磁極形状と磁束密度変化

鶴岡工業高等専門学校 技術専門職員　石田 克敏

１．はじめに

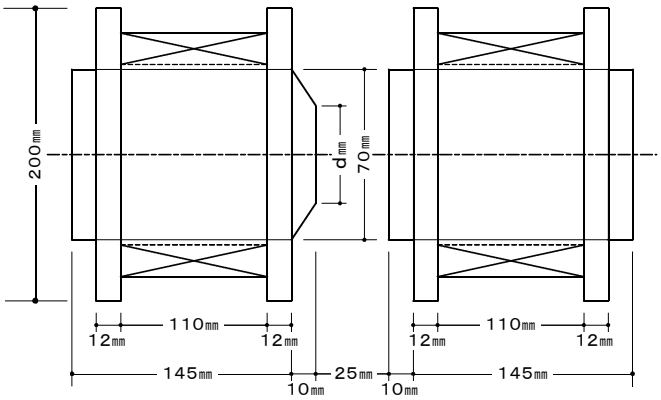
本校、電気電子工学科の宝賀研究室では、巨大磁気抵抗効果を持つ多層膜の研究を行っている。研究を進めるあたり磁界をかけながら作成試料の電気抵抗を測定する装置が必要となり、平成17年度の研究推進援助費に宝賀 剛教員、木村 英人技術職員と三名で磁気抵抗測定装置の製作についての予算申請をした。幸いにも予算が付き、装置の製作に当たってきた。今回、装置の磁界発生部における磁極の形状と磁束密度の変化について実験をしたので報告する。

２．実験の目的

下記に示した点を目的として実験を進めた。

ｉ）磁極間の中心領域における磁界が一番強くなる磁極の形状を見つける
ii）磁極の形状の変化に伴い、磁場内の磁束密度分布が変化する様子を知る

３．磁界発生部の概要



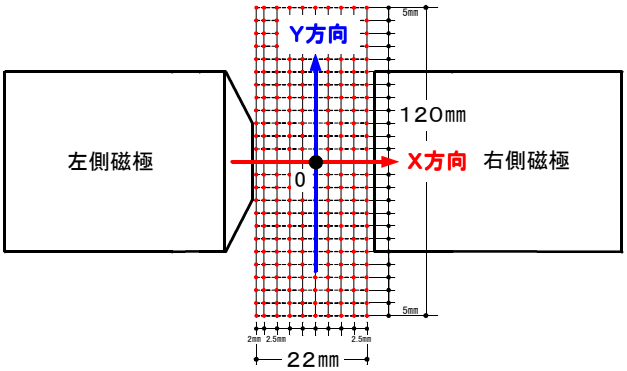
第１図　磁気コイル・磁極の寸法と配置

ｉ）磁気コイル
・ボビン：（材質:ABS樹脂 P－10）
・コイル：（PEW線 2.3㎜ 850回巻）

ii）磁極（コア）
・材質：炭素鋼 S25C
・寸法：70㎜φ×155㎜

iii）左右の磁極間の間隙：25㎜

４．測定方法



第２図　磁束密度の測定点

ｉ）左図の磁極間の空間（磁場）について、下記に示した測定点の磁束密度を測定した。
・X軸（ヨコ）方向：2.5㎜間隔×9点
　　2.0㎜間隔×1点
・Y軸（タテ）方向：5.0㎜間隔×25点
・Z軸（高さ）方向：磁極の中心軸の高さ

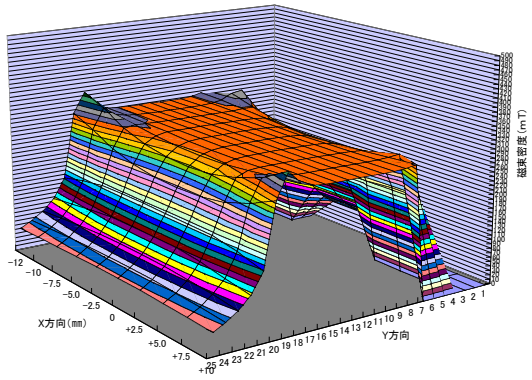
ii）右側の磁極形状を変えずに、左側の磁極の寸法ｄが違う、数種類の磁極について磁束密度分布を測定した。

５．測定結果

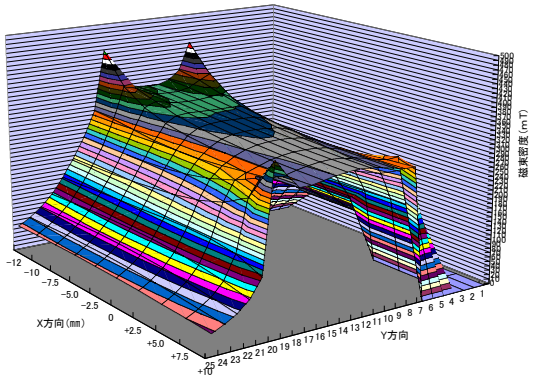
ｉ）左側磁極の寸法ｄの変化に伴う磁場の磁束密度分布の変化を第３図～第６図に示す。

ⅱ）各磁極の形状について、左右磁極の中心軸上における磁束密度の変化を第７図に示す。

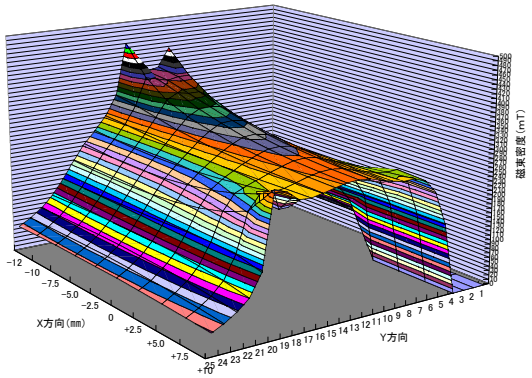
ⅲ）左右磁極の中心軸上の三つの測定点における磁束密度を磁極（70：70）－（70：70）の時の磁束密度と比較した変化率を第８図～第10図に示す。



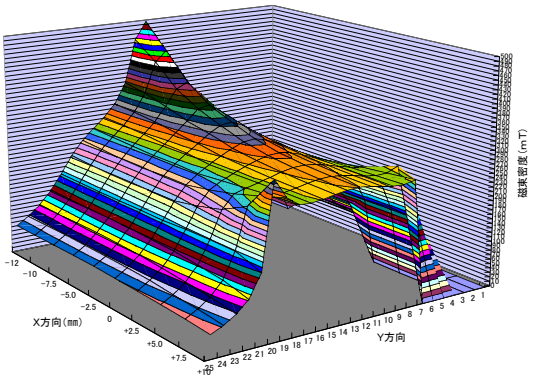
第3図 磁極（70：70）－（70：70）の磁束密度分布



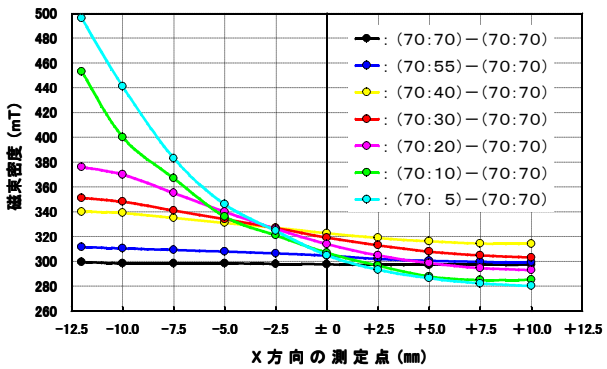
第4図 磁極（70：40）－（70：70）の磁束密度分布



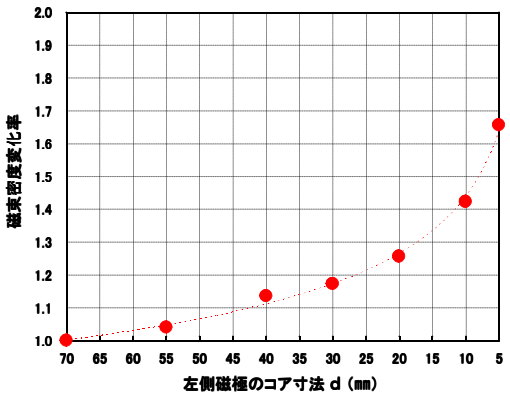
第5図 磁極（70：20）－（70：70）の磁束密度分布



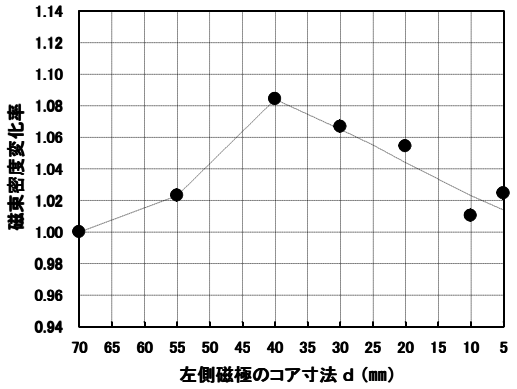
第6図 磁極（70：5）－（70：70）の磁束密度分布



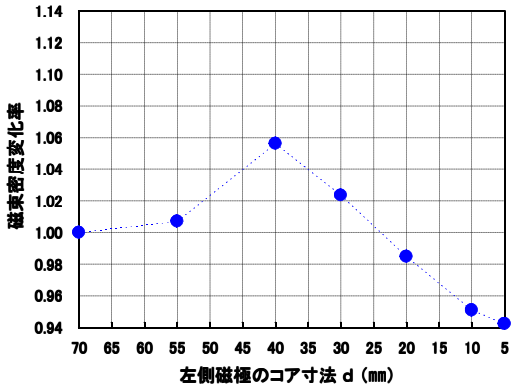
第7図 磁極の中心軸上の磁束密度変化



第8図 磁束密度の変化率（X＝－12㎜，Y＝0㎜）



第9図 磁束密度の変化率（X＝0mm，Y＝0mm）



第10図 磁束密度の変化率（X＝10mm，Y＝0mm）

６．まとめ

ｉ）左側磁極の形状の変化に伴い、磁束密度分布の変化の様子、磁束が磁極の中心軸上に偏向する様子と磁極の端に見られる端効果現象を確認することが出来た。

ⅱ）下記の三つの測定点において、左右の磁極の寸法が（70:70）－（70:70）の時の磁束密度と比較した磁束密度の変化率に違いが見られた。

・左側磁極の中心の近傍付近(X＝－12mm，Y＝0mm)において、変化率（増加率）は左側磁極の寸法ｄが小さくなるに伴って、指数関数的に大きくなるような結果となった。

・左右の磁極の中間（磁場の中心　X＝0mm，Y＝0mm）においては、寸法ｄが40mmの時に増加率がピークとなるような山形の特性曲線となった。

・左側磁極の中心の近傍付近(X＝10mm，Y＝0mm))においては、磁場の中心と同じような特性曲線となったが、寸法ｄが約25mmよりも小さくなると70mmの磁束密度の値よりも減少する結果となった。

ⅲ）左右の磁極の形状を（70:70）－（70:70）から（70:40）－（70:40）にする事により、磁場の中心における磁束密度を297．6（mT）から337（mT）に増加することが出来た。

７．今後の課題

今回の目的である磁極の最適寸法ｄを40mmに決定することが出来たが、磁界の増加率が期待していた数値よりも小さい値となった。今後、より強い磁界にするために左右の磁極間の間隙を可能な限り狭める事を考えている。

８．おわりに

この実験を進めるにあたり、数多くの形状の磁極を製作して頂いた木村英人技術職員と磁気コイルを製作する際にご協力を頂いた鈴木大介技術職員に対しまして、厚く御礼申し上げます。そして、技術職員が研究推進援助費に予算申請する、一つの方法、道筋をつけて下さいました成田多介司課長補佐には、心から感謝申し上げます。

「磁気抵抗測定装置の製作」

○木村英人　石田克敏
鶴岡工業高等専門学校

１　はじめに

昨年度、試料に直流磁界をかけながら電気抵抗を測定する装置の製作依頼を受けた。

以前に製作された装置のいくつかの問題点を改良し、より安定した測定をできる装置を製作することにした。

２　昨年度までの測定装置

２－１　測定装置の概要

昨年度までの測定装置を図１に示す。これは２つの磁極間に試料を載せ、磁界を発生させる。そして、試料に四端針を接触させて電流を流し、その時の抵抗を測定するものである。

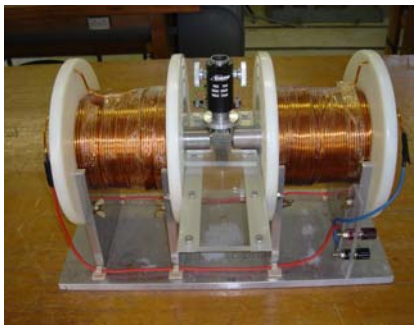


図１　昨年度までの測定装置

２－２　測定装置の改良点

昨年度までの測定装置の改良点は、まず、電気抵抗測定部の改良として四端針部分を市販の部品に交換し、四端針部分のストロークの微調整を可能にすることが挙げられた。また、磁界発生部の改良として発生磁界を増強化し、測定部の磁界の強さを５００mT にすることや、GMR 効果の縦効果の測定についても可能にするなどが挙げられた。

３　実験装置の製作

３－１　電気抵抗測定部について

図２は四端針プローブの組付け部分で、プローブと組付け部の間にばねをはさみ、プローブが傾いて降りてきた時でも、接触不良がないようにした。図３はラック&ピニオンムーブメントの写真で、外側のつまみを回すことにより、今までできなかった四端針プローブの微調整を可能にした。また、図４の二本足サポートベースを用いることで縦効果の測定が可能になると考えた。

メーカー：共和理研
材質：タングステン
　　カーバイト
針間：１mm

図２　四端針プローブ

メーカー：エドモンド
　オプティクスジャパン
材質：アルミニウム

図３　ラック&ピニオンムーブメント

メーカー：山久チェイン
材質：ポリアミド
　　ステンレス（ボルト&ナット）

図４　二本足サポートベース

３－２　磁界発生部について

発生させる磁界を強めるため、コイルの巻数を多くし、コア材も太くした。昨年度までの装置との比較を表１に示す。

表１　磁界発生部の比較表

	ボビンの大きさ	PEW線の太さ	コイルの巻数	コアの材質	コア材の寸法	左右磁極間の間隙
旧装置	P－7	2．0 ㎜	500回巻*	S45C	25㎜φ×160㎜	24 ㎜
新装置	P－10	2．3 ㎜	850回巻	S25C	70㎜φ×155㎜	22 ㎜

＊　コイルの巻数はボビンの大きさと PEW 線の太さから推測した巻数

３－３　組立

図５に実際に組み上がった測定装置を示す。土台の板と天板の間に、GMR 効果の縦効果の測定を可能にするためニ本足サポートベースを取り付けた。また、測定装置の土台や支柱などにはアルミ材を用い、部品を止めるねじやナット類にはステンレス製のものを用いた。

図５　測定装置

４　磁束密度の測定

組み上がった測定装置の磁束密度を磁極間の中点において測定した。その測定結果を図６に示す。磁束密度を測定する際は、電気抵抗測定を行う際と同様に四端針プローブを降ろした状態で行った。

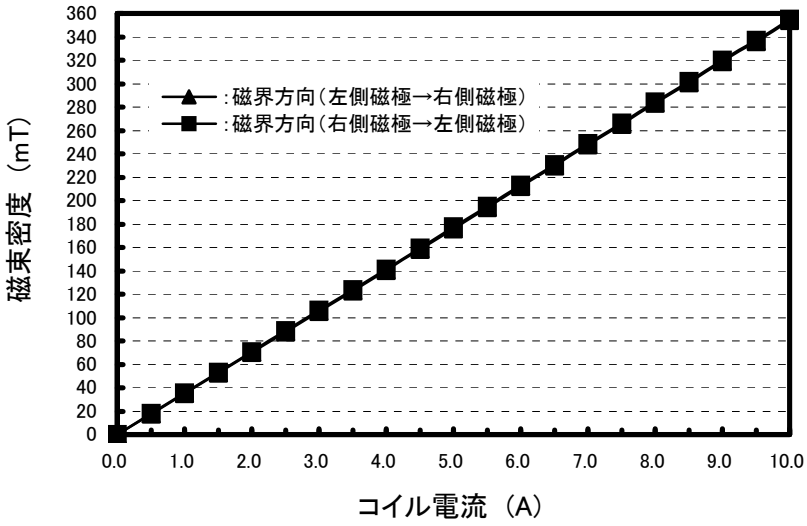


図6 コイル電流に対する磁束密度変化

５　おわりに

今回製作した装置は、以前の装置より磁束密度が強くなったが、目標である５００mT にはならなかった。しかし、短時間なら電流を上げて、磁束密度を５００mT にできると考えられる。

また今後の課題として、測定中に四端針部分が離れ測定できなくなる時があるので、四端針部分と組付け部にさらに工夫が必要であると思われる。

平成１８年度
技 術 職 員　技　術　発　表　会

学　　校　　名	鶴岡工業高等専門学校	ＮＯ．１	
氏　　名	八幡 喜代志	職　名	技術専門職員
研究開発技術等の題名	単斜晶系チタン酸を用いた温泉水からのリチウムの回収		

1. 目　的

近年、リチウムは電池などとして利用されておりその需要が増加しているが、リチウム鉱物資源は日本国内では産出しないため、全て輸入に頼っている。

しかし海水や温泉水には微量ながらリチウムが含まれていることから、このリチウムをイオン交換や吸着などにより回収する研究が進められている。

これまで報告されている無機イオン交換体は、多種類且つ多量の共存イオンの中から特定のイオンのみを選択的にイオン交換する、選択的イオン交換体が多いのが特徴である。単斜晶系アンチモン酸、立方晶系のニオブ酸やタンタル酸など特別の結晶構造を持ったイオン交換体がリチウムに対して高選択性を持つという報告がある。

本研究における単斜晶系チタン酸(H_2TiO_3)は高い選択性を持ち、さらに従来の交換体が抱えていた環境への影響、吸着量などの問題点を解決した長所を持っている。

山形県鶴岡市は日本海に近い立地であるが、古くから温泉の名所でもある。一方で近年はいわゆる第三セクターの温泉が多く整備されているが、中でも鶴岡市朝日地区にある温泉水には海水の 100 倍近いリチウムが存在することから、この温泉水からのリチウムをイオン交換して回収する研究を試みた。

2. 実験方法

1) 単斜晶系チタン酸(H_2TiO_3)の合成

等モルの炭酸リチウム(Li_2CO_3)とアナターゼ型酸化チタン(TiO_2)を混合粉砕して750℃で 24 時間焼成し、チタン酸リチウム(Li_2TiO_3)を合成した（Li 前駆体という)。この前駆体を、0.5M 硝酸に 10 日間浸漬して１日１～2 回撹拌しながら毎日酸交換を行い、その後、試料が中性になるまで洗浄して乾燥することによりチタン酸を得た。チタン酸(H_2TiO_3)はＸ線回折分析で確認した。

2) バッチ式によるリチウムの吸着実験

pH5.0 に調整した温泉水 20 ml にイオン交換体(H_2TiO_3) 10～200 mg を投入し、リチウムのイオン交換状況を測定した。経時変化と経日変化を測定した。試料は遠心分離してその上澄み液を採取した。さらに共存元素の影響をみるために、Li 単独溶液(15ppm)についても同様の実験を試みた。

3) カラム式によるリチウムの吸着実験

これまでのイオン交換実験はすべてバッチ式で行ってきているが、本研究ではカラム式によるイオン交換実験も行った。カラムは特注品を用いた。

イオン交換体 1ｇをカラムに充填し、分液ロートより温泉水を滴下してリチウムの

学校名	鶴岡工業高等専門学校	氏　名　　八幡 喜代志

イオン交換状況を測定した。流速は約 0.5ml／min とし、５ml ずつ分取して測定に供した。同様に Li 溶液(15ppm)についても実験を行った。

リチウムの測定はいずれもＩＣＰ発光分光分析装置(セイコー電子 SPS-4000)および原子吸光分析装置(日立 Z-5010)により行った。

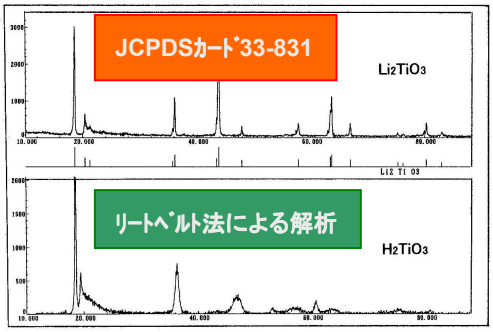
4) チタン酸リチウムと単斜晶系チタン酸の粒度分布測定

チタン酸リチウムとチタン酸はいずれも非常に微細な粉末結晶であるが、これまでその粒度の測定がされていなかった。そこで本研究ではそれらの粒度分布測定をした。測定はレーザー回折式粒度分布測定装置(島津 SALD-3100)により行った。

3. 結果と考察

1) 単斜晶系チタン酸(H_2TiO_3)の合成

前駆体であるチタン酸リチウム(Li_2TiO_3)とイオン交換体である単斜晶系チタン酸(H_2TiO_3)はＸ線回折分析で確認した。



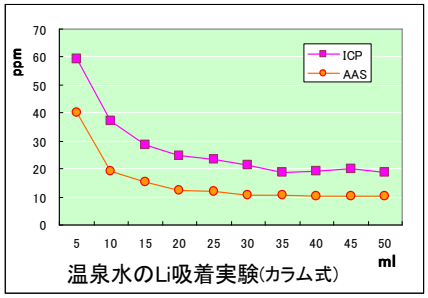
前駆体(Li2TiO3)とイオン交換体(H2TiO3)のX線回折結果

2) バッチ式によるリチウムの吸着実験

用いた温泉水の Li 濃度は約 15ppm であった。そこで pH5.0 に調整した温泉水および Li 単独溶液(15ppm)についてバッチ式によるリチウムの吸着実験を試みたが、Li 単独溶液ではH^+の放出によるｐＨの低下がみられ Li が吸着していることがわかる。しかし温泉水ではｐＨの変化が余りみられない。温泉水が緩衝溶液の役割を果たしていることが予想される。この時の濃度の変化についてはいずれも微量であり、イオン交換体の量が 10 および 200 mg の時はＩＣＰでもＡＡＳでも確認できなかった。

3) カラム式によるリチウムの吸着実験

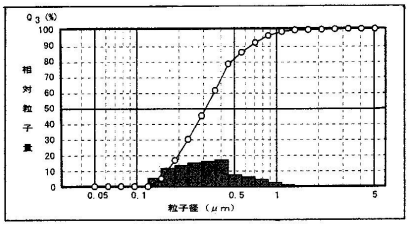
イオン交換体 1g をカラムに充填しての吸着実験では、交換体量を増やしたことでＩＣＰとＡＡＳで濃度減少すなわち吸着が確認されたが、同時に交換体そのものがフィルターを通過していることも明らかとなった。サンプリング量 5～10ml における Li 濃度の異常な大きさも検討中である。



温泉水のLi吸着実験(カラム式)

4) 単斜晶系チタン酸の粒度分布測定

チタン酸の結晶が微細であることは経験的にわかっていたが、粒度分布測定の結果、平均粒度が約 0.3μm であり、一部が 0.45μm のフィルターを通過していた実験結果を裏付けている。



イオン交換体(H2TiO3)の粒度分布測定結果

機　器　等　の　使　用　の　有　無	(パワーポイント　　)・無

ハイブッリット車における燃料電池の役割

鶴岡工業高等専門学校　技術専門職員　成田　愼一

1．はじめに

地球規模の「環境･エネルギー」問題を抱えている現在，今後燃料電池の利用拡大が期待されている．燃料電池・太陽電池ハイブッリット車は①燃料電池の扱い方と燃料電池の能力の確認，②太陽エネルギーの効果的利用システムの探求，③高専教育の根幹をなす「物づくり教育」の格好な題材である．これを卒業研究テーマとして取り上げ，毎年設計を変えた自作ソーラーカーで，全日本学生ソーラーカーチャンピオンシップ(一周 25km のコースを３日間走行)に参加している．その時の燃料電池・太陽電池の利用状況について示す．

2．車体の構造

図１に「Green Leaf XIa」（以下「GL XIa」と呼ぶ)を，表１に主な仕様を示す．昨年のソーラーカーを燃料電池用に改造した．燃料電池は運転席後方に搭載し，車体構造の大きな変更を避けて，斜めに取り付けてある．太陽電池モジュールは，ラリーのレギュレーションに則り最大の 10.66 枚である．また，本車には，日清紡（株）の協力を得て本校物質工学科の学生が製作したキャパシターも用いている．

電動機出力は 600 Wで，燃料電池定格の 1/2 である．電動機回転数は，スプロケットとチェインを用いて減速し，駆動輪に伝えてある．

図１ Green leaf XIa の全体写真

表１ Green leaf XIa の仕様

サイズ	Ｌ×Ｗ×Ｈ： 3450mm × 1420mm × 1010mm
燃料電池	荏原バラード(株)　1200W(26V) 駆動時　DC24V 必要
太陽電池	10.66 枚(480W) ｼｬｰﾌﾟ NT3436BD
ｷｬﾊﾟｼﾀｰ	4.17F(60V)　約 1.33Wh
電動機	本田技研(株) 600W, 800rpm
MPPT:2 個 減速比:1/2 重量:車体 148kg+運転手 80kg	

3．動力回路

3．1　燃料電池の予備試験結果

予備試験結果，水素ボンベ一本(容量は約 500N m^3) の出力は約 400Wh であった．この試験は断続的に行ったものであり，燃料電池停止毎のいくらかの圧力低下が認められた．従って，連続運転時はこの出力値を上回るものと予想される．

水素の消費によるボンベ内圧力の低下は，燃料電池に供給する過程で減圧弁を介しており，燃料電池出力には影響を及ぼさない．

3．2　燃料電池の接続方法

図２に燃料電池の接続図を示す．

DC-DC コンバータは，燃料電池の出力電圧が全負荷時に 26V であるために，52V に昇圧して用いている．これは，燃料電池の駆動に蓄電池からの電力供給を要するために，蓄電池（電圧 48V）よりも燃料電池燃料（水素）の消費を優先させるためである．この設定により，蓄電池を消費した場合には燃料電池による蓄電池の充電をも意味する．また，DC-DC コンバータの定格出力は電流は 5.3A で，電動機供給電流 12.5A（600W/48V）を下回るので，３個並列にして用いている．

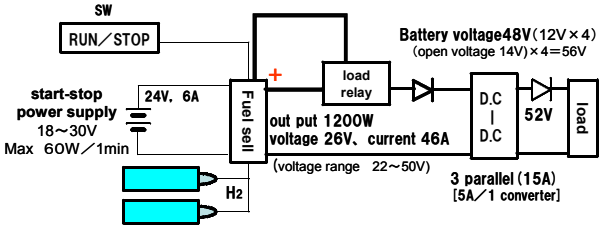


図２　燃料電池接続図

3．3　電気回路

図３に動力系統図を示す．GL X1a 車の駆動動力源は，太陽電池・燃料電池・蓄電池であり，この順で優先的に消費される．蓄電池は燃料電池の駆動電圧（24V）を供給するために，蓄電池 2 個を直列にして電力を供給している．また，太陽電池は 2 系統としており，系統毎に MPPT を搭載している．

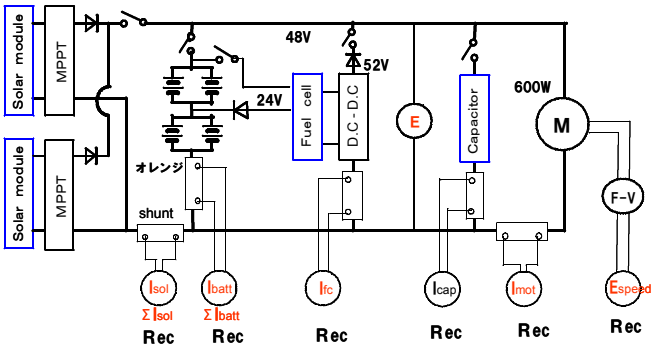


図３ GLXIa の電気回路図

4．走行試験結果

以下に示す走行時のデータは 10 秒間隔サンプリングデータを基にしている．

なお，太陽電池から蓄電池に充電している時の充電効率は 0.9 として計算した値である．

4．1　走行データ

図４に耐久レース初日のデータを示す．9:00（スタート時）から 9:50 までの速度データの欠如は，信号用電源の搭載忘れによる．同図から，蓄電池が満充電状態のスタート時では燃料電池と太陽電池からの電力供給で走行しており，蓄電池の消費は殆ど見られない．12:00 過ぎに水素を使い切り，燃料電池が停止した後，蓄電池と太陽電池が電力供給源になっている．水素ボンベを交換した 13:30 からは，再び燃料電池の供給に代わり，蓄電池の充電も行っている．午後の太陽電池出力が低いのは，曇天によるものである．

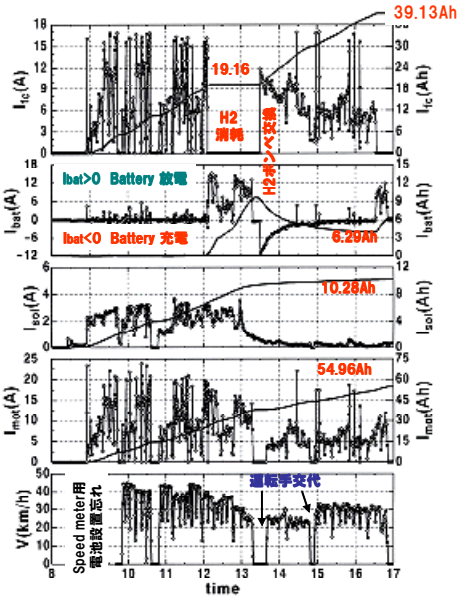


図４　第１日目の走行データ

4．2　レース走行時の燃料電池出力と水素の消費状況

表２に 3 日間の水素消費量・燃料電池出力等を示す．水素消費量は大会本部で残圧から算出した値である．水素ボンベは，１本当たり 588NL（大会公証値 500NL）で、１日に 4 本(2352NL)支給される。2 日目は燃料電池のトラブルのために発電していない．ラリーでの水素消費量から，1NL 当たりの出力は，0.809Wh/NL (3222Wh/3984NL)となる．燃料電池の単独試験時(3.1 節)は 0.8Wh/NL となり，実走行時の方が約 1 %大きい．これは，単独試験時には断続運転による未利用水素の排出によるものと考えられる．

また，3 日目の単位水素消費量に対する出力が低い．これは，減圧弁調整の不一致によるものであり，減圧弁の調整が重要な要素を占めていることを意味している．

表２　XIa 車の水素供給状況

	1st day	3rd day	計
H2ｶﾞｽ量(NL)	2352	1632	3984
1NL あたり出力(Wh/NL)	0.865	0.727	0.809
燃料電池出力(Wh)	2035	1187	3222

4．3　蓄電池残量の検討

図４　13:30 頃，燃料電池の水素交換直後の蓄電池充電が極めて急激に行われており，14:30 以降は緩やかな充電に移行している．この過程において，燃料電池の運転中にも関わらず，蓄電池が満充電状態には程遠い状態であった．この原因には，蓄電池の劣化等が考えられる．そこで，ラリー後に本蓄電池の放電試験を行った．

放電試験は，使用蓄電池の開放電圧が最低，最高並びに中間値を示したもの 4 個を，抵抗負荷で消費させて行った．図５に蓄電池放電試験結果を示す．同図から，１個当たりの電圧が急減したのは，約５～６ Ah の放電時であった．燃料電池車では２並列としているので，約 10 ～ 12Ah の残となる．最終的な蓄電池使用量は 3.18Ah で，満充電時の 15Ah との差 11.8Ah にほぼ近い値であった．従って，蓄電池の劣化はなかったものと判断される．なお，本試験結果は，放電電流が大きいほど蓄電池の容量が小さくなることを示しており，適正な蓄電池消費の必要性を示唆している．

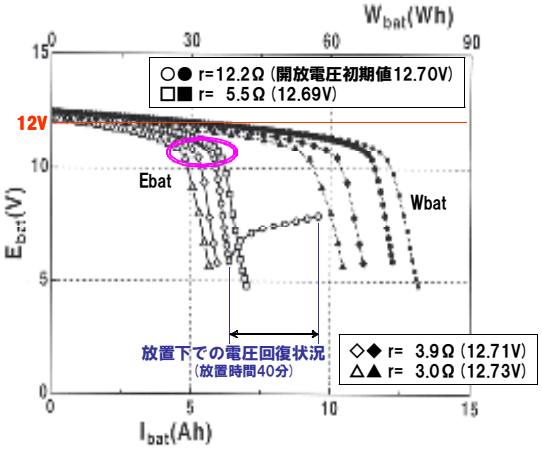


図５　ﾚｰｽ後の蓄電池の消費試験結果

5．結び

燃料電池・太陽電池を用いたハイブリッドカーの走行試験結果から，燃料電池の扱い方，能力の確認ができた．

学生が自作の車で走行する感動の大きさを感じた．

第９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	技術職員
題　　目	プルシアンブルー型配位高分子のナノサイズ分散溶液の調製		

はじめに

プルシアンブルー型配位高分子とは、１種類又は２種類の金属イオンがシアン化物イオンによって架橋されて三次元立体構造をとるような、配位高分子である（図１）。

プルシアンブルー（Prussian blue、以下略してPB）は紺青として昔から知られる顔料の一つであり、1704年に合成された最古の遷移金属錯体で、教科書にも登場する一般的な物質である。PBは鉄(Ⅱ)イオン（Fe^{2+}）とヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸イオン（$[Fe(CN)_6]^{3-}$）の混合、または鉄(Ⅲ)イオン（Fe^{3+}）とヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸イオン（$[Fe(CN)_6]^{4-}$）の混合によって簡単に沈殿として合成できる。

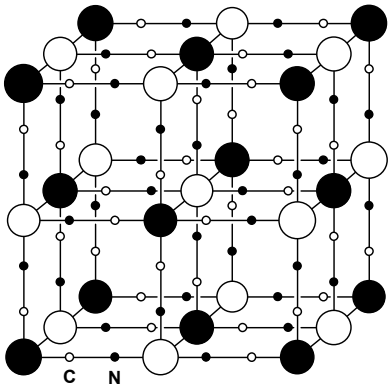


図１　プルシアンブルー型配位高分子構造。●、○は金属イオン A^{n+}、B^{m+} が占めるサイトを表す。

$$Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \quad \text{or} \quad Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \Rightarrow \text{プルシアンブルー}$$

PBは図１に示す様に、Fe^{2+}とFe^{3+}がシアン化物イオン（CN^-）によって架橋された三次元配位高分子であり、Fe^{2+}に炭素が、Fe^{3+}に窒素が配位している。尚、その結晶構造はNaCl型に類似した構造である。プルシアンブルー類似体（Prussian blue analogue、以下略してPBA）とは、PB構造のFe^{2+}かFe^{3+}のどちらか一方のサイト、又は両方のサイトを、Co^{n+}、Mn^{n+}、Ni^{n+}などの金属イオンで置換されたPB類似の構造をもつ化合物である。PBの結晶構造には２価の金属イオンと３価の金属イオンが共存しており、このように異なる電子状態が内在する化合物を混合原子価化合物という。そのためにPBの金属イオンの電子は若干非局在化し、可視部に強い電荷移動吸収を持つので、PBは濃い青色を示す。近年PB、PBAは機能性材料として再注目され、エレクトロクロミック材料、光スイッチ磁性材料、水素吸蔵材料、バイオセンサーなど、多方面で研究されている。

研究目的

上に述べたように、PB、PBAは幅広い分野で応用が期待される潜在的材料である。しかし、合成されたプルシアンブルー型配位高分子は加工性に乏しい不溶性沈殿であるために、これらを利用した応用研究はほとんど進んでいない。これらを機能性材料として利用するためには、その高分散溶液の創製が有効であり、その実現により、均一混合、薄膜化といった実用的加工が可能となる。共同研究者である山形大学の栗原、坂本はこの不溶性沈殿物の表面改質によりPB、PBAナノ結晶を有機溶媒に安定に分散させることに成功し（特許出願2005年）、その薄膜化などの応用研究をすでに展開している。近年、Hammondらは、PBのナノサイズ結晶を安定剤を用いない状態で、得ることに成功しているが（*Advanced Functional Materials* 14, 224-232(2004)）、Hammondらの合成法は限外ろ過を必要とし、実用化レベルでの合成には向いていない。一方、PBAでは分散剤を用いずに高分散溶液が得られたという報告はない。

本研究ではPB、PBAの実用化を目指し、そのナノ結晶のより環境負荷の小さい溶媒（水）への分散法の確立を目的とした。

学　校　名	鶴岡工業高等専門学校	氏　名	矢作　友弘	Ｎｏ．２

研究の着眼点

PB、PBAは２種類の溶液の混合により簡単に合成できる。その反応式は、２種の金属元素をA,Bとして、次のように表される。

$$A^{n+} + [B(CN)_6]^{m-} \rightarrow A_x[B(CN)_6]_y \cdot zH_2O \qquad x,y,z \text{ は任意の数}$$

出発物質にカリウム塩を使用した場合には､生成するプルシアンブルー型配位高分子の中にカリウムが含まれる場合がある。そのため、次の様に表す。

$$A^{n+} + K_m[B(CN)_6] \rightarrow K_oA_p[B(CN)_6]_q \cdot rH_2O \qquad o,p,q,r \text{ は任意の数}$$

このとき生成物の組成式にカリウムを含むものは可溶性､カリウムを含まないものは不溶性と呼ばれている。可溶性PBは水溶液中でカリウムイオンを電離し、PB粒子表面が負に帯電することにより粒子同士の反発がおこり、安定した分散状態を得ることが出来るとされているが、実際には、その高分散水溶液はHammondらの合成法以外に報告例はない。これに対し、不溶性PBはすぐに凝集して沈殿を生じる。生成物を可溶性とするか不溶性とするかは、ただ単純に混合する２種類の出発物質の物質量比を変えることにより可能である。加えて、物質量比を変えることは、生成物の結晶子サイズにも影響する。例えば、出発物質のカリウム塩を過剰にすれば、生成物は可溶性となり、結晶子サイズが減少する傾向にある。

したがって、出発物質の物質量比を制御して“可溶性”かつ“粒子のナノサイズ化”を満たす条件で合成を行うことにより、目視で確認できないレベルでPB、PBAを水に分散させることが可能になると考えられる。

実験

今回合成を試みたPB、PBAは次の３種類である。(i)Fe-CN-Fe骨格をもつPB。(ii)Fe-CN-Ni骨格をもつPBA。(iii)Fe-CN-Co骨格をもつPBA。

(i),(ii),(iii)の化合物は単純な２液の混合により合成することが可能であり､(i)はフェリシアン化カリウム（$K_3[Fe(CN)_6]$）と硫酸鉄(Ⅱ)七水和物（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）から、(ii)はフェリシアン化カリウム（$K_3[Fe(CN)_6]$）と硝酸ニッケル(Ⅱ)六水和物（$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）から、(iii)はフェリシアン化カリウム（$K_3[Fe(CN)_6]$）と硝酸コバルト(Ⅱ)六水和物（$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）から合成を行った。混合の際は、“可溶性”と“粒子のナノサイズ化”を狙って、どの場合も$K_3[Fe(CN)_6]$過剰の条件で合成を行った。

$$K_3[Fe(CN)_6] + FeSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow \text{(i), Fe-CN-Fe PB}$$

$$K_3[Fe(CN)_6] + Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow \text{(ii), Fe-CN-Ni PBA}$$

$$K_3[Fe(CN)_6] + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow \text{(iii), Fe-CN-Co PBA}$$

目的の化合物を混合した溶液から遠心分離し、エバポレーターによる溶媒の除去により分取した。得られた粉末を洗浄した後、Ｘ線回折測定を行い結晶構造と結晶子サイズについて考察した。また、化合物(i),(ii),(iii)の水への分散を試み、よく分散した状態で得られた場合には可視吸収スペクトル測定を行った。

結果と考察

粉末X線回折測定（図２）から、目的とするPB、PBAであることが確認できた。また、回折線の指数付けを行い、化合物(i),(ii),(iii)それぞれの格子定数を求めることが出来た。それぞれの格子定数は、(i)＝10.22 Å、(ii)＝10.30 Å、(iii)＝9.96 Åとなった。

学　校　名	鶴岡工業高等専門学校	氏　名	矢作　友弘	Ｎｏ．３

また、得られた回折線の幅は明らかに拡がっている（図２）。回折線幅が拡がる原因としては、結晶子の歪み、又は結晶子サイズの小ささ（結晶子＜0.2 μm）が考えられる。この実験で得られた回折線幅の広がりは、回折角度が大きくなっても変化していないので、広がりの原因は結晶子サイズだけに依存するものであると仮定した。このとき、D：結晶子の大きさ(Å)、λ：X線の波長(Å)、β：回折線の半値幅(rad)、θ：回折角(°)、K：定数0.9とすると、次の関係がある（Scherrerの式）。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$$

この式から算出した、化合物(i),(ii),(iii)の結晶子サイズはそれぞれ、18.0 nm、21.1 nm、29.7 nmとなった。

合成した粉末の水への分散を試みたところ、化合物(i),(ii),(iii)はすべて水に分散させることができた（写真１）。これらの分散水溶液の可視吸収スペクトルを測定し（図３）、山形大学で逆ミセル合成法によって合成されたPB、PBAの吸収スペクトルと比較したところ、それぞれの化合物の吸収極大位置が一致した。

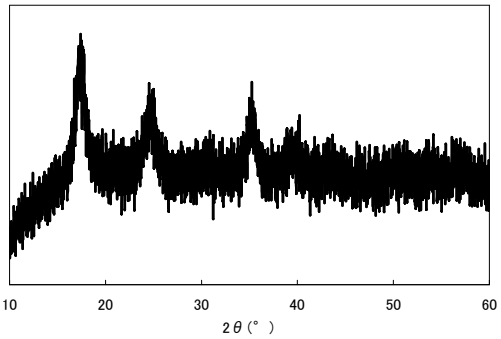


図２　(i)Fe-CN-Fe のＸ線回折測定結果。

写真１　各種プルシアンブルー型配位高分子の分散水溶液。左から(i)Fe-CN-Fe、(ii)Fe-CN-Ni、(iii)Fe-CN-Co。

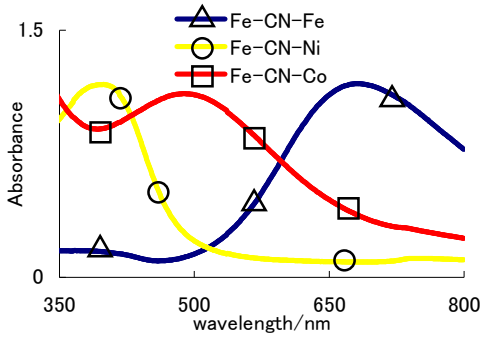


図３　分散した各種水プルシアンブルー型配位高分子分散水溶液の可視吸収スペクトル。△は(i)Fe-CN-Fe、○は(ii)Fe-CN-Ni、□は(iii)Fe-CN-Co。

まとめ

実験で合成した化合物のX線回折測定結果と吸収スペクトル測定結果は、目的とするPB、PBAであることを示している。またX線回折で得られた回折線の広がりから、合成されたPB、PBAは数十ナノメートルサイズの結晶子である事がわかった。さらにこれらは容易に水に分散させることが出来た。

今後の展望

混合する２種の化合物の物質量比を変えることによって、合成されるPB、PBAの可溶性と粒子サイズをコントロールし可溶化できたことは、非常に有益である。工業的利用のため、PB、PBA分散溶液中の粒子径測定や、これらの溶液から析出した結晶状態の観察を行いたいと思っている。また、加工段階の研究だけではなく、これら分散溶液から得られる機能性材料としての評価も合わせて行っていくつもりである。

ー技術職員のみた

鶴岡高専機械実習工場

ー 42年間お世話になった職場　定年を前に ー

池田孝一

1965年（昭40）第一期生が３年のときに機械系技術職員として採用されてから早42年の歳月が過ぎ去ろうとしている。

当初は工場の工事が完了せず現在のLL教室あたりが仮住まいとなり、毎日のようにまだ腕力のある若者の到来を待つかの如く廊下にヤマ積みされた購入物品（戸棚、机等）を各所への搬送･据付に明け暮れていた。そのような状況にもかかわらず、５月には38年度校の他に先駆けて機械工作実習が開始された。工具も満足に無かったが、２年間分を補うために２・３年は週２回、そして１年の実習があった。以来、機器・人員の補充、４・５年の機械工学実験、卒業研究と我々機械系技術職員にとってもあっという間の年月であったような気がする。

このたび、鶴岡高専主催「技術発表会」の機会を捕らえ、以下の項目等を振り返りながら現状を見ていきたいと考える。（会の趣旨に照らし、このようなものが妥当であるかの疑問はあるが）

工場の施設・設備の推移と現在
技術職員をとりまく環境
工場系技術職員採用方法の変遷
工場（技術室第一班）の仕事
工場技術職員の研修とその機会

もとより将来展望などでき得る者でないことは自明であるが、現在の若手技術職員は今後予想される高専をとりまく環境の変化にも十分に対応できる優秀な人材ぞろいであることを申し上げておきたい。又、工場系技術職員の更なるスキルアップのために自己研鑽は云うまでも無いが、多くの研修等の機会を与えて頂き、高専の初期の目的であった“実践的技術者”養成の一翼を担う者として存在感を持って業務に当り得るよう、環境等の一段の整備･整理を関係各位にお願いして終筆とする。