【口頭発表】

P37/HO-01　手延べ製法の条件と手延べ素麺の美味しさ評価

原　信岳　（兵庫県手延素麺協同組合）

P38/HO-02　放射光 X 線小角/広角散乱同時測定による米飯の老化挙動のその場観察

大元　智絵　（味の素(株)）

P23/HO-03　兵庫県産業利用ビームラインを用いた二次電池の分析技術

森　拓弥　（(株)コベルコ科研）

P72/HO-04　ニュースバルにおける産業利用について

渡邊　健夫　（兵庫県立大学高度産業科学技術研究所）

HO-01

2020A3066
BL24XU

手延べ製法の条件と手延べ素麺の美味しさ評価

1 兵庫県手延素麺協同組合、2 兵庫県立大学　原信岳[1]、高山裕貴[2]、中谷茉友[2]、吉村美紀[2]

はじめに:　手延べそうめんの製法の特徴は、麺生地を一つの方向に引き延ばしながら複合圧延を繰り返し、撚りもかかる結果、グルテンが緻密に綯った縄状に方向性をもって配列した立体的展開構造となることにある。配向したグルテン束にデンプン粒が担持され、また、複合圧延によってグルテン束に沿ってボイド構造が生じる。この特有のミクロ立体構造が端緒となり、茹でても湯伸びし難く、食感は口当たりが滑らかで軟らかいが、歯応えは硬く歯切れがよいという手延べそうめん特有の食感が得られると考えられる。従って、食感のメカニズムを乾麺のミクロ立体構造から理解することは、複合圧延工程の見直しによる美味しさの向上や製麺プロセスの効率化、冷凍耐性の高い製品の開発等に資するものと期待される。本研究では、特にボイド構造が茹で調理の際に乾麺内部へ湯(水と熱)を供給するチャネルとして機能し、水の過不足によるデンプンの膨潤・糊化状態の麺内分布を生じ得ることに着目し、マイクロビーム X 線小角散乱と機械学習による茹で麺内のデンプン膨潤・糊化状態分布の可視化方法を検討した。

実験:　手延べ素麺試料には、兵庫県たつの市の同製造元で 2020 年の同時期に製造された混捏時間及び複合本数の異なる乾麺を用いた。また、兵庫県姫路市の食品会社で製造された機械麺試料を比較に用いた。茹で時間は、事前に茹で麺の水分量評価を行い、手延べ麺及び機械麺共に吸水率が 68%となるよう決定した。茹で麺の麺線垂直方向の切片試料を、BL24XU のマイクロビーム X 線小角/広角散乱マッピング測定により、光子エネルギー10 keV、ビームサイズ 6 μm の条件で評価した。機械学習法の一つであるマニフォールド学習により、小角散乱プロファイルを形状の変化系列順に整理することで、デンプンの状態変化系列の推定と茹で麺内の状態分布の可視化を行った。

結果:　小角散乱プロファイルには、デンプンのラメラ構造に由来する $Q = 0.6$ nm^{-1} (実空間スケール $d = 10.5$ nm) 近傍のプロファイル形状の変化が見られ、デンプンの糊化状態に空間分布があることが示唆された。手延べ麺及び機械麺試料の全照射点の小角散乱プロファイルにマニフォールド学習を適用すると、小角散乱プロファイルは第 1 象限を始点として、2 つの円弧上の系列として分布した(図)。このマニフォールドマップはデンプンの状態図として解釈できる。過去の単離デンプンやデンプンを構成するアミロース及びアミロペクチンの構造研究を基に解釈すると、マニフォールドマップの始点近傍はラメラ構造の残った糊化が不完全な状態であり、外側の経路はデンプンが粒子形状を保持したまま糊化した過程、内側の経路はアミロースやアミロペクチンが溶出し、凝集体となった過程であると示唆された。溶出ゲルは手延べ麺・機械麺共に茹で麺表面の 200 μm 程度の範囲に分布し、「のど越し」と相関する可能性がある。また、手延べ麺の内側のデンプンはほぼ均一に糊化しているのに対し、機械麺では表面から 500 μm 程度より内側のデンプンは糊化が不完全であり、手延べ麺と機械麺を噛んだ際の食感に差異を生む可能性が示唆された。

謝辞:　本研究は、令和 2 年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業の支援により実施された。

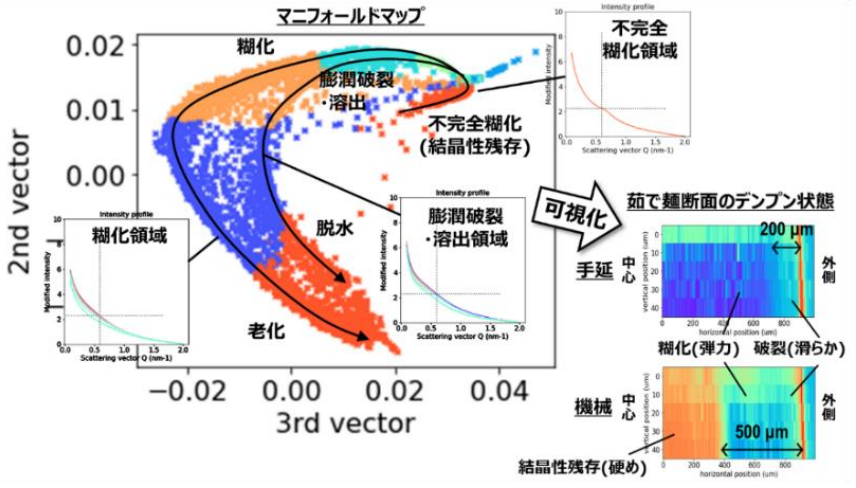

図 マニフォールド学習により可視化したデンプン状態変化系列及び茹で麺断面内のデンプン状態分布。マニフォールドマップの各点が個々の小角散乱プロファイルと対応。

HO-02

2021B3429
BL08B2

放射光 X 線小角/広角散乱同時測定による 米飯の老化挙動のその場観察

味の素株式会社　バイオ・ファイン研究所　大元 智絵、山口 秀幸
群馬大学　大学院理工学府　黒澤 一生、河井 貴彦、黒田 真一

【目的】 炊飯後の米飯では時間経過とともに老化が進行し、硬くなり、パサパサとした食感になることはよく知られている。おにぎりや弁当など米飯系加工食品は一大工業製品であり、その老化の制御は重要な社会課題となっている。米飯老化の要因は、糊化した米飯内の澱粉の再結晶化であると考えられているが、その詳細については未解明な点が多く存在する。理解を困難にさせているのが、米粒単位の個体差である。我々は今回、温度制御可能な密封型サンプルチェンジャーを開発することで、米一粒の時間変化を連続的に追跡することを試みた。測定手法として放射光X線を用いた小角散乱/広角回折同時測定により、米飯の老化に伴うÅ～100nm の微細構造及びその変化を明らかにすることを目的とした。

【方法】 二種類の米飯(うるち米: 令和2年宮城県産ひとめぼれ、もち米: 令和2年度岩手県産ひめのもち)を試料として用いた。結晶化挙動解析は大型放射光施設 SPring-8 の兵庫県ビームライン BL08B2 にて小角/広角散乱同時測定により行なった。X線エネルギーは 15 keV(波長 0.0827 nm)とし、カメラ長は WAXD で 74 mm、SAXS で 6000 mm とした。開発したマルチ米粒恒温装置を 6±0.1℃に設定し、試料セルに炊飯直後の米を一粒ずつセットし密封した。米中心部の 300 x 200 μm^2 の領域を 30 分毎に 36 時間測定した。

【結果】 炊飯直後の米飯ではうるち米に微量の結晶が存在するのに対し、もち米は非晶状態であることを確認した。36 時間の老化後では、B 型結晶が形成されること、また SAXS からは約 20 nm の周期構造が形成されることが確認された。これはうるち米、もち米ともに同じであった。約 20 nm の周期構造は blocklet のサイズと一致しており、糊化したアミロペクチンが blocklet 内部で B 型に再結晶化したものと考えられた。

老化による結晶化の進行は WAXD では B 型結晶の(110)回折面積、SAXS では約 20 nm の長周期ピーク面積の時間変化から検討した。ともに時間に対し線形で増加することが明らかになった。このことは結晶成長が一次元的であることを示唆しており、blocklet 内部でのアミロペクチンの Superhelix 構造を形成するモデルによって説明できると考える。本報告では米飯の老化メカニズムについてより詳細に議論する。

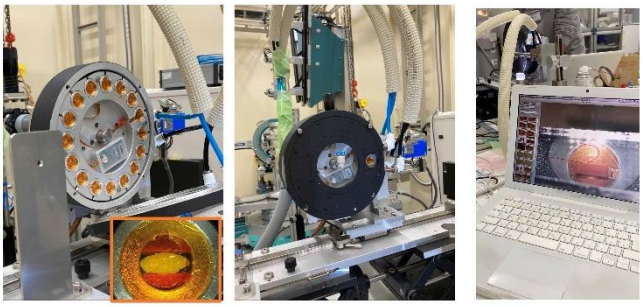

図1 放射光実験用マルチ米粒恒温装置

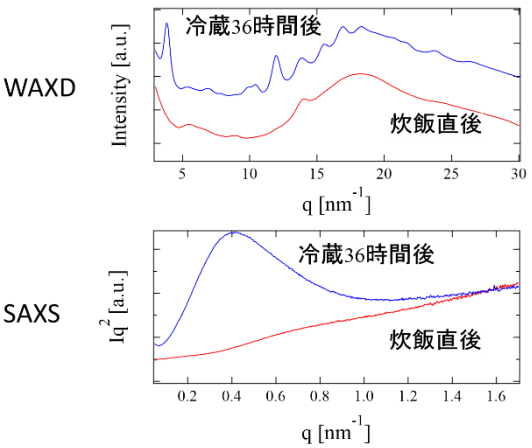

図2 うるち米の WAXD/SAXS 同時測定結果

HO-03

2021A3425, 2021B3425
BL08B2, ニュースバル BL05C

兵庫県産業利用ビームラインを用いた二次電池の分析技術

株式会社コベルコ科研　森 拓弥

1. 緒言

近年のエネルギー・環境問題の観点から、カーボンニュートラルに関する研究・開発が急激に進められている中で、二次電池は車両電動化による CO_2 削減のキーデバイスとして注目を集めている。これまで急激に開発が進められてきた有機電解液を電解質として用いたリチウムイオン二次電池は、大型化がすすめられ電気自動車用の動力源として実用化に至っている。また、さらなる高エネルギー密度化に向けた革新型蓄電池として、固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池や、高容量な正極活物質として S を用いた LiS 電池等の開発も進められている。本研究では、高エネルギー密度な電池で問題となる、層状酸化物を正極活物質とした合剤電極内での反応分布の可視化技術と、新型電池の一つである LiS 電池のその場反応解析技術として XAFS を利用した分析技術について、兵庫県内で整備された産業利用ビームラインである SPring-8 の兵庫県ビームラインおよびニュースバル放射光施設の BL-05C での分析結果について報告する。本要旨では、反応分布可視化の結果としてイメージング XAFS について記載する。

2. 実験方法

作用極に $LiNi_{0.85}Co_{0.1}A_{0.05}O_2$ を活物質として活物質 : 導電助剤(AB) : 結着剤(PVdF) = 94 : 3 : 3 wt%の組成比で作成した合剤を Al 箔状に塗工した電極(密度 3.2 g/cm^3)、対極に Li 箔、電解液には 1M $LiPF_6$ / EC : DEC = 1 : 1 (vol%)を用いた二極式セルを作成し、3C レートで SOC100%から 75%まで放電を行った。放電停止の後、約 6.5 sec.で電解液除去することによって、濃度緩和を抑制し分布形成されたままの電極を得た。得られた電極は樹脂埋めし、断面方向にミクロトームを用いて薄片化することで断面方向での透過 XAFS 測定を可能とした。透過イメージング XAFS 測定は、SPring-8・BL08B2 にて実施し、2 次元検出器を用い、pixel サイズが 0.65 μm 程度となるように倍率を調整した。試料と検出器は屈折コントラストの影響を抑えるため可能な限り近づけて配置した。吸収端は Ni K-edge の測定を行った。得られた X 線透過像は Noise2Noise アルゴリズム [1] によるノイズ除去を行い、画像のノイズを低減することで、1×1pixel 単位でのスペクトルの質の改善し、解析に用いた。得られた Ni K-edge XAFS スペクトルは Larch ライブラリ [2] によって規格化し、規格化強度 0.3 付近におけるエネルギー値を色強度画像で表し、Ni 価数の分布として評価した。

3. 結果と考察

図 1 に合剤電極層での Ni K-edge XAFS の規格化強度 0.3 のエネルギー値マッピング結果を示した。エネルギー値が高いほど Ni が高価数で、反対に低いほど低価数状態である。上部が電解液に近い電極表面側であり、表面ほど低価数と推定されることから、表面から優先的に放電されていることが確認された。以上から、本手法によって実用でよく用いられる層状酸化物正極を用いた合剤電極においても、断面方向で高分解能の反応分布可視化を可能とした。発表当日はニュースバル放射光施設での *operando* 軟 X 線 XAFS での LiS 電池の解析結果についても報告予定である。

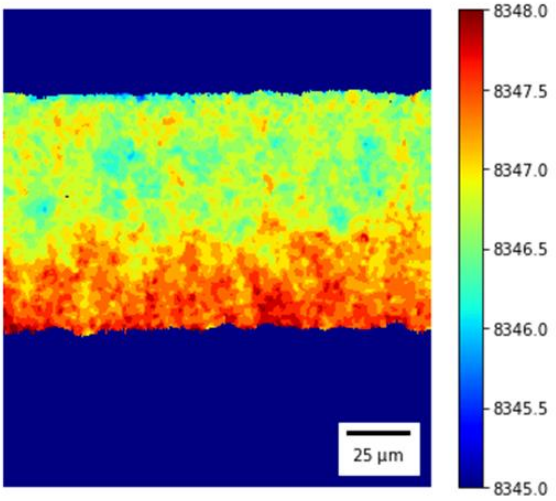

Fig. 1 Energy mappings of Ni K-edge on the cross-section of the composite electrode discharged at 3C rate.

参考文献

1) J. Lehtinen et al., in 35th International Conference on Machine Learning, ICML 2018, (2018).
2) M. Newville, in Journal of Physics: Conference Series, (2013).

HO-04

NewSUBARU

ニュースバルにおける産業利用について

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所　渡邊 健夫

研究所の紹介: 兵庫県立大学は、歴史と伝統を誇る、神戸商科大学、姫路工業大学、兵庫県立看護大学が統合して開学し、18 年が経った。その後、新たに減災復興政策研究科を開設し、6 学部、14 研究科、4 附置研究所、附属高等学校・中学校を擁する全国トップクラスの公立総合大学である。高度産業科学技術研究所は兵庫県立大学附置研究所として 1994 年 4 月に設立された。当研究所では光科学技術を中心とした先端的研究を推進すると共に、県内企業等との共同研究により新産業技術基盤の創出を図り、産業支援を行うことを目的としている。このため、国内有数の放射光施設「ニュースバル」を設置している。

新入射器について: 兵庫県立大学が有する放射光施設ニュースバル（2000 年 1 月供用開始）は理化学研究所が有する大型放射光施設「SPring-8」と X 線自由電子レーザー施設「SACLA」と同じ敷地内にあり、相補関係にある中型放射光施設であり、国内の大学が保有する放射光施設としては最大である（図１）。

図1. ニュースバル放射光施設、SACLA、SPring-8

ニュースバルでは、従来、SPring-8 から供給を受けていた電子ビームに代えて、SPring-8 の加速器チームの協力のもとで、2016 年より 5 年がかりで専用の電子ビーム発生装置（入射器）の整備を進め、2021 年 4 月 20 日より、本格的に企業等の利用に供している。

ニュースバルの研究分野: ニュースバルが得意とする軟 X 線分野は、炭素等の軽元素を中心とした材料開発・加工に適しており、これまで日本が世界的な優位性を持つ半導体材料・装置開発、リチウムイオン電池の電極材料、金属微細化工などの分野での産業界の研究開発に貢献してきた。現在、9 本のビームラインが稼働している。

極端紫外線リソグラフィ技術の研究開発： 研究所の研究分野のなかでも、次世代半導体微細加工技術である極端紫外線リソグラフィ（EUVL）技術は、2019 年より本格的にスマートフォンの CPU（中央演算処理装置）の製造技術に用いられ、半導体回路の微細化に欠かせない技術となっている。この微細加工技術は半導体チップの回路の線幅を小さくする技術であり、動画処理機能の高速化等の性能向上、低消費電力、製造コストの低減等に貢献している（図２）。これまで４つの国家プロジェクトである ASET、EUVA、SELETE、EIDEC に参画し先導してきた。また、多くの国内外の企業等との共同研究をとおして、EUVL 用基盤技術開発を進めている。この基盤技術は、フォトマスク・フォトレジスト・ペリクルおよびそれらに関連する各種検査装置、各種光学系および光学素子とそれらの評価技術等である。

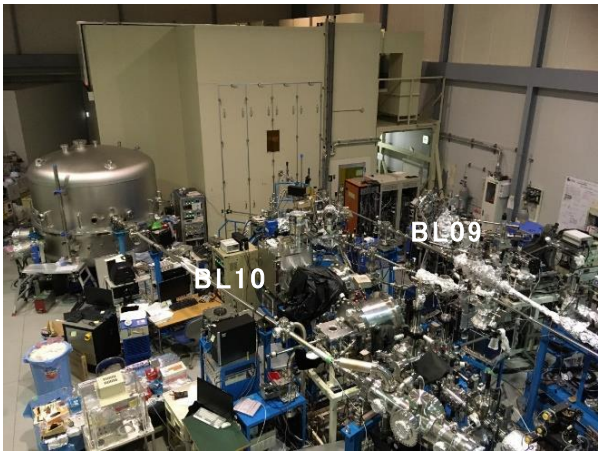

図2. EUVL 用ビームライン(3 本の内の 2 本)

講演では各研究分野での産業利用の取組について報告する。特に、半導体の微細加工技術である EUVL、並びに蓄電池のその場観察技術を中心に紹介する。