

第7回東北地区国立高等専門学校技術職員研修

「技術課題発表」の概要

学 校 名	鶴岡工業高等専門学校	No. 1	
氏 名	矢作友弘	職 名	一般職員
研究の題名	逆ミセル擬似水層中でのルテニウムジオキソレン錯体の酸化還元挙動		

<序論>

ジオキソレン種は catechol、semiquinone、quinone の3種類の電子状態をとることが知られている。Ru-ジオキソレン錯体はジオキソレンと Ru の間の電荷配置が特徴的である。これは両者の酸化還元電位が非常に近いことに由来している。アコ配位子を含む Ru-テルピリジン-ジオキソレン錯体では、塩基を加えることにより、分子内電子移動（分子内酸化還元）を伴いアコ配位子のプロトンが段階的に脱離し、Ru^{II}-オキシルラジカル錯体を生成する。水分子由来の活性酸素種の形成は、水分子を用いた酸化反応触媒の設計が可能になることから注目される。しかし、テルピリジン配位子を含む Ru-ジオキソレン錯体は水に対する溶解性が極めて低いため、水溶液中の反応を追跡することが難しい。このアコ錯体による水分子の活性化を利用した触媒設計において、錯体を純粋な水層に分散して取り扱う手法の開発が重要である。本研究では、逆ミセルの疑似水層中に Ru-ジオキソレン錯体を安定に分散させることを試みた。対イオンとして水溶性のヘテロポリ酸イオンを用いた。ヘテロポリ酸イオンはそれ自身、強酸化剤、固体酸触媒、光酸化還元触媒としても知られており、錯イオンと対イオン間の酸化還元反応にも興味をもたれる。

<実験>

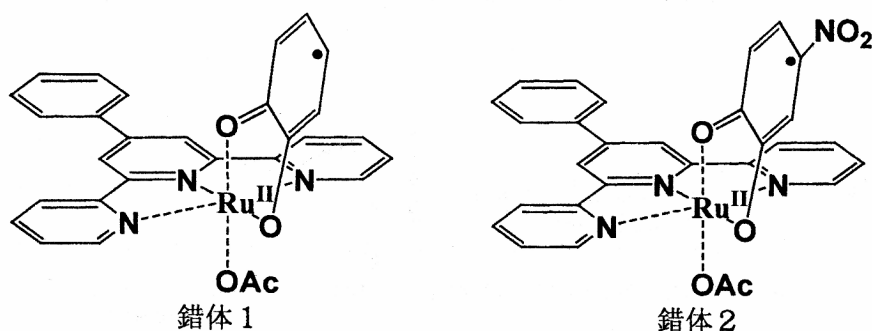


図1 錯体1, 2の構造。

[Ru^{II}(OAc)(SQ)(ph-terpy)], (1)の合成： 窒素下で、[Ru^{III}Cl₃(ph-terpy)]と catechol を CH₃COOK の溶解した methanol 中で反応させ、シリカゲルカラムを用いて、目的のアセタト錯体を分離精製した。

学 校 名	鶴岡工業高等専門学校	氏 名	矢作友弘	No. 2
-------	------------	-----	------	-------

[Ru^{III}(OAc)(SQ·NO₂)(ph-terpy)], (2)の合成: [Ru^{III}Cl₃(ph-terpy)]と 4-nitrocatecholを同様な方法で反応させ、シリカゲルカラムを用いて、目的のアセタ錯体を分離精製した。

逆ミセル溶液の調製: 0.02 M のヘテロポリ酸(H₃PMo₁₂O₄₀、H₃PW₁₂O₄₀、H₄SiW₁₂O₄₀水溶液 30 μl が 0.1 M の NP-5/cyclohexane 溶液 10 ml に均一に分散した逆ミセル溶液に、ヘテロポリ酸と等モル量の錯体 1 と 2 のジクロロメタン溶液 500 μl をそれぞれ混合し、攪拌することで均一な分散溶液とした。

<結果と考察>

錯体 1 と 2 の CV 測定より、それぞれ Ru-ジオキソレン部位に由来する 2 つの可逆な酸化還元波が観測された。錯体 2 の方がその酸化還元電位は 0.33 V ほど正側にシフトしており、2 はニトロ基によってより酸化を受けにくくなっていることを示している。ヘテロポリ酸水溶液は NP-5/cyclohexane 溶液に安定に分散でき、逆ミセルを形成していることが分かった。また、錯体 1、2 添加後もその分散溶液からは析出物が現れないことから、1、2 とヘテロポリ酸イオンによって形成された錯塩は逆ミセルの擬似水層中に存在し安定に分散していることが分かった。その逆ミセル溶液の可視吸収スペクトルから、錯体 1 はヘテロポリ酸による酸性下で、空気酸化を受け、1 電子酸化体、1⁺へと変化することが分かった。

一方、錯体 2 では類似した空気酸化は起こらなかった。錯体 2 の逆ミセル溶液に、紫外光 (Hg-Xe ランプ (HAMAMATSU, 200 W)、青フィルター (λ_{max} = 370 nm)) を照射すると、560 nm 付近に吸収帯が現れた (図 2 (a))。この吸収帯は、メタノール水溶液中 Ce^{IV}を用いて 1 電子酸化した 2⁺の吸収帯の極大波長に近い (図 2 (b))。逆ミセルの擬似水層内で、錯体 2 とヘテロポリ酸イオン間で光酸化還元反応が起こったことを示唆している。メタノール中で、2⁺は直ちに還元を受け 2 に戻ってしまうが、擬似水層中の 2⁺は長期に安定であることが分かった。

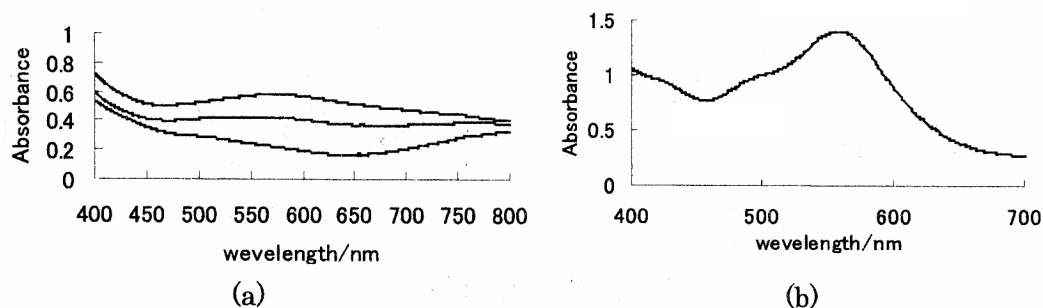


図 2 青色光を照射したときの吸収スペクトル変化(a)。メタノール水溶液中 Ce^{IV}で酸化したときの吸収スペクトル(b)。

第 7 回東北地区国立高等専門学校技術職員研修
「技術課題発表」の概要

学 校 名	鶴岡工業高等専門学校	No. 1	
氏 名	佐藤 大輔	職 名	技術職員
研究の題名	ソーラーカーの軽量化のための構造材の組み金具に関する検討		

1. 緒言

本校では、5年生の卒業研究で「ソーラーカー製作と走行試験による評価」を行っている。本研究の意義は、直接研究に携わっている学生には

- ①もの作り教育、
- ②システムを理解させる
- ③総合的な評価を学ぶ

などが挙げられる。加えて、

- ③環境・エネルギー教育と市民への啓発
- ④小中学生の理科離れ対策への貢献
- ⑤製作中の見学者に対する“ものづくり”の楽しさ、高専らしさを知らせる

などが挙げられる。走行試験は、毎年ラリーに参加して走行データを収集している。これは、公に走行できる場所が無いためである。研究対象としているために、毎年、学生のソーラーカー設計・製作は、形の無いものから始めており、10 年になる。電気部品や構造材は可能な限り再利用して、経済的な負担軽減を図っている。構造材の再利用するために、車体は溶接箇所が無い。これが 10 年間継続することに繋がっている。

今年初め、ソーラーカーの指導教官から「今年は、ハーフサイズを 2 台製作したい」との相談を受けた。これまでの 10 年間で集めた部品をフル活用して、2 機のソーラーカーを製作し、システムの違いによる性能比較も目的の一つである。ハーフサイズでは、利用可能な太陽電池が従来の 1/2 以下であるために、車体の軽量化が必須で、新たな工夫が必要であった。

2. これまでのソーラーカーの組み付け

本校のこれまでのソーラーカーの車体は、図 1 に示すように、アルミ型材で構成しており、接続部は、三角プレートやアングルで組み上げている。その結果、強度や精度に問題、更に車体が重くなった経緯がある。



図 1 これまでのソーラーカー車体構造



図 1 これまでのソーラーカー車体構造

3. 今年度のソーラーカー

本校でソーラーカーを卒業研究で取り上げて11年になる。ラリー参加は10回目である。前述のように、今年度はハーフサイズのソーラーカー2機で、外観が全く同じで太陽電池、駆動系などが異なる方式での性能比較が主目的である。ハーフサイズでは、太陽電池の使用枚数制限もあって、これまでのソーラーカー（フルサイズ）の1/3の太陽電池出力である。したがって、これまで以上に軽量化と空気抵抗の軽減に対する配慮が重要である。

3・1 車体の軽量化

車体の軽量化のために、次の2点に配慮した

①重心を低くした。車高は1~1.6mの制限があり、前面投影面積の増となりやすい。

そこで本体を扁平にし、キャノピーで車高調整した。

②車体を扁平にすることで、捻り剛性が小さくなり易い。この点を補うために、素材の組み付け方に工夫をした。

本報告では、主に②について示す。図3に、ここで提案した新しいアルミ型材の組み立状況を示す。図3(a)~(c)に各部材である。

図3(a)は、材料が直交する部分で、金具の突起部が構造材料の溝に入り、角度を正確に維持して組み立てられる。図3(b)は、図3のA部で、直交と平行を兼ねた部分である。図3(c)は、傾斜した組み立て部で、従前の平面の金具では正確な取り付けが難しく、本ソーラーカーで特に威力を発揮した部分である。

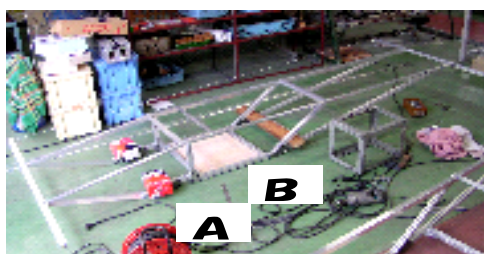


図3 組み立て

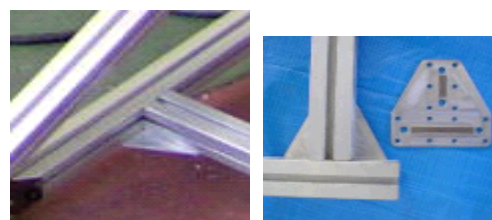


図3(a) 基本的な金具

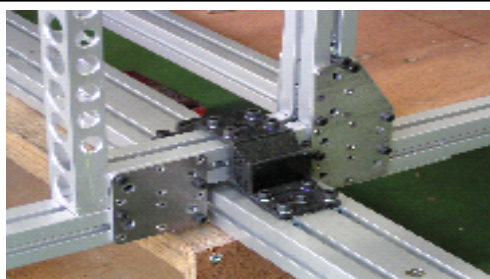


図3(b) A部の組み立て

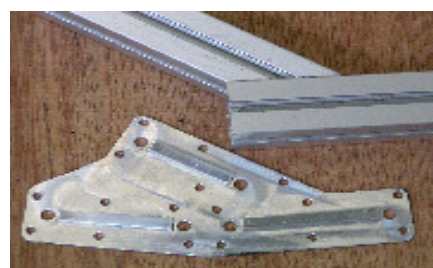


図3(c) B部の接続金具の例

3・2 その他の部品の軽量化

本体各部に軽量化の工夫をしているが、図6に軽量化の例としてハブを示す。軽量化に徹したかを示す例である。これらの軽量化に関しては、例年行っているものである。



図6 タイヤ取り付けハブ

4. 全体構造

図7に軽量化に徹した本ソーラーカーの全体像を示す。車体表面はバルサ材で構成しているために、骨組み構造並びに素材を繋ぐ金具は見えないが、扁平な形状をしているが、捻り剛性は増加した。

しかも、正確な組み立てができるために、2機のソーラーカーの外観を、全く同じにすることができた。



図5 完成した本体

5.取り付け金具の有効性

車体構造上、最も重要なねじり剛性に関し、ここで示した金具を用いることによって、剛性が増し。その結果、車体全体を構成するアルミ型材を減らす効果があり、車体重量の軽減に貢献した。表1の昨年度のソーラーカーとの比較を示す。サスペンションや重心の変更によるところもあるが、総合的にはここで示した金具の効果が明瞭である。

表1 昨年度との重量比較

	シャーシ重量	サスペンション	その他	総重量
2003 年	138.6kg	4.5kg(3箇所)	車輪、モーター	305kg
2004 年	① 59.2kg	緩衝用ゴム	蓄電池、他	210kg
	② 58.7kg		運転者(80kg)	205kg

註：1) サスペンションをバネからゴムにし、構造を簡素化した。

バネは、バネ自身を支えたための構造上、重くなり易い

2) 軽量化のため、重心を下げて骨組み材料を削減した

以上で示した金具は、一般市販品ではないが、本ソーラーカーの組み立て上で、有用なものであった。図5(b)に示したような特殊な角度を持つ物を除いて、図3に示したような基本的な金具は、ソーラーカーに限らず一般の構造用として有用なものであり、実用品に成り得るものであると思われる。

6. おわりに

この体験は、僅かな発想が日常の中に多くの有用さを生み出すことを強く感じさせるものであった。あるいは、本報告で示した金具は商品化に成り得るのではないかとと思われる。

本ソーラーカーの製作に関して、構造上での剛性を増すために、新たな金具を示した。ソーラーカーの製作協力と共に、毎年のラリーではスタッフの一人として技術支援を兼ねて参加している。ラリーでは、高専からの参加が多く、他に大学や企業等の参加も多く、各チームが工夫を凝らしたソーラーカーで参加している。他チームのソーラーカーから得る工夫のすばらしさに感動を覚えると同時に、各ソーラーカーを通じての交流もあって、外部を知ることの重要性も併せて感じる。この点は、ソーラーカー喜びでもある。学生の教育のみならず、自分にとっても「井の中の蛙」からの脱却にも良い機会であると思われる。

また、本校ソーラーカーは昨年度の「山形県環境大賞」を受賞した。環境教育などへの貢献を認められたもので、このような仕事に携わることができたことに対して、喜びを感じている。



プロジェクターの使用

有（パワーポインター）

第1回 独立行政法人国立高等専門学校機構東日本地域技術職員特別研修研究等の概要

学 校 名	鶴岡工業高等専門学校	NO. 1	
氏 名	石 田 克 敏	職 名	技術専門職員
研究等の題名	真空蒸着による Fe/Ag 多層膜の作製と電気抵抗		

1. はじめに

現代の情報化社会において、ハードディスク装置の大容量、高記録密度化に見られるように、磁気記録分野の技術は、ますます、その重要性を増して来ている。研究の分野においては、近年の薄膜作成技術の飛躍的な進歩により、膜厚を数Åという原子オーダーのレベルで制御して作製することが可能になり、材料の研究、開発が盛んに行われている。非常に大きな磁気抵抗効果を示す多層膜も観測され、磁気ヘッドなどに実用化されている。

本研究では真空蒸着装置により多層膜を作製し、その特性について検討した。

2. 研究の目標・内容

下記に示した点に主とした目標をおき、研究を進めた。

- i) 強磁性金属 Fe と非磁性金属 Ag の真空蒸着に関する基礎データを得る
- ii) 膜厚を10(Å)とした Fe と Ag の多層膜を作製し、その特性について検討する

3. 実験装置の概要

研究で使用した主な実験装置を下表に示す。

第1表 実験装置の概要

実験装置名	メーカー名・型式	規 格 ・ 性 能 等
真空蒸着装置	(株)シンクロン BC-8P型	到達圧力 10^{-7} Torr台 抵抗加熱法 電極数 2
表面粗さ・輪郭 形状測定機	(株)ミットヨ SV-C624型	触針式 表面粗さ検出器分解能 0.0005 μ m(8 μ mレンジ)
磁気抵抗測定装置	自 作	発生磁束密度 55mT (許容電流値内) 抵抗測定方法 4端子法

4. 基板について

4-1 基板の寸法

市販のスライドガラスを19mm×13mm (厚さ1mm) の大きさに分割し、基板とした。

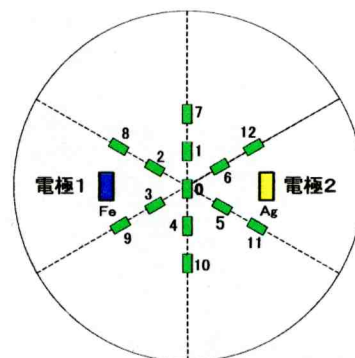
4-2 基板の洗浄

超音波洗浄機によりアセトンで15分間、蒸留水で15分間、さらにアセトンで15分間の3工程で洗浄した後、乾燥保管庫内に保管した。

学 校 名	鶴岡工業高等専門学校	氏 名	石 田 克 敏
-------	------------	-----	---------

4-3 基板の設置

真空蒸着装置の真空室内の基板ドームに第1図に示したように基板13枚を設置し、蒸着試料を作製した。

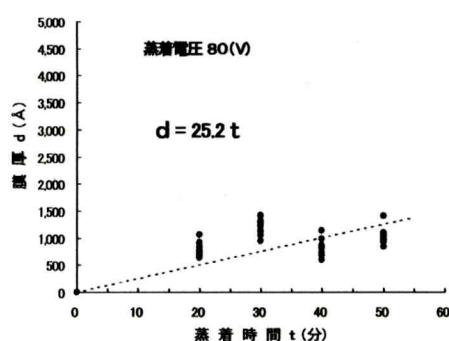


第1図 基板の設置

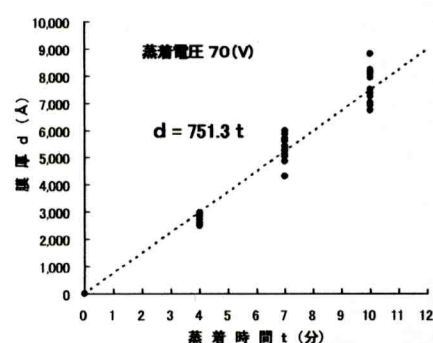
5. 単層膜の作製

基板の一部をテープでマスキングし、FeとAgの単層膜を作製し、その膜厚を表面粗さ・輪郭形状測定機の段差計測により測定した。

その結果を第2図と第3図に示す。



第2図 Fe 蒸着時間 - 膜厚 特性



第3図 Ag 蒸着時間 - 膜厚 特性

6. 蒸着電圧・時間と膜厚(推測値)の決定

第2図と第3図から膜厚がおよそ10(Å)になる蒸着時間を推測したものを第2表に示す。

第2表 各蒸着材料の蒸着電圧・時間と膜厚

蒸着材料	蒸着電圧(V)	蒸着時間(秒)	膜厚(推測値)(Å)
Fe	80	24	10.1
Ag	70	1	12.5

7. 多層膜の作製と電気抵抗の測定

i) 多層膜の作製

Fe とAg を交互に、積層数を変えて蒸着試料を作製した。

ii) 電気抵抗の測定

蒸着試料に流す電流方向と同じ向きに直流磁界を加えながら、4端子法により電気抵抗を測定し、(1)式より抵抗変化率を計算した。

$$\text{抵抗変化率} = \frac{R - R_0}{R_0} \times 100 (\%) \quad \dots \dots (1)$$

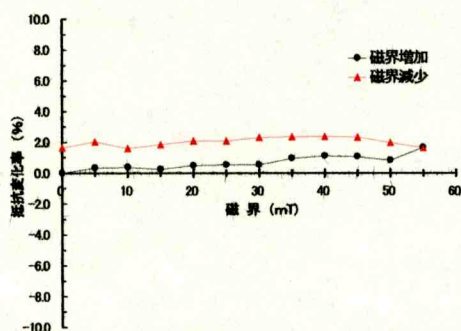
但し、R : 磁界を加えた時の電気抵抗値

R₀ : 磁界を加えない時の電気抵抗値

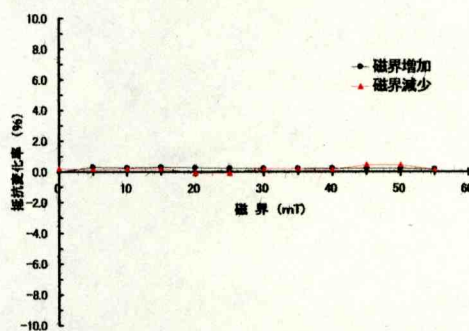
学 校 名	鶴岡工業高等専門学校	氏 名	石 田 克 敏
-------	------------	-----	---------

8. 測定結果

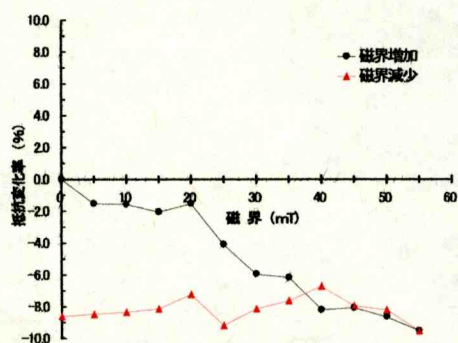
各蒸着試料の磁界による電気抵抗の変化の一例を第4図～第7図に示す。



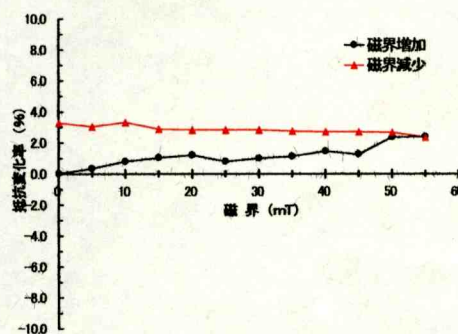
第4図 磁界による抵抗変化(62層 NO. 6)



第5図 磁界による抵抗変化(80層 NO. 6)



第6図 磁界による抵抗変化(100層 NO.6)



第7図 磁界による抵抗変化(120層 NO.6)

9. まとめ

- i) Fe と Ag に関する蒸着方法、蒸着時間と膜厚の関係について、ある程度の基礎データを得ることが出来た。
- ii) 100層の蒸着試料の中には巨大磁気抵抗効果と見られる特性も得られた。この特性が現れる要因に Fe の膜厚が影響していると思われる。

10. 今後の課題

- ・ Fe に関するデータを追加し、蒸着時間と膜厚の関係をより明確にする。
- ・ 磁気抵抗測定装置で、より強磁界での測定を可能にする事と抵抗測定部の改良をする。

11. 最後に

本研究を進めるにあたり、本校の電気工学科 宝賀 剛先生には多大なるご指導と数多くのご助言を頂き、心から感謝申し上げます。それから、磁気抵抗測定装置の製作に際しては、技術室の池田 孝一技術専門職員と佐藤 大輔技術職員にご協力を頂きました。厚く御礼申し上げます。

OHP・スライド等の使用の有無

有 (OHP) ・ 無