for Communications (ICETC2020)*, December 2020.

### 研究会等

2. 川瀬達也, 宮田純子, 馬場健一, 山岡克式, “動的上限呼損率を用いた緊急時受付制御における被災地呼損率の改善”, 電子情報通信学会 技術研究報告 (CS2020-3), vol. 120, no. 75, pp.11-16, June 2020.

## 光駆動電荷輸送による全固体リチウムイオン電池の創製と水の光分解 (II)

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 永井 裕己

工学院大学 応用物理学科 本田 徹

工学院大学 応用物理学科 尾沼 猛儀

シンガポール国立大学 機械工学科 Lu Li

### Fabrication of All-Solid-State Photovoltaic Lithium Ion Batteries for photolysis of water (II)

Mitsunobu Sato\*, Hiroki Nagai, Tohru Honda, Takeyoshi Onuma, Department of Applied Physics  
Li Lu, Department of Mechanical Engineering, National University of Singapore

**ABSTRACT** : Hydrogen production using solar energy is being widely studied for the realization of a sustainable society. The device was assembled by using two active materials, Titania and  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (LMO), for the anode and cathode on conductive transparent glass electrode respectively, and a  $\text{LiPF}_6$  organically electrolytic solution. The thin films were fabricated by the molecular precursor method developed by the present authors. Precursor films of Titania and LMO on the FTO pre-coated glass substrate ( $100 \times 100 \text{ mm}^2$ ) were separately formed via a spin-coating method. Then, the precursor films were heat-treated in air for 30 min at  $500^\circ\text{C}$ , respectively. The device provided the power conversion efficiency ( $\eta$ ) of 0.11 %, short-circuit current density ( $J_{\text{sc}}$ ) of  $2.6 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ , and open-circuit voltage ( $V_{\text{oc}}$ ) of 1.46 V. The devices were connected to SUS304 electrodes immersed in a 30 % NaOH aqueous solution. The hydrogen gas generated on the SUS304 electrode linked to the anode of the device, occurred with no electric power supply, during irradiation with ultraviolet light ( $365 \text{ nm}$ ,  $16 \text{ mW cm}^{-2}$ ) from the anode side of the device. Several modules assembled with other photovoltaic lithium ion batteries having the above prepared active materials and a novel electrolytic solid were also useful for water photolysis to produce  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  gases separately.

### 1. 緒言

現在、世界のエネルギーは、石油を中心とする化石燃料に頼っている。これら化石燃料は、エネルギーを取り出す燃焼による二酸化炭素の排出や、枯渇などの問題点が懸念されている。このため、二酸化炭素を排出せず、枯渇する恐れのない再生可能エネルギーを主なエネルギー源とする社会の実現が急務である。しかし、再生可能エネルギーの多くに共通する欠点として、発電の環境依存性が挙げられる。例えば、太陽光や風力発電は、環境に依存して発電量が変動する。そのため、再生可能エネルギーで発電した電力を蓄えることが試みられているものの、その量は限られている。さらに送電網をグリッド化すると、電力の需給バランスを調整する必要があり、自然環境によっては大規模な停電の原因になる (1)。こ

れらの背景から、再生可能エネルギーを有効に蓄える方法として、利用しやすく、かつ脱炭素を可能にする水素への変換が注目されている。

水素は、酸素と反応させる燃焼や燃料電池によってエネルギーに変換する際に、水のみを生じることから、クリーンなエネルギー源と言える (2)。また、水素を液化すると、化石燃料と同様に長期間、比較的大規模な貯蔵が可能でありその運搬も可能である。実際に、太陽光発電で生じたエネルギーを水素として貯蔵する研究も進められている。例えば、福島県浪江町に建設された「福島水素エネルギー研究フィールド」では、太陽光発電による電力で水素を製造している。このように、再生可能エネルギーにより水素を製造して、電力の需給バランスを実現しようとする研究が進められている。このような太陽光エネルギーによる水素製造は、「ソーラー水素製造」として知られている (3)。

一方、これら大規模に水素を製造した場合には、各家

庭などに水素を届けるためのパイプラインのインフラを整備する必要があり、現在の送電網を置き換えるのは現実的ではない。このため、各家庭や地域において安価に水素製造可能な装置を設計することは、Society 5.0が目指している、いわゆるエネルギーの地産地消を実現するために重要と考えられる (4)。

また、家庭用の太陽光発電パネルであっても、9Nの高純度なSiに、異なる不純物をドーピングしたp型とn型の半導体を接合させて動作する物理電池である。このような高効率で発電できる太陽電池の製造プロセスでは、真空を利用する必要があり、Fig. 1で示すように製造コストが高い要因の一つである (3)。

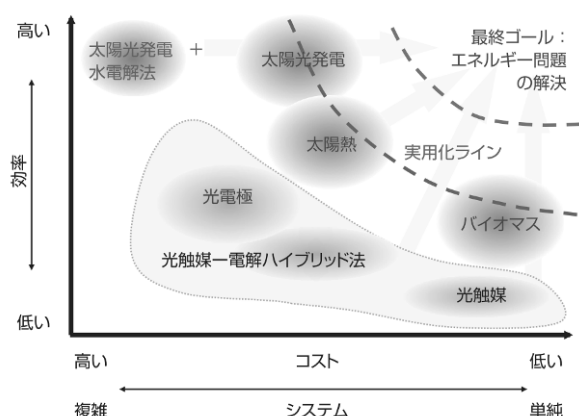


Fig. 1 Technology map for water photolysis using various methods for solar energy conversion. (3)

先に筆者らは、化学的湿式法の一つである分子プレカーサー法 (MPM) による機能性薄膜の形成を報告してきた (5)。MPMは、金属錯体を含有するプレカーサー溶液をスピコート法などで塗布し、乾燥後のプレカーサー膜を熱処理または紫外光照射して目的の機能性薄膜を形成できる。最近、MPMを用いて、負極活物質としてアナターゼ型のチタニア薄膜と、正極活物質薄膜としてLiCoO<sub>2</sub> (LCO) 薄膜をフッ素ドーピングスズプレコート (FTO) ガラス基板上に形成し、膜面同士に200 μmの間隙を設けて向かい合わせて、リチウムイオンを含む有機電解液を間隙に注入した光充電型リチウムイオン電池 (PV-LIB) の作製を報告した (6)。また、一般的なりチウムイオン電池の正極活物質に使用されているLCOよりも高電圧の出力が期待されるMnを含む正極活物質も注目されている。その一つであるLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (LMO) は、LCOと同様に層状型の結晶構造をもつことから、LCOを代替する活物質として有力な化合物である (7)。LMO薄膜は、高周波スパッタ、パルスレーザー堆積等の真空装置を必要とする物理的乾式法による形成は報告されていた。昨年度は、化学的湿式法で形成例の無かったLMO薄膜の形成をMPMで達成し、LCO薄膜を用いるよりも高い電圧が得られるPV-LIBの形成を報告した (8)。

以上の研究背景を踏まえて本年度は、MPMで形成した

LMO薄膜とアナターゼ薄膜を電極活物質とするPV-LIBを作製し、そのデバイスへの光照射によって、水からの水素発生が可能か調べることを目的とした。

そこで、受光・発電を担うPV-LIBと電気分解セルを組み合わせたシステムによる水の光分解を検討した。併せて、MPMによって液漏出のない新たな錯体電解質を開発し、有機電解液を用いたPV-LIBとの挙動を比較検討した。本研究では、デバイスのサイズとして通常の20 × 33 mm<sup>2</sup>の電極に加え、MPMがより広い面積に対応可能な方法である利点を活かして活物質薄膜を100 mm角のガラス基板にも形成し、水の光分解も試みた。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用基板

FTO ガラス基板 (AGC 社製) は、20 × 33 mm<sup>2</sup> と 50 × 50 mm<sup>2</sup> に切断して2-プロパノール (IPA) 中で30分間超音波照射した。その後、FTO ガラス基板はIPA中で保管し、溶液塗布前に空气中70°Cで10分間乾燥して室温まで放冷してから溶液を塗布した。また、100 × 100 mm<sup>2</sup> のFTO ガラス基板も同様にIPA中で30分間超音波照射し、空气中70°Cで10分間乾燥させた後に放冷して、プレカーサー溶液をスピコートした。

### 2.2 溶液調製

先行研究 (8) に従い、50 mLの三角フラスコに酢酸リチウム0.27 g (4.0 mmol)、酢酸マンガン0.35 g (2.0 mmol)、エタノール9.6 g、ブチルアミン1.8 g (24 mmol) を量り取った。これを室温で3時間攪拌した。調製したLMOプレカーサー溶液 (S<sub>LMO</sub>) は、金属イオン濃度比をLi<sup>+</sup>/Mn<sup>2+</sup> = 2とし、全金属イオン濃度を0.50 mmol g<sup>-1</sup>とした。

100 mLの三角フラスコにエタノール10 g、ギ酸0.65 g (14 mmol)、ブチルアミン0.52 g (7.1 mmol)、アルミニウムトリ-sec-ブトキシド0.58 g (2.4 mmol) を量り取った。この混合溶液を3時間加熱還流した後放冷した。調製したアルミナプレカーサー溶液 (S<sub>Alumina</sub>) 中のAl<sup>3+</sup>濃度は、0.20 mmol g<sup>-1</sup>である。過塩素酸リチウム0.33 g (3.1 mmol) とエタノール9.7 g を量り取った。調製したLi<sub>2</sub>Oプレカーサー溶液 (S<sub>Lithia</sub>) 中のLi<sup>+</sup>濃度は、0.30 mmol g<sup>-1</sup>である。S<sub>Alumina</sub> と S<sub>Lithia</sub> を質量比2:1で混合して10分間攪拌した。調製した混合プレカーサー溶液 S<sub>Mix</sub> は、Li<sup>+</sup>/Al<sup>3+</sup> = 0.75とした。

S<sub>LMO</sub> を3 g量り取りエタノール2 gと混合、希釈して金属イオン濃度を0.30 mmol g<sup>-1</sup>とした。この溶液をS'<sub>LMO</sub>とする。

### 2.3 薄膜形成

活物質薄膜のプレカーサー溶液は、いずれも1st: 500 rpm-5 s, 2nd: 2000 rpm-30 sの2段階スピコート法で塗布してプレカーサー膜を形成した。

20 × 33 mm<sup>2</sup> の FTO ガラス基板を、FTO の露出面積が 20 × 20 mm<sup>2</sup> になるように、基板長辺の両端を 10 mm と 3 mm 幅でマスクングした。マスクングした FTO ガラス基板に、S<sub>LMO</sub> を 50 μL 滴下してスピコートした。その後、FTO ガラス基板からマスクングテープを取り除いて空气中 70°C で 10 分間乾燥し、予め 500°C に加熱したマッフル炉中で乾燥プレカーサー膜を 30 分間熱処理し、LMO 薄膜 (F<sub>LMO</sub>) を形成した。また、負極のアナターゼ薄膜は、市販のチタニアプレカーサー溶液で得たプレカーサー膜を同条件で塗布、乾燥して熱処理した。形成した膜を F<sub>Titania</sub> とする。

100 × 100 mm<sup>2</sup> の FTO ガラス基板を、露出面積が 100 × 90 mm<sup>2</sup> になるように、基板の両端を 7 mm と 3 mm 幅でマスクングした。マスクングした FTO ガラス基板に、調製した S<sub>LMO</sub> を 1130 μL 滴下し、上述と同様にスピコートした。得られたプレカーサー膜を 70°C で 10 分間乾燥後、500°C で 30 分間保持した。その後マッフル炉内の温度が 100°C になるまで静置して LMO 薄膜 (F<sub>c</sub>; Cathode 側活物質膜) を形成した。また、負極用に、市販のチタニアプレカーサー溶液を同条件で塗布、乾燥後に熱処理してアナターゼ薄膜 (F<sub>A</sub>; Anode 側活物質膜) を形成した。これら形成した F<sub>c</sub> と F<sub>A</sub> を X 等分 (X = 2, 3) して、それぞれ F<sub>CX</sub>, F<sub>AX</sub> とした。

50 × 50 mm<sup>2</sup> の FTO ガラス基板を、FTO の露出面積が 50 × 40 mm<sup>2</sup> になるように、基板長辺の一端を 10 mm 幅でマスクングした。マスクングした FTO ガラス基板に、調製した S'<sub>LMO</sub> を 500 μL 滴下し、スピコートした。その後、FTO ガラス基板からマスクングテープを取り除き、空气中 70°C で 10 分間乾燥した。得られたプレカーサー膜を予め 525°C に昇温したマッフル炉内で 1 時間熱処理した。この工程を 2 回繰り返して、成膜面積 50 × 40 mm<sup>2</sup> の LMO の 2 層膜 (F'<sub>LMO</sub>) を形成した。また、負極のアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 薄膜は、市販のチタニアプレカーサー膜を成膜面積が 50 × 40 mm<sup>2</sup> となるように同条件で塗布、乾燥して熱処理した。形成した膜を F'<sub>Titania</sub> とする。

## 2. 4 サイズの異なる PV-LIB デバイスの作製

同サイズの LMO 膜とアナターゼ膜を次のようにアッセンブルしてデバイス化した。形成した LMO 膜の 3 辺に紫外線硬化性樹脂を塗り、アナターゼ膜と重ね合わせた。このとき、両膜間に 0.2 mm の空隙ができるように、一辺にテフロンシート 2 枚を重ねて挿入した。紫外光ランプを用いて紫外光 (8 mW cm<sup>-2</sup> at 365 nm) を 30 分間照射し、紫外線硬化性樹脂を硬化させた。紫外線硬化性樹脂を塗っていない 1 辺からテフロンシートを取り外し、1 mol L<sup>-1</sup> の LiPF<sub>6</sub> 溶液 (溶媒; 体積比 1 : 1 の炭酸エチレンと炭酸ジメチル) を注入した。電解液を注入した 1 辺に紫外線硬化性樹脂を塗って電解液を封止し、FTO ガラス基板表面に付着した電解液を拭き取った。紫外線硬化性樹脂を紫外光で 30 分間照射して硬化させてデバイスとした。F<sub>LMO</sub> と F<sub>Titania</sub>, F<sub>c</sub> と F<sub>A</sub>, F<sub>C2</sub> と F<sub>A2</sub>, F<sub>C3</sub> と F<sub>A3</sub>

の各組合せで形成したデバイスをそれぞれ **D**, **D1**, **D2**, **D3** とした。**D1**, **D2**, **D3** の薄膜形成の手順を Fig. 2(a) にまとめた。

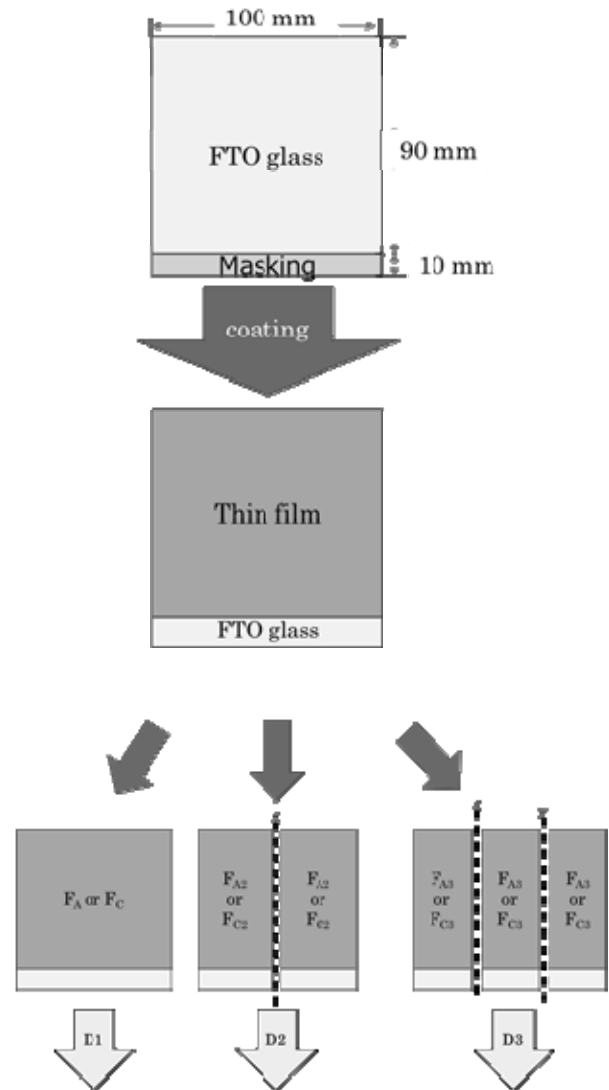


Fig. 2(a) Fabrication of thin films with different sizes for assembling to **D1**, **D2**, **D3**.

次に、F'<sub>LMO</sub> の LMO 薄膜を成膜していない部分を耐熱テープでマスクングし、予め 65°C に熱したホットプレート上に膜面を上にして置き、F'<sub>LMO</sub> に S<sub>Mix</sub> を 2700 μL 滴下して 30 分間静置した。F'<sub>LMO</sub> から耐熱テープを取り除き、膜面が向かい合うように上から F'<sub>Titania</sub> を重ね、F'<sub>Titania</sub> の上から重りで 3 N の力をかけて 30 分間静置した。接着した F'<sub>LMO</sub> と F'<sub>Titania</sub> を放冷し、接着した 4 辺に紫外線硬化性樹脂を塗った後、紫外光ランプを用いて紫外光 (強度は前述と同一) を 10 分間照射して、紫外線硬化性樹脂を硬化させた。ここで作製したアルミニウム錯体電解質 (以下、錯体電解質という) を用いたデバイスを **D4** とする。

Fig. 2(b) に **D4** に用いた薄膜の形成手順をまとめて図示した。



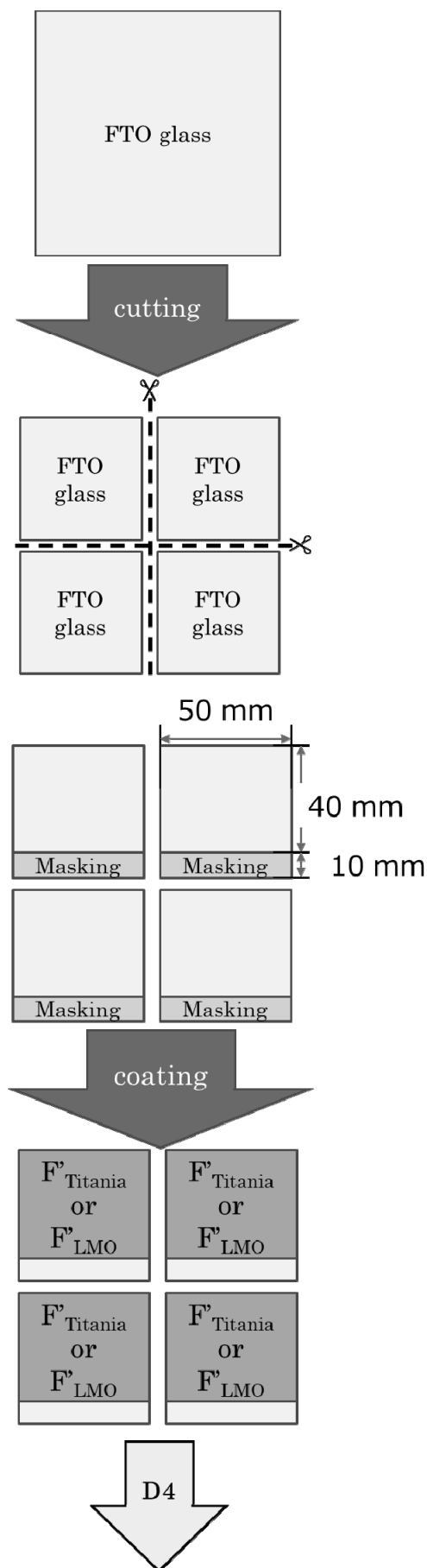


Fig. 2(b) Fabrication of thin films for **D4** with using a novel electrolytic solid consisted of Al complex.

## 2. 5 薄膜の結晶構造同定と膜厚測定

$F_C$  と  $F_A$  の回折パターンを X 線回折装置 SmartLab (Rigaku) で測定した。X 線は  $200\text{ kV} \times 45\text{ mA}$  のエネルギーで発生させた  $\text{Cu-K}\alpha$  線を用いた。 $\text{Cu-K}\alpha$  線は、単色光化および平行ビーム化した。連続スキャンの XRD パターンは、先行研究と同様に入射角を  $0.3^\circ$ 、 $2\theta$  範囲を  $10-80^\circ$ 、ステップ幅は  $0.05^\circ$ 、スキャン速度を  $5^\circ\text{ min}^{-1}$  で測定した。XRD パターンは、附属ソフトウェア PDXL (Rigaku) により解析した。各ピークの実測値を ICDD カードの  $2\theta$  値と比較して、膜の結晶構造と面指数を決定した。

触針段差計 Dektak-3a を用いて、 $F_C$  と  $F_A$  の膜厚を測定した。測定条件は、測定距離  $3000\text{ }\mu\text{m}$ 、測定速度  $15\text{ s}$ 、データ点数  $600$ 、測定レンジ  $65.5\text{ }\mu\text{m}$  で測定した。

## 2. 6 デバイス D の I-V 測定

デバイス **D** を電子計測器 (ADCMT) に接続して回路を組み立て、I-V 特性を測定した。スタート電圧は  $1500\text{ mV}$ 、ストップ電圧を  $-200\text{ mV}$  とし、擬似太陽光の照射有無による計 2 種類の条件下で測定した。擬似太陽光は、 $100\text{ mW cm}^{-2}$  のソーラーシミュレータ (ASAHI spectra) とロッドレンズを用いて照射し、ステップ電圧を  $1\text{ mV}$ 、制限電流を  $500\text{ mA}$ 、保持時間  $0.1\text{ s}$  とした。

## 2. 7 ステンレス電極を用いた電解水溶液の電解電圧測定

H 型電気分解セルに  $\text{NaOH}$  水溶液 (質量パーセント濃度  $30\%$ ) を注ぎ入れ、浸漬深さが  $14.5\text{ cm}$  となるようにステンレス電極 (SUS203,  $5\text{ mm}\phi$ 、以下、電解用電極という) を差し込んだ。電解用電極に直流安定化電源とデジタルマルチメータを接続した。電解用電極への印加電圧が  $1.00\text{ V}$  となるように直流安定化電源で調節して電流値を測定し、印加を  $10$  分間続けたときの水素発生量をセルの目盛りで測定した。同様に、印加電圧 ( $\text{V}$ ) を  $1.20, 1.40, 1.60, 1.65, 1.70, 1.80, 1.90, 2.00$  とし、 $1.00\text{ V}$  電圧印加時と同様に、電流値と水素発生量を測定した。

## 2. 8 有機電解液を用いた PV-LIB による水の光分解

前項の H 型電気分解セル中の電解用電極に **D** を接続し、**D** のアノード側ガラス表面から紫外光 ( $16\text{ mW cm}^{-2}$  at  $365\text{ nm}$ ) を  $90$  分間照射し、電解用電極上で発生した気体量を測定した。また、光照射直後と  $90$  分間照射時の電解用電極間に掛かる電圧と、回路に直列に接続した  $1\text{ }\Omega$  の抵抗に掛かる電圧も計測した。

また、Fig. 3 に示すように **D1** を電解電極に接続し、上記と同じ強度の紫外光を **D1** に  $90$  分間照射し、**D** と同様に電解電極間に掛かる電圧と、回路に直列に接続した  $1\text{ }\Omega$  の抵抗に掛かる電圧を計測した。

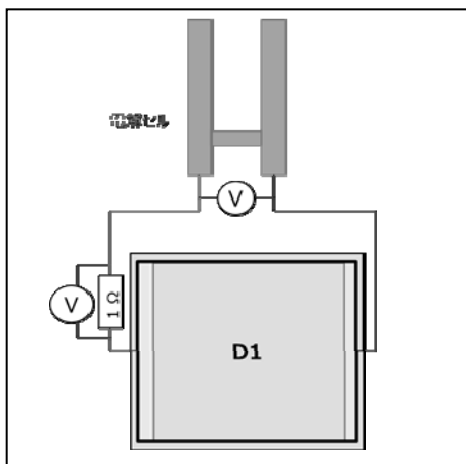


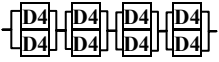
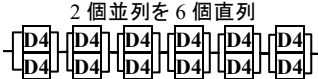


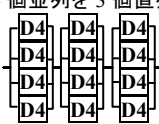
Fig. 3 Schematic representation of experimental system using PV-LIB devices.

2 個の **D2**, または 3 個の **D3** をそれぞれ直列に接続して、それらに電解用電極を接続し、同様に紫外光を 90 分間照射して電解用電極に掛かる電圧と、回路に直列に接続した  $1\ \Omega$  の抵抗に掛かる電圧を計測した。また、**D1** への紫外光照射でデバイスのアノード側に接続した電解用電極から発生した気体を検知管で定性分析した。

### 2. 9 錯体電解質を用いた PV-LIB による水の完全光分解とデバイスの透過率変化

**D4** の 2~6 個を並列または直列に接続した。接続したデバイス群をさらに、並列または直列に接続して計 5 種類の光起電モジュールを作製した (Table 1)。

Table 1 Connection modes of the device **D4** in each module.

モジュール	接続方法	D4 の総数
M1	2 個並列を 4 個直列 	8
M2	2 個並列を 6 個直列 	12
M3	6 個並列を 2 個直列 	12
M4	4 個直列を 3 個並列 	12
M5	4 個並列を 3 個直列 	12

各モジュールを Fig. 4 に示すように電解用電極に接続し、電圧計 (IWATSU) を並列に接続した。本実験では、電解用電極を、ステンレス電極 (SUS203) から白金担持チタン電極に変えた。

各モジュールを構成するデバイスの内 7 個ずつを選択し、各デバイスの受光部分中央を対象に実験前の透過率を測定した。測定には、可視紫外分光光度計 (Shimadzu) を用い、リファレンスは空気とした。その後、モジュールに前項と同じ強度の紫外光を照射し、90 分間で発生した気体の体積を電気分解セルの目盛で測定した。この光分解実験を 5 種類のモジュールで実施した。また、光照射実験終了後に、再度デバイスの受光部分中央の透過率を同条件で測定した。

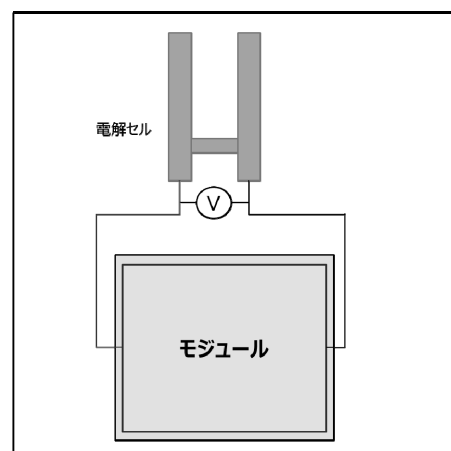


Fig. 4 Schematic representation of experimental system using module.

## 3. 結果および考察

### 3. 1 薄膜の結晶構造と膜厚

Fc の XRD パターンを Fig. 5 に示した。Fc の XRD パターンは、ICDD カード No. 01-084-1634 の単斜晶系  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  に帰属できる特徴的な 2 本のピークを示した。また、Fc の膜厚は  $80\ \text{nm} \pm 10\ \text{nm}$  だった。

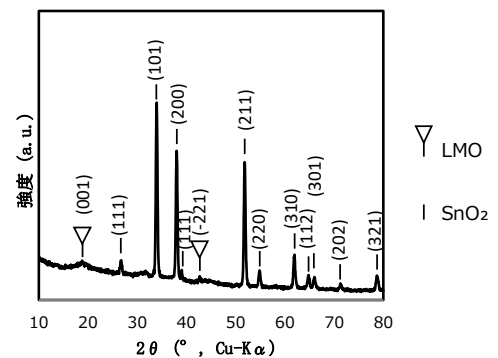


Fig. 5 XRD pattern of Fc thin film.

F<sub>A</sub> の XRD パターンを Fig. 6 に示した。F<sub>A</sub> の XRD パタ

ーンは、ICDD カード No. 01-070-7348 の正方晶系アナターゼに帰属できる7本のピークを示した。また、F<sub>A</sub>の膜厚は 120 nm ± 20 nm だった。

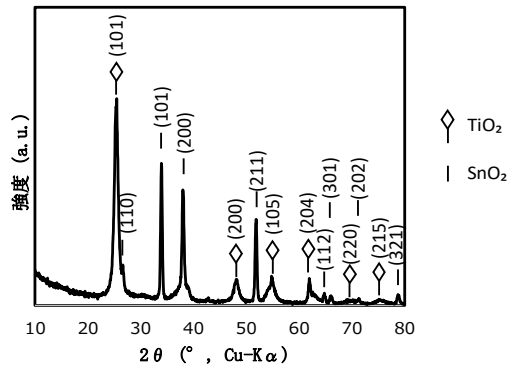


Fig. 6 XRD pattern of F<sub>A</sub> thin film.

Fig. 5 と Fig. 6 において、FTO 基板を構成する SnO<sub>2</sub> の結晶構造 (正方晶系) は、ICDD カード 01-071-0652 を参照した。これらより、薄膜の面積に寄らず、目的の活物質薄膜を形成できたことが分かった。

### 3. 2 作製したデバイスの外観

有機電解液を用いた **D**, **D1**, **D2**, **D3** および錯体電解質を用いた **D4** の写真を Fig. 7~11 に示した。いずれも高い透明性を示した。

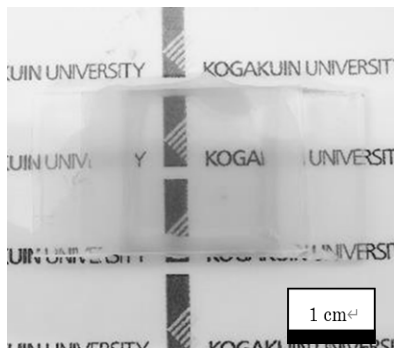


Fig. 7 Photograph of **D**

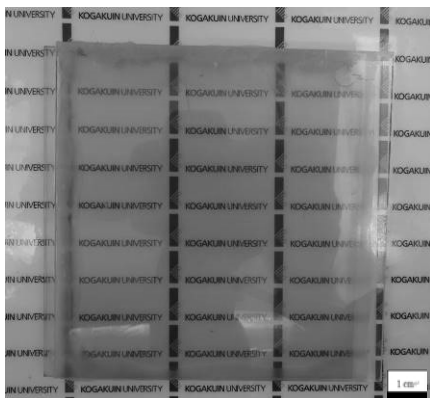


Fig. 8 Photograph of **D1**

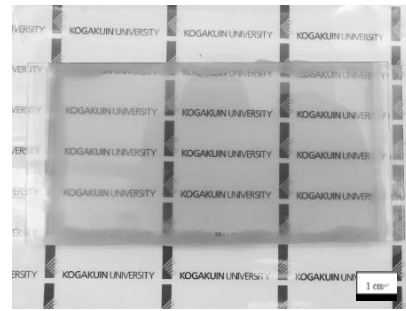


Fig. 9 Photograph of **D2**

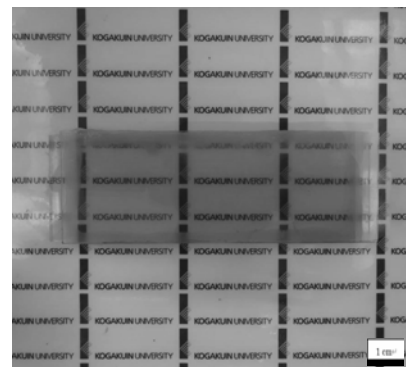


Fig. 10 Photograph of **D3**

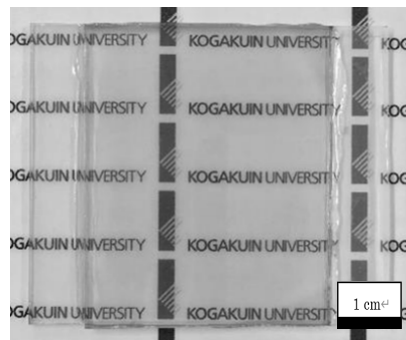
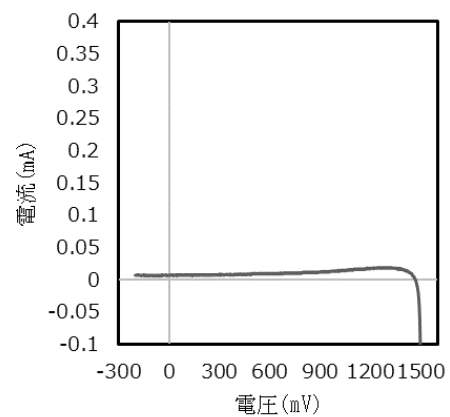


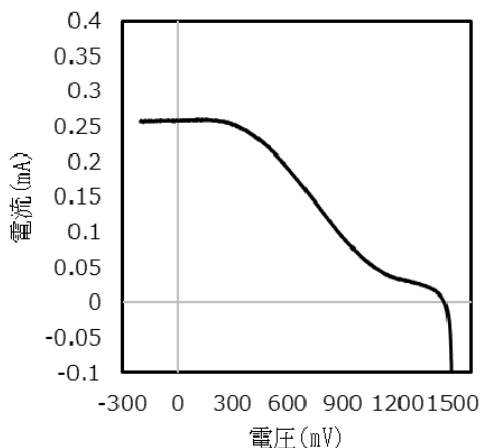
Fig. 11 Photograph of **D4**

### 3. 3 PV-LIB の I-V 特性

**D** について、暗所中と 1-sun 疑似太陽光照射中に得られた I-V 曲線をそれぞれ Fig. 12(a), 12(b) に示した。



(a) I-V curve of **D** under dark conditions.



(b) I-V curve of **D** during 1-sun light irradiation.

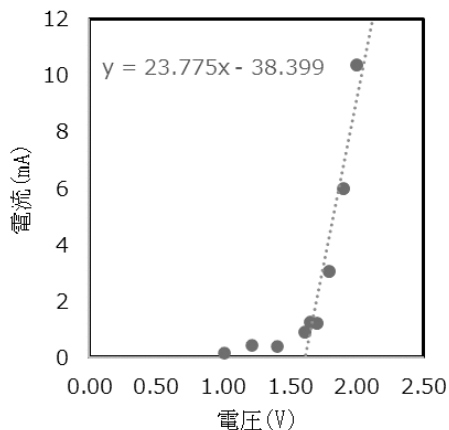
Fig. 12 The I-V curves of the device **D**, (a) under dark conditions and (b) during 1-sun light irradiation.

Fig. 12(a) が示すように、暗所下でデバイスに電圧を印加しても電流は流れず、ダイオードの静特性を示した。

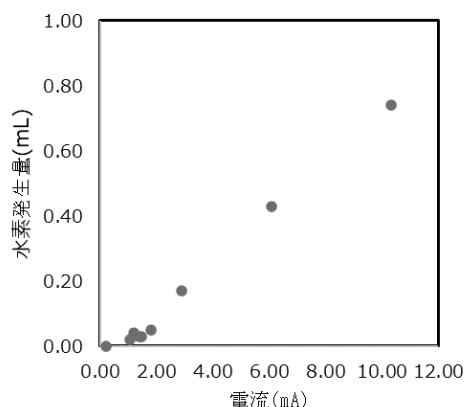
一方で、デバイスに擬似太陽光を照射すると、短絡電流が 0.26 mA、開放電圧が 1.46 V で、変換効率 0.11% を示した。この I-V 曲線は、1500 mV から 1200 mV と 300 mV 以下の電圧で電流値が平衡となった。これは、低電圧の印加時は太陽電池と同様に動作する一方で、高電圧印加時はリチウムの移動に伴う充電反応が同時に起こるためと考えられる。

### 3. 2 NaOH 水溶液の分解電位測定結果

Fig. 13 に、30%NaOH 水溶液を電解質溶液として、電解用電極である SUS 電極に、(a) 外部電源から印加した電圧と電流値の関係と、(b) 電流値と陰極側での水素発生量の関係を示した。



(a) The relationship between current and voltage observed by using the electrolysis system and an external power supply.



(b) The relationship between current and generated hydrogen volume (mL) by using the electrolysis system and an external power supply.

Fig. 13 The electrolysis of 30% NaOH aqueous solution on SUS electrodes by using an external power supply.

水が完全分解する理論電圧は、1.23 V である。今回の構成では、1.0 V の電圧印加で電流が観測され始め、理論電圧よりも 0.2 V 低い電圧で陰極上で水素が発生したことが分かる (Fig. 13(a))。また、1.6 V 以上の印加電圧で急激に電流値が増加して、酸素発生時の過電圧を超えた結果、酸素が発生し始めたことを示している (3)。また、Fig. 13(b)より、電流値と水素の発生量が正比例の関係になるファラデーの法則に則って電気分解したことが分かる。すなわち、本研究で用いた NaOH 水溶液では、酸素発生に要する過電圧の 1.6 V を超える電圧印加により、水が完全に分解されることが分かった。さらに、酸素が発生し始める時点で、水の分解反応が急激に促進された。この基本的性質は、光照射によって PV-LIB が発生すべき電圧を考慮する際に有用だった。

### 3. 4 有機電解液を用いた PV-LIB による水の光分解

NaOH 水溶液を入れた電解用電極に **D** を接続した。**D** に 90 分間紫外光を照射すると、電極間の電圧は、開始時の 0.75 V から 0.53 V まで低下し、電流値も 0.1 mA から 0 mA に低下して、両極上で気体は発生しなかった。

同様に **D** の代わりに **D1** を接続し、90 分間紫外光を照射したところ、陰極から気体が発生した。発生した気体を定性分析したところ、水素だった。**D1** の代わりに **D2** または **D3** を接続して、同様に 90 分間紫外光を照射したときの結果を Table 2 にまとめた。Table 2 には電極間の電圧、直列に接続した 1 Ω の抵抗に掛かる電圧から算出した電流値、および陰極上で発生した水素の体積を記載した。いずれも、電極間の電圧と電流の値は、デバイスの接続と同時に徐々に低下した。このため、開始時と 90 分後の電圧と電流の各値を共に記載した。なお、いずれも陽極上で気体は発生しなかった。

Table 2 Voltage, current and the amount of generated hydrogen during the light irradiation

デバイス	電極間電圧 (V)	電流(mA)	気体発生量(μL)
D1	1.12 → 1.03	0.3 → 0.1	50
D2	1.20 → 0.95	0.5 → 0.1	40
D3	1.09 → 0.89	0.4 → 0.1	10

D1, D2 を 2 個, D3 を 3 個それぞれに光を照射したとき, いずれも電圧は 1.60 V 以下だった。また, D2 を 2 つ直列に接続した時の電圧は 1.2 V で, 直列に接続しても 1.6 V 以上の電圧に達しなかった。

この実験において, 光照射によってデバイスに与えたエネルギーに対して発生した水素の量から算出される化学エネルギーを比較しエネルギー変換効率を試算した。光エネルギー  $E_0$  と化学エネルギー  $E_c$  をそれぞれ以下のように定義する。

$$E_0 [J] = S [W \text{ cm}^{-2}] \times A [\text{cm}^2] \times T [s] \quad (1)$$

$$E_c [J] = G^\circ [J \text{ mol}^{-1}] \times V [L] / 22.4 [L \text{ mol}^{-1}] \quad (2)$$

また,  $S$  は入射光した紫外線の強度,  $A$  はデバイスの受光面積,  $T$  は光を照射した時間である。また,  $G^\circ$  は水の標準ギブス自由エネルギーで,  $V$  は発生した水素の体積である。

式 (1) より, 最も水素が発生した D1 での水の光分解実験における光エネルギーは,

$$\begin{aligned} E_0 [J] &= S [W \text{ cm}^{-2}] \times A [\text{cm}^2] \times T [s] \\ E_0 &= 16 \times 10^{-3} \times 90 \times 5400 \\ E_0 &= 7.8 \times 10^3 \end{aligned}$$

次に, 式 (2) より, D1 での水の光分解実験において水素発生量から化学エネルギーを算出すると

$$\begin{aligned} E_c [J] &= G^\circ [J \text{ mol}^{-1}] \times V [L] / 22.4 [L \text{ mol}^{-1}] \\ E_c &= 237 \times 10^3 \times 50 \times 10^{-6} / 22.4 \\ E_c &= 5.3 \times 10^{-1} \end{aligned}$$

となり,  $E_0$  と  $E_c$  の比を求めると,

$$\begin{aligned} E_c / E_0 [\%] &= 100 \times 5.3 \times 10^{-1} / 7.8 \times 10^3 \\ E_c / E_0 &= 6.8 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

算出した  $E_c$  と  $E_0$  の結果から, 本実験で使用した D1 デバイス 1 個を電気分解セルに接続した場合のエネルギー変換効率は  $10^{-3}\%$  だった。

Table 2 より, D1, D2 を 2 つ直列と D3 を 3 つ直列に接続した場合を比較すると, 初期電圧は D2 を 2 つ直列にした場合が最も高かった。また, 電圧の降下幅は直列にする数を増やすほど増加した。このことから, D1 が, 他の 2 つよりも長い時間 1.0 V を超えた電圧を電極に与えていたため, 水素の発生量が最も多かったと考えられる。

以上の結果から, 本研究で有機電解液を用いるデバイスは, 紫外光照射によって NaOH 水溶液から水素を発生させる機能をもつことが確認できた。また, 水素の発生量は, デバイスの面積と接続方法に依存した。

### 3. 5 錯体電解質を用いた PV-LIB による水の完全光分解

M1, M3, M5 による水の完全光分解において, 電解電極間で計測された電圧値の時間変化を, Fig. 14, Fig. 15 と Fig. 16 に示した。

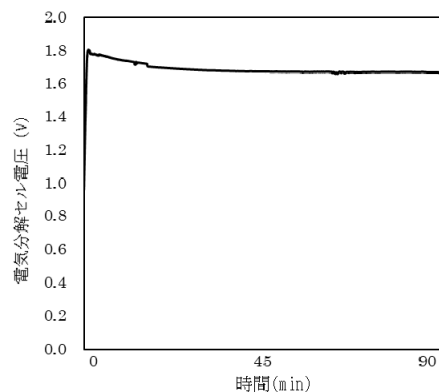


Fig. 14 Time dependence of voltage between both electrodes using M1 module during light irradiation.

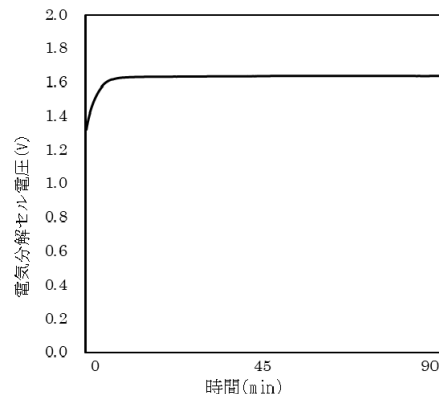


Fig. 15 Time dependence of voltage between both electrodes using M3 module during light irradiation.

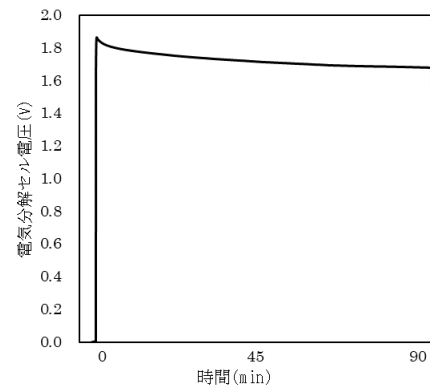


Fig. 16 Time dependence of voltage between both electrodes using M5 module during light irradiation.

Fig. 14, Fig. 15, Fig. 16 から, M1, M3, M5 はいずれ



も 1.6 V 以上の電圧が電解電極間に発生したことが分かる。電圧が 1.6 V を超えた後は、ほぼ一定値で推移することも分かった。Fig. 17 には、光分解実験前後の M5 内の一つのデバイスの写真を示した。

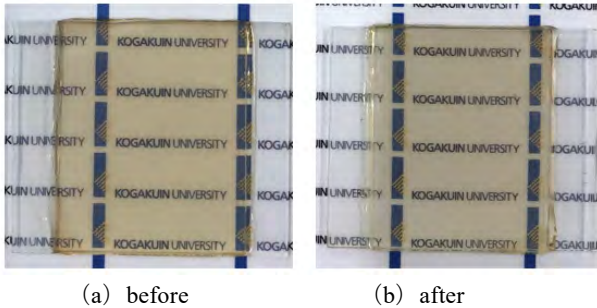
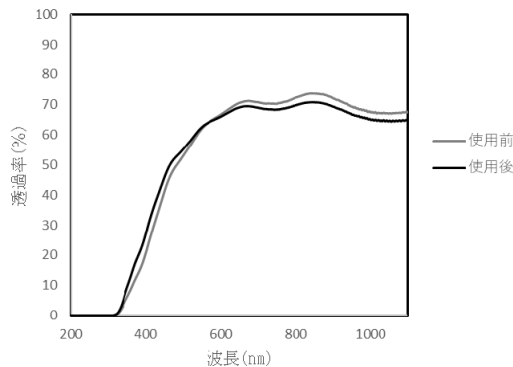
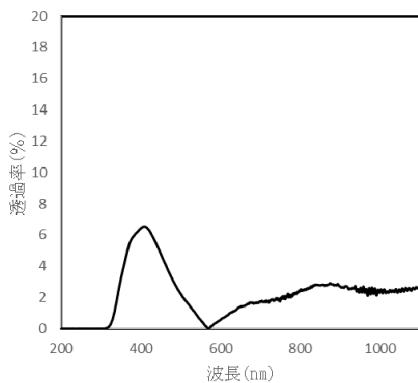


Fig. 17 Appearance change of a device in the M5 module, (a) before and (b) after photolysis.

Fig. 18 と Fig. 19 には、M4 と M5 で用いた 7 つずつのデバイス中央部について測定した実験前後の平均透過率スペクトルと、実験前後の透過率の差（絶対値）スペクトルを示した。両差スペクトルから明らかなように、モジュールを構成するデバイスの透過率は、照射によっていずれも 400 nm を中心に減少し、淡色化する目視による観察と一致した。

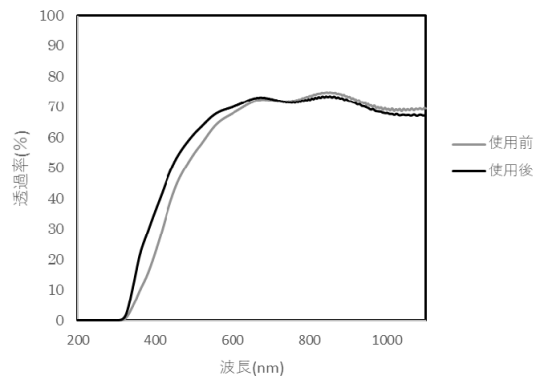


(a) Transmittance spectra before and after photolysis.

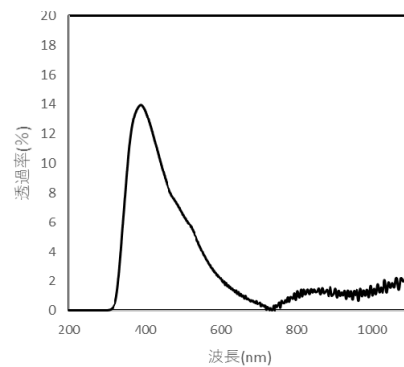


(b) Difference spectrum of the transmittance spectra.

Fig. 18 Transmittance changes of the device, M4, after photolysis.



(a) Transmittance spectra before and after photolysis.



(b) Difference spectrum of the transmittance spectra.

Fig. 19 Transmittance changes of the device, M4, after photolysis.

各モジュールへの 90 分間の紫外光照射による水の光分解の結果とデバイスの変化を Table 3 にまとめた。

Table 3 Amount of generated gas by photolysis and transmittance change of devices using five modules.

モジュール	総受光面積 (cm <sup>2</sup> )	水素発生量 (μL) 酸素発生量 (μL)	実験前後での透過率の最大差 (%)
M1	160	50 20	16
M2	240	58 22	18
M3	240	0 0	17
M4	240	36 18	7
M5	240	110 55	13

このように、M3 を除いて、複数個の D4 を接続したモジュールに紫外光を照射したことにより、電気分解セルの両極から気体が発生した。また、気体の発生量は、モジュールの接続方法に依存した。

M1 より M2 の気体発生量は約 1.2 倍増加し、モジュール内の D4 の数を増やして受光面積を拡大する有効性が示唆された。

唯一気体が発生しなかった M3 を電解用電極に接続した直後の電圧は 1.4 V で、照射時間経過に伴って約 1.6 V に収束した。M3 以外の 4 種類のモジュールでは、電解用電極と接続した直後の電圧は、1.6 V を超えていた。この事実は、水を完全光分解するためには、電解用電極に接続したモジュールへの照射した直後に、電圧が 1.6 V を超える必要があることを示している。このように、D4 デバイス群の接続には、照射初期に発生電圧を高める必要性が分かった。なお、M3 のみは、並列にした 6 個の D4 からなるデバイス群を 2 つ直列に接続した。

M5 は、気体が発生した 4 種類のモジュール中で発生量が最大で、最低量だった M4 と受光総面積は同一である。両者の相違は、M5 が直列にしたデバイス群を並列にしたモジュールであり、M4 は並列のデバイス群を直列にした点である。以上のように、デバイスを接続してモジュール化する方法について、上記の M1~M3 に関する知見と併せて、重要な要素が明らかとなった。

このように、本研究のモジュールを、NaOH 水溶液に浸漬した白金担持チタン電極に接続すると、外部バイアスを与えることなく、照射のみで水素と酸素を同時に発生させる水の完全分解が実現した。各デバイスにおいて光に応答するのは、負極のチタニア薄膜である。白金を対極にチタニア単結晶への照射による水の完全分解は本多・藤嶋効果として著名であるものの、両極間に外部バイアスを印加する必要がある (9)。本研究は、チタニア薄膜を受光電極として PV-LIB 化することにより、光励起で発生したチタニアの電荷を一定方向にのみ自動的に輸送して水分解に利用できることを明らかにした。なお最近、外部バイアスを用いることなく、光励起電荷の異方的な移動の結果として、特定の結晶面に貴金属微粒子を選択的に担持した酸化物単結晶によって、水素と酸素を異なる結晶面から発生させる例はあるが、発生気体の分離が依然として課題と言える (10)。

#### 4. 結言

分子プレカーサー法で形成した LMO 薄膜とチタニア薄膜を電極活物質とする PV-LIB を 2 種類作製した。一つはリチウムイオンを含む有機電解液を利用したデバイスで、他方は初めての試みとしてリチウムイオンを含む錯体電解質膜を用いたデバイスである。

本研究では、先ず前者のデバイスを NaOH 水溶液に浸漬したステンレス電極に接続し、照射で陰極ステンレス上に水素を発生させる基本的な PV-LIB の性質を明らかにした。また、活物質面積を拡大した結晶性薄膜をもつデバイスも形成し、本成膜法の優れた特徴を示した。デバイスへの照射紫外光のエネルギーに対する発生水素の体積から、その変換効率も検討した。

さらに、全固体化に向けて錯体電解質膜を開発した。その膜を用いた PV-LIB を複数個接続して光起電モジュールを作成して同様な水分解を試みた結果、電気分解セ

ル中の陽極から酸素を同時に発生させることが可能だった。気体の発生量が、デバイスの接続方法に大きく依存することも分かった。一方で、モジュールを形成したデバイスは、90 分間程度の反応で淡色化し、正極活物質の LMO の一部が接する錯体電解質と反応したことが推定された。今後は、LMO が反応しない化合物のみからなる固体電解質膜の利用とチタニアの内部抵抗低減を検討し、このシステムによる効率的な水の光分解を試みる。

#### 謝辞

本研究は、工学院大学工学研究科電気電子工学専攻修士課程の青地和馬氏と化学応用学専攻博士後期課程の諏訪園豊氏が実験者として貢献したことを記して感謝する。

#### 参考文献

- (1) NEDO, 「再生可能エネルギー技術白書」第9章, pp. 6-7 (2013).
- (2) M. Shioji, "Prospects of Hydrogen Energy Society," 日本燃焼学会誌, Vol. 61, No. 195, pp. 10-14 (2019).
- (3) K. Sayama and Y. Miishi, "Research and development of solar hydrogen production," *Synthesiology*, Vol. 7, No. 2, pp. 81-92 (2014).
- (4) 内閣府「第5期科学技術基本計画」pp. 16-17. (2016).
- (5) H. Nagai and M. Sato, "Heat Treatment in Molecular Precursor Method for Fabricating Metal Oxide Thin Films", *InTech*, (2012) Ch. 13 pp. 297-322.
- (6) H. Nagai, T. Suzuki, Y. Takahashi, and M. Sato, "Photovoltaic lithium-ion battery fabricated by molecular precursor method," *Funct. Mater. Lett.*, Vol. 9, No. 3, pp. 4-7 (2016).
- (7) R. Kanno, "Crystal Structure and Properties of Materials for Lithium Battery," 日本結晶学会誌, Vol. 40, pp. 262-271 (1998).
- (8) Y. Suwazono, H. Nagai, and M. Sato, "Photovoltaic lithium-ion Battery with Layer-Structured  $\text{Li}_2\text{Mn}^{\text{III}}_{0.2}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.8}\text{O}_{2.9}$  thin film chemically fabricated for cathodic active material," *Energies*, Vol. 13, No. 6, 1486 (2020).
- (9) A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, Vol. 238, pp. 37-38 (1972).
- (10) T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nanadal, K. Seki, T. Hisatomi, K. Domen, "Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity" *Nature*, 581, pp. 411-414 (2020).

## 環境調和型ナノファイバーを複合化した新規空気清浄用フィルタの開発

工学院大学 環境化学科 中山良一

工学院大学 環境化学科 並木則和

Evaluation of particle collection performance of  
filter media composed of chitosan nanofibers and base support media

Ryoichi Nakayama, Department of Environmental Chemistry and Chemical Engineering  
Norikazu Namiki, Department of Environmental Chemistry and Chemical Engineering

**ABSTRACT** : Nano-fibers with a fiber size less than 100 nm have been gradually applied to various sorts of industrial fields, especially air filtration as alternative of air filter media, as the microfabrication technology of polymeric fibers progresses. Chitosan based nano-fibrous filter media would offer a unique advantages of using physical and chemical mechanisms. In the present study, we evaluated the pressure drop and the particle collection performance of chitosan nanofibers media by comparing that of electret filter. The pressure drop across chitosan nanofiber media decreased with increasing the amount of chitosan nanofibers on the PET non-woven. In addition, it was found that chitosan nanofiber media with a high sheet weight ( $W_s=6.0 \text{ g/m}^2$ ) had the similar performance index compared to electret filter media.

### 1. 研究の背景

近年、中国から飛散する微粒子 PM2.5 の濃度の上昇に伴い、我が国では室内の空気清浄ならびにエアフィルタを用いた空気中の微粒子の分離操作の重要性が増している。また、世界保健機構は、世界人口の 90% は清浄な空気を吸うことができない環境で生活しており、毎年 700 万人は大気汚染が原因で亡くなっていると報告している。そのため、粒子汚染物質や微生物が除去可能な高性能な空気浄化フィルタの開発が求められている。最近では、高分子繊維の微細化技術の発展に伴い、繊維径が数百ナノメートルの幅をもつ高分子ナノファイバーがエアフィルタに代わる材料として期待されている。近年では、生体由来のナノファイバーが注目されており、その一つに、カニやエビなどの甲殻類の殻に含まれるキチンを脱アセチル化して得られるキトサン (Fig. 1) を原料としたキトサンナノファイバーがある。キトサンナノファイバーは、分子構造にアミノ基を有した特徴をもっている。

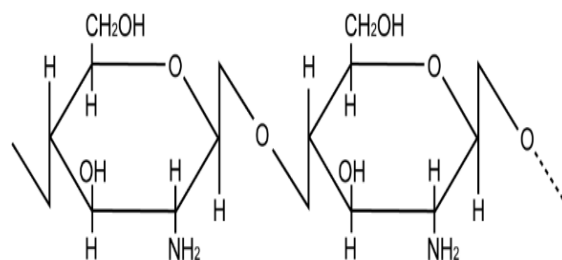


Fig. 1 Structural formula of Chitosan.

本研究は、環境適応性に優れた生体高分子由来のナノファイバーのエアフィルタ用材としての可能性を探索することを目的として、中性能フィルタ用材上にキトサンナノファイバーを担持した用材の透過性能（圧力損失と粒子透過率）を評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 キトサンナノファイバー濾材の調製と概要

ポリエチレンテレフタレート(PET)系の不織布を基材とし、所定濃度に調製したキトサンナノファイバー溶液を浸漬させた。その後、浸漬させた不織布を液体窒素により凍結させ、真空凍結乾燥機(東京理化器械;FDS-1000型)で $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $3.5\sim 4.0\text{ Pa}$ の条件下で24時間凍結乾燥させた。

Table 1に、本実験で使用したフィルタ濾材の仕様を示す。キトサンナノファイバー濾材は担持量の異なる3種類の濾材を使用した。また、参照濾材として市販のエレクトレットフィルタ濾材を用いた。

Table 1 Specification of test chitosan nanofiber filter media.

Media	Sheat weight, $W_s$ [ $\text{g}/\text{m}^2$ ]	Fiber diameter [nm]	Base material
Chitosan	0.5	—	PET non-woven fiber media (10 mm) $W_{sb}=18\text{ g}/\text{m}^2$
	3.0		
	6.0		
Electret filter	25	1900 (Melt blown polyolefin fiber)	Polyester fiber $d_f=38\text{ nm}$ , $W_{sb}=74\text{ g}/\text{m}^2$

### 2.2 粒子捕集性能評価の実験装置および方法

Fig. 2に、粒子捕集性能の評価実験装置を示す。本実験では、粒子径 $30\sim 100\text{ nm}$ の範囲の単分散の試験粒子を得るために、電気炉( $350\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、アズワン;TMF-330N)内に石英ボード(東京硝子器械;CB-2)に入れた $10\text{ g}$ の $\text{ZnCl}_2$ 粉末を加熱して冷却凝縮させることで、多分散の $\text{ZnCl}_2$ 粒子を発生させた。そして、発生させた $\text{ZnCl}_2$ 粒子を $241\text{Am}$ 放射線源により平衡帯電状態に荷電し、静電分級器であるDMAで分級した。次に、分級後に再度 $241\text{Am}$ により電荷中和を行った平衡帯電粒子を清浄空気により希釈し、面風速 $u$ を $0.025, 0.053$ および $0.1\text{ m}/\text{s}$ に変化させて、試験濾材を専用スペーサとともに充填したフィルタホルダ(有効径 $\phi 52$ )へこれらの粒子を導入した。そして、装填した試験濾材上流の入口粒子個数濃度 $C_i$ と濾材下流の出口粒子個数濃度 $C_o$ を、凝縮粒子計数器(CPC)を用いて測定し、両者の比( $C_o/C_i$ )より透過率 $P$ を算出した。

次に、圧力損失 $\Delta P$ の測定では、フィルタホルダの濾材設置部前後にある側面の開口に挿入されたチューブに接続された差圧測定器(MANOSTAR;W081)を用いて、面風速を変えて測定を行った。本研究では、各ナノファイバー濾材の捕集効率 $P$ と圧力損失 $\Delta P$ を同時に考慮して、濾材の性能を評価するために、性能評価指標 $I$  [ $\text{Pa}^{-1}$ ]を算出した。

$$I = (-\ln P) / \Delta P$$

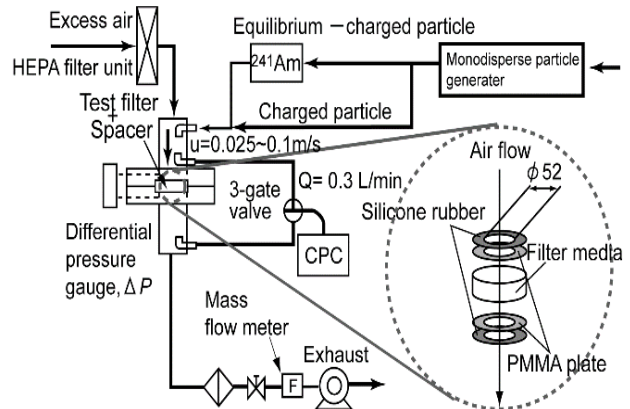
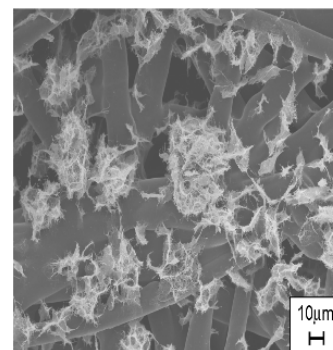


Fig. 2 Experimental set up for evaluating particle collection performance of test filter media.

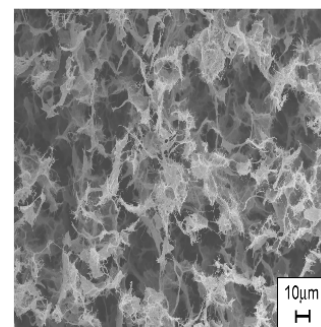
## 3. 実験結果および考察

### 3.1 試験濾材の構造観察

Fig. 3に、キトサンナノファイバー濾材のSEM写真を示す。図より、低担持量濾材では、ナノファイバー層の形成が不均一に分散しているのに対し、高担持量濾材では、PET基材を埋め尽くすほどのナノファイバー層が形成された。



(a)  $W_s=0.5\text{ g}/\text{m}^2$



(b)  $W_s=6.0\text{ g}/\text{m}^2$

Fig. 3 SEM photographs of nano-fiber filter media and other high-performance filter media ones.

### 3. 2 圧力損失特性

Fig. 4 に各濾材に関して、圧力損失  $\Delta P$  [Pa] と面風速  $u$  [m/s] の関係を示す。なお、比較対象として、エレクトレットフィルタ濾材の結果も載せている。図より、キトサンナノファイバーの担持量が多いほど圧力損失が高くなった。特に、 $W_s=6.0 \text{ g/m}^2$  のキトサンナノファイバー濾材では、エレクトレットフィルタと同程度の圧力損失を示した。

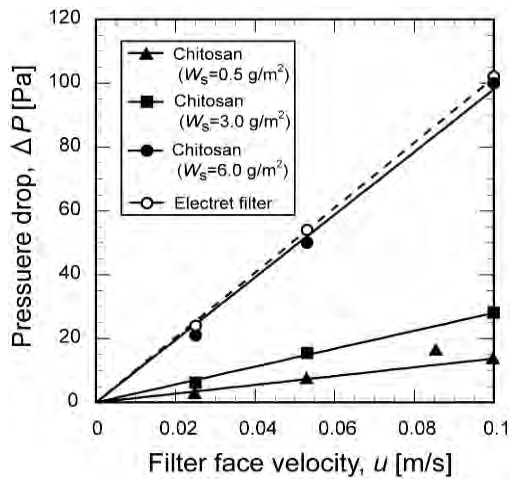


Fig. 4 Change in the pressure drop of various sorts of test filter media with filter face velocity.

### 3. 3 粒子特性の評価

Fig. 5 に各試験濾材を用いた時の平衡帯電粒子の透過率を示す。図より、平衡帯電粒子を用いた各試験濾材の透過率は、0.053 m/sにおいてエレクトレットフィルタ濾材<キトサンナノファイバー濾材の順に高くなった。キトサンナノファイバー濾材は、キトサンナノファイバーの担持量が多くなるほど透過率は低くなり、 $W_s=6.0 \text{ g/m}^2$  で急激に低下した。

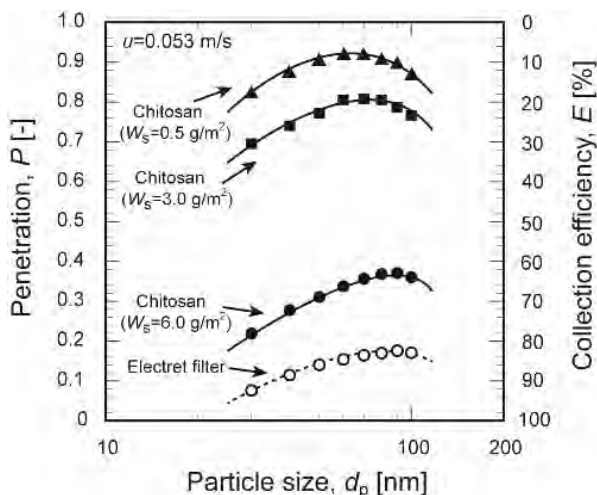


Fig. 5 Comparison of the fractional penetrations of various sorts of test filter media.

平衡帯電粒子を用いた場合の各濾材の MPPS (最大透過粒子径) における性能評価指標  $I (= -\ln P/\Delta P)$  の比較を Fig. 6 に示す。図より、キトサンナノファイバーの担持量  $W_s=6.0 \text{ g/m}^2$  の  $I$  が最も高くなった。これは、キトサンナノファイバーが低担持量の場合では、基材内部に対してナノファイバー層の形成が不均一であったためと考えられる。

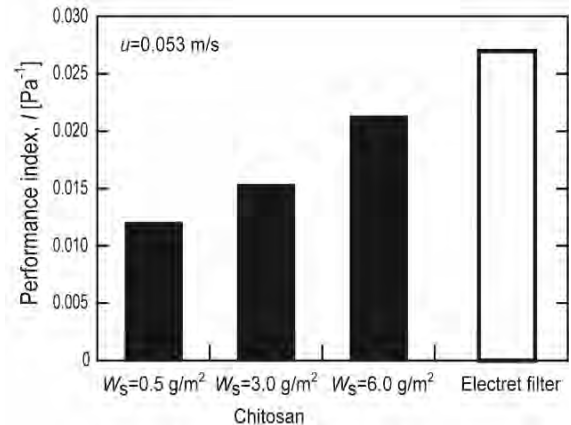


Fig. 6 Comparison of the performance indices of various sorts of test filter media.

## 4. 結言

本研究では、キトサンナノファイバーを担持した濾材の濾過性能を評価した。その結果、得られた知見を以下に示す。

- 1) 同じ面風速で比べると圧力損失は、キトサンナノファイバーの担持量の増大にともない、増加した。
- 2) 平衡帯電粒子の透過率は、担持量が  $W_s=6.0 \text{ g/m}^2$  で急激に低下した。
- 3) キトサンナノファイバーの担持量の増大による性能評価指標が高い値を示した。

最後に本研究の遂行にあたり総合研究所プロジェクトの研究助成を賜りましたことを篤く御礼申し上げます。



## 金属製膜による生体組織材料の再組織化促進技術の確立

工学院大学 教育推進機構 基礎・教養科 大家 溪

大阪工業大学 工学部 生命工学科 船本 誠一

東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 橋本 良秀

Establishment of technology to promote reorganization of  
biological tissue materials using metal thin film

Kei Oya , Division of Liberal Arts

**ABSTRACT** : The aim of this study is to promote the reorganization of decellularized tissue, which is one of the extracellular matrix components, via applying electrical muscle stimulation (EMS). In this study, titanium was sputter-deposited on the surface of decellularized tissue to impart electrical conductivity. In addition, EMS was given to myoblasts to investigate the effectiveness of EMS. Furthermore, myoblasts were injected into decellularized tissue by injection and then cultured for 2 weeks. As a result, it was observed that cell proliferation was promoted by the EMS. On the other hand, the promotion of reorganization could not be confirmed. It is considered that the injected cell number was not sufficient for reorganization.

### 1. はじめに

ヒトやブタなどから生体組織を採取し、物理的あるいは化学的な手法で組織内の細胞やウィルス、バクテリアを除去した成分を脱細胞化組織という<sup>1,2)</sup>。生体が免疫拒絶反応を起こす原因は細胞表面にあるため、脱細胞化によって得られた脱細胞化組織は、他人や他の動物に移植しても免疫拒絶反応が起こりにくくなる。脱細胞化組織の移植後は患部の周りの正常組織から正常な細胞が移動してきて再組織化し、生体機能が修復(再建)される。一方、脱細胞化組織を体内に埋植しても、再組織化には数か月以上の長期加療期間を要することが問題となっている。長期の入院加療は、患者への負担が大きく、さらに高齢者の場合、寝たきり状態が続くと痴呆に繋がってしまうリスクがあることから、患者自身の細胞が含まれた脱細胞化組織を早期に成熟させる技術の確立が求められている。

生体組織の再生促進に関わる技術はこれまでに数多く報告されているが、その一つの有効な方法が電気刺激(Electrical Muscle Stimulation; EMS)の付与である。<sup>3-5)</sup>実際に、理学療法の世界でも電気治療は選択肢の一つになっており、ケガや痛みを早期回復が期待できる微弱電流療法などが確立されている。一方、脱細胞化組織は導電性を有さないため、まずはこの組織に導電性を付与する必要がある。我々はこれまでに、多様な材料を原料として薄い膜を作製できるスパッタ技術により、金属のチタンを脱細胞化組織に製膜する技術を確立している。金属は導電性を有することから、スパッタ技術で金属を製膜することにより、脱細胞化組織に導電性を付与することが可能となる。

本研究では、スパッタ技術によって脱細胞化組織に金属薄膜を製膜することにより、EMSの付与が可能な脱細胞化組織を作製する。その後、細胞培養技術によって脱細胞化組織に細胞を浸潤させることにより、模擬的な組織再生材料を作製し、それに対してEMSを付与する。一連の研究の実施により、脱細胞化組織と細胞の再組織

化促進技術の確立を目指す。

これまで、スパッタ技術で脱細胞化組織に製膜したチタン薄膜は緻密性が低く、生体を模擬した溶液（生理食塩水など）に浸漬すると、薄膜のごく一部が剥がれ落ちてしまうという問題を抱えていた。これまでのスパッタでは直流電源を用いて製膜を行っていたが、電源を交流に切り替えることにより、薄膜の緻密性と安定性が向上することが問題となっている。そこで研究初年度である2020年度は、交流電源を用いて脱細胞化組織に対するチタン薄膜の製膜を行い、得られた薄膜の安定性を調査した。さらに、細胞および細胞を注入した脱細胞化組織に対してEMSを付与し、その有効性も調査した。

## 2. 材料および方法

### 2.1 EMS付与装置の作製

電極にはJIS二種チタン(453327, ニラコ)を使用し、ゴム手袋を装着して厚さ0.1mmのチタン板をハサミで切断後、形を整えることによって電極を作製した。細胞の培養時は培地が干上がってしまわないように、培養容器の蓋を閉める必要がある。そのため、電極の形状は、導線をつなげるように、蓋を閉めた状態で設置した際に端がウェルから少し出るようにした。また、細胞が接着系細胞であり、底面で生育するため、細胞に電気を流すにあたって、電極も底面に触れるようにした。はみ出したチタン板にワニ口クリップ型の導線を接続し、EMS発振器(CZ-EMS-M, キャラッツ社)に接続した。EMS発振器には電気刺激を与えるModeが6種あり、強度が低い方からLevel 1から9までであった。今回は最も波形がシンプルなMode1で固定し、Level 1、5、9の電気刺激を与えた。

### 2.2 脱細胞化組織へのスパッタ製膜

高周波スパッタ装置(L-210S-FT, 日本電子株式会社)を用いてスパッタ蒸着を行った。スパッタ時の条件はいかん通りである。排圧:  $1.00 \times 10^{-3}$  Pa以下、Ar流量: 50 sccm、製膜圧力: 1.0 Pa、ターゲット: JIS2種工業用準Ti。事前に製膜曲線を作成し、500nmまたは1000nmの膜厚になるように製膜した。

### 2.3 細胞培養

洗浄と滅菌を行った電極をクリーンベンチ内で6wellディッシュに設置した。80%コンフルエントになったマウス筋芽細胞(C2C12)を細胞密度が5,600 cells/cm<sup>2</sup>になるよう、培地量3mL/wellで播種した。Level 1、5、9のEMSを与えた群と未刺激の群をそれぞれ4ウェルずつ用意した。70%エタノールで導線を滅菌し、電極と発振器を繋いだ。播種翌日から発振器のEMS強度Level 1、5、9を細胞に1日30分、24時間間隔で与え、4日目にそれぞれの群の細胞数を数えた。

### 2.4 脱細胞化組織への細胞注入と培養

超高压処理によって生理食塩水中で滅菌されたブタ肝臓由来脱細胞化組織の各試料を12wellディッシュに設

置し、その後、培養培地に浸して1時間以上インキュベートした。80%コンフルエントになったC2C12を回収し、細胞密度が50,000 cells/mLになるように細胞懸濁液を遠沈管内で調製した。脱細胞化組織をディッシュから取り出し、事前に電極を設置した6wellディッシュに脱細胞化組織をピンセットで移した。ツベルクリン注射器(ss-01T2719s, テルモ社)で細胞懸濁液0.5mLを脱細胞化組織9ヶ所に注射した。各ウェルに脱細胞化組織が浸る培地量である5mLを加えた。Level 9のEMSを与えた群と未刺激の群、さらに、それぞれにスパッタ蒸着を行った群と行っていない群を用意し、組織観察(ヘマトキシリン・エオシン染色(HE染色))と走査型電子顕微鏡(SEM)観察に用いた。70%エタノールで導線を滅菌し、電極と発振器を繋いだ。播種翌日から発振器のEMS強度Level 9を細胞に1日30分与え、2週間培養培地で培養を行った。

### 2.5 有意差検定

フリーの統計計算ソフトであるR(The R project for statistical computing)とRcmdr(The R project for statistical computing)を用い、Tukey's検定による多重比較を行った。有意水準は5%未満とした。

## 3. 結果

### 3.1 EMS付与装置の周波数とパルス電圧

本研究で使用した装置のMode 1におけるLevel 1、5、9の周波数とパルス電圧をTable 1にまとめた。また、波形観察の結果をFig. 1に示す。どちらの結果も、オシロスコープ(AD-5142D, エー・アンド・ディー社)を用いて観察した結果である。EMS発振器の周波数はどのレベルであっても平均6.4Hzであり、パルス電圧の平均値はLevel 1で4.4V、Level 5で5.2V、Level 9で5.5Vであった。EMS発振器の波形はLevel 1、5、9と強度が上がるにつれて直流電圧と交流電圧の両方が大きくなるパルス波であった。

Table 1 EMS発振器が発する周波数とパルス電圧

Lv.	周波数 (Hz)		パルス電圧 (V)	
	平均	平均	平均	平均
1	5.11-7.59 (全レベル共通)	6.4 (全レベル共通)	4.38-4.56	4.5
5			4.94-5.10	5
9			5.10-5.26	5.2

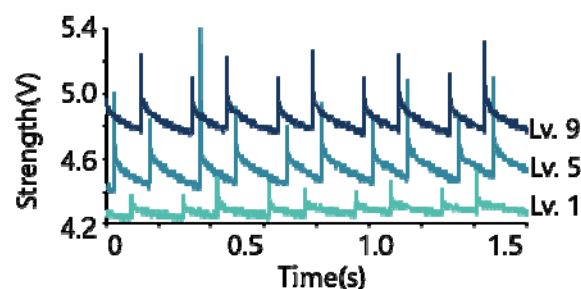


Fig.1 EMS発振器が発するパルス波の強度

### 3. 2 スパッタ製膜した脱細胞化組織の評価

製膜後の試料を観察した結果、製膜面全面に均一にチタンが製膜されていることがわかった (Fig. 2)。さらに、薄膜が剥がれるなどの様子は観察されなかった。次に、製膜した脱細胞化組織を PBS(-)溶液に浸けて4日間観察することにより、脱細胞化組織にチタンをスパッタ蒸着した薄膜の密着度が超高压滅菌や培養に耐えるか確認した。その結果、4日目にはチタン薄膜の小さな破片は確認されたが、広い範囲で剥がれてしまうようなことはなく、超高压滅菌や培養に十分な密着度であることが確認された。また、PBS(-)溶液が淡黄色に変色しているものが見られたが、位相差顕微鏡で確認したところ、汚染物質のようなものは無く、脱細胞化組織の成分が漏れ出したものと判断した。

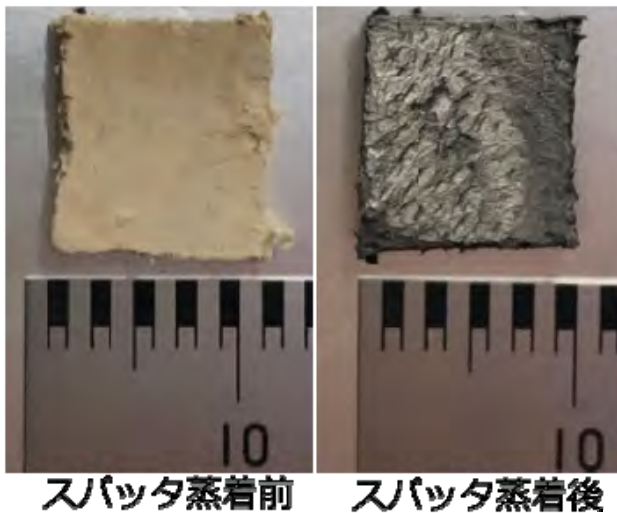


Fig.2 チタン製膜前後の脱細胞化組織の様子

### 3. 3 筋芽細胞への EMS 付与結果

細胞を播種した後、翌日から1日30分、計4日間培養した各群の細胞の様子 (位相差顕微鏡像) を Fig. 3 に示す。さらに、培養後の各群の接着細胞数をまとめたグラフを Fig. 4 に示す。Fig.3 より、細胞は問題なく生育して100%コンフルエンスに近い状態まで増殖した様子が観察された。一方、各群の細胞の様子に大きな差は見られなかった。Fig.4 より、接着細胞数が多かったのは順に Level 1, 5, 9, 未刺激群であったが、有意差は見られなかった。一方、電気刺激を付与した群は未刺激群と比較して接着細胞数が多い傾向がみられた。

### 3. 4 細胞を注入した脱細胞化組織への EMS 付与結果

スパッタ蒸着の有無による脱細胞化組織の表面と断面を SEM 観察した結果を Fig. 5 に示す。Fig.5 (a, b) より、ブタ肝臓脱細胞化組織の表面はいびつな粒状のもの断面が見られ、段差が多く見られた。 Fig.5 (c,d) より、スパッタ蒸着を行った表面では、チタンが脱細胞化組織を覆っている様子が確認された。

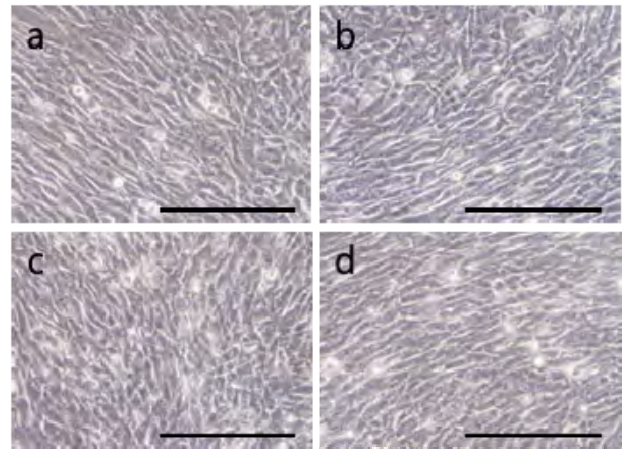


Fig.3 電気刺激を4日間与えた後の C2C12 細胞の様子。(a) 未刺激、(b) Level1、(c) Level5、(d) Level9。スケールバー: 200 μm。

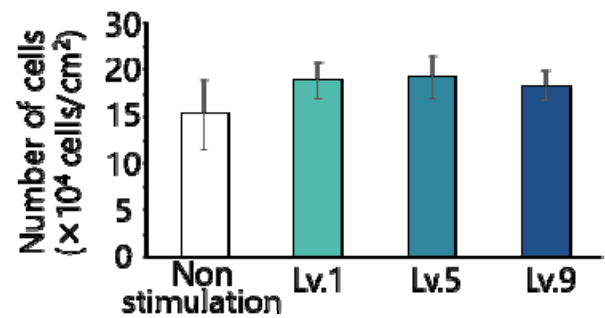


Fig.4 電気刺激を4日間与えた後の C2C12 細胞の接着細胞数

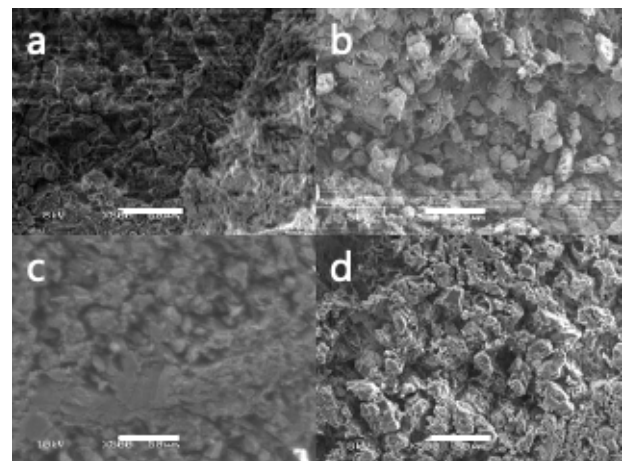


Fig.5 チタン製膜前後の脱細胞化組織の表面と断面の SEM 観察像。(a) 未製膜・表面、(b) 未製膜・断面、(c) 製膜後・表面、(d) 製膜後・断面。スケールバー: 50 μm。



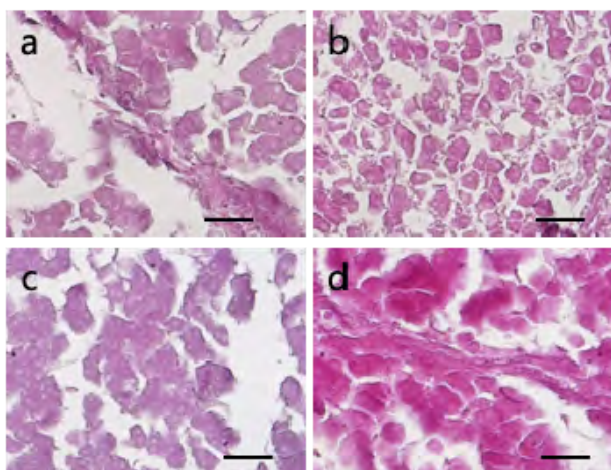


Fig.6 細胞を注入して 2 週間培養した後の脱細胞化組織の組織観察結果。(a) 未刺激群・未製膜、(b) 未刺激群・製膜済、(c) 刺激群・未製膜、(d) 刺激群・製膜済。スケールバー: 400  $\mu\text{m}$ 。

次に、細胞を注射した脱細胞化組織の組織観察結果を Fig. 6 に示す。すべての群間で大きな差は見られず、細胞はほとんど観察されなかった。また、コラーゲン線維のようなものが見られ、肝臓に特有の構造である肝小葉が確認された。細胞が見られなかったこともあり、細胞と組織の組織化は観察されなかった。

#### 4. 考察

EMS 群で細胞数が多い傾向がみられた一方で、有意差は確認されなかった。増殖を促進したと仮定すると、低周波パルス波の条件が細胞の代謝を促す強度であったと考えられる。一方、影響をおよぼしていなかった場合、電圧が弱かったことや、電気刺激時間が足りなかったと考えられる。今後、さらに多様な強度での検討を行い、その結果から有効な電気刺激条件を見つけ出すことが必要である。

細胞を注入した脱細胞化組織へのスパッタ蒸着への影響について、SEM 観察結果から脱細胞化組織表面に堆積した薄膜はガラス基板や Si 基板に堆積した薄膜と異なり、凹凸の多い粗い表面を有していた。これは脱細胞化組織が粗い表面であるため、表面の形状に沿って薄膜が堆積したからであると考えられる。脱細胞化組織の断面構造の SEM 観察と組織観察結果から、組織内部は熱による構造変化の影響を受けず、スパッタ蒸着した脱細胞化組織も未スパッタの脱細胞化組織と同様の構造を維持したと考えられる。

脱細胞化組織内部での細胞の増殖はみられなかった原因について、細胞はある程度の密度でなければ増えられないため、脱細胞化組織内部での細胞数が少なく、増殖には不十分だったことにより、組織化に至らなかったと考えられる。その原因として、注入した後に細胞が組織の構造内部から漏れ出た可能性や、そもそも細胞数が少なすぎた可能性が考えられる。今後、注入時の細胞濃度

や注入方法の検討を行い、脱細胞化組織内に細胞がとどまっていることを確認した後に、改めて EMS による有用性の検討などを行う予定である。

#### 5. 結論

本年度はまず、細胞および脱細胞化組織に EMS を付与するための装置を組み立てた。それを用いて EMS を付与した細胞群で細胞増殖が促進される傾向が見られたことから、EMS は筋芽細胞の増殖促進に有効である可能性が示された。一方、筋芽細胞を注入した脱細胞化組織の構造変化に、EMS やスパッタ蒸着は影響しなかった。細胞注入後の脱細胞化組織は細胞が少ないことが原因であると示唆された。今後、EMS の付与時間や強度などの条件を精査していくことで、EMS の有用性を調査する必要があると考えている。

#### 参考文献

- (1) 岸田晶夫, 山岡哲二, 干場隆志 監修: 脱細胞化組織の作製法と医療・バイオ応用, シーエムシー出版, pp. 1-80, 140-146 (2019)
- (2) 岸田晶夫: 脱細胞化生体組織の現状と将来展望, *Organ. Biol.*, Vol. 25, No.1 (2018) pp.27-34.
- (3) 大久保敦子, 宮下崇, 弓削類: 物理的環境下における筋芽細胞の分化応答, *バイオメカニズム学会誌*, Vol. 27, No.2 (2003) pp.72-75.
- (4) 畑野栄治, Kanaujia, R. R., 長谷好記, 生田義和, 津下健哉, 住田佳樹: 電気刺激が健全骨格筋に及ぼす影響について, *リハビリテーション医学*, Vol.22, No.1 (1985) pp.25-29.
- (5) Love, M. R., Palee, S., Chattipakorn, S. C., Chattipakorn, N.: Effects of electrical stimulation on cell proliferation and apoptosis, *J. Cell Physiol.*, Vol.233 (2017) pp.1860-76.

# 顕著な生物活性を有するポリケチド-ペプチドハイブリッド天然物の全合成 および活性増強を目指した構造改変研究

工学院大学 生命化学科 南雲紳史

芝浦工業大学 応用科学科 北川理

Synthetic Study of Polyketide-peptide hybrid natural product having

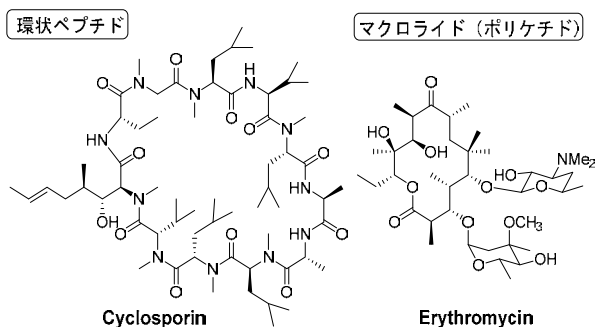
Shinji Nagumo, Kogakuin University, Department of Chemistry and Life Science

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

**ABSTRACT** : The proposed structure of torrubiellutin C, which was isolated from *Torrubiella luteostrata* and shows antitumor activity against MCF-7 and KB cells, has been successfully synthesized based on our reductive  $S_N2'$  reaction of epoxy dienolate with  $BH_3 \cdot THF$ .

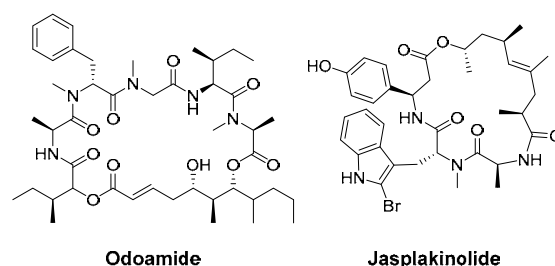
## 1. はじめに

生命活動に重要な役割を担うタンパク質やポリペプチドは、多数の  $\alpha$ -アミノ酸がリボソーム内で脱水縮合(ペプチド縮合)して合成される。これに対し、微生物や海洋生物の二次代謝産物には、非リボソームペプチド(non-ribosomal peptide、NRP)と呼ばれるリボソームと関係なく酵素的に合成されるペプチドが存在する。NRPは窒素がメチル化されたアミノ酸やD-アミノ酸など、遺伝子にコードされていないアミノ酸(異常アミノ酸)を含み、通常のペプチドにはない構造特性をとることが多い。中でも環状ペプチドには、優れた膜透過性と細胞内における化学安定性を有し、シクロスポリン(免疫抑制剤)のように強力な生物活性を有するものがある。



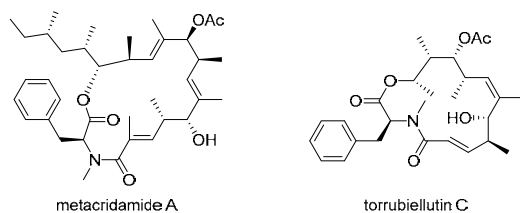
他方、NRP と並び臨床的に価値ある天然物を数多く含む代謝ファミリーとしてポリケチドが知られている。これらはアシル CoA に対しマロニル CoA やメチルマロニル CoA が連続的に縮合することで産生する。ポリケチド天然物の中には、炭素鎖伸長後に大員環ラク톤を形成する化合物群(マクロライド)が存在する。エリスロマイシン(抗生物質)など、顕著な生物活性を有するものが数多い。

## ポリケチド-ペプチドハイブリッド

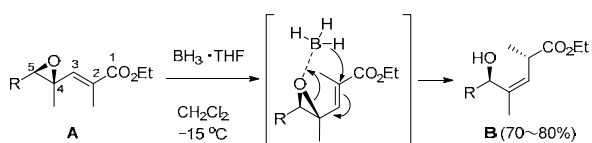


ところで近年、オドアミド(抗腫瘍活性)、ジャスプリキノリド(アクチン重合促進剤)など、NRP とポリケチドが融合したポリケチド-ペプチドハイブリッド型マク

ロライド (以下、ハイブリッドマクロライド) が種々見出されている。二つのタイプの構造特性を併せ持っており、新しい創薬シーズとしての期待から合成研究も活発に行われている。また、厳密にはペプチドではないが、メタクリドアミド A やトルビエルチン C といった N-メチル-L-フェニルアラニンとポリケチドからなる大環状化合物も知られている。このうち、トルビエルチン C は昆虫病原糸状菌 *Torrubiella luteostrata* が産生する二次代謝物で、タイの Pittayakhajonwut らが単離構造決定した。MCF-7 細胞 (肺癌) や KB 細胞 (扁平上皮癌) に対して強力な細胞増殖抑制作用を有することも併せて報告されている。<sup>1</sup> 我々は昨年度、この抗腫瘍活性物質のリード化合物として期待できるトルビエルチン C の全合成に取り組んだ。



トルビエルチン C は全体で 7 個の不斉中心をもつ 15 員環化合物である。南雲が最も興味を持った点は両側が不斉中心と隣接した三置換-Z-アルケンにある。より大きな置換基どうしが同じ側にある Z-アルケンには、置換基間の大きな立体反発により E-アルケンより熱力学的に不安定である。そのため、合成法も E-アルケンに比べて少ない。また、Z-アルケンの両側が不斉炭素に囲まれたものとなると合成の難易度は格段に上がる。

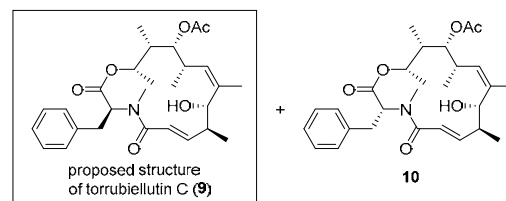
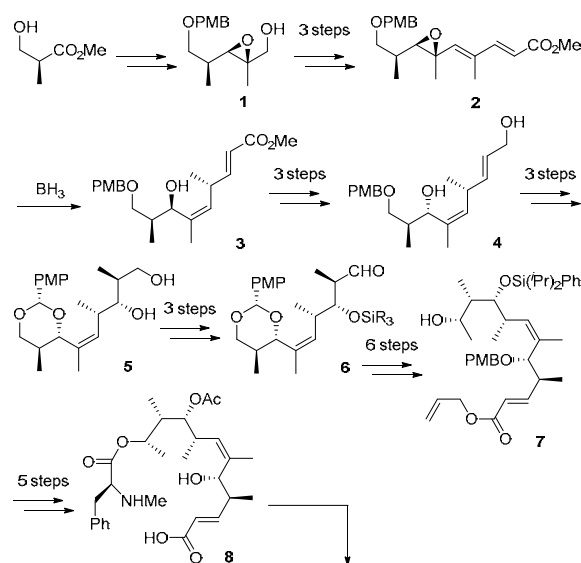


ところで南雲グループでは、二つの不斉中心に囲まれた Z-アルケン B をエポキシ不飽和エステル A から一段階で合成できる方法を開発している。これは  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  をヒドリド供与剤とした還元的  $\text{SN}_2'$  反応であり、Z-アルケンしか得られない。そこで本反応を鍵工程としてトルビエルチン C を全合成することにした。

## 2. トルビエルチン C の合成

市販の光学活性エステルから 6 工程で **1** とし、さらに酸化、2 回の Wittig 反応を行なうことでエポキシジエノエート **2** を合成した。**2** の還元的  $\text{SN}_2'$  反応では、片方が三置換 Z-アルケンのスキップジエン **3** が 98% の収率で得られた。生じた水酸基を酸化後、再度還元することで逆配置のアルコール体を得、さらにエステル還元により

**4** へ導いた。Sharpless エポキシ化と続く有機銅試薬によるメチル化で **1,3**-ジオール **5** とした後、さらに 3 工程を経てアルデヒド **6** を合成した。続いて **6** に対して共役エステルの導入、その反対側に位置する 2 級水酸基の立体選択的構築を試みポリケチド部に相当する **7** を合成した。さらに 5 工程で N-メチル-L-フェニルアラニンを組み入れたセコ酸 **8** を得た。最後に **8** のマクロラクタム化を行ったところ、トルビエルチン C の提唱構造 **9** とそのアミノ酸部に関するエピマー **10** をそれぞれ 61%, 9% の収率で得ることができた。



ここで目的とする **9** の全合成に成功したが、その NMR スペクトルを天然物と比較したところ、お互いに異なるものであることが判明した。また、エピマー **10** の NMR も一致しなかった。我々の合成では鍵となる中間体において立体配置の検証を行っており、**9** の構造立体配置も含め間違いないと確信している。おそらく

Pittayakhajonwut らは天然物の構造解析において、ポリケチド部のどこかの立体配置を読み誤っているものと推測できる。そこで今後、トルビエルチンの真の構造を合成化学的に明らかにしようと考えている。しかし、本天然物は合計で 7 か所の不斉炭素を有している。その立体異性体は 2 の 7 乗、すなわち 128 種考えられ、それらをランダムに合成して真のトルビエルチン C を探すのは無謀である。そこで手がかりを得るべく、**9** と **10** および天然物の  $^1\text{H}$  NMR を詳細に解析したところ、非常に重要なことが明らかになった。通常、アミノ酸の  $\alpha$  位の水素ピークは 5 ppm 前後に現れる。ところが天然物のそれは 3



ppm 代前半に現れ、**10** も同様にであった。しかし、提唱構造 **9** の該当するピークはおおよそ 5 ppm に現れた。天然物および **10** の異常なシフト値は、フェニルアラニンのベンゼン環が  $\alpha$  水素の上部を覆ったためと考える。このことをより確かなものにするために、**9** および **10** の分子力場計算に基づく配座解析を行った。その結果、得られたそれぞれの安定配座は NMR の特徴的な結果を支持するものであった。つまり、この配座解析が高い確度を有するということである。今後、ポリケチド部の各種立体異性体に対して、今回行った配座解析を行い、フェニルアラニンが  $\alpha$  水素を高磁場シフトさせるような安定配座をもつ立体異性体を探索する。それにより候補分子を絞り込んだのちに、今回確立した経路でそれらを順次合成する。これによりトルビエルチン C の真の構造を明らかにする予定である。

現在、提唱構造の全合成という内容で投稿論文を作成中である。なお、本研究を順調に遂行することができ論文投稿の段階までに至れたのは、総合研究所プロジェクト研究の支援によるところが大きく、ここに謝意を申し上げたい。

#### 参 考 文 献

- (1) Pittayakhaionwut, P., Usuwat, A., Intaraudom, C., Khoyaiklang, P., Supothina, S. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6069.

## 全固体電池のための新規導電性結晶化ガラスの開発

工学院大学 先進工学部 応用化学科 大倉利典  
 東京都市大学 理工学部 応用化学科 宗像文男  
 工学院大学 先進工学部 環境化学科 関 志朗  
 工学院大学 先進工学部 応用化学科 山下仁大

### Development of New Conductive Glass-ceramics for All-solid-state Batteries

Toshinori Okura, Department of Applied Chemistry,  
 School of Advanced Engineering, Kogakuin University

Fumio Munakata, Department of Applied Chemistry,  
 Faculty of Science and Engineering, Tokyo City University

Shiro Seki, Department of Environmental Chemistry and Chemical Engineering,  
 School of Advanced Engineering, Kogakuin University

Kimihiro Yamashita, Department of Applied Chemistry,  
 School of Advanced Engineering, Kogakuin University

**ABSTRACT** : Sodium-ion conductive glass-ceramics of  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  were successfully synthesized through the crystallization of glasses with the composition  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ . The optimum crystallization conditions and the kinetics of the glasses were examined by differential thermal analysis. The characterization of crystallization and conduction properties were performed on thus obtained glass-ceramic  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  by a non-isothermal modified Kissinger and complex impedance methods, respectively. The activation energy for crystallization was  $279 \text{ kJ mol}^{-1}$  and the sodium-ion conductivity was obtained as  $1.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  at  $300^\circ\text{C}$ . To improve the conductivity with a small amount of Si-substitutes,  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ -isostructural derivatives containing such as B, Al, and Ga were also prepared according to the same crystallization process of glasses with the composition  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  ( $\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ). Without phase separation, the ionic conductivities of glass-ceramics were enhanced up to  $1.7 \times 10^{-3}$  at  $300^\circ\text{C}$  on  $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ , whereas decreased down to  $1.3 \times 10^{-3}$  and  $1.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  at  $300^\circ\text{C}$  on  $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ , and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ , respectively.

### 1. はじめに

ナトリウムイオンを電荷キャリアとする固体電解質は、 $\beta$ -アルミナ ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{-}7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) や NASICON ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) といったセラミックス (焼結体) が多く研究されてきたが、筆者らの研究グループでは  $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ( $\text{R}=\text{Rare Earth}$ ) 系ガラスセラミックスに着目し研究を行っている。高いイオン伝導性を有する  $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$  (N5) 型ガラスセラミックスの固体電解質としての特性は数多く研究されてきたが、全固体電池としての電極界面との反応や充放電特性などの電池特性の評価は行っていない。そこで、本研究では全固体ナトリウムイオン電池創製に向け、固体電解質として N5 型ガラスセラミックスを用いて電池特

性の評価を行い、新規ナトリウムイオン伝導性固体電解質を開発することを目的とする。本研究で用いる合成プロセスは、ガラスを作製してから熱処理を行うガラス結晶化法であるため、成形性も高く、粒界制御も容易で、ガラス化可能な元素も多く、置換固溶も容易に行えるメリットがある。

N5 型ガラスセラミックスの構成元素である  $\text{SiO}_4$  四面体に着目し、4 価の Si に対し、3 価、5 価元素で一部を置換することで、化学量論組成においてキャリアである  $\text{Na}^+$  の量が増加さらに伝導パスのサイズが変化することでイオン伝導に影響を及ぼすと考えた。Si の一部を価数、イオン半径の異なる B、Al、Ga、P で一部置換した N5 型ガラスセラミックスを合成し、Si を置換する元素の違いによる影響を検討した。

## 2. 実験方法

### 2. 1 ガラスセラミックスの合成

ガラスの作製には熔融急冷法を用いた。出発原料として  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  および  $\text{Si}$  を置換する元素として  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  を用いた。 $\text{Si}$  を 3 価元素の  $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$  で一部置換する一般組成式は  $\text{Na}_{3+3x+y}\text{Y}_{1-x}(\text{B}, \text{Al}, \text{Ga})_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_{5+x}\text{Fe}(\text{B}, \text{Al}, \text{Ga})_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Si}$  を 5 価元素の  $\text{P}$  で一部置換する一般組成式は  $\text{Na}_{3+3x-y}\text{Y}_{1-x}\text{P}_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_{5-x}\text{FeP}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$  とし、これらの一般組成式に基づき出発試薬を目的とする配合比で秤量し、磁製乳鉢で粉碎・混合した。

この混合粉末原料を Pt りつぽに入れ、原料中の  $\text{NH}_4$  を取り除くために、電気炉中  $400^\circ\text{C}$  で 30 分、 $\text{CO}_2$  を取り除くために  $900^\circ\text{C}$  で 30 分仮焼した。仮焼後、電気炉をそのまま昇温させて、 $1350^\circ\text{C}$  で 1 時間保持し、熔融した。熔融後、融液の入った Pt りつぽを電気炉から取り出し、大気中室温で円筒状のグラファイト型 (内径 12mm、高さ 50mm) に流し出し、急冷させてバルク状ガラスを得た。しかし、熔融状態のガラスを急冷すると、ガラス試料は全体が均一に冷却されないため、まず表面の温度が下がりガラス転移点以下になる。このため表面で圧縮応力が、内部で引っ張り応力が生じて部分的な収縮率の違いから歪を発生し、試料の内部や表面に亀裂が発生、あるいは試料が完全に割れることがある。このような状態では実用性に問題が残るだけでなく、伝導度測定において悪い影響を及ぼす。これを緩和するためには徐冷操作を行い、一定の温度区間内でゆっくりと温度を下げる必要があるとされる。これらを防ぐためにアニーリングを行った。アニーリングは、バルク状のガラス試料をあらかじめ電気炉で加温しておいたガラスウールをのせたアルミナるつぽのフタに置き、素早くガラス転移温度より  $20\sim 30^\circ\text{C}$  低い温度に設定した電気炉に移し、3 時間保持し、その後室温まで放冷し、バルク状ガラスを得た。

得られたガラス試料の結晶化を行った。ガラスの結晶化は、結晶核の生成とその後の核の成長の二つの過程で起こる。そのため、結晶化は二段階で行った。一段目の結晶核生成はガラス転移点  $T_g$  の  $30\sim 50^\circ\text{C}$  以上の温度、あるいは結晶化温度  $T_c$  の  $100^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$  以下の温度で最も頻繁に起こるとされている。そこで DTA 測定の結果より核生成温度  $T_I$ 、核成長温度  $T_U$  を設定し、それぞれの温度で熱処理を行い、ガラスセラミックスを得た。得られたガラスセラミックスは急激な温度変化による亀裂を防ぐために、電気炉内の温度が室温になるまで放冷してから取り出した。

### 2. 2 ガラスセラミックスの評価

作製したガラス試料の非晶質状態の確認とガラスセラミックスの生成結晶相を同定するために X 線回折 (XRD) 測定を行った。結晶化における熱処理条件を設定するために、ガラス転移温度 ( $T_g$ )、結晶化温度 ( $T_c$ )、融点 ( $T_m$ ) の確認、結晶化温度から結晶成長の活性化エネルギーを算出するため、作製したガラス試料の示差熱分析 (DTA) 測定を行った。ガラスの結晶化挙動を調べるために、昇温速度  $\alpha$  を変えて DTA 測定を行い、ガラス転移温度  $T_g$ 、結晶化開始温度  $T_c$ 、結晶化の発熱ピーク温度  $T_0$  を求めた。DTA のデータをもとに修正 Kissinger の式 (1) を用いて結晶化 (結晶成長) の活性化エネルギー ( $E$ ) を算出した。

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_0^2}\right) = -\frac{mE}{RT_0} + \text{const.} \quad (1)$$

横軸に  $1000/T_0$ 、縦軸に  $\ln(\alpha/T_0^2)$  をとり、その傾き  $mE$  から結晶化 (結晶成長) の活性化エネルギーを算出した。ここで  $n$ 、 $m$  は結晶化の機構によって異なる定数である。核形成が試料内部で起こる場合は体積核形成であり、試料の表面で起こる場合は表面核形成である。また核の数が昇温速度によって変化する場合と変化しない場合があり、さらに 1 次元、2 次元、3 次元の成長がある。

作製したガラスセラミックスは BUEHLER 製ダイヤモンドカッターを用いて、厚さ約 2.0mm になるように切断した。切断試料を研磨機 (SBT900)、研磨紙 (#320、600、1200) で純水を用いて表面を研磨した後、純水で洗浄・乾燥させて、ノギスを用いて試料の寸法 (直径、厚さ) を測った。寸法測定後の試料の側面にメンディングテープを貼り付け、ブロッキング電極として、サンヨー電子製 QUICK COOL COATER SC-701C-MC 型イオンコーターを用いて試料の両面に Au を 150nm 蒸着させた (Fig. 1)。

伝導度測定には、Solartron Analytical 製 1260A Impedance Analyzer、1296A Dielectric Interface System を使い、交流二端子法による複素インピーダンス測定を行った。測定用試料を NORECS 製 ProboStat 超高温サンプルホルダに取り付け、東陽テクニカ製超高温加熱炉制御システム UHT-Z2-1200 内に組み付けた。測定周波数を 10mHz から 32MHz の範囲で周波数を掃引し伝導度測定を行った。測定温度は 25、50、100、150、200、250、300、 $350^\circ\text{C}$  で測定した。昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温し、各温度で 30 分間ほど保持し、複素インピーダンス測定を行った。

今回作製した試料はガラスセラミックスである。ガラスセラミックスには電極界面の抵抗、粒界抵抗、粒内抵抗の三つが存在する (Fig. 1)。これらを考慮すると、Fig. 2 に示した等価回路が想定される。等価回路は粒内 (結晶内) 抵抗  $R_G$  および電極界面抵抗  $R_E$  とその容量  $C_E$ 、粒界抵抗  $R_{GB}$  とその容量  $C_{GB}$  で構成される。等価回路から得られるインピーダンスプロットを用いて試料の全抵抗、粒内抵抗、粒界抵抗を求め、測定試料のサイズで補正した各比抵抗から伝導度を算出した。複素インピーダンスプロットより求めた試料の抵抗値から、試料の比抵抗と伝導度を求めた。

試料の伝導性は温度に強く依存し、一般にセラミックスは温度の上昇とともに伝導度  $\sigma$  が増大 (抵抗率が減少) する。温度依存性を示すファクターとして活性化エネルギー  $E_a$  がある。試料の伝導度から、その活性化エネルギーを算出した。アレニウスの式を用いてアレニウスプロットを作製し、その傾きから伝導の活性化エネルギーを求めた。

ガラスセラミックスの生成結晶相の微細構造について走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。観察には日本電子製電界放出型走査型電子顕微鏡 JSM-6701F を用いた。観察用の結晶化ガラス試料は、5%フッ化水素 (HF) 水溶液中で  $5\sim 10$  秒間ケミカルエッチングを行った。エッチングした試料を SEM 台にのせて、真空デバイス製 VC-100 CARBON COATER によってカーボンコーティングを行い観察した。

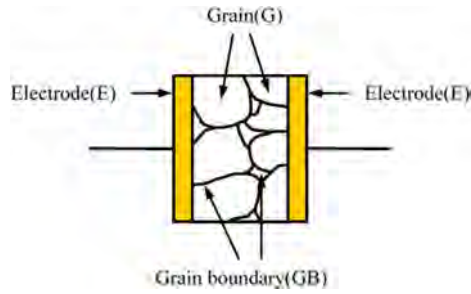


Fig. 1 Model of the glass-ceramic specimen.

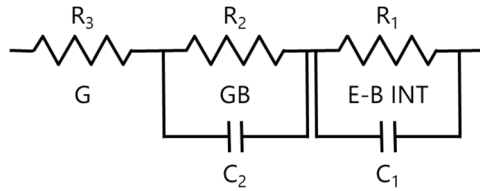


Fig. 2 Equivalent circuit employed for the admittance analysis. E-B INT, GB, and G represent the electrode-bulk interface, grain-boundaries and grains, respectively, and  $(R_1, C_1)$ ,  $(R_2, C_2)$ , and  $R_3$  are their resistances and capacitances.

### 3. 実験結果および考察 3. 1

#### 前駆体ガラスの特性評価

Si を 3 価元素の B, Al, Ga で一部置換する組成において、R サイトに Y を用いた系は  $\text{Na}_{3+3x+y}\text{Y}_{1-x}(\text{B}, \text{Al}, \text{Ga})_x\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$  を一般組成式として  $x=0.2, y=0.1$  組成のガラスを作製した。また、R サイトに Fe を用いた系は  $\text{Na}_{5+x}\text{Fe}(\text{B}, \text{Al}, \text{Ga})_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$  を一般組成式として  $x=0.1$  組成のガラスを作製した。

$\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  および  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=B, Al, Ga) 前駆体ガラスの XRD パターンを Fig. 3、 $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (M=B, Al, Ga) 前駆体ガラスの XRD パターンを Fig. 4 に示す。XRD パターンによると、作製したすべての前駆体ガラスは、ガラス特有のアモルファスハローを示した。Fig. 5 には  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  および  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=B, Al, Ga) 前駆体ガラスの DTA 曲線を、Table 1 には DTA 曲線から読み取ったガラス転移温度 ( $T_g$ )、結晶化温度 ( $T_c$ ) および結晶融解温度 ( $T_m$ ) を示す。また同様に、Fig. 6 には  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (M=B, Al, Ga) 前駆体ガラスの DTA 曲線、Table 2 には DTA 曲線から読み取った熱物性を示す。DTA 測定の結果より、結晶化の際の熱処理温度を決定した。結晶化温度は、核形成温度は  $T_g + 50^\circ\text{C}$  とし、核成長温度は  $T_c$  から  $T_m$  に設定した。 $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  および  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=B, Al, Ga) 前駆体ガラスの DTA 曲線においては結晶化温度が  $T_{c1}$ 、 $T_{c2}$  の二つが観測されたが、低温側の  $T_{c1}$  にて結晶化を行ったサンプルの XRD 分析から  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  相のピークが観測され、高温側の  $T_{c2}$  にて結晶化を行ったサンプルにおいて目的の  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  相のピークが確認された。

Fig. 7 に  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  および  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=B, Al, Ga) 前駆体ガラスの昇温速度 10、20、30 および  $40^\circ\text{C min}^{-1}$  で測定した DTA 曲線を、Fig. 9 に得られた結晶化発熱ピーク  $T_0$  から修正 Kissinger の式

を用いて作成した修正 Kissinger プロットを示す。本研究のガラスセラミックスは 3 次元体積核生成であるとし、修正 Kissinger の式において  $m=3, n=4$  を用いて計算を行った。R サイトに Fe を用いた系においては、 $2.55\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.05\text{M}_2\text{O}_3 \cdot 3.9\text{SiO}_2$  のモル比組成から  $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$  のモル比は 0.65 と計算され、オルトケイ酸ナトリウムよりも  $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$  のモル比が少し高い組成となっているが、一般的に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が  $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$  組成を持つガラス中の希土類イオンと同じ網目修飾酸化物として役割を果たすという前提から、R サイトに Y を用いた系と同様に 3 次元体積核生成の非等温 Kissinger 法を適用した。Table 3 に  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  および  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=B, Al, Ga) 前駆体ガラスの結晶成長の活性化エネルギー、さらに Fig. 11 に横軸に Si の一部を置換する元素のイオン半径、縦軸に結晶成長の活性化エネルギーでプロットしたグラフを示す。Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ、結晶成長の活性化エネルギーが減少した。後述の SEM による微構造の観察において、イオン半径の小さい B で置換したガラスセラミックスの結晶粒よりも、イオン半径の大きい Ga で置換したガラスセラミックスの結晶粒の方がより成長していて、大きいことが分かった。このことから Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ、結晶成長の活性化エネルギーが減少し、より結晶粒が成長しやすいと考えられる。同様に Fig. 8 に  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (M=B, Al, Ga) 前駆体ガラスの昇温速度 10、20、30、 $40^\circ\text{C min}^{-1}$  で測定した DTA 曲線を、Fig. 10 に得られた結晶化発熱ピーク  $T_0$  から修正 Kissinger の式を用いて作成した修正 Kissinger プロットを示す。Table 4 に  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (M=B, Al, Ga) 前駆体ガラスの結晶成長の活性化エネルギーを、Fig. 12 に横軸に Si の一部を置換する元素のイオン半径、縦軸に結晶成長の活性化エネルギーでプロットしたグラフを示す。Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ、結晶成長の活性化エネルギーが減少し、 $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  および  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=B, Al, Ga) 前駆体ガラスと同様の傾向を示した。これは、B、Al、Ga の置換元素が安定した  $\text{SiO}_4$  四面体ネットワークの弱体化をもたらす可能性があることを示している。

結晶成長の活性化エネルギーは、アモルファスと結晶の構造の違いに起因する可能性がある。ガラス構造に関しては、M-O 結合の結合エネルギーが構造を支配している。Ga はネットワーク構造の修飾因子として機能するため、Ga-O 結合は Si-O よりも比較的弱い結合と想定される。Al はガラスの中間的な役割を果たし、 $\text{AlO}_4$  四面体の結合エネルギーは  $421\text{--}329 \text{ kJ mol}^{-1}$  と報告されているが、 $\text{SiO}_4$  四面体の  $443 \text{ kJ mol}^{-1}$  より小さくなっており、 $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  への Al、Ga 置換による結晶成長の活性化エネルギーの減少が説明できる。B と O の配位に関しては、四面体と四面体がある。四面体の結合エネルギーは  $487 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、四面体は  $372 \text{ kJ mol}^{-1}$  ほど報告されている。さらに、M イオンは  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  構造中の  $\text{MO}_4$  四面体として存在し、 $\text{SiO}_4$  四面体の 12 員環の一部を形成する。これは、結晶化中に BO の四面体が四面体の配位に再配列すると考え、B 置換は Si よりも結晶成長の活性化エネルギーが高いと推定した。



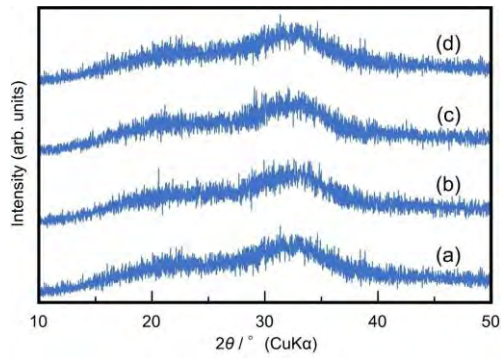


Fig. 3 X-ray diffraction patterns for  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  (a),  $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (b),  $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (c), and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (d) glasses.

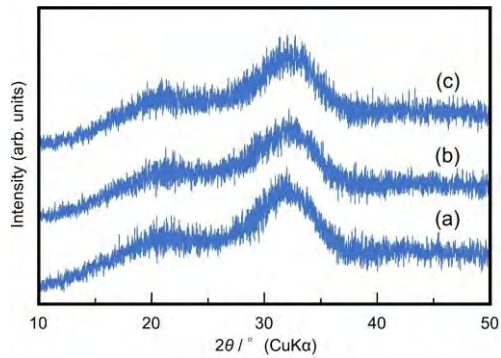


Fig. 4 X-ray diffraction patterns for  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (a),  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (b) and  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (c) glasses.

Table 1 DTA thermal properties of  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=B, Al, Ga) glasses.

	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{c1}/^\circ\text{C}$	$T_{c2}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
$\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$	424	558	727	841
$\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	439	589	658	824
$\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	453	638	720	819
$\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	451	623	684	819

Table 2 DTA thermal properties of  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (M=B, Al, Ga) glasses.

	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
$\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$	608	694	>1300
$\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$	619	743	>1300
$\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$	618	728	>1300

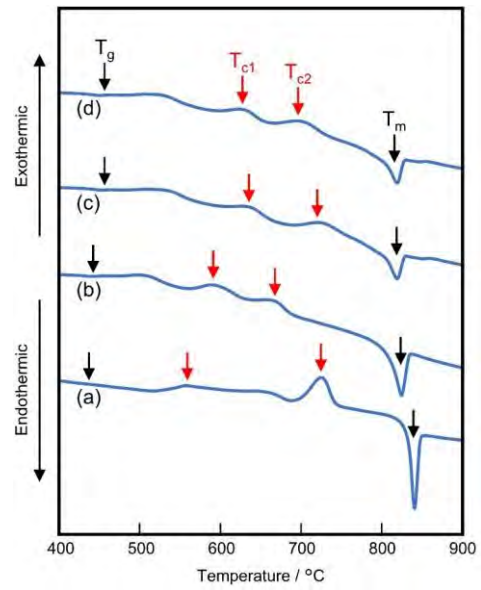


Fig. 5 DTA curves for  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  (a),  $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (b),  $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (c), and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (d) glasses.

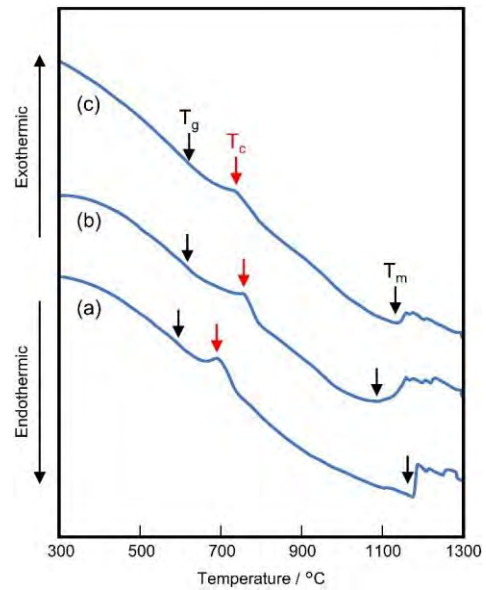


Fig. 6 DTA curves for  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (a),  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (b) and  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (c) glasses.

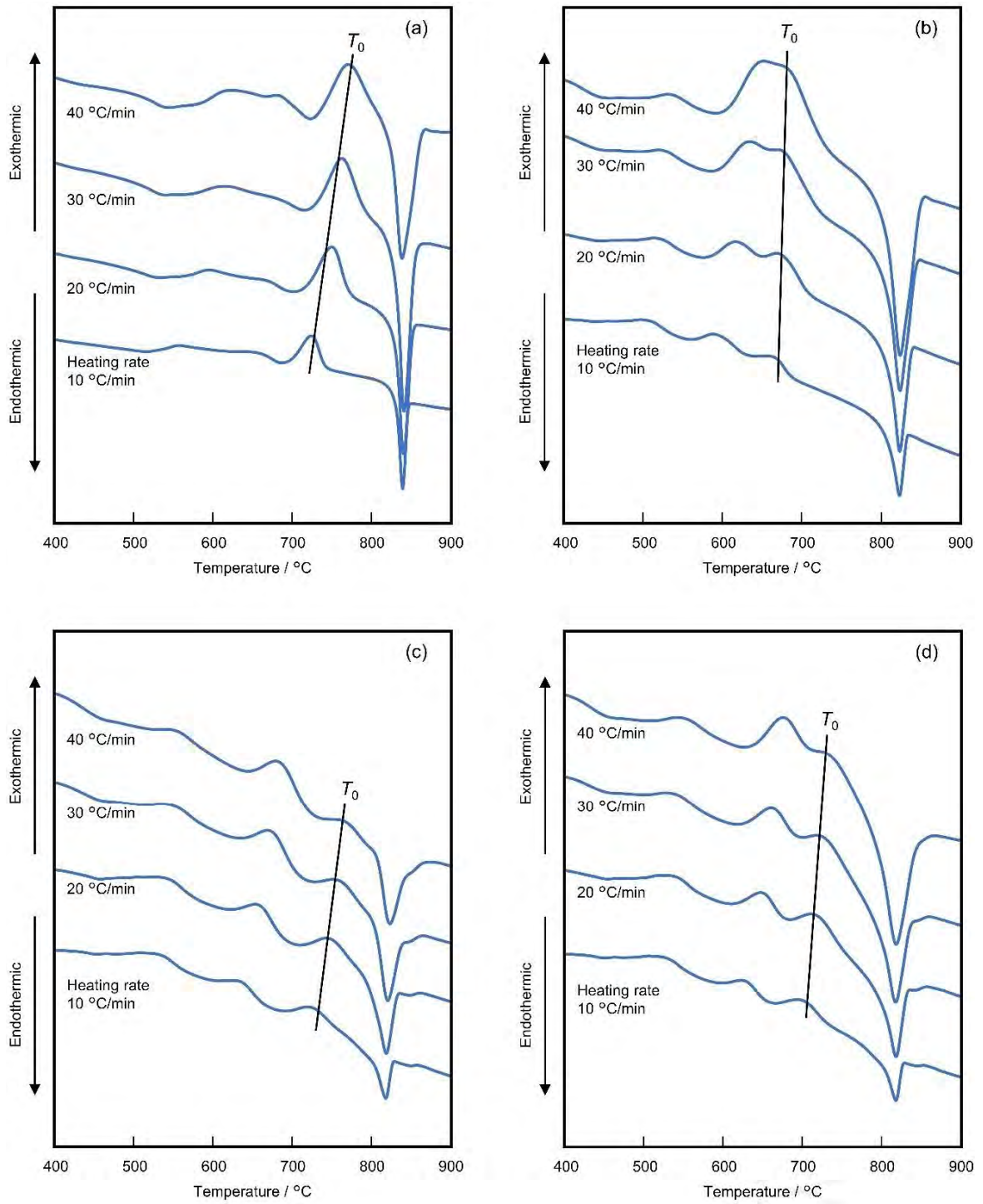


Fig. 7 DTA curves with heating rate: 10–40 °C min<sup>-1</sup> for Na<sub>5</sub>FeSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (a), Na<sub>5.1</sub>FeB<sub>0.1</sub>Si<sub>3.9</sub>O<sub>12</sub> (b), Na<sub>5.1</sub>FeAl<sub>0.1</sub>Si<sub>3.9</sub>O<sub>12</sub> (c), and Na<sub>5.1</sub>FeGa<sub>0.1</sub>Si<sub>3.9</sub>O<sub>12</sub> (d) glasses.



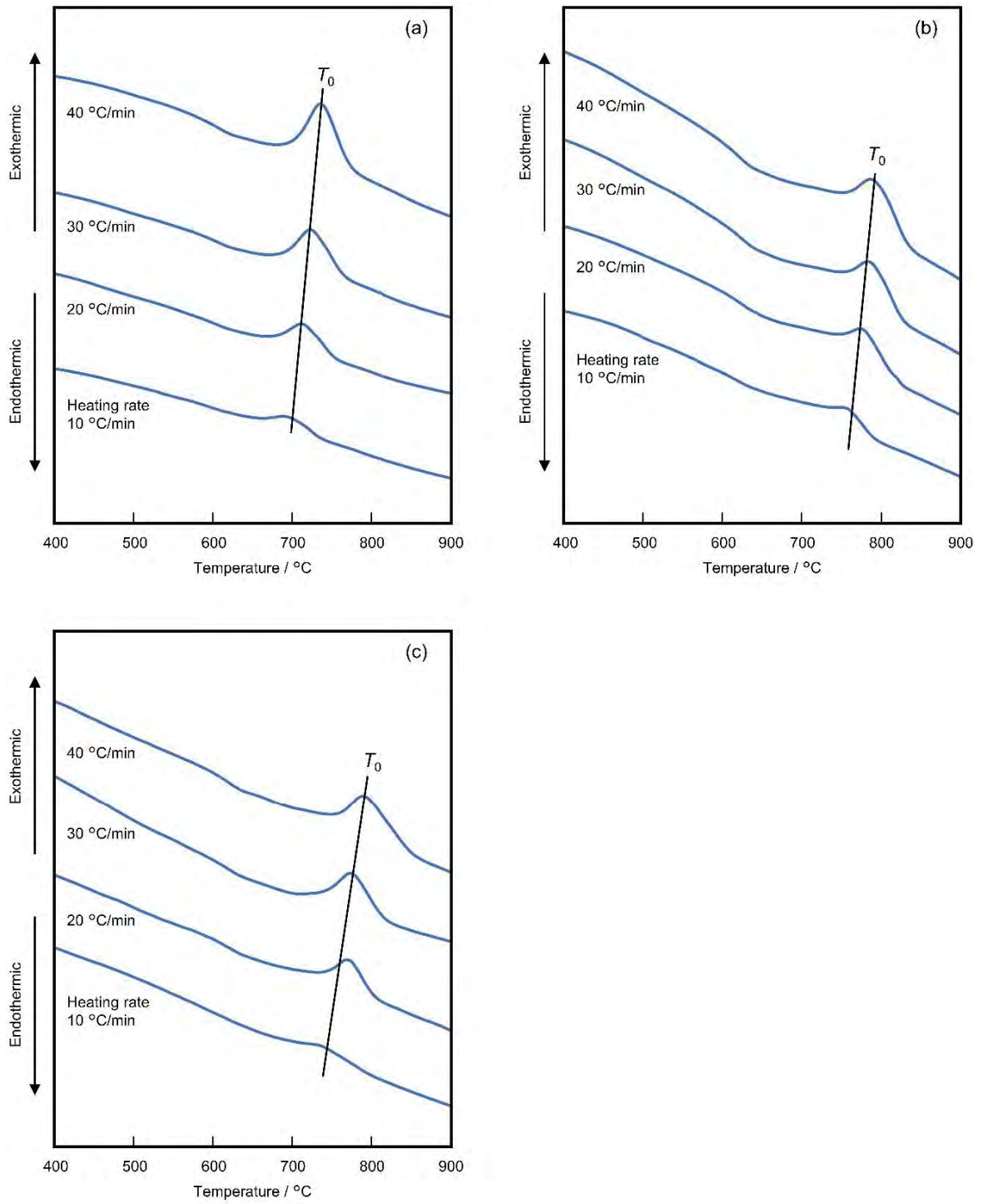


Fig. 8 DTA curves with heating rate: 10–40 °C min<sup>-1</sup> for Na<sub>3.7</sub>Y<sub>0.8</sub>B<sub>0.1</sub>Si<sub>2.9</sub>O<sub>9</sub> (a), Na<sub>3.7</sub>Y<sub>0.8</sub>Al<sub>0.1</sub>Si<sub>2.9</sub>O<sub>9</sub> (b) and Na<sub>3.7</sub>Y<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.1</sub>Si<sub>2.9</sub>O<sub>9</sub> (c) glasses.

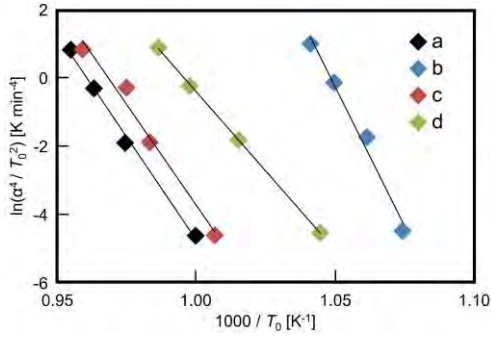


Fig. 9 Modified Kissinger plots for  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  (a),  $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (b),  $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (c), and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (d) glasses.

Table 3 DTA peak temperatures and activation energies for crystal growth of  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  (a),  $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (b),  $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (c), and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (d) glasses.

Heating rate / °C s <sup>-1</sup>	DTA peak temperature / °C			
	a	b	c	d
10	727	658	720	684
20	753	669	744	712
30	765	680	753	729
40	774	687	769	741
Ea / kJ mol <sup>-1</sup>	363	491	355	279

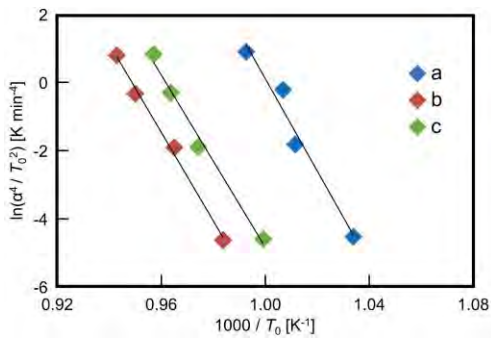


Fig. 10 Modified Kissinger plots for  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (a),  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (b) and  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (c) glasses.

Table 4 DTA peak temperatures and activation energies for crystal growth of  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (a),  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (b) and  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (c) glasses.

Heating rate / °C s <sup>-1</sup>	DTA peak temperature / °C		
	a	b	c
10	694	743	728
20	715	763	753
30	720	779	765
40	734	787	771
Ea / kJ mol <sup>-1</sup>	410	392	382

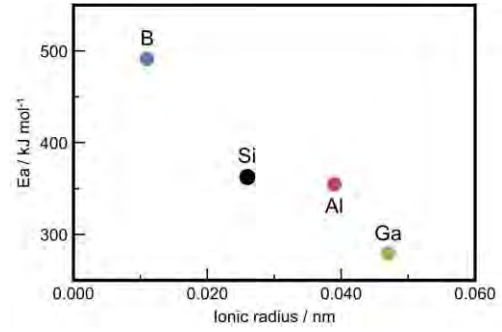


Fig. 11 Activation energies for crystal growth of  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=B, Al, Ga) glasses.

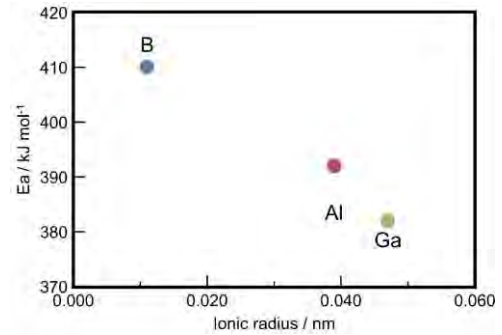


Fig. 12 Activation energies for crystal growth of  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (M=B, Al, Ga) glasses.

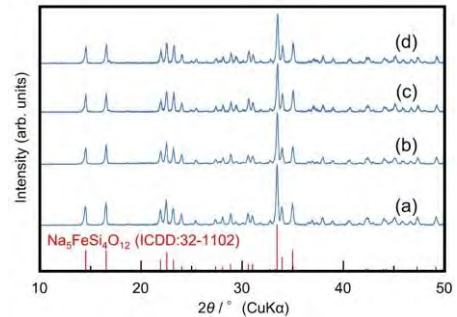


Fig. 13 X-ray diffraction patterns for  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  (a),  $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (b),  $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (c), and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (d) glass-ceramics.

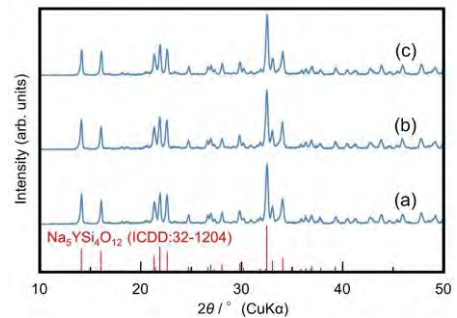


Fig. 14 X-ray diffraction patterns for  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (a),  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (b) and  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (c) glass-ceramics.

### 3. 2 ガラスセラミックスの結晶相と微細構造の特性評価

Si を 3 価元素の B、Al、Ga で一部置換する組成において、R サイトに Y を用いた系は  $\text{Na}_{3+3x+y}\text{Y}_{1-x}(\text{B}, \text{Al}, \text{Ga})_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$  を一般組成式として  $x=0.2, y=0.1$ 、R サイトに Fe を用いた系は  $\text{Na}_{5+x}\text{Fe}(\text{B}, \text{Al}, \text{Ga})_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$  を一般組成式として、 $x=0.1$  組成のガラスセラミックスを作製した。

核成長温度 800°C で結晶化した  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  および  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=B, Al, Ga) ガラスセラミックスの XRD パターンを Fig. 13 に、同様に核成長温度 800°C で結晶化した  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (M=B, Al, Ga) ガラスセラミックスの XRD パターンを Fig. 14 に示す。Si の一部を 3 価元素の B、Al、Ga で置換したものすべてのガラスセラミックスにおいて、N5 型単一相が得られた。R サイトに Fe を用いた系における  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  および  $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  ガラスセラミックスは核成長温度 700°C 以上で N5 型単一相が得られたが、 $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=Al, Ga) ガラスセラミックスは 800°C のみ N5 型単一相が得られた。先行研究において、同じ 13 族元素の In においても、同様の組成比、作製方法でガラスセラミックスを作製したが、N5 型単一相は得られなかったことから、Si サイトには In のような大きいイオン半径は置換しにくいと考えられ、Si よりイオン半径の大きい Al、Ga は N5 型が析出しにくく、高温の 800°C のみで単一相となったことが示唆される。また、R サイトに Fe を用いた系の前駆体ガラスの融点が 820~850°C であることから 800°C 以上での結晶化は行っていない。さらに R サイトに Y を用いた系はイオン半径の小さい B においても高温の 1150°C のみで N5 型単一相が得られた。

$\text{Na}_{(3.7+12/9)}\text{Y}_{(0.8+12/9)}\text{Si}_{(9+12/9)}\text{O}_{(9+12/9)} = \text{Na}_{4.8}\text{Y}_{1.1}\text{Si}_4\text{O}_{12}$  組成は目的の  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$  組成と比較して、Y および Na 含有量が異なっており、Na サイトへの  $\text{YO}_6$  八面体の置換も想定される。

XRD 測定の結果から、得られた N5 型単一相のガラスセラミックスについて、それぞれ格子定数を算出した。 $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  および  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=B, Al, Ga) ガラスセラミックスの a 軸、c 軸の格子定数変化を Fig. 15、Table 5 に、 $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (M=B, Al, Ga) ガラスセラミックスの a 軸、c 軸の格子定数変化を Fig. 16、Table 6 に示す。a 軸、c 軸において Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど格子定数は大きく変化した。a 軸、c 軸の格子定数が変化したことで Si を一部置換した元素が N5 型結晶構造中に取り込まれ、イオン半径に応じて結晶構造が収縮・膨張したと考えられる。

$\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  および  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=B, Al, Ga) ガラスセラミックスの SEM 写真を Fig. 17 に、 $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (M=B, Al, Ga) ガラスセラミックスの SEM 像を Fig. 18 に示す。これらのすべてにおいて N5 型特有の六角板状の結晶粒が観察された。イオン半径の小さい B で置換したガラスセラミックスの結晶粒よりも、イオン半径の大きい Ga で置換したガラスセラミックスの結晶粒の方がより成長していて、大きいことが分かった。これは 3.1 項で述べた修正 Kissinger プロットから算出した結晶成長の活性化エネルギー (Fig. 9 および 10) と相関がみられ、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ、結晶成長の活性化エネルギーが減少し、より結

晶粒が成長しやすいから Ga で置換したガラスセラミックスの結晶粒の方が大きくなったと考えられる。

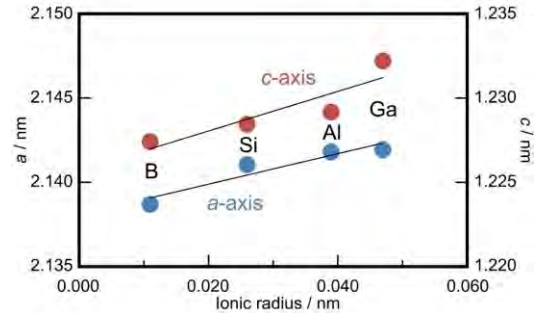


Fig. 15 Lattice constants of  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=B, Al, Ga) glass-ceramics.

Table 5 Lattice constants of  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=B, Al, Ga) glass-ceramics.

	a = b / nm	c / nm
$\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$	2.1410	1.2284
$\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	2.1387	1.2274
$\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	2.1418	1.2292
$\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	2.1419	1.2322

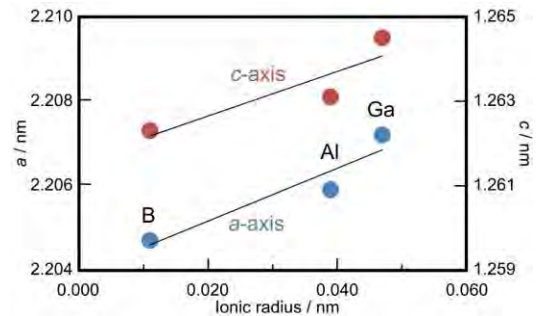


Fig. 16 Lattice constants of  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (M=B, Al, Ga) glass-ceramics.

Table 6 Lattice constants of  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (M=B, Al, Ga) glass-ceramics.

	a = b / nm	c / nm
$\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$	2.2047	1.2623
$\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$	2.2059	1.2631
$\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$	2.2072	1.2645

### 3. 3 ガラスセラミックスのイオン伝導性評価

Si を 3 価元素の B、Al、Ga で一部置換する組成において、R サイトに Y を用いた系は  $\text{Na}_{3+3x+y}\text{Y}_{1-x}(\text{B}, \text{Al}, \text{Ga})_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$  を一般組成式として  $x=0.2, y=0.1$ 、R サイトに Fe を用いた系は  $\text{Na}_{5+x}\text{Fe}(\text{B}, \text{Al}, \text{Ga})_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$  を一般組成式として、 $x=0.1$  組成のガラスセラミックスの交流二端子法による複素インピーダンス測定を行った。 $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  および  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=B, Al, Ga) ガラスセラミックスの複素インピーダンスプロットを Fig. 19 に示す。

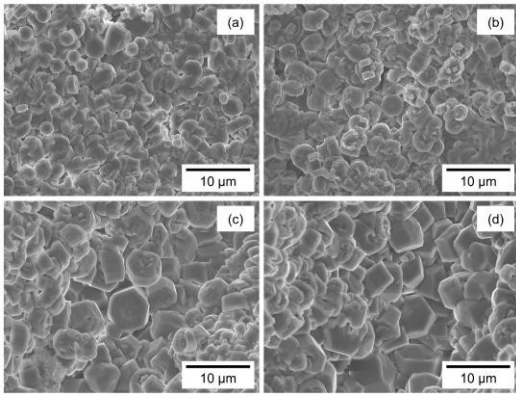


Fig. 17 SEM photographs of the microstructures of  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  (a),  $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (b),  $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (c), and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (d) glass-ceramics.

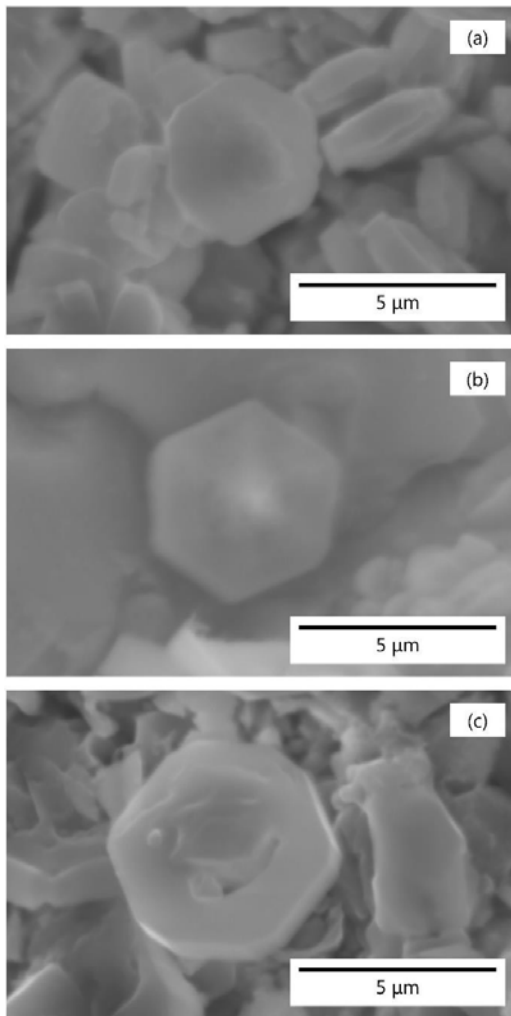


Fig. 18 SEM photographs of the microstructures of  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (a),  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (b) and  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (c) glass-ceramics.

ガラスセラミックスの全抵抗  $R(T)$ 、粒内抵抗  $R(G)$  および粒界抵抗  $R(GB)$ を求め、伝導度  $\sigma$  を算出し、アレニウスの式を用いて作成したアレニウスプロットを Fig. 20 に示す。算出した伝導度、アレニウスプロットの傾きから算出した伝導の活性化エネルギー  $E_a$  を Table 7 に示す。すべてのガラスセラミックにおいて測定された複素インピーダンスプロファイルは、低温で二つの半円で構成されており、実軸上の二つの交点は、それぞれ高周波数側の粒内抵抗  $R(G)$  と低周波数側の粒界抵抗  $R(GB)$  の抵抗に相当すると考え、全抵抗  $R(T)$  から伝導度  $\sigma$  を算出した。25、150、および 300°C で測定された全伝導度  $\sigma(T)$ 、粒内伝導度  $\sigma(G)$  および粒界伝導度  $\sigma(GB)$  を同様に Table 7 に示す。全伝導度  $\sigma(T)$  は、300°C 付近の高い温度では粒内伝導度  $\sigma(G)$  と近似しており、逆に室温付近では粒界伝導度  $\sigma(GB)$  と近似する結果となっている。この傾向は、 $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  および  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  ( $M=B, Al, Ga$ ) ガラスセラミックスすべてで見られ、Fig. 20 のアレニウスプロットからも読み取れる結果となっている。したがって全伝導度  $\sigma(T)$  は粒内伝導度  $\sigma(G)$  または粒界伝導度  $\sigma(GB)$  との相関関係から、全伝導の活性化エネルギー  $E_a(T)$  において高温では粒内伝導度の活性化エネルギー  $E_a(G)$ 、低温では粒界伝導度の活性化エネルギー  $E_a(GB)$  に近似する結果と考えられる。これらの結果は、高温での使用を想定している Na/S 電池などの用途では粒界伝導が支配的であるのに対し、室温での使用を想定している全固体電池では粒界伝導の制御が不可欠であることを示唆している。Fe の価数変化にともなう電子伝導  $\sigma_e$  の寄与を確認するうえで、イオン輸率  $t_i$  を測定した。 $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  ガラスセラミックスの I-V プロットを例として Fig. 22 に示す。I-V プロットの傾きから算出した 300°C での電子伝導度  $\sigma_e$  は  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  オーダーであり、 $\text{Na}^+$  輸率は 0.99 以上であることがわかった (Table 9)。したがって  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  および  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  ( $M=B, Al, Ga$ ) ガラスセラミックスは、単一キャリアのナトリウムイオン伝導体として確認された。

N5 型ガラスセラミックの伝導性に対する Si 置換元素の影響を評価するために、置換元素のイオン半径  $r_R$  と伝導度  $\sigma(T)$ 、 $\sigma(G)$ 、 $\sigma(GB)$  および活性化エネルギー  $E_a(T)$ 、 $E_a(G)$ 、 $E_a(GB)$  との相関の結果を Fig. 23~25 に示す。粒内伝導の活性化エネルギー  $E_a(G)$  を有する粒内伝導  $\sigma_{25}(G)$ 、 $\sigma_{300}(G)$  の伝導度は、イオン半径の小さい B での置換は高い値を示し、イオン半径の大きな Al および Ga での置換は逆の傾向を示した。したがって、Si サイトへのイオン半径の小さい B 置換は、ガラスセラミックの伝導特性向上に効果的であることがわかり、 $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  が最も伝導性の高い組成となった。B 置換によって格子定数が小さくなっていることから、N5 型結晶構造の a-b 面で  $\text{SiO}_4$  四面体の 12 員環に囲まれたキャリアイオンである  $\text{Na}^+$  の伝導パスが構造的に広がっていると考えられる。Si サイトのイオン半径が小さくなるほど、a 軸、c 軸は縮小し、 $\text{SiO}_4$  四面体の 12 員環も縮小した結果、伝導パスが拡大し伝導度が向上する傾向が見られた。反対に、Si よりもイオン半径の大きい Al および Ga 置換では、12 員環が拡大して伝導度が低下する傾向が見られた。また、 $\sigma_{25}(GB)$  と  $E_a(GB)$  の値も置換元素のイオン半径  $r_R$  に依存し、 $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  の低温での伝導度は  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  の伝導度よりも高い値を示した。



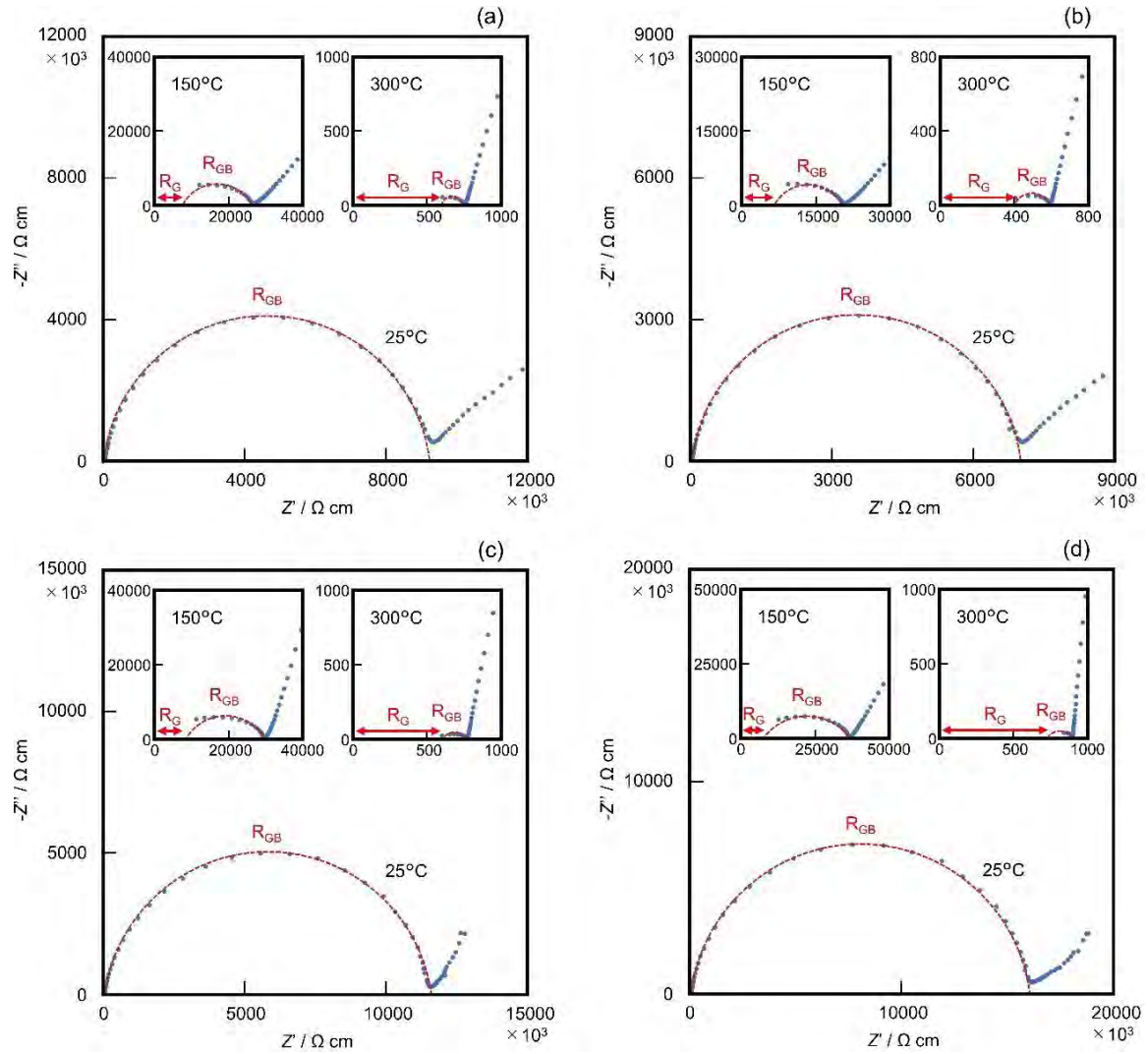


Fig. 19 Complex impedance diagrams for  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  (a),  $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (b),  $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (c), and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (d) glass-ceramics.

Table 7 Conduction properties of  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=B, Al, Ga) glass-ceramics.

		$\sigma / \text{S cm}^{-1}$			$E_a$ / $\text{kJ mol}^{-1}$
		25°C	150°C	300°C	
$\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$	T	$1.07 \times 10^{-7}$	$3.75 \times 10^{-5}$	$1.33 \times 10^{-3}$	25.1
	G	$2.84 \times 10^{-5}$	$1.56 \times 10^{-4}$	$1.66 \times 10^{-3}$	
	GB	$1.08 \times 10^{-7}$	$4.94 \times 10^{-5}$	$6.78 \times 10^{-3}$	
$\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	T	$1.41 \times 10^{-7}$	$4.83 \times 10^{-5}$	$1.69 \times 10^{-3}$	25.6
	G	$3.46 \times 10^{-5}$	$1.70 \times 10^{-4}$	$2.30 \times 10^{-3}$	
	GB	$1.42 \times 10^{-7}$	$6.74 \times 10^{-5}$	$6.38 \times 10^{-3}$	
$\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	T	$8.62 \times 10^{-8}$	$3.39 \times 10^{-5}$	$1.30 \times 10^{-3}$	25.5
	G	$2.59 \times 10^{-5}$	$1.37 \times 10^{-4}$	$1.61 \times 10^{-3}$	
	GB	$8.65 \times 10^{-8}$	$4.50 \times 10^{-5}$	$6.67 \times 10^{-3}$	
$\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	T	$6.23 \times 10^{-8}$	$2.73 \times 10^{-5}$	$1.12 \times 10^{-3}$	29.0
	G	$1.13 \times 10^{-5}$	$1.24 \times 10^{-4}$	$1.57 \times 10^{-3}$	
	GB	$6.26 \times 10^{-8}$	$3.50 \times 10^{-5}$	$3.88 \times 10^{-3}$	

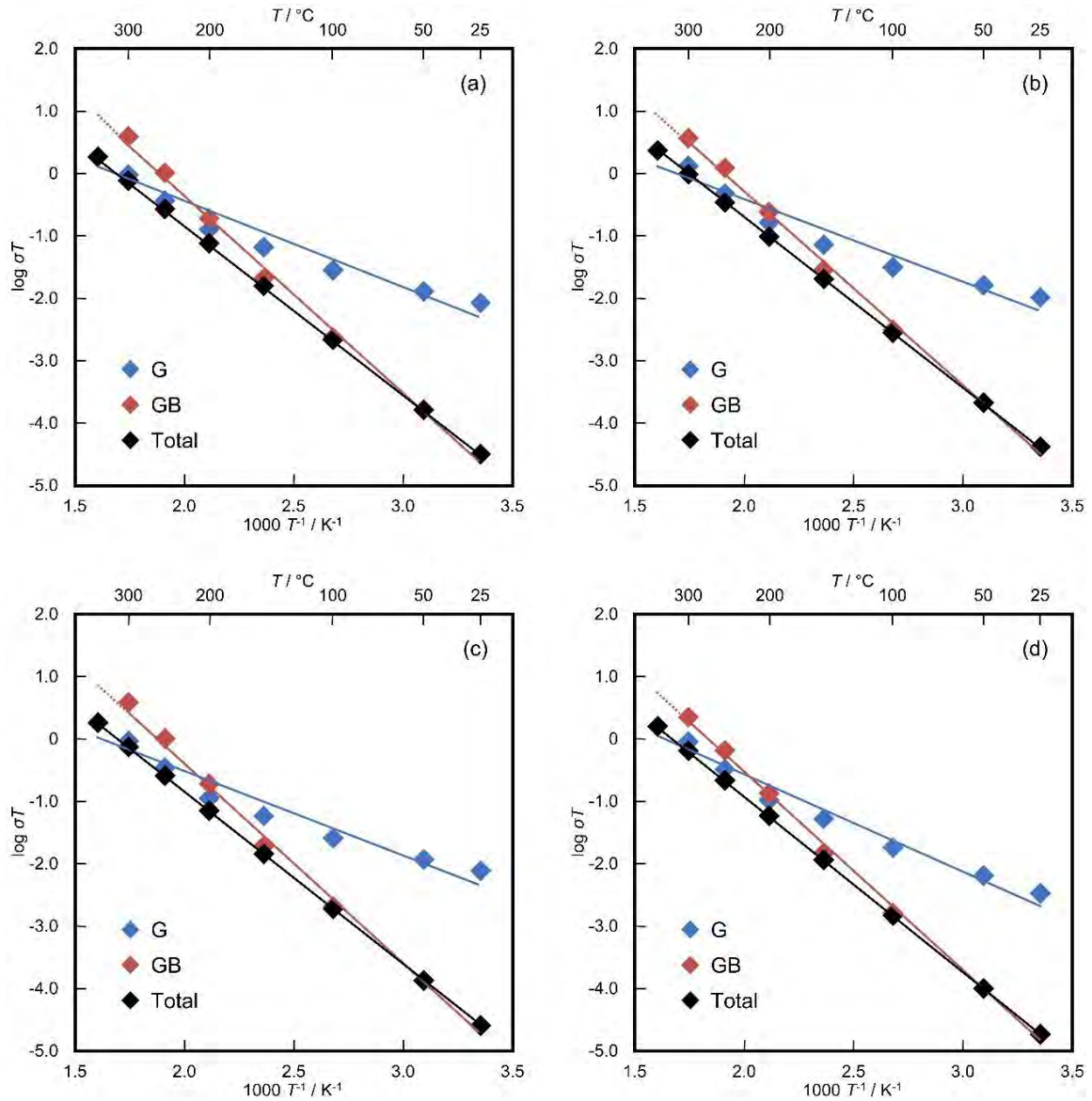


Fig. 20 Arrhenius plots for  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  (a),  $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (b),  $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (c), and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (d) glass-ceramics.

Table 8 Conduction properties of  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (M=B, Al, Ga) glass-ceramics.

		$\sigma / \text{S cm}^{-1}$		$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
		150°C	300°C	
$\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$	T	$1.55 \times 10^{-2}$	$4.32 \times 10^{-2}$	17.8
	G	$2.08 \times 10^{-2}$	$5.61 \times 10^{-2}$	
	GB	$6.03 \times 10^{-2}$		
$\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$	T	$1.14 \times 10^{-2}$	$3.73 \times 10^{-2}$	13.9
	G	$1.88 \times 10^{-2}$	$4.03 \times 10^{-2}$	
	GB	$2.91 \times 10^{-2}$		
$\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$	T	$4.62 \times 10^{-3}$	$3.40 \times 10^{-2}$	18.1
	G	$1.23 \times 10^{-2}$	$3.79 \times 10^{-2}$	
	GB	$7.39 \times 10^{-3}$		



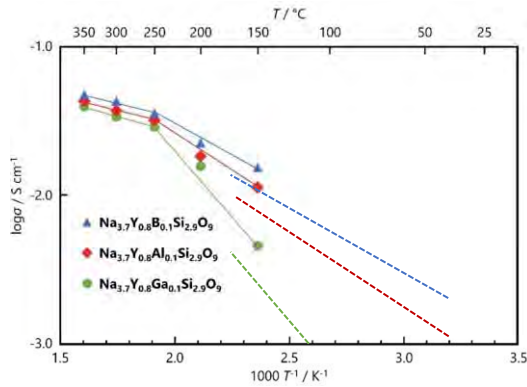


Fig. 21 Arrhenius plots for  $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$  (M=B, Al, Ga) glass-ceramics.

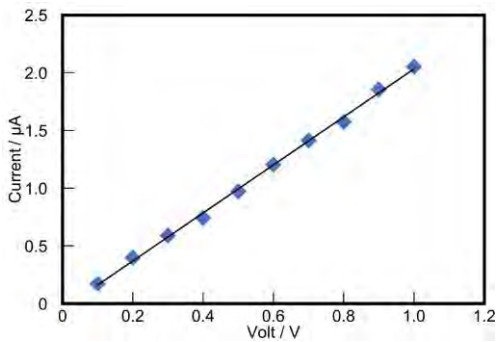


Fig. 22 I-V plots in the polarization measurement of  $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  glass-ceramics at 300°C.

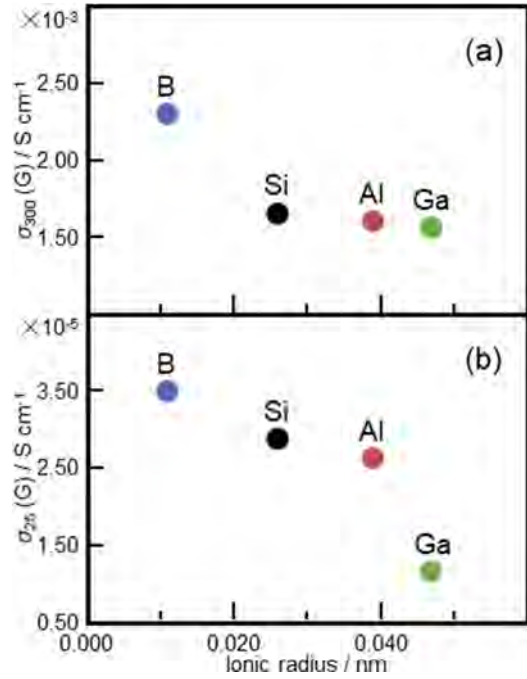


Fig. 23 Effects of Si-substituting Element on Ionic conductivities ( $\sigma$ ) (a, b, e) and the activation energies ( $E_a$ ) (c, d) of  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=B, Al, Ga) glass-ceramic, where the subscripts of T, G, and GB correspond to the total, grains, and grainboundaries.

Table 9 Total conductivities and electronic conductivities and the  $\text{Na}^+$  transference numbers of  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (M=B, Al, Ga) glass-ceramics.

	$\sigma_T / \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	$\sigma_e / \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$	$t_i$
$\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$	1.33	1.18	0.991
$\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	1.69	1.21	0.993
$\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	1.30	1.37	0.989
$\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	1.12	1.08	0.990

$\sigma_T$  : Total conductivity

$\sigma_e$  : Electoronic conductivity

$t_i$  :  $\text{Na}^+$  transference number

Table 10 DTA thermal properties of  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$ , and  $\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  glasses.

	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{c1} / ^\circ\text{C}$	$T_{c2} / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
$\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$	424	558	727	841
$\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$	446	617	670	825
$\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	467	627	706	828

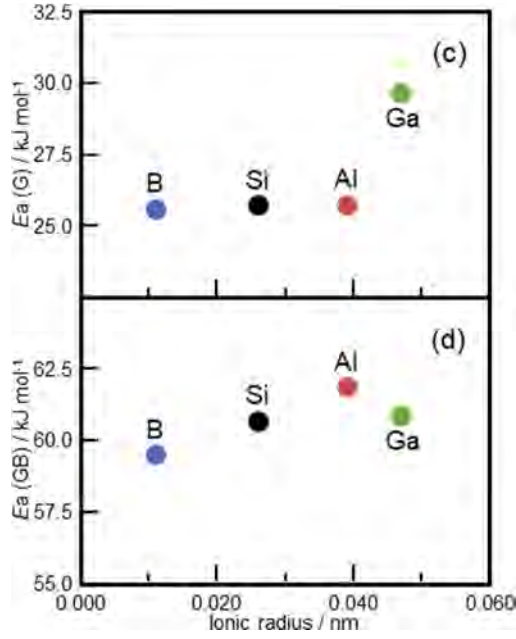


Fig. 24 Effects of Si-substituting Element on Ionic conductivities ( $\sigma$ ) (a, b, e) and the activation energies ( $E_a$ ) (c, d) of  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  ( $M=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ) glass-ceramic, where the subscripts of T, G, and GB correspond to the total, grains, and grainboundaries.

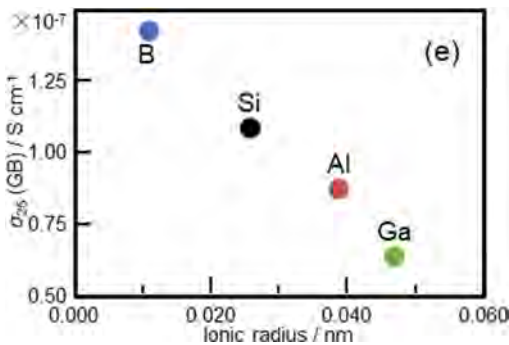


Fig. 25 Effects of Si-substituting Element on Ionic conductivities ( $\sigma$ ) (a, b, e) and the activation energies ( $E_a$ ) (c, d) of  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  ( $M=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ) glass-ceramic, where the subscripts of T, G, and GB correspond to the total, grains, and grainboundaries.

Table 11 Lattice constants of  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_{5+x}\text{FeB}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$  ( $x=0.1-0.3$ ), and  $\text{Na}_{5-y}\text{FeP}_y\text{Si}_{4-y}\text{O}_{12}$  ( $y=0.1, 0.2$ ) glass-ceramics.

	$a = b / \text{nm}$	$\Delta a = \Delta b / \text{nm}$	$c / \text{nm}$	$\Delta c / \text{nm}$
$\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$	2.1410	0.0006	1.2284	0.0004
$\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	2.1387	0.0007	1.2274	0.0004
$\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$	2.1373	0.0007	1.2272	0.0004
$\text{Na}_{5.3}\text{FeB}_{0.3}\text{Si}_{3.7}\text{O}_{12}$	2.1374	0.0014	1.2262	0.0009
$\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	2.1389	0.0005	1.2292	0.0003
$\text{Na}_{4.8}\text{FeP}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$	2.1398	0.0009	1.2288	0.0006

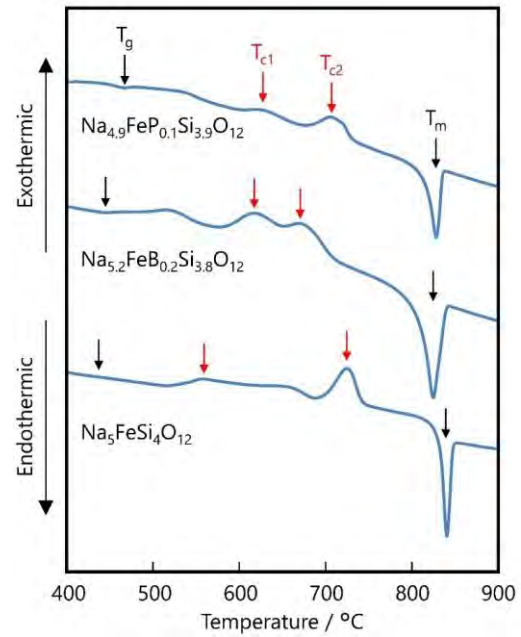


Fig. 26 DTA curves for  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$ , and  $\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  glasses.

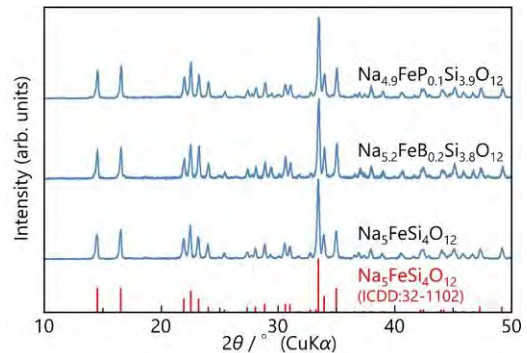


Fig. 27 X-ray diffraction patterns for  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$ , and  $\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  glass-ceramics.

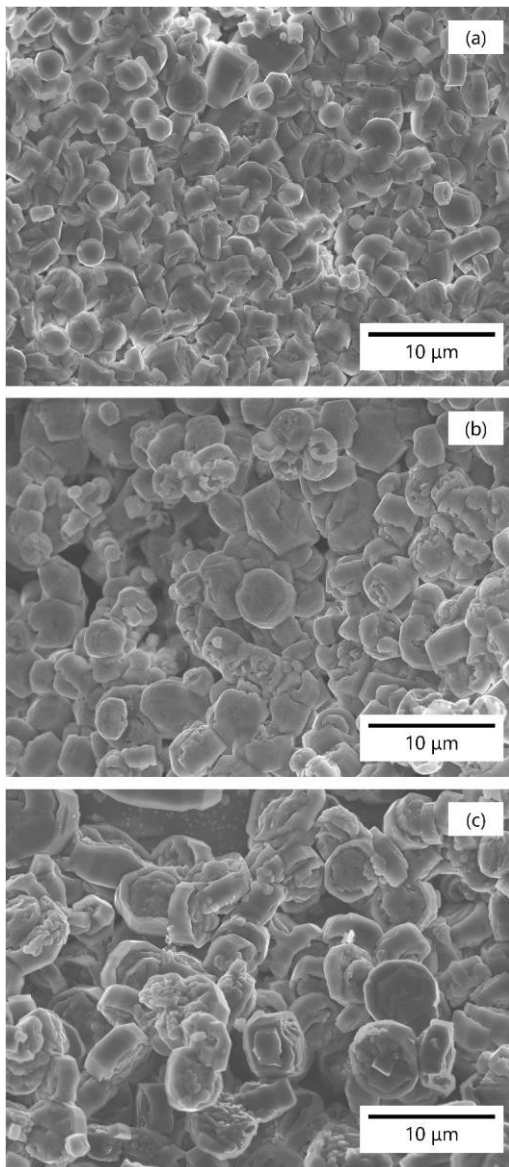


Fig. 28 SEM photographs of the microstructures of  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  (a),  $\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$  (b), and  $\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (c) glass-ceramics.

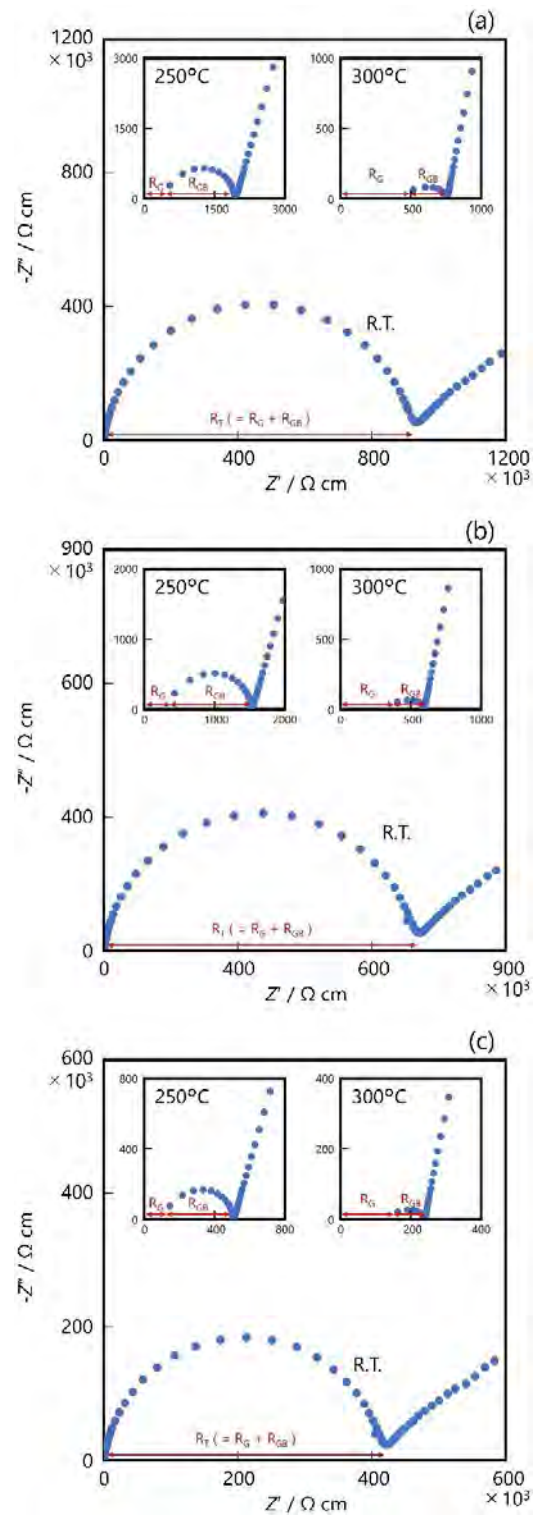


Fig. 29 Complex impedance diagrams for  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  (a),  $\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$  (b), and  $\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  (c) glass-ceramics.

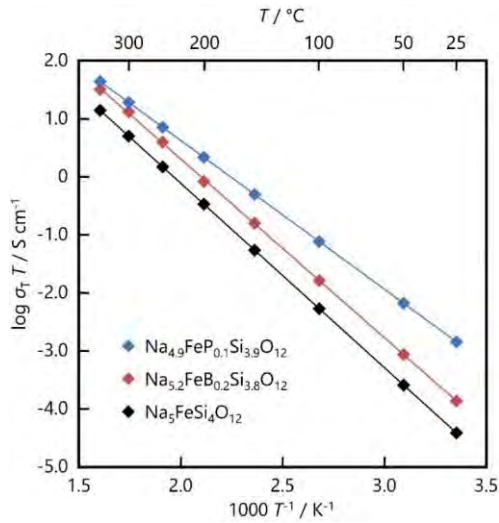


Fig. 30 Arrhenius plots for  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$ , and  $\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  glass-ceramics.

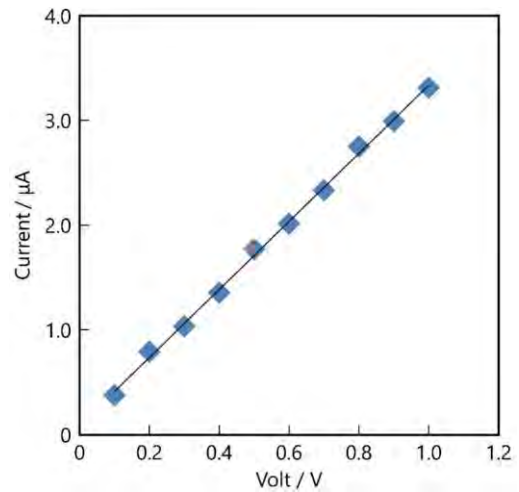


Fig. 32 I-V plots in the polarization measurement of  $\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  glass-ceramics at  $300^\circ\text{C}$ .

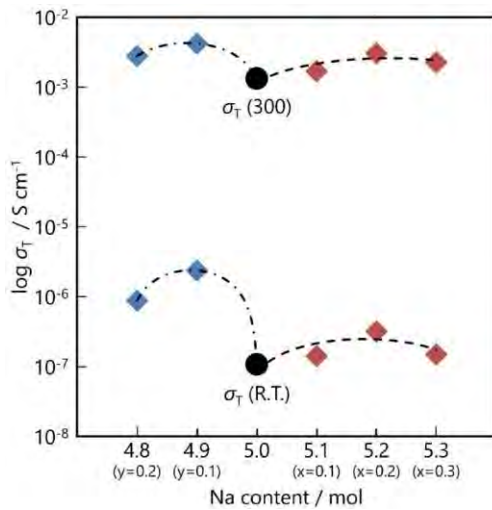


Fig. 31 Effects of Si-substituting element on ionic conductivities of  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_{5+x}\text{FeB}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$  ( $x=0.1-0.3$ ), and  $\text{Na}_{5-y}\text{FeP}_y\text{Si}_{4-y}\text{O}_{12}$  ( $y=0.1, 0.2$ ) glass-ceramics at room temperature and  $300^\circ\text{C}$ .

$E_a(\text{GB})$ の値は、Si 置換元素によって  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  の  $60.6 \text{ kJmol}^{-1}$  から  $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  の  $59.4 \text{ kJmol}^{-1}$ 、 $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  の  $61.8 \text{ kJmol}^{-1}$  まで変化した (Table 7)。 $\sigma(\text{GB})$ と $\sigma(\text{T})$ を $\sigma(\text{T})/\sigma(\text{GB})$ 比として比較すると、比率が  $R(\text{GB})/R(\text{T})$ 比に対応していることがわかり、全伝導に対する粒界伝導が大きく寄与していることがわかった。 $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  ガラスセラミックスにおいて、 $300$ 、 $150$  および  $25^\circ\text{C}$  で得られた  $\sigma(\text{T})/\sigma(\text{GB})$ 比は、それぞれ  $(0.20, 0.27, 0.24, 0.29)$ 、 $(0.76, 0.72, 0.75, 0.78)$  および  $(1.0, 1.0, 1.0, 1.0)$  となった。これらの結果は、高温では粒界伝導の全体への寄与が少ないことを示しており、 $25^\circ\text{C}$ では比率が  $1.0$  になり、全伝導に対して粒界伝導が支配的であることが示唆される。

Table 12 Conduction properties of  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$ , and  $\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$  glass-ceramics.

°C	$\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$				$\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$				$\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$			
	$\sigma_T$ / $\text{S cm}^{-1}$	$\sigma_G$ / $\text{S cm}^{-1}$	$\sigma_{GB}$ / $\text{S cm}^{-1}$	$R_{GB} / R_T$ (%)	$\sigma_T$ / $\text{S cm}^{-1}$	$\sigma_G$ / $\text{S cm}^{-1}$	$\sigma_{GB}$ / $\text{S cm}^{-1}$	$R_{GB} / R_T$ (%)	$\sigma_T$ / $\text{S cm}^{-1}$	$\sigma_G$ / $\text{S cm}^{-1}$	$\sigma_{GB}$ / $\text{S cm}^{-1}$	$R_{GB} / R_T$ (%)
R.T.	$1.1 \times 10^{-7}$	-	-	-	$3.2 \times 10^{-7}$	-	-	-	$2.4 \times 10^{-6}$	-	-	-
50	$5.0 \times 10^{-7}$	-	-	-	$1.4 \times 10^{-6}$	-	-	-	$8.1 \times 10^{-6}$	-	-	-
100	$5.8 \times 10^{-6}$	-	-	-	$1.5 \times 10^{-5}$	-	-	-	$5.7 \times 10^{-5}$	-	-	-
150	$3.7 \times 10^{-5}$	-	-	-	$9.4 \times 10^{-5}$	-	-	-	$2.5 \times 10^{-4}$	-	-	-
200	$1.6 \times 10^{-4}$	-	-	-	$3.5 \times 10^{-4}$	-	-	-	$7.9 \times 10^{-4}$	-	-	-
250	$5.1 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$9.6 \times 10^{-4}$	53	$1.2 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$	$2.6 \times 10^{-3}$	46	$2.0 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-3}$	$4.4 \times 10^{-3}$	45
300	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	12	$3.1 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-2}$	13	$4.2 \times 10^{-3}$	$4.8 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-2}$	12
350	$2.9 \times 10^{-3}$	-	-	-	$6.0 \times 10^{-3}$	-	-	-	$7.9 \times 10^{-3}$	-	-	-
$E_a$ / $\text{kJ mol}^{-1}$	52.1				50.5				42.1			

Table 13 Total conductivities and electronic conductivities and the Na<sup>+</sup> transference numbers of Na<sub>5</sub>FeSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, Na<sub>5+x</sub>FeB<sub>x</sub>Si<sub>4-x</sub>O<sub>12</sub> (x=0.1–0.3), and Na<sub>5-y</sub>FeP<sub>y</sub>Si<sub>4-y</sub>O<sub>12</sub> (y=0.1, 0.2) glass-ceramics.

	$\sigma_T / \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	$\sigma_e / \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$	$t_{\text{Na}^+}$
Na <sub>5</sub> FeSi <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	1.33	1.18	0.991
Na <sub>5.1</sub> FeB <sub>0.1</sub> Si <sub>3.9</sub> O <sub>12</sub>	1.69	1.21	0.993
Na <sub>5.2</sub> FeB <sub>0.2</sub> Si <sub>3.8</sub> O <sub>12</sub>	3.05	1.30	0.996
Na <sub>5.3</sub> FeB <sub>0.3</sub> Si <sub>3.7</sub> O <sub>12</sub>	2.27	2.51	0.989
Na <sub>4.9</sub> FeP <sub>0.1</sub> Si <sub>3.9</sub> O <sub>12</sub>	4.21	1.63	0.996
Na <sub>4.8</sub> FeP <sub>0.2</sub> Si <sub>3.8</sub> O <sub>12</sub>	2.79	1.12	0.996

$\sigma_T$ : Total conductivity

$\sigma_e$ : Electronic conductivity

$t_{\text{Na}^+}$ : Na<sup>+</sup> transference number

#### 4. 結論

Na<sub>5</sub>YSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 型ガラスセラミックスの構成元素である SiO<sub>4</sub> 四面体に着目した研究に関して、4 価の Si に対し、3 価、5 価元素で一部を置換することで、化学両論組成においてキャリアである Na<sup>+</sup> の量が増加さらに伝導パスのサイズが変化することでイオン伝導に影響を及ぼすと考え、Si の一部を価数、イオン半径の異なる B、Al、Ga、P で一部置換した N5 型単一相ガラスセラミックスを合成し、Si を置換する元素の違いによる影響を検討した。伝導度は、Si の一部を置換する元素のイオン半径が小さくなるほど高い伝導度を示した。また、格子定数に関しては、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸と単位格子体積すべてが大きくなることが分かった。このことから、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸は広がり、SiO<sub>4</sub> 四面体の 12 員環同士が近づき、その結果、伝導パスが収縮し伝導度は低い値を示し、Si の一部を置換する元素のイオン半径が小さくなるほど、伝導パスが広がるため高い伝導度を示したと考えられる。結晶成長の活性化エネルギーは、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ減少していることが分かった。これに伴い、結晶粒の大きさが、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、結晶粒が大きくなっているものと考えられる。

#### 参考文献

- (1) 齋藤安俊, 丸山俊夫, 固体の高イオン伝導, 内田老鶴圃, 1-56 (1999)
- (2) R. Mercier, J. P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, *Solid State Ionics*, **5**, 663 (1981)
- (3) M. Tatsumisago, K. Hirai, T. Minami, K. Takada, S. Kondo, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1315 (1993)
- (4) A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda and M. Tatsumisago, *Nat. Commun.*, **3**, 856 (2012)
- (5) A. Hayashi, N. Masuzawa, S. Yubuchi, F. Tsuji, C. Hotehama, A. Sakuda and M. Tatsumisago, *Nat. Commun.*, **10**, 5266 (2019)
- (6) N. Weber, J. T. Kummer, *Proc. 21st Annu. Power Sources Conf.*, **21**, 42 (1967)
- (7) R. C. DeVries, W. L. Roth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 364 (1969)
- (8) R. Collongues, J. Thery, J. P. Biolot, *Solid Electrolytes*, North-Holland, 253 (1978)
- (9) C. R. Peters, M. Bettman, J. W. Moore and M. D. Glick, *Acta Crystallogr. B*, **27**, 1826 (1971)
- (10) J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong, J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 203 (1976)
- (11) H. Y. P. Hong, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 173 (1976)
- (12) O. Bohnke, S. Ronchetti, D. Mazza, *Solid State Ionics*, **122**, 127 (1999)
- (13) R. O. Fuentes, F. M. Figueiredo, F. M. B. Marques, J. I. Franco, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 737 (2001)
- (14) N. L. Bowen, J. F. Schairer, H. W. V. Willems, *Am. J. Sci. Ser. 5*, **20**, 405 (1930)
- (15) R. D. Shannon, B. E. Taylor, T. E. Gier, H. Y. Chen, T. Berzins, *Inorg. Chem.*, **17**, 958 (1978)
- (16) B. A. Maksimov, Y. A. Kharitonov, I. V. Belov, *Sov. Phys. Dokl.*, **18**, 763 (1974)
- (17) R. D. Shannon, T. E. Gier, C. M. Foris, J. A. Nelen, D. E. Appelman, *Phys. Chem. Mater.*, **5**, 245 (1980)
- (18) F. Cervantes, Lee J. Marr, F. P. Glasser, *Ceram. International*, **7**, 43 (1981)
- (19) K. Yamashita, S. Ohkura, T. Umegaki, T. Kanazawa, *Solid State Ionics*, **26**, 279 (1988)
- (20) E. Banks, C. H. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2617 (1985)
- (21) K. Yamashita, T. Nojiri, T. Umegaki, T. Kanazawa, *Solid State Ionics*, **35**, 299 (1989)
- (22) K. Yamashita, T. Nojiri, T. Umegaki, T. Kanazawa, *Denki Kagaku*, **55**, 176 (1987)
- (23) J. Fu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1901 (1997)
- (24) Y. Inda, T. Katoh, M. Baba, *J. Power Sources*, **174**, 741 (2007)
- (25) T. Katoh, Y. Inda, M. Baba, R. Ye, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118**, 1159 (2010)
- (26) T. Katoh, Y. Inda, K. Nakajima, R. Ye, *J. Power Sources*, **196**, 6877 (2011)



- (27) T. Okura, M. Tanaka, H. Monma, K. Yamashita, G. Sudoh, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **111**, 257 (2003)
- (28) T. Okura, H. Monma, K. Yamashita, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112**, 685 (2004)
- (29) T. Okura, H. Monma, K. Yamashita, *Solid State Ionics*, **172**, 561 (2004)
- (30) T. Okura, H. Monma, K. Yamashita, *Phosphorus Res. Bull.*, **20**, 111 (2006)
- (31) T. Okura, H. Monma, K. Yamashita, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 619 (2006)
- (32) T. Okura, T. Takahashi, H. Monma, K. Yamashita, *Solid State Ionics*, **179**, 1291 (2008)
- (33) T. Okura, M. Saimaru, H. Monma, K. Yamashita, *Solid State Ionics*, **180**, 537 (2009)
- (34) T. Okura, K. Kawada, N. Yoshida, H. Monma, K. Yamashita, *Solid State Ionics*, **225**, 367 (2012)
- (35) T. Okura, K. Kawada, N. Yoshida, H. Monma, K. Yamashita, *Solid State Ionics*, **262**, 604 (2014)
- (36) S. D. Stookey, *Glastech. Ber.*, Sonderband V, Intern. Glaskongress, 32K, (1959)
- (37) 作花済夫, *ガラス科学の基礎と応用*, 内田老鶴圃, 87-102 (1997)
- (38) E. D. Zanatto, *J. Non-Cryst. Solids*, **89**, 361 (1987)
- (39) P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 517 (1985)
- (40) M. C. Weinberg, E. D. Zanatto, *J. Non-Cryst. Solids*, **108**, 99 (1989)
- (41) E. D. Zanatto, M. C. Weinberg, *Phys. Chem. Glasses*, **30**, 186 (1989)
- (42) E. D. Zanatto, M. C. Weinberg, D. R. Uhlmann, *Proc. XV International Congress on Glass*, Volume 1a, 168-172 (1989)
- (43) E. Muller, K. Heide, E. D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids*, **155**, 56 (1993)
- (44) 松下和正, *ガラスハンドブック*, 朝倉書店, 807-818 (1975)
- (45) 作花済夫, *ガラスの事典*, 朝倉書店, 410-413 (1985)
- (46) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957)
- (47) H. E. Kissinger, *J. Nat. Bur. Stand.*, **57**, 217 (1966)
- (48) H. J. Borchardt, F. Daniels, *J. Am. Chem. Glasses*, **21**, 94 (1957)
- (49) D. Turnbull, M. H. Cohen, *Modern Aspects of the Vitreous State*, Butterworths, 38 (1960)
- (50) A. Marotta, A. Buri, P. Pernice, *Phys. Chem. Glasses*, **21**, 94 (1975)
- (51) K. Matusita, S. Sakka, *Bull. Inst. Chem. Res.*, **59**, 159 (1981)
- (52) K. Matusita, M. Tashiro, *J. Non-Cryst. Solids*, **11**, 471 (1973)
- (53) E. G. Rowlands, P. F. James, *Phys. Chem. Glasses*, **20**, 1 (1979)
- (54) K. Matusita, S. Sakka, Y. Matsui, *J. Mater. Sci.*, **10**, 961 (1975)
- (55) S. D. Doyle, *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, 285 (1961)
- (56) M. E. Fine, *Introduction to Phase Transformation in Condensed System*, MacMillan, Chap.3 (1964)
- (57) K. Matusita, T. Komatsu, R. Yokota, *J. Mater. Sci.*, **19**, 291 (1984)
- (58) I. W. Donald, *J. Mater. Sci.*, **30**, 904 (1995)
- (59) Y. M. Sung, *J. Mater. Sci.*, **31**, 5421 (1996)

生体内力の精密な推定に基づく  
高パフォーマンス・低疾患リスクな自転車ペダリング動作の解明  
— 足関節固定時の関節運動と筋活動の変化 —

工学院大学 機械システム工学科 桐山善守

Republic Polytechnic School of Sports, Health & Leisure Shigetada Kudo

Elucidation of Requirements of High Performance and Low Risk of  
Pedaling Maneuver Based on Precise Estimation for Joint Loadings

— Joint Motions and Muscle Activity during Fixation of the Ankle Joints —

Yoshimori Kiriya, Department of Mechanical Systems Engineering  
Shigetada Kudo, School of Sports, Health & Leisure, Republic Polytechnic

**ABSTRACT** : A cycling is the most popular transportation method. To achieve mechanical effectiveness, pedaling performance has to be improved. Although kinematics of pedaling maneuvers have been analyzed, pedaling motions with high performance have not been elucidated because the joint motions and muscle activities during pedaling have many variations based on the musculoskeletal redundancy for pedaling maneuvers. In this study, we taped ankle motions of subjects tightly, and then asked the subjects to perform pedaling motions. The joint motions were measured with muscle activities as electromyogram (EMG). Our results revealed that the hip joint without fixation flexed more than ankle fixation. The fixed ankles didn't change the muscle activities of the gluteus maximus, the long head of biceps femoris and the rectus femoris muscles. This means that the fixation of the ankle doesn't affect the muscle activities around the hip joint. The taping methods in this study could not necessarily be enough to fix the ankle joints and result in variational data. Also, the subject involved in this study were not skillful to keep stable pedaling maneuvers. Such as the limitations are included in this study, although the study could be useful to evaluate the relationship between pedaling motions and the ankle fixation angles. In the next step, it is hoped to resolve the limitation and analyze the pedaling kinematics and kinetics to elucidate mechanical efficient pedaling performance.

## 1. はじめに

自転車は、買い物などの短距離の移動や、通勤や通学などの長距離の移動に利用される。この一方、競技においてはロードレースなどの長距離種目もある。ロードレース

などの自転車競技では、長時間にわたる疲労を回避するため、他の競技者よりも無駄な筋力を使わずにペダリング動作を行うことが求められている。そこで、高率の良いペダリング動作を明らかにするために、ペダリング動作時の姿勢変化筋活動などの研究が行われている。本研究では、一般的な下肢によるペダリング動作を対象とする。下肢は大腿、下腿、足部の3部位に分割できる。骨盤を

基準に大腿、下腿、足部間の関節がそれぞれ股関節、膝関節、足関節となる。ペダリング動作は、筋を活性化させることで股関節、膝関節、足関節に関節トルクを発生させ、足部に接しているペダルを介してクランクを回転させる動作といえる。

Dorel ら<sup>(1)</sup>は、ペダリング動作時の下肢の筋の協調作用に注目し、通常時と疲労時の下肢の筋活性化タイミングの変化を解析した。内側広筋(VM)の開始タイミング、ヒラメ筋(SOL)の開始タイミング、前脛骨筋(TA)の終了タイミングが通常時と疲労時で異なっており、疲労すると足関節の屈筋である前脛骨筋(TA)や、足関節の伸筋であるヒラメ筋(SOL)の筋活動が疲労によって影響を受けたことが示された。足関節の背屈側には前脛骨筋しかなく、この筋が疲労により活動度を変化させても補完してくれる筋は存在しない。このため、前脛骨筋の疲労の結果、足関節角度や足関節を底屈させる筋活動の変化が予測される。

足部の変化は、幾何学的な下肢姿勢や二関節筋による他関節のトルク生成にも関係し、下肢の筋全体に影響を与える。このため、ペダリング動作において足関節は極めて重要な関節であるといえる。Bini ら<sup>(2)</sup>は、ペダリング動作時の疲労に伴う股関節、膝関節、足関節の関節可動域の変化を解析した。この結果、疲労状態になる直前の 90% で足関節角度の可動域が有意に増加することが示された。このことから、筋疲労に関する Dorel ら<sup>(1)</sup>の報告と合わせて考えると、前脛骨筋の筋活動度の減少によって背屈方向の関節トルクを発揮できず、足関節の関節角度可動域が増加したと考えられる。

足関節付近の筋活性化タイミングの変化や、筋活動度の変化によって足関節の角度が変化すると、大腿からの推進力となるエネルギーの伝達に影響が生じ、踏力に影響が生じる。

自転車競技などのペダリング動作を伴うスポーツでは、クランクに対して垂直方向、つまり正円の接線方向に踏力を加えることで無駄な力を使わずに効率良くペダルを漕ぐことが求められる。クランクに対して垂直方向の踏力を有効踏力と呼び、全体の踏力に占める有効踏力の比を有効性指数と呼ぶ。有効性指数が高ければ、筋で発生させた力を効率良くクランクの回転トルクに変換することができ、自転車競技のパフォーマンスを向上させることができる。有効性指数(Index of effectiveness: IE)は、ペダルに加えられる力の合力(Resultant force: RF)に対するクランクに垂直な力(Effective force: EF)の比率と表すことができる。Sanderson ら<sup>(3)</sup>は、通常時と疲労時の IE の変化を調査した。この結果、ペダルサイクルの中で踏力のほとんどを有効踏力として伝達している区間は狭く、多くの区間で力の伝達損失があることを明らかにした。IE は推進期(30~150°)で最も高く、踏力のほとんどを有効踏力として伝達する。推進期から回復期(210~330°)にかけて減少し、回復期に IE は負の値になる。また、疲労時には IE がより低下した。TA の活動度の低下によって足関節が底屈するタイミングとも一致し、足関節姿勢と



Fig.1 Bicycle with hybrid roller.

IE には関係があると考えられる。

そこで本研究では、足関節角度と筋活動の関係解明を目的とし、足関節を異なる 3 姿勢で固定し、その際の姿勢変化に伴う下肢の筋の筋活動を明らかにする。足関節を固定することで本来とは異なる条件下でペダリング動作を行う必要があることから、下肢姿勢に応じた筋活動の力学的寄与や機能を明らかにすることができると考えられる。

## 2. 方法

### 2.1 実験概要

本研究では、サイクリング競技の経験がなく、日常的にサイクリングトレーニングを行っていない非サイクリストの 20 代健康男性 4 名(平均身長 169.5±4.6 cm, 平均体重 66.8±13.6 kg, 平均年齢 23.8±1.6 y/o)を計測対象とした。室内で計測を行なったため、図 1 のように自転車の前輪を外して三脚に固定した。その上で、後輪を負荷装置の上に乗せた。

クランクの回転速度を揃えるため、メトロノームの音に合わせて 90 rpm で 25 秒間のペダリング動作を行った。

実験条件として、テーピングテープを用いて足関節を最大背屈位、中立位、最大底屈位固定、無固定の合計 4 条件において計測を行った。

各々の条件において、走行負荷条件として 80 w, 100 w, 120 W とした。

身体には、光学式モーションキャプチャシステムを用いるための反射マーカと、表面筋電計測装置を使用するために表面筋電極を貼り付けた。

すべての被験者は計測前に口頭書面による説明を行い、同意の得られた被験者のみ計測を行った。なお本研究は、倫理審査委員会(サイクリング競技トレーニング技術の開発, 承認番号:2019-A-2)の承認を受けている。

### 2.2 計測の実施

計測は以下の順で行った。

1. 剃刀を用いて下肢の毛を綺麗に除毛し、スキンプレップジェルを用いて皮膚表面の角質を除去した。その後、アルコールで綺麗に拭き、強力な両面テープを用いて表面筋電図送信機を特定の筋の筋腹に筋線維方向に沿って貼付した。
2. 特定の筋に適した検査肢位とテスト手技で最大

等尺性収縮時の筋電位を各試行 5 s 計測した。

3. 立位の姿勢を 3 s 計測した。
4. 走行負荷を 80 W, 100 W, 120 W と各試行で変化させ、足関節無固定時のペダリング動作を 15 s 計測した。
5. 走行負荷を 80 W, 100 W, 120 W と各試行で変化させ、足関節底屈位固定時のペダリング動作を 15 s 計測した。
6. 走行負荷を 80 W, 100 W, 120 W と各試行で変化させ、足関節中立位固定時のペダリング動作を 15 s 計測した。
7. 走行負荷を 80 W, 100 W, 120 W と各試行で変化させ、足関節背屈位固定時のペダリング動作を 15 s 計測した。

### 2. 3 足関節の固定方法

足関節の固定は足関節捻挫後の全固定を参考にした。本研究では、図 2 に示すように、素足に固定用のテーピングテープを貼り、足関節を最大背屈位、中立位、最大底屈位に固定した(図 3)。使用テープはアンダーラップ(75 mm)と非伸縮テーピングテープ(38 mm)を用いた。

### 2. 4 計測方法

計測時のカメラ配置を図 4 に示す。カメラを青色の四角で表し、カメラが向いている方向を黄色の矢印で示した。図 4 のように 9 個のカメラを配置して計測を行った。自転車正面のカメラ 1, 2 と、自転車真後ろのカメラ 6, 7 は、それぞれの位置の上下に設置した。

### 2. 5 身体運動の定義

図 5 に反射マーカ貼付位置を示す。本研究では、身体の解剖学的特徴点 18 箇所に反射マーカを貼付した。なお、計測ではシューズを着用するため、足部の第 5 中足骨頭はシューズの上から貼付した。

図 6 に、骨盤、大腿、下腿、足部の身体座標系の定義を示す。骨盤(図 6 上)は、左側を x、頭側を z とし、y 軸



Fig.3 Fixed ankle postures.

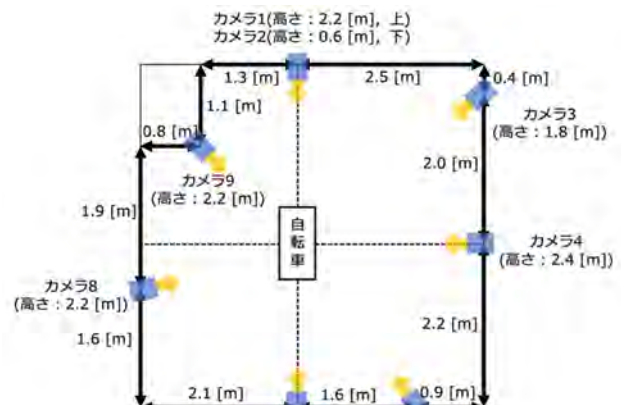


Fig.4 Camera setting.

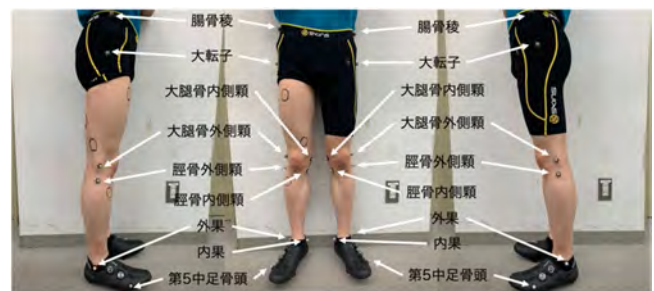


Fig.5 Reflective marker placements.

方向を定義した。大腿(図 6 中段(左))は、内側を x、近位方向を z とし、y 軸を定義した。下腿(図 6 中段(右))および足部(図 6 下)は、大腿と同様に定義した。

身体節間の関節角度は、オイラー角により表現することにした。本研究では、x-y-z 軸の順でオイラー角を定義した。このため、オイラー角と解剖学的な運動との対応は、表 1 として定義される。

### 2. 6 表面筋電計測

本研究では、表面筋電図計測装置(多チャンネルテレメータシステム, WEB-7000, NIHON KOHDEN)を使用して筋活動を記録した。その際に筋電図送信機(ZB-150H, 幅 25×高さ 34.5×奥行 12 mm, 10 g)を使用した。得られた筋電信号の内、15 Hz 未満の低周波信号と 500 Hz を超える高周波信号は除去した。

計測時のノイズを削減させるために、綺麗に除毛し、皮膚表面の角質をスキンプレップジェル(Weaver, Nuprep Skin Prep Gel)を用いて除去してからアルコールで拭き、完全に乾燥した後に強力な両面テープで皮膚に貼り付けた。本ジェルには研磨剤が配合してあり、これを筋電図送信



(a) Initial condition (under wrap)



(b) Final condition (anker tape)

Fig.2 Ankle fixation.



Table 1 Euler angles and anatomical joint angles.

Euler	$\theta$		$\phi$		$\psi$	
Axis	x		y		z	
Sign	+	-	+	-	+	-
Hip	ext	flex	abd	add	ext	int
Knee	flex	ext	abd	add	ext	int
Ankle	pf	df	abd	add	ext	int

flex: flexion, ext: extention, abd: abduction, add: adduction, df: dorsal flexion, pf: plantar flexion

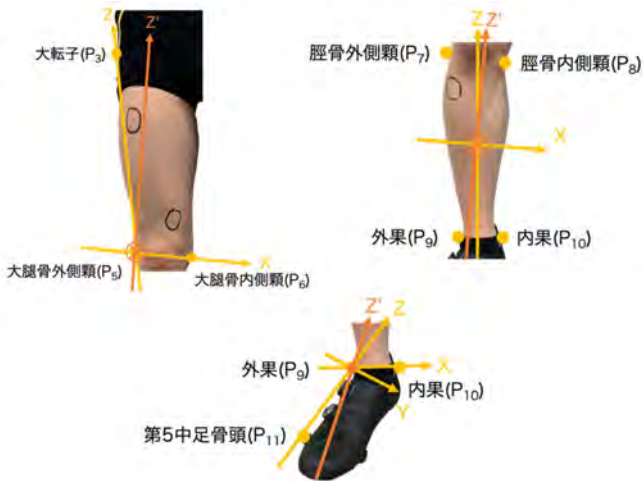
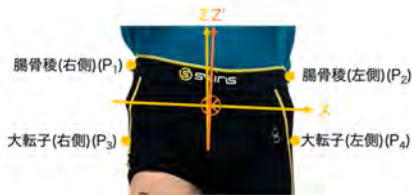


Fig.6 Coordinate systems of body segments.



Fig.7 EMG transmitter placements.

機貼付位置に塗ることで最表面の皮膚を取り除いた。また、下にある皮膚層を湿らせることで、皮膚のインピーダンスを低下させ、皮膚への刺激と被験者の不快感を最小限に留めた。

表面筋電図計測装置で取得した筋電位をアナログボードを介して光学式モーションキャプチャシステムに入力した。その際に、アナログ周波数は 1000 Hz で取得して反

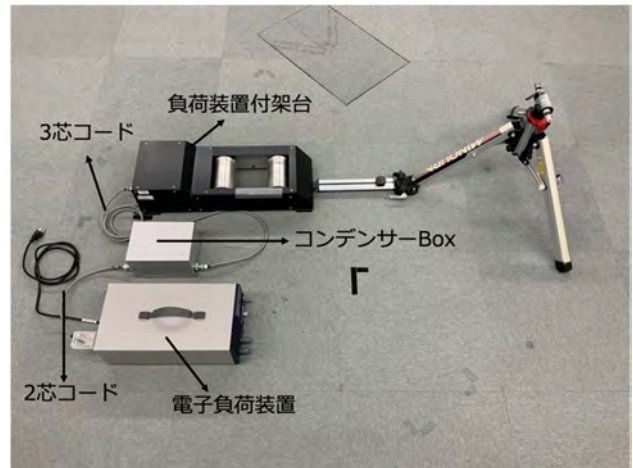
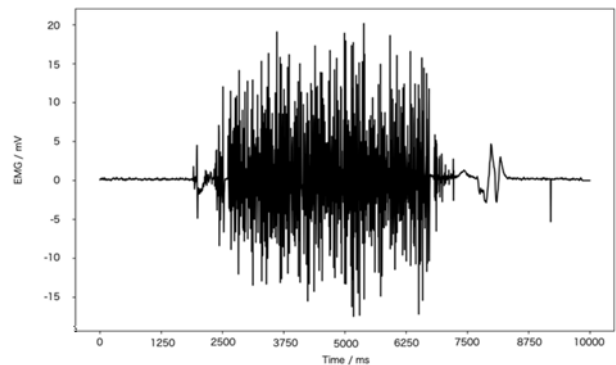
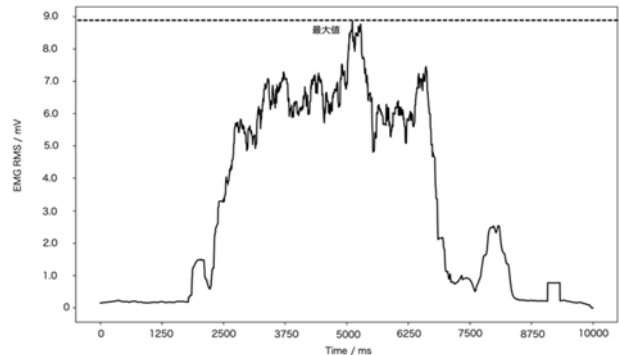


Fig.8 Roller loading system.



(a) EMG.



(b) RMS.

Fig.9 EMG signal process to RMS.

射マーカ位置座標とともに計測した。表面筋電図計測装置の仕様上、外部にアナログデータ送信する際の遅延 160 ms を考慮した。

図 7 のように筋の筋線維方向に沿って筋腹に 8 個の送信機を貼付した。

筋電位の計測は被験者の右下肢とした。

## 2. 7 自転車車輛

図 8 に電子負荷装置(FK-400L2, 株式会社高砂製作所), コンデンサーBox, 負荷装置付架台を示す。電子負荷装置とコンデンサーBox を 2 芯コードで接続し、コンデンサーBox と負荷装置付架台を 3 芯コードを用いて接続した。



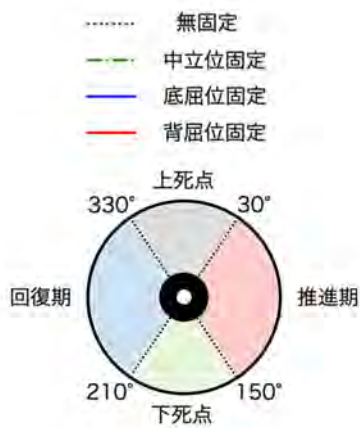


Fig.10 Normalization of pedaling cycle.

これらの装置を用いて、自転車の後輪に 80 w, 100 w, 120 w の 3 種類の負荷を与えた。

### 2. 8 最大等尺性収縮時の筋活動

最大等尺性収縮時の筋活動を 5 s 間計測した。図 9 に、前脛骨筋の最大等尺性収縮時の筋電位の一例を示す。横軸は時間 / ms, 縦軸は筋電位 / mV を表している。本研究では、50 ms<sup>(4)</sup>の二乗平均平方根(RMS : Root Mean Square)を行い平滑化した。RMS は、一定の時間範囲の筋電位信号を二乗して、範囲内の平均を求めた後、平方根をとった量である。

### 2. 9 ペダルサイクルの正規化

図 10 にペダルサイクルを示す。ペダリング動作は、330 ~ 30° を上死点, 30 ~ 150° を推進期, 150 ~ 210° を下死点, 210 ~ 330° を回復期として定義した。ペダリングが 1 回転するのにかかるフレーム数は 1 回転毎に異なるため比較することができない。そこで、クランク角度 360° で正規化を行うことで比較を行った。具体的には、ペダルの回転軸に反射マーカを貼り付け、ペダリング動作中の座標を取得し、上死点を通じたフレーム番号を記録した。このフレーム番号を元に、現在の死点から次の死点までのデータを 1 回転分のデータとして、360 個の要素に 3 次のスプライン補間を行うことで正規化した。被験者の各試行のデータは、10 サイクルの平均値とした。本研究では、全被験者の各平均値を合計し、その平均値をクランク角度毎に算出した。

## 3. 結果

### 3. 1 関節角度変化

図 11 に、足関節角度変化を示す。負荷ごとにおける各関節角度を示している。また各図は、関節固定の違いによる変化を示している。図に示された固定条件は、図 10 で定義されている。同様に、図 12 と 13 に、膝関節および股関節角度の変化を示す。

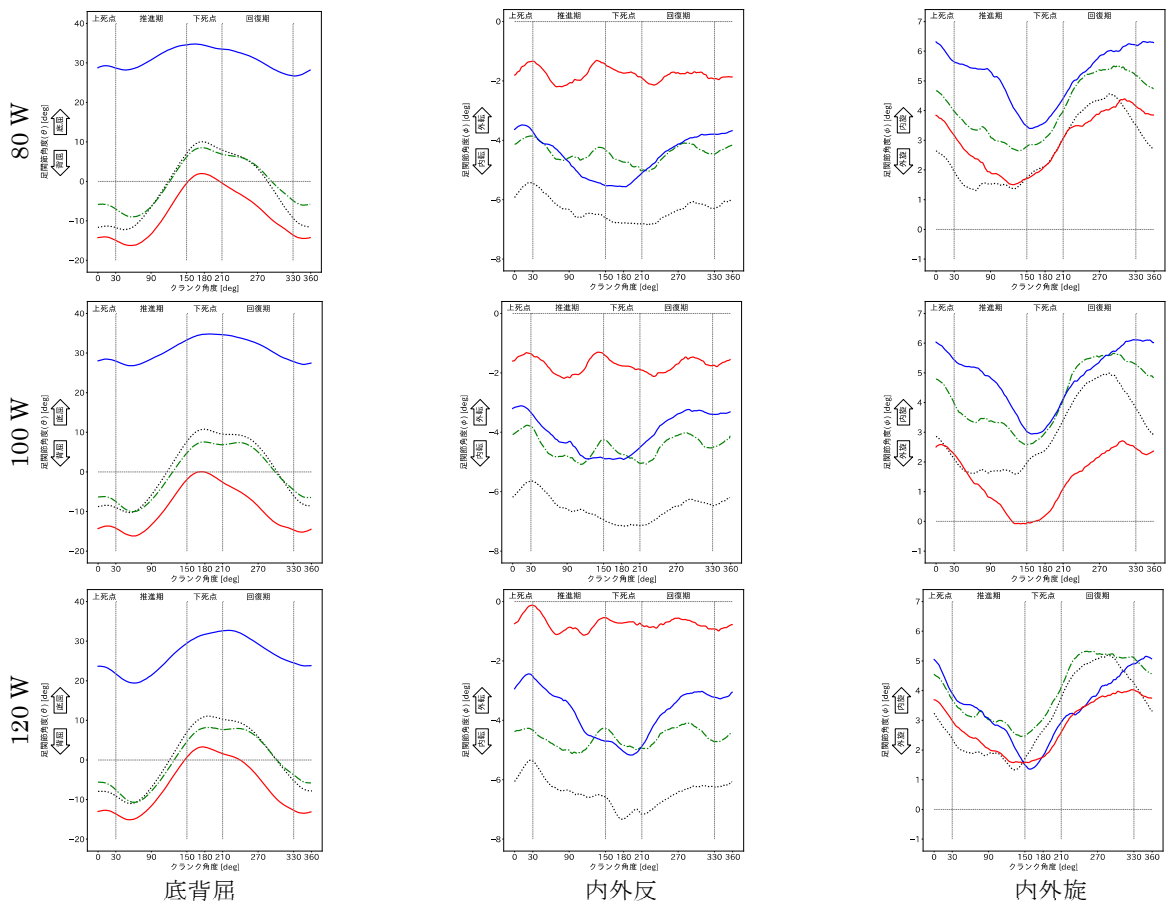


Fig.11 Ankle joint motions.

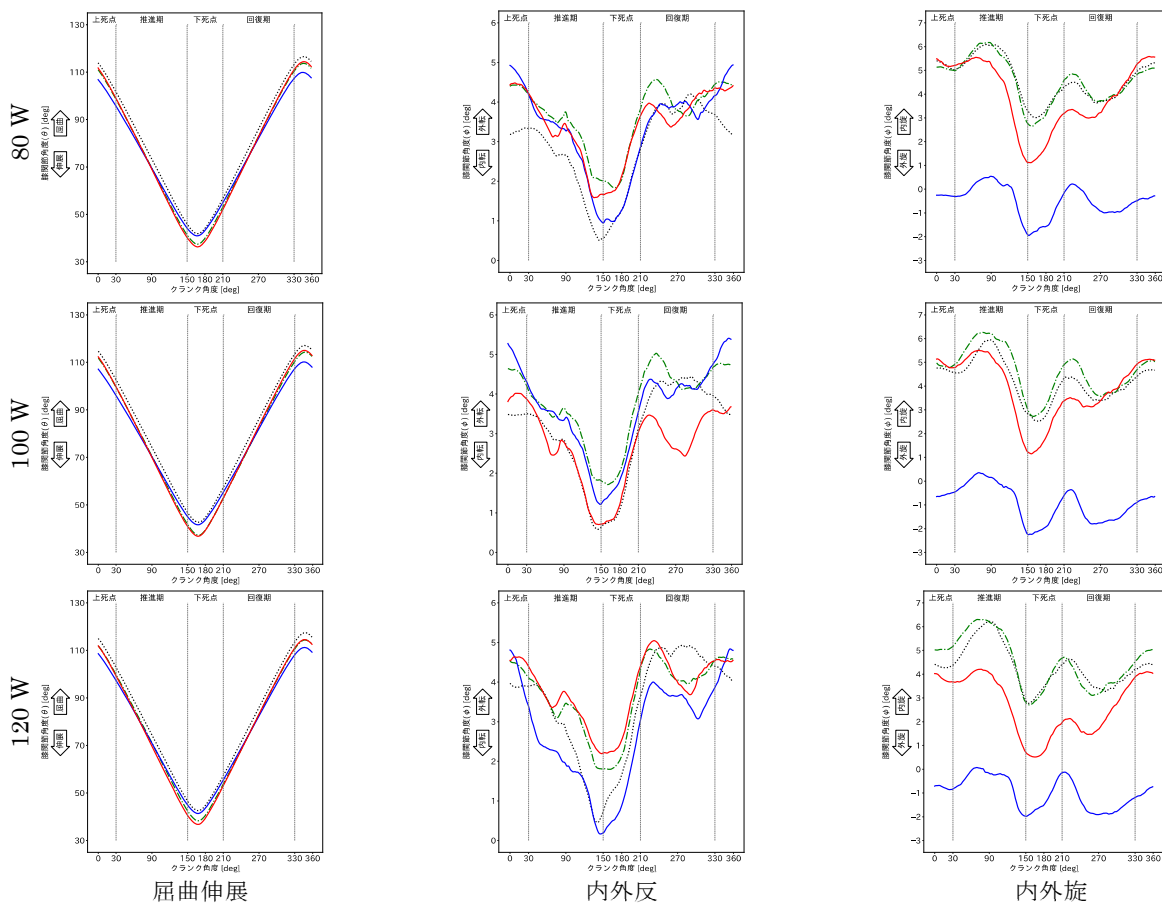


Fig.12 Knee joint motions.

### 3. 2 筋活動変化

図 14 に、筋活動変化を示す。負荷ごとにおける各筋の活動度を示している。また各図は、関節固定の違いによる変化を表している。図 11~13 と同様に固定条件は図 10 で定義されている。

## 4. 考察

### 4. 1 足関節固定法の妥当性の評価

本研究では足関節を底屈位・背屈位に固定するために非収縮のテーピングテープを用いて足関節完全固定を行った。図 11 から足関節底背屈角度は無固定と比べて底屈位固定で底屈位になり、背屈位固定で背屈位であったため、この固定法は足関節を底屈位姿勢と背屈位姿勢に区別できていた。また、足関節内外転角度は無固定と比べて底屈位固定・背屈位固定ともに外転し、足関節内外旋角度は無固定と比べて底屈位固定で内旋し、背屈位固定で外旋したため、この固定法では足関節底背屈角度だけでなく、足関節内外転角度・内外旋角度が変化した。

走行負荷を増加させた場合、無固定では回復期から上死点にかけて底屈する傾向があった。これはクランクの引き上げ動作時に走行負荷によって引き上げる方向とは反対方向に足部が引っ張られたからだと考えられる。これに対して中立位固定は走行負荷の増加に伴う底屈位への変化は無固定よりも小さく、足関節の固定によって足部が引っ張られないよう足関節の剛性が増加した結果であると考えられる。しかし、底屈位固定した場合、推進期

の踏み込み動作によってペダルから踏み込みとは反対方向の力が加わり足関節が背屈位に変化するため、走行負荷が増加すると背屈位に変化する傾向が見られた。

従って、テーピングテープによる固定は推進期の踏み込み動作のような大きな走行負荷に抗う場合は多少の背屈位変化を伴うことが分かった。また、背屈位固定した場合、走行負荷の増加によって回復期の引き上げ動作による角度変化に大きな差は見られず、引き上げ動作は反対側の下肢の力によってクランクが回転するため、引き上げ動作に大きな力は必要なく底屈位変化が見られないと考えられる。従って、走行負荷が増加すると底屈位固定と背屈位固定だけ角度変化する場合があり、走行負荷が低い場合の固定法による特性の比較と高い場合の比較では傾向が異なる。

### 4. 2 足関節固定方ごとのペダリング動作の変化

ペダリング動作の下肢の運動を剛体リンク機構の運動として捉え、股関節・膝関節・足関節・ペダル軸が回転する 3 リンク機構と見なす。足関節を固定することで、股関節・膝関節・ペダル軸のみが回転することができる。従って、足関節の固定姿勢によって膝関節とペダル軸の距離が変化することで、無固定と比べると底屈位固定・中立位固定・背屈位固定の股関節角度・膝関節角度が変化すると予想した。大腿骨外側顆からペダルまでの距離は、無固定と比べて底屈位固定で長くなり、背屈位固定で短くなっていた。この結果から底屈位固定と背屈位固定で異なった距離の変化を示したため、底屈位固定と背屈位固定の

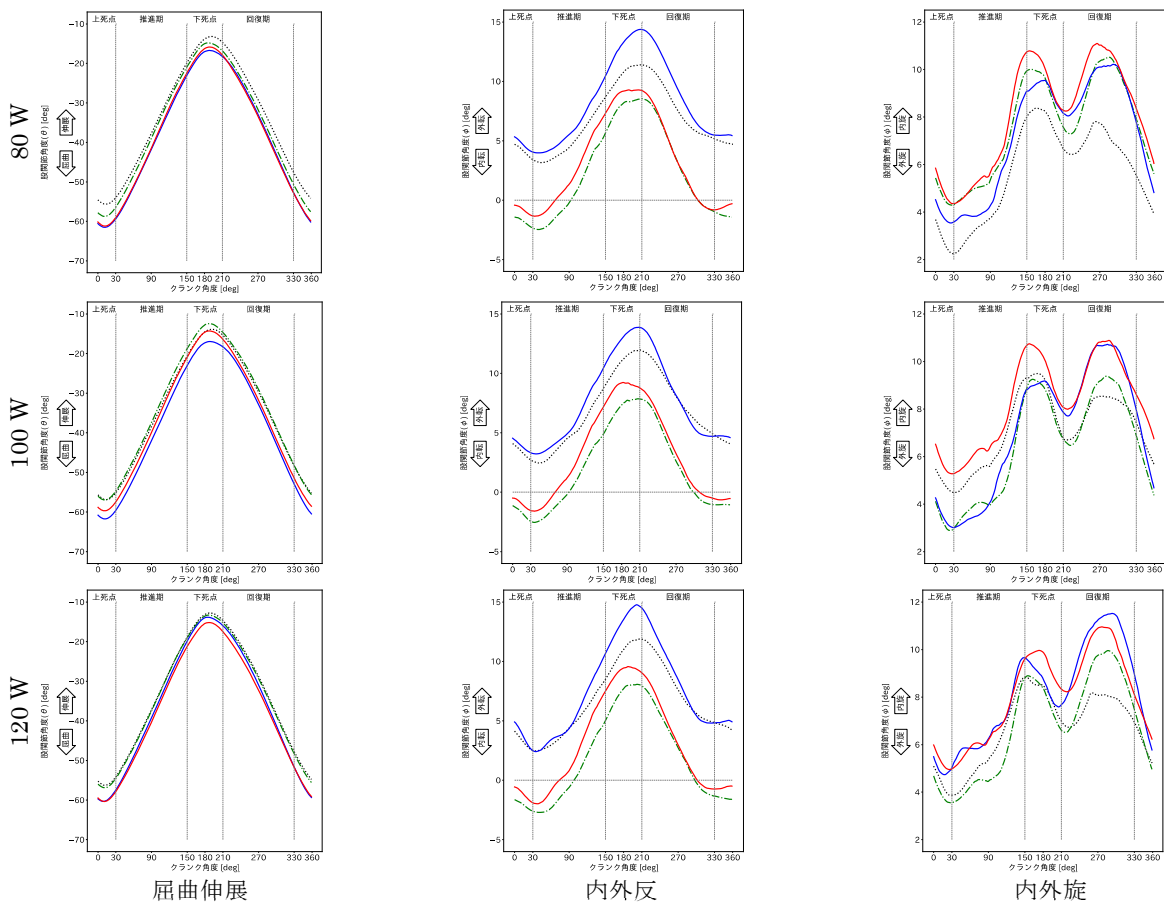


Fig.13 Hip joint motions.

股関節角度・膝関節角度は異なる傾向を示すと考えた。しかし、図 13 から股関節屈曲伸展角度は底屈位固定・背屈位固定ともに無固定よりも屈曲し、同じ傾向を示した。また、図 12 より膝関節屈曲伸展角度は底屈位固定・背屈位固定ともに無固定よりも伸展し、同じ傾向を示した。以上の股関節・膝関節屈曲伸展角度の変化から、各固定法の違いによる膝関節からペダル軸までの距離の変化は、股関節・膝関節の屈曲伸展角度変化といったヒトの矢状面の運動の変化だけでなく、冠状面・横断面といった関節の内外転角度・内外旋角度変化に影響を与えていると考えた。

そこで、足関節固定法の変化による膝関節位置の矢状面以外の変化を評価するため、大腿骨内側顆と自転車までの距離を算出した。この結果、底屈位固定することで膝関節と自転車との距離が長く、背屈位固定することで推進期以外の区間で距離が短くなった。これより、足関節を底屈位固定・背屈位固定することで膝関節位置が矢状面以外に変動することが分かった。また、背屈位固定で推進期のみ無固定よりも距離が長くなった理由は、踏み込み動作は足関節を底屈位に変化させることでペダルを踏むため、背屈位固定では膝関節を自転車から離すようにして強引に力を伝達させたからだと考えられる。

#### 4. 3 推進期の筋活動の変化

ペダリング動作は上死点の蹴り出し動作、推進期の踏み込み動作、下死点の引き下げ動作、回復期の引き上げ動作に分類できる。図 12 および図 13 から、推進期の踏み込み動作は膝関節の伸展・内転・外旋と股関節の伸展・外

転・内旋動作を組み合わせた動作である。推進期の踏み込み動作において足関節に注目すると、足関節は大腿・下腿で発生させた力を足部を通してペダルへ加える役割を担っている。しかし、推進期の踏み込み動作によって踏力とは反対方向に反力を受けることで足関節が背屈位姿勢に変化してしまうと、力が逃げてしまい上手く伝達できない。そこで図 14 から、足関節を底屈させる筋であるヒラメ筋と腓腹筋内側頭の筋活動度を増加させることで、足関節の背屈位変化を妨げたと考えた。足関節を底屈位固定すると無固定と比べてヒラメ筋と腓腹筋内側頭の筋活動度が減少したことから、底屈位姿勢によって筋活動度が低く少ない筋力でも踏み込み動作が行えたとと言える。また、足関節を背屈位固定すると無固定と比べてヒラメ筋の筋活動度に一樣の増減の傾向は見られなかった。しかし、ヒラメ筋は上死点から推進期初期にかけて筋活動度が増加したことから、蹴り出し動作時の足関節の背屈位角度変化を抑制する機能があることが示された。さらに、腓腹筋内側頭は背屈位固定時に走行負荷が高くなるにつれて推進期の筋活動度が無固定よりも増加したことから、踏み込み動作によって大きな力を発揮する際に使われることが示された。

次に推進期の踏み込み動作において膝関節に注目すると、膝関節は大腿で発生させた力を下腿へ伝えるとともに、膝関節と自転車との距離を調整することで足関節角度変化に伴う下肢の長さの調整を行なっている。図 14 から、推進期で底屈位固定した場合、内側広筋の筋活動度は

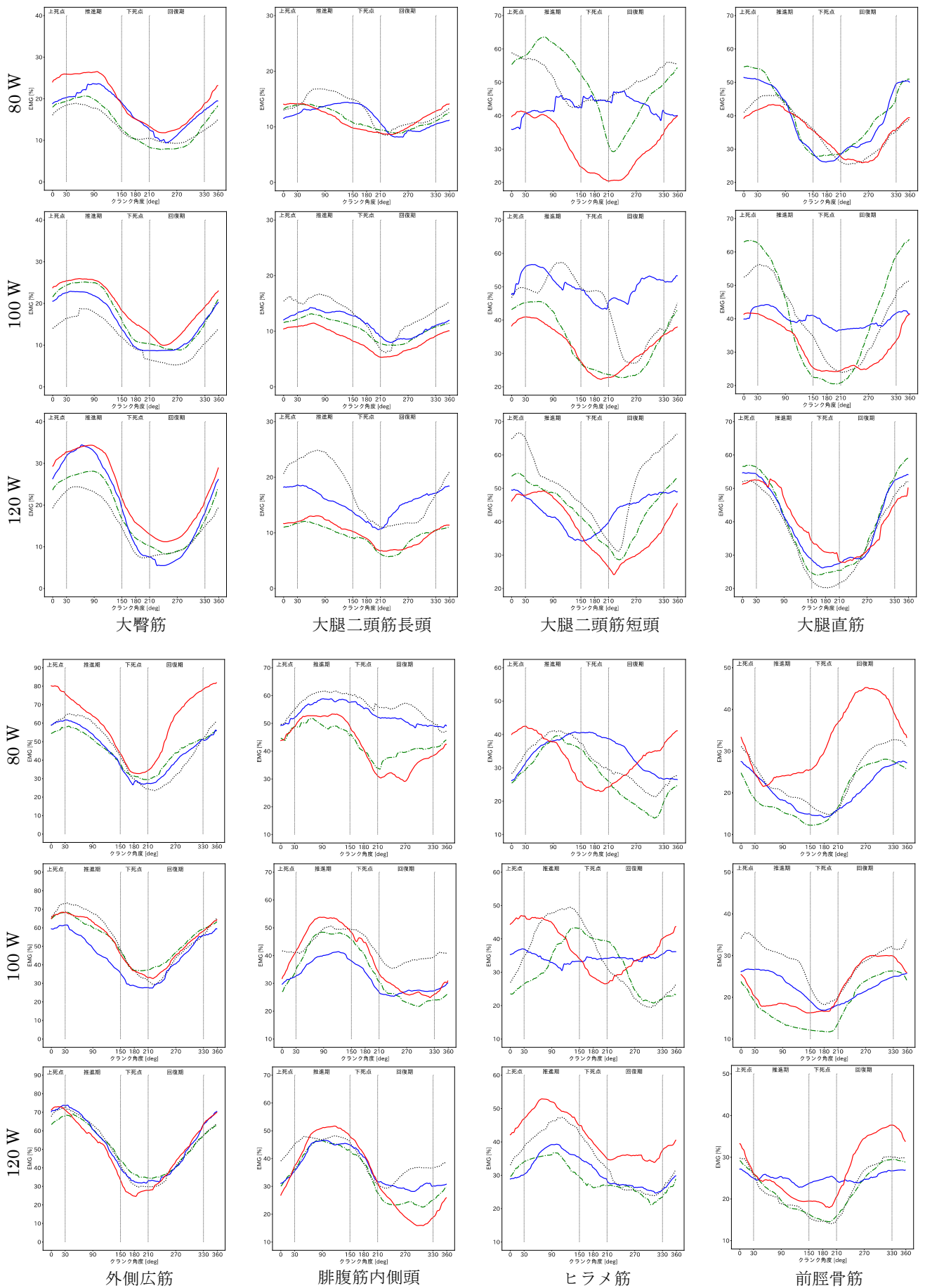


Fig.14 Muscle activities.

少したことで、底屈位固定時に膝関節が外旋したと考えられる。また、膝関節は推進期で伸展することから、膝関節の伸筋である大腿直筋は推進期で最も筋活動度が高かった。図 12 の膝関節屈曲伸展角度の変化における推進期の底屈位固定・背屈位固定に注目すると、推進期初期では底屈位固定の方が伸展し、推進期後期では背屈位固定の方が伸展していた。そこで図 14 の大腿直筋の筋活動度に注目すると、推進期初期で底屈位固定の方が筋活動度が高く、推進期後期で背屈位固定の方が筋活動度が高かった。従って、膝関節は大臀筋によって底屈位固定の場合は推進期初期に伸展させ、背屈位固定の場合は推進期後期に伸展させる傾向があることが分かった。以上から無駄な筋活動をしないためには、推進期初期で足関節を背屈位にし、推進期後期では底屈位にする必要があることが示された。

次に推進期の踏み込み動作において股関節に注目すると、大腿で踏力となる力の発生をさせるとともに、膝関節と自転車との距離を調整することで足関節角度変化に伴う下肢の長さの調整を行なっている。図 13 から、股関節が推進期で伸展するため、図 14 に示す股関節の伸筋である大臀筋の筋活動度は推進期で最も増加した。さらに、股関節屈曲進展角度は足関節を固定することで屈曲方向に変化し、それに伴い大臀筋の筋活動度も足関節を固定することで筋活動度が増加したことから、足関節を固定することで無駄に大臀筋の筋活動度を増加させたと考えられる。

#### 4. 4 回復期の筋活動の変化

回復期の引き上げ動作は膝関節の屈曲・外転・内旋と股関節の屈曲・内転・内外旋動作を組み合わせた動作である。回復期の引き上げ動作において足関節に注目すると、回復期では、引き上げ動作によって足部が踏力とは反対方向に反力を受けることで底屈位に変化してしまい、力をうまく伝達できなくなってしまう。そこで、図 11 から、足関節を背屈させる筋である前脛骨筋の筋活動度を増加させることで、足関節の底屈位変化を妨げた。従って、底屈位固定では背屈位姿勢になろうと筋活動度が増加し、背屈位姿勢ではすでに背屈位であるから筋活動度が減少すると予想した。しかし、図 14 から、底屈位固定では筋活動度が減少し、背屈位固定で筋活動度が増加するといった予想に反する結果となった。従って、回復期では底屈位姿勢の場合、背屈位になるように筋が活動して踏力を伝達させることが考えられるが、前脛骨筋は底屈位姿勢の状態では筋活動度が減少してしまう。逆に背屈位固定では筋活動度が増加し、無駄な筋力を発揮してしまうことが示唆され、回復期の足関節の姿勢は無固定の姿勢が良いと思われる。

次に回復期の引き上げ動作において膝関節に注目すると、図 12 より膝関節の屈筋である腓腹筋内側頭と大腿二頭筋長頭の筋活動度は固定することで無固定よりも減少していた。膝関節屈曲伸展角度がどの固定法においても無固定よりも伸展したことが要因であると考えられる。

膝関節角度は底屈位固定することで外旋することから、大腿二頭筋短頭の筋活動度が増加すると予想されるが、本研究では、底屈位固定時の動作計測で膝が屈曲することで大腿と筋電図送信機が触れてしまい大きなノイズが生じたため、参考になるデータを得られなかった。背屈位固定した場合、大腿二頭筋短頭の筋活動度が減少することで膝関節が外旋する力が弱まり、膝関節と自転車との距離が短くなったと考えられる。次に回復期の引き上げ動作において股関節に注目すると、股関節が回復期で屈曲するため、図 14 に示す股関節の屈筋である大腿直筋の筋活動度は増加した。固定法による筋活動度の定性的な変化は見られず、固定法によって股関節を屈曲させる力に大きな差はなかった。股関節内外転角度は無固定と比べると底屈位固定では外転し、背屈位固定では内転したが、本研究で計測した股関節の角度変化に関わる大臀筋・大腿二頭筋長頭・大腿直筋の筋活動度は、無固定と比べて異なる傾向を示さなかったため、足関節の角度変化は股関節付近の筋活動度に影響しないことが示された。

#### 4. 5 計測により得られたペダリング時の特徴

足関節の底屈位固定・背屈位固定共に無固定よりも股関節は屈曲し、膝関節は伸展したため仮説とは異なった。しかし、底屈位固定した際には膝の外旋と股関節の外転によって膝関節と自転車との距離が長くなり、背屈位固定した際には股関節の内転によって膝関節と自転車との距離が短くなるようにペダリング動作が変化した。底屈位固定と背屈位固定ともに大臀筋・大腿二頭筋長頭・大腿直筋といった大きな力を発生させる筋の筋活動度には異なる変化は見られなかったため、底屈位固定と背屈位固定における推進力の変化は生じない。

#### 4. 6 本研究の限界

本研究では足関節を非収縮のテーピングテープによって完全固定していたため、固定強度にばらつきが生じてしまい関節角度変化と筋活動にばらつきが生じてしまった。完全に関節を固められる別の固定法を用いることでばらつきの少ない正確なデータを取得できる。また、足関節の固定法によってサドルに座る位置が変化し、股関節の位置が変化していたと考えられるため、骨盤をサドルに固定するといった実験条件を追加した追加実験が必要である。

### 5. 結言

本研究では、高パフォーマンスと疾患リスクの低いペダリング動作を明らかにすることを目的として、サイクリング時における動作解析を行った。下肢関節運動に加えて、運動時の筋張力の計測も行った。これまでに無い新たな実験条件として、足関節角度を 3 つの姿勢で固定した。被験者が少なく、またペダリング時の動作が必ずしも想定していた通りにはならなかったが、足関節を固定するという新たな実験方法と、その結果得られるペダリング動作の運動学的また筋電解析による知見が得られた。今後は、足関節固定をより強固にできる方法を考案する



ことで、指定した運動を実現できるようにする。また被験者も増やし、統計的解析まで行う。

## 謝辞

2020年度のコロナ禍において、人と人との接触が制限される中で安全に計測を行うことができた。本研究の中心となって計測を行ってくれた関勇人君と本研究に参加してくれた被験者の方々に謝意を表す。

## 参考文献

- (1) Dorel, S., Couturier, A., Hug, F.: Intra-session repeatability of lower limb muscles activation pattern during pedaling, *J. Electromy. Kinesio.*, Vol.18 (2007) pp.857-856.
- (2) Bini, R.R., Diefenthaler, F., Mota, C. B.: Fatigue effects on coordinative pattern during cycling: Kinetics and Kinematics evaluation, *J. Electromy. Kinesio.*, Vol.10, (2010) pp.102-107.
- (3) Sanderson, D.J., Black, A.: The effect of prolonged cycling on pedal forces, *J. Sport. Sci.*, Vol.21, (2003) pp.191-199.
- (4) Dorel, S., Couturier, A., Hug, F.: Adjustment of muscle coordination during an all-out sprint cycling task, *Med. Sci. Sport. Exer.*, Vol.44, (2012) pp.2154-2164.



### 3. 総合研究所科学研究費採択奨励研究報告 (2020年度)



## セルロースナノファイバー充填植物由来エンブラ系複合材料 の成形加工と機械的性質

機械工学科 教授  
西谷 要介

2030年までに持続可能でよりよい世界を目指す国際目標（SDGs）でも求められているように、地球規模の資源・廃棄物制約と海洋プラスチック問題解決に貢献し、持続型かつ資源循環型の社会を構築していくことが急務である。特に、プラスチックは2019年5月末に政府によって策定された「プラスチック資源循環戦略」において、資源循環における自然のしくみの中で再生すること（リニューアブル）の目標として、「2030年までにバイオマスプラスチックを約200万トン導入」などがあり、これらの一助となる技術開発は、喫緊な問題として取り組む必要がある。これらの解決方法の一つとして再生可能資源であるバイオマス由来原料を用いたバイオマスプラスチックや、それをベース材料とし、かつバイオマス由来充填材で強化したバイオマス複合材料に強い関心が寄せられている。しかしながら、その多くはポリ乳酸などをベース材料として用いられているため、環境性能はクリアできるものの、耐熱性や機械的性質などの各種物性が低く、工業製品に多用されている石油などの化石資源由来のエンジニアリングプラスチック（エンブラ）と比べてとても劣るため、実際の機械や部品などへの適用にはまだまだ困難な状況である。したがって、耐熱性や機械的性質がエンブラに匹敵する高性能な植物由来原料を用いたバイオマス複合材料の創製が必要不可欠である。

本研究ではマトリックス樹脂用植物由来エンブラとして、市販の植物由来ポリアミド1010（PA1010）を用い、充填材として市販の粉末状セルロースナノファイバー（CeNF）を用いた。CeNF充填植物由来PA1010バイオマス複合材料（CeNF/PA1010）の成形加工と機械的性質を評価するために、まずはリファレンス（基準材）を成形するため、CeNF充填量は10 vol. %とし、表面処理や分散剤などは用いずに成形した。CeNF/PA1010バイオマス複合材料の成形は二軸押出機を用いた熔融混練（220℃）により複合化し、射出成形機（220℃）により各種試験片を成形した。機械的性質の評価として、引張り試験、曲げ試験、およびデュロメータ硬さ試験を実施した結果、CeNF充填により、引張り降伏強さ、引張り破断伸び、曲げ弾性率およびデュロメータ硬さが向上することを確認した。

今後は、機械的性質をバランス良く高性能化するために、（1）ポリマーブレンド化技術、（2）CeNFの表面処理技術、および（3）CeNF分散性向上のための二軸押出機のスクリュ構成検討、などを導入していく予定である。また、熔融状態の動的粘弾性などのレオロジー的性質も明らかにすることで、CeNF/PA1010バイオマス複合材料の成形加工技術の構築を系統的に進めていく。



## 電荷輸送リチウムイオン太陽電池の創製と水の光分解

応用物理学科 教授  
佐藤 光史

日本は、石油や天然ガスなどの一次エネルギーの多くを海外から輸入しており、エネルギー自給率を高めることは重要な課題である。水素は、多様なエネルギーと資源を用いて製造可能な二次エネルギー源であり、長期貯蔵や運搬も可能なことからリスク分散にも優れている。再生可能エネルギーを活用して水から得た水素は、その燃焼に伴って水に戻り、理想的なエネルギーサイクルと物質循環を実現できる。しかし、再生可能エネルギーを用いる水からの水素の製造は高価で、低コストで大量に確保できる天然ガスからの製造が現在の主流である。

1972年、水素還元したルチル単結晶電極と Pt 対極の回路に外部から電圧を印加しながら、ルチル単結晶表面に紫外線を照射すると、両極に接する水が水素と酸素に分解することが報告された。この現象は、光半導体であるチタニア(ルチルやアナターゼの総称)の紫外光応答性と光電極としての有用性を示す本多・藤嶋効果と言われる。光エネルギーを吸収したチタニアは、その伝導帯に電子が、また価電子帯に正孔を生じて電荷分離を起こす。水の光分解においては、分離した電荷を外部バイアス(電圧)によって一方向に輸送し、接する水分子を還元・酸化させた結果として水素と酸素が生じる。

筆者らはこれまでに、化学的湿式法の分子プレカーサー法(MPM)による機能性薄膜の形成を報告してきた。最近、MPMを用いて、負極活物質としてアナターゼ薄膜と、正極活物質薄膜として LiCoO<sub>2</sub> 薄膜をフッ素ドーピングスズプレコート(FTO)ガラス基板上に形成し、膜面同士に 0.2 mm の間隙を設けて向かい合わせて、Li イオンを含む有機電解液を間隙に注入した光充電型リチウムイオン電池(PV-LIB)を報告した。本研究では、この PV-LIB を参考に、光励起した電荷を自発的に一方向に輸送できる新規リチウムイオン太陽電池の形成と水の光分解への応用を試みた。

FTO ガラス電極上に MPM で形成したチタニア薄膜と Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜を活物質とし、Li イオンを含む有機電解液を両極間隙に注入して、高価な Co を含まないデバイスを組み立てた。デバイスに 0.1 W cm<sup>-2</sup> の疑似太陽光を照射したときの光電変換効率は、0.11% (短絡電流密度;  $2.6 \times 10^{-5}$  A cm<sup>-2</sup>, 開放電圧; 1.46 V) だった。このデバイスを H 型反応管中の 30% NaOH 水溶液に浸漬したステンレス(SUS304)電極に接続して、アノード(チタニア)側から紫外光(365 nm, 16 mW cm<sup>-2</sup>)を照射すると、アノードに接続した SUS 電極上に外部バイアスなしで水素が発生した。さらに、これらの薄膜活物質と新たな固相電解質でデバイスを組立て、複数個接続したモジュールを作製して同様な水分解を試みたところ、Pt 活性化 Ti 電極から 2:1 の水素と酸素が同時発生し、外部バイアスなしに水の完全光分解が実現した。

## LSDs 阻害剤の創製： LSD1 阻害剤の医薬展開および LSD2 機能解明の基盤構築

生命化学科 教授  
松野 研司

ヒストン脱メチル化酵素 lysine specific demethylase (LSD)には2種類のアイソフォーム (LSD1, LSD2) が存在する。LSD1 は各種がん細胞の増殖などに関与し、創薬標的として期待されている。一方で、LSD2 の分子機能には未知な点が多い。すでに LSD1 阻害剤 cis-1 および LSD2 阻害剤 trans-2 を見出しており、下記項目を目的とした研究を実施した。

- LSD1 阻害剤 cis-1 の創薬化学研究 (X 線結晶構造解析の積極活用) による、医薬品リード化合物への進化。
- LSD2 阻害剤 trans-2 の強活性化 (X 線結晶構造解析の積極活用) による、生物学的意義が不明である LSD2 の機能解明に向けた化学基盤の構築。

本研究の遂行により、活性向上した化合物を見出すことに成功した。本研究成果をもとに、令和3年度文科省科研費基盤研究 (C) に申請し、採択された。

## ジーゲルモジュラー多様体のトロイダルコンパクト化に対する ケーラー・アインシュタイン計量の境界に沿った留数

基礎・教養科 准教授

菊田 伸

主な研究目的は、滑らかな境界因子を持つ準射影代数多様体上のケーラー・アインシュタイン計量の境界挙動を決定することである。そのような計量の存在には対数的標準束の豊富性の条件が必要であるが、豊富性の境界での退化とその境界挙動が関わっていることをこれまでの研究の中で見出し、それを明確にするための2つの公式を予想として提案した。1つが体積増大度と境界の小平次元の関係式で、もう1つは計量の境界に沿った留数と境界上の一般化されたケーラー・アインシュタイン計量が一致することである。以前の研究では小平次元が最大・最小の状況においてこれらの予想を考察し、完全もしくは部分的に正しいことを証明している。

一方で、中間の小平次元の場合には予想が正しいことを暫くは保証できておらず、具体例の計算で確認することを目論んでいた。その例を供給するのが局所対称空間のトロイダルコンパクト化である。特にその中でも計量が比較的単純に記述でき、計算が進んでいるのがジーゲルモジュラー多様体である。実際に、W. Wang や Yau-Zhang によって体積形式の明示公式が得られ、コンパクト化を定義する扇の組み合わせ的な情報を用いて与えられている。その複雑な式を観察すると、次数が2でかつ主合同部分群の商の場合は予想の体積増大度の公式を導いていることが判明した。また Yau-Zhang は留数の対数的標準束に関連する一般的な性質もいくつか導いているが、留数そのものが何者であるかまでは見極めてはいない。そこで次数が2でかつ主合同部分群の商の場合に留数を計算することで、モジュラー曲線上のポアンカレ計量を(境界因子の成分である)モジュラー曲面に引き戻したものと一致することを発見し、留数の予想(の対数版)を肯定的に解決した。

## 自律分散制御によるサービス要求に応じた柔軟な 全光ネットワークの構成手法

情報通信工学科 教授  
馬場 健一

近年、クラウドサービス、計算資源の仮想化などの技術の進展により、事業者などが柔軟に計算機サービスを設定、利用することが可能になりつつある。ストレージや計算資源における柔軟性は高まりつつあるが、柔軟な計算資源を活用するためには、高速なネットワークと事業者が所望するネットワーク資源を柔軟に提供できる機構が必要である。そのため、高度なマルチメディアネットワークの提供を可能とし、かつ低消費エネルギーのネットワークを実現できる全光ネットワークを構築することが期待されている。さらに、ユーザの要求に応える全光ネットワークの柔軟な制御手法として、従来のネットワークの全体管理型制御ではなく、自律分散型制御を実現することが考えられる。そこで、高速かつ低消費エネルギーであり、細粒度の設定が可能な我が国で開発されたエラスティック光ネットワーク(EON)において、柔軟な制御が可能な自律分散制御機構を用いて、事業者の要求に応じた高速なネットワーク資源を提供できる全光ネットワークを実現する。

EONにおける光パスの割り当てはRMSA (Routing, Modulation Level and Spectrum Allocation) と呼ばれ、光パスの経路とその経路における伝送距離に合わせた変調方式、経路上で割り当てる光周波数スペクトルを決定する。分散制御でRMSAを行う場合、その時点におけるトラフィック状況に応じた経路の選択とネットワーク内の新たなノード数の増減への柔軟な対応が可能であるが、他の光パスの設定要求がシグナリングの時間差により先行することによって、選択したスロットが予約できずパス要求が棄却される場合がある。また、光ファイバの伝送容量は物理的な上限に近づいており伝送容量を増加させる手段として、マルチファイバ技術や、空間分割多重(SDM) 技術が注目されているが、これらの環境における分散制御では、各スロット群に対して複数コア (ファイバ) 利用可能なリンク数が棄却の発生率に大きな影響を与える。

既存研究では、シグナリングのメッセージに、スロットの利用可否状態に加え、複数ファイバが空き状態であるスロット群を表すビット列を用いた手法が提案され、衝突が抑制された。しかし、ホップ数の大きいパスや、占有する周波数帯の大きいパスに対して十分に機能しない問題があった。そこで本研究では、SDM-EON 環境において、要求資源量の大きいパスの収容率を向上させるため、マルチコア利用可能リンク数を考慮した周波数割当方式を提案した。具体的には、スロットの利用可否状態を示すビット列 (空き状況ビット列) と、当該スロット群が複数コアで利用可能状態であることを示す配列 (利用可能リンク数配列) を導入し資源割当を行った。JPN25 トポロジにおいてシミュレーションを行った結果、提案手法における要求資源量の棄却率は、既存手法に対し平均 86.6%改善していることが確認できた。また、棄却されたパスのホップ数は、既存手法の平均 11.4 ホップに比べ、提案手法では平均 9.3 ホップとなり、ホップ数の大きいパスの収容率が改善されたことがわかった。

- [1] 横田壮太郎, 馬場健一, “分散制御 SDM-EON における要求資源量差を考慮した周波数割当手法,” 電子情報通信学会 総合大会 講演論文集, B-12-6, March 2021.
- [2] Sora Yoshiyama, and Ken-ichi Baba, “Path establishment methods considering fairness due to path length difference in distributed control elastic optical networks,” in *Proceedings of 16th International Conference on IP+Optical Network (iPOP2020)*, September 2020.

## ゲージ結合定数統一が切り拓く大統一理論の現象論的探究

基礎・教養科 教授  
進藤 哲央

大統一理論の構築は、素粒子理論研究の大きな目標の一つであるが、これを加速器実験によって直接検証することは困難である。本研究では、大統一理論が要請するゲージ結合定数の統一に着目する。素粒子標準模型の場合は、ゲージ結合定数のくりこみ群発展によるゲージ結合定数の単純な統一は実現しないため、ゲージ結合定数統一の実現のためには、低いエネルギースケールにゲージ結合定数のくりこみ群発展に影響をおよぼすような新粒子が存在することが要求される。本研究では、このような新粒子が TeV スケール近辺に存在する場合に、加速器実験による新粒子の直接探索やフレーバー物理、ヒッグス粒子の精密測定などによって、モデルの性質を制限・検証し、あるいは異なるモデル同士を区別する。また、このような新物理学モデルにおいて、標準模型で未解決なニュートリノ質量の起源や宇宙のバリオン数生成などの問題の解決を図る。これらの研究を通して、その背後にある大統一理論の有様に迫っていくことが目的である。また、このテーマと関連する研究として、拡張されたヒッグスセクターの物理についての研究も行い、下記の成果を挙げた。

### (1) ゲージ結合定数統一を実現する現象論模型の研究

本研究課題の中心をなす研究を行い、物理学会 2020 年度秋季大会および第 76 回年次大会において学会発表を行った。この研究は現在も進行中である。

### (2) 3つのヒッグス 2 重項を含む模型における現象論研究

3つのヒッグス 2 重項を含むような拡張ヒッグス模型についての現象論研究を行い、次の 2 本の論文を出版した。

A. Aranda, D. Hernandez-Otero, J. Hernandez-Sanchez, V. Keus, S. Moretti, D. Rojas-Ciofalo, and Tetsuo Shindou, The  $Z_3$  symmetric I (2+1) HDM, Phys. Rev. D 103 (2021) 1, 015023

A. G. Akeroyd, S. Moretti, T. Shindou and M. Song, CP asymmetries of B to  $X_s/X_d$  gamma in models with three Higgs doublets, Phys. Rev. D103, no.1, 015035 (2021)



## 非正曲率距離空間への等長埋め込み可能性について

基礎・教養科 准教授

豊田 哲

曲率とは、リーマン多様体と呼ばれる“滑らかに曲がった空間”の性質を捉えるための基本的な概念であり、リーマン多様体の曲率を定義するためには“空間の滑らかさ(可微分構造)”が不可欠である。そのため、距離構造のみが与えられた「距離空間」の曲率を考えるなど、一見、思いもよらないことのように見える。しかし、20世紀後半ごろから、測地的な距離空間(任意の二点を二点間の距離と一致する長さの曲線で結ぶことができるような特別な距離空間)に対しては様々な方法で曲率の概念が拡張されるようになった。中でも、三人の数学者 Cartan, Alexandrov, Toponogov の名前の頭文字をとって、M. Gromov が CAT(0) 空間と命名した距離空間のクラスは、「曲率 0 以下の測地的な距離空間」と言うべきものであり、純粋数学の内外で非常に重要な役割を果たしている。一方、測地的とは限らない一般の距離空間に対して「曲率 0 以下の距離空間」の概念を適切に定義することは、CAT(0) 空間が導入された当初から重要な課題として認識されていたものの、数十年の間、進展が見られていなかった。この問題に取り組むための基本的な課題は、「CAT(0) 空間へ等長埋め込み可能な距離空間を特徴付けよ」という有名な未解決問題である。報告者は、この未解決問題に対する最初の部分的結果として、5 点からなる距離空間で CAT(0)空間へ等長埋め込み可能なものを完全に特徴付けることに成功し、2020 年 8 月に次の論文として出版した:

T. Toyoda, An intrinsic characterization of five points in a CAT(0) space, *Anal. Geom. Metr. Spaces*, 8, no.1 (2020), 114—165 (査読付き論文)。

上記論文を公開すると、様々な反響があり、例えば、Lebedeva と Petrunin は、「5-point CAT(0) spaces after Tetsu Toyoda」というプレプリントを執筆し、インターネット上に公開した (<https://arxiv.org/abs/2009.09522>)。本研究では、上記論文の出版に続き、彼らとも議論を交わしながら、これまでに開発した手法を発展させることによって、上で触れた未解決問題の解決に向けた研究を進めた。また、Reshetnyak の定理と呼ばれる曲率が上から抑えられた測地的な距離空間に対する有名な定理を、測地的とは限らない距離空間に対して拡張することに成功した。この結果は、2020 年 9 月 24 日に、日本数学会 2020 年度秋季総合分科会で発表するとともに、プレプリントとしてインターネット上に公開している (<https://arxiv.org/abs/1907.09067>)。

## 体重を利用したエキセントリックトレーニングが高齢者の身体機能 および血液成分に与える影響

保健体育科 准教授

桂 良寛

今年度の科研費採択奨励研究費は、遠隔での体操教室（東京都町田市：中村集会所）を実施するために必要な機器（Wi-Fi ルーター1台、遠隔教室で使用するノートパソコン1台、多機能プリンタ1台）の購入に使用した。新型コロナウイルス感染症の影響により、これまで行っていた対面での研究活動（体操指導）が困難となり、遠隔形式で体操教室が実施できるシステムを構築する必要があった。体操を行う集会所には遠隔で実施するために必要な機材は一切なかったため、インターネット環境を整えることで、本学の研究室から体操指導が可能となり、継続的な研究活動を行うことができた。また、遠隔形式でのエキセントリックトレーニングの効果についても調査することができた。その結果、体操指導を対面形式から遠隔形式に切り替えても、被験者の身体機能（下肢筋力、バランス能力、柔軟性、筋持久力）は低下しておらず、対面でのエキセントリックトレーニングによって得られた高い体力は、遠隔指導でも継続的に維持されることが明らかとなった。地域高齢者からは、トレーニング実施会場の増加を望む声が多く、今後は、町田市を中心に開催場所が増加することが考えられるが、より多くの被験者を獲得するためには今回の遠隔形式での環境をさらに整えていくことが必要となる。問題点としては、対面形式のみを望む方が数名おられ、その方々の参加率が低下してしまったこと、トレーニング開始前に、会場にWi-Fi ルーターやパソコンを設置しに行かなければならず、多くの手間がかかってしまったこと等が挙げられる。新型コロナウイルスの状況を注視しながら、今後は可能であれば遠隔でありながらも月1回程度は対面で実施できるかどうかについても検討を行い、このような環境下であっても地域高齢者の健康を継続的に維持していきたいと考えている。

## 容量性結合電極を用いた熱中症モニタの開発

電気電子工学科 教授  
福岡 豊

高齢化によって、熱中症対策に対する社会のニーズが高まっている。ウェアラブル機器を用いた熱中症のモニタ法が研究されている。発汗は熱中症に与える影響が大きい要因であるが、発汗計測を含めた熱中症モニタは存在しない。我々は、長年にわたって容量性結合電極を用いたモニタ技術の開発に携わってきた。本研究では、この技術を発展させて、熱中症の早期発見のための技術の基礎を確立することを目的とする。

具体的には、本研究プロジェクトにおいて①発汗状態の検出原理、②発汗状態と心電図等からの熱中症の危険度の推定技術、③モニタのウェアラブル化について検討する。また、原理の確立後に④ヒトによる実証実験を行う。この技術が確立できれば、熱中症予防という高齢社会のニーズに応えることができる。2020年度は①発汗状態の検出原理に関連して、汗中の塩分濃度の変化が発汗量測定に与える影響を検討した。これは、発汗量や個人ごとに汗中の塩分濃度が異なり、その影響を調査する必要があるためである。

文献調査によって、若者と中高齢者が運動を行った際の汗中の塩分濃度が0.4~1.2%であることがわかった。さらに、若者が大量に発汗する場合は塩分濃度が低くなるが、高齢者の日常生活を想定した場合には、上記範囲のうち、比較的高い値となることが想定されるので、塩分濃度として、0.9%（生理食塩水）を中心として、0.7%および1.1%について実験を行った。実験で用いた電極の大きさは6 cm×6 cmとし、絶縁物としてはポリエステル100%の布を用いた。食塩水の量は0.05 ml、0.25 ml、0.50 ml、0.75 ml、1.00 mlの5通りとした。ポリエステルの布を均等に濡らした後に、心電図シミュレータで発生した信号を容量性結合電極で測定し、RS波高値を調べた。

横軸を食塩水量、縦軸を波高値として、濃度の影響を調べたところ、食塩水量が0.25 ml以下でのばらつきが大きいものの、3種類の濃度についてほぼ同じ結果が得られた。すなわち、食塩水濃度によってRS波高値が有意に変化することはなかった。この結果は、汗中の塩分濃度が本手法に与える影響が小さいことを示しており、高齢者の日常生活における発汗量の評価に本手法が適用できる可能性を示唆している。

## 3本らせんをとらないコラーゲンポリペプチドと腫瘍

生命化学科 教授  
今村 保忠

3本らせんをとらないコラーゲンポリペプチド鎖をNTHとよぶ。NTHは生理的条件下で合成され、血管新生と腫瘍との相関が指摘されている。申請者は、腫瘍化した細胞がNTHを多量に産生し、血管新生の誘導や炎症を惹起することで、腫瘍化が促進されるという作業仮説を着想した。本研究では、腫瘍細胞において、NTH産生を引き起こす要因を明らかにする。特に、腫瘍代謝、それに関連する低酸素条件や酸化ストレスについて検証する。また、NTHがどのように腫瘍に関わるかを明らかにする。

以下の点を明らかにできた。

1. NTHは低酸素条件下で産生された。
2. 疑似低酸素条件下で産生された。
3. 水酸化酵素の阻害剤添加条件下で産生された。
4. 低酸素誘導因子(HIF-1 $\alpha$ )との相関が認められる一方、認められない条件があった。
5. *In vitro*の血管新生の細胞ネットワークとその周囲にNTHの産生が強く認められた。

NTHは低酸素など、腫瘍下の細胞を取り巻く環境で産生されることが明らかになった。また、NTH産生は種々の水酸化酵素阻害剤により増強されたことから、水酸化反応の低減が主たる要因で産生されると考えられた。今後は、NTHが直接血管新生を促すか否か、血管内皮細胞への作用を検討する。また、腫瘍細胞への作用については、共同研究により、NTH  $\alpha$ 1(VI)において示されている。その再検証を実施し、特定のペプチドの関与を検証する。

## サブ200nm半導体レーザの研究 ～ ミストCVD法により岩塩構造MgZnOを成膜し 200nm以下での発光に成功 ～

応用物理学科 教授  
尾沼 猛儀

JIS Z-8811 の殺菌作用スペクトルによると、260 nm 近辺がもっとも作用が大きいことが示されている。このため、水銀灯の 254 nm の輝線が多くシステムの利用されている。特に、水処理など市場規模の大きい分野では低コスト、大面積照射という観点から、未だ水銀ランプがシェアの大半を占めている。しかし、水銀ランプは特例として認められているものの、水俣条約により将来的な使用制限に向けた取り組みが強く求められている。

最近、207～222 nm の波長の紫外線を選択的に照射することで、ヒトの組織を損傷することなしに空中浮遊のウィルスを不活化できることが報告された。また、新型コロナウイルスへの有効性も示されるなど、UV-C 殺菌灯は改めて注目を集めている。しかし、当該波長域の光源は、未だに、エキシマランプなどの放電系ランプが主流である。そこで、我々のグループでは、文献から、190 nm～220 nm 辺りの殺菌作用が 260 nm 帯と同等であることを見出し、半導体材料によりこの波長域の光源開発を行うこと目指している。

特に、サブ 200 nm の波長域での発光を狙う新しい半導体材料として、酸化マグネシウム亜鉛 (MgZnO) に注目している。成長手法には、共同研究先の京都大学藤田静雄教授の研究室で開発された「ミスト化学気相堆積(CVD) 法」を用いている。これまで、成膜は京都大学で行い、発光特性は工学院大学で測る、というように完全に分業する形で共同研究を進めてきた。

研究のペースをさらに加速させるため、2020 年度は、本奨励研究費を活用させていただき、工学院大学で結晶成長が行うことができるように、ミスト CVD 成長装置の構築と結晶成長に取り組んだ。得られた薄膜は、原子層ステップを有し、X 線ロックアップ測定で得られた結果から、京都大学で成膜された結晶と比較しても遜色のないものが得られていることが分かった。カソードルミネセンス測定から、成長した薄膜は、極低温ではあるものの 196 nm で発光していることが確認され、200 nm 以下での発光に成功した。

今後は、結晶の高品位化を行い、さらなる短波長化を目指すとともに、デバイス化に向けて取り組みたいと考えている。

### 主な成果

“酸化物半導体 MgZnO の結晶成長とサブ 200 nm の発光特性”

応用物理学会第結晶工学分科会 153 回研究会「紫外材料・デバイス開発の最前線～結晶成長の理解とデバイス開発～」,オンライン,2020年11月19日. など

国際会議：基調1件,招待1件,一般1件,国内会議：招待1件,依頼1件,一般2件

## 小形回転機械の高周波入力を考慮した振動・騒音低減に関する研究

機械システム工学科 教授  
大石 久己

小型モータの振動・騒音問題は、回転軸のふつりあい振動や筐体の共振振動が主なものであったが、搭載される装置の高精度化や長寿命化に伴い、電磁振動や軸受の微細振動が問題になってきた。これらはモータ単独の問題であるが、さらに、インバータなどの外部機器、減速機や電磁ブレーキなどの他部品との組み合わせでも低減が求められている。本研究は、把握が難しくあまり研究がなされていないインバータの制御に起因する高周波励振振動や微細振動とフレッチング摩耗について、実験と数値解析によって発生原因を明らかにするとともに、低振動化の設計指針を示すことを目的とする。

インバータ駆動ファンモータから発生する耳障りな高周波騒音について、音質改善を目的とした変調機能の効果を明らかにするため、音質評価、電流時間波形からの磁加振力の推定、振動形状の定量化を行い、ファンモータの振動伝達特性が加振力や放射音に大きく影響することを捉えた。これらの成果は、Dynamics and Design Conference 2020 (D&D2020 略記) (2020年9月)、制振工学研究会技術交流会 (2020年12月)、日本機械学会関東支部第27期総会・講演会 (2021年3月) で発表した。

隙間ばめの軸受支持構造を持つ回転体の姿勢変化と微細振動の関係について、実験と数値解析で検証した。揺動運動により回転体の姿勢を強制的に変化させる実験装置を製作し、回転軸のふつりあいで発生する微細振動を定量化した。さらに、単純化した回転体の数値モデルで数値解析 (機構解析) を行い、揺動運動で発生する軸受および軸への荷重の時間変動、それにより発生する微細振動の関係を明らかにし、歳差運動を考慮した運動方程式としてまとめた。これらは、同様に D&D2020 (2020年9月)、日本機械学会関東支部第27期総会・講演会 (2021年3月) で発表した。

他部品とモータが組み合わされた場合について、電磁ブレーキと減速機についての研究を行った。ステッピングモータに組み合わされる薄型電磁ブレーキは、非線形特性を持つ単一板ばねで支持されたアーマチュアがハブに固定されるアウトロータ型 4 自由度連成振動モデルで、軸の曲げとたわみ振動に単一板ばねの非線形特性が加わる非常に複雑な振動現象となる。実験と数値解析により、ばねの非線形特性により、ねじり振動と振れ回り振動が同時に発生することを捉えた。減速機の検証では、軸受剛性と回転体の不釣り合いにより発生する剛体モードが減速機の間軸でも発生することを明らかにし、危険速度線図としてまとめた。これらは、日本機械学会関東支部第27期総会・講演会 (2021年3月) および自動車技術会・振動騒音部門委員会の話題提供 (2021年3月) として発表した。



# 小イオン半径元素を添加した 酸化インジウム系超透明導電薄膜のさらなる低抵抗化

電気電子工学科 准教授  
相川 慎也

薄膜太陽電池や大面積タッチパネルなど、次世代エネルギー・情報デバイスの実現加速に向けて、透明電極材料の導電率と透明性の向上が希求されている。これらを両立するには材料自体の電子移動度増加が不可欠であるが、現行材料はイオン化不純物散乱に律速され、これ以上の性能改善が困難である。一方、我々はこれまでの研究で、酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) 系透明薄膜において、添加する不純物ドーパントのイオン半径が電子移動度と相関することを見出してきた。イオン半径が小さくなると散乱断面積が減少し、衝突確率が減少するため電子移動度が向上する。このような知見に基づき、イオン半径の小さいホウ素 (B) を添加した  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜 ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{:B}$ ) を開発した。B の小さいイオン半径 (0.027 nm) に由来した  $\text{In}_2\text{O}_3$  ユニットセルの収縮歪みと、それに伴うバンドギャップの拡幅が確認され、現行材料 ITO よりも透明性が向上した。しかしながら、初期検討段階で得られた薄膜の抵抗率は ITO の 5 倍程度であり、実用透明導電薄膜として用いるにはさらなる低抵抗化が不可欠である。本研究では、3 種類 ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{:B}$ , ITO,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) の薄膜の電気特性を比較することで、B ドープの優位性を確認するとともに、さらなる低抵抗化に向けた知見を得ることを目的とした。

スパッタ成膜時の酸素分圧条件を最適化した薄膜の典型的なキャリア移動度、キャリア密度、抵抗率および平均透過率を表 1 に示す。 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:B}$  の移動度は、 $\text{In}_2\text{O}_3$  および ITO のそれらと比較して明らかに増加した。これは、ドープした B の小さなイオン半径の効果と考えることができる。一方、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:B}$  のキャリア密度は ITO のそれよりも低下し、B がドーパントとして寄与していないことがわかった。また、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:B}$  のキャリア密度が  $\text{In}_2\text{O}_3$  よりも高いのは、B の高い酸素結合解離エネルギーに由来した酸素空孔の形成によるものと考えられる。したがって、既存 ITO に対して移動度は増加するがキャリア密度は減少するという小イオン半径元素添加による期待した結果を得ることができた。この結果を元に、Si ショットキー太陽電池を試作し、既存の ITO 透明電極との特性比較を行った。作製した太陽電池の特性を表 2 に示す。現状では太陽電池としての特性は依然として低いものの、ITO に対して優位性を示した。キャリア密度減少に基づく近赤外領域の透過率向上のためだと考えられる。今後は、熱処理の影響を詳細に調査していく予定である。

表 1 各薄膜の特性まとめ

	抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )	透過率 (%)	キャリア密度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
$\text{In}_2\text{O}_3\text{:B}$	$1.6 \times 10^{-4}$	82.3	$1.94 \times 10^{21}$	20.1
ITO	$1.4 \times 10^{-4}$	80.5	$7.18 \times 10^{21}$	6.2
$\text{In}_2\text{O}_3$	$4.1 \times 10^{-4}$	82.0	$1.07 \times 10^{21}$	14.2

表 2 作製した Si ショットキー太陽電池の特性比較

Top electrode	$J_{\text{sc}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{\text{oc}}$ (V)	$P_{\text{max}}$ ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )	FF (%)
$\text{In}_2\text{O}_3\text{:B}$	1.29	0.33	156.9	36.9
ITO	1.33	0.35	155.8	33.5

## 正浸透補助膜乳化法の開発

環境化学科 教授

赤松 憲樹

膜を介して均一相溶液(=分散相)を、これと混和しない連続相へ圧入して液滴を調製する手法を、膜乳化法と呼ぶ。液滴径は膜の細孔径に比例するが、細孔径が小さいほど、また分散相粘度が高いほど、分散相に印加する乳化圧を高くする必要がある。乳化圧の制限から、現状は液滴径下限が 300 nm 程度、含有ポリマー濃度上限は 2 wt% 程度である。特に医療・食品分野では、より小液滴で高濃度ポリマー含有が求められることも多く、ニーズとの間にギャップが存在する。この課題を解決するため、本研究では『正浸透補助膜乳化法』を提案し、検討を行った。分散相のポリマー濃度が  $C_f$  で液滴径が  $D_f$  の W/O エマルションを調製したいとき、まず低濃度  $C_i (< C_f)$  のポリマー水溶液の膜乳化を、細孔径が  $D_m$  の膜を用いて低圧で行い、液滴径が  $D_i (> D_f)$  のエマルションを調製する。直ちに連続油相を介してグルコースなどの高濃度水溶液と接触させると、浸透圧差を駆動力として液滴内部の水が油相を介して移動するため、液滴が収縮し液滴内のポリマーが濃縮される。平衡論的には、収縮液滴の浸透圧とサクシオン相の浸透圧が等しくなるまで濃縮が進む。本法は加温や減圧は一切不要で、分散相内に生体分子等を添加する際に大きな利点となる。

本研究では、ポリマーにアルギン酸ナトリウムを用い、①アルギン酸ナトリウム濃度、②サクシオン相の浸透圧発生溶質の濃度、③乳化に用いる膜の細孔径を変化させながら正浸透補助膜乳化を行い、コンセプト通り、小液滴の高濃度ポリマー含有 W/O エマルションを調製することに成功した。また正浸透による水移動を定量的に表現し、任意の時間経過後の液滴の状態(液滴径  $D_f$  , ポリマー濃度  $C_f$ )を記述可能な化学工学的モデルを開発した。さらにこの分散相濃縮エマルションを用いて、アルギン酸カルシウム粒子の調製に成功した。今後は各種薬物を封入し、Drug Delivery System (DDS) 用ナノ粒子の調製に挑む。

## 超大規模問題向け代数的多重格子法の最適化

コンピュータ科学科 准教授  
藤井 昭宏

代数的多重格子法 (Algebraic Multigrid Method) は、収束までの計算量が問題規模に比例するスケールブルな連立一次方程式解法であるが、粗いレベルの行列の非ゼロ要素数が増えてしまうことなどにより、高並列環境下での性能低下が指摘されている。本研究では、今後ますます重要となる超大規模問題を対象に、「超大規模問題向け最適化」の研究を行った。

本手法は大規模になればなるほど優位になる解法であるが、未知数の個数が 32 ビット整数型の表現範囲を超えてくると、ほとんどのソフトウェアパッケージが適用できない。全ての整数型を 64 ビット整数型に変換し、通信ルーチンもそれに応じて変換することで大規模問題にも対応できるようになるが、メモリ利用量が増え大規模問題の扱うコストが増大するデメリットがある。本研究では 32 ビット整数型を用いながら、必要最小限の場所で 64 ビット整数型を使うことで、必要メモリ量はほとんど変化しないにもかかわらず、32 ビットを超える自由度の問題への適用を可能とした。未知数の規模としては  $10^{10}$  程度の線型方程式まで解けることを確認している。この大規模な問題に対してもこれまで提案してきた粗格子集約の手法が有効に機能していることもわかった。この内容を 2020 年度 12 月に研究会、シンポジウムで発表した。

- 藤井昭宏, 田中輝雄, 大規模線形問題における代数的多重格子法の粗格子集約手法の有効性評価, 情報処理学会研究報告ハイパフォーマンスコンピューティング (HPC), 2020-HPC-177,9, pp1-7.
- 藤井昭宏, Innovative Multigrid methods II 第12回 自動チューニング技術の現状と応用に関するシンポジウム (ATTA2020), オンライン, 2020年12月25日

今後はこの研究を発展させ、計算ノード数を増大させればいくらかでも大きい問題に対しても代数的多重格子法を適用できることを示したい。具体的には、 $10^{12}$  程度の未知数の個数の問題を対象に適用でき、有効性について確認することを目指す。この規模の問題では、生成される粗いレベルも 32 ビット表現範囲を超えることになる。粗いレベルで 32 ビットの表現範囲を超えても問題を解くことができれば、計算ノード数さえ増やせば、64 ビット整数型の表現範囲内だが、どこまでも大きい問題でも適用できることが推定される。このような実験を行うには、大量の計算ノードが必要になり、今後、大きなスーパーコンピュータを使い確認を進めたい。

## ナノカーボン強化複合材料の界面接合状態に関する電子論に基づく研究

応用物理学科 助教  
屋山 巴

人工衛星や宇宙往還機など、宇宙空間で運用する機器類を構成する構造部材は軽量性と高い強度を兼ね備えていることが求められる。近年、カーボンナノチューブ(CNT)やグラフェンなどのナノカーボンを強化材とした複合材料が注目されている。ナノカーボンは、炭素の共有結合のみからなる物質で、極めて高い強度を有する。しかし、母材樹脂への分散性の低さや、強化材/樹脂界面接着性の低さにより、実用への課題が多い。特に、界面強度については、ナノカーボンと樹脂間の化学結合状態がカギとなると考えられ、微視的な界面構造とそこでの電子状態の理解が必須である。本年度の取り組みにおいては、強化材に CNT、母材にエポキシ樹脂のモデル分子を選択し、原子スケールの界面モデルを構築し、界面近傍における電子状態について考察した。

本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算により電子状態を求めた。ジグザグ型(7,0)単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を強化材、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル(DGEBA)分子を樹脂モデルとして、両者が接合した界面モデルを作成した。CNT については、欠陥のないモデルと、点欠陥を有し、結合に資する価電子をあえて生じさせた欠陥モデルの 2 種類を用意した。CNT、樹脂分子のさまざまな位置関係について、電子の全エネルギーおよび状態密度を調べた。

まず、欠陥のない CNT と樹脂では、CNT の炭素原子直上に分子を近づけると、エネルギー的に不安定となり、CNT のハニカム構造の空隙である六角形の中心部分に分子が位置するときエネルギーが最も安定であった。これは、CNT が未結合手を持たず、原子間には反発的な相互作用のみがはたらくためであり、予測通りの結果である。一方、CNT に欠陥を導入した箇所に隣接する原子付近に樹脂分子を接近させたとき、そのほかの位置に分子を配置するよりも安定となる場合があった。このときの電子状態密度を調べたところ、欠陥に伴って生じた電子準位が、分子を接近させることによって減少することがわかった。これは、CNT の未結合手と分子との間に結合(および反結合)準位を形成し、伝導帯(および価電子帯)に状態が移動したためであると考えられる。

本研究では、複合材料の強化材として有望な CNT とエポキシ樹脂の微視的な界面相互作用に着目し、電子状態を調べた。欠陥のない CNT では分子との結合的な相互作用をほとんど持たない一方で、欠陥を導入することで CNT/樹脂間の電子状態が変化し、樹脂分子との結合が生じる可能性を見出した。これにより、ナノカーボンを強化材とする複合材料の界面強度の向上につながる基礎的な知見を得た。今後は、樹脂の長さや形状など構造的な多形を多数考慮し、複雑な系における微視的な構造に関する知見を蓄積する。

## 酸性キチナーゼのパラログの解析: 祖先酵素の解析からの 昆虫の家畜飼料化の推進

生命化学科 教授  
小山 文隆

キチンは *N*-アセチル-D-グルコサミンが  $\beta$ -1,4 結合した多糖で、エビ、カニ、昆虫など多くの生物に存在している。ほ乳類はキチンを合成していないが、その分解酵素であるキチナーゼを発現している。先行研究は、ほ乳類の祖先は昆虫を主食にしており、酸性キチナーゼ (Acidic chitinase, Chia) 遺伝子がほ乳類の進化と密接に関わっていることが示された。また、非ヒト霊長類の研究で、Chia 遺伝子のパラログが 5 種類存在することが示された。ツパイ (*Tupaia chinensis*) は、小型で食虫性の動物であり、原始的なほ乳類の形質をよく残しているため、ほ乳類の祖先に近いと考えられている。本研究では、ツパイが保有する 5 種類の Chia を大腸菌で発現し、その機能解析を行った。これらの Chia を Protein A との融合タンパク質として大腸菌で発現し、IgG Sepharose カラムで精製した。大腸菌で発現した Chia は Protein A-Chia-V5-His からなる融合タンパク質である。組換え酵素を V5 抗体を用いたウエスタンブロットで解析したところ、目的タンパク質のアミノ酸配列から推定される分子量である 67 kDa 付近に、それぞれ特異的なバンドを検出できた。このことから、目的の Chia を Protein A との融合タンパク質として大腸菌で発現できたと考えた。次に、キチナーゼ活性を測定した。ツパイの Chia2 は、マウス Chia よりも高い活性を示した。また、ツパイの Chia1, Chia2, Chia3 は、pH 2.0 で活性が高く、Chia4 と Chia5 は pH 5.0, pH 7.0 で活性が高かった。これらのことから、Chia のオルソログは現在の動物の胃、肺、そして腸で機能している可能性が考えられた。

## プラズマアクチュエータが誘起するスパン渦と縦渦を利用した 風車流れの能動的剥離制御

機械理工学科 准教授  
佐藤 允

風力発電の世界的な需要増加に伴い、様々な風況に順応可能な風車翼が求められている。例えば、突風によって翼周りの流れが剥離すると翼性能は低下し、発電量が急激に減少する。加えて、翼荷重の急激な変化は風車翼の疲労破壊にもつながる。近年、風車翼にスラットやフラップ等の装置を組み込んだスマート風車翼が検討されているが、機械的可動部の複雑さや装置の重量、コスト等の問題があり実用化には至っていない。

一方で、DBDプラズマアクチュエータ(PA)やシンセティックジェット等のマイクロデバイスをを用いた剥離制御技術に大きな注目が集まっている。これらのデバイスはスラットやフラップのような機械的可動部を持たず、局所的な領域に局所的な変動を能動的に加えることで流れを制御する。特に、PAは設置の簡便性や応答性などの観点から、流体制御デバイスとして強く有望視されている。

PAを用いた流体制御では、流れの方向にPAを配置することによって、従来のボルテックスジェネレータと同様の効果を示す、ボルテックスジェネレータ型プラズマアクチュエータ(VG-PA)や、スパン方向に一樣に設置したスパン型プラズマアクチュエータ(SP-PA)が主流である。既往研究より、SP-PAではPAの設置位置と流れ場の剥離点位置の関係が制御効果に極めて大きな影響を与えるため剥離点近傍にPAを設置することが重要であること、間欠的に駆動を行う「バースト駆動」が「連続駆動」よりも制御効果が高くなることが明らかになっている。一方、VG-PAではPAの設置位置と剥離点位置の影響は小さく、剥離点近傍にPAを設置する必要がないことが明らかにされている。しかしながら、VG-PAの配置や駆動条件が剥離制御効果に与える影響は十分にわかっていない。

2019年度はVG-PAの配置、特にPAの間隔が制御効果に与える影響について Large-eddy simulation(LES)を用いて調べ、以下の知見を得た。

- (1) VG-PAの間隔 $\lambda$ が翼の揚力係数、抗力係数、揚抗比に与える影響を調べた結果、揚力係数では $\lambda=0.1c$ 、抗力係数では $\lambda=0.05c$ 、揚抗比では $\lambda=0.1c$ のケースが最も制御効果が高いことがわかった。ここで、 $c$ は翼コード長である。
- (2) 層流境界層流れにおける縦渦生成の数値解析結果と本LESの結果より、VG-PAを用いた剥離制御においては、PAの間隔を、相対して生成される縦渦同士が適切な位置で衝突・合体するように設定することが制御効果を高めることがわかった。

2020年度はVG-PAをバースト駆動させたときの駆動条件の影響および各PA長さの影響についてLESを用いて調べた。2019年度同様、計算対象はJukesらによって行われたVG-PAによる剥離制御実験をベースとした。本数値解析は格子点数が1億程度の大規模な計算であるため、スーパーコンピュータOakforest-PACSを用いて行った。

本数値解析により以下の知見が得られた。

- (1) バースト駆動を用いた場合でも高い剥離制御効果が得られ、バースト比が増加するほど空力性能がより向上する傾向を示す。
- (2) バースト駆動を用いた流れ場は「間欠配置のスパン型PA」と「連続駆動のVG-PA」が混在した形態となり、バースト比とバースト周波数の設定によりその程度が異なる。
- (3) PAの長さを後縁方向に伸ばすほど剥離制御効果が高くなり、特に揚力の向上が顕著である。

今後、バースト周波数とバースト比の影響について、流れ場の詳細な解析を基に理解を深め、VG-PAバースト駆動で鍵となる新たな設計パラメータを検討する。



# 理論的探求とバラック建築実測に基づく 近現代都市空間の物質性に関する研究

建築デザイン学科 准教授

初田 香成

本研究は、民間主体により①ブリコラージュ的に構築され、②一度建設されると即物的に存続してきた仮設建築について、その物質性を生かした構築・存続のあり方を、都市の一種の根源的現象として再評価しようとするものである。「仮設建築はどのように構築され、存続したのか」「近現代日本都市において仮設建築はどのような役割を果たし、そこから何が学べるか」が核心をなす「問い」である。主として第二次世界大戦後に生まれた闇市を対象に、実測を含む複数の現地調査を行った。成果は次の三点にまとめられる。

第一に闇市の代表例である新宿の和田組マーケットと思い出横丁について、東京都建設局所蔵の写真と米軍撮影の空中写真から、その架構と増改築過程を明らかにした。そして前年度の実測調査も踏まえ、闇市の建築が店舗間で共有する細い柱と壁面からなる簡素な構造を持ち、そのため容易に壁を抜けるなど営業者が用途に合わせて増改築することで存続させてきたことを示した。成果は初田香成・荻野駿・堀越脩仁「闇市の架構と増改築過程 新宿・和田組マーケットの写真分析と思い出横丁の実測調査」『日本建築学会技術報告集』、27 巻 65 号、2021 年、pp. 550-555、査読あり）として発表した。

第二に闇市や河川上に仮設的に建設された建築について全国規模で残存状況を把握し、数少ない現存事例の現地調査と資料収集を行った。具体的には那覇市のガープ川商店街、新発田市の公設鮮魚市場、久留米市の日吉市場を対象とし、とくにガープ川商店街では商店街建設当時を知る方二名に聞き取り調査を行った。

第三にこれまで知られていなかった営業者団体の内部資料や統計を用いて、戦後直後の銀座・京橋の露店営業とその整理の実態を明らかにした。成果は初田香成「東京の露店とその行方 第二次世界大戦後の闇市と銀座・京橋での露店整理事業」(『鷹陵史学』鷹陵史学会、第 46 号、2020 年 9 月、pp. 25-46) として発表した。





