

**REPORT
OF
THE
INDUSTRIAL
RESEARCH
CENTER
OF
SHIGA
PREFECTURE**

2008 研究報告

滋賀県工業技術総合センター

目 次

- 1) IT 活用型健康サポートシステムの開発 1
ー健康サポートシステムのための携帯型モニタの性能評価ー
櫻井 淳 月瀬寛二
- 2) 超音波による高周波焼入れ層深さ評価に関する研究 5
ー組織散乱波による高周波焼入部材検査技術についての予備実験ー
井上栄一
- 3) ものづくり価値を評価する手法の開発研究(第1報) 8
山下誠児 野上雅彦
- 4) ひずみゲージを用いた触覚センサの開発 (第4報) 13
藤井利徳
- 5) マイクロ波センサの高機能化に関する研究 (第3報) 16
ー任意の検知エリア実現のための設計手法の確立ー
山本典央 平野 真
- 6) 静電気放電 (ESD) 試験に関する研究 19
ー水平結合板への間接放電における ESD ガン配置の供試機器へ及ぼす
影響比較ー
山本典央 高 義礼 藤原 修
- 7) 機械異常音検査装置を開発するための支援システム構築に関する研究 (第2報)
平野 真 山本典央 川崎雅生 23
- 8) 医療用 Ti 合金の表面改質についての研究 (第2報) 27
岡田太郎
- 9) 微量分析技術のための超高感度蛍光測定技術の開発 (1)
ー小型 FCS 測定装置を用いた蛍光 1 分子測定法のための基礎検討ー
白井伸明 岡田俊樹 川崎雅生 30
- 10) 滋賀の伝統発酵技術を活かした地域資源高度化開発 34
ー県産発酵食品からの微生物資源の収集および保存ー
岡田俊樹 白井伸明 那須喜一

- 11) マイクロ波を用いたポリ乳酸の合成 37
平尾浩一 増谷一成 小原仁実
- 12) 熱電変換材料の高性能化に関する研究 (第2報) 41
安達智彦 佐々木宗生
- 13) ゼルゲル法による機能性薄膜の創製 44
—ガスバリア性を有する有機-無機ハイブリッド膜の創製—
山本和弘 佐々木宗生 坂山邦彦
- 14) 超臨界反応場における化合物の高機能化に関する研究① 47
—超臨界アルコールのアルケンへの付加反応—
上田中隆志
- 15) 都市環境対応陶器製品の開発研究2 50
—誰もが住みやすい環境を求めて—
福村 哲 伊藤公一 川澄一司 高畑宏亮
宮本ルリ子
- 16) 光触媒コーティングセラミックフィルターの
VOCガス除去性能の向上について 53
中島 孝
- 17) 県産資源を用いたパイルアップセラミックスの開発 56
横井川正美
- 18) 多孔質水酸化鉄 (FeOOH) による水環境浄化システムの構築に係る研究 . . 59
坂山邦彦 横井川正美 山中仁敏 山本和弘

IT 活用型健康サポートシステムの開発

－ 健康サポートシステムのための携帯型モニタの性能評価 －

櫻井 淳 * 月瀬 寛二 *

SAKURAI Atsushi TSUKISE Kanji

要旨 現在、産学官連携により、携帯型運動モニタとネットワークを利用して健康サポートサービスシステムの開発を行っている。本研究では、健康サポートシステムの被験者の日常生活での活動量を測定するための携帯型運動モニタの各種性能評価を行った。試作機として開発した携帯型運動モニタについて、放射電磁界の測定、放射イミュニティ試験を実施することにより、小型電子機器製品として求められる基準を満足していることを確認した。

1. まえがき

2008年4月より特定健康診査ならびに特定保健指導に関する法律が改正され、40歳以上の成人に対する健康診断の受診率の向上、ならびに特定保健指導が必要とされた対象者の保健指導参加率の向上が数値で示されている。これは、40歳以上の男性では、2人に1人がメタボリック症候群の該当者あるいはその予備軍といわれる現代社会において、検診によるスクリーニングを徹底させ、早めの指導によりメタボリック症候群の該当者とその予備軍を減少させることが主なねらいである。

本研究は、平成19、20年度の2年間、滋賀県提案公募型産学官新技術開発事業として実施した産学官の共同研究事業であり、携帯型運動モニタとネットワークを利用して、定期的な励まし・適切なアドバイス・評価を、メタボリック症候群の対象者（患者）に提供することにより、食事や運動習慣を改め、メタボリック症候群の予防が行える健康サポートサービスシステムを開発することを目的としている。¹⁾

本研究では、身体の活動量を把握するために、3軸の加速度センサとGPSセンサを組み込んだ携帯型運動モニタの試作機の各種性能について評価した。

2. 性能評価(信頼性・耐久性)

昨今の電子機器のモバイル化や機械制御の電子化に伴い、さまざまな環境下で電子機器は使用される状況にある。そのため、電子機器製品は、より高い信頼性や耐久性が求められるようになり、電子機器の製品化を行うためには、市場での不具合の発生を未然に防止するため、あらゆる面での製品の信頼性や耐久性を確認することが必要である。

そのため、携帯型運動モニタの使用環境下での信頼性や耐久性を総合的に評価するため、次の評価試験を計画し、今年度は、先ず、放射電磁界の測定および放射イミュニティ試験を実施した。

2.1 放射電磁界の測定、放射イミュニティ試験

携帯型運動モニタから漏れ出ていく電磁界ノイズの測定、およびトランシーバ、ラジオなど各種無線器から意図的に発生する放射電磁界に曝された時の携帯型運動モニタのノイズ耐性を評価する。

2.2 静電気放電(ESD)試験

人体から直接、あるいは近接した物体への静電気放電に曝されたときの携帯型運動モニタの耐性を評価する。

2.3 温度サイクル試験

携帯型運動モニタの温湿度環境での動作確認や耐久性を評価する。

* 滋賀県工業技術総合センター機械電子担当

2.4 冷熱衝撃試験

携帯型運動モニタの繰り返し温度変化に対する動作確認および耐久性を評価する。

2.5 振動試験

携帯型運動モニタに正弦波振動・ランダム振動・ショックなどの振動を加え、振動に対する耐久性の評価する。

2.6 落下衝撃試験

携帯型運動モニタを床等に落とした時等の衝撃に対する耐久性を評価する。

3. 放射電磁界の測定(EMI)

携帯型運動モニタから漏れ出る電磁波ノイズの測定については、VCCI（情報処理装置等電波障害自主規制協議会）3m法 Class B「住宅地域で使用される機器、40dB μ V/m（30M~230MHz）、47 dB μ V/m（230M~1GHz）」を規準として、図1の電波暗室で測定を行った。



図1 電波暗室

また、図2に示す携帯型運動モニタの試作機の放射電磁界レベルと、類似の市販製品の放射電磁界レベルを比較するため、図3に示すGPSロガーの放射電磁界レベルの測定も併せて行った。

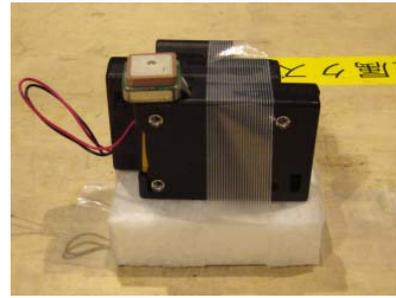


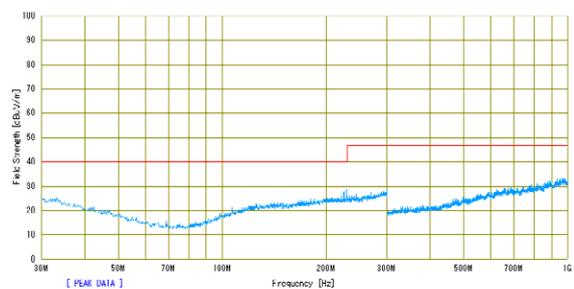
図2 携帯型運動モニタ



図3 GPS ロガー

図4に携帯型運動モニタの放射電磁界レベルの測定結果、図5にGPSロガーの放射電磁界レベルの測定結果を示す。いずれの結果も各放射電磁界レベルを水平方向と垂直方向別に表示している。

水平方向



垂直方向

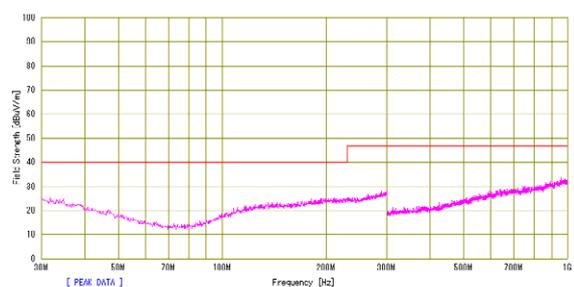
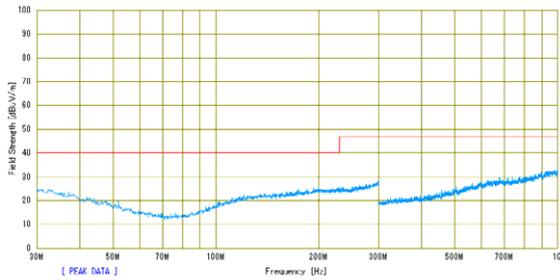


図4 携帯型運動モニタの放射電磁界測定結果

水平方向



垂直方向

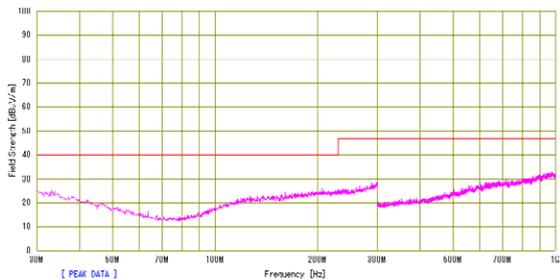


図5 GPS ロガーの放射電磁界測定結果

図4の測定結果に示すように、携帯型運動モニタの放射電磁界レベルは、VCCI 3m法 Class Bの規準（グラフの中の赤色水平線）を十分満たしている。また、図4と図5の結果を比較すると、携帯型運動モニタの放射電磁界レベルは市販製品とほぼ同等であることがわかる。

4. 放射イミニティ試験

携帯型運動モニタが射電磁界に曝された時のノイズ耐性の評価については、IEC(国際電気標準会議)の規準 IEC 61000-4-3 規格「放射、無線周波数、電磁界イミニティ試験逆3m法 3V/m 80-1000MHz」を規準として、図6の電磁耐性評価室で実施した。



図6 電磁耐性評価室

携帯型運動モニタの電磁耐性についても、市販製品との比較を行うため、図7に示すように、携帯型運動モニタとGPS ロガーを振動台の上に固定して連測的に振動を与え、試験後に携帯型運動モニタの加速度データの記録を確認することにより誤動作の有無を調べた。

放射電磁界は80MHz から1000MHzまで連測的に上昇させた。放射電磁界の方向は、水平方向と垂直方向に分けて行った。



図7 振動台上に固定した供試品

図8に、携帯型運動モニタの加速度データの記録結果の一部を示す。

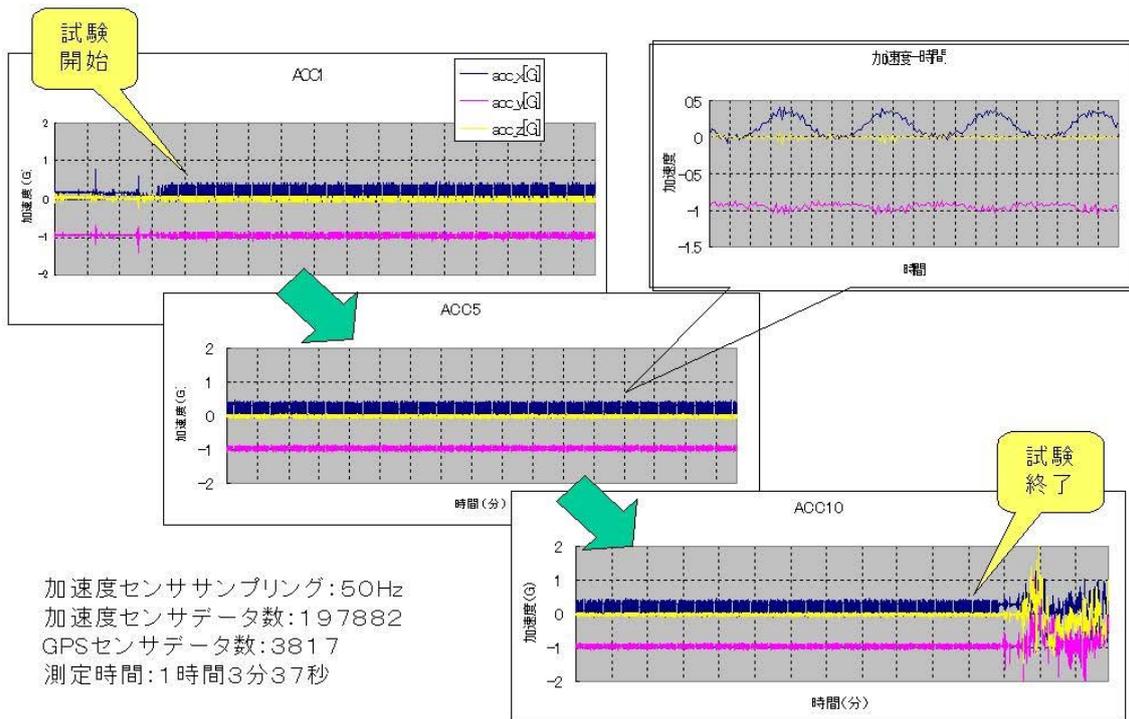


図8 携帯型運動モニタで計測した加速度データ

電磁耐性試験中に携帯型運動モニタで計測した197,882 サンプルすべての加速度データを確認した結果、放射電磁界による誤動作の形跡は全く見つからなかった。

GPS 機能の確認については、試験室内はシールドルームであるためGPSの電波が受信できず、確認は出来ていない。

また、試験後においても携帯型運動モニタの機能に全く異常はなく、携帯型運動モニタの試作機はIEC 61000-4-3の規準を満たしていることを確認した。

5. まとめ

放射電磁界の測定により、携帯型運動モニタの試作機の放射電磁界レベルは、VCCI 3m法 Class Bの規準を十分満たしており、市販製品とほぼ同性能であることがかった。

電磁耐性試験により、携帯型運動モニタの試作

機はIEC 61000-4-3の規準を満たしていることを確認した。

今後は、静電気に対する耐性評価、温湿度環境に対する耐性評価、機械的振動・衝撃に対する耐性評価等を引き続き確認し、製品として必要とされる信頼性や耐久性の確認を行う予定である。

参考文献

- 1)伊坂忠夫、他：平成19年度滋賀県提案公募型産学官新技術開発事業報告書：(2008.3)

超音波による高周波焼入れ層深さ評価に関する研究 —組織散乱波による高周波焼入れ部材検査技術についての予備実験—

井上栄一*
INOUE Eiichi

要旨：本研究は、高周波焼入れされた自動車部品に超音波を送信し、試験体内部を透過した応答信号から、超音波音弾性特性等を解析することで、焼入れ硬化層の欠陥検出を行う検査技術の開発とその技術移転を目的としている。本報では、材料表面で生じる表面反射波と硬化層界面で生じる組織散乱波による表面硬化層深さ計測への適用性を調べるため、一定の有効硬化層深さを持つ焼入れ基準試験体を作製し、全没式水浸法で入射角を変化させて縦波を入射して表面反射波近傍の波形を調べた。この結果、垂直入射時と射角入射時の表面反射波近傍の波形に関するいくつかの知見を得たので報告する。

1. はじめに

機械部品は、初期検査、中間検査、最終検査と下流になるに従い、検査項目数が増加する傾向が高く、特に高価な部品や、高精度かつ複雑部品であるほど破壊検査の数を減らすことが重要な課題となっている。

非破壊検査は、超音波や放射線等を用いて正常な製品を基準として、破壊することなく異常品を判別することができ、全数検査も可能なことから近年要望が増えてきているが、現場で利用するためには課題が多い。

本研究では、焼入れ硬化層の欠陥検出を行うため、焼入れ深さを変えた試験体を作製し、検査に最適な測定方法・計測手段及び使用周波数等の検査条件を明らかにするため、まずは、10MHzの超音波探触子を用いて、全没式水浸法により、縦波を入射角を変化させて入射し、表面反射波近傍の波形を調べた。

2. 実験方法

2.1. 高周波焼入れ

*高周波焼入れは、高周波誘導加熱を用いる表面焼き入れである。自動化や局部加熱が比較的容易であり、表面層に高い耐摩性を付与でき、芯部は靱性が確保される等の特長がある。

2.1.1 有効硬化深さ

表面硬化層の深さ評価法は、国内では、一般に JIS G0559「鋼の炎焼入れ及び高周波焼入れ硬化層深さ測定方法」に基づいておこなわれ、硬化層の表面から限界硬さの位置までの距離をもって示される。有効硬化層の限界硬さは表 1 に示したとおりで、今回は S45C 材のため HV450 が限界硬さということになる。

表 1 有効硬化層の限界硬さ

鋼の炭素含有量[%]	ビッカース硬さHV	ロックウエル硬さHRC
0.23~0.33未満	350	36
0.33~0.43未満	400	41
0.43~0.53未満	450	45
0.53以上	500	49

出典：JISG0559表1より一部抜粋

2.1.2 基準試験体

焼入れ深さ基準試験体の端面からの硬さ推移を図 1 に示す。なお形状はφ25の丸棒であり、それぞれの有効硬化層深さは、ほぼ3mmであることがわかる。

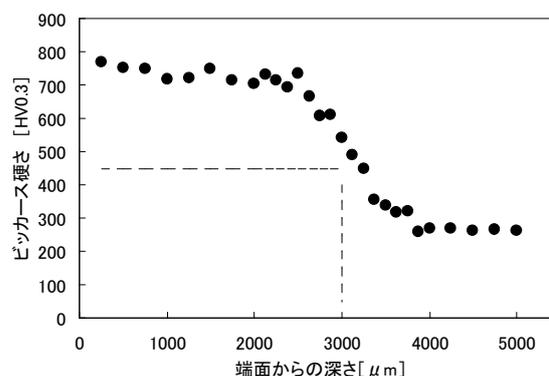


図 1 硬さ推移曲線

2.2 超音波測定

2.2.1 装置概要

超音波測定は図 2の様に、全没式水浸法で探触子と試験体と法線のなす角度θを変化させ行った。

*滋賀県工業技術総合センター機械電子担当

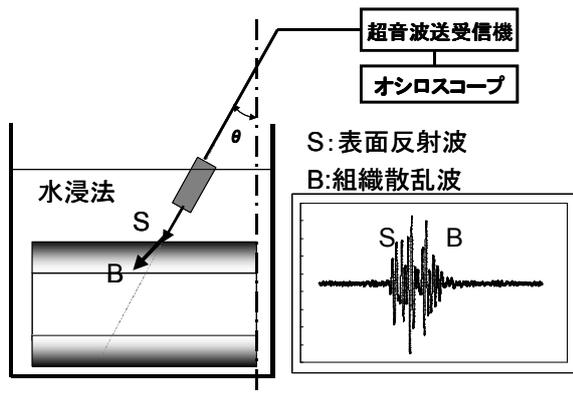


図 2 実験機器構成図

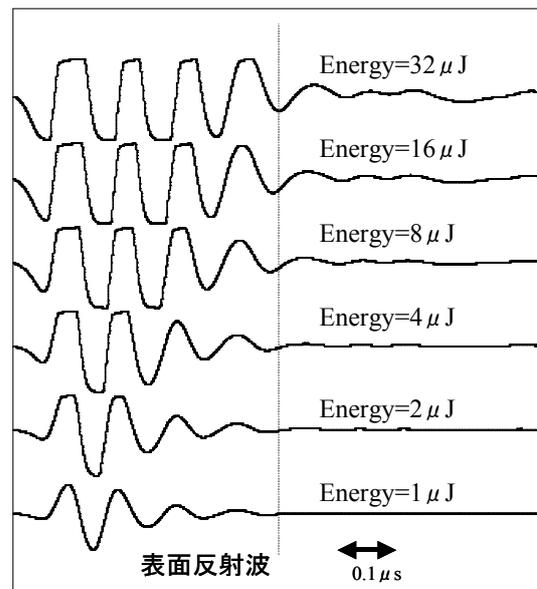


図 3 生材の垂直入射結果

2.2.2 装置仕様および測定条件

測定装置の仕様と測定条件を表 2 に示す。

表 2 装置仕様および測定条件

超音波送受信機		超音波探触子	
Maker	Panametrics	Maker	Harisonic
Model	5900	Model	14-1008-T
Modes	Pulse/Echo	Frequency	10MHz
Pulse Rate	2KHz	Focus Distance	76.2mm
Energy	32uJ	Diameter	12.7mm
Damping	50Ω		
High Pass	1KHz		
Low Pass	20MHz		
Attenuation	0.0dB		
GAIN	54dB		
RF Phase	0°		
		オシロスコープ	
		Maker	LeCroy
		Model	9341L

3. 測定結果および考察

3.1 高周波焼入れ垂直入射 ($\theta=0^\circ$)

$\theta=0^\circ$ の垂直入射による測定では、超音波探触子の送信パルスの Energy を 1、2、4、8、16 および 32 μJ まで変化させて表面反射波の直後の波形部分の時間軸を拡大して観察した。焼入れをしていない生材と焼入れ深さ 3mm の場合の受信波形をそれぞれ図 3 と図 4 に示す。

生材と焼入を行った試験体の表面波形直後の受信波形を比較すると、図 4 に 8、16 および 32 μJ で、3 番目のピーク以降の波形に硬化層からの散乱波によると考えられる波形の乱れが確認できるが、硬化層界面からの明確な反射波とまでは認められない。

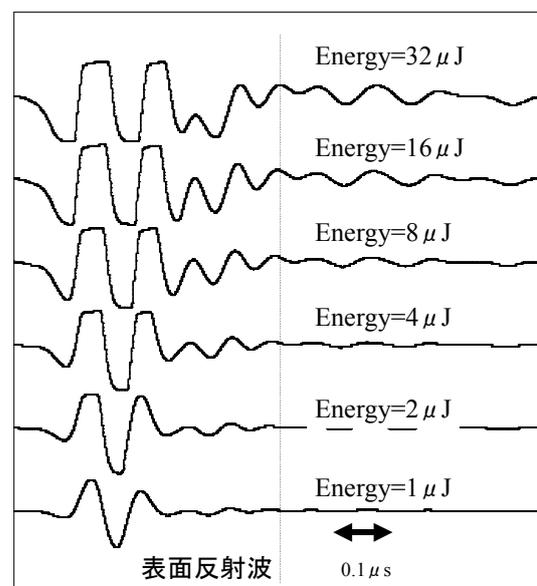


図 4 焼入れ深さ 3mm の垂直入射結果

3.2 斜角入射

斜角入射による測定では $\theta=10.0^\circ \sim 13.0^\circ$ まで 0.5° ステップ毎に変化させて表面反射とその近傍の受信波形を測定した。

焼入れをしていない生材と焼入れ材 (深さ 3mm) の場合の信号波形をそれぞれ図 5 と図 6 に示す。

図 5 の生材では、どの入射角でも表面反射波と思われる受信波以外のピークは認められない。それに対し、図 6 の焼入れ材では、 $\theta=10、10.5、12$ および 12.5° において、表面反射波と思われるピークの約 1 μsec 後にもうひとつのピークが見られる。

4. まとめ

一定の有効硬化層深さを持つ焼入れ基準試験体を用い、全没式水浸法により、周波数 10MHz の 76.2mm フォーカス距離の焦点型探触子を用いて超音波を垂直入射並びに斜角入射させ、次のような結果を得た。

(1) 垂直入射では、表面反射波直後の波形に、硬化層の影響と思われる波形の乱れが僅かに観察できたが、明確な硬化層と非硬化層からの反射波形かどうかの確認まではできなかった。

(2) 斜角入射では、焼入れ無しの受信波形では、角度を変化させても表面反射波近傍の波形に殆ど変化は無かったが、3.0mm の焼入れ深さの試験体では、入射角により硬化深さ距離の往復伝搬時間に近い波形ピークが確認された。

5. 今後の課題

垂直入射法での波形に関しては、分散性等を検討するなどにより、硬化層の影響を調査し、直接硬化層深さの判断が可能かを検討する。

また、斜角入射についても、分離した波形が、組織散乱波かどうかを伝搬経路等を詳細に検討することで、明確にし、硬化深さ評価に適用していきたい。

参考文献

- 1) 永島良昭、超音波と渦電流の複合による表面層の深さ方向硬度の非破壊測定、非破壊検査協会秋期講演論文集、pp.195-196 (1999)
- 2) 三原毅他、組織散乱エコーによる硬化層深さの評価、非破壊検査協会秋期講演論文集、pp.315-322 (1994)
- 3) 福岡秀和他、鉄道レールの冷間加工層、『音弾性の基礎と応用』、オーム社、pp.187-192 (1993)
- 4) 長秀夫他、表面波の速度分散の定量化とメッキ層特性の非破壊評価、非破壊検査協会秋期講演論文集、pp.23-26 (1994)
- 5) 遠藤敏夫他、非破壊式焼入れ硬化層深さ測定装置の開発、日本金属学会、30巻、5号、pp.422-444 (1991)
- 6) 日本非破壊検査協会編、超音波によるロール硬化層の測定、『音弾性』、日本非破壊検査協会、pp.112-113 (1994)
- 7) 中村僊良編、『超音波』、コロナ社 (2003)
- 8) 前田宣喜他、『非破壊試験の理論』、丸善プラネット (2007)

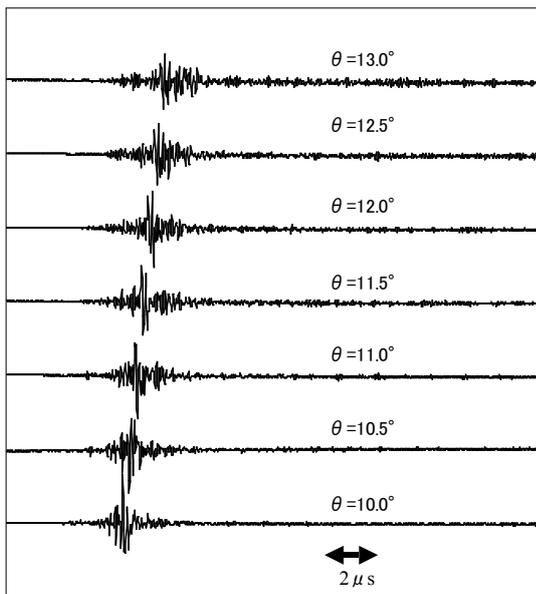


図 5 生材の斜角入射結果

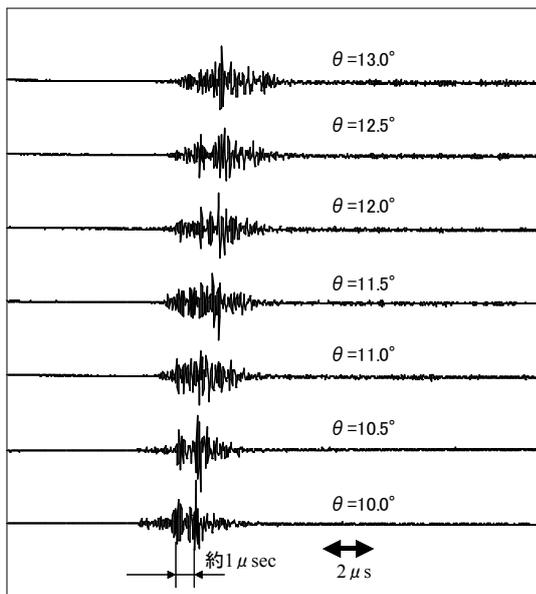


図 6 焼入れ深さ 3mm の斜角入射結果

鉄鋼の縦波音速は約 5,900m/s であるが、焼入部分の音速は生材より速いため約 6,000mm/s 相当と考えられ [6]、この場合 $1\mu\text{sec}$ は距離で 6mm 相当になり、入射角を考慮してもほぼ往復距離相当となっている。

但し、このメカニズムについては、今後実験によりさらに確認する必要がある。

ものづくり価値を評価する手法の開発研究（第1報）

山下 誠児*

YAMASHITA Seiji*

野上 雅彦**

NOGAMI Masahiko**

要旨 商品のもつ曖昧な感性価値の分析および評価手法の確立を目指し、清酒ラベルをサンプルの評価対象として、67組の評価項目を用いてSD法（Semantic Differential method）による予備アンケートを実施した。11組の評価項目に整理し、評価対象を評価項目軸に配置して傾向を考察した。この結果、本番アンケートでの回答の傾向予測とデザイン要素を抽出することができた。

1 はじめに

現在、国内の産業は、ニーズの多様化や低価格商品をはじめとする海外商品の流入によって激しい競争にさらされている。また、現代の成熟した市場では、高機能であるから、あるいは低価格であるからという理由だけではものが売れなくなっている。消費を喚起拡大するために作り手は機能、信頼性、価格といった従来価値だけでなく、それらの要素を超えた α の感性価値、例えば素材や製法など見えないところまでこだわり、感動や共感が生まれるような商品のストーリーやメッセージを、消費者へ伝える売り方を含めた商品づくりが重要になっている（参考1）。

感性価値を消費者へ伝えるには、作り手が感性価値の重要性を認識すること、作り手が消費者の目線に立つこと、企業は感性価値が分かる人材を育成すること、作り手が優れたデザイナーと協力すること、売り方や見せ方を工夫することなどが必要である（参考1）。しかし、感性価値は曖昧なものであるため、作り手がいくら消費者の目線に立っても何が感動や共感を与えているのか、どのようにすれば感動や共感が生まれるのか。また、商品企画やデザインするとき、デザイナーとの協力の仕方も不明確である。

そこで本研究では、SD法や自己組織化マップ（SOM：Self-Organizing Maps、コホネン）を活用し、曖昧な感性価値の分析および評価手法の確立を目指す。そのためにまず、SD法によるアンケート結果を分析し、消費者が商品のどこからどのようなイメージを感じているか、また逆に、作り手がどのようなデザイン（色や形）にすればイメージを消費者へ上手く伝えることができるかを明らかにする。

1. 形容詞とその対義語を40~50組（感性語）準備
2. 評価対象を準備（写真でもよい）
3. 評価対象と感性語を用いて予備アンケート（SD法で10~20人）
4. 評価結果が分散、中心に集中した感性語を削除し10~15程度に整理
5. 整理した感性語によって本番アンケート（SD法で100人程度）
6. アンケート結果から同傾向の感性語をまとめる
7. デザイン要素を抽出し、まとめた感性語と関連づける（感性モデル）
8. サンプルを用いて感性モデルを評価、構築

Fig.1 感性工学での評価方法

*2点試験法、*3点試験法、*1対2点試験法、*2対5点試験法、*A非A試験法、*順位法、*分類、*格付け法、*採点法、*等級付け、*簡単な記述的試験法、*定量的記述的試験法及びプロフィール法、*多変量解析、*コンジョイント分析、*AHP、*共分散構造分析、*経時データ分析、*相関分析、*回帰分析、*重回帰分析、*ロジスティック回帰分析、*コレスポンデンス分析、*SD法、*レバートリーグリッド発展手法、*平均順位法、*3Pタスク分析、*因子分析、*主成分分析、*自己組織化マップ（SOM）、*クラスター分析、*評価グリッド法、*ニューラルネットワークなど

Fig.2 他の評価手法 *がついたものはJIS

2 評価手法調査

2.1 調査

日本感性工学会（1998年設立）では、曖昧な感性を人文科学系や自然科学系など様々な視点で研究している（参考2）。商品の感性価値を評価する主な手法をFig.1に示す。

その他に、JISの官能評価手法で食品や化粧品向けの評価手法などがある（Fig.2）。

2.2 手法

評価する商品（または類似する商品）のカタログや、商品について書かれた書籍、Webなどから、商品を形容している言葉を抜き出し（抜き出した言葉のほとんどが形容詞）、その言葉の対義語を組にして、

* 滋賀県工業技術総合センター 機械電子担当

** 滋賀県 新産業振興課

<ol style="list-style-type: none"> 1. 辛くないー辛い 2. 渋くないー渋い 3. 甘くないー甘い 4. 苦くないー苦い 5. 酸っぱくないー酸っぱい 6. 水っぽくないー水っぽい 7. フルーティーでないーフルーティーな 8. ドライなースイートな 9. かどがあるーあっさりな 10. とげとげしいー丸みがある 11. 淡泊なー濃厚な 12. 淡麗なー芳醇な 13. さっぱりしていないーさっぱりした 14. まろやかでないーまろやかな 15. ふっくらしていないーふっくらした 16. こくがないーこくがある 17. 後味が悪そうー後味が良さそう 18. 冴えていないー冴えた 19. 不安になるー安心できる 20. まずそうー美味しそう 21. シャープなーマイルドな 22. 軽薄なー重厚な 23. くせがないーくせがある 24. 乏しいー豊かな 25. 切れ味がないー切れ味がある 26. 口当たりが悪いー口当たりが良い 27. 下品なー上品な 28. 気品のないー気品がある 29. 濁ったー澄んだ 30. モダンなー伝統的な 31. ゆるいー引き締まった 32. 粗雑なー繊細な 33. 平凡なー貴重な 34. 質素なー贅沢な 35. 安っぽいー高級な 36. 緊張するーほっとする 37. 一般的なー個性的な 38. 男性的なー女性的な 39. 荒削りなー洗練された 	<ol style="list-style-type: none"> 40. 下品なー上品な 41. おとなしいー派手な 42. 気品のないー気品がある 43. モダンなー伝統的な 44. 粗雑なー繊細な 45. 素朴なーオシャレな 46. 平凡なー貴重な 47. 質素なー贅沢な 48. 安っぽいー高級な 49. 調和のないー調和のとれた 50. 冷たそうなー暖かそうな 51. ごてごてしたーすっきりした 52. 暗いー明るい 53. 野性的なー知的な 54. かわいらしくないーかわいらしい 55. 曲線的なー直線的な 56. 一般的なー個性的な 57. 凸凹したー平らな 58. 落ち着いていないー落ち着いた 59. センスのないーセンスがある 60. 若々しいー大人っぽい 61. 親しみにくいー親しみやすい 62. 保守的なー革新的な 63. わざとらしいーさりげない 64. 男性的なー女性的な 65. 荒削りなー洗練された 66. 複雑なー単純な 67. フォーマルなーカジュアルな
---	---

Fig. 3 67組の感性語

<ul style="list-style-type: none"> ●北海道・東北 (14 銘柄) 札幌国税局、仙台国税局 北海道、青森、岩手、宮城、秋田、山形、福島 ●関東・信越 (20 銘柄) 関東信越国税局、東京国税局 茨城、栃木、群馬、埼玉、新潟、長野、千葉、東京、神奈川、山梨 ●北陸 (6+4 銘柄) 金沢国税局 富山、石川、福井 ●東海 (8+2 銘柄) 名古屋国税局 岐阜、静岡、愛知、三重 ●近畿 (12 銘柄) 大阪国税局 滋賀、京都、大阪、兵庫、奈良、和歌山 ●中国 (10 銘柄) 広島国税局 鳥取、島根、岡山、広島、山口 ●四国 (8+2 銘柄) 高松国税局 徳島、香川、愛媛、高知 ●九州・沖縄 (14 銘柄) 福岡国税局、熊本国税局、沖縄国税事務所 福岡、佐賀、長崎、熊本、大分、宮崎、沖縄、(鹿児島)

Fig. 4 都道府県、地域別のピックアップ銘柄数

40 から 50 項目の評価軸とする（以下、組にした形容詞を感性語という）。

次に、評価対象である商品と類似する商品（写真でもよい）を用意して、10 から 20 人に SD 法を用いて予備アンケートを実施する。この予備アンケートは、回答が分散、または集中する感性語を無意味な感性語としてあらかじめ削除することで、本番のアンケート調査と解析を円滑にすることを目的に実施する。

その後、整理した感性語を使い 100 人程度に本番のアンケートを実施し、同傾向の感性語をまとめる。一方で商品のイメージを作り出しているデザイン要素を抽出して、まとめた感性語とデザイン要素を関連づける。この関連づけを検証して、感性を評価する手法（以下、感性モデル）を作成する。さらに、自己組織化マップを利用して、感性語とデザイン要素の関連づけを 2 次元マップに変換し、より分かりやすく表現する（参考 10）。

2.3 効果

前述のような感性モデルを構築すると、作り手、デザイナー、売り手、消費者それぞれの間に、同一の商品イメージができあがりやすくなるので、ものづくりが円滑に進むと考えられる。例えば、消費者が「スマートな」イメージの商品を望んでいるとき、それと関連するデザイン要素が「直線的、青」であれば、その要素を盛り込んだデザインにするようデザイナーに注文すればよい。また、デザイナーから提出された案を確認するときにも利用できる。

3 予備アンケート

3.1 感性語

感性モデルを構築するサンプルとして、日本酒（清酒）ラベルを選択した（平成 18 年度と 19 年度に日本酒ブランド構築の研究に取り組んでいること、日本酒ラベルのデザイン経験があることから、取り組みやすさを考慮した）。

日本酒関連や感性工学の資料および Web から Fig.3 に示す 67 組の感性語を作成した（参考 3 から 8）。対義語の候補が複数ある形容詞は、否定する表現を用いた。

Fig.3 の 1 から 39 の感性語は、ラベルから受けるお酒の味のイメージとして抽出、40 から 67 の感性語はラベル自体のデザインイメージを評価する感性語として抽出した。

3.2 ラベル

評価対象とした 100 種類の日本酒（清酒）ラベルは、酒類総合研究所の日本酒ラベルコレクションを活用して、アルコール度、日本酒度、酸度、アミノ酸度、価格など日本酒（清酒）の情報が分かる銘柄をピックアップし、その内 50 銘柄はホームページの飲みたいお酒ランキングを参考に飲みたいお酒を造る蔵元

のラベルを選んだ。また、Fig.3 に示すように地域で 10 銘柄程度に調整して、地域や知名度に偏りがないように配慮した（参考6から8）。

3.3 予備アンケート作成

アンケートは、Fig.5 のような Web ページを作り実施した。



Fig.5 予備アンケートの Web 画面

質問の文面によって回答に変化がある可能性を考慮して、ラベルからイメージされる酒の味についての質問と、ラベルそのもののデザインイメージについての質問に分けた。

100 種類のラベルは、回答順の影響が分散するようにランダムに表示させた。

回答項目である 67 組の感性語は、左に否定的な形容詞を配置し、1 から 5 の尺度を付けた。「辛くないー辛い」の感性語を例にすると、サンプルの清酒ラベルから「辛い」イメージを受けたときは「辛さ」の度合いによって右方の「4」または「5」をクリックするようにし、逆に「辛くない」イメージを受けたときは左方の「2」または「1」をクリックして評価するようにした。

3.4 回答者

予備アンケートは、本番のアンケートに向けた感性語の整理が目的であるので、当センターの職員 20 名を回答者とした。

4 予備アンケート結果

予備アンケートは 20 名に実施したところ、有効回答総数 67000 であった。各感性語では平均 10 人分の回答を得ることができた。

左方のイメージから 1 から 5 の尺度をつけてあり、「1」を-2 ポイント、「2」を 1 ポイント、「3」を 0 ポイント、「4」を 1 ポイント、「5」を 2 ポイント」として

1. 辛くないー辛い
3. 甘くないー甘い
5. 酸っぱくないー酸っぱい
21. シャープなーマイルドな
30. モダンなー伝統的な
38. 男性的なー女性的な
43. モダンなー伝統的な (デザインイメージ)
54. かわいらしくないーかわいらしい
60. 若々しいー大人っぽい
62. 保守的なー革新的な
64. 男性的なー女性的な (デザインイメージ)

Fig.6 整理した感性語

各ラベルの各感性語について平均、平均偏差を求めた。平均が±0.2 未満、平均が±0.3 未満かつ平均偏差が 0.5 未満、平均偏差が 0.8 を超える感性語をチェックし、チェックがないものをカウントした。カウント数が 60 未満を削除し、Fig.6 に示す 11 組の感性語に整理した。

また、整理した感性語について、評価対象のラベルを配置したものが、Fig.7 から Fig.17 である。



Fig.7 感性語 1: 辛くないー辛い



Fig.8 感性語 3: 甘くないー甘い



Fig.9 感性語 5: 酸っぱくないー酸っぱい



Fig. 10 感性語 21：シャープな—マイルドな



Fig. 15 感性語 60：若々しい—大人っぽい（デザインイメージ）



Fig. 11 感性語 30：モダンな—伝統的な



Fig. 16 感性語 62：保守的な—革新的な（デザインイメージ）



Fig. 12 感性語 38：男性的な—女性的な



Fig. 17 感性語 64：男性的な—女性的な（デザインイメージ）

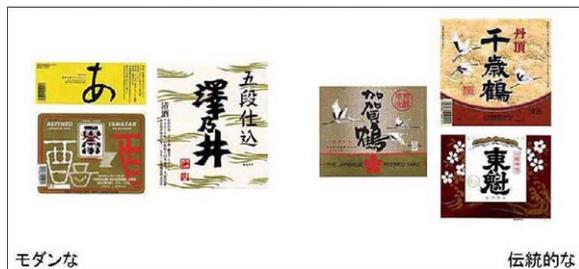


Fig. 13 感性語 38：モダンな—伝統的な（デザインイメージ）



Fig. 14 感性語 54：かわいらしくない—かわいらしい（デザインイメージ）

本番のアンケート後に感性モデルを構築するためデザイン要素を抽出することになるが、予備アンケート結果から次のことが予測できる。

1. 「モダンな」と「革新的な」に相関がある。
2. 「伝統的な」と「マイルドな」と「大人っぽい」に相関がある。
3. 「甘い」と「マイルドな」と「かわいらしい」に相関がある。
4. 「女性的な」イメージは「甘く」、「男性的な」イメージは「辛い」。
5. ラベルからイメージされる味とラベルデザインのイメージを分けた質問は、同様の傾向を示す。

また、デザイン要素は、「文字と背景のコントラスト」、「文字」、「暖寒色」、「モノトーン」、「人物」、「動物（鶴、鯛、亀など）」、「植物（桜、梅など）」、「自然（川、山など）」などが抽出できると考えられる（Fig.18）。

例えば、文字と背景のコントラストが高いと辛い、シャープな、若々しいイメージになる。暖色で特に桃色は甘く、マイルドでかわいらしいイメージになる。

鶴など動物は伝統的で大人っぽいイメージになり、桜や梅の植物は伝統的で女性的なイメージになる。山や海の自然は男性的イメージで、川は女性的イメージになっている。また、文字では、細幅で長い単調な草書風は女性的イメージでふっくらした文字も女性的イメージになっている。

1. 文字の形状
2. 文字と背景のコントラスト
3. 暖色
4. 寒色
5. 桃色
6. モノトーン
7. 着物
8. 鶴
9. 亀
10. 桜
11. 梅
12. 花びら
13. 川
14. 山
15. 海

Fig. 18 デザイン要素

5 まとめ

予備アンケートから感性語の作成方法、アンケート回答様式の作成方法、回答の分析方法、感性語の整理方法を確認できた。また、本番アンケートでの回答の傾向予測とデザイン要素を抽出することができた。

今後は、清酒ラベルの本番のアンケートを実施し、それ以外の商品（サンプル）についても同様に実施し、各種パターンの感性モデルの構築を目指す。

機能、信頼性、価格を超えた α の感性価値を評価するには、素材や製法などのこだわり、商品のストーリーやメッセージを感性語に変換して、同様のアンケートを実施することになる。しかし、ストーリーやこだわりなどは、ほとんどが商品の外観からは見えない情報である。そのため、文章やビデオ映像など補足の説明が必要になると考えられる。それらをどのようにアンケートに取り入れるかが課題である。

謝辞

研究を遂行するにあたり、多くの方からご指導を受けました。特に立命館大学情報理工学部知能情報学科の亀井且有教授、情報システム学科の Eric W. Cooper 准教授、中岡伊織助手、日本福祉大学健康科学部福祉工学科健康情報専攻の大場和久准教授に感謝を申し上げます。

また、予備アンケートの回答に協力いただいた方に感謝いたします。

参考

1. 感性価値創造イニシアティブ — 第四の価値軸の提案 一、経済産業省（2007）
2. 日本感性工学会 <http://www.jske.org/>
3. 日本の美酒 吟醸酒、大久保亀三郎編集、日之出出版（1986）
4. 酒屋さんが書いた酒の本、大越貴史著、三水社（1987）
5. 感性工学、長町三生著、海文堂（1987）
6. 酒類総合研究所／日本酒ラベルコレクション http://www.nrib.go.jp/sake/sl/sl_top.htm
7. 由紀の酒／日本酒ラベル <http://www.yukinosake.com/04-00-label.html#hokkaido>
8. 一度は飲んでみたい有名日本酒のブランドランキング http://ranking.goo.ne.jp/ranking/013/sake_brand/
9. ヒットを生む経験価値創造、長沢伸也、日科技連出版社（2005）
10. 感性商品開発の実践、日本感性工学会 長沢伸也、日本出版サービス（2003）
11. 感性をめぐる商品開発、長沢伸也 日本感性工学会感性商品研究部会、日本出版サービス（2003）

ひずみゲージを用いた触覚センサの開発（第4報）

藤井 利徳*
FUJII Toshinori

要 旨 高機能内視鏡に搭載可能で、内視鏡による触診に使用可能な触覚センサの製作を試み、その性能評価を実施した。対象物の硬さを測定するためのひずみゲージを貼りつけた薄膜部と、測定対象に貼りつき、測定箇所を吸い上げるための吸引機構を有する触覚センサを作製した。摘出した胃壁の硬さ測定を実施した結果、胃壁の粘膜側と外壁側の差を検出することができ、吸引による硬さ測定が可能であることを確認した。これらの結果から、本触覚センサを用いたガン部位を特定できる可能性を見いだせた。

1 緒 言

近年、外科手術において腹腔に小さな穴を開け、その穴から腹腔鏡や術具を挿入し、テレビモニタを見ながら鉗子などの術具を操作する腹腔鏡手術が適用されるケースが多くなっている⁽¹⁾。開腹手術に比べて、入院期間の短縮、社会復帰の早期化など患者への負担が大幅に軽減されるという利点がある。また、口腔や鼻腔から挿入して行う内視鏡手術についても、日々、使用器具の高機能化が進み、より低侵襲な手術が可能になっている。しかしながら、どちらの手術方法においても術部付近を直接指で触れることができないため、指先による触診ができないという問題がある。実際、胃ガンの手術では、標本採取や各種検査と同時に、指で患部付近を触り、硬さの違いによってガン部位と正常部位の判別を行っている。そこで、腹腔鏡・内視鏡手術においては指のかわりになり、その部分の硬さが測定できる触覚センサが必要とされている。

昨年度までの研究において、ひずみゲージを貼った薄膜部に圧力を付加することで対象物の硬さを測定するセンサを試作し、性能評価を行った。その際、圧力を加える方法では、硬さに対する分解能が十分に得られなかった⁽²⁾。このことから、本年度は測定部位を吸引することで硬さ測定するセンサの開発を目的とし、センサの試作、性能評価を実施した。

2 実験方法

2.1 触覚センサの作製方法

図1に、作製する触覚センサの模式図を示す。硬さ検出部は切削加工したアルミ合金製の円筒の先を研削

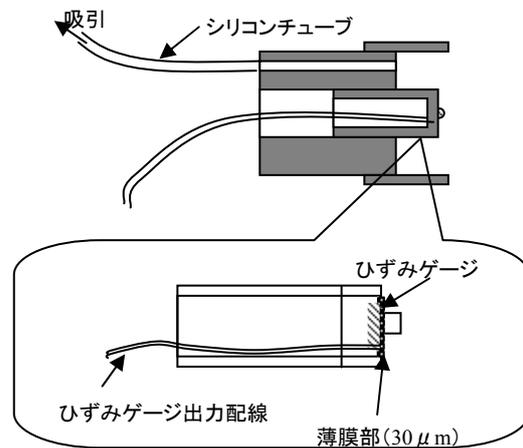


図1 吸引式触覚センサの模式図

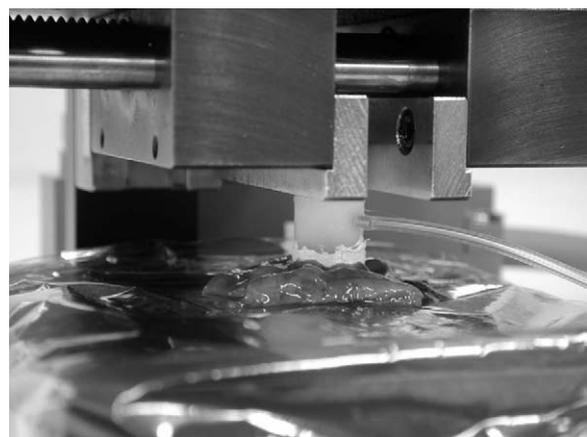


図2 胃壁を用いた硬さ測定風景

盤により薄膜に成形し、そこにひずみゲージを接着し、薄膜部の変形を検出できるように作製した。測定箇所を引きつける吸引機構は、硬さ検出部の外側に樹脂製の部品を取り付け、シリコンチューブを経由してポンプに接続した。

*滋賀県工業技術総合センター 機械電子担当

2.2 触覚センサを用いた硬さ測定方法

開腹手術により摘出した胃壁を用いた硬さ測定実験を図2に示す。まず、治具に作製した触覚センサを取り付け、ひずみゲージ出力配線を動ひずみ測定機に、シリコンチューブをポンプに接続した。吸引圧力は、触覚センサとポンプの間に設置した圧力センサで計測し、薄膜部のひずみゲージの出力と同時に、計測用コンピュータで記録した。

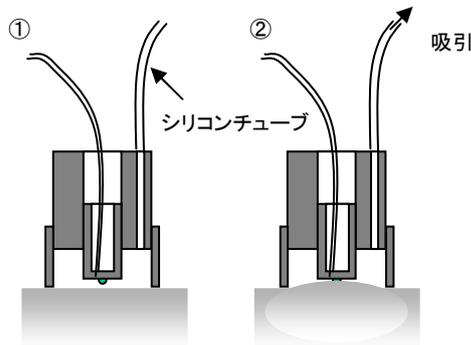


図3 硬さ測定動作

図3に、吸着を利用した硬さ測定方法の模式図を示す。まず、治具に固定した触覚センサを測定対象物に軽く接触させ（図3①）、ポンプのバルブを開けて測定箇所を吸引する（図3②）。吸引により測定箇所が触覚センサの薄膜部に押しつけられ、薄膜部が変形する。そのときの薄膜部の変形量をひずみゲージにより検出し、測定箇所の硬さを計測した。

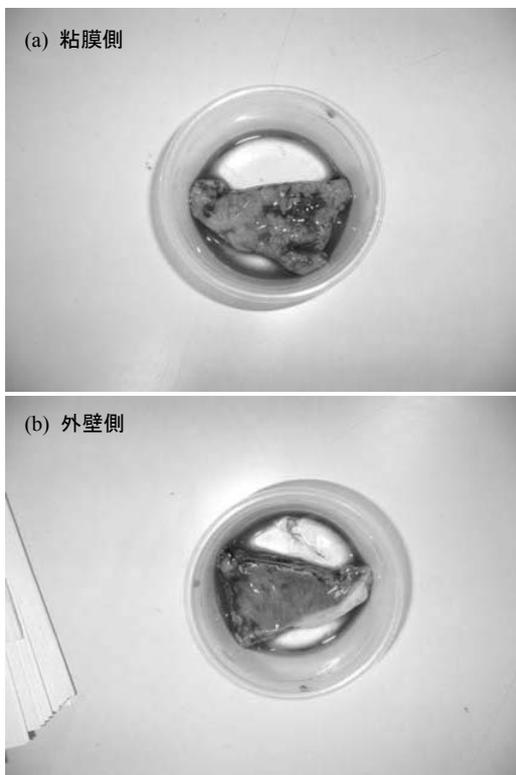


図4 測定に用いた胃壁試料の写真
(a) 粘膜側, (b) 外壁側

図4(a)、(b)に、今回のセンサ評価実験に利用した試料の写真を示す。図4(a)は胃壁の粘膜側、図4(b)は外壁側の写真である。本試料は、胃ガン手術の際に摘出された胃壁である。本実験では、この胃壁を用い、 -7.5kPa 、 -12kPa 、 -25kPa の負圧条件で硬さを測定し、粘膜側と外壁側の硬さの違いを比較した。

3 結果および考察

3.1 作製した触覚センサの概要

図5に、作製した吸引式触覚センサの概観写真を示す。センサ先端は直径4mm、厚み $30\mu\text{m}$ の薄膜であり、ひずみゲージを貼りつけてある。その外側に樹脂で作製した吸引機構を取り付けた。触覚センサ全体の大きさは直径10mm、全長18mmである。

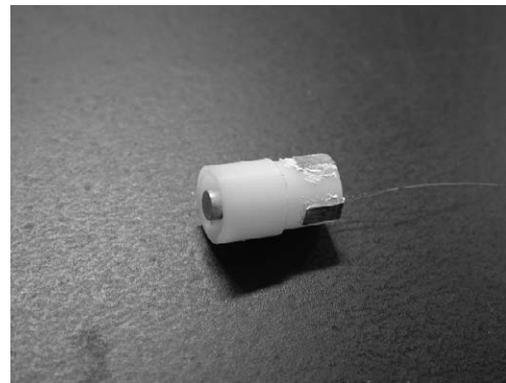


図5 製作した吸引式触覚センサ

3.2 胃壁の硬さ測定結果

図6に、胃壁粘膜を測定した際の測定データのグラフを示す。グラフの横軸は時間（秒）、縦軸は電圧（V）である。黒色で表示したデータが圧力値であり、電圧が1V減少するごとに、圧力が25kPa減少することを意味している。灰色で表示したデータがひずみゲージの出力であり、電圧が1V上昇すると、薄膜部に $200\mu\epsilon$ の引張ひずみが発生したことを意味する。バルブを開けることでポンプから吸引され、所定の負圧が発生する。さらに、負圧により胃壁が吸引さ

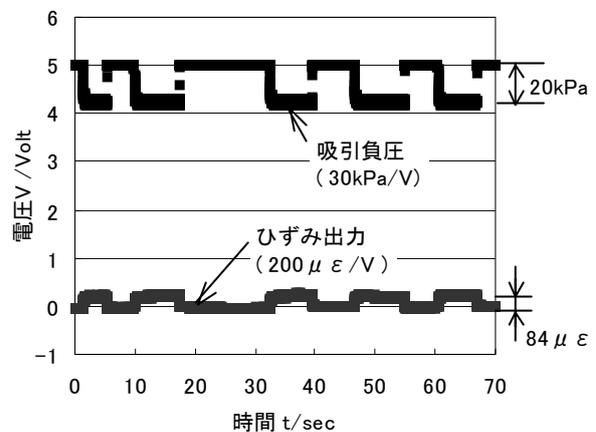


図6 胃壁の負圧および硬さ測定データ

れ、薄膜部にひずみが発生する。本実験では、バルブの開閉による吸引動作を数回行い、同一条件で複数回の硬さ測定を行った。

図7 (a)、(b)および(c)に、胃壁の粘膜側および外壁側をそれぞれ(a)-7.5kPa、(b)-12kPa および(c)-25kPa で吸引したときのグラフを示す。-7.5kPa で吸引した場合、粘膜側と外壁側で薄膜部に発生するひずみ量はほぼ同じ程度であった。-12kPa、-25kPa と負圧をかけるにしたがって、両者の差が大きくなった。このことから、適当な負圧で吸引することにより、組織の違いを検出することができると考えられる。また、本実験では、同じ負圧で吸引すると軟らかい組織のほうが多く吸い込まれ、薄膜部の変形量も大きくなる。したがって、軟らかい組織のほうが、薄膜部に発生するひずみ量が大きくなることを示している。

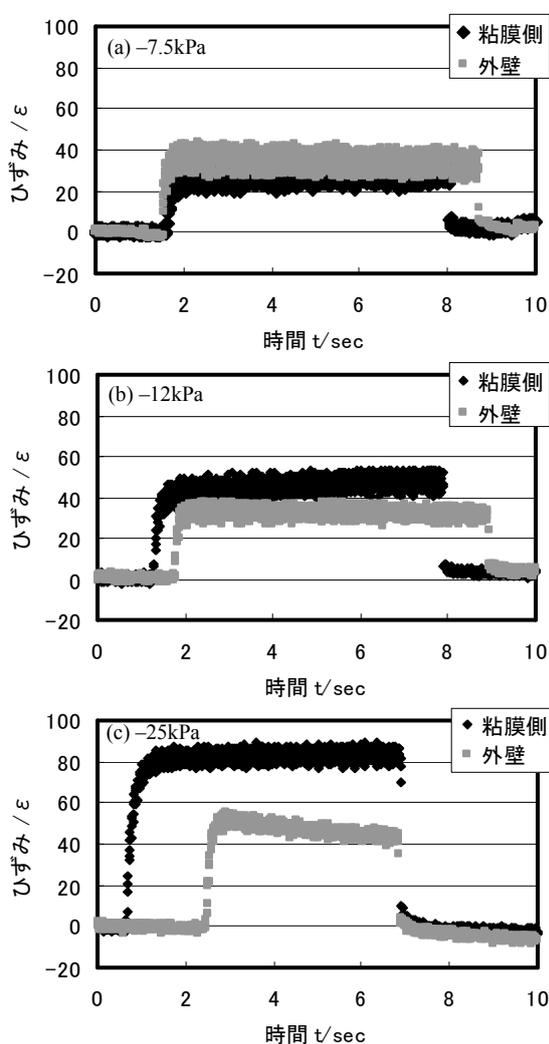


図7 種々の負圧で胃壁を測定したときのひずみ出力結果 (a)-7.5kPa, (b)-12kPa, (c)-25kPa

本年度に作製した吸引式の触覚センサは、先端部の直径が 10mm である。腹腔鏡で利用する場合はこの大きさで十分だと考えられるが、内視鏡の鉗子口に挿入するためには、直径 3.5mm 以下で作製する必要がある。

り、小型化が来年度の課題である。

また、今年度の実験に用いた胃壁は、明確にガン部位が存在するものでなかったため、ガン部位の探索を実施することができなかった。来年度は、小型化すると同時に、ガン部位を含む試料の測定を実施する。

4 まとめ

- (1) ひずみゲージを貼りつけた薄膜部で対象物の硬さを測定する吸引式の触覚センサを作製した。大きさは、直径10mm、長さ18mmとなった。本触覚センサは、ポンプのバルブを開くことにより測定箇所を吸引し、対象物の硬さ測定するものである。
- (2) 上記の触覚センサを用い、摘出した胃壁試料の硬さ測定を行った結果、粘膜側と外壁側の違いを検出することができた。

なお、本研究は、都市エリア産学官連携促進事業（発展型）～びわ湖南部エリア～「患者負担軽減のためのオンサイト診療システムの開発」として実施しました。

また、実験にあたっては、国立大学法人滋賀医科大学外科学講座にご協力いただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- (1) たとえば、http://www.gsic.jp/cancer/cc_02/ysc02/
- (2) 藤井利徳：滋賀県工業技術総合センター研究報告，12-14（2007）

マイクロ波センサの高機能化に関する研究(第3報)

—任意の検知エリア実現のための設計手法の確立—

山本 典央*

YAMAMOTO Norio

平野 真*

HIRANO Makoto

要旨 マイクロ波帯物体検知センサにおいて、アンテナを交換することなく検知エリアを簡易的に変更・調整可能な手法の開発を目的に、電波レンズの検討を行った。本年度は、電界面金属板レンズと誘電体材料を組み合わせた新しいレンズ（ハイブリッドレンズ：仮称）を独自に考案し、その試作と実測による評価、および電磁界シミュレータによる解析を実施した。その結果、ハイブリッドレンズは、通常の電界面金属板レンズに比べて、アンテナーレンズ間距離を実測、およびシミュレーション結果ともに約20%短縮できることを確認した。

1 まえがき

我が国では、人の動きに応じて機器の動作を制御する場合に使用するセンサとして、人体が発する遠赤外線を検知する「熱線センサ」（焦電センサ）や赤外線センサが広く利用されているが、それらのセンサは周囲温度、あるいは強い外乱光に対して影響を受けやすい等のデメリットがある。一方、近年では、防犯対策や高齢者の安全対策等、より安全で快適な環境を求める消費者ニーズの高まりから、より高度で簡便に利用できる電波センサが求められている。特にマイクロ波帯を使用する移動体検知センサーは、赤外線や超音波等に比較して機能面や設置の容易性等で優れた特徴を有することから、その利用が期待されている¹⁾。

しかし、マイクロ波センサは、熱線センサや赤外線センサの様に検知エリアを容易に調整・変更することは難しい。検知エリアを変更するためには、アンテナそのものを指向性の異なるものに交換すればよいが、アンテナの交換が不可能、あるいはアンテナをあらかじめ複数種用意することが難しい場合がほとんどである。

そこで、検知エリア、すなわちアンテナの指向性を比較的容易に変更する手段として電波レンズに着目し、電界面金属板レンズと誘電体材料を組み合わせた新しいレンズ（ハイブリッドレンズ：仮称）を考案・試作し、その評価を行った。

2 ハイブリッドレンズ

通常の電界面金属板レンズの原理については、参考文献2)、3)を参照されたい。

電波レンズはアンテナ前面に配置されるため、アンテナーレンズ間距離を短縮できれば、結果としてレンズとアンテナから構成されるアンテナ系の小型化が図れる。この目的のために、電界面金属板レンズと誘電体材料を組み合わせたレンズ（ハイブリッドレンズ：仮称）を考案し、その試作を行った。このハイブリッドレンズの概念を図1に、また試作したハイブリッドレンズの構造を図2に示す。

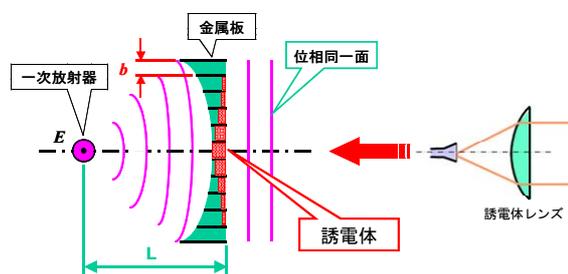


図1 ハイブリッドレンズの概念図

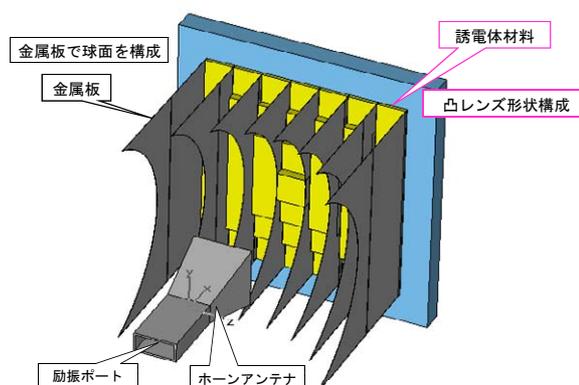


図2 試作したハイブリッドレンズの構造

* 滋賀県工業技術総合センター機械電子担当

一般的に、誘電体中における電波の伝搬速度は真空中よりも遅くなる。この性質を利用して、電界面金属板レンズ中心部から周辺部にかけて負の勾配をもたせるように誘電体の厚さを変化させながら配置する。誘電体の厚さが大きい程、その箇所を通る電波の位相面が遅れるため、電界面金属板レンズの中心部に近い程、レンズ中を透過する電波の位相面を遅らせることが可能となる。この結果、通常の電界面金属板レンズよりもアンテナに近づけて配置することが可能となる。

3 測定、および解析結果

3.1 実測による指向性変化の測定

3m 法電波暗室において、ハイブリッドレンズによるアンテナの指向性の変化を測定した。その測定系全景を図3に示す。アンテナ指向性の測定系の詳細については、参考文献3)を参照されたい。

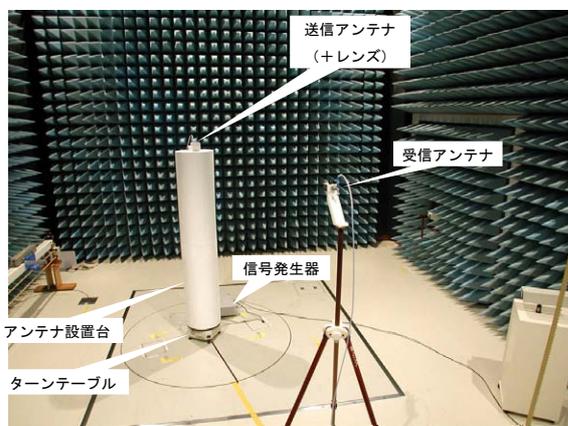


図3 アンテナ指向性の測定系全景

電界面金属板レンズに誘電体材料を組み合わせたレンズ(ハイブリッドレンズ)を使用した場合の指向性の変化を、図4に示す。

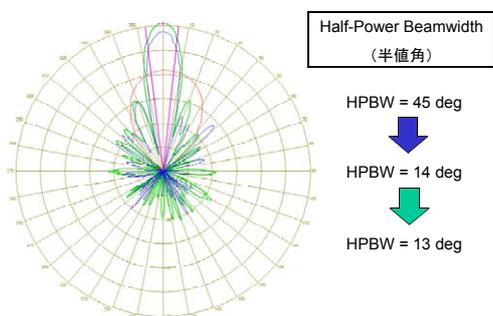


図4 パッチアンテナとハイブリッドレンズを組み合わせた時の垂直偏波時(H面)の指向性

指向性を評価する指標の一つである半値角(HPBW: Half-Power Beamwidth)は、アンテナ単体では45°、

電界面金属板レンズでは14°、ハイブリッドレンズでは13°であった。なお、ハイブリッドレンズ装着時のアンテナ-レンズ間距離Lは5.5cmであり、電界面金属板レンズ装着時の7cmと比較して、約20%短縮できた。

3.2 電磁界シミュレータによる指向性の解析

三次元電磁界シミュレータ(MW STUDIO: AET社)を使用して、電波レンズの指向性の解析を実施した。

誘電体を装填しない通常の電界面金属板レンズの指向性の解析結果を図5に示す。このときのアンテナ-レンズ間距離Lは7cmである。

図5より、HPBWが11.8°、またメインローブに対するサイドローブの値(サイドローブレベル)は-12.4dBとなることから分かる。

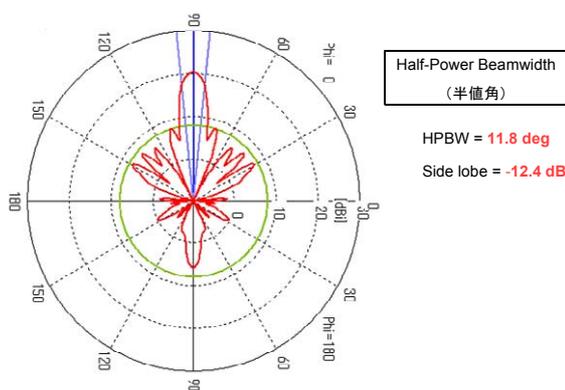


図5 電磁界シミュレータによる金属板レンズの指向性の解析結果(H面, L=7cm)

誘電体を装填したハイブリッドレンズとアンテナ間距離Lが7cm、6.4cm、6cm、および5.5cmの場合の指向性の解析結果を各々図6、図7、図8、および図9に示す。

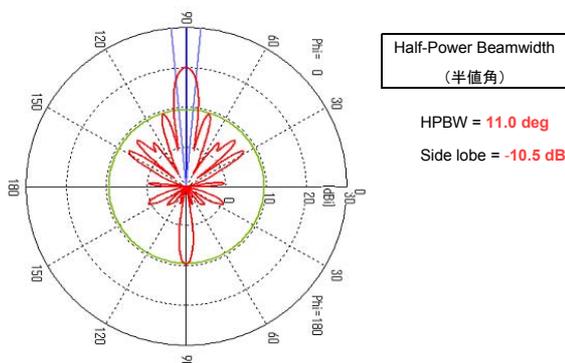


図6 電磁界シミュレータによるハイブリッドレンズの指向性の解析結果(H面, L=7cm)

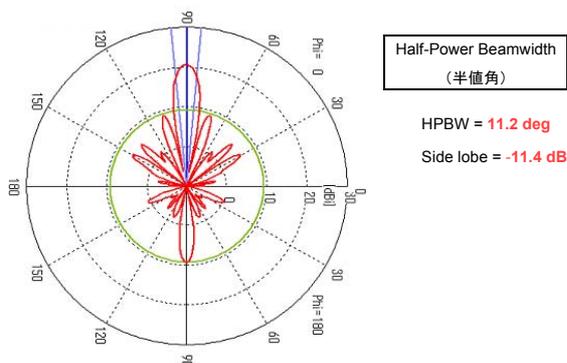


図7 電磁界シミュレータによるハイブリッドレンズの指向性の解析結果 (H面, L=6.4cm)

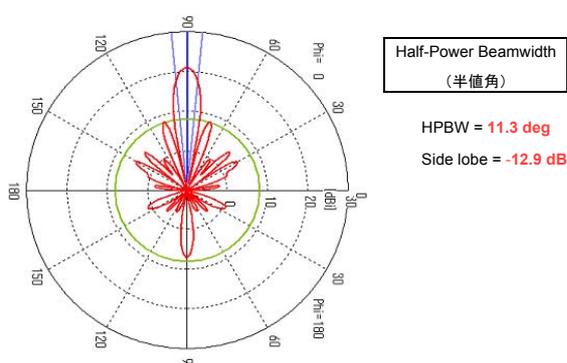


図8 電磁界シミュレータによるハイブリッドレンズの指向性の解析結果 (H面, L=6cm)

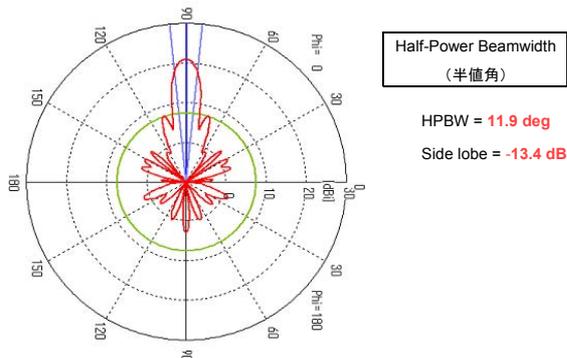


図9 電磁界シミュレータによるハイブリッドレンズの指向性の解析結果 (H面, L=5.5cm)

この解析結果から、ハイブリッドレンズの場合、アンテナレンズ間距離が7cmから5.5cmと短くなるにつれてサイドローブレベルが-10.5dBから-13.4dBと小さくなっていくことが分かった。特に後方放射に限ってみると、7dB程度も低減されていることが分かる。

また、メインローブの大きさは20.0dBiから21.1dBiと増加し、HPBWは11.0degから11.9degと微増することが分かった。なお、解析に用いたホーンアンテナ単体の指向性の解析結果は、メインローブが12.2dBi、HPBWが50.4°、サイドローブレベルは-20.0dBiとなるという解析結果であった。

これらのことから、ハイブリッドレンズによってメインローブの最大値を増加させ、また、サイドローブを低減させると同時に、アンテナレンズ間距離が約20%短縮できることが解析結果においても確認できた。

4 まとめと課題

試作した電界面金属板レンズと新たに考案・試作したハイブリッドレンズを用いてアンテナ指向性の変化を実験的に評価した結果と、三次元電磁界シミュレータも用いた解析結果、および、今後の課題を以下に記す。

(1) 今回新たに考案・試作した電界面金属板レンズに誘電体材料を組み合わせたレンズ(ハイブリッドレンズ)によって、誘電体を装填しない電界面金属板レンズと比較して、アンテナレンズ間距離を約20%短縮できることが実測によって確認できた。

(2) 電磁界シミュレータの解析結果によって、ハイブリッドレンズによって、誘電体を装填しない電界面金属板レンズと比較して、メインローブを増加させ、サイドローブレベルを低減できることが確認できた。さらに、ハイブリッドレンズは、電界面金属板と比較して、アンテナレンズ間距離を約20%短縮できることも確認できた。

今後は、ハイブリッドレンズに使用する誘電体材料の形状と材料特性を検討し、さらなるアンテナレンズ間距離の短縮やサイドローブ低減に取り組む。また、様々なタイプのアンテナとレンズの組合せも検討していく。

参考文献

- 1) 総務省報道資料, "セキュリティ分野等の電波センサーの実現に向けて"
http://www.soumu.go.jp/joho_tsusin/pressrelease/japanese/sogo_tsusin/010418_8.html
- 2) John D. Kraus, Ronald J. Marhefka, "Antennas for All Applications 3d ed.", McGRAW-HILL, 2003, Chap. 17.
- 3) 山本典央, "滋賀県工業技術総合センター研究報告", pp1-5, 2006.

静電気放電（ESD）試験に関する研究

—水平結合板への間接放電における ESD ガン配置の供試機器へ及ぼす影響比較—

山本 典央*
YAMAMOTO Norio

高 義礼**
TAKA Yoshinori

藤原 修**
FUJIWARA Osamu

要旨 ESD ガンを水平結合板上面に対して鉛直下方（IEC 旧規格）と同結合板端面に対して垂直方向（IEC 新規格）の両配置で間接放電させ、供試器とした回路基板パターン上の誘導電圧を測定した。その結果、新規格の配置では旧規格のそれと比較して、誘導電圧の波形ピークは数分の一小さく、放電位置に対する依存性も極めて小さいことから、新旧の規格で試験結果に差異が生じる可能性があることが分かった。

1 まえがき

近年の半導体技術の飛躍的な進歩に伴う IC の高速・高集積化の結果、高性能かつ高機能化された様々な電子機器が市場に供給されている。一方で、これら電子機器の電磁雑音に対する耐性の劣化が問題となってきた。特に、帯電した人体によって引き起こされる静電気放電（ESD：Electrostatic discharge）は、広帯域の過渡電磁雑音を含むため、ハイテク機器ほど深刻な誤作動を引き起こす[1], [2]。

このような背景から、ESD に関する電子機器の耐性（イミュニティ）試験法が国際電気標準会議（IEC：International Electrotechnical Commission）で既に標準化されている。例えば、IEC61000-4-2 2001-04[3]では、帯電人体からの ESD を模擬した静電気試験法が示され、静電気放電試験器（以降は ESD ガンと呼ぶ）の典型的な放電波形が具体的に規定されている。また、ESD ガンによる供試品への ESD 印加方法についても、ESD ガンから供試品へ直接印加する方法（直接放電）と、供試品周辺に静電気放電が起きたときの供試品への影響を模擬するために、垂直および水平結合板へ印加する方法（間接放電）が具体的に規定されている。これらの印加方法のうち、IEC1000-4-2 1995-01[4]は ESD ガンを水平結合板の上面对して鉛直下方へ接触放電させてきたが、IEC61000-4-2 2001-04[3]では結合板の端（エッジ）に対して垂直方向に接触放電することに変更されたため、規格改訂前後で試験データに相関が取れないことが関連業界において経験的に知られている。また、水平結合板への印加時には、供試品の各面から 10cm 離れた位置に ESD ガンの放電電極を接触させて放電することが規定されて

いるが、各面の基準位置が規格に明記されていないため、印加位置が一意的に決まらず、同一供試品であっても試験サイトや試験実施者によって試験結果が異なるという問題が生じている。

本報告では、IEC 規格の ESD 試験法の改定前後で変更となった ESD ガンの水平結合板に対する間接放電試験方法が供試品へ及ぼす影響の比較結果を示す。

2 ESD ガンの水平結合板への間接放電

図 1 は改訂前の ESD 規格 IEC1000-4-2 1995-01[4]による卓上機器に対する試験機器配置例を、現行規格 IEC61000-4-2 2001-04[3]のそれ（図中の円内）と併せて示す。改訂前の ESD 規格では、水平結合板へ間接放電する場合、ESD ガンの放電電極を水平結合板に対して鉛直下向きの状態では結合板に接触させていたが、現行規格では、水平結合板の端（エッジ）の部分に対し垂直に放電電極を当てて印加することに改訂さ

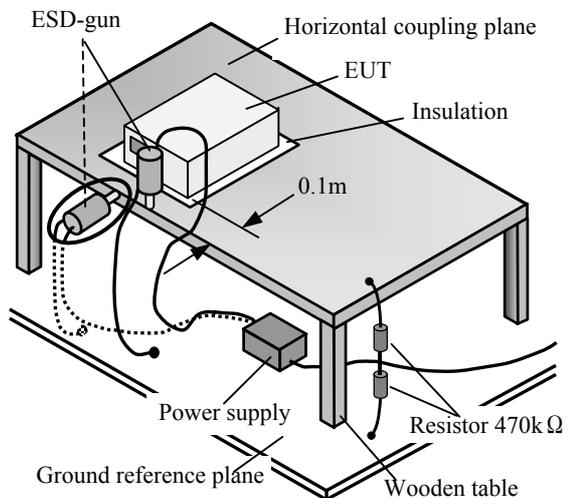


図 1 卓上機器に対する試験機器配置例

* 滋賀県工業技術総合センター機械電子担当

** 名古屋工業大学大学院

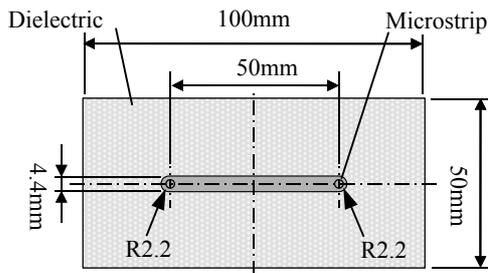


図2 供試品模擬用基板

れた。この改訂によって変更された ESD ガンの向きの違いにより、同一供試品であっても試験結果の異なることが経験的に知られている。

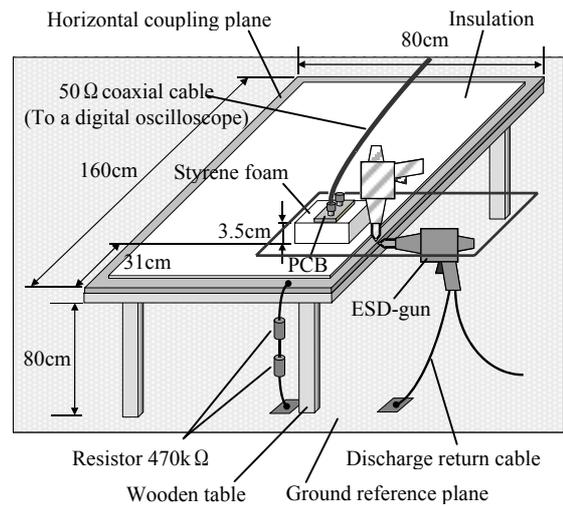
3 評価用回路基板と測定法

本章では、ESD ガンの向きによる供試品への影響の違いを評価するために、供試品内部の回路基板を模擬するための簡易基板を作製し、放電によって基板上のパターンに誘導される電圧波形を測定する。なお、ESD 規格改定前後においても、供試品に対する印加箇所は同じである。即ち、供試品の各面に対して印加箇所は変更されず、それぞれの面から 10cm 離れた箇所のままである。

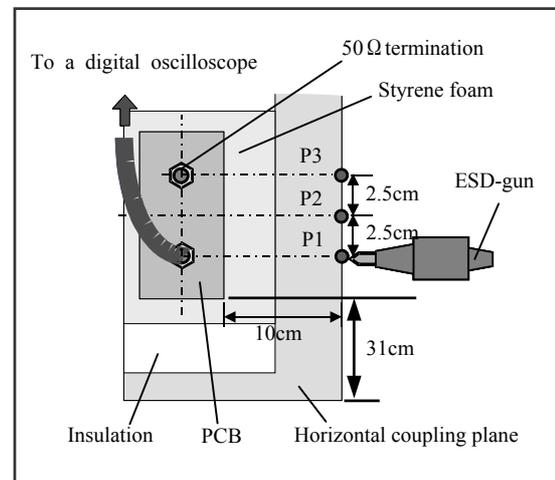
図 2 に供試品とした評価用の簡易回路基板を示す。同基板は厚さ 1.6mm のテフロン基板であり、その上にはマイクロストリップライン（特性インピーダンス：50Ω、長さ：50mm）のパターンを形成し、両端にはスルーホールを設け、全面グラウンドとした基板裏面に取り付けた SMA コネクタの中心導体とパターンを接続している。なお、図の回路基板は、ノイズ抑制シートの特性評価法の国際規格 IEC62333-2 Ed.1.0 en:2006[5]に基づいて製作したことを付記する。

図 3(a)に測定系全体図、同図(b)に ESD 印加点をそれぞれ示す。

測定系は、図 2 の基板パターン面を水平結合板に向けた状態で発泡スチロール上に設置、基板裏面にある SMA コネクタの片方に 50Ω 終端を取り付け、他方のコネクタには 50Ω 同軸ケーブルを介してデジタルオシロスコープ（入力インピーダンス：50Ω、帯域幅：1GHz、サンプリング周波数 4GHz、量子化ビット：8ビット）に接続し、水平結合板への放電で回路基板上に誘導される電圧波形を観測した。水平結合板への間接放電に対する ESD ガンの印加位置については、供試品側面の各面に対して各々の面から 10cm 離れた箇所と規定されている。しかしながら、IEC 規格には、供試品の各面のどの点を基準として 10cm の距離を取るのか明確な規定はないので、基準点の取り方によっては ESD 試験の結果が異なる恐れがある。従って、ここでは、図 3(b)の 3 点 (P1、P2、P3) に対して、それぞれ ESD ガンの配置を垂直および水平の両方向で



(a)



(b)

図3 測定系(a)と ESD ガンの印加位置(b)

ESD を印加し、回路基板上のパターンの誘導電圧を測定した。なお、充電電圧は 10kV とした。

4 結果と考察

図 4 は、図 3(b)中の P1 への ESD ガンの間接放電に対して回路基板上のパターンに誘導された電圧波形の測定例を示す。薄い実線は ESD ガンを垂直に、濃い実線は水平に配置したときの観測波形をそれぞれ示す。図から、ESD ガンが水平配置の場合は正の電圧ピークが最大 1.30V に対して、垂直配置の場合は最大値が 3.89V であることがわかる。また、負の電圧ピークは水平配置の場合が -0.54V に対して、垂直配置の場合は -2.97V と約 5.4 倍もの差がある。これらのことは、ESD 試験に関する IEC 規格の改定により、今回の配置では同じ供試品であっても旧規格での試験の方が厳しい試験であり、それ故に試験結果に差異の生じる可能性が十分にあり得ることを意味する。

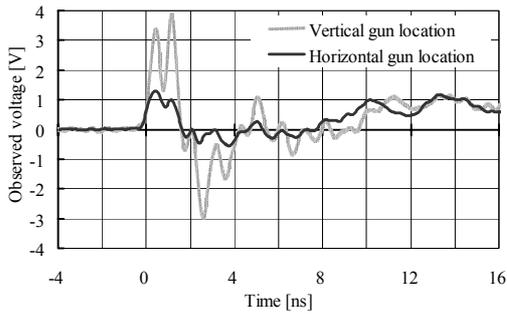


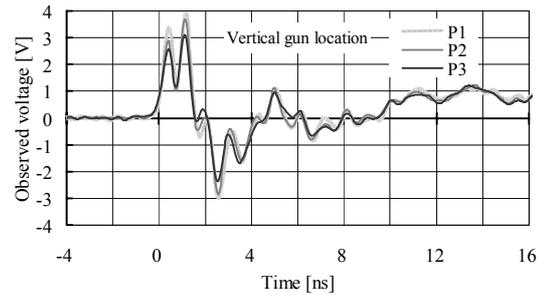
図 4 ESD ガンの垂直配置と水平配置に対する誘導電圧の測定波形

図 5(a)は、ESD ガンを水平結合板に対して鉛直下方に接触させた状態で図 3 の 3 箇所印加点 (P1、P2、P3) へ放電したときに誘導された電圧波形を、同 (b)には ESD ガンを水平結合板の端面に対し垂直に接触・放電させた場合の測定例をそれぞれ示す。

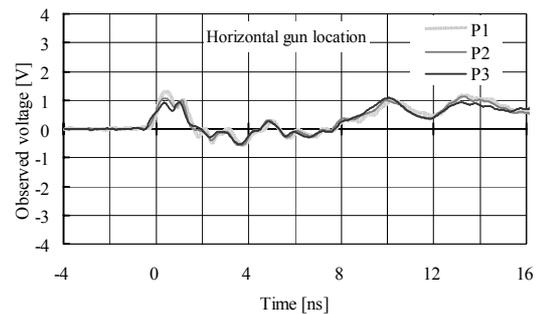
これらの図から、正の電圧ピークは、ESD ガンの配置方向に依らず、どちらも同軸ケーブルが接続されているコネクタに近い位置 (図 3 中の P1) に印加した場合がピーク値が最も大きく、コネクタから離れるにつれて小さくなる傾向のあることがわかる。一方、負の電圧ピークについては、水平配置の場合はほとんど変化がないのに対して、垂直配置の場合は正の電圧ピークと同様な傾向を示すことがわかる。このことから、水平結合板による間接放電試験の場合、供試品の同一面であっても、ESD ガンの放電電極を水平結合板に接触させる箇所によって IEC 規格改訂前後の試験結果が異なる恐れのあることが確認できた。なお、基板に対する ESD 放電点を変えたことによる測定電圧波形の違いは、第 1、第 2 ピーク、垂直配置の場合には負のピークにも顕著に現れるが、その後続く波形にはそれほどの差異はなかった。

5 まとめ

IEC61000-4-2 の ESD 試験において、同規格の改定による水平結合板への間接放電に対する試験法の影響を、供試品とした簡易回路基板を用いて調べた。その結果、今回の配置では新規格の試験法は、旧規格のそれに比して回路基板パターンに誘導される電圧ピークが小さく、波形も大きく異なること、水平結合板への放電位置については新旧規格とも電圧ピークが場所により異なるが、その依存性は新規格の方が小さいこと、などがわかった。これらの結果は、同一供試品であっても、規格改定前後で試験結果に相関が取れないことを意味し、それ故に ESD 試験を製品に実施する企業においては、改訂後の規格の試験条件の下での試験データを新たに蓄積する必要がある。



(a) HCP に ESD ガンを垂直配置した場合の誘導電圧波形



(b) HCP に ESD ガンを水平配置した場合の誘導電圧波形

図 5 測定電圧波形の ESD 印加点依存性

今後の課題として、水平結合板上の供試品の配置位置と同結合板への間接放電印加点の関係について実験を行うことがあげられる。

・本研究報告は電子情報通信学会論文誌 B Vol. J92-B No.2 pp502-505 (2009 年 2 月) に掲載の内容である。

(copyright©2009 IEICE)

参考文献

- [1] R. Jobava, D. Pommerenke, D. Karkashadze, P. Shubitidze, R. Zarize, S. Frei and M. Aidam, "Computer simulation of ESD from voluminous objects compared to transient fields of humans," IEEE Trans. EMC, vol.42, no.1, pp.54-65, 2001.
- [2] G P Fotis, I F Gonos and I A Stathopoulos, "Measurement of the electric field radiated by electrostatic discharges," Measurement Science and Technology, vol. 17, pp.1292-1298, 2006.
- [3] IEC (International Electrotechnical Commission), "IEC 61000 Ed. 1.2: Electromagnetic compatibility (EMC)- Part 4-2: Testing and measurement techniques – Electrostatic discharge immunity test," 2001
- [4] IEC (International Electrotechnical Commission), "IEC 1000-4-2 Ed. 1: Electromagnetic compatibility

(EMC)- Part 4: Testing and measurement techniques
– Section 2: Electrostatic discharge immunity test,”
1995

- [5] IEC (International Electrotechnical Commission),
“IEC 62333-2 Ed. 1: Noise suppression sheet for
digital devices and equipment – Part 2: Measuring
methods,” 2006

機械異常音検査装置を開発するための支援システム構築に関する研究（第2報）

平野 真*
HIRANO Makoto

山本 典央*
YAMAMOTO Norio

川崎 雅生**
KAWASAKI Masao

要旨 簡便に機械異常音検査ができる支援システムを構築するため、製品の異常音検査を行う際に必要となる信号処理をカスタマイズできるプラットフォームを作成した。本報告では、模型用モータの音を収録したデータを利用して、作成したソフトウェアによる信号処理を行った。作成したソフトウェアでは収録したデータを読み込み、各種信号処理を組み合わせて波形や数値を表示させることが可能である。

1 まえがき

モータが組み込まれた製品や駆動部分をもつ製品では、ギヤの欠損やベアリングの不良、異物の混入といった機械的な異常が発生した場合、通常の音とは異なる音(異常音)を発生する。このような音を調べることで、製品の良否判定を行う技術を異常音診断技術という。従来、このような検査は熟練したベテラン技術者の耳や勘が頼りの官能検査であり、誰でも簡単に調べることができるものではなかった。また検査員の熟練度や体調によりバラツキが出ることもあり、安定した品質の確保は困難であった。この課題を解決するため、様々な分野でコンピュータによる異常音検査の自動化が試みられている。

異常音検査で求められる信号処理は対象物により異なるが、一般に実用化されている異常音検査装置は処理が検査対象に特化しているため、他の検査現場にそのまま適用できるものではない。また異常音検査装置を独自開発することは、多大な費用と労力を必要とする。そこで各検査現場の多様な要望に応えるためには、個々の検査ニーズに合致するように各種信号処理をカスタマイズできる支援システムの提供が必要である。

本研究は、多様な要望に応えるための各種信号処理を備えることで、現場の開発者が個々の現場に適した検査を簡便に行うことのできる支援システムの構築を目指すものである。

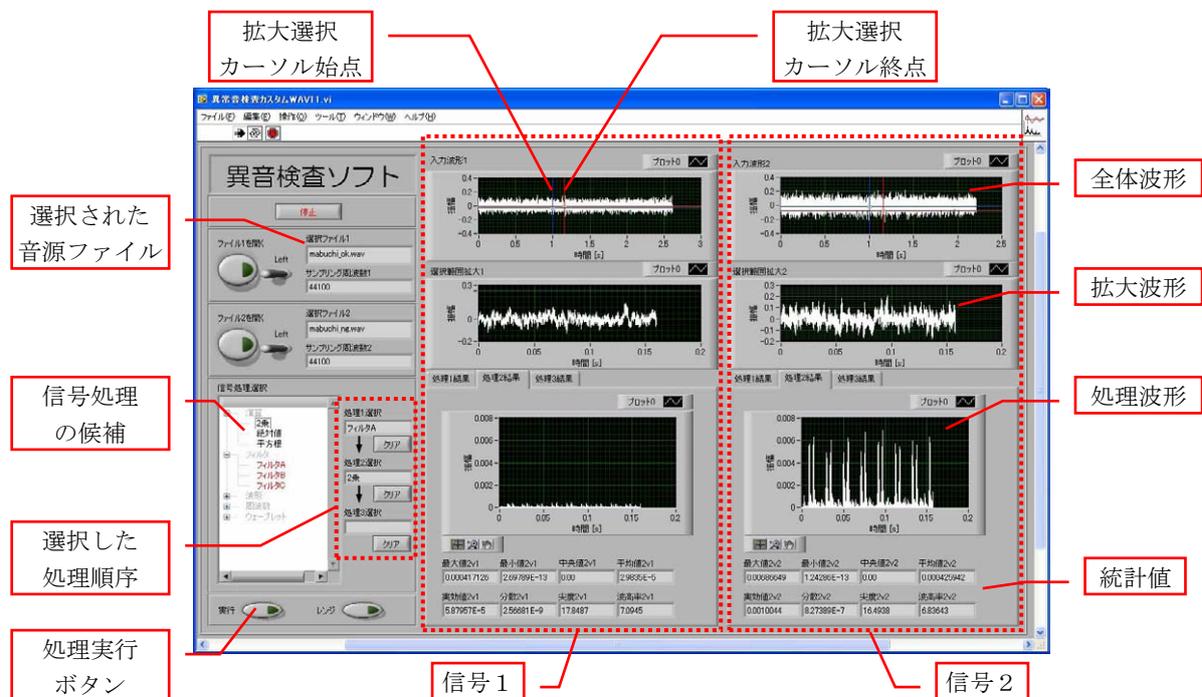


図1 画面説明

* 滋賀県工業技術総合センター機械電子担当

** 滋賀県工業技術総合センター機能材料担当

昨年度は、検査に必要な基本的な信号処理ライブラリの蓄積を目的として、各種処理を行うソフトウェアを作成した。今年度は、信号処理をカスタマイズするためのプラットフォームを作成し、信号処理の実装を行った。

2 プラットフォームについて

異常音の検査に必要な各種信号処理を組み込むためのプラットフォームの作成を行った。プラットフォームの画面の一例を図1に示す。ソフトウェアは、National Instruments社のLabVIEWを用いた。

本プラットフォームでは、音源ファイルを解析しOK/NGの判定処理を行うことを目指している。なお音源ファイルは、あらかじめ検査対象となる製品についてマイクロホンを用いて事前に収録しておく必要がある。収録したファイルについて、パソコン内の本プラットフォームを用いて波形表示および信号処理を行い、OK/NGの判定をさせて異常音検査に活用する。

また正常と異常の違いが判別できるように、それぞれの特徴を抽出する必要があるため、2つの異なる信号を同時に解析ができるような仕様としている。

2.1 音源ファイルの読み込み

プラットフォームを起動し、WAVEファイルの読み込みを行う。読み込んだ音源ファイルの波形が図2のように表示される。全体波形中表示される2本のカーソルを移動させるとカーソル間の領域が拡大表示される。この選択領域について信号処理が実行される。

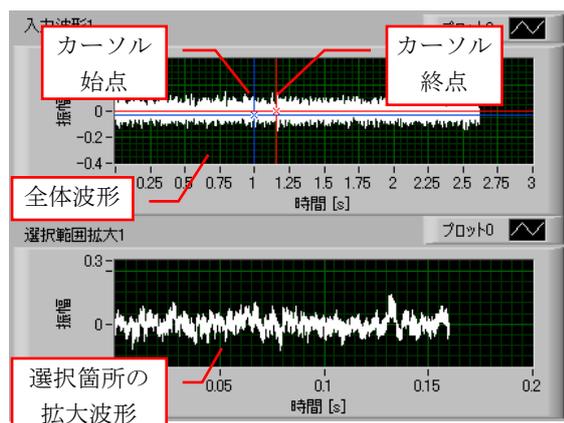


図2 波形表示

2.2 信号処理の種類

選択できる信号処理の種類を図3に示す。処理の分類は演算、フィルタ、波形、周波数、ウェーブレットとしている。

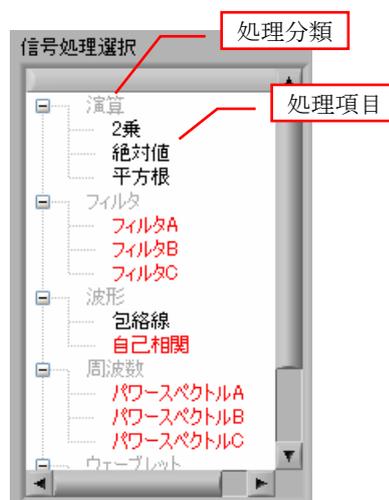


図3 信号処理の種類

各分類中の処理項目について処理名をダブルクリックすると詳細設定画面が開き、必要に応じてパラメータを変更することができる。例えばパワースペクトルAでは図4に示す詳細設定画面が表示される。FFT長は1回のFFT処理を行う長さであり、シフト長は連続してFFT処理を行う際の移動の長さである。設定したFFT長およびシフト長に従って選択波形全体を分割し、FFT処理を連続して行い、全ての処理結果を平均化する。

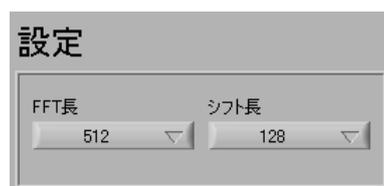


図4 パワースペクトル詳細設定

2.3 信号処理の選択

信号処理を実行するためには、処理手順を決定する必要がある。例えばフィルタAという処理をする場合は、図5に示すように信号処理選択項目「フィルタA」をマウス操作のドラッグ&ドロップで処理1選択の空欄にコピーする。続けて処理2および処理3まで選択可能である。選択1から3まで順に処理が実行される。

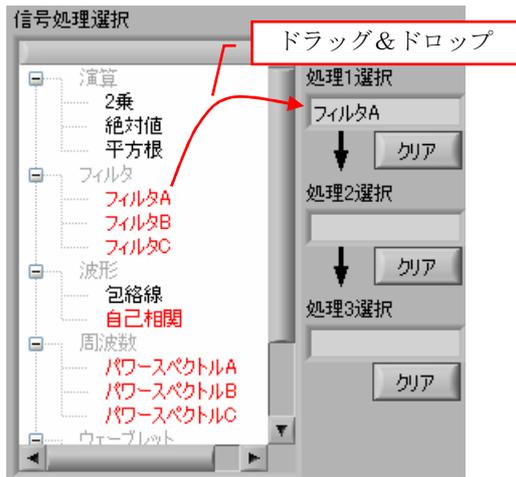


図5 信号処理の選択

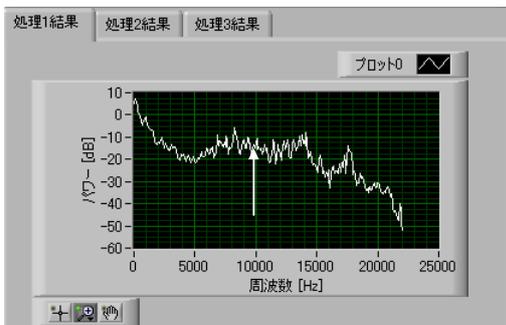
3 DC モータの解析例

ここではプラットフォームの使用例を示す。検査対象とするサンプルは模型用の DC モータで、異常音を発生するようにブラシに傷を付けたものを利用した。傷のないものを OK 品、傷のあるものを NG 品とする。収録データは量子化ビット数 16 ビット、サンプリング周波数 44.1kHz である。なお収録環境は通常の実験室で、デスクトップパソコンの冷却ファンの騒音などの中で測定を行った。

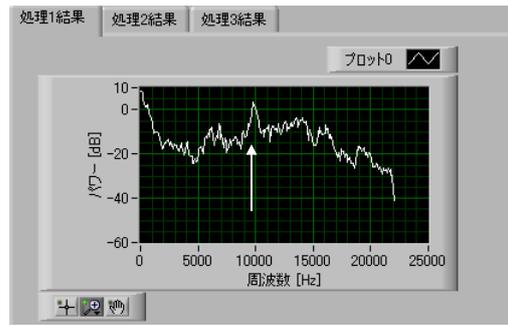
3.1 パワースペクトルによる周波数特性比較

周波数特性の違いを比較するため、パワースペクトルの処理を行う。OK 品、NG 品それぞれの音源ファイルを開き波形表示をさせ、処理する領域を拡大表示させる。次に信号処理選択項目「パワースペクトル A」の設定画面を開き、選択波形全体について FFT の平均処理を行うため、FFT 処理を行う演算長および FFT 処理をシフトする長さを設定する。

パワースペクトル A を選択し実行すると、入力波形に対してパワースペクトルの演算を行い、図 6 (a)、(b) に示すように OK 品、NG 品それぞれの周波数特性が表示される。



(a) OK 品



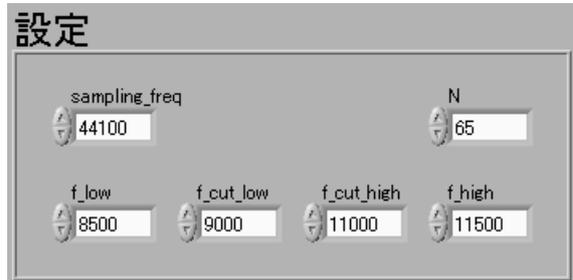
(b) NG 品

図6 パワースペクトル処理

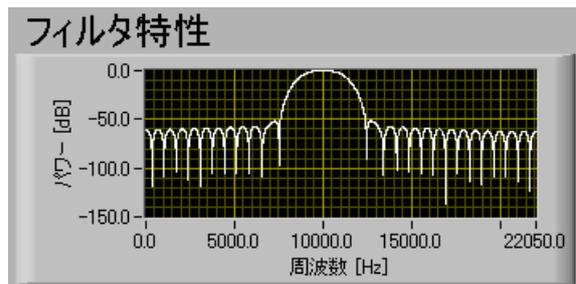
このパワースペクトルについて正常品と異常品のピークを比べるといくつかの違いが見られる。例えばその中の一つとして 10 kHz 付近のピーク (図 6 中矢印) に顕著な違いが確認できる。

3.2 フィルタによる特徴波形の抽出

パワースペクトルで確認した 10 kHz 付近の波形の違いを比較するため、フィルタを用いて帯域制限を行う。図 7 に示すように信号処理選択項目「フィルタ A」の詳細画面を開き FIR フィルタのタップ数、低域カットオフ周波数、高域カットオフ周波数を設定する。



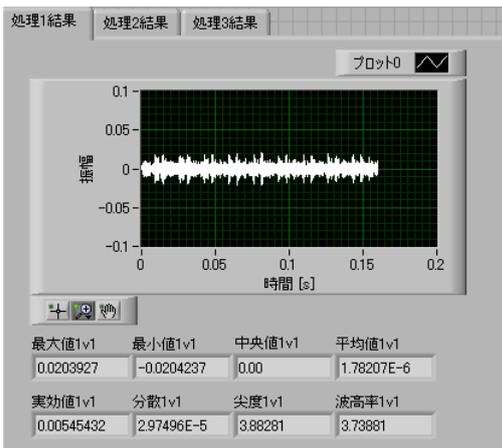
(a) パラメータ



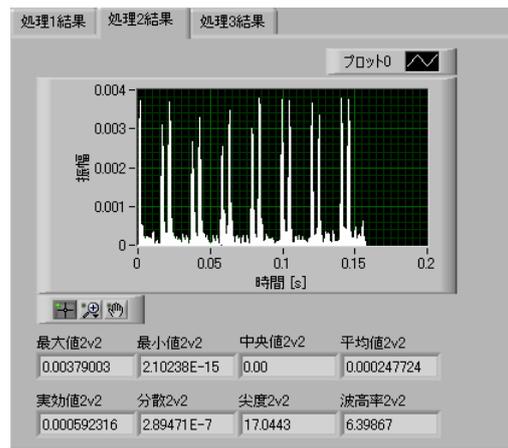
(b) フィルタ特性

図7 フィルタ詳細設定

次に信号処理選択項目「フィルタ A」を選択し実行すると図 8 (a)、(b) のように OK 品、NG 品のそれぞれのフィルタ処理された波形が表示される。



(a) OK品



(b) NG品

図9 フィルタ後の2乗処理

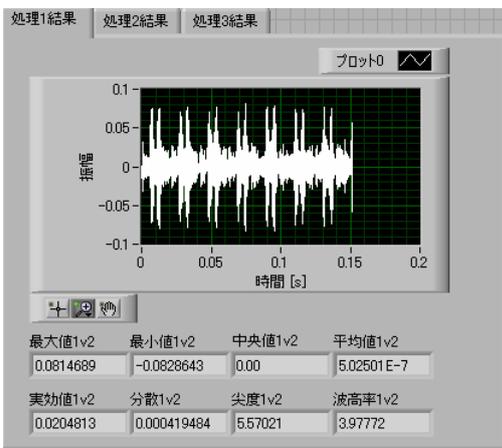
処理後の結果を見比べると正常品と異常品との間で振幅の違いに大きな差が得られ、一連の処理が特徴量を得る一つの方法として有効に機能していることがわかる。

4 まとめ

異常音検査に必要な信号処理を作成し、異常音検査を簡便に行うことのできるような支援システムの構築を試みた。

今年度は、信号処理をカスタマイズするためのプラットフォームの作成を行うとともに、DCモータの解析を行い、ソフトウェアを用いた異常音解析方法の一例を示した。

今後は、必要に応じてさらに信号処理の追加を行うとともに、OK/NGの判定処理作成を行う予定である。また、オフラインでの収録機能や、オンラインでの判定機能の実装についても検討を進める。

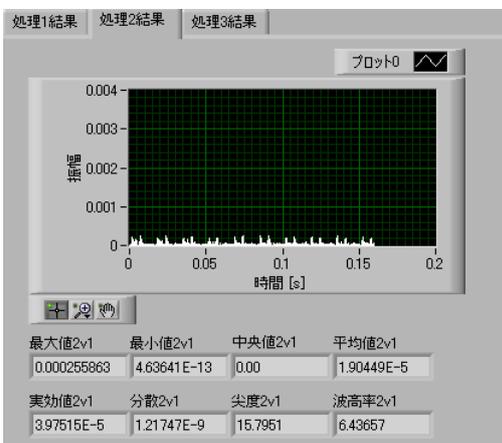


(b) NG品

図8 フィルタ処理

3.3 特徴波形の比較

フィルタ処理後の波形を比較し易くするため、2乗演算を行い振幅の違いを強調する。信号処理選択項目「2乗」を選択し実行すると図9 (a)、(b)のようにOK品、NG品のそれぞれについてフィルタ処理後に2乗された結果が表示される。



(a) OK品

医療用 Ti 合金の表面改質についての研究(第2報)

岡田 太郎*
OKADA Taro

要旨 Ti 合金製人工骨の表面には、生体骨との生体親和性を向上させるための多孔質加工が施されている。従来法として、アーク溶射、Ti ビーズの焼結等の加工法があるが、いずれも積層処理であるため剥離脱落の懸念がある上、高価な設備を必要とする。そこで NaCl 水溶液中の電気分解で Ti が溶出する性質を用い、表面からの孔食を制御して、Ti 合金表面に安全な多孔質組織を安価に加工する技術の開発を目指した。研究開始当初、孔径 $500\mu\text{m}$ 深さ $150\mu\text{m}$ 程度の孔が分散する多孔質組織を得ていたが、電気分解条件を調節したところ孔の深さが約 40%深い、孔径 $535\mu\text{m}$ 深さ $219\mu\text{m}$ の孔が分散する多孔質組織を得ることができた。

1 はじめに

高齢者や骨粗しょう症患者が大腿骨を骨折した際、人工股関節に置換する治療が行われる。人工股関節は強度に優れる一方、長期間の使用に伴って緩みが発生することが問題となっている。この問題に対し、人工骨表面にあらかじめ多孔質組織を付与しておくことで生体骨との骨癒合で強い固定力得られることが確認されているため[1]、アーク溶射や Ti ビーズ焼結といった方法を用いて多孔質加工することによって対処している[2]。しかしこれらの加工法はいずれも積層処理であるため剥離脱落の懸念がある上、専用の高価な設備が必要である。

Ti 合金は化学的安定性が高いことで知られるが、一方で食塩水中においては一定以上の電圧を印加することによって容易に電気分解される[3]。食塩水は酸・アルカリ系溶液に比べて取り扱いが非常に容易であり、食塩水中での電気分解による孔食で多孔質組織が得られれば、コスト・安全性の面で Ti 合金表面への多孔質作製法として非常に大きな価値がある。そこで、骨組織との結合性を考慮し、孔径 $500\mu\text{m}$ ・深さ $250\mu\text{m}$ の孔が分散する多孔質組織を得ることを目標として、電圧と通電時間が形成される多孔質組織に与える影響について検討した。

2 試料と実験装置

試料は、 $\phi 16\text{mm}$ の Ti-6Al-4V 合金棒材を長さ 20mm 切り出し、上面は導線を張り付けて熱収縮チューブで覆い、底面にはテフロンテープを張り、円柱側面を長さ 16mm 露出させた物を用いた(図 1)。水溶液には 20°C の 3.5wt%NaCl 水溶液を 1L 使用した。水槽として

1L ビーカーを用い、試料と比較して十分に表面積の大きい SUS 板をビーカー内壁に沿って一周配置して陰極とした。試料をビーカーの中心に配置して電気分解を行った(図 2)。そして、発生した多孔質組織をレーザー顕微鏡(オプテリクス C130:レーザーテック株式会社)を用いて観察し、孔径と深さの測定を行った。



図 1 実験に用いた試料

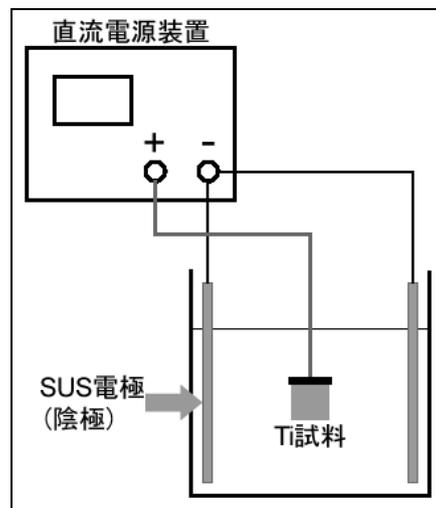


図 2 実験装置の概念図

*滋賀県工業技術総合センター 機械電子担当

3 実験結果と考察

3.1 溶出電圧

試料に 0~20V の範囲で 1V/min で昇圧・降圧を行い、測定された電流値を試料表面積で除した電流密度の変化をプロットして、Ti の溶出に必要な電圧条件を調べた(図 3)。Ti 合金は強固な酸化被膜を持つため、0 V から昇圧しても電圧が 7V に達するまでは電流が流れはじめず、溶出も起こらない。また、降圧時の結果から一旦電流が流れ始めると 3V まで電圧を下げても電流が流れ、溶出を続けるとわかった。

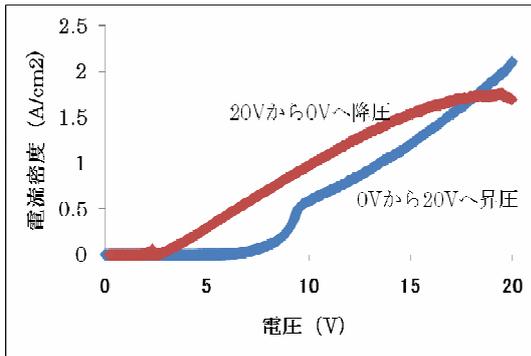


図 3 20°CNaCl3.5wt%における電圧と電流密度の関係

3.2 電圧の与える影響についての検討

電圧が多孔質組織に与える影響を調べるため、7V、10V、15V の電圧を 5 分間印加した 3 つの試料の組織(図 4, 5, 6)を比較した。その結果、電圧の上昇に伴い孔の数が増大していた。孔の深さを測定したところ、電圧の上昇は孔の深さに影響を及ぼさないとわかった(表 1)。電圧の上昇は電流を増大させ、単位時間あたりの Ti 合金の溶出量が增大している。このとき、溶出する表面積が増大しているが、孔一つあたりの大きさが大きくなっているのではなく、孔の数が増加することで単位時間あたりの溶出量が增大していると考えられる。

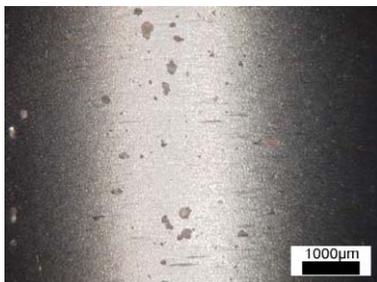


図 4 7V で 5 分間電気分解した組織

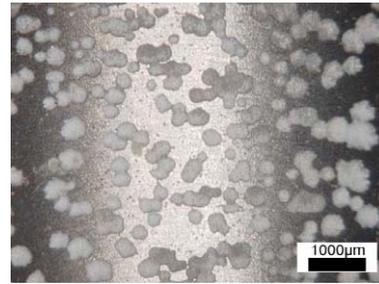


図 5 10V で 5 分間電気分解した組織

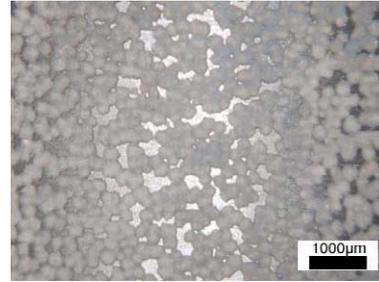


図 6 15V で 5 分間電気分解した組織

表 1 電圧と孔径・深さの関係

電圧 (V)	7	10	15
平均孔径 (µm)	0	359	261
平均深さ (µm)	0	118	114

3.3 通電時間が与える影響についての検討

通電時間が多孔質組織に与える影響を調べるため、10V の電圧を 5 分間、10 分間、17 分間かけた 3 つの試料の組織(図 7, 8, 9)を比較した。その結果、通電時間が長くなるにつれて孔径が大きくなっていることがわかった。孔の深さを測定したところ、孔の深さも深くなっていた(表 2)。なお、5 分間の組織から 10 分間の組織で孔径は 1.5 倍、深さは 1.3 倍になっているが、10 分間の組織から 17 分間の組織では孔径は 1.1 倍、深さは 1.4 倍になっている。このことから、溶出初期においては溶出面積を広げるために孔が広がる方向に優先的に孔食が進み、その後は深さ方向に優先的に孔食が進むと考えられる。

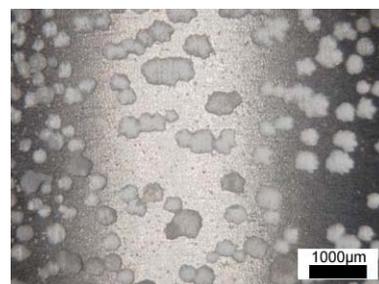


図 7 10V で 5 分間電気分解した組織

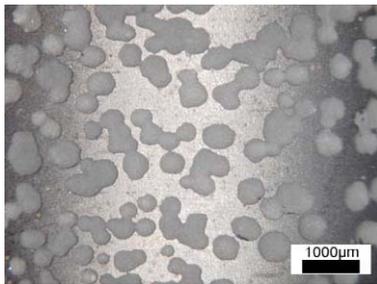


図8 10Vで10分間電気分解した組織

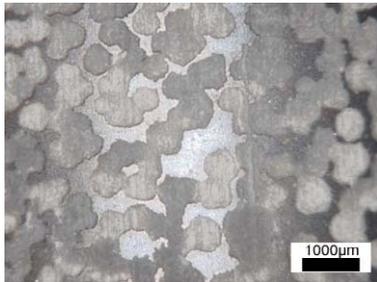


図9 10Vで17分間電気分解した組織

表2 時間と孔径・深さの関係

時間 (min)	5	10	17
平均孔径 (μm)	359	533	597
平均深さ (μm)	118	155	215

3.4 目標組織の作製

以上の結果をうけて、電圧と通電時間を調節し、孔径 $500\mu\text{m}$ ・深さ $250\mu\text{m}$ の孔が分散する多孔質組織の作製を試みた。最初に印加する電圧で孔の発生数とある程度の孔径を制御し、その電圧より低い電圧で徐々に溶出を進行させるという方針の元で電気分解を行った。結果、8Vで10分間電気分解を行った後に連続して6Vで20分間電気分解を行うことで、孔径 $535\mu\text{m}$ 深さ $219\mu\text{m}$ の多孔質組織を得ることができた(図10)。

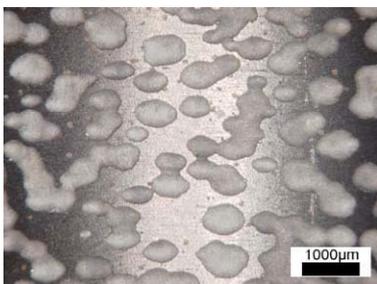


図10 8Vで10分間電気分解した後
6Vで20分間電気分解して得た多孔質組織

4 まとめ

本年度に行った実験結果をまとめると

- (1) Ti合金の溶出を開始するためには7Vを超える電圧が必要であるが、以後は3Vまで降圧しても溶出を続ける。
- (2) 電圧を上昇させると孔の発生数が増加する。
- (3) 一定電圧で通電を続けると、初期は孔径を広げるが、その後は深さ方向への孔食が優先的となる。ということがわかった。また、電圧と通電時間を調節することによって孔径 $535\mu\text{m}$ 深さ $219\mu\text{m}$ の多孔質組織を得ることができ、当初目標値であった深さ $250\mu\text{m}$ には届かなかったが、研究開始当初の孔径 $533\mu\text{m}$ 深さ $155\mu\text{m}$ の組織に比べ、深さを約1.4倍深めることができた。

5 今後の課題

目標としている孔径 $500\mu\text{m}$ ・深さ $250\mu\text{m}$ の多孔質組織を得るための電気分解条件をひきつづき検討するとともに、任意の多孔質組織を得るための電気分解の最適条件を確立する。また、今回は特に孔のサイズに注目していたが、孔の発生数と分散も重要な要素であるため、これらの制御についても検討を行う。

参考文献

- [1] 筏義人：バイオマテリアルの開発，シーエムシー（1989）
- [2] 埴隆夫，米山隆之：金属バイオマテリアル，コロナ社（2007）
- [3] 公開特許公報 特開 2001-170091

微量分析技術のための超高感度蛍光測定技術の開発（1）

—小型 FCS 測定装置を用いた蛍光 1 分子測定法のための基礎検討—

白井 伸明*
SHIRAI Nobuaki

岡田 俊樹*
OKADA Toshiki

川崎 雅生*
KAWASAKI Masao

要旨 微量に存在する食品中の機能性成分や環境中の有害成分を検出するには、これまでは HPLC などのクロマト分析機器を利用するか、ELISA のような抗体を用いた手法により一定の熟練と手間を要する測定を行っていた。いずれも検査結果が出るまでに半日から 2 日程度の作業を必要としていた。このような課題を解消し、簡便な操作により微量で超高感度な分析技術を開発することを最終目的として、まず本年度は蛍光相関分光（FCS）測定装置を用いて、1 滴の試料に含まれる低濃度の蛍光分子を超高感度に「1 分子検出」するための基礎検討を行った。レーザー光が照射された微小な空間を 1 分子の蛍光化合物が通過する際の発光シグナルを検出し、発光の頻度を計数することにより、10~20 μ l のサンプル中で 10^{-12} M の低濃度の蛍光分子を定量的に検出する技術を開発した。

1 はじめに

分析技術の向上により食品や環境、あるいは臨床検査などの分野では、これまでは簡単に測定ができなかった成分を測定し安全性の評価や医療診断に活用されるようになってきている。例えば、HPLC のようにクロマト分析法を利用して目的成分を分離して、検出では分離の前後で色素化合物を検出対象の成分にラベルし、吸光度や蛍光検出することで高感度化する方法には多くの成功例がある¹⁾。また、近年では質量分析装置が長足の進歩を遂げており超高感度での検出が可能な対象が増えている^{2), 3)}。さらに、高性能なクロマト分析機器では溶媒やカラムの安定化や測定後の洗浄操作などを自動化することが出来るようになってきている。

食品や環境、臨床検査の分野では、クロマト分析法以外の高感度微量分析技術として、ELISA 法が一般的であり、検査対象成分に対しての抗体があれば比較的簡単に ELISA 法の開発を行うことが出来る。例えば、生体内でも低濃度しか存在しないサイトカインの検出などライフサイエンス分野での基礎研究や食品分野での混入異物の特定、環境分野では環境ホルモンや界面活性剤の検出などの応用分野で多様に用いられている。ELISA 法は特定成分に対して抗体が特異的に結合する性質を利用し、最終的な検出には抗体に結合した酵素（多くはフォスファターゼ[ALP]かペルオキシダーゼ[HRP]）との反応で生じる着色化合物の吸光度を測定する。よって、検出対象成分-抗体-酵素の結合体の存在量がわずかでも酵素反応により増感反応を行って

いる。さらに、高感度化するために酵素反応で蛍光や化学発光を示す化合物となる基質が開発・販売されるようになり、応用技術も基礎研究などで広く利用されている。多くの改良高感度化法があるが、いずれも一般的に 96 穴プレートを使用するため 0.1~0.2mL の少量のサンプルで多検体を同時に測定できるが、ここでの課題は約 1 日から 2 日程度の操作時間が必要で、しかも自動処理装置を導入しない限りある程度の熟練を要する多くの手作業があり分析の精度に影響を与える。

また抗体を利用する別の手法としてイムノクロマト法も一般的であり、特に装置を必要としない簡易検査法として臨床現場などで実用化例が増えている。例えば、インフルエンザウイルスの治療薬を処方する前に鼻や喉からのぬぐい液にウイルスが存在することを調べる検査が行われている。しかし、感度が十分でないために低濃度のウイルスしか存在しない場合に、誤った陰性結果を示すため、高感度化が求められている。

この他にも微量成分の検出技術の高度化のニーズは多様であり、分光法、蛍光、pH、質量、屈折率、電気特性など光学・化学・物理的な様々な方法に着目した測定法が開発が行われており、測定対象の化合物、サンプル量、濃度、安定性などから、酵素法、光、電気など測定信号の変換や増幅方法の工夫を組み合わせることが重要となっている。最近では、ナノテク技術の急速な発展から微粒子や超微細加工、表面処理技術を利用した新しい技術の利用も積極的に行われており、理論的な限界が高く、高精度の検査・分析装置の実用化が期待されている。

ライフサイエンス系でも高感度分析技術が求められる場面は多いが、食品や環境の安全性管理、そして臨床検査などを行う現場では簡便な操作で微量のサン

* 滋賀県工業技術総合センター機能材料担当

ルから目的物質の測定が出来る方法のニーズが高い。我々は最終的には、抗原抗体反応や DNA の対合、酵素-基質の結合を利用して特定の生体成分を微量・高感度で簡便に蛍光検出するための分析技術の開発を目指している。その第一段階として、わずか1滴のサンプル中の蛍光質を「蛍光1分子検出」することにより一般的な蛍光光度計以上の感度で蛍光分子を定量検出することを目標とした試験研究を行った。

2 実験・操作

2.1 試料

実験に用いた蛍光化合物は、FITC-I (同仁化学研究所)、Alexa Fluor[®]488 succinimidyl ester (Molecular Probes 社、米国 CA)、ATTO488-NHS ester (ATTO-Tec 社、独国 Siegen) を使用し、緩衝液の調整には NaCl(ナカライテック(株),京都)、Na₂HPO₄、NaH₂PO₄、Triton X-100 (和光純薬工業(株),大阪)、Tween[®]20 (東京化成工業(株),東京)を使用した。

蛍光化合物は DMSO (dimethyl sulfoxide) あるいは EtOH (ethanol) の分光分析用を用いて 1 mg/ml に溶解した後、蒸留水か PBS(phosphate buffered saline, Sigma-Aldrich, Co., 米国 Mo) に添加して吸光度を測定し各蛍光物質のモル吸光計数から濃度決定した。さらに 10⁻⁷M 以下の低濃度に希釈する際には容器、分注器具、測定用チャンパー壁面などへの吸着を防ぐため Tween 20 などの界面活性剤を 0.01~0.05%添加し、低濃度蛍光化合物溶液として FCS 測定に供した。

2.2 蛍光相関分光 (FCS) 測定装置

本研究では、小型 FCS 測定装置 (FCS-101, 東洋紡績(株)) を使用し、その共焦点光学系と高感度な蛍光検出システムを利用して「蛍光1分子検出」の測定のための基礎条件検討を行った。まず、蛍光相関分光法 (FCS; Fluorescence correlation spectroscopy) 測定装置のシステムと原理を概説すると、図1のようにレーザー光が対物レンズを通して少量の溶液中に照射され、加えてダイクロイックミラーとカットオフフィルター、ピンホールから構成される共焦点光学系により極小さな空間 (図1A 共焦点領域) に存在する蛍光分子から発生するフォトンレベルの蛍光を光電子増倍管 (PMT) により増幅し高感度でなおかつ、高い時間分解能で連続的に測定するものである。通常 FCS 測定では、得られた時系列の蛍光強度の変化が自己相関関数によって解析され、微小な時間差でシグナルがどれだけ変化するかを相関性を求めるグラフを画く。その関数式から並進拡散時間 (DT) を求め、蛍光分子が共焦点領域を通過する平均時間、つまり分子の大きさを求めることが出来る^{4), 5), 6)}。共焦点領域に注目した観察では、溶液中で分子はブラウン運動により高速で動き

回り、微小時間で微小領域を観察した場合にのみ、この出入りを観察することができる。

溶液中の共焦点領域の大きさは、レーザー光源からの共焦点光学系に対応して円柱状になる。そのサイズは直径が 0.4 μm 程度、軸長が 2 μm 程度 (図1A)、したがって容積はサブフェムトリットルの大きさとなる。例えば、溶液に含まれる蛍光色素の濃度が 10 nM とすると、共焦点領域の測定体積を 0.1 フェムトリットルとすると平均 0.6 個となり⁷⁾、これより低濃度では分子1個がたまに通過する状況となる。

具体的な測定手順は、まず対物レンズの上に蒸留水を1滴置いた上に厚さ約 0.15mm のガラス基板あるいは、同等の底面にもつチャンパー (Lab-Tek II CC₂ 8 ウェルチェンバースライド Nunc 製) を設置し、測定対象の低濃度の蛍光化合物溶液を 10~30 μL 滴下したのちに 2 分間程度静置した後、3 秒あるいは 10 秒の FCS 測定を1回の測定として、同じサンプルで数回の連続測定を行った。

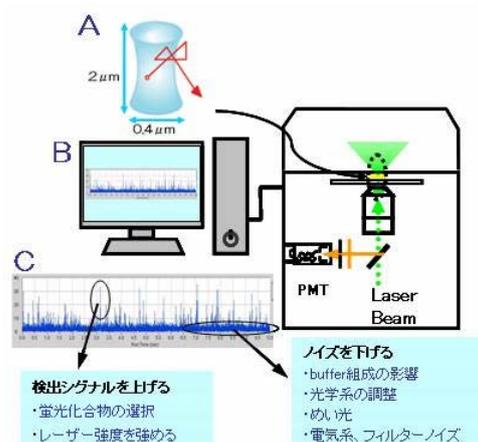


図1 蛍光相関分光 (FCS) 測定系の構成と高感度な蛍光分子の検出、測定のための基本的なポイント 固体レーザー光源、ダイクロイックミラー、対物レンズ、カットオフフィルター、ピンホールと PMT (光電増倍管) から構成される共焦点光学系 (B) により、対物レンズ近くのサンプル中の共焦点領域 (A) を通過する1分子の蛍光発光を超高感度に測定する。

2.3 蛍光検出結果の数値化

試料溶液中の共焦点領域を1分子の蛍光化合物が通過することを示すと考えられるピーク状シグナルは、2つの方法で数値化した。まず、FCS 測定装置を利用して低濃度の蛍光化合物溶液を測定した蛍光シグナルを1ミリ秒毎のカウント値として時系列に並べ図1Cのようなグラフとして、一定の閾値以上のピークの数を手計算で計数、あるいは表計算ソフトを利用してカウント値の合計を求めた。閾値の設定は、測定から得られるグラフでの平均値に安全係数を加えて設定した。グラフよりピークを判別、計数する作業は非常に煩雑で読み間違いも起こりうることから、ピーク計数を行うプログラムを作成した。

3 結果と考察

3.1 蛍光検出に適した化合物

蛍光化合物を 10^{-10}M 以下の極低濃度でも安定に検出するためには、量子効率が高く（蛍光発光が強く）、レーザー光源の強い励起光でも退色を起しにくい化合物を用いる必要がある。また、最終的に食品や環境、臨床検査、ライフサイエンス基礎研究などの分析技術として応用する為には、水溶液中で利用できることも重要な条件となる。現在、光学顕微鏡観察用の蛍光組織染色やフローサイトメトリー分析用の細胞ラベルなどのために多くの蛍光化合物が開発、販売されるようになってきている。本研究で使用する小型 FCS 測定装置のレーザー光源波長（473nm）に適した化合物の中から、水溶液と PBS 中での一定濃度の調製しやすさや、溶液中での安定性、蛍光強度・蛍光スペクトルを測定、比較した。その結果、FCS 測定装置が検出に利用できる蛍光強度（カットオフフィルターを通過する 500nm 以上の波長域）が最大であった Alexa Fluor[®]488 を利用することとした。選んだ Alexa 蛍光化合物の DMSO 溶液を $10^{-8}\text{M}\sim 10^{-13}\text{M}$ となるように蒸留水に希釈し、蛍光分光光度計（日立 F-7000）により蛍光測定を行った。一般的な 1 cm 角の石英セルを用いると 1ml のサンプル量で十分に測定が可能であり、溶液濃度と蛍光強度測定値から検量線を描き（図 2）、およそ 10^{-11}M までの定量的測定が可能であることが確認された。

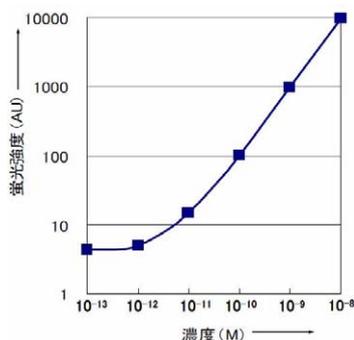


図2 蛍光化合物(Alexa488)溶液の蛍光光度計での蛍光測定。蒸留水による希釈溶液を調製し、蛍光光度計(F-7000, Hitachi)により蛍光測定を行った。標準的な1cm角の石英セルを用いて1mlのサンプル量で測定を行い、検量線を作成すると 10^{-11}M までは定量的な蛍光測定が可能である。

3.2 蛍光1分子検出の測定条件

実際の FCS 測定操作は、まず小型 FCS 測定装置の共焦点位置をガラス界面からサンプル溶液側におよそ 0.2mm の位置となるよう調整を行った。次に、 10^{-8}M の Alexa488 溶液を用いてピンホール位置の調整、レーザー光源からの照射量を ND フィルターにより最適な強度に減光し、検出器の感度などの確認を行った。測定に使用する 10^{-10}M 以下の蛍光化合物溶液は、蛍光光度計で蛍光強度および蛍光スペクトルを確認済みの 10^{-7}M 溶液からの希釈により調製し、希釈には吸着予防の為に界面活性剤を PBS 緩衝液に添加したものを使用した。サンプルは 10-30 μL を Lab-Tek II CC₂

8 ウェルチェンバースライド上に滴下、10 秒間の FCS 測定を 3 回連続して行った。通常の蛍光分光光度計での測定と異なり共焦点領域を出入りする蛍光分子のブラウン運動にあわせて測定値が μSec レベルの短時間に変化する様子を測定することになる。FCS 測定条件を最適化することでノイズを十分に低減させ、1 分子の蛍光化合物が共焦点領域を通過することを示す“ピーク状”のシグナルとノイズが混ざった測定結果を得た（図 3）。

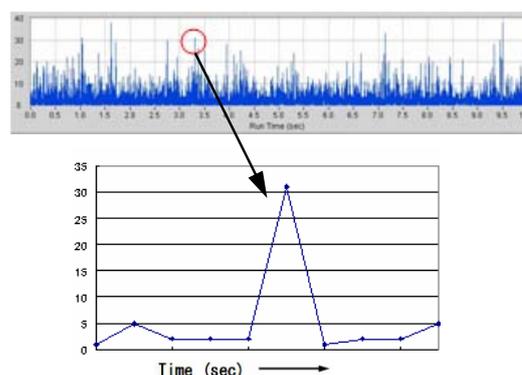


図3 小型 FCS 装置による Alexa488 溶液 10^{-10}M での「蛍光1分子検出」
小型 FCS 測定装置にフィルターとピンホールの光学系を調整した最適な測定条件では 1 分子の蛍光化合物が共焦点を通過することを示すピーク状のシグナルをバックグラウンドノイズと区別して検出できる。測定結果は検出器(PMT)で検出された1ミリ秒毎のカウント値を縦軸に時系列でグラフにしたもので、数値化にはピーク数の計数あるいは、カウント値の積算を行う。

ここで、ノイズの原因を調べると蛍光シグナルを高めるためにレーザー光を強くしていることが一つの原因であることが分かった。光化合物を含まない PBS に界面活性剤を添加しただけの溶液でも成分と試薬ロットにより蛍光化合物と同等の強いノイズシグナルを与える場合があった。その頻度は 1 秒間に 1~5 回程度となった。通常の自己相関解析を行う FCS 測定では 10^{-8}M 程度の蛍光物質濃度をサンプルとするため影響がないレベルであるが、本研究では 10^{-10}M 以下の極めて低濃度を対象とするため、以後、事前確認した溶媒、緩衝液のみを使用した。

3.3 ピークの検出と定量化

図 3 は、蛍光化合物濃度が 10^{-10}M で測定した場合であり、バックグラウンドでノイズ検出される一定時間毎のカウント数が約 2.4 counts/msec である。ここで閾値を 5 あるいは 10 counts/msec としてピーク状のシグナル本数をグラフから手作業で数える、あるいはプログラムで数値化した。ピーク部位を正確にノイズと判別するための数学的な処理法について報告⁸⁾があるが、本研究では処理速度が重要であり閾値を設定してピーク検出を行うシンプルなものとした。作成したプログラムは、FCS 装置の共焦点領域を観察して得られる蛍光強度が時系列に変化することを並べたデ

一タに対して閾値を任意に設定することが可能であり、観察空間を蛍光分子が通過することを示すピーク本数を短時間に自動計数することが出来る。このプログラムは Windows を OS とする汎用 PC 上で動作し 50Mb の大きなサイズの測定データを 10 秒以内で処理を出来る。

3.4 極低濃度蛍光溶液の測定による検量線

測定に用いた 10^{-10} M 以下の蛍光化合物溶液の濃度と FCS 装置で 10 秒間測定した蛍光時系列データからピーク数から検量線を作成した (図 4)。同じ測定データでも閾値の設定により検量線の直線性が異なる結果となった。これは、閾値を下げて検出ピーク数を増やすによる統計的な確かさを高めることは重要であるが、蛍光化合物を含まない緩衝液のみでも一定のノイズシグナルが計数されるまで閾値を下げた条件 (図 5 左 > 5 の場合) では、ノイズの統計的なバラつきが大きく、1 フェムトリットル以下の微小な空間を蛍光分子が通過する頻度が極めて少なくなるために“誤差”として現れる。図の例では、閾値を >10 とすると検量線の直線性が良好となることから、測定時間を 10 秒以上にすることで精度を得られることを示している。

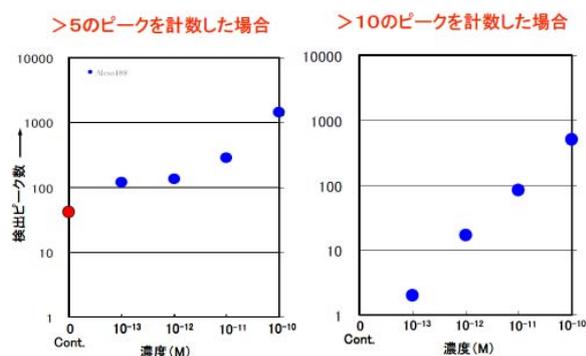


図 4 小型 FCS 装置を用いて極低濃度蛍光溶液を蛍光1分子検出法によって測定・定量化した検量線。各濃度で 10 秒間の測定を3回行い、ピーク数を合計して作成した検量線。左)ピークとする閾値を>5と低く設定した場合。右)閾値を>10と高く設定した場合の検量線

4 まとめ・今後

本研究では、小型 FCS (蛍光相関分光法) 測定装置を用いた超高感度、微量、迅速、簡便な「蛍光1分子検出」法に関する基礎的な検討を行った。本来 FCS 測定装置では、サンプル中の蛍光分子の有無や分子の拡散速度を調べることができるが、 10^{-8} M 程度の蛍光分子濃度を対象としている。一方、本研究では、装置の光学系の工夫と測定条件の最適化により測定された時系列データから微小な領域の蛍光分子の通過を示すピーク状のシグナル数を計数することでサンプル量がわずかに $10 \mu\text{L}$ でも 10^{-12} M~ 10^{-13} M までの極めて低濃度の蛍光物質を定量検出することができた。これは、一般的な蛍光光度計での測定に比べて必要サンプル量が

$1/100$ 程度で、 $1/100$ 低濃度である。サンプルに含まれた蛍光化合物は 10^{-17} mol と極めて微量であり、今後は、食品や環境分析での超高感度微量分析に応用するために、抗体や DNA などに蛍光物質をラベルした状態での蛍光検出とともに、抗原-抗体反応や DNA の対合を利用した特定成分の存在を評価するための応用技術を開発し、最終的な安全・安心な社会実現に役立つ微量分析技術の確立をめざす。

謝 辞

本研究は、平成 20 年度「JST シーズ発掘試験」による成果の一部です。研究の実施において、長浜バイオ大学長谷川慎先生、東洋紡績株式会社西矢博士には FCS 装置およびその解析技術情報の提供、FCS 測定による検査対象など応用分野の検討などについて共同研究者として大変お世話になりました。また、日本自転車振興会 (現:財団法人 JKA) の補助を受けて導入した分光蛍光光度計を本研究開発に活用しました。

参考文献

- 1) 高速液体クロマトグラフィーハンドブック改訂 2 版 日本分析化学会 関東支部編、丸善出版事業部 (2000)
- 2) 小川茂, GC/MS, LC/MS のための誘導体化: ぶんせき, 7, 337 (2008)
- 3) 宮野博, 新保和高: 細胞工学, 25, 1410 (2006).
- 4) Magde D, Elson EL, Webb WW. Fluorescence correlation spectroscopy. II. An experimental realization. *Biopolymers*. 1974, **13**(1):29-61.
- 5) Ehrenberg M, Rigler R. Fluorescence correlation spectroscopy applied to rotational diffusion of macromolecules. *Quarterly reviews of biophysics*, 1976, **9**(1):69-81.
- 6) Koppel DE, Axelrod D, Schlessinger J, Elson EL, Webb WW. Dynamics of fluorescence marker concentration as a probe of mobility. *Biophys J*. 1976, **16**(11):1315-29.
- 7) 坂田啓司, 藤井文彦, 田村守, 金城政孝. 蛍光相関分光法 (FCS) を用いた抗原抗体反応解析および検体検出. *BIO INDUSTRY*, 2004, **21**(4), 52-59
- 8) Kai Zhang and Haw Yang. Photon-by-photon determination of emission bursts from diffusing single chromophores, *J. Phys. Chem. B*. 2005, **109**, 21930-21937

滋賀の伝統発酵技術を活かした地域資源高度化開発

ー 県産発酵食品からの微生物資源の収集および保存ー

岡田 俊樹*
OKADA Toshiki

白井 伸明*
SHIRAI Nobuaki

那須 喜一*
NASU Yoshikazu

要旨 滋賀県の伝統発酵食品である鮎鮓（ふなずし）や鯖の熟鮓（なれずし）を入手して乳酸菌等を分離した。分離した乳酸菌は、*Lactobacillus* 属と *Pediococcus* 属に属し、*Lactobacillus* 属は多種類におよんだ。また分離した各種乳酸菌の機能性評価の一環で *Escherichia coli* 等に対する抗菌性について検討したところ、抗菌性を示すと考えられる菌株の取得ができた。

1 はじめに

消費者の食への安全、安心への高まりや健康志向から、食の本物志向、伝統志向へのニーズが高まっている。

当センターでは、このような社会情勢と地域産業の技術振興から滋賀の伝統発酵技術を活かした地域資源高度化開発研究を実施している。

滋賀の伝統発酵食品の一つ鮎鮓（ふなずし）は、主に琵琶湖固有のニゴロブナの内蔵を除去し、数ヶ月の塩漬後、炊いたご飯と一緒に半年から数年漬け込んだ乳酸菌を主体にした乳酸発酵漬物で、いわゆる熟鮓（なれずし）である。古くから各家庭で漬けられてきたり、水産加工場や食品製造企業等 40 件以上で現在も製造され、販売されている。

鮎鮓をよく摂取している人は、美味しいこと以外に、整腸作用や疲労回復、便秘解消など改善効果等の民間的伝承があるが、県の有望な地域資源でありながらこれまで研究実績があまり見あたらない。

一方、食品関連研究に目を向けると、日本人の食生活は、飽食、欧米的食生活による過剰の油脂の摂取等により肥満や糖尿病、血栓、各種疾病が増加傾向にあることより、日頃の食品摂取からの健康維持を期待した機能性の研究開発¹⁻⁴⁾が活発である。

そこで、本研究開発では、滋賀の発酵食品である鮎鮓等を中心に各製造場から発酵食品の収集およびそこから主に乳酸菌等の微生物資源の分離、収集を行った。

これらは、発酵食品や分離した微生物にどのような機能性があるのか検索するため食品の機能性評価試験に用いるため、今後、微生物を活用した新たな技術開発や製品開発へ繋がるものであり、伝統発酵技術とバイオ技術を融合して新しい産業を創出するための地域発の微生物資源となる。

2 実験方法

2.1 発酵食品からの微生物の分離

1) 供試発酵食品

鮎鮓（市販品）25 試料、鮎鮓（家庭製造）5 試料、鯖の熟鮓（市販品）2 試料、ハスの熟鮓（市販品）1 試料、鮎鮓製造に漬込んだ後の飯（市販品）2 試料の 35 試料を入手した。

2) 微生物の分離

①乳酸菌の分離^{5,6)}

各供試試料 5g を滅菌済み 0.9%食塩水 45ml と混合し攪拌後、10 倍毎の希釈系列を 10⁸まで作成して、MR S 培地および GYP 白亜培地に 0.1~0.2ml 添加した。培養は、35℃でコロニーが出現するまで行った。なお、乳酸菌と考えられるコロニーは、培地に一緒に混合した炭酸カルシウムのクリアゾーンの形成で判断した（以後、乳酸菌と仮定し記す）。

分離培地の MRS 培地は、Lactobacilli MRS (DIFCO) に魚肉エキス（和光純薬工業）を 0.2%添加して用いた。GYP 白亜培地は、蒸留水 1L あたり、グルコース 10g、酵母エキス 10g、ペプトン 5g、魚肉エキス 2g、CH₃COONa・3H₂O 2g、salts solution 5ml (MgSO₄・7H₂O 4g、MnSO₄・4H₂O 0.2g、FeSO₄・7H₂O 0.2g、NaCl 0.2g /100ml)、ツイン 80 solution 10ml (ツイン 80 5g /100ml) を用いた。

なお、各分離培地は、寒天 1.5%、CaCO₃ 0.4%、NaCl 1.0~2.0%、可溶性澱粉 1.0% を混合し、pH6.0 に調整した。また、必要に応じてシロヘキシッド[®]およびアジ化ナトリウムを 10ppm で添加した。

一方、分離培地に 10 倍希釈溶液を塗抹しても乳酸菌と考えられるコロニーが出現しなかった試料については、各液体培地で 30℃、3 日~5 日程度の集積培養を行い寒天培地に展開して分離取得した。

②乳酸菌以外の細菌類の分離

* 滋賀県工業技術総合センター 機能材料担当

蒸留水 1L あたり、テンプン 10g、グルコース 10g、酵母エキス 10g、ホリペプトン 5g、NaCl 15g、CaCO₃ 4g、寒天 15g で調整した寒天培地に①で調整した希釈系列の試料を塗抹し 25℃で培養して CaCO₃ のクリアゾーン以外の出現したコロニーを採取した。

③酵母菌類の分離

蒸留水 1L あたり、テンプン 10g、グルコース 10g、酵母エキス 10g、ホリペプトン 5g、NaCl 15g、寒天 15g、クロムフェニコール 25ppm、ストプトマイシン 25ppm で調整した寒天培地に①で調整した希釈系列の試料を塗抹し 25℃で培養して出現コロニーを採取した。

3) 微生物の純粋分離

2) で出現したコロニーは、各分離培地の液体培地および寒天培地で交互に植継ぎ、これをを 7~10 回程度繰り返して純化した。

2.2 分離乳酸菌の 16SrRNA の塩基配列

PCR による 16S rRNA の増幅は、供試菌のコロニーの一部を採取し、プライマー (10F:5' -GTTTGATCCTG GCTCA, 800R:TACCAGGTATCTAATCC-3') を用いて目的領域 (16S rRNA 遺伝子、増幅鎖長=約 800bp) を増幅した。PCR 後、PCR 産物の検出は、反応液をアガロースゲル電気泳動に供し、目的領域の増幅を確認した。

塩基配列の解析は、DNA オートシーケンサーにて塩基配列の読み取りを行い、10F プライマーで読み取り得られたデータを、データベース (MicroSeqID:ABI 社) と照合し、一致率 (%) の高い上位をリストアップした。

2.3 分離乳酸菌の抗菌性試験

1) 供試菌株

分離乳酸菌 178 株、細菌類および酵母菌類 51 株を用いた。抗菌試験の対象菌株は、A: *Escherichia coli* (NBRC3972)、B: *Staphylococcus aureus* (NBRC12732)、C: *Bacillus subtilis* (NBRC13719) を用いた。

2) 試験方法

供試した各分離微生物は、乳酸菌と考えられた菌株は MRS 培地で、細菌類、酵母菌類は YPD 培地 (酵母エキス 0.5%、ペプトン 0.5%、グルコース 1.0%) で培養を行い、抗菌対象の菌株は、YPD 培地 (酵母エキス 0.2%、ペプトン 0.1%、グルコース 0.5%) で、30℃で 20 時間振とう培養を行った。抗菌対象菌株培養後 10⁸ cells/ml order の溶液 0.2ml を YPD 寒天培地上に塗抹し、滅菌した 6mm の円形のペーパーディスクに先の各分離菌を培養した培地を 20 μl 染みこませ、塗抹培地上にのせた。なお、培養は、30℃で 24 時間行い、ペーパーディスクからの阻止円の距離をもって抗菌性を計測した。

3 結果と考察

3.1 発酵食品からの微生物の分離

鮎鮓や鯖の熟鮓等 35 試料を入手して乳酸菌等の分離を行い、結果を表 1 に示した。乳酸菌の分離においては、MRS 培地および GYP 白亜培地を用いたが、今回の分離では、これらの培地に食塩および魚肉エキスを添加することにより多くの種類の乳酸菌と考えられる菌株の取得が可能で、これらを添加しないと全くコロニーが出現しない試料もあった。しかし、10 試料においては、今回の培地を用いた希釈液による分離方法では生菌で含有する菌体は少ないのか、集積培養を行わないと乳酸菌の分離は困難だった。

試料中より乳酸菌と考えられる培地上に生育する菌数は、最も多かったもので、1.5×10⁸cfu/g で 10⁸ order cfu /g が 1 試料、10⁷ order cfu /g が 2 試料、10⁶ order cfu /g が 3 試料、10⁵~10² order cfu /g が 11 試料、10¹ order cfu /g 以下が 12 試料で、6 試料においては全く分離ができなかった。これらは、乳酸発酵が進み菌が死滅しているものと予想する。

乳酸菌の分離では、一試料から様相や生育速度が異なるコロニーを選出し純粋分離を行った。

その他、細菌類は酵母菌類と考えられる菌株数は表 1 のとおりで、乳酸菌と考えられる菌が優性にあることから、今回の分離方法では多くの出現はなかった。

3.2 分離乳酸菌の 16SrRNA の塩基配列からの簡易同定

鮎鮓 11 試料から分離した乳酸菌と考えられた菌株 11 菌株について 16SrRNA の塩基配列からデータベースで検索した。その結果、*Lactobacillus plantarum*、*Lactobacillus paracasei tolerans*、*Lactobacillus pentosus*、*Lactobacillus buchneri*、*Lactobacillus brevis*、*Pediococcus damnosus* 等がヒットし数種類にわたっていた。

3.3 分離乳酸菌の抗菌性試験

鮎鮓等発酵食品から分離した乳酸菌 178 株、細菌類および酵母菌類 51 株を用いて抗菌性試験を行った。結果を表 2 に示した。細菌類、酵母菌類 45 株は、試験対象菌株 3 種類において 45 菌株とも阻止円は見られなかった。乳酸菌では、*Escherichia coli* (NBRC3972) に対しては、41.4%、*Staphylococcus aureus* (NBRC12732) に対しては、46.4%、*Bacillus subtilis* (NBRC13719) に対しては、28.4%で阻止円形成が認められ菌株によって抗菌力に違いが見られた。その後 2 次スクリーニング、3 次スクリーニングを実施して、*Escherichia coli* (NBRC3972) に対する抗菌力の強い 9 株、*Staphylococcus aureus* (NBRC12732) に対する抗菌力の強い 5 株、*Bacillus subtilis* (NBRC13719) に対する抗菌力の強い 5 株を選出株とした。選出株の分離源は 9 種類の鮎鮓等からであり、こ

表1 乳酸菌等の分離結果

整理番号	分離源	乳酸菌数 (cfu/g)	乳酸菌	細菌類	酵母菌類	整理番号	分離源	乳酸菌数 (cfu/g)	乳酸菌	細菌類	酵母菌類
N-1	鮪(市販品)	—	0	1	2	N-19	鮪漬込後の飯	1.0×10^5	10	1	
N-2	鮪(市販品)	3.0×10^7	9	2	4	N-20	鮪(市販品)	1.5×10^3	10	2	
N-3	鮪(市販品)	4.0×10^4	5	10		N-21	鮪(家庭漬)	$<1.0 \times 10^1$	2*		
N-4	鯖(市販品)	1.5×10^6	19	4		N-22	鮪(市販品)	—	0		
N-5	鯖(市販品)	1.5×10^8	30	3		N-23	鮪(家庭漬)	—	0		
N-6	鮪(市販品)	$<1.0 \times 10^1$	2	4		N-24	鮪(家庭漬)	—	2*		
N-7	ハズ(市販品)	2.4×10^6	5			N-25	鮪(家庭漬)	2.6×10^4	2		
N-8	鮪(市販品)	—	0	1		N-26	鮪(市販品)	3.8×10^3	5		
N-9	鮪(市販品)	6.0×10^6	13	5		N-27	鮪(市販品)	4.8×10^3	2	1	
N-10	鮪(市販品)	5.0×10^3	7	4		N-28	鮪漬込後の飯	1.5×10^3	3	1	
N-11	鮪(市販品)	8.0×10^7	28			N-29	鮪(市販品)	—	0	1	
N-12	鮪(市販品)	—	3*	2		N-30	鮪(市販品)	2.0×10^4	4		
N-13	鮪(市販品)	—	0			N-31	鮪(市販品)	2.0×10^3	6		
N-14	鮪(市販品)	$<1.0 \times 10^1$	1			N-32	鮪(市販品)	—	5*		
N-15	鮪(市販品)	1.5×10^3	7			N-33	鮪(市販品)	—	2*		
N-16	鮪(市販品)	$<1.0 \times 10^1$	10*	1		N-34	鮪(市販品)	—	1*		
N-17	鮪(家庭漬)	$<1.0 \times 10^1$	8*			N-35	鮪(市販品)	—	1*	2	
N-18	鮪(市販品)	$<1.0 \times 10^1$	8*						210	45	6

*:集積培養から分離

表2 分離乳酸菌等の抗菌性試験結果

阻止円 (mm)	<i>Escherichia coli</i> (NBRC3972)		<i>Staphylococcus aureus</i> (NBRC12732)		<i>Bacillus subtilis</i> (NBRC13719)	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
0	136	58.6	124	53.4	166	71.6
~0.5	23	9.9	22	9.5	33	14.2
~1.0	12	5.2	10	4.3	12	5.2
~2.0	47	20.3	33	14.2	18	7.8
~3.0	14	6.0	27	11.6	3	1.3
~4.0			16	6.9		
計	232	100	232	100	232	100
通過株	17	7.3	15	6.5	13	5.6

れらは今後抗菌の成分およびスペクトル等について検討する予定である。

4 まとめ

県産伝統発酵食品の鮪や鯖の熟鮪等 35 試料を入手して乳酸菌等の分離を行った。

乳酸菌の分離では、通常の乳酸菌培養用培地に食塩および魚肉エキスを添加することで分離が容易になった。

分離した乳酸菌は、*Lactobacillus* 属と *Pediococcus* 属に属し、*Lactobacillus* 属は多種類におよんだ。

分離した各種乳酸菌の機能性評価の一環で *Escherichia coli*、*Staphylococcus aureus*、*Bacillus subtilis* に対する抗菌性について検討したところ、抗菌性を示す菌株の取得ができた。

参考文献

- 1) 篠原和毅、鈴木建夫、上野川修一編著：食品機能研究法，株式会社光琳(2000)
- 2) 荒川綜一監修：機能性食品の研究，学会出版センター(1996)
- 3) 津志田藤二郎、梅垣敬三、井上浩一、村上明編集：機能性食品の安全性ガイドブック，株式会社サイエンスフォーラム(2007)
- 4) 国立健康・栄養研究所編：特定保健用食品データブック，南山堂(2008)
- 5) 小崎道雄監修：乳酸菌実験マニュアル，朝倉書店(1992)
- 6) 乳酸菌研究集談会編：乳酸菌の科学と技術，学会出版センター(1996)

マイクロ波を用いたポリ乳酸の合成

平尾 浩一 1*
HIRAO Koichi

増谷 一成 2*
MASUTANI Kazunari

小原 仁実 2*
OHARA Hitomi

要旨 ポリ乳酸の無触媒、直接重縮合をマイクロ波照射下で行った。その結果、通常加熱に比べてマイクロ波照射により反応が速く進み、到達するポリ乳酸の分子量も高いことが分かった。しかし、マイクロ波照射下では、ポリマー中の乳酸ユニットのラセミ化が通常加熱に比べて高い割合で起こっていることが分かった。また、通常の加熱に比べてマイクロ波照射下では、反応系中のラクチドの存在割合が高く、ラクチドのラセミ化も高い割合で起こっていることが分かった。

1 はじめに

地球温暖化と資源枯渇の問題が大きく取り上げられるようになった。地球温暖化は、天然資源の燃焼などにより生じる二酸化炭素が大気中に増えることにより、太陽光による熱が地表近くから大気圏外へ放出されにくくなるために起こる。地球温暖化は、海面上昇、気候変化による農業、漁業の変化など様々な問題が起こっている。また、資源枯渇については、石油、天然ガス、石炭などの天然資源は有限であり、それぞれ 41.6 年、60.3 年、133 年相当の埋蔵量が確認されているのみである¹⁾。推計の精度はともかく、現状のまま推移すれば資源が枯渇することは確実である。何れの問題も最終的に解決されなければ現在の文明を維持することも不可能になる。将来の世代においても、人類が発展し続けるためにはこれらの地球規模の問題を解決する必要がある。

天然資源のうち、石油や天然ガスは主にエネルギーと化学工業に用いられている。エネルギーとしては、まだ極一部であるが、風力、地熱、水力、バイオマスなど多様な方法で温暖化ガスの排出のない再生可能な新エネルギーへの代替が行われている。一方、化学工業用途としても石油、天然ガスの利用削減と二酸化炭素などの温暖化ガス排出抑制のために、植物由来材料の利用がなされるようになった。その代表的なプラスチックがポリ乳酸である。

ポリ乳酸は植物から取り出した糖の発酵により得られる乳酸から合成される。合成方法には、大きく分けて乳酸を直接重縮合する方法と乳酸の二量体であるラクチドを経て重合する方法があり、工業的にはラクチド経由で合成する方法がとられている。ラクチドを経由する方法では、乳酸の脱水重縮合による乳酸のオリ

ゴマー化、解重合によるラクチド合成、L,L-ラクチドの精製、ラクチドの開環重合によるポリ乳酸の合成、という多段階の工程を経て行われる。ポリ乳酸の製造 1 トン当たりの二酸化炭素排出量は、既存のプラスチックの中では最低レベルの 1,820kg/ton であるが、石油由来のポリプロピレンも二酸化炭素の排出量は 1,891 kg/ton である²⁾。もちろん、廃棄時に排出される二酸化炭素も考慮すればポリプロピレンが 5,091kg/ton に対してポリ乳酸が 3,650 kg/ton とポリ乳酸の方が二酸化炭素の排出量が少ないもののその差は決して大きいとは言えない。ポリ乳酸は製造工程が他段階であり、製造時のエネルギーが大きいことが二酸化炭素の排出につながっている。そのため、製造工程におけるエネルギーの削減、すなわち二酸化炭素搬出量の削減が PLLA をより環境に適した材料とするために求められている。

ポリ乳酸の製造として工程が簡素な直接重合法では、エネルギーの削減が期待できる。これまで、ポリ乳酸を直接重縮合する方法として、固相重合を利用した方法が Moon らにより報告されている³⁾。彼らの報告では、ラクチド法と同等の高分子量のポリ乳酸の合成に成功しているが、ラクチド法に比べて多量の触媒を用いることからポリマー中に触媒が多く残存している。ポリ乳酸中に残存する触媒は、成形時にポリマーの分解を引き起こす可能性があり、望ましくない。そのため、ポリマーの精製が必要になると考えられる。

近年、化学反応をマイクロ波により行うとした発表が多く見られるようになった。通常の加熱条件では、ヒーターなどによる熱移動により反応物を加熱するが、ヒーターにより反応物を加熱するためには、反応釜自体を加熱する必要があり多くのエネルギーを要する。一方、マイクロ波では、反応釜は加熱する必要がなく、内部の反応物を直接加熱できる。さらに、マイクロ波加熱では、化学反応を格段に速く進める例が多数報告されており、また、通常の加熱では触媒なしで

1* 滋賀県工業技術総合センター 機能材料担当

2* 京都工芸繊維大学

は反応が進まなかった系においてもマイクロ波照射により反応が進むことが報告されている⁴⁾。

これまでも、マイクロ波を用いてポリ乳酸の合成を試みた例はいくつか報告されているが、従来の方法と同様に多量の触媒を用いたものや⁵⁾、D,L-乳酸を用いた報告しかない⁶⁾。ポリ乳酸の機械的物性には、乳酸ユニットの光学純度が大きく影響し、高い純度が求められる。そのため、D,L-乳酸を用いた場合実用可能なポリ乳酸は得られない。

本研究では、L-乳酸の無触媒直接重合についてマイクロ波照射により行った。その結果、マイクロ波を用いることにより、通常の加熱方法に比べて高分子量のポリ乳酸が得られることが分かった。また、反応系中の状態やラセミ化の影響についても観測し、マイクロ波による反応の特性について調べたので報告する。

2 実験

2.1 試料

乳酸水溶液をマイクロ波により加熱すると、突沸のため通常の加熱と比較が困難である。そのため、乳酸を通常加熱によりオリゴマーとしてから通常加熱とマイクロ波加熱の比較を行った。90%乳酸(Purac Japan)を通常の方法によりオリゴマー(OLLA; Mw=1480)とした³⁾。

2.2 合成

ガラスチューブ(10 mm o. d.)にOLLAを5.0 g入れ、上部を真空ポンプに接続した。Discover[®] microwave synthesis system (CEM Co.)を用いて2.45 GHzのマイクロ波をサンプルに照射した。重合中は装置付属のマグネチックスターラーを用い攪拌子によりサンプルを攪拌した。また、オーバーヒートを防ぐため、装置付属の導入口から圧縮空気を供給した。温度は付属の赤外温度センサーにより観測し、マイクロ波の出力により制御した。反応終了後、サンプルを10 mlのクロロホルムに溶解し、100 mlのメタノールに注ぎ沈澱させ、濾過、洗浄の後、室温、減圧下で2日間乾燥を行った。

比較のため、通常加熱としてオイルバスによる加熱により同様の実験を行った。

2.3 測定

2.3.1 分子量測定

ポリ乳酸の分子量は、東ソー製 HLC-8220GPC により行った。カラムは、TSKgelSuperHZ2000 (排除限界分子量: 1×10^4)、TSKgelSuperHZ4000 (排除限界分子量: 4×10^5)、ガードカラムを直列に接続して用いた。カラム温度、溶離液、流速はそれぞれ、40 °C、CHCl₃、0.35 ml/minとした。標準のポリスチレンを基準として分子量の校正を行った。

2.3.2. 乳酸ユニットの光学純度測定

ポリ乳酸中の乳酸ユニットのD体の割合は、ポリ乳酸を加水分解して得られた乳酸のD体の割合から求めた。サンプルの加水分解は2 N NaOHにより、室温で12時間行ったのち、1 N H₂SO₄により中和した。乳酸のD体の割合は、254 nmのUV検出器を備えたHPLC(LC-20A, Shimadzu Corp.)に、光学分割カラムMCI gel CRS10W (Mitsubishi Chemical Corp.)を用いて測定した。カラム温度、溶離液、流速は、それぞれ35 °C、1 mM CuSO₄、0.5 ml/minとした。

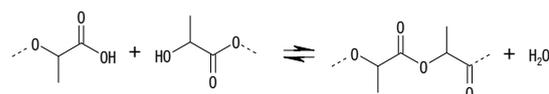
2.3.3. NMR 測定

反応混合物中のラクチド、及び、メソラクチドを¹H-NMRスペクトルのメチンピーク、及び、メチンプロトンをデカップルした¹H-NMR測定のメチル基のピークにより観測した(ARX-500, Bruker Co.)。それぞれのケミカルシフトは以下の通りである。 $\delta = 5.14$ - 5.25 (chain middle methine)、 $\delta = 5.01$ - 5.10 (lactide methine)、 $\delta = 4.33$ - 4.39 (chain terminal methine)、 $\delta = 1.72$ (meso-lactide)、 $\delta = 1.65$ (L,L-/D,D-lactide)

3 結果と考察

Figure 1 に25 mmHg、6時間、OLLAを反応させたときの、反応温度による分子量の変化を示した。100 °Cから180 °Cの範囲において、マイクロ波照射下、通常加熱ともに、温度が上がるとともに分子量の増加が見られた。また、すべての温度範囲において、通常加熱に比べてマイクロ波照射を行った方が高分子量のポリマーが得られた。

水はマイクロ波による誘電損失が大きく加熱され



Scheme 1 Polycondensation of OLLA

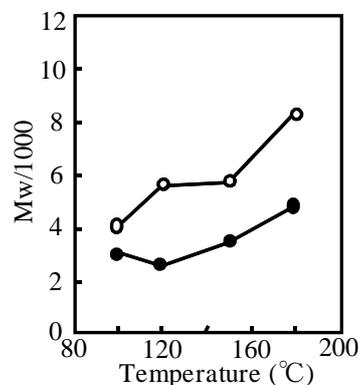


Fig.1 The reaction temperature dependence of molecular weight of PLLA polymerized under microwave irradiation (open circle) and under conventional heating (closed circle).

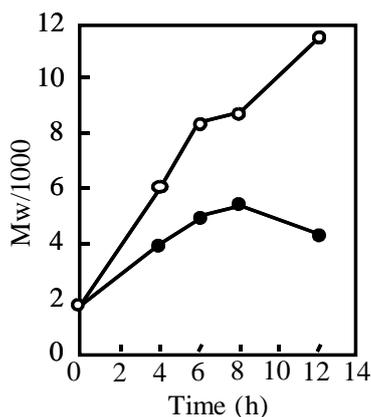


Fig.2 The reaction time dependence of molecular weight of PLLA polymerized under microwave irradiation (open circle) and under conventional heating (closed circle).

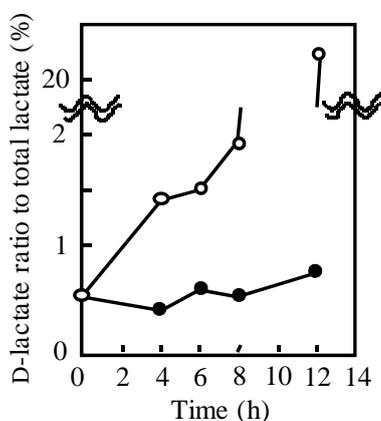


Fig.3 The reaction time dependence of D-lactate ratio to total lactate in the PLLA polymerized under microwave irradiation (open circle) and under conventional heating (closed circle)

やすいため、縮合により生じた水はマイクロ波照射により系から容易に除去できる。水が効率よく除去されればScheme 1の平衡が右へと移動するため、縮合が効率よく行われたと考えられる。

また、Figure 2に180 °C、25 mmHgでOLLAを反応させたときの、反応時間による分子量の変化を示した。通常の加熱に比べてマイクロ波照射により重合が速く進み、また、到達する分子量もマイクロ波照射下の方が高いことが分かった。しかし、マイクロ波照射下で12時間反応させたサンプルは、軟質であり変色が見られた。

Figure 3に乳酸ユニットの光学純度の時間変化を示した。マイクロ波照射下では、照射時間の経過とともに著しく乳酸ユニットのラセミ化が起こっていることが分かった。これより、ポリ乳酸の分子量は高くなっているものの機械的物性はラセミ化により低下することが分かった。

次に反応系中の状態を調べるために、180 °C、25

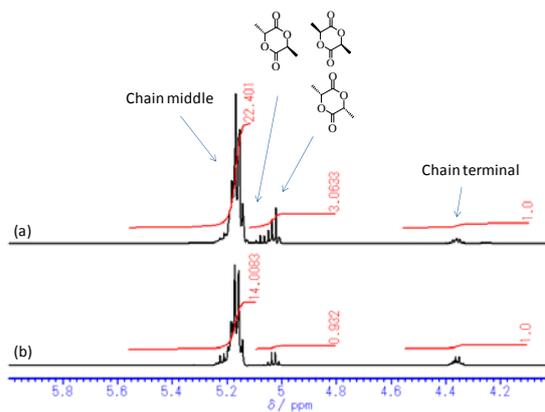


Fig.4 ¹H-NMR spectra of reaction mixtures; (a) under microwave irradiation and (b) conventional heating.

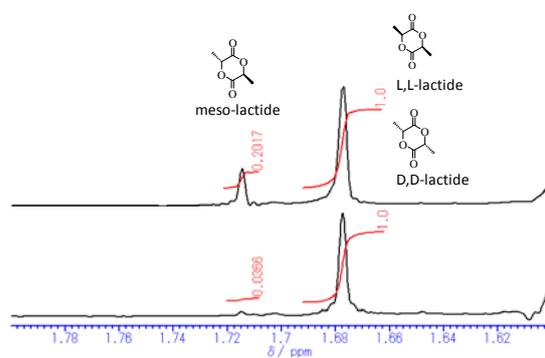


Fig.5 Methine proton decoupled ¹H-NMR spectra of reaction mixtures; (a) under microwave irradiation and (b) conventional heating.

mmHgでマイクロ波照射下及び通常加熱により6時間反応させたサンプルについて、¹H-NMR測定を行った。Figure 4にメチン基の¹H-NMRスペクトルを示した。また、Figure 5にメチン基のプロトンをデカップルした¹H-NMRスペクトルのラクチドのメチル基のピークを示した。Figure 4から通常加熱に比べてマイクロ波照射によりラクチドが多く発生することが分かった。また、Figure 5より、通常加熱に比べてマイクロ波照射下では、ラクチドのメソ体の比率が高くポリマー成分だけでなくラクチドもラセミ化の影響を大きく受けていることが分かった。ラクチドのメソ体の割合はポリマー中の乳酸ユニットのD体の割合に比べてはるかに高いことから、ラセミ化がラクチドで起こり、ラセミ化したラクチドが重合することによりポリマーの乳酸ユニットのラセミ化が起こっていると推測された。

4 まとめ

- マイクロ波照射を行うことにより、通常加熱に比べて高分子量のポリ乳酸を得ることができた。
- 通常加熱に比べてマイクロ波照射によりポリ乳酸を合成することにより、乳酸ユニットのラセミ化が進んだ。

- ・ 通常加熱に比べてマイクロ波照射下では、反応混合物中にラクチドが多く存在し、また、ラクチドのラセミ化が進んでいることが分かった。

なお、本報告はJournal of Chemical Engineering of Japanにアクセプトされた論文の一部です。

参考文献

- 1) BP Statical Review of World Energy June 2008
- 2) Mochizuki, M., S. Murase, N. Matsunaga; “Poly(lactic acid) Fiber-Environmentally friendly new generation fiber made from plant,” *SEN’ I GAKKAISHI* **62(11)**, 323-329(2006).
- 3) Moon, S. -I., C. -W. Lee, I. Taniguchi, M. Miyamoto and Y. Kimura; “Melt Polycondensation of L-Lactic Acid with Sn(II) catalysts Activated by Various Proton Acids: A Direct Manufacturing Route to High Molecular Weight Poly(L-lactic acid),” *J. Appl. Poly. Sci.*, **A38**, 1673-1679 (2000)
- 4) Nüchter, M., B. Ondruschka, W. Bonrath and A. Gum; “Microwave assisted synthesis - a critical technology overview,” *Green Chem.*, **6**, 128-141 (2004)
- 5) Nagahata, R., D. Sano, H. Suzuki and K. Takeuchi; “Microwave-Assisted Single-Step Synthesis of Poly(lactic acid) by Direct Polycondensation of Lactic Acid,” *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 437-442 (2007)
- 6) Kéki, S., I. Bodnár, J. Borda, G. Deák and M. Zsuga; “Fast Microwave-Mediated Bulk Polycondensation of D,L-Lactic Acid,” *Macromol. Rapid Commun.*, **22(13)**, 1063-1065 (2001)

熱電変換材料の高性能化に関する研究（第2報）

安達 智彦*
ADACHI Tomohiko

佐々木 宗生*
SASAKI Muneo

要旨 アルミニウムをドーピングした酸化亜鉛（アルミドーピング酸化亜鉛）は熱電材料として優れた特性を持つ材料として知られている。これまでの研究で、放電プラズマ焼結法により作製したアルミドーピング酸化亜鉛は常圧焼結法で作製した場合と比べて、多孔質すなわち低熱伝導率でありながら高導電率であるという特長を持つことが分かっている。本研究では、放電プラズマ焼結法の各種焼結パラメータ（アルミナ添加量、焼結温度、保持時間）を変えたときのアルミドーピング酸化亜鉛焼結体の特性について、主として密度と導電率の両面から評価を行った。その結果、2~3wt%程度のアルミナ添加量、1~5分程度の保持時間で焼結した場合に、優れた導電性を持つ焼結体を得られることが分かった。

1 はじめに

アルミニウムをドーピングした酸化亜鉛（AZO : Aluminum-doped Zinc Oxide）は、比較的高温域で使用できる n 型熱電変換材料として知られている。^{1,2)} AZO は高導電率と高ゼーバック係数を持ち熱電変換材料として理想的であるものの、高熱伝導率であることが熱電変換材料としてのポテンシャルを低下させる原因となっている。仮に AZO の熱伝導率のみを低減できれば熱電性能を飛躍的に向上できる（熱伝導率のみを半減すると熱電性能は 2 倍）ため、AZO 焼結体の熱伝導率を低減することは非常に重要である。しかし実際は、熱伝導率の低減と引き換えに長所の高い導電率が低下するなど、AZO の熱伝導率のみを低減することは容易ではない。そのため AZO では高導電率と低熱伝導率を両立することが、重要な研究課題となっている。

本研究ではこれまで、常圧焼結（PLS : Pressureless Sintering）法、放電プラズマ焼結³⁾（SPS : Spark Plasma Sintering）法、マイクロ波焼結⁴⁾（MWS : Microwave Sintering）法の各焼結方法で AZO 焼結体を作製し、焼結挙動や密度、導電率等の評価を行ってきた。^{5~7)} その結果 SPS 法で作製した AZO 焼結体（SPS-AZO 焼結体）では、高い気孔率（=低密度=低熱伝導率）でありながら高導電率を有することを明らかにした。⁶⁾ なお PLS 法で作製した AZO 焼結体（PLS-AZO 焼結体）では、わずかな気孔率の増加によって導電率は急激に低下することが分かった。⁶⁾ しかしこれまでの SPS 法の研究では、多数ある SPS 法の焼結パラメータのどれが特性に影響するのか、明確ではなかった。そこで本報では、数ある SPS 法の焼結パラメータのなかから特に重要と思われる「 γ -Al₂O₃ 添加量」、「焼結温度」、「焼結時間」の

各パラメータについて、SPS-AZO 焼結体の導電率と気孔率への影響を評価し、熱電変換材料として有望な「多孔質（=低熱伝導率）と高導電率が両立」する AZO 焼結体の作製条件について検討した。

2 実験方法

2.1 原料粉末の作製

出発原料として、あらかじめ約 100℃で十分に乾燥させた ZnO 粉末（ハクスイテック㈱）および γ -Al₂O₃ 粉末（旭化成㈱）を用いた。各粉末を γ -Al₂O₃ が全粉末重量に対して 1、2、3、5wt%（Zn_{1-x}Al_xO 表記でそれぞれ約 x=0.015, 0.03, 0.045, 0.075）になるように秤量した後に、エタノール中で湿式ボールミル混合を行った。得られたスラリーをエバポレーターにより乾燥した後、乳鉢で粉砕し、穴径 100 μ m のふるいを通した粉末のみを原料粉末とした。

2.2 SPS 焼結体の作製

SPS-AZO 焼結体の作製には穴径 ϕ 20mm のカーボンダイスを使用した。2.1 で作製した原料粉末をダイスに充填する際には、原料粉末とダイスやパンチ棒が直接接触して焼結中に融着しないように、ダイスと原料粉末の間にグラファイトシートを挟み込んだ。このダイスを SPS 装置（Dr. Sinter® Model SPS-1030 : 住友石炭鉱業㈱）にセットし、表 1 に示す焼結パラメータで焼結を行った。なお測温はカーボンダイス表面の光温度計の測温値を用いた。

表 1 : 本研究での SPS 法の焼結パラメータ

γ -Al ₂ O ₃ 添加量	1, 2, 3, 5wt%
焼結温度	800~1150℃
焼結時間	1, 5, 20min
昇温速度	50℃/min
加圧力	30MPa
雰囲気ガス	Ar

* 滋賀県工業技術総合センター機能材料担当

2.3 SPS 焼結体の評価

作製した AZO 焼結体の嵩密度は、焼結体表面をサンドペーパー等で研削・研磨した後、アルキメデス法により求めた。なお相対密度 (%) は嵩密度を理論密度で除した後に 100 を乗じて、100 分率 (%) として算出した。気孔率 (%) は 100 から相対密度 (%) を減じて算出し、単位体積あたりに何%の気孔 (空気) が存在しているかを示し、値が高いほど多孔質であることを示している。AZO 焼結体の理論密度は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量と分散もしくは固溶状態によって変化するので、添加した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が全てスピネル (ZnAl_2O_4) の形成に消費されると仮定して、 ZnO (理論密度 $5.7\text{g}/\text{cm}^3$) と ZnAl_2O_4 (理論密度 $4.6\text{g}/\text{cm}^3$) の比率から算出した。本研究では、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量が 1、2、3、5wt% の AZO 焼結体の理論密度を、5.68、5.65、5.63、5.58 g/cm^3 と見積もった。導電率は、焼結体表面をサンドペーパー等で研削・研磨した後、四端針法により測定した。

表 2 および 3 に SPS-AZO 焼結体および PLS-AZO 焼結体 (PLS-AZO 焼結体の作製方法は前報⁵⁾ を参照) の作製条件とサンプル名を示す。

表 2 : SPS-AZO 焼結体の作製条件とサンプル名

焼結方法	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量	焼結時間 (サンプル名)	焼結温度
SPS	1wt% (S1)	5min (S1-5)	800~1150°C
	2wt% (S2)	1min (S2-1)	
		5min (S2-5)	
		20min (S2-20)	
	3wt% (S3)	5min (S3-5)	
5wt% (S5)	5min (S5-5)		

表 3 : PLS-AZO 焼結体の作製条件とサンプル名

焼結方法	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量	焼結時間 (サンプル名)	焼結温度
PLS	1wt% (P1)	2hr (P1-2)	1000~1400°C
		12hr (P1-12)	
		24hr (P1-24)	
	2wt% (P2)	2hr (P2-2)	
		12hr (P2-12)	
		24hr (P2-24)	
	3wt% (P3)	2hr (P3-2)	
		12hr (P3-12)	
		24hr (P3-24)	
	5wt% (P5)	2hr (P5-2)	
		12hr (P5-12)	
		24hr (P5-24)	

3 結果と考察

3.1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量の影響

SPS 法、PLS 法ともに、焼結温度を高温にすると相対密度が高い (低気孔率) 焼結体 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量が 1 および 2wt% の場合については前報⁵⁾ を参照) が得られた。

SPS-AZO 焼結体 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量 1~5wt%、焼結温度 800~1100°C、焼結時間 5min) の気孔率 (x 軸) と導電率 (y 軸) の関係を図 1 に示す。あわせて PLS-AZO 焼結体 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量 1~5wt%、焼結温度 800~1100°C、焼結時間 5min) の気孔率 (x 軸) と導電率 (y 軸) のプロットを図 2 に示す。なお図中の同じプロットマーク (○、× など) で比較した場合、気孔率が低いものほど高温で焼結したものである。

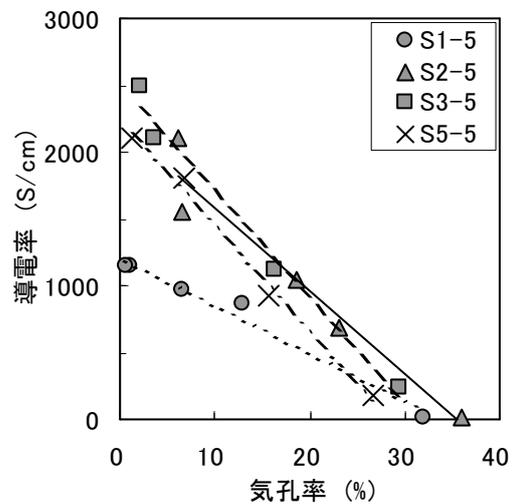


図 1 : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量を変えて作製した SPS-AZO 焼結体の気孔率 (x 軸) と導電率 (y 軸)

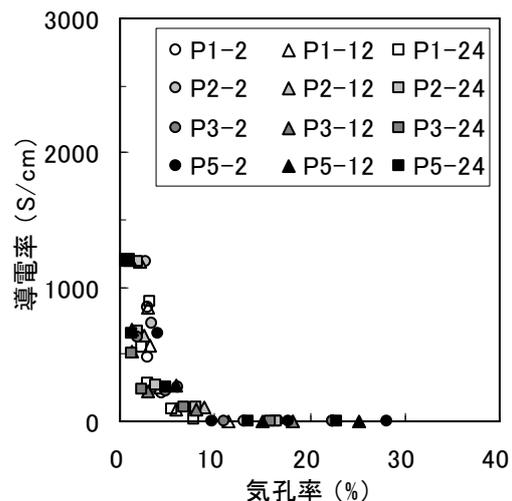


図 2 : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量を変えて作製した PLS-AZO 焼結体の気孔率 (x 軸) と導電率 (y 軸)

これまでの研究⁶⁾ で、気孔率と熱伝導率の相関関係が得られており、PLS 法、SPS 法のいずれの作製方

法でも、気孔率 10%で熱伝導率は約 25%減少し、気孔率 20%では熱伝導率は約 50%減少することが分かっている。このことは気孔率を測定することによって AZO 焼結体のおよその熱伝導率を見積もることが可能であることを示している。

図 2 に示すように PLS-AZO 焼結体では、PLS 法の作製条件に関係なく、気孔率が 0%付近の緻密な焼結体では導電率は 1200S/cm 程度と高い導電率を示すのに対して、気孔率がわずかに増加すると導電率は急激に低下しほぼ 0 となった。このことは PLS 法では焼結条件を変えても、多孔質 (=低熱伝導率) と高導電率が両立した焼結体の作製が困難であることを示している。

一方、SPS-AZO 焼結体 (図 1) では、 γ - Al_2O_3 添加量に関係なく、気孔率が多く (=低相対密度) になるに従って導電率はゆるやかに減少し、気孔率が 30%以上になるまで一定の導電率を有することが分かった。このことは SPS 法を採用すれば、PLS 法では困難であった多孔質な AZO 焼結体 (気孔率 10~30%) にも導電性を付与できることを示しており、多孔質でありながら高導電率を有する AZO 焼結体を作製できることを明確にした。

γ - Al_2O_3 添加量が 1wt%と少ない場合は、導電率の最高値が 1200S/cm (気孔率 0%) であるのに対して、2wt%以上の焼結体では 2000S/cm 以上 (気孔率 5%以下) の導電率を持つ焼結体が得られ、特に 2 および 3wt%において他の添加量よりも高い導電率を示した。このことから、SPS-AZO 焼結体における最適の γ - Al_2O_3 添加量は 2~3wt%であり、1wt%では添加量が不十分であり、5wt%では添加量が過剰であることが示唆された。なお、本研究での SPS-AZO 焼結体の最高導電率は 2500S/cm であり、常圧焼結法の最高値 (1200S/cm) の 2 倍以上の導電率を有することが分かった。

3.2 焼結時間の影響

3.1 で得られた γ - Al_2O_3 の最適添加量から、 γ - Al_2O_3 添加量を 2wt%に固定して、焼結時間の影響を評価した。図 3 に SPS-AZO 焼結体 (γ - Al_2O_3 添加量 2wt%、焼結温度 800~1150°C、焼結時間 1~20min) の気孔率 (x 軸) と導電率 (y 軸) の関係を示す。

焼結時間が 1min の SPS-AZO 焼結体は気孔率の全範囲において 5 および 20min の焼結体よりも導電率が低くなった。また 5min と 20min ではほぼ同じ導電率を示した。このことから、1min のように短時間の焼結時間では十分な導電率が得にくい一方で、5min 以上の焼結時間は導電率の向上に寄与しないことが明らかとなり、1~5 分の間に最適焼結時間が存在することが示唆された。

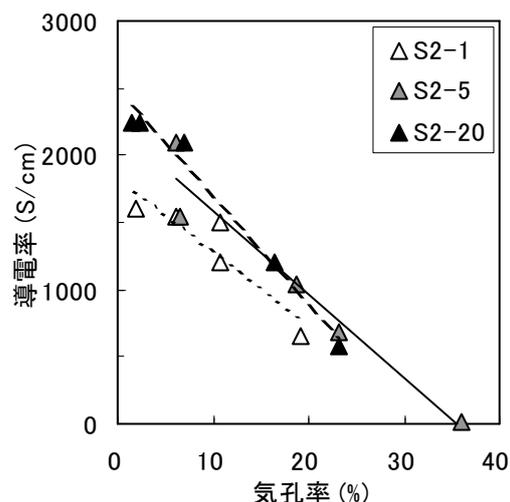


図 3：焼結時間を変えて作製した SPS-AZO 焼結体の気孔率 (x 軸) と導電率 (y 軸)

4 まとめ

本研究では、SPS 法の各種焼結パラメータを変えて AZO 焼結体を作製し、焼結パラメータが主として気孔率と導電率に及ぼす影響について評価・検討を行い、以下の知見を得た。

高導電率を有する SPS-AZO 焼結体を作製するには、 γ - Al_2O_3 添加量を 2~3wt%、焼結時間を 1~5 分とすべきことが分かった。さらに焼結温度を 1100°C以上にするとほぼ緻密 (気孔率 5%以下) でありながら、導電率が 2000S/cm 以上の AZO 焼結体を作製できる。また焼結温度を制御することで、PLS 法では困難な多孔質 (気孔率 10~30%) でありながら一定の導電率を持つ AZO 焼結体を作製できることが分かった。

謝辞

本研究は独立行政法人科学技術振興機構 (JST) の地域イノベーション創出総合支援事業、平成 20 年度「シーズ発掘試験」の一環として実施しました。

また、研究の全体的な進行において、東北大学多元物質科学研究所 関野徹先生にご指導を頂きました。

参考文献

- 1) M.Ohtaki, *J.Appl.Phys.* **79**, 1816-18 (1996)
- 2) T.Tsubota, *J.Mater.Chem.*, **7**, 85-90 (1997)
- 3) 三宅 正司ら：セラミックスの高速焼結技術-セラミックス電磁プロセッシング-, (株)TIC (1998)
- 4) 越島 哲夫：マイクロ波加熱技術集成, (株)NTS (1994)
- 5) 安達 智彦ほか：滋賀県工業技術総合センター研究報告, 31-34 (2005)
- 6) 安達 智彦ほか：滋賀県工業技術総合センター研究報告, 31-34 (2006)
- 7) 安達 智彦ほか：滋賀県工業技術総合センター研究報告, 32-35 (2007)

ゾル-ゲル法による機能性薄膜の創製

-ガスバリア性を有する有機-無機ハイブリッド膜の創製-

山本和弘*
YAMAMOTO Kazuhiro

佐々木宗生*
SASAKI Muneo

坂山邦彦**
SAKAYAMA Kunihiro

要旨 有機-無機ハイブリッド膜は有機材料と無機材料のそれぞれの利点を活かした材料設計が可能である。本研究では、柔軟性を有するガスバリア膜の作製を目的として、polyvinyl alcohol-SiO₂系有機-無機ハイブリッド膜を検討した。重合度が 500、1500、3500 の PVA を用いて様々な量を含有させた膜を作製した。作製した膜の酸素ガス透過度は PVA の重合度が減少するにつれて、また PVA 含有量が増加するにつれて減少した。このことから本系での材料設計指針として、酸素ガスバリア性の向上には低重合度の PVA を高含有させることが有効であると考えられる。

1 緒言

ガスバリア膜は膜を隔てて外部雰囲気と内部雰囲気を遮断し、電子材料や包装材料として用いられている。電子材料として有機 EL や太陽電池などに用いられるバリア膜があるが、近年の需要の多様化によりロールアップ型に対応した柔軟性を持ち合わせたものが要望されている。一般的に用いられている無機系のガスバリア膜は真空蒸着法やスパッタリング法などにより作製されており、構造骨格が無機物のみであるため、柔軟性については課題がある¹⁾。

この課題を解決する一つの方法として、有機-無機ハイブリッド膜によるガスバリア膜の作製が挙げられる。構造骨格中に有機物を含有させることで、ガスバリア性を保持しつつ、柔軟性を付与させることが可能となる。また、有機物を膜中に含有させることで有機物と無機物それぞれの長所を併せ持った材料が作製可能となる¹⁾。有機-無機ハイブリッド膜を作製する一般的な作製方法としてゾル-ゲル法がある。ゾル-ゲル法は原料となるアルコキシド、アルコール溶媒、水、触媒となる酸・アルカリなどと混合し、アルコキシドの加水分解・重縮合などを経て骨格ネットワークを形成する方法である。反応場は溶液であるため、反応場に溶解できる物質であればその材料中に含有させることができる。また、溶液を介しての反応であるため均質な材料を作製することができる^{1,2)}。

本研究では有機・無機材料（複酸化物など）を用いて、ガスバリア性の高い膜の作製を目標としており、本報告では酸素バリア性に優れたポリビニルアルコール（PVA）³⁾を有機物として選択し、無機骨格として

SiO₂ を選択した。PVA-SiO₂ 系膜の作製条件および PVA の含有量と重合度が酸素ガスバリア性に与える影響について検討し、この系における材料設計指針を探索することを目的とする。

2 実験

2.1 スピンコート用ゾル溶液の作製

テトラエトキシシラン（TEOS：Si(OC₂H₅)₄、信越化学工業(株)製）、HNO₃（和光純薬工業(株)製）、H₂O、エタノール（EtOH、和光純薬工業(株)製）、ポリビニルアルコール（PVA、和光純薬工業(株)製）を用いた。PVA はケン化度が 86~90 %で重合度が 500、1500、3500 の 3 種類を使用した（それぞれ PVA500、PVA1500、PVA3500 と表記する）。

TEOS 溶液は全体の秤量値が 20 g となるように、モル比で TEOS：HNO₃：H₂O：EtOH=2：0.1：9：10（or 14）となるように秤量した。ここで、溶媒量の影響を調べるため、EtOH のモル比が 10 と 14 の試料を作製した。秤量した EtOH を半分に分割し、一方に TEOS のみ、もう一方に硝酸と H₂O を混合し、その後両方の溶液を混合し 5 時間かく拌した。

PVA 水溶液は PVA の重量比率が 1.5~10 wt%となるように秤量し、室温で粒子状の PVA が目視で確認できなくなるまでかく拌した。

上記 TEOS 溶液 10 g に対して、PVA 水溶液 10 ml を 1 ml ずつ添加し 3 時間かく拌した溶液をスピコート用ゾル溶液とした。

2.3 PVA-SiO₂ 有機-無機ハイブリッド膜の作製

成膜はスピコーター（ミカサ製：1H-D3 型）を用いてスピコート法により行った。スピコート用ゾル溶液 1 ml を、5000 rpm で回転させている直径 8 cm、厚さ 50 μm の PET フィルムに滴下してコーティングした。PVA-SiO₂ 有機-無機ハイブリッド膜（PS

*滋賀県工業技術総合センター機能材料担当

** 滋賀県工業技術総合センターセラミック材料担当

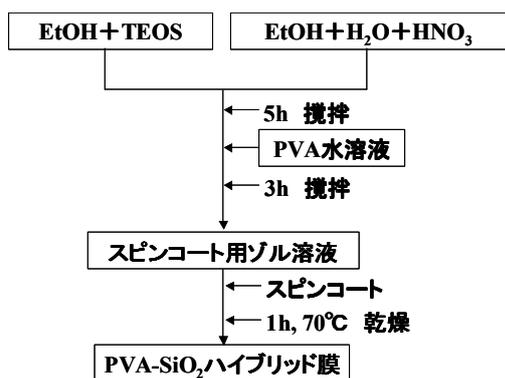


図1 試料作製フローチャート.

膜と表記する)はコーティングした PET フィルムを 70°Cの乾燥器で一時間保持して作製した。溶液調整から成膜までの工程をフローチャートにして図1に示す。

2.4 測定

膜の表面の化学状態・成分比率を分析するために、XPS 測定 (ULVAC-PHI(株)製: model5400) を行った。また、酸素ガスバリア性を評価するために、酸素ガス透過測定 (GTR テック(株)製: GTR-10XATC) を行った。

3 結果および考察

3.1 PS 膜作製結果と EtOH 量の影響

表1に作製した PS 膜について PVA 水溶液濃度と PVA 重合度を変えたときの成膜結果を示す。目視による外観検査の結果、今回の作製条件ではほぼ全ての膜が作製可能であり、成膜した PS 膜はひび割れもなく、湾曲させてもひび割れは観測されなかった。PVA3500 の水溶液を用いた場合は 10 wt%で作製が不可能となった。これは PVA 水溶液の粘度が高かったこと、および EtOH との混合により PVA が析出したことに起因する。

一般に、EtOH は反応の中で TEOS の官能基と置換反応を行うため、その量が多い場合は加水分解速度を低減させることができる。そのため、今回、溶媒となる EtOH をモル比で 10 および 14 のゾル溶液を作製し、モル比 10 および 14 での比較を行った。その結果、成膜性については大きな違いは観測されなかったが、スピコート用ゾル溶液の保存性 (一ヶ月後に固化しているか確認) については、EtOH モル比 14 の試

料が優れていた。一方、TEOS 溶液に対する PVA 水溶液の溶解性については、本来ケン化度が高い PVA はアルコールに難溶性であるが、EtOH モル比 14 の試料は混合時に PVA が析出しやすい傾向が見られた。これは、ケン化度が 86~90 %と比較的高い割合の PVA を使用しているためアルコール系溶媒への溶解性が低く、TEOS 溶液と混合した際に溶媒抽出に似た効果による影響であると推察される。そのため、今回の作製条件では EtOH の含有量はなるべく少ない方が適していると考えられる。

3.2 PS 膜の表面分析

図2に作製した PS 膜および基板 PET フィルムの XPS ワイドスキャン測定の結果を示す。PET フィルムでは 280 eV および 530 eV 付近にそれぞれ C、O に起因するピークが観測され、PS 膜には C、O のピークに加えて 110、150 eV 付近に Si に起因するピークが観測された。PS 膜は表面に Si の存在を確認することができた。また、それぞれのピーク強度は PVA 溶液濃度および EtOH モル比によって異なっている。これらのピークの高エネルギー側を削ぎ、それぞれの元素の原子比率を表した代表的なものを図3に示す。PVA 重合度による大きな比率変化は観測されなかったが、PVA 水溶液濃度についてはその濃度が増すごとに C 量が増加し、相対的に Si および O 量が減少する傾向にあった。よって、溶液作製過程や乾燥過程において、仕込み組成がほぼ維持されていると考えられる。

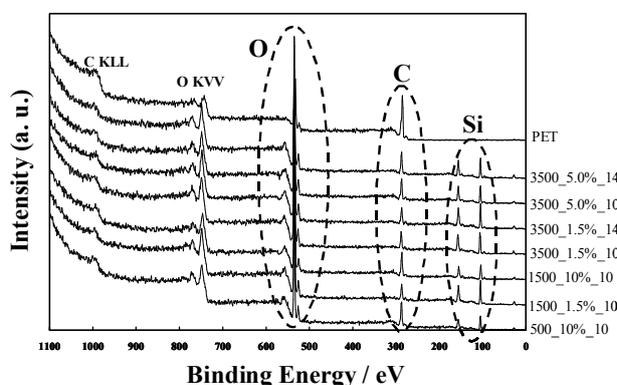


図2 PS 膜および基板 PET フィルムの XPS ワイドスキャンスペクトル。(測定した試料は[重合度_濃度_EtOH モル比]で表した)

表1 PS 膜の作製結果

PVA濃度 (wt%)	1.5		2.5		5.0		10.0	
エタノール量 (モル比)	10	14	10	14	10	14	10	14
PVA500	-	-	○	○	-	-	○	○
PVA1500	○	○	○	○	○	○	○	○
PVA3500	○	○	○	○	○	○	×	×

○:成膜可能 ×:成膜不可

4 まとめ

ガスバリア性を有する有機-無機ハイブリッド膜の作製およびその材料設計指針の探索を目的として、PVA-SiO₂系膜（PS膜）の作製を行った。以下に得られた知見を示す。

- ・TEOS 溶液作製時の EtOH 溶媒量としてモル比で 10 および 14 を検討した結果、PVA の溶解性などを考慮して、モル比 10 が適当であった。

- ・ゾル溶液の仕込み組成と作製した膜の組成は相関があり、作製・乾燥過程での揮発などによる大きな組成変化はないと考えられる。

- ・PVA の重合度およびその含有量が酸素ガス透過度を支配する要因の一つであることが分かった。重合度に関しては低いものが、また含有量に関して多く含有するものが酸素ガスバリア性の向上に寄与することが分かった。今回作製した PS 膜の中で、PVA500 を使用した PS 膜が最もガスバリア性が良好であったが、今後 PVA 含有量を増加させることも可能であり、さらなる酸素バリア性の向上が見込まれる。

参考文献

- 1) 作花 濟夫：ゾルーゲル法のナノテクノロジーへの応用, pp 97-101 (2005) .
- 2) 作花 濟夫：ゾルーゲル法の応用, (1997) .
- 3) 竹村 元良：工業材料, 53, 52-55 (2005) .

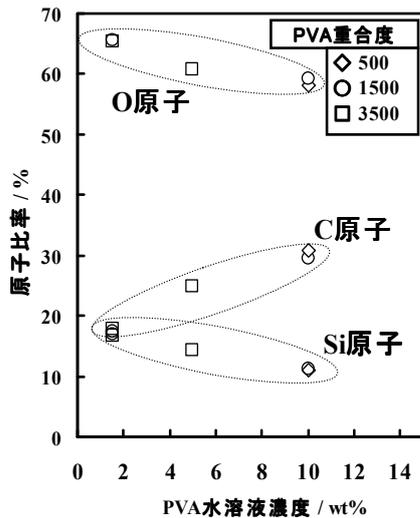


図3 XPS 測定から得られた PS 膜（EtOH モル比 10）の原子比率.

3.4 酸素ガスバリア性に対する PVA 重合度と添加量の影響

図4に酸素ガス透過測定の結果を示す。PVA の重合度が減少するにつれて酸素透過度は減少した。これは、重合度の大きな PVA を用いた場合は、無機骨格となる SiO₂ と PVA それぞれのドメインの間に生じる隙間が大きくなること、および PVA の重合度が大きいことにより自身の重なりにより酸素透過の経路が形成されやすくなり、酸素分子が透過できる空間が広く空いてしまうことが原因の一つと推察される。一方 PVA 含有量が増加するにつれて酸素透過度は減少した。このことから、PVA の持つ高い酸素ガスバリア性が、添加量に比例して PS 膜に付与することが可能であると考えられる。

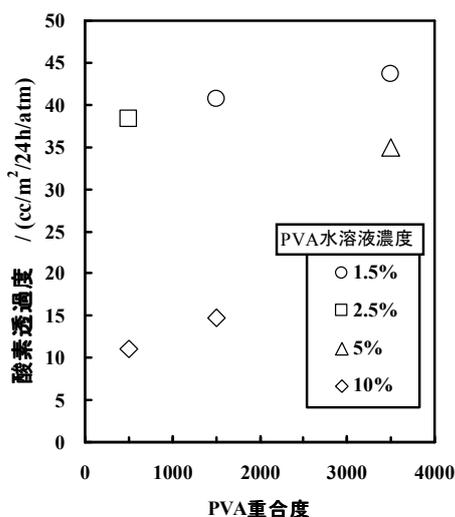


図4 PS 膜（EtOH モル比 10）の酸素ガス透過度.

超臨界反応場における化合物の高機能化に関する研究①

—超臨界アルコールのアルケンへの付加反応—

上田中 隆志*

KAMITANAKA Takashi

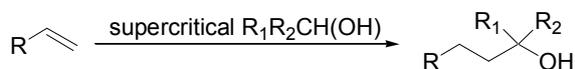
要旨 有機金属試薬・触媒を用いない炭素-炭素結合形成反応について検討を行なった。今回は有機化合物中の C=C 結合にアルコール分子が付加するヒドロキシアルキル化反応について検討した。反応温度 300°Cにおける超臨界アルコールによるスチレンのヒドロキシアルキル化反応について検討したところ、収率が低かった。しかし、ラジカル開始剤である過酸化ベンゾイルを添加したところ、収率が向上した。この結果から、本反応はラジカル過程で進行する可能性が考えられる。

1 はじめに

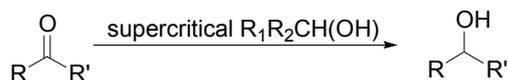
近年、石油資源の枯渇および環境にやさしいものづくりへの志向から、環境にやさしい付加価値の高い生産技術の開発が求められている。なかでも超臨界流体による手法が注目されており、さまざまな分野での利用が検討されている。

超臨界流体は臨界温度および臨界圧力を超えた物質の状態であり、液体・気体と異なる特性をもっているため、化学反応を行なう特異な反応場として利用が注目されている [1]。特に、有機溶媒の代替として超臨界二酸化炭素[2]、高い酸性度を利用した超臨界水[3]に関する研究が盛んに行なわれている。近年、超臨界アルコールの利用についても検討されており、ケミカルリサイクル[4]や有機合成反応に利用できることが報告されている。特に、超臨界アルコールを反応場のみでなく反応試剤として利用する反応が報告されている[5 - 11]。そのいくつかをスキーム 1 に示す。

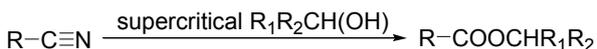
(a)



(b)



(c)



スキーム 1 超臨界アルコールを反応試剤とする反応

- (a) アルコールの付加 (ヒドロキシアルキル化)
- (b) カルボニル基の還元
- (c) ニトリルのエステル化

これらの反応は、従来法では触媒が必要であるが、超臨界アルコールを用いることで無触媒で反応が進行する。たとえば、スキーム 1 (a) に示すヒドロキシアルキル化の場合には、酸触媒と貴金属錯体触媒を用いる手法が近年報告されている[12]。この方法に比べて、超臨界アルコールを用いる方法だと、アルコールと原料以外の物質を加えていないため、反応後の処理が容易である。

本研究では、スキーム 1 (a) に示すヒドロキシアルキル化について、その反応収率の向上を目的に検討を行なった。今回は比較的収率が高かった超臨界 2-プロパノールによるスチレンの反応について検討した。

2 実験操作

2.1 試薬

2-プロパノールは和光純薬株式会社、スチレンは東京化成工業株式会社より購入し、これらを精製することなく用いた。

2.2 反応装置

反応には SUS316 製バッチ式反応容器 (容量 50 ml ; オーエムラボテック製) を用いた。この容器の出口に圧力計、安全弁およびバルブを装備している。このバルブに配管を接続することで、容器内部の空気を不活性ガスに置換できるようにした。パッキンには反応容器と同一素材である SUS316 を用いた。昇温にはバンドヒーターを用いた。

2.4 分析

生成物の同定および定量にはガスクロマトグラフ質量分析装置 (島津製作所 GCMS-QP2010 Plus) を用いた。

*滋賀県工業技術総合センター機能材料担当

2.4 反応および評価

所定濃度のスチレンのアルコール溶液を調製した。この溶液を反応容器に入れ、内部の空気を窒素ガスで置換した。反応温度まで昇温し、反応温度に達した時点から反応開始とした。所定時間保持後、空冷ファンにて容器を室温まで冷却した。

反応溶液を一部取り出し、生成物を GC-MS にて分析した。

3 結果と考察

筆者らはこれまでに超臨界アルコールと C=C 結合の反応において、アルコール付加生成物であるヒドロキシアルキル誘導体を得られ、その収率は用いるアルコールの構造に依存することを報告した (表 1) [8]。

表 1 超臨界アルコールとアルケンとのヒドロキシアルキル化

R = 1a: C₆H₅-, 1b: CH₃(CH₂)₃-, 1c: CH₃(CH₂)₇-
R₁, R₂ = H or CH₃

アルケン	アルコール	反応時間(h)	収率(%)
1a	メタノール	2	6
1a	エタノール	2	56
1a	2-プロパノール	2	70
1b	2-プロパノール	20	12
1c	2-プロパノール	20	13

1. アルケンの濃度 0.10 mol/L のアルコール溶液 0.14 mL を容積 0.32 mL のガラス管に封入、350°Cにて反応。

アルケンとしてスチレンを用いた場合に、最高収率 70%が得られた。しかし、350°Cと高温で反応を行っているため、今回はより低い温度で収率の向上を試みた。

ステンレス容器内、反応温度 300°Cで反応を行ったところ、7%とかなり低い収率であった (表 2)。

表 2 超臨界 2-プロパノールによるスチレンのヒドロキシアルキル化反応(ラジカル開始剤の添加効果)¹

BPO ²	スチレン反応率(%)	生成物収率(%)
0	35	7
0.048	75	23
0.147	75	23

1. 反応条件: 反応時間 3 時間、スチレン初濃度 50 mmol/L、溶液量 30 mL、内容積 50 mL SUS316 容器にて反応
2. 過酸化ベンゾイル

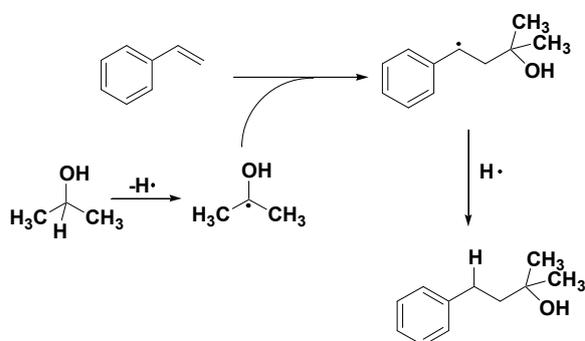
本反応はアルコールの α -水素が解離してアルコール骨格がアルケンの C=C 炭素に付加する反応である。このため、反応中に α -水素を容易に解離することができれば、反応が促進できる、すなわち、収率を向上させることができると考えた。

α -水素の解離の形式としてはラジカルとして解離する可能性が考えられることから、ラジカル開始剤である過酸化ベンゾイルを反応系に添加し、収率を比較した。超臨界 2-プロパノールによるスチレンのヒドロキシアルキル化反応において、ラジカル開始剤である過酸化ベンゾイル (BPO) を添加し、生成物の収率について検討をおこなった。結果を表 2 に示す。同条件において、BPO 無添加の場合に比べて BPO を添加した場合にヒドロキシアルキル誘導体 (2-メチル-4-フェニル-2-ブタノール) の収率が 23%に向上した。この結果から、ラジカル開始剤の添加により収率を向上できることがわかった。

さらに BPO の添加量を増加させてもさらに収率が向上することはなかった。これは、高温における反応であるため、BPO がラジカル開始剤として働くよりはやく、失活してしまうためと考えられる。このため、一定量以上の開始剤を加えても、それ以上反応が促進されないことが分かった。

また、反応後の溶液に生成物として安息香酸エステルが確認された。これは、BPO が分解して安息香酸ラジカルが生成し、H ラジカルを引き抜き、その後エステル化されたためと考えられる。

また、ラジカル開始剤により反応が促進されたことから、本反応がラジカル過程を含むことが考えられる。現時点で考えられる機構をスキーム 2 に示す。はじめに 2-プロパノールの α -水素を引き抜き、ヒドロキシアルキルラジカルが生成する。そしてこのラジカルがスチレンのビニル炭素に付加する。そして、スチレンの α -炭素に水素ラジカルが付加し生成物が得られる。



スキーム 2 想定されるラジカル反応機構

4 まとめ・展望

超臨界アルコールによるスチレンのヒドロキシアルキル化について、より低い温度における収率の向上を目指した。その結果、ラジカル開始剤を添加することで収率が向上することが分かった。この結果より本反応はラジカル過程を含むことがわかった。

高い収量をえるためにはスチレン濃度を向上させることが考えられるが、ラジカル開始剤はスチレンの重合反応に対しても反応促進剤となるため、さらに高いスチレン濃度で反応を行うことは難しい。このため、更なる反応条件の検討が必要であり、現在、検討中である。

参考文献

- 1) (a) 化学工学会超臨界流体部会編, 超臨界流体入門 (2008) ; (b) 佐古猛編, 超臨界流体 - 環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開 -, アグネ承風社 (2001) ; (c) 佐古, 岡島著, 超臨界流体のはなし, 日刊工業新聞社(2006).
- 2) T. Matsuda, Y. Ohashi, T. Harada, R. Yanagihara, T. Nagasawa, K. Nakamura, *Chem. Commun.*, **2001**, 2194-2195.
- 3) Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1908 - 1918.
- 4) M. Goto, H. Koyamoto, A. Kodama, T. Hirose, S. Nagaoka, B. J. McCoy, *AIChE J.*, **2002**, *48*, 136 - 144.
- 5) T. Kamitanaka, . Matsuda, T. Harada, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 4551 - 4553.
- 6) T. Kamitanaka, Y. Ono, H. Morishima, T. Hikida, T. Matsuda, T. Harada, *J. Supercritical Fluids*, **2009**, *49*, 221 - 226.
- 7) T. Kamitanaka, . Matsuda, T. Harada, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 1429 - 1434.
- 8) T. Kamitanaka, T. Hikida, S. Hayashi, N. Kishida, T. Matsuda, T. Harada, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 8460 - 8463.
- 9) T. Nakagawa, H. Ozaki, T. Kamitanaka, H. Takagi, T. Matsuda, T. Kitamura, T. Harada, *J. Supercritical Fluids*, **2003**, *27*, 255 - 261.
- 10) T. Kamitanaka, K. Yamamoto, T. Matsuda, T. Harada, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 5699 - 5702.
- 11) Y. Takebayashi, Y. Morita, H. Sakai, M. Abe, S. Yoda, T. Furuya, T. Sugeta, K. Otake, *Chem. Commun.*, **2005**, 3965 - 3967.
- 12) L. Shi, Y-Q. Tu, M. Wang, F-M. Zhang, C-A. Fan, Y-M. Zhao, W-J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10836 - 10837.

都市環境対応陶製品の開発研究 2

—誰もが住みやすい環境を求めて—

福村 哲* 伊藤公一* 川澄一司* 高畑宏亮*
FUKUMURA Satoshi ITO Kouichi KAWASUMI Kazushi TAKAHATA Hiroaki

宮本ルリ子**
MIYAMOTO Ruriko

要旨 前年度に続いて、都市環境対応陶製品の開発に取り組んだ。陶器の持つ素材感や耐候性・耐水性等を生かすとともに、新たな機能として冷却効果・断熱効果・赤外線反射効果等をもたせた機能性陶建材の開発を重点に行った。また、心地よい空間を演出できる照明関連製品を開発した。

成果を「信楽土まつり」開催にあわせ展示を行い、今後の課題の参考とするために来場者への聞き取りとアンケート記入による情報収集を実施した。関係業界へは研究成果発表会（平成20年12月4日）の中で改めて紹介した。

1 まえがき

近年、地球温暖化の影響による環境の悪化が懸念され、特に大都市圏ではヒートアイランド現象や都市洪水などが大きな社会問題となっている。こうした現象の緩和を目的とした環境対応の製品開発を実施した。

陶器が持つ耐候性に加えて新たな機能を付加し、信楽焼をはじめとする県内陶器産業の一層の振興を図るために、環境負荷低減に貢献出来る機能を付加した製品の開発に取り組んだ。

2 素材・技術・試作品の開発

2.1 歩道用冷却レンガ

製品の特徴

夏季、貯水した雨水を、ソーラエネルギーにより循環し冷却する方式で、あつい日中に作動し夜間や雨天時には作動しないシステムにより効率的な冷却が期待されるまさに自動的な打ち水をしてくれる装置である。

研究のポイント

レンガブロックの主原料には、需要が少なくなっている県産の長石原料を用い、粒度や粘土量の調整により、吸い上げる水量のコントロールが出来るようにした。また、レリーフ紋様を施し、レンガの表面積を広くすることによる蒸散水量の増加と滑り止めの効果をもたせた。

*滋賀県工業技術総合センター陶磁器デザイン担当

**同デザイン開発業務嘱託

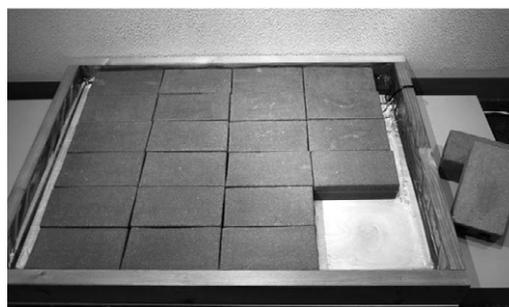


図1 歩道用レンガ

2.2 赤外線反射タイル

通常の建物に貼られている平滑な外装タイルは太陽から放射される赤外線を地表に照り返す。この照り返しを防ぐために、太陽の方向へと赤外線を再帰性反射するタイルを試作した。

製品の特徴

タイル表面に赤外線を再帰反射させるコーナーキューブという合わせ鏡状の凹凸を設けた。

赤外線の反射率は80%で夏季でもタイルの表面が熱くならない。

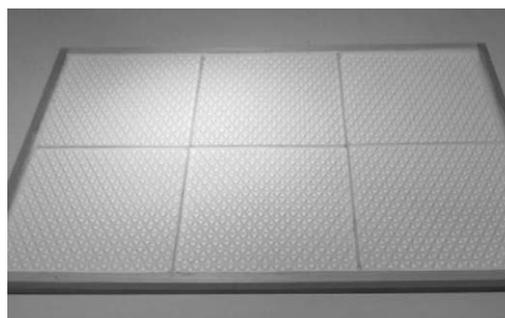


図2 赤外線反射タイル

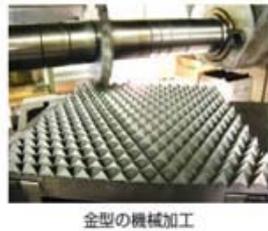
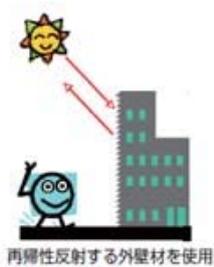


図3 赤外線反射タイル

研究のポイント

タイルの金型を精密機械加工により作成した。その結果タイルを薄く成形することができた。

赤外線反射材料に吸水性がない素地を使い無釉で焼き締めているため、他の釉薬を施しているタイルに比べ再帰反射性能が向上している。

2.3 廃ガラスを利用した陶器製照明器具の開発

熱膨張率の違う陶器とガラスを組み合わせ、屋内外で光りを演出する照明器具の開発を行った。透光部以外の素地にもガラスを混入し、資源リサイクル、省エネルギーに配慮している。

製品の特徴

昼間は、陶器のラフな肌とガラスの硬質な質感の対比効果を、夜間はガラスを透した光の陰影を演出する。

素地へのガラス粉の混入により特徴のある肌合いが生まれたうえに焼結温度を下げる事ができた。



図4 廃ガラスを利用した壁面照明器具



図5 廃ガラスを利用した室内照明器具

2.4 多孔質セラミック照明

厨房用に使用されている多孔質セラミックフィルターを利用して、三次元気孔形状で柔らかい素材感を生

かし、消費電力が少なく長寿命の LED ランプを組み合わせるにより、優しい光の漏れる新感覚の照明器具を提案した。

製品の特徴

長石とアルミナ、石灰石を原料とした泥しょうをポリウレタンフォームのシートに浸し成形したもの。

スポンジ状で柔らかく、有機的な形状を作り出すことができる。この特徴を生かして無理のない自然で優しい形の照明器具をデザインした。複雑な孔はほどよく LED の光を透し独特のあかりを演出してくれる。

研究のポイント

ポリウレタンフォームの形状に変化をつけるためセッターを工夫し、焼成時の変形を防ぎ、強度を出すことが出来た。

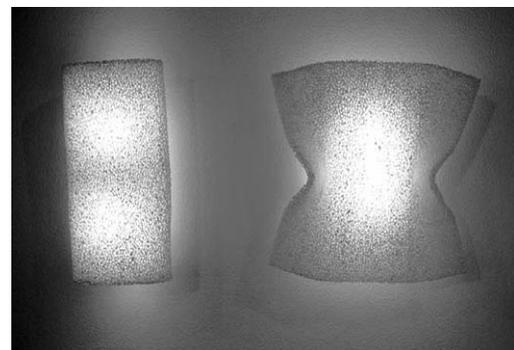


図6 多孔質セラミック照明

2.5 緑の絵画（陶額）

額状の下部には植木鉢、上部には照明を取り付けています。都市建築の中でのインテリアに植物を効果的に取り込むことの出来る「緑の絵画」ともいえるべきものである。

製品の特徴

空間を有効に利用できるよう薄型のフレームで構成されています。植物の組み合わせにより、異なった緑の風景を楽しむことができます。キッチンスペースにはハーブなどを植栽して活用することもできます。



図7 緑の絵画

研究のポイント

湿式押し出し成形機で押し出した筒状の陶管を組み合わせて成形したものです。植物育成用ランプを組み合わせるにより地下街での利用も考えられる。

2.6 陶製冷風扇

近年、夏の冷房装置として冷風扇に人気がある。冷風扇は水が蒸発するとき気化熱を奪う性質を利用するため扇風機よりも涼しく、エアコンほど電気を消費しない。今回は陶器の特徴である吸水性と蒸散機能を活かした製品を開発した。

製品の特徴

陶器表面に多孔質層を設けている。上部に溜めた水は毛細管現象により徐々に表面層に送り出される。これらの水を表面で気化させることにより周辺を加湿し冷却させることができる。

研究のポイント

陶器表面の多孔質化粧土の組成により、吸水力のコントロールができる。さらに、気化しないで下部に到達した水が水滴となって落ちる様子を楽しめるようにした。



図8 陶製冷風扇

3 展示発表

研究成果を関係業界および一般に対して展示発表した。



図9 試作展会場

3.1 信楽窯業技術試験場試作展

タイトル：都市環境対応陶製品の開発研究2
会期：平成20年10月11日～11月16日
会場：滋賀県立陶芸の森 信楽産業展示館
主催：滋賀県工業技術総合センター 信楽窯業技術試験場
入場者数：13,250人

3.2 陶芸の森陶芸館ギャラリー企画展に協力

タイトル：「廃ガラス未来の素材探し
／時代デザイン探し／」展
会期：平成20年3月14日～4月26日 36日間
会場：滋賀県立陶芸の森 陶芸館ギャラリー
主催：滋賀県立陶芸の森
協力：信楽窯業技術試験場
入場者数：4,427人



図10 廃ガラス未来の素材探し展会場

5 まとめ

前年度の課題を解決しながら完成度を高めるべく研究をすすめ新たな提案も行った。成果発表に企業の関心も高く、アンケートからは一般来場者の環境への関心の高さが伺われた。

機能性の良さに加えて感性に訴える製品に仕上げることも必要であり製品化に向けて業界への技術移転に力を入れているところである。

なかでも、冷却機能材料研究は「蒸散機能を有する壁面用タイルの開発」として経済産業省 地域資源活用型研究開発事業に採択され産官学による開発を進めている。

光触媒コーティングセラミックフィルターの VOCガス除去性能の向上について

中島 孝*
NAKAJIMA Takashi

要旨 現在、光触媒材料を利用した臭いやVOC（揮発性有機化合物）ガスの分解除去を目的にした多くの製品が開発されているが、さらにその分解浄化機能を利用した製品開発や機能向上が望まれている。

本研究では、VOCガスの除去性能の向上のためにオイルミスト除去用に開発したセラミックフィルターを基材にガス吸着材料と光触媒材料を組み合わせることでコーティングしたものについて、流通式反応容器によるVOCガスの除去分解性能の評価検討より、その相乗効果によりVOC除去性能が向上することを確認した。

1 まえがき

現在、光触媒材料を利用した臭いやVOC（揮発性有機化合物）ガスの分解除去を目的とした空気清浄機や壁紙、置物など、多くの製品が開発されているが、大気環境保全や住環境改善などの幅広い観点から、さらに光触媒材料のメーカーでは高性能化が行われているとともに、その分解浄化機能を利用した製品開発や機能向上が望まれている。

そこで本研究では、平成19年度に行った研究⁽¹⁾に引き続きVOCガスの除去性能の向上を目的に、吸着材料との組合せ効果を検討するため、オイルミスト除去用に開発したセラミックフィルターを基材に使用し、ガス吸着材料としてシリカゲル粉末と光触媒材料をコーティングしたものについて、流通式反応容器を使用し、評価用VOCガスとしてトルエンの除去性能評価試験を行った。

また、本報告については、平成20年度経済産業省地域資源活用型研究開発事業「信楽焼の生産技術によるVOC除去用セラミックフィルターの開発」の中のVOC除去性能の評価技術に関する研究で検討した内容から一部を示すものである。



図1 基材セラミックフィルター

次にガス吸着材料および光触媒材料については、平成19年度の研究の配合を参考に表1に示す配合および組合せで行った。また、それぞれの基本特性を表2に示す。コーティングについては、混合調整したスラリーに浸漬し、簡易遠心処理、110℃乾燥を繰り返し、小型電気炉にて500℃（RT～500℃：5h、500℃：15min保持）で焼成し評価試料とした。このときコーティングされた光触媒材料スラリーの量は基材フィルターに対し約15%で、吸着材量スラリーは約20%ある。

2 実験

2.1 試料作成

基材のセラミックフィルターとしては、図1に示す三喜ゴム株式会社製のオイルミスト除去用セラミックフィルター（灰長石-アルミナ質）で、大きさが5×5×1cm、セル数（1インチ当りの孔数）が13セルのものを使用した。

*滋賀県工業技術総合センター セラミック材料担当

表1 コート材料の配合

試料名	(T1)	(S1+T1)	(S2+T1)		
スラリー名	(T1)	(S1)	(T1)	(S2)	(T1)
吸着材	シリカゲル粉末	50		50	
光触媒	チタニアゾル	20	20	20	20
	チタニア粉末	2		2	2
バインダー	シリカゾル			50	
分散媒	水(蒸留水)	80	80	80	80

(重量比)

表2 原料特性

材料	特性
シリカゲル粉末	平均粒子径:4 μ m 比表面積:700m ² /g
チタニアゾル	TiO ₂ 分:20wt% 結晶子径:6nm
チタニア粉末	比表面積:280m ² /g 結晶子径:6nm
シリカゾル	SiO ₂ 分:20wt%



図2 流通型反応容器

2.2 VOC除去性能評価

今回の試験についても、VOCガス除去処理装置などの比較的高濃度VOCの除去分解処理用途を考慮し、作成した各試料2個を図2に示す流通型反応容器(JIS R1701-1 準拠:ファインセラミックス-光触媒材料の空気浄化性能試験方法-第1部:窒素酸化物の除去性能、本体:アクリル製、照射部分:硼珪酸ガラス製)にセットし、図3の概略構成図に示すように、エアポンプにより、活性炭およびシリカゲル乾燥剤を通過させた清浄乾燥空気を室温の蒸留水および温度調整したトルエン試薬にバブリングさせることで約1000ppmCおよび100ppmC(メタン換算濃度:室温:15~25、相対湿度:50±5%)の濃度に調整したVOCガスを1L/minで流通し、紫外線照射(UV:ブラックライト(FL20S/BL-B):各2本、紫外線強度(ガラス内面):約6500 μ W/cm²)によるVOCの濃度変化を日本サーモ製Model51C-HTで測定した。また、トルエンガス1000ppmCは143ppmに理論換算できる。

2.3 測定評価結果

はじめに光触媒材料と吸着材料を組み合わせた試料(S1+T1)と、さらに密着性を向上させるために無機バインダーとして市販のシリカゾルを添加した試料(S2+T1)について、前記の方法でトルエンガス1000ppmCを流通し、初めの30分間はガスを流通させるのみで、次に10分間紫外線照射し、10分間OFFした時のVOC濃度変化を測定し、トルエンの除去分解特性のグラフを図4に示す。

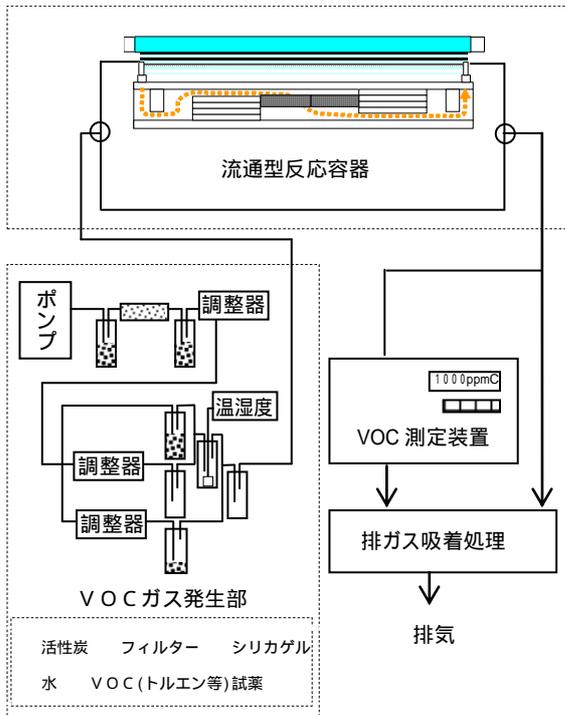


図3 評価装置の概略図

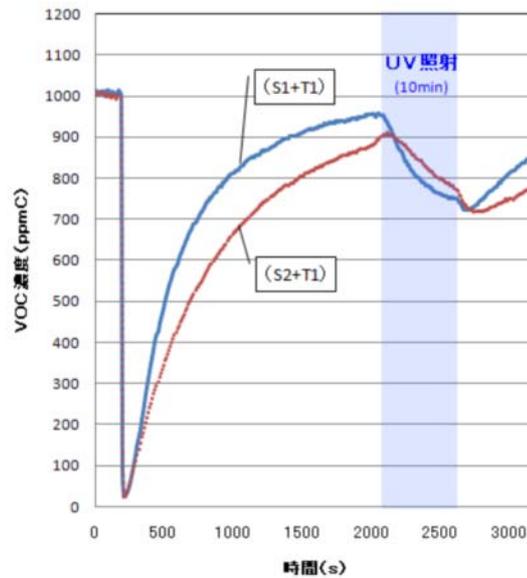


図4 (S1+T1)と(S2+T1)のトルエン1000ppmCの除去分解特性

図4の結果から、今回の試料条件では初めの30分間ではシリカゲルの吸着作用により一時的に95%以上の除去率を示すが徐々に吸着が進み、約30分で平衡飽和状態の90%前後で除去率10%前後になった。その後10分間の紫外線照射による分解反応により流通トルエンガスと吸着トルエンの両方を分解していることが分かり、紫外線照射との時間差はあるが20%以上

の分解性能を回復できる。また、シリカゾルによる一定の密着効果については、作業性から確認できた。分解性能に対する影響は、吸着性能を低下させることなく、むしろ向上する結果であった。

次に、光触媒材料のみの (T1) と光触媒材料と吸着材料、シリカゾルを組み合わせた試料 (S2+T1) について、トルエンガス 100ppmC を流通し、初めの 10 分間はガスを流通させるのみで、次に 10 分間紫外線照射し、10 分間 OFF を 2 回繰り返した時の VOC 濃度変化を測定し、トルエンの除去分解特性のグラフを図 5 に示す。

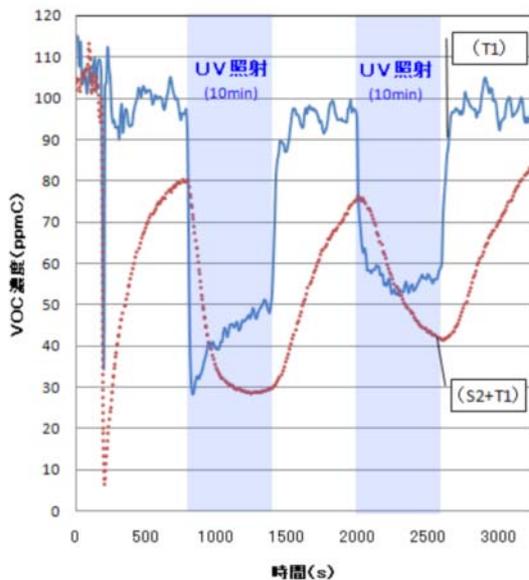


図 5 (T1) と (S2+T1) のトルエン 100ppmC の除去分解特性

図 5 の結果から、今回はトルエンガスの濃度を 100 ppmC に低くした条件であるが、前回の条件と同様に試料 (S2+T1) では、初めの 10 分間ではシリカゲルの吸着作用により一時的に 95% 以上の除去率を示すが徐々に吸着が進み、約 10 分で平衡飽和状態の 80% 前後、除去率で 20% 前後まで低下した。その後 10 分間の紫外線照射により、除去率で約 70% まで回復し、時間差はあるが光触媒材料のみの試料 (T1) よりも持続性もあり高い分解性能を示した。さらに 2 回目の紫外線照射についても吸着ガスによる影響が増加しが比較的高い除去率を示した。光触媒材料と吸着材料を組み合わせることによって、試料 (S2+T1) は試料 (T1) に対して、測定している 50 分間全体として約 2 倍の除去量を示すことが分かった。

また、いずれの試料の分解性能も徐々に低下する傾向があり、試験後の試料表面も薄く黄ばんでいたことから、分解中間物質が表面に蓄積し、分解性能を低下させたものと考えられる。しかし、再度紫外線を照射

することにより、外観および性能はほぼ初期状態に戻るが、吸着材料を組み合わせた試料では多くに時間が必要であった。

3 まとめ

光触媒材料における VOC ガスの除去性能の向上を目的に、吸着材料との組合せ効果を検討してきた結果、今回の試料作製条件および評価条件では、光触媒材料のみの試料に比べて、吸着材料を組み合わせることにより、吸着成分の分解によりに紫外線照射との時間差は発生するが、全体としての VOC 除去分解性能は 2 倍程度向上することを確認することができた。

また、高濃度や長時間の使用については、別に評価が必要であるが、VOC の発生状況が短時間で断続的である環境浄化においては、有効な方法であることが考えられる。

今後、これらの評価方法および測定データをもとに素材や作製条件の改良により、実用化に繋げて行く予定である。

参考文献

- 1) 中島孝：滋賀県工業技術センター研究報告，51-53 (2007)

県産資源を用いたパイルアップセラミックスの開発

横井川 正美*
YOKOIGAWA Masami

要旨 県産資源、特にアブライト（珪長石）を主原料とした機能性セラミックスの開発は以前から取り組んでいるテーマであるが、今年度からは「茅葺きの屋根」からヒントを得たパイルアップセラミックスについて研究することにした。これはセラミックス原料をペレット状、ひも状に押し出し、それを積み重ねることによって構造化した多孔質セラミックスである。特徴としては、従来の保水性（吸水性）だけでなく、傾斜させることで内部の水を排出する機能がある点である。非可塑性原料のアブライトを主体だけにその成形や押し出したペレットの結合強度など課題は多々あったが、概ねそれらをクリアした。

1 はじめに

滋賀県の中期計画体系の第2の柱として「活力を創造する産業・経済政策」があり、その中で(1)本県が有する地域資源を掘り起こす(2)先端技術やデザイン等を融合させる(3)消費者の感性に訴える新たな製品やサービスを生み出す(4)地域ブランド力を高め、地域の活性化を促進させるの4つの項目が挙げられている。

本研究はこれらの項目に対応させた視点で進めている。まず、県南部で産出するアブライト（珪長石）は日本一の生産量を誇る滋賀県を代表する鉱産資源であり、近年出荷量も低迷しているため新しい用途を開発して消費拡大を図る。次に、セラミックスの軽量化技術と材料をペレット化したものを積み上げるという新しい構造を融合させる。さらに、パイルアップセラミックス（パイルアップとは積み上げるという意味）のヒントになったものが日本の伝統技術である茅葺きの屋根である点を、素材のストーリーとして感性に訴える。茅葺き屋根はすでに一部の地方でしか見られなくなったが、断熱性・保温性・雨仕舞・通気性・吸音性など優れた機能を兼ね備えている。筆者はこの降った雨が通気性があるのに漏らない点に注目した。

これらの要素を併せ持つ素材を作り、その機能を種々の用途に応用することで、新しい信楽焼ブランドとして地域産業を活性化させたい。

2 実験内容

2.1 パイルアップセラミックスの製造プロセス

信楽産アブライト（珪長石）に粘性原料を添加し、水を加えて練り土状にする。これを円筒造粒機で押し出して、ペレット状または球状に加工する。そして、これらを焼成時に連結して構造化する。なお、連結さ

せるには、ペレットや球自身をガラス化、または釉薬のように融けるものをコーティングのいずれの方法を採用する必要がある。

ただ、後者の場合、幅広い素材、組成に対して有効であるが、プロセスとしては2度手間になるので本年度は前者を中心に検討した。

信楽産の長石の割合が7割程度までは、1200～1250℃でも焼結状態であるが、それ以上になる光沢があるガラス状態になる。（図1）



図1. ガラス化したペレットで構造化

ただ、この状態でも一見すると結合しているように見えるが、実際はあまり強度がなく、この構造体を触ると、ペレットがばらばらと落ちる状態であった。ペレットの焼成による収縮により、かなり気孔率は稼げているのだが、やはり接点数、結合面積が不足しているのであろう。この場合はペレットを単に型枠に充填するだけでなく、若干のプレス圧を加える必要がある。

なお、この結合強度の問題を解決する手段として、気孔率はやや犠牲になるのではあるが、ペレットの発泡化も有望である。図2はその構造体の組織である。

この方法を用いると、ペレット落ちもなく、実用強度も得られることが予備試験でわかった。

*滋賀県工業技術総合センター セラミック材料担当



図2. 発泡化したペレットで構造化

2.2 実験方法

2.2.1 使用原料

信楽産の長石粉末は、一般的な組成の NC クレー（大福長石）とソーダ系長石の日産長石 7号 A を選択し、粘性原料としては土岐口水ひ蛙目およびスーパーボンド（ベントナイト）、発泡材には炭化ケイ素の#4000 を用いた。天然原料の化学分析値を表 1 に示す。なお、長石のみ、その鉱物組成を表 2 に示す。

表 1 使用原料の化学分析値（重量%）

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.loss
NC クレー	77.8	12.5	0.12	0.05	0.49	0.01	4.88	3.23	0.50
日産 7A	73.0	15.6	0.86	0.06	0.20	0.04	3.21	6.00	0.88
水ひ蛙目	49.1	33.8	1.56	0.90	0.16	0.34	0.93	0.12	12.5
ベントナイト	68.6	16.3	3.88	0.15	1.49	1.72	0.49	1.80	4.96

表 2 使用原料の鉱物組成（重量%）

	K長石	Na長石	Ca長石	石英	カオリン	その他
NC クレー	29	27	2	38	3	1
日産 7A	19	51	1	23	5	1

2.2.2 調合割合と混合プロセス

調合割合については代表的なものを表 3 に示す。

表 3 素地の調合割合（重量%）

	NC クレー	日産 7A	水ひ蛙目	ベントナイト	炭化珪素
高温用(白)	80	-	15	5	0.5
低温用(赤)	-	80	15	5	0.5

原料はすべて粉末であるが、炭化珪素は添加量が少ないため、長石：炭化珪素=9：1 を自動乳鉢で 15 分間混合したものを用意しておき、それを調合時に 10 倍量用いた。混合は（株）品川製作所製の万能混合攪拌機で 10 分間乾式混合後、基本物性を測定するための粉末を一部抜き取ったあと、水を外割で約 26% 加えて練り土状にした。

2.2.3 試験体作製方法と焼成

基本物性試験用の試験体は粉末に約 10% 程度をスプレーで加水したあと、直径 28mm の金型を用いて加圧プレスした。成形圧は 300kg/cm₂ である。

ペレット作製には、筒井理化学器械（株）製の卓上顆粒製造機 KAR-130 形を用いた。（図 3）ペレットの径は 1mm および 2mm のものを中心で作製した。

押し出し時には、ペレット同士のくっつきを防ぐためにドライヤーで熱風を当てた。

なお、成形はアルミナを塗布した棚板に窯道具で 200×200mm の枠を作り、そこで一定量のペレットを充填するだけである。



図 3. 円筒形造粒機

基本物性用試験体の焼成は、日陶科学（株）の小型電気炉を用い、1000℃まで 200℃/min、1000℃から最高温度まで 100℃/min とし、最高温度で 30 分保持したあと、炉冷した。なお、焼成温度は 1150℃から 1250℃とした。

パイルアップセラミックスの焼成については丸二陶料製の 6kw の電気炉を用い、その温度を高温用(白)は 1225℃、低温用(赤)は 1150℃とした。なお、焼成パターンについては、前述と同じである。

低温用(赤)の発泡による膨張は、高温用(白)に比べてかなり大きい。



図 4. 焼成試験体の外観

図 5 はパイルアップセラミックスの焼成品を 4 種類並べたもので、左上：1mm 白、右上：2mm 白、左下：2mm 赤白、右下：2mm 赤となっている。発泡化によってペレット同士が強固に結合しているため、パラバラとペレットが落ちることはあまりなく、実用的な強度を得ている。もちろん、比重低下により、絶対的な強度はないため、用途によっては補強策を考える必要がある。

2.2.4 評価方法

基本物性用試験体の評価としては、膨張率、かさ比重、吸水率の 3 項目を選択した。膨張率は焼成後の外径をデジタルノギスで測り、金型の外径（28mm）と

の差から求めた。かさ比重は水に浮く試料があるため、30分煮沸して飽水後、デジタルハカリの上に水を満たしたビーカーを置き、試験体を先の細いピンセットで挟んで沈め、その増加分を体積として換算して求めた。吸水率は30分煮沸後のものである。

また、パイルアップセラミックスについては、試料の外寸と重量から求まるかさ密度と水の浸水させて保水する水を表す保水率（瞬間的な吸水率）を求めた。



図5. パイルアップセラミックスの焼成品

3 結果とまとめ

パイルアップセラミックスのプロセス簡略化のひとつの手段として、ペレットの発泡化に着目して実用強度を得た。素地の調合については、過去¹⁾、²⁾にも行っているが、今回は信楽産の特異なソーダ長石も用いているので、再度、基本的な物性の傾向を調べた。

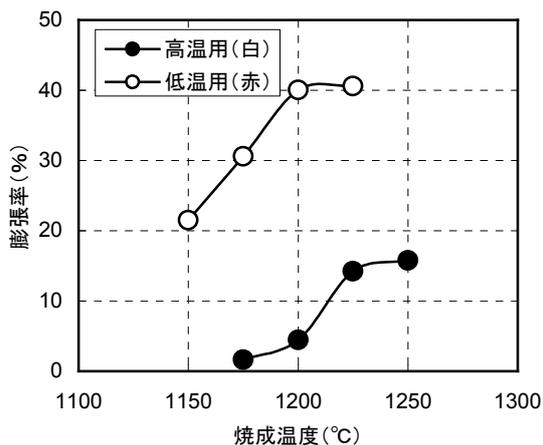


図6. 膨張率の傾向

図6は2種の素地の膨張率を比較したものであるが、図4も見てわかるようにソーダ系長石を用いたものはかなり大きくなる。

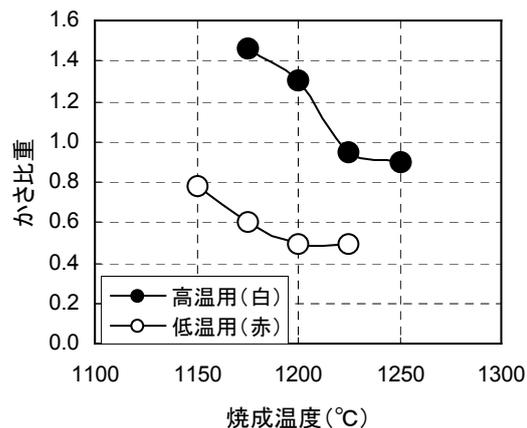


図7. かさ比重の傾向

図7はかさ比重の変化を比較したものである。傾向はもちろん図6の膨張率と同じになる。

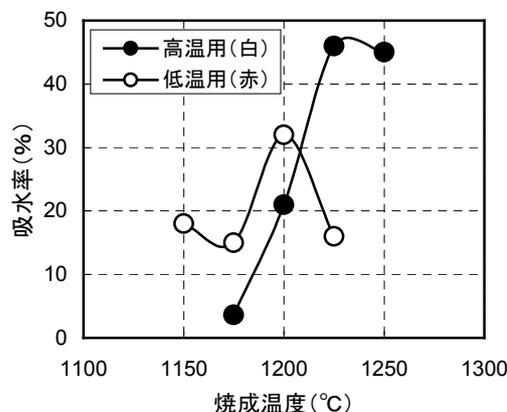


図8. 吸水率の傾向

吸水率については、粘土質 20%前後の調合の特徴であるで開気孔化が見られ、非常に大きいものになっている。(図8)

パイルアップセラミックスの物性値については、1mm 白がかさ密度 0.56、保水率 54%、2mm 白がかさ密度 0.62、保水率 31%となった。

ペレット間に空隙があるものの発泡体の気孔には水があまり進入しないため、後者は水に浮く性質を持つ。

本素材は保水率が優れるだけでなく、傾斜させることで、水が排出できる機能を持つため、今後はこの得長を生かした試作品の提案とこの機能の解析を中心に実験を進めて行く予定である。

参考文献

- 1)横井川正美：平成9年度滋賀県工業技術総合センター研究報告, 62-65 (1998)
- 2)横井川正美：平成10年度滋賀県工業技術総合センター研究報告, 105-108 (1999)

多孔質水酸化鉄 (FeOOH) による水環境浄化システムの構築に係る研究

坂山 邦彦*、 横井川 正美*、 山中 仁敏**、 山本 和弘**

SAKAYAMA Kunihiko, YOKOIGAWA Masami, YAMANAKA Masatoshi, YAMAMOTO Kazuhiro

要旨 滋賀県地域結集型共同研究事業のフォローアップ研究としてスタートした。多孔質水酸化鉄 (FeOOH) を吸着材とし、リン酸等の物質を吸着除去、回収および資源化するシステムを構築するものであり、事業化に向けて研究を進めている。本年度は、課題の1つである吸着材の摩耗劣化によるカラムの目詰まり対策として、吸着材の造粒方法について検討した。樹脂バインダーで造粒することで破壊しない弾力性のある吸着材を作製することができた。

1 はじめに

琵琶湖を抱える本県のみならず、湖沼や河川の富栄養化は国内外で大きな問題であり、その主たる原因の中でも、リン・窒素の水域での増加が富栄養化を進行させている。しかしながら、これら除去するには大がかりなシステムが必要であるため、小規模排水や農業排水等については、ほとんど対策がなされていないのが現状である。

また、リン資源については、日本は100%輸入しているが、世界的に枯渇化が進んでおり、リン鉱石がなくなるのは60年後とも130年後ともいわれている¹⁾。主要原産国の輸出制限等により近年価格が高騰しており資源確保の意味においても対策を講じる必要がある。

本研究は、平成15年1月から平成19年12月まで行われていた滋賀県地域結集型共同研究事業(以下、COEとする。)のフォローアップ研究の1つであり、COE参加企業の1社との共同研究で進めている。

COEでは、多孔質水酸化鉄(FeOOH)がpH調整することで廃水中に含まれるリン酸イオンの吸脱着を制御できる特性を利用し除去、回収、再生するシステムを構築する研究がおこなわれた。多孔質水酸化鉄は、リン酸イオンだけでなく、フッ酸イオン等の他物質に関しても同様の性能を有することが確認された。²⁾しかしながら、事業化に向けては、解決しなければならない幾つかの課題が残った。

課題の1つにカラム方式での目詰まりの問題がある。これは、吸着・脱着・回収・再生の操作を繰り返す場合に、吸着材同士の摩耗によって細粒化することが原因であると確認されている。そこで、対策法として吸着材を造粒し摩耗に強いものを作製することを試みた。本報告書では、その検討結果について記載する。なお、本研究は独立行政法人科学技術振興機構(JST)の平成20年度「シーズ発掘試験(発掘型)」の採択を受け進めたものである。

2 実験方法

2.1 造粒方法について

摩耗に強い吸着材を作製することが目的であるが、造粒方法を検討するに当たり次の3点を考慮して考えなければならない。

摩耗に強いこと

水および酸塩基に強いこと

加熱せずに作製すること

について、水に強いことは廃水中で使用するので当然のことであるが、吸着・脱着・回収・再生の操作では吸着時にpH3~7に脱着・回収時にpH11~14に調整して行うことから酸塩基にも強いものでなければならない。また、多孔質水酸化鉄(FeOOH)は、100以上で熱処理をおこなうとリン酸イオンの吸着性能が著しく悪くなることがわかっている。そのため熱を加えることはできない。これらを考慮し、造粒するために使用するバインダーをフッ素系のフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体ポリマーとした。造粒方法を次に記す。

フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体ポリマーを有機溶媒に溶かしたバインダー溶液(Ⓐ、以下Ⓐと記す)と攪漬機ですりつぶしたFeOOH細粒体(Ⓑ、以下Ⓑと記す)を混ぜ合わせスラリーとした。このスラリーをピペットで蒸留水中に滴下することによって造粒体を作製した。検討項目としては、Ⓑの量を固定しⒶの濃度と添加量を変えておこなった。

2.2 リン酸イオンの吸着性能の評価方法

2.2.1 浸漬法

調製した造粒体にリン酸イオンを吸着する能力があるかを確認するため造粒体0.3gを60ppmリン酸イオン溶液5cc中に浸漬し24時間後にバックテストでリン酸イオン濃度を確認した。

次にリン酸イオンの処理量を多くして確認をした。この時は、100ppmのリン酸イオン溶液100mlに造粒体を0.1g一定期間浸漬したのちリン酸イオン濃度を

* 滋賀県工業技術総合センターセラミック材料担当

** 滋賀県工業技術総合センター機能材料担当

パケットテストで測定した。また、30 日間浸漬したのち採取した溶液のリン酸イオン濃度はイオンクロマトグラフ（島津製作所：HIC-SP Super）でも測定をした。

2.2.2 流通法

Fig.1 の実験システムを組み、カラムに作製した造粒体を一定量詰めた。リン酸溶液を送液ポンプによって一定速度でカラムに流し込みフラクションコレクターで 30 分毎に測定サンプルを採取した。リン酸イオン濃度の測定は、イオンクロマトグラフ（島津製作所：HIC-SP Super）でおこない、流通実験は Table 1 の条件でおこなった。



Fig.1 流通実験システム

Table 1 流通実験条件

リン酸初期濃度	60 ppm
吸着材の量	2.6 g
高さの高さ	3 cm
送液速度	0.66 ml/min
SV	10

3 結果

3.1 造粒方法の検討

Table 2 に示した割合でバインダー溶液である④と FeOOH 細粒体である⑤を混合スラリーとした。このスラリーを蒸留水に滴下した場合、⑤に対する樹脂の量が 0.1 未満では、樹脂の量が少ないことから、塊にならず蒸留水の水面で広がって膜状になってしまったり、半球状になったりした。0.1 以上のものは、比

Table 2 造粒用スラリーの調整条件

サンプル番号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬
④	濃度	25%		5.0%			10%				20%	7.5%	7.5%
	添加量(g)	5.0	10	5.0	7.5	8.0	10	3	4	5	10	2.5	4
⑤	添加量(g)	4		4			4				4	4	
⑤に対する樹脂の割合	0.03125	0.0625	0.0625	0.09375	0.1	0.125	0.075	0.1	0.125	0.25	0.125	0.075	0.1005

較的球形に近いものができたが、⑩のように溶液自体の量が少なすぎると⑩にすべて吸収されてしまいスラリー状にならなかった。⑧、⑨、および⑪は球形となったが、使用する溶液量や作業性を考慮すると、(Fig.2) が一番良いと判断した。

また、各造粒体の耐摩耗性を評価しなければならないのだが、残念ながら当方にその設備がないため万能試験機（島津製作所：AG - 5kNI）で、⑧、⑨、および⑪の破壊強度の評価を試みた。3種類の造粒体はどれも弾力性があり、万能試験機に荷重をかけても潰れるだけで破壊することも細かい粒子が生成することもなかった（Fig.3）。COE で作製された吸着材の破壊強度は 2MPa であることから²⁾、本研究で調製した造粒体は元の吸着材よりも耐摩耗性に優れたものである。

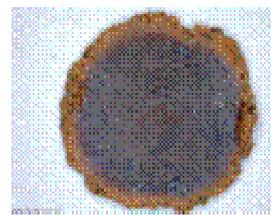


Fig.2 Table 2 の 造粒体 Fig.3 を万能試験機にかけた後の状態

3.2 リン酸イオンの吸着性能

3.2.1 浸漬法の結果

浸漬法により、最初にリン酸イオン吸着性能を確認した際には、Fig.4 に示すように1日の浸漬で 60ppm のリン酸イオン濃度が 2~5ppm まで下がった。



Fig.4 各種造粒体 0.3g を 60ppm リン酸イオン溶液 5cc に浸漬し 24 時間後のパケットテスト

しかしながら、リン酸イオンの処理量を多くした場合、Fig.5 が示すように 1 日浸漬しておいただけでは、ほとんどリン酸イオンの吸着性能が認められず、30 日間後では吸着が認められた。浸漬 30 日後のものはイオンクロマトグラフでも測定をおこない、その結果を Table 3 に示す。

これらの結果より、今回調製した造粒体は、リン酸イオンの吸着性能を示すものの、バインダーによって被覆されており、反応に時間がかかるものであると考えられる。吸着能力自体は、吸着材 1g 当たり 90mg 以上のリン酸イオンが吸着しており (Table 3)、高い能力を示していた。

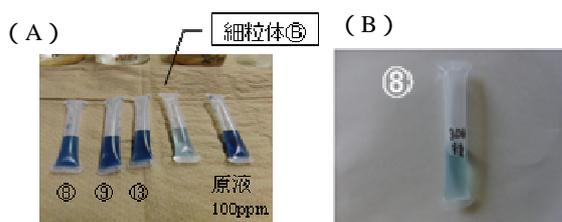


Fig.5 各種造粒体 0.1 g を 100ppm リン酸イオン溶液 100ml に一定期間浸漬した後のパックテスト
(A : 1 日浸漬後 B : 30 日浸漬後)

Table3 各種造粒体 0.1 g を 100ppm リン酸イオン溶液 100ml に 30 日間浸漬した後のイオンクロマトグラフ測定による結果

	30日後の濃度	吸着材1g当たりのリン酸イオン吸着量
⑧	2.80 ppm	97.2 mg/g
⑨	8.18 ppm	91.82 mg/g
⑬	7.76 ppm	92.24 mg/g

3.2.2 流通法の結果

流通実験の結果 (Fig.6) より、リン酸イオン濃度をゼロにすることはできなかったが、60ppm の溶液を約 4ppm まで下げる能力があることを示した。破過時間は約 210 分であることもわかった。しかし、リン酸イオンの吸着能力としては、吸着材 1g あたり約 10mg のリン酸イオンを吸着していることとなり思ったよりも良い結果を得ることができなかった。これは、浸漬法での結果と同様にリン酸イオン溶液が浸透し多孔質水酸化鉄 (FeOOH) に接触するのに時間がかかるためと推測される。

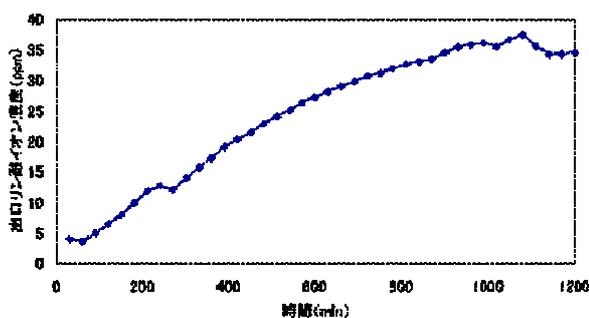


Fig.6 流通法によるカラム出口でのリン酸イオン濃度のイオンクロマトグラフ測定結果
(リン酸イオン初期濃度 : 60ppm, 吸着材の量 : 2.6 g , 送液速度 : 0.66ml/min, 30 分毎に測定溶液を分取)

4 まとめ

フッ素系のバインダーを使用することによって荷重をかけても破壊しない弾力性を有する造粒体を調製することができた。リン酸イオンの吸着能力としては、浸漬法で利用するには良い結果を得ることができたが、流通法においては、良いものではなかった。

今後は、他のバインダーによる造粒の検討を引き続きおこなうとともに他の物質に対する吸着性能の確認もおこなう予定である。

参考文献

- 1) Akio Kuroda, Noboru Takiguchi, Junichi Kato and Hisao Ohtake, *Journal of environmental biotechnology* Vol.4(2), p.87 - 94 (2005)
- 2) 滋賀県地域結集型共同研究事業 平成 19 年度事業終了報告会 要旨集

滋賀県工業技術総合センター
研 究 報 告

平成 21 年 7 月 印刷発行

発行 滋賀県工業技術総合センター
〒520-3004 滋賀県栗東市上砥山 232
TEL 077-558-1500
FAX 077-558-1373

滋賀県工業技術総合センター
信楽窯業技術試験場
〒529-1851 滋賀県甲賀市信楽町長野 498
TEL 0748-82-1155
FAX 0748-82-1156

REPORT
OF
THE
INDUSTRIAL
RESEARCH
CENTER
OF
SHIGA
PREFECTURE

