

平成 28 年度

# 博士學位論文

内容の要旨および

審査結果の要旨

第 2 2 号

(平成 29 年 3 月授与)

北九州市立大学大学院

国際環境工学研究科

## 目 次

学位の種類	学位番号	氏 名	頁
博士(工学)	甲第 102 号	オウ トウ	1
博士(工学)	甲第 103 号	リ ハックン	5
博士(工学)	甲第 104 号	宮本 寛子	9
博士(工学)	甲第 105 号	オウ ビエン	12
博士(工学)	甲第 106 号	馬場 達也	16
博士(工学)	乙第 10 号	小池 佳代	19

フリガナ 氏名（本籍）	オウ トウ（中国）
学位の種類	博士（工学）
学位番号	甲第102号
学位授与年月日	平成29年3月25日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項 該当
学位論文題目	低分子代謝物の分子情報：疾患相関の解明およびその検知 (Chemical information of low molecular weight metabolites: Elucidation of disease correlation and sensor approaches for detection)
論文審査委員	主 査 李 丞祐 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士（工学）) 審査委員 秋葉 勇 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士) 審査委員 中澤 浩二 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士) 審査委員 高橋 徹 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士)

## 論文内容の要旨

がんは、主要な死因の一つであり、がんの早期発見ができれば、がん患者の生存率が高まることが期待されている。がんの早期発見には、新たな非侵襲的な診断法や検査法が必要とされている。ゲノミクス、プロテオミクス、バイオインフォマティクス、そして近年話題となったメタボロミクス等のバイオマーカーは、がんなどの疾患の原因と遺伝的変動との相互作用と相互関係を理解するのに役に立つ。特に、近年では、尿およびプラズマなどの体液中の低分子代謝物（分子量が 1 kDa 以下）を様々な分光法を用いて分析し、更に、定量化することができ、代謝表現型の情報を提供し、個別化医療や公共医療に適用することができる。しかし、日常検査に適応可能な高感度と特異度に優れたがんバイオマーカーが少なく、新規がんバイオマーカーの発見が急務となっている。近年、揮発性有機化合物（VOCs）は、がんなどの疾患のバイオマーカーであると認識され、低分子揮発性バイオマーカーの分析は、最も有望なメタボロミクスアプローチの一つである。そこで本研究は、生体試料（主に唾液と尿）並びにがん細胞培養において代謝する VOCs の中からがんバイオマーカーの特定を行い、非侵襲的かつ確実性の高いがんの早期発見方法の樹立を目指す。

本博士論文は、全 7 章から構成されている。

第 1 章では、研究背景や目的、論文の構成を記述した。

第 2 章では、水溶液中の VOCs を高感度に抽出できる ZSM-5（ゼオライト）/PDMS（ジメチルポリシロキサン）ハイブリッド薄膜を開発し、ガスクロマトグラフィー/質量分析法（GC-MS）による VOCs の同定を記述した。その結果、ZSM-5/PDMS 薄膜は、水溶液中の多様な VOCs への抽出率の向上を実現した。

第 3 章では、ZSM-5/PDMS 薄膜による高感度なヒト唾液および尿中 VOCs の分析結果を記述した。バイオマーカーは、ヒトの血液から探索するのが最も効率的であるが、血液の採取が侵襲的であり、血漿や血清のプロテオーム解析（微量タンパク質の解析）が容易ではない。血液中の VOCs は、一般的に受動拡散を介し、唾液に転送される。そのため、唾液中の VOCs は、血液中の生化学的情報を反映する。従って、唾液分析は、人体生理学および病理学的状態を調べるための有効な方法であると考えられる。本章では、健常者 8 名の唾液と 6 名の尿の分析から、良好な日間再現性を示した 34 と 33 成分の VOCs がそれぞれ特定できた。人体における VOCs の分子情報の解明や成分の内因性・外因性の区別を可能にした。また、口腔がん患者唾液に含まれる VOC 分析を行い、健常者と区別することができ、がんを識別できる複数のバイオマーカーが得られた。

第4章では、開発した ZSM-5/PDMS 薄膜を利用し、HeLa 細胞(ヒト子宮頸がん)培養における揮発性低分子バイオマーカーの探索を述べた。結果として、有意差を示した VOCs は、14 成分であった。本章は、少量の細胞培養液 (6 mL) に存在する微量な VOCs の高感度な抽出および分析を行った。連続的に培養した細胞の分析を通じて新規確実性が高い揮発性バイオマーカーの特定に成功している。更に、薬品の HeLa 細胞培養への投与による細胞 VOC 代謝の影響を発見した。

第5章では、HepG2 細胞 (ヒト肝がん) を培養し、VOC バイオマーカーの解明を試みた。ヒト肝臓由来の分化細胞株の HepG2 は、ウイルス感染がないため、肝細胞がんモデルとして使用できる純粋な細胞株である。結果として、7 成分が有意差を示し、潜在的な HepG2 細胞の VOC バイオマーカーである。また、HepG2 細胞を潜在的な VOC バイオマーカーである 1-butanol ガスに暴露したところ、HepG2 細胞の死滅が誘導され、通常培養条件と異なる VOCs の代謝パターンが示された。本研究で発見した新規 VOC バイオマーカーの抗がん性を実証した。

第6章では、これまでに得られた疾患と関連する低分子代謝物の分子情報を背景に、新たな低分子代謝物の検出方法の開発を行った。長周期格子光ファイバー (LPG) は、ファイバーコア屈折率の周期的な変調であり、ファイバー周囲の屈折率を敏感に捉えることができる。このような物理パラメータである屈折率を高感度に応答する光ファイバーに高分子電解質、シリカナノ粒子、ポルフィリン、酸化チタンなどのナノ薄膜 (人工レセプター) を修飾することで、LPG は、高感度かつ選択的な低分子代謝物のセンサーとして応用できることを証明した。また、高い吸光係数、大きい表面積、ユニークな表面プラズモン共鳴 (SPR) などの特徴を有する金ナノ粒子 (AuNPs) を利用し、アンモニアガスやヒト尿中腫瘍バイオマーカーであるスペルミン (ポリアミン) の検出を可能にした。将来的に、新しい疾患診断技術の確立を目指す。

第7章では、各章で得られた知見を整理し、総括とした。

## 論文審査の結果の要旨

がんは世界各国において最も主要な死因の一つであり、がんの早期発見が医療分野の重要な課題となっている。揮発性有機化合物（VOC）は代謝物としてヒトの体液などに多く存在し、近年、被験者に苦痛を与えない非侵襲的疾患診断のマーカースとして関心を集めている。本論文は、水中にわずかに存在する VOC を効率よく抽出できる薄膜型吸着デバイスを開発し、それを体液などの生体試料の分析に用いることで体内から排出される VOC の疾患相関を解明することを目的としたものであり、学術的に評価できる点は次の通りである。

1. ゼオライトの一種である ZSM-5 とポリジメチルシロキサン（PDMS）の複合薄膜を用いたマイクロ抽出法（TFME）を組み合わせた新規ガスクロマトグラフィー質量分析（GC-MS）法の開発に成功し、ppt（parts per trillion、1 ppt は一兆分の一）レベルの高感度定性・定量分析を可能にした。

2. 健常者の体液（唾液、尿）に含まれる VOC 成分について、TFME-GC-MS 法を用いた高感度分析と統計処理を併用したデータ解析によって、体液から発見された VOC が内因性または外因性物質であるかの区別を可能にした。また、口腔がん患者の唾液に含まれる VOC からがんの高い相関を示すバイオマーカーの存在を明らかにした。

3. ヒト由来子宮頸がん細胞（HeLa）および肝臓がん細胞（HepG2）の連続培養を行い、HeLa 細胞から 10 成分、HepG2 細胞から 8 成分のバイオマーカーの候補物質を発見した。更に、HepG2 細胞培養中に増加傾向を示した 1-butanol を任意の濃度のガス状にして培養中の細胞に暴露した結果、細胞数と VOC 代謝パターンの著しい変動が観察され、がん細胞の活動が特定の VOC 代謝の化学平衡に強く依存することを世界で初めて、実験から明らかにした。

4. 非侵襲的がん診断デバイスの開発に光ファイバーと機能性材料を組み合わせた種々のセンサ設計を検討し、光学検知に基づいた高感度・高選択性バイオセンサの開発に必要な基盤技術を確立した。

以上のように、本論文はがん診断の指標となる新しいバイオマーカーの分子情報の解明と検知に関する新しい方法論を提供する。今後、化学と医学の学術的融合に大きく寄与できるものと判断される。

よって本論文の著者は博士（工学）の学位を受ける資格があるものと認める。

フリガナ 氏名（本籍）	リ ハックン（韓国）
学位の種類	博士（工学）
学位番号	甲第103号
学位授与年月日	平成29年3月25日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項 該当
学位論文題目	機能性酸化チタン材料の低温水溶液合成及びそのナノ・マイクロ構造制御 (Fabrication of functional titanium dioxides via low-temperature aqueous phase synthesis and their nano- and microstructure control)
論文審査委員	主 査 李 丞祐 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士（工学）) 審査委員 西浜 章平 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士（工学）) 審査委員 天野 史章 (北九州市立大学国際環境工学部准教授 博士（工学）) 審査委員 松田 鶴夫 (北九州市立大学環境技術研究所教授 博士（工学）)

## 論文内容の要旨

酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の機能化または固有の特性を極大化するためには、ナノおよび分子レベルでの構造及び形状の制御、高次構造の形成及びナノ空間の確保、物理的・化学的に優れた特性を有する物質との複合化のような手段が要求される。また、機能性  $\text{TiO}_2$  材料がエネルギー及び環境の分野に広く適用されるためには、低温・低環境負荷型合成アプローチの構想が必要である。本論文は、従来の液相堆積法 (LPD) を応用して新しい低温合成アプローチによる機能性  $\text{TiO}_2$  材料の製造のための構造制御、多孔質化及び複合化について記述した。

第 1 章では、 $\text{TiO}_2$  の特性、 $\text{TiO}_2$  材料の製造及び構造設計の概要のような本論文の背景に関する記述を行っており、本論文の研究目的について述べた。

第 2 章では、炭酸マンガン ( $\text{MnCO}_3$ ) 微粒子鋳型上の  $\text{TiO}_2$  ナノコーティングによる  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体の形成について説明した。 $\text{TiO}_2$  の前駆体と  $\text{MnCO}_3$  微粒子の反応時間を調整することによって、コア・シェルまたは中空構造への選択的な制御が可能であり、これに関連するメカニズムを解明した。また、焼結後の酸化及び結晶化された複合体の構造特性及び表面のルイス塩基点による有機物に対して選択的な吸着挙動を示し、その応用性を論じた。

第 3 章では  $\text{MnCO}_3$  微粒子の鋳型犠牲を通じたワンポットアプローチによるナノ及びマイクロ構造が制御された  $\text{TiO}_2$  微粒子の形成について記述した。フッ化マンガン ( $\text{MnF}_2$ ) の吸熱反応による生成に起因して、水熱反応を介して鋳型を模した  $\text{TiO}_2$  が生成される。また、中空構造または階層的なコア・シェル構造への選択的な変化は反応系の攪拌の有無に応じて制御される。反応後の  $\text{TiO}_2$  のマトリックスには Mn と F がドーピングされる。コア・シェル構造の微粒子は、 $\text{TiF}_6^{2-}$  の濃度が高くなるほど結晶子のサイズが小さくなると同時に、比表面積が増加する。

第 4 章では、既存の LPD のホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) によるフッ素イオンのスカベンジャー反応の代わりに炭酸水素ナトリウム ( $\text{NaHCO}_3$ ) の脱プロトン反応を利用した新しい多孔質  $\text{TiO}_2$  の合成反応経路を提案する。 $\text{NaHCO}_3$  によって生成される  $\text{CO}_2$  ナノ気泡は  $\text{TiO}_2$  の核生成及び結晶成長の過程において、粒子のソフトテンプレートとして作用して、小さな空洞及び中空構造が生成される。提案されたアプローチによって合成された中空構造の  $\text{TiO}_2$  は、有機物質の除去、色素増感太陽電池のような分野に有用な有機物質に対する高い吸着性及び光触媒活性を有する。

第 5 章では、高次構造  $\text{TiO}_2$  のための新しい前駆体として注目されている  $\text{NH}_4\text{TiOF}_3$  結晶の室温合成及び、それらの加水分解反応による中空構造のマイク



ロ  $\text{TiO}_2$  の形成について説明した。従来の  $\text{NH}_4\text{TiOF}_3$  結晶の合成方法と比較して、界面活性剤を含まず、室温で反応が行われるため、様々な固体基板上の結晶成長及び加水分解による中空構造の純粋な  $\text{TiO}_2$  への変化が可能である。また、得られた中空構造の  $\text{TiO}_2$  は、低温水熱処理により構造の安定性が向上されて、高い光触媒的活性を有する。

第 6 章では、 $\text{NH}_4\text{TiOF}_3$  結晶の室温加水分解反応による  $\text{TiO}_2$  のトップダウン合成及び炭素材料との複合化について論じた。 $\text{NH}_4\text{TiOF}_3$  結晶を室温で振動しながら加水分解反応を進行させると、突起型の多孔質  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子が生成され、CNT 及び GO のカルボキシル基及び水酸基と結合し、 $\text{TiO}_2$  複合体の形成も可能である。 $\text{TiO}_2$  が表面に構築された複合体は、それらのコア材料の高い比表面積と特性をそのまま保持し、純粋な  $\text{TiO}_2$  と比べて高い吸着力や光触媒活性を有する。

第 7 章では、総括として本研究で得られた成果をまとめている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の機能化および性能向上を目的としたナノ・マイクロスケールでの構造制御、多孔質化、有機・無機ナノ複合化に関する新しいアプローチと、環境負荷の少ない新規水溶液合成法に基づいた生産性に優れた機能性  $\text{TiO}_2$  材料の低温合成に関する方法論を提案している。本学位論文は以下のように序章と 6 つの部で構成されている。第 1 章は緒言として、 $\text{TiO}_2$  の物理・化学的特性、 $\text{TiO}_2$  材料の製造と機能・構造制御に関する研究背景を基に研究目的と研究戦略を述べ、第 2 章では、 $\text{MnCO}_3$  微粒子を鋳型とする  $\text{TiO}_2$  ナノコーティング法とコア・シェルまたは中空構造の複合体の合成に関する反応メカニズムを明らかにしている。また、焼結後の複合体の性質を調べるために色素分子の吸着挙動を調査し、複合体の組成や構造の違いによる吸着特性の変化とそのメカニズムを明らかにしている。第 3 章では、 $\text{MnCO}_3$  微粒子の鋳型犠牲による  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体の改良合成法を提案し、前章での合成プロセスをワンステップに単純化できることを証明している。第 4 章では、既存の液相堆積法 (LPD) でフッ素イオンの捕集剤として用いたホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) の代わりに炭酸水素ナトリウム ( $\text{NaHCO}_3$ ) を利用した新規多孔質  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の合成を提案し、その成果を知的財産化した。 $\text{NaHCO}_3$  の中和反応によって生成される  $\text{CO}_2$  ナノ気泡は  $\text{TiO}_2$  の結晶成長の過程において鋳型として働くことができ、中空構造を有する  $\text{TiO}_2$  のワンステップ合成を可能にした。得られた中空粒子の比表面積、結晶性、触媒活性などに影響する実験パラメーターについても詳細な調査が行われた。第 5 章と第 6 章では、 $\text{NH}_4\text{TiOF}_3$  単結晶を利用した中空構造の  $\text{TiO}_2$  マイクロ粒子の低温合成と炭素ナノ材料との複合化について議論した。特に、得られた  $\text{NH}_4\text{TiOF}_3$  結晶は界面活性剤などの添加剤を含まないことから、 $\text{TiO}_2$  への加水分解速度が速くトップダウン的なナノ薄膜の成膜が可能であることを明らかにしている。第 7 章では、総括として研究成果をまとめた。本論文は  $\text{TiO}_2$  の製造と機能化に関する新しい方法論を提案するものとして、今後エネルギーや環境分野の発展に寄与できる部分が多く、その学術的意義は大きいと判断される。

よって本論文の著者は博士 (工学) の学位を受ける資格があるものと認める。

フリガナ 氏名（本籍）	みやもと のりこ 宮本 寛子（福岡県）
学位の種類	博士（工学）
学位番号	甲 第104号
学位授与年月日	平成29年3月25日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項 該当
学位論文題目	β-グルカン工学と超分子工学を用いたワクチンナノメディシンの新規開発 (Designing a Novel Vaccine Nanoparticle with β-Glucan and Surpermolecular Engineering)
論文審査委員	主 査 櫻井 和朗 (北九州市立大学国際環境工学部教授 理学博士) 審査委員 中澤 浩二 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士) 審査委員 上江洲 一也 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士(工学)) 審査委員 宮下 弘 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士)

## 論文内容の要旨

本研究は、多糖と核酸医薬が形成する複合体を用いたがんワクチン開発研究である。特に、複合体のサイズ効果に焦点を当てたアジュバントデリバリーの研究をしている。がんワクチンは、がん抗原とアジュバントを用いて自己の免疫力を上手くコントロールし、がん細胞を排除するがんの新規治療法である。従来のがんの3大療法(抗がん剤治療、放射線療法、外科療法)と比較すると、はるかに副作用を軽減でき、患者の生活の質(QOL)を高く維持出来る治療法として開発が期待されている。しかし、がんワクチンは新規抗原の探索や上手く免疫を促すアジュバントの開発が必要であり、未だ臨床応用で効果を得られていないのが現状です。本研究では複合体のサイズ効果に焦点をあて、複合体に核酸のハイブリダイゼーションからなる架橋点を導入することで細胞取り込みに適したサイズの架橋ナノゲルを創製した。また、がんワクチンモデルにおいて、架橋ナノゲルは高い免疫活性と抗腫瘍効果を示した。架橋ナノゲルは極めて少ない投与量において有効な抗腫瘍効果を誘導したことから、がんワクチンのアジュバントとして有効であることを明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

在学中に多糖と核酸からなる新規技術によるナノメディシンの開発研究に従事し多くの業績を収めた。本研究成果は、博士学位論文にて、序論と結論を含む7つの章立てにまとめた。

第1章では、本研究で取り組むドラッグデリバリーシステムの開発について溶液物性の視点からサイズの重要性を述べた。デリバリーキャリアとして核酸医薬と複合化する多糖キャリアの背景や、サイズ効果によるターゲットデリバリー、開発した多糖と核酸からなるナノメディシンの応用背景としてがんワクチンについてまとめた。

第2章、第3章では、開発した多糖と核酸のナノメディシンの医薬応用へと適したサイズを見出し細胞やマウスによる評価によりがんワクチンとしての有効性を示した。

第4章では、近年注目されているペプチドによる新規ターゲットデリバリーの開発とそのデリバリー成果を報告した。

第5章では、細胞の微細な pH 環境に応答するドラッグデリバリーナノメディシンの開発とその pH 応答の溶液物性を行った。

第6章、第7章では、結論とこれまでの業績についてまとめた。

本博士論文は、化学知識・理解と、研究を遂行する技能・思考・判断、さらにその成果をアウトプットできる表現・態度を習得した。本博士論文審査会では、彼女の今まで習得した集大成であり、研究者としての哲学を十分に持ちあわせていることが伺えた。

よって本論文の著者は博士（工学）の学位を受ける資格があるものと認める。

フリガナ 氏名（本籍）	オウ ビエン（中国）
学位の種類	博士（工学）
学位番号	甲第105号
学位授与年月日	平成29年3月25日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項 該当
学位論文題目	RESEARCH ON ENERGY SAVING AND ENVIRONMENTAL IMPROVEMENT OF RURAL RESIDENTIAL BUILDINGS IN ZHEJIANG, CHINA （中国浙江省における農村住宅の省エネルギー及び環境改善に 関する研究）
論文審査委員	主 査 高 偉俊 （北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士） 審査委員 福田 展淳 （北九州市立大学国際環境工学部教授 博士（工学）） 審査委員 デワンカー バート （北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士） 審査委員 上原 聡 （北九州市立大学国際環境工学部教授 博士（情報工学））

## 論文内容の要旨

With the developing rural economy in China, rural energy and environmental issues have become increasingly prominent in the mainstream. On the other hand, rural households involve in traditional agriculture also engage in secondary and tertiary industries, such as handicrafts, e-business, rural tourism and so on. In recent years, rural tourism has gradually become an important pillar industry in Zhejiang's rural area. In this paper, rural tourism household will be taken as a research subject, and the energy consumption and indoor environment issues induced by the development of rural tourism will be studied. The objective of the thesis is to analyze energy consumption and indoor thermal environment status, develop envelope strategies for energy saving and indoor thermal environment in rural residential buildings based on field study and simulation.

Chapter one, Background and purpose. A background study was conducted to clarify the background and purpose of the study.

Chapter two, Policy and design standard for energy conservation of residential buildings. The policy and energy conservation design standards for residential buildings in the Zhejiang province were compared to the U.S. and Japan. It was found that the thermal requirements of envelopes in energy conservation standards for rural residential buildings (GB/T 50824-2013) are lower than the standards for urban residential buildings in China (JGJ 134-2010, DB 33/1015-2015), the U.S. (IECC2015) and Japan (BECS2013) in similar climate zones.

Chapter three, Theory and method of energy saving and environment improvement. With the change of an ordinary household to a rural tourism household, building energy consumption and indoor thermal environment has changed. The study was carried out in two steps: field survey and analysis, and simulation and optimization. 230 ordinary households and rural tourism households in Quzhou, Anji, and Zhoushan were studied and analyzed. Field measurements regarding the indoor thermal environment and energy consumption were carried out on 10 households. The basic information, indoor thermal environment and energy consumption of rural residential buildings were surveyed by a questionnaire, field mapping and field measuring, and were analyzed by statistical analysis and theoretical calculation analysis. DesignBuilder software (based on Energy Plus) was used for simulation analysis.

Chapter four, Investigation on situation of rural residential buildings. The permanent residential population, income and total floor area of rural tourism household are higher than ordinary household. Among three typical types of rural residential buildings, most rural tourism households are modern buildings, and traditional vernacular buildings built after the 1980s. Modern buildings have larger window-to-wall ratio and smaller building shape coefficient. The thermal performance of rural residential building envelopes falls shorts of standard requirements, both domestic and foreign.

Chapter five, Survey on indoor thermal environment of rural residential buildings. Field measurements were carried out in the Quzhou district in summer and winter. The results show that on the coldest winter days (outdoor temperatures below 3°C), the indoor air temperature of buildings was below 8°C. On the hottest summer days (outdoor temperatures up to 36°C), most of the time, the indoor air temperature of buildings was above 30°C. The indoor thermal performance of the top floor, and south rooms with large windows were the worst performing. In addition to this, the thermal sensations of the farmers and tourists were questioned.

Chapter six, Survey on energy consumption of rural residential buildings. The results show that annual energy consumption of rural tourism households is approximately 3 to 5 times higher than that of ordinary households, especially regarding commodity energy consumption, such as electricity and LPG. In electricity consumption, the consumption of cooling energy in rural tourism households is higher than heating, accounting for 24% to 39%. Compared to other studies, energy consumption of rural tourism household is higher than the average of rural households in China, and is even higher than in cities.

Chapter seven, Sensitive analysis of energy saving in rural residential buildings. Strategies for energy saving were simulated, and several improving strategies about envelopes were proposed, including external walls, roofs, windows, airtightness and so on. Strategies for energy saving based on different functions, and strategies based on different regions and building forms were discussed. By improving envelopes under the ordinary household and rural tourism household models, the energy saving was obvious. For the top floor with space for storage, the energy saving caused by improving roofs is not obvious, because of the buffer effect of the air layer. Improving SHGC is more effective under the rural tourism household model. Cooling and heating energy consumption of a modern building is lower than that of a traditional building, due to a smaller shape coefficient and W-to-W ratio; the cooling and heating energy consumption in Zhoushan is lower than Quzhou, because of a cooler climate.

Chapter eight, Strategies for improving indoor thermal environment. The indoor thermal environment of rural residential buildings was simulated before and after taking measures. The south room and top floor spend more hours over the year in uncomfortable ranges, either below 8°C or above 30°C, compared to the north room. By improving envelopes, the environment of the north room is improved. Level 1 model is the most effective for top floor and south room. The roof of the Anji eco-house was renovated. Lab experiments and field measurements were carried out to improve the roof by using traditional and new materials. Then, the whole year situation was simulated and compared before and after renovation.

Chapter nine, Conclusions and future work. The results in every chapter were summarized, and discussed the insufficient work and future work.



## 論文審査の結果の要旨

本論文は、経済発展してきた中国浙江省の農村住宅 230 戸以上の家庭に対し、アンケート調査を基に、農村住宅のエネルギー利用に影響力のある要因を調査し、住宅の室内環境及びエネルギー消費に関して、10 戸の現場計測を実施し、さらにシミュレーションにより理論的な研究をすることで、農村住宅の環境とエネルギー消費の実態を明らかにした研究である。論文は 9 章で構成されている。

第 1 章では、研究の背景や目的、論文の構成を述べた。

第 2 章では、気候分布から中国住宅の省エネルギー基準を調べ、日本とアメリカとの比較を行い、農村住宅の省エネルギー基準を改善する必要があると指摘している。

第 3 章では、本研究の対象地区及び住宅を選定し、評価する方法を検討し、研究の評価方法を詳細に記述した。

第 4 章では、農村住宅の基本調査として、異なる住宅様式及び利用方式を年代別に調べ、人口構成、建物構造及び熱環境の特性を明らかにした。

第 5 章では、異なる農村住宅に対して、室内温熱環境の実測を季節ごとに行い、農村住宅の室内環境の問題を明らかにするとともに、環境改善の必要性を指摘した。

第 6 章では、農村住宅のエネルギー消費の計測を行い、観光ビジネスを行っている農家のエネルギー消費は、一般の農家より 5 倍以上のエネルギー消費があり、今後農村ビジネスの展開により、さらに増加の可能性があり、農村部の省エネルギー事業も緊急な課題になることを指摘した。

第 7 章では、シミュレーションにより、農村住宅の省エネルギーの可能性を探り、改善方法の提案を行った。

第 8 章では、農村住宅の室内環境改善の手法を提案し、実際の住宅に対して、リフォーム前後の環境改善を確認した。

第 9 章では、各章で得られた知見をまとめ、総括とした。

以上、本論文は中国浙江省の農村住宅におけるエネルギー消費量と室内環境を総合的・定量的に評価する研究手法を確立することにより、当該分野に新しい知見を与えるものである。一連の研究成果により、中国の農村住宅の省エネルギーの評価を可能にし、今後のアジア住宅分野の省エネルギー事業に大きく寄与するものである。

よって本論文の著者は博士（工学）の学位を受ける資格があるものと認める。

フリガナ 氏名（本籍）	ばば たっや 馬場 達也（福岡県）
学位の種類	博士（工学）
学位番号	甲第106号
学位授与年月日	平成29年3月25日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項 該当
学位論文題目	参照画像を用いた高精度画像復元に関する研究 (A study on high-quality image restoration using reference images)
論文審査委員	主 査 奥田 正浩 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士) 審査委員 佐藤 雅之 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士(工学)) 審査委員 孫 連明 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士) 審査委員 松永 良一 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士)

## 論文内容の要旨

本論文では参照画像を用いた画像復元手法を提案する。画像処理において、雑音、ブレおよび色あせなどで劣化した画像から劣化のない原画像を復元することは重要な課題である。近年では画像復元の際、原画像の先験情報を定式化に取り入れ、最小化問題を解くことで画像復元を達成する手法が多く提案され、大きな成果を挙げている。しかし、劣化の激しい画像は有用な情報が少なく、単一画像からの画像復元手法では復元精度が著しく低下する問題があった。そこで、参照画像を用いることで未知の原画像のもつ情報をより多く扱うことで精度の高い画像復元を提案する。

参照画像を用いた画像復元は特に、暗所で撮影された劣化画像の復元において顕著な成果を収めている。これは ISO 感度を高めて撮影した高感度画像、もしくは露光時間を長くして撮影した長時間露光画像に対し、フラッシュをたいて撮影したフラッシュ画像を参照画像とすると前者の高感度画像と長時間露光画像は色彩豊かであり、後者のフラッシュ画像は鮮明な勾配をもつという異なる画像特徴を有効に活用できるためである。しかし、画像全域においてフラッシュ画像の勾配情報が正しいとする従来手法は、フラッシュが全域に到達しないような夜の屋外と言った空間的に広がりを持つシーンにおいては前提が成り立たず、復元結果が不鮮明となる。また、従来暗部における参照画像を用いた画像復元手法は画像ペアの位置ずれを許容しない。そのため、撮影時に三脚などの固定装置を必要とし、実用化の際、大きな問題となる。従来位置合わせ手法を用いて位置ずれをおおよそ解消できるが、画素の完全一致を必要とする従来画像復元手法では性能が悪化する。

1 章では本論文の背景と提案について述べ、2 章、3 章では本論文の関連研究と理解するにあたり必要な基礎知識を紹介する。4 章において、フラッシュ画像は一部暗部をもつが雑音をもたないという仮定を用いた雑音除去手法を提案する。また、フラッシュが到達し、鮮明な勾配をもつカメラから近い箇所は雑音で劣化した高感度画像の勾配をフラッシュ画像の勾配に近似する最適化問題を用いて新たに定式化する。5 章では位置ずれのある画像ペアにおいて、位置合わせの性能が低い場合においてもフラッシュ画像の鮮明な勾配を保ちつつ、おおよそ位置合わせされた色彩豊かな長時間露光画像の色に近似することで位置ずれのある画像ペアを用いた画像復元をおこなう。暗部のみならず、背景や光源色により色が劣化した人物画像において、前述した手法の知見を基に参照画像を用いて色補正する手法を 6 章にて提案する。最後に 7 章にて本論文における提案手法を総括し、まとめを簡潔にのべる。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は参照画像を用いて入力画像を復元する技術に取り組んでおり、とくにノイズ除去やブレ補正を目的としている。現実シーンをカメラで取得する際、撮影過程において様々な原因により画質が劣化する。とくに、ノイズ、ボケ、ダイナミックレンジの低下を補正し、真の画像を予測し復元することが重要である。本論文では参照画像を用いることで劣化を補正する手法を提案している。

第1章は序論であり、参照画像を用いた画像復元の重要性や本研究テーマの背景および従来手法がもつ問題について述べている。

第2章では比較対象となる従来法について述べている。従来の画像統合手法、色変換手法、複数画像間の位置合わせ手法について解説している。

第3章では本論文において重要な要素技術となる凸最適化の最新技術について概観しており、凸最適化問題とその代表的な解法に関して解説している。

第4章から第6章にかけて三種の手法を提案している。まず第4章のテーマはフラッシュ画像と高感度画像の統合手法を提案しており、従来法に比べてノイズ除去性能が向上することを示している。

第5章は位置ずれのある画像ペアを用いた統合手法であり、これまでの従来手法の大きな欠点であった、位置ずれを許容しない問題を解決している。画像が局所線形特徴を持つことに着目し、対応点探索と凸最適化を組み合わせることで、高精度なノイズ除去やブレ補正を達成している。

第6章では参照画像を用いた肌色補正手法を提案している。本手法を用いれば自動的に高精度な肌色補正が可能となる。

本論文は参照画像を用いた、ノイズ除去、ボケ除去などの画像復元を実現する新しいアルゴリズムを提案している。その成果は学術的に意義があり、かつ産業応用における有効性も有しており、高く評価できる。

よって本論文の著者は博士(工学)の学位を受ける資格があるものと認める。

フリガナ 氏名（本籍）	こいけ かよ 小池 佳代（青森県）
学位の種類	博士（工学）
学位番号	乙 第10号
学位授与年月日	平成29年3月25日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第2項 該当
学位論文題目	NiO 担持による n 型 GaN 光電気化学電極を用いた水分解反応の最適化 (Optimization of water splitting by using NiO loaded n-type GaN photoelectrode)
論文審査委員	主 査 上江洲 一也 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士（工学）) 審査委員 河野 智謙 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士（農学）) 審査委員 磯田 隆聡 (北九州市立大学国際環境工学部准教授 工学博士) 審査委員 趙 昌熙 (北九州市立大学国際環境工学部准教授 博士（工学）)

## 論文内容の要旨

太陽光エネルギーを水素エネルギーとして貯蔵するシステムが注目を集める中、本研究では半導体を用いた光電気化学反応による水分解水素生成に焦点を当てて研究を行った。GaNはそのバンド端の位置から水分解できる半導体材料として知られているが、それ以外にも化学的に安定であることや構造化が可能であるなどの利点もある。しかし、実際にn型GaN光電極を用いて光電気化学反応を行うとGaN表面が陽極酸化されてしまうため、安定した光電流を得ることが困難である。この問題を解決するために、n型GaN表面上にNiOを担持し陽極酸化を抑制する手法が提案されていたが、その具体的な担持の再現性や反応メカニズムは明らかにされていなかった。そこで、簡単で再現性良く担持できるNiO材料と手法が確立できないかと考えた。本研究では、n型GaN上へ新規手法によるNiO担持効果の確認と担持条件の最適化、n型GaNとNiOの反応メカニズムを明らかにすることを目的とした。

これまでのNiO担持手法には市販のMOD（有機金属分解法）コート剤が使われていたが、構成物質が明らかでない上に高温での焼成が必要であった。しかし、本研究で提案する新規手法には、合成したNi(OH)<sub>2</sub>分散液を用いることで溶媒エタノール以外の有機物は含まないため低温での焼成が可能となった。最も特徴的なのは、Ni(OH)<sub>2</sub>分散液は分散性が高く、NiOが島状に担持される点である。このようにしてn型GaN上へ担持した島状NiOとNiO層をn型GaN単体と比較することで、島状NiOだけに見られる効果を確認することができた。

本論文は、このNiO担持によるn型GaN光電気化学電極を用いた水分解反応の最適化についてまとめたもので、全部で8章より構成されている。

第1章は序論となっており、CO<sub>2</sub>排出削減の必要性に加えて、太陽光エネルギー変換・貯蔵について、さらに過去の検討事例について述べた後、本研究の動機について述べている。

第2章は実験について述べた章であり、実験に用いたセルの構成および使用方法、電気化学的な測定手法やサンプルの評価手法について述べている。

第3章はn型GaNのキャリア濃度と電解液に対する光電気化学反応の安定性について評価した結果を述べており、キャリア濃度が高いほど陽極酸化が激しく進むことや電解液には水酸化ナトリウム水溶液を用いることが安定した反応の鍵となることなどを示した。

第4章はn型GaN上へ新規手法で担持したNiOの電解液依存性について比較した結果について述べており、NiOは酸性電解液で溶解するためその効果は見られず、アルカリ性電解液で陽極酸化防止効果を発揮できることを示した。

第5章はn型GaN上の島状NiOとNiO層の光電気化学特性の違いとその効果について述べており、NiO層として担持したNiOは抵抗が高いために反応がほとんど起こらないことを明らかにした。すなわち、Ni(OH)<sub>2</sub>分散液による島状NiOとしての優れた陽極酸化防止効果について示した。

第6章は島状NiOの担持量と光電流密度の時間変化の関係性と、n型GaNのキャリア濃度を変化させた場合のNiOの担持効果への影響について述べており、NiO担持量により光電流密度の時間変化傾向を制御ができることやn型GaN自体が高抵抗にならないキャリア濃度であればNiOによる陽極酸化防止効果に影響を与えないことを示した。

第7章は反応メカニズムについて考察した章である。まず、NiOは反応前Ni<sup>2+</sup>（無色）であるが反応後は黒く変色するためNi<sup>3+</sup>に変化しながら反応が進んでいると考えられる。また、GaNとNiOのそれぞれのバンド端位置からNiO価電子帯がGaN価電子帯位置よりも酸素発生電位に近いことから、正孔がNiO価電子帯を經由して反応が起こっているというメカニズムを提案している。このことがGaNを陽極酸化させない材料として効果を示す理由であると考えている。

第8章は本研究の結言となる章である。

また付録として、付録IにNi(OH)<sub>2</sub>分散液の合成方法の違いによって陽極酸化防止効果に影響があるのかについて比較した結果を付けた。

付録IIにn型GaNとn型GaN上へのNiO担持による光電流密度の長時間測定により反応の安定性について比較した結果を付けた。

付録IIIにn型GaN上へNiO以外の材料として、CoO<sub>x</sub>とRuO<sub>x</sub>を担持し光電気化学特性について比較した結果を付けた。

以上のように、本研究からn型GaN上への新規NiO担持手法の優れた陽極酸化防止効果を示すことに成功し、その反応メカニズムから半導体電極と陽極酸化防止材料との組み合わせに必要な条件を提示することができた。

## 論文審査の結果の要旨

小池佳代氏の学位論文は、太陽光エネルギーを水素エネルギーとして貯蔵するシステムのための基盤技術として、半導体を用いた光電気化学反応による水分解水素生成反応に関する研究を行っている。窒化ガリウム (GaN) は、そのバンド端 (光の吸収や発生が起こる端のエネルギー) の位置から水分解が可能な半導体材料であるだけでなく、化学的に安定であることや構造化が可能であるという利点がある。しかし、実際に n 型 GaN 光電極を用いて光電気化学反応を行うと、GaN 表面が陽極酸化されてしまうため、安定した光電流を得ることが困難であった。この問題を解決するために、n 型 GaN 表面上に酸化ニッケル(II) (NiO) を担持し陽極酸化を抑制する手法が提案されていたが、担持の再現性や反応メカニズムは明らかにされていなかった。そこで、小池氏は、簡便で再現性の良い NiO 担持手法として、溶媒エタノール以外の有機物は含まない Ni(OH)<sub>2</sub> 分散液を用いることを提案し、低温での焼成を可能とした。また、本手法を用いると、NiO が n 型 GaN 表面上に島状に担持されることが明らかとなった。島状 NiO では、GaN 表面が陽極酸化されることを抑制でき、かつ、安定した光電流を得ることができた。さらに、NiO を担持した n 型 GaN における水分解反応のメカニズムを明らかにした。

以上のように、n 型 GaN 表面上に NiO を島状に担持することで、n 型 GaN 光電極の問題点を克服することができることを示しただけでなく、島状 NiO が n 型 GaN における水分解反応のメカニズムを明らかにしたことは、水分解反応に利用する GaN 光電極作成における基礎的知見を与えるだけでなく、他の材料を用いた光電極への応用展開への道を拓くものである。これらの結果は、国際的に評価の高い学術雑誌に 4 報の論文と、査読付き国際会議論文 1 報として纏められている。これらの研究業績はコース内で決められている学位認定基準を満たすと判断した。

よって本論文の著者は博士 (工学) の学位を受ける資格があるものと認める。



博士學位論文 内容の要旨および審査結果の要旨  
第 22 号 (平成 29 年 3 月授与)

発行日 平成 29 年 4 月  
編集・発行 北九州市立大学 学務第二課  
〒808-0135  
北九州市若松区ひびきの 1-1  
TEL 093-695-3330