

東京大学大学院新領域創成科学研究科
人間環境学専攻

2019 年度

修士論文

長期連続 pH モニタリングのための
間欠駆動型参照電極の開発

2020 年 2 月 5 日提出

指導教員 伊藤 寿浩 教授 印

学籍番号 47186725

樋口 昌吾

目次

目次.....	i
第1章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	2
1.2 pH計測.....	4
1.2.1 pH計測の原理.....	4
1.2.2 指示電極.....	5
1.2.3 参照電極.....	5
1.3 銀塩化銀参照電極.....	8
1.3.1 構造.....	8
1.3.2 製作方法.....	9
1.3.3 長寿命化の課題.....	10
1.4 本研究の目的.....	12
1.5 本論文の構成.....	13
第2章 間欠駆動型参照電極の提案.....	15
2.1 はじめに.....	16
2.2 提案手法の原理.....	17
2.2.1 バルブ液絡による電解液流出量抑制.....	17
2.2.2 水素圧による電解液汚染防止と気泡除去.....	18
2.2.3 水素圧援用バルブ液絡型参照電極.....	20
2.3 電解液流出量の推定.....	21
2.3.1 圧力を変数とする流量の推定.....	21
2.3.2 時間を変数とする電解液総流出量の推定.....	23
2.3.3 バルブ液絡型参照電極の有効性検証.....	24
2.3.4 水素圧援用バルブ液絡型参照電極の寿命推定.....	26
2.4 おわりに.....	27

第3章 実験方法	29
3.1 はじめに	30
3.2 計測方法	31
3.2.1 電位と電流	31
3.2.2 液絡のインピーダンス	33
3.2.3 SMAの発生力	34
3.2.4 液絡内の気泡除去に必要な圧力	35
3.2.5 シリコンチューブのかたさ	36
3.3 計算方法	37
3.3.1 電流から電流密度	37
3.3.2 電流から物質量	37
3.3.3 シリンジを押し込んだ変位から気泡除去に必要な圧力	37
3.3.4 管の内径から液絡部抵抗	38
3.4 製作方法	39
3.4.1 裸銀塩化銀電極	39
3.4.2 水素圧援用バルブ液絡型参照電極	40
3.4.3 水素圧援用バルブ液絡型参照電極の駆動回路	43
3.5 ルーメン液を用いた実験	45
3.5.1 ルーメン液の採取	45
3.5.2 ルーメン液を用いた計測	45
第4章 実験結果と考察	47
4.1 はじめに	48
4.2 提案手法の実現可能性検証	49
4.2.1 液絡開閉	49
4.2.2 水素圧による気泡除去	51
4.2.3 塩化銀の繰り返し被覆による電位への影響	52
4.3 電極設計条件の検討	55
4.3.1 流路	55
4.3.2 バルブ液絡	58
4.3.3 電解液と裸銀塩化銀電極	62
4.4 試作電極の評価	66
4.4.1 実験室環境	66
4.4.2 ルーメン液を用いた評価	69
4.5 おわりに	71

第5章 結論と展望.....	73
5.1 結論.....	74
5.2 今後の展望.....	76
謝辞.....	76
参考文献.....	79

第1章 序論

1.1 研究背景	2
1.2 pH 計測	4
1.2.1 pH 計測の原理	4
1.2.2 指示電極	5
1.2.3 参照電極	5
1.3 銀塩化銀参照電極	8
1.3.1 構造	8
1.3.2 製作方法	9
1.3.3 長寿命化の課題	10
1.4 本研究の目的	12
1.5 本論文の構成	13

1.1 研究背景

畜産業は人口増加，食料不足の時代においてますます重要になり，生産効率向上のためセンサやロボットを用いた自動化が急速に進んでいる．特に牛は，表 1-1 に示すように，生産量と価格の積である生産規模に関して，他の家畜動物と比較して大きい．ため，飼育方法の改善が経済に与える影響も大きい．また牛は一頭当たりの価格が高いため，病気で家畜を死亡させるリスクに対する健康モニタリングのコストが小さい．これらの理由から，体温[1]，心拍[2]，乳導電率[3]，ルーメン運動[4]，ルーメン pH などの健康指標のモニタリングの研究が盛んである．

表 1-1 家畜動物の生産量，価格，生産規模，単体量当たりの価格の比較．

		生産量 (万トン)	価格 (円/kg)	生産規模 (兆円)		1頭(羽)の価格 (万円) [5]
牛	牛肉	47.5 [6]	1461 [6]	6.94	14.5	31 (乳用子牛)
	牛乳	729 [7]	103.1 [5]	7.52		81 (肉用去勢子牛)
豚	豚肉	128 [6]	518.0 [6]	6.65	6.65	1.8 (肉用子豚)
鳥	鶏肉	208 [6]	225.2 [5]	4.69	9.78	0.0088 (初生びな)
	卵	262 [6]	193.5 [6]	5.09		0.093 (大びな)

牛の健康モニタリングの中でも，ルーメン pH モニタリングは特に重要である．なぜなら近年急速に普及した濃厚飼料多給技術が引き起こす重大な病気を未然に防ぐ効果が期待されるからである．濃厚飼料多給技術は，肉用牛では成長促進，乳用牛では大幅な乳量増加が実現されるため急速に普及した．粗飼料を与えた牛に対し，濃厚飼料多給の牛の乳量が約 2~3 倍となったという報告もある[8]．しかし，通常時 5.5 から 7.0 の間で維持されるルーメン液の pH は，濃厚飼料を多量に投与すると低下し，pH6 以下ではルーメン機能障害を生じ，さらに pH5 を下回るとルーメンアシドーシスという病的状態となる．pH モニタリングが可能であれば，必要に応じて炭酸水素ナトリウムを飼料に添加するなどして pH を修正し，ルーメンアシドーシスを防ぐことが出来る[9]．

しかしこれまでのルーメン pH 計測の方法は，研究農場で穿刺を用いてルーメン液を外に取り出す方法と，フィステル牛（外科的に腹部に穴を開けた牛）を用いて腹部から手持ち型 pH センサを差し込む方法の 2 つしかない[10, 11]．これらは研究目的であり，負担が大きいため一般の農家で pH モニタリングを行うことは不可能であった．

そこで一般の農家でも適用できる簡便な pH 計測の方法として，無線ルーメン pH センサの研究が約 10 年前から進んでおり[12-16]，最近では製品化の例もある[17]．2008

年に Mottram らがガラス電極を用いたルーメン内留置型 pH センサを初めて報告し [12], 2012 年に Sato らは経口投与型のルーメン pH センサの開発に成功した [16]. 2016 年から 2018 年に Zhang らが半導体センサを用いた経口 pH センサを使用してフィールド実験を行い安定して計測可能であることを確かめた [13-15]. 筆者らのグループでも, 牛が容易に飲み込め, かつ 2 年間ルーメン内に留まるよう, 図 1-1 に示すサイズの経口無線ルーメン pH センサを開発している.

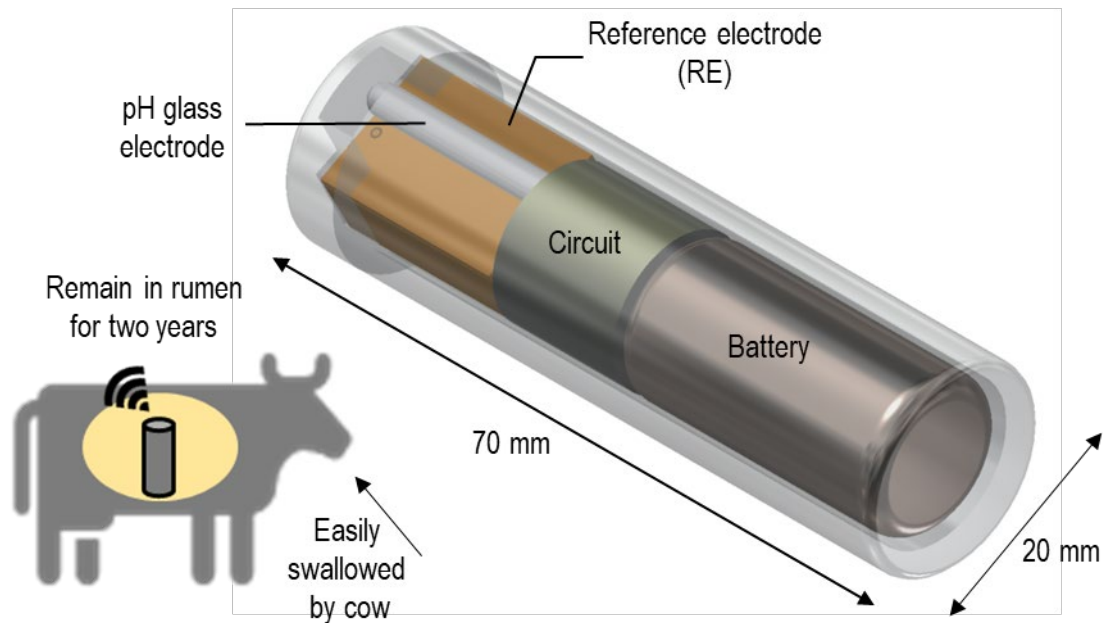


図 1-1 経口無線ルーメン pH センサの仕組みと構造.

先行研究によって無線経口ルーメン pH センサの有用性は確かめられたが, 実用化には寿命が短すぎるという課題がある. 出荷時の肉牛の平均月齢が 29.5 カ月である [18]ことを考慮すると, メンテナンス無しで少なくとも 2 年間使用可能な pH センサが求められるが, 図 1-1 で示した小型サイズの pH センサの寿命は高々 3 か月である.

本論文では, pH センサ寿命のボトルネックとなっている参照電極の小型化と長寿命化を両立させ, 2 年間メンテナンス無しで使用可能なルーメン pH センサの実現を目指す.

1.2 pH 計測

1.2.1 pH 計測の原理[19]

pH は 1909 年に Sorensen により考案された概念であり [20], その値は水溶液中のオキソニウムイオンの活量を示し, 次式 1-1 によって定義されている.

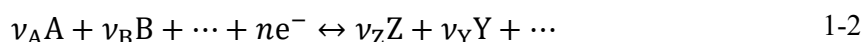
$$pH = -\log_{10} a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad 1-1$$

$a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ はオキソニウムイオンの活量を示す.

環境中の液体の溶媒は主に水であり, pH はその性質を示す重要な指標である.

pH 計測方法には指示薬を用いた科学的な方法と, pH センサを用いた電気化学的な方法の 2 つがある. 前者は分析に用いられることがあるが, 指示薬と試験液の混合が必要なためモニタリングには不向きである. 本論文では後者を用いる.

電気化学においてはイオン伝導体と電子伝導体の間の接合部を電極と呼び, 電極における化学反応を電気信号として取り出す. 電極反応が式 1-2 で表される平衡反応にあるとき, 式 1-3 のネルンスト式が成り立つ.



$$E = E^0 - \left[\frac{RT}{nF} \right] \ln \left(\frac{a_Z^{\nu_Z} a_Y^{\nu_Y} \dots}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} \dots} \right) \quad 1-3$$

E は電極電位, E^0 は標準電極電位 (反応に関わるすべての化学種の活量が 1 のときの E), R は気体定数, T は温度, F はファラデー定数である. 電極に電流が流れていないとき, ネルンスト式はイオン活量と電極電位の関係を与える. 電気化学的な pH 計測ではこの理論を用いて, 計測電位からオキソニウムイオンの活量を導く.

pH センサは pH 指示電極と参照電極で構成され, 図 1-2 のように内部抵抗の大きい電位差計を用いて 2 つの電極の電位差を計測する. pH 指示電極は pH 変化に応じて電位が変化し, 参照電極は pH 変化によらず電位は一定である. 電位差から pH を導く際にはネルンスト式から導かれる式 1-4 を用いる.

$$\Delta E = E_{\text{constant}} - E_{\text{slope}} \times pH \quad 1-4$$

ΔE は計測値である pH 指示電極と参照電極の電位差, E_{constant} は定数, E_{slope} ($= 59.159 \text{ mV (25 } ^\circ\text{C)}$) は温度に依存する定数である. 予め pH が既知の溶液を用いてキャリブレーションを行い, E_{constant} と E_{slope} の値を決めた後に計測を行う.

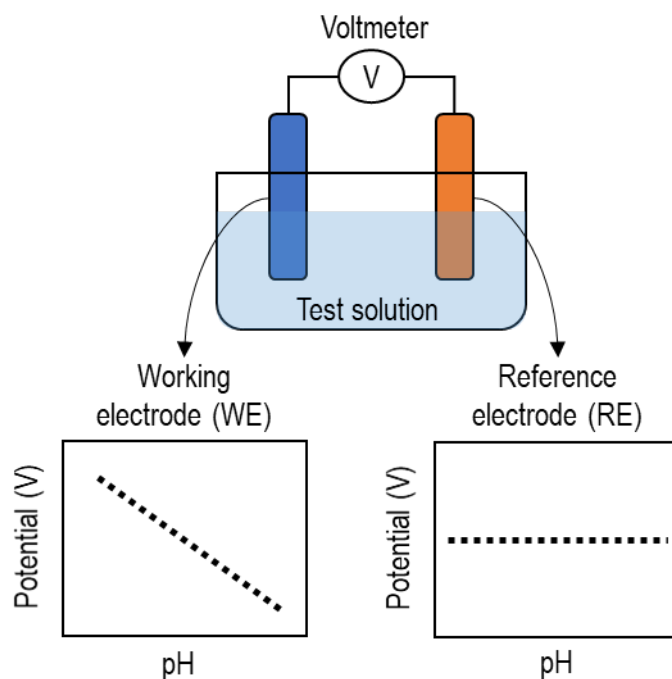


図 1-2 pH センサを構成する指示電極と参照電極の pH に対する電位応答.

1.2.2 指示電極

指示電極は試験液のイオン活量に応じて、電位が変化する電極である。

pH 指示電極の中で最も歴史が古く、しかし今も最もよく用いられているものはガラス電極だが、近年は ISFET (Ion Selective Field Effect Transistor) も普及している。ISFET は 1970 年に P. Bergveld が、1974 年に T. Matsuo がそれぞれ独立に開発した[21, 22]。トランジスタのゲートにイオン選択性の絶縁膜を用いることで、ソース・ドレイン間電流から膜電位、さらにはイオン濃度を知ることができる。絶縁膜の表面が汚染されなければ、ISFET には後に述べる銀塩化銀参照電極のような寿命はない。ルーメンセンサではルーメン液による表面の汚染は懸念されるが、絶縁膜上にドット状の保護層を設けた先行研究では、3 日間のルーメン内計測で pH ドリフト 0.1 以下を実現しており[14]、汚染は電極にとって致命的にはならないと考えられる。

1.2.3 参照電極

1.2.3.1 概要

参照電極は試験液のイオン活量に関わらず、一定の電位を示す電極のことである。単一の電極の電位を計測することは出来ず、グラウンドの役割をする参照電極があっ

初めて pH 指示電極の電位が取り出せる。基準電極や比較電極と呼ばれることもある。参照電極には以下の 5 つの性質が要求される[23].

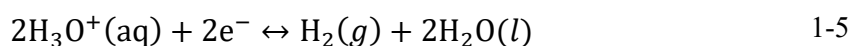
1. 電極反応が可逆である
2. 電位がネルンスト式に従い、安定である
3. 微小電流が流れても電位変化が小さく、電流が止まれば元に戻る
4. 固体の塩などが電極を構成する場合、その溶解度が小さい
5. 温度によるヒステリシスが小さい

銀塩化銀参照電極などの一般的な参照電極に関する研究や開発を行う際は、以上の要求を満たすため以下の三点を考慮する必要がある[19].

1. 反応に必要な活物質が豊富に存在すること
2. 反応に必要な活物質の濃度が一定であること
3. 物理的に堅牢であること

1.2.3.2 参照電極の種類

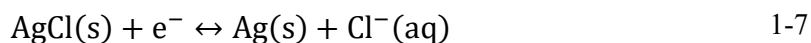
全ての標準電極電位の基準となっている最も基本的な参照電極は水素電極である。圧力 1 bar (活量 1) の水素ガスで飽和させた、活量 1 のオキシニウムイオンを含む水溶液中に、白金電極を挿入した構造となっている、式 1-5 の電極反応を利用しており、ネルンスト式より、その電極電位は式 1-6 で表される[19, 24].



$$E = E^0 + \left[\frac{RT}{2F} \right] \ln \left(\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{(p_{\text{H}_2}/p^0)} \right) \quad 1-6$$

定義より、 $E^0 = 0 \text{ V}$ であり、 p_{H_2} は水素の分圧、 p^0 は水素の標準圧力 ($= 10^5 \text{ Pa}$) である。水素電極は電流や温度、気圧、溶液などの外部因子によって影響されやすく、精密な測定を行う場合にのみ使用される。

実際の計測において最もよく使用されるのが銀塩化銀参照電極である。銀上に塩化銀を被覆し、それを飽和塩化カリウム水溶液などの塩化物イオンを含む水溶液に浸した電極である。式 1-7 の電極反応を利用しており、ネルンスト式より、その電極電位は式 1-8 で表される[19, 24].



$$E = E^0 - \left[\frac{RT}{F} \right] \ln(a_{\text{Cl}^-}) \quad 1-8$$

$E^0 = 0.2223 \text{ V}$ である。反応速度が非常に速いため電位が安定しやすく、また塩化銀が多孔質であるため反応物である塩化物イオンが反応面に供給され続けるため精度や再現性がよい。また安価で製造が容易であり環境への負荷が小さいことも最も使用される理由である。

また近年では、完全固体参照電極 (all-solid-state reference electrode) や、ISFET とともに用いて差動増幅を行う REFET (REference Field Effect Transistor) と呼ばれる新しい参照電極の研究が盛んに行われている[25,26]。しかし、それらの電極は電流交換密度が小さく、直前に浸した液体のイオンの影響がその後の電位測定でも残ってしまったり、寿命が短かったりと実用化には程遠い。小型の pH 指示電極である ISFET を開発した P. Bergveld は、化学センサの発展のためには銀塩化銀参照電極にかわる小型参照電極の問題を解決する必要があると述べている[27]。今も銀塩化銀電極がほとんどの場合に用いられている[26, 28-30]。

1.3 銀塩化銀参照電極

1.3.1 構造

銀塩化銀参照電極の構造を図 1-3 に示す。銀塩化銀電極が塩化カリウム水溶液などの電解液中に浸されており、電解液は液絡を通じて少しずつ流出し試験液と導通する。本研究では、銀塩化銀参照電極とその内部に浸される銀塩化銀電極を明確に区別するため、後者を裸銀塩化銀電極と呼ぶ。基本的には図 1-3 に示した構造であれば式 1-7 の平衡が維持されるが、裸銀塩化銀電極と電解液が接触し、外部との導通がとれていれば、必ずしもこの形である必要はない。寿命が数十日程度で良いならば、スクリーン印刷を用いて固体の塩化カリウムを裸銀塩化銀電極の近くに印刷しておき、外部の試験液にそれが少しずつ溶けて電解液となるような参照電極の研究も積極的に行われている[31-33]。また、電解液をゲル状にして液体部分をなくし、小型化した研究もある[34-36]。小型化のため、半導体技術を用いて各要素を一体化して製作する場合もある[37]。

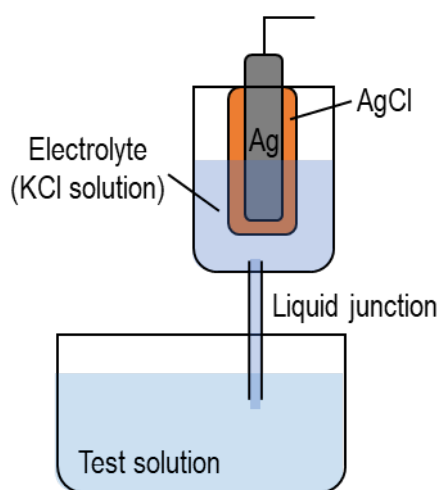


図 1-3 銀塩化銀参照電極の構造。

なお、電解液を使用せずに裸銀塩化銀電極のまわりを酸化グラフェンでコーティングし、塩化物イオンの外部への流出を防いだ研究もあるが[38]、交換電流密度が小さくなるため電位変動の大きい環境では電極電位は安定にならない。また、コーティングにより電極近傍の溶液とバルク試験液の間に液間電位差が生じるため、高精度の参照電極を作ることは難しい[26, 32]。

1.3.2 製作方法

裸銀塩化銀電極を製作する方法としては、銀上に塩化銀を電気化学的に析出させる方法が最も一般的である[29]. 陽極として銀線、陰極として白金線を用いて、塩化物イオンが含まれた溶液中で電圧をかけると容易に裸銀塩化銀電極を作ることができる. この方法は小型化にも適しており、予め微小流路内に銀を埋め込んでおき、そこに塩化銀を析出させた研究もある[30, 39, 40]. 塩化銀は多孔質であるため銀の表面が塩化銀で覆われていても酸化還元反応が進むといわれているが[19], 多孔質でない塩化銀層を作ることによって、酸化還元反応が起こっても電位が安定し、寿命が長いことが分かっている[41]. この場合、塩化銀層にマイクロチャンネルが生じるため、酸化還元反応時の銀の供給は滞らない[42]. さらに析出時の電圧を一定にすることで、層の表面の塩化銀がシート状になり表面積が増加し、より電位が安定する[43, 44]. さらに電解液が 1 M 塩化カリウム水溶液で銀線の直径が 0.20 mm のときに製作時の電圧は 4 V が最適であり[45], 電解液が 1 M 塩化ナトリウム水溶液で銀線の直径が 0.50 mm のときに 2 V が最適であることが分かっている[46].

電解液としては飽和塩化カリウム水溶液がよく用いられるが、塩化銀が錯体を作って溶解するため[32, 45], 電解液を塩化銀でも飽和させておくことが必要となる. 図 1-4 は同じ条件で製作した 2 本の裸銀塩化銀電極を用いて計測した電位である. 飽和塩化カリウム水溶液中で実験した電極は 1 時間経たずに塩化銀が溶解して電位が落ちているが、塩化銀でも飽和させた電解液中では、24 時間以上安定した電位を保っている.

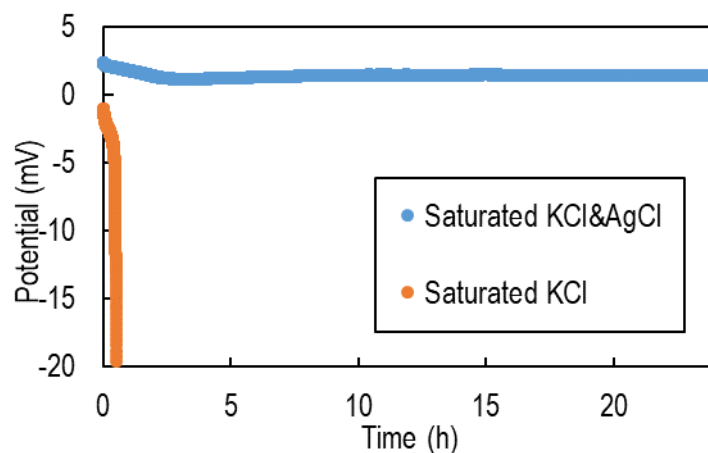


図 1-4 同条件で製作した銀塩化銀電極の 2 種類の電解液中で計測した電位.

容器に関しては、絶縁体であり、電解液が外に漏れないことが必要である. 近年では参照電極を自作する場合には、設計と製作が手軽であり小型化が容易であることから 3D プリンターを用いることが増えている[47]. 一般的には、大気圧をかけて電解液

を安定に流出させるため、容器上部に穴があけてある。大気開放できない環境においては、ばねを電解液容器に組み込むことで電解液の流出を安定にする先行研究がある[48].

液絡部に関しては次項 1.3.3 にて述べる.

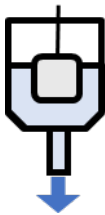

1.3.3 長寿命化の課題

銀塩化銀参照電極を長寿命化するときの課題は、電解液の流出による消費である[36]. なお電解液量が減っていないくとも、液体やイオンの交換が行われることにより塩化物イオンが減少することも、ここでは電解液の消費と呼ぶこととする.

市販されている銀塩化銀参照電極は電解液を数 mL 保持していても、数カ月経つと消費されるため、そのたびに電解液を注入する必要がある.

銀塩化銀参照電極の液絡部は、大きく分けて自由流出型と、多孔フリット型の2種類ある. 自由流出型は電解液流出量が大いだが、液間電位が生じないため電位ドリフトは非常に小さい[30, 48-50]. 一方で、市販の参照電極等で用いられている多孔フリット型は、電解液流出量は小さいものの、フリットに気泡や汚れなどが詰まることで液間電位を生じ、電位ドリフトが大きくなる[51, 52]. 特に、多孔質セラミックは塩化銀が溶解する際にできる錯体が詰まることで液間電位差を生じることが明らかになっている[53]. この2種類の特徴をまとめると表 1-2 のようになる. なおこの表中の数値は代表的な研究結果を引用している[49, 51].

表 1-2 銀塩化銀参照電極の代表的な液絡の比較.

Liquid junction	Free diffusion[49]	Porous frit[51]
Structure		
Flow rate ($\mu\text{L}/\text{h}$)	1	0.004
Pore size	0.10 mm	4~6 nm
Drift (over 48 h in 0.10 M KCl)	0.0 mV	7.1 mV

本研究の応用先である無線ルーメンセンサは pH 誤差 0.1 以下が必要なため、多孔フリット型を用いることは出来ない。また自由流出型では電解液流出量が多すぎるため2年間メンテナンス無しで使用することは不可能である。

なお、電解液消費の課題は小型化の課題とも言い換えることが出来る。なぜなら、電解液を蓄える容器を小さくすれば、電解液消費の速さが遅くとも、寿命は短くなるからである。したがって、本研究において電解液消費と寿命について論じるときは、電解液容器の大きさは同じであるとする。

1.4 本研究の目的

本研究では、長期連続 pH モニタリングのための参照電極、特に 2 年間メンテナンス無しで使用可能なルーメン pH センサへ適用できる間欠駆動型参照電極を開発する。目的は以下の通りである。

1. 間欠駆動型参照電極の提案

pH センサ長寿命化のボトルネックとなっている銀塩化銀参照電極に関して、電解液消費の課題を解決するため液絡部にバルブを取り付け、また電解液容器内部で水素を発生させ電解液に圧力をかける新たなシステムを提案する。

2. 電解液流出量と寿命の推定

提案した電極について、電解液流出量と流出量から導かれる寿命を推定する。

3. 提案手法の実現可能性の検証

バルブの開閉により電極電位が不安定にならないこと、水素圧により気泡除去が可能であることを実験的に示す。

4. 水素圧援用バルブ液絡型参照電極の設計・試作

提案手法を実現するための電極の設計と試作を行う。設計に際して必要な材料特性を実験によって調査する。

5. 試作した参照電極の評価

試作した電極の精度を実験的に評価するだけでなく、ルーメン液を用いた計測によりルーメンセンサへの適用可能性を示す。

1.5 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

本章では、牛のルーメン pH モニタリングの重要性と無線ルーメン pH センサに関する先行研究について述べた後、ルーメンセンサ長寿命化のボトルネックとなっている銀塩化銀参照電極の課題を挙げ、本研究の目的を提示した。

2 章では、本研究で提案する間欠駆動型参照電極の原理を述べ、その寿命を推定することで、提案の有効性を示す。

3 章では、実験における計測方法と、間欠駆動型参照電極の製作方法を述べる。

4 章では、実験の結果と考察を述べる。

5 章において本研究のまとめを行う。

第2章 間欠駆動型参照電極の提案

2.1 はじめに	16
2.2 提案手法の原理	17
2.2.1 バルブ液絡による電解液流出量抑制	17
2.2.2 水素圧による電解液汚染防止と気泡除去	18
2.2.3 水素圧援用バルブ液絡型参照電極	20
2.3 電解液流出量の推定	21
2.3.1 圧力を変数とする流量の推定	21
2.3.2 時間を変数とする電解液総流出量の推定	23
2.3.3 バルブ液絡型参照電極の有効性検証	24
2.3.4 水素圧援用バルブ液絡型参照電極の寿命推定	26
2.4 おわりに	27

2.1 はじめに

本章では、本研究で提案する間欠駆動型参照電極について述べる。

2.2 では、バルブ液絡型参照電極と、水素発生システムについてその原理を述べ、それらを組み合わせた水素圧援用バルブ液絡型参照電極の提案を行う。

2.3 では、提案した水素圧援用バルブ液絡型参照電極の流出量、つまり寿命の推定を行う。バルブ開時と閉時それぞれの圧力を変数とする流量を推定し、それを用いて時間を変数とする水素圧と総流出量を式で表す。バルブ液絡型参照電極の有効性を検証した後、水素圧援用バルブ液絡型参照電極の寿命を推定する。

2.2 提案手法の原理

2.2.1 バルブ液絡による電解液流出量抑制

銀塩化銀参照電極の長寿命化において、内部電解液の消費が最も大きな課題である。詳細は1章で述べたが、流出量を抑えるためには多孔フリット液絡などを用いて液絡を狭くする必要があるが、気泡や汚れの詰まりが原因の液間電位変化によって電位ドリフトが生じやすくなるため、長期の計測にはやはり適さない。

本研究では、液絡部にバルブをつけて計測時のみ電解液を流出させる新たな参照電極を提案する[54]。この電極をバルブ液絡型参照電極と呼ぶ。原理の模式図を図 2-1 に示す。計測時は電解液が自由流出するため液間電位変化のない理想的な液絡であり、計測時以外は液絡を閉じることで電解液消費を抑える。環境モニタリングにおいては連続計測の必要がなく、例えばルーメンモニタリングにおいては1時間に1回程度の間欠計測で十分である。したがってバルブ液絡型参照電極を用いた間欠計測により、電位の精度を維持しつつ電解液の消費量を抑えることが可能になると考えられる。

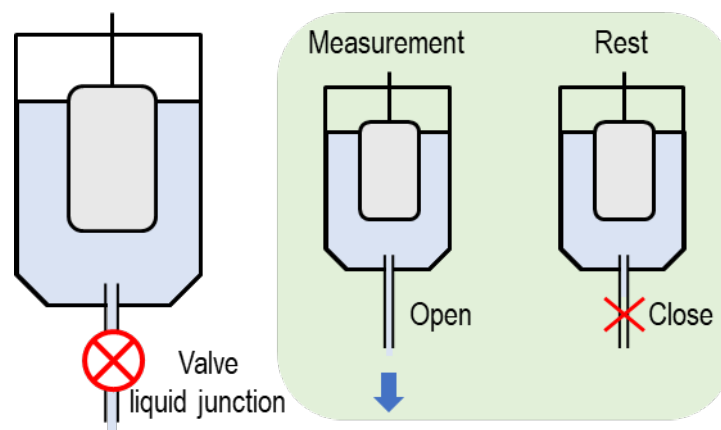


図 2-1 バルブ液絡型参照電極の原理

バルブ液絡型参照電極に用いるバルブは、以下の条件を満たすべきである。

1. 常時閉（消費電力を抑えるため。）
2. ピンチ式（バルブに加える電圧が電解液に影響を及ぼさず、また電解液がバルブを劣化させないようにするため。）
3. 低駆動電圧（センサに搭載する電池で駆動するため、昇圧には大きな電力が必要なため。）
4. バルブの体積が小さい（同じ寿命でバルブを使用しないときに蓄える電解液の体積より小さくなければ、バルブを導入する意味がないため。）

以上の条件を満たすバルブとして、形状記憶合金（SMA）を用いたピンチバルブを設計した[55,56]. その構造を図 2-2 に示す. 電解液はシリコンチューブとガラスキャピラリーでできた液絡を通して外部へ流出する. シリコンチューブは SMA 超弾性ワイヤによってつぶされており, 超弾性ワイヤを SMA アクチュエータワイヤが引っ張ることで超弾性ワイヤが弾性変形し, シリコンチューブが開く. 図では省略されているが, SMA アクチュエータワイヤをかしめている2つのアルミスリーブには, 導線も接続されている. 具体的な設計は4章, 製作方法は3章で述べる.

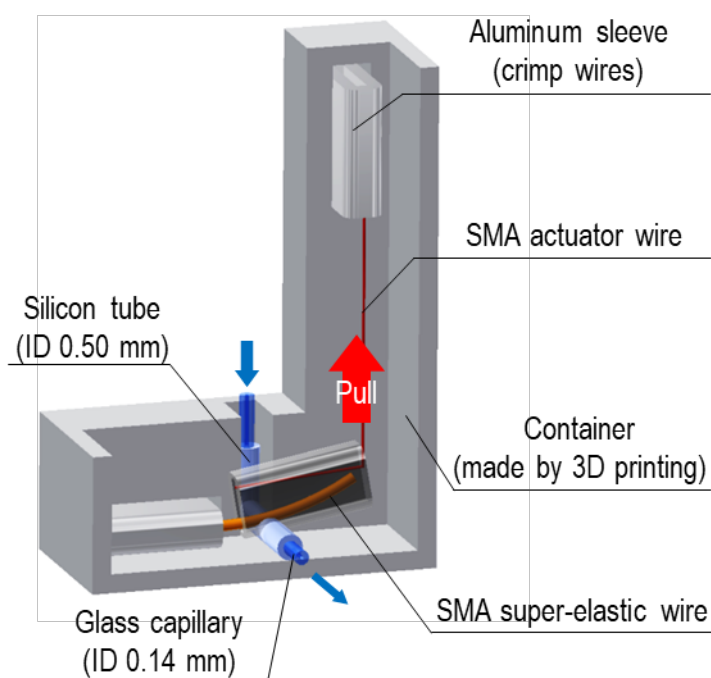


図 2-2 バルブ部分の設計図.

2.2.2 水素圧による電解液汚染防止と気泡除去

銀塩化銀参照電極の長寿命化における最大の課題は電解液の消費であるが, 外部液体の電極内部への流入による電解液汚染も塩化物イオン濃度が減少するため電解液の消費と呼ぶことができる. 市販されている参照電極では, 容器上部に小さい穴が開いており, 液体表面に大気圧をかけて電解液流量を大きくすることで汚染を防いでいる. しかし, ルーメンセンサでは, 電解液容器上部に穴を開けてしまうとそこからルーメン液が流入して電解液が汚染される恐れがあるため, 別の方法で電解液に圧力をかける必要がある. ペンギンの胃の中に pH センサを入れてその pH を計測した先行研究では, 同様の課題に対してばねを用いて常に一定の圧力をかけることで解決した[48].

また、2.2.1 で提案したバルブ液絡型参照電極には、稀に気泡が詰まり液絡が開いている状態でも導通が妨げられるという致命的な課題があった。

本研究では以上の2つの課題を解決するため、参照電極内部から水素圧をかける新たな参照電極システムを提案する[57]。システムの模式図を図 2-3 に示す。バルブ液絡型参照電極を基本として、銀塩化銀電極だけでなく白金電極が電解液に浸してある。銀塩化銀電極と白金電極の間に電圧をかけることで、白金線上では水素発生 of 化学反応が起こり、銀塩化銀電極上では塩化銀の析出反応が起こる。発生した水素の圧力により、汚染されることなく電解液は外部へ流出し続け、また液絡部に稀に詰まる気泡をその圧力により除去することが可能になると考えられる。

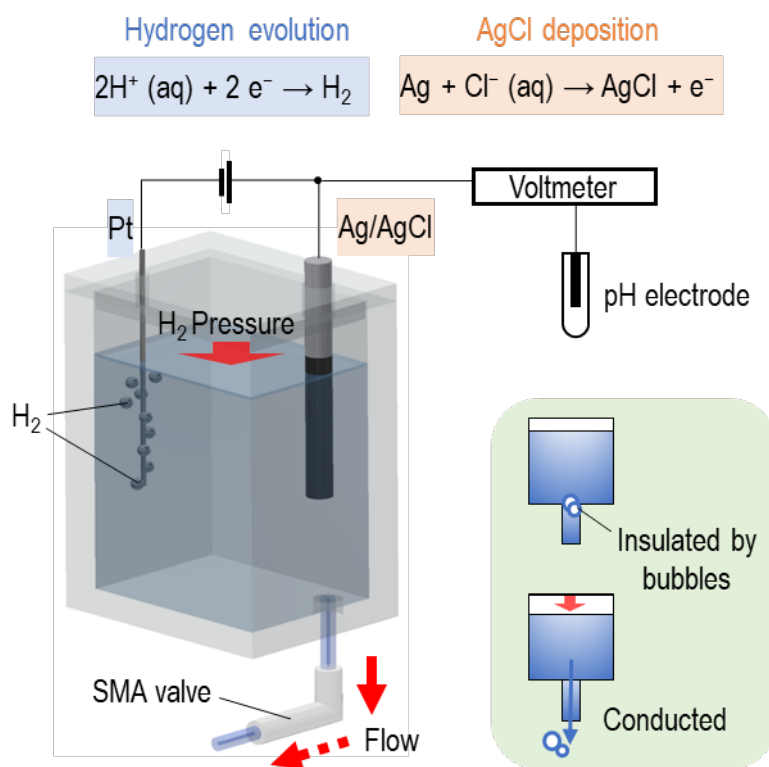


図 2-3 水素圧による気泡除去の原理

2.2.3 水素圧援用バルブ液絡型参照電極

本研究では、2.2.1 と 2.2.2 でそれぞれ述べたバルブ液絡型参照電極と水素圧発生システムを組み合わせた参照電極を提案する。これを水素圧援用バルブ液絡型参照電極と呼ぶ。水素圧援用バルブ液絡型参照電極の動作を図 2-4 に示す。基本的には計測と休息を繰り返し、計測時に気泡の詰まりが原因で絶縁状態となった場合には水素発生をして電解液に圧力をかける。

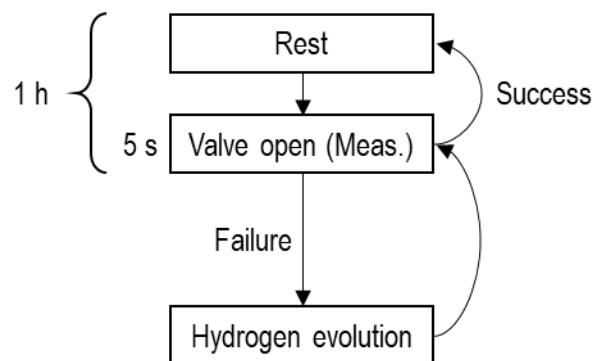


図 2-4 水素圧援用バルブ液絡型参照電極動作のブロック図.

2.3 電解液流出量の推定

2.3.1 圧力を変数とする流量の推定

本節では、水素圧援用バルブ液絡型参照電極について、電解液の流出量を推定する。2年間の流出量を推定することにより、電解液容器の体積を決定できる。

まず本項では、ある圧力を容器内部にかけた時の流量を推定する。

バルブ液絡型参照電極の液絡部の構成を図 2-5 に示す。また流量推定に必要な液絡の各構成要素の内径、長さ、抵抗を表 2-1 に示す。下線を引いた値が推定結果である。ガラスキャピラリとピンチされていないシリコンチューブ部分に関しては、3章の計算方法に基づいて、抵抗が計算できる。また、液絡全体の抵抗は4章で計測した値を用いている。これらの値から、ピンチされたシリコンチューブ部分の抵抗が計算でき、さらにその部分を円管としたときの内径も推定可能である。

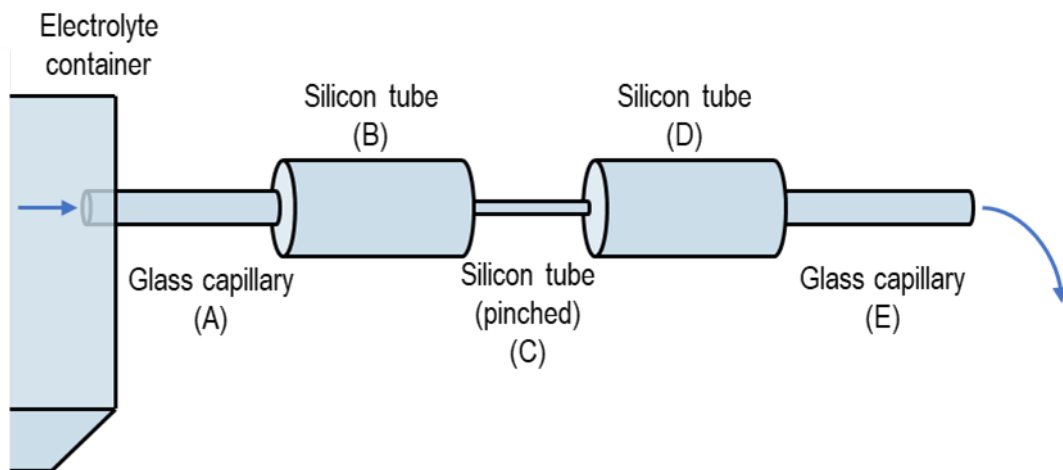


図 2-5 実際バルブ液絡の構成。

表 2-1 バルブ液絡の各構成要素の内径、長さ、抵抗。下線を引いた部分はその他の値から推定された数値を示す。

Component	A, E	B, D	C	Total
Material	Glass capillary	Silicon tube	Silicon tube (pinched)	-
I.D. (open) (mm)	0.14	0.50	<u>6.8×10^{-2}</u>	-
I.D. (close) (mm)	0.14	0.50	<u>6×10^{-4}</u>	-
L (mm)	5	8	1	-
R (open) (k Ω)	8.6	1.1	<u>7.3</u>	17
R (close) (k Ω)	8.6	1.1	<u>1×10^5</u>	1×10^5

バルブの実際の構成は図 2-5 に示した通りだが、電解液流出量の計算では、以下の図 2-6 のように近似する。このように近似したのは、流量を計算するときに用いるハーゲン・ポアズイユの式において流量は管の半径の 4 乗に比例するため[58]、最も細い部分の流量が全体の流量を決めるからである。このモデルでは、電解液の流れは層流であるとみなせる。根拠は以下の通りである。

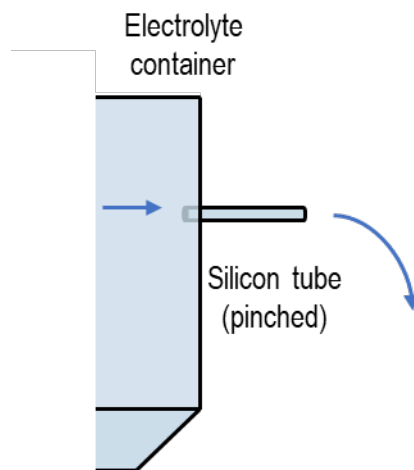


図 2-6 流量計算時のバルブ液絡のモデル。

層流条件はレイノルズ数が臨界レイノルズ数（約 2300）より小さいことである。このモデルにおいて、レイノルズ数 R_e は、式 2-1 のように求められる。[58]

$$\begin{aligned}
 R_e &= \frac{\rho v l}{\mu} \\
 &= \frac{1270 \cdot 10 \times 10^{-3} \cdot 1 \times 10^{-3}}{0.0009683} \\
 &= 13
 \end{aligned}
 \tag{2-1}$$

ただし、 ρ は流体の密度、 v は代表流速、 l は代表長さ、 μ は流体の粘性係数である。 ρ と μ に関しては文献値を用い[23]、 v に関しては大きく見積もって 1 秒に 10 mm の速さで流体が進んでいるとした。計算されたレイノルズ数は、臨海レイノルズ数よりもはるかに小さいため、この流れは層流とみなせる。

円管内の層流流れについては、ナビエ・ストークス方程式の厳密解であるハーゲン・ポアズイユの式が成り立つ[58]。これを以下の式 2-2 に示す。

$$Q = \frac{\pi a^4 \Delta p}{8\mu}
 \tag{2-2}$$

ただし、 Q は流量、 a は管の半径、 Δp は単位長さあたりの圧力差、 μ は流体の粘性係数

である．式 2-2 と表 2-1 に基づいて，図 2-6 のモデルについて，水素圧 P を変数としたときの流量 $Q[P]$ を求めると，開時と閉時のそれぞれについて，

$$Q_{\text{open}}[P] = 3.5P \times 10^{-3} \text{ [\mu L/h]} \quad 2-3$$

$$Q_{\text{close}}[P] = P \times 10^{-8} \text{ [\mu L/h]} \quad 2-4$$

となる．4 章の液絡部の気泡除去に必要な圧力の結果から，参照電極内部から水素圧をかける際には 5 kPa あれば十分であった．5 kPa を内側からかけたときの流量の計算結果を表 2-2 にまとめる．開時の流量に対し，閉時の流量は無視できるほど小さい．よって次節からは，閉時の流量は 0 として扱う．

表 2-2 水素圧と流量.

Hydrogen pressure	Open	Close
0 Pa	0 $\mu\text{L/h}$	0 $\mu\text{L/h}$
5 kPa	18 $\mu\text{L/h}$	$6 \times 10^{-5} \mu\text{L/h}$

2.3.2 時間を変数とする電解液総流出量の推定

本項では，バルブが開いた状態で 1 度だけ内部から水素圧をかけたときの，その後の流量を，時間を変数として推定する．推定では，図 2-7 に示す仮定をおく．1 つ目は，参照電極容器内部の水素が理想気体であり，ボイルの法則が成り立つことである．2 つ目は，流出した電解液の体積と，増加した容器内部の水素の体積が等しいことである．

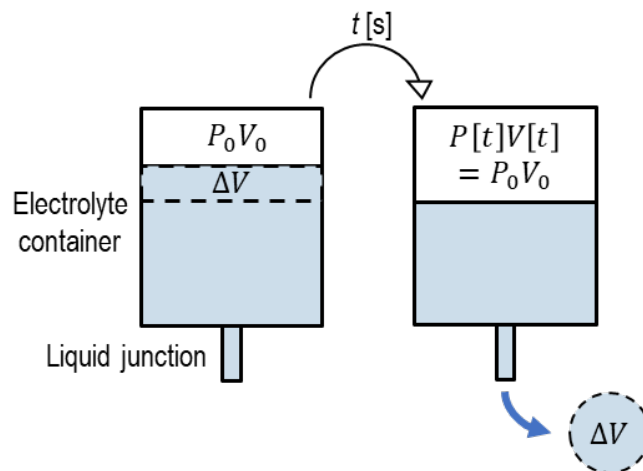


図 2-7 時間経過に伴う電解液流出量の推定における仮定の模式図.

式 2-3 より，流量は圧力に比例する．その比例定数を α とおくと，

$$Q = \alpha P[t] \quad 2-5$$

と表せる． $P[t]$ は時刻 t における参照電極容器内部の圧力である．ボイルの法則より，

$$P[t]V[t] = P_0V_0 \quad 2-6$$

である．ただし， $V[t]$ は参照電極容器内部の気体の体積， P_0 は時刻 $t = 0$ における参照電極容器内部の圧力， V_0 は時刻 $t = 0$ における参照電極容器内部の体積である．電解液で流出した体積と増加する気体の体積が等しいので，

$$V[t] = V_0 + \int Q dt \quad 2-7$$

が成り立つ．

式 2-7 から式 2-5，式 2-6 を用いて Q ， $V[t]$ を消去すると，

$$\frac{P_0V_0}{P[t]} = V_0 + \int \alpha P[t] dt \quad 2-8$$

となり， $P[0] = P_0$ とともに，この積分方程式を解くと，

$$P[t] = \frac{V_0}{\alpha} \left(\frac{2P_0V_0}{\alpha} t + \frac{V_0^2}{\alpha^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad 2-9$$

となる．よって時刻 t までの総流出量 $V[t]$ は，式 2-6 と式 2-9 より，

$$V[t] = \sqrt{2\alpha P_0 V_0 t + V_0^2} \quad 2-10$$

と表せる．

2.3.3 バルブ液絡型参照電極の有効性検証

本項では，バルブ液絡型参照電極が，バルブの体積を含めてもなお小型化に有効であるかを調査する．式 2-9 と 2-10 より，液絡にバルブを取り付けて 1 時間に 5 秒の間欠計測を行う場合の電解液総流出量と水素圧を図 2-8 に示す．また，バルブなしの自由流出液絡を用いる場合を図 2-9 を示す．なおこれらの推定では，使用前に 20 kPa の圧力を電解液にかけることとした．バルブ液絡型参照電極では，2 年間の電解液総流出量は $5.0 \times 10^2 \mu\text{L}$ であり，自由流出液絡の参照電極では，13 mL であった．

本研究で製作した，電解液 500 μL を蓄えた水素圧援用バルブ液絡型参照電極の体積は，バルブ部分を含めても $1.8 \times 10^3 \text{ mm}^3$ である．自由流出液絡を用いた参照電極で同じ寿命とするためには，7 倍の体積が必要となる．したがって，バルブ液絡型参照電

極は、電解液流出を抑えることにより、自由流出液絡の参照電極よりも7倍長寿命になることが明らかになった。

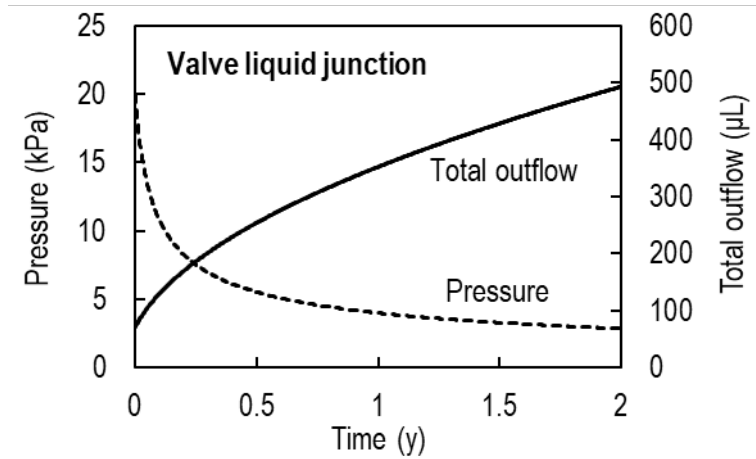


図 2-8 バルブ液絡を用いて1時間に5秒の間欠計測を行う場合の電解液総流出量と水素圧の推定結果. 使用前に電解液に20 kPa をかけるとしている. 2年間の電解液総流出量は $5.0 \times 10^2 \mu\text{L}$ である.

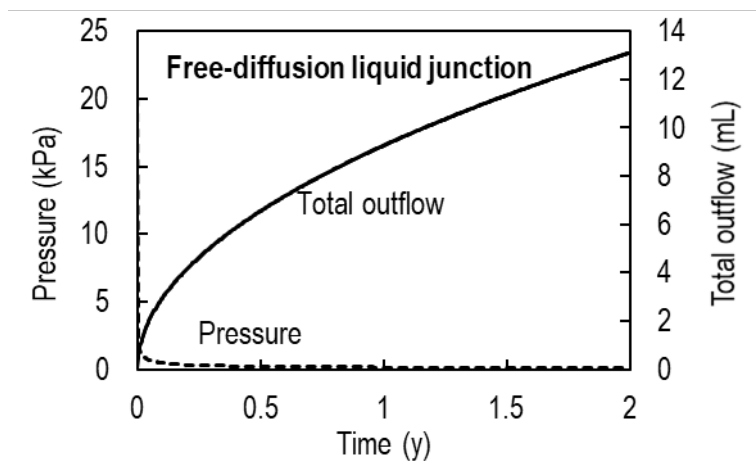


図 2-9 自由流出液絡を用いる場合の電解液総流出量と水素圧の推定結果. 使用前に電解液に20 kPa をかけるとしている. 2年間の電解液総流出量は13 mL である.

2.3.4 水素圧援用バルブ液絡型参照電極の寿命推定

本項では、水素圧援用バルブ液絡型参照電極の寿命を推定する。推定に用いる仮定は以下の通りである。

1. バルブ閉時の流出量は0であり、バルブ開時の流出量は $3.5P \times 10^{-3}$ [$\mu\text{L}/\text{h}$]である。ただし P は水素圧の大きさである。
2. 参照電極容器内部の水素が理想気体であり、ボイルの法則が成り立つ。
3. 流出した電解液の体積と、増加した容器内部の水素の体積が等しい。
4. 1時間に5秒の間欠計測を行う。
5. 水素圧による気泡除去を1カ月に1回行う。
6. 液絡部気泡除去に必要な水素圧は5 kPaであり、水素発生は容器内部の水素圧が5 kPaになると停止する。また水素発生は瞬時に起こる。
7. 電極内の初めの水素の体積は、水素圧5 kPaを1時間かけたときの電解液流出量と等しい。

以上の仮定を基に、式 2-9 と式 2-10 を使用して電解液総流出量と水素圧をグラフにすると、図 2-10 のようになる。水素圧による圧力の増加幅は時間が経過するにつれて小さくなっている。また、電解液の総流出量は、2年間で403 μL であった。これより容器の容量を大きくすれば、電解液流出が原因の寿命は2年を超えると考えられる。本研究で試作を行う電極の電解液容器の体積を500 μL とすると、寿命は2.47年と推定される。

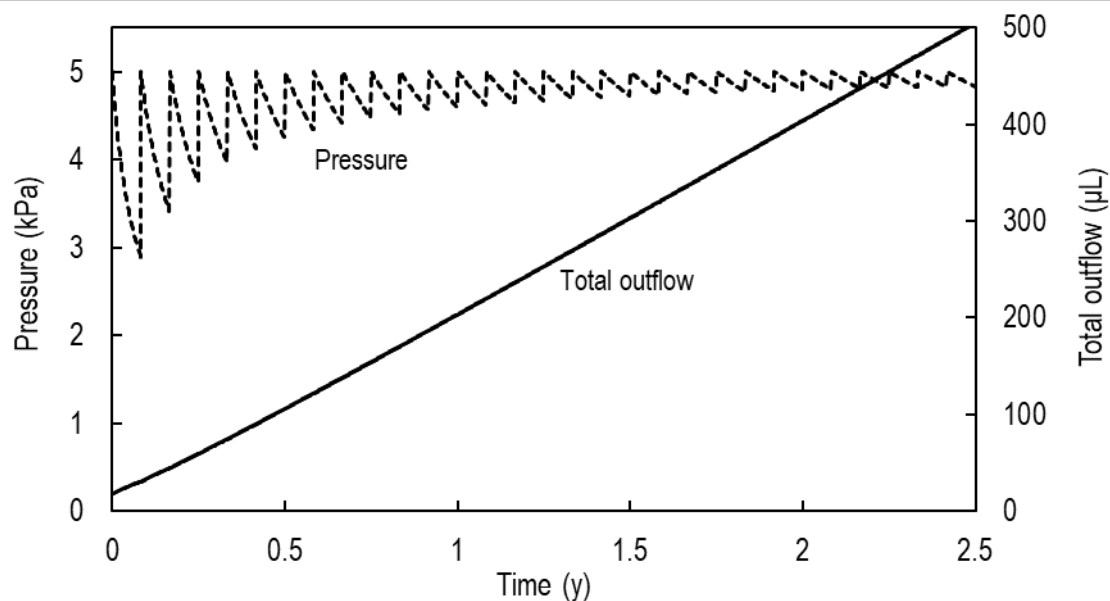


図 2-10 電解液の総流出量と水素圧の推定結果。

2.4 おわりに

本章では、水素圧援用バルブ液絡型参照電極の提案と、その寿命の推定を行った。

バルブ液絡により電解液流出量を抑え、水素発生システムにより電解液汚染防止と液絡部気泡除去を可能にする。それらを組み合わせた水素圧援用バルブ液絡型参照電極を提案した。

流出量の推定においては、まずバルブ液絡をモデル化し、ハーゲン・ポアズイユの式を基に圧力を変数とする流量を求めた。バルブ閉時の流出量は $P \times 10^{-8}$ [$\mu\text{L}/\text{h}$]であり、バルブ開時の流出量は $3.5P \times 10^{-3}$ [$\mu\text{L}/\text{h}$]である。ただし P は水素圧の大きさである。これ以降バルブ閉時の流出量は0とした。次に、参照電極容器内部の水素が理想気体でありボイルの法則が成り立つという仮定と、流出した電解液の体積と増加した容器内部の水素の体積が等しいという仮定を用いて、時間を変数とする水素圧と電解液総流出量の式を求めた。

この式から、バルブ液絡型参照電極は、電解液流出を抑えることにより、自由流出液絡の参照電極よりも7倍長寿命であることを明らかにした。

最後に、水素圧援用バルブ液絡型参照電極の寿命を推定した。推定には上記仮定に加え、以下の仮定を用いた。

1. 1時間に5秒の間欠計測を行う。
2. 水素圧による気泡除去を1カ月に1回行う。
3. 液絡部気泡除去に必要な水素圧は5 kPaであり、水素発生は容器内部の水素圧が5 kPaになると停止する。また水素発生は瞬時に起こる。
4. 電極内の初めの水素の体積は、水素圧5 kPaを1時間かけたときの電解液流出量と等しい。

2年間の電解液総流出量は403 μL であった。また、本研究で設計した500 μL の電解液を蓄える電極の寿命は2.47年と推定された。

第3章 実験方法

3.1 はじめに	30
3.2 計測方法	31
3.2.1 電位と電流	31
3.2.2 液絡のインピーダンス	33
3.2.3 SMA の発生力	34
3.2.4 液絡内の気泡除去に必要な圧力	35
3.2.5 シリコンチューブのかたさ	36
3.3 計算方法	37
3.3.1 電流から電流密度	37
3.3.2 電流から物質量	37
3.3.3 シリンジを押し込んだ変位から気泡除去に必要な圧力	37
3.3.4 管の内径から液絡部抵抗	38
3.4 製作方法	39
3.4.1 裸銀塩化銀電極	39
3.4.2 水素圧援用バルブ液絡型参照電極	40
3.4.3 水素圧援用バルブ液絡型参照電極の駆動回路	43
3.5 ルーメン液を用いた実験	45
3.5.1 ルーメン液の採取	45
3.5.2 ルーメン液を用いた計測	45

3.1 はじめに

本章では実験方法が述べられている。

本章は大きく4つに分かれている。

3.2では、電極の評価や実験条件の検討に必要な計測の方法を述べる。

3.3では、直接計測は出来ないが、計測可能な物理量から計算可能な物理量に関して、その計算方法が具体的な式とともに述べられている。

3.4では、裸銀塩化銀電極や、本研究で提案している水素圧援用バルブ液絡型参照電極の製作方法を詳細に記述した。

3.5では、ルーメン液を用いた実験について特に取り上げ、ルーメン液採取の方法と、それを用いた実験方法を述べる。

3.2 計測方法

3.2.1 電位と電流

電位と電流の計測は2本の電極と試験液, ソースメータ (2450SourceMeter, Tektronix) を用いて行う. 電位計測において市販参照電極が必要な場合は, ビー・エー・エス株式会社の RE-1CP 飽和 KCl 銀塩化銀参照電極を用いる. pH 計測では, 指示電極としてガラス電極 (SP-GI-130, 日本アッシュ株式会社) を使用する. また特定の温度で計測を行う必要がある場合や, 長時間の電位計測で塩化銀の感光性の影響を排除したい場合には, 恒温槽 (クールインキュベーターFCI-280H, アズワン株式会社) を用いる. 恒温槽を用いる場合の実験器具の配置を図 3-1 に示す. 長時間の電位計測実験で試験液の蒸発による濃度変化の影響を排除したいときは, バイアルにキャップをし, さらにセロハンテープでキャップの穴をふさぐ.

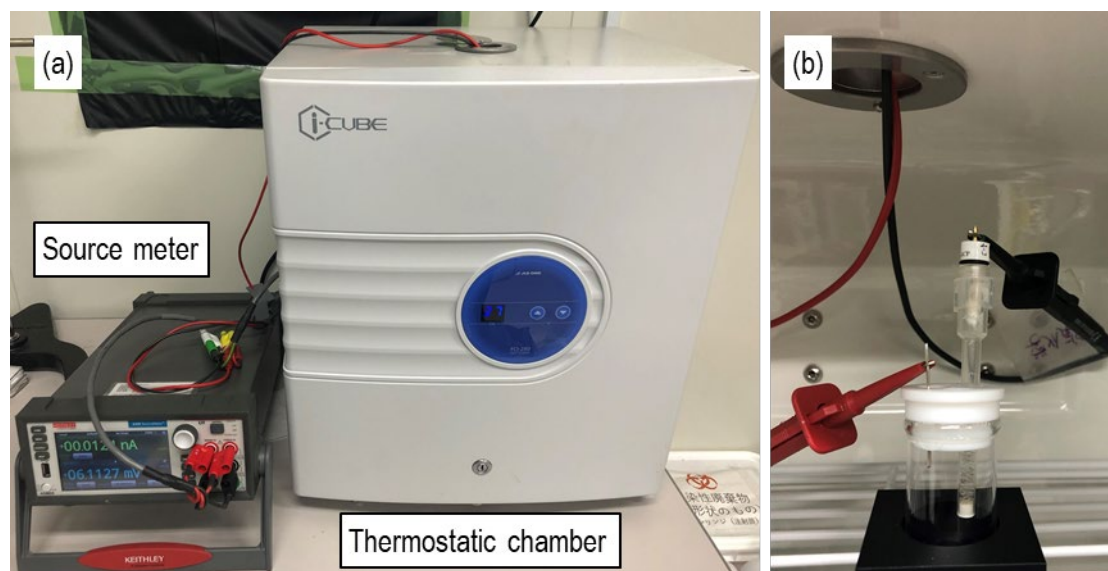


図 3-1 (a)ソースメータと恒温槽の外観. (b)恒温槽内部の電極の配置図.

電位と電流を計測する際のソースメータの設定を表 3-1 に示す. 表中の設定項目 NPLC は, 値が小さいと時間分解能が大きくなる一方, 計測値の誤差が大きくなる. 抵抗値の大きいガラス電極を用いる場合には, その影響が特に顕著になるため, 0.1, 1.0, 10 のそれぞれに関して条件出しを行った. その結果が図 3-2 である. 0.1 では交流電源ノイズにより, 計測したい電位差が現れていない. 一方, 1.0 と 10 では, 安定した電位を示している. 特に 10 では外れ値が少なく, より安定である. したがって, 電極の電位安定性の評価の際は 10 に設定し, より大きい時間分解能が必要なバルブ液絡の応答時間計測実験では, 1.0 に設定する.

表 3-1 電位と電流計測時のソースメータの設定.

	Potential	Current
Measurement Mode	SrcI MeasV	SrcV MeasI
Setting	0 μ A	1 ~ 5 V
Source range	1 μ A	20 V
Measurement range	200 mV	1.05 A
NPLCs	10 or 1.0	1.0
Sense	4-Wire	2-Wire
Output Off	High Impedance	Normal

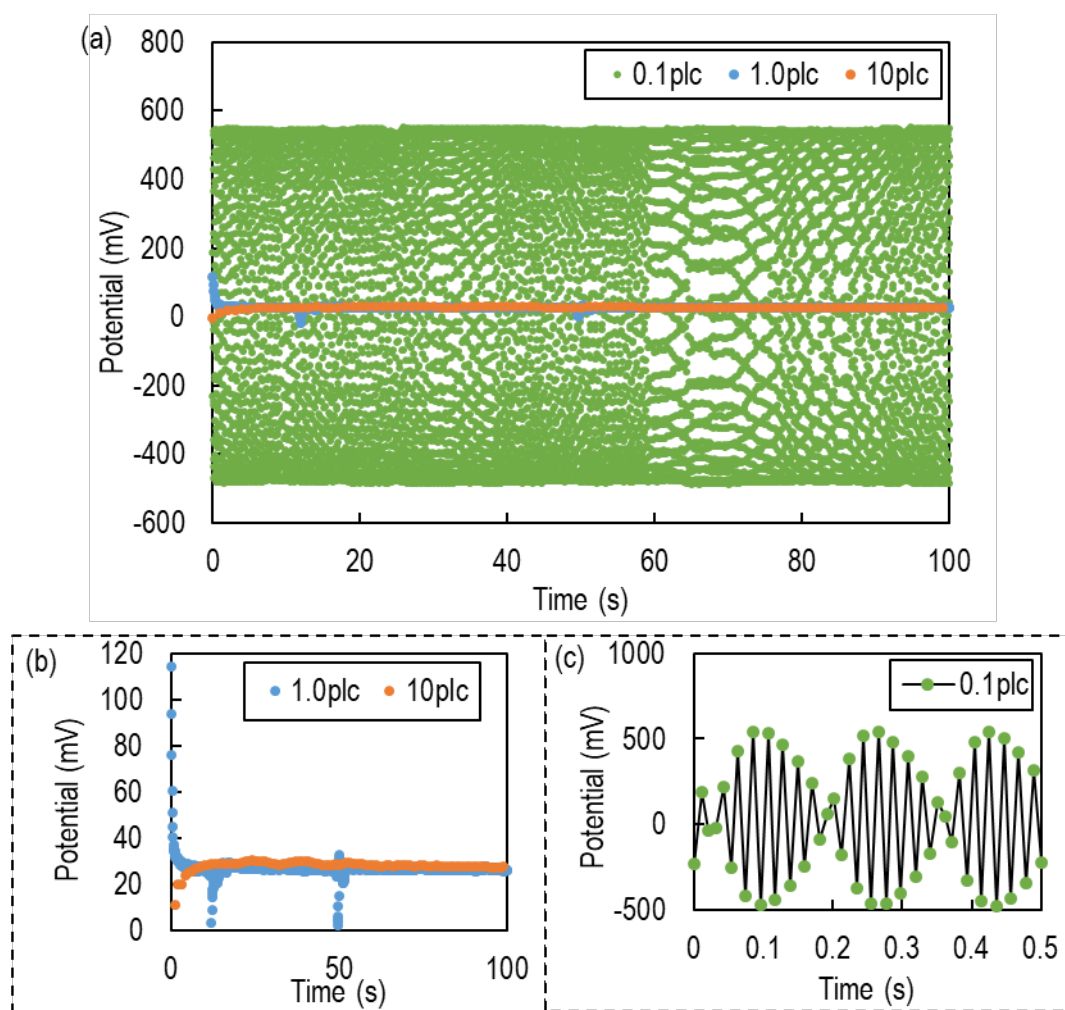


図 3-2 (a)ソースメータの NPLC 設定値を変えたときの電位計測結果. pH6.86 緩衝液中で市販参照電極に対する pH ガラス電極の電位を計測している. (b)1.0 plc と 10 plc の電位方向の拡大図. (c)0.1 plc の時間方向の拡大図.

3.2.2 液絡のインピーダンス

液絡のインピーダンスの計測は、LCR メータ (IM3533-01 LCR METER, 日置電機株式会社) と 2 本の白金線 ($\phi 0.20$ mm, 株式会社ニラコ), 飽和塩化カリウム水溶液 (塩化カリウム飽和溶液, 富士フィルム和光純薬株式会社) を用いて行う. LCR メータの外観とインピーダンス計測方法の模式図を図 3-3 に示す. 液絡内部は気泡が詰まらないように飽和塩化カリウム水溶液で満たされている. 液絡は内径 0.50 mm のシリコンチューブ (SR1554, タイガースポリマー株式会社) と内径 0.14 mm のガラスキャピラリー (EM マイスターミニキャップス $\text{\textcircled{R}}0.5\mu\text{L}$, アズワン株式会社) で作られており, 実験目的により組み合わせ方や長さが異なる.

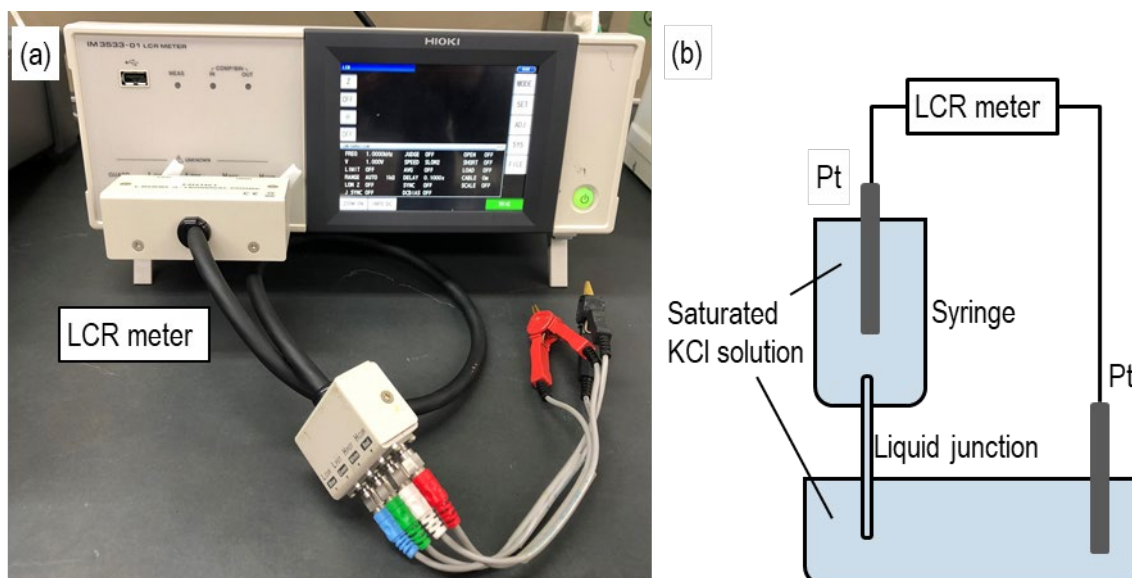


図 3-3 (a)インピーダンスの計測に用いる LCR メータの外観. (b)液絡部のインピーダンス計測方法の模式図.

このシステムでは, 白金線の電気二重層容量に起因するインピーダンスが計測結果に含まれるが, 高周波で計測することでその成分を除去する. またシリンジ内やビーカー内の液体の抵抗も含まれるが, これは液絡無しの場合の計測をして後から引き算で除去できる.

LCR メータの設定を表 3-2 に示す.

表 3-2 液絡インピーダンス計測時の LCR メータの設定.

	Setting
FREQ	10 kHz
V	10 mV
SPEED	SLOW2

3.2.3 SMA の発生力

SMA アクチュエータに電圧をかけた時の発生力を図 3-4 に示すシステムで計測する. ソースメータは SMA アクチュエータ (BMF150, トキ・コーポレーション株式会社) にかける電圧を設定し, 流れる電流を計測する. SMA アクチュエータと直列に接続された MOSFET (2SK4017, 東芝デバイス&ストレージ株式会社) は Arduino (Arduino Uno R3, Arduino SRL) と組み合わせることで, SMA アクチュエータに間欠的に電圧をかけることを可能にする. フォースゲージ (卓上荷重試験機 FTN1-13A, アイコーエンジニアリング株式会社) とロードセル (MODEL3005, アイコーエンジニアリング株式会社) は SMA の発生力を計測し, LabVIEW (NATIONAL INSTRUMENTS) を介して時系列データとして保存する. このとき, フォースゲージの設定変位は 0 mm である.

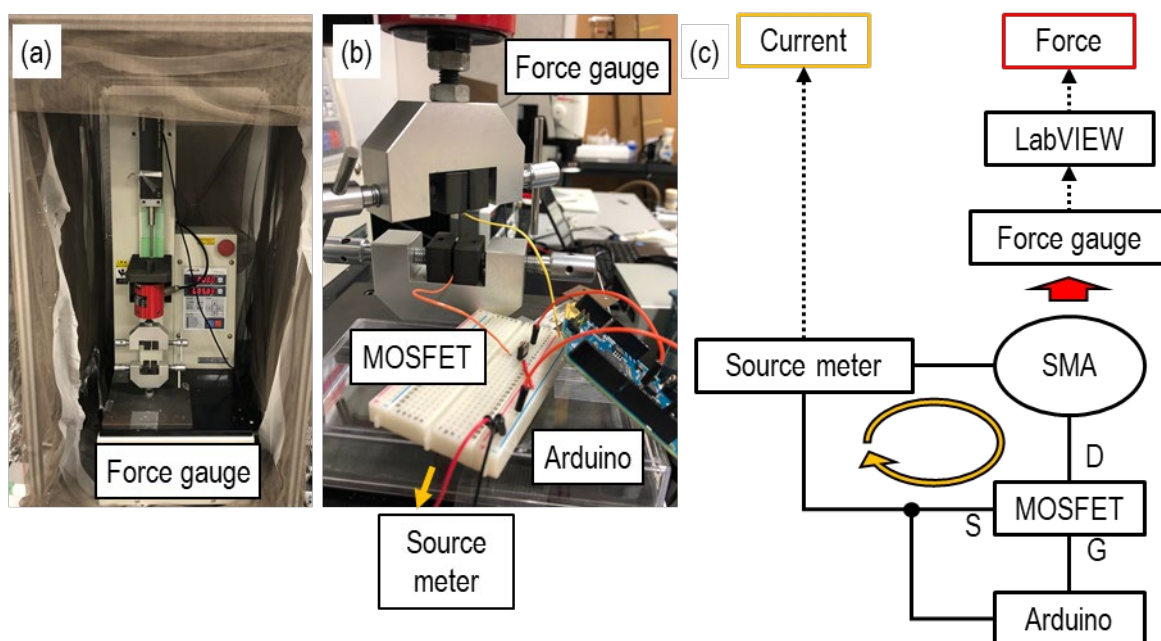


図 3-4 (a)SMA 発生力の計測に用いるフォースゲージの外観. (b)SMA と回路の配置図. (c)SMA にかける電圧を制御しながら, SMA に流れる電流と SMA の発生力を計測するときのブロック図.

3.2.4 液絡内の気泡除去に必要な圧力

液絡内に詰まった気泡を除去するために必要な圧力を計測するときの実験器具の配置と模式図を図 3-5 に示す。液絡はシリコンチューブとガラスキャピラリで作られており、実験目的により組み合わせ方や長さが異なる。

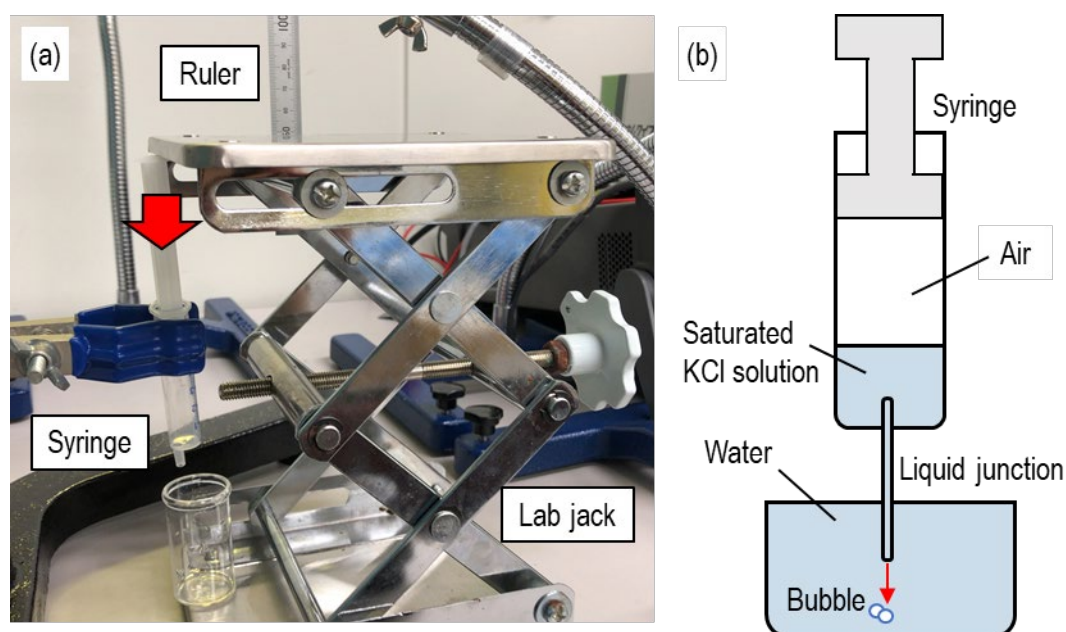


図 3-5 (a)液絡内の気泡除去に必要な圧力を計測するときの実験器具の配置図. (b) 気泡除去に必要な圧力の計測方法の模式図.

実験手順は以下の通りである。

1. ラボジャッキとプランジャが接するときの高さを定規から読み取り、これを変位 0 mm とする。
2. ラボジャッキでシリンジのプランジャを押し、空気を圧縮していく。
3. 押し込みの変位をゆっくりと大きくする。
4. 気泡の除去による内部液流出を目視で確認した瞬間の変位を記録する。

計測した変位から、ボイルの法則に従って、気泡除去の瞬間の空気の圧力を計算により求める。具体的な計算方法は 3.3.3 で述べる。

シリンジ内には最初に大気圧の空気を閉じ込める必要があるため、図 3-6 に示す手順で液絡を用意する。まずプランジャが下に来るように置いたシリンジの上の穴から、飽和塩化カリウム水溶液 1 mL を注入する。そして、その状態で液絡を作る。液絡を作るときの接着剤が十分に乾いたら、シリンジを静かにひっくり返し、実験を開始する。

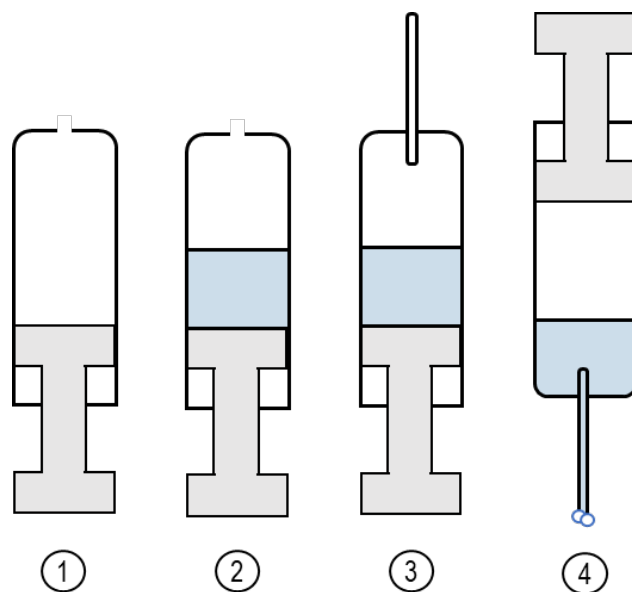


図 3-6 気泡除去圧力計測実験の液絡準備手順.

3.2.5 シリコンチューブのかたさ

シリコンチューブのかたさを計測するための実験の器具の配置と模式図を図 3-7 に示す. シリコンチューブの変形はインピーダンスとして計測する. インピーダンスの計測方法は 3.2.2 と同じである. シリコンチューブの上に面積既知のガラス板を置き, その上に分銅を置くことで, シリコンチューブにかかる圧力を変えながら, インピーダンスを計測する.

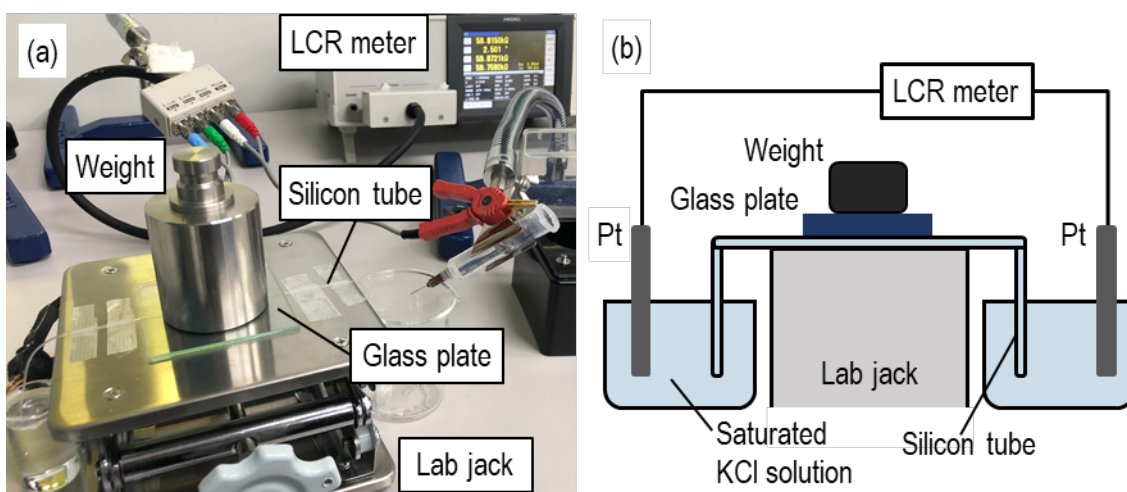


図 3-7 (a)シリコンチューブのかたさを計測するときの実験器具の配置図. (b) シリコンチューブかたさ計測方法の模式図.

3.3 計算方法

3.3.1 電流から電流密度

電気化学において、電圧をかけて化学反応を起こすとき、電極の面積が異なると流れる電流も異なる。電極面積によらず電圧と反応の関係を見るため、電流密度がよく用いられる。以下の式 3-1 のように計算できる。

$$i = \frac{I}{S} \quad 3-1$$

ただし、 i は電流密度、 I は電流、 S は電極の表面積である。

3.3.2 電流から物質質量

裸銀塩化銀電極製作に関する実験では、塩化銀の物質質量を基に電極寿命について議論する。また水素圧による液絡部気泡除去に関する実験では、発生した水素の物質質量が焦点となる。これらの物質質量を求める方法は次の通りである。

塩化銀の物質質量 n_{AgCl} は以下の式 3-2 のように計算できる。

$$\begin{aligned} n_{\text{AgCl}} &= n_e \\ &= \frac{Q}{F} \\ &= \frac{1}{F} \int I dt \end{aligned} \quad 3-2$$

ただし、 n_e は流れる電子の物質質量、 Q は流れた電荷量、 F はファラデー定数、 I は電流である。また同様に、発生した水素の物質質量 n_{H_2} は以下の式 3-3 のように計算できる。

$$n_{\text{H}_2} = \frac{1}{2F} \int I dt \quad 3-3$$

3.3.3 シリンジを押し込んだ変位から気泡除去に必要な圧力

3.2.4 でのシリンジを押し込んだ変位から気泡除去に必要な圧力を導出する方法を以下の式 3-4 と式 3-5 に示す。ボイルの法則より

$$\begin{aligned} P_{\text{air}} H_0 S &= P_n H_d S \\ \therefore P_n &= \frac{H_0}{H_d} P_{\text{air}} \end{aligned} \quad 3-4$$

ただし、 P_{air} は大気圧、 H_0 は押す前のシリンジ内の空気の高さ、 S はシリンジの内径、 P_n は押し込んで気泡が除去されたときのシリンジ内部の空気の圧力、 H_d は押し込んで気泡が除去されたときのシリンジ内の空気の高さを表す。

よって、キャピラリの空気を抜くのに必要な圧力 P_c は

$$\begin{aligned} P_c &= P_n + P_v - P_{\text{air}} - P_w \\ &= \left(\frac{H_0}{H_d} - 1\right) P_{\text{air}} + \frac{\rho V g}{\phi} - \rho_w D g \end{aligned} \quad 3-5$$

で求められる。ただし、 P_v はシリンジ内の溶液による圧力、 P_w は液絡先端における水圧、 ρ はシリンジ内溶液の密度、 V はシリンジ内溶液の体積、 g は重力加速度、 ρ_w は水の密度、 D はキャピラリ先端の水面からの深さである。

3.3.4 管の内径から液絡部抵抗

長さ l と内径 a の定まった細管では、理論的に抵抗値を計算できる。液絡部のインピーダンスを計測する際は、この理論値と比較することで、未知のバルブ部分の内径を知ることができる。計算方法は以下の通りである。

長さ l 、内径 a の細管に電気伝導率 σ_{KCl} の飽和塩化カリウム水溶液が満たされているとき、この細管の抵抗 R は式 3-6 によって表せる。

$$\begin{aligned} R &= \frac{l}{\pi \times \sigma_{\text{KCl}} \times \left(\frac{a}{2}\right)^2} \\ &= \frac{4l}{\pi a^2 \sigma_{\text{KCl}}} \end{aligned} \quad 3-6$$

なお、飽和塩化カリウム水溶液の電位伝導率は、以下の式によって求められる。

$$\sigma_{\text{KCl}} = \Lambda_{\text{KCl}2.0} \times c \quad 3-7$$

ただし、 $\Lambda_{\text{KCl}2.0}$ は2.0 M 塩化カリウム水溶液のモル伝導率であり、 c は飽和塩化カリウム水溶液の濃度である。それぞれ文献値は、 $\Lambda_{\text{KCl}2.0}$ が $105.2 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ 、 c が 3.6 mol/kg である[23]。

3.4 製作方法

3.4.1 裸銀塩化銀電極

まず下準備として、直径 1.0 mm の銀線（株式会社ニラコ）をアセトン（林純薬工業株式会社）、純水（株式会社 MonotaRO）、4%塩酸（富士フイルム和光純薬株式会社）、純水を使用して洗浄する[43]。その後ソースメータで銀線を陽極、白金線を陰極として 20 mL の塩化カリウム水溶液中で一定電圧をかける。塩化カリウム水溶液の濃度や電圧、電圧をかける時間は実験により異なる。図 3-8 に銀線と白金線の配置の模式図を示す。白金線と銀線はいずれも水面から 10 mm の深さで浸し、互いに 10 mm 離して配置する。

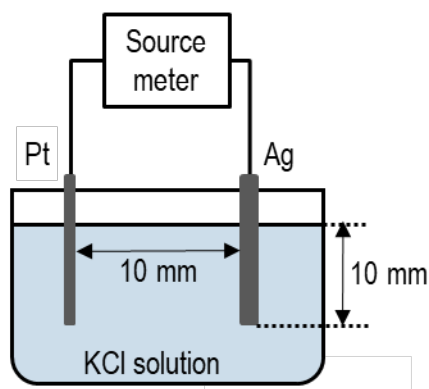


図 3-8 裸銀塩化銀電極製作方法の模式図。

製作した裸銀塩化銀電極の表面を観察するときには、図 3-9 に外観を示す走査型電子顕微鏡（SEM）（VHX-D510, 株式会社キーエンス）を使用する。



図 3-9 走査型電子顕微鏡の外観。

3.4.2 水素圧援用バルブ液絡型参照電極

本研究で提案する水素圧援用バルブ液絡型参照電極の試作電極は以下のように製作した。なおこの実験手順は4章で述べる製作方法の検討結果を反映している。

1. 参照電極容器の製作

参照電極容器の計4パーツのCADデータを3Dプリンタ (Objet30Prime, Stratasys) を用いて出力する。材料は生体適合性材料である Objet MED610 (Stratasys) である。4つのパーツを図3-10のように Container, Container cover, Valve receiver, Valve cover と名付ける。

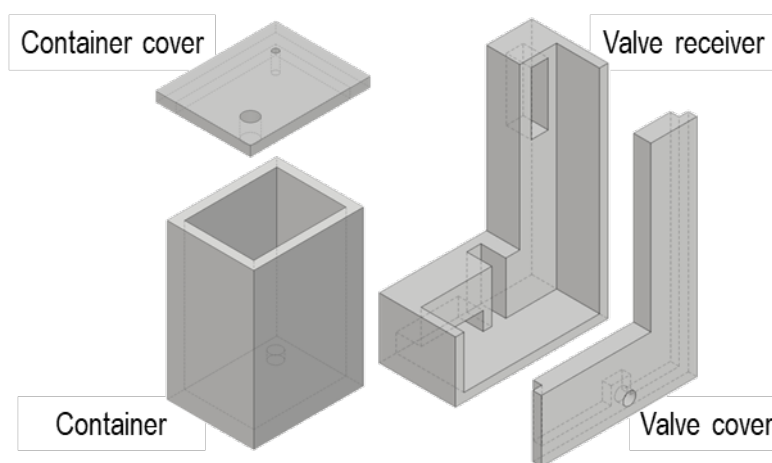


図 3-10 参照電極容器のパーツのCAD図と名前.

2. 液絡の組み立て

まず、シリコンチューブとガラスキャピラリをはめ込む。そのシリコンチューブをガラスキャピラリの端から10mmのところまで切り、これをガラスキャピラリが容器内に入るように Container の穴にはめ込む。はめ込んだところには接着剤を流し込み接着する。容器内のガラスキャピラリは容器の高さの半分弱まで切り、シリコンチューブのもう一方にもガラスキャピラリをはめ込む。

3. バルブの組み立て

まず下準備として、アルミスリーブ (P-1898, 株式会社ニッサチェーン) の長辺の片側半分をペンチでつぶしておく。このアルミスリーブの穴に直径0.4 mmのSMA超弾性ワイヤ (MTL-04, 株式会社アクトメント) と、直径0.15 mmのSMAアクチュエータワイヤをと導線を一緒にかしめる。超弾性ワイヤのもう一方の端にもアルミスリーブをかしめて取り付ける。

SMA アクチュエータワイヤと SMA 超弾性ワイヤの特性を表 3-3 にまとめる[59, 60].

4. バルブ液絡の組み立て

Container と Valve receiver を両面から接着剤を流して接着し, Valve receiver に 3 で組み立てたバルブをはめこむ. アクチュエータワイヤに導線をアルミスリーブで取り付け, Valve receiver に接着剤でアルミスリーブ部分を固定する. ここまで作ったら, 電流を流してバルブが動作するか確認する. その後, Valve cover を接着剤で取り付ける

5. 電極準備

固体 KCl を Container 内部に入れたら, Container cover を Container にはめ込み, 接着する. アルミスリーブを取り付けた銀線を Container cover の穴にはめ込み, アルミスリーブ部分を Container cover に接着剤で固定する. 白金線を通すための Container cover の穴から, Container 内部に飽和塩化カリウム水溶液を注入し, 最後にアルミスリーブを取り付けた白金線を Container cover にはめ込み, 接着剤で固定する.

完成した試作電極のサイズと, 内部のピンチバルブの構造を図 3-11 に示す. なお (b)の図は, 内部の構造が良く見えるように先に述べた作り方とは違う手順で製作されている.

表 3-3 SMA ワイヤの特性表.

	SMA actuator wire	SMA super-elastic wire
Material	Ni-Ti	Ni-Ti
Diameter	0.15 mm	0.40 mm
Length	10 mm	10 mm
Transformation temperature	70 °C	5 °C
Power	70 mW	-

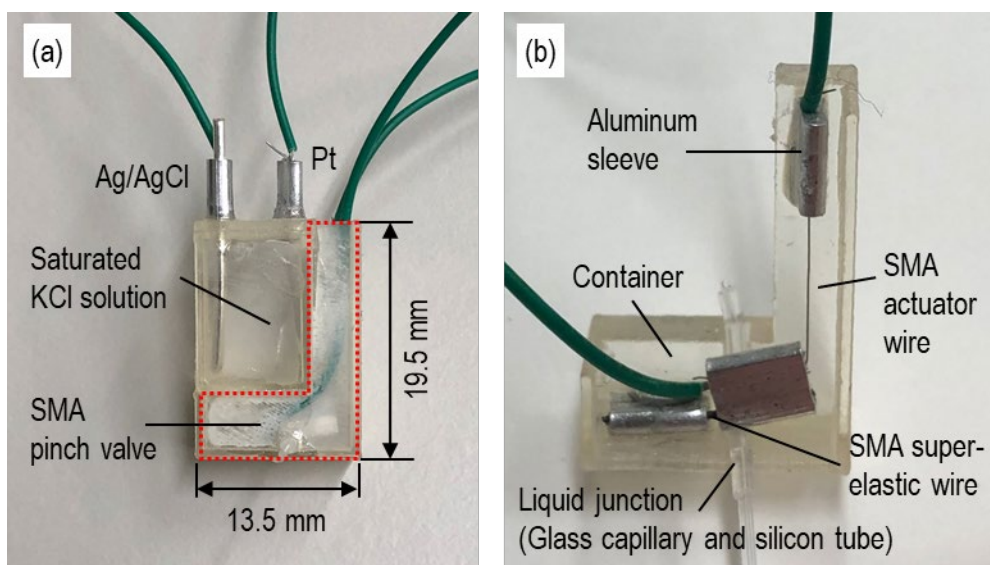


図 3-11 (a)試作した水素圧援用バルブ液絡型参照電極の外観. (b)水素圧援用バルブ液絡型参照電極の内部にあるピンチバルブの構造.

3.4.3 水素圧援用バルブ液絡型参照電極の駆動回路

水素圧援用バルブ液絡型参照電極では，一般的な参照電極と異なり，SMA に電圧をかけ，白金線と銀塩化銀電極の間にも電圧をかける必要がある．そのため，フィールド実験のために専用の駆動回路を製作する．

図 3-12 に駆動回路のブロック図を示す．pH 計測を行うときには，同時に SMA を駆動してバルブを開く必要があるため，その 2 つの部分は同じデジタル信号 (Digital Signal 1) によりスイッチングされる．水素の発生はそれらとは独立に行われるため，別のデジタル信号 (Digital Signal 2) を与えてスイッチングする．またこの図の中では，GND を 0 V としたときの電位が赤字で示してある．参照電極の電位を電圧リファレンスによって 2.5 V としているのは，ADC1 で計測される pH 電極と参照電極の電位差が常に正となって両電源が必要なくなるためである．また電圧リファレンスは，水素発生の際に白金電極に対してかける電圧を定義している．

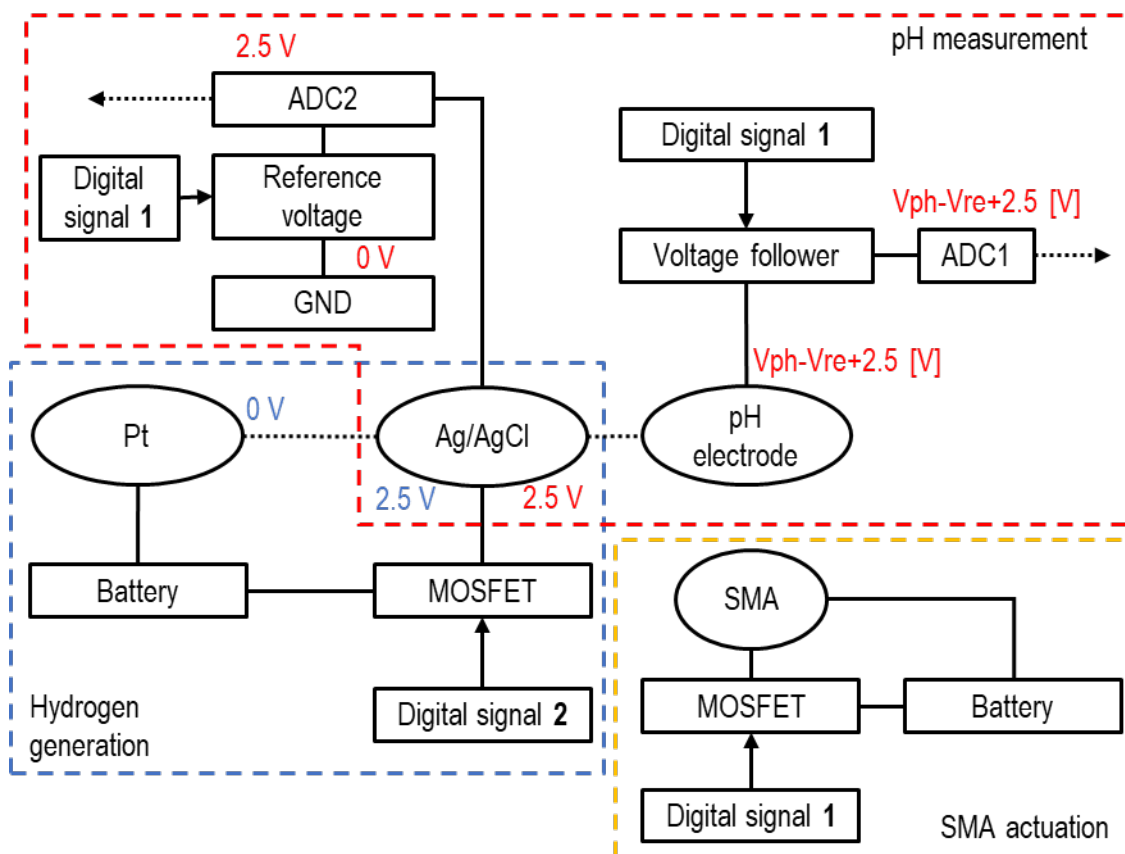


図 3-12 水素圧援用バルブ液絡型参照電極の駆動回路のブロック図．pH 計測，水素発生，SMA 駆動の 3 つの部分がある．

図 3-13 に製作した駆動回路の外観を、図 3-14 にその回路図を示す。

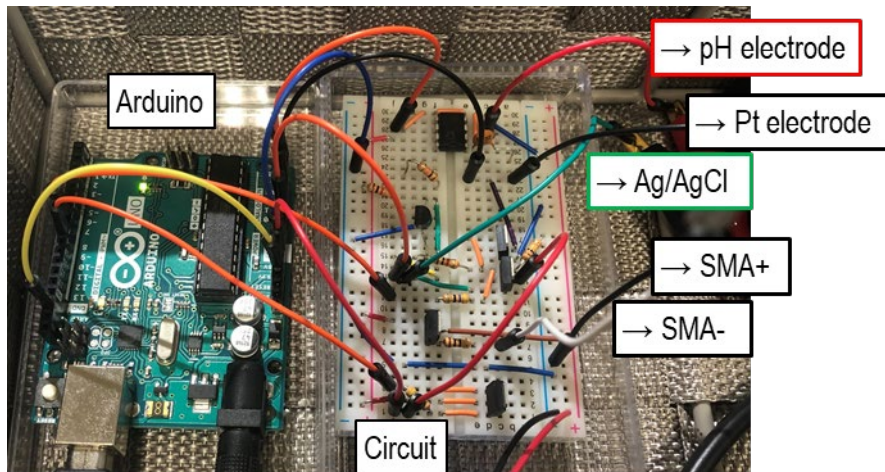


図 3-13 水素圧援用バルブ液絡型参照電極の駆動回路の外観。

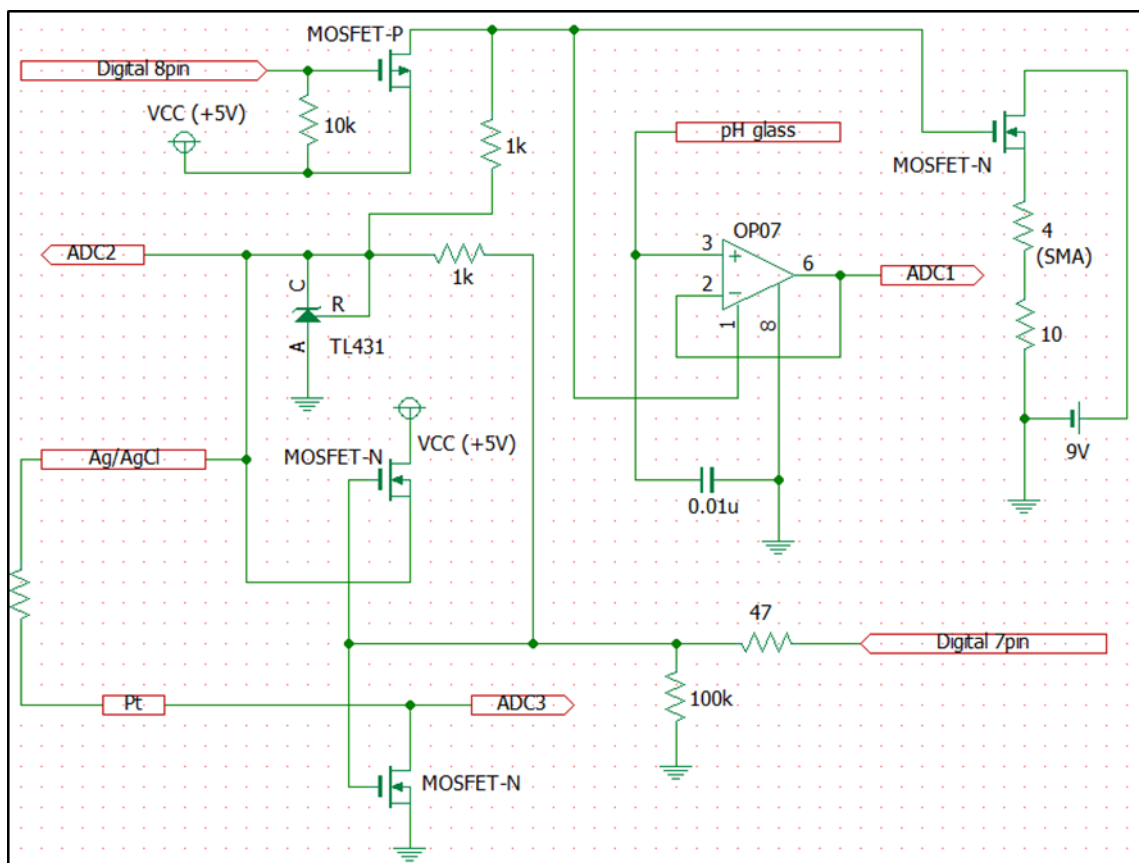


図 3-14 水素圧援用バルブ液絡型参照電極の駆動回路の回路図。

3.5 ルーメン液を用いた実験

3.5.1 ルーメン液の採取

図 3-15(a)のようにフィステル（第一胃にあけた穴）のある健康な雌牛からルーメン液を採取した。図 3-15(c)のようにビーカーを持つ手をフィステルから挿入し、図 3-15(b)に見えるような内部の草を押すようにしてルーメン液を絞り出してビーカーですくう。すくったルーメン液は図 3-15(d)のようにビンに入れる。

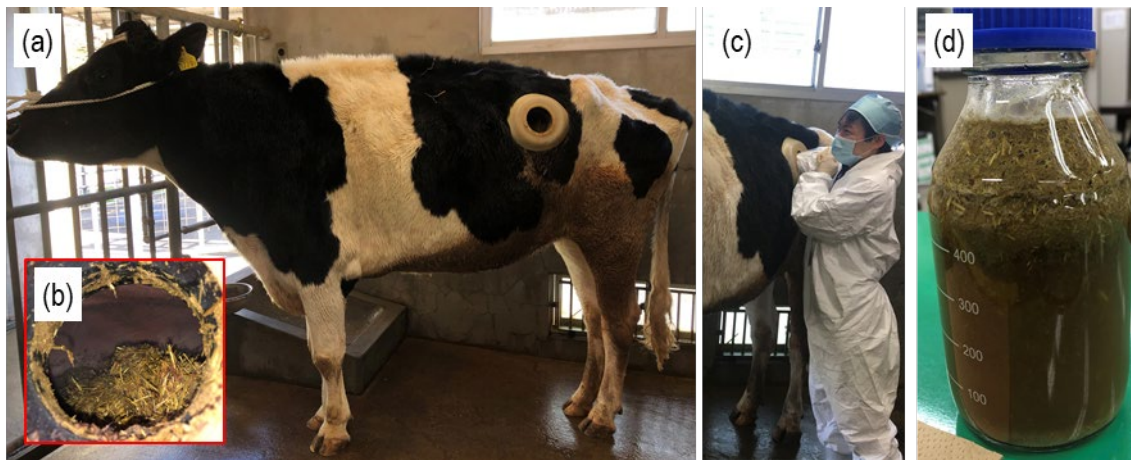


図 3-15 (a)ルーメン液を採取した牛。第一胃にフィステルがついている。(b) フィステルから見えるルーメン内部。(c)ルーメン液採取の様子。ビーカーを持つ手をフィステルに挿入し、ルーメン液をすくう。(d)採取したルーメン液。

3.5.2 ルーメン液を用いた計測

採取したルーメン液を試験液として試作電極の評価を行うときの実験の様子を図 3-16 に示す。pH 計測の際には指示電極として pH ガラス電極を用いており、塩化物イオン濃度計測の際には裸銀塩化銀電極を用いる。また、計測や駆動には 3.4.3 で述べた専用の駆動回路を用いる。計測した pH の誤差を確認するため、計測開始時に市販の pH センサ (S2K712, アイスフエトコム株式会社) で pH を計測する。

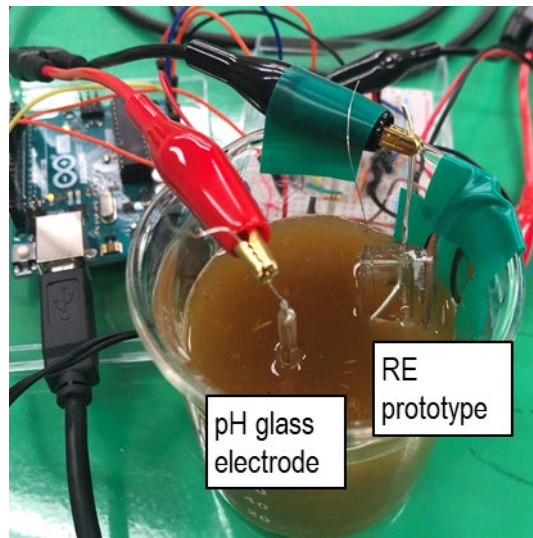


図 3-16 ルーメン液を用いた pH 計測実験の様子.

第4章 実験結果と考察

4.1	はじめに	48
4.2	提案手法の実現可能性検証	49
4.2.1	液絡開閉	49
4.2.2	水素圧による気泡除去	51
4.2.3	塩化銀の繰り返し被覆による電位への影響	52
4.3	電極設計条件の検討	55
4.3.1	流路	55
4.3.2	バルブ液絡	58
4.3.3	電解液と裸銀塩化銀電極	62
4.4	試作電極の評価	66
4.4.1	実験室環境	66
4.4.2	ルーメン液を用いた評価	69
4.5	おわりに	71

4.1 はじめに

本章では，実験結果とその考察が述べられている．

本章は大きく3つに分かれている．

4.2 では，本研究で提案する水素圧援用バルブ液絡型参照電極の実現可能性の評価を行う．バルブの開閉により流出量が抑えられるという提案に対して生じる，そもそも開閉を行うことで電位が不安定にならないか，という疑問を実験的に解決する．また水素圧で液絡部の気泡除去が可能であることを，液絡のインピーダンスを計測しながら水素発生させることで確かめる．さらに，水素発生と同時に銀塩化銀電極上に生成する塩化銀が電極の電位を不安定にしたり，寿命を低下させたりしないことを確認する．

4.3 では，試作電極の設計に必要な材料特性等の調査をしつつ，その調査結果を基に考察という形で設計を行う．

4.4 では試作電極を用いて電位や pH の計測を行い，その性能を評価する．

4.2 提案手法の実現可能性検証

4.2.1 液絡開閉

提案手法では、参照電極の液絡部を開閉式にすることで、電解液の流出量を抑えることを目的としている。しかし開閉により、計測電位が不正確あるいは不安定になったり、開閉の応答時間が長すぎたりしては、そもそもこの手法は実用化できない。したがって以下の実験で、液絡開閉の前後における電位と、開閉時の応答時間を調べる。

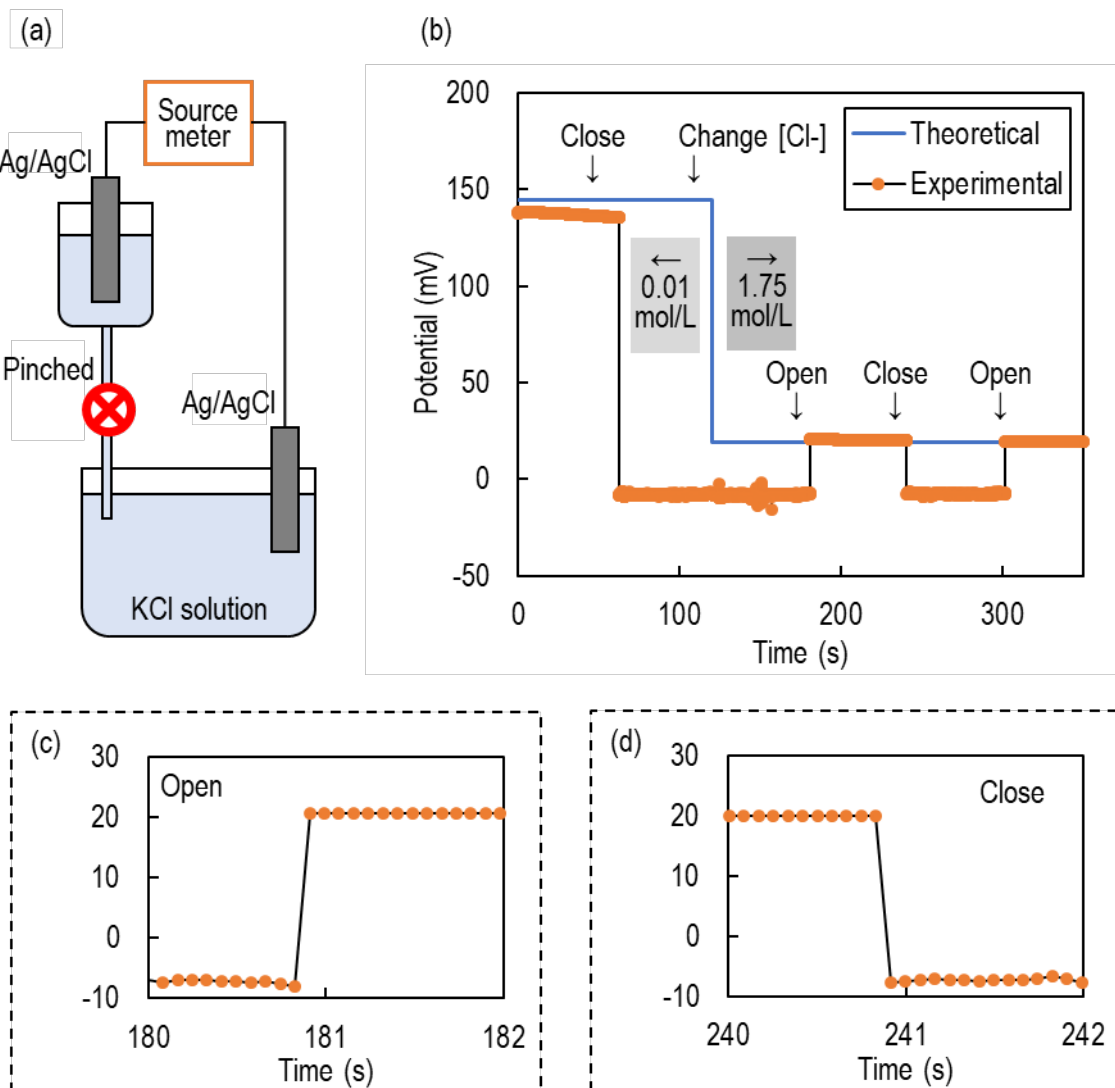


図 4-1 参照電極のチューブ液絡を開閉したときの銀塩化銀指示電極の電位応答計測実験。(a)実験方法の模式図 (b)実験結果. 塩化物イオン濃度を変えたとき、電位もそれに応じて変化している。(c)バルブを開けたときの時間方向の拡大図. 応答時間は 0.083 秒以下である。(d)バルブを閉じたときの時間方向の拡大図. 応答時間は 0.083 秒以下である。

この実験では、図 4-1(a)に示すように、参照電極の液絡として内径 0.50 mm のシリコンチューブを使用し、クリップを使って手でシリコンチューブをはさむことで液絡の開閉を行った。指示電極として裸銀塩化銀電極を、試験液として塩化カリウム水溶液を使用した。実験開始時は試験液の塩化物イオン濃度を 0.01 mol/L とし、実験中に飽和塩化カリウム水溶液を加えることで 1.75 mol/L へ変化させた。なお裸銀塩化銀電極は、塩化物イオン濃度に応じて電位が変化する。

図 4-1(b)に実験結果を示す。まず開閉前後の電位変動に関して、濃度を変えた前後で開閉した際には、濃度に応じた電位を示した。実験開始時の理論値との差が約 5 mV であり、濃度変更後の差が 1 mV 以下であった。実験開始時の誤差が大きいのは、溶液の調製の精度が悪いためである。また、濃度変更をしないときは、開閉前後の電位の差は 0.5 mV 以下であった。この結果から、開閉によって計測電位が不正確あるいは不安定になることはないと考えられる。

次に、開閉時の応答時間に関して、図 4-1(c)(d)より、開時も閉時も 0.083 秒以下であることが分かった。この値はソースメータの時間分解能の限界であるため、実際の応答時間はこれより小さい。

同じ実験系で、指示電極である裸銀塩化銀電極を空気中に出してから試験液中に戻した時の応答時間を調べた。その結果を図 4-2(a)に、実験方法を図 4-2(b)に示す。この場合には、電位の応答時間は 30 秒以上である。この実験との比較により、液絡をピンチ式で開閉する場合の応答時間は特に小さいことが分かる。

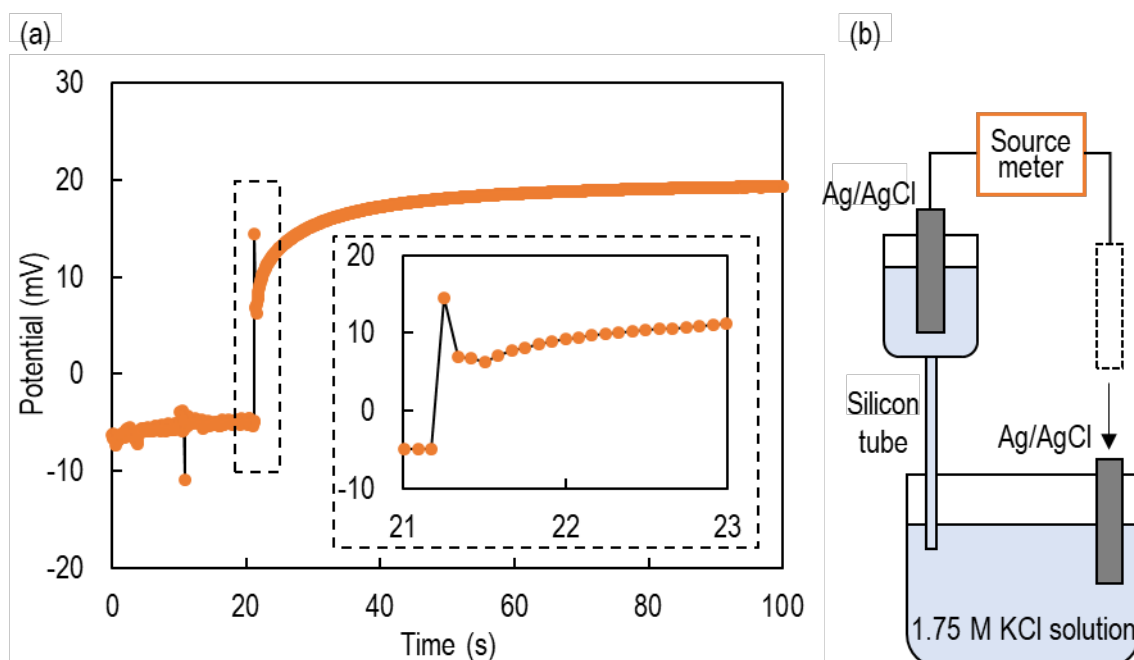


図 4-2 (a)空気中の裸銀塩化銀指示電極を試験液に浸したときの電位応答計測結果。応答時間は 30 秒以上であり、バルブの開閉に対して非常に大きい。(b)実験方法の模式図。

以上の実験から開閉前後で電位が変わらないことが判明したが、その根拠を示したのが以下の実験である。

液絡として内径 0.50 mm、長さ 1 mm のシリコンチューブと内径 0.14 mm、長さ 32 mm のガラスキャピラリを組み合わせたものを使用し、クリップを使って手でシリコンチューブをはさんで液絡を開閉し、その際の液絡のインピーダンスを計測した。

計測結果を図 4-3 に示す。液絡を開いているときには約 57 k Ω であり、閉じているときには 50 M Ω 以上にインピーダンスが増加した。液絡の開閉前後ではほとんどインピーダンスに変化がないため、計測される電位も安定していたと考えられる。

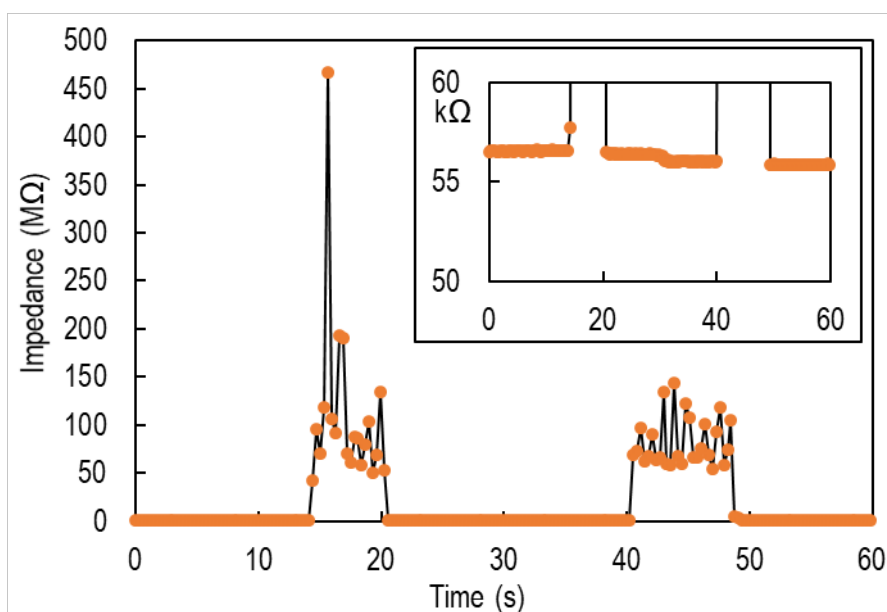


図 4-3 チューブ液絡を開閉したときのインピーダンス計測結果。開時は約 57 k Ω であり、チューブをピンチングすると 50 M Ω 以上にインピーダンスが増加する。

4.2.2 水素圧による気泡除去

提案手法では、参照電極内部で発生させた水素の圧力を用いて、液絡部に詰まる気泡の除去を目的としている。以下の実験では、これが可能であることを実証する。

水素圧援用バルブ液絡型参照電極の白金電極と、試験液に浸した白金線に LCR メータを接続してインピーダンスを計測しながら、白金電極と銀塩化銀電極の間に 3 V の電圧をかけることで水素を発生させた。その時白金電極と銀塩化銀電極に流れる電流を同時に計測した。試験液としては純水を使用した。

計測結果を図 4-4 に示す。水素発生に伴い、レンジ外であった液絡のインピーダンスが 57 k Ω まで小さくなったことを確認した。これは液絡部に詰まった気泡が除去されたことによるものである。

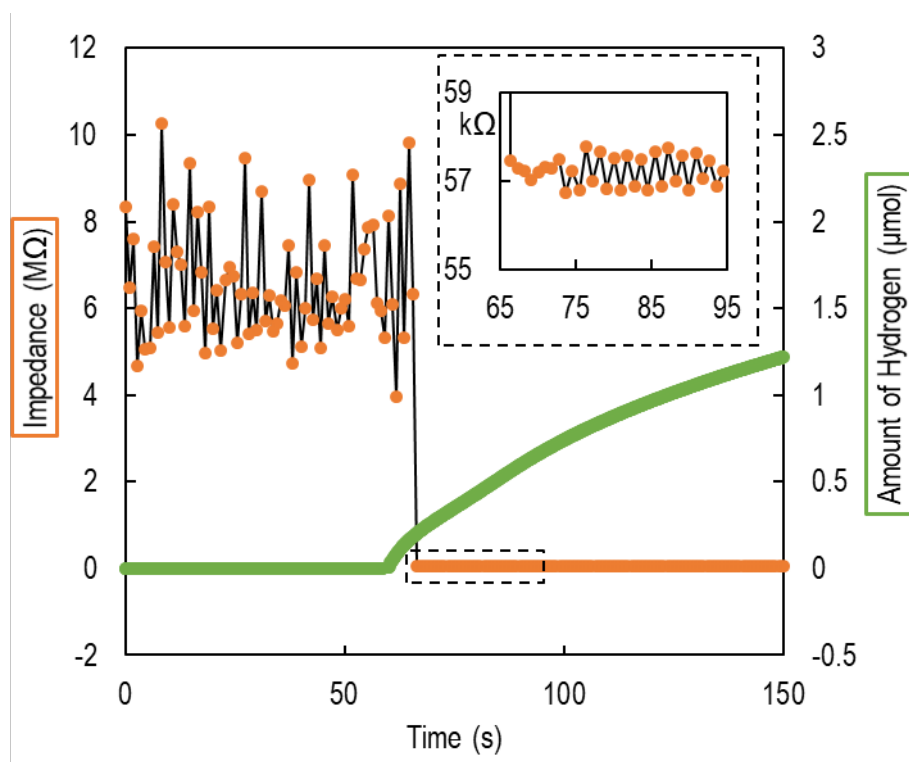


図 4-4 参照電極内で発生させた水素の物質量とチューブ液絡のインピーダンスの計測結果。チューブに詰まった気泡が水素圧により除去されたことを確認した。

4.2.3 塩化銀の繰り返し被覆による電位への影響

提案手法では、気泡除去を目的とした水素発生と同時に、銀塩化銀電極上に塩化銀が新たに被覆される。水素発生は逐次的に行うため、塩化銀の生成は繰り返し起こることになるが、過去にその電位への影響を調べた研究は存在しない。以下の実験では、繰り返しの塩化銀被覆による裸銀塩化銀電極の電位の安定性への影響を調べる。

同一の裸銀塩化銀電極に対して、30秒間の塩化銀の被覆と -5 mV 以下に電位が減少するまでの電位計測を1セットとして、繰り返し5セット行った。塩化銀被覆時の電圧は 3 V とし、電解液には飽和塩化カリウム水溶液を用いた。また電位計測時と同じ溶液を繰り返し使用した。

電位計測の結果を図 4-5 に示す。いずれも安定時の電位は約 2 mV であり、各セット間のばらつきは 5 mV 以下である。電位は繰り返しにより影響を受けないことが分かる。また繰り返しの度に電極の寿命が長くなっている。しかし裸銀塩化銀電極の電位ドリフトは、遮光環境においては、塩化銀の溶解によって起こるため、塩化銀の生成量によって寿命を正規化する必要がある。塩化銀生成量あたりの寿命を図 4-6 に示す。この図からも繰り返しの度に寿命が長くなっていることが確認できる。

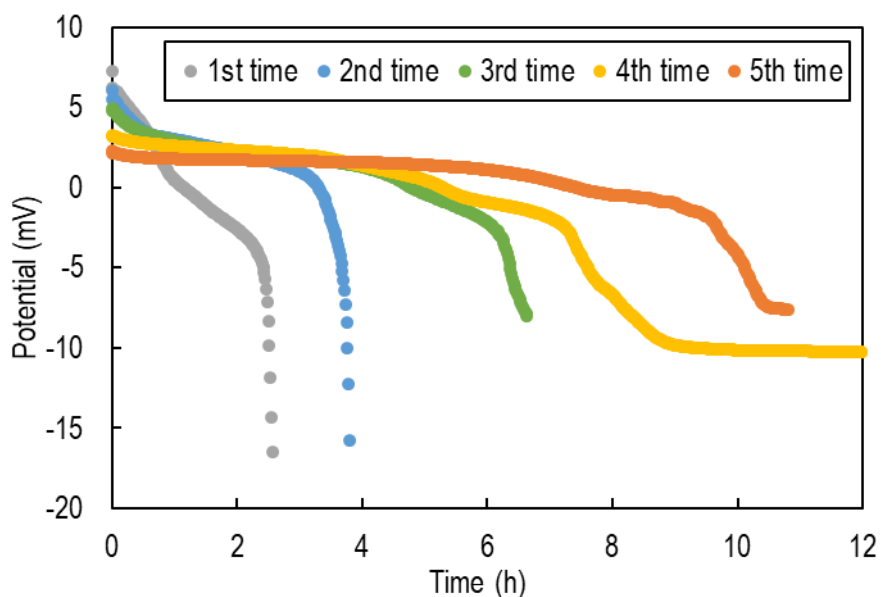


図 4-5 同一の裸銀塩化銀電極に関して、塩化銀被覆と電位計測を繰り返し行ったときの電位計測結果. 繰り返しの度に寿命が長くなっている.

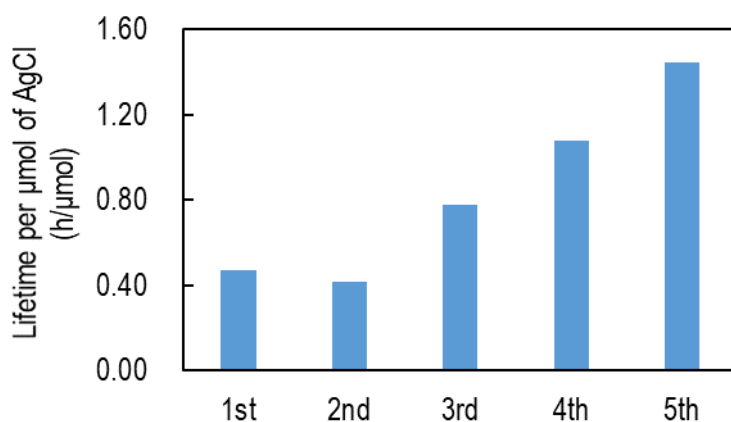


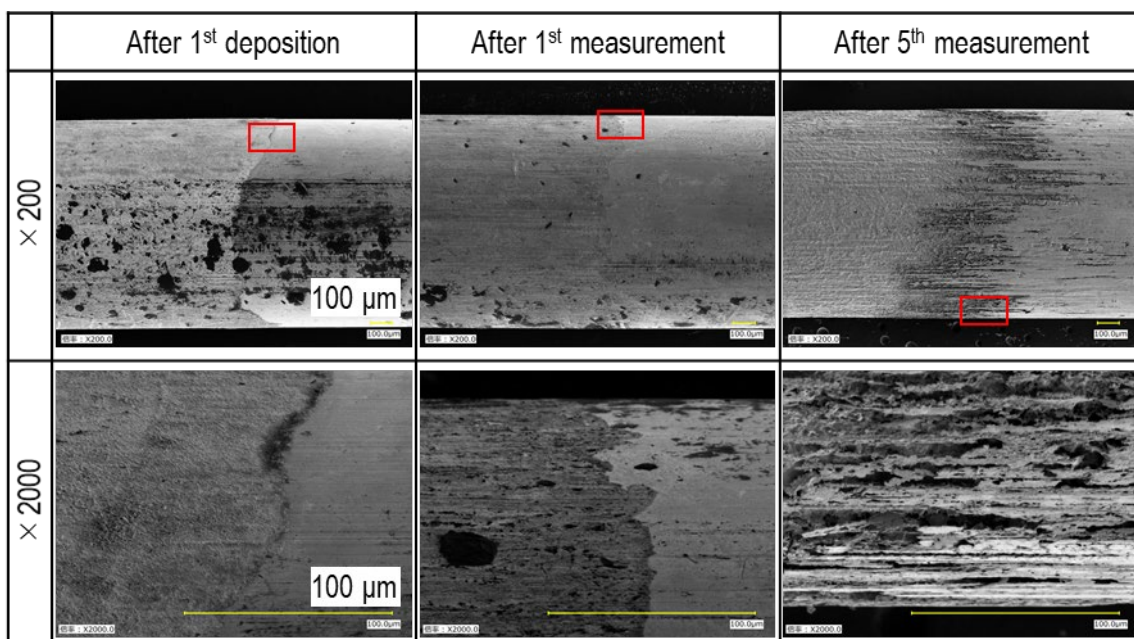
図 4-6 同一の裸銀塩化銀電極に関して、塩化銀被覆と電位計測を繰り返し行ったときの、被覆した塩化銀物質あたり電位持続時間の計算結果. 繰り返しの度に、塩化銀量の影響を除いても寿命が長くなっている.

この実験においては同じ溶液を繰り返し使用したため、塩化銀が少しずつ飽和に近づき、寿命が長くなったと考えられるが、いずれにせよ、塩化銀の繰り返し被覆によって電極寿命に悪影響を与えることはないと考えられる。

以上の実験結果から判明したことを補強するのが、表 4-1 の SEM 画像である。5 回

の繰り返し後の銀と塩化銀の境目は1セット目直後の境目よりも塩化銀側がえぐれている。これは、繰り返しの析出と計測により、銀を材料とした塩化銀の生成と溶解を繰り返した証拠である。

表 4-1 塩化銀の繰り返し被覆による電極表面のSEM画像。左の列から、被覆を1回行った直後、被覆と計測を1回行った直後、5回の被覆と計測の後の、銀部分と銀塩化銀部分の境界の画像である。下の行は赤枠で囲った部分の拡大図である。どの図も左側が塩化銀生成部分、右側が銀部分である。



以上から、繰り返しの塩化銀被覆は、電位の安定性と電極寿命に影響を与えないことが明らかになった。

4.3 電極設計条件の検討

4.3.1 流路

バルブ液絡型参照電極の液絡部は、ピンチングによる開閉ができるやわらかさと、開時に流量が安定するかたさの2つを兼ね備える必要がある。

やわらかいシリコンチューブのみで試作した際、開時の流量はバルブの開き方によって大きく変動してしまった。またシリコンチューブの内径は大きいため、流量が大きくなりすぎてしまうという問題もあった。

そこで、内径が小さく、かつ親水性の大きいガラスキャピラリを、シリコンチューブとともに使用することを考えた。試作したところ、流量は小さく安定し非常に扱いやすい電極を製作できそうだとということが分かった。以上の特徴を表 4-2 にまとめる。

表 4-2 シリコンチューブとガラスキャピラリを液絡として使用する際の特徴。

Liquid junction type	Silicon tube	Glass capillary	Combination
Pinched	Possible	Impossible	Possible
Minimum inner diameter	0.50	0.14	0.14
Hydrophilic or hydrophobic	Hydrophobic	Hydrophilic	unknown

本項の実験の目的は、ガラスキャピラリとシリコンチューブを組み合わせて用いた液絡について、流量や気泡除去の観点から、最適な組み合わせ方を調べることである。

まず、ガラスキャピラリ単体のインピーダンスを計測した。その結果が表 4-3 に示されている。計測されたインピーダンスは分散が小さく、1.7 k Ω /mm と理論値ともほとんど一致した。抵抗の安定は管の内径の安定を示す。細管における流量を記述したポアズイユの式によれば、圧力差と粘性は1次、管の内径は4次で流量に影響するため、管の内径の安定はすなわち、流量の安定を示す[58]。したがって、ガラスキャピラリは流量を小さく安定させることができることが実験的にも明らかになった。

表 4-3 ガラスキャピラリの長さを変えた時の液絡部のインピーダンス計測結果。

Capillary length (mm)	0	10	32
Average	44 Ω	17 k Ω	57 k Ω
(N)	(4)	(3)	(6)
Relative standard deviation	3.8 %	0.093 %	0.11 %
Theoretical value	-	17 k Ω	55 k Ω

次に、参照電極内部の電解液の水位を変えて圧力差を作ったときの、ガラスキャピラリ単体のインピーダンスを計測した。結果を図 4-7 に示す。水位によってインピーダンスに差はなかった。参照電極内部の電解液の多寡により、電位計測や流量は影響を受けず安定であることが明らかになった。

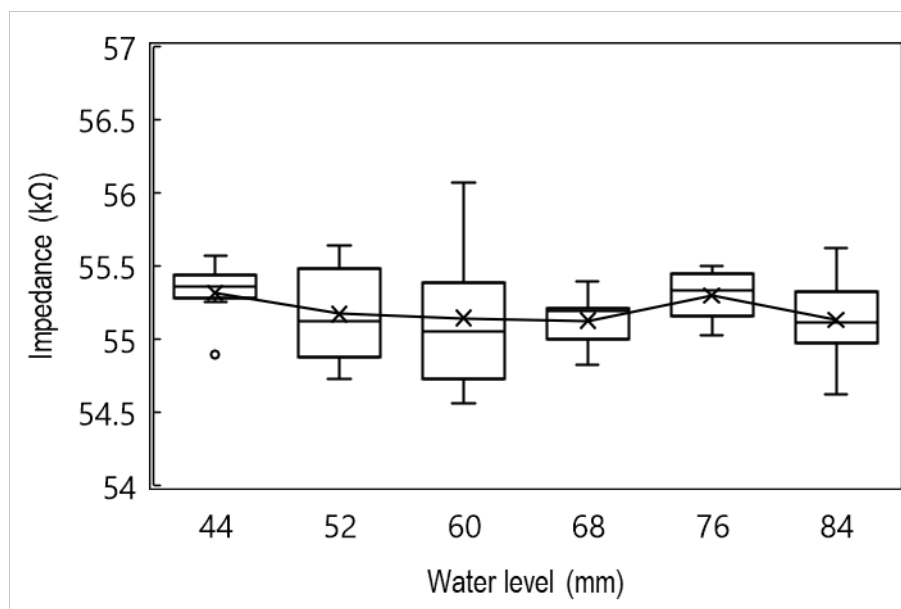


図 4-7 参照電極内部電解液の水位を変えた時の液絡部のインピーダンス計測結果。流速によるインピーダンスへの影響はなかった。

ここまでガラスキャピラが液体を流す際の安定性について述べてきたが、次にシリコーンチューブと組み合わせたときの気泡の詰まりやすさを調べる。

キャピラリ単体、シリコーンチューブ単体、キャピラリ・シリコーンチューブ・キャピラリの順に組み合わせた液絡のそれぞれについて、参照電極容器に静かに飽和塩化カリウム水溶液 1.0 mL を注いだ場合に液体が流れるか目視で観察し、その確率を調べた。

結果を図 4-8 に示す。Conducted(conditionally)は、シリコーンチューブの場合は爪ではじくなどして衝撃を与えたら流れたとき、組み合わせ液絡の場合はシリコーンチューブ部分をクリップでピンチングしたら流れたとき、をそれぞれカウントしている。シリコーンチューブ単体では爪ではじかないとほとんど気泡が詰まっていたが、組み合わせたものでは、特にシリコーンチューブ 1 mm 以下では、80%以上の確率でピンチングするだけで気泡が除去できた。シリコーンチューブにガラスキャピラリを組み合わせることで、抵抗が安定し流量を制限できるだけでなく、バルブを開閉する提案手法により気泡除去が出来ることが明らかになった。

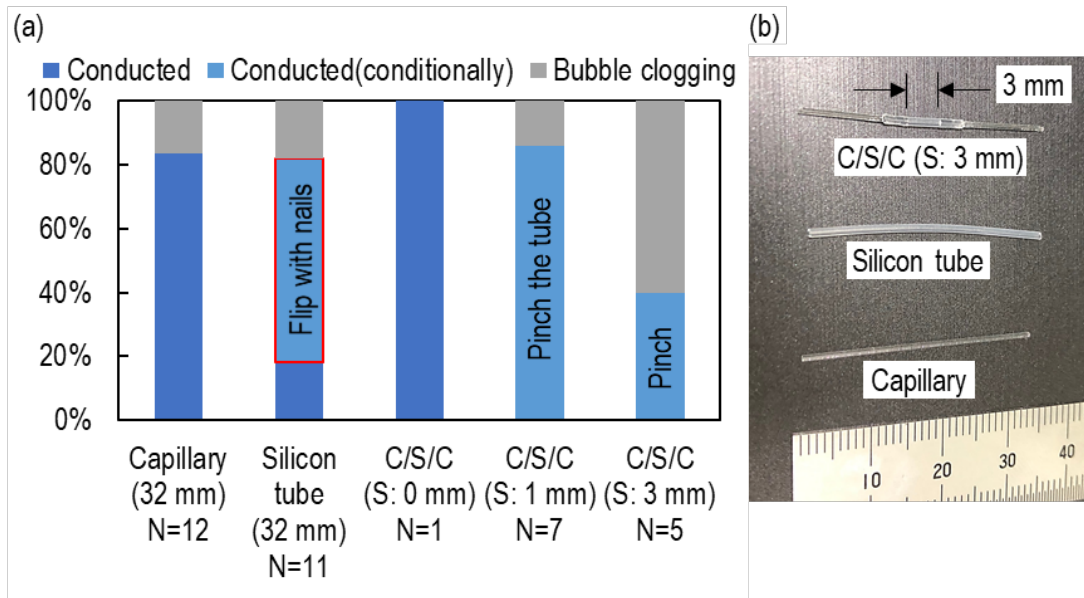


図 4-8 (a)種類を変えた時の気泡の詰まりやすさ計測結果. C/S/C の下の括弧内はシリコンチューブ部分の長さを表している. (b)液絡種類の写真.

以上の実験結果から、ガラスキャピラリをシリコンチューブに組み合わせることで、液絡としての性能が向上することが分かった。しかし図 4-8 から分かるように、依然として気泡が詰まることがある。本研究では、参照電極内部で発生させた水素の圧力による気泡除去システムを提案している。以下の実験では、ガラスキャピラリとシリコンチューブを組み合わせた液絡について、気泡除去に必要な圧力を調べた。

その実験結果を図 4-9 に示す。比較のためにシリコンチューブ・ガラスキャピラリの順で組み合わせた液絡の結果を右側に載せている。実験回数は C/S/C 液絡の方が多くにも関わらず、必要な圧力の分散は小さいことが読み取れる。C/S/C 液絡に詰まった気泡を除去するために必要な圧力は大きくとも 5 kPa であった。この結果は 2 章の寿命の推定で用いられている。

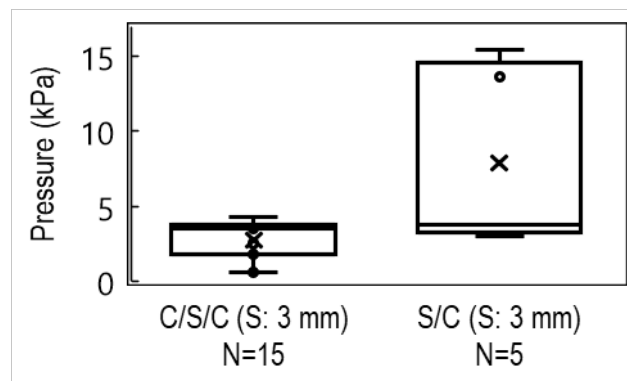


図 4-9 液絡種類を変えたときの、気泡を除去するために必要な圧力計測結果。

4.3.2 バルブ液絡

本項では，バルブ液絡の材料の特性を調査し，それを基に設計を行う。

まず，シリコンチューブをピンチ式で閉じるために必要な力の計測を行った．結果を図 4-10 に示す．シリコンチューブが閉じることによる液絡の絶縁に必要な圧力は 150 kPa 以上 200 kPa 以下であった．また，150 kPa 以下の範囲において，圧力を増加させた後，減少させると，インピーダンスはヒステリシスを描いた．

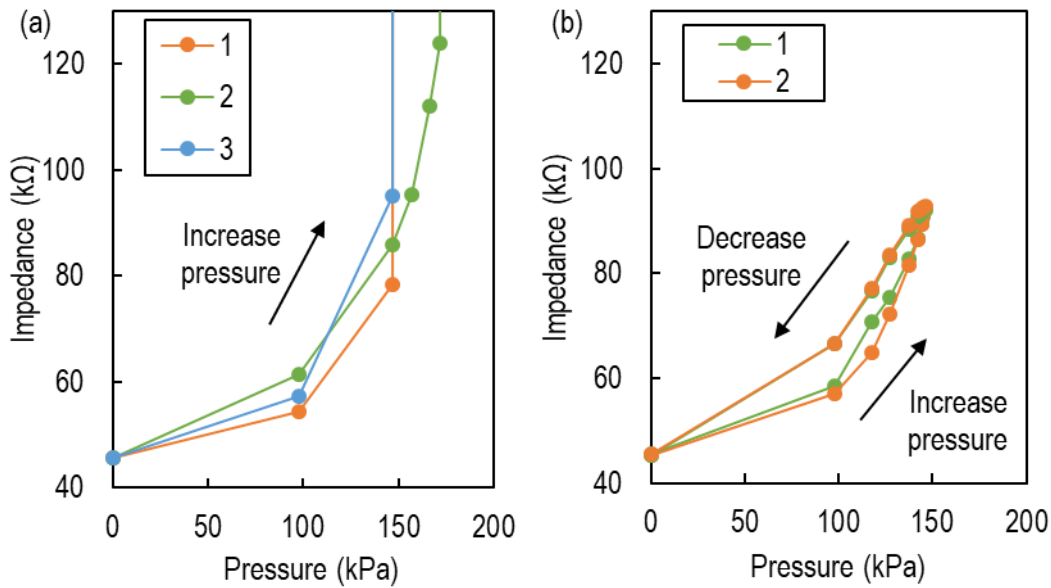


図 4-10 シリコンチューブのかたさ計測結果． (a)絶縁するまで圧力をかけたとき．
(b)絶縁する手前まで圧力を増加させ，その後減少させたとき．

シリコンチューブを閉じるために必要な圧力から，超弾性ワイヤの直径の条件が導かれる．具体的な方法は以下の通りである．

「超弾性ワイヤがシリコンチューブを押さえつけるのに必要な力」と同じ大きさの力を外部から超弾性ワイヤに逆方向にかけたとき，超弾性ワイヤの先端の変位が，シリコンチューブの肉厚の長さ以下であればよいと考えられる．

まず，「超弾性ワイヤがシリコンチューブを押さえつけるのに必要な力」を P ，超弾性ワイヤの直径を x [mm]とすると，図 4-11(a)より

$$\frac{P}{x \times 10^{-6}} = 2.0 \times 10^5 \therefore P = 0.2x \quad 4-1$$

図 4-11(b)のように P と同じ大きさの力で長さ L の超弾性ワイヤの自由端に集中荷重をかけたときのたわみ $v(L)$ は，

$$\begin{aligned}
 v(L) &= \frac{P}{6EI} L^2(3L - L) \\
 &= \frac{0.2x}{6 \times (7 \times 10^{10}) \times \frac{\pi x^4}{64}} \times 2L^3 \\
 &= \frac{19.6L^3}{x^3}
 \end{aligned}
 \tag{4-2}$$

ただし, $E = 7 \times 10^{10}$ は超弾性ワイヤのヤング率, I は直径 x の円柱の断面二次モーメントである[61]. このたわみが肉厚以下であればよいので, L を 10 mm とすると,

$$v(0.01) = \frac{1.96}{x^3} \times 10^{-5} < 0.5 \times 10^{-3} \therefore x > 0.33 \text{ [mm]}
 \tag{4-3}$$

以上の計算から, 超弾性ワイヤの直径は 0.33 mm より大きければよいことが明らかになった. 消費電力を小さくするため, 製品ラインナップの中で最も直径の小さい 0.40 mm の超弾性ワイヤを使用する.

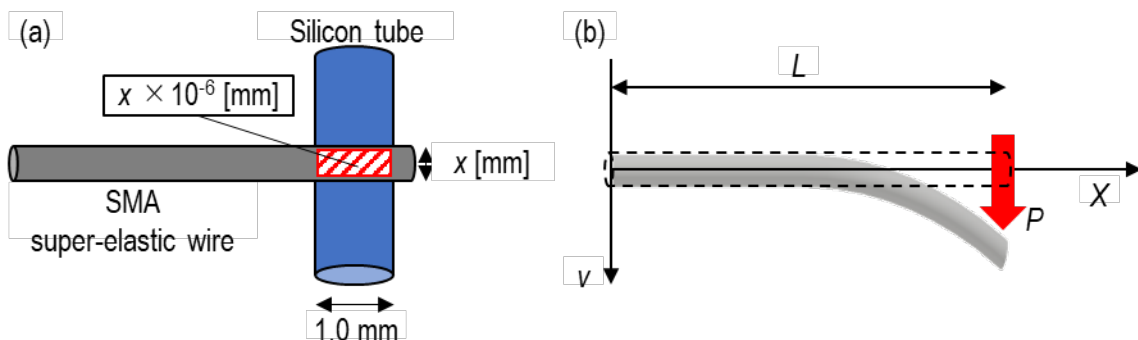


図 4-11 (a)超弾性ワイヤとシリコンチューブの接触面積の計算方法の模式図. (b)超弾性ワイヤのたわみ計算の模式図.

超弾性ワイヤの直径が決まれば, つぎにアクチュエータワイヤが発生させる力も導かれる. 具体的な方法は以下の通りである.

直径 0.40 mm の超弾性ワイヤを引くのに必要な力を $P_{0.4}$ とすると, $P_{0.4}$ の力で超弾性ワイヤを引いた時の変位が, シリコンチューブの肉厚以上であればよいので,

$$\frac{P_{0.4}}{6EI} \times 2L^3 > 0.5 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \frac{P_{0.4}}{6 \times (7 \times 10^{10}) \times \frac{\pi(0.40 \times 10^{-3})^4}{64}} \times 2 \times 0.01^3 > 0.5 \times 10^{-3} \quad 4-4$$

$$\therefore P_{0.4} > 0.13 \text{ [N]}$$

計算結果より、0.13 N より大きい力を出せるアクチュエータワイヤとして、BMF150 を採用する。このアクチュエータは標準消費電力が 70 mW である[59]。無線通信において 10dBm の送信時に必要な消費電流は通常約 30 mA であり[62]、電圧を 1.5 V とすると、消費電力は 45 mW である。参照電極が消費する電力は、通信での消費電力以下とするという目標に対して、70 mW は大きすぎる。

そこで、図 4-12 のように、アクチュエータワイヤにかける電圧を間欠的にすることで、消費電力を抑えることを考える。

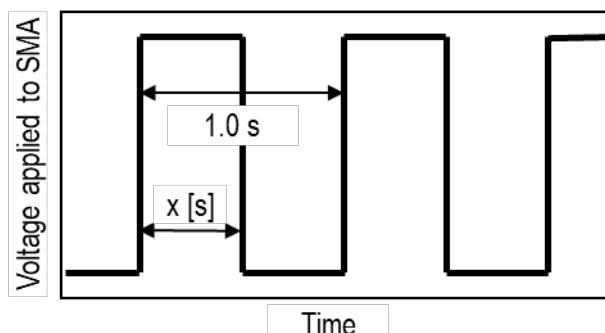


図 4-12 アクチュエータワイヤに間欠的に電圧をかけるイメージ図。

よって以下の実験では、アクチュエータワイヤにかける電圧と、インターバルの長さを変えて、必要な力を発生させられる条件のうち、最も消費電力の小さい条件を調査する。

実験では、「x 秒電圧をかけて 1-x 秒休止を 8 秒間繰り返した後、5 秒休止」を 5 回繰り返した。誤差を小さくするため、実際に製作する 10 mm の 3 倍の長さのアクチュエータワイヤを使用した。

実験結果を図 4-13 に示す。凡例に示した秒数が x に相当する。電圧をかけ続けずとも、ある力以上を常に発生させることが可能であることが読み取れる。0.5 V 以下でも実験を行ったが、x が 0.75 秒でも発生力がほぼ 0 だったので、結果を載せていない。

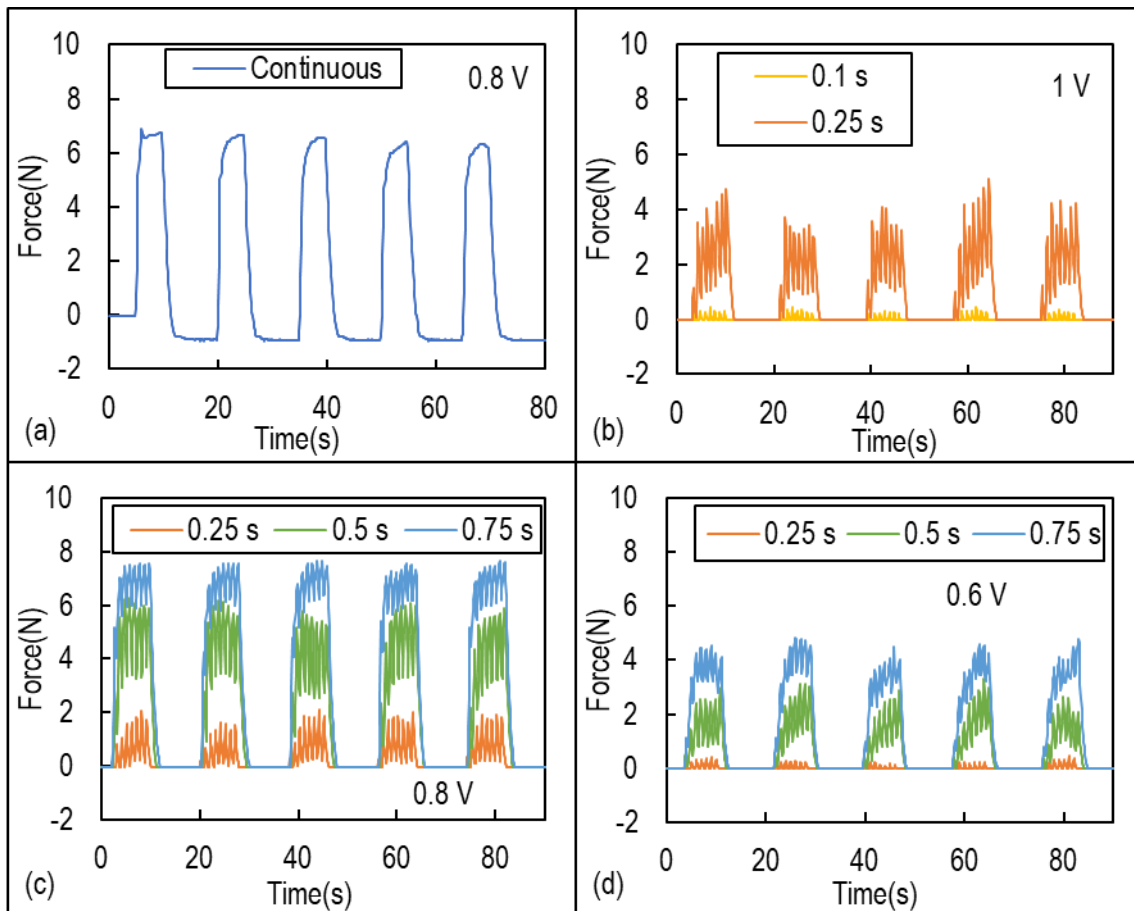


図 4-13 SMA の発生力計測結果. (a) 0.8 V の電圧を 8 秒間かけ続けたとき. (b) 1 V の電圧を間欠的にかけたとき. (c) 0.8 V の電圧を間欠的にかけたとき. (d) 0.6 V の電圧を間欠的にかけたとき.

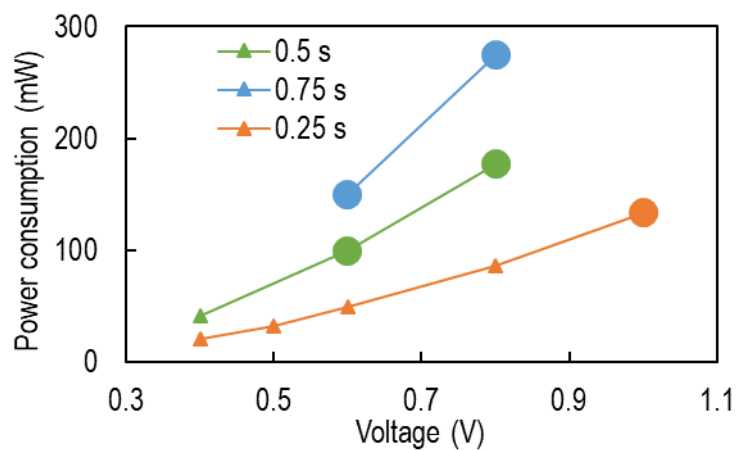


図 4-14 間欠的に電圧をかけたときの消費電力計算結果. 丸形のマーカーは超弾性ワイヤを引くのに十分な力が発生した計測点であり, その中で最も消費電力が小さいのは 0.6 V で 0.5 秒の間欠電圧印加を行った場合で 99 mW である.

以上の結果と電流データから、各条件における消費電力をまとめたのが、図 4-14 である。必要な力 0.13 N 以上を 8 秒間常に発生させていた条件のマーカは丸く、大きくしてある。この図から、必要な力を発生させ、かつ消費電力の最も小さい条件は 0.6 V で 0.5 秒の間欠電圧印加を行った場合であることが読み取れる。この時の消費電力が 99 mW であり、長さ 10 mm のアクチュエータワイヤを使用する場合は 33 mW を消費すると考えられる。この値は目標である 45 mW よりも小さい。

4.3.3 電解液と裸銀塩化銀電極

本項では、直径 1 mm の裸銀塩化銀電極を製作する際の条件と電極寿命や水素発生量の関係を調査する。

まず、飽和塩化カリウム水溶液中で作るときの電圧を 1 V から 5 V まで変え、その時の電流密度と、出来上がった電極を用いた電位の計測を行う。

製作時の電流密度を図 4-15 に示す。時間の経過に伴って電流密度が小さくなっていくのは、電極表面に塩化銀が被覆され、電極抵抗が大きくなっているからである。しかし 4 V 以上では、電圧が細かく増減している。これは電極表面から塩素が発生し、被覆された塩化銀を剥がしているためである。また 4 V 以上では、電極の水面より上の部分が黒く変色していた。これは反応のジュール熱により、酸化銀が出来ているためである。

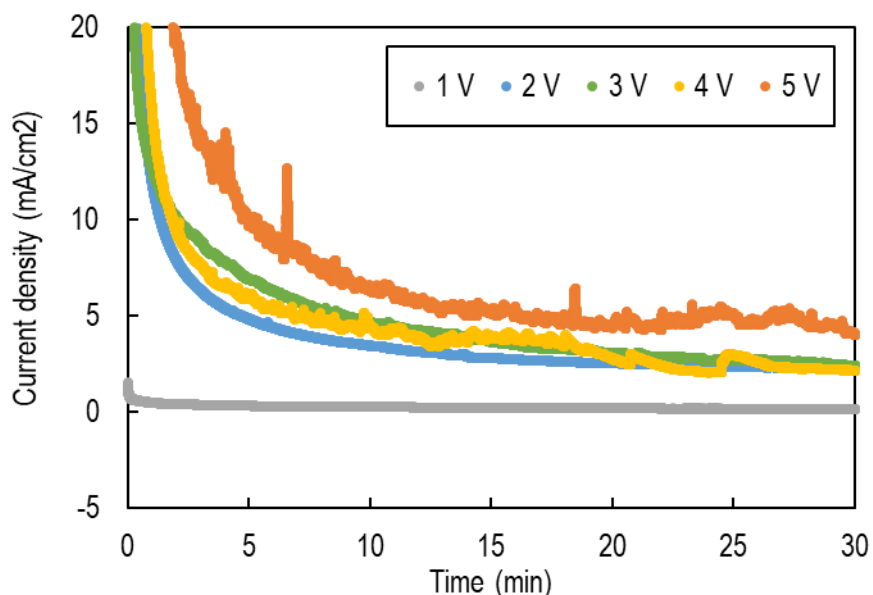


図 4-15 飽和塩化カリウム水溶液中で裸銀塩化銀電極を製作するときの電圧と、そのときに流れた電流計測結果から計算した銀線上の電流密度。

各電圧で製作した裸銀塩化銀電極を指示電極として電位計測を行った結果を図 4-16 に示す。参照電極として市販参照電極を、試験液として飽和塩化カリウム水溶液を用いた。理論的には電位が 0 mV になる計測である。1 V で製作した電極でも計測を行ったが、電位は常にこのグラフのレンジ外であった。グラフより、3 V で製作した電極の寿命が最も長かった。これは、先に述べた塩素と酸化銀の生成がなく均質な塩化銀が銀線上に被覆され、そのような条件の中で最も電圧が大きく生成した塩化銀量が最も多かったからである。

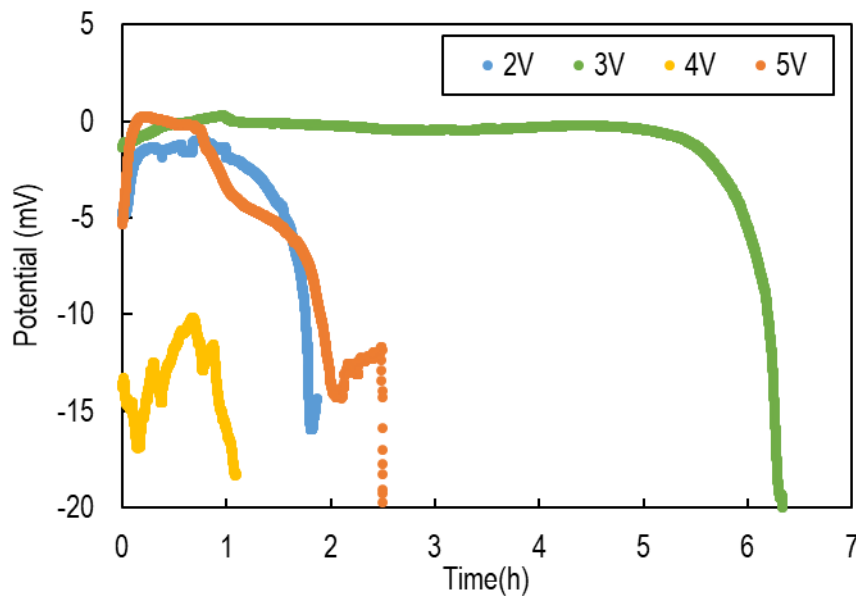


図 4-16 飽和塩化カリウム水溶液中で裸銀塩化銀電極を製作するときの電圧と、各電極を用いた電位計測結果。飽和塩化カリウム水溶液中で市販参照電極に対して計測した。

以上から、飽和塩化カリウム水溶液中で裸銀塩化銀電極を製作するときは 3 V が最適だということが明らかになった。

次に、電圧 3 V で裸銀塩化銀電極を製作するときの電解液濃度を 0.1 M から飽和まで変え、その時の電流密度と、出来上がった電極を用いた電位の計測を行う。

製作時の電流密度を図 4-17 に示す。どの濃度でも基本的に電流密度が単調減少している。さらにここで計測した 10 分間の電流データを用いて発生した水素量をまとめたのが図 4-18 である。銀塩化銀参照電極の電解液として使用できない 0.1 M を除いて、濃度が大きいほど、水素発生量が大きいことが読み取れる。

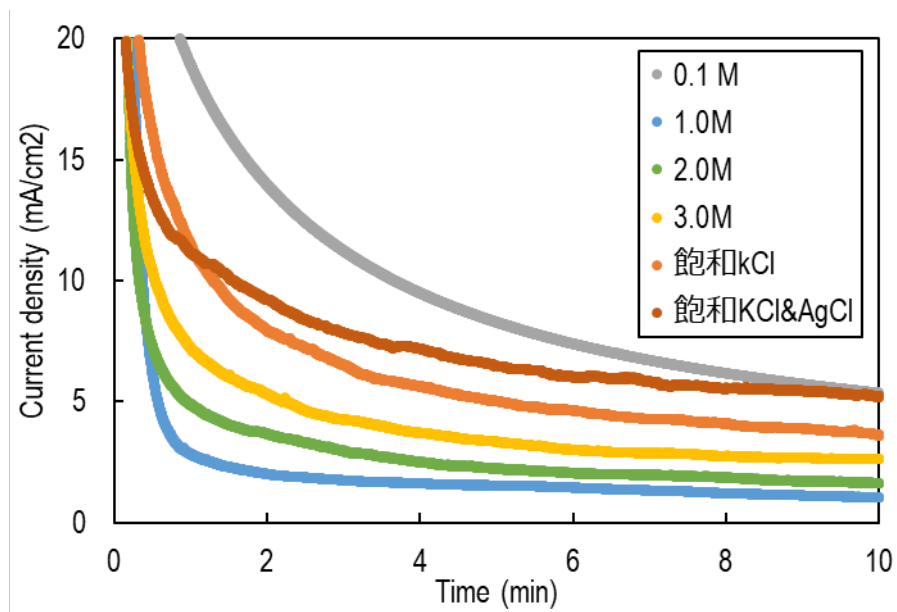


図 4-17 3 V で裸銀塩化銀電極を製作するときの電解液濃度と、そのときに流れた電流計測結果から計算した銀線上の電流密度.

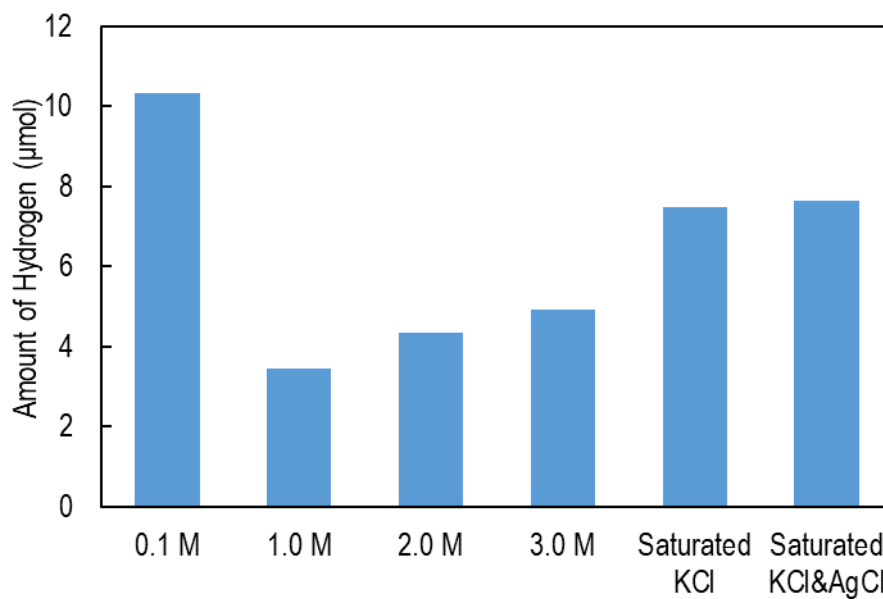


図 4-18 3 V で裸銀塩化銀電極を製作するときの電解液濃度と、そのときに流れた電荷から推定した発生水素物質量.

しかし一方で、塩化カリウムと塩化銀の飽和溶液を電解液として実験しているときに白金線に注目していると、他の濃度より水素発生量が少ないようであった。また白金電極の表面に黒い物質が付着しているのが観察された。そこで SEM を用いて白金電極表面を観察した。その画像が図 4-19 である。(a)の画像に観察できる黒い立方体の形をした結晶は塩化カリウムである。これは実験後そのまま空気中に上げたため、溶液の水分が蒸発して残った結晶であり、実験中に観察された黒い物質とは異なる。より拡大して観察を行うと、(b)の画像のように網目状の物質が白金線の表面を覆っている箇所があることが確認できた。この物質が何であるかは不明だが、観察された水素発生量が電流から計算される発生量より小さかったのは、この物質を作るために電子が使用されたためだと考えられる。

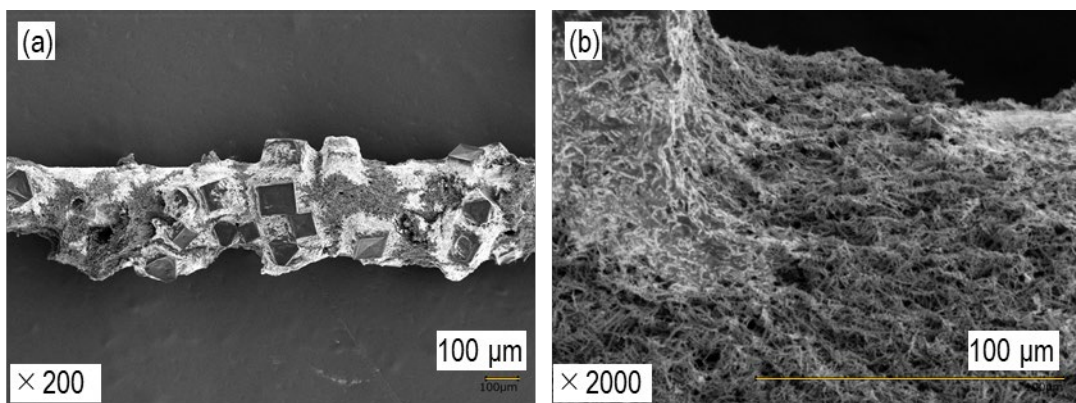


図 4-19 塩化銀と塩化カリウムの飽和溶液中で裸銀塩化銀電極を製作した後の、白金電極の表面の SEM 画像。(a)200 倍拡大図。黒く見える立方体形の結晶は塩化カリウムである。(b)2000 倍拡大図。網目状の物質が白金電極の表面を覆っている。

4.4 試作電極の評価

4.4.1 実験室環境

4.4.1.1 バルブ液絡の評価

試作したバルブ液絡型参照電極の SMA に電圧をかけたときに、バルブが導通状態と絶縁状態を切り替えているかを確認するため、液絡インピーダンス計測により評価した。実験結果を図 4-20(a)に示す。また、実験方法の模式図を図 4-20(b)に示す。電圧 0.3 V をかけた時にインピーダンスが計測レンジ (100 M Ω) 外から 20 k Ω 以下に減少しており、バルブがシリコンチューブの開閉を行っていることを確認した。

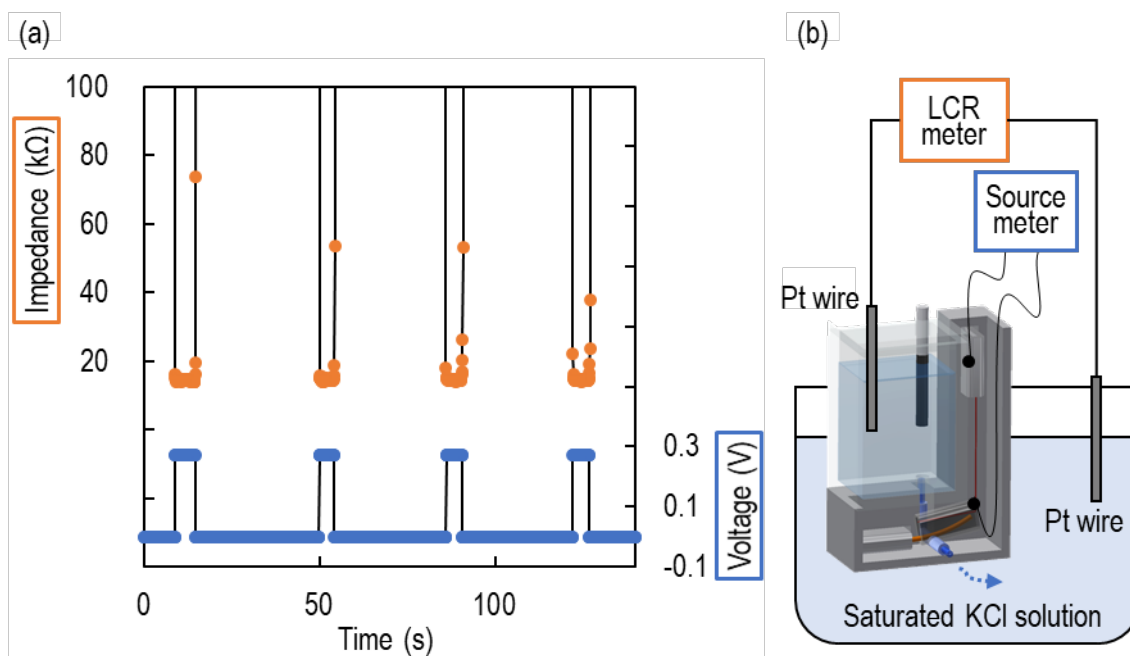


図 4-20 (a)SMA にかけた電圧と、バルブ液絡参照電極の液絡部のインピーダンス計測結果。電圧をかけてバルブが開いた時にインピーダンスが 20 k Ω 以下まで小さくなった。(b) インピーダンス計測実験の方法の模式図。

次に試作電極を用いて 24 時間の電位計測を行った。SMA を 1 時間に 5 秒間駆動し、電位計測は連続して行った。試作電極を指示電極とすれば、参照電極としては自由流出液絡の自作参照電極を用いた。この電極は電解液が無くならない限りドリフトが 0 mV とみなせる。

計測結果を図 4-21 に示す。1 時間に 1 回、絶縁状態から導通し電位計測が行われていることが読み取れる。また約 26 mV で電位は安定している。その上下に外れ値があ

るのは、バルブ開閉の途中に、絶縁するほどではないものの液絡インピーダンスが非常に大きい状態で計測されることによる。外れ値を除いたバルブ開時の計測電位の標準偏差は 0.29 mV であった。このばらつきは、電解液が消費されない限り変化しないと考えられる。

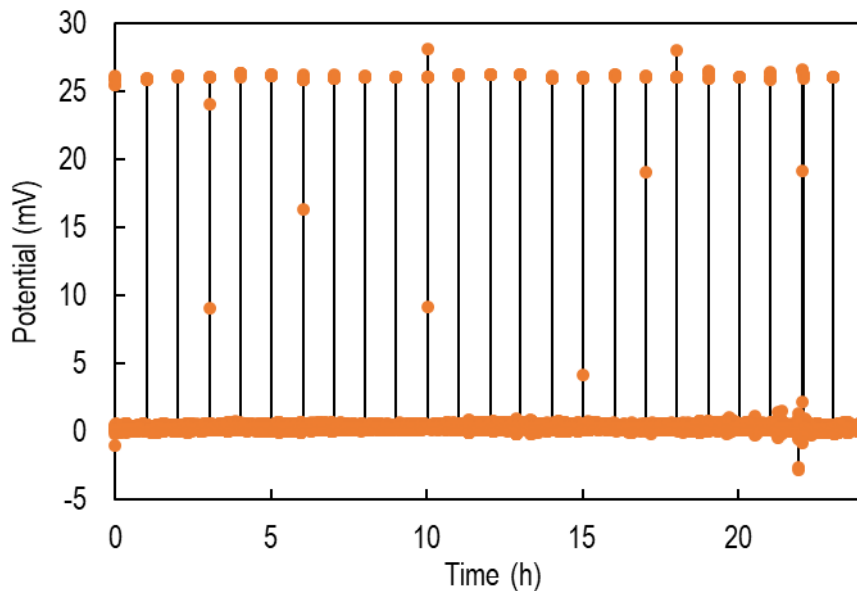


図 4-21 バルブ液絡参照電極の SMA を間欠駆動させたときの電位計測結果。外れ値を除いたバルブ開時の計測電位の標準偏差は 0.29 mV である。

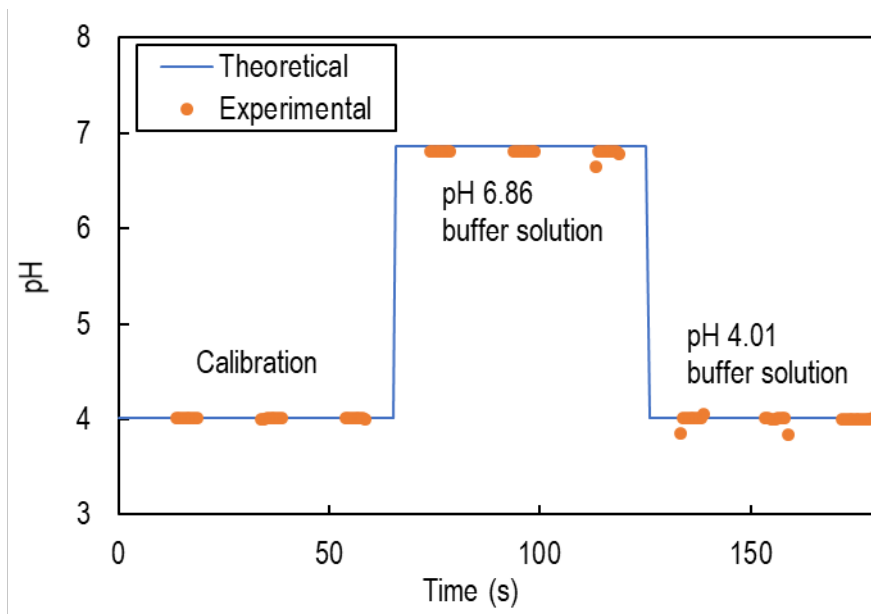


図 4-22 バルブ液絡参照電極を用いた pH の計測結果。指示電極として市販のガラス電極を、試験液として 2 種類の緩衝液を用いている。pH 誤差は 0.1 以下であった。

また試作電極を用いて pH 計測を行った結果を図 4-22 に示す. 実験開始時に pH4.01 の緩衝液 (フタル酸塩標準液, 佐藤商事株式会社) を用いてキャリブレーションを行った. その後バルブの開閉と溶液の交換を行っても計測 pH は溶液 pH に応じて変化した. pH6.86 の緩衝液 (中性リン酸塩標準液, 佐藤商事株式会社) を計測した際の理論値との差は pH 0.07 であった.

4.4.1.2 水素圧による気泡除去システムの評価

試作した水素圧援用バルブ液絡型参照電極の気泡除去システムにより, 液絡に気泡が詰まった参照電極でも, 電位が計測可能になることを実証する. 実験結果を図 4-23 に示す. 試作電極を指示電極とすれば, 参照電極には市販参照電極を用いている. 計測開始時は気泡が詰まっているため, バルブを開閉しても電位は大きく変動し計測が出来ていないが, 水素発生後にバルブを開けると, 安定に電位の計測を行うことが出来た. このときの電位の標準偏差は 0.012 mV であった.

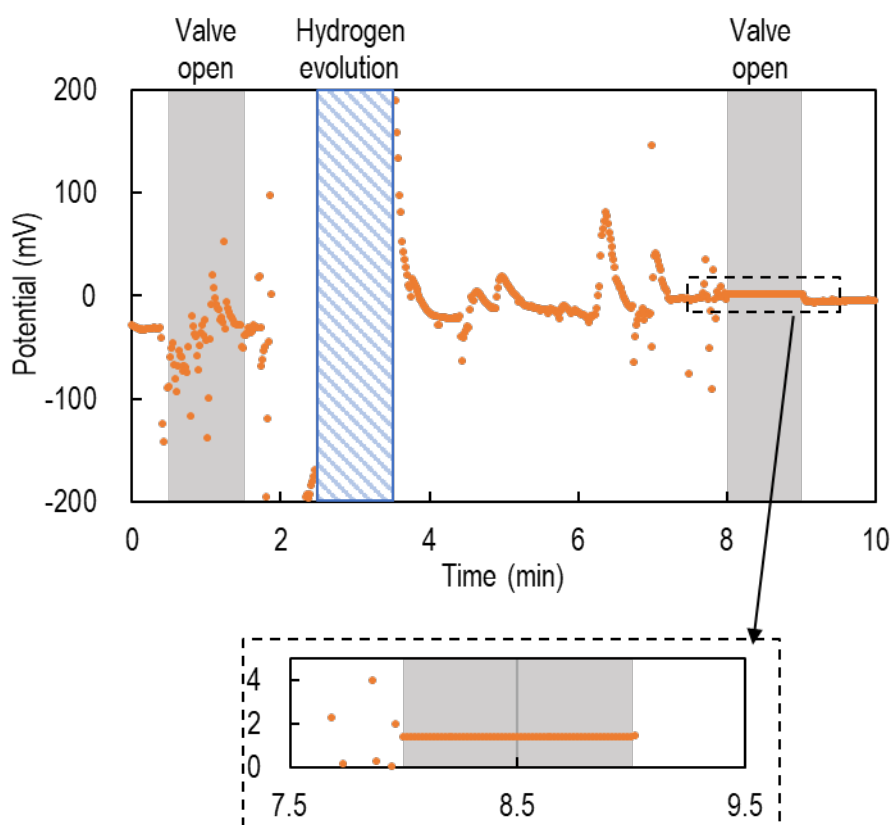


図 4-23 水素圧援用バルブ液絡参照電極を用いた間欠電位計測の結果. 市販参照電極に対する電位差を計測している. 最初は液絡部に気泡が詰まっているためバルブを開閉しても電位は計測出来ていないが, 水素発生後にバルブを開けると, 安定な電位を示し, 電位の標準偏差は 0.012 mV であった.

また，試作電極を用いて pH 計測を行った．実験結果を図 4-24 に示す．4.4.1.1 と同様に試験液としては 2 種類の緩衝液を使用した．水素発生前は pH が激しく変動し，計測が出来ていなかったが，水素発生後はいずれの緩衝液を計測した際も，pH 誤差は 0.1 以下であった．

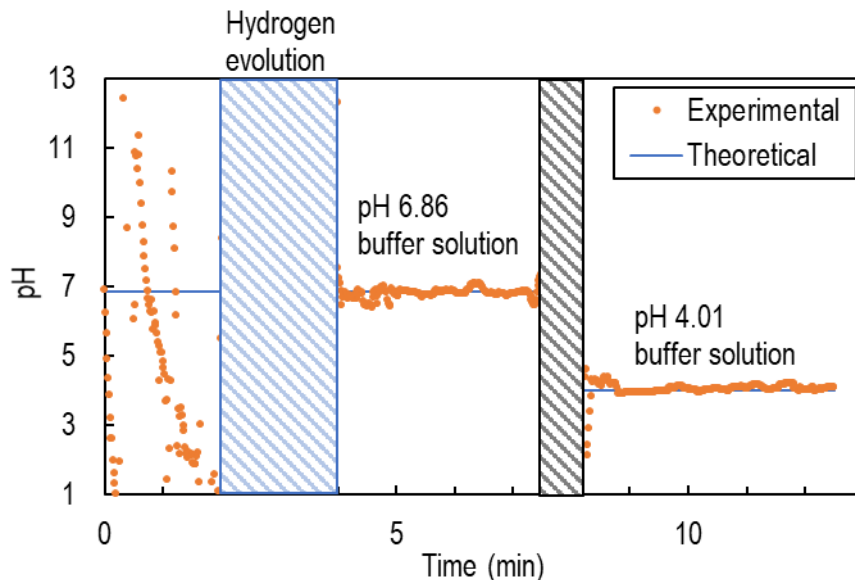


図 4-24 水素圧援用バルブ液絡参照電極を用いた pH 計測結果．指示電極として市販のガラス電極を，試験液として pH の異なる二種類の緩衝液を使用している．pH 誤差はいずれの緩衝液でも 0.1 以下であった．

4.4.2 ルーメン液を用いた評価

4.4.1.2 と同様の実験を，ルーメン液と水素圧援用バルブ液絡型参照電極専用の駆動回路を用いて行った．この実験により，飼料などの固形物を含み，粘性の大きいルーメン液の計測における，水素圧援用バルブ液絡型参照電極の性能を評価する．

まず水素圧による気泡除去時の pH 計測を行った．実験結果を図 4-25 に示す．計測時は SMA の駆動も同時に行われている．水素発生前は液絡部に詰まった気泡により絶縁しており計測が出来ていない．水素発生後の電位の平均値と，実験開始時に市販センサで計測した pH との差は 0.1 であった．計測した pH は交流ノイズによって値がばらついており（標準偏差 0.34），これはガラス電極の抵抗が大きくポータブル計測回路では交流ノイズを除去し切れなかったことが原因である．その根拠として，同じ参照電極と計測回路を用いて，ルーメン液の塩化物イオン濃度を計測したところ，pCl（塩化物イオン濃度に関する pH と同様の指標）の標準偏差は 0.02 であり，ノイズによるばらつきは見られなかった（図 4-26）．pCl の計測では抵抗の小さい裸銀塩化銀

電極を用いており、ノイズが計測結果に乗らなかったと考えられる。したがって、pH計測では交流ノイズが計測結果に表れているものの、平均値をとることで問題なく計測ができると考えられる。

以上から、ルーメン液でも pH 誤差 0.1 で計測を行えることが明らかになった。

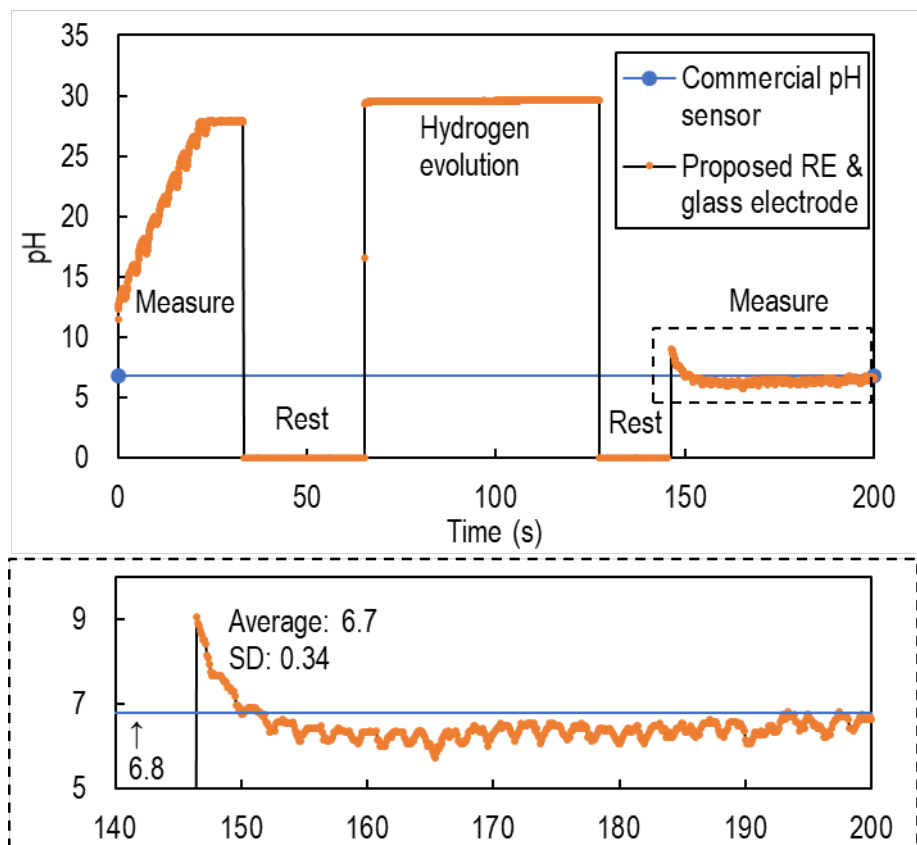


図 4-25 ルーメン液の pH 計測結果. 水素圧印加前の計測では pH が計測出来ていないが、水素圧印加後の計測では市販センサに対する差 0.1 以下で計測出来た。

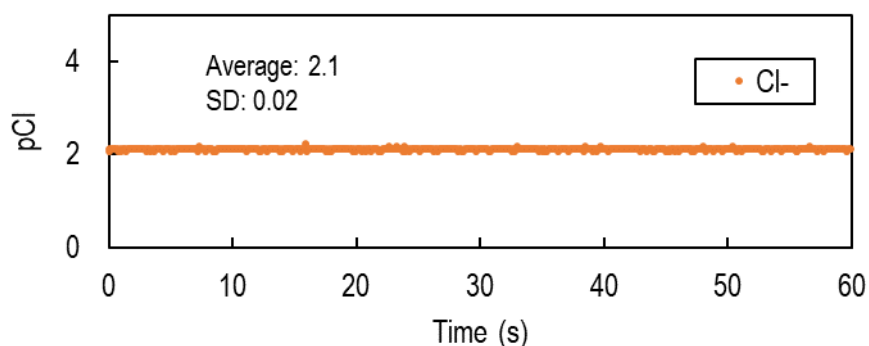


図 4-26 ルーメン液と純水の塩化物イオン濃度 (pCl) 計測結果. 交流ノイズが原因の電位のばらつきは見られない。

4.5 おわりに

本章では、提案手法の実現可能性を評価する実験に関して、結果と考察を述べた。また、試作電極の設計に必要な材料特性を調査し、それを基に設計を行った。さらに試作電極を用いた電位やpHの計測結果とその考察を述べた。結果を以下にまとめる。

- 水素圧援用バルブ液絡型参照電極の実現可能性検証
 - 銀塩化銀参照電極の液絡を開閉する前後の電位の差は 0.5 mV 以下であった。
 - 液絡開閉に伴う電位の応答時間は開時も閉時も 0.083 秒以下であった。
 - 参照電極内部の水素発生とその圧力により、液絡部に詰まった気泡が除去できることをインピーダンス計測により実証した。
 - 裸銀塩化銀電極上に繰り返し塩化銀を被覆したとき、電位のばらつきは 5 mV 以下であった。また飽和塩化カリウム水溶液中であれば、電解液への塩化銀の溶解により電極寿命は繰り返す度に長くなった。

- 電極設計条件の検討
 - 内径 0.14 mm のガラスキャピラリを液絡に使用することで、内部電解液の多寡に関わらず、液絡の抵抗は 1.7 k Ω /mm で安定した。
 - ガラスキャピラリ・シリコンチューブ・ガラスキャピラリの順に組み合わせた液絡は、チューブ部のピンチングにより 80%以上で気泡除去可能であった。
 - ガラスキャピラリ・シリコンチューブ・ガラスキャピラリの順に組み合わせた液絡について、気泡の除去に必要な圧力は大きくとも 5 kPa であった。
 - シリコンチューブを閉じるために必要な圧力は 150 kPa～200 kPa であった。
 - 上記結果から、肉厚 0.50 mm のシリコンチューブを閉じるためには、長さ 10 mm の超弾性ワイヤの直径は 0.33 mm より大きい必要があると計算された。
 - 肉厚 0.50 mm のシリコンチューブと直径 0.40 mm の超弾性ワイヤを用いるときは、0.13 N より大きい力を発生するアクチュエータワイヤが必要であると計算された。
 - 30 mm のアクチュエータワイヤ BMF150 に電圧を間欠的に印加する際、0.13 N より大きい力を常に発生する条件の内、最も消費電力が小さいのは、0.6 V で 0.5 秒オン、0.5 秒オフのときであった。
 - バルブ液絡の設計電力は 33 mW であり、無線送信時に必要な電力 (45 mW) より小さい。
 - 飽和塩化カリウム水溶液中で直径 1.0 mm の裸銀塩化銀電極を製作する際の最適電圧は 3 V であった。

- 3 V で裸銀塩化銀電極を製作する際の電解液のうち、電解液として使用可能な濃度である 1.0 M 以上で、もっとも水素発生量が大いなのは、塩化カリウムと塩化銀の飽和溶液であった。なおこのとき、白金電極上に黒い網目状の物質の付着が確認された。
- 試作電極の評価
 - 液絡インピーダンスの減少から、試作電極のバルブ液絡が導通 (17 k Ω) と絶縁 (100 M Ω 以上) を SMA への電圧印加により切り替えていることが確認された。
 - 試作電極を用いた 24 時間の電位計測では、1 時間に 1 回 5 秒間 SMA に電圧をかけたところ、24 回全てでバルブが動作し電位計測が行われ、バルブ開時の電位の標準偏差が 0.29 mV であった。
 - 試作電極とガラス電極を用いた pH 計測では、バルブ開閉を行っても、計測 pH は溶液 pH との差が 0.07 であった。
 - 計測開始時に液絡に気泡が詰まった状態の試作電極を用いて、水素圧による気泡除去とバルブ開閉により、電位の標準偏差 0.012 mV の安定な計測が可能であることを実証した。
 - 計測開始時に液絡に気泡が詰まった状態の試作電極と、専用駆動回路を用いてルーメン液の pH 計測を行ったところ、計測の平均値と市販センサの計測値との差が 0.1 以下であった。

第5章 結論と展望

5.1 結論.....	74
5.2 今後の展望.....	76

5.1 結論

本研究では、長期連続 pH モニタリングのための参照電極、特に 2 年間メンテナンス無しで使用可能なルーメン pH センサへ適用できる間欠駆動型参照電極の開発を行った。得られた結論は以下の通りである。

1. 間欠駆動型参照電極の提案

- 新たな参照電極として、水素圧援用バルブ液絡型参照電極を提案した。
- SMA バルブ液絡により、電解液の流出量を抑える。
- 水素発生システムにより、液絡部に稀に詰まる気泡を除去し、安定に電解液が外部へ流出し続けるよう、内部で水素を発生させる。

2. 電解液流出量と寿命の推定

- 提案した電極について、電解液流出量の推定を行った。
- 同じ大きさのバルブなしの自由流出液絡参照電極に対し、バルブ液絡参照電極は 7 倍長寿命であることが明らかになった。
- 500 μ L の電解液を蓄える水素圧援用バルブ液絡型参照電極の寿命が 2.47 年と推定された。

3. 提案手法の実現可能性の検証

- 液絡の開閉前後の電位の差が 0.5 mV 以下であり、応答時間は 0.083 秒以下であった。応答時間は間欠計測を行う上で十分に小さい。
- 水素圧により液絡部の気泡除去が可能であることをインピーダンス計測により確認した。
- 水素発生と同時に起こる銀塩化銀参照電極への塩化銀析出が、電位の安定性を損なわないことを確認した。

4. 水素圧援用バルブ液絡型参照電極の設計・試作

- 水素圧援用バルブ液絡型参照電極を設計し試作した。設計に際し、以下のことを実験的に確かめた。
 - 液絡の流路部分には、シリコンチューブとガラスキャピラリを併用することで抵抗と流量が安定する。
 - シリコンチューブを閉じるために必要な圧力が 150~200 kPa である。
 - SMA アクチュエータの間欠駆動条件のうち、0.5 秒間 0.6 V で電圧をかけて 0.5 秒間休む時の消費電力が最も小さく 33 mW/cm である。
 - 水素発生のために白金線と銀塩化銀線の間にかかる最適電圧は 3 V である。

- バルブ液絡の設計電力は 33 mW であり，無線送信時の電力 (45 mW) よりも小さい。

5. 試作した電極の評価

- 液絡インピーダンスの減少から，試作電極のバルブ液絡が絶縁 (100 M Ω) と導通 (17 k Ω) を SMA への電圧印加により切り替えていることを確認した。
- 試作電極を用いた 24 時間の電位計測では，1 時間に 1 回 5 秒間 SMA に電圧をかけたところ，24 回全てでバルブが動作し電位計測が行われ，バルブ開時の電位の標準偏差が 0.29 mV であった。
- 試作電極とガラス電極を用いた pH 計測では，バルブ開閉を行っても，計測 pH は溶液 pH との差が 0.07 であった。
- 計測開始時に液絡に気泡が詰まった状態の試作電極を用いて，水素圧による気泡除去とバルブ開閉により，電位の標準偏差 0.012 mV の安定な計測が可能であることを実証した。
- 試作電極と専用駆動回路を用いてルーメン液の pH 計測を行ったところ，計測の平均値と市販センサの計測値との差が 0.1 以下であった。

以上から，水素圧援用バルブ液絡型参照電極は，pH 誤差 0.1 以下で 2.47 年メンテナンス無しでルーメン液の計測が可能であることを示せた。

5.2 今後の展望

本研究では水素圧援用バルブ液絡型参照電極の提案・試作・評価を行った。この参照電極を用いることで、ルーメンセンサは大幅に長寿命化し、実用可能性が高まると考えられる。さらにこの参照電極の応用先はルーメンセンサにとどまらない。湖沼や海洋、工業・農業用水、土壌等、環境中の pH モニタリングはメンテナンス頻度の高さが自動化を妨げている。本研究成果はこれらのモニタリングセンサの自動化・IoT化にも重要な役割を果たすだろう。

謝辞

本研究を進めるにあたり、学部生の頃から3年間ご指導頂いた伊藤寿浩教授に心より御礼申し上げます。研究会での議論や宴会での何気ない一言から、研究について、また研究者とはどうあるべきかについて、多くを学ばせて頂きました。

人間環境モニタリング研究室の高松誠一准教授には、研究会や居室・実験室での議論を通して、研究内容に関する貴重なご意見を頂きました。ありがとうございました。

日常の議論を通じて多くの知識や示唆を頂いた人間環境モニタリング研究室の皆様へ御礼申し上げます。日常生活でも様々な場面で大変お世話になりました。特に同期の平岡君は3年間共に過ごし、助け合いました。本研究の計算の一部も協力して頂きました。ありがとうございました。

産業技術総合研究所の岡田浩尚様には、研究に関する貴重なご意見を頂きました。同じ分野で研究をされていることもあり、大変参考になりました。また、産総研の装置を使って電極部品を何度も作って頂きました。特許に関する手続きもして頂きました。深く感謝を申し上げます。

牛舎での実験にご協力下さった農研機構の新井様、澤田様に感謝を申し上げます。

実験装置の使用にご協力を頂きました産業技術総合研究所の竹下様、平間様、東京理科大学の大田原様に感謝を申し上げます。

最後に、婚約者の渡邊彩さんには大学・研究生活全般で大変お世話になりました。ありがとうございました。

参考文献

- [1] G. Hoffmann *et al.*, "Monitoring the body temperature of cows and calves using video recordings from an infrared thermography camera," *Veterinary Research Communications*, vol. 37, no. 2, pp. 91-99, Jun 2013, doi: 10.1007/s11259-012-9549-3.
- [2] H. Hopster and H. J. Blokhuis, "VALIDATION OF A HEART-RATE MONITOR FOR MEASURING A STRESS-RESPONSE IN DAIRY-COWS," *Canadian Journal of Animal Science*, vol. 74, no. 3, pp. 465-474, Sep 1994, doi: 10.4141/cjas94-066.
- [3] K. Maatje, R. M. deMol, and W. Rossing, "Cow status monitoring (health and oestrus) using detection sensors," *Computers and Electronics in Agriculture*, vol. 16, no. 3, pp. 245-254, Feb 1997, doi: 10.1016/s0168-1699(96)00052-x.
- [4] H. Nogami, S. Arai, H. Okada, L. Zhan, and T. Itoh, "Minimized Bolus-Type Wireless Sensor Node with a Built-In Three-Axis Acceleration Meter for Monitoring a Cow's Rumen Conditions," *Sensors*, vol. 17, no. 4, Apr 2017, Art no. 687, doi: 10.3390/s17040687.
- [5] 農林水産省 . "平成 30 年 農 業 物 価 統 計 ." <http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/noubukka/index.html> (accessed 7 Aug., 2019).
- [6] 農林水産省 . "平成 30 年 畜 産 物 流 通 統 計 ." http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/tikusan_ryutu/index.html (accessed 7 Aug., 2019).
- [7] 農林水産省 . "平成 30 年 牛 乳 乳 製 品 統 計 ." <http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/gyunyu/index.html> (accessed 7 Aug., 2019).
- [8] 小野寺良次, "ルーメン研究の現状と期待," in *新ルーメンの世界*, 板橋久雄 Ed.: 農文協, 2004, pp. 1-14.
- [9] 元井葎子, "ルーメン環境の変化と反芻動物の疾病," in *新ルーメンの世界*, 板橋久雄 Ed.: 農文協 2004, pp. 560-593.
- [10] E. F. Garrett, M. N. Pereira, K. V. Nordlund, L. E. Armentano, W. J. Goodger, and G. R. Oetzel, "Diagnostic methods for the detection of subacute ruminal acidosis in dairy cows," *Journal of Dairy Science*, vol. 82, no. 6, pp. 1170-1178, Jun 1999, doi: 10.3168/jds.S0022-0302(99)75340-3.
- [11] J. E. Nocek, J. G. Allman, and W. P. Kautz, "Evaluation of an indwelling ruminal probe methodology and effect of grain level on diurnal pH variation in dairy cattle," *Journal of Dairy Science*, vol. 85, no. 2, pp. 422-428, Feb 2002, doi: 10.3168/jds.S0022-0302(02)74090-3.
- [12] T. Mottram, J. Lowe, M. McGowan, and N. Phillips, "Technical note: A wireless telemetric method of monitoring clinical acidosis in dairy cows," *Computers and Electronics in Agriculture*, vol. 64, no. 1, pp. 45-48, Nov 2008, doi: 10.1016/j.compag.2008.05.015.
- [13] L. Zhang, J. Lu, H. Okada, H. Nogami, and Ieee, "Low-power and High-sensitive pH sensor for Monitoring of Cow-rumen in Real Time," *2016 Ieee Sensors*, 2016.
- [14] L. Zhang, J. Lu, H. Okada, H. Nogami, T. Itoh, and S. Arai, "Low-Power Highly Sensitive pH Sensor With mu dots Protective Structures for Monitoring Rumen in

-
- Cows in Real-Time," *Ieee Sensors Journal*, vol. 17, no. 22, pp. 7281-7289, Nov 2017, doi: 10.1109/jksen.2017.2757701.
- [15] L. Zhang, J. Lu, H. Nogami, H. Okada, T. Itoh, and S. Arai, "Solid-state pH sensor prototype for real-time monitoring of the rumen pH value of Japanese cows," *Microsystem Technologies-Micro-and Nanosystems-Information Storage and Processing Systems*, vol. 24, no. 1, pp. 457-463, Jan 2018, doi: 10.1007/s00542-017-3346-4.
- [16] S. Sato, H. Mizuguchi, K. Ito, K. Ikuta, A. Kimura, and K. Okada, "Technical note: Development and testing of a radio transmission pH measurement system for continuous monitoring of ruminal pH in cows," *Preventive Veterinary Medicine*, vol. 103, no. 4, pp. 274-279, Mar 2012, doi: 10.1016/j.prevetmed.2011.09.004.
- [17] "LiveCareホームページ." <https://www.livecare.co.jp/> (accessed 18 Aug., 2019).
- [18] 農林水産省. "平成29年畜産物生産費統計." <http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/noukei/index.html> (accessed 19 Aug., 2019).
- [19] K. B. Oldham, J. C. Myland, and A. M. Bond, "Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and Applications," *Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and Applications*, pp. 1-405, 2012.
- [20] S. P. L. Sorensen, "Enzyme studies - Note II - The measurement and the significance of hydrogenic concentrate in enzymatic processes," *Biochemische Zeitschrift*, vol. 21, pp. 131-304, 1909.
- [21] P. Bergveld, "DEVELOPMENT OF AN ION-SENSITIVE SOLID-STATE DEVICE FOR NEUROPHYSIOLOGICAL MEASUREMENTS," *Ieee Transactions on Biomedical Engineering*, vol. BM17, no. 1, pp. 70-&, 1970, doi: 10.1109/tbme.1970.4502688.
- [22] T. Matsuo and K. D. Wise, "INTEGRATED FIELD-EFFECT ELECTRODE FOR BIOPOTENTIAL RECORDING," *Ieee Transactions on Biomedical Engineering*, vol. BM21, no. 6, pp. 485-487, 1974, doi: 10.1109/tbme.1974.324338.
- [23] 日本化学会, *化学便覧 基礎編 改訂5版*. 2004.
- [24] 電気化学会, *電気化学便覧 第6版*. 2013.
- [25] J. B. Hu, A. Stein, and P. Buhlmann, "Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes," *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, vol. 76, pp. 102-114, Feb 2016, doi: 10.1016/j.trac.2015.11.004.
- [26] U. Guth, F. Gerlach, M. Decker, W. Oelssner, and W. Vonau, "Solid-state reference electrodes for potentiometric sensors," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 13, no. 1, pp. 27-39, Jan 2009, doi: 10.1007/s10008-008-0574-7.
- [27] P. Bergveld, "Thirty years of ISFETOLOGY - What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 88, no. 1, pp. 1-20, Jan 2003, Art no. Pii s0925-4005(02)00301-5, doi: 10.1016/s0925-4005(02)00301-5.
- [28] C. Jimenez-Jorquera, J. Orozco, and A. Baldi, "ISFET Based Microsensors for

- Environmental Monitoring," *Sensors*, vol. 10, no. 1, pp. 61-83, Jan 2010, doi: 10.3390/s100100061.
- [29] H. Suzuki, T. Hirakawa, S. Sasaki, and I. Karube, "Micromachined liquid-junction Ag/AgCl reference electrode," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 46, no. 2, pp. 146-154, Feb 1998, doi: 10.1016/s0925-4005(98)00110-5.
- [30] S. Safari, P. R. Selvaganapathy, and M. J. Deen, "Microfluidic Reference Electrode with Free-Diffusion Liquid Junction," (in English), *Journal of the Electrochemical Society*, Article vol. 160, no. 10, pp. B177-B183, 2013, doi: 10.1149/2.007310jes.
- [31] I. Shitanda, M. Komoda, Y. Hoshi, and M. Itagaki, "An instantly usable paper-based screen-printed solid-state KCl/Ag/AgCl reference electrode with long-term stability," *Analyst*, vol. 140, no. 19, pp. 6481-6484, 2015, doi: 10.1039/c5an00617a.
- [32] H. Suzuki, H. Shiroishi, S. Sasaki, and I. Karube, "Microfabricated liquid junction Ag/AgCl reference electrode and its application to a one-chip potentiometric sensor," *Analytical Chemistry*, vol. 71, no. 22, pp. 5069-5075, Nov 1999, doi: 10.1021/ac990437t.
- [33] A. W. J. Cranny and J. K. Atkinson, "Thick film silver silver chloride reference electrodes," *Measurement Science and Technology*, vol. 9, no. 9, pp. 1557-1565, Sep 1998, doi: 10.1088/0957-0233/9/9/027.
- [34] I. Shitanda, H. Kiryu, and M. Itagaki, "Improvement in the long-term stability of screen-printed planar type solid-state Ag/AgCl reference electrode by introducing poly(dimethylsiloxane) liquid junction," *Electrochimica Acta*, vol. 58, pp. 528-531, Dec 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.09.086.
- [35] W. Vonau, W. Oelssner, U. Guth, and J. Henze, "An all-solid-state reference electrode," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 144, no. 2, pp. 368-373, Feb 2010, doi: 10.1016/j.snb.2008.12.001.
- [36] M. W. Shinwari, D. Zhitomirsky, I. A. Deen, P. R. Selvaganapathy, M. J. Deen, and D. Landheer, "Microfabricated Reference Electrodes and their Biosensing Applications," *Sensors*, vol. 10, no. 3, pp. 1679-1715, Mar 2010, doi: 10.3390/s100301679.
- [37] H. Suzuki, A. Hiratsuka, S. Sasaki, and I. Karube, "Problems associated with the thin-film Ag/AgCl reference electrode and a novel structure with improved durability," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 46, no. 2, pp. 104-113, Feb 1998, doi: 10.1016/s0925-4005(98)00043-4.
- [38] T. Y. Kim, S. A. Hong, and S. Yang, "A Solid-State Thin-Film Ag/AgCl Reference Electrode Coated with Graphene Oxide and Its Use in a pH Sensor," *Sensors*, vol. 15, no. 3, pp. 6469-6482, Mar 2015, doi: 10.3390/s150306469.
- [39] B. J. Polk, A. Stelzenmuller, G. Mijares, W. MacCrehan, and M. Gaitan, "Ag/AgCl microelectrodes with improved stability for microfluidics," (in English), *Sensors and Actuators B-Chemical*, Article vol. 114, no. 1, pp. 239-247, Mar 2006, doi: 10.1016/j.snb.2005.03.121.
- [40] H. Suzuki and T. Taura, "Thin-film Ag/AgCl structure and operational modes to

-
- realize long-term storage," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, no. 12, pp. E468-E474, Dec 2001, doi: 10.1149/1.1416504.
- [41] C. Harzdorf, "THE RESPONSE OF HALIDE ION-SELECTIVE ELECTRODES TO REDOX SYSTEMS - A COMPARISON BETWEEN SILVER SILVER-HALIDE ELECTRODES AND SILVER SULFIDE-BASED HALIDE ION-SELECTIVE ELECTRODES," *Analytica Chimica Acta*, vol. 136, no. APR, pp. 61-67, 1982, doi: 10.1016/s0003-2670(01)95363-2.
- [42] H. Ha and J. Payer, "The effect of silver chloride formation on the kinetics of silver dissolution in chloride solution," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 7, pp. 2781-2791, Feb 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2010.12.050.
- [43] S. Safari, P. R. Selvaganapathy, A. Derardja, and M. J. Deen, "Electrochemical growth of high-aspect ratio nanostructured silver chloride on silver and its application to miniaturized reference electrodes," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 31, Aug 2011, Art no. 315601, doi: 10.1088/0957-4484/22/31/315601.
- [44] P. J. Brewer, R. J. Leese, and R. J. C. Brown, "An improved approach for fabricating Ag/AgCl reference electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 71, pp. 252-257, Jun 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.03.164.
- [45] 樋口昌吾, "超長寿命小型pHセンサに関する研究," 学位論文, 東京大学, 2018.
- [46] S. S. Mechaour, A. Derardja, K. Oulmi, and M. J. Deen, "Effect of the Wire Diameter on the Stability of Micro-Scale Ag/AgCl Reference Electrode," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 164, no. 14, pp. E560-E564, 2017, doi: 10.1149/2.1211714jes.
- [47] B. Schmidt, D. King, and J. Kariuki, "Designing and Using 3D-Printed Components That Allow Students To Fabricate Low-Cost, Adaptable, Disposable, and Reliable Ag/AgCl Reference Electrodes," *Journal of Chemical Education*, vol. 95, no. 11, pp. 2076-2080, Nov 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.8b00512.
- [48] G. Peters, "A reference electrode with free-diffusion liquid junction for electrochemical measurements under changing pressure conditions," *Analytical Chemistry*, vol. 69, no. 13, pp. 2362-2366, Jul 1997, doi: 10.1021/ac961275t.
- [49] R. E. Dohner, D. Wegmann, W. E. Morf, and W. Simon, "REFERENCE ELECTRODE WITH FREE-FLOWING FREE-DIFFUSION LIQUID JUNCTION," *Analytical Chemistry*, vol. 58, no. 12, pp. 2585-2589, Oct 1986, doi: 10.1021/ac00125a053.
- [50] A. Yamada and M. Suzuki, "A Microfluidic pH Measurement Device with a Flowing Liquid Junction," *Sensors*, vol. 17, no. 7, Jul 2017, Art no. 1563, doi: 10.3390/s17071563.
- [51] M. P. S. Mousavi, S. A. Saba, E. L. Anderson, M. A. Hillmyer, and P. Buhlmann, "Avoiding Errors in Electrochemical Measurements: Effect of Frit Material on the Performance of Reference Electrodes with Porous Frit Junctions," *Analytical Chemistry*, vol. 88, no. 17, pp. 8706-8713, Sep 2016, doi:

- 10.1021/acs.analchem.6b02025.
- [52] M. P. S. Mousavi and P. Buhlmann, "Reference Electrodes with Salt Bridges Contained in Nanoporous Glass: An Underappreciated Source of Error," *Analytical Chemistry*, vol. 85, no. 19, pp. 8895-8901, Oct 2013, doi: 10.1021/ac402170u.
- [53] S. Ito, H. Hachiya, K. Baba, Y. Asano, and H. Wada, "Improvement of the silver/silver chloride reference electrode and its application to pH measurement," *Talanta*, vol. 42, no. 11, pp. 1685-1690, Nov 1995, doi: 10.1016/0039-9140(95)01628-7.
- [54] S. Higuchi, S. Takamatsu, and T. Itoh, "Ultra-Long-Life Miniature pH Sensor with a SMA Valve-Actuator Integrated Liquid Junction for Rumen Monitoring," in *2019 20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems & Eurosensors XXXIII (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXXIII)*, Berlin, Germany, 2019, pp. 1411-1414.
- [55] K. W. Oh and C. H. Ahn, "A review of microvalves," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 16, no. 5, pp. R13-R39, May 2006, doi: 10.1088/0960-1317/16/5/r01.
- [56] C. M. Pemble and B. C. Towe, "A miniature shape memory alloy pinch valve," *Sensors and Actuators a-Physical*, vol. 77, no. 2, pp. 145-148, Oct 1999, doi: 10.1016/s0924-4247(99)00157-0.
- [57] S. Higuchi, H. Okada, S. Takamatsu, and T. Itoh, "Electrolyte-Flow-Controlled Reference Electrode using Hydrogen Pressure for an Ultra-Long-Life Rumen pH Sensor," in *2019 IEEE SENSORS*, Montreal, QC, Canada, 2019, pp. 1-4.
- [58] 蔦原道久, 杉山司郎, 山本正明, and 木田輝彦, *流体の力学*. 朝倉書店, 2001.
- [59] トキ・コーポレーション株式会社. "バイオメタル・ファイバー BMF." <https://www.toki.co.jp/biometal/products/bmf/bmf.php> (accessed 22 Jan., 2020).
- [60] 株式会社アクトメント. "線材料商品リスト." <http://www.actment.co.jp/publics/index/49/> (accessed 22, Jan, 2020).
- [61] 富田佳宏, 仲町英治, 中井善一, and 上田整, *材料の力学*. 朝倉書店, 2001.
- [62] 鄭立, *スマートセンサ無線ネットワーク*. リックテレコム, 2012.