

一般論文

大型結晶の層状複水酸化物を用いた有機-無機 コンポジットガスバリア膜の作製と膜特性評価

池田 真吾*、村上 知弘*、金子 和樹**、蔵岡 孝治**

Preparation and Characterization of Organic-inorganic Composites Gas Barrier Membranes using Layered Double Hydroxide with Large Crystal Size

Shingo IKEDA*, Tomohiro MURAKAMI*, Kazuki KANEKO** and Koji KURAOKA**

粘土鉱物である層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide: LDH) と高分子であるポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPA)を用いた有機-無機コンポジット膜を作製した。尿素法によって大型結晶をもつ LDH を合成することで水蒸気バリア性の向上を試みた。また、LDH の層間イオンを交換することで分散性の向上を試みた。作製した LDH は直径約 4 μ m の大型結晶であり、LDH の層間イオンを交換することにより、LDH の蒸留水への分散性が向上した。作製した有機-無機コンポジット膜は、大型結晶の LDH を用いることで迷路効果によって水蒸気バリア性が向上することがわかった。

Preparation of organic-inorganic composite membrane was prepared using Layered Double Hydroxide (LDH) and poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPA). We tried to improve the water vapor barrier property by synthesizing LDH with large crystal size by the urea method and the dispersibility by exchanging interlayer ions of LDH. The prepared LDH had large crystals with a diameter of about 4 μ m. The dispersibility of LDH in distilled water was enhanced through the exchange of interlayer ions within the LDH structure. As a result, the composite membranes fabricated using this method exhibited superior water vapor barrier properties owing to the labyrinth effect of the larger LDH particles.

キーワード: ナノコンポジット、クレイ、ポリ (N-イソプロピルアクリルアミド)、温度応答性、水蒸気バリア性、重合

Keywords: nanocomposite, clay, poly(N-isopropylacrylamide), temperature responsibility, water vapor barrier, polymerized

* 弓削商船高等専門学校 (〒764-2506 愛媛県越智郡上島町弓削下弓削 1000) TEL : 0897-77-4634
National Institute of Technology, Yuge College, 1000, Yuge Shimoyuge, Kamijima-cho Ochi-gun, Ehime, 794-2506, Japan,
著者連絡先 (Email: s_ikeda@yuge.ac.jp)

** 神戸大学大学院海事科学研究科
Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University

1. 緒言

包装材料に求められる機能の一つに気体透過を妨げるガスバリア性がある。その素材となるガスバリア材料は古くから知られており、プラスチック包材を通過する水蒸気や酸素などから包材内部の製品を変質や劣化から防ぐための材料として、現在では食品包装材料、自動車の燃料タンク及び精密機器の保護膜などに広く利用されている¹⁻³⁾。さらに太陽電池、電子デバイス等の用途にその使用が今後拡大することが予想される。一方、ガスバリア性の向上のため、耐熱性、難燃性、ガスバリア性が高い粘土鉱物を利用したガスバリア材料の研究が国内外で進んでいる⁴⁻⁵⁾。特に産業技術総合研究所が「クレスト」というバリア性の高い材料を発表している⁶⁾。クレストは、ケイ酸四面体層にサンドイッチ状にアルミニウム八面体層が挟まれている構造を持った粘土鉱物であるスメクタイトを使用した自立可能な膜である。またスメクタイトは基本層が3層であり中間層に陽イオンを持っている。このスメクタイトの模式図を Fig.1 に示す⁷⁾。粘土鉱物の特徴の一つに上述のように高いバリア性があるが、これに影響を与える要素として迷路効果がある。迷路効果とは気体の透過経路を粘土の基本層により迷路状に形成することでバリア性を高める効果のことである⁸⁾。同効果は、気体の透過経路を長くすることでガスバリア性を高めることができるため、層が薄くて大きい材料が効果的である。

このような粘土鉱物の一種に層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide : LDH) がある。

LDH は、Fig.2 に示すように板状構造を持つ水酸化物の正電荷八面体層である基本層及び陰イオンと層間水から構成される中間層が交互に積層した構造を有している。この基本層は、金属イオンと水酸基からなる八面体ブロックがお互いに稜を共有する形で形成され、ガスバリア性が高い構造を有している⁸⁾。また、LDH は基本層の厚さが約 0.5nm と Fig.1 に示すスメクタイトに比べて薄いため、透過ガスがより複雑な経路を辿ることで高い迷路効果の発揮が期待できる。

ここで筆者らは、このような大型結晶を持つ LDH をガスバリア材料とすることで、よりガスバリア性の高い材料が作製可能であると考えた⁹⁾。これまでの研究より、高い迷路効果を発揮させるために大型結晶の LDH を作製する方法として尿素法を用いた¹⁰⁻¹¹⁾。また、LDH の機能を十分に発揮させるためには溶媒中に LDH を均一に分散させる必要があるが、LDH は層電荷が高く溶媒への分散が困難であり、溶媒への体系立てた分散方法はまだ確立されていない。一部の研究では LDH の中間層へ新たに陰イオンを導入することで、電荷のバランスを崩し分散させることができると報告されている⁸⁾。今回、我々も LDH のインターカレーション特性を利用した再構築法およびイオン交換法により LDH の層間イオンを変更することで、LDH の溶媒への分散性の向上を試みた¹²⁾。

一方、膜にガスバリア性だけでなく透明性および柔軟性を持たせることで、有機 EL や太陽電池への応用が期待される。そこで今回

有機—無機コンポジット技術に着目した。これまでの研究から粘土鉱物と高分子の複合材料であるナノコンポジットゲルの薄膜では、粘土鉱物の特徴である耐熱性やガスバリア性を保持しつつ透明性及び柔軟性についての性能向上が可能であることが明らかとなっている¹³⁻¹⁴⁾。そのため LDH と、粘土鉱物とのコンポジット膜化が可能なポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPA) を使用し、コンポジット膜を作製した¹⁵⁻¹⁷⁾。PNIPA は周辺温度に対応して性質が変化する刺激応答性材料であることが知られている¹⁸⁾。このような高分子を利用したガスバリア材料を研究することで、海上輸送などの積み荷が様々な環境条件にさらされる輸送において適した包装材料が開発できる可能性がある。

本研究では大型結晶を持つ LDH を合成し、層間イオン交換によって溶媒への分散性向上を試みた。さらに合成した LDH と PNIPA のコンポジット膜をポリエチレンテレフタレート (PET) 基材上へスピンコートすることで作製し、柔軟性や耐久性、耐熱性に優れたガス

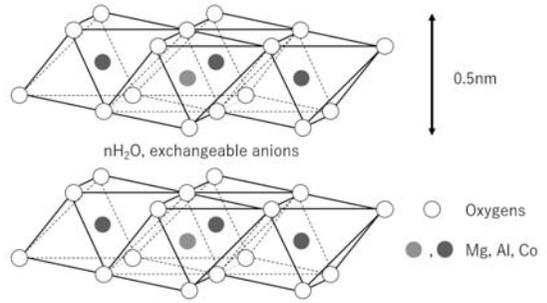


Fig.2 Structure of Layered Double Hydroxide⁸⁾.

バリア膜の作製を試み、同膜の水蒸気バリア性を評価した。

2. 実験

2.1. LDH の作製

大型の結晶を持つ LDH を尿素法により作製した。作製した LDH は、Co—Al 系¹⁰⁾および Mg—Al 系¹¹⁾の 2 種類である。

Co—Al 系 LDH は、蒸留水 200mL に塩化コバルト六水和物 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MP Biomedicals, LCC) 10mM、塩化アルミニウム六水和物 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 和光一級、富士フィルム和光純薬株式会社) 5mM、尿素 (NH_2CONH_2 , 試薬特級、富士フィルム和光純薬株式会社) 35mM を使用し 100°C にて 48 時間攪拌した。得られた生成物を蒸留水及びエタノールにて洗浄を行い、濾過後乾燥させて得た粉体を試料とした。

Mg—Al 系 LDH は、蒸留水 190mL に硝酸マグネシウム六水和物 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 特級、キシダ化学株式会社) 33.3mM、硝酸アルミニウム九水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 特級、キシダ化学株式会社) 16.6mM、尿素 175mM を使用

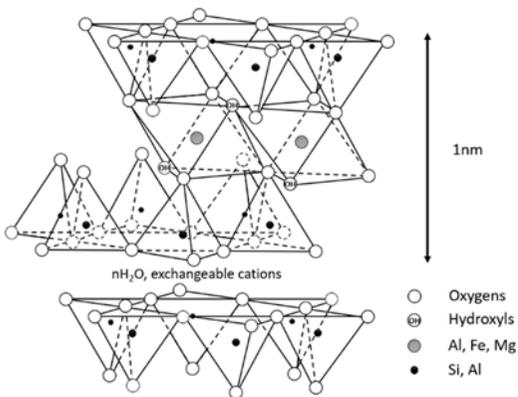


Fig.1 Structure of Smectite⁷⁾.

し 100°Cにて 72 時間攪拌した後 Co-Al 系と同様の手順で粉体試料を得た。

2.2. LDH 層間イオンの交換

LDHは溶媒への分散性が悪いことで知られている。分散性の向上方法は広く検討されているが、電荷に着目して分散性を変化させる研究がある。そのうちの一つに、LDHの中間層へ新たに陰イオンを導入することで、電荷のバランスを崩し、分散させるという手法が報告されている¹⁴⁾。そこで、分散性向上のためLDHのインターカレーション特性を利用し層間へ新たな陰イオンを導入した。手法としてイオン交換法と再構築法の2種類を検討した。なお、導入したイオンは、Co-Al系LDHでは酢酸ナトリウム(CH₃COONa、試薬特級、富士フィルム和光純薬株式会社)および硝酸ナトリウム(NaNO₃、試薬特級、富士フィルム和光純薬株式会社)を、Mg-Al系LDHでは酢酸アルミニウム(Al(CH₃COO、化学用、ナカライテスク株式会社)、硝酸アルミニウム九水和物を用いて、酢酸イオン、硝酸イオンの2種類とした。

2.2.1. イオン交換法¹⁰⁾

当方法ではLDHの層間陰イオンを置換するために、はじめに炭酸イオンLDHを作製し、脱炭酸を行った。作製したLDH試料0.1gに対して塩化ナトリウム(NaCl、和光特級、富士フィルム和光純薬株式会社)1M、塩酸(HCl、和光特級、富士フィルム和光純薬株式会社)2mMを蒸留水100mLとともに瓶に入れ内部

を窒素ガスでバブリングした後に密封し、12時間攪拌を行った。その後、脱炭酸を終えたLDHと中間層に導入した陰イオンの0.1M水溶液中で12時間攪拌を行った後、LDH作製時と同等の手順で蒸留水、エタノールで洗浄し、濾過したものをイオン交換法によるLDH試料とした。Fig.3に脱炭酸前後と陰イオン交換後のLDHの模式図を示す。

2.2.2. 再構築法¹²⁾

当方法はLDHの熱分解-再水和反応を利用するものであり、LDHの層間水が180~300°Cの範囲で完全に離脱する性質を利用している。LDHを熱分解し層間水の分離と基本層の縮合脱水を行った後、導入する陰イオンを含む水溶液にて再水和反応を伴ってLDHを再構成することで陰イオンを取り込む方法である。作製したLDH試料を500°Cにて2時間焼成することで熱分解し、その後、窒素雰囲気において0.2Mのイオン水溶液に16時間浸漬することで再構築したものを洗浄、濾過、乾燥し、再構築法によるLDH試料とした。

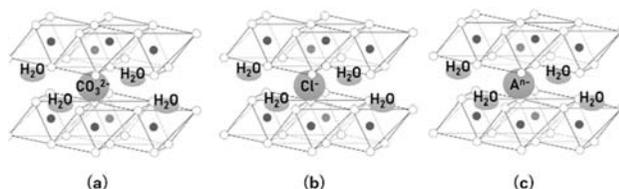


Fig.3 Structure of LDH interlayer anion.

(a) Before decarbonation (b) After decarbonation (c) After anion exchange

2.3. 蒸留水への分散

有機-無機コンポジット化を進めるうえで LDH を溶媒へ分散させる必要がある。本研究では溶媒として蒸留水の利用を試みた。分散について試験する LDH 試料を蒸留水へ 1wt% となるように添加し、窒素ガスでバブリングした後に密封し 48 時間攪拌し分散した。次いで未分散粒子を除却するため、攪拌して得られたコロイド状混濁液を 2000rpm で 20 分間遠心分離し、その上澄み液を分散液として採取した。

2.4. 成膜

コンポジット膜は既報¹⁹⁾を参考に以下の様に作製した。結晶粒径による水蒸気バリア性の差を比較するため、市販の剥離型 LDH (酢酸 Mg 型、テイカ株式会社) を用いたコンポジット膜も併せて作製した。蒸留水に LDH を分散させた分散液に、有機成分として高分子である NIPA (和光特級、富士フィルム和光純薬株式会社) を 3M 加え 1 時間攪拌し、氷浴中にて反応促進剤として N'N'N'-テトラメチルエチレンジアミン (TEMED、和光特級、富士フィルム和光純薬株式会社) 0.021M を加えさらに 1 時間攪拌し、最後に反応開始剤としてペルオキソ二硫酸カリウム (KPS、和光特級、富士フィルム和光純薬株式会社) 0.012M を加え攪拌したものを成膜液とした。Table 1 に成膜液の組成表を示す。サンプル名の Co、Mg はそれぞれ Co-Al 型 LDH、Mg-Al 型 LDH を示している。また、EA、EN はそれぞれイオン交換法による酢酸イオン、硝酸イオ

ンの置換、DA および DN は再構築法による酢酸イオン、硝酸イオンの置換を表している。加えて、剥離型 LDH を Mg-Ac とした。

作製した成膜液をスピンコートにより PET 基材上へスピンコートし、電子冷熱低温恒温器 (THS020DB、アドバンテック東洋株式会社) において 20°C で 24 時間反応させ、コンポジット膜を得た。作製したコンポジット膜は 0.3 ~ 0.6 μm の膜厚を持ち、平均は 0.45 μm であった。

2.5. 物性評価

作製した LDH の結晶粒径を走査型顕微鏡 (SEM、ERA-8900FE、株式会社エリオニクス) により撮影し評価した。溶媒 (蒸留水) への分散については、LDH 分散液の濃度で評価した。各 LDH 試料を蒸留水に 1wt% 分散させ、遠心分離したのちに上澄み液を 10g 採取し、溶媒を蒸発させて残渣物の重量を計量することで溶媒 10g あたりに分散した LDH の重量を計測し、LDH 分散量を算出した。作製した材料の水蒸気バリア性を評価するため、防湿包装材料の透湿度試験法 (カップ法、JIS Z0208) を参考に庫内温度 40°C、相対湿度 90% にて透湿度試験を行った。測定には恒温恒湿槽 (AE-215、アドバンテック東洋株式会社) を用いた。また、作製した膜の透明性を確認するため、紫外可視分光光度計 (V-530 UV/Vis Spectrophotometer、日本分光) を用いて紫外可視吸収スペクトル測定を行った。紫外可視吸収スペクトル測定については、波長 800~300nm、走査速度 1000nm/min、データ取

込間隔 0.5nm の条件で行った。

3. 結果と考察

3.1 LDH の作製

尿素法により作製した Co-Al 系及び Mg-Al 系 LDH 結晶粒径を計測するため、SEM を用いて画像を撮影した。撮影した画像を Fig.4 に示す。SEM 画像についてはコンポジット膜に使用した 7 つの LDH 試料について撮影したが、LDH の種類別およびイオン交換前後について大きな差異が見受けられなかったため、Co-Al 系、Mg-Al 系、市販品 LDH の 3 枚を掲載した。結晶粒径は Co-Al 系、Mg-Al 系ともに 4~5 μm 程度であった。比較用に市販の剥離型 LDH を併せて Fig.4 に示す。剥離型 LDH の結晶粒径が直径 0.3~0.5 μm 程度であるのに

対し、大きな結晶を持つ LDH を合成することができた。また、各サンプルはイオン交換前後においても同様に 4~5 μm 程度の粒径を保持していた。大型結晶を持つ LDH をコンポジット膜に利用することで、膜内を透過する気体の透過経路が長くなり、ガスバリア性が向上する効果が期待できる。

3.2 コンポジット膜の水蒸気バリア性

作製したコンポジット膜の水蒸気バリア性は、透湿度をカップ法により計測することで評価した。Fig.5 に剥離型 LDH を使用したコンポジット膜の透湿度と、イオン交換法により陰イオンを導入した LDH を用いて成膜したコンポジット膜の透湿度を示す。このグラフが示す通り、大型結晶を持つ LDH を用いる

Table1 Sample name and Compositions of the Coating Solutions

Samples	Type of LDHs	Anion exchange method	Interlayer Anion	LDH [wt%]	sol composition [molar ratio]			
					H2O	NIPA	KPS	TEMED
Co-EA	Co-Al	Anion exchange	Acetate	1	100	3	0.012	0.021
Co-EN			Nitrate					
Mg-EA	Mg-Al	Anion exchange	Acetate					
Mg-EN			Nitrate					
Mg-RA		Reconstruction	Acetate					
Mg-RN			Nitrate					
Mg-Ac	Mg-Al	-	Acetate					

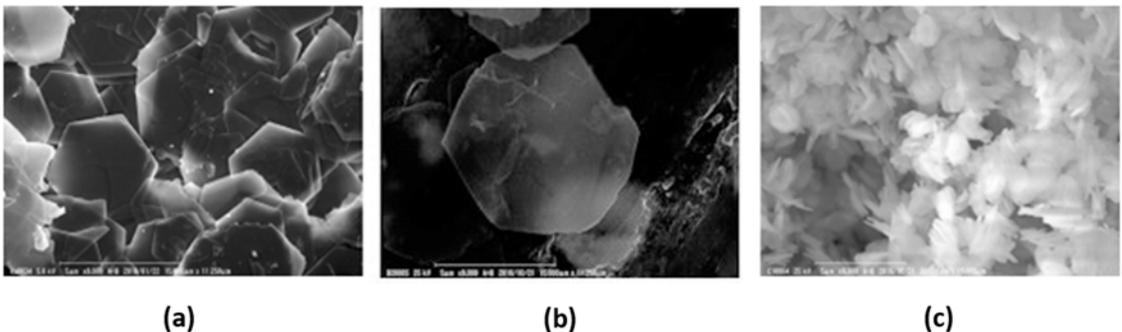


Fig.4 SEM images of LDH samples. (a) Co-Al LDH (b) Mg-Al LDH (c) Mg-Ac LDH

ことで水蒸気バリア性を向上させることができた。

コンポジットガスバリア材料において、粘土鉱物の迷路効果による拡散遅延効果のモデルを Fig.6 に示す。ここで、粘土鉱物のアスペクト比を A 、体積分率を Φ としたとき、比透過度 P/P_0 は以下の式で表される¹⁴⁾。

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1 - \Phi}{1 + 0.5A\Phi}$$

上式より、アスペクト比が比較的大きい領域において、アスペクト比が大きくなるほど比透過度が低下することがわかる。これによ

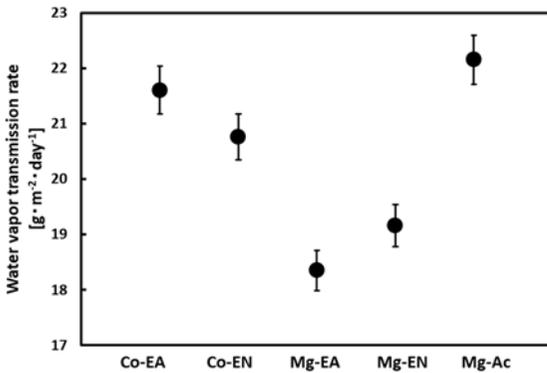


Fig.5 Water vapor transmission rates of the membranes (at 40 ° C, 90%RH).

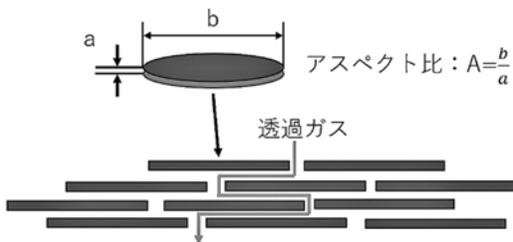


Fig.6 Model of composite barrier membrane having plates in resin matrix¹⁴⁾.

り、大型結晶を持つ LDH を使用したコンポジット膜の水蒸気バリア性が向上したと考えられる。

さらに、Mg-Al 系の LDH を利用した膜では Co-Al 系に比べ高い水蒸気バリア性を示した。Mg-Al 系 LDH は塩素イオンに対する親和性が高く、効率よくイオン交換が行われたためだと考えられる。また、同じ LDH を利用した場合でも透湿度は層間イオンにより異なる値を示した。この理由として、導入した陰イオン及びそれに起因する分散性に影響を受けたと考えられる。LDH 分散液の濃度を算出すると、Mg-EA は約 0.18wt%、Mg-EN は約 0.13wt% となった。層間に導入される陰イオンの大きさが大きいほど、LDH の基本層間の距離が広くなり、溶媒に分散しやすくなるのが考えられる。LDH の分散性が比較的優れていた試料において高い水蒸気バリア性を示した理由としては、分散性が向上することで膜内に存在する LDH のシート数が増加し水蒸気の透過経路が長くなり、迷路効果によって水蒸気バリア性が向上したと考えられる。

3.3 イオン交換手法による水蒸気バリア性の変化

比較的水蒸気バリア性が高い結果となった Mg-Al 系 LDH において、イオン交換手法により水蒸気バリア性にどのような影響が生じるか調べた。先述の異なる 2 手法により LDH の層間イオンを交換し、それぞれコンポジット膜を作製して透湿度を計測した。Fig.7 にそれぞれの手法を用いた LDH をもとに作製した

コンポジット膜の透湿度を示す。図に示す通り、再構築法 LDH を用いたコンポジット膜はイオン交換法のものと比較して透湿度が低く、水蒸気バリア性が向上した。同じ層間イオンを導入した LDH 同士で分散性を比較するため、再構築法およびイオン交換法を用いた LDH の分散液 10g を採取し、溶媒を蒸発させて残渣物の重量を測定したところ、再構築法を用いた LDH 溶液では 0.023g、イオン交換法を用いた LDH 溶液では 0.018g の残渣物が得られた。この結果から、再構築法を用いた LDH はイオン交換法を用いた LDH の 1.2~1.3 倍ほど多く分散していることが確認できた。このことから、再構築法によって LDH の分散性が向上し、コーティングした際の迷路効果が高まることで水蒸気バリア性が高い値となったと考えられる。

3.4 紫外可視吸収スペクトル

最も優れた水蒸気バリア性を示した Mg-RA と基材である PET の紫外可視分光分析の結果を Fig.8 に示す。

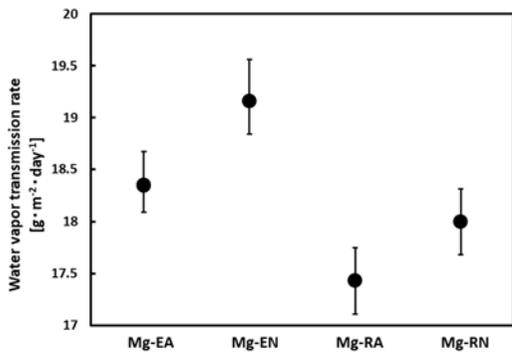


Fig.7 Water vapor transmission rates of the membranes (at 40 ° C, 90%RH).

Mg-RA は PET と同程度の透過率を示し、優れた透明性を有することが分かった。また、今回作製したコンポジット膜のいずれのサンプルについても、同様にこの結果から、層間イオンを交換した LDH の分散性が良好であり、コンポジット膜が均一に成膜され、LDH 結晶の大型化による透明性への悪影響が少ないことが考えられる。

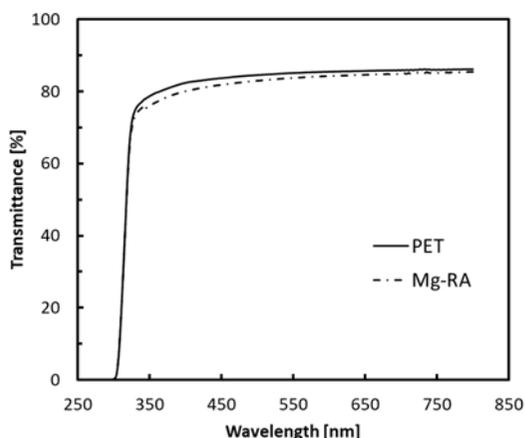


Fig.8 UV-Vis spectra of PET, and Mg-RA

4. 結論

大型結晶の LDH を用いた有機-無機コンポジットガスバリア膜を作製した。LDH を尿素法により作製することで、一般的に利用されている LDH の約 10 倍の粒径を持つ LDH を作製できた。また、LDH の層間イオンを置換することで、LDH の分散性を向上させることができた。作製した大型結晶の LDH を用いて成膜したコンポジットガスバリア膜は、市販の剥離型 LDH を使用して作製したコンポジット膜と比較して高い水蒸気バリア性を示した。分散性が良い LDH を用いたコンポジット

膜ほど高い水蒸気バリア性を示した。また、イオン交換の手法によって LDH の分散性およびコンポジット膜の水蒸気バリア性に変化が生じた。これにより大型結晶を持つ LDH を用いてコンポジット膜の水蒸気バリア性を高めることができた。以上の結果から、大型結晶をもつ LDH を用いたガスバリア膜の作製についての基礎的な知見を得た。

<参考文献>

- 1) 原大治, ガスバリア材料の開発, TOSOH Research & Technology Review, 57, P 39, (2013)
- 2) 佐藤努, 粘土の特性と利用, 粘土化学 41 (1), p.26, (2001)
- 3) 蔵岡孝治, 有機-無機ハイブリッドガスバリア膜の開発, 包装技術, 49(12), p.20, (2011)
- 4) T. Aizawa, M. Kubota, T. Ebina, Temperature dependence of gas barrier property of clay-polymer composite coatings Applied Clay Science, 226, p.106571, (2022)
- 5) 小川倉一, プラスチック基材へのガスバリア膜の低温形成技術と性能評価, 表面技術, 61(10), p.670, (2010)
- 6) 蝦名武雄, 粘土を主成分とするシート「クレースト」, 機能紙研究会誌, 47, p.63, (2008)
- 7) 山崎淳司, 粘土鉱物の構造と科学, 化学と教育, 68(9), p.356, (2020)
- 8) 成田榮一, 層状複水酸化物のインターカレーション特性とその利用, 粘土化学, 46(4), p.207, (2007)
- 9) 塩野剛, 山城一藤, 蔵岡孝治, 奥宮毅, 層状複水酸化物を用いた有機-無機ハイブリッドガスバリア膜の作製, 日本包装学会誌, 23(2), p.131, (2014)
- 10) Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki, Synthesis, Anion Exchange, and De-lamination of Co-Al Layered Double Hydroxide: Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-Optical Studies, J. AM. CHEM. SOC., 128(14), p.4872, (2006)
- 11) R. Quispe-Dominguez, S. Naseem, A. leuteriz and I. Kuehmert, Synthesis and characterization of MgAl-DBS LDH/PLA composite by sonication-assisted masterbatch (SAM) melt mixing method, RSC Advance, 9, p.658, (2019)
- 12) 飯田桃子, 吉川晃平, 東郷政一, 中平敦, 再構築プロセスを利用したNi置換層状複水酸化物の合成と評価, 紛体および粉末冶金, 64(11), p.595, (2017)
- 13) 江上美紀, 機能性ナノ粒子を用いたナノコンポジット薄膜とその応用, 粉碎, 56, p.42, (2013)
- 14) T. Sakaya and N. Osaki, The Potential of Nanocomposite Barrier Technology, J. Photopolym. Sci. Technol., 19(2), p.197, (2006)

- 15) 池田真吾, 村上知弘, 蔵岡孝治, 温度応答性高分子を利用したクレイナノコンポジット膜の作製と膜特性評価, 日本包装学会誌, 26(2), p.123, (2017)
- 16) K. Haraguchi, H. J. Li, K. Matsuda, T. Takehisa and E. Elliott, Mechanism of Forming Organic / Inorganic Network Structures during In-situ Free-Radical Polymerization in PNIPA-Clay Nanocomposite Hydrogels, *Macromolecules*, 38(8), p.3482, (2005)
- 17) Nityashree. N and P. Menezes, Mg/Al layered double hydroxide-Pt nano-particle composite by delamination-restacking route, *Applied Nanoscience*, 3 , p.321, (2013)
- 18) T. Tanaka, D. Fillmore, S. Sun, I. Nishio, G. Swislow, and A. Shah, Phase Transitions in Ionic Gels, *Phys. Rev. Lett.*, 45, p1636, (1980)
- 19) 金子和樹, 蔵岡孝治, 池田真吾, 層状複水酸化物を用いた温度応答性を持つ有機-無機コンポジットガスバリア膜の作製と特性評価, 日本包装学会, 第 31 回年次大会予稿集, (2022)
- (原稿受付 2023 年 3 月 31 日)
(審査受理 2023 年 4 月 25 日)