武蔵工業大学 平成20年度 総合研究所 紀要

第5号

平成21年5月 東京都市大学·総合研究所 本紀要は、平成21年4月1日に武蔵工業大学から東京都市大学へ名称を変更して、はじめての総合研究所紀要である。また、白木靖寛前総合研究所所長から、平成21年1月1日付けで私が引き継いで最初の紀要であり、白木前所長の運営方針を引き継ぎ、更なる発展に繋げられる内容を盛り込みたいと念願している。

本研究所は、武蔵工業大学の特色ある研究を推進し、研究を基盤とした教育を実践する重要研究拠点として平成16年4月に発足した。以来概略5年を経過した現時点は、その研究教育活動が活発さをます発展期であるといってよい。その研究推進母体は、主としてプロジェクト研究を強力かつ効率的に推進し、社会のニーズに対応するための大小の研究組織である。それぞれの専門性と特色を活かし、研究の質的深化を図り社会的に高い評価を得ることが、私の主たる任務である。

平成20年度においては、文部科学省から平成20年度私立大学戦略的研究基盤形成支援事業に認定された私が代表を務める「生活密着型次世代燃料電池の技術開発と解析手法の確立によるシステムの最適化」プロジェクトと生体医工学科の田口教授が代表を務める「生体インターフェース用ナノカーボン/量子デバイス複合型バイオチップの開発」プロジェクトが、学内外の研究者を組織したプロジェクト研究として推進されてきた。平成22年度に行われる中間評価で研究活動の成果が認められると、通算して5ヶ年のプロジェクトとして推進されることになる。

「生活密着型次世代燃料電池の技術開発と解析手法の確立によるシステムの最適化」では、固体高分子形燃料電池(PEFC)と固体酸化物形燃料電池(SOFC)の2グループに分かれて研究に取り組んでいる。前者では、小型自動車駆動、可搬型小型電源、或いは二次電池代替電源としての技術開発と解析手法の確立を目指し、後者では、災害時の緊急用電源や小型分散電源としての性能向上と評価手法の確立を目標としている。

一方、「生体インターフェース用ナノカーボン/量子デバイス複合型バイオチップの開発」においては、神経とバイオチップの融合、すなわち「生体インターフェース」を目的としたバイオチップの開発に重点をおいた研究を行っている。カーボンナノチューブと単電子制御が可能な量子デバイスを複合させたデバイス開発を目指して、万能細胞の一種である神経幹細胞をバイオチップ表面に定着させながら培養した後に、目的部位に導入する神経との融合化に関する研究を推進している。

ところで、平成19年9月より、本学における研究活動の一段の活性化を目指した全学的活動として、「重点先行研究(現在は重点推進研究)」プログラムが発足している。このプログラムは、全学委員会である「研究委員会」が全学的に研究提案を募集し、審査に合格したテーマを総合研究所でその進展を推進するもので、その研究代表者は研究期間(中間審査を経て3年)内においては総合研究所の所属となり、通常業務を軽減して貰い研究に集中する制度である。これは中村英夫学長の強い指導と支援のもとで実現したものである。現在の研究代表者と研究テーマは、次の通りである。

エネルギー化学科 山根公高准教授、「小型軽量冷凍機による液体水素タンクの蒸発ロスゼロ化の研究」 建築学科 西村功教授、 「木造住宅を対象とした免疫構造技術の革新と普及」

機械工学科 瀧口雅章准教授、 「ピストントライボロジー研究用世界基準エンジンの研究開発」

以上の研究に加えて、水素エネルギー研究センター、機器分析室及びインキュベーションラボラトリー「健康・ 医科学研究室」において、活発な研究と研究に対する支援が行われている。詳細は、各研究報告を参照して頂き たい。

本紀要は、平成20年度の研究活動の成果を集約した内容であると同時に、将来へ向けてどの様な展開を目指しているかを示すものでもある。今後とも、本研究所が本学の研究拠点として、一層の発展を遂げることを願い巻頭の言葉とする。

2009年5月 東京都市大学・総合研究所 所長 永井 正幸

総合研究所構成員

所 長 教授 永井 正幸

(無機材料化学)

エネルギー環境科学研究センター

センター長 教授 永井 正幸 [工学部]兼務 (無機材料化学)

教授 高木 靖雄 [工学部]兼務 (エネルギーシステム)

 教授 鳥山 保 [工学部]兼務
 (材料分析・計測)

 教授 小林 光一 [工学部]兼務
 (有機材料化学)

教授 宗像 文男 [工学部]兼務 (固体化学)

准教授 江場 宏美 [工学部]兼務 (無機物質科学)

研究員 鈴木 智史 (無機材料化学)

研究員 姜 海背 (無機材料学)

共同研究者 古谷 健司 [AGCセイミケミカル(株)・課長] (材料プロセッシング)

共同研究者 国松 昌幸 [神奈川県産技センター・主任研究員] (電気化学計測工学)

共同研究者 須田 聖一 [JFCC・主任研究員] (無機材料工学)

共同研究者 嘉藤 徹 [産総研・グループリーダー] (エネルギーシステム)

水素エネルギー研究センター

センター長 教授 髙木 靖雄 [工学部]兼務 (エネルギーシステム)

教授 永井 正幸 [工学部]兼務 (無機材料化学)

教授 武 哲夫 [工学部]兼務 (エネルギーシステム)

教授 鈴木 勝正 [工学部]兼務 (流体制御)

教授 百目鬼英雄 [工学部]兼務 (パワーエレクトロニクス)

准教授 和多田雅哉 [工学部]兼務 (パワーエレクトロニクス)

准教授 鳥居 粛 [工学部]兼務 (パワーエレクトロニクス)

准教授 山根 公高 [工学部]兼務 (水素エネルギーシステム)

准教授 瀧口 雅章 [工学部]兼務 (エンジントライボロジ)

技士補 中川 研司 (エネルギーシステム)

ナノカーボンバイオデバイス研究センター

センター長 教授 田口 亮 [工学部]兼務 (画像解析)

教授 秋谷 昌宏 [工学部]兼務 (バイオセンサ)

教授 仁木 清美 [工学部]兼務 (超音波計測)

教授 丸泉 琢也 [工学部]兼務 (半導体工学)

教授 小林 光一 [工学部]兼務 (有機材料化学)

准教授 平田 孝道 [工学部]兼務 (バイオセンシング)

准教授 島谷 祐一 [工学部]兼務 (感性生理学)

講師 京相 雅樹 [工学部]兼務 (生体信号計測)

講師 澤野憲太郎 [工学部]兼務 (半導体工学)

共同研究者 坂井 貴文 [埼玉大・教授] (内分泌学)

共同研究者 畠山 力三 [東北大・教授] (プラズマ理工学)

共同研究者 山本 雅 [東大・教授] (分子生物学)

重点先行研究室

自動車エンジン研究室

准教授 瀧口 雅章 [工学部]兼務 (エンジントライボロジ)

水素自動車実用化研究室

准教授 山根 公高 [工学部]兼務 (水素エネルギーシステム)

共同研究員 松原 洋一 [元日本大学・教授] (低温工学)

共同研究員 大久保博司 [㈱鈴木商館・副事業部長] (低温工学)

免震システム研究室

教授 西村 功 [工学部]兼務 (構造制御工学、耐震構造)

地震リスクマネジメント研究室

教授 吉川 弘道 [工学部]兼務 (コンクリート工学,

地震リスク)

機器分析室

准教授 吉田 明 (分析科学)

技士 新藤 恵美 (化学研磨)

技術員 浜村 尚樹 (プラズマ科学)

インキュベーション・ラボ

健康医科学研究室

教授近藤雅雄[人間科学部]兼務(生命科学)共同研究者田中做 [SBIアラプロモ(株)・代表取締役] (健康科学)共同研究者井上克司[SBIアラプロモ(株)・研究開発部長] (医科学)共同研究者土屋京子[SBIアラプロモ(株)・
研究開発マネージャー](生化学)
研究開発マネージャー]

事務室 事務員 鈴木栄里子 国際産官学連携室

目 次

1.	平成20年度	活動報告					•• 1
2.	平成20年度	研究概要					
	エネルギー環境科	学研究センタ	9				5
	固体高分子形燃	料電池用耐熱	性電解質膜	の作製		永井	正幸
	固体高分子形燃 ガス凝縮クラ ナノ粒子の構	スター堆積法				鳥山	保
	カーボンナノシ 非白金系カソ			形燃料電池月		小林	光一
	固体酸化物型燃 関する研究	料電池におけ	る多層積層	セルの構築に	_		
	(24) 5 41 / 12					宗像	文男
	燃料極支持円筒	型セルの蛍光	X線分析			江場	宏美
	燃料電池用有機	無機ハイブリ	ット電解質	膜の開発と記	平価	鈴木	智史
	水素エネルギー研	究センター					••15
	水素エンジンの	研究開発				髙木	靖雄
	ナノ・マイクロ	マシンの製作	:			鳥居	粛
	PERFORMANCE OF TO 10 TO 20 MP/ DI HYDROGEN FUI	A HYDROGEN G	ASINJECTOR			山根	公髙
	AN EXPERIMENTAI NEARZERO-EMISS FUELLED IC ENG IGNITION, SUPER AFTER-TREATMEN	ION BY USING INE WITH DIR -CHARGING AN	A SMALL HY ECT INJECT:	YDROGEN ION, SPARK			
	DEVENT PERE VE	MENT OF HUPO	DOEN PUPLE	en i e ruei	MEC AT	山根	公髙
	RECENT DEVELOP HYDROGEN RESER			ED I.C.ENGI	neo ai	山根	公髙

ナノカーボンバイオデバイス研究センター・・・・・・	• • •	$\cdot \cdot 23$
L B 膜味覚センサにおける混合味の識別 研究開発	秋谷	昌宏
超薄膜においセンサの研究	秋谷 平田	
ナノ材料における生体適合性の向上に関する研究	平田	孝道
神経再生型 Sieve 電極の試作と動物実験による性能評価	島谷	祐一
重点先行研究室・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		••1
パルス管冷凍機による液化水素貯蔵タンクの ボイルオフ低減の研究	山根	公高
木造家屋を対象とした免疫構造技術の革新と普及	西村	功
地震リスク評価の基本技術: 地新リスクカーブと地震イベントカーブ	吉川	弘道
機器分析室・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		• • • 3 7
機器分析の利用状況と成果	吉田 新藤 浜村	
インキュベーション・ラボ		
健康・医科学研究室・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• • •	• • • 4 1
5-アミノレブリン酸の健康・医科学における有用性の研究		
	田中	徹
5-アミノレブリン酸を用いた蛍光診断、光線力学治療 向けLED光源の開発と臨床パイロットスタディに よる試用評価		
研究論文	井上	克司
エネルギー環境科学研究センター・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		4 9
水素エネルギー研究センター ・・・・・・・・・・		9 9
ナノカーボンバイオデバイス研究センター・・・・・・		• • 1 3 1
重点先行研究室 ・・・・・・・・・・・・・・・		••148
機器分析室 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		• • 1 9 7
健康・医科学研究室 ・・・・・・・・・・・・		• • 2 2 7

3.

総合研究所 平成20年度活動報告

月	日	活動内容
4	16	総合研究所説明会(学生対象)
	21	第14回運営委員会
	23	重点先行シンポジウム (第17回総研セミナー)
	24	第43回所内会議
5	31	総合研究所紀要-第4号-発行
6	12	第18回総研セミナー
	19	第44回所内会議
	20	第15回運営委員会
	20	第1回機器分析室管理運営委員会
7	1	インキュベーションラボ(SBIアラプロモ(株))賃貸借契約締結
	7	ハイテクリサーチ成果報告会 (第19回総研セミナー)
	17	第45回所内会議
9	22	第16回運営委員会
	25	第46回所内会議
10	4	セラミックス大学2008(社)日本セラミックス協会
	9	電子情報通信学会東京支部学生会主催講演会
	20	第17回運営委員会
	22	第20回総研セミナー
	23	第47回所内会議
	30	第2回機器分析室管理運営委員会
11	15	防災訓練
	25	第21回総研セミナー
	27	第48回所内会議
12	11	第22回総研セミナー
	18	第49回所内会議
1	16	第18回運営委員会
	16	第23回総研セミナー
	22	第50回所内会議
2	16	第19回運営委員会
	19	第51回所内会議
	19	第24回総研セミナー
	20	別棟外壁防水工事並びに渡り廊下階段改修工事完了
3	4	水素バス完成報告会
	11	重点先行研究 研究成果中間報告会 (第25回総研セミナー)
	16	第20回運営委員会
	24	第52回所内会議

平成20年度 研究概要

エネルギー環境科学研究センター

エネルギー環境科学研究センター

エネルギー環境科学研究センターでは、平成 20 年度に私立大学戦略的研究基盤形成支援事業の認定を文部科学省から受け、「生活密着型次世代燃料電池の技術開発と解析手法の確立による燃料電池システムの最適化」の研究に着手した。燃料電池には、大きく分けて4つのタイプがあるが、日常生活に役立ち環境への負荷を生活者が実感できる固体高分子形燃料電池(PEFC)と固体酸化物形燃料電池(SOFC)に研究対象を絞り、PEFCプロジェクトと SOFC プロジェクトとの2つのサブプロジェクトにより研究を推進することとした。特に、初年度(平成20年度)においては、研究の進展に不可欠な装置・設備の充実に重点をおきながら、既存装置・設備を活用して研究を進めた。PEFCプロジェクトにおいては、電解質膜、電極触媒、膜電極接合体(MEA)の作製と分析評価及び特性評価を行った。特に、電解質膜や電極触媒の構造と組織の精密な制御、さらにその特性への影響を詳細に調べ、作製プロセスに反映させることにより燃料電池特性の向上に繋げる指針の基に検討を進めた。SOFCプロジェクトにおいては、通常1000℃近傍で動作される燃料電池の動作温度を最初の段階として、600℃まで温度を低減しかつ出力特性を大幅には低下させない燃料電池セルを組み立てるため、電解質、緩衝層、電極の材質の選択と界面相の制御による特性の最適化に重点おいて検討を進めた。現状においては、計画通りに研究が進展していると考えている。以下に2つのサブプロジェクトの進捗状況を簡単に記す。

PEFC プロジェクトについての成果

生活密着型次世代 PEFC システム用中温型電解質膜として、リン酸処理石膏・GPTES 系固体電解質膜の作製と評価を行った。また、白金低減電極触媒として、カーボンナノシェルを用いた固体高分子形燃料電池用非白金系カソード触媒の調製と評価を行った。さらに、次世代用電極調製法最適化の一環として、MEA 調製法が電気化学的特性と出力性能に与える影響の基礎検討、および性能劣化を評価する電気化学的および NMR(核磁気共鳴法)など機器分析法の適用研究を行った。

SOFC プロジェクトについての成果

生活密着型次世代 SOFC システム用セルとして、 La1·xSrxGa1·yMgyO3·δ系 (LSGM) 系固体電解質を用いたアノード支持型平板セルを電気泳動堆積法により作製し、そのセル特性を検討した。また、電解質一電極間の固相反応を抑制する緩衝層として Ce0.9Gd0.1O1.95 (GDC)を用い、GDC 及び LSGM の積層した単セルの構築を行った。酸素濃淡電池による起電力の測定結果から、空気極側へ GDC 緩衝層の挿入が安定した起電力の測定を可能とし、緩衝層を導入した多層積層構造が電池特性の向上には有効であることが示された。

最後に、本プロジェクトの主要研究テーマ以下に示す。

- * 燃料電池用新規電解質膜及び電極触媒の探索と特性評価
- * 電解質・電極及びそれらの界面の電気化学的・物理的な挙動解析
- * 燃料電池の特性解析・劣化機構の解明及び信頼性・安全性・性能の向上
- * PEFC 中温度領域作動型燃料電池の開発と評価
- * SOFC 低温領域動作型燃料電池の開発と評価

2009 年 5 月 エネルギー環境科学研究センター センター長 永井 正幸

固体高分子形燃料電池用耐熱性電解質膜の作製

山腰千巳 (環境エネルギー工学科)・永井正幸 (総合研究所)

固体高分子形燃料電池で現在使用されている電解質膜の主流としては、フッ素樹脂系電解質膜がある。その問題点は、使用時の加湿が不可欠である事や、触媒の被毒や、白金系触媒の価格が高い事などが挙げられる。この電池を120℃以上の中温領域で動作させることができれば、燃料の反応性の向上により触媒の使用量を低減することができ、コストの削減につながる。また、発電によって生じる廃熱を利用することや冷却システムの簡略化などの点からもメリットがある。そのため、100~200℃の中温領域での動作が望まれている。しかし、フッ素樹脂系電解質膜は120℃付近にガラス転移点をもち、中温領域ではプロトン伝導度や化学的耐久性及び力学的強度が低下する。

本研究では、高いプロトン伝導性が報告されているリン酸処理石膏と $3\cdot$ グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(GPTES)、 $3\cdot$ グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン(GPMDES)を複合化した薄膜を作製し、その電池特性を評価した。GPTES および GPMDES は、ゾル・ゲル法によって膜状に成形できる。作製した膜は、GPTES によって三次元的な構造を持ち、GPMDES の直鎖型重合によって柔軟な膜となる。材料の耐熱温度は、リン酸石膏で $300\,$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ 、GPTES で $200\,$ $^{\circ}$ 、GPMDES で $170\,$ $^{\circ}$ であり、目的とする動作温度に十分耐えられることが期待できる。

電解質膜の作製法は、次の手順で行った。まず、85 wt%リン酸:純水:焼き石膏を 1:4:5 の重量比で約 1 分間混合を行い、真空減圧器によって混合で生じた気泡を除去した後、混合物を 80 ℃で一週間乾燥させた。得られた物質を、200 ℃で熱処理を行って得た試料をリン酸処理石膏とした。次に、17wt%リン酸水溶液の量を焼き石膏に対して 1~6 倍の重量比に変化させてリン酸処理を行った。続いて、原料粉体をゾル化して後に、80 ℃で約 2 日間乾燥させ、ゲル体として膜試料を得た。本研究では主にGPTES:GPMDES=1:1のモル比で混合したものに膜全体の重量に対して60 wt%のリン酸処理石膏を含ませた試料を用いた。カーボンペーパーは、撥水率30 wt%で処理を行った。複合膜の作製方法において、1 週間の攪拌が終了したゾル体を触媒層の調製に使用した。ゾルの 1 滴をトレイに乗せ、80 ℃で乾燥させた。液滴の乾燥前後の重量変化から、ゾル中の揮発成分がどの程度含まれているかを算出した。白金担持カーボン触媒粉末を5ml ビーカーに用意し、粉末全体に染み渡るように水を混合させた。そこにゾルを加え、数分間攪拌させた混合物を触媒層とした。

作製した複合膜内には、リン酸処理石膏に由来する結合が存在していた。また、GPTES および GPMDES に由来する Si を含む結合と、エポキシ開環による有機構造の導入が確認されたが、内部には 未反応のエポキシ環も混在していた。作製した複合膜は、常温~145 $^{\circ}$ $^{\circ}$ の温度領域で電気伝導性を持ち、 130 $^{\circ}$ のときに最も高い電気伝導率の 1.3×10^{-4} [S/cm]を示した。これから、リン酸処理石膏と GPTES および GPMDES の複合化は実現している事がわかった。MEA を作製する際の触媒層の調整において、 従来必要であった増粘剤の役割を、溶媒の蒸発によって粘度を上げることで補えることがわかった。 膜及び電極の接合では、0.3 MPa の圧力で 120 $^{\circ}$ の温度を 1 分間加えることでうまく接合できることが わかった。

触媒層中の触媒とプロトン伝導体が同じ重量比のときに燃料電池特性が得られ、その最大出力密度は セル温度 70℃のときに、20.5 mW/cm²で最大電流密度は 60 mA/cm²であった。今後は、電解質膜と電極との界面抵抗を減少させ、耐熱性を維持しながら高い出力を得る条件を見出すことに主眼をおき検討を進める。

固体高分子形燃料電池カソード触媒用としてプラズマ・ガス凝縮クラスター堆積法により合成した PtFe 合金ナノ粒子の構造評価

武蔵工業大学エネルギー化学科・総合研究所 鳥山保, 真崎和博, 駿河貴文, 若林英彦; 武蔵工業大学エネルギー量子工学専攻・総合研究所 高木靖雄; 名古屋工業大学未来材料創成工学専攻 隅山兼治, 澤昇吾;

我々は有機金属を用いるポリオール法により fcc の Pt-Fe 合金ナノクラスターを合成し、電子顕微鏡による粒径観察、X 線回折(XRD)による結晶構造・粒径評価、X 線光電子分光(XPS)及びメスバウアー分光(MS)による Fe の電子状態の評価、サイクリックボルタンメトリー(CV)による触媒活性評価について行い、さらに CV 測定から Pt-Fe 合金ナノクラスターが Pt のような触媒作用を示さないことから光電子分光(XPS)による Pt、Fe の酸化状態を調べ、fcc の Pt-Fe 合金ナノクラスター中の Fe が部分酸化していると判定し、その報告を行って来た[1,2]。

ポリオール法のような湿式の合成法ではなく、隅山らにより開発されたプラズマ・ガス凝縮クラスター堆 積法[3]による合成法であれば Fe の酸化が抑えられ、サイクリックボルタンメトリー (CV) による触媒活性 評価も定量的に測定することが期待できること及び既に合成した実績があること[4]から、平成 20 年度は、 その方法で fcc の Pt-Fe 合金ナノクラスターを合成し、ラザフォード後方散乱分析法 (Rutherford Back Scattering, 以下 RBS) を用いてその組成と Pt, Fc の絶対量を、XPS 及び MS により Pt-Fe 合金ナノクラスター注の Fe がポリオール法による合成試料と同様酸化しているかについて調べ、CV 測定による触媒活性評価を定量的 に行なう手法を確立することを研究目標とした。

試料は Ar ガスの流量を $400\sim450$ sccc とし、Pt、Fe のスパッタ電力はいずれもそれぞれ 140W、110W で行った。基板としては Si 単結晶基板、 SiO_2 基板を用い、それらの後ろにカプトン膜を配置して、それらの上に 堆積させた。その際に触媒活性の定量的評価を行うために、Pt ナノクラスター試料も合成した。合成した試

料のうちのカプトン膜上に堆積させた試料(#6.7)につい てはRBSスペクトルの測定によりPtso-Fesoナノ粒子で堆 積されていて、密度もバルクの試料と同じ 19.7g/cm3で あると仮定すると、堆積された Pt-Fc ナノクラスター試 料の膜厚は463nm 出ることが確かめられた。次に常温 (296K)、IIK、100K における MS スペクトルを測定し、 今まで常温(296K)MS、XPS の測定結果から Ptso-Feso ナノ 粒子中の Fe が部分酸化していると解釈してきた結論が 否定されることなった。その理由は常温で観測される大 きな四極子分裂 (Q.S.=0.81mm/s) は、低温 (11.4K、100K) メスバウアースペクトルの測定では明らかに消失して しまうという結果が得られたからである。11.4K におけ る MS スペクトルを Fig.1 に示す。この結果は SiO2 ナノ リアクター法を用いて合成された無秩序 fcc Pt-Fe合金ナ ノクラスター中の Fe についての玉田らの測定結果[5]と も一致している。現在、CV 測定で Pt ナノクラスターと の触媒活性評価法の確立を目指している。

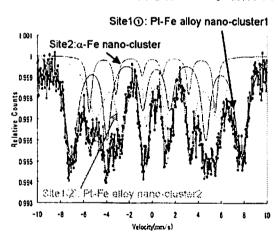


Fig. 1 Mössbauer spectrum at 11.4K of Sample #6 and #7 deposited on the wide Kapton foil.

- [1] T. Toriyama, N. Kawahara, Y. Maeda, H. Wakabayashi and Y. Takagi, Hyperfine Interactions, 183, pp.229–233 (2008).
- [2] 駿河貴文、武田文仁、若林英彦、鳥山保、高木靖雄、「原子核プローブ生成とそれを用いた物性研究」 専門研究会報告(III)(平成19年度)、KURRI-KR-136、京都大学原子炉実験所 (2008) pp.85-90.
- [3] S. Yamamuro, K. Sumiyama, and K. Suzuki, J. Appl. Phys. 85 (1999) 483.
- [4] D.L. Peng, T. Hihara, and K. Sumiyama, J. Magn. & Magn. Mater. 277 (2004) 201.
- [5] 玉田芳紀、那須三郎、小野輝男、private communication.

カーボンナノシェルを用いた固体高分子形燃料電池用非白金系 カソード触媒の調製と評価

(武蔵工大院工) 橋本渡・小林光一・髙橋政志

Preparation and characterization of shell-like carbon as non-platinum cathode catalyst for polymer electrolyte fuel cell (Research division in Engineering, Musashi Institute of Technology) HASHIMOTO, Wataru; KOBAYASHI, Koichi; TAKAHASHI, Masashi

Abstract: In this study, shell-like carbons were prepared as a non-platinum cathode catalyst for polymer electrolyte fuel cell. Based on the results for the samples synthesized under various conditions, it was found that the oxygen reduction reaction (ORR) activity of the shell-like carbon is influenced by heating-time rather than mixing ratio of starting materials (furfuryl alcohol / ferrocene). In particular, the shell-like carbon prepared with short heating time showed higher ORR activity.

keyword: Polymer electrolyte fuel cell; shell-like carbon; non-platinum cathode catalyst

- 1. 近年、微細な球殻状構造を持つ炭素材料(カーボンナノシェル)は酸素還元活性をもち、多孔質化やホウ素・窒素などのドーピングによりさらなる活性の向上が見込めることが報告されている。これらカーボンナノシェルの特性は固体高分子形燃料電池のカソード反応において有効で、高価な白金触媒に替わる新しい電極材料の創生につながる可能性が期待される。そこで、本研究ではフルフリルアルコールとフェロセンからカーボンナノシェルを調製し、その酸素還元活性について検討を行った。
- 2. [試料の合成] フルフリルアルコールにフェロセンを溶解させ, 塩酸を開始剤として 80 ℃で 72 時間重合を行った. 得られた黒色固体は粉砕後 700 ℃で焼成し, さらに 6 M 硫酸の処理により Fe の除去を行った. 表 1 に示すとおり, フェロセンの添加量 (Fe の混合割合)と焼成時間を変えた試料を作製し, 調製条件が構造や物性に与える影響について評価した.

[構造・特性評価]作製した試料の構造解析は XRD, SEM, TEM および BET 吸着法で行った. 酸素還元活性は酸素を溶解させた 0.1 M 硫酸水溶液を用い, ボルタモグラムの測定から評価した.

3. 作製した試料を TEM により観察したところ, いずれにおいても 20~30 nm 程度のナノシェル構造が確認された. フェロセン添加量の異なる試料を比べるとナノシェル構造は cFe(2) に多く現われ, 焼成時間については 1 時間の試料においてナノシェルの成長が不十分であることが観察された. 図 1 に各試料の酸素還元ボルタモグラムを示す. 酸素還元活性は焼成時間の短い試料の方が高い傾向が見られ, 中でもフェロセン混合率が 1 %のときに最も高い性能が得られた. これはナノシェル構造を形成するグラフェンの層が短く表面の欠陥が多いためと考えられることから, この部分が酸素還元の活性点となることが示唆された.

表 1. 試料の調製条件

試料名	Feの混合割合	焼成時間
cFe(1)−s	1%	1h
cFe(1)-L	1%	10h
cFe(2)-s	2%	1h
cFe(2)-L	2%	10h

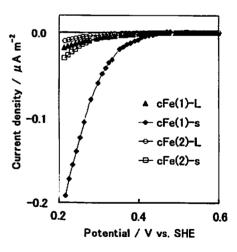


図 1. 各試料の酸素還元ボルタモグラム、電流密度の値は BET 吸着から求めた表面積で標準化した。

固体酸化物型燃料電池における多層積層セルの構築に関する研究 工学部 エネルギー化学科

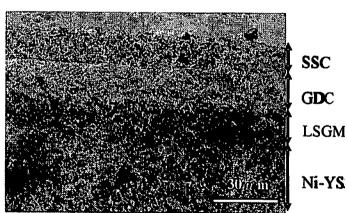
宗俊 文男

高効率な駆動源を目指した燃料電池、太陽光を有効利用した人工光合成技術、廃熱を有効利用す る熱電発電技術など種々のエネルギー変換技術に関連した新しいエネルギー変換材料の基礎及び応 用研究を行っている。平成 20 年度は、500℃程度の中温域で作動する燃料電池を実現するために、 電気化学的製膜手法を用い多重積層構造を有する固体酸化物型燃料電池用単セルに関する研究を行 った。

近年、従来の蛍石型酸化物イオン伝導体に比べ高いイオン伝導性を有するペロブスカイト型 LaGaO3 系酸化物材料が新規な固体電解質として注目されている。このうち元素置換がなされた La1-xSrxGa1-vMgvO3-x系(LSGM)は高いイオン伝導性を示し、特に La0.eSro.2Ga0.eMg0.2O3-x (LSGM8282) は、この系で最も高いイオン伝導性を有することから、固体酸化物型燃料電池 (SOFC)の作動温度低温化に有効な電解質材料として期待されている。一方で、Ga 系固体電解質に は、セルを構成する際に用いられる酸化物電極材料と反応しやすいことから、反応を抑制する緩衝 層を薄く挿入する必要性が指摘されている。このようなセル構成にはプロセスの多段化が必要であ る。そこで、LSGM8282 を固体電解質に用いたアノード支持型平板セルを電気泳動堆積 (electrophoretic deposition: EPD)法により作製し、実際に得られたセルの特性を検討した。

市販の NiO と 8YSZ 粉末を質量比が 6:4 になるように秤量し、スリップキャスト法により板状の 成形体を作製し、焼成することで NiO・YSZ 基板を得た。この NiO・YSZ 基板を EPD 電極に用いるた め、表面を導電性高分子(ポリピロー

ル)膜で被覆することによる導電化を行った。ル 本研究では、緩衝層として Ceo.9Gdo.1O1.95 (GDC)を用い、GDC 及び LSGM の積層を行った。 積層後の基板は、室温で乾燥後、大気中 1400℃ で2時間焼成した。その後空気極であるSmo.5 Sro.5CoO3 (SSC) をスクリーンプリント法により 塗布し、800℃10分の焼成を行なって単セルの構 築行った。得られたセルの断面について走査電子 顕微鏡(SEM)観察を行った結果を図1に示す。



Ni-YS

得られたセルの酸素澱淡電池による起電力の測定 図1 多層積層セルの SEM 断面観察

結果から空気極側へGDC 緩衝層を入れることにより安定した起電力の測定が可能となった。これは 空気極と電解質間での固相反応が緩衝層により緩和されることを意味し、緩衝層を導入した多層積層 構造が電池特性の向上には有効であることが示された。

【参考文献】 1) T. Uchikoshi et al, J.Ceram.Soc.Jpn., 114[1], 55-58(2006)

燃料極支持円筒型セルの蛍光X線分析

エネルギー化学科 江場宏美

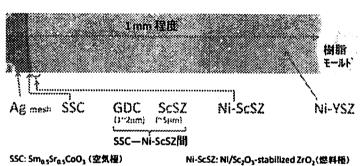
固体酸化物型燃料電池は無機物質層を積層させた接合体であるが、各層の組成や構造に 乱れが生じると発電性能が劣化する。本研究では、燃料極支持円筒型セルの元素分布およ び金属元素の酸化数の変化を、蛍光X線分析法によって調べた。

試料は図1の断面構造をもつセルであり(宗像研究室提供)、蛍光X線分析は、高エネル ギー加速器研究機構放射光科学研究施設ビームライン BL-4A において、単色化した放射光 X線を用いて行った。

断面からの蛍光X線スペクトルを、Si(Li)半導体検出器を用いて測定した結果を図2に示 す。円筒の直径方向(積層方向)に沿って、走査しながら 100μ mごとに測定したものであ り、Ag と Pt の分布に相関が見られている。図3は、円筒表面 (SSC 側) または裏面 (Ni-YSZ 側)からX線を照射し、蛍光X線法により測定した Ni K 吸収端におけるX線吸収スペクト

ルである。吸収端のシフト量 から Ni はほぼ金属状態である ことが確認できた。

今後、さらに小さく絞った X線マイクロビームを用いて、 元素とその状態の分布を適切 な分解能で観察することで、 各層の組成と層間の元素拡散、 反応や構造変化について分析 し、劣化機構の解明を進めるこ



GDC: Gd₂O₃-doped CeO₁ (中間層) ScSZ: Sc₂O₃-stabilized ZrO₂(電解質) Ni-YSZ: Ni/Y₂O₃-stabilized ZrO₂(基体管)

図1 燃料極支持円筒型セルの断面 (円筒構造の一部)

とができると考えている。

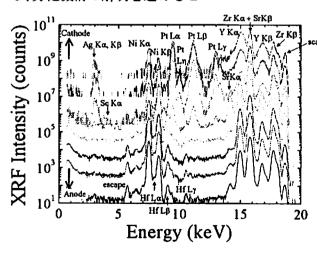


図2 蛍光 X線スペクトル (入射 X線エネルギ -: 18.5keV、入射ビームサイズ: 約 0.2× 0.2mm²、積算時間: 600 秒)

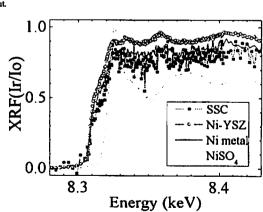


図3 Ni K 吸収端近傍における吸収 スペクトル(入射 X 線スキャン条 件: 各点 3 秒測定×250 点、入射 ビームサイズ: 約 0.6×0.2mm²)

燃料電池用有機無機ハイブリッド電解質膜の開発と評価 総合研究所エネルギー環境科学研究センター ポスドク 鈴木智史

1. 背景

自動車や可搬型電子機器用の電源として固体高分子形燃料電池 (PEFC) に注目が集まり、一部では商業化も始まりつつある。しかしながら、現状の PEFC ではコスト・部材の環境負荷・性能に問題が残っており、その解決が望まれている。燃料電池の主要部材である電解質膜の改良はそれらの問題の解決方法の一つであり、盛んに研究が行われている。本研究では、アルカリ膜形燃料電池用有機ケイ素系電解質膜と中温動作形燃料電池用無機有機ハイブリッド電解質膜の開発を通じ、それらの問題の解決を試みている。

2. アルカリ膜形燃料電池用有機ケイ素系電解質膜

アルカリ膜形燃料電池は近年になり注目が集まり研究例が増えてきている。しかしながら、既存の PEFC を代替しうる発電性能は先行グループを含めても得られておらず、更なる性能向上が必要である。性能向上には、特に電解質膜の開発に負うところが大きいと考えられる。本学でも 2007 年より研究が始められたアルカリ膜形燃料電池は発電性能に直接関わるイオン導電率の他に耐水性や強度の向上を続けている。 2008 年度にはイオン伝導性の向上を意図して、2007 年度に試作した 2 級アミン型電解質膜に変えて 4 級アンモニウム水酸化物塩型電解質膜を試作した。強度については向上させることが出来たがイオン伝導性についてはまだ PEFC 代替に必要な高い値を示していない。その理由としては膜内のイオン伝導経路が連続構造をとっていないことが考えられる。 2009 年度にはイオン伝導性の向上を主眼に置き、4 級アンモニウム水酸化物塩型電解質膜の構造の解析と改良を行う。

3. 中温動作形燃料電池用無機有機ハイブリッド電解質膜

PEFC を 150℃付近の中温度量域で運転させることで、 触媒被毒の緩和・発電効率の上昇・冷却系の簡略化・廃熱 利用・生成水の排出が可能になる。そのため、PEFC の動 作温度を上昇させるための電解質膜の開発は広く行われ ている。我々のグループでは 2006 年にプロトン伝導性が 報告されたリン酸処理石膏を用いた無機有機ハイブリッ ド電解質膜の研究を行っている (図 1)。作成した膜は 104 S/cm を超える導電率が得られており、実用化に必要とさ れるイオン伝導率まであと 2 桁というところまで来てい る。本膜は更にイオン伝導性の向上を目指すとともに電極 部分の開発も進め、実用化に向けた研究を継続していく予 定である。

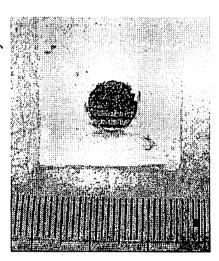


図1 リン酸石膏系複合膜の 電解質膜・電極複合体

水素エネルギー研究センター

水素エネルギー研究センター

水素エネルギー研究センターは、武蔵工大が永年行ってきた水素エンジンの研究を継続して行っている。水素エネルギーは、地球が抱えている3大課題である地球温暖化、大気環境の汚染化、エネルギー資源の枯渇化を解決する手段の一つとして、太陽光、風力などの再生可能エネルギーから製造することができ、かつ排出物がクリーンであることから、エネルギーを大量に消費する運輸用原動機や家庭用分散型発電用に用いる研究開発とその現在実用化に力が入れられている。本研究センターにおける研究も、このような世界の水素エネルギー活用技術開発の動きの中で重要な役割を占めており、平成17年度から国土交通省の(独)交通安全環境研究所からの委託により、大型バス/トラック用水素エンジン動力システムの試作開発の研究を行っている。この研究は、武蔵工大が永年培ってきた水素エンジンの技術力を活用し、車両走行を行うことのできるエンジンシステムの開発を目標としており、研究活動の範囲は水素エンジン本体の研究開発、エンジンに用いる高圧水素噴射弁とポンプの開発さらにはエンジンを車両にて走行させるために必要な燃料噴射や窒素酸化物など有害排出物を軽減させるエンジンのトータル制御システムの開発を、一貫してかつ独自技術で行っている。さらに、水素エンジンからの唯一の有害排出物である窒素酸化物を還元させる NOx 吸着還元触媒の最適化の研究や車載燃料を液体水素にした場合の課題である燃料タンクからのボイルオフ水素を回収するためのパルス管冷凍機の開発など、基礎的な研究も平行して行っている。

一方,これらの研究とは別に、エンジンの燃焼室内で均質に混合した水素を圧縮着火による燃焼を行わせる HCCI 機関(均質予混合圧縮機関)の研究も行っている。この燃焼方式は、これまでの水素エンジンより一層の熱効率の向上が期待でき、かつ窒素酸化物の排出が概ねゼロの近いことから、次世代の内燃機関として世界中各界で研究開発が進められている新しい燃焼方式である。本センターでは、着荷促進燃料として DME(ジ・メチル・エーテル)や灯油を補助燃料に用いるなど、独自の技術を織り込んだユニークなアプローチで研究を行っている。

主要研究テーマを以下に示すが、本研究センターでは、大学院生を中心とする学生が研究の主体であり、この研究を本学の教員、本センターの研究員や技術員が指導する形で、先に述べた(独)交通安全環境研究所や関連する大学、部品メーカーさらには国土交通省と一体となって研究を進めている.

- * 車載用筒内直接噴射式水素エンジンの熱効率向上と排出物軽減に関する研究開発
- * 筒内直接噴射式水素エンジンの燃焼性能向上の研究
- * コモンレール方式高応答高噴射量高圧水素噴射弁の研究開発
- * 車両走行と排出物軽減コントロールシステムの開発
- * 液化水素貯蔵タンクのボイルオフ低減の研究 -パルス管冷凍機の開発-
- * 液体水素高圧ポンプの研究開発
- * 高セタン価燃料を補助燃料とする水素予混合圧縮着火機関の出力と熱効率改善に関する研究

2009 年 5 月 水素エネルギー研究センター センター長 高木靖雄

水素エンジンの研究開発

総合研究所水素エネルギー研究センター 髙木靖雄

CO2 や P M排出のないクリーンな水素燃料を重量車両用内燃機関に適用するための燃料供給方式, 燃焼方式, 課題の一つである窒素酸化物 NOx の軽減方 図 1 試作エンジンシステムの仕様

法を含めたシステムの研究開発を,(独)交通環境安全研究所の受託研究として実施している.

(1) 高圧水素噴射エンジンシステム

開発を進めている水素エンジンは、出力向上と低NOx排出を目標としているため、高圧水素を燃焼室に直接噴射し火花点火により燃焼させる方式であり、昨年度までの研究により、エンジンシステムの試作を行い目標値通りの出力特性を達成した(表1に機関仕様、図1に出力特性を示す). さらに単気筒機関をベースにした燃焼性能実験により性能を確認するとともにNOxの後処理に用いるNSR触媒(NOx吸蔵還元触媒)、EGR、NSRとEGRの制御と車両走行を行うエンジンと排気の制御システムの開発を行った. さらに、開発した制御システムを応用してシミュレータとして用い、D13車両走行モードによるNOxの排出量と燃料消費量の予測を行なった.

(2) 高圧噴射供給システム

本水素エンジンシステムの基幹技術の一つが, 高 圧水素を燃焼室に噴射する噴射弁であり, この開発

を水素エネルギー研究センター独自で進めている.このシステムは,コモンレール油圧駆動ニードル噴射弁方式を用いており,特徴は液体水素をインタンクポンプで最大 20MPa までの昇圧し高圧で噴射することができること,高速応答を可能としたことであり,噴射期間 30 度 CA で最大必要燃料量を燃焼室に噴射することができる.(図2試作噴射弁参照)

一方,上記高圧水素噴射エンジンとは燃焼コンセプトが異なる水素 HCCI 機関(均質予混合圧縮着火機関)の研究開発を進めている。このエンジンの特長は、均質に予混合させた混合気を圧縮着火により燃焼させることにより、従来の火花点火水素に比べて大幅に熱効率を高くできることと、NOx 排出がゼロレベル近傍であることである。圧縮着火性の低い水素を圧縮により着火させるため、10 から 20%の DME (ディメチルエーテル)を混合させる必要がある。昨年度は、DME 混入量を減らすため、また安定して燃焼できる運転領域を拡大するために、低 DME 混合域で火花点火を補助的に用いる手法を検討し、その効果を確認した。

Items	Specification
Base Engine	Hino J05D
No. of Cylinder	Inline 4 Cylinders
Engine Displacement	4728 mL
No. of Valves	4 valves
Cooling System	Water Cooled
Bore x Stroke	112mm x 120mm
Compression Ratio	13:1
Fuel	Direct Inj. High Press. Hydrogen
Ignition System	Spark Ignition
Aspiration	NA

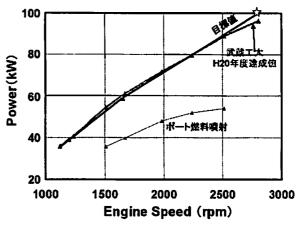


図1試作機関の出力特性



図2開発中の高圧噴射弁

電気電子工学科 鳥居 粛

我々の研究グループでは、総合研究所の設備を用いて、微細加工(Micro Fabrication)技術を確立するとともに、新たなナノ・マイクロマシンの設計・製作を行っている。一般にこの分野では、静電駆動型のシステムが多く提案されているが、当グループは電気機器・磁性応用を主としているため、電磁駆動アクチュエータを主眼とした研究を進めている。現在実施可能な加工技術と、これまでに得られた代表的な成果を以下に述べる。

1) ウェットエッチ (等方性, 異方性) による切削加工 パターニングと, 等方性及び KOH による異方性エッチを組 み合わせて, Si 基板の切削加工 (バルクマイクロマシニング) が行える。面方位(100)及び(110)の基板を用いて, 様々な形状 作成を行っている。

2) 基板の直接接合技術

極めて清浄かつ平坦な Si 基板または SiO_2 薄膜付き Si 基板を直接接合する。 CMP 表面研磨を施した基板を純水中で圧着後,電気炉にて 1100° C 前後の熱処理を行うことにより,非常に強力な接合が得られる。

これらの技術を用いて、図 1 に示す幅 5μm, 厚さ 800nm, 長さ約 100μm のマイクロブリッジ、図 2 に示すカンチレバー型アクチュエータ等を製作して来た実績がある。

最近注力しているのは,超小型磁気浮上装置などに用いること を目的とした,平面マイクロコイルアレイの製作である。

- 3) 真空蒸着と電気メッキの併用による導体・電極の生成まず,真空蒸着装置により l μm 程度の Al 薄膜,または AuGa 薄膜を形成する。電磁駆動のためにより厚い導体が必要であり、図 3 に示すように、硫酸銅浴を用いた電気メッキにて導体厚を 10 倍程度に増加することができる。
- 4) スパッタによるサーフェスマイクロマシニング スパッタ装置により作成する 1μm 程度のアモルファス Si 層と湿式酸化膜,及び選択的エッチの組み合わせでサーフェスマイクロマシニングが実現できる。ラマン分光等による表面分析も同時に行っている。

現在,図4に示すようにチェス盤状に平面上に交互に異極が配置されるコイル配置のアレイを製作している。

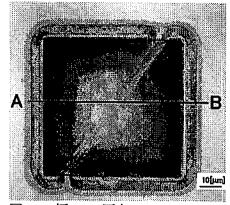


図 1 幅 5μm 厚さ 800nm のマイ クロブリッジ

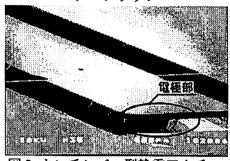
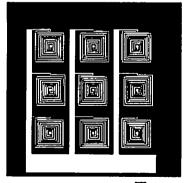
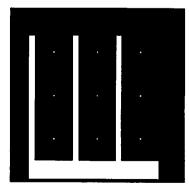


図 2 カンチレバー型静電アクチュ エータ



図3 AuGa 上にメッキされた Cu 導体





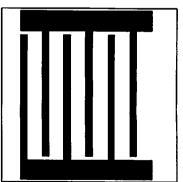


図4 マイクロコイルアレイ製作用マスクパターン

PERFORMANCE OF A COMMON-RAIL TYPE HIGH PRESSURE UP TO 10 TO 20 MPA HYDROGEN GAS INJECTOR DEVELOPED FOR DI HYDROGEN FUELED ENGINES

Kimitaka Yamanc¹, Masakuni Oikawa¹, Mai Nogami¹, Takashi Kondo¹, Yasuo Takagi¹, Yoshio Sato², Atsuhiro Kawamura², Yuichi Goto²

¹Hydrogen Energy Research Center, Tokyo City University 1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo, 158-8557, Japan k<u>yamane@tcu.ac.jp</u> ² National Traffic Safety and Environment Laboratory (NTSEL) 7-42-27 Jindaijihigashimachi, Fuchu-city, Tokyo 182-0012, Japan goto@ntsel.go.jp

ABSTRACT

The engines with direct hydrogen injection have the advantage of very low emissions except for nitrogen oxides (NOx), the output power theoretically 1.2 times as large as that of gasoline engines and the complete elimination of the abnormal combustion. There is, however, difficulty in injecting a large amount of hydrogen gas because of the injection in gas phase.

There were two disadvantages of the previous injection system. One was that the thermal efficiency decreased with the increase of the engine speed. The injectors needed longer injection time to inject gas fuel rather than liquid one. The other was that the combustion by using the previous injection system generated NOx to a fairly large extent even in lean mixture operation. Appropriate combustion control methods have been required. In 1975, S. Furuhama et. al. (1975) studied a hydrogen fuelled engine with a combination of external mixture formation and internal one. They found that an ideal combustion would have been obtained if appropriate combination had been found. At that time, they could not optimize the combustion because of the mechanical and hydraulic injection system. To overcome the disadvantages, an injector with high response injection, a large amount of hydrogen injection at high pressure in a short time and the injection made anytime is required.

A new generation hydrogen high pressure injector developed this time for a 7.8-liter, 6-cylinder hydrogen engine is a common-rail type injector based on a common-rail type diesel injector. This injector can inject a large amount of hydrogen in very short time owing to the extremely high hydraulic pressure of the common-rail system, resulting in application of higher pressure hydrogen and a swifter and larger lift of the needle valve than those of the previous injector. And the injection timing can be changed with ease thanks to the electric control system.

KEYWORDS: Hydrogen Gas Injector, Electro-hydraulic System, Common-Rail

A new generation hydrogen high pressure injector developed this time for a 7.8-liter, 6-cylinder hydrogen engine was a common-rail type injector based on a common-rail type diesel injector. This injector could inject a large amount of hydrogen in very short time owing to the extremely high hydraulic pressure of the common-rail system, resulting in application of higher pressure hydrogen and a swifter and larger lift of the needle valve than those of the previous injector. And the injection timing could be changed with ease thanks to the electric control system.

The followings are the conclusions obtained in this experiment:

- (1) The amount of hydrogen injection 400 ml[N]/inj. was successfully accomplished within 40 degrees CA at the engine speed of 3000 rpm.
- A high pressure hydrogen injector capable to make multi-injection was developed.
- (3) The next tasks are to develop injectors with a small difference in the amount of hydrogen injection among the each injector and a long endurance as 100 hours.

This is the briefing of the following paper: M. Oikawa, et.la. "PERFORMANCE OF A COMMON-RAIL TYPE HIGH PRESSURE UP TO 10 TO 20 MPA HYDROGEN GAS INJECTOR DEVELOPED FOR DI HYDROGEN FUELED ENGINES", Presented at the 17th World Hydrogen Energy Conference, Brisbane, Australia 15 – 19 June 2008

AN EXPERIMENTAL STUDY FOR LARGE OUTPUT POWER AND NEAR ZERO-EMISSION BY USING A SMALL HYDROGEN FUELLED IC ENGINE WITH DIRECT INJECTION, SPARK IGNITION, SUPER-CHARGING AND NO EXHAUST GAS CATALYST AFTER-TREATMENT

Kimitaka Yamane¹, Kenji Nakagawa¹, Satoshi Kimura¹, Takashi Kondo¹, Tetsuva Ohira²

^aHydrogen Energy Research Center, Musashi Institute of Technology 1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo, 158-8557, Japan <u>yamane@herc.musashi-tech.ac.jp</u>

^b National Traffic Safety and Environment Laboratory (NTSEL) 7-42-27 Jindaijihigashimachi, Fuchu-city, Tokyo 182-0012, Japan <u>goto@ntsel.go.jp</u>

ABSTRACT

Large specific output power is required especially for small engines with low emission. It is definitely expected that an engine operation with large air charging and very lean mixture especially with hydrogen might bring about large output power with near zero-emission. That could hopefully eliminate the exhaust catalyst after-treatment system.

An experimental study for large output power and near zero-emission was carried out by using a small, 3-cylinder, 4-stroke hydrogen fuelled engine with the total displacement of 660 cc at the engine speed of 2000 rpm and a wide open throttle. A small direct gasoline injection engine with a turbo-charger was converted into the engine fuelled by hydrogen gas which was injected in the early compression stroke directly into the combustion chamber at the pressure of 7 MPa, so-called internal mixture formation. The original turbo-charger was removed, instead, the air was compressed by a compressor outside of the laboratory to study the effect of the intake air pressure on the output power and exhaust gas nitrogen oxides (NOx) emission. The intake air compressed by the compressor from ambient pressure to 200 kPa was introduced into the engine in this experiment.

The followings were found.

- (1) It was found that the pressure of intake air at 200 kPa abs. could lead the small hydrogen fuelled engine to the output power larger than that of the original gasoline engine with natural aspiration, while the NOx concentration less than 10 ppm at the air excess ratio of 2.5 was obtained without any exhaust gas catalyst after-treatment system.
- (2) There occurred no backfire during this engine operation.

KEYWORDS: Hydrogen Fueled Engine, External Super-Charged, Lean-Burn, Engine and Emission Performance

The following conclusions have been obtained throughout this experiment.

- (1) It was found that the pressure of intake air at 200 kPa abs. could lead the small hydrogen fuelled engine to the output power larger than that of the original gasoline engine with natural aspiration, while the NOx concentration less than 10 ppm at the air excess ratio of 2.5 was obtained without any exhaust gas catalyst after-treatment system.
- (2) There occurred no backfire during this engine operation.
- (3) For small hydrogen fuelled engines to have both large output power and low NOx emission, it is a good method to increase the pressure of intake air and perform lean combustion. This also obtains large brake thermal efficiency. And it is found that the exhaust catalyst after-treatment system can be eliminated.

This is the briefing of the following paper: The CD-ROM Proceedings of WHEC 16, 13-16 June, 2006 at Lyon in France

RECENT DEVELOPMENT OF HYDORGEN FUELLED I. C. ENGINES AT HYDROGEN RESEARCH CENTER (HERC) OF MUSASHI INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Kimitaka Yamane

Hydrogen Energy Research Center, Musashi Institute of Technology 1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo, 158-8557, Japan yamane@herc.musashi-tech.ac.jp

ABSTRACT

The characteristics of hydrogen bring about many advantages for internal combustion engines such as the wide flammable limits, the high combustion velocity, the small ignition energy and so on. Since 1970, Musashi Institute of Technology led by the late Prof. and Dr. Shoichi Furuhama has been developing hydrogen fuelled internal combustion engines and cars. It has been found that the mixture formation plays important roll for the engine power and emission performances. In particular, the external mixture formation is subject to abnormal combustion such as the backfire, the pre-ignition and the knocking. However, internal mixture formation can completely eliminate the abnormal combustion resulting in higher output power. On the other hand, the combustion by the internal mixture formation is subject to generating nitric oxides even in lean mixture.

In this paper, the following subjects are discussed.

- 1. Characteristics of the external and internal mixture formations
- 2. Abnormal Combustion brought by the external mixture formation
- 3. Resent Development of Hydrogen Fuelled Internal Combustion Engines being developed now
 - (1) A High Super-charging Lean-burn Combustion Engine with High Pressure Direct Injection in the Early Compression Stroke
 - (2) Internal Combustion Engine with Direct Injection by Common-rail type High Pressure Direct Injector
- 4. Future Prospects of the Hydrogen Fuelled Internal Combustion Engines

KEY WORD: Hydrogen, Fuel, Internal Combustion Engine, Global Warming

To solve the problems such as fossil fuel depletion and global warming, hydrogen is expected to be a promising energy carrier unless electric energy can be stored in large quantity. Comparing to conventional fossil fuel, hydrogen has many advantages for internal combustion engines as the fuel such as the wide flammable limits, the high combustion velocity, the small ignition energy and the small emission but there are also disadvantages such as the small energy by volume and the small quenching distance. However, the advantage overcomes the disadvantage.

Since 1970, Musashi Institute of Technology has been researching and developing the internal combustion engines and cars fuelled by hydrogen to show that hydrogen can be used practically as a fuel for internal combustion engines and cars and what the practical internal combustion engines and cars are. Recent research and development at Hydrogen Energy Research Center (HERC) of Musashi Institute of Technology such as the characteristics of the external and internal mixture formation, the abnormal combustion brought by the external mixture formation, a high super-charging lean-burn combustion engine with high pressure direct injection in the early compression stroke, internal combustion engine with direct injection by common-rail type high pressure direct injector was presented.

Invited Presentation at the 11th International Symposium on Technology for Next Generation Vehicle & Machine held at Chonnam National University, September 19-20, 2008

ナノカーボンバイオデバイス研究センター

ナノカーボンバイオデバイス研究センターの概要

ナノカーボンバイオデバイス研究センター長 田口 亮

1. センター設置の背景

文部科学省「平成 20 年度私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」の公募に対して、事業名(研究プログラム名)「生体インターフェース用ナノカーボン/量子デバイス複合型バイオチップの開発」とし応募し採択された研究プログラムを遂行するための拠点としてセンターが総合研究所内に設置された。

2. 研究の背景と目的

近年、胚性幹細胞(Embryonic Stem cells: ES 細胞)を用いた再生医療が脚光を浴びていると同時に、神経幹細胞による中枢神経の再生医療研究分野も大いなる可能性を秘めた研究であるといえる。一方において、脳から直接信号を取り出し、多角的な活用を目的とした「脳一機械インターフェース(Brain-Machine Interface, BMI)」も、研究が盛んに進められている。そこで、本研究センターでは、最先端研究として注目されている「半導体プロセス・デバイス」、「マイクロ/ナノエレクトロニクス」、「バイオメディカル」、「バイオサイエンス」の研究分野を多角的に導入・融合し、学際的新領域の新たなる展開を図る。

そこで、神経とバイオチップの融合、すなわち「生体インターフェース」を目的としたバイオチップ開発に主眼を 置いた研究を行う。具体的には、ナノカーボンとして注目されている"カーボン"ナノチューブと単電子制御が可能 な"量子デバイス"を複合させたデバイス開発と、万能細胞の 1 種である神経幹細胞をバイオチップ表面に定着さ せながら培養を行った後、目的の部位に導入する方法による神経との融合化に関する研究を行う。

3. 研究体制

研究の効果的な進行を図るために、4 つのチームに分けることにした。

[チームA] カーボンナノチューブ(CNT)ベースのナノバイオセンサの開発・特性評価 メンバー: 平田、秋谷、小林(光)

[チームB] 量子効果型デバイスの開発・特性評価 メンバー: 丸泉、澤野、畠山(東北大)

[チームC] 培養細胞を用いたナノバイオセンサの生体適合性及び画像診断 メンバー: 平田、田口、山本(東大)

[チームD] 小動物を用いた生体埋め込み実験・評価及び診断 メンバー:仁木、島谷、京相、筒井、坂井(埼玉大)

4. 平成 20 年度の活動

「平成 20 年度私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」の採択決定が遅れたため、平成 20 年度は装置購入等の準備(研究の立ち上げ作業)が中心的活動であった。幸い、世田谷キャンパスの新 2 号館における実験設備も完成し、平成 21 年度から本格的な研究活動が可能となった。さらに、本研究センター専属の研究員を迎え、人的資源も整った。平成 21 年度以降の成果に期待して頂きたい。

LB膜味覚センサにおける混合味の識別

工学部生体医工学科 秋谷昌宏

1. はじめに

有機超薄膜の一種である LB 膜を用いた味覚センサの研究において、これまでは主に基本 5 味単体についての識別を行ってきたが、今回特に二種類ずつの呈味物質の混合味識別に ついて見通しが得られたので進捗状況を報告する。

2. 味覚センサの構成と検出パラメータ

Au をガラス基板上に 1 cm に蒸着した後に DOABr-PVSK ポリイオンコンプレックスを構成する L B 膜を 20 層堆積して味覚センサを試作した。 図 1 には、味測定における測定開始から測定終了までのセンサ応答パタンの一例を示す。従来の滴下点から最大膜電位までの電位変化(1)及び応答時間(2)のパラメータに加え、混合物質については同図に示すように最大膜電位から安定電位までの電位変化(3)及び時間(安定時間)(4)の安定電位特性を新たなパラメータとして識別に用いた。安定電位特性を用いた理由としては、呈味物質は膜に吸着し拡散することで電位が変化するため、単体の呈味物質において滴下点から最大膜電位までの応答時間つまり膜への吸着スピードが各々異なる物質同士の混合においては、最大膜電位から安定電位においてもその混合物質の特性が強く表れると考えたことによる。

3. 混合味の検出

混合呈味物質は2種類の飽和単体溶液または100mM 単体溶液それぞれ0.5ml ずつを混合させた不飽和の混合溶液1.0ml を対象物質とした。図2に100mM 溶液において主成分分析を行った結果を示す。各象限ごとに2種類の混合溶液がグループ化されており、明瞭な混合味の識別が可能となった。第一主成分の負の領域に塩化ナトリウムを含む混合味、正の領域にクエン酸を含む混合味が分布している結果となった。これより全ての混合溶液で重複していないことから、2種類の混合溶液において容易に識別が出来ることを確認した。

参考文献: 長谷部、平田、秋谷「LB膜を用いた味覚センサ混合味識別の一検討」 電気学会論文誌 E, vol.129·2, pp.47·52, (2009)

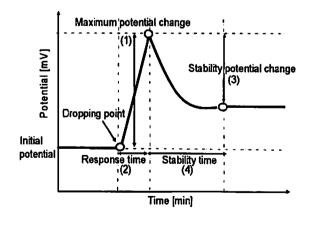


Fig.1 センサ応答パタン

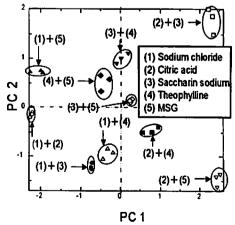


Fig.2 混合味の主成分分析結果 (100mM)

超薄膜においセンサの研究

工学部生体医工学科 秋谷昌宏 平田孝道

1. はじめに

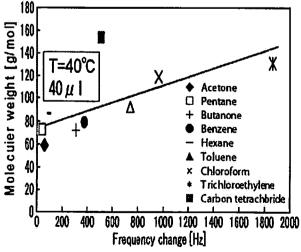
将来有望なバイオ・ナノセンサとして開発を進めている、有機超薄膜の一種である LB 膜を用いたにおいセンサ、並びに無機超薄膜であるカーボンナノチューブを用いたにおいセンサ研究の進捗状況を報告する。

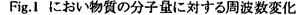
2. LB 膜を用いたにおいセンサ

水晶振動子全面に DOABr-PVSK ポリイオンコンプレックスを構成するLB膜を堆積してQ CMによるにおいセンサを試作した。次に、においセンサが封入されているガラスチャンバー内ににおい物質を注入してLB膜の吸着、脱離現象における水晶振動子の最大周波数変化と応答時間をパラメータとして測定を行った。その結果、におい物質の沸点と応答時間の相関性並びに、におい物質の分子量と周波数変化の相関性 (Fig. 1) が確認され、分子量センサとしても応用が可能であることを見出した。

3. カーボンナノチューブを用いたにおいセンサ

カーボンナノチューブ/ポリマー複合体を用いたにおいセンサの試作及びその特性評価を行った。実験に使用したにおいセンサは、櫛型Au 薄膜電極を真空蒸着したガラスプレート上に、ポリエチレングルコール(PEG)をグラフト処理した単層カーボンナノチューブ(PEG-SWNTs)と導電性高分子ポリマーであるポリアニリンを混合したものをスピンコーターにより分散・塗布したものである。また、電極間のインピーダンス(主に、抵抗成分)測定は、ガスセンサを設置した真空容器内を一定時間真空排気した後、測定対象となる溶媒を気化器を用いて注入・加熱・気化させて行った。エタノール及びアセトンの場合における導入量依存性の結果をFig. 2に示す。抵抗値変化 ΔR (オフセット抵抗値からの差)は、矢印で示すように導入量が増えるにつれて増加し、応答時間 Δt (におい導入時から最大抵抗値変化量に達する時間)は減少する傾向が得られた。分子構造、分子量、沸点等の相違に起因した ΔR 及び Δt の違いにより、におい物質の判別が可能であることが判明した。





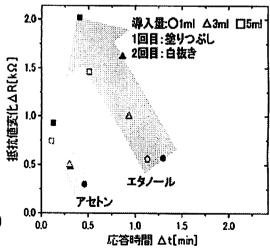


Fig.2 エタノール及びアセトンの導入量 依存性

ナノ材料における生体適合性の向上に関する研究 平田孝道

総合研究所 ナノカーボンバイオデバイス研究センター 工学部 生体医工学科

生体インターフェース用ナノカーボン/量子デバイス複合型バイオチップの開発において、生体埋め込み型バイオチップに対する生体適合性の評価・分析、並びに適合性の向上は、重要であると考えられる。以上の研究推進背景を踏まえて、まず模擬バイオセンサ(シリコーン樹脂[ポリジメチルシロキサン: PDMS]でコーティングしたマイクロチップ)を作製し、小動物(ラット)を用いた長期間に亘る埋め込み手術後の経過観察による生体組織との親和・適合性に関する総合的評価を行った。

図1は模擬チップ(外寸:20 mm×25 mm、厚さ:7 mm)の埋め込み手術を施したラット(ウィスター種、オス)のX線CR写真(2週間後)である。ここで使用したチップはチタンメッシュ上にエポキシ樹脂接着剤及びシリコーン接着剤にて接着・固定し、PDMSでコーティングしたものである。まず、頭蓋骨にチタン製ナットをデンタルセメントを用いて接着し、チタン製ボルトを介して模擬チップを固定した。更に、図2は頭部及び腹部に埋め込み手術を施したラットのX線CR写真(2週間後)であり、皮下組織と筋肉層の間に模擬チップ(外寸:20 mm×45 mm、厚さ:7 mm)をナイロン製縫合糸を用いて固定し、頭部に金属ワイヤーを通したシリコーンチューブをデンタルセメントを用いて固定した。ここで使用したチップは塩化ビニル

シート上にシリコーン接着剤にて接着・固定し、PD MSでコーティングしたものである。特に頭部と模擬チップ間は、信号検出部とワイヤレストランスミッターの実装を想定してシリコーンチューブで結合した構造とした。評価については、傷等を含む外的変化を視覚的に観察する他に、全自動血球計数装置を用いた血液検査を行った。

血液検査に関しては、血液採取時のストレスや 個体差による変動があり、正確な数値を把握するこ とが困難であったため、更なる採取方式の改善が 必要である。一方、視覚的観察の結果、PDMS につ いては皮下組織との癒着もみられず、周辺組織と の親和性が高いという結果が得られたが、シリコー ン接着剤については生体組織との拒絶反応(主とし て白血球もしくはマクロファージによる攻撃)に起因 した侵食・溶解、並びに炎症(化膿)が観察されてお り、使用する材料の選択が重要であることも判明し た。また、埋め込み期間については、2週間前後ま では縫合部位を含めた皮膚における炎症等が改善 されていたが、それ以降には自傷行為によるものと みられる爪傷により発生した炎症がみられた。以上 の観察結果より、埋め込みにより生じる違和感を最 小限に留めるための工夫(埋め込み位置の検討・ 選択、抗炎症剤の投与等)が必要であるといえる。

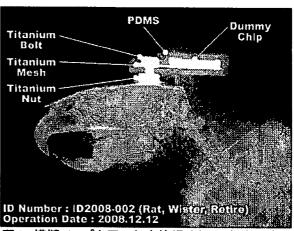


図1. 模擬チップを用いた生体埋め込み実験(頭部)

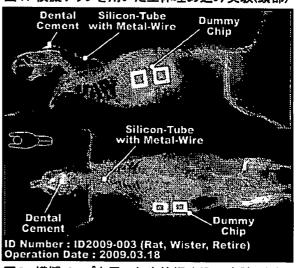


図2. 模擬チップを用いた生体埋め込み実験(腹部)

工学部生体医工学科 岛谷 祐一

はじめに

本研究の目的は、人工機器と生体の脳・神経系間の機能的結合を可能にするブレインーマシンインターフェイス (BMI) の基礎技術を開発することである。BMI の応用例として、ロボット義手を随意運動の意志そのままに動かしたり、光、音センサーからの情報を視聴覚として直接認知可能にすることなどが考えられる。マイクロマシン技術を用いて造られる sieve 電極 (神経再生電極) はそのための有力なアイデアの一つで、薄膜樹脂基板に直径数 μm の微小孔を多数開け、その孔を通して再生させた個々の末梢神経線維からの慢性記録および刺激を試みるものである (図 1-A)。本研究では記録孔の配置や大きさが異なる数種の sieve 電極を試作し、ラットの末梢神経に埋め込んでその性能を評価した。

実験の方法と結果

試作した Sieve 電極の構造を図 1-B に示す。幅 300μm、長さ 10~25mm、厚さ 8μm の細長い電極はポリイミド樹脂の薄膜に金属蒸着層の配線パターンを埋め込んだものである。電極先端部には微小孔が多数開いており、いくつかの孔の周辺にリング状の金属電極が露出している (Sieve 部)。各電極孔は導線部を経て後端の接続パッドにつながっている。電極の製作ではまずシリコンウェハ上に厚さ 4μm のポリイミド層をスピンコートし、その上に金、白金、チタンの各層を蒸着し配線パターン層を形成した。さらにその上に厚さ 4μm のポリイミド層をコートして配線をポリイミド樹脂内に封入した構造を形成した。Sieve 部の貫通孔と電極リングおよび後端の接続パッドは、アルミのマスク層を形成した後、プラズマエッチングによってポリイミド層を削って形成した。

この電極をラット後耳介神経に埋め込み、神経活動が記録できるかどうかを確かめた。接続パッドはピンコネクタに接続し、コネクタを頭蓋骨に固定して頭頂部に露出した。手術後約 40 日の神経再生期間の後、耳介感覚毛に接触刺激を与えたところ、それに応答する感覚ニューロンのシングルユニット活動を記録することに成功した(図 1-C)。

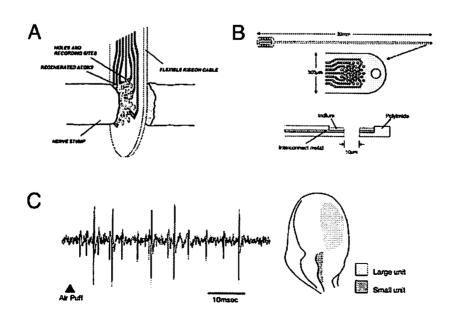


図 1 Sieve 電極の機能(A)と構造(B)、ラット後耳介神経からの記録例(C)

重点先行研究

パルス管冷凍機による液化水素貯蔵タンクの ボイルオフ低減の研究 - パルス管冷凍機の開発 -

A Study in Reduction of Boil-off Gas for an Automotive Liquid Hydrogen Tank by a Pulse Tube Cryo-cooler - Experimentally Parameter Study on a Pulse Tube Cryo-cooler -

> 山根公高、彦根昂仁、池田貴、大久保博司、松原洋一東京都市大学 総合研究所 E·mail: kyamane@tcu.ac.ip

Abstract

The boil-off gas is only one problem for the practical use of liquid hydrogen as an automobile fuel. A conceptual study was made to compare the cost of the liquid hydrogen boiled-off and the electric power to liquefying the boil-off gas with a small pulse tube cryo-cooler available on the present market. The paper concluded that the cost of the electricity was cheaper than the cost of the liquid hydrogen boiled-off. The other study was carried out and the conclusion was obtained that the pulse tube cryo-cooler was feasible for the application to the liquefier of the boil-off gas of hydrogen in automotive liquid hydrogen storage tanks.

This paper shows the principle of pulse tube cryo-cooler, the experimental apparatus used and some of results obtained by using the basic pulse tube test rigs developed by ourselves. The results will promote the performance of the pulse-tube cryo-cooler further more.

Keywords: Liquid Hydrogen, Boil-off gas, Pulse Tube Cryo-cooler, Automobile Fuel

自動車の燃料として液体水素を利用する場合、その蒸発損失はお起きの問題の一つである。蒸発損失の起源は、外部からの熱進入である。電気を利用して冷凍機でその進入熱を外部に放出することができれば蒸発損失ゼロ化は可能である。しかし電気代がかかる。蒸発して放出された水素の価格より電気代を小さくしなければわざわざ冷凍機を装置する意味がなくなる。そのことについては上記英文アブストラクトで紹介したように可能性があることが判った。かつ、自動車車載用冷凍機としては、パルス管冷凍機がもっとも有力な候補であることもその調査研究で判明した。今回はそのパルス管冷凍機の基本要素を実際に設計試作してパルス管冷凍機性能を大きくつかさどるパラメータについて実験的に調査した。

その結果、パルス管内での振動流体に低温から高温に向かう定常流を重畳させることが 最低到達温度を低下させるのに有効であることが認められた。

現時点では冷凍部の温度が目標の1Wの熱付加時に20[K]以下に降下させることが出来ていない。よって、さらに断熱材(スーパーインシュレーション)の追加や、脈動発生器部の改良を実施する必要がある。

来年は、上記の改良実験と小型の液体水素タンクを試作してそれに改良されたパルス管 冷凍機を搭載して、蒸発ロスゼロ化の可能性を調査する。

第 28 回水素エネルギー協会大会、平成 20 年 12 月 11、12 日、タワーホール船堀に於い て発表、主催:水素エネルギー協会

木造家屋を対象とした免農構造技術の革新と普及

Innovative Refinement of Base Isolation Technology for Light Weight Houses

東京都市大学 総合研究所 教授 西村 功

1. 研究開発の目的

本研究課題の対象は、免震構造にとって必須の部材である積層ゴム支承の座屈挙動の解明である。具体的な目標は、積層ゴム支承の座屈挙動を幾何学的非線形と材料非線形を考慮した上で正確に把握し、小型で変形性能の高い積層ゴム支承を開発することにある。

2. 実験研究概要

西村研究室における過去の理論研究から予想された座屈安定性に優れた形状の積層ゴム支承について、実証実験を行い理論予想の妥当性を検討した。また、実験結果から幾何学的非線形効果による座屈安定性と材料非線形効果による復元力特性の劣化を分離して考察することが可能となった。

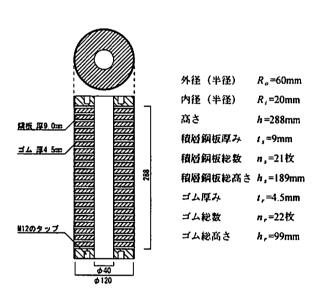


図1 試験体験の詳細

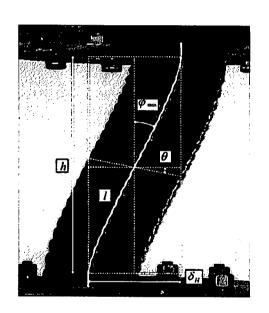


写真1 変形状況と安定性

3. 実用化

本研究の成果は、実用化にとって重要なものであり、現在、東洋ゴム工業株式会社、ならびに 東急建設株式会社との共同研究開発が進展している。平成21年度には、改良型積層ゴム支承の 実証実験が計画されており、平成22年度の実用化に向かって開発が進んでいる。

4. 本年度の発表論文

著者: 鈴木敏志、西村功

論文題目: 積層ゴム支承の座屈荷重に関する実験的研究

日本建築学会構造系論文集 第636号 289-296 2009年2月

地震リスク評価の基本技術:地震リスクカーブと地震イベントカーブ Seismic Risk Evaluation for Civil and Architectural Structures

総合研究所 地震リスクマネジメント研究室 吉川弘道

1. 地震リスクマネジメント

地震リスクカーブと地震イベントカーブは、建設地点の 地震ハザード情報と構造物脆弱性の両者を反映した重要 なリスク情報であり、リスクマネジメントの策定には不可欠な ツールである。これらの研究は既にリスクビジネスにて多用 され、これを社会基盤施設に展開しようとするものである。

2. 地震リスク曲線: 基本式の定式化

まずは、図 1(a)のような建設地点の地震ハザード曲線 $P_A(\alpha)$ の設定から始まる $(\alpha:$ 基盤最大加速度).

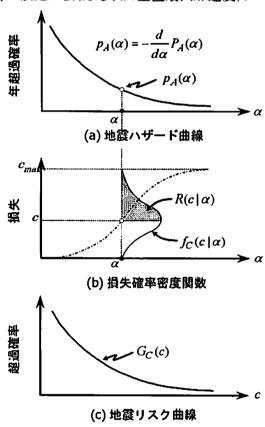


図1 地震リスク曲線 Gc(c)の算出

・地震損失関数: 地震損失額 c は多くのバラツキを有し、これを最大加速度 α の条件付確率として、 β 分布による確率密度関数 (標準 β 分布) を定義し、その超過確率 $R(c|\alpha)$ を求めることができ、図 1(b) に示すとおりである。・地震リスク曲線の算出: 最終的に、地震損失の超過確率 $R(c|\alpha)$ に、地震ハザード曲線の確率密度関数 $P_A(\alpha)$ を用いて、地震リスク曲線 $G_C(c)$ (図 1(c)) を求解する。

3. 地震イベントカーブ: マルチイヘントモデルによる定式化

対象施設に被害を与えるであろうシナリオ地震を, 損害の大きい順番に m 個を抽出し, 地震リスクを算定する. 表1は大阪に位置する施設(SRC 造7階, 1990 年竣工のビル)のマルチイベントモデル(複数震源モデル)による地震リスクの評価例を示している. 表中緯度経度で示した震源名は背景地震(バックグラウンド地震), PBA は基盤最大加速度/Peak Bedrock Acceleration を示す.

表 1 マルチイヘントモデルによる地震動と地震リスク/NEL、PML

No.	展源名	すュート。 すュート。	年間 発生確率	累積確率	PBA	NEL	PML
-1	上町断層研	M7.5	0.00098	0.00098	489	0.147	0.508
2	(135.50, 34.70)	M6.5	0.00008	0.00106	344	0.064	0.199
3	中央構造線(金剛-	M8.0	0.00008	0.00114	342	0.063	0.196
4	六甲・淡路断層帯(7	M7.9	0.00004	0.00117	340	0.062	0.193
5	生駒断層符	M7.5	0.00000	0.00117	327	0.056	0.174
6	(135.70, 34.70)	M6.5	0.00008	0.00126	313	0.051	0.154
7	(135.50, 34.50)	M6.5	0.00008	0.00134	301	0.046	0.139
8	(135.50, 34.70)	M6.0	0.00032	0.00165	285	0.040	0.121
9	(135.70, 34.50)	M6.5	0.00008	0.00173	280	0.038	0.115
10	有馬一高機斷層群	M7.5	0.00000	0.00174	271	0.035	0.105
•	•			•	•	٠ .	•
·	•	•			•	١.	

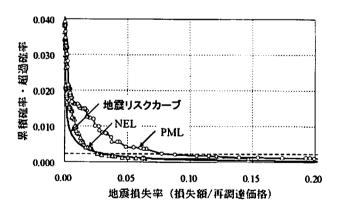


図2 地震イベントカーブと地震リスクカーブ(地点:大阪)

図 2 は横軸に地震損失率 c(再調達価格 c_{max} にて正規化),縦軸に年発生確率の累積を,損失の期待値/NEL と予想最大損失/PML に対して,プロットしたものであり,これを地震イベントカーブと呼ぶ. さらに,NEL に対しては,平滑化処理し,地震リスクカーブとして併記している.

NEL と PML は主要なリスク指標であり、超過確率値と 供用年限を設定することにより、耐震性評価および不動産 評価などに重要なエンジニアリング指標となる。

機器分析室

機器分析の利用状況と成果

武蔵工業大学 総合研究所 吉田 明、新藤 恵美、浜村 尚樹

1. はじめに

機器分析室は全学共通利用施設・設備として武蔵工業大学総合研究所に所属して1年が経過した。機器分析室の主な役割は分析機器を使った体験教育、および学内の研究室で行われる卒業研究や研究のうち、機器分析室に設置されている大型の分析装置による分析とその評価の部分を担っている。平成20年度の機器分析室利用件数は1機種1日使用を1件として1130件だった。日曜、祝祭日、夏一斉休暇(10日間)年末年始(10日間)を除いた利用に有効な日数を年間約280日として、1日約4台の分析装置が常に稼働していることになり、利用率が高いことがわかる。また、機器分析室のもう一つの役割としてとして、学外の卒業生や企業からの依頼分析や他大学および研究所との共同研究などの社会貢献が期待さている。それらのニーズに応えるために機器分析室スタッフは、最先端の研究動向や分析テクニックの調査および講習会に参加し備えている。また、それらを確かめるためにスタッフ各自が機器分析に関わる研究テーマを持ち、その結果を公表し、外部の専門家や機関から評価されることにより分析知識や分析テクニックを保っている。そこで、本紀要では平成20年度の研究テーマや共同研究テーマおよび依頼分析等の成果の一部を報告し、論文となったものは別刷りを添付した。

2. 学内におけるアスベスト分析結果の報告

近年有害アスベストの壁材への使用が問題視され、文部科学省も各学校に対しアスベスト調査と改善の指導を行なっている。昨年度はここ五島育英会傘下の学校でもアスベストの調査と対策を取ることになり、アスベスト分析を等機器分析室で行い、その結果、幸いにして有害アスベストは殆ど検出されなかったが、武蔵工業大学の一部の研究室で使われていることが判明し、その対策がとられた。平成20年度は、従来日本の建築材料には殆ど含まれていないとされていたトレモライトが、文部科学省から調査と対策の指導がなされたことから、トレモライトを含め武蔵工業大学内のアスベスト分析および再分析を機器分析室でおこなった。約20カ所のアスベスト分析を行った結果、5カ所に僅かであるがアスベストの使用が確認された。

3. 炭素材料のラマン一次スペクトルバンド振動数の較正法とGバンドラマン振動数の対doccプロット

この研究は学術振興会117研究会(炭素材料)における「比較的黒鉛過度の高い炭素材料におけるラマンスペクトル測定法の標準化」の一環として行った課題の1つである。ラマン分光は炭素材料の表面構造を研究する有力な手法として広く用いられている。炭素材料のGバンドラマンスペクトルのピーク位置すなわちラマン振動数は試料の結晶性に関連して変化することが見出されている。また、Dバンドのラマン振動数は炭素材料のエッジ面や炭素網面内の欠陥と密接に関係することが報告されている。しかし、ラマン振動数から結晶性やエッジ面や欠陥の正確な情報を得るにはラマン振動数の正確な値の決定はきわめて重要である。本研究では、Ne ランプ輝線スペクトルの特定線を内部標準とするラマン振動数較正法を検討し、満足できる結果を得ることができた。また、本報較正法の応用として、高配向性熱分解黒鉛(HOPG)エッジ面のDバンドがダブレットで、その低ラマンシフト側のラマン振動数が、市販の等方性グラファイトやガラス状炭素に測定されるDバンドのラマン振動数に対応すること、さらにGバンドのラマン振動数が面間隔dog、したがって試料の結晶性に依存することを示すことができた。

(成果論文; 吉田明、鏑木裕、菱山幸宥、炭素 2008 [No.234] 227·233.)

4. 電子顕微鏡とラマン分光分析の最近の動向(炭素材料を中心として)

1978年から年7回行われている炭素材料の研究会「CPC 研究会」から講演および執筆依頼され、研究会での 演題「電子顕微鏡とラマン分光分析の最近の動向 (炭素材料を中心として)」の内容を講演予稿とは別に報告書としてまとめたものである。走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、ラマン分光分析装置は、ここ10年の間に急激な 進歩があり、検出感度および分解能が向上し、かつ得られる情報が複雑となっている。そこで、それぞれの装置 の進歩状況と得られる情報を解説し、炭素材料への適応を考える。また、ラマン分光法では炭素材料の評価法の 動向についてまとめた。(成果論文;吉田明、「炭素材料の研究開発動向」2009、pp137-148、CPC 研究会)5. Synthesis conditions of graphite intercalation compound with Ca in molten Li-Ca alloy and its superconducting characteristics.

(成果論文; Masahiro Toyoda, Asami Takenaka, Yoshihiko Takano, Noboru Akuzawa, Akira Yoshida and Yutaka Kaburagi, *TANSO* 2008 [No. 233] 148-150.) (大分大学との共同研究)

6. マグネシュウム合金切削チップを用いたメカニカルアロイングによるホウ化マグネシュウムの創製 (成果論文;村田良美、新藤恵美、吉田 明、湯浅栄二、J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy Vol. 55. No.12, 850.854.) (明治大学との共同研究)

インキュベーション・ラボ 健康・医科学研究室

健康·医科学研究室

健康医科学研究室は 2008 年 7 月 1 日にコスモ石油(株)と SBI ホールディングス(株)の合 弁会社である SBI アラプロモ(株) との共同研究として設立され、研究室の工事や整備に時間を 要したが、同年 10 月 22 日の第 20 回総研セミナーにて、研究室の紹介ならびに研究内容の紹介 を行った。当研究室では、すべての生命の根源物質である 5·アミノレブリン酸 (ALA) の多機能 性について解明し、人類の健康・医療・福祉と地球環境の保全に貢献すべく、さまざまな方向性 からのアプローチを検討しようとしている。現在までに ALA は生物界に広く存在するヘム、クロ ロフィル、ビタミン B12 などの生合成における最初の出発物質として広く知られている。例えば、 人におけるへムについては酸素を運搬するヘモグロビン、酸素を貯蔵するミオグロビン、生命エ ネルギー物質であるアデノシン三リン酸(ATP)を生産するチトクローム類、薬物代謝を行うチ トクローム p450、物質代謝の指標である甲状腺ホルモンを合成する酵素、血流調節や神経の機能 保持に関する NO 合成酵素、活性酸素を分解するカタラーゼやペルオキシダーゼ、セロトニン合 成に関与するトリプトファンピロラーゼ、シグナル伝達に関与するホスホジエステラーゼなど、 生命維持の根源反応に関与する多くの物質がヘムを必要とする。また、さまざまなストレス時に 誘導されるヘムを分解する酵素(ヘムオキシゲナーゼ)はストレス蛋白として、抗酸化作用を有 するビリルビンを生産する。一方、ヘム合成の経路はポルフィリンを代謝する経路でもあり、こ のポルフィリンはπ電子の共役した骨格構造により、紫外可視領域に強い吸収スペクトルをもち、 ごく微量でも遠紫外線照射によって鮮やかな赤色蛍光を発する。これら、ALAーポルフィリンー ヘムービリルビン代謝系を中心として、以下にあげた社会的ニーズの高い保健、医療、環境等に 関する様々な先駆的な基礎的・応用的研究を計画し、遂行している。この内、植物及び環境関係の 研究においてはコスモ石油との共同研究として今後進める予定である。これらの研究を円滑に進 める上で、本大学の協力が必要であり、現在、他の研究室との共同研究を公募中である。

I. 保健に関する研究課題

- 1. アンチエイジングとデトックスに関する研究
- 2. 生活習慣病(特に糖尿病)の発症予防と治療に関する研究
- 3. 高齢者の免疫能の健全性を保持する日本型食生活の解析
- 4. ニュートリゲノミクスを用いた機能性食品の多機能性解明に関する研究
- 5. 植物中のポリフェノールの分析法の開発及びその生体影響に関する研究

Ⅱ. 医療に関する研究課題

- 1. がんの早期診断法と治療法の開発に関する研究
- 2. 先天性ポルフィリン症の疫学、診断、治療、予防、発症機序に関する総合的研究
- 3. 先天性ポルフィリン症や鉛中毒時における神経障害発症機序に関する研究
- 4. C型肝炎の感染機序及び治療に関する研究
- 5. 鉄芽球性貧血症の発症機序に関する分子生物学的研究

Ⅲ. 環境に関する研究課題

- 1. 都市の緑化促進および砂漠化防止と地球環境温暖化防止に関する研究
- 2. 新素材(希土類元素等)の健康影響に関する基礎的研究。
- 3. 低線量放射線暴露による生体指標に関する研究
- 4. 土壌中元素動態の変化の把握および安全性評価に関する研究
- 5. 各種中毒の生物学的モニタリングに関する研究

2009年5月

健康·医科学研究室 近藤雅雄

5.アミノレブリン酸の健康・医科学における有用性の研究

東京都市大学 総合研究所 健康・医科学研究室 共同研究者 田中 徹

1. はじめに

当研究室は 5·アミノレブリン酸(ALA)の健康応用研究を通じて社会に貢献することを目標として武蔵工業大学(現東京都市大学:研究代表近藤教授)と SBI アラプロモ(株) (SBIAP) の共同研究として 2008 年 7 月 1 日に設立された。ALA はクロロフィル、ヘム、ビタミン B₁₂ 等ポルフィリン系化合物の共通前駆体として代謝上重要な位置を占めるアミノ酸である。ALA に関してはコスモ石油が長い研究の歴史を有しており、すでに発酵法による ALA の生産法を確立、用途開発の一環として ALA の医薬・健康食品・化粧品の開発会社、SBIAP を設立した。また、近藤教授は生体中のポルフィリンの世界的権威であり、前駆体である ALA にも造詣が深い。

ALA には農業分野から医療分野まで様々な用途が期待されるが、当研究室はその中でも健康や医科学分野を研究対象とし、SBIAP の商品開発と相まって社会への貢献を目指す。

2. 本年度の主な活動と成果

<研究室の立ち上げ>

共同研究を開始した7月より電源工事に入り、また、SBIAPで生化学用機器を調達し設置した。すでにALAの抽出や測定が出来る状況に研究施設は整備され、引き続き近藤先生のご指導の下ポルフィリン測定の体制構築を目指す。

<SBIAP の商品開発>

研究所立ち上げまでは外注を中心に商品開発を行い、SBIAP を製造販売会社とする化粧品「はたらくて」「花蜜」を上市した。開発の過程が TV や雑誌で取り上げられるなど注目を集めている。また、健康食品に関しても外注を中心に試験を積み重ね、良好な結果を得ており近く商品化の予定である。

<情報の収集と発信>

ALA に関する世界的な開発の動きを調査、解析し、自分たちの研究成果と会わせて、総研セミナーや国際ポルフィリン研究会で紹介した。

3. 今後の活動予定

研究室を充実させ、現在 SBIAP より外注して試験を行っている部分を内製化できるように努める。動物試験に関しては総研での飼育が認められてないので、都市大の他の研究室との連携も探りたい。SBIAP が得た知見によると ALA の健康有用性はより確からしいものになっており、疫学も含めた学術的研究で社会への貢献を目指したい。

5-アミノレブリン酸を用いた蛍光診断、光線力学治療向け LED 光源の開発と 臨床パイロットスタディによる試用評価

東京都市大学 総合研究所 健康・医科学研究室 共同研究者 井上 克司

1. はじめに

5-アミノレブリン酸(以下、5·ALA)をがん患者に投与すると正常組織からはいくつかの代謝経路を経 て 赤血球の構成物質であるヘムに速やかに代謝されるが、がん細胞内ではヘムの一つ手前の中間代謝物で あるプロトポルフィリンIX(以下、PpIX)の状態で投与後 4~8 時間の間滞留する。 5·ALA 自体には蛍光特性 や光増感作用はないが、PpIX は波長 400nm 付近の紫色光を照射すると 636nm にピークを有する赤色蛍光 を発するため、患部周辺に紫色光を照射するとがん細胞から PpIX 由来の赤色蛍光が観察され、がんの部位 を特定することが可能となる(蛍光診断:以下 PDD)。また、がん細胞内に滞留した PpIX は光照射によっ て励起されると、周囲の溶存酸素にエネルギーを与えて活性酸素を発生させ、がん細胞を壊死あるいは細胞 死を誘導させる光増感作用があり、この作用を応用した光線力学治療(以下 PDT) にも用いられる。PDT では PpIX の励起波長の中で最も体内透過性の良い長波長端のピーク(635nm)付近の光で励起される。早 期の肺がん、胃がん、食道がん、子宮頸がんの PDT 用にフォトフリン (光増感剤) とともに認可されてい るエキシマダイレーザー (以下 EDL) は 畳1 帖程度の設置スペースが必要で、装置価格が 5,000 万円程度 と非常に高価である。また 肺がんの PDT のみに承認が得られているレザフィリン (光増感剤) とともに認 可された半導体レーザーは、デスクトップサイズに小型化され、装置価格も600万円程度に低コスト化され たが、両光増感剤とも光過敏になる副作用があるため、投与後2週間~5週間程度の間 遮光管理された病室 での入院が必要になることから普及に至っていない。5·ALA は 24 時間程度で代謝され、光過敏の副作用が ほとんどないため、日帰り PDD/PDT が可能となり、装置価格が下がれば 大場な普及拡大が見込まれる。

2. 平成 20 年度の研究概要

内視鏡下で行う PDT では細径光ファイバーで導光する必要があるが、皮膚がんや子宮頸がん、口腔がん、 腹膜播種、中皮腫など必ずしも細径光ファイバーでの導光が必要ない部位を対象に安価な高出力 LED を用 いた PDD/PDT 用光源を試作し、臨床パイロットスタディで試用評価した。

3. 試作装置の概要

PDD用は中心波長 405nm の紫色高出力 LED フラッシュライトタイプ(光出力 350mW)を試作した。PDT 用には中心波長 631~635nm の赤色高出力 LED を用い、皮膚がん向け PDT にはスポット照射 LED(光出力 350mW)、子宮頸がん向けには ポリマーライトガイドで導光したもの(光出力 300mW)、 腹膜播種や中皮 腫のなどの大面積 PDT 用向けの一次試作として 96Wel プレート対応の大面積 PDT 用マルチ LED 光源(光 出力8W)を試作した。

4. 臨床パイロットスタディでの評価

- ・ 皮膚がん向け PDD/PDT 用 LED 装置:愛知医大の皮膚科にて、日光角化症の PDD/PDT を 1 例実施、 EDL と同等の良好な治療経過が得られている。
- ・ 婦人科向け PDD/PDT 用 LED 装置:オーククリニック(松戸市)にて、子宮頸部の高度異形成2例, 子宮頸がん0期1例の計3例を実施、PDDにて患部に鮮明な赤色を確認した。また PDT 実施後 数日 で 腫瘍が瘢痕を残さずに消失し、その後の細胞診でも腫瘍細部が検出されず、良好な経過を辿っている。 今後、PDT後3ヶ月で細胞診を実施し、治療成績を評価する。
- ・ PDD 用 LED フラッシュライト: 柏葉脳神経外科で術中蛍光診断の補助光源として、あるいは摘出した組織の確 認で有用性を確認した。

5. 平成 21 年度の課題

安価な PDD/PDT 用 LED 装置を医療機器メーカーと共同で製品開発/薬事承認を進める。 - 46 -