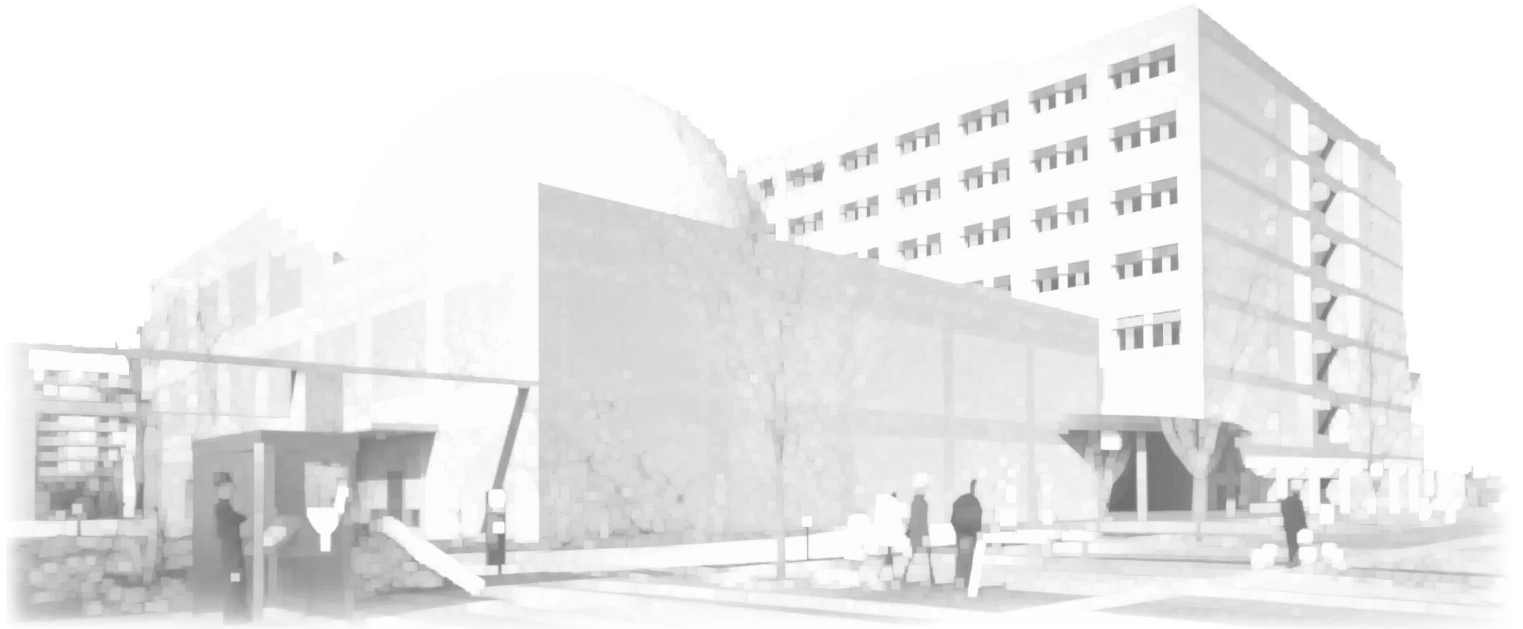


平成29年度
埼玉県産業技術総合センター

研究報告

第16巻

REPORTS
OF
SAITAMA
INDUSTRIAL
TECHNOLOGY
CENTER
Vol. 16



平成30年(2018)12月発行

平成29年度埼玉県産業技術総合センター研究報告

第16巻

目次 CONTENTS

ページ

○産業支援研究

・高周波誘電加熱を利用した異種材料の接合	1
・ハイブリッド繊維強化複合材料の強度向上	6
・導電ネット-ナノ粒子複合体の形成	10
・普及型水蒸気透過度測定装置の開発(第2報)	14
・溶剤による炭素繊維強化ナイロン複合材料のリサイクル	18
・β-鉄フタロシアニン燃料電池用触媒の実用化	23
・新規アルカリ燃料電池の開発	27

○新技術創出調査研究

技術支援高度化研究

・食品中の多成分同時検出技術の確立	30
・高香気生成清酒酵母の利用性向上に関する研究 ー埼玉G酵母と埼玉E酵母を単独で使用したアンプル酒母による混合仕込みー	35
・銅合金中の精密銅分析方法の検討	38
・3Dプリンタ造形物の寸法精度向上に関する研究	41

○外部資金導入研究

(公財) JKA「公設工業試験研究所等が主体的に取り組む共同研究補助事業」

・電気化学プロファイルを利用した迅速・簡便な小型水質評価システムの開発	45
-------------------------------------	----

高周波誘電加熱を利用した異種材料の接合

焼田 裕之*¹ 鈴木 昌資*¹ 関根 正裕*²

High-frequency Welding of Dissimilar Materials

YAKITA Hiroyuki*¹, SUZUKI Masashi*¹, SEKINE Masahiro*²

抄録

近年、複数の材料を適材適所に用いるマルチマテリアル化の要求に対し、異種材料を接合する技術の重要性が増加している。これまでに我々は熱可塑性接着材を用いた高周波誘電加熱によるアルミ板とガラス繊維強化ポリプロピレン (GF-PP) の接合を検討し、化学エッチング処理したアルミ板に接着材をあらかじめ熱プレスし、その後GF-PPを配置して接着材を誘電加熱する手法によりアルミ板とGF-PPの接合に成功している。本研究ではアルマイト処理を行ったアルミ板を用いて同様の手法によりGF-PPとの接合を行った。得られた接合試験片の引張せん断試験では5~7MPaの接合強度が得られた。また、化学エッチング処理とアルマイト処理の両方を行ったアルミ板を用いた試料では9.5MPaまで接合強度が増加し、高周波誘電加熱を用いて高強度の金属-樹脂間の異種材料接合を達成できる可能性が示唆された。

キーワード：誘電加熱，異種材料接合，アルミ，ガラス繊維強化ポリプロピレン

1 はじめに

近年、自動車分野等において燃費の向上を目的として、軽量化が進められている。軽量化の手法としては普通鋼から強度に優れるハイテン鋼への置換、比重が小さいアルミ材への転換、さらに軽量の樹脂及び樹脂複合材料の採用が挙げられ^{1)~4)}、近年では特にこれら種類の異なる材料を適材適所に使用するマルチマテリアル化が重要といわれている。このマルチマテリアル化の実現には金属と樹脂等の異種材料を接合する技術の開発が要求されている^{1), 5), 6)}。

これまで我々は、熱可塑性接着材を使用した誘電加熱による手法を用いて、通常の接着剤による接合が困難なポリプロピレン

(PP)板⁷⁾、ガラス繊維強化ポリプロピレン (GF-PP)⁸⁾及びポリアセタール⁹⁾の短時間・高強度接合や、異種材料であるGF-PPとガラス繊維強化ポリアミドの誘電加熱による接合も可能とした¹⁰⁾。

更には、我々は金属と樹脂、具体的にはアルミ板とGF-PPの異種材料間の高周波誘電加熱による接合についても検討を行ってきた¹¹⁾。化学エッチング処理をしたアルミ板に接着材をあらかじめ熱プレスしておき、その上にGF-PPを配置し誘電加熱を行うことでアルミ板とGF-PPの接合を達成している。接合試験片の引張せん断試験では8.2MPaの接合強度が得られているが、試験後の試料はアルミ板と接着材の界面での破壊が主であったことから接合強度向上の余地が残されていることが示唆されている。

*¹ 技術支援室 化学技術担当

*² 技術支援室

本研究では、接着材とアルミ板の接合性を向上させるため、アルミ板の表面処理法についての検討を行った。具体的にはアルマイト処理を行ったアルミ板とGF-PPを誘電加熱で接合し、接合強度等について調べた。

2 実験方法

2.1 供試材料

被着材として用いたアルミ板(100mm×25mm×1.5mm、材質：A5052)は、GF-PPとの接合部以外をフッ素樹脂粘着テープでマスキングし、硫酸、シュウ酸、リン酸浴中でアルマイト処理を行ったものを用いた。アルマイト処理を行う際の陰極には純アルミ板を用いた。アルマイト被膜が生成しているかについては、全自動水平型多目的 X 線回折装置(SmartLab、(株)リガク社製)を用いて表面の回折パターンを測定して確認した。同じく被着材とした GF-PP は 3mm 厚の TEPEX dynalite104 (Bond-Laminates GmbH)を 100mm×25mm の大きさに切断し、試験に供した。

接合用接着材の基材はポリオレフィン系接着性樹脂を用いた。接着材に添加するセラミックスは、既報⁸⁾にて GF-PP の短時間接合が可能であった ZnO (和光純薬工業(株)社製、メジアン径：0.96 μ m)を用いた。

2.2 熱可塑性接着材の作製

アルミ板と GF-PP との接合用の接着材は以下の手順で作製した。ポリオレフィン系接着性樹脂に ZnO 粒子を所定量配合し、ラボプラスチックミル(10C100 R60、(株)東洋精機製作所社製)を用いて 190 $^{\circ}$ Cで 6 分間混練した。その後、この混練物を混練と同様の温度で熱プレスして(圧力は全て 1MPa)、シート状熱可塑性接着材を作製した。

2.3 高周波誘電加熱による接合試験

接合試験は2.2で作製した23×11×1mmの熱可塑性接着材をアルミ板とGF-PPとの間に挟

む、あるいはあらかじめ接着材を熱プレスしたアルミ板の上にGF-PPを配置し、ハイブリッドウェルダー(YRP-400T-A、(株)山本ビニター社製、発振周波数：40.68MHz)の電極間に0.4MPaの圧力で固定した。この状態で所定の出力・時間の高周波を印加して接着材を加熱溶解させた後に高周波の印加を停止した。その後所定の時間放冷し、圧力を解除して接合試験片を作製した。またサーモグラフィ(Ti125、フルーク社製)を用いて、誘電加熱時の発熱挙動について観察を行った。

2.4 接合試験片の接合強度の評価

高周波誘電加熱により接合した試験片の接合強度は、万能材料試験機(AG-100KNI、(株)島津製作所社製)を用いて引張せん断試験により評価した。試験条件は、つかみ具間距離90mm、試験速度は2mm/min.で行った。また、試験の際に接合面に荷重が正しくかかるように、JISK6850に準じてつかみ部に被着材と同じ厚さの当て板を使用した。また、試験後にアルミ板に接合した状態を維持した接着材とアルミ板の界面を集束イオン/電子ビーム複合ビーム加工観察装置(JIB-4600F、日本電子社製)を用いて観察した。

3 結果及び考察

3.1 アルマイト処理したアルミ板と GF-PP との誘電加熱接合

接合に使用するアルミ板は 15%硫酸浴中で電極間電圧 15V の条件で 10~120 分アルマイト処理を行った。図 1 には処理時間を 20 分としたアルミ板を示した。



図1 アルマイト処理したアルミ板
(処理時間 20分)

アルマイト処理アルミ板表面の X 線回折パターンを図 2 に示した。未処理の Al 板ではみられていない非晶質物質由来のブロードなピークが低角に観測されたことから、 Al_2O_3 の被膜が形成されていると判断した。

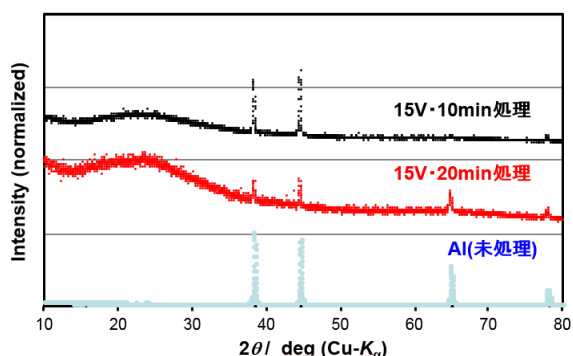


図2 アルマイト処理したアルミ板表面の
X線回折パターン

アルマイト処理をしたアルミ板と GF-PP の間に接着材を挟み 200W、20s の条件で高周波印加し接合を試みた。表1にはサーモグラフィで測定した誘電加熱時の接着材の最高温度とアルマイト処理時間の関係を示した。アルマイト処理時間の増加に伴い誘電加熱時の接着材の温度が上昇する傾向がみられたが、これは酸化アルミニウムの熱伝導率が金属アルミニウムと比べて小さい(熱伝導率 Al: $230Wm^{-1}K^{-1}$, Al_2O_3 : $30Wm^{-1}K^{-1}$)ため、アルミ板を介した電極への放熱が抑制されたと考えられる。しかし、120分アルマイト処理をしたアルミ板を用いても板に面した接着材の表面はほとんど熔融せず、アルミ板と接着材は接合しなかった。

表1 誘電加熱時の接着材の最高温度と
アルマイト処理時間の関係

	アルマイト処理時間(分)				
	10	20	40	60	120
最高温度(°C)	52.3	80.8	85.0	91.8	95.3

3.2 あらかじめ接着材を熱プレス(熱圧着)したアルミ板とGF-PPとの誘電加熱接合

アルマイト被膜により放熱を抑制することは出来たが、アルミ板と接着材の接合には至らなかった。そこで、あらかじめ化学エッチング処理したアルミ板に接着材を熱プレス(190°C、1 MPa)し、その後誘電加熱によってGF-PPとの接合試験を実施した。未処理、およびアルマイト処理時間が10分、20分のアルミ板には熱プレスをしても接着材は接合しなかったが、さらに処理時間を長くしたアルミ板に対しては熱プレスにより接着材を接合することができた。

接着材を熱プレスしたアルマイト処理アルミ板とGF-PPは200W、20sの高周波加熱により接着材が熔融し接合した。図3にはアルマイト処理時間を60分としたアルミ板を用いて作製した接合試験片の引張せん断試験後の状況を示した。接着材とアルミ板の界面での破壊が起きていたが、一部では接着材内部での破壊もみられた。



図3 接合試験片の引張せん断試験後の状況
(アルマイト処理時間60分)

引張せん断試験後のアルミ板と接着材の接合部の界面の二次電子像を図4に示した。アルマイト処理によって粗くなったアルミ板表面(図4下部)に接着材が強固に接合している様子が観察された。

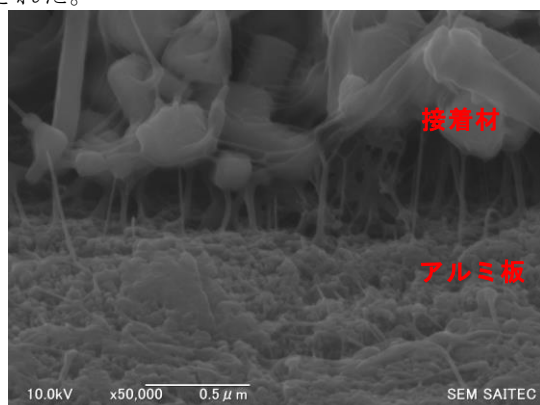


図4 引張せん断試験後のアルマイト処理アルミ板と接着材の界面の二次電子像

表2には様々な表面処理を行ったアルミ板を用いて作製した接合試験片の接合強度を示した。シュウ酸やリン酸によるアルマイト処理を行ったアルミ板においても、引張せん断試験において硫酸アルマイトと同程度の接合強度が得られ、接着材内部での破壊も確認された。さらに、化学エッチング処理に加えてアルマイト処理を行ったアルミ板を用いた試験片では接合強度が9.5MPaまで上昇し、今後表面処理条件を最適化することで、金属-樹脂異種材料間がより高強度で接合する可能性が示唆された。

表2 アルミ板表面の処理方法と引張せん断試験で評価した接合強度

処理方法	接合強度(MPa)
未処理	接合せず
硫酸アルマイト	5.6
シュウ酸アルマイト	6.7
リン酸アルマイト	4.9
化成処理	8.2 ¹¹⁾
化成処理 硫酸アルマイト	9.5

4 まとめ

高周波誘電加熱を利用したアルミ板と GF-PP の異種材料間接合方法について検討した。

最初に、アルマイト処理したアルミ板と GF-PP の間に接着材を挟み、高周波誘電加熱による接合を試みた。アルマイト被膜による放熱を抑制する効果は得られたが、温度上昇が不十分なためアルミ板と接着材の間では接合しなかった。

次にアルマイト処理したアルミ板にあらかじめ接着剤を熱プレス(圧着)し、その後 GF-PP を配置して誘電加熱したところ、200W、20s 間の高周波印加で接着材が溶融してアルミ板と GF-PP が接合した。さらに化学エッチング処理とアルマイト処理を行ったアルミ板を用いた接合試験片では、引張せん断試験で 9.5MPa の接合強度が得られた。

参考文献

- 1) 永塚公彬, 田中宏宜, 肖伯律, 土谷敦岐, 中田一博, 摩擦重ね接合によるアルミニウム合金と炭素繊維強化樹脂の異材接合特性に及ぼすシランカップリング処理の影響, 溶接学会論文集, 33, 4, (2015)317-325.
- 2) 影山裕史, 自動車用 CFRP 技術の最新動向, まてりあ, 53, 12, (2014)612-615.
- 3) P. Amend, S. Pfindel, M. Schmidt,: Thermal joining of thermoplastic metal hybrids by means of mono- and polychromatic radiation, Physics Procedia. 41 (2013) 98-105.
- 4) M. Goede, M. Stehlin, L. Rafflenbeul, G. Kopp, E. Beeh: Super Light Car-lightweight construction thanks to a multi-material design and function integration, Eur. Transp. Res. Rev. 1 (2009) 5-10.
- 5) 小椋智, 廣瀬明夫, アルミニウム合金/鋼異種金属接合における界面組織制御と機械的特性, 軽金属, 66, 9, (2016)503-511.
- 6) 堀内伸, 樹脂-金属異種材料複合体接合特性の評価試験方法の国際標準, 計測と制御, 54, 10, (2015)743-747.

- 7) M. Sano, H. Oguma, M. Sekine, C. Sato: High-frequency welding of polypropylene using dielectric ceramic compounds in composite adhesive layers, *Int. J. Adhes. Adhes.* 47 (2013) 57–62.
- 8) M. Sano, H. Oguma, M. Sekine, Y. Sekiguchi and C. Sato, High-frequency welding of glass-fibre-reinforced polypropylene with a thermoplastic adhesive layer: Effects of ceramic type and long-term exposure on lap shear strength, *Int. J. Adhes. Adhes.* 59 (2015) 7–13.
- 9) 佐野勝, 関根正裕: 高周波誘電加熱を利用した軽量・高強度部材の接合技術の実用化, 平成 26 年度埼玉県産業技術総合センター研究報告, 13, (2015).
- 10) 佐野勝, 鈴木啓介, 関根正裕: 高周波誘電加熱を利用した軽量・高強度部材の接合技術の実用化(II), 平成 27 年度埼玉県産業技術総合センター研究報告, 14, (2016).
- 11) 佐野勝, 秋山稔, 関根正裕: 高周波誘電加熱を利用した異種材料の接合, 平成 28 年度埼玉県産業技術総合センター研究報告, 15, (2017).

ハイブリッド繊維強化複合材料の強度向上

小熊広之*¹ 関根正裕*²

Improvement of Strength of Hybrid Fiber Reinforced Composite Materials

OGUMA Hiroyuki*¹, SEKINE Masahiro*²

抄録

ポリカーボネート(PC)およびポリアミド6(PA6)をマトリックス樹脂とし、最外層に炭素繊維織物、内部にガラス繊維織物を配置したハイブリッド繊維強化複合材料(HFRP)の強度を向上させるため、溶液含浸法、オゾン酸化処理法を適用した。

PCをマトリックス樹脂としたHFRPに溶液含浸法を適用することにより、空洞率が低下し曲げ強さが20%向上した。

PA6フィルムをオゾン酸化処理しHFRPを作製すると、曲げ強さが7%向上した。

キーワード：ハイブリッド複合材料，熱可塑性樹脂，曲げ強さ，溶液含浸法，オゾン酸化処理

1 はじめに

近年、軽量化等を目的として、炭素繊維強化複合材料(CFRP)の適用事例が増えている。一般に航空機等に広く用いられているCFRPはマトリックス樹脂としてエポキシ等熱硬化性樹脂が使用されているが、炭素繊維(CF)は高価であり、熱硬化性樹脂はリサイクルが困難という課題がある。このため、軽量・高強度でありながら、リサイクル性・成形性に優れ、安価な繊維強化複合材料(FRP)の開発が市場から求められている。

本研究では曲げ変形が加えられた際、最も大きな負荷のかかる最外層に強度・剛性に優れるCF織物を、内側に安価なガラス繊維(GF)織物を、マトリックス樹脂として熱可塑性樹脂を用いることにより、低コストでありながらCFRPに近い強度を持ち、リサイクル性に優れるハイブリッド繊維強化複合材料(HFRP)の開発を目的とした。

2 実験方法

2.1 使用基材

本研究ではCF平織(T300-3000、東レ(株)製)、GF平織(WEA22F-BX、日東紡績(株)製)、マトリックス樹脂としてPCフィルム(パンライト PC-2151、帝人(株))およびPA6フィルム(ダイアミロンC、三菱ケミカル(株)製)を使用基材とした。

2.2 曲げ試験

図1のとおり、最外層にCF織物、内部にGF織物を8層、各織物間に樹脂フィルムを配置して積層し型に入れ、熱プレスで300℃、無圧で10分間保持して樹脂フィルムを溶融させた。その後、成形圧力5MPaで5分間加圧し、5MPaを保持したまま室温まで冷却することによりHFRP板(110mm×120mm×2mm)を成形した。続いてファインカッターを用いてJIS-K7074に規定されている短冊型の試験片寸法(100mm×15mm×2mm)に切り出した。更に比較のため、CF織物を8枚積層したCFRP試験片、GF織物を11枚積層したGFRP試験片も作製した。それぞれの試験片の繊維体積含有率が45%になるように成形した。

*¹ 技術支援室 材料技術担当

*² 技術支援室

各試料とも JIS-K7074 に準じて 5 本の試験片について、万能材料試験機 AUTOGRAPH (AG-I 100kN、(株)島津製作所製)を使用し、5kN のロードセルを用い、試験速度 5mm/min、支点間距離 80mm で 3 点曲げ試験を行った。

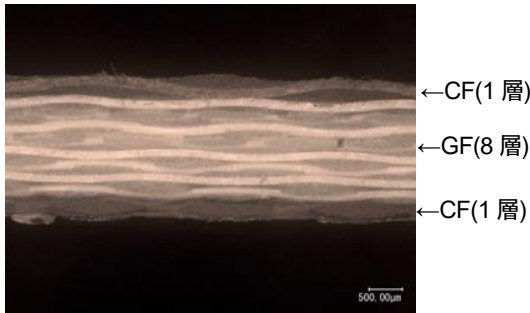


図 1 HFRP 板の積層面

2.3 空洞率測定方法

試験片の空洞率(Vv)は、JIS-K7075 に規定されている燃焼法により求めた。

3 結果及び考察

3.1 PC をマトリックス樹脂とした複合材料の曲げ試験結果

PC は耐衝撃性等に優れるが、成形温度においても樹脂の粘度が高く、特に連続強化繊維への含浸は技術的、コスト的に難しい¹⁾。この課題に対処するため、PC を溶媒に溶解させた状態で連続強化繊維に含浸させ、その後、溶媒のみを揮発させる溶液含浸法²⁾を検討した。

CF 織物および GF 織物に PC フィルムで含浸させた場合(フィルム法)と溶液含浸法により PC を含浸させた場合の CFRP、GFRP、HFRP の曲げ強さと空洞率の結果をそれぞれ図 2、3、4 に示した。図 2 より、CFRP の場合は溶液含浸法を用いることにより Vv が 4.2% から 0.4% に低下し、曲げ強さが 2.3 倍向上したことが示された。また、図 3 より GFRP は Vv が 3.5% から 2.1% に低下し曲げ強さが 12% 向上し、図 4 から HFRP では Vv が 4.1% から 2.3% に低下し、曲げ強さが 20% 向上したことが確認された。

空洞が積層間および繊維束内に多く存在すると、破壊の起点となる可能性が高くなるが、溶液

含浸法により PC の含浸性が向上し、空洞率が低下したことで曲げ強さが向上したのではないかと考察した。

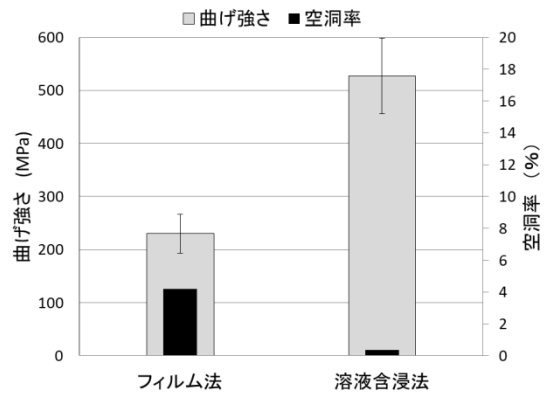


図 2 曲げ強さと空洞率 (CFRP)

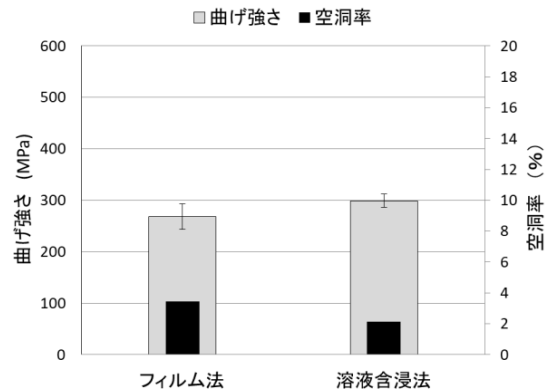


図 3 曲げ強さと空洞率 (GFRP)

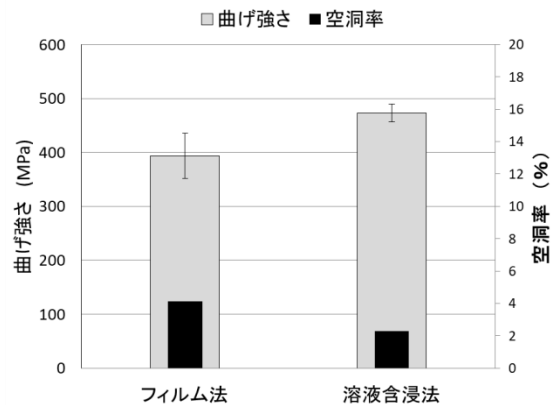


図 4 曲げ強さと空洞率 (HFRP)

3.2 PA6 をマトリックス樹脂とした複合材料の曲げ試験結果

PA6 は耐摩耗性、耐疲労性等に優れた樹脂材料であるが、一般的にエポキシ樹脂等熱硬化性樹脂と比較して粘性が高く、界面接着性が低い。強化

繊維との界面接着性が低い場合、樹脂から繊維への力の伝達が低下し、力学的特性が低下することが考えられる³⁾。この課題に対処するため前述の溶液含浸法の適用を検討したが、PA6を溶解できる溶媒が見つからなかったため、オゾン酸化処理法の適用を試みた。オゾン酸化処理法とは、空気や酸素を原料に無声放電などによりオゾンを生成し、オゾンの強力な酸化力を利用して、有機物や微量化学物質の除去、脱色・脱臭、消毒などを行う処理方法である⁴⁾。オゾン酸化処理をPA6フィルムに施すことにより、フィルム表面上に強化繊維との界面接着性を向上させる働きをする酸素含有官能基が生成されることが報告されている⁵⁾。

PA6フィルムに対するオゾン酸化処理がCFRP、GFRP、HFRPの曲げ強さおよび空洞率に与える影響をそれぞれ図5、6、7に示した。これらの図より、PA6フィルムにオゾン酸化処理を行うと、CFRPおよびHFRPの曲げ強さは、それぞれ16%、7%向上したが、GFRPはほとんど効果がないことが明らかとなった。

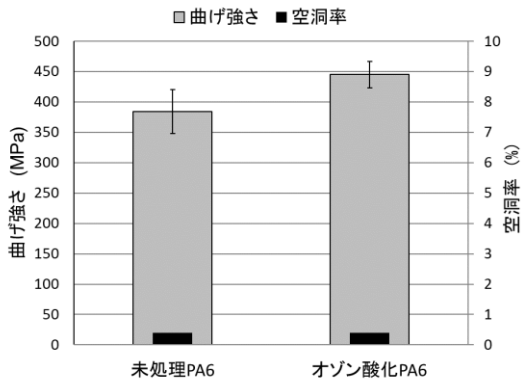


図5 曲げ強さと空洞率 (CFRP)

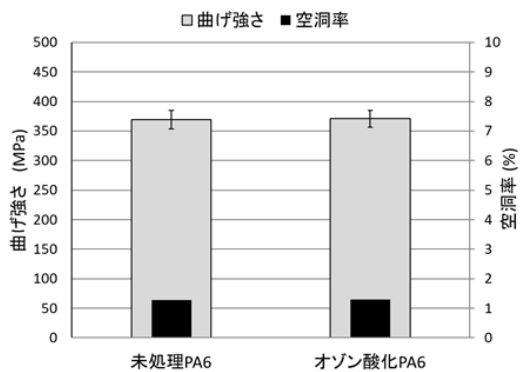


図6 曲げ強さと空洞率 (GFRP)

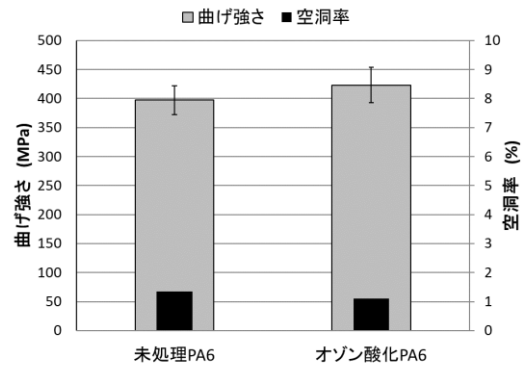


図7 曲げ強さと空洞率 (HFRP)

3.3 他材料との強度比較

各材料の物性値を表1に示す。また、各材料の比曲げ剛性と比曲げ強度を図8に示す。溶液含浸法を用いて作製したPCをマトリックス樹脂としたHFRPおよびPA6フィルムにオゾン酸化処理を行い作製したHFRPの比曲げ剛性と比曲げ強度の値は、SUS304、A2017よりも大きいことから、これらの材料よりも比重あたりの強度が高いことが明らかとなった。また、軽量・高強度であるため航空機等に広く用いられているエポキシ樹脂を使用したCFRPと比較した場合、比曲げ剛性が80%、比曲げ強度が70%程度の値を示した。

表1 各材料の物性値

材料	弾性率 E (GPa)	強度 σ (MPa)	比重 ρ	比曲げ剛性 $\sqrt[3]{E/\rho}$	比曲げ強度 $\sqrt{\sigma/\rho}$
SUS304	186	638	7.9	0.7	3.2
A2017	72.8	569	2.8	1.5	8.5
HFRP (PC)	33.0	473	1.6	2.0	13.4
HFRP (PA6)	34.5	423	1.7	2.0	12.5
CFRP (EP)	65.0	800	1.6	2.6	18.2

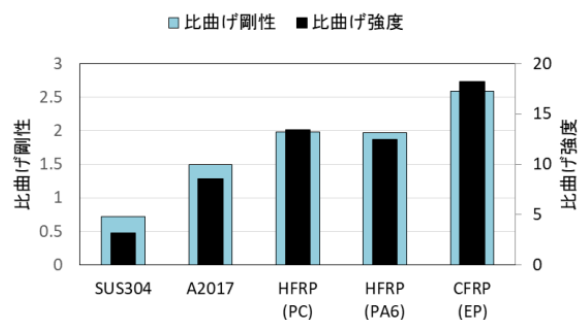


図8 各材料の比曲げ剛性・比曲げ強度

4 まとめ

PC、PA6をマトリックス樹脂とし、最外層にCF織物、内部にGF織物を配置したHFRPの強度向上を目的として、溶液含浸法およびオゾン酸化処理法を適用した結果、次頁のことが明らかとなった。

(1) PCをマトリックス樹脂としたHFRP

溶液含浸法を用いた結果、フィルム法と比較して曲げ強さが20%向上した。これは、PCを溶媒に溶かしたことにより強化繊維織物への含浸性が向上し、空洞率が低下したためと考えられた。

(2) PA6をマトリックス樹脂としたHFRP

PA6フィルムにオゾン酸化処理を行った結果、曲げ強さが7%向上した。これは、オゾン酸化処理の効果により、強化繊維と樹脂との界面接着性が向上したためと推測した。

(3) CFRPの物性値との比較

本研究成果により得られたHFRPは、エポキシ樹脂を用いたCFRPと比較して、比曲げ剛性が80%、比曲げ強度が70%程度の値を示した。

今後は本研究成果を活かして、CFRPと比較して安価であり、リサイクル可能である等のHFRPの特長を活かした製品開発を進めていく予定である。

謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました名古屋大学の邊 吾一 客員教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 武田真一, 永尾陽典: 炭素繊維強化ポリカーボネート複合材の引張特性・衝撃特性評価, 第50回構造強度に関する講演会講演集, (2008)94
- 2) 平松 徹: よくわかる炭素繊維コンポジット入門, 日刊工業新聞社, (2015)152
- 3) 高橋篤史編: CFRPの樹脂含浸性向上と信頼性評価, (株)技術情報協会, (2010)95
- 4) 日本下水道事業団: オゾン処理技術の技術評

価に関する報告書, (2009)3

- 5) 小熊広之, 坂本大輔, 原田雅典, 関根正裕, 平山紀夫, 邊 吾一: 日本複合材料学会誌, 43, 1 (2017), 25-32

導電ネット-ナノ粒子複合体の形成

内藤理恵*1 関根正裕*2 鈴木昌資*3

Formation Material with Conductive Fiber and Nano-particle

NAITO Rie*1, SEKINE Masahiro*2, SUZUKI Masashi*3

抄録

次世代電池や排気ガス浄化フィルターに使用される、高導電性で大比表面積をもつ触媒として、導電性カーボン繊維の交点に金属ナノ粒子を凝集させた新規材料の開発を試みた。セルロース中である一定の条件で還元析出を行うことにより直径50nmの金属ナノ粒子を得ることができ、カーボンフェルトの組み合わせにより、電極材料として用いられる活性炭の1/20の比表面積である37m²/gと、250倍の導電率である250S/m得た。

キーワード：ナノ材料，複合材料

1 はじめに

燃料電池や二次電池の電極、排気ガスや汚水の浄化フィルターには、表面に多量の触媒を担持でき、内部の電子移動が容易な触媒担持材料が求められる。従来の金属平板電極では、表面積が足りず、また活性炭やCNTなどの炭素系素材には炭素の連続構造に欠損があるため、導電性、集電性が不十分であった^{1), 2)}。そこで、従来材料の欠点を全て解決するために、導電性カーボン繊維の交点を凝集金属ナノ粒子により結着させた、新機能性複合材料の開発を試みた。この材料は導電性カーボン繊維と金属ナノ粒子による骨格構造により導電性を付与し、金属ナノ粒子により表面積を付与する構造であり、高導電性と大比表面積を兼ね備えた材料となることが期待される。

2 実験方法

2.1 金属ナノ粒子の生成

金属ナノ粒子は、ナノセルロースゲル（樹木やパルプなどを構成するセルロース分子の最小単位であるセルロースマイクロフィブリルを水中でネットワーク化させたもの）中でPdイオンを触媒とし金属イオンを還元および析出させることにより生成した。以下に具体的な粒子形成方法を示した。

2.1.1 ナノセルロースゲル調製

水酸化リチウム8.05g、尿素15g、純水78.95gの配合にて水酸化リチウム-尿素水溶液を作成した。この溶液10g に対し0.2g のセルロース繊維（ベンコットン：旭化成）を加え、-10℃で30分静置して分散させ、セルローススラリーとした。これをガラス板上で2mm の厚さに伸ばし、大量のエタノールに20分浸した後、水道水でエタノールを洗いナノセルロースゲル（以下ゲルと略す）を得た(図1)³⁾。

*1 技術支援室 機械技術担当

*2 技術支援室

*3 技術支援室 化学技術担当

2.1.2 還元析出の前処理

表 1 の組成の硫酸 Pd 硫酸水溶液にゲルを入れ、30 分間静置した。その後ゲルを純水中にて 10 分間 2 回静置することでゲルおよび溶液の pH を 7 前後とした。これら一連の Pd による前処理を 1 度行った場合と複数回行った場合、また硫酸 Pd 水溶液中の Pd 濃度を変更した場合について、粒子生成への影響を検討した。

2.1.3 還元析出によるナノ粒子の生成

前処理を行ったゲルを表 2 の Cu めっき液 150mL に入れて、液温 30°C にて Cu の還元析出を行った⁴⁾。Cu の還元析出時間による粒子生成への影響を検討した。

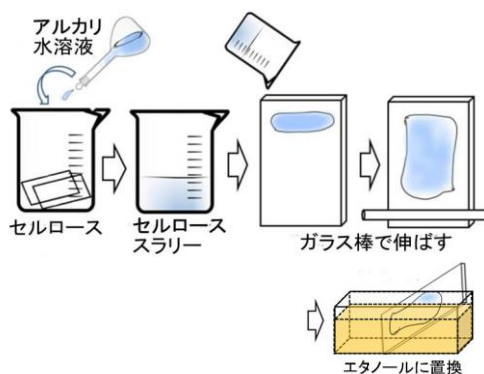


図1 ナノセルロースゲル作製法³⁾

表 1 硫酸 Pd 硫酸水溶液

使用薬品名	重量%	Pd濃度(ppm)
PdSO ₄	0.008	48
	0.08	484
	0.16	883
H ₂ SO ₄	22.00	
純水	77.92	

表2 Cuめっき液⁵⁾

使用薬品名	重量%
CuSO ₄ ・5H ₂ O	1.3
HCHO	4.5
NaOH	1.0
EDTA・2Na	1.8
純水	91.4

2.2 複合体の作製

導電カーボン繊維として、カーボンフェルト（日本カーボン）を用いた。カーボンフェルトは、凝集を防ぐため、5%次亜塩素酸ナトリウムに 24 時間浸し、純水で洗浄し乾燥させ、回転刃式ミキサーで粉碎しメッシュ 200μm の篩を通したものをを用いた。前節のゲル作成において水酸化リチウム-尿素水溶液 10g にカーボン繊維 0.5g をあらかじめ分散させて用いることにより、カーボン繊維を均一に分散させたゲルを作製した。その後、Cu 粒子を析出させた。

2.3 物性評価

試料外観はデジタルカメラで撮影した。破断面は走査型電子顕微鏡(SEM) を用いて観察した。電気抵抗率は乾燥した試料 1×1.5cm に対し、低抵抗率計（ロレスタ GX、三菱化学リアナテック製）を用いて中心部を四端子法により測定した。比表面積は乾燥した試料の約 20mg を比表面積計（NOVA3000、ユアサイオニクス製）を用いて BET 法⁵⁾にて測定した。強度試験は万能材料試験機（島津：オートグラフ）を用いて引張試験を行った。透水性は、接触角測定装置（協和界面化学）により、純水 1.5 μL を試料に滴下したときの経過を撮影した。

3 結果及び考察

3.1 粒子形成条件の検討

析出条件を変化させたときの Cu 粒子の粒径と粒子数を SEM 画像より計測し、その変化を図 2(a)~(c)に示した。前処理溶液の Pd 濃度が高くなるにつれ粒子数が増え、粒子径が小さくなった（図 2 (a)）。Pd の処理回数を増やした場合も同様の傾向がみられた（図 2 (b)）。Cu の析出時間を増やした場合、析出時間が増えるにつれ粒径が大きくなり、最終的に 2 時間後に 150nm 前後の粒径となった（図 2 (c)）。

3.2 導電カーボン繊維による骨格形成と複合体の形成

カーボンフェルトを分散させたゲルの外観を図3に示した。未処理のカーボンフェルトは凝集して沈降した(図3(a))。ゲルへの親和性を良くするためにカーボンフェルトを5%次亜塩素酸ナトリウム溶液に浸漬させて表面を酸化処理したところ、均一に分散した(図3(b))。

このゲルにCu粒子を析出させた複合体のSEM写真を図4に示した。導電カーボン繊維の表層にCuナノ粒子が析出していることが観察され、繊維の表層状態がCu析出に影響していることが示唆された。

3.3 カーボンフェルトを分散させたゲルの物性評価

導電率はカーボンフェルトの添加量の増加に伴い大きくなる傾向がみられ、最大で250S/mであった(図5)。目標とする活性炭の250倍の導電率であり、電極へ応用するにあたり十分な導電性が得られたと考えられる。比表面積は37m²/gであり、活性炭の800 m²/gと比較すると1/20の値であった(図6)。透水性試験では1秒後に純水が試料に吸収される様子が確認された(図7)。引張試験の結果は48MPaであり、純アルミの53MPaに匹敵する値を得た(図8)。

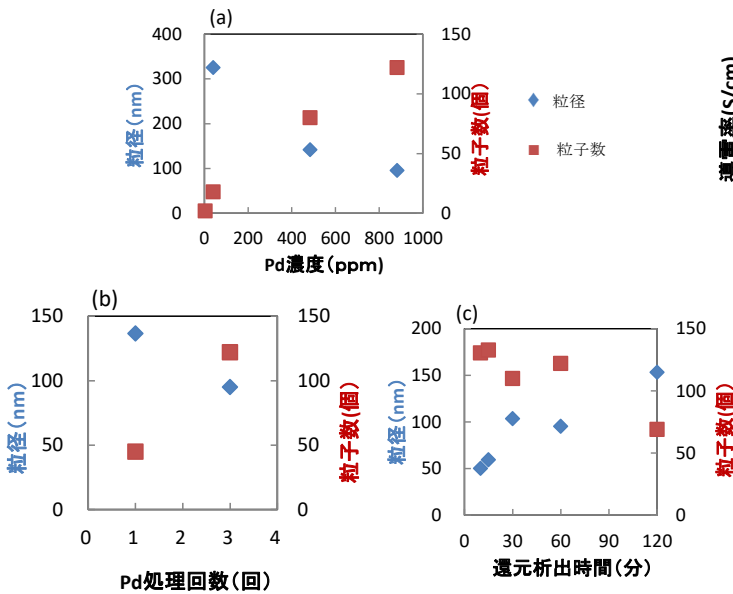


図2 Cuの粒子径および粒子数

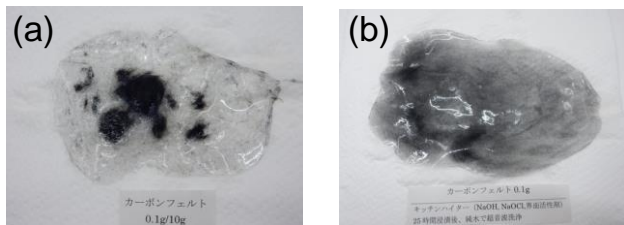


図3 導電カーボン繊維分散ゲル

(a) 未処理、(b) 次亜塩素酸Naに24時間浸漬

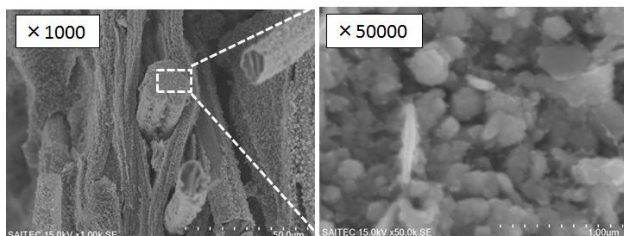


図4 Cu粒子析出済みゲル破断面のSEM画像

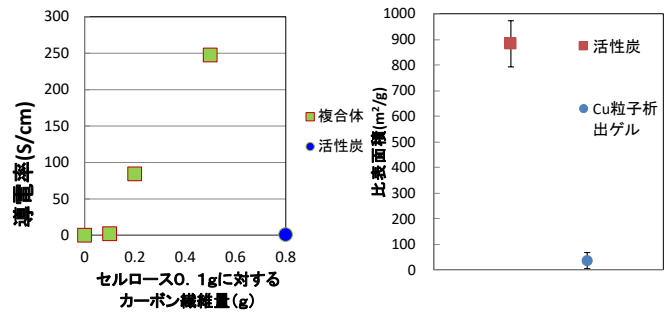


図5 導電率

図6 比表面積

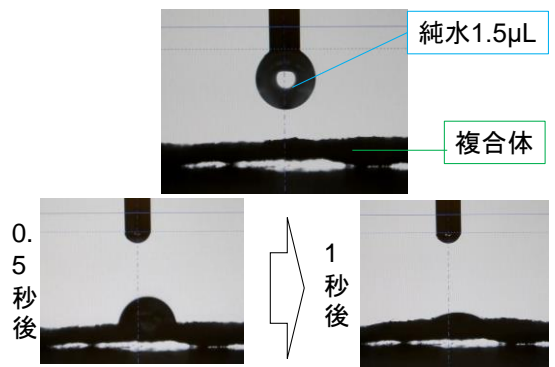


図7 透水性試験

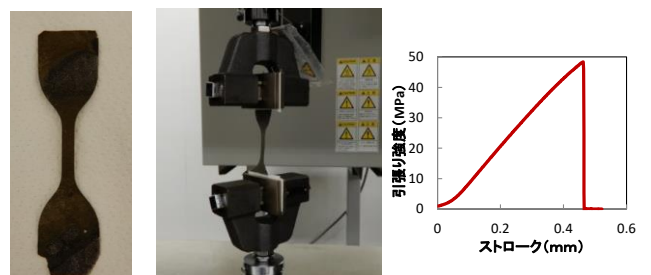


図8 強度試験

4 まとめ

次世代電池や排気ガス浄化フィルターに使用される、高導電性で大比表面積をもつ触媒として、導電性カーボン繊維の交点に金属ナノ粒子を凝集させた新規材料の開発を試みた。金属ナノ粒子生成において、Pd 前処理工程におけるPd 濃度と処理回数を増やすことで、粒子数を増やし粒子径を小さくできることを確認した。ゲル中への導電カーボン繊維の分散は、カーボンフェルトに次亜塩素酸 Na で表面酸化処理を施すことにより分散を可能にした。物性評価では比表面積 37m²/g、導電率 250S/m、引張強度 48MPa であり、透水性を有することを確認した。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました空閑重則東京大学名誉教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 日立化成テクニカルレポートN0.51,2008-7
- 2) 極少量の単層カーボンナノチューブを添加して作った導電性樹脂、産業技術総合研究所 2011年研究成果一覧
- 3) 空閑重則：無機ナノ粒子-セルロースゲル複合体 およびその製造法 特願 2007-179064
- 4) 日本カニゼン株式会社：<http://www.kanigen.co.jp/>、(2011).
- 5) ISO 15901-1, Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption -Part 1: Mercury porosimetry

普及型水蒸気透過度測定装置の開発 (第2報)

飯塚 真也*¹ 関根 正裕*²

Development of a Popular Type of Water Vapor Permeability Testing Equipment (Part 2)

IIZUKA Shinya*¹, SEKINE Masahiro*²

抄録

水蒸気透過度測定 of 秤量作業を自動化した自動水蒸気透過度測定装置について、測定時間の短縮に向けた改良を行った。今年度は、秤量の直前に電子天秤からカップを引き離してゼロ合わせを実施する自動秤量機構を付加し、さらに15分間隔で得た秤量値の経時変化から、水蒸気透過度を決定する自動判定機能を加えた。その結果、従来法では8日を要したポリエチレンナフタレートフィルムの水蒸気透過度測定を20時間で測定可能とした。

キーワード：水蒸気透過度，透湿度，カップ法，JIS Z 0208, JIS K 7129

1 はじめに

水蒸気透過度（透湿度）とは、フィルムを透過する水蒸気の質量をそのフィルム1 m²あたり、1日あたりに換算して g/(m²・24h) の単位で表したものである。JIS Z 0208¹⁾に定められた「カップ法」は最も基本的かつ安価な水蒸気透過度測定方法であるが、1～4日毎にカップを手作業で秤量する必要があることと、測定に1週間～1ヶ月程度かかることから、産業分野では測定の自動化と迅速化が求められている。

これに対して我々は、カップ法の測定作業を自動化した水蒸気透過度測定装置を開発し、透過性の異なる5種類の樹脂フィルム（6.6～3,700 g/(m²・24h)）に対していずれもJIS Z 0208の測定法と一致した値が得られることを確認した²⁾。

本研究では、測定時間短縮を指向して、開発した水蒸気透過度測定装置に対するいくつかの改良を試みた。

2 実験方法

2.1 装置

水蒸気透過度測定装置は前報²⁾で開発したものをを用いた（図1）。恒温恒湿セルの下部にリニアアクチュエータ（LA003, セイコクロック(株)製）を設置して、図2のとおりアクチュエータの上下動作で脚長設置皿と電子天秤を切り離す機構とした。アクチュエータの動作は、後述のソフトウェアでPC側から任意のタイミングで制御した。

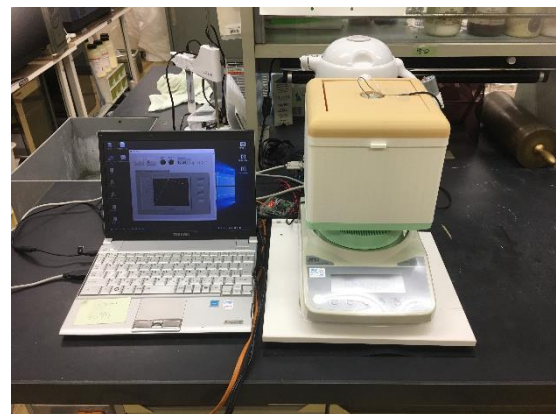


図1 水蒸気透過度測定装置

*¹ 北部研究所 食品・バイオ技術担当

*² 技術支援室

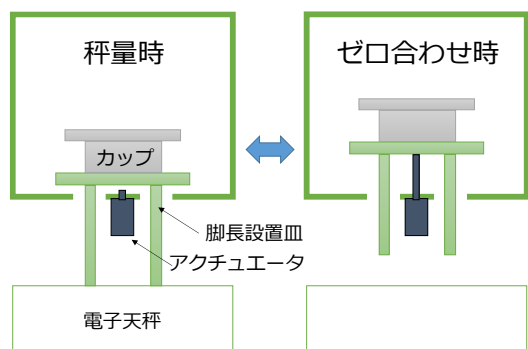


図2 秤量時の自動ゼロ合わせ操作

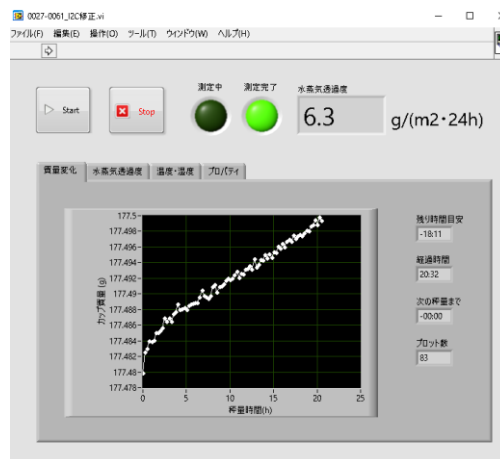


図3 ソフトウェアの測定画面

2.2 計測システム

前報²⁾のとおり、PCに接続したシングルマイコンボード (Arduino MEGA, Arduino SRL 社) を用いて周辺機器を一括制御した。

図2に示したとおり、水蒸気透過度測定における毎回の秤量の直前に、直動アクチュエータを用いて、カップを載せた脚長設置皿を電子天秤から引き離し、ゼロ合わせを実施する自動秤量機構を組み込んだ。

2.3 ソフトウェア

LabVIEW 2014 プロフェッショナル開発システム (National Instruments 社) を用いて測定ソフトウェアを作成した (図3)。アドオンツールキットの LINX³⁻⁵⁾で Arduino MEGA をリモート制御し、Arduino MEGA の DIO, I2C, および UART で接続された上記の周辺機器にアクセスした。セル内の温湿度測定、湿度制御、秤量、ゼロ合わせ、ファンの ON-OFF 動作、エアポンプの流量制御、アクチュエータの上下動作、水蒸気透過度の計算は全て LabVIEW プログラム側から制御した。

2.4 試験片

樹脂フィルムとして、ポリエチレンナフタレート (PEN, テオネックス Q51, 膜厚 25 μm , 帝人フィルムソリューション製)、ポリエチレンテレフタレート (PET, ルミラー-T60, 膜厚 25 μm , 東レ製) を用いた。

2.5 水蒸気透過度測定

開発装置を用いた測定 (以下、開発法) では、15 分毎に秤量を行い、現時点と現時点より質量が 5mg 少ない秤量時の間における近似曲線の傾きと、現時点より 5mg 少ない秤量時と 10mg 少ない秤量時の間における近似曲線の傾きが誤差 3% 以内で一致した時点で水蒸気透過度を決定した (自動判定機能)。

比較として、JIS Z 0208 に基づいた測定 (以下、JIS 法) を行った。

3 結果及び考察

3.1 アクチュエータの課題と解決

脚長設置皿に何も載せていない状態で、アクチュエータの上下動作と脚長設置皿の秤量を繰り返したところ、秤量値のばらつきが生じる場合があった。これは、アクチュエータの上下動作の際に脚長設置皿の設置位置がずれ、脚部が恒温恒湿セル下面の貫通穴内壁に接触したためであった。

そこで、図4のとおり脚長設置皿の脚部に球状のガイドを設けたところ、アクチュエータの上昇時はガイドがセル下面の貫通穴と重なって脚部が貫通穴の中心に誘導され (図4右図)、その状態からアクチュエータを下降させることで、脚部が小穴壁面に触れることなく脚長設置皿を電子天秤の秤量皿上へ静置できた (図4左部)。

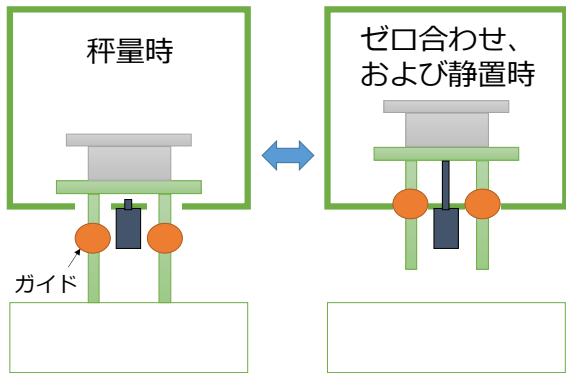


図4 ガイドによる壁面接触回避の模式図

ガイドを設けた状態で自動秤量におけるアクチュエータの上下動作とカップを載せた脚長設置皿の秤量を繰り返した結果、連続してばらつきのない安定した秤量が可能であった。

さらに、秤量時以外はアクチュエータを上昇させておくことで、ガイドが貫通穴を塞ぎ、穴の隙間からの湿気漏出を防ぐことができた。前報では、湿気漏れによる結露を防止する目的で恒温恒湿セルの下部に除湿セルを設けたが、今回のガイドによって除湿セルが不要となり、装置の簡素化が可能となった。

3.2 秤量間隔の最適化

JIS Z 0208 ではカップの秤量間隔を「24 時間、48 時間、または 96 時間」と定めている。また、水蒸気透過度測の測定完了判断として「二つの連続する秤量間隔で得られた単位時間当たりの質量増加のばらつきが 5%以内になるまで試験を続ける」としている。前者について、JIS 法のカップ秤量は「カップを恒温恒湿槽からとりだし、室温まで冷却し、秤量して、槽内へ戻す」操作を行うため、実質的な恒温処理時間の誤差を無視できる長時間の秤量間隔を設けている。後者では、少ない秤量回数で水蒸気透過度を求めることが可能であるが、天秤の測定誤差を考えると多くの秤量値（例えば 6 点以上⁹⁾）から近似直線から水蒸気透過度を求める方が望ましいと考えられる。

今回の開発により、カップを恒温恒湿セルから取り出さずに秤量可能となったため、短時間で秤

量を繰り返しても恒温処理時間の誤差はなく、多数の秤量値から近似直線を得て、短時間かつ高精度な水蒸気透過度測定が実施可能となった。

今回開発した装置を用いて PEN フィルムを測定したときの質量と時間の関係を図 5 に示す。測定開始から 5 時間後には秤量値は経過時間に対してほぼ直線状に分布し、近似直線の傾きから水蒸気透過度を算出できた。プロットの細かいバラツキは電子天秤の測定誤差 ($\pm 0.002\text{g}$)²⁾ の範囲内であり、近似により無視できるものと判断された。

従来法と本測定装置を用いて得られた水蒸気透過度測定の結果の比較を表 1 に示す。開発法で得られた水蒸気透過度は JIS 法とほぼ一致した。また、JIS 法と比べて開発法の測定時間は大幅に短縮され、PET で 1/6、PEN で 1/10 の時間で測定は完了した。自動判定機能のない前報の装置と比較しても PEN の測定時間が 2/3 程度となった。本装置の測定では、前報に対して秤量毎に電子天秤のゼロ合わせを行う点と近似直線から水蒸気透過度を求める点を変更したが、短時間測定に向けたこれらの変更が妥当であると考えられた。

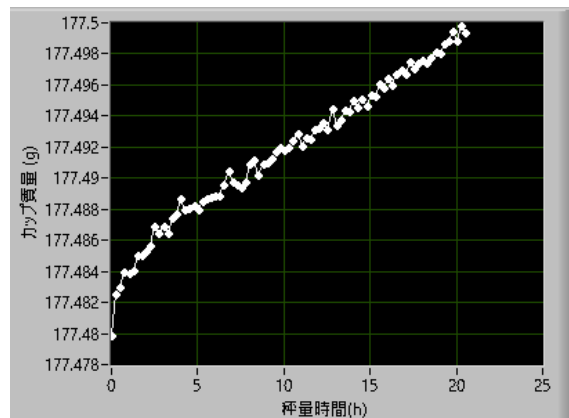


図5 PEN フィルムの測定結果

表 1 水蒸気透過度および測定時間の比較

試験片	水蒸気透過度 [g/(m ² ·24h)]		測定時間	
	JIS 法	開発法	JIS 法	開発法
PEN	6.6	6.3	8 日	20 時間
PET	24.2	24.5	4 日	16 時間

4 まとめ

前報²⁾の水蒸気透過度測定装置に対して、アクチュエータの搭載および秤量間隔の最適化によって短時間測定が可能な水蒸気透過度測定装置が設計できた。今後は本研究の成果を企業との共同研究および実用化を通して産業支援へ活用していく。

参考文献

- 1) JIS Z 0208:1976 防湿包装材料の透湿度試験方法 (カップ法)
- 2) 飯塚真也, 関根正裕, 普及型水蒸気透過度測定装置の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告 第15巻 (2017).
- 3) LINX, LabVIEW MakerHub
<https://www.labviewmakerhub.com/>
- 4) Interface 2017年 6月号
<http://shop.cqpub.co.jp/hanbai/books/MIF/MIF201706.html>
- 5) トランジスタ技術 2018年 2月号
<http://shop.cqpub.co.jp/hanbai/books/MTR/MTR201802.html>
- 6) ASTM E96 / E96M - 16 Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials.

溶剤による炭素繊維強化ナイロン複合材料のリサイクル

坂本大輔*¹ 熊谷知哉*¹ 小熊広之*² 原田雅典*² 関根正裕*³

Recycling of Carbon Fiber Reinforced Polyamide Composite Using Organic Solvents

SAKAMOTO Daisuke*¹, KUMAGAI Tomoya*¹, OGUMA Hiroyuki*², HARADA Masanori*²,
SEKINE Masahiro*³

抄録

熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とし、炭素繊維(CF)と複合化した炭素繊維強化複合材料(CFRTP)から炭素繊維と樹脂を分離回収することを目的として、溶剤によるCFRTPの溶解-分離方法について検討した。CFRTPのマトリックス樹脂として、ナイロン6を使用した。Hansen溶解度パラメータ(HSP)を利用して最適溶剤を探索し、HCl-Benzyl Alcohol 溶剤を選定した。選定した溶剤を用いて常温常圧下で超音波処理によりCFRTP中のナイロン6を溶解させ、CFを分離回収することができた。

キーワード：炭素繊維強化プラスチック，ナイロン6，リサイクル，HSP

1 はじめに

ポリプロピレン、ナイロン、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂を炭素繊維(CF)と複合化した炭素繊維強化複合材料(CFRTP)は、短時間で低コストの成形加工が可能であることから、自動車用途を中心として、今後、市場の急拡大が予想されている¹⁾。一方、CFRTP使用量の増加は、処分や再利用の難しい廃材の大量発生につながり、環境負荷低減のためにも、熱分解法、超臨界分解法、電解酸化法、加熱水蒸気法、マテリアルリサイクル法などの様々なリサイクル技術の開発が行われている^{2,3)}。

本研究では、CFRTPの廃材等から常温常圧下で炭素繊維、樹脂および溶剤を簡易な方法で回収することを目的として、溶剤によるCFRTPの化学処理リサイクルについて検討を行ってきた。

昨年度は、マトリックス樹脂にポリカーボネー

*¹ 技術支援室 化学技術担当

*² 技術支援室 材料技術担当

*³ 技術支援室

ト(PC)を使用したCFRTPを1,3-Dioxolane-THF系混合溶剤を用いて、常温常圧下でCFRTP中のPCを溶解させ、CFを分離回収した結果を報告した⁴⁾。本年度は、マトリックス樹脂として自動車用途として普及が見込まれるナイロン6を使用したCFRTPを用い、溶剤により樹脂を溶解させ、CFを分離回収する条件について検討を行った。

2 実験方法

2.1 試料

Hansen 溶解度パラメータ(HSP)を用いた溶解性評価用の樹脂として、ナイロン6ペレット(アミラン CM1017、東レ)を使用した。

CFRTPには、ナイロン6をマトリックス樹脂として、3K平織のCFを8層積層した市販のCFRTPシート(一村産業)をダイヤモンドカッターで15mm×15mm×2mmに切断したものをを用いた。

溶解実験に用いた試薬は、市販品をそのまま使用した。

2.2 溶解・回収実験

2.2.1 HSP を用いたナイロン6ペレットの溶剤探索

ナイロンは、アミド基の分子間水素結合により結晶性が高く、このため高融点で機械的強度、耐熱性、耐薬品性に優れた樹脂⁹⁾である。常温では、フェノール類、ギ酸、塩化カルシウム飽和メタノール溶液などに溶解するが、溶解できる溶剤は限定される。そこで、物質-物質間の溶解性評価に広く用いられている Hansen 溶解度パラメータ (HSP)⁶⁾ を利用し、ナイロンへの溶解性の高い溶剤を探索した。

HSP は、一般に SP 値として知られるヒルデブランドの溶解度パラメータの凝集エネルギーの項を分散項(dD)、極性項(dP)、水素結合項(dH)の3つに分解し、3次元ベクトルとして表したものである⁷⁾。そして、その原点からのベクトルが似ているもの同士(ベクトル間の距離(HSP-D)が短い)は溶解性が高いと判断する。

HSP-D は、溶質と溶剤の溶解度パラメータより、以下の式により求められる。

$$\text{HSP-D} = \{4 * (\text{dD}_1 - \text{dD}_2)^2 + (\text{dP}_1 - \text{dP}_2)^2 + (\text{dH}_1 - \text{dH}_2)^2\}^{0.5}$$

なお、HSP-D の計算は、ソフトウェア Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP ver. 4.1)により行った。

2.2.2 ナイロン6ペレットの溶解実験

汎用溶剤だけでは、ナイロンを溶解できる溶剤は非常に限られているため、汎用溶剤に塩酸(HCl)を少量添加した混合溶剤を用いて溶解試験を行った。

ナイロン6ペレット0.1gをHSP値既知の13種の溶剤(図1)1.8mLおよび10mol/L-HCl0.2mLの混合溶液に添加し5(w/v%)に調製した。マグネチックスターラーにより室温で24時間攪拌した後、目視により溶解性を評価した。この結果をHansenの3Dグラフ上にプロットした。良溶剤のHSP値が球の内側、貧溶剤のHSP値を球の外側になるよう最少の球を求めた。

2.2.3 ナイロン6ペレットの回収実験

溶剤探索により選定した最適な溶剤について

は、溶解試験後、溶解液をホットプレートで加熱して溶剤を除去した。残留物をエタノール、純水で洗浄した後に乾燥した。なお、選定した溶剤の比較として、安全性に優れたナイロン溶剤と報告⁸⁾がある塩化カルシウム二水和物とメタノールの混合溶液(CaCl₂-MeOH)を利用した。CaCl₂-MeOH溶液の濃度は、塩化カルシウム二水和物400g/L-MeOHとした。溶解試験は、ナイロン6ペレットの濃度を5(w/v%)とした溶液で行った。

2.2.4 CFRTP シートの溶解実験

15mm×15mm×2mmのCFRTP1枚を50mLの共栓付き三角フラスコに加え、溶剤を10mL添加し、超音波洗浄器(US-10RS、エスエヌディ社製)により、周波数28kHzの超音波を6時間照射した。処理後、CFRTPを取り出し、混合溶剤およびエタノールで洗浄した後、105°Cの乾燥器で乾燥し、処理前後の質量から溶解率を算出した。この処理を樹脂が溶解するまで繰り返し行った。

CFRTPの繊維質量含有率の測定は、JIS K7075に規定された燃焼法に従い、CFRTPをブンゼンバーナの還元炎中で加熱し、樹脂分だけを燃焼除去させ、燃焼前後の質量から算出した。

2.2.5 回収物の評価

回収したナイロン6ペレットの評価には、赤外分光光度計(FT-IR、Thermo Fisher Scientific製 Nicolet iN10MX/iZ10)を用いて1回反射ATR法により測定した。分子量測定は、カラムとして昭和電工製 Shodex GPC LF-404を用い、移動相に5mM トリフルオロ酢酸ナトリウム(TFA-Na)を含むヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)を用いた。検出には示差屈折率検出器(日本分光製 RI-4035)を用いた。表面状態観察は、走査型電子顕微鏡(SEM、日本電子製 JIB-4600F)を用いた。

3 結果及び考察

3.1 ナイロン6ペレットの溶剤探索

3.1.1 HSP を用いた溶剤の探索

13種類の溶剤を用いてナイロン6ペレットの溶解実験を行い、溶解、不溶を目視で判定し、Hansenの3Dグラフ上にプロットしたHansen溶解球を図

1 に示した。汎用溶剤に HCl を 10 (Vol.%) 添加した混合溶剤を用いると、THF (テトラヒドロフラン) (①)、1,4-Dioxane (②)、2-Phenoxy Ethanol (③)、Ethyl Lactate (⑩) の 4 種類の混合溶剤でナイロン 6 ペレットは溶解した。このうち、Hansen 溶解球の端部にプロットされた 2-Phenoxy Ethanol (③) が最も良好な溶解性を示した。そこで、2-Phenoxy Ethanol と HSP 値が近い溶剤をさらに HSPiP により算出した結果、表 1 に示す 7 種の溶剤を新たに選定し、ナイロン 6 ペレットの溶解実験を行った。20 種溶剤による溶解試験結果を Hansen の 3D グラフ上にプロットした Hansen 溶解球を図 2 に示した。その結果、8 種類の溶剤が溶解性を示し、Hansen 溶解球内の一部の領域に集まる傾向があった。そこで、溶解した 8 種類の溶剤のうち、目視による判断で良好な溶解性を確認した 6 種類の溶剤 (表 2) について、HCl 濃度を 5mol/L に半減させて、ナイロン 6 ペレットの溶解試験を行った結果を表 2 に示した。最も良好な溶解性を示す溶剤として Benzyl Alcohol を選定した。Benzyl Alcohol は、塗料の溶剤や合成香料の製造などに用いられる毒性が低い高沸点溶剤である⁹⁾。以上の結果、ナイロン 6 ペレットの溶剤として HCl を添加した Benzyl Alcohol を選定した。

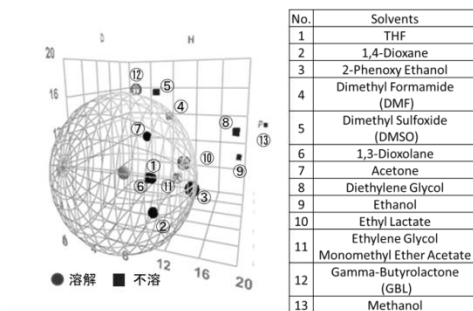


図 1 13 種溶剤による Hansen 溶解球

表 1 2-Phenoxy Ethanol と類似の HSP-D を持つ溶剤探索結果

Solvents	D	P	H	HSP-D
2-Phenoxy Ethanol	17.8	5.7	14.3	0.00
Benzyl Alcohol	18.4	6.3	13.7	1.47
Cyclohexanol	17.4	4.1	13.5	1.96
Tetrahydrofurfuryl Alcohol	17.8	8.2	12.9	2.87
2-Phenyl Ethanol	18.3	5.6	11.2	3.26
Ethylene Glycol Monomethyl Ether	16	8.2	15	4.44
2-Propanol	15.8	6.1	16.4	4.54
Methyl iso-Butyl Carbinol	15.4	3.3	12.3	5.73

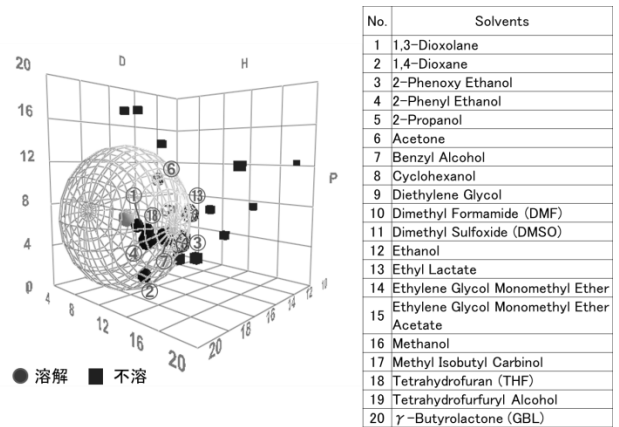


図 2 20 種溶剤+HCl(10Vol.%)による Hansen 溶解球

表 2 5mol/L-HCl 添加溶剤による溶解試験結果

Solvents	24時間溶解性
THF	× ~ Δ
1,4-Dioxane	Δ ~ ○
2-Phenoxy Ethanol	Δ
Ethyl Lactate	× ~ Δ
Benzyl Alcohol	◎
2-Phenyl Ethanol	×

◎:完全溶解 ○:ほぼ溶解 Δ:一部溶解 ×:不溶

3.1.2 HCl 添加量の最適化

ナイロン 6 ペレットによる溶解性評価の結果より、HCl- Benzyl Alcohol (BZA) 系混合溶剤で良好な溶解性を示すことが分かったため、HCl 添加量の最適化について検討した。HCl は強酸性の腐食性物質であるため、できるだけ少量での使用が望ましい。そこで、ナイロン 6 ペレットの溶解に際し、BZA に添加する HCl 配合率の検討を行った結果を表 3 に示した。

HCl 配合率の上昇に伴い、溶解時間は短縮した。ただし、配合率が 30 (Vol.%) を超えると溶解液が白濁するため、HCl によるナイロンの加水分解が推定された。一方、配合率を 5 (Vol.%) まで低下させてもナイロン 6 ペレットを 7 時間で溶解でき、BZA に HCl を少量添加する混合系が有効であることが分かった。

表3 10mol/L-HCl の配合率と溶解時間

10mol/L-HCl (Vol.%) [HCl+BZA]	0	3	5	10	20	30	50	70	100
溶解時間(h)	24 ↓	24 ↑	7	6	6	4	3	2	2
状態	不溶		溶解 (透明粘調液)			溶解 (白濁液)			

3.2 ナイロン6ペレットの溶解・回収実験および評価

ナイロン6を溶解する混合溶剤として、10mol/L-HCl (5Vol.%) -BZA 溶剤および比較としてCaCl₂-MeOH 溶液を使用し、ナイロン6ペレットを溶解させ、溶解液をホットプレートで加熱して溶剤を除去した結果を図3に示す。

どちらも白色の固形物が回収でき、図4に示すFT-IRの結果からナイロン6ペレットと類似した波形であることが確認できた。回収率はHCl-BZAで87.4%、CaCl₂-MeOHで86.2%であった。

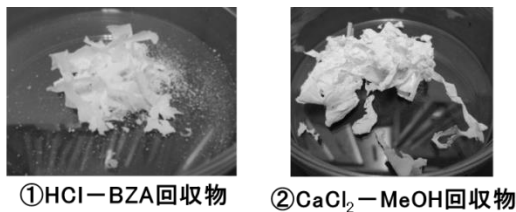


図3 ナイロン6ペレットの溶解回収物

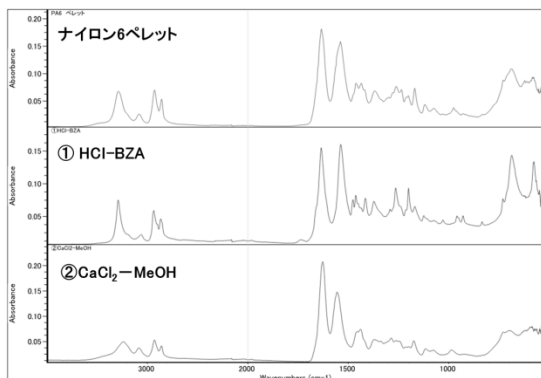


図4 回収物のFT-IRスペクトル

次に、回収物の分子量 (Mw) を測定した結果、ナイロン6ペレットの分子量が36,949であったのに対し、HCl-BZA 回収物では26,754、CaCl₂-MeOH 回収物では34,931であった。CaCl₂-MeOH では、分子量はほとんど変化がないが、HCl-BZA では、

分子量の低下がみられた。これは、ナイロン6の溶解性を上げるために添加した5 (Vol.%) のHClにより、ナイロン6の一部が加水分解された可能性が示唆された。

3.3 CFRTP シートの溶解実験および回収CFの評価

ナイロン6ペレットによる溶解性評価の結果より、HCl-BZA 溶剤で良好な溶解性を示すことが分かったため、15mm 四方のCFRTPを用いて超音波処理による溶解試験を行った結果を図5に示した。なお、比較として、CaCl₂-MeOH 溶液も使用した。

HCl-BZA 溶剤では、6時間の処理を3回行うことにより、ナイロン6の溶解率は100%であり、樹脂を完全に溶解できた。また、この時のCF回収率を求めると99.7%であった。一方、CaCl₂-MeOH 溶剤を使用した時は、6時間の処理を5回行っても溶解率は96.1%であり、ナイロン6樹脂を完全に溶解除去できなかった。

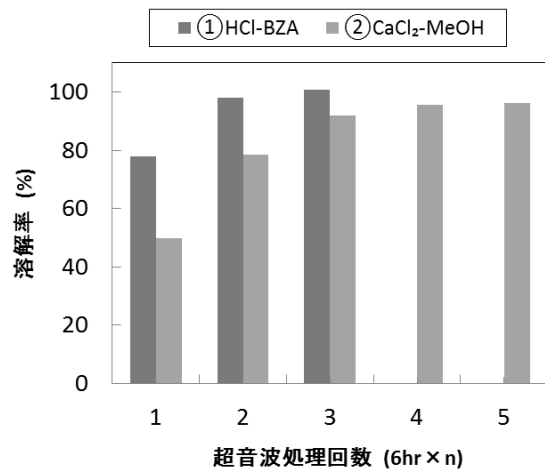


図5 CFRTPの溶解率

溶解処理したCFの表面を走査型電子顕微鏡で観察した画像を図6、図7に示した。比較として、新品のCFについても併せて示した。HCl-BZA 溶剤で回収したCFのSEM画像からは、新品のCFと比較して、CFの劣化は見られなかった。一方、CaCl₂-MeOH 溶剤で回収したCFでは、CF表面の全面にナイロン樹脂の付着が確認された。



図6 溶解処理後のCF

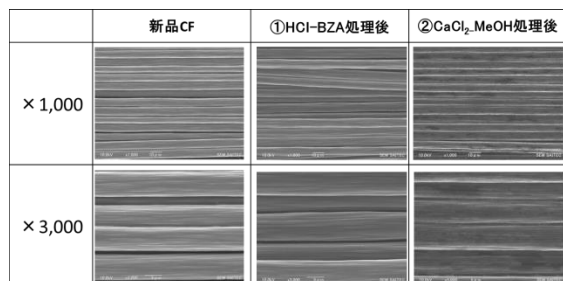


図7 溶解処理後のCFのSEM画像

4 まとめ

(1) ナイロン樹脂の溶剤選定

HSPを用いてナイロン6ペレットの溶剤探索を行った結果、10mol/L-HClを5(Vol.%)添加したBZA溶剤が最も良好な溶解性を示した。回収したナイロン6は、HClにより分子量の低下が見られた。

(2) CFRTPシートの溶解

10mol/L-HCl(5Vol.%) \cdot BZA溶剤により、常温常圧の温和な条件下でナイロン6をマトリックス樹脂としたCFRTPの樹脂を100%溶解し、CFを99.7%回収することができた。

今後は、CFの回収のみならず、樹脂、溶剤の回収・再利用も含めたリサイクルシステムについて検討していく予定である。

謝辞

本研究において、分子量分布の測定にご協力をいただきました日本分光株式会社に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 影山裕史：廃棄物資源循環学会誌, **24**, 5(2013) 351
- 2) 杉山和夫：CFRPリサイクルの現状と今後の展

開, 強化プラスチック, **63**, 5(2017)199

- 3) NEDO 平成20年度~24年度成果報告書, サステナブルハイパーコンポジット技術の開発
- 4) 坂本大輔, 熊谷知哉, 小熊広之, 関根正裕: 混合溶剤による熱可塑性CFRPのリサイクル, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **15**, (2017), 1
- 5) 讀井浩平: 縮合系ポリマー, 高分子, **29**, 6(1980)452
- 6) 山本秀樹: Hansen溶解度パラメータ(HSP値)を用いた溶解性評価, 接着の技術, **34**, 4(2014)1
- 7) 山本博志: Hansen溶解度パラメータを用いたポリマーの溶媒探索, 化学工業, **61**, 4(2010)62
- 8) 山本秀樹他: 製紙用フェルト材料からのナイロン6およびナイロン6,6の分離再生技術の開発, 化学工学論文集, **39**, 3(2013)238
- 9) 浅原照三他: 溶剤ハンドブック, 講談社サイエンスティフィック, (2004)388

β -鉄フタロシアニン燃料電池用触媒の実用化

稲本将史* 栗原英紀*

Practical Realization of β -iron Phthalocyanine Catalyst as fuel Cell Cathode

INAMOTO Masashi*, KURIHARA Hideki*

抄録

燃料電池は、水素を燃料とし水のみを排出する非常にクリーンな電源装置として期待されるが、触媒に白金を用いるなど、高コストが課題の1つに挙げられる。そのため、白金を代替する材料の開発が望まれる。本研究では減圧下で加熱する手法を用いることにより、鉄フタロシアニンを β 構造化して各種炭素材料に担持させた触媒を製造した。その結果、酸素還元開始電位0.65V (vs. SCE) が得られた。また、副生成物の生成率を低減することができた。

キーワード：酸素還元触媒，鉄フタロシアニン，減圧下加熱，炭素担体

1 はじめに

燃料電池は燃料の水素が空気中の酸素と反応して水を生成する際に放出する化学エネルギーを電気エネルギーに変換するクリーンな電源装置である。そのため、省エネ・CO₂削減への貢献が期待される。燃料電池にはいくつかの種類があるが、中でも固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、高いエネルギー変換効率、他の燃料電池と比較して低温作動などの特徴を有する。そのため、家庭用発電、自動車用動力源において実用化されている。

PEFCの課題の1つに触媒コストが挙げられる。現在では酸素還元触媒に白金または白金/炭素混合材料が用いられている。白金はおよそ5000円/gと非常に高価であり、燃料電池車一台あたりに50g程度使用されるため、原材料費だけで25万円以上になる。これを2~3nmの微粒子に加工することを考慮すると、白金触媒は大幅なコストがかかる¹⁾。また、地球が埋蔵している白金をすべてPEFC燃料電池車に使用してもおよそ4億台分であり²⁾、世界の自

動車台数が10億台を超えた現在、既存の白金触媒だけの燃料電池車への切換えは困難である。

このため、白金を代替する触媒として、フタロシアニンやポルフィリンなどの有機錯体を前駆体に用いた触媒が広く研究されている³⁾。1964年にJasinskiによってコバルトフタロシアニンの酸素還元反応 (ORR) 活性が報告され⁴⁾、その後様々な手法で非貴金属触媒が研究されるようになった。Charreteurらは、触媒活性点の形成には、(1)窒素源、(2)FeまたはCo、(3)炭素の3つの要素が必要であると結論付けた⁵⁾。これらの触媒を合成するための標準的な方法は高温による酸化、還元または熱分解である。

我々はこれまでに、鉄フタロシアニン (FePc) とケッチェンブラックを「カーボンフェルトマイクロ波プラズマ処理」⁶⁻⁹⁾を用いて複合化した触媒を開発してきた¹⁰⁾。そこで、 β 構造のFePcが高いORR活性を示すことを見出した。本研究では、減圧加熱法を用いることによって、 β -FePcと炭素材料の複合化触媒の高活性化を試みた。

* 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

2 実験方法

2.1 触媒の合成

鉄フタロシアニン (FePc, シグマアルドリッチ社製) を N,N-ジメチルホルムアミドに溶解させ、各種炭素材料を添加して超音波分散を 15 分間行った後、150°Cで乾燥した。炭素材料にはケッチェンブラック (KB, ライオン株式会社製), CNovel (grade: MH) (CN, 東洋炭素株式会社製), グラフェンナノプレートレット (GNP, シグマアルドリッチ社製) および酸化グラフェンナノプレートレット (OGNP, シグマアルドリッチ社製) を用いた。FePc と各炭素材料は重量比 1:2 で混合した。また、FePc と CNovel は 2:1, 5:1 の重量比で混合したものも作製した。

その後、その混合した試料を減圧加熱法で処理した。油回転真空ポンプで数 Pa まで減圧し、任意温度 (300~700°C) で 10 時間加熱した。

試料名の表記方法は、FePc/炭素名-減圧加熱温度とした。例えば、FePc と KB を混合し、400°C で減圧加熱した場合、FePc/KB-400 と表記した。

2.2 触媒の電気化学評価

触媒 20 mg と、エタノールで 10 倍希釈した 5wt.% ナフィオン分散液 (シグマアルドリッチ社製) 2.0 ml を、15 分間超音波分散し、スラリーを作製した。そのスラリーを白金リング付きグラシーカーボン電極 (φ 5mm) にスピンコーターを用いて塗布し、常温、窒素雰囲気中で 15 分間乾燥したものを電極とした。

各触媒の ORR 活性評価は、回転リングディスク電極装置を用いて行った。0.1M 過塩素酸水溶液中に窒素ガス及び酸素ガス通気下で、サイクリックボルタンメトリー (CV) によって測定した。参照極にはカロメル電極 (SCE), 対極には白金ワイヤーを用いた。ORR 活性は、窒素及び酸素ガス通気下、走引速度 10 mV/s, 電位範囲 -0.05~0.85V, 回転数 500rpm の条件で行った。また、白金リングは、電圧 1.0V で保持した。

過酸化水素生成率[X]は、CV 測定のディスク電流[I_D], リング電流[I_R]から式(1)を用いて算出し

た。捕捉率 N の値は 0.42 を用いた。

$$X[\%] = 100 \times \frac{2I_R/N}{|I_D| + I_R/N} \dots (1)$$

2.3 触媒の構造分析

触媒の構造について、粉末 X 線回折 (XRD, Smart Lab), X 線光電子分光分析 (XPS, AXIS ULTRA, 株式会社島津製作所製) を用いて測定した。

3 結果及び考察

3.1 各炭素材料を用いた場合の ORR 活性

各炭素材料の CV 測定における ORR 開始電位を表 1 に示した。各炭素材料では、FePc/KB は減圧加熱温度が 400°C のときに、FePc/CN と FePc/GNP は 600°C のときに、最も高い ORR 開始電位となった。FePc/OGNP では、減圧加熱処理無しが高い ORR 開始電位となった。これらの実験結果から、FePc/CN の 600°C 減圧加熱処理が最も高い ORR 開始電位である 0.62V を示すことがわかった。

炭素材料によって最適な減圧加熱温度が異なる結果が得られた。FePc/KB-500 の XRD 測定では β-FePc の XRD パターンに加えて、Fe₂O₃ に起因する XRD パターンが観測された。しかしながら、FePc/CN では、500°C および 600°C では、Fe₂O₃ に起因する XRD パターンが観測されず、700°C で Fe₂O₃ に起因する XRD パターンが観測された。このことから、各炭素材料は減圧加熱温度耐性が異なるため、Fe₂O₃ が生成する温度が異なると考えられた。Fe₂O₃ は ORR 活性が非常に低いため、Fe₂O₃ が生成した試料は ORR 開始電位が低下したと考えられた。

表 1 各炭素材料の ORR 開始電位

	減圧加熱温度 / °C					
	RM	350	400	500	600	700
FePc/KB	0.52	0.56	0.60	0.56	—	—
FePc/CN	0.48	0.52	0.54	0.55	0.62	0.56
FePc/GNP	0.51	—	0.56	0.57	0.60	0.54
FePc/OGNP	0.45	—	—	—	0.41	—

(V vs. SCE)

各炭素材料の CV 測定における過酸化水素生成率の算出結果を図 1 に示した。炭素担体に KB または GNP を用いた場合が、比較的低い過酸化水素生成率となった。この結果から、導電率が高い試料は過酸化水素生成率が低くなる傾向がみられ、FePc/KB-400 は導電性が高いため過酸化水素生成率は低く、一方で、電子伝導性が比較的低い FePc/CN-600 では過酸化水素生成率が高くなったと考えられる。また、表面の官能基が影響する可能性もあり、今後も分析を進める必要がある。電解質膜であるナフィオン膜を劣化させるため、過酸化水素の生成は抑制する必要がある。白金触媒では過酸化水素の生成はない。

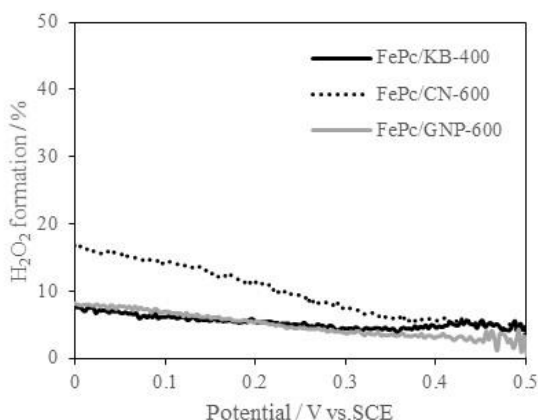


図 1 過酸化水素生成率の算出結果

3.2 FePc と CNovel の複合比率の影響

FePc と CNovel の比率を変えた試料の CV 測定結果を図 2 に示した。FePc : CNovel = 1:2, 2:1, 5:1 のときの ORR 開始電位はそれぞれ、0.62V, 0.65V, 0.64V であった。FePc : CNovel = 2:1 (重量比) が最も高い活性を示した。電流密度は、0.4V 時に 2:1 < 5:1 < 1:2 であり、ORR 開始電位の順序とは反対になった。この結果から、2:1 では十分な活性点数があるが、導電パスが十分ではないと考えられる。FePc は、触媒反応によって電子数が変化すると考えられている¹¹⁾。活性点の導電パスが確保されていないと、活性点の Fe イオンが還元されず、次の触媒反応が起こらない。したがって、電流密度が上がりにくくなる (図 2)。FePc は減圧加熱中に昇華し、炭素材料表面に吸着する。本実験では炭

素材料表面に吸着せずに装置壁面に付着する FePc も存在している。また、FePc 量が多いほど壁面吸着量は多い。今後は、減圧加熱処理後の炭素材料表面に存在する FePc 量を測定することを予定している。

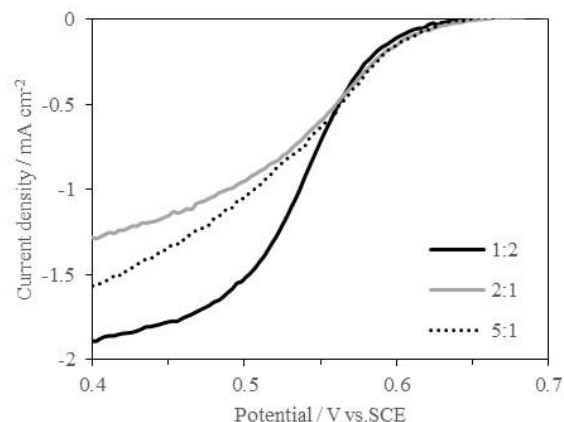


図 2 CV 測定結果 (FePc : CNovel)

3.3 XPS 測定

FePc/CN の XPS 測定結果を図 3 に示した。Fe 2p の XPS において、710eV 付近にブロードなピークがみられた。FePc/CN-600 (図 3b) のピークは少し低エネルギー側にシフトした。Fe²⁺ および Fe³⁺ のピーク位置はそれぞれ 710.7eV および 713.5eV である。したがって、FePc/CN-600 は他のサンプルと比較して、Fe イオンが低価数であると推測される。また、N 1s の XPS についても、FePc/CN-600 (図 3e) は他サンプルと比較して、低エネルギー側にシフトした。Pyridinic N および pyrrolic N のピーク位置は、それぞれ 398.5eV および 400.3eV である¹²⁾。したがって、FePc/CN-600 は他のサンプルと比較して、Pyridinic N /pyrrolic N 比が高くなった。これらの結果から、FePc/CN 触媒では、Fe イオンは低価数であり、pyridinic N /pyrrolic N 比が高いことで、触媒活性が高くなる傾向にあった。しかしながら、触媒活性を向上させる構造については明らかにできておらず、今後も分析を続ける必要がある。

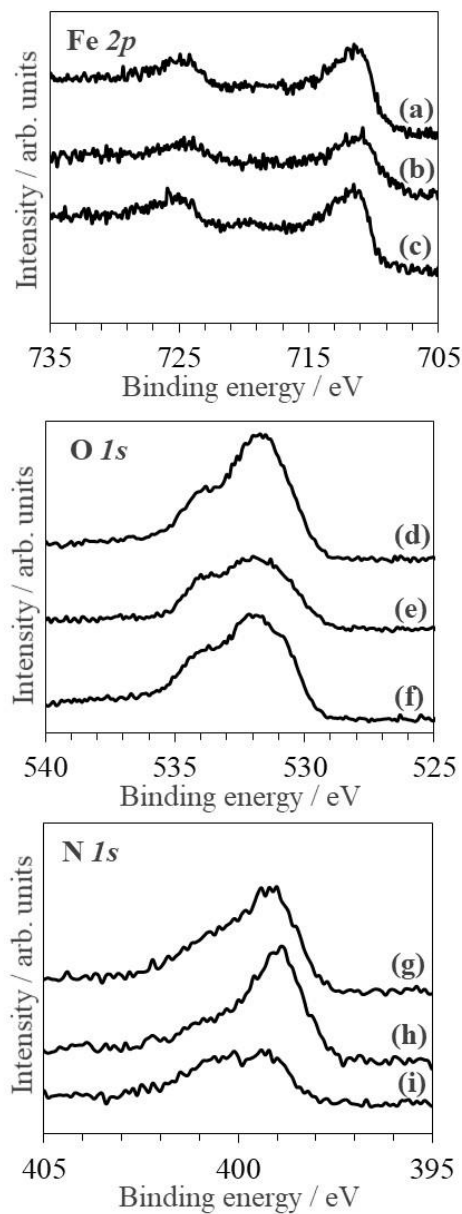


図3 XPS 測定結果

(a) (d) (g)はFePc/CN-700の、(b) (e) (h)はFePc/CN-600、
(c) (f) (i)はFePc/CN-400のスペクトルを示した。

4 まとめ

鉄フタロシアニンと炭素材料を減圧加熱処理で複合化した触媒の合成検討によって以下の結果を得た。

- ・ ORR 開始電位は FePc/CN-600 (2:1) が最も高く、0.65V (vs.SCE) であった。
- ・ 過酸化水素生成率は FePc/CN-400 および FePc/GNP-600 が同程度で低く、8%@0V であった。

・ FePc/CN 触媒では、Fe イオンは低価数であり、pyridinic N /pyrrolic N 比が高い試料では、触媒活性が高くなる傾向にあった。

今後は、これらの複合触媒を電極に塗工、膜-電極接合体 (MEA) を作製し、単セルを用いた電気化学測定を行う。これによって燃料電池用触媒としての発電特性および耐久性を評価する。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました東洋大学の蒲生西谷美香教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) NEDO 海外レポート No.1015 (2008)
- 2) K. Ota, and A. Ishihara, *Hunsai*, **55**, 48 (2012)
- 3) Y. Jiang, Y. Lu, X. Lv, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, and W. Chen, *ACS Catalysis*, **3**, 1263-1271 (2013)
- 4) R. Jasinski, *Nature*, **201**, 1212-1213 (1964)
- 5) F. Charretier, F. Jaouen and J. P. Dodelet, *Electrochim. Acta*, **54**, 6622-6630 (2009)
- 6) H. Kurihara, and T. Yajima, *Chemistry Letters*, **36**, 526-527 (2007)
- 7) M. Inamoto, H. Kurihara, and T. Yajima, *Hyomen Gijutsu*, **62**, 516-520 (2011)
- 8) M. Inamoto, H. Kurihara, and T. Yajima, *Materials*, **6**, 4514-4522 (2013)
- 9) 稲本将史, 栗原英紀, 埼玉県産業技術総合センター研究報告 第13巻 (2015)
- 10) 稲本将史, 栗原英紀, 埼玉県産業技術総合センター研究報告 第14巻 (2016)
- 11) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **32**, 751-767 (1976)
- 12) T. Kondo, D. Guo, T. Shikano, T. Suzuki, M. Sakurai, S. Okada and J. Nakamura, *Scientific Reports*, **5**, 16412 (2015)

新規アルカリ燃料電池の開発

稲本将史* 栗原英紀*

Development of New Anion Exchange Membrane Fuel Cells

INAMOTO Masashi*, KURIHARA Hideki*

抄録

固体高分子形燃料電池はクリーンエネルギーであり省エネ・CO₂削減効果が高く、家庭用コージェネレーションシステムおよび燃料電池車での利用が期待されている。また、プロトン交換型ではない、アニオンである水酸化物イオンを伝導体としたアルカリ性のPEFCが注目されている。本研究では、アルカリ燃料電池用の電解質膜にキトサンを用いて膜を作製した。これらの膜の作製条件を検討し、この膜のアニオン伝導性を評価した。キトサン不織布複合膜およびキトサン分散複合膜を作製し、アニオン伝導度はそれぞれ $2.65 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ および $2.75 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ であった。

キーワード：アニオン交換膜，キトサン，不織布

1 はじめに

燃料電池は燃料の水素が空気中の酸素と反応して水を生成する際に放出する化学エネルギーを電気エネルギーに変換するクリーンな電源装置である。そのため、省エネ・CO₂削減への貢献が期待される。燃料電池にはいくつかの種類があるが、中でも固体高分子形燃料電池（PEFC）は、高いエネルギー変換効率、他の燃料電池と比較して低温作動などの特徴を有する。そのため、家庭用発電、自動車用動力源において実用化されている。しかし、双方とも価格が高く、普及拡大のためのPEFCの低コスト化が望まれる。PEFCは触媒として用いられるプラチナ（Pt）や、電解質膜に用いられるナフィオンといった材料がコスト高の原因である。そこで、プロトン交換型のナフィオン膜を使用せず、アニオンである水酸化物イオンを伝導体としたアルカリ性のPEFCが注目されている。液体電解質を用いたアルカリ燃料電池は40年以上も前に実用化されており、近年では、液体電解質にかわる

固体電解質の研究が進められている。

酸性のPEFC（実用化されたPEFC）では、スタック内部がpH 1以下という厳しい環境であるが、アルカリ環境ではPt以外の金属を用いても耐久面で劣ることがない。これまでにSAITECでは、Pt代替触媒として、β-鉄フタロシアニンを用いた触媒を開発し特許出願した。この触媒はアルカリ環境下において、Pt触媒と同等のポテンシャルを有することがわかっている。本研究の課題は、アルカリ燃料電池用、すなわち、アニオン交換型の電解質膜を開発することである。それによって、β-鉄フタロシアニン触媒と合わせた新規なアルカリ燃料電池の開発によってPEFCの低コスト化を目指す。電解質膜は、水酸化物イオン伝導性を有するキトサン^{2,3)}（図1）と、ガスバリアできるポリマーを用いて製膜する。キトサンは、工業的にはカニやエビなどの甲殻類の外骨格から得られる⁴⁾。従って、キトサンを用いることで従来のナフィオン電解質膜よりもコスト削減でき、かつ、キトサンの新たな用途開発となる。

* 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

本研究ではキトサン不織布およびキトサン粉末

にポリビニルアルコールを浸透および混合することによって膜を作製した。これらの膜の作製条件を検討し、この膜のアニオン伝導度を評価した。

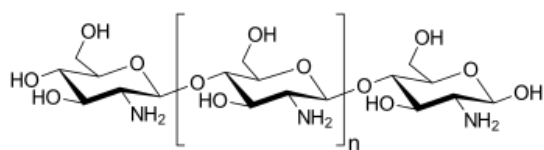


図1 キトサン構造

2 実験方法

2.1 電解質膜の作製

2.1.1 キトサン不織布複合膜

ポリビニルアルコール (PVA) を任意重量%になるように水溶液を調製した。キトサン不織布 (50×50×3mm) にこの PVA 水溶液を滴下し、減圧によって脱気しながら浸透させ、乾燥した。乾燥した膜を 1 M 水酸化カリウム水溶液に 3 時間浸漬し、表面を純水で洗浄し、再度 25°C で乾燥した。(サンプル A)

2.1.2 キトサン分散複合膜

PVA 粉末を 15wt% となるように純粋に溶解し水溶液とした。キトサン粉末を純水に分散し、塩酸を加えて溶解し、5wt% 水溶液とした。PVA 水溶液とキトサン水溶液を所定の割合で混合し、PP シート上にキャスト、バーコーターを用いて厚み 100 μ m となるように拵げた。すぐに、エタノールに 20 分間浸漬した後、10 分間純水に浸漬し、25°C で乾燥した。(サンプル B)

乾燥した膜を 10% ジメチルジアリルアンモニウムクロリド水溶液に 3 時間浸漬してカチオン化を行い、純水で表面を洗浄した。続けて、1% グルタルアルデヒド水溶液に 2 時間浸漬して化学的架橋処理を行い、純水で表面を洗浄した。最後に、1 M 水酸化カリウム水溶液に 3 時間浸漬し、表面を純水で洗浄し、25°C で乾燥した。(サンプル C)

2.2 電解質膜の評価

各種サンプルを低抵抗率測定装置 (三菱ケミカルアナリテック社 MCP-T700) を用いてアニオン伝導度を評価した。加湿環境に 2 時間設置した後、

4 端子法で測定した。

3 結果及び考察

3.1 キトサン不織布複合膜

キトサン不織布複合膜の写真を図 2 に示した。PVA 10wt% 水溶液を用いた場合に写真のように PVA がキトサン不織布に浸透し、黄色かかった不織布を透明の PVA が覆う形で、厚みが 500 μ m 程度の膜が作製できた。しかしながら、中央下付近やところどころに気泡が入ったままとなった。

図 3 には SEM 像を示した。キトサン水溶液を 10wt% とすることで不織布の繊維 1 本 1 本を PVA が覆ったが、キトサン不織布は三層になっており、その隙間に含まれた気泡が減圧では抜ききれなかったと考えられる。アニオン伝導度は、 2.65×10^{-2} S/cm であった。不織布のキトサンを用いることによって、アニオン伝導パスが確保されやすく、高いアニオン伝導度が得られたと考えられる。また、水酸化カリウムが PVA にドーブされることによって、アニオン伝導性を付与することが報告されている⁵⁾。キトサンのアニオン伝導パスに加えて、PVA もアニオン伝導を補助しており、キトサン高分子を用いた従来の膜よりも高いアニオン伝導度が得られたと考えられる。



図2 キトサン不織布複合膜の写真

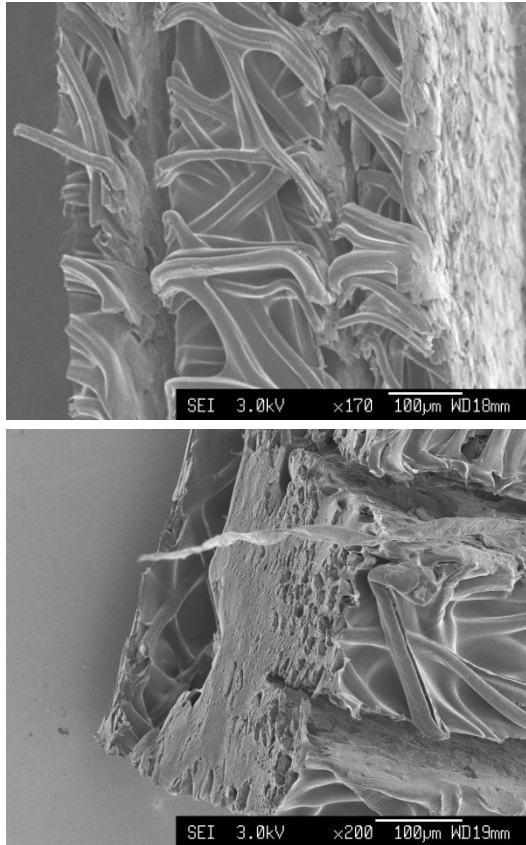


図3 キトサン不織布複合膜のSEM像

3.2 キトサン分散複合膜

キトサン分散複合膜の写真を図4に示した。サンプルBは透明な膜となったことに対して、サンプルCはカチオン化・架橋処理したことで黄色かった膜となった。黄色い部分には濃淡があり、キトサンが均一に混合できていないか、カチオン化・架橋処理が部分的にしかできていないと推測される。アニオン伝導度は、サンプルBが $1.79 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ であり、サンプルCが $2.75 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ であった。キトサンが分散されているだけでは高い伝導度は得られないが、カチオン化・架橋処理をすることによってアニオン伝導度が向上した。キトサンをカチオン化処理することでアニオンをホッピングしやすい構造になったと考えられる。また、不織布と異なり、キトサンのアニオン伝導パスが確保されていないため、架橋することでアニオン伝導度が向上したと推察される。今後は、これらの構造分析も進めたい。

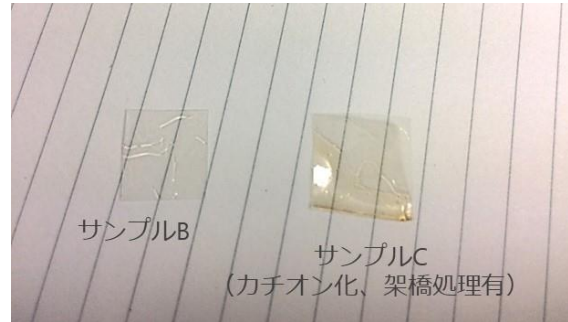


図4 キトサン分散複合膜の写真

4 まとめ

キトサン不織布複合膜およびキトサン分散複合膜を作製し、以下の結論を得た。

- ・アニオン伝導度はそれぞれ $2.65 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ および $2.75 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ であった。
- ・キトサン不織布複合膜は $500 \mu\text{m}$ 厚であり、キトサン分散複合膜は $100 \mu\text{m}$ であった。

サンプルCの色の濃淡ができたことから、カチオン化・架橋処理が十分に行えていないと推測され、十分にカチオン化・架橋処理が行えるよう改善することでアニオン伝導度の向上が期待できる。

謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました埼玉工業大学の矢嶋龍彦教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 首都大学東京, 高分子電解質膜及び燃料電池, 特願2016-211648
- 2) P. Mukoma, B.R. Jooste, H.C.M. Vosloo, *J. Power Sources*, **136**, 16-23 (2004)
- 3) B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, *J. Power Sources*, **159**, 846-854 (2006)
- 4) 日本キチン・キトサン学会HP
- 5) J. Fu, J. Qiao, X. Wang, J. Ma, T. Okada, *Synthetic Met.*, **160**, 193-199 (2010)

食品中の多成分同時検出技術の確立

仲島 日出男* 成澤 朋之*

Simultaneous Measurement of Taste Ingredients in Food

NAKAJIMA Hideo*, NARISAWA Tomoyuki*

抄録

食品中の味成分であるアミノ酸、有機酸および糖について、個別成分の定量分析に代わり、液体クロマトグラフ質量分析装置を活用した、前処理や分析操作を共通化した効率的な分析手法について検討した。さらに、決定した手法を原材料や製法の異なる市販味噌の味成分の差異解析に適用した。本研究で決定した手法により、市販味噌の味成分の違いの説明が可能であり、またそれらを「見える化」することができた。

キーワード：アミノ酸，糖，有機酸，液体クロマトグラフ質量分析装置，主成分分析

1 はじめに

食品の付加価値を高めるうえで、おいしさにつながる味成分の量やバランスを数値化し、客観的に評価することが求められている。食品中の味成分としては、うまみ成分であるアミノ酸や、甘み成分である糖、さらには有機酸などが挙げられる。これらの成分量を把握するためには、成分に応じた前処理や分析が必要であり、多大な手間と時間がかかっていた。

近年、質量分析装置の感度や分離能の向上に伴い、食品中の成分を網羅的に評価するフードオミクス解析が注目されている¹⁾。フードオミクス解析では、成分の全体像を把握するため、成分の抽出操作を共通化したり、質量分析装置 (MS) を2台直列に接続した液体クロマトグラフタンデム型質量分析装置 (LC/MS/MS) を利用して多成分を同時に測定したりするなど、分析の効率化が図られている²⁾。この手法を用いて、アミノ酸などの食品成分について、分析を効率化する試みが行われているが^{3),4)}、LC/MS/MSは装置が高価であり、

製品開発現場への導入が極めて限られている。本研究では、より簡便な装置である液体クロマトグラフシングル四重極型質量分析装置 (LC/MS) を利用して、食品中のアミノ酸、有機酸および糖について、これらの味成分量のバランスを利用して、効率的に評価する手法について検討した。また、この手法を用いて、原料の異なる市販味噌の味成分比較を行うとともに、これらの成分の違いの「見える化」を試みた。

2 実験方法

2.1 LC/MS を使用した味成分分析

アジレント・テクノロジー製 1260 Infinity II HPLC および 6120 シングル四重極質量分析装置を使用して、味成分分析を実施した。測定対象とした成分および選択イオンモニタリング (SIM) モードによる成分検出に使用したイオンの m/z を表1に示した。各成分について、表1に示した測定対象成分のターゲットイオン面積について、標準試料のピーク面積との比較により、成分量を算出した。超純水、アセトニトリル、ギ酸溶液は、

* 北部研究所 食品プロジェクト担当

表1 測定成分とSIMモニタリングイオン (m/z)

化合物名	m/z	化合物名	m/z
(a) アミノ酸 (ポジティブモード)		(b) 有機酸 (ネガティブモード)	
グリシン	76	乳酸	89
アラニン	90	フマル酸	115
GABA	104	コハク酸	117
セリン	106	リンゴ酸	133
プロリン	116	酒石酸	149
バリン	118	シキミ酸	173
トレオニン	120	クエン酸	191
イソロイシン	132	グルクロン酸	193
ロイシン	132	グルコン酸	195
アスパラギン	133		
アスパラギン酸	134	(c) 糖 (ネガティブモード)	
グルタミン	147	アラビノース	149
リシン	147	ラムノース	163
グルタミン酸	148	マンノース	179
メチオニン	150	フルクトース	179
ヒスチジン	156	ガラクトース	179
フェニルアラニン	166	グルコース	179
アルギニン	175	ソルビトール	180
チロシン	182	スクロース	341
トリプトファン	205	マルトース	341
シスチン	240	ラフィノース	503
		スタキオース	665

和光純薬製の LC/MS グレードの試薬を使用した。また、ギ酸アンモニウム水溶液は、和光純薬製の液体クロマトグラフ用のものを使用した。

2.2 味成分の抽出

市販の米味噌（淡色味噌、赤色味噌）、甘味噌（西京味噌）、豆味噌（八丁味噌）および麦味噌の合計5種類について、アミノ酸、有機酸および糖の分析を行い、これらの味成分量の比較を実施した。なお、味成分の抽出にあたっては、幅広い水溶性成分の抽出を行うことを目的として、超純水を使用した。

市販味噌試料 100mg に超純水 1ml を加え、試験管ミキサーを使用して 1 分間激しく攪拌後、65w で 1 分間超音波処理を行った。超音波処理溶液を 13,000 rpm で 20 分間遠心分離し、得られた上清に

ついて、分子量 3000 以上をカットする遠心式限外濾過フィルターユニットを使用して、4℃、14000×g で 30 分間遠心処理を行った。フィルター通過溶液を超純水で 1ml に定容し、試料抽出溶液とした。1 試料につき抽出操作を 2 回行い、それぞれを、以下のアミノ酸・有機酸分析および糖分析に供した。

2.3 アミノ酸および有機酸分析

得られた試料抽出溶液を超純水で段階的に希釈し、アミノ酸および有機酸分析用の試料溶液とした。分析条件を表 2 に示した。

2.4 糖分析

得られた試料抽出溶液について、超純水およびアセトニトリルを使用し、アセトニトリル濃度が 50% となるように段階的に希釈した。分析条件を

表2 アミノ酸および有機酸分析条件

カラム	Supelco Discovery HS-F5 (2.1×250mm, 5µm, Sigma-Aldrich 製)		
移動相	A: 0.1% ギ酸水溶液 B: アセトニトリル		
グラジエント条件	(min)	A (%)	B (%)
	0	100	0
	3	100	0
	15	50	50
	17	5	95
	20	5	95
ポストタイム	15min		
注入量	5µL		
流速	0.3 mL / min		
カラム温度	40°C		
イオン化法	エレクトロスプレーイオン化法 アミノ酸: ポジティブモード 有機酸: ネガティブモード		
乾燥ガス	N ₂ 350°C, 10 L / min		
ネブライザーガス	N ₂ 50psi		
キャピラリー電圧	2500 V		

表3 糖分析条件

カラム	Unison UK-Amino UKA35 (3.0×150mm, 3µm, Imtakt 製)		
移動相	A: 5mM ギ酸アンモニウム B: アセトニトリル		
グラジエント条件	(min)	A (%)	B (%)
	0	10	90
	10.5	10	90
	10.6	25	75
	20	25	75
	20.1	35	65
	30	35	65
ポストタイム	10min		
注入量	5µL		
流速	0.5mL / min		
カラム温度	60°C		
イオン化法	エレクトロスプレーイオン化法 ネガティブモード		
乾燥ガス	N ₂ 350°C, 10 L / min		
ネブライザーガス	N ₂ 50psi		
キャピラリー電圧	3000 V		

表3に示した。

2.5 統計解析

LC/MS 分析により得られたアミノ酸、有機酸、および糖の成分量について、「Statistical analysis tool for 64bit and Excel 2010」⁵⁾を用いて、統計解析を行った。

3 結果及び考察

3.1 市販みその味成分解析

市販味噌5種類について、LC/MSによりアミノ酸・有機酸分析および糖分析を行い、得られた成分値について主成分分析を実施した。結果を図1に示した。

図1(a)のスコアプロットは、各味噌の味成分量の類似性を示すものであり、成分含有量の傾向が近いものが近傍にプロットされる。今回の分析の結果では、原料の種類ごとに3つのクラスターに分かれていた。

図1(b)のローディングプロットでは、(a)のスコアプロットでの味噌の分類に影響を与えている

成分を示しており、両者の比較からそれぞれの味噌の味成分への寄与が大きい成分を解析することができる。

(a)のスコアプロットにおいて米味噌がプロットされていた第1主成分が正である領域には、グルコース、マルトース、スクロースなどの糖類がプロットされていた。一方、第1主成分が負の豆味噌の領域には、アミノ酸のほとんどがプロットされていた。豆味噌は、米を使用せずに大豆と塩を主原料として製造されるため、大豆タンパク質の酵素分解により生成するアミノ酸量が多い。一方、米味噌では、原料として使用している米のデンプンが、米麹中の酵素により分解され、マルトースやグルコースなどの糖類が多く生成する。これらのことから、第1主成分は原料や製造法に起因した味成分の差異、すなわち糖とアミノ酸の寄与の差異を反映していると考察された。また、第1主成分の寄与率は61.0%であり、市販味噌の味成分の差異において、この糖とアミノ酸の寄与が大きいことも示された。

麦味噌はスコアプロット上部の第2主成分軸付

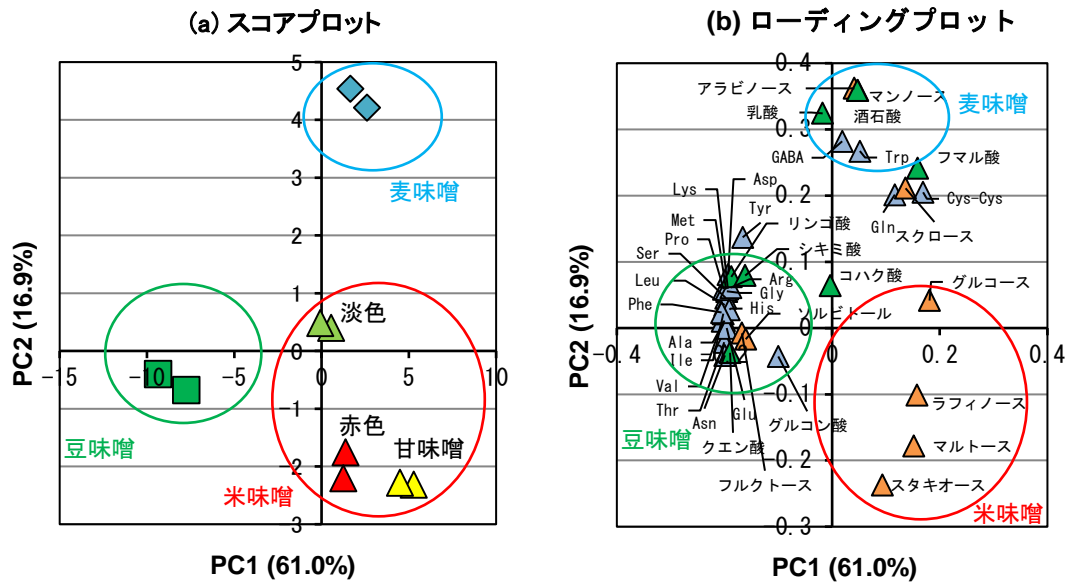


図1 市販みその味成分の主成分分析結果

軸の()内は、それぞれの主成分の寄与率を示す。

近くに位置していた。第2主成分方向では上部から麦味噌、豆味噌、米味噌の領域となっていた。ローディングプロットの麦味噌の領域には乳酸、酒石酸などの有機酸が、豆みその領域にはクエン酸、リンゴ酸、シキミ酸が位置していたが、米味噌については対応する領域の有機酸が少なく、米味噌の味成分への有機酸の寄与が小さいことを示していた。このように、第2主成分は、含まれる有機酸の種類を反映していると解釈できた。

このように、LC/MS 分析による味成分の網羅的な解析と統計解析を組み合わせることで、原料の異なる市販味噌の風味に影響を与えている味成分の差異の解析が可能であり、またスコアプロットおよびローディングプロットを活用したそれらの差異の「見える化」が可能であることがわかった。

3.2 糖含量の比較

米味噌中の遊離糖としては、グルコースがその主体をなしており、このほか醸造中に生成するマルトースや大豆由来のフルクトースなどが主な成分である⁹⁾。本研究で評価を行った味噌について、これらの糖の含量を図2に示した。

米味噌のグルコース含量は赤色味噌で6.9%、淡色みそで12.7%と、既報⁹⁾と同程度の値であった。

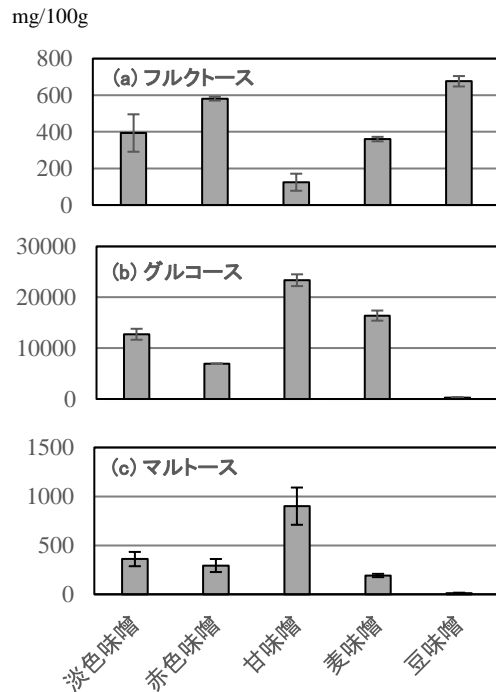


図2 糖含量の比較 (mg/100g)

また、グルコース含量は、フルクトースおよびマルトース含量の10倍以上の値となっており、今回の分析法は、味噌中の糖含量のバランスを反映していた。

糖含量は甘味噌で最も多く、豆みそで最も少な

かった。今回購入した甘味噌では、原材料に水飴を使用しており、この水飴添加により、グルコース含量やマルトース含量が高くなっていると考えられた。また、豆みそでは豆麴を使用するため、米味噌と比較して、大豆由来のフルクトースを除いた糖において、それらの含量が少なくなっていると考えられた。

このように、今回の分析法で得られた糖含量は、原料の違いを反映していた。

4 まとめ

美味しさの向上した付加価値の高い製品開発を行ううえで必要となる味成分の量やバランスを効率的に評価するため、個別成分ごとの定量分析に代わる効率的な分析手法について検討した。液体クロマトグラフ質量分析装置を使用することにより、成分抽出や前処理の工程を簡略化することができ、分析時間や手間の効率化が可能であった。

決定した手法を用いて、市販味噌の味成分の差異解析を実施した。米味噌では糖の寄与が大きく、豆味噌では豆麴由来のアミノ酸の寄与が大きいことが確認された。麦味噌では、糖のほかに乳酸も寄与していると考えられた。また、試験に供した味噌の糖含量の比較から、本研究における糖含量は、原料の違いを反映していることが確認された。

本研究で決定した分析方法は、食品中の味成分等の効率的な評価が可能である。高付加価値食品製品開発現場において、原材料や製造条件の違いが味成分量やバランスにどのような影響を与えるかなど、食品製品開発現場における開発ツールとして活用可能であると考えられる。

参考文献

- 1) 福崎英一郎:メタボロミクス (代謝物総体解析) の食品工学への応用, 生物工学, **85**, 11(2007) 488
- 2) 吉田欣史, 久原とみ子, 菊池淳:メタボロミクスとメタボノミクス, ぶんせき, **7**(2009) 371
- 3) 瀬戸山央, 橋本知子: LC/MS/MS を用いた食品

成分分析について, 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, **23** (2017)48

- 4) 梅林志浩: LC/MS/MS による食品成分の一斉測定と差異分析, 鳥取県産業技術センター研究報告, **17** (2014) 37
- 5) Tsugawa, H., Cajka, T., Kind, T., Ma, Y., Higgins, B., Ikeda, K., Kanazawa, M., VanderGheynst, J., Fiehn, O. and Arita, M.: MSDIAL: data independent MS/MS deconvolution for comprehensive metabolome analysis, Nature Methods, **12**, 6 (2015) 523,
http://prime.psc.riken.jp/Metabolomics_Software/StatisticalAnalysisOnMicrosoftExcel/index.html, 2018.3.20
- 6) 本藤智: 味噌製造における糖類について (その1), 醸協, **84**, 7(1989) 453

高香気生成清酒酵母の利用性向上に関する研究

— 埼玉G酵母と埼玉E酵母を単独で使用したアンブル酒母による混合仕込み —

横堀正敏*¹ 樋口誠一*² 鈴木康修*¹ 齋藤健太*¹

Study on Availability Improvement of the High Fragrance Generation Yeast

— Sake Brewing Using "ample-shubo" of Saitama Sake Yeast G and E —

YOKOBORI Masatoshi*¹, HIGUCHI Seiichi*², SUZUKI Yasunori*¹, SAITO Kenta*¹

抄録

埼玉G酵母（カプロン酸エチル高生産性、発酵性弱い）と埼玉E酵母（発酵性良好）をそれぞれ単独で用いて製造したアンブル酒母を使用し、総米60kgの清酒の混合仕込みを行った。酒母使用時に状貌が進んでいた埼玉G酵母の方が優勢となり、埼玉E酵母による発酵性の改善は見られなかった。また、もろみの品温を低下させたところ、埼玉G酵母は日本酒度の切れが止まったが、埼玉E酵母はある程度の切れを維持した。

キーワード：清酒，酵母，混合仕込み，アンブル仕込み

1 はじめに

カプロン酸エチル高生産性だが発酵性は弱い埼玉G酵母¹⁾（以下G）と発酵性良好な埼玉E酵母²⁾（以下E）を混合したアンブル仕込みでは、酵母を混合してから高温経過を取ったためか高温に強いG³⁾が優勢で、発酵性を改善する効果は得られなかった⁴⁾。

本研究では、GとEをそれぞれ単独で高温経過を取り、その後の混合使用によって、発酵性や酒質を制御することについて検討した。

2 実験方法

2.1 小仕込み試験

GとEを混合して使用し、酵母培養液を酒母とみなした一段の酵母仕込みと、それを改変した一段のアンブル仕込みを実施した。酵母仕込みは α 米45g、乾燥麹10g、水100mL、乳酸0.06mLを混

合し酵母培養液を添加して仕込みとした。アンブル仕込みは乾燥麹1.3gと水3.1mLを混合して55～60℃で1時間経過後、水3.1mLを加え冷却し、乳酸0.036mLを混合し酵母培養液を添加、約30℃で1晩培養して酒母とし、 α 米45g、乾燥麹8.7g、水94mL、乳酸0.024mLと混合して仕込みとした。使用した酵母培養液は、アンブル仕込みでは0.01mL、酵母仕込みではアンブル仕込みの酒母に合わせて7.5mLとし、GとEの使用割合は10:0から0:10まで変化させた。仕込み後は時々混合、性状観察、重量測定しながら15℃で2週間経過後、3000rpm 10分間の遠心分離で上槽とした。

2.2 清酒製造試験

単独の酵母で製造したアンブル酒母を表1の割合で使用し、総米60kgの清酒製造試験¹⁾を行った。

表1 清酒製造試験のアンブル酒母使用割合

使用酵母\仕込順号	1	2	3	4
G	10	8	5	0
E	0	2	5	10

*¹ 北部研究所 食品・バイオ技術担当

*² 現 北部研究所 食品プロジェクト担当

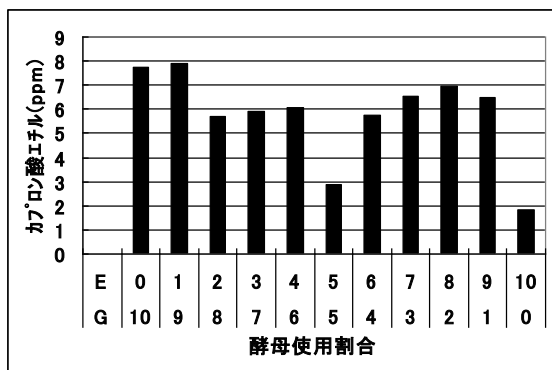
3 結果及び考察

3.1 小仕込み試験

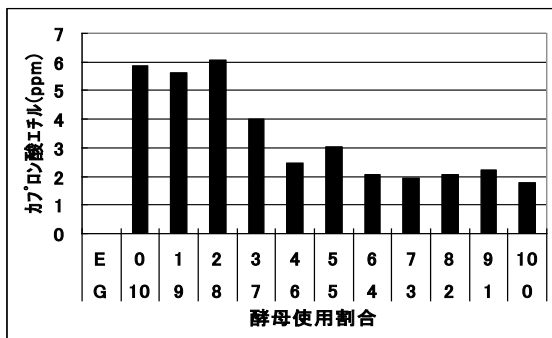
製成酒のカプロン酸エチル濃度を図1に示した。

酵母混合後に高温経過をとる仕込みを模したアンブル仕込みでは、添加時の酵母密度はG、E共に $0.5 \times 10^8/\text{mL}$ だったが、E単独以外は概ねカプロン酸エチルが高濃度で、既報³⁾と同様にGが優勢だった。

単独で製造した酒母を使用した混合仕込みを模した酵母仕込みは、添加時の酵母密度はGが $1.9 \times 10^8/\text{mL}$ 、Eが $0.9 \times 10^8/\text{mL}$ と幾分差はあったが、Eが優勢で、Gが増すとその割合に応じてGの特徴が現れた。



(1) アンブル仕込み



(2) 酵母仕込み

図1 小仕込み試験製成酒の香り成分

3.2 清酒製造試験

小仕込み試験では、単独の酵母の酒母による混合仕込みでGとE両者の特徴が現れると予想された。そこではEが優勢だったので、Gを多めに配合し、単独の酵母で製造した酒母を使用する混合

仕込みを行った。

もろみの経過を図2に示した(0日目には踊りの分析値を示した)。温度経過は概ね揃えた。

Eの酒母はやや状態が遅れていたもので、約30℃の保温時間をEだけ2時間ほど長くした。状態は近付いたが、結果的に1～3号がほぼ同様で、今回の混合仕込みにおいてもGが優勢だった。短時間で育成するアンブル酒母では酵母数を揃えるのが難しかったと考えられる。アンブル酒母は通常は1日で使用するが、時間をかけて十分に酵母を増殖させるなどの対応が必要と思われる。

GとEの比較では、酒母で遅れたEが前緩傾向となった。もろみの品温を低下させると、1～3号は日本酒度の切れが止まり、その後品温を上昇させても回復しなかった。4号は、鈍りはしたが、ある程度の切れは維持された。これにより、Gの品温低下に対する弱さは再確認されたが、切れを止めることが容易であることもわかった。Gは早めに止めてより甘くするなど、品温管理による酒質の調整が可能であると期待できる。

製成酒成分等を表2に示した。日本酒度、アミノ酸度、香り成分は1～3号と4号で差が見られた。

表2 製成酒成分等

順号		1	2	3	4
アルコール分		17.1	17.7	17.3	17.5
日本酒度		-11.5	-8.5	-13	-5.5
酸度		1.93	2.03	2.04	2.05
アミノ酸度		2.18	2.11	2.18	1.5
粕歩合 (%)		29.3	27.0	28.7	27.2
純アル取得(L/白米 t)		331	345	334	333
香り成分 (ppm)	カプロン酸エチル	10.8	12.2	12.8	3.6
	酢酸イソamil	3.7	1.8	2.5	5.6
	酢酸エチル	41	36	26	82
	イソamilアルコール	121	125	119	156
	イソブタノール	35	38	35	76
もろみ日数 (日)		26	25	27	22

4 まとめ

埼玉G酵母と埼玉E酵母をそれぞれ単独で使用したアンプル酒母を混合し、清酒製造試験を実施した。Eの酒母が遅れたためと思われるが、混合仕込みではGが優勢となった。

もろみの品温を下げてみたところ、Gでは切れが止まり、Eでは切れを維持できた。

参考文献

1) 横堀正敏, 南澤賢, 増田こずえ, 阿部知子: 清酒酵母の開発 (第2報), 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **9**, (2011)21

2) 横堀正敏, 鶴菌大, 高橋友哉, 増田こずえ: 微生物利用技術に関する研究—新規酵母の分離と食品への応用 (3)—, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **6**, (2008)55

3) 横堀正敏, 鈴木康修, 増田こずえ, 南澤賢: 高温もろみ対応清酒酵母の開発 (第3報), 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **12**, (2014)47

4) 横堀正敏, 増田こずえ: 高香気生成酵母の利用性向上に関する研究—埼玉G酵母と埼玉E酵母の混合仕込み—, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **13**, (2015)47

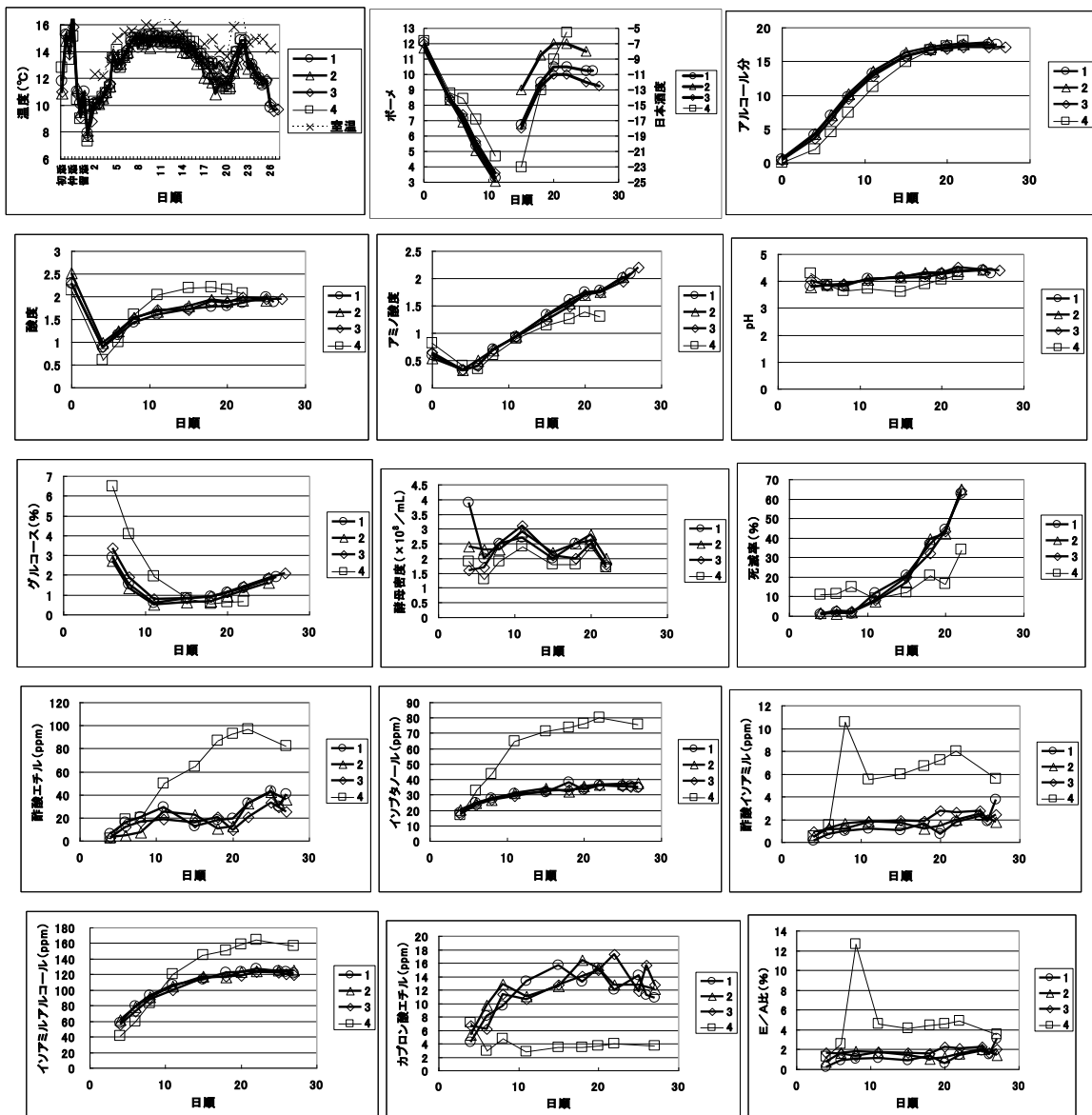


図2 もろみの経過時間に対する成分等の変化

銅合金中の精密銅分析方法の検討

小澤 真希枝*

The Method of Precise Quantitative Analysis of Copper Alloy

OZAWA Makie*

抄録

JIS H1051¹⁾に示される電解重量法における高純度銅の銅含有率分析方法について検討した。試料量、電析時間、電流値を調整することで、0.01%の精度で分析することができた。

不純物として含有する元素の影響を検討するため、リン、亜鉛、鉛、スズ、ニッケル、ビスマスを試料溶液に加えた。リン、亜鉛は影響がなかったが、鉛、スズは沈殿を生じて陰極に付着し、ニッケル、ビスマスは銅とともに陰極電着し、銅の含有率が実際より高めに測定された。

キーワード：銅電解重量法, 定量分析, ICP発光分光分析

1 はじめに

銅・銅合金は、優れた耐食性、導電性、伝熱性、加工性から、様々な用途に使われている。また、近年のIT先端技術分野においては、高純度の銅材が求められている。

銅合金中の銅の定量分析方法には、電解重量法、ICP発光分光分析法、蛍光X線法、ICP質量分析法、滴定法、吸光光度法があり、当センターでは、現在、ICP発光分光分析法で依頼試験を受けている。しかしながら、ICP発光分光分析法では、JIS C1011（銅含有率99.99%以上）など電子機器等に使用される高純度銅の場合、分析値のばらつきが大きくなり、精密分析ができない。

本研究では、高純度銅を高精度で分析できる電解重量法について知見を得て、高純度銅の依頼試験を受け入れることを目的とする。

2 実験方法

2.1 分析装置・試薬

電解用の電源は、菊水電子工業(株)製 PAN160-3.5A を用いた。

電子天秤は、METTLER TOLEDO XPE205 を用いた。ICP 発光分光分析装置は、(株)日立ハイテクサイエンス製 SPECTRO ARCOS FHM22 を用いた。

電解用の円筒状白金陰極及びらせん状白金陽極は JIS 規格に準拠した。

硝酸等の分析試薬は、関東化学(株)製の特級品を用いた。検量線用溶液は、関東化学(株)製 JCSS 標準液を用いた。

純銅は、関東化学(株)製 Cat.No.07441-23(Purity min 99.98%)及び(株)高純度化学研究所製 CUE04GB(Purity min 99.99%)を用いた。

* 技術支援室 化学技術担当

2.2 分析操作

試料を秤量し（銅の含有率が 99.3% 以上の場合は 5g、未満の場合は 1g）、混酸（水：硫酸：硝酸 = 25:10:7）を加えて 100℃ で加熱し、試料を溶解した。重量を測定した白金電極を試料溶液に挿入し、陰極に銅を電析させ、重量を測定した。試料溶液に残った微量の銅を ICP 発光分光分析装置で定量し、陰極の質量増分と足し合わせ、供試試料の重量で除した値を銅含有率とした。

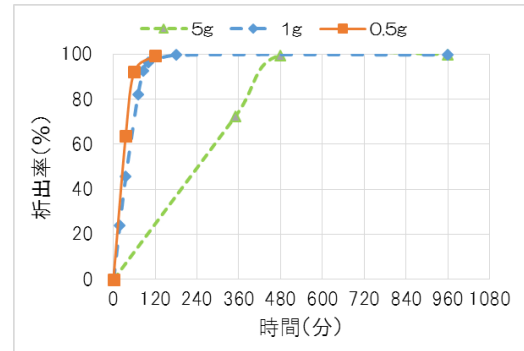


図 1 電析時間と銅析出率

3 結果及び考察

3.1 機械誤差

ICP発光分光分析装置と電子天秤による機械的な値のばらつきが測定結果に与える影響を検討した。

陰極電極を電子天秤で数回測定したところ最大 0.00017g の差がでた。この差は、試料 5g のときは 0.0034%、1.0g のときは 0.0170%、0.5g のときは 0.0340% の測定値の誤差につながる。また、ICP 発光分光分析装置による分析では、選択する波長によって分析値がばらつく。ばらつきの影響を小さくするには、試料の量を 5g 以上にすること、試料溶液中の銅濃度が十分低くなるまで電析する必要がある。

3.2 最適な電析条件

3N純銅（純度99.98%以上）0.5g、1g、5gを0.72Aの定電流で電析させたときの銅析出率を図1に示した。試料溶液中の銅がほぼ析出し、溶液中の銅濃度が約200mg/L程度になると析出がなかなか進まず、10mg/L程度になるまでに9時間以上要した。

表1は、3N純銅0.5gを2時間、1gを1時間40分、3時間、16時間、5gを8時間、16時間電析したときの銅析出量と残液中の銅濃度をICP発光分光分析装置で測定した結果である。0.5g、1g、5gともに銅含有率99.90%以上の分析値が得られた。

表 1 各試料量と電析時間における分析結果

試料量(g) ※1	電析時間	析出率(%)	残液中濃度(mg/l)	合計(%)	ばらつき(%) ※2
0.49870	2h	99.390	12.264	100.005	0.079
1.00057	1h40m	96.258	148.590	99.971	0.155
1.00222	3h	96.564	15.747	99.957	0.020
1.00242	16h	99.758	7.150	99.936	0.009
5.00175	8h	99.479	95.483	99.956	0.018
5.00143	16h	99.925	12.629	99.988	0.001

※1 3N純銅使用

※2 ばらつき: ICP発光分光分析装置による残液濃度測定値の最大値から最小値を引いた値

表2は、4N純銅（純度99.99%以上）5gを、0.72Aで16時間、0.72Aで16時間+0.3Aで1時間、0.72Aで17時間、0.72Aで17時間+1時間電析したときの銅析出量と残液中の銅濃度をICP発光分光分析法で測定した結果である。全て99.99%以上の分析値が得られ、電析時間を十分長くすることで0.01%の精度で測定することができた。

また、分析時間を短縮するため、電流値を1A、1.5Aに上げて、6時間、7時間、8時間電析した結果、いずれも0.01%程度の誤差が見られた。

表 2 各電析時間、電流値における分析結果

試料量(g) ※3	電流値及び電析時間	析出率(%)	残液中濃度(mg/l)	合計(%)	ばらつき(%)
4.98829	0.72A 16h	99.935	10.900	99.990	0.001
4.99567	0.72A 16h 0.30A 1h	99.937	10.983	99.992	0.001
4.99669	0.72A 17h	99.963	6.193	99.994	0.001
4.99359	0.72A 17h 0.30A 1h	99.939	11.026	99.994	<0.001

※3 4N純銅使用

3.3 不純元素の影響

硝酸、硫酸で電解溶液を調製した場合、液中に不溶性残渣を生じる元素、銅とともに電着する元素がある。どの元素がどれほど分析値に影響するか検討した。

4N純銅に、鉛、スズ、亜鉛、リン、ニッケル、ビスマスをそれぞれ添加したときの結果を表3に示す。

リン及び亜鉛は影響がなかったが、鉛、スズは沈殿を生じて陰極に付着し、また、ニッケル及びビスマスは銅とともに陰極に電着し、本来の銅量よりも多く測定された。

表3 各元素を添加したときの分析結果

添加元素	析出率(%)	残液中銅(%)	合計(%)
0.2% リン	99.961	0.034	99.995
2.0% 亜鉛	99.954	0.041	99.995
2.0% 鉛	102.972	0.034	103.006
2.0% スズ	100.210	0.090	100.300
2.0% ニッケル	99.937	0.068	100.005
2.0% ビスマス	101.514	0.171	101.684

4 まとめ

JIS H1051 に示される電解重量法における高純度銅の銅含有率分析方法について検討し、以下の結果を得た。

- (1) 試料の量が 0.5g の場合は 0.1%の精度、5g の場合は 0.01%の精度で分析可能である。
- (2) 精度をあげるためには、ICP 発光分光分析装置による分析値のばらつきの影響を小さくするため、試料溶液中の銅量が十分小さくなるまで電析する。
- (3) 試料中に不純元素の影響として、鉛、スズは沈殿を生じて陰極に付着し、また、ニッケル及びビスマスは銅とともに陰極に電着し、本来の銅量よりも多く測定された。

参考文献

- 1) JIS H1051: 2013 「銅及び銅合金中の銅定量方法」

3Dプリンタ造形物の寸法精度向上に関する研究

宮崎智詞***, 島崎景正*, 佐藤宏惟*, 南部洋平*

Study on Improvement of Dimensional Accuracy in Three-dimensional Printer Modeling

MIYAZAKI Tomonori***, SIMAZAKI kagemasa*, SATO Hirotsuda*, NANBU Yohei*

抄録

近年3Dプリンタの高度化により、造形物が試作だけでなく製品として利用可能になりつつあり、より設計値に近い高精度な造形が求められている。しかし一般的に3Dプリンタの造形誤差（設計値との誤差）については明らかにされていない。本研究では、当センターで保有するインクジェット方式の3Dプリンタについて、三次元測定機及びX線CT三次元測定機を用いて造形誤差要因を検討し、CADデータに補正をかけることにより、設計値誤差±0.1mm以下となるように寸法精度の向上を図った。

キーワード：3Dプリンタ，CADデータ，三次元測定機

1 はじめに

3Dプリンタの高度化により、造形物が試作だけでなく製品として利用可能になりつつあり、より設計値に近い高精度な造形が求められている。一方で3Dプリンタについては、解像度（積層ピッチ）は判明しているが、造形誤差（設計値との誤差）については判明しておらず、造形方式やモデル材の種類による造形誤差要因についても不明な点が多い。実際、当センターの3Dプリンタについても、マイクロメータを用いた測定から造形方向によって±0.2mm程度の造形誤差、同じ方向を造形した場合でも±0.1mm程度の誤差があることが経験的にはわかっている。そのため、ネジやシリンダー等はめ合いがあり、寸法精度が必要な部品については、あらかじめ3Dプリンタ用にCADデータ（設計値）を修正する必要がある。

本研究では、より具体的な造形誤差を評価するため幾何形状の3Dモデルを造形し三次元測定により造形誤差要因として考えられる大きさ・配置・形状について寸法評価し、補正方法を検討したうえで、補正量をCADデータに適用し、造形モデルの寸法精度への影響を検証した。

2 実験方法

2.1 造形装置概要

本研究で使用したインクジェット方式の3Dプリンタの仕様及び条件を表1に示した。

表1 3Dプリンタ仕様

メーカー・型番	Stratasys・OBJET260 CONNEX3
造形サイズ (X/Y/Z 軸)	255×252×200(mm)
造形解像度 (X/Y/Z 軸)	600×600×1600(dpi)
積層ピッチ (Z 軸)	30μm
モデル樹脂	RGD720(硬質透明)
サポート樹脂	SUP705(不溶性)

***現 埼玉県先端産業課

* 技術支援室 機械技術担当

2.2 造形物の形状

造形物として、図1のような CAD データを設計した。造形サイズによる影響を調べるために四角形(15mm 角)と丸穴(φ10mm)で構成された計 57 個のブロックを等間隔に配置した格子形状(以下 Plate)、補正評価用の 20mm と 10mm の角形で構成された形状(以下 Cube)、はめ合い評価用の φ10mm ボス形状(以下 Boss)を作成した。

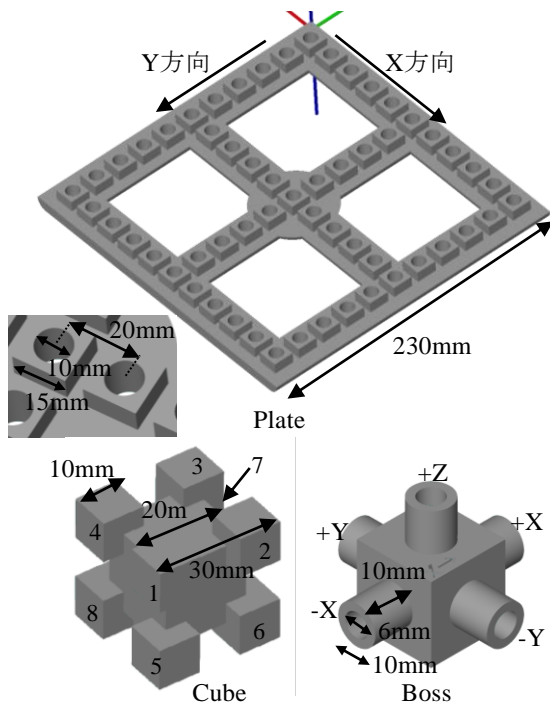


図1 造形物形状 (STLデータ)

2.3 測定方法

寸法測定については、Cube 及び Boss は X 線 CT 三次元測定機を用い、Plate は三次元測定機を使用した。各々の仕様及び条件は、表 2, 3 に示した。Plate の場合、各ブロックの端面間の X 及び Y 方向の座標差と X 端面、Y 端面の対称面の交点、丸穴の直径及び中心座標 (XY 値) を測定した。Cube の場合、各ブロックの端面間の X 及び Y 方向の座標差 (10, 20, 30mm) を測定し、Boss は円筒部の外径 (10mm) 及び内径 (6mm) を求めた。

表 2 三次元測定機仕様

メーカー・型番	Carl Zeiss・ACCURA II 9/16/8
測定精度	1.4+L/350µm (VASTgold)

表 3 X 線 CT 三次元測定機仕様

メーカー・型番	Carl Zeiss・METROTOM800
測定精度	4.0+L/100µm (VDI/VD準拠)
出力	130kV, 123µA
投影枚数	800枚
ボクセル解像度	40µm

2.4 補正方法

得られた寸法測定結果と、CAD データからの設計値との差を求め、差に基づき補正した補正 CAD データから再度造形を行い、同様の寸法測定により補正効果を検証した。Plate では各長さにおける設計値からの距離を求めて全体的なばらつきを把握し、X 及び Y 方向と設計値誤差との 1 次の近似式により各距離における補正量を算出した。これに加え Cube では形状について局所的なバラつきを把握し二つの方法により補正を行った。1つは XYZ 方向における設計値誤差の平均値から一定倍率で補正量を算出 (以下①) し、もう1つはそれぞれの方向ごとに CAD データを修正 (以下②) した。

3 結果及び考察

3.1 補正前測定結果

寸法測定結果を図 2 から図 6 に示した。図 2 は、Plate 内における各ブロックの端面から求めた中心位置と丸穴の中心位置についてそれぞれの設計値誤差をプロットした。ブロック端面から求めた中心位置と丸穴の中心位置について同様の傾向がみられた。図 3 で示したように最大で X 方向に 0.1mm の縮小、Y 方向に 0.15mm の拡大傾向が見られ、各プロットから X 及び Y 方向と設計値誤差との 1 次の近似式が得られた。図 4 では Plate 内にある各ブロックの X 方向の幅及び Y 方向の幅の設計値誤差をプロットした。Y 方向は設計値に近い傾向があったが、造形位置との相関は認められなかった。図 5 は Plate 内の各丸穴の直径の設計誤差をプロットした。ブロック幅に比べ、バラつきが少なく設計値に近かった。図 6 は Boss の円筒部の外径及び内径の設計誤差を示した。内径は、設計値に近い傾向がみられた。

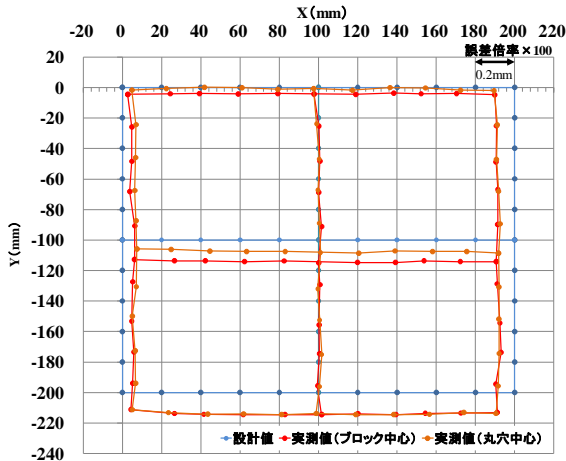


図2 各ブロック中心の設計値誤差

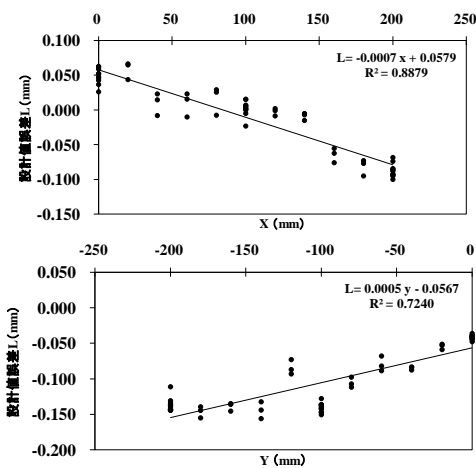


図3 各ブロック中心の設計値誤差 (上: X方向, 下: Y方向)

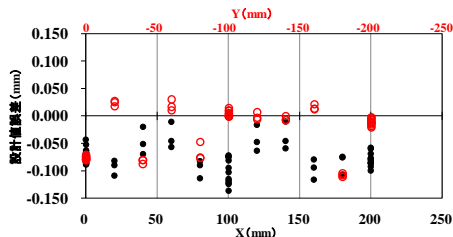


図4 Plateブロック幅(15mm)の設計値誤差

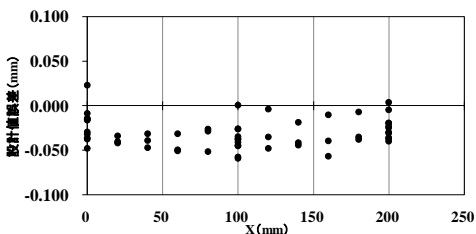


図5 Plate丸穴直径(10mm)の設計値誤差

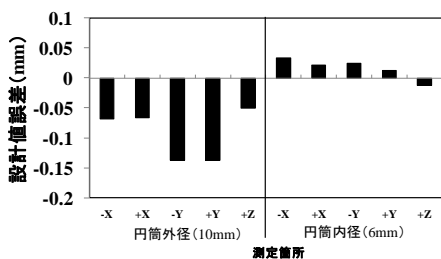


図6 Boss円筒直径の設計値誤差

次に Cube の寸法測定結果を図7、CT データと CAD データとの照合計算結果を図8に示した。X 及び Y 方向ともに造形物は、CAD データと比べて縮小傾向にあり、両方向とも $-0.05 \sim -0.20\text{mm}$ の範囲でバラつきがあった。XY 方向の誤差平均値は -0.11mm であった。Z 方向については他の2方向に比べ設計値誤差が少なかったが上段に配置された1~4の10mm角形部については、拡大傾向にあり、図7から底面(-Z面)のみずれが大きいが分かった。X 及び Y 方向それぞれの設計値誤差を平均して得られた補正倍率は、X 方向に $+0.64\%$ 、Y 方向に -0.45% となった。

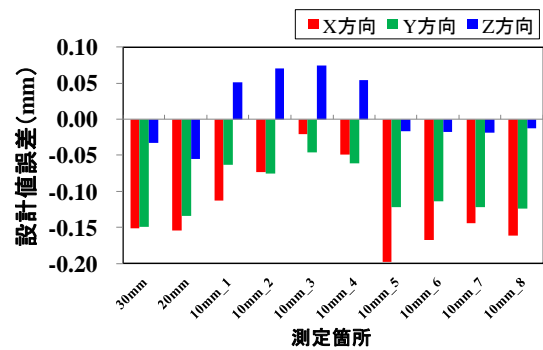


図7 Cube_設計値誤差

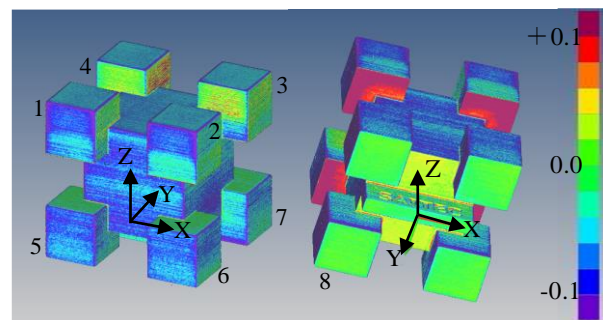


図8 Cube_CAD比較

3.2 補正後測定結果

3.1 で得られた測定結果より、2.4 に記載した①、②の2つの方法で補正した CAD データを用いて再造形を行った。Z 方向の補正については、図9で示したように、サポート樹脂の代わりにモデル樹脂を一定の隙間をあけて配置した。寸法測定結果を図10~図13に示した。①は、XY 方向の誤差平均値は -0.12mm で、補正効果が見られなかった。②の誤差平均値は、 -0.06mm で、①に

比べ補正効果が見られた。Z 方向については Cube、Boss とも設計値誤差が小さくなった。

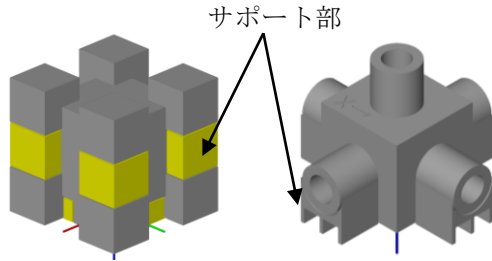


図 9 Z方向の補正 (モデル樹脂によるサポート)

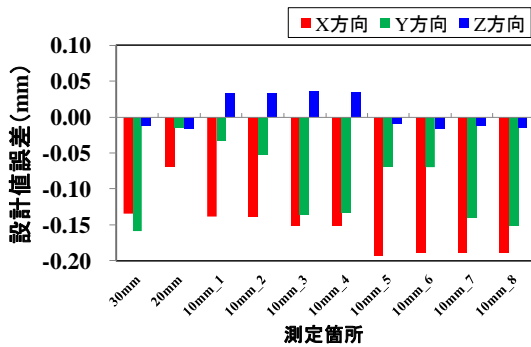


図 10 Cube_補正後設計値誤差 (補正①)

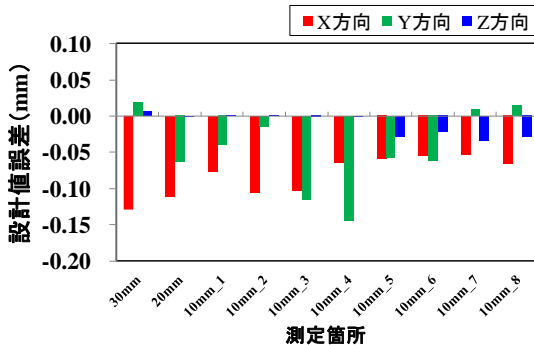


図 11 Cube_補正後設計値誤差 (補正②)

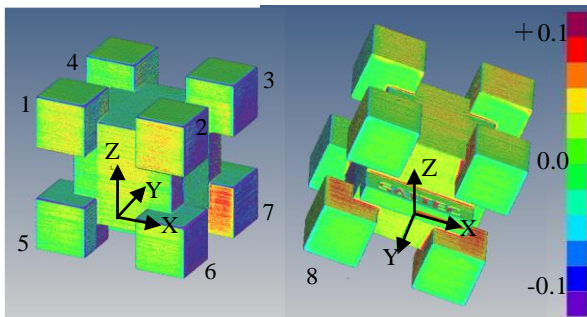


図 12 Cube_CAD比較(補正②)

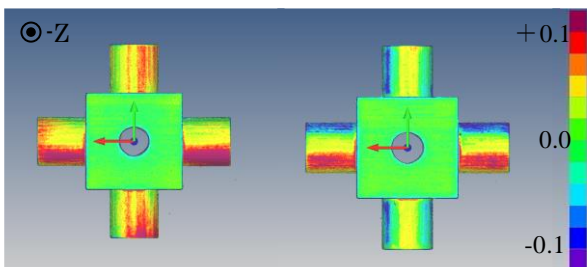


図 13 Boss_ CAD比較(左:補正前, 右:補正後)

3.3 考察

Plateの測定結果から、造形領域に対し比較的大きな造形を行う場合や、穴や溝位置など補正量を考慮することが有効と考えられる。Cubeの測定結果から、XY方向は平均して0.1mm程度小さく造形され、X方向がY方向より設計値との誤差が大きい傾向があることがわかった。しかし、ばらつきの範囲も0.1mm以上あることから、造形の繰り返し誤差やZ方向(積層方向)による影響も誤差要因として考慮し、補正方法を検討することが今後の課題である。Z方向は、隙間なく積層された位置では、設計値誤差 $\pm 0.03\text{mm}$ 以内であったが、サポート樹脂の上に積層された場合、図7で示したとおり誤差が大きくなった。本結果では、Z方向はCADデータの補正よりサポート部としてモデル樹脂を近傍に配置することで補正効果を得られた。ただし、図13のように円筒のような曲面の場合、補正効果が低かったため形状によって、別の補正が必要である。

4 まとめ

インクジェット方式の3Dプリンタにおいて幾何形状の3Dモデルを造形した後、3次元測定による寸法評価を行い、造形誤差範囲と要因を調べた結果に基づいたCADデータの補正により、造形精度の向上を図った。設計値誤差から見積もった補正量によってCADデータを補正し、また、別の造形物を配置することで、造形精度が $\pm 0.1\text{mm}$ 程度になった。誤差要因や補正量についてメーカーや造形方式によって異なるため、今後は造形精度検証のため3Dモデルや評価方法の最適化を検討し、技術支援の高度化を目指したい。

電気化学プロファイルを利用した迅速・簡便な小型水質評価システムの開発

－(公財)JKA「公設工業試験研究所等が主体的に取り組む共同研究補助事業」－

熊谷知哉*¹ 関根正裕*² 亀山文一郎**

Development of Portable Water Quality Evaluation System by Electrochemical Signal Pattern Recognition

－JKA Auxiliary business－

KUMAGAI Tomoya*¹, SEKINE Masahiro *², KAMEYAMA Bunichiro**

抄録

微分パルスボルタンメトリで得られる電気化学プロファイルのパターン評価による新規な水質評価解析システムの構築を目指している^{1) 2)}。適用分野の一例として、飲料ディスペンサーやカップ式飲料自販機の設備管理を目的に、15分に1検体のペースで計測可能な、携帯型水質評価システムを試作した。電極、計測条件、検体前処理方法などについて検討し、各種飲料に含まれる有機酸類や糖類を指標として飲料水の種類判別や濃度評価を可能とした。

(1行スペース)

キーワード：電気化学プロファイル，飲料ディスペンサー，遠隔制御型品質管理

(1行スペース)

1 はじめに

セルフサービスで飲料を供給する飲料ディスペンサーやカップ式自販機が、飲食店やコンビニエンスストアで用いられる。装置設置時の調整不備、部品の経年劣化等が生じた場合、飲料シロップの配合比率の変化や異味異臭成分の溶出を引き起こし、飲料の風味、品質を損ねる原因となるため、定期的な品質管理を行う必要がある³⁾。そこで、店舗で採取した飲料に電極を浸し、所定の電圧プログラムに対する電流波形（以下、電気化学プロファイル、あるいはECプロファイル）を測定し、規準となる飲料について予め測定した電気化学プロファイルと照合することにより、当該飲料の品質を低コストで短時間に評価する小型、簡便な水

質評価解析システムを検討した。

2 実験方法

2.1 試作計測機

試作した計測機の概観と概略仕様を図1、表1に示した。電極にはインターケミ(株)製スクリーン印刷白金電極 DRP220BT を用いた。同電極用コネクタを(有)バイオデバイステクノロジー製無線小型ポテンショスタット BDT100R に接続し、電極固定および防振の機能を備えた自作の筐体に収納した。条件設定や本体の制御はタブレット端末から無線制御可能である。



図1 試作計測機の概観

*¹ 技術支援室 化学技術担当

*² 技術支援室

** 真韻 株式会社

表 1 試作計測機仕様

項目	実績
本体⇄制御器	Bluetoothによる無線送受信
重量	1200g弱 (本体: 420g 制御機 765g)
測定所要時間	13分弱 (添加剤使用時: 15分弱)
計測時間	5分20秒 (掃引範囲: -950mV~950mV)
本体電源	単三電池2本 (20回以上計測可)
消耗費	627円 (電極 220BT 使い捨て利用)
検知成分	Ex 有機酸類、糖類、ポリフェノール類・・・

2.2 測定手順

電気化学測定は、時間に対して鋸状に印加電圧をシフトさせる微分パルスボルタンメトリ (DPV) とし (図 2)、測定内容に応じ①~⑤の値および測定レンジを調節した。

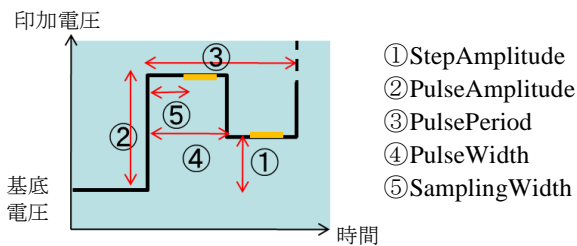


図 2 DPV の印加電圧パターン

電極表面を覆うように測定試料を滴下し、基底電圧を-950mV から 950mV までシフトさせながら測定を行った。測定ごと電極表面の洗浄を純水により行い、すすぎ→純水測定→すすぎ→試料測定 の順で一試料の測定を終了した。

3 結果及び考察

3.1 有機酸類を指標とした飲料水組成評価

図 3 に、飲料シロップ 8 種類 (純水で 10 倍に希釈) を測定した EC プロファイルを示した。シロップ種類によりパターンの異なる電気化学プロファイルが得られ、パターン形状によりシロップの種類を特定できる可能性が示された。清涼飲料水の主な呈味成分は糖類、ポリフェノール類、有機酸類等である。

図 4 に糖類やポリフェノール類の水溶液に対する EC プロファイルを示した。出力電流値は数百 nA 程度の微弱なもので、特徴的なパターンは得られなかった。従って図 3 に示した電気化学プロファイルは、糖類やポリフェノール類以外の成分を

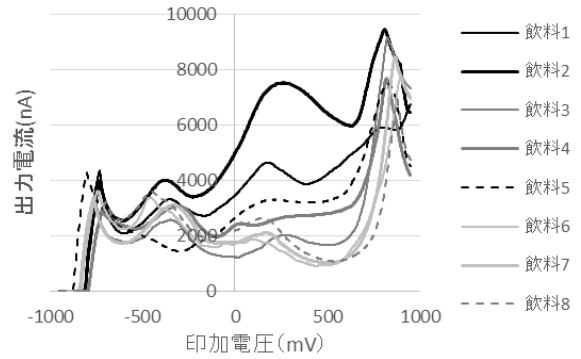


図 3 各種飲料の EC プロファイル

①2mV、②80mV、③160ms、④80ms、⑤16ms、Range1

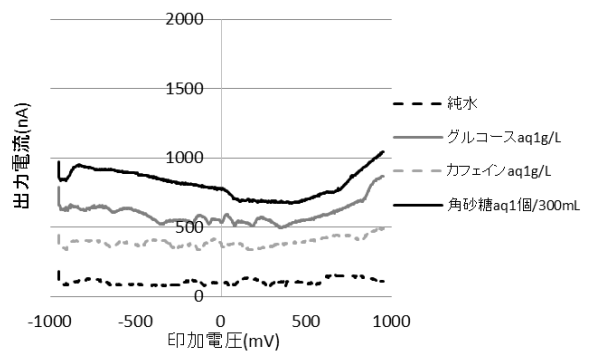


図 4 糖類等水溶液の EC プロファイル

①2mV、②160mV、③160ms、④80ms、⑤16ms、Range1

検知した結果と推測された。

図 5~図 7 に酢酸、クエン酸、タンニン酸の各有機酸水溶液の EC プロファイルを示した。有機酸類の種類によりパターンの異なる電気化学プロファイルが得られ、酢酸では 164mV と 870mV、クエン酸では-324mV と 850mV、タンニン酸では 114mV にそれぞれ特有のピークが認められた。図 5~図 7 の各パターンに類似した飲料水測定結果と比較したところ、図 8~図 10 に示したように飲料水 1 と飲料水 2 は酢酸と、飲料水 3 と飲料水 4 はクエ

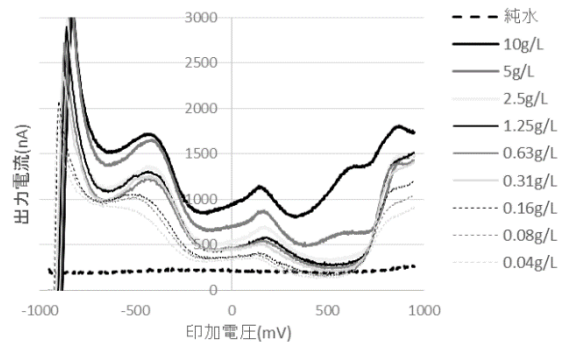


図 5 酢酸水溶液の EC プロファイル

①2mV、②80mV、③160ms、④80ms、⑤16ms、Range1

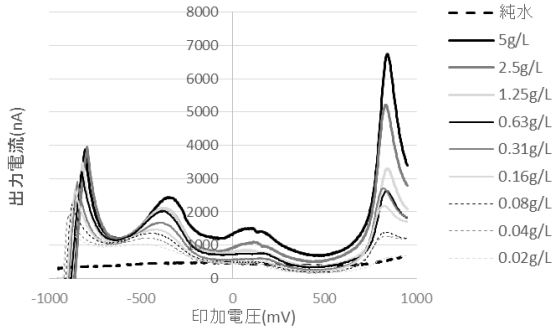


図 6 クエン酸水溶液の EC プロファイル
①2mV、②80mV、③160ms、④80ms、⑤16ms、Range1

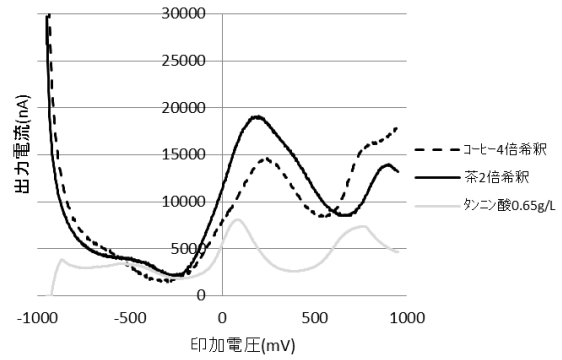


図 10 飲料水の EC プロファイル
①2mV、②80mV、③160ms、④80ms、⑤16ms、Range1

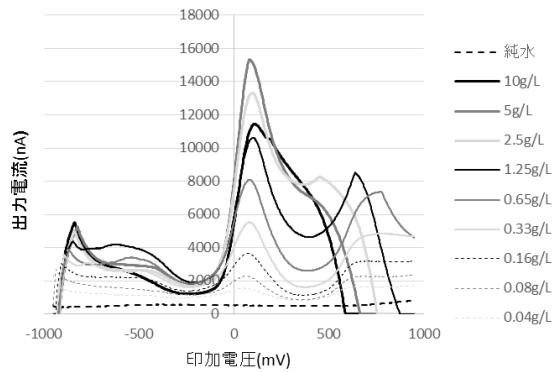


図 7 タンニン酸水溶液の EC プロファイル
①2mV、②80mV、③160ms、④80ms、⑤16ms、Range1

ン酸と、お茶とコーヒーはタンニン酸と類似の電気化学プロファイルを持つことが確認できた。即ち、各種飲料に対して得られた電気化学プロファイルは有機酸類を検知した結果であり、飲料種類によるパターンの違いは、主に有機酸類の成分と比率によって支配されていると考えられた。そこで、飲料水 1 と飲料水 2 については酢酸特有のピークのある 870mV、飲料水 3 と飲料水 4 についてはクエン酸特有の 850mV、コーヒーと茶についてはタンニン酸特有の 114mV における出力電流値を採用し、濃度との関係を調べた。

結果を図 11～図 13 に示した。お茶とコーヒーについては変曲が見られたが、他は明らかな濃度

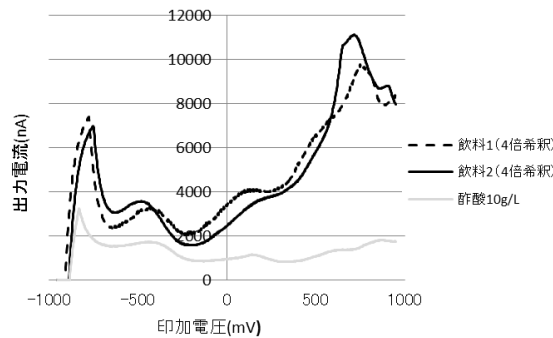


図 8 飲料水の EC プロファイル
①2mV、②80mV、③160ms、④80ms、⑤16ms、Range1

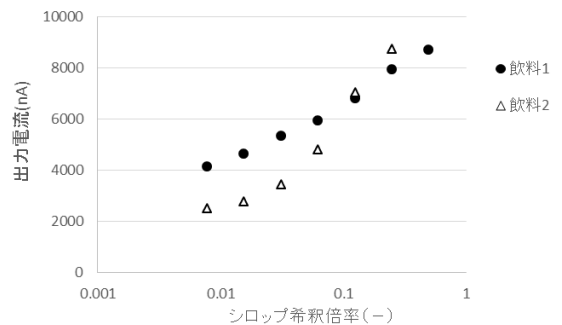


図 11 飲料水の濃度検量線

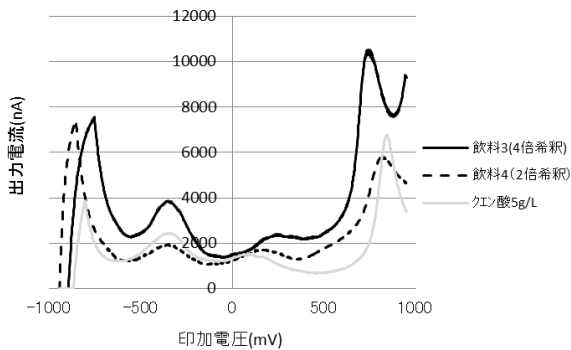


図 9 飲料水の EC プロファイル
①2mV、②80mV、③160ms、④80ms、⑤16ms、Range1

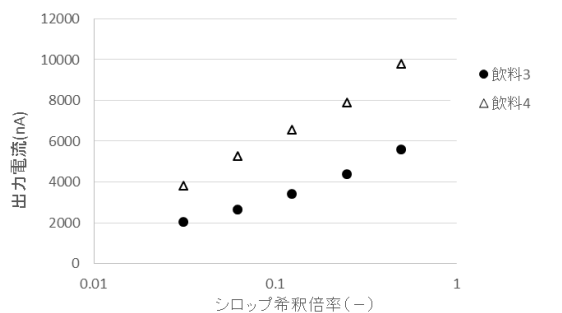


図 12 飲料水の濃度検量線

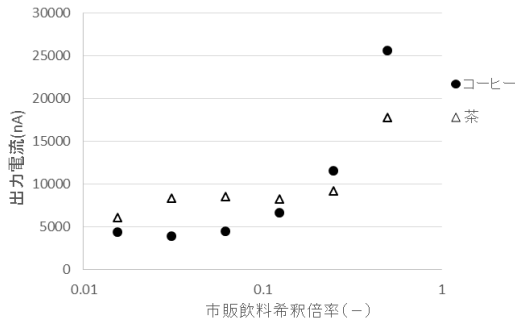


図13 飲料水の濃度検量線

依存性が認められた。以上の結果、飲料の種類ごとに特定の有機酸類を指標とすることで濃度評価が可能なが示された。

3.2 糖類を指標とした飲料水組成評価

飲料水では、有機酸類のみでなく、甘みを呈する糖分の検知も求められる。そこで、アルカリ添加により糖類の水酸基解離度を高め、電気化学プロファイル取得を試みた。図14～図16に、水酸化ナトリウム濃度 0.05mol/L を加えたときの、グ

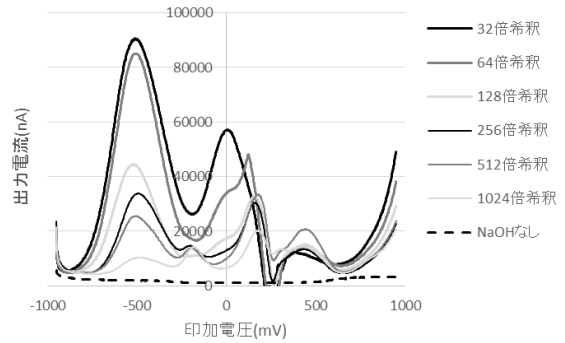


図16 シュガーシロップ水溶液のECプロファイル

①2mV、②160mV、③330ms、④165ms、⑤33ms、Range0

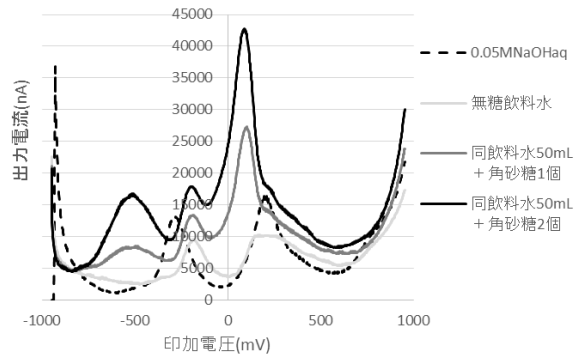


図17 無糖飲料水のECプロファイル

①2mV、②160mV、③330ms、④165ms、⑤33ms、Range0

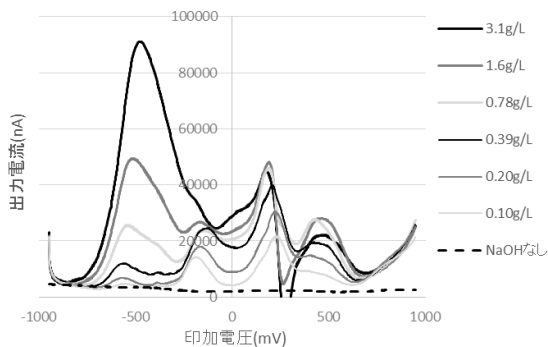


図14 グルコース水溶液のECプロファイル

①2mV、②160mV、③330ms、④165ms、⑤33ms、Range0

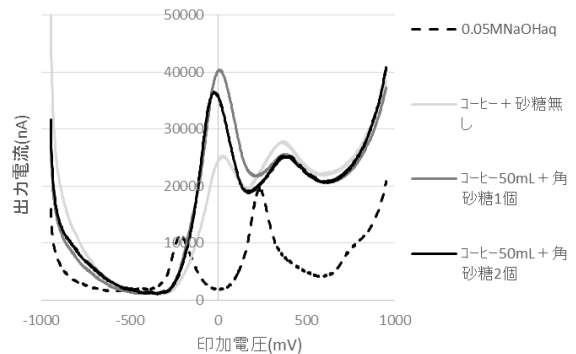


図18 コーヒーのECプロファイル

①2mV、②160mV、③330ms、④165ms、⑤33ms、Range0

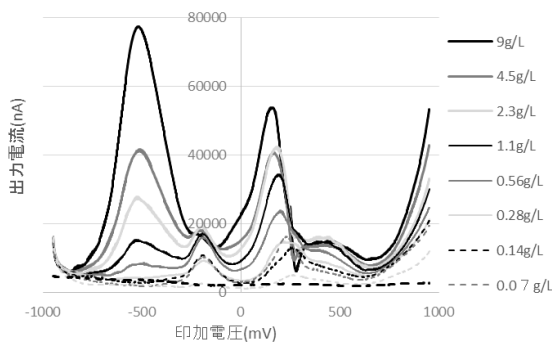


図15 角砂糖水溶液のECプロファイル

①2mV、②160mV、③330ms、④165ms、⑤33ms、Range0

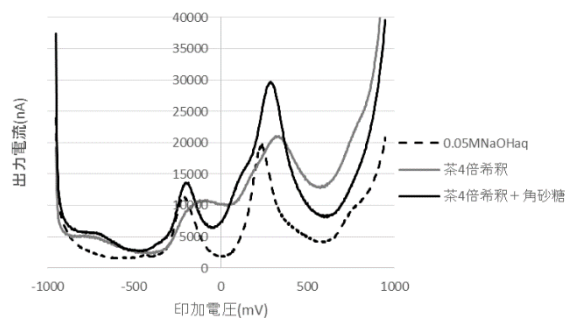


図19 茶のECプロファイル

①2mV、②160mV、③330ms、④165ms、⑤33ms、Range0

ルコース、角砂糖、シュガーシロップ水溶液について測定した EC プロファイルを示した。アルカリ添加無しでは数 100nA 程度の微弱な電流しか得られなかったが、試料にアルカリ添加したことにより、数十 μA 程度の出力で明瞭な電気化学プロファイルを得た。

グルコースでは -500mV と 172mV にピークが認められ、ピーク値には濃度依存性も認められたが、角砂糖、グルコース、シュガーシロップにパターンの違いはみられなかった。酸味系の無糖飲料水、ブラックコーヒー、緑茶に、角砂糖を加え測定した EC プロファイルを図 17～図 19 に示した。

角砂糖の添加により電気化学プロファイルへの影響が認められ、酸味系無糖飲料水では角砂糖の個数による違いも認められた。

更なるデータ蓄積と検討により、糖類の電気化学プロファイルも飲料組成評価の指標となりえると期待された。

4. まとめ

- (1)電気化学プロファイルを利用した飲料品質検査試作機を作成した。
- (2)有機酸類や糖類による電気化学プロファイルの特徴を指標として、飲料水種類の判別や濃度評価を可能とした。
- (3) 共同研究先との連携により、実際に飲料ディスペンサーから供給された飲料を測定する実地試験行った (図 20)。



図 20 実地試験風景

引き続き、飲料ディスペンサーやカップ式飲料自販機の品質管理を遠隔制御で定期的に行えるシステム実現に向け製品開発を進めていきたい。

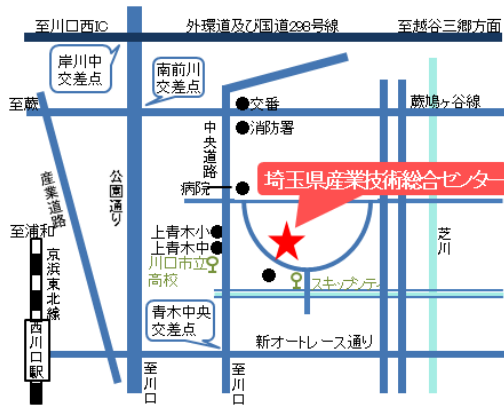
謝 辞

本研究は、平成 29 年度に公益財団法人 JKA の「公設工業試験研究所等が主体的に取り組む共同研究補助事業」(オートレースの補助、2017M-094)を受けて実施したものです。

参考文献

- 1) 熊谷知哉, 関根正裕: 電気化学プロファイルによる水質評価解析システムの開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **12**, (2014)
- 2) 熊谷知哉, 関根正裕: 電気化学プロファイルによる水質評価解析システムの開発 (第 2 報), 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **13**, (2015)
- 3) 内田勝啓, 永田睦美, 西脇正剛: 自動販売機における臭気・味覚の分析評価技術, 富士時報, **75**, 9(2002)520

【問い合わせ先】



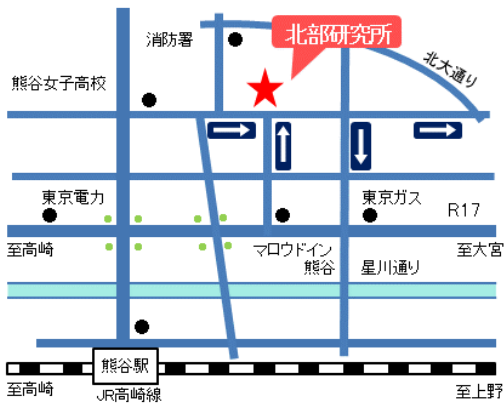
埼玉県産業技術総合センター

〒333-0844

埼玉県川口市上青木 3-12-18

TEL 048-265-1311

FAX 048-265-1334



埼玉県産業技術総合センター

北部研究所

〒360-0031

埼玉県熊谷市末広 2-133

TEL 048-521-0614

FAX 048-525-6052

平成29年度
埼玉県産業技術総合センター研究報告
Vol.16

平成30年12月発行

発行：埼玉県産業技術総合センター
〒333-0844 埼玉県川口市上青木 3-12-18
TEL 048-265-1311 (昼・夜間 24時間) FAX 048-265-1334
URL <http://www.saitec.pref.saitama.lg.jp/>

無断複写・転載を禁じます