



技報



K O M A K U S A ・ 2022.10

## 変わること、変わらないこと、と未来への貢献

一般財団法人信州大学工学部若里会 副理事長 若林 信一

### 研究助成報告

#### フラックス法プロセスインフォマティクスの構築に向けた実験自動化

物質化学科 助教 山田 哲也

#### 余剰バイオマスに由来するグラフェン/ 炭化ケイ素ファイバー複合体を用いた高性能リチウムイオン二次電池の実現

先鋭材料研究所 助教 藤澤 一範

### | 研 | 究 | 室 | 紹 | 介 |

マイカの研究を引き継ぐ(樽田研究室)

物質化学科 教授 樽田 誠一

岡崎研究室(情報セキュリティ学)研究室紹介

電子情報システム工学科 准教授 岡崎 裕之

自然災害後の橋の早期復旧(近広研究室)

水環境・土木工学科 助教 近広 雄希

固体力学研究室(西村研究室)の紹介

機械システム工学科 准教授 西村 正臣

木造建築物の耐震性能(松田研究室の紹介)

建築学科 助教 松田 昌洋

# 目 次

変わること、変わらないこと、と未来への貢献

／一般財団法人信州大学工学部若里会 副理事長 若林 信一 ..... 1

## 研究助成報告

フラックス法プロセスインフォマティクスの構築に向けた実験自動化

／物質化学科 助教 山田 哲也 ..... 2

余剰バイオマスに由来するグラフェン／

炭化ケイ素ファイバー複合体を用いた高性能リチウムイオン二次電池の実現

／先鋭材料研究所 助教 藤澤 一範 ..... 8

## 研究室紹介

マイカの研究を引き継ぐ（樽田研究室）

／物質化学科 教授 樽田 誠一 ..... 14

岡崎研究室（情報セキュリティ学）研究室紹介

／電子情報システム工学科 准教授 岡崎 裕之 ..... 16

自然災害後の橋の早期復旧（近広研究室）

／水環境・土木工学科 助教 近広 雄希 ..... 18

固体力学研究室（西村研究室）の紹介

／機械システム工学科 准教授 西村 正臣 ..... 20

木造建築物の耐震性能（松田研究室の紹介）

／建築学科 助教 松田 昌洋 ..... 22

## 変わること、変わらないこと、と未来への貢献

一般財団法人信州大学工学部若里会  
副理事長 若林 信一

今年も春から夏に向かう命溢れる季節を迎えている。毎朝外に出ると、季節とともに上手になった鶯の鳴き声が聞こえる。田植えもすみ、新緑が濃さを増し始めている。「夏は来ぬ」の情景が広がっている。毎年この季節を迎えると萌え上がる生命の喜びが感じられる。

今年は5月の連休以降ようやくコロナ感染者が減少傾向を示し、6月からは海外からの観光客の受け入れが再開されている。しかし、2月に始まったロシアのウクライナ侵攻は、特に東部での戦闘が激しくなり、解決のめどは全く立っていない。惨状は目に余るばかりであり、殺戮と破壊の不条理は世界の秩序を破壊し、我々の心を酷く傷つけている。

コロナによるパンデミックは、ここ3年人々の行動を大きく制限し、大学での授業や課外活動、会社や役所での働き方にも大きな変化を与えた。授業や学会もオンラインで行われることになり、その便利さや有用性が確認されたのと同時に、人とひとが直接会うことのもつ意味の大きさも改めて強く認識されることになった。学ぶということは、学問の内容と同時に、学問に向き合う姿勢を学ぶことでもある。「警戒に触れる」という言葉があるが、師のそばにいて、その人格を通して伝わることは格別である。学生時代の意味は、師と友人との人格的なふれあいを通して、自分の進むべき道を見出し、その道を歩む基礎的な知識と心の強さ、意思を確立することにある。不易流行、時代が変わってかわることと、変わらないことがある。

コロナとウクライナ侵攻は世界の医療、食料、エネルギー、経済などの秩序を破壊し、大きな混乱を巻き起こしている。国連は安全保障機能を発揮できず、民族国家や民主主義の価値観が揺らいでいる。昔に戻ったかのような力による支配が行われようとしている。いずれの問題も、力のあるものはよりうまく事態を乗り切り、力のないものがより大きなダメージを受けることになる。この差の多くは科学技術力の差である。ワクチンを作る力のある国、より強力な武器を作れる国が強国である。バイオ、通信、半導体、スーパーコンピューター、ミサイルなど、先端工学、技術の力が国力の源泉である。近未来はIoT、AIを中心としたSociety5.0の時代になることが予想されている。ますます技術が支配する社会が出現することになる。われわれはこの工学や技術の分野に身を置いている。この混乱の時代を乗り切り、来たるべきSingularityの時代にどのように貢献できるかは大きな課題である。

塩野七生さんは、日本人は「個々の分野では才能のある人に恵まれながらそれを全体として活かすことを知らなかった民族」（日本人へ 国家と歴史篇 p227）ではないか、といている。これは残念ながらGAF（Google, Amazon, Facebook, Apple Inc.の頭文字）が日本に生れなかったことから明らかである。自分の周りを見ても、優れた人や技術が生かされず、外国に成果をさらわれた例をいくつも上げることができる。Singularityの時代に向かった科学、技術、政治、経済などの世界秩序を支える思想、教育も極めて脆弱に見える。工学者、技術者もそれぞれの専門性を追求すると同時に、それを活かす骨太な思想の確立と実践が求められる。

与謝野晶子は「劫初より作りいとなむ殿堂に われも黄金の釘一つ打つ」といっている。晶子は歌、文学という殿堂に、自らの作品でそれをより豊かなものにしているといるが、われわれも工学、技術という知の殿堂に、黄金といえないまでも、鉄の釘一つでも打つことにより、よりよい未来の実現のために日々努力したいものである。

## フラックス法プロセスインフォマティクスの構築に向けた実験自動化

信州大学工学部 物質化学科  
助教 山田 哲也



### 【はじめに】

近年、SDGsの達成やSociety5.0の実現といった高度技術社会への転換に向けて、革新的材料の開発とその迅速な社会実装が求められている。このため、未来予測可能なデータ科学、多様な実験条件を同時検証するコンビナトリアル手法、多数の実験を並行・高速に実現するハイスループットスクリーニングを組み合わせることで、短期間で高性能材料を発見し、安定的に作製するプロセスを導く「プロセスインフォマティクス(PI)」に注目が集まっている。

フラックス法は、高温溶融塩(フラックス)を用いた液相結晶育成手法の1つであり、従来の固相法・融液法といった結晶化技術では困難な、晶相・サイズ制御が可能な利点を持つ。このため、電池・光触媒・フィルター伝導といった物質表面に関わる物性を向上可能なキーテクノロジーとして期待される。

フラックス法の課題に結晶開発期間の長さが挙げられる。フラックスは、液相反応場形成を通して溶質と相互作用をするため、選択するフラックス種・添加量が結晶成長様式に大きく関与する<sup>1)</sup>。成長過程は多段階かつ20種類以上の関与因子が想定され、成長柔軟制御に有効と思われる多成分フラックス混合まで考慮すると、因子相関は更に複雑となる。よって、育成指針を立てるのが極めて困難である。この結果、結晶制御には試行錯誤が必要となる。しかし、加熱焼成には温度・時間・原料種、焼成雰囲気のほか、フラックスに由来する選択肢も考慮が必要であり、熟練者であっても最適値到達は容易ではない。例えば、代表的7因子(フラックス種、フラックス添加量、原料量、加熱温度、加熱時間、加熱速度、降温速度)を3水準設定するだけでも約2,200通りの組み合わせがある。人力での実験速度は60/年程度であるため、フラックス法による結晶材料開発は数年単位の期間がかかり、実用化が難しい。

課題解決を目指し、筆者は近年フラックス法にPIを導入した「フラックス法PI(FPI)」の開発に取り

組んでいる。FPIが完成すれば、(1)多種フラックスを駆使した目的結晶開発時間の飛躍的短縮、(2)多材料で結晶開発を迅速化可能、(3)人力では到達不可能な晶相・サイズの任意制御といった、結晶開発の新展開が期待できる。FPIの実現には、高効率な実験方法論、大域的な因子表現方法、そして高速データ収集の3つの要素技術の獲得が必須となる。本研究では、このうち的高速データ収集を目指し、実験を自動化するロボットシステムの開発に取り組んだので報告する。

### 【本研究の目的】

図1(A)に、従来のフラックス法実験の1サンプル当たりの実験工程と所要時間を示した。その内訳は、①試料調製(～1時間)、②加熱(～24時間)、③結晶単離(～72時間)、④同定(～1時間)である。また、同時実験可能数は3程度である。データ収集を高速化する上での課題は2つある。1つ目は、同時実験可能数の少なさである。例えば、図1(B)の試料調製では、原料・フラックスを秤量して乳鉢で粉碎混合する作業がある。この作業は力仕事であり専従的にする必要がある。また、1サンプル当たりの所要時間は最大1時間程度であり、全所要時間は実験数に比例する。このため、過度な実験数増加は腱鞘炎といった身体への負担や他の実験・解析に割ける時間の減少などを招き、研究効率低下の原因となる。よって同時実験数を増やすことは難しい。2つ目は、非作業時間の長さである。例えば、図1(C)の結晶単離は、結晶育成後の残存フラックスを溶解・除去する作業であり、通常3日程度を要する律速工程である。ここではサンプルへの給水・静置・上澄み除去(フラックス除去と呼ぶ)を1サイクルとして、これを3回程度繰り返すことでフラックスを完全に除去する。このうち静置は、1日/1サイクルと最長の所要時間を要するが、本来静置に必要な時間は溶解平衡に達するまでのせいぜい数時間程度であり、残りの時間は無意味な放置に充てられて

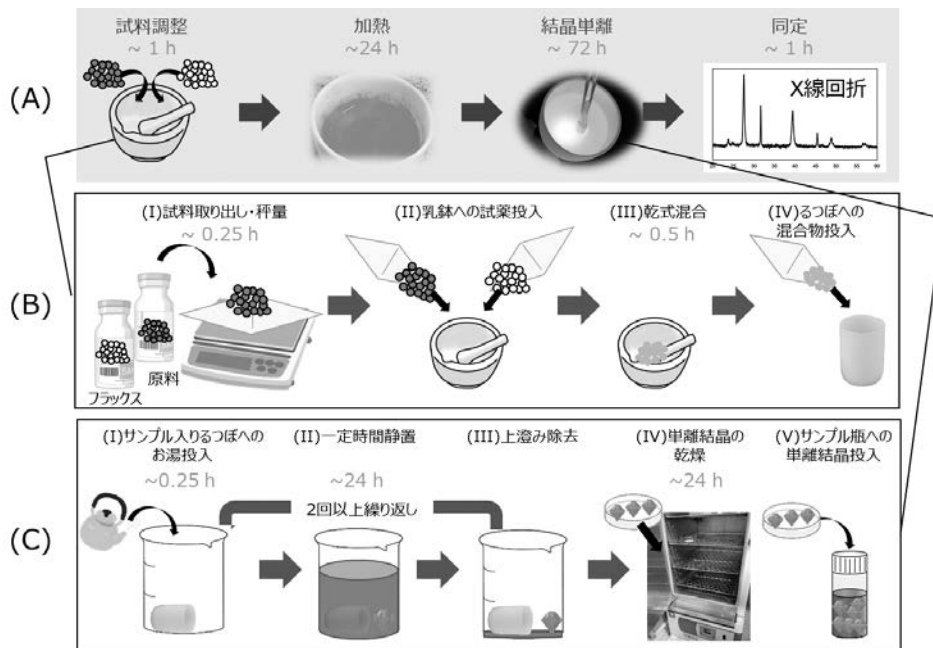


図1 (A) フラックス法実験の全工程、(B) 試料調製工程、(C) 結晶単離工程

いる。放置が発生する時間帯は夜間・休日といった人の非稼働時間に当てはまり、その短縮化は難しい。

同時実験可能数増加と非作業時間短縮ができれば、実験速度を飛躍的に向上できる。ロボットは、専業・連続稼働の利点を持つため、同時実験可能数と非作業時間の課題を解決できる。すでに自立稼働する化学実験ロボット<sup>2,3)</sup>の開発や、数千点のハイスループット自動実験の研究利用<sup>4)</sup>が進んでおり、実験へのロボット導入は現実解である。そこで本研究ではフラックス法結晶育成の実験自動化システムの構築を目的とした。実験速度の目標値は従来の5倍以上とした。実現すれば、FPIによる実験効率向上との相乗効果で、1年以下での結晶開発が現実化する。具体的には、フラックス法実験の律速工程である①試料調製工程および②結晶単離工程に着目し、12同時実験・連続稼働可能なシステム構築とその仕様決定に取り組んだ。

### 【本研究で利用したロボットの紹介】

システムの制御塔となるのが、図2に示すロボットアームである。今回主に準備したのは4軸ロボットアーム (Dobot社 MG400) である。この機器は、イントラネットワークを介して、PCによるI/O制御が可能である。仕様として、小型機 (底辺サイズ190 mm 四方) でありながら、ペイロード750 g、リーチ440 mm、繰り返し精度±0.05 mmの特徴を持つことから、実験を代理する上で十分な機能を持つと言える。アーム先端には多種のエンドエフェクタを取り付けることができ、以下の操作が可能となる。

- 「掴む」: 空気圧や電動により2~4本のフィンガーモジュールを操作して、ビーカーなどの容器を掴むことができる。
- 「吸引する」: 空気圧を使って吸引ができる。ガラスプレートなどの、掴むことが困難な器具を持ち上げることができる。
- 「輸送する」: 「掴む」「吸引する」を組み合わせることで、ものを運ぶことができる。
- 「押す」: 荷重を加えることができる。この結果、機器に取り付けたスイッチボタンを押すことができ、任意のタイミングで動作開始できる。短所は、複雑な操作ができないことである。例えば人間であれば容易にできる、「ビーカーを傾ける」、「スパチュラ、乳棒等の器具を持ち替える」、「1m以上移動する」、「扉を開閉する」といった操作は困難である。このため、人力作業をロボットが完全にコ



図2 本研究で用いたロボットアーム

ピーできるわけではない。つまり、ロボットの実験導入には、実験操作・原理の理解のもと、ロボットの稼働制限に併せた作業のチューニングが必要である。以下では試料調製工程および結晶単離工程それぞれのロボットシステム導入における機器構成、およびそれを用いた実験実証結果を説明していく。

### 【試料調製工程の自動化】

試料調製工程は、後の加熱焼成に必要なサンプル準備をする工程である。フラックス法では、(I) 試料取り出し・秤量、(II) 乳鉢への試薬投入、(III) 乾式混合、(IV) るつぼへの混合物投入から構成される [図1 (B)、(I) (II) を秤量、(III) (IV) を混合工程と呼ぶ]。今回、このうちの混合工程へのロボットシステムの適用に取り組んだ。この際問題になるのが、混合方法である。混合は反応・結晶成長の均一性に関わるため重要である。人力では、乳鉢・乳棒を使うことで容易に乾式混合できるが、ロボットでは難しい。これは、粉体の乳鉢投入・回収や器具交換などの複雑操作をすることが困難なためである。そこで、湿式混合方法への転換を考えた。原料・フラックスを水中に分散し、これを振盪することで、ロボットでも混合が可能と期待した。

図3に構築した試料調製システムを示す。現システムは、サンプル初期設置エリア、給水エリア、混合&乾燥エリアから構成される。サンプル輸送・機器稼働開始は4軸式ロボットアームが担う。吸水には、電磁弁を取り付けたタンクを用いた（装置は別途撮影）。混合・乾燥には、加熱可能な振とう式恒温水槽を用いた。ロボットシステムの稼働工程は以下のとおりである。

1. **準備**：原料・フラックスを秤量したうえで、2 ml の平底るつぼに投入する。このるつぼを 30 ml のビーカーに入れ、サンプル初期設置エリアに置く。この操作は手動である。
2. **給水**：サンプルを給水エリアに輸送する。到着後、ビーカー内に 20 ml の蒸留水を注ぐ。
3. **混合・乾燥**：サンプルを振盪&乾燥エリアに輸送する。到着後、ロボットアームが、振盪開始スイッチを押すことで、所定時間の振盪・加熱が始まる。恒温水槽は 60℃ に設定している。振盪により原料・フラックスが混合され、加熱により一定時間後乾燥したサンプルが得られる。なお、振とう式恒温水槽には最大 12 このサンプルを設置可能であり、これが同時実験可能数を決める。

開発した試料調製システムの有効性を、実際のフ

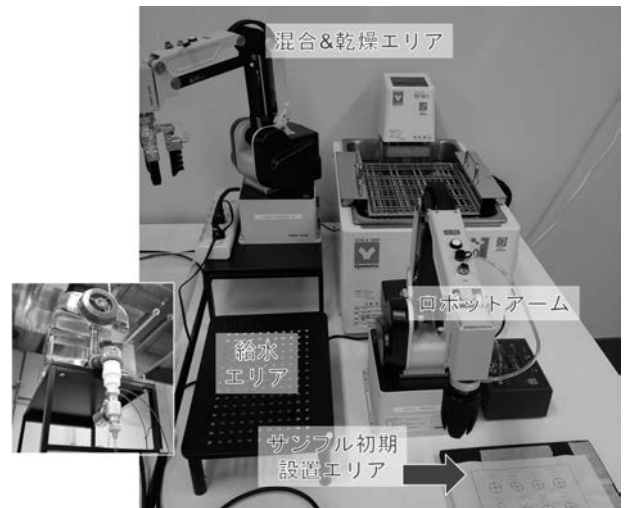


図3 試料調製システム

ラックス法実験へシステム適用することで検証した。ここでは、NaCl フラックスによるペロブスカイト系酸化物  $\text{NaTaO}_3$  の結晶育成を題材とした。仕込み全量を 2 g に設定し、溶質濃度を 10 mol%、原料には  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を用いた。なお、溶質濃度を以下の式で定義した。

$$\text{溶質濃度(mol\%)} = \frac{n(\text{溶質})}{n(\text{溶質})+n(\text{溶媒})} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

ここで、 $n$  (溶質) は溶質のモル、 $n$  (溶媒) はフラックスのモルに対応する。試料調整システムを使い、試薬を 1~6 時間混合した。これを大気雰囲気下で、1000℃、5 時間加熱して生成物を得た。NaCl フラックスは、お湯による溶解・上澄み除去を繰り返す。

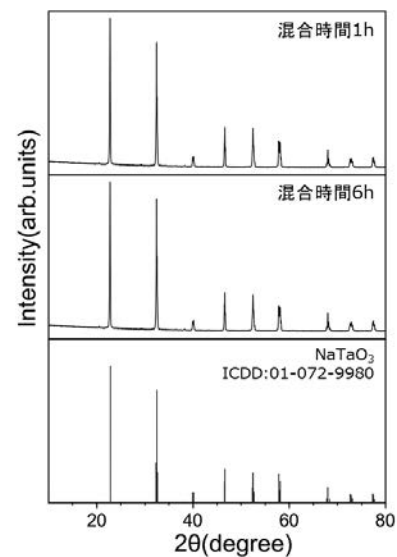


図4 試料調製システムを用いて育成した  $\text{NaTaO}_3$  結晶の X 線回折パターン

返すことで手動除去した。図4にはサンプルのX線回折(XRD)パターンを示す。いずれの混合時間でも単一相の $\text{NaTaO}_3$ に対応するパターンが見られた。この結果からは、本システムが混合工程において人の代替ができること、その所要時間は1時間以内であることを示している。

結晶調製システムの実験効率を表1にまとめた。人力では同時実験可能数が3、合計実験所要時間は2.25時間程度である[算出根拠は図1(B)より]。一方で、本システムでは12同時実験が可能である。秤量工程は変化がないが12サンプルの準備のため、3時間かかる。混合工程では複数サンプルを同時混合可能なため、サンプル数増加は所要時間にほとんど影響しない。このため、輸送・乾燥にかかる時間を加味しても、その所要時間は3時間程度と考える。この結果、合計実験所要時間は12サンプル当たり6時間(0.3日)程度と算出できる。本システムを導入する場合、同時実験可能数の増加のメリットのみならず、秤量工程の所要時間増加のデメリットを考慮する必要がある。しかし、前述の通り所要時間増加の程度は小さく、これが実験スケジュールには影響しないことが確認された(図7に後述)。

|      | 同時実験可能数 | 実験所要時間 / 時間  |               |       |
|------|---------|--------------|---------------|-------|
|      |         | 秤量工程         | 混合工程          | 合計    |
| 人力   | 3       | 0.25×3 サンプル  | 0.5×3 サンプル    | ~2.25 |
| ロボット | 12      | 0.25×12 サンプル | 3 (12 サンプル同時) | ~6    |

表1 試料調製の実験効率

### 【結晶単離工程の自動化】

結晶単離工程は、結晶育成後に残存するフラックスを除去するために必要である。従来は、(I) サンプル入りつぼへのお湯投入、(II) 一定時間静置、(III) 上澄み除去、(IV) 単離結晶の乾燥、(V) サンプル瓶への単離結晶投入から構成される[図1(C)]。この全行程へのロボットシステムの適用に取り組んだ。システム適用の課題は、フラックス除去効率の低下である。フラックスを完全除去するには(I)～(III)の工程を数回繰り返す必要がある。この際に、人力では毎回1L程度の潤沢な水を使ってフラックスを溶解させている。しかし、ロボットシステムでは反応容器が小さく、投入可能な水量は大幅に削減が必要となる。このため、フラックス除去量は少なくなる。そこで、振盪と頻繁な水交換工程の導入を考えた。迅速な飽和溶液形成とその希釈を繰り返すことで、少ない水量でも人力を遥かに凌駕するフ

ラックス除去効率を達成できると期待した。

図5に構築した結晶単離システムを示す。現システムは、サンプル初期設置エリア、給水エリア、溶解エリア、排水エリア、乾燥エリアから構成される。ロボットアーム、給水、混合設備は試料調製システムと同様である。排水には、吸引用ピペット・トラップを取り付けた真空ポンプを使った。乾燥には、ホットプレートを利用した。なお、システム稼働面積が広いと、サンプル輸送にはロボットアームでのI/O制御が可能なベルトコンベアを利用した。システムの稼働工程は以下のとおりである。

1. **準備**: 加熱焼成により、生成物が得られる(反応容器には2mlの平底つぼを利用)。このサンプルを30mlビーカーに入れたのち、サンプル初期設置エリアに置く。この操作は手動である。
2. **給水**: サンプルを給水エリアに輸送する。到着後、ビーカー内に20mlの蒸留水を注ぐ。
3. **溶解**: サンプルを溶解エリアに輸送する。到着後、ロボットアームが、振盪開始スイッチを押すことで、所定時間の振盪が始まる。
4. **排水**: サンプルを排水エリアに輸送する。ロボットアームに取り付けられた吸水用ピペットがサンプルに注入される。その後、別のロボットアームにより排水開始スイッチが押されることで、吸引操作が始まり、ビーカー内の上澄み液が排水される。
5. **フラックス除去の繰り返し**: 2-4の工程を所定サイクル繰り返すことで、フラックスを溶解・除去する。
6. **乾燥**: サンプルを乾燥エリア(サンプル初期設置エリアと同位置)に輸送する。乾燥エリアにはホットプレートが設置されており、加熱を開始することで、所定時間後サンプルは乾燥される。



図5 結晶単離システム

次に、結晶単離システムの有効性を実験検証した。試料調製システムと同様、原料に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、フラックスに  $\text{NaCl}$ （添加量 1.4 g 程度）、もしくは  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ （添加量 1.7 g 程度）を用いて加熱処理することで  $\text{NaTaO}_3$  結晶を育成した。この際の全仕込み量は 2 g、溶質濃度は 10 mol% に設定した。得られたサンプルに本システムを適用して結晶単離した。フラックス溶解時の振盪温度は 25℃、乾燥温度は 70℃ に設定した。また、フラックス除去の繰り返し間隔を 2 時間に設定した。乾燥には 10 時間を要した。フラックスに  $\text{NaCl}$  を用いて育成した  $\text{NaTaO}_3$  結晶の XRD パターンを図 6 に示す。結晶単離前のサンプルには、 $\text{NaTaO}_3$  と  $\text{NaCl}$  フラックスに帰属される 2 種類の XRD パターンが見られた。フラックス除去サイクルごとの XRD パターンを調べた結果、サイクル数を 10 回にしたときにはじめて  $\text{NaCl}$  由来の XRD ピークが消失し、結晶単離できた。なお、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  フラックスを用いた場合も同様のフラックス除去傾向が見られた。本システムの水消費量は 200 ml (20 ml × 10 回) である。一方で、人力でフラックス除去を検証したところ 3 サイクル後には  $\text{NaCl}$  が除去でき、水消費量は 3 L (1 L × 3 回) となった。よって、ロボットシステムは人力と比べて 1/15 の大幅な給水量削減が可能でエコな方法であることも分かった。

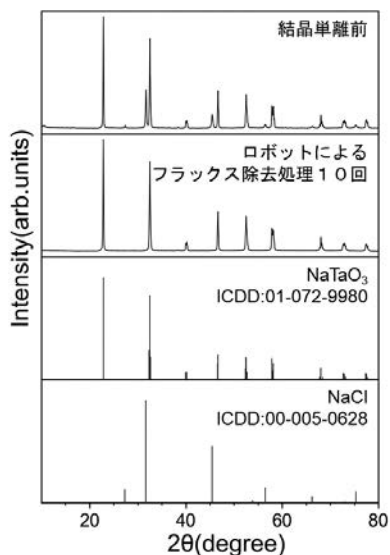


図 6 結晶単離システムを用いて  $\text{NaCl}$  フラックス除去したサンプルの X 線回折パターン

結晶単離システムの実験効率を表 2 にまとめた。人力では、合計実験所要時間が 72 時間程度である [フラックス除去は 3 サイクルを想定、算出根拠は図 1 (C) より]。一方で、本システムでは、給水時間

は 0.05 時間 × 10、フラックス除去が 2 時間 × 10、乾燥が 10 時間であり、合計所要時間は 30 時間程度であった。さらに現在は、給水温度・振盪条件変更により、フラックス除去サイクルの 5 回程度への削減、およびサンプル乾燥時の送風利用による、乾燥時間の 5 時間程度への短縮に成功している。この結果、10 時間 (0.4 日) 程度での結晶単離が可能となった。ロボットシステムでは、人力では避けられなかった長時間放置が必要なくなったため、このような大幅な実験速度向上に繋がった。

|      | 実験所要時間 / 時間   |             |    |     |
|------|---------------|-------------|----|-----|
|      | 給水            | フラックス除去     | 乾燥 | 合計  |
| 人力   | 0.25 × 3 サイクル | 24 × 2 サイクル | 24 | ~72 |
| ロボット | 0.05 × 5 サイクル | 2 × 5 サイクル  | 5  | ~10 |

表 2 結晶単離の実験効率

#### 【ロボットシステム導入時の実験効率試算】

試料調製・結晶単離システム導入による、1 週間当たりの実験効率を計算する。図 7 に人力とロボットシステムを使った際の 1 週間当たりの実験工程を示した。人力の場合は、同時実験可能数は 3 として、試料調製は 2.25 時間 (~0.1 日)、加熱は 1 日、結晶単離は 3 日、同定は 2 時間 (~0.1 日) がかかると見積もった。非作業時間の関係上、工程移行は日中のみ可能となるため、全工程を完遂するには平日 5 日を要する。このため、実験速度の試算値は 3/週 (144/年) となる。なお、この値は 1 年間継続的に実験できると仮定した試算値であることを注意すべきである。実際の実験作業は祝日・繁忙期・各種イベント等に影響を受けるため、試算値から乖離し、実績値としては 60/年程度である。本システムを導入した場合は、自動化による同時実験数向上と作業時間の大幅な拡大が可能となる。昨年度 XRD 測定用の 48 連オートサンプラーが配備され、同定を連続かつ夜間測定可能となった。このことから、自動化の恩恵は試料調製・結晶単離・同定工程にまで広がった。この結果、同時実験可能数は 12、試料調製は 6 時間 (~0.3 日)、加熱は 1 日、結晶単離は 10 時間 (~0.4 日)、同定は 3 時間 (~0.1 日) に効率改善した。更に、週内で 2 バッチ目の実験が可能となり、実験速度は 24/週 (1,152/年) への向上が試算できた。



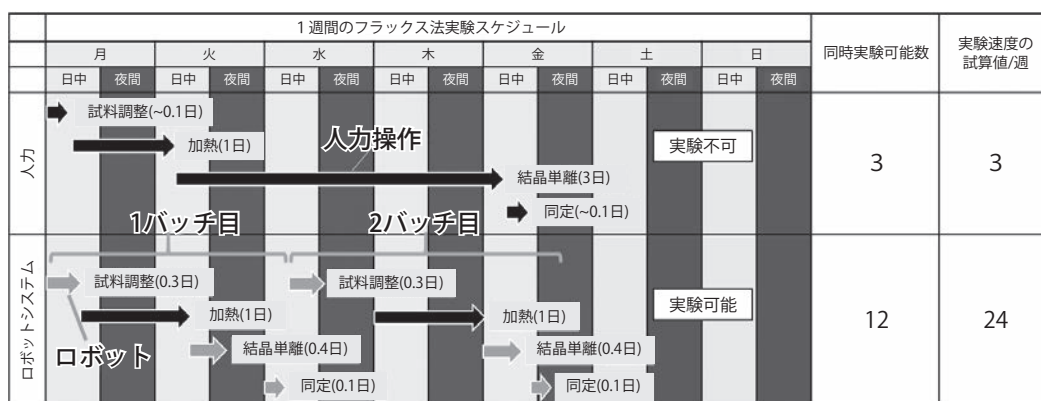


図7 人力とロボットシステムを使った際の1週間当たりの実験スケジュール試算

## まとめ

今回、試料調製・結晶単離用のロボットシステムを開発したことで、フラックス法の実験速度が従来的人力と比べて8倍程度向上できた。この成果は、ロボットが人の実験代理をする有効性を示すとともに、今後のFPI開発およびこれを利用した結晶材料開発を強力に後押しするものである。ロボット導入の効用は実験速度向上に留まらない。操作を専従的かつ連続的にできることで大きく実験の在り方を変えることができる。実験者がこれまでルーチンワークに充てていた時間を、他の研究業務に充てることのできる恩恵をもたらす。一方で課題も大きい。例えば、試料調製工程で採用した湿式混合には、溶解による反応経路変化・粉碎不可・混合効率の更なる検討が必要である。また、各実験工程間の移行は、未だ人力介入が必要であるため、試算値の実績値からの乖離は大きいと思われる。さらに、実験計画の立案が人力に頼ったものであるため、FPI活用に必須となる実験空間の効果的拡張機能がない。現在、これらの課題を解決すべくロボットシステムをバージョンアップしているところである。近い将来、本システムを活用した、高速・高効率な結晶開発を実証できるものと考えている。

## 謝辞

本研究は、一般財団法人信州大学工学部若里会の令和3年度研究助成を受けて実施しました。多大なご支援に感謝申し上げます。研究遂行にあたり工学部物質化学科・先鋭材料研究所の手嶋勝弥教授にはあらゆるご支援・ご助言をいただきました。また、当研究室の丸山諒也君（令和3年度卒業生）のご協力のおかげで本研究が進捗しました。感謝申し上げます。

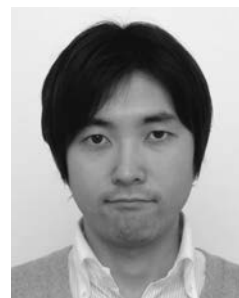
## 参考文献

- [1] K. Huang, L. Yuan, S. Feng, *Inorg. Chem. Front.*, 2, 965–981, 2015.
- [2] B. Burger, P. M. Maffettone, V. V. Gusev, C. M. Aitchison, Y. Bai, X. Wang, X. Li, B. M. Alston, B. Li, R. Clowes, N. Rankin, B. Harris, R. Sebastian Sprick, A. I. Cooper, *Nature*, 237, 583, 2020.
- [3] T. N. Nguyen, T. T. P. Nhat, K. Takimoto, A. Thakur, S. Nishimura, J. Ohyama, I. Miyazato, L. Takahashi, J. Fujima, K. Takahashi, T. Taniike, *ACS Catal.*, 10, 921–932, 2020.
- [4] G. N. Kanda, T. Tsuzuki, M. Terada, N. Sakai, N. Motozawa, T. Masuda, M. Nishida, C. T. Watanabe, T. Higashi, S. A. Horiguchi, T. Kudo, M. Kamei, G. A. Sunagawa, K. Matsukuma, T. Sakurada, Y. Ozawa, M. Takahashi, K. Takahashi, *T. Natsume*, *ELife*, 11, e77007, 2022.

# 余剰バイオマスに由来するグラフェン／炭化ケイ素ファイバー複合体を用いた高性能リチウムイオン二次電池の実現

信州大学 先鋭領域融合研究群 先鋭材料研究所

助教 藤澤 一範



## 1. 研究背景とこれまでの研究

地球環境および人類社会のサステナビリティが重要となる中で、先端デバイスを実現するための資源不足が懸念されている。地球に存在する全ての元素は有限であるが、取り分け鉄、マグネシウム、酸素、アルミニウム、ケイ素等の元素は地殻中に豊富に存在するため、日常生活に関わる多様な分野に利用がされている。これらに対し炭素は地殻中における存在量は多くないが、地表上に多く存在し、生物や植物を形成する以外にも我々の日常生活に広く利用されている。

炭素は多様な化学結合が可能であり、化学結合の様式によって黒鉛様の構造からダイヤモンド様の構造まで幅広い変化を示す。炭素には代表的な同素体が二つあり、その一つの黒鉛は筆記用具や蓄電デバイスであるリチウムイオン二次電池の電極に利用されており、他方のダイヤモンドは研磨材や宝飾品としての利用がされている。これら以外にも活性炭を代表とする不定形炭素が存在し、蓄電デバイスである電気二重層キャパシタの電極材料や導電補助剤、吸着材等として用いられている。このため炭素はどこにでもあるが、構造を上手く制御することによりサステナビリティ時代の先端材料になると言える。

現在、蓄電デバイスである電気二重層キャパシタの電極材料に用いられている活性炭の原料にはバイオマスが利用されている。バイオマスがその構造中に固定化した二酸化炭素を固体材料として利用するため、バイオマスの材料としての利用は二酸化炭素の削減にも寄与する。そこで本研究では、豊富な資源として余剰バイオマスである籾殻に着目し、今後の人類社会に有用なリチウムイオン二次電池材料を見出すことに主眼を置いた。

リチウムイオン二次電池は現在までのモバイル社会の発展を継続的に支持してきたデバイスであり、今後の電気自動車社会を実現する上でも非常に重要であるため、日々開発が進められている。多くの場合、負極に積層構造を有する炭素である黒鉛が利用

されており、黒鉛の層間にイオンが挿入・脱離することによって充放電を行なう。この黒鉛の理論容量は 372mAh/g であるが、モバイル機器の長時間利用や電気自動車の航続距離延伸の要求があり、4200mAh/g と高い理論容量が報告されているシリコン系負極の利用が検討されている。しかし、シリコン系負極では大きな体積膨張が電極の崩壊を誘起するために寿命が短く、現在も広く負極材料が探索されている。これまで半導体的な特性を持つ材料は低い導電性のため電池電極への利用は限られていた。しかし近年、材料のナノ化や複合化、さらには材料への欠陥導入を用いた導電性向上により、半導体材料も電池電極として利用できることが明らかとなった。このため、これまで以上に様々な材料が今後の負極材料として検討されている。

本研究では余剰バイオマスである籾殻に含まれている炭素およびシリカ成分に着目し、籾殻のみを原料として炭素とケイ素の化合物であるファイバー状の炭化ケイ素 (SiC) の作製を行った。そして熱処理により良好な導電性を示すグラフェンと複合化されたグラフェン／SiC ファイバー複合体の実現を試みた。得られたグラフェン／SiC ファイバー複合体は黒鉛とシリコンの中間的な容量を示す電極材料となることが期待される。そして豊富な余剰バイオマスである籾殻を原料として用いた高機能蓄電デバイスの実現は持続可能な地球環境・人類社会の実現に貢献すると考えられる。

## 2. 余剰バイオマスからの炭化ケイ素 (SiC) ファイバーの作製

筆者が所属する先鋭材料研究所 林研究室は工学部 水環境土木工学科の林・村松研究室と密接に協力して研究を進めている。これまで当研究室では籾殻を出発材料とした炭素材料の創出に関する研究をいくつか行っており、既にグラフェン様の構造体<sup>[1]</sup>やグラフェンファイバー<sup>[2]</sup>が得られている。環境省の統計によるとバイオマスである籾殻は毎年

1,779 千 t 発生している。そのうち 230 千 t が焼却処理されているが、残りは農地へと自然還元されているため、材料作製のための資源としては非常に豊富である。籾殻を原料とした機能性炭素材料の開発はソニーグループ株式会社においても実施されている。籾殻に含まれるシリカの除去に伴う細孔発生が従来の活性炭との違いを生じており、特徴的な多孔質材料になっている。

グラフェン/SiC ファイバー複合体の出発材料となる籾殻は近隣の精米所より入手した(図 1 (左))。入手した籾殻はそのままでは各成分が不均一に分布しているため、材料作製の原料としては取り扱いが難しい。そこで粉体とするために粉碎処理

を施した。籾殻の組成中には水分が含まれており、水分の影響により常温では効率的な粉碎処理が難しいため、水分が凍る液体窒素温度にて凍結粉碎処理を施した。具体的には SPEX 製の 6775 Freezer Mill を用い、鉄製の振動子を内包した容器内に 2g 程度の籾殻を入れ、容器全体を液体窒素内に浸漬させ外部磁場によって振動子を 10 回/秒の速度で合計 30 分間振動させることによって処理を行なった。粉碎処理後は籾殻特有の形状は見られず、象牙色の微細粒子 (RH) を得た(図 1 (右))。その後、得られた RH に対して不活性ガス (Ar) 雰囲気下にて図 2 に示す多段階熱処理を施すことにより最終的にグラフェン/SiC ファイバー複合体の作製を試みた。



図 1. 出発材料となる籾殻 (左) と凍結粉碎処理を施したもの (RH) (右).

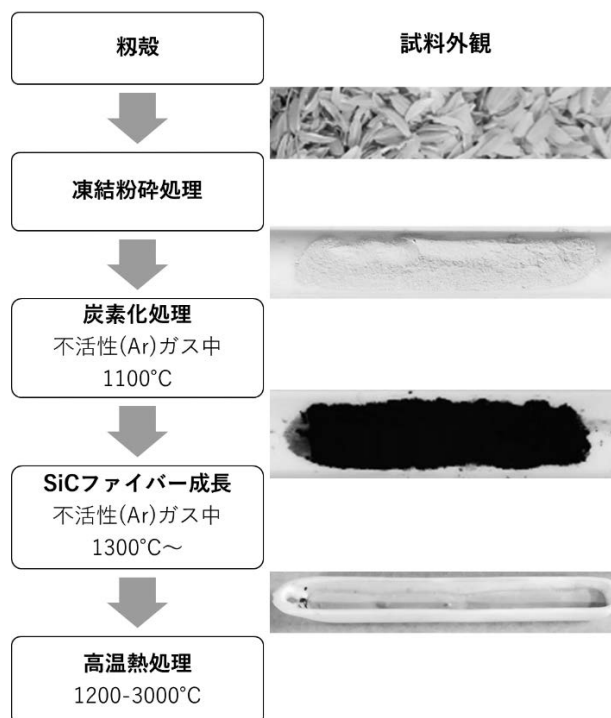


図 2. SiC 合成スキームと試料外観の光学写真.

具体的には、まず RH をアルゴン雰囲気下において 1100℃ で熱処理を行うことにより、脱離しやすい有機成分を取り除き炭素化を行った (RH110)。炭素化後の試料である RH110 は全体的に黒色となっており、均一な炭素化処理が行われたと考えられる。これまでの研究より RH 中のシリカ成分 (SiO) の殆どが蒸発する温度が 1300℃ 以上であることが報告されているため<sup>[3]</sup>、1300℃ 以上の高温で RH110 を保持することにより SiC ファイバーを得た。SiC ファイバーは炭素化処理を行なった RH110 粉末の表面から成長しており、表面には SiC ファイバー層が、その下には未反応の炭素層が存在する二層構造となっていた。これより表面にてガス化した SiO と初級由来の炭素とが接触して SiC が成長していることが確認された。しかし、未だ本手法による SiC ファイバーの合成メカニズムは解明されていない点が多く、様々な合成パラメータを変化させることにより、効率的な SiC ファイバーの合成を試みた。

#### (a) 保持時間の検討

ここでは合成される SiC ファイバーの量を最大化するために SiC ファイバー合成温度を 1300℃ に

固定し、保持時間の検討を行った。保持時間は 0.5h (RH130-0.5h) および 2h (RH130-2h) として SiC ファイバーの構造変化を調べた。当初の予測では保持時間の延長に伴って SiO のガス化が促進され、かつ炭素との反応が長時間継続されるため、SiC ファイバーの合成量が増加する、もしくは副生成物である SiO<sub>x</sub> の量が増加すると考えていた。しかし、図 3 や図 4 に示す透過型電子顕微鏡 (TEM) 像や全反射法を用いた赤外分光分析 (FT-IR) の結果を参照すると、RH130-0.5h において SiO<sub>x</sub> が多いこと明らかとなった。また保持時間が長くなる程に SiO<sub>x</sub> の割合が減少し、SiC の相対的な割合が増加していることがわかる。図 3 を見ると RH130-0.5h における SiC + SiO<sub>x</sub> ファイバーの直径は 90nm 程度となるのに対し RH130-2h における SiC ファイバー直径は 20nm 程度と細くなっていることがわかる。SiC ファイバーの下部に存在する未反応の炭素層は SiC ファイバー層と酸化開始温度が異なるため、400℃ にて空気酸化を施すことにより未反応の炭素層を燃焼させ、SiC ファイバー層のみを取り出すことができる。これによって成長した SiC ファイバーの単位面積当たりの重量を算出すると RH130-0.5h および RH130-2h ではそれぞれ 2.05mg/cm<sup>2</sup> および

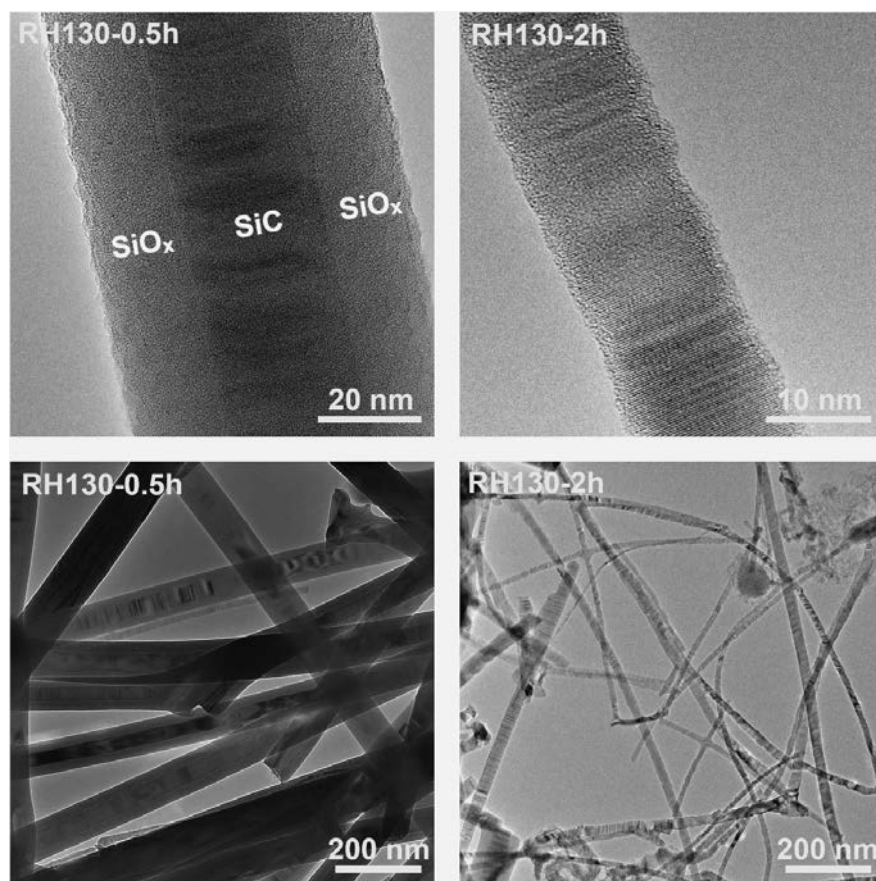


図 3. 保持時間が異なる条件で合成した SiC ファイバーの透過型電子顕微鏡像。

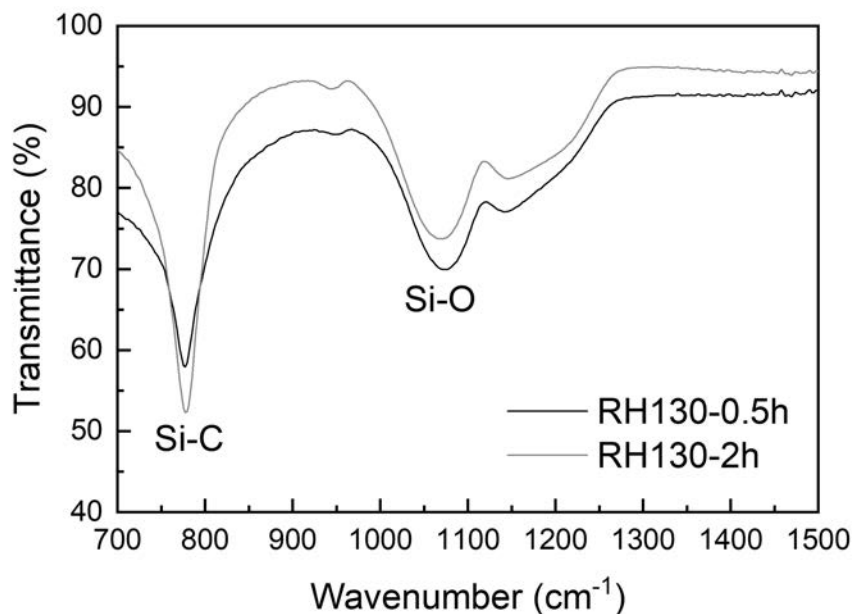


図4. 保持時間が異なる条件で合成したSiCファイバーのFT-IRスペクトル.

1.04mg/cm<sup>2</sup>となっており、保持時間が長くなるにつれ重量が減少していた。これは図3から明らかな様に表面のSiO<sub>x</sub>構造が消失したことに起因すると考えられる。これまでの結果をまとめると、(i) 比較的早い段階でSiCが内壁、SiO<sub>x</sub>が外壁となるファイバーが成長しており、(ii) 1300℃での保持が進むにつれ外壁のSiO<sub>x</sub>がガス化して脱離し内壁のSiCのみが残ったと考えられる。SiCファイバーは、固体Cと気体SiOとの反応および気体CO<sub>x</sub>と気体SiOの反応の二つの反応によって合成されることがこれまでに提案されている。このためSiCとSiO<sub>x</sub>の二層構造を持つファイバーが生じた理由としては、沸点の低い炭素原料の供給が保持の途中で途絶えたことが挙げられる。以上より、SiCの純度を高めるには1300℃における長時間の保持が有効であることが示された。

#### (b) 合成温度の検討

これまでに報告された文献を参照すると、SiCファイバーの合成開始温度は1200-1400℃に分布しており<sup>[3-4]</sup>、1200℃付近の低温帯ではSiOのガス化が、また高温ではSiC構造からのSiの脱離が生じるため、この1200-1400℃の温度域において構造が大きく変化する可能性がある。そのため、ここでは合成温度を1300℃ (RH130) および1350℃ (RH135) と変化させたときのSiCファイバー構造の変化について調べた結果を示す。SiCファイバーの合成量および構造は合成温度に対して非常に敏感であり、副生成物であるSiO<sub>x</sub>の合成量が少ないことが示された保持時間2hの条件にて合成を行った。図5に示す得られたSiCファイバーの走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を見ると、合成温度が高いRH135ではSiCファイバー形状が変化し、直線的なファイバー上に粒子が点在していることがわかる。この粒子は

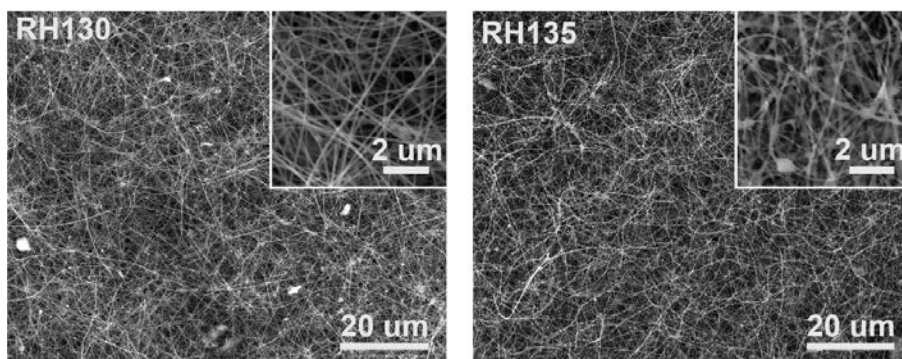


図5. 合成温度が異なる条件で合成したSiCファイバーの走査型電子顕微鏡像.

SiO<sub>x</sub>と考えられ、上述の保持時間を変化させた際の SiC ファイバー構造の変化も考慮すると、SiO<sub>x</sub>が十分に脱離せず SiC ファイバー表面に部分的に SiO<sub>x</sub>が残存した結果と考えられる。RH135 でのみ観察された理由としては、熱処理温度の上昇に伴って生じる SiO<sub>2</sub> ガスの量が増加し SiC 上に堆積した SiO<sub>x</sub>の量が増大したものと推測される。これより SiC ファイバーの合成は炭素源となる固体 C および気体 CO<sub>x</sub>の量によって制限されているため、合成温度の上昇は SiO<sub>x</sub>量の増大につながる事が明らかとなった。以下では最も良好であった RH130-2h の条件にて合成された SiC ファイバーに対して熱処理を行った結果を述べる。

### 3. 炭化ケイ素ファイバーから炭素・炭化ケイ素複合体の創成

炭化ケイ素は、類似した構造を持ち炭素のみによって構成されるダイヤモンド、それからケイ素のみによって構成させるシリコンの中間的な特性を持

つ。また SiC には複数の構造異性体が存在し、その中でも繰り返し構造が小さく代表的なものが 3C、2H、4H、6H 型の SiC である。本手法によって合成される SiC は総じて 3C 型であり、間接遷移型の ~1.6eV 程度のバンドギャップ有する半導体である。このため本研究の目的であるリチウムイオン電池における電子やイオンの移動を伴う化学反応には向かないことがわかる。しかし近年、半導体材料においても微粒子化や導電材との複合化によって半導体材料の優れた電気化学特性を利用できることが明らかになっている。ところで積層構造を有しているグラファイトの一層のみを取り出した材料をグラフェンとよび、その単離が初めて達成された 2004 年から飛躍的に研究が進められている。グラフェンの電子状態はグラファイトとは大きく異なるため種々の手法によってグラフェンの作製が試みられてきた。その一つに SiC を出発材料としたグラフェンの作製方法がある<sup>[5]</sup>。SiC を 1200-1800°C 程度の高温において熱処理を行うと SiC 構造における Si

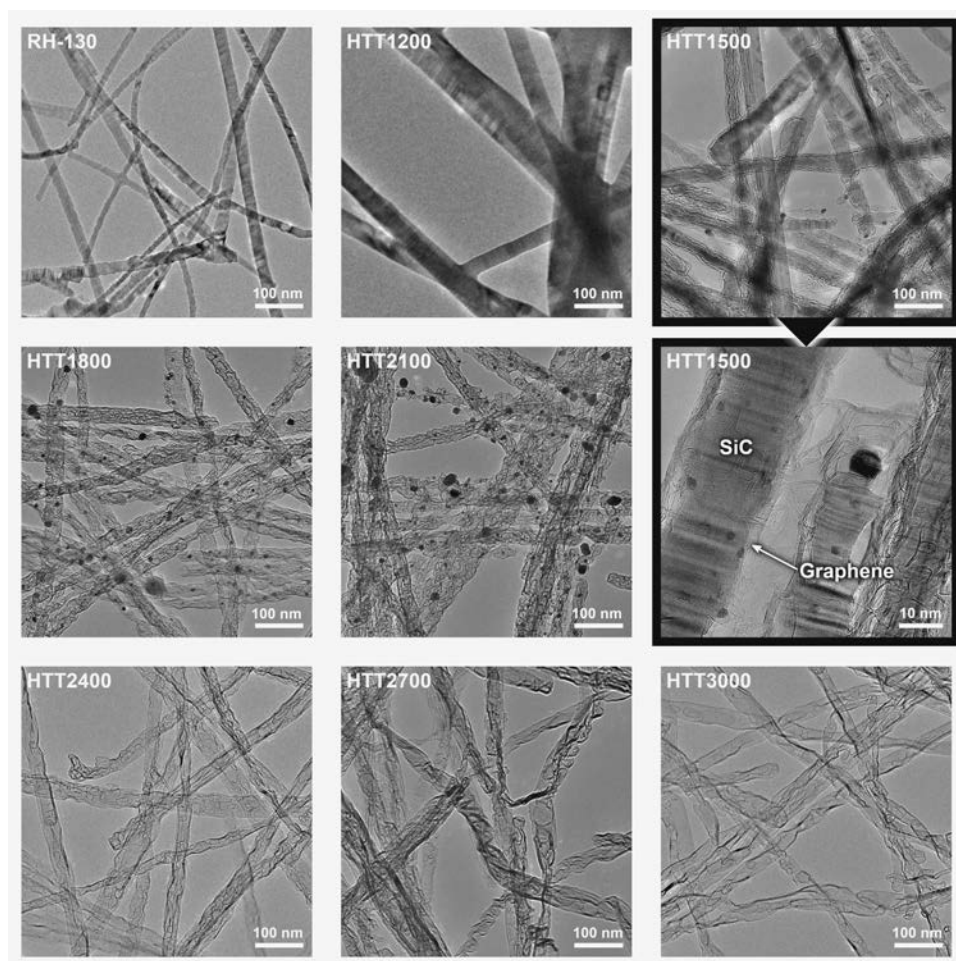


図 6. 熱処理による SiC ファイバーの形状変化. 各熱処理温度における SiC ファイバーの透過型電子顕微鏡像. 1500°C にて熱処理を施した SiC ファイバーについては拡大図も示してある.

が蒸発し、取り残されたC原子がグラフェンを形成する。この手法を籾殻より得たSiCファイバーに適用することによってグラフェンがSiCファイバー表面を被覆したグラフェン/SiCファイバー複合体が得られると考え、熱処理温度変化によるSiCファイバー構造の変化を調べた。SiCファイバーの構造は場所により多少異なるため、本実験では3000℃まで直接熱処理可能なグラファイト製TEMグリッドにSiCファイバーを架橋させ、熱処理とTEM観察を交互に同一試料/同一箇所で行うことによって熱処理に伴う構造変化を調べた。図6に1200-3000℃まで熱処理温度を変化させた際のSiCファイバーの構造を示す。SiCの合成温度より低い1200℃では殆ど変化がなく、熱処理温度が1500℃となるとSiCファイバーの表面に数層のグラフェン層が生じていることが分かった。また熱処理温度を1800℃以上にすると、SiC構造は殆ど残っておらずほぼすべてのSiが蒸発してしまったと考えられる。このためグラフェン/SiCファイバー複合体の作製には1500℃での熱処理が有効であることが明らかとなった。

#### 4. おわりに

余剰バイオマスである籾殻は炭素に加えて構造中に多くのシリカを有しているため、炭素およびケイ素を多く含む材料を調製できる。しかし籾殻を原料としたSiCファイバーの合成は固体-気体および気体-気体の二つの反応を含んでいるため、最適化が難しい。本研究ではまずSiCファイバー合成における保持時間および合成温度の影響から詳細な合成メカニズムを提案することができた。また籾殻より得られた高品質SiCファイバーを1500℃で高温熱処理することにより表面のSiのみを蒸発させ、グラフェン/SiCファイバー複合体が実現できることを明らかにした。現在、グラフェン/SiCファイバー複合体の大面积化が完了したため、リチウムイオン二次電池に関する電気化学測定を進めている。いずれ良い報告ができるものと考えている。

#### 謝辞

本研究は、一般財団法人信州大学工学部若里会の令和3年度研究助成により行った。多大なる支援によって大学院生の協力も得ることができ、滞りなく研究を進められていることに心より感謝を示す。

#### 参考文献：

- [1] Muramatsu, H.; Kim, Y. A.; Yang, K.-S.; Cruz-Silva, R.; Toda, I.; Yamada, T.; Terrones, M.; Endo, M.; Hayashi, T.; Saitoh, H. Rice Husk-Derived Graphene with Nano-Sized Domains and Clean Edges. *Small* **2014**, *10* (14), 2766-2770.
- [2] Fujisawa, K.; Lei, Y.; de Tomas, C.; Suarez-Martinez, I.; Zhou, C.; Lin, Y.-C.; Subramanian, S.; Elías, A. L.; Fujishige, M.; Takeuchi, K.; Robinson, J. A.; Marks, N. A.; Endo, M.; Terrones, M. Facile 1D Graphene Fiber Synthesis from an Agricultural By-Product: A Silicon-Mediated Graphenization Route. *Carbon N. Y.* **2019**, *142*, 78-88.
- [3] Krishnarao, R. V.; Mahajan, Y. R. Formation of SiC Whiskers from Raw Rice Husks in Argon Atmosphere. *Ceram. Int.* **1996**, *22* (5), 353-358.
- [4] Krishnarao, R. V.; Godkhindi, M. M.; Mukunda, P. G. I.; Chakraborty, M. Direct Pyrolysis of Raw Rice Husks for Maximization of Silicon Carbide Whisker Formation. *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74* (11), 2869-2875.
- [5] Berger, C.; Song, Z.; Li, T.; Li, X.; Ogbazghi, A. Y.; Feng, R.; Dai, Z.; Alexei, N.; Conrad, M. E. H.; First, P. N.; De Heer, W. A. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-Based Nanoelectronics. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (52), 19912-19916.

## マイカの研究を引き継ぐ(樽田研究室)

物質化学科 教授 樽田 誠一



### 1. マイカについて

マイカとは何かご存じでしょうか。日本語では雲母といいます。天然に存在している鉱物の雲母です。雲母は平べったい層状結晶で、層に沿って簡単に剥がれる特徴をもっています。雲母と一口に言っても、組成(化学式)の異なる多くの種類があり、性質も変化します。代表的な天然雲母に金雲母( $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ )があります。この雲母ですが、天然雲母にある水酸基(OH)をフッ素(F)にすることで、容易に合成できます。金雲母も簡単に合成でき、フッ素を含むことからフッ素金雲母( $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ )とも呼ばれます。こんな雲母ですが、利用価値があるため、研究されたり合成されたりしています。雲母が利用されている身近な製品に化粧品(図1)があります。ファンデーション、口紅、アイカラーなど手元にありましたら成分表をご覧ください。マイカとか合成金雲母などと表記されています。その他にも、塗料や紙にも含まれていることもあります。また、工業的には、マイカの電気絶縁性、耐熱性を利用して、部材として用いられています。アイロンやトースターなどにも使われています。ガラス中にマイカが析出したマイカ結晶化ガラスがありますが、セラミックスでは珍しく機械加工が可能なため、精密機器の部品や生体材料な

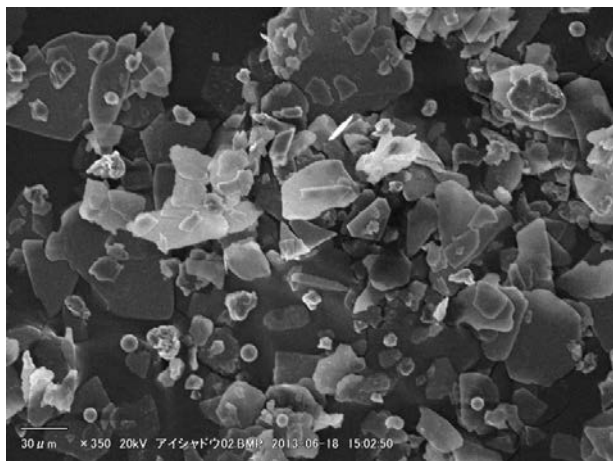


図1 アイシャドウの電子顕微鏡写真(板状粒子が雲母)

どに利用されています。このようなマイカが、工学部では60年間にわたり研究が続けられています。

### 2. マイカに関する研究のはじまり

工学部でのマイカに関する研究は、昭和37年に当時の工業化学科に大門信利先生が着任されてから始まりました。図2にマイカを研究してきた研究室の変遷を示します。私は、平成元年4月に田草川・北島研究室の助手として工学部に着任しました。当時は、大門先生は退官されて、お弟子さんの北島先生が精力的にマイカの研究をしていました。着任前は東工大で学生をしていましたが、所属していた研究室の隣は大門先生の息子さんの大門正機先生の研究室で、大門正機先生には装置の利用や飲み会などでたいへんお世話になり、ちょっと不思議な縁を感じたものです。私の専門はセラミックスの成形・焼結で、工学部に着任した当時はまだ学位はなく、学位を取得した後、今後の研究をどうしようかと考えたときに、着目したのがマイカです。マイカセラミックスは機械加工が可能であることから、機械加工に時間とコストがかかるセラミックスにマイカを複合化し、高性能・高機能で機械加工可能な新しいセラミックス(新奇マシナブルセラミックス)の合成に関する研究を始めました。ここからマイカとの付き合いが始まりました。

### 3. 当研究室のマイカに関する研究

#### (1) マイカ複合セラミックス

はじめにマイカ複合アルミナセラミックスの合成に取り掛かりました。しかし、なかなかうまくいかず、マイカ原料の組成を変えたり、原料をガラス質に代えるなどして、やっと汎用アルミナセラミックスと同程度の機械的強度を有するマシナブルアルミナセラミックスが合成できました(図3)。その間、他のセラミックスとのマイカの複合化も行い、マイカを複合化することで複合体は接触損傷抵抗を有するようになることもわかってきました。ここ最近で



## マイカの研究を引き継ぐ！

1959年(昭和34年) 工業化学科 設置  
 1962年(昭和37年) 大門信利教授 着任 (昭和55年退職) : マイカの研究を始める  
 1968年(昭和43年) 合成化学科 設置  
 1969年(昭和44年) 北島因夫 助手 (大門研究室出身) 着任 (平成22年退職)  
 1971年(昭和46年) 田草川信雄 助教授 着任(平成11年退職)  
 : ガラス・結晶化ガラスが専門  
 1989年(平成元年) 物質工学科 改組  
 1989年(平成元年) 樽田 助手 着任 : セラミックプロセス(成形・焼結)が専門  
 1996年(平成8年) 山口朋浩 助手 (北島研究室出身) 着任  
 1998年(平成10年) 環境機能工学科 設置  
 2016年(平成28年) 物質化学科 改組

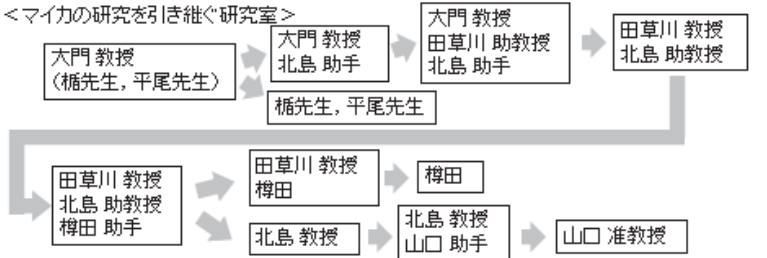


図2 マイカを研究してきた研究室の変遷

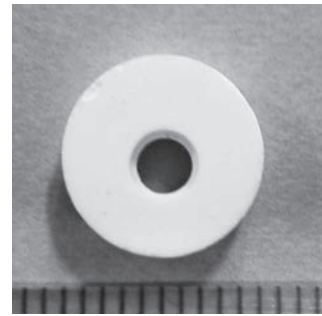


図3 機械加工ができるアルミナセラミックス



図4 機械加工ができる透明なマイカ結晶化ガラス

は、歯科材料への応用を目的にマイカ複合ジルコニアセラミックスを研究しています。現在は、マイカを複合化すると機械強度がどうしても低下するため、化学強化法(スマホなどに使われる強化ガラスはこの方法で強化されています)により複合体の強度の改善を試んでいます。

### (2) 機能性マイカの合成

マイカ複合セラミックスを作製する際に、マイカ原料として種々のマイカ粉末も合成してきました。そうした中で、マイカ自身に機能を持たせることができなからという考えが浮かび、層間を利用したイオン伝導を有するマイカの研究に取り掛かりました。この研究の着想は、楯先生(図2参照)らのマイカ単結晶の電気抵抗に関する論文から得ました。マイカの層間イオンを制御することで、燃料電池の固体電解質への応用つながる可能性もあります。現在、 $\text{Na}^+$ イオンが層間イオンのNaマイカをベースに、マイカの構造とイオン伝導の関係を検討しています。その中で、高電荷密度型の新しいマイカの合成に成功し、イオン伝導だけではなく重金属や放射性イオンの除去ができるイオン交換特性も検討していく予定です。

### (3) マイカ結晶化ガラス

20年以上前に、セラミックスの分野では生体材料が大きな注目を浴びました。その当時の学生が、生体材料を研究したいとのことで、当研究室で何ができるか検討し、マイカ-アパタイト結晶化ガラスの研究が始まりました。当時の上司であった田草川先

生はガラス・結晶化ガラスの専門家でしたので、田草川先生にご指導いただきながらの研究になりました。その後、機能性マイカ結晶化ガラスの合成を始めました。当初、マイカ結晶化ガラスにリチウムイオン伝導性を付与させることを目的として研究が行われ、結果として500℃以上で実用可能なイオン伝導を発現するマイカ結晶化ガラスが得られました。一方で、合成されたマイカ結晶化ガラスは透明なものになりました(図4)。これは機械加工ができる透明なセラミックス系材料(ガラスも含め)では、唯一のものです。現在は、この透明性を活かした機能性マイカ結晶化ガラスの研究を行っています。

### 4. おわりに

平成元年4月に赴任して、34年近く工学部にお世話になっております。マイカに関する研究の他にも、ナノカーボン複合アルミナセラミックス、アルミナやジルコニアセラミックスの低温焼結についても研究しています。残り4年余りとなり、新しい研究もしたいのですが、これまでの総括をしなければと思っています。現在、私の他に北島先生のお弟子さんの山口先生がマイカに関する研究を行っていますが、助教のような若い研究者がいまないので、今後、マイカの研究が引き継がれていくのかわかりません。そんなこともあり、残りの期間に、マイカに関して学術的にまとめるだけではなく、何かに実用化できるようなところに持っていきたいと考えています。

# 岡崎研究室 (情報セキュリティ学)

## 研究室紹介

大学院 総合理工学研究科 工学専攻 電子情報システム工学分野  
工学部 電子情報システム工学科兼任

准教授 岡崎 裕之 (博士 (工学)・情報処理安全確保支援士)



### 1. はじめに

岡崎研究室では情報セキュリティの研究をしています。情報セキュリティはICT全般に幅広く亘る研究分野であるため、たとえ専門家であっても情報セキュリティ全般を教員1名で教育研究することは困難です。そこで岡崎研究室では、岡崎が専門とする暗号理論およびその礎となる数理科学以外の分野については、ネットワークセキュリティ・サーバセキュリティを本学総合情報センター准教授、鈴木彦文先生と、IoTセキュリティについてはエプソンアヴァシス株式会社と共同研究を行っています。

また、情報セキュリティは上述の様な理論・技術的側面のみならず、法律やマネジメント等の情報システム利用者側の専門知識・知見も必要です。岡崎は情報セキュリティに関する国家資格である情報処理安全確保支援士<sup>1</sup>として、利用者の立場での情報セキュリティに関する教育研究を行っています。以上により岡崎研究室では情報セキュリティ関連分野のうち比較的広範囲に亘る教育研究を行っています。

### 2. 研究紹介

#### ■ 「暗号理論・数理的技法による安全性証明」

岡崎研究室では数理的技法による情報セキュリティの研究に取り組んでいます。数理的技法とは計算機を用いた定理証明やモデル検査等の形式的検証技術分野を指し、情報セキュリティ分野で数理的技法を応用する研究を行っている研究グループは少なく、岡崎研究室の研究の特徴となっています。インターネットの爆発的な普及により、暗号分野では従来よりも高度な暗号技術を求められ、その安全性証明/検証は複雑になっていったことにより暗号の安全性証明/検証への数理的技法の応用が期待されるようになっていました。一方で、現在広く利用されているRSAや楕円曲線暗号等は整数論や代数学の演算を、計算機で高速に処理することで実用に耐え

```
definition
  let SBT be Permutation of (8 -tuples_on BOOLEAN);
  let MixColumns be Permutation of (4 -tuples_on (4 -tuples_on (8 -tuples_on BOOLEAN)));
  let message be Element of 128 -tuples_on BOOLEAN;
  let Key be Element of 256 -tuples_on BOOLEAN;
  func AES256-ENC (SBT,MixColumns,message,Key) -> Element of 128 -tuples_on BOOLEAN
  equals :: AES2IP_1: def 23
    (AES-Statearray ^) . (AES-ENC (SBT,MixColumns, (AES-Statearray . message), (AES-
    KeyIni tState256 Key)));
  correctness
  proof end;
end;

:: deftheorem defines AES256-ENC AES2IP_1: def 23 :

definition
  let SBT be Permutation of (8 -tuples_on BOOLEAN);
  let MixColumns be Permutation of (4 -tuples_on (4 -tuples_on (8 -tuples_on BOOLEAN)));
  let cipher be Element of 128 -tuples_on BOOLEAN;
  let Key be Element of 256 -tuples_on BOOLEAN;
  func AES256-DEC (SBT,MixColumns,cipher,Key) -> Element of 128 -tuples_on BOOLEAN
  equals :: AES2IP_1: def 24
    (AES-Statearray ^) . (AES-DEC (SBT,MixColumns, (AES-Statearray . cipher), (AES-
    KeyIni tState256 Key)));
  correctness
  proof end;
end;

:: deftheorem defines AES256-DEC AES2IP_1: def 24 :

theorem :: AES2IP_1: 39
  for SBT being Permutation of (8 -tuples_on BOOLEAN)
  for MixColumns being Permutation of (4 -tuples_on (4 -tuples_on (8 -tuples_on
  BOOLEAN)))
  for message being Element of 128 -tuples_on BOOLEAN
  for Key being Element of 256 -tuples_on BOOLEAN holds AES256-DEC (SBT,MixColumns,
  (AES256-ENC (SBT,MixColumns,message,Key)),Key) = message
  proof end;
```

図1 MizarによるAESの形式化

うる性能を發揮します。岡崎は本学着任以前には暗号に関する研究、特に計算機を用いた数論アルゴリズムの応用研究に取り組んできました。2005年に電子情報システム工学科の前身である情報工学科に着任した時点では岡崎自身が数理的技法による情報セキュリティの研究に携わることになるとは考えていませんでした。岡崎が数理的技法を用いた情報セキュリティの研究を始めたのは、岡崎が本学に着任したことによる巡りあわせによるものでした。当時の情報工学科では、教授(現在は名誉教授)であった中村八東先生、師玉康成先生らが定理証明支援系の一つである、形式化数学 Mizar プロジェクトに従事されていました。Mizar プロジェクトは信州大学とポーランド、カナダの拠点間で進める国際学術プロジェクトであり、数学の定義、定理を計算機で扱える形式言語でライブラリ化し、その正しさの証明を計算機で検証することを目的としています。現在では本学科教授和崎克己先生が日本側の代表を引き継いでいます<sup>2</sup>。Mizar システムには証明の正しさを計算機によって検証された数学定理のみが登録さ

れ、さらに定理を別の定理の証明に引用できるので、証明やその査読のミスを防ぐことができます。岡崎研究室では暗号の安全性証明を、Mizar を用いて行う為に整数論、代数学、確率論、統計、アルゴリズム、計算量理論等の暗号理論に必要な Mizar 形式化数学ライブラリの開発を進めています。

一方で、岡崎研究室ではモデル検査器 ProVerif<sup>3</sup> を用いた暗号プロトコルの安全性検証の研究にも取り組んでいます。Mizar をはじめとする形式的定理証明技術は、形式証明を利用者自身が記述し、その正しさを計算機が検証するものであるため、主に暗号理論の専門家向けの技術です。モデル検査では、検証対象となる暗号プロトコルの形式モデルを記述すると、検証ソフトウェアが網羅探索により実行可能な攻撃があれば自動検出します。そのため、暗号の研究者のみならず、暗号技術の利用者であるネットワークや WEB の技術者にも利用できるようにするための検証手法の研究を進めています。また、ProVerif を用いた暗号プロトコルの安全性検証技術を利用して、本学科3年生向けの科目、情報システム実験 I および通信システム実験 I での演習を行っており、この取り組みは第5回 実践的 IT 教育シンポジウム rePiT2019 in 愛媛において優秀教育実践賞として表彰されました<sup>4</sup>。

### ■「ネットワークセキュリティ」

暗号技術の発展は、ネットワーク上での効率的なセキュア通信を実現しました。しかし、ネットワークセキュリティは暗号のみでは実現できません。特に、DoS 攻撃(サービス妨害攻撃)は、ルール上は正常であるが悪意を持った利用方法で通信を行う為に、暗号技術のみでは解決困難です。DoS 攻撃の対策は主にフィルタリングによって行いますが、そのためには正常な通信パケットと悪意のある通信パケットを識別する必要があります。悪意のある通信パケットの識別を、機械学習を用いて行う研究が盛んに研究されています。しかし、機械学習に用いる通信ログ等には機密情報が含まれることが多く、一般の研究者では十分な量のデータを入手することが困難です。岡崎研究室では、本学総合情報センターと共同研究を行う事で、本学の大規模ネットワーク運用で蓄積されている大量の通信ログを学習データとして利用することで、他機関では行う事が困難なネットワークセキュリティの研究を行う事が出来ます。

一方で、本学図書館は国立情報学研究所 (NII) が提供している研究データ管理基盤 GakuNin RDM の利用を推進しています<sup>5</sup>。GakuNin RDM は研究デー

タの保存、管理を行う為のクラウドストレージサービスであり、総合情報センターでは本学における GakuNinRDM 利用のサポートを行います。しかし、現在の GakuNinRDM では研究データの捏造、改竄等を防ぐ機能が不足しているため、岡崎研究室では GakuNinRDM への暗号技術を利用した研究データ不正防止機能拡張に関する研究を総合情報センターと共同で行っています。

### ■「IoTセキュリティ」

岡崎研究室では、エプソンアヴァシス株式会社と IoTセキュリティに関する共同研究を行っています。本研究は、IoTデバイス間の相互認証と鍵共有を低消費電力かつリアルタイムで行う為の基礎研究であり、その成果の一部は本学とセイコーエプソン株式会社と共同で特許出願<sup>6</sup>を行っています。

### 3. おわりに

岡崎研究室では、週1回の全体ゼミを行っています。ゼミには学生全員と岡崎に加えて、共同研究を行っている総合情報センターの鈴木先生、エプソンアヴァシス株式会社の担当者も参加しています。ゼミでは研究室所属学部学生、院生がそれぞれ研究進捗の報告を行い、学生、教員交えての議論を活発に行っています。所属学生、特に大学院生は国内外での学会発表を行っています。岡崎研究室出身者は以上のような研究活動を経て、情報セキュリティに強い技術者として活躍しています。

<sup>1</sup> 情報処理安全確保支援士検索サービス  
<https://riss.ipa.go.jp/r?r=018816>

<sup>2</sup> 日本 Mizar 学会 <https://mizar-jp.org/>

<sup>3</sup> ProVerif: Cryptographic protocol verifier in the formal model  
<https://bblanche.gitlabpages.inria.fr/proverif/>

<sup>4</sup> 信州大学トピックス <https://www.shinshu-u.ac.jp/topics/2019/02/5-it-repit2019-in-3-e-learning.html>

<sup>5</sup> 研究データ管理基盤「GakuNin RDM」の利用について <https://www.shinshu-u.ac.jp/institution/library/use/gakunin-rdm.html>

<sup>6</sup> 特開 2022-91498 (P2022-91498A) 暗号通信システム、暗号通信方法および暗号通信装置

# 自然災害後の橋の早期復旧（近広研究室）

水環境・土木工学科 助教 近広 雄希



## 1. はじめに

2017年から始まった橋梁研究室（近広研究室）は今年で6年目を迎えます。私が信州大学に着任したのが2016年3月となり、初年度は当時の橋梁研究室を運営していました清水茂教授（現：信州大学名誉教授）とともに清水・近広研究室として共同運営しました。その後、清水茂教授の退職に伴い橋梁研究室を引き継ぐ形で運営しています。現在は修士課程2年1名、1年2名、学部4年生3名の合計6名で研究活動を行っています（写真1）。



写真1 2022年度の構成メンバー

## 2. 研究対象

当研究室では、鋼やアルミニウムなど金属材料を用いた橋梁の防災・減災に関する基礎研究や技術開発を行っています。特に、自然災害により被災した橋梁の早期復旧技術の開発に力を入れています。災害現場では、荷重や支間長などの基本性能に加えて、短時間で簡単に架橋できることが求められます。

近年の水害を振り返りますと令和2年7月豪雨、令和元年台風19号、平成30年西日本豪雨をはじめ、気候変動の影響により頻発化・激甚化が懸念されています。このような水害が生じると、橋梁の流橋・落橋被害だけでなく橋梁近辺の護岸被害も重なり、橋梁の利用が困難になります。令和元年台風19号における千曲川流域では20橋を超える橋梁が被害を受けており、地域住民の利用する小さな生活道も合わせると、その数はさらに増加します。迂回路の少ない山間部では、機動性の観点から従来の応急橋を用いた早期復旧が難しく、救命救援など「一刻を争う」問題に絡んできます。

迅速に架橋する技術に、①：予め部材の一部を組み上げたモジュール構造と②：部材一式を組み上げた展開構造があります。前者のモジュール構造を応用した橋梁には、国土交通省の保有する応急橋や海外で発案されたBaily Bridgeなどがあります。他方、後者の展開構造を応用した橋梁は少なく、2つ

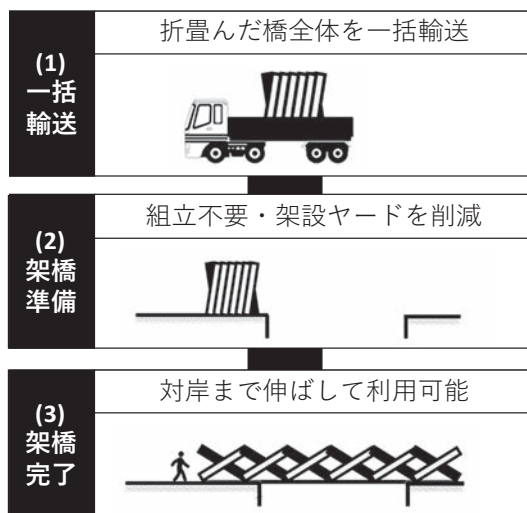


図1 シザーズ橋の輸送から架橋までの概要

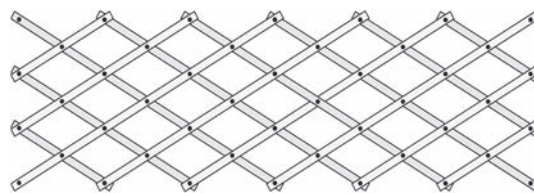


図2 多重シザーズ橋の考案

折りができる海外で発案された UniBridge などがあります。当研究室では、これらの技術に加え、軽量材料を積極的に活用することで既存の応急橋よりも短時間で簡単に架橋できる橋梁技術の開発を行っております。

### 3. 研究内容

近年の研究テーマを紹介します。

#### 3.1 シザーズ橋の開発

シザーズ橋は災害後の早期架橋を目的とした折畳み可能な橋です。図1のように展開構造を主構造に用いることで、折畳んだ橋全体を一括で運べるため、現場での組立作業が不要となり仮設ヤードや重機の使用を抑えることができます。さらに、図2のように多重シザーズ構造を採用すると、効率よく部材の断面力を軽減でき長スパン化や軽量化できることが明らかとなってきました。このようなシザーズ橋に対して、例えば設計理論の構築、FEM 解析による耐荷力解析、災害現場を想定した地震応答解析などを行っています。シザーズ橋は多数のピン接合部によって構築しているため、図3のようにピン接合部が弱点となる可能性があります。このピン接合部に対して、最近では応力集中の予測式の提案、応力集中を加味したパラメトリック解析などを実施しております。

#### 3.2 モジュール橋の開発

Bailey 橋をはじめとするモジュール橋に関する先行研究は、部材の老朽化や座屈挙動への関心が主でした。また接合部には、現地での組立てを容易にするために、ボルトではなくピン接合が採用されていますが、この接合方法に関する記述も現行の示方書では少ないです。自然災害後の橋梁被害に対するモジュール橋の有効性を示すために、構造最適化によるパネル形状の最適レイアウトの探究やピン接合部材の強度解析を行ってきました。例えば図4は、FEM 解析によるモジュール橋の耐荷力解析の結果です。パネル内の格点周辺に高い応力が生じています。モジュール橋の耐荷力などの性能を向上させるために、合理的なパネル形状を位相最適化によって提案したり、図5のようにモジュール間の継手形状の改良を試みています。モジュール橋はパネル形態と継手形状によって無数の形態を創造することができますが、作業性や施工性、コストといった観点も踏まえた効率的なモジュール橋の構築を目指しております。

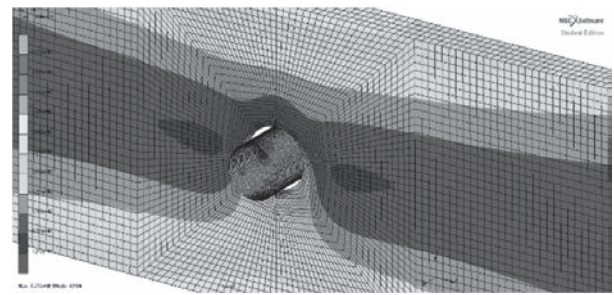


図3 ピン周辺の応力集中問題

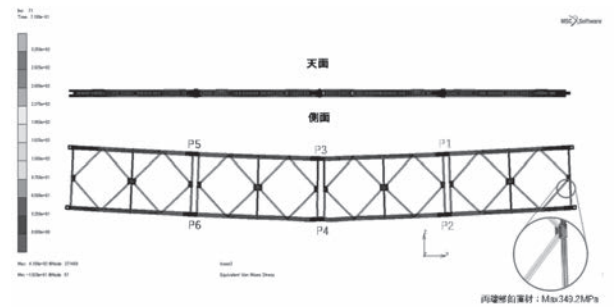


図4 モジュール橋の主構の解析結果

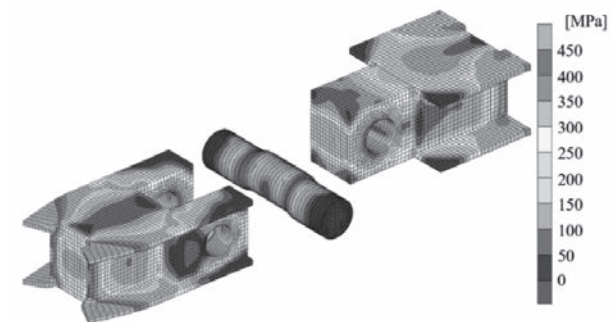


図5 モジュール橋の継手部の解析結果

### 4. おわりに

従来の道路橋や歩道橋のように、強く丈夫な橋梁を製作することに加えて、現場までの輸送性や少人数での施工性などの観点を入れることで求められる橋梁像は普段の私たちのイメージするものとは大きく離れてきます。また、橋梁被害も地震・台風・土砂災害によるため、一概にこのような橋梁が代替路として求められるとは言い難く、極力多様な現場に使えるように汎用性も求められます。本研究課題の最適解にたどり着くことは簡単ではないかもしれませんが、今後も研究室の学生とともに短時間で簡単に架橋できる橋梁技術の開発に尽力していきたいと考えています。

# 固体力学研究室（西村研究室）の紹介

機械システム工学科 准教授 西村 正臣



## 1. はじめに

機械システム工学科固体力学研究室は、私が助教として信州大学に赴任した時は、荒井政大教授（現名古屋大学教授）のもと複数教員による体制でしたが、2014年度以後は教員1名体制となっています。現時点で配属されている学生は、修士課程2年生が5名、修士課程1年生が4名、学部4年生が5名の計14名で、毎年ほぼ同じくらいの人数で推移しています。

さて、研究室の名称である「固体力学」とは、ざっくりと言うと固体材料の力と変形の関係について理解しようとする学問です。そのための方法としては様々ありますが、本研究室では、原子スケールでのシミュレーション手法である分子動力学法を主に用いることで、力と変形の根源ともいべきミクロな現象の理解に努めています。分子動力学法は、原子もしくは分子を一つの粒子として扱い、各粒子間に働く相互作用を材料毎にモデル化することで、原子レベルでの構造や変形を表現しています。次章にて、研究の一部を簡単に説明します。

## 2. 研究紹介

図1は、カーボンナノチューブ（CNT）の曲げ変形シミュレーションにおける応力（内部に生じる力）の分布を示しています。CNTとは炭素原子が蜂の巣状の6員環構造で結合したグラフェンシートを筒状にしたような構造です。もともと直線状のCNTを曲げることによって、あるタイミングで内側にへこむような変形が生じることがわかります。変形のイメージとしてはホースを曲げた時に生じる折れ曲がりのような変化です。折れ曲がりが生じる部分では、元々の状態よりも原子間が近づくことによって圧縮の曲げ応力が生じていることが観察でき、ナノレベルの構造変化においても力と変形の関係性を見いだすことができます。図中に記載の通り、寸法としては数 nm（nm は mm の百万分の一）の直径を

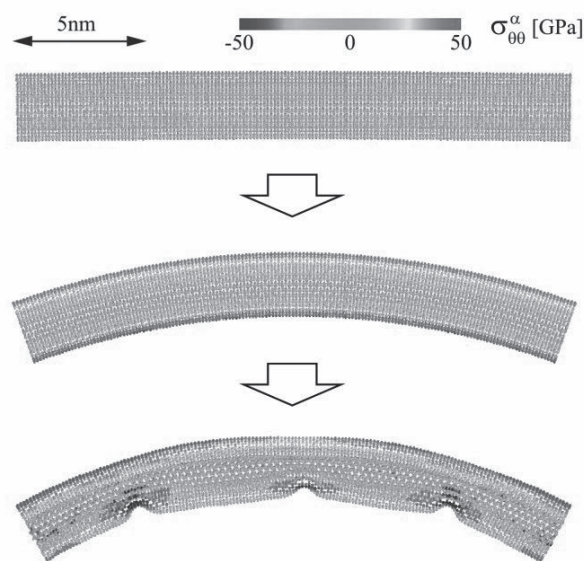


図1 3層カーボンナノチューブの曲げ応力分布

有するCNTであるので、実際にこのような変形を観察しようと思うと困難です。原子スケールのシミュレーションを実施することによって、原子レベルで生じている動的な変化を観察することができます。

原子シミュレーションが対象とするのは、CNTのように実際の寸法がナノスケールの材料とは限りません。本研究室では、非晶質材料（アモルファス材料）を対象とした分子動力学解析にも力を入れています。非晶質材料としては、無機ガラス材料、ポリマー材料など古くから実用されている材料から、金属ガラスなどの比較的新しい材料まで幅広くあります。これらの非晶質材料は、一般的には均質な材料として扱われますが、原子スケールで見ると原子構造に長距離秩序を持たないという共通点があり、材料内部の場所によって原子構造が異なる不均一な材料と言えます。図2は、 $Zr_{60}Cu_{25}Ni_5Al_{10}$ の組成比の金属ガラスモデルを対象とした圧縮シミュレーションにおける原子ひずみの分布です。ひずみと

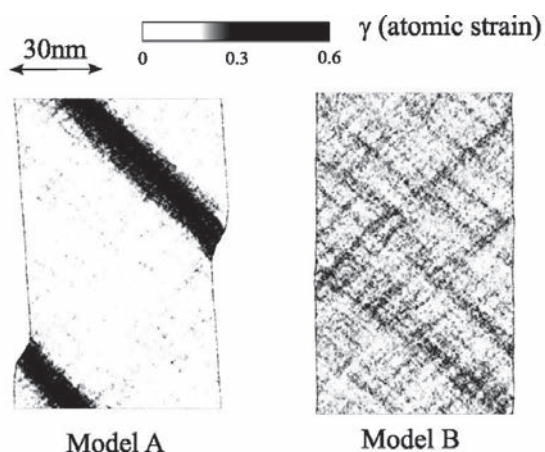


図2 原子構造の異なる  $Zr_{60}Cu_{25}Ni_5Al_{10}$ モデルに対する圧縮変形時におけるひずみ分布

は、初期状態からの変形量を基準化したもので、図中黒くなっている部分が圧縮変形によって構造が変化した領域ということになります。図中の左のモデルでは変形が一部に集中していますが、右側のモデルでは比較的均一に変形が広がっています。この二つのモデルは、高温状態から急冷するシミュレーションによって作成したもので、急冷前の原子配置を変えたことで、原子構造がわずかに異なります。すなわち、同条件で作成された非晶質構造であっても、わずかな原子構造の違いが変形挙動に差異を生む可能性があることを意味しています。このように、非晶質材料の変形を理解するためには、原子構造に起因する応答の違いを理解する必要があるのです。

### 3. おわりに

固体力学研究室では、CNTのようなナノスケール先進材料や、非晶質材料を対象として原子シミュレーションによる研究をしています。原子シミュレーションに限らず、材料の研究というのは、ものづくりを担う機械工学分野において、土台となる分野です。機械工学というと、自動車であったりロボットであったりと完成品に目が行きがちですが、すべてのものづくりのためには、材料がないと始まりません。本研究室では、固体材料の力と変形の間関係を原子レベルから理解することで、機械工学のさらなる発展につながることを期待して、日々研究に精進しています。

# 木造建築物の耐震性能（松田研究室の紹介）

建築学科 助教 松田 昌洋



## 1. はじめに

松田研究室は2017年にスタートし、現在3人の学部生と5人の大学院生が所属しています。研究は、木造建築の構造分野を主なテーマとしています。

「木造建築」と聞いたときに皆さんはどのような建物を思い浮かべるでしょうか？我々の身の回りには瓦や鉄板などの屋根を持つ木造住宅が数多くたてられています。同じ住宅でも白川郷の合掌造りなど茅葺屋根の民家もあります。その他に伝統的な日本の建物といえば、神社や寺などがイメージできるでしょう。木造校舎というと、戦後間もない時期の古い建物という印象があるかもしれませんが、最近では新築の校舎に積極的に木材が利用されています。また、これまで鉄やコンクリートを材料として建設されてきたビルのような建物も木造で実現されています。このように多種多様な顔を持つ木造建築を対象として、研究室では建物の耐震性能や地震対策に関する実験や解析を中心に研究を行っています。

## 2. 研究紹介

ここでは木造建築に関する2つの研究について紹介したいと思います。

まずは、歴史的な木造建築である土蔵の耐震性能に関する研究です。土蔵は柱や梁などの木材を外側から覆うように土を厚く塗って造られる建物で、その防火性能によって火事から人々の財産を守ってきました。こうした建物は日本の伝統的な建築技術で造られており、保存・活用しながら後世に伝えていかなければならない貴重な存在です。ところが地震が発生すると大きな被害を受けてしまうこともたびたびで、日本が地震国である以上、建物の地震対策は必要不可欠となります。

そこで昨年、土蔵を構成する土壁の耐震性能を把握するための実験（写真1）を行いました。土蔵の主たる地震抵抗要素である分厚い土壁試験体を実大スケールで製作し、地震力に相当する力を試験体に

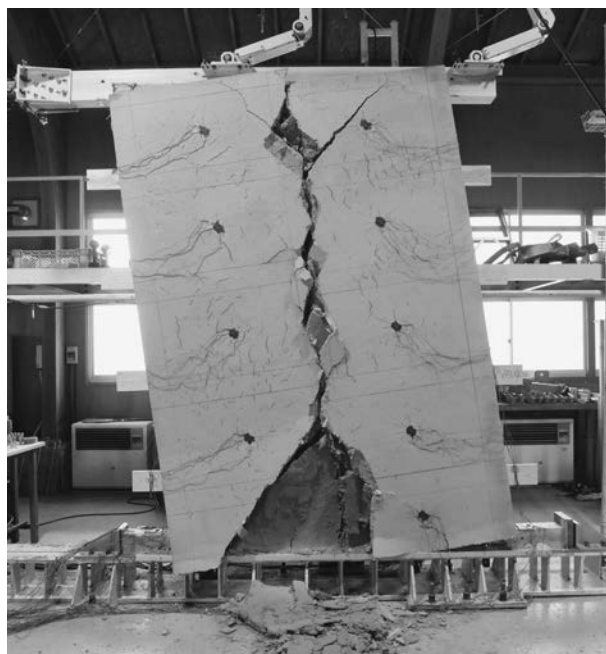


写真1 土蔵を構成する土壁の実験

作用させることで、土壁がどの程度の地震力に抵抗することができるのか、その過程でどのように破壊するのかを記録しました。実験結果から、土蔵壁の特徴である建物の外側を覆っている土壁も地震力に抵抗しており、耐震要素として有効であることが明らかとなりました。実験で得られたデータによって、土蔵のような建築物の耐震性能を適切に把握し、必要に応じて耐震補強を行うことができるようになります。

次に、現代的な木造建築としてCLTを用いた多層階の建物について紹介します。CLTはCross Laminated Timberの略で、木の薄い板を接着剤で貼り合わせて製作される厚みのある板状の材料です。CLTの特徴の一つに、木材であるにも関わらず大きく厚い板（例えば幅3000mm×長さ10000mm×厚さ210mmなど）を構成することが可能である点が挙げられます。細長い樹を伐採し、のこぎりで直方体に形を整えたものが一般的な木材で



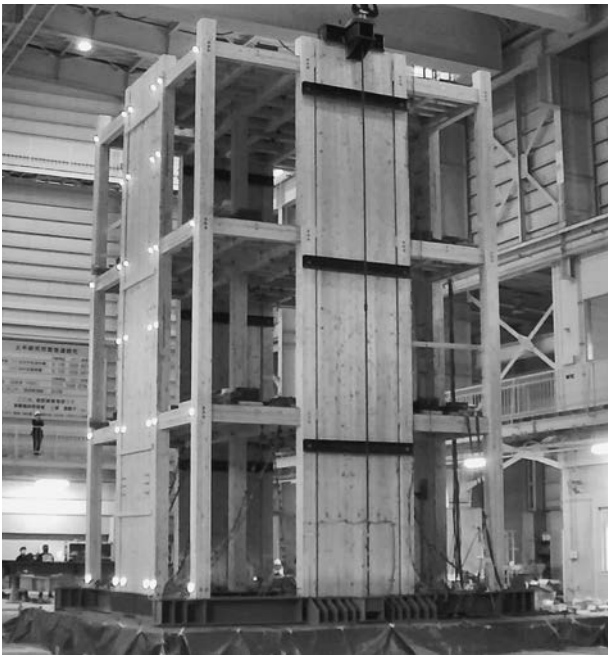


写真2 CLTを用いた3階建て木造建築物の振動台実験

す。大きく厚い板を山に生えている樹から切り出そうとすれば、当然、非常に太く育った年代物の樹を原木としなければならず、量産化は困難です。一方、CLTは普通の樹から切り出せる厚さ30mm程度の板を重ねながら接着して製作するため、長さ方向や厚さ方向の寸法をコントロールすることができます。

大きな木の板であるCLTを活用した木造建築の例として、写真2のような3階建ての実大建物試験体を製作し、実験によって耐震性能を検証しました。長さ9.35mの大きなCLTを建物外周に設置し、地震力に対して3層を貫くCLTの壁で抵抗して安全を確保しようという設計です。振動台と呼ばれる地震を再現する装置の上に試験体を固定し、震度6強～7の非常に大きな地震動によって揺らしました。この結果、大地震に対しても試験体に大きな損傷は発生せず、現在の耐震基準と比べても十分な耐震性能を発揮できる構造システムであることを確認することができました。CLTはこれまでの木材と異なる形状であり、新たな活用方法などの可能性があると言えるでしょう。

### 3. おわりに

私自身の卒業論文は、茅葺屋根の民家の耐震性能を解析によって定量的に検証するという内容でした。とはいえ実際の建物を見ることができたわけではなく、パソコン上での計算が研究の中心であったことや研究に対する理解不足から、実感に乏しい状況でした。その後、大学院へ進学して様々な実験に

参加する機会に恵まれました。実際のものに触れながら、挙動を観察し、現象を体験することが可能であり、実験のたびに新鮮さと面白さを感じていました。是非、学生には貴重な経験が得られる実験の機会を存分に活用し、実験を通じて様々なことを吸収しながら、研究を楽しんでもらいたいと思います。

「技報 こまくさ」 第 20 号 令和 4 年 10 月発行  
(非売品)

発行者 一般財団法人信州大学工学部若里会  
〒 380-8553

住 所 長野県長野市若里 4 丁目 17-1  
TEL (026) 266-8209 (FAX 共有)  
E-mail : wakasat@shinshu-u.ac.jp

印刷・製本 株式会社アイデスク  
〒 381-0025 長野市北長池 1263-1  
TEL (026) 244-4551



一般財団法人 信州大学工学部 若里会