

大手前高校 76期 S 探 理系 化学分野論文集

色素増感太陽電池の発電効率を向上させる

鉛フリーはんだの融点を下げる

天然ゴムでスーパーボールを作ろう

リモネンで洗浄力を上げたい

ケミカルライトにおける触媒と発光の仕組み

酸化鉄を使わないアイシャドウ

理想のバスボムを作る

金属イオン添加による尿素樹脂の強度変化

セミの抜け殻からキチンを取り出す

ルビーの人工合成

色素増感太陽電池の発電効率の向上

1. 緒言

近年様々な環境問題が巻き起こっているなかで、地球の将来を救う持続可能なエネルギーの開発に興味を持った。そこで私達は、近年、次世代エネルギーとして注目されている「色素増感太陽電池」に焦点を当て、その電極の改良に挑んだ。

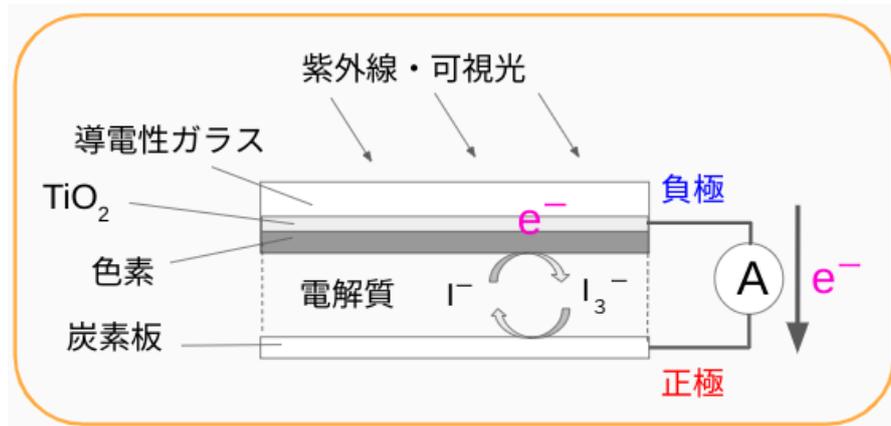


Fig.1 色素増感太陽電池の仕組み

- ① 導電性ガラスの表面に酸化チタンの多孔質膜を焼き付け、この膜に色素を吸着させる。
- ② 太陽光を照射する。
- ③ 光を吸収した色素内の電子が励起され、その電子が酸化チタン膜、導電性ガラスを通り外部経路へと運ばれる。
- ④ 電子を失った色素は電解質(I^-)を酸化し、酸化された電解質は対極で電子を受け取り、元の状態に戻る。(②～④の繰り返し)

この電池は、二酸化炭素を発生しないこと、構造がシンプルであること、材料が安価であることなどから、次世代のエネルギーとして注目が集まっている。しかし現時点の開発では、発電効率は最高11%程度であり、未だ実用段階には至っていない。そこで、より発電効率が高くなるような最善の作り方を追究した。改良にあたって着目したのは以下の3つの要素である。

- ① 酸化チタン多孔質膜の焼付方法 ⇒ 実験1
- ② 酸化チタンペーストの成分の配合比 ⇒ 実験2
- ③ 吸着させる色素の種類 ⇒ 実験3

2. 実験手順

○ 用いた試薬

- ・ 二酸化チタン TiO_2 1級 (三津和化学薬品株式会社)
- ・ ポリエチレングリコール300 1級 (キシダ化学株式会社)
- ・ 酢酸 1級 (キシダ化学株式会社)
- ・ 塩酸 1級 (キシダ化学株式会社)
- ・ ヨウ素 1級 (キシダ化学株式会社)
- ・ よう化カリウム (キシダ化学株式会社)
- ・ メチレンブルー 1級 (片山化学工業株式会社)
- ・ エオシン Y 1級 (キシダ化学株式会社)
- ・ 有機マロウブルー (株式会社生活の木)

○用いた器具

- ・導電性ガラス
- ・卓上小型電気炉（日陶科学株式会社）
- ・USB-TOY66N（サンワサプライ）
- ・デジタルマルチメーター（カイセ株式会社）
- ・ルーペ（PEAK）
- ・12LED UV ライト (395nm) (Vansky)

実験 1. 酸化チタン多孔質膜の焼付方法

どの焼付方法が、酸化チタンペースト膜を導電性ガラスに焼き付けるのに適しているかを、取り出せた電流値をもとに調べた。

【手順】

- ①二酸化チタン 1.0g、ポリエチレングリコール 2.0mL、酢酸(0.15mol/L)0.50mL をビーカーに入れ、ガラス棒でよく混ぜ合わせてペースト状にする。
- ②25mm×25mm×2.5mm に切断した導電性ガラスの伝導面の両端 5mm を残し(Fig.2 参照)、ペーストを塗布する。なお、塗布しない部分は一時的にメンディングテープで覆い、ペーストに触れないようにした。
- ③次の i) および ii) の方法を用いてペーストの焼付けを行った。
 - i)電気炉で 500°C10 分間加熱する。
 - ii)マッフルを被せ、下からガスバーナー(表面温度約 320°C)で弱火で 3 分間、強火で 7 分間炙る。
- ④焼付けを行った後、電極をメチレンブルー飽和水溶液に 10 分間浸し、バットに移し乾燥させる。
- ⑤回路を組み立て(Fig4 参照)、電極から 5cm 離れたところから、電極の両側に UV ライト (395nm)を当て、電流値と電圧値を測定する。

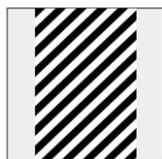


Fig.2 ペースト塗布領域の模式図

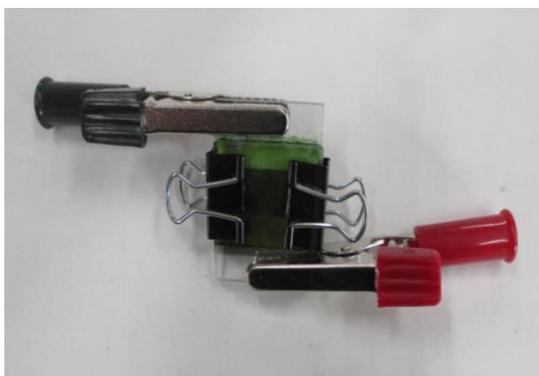


Fig.3 実際に製作した電極

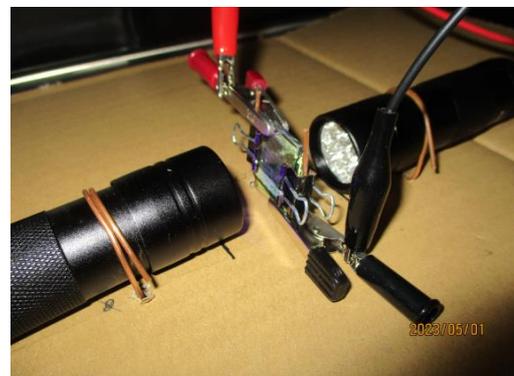


Fig.4 電極を回路に設置した様子

【結果】

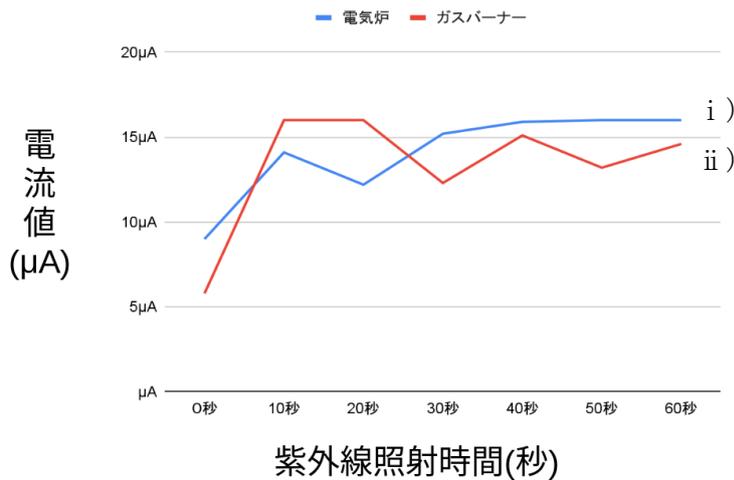


Fig.5 焼き付け方法の違いによる紫外線照射時間と電流値の関係

- ・ i)で作成した電極では電流値が次第に安定していったのに対し、ii)で作成した電極では電流値に増減が見られた。
- ・ 電流値の大きさに関しては、全体を通してi)とii)で大きな差は見られなかった。

【考察】

ガスバーナーでは加熱温度に限界があり、焼きムラが生じてしまったと考えられる。電気炉を使用して作成した電極のほうが、ペーストを均一に加熱でき、導電性ガラス上にムラなく焼き付けることができるため、より安定した大きな値の電流を取り出せるのではないかと考える。

実験2. 酸化チタンペーストの成分の配合比

導電性ガラス表面に焼き付ける酸化チタンペーストの成分の配合比を実験1での配合比を基準に変え、得られた電流値を比較することで、より大きい電流を取り出せるペーストの配合比を調べた。

【手順】

- ①実験1で用いたペーストの配合比(以下、配合比 c とする)を基準に、配合比の異なる5種類のペースト(配合比 a~e)を作成する。
- ②実験1と同様の方法で導電性ガラスの表面にペーストを塗布する。
- ③電気炉で500℃10分間加熱し、焼き付けを行う。

Table.1 酸化チタンペーストの成分配合比

配合比	TiO ₂	PEG	CH ₃ COOH (0.15mol/L)	CH ₃ COOH (1.5mol/L)	HCl (0.15mol/L)
a	1.0g		0.50mL		
b	1.0g	2.0mL			
c	1.0g	2.0mL	0.50mL		
d	1.0g	2.0mL		0.50mL	
e	1.0g	2.0mL			0.50mL

基準

【結果】

- PEG を入れなかった a の焼き付け後のペーストには大きなヒビが入っていた。
- b と c の表面には気泡が見られて凹凸があった一方、c と e の表面には目立った気泡はなく比較的なめらかだった。
- PEG と 0.15mol/L 酢酸を用いた c と PEG と 0.15mol/L 塩酸を用いた e が、他の 3 つ(a,b,d) に比べて大きな電流値を示した。
- 1.5mol/L 酢酸を用いた d も、小さい値ではあるが、電流が流れたのを確認できた。
- 0.15mol/L 酢酸のみを用いた a と PEG のみを用いた b は、どちらもほぼ 0 に近い電流値を示した。

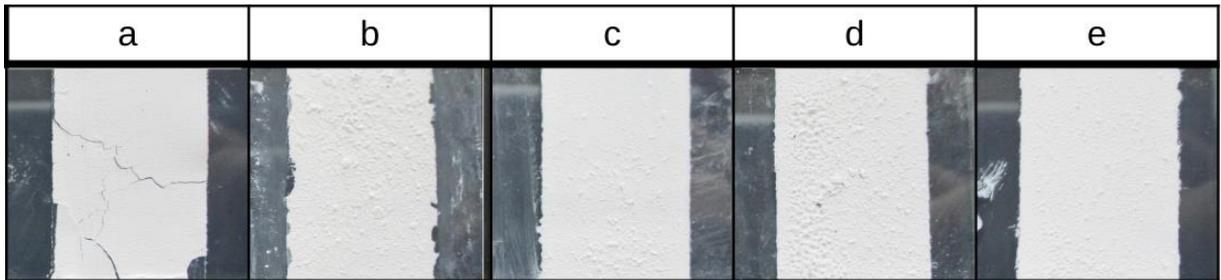


Fig.6 焼き付け後の酸化チタン膜の表面の様子

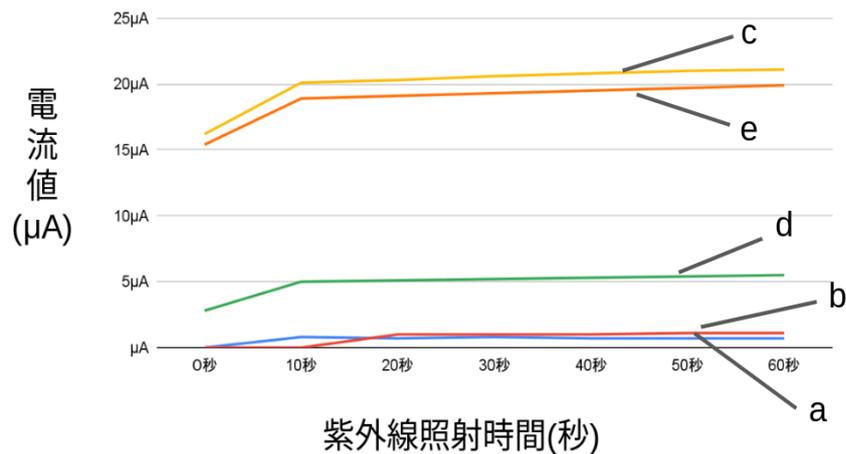


Fig.7 成分配合比の異なるペーストにおける紫外線照射 時間と電流値の関係

【考察】

電流を取り出すことができる膜を作るためのペーストの配合比条件として、PEG と酸の両方が必要であることがわかった。PEG は粘性を与えることによってより強く膜を固定するために、酸は、 H^+ が酸化チタン粒子の周りにくっつき、反発し合うことによって、酸化チタン粒子を均一に拡散させるために、重要な働きをしていると考えられる。

実験3.吸着させる色素の種類

これまでの実験では、参考文献で使用されていたメチレンブルーを色素として利用していたが、メチレンブルー以外にもどのような色素が電流を取り出すのに適しているのかが気になった。

【手順】

実験2において比較的大きな電流値を得ることができたcとeの電極を用いて、実験3では、メチレンブルー、エオシンY、アントシアニンの3種類の色素を吸着させた。吸着方法は実験1と同様、それぞれの色素の水溶液に酸化チタン膜を10分間浸し、バットに移して乾燥させた。

【仮説】

Fig.8~11 から、アントシアニンの吸光スペクトル領域は、LEDの発光スペクトル領域と重なる部分が最も大きいということが確認できた。したがって、アントシアニンが他の色素に比べて大きな電流を取り出せるのではないかと。

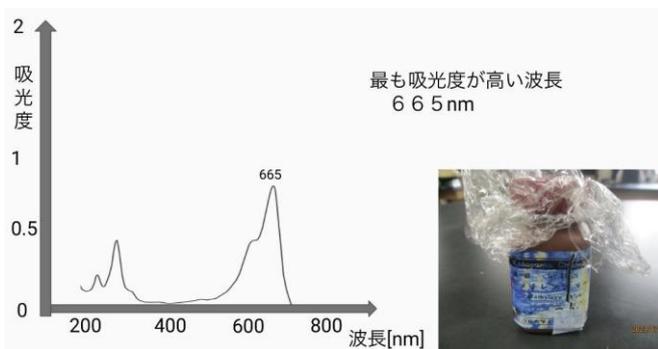


Fig.8 メチレンブルーの吸光スペクトル

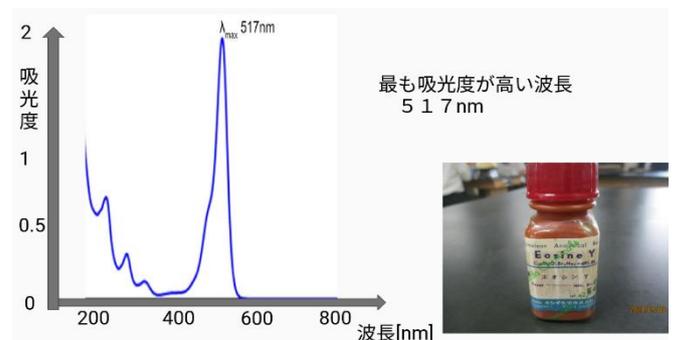


Fig.9 エオシンYの吸光スペクトル

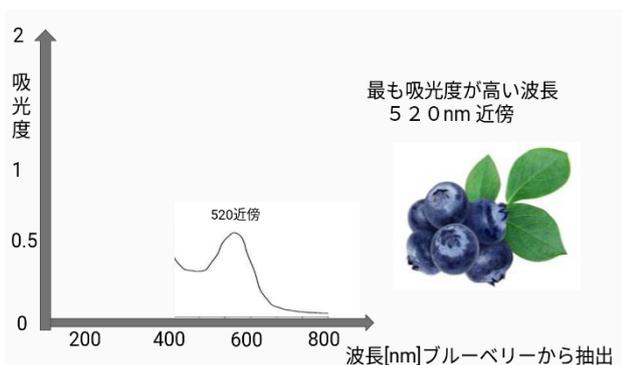


Fig.10 アントシアニンの吸光スペクトル

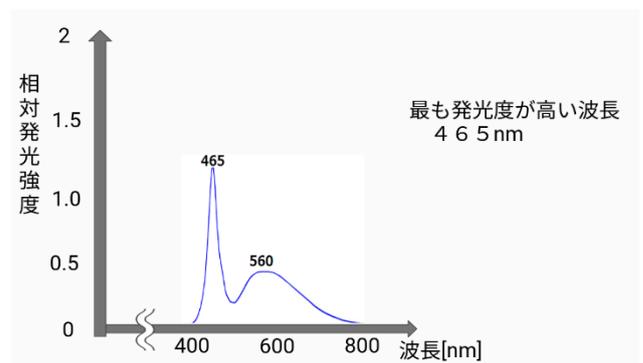


Fig.11 照射した白色発光ダイオード(LED)の発光スペクトル

【結果】

3種類の色素を吸着させた電極を作製し、電流値を測定した。酢酸を使用したcの電極では、仮説通りアントシアニンが最も大きな電流を得られたのに対し、塩酸を使用したeの電極では、3つの中ですべて電流値が小さいという、真逆の結果が得られた。

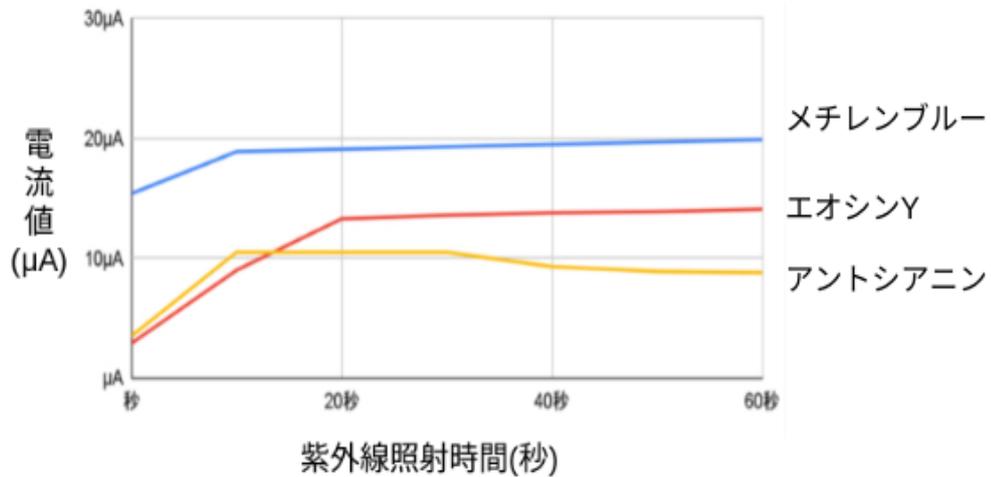


Fig.12 電極cにおける色素の違いによる紫外線照射時間と電流値の関係

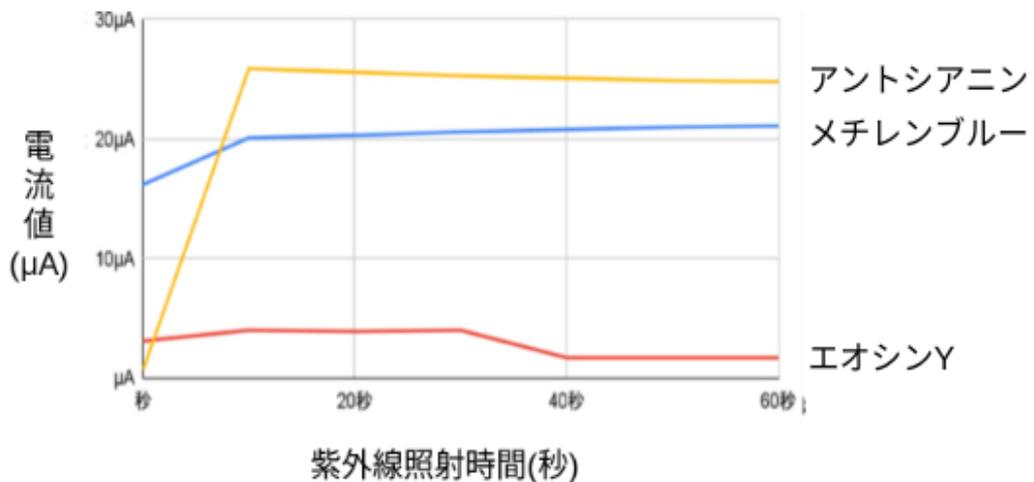


Fig.13 電極eにおける色素の違いによる紫外線照射時間と電流値の関係

【考察】

アントシアニンの電流値が大きく異なったことの原因として、

①アントシアニンはマロウブルーから抽出しており、正確な濃度がわからないこと

②ブルーベリーに含まれている色素以外の不純物が結果に影響してしまったこと

の2つの原因があると考えられる。また、酢酸を用いた電極と塩酸を用いた電極では、アントシアニンに限らず、同じ色素でも取り出せる電流値が大きく異なる。これは、ペーストの配合によって膜の表面構造が異なり、色素の吸着のしやすさに相性があったからではないかと考えられる。

3. 結論

ペーストの焼付方法・ペーストの配合比・吸着させる色素の3つの条件は相互に作用しあっているため、1つの条件のみを取り出してそれが最適であるとは言えず、3つの条件の組み合わせ方から最適な方法を考える必要がある。今回試した組み合わせは僅かであったため、組み合わせ次第ではより大きな電流を取り出すことができると考える。

今後の展望として、もっと多くの種類の組み合わせについても取り出せる電流値を比較し、3つの条件の組み合わせからより大きな電流を得られる最適な作製方法を見つけたい。

4. 参考文献

- ・『色素増感太陽電池の制作』教職員研修スタッフ 研修第一セッション 指導主事 今若誠己
- ・『光触媒への挑戦』 研究者氏名：小澤拓弥 佐々木貫太郎 鈴木佑輔 森本恭平 渡邊宏次
指導教諭氏名：久保田宏先生
- ・『色素増感太陽電池についての研究』福岡県立香住丘高等学校 化学部 2年 山口ゆい 眞方美緒
- ・『色素増感太陽電池』山中良亮

鉛フリーはんだの融点を下げる

1. 緒言

有鉛はんだは鉛を含むため毒性があり、その危険性故に使われなくなり、鉛を使用しない鉛フリーはんだの開発が進められている。しかし、鉛フリーはんだは融点が217℃で、従来の有鉛はんだの融点183℃と比べ、約30℃ほど高くなっている。この違いによってはんだづけの温度が高くなり、熱に弱い電子部品を故障させたり、はんだごての消耗を速めてしまう可能性がある。

今回の研究では、鉛フリーはんだに含まれる金属の割合を変えることで、どのように融点が変わるかを調べた。また、鉛フリーはんだに含まれる金属の大部分をスズ、銀、銅が占めているため、今回の研究で使用する金属はこの3種類のみとした。

2. 実験手順

金属として、粒状のスズ(キンダ化学株式会社 特級)、粒状の銀(キンダ化学株式会社)、銅板(久宝金属製作所)の3種類を用いた。

A 合金の作製

I 電子天びんを用いて金属を量り取る。

II 作製した合金を蒸発皿(マルミヤセラミックス 6cm程度)に融点の低い順に投入し、ガスバーナーで加熱する。このとき、投入した金属が完全に融解してから次の金属を投入する。

III すべての金属が完全に融解したら、火を止めて常温になるまで放置し、空冷する。

B 融点の測定

IV 金属が凝固し、常温になったら再び、ガスバーナーで再び加熱する。

V 金属が融解しきったら、火から下ろし、赤外線放射温度計(佐藤計量器製作所)を用いて固まり始めるときの温度を計測する。これを3回繰り返し、その平均値を求める。

3. 実験結果

<実験①> ①-1(市販の鉛フリーはんだと同じ割合)と①-2(その銀と銅の割合を入れ替えたもの)を10gずつ作製し、それぞれの融点を測定した。

その結果を表1に示す。

表1 金属の混合の割合と融点<実験①>

金属 (融点)	混合の質量割合[%]			融点[℃]
	スズ (232℃)	銀 (961℃)	銅 (1445℃)	平均
①-1	96.5	3.0	0.5	210
①-2	96.5	0.5	3.0	217

①-1: 市販の鉛フリーはんだ

①-2: 市販の鉛フリーはんだの銀と銅の割合を入れ替えた合金

表1より、①-1の方が融点が低かった。

<実験②> 実験①の結果から、銅の割合が小さいと融点が下がると考え、銅の割合を固定し、スズと銀の割合を変えて②-3～②-8(各10g)を作製し、それぞれの融点を測定した。
その結果を表2および図1に示す。

表2 金属の混合の割合と融点<実験②>

金属 (融点)	混合の質量割合[%]			融点[°C]
	スズ (232°C)	銀 (961°C)	銅 (1445°C)	平均
②-3	90.0	9.5	0.5	216
②-4	92.0	7.5	0.5	216
②-5	94.0	5.5	0.5	214
①-1	96.5	3.0	0.5	210
②-6	98.0	1.5	0.5	194
②-7	98.5	1.0	0.5	208
②-8	99.0	0.5	0.5	180

- ・スズの割合を90～99%、銀の割合を9.5～0.5%に変化させた。銅は0.5%に固定した
- ・①-1は実験①のデータである。

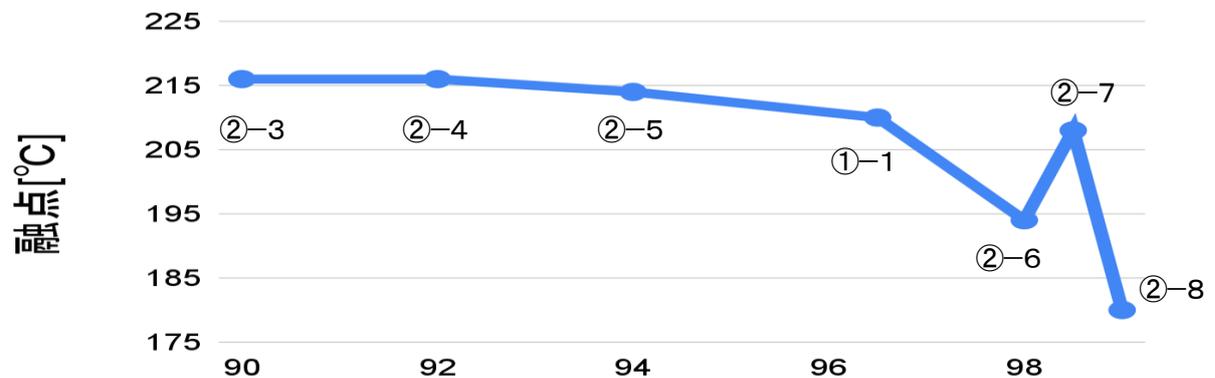


図1 合金中のスズの質量割合と融点の関係<実験②>

図1より、最も融点の低いスズの割合の増加に伴い、融点の下降傾向が見られた。当初の目的である鉛フリーはんだの融点を有鉛はんだの融点(183°C)に近づけることはできた。しかし、②-3から②-6にかけて下降傾向にあった融点が、②-6から②-7では上昇した。

<実験③> 実験②で②-7の融点が高くなった原因を調べるために、スズのモル分率を①-1および②-6～②-8とそろえたスズと銀のみの合金(銅の割合0)③-1～③-5を10gずつ作製し、それぞれの融点を測定した。
その結果を表3および図2に示す。

表3 金属の混合の割合と融点<実験③>

金属	混合の質量割合[%]			融点[°C]
	スズ[g] (モル分率[%])	銀[g]	銅[g]	平均[°C]
③-1	9.65 (95.9)	0.38	/	208.5
③-2	9.80 (97.6)	0.23		226.5
③-3	9.85 (98.4)	0.18		209.0
③-4	9.90 (98.6)	0.13		236.5
③-5	9.95 (99.2)	0.08		237.5

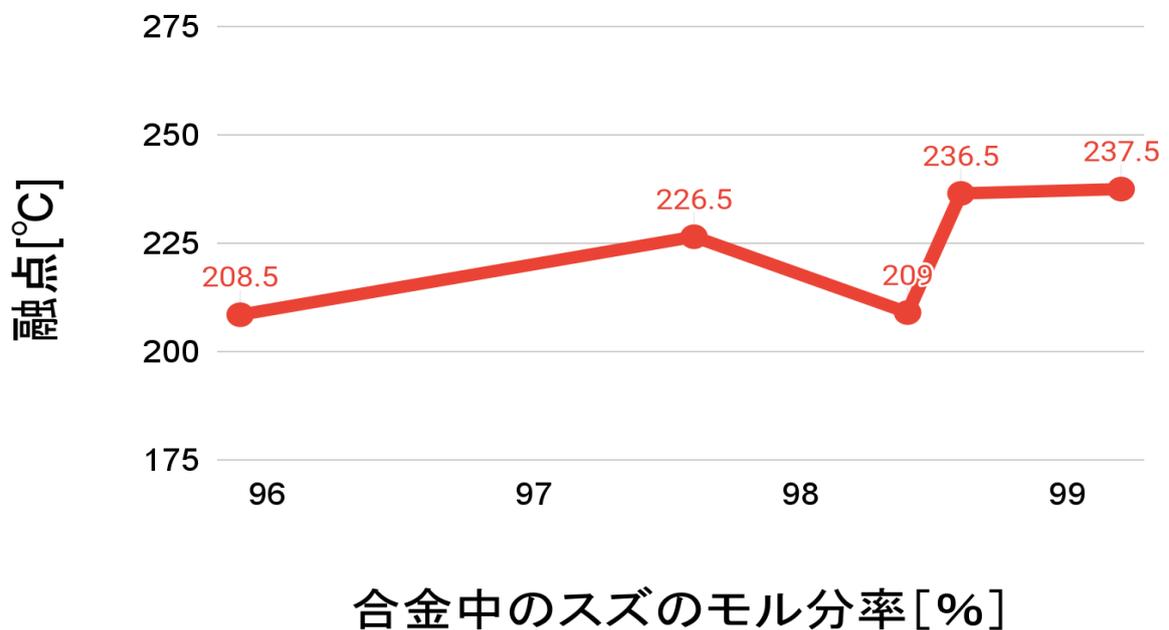


図2 合金中のスズの質量割合と融点の関係<実験③>

図2より、スズのモル分率の増加に伴い、融点の上昇傾向がみられた。

＜実験④＞実験③と同じく、実験②で②-7の融点が高くなった原因を調べるために、スズのモル分率を①-1および②-6～②-8と揃えたスズと銅のみの合金(銀の割合は0)を10gずつ作製し、それぞれの融点を測定した。
その結果を表4及び図3に示す。

表4 金属の混合の割合と融点＜実験④＞

金属	混合の質量割合[%]			融点[°C]
	スズ[g] (モル分率[%])	銀[g]	銅[g]	平均[°C]
④-1	9.65 (95.9)	/	0.23	262.5
④-2	9.80 (97.6)		0.14	227.5
④-3	9.85 (98.4)		0.11	210.0
④-4	9.90 (98.6)		0.08	219.5
④-5	9.95 (99.2)		0.05	217.5

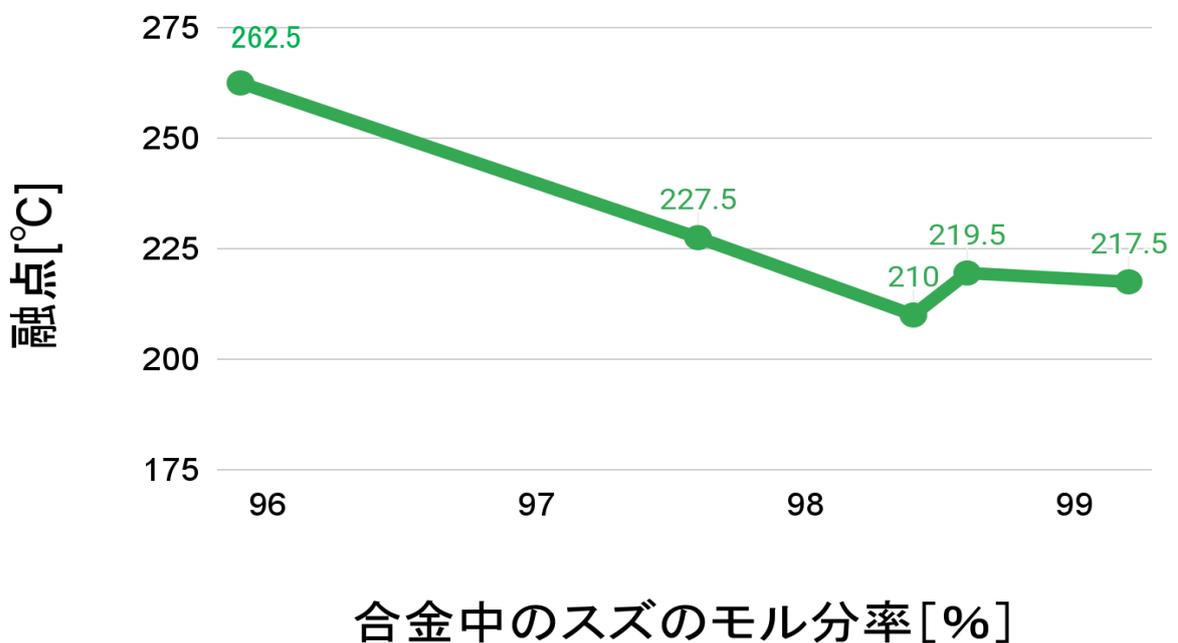


図3 合金中のスズのモル分率と融点の関係＜実験④＞

実験④では単体の融点がそれぞれ232°C、1445°Cであるスズ、銅の割合が変動しており、スズの割合が上昇に伴い融点の下降傾向が見られた。

4. 考察

実験③において、スズの割合が増加する、すなわち銀の割合が減少するにつれて、融点が増える傾向が見られた。この要因は、スズ、銀の原子半径がそれぞれ0.145nm、0.165nmであり、スズの原子配列を乱雑にしている銀が減少したことであると考えられる。

実験④において、スズの割合が増加する、すなわち銅の割合が減少するにつれて、融点が下がる傾向が見られた。これは、スズ、銅の原子半径がどちらも0.145nmであり、原子配列に違いがないため、原子半径が要因とは考えられない。スズ、銅の単体の融点がそれぞれ232°C、1445°Cであり、融点の高い銅の割合が下がったことが要因であると思われる。

5. 結論

鉛フリーはんだに含まれる金属の割合を変えることで、従来の有鉛はんだの融点を下回る合金の作製に成功した。

6. 参考文献

- 1) 鉛フリーはんだ合金 <https://doi.org/10.2320/materia.43.651>
- 2) 鉛フリーはんだ技術の現状 <https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj/55/12/55>
- 3) セオドア・グレイ,世界で一番美しい元素図鑑,出版年,ページ79,121,115

天然ゴムでスーパーボールを作ろう

1. 緒言

私達が普段よく見かけるスーパーボールは、合成ゴムで作られており、実験室での作成は困難である。そこで本実験では、天然ゴムを用いて簡単にボールを作成し、その中でよりよく跳ねるボールを作ることを目的とした。

2. 実験手順

(実験①)

1. ビーカーにラテックス 5.0g を量り取って、そこに蒸留水を 20mL 入れてかき混ぜる。そして、0.3mol/L にした以下にある酸を 20ml 加える。

(使用した試薬)

塩酸(キシダ化学株式会社 一級)
硫酸(キシダ化学株式会社 一級)
シュウ酸二水和物(キシダ化学株式会社 一級)
クエン酸一水和物(三栄化工株式会社 一級)
酢酸(キシダ化学株式会社 一級)
硝酸(キシダ化学株式会社 一級)
ホウ酸(片山化学工業株式会社 一級)
ラテックス液 天然ゴム(ケニス株式会社)

2. ラテックスと各種の酸を混ぜたら、固まったものを水で洗いながら手で丸めて成形し、ボール状にする。
※このとき、ラテックスに酸を入れると空気が入ってしまい、うまく成形できなかったため、酸にラテックスを入れる方法に変更した。

3. 1m の高さから1つのボールにつき10回落として、跳ね返った高さをそれぞれ動画に撮って計測して、その平均値を求める。

(実験②)

1. ボールの質量が 2.75g になるようにビーカーにラテックスを適量入れ、そこに蒸留水を 10mL 入れてかき混ぜる。そして、0.3mol/L にした以下の酸を 20ml 加える。

※このとき、加えるラテックスは、酸によってかえる必要がある。また、同じ酸で同じ質量の酸を加えても、異なる質量のボールが出来上がることが多い。したがって1~3の操作をラテックスの量を調節しながらくり返す必要がある。塩酸、硫酸では 4.5g、酒石酸、シュウ酸、クエン酸では 3.5g、酢酸では 3.0gを目安にし、できたボールの質量が 2.75gよりも大きいときはラテックスを少し増やして再度行い、小さいときはラテックスを少し減らして再度行う。

(使用した試薬)

塩酸(キシダ化学株式会社 一級)
硫酸(キシダ化学株式会社 一級)
シュウ酸二水和物(キシダ化学株式会社 一級)
クエン酸一水和物(三栄化工株式会社 一級)
酢酸(キシダ化学株式会社 一級)
酒石酸(キシダ化学株式会社 一級)
硝酸(キシダ化学株式会社 一級)

ホウ酸(片山化学工業株式会社 一級)
ラテックス液 天然ゴム(ケニス株式会社)

2. ラテックスと各種の酸を混ぜた瞬間に、固まったものを水で洗いながら手で丸めて成形し、ボール状にする。できたボールの質量を測定し、2.75gになるまで操作を繰り返す。
3. 1mの高さから1つのボールにつき10回落として、跳ね返った高さをそれぞれ動画に撮って計測して、その平均値を求める。

3. 実験結果

(実験①) 表1 跳ねた高さ と電離度の関係

酸の種類	シュウ酸	クエン酸	硫酸	塩酸	酢酸
跳ねた高さ [mm]	448.9	450.6	447.9	435.1	400.4
電離度	0.55	0.082	0.62	0.94	0.0095

1. 予想では酸の強い(*)ほうが高く跳ねるのではないかと思ったが、結果を見ると酸の強さとは関係していなさそうだった。

(*)強 硫酸>塩酸>シュウ酸>クエン酸>酢酸 弱

2. ホウ酸、硝酸を用いた場合はうまく固まらなかった。

(実験②) 表2 跳ねた高さ と電離度の関係

酸の種類	塩酸	硫酸	シュウ酸	クエン酸	酢酸	酒石酸
跳ねた高さ [mm]	513.6	506.8	491.8	499.8	485.2	464.7
電離度	0.94	0.62	0.55	0.082	0.0095	0.0056

1. ボールの飛ぶ高さは概ね電離度の順に並んでいた。

2. シュウ酸とクエン酸だけ電離度と跳ねた高さの順序が逆転した。

3. ホウ酸、硝酸を用いた場合はうまく固まらなかった。

4. 考察

(実験①)

結果から法則性が見いだせなかったため、酸の強さとはねた高さには関係がないのではないかと考えた。しかし、発表会でボールの質量が小さければ、効果のある酸を使っても飛ぶ高さが低くなるのではないかという指摘を頂き、ボールの質量が揃っていない状態で結論をだすのは適切でないと判断したため、実験②では質量を揃えた状態で実験することにした。

(実験②)

ラテックスの表面電荷はラテックス溶液の液性によって決まる(図 1)。そのため、弱酸と強酸を使った場合では反応が異なると考えた。

まず弱酸に関しては、pH が等電点付近に達したときにラテックス粒子同士の反発がなくなって凝固したと考えられる。また、実際に pH を計算すると等電点に近い pH で固まったボールほど跳んだ高さが高か

った(図 2)ため、等電点に近い状態で固まったほうが強い弾性を示すのではないかと考えた。このことから、ホウ酸が固まらなかった理由も、ホウ酸の酸性が小さかったため(図 2)、等電点に達することができず、固まらなかったと考えられる。

また、強酸に関しては、ラテックス溶液の pH が等電点をこえて酸性の状態であるが、酸の陰イオンに水分子がひきつけられることで、ラテックス粒子同士の反発が小さくなって固まる。このように塩析がおきて固まった場合は、ラテックス表面のカルボキシ基が残っているのものでその間で水素結合をおこし、ボールがより強固になって弱酸の酸よりも跳んだ高さが高かったのではないかと考えた。加えて、強酸のなかで固まらなかった硝酸は、塩析の効果が低かったと思われる。図 3 は、ホフマイスター順列の一部で、塩析を起こさせる効果が大きい順に陰イオンを並べたものである。ここから、硝酸は塩析の効果が塩酸や硫酸よりも低いことが分かるため、固まらなかったと考えられる。

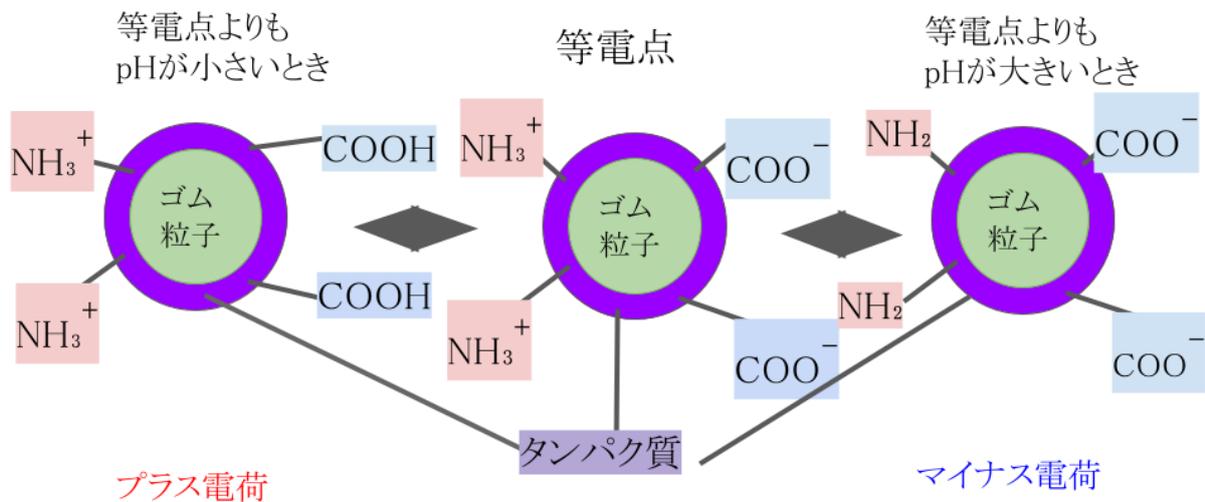


図1 ラテックスの表面電荷の図

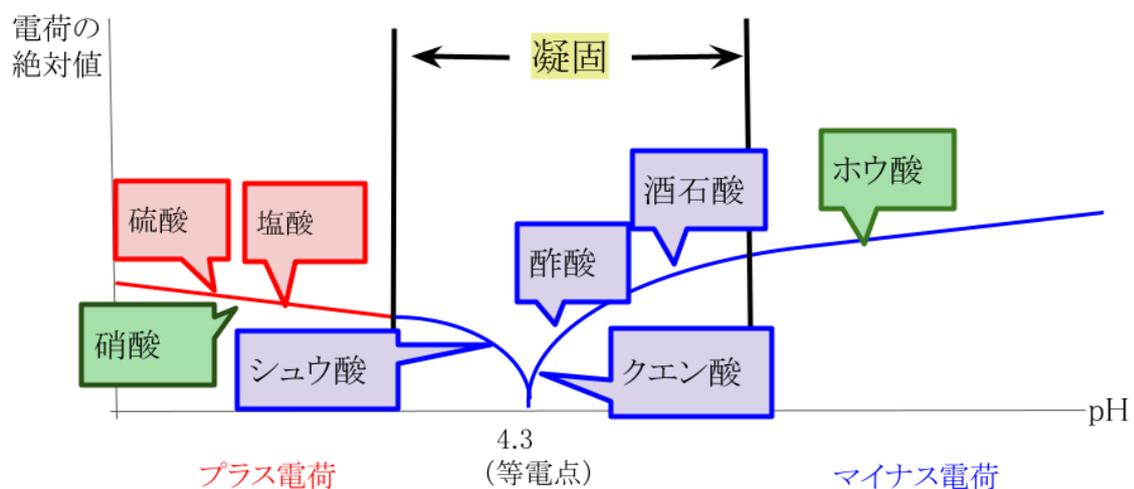
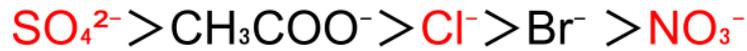


図2 各酸のpHと電荷の絶対値の関係

(陰イオンの順列)



大 ← 塩析を起こす効果 → 小

図3 ホフマイスター順列

5. 結論

弾性のあるボールを作るためには硫酸、塩酸などの強酸を用いたほうが良いが、硝酸などの塩析効果の低い陰イオンを含む場合は適さない。

6. 参考文献

- ・『ラテックスボールについての研究』静岡県総合教育センター
<https://gakusyu.shizuoka-c.ed.jp/science/sonota/ronnbunshu/h28/163085.pdf>
- ・ト部吉庸 化学の新研究第3版 2023 三省堂
- ・「やってみよう！おもしろ実験 Kenis」
<http://www.kenis.co.jp/solution/experiment/main.html?disp=category/chemistry/indhttps://wwex12.html>
- ・天然ゴムラテックス J-Stage
https://www.jstage.jst.go.jp/article/gomu1944/46/1/46_1_30/_pdf/-char/ja#:~:text=2.5.5%20%E9%85%B8%E3%81%AB%E3%82%88%E3%82%8B%E3%83%A9%E3%83%86%E3%83%83%E3%82%AF%E3%82%

リモネンで洗浄力を上げたい

1. 緒言

我々は、柑橘類に含まれるリモネンという成分に着目した。構造の似た物質を溶かし、一般的には発泡スチロールをリサイクルする用途で使われている。この性質と、柑橘類由来という生活との近さから、これを使った研究を進めることにした。

調べていくうちに、リモネンのみを含む溶剤は販売されているが、リモネンが主成分の混合液の洗剤として販売しているものはなく、また、食器用洗剤の主な成分として使われてはいなかった。

そのため、リモネンと界面活性剤を混合することによって洗浄能力を高め、食器用洗剤として使用できるものを作ることを目的とし、研究をすることとした。

リモネンと、界面活性剤として使用したドデシル硫酸ナトリウム(以下「ドデシル」と記述)の構造式は以下の通りである。

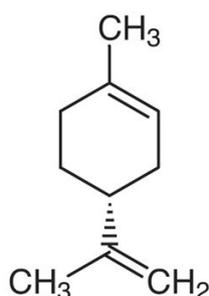


図1 リモネンの構造式

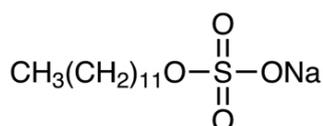


図2 ドデシル硫酸ナトリウムの構造式

2. 実験手順

【使用した薬品】

リモネン(東京化成工業)、ドデシル硫酸ナトリウム(キシダ化学 1級)

[1] リモネンの性質確認(植物油のリモネンへの溶解性について)

まず、試験管に植物油(日清オイリオ)を5mL程度を入れたものを3本用意し、そこに、純水1mL、リモネン1mL、洗剤(チャーミー LION)1mLを入れ、親油性の有無を比較した。

また、純水、リモネン、洗剤を入れて1分が経過したあとに、それぞれの内容物をガラス棒で攪拌し、親油性の有無に変化があるか、再度比較した。

[2] リモネンと界面活性剤の汚れの落ち方

ここでは、リモネン、界面活性剤、そして、リモネンと界面活性剤を混合させた溶液の3種類の液体について、油汚れの落とし方を比較する実験を行った。

まず、シャーレ(直径90mm×高さ20mm)を3つ用意し、そこに油汚れの代用として、油性ペン(マイネーム サクラ)でシャーレの内側の底面に平行に6cm程度の直線を10本書き、それぞれのシャーレの中に、用意した3つの液体をそれぞれ流し入れ、約1分静置した後、それぞれどのように油性ペンの汚れが落ちているかを比較した。

[3] リモネンと界面活性剤の最適比率、どの汚れへの洗浄効果が高いか

ここでは、リモネンとドデシルの比率を変え、更に汚れの種類を変え、落としやすさを比較した。

リモネンとドデシルの混合比を、0:5、1:4、2:3、3:2、4:1、5:0にした6種類の溶液を用意した。次に、牛脂、バター、ご飯、水溶性片栗粉、マヨネーズ、ケチャップの6種類の汚れを、底面が円形であるプラスチックカップ(90mL)の底面にそれぞれ均等に広げ、そこに、用意した6種類の溶液をそれぞれ振らずに流し込むことで、汚れの落ち方を調べた。

3. 実験結果

[1] 実験結果を表1に示す。

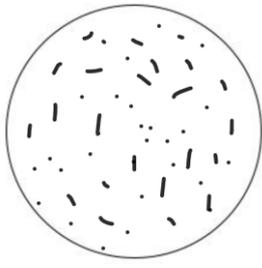
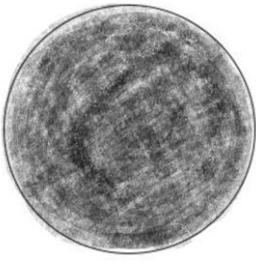
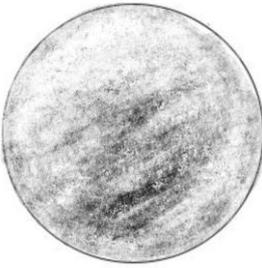
表1 溶媒の親油性の確認

	純水1mL	リモネン1mL	洗剤1mL
親油性の有無	なし	あり	あり
ガラス棒で攪拌	分離したまま	均一	均一

表1より、水と油は分離し、洗剤と油は混ざり合った。リモネンは洗剤と同様に油を溶かして均一になることが分かった。

[2] 実験結果を表2に示す。

表2 リモネン、界面活性剤の汚れの落ち方

	水5mL +ドデシル0.5g	リモネン5mL	水5mL +ドデシル0.5g +リモネン5mL
汚れ(油性ペン)との 反応図			
汚れの様子	浮き上がるように汚れが 落ちた	溶液に溶けるように汚れ が落ちた	溶液に溶けるように汚れ が落ち、少し泡立った

リモネンとドデシルとを組み合わせたものは、それぞれを単独で使ったときより汚れがきれいに落ちた。しかし、ドデシルと水は、一度振ると均一になったように見えたが、10分ほど経過すると分離した。

また、この実験でリモネンと界面活性剤を混合する際に、振るときと振らないときで結果に差が生じることが分かった。

振った場合よりも、振らない場合の方が洗浄力が高かったことから、以下の実験では振らないこととした。(振った場合に洗浄力が落ちることは、後に考察で記述)

[3] 実験結果を表3に示す。

表3 リモネン、ドデシルの混合の割合を変えたときの、牛脂とバターに対する汚れ落ちの比較

種類\リモネン:ドデシル	5 : 0	4 : 1	3 : 2	2 : 3	1 : 4	0 : 5
牛脂	△	○	◎	△	×	×
バター	△	○	◎	×	×	×

◎ 汚れが落ちた ○ 概ね汚れが落ちた △ あまり汚れが落ちなかった × 汚れは落ちなかった

様々な汚れで試してみたが、汚れの落ちが見られたのは牛脂、バターだけだった。またリモネンの占める割合が多いときに汚れがよく落ち、その中でもリモネン:ドデシル=3:2の割合のときに最も汚れが落ちた。

4. 考察

(1) 実験2で、ドデシルを振って使用した場合に汚れがあまり落ちなかったことについての考察

リモネンとドデシルの混合溶液を、試験管内で振ってから油に作用させた場合、ドデシルが一時的にリモネンを中心としたミセルを形成し、油を中心としたミセルが形成されづらくなり洗浄力が落ちると考えられる(図3)。

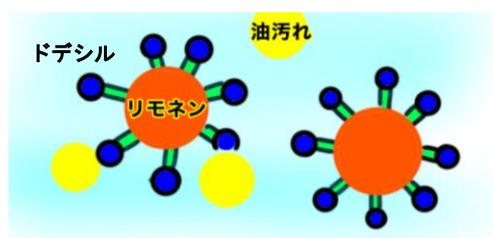


図3 試験管内で振って使用した場合

(2) 実験3で、リモネンが多いときの方が汚れが落ちたことについての考察

リモネンは、油と同様に水と反発し合う。ドデシルには水が含まれるため、ドデシルが多くなると水が多くなり、リモネンとその水が反発し合って、リモネンがあまり油に作用できなくなると考えられる(図4)。

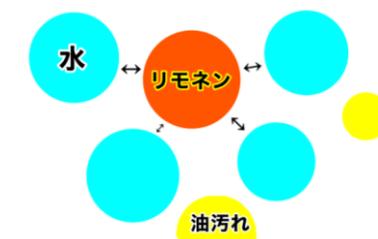


図4 水が多い場合

5. 結論

リモネンと界面活性剤の割合を3:2に近くして、強くは振らずに混合すると、よく汚れが落ちる。

6. 参考文献

・リモネンの構造式

東京化成工業株式会社 <https://www.nipponterpene.co.jp/product/fragrance/106/>

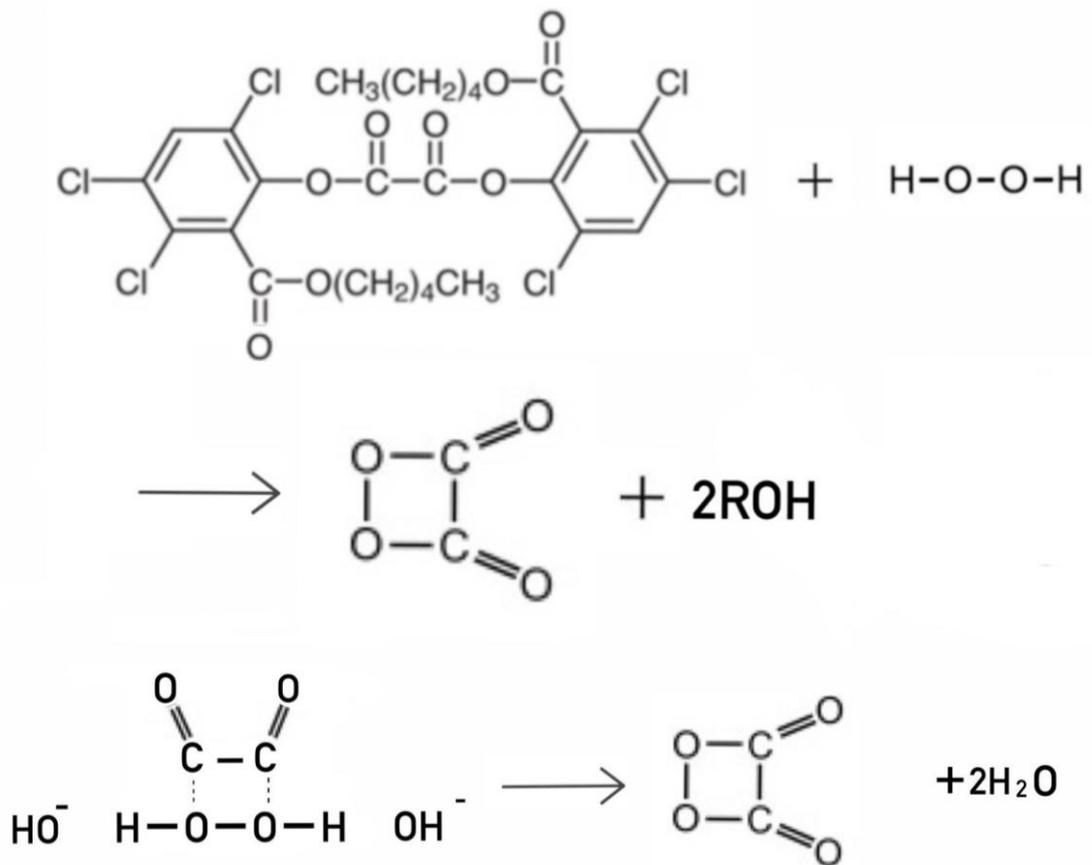
・ドデシル硫酸ナトリウムの構造式

東京化成工業株式会社 <https://www.tcichemicals.com/JP/ja/p/D1403>

ケミカルライトにおける触媒と発光の仕組み

1. 緒言

お祭りなどでみられるポキッと折ると光るライトに馴染みがある人も多いと思う。私達はそのケミカルライトをより明るく光らせることを目標とし、研究を行った。実験の基盤になる化学反応をシュウ酸エステル化学発光に定め実験を行った。シュウ酸エステル化学発光とはエネルギーの高い過酸化物が生成して、その分解によって励起状態の蛍光物質が生じて発光する反応である。この反応のメカニズムは以下の通りである。



〈1,2-ジオキセタンジオン C₂O₄ (中間活性体) の発生過程〉

シュウ酸ビス 2,4,6-トリクロロフェニル [TCPO] を過酸化水素水で酸化し、フェノールである化合物と 1,2-ジオキセタンジオン C₂O₄ (中間活性体) に分解される。生成した中間活性体と染料にあたる蛍光色素のルブレンを混ぜると中間活性体が2分子の二酸化炭素に変わる。その際ルブレンはエネルギーが与えられ、励起状態となった後、基底状態に戻る過程の中でエネルギーを光として発生させる。以上の反応はシュウ酸ビス 2,4,6-トリクロロフェニル [TCPO] と蛍光色素であるルブレンとの混合物に過酸化水素を混ぜることで起こる。この反応機構から仮説として発光の元となる中間活性体を多く生成し照度をあげるためには、より多くのシュウ酸ビス 2,4,6-トリクロロフェニル [TCPO] を酸化させる必要があると考え、今回の研究では反応の塩基性度に注目して実験を行った。

2. 実験手順

基本となる実験

- ①テトラヒドロフラン(富士フィルム和光純薬株式会社) 40ml にシュウ酸ビス 2, 4, 6-トリクロロフェニル (TCP0) (富士フィルム) 0.5 g とサリチル酸ナトリウム(触媒) (キシダ化学株式会社, 特級) $5.0 \times 10^{-4} \text{mol}$ を加え、スターラーで十分に攪拌した。
- ②①の液体を 4 本の試験管に分け、それぞれにルブレン(東京化成工業株式会社) ミク로스パーテル 1 杯を加えた。(1 回の実験に使用するはこの内の一本) 以下この溶液を A 液とする。
- ③30%過酸化水素(キシダ化学, 特級) と純水でメスフラスコを用いて 10%過酸化水素をつくった。以下これを B 液とする。
- ④自作の暗室 BOX の中に置いた試験管立てに A 液をセットし蓋を閉じたあと、蓋に空けた穴から B 液 2.5ml が入ったピペットを差し込んだ。(図 1)(図 2)
- ⑤B 液を滴下して A 液と混合させ反応を起こした。
- ⑥予め BOX 内に設置した照度計(株式会社 T&D 照度 UV レコーダーTR-74Ui) とスマートフォンのカメラで照度 [lx] と発光の様子(動画)を記録した。(約 1 分間)



図 1

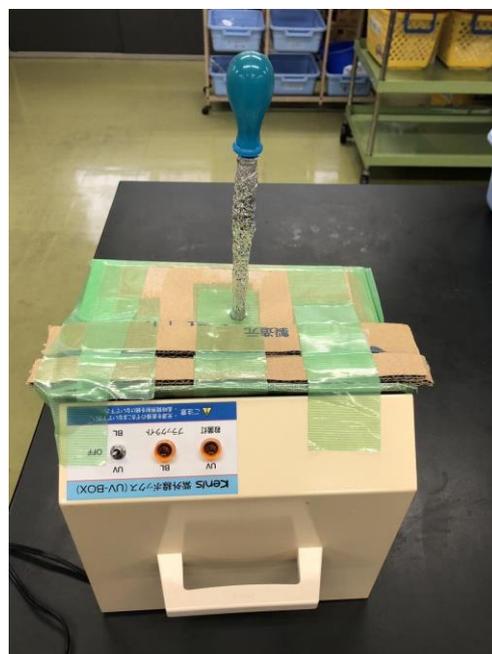


図 2

実験 i

A 液の触媒にあたる物質をサリチル酸ナトリウム、炭酸ナトリウム(キシダ化学, 1 級)、炭酸水素ナトリウム(米山薬品工業株式会社, 1 級) (すべて $5.0 \times 10^{-4} \text{mol}$) にしたときの照度を比べた。またその半量の $2.5 \times 10^{-4} \text{mol}$ にしたときの照度を比べた。

実験 ii

A 液に加える触媒にあたる物質としてサリチル酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムを混合したものを用い、その混合した物質量の比を変化させたときの照度を比べた。混合比は以下の 3 通り。サリチル酸ナトリウム : 炭酸水素ナトリウム = 10 : 0, 5 : 5, 3 : 7

※2 物質の合計はすべて $5.0 \times 10^{-4} \text{mol}$

3. 実験結果

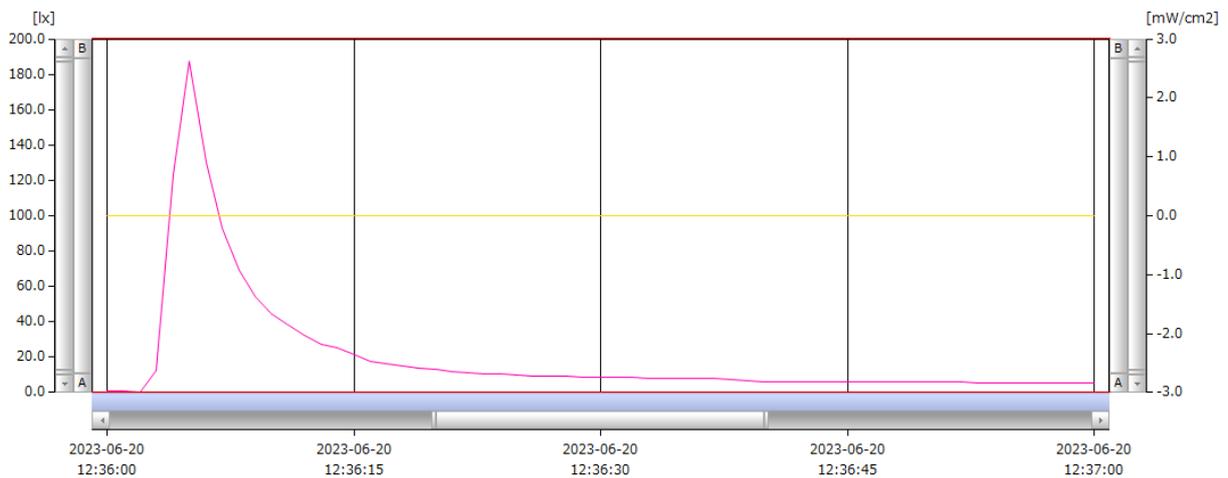
i 結果は $5.0 \times 10^{-4} \text{mol}$ (基準量) のときの最高照度はサリチル酸ナトリウムが 15.97lx、炭酸水素ナトリウムは 0.99lx、炭酸ナトリウムは 0.48lx となった。また、その半量 $2.5 \times 10^{-4} \text{mol}$ のときの最高照度はサリチル酸ナトリウムが 7.82lx、炭酸水素ナトリウムが 0.40lx、炭酸ナトリウムが 0.24lx となった。表 1 は結果をまとめたものである。

表 1 実験 i の結果

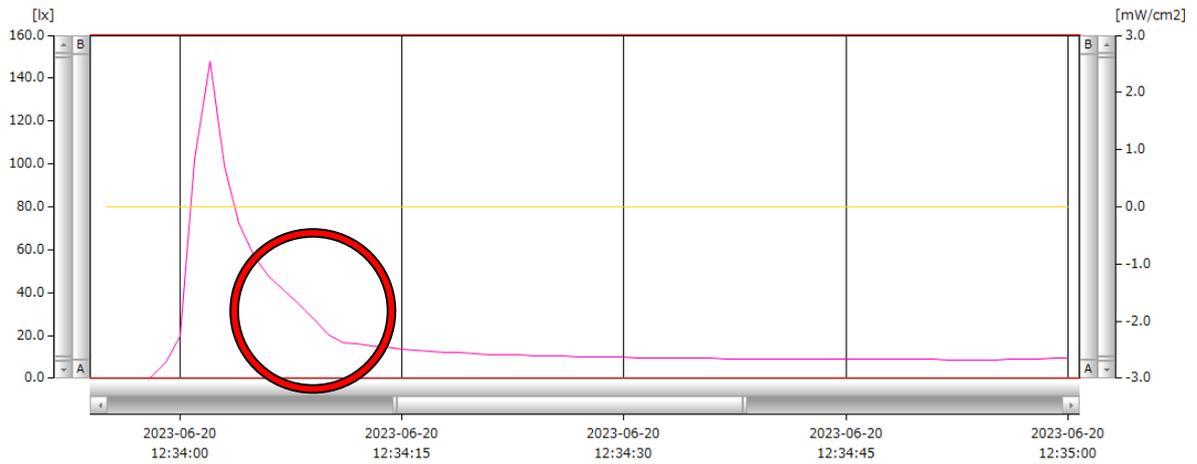
触媒名	pH	$2.5 \times 10^{-4} \text{mol}$ のときの最高照度 [lx]	$5.0 \times 10^{-4} \text{mol}$ のときの最高照度 [lx]
サリチル酸ナトリウム	8.5	7.82	15.97
炭酸水素ナトリウム	8.27	0.40	0.99
炭酸ナトリウム	10.52	0.24	0.48

表からそれぞれの物質量が大きいほど最高照度も大きくなった。

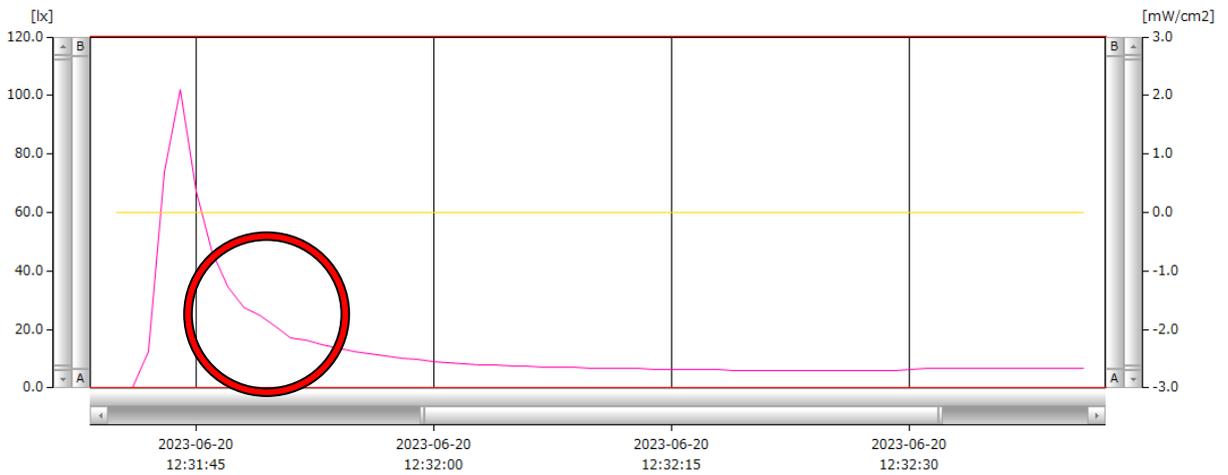
ii 結果を縦軸を照度、横軸を時間としてグラフに表した。グラフ 1 がサリチル酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの物質量の比が 10 : 0 つまり、サリチル酸ナトリウムだけのとき、グラフ 2 が 3 : 7 のとき、グラフ 3 が 5 : 5 のときである。



グラフ 1 サリチル酸ナトリウム 10 杯



グラフ2 サリチル酸ナトリウム：炭酸水素ナトリウム=3：7



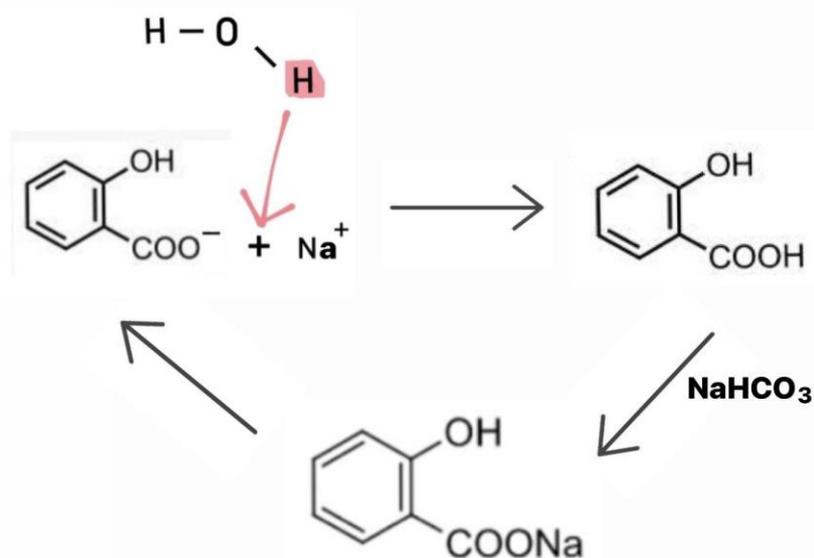
グラフ3 サリチル酸ナトリウム：炭酸水素ナトリウム=5：5

それぞれのグラフからサリチル酸ナトリウムだけのときは最高照度からなだらかに減少しているが、3：7 や 5：5 のサリチル酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムを混合したグラフ2、3 はなだらかに減少しなかった。またサリチル酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムを混合したときは実験中に、光っている途中明らかに光り方が変化したときがあった。

4. 考察

実験 i より、触媒を変化させると、それにもなって照度も大きくなっていることがわかった。しかし触媒は反応の前後で形が変わらず、一般的に触媒の量によって生成物の量は変わらない。よって 3 つの触媒は反応物と生成物の量的関係性に大きく寄与する物質として働いているように考えられる。また私達が注目していた塩基性度を見ると、最も pH の大きい炭酸ナトリウムの照度が一番低くなっている。これは炭酸ナトリウムの塩基性度が高すぎたために TCPO が活性を失い、反応機構が崩れてしまったものと考えられる。他の 2 つの触媒については pH の大きいサリチル酸ナトリウムのほうが照度は高くなっており、塩基性度を高めると照度が上がるという私達の仮説と一致する。

次に実験 ii で触媒としてサリチル酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムを混合して加えると、発光の途中で明らかに光り方が変わる部分が現れた。(撮影動画より) これはサリチル酸ナトリウムだけを加えたときにはみられなかった。そして光り方が変わったところをグラフで確認すると、その部分でグラフが折れ曲がっていた。(サリチル酸ナトリウムだけのときのグラフはなだらか) このことから私達はサリチル酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムが下図のようなサイクルではたらいっているのではないかと考えた。



- ①電離したサリチル酸ナトリウムと溶液中の水素イオンが反応してサリチル酸ができる。
- ②できたサリチル酸によって炭酸水素ナトリウムが弱酸遊離し、再びサリチル酸ナトリウムができる。

また、光り方が途中で変わったことと、このサイクルの関係については、再びできたサリチル酸ナトリウムが使われるときに新たな発光が起こったことで光り方が変わっているように見えたと考えられる。

5. 結論

今回の実験では触媒に焦点をあて、明るく光らせるために量や種類を変化させた。実験 i ではまず触媒をサリチル酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムに定め、 $5.0 \times 10^{-4} \text{mol}$ 、 $2.5 \times 10^{-4} \text{mol}$ で照度を測った。結果、入れる物質が多いほど、照度は高くなった。このことから、サリチル酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを触媒として考えていたが量的関係に寄与していることからこの3つは触媒ではないかもしれないという疑問が生まれた。

また、実験 ii では触媒をサリチル酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの2つに定め、物質量の比を変えて照度を測った。すると発光の途中で明らかに光り方が変わる瞬間があった。このことから、サリチル酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの2つを加えたことでサイクルがおきているのではないかと考えた。

今回の研究では、上記のようなことがわかったが、一方で、サリチル酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムが触媒なのかどうかははっきりしていない。そのため今後はそれを明らかにする研究や、サリチル酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを時間差で入れる実験を行うなどの実験を行いたい。

6. 参考文献

- ・化学発光とは | 研究用語辞典-研究ネット
<http://www.kenq.net/dic/128.html>
- ・「化学発光における最適な条件」
http://www.hikonehg-h.shiga-ec.ed.jp/blog/wp-content/uploads/2020/08/707a49d21b9bca5abafbe23d59_20c9aa.pdf

酸化鉄を使わないアイシャドウ

1. 緒言

ほとんどの化粧品には酸化鉄が使われており、そのことで金属アレルギーの人の中には化粧を楽しむことができない人もいたことを知った。そこで、私たちは化粧品の中でもアイシャドウに焦点を当て、酸化鉄を使わないアイシャドウを作製することに決めた。酸化鉄は化粧品に色を加える無機顔料の役割をしており、今回はその代用品に先行研究の『野菜の色素で色つきリップを作ろう』『植物から虹を描く』を元に赤パプリカとベゴニアの色素を使用することで酸化鉄を含まないアイシャドウが作製できるのではないかと考えた。

ベゴニアから抽出した水性色素にベビーパウダー、ホホバオイルを混ぜてパウダーアイシャドウの作製を試みたが、質感や発色が悪かった。

また、赤パプリカを細かくミキサーで粉砕して液体のパプリカをろ過し、そのろ液を電子レンジで加熱することによってカラメル状の油性色素を作製できるということは調べてわかった。そこで、私たちは赤パプリカの油性色素とワセリンがよく混ざると考え、それを基盤としたクリームアイシャドウの作製を進めることにした。そして、その色素を固体の顔料か液体の顔料か、どちらに混ぜるほうがより一般的なクリームアイシャドウに近い質感になるのかを実験した。

2. 実験手順

実験に使用した薬品・器具一覧

日本薬局方白色ワセリン 健栄製薬株式会社
シッカロール b アサヒグループ食品株式会社
ヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム 氷山薬品工業株式会社
ヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム 氷山薬品工業株式会社
ベーシックオイル 武内製薬株式会社
アスピレーター
ろ紙
ビーカー
赤パプリカ

〈色素の抽出方法〉

赤パプリカ 1 個をミキサーで液状になるまで粉砕し、それをアスピレーターを使用して吸引ろかを行って液を取り出す。次にそのろ液を電子レンジでカラメル状になるまで合計 3 分半加熱する。

実験 1 顔料の決定

・固体顔料を用いたアイシャドウの作製

- ①ワセリン 2g、ホホバオイル 5 滴を混ぜ合わせ湯煎する。ワセリンの粘り気を抑えるためにベビーパウダーを少量ずつ、計 2.5g 加えて固体の顔料を作製する。
- ②色がはっきりと出るまで作製した色素を顔料に混ぜ合わせる。

・液体顔料を用いたアイシャドウの作製

- ①初めにワセリン 5g を湯煎で溶かし、液体の顔料を作製する。
- ②顔料に作製した色素を適量垂らし、混ぜ合わせる。
- ③そこに粘性を抑えるためにベビーパウダーを 0.2g ずつ、計 0.6g 加える。

実験 2 液体顔料を用いたアイシャドウにふさわしい質感の決定

加えるベビーパウダーの量を 0.2g、0.4g、0.6g、0.8g と変え、アイシャドウにふさわしい質感となる量を調べる。

実験3 色素中の鉄の有無の確認

抽出した色素に本当に鉄が含まれていないか確認するために、色素にヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム、ヘキサシアニド鉄(III)酸カリウムを加えて沈殿生成の有無を調べ、鉄が含まれていないかを確認する。

3. 実験結果

実験1 顔料の決定

固体の顔料を用いたアイシャドウはパサパサしていてクリーム状にならず、伸びが悪かったため、クリームアイシャドウの質感を再現できていないと考えた。そのため今回は液体の顔料を用いて研究を進めた。

実験2 液体顔料を用いたアイシャドウにふさわしい質感の決定

結果を表1に示す。

表1 加えたベビーパウダー質量と質感の良さ、カビの有無

加えたベビーパウダーの質量(g)	0.2	0.4	0.6	0.8
質感	△	△	○	×
カビの有無	無	無	無	無

ベビーパウダーを 0.2g 加えた時では液体感が強く、0.4g ではベタつきがあった。0.8g ではベビーパウダーが混ざりきらなかった。よって、0.6g が最もよい質感であった。また、すべてカビは生えてこなかった。

実験3 色素中の鉄の有無の確認

いずれも沈殿ができず、鉄イオンを含まないことがわかった。

4. 考察

ワセリンだけで顔料を作製すると粘性が強すぎたが、ベビーパウダーを加えたことでベビーパウダーの粒子がワセリンの油分を吸収し粘性を抑えることができたと考えられる。

5. 結論

パプリカから色素を抽出して、クリームアイシャドウを作製することができた。またパプリカの色素には鉄が含まれていないことがわかった。

今回の研究で、酸化鉄を含まない市販のものに近いなめらかな質感のクリームアイシャドウを作製することができた。



図1 人工皮膚に塗布した、作製したアイシャドウ

6. 参考文献

- ◆ オレンジフラワー「手作りアイシャドウ（カラーマイカ）」
<https://www.orange-flower.jp/r-cosmetics/cosmetics-01.html>
- ◆ マンデイムーン「クリームアイシャドウ」
<https://www.mmoon.net/note/recipe/6615/>
- ◆ パプリカ色素で赤い食卓
<https://dailyportalz.jp/b/2009/09/02/c/>

理想のバスボムを作る

1. 緒言

私たちが普段使っているバスボムに着目して実験を行った。普段使っているバスボムにはバブやキキ湯、ラッシュなどがある。それらの主な構成成分を調べると、温浴効果や清浄効果など、発揮する効果によって違いがあることがわかった。その中で、今回注目したのはほぼ全てのバスボムで見られる泡の発生、つまり二酸化炭素の発生による効果である。二酸化炭素が発生するバスボムをいくつか調べたところ、効果は同じでも異なる成分が使用されていることがわかった。炭酸塩では炭酸水素ナトリウムや炭酸ナトリウム等が、有機酸としてクエン酸やフマル酸等が使用されていた。私たちは、その成分の違いによって泡の発生の様子が変わるのではないかと考え、理想のバスボムを作ることにした。理想のバスボムとは、泡の発生の勢いが強く持続性が良いバスボムとする。ただし、勢いが強いとは、単位時間あたりの二酸化炭素発生量が多いことで、持続性が良いとは、二酸化炭素発生時間が長いことである。

ここで泡の発生の仕組みについて説明する。バスボムを水に溶かすと中和反応が起こる。有機酸が電離することで水素イオンが生じ、炭酸水素ナトリウムが電離することで炭酸水素イオンが生成する。それらが反応することで水と二酸化炭素が生成する。この二酸化炭素がバスボムの泡である。

初期の実験の目的は、いくつかの酸の中から、最も泡の勢いが強くなる酸と、最も泡の持続性が得られる酸を決めること、及び実験を繰り返しながら、勢いや持続性の正確な判断基準を決めることである。

中間発表以降は、使用する酸を、最も泡の勢いが強くなる酸と最も持続性が得られる酸に絞った。2つの酸を混合したものを使い、両極端である2つの性質を最も活かせる比率を決定することを目標に実験を行った。

<仮説>

クエン酸の割合が多いと泡の勢いは強くなる。フマル酸の割合が大きくなると長時間泡が出る。割合が同じであればそれぞれの性質も同程度ずつ出るのでないかと考え、2つの酸の性質を最も活かせる比は1:1に近い比であると仮定した。

2. 実験手順

用いた試薬

- ・炭酸水素ナトリウム（キシダ化学、試薬一級）
- ・フマル酸（キシダ化学、試薬一級）
- ・クエン酸（片山化学工業株式会社、試薬一級）

使用した器具

- ・500mL ビーカー（イワキ）2個
- ・球体の型
- ・電子量り（ミニマツ）
- ・薬包紙（トーヨーろ紙会社）
- ・ガラス棒2本
- ・薬さじ2個

<実験1>

材料

- ・クエン酸、フマル酸
- ・炭酸水素ナトリウム
- ・片栗粉（バスボムが固まりやすくなるため）
- ・水、数滴（材料を混ぜる時に、水をいれるとバスボムの球体が形成しやすくなるため）

手順

- ①電子天秤で材料を量る。炭酸水素ナトリウムとクエン酸、フマル酸の混合比を、炭酸水素ナトリウム：クエン酸が 1:1、2:3 のもの、炭酸水素ナトリウム：フマル酸が 1:1、2:3 の 4 種類用意する。
- ②炭酸水素ナトリウムと酸(クエン酸、フマル酸)を混ぜたものを型にはめて球体にする。
- ③冷蔵庫で約 3 日間冷却し、固める。
- ④45℃のお湯に溶かす。泡の量、勢い、泡の出ている時間、溶け残りがあるかどうか、泡の大きさを調べる。

<実験 2>

- ①電子天秤で材料を量る。酸についてはそれぞれ単独で使用する他に、全体の質量を 45g にそろえながら、クエン酸とフマル酸の材料比を 1:1、1:2、2:1、2:3、3:2 に変える。(例 1:1 の時は 22.5g ずつとなる。)
- ②炭酸水素ナトリウムと酸(クエン酸、フマル酸)を混ぜたものを型にはめて球体にする。
- ③冷蔵庫で約 3 日間冷却し、固める。

実験 1 の結果から分かった片栗粉と水を加えることの欠点をふまえ、より正確な実験結果が得られるよう、以下の工夫をした。

- ・片栗粉、水は加えない。
- ・水上置換法で二酸化炭素を集める

- ④クエン酸とフマル酸をそれぞれ単独で使った場合、及び 2 種類の酸を配合比 1:1、1:2、2:1、2:3、3:2 に混ぜて作った場合について、10 秒ごとに発生した泡の量を測定する。

3. 実験結果

<実験 1>の結果を表 1 に示す。

表 1 炭酸水素ナトリウムと酸の配合比と溶かした時の特徴

	炭酸水素ナトリウム：フマル酸		炭酸水素ナトリウム：クエン酸	
	1 : 1	2 : 3	1 : 1	2 : 3
配合比	1 : 1	2 : 3	1 : 1	2 : 3
泡の量	多い	普通	少ない	普通
泡の勢い	弱い	弱い	強い	普通
時間	1分43秒	2分43秒	1分14秒	1分59秒
溶け残り	無	有	無	有
泡の大きさ	小さい	小さい	大きい	大きい

フマル酸を使うと小さい泡が多く出て、クエン酸を使うと数は少ないが大きい泡が勢い良く出る。酸の割合が多いと、泡の量が多いが溶け残りが出る。

<実験 2>の結果を図 1、図 2 に示す。

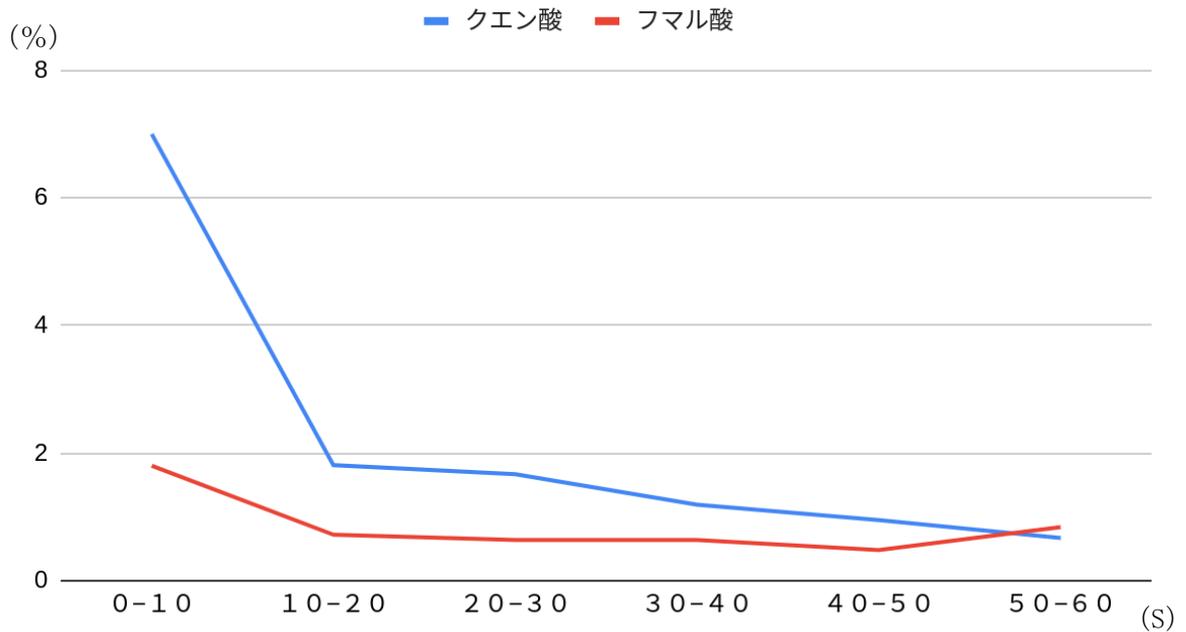


図1 クエン酸、フマル酸それぞれ単独で使用時の単位時間あたりの二酸化炭素発生割合

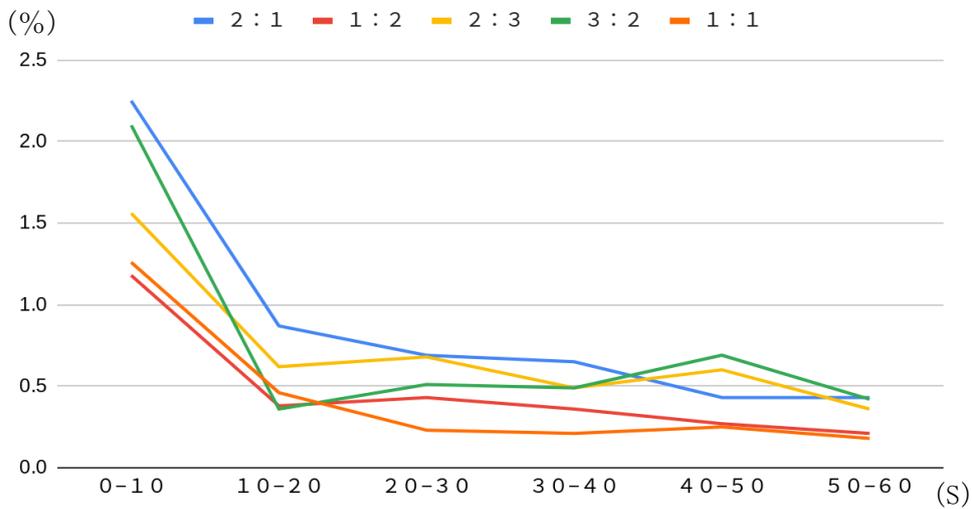


図2 酸の配合比を変えた各バスボムの単位時間あたりの二酸化炭素発生割合

クエン酸使用時のバスボムは、勢いは強いが持続力はない。
 フマル酸使用時のバスボムは、勢いはないが持続力はある。
 勢いの強い順に混合比は、2:1、3:2、1:2、2:3、1:1である。
 持続力はグラフからは読み取れない。

4. 考察

<実験2>の結果から、2つの酸を混合した場合、クエン酸使用時の勢いがあるという性質は見られるが、フマル酸使用時の持続性があるという性質は見られなくなる。このことから、フマ

ル酸より酸が強いクエン酸と混合することによって、炭酸水素ナトリウムが消費されてフマル酸の持続性の性質は打ち消されたと考えられる。

5. 結論

実験した5つの比の中で理想のバスボムに最も近いものはクエン酸とフマル酸の割合が 2:1 である。

6. 参考文献

手作りバスボムの作り方紹介

<https://www.johnsonhome.co.jp/media/live/how-to-make-bath-bombs>

尿素樹脂の強度上昇と構造の解明 ～ 金属イオンの添加による新規手法 ～

1. 諸言

尿素樹脂は電気機器の部品やボタンなど日常的に使われている熱硬化性樹脂である。熱硬化性樹脂は一度硬化すると加熱しても融解・軟化せず長期的に安定であるという点で優れている。しかし、熱硬化性樹脂は生成法の汎用性が熱可塑性樹脂と比べ少なく、強度を上昇させることは容易ではない。そこで私たちは尿素樹脂の強度を上昇させる方法を模索してみることにした。

○ 尿素樹脂が生成するメカニズム ○

尿素樹脂は図1の様に尿素 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ とホルムアルデヒド CH_2O を濃硫酸で脱水させ付加縮合させることで生成できる。

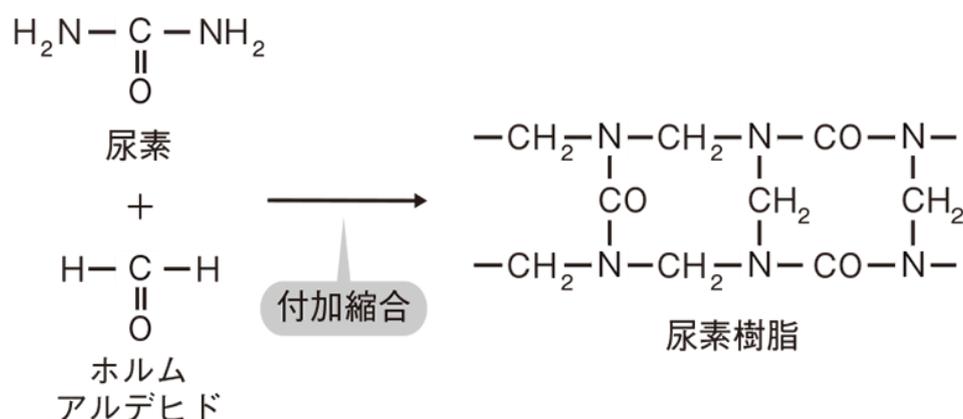


図1 尿素とホルムアルデヒドの付加縮合 *1

○ 本研究の方針 ○

私達はこれらの尿素樹脂に何らかの物質を添加することで樹脂の強度が変化するのではないかと考え、種々の金属塩化物の飽和水溶液を添加して、生成した樹脂の強度を無添加の尿素樹脂と比較することにした。添加した金属イオンは Na^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} の5つである。

これらの樹脂の強度を比較するためには強度の指標が必要であり、本研究ではまず正確に樹脂の強度を評価できる手法を確立した。

また、その強度評価で得られたデータを元に、金属イオンの添加で樹脂の強度がどう変化したのか、そしてなぜ変化したのかについて考察した。

2. 実験手順

○ 実験に用いた試薬や器具 ○

薬品名	化学式	グレード	会社名
尿素	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	一級	キシダ化学株式会社
37%ホルマリン	HCHO	一級	キシダ化学株式会社
98%濃硫酸	H_2SO_4	特級	キシダ化学株式会社
塩化ナトリウム	NaCl	一級	キシダ化学株式会社
塩化マグネシウム	MgCl_2	一級	キシダ化学株式会社
塩化亜鉛	ZnCl_2	一級	キシダ化学株式会社
塩化銅(Ⅱ)(2水和物)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	一級	キシダ化学株式会社
塩化鉄(Ⅲ)(6水和物)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	一級	キシダ化学株式会社

なお、本論文内では結晶の水和数は省略して表記してある。

器具	
50.0mLビーカー	おもり
200mLビーカー	バーナー
試験管	10kgばねばかり
駒込ピペット	電子天秤
ガラス棒	分子模型
薬さじ	遠心分離機

○ 尿素樹脂の作成方法 ○

本研究では、尿素(3.0g)を入れた50mLのビーカーに37%ホルマリン(6.0mL)を加え、そこに濃硫酸(5.0 mol/L)を数滴(6滴程度)加えて、それらの混合物が重合し、白濁するまでガラス棒で攪拌することで尿素樹脂を作成した。生成する樹脂の形を均一にするために、容器に50mLのビーカーを用いた。

○ 金属塩化物の飽和水溶液の処理 ○

200mLのビーカーに蒸留水を入れ、水に溶解しなくなるまで金属塩化物を加えたあと、余分な結晶を遠心分離することにより飽和水溶液を得た。

なお、尿素樹脂の反応物に飽和水溶液を添加するとき、そのタイミングは37%ホルマリンを尿素に加えるタイミングと同時であり、体積は一律で3.0mLとした。

○ 強度評価方法について ○

樹脂の強度を比較するためには、樹脂の強度を数値化することが必要である。私達はまず適切に樹脂の強度を数値化できる手法について検討した。

測定案1 私達は図2から着想を得て、おもりを使った樹脂の物性検討の手法を考案した。樹脂を挟み込んで固定し、紐を樹脂の中心を通るようにかけ、その紐におもりをかけて、樹脂が割れたときのおもりの質量を測定しようと試みた。(図3)

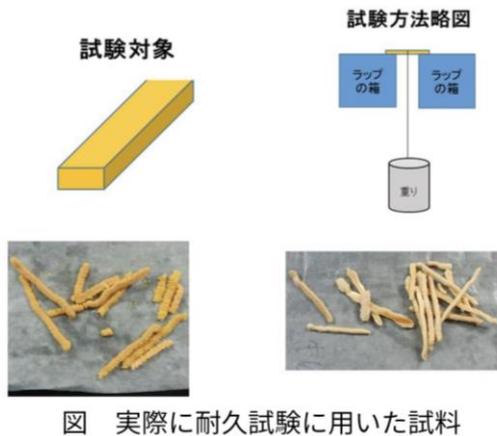


図2 参考資料 *2

図3 測定案3の実験の様子

→ 一度に大きなおもりを乗せるので測定値が大雑把であり、おもりをかけてから次のおもりをかけるまでの時間的ギャップがあるので手法に改善の余地があり、次の案出に至った。

測定案2 案1の短所を克服するため、おもりを入れる容器を案1のおもりの代わりに紐にかけ、小球状のおもりを連続的にその容器に継ぎ足して、樹脂が破断したときの容器の質量を測定して強度を評価しようと試みた。(図4)



図4 測定案4の実験の様子

→ 案1のデメリットであった、実験値の不正確さや時間的なギャップは解消され、図5の通り、均質な尿素樹脂を4回破断させたときに得られたおもりの質量についてのデータの振れ幅が、平均値から5%未満という誤差の少ない数字が得られた。この結果より測定案4は樹脂の強度を数値化して比較するために十分な精度を持っているとことができ、以下の強度比較の結果はこの手法に基づいて得られた数値を参照している。

1回目	2.40
2回目	2.37
3回目	2.58
4回目	2.55
平均値	2.47

図5 測定案2の手法で同一の樹脂を破断させたときのおもりの質量 (kg)

3. 実験と結果

○ 実験1: 尿素樹脂と金属イオンを添加した樹脂の強度測定と比較 ○

尿素樹脂と、各種金属イオンを添加した樹脂について強度を比較するため、上記の測定案2に則った手法で、樹脂が破断したときのおもりの質量を調べた。樹脂のサンプルは各金属イオンごとに3つずつ用意し、作成してから3日経過した樹脂を破断させた。安全面や設備上の問題を考慮して、おもりの質量は10kgを上限とした。

結果は図6のようになった。金属イオンの添加により樹脂の強度は向上し、中でも Fe^{3+} は添加した効果が顕著に数値として現れていた。

	無添加	Na^+	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}
1回目	2.45	3.37	6.20	8.13	4.08	*
2回目	2.67	3.03	5.72	7.86	4.13	*
3回目	2.31	3.05	6.31	8.21	4.21	*
平均値	2.47	3.15	6.08	8.07	4.14	*

* : おもりの質量が10kgに達しても樹脂が破断せず、10kg以上の数値であると推定された

図6 各種金属イオンを添加した樹脂が破断したときのおもりの質量(kg)

以下の実験は、樹脂の強度が著しく向上した Fe^{3+} 添加樹脂について注目した。

○ 実験2:塩化鉄(III)の結晶と Fe^{3+} 添加樹脂の水溶性の比較 ○

塩化鉄(III)の結晶と Fe^{3+} 添加樹脂の物性を比較するため、塩化鉄(III)結晶の優れた水溶性に着目し、塩化鉄(III)と Fe^{3+} 添加樹脂を同時に水中に沈める実験を行った。

結果は図7の通りであった。塩化鉄(III)の結晶は速やかに溶解したのに対して、 Fe^{3+} 添加樹脂は溶解しなかったことが、水の色の変化からわかる。



図7 実験2の様子 (左:塩化鉄(III) 右: Fe^{3+} 添加樹脂)

○ 実験3:無添加の尿素樹脂と Fe^{3+} 添加樹脂の耐熱性の比較 ○

金属イオンを添加していない尿素樹脂と、 Fe^{3+} 添加樹脂の物性を比較するため、尿素樹脂の熱硬化性に着目し、尿素樹脂と Fe^{3+} 添加樹脂をそれぞれ加熱して、変化を調べた。

その結果、尿素樹脂は加熱しても変化がなかったが、 Fe^{3+} 添加樹脂は図8のように融解しながら焦げた。



図8 実験3の様子

4. 考察

○ 樹脂の強度が向上した原因について ○

実験1にて破断させた Fe^{3+} 添加樹脂の断面を観察したところ、その色が樹脂の外側と内側で異なり、あたかも樹脂が2層構造を持っているかのようにだった。図9はその断面の写真及び模式図である。図中における内層は黄白色、外層は黄褐色になっていた。

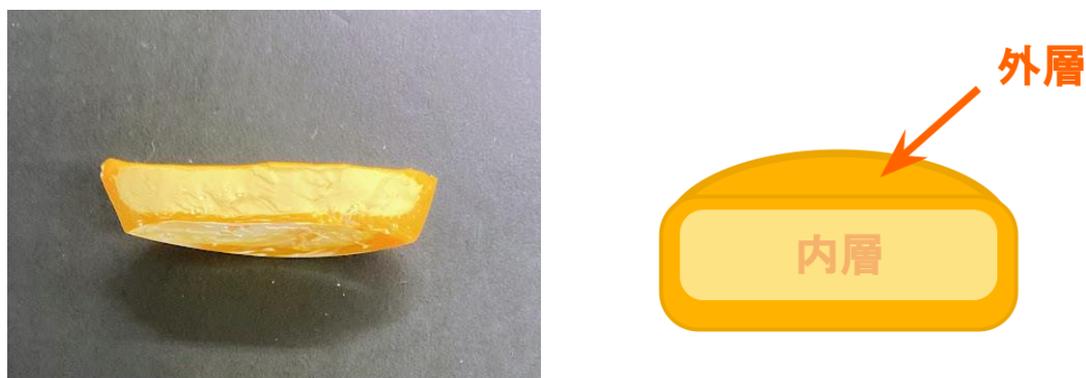


図9 Fe^{3+} 添加樹脂の断面の写真及び模式図



図10 塩化鉄(III)結晶の写真

樹脂の外層の部分に注目すると、その色は図10の塩化鉄(III)の結晶の色と酷似していた。このことから、 Fe^{3+} 添加樹脂の外層は塩化鉄(III)結晶であって、そのコーティングの硬さのために樹脂の強度評価の値が大きく出た可能性が考えられた。その場合、樹脂自体の強度を向上させることが目的である本研究の趣旨に適さない結果となる。

しかし、実験2の結果から、塩化鉄(III)の結晶と Fe^{3+} 添加樹脂の外層は水溶性という面で全く異なる性質を有していることが明らかになった。

つまり、少なくとも樹脂の外層は単純な塩化鉄(III)のコーティングではなく、 Fe^{3+} が樹脂の構造の内部に取り込まれたことが推測される。

また、実験3の結果で、金属イオン無添加の尿素樹脂と Fe^{3+} 添加樹脂は耐熱性について全く異なる性質を示しており、したがって尿素樹脂と Fe^{3+} 添加樹脂は異なる物質であると言える。

しかし、 Fe^{3+} 添加樹脂は尿素樹脂よりも強度が上がっている一方で、尿素樹脂が本来持っている熱硬化性を失っている欠点があることも分かった。

以上の3つの実験結果やそれらから得られた考察をふまえて、私達は金属イオンを添加した樹脂の強度と、強度が向上した原因について以下のように総括した。

尿素樹脂の反応物に金属イオンを添加することで、より強度の高い樹脂が生成する。その要因は、 Fe^{3+} 添加樹脂が尿素樹脂と異なる物質であり、また外層が単純なイオン結晶の構造ではなかった事実から考えられるように、金属イオンが高分子の構造内部に取り込まれ、尿素樹脂と異なるより硬い樹脂が生成するからである。

○ 樹脂の内部構造の予想 ○

Fe^{3+} 添加樹脂の構造が独自の組成であることは分かったが、その内部構造はどのように尿素樹脂と異なっているのだろうかと疑問に感じ、私達は Fe^{3+} 添加樹脂の内部構造を解明しようと試みた。

まず、 Fe^{3+} 添加樹脂の強度は無添加の尿素樹脂よりも極端に大きく、よって Fe^{3+} 添加樹脂の内部の結合状態は無添加の尿素樹脂のそれと大きく異なっていると考えられる。

ここで私達は、 Fe^{3+} が様々な配位子と配位結合するところに着目した。

Fe^{3+} は図11のように、正八面体形の配位構造を取るイオンである。私達は尿素樹脂の一部が図中の配位子Xとして Fe^{3+} と配位結合し、その結果、尿素樹脂より強度の高い樹脂が生成したのではないかとという仮説を立てた。ここで、イオンと配位結合するための必要条件である、非共有電子対をもつような尿素樹脂内の原子はO原子とN原子である。(図12)

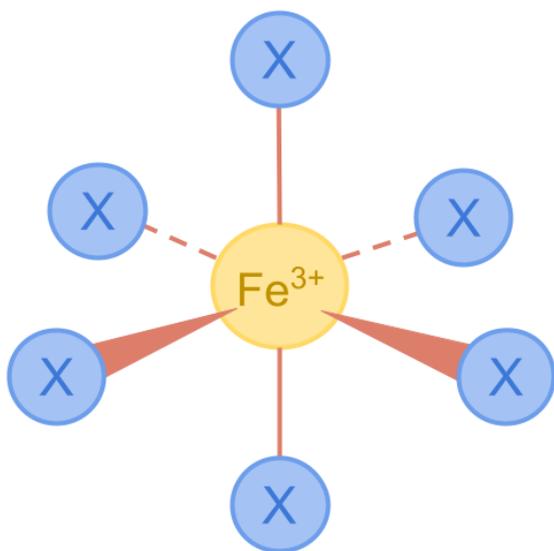


図11 Fe^{3+} と配位子Xが配位結合する様子

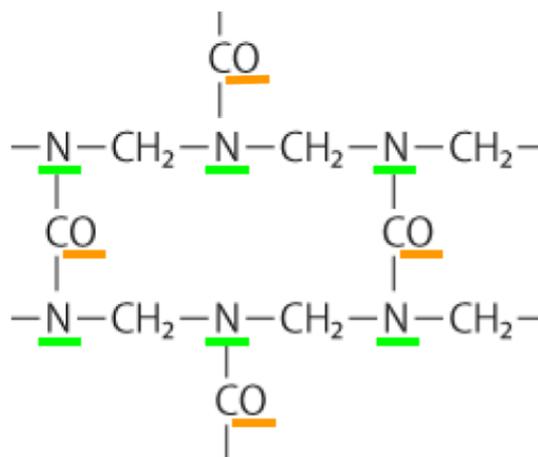


図12 尿素樹脂内部のO原子とN原子 *3

上記の事柄をふまえ、私達は尿素樹脂を分子模型でモデリングすることで、尿素樹脂中のO原子やN原子の非共有電子対の向きが Fe^{3+} の空の電子軌道と一致しており、かつ安定な六員環配位の結合をつくる可能性のある構造パターンを1つ発見した。(図13)

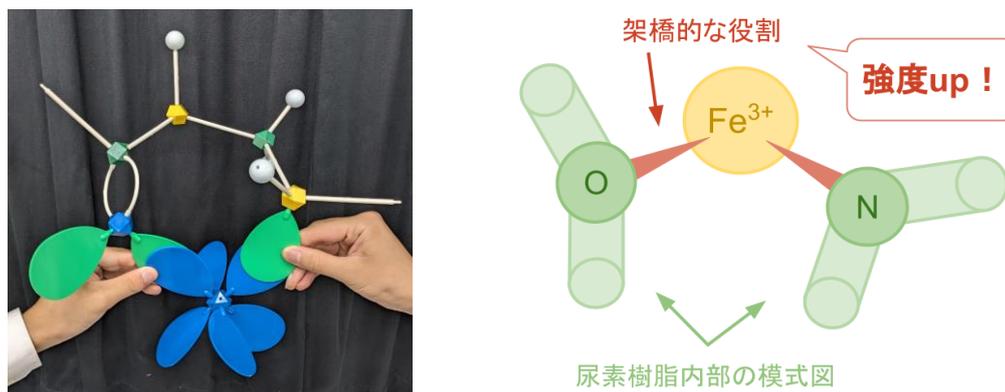


図13 Fe^{3+} に尿素樹脂が配位する様子の一例 (左図中の配位結合は 左:O原子 右:N原子)

この結果から、 Fe^{3+} 添加樹脂の内部でO原子やN原子と Fe^{3+} の配位結合が高分子構造を繋ぎ止める架橋のような役割を果たし、それゆえ樹脂の強度が向上した可能性があると言える。

5. 結論

金属イオンを尿素樹脂の原料に加えることで、当初の尿素樹脂より強度の高い樹脂を作成する目標は達成された。中でも、 Fe^{3+} は添加による強度向上の効果が著しいことが分かった。

また、金属イオンの添加による強度向上の要因は、金属イオンが取り込まれて生成する樹脂が、尿素樹脂と異なる構造のより硬い樹脂であるからである。

さらに、 Fe^{3+} 添加樹脂の内部構造の変化には、 Fe^{3+} と尿素樹脂による配位結合が関係している可能性がある。より樹脂の内部構造を紐解くために、高精度なシミュレーションやその他の強度向上の原因についての可能性を検討することが必要である。

6. 参考文献

- ・プラスチック基礎 物性値の見方
https://nikougiken.jp/column/2108_properties/
- ・*1 画像引用元: Try IT 合成樹脂 より
https://d12rf6ppj1532r.cloudfront.net/images/k/0/sci_che/6.3.43.1/k_sci_che_6.3.43.1_image03.png
- ・*2 画像引用元: ガゼインプラスチック 耐久実験1 より
<https://www.ichinoseki.ac.jp/che-site/sosei/hei27/hei27-01.html>
- ・*3 画像引用元: プラスチック素材辞典 ユリア樹脂 より
<https://plastics-material.com/u/>

セミの抜け殻からキチンを取り出す

1. 緒言

キチンはカニやエビなどの甲殻類および昆虫などの節足動物の体表を覆うクチクラや、藻類および真菌類の細胞膜などの主成分として、自然界に広く分布する窒素を含んだ多糖高分子である。また、カニやエビなどの甲殻類からキチンを単離する試みは既に確立されているが、昆虫からキチンを単離する方法は幾つかの例を除いて未だに少ない。さらに、キチンは保湿性、生体適合性、安全性に優れているため、医薬、化粧品、食品、繊維、農業、水処理等に利用されている。

しかし、キチンの利用は一般的ではない。そこで、私達は、身近に存在し、環境に優しく、資源の再利用が可能という点に魅力を感じ、キチンの研究を行うことにした。キチンの原料としては身近に存在するセミの抜け殻を使うことにした。

キチンはセルロースと同様に鎖状の高分子であり、多くのヒドロキシ基が存在する。そのため、分子内および分子間で水素結合し、きわめて硬い構造となっている。

また、キチンの結晶構造として、 α キチン、 β キチン、 γ キチンの3種類が知られている。 α キチンはカニの甲羅、エビの殻などの主成分で、キチン鎖が逆平行になっており、最も安定した構造で反応性に乏しくなっている。一方、 β キチンはイカの軟骨などに含まれ、キチン鎖が平行になっており、粉碎して水を加えると膨潤し、 α キチンに比べて反応性が高い。また、 γ キチンは α キチンと β キチンが混合したキチン鎖である。

2. 実験方法および結果と考察

実験 1

①セミの抜け殻からキチンを取り出す

実験手順

- i) セミの抜け殻を水道水で洗浄し、汚れを除去する。(図1)
- ii) 洗浄したセミの抜け殻を 80°C の水酸化ナトリウム水溶液 1.0mol/L に 12 時間浸した後、加熱して抜け殻に含まれているタンパク質を除去する。(図2)
- iii) ii) で取り出した抜け殻を純水でよく洗い、その後室温で 30% 過酸化水素水に 5 時間程度浸して、抜け殻に含まれる色素を取り除く。(図3)
- iv) 抜け殻が透明になった(図4)ところで、残渣は抜け殻に含まれていたキチンであるとし、これを純水で十分に洗った後、乾燥させる。



図 1. 汚れの除去



図 2. NaOH aq で加熱



図 3. H_2O_2 aq に浸す



図 4. 洗浄と乾燥

実験 1-①結果

無色透明なキチン(以下、「セミキチン」とする)を得ることができた(図5)。得られたセミキチンはセミの抜け殻の形状を保っておらず、乳棒で砕くと粉末状になった。



図 5. 得られたセミキチン

実験 1-①考察

今回はカニの甲羅からキチンを取り出すための方法であるハックマン法を参考にした。取り出したセミキチンは抜け殻の形状を保っておらず、手で砕くこともできたことから、キチン鎖が脆くなっていたと考えられる。その理由として、水酸化ナトリウム水溶液の濃度が大きすぎたことや、加熱処理時間が長かったことにより、キチンが分解された可能性がある。そこで、より強固なセミキチンを得るには水酸化ナトリウム水溶液の濃度を薄く、また水酸化ナトリウム水溶液の加熱処理時間を短くする必要があると考えた。

②より純度の高いキチンを得るための条件を調べる実験

実験手順

一連の流れはハックマン法と同じように行う。水酸化ナトリウム水溶液の濃度を 0.50mol/L、1.50mol/L、2.00mol/L の 3 通り、水酸化ナトリウムでの加熱処理時間を 3 時間、12 時間の 2 通りに変化させ、抜け殻からキチンを単離することを試みた。単離したセミキチンの形状を観察し、乳棒で粉砕することで強度を調べた。

実験 1-②結果

いずれの濃度および加熱時間でも、無色透明のセミキチンを得ることができた。表 1 にそれぞれの条件下でのキチンの状態（キチンの形状および乳棒で粉砕したときの強度）を示す。

表 1. 処理条件別に見たセミキチンの形状、目視での状態、強度

加熱時間	3 時間			12 時間	18 時間		
NaOHaq [mol/L]	0.50	1.50	2.00	1.00	0.50	1.50	2.00
形状	ある程度 抜け殻の 形を保て ていた	はっきり と抜け殻 の形を保 てていた	はっきり と抜け殻 の形を保 てていた	抜け殻の 形を保て ていなか った	ある程度 抜け殻の 形を保て ていた	抜け殻の 形を保て ていなか った	抜け殻の 形を保て ていなか った
得られた キチンの 状態							
強度	粉末とま ではいか ないが、 小さく なるまで 砕くこと ができた	砕くことが できなかつ た	砕くことが できなかつ た	粉末にな るまで、 簡単に 砕くこと ができた	粉末とま ではいか ないが、 小さく なるまで 砕くこと ができた	粉末にな るまで、 簡単に 砕くこと ができた	粉末にな るまで、 簡単に 砕くこと ができた

実験 1-②考察

水酸化ナトリウム水溶液の濃度が 1.00mol/L より大きく、加熱時間が 12 時間を越える条件下では抜け殻の形状を保っておらず、非常に脆くなっていたことから、セミキチンの強度は、水酸化ナトリウム水溶液の濃度よりも、水酸化ナトリウム水溶液での加熱処理時間に関係していると考えられる。

短時間で強度の高いセミキチンを取り出すことができたことから、セミの抜け殻の方が一般的なカニの甲羅からキチンを取り出すよりも効率よく取り出せることがわかった。

実験 2

セミの抜け殻からキチンフィルムを作成するための実験

実験手順

- i)キチンフィルムを得るため、ギ酸 50mL (99%)、富士フィルム和光純薬株式会社の純キチン粉末 5.0g を攪拌しながら混合し、ゲル状になるまで冷凍、解凍を繰り返す。
- ii)ギ酸とジクロロ酢酸を加えて溶液にする。
- iii)ii で作成した溶液にアセトン(濃度 100%)を約 10%加えて練り合わせ、先程のアセトン中に注射器などで、ii)の溶液を加圧して押し出し、粒状の水酸化ナトリウムを加えたメタノール(濃度 99.7%)中に放置することで、ギ酸およびジクロロ酢酸を除去し、ガラス板に塗りつけ乾燥させた。

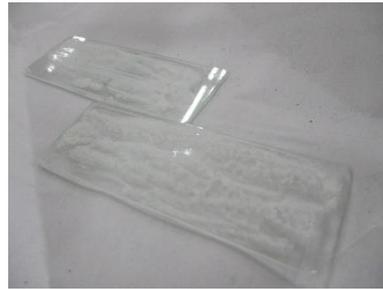


図 6. キチン粉末とギ酸を混合させた様子

図 7. ガラス板に塗り付けたキチンフィルム

実験 2 結果

- i) の操作において、冷凍および解凍をそれぞれ 5 回繰り返したが、ゲル状にならなかった。

実験 2 考察

ギ酸とキチンが均一に混合せず、操作がうまくできていなかったと考えられる。

実験 3 キチンの結晶構造について調べる

実験手順

セミキチンをミキサーの中に入れ、水を加えながら細粉化して、水に膨潤するか確かめる。

実験 3 結果

図 8 に示すように、粗い粉末のまま残り、水に膨潤しなかった。



図 8. 膨潤しなかったキチン粉末

実験 3 考察

参考文献によれば、イカの背骨由来の β -キチンは比較的ルーズな結晶構造を示し、化学反応性では β -キチンが最も反応性が高く、水に懸濁したイカの背骨キチンを一般家庭のミキサーなどで粉砕するだけで膨潤するようになる。しかし、**セミキチン**は水に膨潤しなかったので、セミキチンの結晶構造は β キチンではなく、 α キチンまたは γ キチンと類似した構造である可能性がある。

3. まとめ

セミの抜け殻からも、ハックマン法を用いてキチンを取り出すことができた。昆虫由来のキチンの単離については未だ報告が少ないが、甲殻類からキチンを単離するハックマン法と同様の手順でキチンを得ることが可能であった。また、従来のハックマン法ではカニの甲羅に含まれる炭酸カルシウムを除去するために塩酸で処理をする必要があったが、セミの抜け殻では炭酸カルシウムの処理が不要であり、さらに脱タンパク質にかかる水酸化ナトリウム水溶液の処理時間が短くてよいことから、カニ等の甲殻類よりも容易にキチンを得られると考えられる。さらに、セミの抜け殻は校庭や公園など、身近な場所で容易に入手できることも利点の1つである。セミキチンはこれまでほぼ利用されていなかったセミの抜け殻の新しい利用方法として、今後も注目されるべきだ。

4. 参考文献

- 長祥隆.キチン、キトサンハンドブック
- 戸倉清一.キチン・キトサンの化学と特性
- 鈴木長寿.キチンキトサンの利用

ルビーの合成

1. 緒言

ルビーとは、酸化アルミニウム(Al_2O_3)の結晶であるコランダムに、着色料として微量のクロム(III)イオン(Cr^{3+})を含んだ赤色結晶のことである。ルビーは六方晶系に属し、結晶の外形は六角板状または柱状、両錘状、菱面体となる。また、長波紫外線を照射すると、赤く強い蛍光を発する性質を持つ。本校ではフラックス法を用いたルビーの合成について取り組んできた。フラックス法とは、溶媒（フラックス）を用いて溶質の融点を下げ、より低い温度で結晶を育成する方法である。しかし、先行研究ではいずれも目視が難しい小さい結晶しか得られず、十分な大きさの結晶の生成条件を見つけることが課題となっていた。そこで、私たちは試薬の質量比、最高温度に達するまでの時間、最高温度からの徐冷時間に着目し、十分な大きさの結晶を得られる条件を見つけることを目的に実験を行った。

2. 実験方法

本実験では、溶媒（フラックス）に酸化モリブデン(III)を用いて、溶質である酸化アルミニウム（以下アルミナ）を本来の融点である 2070°C から約 1000°C 程度で熔融させることで、より低温で酸化クロム (VI) と混合した状態を作り、これを徐冷することで結晶を生成する。

【実験の進め方】

- 実験 1. より大きな結晶が得られる試薬の質量比を調べる。
- 実験 2. 実験 1 で得られた質量比で、昇温時間と徐冷時間のどちらが結晶の大きさに寄与しているのかを調べる。
- 実験 3. 実験 2 の結果を受け、徐冷時間を変えて結晶の大きさを調べる。
- 実験 4. 実験 3 の結果を受け、徐冷中に溶媒および溶質がらつばから抜けているかを確認する。
なお、昇温時間および徐冷時間は以下のように定義した。
 - ・昇温時間：酸化モリブデンの融点に近い 750°C から最高温度に達するまでの時間
 - ・徐冷時間：最高温度から室温付近の 30 度になるまでの時間

【試薬】

酸化アルミニウム Al_2O_3 、酸化クロム(III) Cr_2O_3 、酸化モリブデン(VI) MoO_3

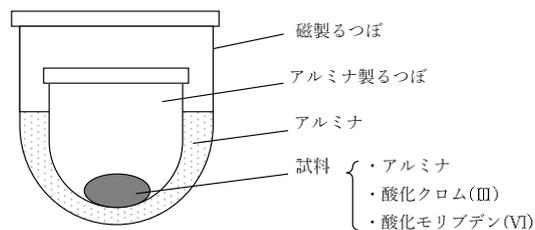
【器具】

- ・ズーム式実体顕微鏡 LZ-LED（ケニス株式会社）
- ・電子天秤 BL-620S（株式会社島津製作所）
- ・卓上小型電気炉 NHK-170（日陶科学株式会社）
- ・アルミナ製のつば（蓋つき） 50mL
- ・磁製のつば（蓋つき） 100mL
- ・ブラックライト 波長 375nm (Vanskytek Japan)

【合成方法および生成物の確認方法】

1. アルミナ、酸化クロム(Ⅲ)および酸化モリブデン(Ⅵ)をそれぞれ電子天秤で量りとり、乳鉢ですりつぶしながら混合する。

2. 混合した試薬をアルミナ製のつぼに入れて蓋をした後、これを磁製のつぼの中に入れ、つぼの隙間に破損防止のためにアルミナを詰め、磁製のつぼに蓋をする(図1)。



3. アルミナ製のつぼの入った磁製のつぼを電気炉内中央に設置し加熱する。加熱後、電気炉内の温度が室温になるまで待ち、つぼを取り出す。

図1. つぼ内部の断面図

4. 加熱後のアルミナ製のつぼ内の試料を、次の3点について観察する。

- ① 生成物の表面および内部の色
- ② ブラックライトで紫外線を照射した際に、赤色の蛍光を発するか
- ③ 試料を双眼実体顕微鏡で観察し、六方晶系結晶の特徴である六角形の結晶面が見られるか

《実験1：より大きな結晶が得られる試料の質量比を調べる》

実験1では本校の先行研究(実験No. ①)と文献を参考にして、電気炉での加熱時間と徐冷時間、試薬の質量比を設定し、より大きな結晶が得られる条件を調べた。

表1. 実験1で設定した温度および試薬の質量比

実験 No.		①	②	③	④	⑤
最高温度 (°C)		加熱時の最高温度を 1000°C	1150°C	1150°C	1150°C	1150°C
昇温時間 (h)		加熱終了後の温度を 500°C に設定。昇温時間および徐冷時間は考慮しなかった。	5 時間	5 時間	750°Cまで 3.5 時間 1050°Cまで 15 時間	5 時間
最高温度保持時間 (h)			8 時間	8 時間	8 時間	8 時間
徐冷時間 (h)			112 時間 1 時間ごとに 10°C 下げる	224 時間 2 時間ごとに 10°C 下げる	112 時間 1 時間ごとに 10°C 下げる	112 時間 1 時間ごとに 10°C 下げる
試薬の質量 (g)	Al ₂ O ₃	1.900	0.7000		1.520	
	Cr ₂ O ₃	0.02000	0.3000		0.01000	
	MoO ₃	0.02000	4.000		28.48	

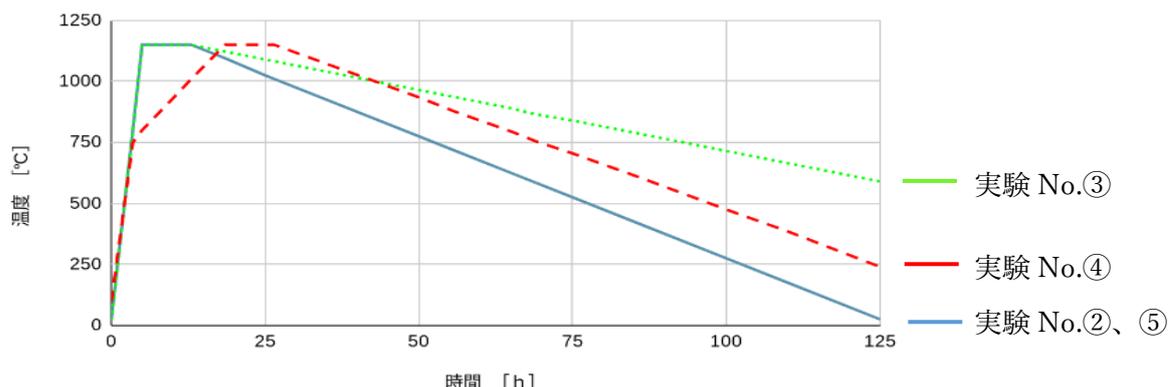


図2. 実験1における昇温・徐冷時間と温度の推移

《実験 1：結果》

実験 No.	①	②	③	④	⑤
るつぼ内の様子					
生成物表面の色	ごく淡い桃色	赤紫色	赤紫色	灰色	桃色
生成物内部の色	ごく淡い桃色	灰色	灰色	灰色	桃色
蛍光を発するか	発しない	発しない	発しない	発しない	発する
六角形結晶面の有無と量	なし	なし	なし	なし	あり (わずか)
六角形結晶面の大きさ	—	—	—	—	小さい

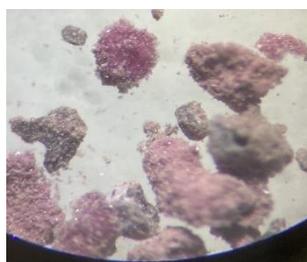


図 3. 実験 No. ③の生成物 (×40) の写真の一部をパソコン上で拡大したもの

《実験 1：考察》

実験 No. ①は先行研究どおりに実験を行ったが、結晶は確認できなかった。②および③は生成物の表面は赤くなったものの、内部は灰色で蛍光は発しなかった。④は表面も内部も灰色で、蛍光も発しなかった。クロムが試料全体の 5%以上含まれると、工業用研磨剤としても使用される灰色のエメリーという物質になる。②～④では、酸化クロムの質量が試料全体の 6%を占めており、酸化クロムの量が多すぎたと考えられる。⑤は紫外線を照射すると鮮やかな赤色の蛍光を発し、先行研究よりも大きな六角形の結晶面が確認できたため、⑤の試薬の質量比を用いて以後の実験を行うこととした。

《実験 2：昇温時間と徐冷時間のどちらが結晶の大きさに寄与するのかを調べる》

実験 2 では実験 1 で見つけた試料比を用い、昇温時間と徐冷時間を変えて、生成する結晶の大きさを調べた。昇温時間および徐冷時間については、表 2 のとおりに設定した。なお、⑥と⑦、⑧と⑨は、同じ条件で同様に結晶を生成することができるかを確認するために行っている。

表 2. 実験 2 で設定した昇温時間および徐冷時間

実験 No.		⑤ (基準)	⑥・⑦	⑧・⑨
最高温度 (°C)		1150°C	1150°C	1150°C
昇温時間 (h)		5 時間	5 時間	750°Cまで 3.5 時間 1050°Cまで 15 時間
最高温度保持時間 (h)		8 時間	8 時間	8 時間
徐冷時間 (h)		112 時間 1 時間ごとに 10°C下げる	224 時間 2 時間ごとに 10°C下げる	112 時間 1 時間ごとに 10°C下げる
試薬の 質量 (g)	Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ MoO ₃		1.520 0.01000 28.48	

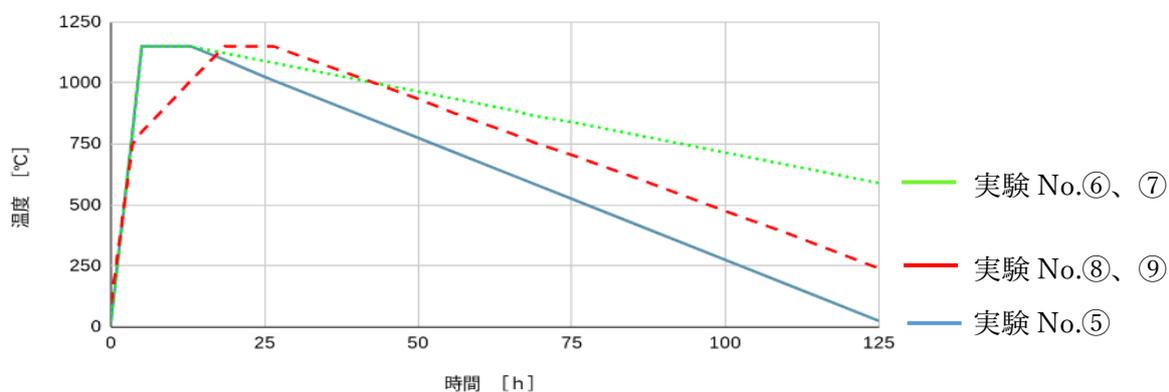
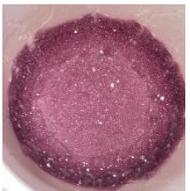
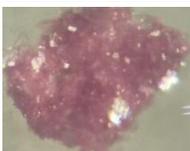
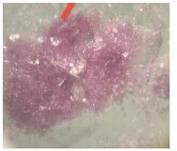
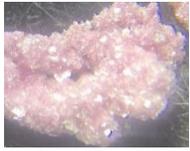


図 3. 実験 2 における昇温・徐冷時間と温度の推移

《実験2：結果》

実験 No.	⑥	⑦	⑧	⑨
るつぼ内の様子				
生成物表面の色	桃色	赤紫色	淡い紫色	淡い紫色
生成物内部の色	桃色	赤紫色	淡い紫色	淡い紫色
蛍光を発するか	発する	発する	発する	発する
六角形結晶面の有無と量の	あり (多い)	あり (多い)	あり (わずか)	あり (わずか)
六角形結晶面の大きさ	⑤より大きい	⑤より大きい	⑤とあまり 変わらない	⑤とあまり 変わらない
結晶の一部 (×40)	結晶がるつぼから剥 がれず、写真なし			

《実験2：考察》

徐冷時間を長くした実験 No. ⑥、⑦では、⑤より大きい結晶面が得られた。一方、⑧、⑨では⑤とあまり変わらなかった。このことから、昇温時間よりも徐冷時間の方が結晶の大きさに寄与しており、また徐冷時間が長いほうが短いものより大きな結晶ができると考えられる。

《実験3：徐冷時間を変えて、結晶の大きさを調べる》

実験2で、結晶の大きさには徐冷時間が寄与していると考えられることから、徐冷時間を長くしたものと、短くしたもので生成する結晶の大きさを比較する。

表3. 実験3で設定した徐冷時間

実験 No.		⑩・⑪	⑫・⑬
最高温度 (°C)		1150°C	1150°C
昇温時間 (h)		5時間	5時間
最高温度保持時間 (h)		8時間	8時間
徐冷時間 (h)		56時間 (1時間ごとに10°C下げる)	112時間 (1時間ごとに20°C下げる)
試薬の 質量 (g)	Al ₂ O ₃	1.520	
	Cr ₂ O ₃	0.01000	
	MoO ₃	28.48	

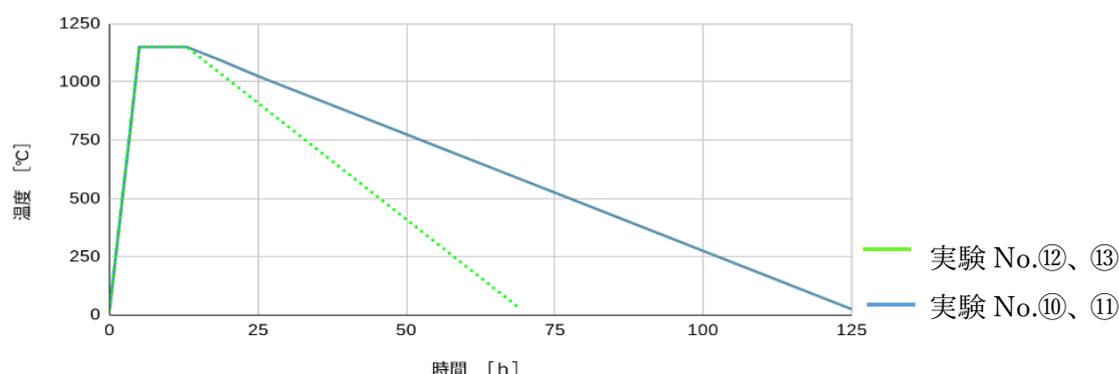


図4. 実験3における徐冷時間と温度の推移

《実験3：結果》

実験 No.	⑩	⑪	⑫	⑬
るつぼ内の様子				
生成物表面の色	赤紫色	赤紫色	濃い赤紫色	濃い赤紫色
生成物内部の色	赤紫色	赤紫色	濃い赤紫色	濃い赤紫色
蛍光を発するか	発する	発する	発する	発する
六角形結晶面の有無と量の多寡	あり (多い)	あり (多い)	あり (かなり多い)	あり (かなり多い)
六角形結晶面の大きさ	大きい	大きい	⑩・⑪より大きい	⑩・⑪より大きい
結晶の一部 (×40)		⑩と同様	⑬と同様	

《実験3：考察》

実験 No.⑩、⑪と⑫、⑬を比較すると、⑫、⑬のほうがより鮮やかな赤紫色で、六角形の結晶面も非常に多く、結晶面の1つ1つが大きく成長していた。私たちは、徐冷時間を長くした方が大きな結晶を得られると仮説を立てていたが、徐冷時間が短い⑫、⑬の方が大きな結晶が得られた。これについて、徐冷時間が長いと温度があまり下がらないため、その間に気化した酸化モリブデンが、るつぼ外に出ていったからではないかと考えた。そこで、実験4では、このことを確かめるために、酸化モリブデンの量を増やして実験を行った。

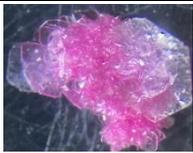
《実験4：徐冷時間中に試料がるつぼ外に出ているか確かめる》

酸化モリブデンが実験 No. ⑫、⑬よりも、酸化モリブデンの量を 10.0g 増やし、生成する結晶の多さとその大きさを確かめた。

表4. 実験4で設定した試薬の質量比

実験 No.		⑫・⑬	⑭
最高温度 (°C)		1150°C	1150°C
昇温時間 (h)		5 時間	5 時間
最高温度保持時間 (h)		8 時間	8 時間
徐冷時間 (h)		112 時間 (1時間ごとに10°C下げる)	112 時間 (1時間ごとに10°C下げる)
試薬の 質量 (g)	Al ₂ O ₃	1.520	1.520
	Cr ₂ O ₃	0.01000	0.01000
	MoO ₃	28.48	38.48

《実験4：結果》

実験 No.	⑫	⑬	⑭
るつぼ内の様子			
生成物表面の色	濃い赤紫色	濃い赤紫色	濃い赤紫色
生成物内部の色	濃い赤紫色	濃い赤紫色	濃い赤紫色
蛍光を発するか	発する	発する	発する
六角形結晶面の有無と量	あり (かなり多い)	あり (かなり多い)	あり (⑫・⑬より多い)
六角形結晶面の大きさ	⑩・⑪より大きい	⑩・⑪より大きい	⑫・⑬より大きい
結晶の一部 (×40)	⑬と同様		

《実験4：考察》

実験 No.⑫、⑬と比べて、結晶の数が多く、結晶も大きくなっていたため、やはり⑫、⑬では、酸化モリブデンが徐冷時間中に気化して、一部がるつぼ外に出ていってしまい、溶質のアルミナが十分に融解していなかったのではないかと考えられる。また、図5のように電気炉内部のふちに白い細かな結晶のようなものが付着しており、アルミナるつぼのまわりにも、図6のように白い結晶が付着していた。そのため、酸化モリブデンだけでなく、気化したアルミナがるつぼ外へ出ていった可能性も考えられる。



図5. 電気炉のふちに付着した固体



図6. アルミナるつぼに付着した固体

白い
固体

3. まとめ

今回の実験では、実験5以降の実験条件下において、安定してルビーを作成できる試薬の質量比および徐冷時間を見つけることができた。また、気化した試薬が一部るつぼ外に出ている可能性が高く、大きな結晶を得るためには、結晶生成の原動力となる過飽和の状態をいかに作りだすかを考えて試料比と温度条件を設定する必要がある。

4. 今後の課題

電気炉のふちやアルミナるつぼに付着した固体が何なのか、どのくらいの試薬がるつぼ外に逃げているかを調べる必要がある。徐冷時間をより細かく設定し、生成する結晶の状態を確認しながら、試薬の質量比とその質量比に対する最適な徐冷時間の関係を調べたい。また、実験のなかで昇温時間を長くすると、生成物の赤色がくすむ現象が見られたことから、昇温時間または最高温度を変えて結晶の色や鮮やかさについても調べてみたい。

5. 参考文献

<https://school.gifu-net.ed.jp/ena-hs/ssh/H24ssh/sc3/31213.pdf>

「ルビーの合成」 今井拓哉

<http://natsci.kyokyo-u.ac.jp/~takasima/sotsuron/thesis2021/kawamoto.pdf>

「フラックス法を使った結晶の作成法」 河本壮平

「ルビー結晶の酸化モリブデン系フラックス成長」 大石修治