

# テクノシンポジウム 2020 要旨集

<u>発表番号 1 伝統産業高岡銅器の鑄造技術による世界初のウイスキー蒸留器ポットスチルの開発</u>	
・食品衛生法に適合する銅鑄物の開発	1
・世界初の鑄造製ウイスキー蒸留器ポットスチルの開発	2
・世界初の大型鑄造ポットスチルの開発	3
<u>発表番号 2 マグネシウムの高強度化技術の開発に関する研究</u>	
・強ひずみ加工による軽金属材料の高強度化技術の開発	4
<u>発表番号 3 セルロースナノファイバー(CNF)を配合したポリ乳酸複合材料の特性</u>	
・セルロース混合可塑化成形装置を用いた セルロースナノファイバーの前処理方法の検討	6
・高混練二軸押出機を用いた乾燥CNF/PP 複合材料の作製と 性能評価に関する研究	8
・セルロースナノファイバー(CNF)を配合した 新規生分解性複合材料の開発	10
・生分解性プラスチックの添加剤による生分解性の制御	11
<u>発表番号 4 電磁ノイズを抑制する構造に関する研究</u>	
・電磁ノイズ抑制構造に関する研究	13
<u>発表番号 5 アニオン交換膜形燃料電池に関する研究</u>	
・アニオン交換膜形燃料電池に関する研究	15
<u>発表番号 6 ポリプロピレンの染色技術の開発</u>	
・ポリプロピレン繊維の染色技術の開発	16
<u>発表番号 7 距離画像による衛生管理に向けた手の動作検出に関する研究</u>	
・距離画像による衛生管理に向けた手の動作検出に関する研究-1	17
・距離画像による衛生管理に向けた手の動作検出に関する研究-2	19
<u>発表番号 8 軽量・高性能部材のための CAE を活用した 3 次元中空構造の研究</u>	
・高重量比特性部材のための CAE を活用した 3 次元中空構造の研究	21
・軽量・高性能部材のための CAE を活用した 3 次元中空構造の研究	23
・CAE の構造最適化を用いた設計手法に関する研究	25
<u>発表番号 9 フレキシブル薄膜二次電池の研究</u>	
・酸化物系固体電解質を採用した厚膜二次電池の開発	26
・フレキシブル薄膜二次電池の基礎研究	28

# 食品衛生法に適合する銅鋳物の開発

ものづくり研究開発センター 氷見清和\*1

株式会社老子製作所 老子祥平 老子利雄 鈴木賢人

## 1. 緒言

これまで食品関係の製品においては、銅合金を用いた鋳物製の製品は少なく、純銅の板材料を絞り/曲げ加工した製品（鍋、タンブラーなど）が多い状況である。その理由は、銅は塑性加工性が良く延性展性に富んでおり、圧延・伸線・絞り・曲げなどの加工が極めて容易であるためであり、様々な製品に用いられている。また、銅は高い熱伝導性や高い殺菌作用を有することから、加熱用調理道具に多く利用されている。

一方、食品関係に銅合金の「鋳物」製品が少ない理由は、鋳造品は板材に比べて重くなるためであり、洋白合金（銀色の銅合金）製のフォークやナイフ等の比較的に小さくて軽いカトラリー製品が殆どである。また、大型となる製造機器分野では、食品安全性の点からステンレス製の部品が多く、銅合金は材料価格や耐食性の点からあまり用いられていない理由である。

本研究では、食品衛生法に適合する銅鋳物を開発して、新たな商品開発を目的とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 銅合金の鋳造

株式会社老子製作所では、製品に銅合金材料では主にCAC406を用いてきた。この材料は、約5%程度の鉛を含んでいる。新しい製品は直接食品等に接触するため、本実験では、鉛を極力含まないCAC402の材料を用いて、初めて鋳造することとした。

表1 銅合金の成分

	Cu	Sn	Zn	Pb	その他
CAC402	86.0~90	7.0~9.0	3.0~5.0	<1.0	<1.47
CAC406	83.0~87.0	4.0~6.0	4.0~6.0	4.0~6.0	<1.57

### 2.2 試験方法

鋳造品の組織観察および成分分析には、金属顕微鏡および電子線マイクロアナライザー（EPMA）を用いた。

## 3. 実験結果および考察

設計図に基づき型の製作、鋳造設計・法案の検討を行い、CAC402の材料を用いて鋳込んだ。巣穴等が出来るように圧がよりかかるための湯口を設置した。鋳込み時にはより湯の圧がかかるよう素早く丁寧に湯を流

し込んだ。冷却後に鋳型を外して仕上げ(サンドブラスト、研磨等)をし、CAC402の鋳造製品を完成させた。

図1に、鋳造した銅合金の断面の電子顕微鏡像を示す。観察の結果、十数μm程度の小さな引け巣が確認できる。また、(b)組成像から全体的には均一な組成分布をしているが、微視的には組成の揺らぎがあることがわかった。

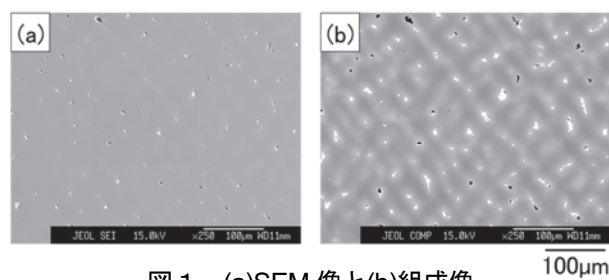


図1 (a)SEM像と(b)組成像

図2に、EPMAによる元素の面分析結果を示す。分析の結果、銅は一面に存在し、亜鉛は縞状に分布していた。また、錫は亜鉛と同じように縞状に分布し、局所的に高濃度で存在していることが分かった。鉛は錫の濃度が高いところに、点在していることが分かった。

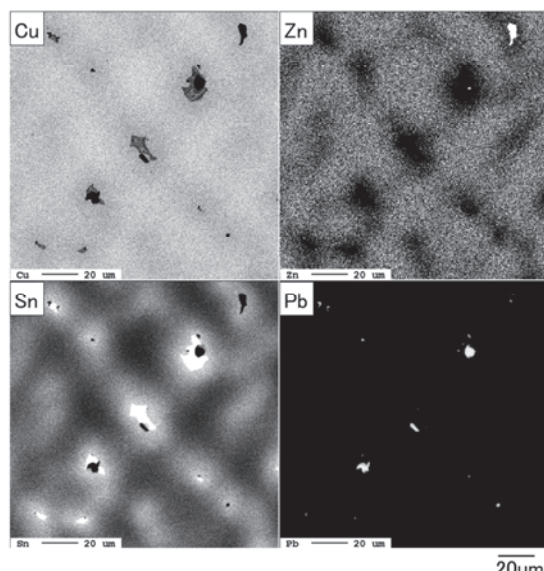


図2 EPMAによる成分分析結果

## 4. 結言

実験の結果、鉛が極力少ない銅合金（CAC402）を用いて食品衛生法に適合する鋳物製容器の作製を試みた。今後は、様々な製品形状に対応していくため、方案・湯流れ・凝固速度などをこれまでの実績データや鋳造シミュレーションを用いて検討する。

\*1 現 デジタルものづくり課

# 世界初の鑄造製ウイスキー蒸留器ポットスチルの開発

ものづくり研究開発センター デジタルものづくり課 主任研究員 氷見清和  
(株)老子製作所・若鶴酒造(株)との共同研究)

## 1. はじめに

本研究は、県と(株)老子製作所および若鶴酒造(株)が共同で、高岡銅器の高度な鑄造技術を用いて、短納期で低コスト、そして長寿命等のメリットがある「世界初の鑄造によるポットスチル」の開発に挑戦しました。

現在、世界的なウイスキー需要の高まりから、国内外の蒸留所の数は増加傾向にあります。そのため世界中で銅製のポットスチルの引き合いが増加していますが、銅製のポットスチルは、純銅の板を手作業でひとつひとつ曲げ・絞り・溶接する板金加工で製作されているために、製作に要する長期間の納期と費用が大きな問題となっています。

## 2. 蒸留器に適した銅合金の開発

ウイスキーを蒸留する工程において、蒸気に含まれるウイスキーの雑味成分となる硫黄成分を銅と化学反応させ化合物に変えて除去するため、ポットスチルの材料には純銅が用いられています。しかし、一般的な鑄造用の銅合金には溶融した金属の湯周り（鑄造性）を良くするために数%の鉛が含まれています。本製品は、食の安全性を最優先し、鑄造は大変に困難になりますが、「鉛フリーの銅合金」に拘りました。また、富山県発の新しい風味を出すために、これまでに用いられたことの無い「錫」を合金成分に多く含む材料としました。図1に、実際に鑄造した新しい銅合金の表面の元素分布について電子顕微鏡で分析した結果を示します。新しい合金表面は銅と錫がミクロ的に揺らぎのある成分分布を形成することがわかり、銅の硫黄除去効果と錫のまるやか効果の両方の効果が発揮できる表面状態になることがわかりました。

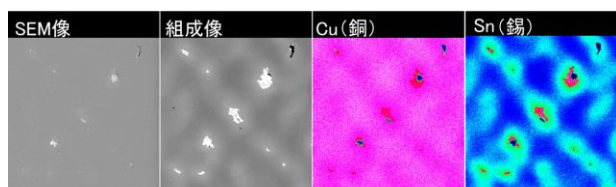


図1 EPMAによる元素マッピング

## 3. 小型ポットスチルによる官能試験

実際にウイスキーの蒸留過程における本銅合金の効果を調査するため、「ステンレス製」および「純銅製」の小型ポットスチルも試作し、実際に蒸留したサンプルを(独)酒類総合研究所にて評価しました。その結果、

銅合金製は、硫黄臭(sulphury)について、純銅製と同等の低減効果がありました。また、望ましいとされる香り(floral, clean)も、純銅製と同等の効果がありました。一方、肉や汗のような不快臭(feinty, meaty)については、純銅製を上回る低減効果がありました。以上から、本銅合金の効果が発揮され、良好な酒質になったと推測されます。また、蒸留液を(一財)日本食品分析センターにて溶出試験をした結果、鉛やカドミウム等の有害物質が含まれておらず、安全性も確認しました。

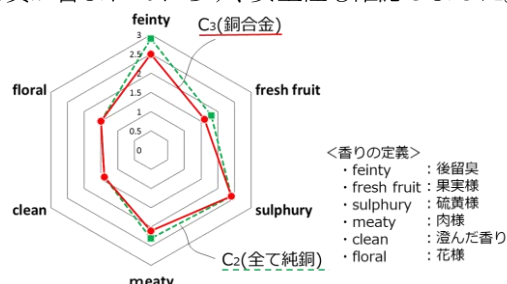


図2 蒸留液の官能試験結果

## 4. 本格的な大型ポットスチルの作製

本鉛フリーの銅合金は、鑄造性が大変に悪いため、溶融金属の経路などの鑄造工法を一から計算し直し設計・工夫をしました。特に、ポットスチルの形状はウイスキーの酒質に大きく影響することから、産技研の樹脂3Dプリンターで模型を作製し、形状を詳細に設計しました。また、本製品は5分割されており、目的とする様々な酒質へ容易に改造できるように工夫されています。大型のカップ形状の鑄造は最も困難でしたが、欠陥なく製作することができました。

現在、若鶴酒造(株)の三郎丸蒸留所に2器を設置し、ウイスキーの蒸留を開始しています。



図3 (左)3Dプリンター模型、(右)ポットスチル

高さ：4.3m  
直径：1.8m  
容量：3000L

※本共同研究は、(公財)富山県新世紀産業機構の産学官イノベーション推進事業で実施した成果です。

# (株)老子製作所, 若鶴酒造(株)との共同研究 世界初の大型鑄造ポットスチルの開発

梵鐘のトップメーカーの(株)老子製作所と北陸で唯一のウイスキー蒸留所のある若鶴酒造(株)との共同で**世界初の大型鑄造ポットスチル**を開発しました。

従来のポットスチルは、純銅の板金をひとつひとつ曲げ・絞り・溶接加工されており、製作には大きな労力と長い時間がかかっていました。また、曲げられる銅板の厚みに限界があり、寿命も限られたものになっていました。

本研究では、大型のポットスチルを**高岡銅器の高い鑄造技術により完成**させることができました。

## 【鑄造でのメリット】

- ・ 部品の肉厚を全体的又は部分的に厚くすることができ、**消耗に対する長寿命化**。
- ・ 製作の工数が少ないため、**短納期での製作が可能**。
- ・ 板金加工よりも**形状の再現性が高く**、形状に大きく依存する風味の変化が無い。
- ・ ポット部やヘッド部の**形状や断面構造の自由度が高い**。
- ・ 銅合金成分の配合自由度が高く、**酒質の調整が可能**。

## 【工夫した点】

- ・ 鉛フリー合金は溶融金属の流れが悪く欠陥ができやすいため、**湯周りの方案を工夫**。
- ・ ウイスキーの蒸留には内面の銅との反応が重要なため、**内壁の表面加工を工夫**。
- ・ まろやかさや香り等の酒質を左右する、**銅錫合金の成分を工夫**。

## 【実験結果】

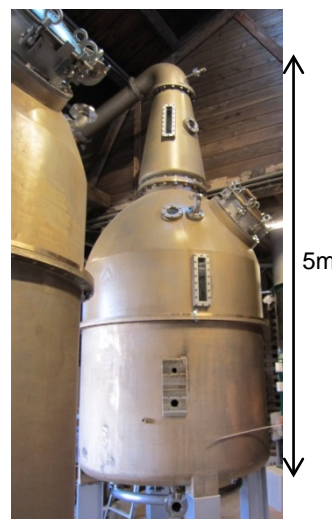
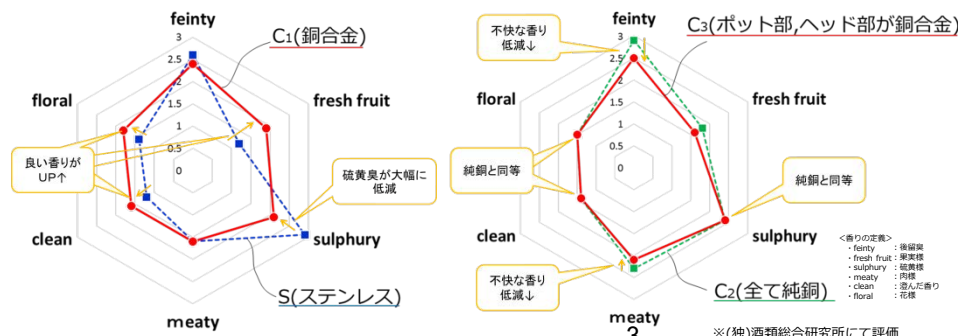
ウイスキーの蒸留過程における銅合金の効果を調査するため、「ステンレス製」「純銅製」の小型ポットスチルも試作し、実際に蒸留したサンプルを(独)酒類総合研究所にて評価しました。

その結果、銅合金製では、硫黄臭(sulphury)や肉や汗のような不快臭(feinty,meaty)については、純銅を上回る低減効果がありました。

また、花の香りや澄んだ香りのような望ましいとされる香り(floral, clean)は、純銅製と同等以上の効果があることもわかりました。



実験で作製した小型のポットスチル



大型鑄造ポットスチル(高さ5m)

# 強ひずみ加工による軽金属材料の高強度化技術の開発

機能素材加工課 佐藤 智 國方伸亮\*

## 1. 緒言

近年、輸送機器の軽量化要求が特に厳しくなっていることから、これまで主体としてきた鉄鋼材料から、Al 合金や Mg 合金などの軽量材料への置換が進められている。これまで以上に使用する部材を軽量化するためには、薄肉化が有効な手段の一つであるが、より高強度な材料が必要となる。材料強化法のなかでも、結晶粒微細化は、基本的な化学組成を変えずに、優れた強度特性が得られる強化法である。この加工法として、バルク材に巨大ひずみを導入し、極めて微細な結晶粒が得られる強ひずみ加工(Severe Plastic Deformation)が知られている。従来、HPT(High Pressure Torsion)や ECAP (Equal-Channel Angular Pressing)が主に研究されているが、対象となる部材形状が限定されるため、実用化は進んでいない。一方で、圧延加工を応用した SPD 法の ARB(Accumulative Roll Bonding)は、板材の接合-圧延を繰り返す事で導入する相当ひずみを増加させる加工法で、量産化技術として注目されている。中空形状など比較的自由的な断面形状を得ることができる押出加工では、CEC(Cyclic Extrusion and Compression)などが SPD 法として開発されているが、自由的な断面形状の加工が可能で、単工程で完了でき、かつ連続加工が可能な加工法はない。

そこで、本研究では、軽金属材料(Mg 合金など)に適用可能な押出 SPD 加工技術の開発を目指し、開発した加工法による純 Mg の試験加工と結晶方位解析(以下 EBSD)による組織観察を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用材料

供試材料は、純 Mg(99.9%)である。受理材の押出丸棒の内部のひずみ除去を目的として、大気炉中で雰囲気温度 350°C - 45 分以上の焼鈍処理を行った。その後、直径約 30mm、長さ約 50mm の試料寸法まで機械加工した。

### 2.2 加工方法および観察方法

試料の余熱の温度に応じて予備加熱した押出加工用金型を、サーボプレス機 : H1F200-2 に供して、押出材の直径が約 10mm になるよう加工を行った。試料は、押出加工の直前に、所定温度(350、400°C)で余熱した。

得られた円柱試料の中心部近傍において、イオンミリング(Ar)で前処理した後、EBSD による組織観察を行った。

## 3. 実験結果および考察

図 1 に、各余熱温度で得られた押出加工材の中心部近傍における IQ マップおよび結晶粒界(GB)マップ、表 1 に結晶粒界の方位差と長さを示す。なお、GB マップにおいて、太線は大傾角粒界( $\theta_1 > 15^\circ$ )、細線は小傾角粒界( $5^\circ < \theta_2 < 15^\circ$ )をそれぞれ示している。なお、350°C で加工した押出材の IQ マップにおいて、結晶粒内に、5°未満の粒界も観察されたが、GB マップには示していない。いずれの温度で余熱した試料でも、大傾角粒界が多く形成されていることが観察された。表 1 に示すとおり、各試料の小傾角粒界( $\theta_2$ )の長さは、余熱温度の低い試料では、比較的多く観察された。

図 2 に、焼鈍材と押出材の極点図形と逆極点図形を示す。A1 方向と[100]は押出方向、極点図中心と A2 方向は円柱試料の半径方向となるよう分析した。焼鈍材では、マグネシウムの六方最密充填構造(hcp)の(0001)面が、極点図中心と A2 方向に集積しており、受理材の押出加工で生じ

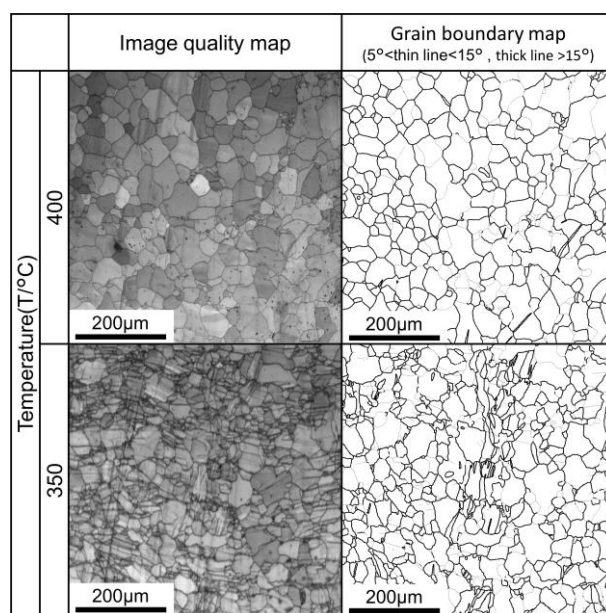


図 1 押出材の結晶粒界マップ

表 1 結晶粒界の角度と長さ

Temperature(°C)	Length of boundary(mm)	
	5-15deg	15-180deg
400	5.82	219
350	9.00	310

\*1 現 機械電子研究所

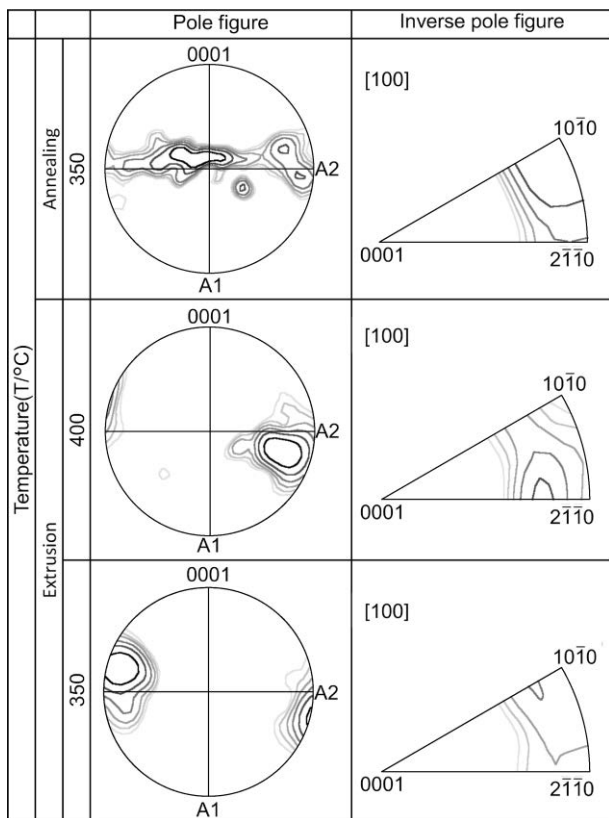


図2 焼鈍材と押出材の極点図形と逆極点図

た集合組織<sup>2)</sup>を形成しているものと考えられる。一方で、押出材の極点図形では、いずれの余熱温度においても、A2方向に(0001)面が強く集積したが、試料半径方向として等価な極点図中央には、ほとんど(0001)面の集積が観察されなかった。このことから、押出材は、特定の試料半径方向に対して、強い集合組織を形成したと考えられる。なお、焼鈍材と押出材のいずれの試料においても、押出方向への(0001)面の集積は、観察されなかった。

図3に、押出加工材の面積率による結晶粒径を示す。平均結晶粒径は、40 $\mu\text{m}$ (○: 予熱温度 350°C)と50 $\mu\text{m}$ (□: 予熱温度 400°C)であった。予熱温度を低くすることで、わずかな粒径の変化が確認されたが、目的とした微細結晶粒径には至らなかった。

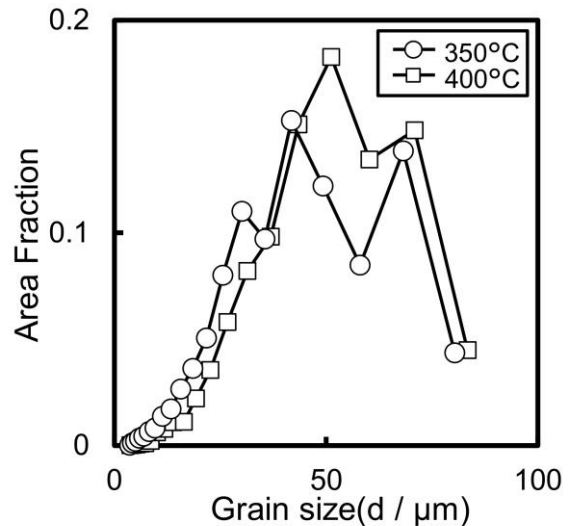


図3 押出加工材の結晶粒径

#### 4. 結言

軽金属材料に適用可能な強ひずみ押出加工技術の開発を目指して、開発した加工法による99.9%Mgの試験加工とEBSDによる組織解析を行った。その結果を次に示す。

- ・押出材の結晶粒界は、主に大傾角粒界であったが、余熱温度の低い試料の結晶粒界では、比較的多くの小傾角粒界が観察された。
- ・焼鈍材と押出材のいずれの試料でも、試料半径方向に対して、(0001)面が強く集積した集合組織が形成された。
- ・押出材で形成された集合組織は、特定の試料半径方向に(0001)が強く集積した。
- ・余熱温度による変化があるものの、押出材の平均結晶粒径は、40~50 $\mu\text{m}$ であった。

#### 参考文献

- 1)市川理衛ら：軽金属, vol.4 (1952) pp. 148-150
- 2)村井勉：塑性と加工, vol.48 (2007-5) pp.379-382

キーワード：強ひずみ加工、押出、マグネシウム、EBSD

Development of High-Strength Technology for Light Metal by Using Severe Plastic Deformation

Functional Material Processing Section; Masaru SATO, Nobuaki KUNIKATA

Extrusion severe plastic deformation developed for pure-magnesium, 99.9%Mg, its microstructure was analyzed by electron back scattered diffraction pattern. These grain sizes of specimen at extruded condition wasn't significant changed. In GB maps, low-angle grain boundary clearly increased at extrusion temperature. The plane (0001) pole figure of specimen extruded severe plastic deformation developed, showed distribution in specific extrusion direction.

# セルロース混合可塑化成形装置を用いたセルロースナノファイバーの前処理方法の検討

ものづくり基盤技術課 川野優希 寺田堂彦<sup>1</sup> 水野渡

## 1. 緒言

セルロースナノファイバー(CNF)は、木質パルプ等から作製した天然由来の高分子材料であり、高強度・高弾性率・低線膨張係数といった特徴を有しているため、樹脂材料に複合することで強度・弾性率向上や線膨張係数低減など優れたフィラー効果が期待できる。

ここで、CNF は水分を含んだ材料であるため、疎水性熱可塑性樹脂との複合化が困難である。また、CNF を熱可塑性樹脂と複合化するために前処理としてCNFを脱水乾燥させるとセルロース分子同士が強固に凝集して固化し、樹脂材料と複合化した際に優れたフィラーとしての補強効果が活かせなくなる。

本研究ではCNFを樹脂材料と複合化するための前処理方法として乾燥処理を採用し乾燥処理する際にCNFの凝集を防ぐことのできる分散剤を検討した。CNFの乾燥処理にはセルロース混合可塑化成形装置を用いた。また、分散剤を添加し乾燥処理したCNF(乾燥CNF)と熱可塑性樹脂の複合材料におけるの物性を評価するために乾燥CNFとポリプロピレンの複合材料を作製し、複合材料内のCNF分散状態の評価および強度評価を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用材料

CNFは固形分10%となる中越パルプ工業株式会社製の含水CNF(nanoforest-S BB-1 [10%])を用いた。分散剤はステアリン酸骨格を持つ分散剤(以下、分散剤Aと表記)とエステル系の分散剤(以下、分散剤Bと表記)の2種類を用いた。分散剤の添加量は、CNFの固形分に対して分散剤Aは20%、分散剤Bは10%とした。熱可塑性樹脂にはポリプロピレン(株式会社プライムポリマー製、H700:以下、PPと表記)を用いた。

### 2.2 CNF 乾燥方法

CNFの乾燥処理にはセルロース混合可塑化成形装置(株式会社エムアンドエフ・テクノロジー製、MF-1001R)を用いた。乾燥条件は、回転羽根の回転数を2700rpmとし、水分が蒸発しCNFが粉体となって回転羽根のトルクが減少したところで乾燥処理を終了した。乾燥処理終了後、チャンバーを開け乾燥CNFを回収した。

### 2.3 乾燥CNF/PP複合方法および成形方法

乾燥CNFとPPの複合にはセルロース混合可塑化成形装置を用いた。乾燥CNFの含有量はCNFの固形分でPPに対して5mass%とした。複合条件は、回転羽根の回転数2580rpmとし、PPが熔融し回転羽根のトルクが急上昇したのち6秒後に払出ドアから取り出した。取り出した乾燥CNFとPPの複合材料を粉碎機(FRITCH社製、pulverisette 19)を用いて粉碎しペレット状に加工した。複合材料の成形には小型射出成形機(日精樹脂工業株式会社製、NPX7-1F)を用いて、引張試験片の形状(ダンベル形、タイプ1B系A形)および曲げ試験片の形状(短冊形、タイプB)に成形した。ここで、分散剤を添加していない乾燥CNFとPPの複合材料を乾燥CNF/PP複合材料、分散剤Aを添加した乾燥CNFの複合材料を乾燥CNF(分散剤A)/PP複合材料、分散剤Bを添加した乾燥CNFの複合材料を乾燥CNF(分散剤B)/PP複合材料と表記する。また、強度試験の比較材料としてPPのみを射出成形した試験片を作製した。以下、PP材料と表記する。

### 2.4 乾燥CNF/PP複合材料内CNF分散状態評価方法

乾燥CNF/PP複合材料内のCNFの分散状態の評価には、高分解能デスクトップ型X線CT(BRUKER社製、SKYSCAN 1272)を用いた。測定サンプルは射出成形した引張試験片の中央部から、2×2×5mmの大きさに切り出したものを使用した。測定条件は、加速電圧40kV、空間分解能2μm、積算回数4回、回転角度0.2°とした。

### 2.5 乾燥CNF/PP複合材料強度評価方法

乾燥CNF/PP複合材料の強度評価として引張試験および3点曲げ試験を行った。いずれの試験も小型強度試験機(株式会社島津製作所製、EZ-LX)を用いた。引張試験条件は、試験速度5mm/min、標線間距離25mm、試験本数5本とし、引張強度および引張弾性率を算出した。曲げ試験条件は、試験速度1mm/min、支点間距離64mm、試験本数5本とし、曲げ強度および曲げ弾性率を算出した。

## 3. 実験結果および考察

Fig. 1に、X線CT分析より得られた乾燥CNF/PP複合材料のCT画像を示す。(a)には乾燥CNF/PP複合材料、(b)には乾燥CNF(分散剤A)/PP複合材料、(c)には乾燥CNF

(分散剤 B)/PP 複合材料の X 線 CT 像を示している。また、X 線 CT 分析は測定サンプルの中心部 1×1×1 mm の範囲で行っており、(a) – (c)の左側の X 線 CT 像は分析範囲表面の樹脂と CNF の状態を、右側の X 線 CT 像は分析範囲内部の CNF の状態を示している。分析結果より、乾燥 CNF (分散剤 A)/PP 複合材料では大きな凝集物がほとんど見受けられず、分散剤 A は CNF の凝集防止効果が高いと考えられる。含水状態の CNF と熱可塑性の複合材料を作製する前処理として、分散剤 A を添加した乾燥処理が適していると考えられる。

Table 1 に、強度試験結果の一覧を示す。乾燥 CNF/PP 複合材料の引張強度、引張弾性率、曲げ強度、曲げ弾性率は PP 材料と比較して低下が見られた。乾燥 CNF(分散剤 A)/PP 複合材料および乾燥 CNF(分散剤 B)/PP 複合材料の引張強度は PP 材料と同程度の値を示した。引張弾性率は PP 材料と比較していずれも 15%程度の低下が見られた。曲げ強度は PP 材料と比較していずれも 20%程度の向上が見られた。曲げ弾性率は PP 材料と比較して 20–30%の向上が見られた。分散剤を添加した乾燥 CNF は複合材料の曲げ特性に有効な影響を与えることを確認した。また、引張弾性率の低下は、CNF と PP の界面密着性が低いためであると考えられる。本研究では、CNF と PP の界面密着性について検討を行っていないため、今後は界面活性剤を用いて引張特性向上の検討を行っていく予定である。

#### 4. 結言

含水 CNF と熱可塑性樹脂の複合化の前処理方法として分散剤を添加した乾燥処理について検討を行った。乾燥 CNF と PP の複合材料を作製し複合材料内の CNF 分散状態を評価した結果、分散剤 A において凝集防止効果が高いことを確認した。強度試験の結果、乾燥 CNF (分散剤 A)/PP 複合材料は PP のみの材料と比較して、曲げ強度において 20%、曲げ弾性率において 30%の向上が見られた。

キーワード：セルロースナノファイバー、セルロース混合可塑化成形装置、分散剤、X 線 CT、強度評価

### Investigation of Pretreatment Method of Cellulose Nanofiber by the Cellulose Mixing-plasticization Molding Machine

Core Manufacturing Technology Section; Yuki KAWANO, Dohiko TERADA<sup>\*1</sup>, Wataru MIZUNO

In this study, pretreatment method of Cellulose Nanofiber (CNF) by the cellulose mixing-plasticization molding machine was investigated. Two kinds of additives were used. One was additive having stearic acid. The other was ester-based additive. It was found that the dry CNF using the additive having stearic acid had spacing effect. The bending strength and bending modulus of composite material of the dry CNF using the additive having stearic acid and ester-based additive improved.

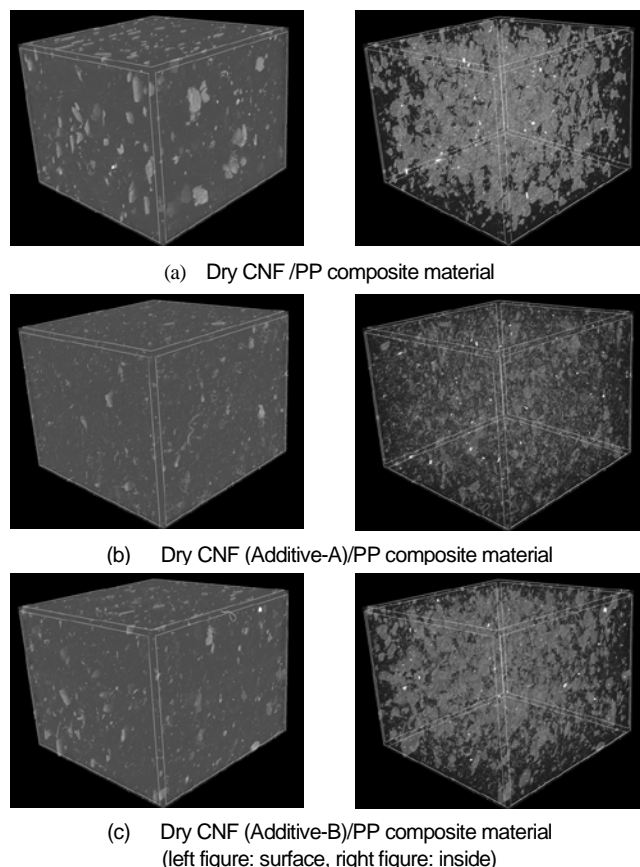


Fig. 1 X-ray CT images of composite material

Table 1 Strength test result

	Tensile strength, MPa	Tensile modulus, MPa	Bending strength, MPa	Bending modulus, MPa
PP material	30.7	1910	36.9	737
Dry CNF /PP composite material	29.4	1570	41.9	851
Dry CNF (Additive-A)/PP composite material	30.5	1630	45.0	959
Dry CNF (Additive-B)/PP composite material	31.0	1640	44.2	901



# 高混練二軸押出機を用いた乾燥 CNF/PP 複合材料の 作製と性能評価に関する研究

ものづくり基盤技術課 川野優希 水野 渡 岡野 優 藤牧寛城<sup>\*1</sup>

## 1. 緒言

セルロースナノファイバー(CNF)は、高強度・高弾性率・低線膨張係数といった特徴から、樹脂材料へのフィラー材料として期待できる。しかし、CNF は水分を含んだ材料であるため、疎水性熱可塑性樹脂との複合時にセルロース分子同士が強固に凝集して固化し、優れたフィラーとしての補強効果が活かせなくなる。

これまでに、CNF の凝集固化を防ぎながら乾燥させる前処理方法の検討を行った結果、ステアリン酸骨格を持つ分散剤を添加しセルロース混合可塑化成形装置を用いて乾燥処理することで凝集物の少ない CNF の乾燥材(乾燥 CNF)が得られることを見出した。また、セルロース混合可塑化成形装置を用いて乾燥 CNF とポリプロピレン(PP)の複合材料を作製し CNF 分散状態と強度特性を評価したところ、複合材料内には直径 100 $\mu\text{m}$  程度の凝集物が存在し凝集物の大きさが強度特性の低下に影響を及ぼすことを明らかにした。

本研究ではより凝集物の少ない複合材料の混練方法を検討するため、混練時に強いせん断を与えることのできる高混練二軸押出機を用いて乾燥 CNF と PP の複合材料を作製し強度特性および CNF 分散状態を評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用材料

CNF は固形分 10% となる中越パルプ工業株式会社製の含水 CNF(nanoforest-S/BB-S-1 (10%))を用いた。分散剤はステアリン酸骨格を持つ分散剤を用いた。分散剤の添加量は、CNF の固形分に対して 20 mass% とした。熱可塑性樹脂にはポリプロピレン(株式会社プライムポリマー製、H700: PP)を用いた。また、CNF と PP の界面強度の向上を目的とし無水マレイン酸変性ポリプロピレン(理研ビタミン株式会社製、リケエイド MG-441P: MAPP)を用いた。

### 2.2 CNF 乾燥方法

CNF の乾燥処理にはセルロース混合可塑化成形装置(株式会社エムアンドエフ・テクノロジー製、MF-1001R)を用いた。乾燥条件は、回転羽根の回転数を 2700 rpm とし、水分が蒸発し CNF が粉体となって回転羽根のトルクが減少したところで乾燥処理を終了した。乾燥処理終了後、チャンバーを開け乾燥 CNF を回収した。

### 2.3 混練方法および成形方法

乾燥 CNF と PP の混練には高混練二軸押出機(東芝機械株式会社製、TEM-48)を用いた。乾燥 CNF の含有量は CNF の固形分で複合材料総量に対して 5 mass% とした。乾燥 CNF と PP はドライブレンドし、混練条件はバレル温度 180 $^{\circ}\text{C}$ 、材料供給量 12 kg/h、スクリー回転数 200 rpm とし、水冷した後ペレタイザーでペレット化した。また、界面活性剤の添加量は複合材料総量に対して 3 mass% とした。複合材料の成形には真空射出成形機(株式会社ソデック製、MS100)を用いて、引張試験片の形状(ダンベル形、タイプ 1A 形)および曲げ試験片の形状(短冊形、タイプ B)に成形した。成形条件は、樹脂熔融温度 180 $^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 、冷却時間 20 sec とした。また、比較材料とし PP のみを射出成形した試験片を用意した。

### 2.4 複合材料強度評価方法

複合材料の強度評価として引張試験および 3 点曲げ試験を行った。いずれの試験も小型強度試験機(株式会社島津製作所製、EZ-LX)を用いた。引張試験条件は、試験速度 5 mm/min、標線間距離 50 mm、試験本数 5 本とし、引張強度および引張弾性率を算出した。曲げ試験条件は、試験速度 1 mm/min、支点間距離 64 mm、試験本数 5 本とし、曲げ強度および曲げ弾性率を算出した。

### 2.5 複合材料内 CNF 分散状態評価方法

乾燥 CNF/PP 複合材料内の CNF の分散状態の評価には、高分解能デスクトップ型 X 線 CT(BRUKER 社製、SKYSCAN 1272)を用いた。測定サンプルは射出成形した引張試験片の中央部から、4 $\times$ 4 $\times$ 10 mm の大きさに切り出したものを使用した。測定条件は、加速電圧 40 kV、空間分解能 2 $\mu\text{m}$ 、積算回数 2 回とし、回転角度 0.2 $^{\circ}$ 毎に 360 $^{\circ}$ 撮影を行った。また、X 線 CT 分析は測定サンプルの中心部 1 $\times$ 1 $\times$ 1 mm の範囲とした。

## 3. 実験結果および考察

Table 1 に、強度試験結果を示す。試験結果より、引張強度および曲げ強度は分散剤、MAPP を用いることで PP 材料よりも高い値を示した。また、引張弾性率および曲げ弾性率は分散剤、MAPP を用いることで PP 材料と同等の値を示した。また、分散剤および MAPP を用いることで

\*1 現 生活工学研究所

Table 1 Strength test result

Sample	MAPP	Dispersant	Tensile strength [MPa]	Tensile modulus [MPa]	Flexural strength [MPa]	Flexural modulus [MPa]
①D-CNF/PP	No addition	No addition	31.2	2040	48.2	1680
②D-CNF-A/PP		Addition	31.0	2000	48.2	1770
③D-CNF/PP/MAPP	Addition	No addition	32.1	1960	47.9	1620
④D-CNF-A/PP/MAPP		Addition	33.0	2130	49.8	1720
⑤PP	Comparison material		32.6	2140	48.3	1710

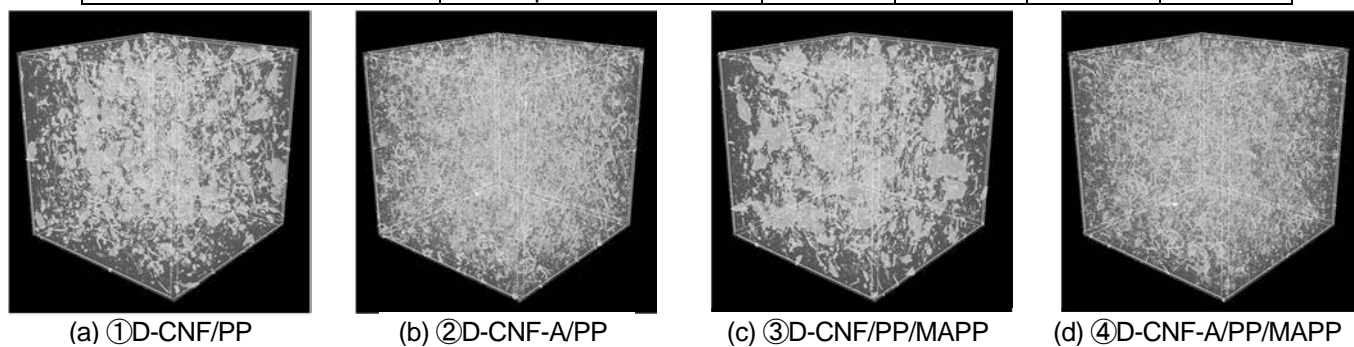


Fig. 1 X-ray CT images of composite materials

複合材料は分散剤を用いていない複合材料よりも高い強度を有しており強度特性に有効な影響を与えるといえる。また、曲げ弾性率は分散剤および MAPP を用いた複合材料よりも分散剤を添加し MAPP を用いていない複合材料の方が高い値を有している。これは、分散剤を用いていない複合材料の曲げ弾性率においても同様の傾向を示していることから MAPP を用いたことで母材である樹脂自体の曲げ弾性率が低くなったためであると考えられる。

Fig. 1 に、X 線 CT 分析より得られた乾燥 CNF/PP 複合材料の CT 画像を示す。図は分析範囲内部の CNF の分散状態を示している。分析結果より、分散剤を用いていない複合材料では CNF の大きな凝集物が多く見受けられるが、分散剤を用いた複合材料では大きな凝集物が見られず乾燥 CNF が複合材料内部に均一に分散していることが分かる。また、分散剤を用いた複合材料の CT 画像について数値解析をした結果、最大直径約 60  $\mu\text{m}$  でありセルロース混合可塑化成形装置を用いて作製した複合材料に見られ

たような直径 100  $\mu\text{m}$  を超える凝集物は確認されず、高混練二軸押出機を用いたことにより物性低下に影響を及ぼす大きな凝集物が減少したと考えられる。今後は乾燥 CNF/PP 複合材料の強度向上に適した添加剤の検討や疲労特性、長期熱安定性等の長期的な物性について評価を行い乾燥 CNF が複合材料に有効な影響を与える物性についての検討を行っていく予定である。

#### 4. 結言

高混練二軸押出機を用いて乾燥処理した乾燥 CNF と熱可塑性樹脂の複合材料を作製し物性評価を行った。その結果、CNF の乾燥時に分散剤を、PP との複合時に界面活性剤を用いることで PP 材料と同等かそれ以上の物性を示すことを明らかにした。また、作製した複合材料の CNF 分散状態を評価した結果、高混練二軸押出機を用いて複合材料を作製することで凝集物の大きさが減少することを確認した。

キーワード：セルロースナノファイバー、高混練二軸押出機、分散剤、強度評価、X 線 CT

### Study on Fabrication of Dry Cellulose Nanofiber / Polypropylene Composite Materials by the High Kneading Twin Screw Extruder and their Performance Evaluation

Core Manufacturing Technology Section; Yuki KAWANO, Wataru MIZUNO, Masaru OKANO and Hiroki FUJIMAKI\*<sup>1</sup>

In this study, fabrication of dry cellulose nanofiber (CNF) / polypropylene (PP) composite materials by the high kneading twin screw extruder (HKTSE) and their performance evaluation were investigated. Dispersant having stearic acid and maleic anhydride denaturing PP (MAPP) were used. It was found that the tensile strength and flexural strength of dry CNF / PP composite material using the dispersant and MAPP were higher than those of PP. Also, HKTSE had dispersion effect of CNF.

# セルロースナノファイバー(CNF)を配合した 新規生分解性複合材料の開発

ものづくり基盤技術課 川野優希 水野 渡 高松周一 岡野優 藤牧寛城\*1

中越パルプ工業株式会社 永田健二 坪井国雄 橋場洋美 明野美也子

## 1. 緒言

天然由来成分であるセルロースナノファイバー(CNF)は、地球上での保有量が1兆トンと最も多い再生可能な資源である。また、近年マイクロプラスチック問題が世界的に大きな問題となっており生分解性プラスチックの開発への取り組みが進められている。

本研究では、マイクロプラスチック問題を解決できる可能性を持つ生分解性樹脂であるポリ乳酸(PLA)と CNF を複合化することで、生分解性樹脂の欠点を補い一般的な使用に耐え得る新規生分解性複合樹脂(CNF/PLA)を開発することを目的とした。ここで、CNF は含水材料であるため、含水状態の CNF と PLA を押出混練すると CNF の水分が蒸発し混練物の発泡等混練加工が困難になることがあるため、本研究では水分を取り除いた粉体状の CNF を用いた。

## 2. 実験方法

高混練二軸押出機を用いて、生分解性プラスチックのポリ乳酸(ユニチカ株式会社製、TE-2000)と粉体状セルロースナノファイバー(中越パルプ工業株式会社製、nano-forest-PDP)の複合材料の作製を行った。CNF 含有量は重量比で複合材料に対して5%および10%の2種類とした。

熱分析により、PLA に粉体 CNF を 10%添加した複合材料(CNF(10%)PLA)の結晶化が完了するまでの時間を評価した。引張試験は JIS K7162 に準じて、曲げ試験は JIS K7171 に準じて小型強度試験機を用いて行った。生分解性試験は腐葉土中にダンベル試験片を入れ7、14、21、28、45 日後に試験前の試料に対する重量保持率および強度保持率を求め評価した。

## 3. 実験結果および考察

CNF と PLA を溶融混練した結果、材料には発泡等の現象は見られず、CNF は PLA との複合化に適していると考えられる。

熱分析結果より、CNF(10%)PLA の結晶化が完了するまでの時間はメーカーの報告値<sup>1)</sup>に比べ短くなることが確認された。このことから、CNF を添加することで加工性が向上する可能性が示唆された。

強度試験の結果、CNF(10%)PLA において PLA のみ

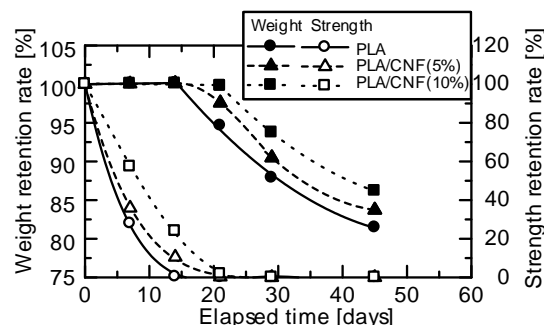


Fig. 1 Relationships between weight retention rate or strength retention rate and elapsed time

と比較して引張弾性率で10%程度、曲げ弾性率で15%程度の向上が見られた。

Fig. 1 に生分解性試験による重量保持率および強度保持率の変化を示す。PLA のみは生分解性試験14日目までは重量保持率に変化は見られず、その後減少がみられた。強度保持率は14日目までに大きく低下しそれ以降では0%となった。CNF(5%)PLA では14日目までにCNF(10%)PLA では21日目までに重量保持率に変化は見られず、その後減少がみられた。強度保持率はいずれにおいても21日目までに減少しそれ以降では0%となった。PLA の分解には加水分解と生分解があり、加水分解ののち生分解が進む。そのため重量保持率の変化していない期間では加水分解が進み、強度保持率が0%になった以降では生分解が進んでいると考えられる。また、CNF を添加することで PLA のみと比べ生分解の開始時期がずれた理由としては CNF が水分を吸収することで加水分解の進行が遅くなったためであると考えられる。

## 4. 結言

熱分析結果より、CNF を添加した PLA の結晶化が完了するまでの時間が短くなることを確認した。強度試験の結果、CNF を添加した PLA は引張弾性率および曲げ弾性率において強度向上がみられた。腐葉土による生分解性試験の結果、CNF 未添加の PLA では試験14日目以降において、CNF を添加した複合材料は試験21日目以降に生分解することを確認した。

## 参考文献

- 1) 岡本昌司: 日本不織布協会, 生活資材部会分科会要旨 (2018)

\*1 現 生活工学研究所

# 生分解性プラスチックの添加剤による生分解性の制御

ものづくり基盤技術課 岡野優 水野渡 川野優希 高松周一 山崎茂一 藤牧寛城<sup>\*1</sup>

## 1. 緒言

プラスチックは、主に石油を原料に合成され、軽量かつ丈夫であり、優れた加工性や長期安定性等の特性を有し、日常生活の様々な製品に利用されてきた。しかし、近年の世界的な生産量の増加に伴い、汎用プラスチックの海洋流出やマイクロプラスチック、焼却処分時に発生する温室効果ガスによる地球温暖化等の問題が顕在化し、生態系への影響が世界的に懸念されている。したがって、汎用プラスチックに起因するこれら問題を解決しうる、微生物によって最終的に水と二酸化炭素にまで分解される環境負荷の少ない生分解性プラスチックへ代替することが急務である。

生分解性プラスチックが分解する環境は、一般的にコンポスト（高温多湿）や土壌環境、水環境の3点が挙げられるが、種類によって分解する環境が異なり、分解する環境条件の制限がある<sup>1)</sup>。そこで生分解性プラスチックに種々の添加剤を複合化させ、生分解性を制御した新規プラスチック材料の開発を目指した。

本研究では生分解性プラスチックであるポリ乳酸（PLA）に添加剤としてデンプン（バレイショ由来）及びキチンをそれぞれ複合した材料を作製し、複合特性を確認した。また、PLAの簡易的な生分解性評価を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用材料

PLAはユニチカ株式会社製テラマック（TE-2000）を用いた。デンプン（バレイショ由来）及びキチンは市販品を用いた。

### 2.2 複合特性

PLAとデンプンまたはキチンの複合は樹脂溶融混練押出装置（株式会社東洋精機製作所製、4C150）を使用した。添加剤の配合割合は両添加剤ともに1wt%及び5wt%の2種類とした。これら複合材料の試験片は小型射出成形機（日精樹脂工業株式会社製、NPX7-1F）を用いて、小形引張試験片（ダンベル形）及び曲げ試験片（短冊形：タイプB）を作製した。

### 2.3 PLAの簡易的な生分解試験及び評価方法

#### 2.3.1 試験片

PLA試験片は真空射出成形機（株式会社ソデック製、MS100）を用いて、引張試験片（ダンベル形：1A形）を作製した。

#### 2.3.2 試験手順

生分解試験は、JIS K6953等に則って実施するのが一般的であるが、試験装置の構築やコンポストの管理、試験手順の煩雑さの観点から、本研究では簡易的に行うものとした。

PLA試験片を15本用意し、恒量になるまで乾燥した。試験容器（長さ30cm×幅20cm×高さ10cmのPP製（ふた付き）で、ガス交換のための直径5mmの穴を設けたもの）に湿らせた市販の腐葉土を約1kg敷き詰め、これに試験片を入れ、恒温器（ADVANTEC製、CI-610）にて温度60℃で試験した。なお、試験片は腐葉土に入れる前に30秒間程度、純水中に浸漬した。試験開始後、定期的に腐葉土の攪拌及び純水の追加を行った。開始後、29日目以降は攪拌せず、純水の追加のみ行った。試験開始7、14、21、29、45日後に試験片を3本ずつ取り出し、純水で洗浄し、恒量になるまで乾燥した。形態観察は洗浄直後に、重量変化及び強度変化は乾燥後に、それぞれ評価した。

#### 2.3.3 評価方法

形態観察は、光学顕微鏡（KEYENCE製、VHX-6000）を用いて、試験片中央の表面を観察した。

重量変化は、試験前の乾燥質量に対する試験後の乾燥質量を重量保持率として求めた。

強度変化は、小型強度試験機（株式会社島津製作所製、EZ-LX）を用いて、試験前の試験片の応力に対する試験後の試験片の応力を強度保持率として求めた。試験片は試験環境で1週間以上状態調節した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 複合特性

Fig. 1に、それぞれの複合材料を用いて作製した試験片を示した。デンプンの複合材料の場合は、熱履歴を受けても試験片にヤケ等の着色は見られなかったが、キチンの場合はヤケによる淡黄色の着色が見られた。添加剤によって熱劣化が起こることが確認できた。

\*1 現 生活工学研究所

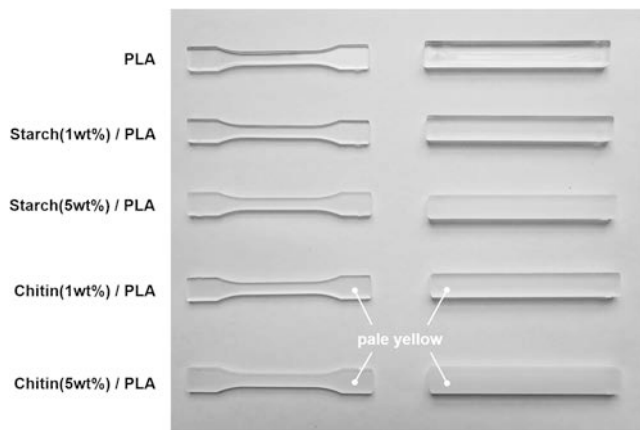


Fig. 1 The test pieces of PLA and PLA with additives

### 3.2 PLA の簡易的な生分解試験

Fig. 2 に、簡易的な生分解試験による PLA 試験片の表面状態の経時変化を示した。試験開始 7 日目で全体的に白濁し、14 日目では無数の白濁の斑点や亀裂の発生を確認した。21 日目では亀裂の量及びその程度が大きくなり、さらに試験片全体が淡褐色に着色した。29 日目には、試験片全体に表面のはく離を確認した。45 日目には、褐色が部分的に濃くなっている箇所を確認した。

Fig. 3 に、PLA 試験片の重量保持率及び強度保持率の経時変化を示した。重量保持率に関して、試験開始から 14 日目までは PLA 試験片の重量保持率にほとんど変化はなかった。この期間は加水分解による低分子化が主に起きていると思われる。21 日目で重量保持率の減少が見られ、この時点で約 5% の重量減少があったことから、14~21 日の間で微生物による分解が顕著になり始めたと予想される。45 日間の試験で、もとの重量に対する重量減少は、約 20% であった。強度保持率に関して、試験開始 14 日目で強度保持率が 0% となったことを確認した。この強度保持率の低下は、重量保持率の結果も考慮すると、加水分解による低分子化が主要因であると考えられる。

キーワード：生分解性プラスチック、PLA、加水分解、添加剤、マイクロプラスチック

## Control of Biodegradability for Biodegradable Plastics by using Additives

Core Manufacturing Technology Section; Masaru OKANO, Wataru MIZUNO, Yuki KAWANO, Shuichi TAKAMATSU, Shigekazu YAMAZAKI and Hiroki FUJIMAKI\*<sup>1</sup>

In this study, composite characteristics between PLA and additives and biodegradability of poly(lactic acid)(PLA) were investigated. PLA and additives, starch (origin of potato) or chitin, were compounded and confirmed their composite characteristics. Also, a simple biodegradable test for PLA test pieces was conducted. As a result, the PLA test pieces had cracks and peels on the surface with time. In addition, the weight of test piece decreased about 20 % against that of original one for 45 days. Moreover, the tensile strength retention got 0 % for 14 days. Therefore, we could confirm biodegradability of the PLA.

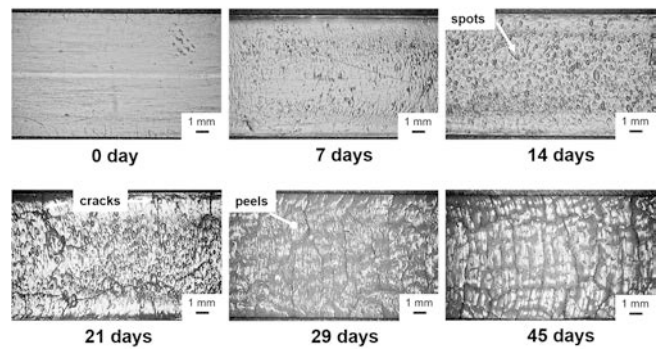


Fig. 2 Change-with-time of the surface of PLA test pieces

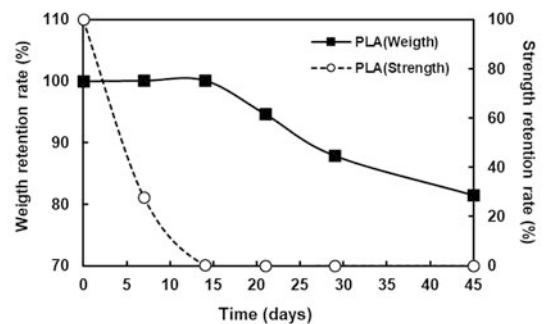


Fig. 3 Change-with-time of mass and strength retention rate of PLA test pieces

### 4. 結言

PLA と添加剤（デンプン及びキチン）の複合特性を確認した。また、PLA の簡易的な生分解試験を行った。形態変化や重量変化、強度保持率を評価することで生分解性を確認できた。

### 参考文献

- 1) 舟橋, 株式会社三菱総合研究所, 技術レポート, (2019)

# 電磁ノイズ抑制構造に関する研究

製品・機能評価課 宮田直幸 佐々木克浩\*1

## 1. 緒言

電子機器は電磁ノイズを発生し、それによる誤動作が問題となることから、EMC (Electromagnetic Compatibility) に関する国際規格 CISPR では許容される放射エミッション等の限度値が規定されており、電子機器を製造・販売するためにはそれらの規格値を満たすことが重要となっている。

特に多層基板における電源/グラウンド層間の端部から漏れる電磁ノイズは PI (Power Integrity) や SI (Signal Integrity) の観点からも問題となっているが、高周波のため寄生インダクタンスが問題となり、デカップリングコンデンサを使った対策が難しい。

この問題に対し、メタマテリアルの一種である EBG (Electromagnetic Bandgap) 構造を利用した方法が提案されている<sup>1)2)3)</sup>。これは、導体に周期的な構造を持たせることで電磁波のバンド分散にギャップが開き、ギャップ内の周波数では伝播できなくなることを利用したものである。

本研究では、前年度までに検討した渦巻き状オープンスタブ<sup>3)</sup>で一定幅のタイプと先端の幅が広いタイプについて実験を行い、数値計算結果と比較した。Fig.1(a)にその構造の断面、Fig.1(b)(c)に渦巻き状の部分それぞれを示す。

## 2. 手法

### 2.1 計算手法

具体的な計算手法として、前年度同様 FDTD 法<sup>4)</sup>を用いた。境界条件には吸収境界条件ではなく、Bloch の定理による境界条件を課し、時間波形を FFT することでバンド分散を得ることができる。

### 2.2 実験手法

論文<sup>3)</sup>に倣い、プローブを当てるためのパッドを、1、3、6、9 セルを間に挟むように設けた 20×20 セルの評価基板を作製し (Fig. 2)、Rohde & Schwarz 社製のベクトルネットワークアナライザ ZVA24 で通過特性  $S_{21}$  を測定した。正方形セルの一辺 2.1mm、マイクロストリップ側基板厚 0.06mm、層導体間 0.66mm、導体厚 0.018mm、ビアの直径 0.25mm、線幅 0.1mm、線間ギャップ 0.1mm、幅が広い部分の幅 0.2mm、誘電体 (Fig. 1, 2 のグレー部分) の比誘電率 4.5 とした。

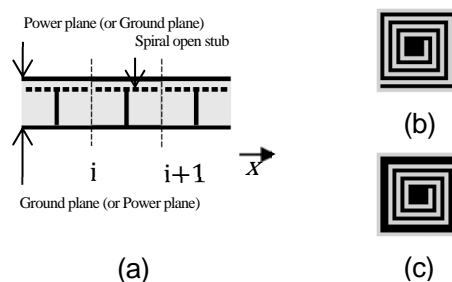


Fig. 1 EBG structures using spiral open stubs  
(a) Cross sectional view. (b)(c) Top view of a spiral open stub of (b) fixed-width type and (c) club-shaped type. (Black : PEC, Other color : dielectric substrate)

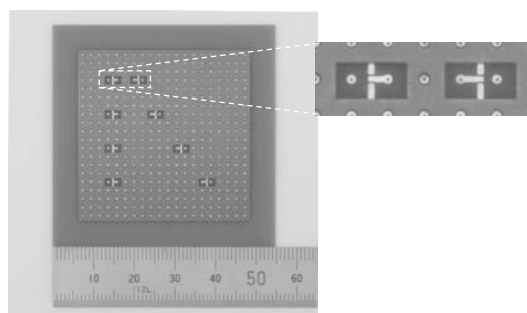


Fig. 2 An example of fabricated sample boards with EBG structures shown in Fig. 1

## 3. 結果

### 3.1 計算結果

Fig. 3 に FDTD 法による結果を示す。一定幅のタイプでは 1.9GHz~3.3GHz と 5.66GHz~6.91GHz に、先端の幅が広いタイプでは 2.05GHz~3.85GHz と 7.15GHz~8.68GHz にバンドギャップができていことがわかる。

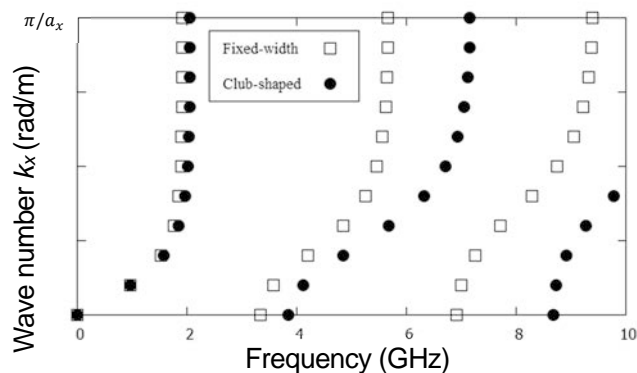


Fig. 3 Dispersion diagram of EBG structures

\*1 現 生活工学研究所

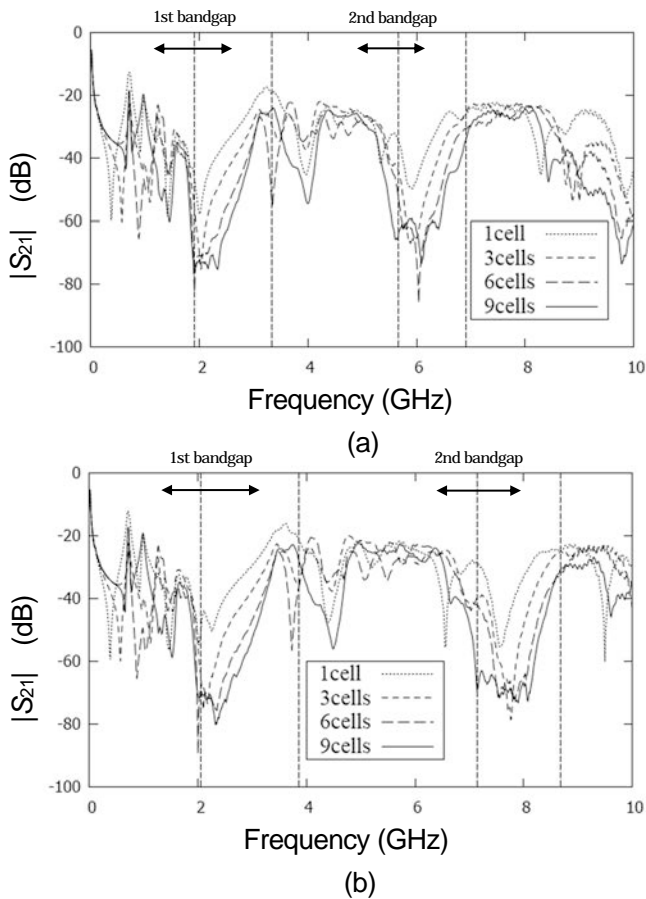


Fig. 4 Measured transmission coefficient ( $S_{21}$ ).  
 (a) Fixed-width type. (b) Club-shaped type

### 3.2 実験結果と考察

Fig. 4 (a)(b)にそれぞれ一定幅タイプと先端の幅が広いタイプの結果を示す。数値計算で得られたバンドギャップの上端と下端の位置を破線で示した。どちらのタイプもバンドギャップの位置で、パッド間のセル数が増加するにつれて  $S_{21}$  が単調に低下していることがわかる。ここで注意すべきことは、電源/グラウンド層はインピーダ

ンスが整合するように設計されているわけではないので、反射やパッド以外の部分への散乱の影響も受けているということである。つまり、EBG 構造による効果を単独で取り出して評価することは難しい。実際、ここでは示さないが EBG 構造の渦巻き状オープンスタブだけを評価基板から取り除いたものにおいても、EBG 構造のある評価基板よりも  $S_{21}$  が低下している周波数もあった。バンドギャップ外の周波数において、パッド間のセル数の増加に対して非単調に変化しているのは、そのことの一つの現れとも考えられる。同時に、それにもかかわらずバンドギャップ内の周波数でパッド間のセル数の増加とともに単調に低下しているということは、そのような複雑な要因を上回って電磁ノイズの伝播が抑制されていることを示していると考えられる。

### 4. 結言

既存の EBG 構造とその変形について実験による評価を行ったところ、数値計算結果による予測と良好な一致を示した。 $S_{21}$  の低下から、本構造により多層基板端部から放射される電磁ノイズ(放射エミッション)が低減されるという有用性が確認できたとともに、数値計算による事前のバンドギャップの見積もりの有効性を確認できた。

### 参考文献

- 1) R. Abhari *et al.*, Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on., Vol. 51, No. 6, pp. 1629-1639 (2003)
- 2) T. L. Wu *et al.*, Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on., Vol. 53, No. 9, pp. 2935-2942 (2005)
- 3) H. Toyao *et al.*, IEIEE TRANSACTIONS on Communications, Vol. E93-B, No. 7, pp. 1754-1759 (2010)
- 4) A. Taflov and S. C. Hagness : Computational electrodynamics, ARTECH HOUSE (2005)

キーワード : EMC、電磁波、EBG

## Development of Metamaterial Structures for Suppression of Electromagnetic Noise

Product and Function Evaluation Section; Naoyuki MIYATA and Katsuhiko SASAKI

Open stub electromagnetic bandgap (EBG) structures formed on power/ground plane of multilayer printed circuit boards (PCBs) were studied. Two types of sample boards, the fixed-width type and the club-shaped type, were fabricated, and their transmission coefficients  $S_{21}$  were measured using network analyzer. For both types the magnitude of  $S_{21}$  were significantly suppressed in the bandgap frequency range estimated by using FDTD simulation.

# アニオン交換膜形燃料電池に関する研究

## 1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、小型化可能かつ高出力であることから自動車の駆動源などに用いられる。実用化されているプロトン交換膜 PEFC は白金が触媒に用いられており、コスト面と資源面に課題が残されている。アニオン交換膜形燃料電池(AEMFC)では非白金触媒が数多く報告され、コスト面と資源面の課題解決が期待されている。しかし、AEMFC では電解質膜のアニオン伝導性が不十分であるという課題がある。

我々は非白金触媒として鉄フタロシアニン(FePc)と炭素材料を複合化した酸素還元触媒と、キトサンとポリビニルアルコール(PVA)の混合膜にカチオン化処理した電解質膜の開発を行ってきた。当日はそれぞれの進捗を報告したい。

## 2. 研究内容

### 2.1 FePc/CN-600 触媒の合成と電気化学評価

FePc と CNovel(grade:MH, CN)を N、N-ジメチルホルムアミドに加えて超音波分散した後、乾燥した。その後、試料を油回転真空ポンプで数 Pa まで減圧し、600°C10 時間加熱した(FePc/CN-600)。

試料と水・エタノール、ナフィオン分散液を加えてスラリーを作製し、グラッシーカーボン電極に塗布乾燥した。ORR 活性評価は、回転ディスク電極装置を用いて、サイクリックボルタンメトリー(CV)を測定した。参照極にはカロメル電極、対極には白金ワイヤーを用いた。

### 2.2 キトサン複合膜と特性評価

PVA 粉末またはキトサン粉末を純水に溶解して混合し、シャーレにキャストして 30°Cで乾燥した。その複合膜を 5%ジメチルジアリルアンモニウムクロリド水溶液に浸漬した後、1%グルタルアルデヒド水溶液に浸漬し、30°Cで乾燥した。最後に、1.0M 水酸化カリウム水溶液に浸漬し、30°Cで乾燥した。各種サンプルを 2 時間加湿環境に放置し、アニオン伝導度を 4 端子法で評価した。

出力評価は燃料電池評価システムを用いた。電極は Pt/C 電極を用いて 130°C、0.85t で熱プレスして膜-電極接合体を作製した。セル温度 80°C100%RH、H<sub>2</sub> ガス流量および空気流量を 400ml/min および 200ml/min にして評価を行った。

## 3. 結果・考察

### 3.1 FePc/CN-600 触媒

FePc/CN-600 のアルカリ水溶液中での CV の結果を図 1 に示した。アルカリ水溶液中では高い ORR 開始電

位を示し、10 サイクル目でも ORR 開始電位はほとんど低下しなかった。

XPS の分析結果から FePc/CN-600 は他の温度域の加熱よりも低エネルギー側に大きなピークが観測され、pyridinic N が多く含まれていると考えられる。600°C減圧加熱は  $\beta$ -FePc が形成することが知られている。 $\alpha$ -FePc から  $\beta$ -FePc へ変化することが高い ORR 活性につながったと考えられる。

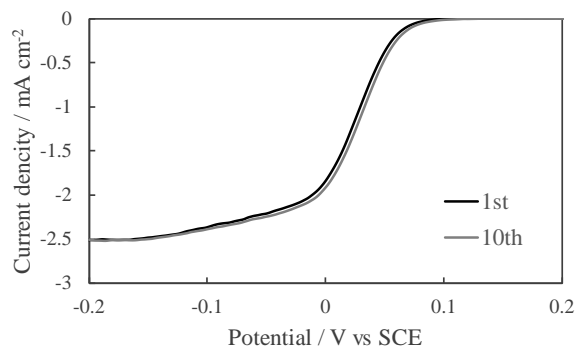


図 1 0.1M KOH 水溶液中での ORR 特性

### 3.2 電解質膜の出力特性評価

キトサン複合膜の写真を図 2 に示した。10wt%キトサン-PVA 膜のアニオン伝導度は  $1.25 \times 10^{-2}$  S/cm であった。電解質膜の出力特性を図 3 に示した。OCV は 10wt%キトサン-PVA 膜が 1.0V と最も高く、5wt%キトサン-PVA 膜は 0.98V、PVA 膜は 0.70V であった。5wt%キトサンよりも 10wt%キトサンの方が高い出力特性が得られた。電解質膜内部において、キトサン濃度がアニオン伝導性に影響したと考えられる。

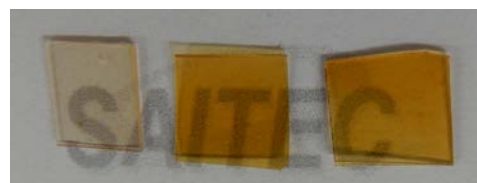


図 2 キトサン-PVA 膜の写真

(左から PVA 膜、5wt%キトサン-PVA 膜、10wt%キトサン-PVA 膜)

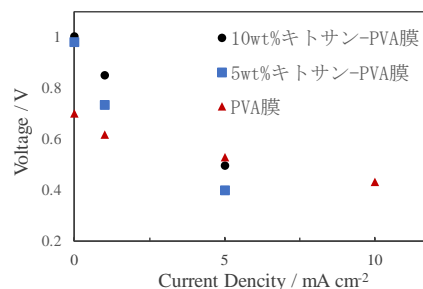


図 3 出力特性



# ポリプロピレン繊維の染色技術の開発

生産システム課 吉田 巧<sup>\*1</sup> 金丸亮二<sup>\*1</sup> 野尻智弘<sup>\*1</sup> 早苗徳光<sup>\*2</sup>, 製品科学課 西田公信<sup>\*3</sup>

株式会社ツカサプロGRESS 森中英人 渡辺良夫

## 1. 緒言

ポリプロピレン(PP)は低比重であり、耐熱性、剛性に優れ、また透明性、耐水性、耐薬品性、絶縁性が良好である。これらの優れた特性から自動車、フィルム、シート、雑貨、家電、繊維など広範な需要領域をカバーしている。しかしながら、その高い耐薬品性のため染色性が悪く、ファッション性の高い服地には利用が難しいという問題があった。

そこで、本研究では堅牢性が高い故に不可能とされてきた PP 繊維を簡便に多様な色彩に染色する基礎技術を確立し、アパレル用途への PP 繊維の応用につなげる事を目指した。

## 2. 実験方法

染色浴に水、染料、pH を調整剤、還元剤、PP 繊維を入れ、所定の温度まで加熱した。その温度保持し、所定の時間が経過した後、染色浴から PP 繊維を取り出し、pH を調整した水溶液で処理した。それから、その処理した PP 繊維を水でよく洗い、ソーピング後、乾燥させた。

## 3. 実験結果および考察

PP 糸(DTY 300/72)で編まれた生地を実験方法に従って、青色の染料を用いて染色処理したところ、染色することができた(Fig. 1)。

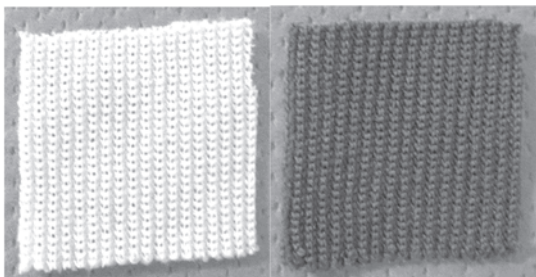


Fig. 1 PP 生地(左 : 染色前 右 : 染色後)

その染色された PP 布と染色前の原布のそれぞれの L\*a\*b\*値を測色計を用いて D65 光源下で測定したところ、その値は原布が L\*=81.02、a\*=2.28、b\*=-8.68 であるのに対し、染色された PP 布は L\*=31.85、a\*=3.24、b\*=-32.05 であった。

色の明度を表す L\*値は、0 が黒色で 100 が白色を示す

が、一般的に染色量が増加するとその数値は低下する。また、a\*値及び b\*値は色の色相及び彩度を示す色度を表しており、a\*値の+方向は赤方向、-方向は緑方向、b\*値の+方向は黄方向、-方向は青方向を表している。さらに、a\*値及び b\*値から式(1)により、彩度 C\*値を得ることができる。彩度 C\*値が高い、すなわち a\*値、b\*値が高い程、色鮮やかに染色された状態となる。

これらのことから、本研究で染色された PP 布は原布と比較して、青色に濃く鮮やかに染色されたことがわかる。

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (1)$$

また、この染色された PP 布に対して、JIS 規格に従って染色堅ろう度試験を実施した。

その結果、洗濯(石けんによる洗濯法;A-1 号法)に対する堅ろう度は、変退色 4 級、汚染 4 級(多織交織布 1 号)であり、摩擦に対する堅ろう度は乾燥 4 級(たて方向)、乾燥 4 級(よこ方向)と優れていた。

汗(酸またはアルカリ)に対する堅ろう度は、変退色 3 級、汚染 3 級(多織交織布 1 号)と中程度であった。この汗に対する堅ろう度はソーピング条件の検討によって改善が見込まれると考えている。

紫外線カーボンアークに灯火(第 3 露光法)に対する堅ろう度は、3 級未満であった。これは PP 素材自身が紫外線に対して劣化したことが原因と考えられる。

一般的に、屋外で使用される PP には UV 吸収剤が含有されていることから、今後はこの UV 吸収剤を含有した PP 繊維に対して染色実験を行い、耐光性の再評価を行なう予定である。

## 4. 結言

PP 繊維を表面改質や染色可能な部材を混合することなく、安価な染料及び試薬を用いて染色することができた。その染色堅ろう度は耐光性を除いておおむね良好であった。

## 参考文献

1)「プラスチック・機能性高分子材料辞典」編集委員会: プラスチック・機能性高分子材料辞典, 第 1 版 (2014)43

\*1 現 生活資材開発課、\*2 現 機械電子研究所、\*3 現 ものづくり研究開発センター

# 距離画像による衛生管理に向けた手の動作検出に関する研究

製品・機能評価技術課 佐々木克浩、岩坪聡\*1、生活工学研究所 塚本吉俊

## 1. 緒言

現在、WHO のガイドラインなどに推奨する手洗いの手順などが示されているが、食品工場や病院において必ずしも遵守されておらず、食中毒や院内感染を引き起こす原因になっている。このため、所定の手順で手洗いをを行ったかを自動管理できるシステムが望まれる。この実現のためには、手洗い方法の認識技術<sup>1,2)</sup>が必要と考えられる。特に、手の形と動きの両方を考慮した認識技術が望ましいと考え、その情報取得手段のひとつとして距離画像センサの利用が挙げられる。

このため、本研究では、距離画像センサを用いて手洗いの動作を認識可能なシステムの開発を目指す。本年度は、その基盤構築の一環として、手を前に出した状態検知とその手を動かしている指標を得るためのデータを取得するシステムに関して検討した。

## 2. システム

システムの構成を図 1 に示す。距離画像センサを手の前方付近に設置する。距離画像データはパーソナルコンピュータに取り込み、図 2 に示すデータ処理を行う。取得した距離データにおいて、 $D_{\min} \sim D_{\max}$  の範囲内のピクセル数  $N$  と距離  $d_i$  ( $i=0, 1, \dots, N-1$ ) を抽出する。この  $N$  が  $N_{\min} \sim N_{\max}$  の範囲内の場合に、手を前に出した状態と仮定する。手(腕を含む場合あり)とみなす解析領域を定めるため、手領域の先端(センサと手間の最短距離)付近を安定的に検知する目的で、基準距離  $d_{\text{ref}}$  を定義する。手を前に出した状態の場合に、距離  $d_i$  について、小さい順に  $N_{\text{ave}}$  個の距離データを平均することで  $d_{\text{ref}}$  を求める。解析領域は、それら距離データの座標の平均値を中心に、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  軸についてそれぞれ  $\pm X$ 、 $\pm Y$ 、 $\pm Z$  の範囲とする。この領域において、現フレームと前フレームの距離の差分値が  $\Delta D_{\min} \sim \Delta D_{\max}$  の範囲内のピクセル数を求め、さらに手を前後に動かしている指標として、そのピクセル数の  $F$  フレーム分の積算値  $M_p$  を算出する。同様の手順で、距離の差分値が負の場合は  $M_n$  とする。

システム開発には、距離画像センサ<sup>24)</sup>として Intel<sup>®</sup> RealSense™ SR300 を用い、プログラミング言語 C++ と OpenCV<sup>4)</sup> を用いた。画像(解像度: 640×480) 取り込み周期は 30 フレーム/秒に設定した。距離画像の出力例を図 3 に示す。データ処理を行うピクセル数は、解像度の半分とし、距離  $d_i$  の抽出の際は  $x$  軸の両端部 100 ピクセルずつ除外した。

\*1 現 デジタルものづくり課

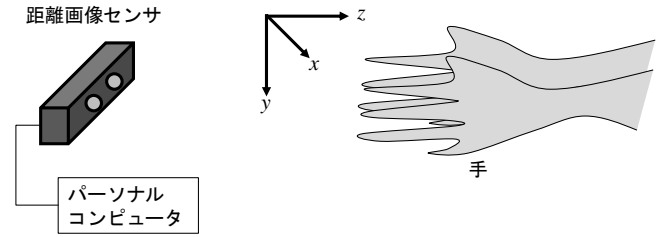


図 1 システム

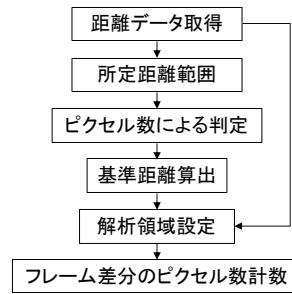


図 2 処理手順の概略



図 3 距離画像の例

## 3. システムの動作確認実験および考察

本システムの基礎的な動作を確認する目的で、手洗いを模擬(洗剤や水は用いない)した代表的な動作の計測を行った。動作は、センサの前で起立した状態から図 4 に示す①～⑤の動作を番号順に行った後、意図的に静止し、手を退けた。なお立ち位置は予め指定した。データ処理の条件について、 $D_{\min}=200\text{mm}$ 、 $D_{\max}=450\text{mm}$ 、 $N_{\min}=100$ 、 $N_{\max}=10000$ 、 $N_{\text{ave}}=50$ 、 $X=Y=150$ 、 $Z=150\text{mm}$ 、 $\Delta D_{\min}=10\text{mm}$ 、 $\Delta D_{\max}=80\text{mm}$ 、 $F=15$  とした場合のデータ取得例を図 5 に示す。

図 5(a)は、手を前に出したかを判定した結果であり、縦軸の「1」が検知、「0」が非検知を示している。150 フレーム付近から手を前に出し、950 フレーム付近で手を退けた。同図より、この動作に応じて、判定できている。図 5(b)は基準距離  $d_{\text{ref}}$  の算出結果であり、比較のために図 5(c)に最短距離を示している(検知状態の場合にプロット)。各図を比較すると、最短距離はノイズの影響と推測されるばらつきがあるが、基準距離  $d_{\text{ref}}$  はばらつきが低減されている。動作④を行っていた 530～660 フレーム付近において、 $d_{\text{ref}}$  の変動が比較的大きいのは、親指を握られている手が動くことに起因していることが一要因として考えられる。また動作④では、 $d_{\text{ref}}$  が最短距離より長い傾向が他の動作に比べて顕著なため、手領域の先端を検知しているかの検証とともに、平均数  $N_{\text{ave}}$  の最適化が必要である。図 5(d)より、動作①～⑤を行っていた 150～800 フレーム



図4 手洗い動作（模擬）例

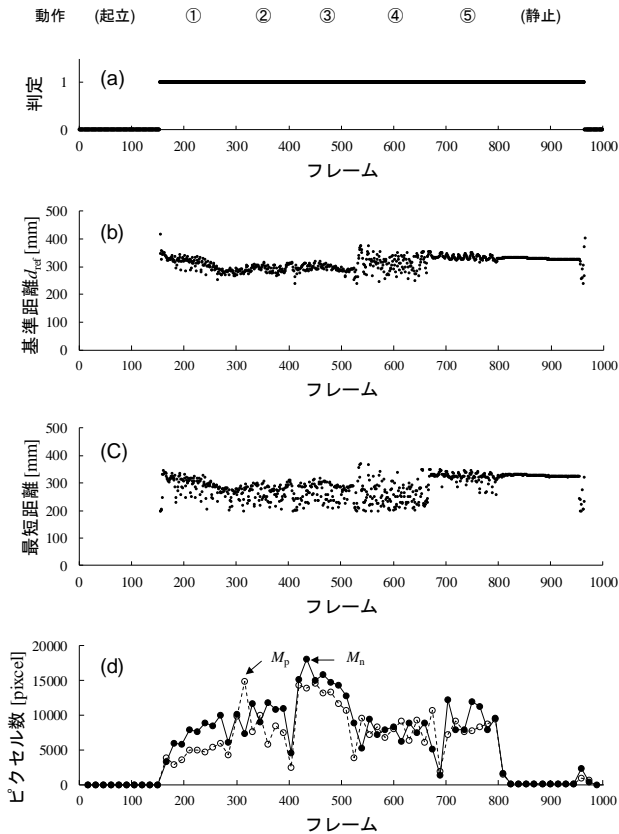


図5 各データの取得例

- (a) 手を前に出した判定、(b) 基準距離  $d_{ref}$   
 (c) 最短距離、(d)  $M_p$ 、 $M_n$

付近までは  $M_p$  と  $M_n$  が比較的高い値を示しており、手を静止していた800～950フレーム付近で低い値になっている。フレーム数が285、405、525、690においてピクセル

数が低下しているのは、一連の動作①～⑤における各動作の変わり目に対応していると考えられる。以上より、ピクセル数に閾値を設定することによる動きの検知可能性を示唆している。

図5(c)に示すような距離値の変動に関連して、手を前に出さずに、距離画像センサ前に立っている状態であっても、少ないピクセル数  $N$  の距離  $d_i$  が現れる場合があった。距離画像には、このようなノイズを含む場合があると考えられた。図5(a)の判定に際して、 $N_{min}$  を大きくすればこの影響を受けにくくなるが、動作①～⑤で取得される  $N$  の下限を考慮して適切な値に設定することが重要となる。図5はデータ取得の一例を示したものであり、複数被験者を対象とした判定や動きの検知の精度検証とともに、各所定条件の最適化が課題である。

#### 4. 結言

距離画像センサを用いて、手を前に出した状態検知とその手を動かしている指標取得のためのシステムを構築した。手洗いを模擬した代表的な動作の計測例を示し、本システムの基礎的な動作を確認した。今後は、手およびその動きの検知に関する課題の改善を試みつつ、手洗い動作を識別するための特徴量に関して検討し、動作認識に関する実証実験に繋がりたいと考えている。

#### 参考文献

- 1) 東 他, 情報処理学会第76回全国大会, 5Q-2, (2014) 2-265.
- 2) B. Xia *et al.*: Proceedings of the 17th Irish Machine Vision and Image Processing conference (2015) 43.
- 3) 中村 他, Intel RealSense SDK センサープログラミング, 翔泳社, (2015)
- 4) 小枝 他, OpenCV による画像処理入門 改訂第2版, 講談社, (2017)

キーワード：距離画像、手洗い、動作、システム

### Detection of Hands Motions for Hygiene Management Using Depth Camera

Product and Function Evaluation Section; Katsuhiko SASAKI, Satoshi IWATSUBO\*<sup>1</sup> and Human Engineering Section; Yoshitoshi TSUKAMOTO

A data acquisition system for detecting motions of hand washing was constructed using a depth camera placed in front of a human. A data processing algorithm for detecting hands putting out was implemented, and a reference distance of the hands was calculated. In the analysis region determined by the reference distance, data processing for acquiring indicators of hands motions were performed. The fundamental performance of the system was confirmed.

# 距離画像による衛生管理に向けた手の動作検出に関する研究

製品・機能評価課 佐々木克浩<sup>\*1</sup>、デジタルものづくり課 岩坪 聡<sup>\*2</sup>、生活工学研究所 塚本吉俊

## 1. 緒言

現在、WHO のガイドライン等に推奨する手洗いの手順等が示されているが、食品工場や病院において必ずしも遵守されておらず、食中毒や院内感染を引き起こす原因になっている。このため、所定の手順で手洗いを行ったかを自動管理できるシステムが望まれる。そのシステムに向けた手洗い動作の認識技術として、本研究では、距離画像センサを用いて手の姿勢と動きの両方を考慮した動作認識を目指して研究を進めている。本年度は、昨年度のシステム<sup>2)</sup>を基盤として、手洗い種類を識別するための特徴量を取得するシステムを構築し、特徴量の計測と簡易的な動作識別実験を行った。

## 2. 特徴量およびシステム

手の姿勢を概略的に把握する狙いで、図 1 に示す特徴量を検討する。手の前方付近に距離画像センサを設置し、距離データについて小さい順に  $N_{ave}$  個を平均することで、手の先端付近として基準距離  $d_{ref}$  を定める<sup>2)</sup>。手を含むと仮定する距離範囲は  $d_{ref} \sim d_{ref} + d_0$  とし、別途求める重心座標を中心に、 $x$ 、 $y$  軸についてそれぞれ  $\pm X$ 、 $\pm Y$  の範囲を対象とする。所定領域内のデータについて、 $x$ 、 $y$  軸それぞれ最小値と最大値を求めて、外接する幅  $w$  と高さ  $h$  (ピクセル) を算出する。特徴量は、図 1 で示す 2 つの所定距離領域で導出し、領域 1 の場合に幅  $w_1$  と高さ  $h_1$ 、領域 2 の場合に幅  $w_2$  と高さ  $h_2$  と定義する ( $F$  個のフレームの平均と  $d_{ref}$  による補正処理あり)。

手の擦り合せに伴う左右の手の動作情報を間接的に取得するため、腕付近の動きの指標として図 2 に示す特徴量を検討する。腕を含むと仮定する距離領域は  $d_{ref} + d_0$  より長く、 $d_{ref} + d_0 + \Delta D_{max}$  以下とする。現フレームと前フレームの距離の差分値が  $\Delta D_{min} \sim \Delta D_{max}$  の範囲内で、重心の  $x$  座標よりも小さいデータのピクセル数を  $M_{np}$ 、大きい場合のそれを  $M_{pp}$  とする。同様の手順で、距離の差分値が負の場合は  $M_{nn}$ 、 $M_{pn}$  とする。左右の腕が相反して  $z$  軸方向に動く擦り合せの指標として、 $M_{nn} \times M_{pp}$  の  $F$  フレームの積算値  $S_{nn-pp}$  を算出する。同様に、 $M_{np} \times M_{pn}$  の  $F$  フレームの積算値  $S_{np-pn}$  も求める。

上記の特徴量を取得するため、距離画像センサ (Creative 社製 Intel RealSense SR300) とパーソナルコンピュータを用いてシステムを構築した (プログラミング言語 C++ と OpenCV 利用)。距離画像は、解像度が  $640 \times 480$

で、取り込み周期を 30 フレーム/秒に設定し、データ処理を行うピクセル数は解像度の半分とした。

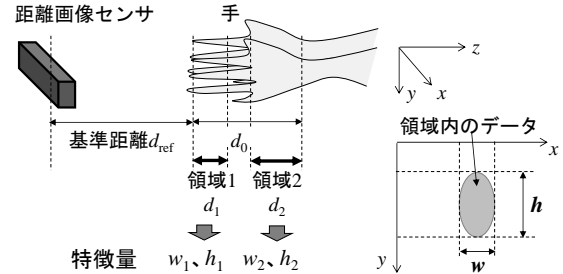


図 1 姿勢に関する特徴量の概略図

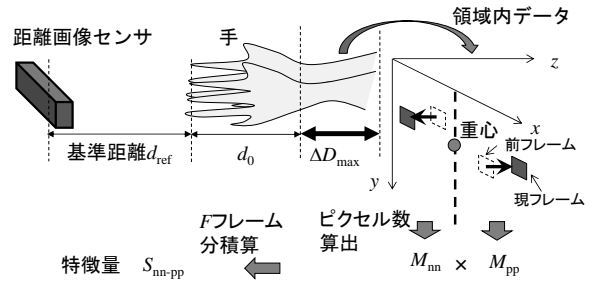


図 2 動きに関する特徴量の概略図

## 3. 実験

### 3.1 特徴量の計測

代表的な手洗い方法として、図 3 に示す①～⑤の動作を対象とした (水や洗剤は用いない模擬動作)。各動作を個別に行った際の計測を 2 セット行った。なお、立ち位置は予め指定した。データ処理の条件について、 $N_{ave}=50$ 、 $X=Y=150\text{pixel}$ 、 $d_0=150\text{mm}$ 、 $\Delta D_{min}=10\text{mm}$ 、 $\Delta D_{max}=80\text{mm}$ 、 $d_1=50\text{mm}$ 、 $d_2=70\text{mm}$ 、 $F=15$  とした場合における特徴量の計測結果の一例を図 4 に示す。同図では、1 セット 1 動作あたり 15 個のデータを抽出し、2 セット分である 30 個のデータの平均値と標準偏差をそれぞれ黒丸とエラーバーで示している。また各特徴量は、動作①～⑤の平均値と標準偏差がそれぞれ 0 と 1 になるように正規化している。同図(a)および(b)より、手が縦向きである動作①と③は、相対的に、 $w_1$  が小さく、 $h_1$  が大きいことがわかる。一方手が横向きである動作②と⑤は、 $w_1$  が大きく、 $h_1$  が小さい。また、同図(c)および(d)より、手首が開き気味である動作④と⑤は  $w_2$  が大きく、低姿勢の動作⑤は  $h_2$  が小さい。次に、同図(e)および(f)より、主に両手を  $z$  軸方向に相反して動かす動作①と③は  $S_{nn-pp}$  と  $S_{np-pn}$  が大きく、動作②④⑤との違いが表れている。以上より、手の姿勢や腕の動きとの関連可能性を有する特徴量を得ることができた。

\*1 現 生活工学研究所、\*2 現 企画管理部



図3 手洗い動作

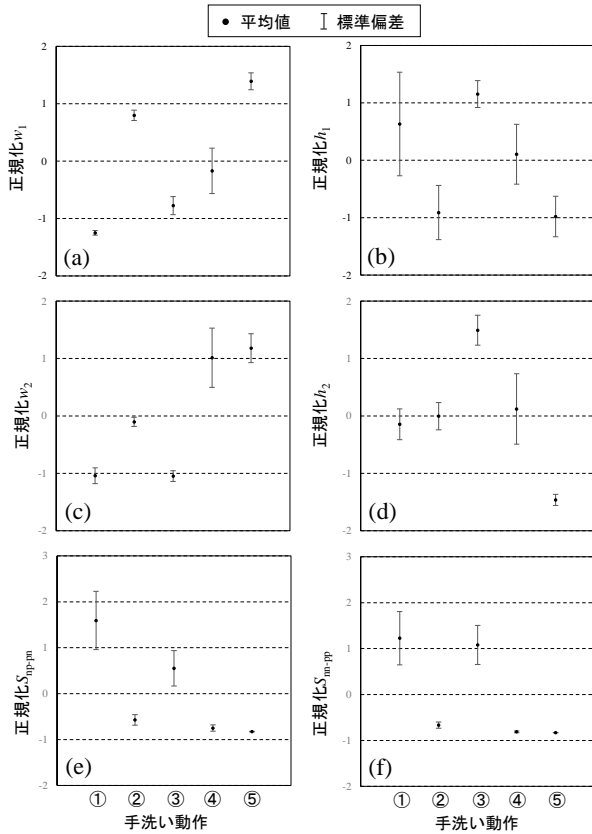


図4 特徴量の計測結果例

(a)  $w_1$ , (b)  $h_1$ , (c)  $w_2$ , (d)  $h_2$ , (e)  $S_{np-pn}$ , (f)  $S_{nn-pp}$

### 3.2 動作認識の簡易評価

3.1 で検討した 6 種類の特徴量を採用して、分類器としてサポートベクトルマシン<sup>3)</sup>を用いて、簡易的な動作認識実験を行った。動作①～⑤（擦り合せ 10 回を指示）を連続して行った際の計測を 5 セット行った。1 セット 1 動作

あたり 4 個のデータを手動で抽出し、4 セットを学習用データ、残りを評価用データとして、5 回の評価を行った。なお、学習と評価は OpenCV の機能<sup>3)</sup>を利用し、それぞれ trainAuto 関数と predict 関数を適用した。本評価の結果、動作①～⑤ともに平均 8 割以上の正答が得られた。動作①と③を誤認識するケースがあったが、これは①と③の動作が類似しているためと考えられる。以上の結果から、本システムの基礎的な動作を確認できた。本研究の特徴量は、抽出する範囲等を距離やピクセル数で規定しているため、各所定条件の最適化が今後の課題となる。その際に、手の大きさ等の個人差の影響が懸念されるため、実用上は、RFID タグ等により個人を認証して、個人ごとに所定条件を設定することが考えられる。また、動作②④⑤については左右の手を組み替えた動作もあり、それらの識別に向けては、 $M_{nn}$  や  $M_{pp}$  を含めた特徴量の検討が必要と考えられる。

### 4. 結言

5 種類の手洗い動作を対象として、6 種類の特徴量の計測と簡易的な動作認識の実験結果例を示し、構築したシステムの基礎的な動作を確認した。今後は、水場における複数被験者に対する多数データ取得による動作認識の検証実験とともに、特徴量や所定条件の最適化が課題である。また、本システムは、距離画像センサを用いた動作検出の基礎的な枠組みとして、他の動作認識への展開も模索したい。

### 参考文献

- 1) B. Xia *et al.*: Proceedings of the 17th Irish Machine Vision and Image Processing conference (2015) 43.
- 2) 佐々木 他, 富山県産業技術研究開発センター研究報告, No33 (2019) 28.
- 3) 中村 他, OpenCV によるコンピュータビジョン・機械学習入門, 講談社 (2017)

キーワード：距離画像、手洗い、動作、特徴量、サポートベクトルマシン

### Detection of Hands Motions for Hygiene Management Using Depth Camera

Product and Function Evaluation Section; Katsuhiko SASAKI<sup>\*1</sup>, Digital Manufacturing Section Satoshi IWATSUBO<sup>\*2</sup> and Human Engineering Section; Yoshitoshi TSUKAMOTO

A system for detecting features involving hand poses and arm motions was constructed using a depth camera placed in front of a human. In the system, the data processing algorithm for acquiring six feature quantities was implemented to recognize the five hand washing motions. The fundamental performance of the system was confirmed.

# 高重量比特性部材のための CAE を活用した 3 次元中空構造の研究

機械情報システム課 中村陽文、金森直樹 機械電子研究所 佐山利彦 ものづくり研究開発センター 山本貴文

## 1. 緒言

3次元中空構造は、構造内部の幾何形状を変化させることで、部材全体の幾何形状を変えずに軽量かつ様々な機械的特性をもたせることができると考えられている。そのため、機械設計における多様なニーズに応え得る軽量・高性能部材を作製できるとして期待されている。しかしながら、3次元中空構造の設計に関する研究はまだまだ十分ではなく、設計指針の構築が望まれている。CAE を活用したトポロジー最適化は、寸法や形状だけでなくトポロジーを考慮可能な最も自由度の高い構造最適化の手法であり、構造探索のための有効な手段になると考えられる<sup>2)</sup>。積層造形装置は、従来の機械加工では困難であった複雑な形状を直接成形できることから、従来にはない新たな機能を有する製品の開発を期待されている。本研究では、トポロジー最適化を用いて、3次元中空構造の単位構造であるユニットセルの剛性最適化を行った。加えて、金属積層造形装置を用いて3次元中空構造の試作モデルを作製した。

## 2. 実験方法

### 2.1 ユニットセルのトポロジー最適化

トポロジー最適化は、設計領域において材料の有無を判断する材料分布問題として最適化計算を行うことで最適構造を求める。本研究では、密度法<sup>2)</sup>を用いてトポロジー最適化を行った。密度法は(1)式で示される、正規化された仮想的な材料密度  $\rho_{\text{design}}$  を設計変数として導入する。

$$10^{-9} \leq \rho_{\text{design}}^p \leq 1 \quad (1)$$

ここで、 $p$  は中間的な材料密度のペナルティ係数であり、本研究では 3 とした。目的関数は、平均コンプライアンス  $W_s$  を初期条件の平均コンプライアンス  $W_0$  で正規化し設計領域  $\Omega$  で積分した関数である(2)式を用いた。

$$\int_{\Omega} \frac{W_s}{W_0} d\Omega \quad (2)$$

なお、平均コンプライアンスは剛性の逆数に対応する物理量である。体積制約は元の形状の 30% とした。解析は汎用解析ソフト(COMSOL、COMSOL Multiphysics 5.4)を用いた。

Fig. 1 にトポロジー最適化を行ったユニットセルの解析モデルの模式図を示す。ユニットセルは、1辺 5mm の正六面体とし、異なる荷重条件を想定した 2 つのモデルを作成した。Fig. 1a に示される圧縮荷重モデルは、各頂

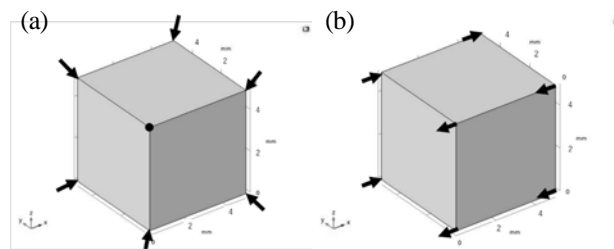


Fig. 1 Schematic diagrams of (a) the compression loads model and (b) the shear loads model. The black arrows indicate the load direction

点に対して 3 軸方向に 100N の等しい圧縮荷重が負荷する状態を想定したモデルである。Fig. 1b に示されるせん断荷重モデルは、各頂点に対して X 軸方向に 100N のせん断荷重の負荷する状態を想定したモデルである。対称性および逆対称性を考慮して、各モデルはそれぞれ 8 分の 1 および 16 分の 1 の領域を解析対象とした。メッシュは要素数 3000 以上の 6 面体要素を用いて作成した。材質は、金属積層造形において広く用いられる AlSi10Mg 合金(密度:  $2.64 \times 10^3 \text{g/mm}^3$ 、ポアソン比: 0.33、ヤング率: 70GPa)を用いた。

### 2.2 金属積層造形装置による作製

3次元中空構造の造形可能性の評価を目的として、金属積層造形装置(EOS、EOSINT-M280)による試験片の作製を行った。材料は AlSi10Mg 合金とし、造形パラメータは装置メーカー提供の標準条件を用いた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 ユニットセルのトポロジー最適化

Fig. 2 に、トポロジー最適化で最適形状として出力された圧縮荷重モデルおよびせん断荷重モデルの形状を示す。同図は仮想的な材料密度が 0.1 以上の要素を表示することで出力している。圧縮荷重モデルおよびせん断荷重モデルの元の形状に対する変形量は、それぞれ約 116% および約 101% となった。圧縮荷重モデルでは 12 辺に断面が円形となる梁が存在する構造が認められる(Fig. 2a)。一方、せん断荷重モデルでは、せん断荷重の作用する 2 面にブレースのような構造が認められる(Fig. 2b)。本研究のモデルでは、1 方向のせん断荷重を想定したため、2 面のみにブレース形状が出力されたが、3 軸方向のせん断荷重を想定する場合は 6 面にブレースのある構造が有効だと考えられる。以上の結果より、圧縮荷重およびせん断荷重に対しては、それぞれ各辺に平行な梁ならびに各面のブレースが有効な形状であることがわかる。

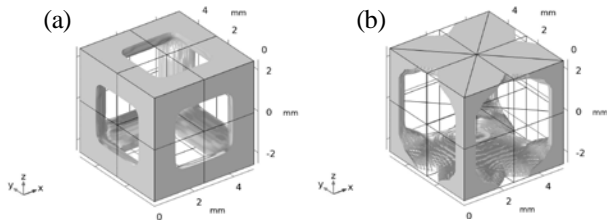


Fig. 2 Optimized shapes of (a)the compressive loads model and (b)the shear loads model for volume fractions of 30%

### 3.2 金属積層造形による試作モデルの作製

3次元中空構造の造形可能性の評価を目的として、金属積層造形を用いた作製を行った。金属積層造形装置で作製した試験片の外観を Fig. 3 に示す。Lattice1 は、Fig. 2a の形状を 3 軸方向に 4 個配列し造形したものである(Fig. 3a)。Lattice2 は、CAD ソフトで Fig. 2a の形状の各面にブレースを加え 3 軸方向に 4 個配列したものを作図した後、造形したものである(Fig. 3b)。Lattice2 のブレースは、せん断荷重モデルの最適形状を参考に、3 軸方向のせん断荷重に対する強度を加えることを目的とした。Lattice2 の梁の直径は、体積が元の形状の 30% となるように 1.06mm とした。Fig. 3 に示すように、造形物の表面には余剰固化に起因する微細な凹凸が認められる。レーザーの照射される垂直方向には、特に厚い(0.5mm 程度)余剰固化が認められた。表面の余剰固化は、造形物の質量増加に影響すると考えられる。X 線 CT 装置(島津製作所、inspeXio SMX-225CT FPD HR)を用いて、作製した試験片の形状および欠陥を評価した。その結果、各試験片は設計データと比較して大きく形状の異なる部分は認められなかった。加えて、内部に空隙等の欠陥は認められなかった。

以上の結果より、金属積層造形を用いて、特に大きな変形および欠陥なく、トポロジー最適化で得られた形状を基にした 3 次元中空構造を作製することができた。今後、

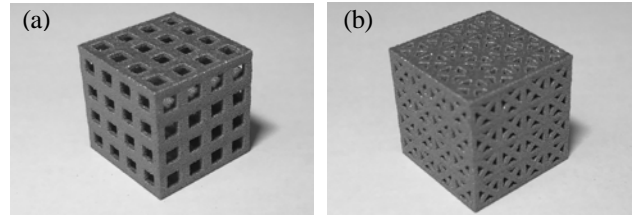


Fig. 3 Lattice structures formed by 3D-Printing. (a)Lattice1. (b)Lattice2

作製した試験片の圧縮試験を行う予定である。加えて、実構造部材を想定したユニットセルの特性分布の最適化を行う予定である。

### 4. 結言

本研究では、3次元中空構造の単位構造であるユニットセルを、トポロジー最適化を用いて剛性の最適化を行った。その結果、6面体の各頂点に3軸等方圧縮荷重の負荷するモデルおよび1軸方向にせん断荷重の負荷するモデルで、体積を元の形状の30%とした際の最適形状を得ることができた。金属積層造形を用いて、トポロジー最適化で得られた形状を基にした3次元中空構造の成形性を評価した結果、変形および欠陥なく成形することができた。

### 参考文献

- 1) 牛島他:日本機械学会論文集(A 編), **79**, (2013), pp. 620-632
- 2) 西脇他:計算力学レクチャーコース トポロジー最適化, 丸善出版(2013)

### 謝辞

本研究推進にあたり計測エンジニアリング株式会社に多大なご協力を頂きました。深く感謝致します。

キーワード : CAE、トポロジー最適化、3D プリンター、格子構造

## Study on Lattice Structure Design Using CAE for Lightweight and High-performance Applications

Mechanics and Digital Engineering Section; Takafumi NAKAMURA, Naoki KANAMORI,

Mechanics and Electronics Research Institute; Toshihiko SAYAMA,

Monozukuri Research and Development Center; Takafumi YAMAMOTO

Lattice structures are generally used inside a structural member in order to reduce a weight, and it is important to design shapes of unit cells for high-performance lattice structure. In this study, we tried to optimize the unit cells using a topology optimization method for a designing methodology. In conclusion, the optimal shapes of the unit cells were derived with 30% solid material constraint for the compressive and shear loads situations respectively, and the lattice structures were successfully fabricated using selective laser melting.

# 軽量・高性能部材のための CAE を活用した 3 次元中空構造の研究

機械情報システム課 中村陽文、金森直希 機械電子研究所 佐山利彦\*1 ものづくり研究開発センター 山本貴文

## 1. 緒言

3次元中空構造は、構造内部の幾何形状を変化させることで、部材全体の幾何形状を変えずに軽量かつ様々な機械的特性をもたせることができると考えられている。加えて、積層造形装置は、従来の機械加工では困難であった複雑な形状を直接成形できることから、機械設計における多様なニーズに応え得る軽量・高性能な3次元中空構造を構造部材に適用する道が開かれつつある。しかしながら、3次元中空構造の設計に関する研究はまだまだ十分ではなく、設計指針の構築が望まれている。そこで、CAEを活用した構造最適化は、構造探索のための有効な手段になると考えられる。本研究では、均質化法を用いたユニットセルの弾性係数の評価ならびに、構造最適化計算を用いた3次元中空構造の単位構造であるユニットセルの最適分布の計算を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 ユニットセルの弾性特性解析

均質化法によりマイクロ構造の応答からマクロ構造における等価な特性を求めることで、最適化計算における計算コストを大幅に削減することが可能である。ユニットセルのX方向およびXY方向に単位量のひずみを与え、ひずみを与えていない方向の境界は周期境界条件を与えて有限要素解析を行う。その後、各方向の応力の積分値を計算し、体積で割り平均値を求める。この値は等方弾性体の均質化弾性係数と呼ばれ、マイクロ構造のマクロ構造における等価な物性値とみなせる。ユニットセルの弾性特性解析を目的として、異なる見かけ密度における均質化弾性係数を求め、見かけ密度と均質化弾性係数の関係を、補間関数を用いて表現した。有限要素解析に用いる物性値は、金属積層造形において広く用いられるAlSi10Mg合金（密度： $2.64 \times 10^3 \text{ g/mm}^3$ 、ポアソン比：0.33、ヤング率：

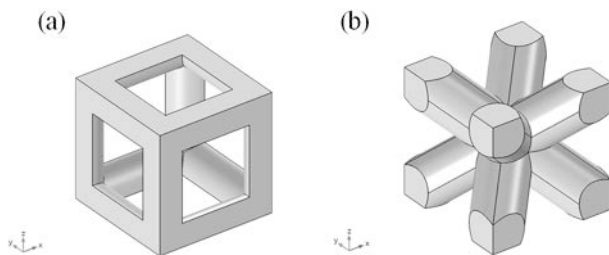


Fig. 1 Schematic diagrams of (a)the Cube and (b)the Bcc type unit cell

70 GPa) とした。

### 2.2 ユニットセルの最適配置

ユニットセルの見かけ密度と均質化弾性係数の補間関数を、3次元中空構造の物性値と設計変数の関係として導入し、最適化計算を行うことでユニットセルの最適な分布を求める。最適化問題は式(1)で示される。

$$\text{minimize: } c(\rho) = \mathbf{f}^T \mathbf{u}$$

$$\text{subject to: } \mathbf{K} \mathbf{u} = \mathbf{f}$$

$$\int_{\Omega} v dV \leq V^U \quad (1)$$

$$0 \leq d_i \leq 1 (i = 1, \dots, n)$$

ここで、 $\mathbf{f}$ 、 $\mathbf{u}$ 、 $\mathbf{K}$  および  $v$  は、それぞれ荷重ベクトル、変位ベクトル、全体剛性マトリクスおよび体積である。 $V^U$  は制約条件となる体積である。目的関数はコンプライアンスであり、コンプライアンスの最小化は荷重が一定の場合は荷重点の荷重方向変位の最小化に等しく、構造の剛性を最大化することにつながる。 $d$  はユニットセルの見かけ密度と関係付けられる設計変数である。最適化計算のプログラム実行および有限要素解析はそれぞれ、数値計算ソフト (MATLAB, The MathWorks) および汎用解析ソフト (COMSOL Multiphysics, COMSOL) を用いて行った。最適化の反復回数が150回に達した段階で計算を終了した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 ユニットセルの弾性特性解析

Fig. 1 に、評価対象としたCube型およびBcc型のユニットセルを示す。ユニットセルの形状は、先行研究<sup>1)</sup>で得られたトポロジー最適化の形状を基に造形性を考慮し

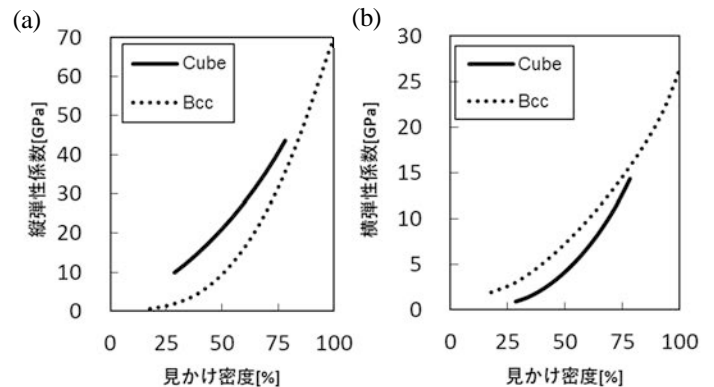


Fig. 2 (a)Young's modulus and (b)shear modulus of the unit cells as a function of the relative density

\*1 現 (公財)富山県新世紀産業機構



て創作したものである。ユニットセルを構成する梁の径を変化させることで、ユニットセルの見かけ密度を変化させた。Fig. 2 に、各ユニットセルの、縦弾性係数および横弾性係数と見かけ密度の補間関数をプロットした図を示す。なお、同図の縦弾性係数および横弾性係数は均質化弾性係数から導出したものである。同図に示されるように、Bcc 型のユニットセルは、Cube 型と比較して縦弾性係数は低いものの、横弾性係数は高い値を示すことがわかる。これは、鉛直方向の梁は縦弾性係数に、斜交する梁は横弾性係数にそれぞれ効果が高いことに起因するものと考えられる。

### 3.2 ユニットセルの最適配置

3次元中空構造の適用対象として、設計領域が 20×35×15 mm の片持ち梁のモデルを想定した。片方の側面を完全固定し反対側の側面の一部に 1000 N の等分布荷重を -Z 方向に与えた。制約条件は全体の体積が 50%以下とな

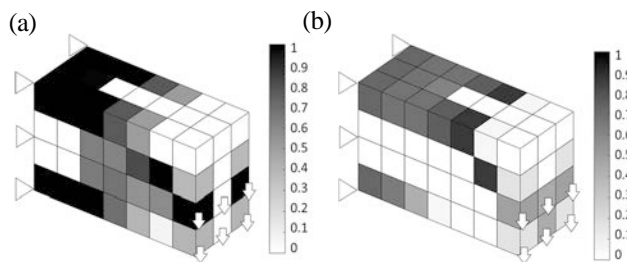


Fig. 3 Distribution of the relative density of (a)the Cube and (b)the Bcc type unit cell

Table 1 Calculated compliance of the lattice structures

ユニットセル	コンプライアンス[J]	
	最適配置	均一配置
Cube	0.073	0.099
Bcc	0.057	0.153

るよう設定した。Fig. 3 に最適化後のユニットセルの見かけ密度分布を示す。Table 1 に最適化後の目的関数（コンプライアンス）ならびに見かけ密度 50%の均一なユニットセルを配置させた場合のコンプライアンスの計算値を示す。最適化後のコンプライアンスは、Bcc 型と比較して Cube 型の方が大きいことから、今回のモデルでは Bcc 型のユニットセルが適していると考えられる。Cube 型および Bcc 型のユニットセルは共に見かけ密度 50%のユニットセルを均一に配置させた場合に比べてコンプライアンスはそれぞれ約 26%および約 63%減少した。

今後、本研究の手法を用いて、構造部材を想定したユニットセル分布の最適化、ならびに金属積層造形装置を用いた作製と評価、計算値との比較を行う予定である。

### 4. 結言

本研究では、3次元中空構造の単位構造であるユニットセルの均質化弾性係数を求め、構造最適化計算を用いてのユニットセルの最適な分布を求めた。その結果、体積を元の形状の 50%とした際に剛性最大化したユニットセルの分布を得ることができた。Bcc 型のユニットセルを最適に分布させた 3次元中空構造は、見かけ密度 50%のユニットセルを均一に配置させた 3次元中空構造に比べてコンプライアンスは約 63%減少した。

### 参考文献

- 1) 中村陽文他, 富山県産業技術研究開発センター研究報告, **33**, (2019) 93-94.

### 謝辞

本研究推進にあたり早稲田大学理工学術院の竹澤晃弘准教授に多大なご協力を頂きました。深く感謝致します。

キーワード : CAE、最適化、3D プリンター、ラティス構造

## Study on lattice structure design using CAE for lightweight and high-performance applications

Mechanics and Digital Engineering Section; Takafumi NAKAMURA, Naoki KANAMORI,

Mechanics and Electronics Research Institute; Toshihiko SAYAMA\*<sup>1</sup>,

Monozukuri Research and Development Center; Takafumi YAMAMOTO

Lattice structures are generally used inside a structural member in order to reduce a weight, and it is important to design shapes of lattice structure for high-performance applications. In this study, homogenization and structural optimization was performed to capture the effective mechanical properties of the unit cells and optimize distribution of the unit cells for the part being optimized. In conclusion, compliance of the optimal lattice structure composed by Bcc type unit cells decreases 63% compared to un-optimized lattice structure.

# CAE の構造最適化を用いた設計手法に関する研究

機械情報システム課 中村陽文 金森直希 羽柴利直\*<sup>1</sup> 機械電子研究所 佐山利彦\*<sup>2</sup>

ものづくり研究開発センター 住岡淳司\*<sup>3</sup> 山本貴文 若い研究者を育てる会 (株) タカギセイコー 清田典秀

## 1. 緒言

機器・構造物の設計において、性能向上ならびに性能を満足した上での軽量化は重要な課題である。トポロジー最適化は、CAE を用い、目的の特性を満たす条件下で、最適な材料分布に到達する構造最適化手法のひとつである。本研究では、一般的な構造体に対して、トポロジー最適化を活用した実用的な設計手法を確立することを目的とした。最適化設計の対象として椅子をとりあげ、トポロジー最適化および構造解析を用いて最適形状の探索を行った。その際、椅子の日本工業規格 (JIS) <sup>(1)</sup> に想定される静的負荷条件下において、可能な限り高い剛性と軽量化を実現することを目標とした。次に、得られたトポロジー最適化形状の 3D-CAD モデリングを行い、樹脂成形に適した形状設計について検討を加えた。最終的に得られた構造最適化モデルに対して、実験的検証を行った。

## 2. 実験方法

トポロジー最適化を行う椅子の初期形状は、外形 300×200×325 mm の大きさで、4ヶ所の脚を有する形状とした。JIS <sup>(1)</sup> を参考に、座面および背もたれのそれぞれに、合力が 1100 N および 410 N となる等分布荷重を負荷する状況を標準条件として設定した。座り心地を考慮して、座面と背もたれの角度はそれぞれ地面に対して 6° および 104° とした <sup>(2)</sup>。トポロジー最適化は、FUSION360 (Autodesk) を使用して行った。設計領域、境界条件、および体積制約条件が最適形状に及ぼす影響を調べて、最終的な最適形状の探索を行った。トポロジー最適化の工程で得られた形状を出力し NASTRAN (MSC Software) を使用して静的な構造解析を行った。実験的検証を行うため、積層造形装置 (EOS GmbH 製、Formiga P100) を用いて 3D 実体化を行い、静的負荷試験を実施した。

## 3. 実験結果および考察

トポロジー最適化と静的構造解析の結果、体積制約条件を 7.5% とした場合の形状において、構造体として十分な強度を有しており、また強度において過剰設計ではないことがわかった。樹脂製品については、実際の生産性を考慮すると、射出成形が可能であることが最も望ましい。そこで、射出成形で製造可能な形状を検討した。設計上考慮すべき課題は、抜き勾配等の形状および樹脂成

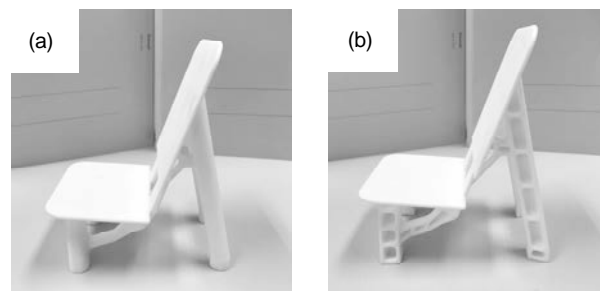


Fig. 1 Example of materialization by 3D printing from (a) the optimized model and (b) the model considered for resin moldability

形時の不均一な冷却による反りやヒケ不良を回避すべく、5 mm 程度の均一な板厚構造にすることである。製造性を考慮したモデルを作成したところ、最適化で得られた形状に対してコンプライアンス (剛性の逆数) は 3.6% の僅かな増加に抑えることができた。Fig. 1 に示すのは、最適化で得られた形状および製造を考慮した形状をそれぞれ造形したものである。静的負荷試験の結果、規定の繰返し負荷の後にも破損が認められなかったことから、いずれのモデルにおいても当初の目的の静的負荷条件に適合しているものと判断した。座面および背もたれへの負荷のいずれにおいても破壊箇所は構造解析によって得られた応力集中部と一致していた。以上より、構造体としての設計が適切に行われていることを検証できた。

## 4. 結言

本研究では、一般的な構造体として椅子を例にとり、トポロジー最適化を活用した実用的な設計手法について検討した。固定位置、負荷形態、体積制約等の多くの条件を考慮してトポロジー最適化を行い、構造体として成立しうる形状を見いだした。最終的に得られた形状について、積層造形装置を用いた実体化を経て、静的負荷試験によるコンプライアンスの検証を行った。

(詳細は、令和元年度 若い研究者を育てる会「研究論文集」 pp. 28-35 を参照)

## 参考文献

- 1) JIS S1203 : 1998, 家具—いす及びスツール—強度と耐久性の試験方法
- 2) 花岡利昌 他 : 人間工学, Vol. 2, No. 5 (1966), pp. 30-38

\*1 現 ものづくり研究開発センター、\*2 現 (公財)富山県新世紀産業機構、\*3 現 企画管理部

# 酸化物系固体電解質を採用した厚膜二次電池の開発

電子デバイス技術課 角田龍則 機械情報システム課 本保栄治\*1

## 1. 緒言

リチウムイオン二次電池は、高出力蓄電池として様々な電気機器に採用されており、今後、電気自動車や IoT 関連の市場が急速に拡大していくとともに、ますます需要増が期待されるデバイスである。現在、多くの研究機関で高容量化・高信頼性化を目標に、様々な電池材料が開発されている。その中でも固体電解質二次電池は、デバイス全体が流動しない固体電池であり、リチウム単一イオン伝導の電池である。液体の有機溶媒を使用しないため発火の心配がなく、電解液の分解副生成物による特性劣化が起きないという利点がある。一般的に固体は界面制御をクリアできれば取り扱いが楽であり、また、電池のエネルギー密度を上げることによる短絡の危険性を大幅に低減でき、高い長期信頼性と高出力特性が実現できると考えられている。

現在、代表的な固体電解質には、硫化物系と酸化物系があり、硫化物系は比較的容易に固体界面を形成できるという特徴がある。また、酸化物系は、硫化水素発生の恐れがなく、高温焼結することで界面を形成し高いリチウム伝導特性を得ることができる。本開発では、酸化物系固体電解質を採用した厚膜二次電池を開発することを目的として研究を行った。

## 2. 実験内容

### 2.1 固体電解質材料の作製

まず、固体電解質材料を得るために  $\text{Li}(\text{OH})$  と  $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Li}(\text{OH})$  と  $\text{ZrO}_2$  の粉末をそれぞれ混合し所定の温度で焼成した。図 1 は作製した  $\text{LaLiO}_2$  の X 線回折プロファイルを示す。図 2 は  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  のプロファイルを示す。 $\text{LaLiO}_2$  のプロファイルでは  $\text{La}(\text{OH})_3$  比率を減らすと  $\text{La}_2\text{O}_3$  のピークが減少し、不純物の少ない  $\text{LaLiO}_2$  が合成できた。

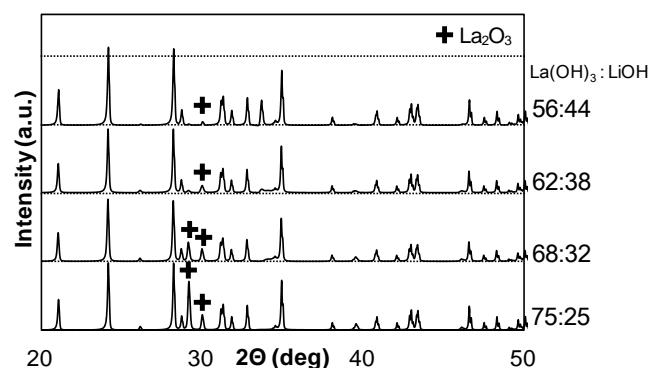


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of  $\text{LaLiO}_2$  powders

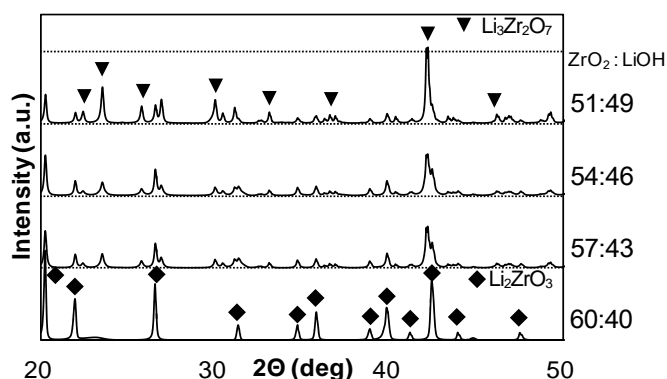


Fig2 X-ray diffraction patterns of  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  and  $\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$  powders

また、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  のプロファイルでは  $\text{ZrO}_2$  量を増やすことで  $\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$  の合成を減らすことができた。これらの結果より  $\text{Li}(\text{OH})$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$  および  $\text{ZrO}_2$  の配合比が決定でき、比較的高純度の  $\text{LaLiO}_2$  (98%) と  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (99%) がそれぞれ作製できた。

次に、得られた  $\text{LaLiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  と  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を混合し、所定の温度 ( $950^\circ\text{C}$ ) で焼成をおこなった。図 3 は作製した立方晶  $\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_x\text{O}_{12}$  (LLZA) の X 線回折プロファイルを示す。 $\text{Al}(\text{OH})_3$  添加量が 0% の場合、ピーク半値幅が狭く結晶性のよい  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) が合成された。また  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の添加量を増やすと、半値幅は大きくなるが、分離していた  $2\theta = 31, 34^\circ$  付近のピークが一つになり、結晶系が正方晶から立方晶に変化していることがわかる。本試作では  $\text{Al}(\text{OH})_3$  が 2~4% の場合、もっとも不純物の少ない LLZA が作製できた。

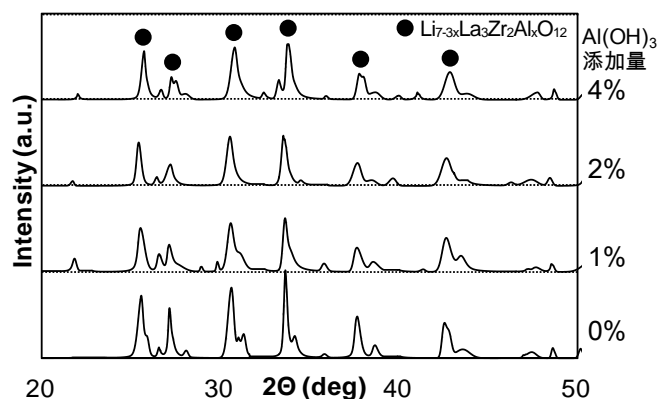


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of LLZA powders

さらに、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  4% 添加して圧力をかけながら焼成し、板状試料の作製を試みた。圧力  $300\text{kg}/\text{cm}^2$  で所定の温度

\*1 現 電子デバイス技術課

で焼成したところ、空孔の少ない高密度な LLZA 板が作製できた。図4は圧力をかけながら焼成した立方晶 LLZA の断面 SEM 画像である。断面加工はイオンミリングでおこなった。950°C で加圧焼結した試料は、粒子間の密着性は低くないが、空孔部が多く見られ粒界も確認でき粒子間界面の抵抗は高いと予想された。1200°C で加工したものは、わずかに空孔は見られるものの粒界がほとんど観察できなかった。また、加圧なしで 1200°C 焼成したものは、空孔部は減少しているが、ほとんどの粒子径が数 $\mu\text{m}$  と小さいままで、加圧したサンプルと比較すると粒成長が進んでいなかった。さらに 1200°C 焼成では、元素分析から、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  が多く生成されることがわかった。

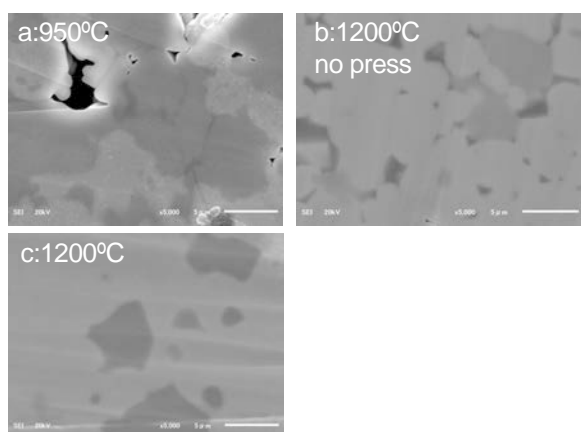


Fig. 4 Micrograph of LLZA cross sectional surface (a:950°C b:1200°C no press sintering c:1200°C)

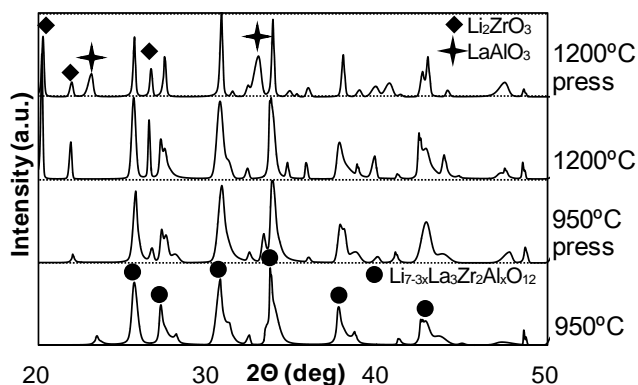


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of LLZA sheets

図5は、LLZA 板の X 線回折プロファイルである。焼成温度を 1200°C に上げると、ピークの半値幅が小さくなり、結晶化が進んでいることがわかる。また、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

が生成され、加圧焼成したものは  $\text{LaAlO}_3$  ペロブスカイトも生成されている。粒子の密着性を上げ、粒界抵抗を下げするために高温で焼成すると、LLZA だけでなくそれ以外の化合物も合成されてしまうことがわかった。

次に、作製した板状 LLZA にインジウム電極を溶融塗布し、電池セル内で伝導度測定をおこなった。表 1 は LLZA 板の焼成条件と算出したイオン伝導度を示す。1200°C で加圧焼成した場合にもっとも高い伝導度を示した。

Table 1 Ion Conductivity of LLZA sheets

焼成温度 (°C)	950	950	1200	1200
加圧有無	無	有	無	有
抵抗値 ( $\Omega$ )	測定不可	14,000	10,100	1,250
厚さ / 面積 ( $\text{cm}^1$ )	—	0.09 / 1.00	0.11 / 0.25	0.10 / 0.35
伝導度 (S/cm)	—	$7.0 \times 10^6$	$4.4 \times 10^5$	$2.3 \times 10^4$

## 2.2 厚膜二次電池の作製

1200°C で加圧焼成した LLZA 電解質板に、正極活物質を印刷焼成し、さらに Ag 電極を印刷成膜した。正極の反対面に Li 金属を溶融塗布し評価セルにセットして、単層の多層の電池構造を作製した。作製した試料の充放電試験を実施したが、充放電は確認できなかった。イオン伝導度がある程度高いことを確認しており、今回電池特性を示さなかった原因は、試料厚みが約 1mm と大きく、内部抵抗が十分低くなかったためと考えられる。

## 3. 結言

本研究では、固体電解質 LLZA( $\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_x\text{O}_{12}$ )を固相法で作製し、高いイオン伝導度を持つ板状試料を作製できた。さらにスクリーン印刷法により正極の厚膜パターンを形成して、二次電池の電気特性の評価を行ったが、充放電特性を確認することはできなかった。電解質板厚が大きく電池の内部抵抗が大きくなったことが原因と考えられるため、電解質材料の高い伝導特性と空孔の少ない結晶界面形成を維持しながら、電解質層の薄板化を達成することが必要である。

キーワード：酸化物系固体電解質、二次電池、X 線回折、厚膜、リチウム

## Development of the Thick Film Secondary Battery Using Oxide-based Solid Electrolyte

Electronics and Device Technology Section; Tatsunori KAKUDA and Eiji HONBO

In this study, we improved the lithium ion secondary battery using a solid electrolyte experimentally. Specifically, we improved solid electrolyte LLZA( $\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_x\text{O}_{12}$ ) by solid-phase method and formed a thick film pattern by the screen-printing method and evaluated the electric characteristic of the secondary battery.

# フレキシブル薄膜二次電池の基礎研究

電子デバイス技術課 角田龍則 寺澤孝志 早苗徳光\*1 横山義之 機械情報システム課 本保栄治\*2  
若い研究者を育てる会 北陸電気工業(株) 岩滝幸司 富山大学 中 茂樹

## 1. 緒言

次世代の電池として期待されているリチウムイオン固体電解質二次電池は、電解液を使用しない固体材料のみの電池であり、リチウムイオン伝導の電池である。電解液を使用しないため、分解副生成物による特性劣化が起きないという特徴がある。そのような固体電池の中でも、構成材料を薄膜化した二次電池は、電解質を薄くすることで内部抵抗を低減しウェアラブルデバイスと一体化できるという利点があり、フレキシブルな携帯電源としての応用が期待されている。そこで本研究では、真空成膜法で多層膜を形成し、フレキシブルな二次電池を開発することを目的とした。本年度は正極薄膜に重点をおき、その構造解析および電池特性の評価を実施し、充放電特性の改善を進めた。

## 2. 正極薄膜の形成

正極材料にはコバルト酸リチウム(LCO)を選択した。市販の LCO 粉末とバインダを混合し、加圧後、大気中 950°C で 1 時間焼結して、円板状の LCO 板を作製した。作製した LCO ターゲットをスパッタリング装置に取り付け、所定の条件で耐熱ガラス基板(ホウケイ酸ガラス)に成膜した。

得られた LCO 薄膜をグロー放電発光分析により厚み方向の組成分析を行った。なお、成膜時には、基板加熱を実施した。厚み方向の元素分布は、Li 比率が多目ではあるが、Co は一定の割合で成膜されており、Co : O のモル比はほぼ 1:2 の割合で存在していた。また、それぞれの薄膜のエックス線回折測定を実施し、成膜温度が高いほど LCO が結晶化していることを確認した。

続いて Ti 基板上に LCO 薄膜を成膜し、その薄膜を正極として、電解液、セパレータ、Li 箔を充放電特性評価用電池セルに組み込み、LCO 正極の放電特性を評価した。成膜時の基板加熱温度を加熱なし、200°C、300°C、400°C、500°C、550°C の 6 条件で実施した。表 1 はそれぞれの放電容量を示す。特に 300°C と 400°C の成膜において、容量が大きくなった。また、成膜時間を増加することで LCO 薄膜の厚みを 2 倍にして、同じように放電特性を評価した。表 2 は、成膜時間を 2 倍にした薄膜の放電容量を示す。放電容量は約 2 倍となった。

Table. 1 Discharge capacity of LCO electrode by heating substrate

加熱温度 [°C]	LCO 膜厚 [nm]	容量 [μAh/cm <sup>2</sup> ]
無し	250	40.8
200	—	38.2
300	—	48.4
400	250	47.4
500	—	44.1
550	220	39.6

Table. 2 Discharge capacity of LCO electrode by sputtering time

加熱温度 [°C]	成膜時間 [min]	容量 [μAh/cm <sup>2</sup> ]
無し	60	40.8
無し	120	84.1

## 3. 固体電解質窒化リン酸リチウム薄膜の形成

真空成膜法(スパッタリング法)により固体電解質膜の窒化リン酸リチウム(LiPON)を成膜した。N<sub>2</sub> 導入量を変更した膜の交流インピーダンス測定をおこないイオン伝導度を算出した。成膜時の N<sub>2</sub> 分圧 5×10<sup>-2</sup> Pa の電解質膜で、最も高い伝導度が得られた。さらに Ti 板に正極、電解質、Si 負極、引き出し電極を成膜した多層膜(図 1)の充放電試験を実施したところ、数 μAh/cm<sup>2</sup> ではあるが放電特性を示した。

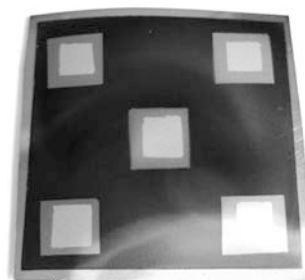


Fig. 1 Thin film battery on Ti substrate

## 4. まとめと今後の課題

本年度の研究では、フレキシブルな薄膜固体電池を開発することを目的に、スパッタリング法により LCO 正極薄膜と LiPON 固体電解質薄膜をそれぞれ得た。電池セルにより放電特性評価をおこない、正極として機能することを確認できた。また、正極、固体電解質を積層し、更に負極と引き出し電極を電池構造に成膜した多層膜で放電特性が得られた。

(詳細は、令和元年度 若い研究者を育てる会「研究論文集」 pp. 15-21 を参照。)

\*1 現 生活工学研究所、\*2 現 電子デバイス技術課