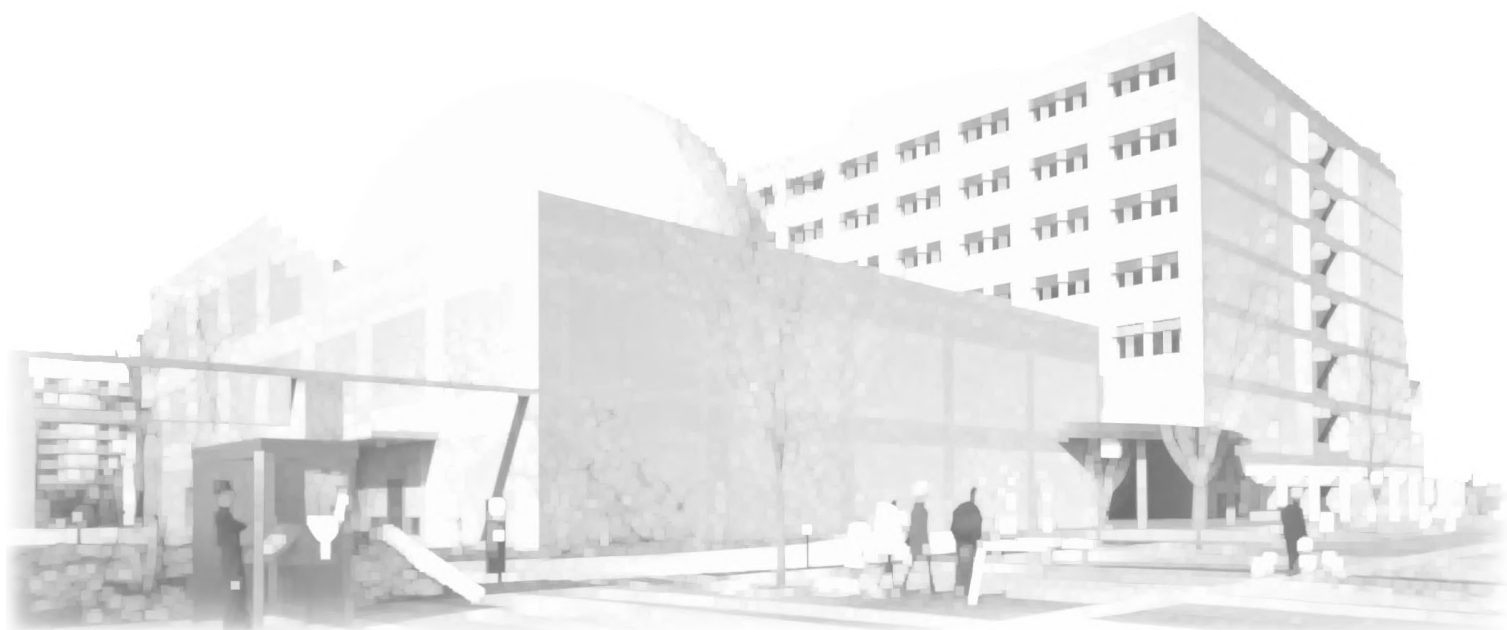


令和3年度  
埼玉県産業技術総合センター

# 研究報告

第20巻

REPORTS  
OF  
SAITAMA  
INDUSTRIAL  
TECHNOLOGY  
CENTER  
Vol. 20



令和4年(2022)12月発行

# 令和3年度埼玉県産業技術総合センター研究報告

## 第20巻

### 目 次 CONTENTS

ページ

#### ○産業支援研究

・機械学習によるCFRP破壊過程におけるAE波形評価方法の開発	1
・未利用小麦ストリーム粉の活用による国産小麦パンの風味向上（第2報）	8
・リチウム金属二次電池の開発	13
・リチウムイオンキャパシタの高性能化	17
・新炭素系ナノ材料を用いたPEFC用電極の開発	20
・グルテンフリー米粉パンの風味制御技術の確立	24
・熱誘起相分離を伴うゾルゲル反応を利用したシリカ多孔材料の合成	29
・バイオプラスチック成形品の付加価値を向上させる成形加工技術	33
・車椅子バスケットボール用車椅子の最適化と設計指針開発	36

#### ○新技術創出調査

##### 1. 独創的技術形成研究

・電気化学プロファイルによる水中炭酸濃度評価	41
・革新的マグネシウム蓄電池用負極材料に関する研究開発	46

##### 2. 技術支援高度化研究

・酒造原料米の品質評価へのAIの活用に関する研究	50
・金属3Dプリンタのリモートモニタリングシステム	55
・空気圧縮装置の遠隔監視システムの確立	61

#### ○外部競争的研究費による研究

##### （国研）農業・食品産業技術総合研究機構「農業機械技術クラスター事業」

・越冬ハクサイ頭部結束機の開発	66
-----------------	----

## 機械学習によるCFRP破壊過程におけるAE波形評価方法の開発

白石知久\*<sup>1</sup> 森田寛之\*<sup>1</sup> 小熊広之\*<sup>2</sup>

## Development of AE Waveform Evaluation Method in CFRP Fracture Process by Machine Learning

SHIRAISHI Tomohisa\*<sup>1</sup>, MORITA Hiroyuki\*<sup>1</sup>, OGUMA Hiroyuki\*<sup>2</sup>

抄録

CFRP破壊モードの分類のため、樹脂割れ・界面はく離・繊維破断の3つの損傷モードに着目し時間周波数解析を行った。また位置評定などによりAcoustic Emission (AE) 信号発生箇所を特定したうえでCFRP内部において実際に生じている損傷を観察し、AE信号の時間周波数解析結果との相関について考察した。その結果、樹脂割れ、繊維破断、界面剥離の各損傷モードの信号を特定できた。さらにニューラルネットワークを用いた判別モデルを作成し、損傷モードの判別を行った。

キーワード：AE法，時間周波数解析，クラスタリング，ニューラルネットワーク

## 1 はじめに

炭素繊維強化複合材料：Carbon Fiber Reinforced-Plastic (以下CFRP) は、軽量、高強度、錆びない等の優れた特性を有していることから、近年では、航空機や自動車を代表とする輸送分野のみならず、浄化槽などの住宅設備機器など幅広い分野において利用されつつある。しかし、金属材料と比較してCFRPは不均一であるため、強度のばらつきが生じやすい。このため、構造材料としての信頼性、安全性に課題がある。またCFRPは強い衝撃を受けた場合、繊維が樹脂から剥離する為、金属系の素材と比較して耐衝撃性に劣る。さらに成型不良等により内部に欠陥が生じた場合も強度が著しく低下する。CFRPの適用拡大が期待される航空機体や自動車両には、外部からの衝撃等に加え、紫外線や酸性雨、塩害、塩素等の影響が複合的に加わるため、樹脂の劣化が促進されることによる強度の低下及び破壊が懸念されてい

る。しかも目視等による外観検査では、内部欠陥の発見や劣化の進行状況の把握は困難という問題を抱えている。このようなことからCFRPの安全性、信頼性向上のため、破壊に関する研究が重要視されている。

一般にCFRP積層板の損傷の種類として、樹脂割れ、界面はく離、層間はく離、繊維破断が知られている。特に、初期に現れる樹脂割れ・界面はく離の一つであるトランスバースクラックを把握することは、安全な設計をするうえで非常に重要な要因である。

複合材料の破壊機構の解明に関しては、Acoustic Emission (AE) 法が有効とされている。トランスバースクラックをはじめとする損傷が生じた際に発生するAE波は、破壊モードによって異なることが知られている<sup>1)</sup>。これまでにAEの周波数特性を用いた破壊モード分類等が行われてきている。しかしながら、研究者によって異なる見解が示され信頼性に欠けているため、統一的な分類方法が求められている<sup>2)</sup>。そこで、本研究では

\*<sup>1</sup> 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当\*<sup>2</sup> 材料技術担当

損傷モード分類を行うためにAE信号の時間一周波数解析に着目した。

CFRP破壊過程におけるAE波形の評価方法の開発を目指す本研究において、本年度は、比較的特徴があるトランスバースクラックに焦点を当て、トランスバースクラックの形成過程を分類するために最適な時間一周波数解析法の選定を行うことを目指した。

## 2 試験方法

### 2.1 クロスプライ積層板引張試験

#### 2.1.1 試験片作製

CFRPプリプレグシート（東レ製、T700S/#2592）を用い積層して試験片を作成した。積層構成はクロスプライで、 $[0_2/90_4]_S$ とした。CFRP積層板は、130℃、90 min、0.2 MPaの条件でホットプレスし、全長140 mm、幅15 mmで切り出したのち、両側面をエメリー紙で研磨後、バフ研磨を施した。最後に試験片の両端面に35×20 mmのGFRP（Glass Fiber Reinforced-Plastic）タブをエポキシ系接着剤により取り付けた（図1）。

#### 2.1.2 位置評定試験

AE信号発生位置を把握し、AE信号発生時に試験片内部で発生している代表的現象を把握するため、AE信号発生位置の位置評定を行った、まず位置評定を行うため、PLB法によるAE信号を発生させ、CFRP材料内部を伝播するAE信号の縦波の伝播速度を計測した。伝播速度からAE信号発生箇所の位置評定を行った。

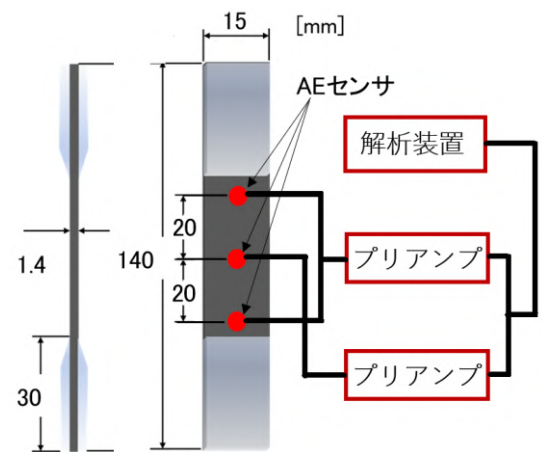


図1 引張試験 試験片概要図

#### 2.1.3 試験方法

引張試験の試験条件は室温大気中にてクロスヘッド速度 1mm/min で行った。試験片中央に AE センサを取り付け、その上下 20mm 離れたところに AE センサを取り付けた（図1）。

AEセンサはNF回路ブロック社製 AE-900M、AEの計測システムは、PicoScope4424および、Labview®で作成したAE計測プログラムを用いた。AEの計測条件として、プリアンプゲインを60 dB、しきい値を800mV、AE計測プログラムによる測定周波数を20 kHz～1200 kHzとした。

#### 2.1.4 内部損傷状況の把握

引張試験の試験中に発生したAE信号について位置評定を行い、試験を中断して試験片を取り出し、AE信号発生箇所について内部損傷状況の観察を行った。内部損傷観察には電子顕微鏡（日立ハイテクノロジー製 SU3500）を用いた。

#### 2.1.5 時間周波数解析結果と損傷状況の相関

前節で実施したAE信号発生箇所における内部損傷状況の観察結果と、その発生したAE信号の時間周波数解析結果について相関を検討した。時間周波数解析手法はWavelet変換法を用いた。

## 2.2 炭素繊維単体試験

引張試験時の内部損傷状況と AE 信号の時間周波数解析結果から、炭素繊維の繊維破断の AE 信号を特定するため、炭素繊維に対し、引張試験を実施した。

#### 2.2.1 炭素繊維単体試験方法

炭素繊維12000本を帯状に構成したカーボンファイバー長繊維（T700SC 東レ製）を使用した。

引張試験の試験条件は室温大気中にてクロスヘッド速度 1mm/min で行った。試験片中央に AE センサを取り付け、その上下 45mm 離れた位置に AE センサを取り付けた（図2）。

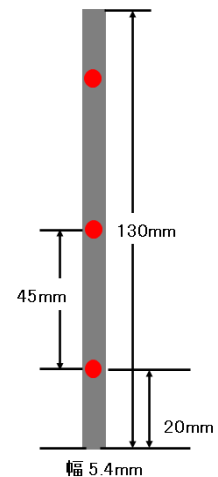


図2 炭素繊維試験片図

AE センサおよび AE の計測システムの計測条件は、CFRP クロスプライ積層板引張試験時と同様とした。

### 2.2.2 炭素繊維単体試験 時間周波数解析

炭素繊維の繊維破断時に発生したと考えられる AE 信号について検討した。時間周波数解析手法は Wavelet 変換法を用いた。

## 2.3 DCB 試験

界面剥離・繊維破断・樹脂割れの信号を把握するため、DCB (Double Cantilever Beam) 試験を実施した。

### 2.3.1 試験片作製

東レ製 CFRP プリプレグシート (T700S/#2592) を用い積層して試験片を作成した。積層構成は、図 3 に示すように $[0^\circ]_{24}$ とした。CFRP プリプレグシートを 12 層重ねたところで、厚さ  $25\mu\text{m}$  のポリイミドフィルムを図 3 のように挿入し、さらに 12 層重ね合わせた。重ね合わせた 24 層の CFRP プリプレグシートに対し、 $130^\circ\text{C}$ 、 $90\text{ min}$ 、 $0.2\text{ MPa}$  の条件でホットプレスし、全長  $130\text{ mm}$ 、幅  $20\text{ mm}$  で切り出したのち、両側面をエメリー紙で研磨後、バフ研磨を施した。

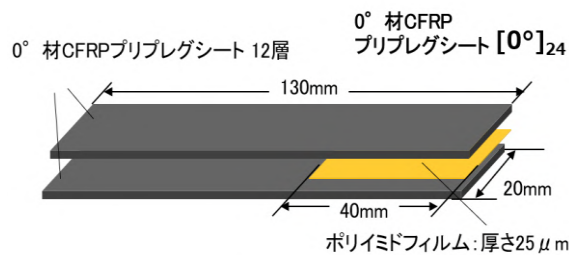


図 3 DCB 試験 試験片概要図

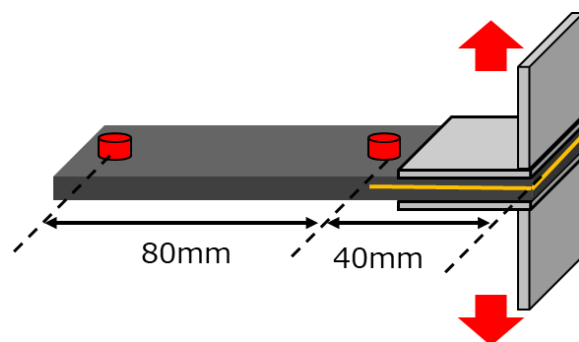


図 4 DCB 試験 試験状況

### 2.3.2 試験方法

本試験の準備として、図 4 に示すように、蝶番型治具 2 個をポリイミドフィルム挿入部分に対

し、エポキシ系接着剤で接着させた。次に、この蝶番治具を万能試験機つかみ具に固定し、鉛直方向にクロスヘッド速度  $1\text{ mm/min}$  の引張荷重を与えた。また、図 4 に示す位置に AE センサを取り付け、AE 信号を計測した。AE センサおよび AE の計測システムの計測条件は、CFRP クロスプライ積層板引張試験時と同様とした。

### 2.3.3 時間周波数解析とクラスタリング

DCB 試験で測定した AE 信号について時間周波数解析および解析結果のクラスタリングを行った。時間周波数解析においてはこれまでの試験と同様、Wavelet 変換法を用いた。また、この時間周波数解析結果に対し、機械学習によるクラスタリング手法 k-means++ 法を用いて、クラスタリングをおこない、時間周波数解析で画像化した AE 信号を分類した。クラス数についてはシルエット分析法を用いて 3 クラス分類が適切であると決定し、クラスタリングを実施した。

### 2.3.4 位置評定

DCB 試験実施に発生した AE 信号に対し、位置評定も行い、試験経過とともに試験片のどの位置で AE 信号が多く発生しているかについて調べた。DCB 試験の場合においては試験終了まで位置評定を行った。

発生した AE 信号の時間周波数解析結果およびクラスタリング結果と位置評定結果の相関を調べた。

### 2.3.5 クラスタリング結果と損傷状況の相関

実際の試験片破面について電子顕微鏡による観察をおこない、実際の損傷状況を把握した。

また、前節で実施した、AE 信号の時間周波数解析結果・クラスタリング結果や、位置評定結果と、実際の破面観察から明らかになった損傷状況との相関について検討した。

## 2.4 判別モデル作成

これまでのクロスプライ積層板引張試験・炭素繊維単体試験・DCB 試験で得られた測定結果について整理し、解析結果の表示方法やクラスタリング手法などの改良を行った。そのうえで、時間周波数解析結果の画像データを Alexnet によるニ

ニューラルネットワークに学習させることにより、AE信号の時間周波数解析結果を各損傷モードに分類する判別モデルを作成した。判別結果について、その適切性を検証した。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 クロスプライ積層板引張試験結果

図5にクロスプライ積層板の引張試験結果を示す。本試験はAE信号発生時に試験を中断し、位置評定・内部損傷観察を行った。横軸には試験時間を、左の縦軸に応力、右の縦軸にAE振幅を示す。

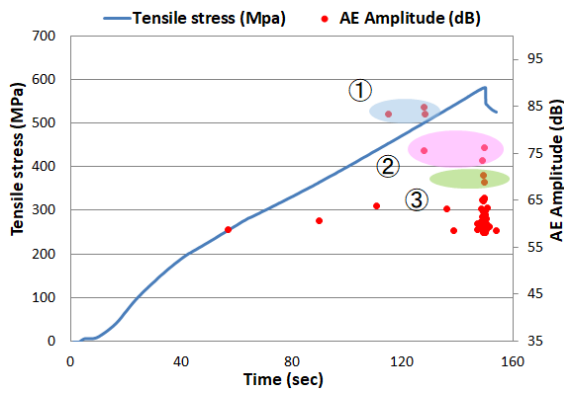


図5 クロスプライ時間—応力曲線・AE振幅

またAE信号の時間周波数解析を実施した結果を図6に示す。さらに図5の①～③で示された信号について時間周波数解析した結果が図6の①～③に対応している。

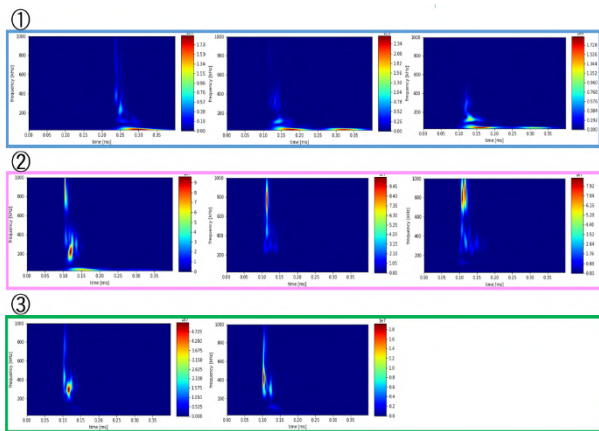


図6 AE信号の時間周波数解析結果

図6の時間周波数解析結果においては、①に示されるAE信号は周波数が100kHz以下の比較的低周波でかつ波形持続時間の長い信号が観察された。このような特徴をもつ信号は樹脂割れに起因するものと推察される(昨年度研究報告)。一

方、②に示されるAE信号は周波数が600kHz～1000kHz程度の比較的高周波でかつ、波形持続時間が短いものであった。この信号の原因を特定するため、この信号の発生した箇所について位置評定を行い、内部損傷状況の観察結果を図7に示す。

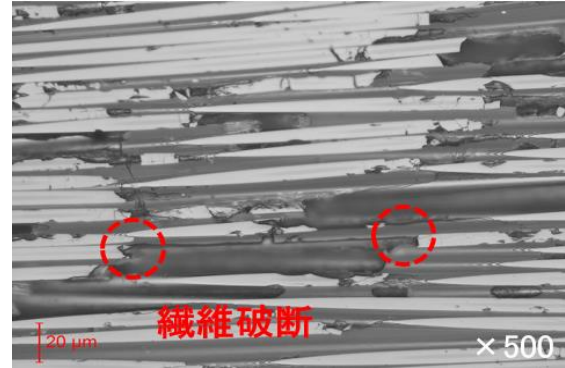


図7 内部損傷状況観察結果

内部の損傷状況観察結果では、繊維破断が多く観察された。このようなことから周波数600kHz～1000kHzの高周波数帯の波形持続時間の短いAE信号は繊維破断に起因するものではないかと推定される。

#### 3.1 炭素繊維単体試験結果

図8に炭素繊維の単体引張試験結果、図9には、この試験で計測されたAE信号の時間周波数解析結果を示す。ここでも時間周波数解析手法はWavelet変換法を用いた。

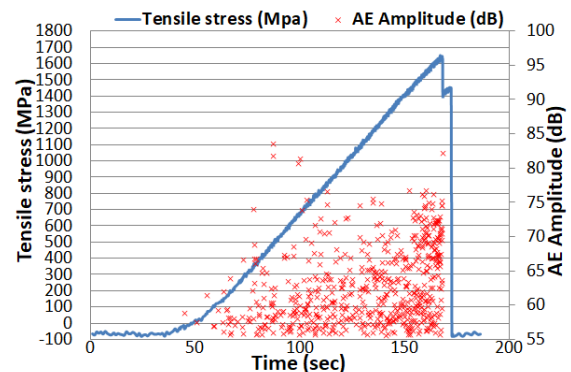


図8 炭素繊維 時間—応力曲線・AE振幅

この結果、炭素繊維単体の引張試験において周波数600kHz～1000kHzの高周波数帯の波形持続時間の短いAE信号が多く計測されたことから、これらの信号は炭素繊維に起因することが示唆された。



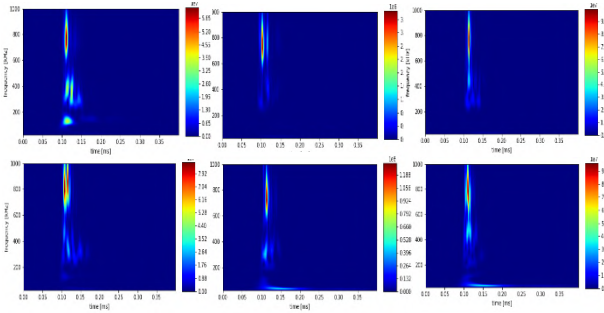


図9 炭素繊維 時間周波数解析結果

### 3.3 DCB 試験結果

図10にDCB試験の試験結果を示す。またこの試験実施中に試験片側面において挿入したポリイミドフィルムからき裂が進行していく様子が観察された。この試験片側面観察結果から、試験片が試験開始後412秒でき裂が発生し、その後き裂の進展していく様子が確認された。また、試験開始後812秒経過後には、上下の分裂した試験片側面に層間剥離が見られ、上下に分かれた試験片の間に剥離した繊維を観察された。

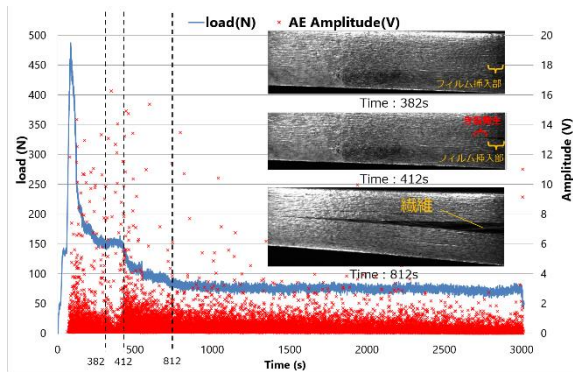


図10 DCB試験結果・断面観察結果

挿入したポリイミドフィルムと試験片間から発生したAE信号を除去するため、き裂進展した後、つまり試験開始後412秒以降のAE信号について考察するものとした。

計測されたAE信号についてWavelet変換法による時間周波数解析をおこない、その結果をk-means++法によるクラスタリングを行った。

その結果を図11に示す。

この結果、AE信号計測結果の時間周波数解析結果画像14966枚のうち、クラス1に分類されたものが3197枚、クラス2に分類されたものが5870枚、クラス3に分類されたものが5899枚となった。

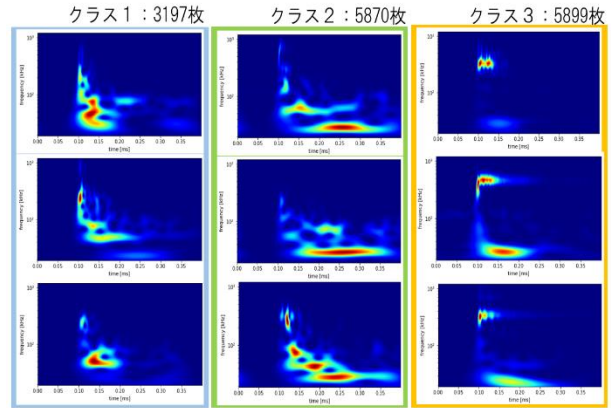


図11 DCB試験 時間周波数解析およびk-means++法によるクラスタリング結果

また、これらのクラスで分類されたAE信号の発生箇所について時系列で位置評定した結果を図12に示す。この図は、クラス1に分類されたAE信号が、試験開始直後において多く発生し、試験後半においてはほとんど発生しなかったことを示唆している。一方、クラス2およびクラス3に分類されたAE信号は、試験中継続して計測された。

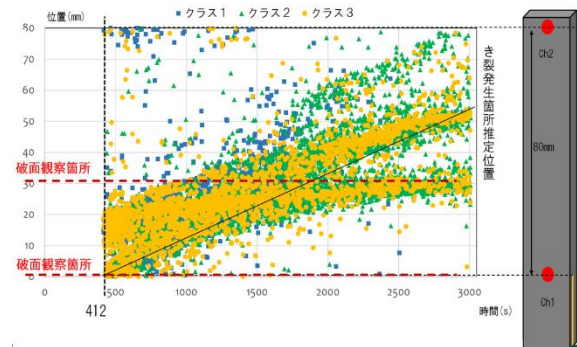


図12 DCB試験 時系列AE信号発生状況

さらに、DCB試験片の破面観察をおこない、DCB試験片のき裂表面において、どのような損傷が発生していたかについて観察した。

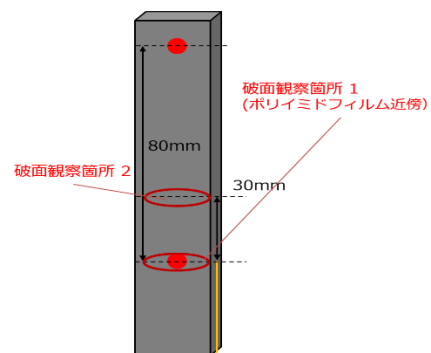
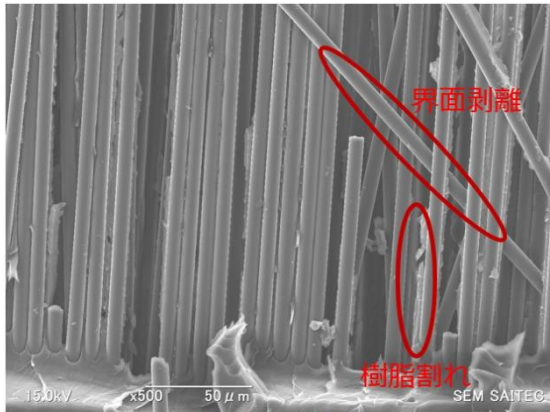
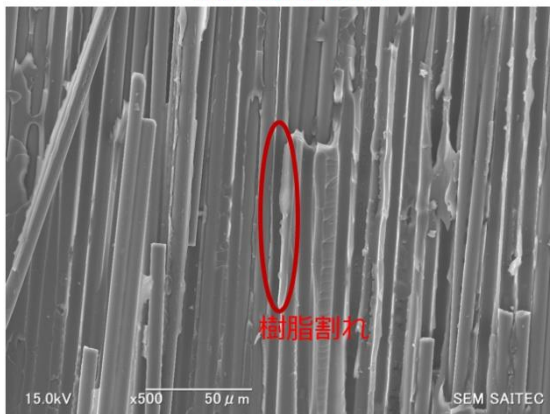


図13 破面観察箇所1および2



破面観察箇所 1



破面観察箇所 2

図 14 破面観察結果

図 14 に破面観察結果を示す。ポリイミドフィルム周辺では界面剥離と樹脂割れが多く観察されていたが、き裂進展が進むにつれて破面内に樹脂割れが多く観察された。一方、DCB 試験片破面を目視で観察したところ様に樹脂が試験片から外れ切断されている様子が観察された。この結果は樹脂割れと繊維破断は試験終了まで多く発生したことを示唆している。そこで樹脂割れ、繊維破断がクラス 2 またはクラス 3 と推定されるが、これまでの炭素繊維単体試験等の結果から高周波域に強信号をもつクラス 3 が繊維破断であると推定される。この結果、クラス 1 でクラスタリングされた損傷は界面剥離、クラス 2 でクラスタリングされた損傷は樹脂割れ、クラス 3 でクラスタリングされた損傷は繊維破断と推定することができた。

### 3.4 判別モデル作成

クロスプライ積層板の引張試験による AE 信号計測結果について、時間周波数解析を実施し、解析結果の画像を得た。この画像に対し、これまで

明らかにしてきた界面剥離、繊維破断、樹脂割れの 3 つの各損傷モードに加え、複合的な損傷の発生を考慮に入れた計 4 クラスによるクラスタリングを実施した。図 15 にクラスタリングを実施した様子を示す。クラス 1 は繊維破断、クラス 3 は樹脂割れ、クラス 4 は界面剥離と推定できる。

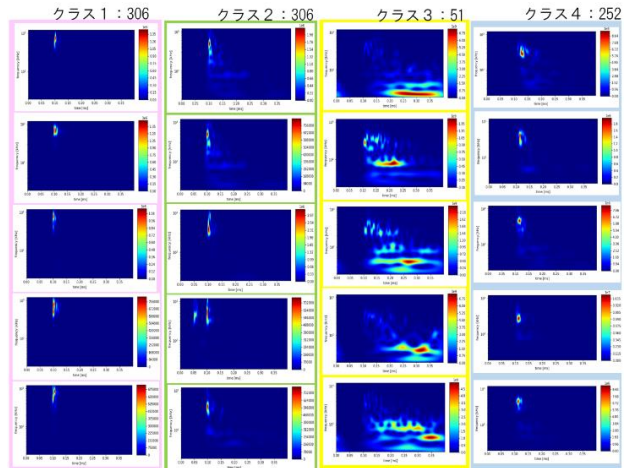


図 15 クロスプライ積層板引張試験

#### 4 クラス クラスタリング結果

そしてこのクラスタリング結果をニューラルネットワークに学習させ、判別モデルを作成した。ニューラルネットワークには既存の AlexNet を使用した。作成した判別モデルに対し、まったく別のクロスプライ積層板による引張試験結果について、正しく分類するか否かについて検証を行った。図 16 に判別モデルによる判別結果を示す。この結果、この判別モデルで正しく損傷モードを判別できた正答率は 96.2% となり。損傷の分類を正しく実施することが可能となった。

	img_0	img_1	img_2	img_3
img_0	54			1
img_1		51		3
img_2		1	9	
img_3	2			62
	img_0	img_1	img_2	img_3

予測されたクラス

図 16 クロスプライ積層板引張試験

#### 判別モデルによる判別結果



#### 4 まとめ

CFRP 破壊モードの分類のため、樹脂割れ・界面はく離・繊維破断の3つの損傷モードに着目し Wavelet 変換法による時間周波数解析を行った。また位置評定などにより AE 信号発生箇所を計算し、推定したしたうえで CFRP 内部において実際に生じている損傷を観察し。AE 信号の時間周波数解析結果との相関について考察した。その結果、樹脂割れ、繊維破断、界面剥離の各損傷モードの信号を推定することが可能となった。さらにニューラルネットワークを用いた判別モデルを作成し、損傷モードの判別を行った。正答率9割以上で損傷モードを分類することが可能となった。

#### 参考文献

- 1) 駒井謙治朗、箕島弘二、渋谷豊茂、日本機械学会論文集 (A 編)、56 巻 528 号、p72-79、1990
- 2) R. Gutkin、 C.J. Green、 S. Vangrattanachai、 S.T. Pinho、 P. Robinson、 P.T. Curtis Mechanical Systems and Signal Processing 25 (2011) 1393–1407
- 3) 畠山貴史、坂井建宣、蔭山健介、日本機械学会関東支部総会・講演会講演論文集 23rd OS0801-0123 2017

## 未利用小麦ストリーム粉の活用による国産小麦パンの風味向上 (第2報)

原田雅典\* 成澤朋之\* 海野まりえ\* 仲島日出男\*

### Flavor Improvement Technology for Domestic Wheat Bread by High-ash Stream Flours (Part 2)

HARADA Masanori\*, NARISAWA Tomoyuki\*, UMINO Marie\*, NAKAJIMA Hideo\*

抄録

小麦の製粉工程で生成する高灰分ストリーム粉（高灰分粉）を活用した国産小麦パンの風味向上技術について検討した。高灰分粉で乳酸発酵種（ルヴァン種）を作製したところ、国産小麦パン用粉（強力粉）で作製した発酵種と比べて乳酸菌数が多かった。高灰分粉発酵種の配合により、焼成パン中の遊離アミノ酸及び有機酸含有量が増加した。また焼成パンの揮発性成分分析から、風味強化に繋がる香気成分の増加を確認することができた。

キーワード：国内産小麦，ストリーム粉，高灰分粉，発酵種，呈味成分，香気成分

#### 1 はじめに

近年、製パン業界においては風味や食感などを向上させた、付加価値の高い製品開発が課題となっている。現在、国内で流通しているパンの多くが輸入小麦を使用して製造されている一方で、国内産小麦を使用したパンは、外国産小麦にはない風味や食感などが好まれており、こだわりのパンとして消費者に根強い人気がある。

小麦の製粉工場において、その製粉工程の各段階で数多くのストリーム粉が生成し、そのストリーム粉の配合により各種の小麦粉が製造されている。小麦粒の皮部に近い部位を多く含む高灰分ストリーム粉（高灰分粉）は、風味の向上につながる不飽和脂肪酸やアミノ酸などを豊富に含む反面、その生菌数や色調などから、食品への利用は限定的である。一方、パンの風味の強化や栄養価の向上などを目的として、原料小麦粉に全粒粉や微粉砕した小麦種皮が添加されることがあるが、これらの使用は原料のコストアップにつながる。製粉

工場で日常的に得られる高灰分粉を活用することで、低コストでの風味強化を図ることが可能になると考えられる。

前報<sup>1)</sup>で、製パンに使用する小麦粉の一部を高灰分粉に置換したパンの呈味・香り成分の変化を検討した。高灰分粉の置換割合とともに、遊離アミノ酸と有機酸の含有量が増加した。また、外皮（クラスト）の揮発性成分分析から、焼成時のメイラード反応により生成するピラジン類やフラン化合物のピークが大きくなり、風味を向上させることができると考えられた。

本研究では、乳酸発酵種（ルヴァン種）への高灰分粉の活用を検討した。乳酸発酵種とは、乳酸菌と酵母を生育させて得られるパン種で、製パン時に添加することで独特の酸味やもちもちとした食感のパンを作製できる<sup>2)</sup>。そこで、高灰分粉で発酵種を作製し、これを配合したパンの呈味・香気成分の変化を確認するとともに、風味向上技術について検討した。

\* 食品プロジェクト担当

## 2 実験方法

### 2.1 試料

使用した国産小麦パン用粉（強力粉）および高灰分粉は、星野物産（株）より入手した。

### 2.2 発酵種の作製

発酵種の作製は、図1のとおり行った。材料は、小麦粉、温水、モルト、（株）愛工舎製作所より提供いただいた元種で、これらを混ぜ合わせた後、インキュベーター内で、27℃・8時間、10℃・8時間培養し、種継一回目の発酵種が得られた。さらに、小麦粉と温水を継ぎ足し、同様の培養条件下、週二回のペースで種継を繰り返した。

作製した発酵種について、pH測定と微生物試験（一般生菌数、乳酸菌数、酵母数）を実施した。微生物試験は、試料を無菌的に10g採取後、滅菌りん酸緩衝生理食塩水を加えて段階的に希釈した。一般生菌数は、培地（日水製薬（株）製コンパクトドライ TC）に直接滴下して、35℃で48時間培養後、赤色の集落を計測した。乳酸菌数は、培地（スリーエムジャパン（株）製ペトリフィルム）に直接滴下して、30℃で48時間培養後、赤色の集落を計測した。酵母数は、培地（日水製薬（株）製コンパクトドライ YM）に直接滴下して、25℃で7日間培養後、緑～青色の集落を計測した。

### 2.3 試験パンの作製

表1に示した配合・工程により、高灰分粉発酵種を0～20%配合した試験パンを焼成した。なお、発酵種の配合割合によって、製パン時の加水量を調整した。

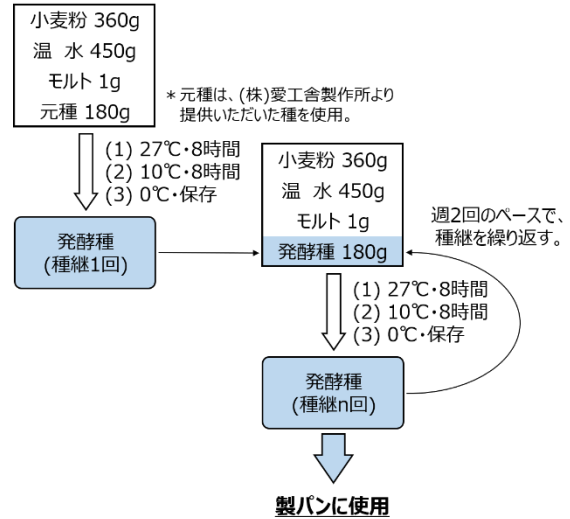


図1 発酵種の作製手順

### 2.4 呈味成分分析

アジレント・テクノロジー（株）製 1260 Infinity II HPLC および 6120 シングル四重極質量分析装置を使用した。焼成した丸パン型のフランスパンの内相（クラム）について、既報<sup>1),3)</sup>と同様の試料調製及び分析条件で、遊離アミノ酸・有機酸を分析した。遊離糖については、表2の分析条件で実施した。

### 2.5 揮発性成分分析

ゲステル社製の MPS robotic pro オートサンプラー、加熱脱着装置（TDU）及びクールドインジェクションシステム（CIS）を装備したアジレント・テクノロジー（株）製 8890 ガスクロマトグラフをホスト側の GC として使用した、5977B シングル四重極質量分析装置を使用した。焼成した丸パン型のフランスパンのクラストについて、揮発性成

表1 製パン条件

配合		工程	
強力粉	100%	ミキシング	L3M3
ドライイースト	0.7%	捏ね上げ温度	24℃
塩	2%	一次発酵	120分 パンチ 60分
モルトエキス	0.4%	ベンチタイム	25分
発酵種	0～20%	二次発酵	32℃ 80% 60分
加水	64～70%	焼成	230℃ 23分

表 2 遊離糖の分析条件

カラム	Shodex HILICpak VG-50 4E 4.6×250 mm, 5 μm		
移動相	A:超純水 B:アセトニトリル		
グラジエント条件	(min)	A (%)	B (%)
	0	10	90
	10	19	81
	16	75	25
	24	75	25
	24.01	10	90
	32	10	90
注入量	5 μL		
流速	0.5 mL/min		
カラム温度	60°C		
ポストカラム添加	1% (v/v) クロロアセトニトリルを含む アセトニトリル		
ポストカラム添加速度	0.1 mL/min		
イオン化法	エレクトロスプレーイオン化法 ネガティブモード		
乾燥ガス	N <sub>2</sub> 350°C, 12 L/min		
ネブライザーガス	N <sub>2</sub> 55 psi		
キャピラリー電圧	3,000 V		

分の分析を行った。試料調製及び分析手順は、既報<sup>1),4)</sup>に準じ、GCのスプリット比を1:10、カラム流量を1.2 mL/minとした。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 高灰分粉発酵種の特性

作製した高灰分粉発酵種と、比較のため同時に作製した強力粉を用いた発酵種の外観を図2に示した。高灰分粉発酵種は、やや赤みがかかった色調で、酸臭を伴う風味を有していた。

次に、作製した発酵種の pH と微生物試験の結果を表3に示した。種継回数が10回以降で pH や微生物の変動が小さくなり、安定した発酵種を得ることができた。強力粉発酵種と比べ、高灰分粉発酵種は乳酸菌数が約10倍多かった。高灰分粉の使用により遊離アミノ酸が増加したため、乳酸菌が生育しやすい発酵種であると考察した。

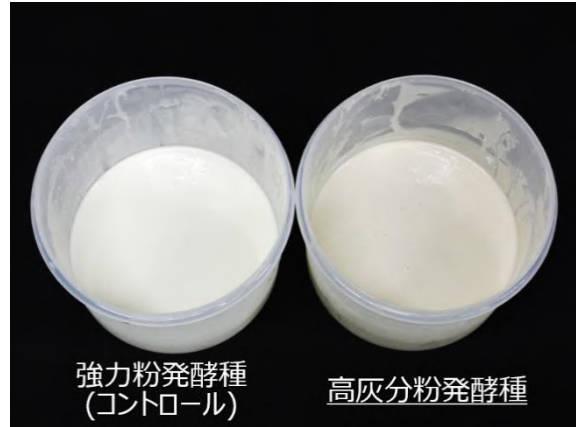


図 2 作製した発酵種の外観

表 3 発酵種の特性 (平均)

	強力粉発酵種 (コントロール)	高灰分粉 発酵種
pH	3.8	3.9
一般生菌数 [CFU/g]	< 3×10 <sup>2</sup>	< 3×10 <sup>2</sup>
乳酸菌数 [CFU/g]	5.3×10 <sup>8</sup>	5.5×10 <sup>9</sup>
酵母数 [CFU/g]	3.1×10 <sup>7</sup>	1.8×10 <sup>7</sup>

#### 3.2 高灰分粉発酵種配合パンの呈味成分

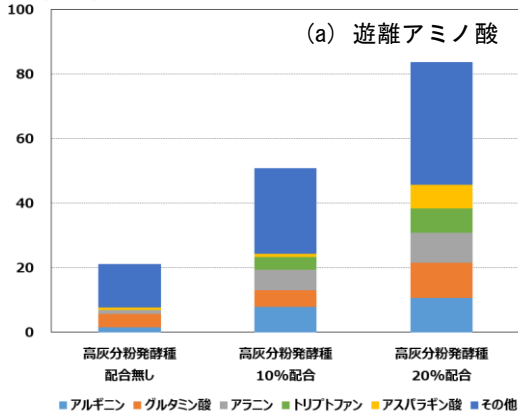
高灰分粉発酵種配合無し、高灰分粉発酵種10%配合、20%配合の三種類の試験パンについて、遊離アミノ酸、有機酸、遊離糖の分析結果を図3に示した。

高灰分粉発酵種を配合することで、遊離アミノ酸含有量が総量で2.4倍～4.0倍に向上、有機酸含有量が総量で3.1倍～4.3倍に向上することが明らかになった。一方、遊離糖含有量は総量で半分程度に低下することが分かった。これは、主にマルトース、イソマルトースの減少によるものである。これらの減少は、でんぷんを分解するアミラーゼの作用が酸により阻害されたためであると考えられた。本研究で用いたハード系のパンでは問題ないが、食パンや菓子パンに使用する際には糖や発酵種の配合量の調整が必要であると考えられた。

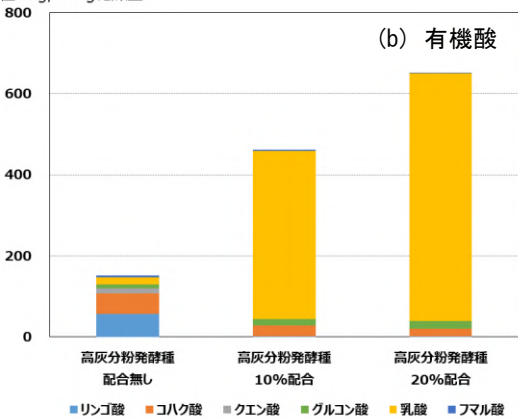
#### 3.3 高灰分粉発酵種配合パンの揮発性成分

高灰分粉発酵種配合無しと、高灰分粉発酵種20%配合パンのGC/MSによる全イオン電流(TIC)クロマトグラムを図4に示した。

含有量  
単位:mg/100g乾燥重



含有量  
単位:mg/100g乾燥重



含有量  
単位:mg/100g乾燥重

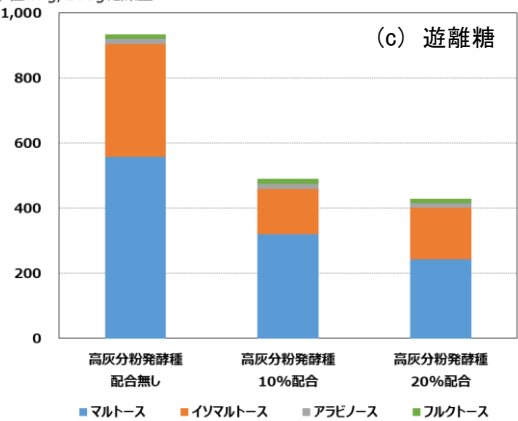
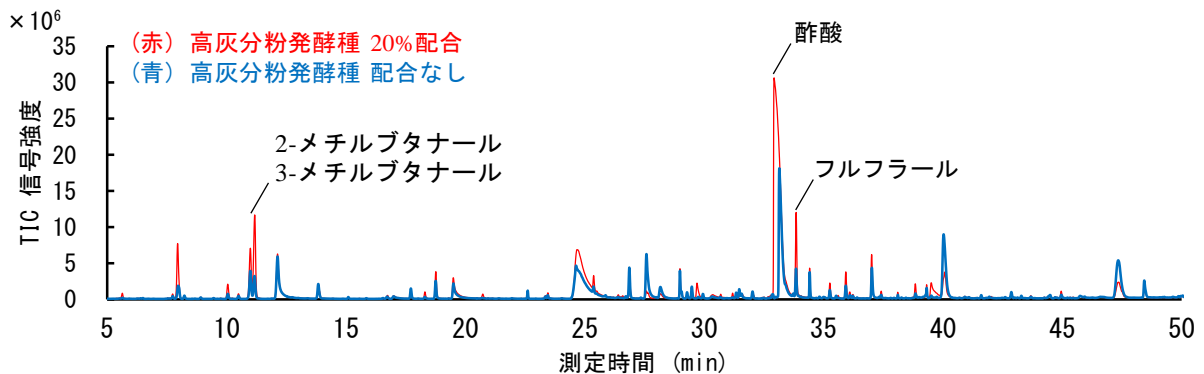


図3 発酵種配合パンの呈味成分分析結果



高灰分粉発酵種の配合に伴い、発酵種由来の酢酸や、焼成時の加熱により生じたアーモンド香のフルフラール、麦芽香の2-メチルブタナールや3-メチルブタナールなどのピークが大きくなった。発酵種の配合によってパン生地中の遊離アミノ酸や有機酸などの成分が多くなり、焼成時の加熱で生じる揮発性成分が増加し、その結果としてパンの風味が向上していると考えられた。

#### 4 まとめ

国内産小麦を使用したパン製品の風味向上を目的とした高灰分粉の利用技術を確認するため、高灰分粉で発酵種を作製し、これを配合した焼成パンの呈味成分を確認するとともに、揮発性成分分析を実施した。

高灰分粉発酵種を配合することで、焼成パン中の遊離アミノ酸や有機酸の含有量が向上することが分かった。また、揮発性成分分析より、風味強化に繋がる香気成分の増加を確認することができ、高灰分粉発酵種配合パンで風味を向上させることができると考えられた。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、原料の国産小麦パン用粉及び高灰分粉をご提供並びに製パン試験にご協力いただいた星野物産株式会社に感謝いたします。また発酵種の元種をご提供いただいた株式会社愛工舎製作所に感謝いたします。

客員研究員として御指導いただきました、帝京平成大学の前田竜郎教授に感謝の意を表します。



参考文献

- 1) 仲島日出男, 原田雅典, 海野まりえ, 成澤朋之, 常見崇史: 未利用小麦ストリーム粉の活用による国産小麦パンの風味向上, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **19**, (2021) 15
- 2) 藤本章人, 井藤隆之, 井村聡明: 伝統的パン種のおいしさと微生物の関わりについて, 生物工学, **90**, (2012) 329
- 3) 仲島日出男, 成澤朋之: 食品中の多成分同時検出技術の確立, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **16**, (2018) 304
- 4) 仲島日出男, 成澤朋之, 常見崇史, 富永達矢: 麺製品の高付加価値化に向けた味・香り向上技術の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **17**, (2019) 22

## リチウム金属二次電池の開発

栗原英紀\*

## Development of Lithium Metal Rechargeable Batteries

KURIHARA Hideki\*

## 抄録

本研究は、リチウム金属二次電池を実現するために、高い容量維持率の再現性向上、高温耐性の向上、高容量正極の適用を検討した。フッ化マグネシウム添加電解液を用いることにより高い容量維持率 (95%/50 サイクル) を再現することができた。高沸点溶媒を添加することにより高温 (60 °C) で高い容量維持率 (95% / 50 サイクル) が得られた。また、Li 金属の負荷を増大 (3 倍) しても高い容量維持率 (95 % / 50 サイクル) が得られた。

キーワード：リチウム金属二次電池，フッ化マグネシウム，有機被膜

## 1 はじめに

リチウム (Li) 金属は最も高いエネルギー密度 (3860 mAhg<sup>-1</sup>) を有する材料である。しかし、これを用いたLi金属二次電池は容量維持率が低く、さらに、安全性に課題があった。この原因は充電時にLi金属がデンドライト状に析出することにある。この析出したLiが電極から脱落すると、容量維持率の低下につながる。また、さらにLiが成長して正負極間の短絡が生じると、過充電、発火につながる。

近年、カーボンニュートラル、電気自動車の高性能化から電池の高エネルギー密度化が求められている。このため、Li金属二次電池が注目され、種々のデンドライト成長の解決方法が検討されてきた<sup>1)~4)</sup>。その中の1つに、Liをマグネシウム (Mg) と合金化する方法が報告されている<sup>5)</sup>。ただし、Mgが不動態化して、サイクル劣化することが課題であった<sup>6)</sup>。我々は、Mg蓄電池の開発において、Mgの不動態化を抑制する方法について検討してきた<sup>7)</sup>。その中で、環状カーボネートがMgの不動態化の原因の1つであることを見出した。そして、令和2年度の先端産業創造プロジェクト/次世代蓄電池の開発の中

で、マグネシウム塩 (酸化マグネシウム : MgO) を添加した鎖状カーボネートのみからなる電解液を用いることにより、容量維持率が著しく増大する結果を得た (容量維持率97%/100サイクル)<sup>8)</sup>。

しかしながら、次の3つの課題が残されていた。1) 再現性が60%程度で、試作した電池が必ずしも高い容量維持率を発揮できるわけではなかった。2) Li金属二次電池は、Liイオン電池に比べて、原理的に高温耐性が高いと想定される。しかしながら、これまでは低沸点溶媒 (ジメチルカーボネート : DMC 沸点 : 90°C) を用いた評価のみであり、高温耐性を検討していなかった。3) Li金属は、Liイオン電池負極 (グラファイト : 360 mAhg<sup>-1</sup>) の10倍の容量を有する。このため、この性能を活かすには正負極のマッチングが必要になり、Li金属の負荷増大時の安定性が課題となる。本研究は、この3つの課題を解決してリチウム金属二次電池を実現することを目的とする。

\* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

## 2 実験方法

### 2.1 再現性の向上

MgO 添加電解液は懸濁状態であるため、Li 金属上への分散が不均一となる可能性が考えられる。それに対して、フッ化マグネシウム (MgF<sub>2</sub>) はカーボネート溶媒に溶解することが判明した (図 1)。そこで、MgO に代えて MgF<sub>2</sub> を添加した電解液を検討した<sup>9)</sup>。負極に Li 金属箔、正極にコバルト酸リチウム (LCO) を塗工したアルミニウム (Al) 箔電極 (10 mg cm<sup>-2</sup>)、セパレーターに不織布セパレーター、電解液に MgF<sub>2</sub> を添加した電解液 : 1.0 M LiPF<sub>6</sub> / EC-DMC (1: 10) + 0.6 wt% MgF<sub>2</sub>; EC : エチレンカーボネートを用いて電池を構成し、充放電試験 (25°C、0.2 C (5 時間充放電)) により評価した。また、充放電後の Li 金属表面の分析をレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法 (LA-ICP-MS) により行った。

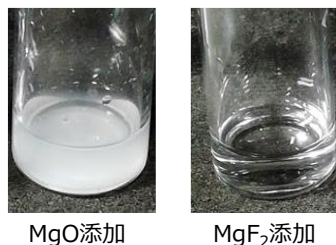


図 1 Mg 塩添加電解液の様子

### 2.2 高温耐性の向上

高沸点溶媒 (プロピレンカーボネート : PC 沸点 : 242°C) を添加した電解液 : 1.0 M LiPF<sub>6</sub> / PC-DMC (3: 7) + 0.6 wt% MgF<sub>2</sub> を用いて電池を構成し、充放電試験 (60°C、0.2 C) により評価した。

### 2.3 正負極マッチング

正極に LCO を厚塗り塗工した Al 箔電極 (30 mg cm<sup>-2</sup>)<sup>10)</sup> を用いて電池を構成し、充放電試験 (25°C、0.2 C) により評価した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 再現性の向上

MgF<sub>2</sub> 添加電解液を用いた場合の 25°Cでの充放電曲線と容量維持率の再現性を図 2 に示す。95 %

/50 サイクルの高い容量維持率が再現された。また、充放電後の Li 金属表面の元素組成を表 1 に示す。MgF<sub>2</sub> 添加電解液を用いた場合は、汎用電解液を用いた場合に比べて、Mg の割合が増大し、カーボンの割合が低減した。この結果は、Mg に起因する無機被膜が増大し、有機被膜が低減したことを示唆している。図 2 の安定した充放電挙動は、有機被膜の低減により Li イオンの被膜透過抵抗が減少し、 dendrite 成長が抑制されたためであると推察する<sup>9)</sup>。

### 3.2 高温耐性の向上

PC および MgF<sub>2</sub> を添加した電解液を用いた場合の 60°Cでの充放電曲線を図 3 に示す。97 % / 50 サイクルの高い容量維持率が得られた。この結果から、MgF<sub>2</sub> 添加電解液に高沸点溶媒を添加することにより高温耐性が向上することが示唆された。

### 3.3 正負極マッチング

厚塗り LCO 電極 (30 mg cm<sup>-2</sup>) および MgF<sub>2</sub> を添加した電解液を用いた場合の 25°Cでの充放電曲線を図 4 に示す。97 % / 50 サイクルの高い容量維持率が得られた。この結果は、正極容量を 3 倍にした深い充放電でも、すなわち、Li 金属の負荷を増大 (3 倍) しても安定して充放電することを示唆している。

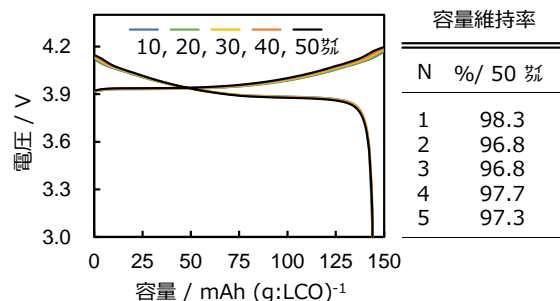


図 2 MgF<sub>2</sub> 添加電解液を用いた場合の 25°C、0.2 C での充放電曲線と容量維持率 ; MgF<sub>2</sub> 添加電解液 : 1.0M LiPF<sub>6</sub> / EC-DMC (1: 10) + 0.6wt% MgF<sub>2</sub>

表1 充電後のLi金属表面の元素組成

電解液	元素組成/ Mass%			
	Li	Mg	P	C
汎用電解液: 1M LiPF <sub>6</sub> / EC:DMC (1:2)	61	-	4.8	11.1
MgF <sub>2</sub> 添加電解液: 1M LiPF <sub>6</sub> / EC:DMC (1:10) + 0.6wt% MgF <sub>2</sub>	47	<b>47</b>	2.6	<b>0.5</b>

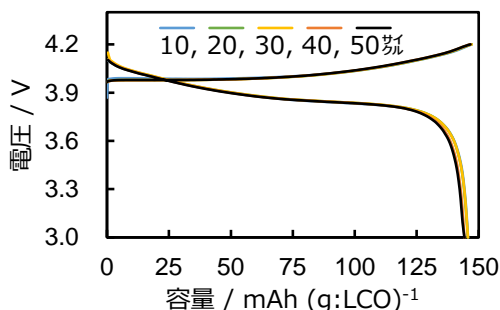


図3 PCおよびMgF<sub>2</sub>を添加した電解液を用いた場合の60°C、0.2 Cでの充放電曲線；  
PCおよびMgF<sub>2</sub>添加電解液：1.0M LiPF<sub>6</sub> / PC-DMC (3:7) + 0.6wt% MgF<sub>2</sub>

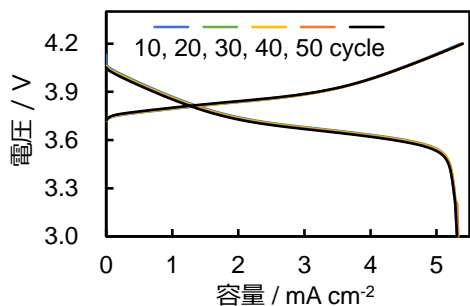


図4 厚塗りLCO電極 (30 mg cm<sup>-2</sup>) およびMgF<sub>2</sub>添加電解液を用いた場合の25°C、0.2 Cでの充放電曲線； MgF<sub>2</sub>添加電解液：1.0 M LiPF<sub>6</sub> / EC-DMC (1:10) + 0.6 wt% MgF<sub>2</sub>

#### 4 まとめ

本研究は、リチウム金属二次電池を実現するために、  
(1) 容量維持率の再現性向上、(2) 高温耐性の向上、  
(3) 高容量正極の適用を検討した。その結果、以下の結果を得た。

(1) フッ化マグネシウム添加電解液を用いることにより高い容量維持率 (95%/50 サイクル) を再現することができた。

(2) 高沸点溶媒を添加することにより高温 (60°C) で

高い容量維持率 (95%/50 サイクル以上) が得られた。

(3) Li金属の負荷を増大 (3倍) しても高い容量維持率 (95%/50 サイクル以上) が得られた。

#### 参考文献

- 1) C.Suna, X. Huang, J. Jin, Y. Lu, Q. Wang, J. Yang, Z. Wen, “An ion-conductive Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-based composite protective layer for lithium metal anode in lithium-sulfur batteries”, *J. Power Sources*, **377**, 36-43 (2018).
- 2) A. Benítez, D. D. Lecce, Á. Caballero, J. Morales, E. R. Castellón, J. Hassoun, “Lithium sulfur battery exploiting material design and electrolyte chemistry: 3D graphene framework and diglyme solution”, *J. Power Sources* **397**, 102-112 (2018).
- 3) 特開2011-60539.
- 4) 特願2018-073817.
- 5) Z. Shia, M. Liua, D. Naikb, J. L. Gole, “Electrochemical properties of Li±Mg alloy electrodes for lithium batteries”, *J. Power Sources* **92**, 70-80 (2001).
- 6) M.Shimizu, M. Umekia and S. Arai, “Suppressing the effect of lithium dendritic growth by the addition of magnesium bis (trifluoromethanesulfonyl)-amide”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 1127-1133 (2018).
- 7) 栗原英紀、稲本将史、本多敦、新井善行、“マグネシウム合金負極に及ぼす無水マレイン酸溶液の影響”, 第60回電池討論会要旨集, 3C15.
- 8) 栗原英紀、小笠博司、“マグネシウム塩添加鎖状カーボネート電解液によるリチウム金属電池のサイクル性能向上”, 第61回電池討論会要旨集, 2C03.
- 9) 栗原英紀、小笠博司、“フッ化マグネシウム添加によるリチウム金属負極のサイクル特性向上”, 第62回電池討論会要旨集, 2B04.
- 10) サポイン成果報告書「電池の大容量化、充放

電速度の高速化及び高サイクル特性並びに  
低コスト化を目的とした、アルミニウム繊維  
を集電体として用いた革新的リチウムイオ  
ン電池の開発」 (平成 28 年～30 年) .



## リチウムイオンキャパシタの高性能化

栗原英紀\*

## Improving the Performance of Lithium-ion Capacitors

KURIHARA Hideki\*

## 抄録

有機被膜の形成を抑制するフッ化マグネシウム添加電解液を用いて、リチウムイオンキャパシタの高エネルギー密度化と高温耐性の向上を検討した。電圧範囲 1.0 V - 4.0 V、35°C では高い容量維持率とクーロン効率が得られた。電圧範囲 2.2 V - 3.8 V、60°C では高い容量維持率とクーロン効率が得られた。電圧範囲 1.0 V - 4.0 V、60°C ではサイクルとともに容量が低下した。この原因は活性炭に吸着する水の影響であると推察される。

キーワード：リチウムイオンキャパシタ，フッ化マグネシウム，有機被膜

## 1 はじめに

近年、持続可能社会の実現 (SDGs) から、カーボンニュートラル、自然エネルギーの利用が叫ばれている。太陽電池等の自然エネルギーを利用した発電は天候等により発電量が左右される。このエネルギーを有効に活用するには、リチウムイオン電池 (LiB) 等の蓄電デバイスを併設する必要がある。

しかしながら、両デバイスを一体成型するには以下の課題があるため実現していない。課題の1つが、電流マッチングによる損失が大きいことである。太陽電池 (電圧: 0.6 V、電流: 30 mA cm<sup>2</sup>) は、民生用LiB (電圧: 3.7 V、電流: 1.5 mA cm<sup>2</sup>) に比べて、高電流型のデバイスであるためである。一方、太陽電池に追従できる高電流型の蓄電デバイスにリチウムイオンキャパシタ (LiC) がある。ただし、LiCはLiBに比べてエネルギー密度が低いことから普及が進んでいない<sup>1)~4)</sup>。もう1つの課題が太陽電池の直射日光照射下では高温に弱いLiBが著しく劣化することである。LiCも同様の課題を有している。

そこで、本研究では、LiCの高エネルギー密度化と高温耐性の向上を検討した。

## 2 実験方法

## 2.1 高エネルギー密度化

LiCを高エネルギー密度化する方法の1つに、使用電圧範囲の拡大が考えられる (図1)<sup>4)</sup>。低い電圧まで使用できない理由は、低電圧 (2.2 V) まで操作すると負極に形成される有機被膜が正極にも形成され、劣化するためである<sup>4)</sup>。そこで、有機被膜が形成されなくても安定な無機被膜が形成されることにより負極における電解液の分解抑制が期待されるフッ化マグネシウム (MgF<sub>2</sub>) の電解液への添加を検討した<sup>5),6)</sup>。負極に球状黒鉛を塗工した銅箔電極、正極に活性炭を塗工したアルミニウム箔電極、セパレーターに多孔性シート状セパレーター、電解液に MgF<sub>2</sub> 添加電解液: 1.0 M LiPF<sub>6</sub> / EC-DMC (1:10) + 0.6wt% MgF<sub>2</sub>; EC: エチレンカーボネート、DMC: ジメチルカーボネートを用いて電池を構成し、充放電試験 (35°C、10 mA cm<sup>2</sup>) により評価した。電圧範囲は拡大可能性を検証するため、1.0 V - 4.0 V の範囲で行った。

\* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

## 2.2 高温耐性の向上

LiC および LiB が高温で劣化する原因の1つは、負極に形成される有機被膜が溶解して、負極の電位で生じる電解液の分解が止まらないためである。そこで、有機被膜が形成されなくても電解液の分解抑制が期待できる MgF<sub>2</sub> 添加電解液の適用を検討した。実験は 60°C 恒温槽内で、2.1 高エネルギー密度化と同様の条件で行った。

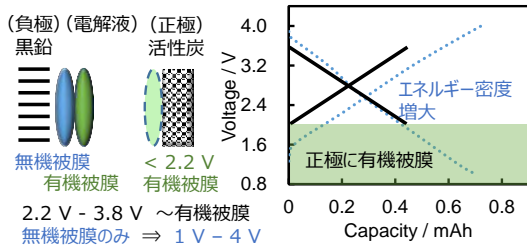


図1 LiCの構成と電圧範囲拡大によるエネルギー密度増大

## 3 結果及び考察

### 3.1 高エネルギー密度化

電圧範囲 1.0 V - 4.0 V、35°Cでの充放電容量のサイクル変化を図2に示す。汎用電解液では、20 サイクルから容量が低下し、かつ、クーロン効率（充電容量に対する放電容量）が低下した。それに対して、MgF<sub>2</sub> 添加電解液は 50 サイクルまで容量が低下せず、クーロン効率はほぼ 100 %であった。この結果から、MgF<sub>2</sub> 添加電解液を用いることにより LiC の使用電圧範囲の拡大、すなわち、エネルギー密度の増大が可能となることが示唆された。

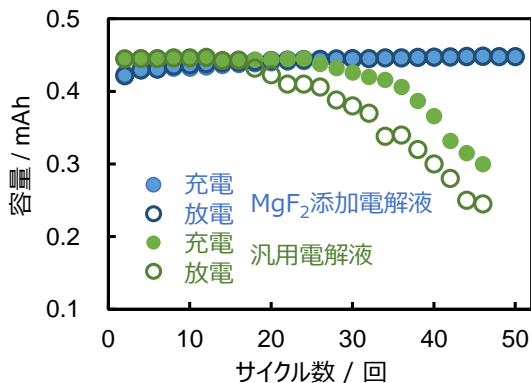


図2 充放電容量のサイクル変化 (1.0V-4.0V、35°C) ;

MgF<sub>2</sub> 添加電解液 : 1.0 M LiPF<sub>6</sub> / EC-DMC (1:10) + 0.6wt% MgF<sub>2</sub>、汎用電解液 : 1.0M LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC (1:2)

### 3.2 高温耐性の向上

電圧範囲 2.2 V - 3.8 V、60°Cでの充放電容量のサイクル変化を図3に示す。汎用電解液では、30 サイクルから容量が低下し、かつ、クーロン効率（充電容量に対する放電容量）が低下した。それに対して、MgF<sub>2</sub> 添加電解液は 50 サイクルまで容量が低下せず、クーロン効率はほぼ 100 %であった。この結果から、MgF<sub>2</sub> 添加電解液を用いることにより LiC の高温耐性が向上することが示唆された。

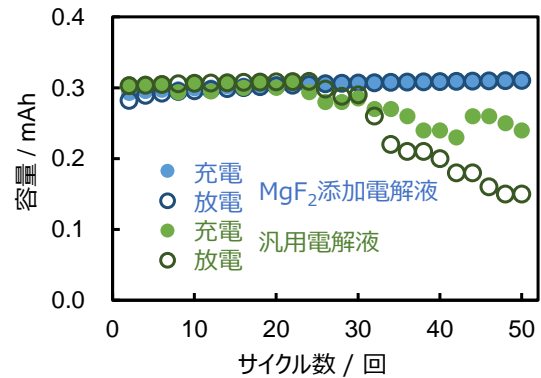


図3 充放電容量のサイクル変化 (2.2 V-3.8 V、60°C) ;

MgF<sub>2</sub> 添加電解液 : 1.0M LiPF<sub>6</sub> / EC-DMC (1:10) + 0.6wt% MgF<sub>2</sub>、汎用電解液 : 1.0M LiPF<sub>6</sub> / EC-DMC (1:2)

### 3.3 高エネルギー密度化および高温耐性の向上

MgF<sub>2</sub> 添加電解液を用いた場合の電圧範囲 1.0 V - 4.0 V、60°Cでの充放電容量のサイクル変化を図4に示す。サイクルとともに容量が低下する結果が得られた。MgF<sub>2</sub> 添加電解液を用いるだけでは、高エネルギー密度化と高温耐性の向上を同時に達成することはできなかった。

ここで、活性炭を 400°C 焼成後、大気非暴露で製造した電極を用いると、この容量低下は起こらないことが確認されている。このことから、容量

低下の原因は活性炭に吸着した水の分解によると考えられる。しかしながら、電極製造後はバインダーの劣化等により、130°C以上で焼成することができない。したがって、活性炭電極の完全脱水は実用的ではない。水による劣化の対策は今後の課題とする。

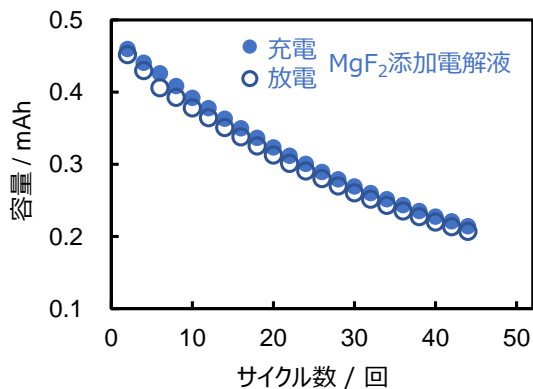


図4 充放電容量のサイクル変化

(1.0V-4.0V、60°C) ;

MgF<sub>2</sub>添加電解液 : 1.0 M LiPF<sub>6</sub> / EC-DMC (1 : 1 0)  
+ 0.6wt% MgF<sub>2</sub>

#### 4 まとめ

MgF<sub>2</sub>添加電解液を用いることにより LiC の高エネルギー密度化および高温耐性の向上を検討した。

##### (1) 高エネルギー密度化

電圧範囲 1.0 V - 4.0 V、35°Cで 50 サイクルまで容量が低下せず、クーロン効率 は 100 % を達成した。

##### (2) 高温耐性の向上

電圧範囲 2.2 V - 3.8 V、60°Cで 50 サイクルまで容量が低下せず、クーロン効率 は 100 % を達成した。

##### (3) 高エネルギー密度化および高温耐性の向上

電圧範囲 1.0 V - 4.0 V、60°Cではサイクルとともに容量が低下した。この原因は活性炭に吸着する水の影響と推察する。

#### 参考文献

1) Q. Li, X. Zuo, J. Liu, X. Xiao, D. Shu, J. Nan, "The preparation and properties of a novel

electrolyte of electrochemical double layer capacitors based on LiPF<sub>6</sub> and acetamide", *Electrochim. Acta*, **58**, 330 - 335 (2011).

- 2) W. S. Vincent Lee, X. Huang, T. L. Tan, and J. M. Xue, "Low Li<sup>+</sup> Insertion Barrier Carbon for High Energy Efficient Lithium-ion Capacitor", *ACS Appl. Mat. Int.* **10** (2), 1690-1700 (2018).
- 3) C. Liu, X. Zhang, K. Wang, X. Sun, Y. Ma, "High-power lithium-ion hybrid supercapacitor enabled by holey carbon nanolayers with targeted porosity", *J. Power. Sources*, **400**, 468-477 (2018).
- 4) B. Liu, L. Zhu, E. Han and H. Xu, "High Voltage Li-Ion Capacitors in a Fluoro-Ether Based Electrolyte System", *J. Electro. Mat.*, **47**, 5118-5121 (2018).
- 5) 栗原英紀, 小笠博司, "マグネシウム塩添加鎖状カーボネート電解液によるリチウム金属電池のサイクル性能向上", 第61回電池討論会要旨集, 2C03.
- 6) 栗原英紀, 小笠博司, "フッ化マグネシウム添加によるリチウム金属負極のサイクル特性向上", 第62回電池討論会要旨集, 2B04.

## 新炭素系ナノ材料を用いたPEFC用電極の開発

稲本将史\* 荻野倭子\* 白石美佳\*\*\*<sup>1</sup> 蒲生西谷美香\*\*\*<sup>2</sup>

### Development of Electrodes for PEFC Using New Carbon-based Nanomaterials

INAMOTO Masashi\*, OGINO Wako\*, SHIRAISHI Mika\*\*\*<sup>1</sup>, NISHITANI-GAMO Mikka\*\*\*<sup>2</sup>

抄録

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は水素を活用したエネルギー循環社会の中心的な発電装置として期待されているが、中でも PEFC の触媒及び電極の開発が最重要課題となっている。PEFC 用の新規な電極の提案に向けて、繊維状ナノ炭素材料 (マリモカーボン) を担体材料に用いることを検討した。マリモカーボンへの白金担持に関する検討とその電気化学特性評価を行ったところ、以下の結論を得た。(1)マリモカーボン形成時に Cu を添加することによるマリモカーボン形成制御の可能性がみえた(2)白金担持率の制御の可能性がみえた(3)Ni<sub>8</sub>Cu<sub>2</sub> が高い触媒性能を示した。

キーワード：PEFC，白金触媒用担体，マリモカーボン，繊維状ナノ炭素材料

### 1 はじめに

地球温暖化や環境汚染問題の対策として化石燃料から再生可能エネルギーへの転換が求められており、中でも水素を活用したエネルギー循環 (水素循環型社会) は二酸化炭素排出量を大きく低減できると考えられている。固体高分子形燃料電池 (PEFC) はその水素循環型社会の根幹の発電装置として期待される<sup>1)</sup>。

燃料電池は水素と酸素の電気化学反応から発電する装置である。電解質の違いから大きく4種類に分けられるが、その中でPEFCは高いエネルギー効率、水だけの排出 (クリーンエネルギー)、小型化可能といった特徴を有する。現状のPEFCの主な用途は家庭用コージェネレーションシステムへの組み込みと自動車の駆動源である。家庭用コージェネレーションシステムの普及は順調であり、燃料電池車 (FCV) の普及も徐々に始まっている。また、県内で燃料電池バスの運用も開始された<sup>2)</sup>。

PEFCは高出力化と低コスト化が求められており、それには触媒及び電極の開発が最重要課題として挙げられる。電極を形成する炭素担体は白金量の低減や表面積、利用率に影響するため、PEFCの性能を左右する<sup>3)</sup>。蒲生らが開発してきた繊維状ナノ炭素材料 (以下マリモカーボン) は、ナノメートルオーダーのグラフェン構造が制御されてできた繊維状ナノ炭素がダイヤモンド微粒子を中心に無数に成長し、ミクロンオーダーの二次粒子を構成してできたナノ炭素材料である<sup>4,5)</sup>。ナノ炭素材料でありながら、カーボンナノチューブやカーボンブラックとは異なり、飛散しづらく取り扱いが容易で操作性に優れ、そのため他の材料との複合化も容易な特徴を有する。さらに、オールカーボン材料のため軽量で、ナノ構造による高比表面積、導電性および熱伝導性を有する機能性材料である。この形状と特性がPEFCの白金触媒の担体に適応できると考えられる<sup>6)</sup>。

我々はPEFCの高出力化・低コスト化を解決するために、マリモカーボンを活用した新規なPEFC用電極の開発を目標としている。本報告では、その前段階としてマリ

\* 化学技術担当

\*\*\*<sup>1</sup> 東洋大学大学院 理工学研究科 応用化学専攻

\*\*\*<sup>2</sup> 東洋大学 理工学部 応用化学科

モカーボンを担体に用いた場合の触媒活性について検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 マリモカーボンへの白金担持

マリモカーボンの原料は2種類用意した。いずれも酸化ダイヤモンドを主成分とし、5wt%のニッケルを加えたもの(Ni10)と、4wt%ニッケル-1wt%銅を加えたもの(Ni8Cu2)とした。管状炉を用いて、反応ガスをメタン、温度を590~600°C、反応時間は3時間でマリモカーボンを形成した。

水酸化ナトリウム水溶液にマリモカーボンを添加して5分間の超音波分散を行った。クエン酸とヘキサクロロ白金酸を加えて5分間の超音波分散を行った後に、水素化ホウ素ナトリウムを添加し、5分間の超音波分散を行った。その後、遠心分離して80°Cで乾燥して、マリモカーボンにPtを担持した触媒を得た。本実験操作は馬場らの報告を参考にした<sup>7)</sup>。

### 2.2 白金担持マリモカーボンの電気化学測定

触媒 10 mg と、水：プロパノール(19:6) 溶液 800 $\mu$ l と、5wt%ナフィオン分散液(シグマアルドリッチ社製) 32 $\mu$ l をスクリー管瓶に加え、15分間超音波分散を行ってスラリーを作製した。得られたスラリーを白金リング付きグラスカーボン電極( $\phi$ 5mm)に5.04 $\mu$ lを複数回に分けて塗布し、常温、窒素雰囲気中で15分間乾燥したものを電極とした。

各触媒の酸素還元活性評価は、回転リングディスク電極装置(北斗電工社製)を用いて行った。参照極にはカロメル電極(SCE)、対極には白金ワイヤーを用いた。0.1M 過塩素酸水溶液に窒素ガスを15分間バブリングしてサイクリックボルタンメトリー(CV)測定した。はじめに、電極回転速度500rpm、掃引速度50mV/s、掃引範囲-0.05V~0.85Vで10サイクル掃引して電極表面を活性化した。その後、掃引速度10mV/sで掃引してブランクとした。続けて酸素ガスを15分間バブリン

グして同様にCV測定した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 マリモカーボンへの白金担持

図1にはマリモカーボン形成後のSEM像を示した。Ni10は触媒を末端に1本の繊維が成長した。触媒粒子を末端に炭素繊維が成長することが分かっている。繊維の径は80nm程度であり、その繊維が絡まった状態であった。Cuを添加することにより、触媒から4~5本の繊維が成長した。マリモカーボンの形成時にNi触媒だけでなくCu触媒も添加することによって、触媒から成長する炭素繊維の数が増えた。

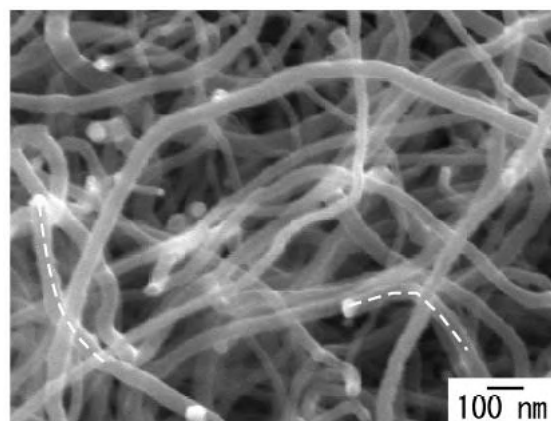


図1 SEM像(Ni10)<sup>8)</sup>

図2はマリモカーボンに白金担持の操作後の炭素繊維表面のTEM像を示した。図2(a)は超音波分散無しのときの炭素繊維表面を示した。炭素材料の表面に白金粒子(黒色の粒子)が付着している様子がみられた。白金粒子は凝集している部分(中央付近)や全く付着していない部分(左側)がみられた。図2(b)及び(c)はNi10及びNi8Cu2の超音波分散したときの炭素繊維表面のTEM像を示した。これらは炭素繊維表面に白金粒子が分散していた。炭素繊維表面に白金粒子を分散させることに超音波分散が効果的であると考えられる。



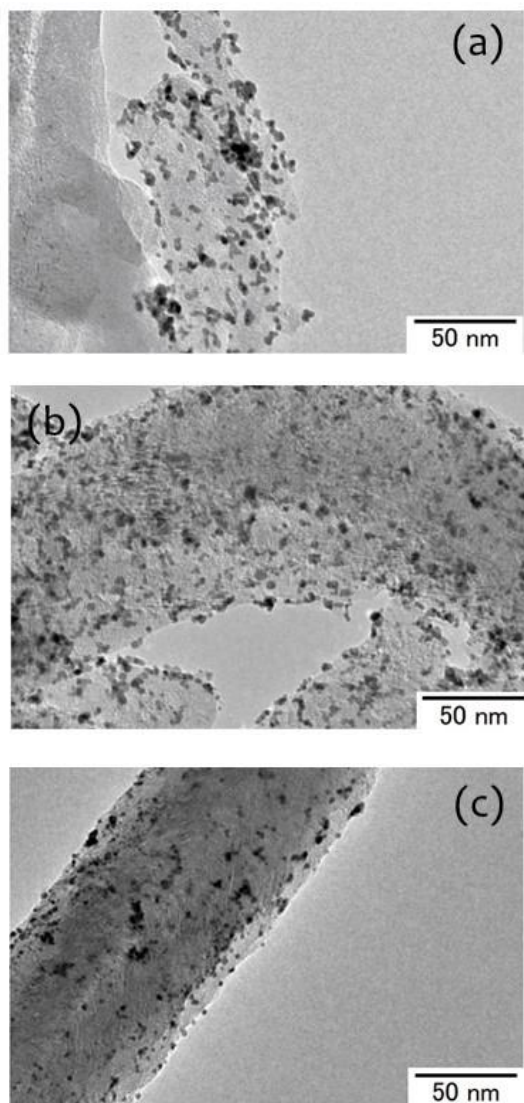


図2 TEM像(a)Ni8Cu2(超音波分散無し)(b)Ni10(超音波分散5min)、(c)Ni8Cu2(超音波分散5min)

### 3.2 白金担持マリモカーボンの電気化学測定

図3は-0.4V~0.4Vで負電位方向へ走査したサイクリックボルタモグラムを示した。このボルタモグラムは酸素ガス通気下のサイクリックボルタモグラムから窒素ガス通気下のサイクリックボルタモグラムを引いた値を示した。Ni10とNi8Cu2を比較すると、Ni8Cu2の方が高電位から還元電流が流れ始め、同等の電流密度で一定値を示した。サイクリックボルタンメトリーでは還元反応速度が還元ピークに影響することが知られており、反応速度が低いと還元電位が負電位側へシフトしていくことが知られている<sup>9)</sup>。測定結果からNi8Cu2

の方がNi10よりも還元反応速度が速く、酸素還元活性が高いことが分かった。また、還元反応開始後に曲線が低下する傾きもNi8Cu2の方が大きくなった。白金触媒の表面状態が異なることによって酸素還元過程の中間反応が異なることや、担体表面の状態が異なることによる抵抗の違いなど、還元反応速度に差異が現れる要因はいくつか考えられる。本実験のサイクリックボルタモグラムだけでこれらの要因を解明することは困難であり、1つずつ検討していき報告したい。

回転ディスクを用いた測定法において、電流密度の値は電極面積と回転数と測定環境に起因して収束する。どちらも-3.8V付近に収束したが、それらは触媒としての性能差ではなく、測定条件に大きく影響されて近い値に収束していった。

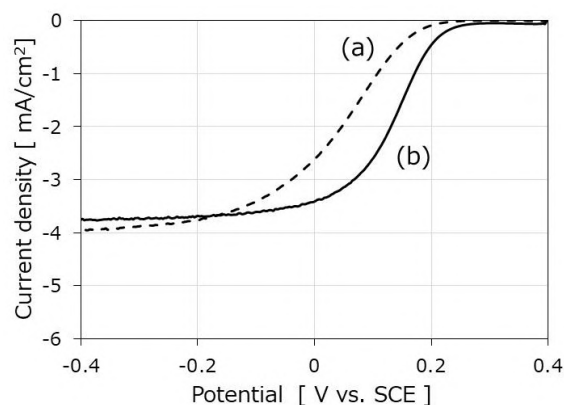


図3 電気化学測定結果(a)Ni10、(b)Ni8Cu2

### 4 まとめ

マリモカーボンへの白金担持に関する検討と白金担持マリモカーボンの電気化学的評価を行ったところ以下の結論を得た。

- (1) Cu添加によるマリモカーボン制御の可能性がみえた。
- (2) 白金担持率の制御の可能性がみえた。
- (3) Ni8Cu2が高い触媒性能を示した。

Cuを添加することによってマリモカーボンの形成や表面の状態が変化させて触媒性能が向上する結果は得られたが、その原理はまだ明らかにできていない。その原理解明を進めることで更なる触媒性能向上にもつながると考えられる。

また、本実験結果からマリモカーボンには既存の炭素担体に替わる可能性を有していることがわかった。マリモカーボンは電極を作製したときにその構造的な特徴が活かされる。今後、マリモカーボンを用いた新規な電極を作製し、その発電特性の評価も合わせて報告したい。

Catalyst, INTERFINISH2020, P-G2-008

- 9) 岡島武義, チュートリアル電気化学測定法 ; 第4回電気化学測定法の基礎 (1), *Electrochemistry*, **81**, 1 (2013) 665

#### 参考文献

- 1) 村田誠, 固体高分子形燃料電池用ガス拡散層『SIGRACET HyAmp』の開発, 日本機械学会, **12**, 111 (2008) 56
- 2) 埼玉県 HP, <https://www.pref.saitama.lg.jp/a0503/energy/suiso/fcbus.html>
- 3) 塩山洋, 安田和明, 固体高分子形燃料電池用電極触媒のための炭素材料, *炭素*, **210** (2003) 236
- 4) Kiyoharu Nakagawa, Hirokazu Oda, Akira Yamashita, Masahiro Okamoto, Yoichi Sato, A novel spherical carbon, *Journal of Materials Science*, **44**, 1 (2008) 221
- 5) Toshihiro Ando, Kiyoharu Nakagawa, Mikka Gamo, Hirokazu Oda, U.S.Patent **11**, 597, 361 (2008)
- 6) Koki Baba, Mikka Nishitani-Gamo, Toshihiro Ando, Mika Eguchi, Durable Marimo-like carbon support for Platinum nanoparticle catalyst in polymer electrolyte fuel cell, *ELECTROCHIMICA ACTA*, **213** (2016) 447
- 7) Koki Baba, Mikka Nishitani-Gamo, Toshihiro Ando, Mika Eguchi, Preparation of catalyst for polymer electrolyte fuel cell using the Marimo-like carbon, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **42**, 2 (2017) 51
- 8) Mika Shiraiishi, Masashi Inamoto, Kiyoharu Nakagawa, Toshihiro Ando, Mikka Nishitani-Gamo, Thin-film Preparation of the Rotating Ring-disk Electrode for Oxygen Reduction Measurements of the Pt/Marimo-like Carbon

## グルテンフリー米粉パンの風味制御技術の確立

仲島日出男\*<sup>1</sup> 海野まりえ\*<sup>1</sup> 原田雅典\*<sup>1</sup> 成澤朋之\*<sup>1</sup>  
常見崇史\*<sup>2</sup> 荒木和樹\*\* 奥西智哉\*\*\*

### Flavor Control of Gluten-free Rice Bread

NAKAJIMA Hideo\*<sup>1</sup>, UMINO Marie\*<sup>1</sup>, HARADA Masanori\*<sup>1</sup>, NARISAWA Tomoyuki\*<sup>1</sup>,  
TSUNEMI Takashi\*<sup>2</sup>, ARAKI Kazuki\*\* , OKUNISHI Tomoya\*\*\*

#### 抄録

米由来原料を活用したグルテンフリー米粉パンの製造技術の普及のため、生産現場で課題となっているチーズやみそ・しょうゆ様の風味の制御技術について検討した。米麴を使用した米粉パンの揮発性成分分析から、チーズやみそ・しょうゆ様の風味の指標化合物を決定した。市販米麴や焼成条件を変更した米粉パンにおけるこれらの化合物量の変動を確認したところ、米麴の選択や焼成条件の調整により、風味の制御が可能であると考えられた。

キーワード：グルテンフリー，米粉パン，香気成分，風味制御

#### 1 はじめに

近年、日本をはじめ世界の多くの国や地域では、小麦粉のグルテンに対して自己免疫反応を引き起こすセリアック病などの小麦アレルギー疾患が増加している。これらの疾患を持つ人は生涯にわたって小麦粉を原料とするパン、麺類、菓子類などを食べることができない。米粉の使用はこれらの患者でも摂取可能なパンを得るために有効な手段となる<sup>1)</sup>。

グルテンフリーパンを膨らませるためには、パン酵母が生成した炭酸ガスなどを保持するため、生地粘度を高めて膜状の生地組織を形成することが必要である<sup>2)</sup>。米粉パンの製造にあたっては、この目的のために食品添加物に指定されている増

粘剤などが使用されるケースが多い。

増粘剤などの食品添加物を使用せずに米粉パンを得る技術として、食品用酵素剤を使用する方法が開発されている<sup>3)</sup>。この方法では、米タンパク質の酵素分解により生成する粘性を持ったペプチドを、パン生地の粘性向上に利用している。

(株)味輝では、酵素剤ではなく、米麴に含まれるプロテアーゼなどの作用により、米由来原料のみを使用して米粉パンを得る技術を開発し、現在、自社製の米麴を使用した米粉パンが販売されている。しかし、生産現場では、米粉パンに使用している自社製造の米麴のロットにより、チーズやみそ・しょうゆ様の風味が強くなりすぎてしまうことがあり、米粉パンの品質の安定化が課題となっている。本研究では、この米粉パンの製造技術の普及のため、米粉パンの風味制御技術について検討した。

\*<sup>1</sup> 食品プロジェクト担当

\*<sup>2</sup> 化学技術担当

\*\* 株式会社味輝

\*\*\* 農研機構食品研究部門

## 2 実験方法

### 2.1 試験製パン

米粉パンの製パンには、みたけ食品工業（株）の米粉パウダー 2 番を使用した。また、表 1 に示した市販の米麴および（株）味輝で米粉パンの製造に使用しているロットの異なる自社製米麴を試験製パンに使用した。

米粉、米麴および水を加えて調整した米粉バターを一晩おき、酵素による分解処理をした。この米粉バターに砂糖、塩およびドライイーストを加えたのち、パン生地をマフィン型に分注した。この型に入れた状態でホイロに入れて 45-60 分発酵後、210℃で 15 分間焼成し、米粉パンを得た。

表 1 使用米麴

市販A	乾燥米麴、甘酒・塩こうじ・みそ用
市販B	乾燥米麴、甘酒・塩こうじ・みそ用
市販C	粉碎米麴、甘酒・塩こうじ用
味輝1	（株）味輝が自社の米粉パンに使用する自社製米麴
味輝2	

### 2.2 揮発性成分分析

焼成後15分間放冷した米粉パンについて、焼成時にマフィン型から露出したパン上面のクラスト部分と、オープンに露出していない中心のクラム部分のそれぞれについて、揮発性成分分析を実施した。

ゲステル製MPS robotic pro オートサンプラー、加熱脱着装置(TDU)及びクールドインジェクションシステム(CIS)を装備した アジレント・テクノロジー製8890 ガスクロマトグラフをホスト側GCとして使用した、5977Bシングル四重極質量分析装置（アジレント・テクノロジー製）から構成されるガスクロマトグラフ室質量分析装置（GC/MS）を分析に使用した。

パンの揮発性成分は Multi-Volatile Method による 2 段階のダイナミックヘッドスペース法（DHS-MVM 法）<sup>4)</sup>により抽出した。1.0g のクラム及びクラスト試料を 20ml スクリューキャップ

付きバイアルに秤量し、揮発性成分分析に供した。DHS-MVM 法による試料抽出及び GC への試料注入条件は既報<sup>5)</sup>と同様の条件により実施した。ホスト側の GC/MS の分析条件を表 2 に示した。

得られたクロマトグラムについて、MassHunter Quantitative Analysis ソフトウェアパッケージ（アジレント・テクノロジー製）中の Unknown Analysis ツールを用いてデコンボリューション処理を行った。その後、NIST17 ライブラリと照合して化合物の推定を行った。

表 2 GC/MS 分析条件

GC	キャリアガス	He
	試料注入	スプリット(1:20)
	カラム	DB-WAX (60m × 0.25mm i.d., 膜厚 0.25μ m)
	カラム流量	1.2ml/min
	カラム温度	40℃ 10分保持→4℃/min昇温 →200℃ 10分保持
MS	インターフェース温度	250℃
	イオン化方法	電子イオン化 (EI)
	イオン源温度	230℃
	質量範囲	m/z 29-350

## 3 結果及び考察

### 3.1 焼成米粉パンの揮発性成分

本研究で評価を行った米粉パンの外観を図 1 に、市販 A 米麴を使用した米粉パンのクラム及びクラストの GC/MS トータルイオンクロマトグラム (TIC) を図 2 に示した。2-メチルプロパノール（イソブタノール）、3-メチルブタノール（イソアミルアルコール）は、清酒にもみられる香り成分であり、酵母によるアルコール発酵により生成する<sup>6)</sup>。ジアセチルおよびアセトインはヨーグルトなどの乳製品でもみられる香り成分であり<sup>7)</sup>、これらの化合物が米麴パンのチーズ様の香りの一



図 1 米粉パンの外観

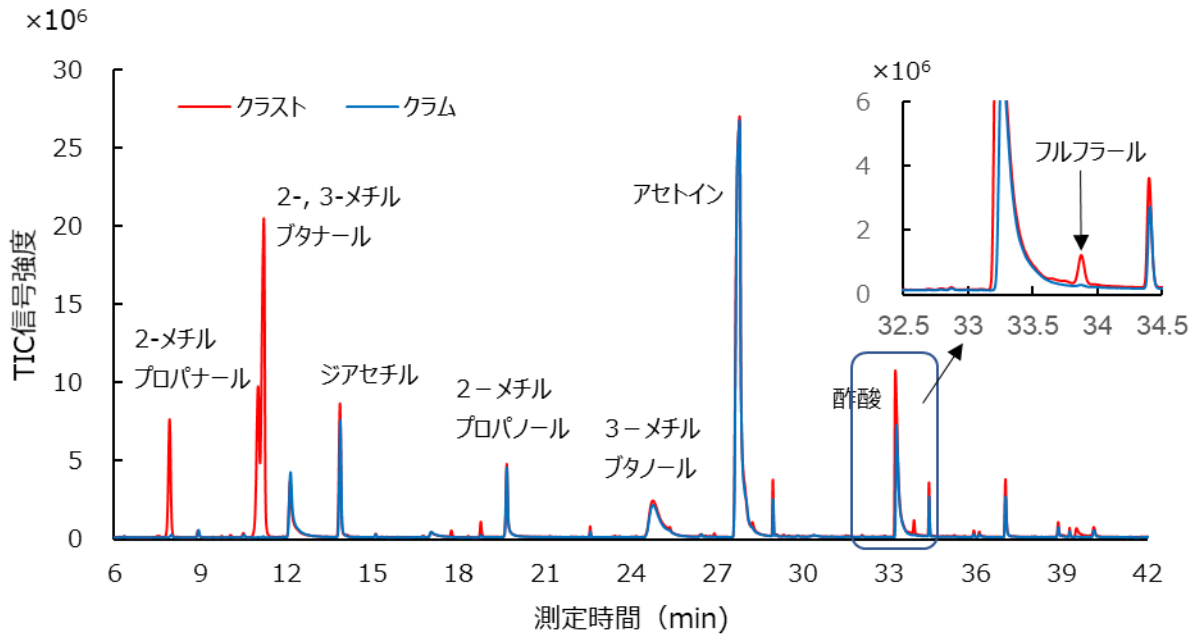


図2 米粉パンのGC/MS TICクロマトグラム

因となっていると考えられた。2-メチルプロパノール、2-メチルブタノール、3-メチルブタノールおよびフルフラールは、パンの焼成時に糖とアミノ酸の熱反応により生成する化合物である<sup>8)</sup>。特にフルフラールは、しょうゆを含むつゆ<sup>9)</sup>やみその加熱により生成する成分<sup>10)</sup>である。これらの化合物は、クラムよりも加熱の影響を直接受けるクラストにおいて検出されていた。

以上の結果から、(株)味輝の米麴パンで課題となっているみそ・しょうゆ様の風味についてはフルフラールを、またチーズ様の香りについてはジアセチルおよびアセトインを指標化合物として使用することとした。また、米麴パンの揮発性成分の比較には、クラムではなく加熱香气成分を豊富に含むクラストの測定を行うこととした。

### 3.2 米麴使用米粉パンの揮発性成分比較

(株)味輝では、米麴のロットの変更に伴い、米粉パンの香りが変化する場合があることが確認されている。そこで、市販米麴および(株)味輝のロットの異なる米麴を使用した米粉パンについて、GC/MSによる揮発性成分分析を実施し、前節で決定した指標化合物量を比較した。各成分の質量スペクトルで特徴的に観測されるターゲット

イオンに注目し、その面積値を比較した。結果を図3に示した。

チーズ様の風味の指標化合物であるジアセチルとアセトインは同様の傾向を示しており、市販米麴AおよびBで検出量が多く、市販C米麴パウダーで最小であった。(株)味輝の2種類の米麴はこれらの中間的な値であった。

一方、みそ・しょうゆ様の風味の指標であるフルフラールについては米麴間の違いが大きかったが、チーズ様の風味と同様に市販Aの米麴で生成量が大きく、市販Cの米麴パウダーで最小であった。これらのことから、米粉パンの製造に使用する米麴の選択により、チーズやみそ・しょうゆ様の風味の制御が可能である可能性が示唆された。

一方、(株)味輝で使用している米麴間での差異も大きく、麴のロット間における差も大きいことが確認された。

### 3.3 焼成条件の調整による風味の制御

みそ・しょうゆ様の風味の指標化合物であるフルフラールが食品の加熱工程で生成する化合物であることから、最終工程である米粉パンの焼成条件の調整により、この生成量を制御できるか検討した。

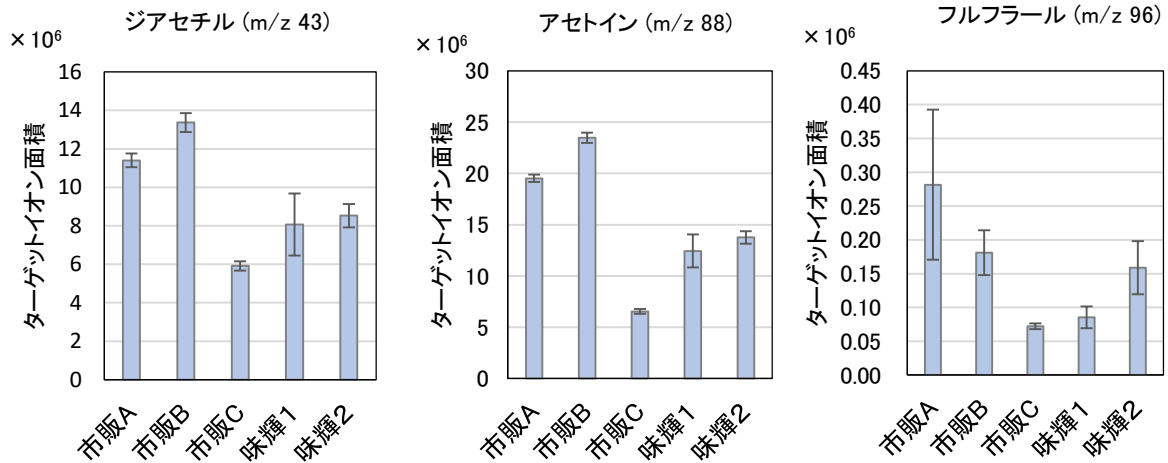


図3 米麴間での米粉パンの風味指標化合物量の比較

比較に用いたターゲットイオンを ( ) 内に示した。誤差線は標準偏差 (n=5) を表す

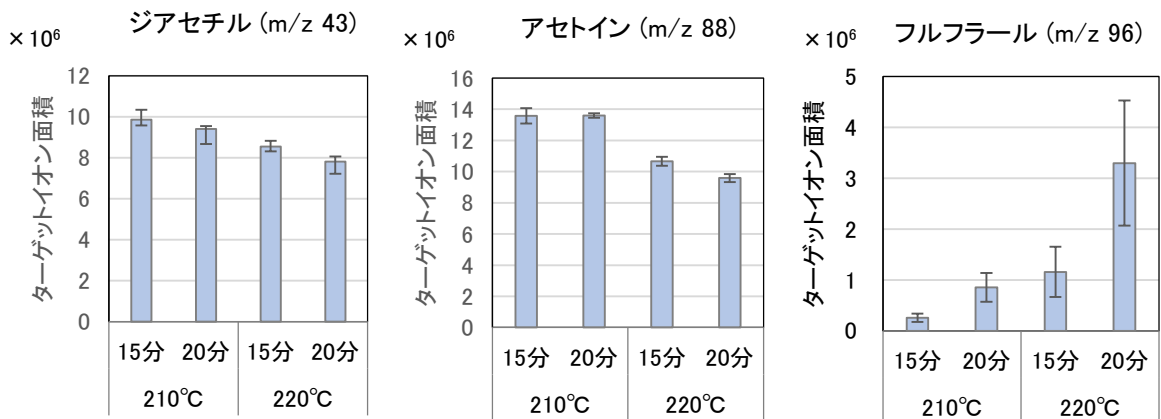


図4 米粉パンの焼成条件と風味指標化合物量

比較に用いたターゲットイオンを ( ) 内に示した。誤差線は標準偏差 (n=5) を表す

市販 A 米麴を使用した米粉パンの製パンの際に、焼成時間を通常の 15 分から 20 分に、焼成温度を通常の 210°C から 220°C にした際の指標化合物生成量の変化を図 4 に示した。

チーズ様の風味の指標化合物であるジアセチルおよびアセトインの生成量は、焼成時間の延長および焼成温度の上昇に伴い、わずかに減少した。一方、みそ・しょうゆ様の風味の指標化合物であるフルフラールの生成量は、加熱時間の延長や焼成温度の上昇のいずれにおいても増加した。特に焼成温度の影響が顕著であった。

以上の結果から、チーズやみそ・しょうゆ様の

風味は、焼成条件の調整により制御が可能であり、特にみそ・しょうゆ様の風味についてはこの効果が非常に大きいことが確認された。

#### 4 まとめ

米麴を利用した米粉パンの製パン技術の普及に向けた製品品質の安定化のため、課題となっているチーズやみそ・しょうゆ様の風味の制御技術について検討した。

風味制御のため、チーズ様の風味についてはジアセチルおよびアセトインを、みそ・しょうゆ様の風味についてはフルフラールを決定した。

市販米麴を含む5種類の米麴を使用した米粉パンの揮発性成分を比較したところ、米麴の選択によりこれらの指標化合物の生成量が異なることが確認された。また、みそ・しょうゆ様の風味については、焼成条件の調整により、その生成量が大きく変化することが確認された。これらのことから、米麴の選択や焼成条件の調整により、米粉パンの風味の制御が可能であると考えられた。

今後、米麴の選択に向けた酵素活性や酵素分解物の確認などの検討を行い、米麴を利用した米粉パンの製パン技術の普及に向けた品質安定化技術の検討を進めていく予定である。

#### 謝 辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました石川県立大学の本多准教授に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 大坪研一：米の機能性食品化と新規利用技術・高度加工技術の開発，テクノシステム，2022，303
- 2) 奥西智哉：米粉パン研究の現状とこれから，日本調理学会誌，**48**，6(2015)385
- 3) Hatta E., Matsumoto K. and Honda Y.: Bacillolysin, papain, and subtilisin improve the quality of gluten-free rice bread, *J. Cereal Sci.*, **61** (2015) 41
- 4) Ochiai N., Tsunokawa, J., Sasamoto K. and Hoffman, A.: Multi-volatile Method for Aroma Analysis using Sequential Dynamic Headspace Sampling with an Application to Brewed Coffee, *J. Chromatogr.* **1371**, (2014) 65
- 5) 原田雅典，海野まりえ，成澤朋之，常見崇史：未利用小麦ストリーム粉の活用による国産小麦パンの風味向上，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**19**，(2021) 15
- 6) 小川治雄：日本酒の成分と香味，におい・かおり環境学会誌 **46**, 5 (2015) 330
- 7) 江本英司：乳酸菌が生み出す香気とその活用，日本乳酸菌学会誌，**24**, 2 (2013) 71
- 8) 奥村蒸司：メイラード反応とフレーバーの生成，日本醸造協会誌，**88**, 3 (1993) 178
- 9) 早瀬文孝，渡辺寛人：ツユの香気成分とコク寄与成分，日本醸造協会誌，**109**, 3 (2014) 161
- 10) 岩渕せつ子，佐藤光子，柴崎一雄：味噌の香気成分に関する研究，日食工誌，**24**, 2 (1977) 65



## 熱誘起相分離を伴うゾルーゲル反応を利用したシリカ多孔材料の合成

飯塚真也\*<sup>1</sup> 原田雅典\*<sup>1</sup> 成澤朋之\*<sup>1</sup> 秋山稔\*<sup>2</sup>

### Synthesis of Porous Silica by Sol-gel Process with Thermally Induced Phase Separation

IIZUKA Shinya\*<sup>1</sup>, MASANORI Harada\*<sup>1</sup>, TOMOYUKI Narisawa\*<sup>1</sup>, MINORU Akiyama\*<sup>2</sup>

#### 抄録

ポリメタクリル酸メチルを添加したシリカゾルーゲル系では重合誘起相分離によってシリカの多孔構造が形成されるが、重合誘起相分離後の湿潤ゲルを冷却すると、さらに熱誘起相分離が発生する。シリカ多孔構造における熱誘起相分離の効果を検証するため、焼成して得たシリカモノリスを水銀圧入法で評価した。シリカモノリスにはメソ孔が確認されたが、熱誘起相分離した場合にはメソ孔が大幅に減少した。

キーワード：ゾルーゲル法，シリカ，シリカモノリス，相分離，熱誘起相分離

#### 1 はじめに

多孔体は触媒、分離、吸着、電気化学などの様々な分野で研究され材料の機能化に寄与している。さらに階層的多孔体は、マイクロ孔（細孔径 < 2 nm）、メソ孔（2~50 nm）、マクロ孔（> 50 nm）に至る様々なスケールの細孔構造を有し、高い比表面積と透過性、大きな細孔容積を持つことから、物質輸送効率や選択性の面で優れており、階層的多孔構造をもつ材料の合成法についての研究が積極的に行われている。

中西らは相分離を伴うゾルーゲル反応によって、三次元的なマクロ孔とその骨格にメソ孔およびマクロ孔を持つシリカの合成を初めて実現した<sup>1)</sup>。このゲル化のメカニズムは、スピノーダル分解（不安定状態から平衡状態への状態変化に対応する相分離）における過渡状態の空間的停止として説明され、基本的にはゲルに富む相と溶媒に富む相の体積分率とゲル化のタイミングによって孔の

構造が制御される。相分離を伴うゾルーゲル法は、自発的な構造形成、正確な構造形成、優れた再現性などの利点が示されており、液体クロマトグラフ用カラムの開発<sup>2)</sup>やマイクロリアクターの開発<sup>3)</sup>などへ応用されている。

ところで、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）を添加したシリカゾルーゲル系において重合誘起相分離による多孔構造形成を行う場合、重合誘起相分離後のPMMA/シリカ湿潤ゲルを冷却すると熱誘起相分離が発生する。熱誘起相分離は、均一溶液を冷却して意図的に相分離を発生させる物理的冷却を利用しており、プロセスの制御が容易で再現性が高く高分子多孔膜の合成などに応用される<sup>4-8)</sup>。ゾルーゲル法と熱誘起相分離を組み合わせた手法はいくつか報告されており、-70 °Cに冷却してゼラチン/シリカゲルを相分離させたもの<sup>9)</sup>や、150 °Cから30 °Cに冷却してポリフッ化ビニリデン/ジメチルスルホキシド/テトラエトキシシラン（TEOS）溶液を相分離させたもの<sup>10)</sup>などがある。

\*<sup>1</sup> 食品プロジェクト担当

\*<sup>2</sup> 材料・機械技術担当

テトラエトキシシラン, エタノール, 水, 酢酸 (モル比 1:12:8:0.014)

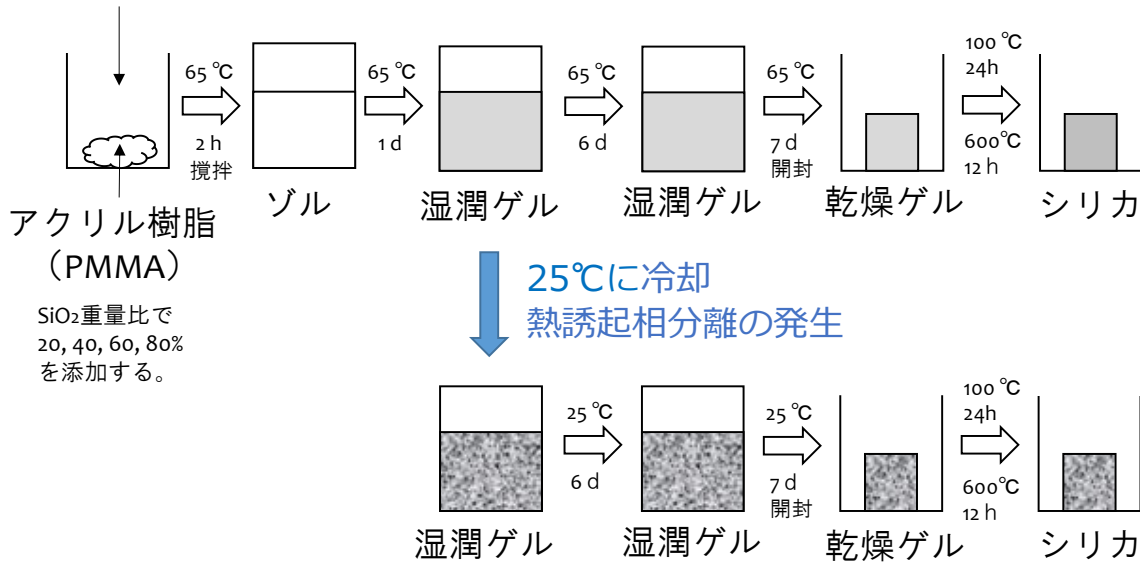


図1 シリカ多孔材料の合成方法

我々が見出した熱誘起相分離の条件は、65 °CでPMMAが溶解して25 °Cで熱誘起相分離するものであり、一般的なシリカゾルゲル反応温度（室温～80 °C）の範囲内にある。温和な温度条件でゾルゲル法と熱誘起相分離を組み合わせた例は確認されない。この熱誘起相分離の発生によってシリカ骨格構造に影響が現れれば、熱誘起相分離の制御によるシリカ多孔構造制御が実現できる可能性がある。そこで本研究では、重合誘起相分離および熱誘起相分離を発生させて得たシリカモノリスの細孔分布評価を実施し、熱誘起相分離がシリカ多孔構造へ与える影響を検証した。

## 2 実験方法

### 2.1 試薬

テトラエトキシシラン (TEOS、東京化成工業 (株))、エタノール (関東化学 (株))、酢酸 (東京化成工業 (株)) PMMA (東京化成工業 (株))、2.0~4.0 mPa·s, 0.5 g/50 mL THF, 20 °C) を使用した。H<sub>2</sub>OはMilli-Qシステムで製造したものを使用した。

### 2.2 合成

シリカ多孔材料の合成方法を図1に示す。初めに、容器にPMMAパウダーを入れて、そこにモ

ル比でTEOS : Ethanol : H<sub>2</sub>O : 酢酸 = 1 : 12 : 8 : 0.014となる試料を加え、攪拌子を入れて容器を密封し、65 °Cで2時間攪拌してPMMAの溶解とTEOSのゾルゲル反応を進行させた。PMMAの添加量は対換算SiO<sub>2</sub>の重量比でそれぞれ20, 40, 60, 80%とした。100%以上のPMMAを添加すると溶液の粘度が高くなり攪拌が困難になった。攪拌後は攪拌子を取り出して65 °Cで1日静置した。その後、半透明ゲルを含む容器を25 °Cのインキュベータ内に移してさらに6日間静置した。比較として、容器を65 °Cのままインキュベータ内に6日間静置したゲルを用意した。その後、設定温度を維持しながら容器の蓋を開けてゲルを乾燥させた。さらに、乾燥ゲルを100 °Cで24時間追加乾燥させた後、空气中600 °Cで12時間の加熱を行い、PMMAを焼失させて、白色のシリカ多孔材料を得た。

### 2.3 評価

得られたシリカ多孔材料は走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-IT300LA, 日本電子 (株)) でスパッタリングをせずに観察した。また、水銀圧入法 (Pascal 240, サーモフィッシャーサイエンティフィック (株)) によりシリカ多孔材料の細孔分布を評価した。

### 3 結果及び考察

PMMA/シリカ湿潤ゲルの外観写真を図 2 に示す。最初に透明であった反応溶液は、65 °Cでシリカの重縮合が進行すると徐々に透明度が下がり、1 日後には図 2(a)の半透明ゲル得られ、ゲル中では重縮合に起因した相分離（重合誘起相分離）が発生したことが推察された。また、このゲルを 25 °Cに冷却すると白色となり（図 2(b)）加熱および冷却を繰り返すと可逆的に色が変わった。この色の変化から、この系においてゲル中で熱誘起相分離が発生したことが示唆された。

次に、図 2(a)および(b)の湿潤ゲルを各温度で乾燥および焼成して得たシリカの SEM 画像を図 3 に示す。PMMA 添加量が SiO<sub>2</sub> 重量比で 40%以上となると粒子凝集体のような塊状（モノリス状）のシリカが得られた。また、PMMA の添加量を増やすとシリカの粒径が小さくなった。25°Cでの冷却による熱誘起相分離を行ったシリカでは PMMA 添加量が 20%において 1μm 以上の孔が観

察されたが、熱誘起相分離のないシリカでは孔が観察されなかった。また 40~80%の範囲では熱誘起相分離を行うことでシリカの粒径が小さくなった。

図 3 において熱誘起相分離の有無によらずシリカモノリスが形成されていることから、この構造はゲル化と同時に進行した重合誘起相分離によって形成したものと推察される。熱誘起相分離は、ゲル化によってシリカの構造が概ね規定された（重合誘起相分離が発生した）後に発生させているため、階層的構造形成へ与える影響が小さく、上述した程度の変化に留まったと考えられる。

図3の40~80%におけるシリカの細孔分布を図4に示す。熱誘起相分離を行わない場合、40%と比較した際、60%では細孔容積が変わらず、細孔半径が0.7倍に減少し、80%では細孔容積が1.2倍に増加して細孔半径は60%の場合とほぼ同一であった。熱誘起相分離を行った場合についても同様の傾向が見られたが、40%および60%のピーク半径は0.4倍に減少し、60%および80%の細孔容積は1.4倍に増加した。したがって、熱誘起相分離を発生させることで、PMMA添加量に伴う細孔構造の変化率が增大することが予想される。

また、熱誘起相分離を行わない場合はメソ孔の存在が確認されたが、熱誘起相分離を行った場合はわずかであった。このメソ孔は湿潤ゲル中でシ

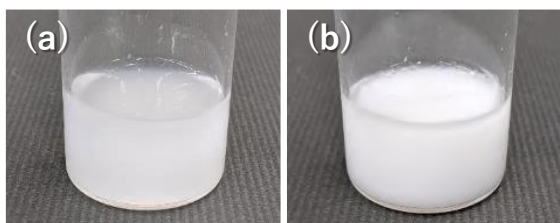


図 2 各温度における PMMA/シリカ湿潤ゲルの写真 (a) 65 °C (b) 25 °C

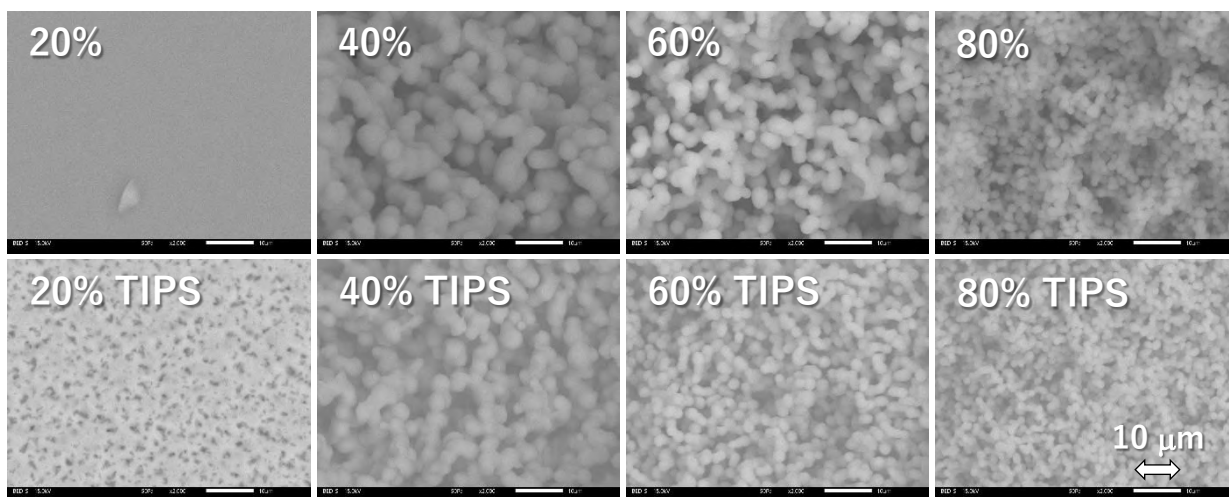


図 3 シリカ多孔材料の SEM 写真。写真上段は 65 °C で乾燥した。下段は熱誘起相分離を発生させて 25 °C で乾燥した。左上の数字は PMMA の添加量を SiO<sub>2</sub> 重量比で表す。

リカ近傍に分散したPMMAが焼成時に鑄型となつて形成したものと予想される。熱誘起相分離した場合には、PMMAに富む相が形成されたことでシリカ近傍にPMMAがわずかしか存在せず、メソ孔が形成されなかったと考えられる。

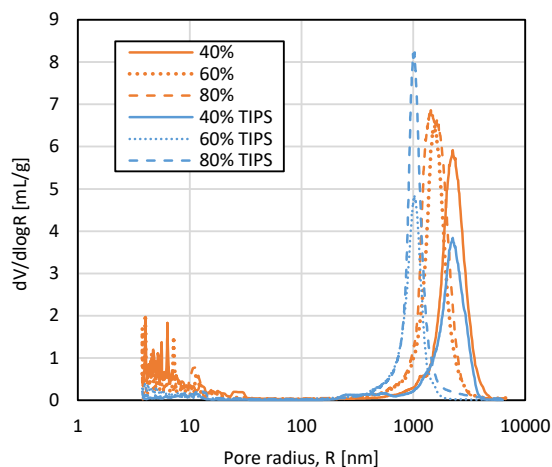


図4 シリカモノリスの細孔分布。シリカゲル中へのPMMAの添加量はSiO<sub>2</sub>重量比で40, 60 および 80%とした。

#### 4 まとめ

PMMA/シリカゾルーゲル系では、重合誘起相分離を発生後に、冷却によって熱誘起相分離を発生させることができた。これによりシリカモノリスのマクロ孔構造がわずかに変化し、さらにメソ孔が大幅に減少した。熱誘起相分離の発生によってシリカのメソ孔を制御できる可能性が示された。

#### 参考文献

- 1) [K. Nakanishi, N. Soga, \*J. Am. Ceram. Soc.\*, \*\*74\*\*, 2518-2530 \(1991\).](#)
- 2) [K. Nakanishi, N. Tanaka, \*Acc. Chem. Res.\*, \*\*40\*\*, 863-873 \(2007\).](#)
- 3) [D. Enke, R. Glaeser, U. Tallarek, \*Chem. Ing. Tech.\*, \*\*88\*\*, 1561-1585 \(2016\).](#)
- 4) [J.H. Aubert, R.L. Clough, \*Polymer\*, \*\*26\*\*, 2047-2054 \(1985\).](#)
- 5) [J.H. Aubert, \*Macromolecules\*, \*\*23\*\*, 1446-1452 \(1990\).](#)

- 6) [S.W. Song, J.M. Torkelson, \*Macromolecules\*, \*\*27\*\*, 6389-6397 \(1994\).](#)
- 7) [F.J. Tsai, J.M. Torkelson, \*Macromolecules\*, \*\*23\*\*, 775-784 \(1990\).](#)
- 8) [P.D. Graham, A.J. Pervan, A.J. McHugh, \*Macromolecules\*, \*\*30\*\*, 1651-1655 \(1997\).](#)
- 9) [B. Lei, K.H. Shin, D.Y. Noh, I.H. Jo, Y.H. Koh, W.Y. Choi, H.E. Kim, \*J. Mater. Chem.\*, \*\*22\*\*, 14133-14140 \(2012\).](#)
- 10) [H.Q. Liang, Q.Y. Wu, L.S. Wan, X.J. Huang, Z.K. Xu, \*J. Membr. Sci.\*, \*\*465\*\*, 56-67 \(2014\).](#)

## バイオプラスチック成形品の付加価値を向上させる成形加工技術

山田岳大\* 大澤旺欣\*

### Molding technology of bio-plastics for value addition

YAMADA Takehiro\*, OSAWA Akiyoshi\*

抄録

循環型社会の実現要望から微生物により製造され、海洋中においても分解する生分解性バイオプラスチック (PHBHHx) が注目されている。PHBHHxは柔軟で、環境性能に加えて生体適応性も高い。今後、容器やスプーンなどの汎用品や高機能医療部材に加えて、省材料かつ緩衝性などの機能性を付与する発泡品への適用が想定されている。このため本研究では、良好な発泡品に加工するための初歩として、本材料における気泡の形成を制御できる温度範囲を動的粘弾性測定装置で調査した。その結果、80°C~120°Cの範囲で、発泡開始および停止の制御ができるものと判断した。

キーワード：バイオプラスチック，生分解性，ポリヒドロキシアルカン酸，発泡成形

## 1 はじめに

化石燃料を原料とするプラスチックは量産性も高く、機能性も高いことから、雑貨や汎用品、家電、自動車、医療機器などに幅広く使用される。一方で、プラスチックを焼却処理する際の二酸化炭素の排出や、一部プラスチック製品が河川や海洋中に流出し、粉砕されることで小片化したマイクロプラスチックが環境に与える影響が問題視されている。この問題解決の一つとして従来の化石燃料からバイオマス为原料とするバイオプラスチックへの転換が挙げられている。環境省からも第四次循環型社会形成推進基本計画における取り組むべき事項として、バイオプラスチックの実用性の向上と化石燃料を原料とするプラスチックからの代替促進が明記されている。

### 1.1 SAITECにおける取組

こうした背景から、SAITEC (埼玉県産業技術総合センター) では、バイオプラスチックの転換支援を始めた。現状、バイオプラスチックの材料価格や材料の供給状況、バリエーション、化石燃料を原料とするプラスチックとの性能差並びに成形性の違いなどから製品開発を行うことに困難をともなう状況にあるものの、多くの企業はバイオプラスチックに対して関心をもっており、今後を見据えて検討を進めている企業も多くある。また、バイオプラスチックの環境性能に加えて、付加価値の高い製品に対応するバイオプラスチックを提供するニーズもある。現状こうした企業に対して、成形加工装置や物性評価などを通じて支援をしている。これら取り組みの一環で、新規のバイオプラスチックの検証を進めている。

バイオマスを原料としコンポストなどの環境下で生分解するポリ乳酸の材料開発や製品開発が進められており、2000年頃から食品容器や家電部品の筐体<sup>2,3)</sup>への使用が進んできた。近年の環境問題

\* 機械技術担当



意識から、バイオマスを原料とし、自然環境や海洋中で迅速に分解するポリヒドロキシアルカン酸からなるプラスチック (PHA) と呼ばれるバイオプラスチックが注目されはじめている。このPHAは1920年代に微生物から作られるポリヒドロキシブチレート (PHB) の1種として発見された。このPHBは結晶性を有する熱可塑性樹脂であるものの、分解温度と融解温度が近く、通常の熱可塑性樹脂のように容易に成形することは困難とされている。また素材物性は脆い性質であるため製品への使用も限定される。近年では、これら成形性と物性の問題を改善した、PHBにヒドロキシヘキサネート (HHx) を共重合させた材料 (PHBHHx) の製造が検討されている<sup>4)</sup>。㈱カネカでは商業用の材料 (PHBH) として開発が進んでいる<sup>5)</sup>。PHBHHxは延性的な性質を有し、熱可塑性樹脂のように成形加工できるようになると期待されている<sup>5)</sup>。また、環境性能に加えて、生体の親和性も高い特徴を有しており、基礎検討では生体材料への適用も検討されている<sup>6)</sup>。SAITECにおいても新たなPHBHHxの開発に携わっており、工業材料としての検討を進めている。

PHBHHxは廃棄せざるを得ない製品や環境対応型の容器やスプーンなどの汎用品や高機能医療部材に加えて、省材料かつ機能性を付与する発泡品 (緩衝材や釣り具、柔軟部品、研磨パッド等) への適用が考えられる。そのためには、製品を作るための成形加工技術、さらに環境性能に加えて工業的な価値を付加できる加工技術が必要になると考えられる。

PHBHHxのような熱可塑性樹脂では、加熱により、熔融させて形状を付与し、冷却固化させ成形品を得るといった温度変化を利用する加工によって成形される。例えば、高い既成技術がある圧縮成形や押出成形、射出成形、省資源、機能性を付与できる発泡成形等による成形が考えられる。

しかし、新たな材料であることもありPHBHHxの既成の技術を利用した成形技術についての報告は多くない。特に本プラスチックの特徴である環境や生体適応性能などを維持しつつ良好に発泡成

形させる報告はされていない。本研究では、素材の特徴を維持しつつPHBHHxを良好に発泡させる成形加工技術を確立することを最終的な目的とした。

樹脂の発泡成形では、気泡が肥大化すると強度や形状などに悪影響を及ぼすことから、良好な発泡体としては直径が100 $\mu\text{m}$ 以下の緻密な気泡が分布する発泡体が望まれる。このため、気泡の形成過程で気泡の成長などを制御して気泡を形成させる必要がある。気泡の成長は気泡周囲の樹脂の粘度状況に影響を受ける。また、流動性を示すような粘性体では、成長が促進され、固化して弾性体となると成長が停止する。したがって、温度変化を利用した成形で樹脂中の気泡の成長を制御し、気泡の大きさを決定するには、温度に伴う材料の粘弾性状況の詳細な把握が必要となる。このため、本研究では、まず気泡成長や成長停止に必要なPHBHHxの温度変化に伴う粘弾性状況を明らかにした。

## 2 実験方法

### 2.1 材料

材料はHHxの割合が高いPHBHHxを用いた。粉末状のPHBHHxを小型射出成形機 (babyplast6/12P, Rambaldi社) で成形した成形品の一部を切り出し、物性測定サンプルとした。図1に小型射出成形機の外観図を示した。



図1 小型射出成形機外観

### 2.2 粘弾性測定

粘弾性測定装置 (PZ-Rheo NDS-1000, ㈱GMタイセイ) を利用して粘弾性特性を調査した。変形モードは圧縮として、センサー面積が19.5 $\text{mm}^2$ となる $\phi 4.98\text{mm}$ の圧子を使用した。試料の厚さは



図2 粘弾性測定装置外観

1.55mm とした。振幅は 30 $\mu$ m、周波数：10Hz (ひずみ速度：1.9 $\times$ 10<sup>-1</sup>/s) とした。測定温度範囲を 40 $^{\circ}$ Cから 160 $^{\circ}$ Cに設定した。図2に装置の外観図を示した。

### 3 結果及び考察

PHBHHx の温度に対する粘弾性特性を図3に示した。80 $^{\circ}$ Cから 120 $^{\circ}$ Cにかけて急激な粘弾性特性の変化が見られた。この範囲は、流動性を有する粘性体から固体への弾性体と遷移する領域であることが分かった。すなわち、気泡の成長・停止を制御できる粘度範囲が 80 $^{\circ}$ C~120 $^{\circ}$ Cの範囲にあることが想定された。このことから、加熱によりガ

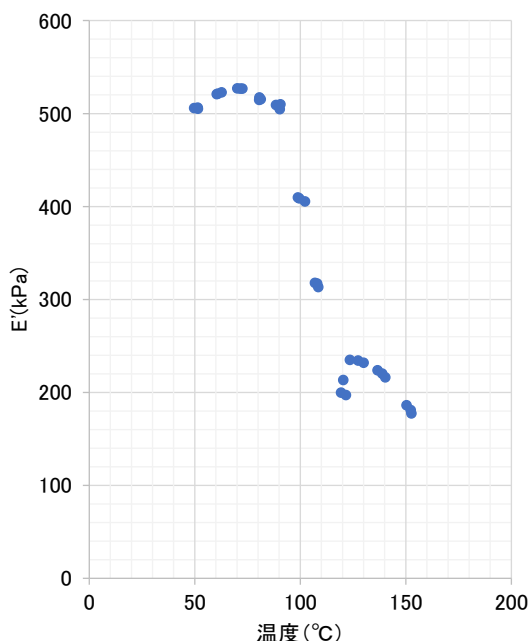


図3 PHBHHx における温度に対する粘弾性特性

スの生じる発泡剤を使用して、発泡させる場合、80 $^{\circ}$ C~120 $^{\circ}$ Cの範囲の温度に達したときにガスが生じる発泡剤が好ましいと判断した。

今後はこの温度範囲で気泡の成長開始停止を試み、気泡制御につなげていく予定とした。また、発泡剤の選定にも本情報を利用することとした。

### 4 まとめ

(1) PHBHHx においては、気泡の成長・停止を制御できる粘度範囲が 80 $^{\circ}$ C~120 $^{\circ}$ Cの範囲にあることが分かった。

以上の結論により、今後はこの温度範囲で気泡の成長開始停止を試み、気泡制御につなげる。窒素や二酸化炭素などの無機ガスをを用いた発泡剤に加えて、環境性能を維持した発泡剤を選定する予定である。

#### 参考文献

- 1) 第四次循環型社会形成推進基本計画, 環境省, [https://www.env.go.jp/recycle/recycle/circul/keikaku/pam4\\_J.pdf](https://www.env.go.jp/recycle/recycle/circul/keikaku/pam4_J.pdf), (2018)
- 2) 位地 正年：電子機器用バイオプラスチックの開発と今後, 日本ゴム協会誌, **81**, 5,(2008)181
- 3) 国宗敬弘: Innovation Takes Roots(ITR2012),成形加工, **24**, 6, 201(2012)318
- 4) Wong M. W., Brigham C. J., Rha C., Sinskey A. J., Sudesh K. : Biosynthesis and characterization of polyhydroxyalkanoate containing high 3-hydroxyhexanoate monomer fraction from crude palm kernel oil by recombinant *Cupriavidus necator*, *Bioresource Technology*, **121**, (2012),320
- 5) 佐藤俊輔, 有川尚志, 小林新吾, 藤木哲也, 松本圭司: 微生物による生分解性ポリマー PHBH 製造法の開発, **97**, 2(2019)66
- 6) Masood F., Yasin T. and Hameed A. : Polyhydroxyalkanoates - what are the uses? Current challenges, *Critical Reviews in Biotechnology*, **35**, **4**, (2015), 514



## 車椅子バスケットボール用車椅子の最適化と設計指針開発

半田隆志\*<sup>1</sup> 香西良彦\*<sup>1</sup> 都知木邦裕\*<sup>2</sup>Development of Design Guide and Optimization for Wheelchairs  
for Wheelchair BasketballHANDA Takashi\*<sup>1</sup>, KOZAI Yoshihiko\*<sup>1</sup>, TOCHIKI Kunihiko\*<sup>2</sup>

## 抄録

本研究は、車椅子バスケットボールのトップクラス選手が使用する車椅子について、競技成績向上に資する最適な形状を科学的に明らかにすること、およびその設計指針を開発することを目的とした。そして、「旋回性能を向上させる車椅子フレームの設計指針」を開発するため、予備実験の結果を踏まえ、本実験に向けた実験系を構築した。また、フレームの構造解析シミュレーションを実施した。加えて、「選手と車椅子の適合性の指針開発」に向けて、選手とバスケット車の適合性の違いがもたらすパフォーマンスの違いを実測した。その結果、次年度以降の設計指針開発に向けた示唆が得られた。

キーワード：車椅子バスケットボール，旋回性能，適合性，設計指針

## 1 はじめに

近年、障害者本人および社会全体の、「障害者のQOL（生活の質）向上」への意識は高まっている。そして、これに伴って、障害者がスポーツに取り組む雰囲気・環境も整備されつつある。

障害者スポーツの中でも、車椅子バスケットボールは、「屈指の人気を誇る競技<sup>1)</sup>」である。そして、そのトップクラスの選手がパラリンピック等の重要な試合で活躍することは、一般の車椅子使用者に勇気と感動を与え、ひいては、車椅子バスケットボールの競技人口の増加を促し、もって車椅子産業の発展につながると期待される。そのため、研究開発を通じてトップクラスの選手の競技成績向上を支援することは、車椅子関連産業の支援につながると考えられる。

車椅子バスケットボールにおける競技成績は、

「選手の身体能力・技能」、「車椅子の性能」、「選手と車椅子の適合性」に左右される。ここで、「（一般用も含む）車椅子の性能」については、主に機械力学や材料力学等の立場から、多くの研究が実施されてきた<sup>2)~6)</sup>。また、「ヒトと車椅子の適合性」については、バイオメカニクスや人間工学およびシーティング等の立場から、いくつかの研究が実施されてきている<sup>7)~10)</sup>。しかし、「トップクラスの選手用の、車椅子バスケットボール用車椅子（以下「バスケット車」とする）」については、その構造等が特殊であることも相まって、十分に研究し尽くされているとは言い難い。

そこで、本研究では、トップクラスの選手が使用するバスケット車について、競技成績向上に資する最適な形状を科学的に明らかにすることを目指すとともに、その設計指針を開発することを目的とした。そして、次の3つの研究目標を設定した。

研究目標 1：旋回性能を向上させる車椅子フレームの設計指針開発

\*<sup>1</sup> 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当\*<sup>2</sup> 機械技術担当

研究目標 2 : 座面に着目した、選手とバスケット車の適合性の改善と指針開発

研究目標 3 : 車椅子バスケットボール動作解析システムの開発

ここで、先述の「競技成績を左右する3つの要素」のうち、研究目標 1 は、「車椅子の性能」に関係する。また、研究目標 2 および 3 は、「選手と車椅子の適合性」に関係する。なお、研究目標 3 は、共同研究先である埼玉大学が実施したため、本稿では言及しないこととした。

## 2 実験方法

### 2.1 旋回性能を向上させる車椅子フレームの設計指針開発

車椅子バスケットボールでは、相手選手を巧みにかかわす必要があることから、旋回性能の高いバスケット車が求められる。この旋回性能に影響を与える要因はいくつか考えられるが、我々は、バスケット車の「フレーム構造」に着目し、まずは「フレーム各部の、旋回時の、歪みの方向と大きさ」が、旋回性能に与える影響を検証することとした。

#### 2.1.1 旋回時のフレームの歪みの方向と大きさの実測

我々はこれまでに、予備実験としてバスケット車のフレーム各部に歪ゲージを貼付し、旋回時の歪みの方向と大きさを実測してきた<sup>11)~12)</sup>。本年度は、次年度に実施を予定している本実験（イメージを図 1 に示した）に向けて、実験系を構築した。具体的には、以下の各計測システムを開発・準備し、動作確認実験を実施した。

- ・バスケット車フレームの歪み計測システム
- ・バスケット車の旋回速度計測システム
- ・乗車者の座位姿勢計測システム
- ・乗車者の重心移動計測システム



図1 本実験の実施イメージ

#### 2.1.2 乗車によるフレームの歪みの実測

バスケット車のフレームは、ヒトが乗車することで、その体重によって多少なりとも歪むと考えられる。そして、この歪みと、2.1.1 で実測する「旋回時の歪み」は、分けて考える必要がある。そこで、「ヒトが乗車することによるバスケット車フレーム（特にキャンパ角）の歪み」を実測することとした。計測対象のバスケット車は、松永製作所社製「B-MAX DT」とした。そして、このバスケット車に、ヒトを模した試験ダミー（ISO 7176-11:1992 に準拠して作製されたもの。質量 95kg。）を乗せることとし、その前後での、フレームが歪むことによるキャンパ角の変化を、スタインペクラー社製非接触形状測定機「COMET5-11M」により実測した。

#### 2.1.3 旋回時の体重移動を模した簡易シミュレーションの実施

2.1.1 で実施する実験は、時間的・経済的観点から、実施可能回数が限定される。一方、バスケット車の解析モデルを作成し、旋回時を模したフレームの構造解析シミュレーションを実施できれば、時間的・経済的コストを削減できるため有用である。そこで、上記のバスケット車「B-MAX DT」を参考に、Dassault Systemes SolidWorks 社製 CAD モデル作成ソフトウェア「SolidWorks 2021」を使用して、バスケット車の 3D CAD モデルを作成した。そして、ANSYS 社製シミュレーションソフトウェア「ANSYS 2019R1」により、構造解析シミュレーションを実施した。今回のシミュレーションは、「旋回時に、車椅子乗車者が、自身の重心を内輪側に移動させる状況」を模すこととし、具体的には、「体重 60kg の車椅子乗車者が、座面の中心に座っている場合」と、「座面の左側フレームに体重を 100%加重させた場合」における、フレーム各部の歪みの大きさを比較することとした。

### 2.2 座面に着目した、選手とバスケット車の適合性の改善と指針開発

車椅子バスケットボールで良好な競技成績を得るためには、先述のとおり、「選手と車椅子の適

合性」を高めることも重要である。すなわち、バスケット車の座面設定（座面の地上高や傾斜角度等）が、各選手が「最も効果的に力を発揮して車輪を駆動できるような上肢の関節角度」等を達成できるものになっている必要がある。

我々は、これまでに、女子日本代表クラスの選手1名を対象として、当該選手が所有する新旧2台のバスケット車について、座面設定の適合性を向上させた新しいバスケット車に乗った場合には、旧バスケット車に乗った場合と比較して、パフォーマンスが向上したことを示してきた<sup>13)</sup>。

本年度は、トップクラスの男子選手1名（26歳、持ち点1.0）を対象として、同様の計測を実施することとした。具体的には、まず、対象者である選手が所有する新旧2台のバスケット車について、差異を生じた主な座面設定を抽出した。次に、それぞれのバスケット車に乗車した際のパフォーマンスの違いを明らかにするために、次の計測・評価を実施した。なお、「初動速度の計測と、上肢動作分析」には、システムフレンド社製関節可動域測定装置「AKIRA」を使用した。

- ・反復横移動回数
- ・牽引力の測定
- ・初動速度の計測と、上肢動作分析

### 3 結果及び考察

#### 3.1 フレームの歪みの実測に向けた、計測システムの開発・準備

開発・準備した各計測システムを以下に示した。なお、いずれのシステムも、動作確認実験の結果、概ね良好に動作した。

- ・フレームの歪み計測システム：バスケット車のフレーム各部21か所に歪ゲージ（共和電業社製「KFGS-2-120-Ca-23L1M2R」）を貼付した。歪ゲージと計測ユニット（キーエンス社製「NR-ST04」）は有線で接続した。これを図2に示した。なお、歪ゲージは、1か所あたり前後左右（または上下左右）に4枚貼付することで、「圧縮」と、「屈曲・伸展」の判別もできるようにした。

- ・旋回速度計測システム：多摩川精機社製3軸慣性センサ「TAG250」を、バスケット車に貼付することで、旋回速度（角速度）を計測できるようにした。なお、演算プログラムは、National Instruments社製のグラフィカルプログラミング開発環境「LabVIEWベースパッケージ」を用いて自作し、センサとプログラムは、Bluetoothで接続できるようにした。これを図2に示した。
- ・乗車者の座位姿勢計測システムおよび重心移動計測システム：車椅子バスケットボールのクラブチームの練習を観察したところ、選手は、旋回時に、能動的に重心をバスケット車の内輪側に移動させていることがわかった。そこで、旋回時の選手の座位姿勢および重心の変化を実測することとした。座位姿勢は、先述の関節可動域測定装置「AKIRA」を使用することとした。また、重心の変化は、タカノ株式会社の協力を得て、同社のワイヤレス圧力分布測定装置「BodiTrak2 Pro」を使用することとした。これらの動作確認実験を実施している様子を、図3に示した。

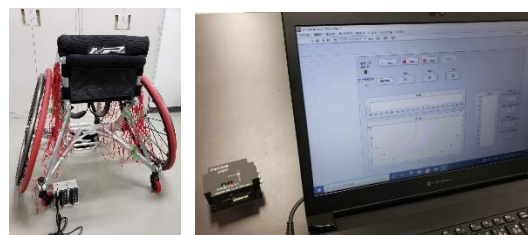


図2 歪み計測システム（左）および旋回速度計測システム（右）



図3 座位姿勢計測システム（左）および重心計測システム（右）の、動作確認実験の一例

#### 3.2 乗車によるフレーム歪みの実測結果

実測の様子を図4に、結果の一例を図5に示した。また、分析した結果を表1に示した。



図4 実測の様子

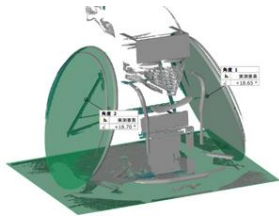


図5 実測結果の一例



図7 牽引力の実測

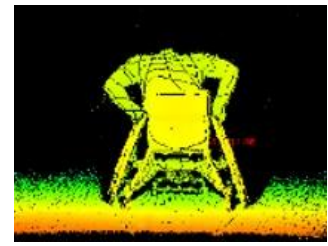


図8 上肢動作の実測

表1 ダミーの有無によるキャンバ角の変化

	キャンバ角 (右)	キャンバ角 (左)
ダミー無	18.15 [deg]	18.37 [deg]
ダミー有	18.70 [deg]	18.65 [deg]

### 3.3 簡易シミュレーションの結果

作成した3D CADモデルと、シミュレーション結果(視認性の観点から、変形倍率を48倍に拡大)を、図6に示した。

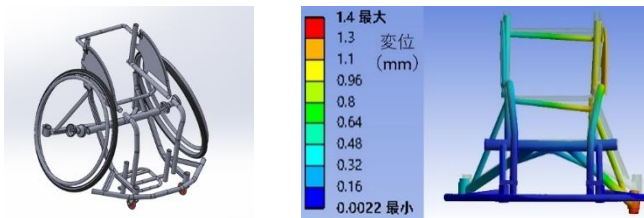


図6 作成したモデル(左)と、シミュレーション結果(右)

### 3.4 選手とバスケット車の適合性の実測

対象者であるトップクラスの男子選手が所有する新旧2台のバスケット車の、差異を生じた主な座面設定を、表2に示した。また、実測の様子を図7、8に、結果を表3および図9に示した。なお、実験の実施にあたり、当該選手にインタビューを実施したところ、「新バスケット車の方が、身体にフィットし、操作しやすい」との回答を得た。

表2 新旧2台のバスケット車の差異を生じた座面設定

	旧バスケット車	新バスケット車
シート 幅	29.0 [cm]	31.0 [cm]
シート 角度	15 [deg]	16 [deg]
車軸水平位置	15.0 [cm]	12.0 [cm]

表3 パフォーマンスの実測結果の平均値 (N=2)

	旧バスケット車	新バスケット車
反復横移動	15.5 [回]	15.5 [回]
牽引力	1151.0 [N]	908.5 [N]
初動速度1*	1.98 [m/s]	1.79 [m/s]
初動速度2**	2.34 [m/s]	2.38 [m/s]

\* 静止状態からバスケット車を1回漕いだ際の実測速度

\*\* 静止状態からバスケット車を2回漕いだ際の実測速度

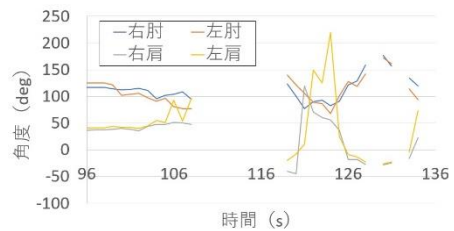


図9 上肢関節角度の時間変化の実測結果例

### 3.5 考察

これまでに実施した予備実験および2.1.3で実施したシミュレーションにより、「選手が旋回時に能動的に重心を内輪側に移動させることにより、バスケット車のフレームが歪む」ことが示唆された。そして、この歪みの程度が、旋回性能に影響しているだろうことが推察された。今後は、2.1.1で準備した計測システムを用いて本実験を実施することで、このことを定量的に明らかにする予定である。また、2.2で実施した、「座面設定の適合性と、パフォーマンスの関係」の実測により、座面設定の違いにより、パフォーマンスは変化することを定量的に明らかにした。特に、「良好なパフォーマンスを発揮する座面設定」は、選手の体感とは、必ずしも一致しないこと、それ故、定量評価が重

要であることが示唆された。なお、上肢関節角度の計測については、選手の動作が想定以上に大きかったことから、データの欠損が生じ、十分に分析できなかった。今後は、この計測を再度実施するとともに、さらに被験者数を増やすことで、座面設定とパフォーマンスの関係を明らかにしていく予定である。

#### 4 まとめ

本研究では、トップクラスの選手が使用するバスケット車について、競技成績向上に資する最適な形状を科学的に明らかにすることを目指し、「旋回時のフレームの歪みの実測に向けた準備」および「簡易シミュレーション」を実施した。また、「選手とバスケット車の適合性」の違いがもたらすパフォーマンスの違いを実測した。来年度は、引き続き各種実験を実施するとともに、得られた知見を統合して、バスケット車に関する指針を開発していく。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、御指導・御助言・御協力をいただきました東京都立大学の信太奈美准教授、東京保健医療専門職大学の杉山真理講師、神奈川リハビリテーション病院の森田智之先生、埼玉大学の小林貴訓教授、久野義徳名誉教授、福江啓太氏、群馬大学の福田悠人准教授、(株)松永製作所の榎本和浩氏、タカノ(株)の赤羽加奈子氏、鷹野裕代氏に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 日本財団パラリンピックサポートセンター, ウェブサイト, <https://www.parasapo.tokyo/topics/17452>, 2022.3.8
- 2) 沖川悦三他:車椅子の走行性能に関する研究(第二報), 日本義肢装具学会第1回大会講演集, no.2-1-2, (1985), 167
- 3) C. E. Brubaker: Wheelchair prescription: an analysis of factors that affect mobility and performance, Journal of Rehabilitation Research

- and Development, 23, 4(1986), 19
- 4) G. Trudel et.al.: Mechanical Effects of Rear-Wheel Camber on Wheelchairs, Assistive Technology, 7, 2(1995), 79
- 5) 米田郁夫他: 車いす走行特性に関する研究, 日本機械学会通常総会講演会講演論文集, 74, 1(1997), 344
- 6) J. D. Tomlinson: Managing Maneuverability and Rear Stability of Adjustable Manual Wheelchairs: An Update, Physical Therapy & Rehabilitation Journal, 80, 9(2000), 904
- 7) 塩野谷明: 車アスリートを支えるスポーツ競技用車いす, バイオメカニズム学会誌, 44, 1(2020), 32
- 8) C. J. Newsam et.al.: Three dimensional upper extremity motion during manual wheelchair propulsion in men with different levels of spinal cord injury, Gait Posture, 10, 3(1999), 223
- 9) Y. Vanlandewijck et.al.: Wheelchair Propulsion Biomechanics: implications for wheelchair sports, Sports Medicine, 31, 5(2001), 339
- 10) b. Wiczorek and M. Kukla: Effects of the performance parameters of a wheelchair on the changes in the position of the centre of gravity of the human body in dynamic condition, PLOS ONE, (2019)
- 11) 半田隆志他: 車椅子バスケットボール用車椅子における旋回時フレーム挙動の分析と最適化に向けた予備的検討, 電子情報通信学会技術研究報告, 121, 52(2021), 1 (電子情報通信学会 2021年度ヒューマンコミュニケーション賞受賞)
- 12) 半田隆志、香西良彦: 車椅子バスケットボールの競技成績向上に資する車椅子の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 19, (2021), 6
- 13) Shida, N., Handa, T. Sugiyama, M. and Morita, T. : Effects of Seat Position on the Performance of a Basketball Player in Wheelchairs, 7<sup>th</sup> European Seating Symposium 2022



## 電気化学プロファイルによる水中炭酸濃度評価

熊谷知哉\* 焼田裕之\*

## Carbonic Acid Strength Evaluation by Electrochemical signal pattern recognition

KUMAGAI Tomoya\*, YAKITA Hiroyuki\*

## 抄録

小規模飲食店等における飲料水品質管理を容易にすることを目的に、小型で簡便な飲料水中炭酸濃度評価システムを検討した。炭酸飲料に水酸化カリウム水溶液を加えて炭酸固定し、スクリーン印刷金電極を浸漬し、微分パルスボルタンメトリにより得られた電気化学プロファイルから炭酸濃度を評価する仕組みとした。炭酸固定や電圧印加パターンに関する諸条件の最適化を試みながら、発泡酒、炭酸麦芽飲料、炭酸水などに対して炭酸濃度の評価を可能とし、最大で寄与率 $R^2=0.9989$ の検量線を作成することに成功した。

キーワード：飲料水中炭酸濃度評価，小型，簡便，電気化学プロファイル

## 1 はじめに

ビールを供給する小規模飲食店では、常時一定の温度圧力でビールを冷やしておくのではなく、ビア樽から瞬間冷却器を通してジョッキに注ぐタイプのサーバーが主に用いられる。

炭酸ガスで0.15~0.3MPaの範囲で加圧することによりビールの最適な炭酸濃度(5g/L)付近<sup>1)</sup>に保つ仕組みだが、現実には、樽温度やビール残量の変化に応じた微調整が難しく炭酸濃度が狂い、一定割合のビール残分を廃棄している。その量は、店舗当たり年間数十L以上の試算例もあり、炭酸濃度の小まめな評価による品質管理が求められる。

炭酸飲料の濃度評価は、チャンバー内で飲料水より炭酸ガスを放出させ圧力上昇を評価する方法が標準測定法<sup>2)</sup>だが、大型の装置が必要であり一度の測定に数百mLの飲料水を消費するため、小規模飲食店での利用は現実的ではない。

そこで、過去にめっき液中の添加剤濃度評価<sup>3)</sup>や、飲料水種類の判別等<sup>4)</sup>で応用を検討したこと

のある電気化学プロファイル（以下、ECプロファイル）の手法を用い、小型で簡便な飲料水中炭酸濃度評価システムを検討した。

## 2 実験方法

## 2.1 実験装置

電極には、スクリーン印刷金電極（インターケミ（株）製 DRP220BT）を用い、測定試料に浸漬させた。同電極のコネクタに配線を施し、小型ポテンショスタット（（株）バイオデバイステクノロジー社製 BDTminiSTART100）に接続し、パソコンからの操作で電気化学測定を行った（図1）。



図1 実験装置概観

\* 化学技術担当

## 2.2 炭酸飲料

炭酸飲料として、市販の発泡酒、ノンアルコールの炭酸麦芽飲料、炭酸水を対象とした。開缶直後の飲料を過飽和炭酸濃度 1 の試料、減圧と超音波で可能な限り脱気し炭酸を除外した飲料を過飽和炭酸濃度 0 の試料とし、両者を任意の比率で混合し過飽和炭酸濃度初期比を調整した飲料を供試した。

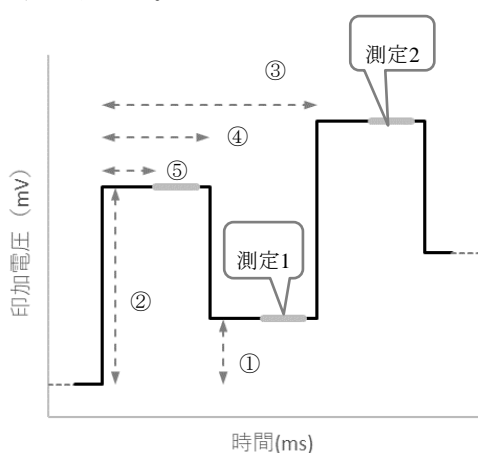
## 2.3 炭酸固定

2.2 で調整した炭酸飲料をアルカリ水溶液と混合し、炭酸を液中に固定し測定検体とした。

アルカリ水溶液としては、揮発性がないこと、炭酸塩の溶解度が高くなるべく高いこと、迅速に反応がおこることの理由から、水酸化カリウム（以下、KOH-aq）を選択した。

## 2.4 電圧印加パターン

電気化学測定は、図 2 に示したパターンにより、一定のパルス電圧を断続的に加えながら基底電圧をシフトさせ、パルス電圧印加前後の出力電流値の差を測定する微分パルスボルタンメトリ（以下、DPV）で行った。



掃引速度 (mV/sec)	12
掃引電位範囲 (mV)	-950~950
① ステップ振幅 (mV)	2
② パルス振幅 (mV)	160
③ 周期時間 (msec)	160
④ パルス幅 (msec)	80
⑤ サンプル幅 (msec)	4

図 2 電圧印加パターン

①～⑤に示した値は、50mM KOH-aq、25mM  $K_2CO_3$ -aq、または両者を半々ずつ添加した脱気済み発泡酒に対し、EC プロファイルに比較的大きく差の出る条件を探索し決定した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 水酸化カリウムの混合割合

炭酸を固定する際の、飲料水に対する KOH-aq の混合比について検討した。

過飽和炭酸濃度 1 の発泡酒に対して 100mM KOH-aq を 8:2、5:5、2:8 の 3 通りの比率で混合した写真を図 3 に示した。また、過飽和炭酸濃度初期比 1、0.5、0 の 3 通りの発泡酒に対して、それぞれの混合比での炭酸固定と電気化学測定を行った結果を図 4、図 5、図 6 に示した。

混合比 8:2 の場合では、図 3 のように炭酸が溶解しきれずに発泡した。また図 4 のように、発泡酒の炭酸含有量の違いによる EC プロファイルの



図 3 発泡酒と KOH-aq を混合した様子  
(左から、混合比 8:2、5:5、2:8)

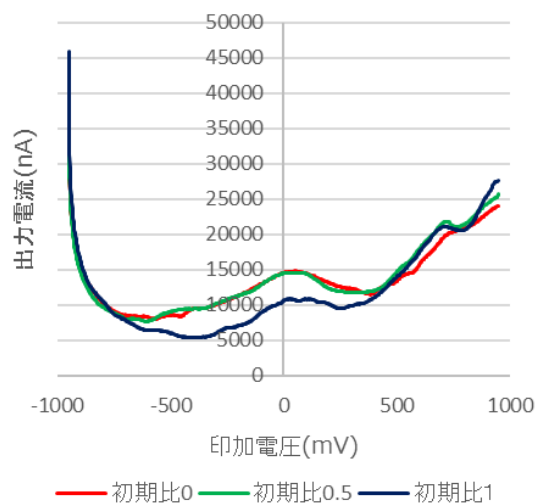


図 4 発泡酒の EC プロファイル (混合比 8:2)



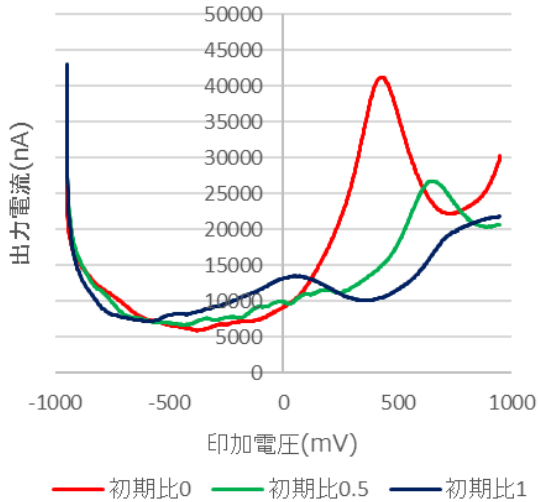


図5 発泡酒の EC プロファイル (混合比 5:5)

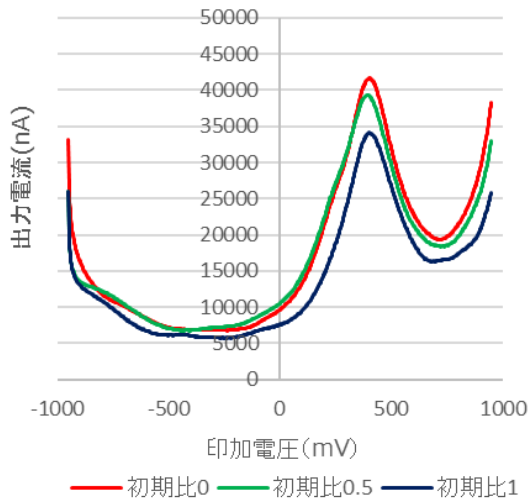


図6 発泡酒の EC プロファイル (混合比 2:8)

違いは明確には現れず、炭酸濃度を評価できない結果となった。

混合比 5:5 の場合では、図 3 のように表面張力により液面がやや泡だったものの、液中からの発泡は生じなかった。また図 5 のように、発泡酒の炭酸含有量の違いによって EC プロファイルに違いが現れた。

混合比 2:8 の場合でも、図 3 のように液中からの発泡は生じなかった。しかし図 6 のように、発泡酒の炭酸含有量の違いによる EC プロファイルの違いは明確には現れず、炭酸濃度を評価できない結果となった。

以上から、飲料水に対する 100mM KOH-aq の混合比は、炭酸固定を確実にを行うためには 5:5 以上が望ましく、炭酸濃度により違いのある EC プロ

ファイルを得るためには 2:8 より小さい必要のあることが分かった。

### 3.2 炭酸飲料水での炭酸濃度評価

#### 3.2.1 発泡酒での炭酸濃度評価

炭酸濃度を調整した発泡酒に対し 100mM KOH-aq を 3:7、4:6、5:5 の 3 通りの比率で混合し、それぞれ測定した。図 7 には混合比 3:7 の場合の EC プロファイルを示した。炭酸濃度によって位置がシフトしながらも、印加電圧 500mV 前後にピークが現れ、炭酸濃度の低いほどピークの高くなる傾向が認められた。図 7 のピークトップの出力電流値と過飽和炭酸濃度初期比の関係を検量線として図 8 に示した。直線ではなく上に凸の曲線であっ

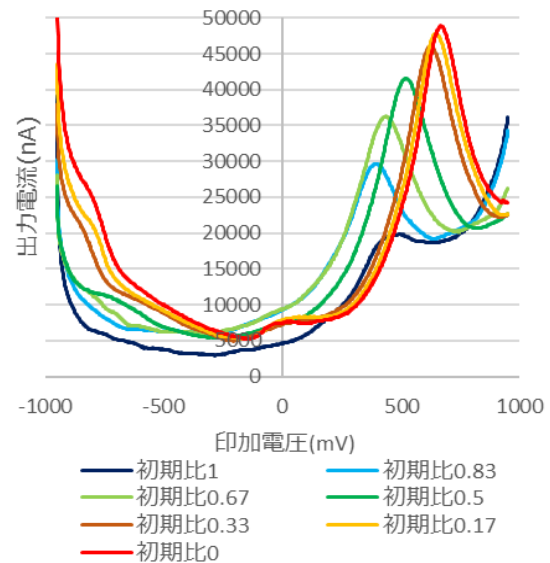


図7 発泡酒の EC プロファイル (混合比 3:7)

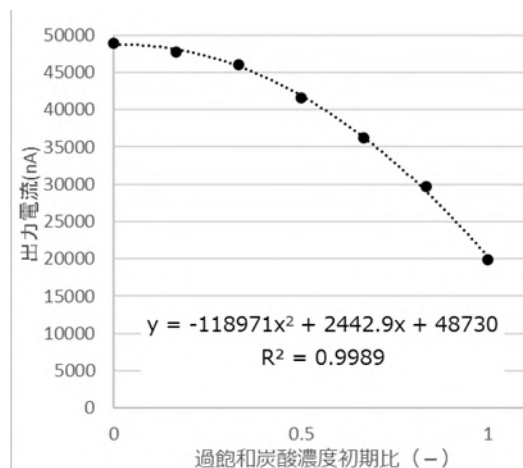


図8 発泡酒の炭酸濃度検量線 (混合比 3:7)

たが、二次式で近似することにより寄与率  $R^2=0.9989$  の検量線が得られた。

混合比 4:6 の場合、5:5 の場合についても同様に、それぞれ測定した EC プロファイルから図 9、図 10 のように検量線を得た。混合比 4:6 の場合は比較的直線に近く、混合比 5:5 の場合は下に凸の曲線となり、寄与率はそれぞれ  $R^2=0.9971$ 、 $R^2=0.9972$  であった。

おいしく味わえる炭酸濃度を維持するための評価を行う場合、最適な炭酸濃度 (5g/L) 付近において高感度に測定できることが望ましい。従って、過飽和炭酸濃度初期比 1 付近において傾きが急となるよう、混合比 3:7 で測定を行うことが目的に沿うと考えられた。

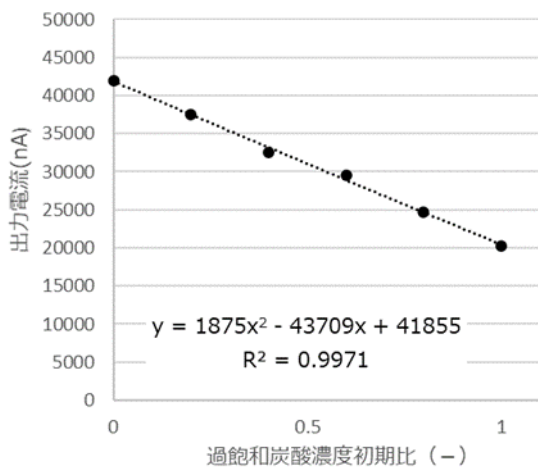


図 9 発泡酒の炭酸濃度検量線 (混合比 4:6)

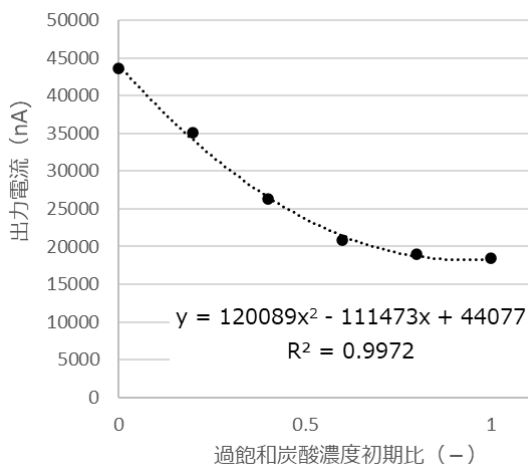


図 10 発泡酒の炭酸濃度検量線 (混合比 5:5)

### 3.2.2 炭酸麦芽飲料での炭酸濃度評価

炭酸麦芽飲料に対し、100mM KOH-aq を 3:7 で混合し測定した EC プロファイルを図 11 に示した。発泡酒と同様に、炭酸濃度によって位置がシフトしながらも、印加電圧 500mV 前後にピークが現れ、炭酸濃度の低いほどピークの高くなる傾向が認められた。図 11 のピークトップの出力電流値と過飽和炭酸濃度初期比の関係を検量線として図 12 に示した。寄与率  $R^2=0.9334$  の上に凸の検量線が得られた。アルコールを含まない等、発泡酒とはやや組成の異なる炭酸麦芽飲料においても、同様に炭酸濃度の評価が可能であった。

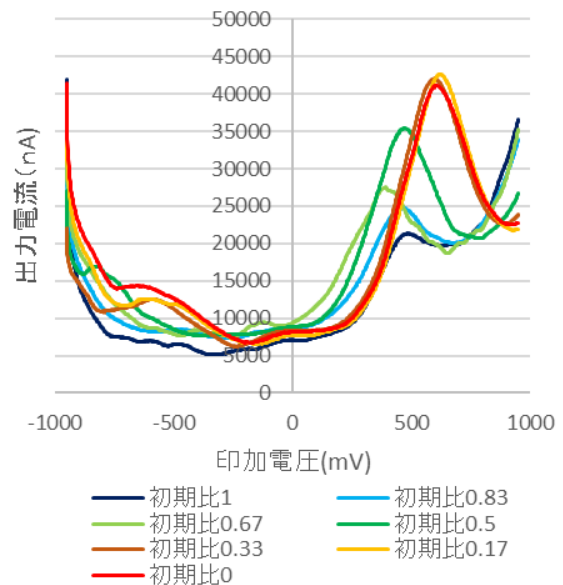


図 11 炭酸麦芽飲料の EC プロファイル

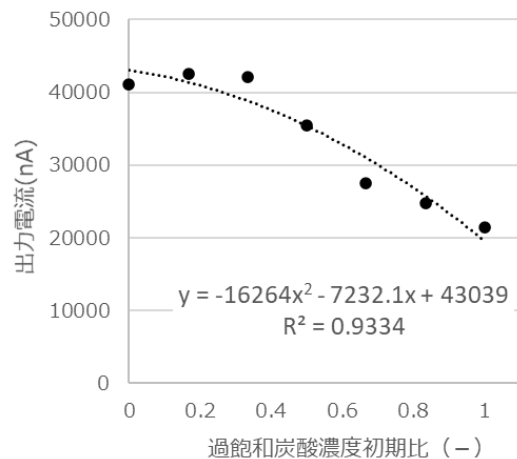


図 12 炭酸麦芽飲料の炭酸濃度検量線

### 3.2.3 炭酸水での炭酸濃度評価

市販の炭酸水に対し、100mM KOH-aq を 3:7 で

混合し測定した EC プロファイルを図 13 に示した。発泡酒や炭酸麦芽飲料と比べ、炭酸濃度の低いほどピークの高くなる傾向は同じであったが、ピークの位置は印加電圧-200mV 前後と 250mV 前後であり異なっていた。この違いは、炭水化物、糖質、酸味料などの飲料成分を含まないことが原因と推測された。図 13 の 250mV 前後のピークトップの出力電流値と過飽和炭酸濃度初期比の関係を検量線として図 14 に示した。寄与率  $R^2=0.9763$  の検量線が得られた。炭酸水において、EC プロファイルの形状が異なるものの、炭酸濃度の評価は可能であった。

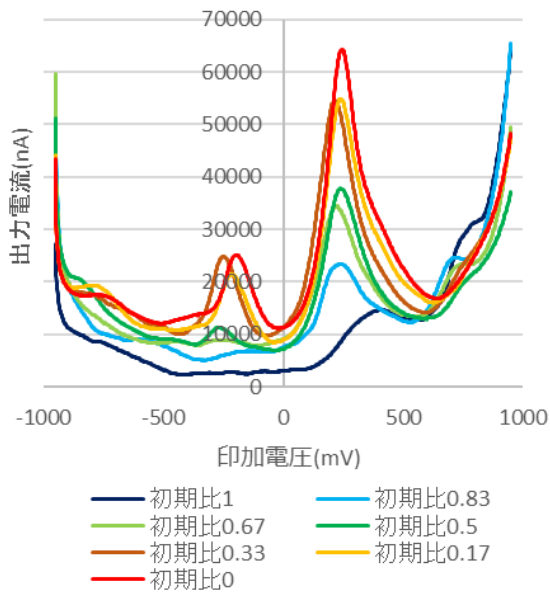


図 13 炭酸水の EC プロファイル

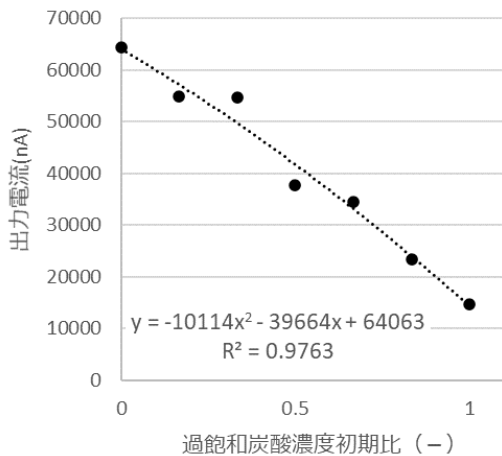


図 14 炭酸水の炭酸濃度検量線

#### 4 まとめ

小型で簡便な飲料水中炭酸濃度評価システム構

築を目的に、炭酸飲料に水酸化カリウム水溶液を加えて炭酸固定し、電気化学プロファイルから炭酸濃度を評価する方法を検討したところ、(1)(2)の結果を得た。

データ再現性や小型店舗における操作性などを検討し実用化に繋げていきたい。更に、炭酸以外の成分も同時評価することの可能性を探り、飲料水品質管理の高度化に寄与したい。

#### (1) 発泡酒の炭酸濃度評価

発泡酒：100mM 水酸化カリウム水溶液＝3：7 で炭酸固定し、電気化学測定を行うことにより、寄与率  $R^2=0.9989$  の検量線を得、発泡酒の炭酸濃度評価を可能とした。

#### (2) 各種飲料水の炭酸濃度評価

炭酸麦芽飲料、炭酸水に対しても発泡酒と同様の方法で炭酸濃度評価を可能とした。飲料水中の成分による電気化学プロファイルの形状の違いが認められた。

#### 謝 辞

本研究に当たり、小規模店舗における問題提起や、炭酸濃度評価システムの実用化に向けた技術課題についてご助言を頂いた、真韻（株）代表取締役 亀山文一郎様に、厚くお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 吉田重厚：（第一章）ビールの一般成分，醸協，**71**，7(1976)505
- 2) 炭酸飲料の日本農林規格，農林水産省，[https://www.maff.go.jp/j/jas/jas\\_kikaku/pdf/05\\_kikaku\\_tansan\\_150528.pdf](https://www.maff.go.jp/j/jas/jas_kikaku/pdf/05_kikaku_tansan_150528.pdf)
- 3) 熊谷知哉，関根正裕：電気化学プロファイルによる水質評価解析システムの開発，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**13**，(2015)
- 4) 熊谷知哉，関根正裕，亀山文一郎：電気化学プロファイルを利用した迅速・簡便な小型水質評価システムの開発，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**16**，(2018)45

## 革新的マグネシウム蓄電池用負極材料に関する研究開発

栗原英紀\* 田畑裕信\*\* 附田之欣\*\*\*<sup>1</sup> 会田哲夫\*\*\*<sup>1</sup> 鈴木真由美\*\*\*<sup>2</sup>

## Development of Innovative Anode Materials for Magnesium Rechargeable Battery

KURIHARA Hideki\*, TABATA Hironobu\*\*, TSUKEDA Tadayoshi\*\*\*<sup>1</sup>,  
AIDA Tetsuo\*\*\*<sup>1</sup>, SUZUKI Mayumi\*\*\*<sup>2</sup>

## 抄録

液滴急冷凝固法を用いて、微小電池に使用する小サイズの高活性Mg合金の製造を検討した。その結果、製造条件を制御することにより数cmサイズの箔体（0.1mm）を連続的に製造することができた。Mg合金の電気化学活性はCaを添加することにより向上した。しかし、電気抵抗が増大する微粉化も進行することが示唆された。また、微粉化はAlを添加することにより抑制されることが判明した。

キーワード：マグネシウム蓄電池，マグネシウム合金，液滴急冷凝固法

## 1 はじめに

マグネシウム (Mg) 蓄電池は、負極であるMg合金が高容量であり、安全性も高いことから次世代電池の候補の1つとして注目されている。しかしながら、Mg合金は耐食性が高い、すなわち、電気化学活性が低いため、充放電に時間がかかることが課題であった<sup>1)~5)</sup>。近年、この課題を解決する方法が提案されている<sup>6)~9)</sup>。Mg合金を多孔質化する方法<sup>6),7)</sup>、耐食性を下げる銅を添加する方法<sup>8)</sup>、高い耐食性の原因である表面集合組織（表面に六方晶0001面の配向）の方位をランダム化する方法が報告されている<sup>9)</sup>。

一方、電極のような箔体製造には一般に押出・圧延が用いられる。このため、ロール状で10m単位で製造される。それに対して、センサー系で用いられる組込み型の電池等はcm単位である。

Mg蓄電池のコストの半分をMg合金が占めるため、Mg合金のコストがそのまま電池コストに反映される。このため、センサー系の微小電池には、使用サイズで無駄なく製造できる方法が求められていた。そこで、我々はcm単位で合金を製造できる液滴急冷凝固法を用いて、高活性なMg合金の製造を検討した。

## 2 実験方法

## 2.1 小サイズ箔体の製造

液滴急冷凝固法による製造装置を図1に示す。本方法によりMg合金箔体を製造した事例はなく、また、製造したMg合金を電池に適用した報告もない。このため、本製法により電池に使用できる箔体の製造可能性を検討した。製造条件として、原料温度、噴射圧、周速度、ギャップ距離を調整した。

## 2.2 Mg合金の電気化学活性

カルシウム (Ca) 等を添加することにより結晶方位が変動し電気化学活性が向上する知見<sup>9)</sup>から、Ca添加を検

\* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

\*\* 中越合金鑄工株式会社

\*\*\*<sup>1</sup> 富山大学\*\*\*<sup>2</sup> 富山県立大学

討した。また、活性向上は微粉化も促進されることから構造安定化を図るため、アルミニウム (Al) の添加を検討した。さらに、銅ロールに溝を形成し、表面形状に凹凸を施した。これにより表面積を増大させ、電解化学活性の向上を図った。

### 2.3 電気化学評価

Mg 合金の電気化学活性は 3 極式ビーカーセルを用いた定電流充放電試験により評価した。作用極に作製した Mg 合金、対極には、作用極が律速となるように過大な活性炭電極<sup>4)</sup>、参照極に純 Mg 金属を用いた。電解液には、0.35M マグネシウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド (MgTFSI) と 1.2 M 無水コハク酸 (SA) を溶解したジメチルアセトアミド (DMAc) 溶液を用いた<sup>4)</sup>。定電流充放電試験はサイクル数とともに電流値を増大し、このときのマグネシウム合金の電位変化を測定した。

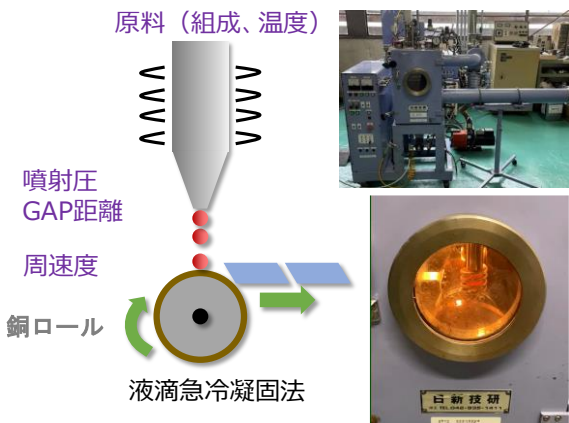


図 1 液滴急凝固法の概念図と製造装置

## 3 結果及び考察

### 3.1 小サイズ箔体の製造

作製した Mg 合金 (AX63 合金、Al: 6 wt% Ca: 3 wt%) の外観を図 2 に示す。周速度および GAP 距離が Mg 合金の形状に影響することが示唆された。GAP 距離 1mm では、周速度によっては箔体化困難であった。周速度を 30 ~ 50 m/s、GAP 距離を 5 mm 程度に制御することにより、15 mm × 50 mm × 0.1 mm の箔体を製造することができた。

### 3.2 Mg 合金の電気化学活性

押出・圧延により製造した AZ31 合金 (Al: 3 wt% Zn: 1 wt%)、本製法による AZ31 合金および本製法による AX63 合金の電位プロファイル (酸化電流密度: 0.6 mA cm<sup>-2</sup>、還元電流密度: 0.2 mA cm<sup>-2</sup>) を図 3 に示す。AX63 合金 (本製法) はフラット電位が維持された。それに対して、AZ31 合金 (本製法) および AZ31 合金 (押出・圧延) は、電位の絶対値が容量の増大とともに増大した。Mg の溶解析出反応では電位はフラットになる。電位の絶対値が増大した現象は、設定電流に対して電気化学反応が追従できず、電解液の分解等が生じたことを意味している。この結果から、AZ31 (押出・圧延)、AZ31 (本製法)、AX63 合金 (本製法) の順に電気化学活性が高くなることが示唆された。

押出・圧延および本製法により製造した AZ31 合金の電子顕微鏡像を図 4 に示す。この結果から、本製法による AZ31 合金は結晶粒径が小さく、押出・圧延合金の 1/100 程度であった。Mg 合金では結晶粒界が高い電気化学活性を有することから、本製法による電気化学活性の増大は、小さい結晶粒径に起因すると推察される。

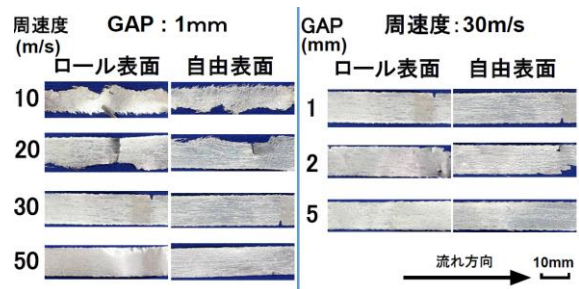


図 2 液滴急凝固法で製造した Mg 合金の外観

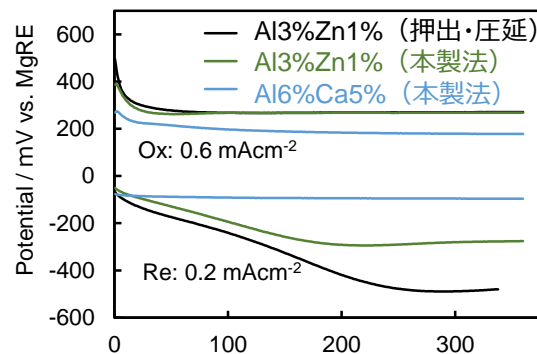


図 3 Mg 合金の電位プロファイル (押出・圧延と本製法の比較)



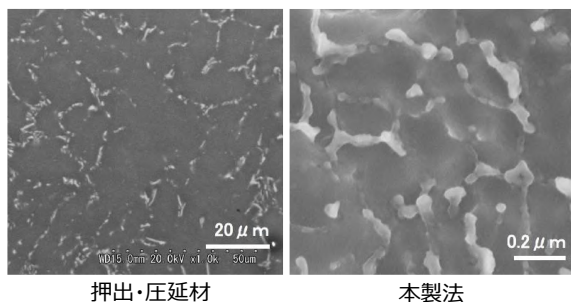


図4 AZ31合金の電子顕微鏡像  
(押出・圧延および本製法)

次に、溝形成ロールを用いて製造したAX63合金の表面形状を図5に示す。60 μm程度の凹凸が形成され、粗化される結果が得られた。溝形成ロールを用いて粗化した合金の電位プロファイル(酸化電流密度: 0.6 mA cm<sup>-2</sup>、還元電流密度: 0.2 mA cm<sup>-2</sup>)を図6に示す。AX63合金の電位は大きな絶対値(過電圧)を示した。試験後、AX63合金は微粉化して電解液中に分散する様子が観察された。この結果は、粗化により充放電に伴う微粒子化が進行し導電パスが失われ、電気抵抗が増大したためと推察される。それに対して、Alを9 wt%添加したAX93合金はフラット電位が維持され、過電圧も小さかった。また、微粉化も観察されなかった。この結果から、Al添加が微粉化を抑制することが示唆された。

#### 4 まとめ

液滴急凝固法を用いて小サイズで高活性なMg合金の製造を検討した。

##### (1) 小サイズ箔体の製造

液滴急凝固法により小サイズ(15 mm × 50 mm × 0.1 mm)のMg合金箔体を連続的に製造することができた。

##### (2) Mg合金の電気化学活性

液滴急凝固法により製造したMg合金は結晶粒径が小さくなり電気化学活性が増大した。Ca添加により、さらに活性が増大するが、微粉化が進行しすぎると、電気抵抗が増大することが判明した。さらに、微粉化の進行はAl添加により抑制されることが示唆された。

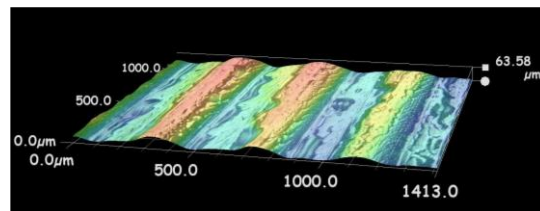


図5 レーザー顕微鏡を用いて測定したMg合金の表面形状

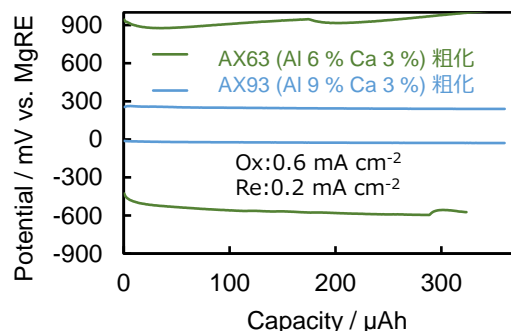


図6 粗化したMg合金の電位プロファイル

#### 参考文献

- 1) G. L. Song, R. Mishra, Z. Q. Xu, "Crystallographic orientation and electrochemical activity of AZ31 Mg alloy", *Electrochem. Comm.* **12**, 1009–1012 (2010).
- 2) F. Tuerxun, etc, "Determining Factor on the Polarization Behavior of Magnesium Deposition for Magnesium Battery Anode", *Appl. Mater. Int.*, **12**, 25775–25785 (2020).
- 3) T. Mandai, H. Someka, "Metallurgical approach to enhance the electrochemical activity of magnesium anodes for magnesium rechargeable batteries", *Chem. Commun.*, **56**, 12122–12125 (2020).
- 4) H. Kurihara, M. Inamoto, H. Ogasa, "Effect of Succinic Anhydride Addition on Electrochemical Behavior of Magnesium Metal Electrodes", *Chem. Lett.*, **50**, 1213–1216 (2021).
- 5) H. K. Tian, etc, "Tuning the performance of a Mg negative electrode through grain boundaries and alloying toward the realization of Mg batteries", *J. Mater. Chem. A*, **9**, 15207–15216 (2021).

- 6) 特開 2019-119902.
- 7) 特開 2020-84312.
- 8) WO-A-2020/013328.
- 9) WO-A-2020/013327.



## 酒造原料米の品質評価へのAIの活用に関する研究

—心白率、心白発現率、胴割率、碎米率の数値化—

齋藤健太\* 樋口誠一\* 和田健太郎\* 横堀正敏\*

### Study on Utilization of Artificial Intelligence for Quality Evaluation of Rice for Sake Making

—Quantification of White Core Rate, White Core Occurrence Rate, Cracked Rate and Crushed Rice Rate—

SAITO Kenta\*, HIGUCHI Seiichi\*, WADA Kentaro\*, YOKOBORI Masatoshi\*

#### 抄録

酒造原料米の品質を迅速かつ正確に評価するシステムを構築した。白米を碎粒、整粒の心白の有無、大きさ及び位置により11クラスに分類した。別に整粒、碎粒及び胴割の有無により3クラスに分類した。酒造原料米の学習データセットを作成し、YOLOを用いて深層学習を行った。性能評価及び汎化性能の確認を行い、本システムの有用性を検証した。

キーワード：米，清酒，心白，深層学習，YOLO

#### 1 はじめに

酒造原料米（以下、原料米）の品質評価には、心白の有無、大きさ及び位置、胴割粒及び碎粒の割合が重要である。心白とは、米粒の中心にみられる白色不透明部分のことである。心白を有する原料米は吸水性及び消化性が良く、麹菌の破精込みも良くなり、醸造適性に優れる。また、碎粒の存在も重要である。既報<sup>1)</sup>では重回帰分析による消化性Brix値の予測を行い、碎米率の寄与が大きいことを明らかにした。

従来、原料米の品質は目視及び機械により評価されている。目視による評価では、整粒と未熟粒、心白の有無などを同時に判定することは難しく、また個人差があり、時間と労力を要するといった課題がある<sup>2)</sup>。また、機械による評価では、穀粒判別器等により農産物規格規定<sup>3)</sup>に基づき、判別が行われる。しかし、農産物規格規定には玄米の検査規格はあるが、白米の検査規格は存在しない。

近年、人工知能（以下、AI）の中でも特に深層

学習による画像解析技術が進歩しており、深層学習による玄米の外観品位の自動判定の研究も報告されている<sup>4)</sup>。深層学習を用いた物体検出手法の1つであるYou Only Look Once version 3（以下、YOLOv3）は、検出速度及び精度が高い<sup>5)</sup>。しかし、これまでにYOLOv3を用いた原料米の判別については報告されていない。

本研究では、原料米を分類するために定義し、学習データセットを作成した。さらにYOLOv3による深層学習を行い、迅速かつ正確な原料米の品質評価システムを構築した。

#### 2 実験方法

##### 2.1 試料

平成30年産、令和元年産の山田錦、さけ武蔵、彩のかがやきの精米歩合70%の白米を学習データセットの作成及び汎化性能の確認に使用した。

##### 2.2 画像の取得

スキャナ（PM-A890、EPSON）の原稿台に数百粒の米を置き、黒画用紙を背景として画像を取り

\* 食品・バイオ技術担当

込んだ。画像の取得条件は解像度 200dpi、24bit カラー、416×416pixel、JPEG 形式で保存した。

### 2.3 画像の処理及び分類

画像編集ソフト GIMP2.10.22 を用いて、米粒の全体像が得られた画像を解析対象とした。画像解析ソフト ImageJ により心白粒、腹白粒、背白粒、

基部及び頭部未熟粒の白色不透明部分と米粒の面積、重心、長径、短径を算出した。整粒は心白の有無、大きさ及び位置により 10 クラスを定義し、砕粒を含めて 11 クラス (c-b、c-m、c-s、h-b、h-m、h-s、k、se、t、no、sry) を定義し分類した (表 1)。別に整粒、砕粒及び胴割の有無により 3 クラス (dw、no-dw、sry) を定義し分類した (表 2)。

表 1 整粒の心白の有無、大きさ及び位置、砕粒による 11 クラスの定義

クラス	心白			砕粒の有無
	有無	心白の位置	心白の大きさ	
中心心白粒 (大)	c-b	有	50/100米面積 ≤ 心白面積	無
中心心白粒 (中)	c-m	有	心白重心 ≤ 2/5米粒重心	無
中心心白粒 (小)	c-s	有	1/100米面積 ≤ 心白面積 < 6/100米面積	無
腹白粒 (大)	h-b	有	1/2粒長 ≤ 心白長径 ∩ 1/2粒幅 ≤ 心白短径	無
腹白粒 (中)	h-m	有	心白重心 > 2/5米粒重心 ∩ 腹側	無
腹白粒 (小)	h-s	有	1/2粒長 ≤ 心白長径 ∪ 1/2粒幅 ≤ 心白短径 ∪ 15/100米面積 ≤ 心白面積	無
基部未熟粒	k	有	h-b、h-m以外 ∩ 1/100米面積 ≤ 心白面積	無
背白粒	se	有	心白重心 > 2/5米粒重心 ∩ 基部	無
頭部未熟粒	t	有	心白重心 > 2/5米粒重心 ∩ 背側	無
無心白粒	no	無	心白重心 > 2/5米粒重心 ∩ 頭部	無
砕粒	sry	—	—	有

表 2 胴割の有無及び砕粒による 3 クラスの定義

クラス	胴割の有無	砕粒の有無
胴割粒	dw	有
非胴割粒	no-dw	無
砕粒	sry	有

### 2.4 データセットの作成

アノテーションツール labelImg を用いて<sup>6)</sup>、表 1 及び表 2 で定義したクラスを名付けた。背白粒、頭部未熟粒及び中心心白の小さい粒の数が少なかつたため、GIMP2.10.22 を用いて画像を編集しデータセットとした。学習データセットの分割と検証方法にホールドアウト法を用いて、8 割を訓練用、2 割を検証用とした。心白及び砕粒判別に用いた学習データ数を表 3 に示した。胴割及び砕粒

判別に用いた学習データ数を表 4 に示した。

表 3 心白及び砕粒判別に用いた学習データ数

クラス	学習データ数 (粒)
c-b	509
c-m	671
c-s	390
h-b	820
h-m	769
h-s	450
k	721
se	341
t	320
no	333
sry	1084

表 4 胴割及び砕粒判別に用いた学習データ数

クラス	学習データ数 (粒)
dw	863
no-dw	4847
sry	1616

2.5 深層学習

物体検出アルゴリズムに YOLOv3 を用いた<sup>7)</sup>。物体検出を行う層の直前の畳み込み層のフィルタ数は、11 クラスで 48 層、3 クラスで 24 層とした。最大バッチ回数は学習するクラス数×2000 以上とした。Google Colaboratory の GPU 環境を表 5 に示した。ソフトウェアは CUDA Toolkit v8.0.61、CuDNN v8.0.4、OpenCV v4.1.2.30 を使用した。

表 5 GPU 環境

名称	詳細
OS	Ubuntu 18.04.5LTS
CPU	Intel (R) Xeon (R) CPU 2.30GHz
GPU	NVIDIA Tesla T4、P4またはK80
Memory	11-13GB

2.6 性能評価

評価指標は Intersection over Union (以下、IoU) を 50%に固定した時の平均適合率 (以下、AP) mean Average Precision (以下、mAP)、再現率、F 値、正解率を用いた<sup>4)</sup>。損失 (以下、Loss) は正解とモデルによる予測のずれの大きさを表した。

2.7 汎化性能の確認

汎化性能の確認には、100~200 粒の未学習の画像の心白率、心白発現率、砕米率及び胴割率の実測値とモデルによる予測値を比較した。下記の式を用いて、認識率 70%以上の心白率、心白発現率、砕米率及び胴割率を算出した<sup>2)</sup>。

$$\text{心白率} = \frac{5 \times (c-b) + 4 \times [(c-m) + (h-b)] + 2 \times (c-s)}{5 \times (\text{調査粒数})} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{心白発現率} = \frac{(c-b) + (c-m) + (h-b) + (c-s)}{(\text{調査粒数})} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{胴割率} = \frac{(dw)}{(\text{調査粒数})} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{砕米率} = \frac{(sry)}{(\text{調査粒数})} \times 100 \quad (4)$$

精度評価の指標としては、決定係数 (以下、 $R^2$ )、二乗平均平方根誤差 (以下、RMSE)、平均絶対誤差 (以下、MAE) とした。

3 結果及び考察

3.1 学習過程及び性能評価

心白及び砕粒を判別するために 11 クラスに分類した学習過程を図 1 に示した。Loss の低下に伴い、mAP の変動が小さくなり収束した。過学習なく、mAP80%以上かつ正解率 75%以上を達成した。

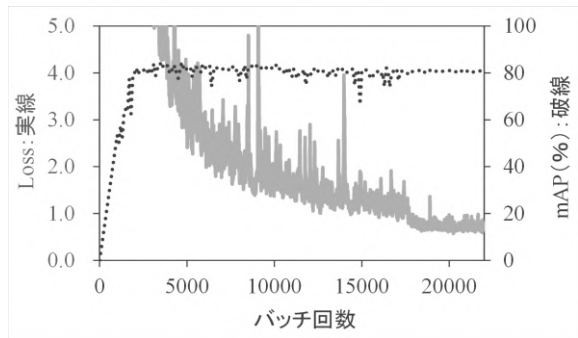


図 1 心白及び砕粒判別用 11 クラスの学習過程

表 6 心白及び砕粒判別用 11 クラスの AP、再現率及び F 値

クラス	AP (%)	再現率 (%)	F 値 (%)
c-b	85.9	77.5	84.9
c-m	79.1	78.3	76.6
c-s	90.5	90.4	83.0
h-b	81.1	77.3	75.3
h-m	76.9	76.7	74.6
h-s	72.0	66.7	70.0
k	69.5	67.4	67.1
se	91.7	85.9	87.0
t	79.2	72.1	75.4
no	70.3	61.6	68.2
sry	97.8	97.2	97.4

心白及び砕粒判別用 11 クラスの AP、再現率、F 値を表 6 に示した。c-m、h-m、h-s、k、t、no クラスの AP が 80%以下と低く、判定に偏りが確認された。このことは、中心心白粒 (中)、腹白粒 (中)、腹白粒 (小)、基部未熟粒、頭部未熟粒

の白色部分の位置、大きさ、形状が似ているため、誤検知が発生したためと考えられる。また無心白粒の外周部分が白色になっていたことも誤検知の増加の原因と考えられる。一方、砕粒の判定の精度は高かった。砕粒の形状が他のクラスと異なったため、高い精度で判定できたと考えられる。心白判定に必要な c-b、c-m、c-s、h-b、その他の 5 クラスに絞ることで、判定精度を高められると考えられる。

胴割及び砕粒を判別するために 3 クラスに分類した学習経過を図 2 に示した。心白及び砕粒判別用 11 クラスの Loss 低下よりも緩やかであったため、最大バッチ回数を学習するクラス数 3×2000×3 倍とした。Loss の低下に伴い、mAP の変動が小さくなり収束した。過学習なく、mAP90%以上かつ正解率 84%以上を達成した。

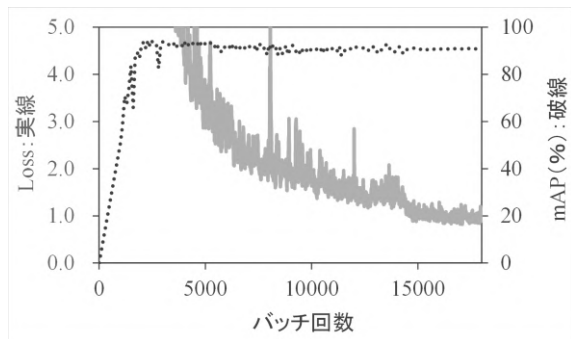


図 2 胴割及び砕粒判別用 3 クラスの学習過程

表 7 胴割及び砕粒判別用 3 クラスの AP、再現率及び F 値

クラス	AP (%)	再現率 (%)	F 値 (%)
dw	79.8	82.2	81.2
no-dw	93.8	94.1	93.1
sry	98.6	97.3	98.3

胴割及び砕粒判別用 3 クラスの AP、再現率、F 値を表 7 に示した。非胴割粒より胴割粒の方が、AP が低く、判定の偏りが確認された。心白及び砕粒判別用 11 クラス同様に、砕粒の判別の精度は高かった。

### 3.2 汎化性能の確認

心白率、心白発現率及び砕米率の実測値、並び

に 11 クラス判別モデルによる予測値を図 3 に示した。11 クラス判別モデルによる心白率、心白発現率及び砕米率の  $R^2$ 、RMSE 及び MAE を表 8 に示した。心白率、心白発現率及び砕米率の実測値、並びに予測値のプロットが対角線付近に位置したこと、 $R^2$  が 0.96 以上であったことから、未学習の画像に対して 11 クラス判別モデルにより心白率、心白発現率及び砕米率を高い精度で算出できた。

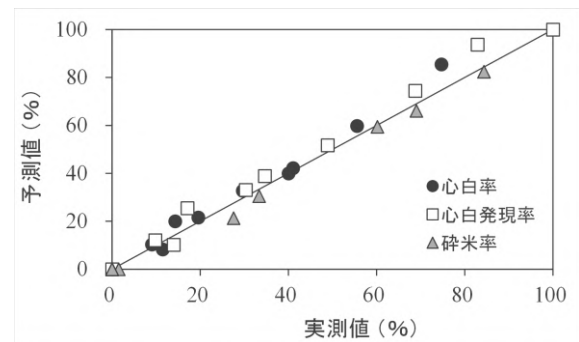


図 3 心白率、心白発現率及び砕米率の実測値、並びに 11 クラス判別モデルによる予測値

表 8 11 クラス判別モデルによる心白率、心白発現率及び砕米率の  $R^2$ 、RMSE 及び MAE

	$R^2$	RMSE	MAE
心白率	0.96	9.76	3.16
心白発現率	0.97	13.76	4.09
砕米率	0.99	3.10	1.61

胴割率及び砕米率の実測値、並びに 3 クラス判別モデルによる予測値を図 4 に示した。3 クラス判別モデルによる胴割率及び砕米率の  $R^2$ 、RMSE 及び MAE を表 9 に示した。3 クラス判別による砕米率の RMSE 及び MAE が、11 クラス判別より大きかった。このことから、11 クラス判別による砕米率の精度が高かった。一方、胴割率の  $R^2$  は低く、RMSE 及び MAE が高かったことから、胴割率の精度が低かった。図 4 において、胴割率の実測値が 46-48%であったにも関わらず、予測値 13-14%を示した画像には、心白粒かつ胴割粒であることを非胴割粒と誤検知していた。これは、心白の白色部分に胴割が重なった粒の判定が難しいためと考えられる。そのため、穀粒判別器による透過光

写真で機械学習を行えば、胴割の判定精度を改善できると考えられる。

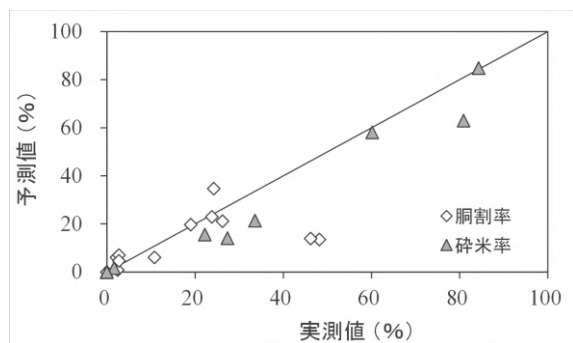


図4 胴割率及び碎米率の実測値、並びに3クラス判別モデルによる予測値

表9 3クラス判別モデルによる胴割率、及び碎米率のR<sup>2</sup>、RMSE及びMAE

	R <sup>2</sup>	RMSE	MAE
胴割率	0.23	101.84	8.38
碎米率	0.94	28.97	4.39

#### 4 まとめ

原料米の砕粒は高い精度で判定できた。心白の有無、大きさ及び位置、胴割の有無については判定に偏りが確認された。

また、11クラス判別モデルにより、心白率、心白発現率及び碎米率を迅速かつ精度よく算出できた。一方、心白粒かつ胴割粒であるものを非胴割粒と誤検知する確率が大きいため、3クラス判別モデルでは胴割率を算出できなかった。

#### 参考文献

- 1) 齋藤健太, 横堀正敏, 樋口誠一, 和田健太郎: 酒造原料米の溶解性予測システムの確立に関する研究—酒造原料米の吸水性及び消化性の重回帰分析による予測—, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **17**, (2019)30
- 2) 佐藤弘一, 佐々木園子, 大寺真史, 菊地伸広: 酒造好適米における品質判定器による玄米品質評価, 日本作物学会東北支部会報, **61**, (2018)5
- 3) 農産物規格規定(平成13年2月28日農林水産省告示第244号)

- 4) 高堂泰輔, 西村隆雄, 藤原久志, 若井芳則: 深層畳み込みニューラルネットワークによる酒造好適米外観品位の自動判定, 日本醸造協会誌, **116**, 6(2021)415
- 5) Joseph Redmon, Ali Farhadi: YOLOv3: An Incremental Improvement, Computer Science, arXiv:1804.02767, (2018)1
- 6) tzutalin/labelImg, <https://github.com/tzutalin/labelImg>, 2021.7.6
- 7) Alexey/darknet, <https://github.com/AlexeyAB/darknet>, 2021.7.6

# 金属3Dプリンタのリモートモニタリングシステム —MotionEyeOSを用いたモニタリング—

横山雄哉\*<sup>1</sup> 南部洋平\*<sup>2</sup> 都知木邦裕\*<sup>2</sup>

## Remote Monitoring System for Metal 3D Printers —Monitoring with MotionEye OS—

YOKOYAMA Yuya\*<sup>1</sup>, NAMBU Yohei\*<sup>1</sup>, TOCHIKI Kunihiko\*<sup>2</sup>

抄録

近年IoT技術の普及により、装置を離れた場所からモニタリングしたいという需要が高まっている。しかし中小企業がIoT技術を導入することはハードルが高いため、躊躇する企業も少なくない。本研究では中小企業のIoT化を支援することを目的として、Raspberry Piとスマートフォンを用いて装置の様子を離れた場所からモニタリングできる安価なシステムを構築した。そして、このリモートモニタリングシステムを金属3Dプリンタ付属の焼結装置とガスボンベ庫に対して導入し、システムの性能について検証した。

キーワード：IoT, Raspberry Pi, MotionEyeOS, リモートモニタリング

### 1 はじめに

IoT化の進んでいない中小企業においては、検査員が複数の遠隔地の装置を定期的に見まわり、装置に表示された値を記録することがある。この例では記録を取るために“現場に向く”という無駄な時間が生じてしまう。また、検査員が複数人必要など、人件費の面でも非効率的である。

SAITECで令和2年度に導入した金属3Dプリンタ(MetalX、Markforged社)は、造形装置、脱脂装置、焼結装置の3台で構成されている。そのうち焼結装置にはガスを供給する必要があり、ガス圧力を調整するためには、離れた場所にあるボンベ庫内に設置されたバルブを調整し、焼結装置の液晶に表示される供給ガス圧力を所定の範囲に収める必要がある。このバルブ調整には複数人による作業、あるいは一人で焼結装置とボンベ庫を往復する作業が必要になる。この焼結装置にリモートモニタリングシステムを導入することにより、1人であっ

\*<sup>1</sup>材料・機械技術担当

\*<sup>2</sup>機械技術担当

ても効率的に作業が行えるようにする。

### 2 実験方法

#### 2.1 システムの概要

前章で述べたように今回構築するシステムは遠く離れた場所でも1人で効率的に作業が進められるようにしなければならない。そこで今回はカメラデバイス(Raspberry Pi カメラモジュール)で取得した映像データをWi-Fiを経由してリアルタイムでモニタリングするシステムを構築した。構築にかかった費用は約25,000円であった(ただし無線ネットワーク構築費用を除く)。システム全体の概要図を図1に示した。

##### 2.1.1 モニタリングデバイス

受信した映像はWEBブラウザで表示させるため、端末はスマートフォンに限らず、パソコンやタブレットでも可能である。しかし、ガスボンベ庫のように常時パソコンの設置が難しい場所でのモニタリングするため、携帯性の良さからスマートフォンを選定した。



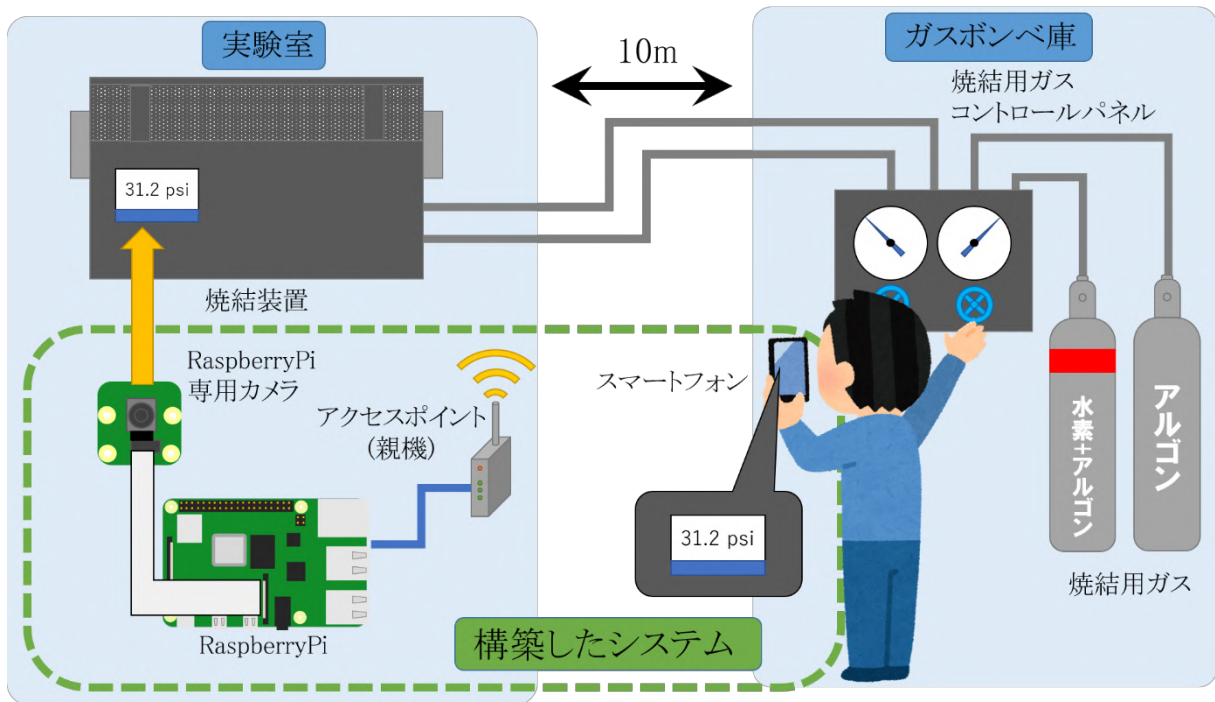


図1 構築したシステム

### 2.1.2 カメラデバイスと OS

Raspberry Pi は画像認識やデータベース構築など様々な用途で活用できるため、ニーズに応じてカスタマイズが可能である。カメラデバイスは IP カメラなどでも代用可能だが、カスタマイズ性の高さから Raspberry Pi と専用カメラの組み合わせを選定した。

OS は Raspberry Pi OS で構築する事も可能だが、Linux 向けソフトウェア”Motion”のインストールやコマンド操作による設定が必要となる。MotionEyeOS は”Motion”の機能だけに特化した OS であるため後から機能を追加することはできないが、コマンドによる設定は不要である。今回は IoT の導入が初めての中小企業を想定して MotionEyeOS を選定した。

### 2.1.3 RaspberryPi の固定方法

Raspberry Pi の固定方法は「マグネットによる固定」「両面テープによる固定」「治具による固定」などが考えられる。焼結装置の液晶画面はモニタリング終了後に操作する必要があるため両面テープによる固定を行うと操作ができなくなってしまう。また、液晶裏にはコンピュータ基板があるた

めマグネットで固定すると磁気の影響を受ける可能性がある。よって今回はアーム式のスマホスタンドを用いて Raspberry Pi を固定することにした。その様子を図 2 に示す。



図2 スマホスタンドによる固定の様子

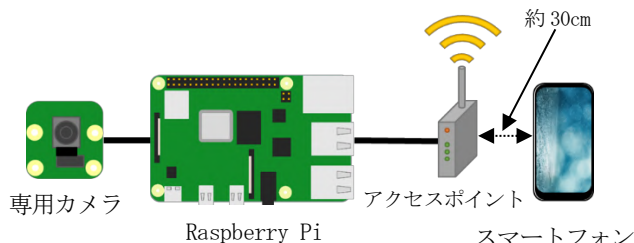
スマホスタンドはスマートフォンのような板形状を挟み込んで固定する構造のため、Raspberry Pi と専用カメラを固定するための治具(固定版)をアルミ板で作成してスマホスタンドに挟み込んだ。

## 2.2 ネットワークの構築

今回はスマートフォンを使用するため、無線 LAN を用いるが、障害物による電波強度の低下を可能な限り少なくするために Raspberry Pi とアクセスポイント間には有線 LAN を用いた配線を行った。焼結装置の液晶に表示された情報をはっきりと確認できる解像度について事前検討を行ったところ、解像度 720×480(以降 480p と略す)では小数点あるいはカンマといった似たような文字を判別することが厳しかったが、解像度 1280×720(以降 720p と略す)では判別が十分に可能だった。これらのことから 720p の映像が必要となることが分かった。720p の映像を問題なくリモートモニタリングができることを確かめるために次の 2 つの実験を行った。

### 2.2.1 フレーム転送の検討

スマートフォンの電波強度が強い状態(アクセスポイントの近く)で解像度 720p の映像を受信できるかを確かめるために、図 3 のような実験環境を作った。



スマートフォンのブラウザに表示されるストリーミングフレームレートを読み取り、設定フレームレートと比較した。

### 2.2.2 メッシュ Wi-Fi での電波コントロールの検討

実際にはアクセスポイントとスマートフォンは離れた場所にあるため、電波強度が弱くなり、十分に映像を受信することができない。そこで受信

可能エリアを広げるため、メッシュ Wi-Fi 子機を増設した。メッシュ Wi-Fi は 1 台の親機周辺に複数台の子機を設置することで電波強度(受信可能エリア)を広げることができる。この電波強度の測定は、株式会社アイ・オー・データ機器が無料で配布しているスマートフォン向けアプリ”Wi-Fi ミレル”を用いた。ガスボンベ庫での映像受信に問題が無いことを確かめるため電波強度の測定を行った。なお、Wi-Fi の周波数帯は屋外での使用を想定して 2.4Ghz に制限した。

## 2.3 Raspberry Pi の冷却

Raspberry Pi の CPU はオーバーヒート(約 80°C に到達)すると周波数を低下させようとする保護機能が働き、映像を十分に処理できなくなる恐れがある。これを防ぐためにヒートシンクとファンを Raspberry Pi に搭載して空冷を行った。通販などで Raspberry Pi 専用のヒートシンクが手軽に入手できる。今回はこのヒートシンクと汎用 40mm ファンを装着した。

冷却の効果を確かめるため、恒温恒湿槽内に Raspberry Pi を設置して 0°C~80°C まで変化させながら周波数のデータを取得した。なお、映像処理等を実施している状態に近づけるため、CPU の使用率を 100%にするコマンド<sup>2)</sup>を実行させながら実験を行った。このイメージを図 4 に示した。

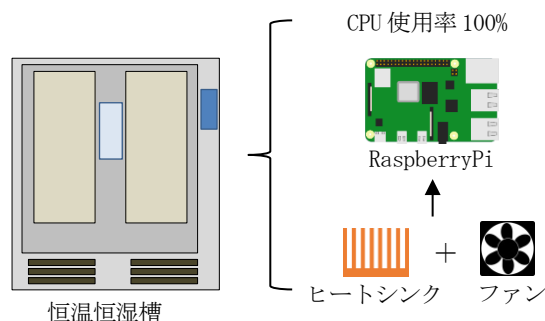


図 4 恒温恒湿槽と Raspberry Pi

80°C 付近の環境で試験を行うため、ファンの固定は耐熱性の観点からアクリルケースではなくアルミ板を加工したものを使用した。実際の様子を図 5 に示した。

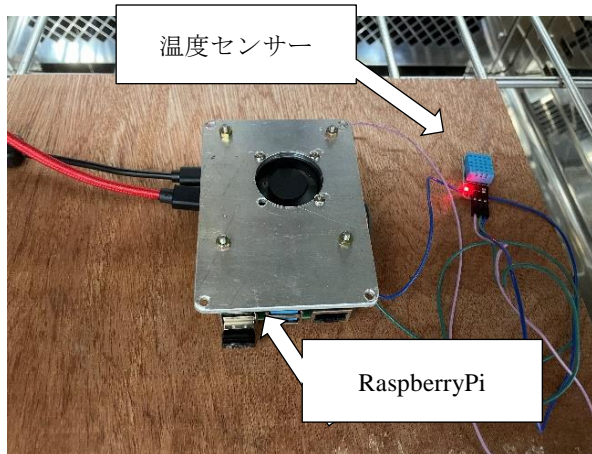


図5 恒温恒湿槽内での実験の様子

恒温槽内に Raspberry Pi を設置した後、stress コマンドを使用して CPU の負荷を 100% にしながら周波数の値をサンプリングした。ヒートシンクとファンを装着していない場合と、装着した場合の 2 パターンでサンプリングを行った。

## 2.4 Raspberry Pi の低消費電力化

Raspberry Pi の最大消費電力は 8.5[W]<sup>3)</sup> であるが、常時リモートを行う場合を想定して、できるだけ消費電力は低くしたい。今回採用した MotionEyeOS は監視カメラ機能に特化させた Linux ベースの OS であるため、設定変更できるのは映像に関する設定のみとなっている。一般的にフレームレートを低くすると使用電力も減るため、今回はフレームレートの変更によって消費電力を低減できるか検討を行った。

Raspberry Pi の映像処理の負荷を高めて消費電力を高くするため、カラーグラデーションの動画をスマートフォンで映し出し、カメラで撮影した。Raspberry Pi に供給される電圧を 5.5V 一定とし、共有した電流値を可視化するために直流安定化電源を用いた。実験全体の構成を図 6 に示した。

フレームレートを変化させて直流安定化電源の電流値を読み取った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 ネットワークの検証結果

#### 3.1.1 フレーム転送の結果

解像度を 480p、720p、1080p それぞれに設定し

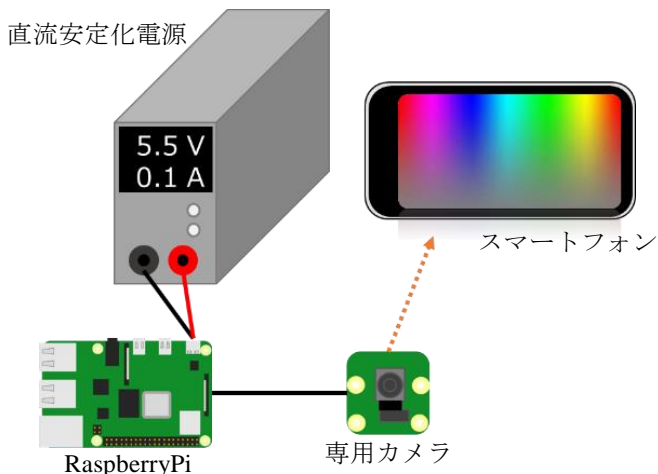


図6 実験全体の構成

たときのスマートフォン上に表示されるストリーミングフレームレートの値を測定した。設定したフレームレートの値に対する測定値をグラフにして図 7 に示した。なお、点線は理論値である。

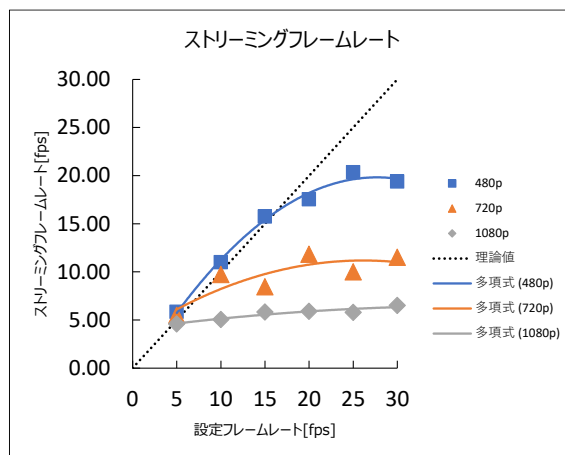


図7 ストリーミングフレームレート

この結果より、720p は 10fps までであれば設定値通りの結果が出るということが分かった。産業機器の液晶モニタに表示される映像は、温度や位置などの数値を表示するために使われることが多く、高フレームレートで表示すると視認することが難しいため低フレームレートで表示している。実際、焼結装置の液晶は約 1fps で表示されている。また、SAITEC 所有の塩水噴霧器や恒温恒湿室などに表示される 7 セグメントディスプレイのメータも、約 3fps 未満であることが多い。よって液晶モニタの表示をモニタリングするには 10fps で十分であると考えられる。



### 3.1.2 メッシュ Wi-Fi での電波コントロールの結果

親機 1 台のみ設置した時の電波強度を図 8、子機 2 個を追加で設置したときの電波強度を図 9 に示した。

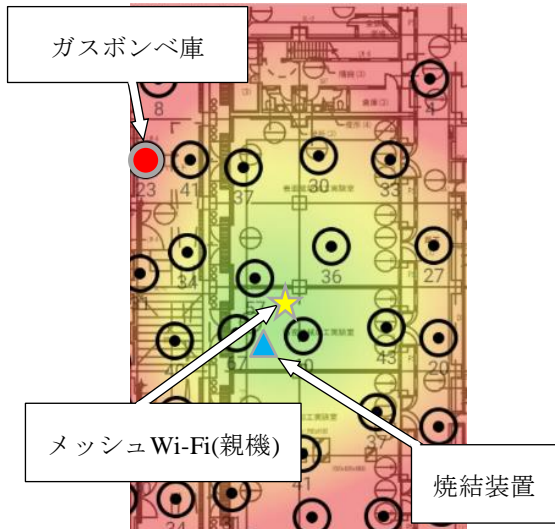


図 8 電波強度(親機 1 台)

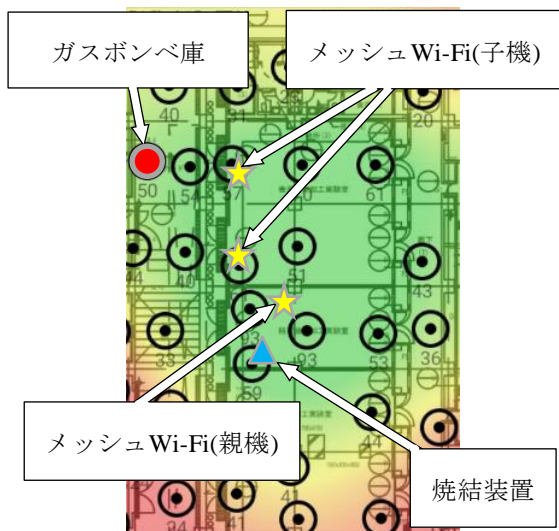


図 9 電波強度(親機 1 台+子機 2 台)

子機を増設することで親機周辺の強い電波(緑)がボンベ庫にまで及んでいる事が図 9 から分かる。実際にボンベ庫からスマートフォンでモニタリングした結果、設定通り(720p かつ 10fps)の映像がスムーズに受信できることを確認した。

### 3.2 冷却の検証結果

サンプリングの結果を図 10 に示した。ヒートシンクとファンによる冷却を行わなかった時は 40℃以上の温度環境下で周波数の低下が見受けら

れた。一方、冷却を行った時は 50℃まで周波数の低下は発生しなかった。

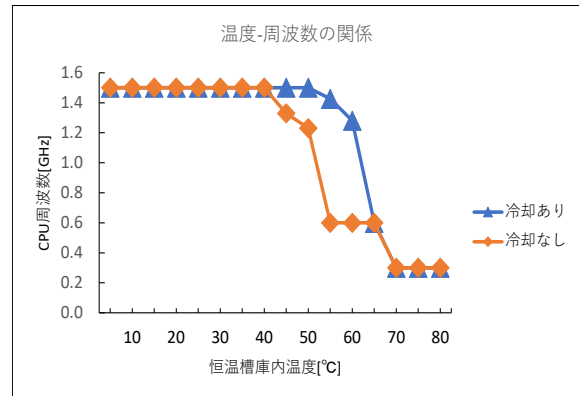


図 10 温度-周波数の関係

50℃を超えない環境であれば、ヒートシンクとファンを取り付けて冷却を行うだけで周波数低下は防げると考えられる。

### 3.3 Raspberry Pi の低消費電力化の検証結果

測定した電流値を元に消費電力を計算して結果を図 11 示した。

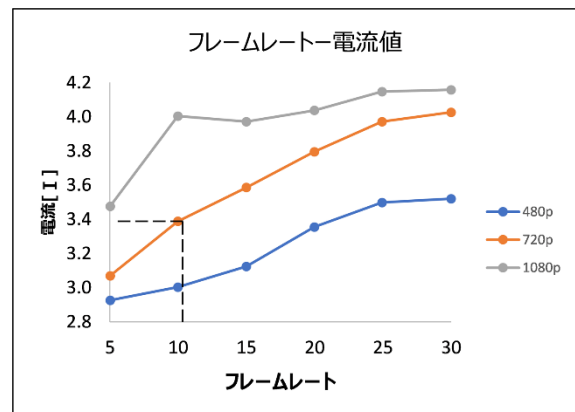


図 11 フレームレート-電流値

720p かつ 10fps に設定することで消費電力は約 3.4[W]であることがわかった。MotionEyeOS はインターフェースが CUI であるため消費電力は比較的低い。他にシステム上変更できる箇所もなく、フレームレートの制限で最大消費電力の半分以下に電力を抑えられることから、3.4[W]は十分に低い消費電力であると判断した。

### 3.4 システム導入後の効果

システム導入後のガスボンベ庫内での作業の様子を図 12 に示した。



図 12 システム導入後のガスボンベ庫での調整

構築したリモートモニタリングシステムを用いてガスボンベ庫で作業を行うことで作業時間がどのくらい短縮できるかを測定した。ガス調整に要した時間をシステム導入前後で測定し、表 1 に示した。

表 1 調整時間

	モニタリング無	モニタリング有
アルゴンガス	237秒	185秒
水素+アルゴンガス	411秒	256秒

アルゴンガスの調整は 22%、水素+アルゴンガスの調整は 38%の調整時間短縮ができた。時間の節約だけでなく、バルブの開けすぎにも気付くことができる利点もあった。焼結装置のガス調整機能は液晶に表示される指示に従ってガスの開放(減圧)を行った後、目的のガス圧の範囲内に収まるまで昇圧させる作業工程になっている。この昇圧の工程はシステムの都合上、減圧調整が行えず不可逆的な作業になっている。システム導入後はバルブの開けすぎに直ぐに気が付くことができるので、バルブ開けすぎによる作業のやり直しが無くなった。

#### 4 まとめ

(1)解像度を 720p、フレームレートを 10fps に設定して、メッシュ Wi-Fi で電波をコントロールすることで、離れた場所の様子を問題なくモニタリングできるようになった。

(2) Raspberry Pi 専用ヒートシンクと汎用のケースファンを用いることで周辺温度 50℃まで周波数の低下は発生しなかった。

(3)解像度、フレームレートを(1)のように設定することで最大消費電力の 40%程度の電力で駆動させることができた。

(4)焼結装置とガスボンベ庫に対してリモートモニタリングシステムを導入することで 22%~38%の作業時間を削減することができた。

(5)離れた場所からモニタリングだけではなく、操作もできるようにするという課題も残されている。今後は遠隔地からの操作も含めたリモートシステムについて探求する必要がある。

#### 参考文献

- 1) GitHub,  
<https://github.com/ccrisan/motioneyeos/wiki/FAQ#whats-the-deal-with-snapshot-url-streaming-url-and-embed-url>,2021.4.20
- 2) Qiita,  
<https://qiita.com/nram/items/b59dba4309e688256793>,2021.10.5
- 3) IO-DATA,  
<https://www.iodata.jp/product/pc/raspberrypi/ud-rp4b/spec.htm>,2021.11.4

## 空気圧縮装置の遠隔監視システムの確立

小林達哉\*<sup>1</sup> 味方美由貴\*<sup>1</sup> 唐牛聖文\*<sup>1</sup> 原田勝利\*<sup>1</sup> 鈴木浩之\*<sup>2</sup>

### Establishment of Remote Monitoring System for Air Compressor

KOBAYASHI Tatsuya\*<sup>1</sup>, MIKATA Miyuki\*<sup>1</sup>, KARAUSHI Masafumi \*<sup>1</sup>,  
HARADA Katsutoshi\*<sup>1</sup>, SUZUKI Hiroyuki \*<sup>2</sup>

抄録

SAITECの現状では、空気圧縮装置と事務室が離れているため、装置の異常をリアルタイムに把握する手段が確立されていない。そのため、異常が発生した際、発見するのに時間がかかってしまっている。そのため安価で汎用性のあるRaspberry Piを用いて遠隔監視システムの構築を行った。光センサ・カメラセンサを作成し、空気圧縮装置の運転状態や圧力のデータを取得することができた。これらのデータを用いることによって遠隔で装置の状態を確認できるシステムを構築した。

キーワード：遠隔監視， Raspberry Pi ， 光センサ， 画像認識

## 1 はじめに

機器の状態を把握することは装置のメンテナンス時期を予測するほか、突然の異常発生を瞬時に知ることができるため重要である。

SAITECの現状では異常が発生した際にも6階事務室では知ることができず、地下で作業をしている職員の報告で知るといった状態である。

そのため配電盤のランプの色やデジタル数字をセンサや画像で検出し、Wi-Fiで遠くに外部出力するシステムを構築する必要があった。今回は安価で汎用性の高いRaspberry Piを用いて研究を進めた。また中小企業においても同じような課題を抱えており、本研究を通して遠隔監視システムの構築を行うことができれば中小企業のIoT化の支援ができると考えた。

## 2 実験方法

### 2.1 ネットワークの構築

はじめに地下コンプレッサー室と6階事務室のネットワークを構築する必要があった。アクセスポイントを設置し、データの送受信を問題なく行えることを確認した。通信速度及び通信の安定性について2.4GHzと5GHzで比較を行った。

通信速度についてはダミーデータを用意し、ファイルの送受信速度を5回測定、平均をとって比較した。通信の安定性については通信速度のグラフにおいて速度の低下がどの程度の頻度で発生したかで判断した。

### 2.2 光センサを用いた測定方法の検討

遠隔監視を行うにあたり光センサを選定した。光センサとは光を当てると抵抗値が小さくなったり、電気を流せるようになったりと電気的な変化が生じるものである。それぞれのセンサには特徴があり、測定する条件によってセンサを選ぶ必要があった。主要な光センサにはCdS、フォトダイオ

\*<sup>1</sup> 事業化製品化支援担当

\*<sup>2</sup> 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当



ード、フォトトランジスタなどがある。各種光センサは光の強さによってアナログに変化する。Raspberry Piにアナログ信号を送るためにはA/Dコンバーターが必要となる。A/Dコンバーターと光センサ、抵抗これらをRaspberry Pi接続し、回路を作成する。回路の概略図を図1に示した<sup>2)</sup>。

測定対象とした配電盤のパネルについて図2で示した。配電盤には空気圧縮装置の状態がわかるランプがついており、それを測定することで「運転」、「停止」、「故障」のどの状態であるかを知ることができる。

また、センサの設置にあたって、固定方法が課題として挙げられた。今回は、設置に最適なセンサ用パネルを3Dプリンタにより作製した(図3)。

次に抵抗およびセンサの選定を行った。抵抗は100Ω、1kΩ、10kΩを用意した。光センサはCdSでGL5516、GL5528、GL5539の3種類、フォトダイオードでS6967、S7183、LLS05-Aの3種類、フォトトランジスタでNJL7502L、NJL7302Lの2種類を用意した。A/DコンバーターはMCP3008を用い、Raspberry PiはRaspberry Pi3Model B+を用意した。光センサの選定を行うため「センサを覆ったとき」「蛍光灯の光を当てたとき」「ライトの光を当てたとき」で信号の値がどのような変化をするか実験した。

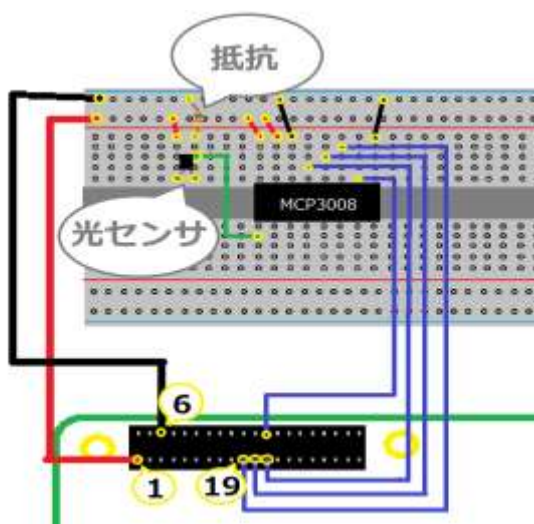


図1 回路の概略図



図2 配電盤



図3 測定用パネル装着後

## 2.3 カメラを用いた測定方法の検討

Webカメラ(logicool C270n)を用いてアナログメータの検出及びデジタル盤の数値を読み取った(図4)。アナログメータとデジタル盤に表示される空気圧力の値を記録し、コンプレッサの稼働状況を把握した。メータの検出及び文字認識についてはOpenCVという画像処理、画像解析ができるオープンソースライブラリを用いて行った。

はじめにアナログメータの検出を行った。直線検出としてハフ変換<sup>1),3)</sup>を用い、針の検出ができるか実験を行った。ハフ変換を行うにあたって画像のノイズ等を取り除く必要があった。今回は画像に対してグレースケール化、二値化、平滑化を行ってから直線検出を行った。

次に、アナログメータの写真を取り込み、極座標変換し、極座標変換後の画像に対して直線検出を行った。

デジタル盤に表示されているデジタル数字はOpenCVのテンプレートマッチング<sup>4)</sup>を用いてデジタル数字の認識を行った。テンプレートマッチングとは事前に用意したテンプレートを対象の画像全体で移動させ、それと重なる領域を発見する方法である。今回は0から9のテンプレートデータを用意し、デジタル盤に表示される画像の判定を行った。



図4 アナログメータ及びデジタル盤

5GHz では 4.6s/回となり 2.4GHz のほうが安定しているという結果になった。

通信速度は 5GHz が高く、安定性は 2.4GHz が高いという結果となった。この結果は無線 LAN の特徴と一致した。動画ファイルの容量が 1 秒あたりおおよそ 0.25MB であるため、通信速度はどちらも問題なく、安定した測定をするため 2.4GHz を用いて実験を行った。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 ネットワークの構築

通信速度を比較すると 2.4GHz では 6.04MB/s、5GHz では 8.06MB/s となり、通信速度としては 5GHz のほうが速いという結果になった。通信の安定性については 2.4GHz では速度の低下が 6.8s/回、

#### 3.2 光センサを用いた測定方法の検討

各種光センサ、3 種類の抵抗を用いて「センサを覆ったとき」「蛍光灯の光を当てたとき」「ライトの光を当てたとき」で信号の値がどのような変化をするかを示したのが下記の表である。

表1 CdS

CdS	抵抗値	センサを覆う	蛍光灯	ライト	参考価格
GL5516	100Ω	15	57	380	40 円
	1kΩ	140	384	880	
	10kΩ	660	880	1005	
GL5528	100Ω	16	39	290	40 円
	1kΩ	125	305	840	
	10kΩ	620	825	1000	
GL5539	100Ω	0	6	250	40 円
	1kΩ	10	66	600	
	10kΩ	<b>80</b>	<b>410</b>	<b>995</b>	

表2 フォトダイオード

フォトダイオード	抵抗値	センサを覆う	蛍光灯	ライト	参考価格
S6967	100Ω	0	0	10	400 円
	1kΩ	2	6	37	
	10kΩ	28	66	1000	
S7183	100Ω	2	6	300	110 円
	1kΩ	23	66	700	
	10kΩ	330	770	800	
LLS05-A	100Ω	2	14	30	150 円
	1kΩ	<b>25</b>	<b>144</b>	<b>200</b>	
	10kΩ	180	530	550	

表3 フォトトランジスタ

フォトトランジスタ	抵抗値	センサを覆う	蛍光灯	ライト	参考価格
NJL7302L	100Ω	3	29	740	100円
	1kΩ	17	196	792	
	10kΩ	190	800	835	
NJL7502L	100Ω	0	0	30	50円
	1kΩ	1	4	300	
	10kΩ	7	60	936	

表1~3の結果より3つの状態の違いがしっかりと区別できており、価格が安いCdS:GL5539(10kΩ)、フォトダイオード:LL05S-A(1kΩ)、フォトトランジスタ:NJL7302L(1kΩ)が今回の測定において適していると判断した。

またそれぞれのセンサには特徴があり、今回測定するランプは暗い光となっているため微弱な光での測定が得意であるフォトトランジスタNJL7302L(1kΩ)を使用して測定することとした。

### 3.2.2 センサの設置

空気圧縮装置は2台あり、それぞれ交互に稼働している。日常的にクランプ式電流センサを用いて空気圧縮装置の稼働状況についてのデータは取得できていたのでそちらのデータと光センサで取得した空気圧縮装置の稼働状況についてのデータに違いがないかを確認した。データの比較を行うことで光センサでのデータ取得がうまくいくことが確認できた(図5)。

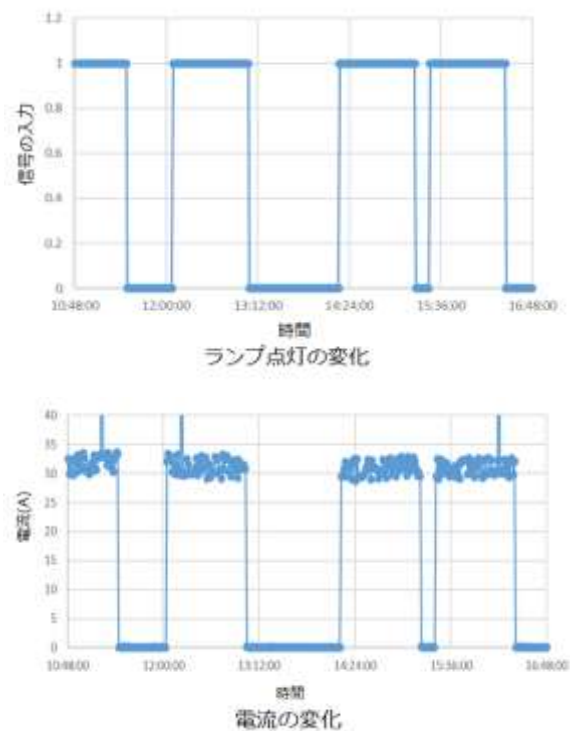


図5 ランプの点灯と電流値の比較

### 3.3 カメラを用いた測定方法の検討

#### 3.3.1 アナログメータの検出

ハフ変換を用いた直線検出の結果、アナログメータの針の検出はうまくできなかった。画像に対し直線を2本見つけその交点が針の先端であったが、光の当てる角度によって針に影ができてしまい影があるほうの直線を検出できなかった。

次に極座標変換を用いた直線検出の結果、極座標変換を行った画像に対して直線検出を行うことでアナログメータの針を検出することができた。



図6 アナログメータ検出の結果

また、角度の検出を行うことで圧力の値を読み取ることも可能であった(図6)。

### 3.3.2 デジタル数字の検出

テンプレートマッチングを用いることでデジタル数字の認識を行うことができた(図7)。

今回のように決まった形のものを決まった場所で認識するにはテンプレートマッチングで可能であることがわかった。



図7 テンプレートマッチング結果

## 4 まとめ

Raspberry Pi を用いて遠隔監視システムの構築を行った。その結果、各種センサを用いてデータの取得ができるようになり遠隔監視ができるようになった。

### (1)ネットワークの構築

通信速度および通信の安定性について 2.4GHz と 5GHz で比較を行った。通信速度では 5GHz、安定性では 2.4GHz のほうがよい結果となった。

### (2)光センサによる検出

光センサを用いて配電盤に設置されているパイロットランプの点灯を検出することができた。これによって空気圧縮装置の現在の状態について確認することができ、稼働状況をモニタリングすることで異常発生時に瞬時に知ることができるようになった。

### (3)カメラによる検出

カメラを用いてアナログメータとデジタル数字の検出を行うことができた。アナログメータについては極座標変換を用いて検出を行った。今回測定したもの以外でも同様のものであれば測定できると考えられる。デジタル数字についてはテンプレートマッチングを用いて測定することができた。

### (4)今後の展開

今後としてはデータの測定を続けていき、異常発生時の迅速な対応に生かしていく。また、長期的なデータを蓄積することで異常の直前などに予兆が発生しているかを確認する。企業支援としては今回のノウハウを生かして同様な問題を抱えている企業の支援につなげていければよいと考えている。

### 参考文献

- 1) ハフ変換による直線検出,  
[http://labs.eecs.tottoriu.ac.jp/sd/Member/oyamada/OpenCV/html/py\\_tutorials/py\\_imgproc/py\\_houghlines/py\\_houghlines.html](http://labs.eecs.tottoriu.ac.jp/sd/Member/oyamada/OpenCV/html/py_tutorials/py_imgproc/py_houghlines/py_houghlines.html)
- 2) 福田和宏：RaspberryPi 電子工作実践講座,  
2019,164
- 3) 直線を検出する Hough 変換をやさしく解説,  
<http://www.allisone.co.jp/html/Notes/image/Hough/index.html>, 2021.12.24
- 4) テンプレートマッチング,  
[http://labs.eecs.tottoriu.ac.jp/sd/Member/oyamada/OpenCV/html/py\\_tutorials/py\\_imgproc/py\\_template\\_matching/py\\_template\\_matching.html](http://labs.eecs.tottoriu.ac.jp/sd/Member/oyamada/OpenCV/html/py_tutorials/py_imgproc/py_template_matching/py_template_matching.html),  
2021.12.24



## 越冬ハクサイ頭部結束機の開発

<農研機構農業機械研究部門 「農業機械技術クラスター事業」>

奥野慎\*<sup>1</sup> 笠原章裕\*<sup>1</sup> 山川翔平\*<sup>2</sup> 白石知久\*<sup>3</sup> 森田寛之\*<sup>3</sup> 大森弘美\*\*\*

### Development of Head Binding Machine for Overwintering Chinese Cabbage

<Institute of Agricultural Machinery,NARO 「Agricultural Machinery Technology Cluster Project」>

OKUNO Shin\*<sup>1</sup>, KASAHARA Akihiro\*<sup>1</sup>, YAMAKAWA Shohei\*<sup>2</sup>, SHIRAIISHI Tomohisa\*<sup>3</sup>,  
MORITA Hiroyuki\*<sup>3</sup>, OHMORI Hiromi\*\*

抄録

作業者の負担軽減を図るため、越冬ハクサイ頭部結束機の開発を行った。

北関東を中心としたハクサイ農家では、冬季ハクサイを圃場で越冬させるために頭部を紐で結束する（霜害、冷害防止）。この作業は全て手作業で行われているため、高齢化が進む農家では機械化を求める声が多くあった。また、今回開発した結束機は作業者による補助走行のため、結束するハクサイの位置は目視による確認が必要であるが、今後の無人運転を視野に入れ、カメラによるハクサイの位置検出についても併せて検証を行った。

キーワード：ハクサイ，頭部結束，自動化，農業ロボット，農業機械，位置検出

## 1 はじめに

冬季ハクサイは霜害や冷害から芯部を守るため、外葉を持ち上げ、頭部を紐で結束する（図1）。この方法により、圃場で3箇月程度保蔵できると同時に、ハクサイ自ら凍らないように内部のデンプンを糖に変えるため、出荷量調整及び味の面で大きなメリットがある。この慣行作業を行っている北関東の茨城県、群馬県、埼玉県では、冬季ハクサイの大産地を形成している。

一方、この頭部結束は、手作業により中腰で行うため身体への負担が大きく（図2）、高齢化が進む農家では自動化を求める声が多くあった。

そこで、今回、この作業の軽労化を図る結束機の開発を行った。



図1 頭頂部を結束したハクサイ



図2 手作業による結束作業

\*<sup>1</sup>材料・機械技術担当、\*<sup>2</sup>総務・事業化・製品開発支援担当、\*<sup>3</sup>電気・電子技術・戦略プロジェクト担当、\*\*\*農研機構 農業機械研究部門 無人化農作業研究領域 革新的作業機構開発グループ

## 2 開発内容

### 2.1 開発スキーム

本開発は、農研機構農業機械研究部門の農業機械技術クラスター事業の中で「ハクサイ頭部結束コンソーシアム（2019～2021年度）」として実施した。構成員は以下のとおりである。

- (1) 農研機構農業機械研究部門(さいたま市)  
研究代表機関、総合調整、実証試験検証等
- (2) 東洋精機株式会社(鴻巣市 メーカー)  
機械装置設計、組み立て、実証試験検証
- (3) 埼玉県産業技術総合センター北部研究所  
樹脂部品試作、実証試験検証、ハクサイ位置検出技術
- (4) 公益社団法人農林水産食品産業技術振興協会  
事務手続き

### 2.2 装置構成

結束機は、①紐送り部、②外葉持ち上げ及び結束部、③電気制御部から構成され、発電機から電力が供給される。装置全体図を図3に、①及び②の詳細を図4及び図5に示した。

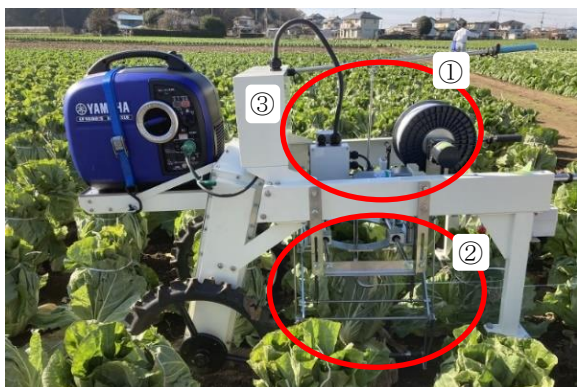


図3 機械装置全体



図4 紐送り部



図5 外葉持ち上げ及び結束部

### 2.3 結束動作

本結束機は、前輪を駆動輪、後輪を従動輪とし、作業者が補助しながらハクサイを跨ぐ形で走行させる。ハクサイを結束部直下に捉えたときに、ガイドローラーを装着させた1対のスプリングコイルをハクサイの側面下部に当接させ、さらに上部に回転させることで、外葉を持ち上げる(図6)。この状態で、結束紐により頭頂部から下方約10cmの位置で、連続的に結束を行う。

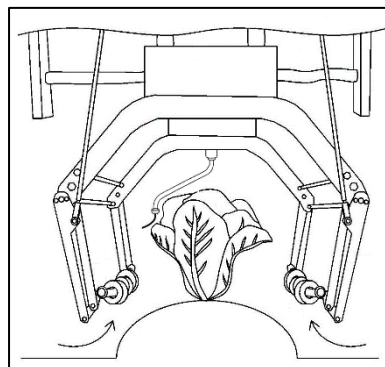


図6 外葉持ち上げ概略図

なお、スプリングコイルに装着したガイドローラーは、各ローラーが独立回転するため、ハクサイ表面各所の凹凸にフィットしながら外葉を持ち上げることができる。構造については図7のとおり、スプリングの曲線変形に対しても自在に回転できるように内部を鼓状にした。

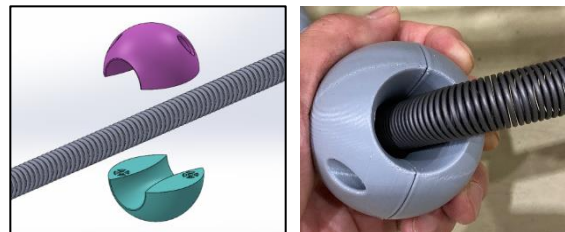


図7 ガイドローラー



結束方法は連続ループ方式とした(図8)。これは、結束紐を搭載したリールをトルク制御(図4)しながらハクサイを連続的に結束する。すなわち、進行時や結束時、紐は自然排出であるが、リールには常に自然排出を妨げない反対回転の穏やかな力を与える。この機構により、紐のたわみは直ちにリール回収され、紐は常に一定の張力を保った状態で連続結束を行うことができた。



図8 連続ループ式による結束

## 2.4 ハクサイ位置検出

結束機を用いて頭部を結束するには、現時点では、作業員により結束位置を補正・微調整している。人手不足解消、労働負荷の軽減には電動駆動と画像検出を連携させ、ハクサイ頭頂部を自動的に検出して結束することが重要であると考えている。そこで、カメラ及び人工知能(AI)を用いてハクサイ頭部を検出する試験を行い、検出率80%以上を目標とし結束の全自動化の検討を進めた。

## 3 結果及び考察

### 3.1 結束機の仕様

令和3年度に試作した結束機を最終仕様とした。令和元年度から試作改良を重ね、本機は2号機である(図9)。

- (1)大きさ(mm) : L1,610×W740×H1,290
- (2)質量(kg) : 113(発電機含まず)
- (3)電源 : 発電機(100V 1.6kVA)
- (4)走行 : 走行用モーター(120W×2個)0~0.6 m/s  
前輪駆動(左右独立 回転時片側駆動)
- (5)結束部 : 1,000m巻PP紐(ハクサイ約1000個分)

紐操出モーター(25W)

結束スピード6s/個~、連続ループ式

- (6)前輪カバー : 進行方向周辺のハクサイ外葉踏みつけ防止のため装着



図9 試作2号機

### 3.2 実証試験

令和3年12月に愛知県で行った実証試験結果について以下に示す。

(1)12月15日(豊橋市)

- ・品種 : 不明
- ・圃場等 : 条間60cm、株間32cm、  
結球高さ30~38cm、結球径20~27cm
- ・結束成功率 : 50%程度
- ・結果 : ハクサイが大きく、外葉が硬いため3つの不具合が発生した。不具合1 : 前輪カバーによる外葉踏みつけ防止が機能しなかった(前輪カバーが前左右の外葉を破損させるケースもあった)。不具合2 : ガイドローラーが上まで上がり切らずに、外葉持ち上げが不十分であった。不具合3 : ハクサイが大きいため、結束アームがハクサイの芯部や外葉を破損させてしまった。



図10 破損した外葉

(2)12月16日 (みよし市 圃場A)

- ・ 品種：きらぼし
- ・ 圃場等：条間 60cm、株間 32cm、  
結球高さ 30~34cm
- ・ 結束成功率：98.7% (150 個/152 個)
- ・ 結果：図 11 のとおり良好な結束ができた。



図 11 結束写真

(3)12月16日 (みよし市 圃場B)

- ・ 品種：晴黄
- ・ 圃場等：条間 60cm、株間 32cm、  
結球高さ 26~30cm、結球径 14~17cm
- ・ 結束成功率：99.1% (113 個/114 個)
- ・ 結果：図 12 のとおり良好な結束ができた。



図 12 結束写真

### 3.3 ハクサイ位置検出

ハクサイを上部から撮影し(図 13)、頭部の画像を抽出して学習モデルのデータとした。

AI 学習結果を表 1 に示した。頭頂部を 84%で判定することができた。スコアは検出の確度を示し、大きい値ほど確度が高い(最大: 1)。

さらに、図 14 のように頭頂部が確認できる画像だけでなく、図 15 のように外葉により隠れてしまった頭頂部も検出することができた。しかし、

図 14 のスコア値 0.665 及び図 15 のスコア値 0.654 のように、複数の箇所を頭頂部として検出してしまふ場合がある。これに対しては、検出した確度を示すスコアの最高値のみを表示する設定を行うことで改善することが可能である。



図 13 ハクサイ頭頂部画像撮影写真

※カメラ：Nano-C1920  
(解像度 1936×1216, フレームレート 39fps)

表 1 AI 学習結果

プログラミング言語	MATLAB
学習データ数	600 枚
学習モデル	深層学習
スコア最高値 (平均)	0.820
ハクサイ頭頂部検出	84%

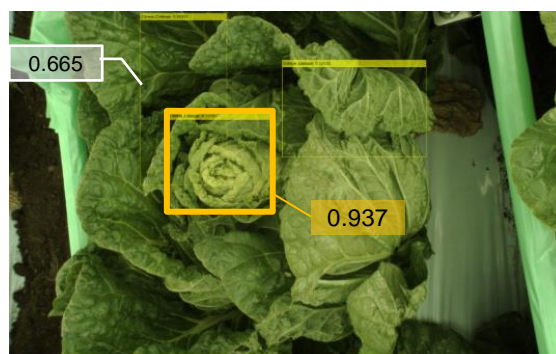


図 14 AI による検出結果 (頭頂部露出)





図 15 AI による検出結果(外葉による頭頂部遮蔽)

## 4 まとめ

### 4.1 機械装置性能評価

- (1)本結束機による結束可能なハクサイは、結球高さが最大約 35cm で、結球径が最大約 20cm であった(株間 32cm 以上)。
- (2)結球高さ 35cm 以上で、結球径 25cm 以上のハクサイでは、結束成功率が 50%程度であった。
- (3)畝から畝へ方向転換する場合、枕地が狭いと旋回ができないため、幅 1.5m 以上の旋回スペースが必要であった。

以上、ハクサイが結束可能な大きさであり、株間が一定距離以上であれば連続結束ができ、結束スピードは 7s/個で行えることがわかった。これは熟練農家が行う手作業と同程度であるが、手作業の場合、足腰の負担から休憩が必要であるため、機械化による効率化、担い手不足解消に寄与することが期待される。また、留意点として本結束機を導入、効率的に稼働させるためには、あらかじめ圃場整備、株間の保持、中型品種の選定が必要となる。

### 4.2 ハクサイ位置検出及び結束機との連携

カメラ及び AI を用いて、ハクサイ頭頂部の検出を行った結果、84%の検出率が得られた。目標値を達成したが、検出率の精度は天候の変化、ハクサイの品種、結球部の大きさ、株間等のパラメーターが大きく起因している。すなわち、学習モデルに使用した画像が特定の条件下で撮影したものに限定されると、他の条件での撮影画像の検出

精度が大きく落ちてしまうことがわかった。

今後、様々な条件下でのハクサイ頭頂部画像を撮影し、学習モデルへ追加することにより頭頂部検出率を改善し、更に頭頂部の検出箇所を 1 箇所にとりこむことなどの検討が必要である。

結束機の無人運転化に必要な条件として、カメラによるハクサイ位置検出とほぼ同時に結束機が停止する連携が求められる。すなわち、走行しながらハクサイの位置を検出するため、結束機停止までに大きなタイムラグがあると目的のハクサイを通り過ぎてしまう。具体的には、結束機の走行スピードは 50cm/s であり、ハクサイと結束機進行方向のズレの許容範囲は 8cm 以内であるため、位置検出後 0.16s 以内に結束機の停止が必要となる。全自動化には、この許容差に対応できるような AI 解析スピード、走行モーターの制御等の各種仕様変更が求められる。

以上の課題解決を図ることにより、AI を用いた全自動ハクサイ結束機が期待できる。

## 謝 辞

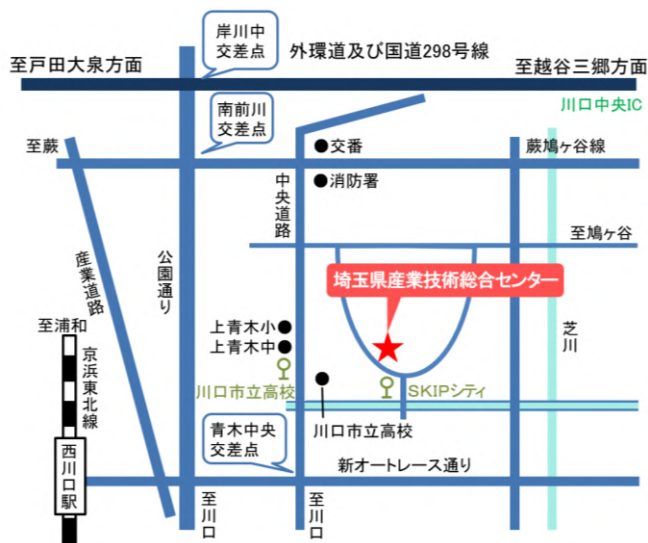
本開発は、農研機構農業機械研究部門の農業機械技術クラスター事業の支援を受けて行った。

<https://www.naro.affrc.go.jp/org/brain/iam/cluster/index.html>

## 参考文献

- 1) 大森弘美, 令和 3 年度, 農研機構, 農業機械研究部門研究報告会資料「越冬ハクサイ頭部結束機の開発」
- 2) 河野政美, 奥野慎, 金木祐介, 山川翔平: 野菜結束装置, 特願 2020-45450

## 【問い合わせ先】



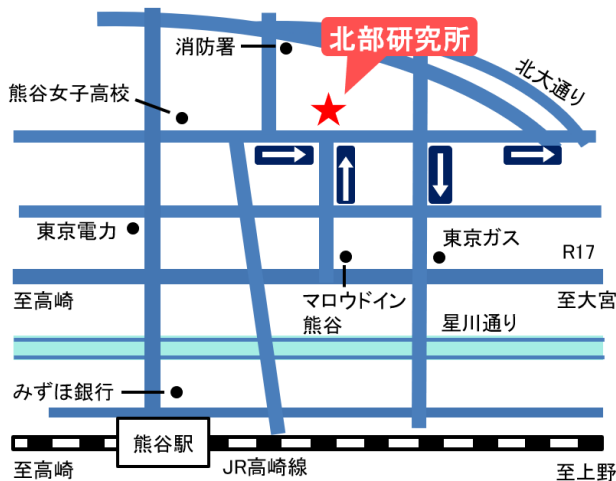
### 埼玉県産業技術総合センター

〒333-0844

埼玉県川口市上青木 3-12-18

TEL 048-265-1311

FAX 048-265-1334



### 埼玉県産業技術総合センター

#### 北部研究所

〒360-0031

埼玉県熊谷市末広 2-133

TEL 048-521-0614

FAX 048-525-6052

---

## 令和3年度 埼玉県産業技術総合センター研究報告 Vol. 20

---

令和4年12月発行

発行：埼玉県産業技術総合センター

〒333-0844 埼玉県川口市上青木 3-12-18

TEL 048-265-1368 (金・繰越 金曜日) FAX 048-265-1334

URL <https://www.pref.saitama.lg.jp/saitec/>

---

無断複写・転載を禁じます