航空宇宙以外の分野における感圧塗料の応用*

蒲池 利章**, 伊藤 栄紘**, 永井 大樹***, 森 英男****, 小栗 一将*****,
北里 洋*****, 小幡 誠*****

Application of Phosphorescence Measurement outside Aerospace Field

Toshiaki KAMACHI, Hidehiro ITO, Hiroki NAGAI, Hideo MORI, Kazumasa OGURI,
Hiroshi KITAZATO and Makoto OBATA

1. 緒 言

本稿は、燃料電池、自然、生体など航空宇宙以外の分野における感圧塗料（りん光色素）の応用について、概説する。紙面の関係上、限られた内容の紹介にならざるを得ないが、感圧塗料の応用が様々な分野に広がっていることを読者に紹介できれば幸いである。

2. 燃料電池への応用

感圧塗料の原理は、基本的には酸素消光である。このことを利用し、燃料電池内の酸素濃度分布を計測したいというのは自然な流れである。燃料電池では、その高効率化と長寿命化を図るうえで、電極面や拡散層での酸素分子の動的挙動および濃度分布の把握が重要な課題となっている。特に、酸素が燃料電池内セル内で“いつ、どこで、どの程度”消費されたかを知ることは高効率化に対する設計指針上、不可欠なデータである。このため、酸素分子によって消光する色素分子をプローブとした感圧塗料計測技術が期待されている。

通常、燃料電池の高効率化の研究では、セル流路内の燃料ガスの流れ場を把握することを目的に、流路にトレーサ（粒子）を混合することによって実験を行っている。この場合、流れ場の速度やベクトルが分かることで流路形状に依存する発電性能を理解するのに役立っているが、実際には、異物を混入しているため正確な発電性能については疑問が残る。また化学反応に対しても、どの部分で反応が進んでいるのかを把握するのも困難である。それに対して、感圧塗料を応用する手法は、セル流路の表面上に塗料を塗布するので、流路を汚染せず、

かつ、酸素分子によって消光する色素分子をプローブとして用いることにより、塗料を塗布した測定対象面上の酸素濃度分布を発光強度（即ち非接触で）として2次元的にイメージで捉えることが可能である。したがって、反応プロセスの場所を容易に特定ができ、実際の設計解析と比較することによって、燃料電池の高効率化を目指す際の重要な指針を得ることができる。燃料電池の高効率化には、セパレータを通過してくる酸素の効率的な消費が鍵となる。すなわち、セパレータ流路の形状（蛇行、直管など）が設計上の重要なポイントである。

感圧塗料を利用した計測では、これまで数値計算による予測値でしかなかった酸素濃度分布を実験により明確にし、設計にフィードバックすることによって、実用的な燃料電池の高効率化に資することができると考えている。

このような背景のもと、これまでに感圧塗料を酸素濃度分布計測に取り組んだ例がいくつか存在する¹⁻⁵⁾。ここではその一つ^{1,2)}を紹介する。

この例では、実発電における燃料電池内の酸素分圧分布測定を実施し、感圧塗料の耐熱性、撥水性の確認を行うとともにその有効性を検証している。Fig.1に、燃料電池セル構造の概略を示す。構造としては電解質膜、電極触媒層から成る接合体（MEA）の両面にセパレータを配し、カソード側のセパレータに空気を、アノード側のセパレータに水素を流す。Fig.2に、実際に感圧塗料を塗布した可視化用のセパレータ流路の写真とそれを前

Fig.1 Schematic illustration of fuel cell.¹⁾

* 原稿受付 2017 年 11 月 2 日

** 東京工業大学

(〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1-M6-7,

E-mail: tkamachi@bio.titech.ac.jp)

*** 正会員 東北大学 流体科学研究所

**** 正会員 九州大学 大学院工学研究院

***** 海洋研究開発機構 海洋生物多様性研究分野

***** 東京海洋大学 学術研究院

***** 山梨大学 工学部応用化学科

Fig. 2 Photo of visualization separator and schematic of flow channel.¹⁾

面から見た模式図を示す。流路は上から順に流路 a-g とし、幅・深さともに各流路 1 mm、材質はアクリルである。なお x 軸は流路出口部を原点とした。この実験で用いた燃料電池セルは、流路を長くすることで酸素濃度差を顕著に出して現象を捉えやすくしてある。感圧塗料は、スプレー塗装により燃料電池カソード側の流路に塗布してある。Fig. 3 に、その際の、計測システムの概略図を示す。構成は、セル、制御ユニット、背圧ユニット、ガス供給ユニット、チラーユニット、ポンプ (H_2 , N_2 , Air), 光学系からなっている。ただし、窒素ポンプはガス交換の置換用であり、発電には用いていない。

ここで使用する感圧塗料は、発電時において、耐熱・耐久性が要求されるため、感圧色素を固定するバインダーとして、比較的分子量の大きい Polystyrene (分子量 $M_w = 100,000$) を使用している。なお感圧色素には、りん光強度が大きく、酸素による消光効率が高い PtTFPP (吸収波長 400 nm, 発光波長 650 nm) が選定され、溶媒にはトルエンが用いられている。上記に加えて、実発電時に発生する水滴を除去するために日本油脂 (株) のモディパー FS700 が用いられている。これはシリコンセグメントの優れた表面移行性により、少量添加で市販のフッ素系樹脂、シリコンオイルとは比べ物にならない程の永続性に優れた撥水性を持つものである。

Fig. 4 に、代表的な酸素分圧分布の可視化結果画像をしめす。この結果からは、全体的にガス入口部から出口部まで流路に沿って酸素分圧が減少していることと、流路毎に傾向が異なることが分かる。また、Fig. 5 に、この際の、流路 b, d, f における酸素分圧の変化を示す。この図から、流路 f は流路に沿って、酸素消費量が非常に多いことが分かる。一方、流路 b では酸素分圧が流路入口からフラットであり、酸素の消費が少なくなっ

Fig. 4 Visualization result of partial oxygen pressure distribution (Stoichiometric ratio 2, Current $0.2 A/cm^2$).¹⁾

Fig. 5 Oxygen partial pressure distribution along flow paths b, d, f.¹⁾

いる。これはあくまでも計測の一例であり、流路下部で反応が起きにくいと断定できるまでは至っていない。

このように感圧塗料を用いることで、燃料電池内の濃度分布計測を行うことは有効であることは示されている。ただし、それを定量的に行うためにはまだ多くの課題が存在している。例として挙げられるのは、高温・高圧の水蒸気による塗料の劣化や水の精製により生じるレンズ効果によって発光強度に影響が出ること、また発生する熱による温度分布である。とくに、温度に関しては、感圧塗料計測共通の課題であり、計測誤差に直結する大きな課題である。

現状では、これらの課題は未解決であるが、燃料電池における流路／電極面や拡散層での“酸素”分子の動的挙動および濃度分布の把握できれば、実用的な燃料電池の高効率化に向けた設計指針に資することが出来るといえるだろう。

3. 低速内部流れ場の非定常圧力計測への応用

PSP による圧力計測を低速内部流れ場へ適用するにあたっての課題点として、低速流れ場中の圧力変化が小さく、PSP の測定精度の問題が現れることに加え、光学アクセスに制限がある内部流れ場において、励起光の照射および発光の撮影が困難な点が挙げられる。近年は、PSP の圧力感度向上により、圧力変化の小さい低速流れ場への適用も可能となり、かつ kHz オーダーの時間応答性と高い圧力感度を併せ持つ多孔質 PSP も開発さ

Fig. 3 Measurement System.¹⁾

れており⁶⁻⁸⁾、PSPの圧力感度の問題は解決されつつある。一方、ターボ機械内部流れ場への適用例として、タービン翼面上の圧力分布や膜冷却の冷媒気体の分布計測へPSPを適用した例が報告されている^{9,10)}一方で、ケーシング内面の圧力分布計測では、動翼や静翼が障害物となるため、光学アクセスの制限がより厳しくなる。

ターボ機械のケーシング面上の圧力分布計測へPSPを適用するにあたっての光学アクセスの制限を解決する方法として、ケーシング全体もしくは一部をアクリルやガラスなどの透明な材質とし、この透明な壁面上に塗布したPSPの光励起および発光撮影を背面より行う手法が考えられる。しかしながら、この場合、PSPの励起効率および発光強度増強を目的とした白色塗料の下塗り⁶⁾が利用できず、発光強度が低くなりSN比の悪化につながることで、およびケーシング内部で回転する動翼が励起光や発光を散乱し、ケーシング面上の発光強度分布に大きな系統誤差をもたらす恐れがあるなどの課題点を有する。

Fig. 6に示すように、Mori et al.¹¹⁾は、PSPの上面に酸素透過性を有する白色塗料の上塗りを適用し、透過方式によるPSPの発光強度増強ならびにケーシング内部のイメージ遮蔽を行う手法を適用した。PSPの圧力感度および時間応答性に影響を与えないよう、白色塗料はナノ微粒子を主成分とする多孔質構造とし、白色不透明性を持たせるため、ナノ微粒子として窒化ホウ素を用いた。

Fig. 7に、白色上塗り層を適用したPSPの時間応答特性を示す。PSPはKameda et al.⁸⁾によるシリカナノ粒子PSPを適用している。また白色上塗り層が時間応答性に与える影響を示すため、上塗り層を適用しないPSPの時間応答性との比較を行っている。図より、振幅100 Paオーダーの周期的圧力変動に対して、窒化ホウ素による白色上塗り層はPSPの圧力応答性に影響を与えていないことが分かる。一方で、PSPの発光強度は2倍程度に増強されており¹²⁾、白色上塗り層による発光強度増強の効果が現れている。一方、PSPの有する温度依存性により圧力計測誤差が大きく現れる問題点が

Fig. 6 Concept of the application method of PSP for internal flows.

(a) Gain

(b) Phase delay

Fig. 7 Time response of PSP with BN overcoat.

明らかになっており⁷⁾、実際の内部流れ場へのPSPの適用にあたっては、TSPの併用¹³⁾などによる温度補正が必要不可欠である。

4. 生物地球化学分野における二次元酸素センサの応用

二酸化炭素濃度の上昇に伴う温暖化、表面水温の上昇がもたらす密度成層の進行や富栄養化に伴う海底付近の貧酸素化など、海洋の環境変動が問題になっている。貧酸素化が促進すると、海底付近では還元的な環境が現れ、生態系に深刻な影響が生じる。酸素は海底において微生物活動や生物の代謝（好気分解）により消費され、二酸化炭素となる。このため酸素は海底の環境を知る上で最も基本的な物質であり、単位面積あたりの酸素消費速度は生元素の循環や好気分解に伴う二酸化炭素の生成速度を知る上で重要な指標となる。堆積物内は通常は無酸素であるため、海底における酸素の消費速度は、微小電極で測定したプロファイルを定常状態と仮定し、フィックの法則を適用して得られる。しかし、実際の海底には底生生物や藻類が生息しているため、攪乱や光合成に伴う酸素の非定常的な供給が生じている。このような生物活動と海底環境の関わりをより詳しく理解するためには、従来の一次元的なプロファイルに加え、二次元的な酸素濃度分布を可視化し、その時空間変動を把握する必要がある。本稿では、海底などの堆積物断面の酸素濃度の可視化技術と、この手法によって得られた知見の一例を紹介する。

生物地球化学分野におけるセンサ開発

海底における酸素濃度の可視化には、励起三重項状態にあるルテニウム錯体やポルフィリン金属錯体化合物などの酸素症候性色素が発する、りん光の強度あるいは発光寿命が Stern-Volmer の式に従うことを利用する。測定原理は航空宇宙工学分野で発達した、航空機の模型に加わる圧力（酸素分圧）の可視化法と全く同様であり、これらの色素も、この分野で PSP と呼ばれるものと同一である。濃度の可視化は高速積算カメラと LED 照明を用い、センサ面のりん光の発光強度あるいは寿命分布を測定、これを酸素濃度に換算することで行われる。生物地球化学分野においては、90 年代半ばにドイツやデンマークの研究者達の先駆的な研究によって実用化された。はじめに水槽中の堆積物断面の酸素濃度分布が報告され¹⁴⁾、その後現場観測用の装置による浅海底での測定が行われた¹⁵⁾。以来、堆積物－水境界における環境と生物の関わりを理解するための二次元酸素センサとして、広く認識されるようになった。

酸素濃度可視化センサの構造

堆積物－水境界の酸素濃度を可視化するためには、センサを水槽中、あるいは海底現場に設置する必要がある。二次元酸素センサには、ポリスチレンと酸素消光性色素の混合物をコートした PET フィルムが用いられる。センサのサイズは通常は縦横 10 cm 未満である。このセンサは対象となる堆積物－水境界の断面に挿入され、外部からの励起光パルスの照射によってりん光を得る。初期の研究において使用されたセンサは、表面に黒色シリコン膜が塗布され、主に強度測定法による可視化が行われたが¹⁴⁾、現在では専ら透明なセンサを用いた寿命測定法が適用される。この手法は、海底面の位置や生物の有無、これらと酸素濃度分布との対比を直接的に行える長所がある¹⁶⁾。水槽内に形成した海底断面の酸素濃度分布を測定する用途、実際の海底の断面を測定する用途共にセンサ面を海底断面に密着させ、励起光を断面外側から照射するが、後者の装置は耐圧窓のついた金属容器内に格納される。この容器はモーターとギヤを用いた昇降装置に搭載され、海底を乱さないよう、センサ面をゆっくりと堆積物－水境界に挿入した後に測定を行う¹⁵⁾。以上の装置はランダー¹⁷⁾と呼ばれるプラットフォームに搭載される。ランダーは船上から海面に吊り下げた後、切り離され海底まで自由落下する。回収は、錘を切り離して得られる浮力によって海面に上昇させるか¹⁷⁾、あるいは無人探査機が海底でフックを引っ掛け、共に浮上する方法¹⁸⁾が採られる。Fig. 8 に、堆積物－水境界の酸素濃度分布のため、下向き潜望鏡に取り付けたセンサを、堆積物表層に挿入している様子を無人探査機「ハイパードルフィン」から撮影した写真を示す。また、Fig. 9 に、著者らが白金オクタエチルポルフィリンを含有するポリスチレン膜センサ¹⁹⁾を用い、「なつしま」NT06-22 航海において相模湾・初島沖 (35° 02' N, 139° 13.3' E, 水深

Fig. 8 An inverted periscope attached a sensor foil on the front window. Camera and coaxial excitation light source are installed in the pressure cylinder with a conical Plexiglas window located above the periscope.

Fig. 9 O_2 distribution measured *in situ* at sediment-water interface off Hatsushima, Sagami bay. White arrows show elevated O_2 penetration by benthic organism activities. Unit of O_2 concentration is expressed in $\mu\text{mol l}^{-1}$.

1177m) の堆積物－水境界の酸素濃度分布を現場測定した結果をそれぞれ示す。

堆積物－水境界における酸素濃度可視化の研究

堆積物－水境界における酸素濃度の可視化によって、海底における酸素の挙動と生物活動に関する新しい知見が数多くもたらされた。ここではページ数の都合上、代表的な成果を紹介する。1) 藻類がマットを形成する干潟で酸素濃度分布の現場観測を行った結果、日光が海底に当たる昼間と光の無い夜間では、光合成による酸素の生産と呼吸による消費の差が顕著になり、海底や直上の海水の酸素濃度分布は昼間は高く、夜間は減少することが明らかになった²⁰⁾。2) 水槽や海底の現場観測双方から、生物の巣穴の周辺の酸素濃度分布は、拡散に伴う海底面付近の分布よりも著しく深くまで達することが確認された^{15, 18, 20, 21)}。3) 水流によって砂質の海底に形成されるリップルマーク（波状模様）周辺では、間隙水の上昇や海水の下降が生じること、さらに、リップルの移動に併せてこれらの場所や酸素濃度分布も変動することがはじめて示された²²⁾。以上の結果は、堆積物－水境界の

酸素濃度分布は、生物活動や物理的な要因により、常に変動していることを示している。この他の研究成果や酸素以外の物質の可視化法については、レビュー文献^{23,24)}を参照されたい。

二次元酸素センサによる堆積物－水境界の酸素濃度可視化とその解析の研究は、酸素の変動に関する新しい知見を与えたが、装置が高価であること、システム構築の難易度の高さのため、普及が進んでいるとは言えなかった。近年では市販のデジタルカメラを利用した可視化手法²⁵⁾が出現し、また新規開発された測定システムの販売も始まった。これらの装置を用いた本手法の普及や、酸素濃度可視化に関する新たな研究の進展が期待される。

5. 光増感反応の医療応用

感圧塗料 (PSP) はりん光色素の発光の酸素消光を利用して得られる酸素濃度分布から空気圧力分布のイメージングを行う技術である。光化学的には、りん光色素を増感剤とする酸素分子への光増感反応であり、主たる生成物は一重項酸素 ($^1\text{O}_2$) である。感圧塗料のりん光色素にはポルフィリン金属錯体がよく用いられる。ポルフィリンは4つのピロール環が環構造を形成している分子である。ヒトを含む動物ではヘモグロビンのヘムや酵素の活性中心などにポルフィリン様分子が存在する。一方、植物においても光合成における光アンテナを形成するクロロフィルなど地球上の生命にとってなくてはならない分子である。このようなポルフィリンの光化学は医療分野で光線力学診断 (Photodynamic Diagnosis; PDD) や光線力学療法 (Photodynamic Therapy; PDT) として応用されている。

PDD は、ポルフィリンが腫瘍組織に蓄積する傾向があることを利用した腫瘍の有無を診断する技術である。ただしこの場合、ポルフィリン誘導体を直接投与するのではなく、Fig.10 に示す、ポルフィリンの生合成経路の原料にあたる 5-アミノレブリン酸 (ALA) やその誘導

Fig.10 Aminolevulinic acid and its derivatives for PDD/PDT application.

体を利用することが多い。

腫瘍細胞ではプロトポルフィリン IX に Fe^{2+} イオンを挿入するフェロキレーゼの活性が低下しており、これにより蛍光性のポルフィリン分子が腫瘍組織に蓄積するとされている。ただし詳細なメカニズムはまだ研究途上である。日本では ALA を利用した医薬品であるアラグリオ® 顆粒剤が悪性神経膠腫の腫瘍摘出術中における腫瘍組織の可視化に適用されている。

一方、PDT は酸素分子への光増感反応生成物である活性酸素の毒性に着目した医療技術である。PDT に用いられる色素も概ねポルフィリン誘導体が多い。Fig.11 に、現在臨床応用もしくは試験されている代表的な PDT 用薬剤を示した。この中でフォトフリン® は早期肺癌、表在型食道癌、表在型早期胃癌、子宮頸部初期癌及び異形成に適応である。さらにレザフィリン® においては原発性悪性脳腫瘍に対しても保険収載されている。活性酸素種としては $^1\text{O}_2$ が細胞毒性をもたらす化学種だと考えられている。ポルフィリン分子に金属イオンを導入すると重原子効果により項間交差が加速されて効率的に長寿命の励起三重項状態への移行し、酸素分子への光増感反応が促進される。このことが PSP においてポルフィリン金属錯体が圧力感度の高い色素として利用されている所以である。これは PDT 応用、すなわち細胞内など生体環境においても正しく、確かに一重項酸素量子収率が向上する²⁶⁾。しかし医療分野への応用では、重金属の毒性への懸念が強く、TOOKAD® や SnET2 など一部の例外を除いては重金属イオンを積極的に利用している例は少ない。また

Fig.11 Porphyrin derivatives for PDT application.

PSP では光照射による光劣化が問題となるが, PDT 応用では逆に光増感剤が必要以上に光細胞毒性を生じる日光過敏症が問題となる. また多剤耐性菌の出現への危機感から, 最近では殺菌を目的とした光線力学療法 (Antimicrobial Photodynamic Therapy; aPDT もしくは Antimicrobial Photodynamic Inactivation; aPI) も盛んに研究されている. aPDT は広範囲の細菌に作用し, かつその作用原理から光毒性に対する耐性を獲得する可能性は低いと考えられる. このような利点が期待できるため, 例えば多剤耐性結核菌に対する aPDT も試みられている. 原理自体は PDT と全く同じであるが, 細菌用に新たな光増感剤の開発も精力的に進められている.

6. 細胞内酸素濃度イメージング

細胞の中では, 解糖系, クエン酸サイクルなどによって有機化合物が二酸化炭素と水に分解され, 得られた電子は電子伝達系に伝達される. 最終電子受容体は, 酸素であり, 水が生成する. この電子伝達に伴いミトコンドリア内膜に生じた, 電気化学ポテンシャルは生体内のエネルギーである ATP の合成に利用される. すなわち, 好気呼吸を行う生物は酸素を消費しながら生命活動に必要な ATP 生産を行っているといえる. 組織内や細胞内の酸素濃度は均一に分布しているわけではなく, また, 様々な環境の変化に伴い, その濃度も動的に変化する. 例えば, 疾病や傷害により組織内で低酸素状態が生じると, ATP 産生能が低下する²⁷⁾. 生体内では低酸素状態に対する適応応答として, hypoxia inducible factor (HIF) を発現する. HIF は解糖系を亢進することで, ATP 産生を補うことが知られている²⁸⁾. また, 癌組織は正常組織に比べ定常的に低酸素状態であり, HIF が癌細胞の解糖系亢進, 血管新生や転移誘導を介して低酸素に対する適応に寄与しているといわれている²⁹⁾. このように, 疾病のメカニズムや治療において, 組織や細胞内の酸素濃度は重要な要因であり, 種々の組織, 血管中や細胞内酸素濃度測定が必要である³⁰⁾.

細胞内の酸素濃度イメージングシステム

細胞内の酸素濃度の可視化には, 励起三重項状態にあるポルフィリン金属錯体やルテニウム錯体, イリジウム錯体の発する, りん光の強度あるいはりん光寿命が Stern-Volmer の式に従うことを利用する. 航空宇宙工学分野で模型表面の圧力分布を可視化する方法と同様の原理である. これを顕微鏡下での測定に応用すれば, 細胞内の酸素濃度の分布が計測できる. 細胞内に上述のりん光性化合物を均一に分散するのは困難であることから, りん光寿命の測定が必須であるといえる. なぜなら, りん光寿命は, りん光性化合物の濃度に非依存的であるためである. そこで, 我々は, 共焦点レーザー顕微鏡下でのりん光寿命測定による酸素濃度イメージングを倒立型の共焦点レーザー顕微鏡を用いて測定している.

りん光化合物はあらかじめ細胞にとりこませて測定に

Fig.12 Oxygen concentration imaging inside a single cell (Colon26, mouse colorectal cancer).

用いた. 顕微鏡は, 細胞周囲の温度, 酸素濃度, 二酸化炭素濃度が制御でき, 通常の細胞培養条件と同じ条件下での観察が可能にしてある.

一細胞内の酸素濃度分布

Fig.12 に, 細胞内の酸素濃度イメージングの典型的な例を示す. 図中ではりん光寿命を疑似カラーで示しており, りん光寿命の短い部分を赤色, 寿命の長い部分を青色で示している. すなわち, りん光寿命の短い部分は酸素濃度が高いことを示している. 細胞のサイズはおよそ $20 \times 30 \mu\text{m}$ で, 細胞周辺が赤～黄色で, また, 細胞質や核が緑～青色で示されている. これは培地中に溶存している酸素分子が細胞外から細胞内へ拡散により取り込まれ, 細胞内部で消費されることで, 細胞膜の周辺部分で酸素濃度が高く, 細胞内部で酸素濃度が低くなるためである. また, 細胞内の色は均一ではなく分布があることがわかる. すなわち, 1細胞内にも酸素濃度分布が存在しており, 細胞内での酸素消費は均一ではないことを示している.

3次元培養細胞の酸素濃度イメージング

本システムは共焦点レーザー顕微鏡を用いているため, Z軸方向 (深さ方向) の分解能を有する. このため, 三次元イメージ画像も取得が可能である. 例えば, 直径およそ $300 \mu\text{m}$ のスフェロイド (細胞集塊) を形成させ, 酸素イメージングを行うと, スフェロイド底面や辺縁部は酸素濃度が高く, 中心部の酸素濃度が低いなどといった情報を可視化できる. 紙面の都合で詳細は, レビュー文献など^{31,32)}を参照されたい.

りん光イメージングの応用として, 細胞内の酸素濃度イメージングへの応用について紹介した. このような方法を用いると, 細胞内酸素分布のみならず, 細胞内酸素濃度変化がリアルタイムで観察できる. 今後, 細胞内での酸素代謝といった生命現象解明の進展が期待される.

7. 結言

本稿では, 航空宇宙以外の分野にいかに関圧塗料による圧力計測が利用されているかについて概説した. 燃料電池セル内の流れ, ターボ機械内部流れ場, 海底などの

堆積物断面の酸素濃度, 医療応用, 細胞内の酸素濃度など分野を超えた様々な応用範囲があることが示せたのではないと思う。本稿の読者の研究分野への適用のご参考になれば幸甚である。

参考文献

- 1) 稲垣俊, 永井大樹, 浅井圭介: 感圧塗料による燃料電池内の酸素分圧分布測定, 日本機械学会流体工学部門講演会講演論文集, (2006) G302.
- 2) Inagaki, S., Nagai, H., Asai, K.: Measurement of Oxygen Partial Pressure Distribution in a Fuel Cell using Pressure-Sensitive Paint, Proceedings of ASME/JSME 2007 Thermal Engineering Heat Transfer Summer Conference, Vol.2, No.HT2007-32751 (2007) pp.77-83.
- 3) 浅井圭介, 永井大樹, 箱崎譲優, 鎌田慎矢: 酸素消光性塗料及び酸素濃度計測装置, 特許第 4630991 号, 2010.11.26.
- 4) Ishigami, Y., et al.: Oxygen partial pressures on gas-diffusion layer surface and gas-flow channel wall in polymer electrolyte fuel cell during power generation studied by visualization technique combined with numerical simulation, Journal of Power Sources, Vol.269 (2014) pp.556-564.
- 5) Takanohashi, K., et al.: Simultaneous visualization of oxygen partial pressure, current density, and water droplets in serpentine fuel cell during power generation for understanding reaction distributions, Journal of Power Sources, Vol.343 (2017) pp.135-141.
- 6) 染矢聡, 沼田大樹, 松田佑, 坂村芳孝: PSP/TSP 実験入門, 可視化情報, Vol.37, No.147 (2017), pp.158-164.
- 7) Yorita, D., Numrata, D., Nagai, H., Asai, K.: Measuring unsteady low-speed flow phenomena by using a time-series analysis of pressure-sensitive paint images, Proceedings of the 14th International Symposium on Flow Visualization, ISFV14, Daegu, Korea, July, 2010.
- 8) Kameda, M., Seki, H., Makoshi, T., Amao, Y. and Nakakita, K.: A fast-response pressure sensor based on a dye-adsorbed silica nanoparticle film, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol.171-172 (2012), pp.343-349.
- 9) Suryanarayanan, A., Ozturk, B., Schobeiri, M. T., Han, J. C.: Film-cooling Effectiveness on a Rotating Turbine Platform Using Pressure Sensitive Paint Technique, J. Turbomachinery, Vol.132 (2010), 041001.
- 10) 木村泰徳, 渡辺紀徳, 姫野武洋, 井上智博, 鶴沢聖治: 感圧塗料による振動翼表面非定常圧力計測の試み, 第40回日本ガスタービン学会定期講演会, A-6 (2012).
- 11) Mori, H., Uchida, Y., Takeda, K., Yoshikawa, M., Handa, K., Moon, K.J.: Development of PSP for Measurement of Internal Flows, ISFV17, #50 (2016).
- 12) 竹田敬士郎, 内田祐樹, 半田和也, 文吉周, 森英男: 感圧塗料を用いたターボ機械内壁面における圧力分布計測, 日本機械学会第94期流体工学部門講演会, 1308 (2016).
- 13) 満尾和徳, 森英男, 亀谷知宏: 感圧・感温複合塗料による PSP 温度補正, 可視化情報, Vol.37, No.147 (2017), pp.182-187.
- 14) Glud, R.N., Ramsing, N.B., Gundersen, J.K., Klimant, I.: Planar optodes: a new tool for fine scale measurements of two-dimensional O₂ distribution in benthic communities, Mar. Ecol. Prog. Ser., Vol.140, (1996) pp.217-226.
- 15) Glud R.N., Tengberg, A., Küel, M., Hall, P.O.J., Klimant, I.: An in situ instrument for planar O₂ optode measurements at benthic interfaces, Limnol. Oceanogr., Vol.46, No.8 (2001) pp.2073-2080.
- 16) Holst, G., Grunwald, B.: Luminescence lifetime imaging with transparent oxygen optodes, Sens. Actuators B, Vol.74, (2001) 78-90.
- 17) Jahnke, R. A., Christiansen, M. B.: A free-vehicle benthic chamber instrument for sea floor studies, Deep-Sea Res., Vol.36, (1989) pp.625-637.
- 18) Glud, R.N., Wenzhöfer, F., Tengberg, A., Middelboe, M., Oguri, K., Kitazato, H.: Distribution of oxygen in surface sediments from central Sagami Bay, Japan: in situ measurements by microelectrodes and planar optodes, Deep-Sea Res., I, Vol.52, (2005) 1974-1987.
- 19) Oguri, K., Kitazato, H., Glud, R.N.: Platinum octaethylporphyrin based planar optodes combined with UV-LED excitation light source: An ideal tool for high-resolution O₂ imaging in O₂ depleted environments, Mar. Chem., Vol.100, (2006) pp.95-107.
- 20) Wenzhöfer, F., Glud, R.N.: Small-scale spatial and temporal variability in coastal benthic O₂ dynamics: Effects of fauna activity, Limnol. Oceanogr., Vol.49, (2004) pp.1471-1481.
- 21) Jovanovic, Z., Larsen, M., Quintana, C.O., Kristensen, E., Glud, R.N.: Oxygen dynamics and porewater transport in sediments inhabited by the invasive polychaete *Marenzelleria viridis*, Mar. Ecol. Prog. Ser., Vol.504, (2014) pp.181-192.
- 22) Precht, E., Franke, U., Polerecky, L., Huettel, M.: Oxygen dynamics in permeable sediments with wave-driven pore water exchange, Limnol. Oceanogr., Vol.49, (2004) pp.693-705.
- 23) 小栗一将: 堆積物-水境界における現場測定技術の最前線, 地球化学, Vol.47, (2013) pp.1-20.
- 24) Santner, J., Larsen, M., Kreuzeder, A., Glud, R.N.: Two decades of chemical imaging of solutes in sediments and soils - a review, Anal. Chem. Acta, Vol.878, (2015) pp.9-42.
- 25) Larsen, M., Borisov, S.M., Grunwald, B., Klimant, I., Glud, R.N.: A simple and inexpensive high resolution color ratiometric planar optode imaging approach: application to oxygen and pH sensing, Limnol. Oceanogr.: Methods, Vol.9, (2011) pp.348-360.
- 26) Obata, M., Hirohara, S., Tanaka, R., Kinoshita, I., Ohkubo, K., Fukuzumi, S., Tanihara, M., Yano, S.: In Vitro Heavy-Atom Effect of Palladium (II) and Platinum (II) Complexes of Pyrrolidine-Fused Chlorin in Photodynamic Therapy, J. Med. Chem., Vol.52 (2009) pp.2747-2753.
- 27) Bertout, J. A., Patel, S. A., and Simon, M. C. The impact of O₂ availability on human cancer, *Nat Rev Cancer* 8 (2008) pp.967-975.
- 28) Majmundar, A. J., Wong, W. J., and Simon, M. C. Hypoxia-inducible factors and the response to hypoxic stress, *Mol Cell* 40 (2010) pp.294-309.
- 29) Keith, B., and Simon, M. C. Hypoxia-inducible factors, stem cells, and cancer, *Cell* 129 (2007) pp.465-472.
- 30) Braun, R. D., Lanzen, J. L., Snyder, S. A., and Dewhirst, M. W. Comparison of tumor and normal tissue oxygen tension measurements using OxyLite or microelectrodes in rodents, *Am J Physiol Heart Circ Physiol* 280 (2001) pp.H2533-2544.
- 31) 伊藤栄紘, 蒲池利章: りん光寿命を利用した細胞内酸素濃度イメージング, 現代化学, 東京化学同人 2016, pp.52-56
- 32) Kurokawa, H., Ito, H., Inoue, M., Tabata, K., Sato, Y., Yamagata, K., Kizaka-Kondoh, S., Kadosono, T., Yano, S., Inoue, M., and Kamachi, T. High resolution imaging of intracellular oxygen concentration by phosphorescence lifetime, *Sci. Rep.* 5 (2015).