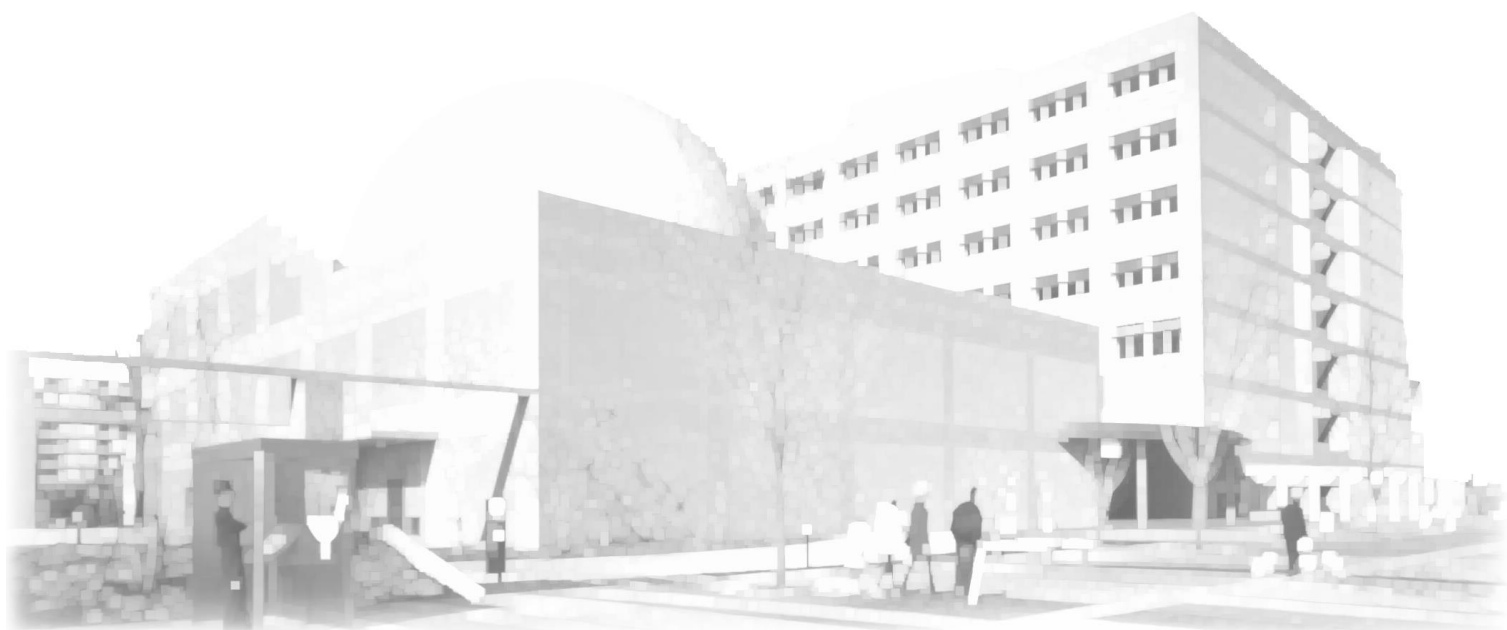


令和4年度  
埼玉県産業技術総合センター

# 研究報告

第21巻

REPORTS  
OF  
SAITAMA  
INDUSTRIAL  
TECHNOLOGY  
CENTER  
Vol. 21



令和6年(2024)3月発行

# 令和4年度埼玉県産業技術総合センター研究報告

## 第21巻

### 目 次 CONTENTS

ページ

#### ○産業支援研究

・未知試料の概略組成の初度的判別ツールの開発	1
・新炭素系ナノ材料を用いたPEFC用電極の開発	6
・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	10
・蓄電デバイスの高性能化 ーハイレートリチウムイオン電池の開発ー	13
・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(第2報)	17
・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 (第2報)	22
・グルテンフリー米粉パンの風味制御技術の確立(第2報)	26

#### ○新技術創出調査

##### 1. 独創的技術形成研究

・炭素繊維強化ポリカーボネートの劣化抑制方法の検討	31
・急冷凝固法による蓄電池用マグネシウム合金の開発	35
・AIを用いた火災発生リスクの可視化に関する研究	39
・集束イオンビーム装置を用いたマイクロ配線補修技術の確立および 電気特性評価	44

##### 2. 技術支援高度化研究

・環境試験機の遠隔監視システムの構築	49
・ADAM方式積層造形物の強度評価に関する研究	54

## 未知試料の概略組成の初度的判別ツールの開発

熊谷知哉\* 坂本大輔\* 常見崇史\* 伊藤幸希\* 代龍之介\*

### Establishment of Tool to Cluing up Composition Analysis Method for Unknown Sample

KUMAGAI Tomoya, SAKAMOTO Daisuke, TSUNEMI Takashi, ITO Yuki, DAI Ryunosuke

#### 抄録

未知の水溶液試料を成分分析する際に、分析方針の決定に有効な概略組成判別を簡易で迅速に行う手段について検討した。電気化学プロファイル手法に、増感剤による高感度化の手法を取り入れ、対象物質による各種増感剤への感受性の違いや、電気化学プロファイルのパターン形状の違いを指標とした判別を試みた。対象物質14種類の各水溶液について、7種類の増感剤を添加して電気化学プロファイルを取得し、それらを参照データとすることにより、有機酸類、アミノ酸類、糖類などの類型判別の可能性を見出した。

キーワード：未知試料，概略組成判別，電気化学プロファイル，増感剤

## 1 はじめに

日頃の技術相談対応において、未知の水溶液試料の成分分析に関する依頼を受ける。

含有物質により分析手法が異なるため、試料について十分な事前情報が得られない場合、分析方針の決定が難しい。その場合に、簡単で迅速な手法で概略組成を推定できれば、その後の分析方針の決定が容易になり、職員の生産性向上と相談者の利便性向上につながる。

そこで、これまでに研究を行ってきた電気化学プロファイルの手法を活用し<sup>1)~3)</sup>、概略組成を初度的に判別するツールを検討した。

電気化学プロファイルとは、試料中に電極を浸し所定の電圧プログラムを印加した際に得られる電流形状と既存情報を紐づけた、物質固有情報である。

簡易で迅速な測定を特徴としており、既知試料のパターン形状から、未知試料の組成判別が可能である<sup>3)</sup>。本研究では測定感度の向上を図るため、金属塩類を増感剤として試料に添加する方法を検討し<sup>4)5)</sup>、

パターン形状の違いに加え、各種増感剤への感受性の違いを指標とした判別表を作成した。これにより未知試料に対する電気化学プロファイル手法を用いた類型判別の可能性を見出した。

## 2 実験方法

### 2.1 実験装置

電極には(有)エスカル製スクリーン印刷金電極 ESQ03、定電位電解装置には(株)バイオデバイステクノロジー社製小型ポテンショスタット BDTminiSTART100 を使い、パソコンからの操作で電気化学計測を行った。

計測方法は、わずかな組成変化を高感度に検知できることで知られる微分パルスボルタンメトリ(DPV)とし<sup>6)7)</sup>、図1の印加電圧パターンとした。

電極の表面状態を一定とするため、計測の都度、酸、アルカリおよび純水処理による表面洗浄を行った。酸処理は、センサー電極と Pt/Ti 電極を処理液(HNO<sub>3</sub>:0.2mol/L、HCl:0.1mol/L 水溶液)に浸し、約 90~110μA となるよう 30s 電圧印加して行った。アルカリ処理も同様に、センサー電極と Pt/Ti

\* 材料技術事業化支援室 化学技術担当

電極を処理液 (NaOCl:6.6mol/L、NaOH:0.25mol/L 水溶液) に浸し、約 70~80 $\mu$ A となるよう 60s 電圧印加して行った。

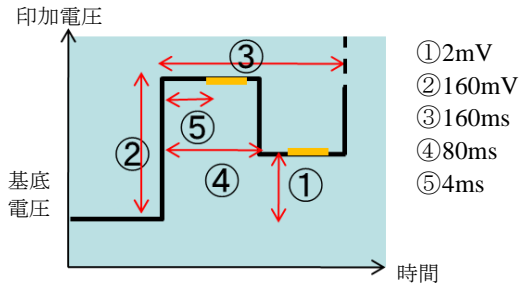


図1 DPVの印加電圧パターン

## 2.2 判別表作成のための測定試料

試料は、測定対象成分濃度 0.15mol/L 以下または 0.015mol/L 以下の水溶液を 4 水準調製し、増感剤を 0.021mol/L 添加した。測定対象成分として没食子酸、ヒドロキノン、カフェイン、酢酸、クエン酸、ギ酸、アルギニン、システイン、フェニルアラニン、グルコース、ラクトース、フルクトース、エチレングリコール、グリセリンの 14 種類を供試した。増感剤としては、塩化ニッケル、塩化

銅(II)、塩化鉄(III)、フェロシアン化カリウム、フェリシアン化カリウム、過マンガン酸カリウム、硝酸銀の 7 種類を供試した。

## 2.3 判別表検証のための疑似未知試料

1.5mol/L エチレングリコール水溶液に、オゾン含有ガスを注入率 320mg<sub>オゾン</sub>/(min $\cdot$ L<sub>aq</sub>)で 8h 通気し、疑似未知試料とした。

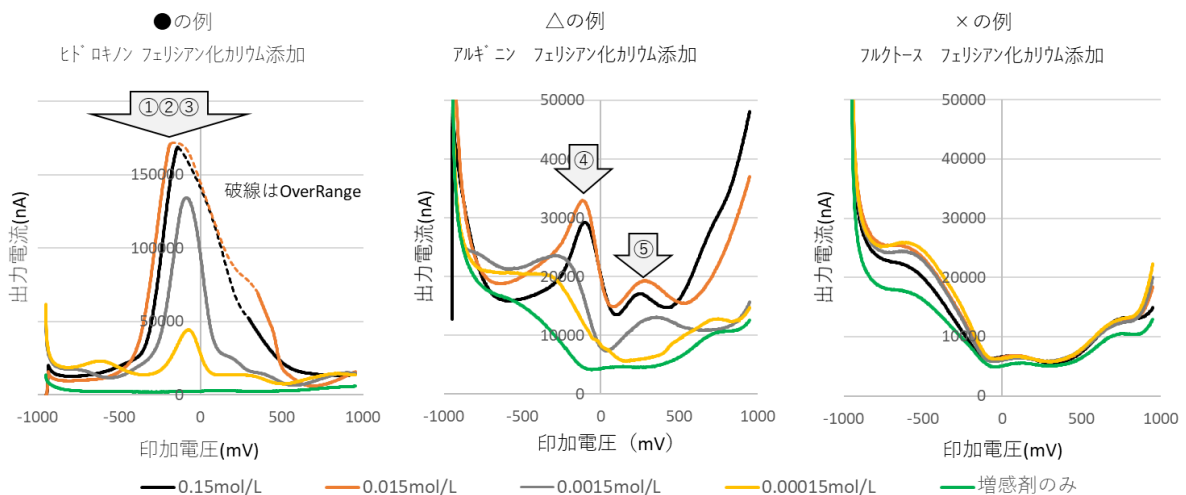
## 3 結果及び考察

### 3.1 増感剤感受性による判別表の作成

増感剤無添加の場合を含めた 14 $\times$ (7+1)=112 件の電気化学プロファイルについて、一定の基準により、感受性あり(●)、やや感受性あり( $\Delta$ )、感受性わずか( $\times$ )に区分けした。図 2 に、区分け基準および●、 $\Delta$ 、 $\times$ ごとの電気化学プロファイルを一例ずつ示した。●、 $\Delta$ 、 $\times$ の例の順に、特定の印加電圧値における明瞭なピークと濃度依存性が認められた。

測定対象物質の類型に対する、増感剤の感受性を区分けた判別表を表 1 にまとめた。

対象物質によって、その類型ごとに●、 $\Delta$ 、 $\times$



●の条件 ①②③を満たすこと

- ①：試料溶液において最低値の5倍以上の極大値あり
- ②：上記極大値と同印加電圧において、極大値と増感剤BLANK液出力値に2倍以上の違い
- ③：上記極大値と同印加電圧において、0.015mol/Lと0.00015mol/Lで出力値に2倍以上の違い

$\Delta$ の条件 ④⑤を満たすこと

- ④：試料溶液において最低値の2倍以上の極大値あり
- ⑤：任意の印加電圧において、試料溶液と増感剤BLANK液で出力値に2倍以上の違い(極大値においてでなくても可)

$\times$ の条件 ●、 $\Delta$ に該当しないこと

図2 増感剤感受性による電気化学プロファイルの区分け基準及び例示

表 1 測定対象物質の類型に対する増感剤感受性の区分け (●△×) を指標とした概略組成判別表

測定対象		増感剤							
		なし	塩化ニッケル	塩化銅 (Ⅱ)	塩化鉄 (Ⅲ)	フェロシアン化カリウム	フェリシアン化カリウム	硝酸銀	過マンガン酸カリウム
ポリフェノール類	没食子酸	×	△	●	●	△	●	●	×
	ヒドロキノン	×	●	●	●	●	●	●	△
	カフェイン	×	×	△	●	×	△	●	×
有機酸類	酢酸	×	×	△	×	●	△	△	●
	クエン酸	△	△	×	×	●	△	●	×
	ギ酸	△	△	×	×	●	●	●	×
アミノ酸類	アルギニン	×	×	●	●	△	△	●	×
	システイン	×	×	●	●	●	●	△	×
	フェニルアラニン	×	△	×	●	△	×	△	×
糖類	グルコース	×	△	△	×	×	△	●	×
	ラクトース	×	△	△	×	×	△	△	×
	フルクトース	×	△	△	×	×	×	●	×
多価アルコール類	エチレングリコール	×	△	△	×	×	×	●	△
	グリセリン	×	×	△	×	×	×	△	×

の分布に傾向の違いが確認された。即ち、ポリフェノール類では表中の塩化ニッケル～硝酸銀、有機酸類ではフェロシアン化カリウム～過マンガン酸カリウム、アミノ酸類では塩化銅(Ⅱ)～硝酸銀、糖類や多価アルコール類では硝酸銀に対し●が多く見られ、これらの違いを指標として測定対象物質の類型判別が可能と考えられた。

### 3.2 パターン形状を直接的に指標とした判別

表 1 の判別表により測定対象物質の類型を推定することが可能であるが、ポリフェノール類とアミノ酸類のように、●△×の傾向の違いがさほど大きくなく判別が難しい場合も想定される。そのような場合には、電気化学プロファイルを直接参照し、パターン形状の違いを指標とすることが有効となる。

図 3 に、ポリフェノール類 3 物質およびアミノ酸類 3 物質について、それぞれフェロシアン化カリウムを増感剤として取得した電気化学プロファイルを示した。ポリフェノール類とアミノ酸類とでは、印加電圧 500mV～750mV 付近におけるピークの形状に違いがあった。そこで、同印加電圧値の範囲における出力電流の平均値をそれぞれ算出し、対象物質により比較した結果を図 4 に示した。

濃度 0.015mol/L、0.0015mol/L においては、すべてのアミノ酸類がポリフェノール類よりも高い値となっていた。0.00015mol/L ではシステインを除

けばアミノ酸類の方が高い値となり、ポリフェノール類とアミノ酸類とでは傾向の違いが認められた。このことより、電気化学プロファイルパターン形状を直接的に指標とした判別方法の一例として、出力電流平均値 (vs.500mV～750mV) の違いによりポリフェノール類とアミノ酸類の判別が可能であった。

### 3.3 概略組成評価の妥当性の検証

表 1 の判別表や電気化学プロファイルパターン形状による、概略組成の判別の妥当性を検証するため、2.3 で調製した疑似未知試料について、電気化学プロファイル測定により類型を予測した。

疑似未知試料の組成はガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS) により確認した。

増感剤感受性についての評価結果を表 2 に示した。フェロシアン化カリウム、フェリシアン化カリウム、硝酸銀による増感剤感受性が明瞭に認められる結果となり、表 1 の判別表を参照すると有機酸類の含有が予測された。

さらに、疑似未知試料および類型の異なる 5 試料について、対象物質濃度 (疑似未知試料についてはオゾン処理前のエチレングリコール濃度) 0.015mol/L、塩化ニッケルを増感剤とした電気化学プロファイルを図 5 に示した。疑似未知試料とギ酸のパターン形状が類似しており、いずれも図中矢印で示した印加電圧 - 500mV 付近および

400mV 付近にピークを有していた。即ち、パターン形状を直接参照した結果からも、改めて疑似未知試料には有機酸類の含有が予測された。  
疑似未知試料中の有機成分について確認するた

め、酢酸エチル抽出-GC/MS 法により分析した結果を図 6 に示した。エチレングリコールやトリエチレングリコールの他、オゾン処理による反応生成物と考えられるギ酸、酢酸由来の有機酸類のピ

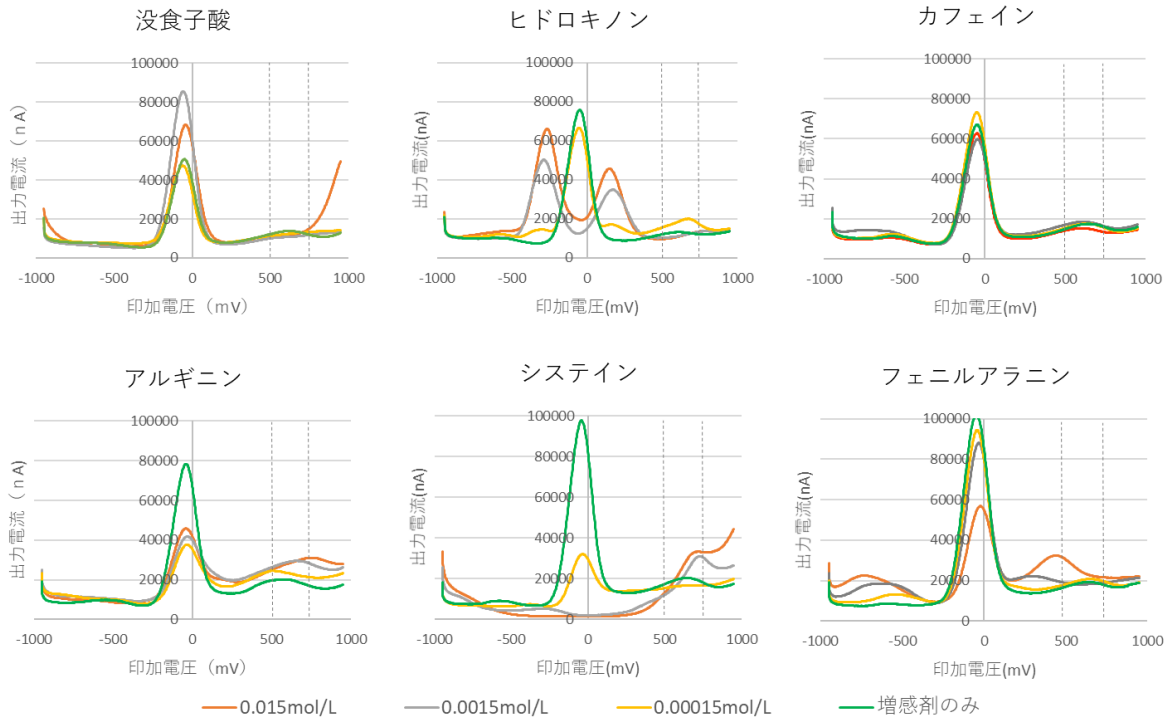


図 3 ポリフェノール類 (上段) とアミノ酸類 (下段) の電気化学プロファイル (フェロシアン化カリウム添加)

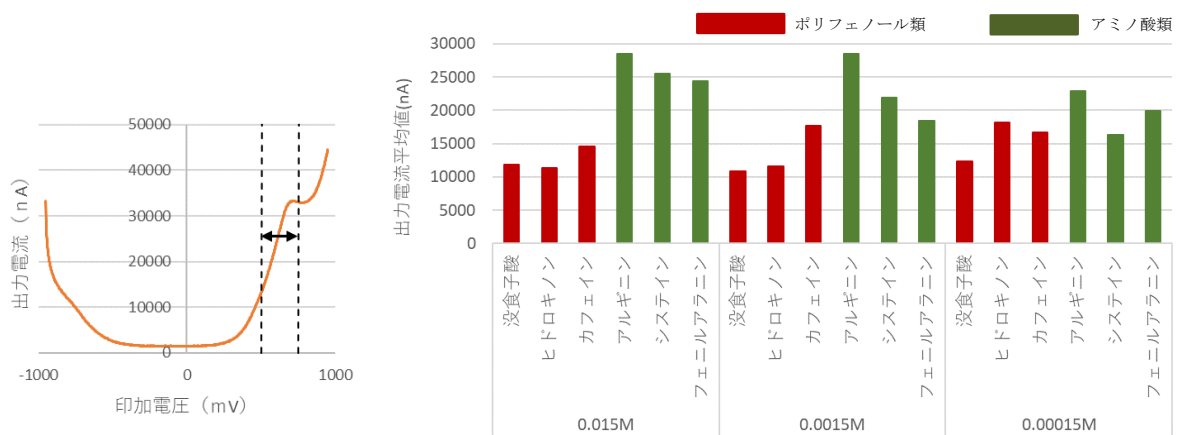


図 4 測定対象物質による出力電流平均値 (vs 印加電圧 500mV~750mV) の違い

表 2 疑似未知試料に対する測定結果と判別表との照合による予測

測定対象	増感剤	なし	塩化ニッケル	塩化銅 (II)	塩化鉄 (III)	フェロシアン化カリウム	フェリシアン化カリウム	硝酸銀	過マンガン酸カリウム
	疑似未知試料	オゾン処理エチレングリコール	×	×	△	×	●	●	●
<表1抜粋>									
有機酸類	酢酸	×	×	△	×	●	△	△	●
	クエン酸	△	△	×	×	●	△	●	×
	ギ酸	△	△	×	×	●	●	●	×

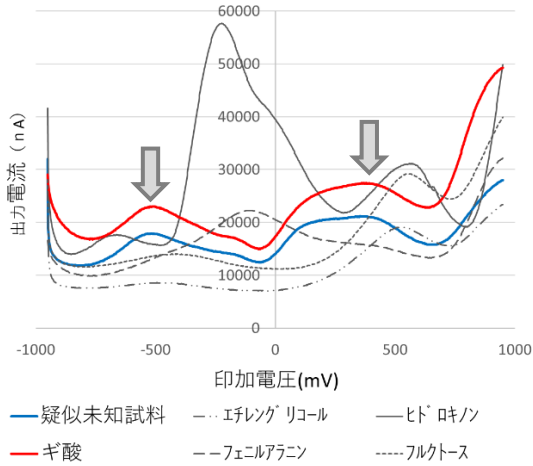


図5 疑似未知試料および類別の異なる5試料の電気化学プロファイル (対象成分:0.015mol/L塩化ニッケル添加)

ークが認められた。

以上の結果から、判別表や電気化学プロファイルパターン形状による予測と、GC/MSでの分析結果が一致し、今回検討した概略組成判別方法の妥当性が検証された。

#### 4 まとめ

対象物質14種類の各水溶液について、7種類の増感剤を添加し電気化学プロファイルを取得した。各対象物質の増感剤感受性や電気化学プロファイルパターン形状の違いについて検討し、次の結論を得た。

##### (1) 増感剤感受性による概略組成評価

組成既知の水溶液試料の電気化学プロファイルについて、増感剤感受性の程度により三区区分した判別表を作成した。未知の水溶液試料の測定結果を判別表と照合することにより、類型判別の可能性を見出した。

##### (2) パターン形状を直接的に指標とした概略組成評価

ポリフェノール類とアミノ酸類など、判別表だけでは類型判別が難しい場合について、電気化学プロファイルのパターン形状の違いを直接的に指標とした類型判別の可能性を見出した。

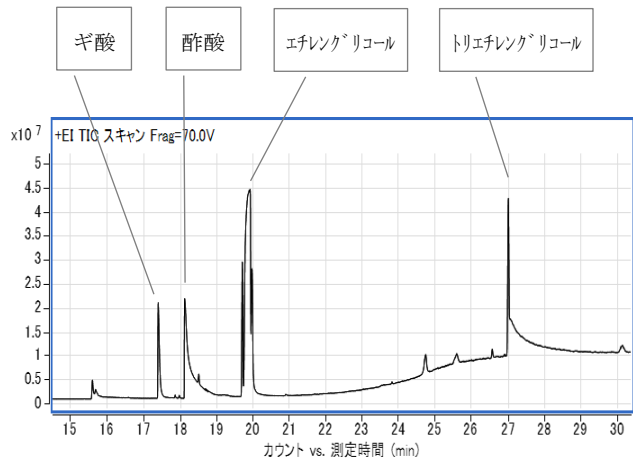


図6 疑似未知試料のGC/MSによる分析結果 (Agilent GC/QTOF、カラム:DB-1、酢酸エチル抽出法)

今回検討した概略組成判別の手段を用いて、今後は、洗浄剤、水溶性切削油、電解エッチング液などの実試料への適用性を検討していく。

#### 参考文献

- 1) 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, vol. 16, (2018).
- 2) 熊谷知哉、焼田裕之 “電気化学プロファイルによる水中炭酸濃度評価”，埼玉県産業技術総合センター研究報告, vol. 20, (2022).
- 3) 埼玉県, 真韻 (株), “品質評価装置”, 特許第 5282231 号
- 4) 守岩友紀子 “金属イオンと薬物間の錯体形成を検出するためのハイスループットスクリーニング法の開発”, 東京薬科大学 博士学位論文, (2019)
- 5) 小谷智子 “薬物定量用電気化学検出 HPLC の高感度化とその応用”, 東京薬科大学 博士学位論文, (2015)
- 6) B.Jill Venton, Dana J. Discenza, "Voltammetry", *Electrochemistry for Bioanalysis* (2020).
- 7) F.R.Simoes, M.G. Xavier, "Electrochemical Sensors", *Nanoscience and its Applications* (2017).

## 新炭素系ナノ材料を用いたPEFC用電極の開発

稲本 将史\* 焼田 裕之\* 宇津木 晃大\*\*<sup>1</sup> 岸 雄大\*\*<sup>1</sup> 白石 美佳\*\*<sup>1</sup> 安藤 寿浩\*\*<sup>1</sup>  
 蒲生西谷 美香\*\*<sup>2</sup>

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

INAMOTO Masashi\*<sup>1</sup>, YAKITA Hiroyuki\*<sup>1</sup>, UTSUKI Kota\*\*<sup>1</sup>, KISHI Yudai\*\*<sup>1</sup>,  
 SHIRAISHI Mika\*\*<sup>1</sup>, ANDO Toshihiro\*\*<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。PEFCに用いられる電極は出力特性の向上が求められているが、長年の研究から従来の電極構造では著しい性能向上が難しいとも言われている。そこで本研究では新しい電極の作製を試みた。カーボンペーパーに繊維状ナノ炭素を形成し、その表面にPt微粒子を担持することを試みた電極を作製し、30mA/cm<sup>2</sup> (0.7V時) の出力特性を得た。

キーワード：PEFC，白金担持触媒，ナノカーボン

## 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。燃料電池はいくつかの原理に分けられるが、PEFCは高いエネルギー効率、水だけの排出なのでクリーンエネルギーであること、小型化が可能であるなどの特徴を有する。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燃料電池車（FCV）の駆

動源として利用することである。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、FCVの普及も始まった。また、埼玉県内で燃料電池バスの運用も開始されている<sup>2)</sup>。

燃料電池でも固体酸化物型燃料電池（SOFC）や熔融炭酸塩型燃料電池（MCFC）では高温・高圧にすることによって触媒なしで発電できるが、PEFCが発電するためには白金（Pt）触媒を必要とする。FCVのコストを下げるためにもPt使用量の低減が求められている。

また、PEFCは高出力化も求められており、それには触媒及び触媒を担持する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Pt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

\* 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



たナノ炭素材料である<sup>4)</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>5)</sup>。

我々はPEFCの高出力化・低コスト化を解決するために、繊維状ナノ炭素を活用した新規なPEFC用電極の開発を目標としている。これまでに我々は繊維状ナノ炭素へのPt担持に関する検討とその電気化学特性評価を行ってきた<sup>6-8)</sup>。本研究では、カーボンペーパーに繊維状ナノ炭素を形成し、その表面にPt微粒子を担持した電極を作製し、その電極の出力特性と電極の表面観察を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 電極のI-V特性の評価

電極（ガス拡散層）に用いられるカーボンペーパー（TGP-H-060、東レ社製）を各溶液に含浸して乾燥させ、繊維状ナノ炭素核を担持した。管状電気炉を用いてメタンガスを通気しながら加熱し、カーボンペーパー表面に繊維状ナノ炭素を形成した。その電極をPt溶液中で還元処理してPt微粒子を繊維状ナノ炭素表面に担持した。

作製した電極を2×2cmで切り出し、5wt%ナフィオン分散液（シグマアルドリッチ社製）を滴下して乾燥した。試験に供した電極の白金担持率は3水準で、それぞれ7.3%、17.8%、44.5%となった。Pt担持率はカーボンペーパー上に形成した繊維状ナノ炭素の重量に対して担持したPtの重量で示した。

出力特性の比較用の電極としてTEC10E50E（田中貴金属社製）の塗布電極を作製した。触媒、蒸留水、5wt%ナフィオン分散液を遊星ボールミルで200rpm、50min混合分散してインクを作製し、カーボンペーパーの片面にインクを塗工した。塗工

電極は60℃大気雰囲気乾燥した。

膜-電極接合体（MEA）の形成は、電極 | 電解質膜 | 電極の順に重ね、熱プレスは130℃、0.85tで5分間行った後に180度回転させて2分間行った。電極サイズは2×2cm、電解質膜にはNR-212（シグマアルドリッチ社製）を用いた。

出力特性評価は燃料電池評価システム（MiniTest3000、東陽テクニカ社製）を用いて、セル温度80℃100%RH、H<sub>2</sub>ガス2L/minおよび空気1L/minの条件で行った。電流は0.001A、0.002A、0.008A、0.016A、0.024A、0.04A、0.08A、0.2A、0.3A、0.4Aを5分ずつ印加した。

## 3 結果および考察

### 3.1 電極のI-V特性の評価

各種電極のI-V曲線を図1に示した。開回路電圧はPt担持率が高い方が優位であり、Pt7.3%のときに0.85V、Pt17.8%のときに0.90V、Pt44.5%のときに0.92Vであった。Pt7.3%は他の電極と比較すると大きな傾きで電圧降下した。酸素ガスが供給される側の電極（空気極）は煩雑な反応過程であることが知られている（酸素還元反応）。Pt担持量が少ないために、比較的低い印加電流に対しても酸素還元反応が追い付かず、大きな電圧降下が起こったと推測された。

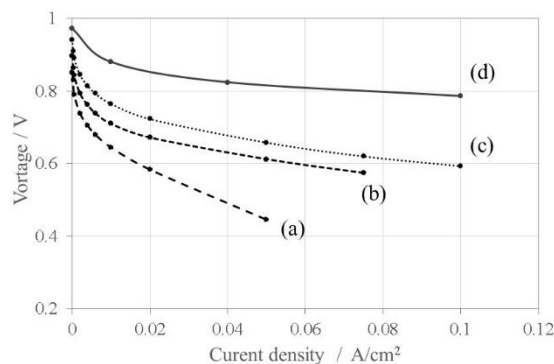


図1 各種電極のI-V曲線

(a) Pt7.3%、(b) Pt17.8%、(c) Pt44.5%、(d) TEC10E50E塗布電極

I-V特性はPt7.3<Pt17.8%<Pt44.5%の順に高くなり、Pt担持率が高いほどI-V特性が高くなる結果が得られた。I-V特性は印加した電流に対して高い電圧を保持するほど高い特性を有することを示す。Pt担持率が高いことで酸素還元反応時の抵抗が小さくなったと推測される。しかしながらPt44.5%であっても、TEC10E50E (Pt47.6%) の塗布電極と比較するとやや低い出力特性を示す結果となった。

図2(b)にはPt44.5%の電極のSEM像を示した。カーボンペーパーの繊維の表面に繊維状ナノ炭素が形成され、その繊維状ナノ炭素表面にPt微粒子が担持されていることがわかった。Pt微粒子は数nm程度で担持されている。内田らの報告によれば、Pt粒子を小さく均一に制御することがPt活性と耐久性を高めることを明らかにしている<sup>9)</sup>。

図2(a)は低倍率のSEM像を示した。カーボンペーパーの繊維の表面にPt微粒子の2次粒子が散見された。図2(b)から繊維状ナノ炭素の表面にPt微粒子が担持されていることが確認できたが、一部

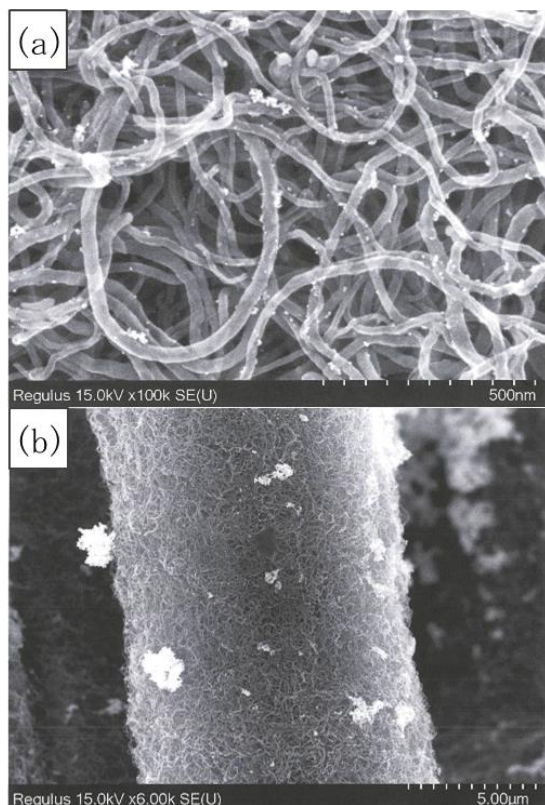


図 2 SEM 像

の Pt は還元処理による析出時に凝集してしまったと推測される。2次粒子となって析出した Pt は酸素還元反応に寄与していないと考えられる。したがって、実際に酸素還元反応に寄与している Pt は担持した Pt 量よりも少ないと推測され、TEC10E50E 塗布電極に対して作製した電極の I-V 特性が低くなった要因と考えられる。

今回はカーボンペーパーの繊維表面に繊維状ナノ炭素材料を形成し、その繊維状ナノ炭素表面に Pt 微粒子を担持させた電極の作製ができた。TEC10E50E よりはやや低い結果となったが、電極として I-V 特性が確認できた。Pt 微粒子を析出させる工程を改善し、Pt 粒子の凝集を抑制した電極を作製したい。

#### 4 まとめ

本研究では PEFC の高出力化・低コスト化を解決するために、繊維状ナノ炭素を活用した新規な PEFC 用電極の開発を試みた。それによって以下の結論を得た。

##### (1) 新規電極の作製

カーボンペーパーに繊維状ナノ炭素を形成し、その表面に Pt 微粒子を担持した新規な電極が作製できた。

##### (2) 出力特性

Pt 担持率 44.5%の電極は 30mA/cm<sup>2</sup> (0.7V 時) の出力特性を得た。

#### 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, vol. 12, no. 111, pp.56 (2008).
- 2) 埼玉県 HP, <https://www.pref.saitama.lg.jp/a0503/energy/suiso/fcbus.html> (accessed 2023.10.16).
- 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, no. 210, p236 (2003).
- 4) Kiyoharu Nakagawa, Hirokazu Oda, Akira Yamashita, Masahiro Okamoto, Yoichi Sato, “A

- novel spherical carbon”, *Journal of Materials Science*, vol. 44, no. 1, pp. 221 (2008).
- 5) 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*, no. 213, pp. 447 (2016).
  - 6) Mika Shiraishi, Masashi Inamoto, Kiyoharu Nakagawa, Toshihiro Ando, Mikka Nishitani-Gamo, “Effect of fine structure and pore volume in the Marimo-like carbon cathode material on the oxygen reduction reaction for the polymer electrolyte fuel cell”, *SN Applied Sciences*, vol. 5, no. 69 (2023).
  - 7) Mika Shiraishi, 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 Catalyst”, *INTERFINISH2020*, P-G2-008.
  - 8) 稲本将史, 荻野倭子, 白石美佳, 蒲生西谷美香, “新炭素系ナノ材料を用いた PEFC 用電極の開発”, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, vol. 20, (2022).
  - 9) Hiroshi Yano, Masahiro Watanabe, Akihiro Iiyama, “Hiroyuki Uchida, Particle-size effect of Pt cathode catalysts on durability in fuel cells”, *Nano Energy*, vol. 29, no. 323 (2016).

## 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

脱炭素社会実現や海洋プラスチックのゴミ問題解決の要望から、海洋中においても分解するバイオプラスチックが注目されている。中でもポリヒドロキシブチレートとヒドロキシヘキサネートの共重合体 (PHBHHx) は、生産性も比較的良好で、環境性能に加えて生体適応性も高い。今後、容器といった汎用品や医療部材に加えて、省材料かつ軽量、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る。そこで本研究では、環境性や生体適応性を維持しつつ、PHBHHxの成形温度に適した低コストの水系発泡法により発泡成形を試みた。その結果、水+エタノールを発泡剤とした発泡成形において、真空減圧操作を利用することで、最適な温度かつ短時間で環境・生体適応発泡体を成形した。

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，水，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、河川並びに海洋中に流出したプラスチックゴミ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を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<sup>1)</sup>。環境省からも2030年までに、バイオプラスチックの生産量を10万トンから200万トンに増加させる目標が挙げられている<sup>2)</sup>。バイオプラスチックの中でも、自然環境や海洋中で迅速に分解するポリヒドロキシブチレート (PHB) にヒドロキシヘキサネート (HHx) を共重合させた材料

\* 機械技術担当

\*\* 現 循環器・呼吸器病センター

(PHBHHx) が注目されている。このPHBHHxは生産性も比較的良好で、環境性能に加えて生体適応性も高いため、回収が難しい微粒子などの製品や環境対応型の容器、スプーンなどの汎用品、食品容器、医療部材などへの適用が考えられる。さらには、省材料かつ軽量、緩衝といった付加価値を付与できる発泡品 (緩衝材や釣り具、柔軟部品、研磨パッド等) への適用も考えられる。前年度の研究では、付加価値をより向上させることが可能な発泡成形に着目し、動的粘弾性の測定装置を用いて発泡に最適な成形温度 (80–120°C) を提示した<sup>3)</sup>。今回では、素材の特性である環境適応性と生体性を維持しつつ最適に発泡させる成形方法を検討した。一般的なプラスチックと比較して低温側に発泡に最適な温度帯があるPHBHHxに対応した発泡剤が必要となる。例として高圧の窒素や二酸化炭素といった物理発泡剤が挙げられる。この発泡剤では微細な気泡が数多く形成され、また、環境や生体適応性などに悪影響を与える、発泡剤

の残渣が残らない。高压装置を使用しないでポンベ圧程度の低压の二酸化炭素や窒素を利用した射出発泡方法も提案されており、高压ガスを利用した射出発泡成形に近い微細気泡が得られている<sup>4)</sup>。

近年では、水等の液体を発泡剤とした発泡成形が注目され始めている。Marlらは、シリコンゴムを水発泡剤で射出発泡させ、得られた発泡成形品の柔軟性を向上させた<sup>5)</sup>。また、装置においても既存の射出成形に水等の液体供給装置を付加する装置も実用化され、水等を利用した射出発泡成形も実施されつつある<sup>6)</sup>。水やエタノールの液体であれば、環境や生体適応性などにさほど悪影響を与えないものと考えられ、また、高压装置よりも比較的安価で容易に取り扱うことが可能である。本件ではこの水にエタノールを混合した発泡剤に注目した。沸点も低く抑えることが出来て、低温での発泡が必要なPHBHHxにおいても発泡成形が可能であると考えられる。ところがまだ新しい材料であるPHBHHxにおける水発泡の適用はまだ行われていない。

発泡成形では、樹脂に対する発泡剤の量並びに発泡成形時における周囲の温度、圧力によって気泡構造が決まる。本研究では、まず基本的なバッチ方式で水とエタノールの混合量や周囲の圧力条件を変化させて、発泡条件を検討した。また、高压装置を用いない常圧となる水発泡では、常圧よりもさらに圧力を下げる操作により気泡構造を制御できるものと考えられる。このため真空減圧炉による減圧操作を付加して、気泡の構造に及ぼす影響についても調査した。

## 2 実験方法

材料として HHx の割合が 20mol% の PHBHHx を用いた。小型射出成形機 (babyplast6/12P, Rambaldi 社) により PHBHHx 成形し、40mm×40mm×2mm のプレートを成形した。およそ 1mm×1mm×2mm にカットして発泡成形用のサンプルとした。発泡剤に純水とエタノールの混合溶液を用いた。この発泡剤における純水に対するエタノールのモル分率を 0mol%、0.2 mol%、0.4

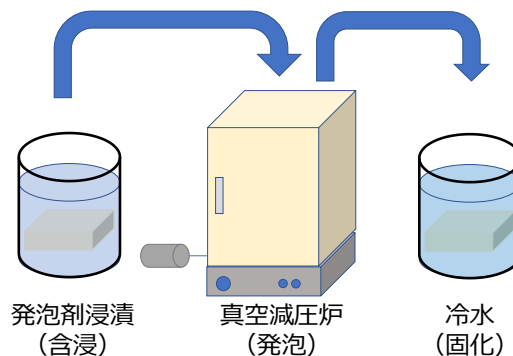


図1 発泡成形工程概略図

表1 成形条件

発泡条件	温度	94 °C	
	減圧前時間	4.5 min	30 s
	減圧度	-	200 Pa
	減圧速度	-	37 Pa/s
	減圧後維持時間	30 s	

mol%、0.5mol%と設定した。各モル分率がPHBHHxへの含浸状況及び発泡に及ぼす影響を調査した。発泡成形では真空加熱炉を利用して、発泡剤が含浸した成形品を加熱した(発泡工程)。発泡工程後に氷水で冷却して発泡成形品を得た。発泡成形の概略図を図1に示す。発泡工程の減圧状況の違いによる発泡成形品への影響を調査した。表1に減圧の有無及び成形条件を示す。マイクロフォーカスX線CT (SKYSCAN, ブルカージャパン株) を用いて得られた発泡成形品の気泡構造を確認した。

## 3 結果及び考察

図2に純水に対するエタノールの各モル分率におけるサンプルに対する含浸状況の経時変化を示す。各発泡剤において時間の増加とともにサンプルの含浸率が増加した。純水に対するエタノールのモル分率が増加するほどサンプルの含浸率が増加した。一方モル分率を 0.5mol%まで増やすと0.4mol%との差は少なくなった。含浸したサンプルを94°Cで加熱した発泡成形実験では、含浸率が5wt%を超えると発泡が生じることを確認した。モル分率が上昇することによる発泡剤の含浸率の増加に加えて、発泡剤の沸点の低下も発泡性を向上させたものと推察した。最小のエタノール添加で発泡するモル分率が 0.4mol%の発泡剤を利用し

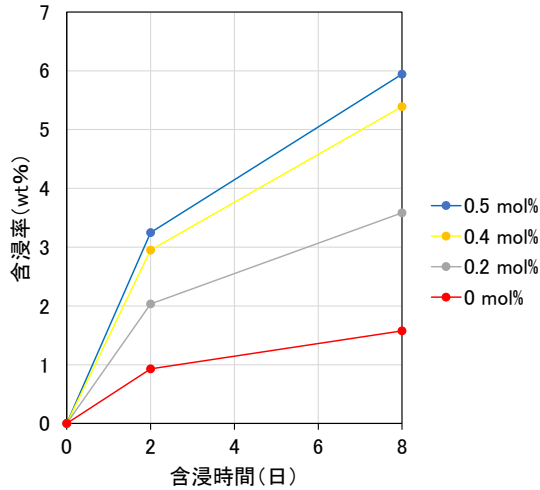
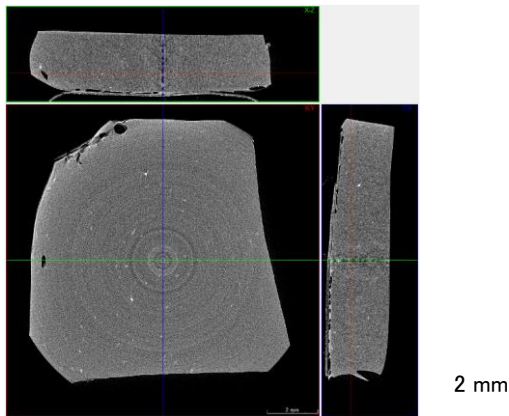
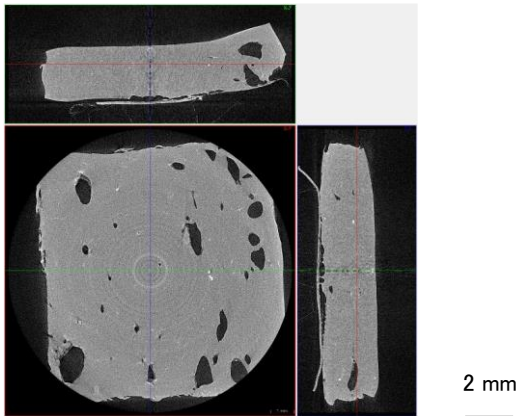


図2 含浸時間と含浸率の関係



加熱:5分, 真空減圧:無



加熱:1分26秒, 真空減圧:有

図3 発泡成形品内部構造

て、真空減圧操作を含めた加熱発泡成形で発泡成形品を得た。これら発泡体の内部構造を図3に示す。真空減圧無しでは、一部表層に気泡が形成されていることが確認された。真空減圧操作を利用して得られた成形品の気泡構造は気泡の生成が促進された。また、真空操作がないものと比較して

短時間で気泡を形成させることが出来た。微細な気泡もあるが温度の影響を周囲から受ける領域では気泡が大きく成長したため、平均気泡径は600 $\mu$ m程度となった。さらなる気泡生成数の増加と気泡径の抑制が今後の課題となった。

#### 4 まとめ

- (1) 生体・環境に影響の少ない水・エタノール発泡剤でPHBHHxを成形に最適な温度で発泡させることが可能となった。
- (2) 真空減圧操作により、短時間で発泡させることが可能となり、この操作で、気泡生成 気泡数の増加を確認した。
- (3) 高付加価値につながる環境及び環境適応性の発泡体成形方法の可能性を確認した。

#### 参考文献

- 1) 環境省, “第四次循環型社会形成推進基本計画”, [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) 環境省, “バイオプラスチック導入ロードマップ”, <https://www.env.go.jp/content/900534515.pdf>, (2022).
- 3) 山田岳大, 大澤旺欣, “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”, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, vol. 20, no. 8, (2022).
- 4) 岩槻祐馬, Long. W, 石原彰太, 引間悠太, 大嶋正裕, “低圧発泡射出成形機(RIC-II)でのCO<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>,Air,Ar,Heを使った微細発泡体の製造”, 成形加工シンポジウム, pp.149-150 (2018).
- 5) Svenja. M, Annette. R, Michael. H, Kevin. K, Urs G. R., Peter. H. H, “Liquid Silicone Rubber Foams Made with Water as Blowing Agent”, *Advanced Engineering Materials*, vol. 24, pp. 1 (2022).
- 6) “Liquid foam molding technology with less environmental impact”, *TOYO PRESS*, 327, pp. 4 (2022).

## 蓄電デバイスの高性能化 －ハイレートリチウムイオン電池の開発－

栗原英紀\*

### Improved Performance of Energy Storage Devices － Development of High-Rate Lithium-Ion Batteries －

KURIHARA Hideki\*

#### 抄録

フッ化マグネシウム被膜とメラミン樹脂発泡体セパレータを用いることにより、リチウムイオン電池のハイレート化を検討した。メラミン樹脂発泡体セパレータの圧縮率および電解液中のフッ化マグネシウムおよびエチレンカーボネートの濃度を最適化することにより、充電レート 10 C または放電レート 20 C において、初期容量が 0.5 C 容量の 80 % であり、かつ、容量維持率が 50 回で 90 % の目標を達成した。

キーワード：リチウムイオン電池，レート性能，フッ化マグネシウム，メラミン樹脂発泡体

#### 1 はじめに

近年、カーボンニュートラル (CN) の観点から、モビリティの電動化が進行し、蓄電デバイス、特に最もエネルギー密度の高いリチウムイオン電池 (LiB) の需要が急激に高まっている。CN を達成するためには、電動化とともに効率化が求められている。具体的には、ブレーキ回生エネルギーの利用性向上、ドローン等小型モビリティの活用などが挙げられる。この利用性を向上するためには、現状の蓄電池よりも大電流での充放電、すなわちハイレート化が必要となる。

LiB をハイレート動作させるには、負極に形成される被膜 (SEI) の最適化とセパレータのイオン透過性が重要となる<sup>1) 6)</sup>。我々は、フッ化マグネシウム (MgF<sub>2</sub>) 被膜とメラミン樹脂発泡体 (MLM) セパレータを用いることにより、LiB が高速に動作する可能性を見出した。本研究では、これらを用いて、LiB を構成し、そのハイレート性能を検証した。具体的には、10C 充電または 20C 放電において、初期容量が 0.5C 容量の 80% で容量維持率が

90%/50 回を目標とした。ここで、10C とは、1/10 時間でのフル充電またはフル放電を表す。

#### 2 実験方法

##### 2.1 セパレータ (電池構造) の最適化

ハイレートに対応するためには、電極全面が反応、すなわち、充放電に伴い電極が体積膨張しても液切れを抑制する必要がある (図 1)。このため、電池構造を調整することにより MLM の圧縮を最適化した。LiB は、負極に黒鉛電極 (3.6 mAh cm<sup>-2</sup>, Miclab 製)、正極にコバルト酸リチウム電極 (3.0 mAh cm<sup>-2</sup>, Miclab 製)、電解液に汎用 LiB 電解液 (1.0 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC (EC : 33 vol%)、キシダ化学製)、セパレータに MLM (厚さ : 2 mm、BASF 製) を治具セル (16 mmΦ、EC フロンティア製) に配置して構成した。ここで、EC はエチレンカーボネート、DMC はジメチルカーボネートを表す。MLM の圧縮は治具セルを構成するパネを変えることにより調整した。

\* 電気・電子技術・プロジェクト担当

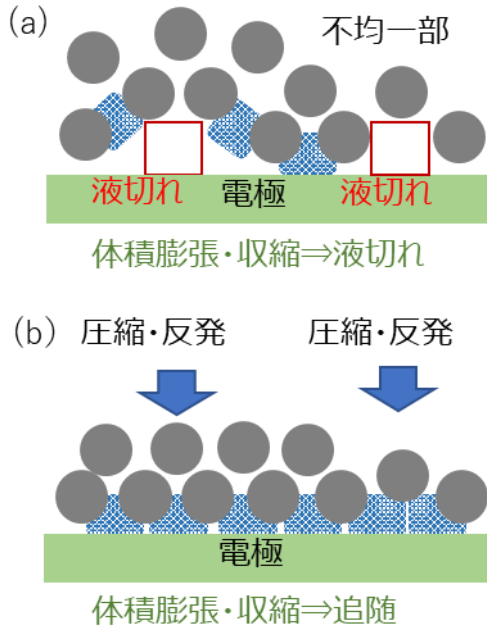


図1 一般セパレータ (a)と MLM セパレータ (b) の電池構造

## 2.2 被膜（電解液）の最適化

ハイレートに対応するためには、被膜を最適化する必要がある。 $MgF_2$ はLiB電解液に溶解する少ない金属塩の1つであり、電解液から導入することができる。被膜の最適化は電解液中の $MgF_2$ および被膜形成成分であるECの添加量を最適化することにより行った。LiBは、2.1と同様の正負極およびセパレータを用い、2.1で最適化したMLMの圧縮率（最適の治具用バネ）で構成した。電解液は任意の濃度となるよう $MgF_2$ およびECを加えた1.0 M  $LiPF_6$ /DMC溶液を用いた。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 セパレータ（電池構造）の最適化

用いたバネの種類とMLMの状態を表1に示した。また、各バネを用いた時の放電曲線を図2に示した。これは0.5Cで充電後、任意のレートで放電した結果を表している。バネ2を用いた場合、ハイレートにおける容量が最も高かった。なお、バネ4を用いた場合は、動作しなかった。この結果から、最適の押し圧は、バネ2 ( $1.5 \text{ kgf cm}^{-2}$ )を用いた場合で、一般的なLiBと同程度の押し圧であった。また、このときのMLMの圧縮率は95.5%

であった。

表1 バネの種類とMLMの状態

MLM: 2 mm	厚さ / mm	圧縮率 / %	空隙率 / %
バネ1	0.2	90	83
バネ2	0.09	95.5	63
バネ3	0.06	97	45
バネ4	0.04	98	17

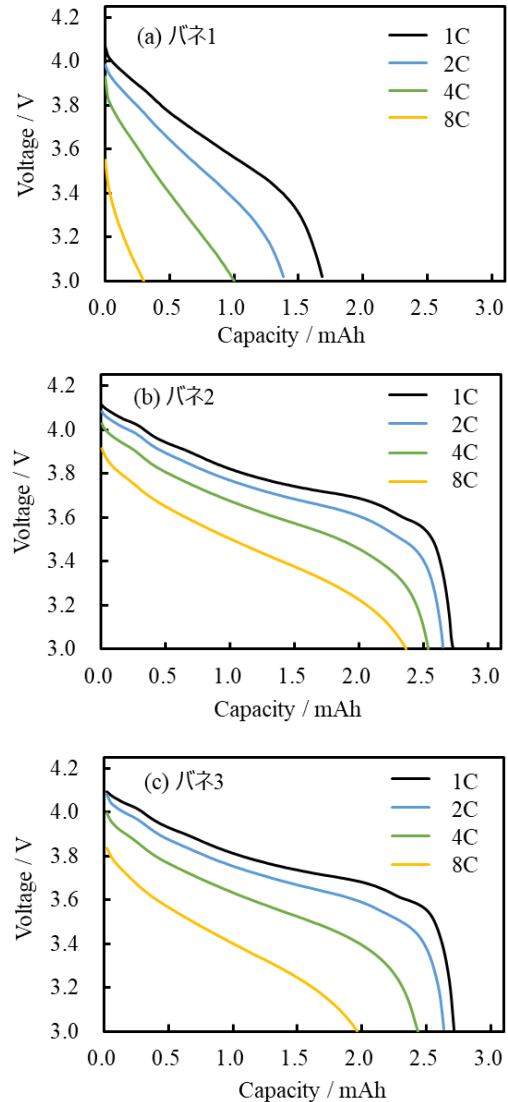


図2 MLMセパレータを用いたLiBの放電曲線、(a)バネ1、(b)バネ2、(c)バネ3。

### 3.2 被膜（電解液）の最適化

1.0 M  $LiPF_6$ /DMC溶液に9 vol%のEC、および、0.6 wt%の $MgF_2$ を添加した電解液、MLMセパレータ（厚さ：2 mm）並びに2.1で最適化したバネ2を用いて構成したLiBの充放電曲線およびサイ



クル特性を図3に示した。比較として、33 vol%のEC添加電解液、多孔質シートセパレータを用いた一般的な構成のLiBの充放電曲線を併せて示した。本研究に係るLiBの構成(1)と一般的な構成(2)を比較すると、本研究に係る構成とすることによりレート特性が著しく向上する結果が得られた。充電10Cまたは放電20Cにおいて、初期容量が0.5C容量の80%で容量維持率が90%/50回の目標を達成することができた。

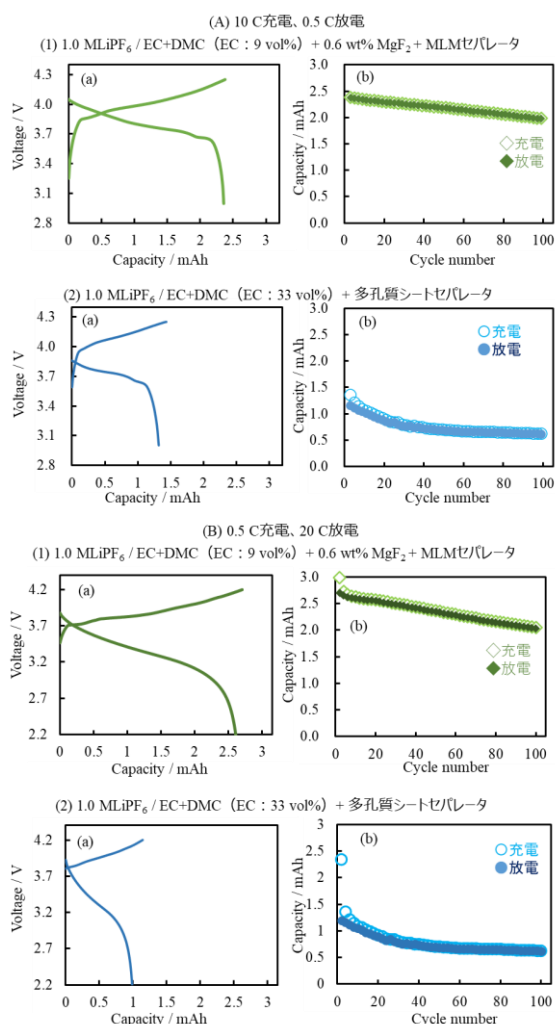
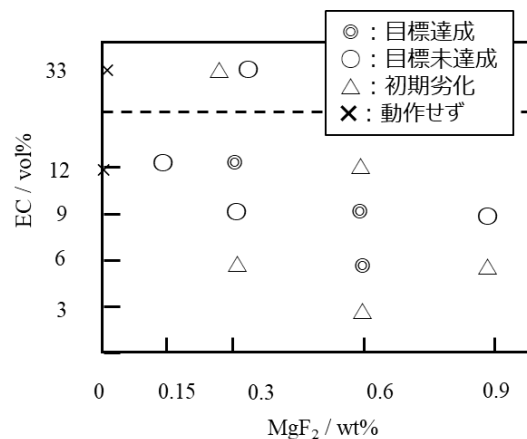


図3 LiBの充放電曲線(a)とサイクル特性(b) ;  
 レート：10C 充電、0.5C 放電 (A)、  
 0.5C 充電、20C 放電 (B)  
 電解液およびセパレータ：1.0 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC (EC：9 vol%) + 0.6 wt% MgF<sub>2</sub> + MLM セパレータ (1)、  
 1.0 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC (EC：33 vol%) + 多孔質シートセパレータ (2)

この目標を達成したMgF<sub>2</sub>およびECの濃度範囲を図4に示す。この結果から、MgF<sub>2</sub>およびEC濃度を適切に調整することによりハイレート対応



応できることが明らかとなった。

図4 MgF<sub>2</sub>およびEC濃度と目標達成範囲の関係

#### 4 まとめ

MgF<sub>2</sub>被膜とMLMセパレータを用いることにより、LiBのハイレート化を検証した。

##### (1) セパレータ (電池構造) の最適化

MLMセパレータの圧縮率を最適化すること(押し圧：1.5 kgf cm<sup>2</sup>)により、LiBのレート特性が向上する結果が得られた。

##### (2) 被膜 (電解液) の最適化

MgF<sub>2</sub>およびEC濃度を適切に調整することにより、LiBのレート特性が向上する結果が得られた。

##### (3) MLMセパレータの圧縮率および電解液中のMgF<sub>2</sub>およびEC濃度を最適化することにより、充電10Cまたは放電20Cにおいて、初期容量が0.5C容量の80%で容量維持率が90%/50回の目標を達成することができた。

#### 参考文献

- 1) 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.*, vol. 10 no.2, pp. 1690-1700 (2018).
- 2) Ali Eftekhari, "Lithium-Ion Batteries with High Rate Capabilities", *ACS Sus. Chem. Eng.*, vol. 5,

no. 4, pp. 2799-2816 (2017).

- 3) トヨタ自動車, “初期電圧制御による SEI の最適化”, 特開 2016-15280.
- 4) トヨタ自動車, “初期電圧制御による SEI の最適化”, 特開 2016-149211.
- 5) 住友金属鉱山, “電解液へのタングステン塩添加による SEI の最適化”, 特開 2016-225096.
- 6) トヨタ自動車, “初期電圧制御による SEI の最適化”, 特開 2021-34292.

## 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 (第2報)

半田隆志\*1 香西良彦\*1 都知木邦裕\*2

Development of Design Guide and Optimization for Wheelchairs  
for Wheelchair Basketball (2<sup>nd</sup> report)

HANDA Takashi\*1, KOZAI Yoshihiko\*1, TOCHIKI Kunihiro\*2,

## 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。計測およびシミュレーションにより、「車椅子のフレーム構造の違いが、旋回性能を左右するメカニズム」の一部を明らかにするとともに、フレームの設計指針案を開発した。また、「選手と車椅子の適合性」にも着目し、この適合性の差がパフォーマンスに与える影響を、トップクラス選手3名を対象とした計測により定量化するとともに、適合性向上のための設計指針案も開発した。

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>2)</sup>」である。そして、そのトップクラスの選手が活躍することは、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考えられる。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言える。

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>3)~8)</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>9)~11)</sup>。しかし、「トップクラスの選手が使用する、車椅子バスケットボール用車椅子（以下「バスケ車」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旨すとともに、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

研究目標2：座面に着目した、選手とバスケ車

\*1電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

\*2機械技術担当

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。

本研究は、令和 3 年度および 4 年度の、2 年間で実施した。そのため、本稿では、この 2 年分を総括する形で記載した。

## 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わす必要があることから、一般的に、旋回性能の高いバスケット車が求められる。一方で、「旋回性能が高い」とは具体的にどのようなことを指すのか、その詳細は必ずしも明らかになっていない。旋回性能に着目した研究<sup>8)</sup>も散見されるものの、特に、バスケット車に対して工学的見地から詳細かつ包括的に検討され、かつコンセンサスの得られた「旋回性能についての定義」は、調査した限りにおいて存在しなかった。

我々は、車椅子のキャンパ角等の静的な構造のみならず、旋回時に動的に変化する「フレーム各部の歪み」が旋回性能を左右しているとの仮説を立てた。具体的には、以下のメカニズムが生じている可能性があると考えた。

1. 旋回時、主に遠心力に対抗することを目的として、選手が上体を内輪側に傾ける
2. 選手の体重心（以下「重心」）が内輪側に移動するとともに、バスケット車のフレームが歪む
3. 「旋回性能が高いバスケット車」は、②で生じた歪みが、バスケット車の内輪のグリップ力を上昇させる方向に働く

この仮説を検証し、ひいては最適なフレーム形状等を明らかにするとともに、その設計指針を開

発するため、以下の手順で実験・研究を実施した。

- ①選手の乗車および体重移動による、バスケット車フレームの歪み発生の、有無と程度の確認<sup>1)</sup>
  - ②旋回時の、バスケット車フレーム各部の、歪みの方向と大きさの計測
  - ③簡易シミュレーションによる、旋回性能の向上策の検証
  - ④車椅子フレームの設計指針の開発
- 以下で、①から④の内容を詳述する。

①では、計測対象のバスケット車を、松永製作所社製「B-MAX DT (旋回性能が良いとされている)」とし、これに、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。) を乗せた前後での、フレームが歪むことによるキャンパ角の変化を計測することとした。計測には、スタインベクラー社製非接触形状測定機「COMET5-11M」を使用した。また、体重移動によるフレーム歪みの変化は、簡易シミュレーションにより推定した。この簡易シミュレーションの実施にあたっては、まず、上記のバスケット車「B-MAX DT」を参考に、Dassault Systems 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。シミュレーションの条件は、「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(旋回時を模擬)」とし、相互のフレーム各部の、歪みの方向と大きさを比較することとした。

②では、上記のバスケット車のフレーム各部21箇所、に、先行研究<sup>12)</sup>と同様に歪みゲージ (共和電業社製「KFGS-2-120-Ca-23L1M2R」) を貼付し、旋回時の歪みの方向と大きさを計測した。被験者 (車椅子を漕ぐ者) は、車椅子バスケットボールのトップクラス選手1名とし、全力で約15mを走行した後、できるだけスピードを維持したまま約90度の旋回を実施するよう依頼した。

③では、旋回性能を向上させる具体例として、

「フレーム剛性を変化させることで、回転時の内輪のグリップ力を、より上昇させる」ことの効果を、簡易シミュレーションにより検証した。以上で得られた知見を、④において「車椅子フレームの設計指針」としてまとめた。

## 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設計指針開発

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、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>。本研究では、トップクラスの男子選手3名を対象として、同様の計測を実施した。具体的には、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、それぞれに乗車した際のパフォーマンス（以下に記載の3種目）を計測・評価した。

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

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」またはNORAXON社製ポータブル3次元動作解析装置「ウルティウムモーション」を使用した。以上で得られた知見を、「座面設定の設計指針」としてまとめた。

## 3 結果及び考察

### 3.1 車椅子フレームの設計指針開発

キャンバ角の計測結果を表1に、簡易シミュレーションの結果を図1に示した<sup>1)</sup> (2.1の①に該当)。これらの結果より、「バスケット車のフレーム

表1 ダミーの有無によるキャンバ角の変化<sup>1)</sup>

	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]

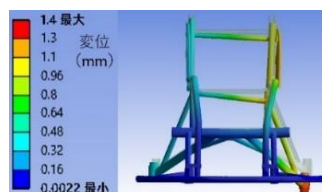


図1 簡易シミュレーションの結果<sup>1)</sup>



図2 回転時のフレーム歪みの計測の様子

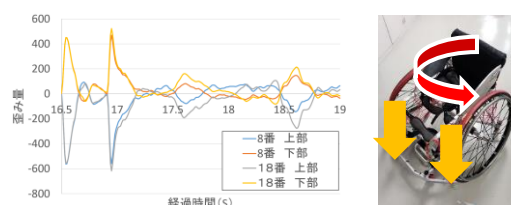


図3 回転時のフレーム歪みの計測結果

は、選手の乗車および体重移動により歪む」ことが、定量的に明らかになった。

「回転時の、バスケット車フレーム各部の、歪みの方向と大きさの計測 (2.1の②)」の様子を図2に、実験結果の一例を図3の左図に示した。この結果から、回転性能が良いとされている当該バスケット車のフレームは、回転時に、内輪のグリップ力を上昇させる方向に歪んでいたことがわかった(図3の右図において橙色矢印の方向に歪んでいた)。これは、我々の仮説を裏付ける結果であった。

「簡易シミュレーションによる、回転性能の向上策の検証 (2.1の③)」では、座面下部の支柱の剛性を変化させた場合(例えば、ボルトの締結力を変化させた場合)の、回転時のフレームの最大歪み量の変化を、シミュレーションにより推定し

た(図4)。これにより、車椅子フレームの剛性を変化させることにより、歪み量を増大させ、ひいては内輪のグリップ力を上昇させられることが推察された。

以上を踏まえ、車椅子の設計指針案として、以下のとおりにまとめた(2.1の④)。

- ・ 旋回時、車椅子のフレーム各部は動的に歪み、内輪のグリップ力が変化するため、歪みに着目すべき
- ・ 旋回時の重心変化(選手の姿勢変化)が、内輪のグリップ力に影響するため、選手の旋回時の姿勢変化にも着目すべき
- ・ バスケ車の座面下部の、支柱の剛性を変化させることで、旋回性能を変化させることができる

### 3.2 選手とバスケ車の適合性について

対象の選手が所有する新旧2台のバスケ車の、主な座面設定を、表2および表3に示した。また、パフォーマンスを計測している様子を図5に、結果を表4および表5に示した。これらの結果から、主に以下の知見が得られた(=座面設定の設計指針案)。

- ・ 座面設定は、選手のパフォーマンスに影響を与える(座面設定を変更するだけで、パフォーマンスは10~20%程度変化する)
- ・ 経験的に、「シート幅は、狭いほどよい」とされているが、本実験の結果は、これを裏付けるものだった(ただし、さらなる精査は必要)
- ・ パフォーマンスの良否は、選手の体感と実測結果で、差異が生じることがあるため、実測したうえで判断することが望ましい

## 4 まとめ

本研究では、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て、「車椅子フレームの設計指針案」および「座面設定の設計指針案」を開発した。今後は、これらの設計指針案を、車椅子メーカー等に技術移転していく予定である。

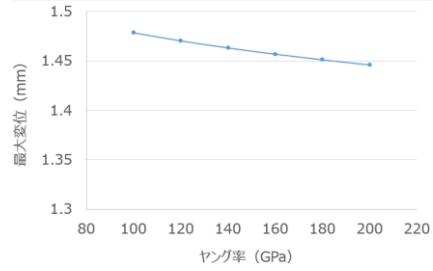


図4 フレームの剛性と変位のシミュレーション結果

表2 旧バスケ車の座面設定

	選手 A <sup>1)</sup>	選手 B	選手 C
シート幅 [cm]	29.0	32.0	33.5
シート角 [deg]	15	18	3
車軸位置 [cm]	15.0	8.0	20.0

表3 新バスケ車の座面設定

	選手 A <sup>1)</sup>	選手 B	選手 C
シート幅 [cm]	31.0	28.0	33.5
シート角 [deg]	16	7	0
車軸位置 [cm]	12.0	16.0	15.0



図5 計測の様子

表4 パフォーマンスの計測結果(旧バスケ車)

	選手 A <sup>1)</sup>	選手 B	選手 C
反復移動 [回]	15.5	7.0	9.0
牽引力 [N]	1151.0	547.5	651.5
初動速度 [m/s]	1.98	1.20	1.85

表5 パフォーマンスの計測結果(新バスケ車)

	選手 A <sup>1)</sup>	選手 B	選手 C
反復移動 [回]	15.5	8.0	9.5
牽引力 [N]	908.5	732.5	594.5
初動速度 [m/s]	1.79	1.21	1.78

謝 辞

本研究を進めるにあたり、御指導・ご助言・御協力をいただきました東京都立大学の信太准教授、東京保健医療専門職大学の杉山講師、神奈川リハビリテーション病院の森田先生、埼玉大学の小林教授、鈴木助教、久野名誉教授、群馬大学の福田准教授に感謝致します。

参考文献

- 1) 半田隆志, 香西良彦, 都知木邦裕, “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”, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, vol. 20, pp. 36-40 (2022).
- 2) 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>, (Mar. 8, 2022).
- 3) 沖川悦三 他, “車椅子の走行性能に関する研究 (第二報)”, 日本義肢装具学会誌, vol. 1, no. 4, pp. 167-170 (1985).
- 4) C. E. Brubaker, “Wheelchair prescription: an analysis of factors that affect mobility and performance”, *Journal of Rehabilitation Research and Development*, vol. 23, no. 4, pp. 19-26 (1986).
- 5) G. Trudel et.al., “Mechanical Effects of Rear-Wheel Camber on Wheelchairs”, *Assistive Technology*, vol. 7, no. 2, pp. 79-86 (1995).
- 6) 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, vol. 74, no. 1, pp. 344-345 (1997).
- 7) J. D. Tomlinson, “Managing Maneuverability and Rear Stability of Adjustable Manual Wheelchairs: An Update”, *Physical Therapy & Rehabilitation Journal*, vol. 80, no. 9, pp. 904-911 (2000).
- 8) 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*, vol. 44, no. 1, pp. 32-37 (2020).
- 9) 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*, vol. 10, no. 3, pp. 223-232 (1999).
- 10) Y. Vanlandewijck et.al., “Wheelchair Propulsion Biomechanics: implications for wheelchair sports”, *Sports Medicine*, vol. 31, no. 5, pp. 339-367 (2001).
- 11) 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).
- 12) 半田隆志, 香西良彦, 都知木邦裕 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, vol. 121, no. 52, pp. 1-6 (2021).
- 13) N. Shida, T. Handa, M. Sugiyama, and T. Morita, “Effects of Seat Position on the Performance of a Basketball Player in Wheelchairs”, *European Seating Symposium 2022*, (2022).

## 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 (第2報)

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

## Synthesis of Porous Silica by Sol-Gel Process with Thermally Induced Phase Separation (Part 2)

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

## 抄録

ポリメタクリル酸メチルを添加したシリカゾルゲル系では湿潤ゲルを冷却すると熱誘起相分離が発生する。シリカ多孔構造に対する熱誘起相分離の影響を検証するため、塩基触媒を添加した系でシリカ多孔材料を合成し、水銀圧入法および窒素吸着法による評価を行った。焼成して得たシリカ多孔材料は熱誘起相分離による多孔構造への変化が現れなかったが、熱誘起相分離したシリカ湿潤ゲルは焼成・乾燥時の破損が回避された。

キーワード：ゾルゲル法，シリカ，シリカ多孔材料，相分離，熱誘起相分離

## 1 はじめに

シリカ多孔材料は触媒、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。シリカ多孔材料の合成法の1つであるゾルゲル法は、金属の有機および無機化合物の溶液中での化合物の加水分解・重合によって溶液を金属化合物または水酸化物の微粒子が溶解したゾルを、さらに反応を進ませてゲル化し、できた多孔質のゲルを加熱して非晶質、ガラス、多結晶体をつくる手法である。この手法を用いて様々なシリカ多孔材料の合成方法が提案されている<sup>1)~3)</sup>。

我々は、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) を添加したシリカゾルゲル系において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ことを見出した<sup>4)</sup>。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>5)~9)</sup>。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。

前報<sup>4)</sup>ではPMMA/シリカゾルゲル系において酸触媒を用いてシリカ多孔材料を合成したが、反応中に熱誘起相分離および重合誘起相分離の異なる2つの相分離が発生した。そこで本研究では酸触媒の代わりに塩基触媒を選択し、反応中に熱誘起相分離のみを発生させて、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))、アンモニア (関東化学 (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 (メルク) で

\*<sup>1</sup> 北部研究所 食品プロジェクト担当\*<sup>2</sup> 北部研究所 材料・機械技術担当



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は前報<sup>4)</sup>のとおり行った。ただし、触媒として酢酸の代わりにアンモニアを添加した。試料の添加量はモル比で TEOS : Ethanol : H<sub>2</sub>O : アンモニア = 1 : 12 : 8 : 0.014 とした。PMMAの添加量は換算SiO<sub>2</sub>の重量比でそれぞれ25, 50, 75wt%とした。

## 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 140およびPascal 240, サーモフィッシャーサイエンティフィック (株)) および窒素吸着法 (BELSORP-mini II, マイクロトラック・ベル社) によりシリカ多孔材料の細孔分布を評価した。

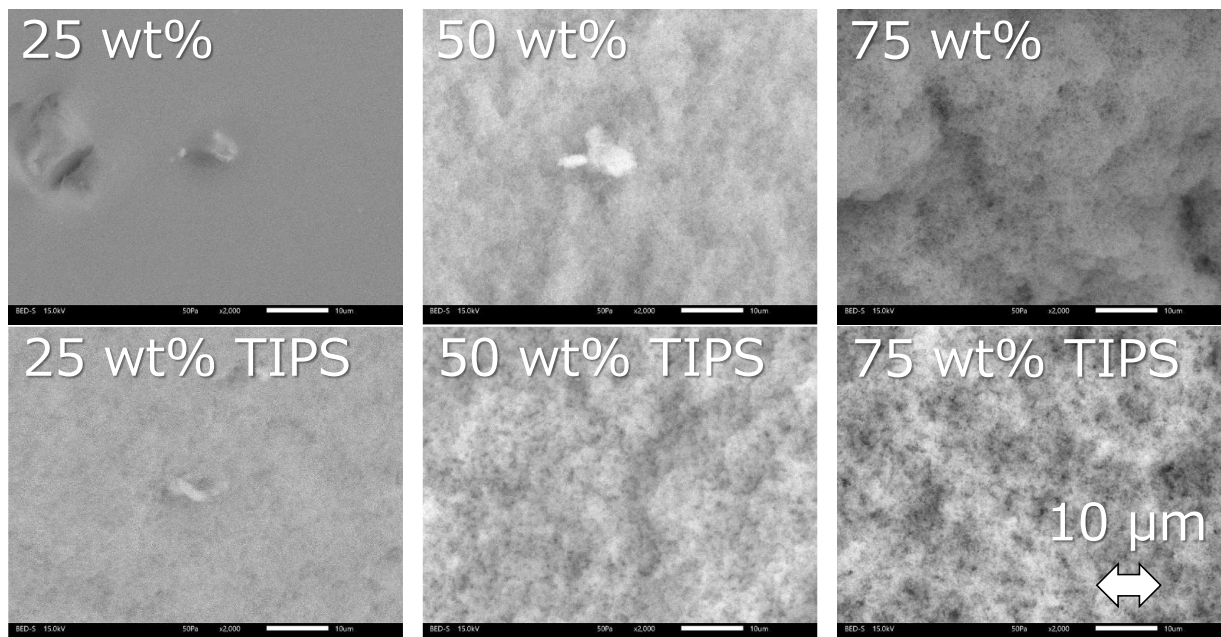
## 3 結果

PMMA/シリカゾルーゲル系で触媒にアンモニアを使用した場合において、65 °Cの PMMA/シリ

カ湿潤ゲルを 25 °Cに冷却するとゲルの色は半透明から白色へと変化した。したがって、塩基触媒を用いた場合においても温度変化によって熱誘起相分離が発生することが示唆された。

湿潤ゲルを乾燥および焼成して得たシリカの SEM 画像を図 1 に示す。酸触媒を添加した前報<sup>4)</sup>と比較して、塩基触媒を添加した場合にはシリカの孔のサイズが明らかに小さくなった。一方、熱誘起相分離の有無によるシリカ多孔構造への変化は SEM 画像からは確認されなかった。

水銀圧入法で評価したシリカの細孔分布を図 2 に示す。孔のピーク半径は12~51 nmであり、前報 (約1000 nm) と比較して孔のサイズが大幅に小さくなった。この傾向は図1のSEM観察結果と一致した。また、PMMAの添加量を25, 50, 75%と増加させた場合、孔のピーク半径は12, 23, 51 nmと拡大した。PMMAの添加量によってシリカ多孔材料の細孔径が制御できることが示唆された。一方、熱誘起相分離の有無で細孔分布はほぼ一致しており、シリカ多孔構造への影響は水銀圧入法からは確認されなかった。



写真上段は 65 °Cで乾燥した。下段は熱誘起相分離 (TIPS) を発生させて 25 °Cで乾燥した。

SiO<sub>2</sub>に対する PMMA の重量分率を左上に表す。

図 1 シリカ多孔材料の SEM 写真

分離したものは乾燥時に粉碎されにくく、焼成後も初期の形状を維持していた。

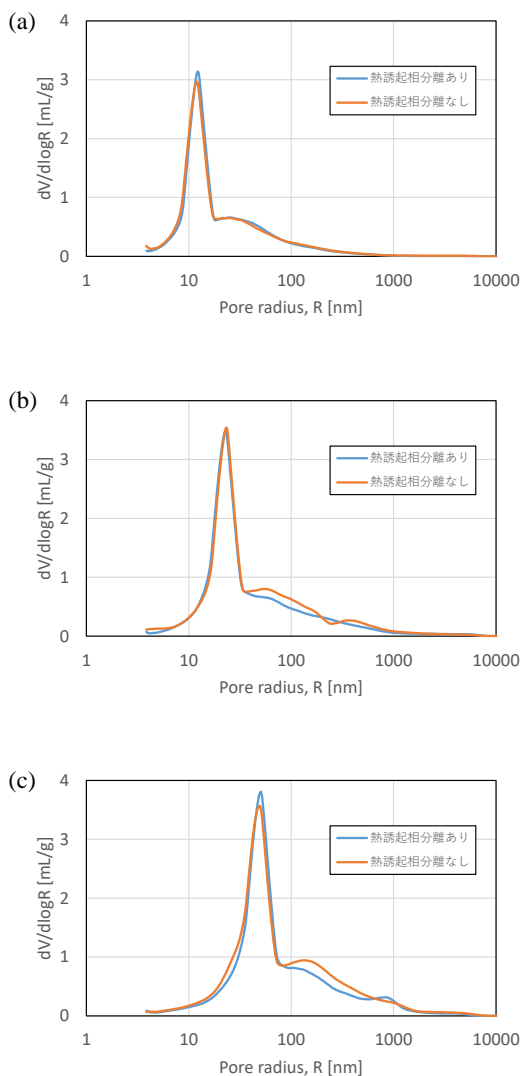


図2 シリカの水銀圧入法による細孔分布  
シリカ中へのPMMAの添加量 (SiO<sub>2</sub>重量比)  
(a) 25 wt%, (b) 50 wt%, (c) 75 wt%

窒素吸着法によるシリカの細孔評価結果を表1に示す。熱誘起相分離の有無によってBET比表面積および細孔容積に変化は無く、吸着等温線もほぼ一致している (図示せず) ことから、熱誘起相分離の有無によるシリカ多孔構造への変化は窒素吸着法からも確認されなかった。

熱誘起相分離の効果は湿潤ゲルの乾燥および焼成時に現れた。焼成したシリカ多孔材料の外観写真を図3に示す。熱誘起相分離していないものは乾燥時に細かく粉碎されたのに対して、熱誘起相

表1 シリカの比表面積および細孔容積

PMMA添加量	熱誘起相分離	BET比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	細孔容積 [mL/g]
25%	あり	185	0.46
	なし	176	0.41
50%	あり	129	0.26
	なし	127	0.24
75%	あり	89	0.17
	なし	94	0.18

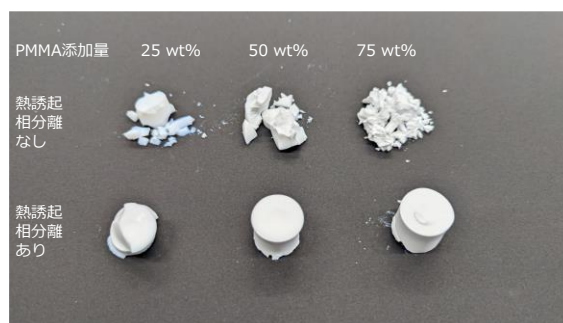


図3 シリカ多孔材料の外観写真

## 4 考察

### 4.1 熱誘起相分離による構造変化について

前報で酸触媒を用いた場合には、熱誘起相分離を発生させることでマクロ孔が縮小し、メソ孔が大幅に減少した。一方、塩基触媒を用いた場合には前述のとおり細孔構造に変化は現れなかった。酸触媒添加時は熱誘起相分離と重合誘起相分離の両方が発生し、塩基触媒添加時は熱誘起相分離のみが発生したものと推察されることから、前報の酸触媒での構造変化は熱誘起相分離によるものではなく、温度変化 (65 °C→25 °C) に伴う重合誘起相分離の変化によるものと予想される。したがって、本研究の組成及び条件において熱誘起相分離の発生自体がシリカの骨格構造へ与える影響は小さいと考えられる。

### 4.2 熱誘起相分離による破損回避について

熱誘起相分離を発生させた湿潤ゲルは、乾燥時に破損しにくくなり、焼成時にも破損が回避された。PMMA/シリカゾルゲル系における熱誘起

相分離の発生の利点は、バルク体シリカの乾燥を容易にすることといえる。

ゲル化したばかりのゲルは隙間の多い構造を持ち、その隙間の中にエタノールや水の溶媒および溶解したPMMAが含まれている。乾燥時にはエタノールと水が蒸発し、シリカとPMMAが残る。このとき、細孔中には毛管力が働き、シリカ骨格構造が破壊される<sup>10)</sup>。毛管力の大きさ  $\Delta P$  は

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

で表され<sup>11)</sup>、毛管の半径  $r$  が小さいほど毛管力は大きい。したがって、シリカの破損を防止する1つの手法として湿潤ゲルの細孔を大きくすることが挙げられる。

PMMA/シリカゾルーゲル系において熱誘起相分離を発生させると、分散していたPMMAが凝集して湿潤ゲルの細孔が拡大した可能性がある。今後、焼成前のPMMA/シリカ複合材料に対して細孔分布評価を行えば、細孔が拡大した様子を確認できると考えられる。

## 5 まとめ

塩基触媒を添加した PMMA/シリカゾルーゲル系では熱誘起相分離のみが発生するが、熱誘起相分離はシリカの骨格構造に影響を与えないと考えられた。一方、熱誘起相分離を発生させた湿潤シリカは乾燥時に破損しにくくなり、バルク体の乾燥が容易になった。今後、焼成前の PMMA/シリカ複合材料の細孔評価を行い、熱誘起相分離が与える影響を評価する。

### 参考文献

- 1) K. Nakanishi, N. Soga, "Phase Separation in Gelling Silica–Organic Polymer Solution: Systems Containing Poly (sodium styrenesulfonate)" *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, pp. 2518-2530 (1991).
- 2) K. Nakanishi, N. Tanaka, "Sol–Gel with Phase Separation. Hierarchically Porous Materials Optimized for High-Performance Liquid Chromatography Separations", *Acc. Chem. Res.*, vol. 40, pp. 863-873 (2007).
- 3) D. Enke, R. Glaeser, U. Tallarek, "Sol-Gel and Porous Glass-Based Silica Monoliths with Hierarchical Pore Structure for Solid-Liquid Catalysis", *Chem. Ing. Tech.*, vol. 88, pp. 1561-1585 (2016).
- 4) 飯塚真也, 秋山稔, 原田雅典, 成澤朋之, "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", 埼玉県産業技術総合センター研究報告, vol. 20 (2022).
- 5) J.H. Aubert, R.L. Clough, "Low-density, microcellular polystyrene foams", *Polymer*, vol. 26, pp. 2047-2054 (1985).
- 6) J.H. Aubert, "Structural coarsening of demixed polymer solutions", *Macromolecules*, vol. 23, pp. 1446-1452 (1990).
- 7) S.W. Song, J.M. Torkelson, "Coarsening Effects on Microstructure Formation in Isopycnic Polymer Solutions and Membranes Produced via Thermally Induced Phase Separation", *Macromolecules*, vol. 27, pp. 6389-6397 (1994).
- 8) F.J. Tsai, J.M. Torkelson, "The roles of phase separation mechanism and coarsening in the formation of poly (methyl methacrylate) asymmetric membranes", *Macromolecules*, vol. 23, pp. 775-784 (1990).
- 9) P.D. Graham, A.J. Pervan, A.J. McHugh, "The Dynamics of Thermal-Induced Phase Separation in PMMA Solutions", *Macromolecules*, vol. 30, pp. 1651-1655 (1997).
- 10) 作花済夫, "ゾルーゲル法の科学", アグネ承風社, p.35 (1988).
- 11) J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou, "Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels", *J. Mat. Sci.*, vol. 17, pp. 3371-3379 (1982).

## グルテンフリー米粉パンの風味制御技術の確立 (第2報)

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 (Part2)

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

米由来原料のみを使用したグルテンフリー米粉パンの原料である米麴の酵素活性が、米粉パンの風味に与える影響について検討した。課題となっているチーズ臭やみそ・しょうゆ臭に対する指標化合物と米麴の酵素活性の相関を確認したところ、チーズ臭とプロテアーゼ活性の相関関係が確認された。米粉バターのpHは分解処理12時間以降急激に低下しており、乳酸菌や酵母などが産生する有機酸の影響であると考えられた。米粉パンの風味形成には、米麴由来の酵素活性のほかに、微生物的な要因も影響していることが示唆された。

キーワード：グルテンフリー，米粉パン，酵素活性，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、生地の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。

(株)味輝では、増粘剤ではなく、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、実際の生産現場では、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出すぎてしまうことがあり、この品質の安定化が課題となっている。我々は、これまでにこれらの風味の制御について検討し、その制御のための指標化合物として、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。また、これらの風味は米粉生地の処理条件や焼成条件の調整により制御できることを見出した<sup>3)</sup>。本研究では、原料の米麴に注目し、タンパク質分解酵素や糖化酵素

\*<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

の活性が米粉パンの風味に与える影響について検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 試験製パン

みたけ食品工業(株)の米粉パウダー2番を試験に使用するとともに、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自社製米麴でロットの異なる2試料を試験に使用した。

米粉、米麴および水を加えて調整した米粉バターを一晚分解処理した。一部の米粉バターについては、この分解処理中のバターpHの変化を測定した。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 酵素活性測定

米麴の酵素活性として、プロテアーゼ活性および糖化力の測定を行った。

プロテアーゼ活性は、シグマ製のアゾカゼインを基質として使用して行った<sup>4)</sup>。測定手順を図1に示す。60分間に吸光度を0.1上昇させる酵素量を1 unitとした。

でんぷんの分解に関連する酵素活性については、でんぷんを分解するグルコアミラーゼとこの分解物をグルコースまで分解するグルコシダーゼ両者の活性を反映した糖化力として測定を行った。

粉碎米麴 100mg に 0.5% NaCl を含む 10mM 酢

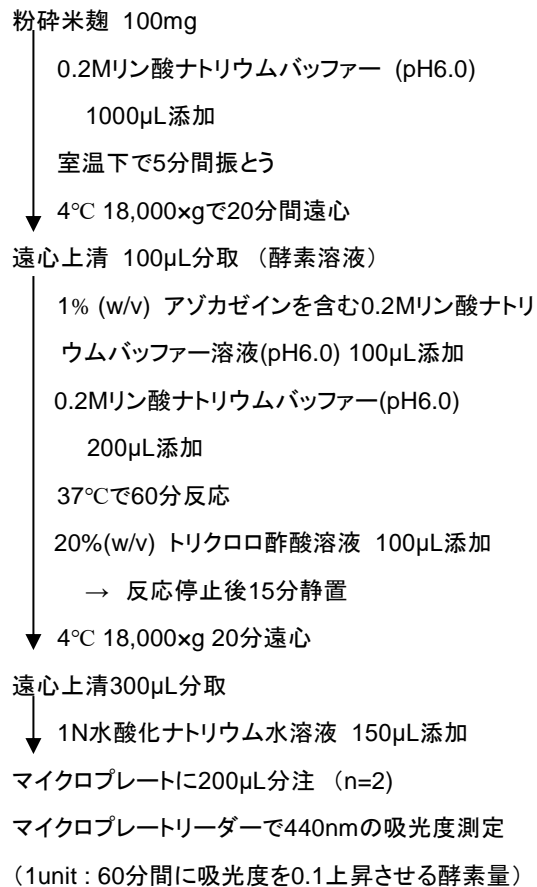


図1 プロテアーゼ活性測定手順

酸ナトリウムバッファー(pH5.0)を1ml加え、5分間振とう処理後、4°C 18,000×gで20分間遠心処理した上清を粗酵素液として、キッコーマンバイオケミファ(株)製の糖化力測定キットを使用して糖化力を測定した。

### 2.3 揮発性成分分析

米麴パンの揮発性成分分析は前報<sup>3),5)</sup>と同様の方法により行った。

ガステル製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宿主側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。焼成後15分間放冷した米粉パンのクラスト1.0gを20ml用のスクリ

ューキャップ付きバイアルに秤量し、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>6)</sup>により抽出した揮発性成分を GC/MS により分析した。

得られたクロマトグラムについて、MassHunter Qualitative Analysis ソフトウェアパッケージ(アジレント・テクノロジー製)を用いて NIST17 ライブラリとの照合から化合物の推定を行うとともに、指標化合物のターゲットイオンの面積値を算出した。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 米粉バターの pH 変化

3種類の米麴により調製した米粉バターの pH 変化を図 2 に示す。いずれの米粉バターにおいても分解処理 12 時間以降で pH の低下が大きかった。pH の低下は、麴に含まれる酵母や乳酸菌が分解処理中に増殖し、これらが産生する有機酸の増加が要因として考えられた。また、米粉バター中の微生物により、バター中のアミノ酸や糖などが消費されている可能性もあり、これらが焼成された米粉パンの風味に影響を与えている可能性が示唆された。今後、米粉パンの風味形成プロセスの推定のため、これらの微生物的な要因の確認が必要である。

#### 3.2 米麴の酵素活性測定

分解処理中の米粉バターの pH は、いずれの米麴においても平均値で約 6.0 であったため、pH 6.0 を基準としてプロテアーゼ活性を測定することとした。糖化力については、測定キットがこの pH に対応していなかったため、測定キットで利用できる pH5.0 での活性を比較した。

これまで米麴のプロテアーゼ活性測定は、基準みそ分析法<sup>7)</sup>により行っていた。この方法では、10g の米麴から 100ml の抽出バッファーを用いて、測定酵素液の抽出を行うなど、小スケール多検体のスクリーニングに適していない。また、基質として使用したカゼインの分解により生成するチロシン量をさらにフェノール試薬で定量する必要が

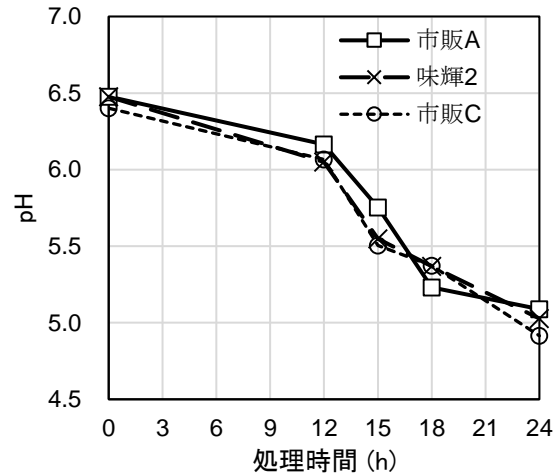


図2 米粉バターのpH変化

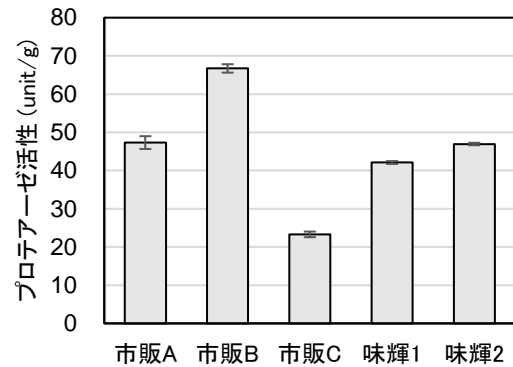


図3 米麴のプロテアーゼ活性

誤差線は標準偏差 (n=3) を表す

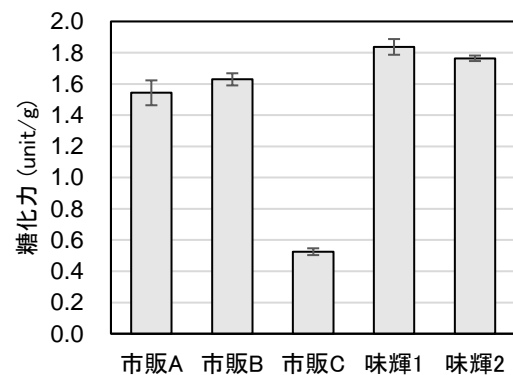


図4 米麴の糖化力

誤差線は標準偏差 (n=3) を表す

あるなど、測定に手間とコストがかかる。

本研究では、アゾ色素を結合したカゼインを基質として使用した。この基質にプロテアーゼが作用するとアゾ色素結合ペプチドが遊離し、この色

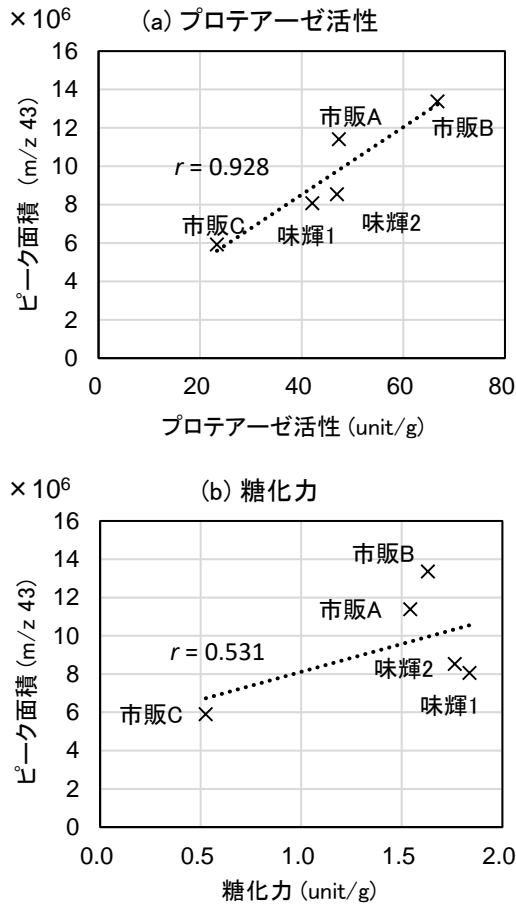


図5 チーズ臭指標化合物のターゲットイオンピーク面積と酵素活性の相関

素の吸光度測定により直接的に酵素活性測定が可能となり、測定時間を大幅に短縮することができる。また、吸光度測定にマイクロプレートリーダーを使用することで、必要な試薬や試料量も削減可能であり、米麴のプロテアーゼ活性測定を効率化することができる。

本研究で比較を行った米麴のプロテアーゼ活性を図3に、糖化力を図4にそれぞれ示す。プロテアーゼによる米タンパク質の分解により、米粉パンのふくらみに必要な生地の粘性に関連するタンパク分解物が生成する。市販Bの麴のプロテアーゼ活性が高く、市販Cが最小であった。味輝麴と市販Aは両者の間で、大きな違いは見られなかった。

糖化力については、市販Cが最も低かった、それ以外の麴の差異は小さかった。市販Cを使用した米粉パンは白色が強、淡白な味であった。こ

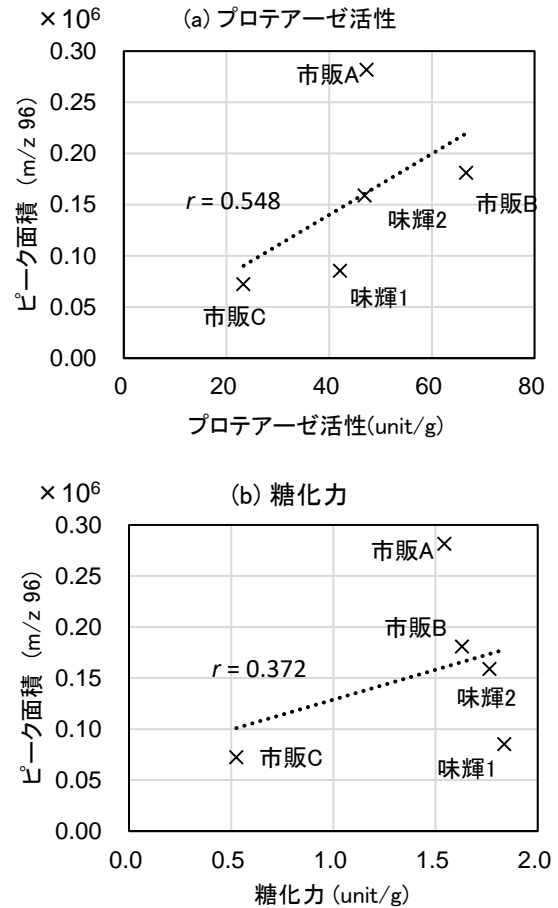


図6 みそ・しょうゆ臭指標化合物のターゲットイオンピーク面積と酵素活性の相関

れらの酵素活性の低さがこの風味の要因の一つになっていると考えられた。

### 3.3 酵素活性と米粉パンの風味

前報では、使用する米麴の選択と焼成条件の調整により風味の制御が可能であることを示した。本研究では、米麴の選択による風味の違いを生じる要因として酵素活性に注目した。

本研究では、米粉パンのチーズ臭についてはジアセチルおよびアセトインを、みそ・しょうゆ臭についてはフルフラールを指標化合物として決定した。米麴の酵素活性と各指標化合物ピークのターゲットイオン面積値の相関を図5および図6に示す。

チーズ臭の指標化合物であるジアセチルについて、プロテアーゼ活性が高いほどピーク面積が増加しており、これらの相関係数は0.928であった。

この結果から、チーズ臭の生成については、プロテアーゼ活性が関与していると考えられるとともに、原料の米麴の影響が大きいと考えられた。一方、糖化力については市販 C 以外の米麴の値に大きな違いがなかったことから、相関係数は 0.548 となっていた。

一方、みそ・しょうゆ臭については、本研究で比較を行った米麴において、指標化合物のピーク面積とプロテアーゼ活性や糖化力との相関関係は確認されなかった。米粉バターの分解処理中に生成するグルコースが、風味指標化合物であるフルフラールの加熱生成に関与するが、糖化力との相関関係は見られなかった。これらの結果から、みそ・しょうゆ臭の形成には原因物質であるグルコース以外に焼成時の加熱状態の影響が大きいと考えられた。

#### 4 まとめ

米由来原料のみを使用したグルテンフリー米粉パンの普及のため、製パン原料として使用する米麴の酵素活性が米粉パンの風味に与える影響について検討した。課題となっているチーズ臭やみそ・しょうゆ臭の指標化合物と米麴の酵素活性を確認したところ、チーズ臭の指標化合物であるジアセチルのピーク面積とプロテアーゼ活性の相関関係が確認されたが、みそ・しょうゆ臭と酵素活性の相関関係は見られなかった。これらの結果から、チーズ臭については原料である米麴の影響が大きく、みそ・しょうゆ臭については焼成時の加熱状態の寄与が大きいと考えられた。

米粉バターの pH は分解処理 12 時間以降急激に低下しており、乳酸菌や酵母などが産生する有機酸の影響であると考えられた。米粉パンの風味形成には、本研究で確認した米麴由来の酵素活性や焼成条件のほかに、微生物的な要因の寄与もあることが示唆された。今後、米粉パンの品質安定化に向けて、微生物的な側面からの検討も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, p303 (2022).
- 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, vol. 48, no. 6, p385 (2015).
- 3) 仲島日出男, 海野まりえ, 原田雅典, 成澤朋之, 常見崇史, 荒木和樹, 奥西智哉, “グルテンフリー米粉パンの風味制御技術の確立”, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, vol. 20, p24-28 (2022).
- 4) C. A. Corzo, K. N. Waliszewski and J. Welti-Chanes, “Pineapple Fruit Bromelain Affinity to Different Protein Substrates”, *Food Chemistry*, vol. 133, no.7, p631-635 (2012).
- 5) 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, vol. 19, p15-19 (2021).
- 6) 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.* vol. 1371, p65 (2014).
- 7) 全国味噌技術会, “新・みそ技術ハンドブック 付 基準みそ分析法”, 全国味噌技術会, pp. 42-44 (2018).



## 急凝固法による蓄電池用マグネシウム合金の開発

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 Magnesium Alloy for Rechargeable Batteries  
by Rapid Solidification Method

KURIHARA Hideki\*, HIRONOBU Tabata, TADAYOSHI Tsukeda, TETSUO Aida, MAYUMI Suzuki

## 抄録

次世代電池の目標を達成するため、マグネシウム蓄電池用のマグネシウム合金の開発を行った。高活性Ca添加Mg合金の課題である充放電に伴う崩壊を抑制するため、CaとAlの添加を検討した。Alの添加量を増大することにより崩壊が抑制された。しかしながら、完全に崩壊を防ぐことはできず課題が残った。また、コスト低減を図るため、金属スクラップ回収材の適用を検証した。回収材で混入可能性が高いFeまたはCuを添加しても同程度の電気化学活性が得られ、回収材を適用できる可能性が見出された。

キーワード：マグネシウム合金，マグネシウム蓄電池，急凝固法

## 1 はじめに

カーボンニュートラルの実現から、世界中で急速な車両の電動化が進められている。このため、蓄電池の主原料であるリチウム (Li) が高騰し、Liに代わる材料を用いた蓄電池 (次世代電池) が求められている。次世代電池には、①パック体積エネルギー密度が 800 Wh/L、②価格が 10,000円/kWhを見越せることが求められている。①については、マグネシウム (Mg) 金属は全材料の中で最大の体積エネルギー密度 (3800Ah/L) を有する。しかしながら、Mg合金を実際に蓄電池として利用するには、電気化学活性が低いこと、すなわち、充放電レートが上がらないことに課題がある (課題1)。②については、目標価格を見越せる負極コストは、30 $\mu$ m $\times$ 10cm $\times$ 50mで2500円程度と算出さ

れる。現在のMg合金は5000円程度であり、安価な製法の開発および金属スクラップからの回収材の適用が課題となる (課題2)。課題1に関しては、近年、Mg合金の電気化学活性が低い原因が解明されつつあり<sup>1)-5)</sup>、これ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>、カルシウム (Ca) 添加により、表面集合組織 (表面に六方晶 0001 面が配向: 電気化学活性が低い原因) をランダム化する方法<sup>9)</sup> が報告されている。ただし、Caを過剰に添加すると電極としての強度が低下し、充放電中に電極が崩壊するおそれがある。これに対して、我々はアルミニウム (Al) を添加することにより崩壊が抑制される可能性を見出している<sup>10)</sup>。課題2に関しては、金属スクラップ回収材では鉄 (Fe) や銅 (Cu) の混入は避けられないので、これらの元素が含まれるMg合金を想定しなければならない<sup>11)</sup>。また、安価な製法の1つには急凝固法がある。我々は、これまでに、この製法により電極箔が製造できる結果を得ている<sup>10)</sup>。

本研究では、この急凝固法を用いて、所望するMg

\* 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

合金の製造可能性を検討した。課題1への対応として、CaとAlを添加することによる高活性Mg合金の崩壊抑制、すなわち、充放電サイクルでの安定性、課題2への対応として、回収剤の適用、すなわち、Fe、Cu添加Mg合金の検証を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 サイクル安定性

任意のCaとAl添加して、急冷凝固法によりMg合金を製造した。Mg合金のサイクル安定性は3極式ビーカーセルを用いた定電流充放電サイクル試験により評価した。作用極に作製したMg合金(4×5 mm)、対極には、作用極が律速となるように過大な活性炭電極(10×5 mm)、参照極に純Mg金属を用いた。電解液には、0.35 M マグネシウムビス(トリフルオロメタンスルホン)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。35°Cで、放電は8mAcm<sup>2</sup>で1.5 h、充電は3mAcm<sup>2</sup>で4 h電流を印加した。

### 2.2 Fe、Cu 添加合金の検証

2.1でサイクル安定であった配合のMg合金にさらにFeまたはCuを添加して、急冷凝固法によりMg合金を製造した。この合金の電気化学的活性は、定電流充放電試験により評価した。2.1と同様の系で、サイクル数とともに電流値を増大し、このときのMg合金の電位変化を測定した。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 サイクル安定性

Al : 6%、Ca : 3%添加したMg合金 (AX63)、Al : 6%、Ca : 5%添加したMg合金 (AX65) およびAl : 9%、Ca : 3%添加したMg合金 (AX93)の充放電サイクル特性を図1に示した。ここで、過電圧が0.4 V程度から1.0 Vになる変化は、導電パスが失われ、崩壊が進行したことを意味する。図1の結果はAX65およびAX93はAX63に比べて崩壊が抑制されたことを示している。ただし、AX65は機械的強度が低く、ハンドリング上の問題があった。したがって、AX93が最も安定な合

金であると推察された。しかしながら、AX93も完全に崩壊を防ぐことはできず課題が残った。

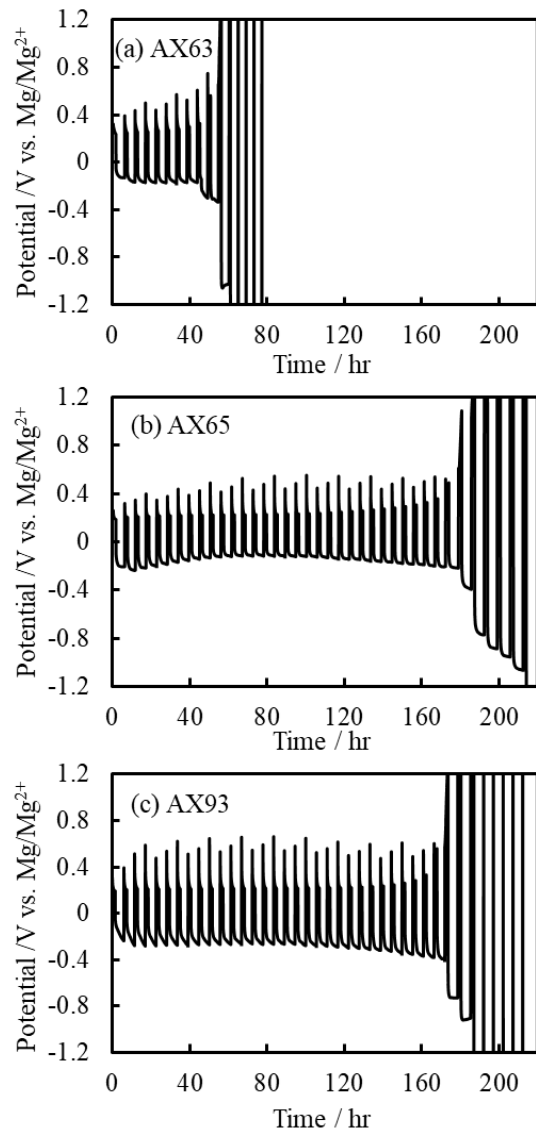


図1 Mg合金のサイクル特性、  
(a)AX63、(b)AX65、(c)AX93

### 3.2 Fe、Cu 添加合金の検証

AX93に3 wt%のFeを添加したMg合金 (AX93+Fe) およびAX93に3 wt%のCuを添加したMg合金 (AX93+Cu)の定電流印加時の電位挙動を図2に示した。いずれの合金を用いても充電、放電の電位挙動に大きな変化はなかった。これはFeまたはCuを添加しても無添加の場合と同程度の電気化学活性があることを示している。

4 まとめ

(1) 高活性 Ca 添加 Mg 合金の課題である充放電に伴う崩壊を抑制するため、Ca と Al の添加を検討した。その結果、Al の添加量を増大することにより崩壊が抑制された。しかしながら、完全に崩壊を防ぐことはできず課題が残った。

(2) 課題であるコスト低減を図るため、金属スクラップ回収材の適用を検証した。回収材で混入可能性が高い Fe または Cu を添加しても同程度の電気化学活性が得られ、回収材を適用でき可能性が見出された。

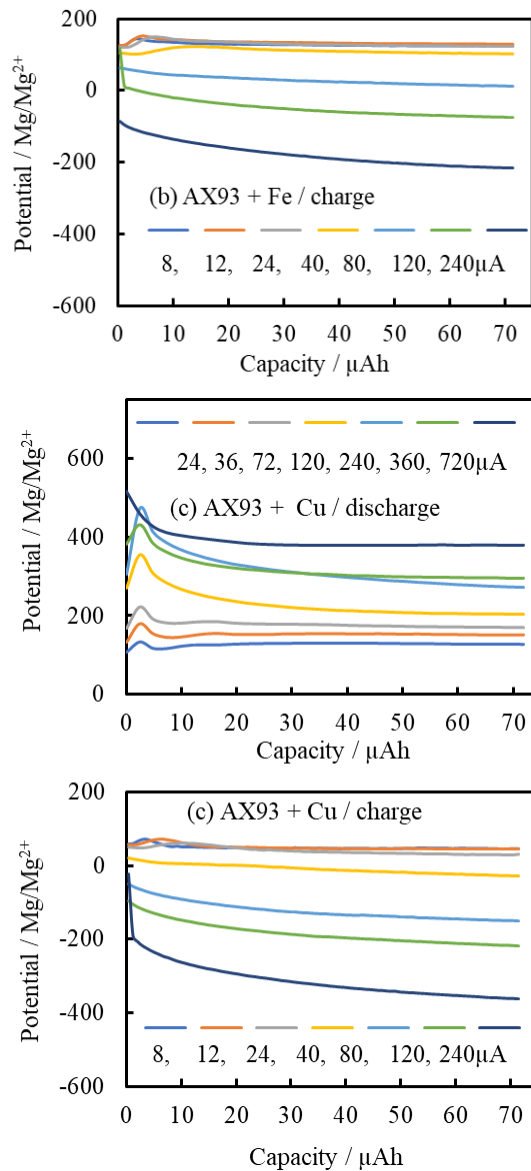
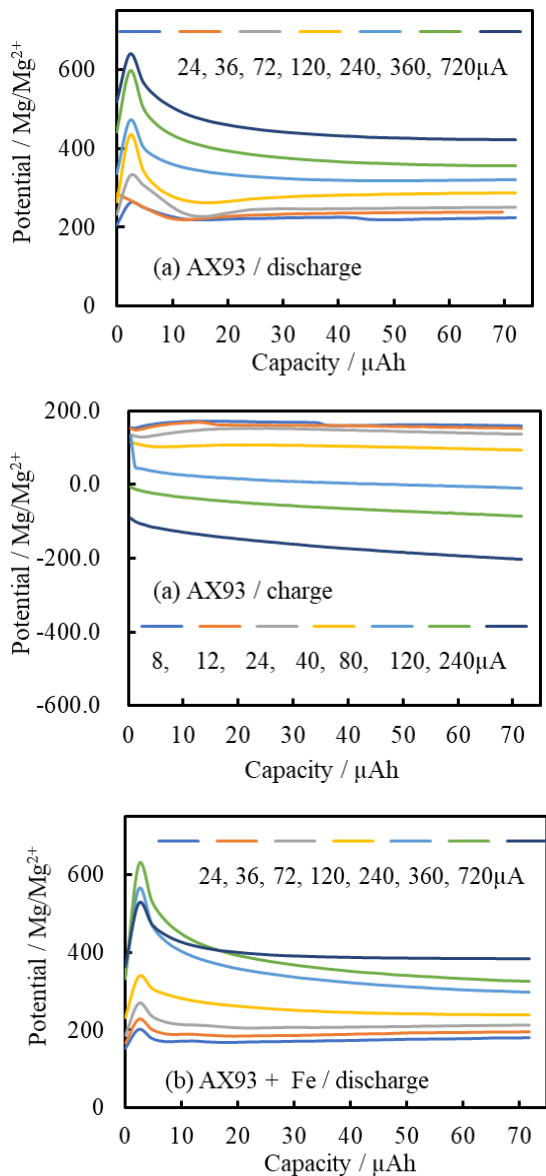


図2 定電流印加時のMg合金の電位挙動 (a)AX93、(b)AX93+Fe、(c)AX93+Cu

参考文献

- 1) G. L. Song, R. Mishra, Z. Q. Xu, "Crystallographic orientation and electrochemical activity of AZ31 Mg alloy", *Electrochem. Com. m.* vol.12, pp.1009–1012 (2010).
- 2) F. Tuerxun, etc, "Determining Factor on the Polarization Behavior of Magnesium Deposition for Magnesium Battery Anode", *Appl. Mater. Int.*, vol.12, pp.25775-25785 (2020).
- 3) T. Mandai, H. Someka, "Metallurgical approach to enhance the electrochemical activity

- of magnesium anodes for magnesium rechargeable batteries”, *Chem. Commun.*, vol.56, pp.12122-12125 (2020).
- 4) H. Kurihara, M. Inamoto, H. Ogasa, “Effect of Succinic Anhydride Addition on Electrochemical Behavior of Magnesium Metal Electrodes”, *Chem. Lett.* vol.50, pp.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*, vol.9, pp.15207–15216 (2021).
  - 6) 産業技術総合研究所, 特開2019-119902.
  - 7) 島根県工業技術センター, 特開2020-84312.
  - 8) 日本金属, 中央工産, 埼玉県, WO-A-2020/013328 (埼玉県等) .
  - 9) 日本金属, 埼玉県, WO-A-2020/013327
  - 10) 栗原英紀, 田畑裕信, 附田之欣, 会田哲夫, 鈴木真由美, “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”, 埼玉県産業技術総合センター研究報告 vol.20, pp.46-49 (2022).
  - 11) 森重大樹, 竹中俊英, “マグネシウム合金のリサイクルにおける不純物除去プロセス”, 関西大学理工学会誌, vol.19, pp.81-84 (2012).

## A I を用いた火災発生リスクの可視化に関する研究

白石知久\* 森田寛之\* 大場稜也\*\* 北村直樹\*\*  
吉田健二\*\* 井原靖朗\*\* 小林純\*\*\* 庭山優\*\*\*

### Research on Visualization of Fire Occurrence Risk Using AI

SHIRAISHI Tomohisa\*, MORITA Hiroyuki\*, OBA Ryouya\*\*, KITAMURA Naoki\*\*  
YOSHIDA Kenji\*\*, IHARA Yasuaki\*\*, KOBAYASHI Jyun\*\*\*, NIWAYAMA Yu\*\*\*

#### 抄録

さいたま市消防局で蓄積している過去10年にわたる火災事例データの提供を受け、分析をおこなった。まず、火災事例データから火災の発生において大きな要因となりうる項目の選定をおこなった。その結果、人間の関わりが大きい項目が火災発生に多大な影響を与えていることがわかった。そこで火災事例データとさいたま市内の町丁目ごとの年齢構成など人口情報を中心に、天候情報などを整理して組み合わせ、火災発生危険度を予測する学習モデルを開発した。さらに、この学習モデルを用いて、火災発生危険度の予測を行い、予測結果をヒートマップによる表示を試みた。

キーワード：ヒートマップ，学習モデル，可視化，火災事例データ

## 1 はじめに

さいたま市内では年間300件ほどの火災が発生している。さいたま市消防局では、さいたま市内で発生した火災について、発生場所、着火物、時間帯、居住者年齢層等様々なデータを過去10年以上にわたって蓄積してきた。

これまで、これらの火災事例データは、原因別件数や地域別発生件数等の算出に活用されてきたが、これらのデータを用いて火災の発生予測をおこなったことはなかった。消防職員はこれまでの経験から、火災発生の条件や要因等について、一定の傾向があることは認識しており、現状ではこの経験に基づいて火災予防を全市的に呼びかけている。

本研究ではこれまで蓄積されてきた過去の火災発生事例データを解析し、季節・天候などの自然条件も加味したうえで火災発生リスクを予測し、可視化を目指す。この可視化された結果を用いることにより、消防車両・消防職員等限られたリソースを効率的に配置することが可能となり、火災予防の呼びかけにおける効果向上も期待できる。その結果として、市民の生命・身体・財産の保護につながるものと期待するものである。

## 2 実験方法

### 2.1 火災事例データの分析・整理

使用する過去10年分の火災事例データについて、どのような目的で火災の予知・予測に利用していくかにより、導き出す結果が変わるため、データ項目の分類整理をおこなった。まずは火災事例データの111項目の中で火災の要因に関連する項目として「経過」「出火原因」に着目する

\* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

\*\* 東日本電信電話株式会社

\*\*\* さいたま市消防局

こととした。分類整理結果を図1に示す。

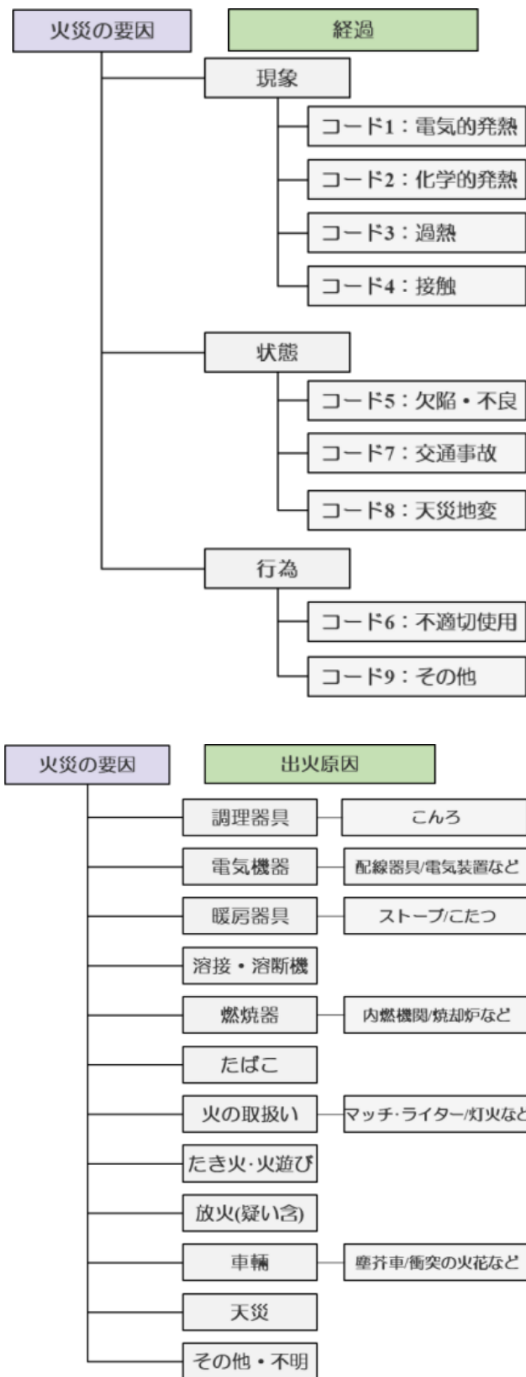


図1 データの分類整理結果

## 2.2 ヒートマップによる可視化

火災事例データの分析・整理をおこなっていくなかで、ヒートマップによる表示手法が火災発生状況の可視化に有効であることがわかった。そこで過去 10 年間の火災発生状況を地図上にヒートマップ表示して可視化した。さらに消防局の巡回

ルートの策定の参考となるように消防署所から火災発生場所に 3 分で駆けつけることが可能なエリアの表示をおこなった。さらに区の境界線を表示し火災発生場所に区ごとで差異があることを明確にした。

## 2.3 人口データとの組み合わせ分析

ヒートマップによる火災発生状況の可視化から、人口分布によって火災発生状況に特徴が見られるのではないかと考察し、街を構成する要素の一つである人口データと組み合わせ分析をおこなった。(人口データからは、町丁目別、男女別、年齢別等の人口、町丁目別世帯数を利用)

さいたま市の住民情報として、「埼玉県町(丁)字別人口調査 平成 26 年～令和 4 年(以下、人口調査データ)」を利用した<sup>2)</sup>。さいたま市の町丁目別面積には、「さいたま市統計書(令和 3 年版)」を利用した<sup>3)</sup>。

## 2.4 人口データのクラスタリング分析

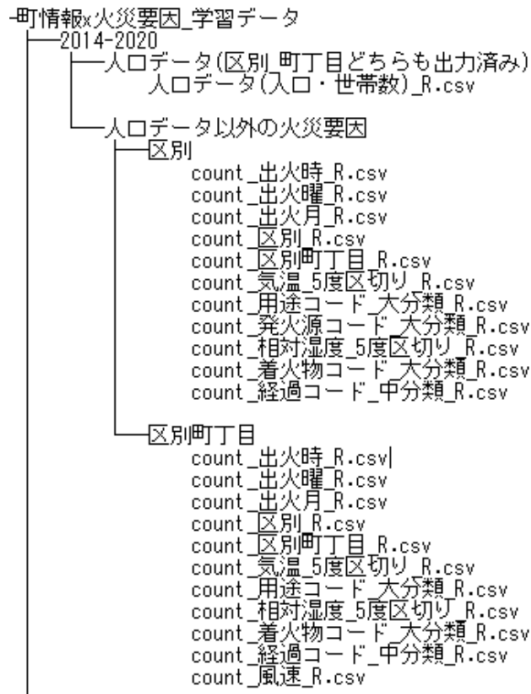
前項でおこなった人口データと火災事例データとの組み合わせ分析の結果により、ある一定以上の人口をもつ町丁目と、その町丁目での火災発生数について、一定の相関があることがわかった。そこで、より詳細な分析をおこなうため、人口データを構成する年齢層を基に、市内町丁目のクラスタリングをおこなった。まず、市内各町丁目の人口データを 5 歳ごとに区切ってデータを整理した。次に、クラスタリング手法として k-means 法を使用し、市内町丁目を 3 クラスに分類した。最後に、分類された各クラスの町丁目と、その町丁目での火災発生事例数との相関を調べ、各クラスの特徴を見出した。

## 2.5 予測モデルの作成と検証

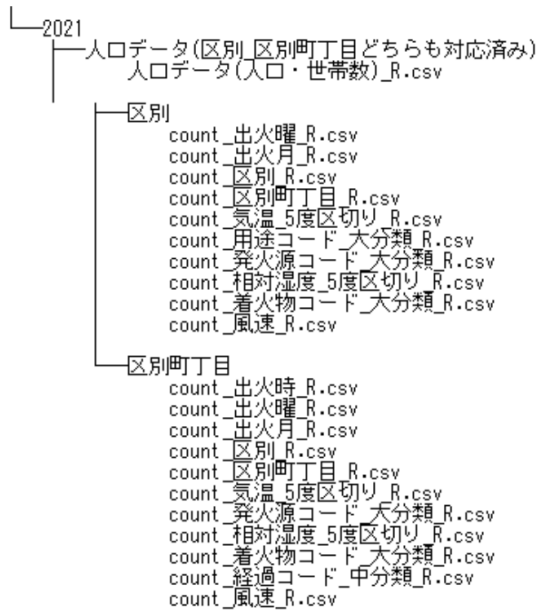
火災事例データから得られた特徴傾向を基に天候データと組み合わせ火災予測モデルを作成した。具体的には図 2 に示すような学習用のデータセットおよびテスト用のデータセットを作成した。学習用データセットは 2014 年～2020 年の学

習用データセットと決定木ベースのモデル LightGBM を活用して学習モデルの作成をおこなった。学習モデルは火災事例データおよび 2020 年の人口データで構成した。一方、テスト用データは 2021 年の火災事例データを用いた。

学習モデル作成後、テスト用データセットを用い、火災発生件数の再現率について検証をおこなった。



(a)



(b)

図2 作成したデータセット項目  
(a) 学習用データセット  
(b) テスト用データセット

### 3 結果及び考察

#### 3.1 火災事例データの分析・整理

火災事例データの 111 項目の中で火災の要因に関連する項目として「経過」「出火原因」に着目し、データを整理した。その結果を表 1 に示す。

この結果から、「行為(人の関わりが大きい)」が経過となる火災が出火原因の半数以上を占めていることがわかった。また、火災原因のワースト 3 である「放火」「電気機器」「たばこ」のみで火災発生件数の半数以上を占めていることも示された。

表1 データの分類整理

	合計	経過			
		現象	状態	行為	
合計	2378	1090	50	1238	52.1%
調理器具	245	81	4	160	65.3%
電気機器	488	464	10	14	95.1%
暖房器具	65	53	1	11	81.5%
浴槽・浴槽機	24	23	1	0	95.8%
乾燥機	27	18	6	3	66.7%
たばこ	366	63	0	303	17.2%
火の取扱い	88	68	0	20	77.3%
たき火・火遊び	111	61	0	50	55.0%
放火(疑い含む)	532	0	0	532	22.4%
車輪	119	97	7	15	81.5%
天災	3	0	3	0	0.0%
その他・不明	310	162	18	130	52.3%

#### 3.2 ヒートマップによる可視化

過去 10 年間のさいたま市内での火災発生状況を地図上にヒートマップ表示することで可視化した。その結果を図 3 に示す。このヒートマップ表示では区の境界線を表示し、火災発生場所が区ごとに差異があることを示した。さらに、消防業務の参考となるよう消防署所から火災発生場所に 3 分で現場到着可能なエリアを表示した。

このヒートマップに街を構成する要素をデータとして反映することで、火災発生率の予測につながると考えられる。

#### 3.3 人口データとの組み合わせ分析

さいたま市の人口データと火災事例データを組み合わせた分析をおこなった。さいたま市の住民情報のうち、データ要素として、①町丁目別年齢別総人口、②町丁目別年齢別男女別人口、③町丁目別 5 歳階級別総人口、④町丁目別 5 歳階級別男女別人口、⑤町丁目別世帯数を利用した。

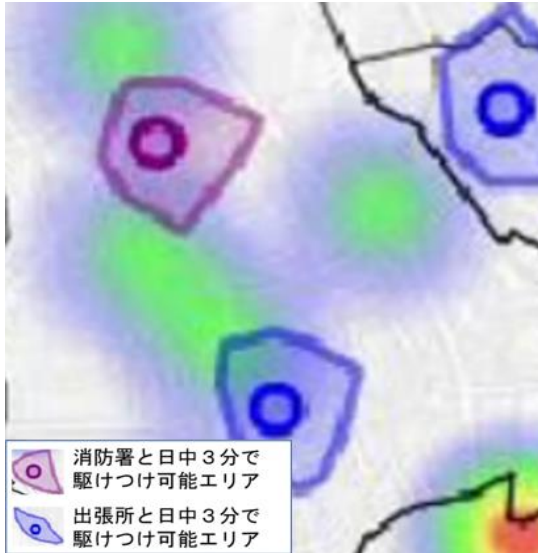


図3 火災事例データのヒートマップ表示 (イメージ図)

まず、火災発生件数を縦軸、人口データ(町丁目別総人口)を横軸とする散布図を作成した(図4)。この結果、過去8年間の火災統計では「人口約3100人」以上の町丁目では火災が1件以上発生していることが示された。このことから火災発生の予知・予測を行う際に、3000人以上の町丁目は火災発生比率が高いと重みづけすることが可能と考えられる。

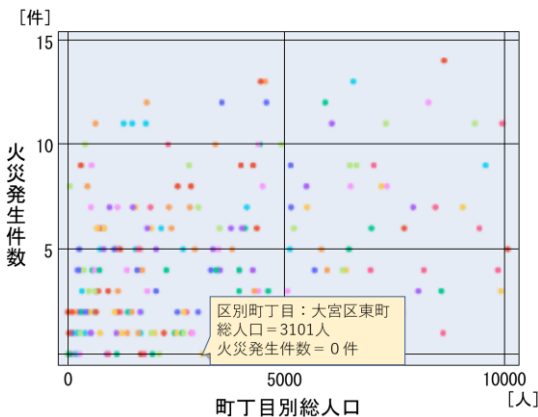


図4 町丁目別総人口と火災発生件数

### 3.4 人口データのクラスタリング分析

人口データを構成する年齢層を基に、市内町丁目のクラスタリングをおこなった。市内各町丁目の人口データを5歳ごとに区切ってデータを整理し、k-means法を使用して市内町丁目を3クラスに分類した。分類された3クラスを構成する町丁目の人口構成から、それぞれを「若年型」「家族

型」「シニア型」と名付けた。分類された各クラスの特徴を表2に示す。

最後に、分類された各クラスの町丁目と、その町丁目での火災発生事例数との相関を調べた。この結果を表3に示す。

表2 各クラスの特徴

家族型	未成年層と30～49歳の年齢層の割合が高い
若年型	20歳代と50～64歳の年齢層の割合が高い
シニア型	65～84歳の年齢層の割合が高い

この結果から、全町丁目で火災発生件数と世帯数の相関を読み取ると、世帯数が多い町丁目ほど火災発生件数も多いことがわかる。クラスタリングされた「若年型」「家族型」に属する町丁目でも、世帯数が多いほど火災発生件数も多い。「若年型」や「家族型」において、2501世帯以上の町丁目数は、それぞれクラス内では半数以下だが、その町丁目の火災発生件数がそれぞれのクラス

表3 各クラスと火災発生事例数の相関

世帯数	別居	～250	～700	～1500	～2500	～5000	～15223	
全町域	133	331	371	385	372	344	279	2215
	6.0%	14.9%	16.7%	17.4%	16.8%	15.5%	12.6%	100.0%
火災件数	76	117	235	255	390	618	787	2378
	3.2%	4.9%	9.9%	10.7%	16.4%	21.8%	33.1%	100.0%
件/町域	0.57	0.35	0.63	0.66	1.05	1.51	2.82	
世帯数	別居	～250	～700	～1500	～2500	～5000	～14508	
家族型	0	23	53	115	159	166	148	664
	0.0%	3.5%	8.0%	17.3%	23.9%	25.0%	22.3%	100.0%
火災件数	0	10	23	72	166	264	443	978
	0.0%	1.0%	2.4%	7.4%	17.0%	27.0%	45.3%	100.0%
件/町域		0.43	0.43	0.63	1.04	1.59	2.99	
世帯数	別居	～250	～700	～1500	～2500	～5000	～15223	
若年型	0	16	49	88	132	147	131	563
	0.0%	2.8%	8.7%	15.6%	23.4%	26.1%	23.3%	100.0%
火災件数	0	6	33	61	113	203	344	760
	0.0%	0.8%	4.3%	8.0%	14.9%	26.7%	45.3%	100.0%
件/町域		0.38	0.67	0.69	0.86	1.38	2.63	
世帯数	別居	～250	～700	～1500	～2500	～5000	～4419	
シニア型	0	200	261	182	81	31	0	755
	0.0%	26.5%	34.6%	24.1%	10.7%	4.1%	0.0%	100.0%
火災件数	0	79	177	122	111	51	0	540
	0.0%	14.6%	32.8%	22.6%	20.6%	9.4%	0.0%	100.0%
件/町域		0.40	0.68	0.67	1.37	1.65		

における火災件数の約70%を占めていることも明らかになった。

一方、「シニア型」においては、251～700世帯の町丁目でも最も火災発生件数が多い。「シニア型」のクラスにおいて、火災発生件数がクラスにおける火災件数の約70%を占めるのは1500世帯以下の町丁目であることもわかった。



### 3.5 予測モデルの作成と検証

火災事例データから得られた特徴傾向を基に天候データと組み合わせて火災予測モデルを作成した。ある8月の18時(天気:晴れ/湿度61%/気圧1032hPa)における火災発生予測のヒートマップ表示結果を図5に示す。

火災予測モデルによって2021年の火災発生件数278件のうち66件を再現できた。火災予測モデルによる再現率は23.74%となった。また、2014~2020年で火災発生件数上位3つの区に限って予測し、再現率を検証したところ、35.1%となった。

この予測再現率は必ずしも高い数値とはならなかったがデータの追加等で改善が見込めるものと考えている。



図5 8月の18時における予測ヒートマップ (イメージ図)

## 4 まとめ

### (1) 火災事例データの整理・分析

さいたま市消防局から提供された過去10年分の火災事例データを整理・分析した。「行為(人の関わりが大きい)」が原因となる火災が出火原因の半数以上を占めていることがわかった。また、火災原因のワースト3である「放火」「電気機器」「たばこ」のみで火災発生件数の半数以上を占めていることも示された。

### (2) ヒートマップ表示による可視化

過去10年間のさいたま市内での火災発生状況

を地図上にヒートマップ表示することで可視化した。さらに、消防業務の参考となるよう消防署所から火災発生場所に3分で現場到着可能なエリアを表示した。

### (3) 火災事例データと人口データとの組み合わせ分析

さいたま市の人口データと火災事例データを組み合わせた分析をおこない、過去8年間の火災統計では「人口約3100人」以上の町丁目では火災が1件以上発生していることを明らかにした。

### (4) 人口データのクラスタリング分析

各町丁目の人口データを構成している年齢層に着目し、年齢層の特徴から全町丁目を3つのクラスにクラスタリングした。それぞれのクラスと火災発生状況との相関を調べた。その結果、「シニア型」として分類されたクラスの町丁目においては特徴的な傾向が見られた。

### (5) 予測モデルの作成と検証

火災事例データから得られた特徴傾向を基に天候データと組み合わせて火災予測モデルを作成した。火災予測モデルによって2021年の火災発生件数278件のうち66件を再現でき、火災予測モデルによる再現率は23.74%となった。

## 参考文献

- 1) 防災行政研究会編, “11改訂 火災報告取扱要領ハンドブック”, 東京法令出版 (2014)
- 2) 彩の国統計情報館, “町(丁)字別人口調査”, <https://www.pref.saitama.lg.jp/kense/toke/machiza/index.html> (accessed 2022.08.01~).
- 3) さいたま市, “さいたま市統計書(令和3年版)”, <https://www.city.saitama.jp/006/013/001/005/p088375.html> (accessed 2022.08.01~).

## 集束イオンビーム装置を用いたマイクロ配線補修技術の確立および電気特性評価

森田寛之\*<sup>1</sup> 鈴木昌資\*<sup>2</sup> 鶴菌大\*<sup>3</sup>

### Evaluation of Electrical Characteristics of Established Micro-Wiring Repair Techniques Using Focused Ion Beam Equipment

MORITA Hiroyuki\*<sup>1</sup>, SUZUKI Masashi\*<sup>2</sup>, TSURUZONO Masaru\*<sup>3</sup>

#### 抄録

イオンプレーティング装置にて成膜した銅薄膜に集束イオンビーム装置にてパターンを形成した試料を用いて、銅配線の電気特性評価を行った。また、集束イオンビーム装置にて銅配線を断線した後にタングステン膜の蒸着で補修を行い、補修後の電気特性を評価し、補修前後を比較した。銅-タングステンの電気接合はオーミックをとり、インピーダンスの寄生成分は無視できる値であった。また、蒸着したタングステン膜の抵抗率は $63\mu\Omega\text{cm}$ 、 $355\mu\Omega\text{cm}$ と算出された。

キーワード：集束イオンビーム装置，配線補修，タングステン膜，電気特性

#### 1 はじめに

ナノプロセスの高度化、電子機器の高周波化により、電子基板の配線の細線化が求められている。細線化されたCPUやLSI、電子回路基板等の設計開発では、配線を断線・変更・補修して試作を行っている。この配線変更・補修の際には、リソグラフィ装置やエッチング装置、蒸着装置等を使用した複雑な工程が必要となり、開発の効率化が求められている。現在では、電子回路基板配線の補修に関する複雑な工程を1工程に集約するため、集束イオンビーム装置(FIB)を用いた配線修正のサービスを提供している企業がある。しかし、補修した電子回路配線の抵抗やインピーダンスといった電気特性は明らかにされておらず、かつ配線変更・補修を行うための集束イオンビーム装置のミリング設定やデポジション設定といった加工条件が不

明となっていることが現状である。

開発時に、集束イオンビーム装置を用いてミリングして断線・調整し、デポジション(蒸着)により補修した電子回路基板配線は、通電の確認は行われているが、抵抗、インピーダンスに関しては明らかにされていない。特に配線幅が数 $\mu\text{m}$ ~1mmと非常に小さいものは、プローバやネットワークアナライザ等の高価な装置を使用する必要がある。さらに微小電流に関する電気特性の測定は測定環境周辺から影響を受けたノイズの除去やプローバを配線へ接続する方法等の確立が課題である。また、銅やアルミニウムで形成される配線に対して、FIBにより成膜するカーボン、タングステン、白金といった配線材料と異なる材料を用いて補修・接合されると、編集箇所では電気信号は反射・減衰・波形ゆがみが生じることが予想される。補修箇所の状態により、電気信号の位相遅れ等、伝播特性に影響を与え、高周波下における電子回路の動作不良の要因になることが考えられる。加えて、FIBを用いた配線の再編集により、高周波下で

\*<sup>1</sup>電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

\*<sup>2</sup>化学技術担当

\*<sup>3</sup>材料技術担当

の配線の電気特性変化が電子回路等の動作不良に影響を与える可能性があり、課題となっている。

次に、配線幅が非常に小さい電子回路基板を変更・補修するためには、リソグラフィ装置やエッチング装置、蒸着装置等を用いた複数工程が必要となり、各装置の補修に係るソフトウェアの変更や装置の設定等に多大に時間・コストがかかる。そのような問題が電子回路の設計・試作・開発の効率化の妨げとなっていることが問題の一つとなっている。

本研究では、集束イオンビーム装置を用いて配線回路補修技術の確立および電気特性評価を行う。

## 2 実験方法

### 2.1 銅薄膜の作製

イオンプレーティング装置（昭和真空 SIP-650）（図 1）にて、タングステンるつぼ内の銅（純度 99.99%）を電子ビームにてプラズマ内で溶融・蒸着し、ガラス基板上に銅薄膜を成膜した。成膜条件を表 1 に示す。



図 1 イオンプレーティング装置

表 1 成膜条件

項目	条件
蒸着材料	銅（純度 99.99%）
るつぼ材料	タングステン
プラズマ雰囲気	Ar（10mL/min）
成膜レート	5Å/s
膜厚	382.8nm
基板	石英ガラス基板

### 2.2 パターン形成

石英ガラス基板上に成膜した銅薄膜に対して、集束イオンビーム装置（日本電子製 JIB-4600F）（図 2）を用いて、電極パッド、プローブ用電極パッドパターンを含めた銅配線パターンを形成した。



図 2 集束イオンビーム装置

### 2.3 銅配線の断線・補修

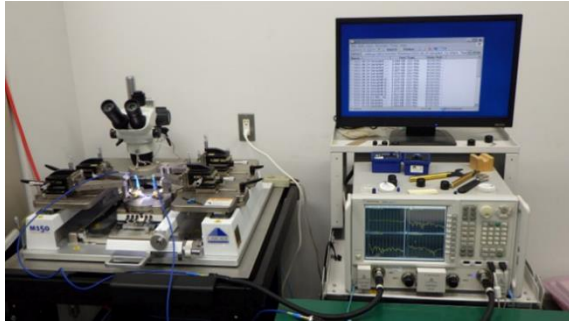
集束イオンビーム装置の Ga イオンビームを用いて、作製した配線パターン中央部の銅薄膜をミリングし、配線パターンを断線した。次に Ga イオンビーム・ヘキサカルボニルタングステン（ $W(CO)_6$ ）ガスを用いて、断線箇所タングステンを堆積し修復した。

### 2.4 銅配線パターンの電気特性測定

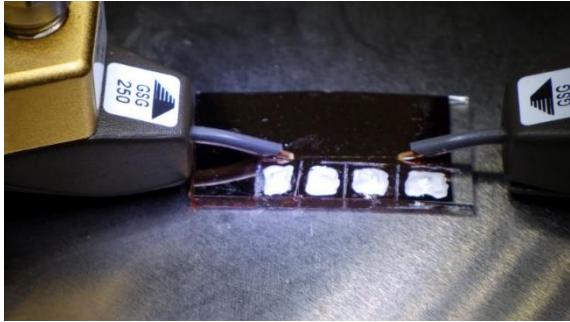
2.2 で作製した銅配線パターンを用いて、電極パッド A-電極パッド D 間に電流源（Keithley 製 6221）を用いて直流電流を通电し、電極パッド B-電極パッド C 間の電圧を DMM（Keysight 製 34470A）にて測定した。銅配線パターンが補修前後で電流と電圧を測定し、オーミック接続について評価した。

次に、LCR メータ（NF 回路設計ブロック製 ZM2376）を用いて、1Hz～10kHz での銅配線パターンのインピーダンスを測定し、補修前後の抵抗成分の変化を求めた。

さらに、マイクロ波ネットワークアナライザ（Agilent(現 Keysight)製 N5244A)およびプローブ（Cascade 製 ACP40-GSG-250）（図 3）を用いて、図 2 のプローブ用電極パッド間の S パラメータを測定し、銅配線パターンの補修前後の変化を評価した。



(1) マイクロ波ネットワークアナライザ



(2) プローブによる S パラメータ測定写真

図 3 マイクロ波ネットワークアナライザ

ステンを堆積させることで、断線箇所を補修した。加工時の SEM 像を図 5 に示す。なお、補修 2 での補修箇所上下の長方形部は、タングステンが断線個所から広がって堆積したため、除去した跡である。

表 2 補修条件

項目	補修 1 (W-Depo11)	補修 2 (W-Depo8)
加速電圧	30kV	30kV
Beam 設定	φ15nm 10pA	φ27nm 100pA
加工サイズ	2.0×12.8μm <sup>2</sup>	2.0×12.8μm <sup>2</sup>
ガス種類	W(CO) <sub>6</sub>	W(CO) <sub>6</sub>
ドーズ量	1.5nC/μm <sup>2</sup>	1.5nC/μm <sup>2</sup>
加工時間	約 1 時間	約 9 分

### 3 結果及び考察

#### 3.1 銅配線パターンの補修

集束イオンビーム装置を用いて、形成した銅配線パターンの SEM 像を図 4 に示す。

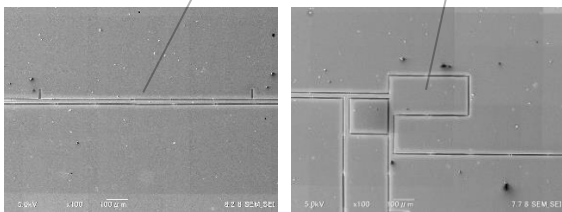
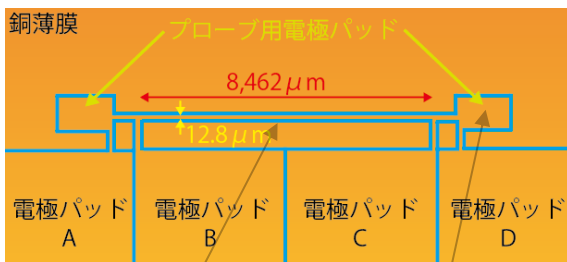


図 4 パターン形成概略図

集束イオンビーム装置の Ga イオンビームにて、配線パターンを 2μm 幅で除去・断線した後、ヘキサカルボニルタングステンガスを吹きかけ、Ga イオンビームにてカルボニル基の結合を切りタング

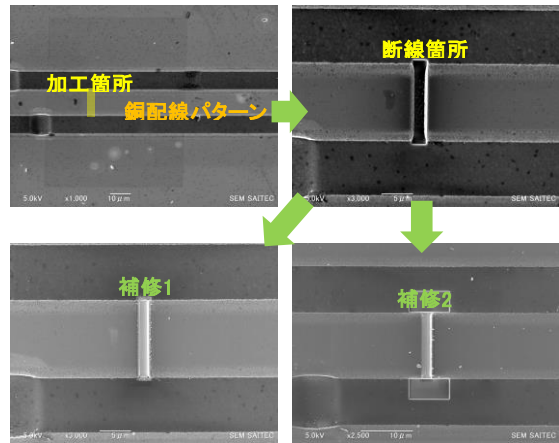
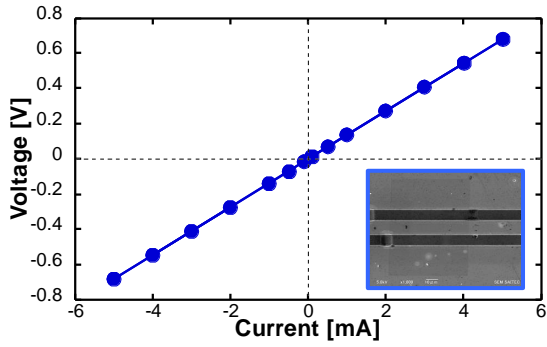


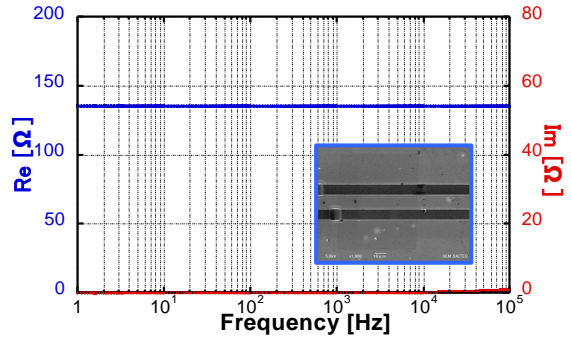
図 5 配線補修時の SEM 像

#### 3.2 銅配線パターンの I-V 特性結果

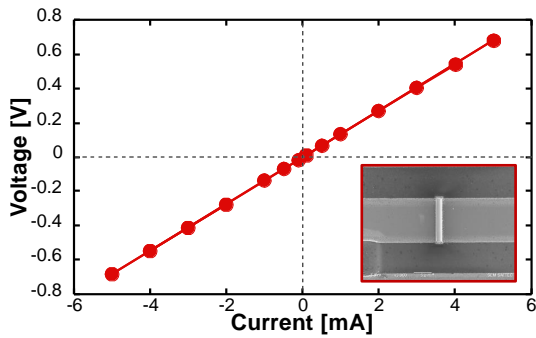
図 4 の銅配線パターンを用いて、電極パッド A-電極パッド D 間に電流源 (Keithley 製 6221) を用いて直流電流を通電し、電極パッド B-電極パッド C 間の電圧を DMM (Keysight 製 34470A) にて測定した。銅配線パターンが補修前後で電流と電圧が比例関係であるか試験を行った結果を図 6 に示す。



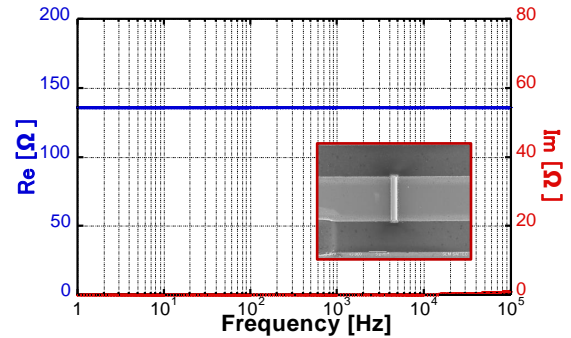
(1) 補修前



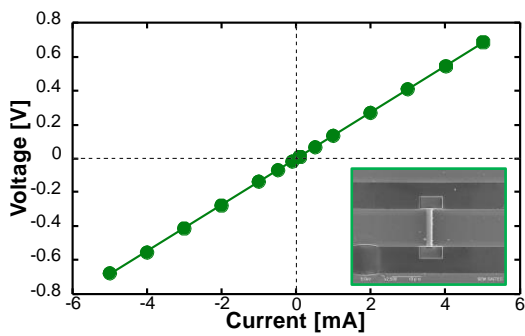
(1) 補修前



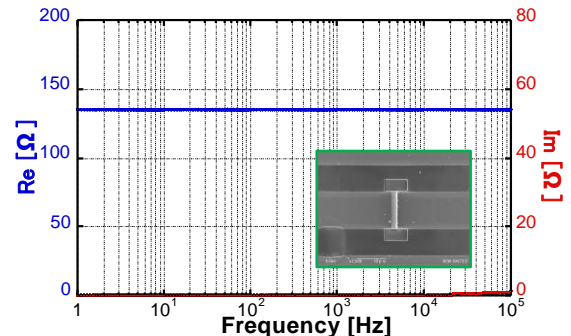
(2) 補修 1 実施後



(2) 補修 1 実施後



(3) 補修 2 実施後



(3) 補修 2 実施後

図 6 銅配線パターンの I-V 特性試験結果

図 7 配線パターンのインピーダンス測定結果

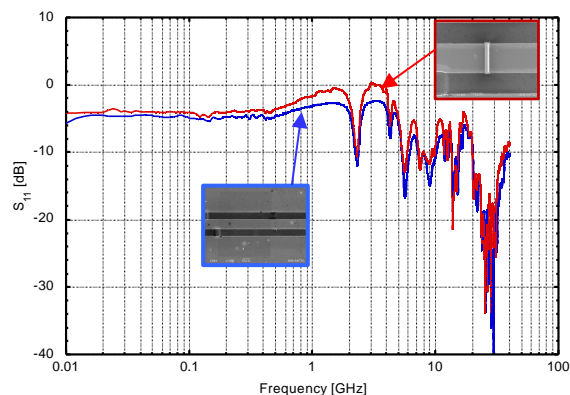
I-V特性試験結果から線形的な直線を描いたため、補修による銅-タングステン間の接合はオーミックであり、良好な補修であることが考えられる。

次に、LCR メータ（NF 回路設計ブロック製 ZM2376）を用いて、1Hz～10kHz での銅配線パターンのインピーダンスを測定し、補修前後の抵抗成分の変化を求めた結果を図 7 に示す。

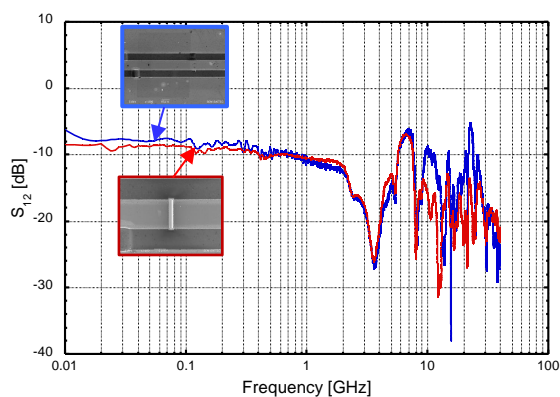
1Hz～100kHz での無効成分（Im）はほぼ 0 となり、有効成分（Re）である抵抗分は一定の値となった。このことから、周波数による変化はなく、銅-タングステン間の接合に寄生成分がなかったことが考えられる。

1Hz～100kHz の有効成分の平均は、補修前では 135.42Ω、補修 1 では 136.37Ω、補修 2 では 136.31Ω であった。加工形状から、補修 1 でのタングステンの抵抗率は 63μΩcm、補修 2 のタングステンの抵抗率は 355μΩcm であった。この値は文献値<sup>1),2)</sup>と同等の値となった。

さらに、マイクロ波ネットワークアナライザを用いて、図4のプロブ用電極パッド間のSパラメータ(反射:  $S_{11}$ 、透過:  $S_{12}$ )を10MHz~40GHzの範囲で測定し、銅配線パターンの補修前と補修1実施後の変化を評価した結果を図8に示す。



(1)  $S_{11}$ パラメータ測定結果



(2)  $S_{12}$ パラメータ測定結果

図8 Sパラメータ測定結果

測定結果から、 $S_{11}$ パラメータの信号は補修により増大し、 $S_{12}$ パラメータの信号は補修前後により低減した。これは、タングステン膜の膜厚が銅薄膜より小さいため、タングステン-銅間で信号が反射したことによるものと推定される。しかし、Sパラメータの波形は補修前後で大きな変化が見られなかったことから、タングステン膜による高周波信号への影響は小さいものと考えられる。

## 4 まとめ

以上の結果から、下記のことがわかった。

- (1) 集束イオンビーム装置を用いた配線補修において、銅-タングステン-銅間ではオーミック接続であることがわかった。
- (2) 集束イオンビーム装置のビーム設定(表2)により、 $2.0 \times 12.8 \mu\text{m}^2$ 、 $1.5 \text{ nC}/\mu\text{m}^2$ では、加工時間が1/6以下に短縮できた。(約1時間から約9分に短縮)
- (3) 1Hz~100kHzでは寄生成分は無視できる値であった。
- (4) 1Hz~100kHzの抵抗成分から、タングステン膜の抵抗率が $63 \mu\Omega\text{cm}$ 、 $355 \mu\Omega\text{cm}$ であった。
- (5) 10MHz~40GHzでのSパラメータ( $S_{11}$ 、 $S_{12}$ )は、補修前後で波形は大きく変化しなかった。 $S_{11}$ が増大、 $S_{12}$ が減少した要因として、タングステン膜の膜厚が銅薄膜より薄いためと考えられる。

以上のことから、微細配線の補修が可能であると考えられる。配線構造が複雑なものに対して、どのように対応するかが今後の課題である。

## 参考文献

- 1) Jun-ya Igaki, Kazuhiro Kanda, Yuichi Haruyama, Masahiko Ishida, Yukinori Ochiai, Jun-ichi Fujita, Takashi Kaito, Shinji Matsui, Microelectronic Engineering, Vol.83, pp.1225-1228, 2006
- 2) Zhiming M. Wang, FIB Nanostructures, p108-110, Springer.
- 3) 日本機械学会, 伝熱工学資料(改訂第4版).

## 環境試験機の遠隔監視システムの構築

原田磨衣子\*<sup>1</sup> 内藤理恵\*<sup>1</sup> 関根俊彰\*<sup>2</sup> 岡崎祥吾\*<sup>2</sup>

### Construction of Remote Monitoring System for Environmental Test Chambers

HARADA Maiko\*<sup>1</sup>, NAITO Rie\*<sup>1</sup>, SEKINE Toshiaki\*<sup>2</sup>, OKAZAKI Shogo\*<sup>2</sup>

抄録

Raspberry Piを用いて環境試験機の遠隔監視システムの構築を試みた。恒温恒湿槽においてはエラー音の周波数を特定し、異常を検知した。塩水噴霧試験機においては試験液を貯蔵しているタンクの水位と噴霧圧力を検知することにより噴霧状況の監視を試みた。水位はレーザーセンサを用いて計測した。噴霧圧力はアナログメーターの指示値をカメラで撮影し、画像処理によってデジタルデータに変換した。各試験機から取得したデータは事務室に送信した。以上の結果、試験機の稼働状況を事務室からリアルタイムで監視できるようになり、業務の生産性が向上した。

キーワード：遠隔監視，Raspberry Pi，環境試験機，マイク，カメラ，レーザーセンサ

## 1 はじめに

近年、ものづくりの分野においてIoTの活用による変革が急速に進んでいる<sup>1,2)</sup>。しかしながら、中小企業においては技術者不足や資金的問題から導入が進んでいない<sup>3)</sup>。

一方、当センターにおいてもIoTの活用により生産性向上が可能となる業務もある。例えば、環境試験機では、稼働状況を確認するために事務室(地上6階)から試験室(地下1階)まで移動しなければならず、異常時に発見が遅れる場合がある。このとき適切な処理が行えないと長時間行った試験が無駄になる。

本研究ではこうした機器のトラブルの早期発見、未然防止を目的とし、稼働状況を事務室から遠隔監視できるシステムを構築した。本システムは安価で汎用性の高いRaspberry Piを用いており、中小企業のIoT導入支援にも繋げることができると考

えている。

## 2 実験方法

### 2.1 エラー音による遠隔監視

低湿恒温恒湿槽(PDR-4J, エスペック製)から発せられるエラー音を検知することにより遠隔監視を試みた。あらかじめ試験機周辺の環境音とエラー音を収録し、音声解析フリーソフトウェア(Audacity, Muse Group製)を用いて周波数を解析した。その結果を用いてエラー音を効率的に検知するプログラムを作成した。マイクを接続したRaspberry Piにプログラムを組み込み、試験機を監視した。また、当センター保有の他機種(恒温恒湿槽)についても同様に検証を行った。

試験機から収録及び解析したデータは事務室に設置したマイコンモジュール(M5Stack Core2 for AWS, M5Stack製)に送信して遠隔監視した。

### 2.2 水位及び噴霧圧力による遠隔監視

塩水噴霧試験機(STP-120, スガ試験機製)の試

\*<sup>1</sup>材料技術担当

\*<sup>2</sup>電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

験液（以下、液）の噴霧量を遠隔監視するため、Raspberry Pi に各種センサやカメラを接続して配管を流れる液流量、液を貯蔵しているタンクの水位及び噴霧圧力の検知を試みた。水位はカメラ及びレーザセンサを用いた測定手法を検討した。噴霧圧力の検知はカメラで撮影したアナログ圧力計の映像を画像処理することにより指示値のデジタル化を試みた。

### 2.2.1 流量計による流量の測定

タンクと試験槽を繋ぐ配管内の液の流量測定を試みた。腐食性である液との接触を防ぐためにクランプオン式の流量計（FD-Q20C、キーエンス製）を用いた。

### 2.2.2 カメラによる水位測定

水位の下降を再現するため、タンクの液面上にある蓋を模した灰色の樹脂板に白紙（70mm×36mm）を貼付し、図1のように非接触三次元測定機に設置した。これを Web カメラ（logicool C920n HD PRO, Logicoool 製）で撮影し、距離に応じた白紙の画素数（=面積）を算出した。樹脂板とカメラの距離が長くなるにつれて画素数が減少することを利用し、水位に換算する方法を検討した。



図1 非接触三次元測定機での撮影

①Web カメラ②樹脂板③白紙

### 2.2.3 レーザセンサによる水位測定

タンクの上方にレーザセンサ（CMOS HG-C1200-P, Panasonic 製）を設置し、液面上の樹脂

板までの距離測定を試みた。測定値を1分毎にグラフにプロットした。また、10分あたりの水位変化を1分ごとに算出した。取得した水位のデータは事務室に設置したPCに送信して遠隔監視した。

### 2.2.4 噴霧圧力計の監視

噴霧圧力計の監視手法は、小林らの報告<sup>4)</sup>を参考にした。図2に示したように噴霧圧力計の正面にカメラ（Raspberry Pi HQ camera V1.0 2018）を設置し、その背面から円形のLEDライトを用いて噴霧圧力計を均一に照らした。

カメラで撮影した映像は、OpenCV ライブラリを用いて画像処理を行い、針の指示値をアナログデータからデジタルデータに変換した。取得データは事務室に設置したPCに送信して遠隔監視した。



図2 噴霧圧力の監視

噴霧圧力計（左）、圧力計を撮影した様子（右）

### 2.2.5 所内ネットワーク構築

恒温恒湿槽及び塩水噴霧試験機に設置した各 Raspberry Pi から取得したデータは MQTT 通信を用いて事務室に送信した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 エラー音による遠隔監視

收音した環境音およびエラー音の解析結果を図3に示した。エラー音の周波数（基音）は2200Hz付近であり、その倍音の位置にもピークが認められた。この結果から、收音データを高速フーリエ



変換し、最大音圧時の周波数がエラー音、またはその倍音と一致した時に異常と検知するプログラムを作成した。なお、1000Hz以下の領域は、常にエラー音より音圧が大きいため、環境音(ノイズ)として検出対象から除外した。

実際に現場で検証した結果、単にマイクを機器の横に設置した状態では誤検知が多発した。そこで環境音の収音量を減らすため、マイクの周囲をパラボラ形状の樹脂で覆った。その結果、エラー音が効率的に検知された。

プログラム上でエラー音とノイズの周波数を機種に応じて適した値に設定することで、当センター保有の他の恒温恒湿槽についても同様な結果が得られた。

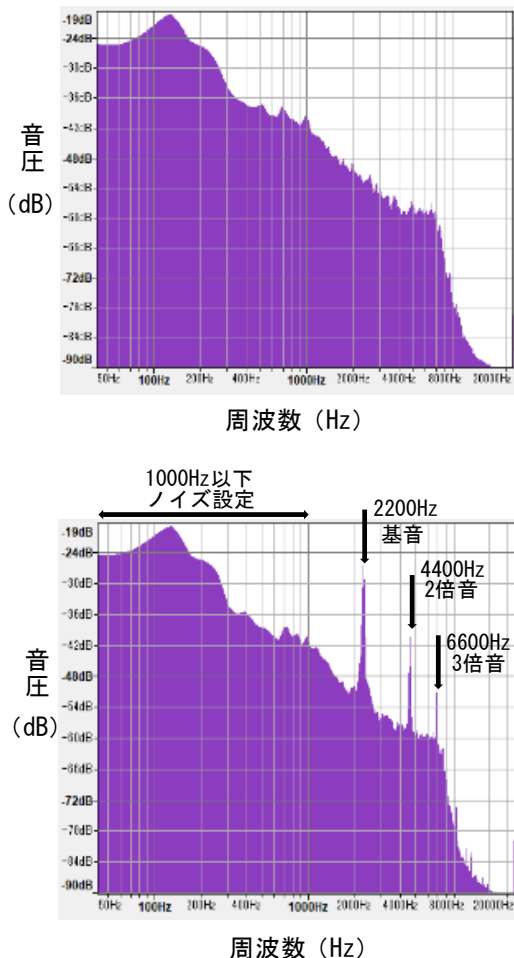


図3 收音データの周波数解析結果  
エラー音無し(上)、エラー音有り(下)

図4に事務室に設置した恒温恒湿槽の監視画面を示した。試験機の稼働状況をマイコンモジュール

ルに送信し、同時に三台の恒温恒湿槽を遠隔監視することができた。



図4 事務室に設置した監視画面

### 3.2 水位及び噴霧圧力による遠隔監視

#### 3.2.1 流量計による流量の測定

単位時間あたりのタンクの液の減少量から、正常時の流量は 0.025ml/min であった。この値を適正基準として流量変化による監視を検討した。その結果、配管の外径(250mm)に対して流量が少ないため流量計の検出下限値を下回り、測定不能となった。このことから、本研究では流量計による測定は適さないことがわかった。

#### 3.2.2 カメラによる水位測定

2.2.2で検討した、樹脂板からカメラまでの距離と白紙の画素数との関係を図5に示した。

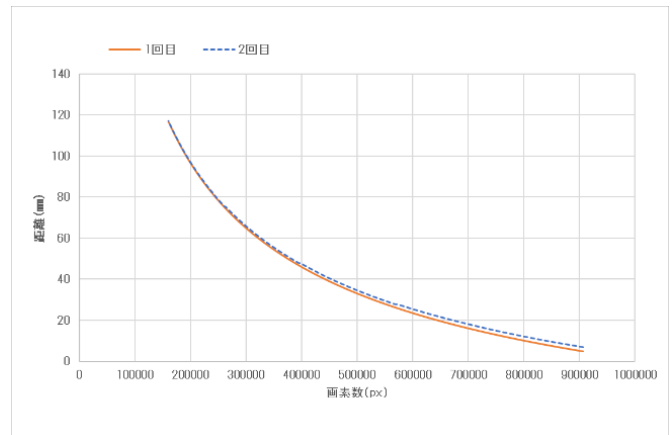


図5 画素数と距離(水位)との関係

測定は2回行ったが、1回目と2回目の測定で最大 2mm の誤差が生じた。これはカメラのオートフォーカス機能により測定開始時点における画素数が異なったことが原因と考えられた。正常時

の水位の変化は 0.14mm/min であり、10 分以内に異常を検知するには誤差が大きく当試験機の測定には適さないことが示唆された。

また、測定場所付近に生じるわずかな影などによって画素数が不安定になった。無人で継続的に測定を行うためにはオートフォーカス機能が必要であること、当試験はサンプルの設置およびタンクへの給水のために周囲を職員が通過することが多い点などからも、本研究ではカメラによる水位測定は監視に適さないことが示唆された。

### 3.2.3 レーザセンサによる水位測定

レーザセンサを用いて液面までの距離を測定し、1 分毎にグラフにプロットした。センサの繰り返し精度が 0.2mm であるのに対し、水位の変化が 0.14mm/min であったこと、液面の微小な揺れなどの影響により 1 分単位では水位の異常が判定できなかった。そこで 10 分間の水位の平均変化を算出し、この値が正常範囲である 1.0～1.4mm/10min から外れた場合に異常と検知するよう設定した。取得したデータを事務室の PC に送信して表示した。

以上の結果より、レーザセンサを用いて 1 分毎にタンクの水位を監視し、水位変化に異常が発生した場合は最短 10 分で検知することができた。短時間で対処できるため試験に大きな影響を及ぼさず、従来は最短でも 10 時間以上を要していた水位の確認手法が大きく改善された。

### 3.2.4 噴霧圧力計の監視

カメラで撮影した圧力計の映像に対して OpenCV ライブラリを用いた画像処理を行い、指針の位置を特定した。読み取った圧力値を 1 分毎にグラフにプロットした。正常値の範囲内である 0.090MPa～0.110MPa から外れた際に瞬時に異常と検知するよう設定した。取得したデータを事務室の PC に送信して表示した。

以上の結果より、圧力計の映像から指針の位置を特定し、1 分毎に噴霧圧力計のデジタル値として監視することにより異常が発生した際には最短

1 分で検知することができた。

### 3.2.5 水位と噴霧圧力の監視画面

事務室に設置した、塩水噴霧試験機の水位及び噴霧圧力の監視画面を図 6 に示した。取得した値をリアルタイムでメーター形式にして表示し、グラフに記録した。異常が発生した際には警告灯を赤く点灯させた。

以上の結果より、試験機に異常が発生した際には直ちに現場に向かい対処することが可能となった。



図 6 水位と噴霧圧力の監視画面

①水位、圧力値のメーター表示 ②警告灯 ③水位（直近 15 分間） ④水位（直近 24 時間） ⑤水位変化（直近 24 時間） ⑥圧力値（直近 24 時間）

## 4 まとめ

Raspberry Pi を用いて環境試験機の遠隔監視システムの構築を試みた結果、以下の知見を得た。

- (1) 恒温恒湿槽から発せられるエラー音の周波数を特定した。指定した周波数の音が発せられた際に異常として検知することができた。
- (2) 塩水噴霧試験機の水位測定にはレーザセンサを用いた方法が適していた。噴霧量の異常を最短 10 分で検知することができた。
- (3) 塩水噴霧試験機の噴霧圧力計をカメラで撮影し、画像処理によってアナログメーターの値をデジタルデータに変換した。噴霧圧力が正常範囲から外れた際に直ちに異常として検知することができた。
- (4) 所内でネットワークの構築を行い、各試験機から取得したデータを事務室に送信した。

以上の結果から、恒温恒湿槽（3 台）と塩水噴

霧試験機（1台）の稼働状況を事務室からリアルタイムで監視できるようになり、業務の生産性が向上した。本研究により、中小企業で負荷なく導入できる安価なシステムでも、生産性が向上できることが示唆された。

#### 参考文献

- 1) 榑原伸介, “ロボット技術, IoT および AI の活用による製造業の競争力強化”, 精密工学会誌, vol. 83, pp. 30 (2017).
- 2) Hisashi Uematsu, Yuma Koizumi, Shoichiro Saito, Akira Nakagawa, and Noboru Harada, “Anomaly Detection Technique in Sound to Detect Faulty Equipment”, *NTT Technical Review*, vol. 15, no. 8 (Aug.2017).
- 3) 経済産業省, 厚生労働省, 文部科学省 “2019年版ものづくり白書” .
- 4) 小林達哉, 味方美由貴, 唐牛聖文, 原田勝利, 鈴木浩之, “空気圧縮装置の遠隔監視システムの確立”, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, vol. 20, pp. 61 (2022).

## ADAM方式積層造形物の強度評価に関する研究

都知木邦裕\* 南部洋平\*

A Study on strength of Structures Processed  
by Atomic Diffusion Additive Manufacturing (ADAM)

TOCHIKI Kunihiro\*, NAMBU Yohei\*

## 抄録

当センターで導入したADAM方式の金属3Dプリンタ Metal X Systemでは、造形物の内部を格子状にして軽量化することが可能である。一方で、その内部構造や、積層方向が強度に与える影響に関しては十分な知見が得られていない。本研究では、本装置で扱える材料のうち17-4PHステンレス鋼に着目し、試験片を作製して万能材料試験機で引張試験を行った。積層方向や内部構造を変化させて機械的特性を比較し、内部構造が強度へ与える影響や異方性について調査した。

キーワード：金属3Dプリンタ，積層造形，内部構造，強度評価

## 1 はじめに

当センターでは、令和2年度にADAM (Atomic Diffusion Additive Manufacturing) 方式の金属3Dプリンタ Metal X System (Markforged社製) を導入した。本装置は、造形、脱脂、焼結の3つの工程を経て造形物を作製する。

造形においては、内部構造を中実構造や三角形の格子構造 (以下、格子構造) にすることができる。造形物の内部を格子構造にすることで軽量化することが可能である。ただし、格子構造の詳細な寸法については、専用のソフトウェアでも確認することができない。そのため、現状では格子構造の影響を考慮した強度を造形前に把握することが難しい。また、樹脂の3Dプリンタは積層方向による顕著な異方性が確認されている<sup>1),2)</sup>。本研究ではADAM方式の金属3Dプリンタについて内部構造が強度に与える影響と異方性について実験的に調査した。

## 2 実験方法

## 2.1 装置概要

本研究で使用した Metal X System の装置外観を図1に、仕様を表1に示す。本装置は造形装置、脱脂装置、焼結装置で構成される。造形装置で金属粉と結合剤を混合したフィラメント状の材料を高温のノズルで押し出しながら造形し、脱脂装置で結合剤を除去し、焼結装置で焼結して金属製の造形物を作製する。

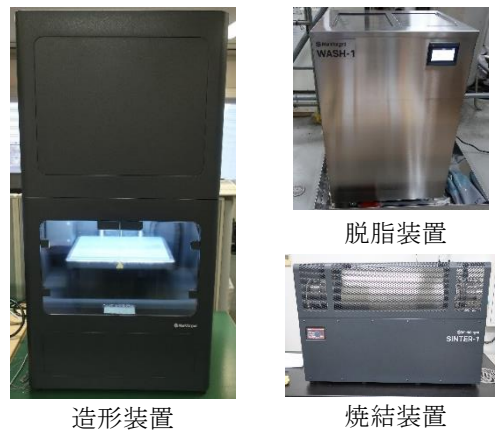


図1 装置の外観図

\* 機械技術担当

表1 MetalX System 装置仕様概要

造形サイズ※1	300mm×220mm×180mm
積層ピッチ	125μm
使用可能な材料	<ul style="list-style-type: none"> <li>・17-4PHステンレス鋼 (SUS630相当)</li> <li>・純銅</li> <li>・インコネル625</li> <li>・工具鋼 (H13、A2、D2)</li> </ul>

※1 造形可能であっても焼結装置に収まらない場合がある。当センターの焼結装置 (Sinter-1) で焼結可能なサイズ (焼結後) は235mm×68mm×65mmである。

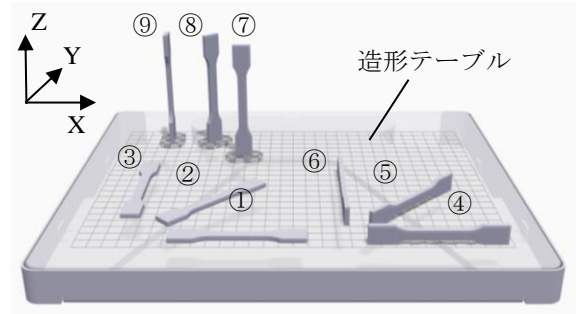


図3 造形時の姿勢

## 2.2 試験片

本研究で使用した試験片の形状を図2に示す。JIS Z2241 の 14B 号の板状試験片に準じた形状とした。材料は 17-4PH ステンレス鋼 (SUS630 相当) を採用した。

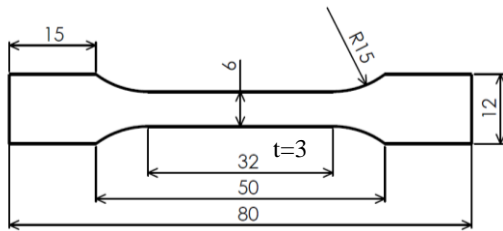


図2 試験片形状

造形時の試験片の姿勢や内部構造等の説明のため、造形テーブルを基準とする XYZ 座標系を図3のように定義する。造形時の姿勢は図3に示す①～⑨の9種類、内部構造については表2に示す3種類とし、合計27種類の試験片を作製した。

試験片の内部構造については試験片の3D形状データ (STL ファイル形式) を本装置専用の造形用データ作成ソフトウェア Offline Eiger に読み込み、内部構造の種類を選択すると自動生成される。内部構造は中実構造、三角形の格子構造等を選択することができる。側壁の板厚は予め用意された数種類から選択することができる。側壁の厚さはツールパスの層数によって決まる厚さで1層あたり約0.25mmである。本研究では1mm (4層)、0.5mm (2層) について検討した。

図4にソフトウェアで生成された造形用ツールパスを示す。三角形の格子形状の向きはXY平面内の試験片の向きにより異なる。

表2 作製した試験片の内部構造の種類

No.	内部構造
1	中実構造 (Solid Fill)
2	格子構造 (Triangular Fill) 側壁厚さ: 1.0mm
3	格子構造 (Triangular Fill) 側壁厚さ: 0.5mm

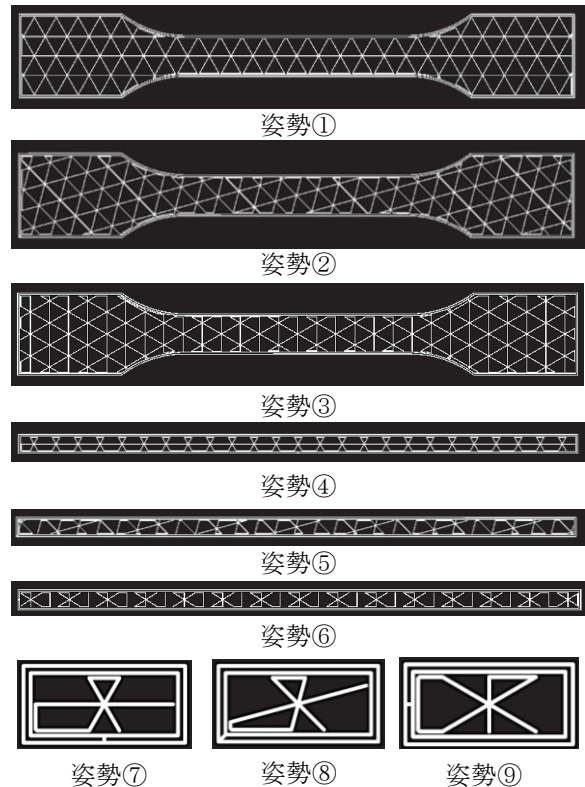


図4 造形用ツールパス

(XY平面 試験片中央高さ付近 内部構造 No.3)

### 2.3 CTによる内部観察

試験片の内部構造を観察するため、X線CT三次元測定機METROTOM800(Carl Zeiss社製)を用いて試験片を測定した。測定の結果、試験片内部に明らかな欠陥が存在しないことを確認し、引張試験を行った。

### 2.4 引張試験

機械的性質の測定はJIS Z2241に準じた方法で、引張試験を行った。試験機は万能材料試験機AG-250kNI(島津製作所製)及びAGX-300kNV(島津製作所製)を用いた。

## 3 結果及び考察

### 3.1 引張強さ

引張試験で得られた各造形条件に対する引張強さを図5～図7に示す。内部構造が格子構造の引張強さについては、同一の形状に対する中実構造と格子構造の強度を比較するため、引張強さを算出する際の断面積は格子構造についても中実構造と同様に外形寸法から算出した。

図5の中実構造では920N/mm<sup>2</sup>～1030N/mm<sup>2</sup>、図6の格子構造では750N/mm<sup>2</sup>～790N/mm<sup>2</sup>、図7の格子構造では480N/mm<sup>2</sup>～510N/mm<sup>2</sup>の引張強さが得られた。いずれの内部構造も造形姿勢①～⑨までの引張強さに大きな差はなく、樹脂の3Dプリンタと比較して異方性が小さい傾向が確認された。

中実構造と格子構造の違い、また格子構造における側壁の厚さの影響を検討するため、試験片中央部の断面積と引張強さの関係を調べた。格子構造の試験片については、空隙のある格子部を除いた側壁のみの断面積とした。図8に格子部を除く断面積と各内部構造での引張強さとの関係を示す。引張強さは造形時の各姿勢で得られた結果の平均値とした。格子部を除く断面積と引張強さは概ね線形関係であることを確認した。また、線形近似した直線の切片値は、全体が格子構造の場合の引張強さを表すと考えると、格子構造部分の引張強さは中実構造の1/5程度であることが分かった。

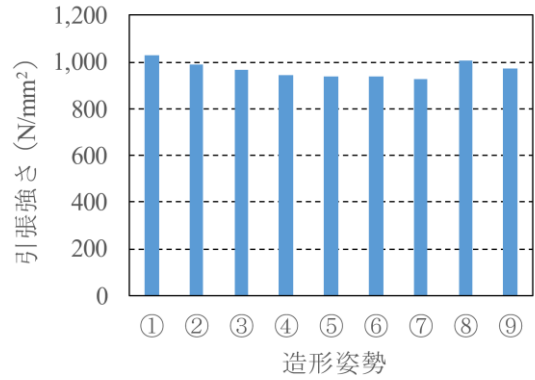


図5 引張強さ（中実構造）

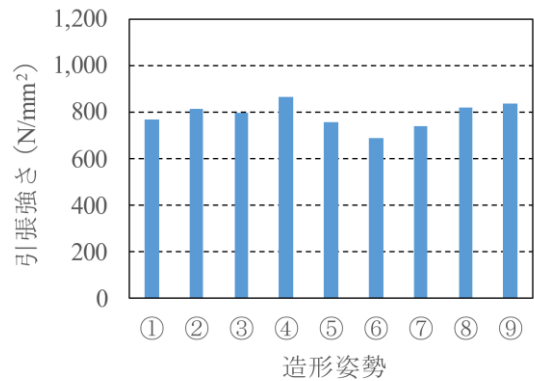


図6 引張強さ（格子構造 側壁1.0mm）

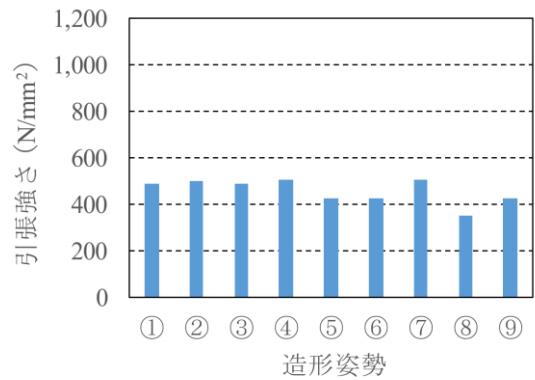


図7 引張強さ（格子構造 側壁0.5mm）

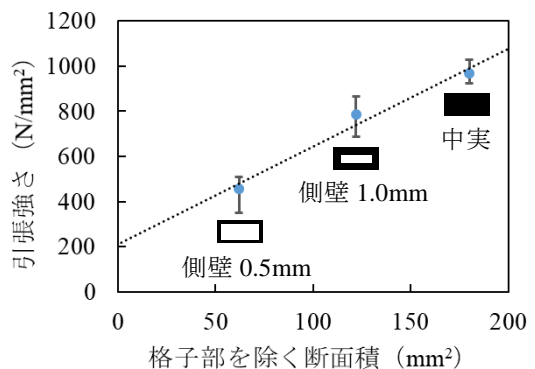


図8 引張強さと格子部を除く断面積の関係

### 3.2 破断伸び

引張試験で得られた各造形条件に対する破断伸びを図9～図11に示す。破断伸びは造形姿勢によるばらつきが大きいことを確認した。特に造形姿勢⑦、⑧、⑨については他の造形姿勢に比べて破断伸びが顕著に小さいことを確認した。この姿勢は引張方向と積層方向（Z方向）が一致する試験片であり、積層方向に対する引張に関して破断伸びが小さいことを表している。この傾向は、樹脂の3Dプリンタで見られた傾向<sup>1),2)</sup>と一致する。

また、内部を格子構造にすることで破断伸びも小さくなる傾向があることを確認した。

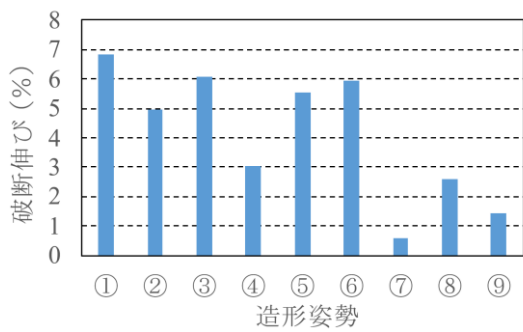


図9 破断伸び（中実構造）

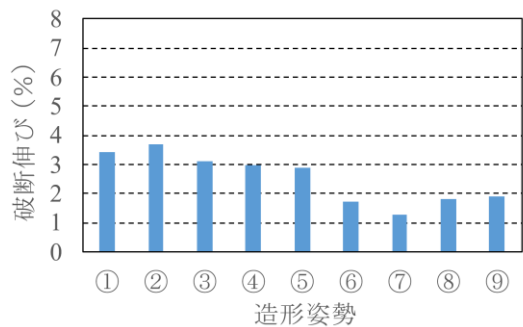


図10 破断伸び（格子構造 側壁1.0mm）

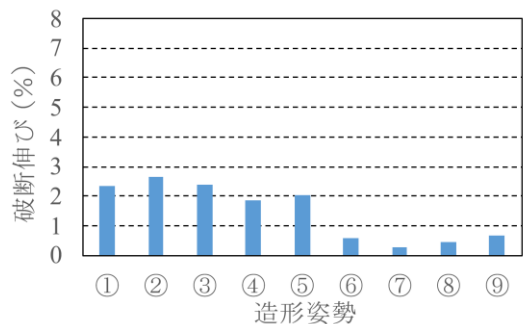


図11 破断伸び（格子構造 側壁0.5mm）

### 4 まとめ

ADAM方式の金属3Dプリンタを用いて作製した17-4PHステンレス鋼の試験片を用いて引張試験を行い、内部構造が強度に与える影響や異方性について調査した。

#### (1) 引張試験結果

引張強さについては樹脂の3Dプリンタと比べて中実構造、格子構造ともに異方性が小さいことを確認した。内部を格子構造にした場合の強度は、側壁部分の断面積と概ね線形の関係があることが分かった。

破断伸びは中実構造、格子構造ともに異方性が大きいことを確認した。特に積層方向の引張に対する破断伸びが小さい傾向があった。内部を格子構造にすることで、破断伸びも小さくなる傾向があることを確認した。

#### (2) 知見の活用と今後の課題

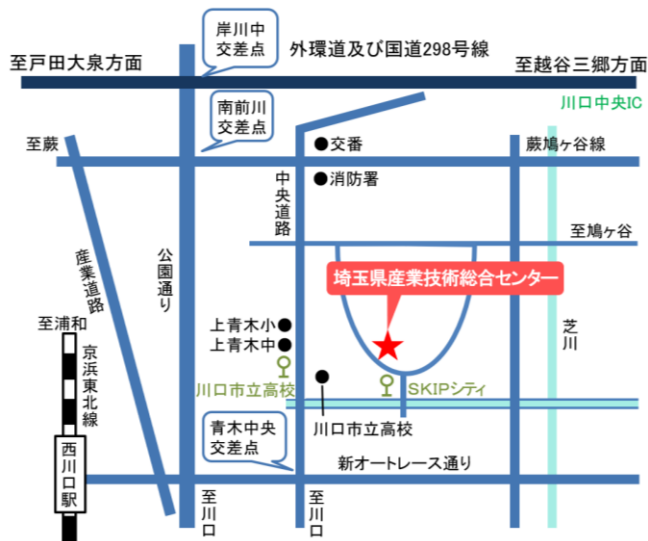
本研究で得られた知見については、本装置を使用した県内企業の試作支援の参考情報として活用していく。

今後の課題としては、曲げ強度に対する内部構造の影響の評価、新たに設定可能になった内部構造形状（ジャイロイド形状）の強度評価、内部構造を考慮した造形物の最適化設計手法の検討等が挙げられる。

#### 参考文献

- 1) 田中拓也ほか，“積層造形物の樹脂特性情報の整備”，埼玉県産業技術総合センター研究報告，vol. 18, pp. 40-44 (2020).
- 2) 木暮尊志ほか，“粉末焼結型造形による造形物の機械的性質に対する造形方向の影響”，東京都立産業技術研究センター研究報告 vol. 8, pp. 72-75 (2013).

【問い合わせ先】



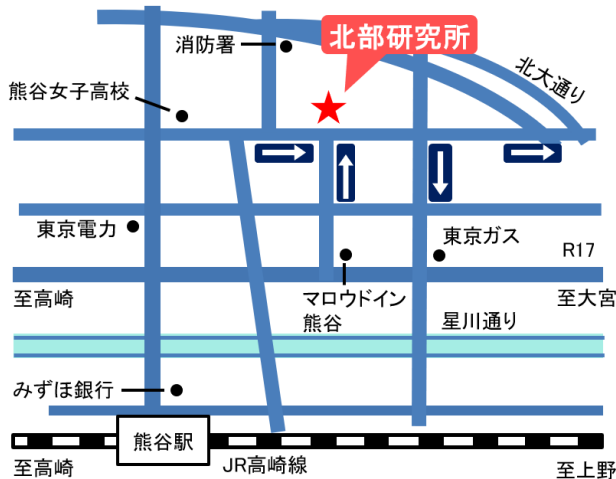
埼玉県産業技術総合センター

〒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4年度  
埼玉県産業技術総合センター研究報告  
Vol. 21

令和6年3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