

砂糖電池

1. 緒言

エネルギー需要が高まっていく中で日頃私たちがエネルギーとして取り入れている砂糖でも電気を取り出せること知り、その電池の改良に挑んだ。

図1に示すように、糖類は、水溶液中では環状構造および鎖状構造をとり、これらの構造異性体が平衡状態となっている。単糖類であるグルコース $C_6H_{12}O_6$ の鎖状構造には還元性を示すホルミル基が、同じく単糖類であるフルクトース $C_6H_{12}O_6$ の鎖状構造にも、還元性を示すカルボニル基が存在する。また、二糖類であるスクロース $C_{12}H_{22}O_{11}$ は、そのまま水溶液にしても還元性を示さないが、加水分解によってグルコースとフルクトースに分解されることにより、還元性を示す(図2)。私たちは、糖のもつ還元性を利用して、糖を還元剤、空気中の酸素を酸化剤とした電池を作成し、還元剤として用いる糖の種類および濃度を変化させることで、取り出せる電流値がどのように変化するかを調べた。

ここで、グルコースおよびフルクトースを還元剤とした場合の反応式を下に示す。

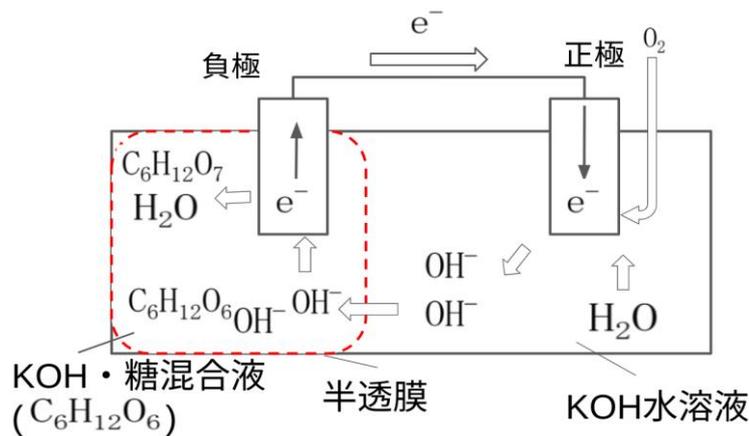
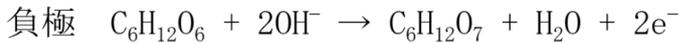


図1. 装置の模式図

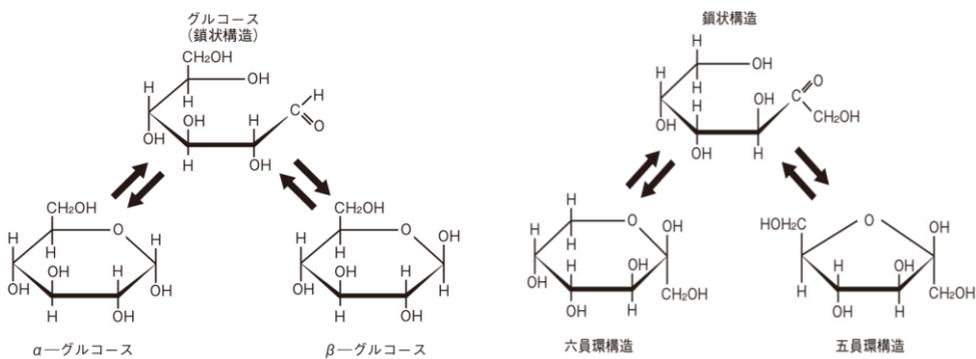


図2. グルコースとフルクトースの水溶液中での平衡状態

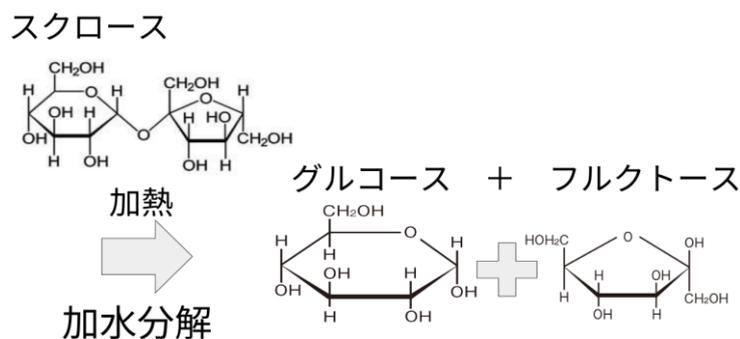


図3. スクロースの加水分解

糖の鎖状構造は他の環状構造と比べかなり存在比が小さく、グルコースは 0.024%、フルクトースは 0.36%となっている。

また、グルコースとフルクトースではフルクトースの方が還元性を示す鎖状構造の割合が多いことが分かっている。そこで私達は鎖状構造の数に注目し、糖の種類においてはスクロース、フルクトース、グルコースの順に取り出せる電流および電圧値が大きくなり、また、いずれの糖においても濃度が大きい方が取り出せる電流および電圧値が大きくなると予想した。

2. 実験手順

用いた試薬

- ・D(+)-グルコース $C_6H_{12}O_6$ 1級 (キシダ化学株式会社)
- ・D(-)-フルクトース $C_6H_{12}O_6$ 特級 (キシダ化学株式会社)
- ・スクロース $C_{12}H_{22}O_{11}$ 1級 (キシダ化学株式会社)
- ・水酸化カリウム KOH 特級 (キシダ化学株式会社)
- ・塩化パラジウム $PbCl_2$ 特級 (キシダ化学株式会社)
- ・濃塩酸 HCl 1級 (米山薬品工業)
- ・水酸化ナトリウム NaOH 特級 (キシダ化学株式会社)
- ・濃硝酸 HNO_3 1級 (キシダ化学株式会社)

用いた器具

- ・ウォーターバス (EW-100RD、アズワン株式会社)
- ・デジタルマルチメーター (SK-6161/6163、カイセ株式会社)
- ・ステンレス金網 (PS100-321、HIKARI)
- ・透析セルロースチューブ(直径 28,26mm、25m)

装置の作成 1.負極にパラジウムメッキを施す

負極側の電極の性能向上のために触媒作用のあるパラジウムを用いた電極を作成した。

【手順】

①パラジウムメッキ液の調整

コニカルビーカーに濃塩酸 5.6mL、塩化パラジウム 0.160g を入れ、濁りが残らない様に完全に溶かす(透明褐色液)。さらに、純水を加え全体量を 450mL に近づける。全体量が 450mL となったときのメッキ液の濃度構成は、 $[Pb^{2+}] = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $[HCl] = 0.40 \text{ mol/L}$ である。

②ステンレス金網 (7.3×24.0cm) の切り出し

ステンレス金網の側辺にリード線に接続する部分(引き出し線)として金網の幅 3mm を 2箇所切り出しておく(金網は 7.0×24.0cm となる)。

③ステンレス金網の前処理

ステンレス金網をバットに入れて中性洗剤で軽く洗浄し、純水で完全に洗い流す。バットに4.0mol/L 塩酸 100mL を入れ、ステンレス金網を 15 分間浸し、ステンレス表面の酸化物等を除去する。

④ステンレス金網のメッキ浴ビーカーへの固定

ステンレス金網を純水でよく洗浄し、500mL ビーカー内壁に沿って固定し、引き出し線を外側にしてまとめる。

⑤ステンレス金網の電解メッキ

炭素電極（陽極）を金網に触れない様にビーカーの中央部に固定し、ステンレス金網を陰極として電源を接続する。そして電圧を 3V にして、スターラーでゆっくり攪拌を開始する。（図 5）

⑥パラジウムメッキの電解メッキ終了

メッキ液は淡褐色から次第に色が消え、無色となる。ステンレス金網の表面は、黒化していることが多く、この時点で反応を終了させる。反応が進みすぎると、水素が発生し、メッキが脆くなっていくので、注意が必要である。（図 4）

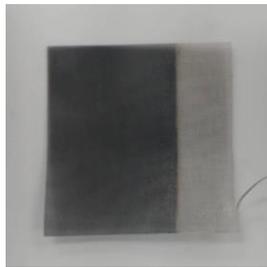


図 4. パラジウムメッキをしたステンレス金網

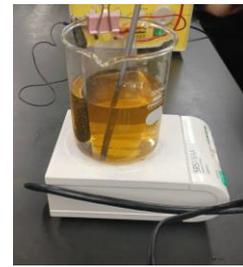


図 5. パラジウムメッキをしている様子

装置の作成 2.炭素棒の活性化

実験②と同じように正極側の電極の性能向上のために炭素棒の活性化を行った。

【手順】

- ①薄い水酸化ナトリウム水溶液に一晩つける。
- ②純水で洗い流して、希塩酸に一晩つける。
- ③もう一度純水で洗い流し、30 分間煮沸する。
- ④2 時間 200°C で乾燥させる。

電流値の確認の実験手順

- ①用いる糖を 0.2mol/L または 0.4mol/L または 0.6mol/L で 50mL の溶液に調製する。
- ②負極側は KOH 0.5mol/L, 50mL に調製し、①の溶液と混合する。
- ③正極側は 0.5mol/L, 100mL に調製する。
- ④負極の電解質水溶液を 100mL ビーカーに、正極の電解質水溶液を 200mL ビーカーにそれぞれ入れ、これらを 80°C のウォーターバスに入れて負極および正極の電解質水溶液が 65°C になるまで加温する。
 - ⑤負極の電解質水溶液を、一端を閉じたセルローズチューブに移した後、このセルローズチューブ内に電極を入れて負極とする。
 - ⑥65°C に温めた硝酸水溶液の入った 200mL ビーカーに、炭素棒を入れて正極とする。
 - ⑦⑥の 200mL ビーカーに、⑤の負極を図 3 に示すように入れ、電極をマルチメーターをつなぐ。
 - ⑧ウォーターバスで 70°C に保温しながら電流値を計測する。

実験1. 最も電流を取り出せる糖の種類およびその濃度を調べる

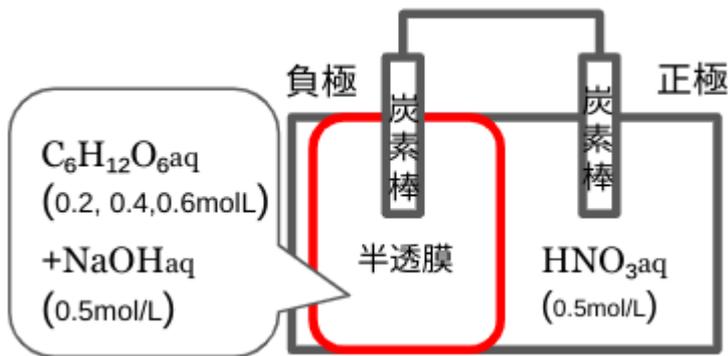


図6. 装置の概要①



図7. 実験の様子

(実験1の結果)

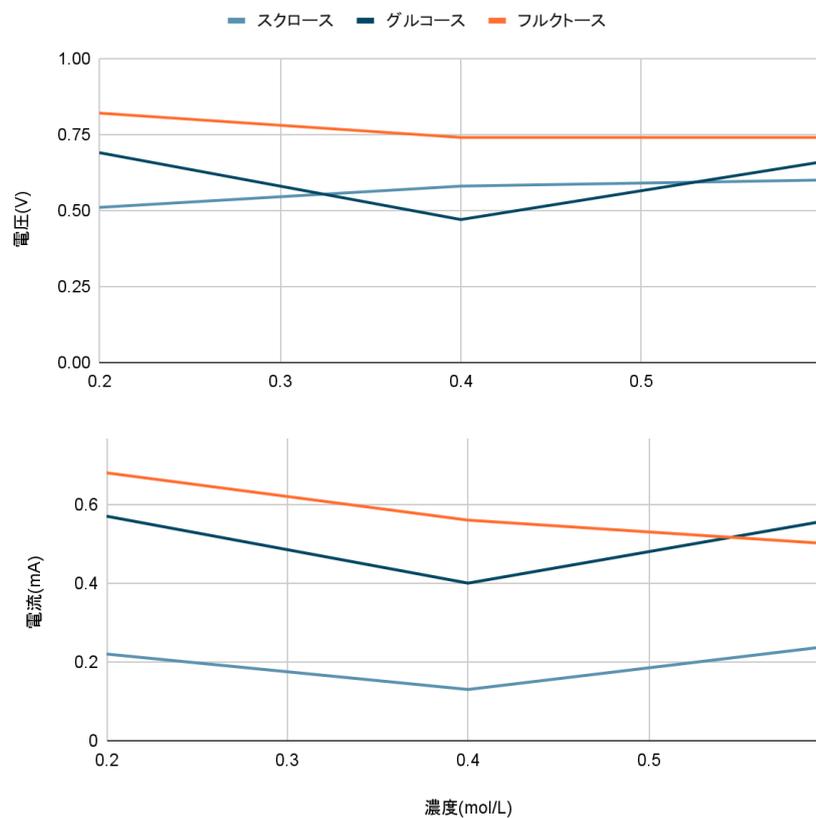


図8. 各糖の濃度の違いによる電流値および電圧値の変化

※この電流値、電圧値は計測を始めてから5秒後の値を示している。

糖の種類および濃度を変えても、電圧値にはほぼ変化が見られなかった。電流値に関してはスクロースが他の糖と比べて低かった。理由としては十分に加水分解ができていないことや、正極側と負極側の溶液が中和して水酸化物イオンの数が減り、酸化還元反応がうまくいってなかったためと考えられる。また得られた電流値は非常に小さく、持続時間も1~2分で0mAになってしまうほどであるためそもそも電池として機能していないと考えられる。

実験 2. 正極の電解質水溶液（硝酸水溶液）の濃度変化と電流値および電圧値の関係を調べる

【手順】

- ①負極の電解質水溶液として、 0.4mol/L のスクロース水溶液を調製する。
- ②正極の電解質水溶液として、 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.4 、 1.0mol/L の硝酸水溶液をそれぞれ調製する。
- ③①・②で作成した電解質水溶液を用いて、実験 1 と同様の手順で電流値を測定する。

(実験 2 の結果)

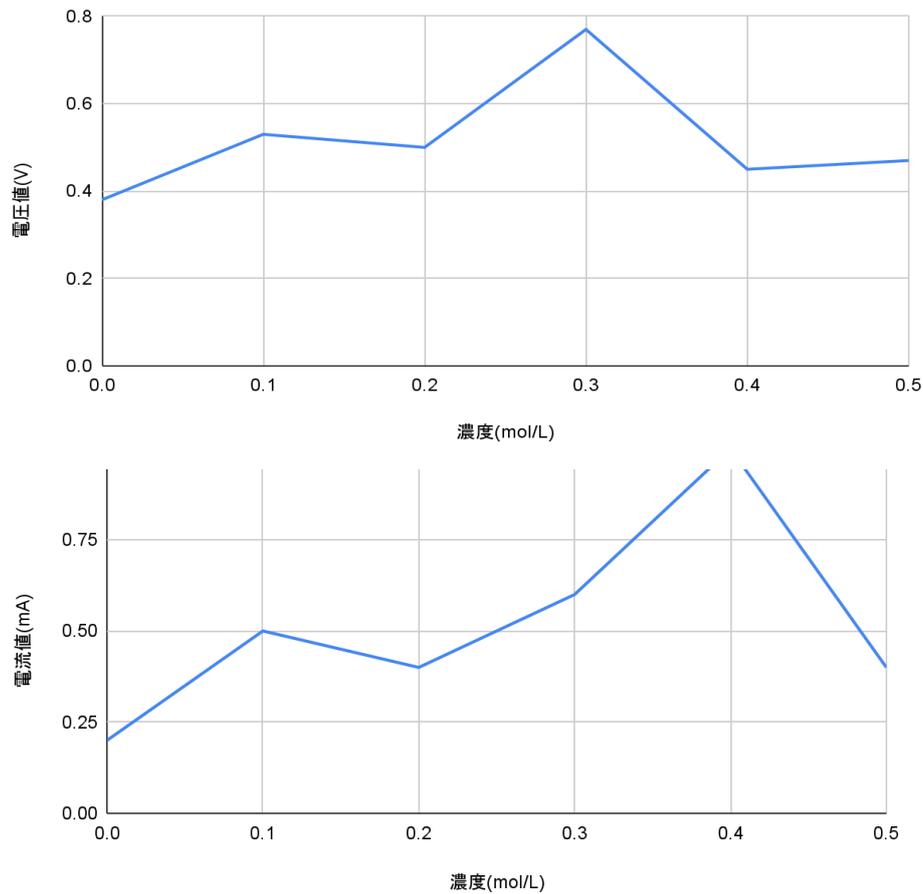


図 9.硝酸濃度による電圧,電流値の関係

濃度 0.3mol/L のとき電圧値は大きくなった。その他の濃度ではほぼ一定の値が得られた。得られた電流値はどの濃度においても非常に小さかった。

実験 3. 水溶液の温度変化と電流値および電圧値の関係を調べる

【手順】

①実験 1 で用いた装置および手順で、水溶液の温度をそれぞれ 30°C, 48°C, 80°C に変え、電流値および電圧値を測定した。

(結果 3 の結果)

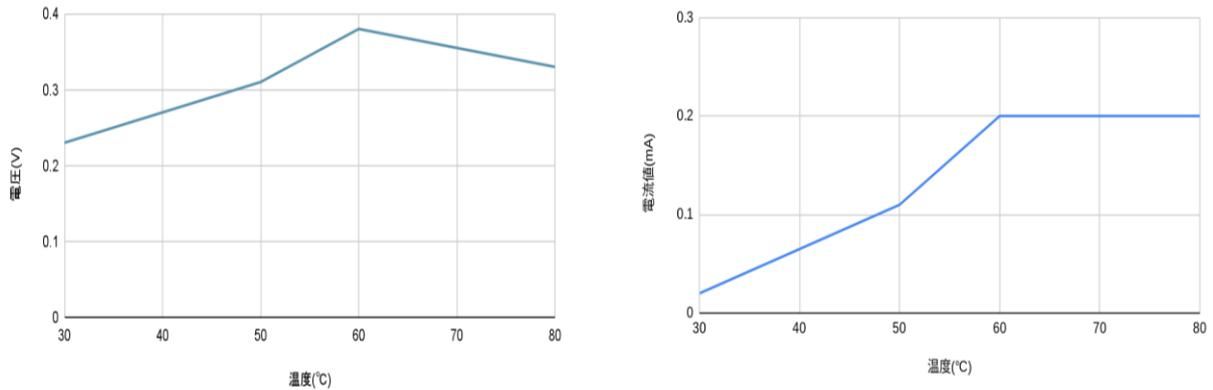


図 10. 温度と電圧,電流値の関係

- 60°Cまでは温度が上がるにつれて電圧,電流値がどちらも増えるという結果になった。
- 60°Cと 80°Cでは電流値に特に差は生じなかった。

実験 4. 正極側の溶液による比較

実験①では正極側と負極側の溶液が酸と塩基であったため中和しているのではないかと考え、実験③、④の電極を用いて正極側の溶液を純水、水酸化カリウム、硝酸に変えて実験をした。それに加えて、カリウムイオンとナトリウムイオンはイオン半径はナトリウムイオンのほうが小さいが水溶液中ではどちらのイオンも水和し、ナトリウムイオンは多くの水和水を持つためカリウムイオンよりも水和したイオン半径は大きくなる。したがって、半透膜を円滑に移動できると考え、負極側の溶液は水酸化カリウム水溶液に変更した (図 11)。

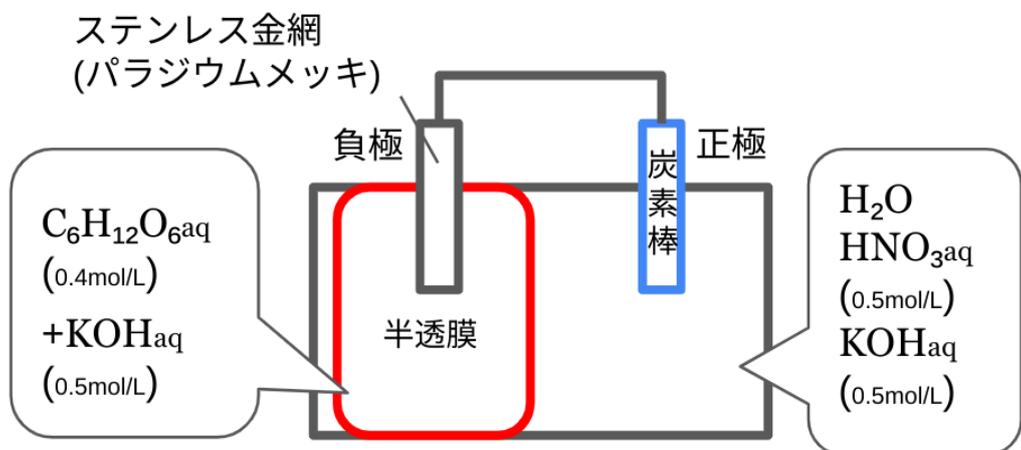


図 11. 装置の概要②

(実験4の結果)

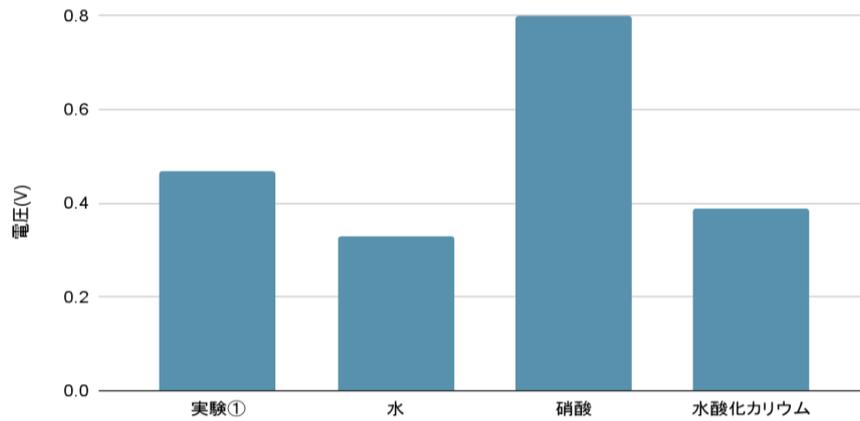


図 1 2. 実験 1 と実験 4 で得られた電圧値の比較

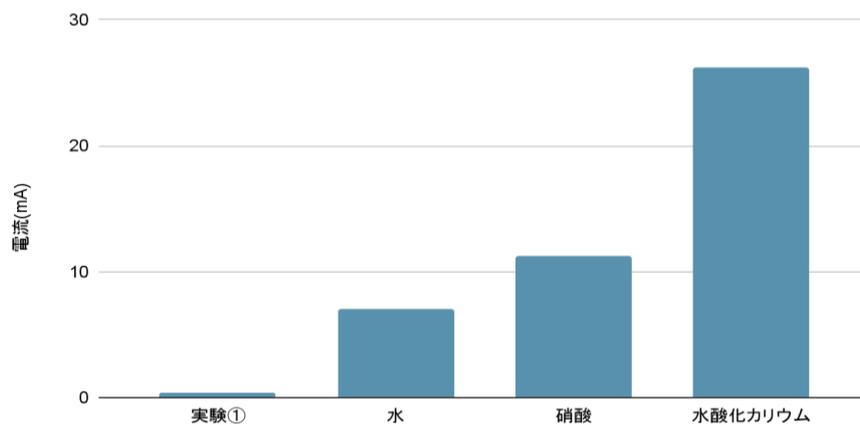


図 1 3. 実験 1 と実験 4 で得られた電流値の比較

- ・ 電圧値は硝酸水溶液が最も高く、ついで実験①が高かった。純水、水酸化カリウムではあまり変化が見られなかった。
- ・ 電流値は実験①と比べ、いずれの水溶液においても電極を改良した方が大幅に増加しているためメッキや炭素棒の活性化は有効であったと考えられる。純水で低くなったことは水溶液中のイオンが少ないことが考えられる。硝酸水溶液は負極の水酸化カリウム水溶液との中和により、得られた電流値が低くなっていると考えられる。

実験5. 改良した電池における糖の種類と電流値の比較

実験③、④、⑤による結果を下にもう一度実験①を電極、溶液を改良した状態で行った。また、スクロースはやはり十分に加水分解ができていなかったため今回はグルコース、フルクトースの二種類のみの実験とした。実験手順は実験①と同じである。

(実験5の結果)

- 0.2mol/L - 0.4mol/L - 0.6mol/L

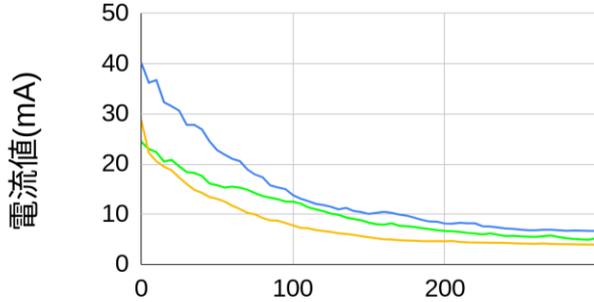


図14. グルコースの濃度と電流値の関係

- 0.2mol/L - 0.4mol/L - 0.6mol/L

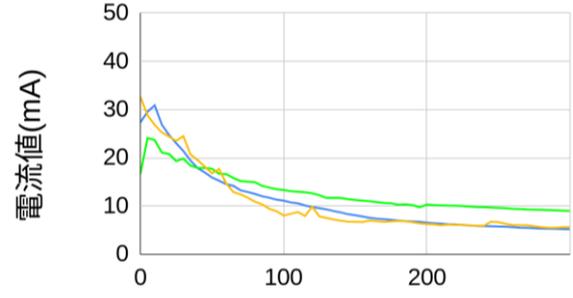


図15. フルクトースの濃度と電流値の関係

- グルコース - フルクトース

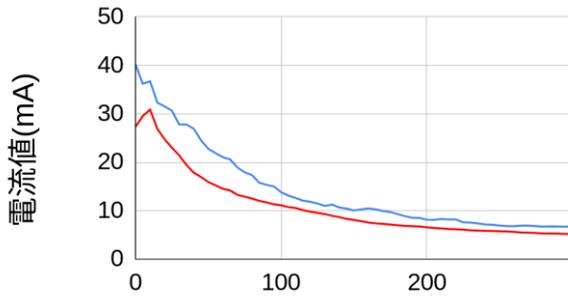


図16. 0.2mol/Lにおける糖の種類と電流値の関係

- グルコース - フルクトース

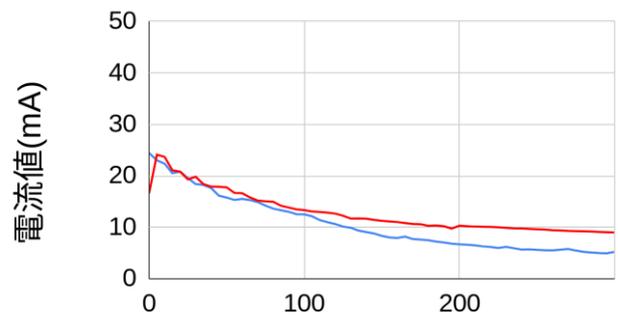


図17. 0.4mol/Lにおける糖の種類と電流値の関係

- グルコース - フルクトース

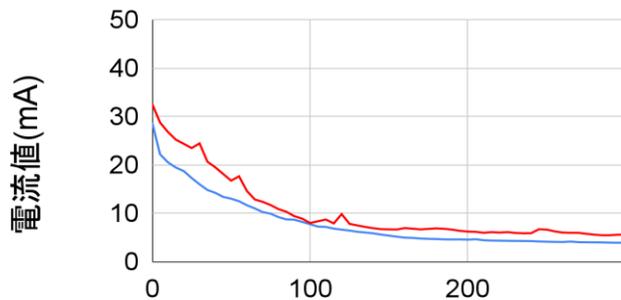


図18. 0.6mol/Lにおける糖の種類と電流値の関係

・糖の種類、濃度の変化においてともに差は見られなかった。

3. 考察・結論

- 溶液、電極を変えても電流値の値は実験開始時に比べ大幅に改善することができた。
- 実験6の結果より、パラジウムメッキの性能の差異による影響が大きいと考えられ、正確な測定を妨げていた。
- 実験中の装置の小さな揺れで電流値が変動したことから、負極側の溶液に滞りがあったと考えられる。
電池を用いる実験では、温度や装置、その他様々な条件によって測定できる値が大きく変わるため、正確な実験が難しかった。

4. 参考文献

- 徳島県立城南高等学校 砂糖電池
<https://jonan-hs.tokushima-ec.ed.jp/wysiwyg/file/download/16/5704>
- 色素増感太陽光電池及びグルコース型燃料電池を中心とした化学教材
<https://core.ac.uk/download/pdf/199679247.pdf>
- 糖類の還元性の原因となる構造の究明
https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/68/10/68_434/_pdf/-char/ja
- 糖類燃料電池の放電容量とエネルギー密度
<https://ken.ieice.org/ken/paper/20220422oCjX/>

5. 謝辞

研究を進めるにあたり、たくさんの助言をいただき、協力してくださった大手前高校化学科の先生方、とりわけ佐藤妙先生に心より感謝申し上げます。ありがとうございました。

キトサンからプラスチックを作る

1. 背景

我々の生活において、プラスチックは非常に身近な物質である。プラスチックの多くは石油を原料とした合成高分子である。しかし近年、石油資源の減少が問題となっており、石油資源を利用しないプラスチックが注目を集めている。そこで、我々は自然界に広く存在する高分子である天然多糖類のキトサンを原料としたプラスチックの作成を試みた。キトサンは、甲殻類の殻や昆虫の外皮に含まれる天然高分子であるキチンの加水分解により得られる物質である。そのため、キトサンをプラスチックの原料として用いることができれば、廃棄される蟹の甲羅を活用するなど、資源の再利用も可能であると考えられる。

プラスチックとして利用するにあたり、成型の容易さは重要である。しかしキトサンは分子内に多数のヒドロキシ基およびアミノ基を持ち、分子内外に水素結合を生じるため、強固であり熱可塑性(加熱することで軟化し、冷却すると再び硬化する性質)がない。そのため、成型が困難であり、そのままではプラスチックの原料としては不適である。そこで、我々はキトサンをカルボン酸でエステル化することで、キトサンにカルボン酸の炭化水素鎖を導入し、キトサン分子の構造を複雑化させてキトサン分子間にはたらく分子間力を低減させて熱可塑性を付与することができるのではないかと考えた。

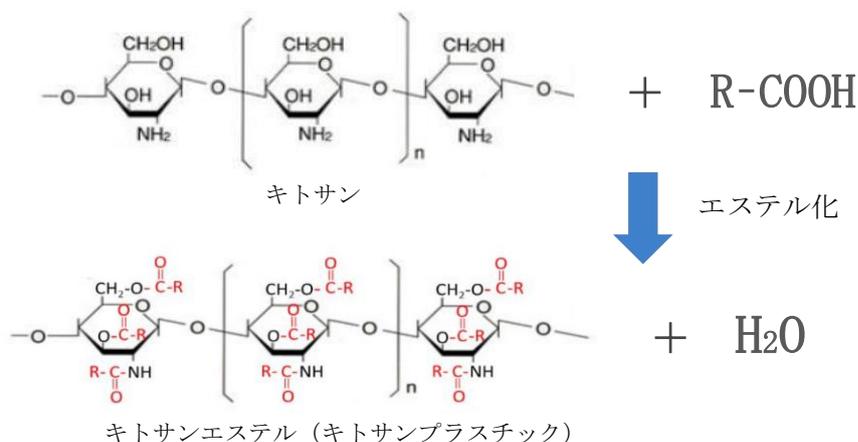


図1. キトサンとカルボン酸のエステル化反応

先行研究では、キトサン分子をエステル化するにあたり、用いるカルボン酸の炭化水素基の炭素数が多いほど、キトサンプラスチックの熱可塑性が大きくなった(より低い温度で軟化が始まった)と報告している。そこで我々は、さらに炭化水素基に炭素数の多いカルボン酸を使用することで、より熱可塑性が大きくなるのではないかと考えた。また、炭化水素基が不飽和なカルボン酸を使用することによってもキトサンの分子間力を低減させることができ、熱可塑性をもつキトサンプラスチックが得られるのではないかと考え、カルボン酸の炭素数の違いおよび不飽和結合の有無に着目し、種々のカルボン酸を用いたキトサンプラスチックの作成を試みた。

2. 実験方法および結果

実験に用いた試薬

薬品名	化学式	グレード	会社名
キトサン	$(C_6H_{11}NO_4)_n$		東京仁成工業株式会社
トリフルオロ酢酸無水物	$(CF_3CO)_2O$		ナカライテスク株式会社
98%濃硫酸	H_2SO_4	特級	キシダ化学株式会社
無水酢酸	$(CH_3CO)_2O$	一級	キシダ化学株式会社
酢酸（氷酢酸）	CH_3COOH	一級	キシダ化学株式会社
n-酪酸	$CH_3(CH_2)_2COOH$	一級	キシダ化学株式会社
n-ヘプタン酸	$CH_3(CH_2)_5COOH$	特級	キシダ化学株式会社
ステアリン酸	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$		シグマアルドリッチジャパン株式会社
オレイン酸	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	一級	キシダ化学株式会社

キトサンプラスチックの作成方法

基本の作成方法

先行研究を参考に、丸底フラスコ（または試験管20mL）にカルボン酸と触媒、回転子を加え、ホットスターラーの温度を50℃に保って5分間加熱する。ホットスターラーで攪拌を続けながら、フレーク状のキトサンを少しずつ加え、ホットスターラーを50℃に保持したまま1時間攪拌する。攪拌終了後、生成物を10%メタノール水溶液で洗浄し、乾燥させる。

作成方法②

触媒であるトリフルオロ酢酸無水物（以下TFAA）の残量が少なく、TFAAの使用料を減らすために試料比を変更した。

作成方法②のカルボン酸、キトサン量の決定方法について

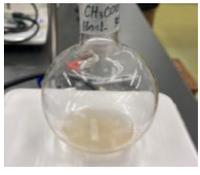
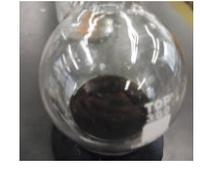
キトサンの繰り返し単位1つにつき、最大で3分子のカルボン酸が反応し、エステル結合を生じる。を0.01molに対して最大でカルボン酸0.03molが結合するので、キトサンを0.01molとし、カルボン酸を最低0.03molは加えることとする。しかし、分子量が小さいカルボン酸は加える体積（mL）が小さくなり、回転子が回らないという事態が発生したため回転子がギリギリ回るカルボン酸の量を調べたところ、2mLだったため、カルボン酸の量を2mLとした。また、この量はカルボン酸の種類によっては3molを大幅に超えるものもあるが、過剰に加える分は実験に影響ないと考えた。

実験1：濃硫酸を触媒に用いてキトサンエステルを作成する

0.2gのキトサンに各種カルボン酸（酢酸、n-ヘプタン酸）を4.0mL用い、温度条件および触媒量を変えてキトサンエステルを合成した。温度条件については50℃または70℃、触媒は濃硫酸を用い、触媒量については8mLまたは16mLとした。

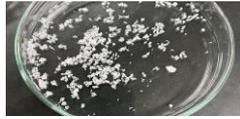
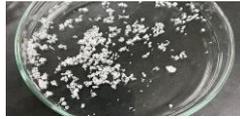
結果

表1. 濃硫酸(8mL、16mL)を触媒としたときの生成物の状態

	酢酸		n-ヘプタン酸	
	50℃	70℃	50℃	70℃
触媒量 8mL	液体 薄く濁る 	液体 黒く濁る 	液体 黒く濁る 	固体 黒く濁る 
触媒量 16mL	液体 薄く濁る 	液体 黒く濁る 	固体 黒く濁る 	固体 黒く濁る 

黒い炭のような固体が残り、液体はどれも濁った。これは過剰量の濃硫酸により、炭化されたためだと考えられる。そこで濃硫酸の量を減らして同様の実験を行い、表2の結果を得た。

表2. 濃硫酸(1mL以下)を触媒としたときの生成物の状態

	酢酸 (50℃)		n-ヘプタン酸 (50℃)	
触媒量 1.0mL	フレーク状 		フレーク状 (0.35g)	
触媒量 0.8mL	フレーク状 (0.25g) 		フレーク状 (0.40g)	
触媒量 0.5mL	フレーク状 (0.25g) 		フレーク状 (0.30g)	

考察

濃硫酸の量が多いと炭化してしまった。濃硫酸1.0mL, 0.8mL, 0.5mLのときはキトサンフレークと同じ形状の固体が残った。これらの固体の質量は、元のキトサンフレークの質量より増加していたため、部分的にカルボン酸とのエステル反応が起こっている可能性がある。しかし、参考文献にあるようなゲル状ではなく、フレーク状で成型することが難しかった。これは、エステル化で生じた水によって濃硫酸が希釈され、脱水作用が弱くなり、キトサンの加水分解が起きてしまったためだと思われる。

実験2：TFAAを触媒に用いてキトサンエステルを作成する

トリフルオロ酢酸8.0mLを触媒とし、0.2gのキトサンに各種カルボン酸（酢酸、酪酸、n-ヘプタン酸）を用いてキトサンエステル（キトサンプラスチック）の作成を試みた。

結果と考察

表3. TFAAを触媒としたときのカルボン酸の違いによる生成物の状態の比較

カルボン酸	酢酸	酪酸	n-ヘプタン酸
生じるエステルの理論値	0.356g	0.460g	0.617g
生成物の質量	0.25g	0.32g	0.69g
生成物の形状	粘性あり	粘性あり	粘性あり
広げて乾燥させた後の形状	薄い膜状 	まとまり、固まる 	まとまり、厚みある膜状 

※理論値は反応式における係数比とモル質量をから求めた値である。

酢酸、酪酸、n-ヘプタン酸のいずれからも粘性のある固体物が得られ、それぞれ質量が元のキトサンの質量よりも増加していたことから、キトサンエステルが得られたと考えられる。

濃硫酸を触媒として用いたときは、ポロポロとしたフレーク状の固体しか得られず成型が難しかったが、TFAAを触媒に用いると先行研究にあるような粘性のあるゲル状物質が得られた。そのため、TFAAを触媒として用い、以降の実験を行うこととした。

実験3：カルボン酸の違いがエステルの熱可塑性に与える影響を確認する

TFAAを触媒とし、酢酸、n-ヘプタン酸、ステアリン酸、オレイン酸の4種のカルボン酸をそれぞれ用いてキトサンエステルを合成し、得られた生成物を加熱して熱可塑性の有無を調べた。なお、常温で固体であったステアリン酸のみ、液体にするためにホットスターラーを70℃にしている。

結果と考察

酢酸はきれいに形成できたが、n-ヘプタン酸では生成物の量が少なく、ステアリン酸およびオレイン酸では生成物はほとんど形成できなかった。

カルボン酸	酢酸	n-ヘプタン酸	ステアリン酸	オレイン酸
生成物の状態	白色ゲル状 	ほぼ無色ややゲル状 	無色固体 	褐色フレーク状のまま 
焦げた温度	113℃	144℃	70℃以上で溶けた	230℃

酢酸、n-ヘプタン酸はカルボン酸の炭素鎖が短いため、キトサン分子の隙間にも入り込みやすく、エステル化がしやすかったと考えられる。しかし、ステアリン酸とオレイン酸はカルボン酸の炭素鎖が長いため、キトサン分子間の隙間に入り込みにくく、反応しにくかったのではないかと考えられる。このため分子間の隙間が十分にできず、熱可塑性が現れにくくなったと考えられる。そこで、実験方法の温度、時間、触媒量を変更することでエステル化の割合を増やして実験を行った。

実験4： n-ヘプタン酸とキトサンのエステルにおける作成方法の条件を変える

〈変更前の条件〉 加熱温度：50℃ 加熱時間：1時間 TFAA：0.4mL

結果と考察

変更した条件	温度 50℃→70℃	加熱時間 1時間→1.5時間	TFAA 0.4mL→0.6mL	TFAA 0.4mL→0.8mL
生成物の状態	無色でややゲル状 	無色でややゲル状 	無色でゲル状 	無色でゲル状 

加熱温度および加熱時間を変えても結果はあまり変化しなかったが、TFAAの量を増やすと、滑らかなゲル状になり、きれいに成型できた。そのため、TFAA0.8mLで同様にステアリン酸、オレイン酸についても実験を行った。

実験5：TFAA 0.8mLで同様にステアリン酸、オレイン酸で実験

TFAA0.8mLを触媒とし、各種カルボン酸2.0mL、キトサン0.16gで攪拌する。

結果1

用いたカルボン酸	ステアリン酸(0.8mL)	オレイン酸(0.8mL)
生成物の状態	薄桃色の固体 	褐色の固体 (キトサンフレークのまま) 

結果2

用いたカルボン酸	n-ヘプタン酸	ステアリン酸
軟化する温度/全体が焦げる温度	77.7℃/140℃	80~90℃/160~180℃

(※オレイン酸は生成物がまとまっていなかったため、熱可塑性の確認実験ができなかった)

ステアリン酸とn-ヘプタン酸では軟化温度の傾向が仮説と逆になってしまった。これはステアリン酸の方がエステル化がうまく行っていなかったからではないかと考えた。

これまでの実験結果からの考察

TFAAの量を増やすことできれいに成型でき、量も増えたため、温度や時間ではなくTFAAの量がプラスチックの形成や性質に大きく関わってくると考えた。そこから、TFAAが化学反応に直接関わっているのではないかと予想した。

エステル化反応におけるTFAAのはたらき方の予想①

トリフルオロ酢酸無水物とキトサンのヒドロキシ基が図1のように反応し、トリフルオロ酢酸（以下TFA）と生成物 α ができる。

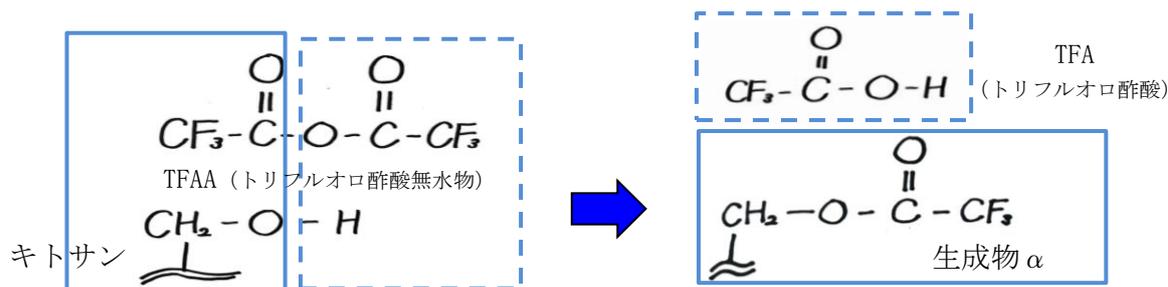


図1. キトサンとTFAAのエステル化における反応機構の模式図

生成物 α のケトン基にカルボン酸が求核置換することで、図2のようにトリフルオロ酢酸とキトサンエステルができるのではないかと考えた。

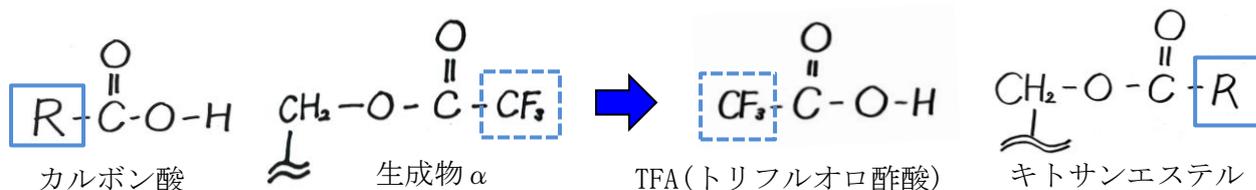


図2. キトサンエステルの生成

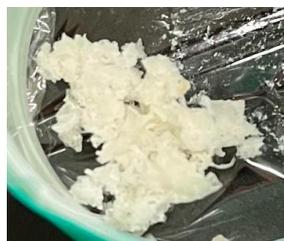
TFAAのはたらきとして、この仮説が正しいかを確認するために、実験6を行った。

実験6：TFAAのはたらきについての仮説①の実験

TFAA : 2.0mL

キトサン : 0.16g

触媒量	2.0mL
色	白
乾燥前の性質	キトサンのまま



実験6からの考察

キトサンの形が変化していなかったことから、キトサンとTFAAのみで反応することはなかったと考えられる。また、実験準備のときに、カルボン酸にTFAAを加えたときに発熱があったことと、TFAAとキトサンでは反応がなかったことから、TFAAがキトサンではなく、カルボン酸と反応しているのではないかと考えた。

エステル化時のTFAAの働き方の予想②

図3に囲んだようにカルボン酸の水素イオンとTFAAの酸素原子を含む左側半分が結合し、トリフルオロ酢酸（以降TFA）とカルボン酸とTFAAと残り同士が化合したもの（以降生成物β）の2つが生成する。（トリフルオロ酢酸のH⁺は水溶液中なので電離していると考える）

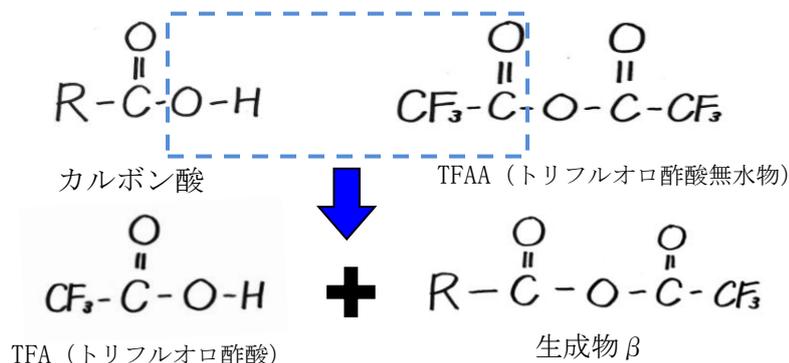


図3. キトサンエステルの生成

生成物αについて、TFAから電離した水素イオンが元のカルボン酸の酸素原子と結びつき、図4のように生成物β'が生じる。また、生成物β'はキトサンのヒドロキシ基と図5のように反応し、生成物γとなる。その後、図6のように生成物γからTFAが脱離し（図6の囲んだ部分）、エステル化後のキトサンエステルと同じ構造になるのではないかと考えた。

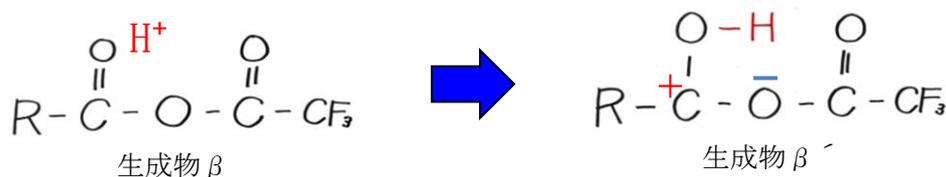


図4. キトサンエステルの生成

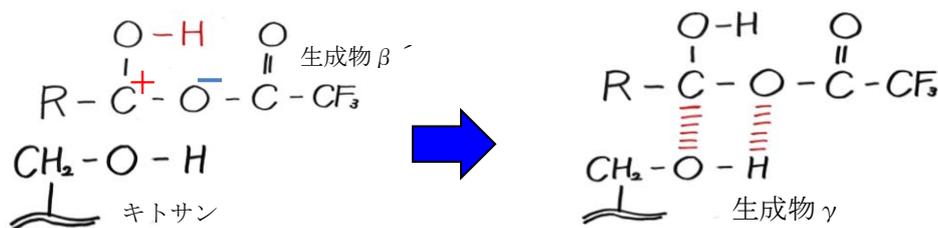


図5. キトサンエステルの生成

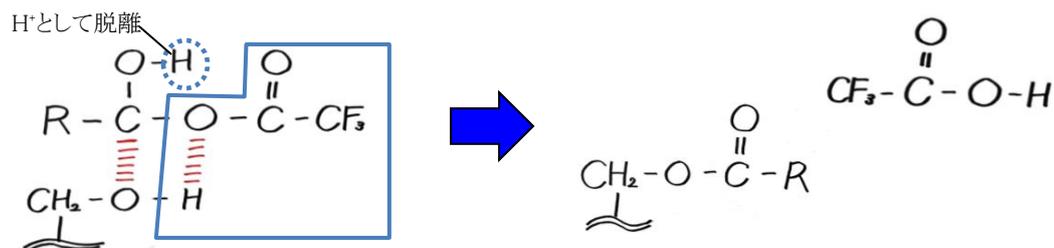


図6. キトサンエステルの生成

先行実験ではTFAAは触媒とされていたが、我々の考察ではTFAAが反応の前後で変化していて、TFAAを触媒ではないと考えている。

5. 結論

キトサンと各種カルボン酸をエステル化することで、一部ではあったが熱可塑性を確認することができた。しかし、キトサンがどの程度エステル化されているかはわからないので、カルボン酸の炭素数と熱可塑性の関係性はわからなかった。また、カルボン酸の炭素数により生成物の性質の違いが確認できた。カルボン酸の炭素数が多いときにはカルボン酸がどのくらいエステル化されているかわからない状態であったため、エステル化の度合いを正確に調べる必要がある。

6. 参考文献

- ・キトサンエステルによるバイオマスプラスチックの作成と評価
<https://f.osaka-kyoiku.ac.jp/tennoji-h/wp-content/uploads/sites/5/2021/12/%E7%94%9F%E7%89%A9p16.pdf>
- ・カニ殻から作るプラスチック「かにプラ」の作成と評価～キトサンエステルを用いて～
<https://f.osaka-kyoiku.ac.jp/tennoji-h/wp-content/uploads/sites/5/2022/02/%E7%94%9F%E7%89%A9r16.pdf>
- ・石川延男、1971、無水トリフルオル酢酸、有機合成化学 第 29 卷 第 1 号

7. 謝辞

本研究を進めるにあたり、終始熱心にご指導いただきました大手前高校化学科の先生方に深く感謝いたします。また、本研究の様々なところでご助言、ご鞭撻いただきました先生方に感謝いたします。

理想のルビーに近づける

1. 緒言

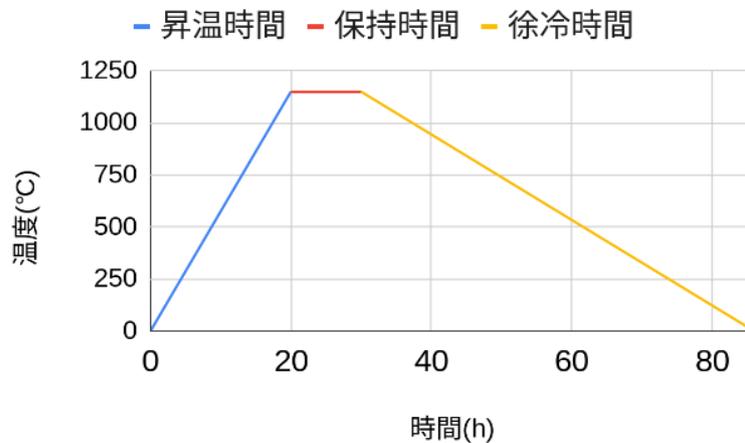
ルビーは、酸化アルミニウム Al_2O_3 の結晶であるコランダムに、0.5-1.0%ほどクロム(III)イオン Cr^{3+} を含む赤色結晶であり、その結晶形態は六方晶系に属する。結晶の外形は六角板状または柱状、両錘状、菱面体となり、長波紫外線を照射すると赤く強い蛍光を発する。

これまで、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。本校では、フラックスに酸化モリブデン(VI)を用い、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、小型電気炉で設定可能な 1150°C まで下げて熔融し、これを徐冷することでルビーの結晶を合成してきた。

先行研究では、ルビー結晶を安定して生成できる条件を明らかにすることを目的に、試薬の質量比、室温から最高温度（ 1150°C ）に達するまでの時間（昇温時間）、最高温度を保つ時間（保持時間）、最高温度から 0°C の温度になるまでの時間（徐冷時間）の3つの条件に着目して実験を行ってきた。

先行研究では、安定してルビー結晶を合成できる試料（アルミナ、酸化クロムおよび酸化モリブデン）の質量比を決定することができた。一方、課題として、加熱によって蒸発した酸化モリブデンや融解したアルミナがろ過外に出てしまっていることが挙げられた。溶媒が蒸発することで、試料が十分に混合されなかったり、アルミナの融解が不完全であったため、結晶があまり成長しなかったと考察された。

そこで私たちは、先行研究の課題であった酸化モリブデンの蒸発を抑制するために、蒸発抑制剤を使用して蒸発速度を遅くすること、また徐冷時間のみならず、昇温時間や保持時間がルビー結晶の育成にどのような影響を与えているかを調べるため、昇温時間・保持時間・徐冷時間を変化させてみた。



2. 実験方法

【実験の進め方】

実験 1. 蒸発抑制剤を加える

実験 2. 以下①～③の温度条件を変化させてルビー結晶にどのような影響が出るか調べる

- ①昇温時間 ②保持時間 ③徐冷時間

実験 3. 以下の①・②を結晶が成長するための核として入れる

- ①白金線 ②生成したルビー結晶

【試薬】

- ・ 活性酸化アルミニウム Al_2O_3 岸田化学
- ・ 1 級酸化モリブデン(VI) MoO_3 岸田化学
- ・ 酸化クロム(III) Cr_2O_3 三津和化学
- ・ 炭酸ナトリウム Na_2CO_3 岸田化学
- ・ 硫酸ナトリウム Na_2SO_4 岸田化学

【合成方法および生成物の確認方法】

1. 溶質として酸化アルミニウム 1.520 g、フラックス（溶媒）として酸化モリブデン 39.55 g を電子天秤で、着色剤として酸化クロム 0.015 g を電磁式はかりではかり取り、これらを乳鉢に入れて乳棒で混合する。
 2. 混合した試薬をアルミナ製るつぼに入れて蓋をしたものをマッフルに入れ、さらに上からマッフルを被せて、磁性るつぼの蓋をのせる（図 2）。
 3. アルミナ製るつぼの入ったマッフルを電気炉内中央に設置して加熱し、その後温度を下げ徐冷する。
 4. 加熱・徐冷後のアルミナ製るつぼ内の生成物について、次の 4 点を観察する。
 - ① 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 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
 - ④ 「プリンセスルビー※」（図 2）が見られるか
- ※「プリンセスルビー」とは、先行研究で得られた薄膜状のルビー結晶に比べ、10 倍以上の厚みがあり、色も鮮やかなルビー結晶を指す。

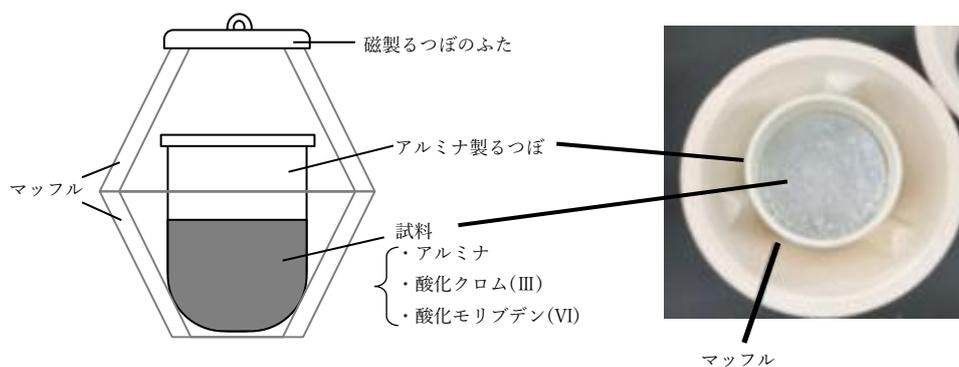


図 1. 左：るつぼの断面図
右：るつぼを上から見た図



図 2. 左：プリンセスルビーを側面から撮影したもの
右：先行研究で得られた薄膜状のルビー結晶を側面から撮影したもの

《実験1 蒸発抑制剤（炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム）を加える》

実験1では先行研究より酸化モリブデン(VI)の気化が問題であるという考察を受け、文献を参考にして、蒸発抑制剤の質量比を設定し、蒸発抑制剤によるルビー生成の変化を調べた。

ここでは蒸発抑制剤は酸化モリブデンの上を覆うことで、蒸発を抑制する役割を持つ。

《実験1：結果》

実験 No.	①	②	③
試料の質量 上段：Al ₂ O ₃ 中段：Cr ₂ O ₃ 下段：MoO ₃		1.520g 0.015g 39.55g	
添加した蒸発抑制剤 上段：炭酸ナトリウム 下段：硫酸ナトリウム	添加なし	0.64g 0.40g	0.32g 0.20g
昇温時間	5h		
保持時間	8h		
徐冷時間	56h		
生成物の様子			
	ルビーのような結晶ができた。	るつぼの底に <u>白い粉末</u> が生じた。	透明感が少なく白っぽい。
蛍光を発するか	発する	発しない	発しない
六角形結晶面の有無と量	有	なし	有（①より少ない）
六角形結晶面の大きさ	1-2 mm	—	1-2 mm
色	7	—	7
プリンセスルビーの有無	なし	に	なし

※色は目視によって判断し、全体の実験を通して最も鮮やかであった9回目の実験を10として比較した。

《実験1：考察》

表面の白い固体が黄色の炎色反応を示したことから、蒸発抑制剤由来のナトリウムイオンが含まれていると考えられる。このことからこの実験の条件では、蒸発抑制剤はルビーを成長させるのに良くはたならなかったと考えられる。蒸発抑制剤は、酸化モリブデン(VI)と反応して化合物をつくり、溶媒の蒸発を抑制する。過飽和を大きくするのではなく、過飽和の小さい状態を維持させることで均質な結晶をつくる役割をもつ。その分、過飽和となるまでに時間がかかり、今回の実験では昇温時間あるいは保持時間が十分な長さに及んでいなかったため、過飽和状態に達さず、それらを長くすればより大きく鮮やかなルビーができる可能性があると考えた。

《実験2：温度条件を変える》

実験2では①昇温時間、②保持時間、③徐冷時間の3つを変化させて、結晶の生成にどのような影響が出るのかを調べた。

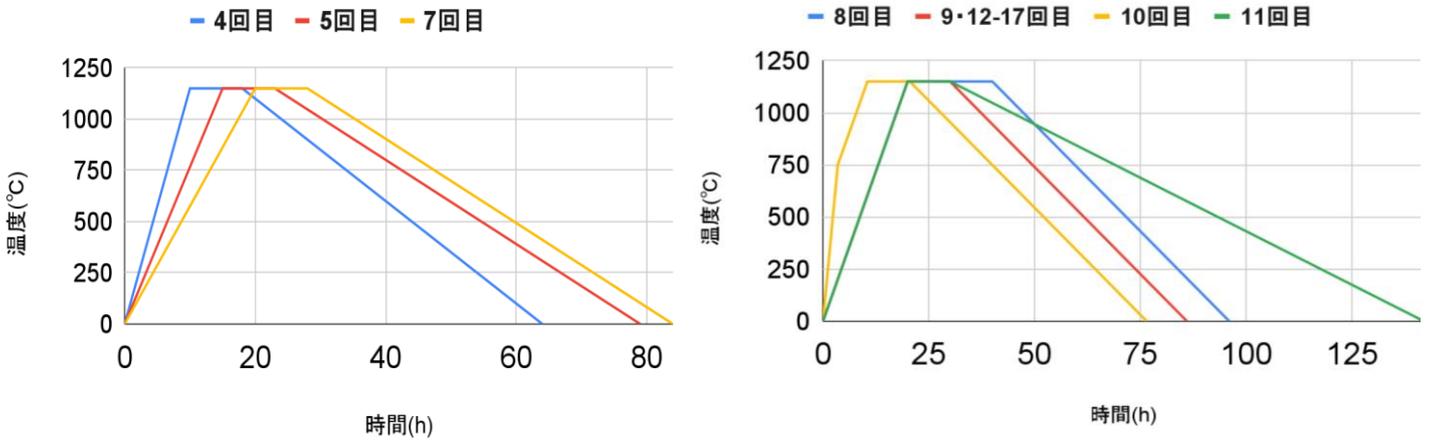


図3. 時間による温度変化

《実験2：結果》

①昇温時間の変更

実験 No.	④	⑤	⑦ (⑥は失敗)
試料の質量	Al ₂ O ₃ : 1.520g Cr ₂ O ₃ : 0.015g MoO ₃ : 39.55g		
昇温時間	10h	15h	20h
保持時間	8h		
徐冷時間	56h		
生成物の様子			
蛍光を発するか	色は①に近い	①に比べて赤みが強い	⑤に比べて赤みが強い
六角形結晶面の有無と量	有 (①に比べ多い)	有 (④と同程度)	有 (④に比べ少ない)
六角形結晶面の大きさ	2-3 mm	2-4 mm	1-3 mm
色	7	8	9
プリンセスルビーの有無	なし	なし	なし

②保持時間・徐冷時間の変更

実験 No.	⑧	⑨	⑩
試料の質量	Al ₂ O ₃ : 1.520g	Cr ₂ O ₃ : 0.015g	MoO ₃ : 39.55g
昇温時間	20h		
保持時間	10h	20h	10h
冷却時間	50h	50h	112h
生成物の様子			
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	有 ⑧～⑩で大きな変化はなし		
六角形結晶面の 大きさ	2-3 mm	2-3 mm	1-2 mm
プリンセスルビーの 有無	有 (⑨より少ない)	最多	なし

《実験2：考察》

実験 No. ④⑤⑦より昇温時間が長いほどルビーは鮮やかさが増すことが分かった。緩やかに温度上昇することで酸化クロムが均一に結晶構造の中に入り込むことができたからだと考えた。保持時間が長いとプリンセスルビーが増えたことから、保持時間を長くすると酸化モリブデン(VI)の気化が進み、過飽和度は大きくなると考えられる。過飽和度は結晶成長の原動力である。そのため、過飽和度が大きくなるとより結晶の成長が促進されると考えられる。また、保持時間を8時間に設定した実験 No. ①～⑦にはプリンセスルビーが確認されなかったため、保持時間を10時間に設定した実験 No. ⑨および⑩ではプリンセスルビーが確認されたことから、プリンセスルビーの合成には最低10時間以上保持時間を確保することが必要だと考える。

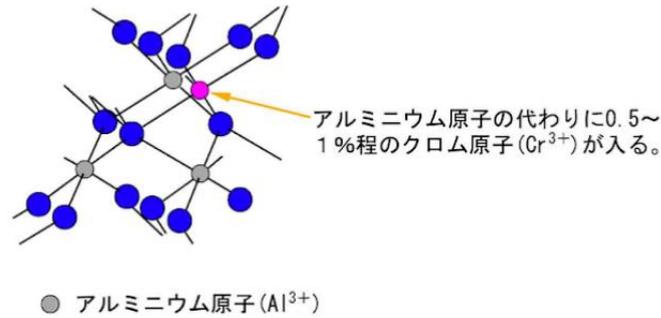


図4. 結晶構造に入り込むクロムイオン

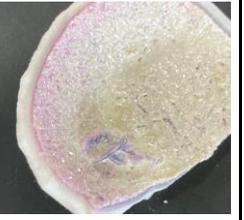
《実験3：結晶核を加えてルビー結晶を育成する》

結晶成長とは、まず核が生成すること、ついでその核の周りに結晶が成長していく過程をたどる。実験3では、るつぼ内にこの核となるものがあれば結晶を大きくできるのではないかと考え、核として白金線およびすでに得られたルビー結晶を用いて実験を行った。

①白金線を用いた実験

るつぼ内に核となる白金線を入れてルビーの生成を行った。

《実験3①：結果》

実験 No.	⑨ (基準)	⑫	⑬	⑭
試料の質量	Al ₂ O ₃ : 1.520g Cr ₂ O ₃ : 0.015g MoO ₃ : 39.55g			
昇温時間	20h			
保持時間	10h			
冷却時間	56h			
生成物の様子				
蛍光を発するか	発する	るつぼと接するところのみ発する	発する	発しない
六角形結晶面の有無と量	多	少ない	有 (⑫より多い)	なし
六角形結晶面の大きさ	2-3 mm	1-2 mm	1-4 mm	なし
プリンセスルビーの有無	最多	なし	最多	なし

②るつぼ内に核となる種結晶を入れて実験を行った。

《実験3②：結果》

実験 No.	⑨ (基準)	⑮	⑯	⑰
昇温時間	20h			
保持時間	10h			
冷却時間	56h			
生成物の様子				
蛍光を発するか	発する	発する	発しない	発しない
六角形結晶面の有無と量	多	有	なし	なし
六角形結晶面の大きさ	2-3 mm	全体的に1 mmほど	なし	なし
プリンセスルビーの有無	最多	なし	なし	なし

《実験3：考察》

白金線を入れると、白金線に付着した結晶は大きくなったものの、るつぼ内の結晶の色は薄くなったことから、試料の多くが白金線に付着した結晶の成長のために使われたのではないかと考えられる。実験 No.⑮以降のルビー結晶を核とした実験でも、同様の理由により、るつぼ内全体として結晶の色が薄くなったと考えられる。成長した結晶についても核としたルビー結晶に比べると色が薄くなった。ただ、白金線を用いた実験（実験 No.⑫～⑭）とルビー結晶を用いた実験（実験 No.⑮以降）から得られた成長した結晶を比較すると、後者はるつぼの底に近い中心部分の色が濃く、ブラックライトでもより蛍光を発した。これらの実験から、結晶成長のための核としては、白金線およびルビー結晶のいずれも結晶核として適していたと考えられる。また、るつぼの底に近いルビー結晶の中心部分の色が濃かったことについては、酸化クロムは密度が高く、底に沈んだのではないかと考えられる。なお、実験 No.⑯および⑰は電気炉の不調により、失敗となってしまった。

3. まとめ

ルビー結晶の生成過程における、試料中の各物質の振る舞いをまとめると、融点が 197°C (沸点 4000°C) である酸化クロム(III)については、昇温時間を長く設定した方がルビーが鮮やかに発色したことから、緩やかな温度上昇に伴って、酸化クロムが均一に結晶構造に入りこむことができたと考えられる(図 4)。また、昇華点が 790°C前後の酸化モリブデン(VI)については、昇温時間中に気化し始め、保持時間でさらに昇華が進むことで、るつぼ内が過飽和状態となっていると考えられる。過飽和状態が大きくなると、結晶核が発生し、結晶が析出しはじめる。蒸発抑制剤を加えた実験 1 で、ルビー結晶が小さくなったことから、酸化モリブデン(VI)の蒸発速度をコントロールして、いかに過飽和の状態を作り出せるかが、大きな結晶を育成する際のポイントだと考える。結晶核が発生すれば、徐冷時間で結晶が大きく成長しはじめる。先行研究では保持時間が十分に長くない状態で徐冷し始めていたために、十分な過飽和状態となっておらず、徐冷時間を長くしても予想していた結果が得られなかったのではないかと推測する。

4. 今後の課題

我々が予想した各試料のるつぼ内での振る舞いを確認するため、昇温、保持、徐冷時間をそれぞれより細かく変化させ実験をしたい。また、昇温時間や保持時間を長くした状態で蒸発抑制剤を用いた実験も行いたい。

5. 参考文献

https://www.mt.com/jp/ja/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_Crystallization/SuperSaturation_Application.html

過飽和と晶析プロセス開発 mettler toledo

<https://gijutsu-keisho.com/technical-commentary/chemical-017/>

技術継承.com

<https://www.konicaminolta.jp/instruments/knowledge/color/section2/2-02/>

測色計で色を数値化

使ったサイト

<https://products.aspose.com/svg/ja/net/color-converter/rgb-to-lch/>

C# 経由で RGB を LCH に変換する

<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

「 $A_2O(A=Na, K)\cdot MoO_3$ フラックス蒸発法による六方両錐ルビー結晶の育成」

手嶋・宮島・近藤・望月・鈴木・大石ら (2005)

6. 謝辞

本研究に際し、佐藤先生をはじめ大手前高等学校化学科教員ならびに教授の方々よりたくさんのご教授をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

消臭したいよ

1. 緒言

私達は、日常の生活で感じる匂いを、身近なものを使って消臭できないかと考えた。消臭対象は、酢酸、エチレンジアミンとし、炭を用いて消臭した。エチレンジアミンとはトイレの不快感の代表である。

消臭の実験を行うにおいて、消臭の効果をどのように視覚化・数値化するかということが問題になった。そこで私達は、pH試験紙を用いて視覚化を、簡易pHメーターを用いて数値化を行った。

2. 実験手順

○使用した薬品・器具

エチレンジアミン(キシダ化学、特級)

酢酸(キシダ化学、一級)

1,2-ジクロロエタン(キシダ化学、一級)

水酸化ナトリウム(キシダ化学、一級)

塩酸(キシダ化学、一級)

コニカルビーカー50mLセル

ビーカー200mL

簡易pHメーター(ハンナ インスツルメンツ)

3点式規格袋

備長炭

魚沼白炭(福山謹製)

・実験1【嗅覚を用いた実験】

消臭すると予想した『茶葉、白炭(魚沼白炭)備長炭』を、それぞれ3%に薄めた酢酸5mLとともに3点式規格袋19号に閉じ込めて匂いが外にもれないように密閉した。数日後、袋の栓を外し、中の気体を嗅ぐ。匂いの強さを6段階臭気強度表示法を用いて評価する。このとき、複数人の評価を集める。

・実験2【炭吸着実験】

炭がどのような物質を吸着するのかpHの変化を利用して調べた。

3つのビーカーにそれぞれ水酸化ナトリウム水溶液(5%)、塩酸(5%)、水を200mL用意し、白炭を入れて一週間ごとにpHを簡易pHメーターを用いて測った。

・実験3【消臭実験】

中間発表まで: 図1に示すように消臭物質である白炭、pH試験紙が入ったセル、酢酸を入れて密封したコニカルビーカーをボックス1(縦:29.5cm、横:22.5cm、高さ:15.0cm)に入れる。コニカルビーカーから気体が漏れないように口を塞いでいた蓋を外して酢酸を送風機を回して充満させる。1分おきにボックス1の蓋を開けてセルの中のpH試験紙の色を確認する。

中間発表後: 消臭する物質である白炭、エチレンジアミンを入れて密封したコニカルビーカーをボックス2(縦:20.0cm、横:14.0cm、高さ:8.0cm)に入れる。コニカルビーカーの蓋を取り、ボックス2を密閉してエチレンジアミンが充満したあとにpH試験紙が入ったセル1個をボックス2に入れて1分間放置する。その後取り出して1日後にまた同様の操作を行う。これを4日間繰り返す。

密封されたボックス

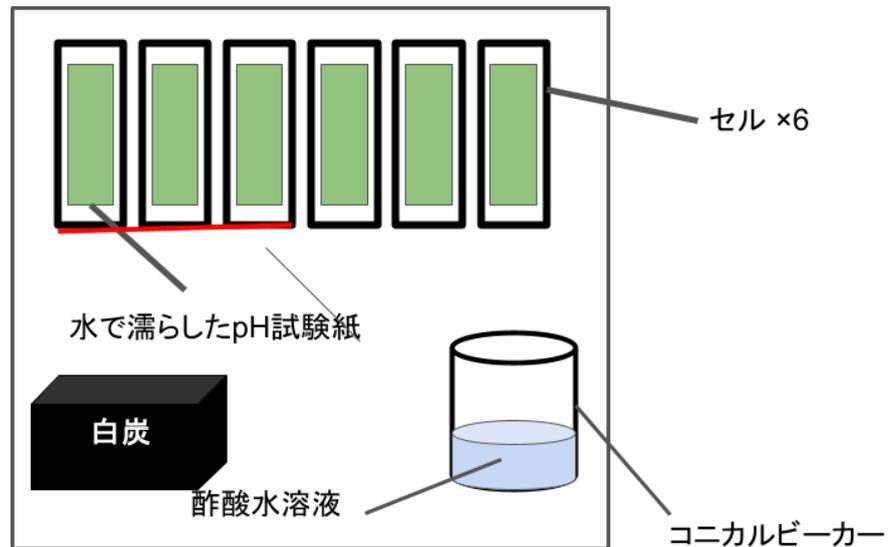


図1 中間発表までの消臭実験の装置

・実験4【中和滴定】

コニカルビーカーに3%の酢酸10mLとフェノールフタレイン溶液をいれる。次に、ビュレットを用い、水酸化ナトリウム水溶液を満たす。指示薬の色が変わるまで滴下し、滴下した水溶液の体積をはかる。

3. 実験結果

・実験1【嗅覚を用いた実験】

複数人で匂いを嗅ぐことで5段階で匂いの強さを評価したが、実験を重ねても評価は変わらなかったため、消臭できていないと判断した。

・実験2【炭吸着実験】

実験結果を表1に示す。

表1 炭を入れた水溶液のpH変化の様子

	NaOHaq	HClaq	水
最初	12.70	1.00	7.70
1週間後	12.80	1.10	9.42
2週間後	13.03	1.46	9.82
3週間後	13.24	1.55	9.72

表1よりすべてpHが増加していることがわかる。

・実験3【消臭実験】

中間発表まで:すべてのpH試験紙に変化は見られなかった。

中間発表後:日が経つにつれてpH試験紙の色が青色から緑色に近づいていた。また、pHの値が徐々に減った。図2にpH試験紙の色の变化を示す。

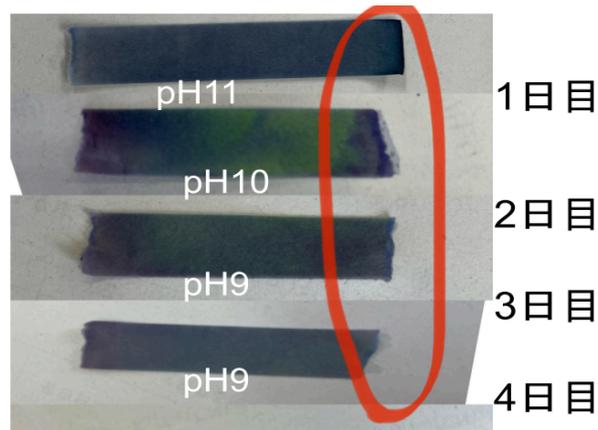


図2 pH試験紙の色の变化

・実験4【中和滴定】

表2 水酸化ナトリウム水溶液による中和滴定

最初	24h後(炭有)	24h後(炭無)	1w後(炭有)	1w後(炭無)
2.86mL	2.64mL	2.65mL	2.78mL	2.62mL

表2より水酸化ナトリウムの滴定量が炭を入れることによって減っている。これよりpHが中性に近づいていることが分かった。

4. 考察

・実験1【嗅覚を用いた実験】

匂いが強く、匂いが軽減したかを感覚的に嗅ぎ分けることができなかったので、嗅覚による判定では詳しく判定できなかった。よってpH試験紙を用いて主観を介入しない方法を用いるべきである。

・実験2【炭吸着実験】

pHが実験前よりも高い数値がでた

→①炭由来のOH⁻と溶液中のH⁺が反応して水になった。

→pHが増加する=消臭対象の濃度が減少し匂いが軽減
これが成り立つならば消臭できていると考えられる。

→②OH⁻よりもH⁺の方を多く炭は吸着する。

→酸性の消臭対象(液性)を用いると結果が得られやすいと考えられる。

・実験3【消臭実験】

中間発表まで:酢酸は揮発性が小さかったことと容器が大きすぎたことで容器内に充滿するまでに時間がかかってしまったと考えられる。そこで揮発性が高く匂いのあるジクロロエタン、ジクロロエチレンを使って同じように実験を行ったがどちらも中性の液体であるためpH試験紙の色に変化はなかった。

中間発表後:炭が容器中を漂うエチレンジアミン分子を吸着して容器中のエチレンジアミンの濃度が小さくなったと考えられる。

・実験4【中和滴定】

炭があることで水溶液中のイオンに何らかの影響を与えていることが明らかになった。

5. 結論

目標としていた消臭の視覚化と数値化を、pH試験紙と簡易pHメーターを用いて行うことができた。炭は吸着効果を持っており、炭は塩基性物質より酸性物質の方が吸着しやすいことが実験を通して分

かった。

6. 参考文献

◆ 炭の脱臭効果の科学的検証

https://www.nagano-c.ed.jp/ina/B_educationalinfo/2018/kadaikenkyu/H30kagaku1.pdf

◆ 最も消臭効果の高い物質は何か

<https://10th-wpisymposium-nanolsi.jp/assets/img/details/pdf/p-8.pdf>

◆ においと消臭

https://www.jstagh.jst.go.jp/articl/clothingrhsharch/54/1/54_25/_pdf/-char/ja

◆ ユニバース開発株式会社

https://universe-dev.co.jp/enviroment/product/bio_deodorize/deodorize.html

肌悩みを隠せるハイライトづくりへの挑戦

1. 緒言

肌悩みを隠せる化粧品として現在ファンデーションがよく用いられており、肌悩みを隠すために”ソフトフォーカス効果”を利用していることを知った。そこで光の反射を利用するという点で共通するハイライト(部分的に光を集め立体的に見せる化粧品)でも肌悩みを隠すことができるのではないかと考えた。

”ソフトフォーカス効果”とは、粉体によって光を多方向へ散乱させることで、その下にあるもの見えにくくする効果である。

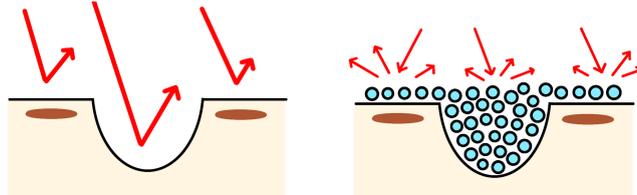


図1 ソフトフォーカス効果のイメージ図

この研究ではソフトフォーカス効果の高いハイライト作成にふさわしい物質を調べるため、ソフトフォーカス効果よりも調べやすい反射量を調べた後、実際にハイライトを作成することでソフトフォーカス効果を調べ、それら2つの関連性を考察した。

2. 実験手順

[用いた物質]

- ①酸化アルミニウム Al_2O_3 (キシダ化学株式会社,特級)
- ②オキシ塩化ビスマス $BiOCl$ (三津和化学薬品株式会社)
- ③アルミニウム粉末 Al (三津和化学薬品株式会社)
- ④市販のハイライト (むにゅっとハイライター/CANMAKE)

調べる対象としては以上の4つを用いた。①②③は主に化粧品で光沢剤として用いられている物のうち比較的手に入りやすく、安価で化学式が簡単であることを基準に選んだ。また④は比較実験に用いた。

[実験装置の作成]

反射量の測定にあたって、初めは実験装置がなかったため自作した。

最初に実験装置(図2)を黒の画用紙を用いて作ったが、光がうまく反射しなかった。次に筒の長さを短くしたり、画用紙の色を黒からより反射しやすい白に変更したが、これもうまくいかなかった。

その後、反射を強めるために筒の中を銀色の紙で覆った結果、光がうまく反射し、それをもとに実験装置を作成することができた。

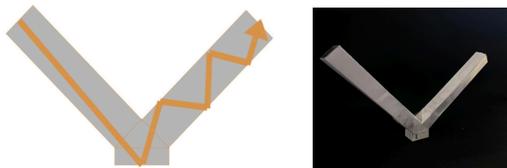


図2 実験装置

[仮説1]

反射量が増えるにつれて、ソフトフォーカス効果も高まる。

[仮説2]

粒径が ① Al_2O_3 3~30 μm ② $BiOCl$ 5~25 μm ③ Al 125 μm であることから

粒径の大きい③Alが反射量・ソフトフォーカス効果ともに最大である。

[実験1] 反射量の測定

○使用した器具, 利用したサイト等

- ・紫外線感知インク 赤 (株式会社ナリカ)
- ・携帯ストラップ付きミラー, UVセンサー (太田アート)
- ・デジタル紫外線強度計UV-340A (ケニス株式会社) ※以下、強度計とする
- ・QUAPIX Lite (光度計) (岩崎電気)
- ・画像カラーピッカー (<https://rakko.tools/tools/64/>)
- ・ブラックライト

i、反射量の測定について

①紫外線感知インクを塗布した画用紙や強度計を光が出るところに置き、10秒間紫外線を照射し濃い紫色に変色した部分をカラーコードに変換する。(図3)

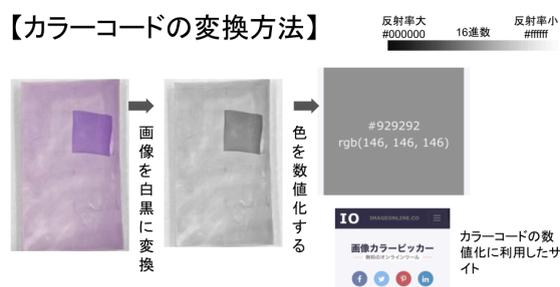


図3 白黒に変換し数値化する方法

※値が大きいほど白色で反射量が小さく、値が小さいほど黒色で反射量大きい。

②デジタル紫外線強度計UV-340A

強度計は細かい値が出なかったので①の補助的な役割とした。
また3回測定しその平均値で算出した。

強度計、画用紙ともに図3の方法でカラーコードに変換する。

③光度計(QUAPIX Lite)での測定→スマートフォンで実験装置の光が出るところから撮影する。
撮影した画像を光度計(QUAPIX Lite)を利用して数値化した。

[実験2]ソフトフォーカス効果量の比較

最初にハイライトを作成する。

○使用した材料 (ハイライト1つあたりの分量)

- ・パウダーケース 1つ
- ・人工皮膚 1つ
- ・珊瑚パウダー (オレンジフラワー) 0.5g
- ・ベースパウダー (オレンジフラワー) 4g
- ・分留ココナッツオイル (オレンジフラワー) 0.3g(7~10滴)
- ・無水エタノール (大洋製薬株式会社 第一級) 2~3g
- ・各物質(①Al₂O₃、②BiOCl、③Al) 0.5g

[作成手順]

- ①各物質を乳鉢ですりつぶし、粉状にする。
- ②①で作った粉末を珊瑚パウダー、ベースパウダーと混ぜ合わせる。
※珊瑚パウダーは市販のものにも含まれているため、ソフトフォーカス効果を比べる際の条件は一致するのでソフトフォーカス 効果の比較に影響を及ぼさないと考える。
- ③茶こしを用いて②の粉をふるった後、分留ココナッツオイル、無水エタノールを加える。
- ④③でできた粉をケースに入れて、押し固め、数日置く。
- ⑤完成



図5 完成品 左から① Al_2O_3 、② BiOCl 、③ Al

続いてこれらのハイライトと市販のハイライトを用いて調査を行った。

[アンケート調査](アンケート対象者：32人)

- ①、②および市販のハイライトを、指標をもとにしてソフトフォーカス効果を比較
ほくろに見立てた黒い点に上記3つのハイライトを塗り、効果量を調べた。図6はほくろに見立てて人工皮膚に描いた黒丸の上に各ハイライトを軽く一本の指に取って、3~4回重ねて塗布したものである。



図6 人工皮膚に塗布したハイライト

- ※③の Al のハイライトは他よりも色が大きく異なっているため、不適とみなし除いた。
今回私達が追い求めたソフトフォーカス効果は、対象の輪郭をぼやかすような効果のことを指しており、それに合わせて指標を用いた。



図7ハイライト塗布前の黒丸



図8目指すぼやけ方の指標



図9 ①Al₂O₃



図10 ②BiOCl

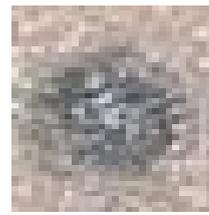


図11 ③Al

図9～11は、図6の各物質の拡大画像である。

これらを説明したうえで、どのハイライトが一番効果を発揮しているかを調べるために、ぼやけている順に3点、2点、1点と評価をもらった。

3.実験結果

[実験1] 反射量の比較結果

表1 反射量の比較結果

	①酸化アルミニウム (Al ₂ O ₃)	②オキシ塩化ビスマス (BiOCl)	③アルミニウム (Al)	④市販のハイライト
カラーコード	7B7B7B	878787	8B8B8B	
UVセンサー 【μW/cm ² 】	24	24	14	
光度計(可視光) 【Cd/cm ² 】	4.466	3.494	1.746	2.134

反射量の比較結果のまとめを表1に示す。

反射量はカラーコード、可視光では①Al₂O₃が一番大きく、強度計では①Al₂O₃と②BiOClが同じ値で大きかった。

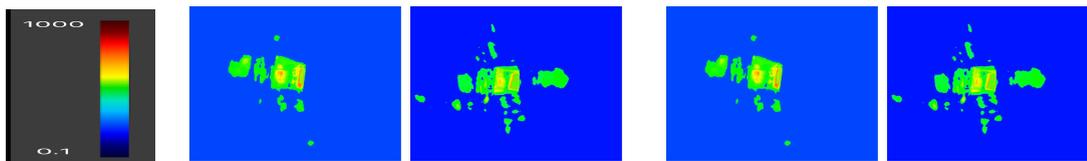


図4 ③で撮影した画像(左から①Al₂O₃,②BiOCl,③Al,④市販のハイライト)

※暖色になるほど、反射量が大きくなる。

※値のばらつきが大きかったので50回測定し、その平均値で反射量を算出した。

[実験2] ソフトフォーカス効果量の比較

①Al₂O₃, 96点 ②BiOCl, 52点 ④市販, 44点

この結果より、ソフトフォーカス効果が発揮されている順番は、

①>②>④であることがわかった

4. 考察

[反射量とソフトフォーカス効果の関係についての考察]

反射量が増えるにつれ、ソフトフォーカス効果の大きさも高まることが推測される。

反射量 ① Al_2O_3 > ② BiOCl > ④市販 > ③Al

ソフトフォーカス効果 ① Al_2O_3 > ② BiOCl > ④市販

[粒径の大きさと反射量・ソフトフォーカス効果の関係についての考察]

粒子の大きさではない別の要因によって、反射量・ソフトフォーカス効果は決定されているのではないかと考えた。粒子形状が球に近いほど反射量・ソフトフォーカス効果は大きくなると予想される。

〈仮説と実験結果〉

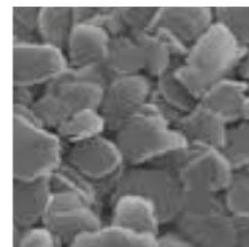
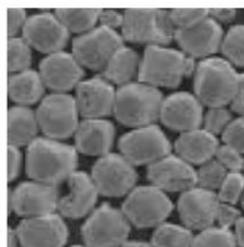
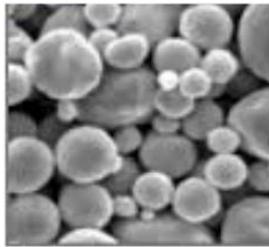
仮説 ③Al > ① Al_2O_3 or ② BiOCl

反射量 ① Al_2O_3 > ② BiOCl > ④市販 > ③Al

ソフトフォーカス効果 ① Al_2O_3 > ② BiOCl > ④市販

〈各物質の粒子形状からの予想〉

① Al_2O_3 →ほぼ球状 > ② BiOCl →四角or八角板状 > ③Al→薄い板状(フレーク状)



※上の各粒子形状の画像は学校にある顕微鏡では見れる大きさに限界があり、粒子形状の違いまで見られなかったため、8.参考文献 *1から引用している。

5. 結論

反射量が増えるにつれ、ソフトフォーカス効果の大きさも高まる。また、粒子形状が球に近いほど反射量・ソフトフォーカス効果は大きくなる。

6. 研究成果

用いた3つの物質のうち肌悩みを隠せるハイライトに最適な物質は、酸化アルミニウムであることがわかった。また、ソフトフォーカス効果を持ち合わせたハイライトの作成に成功した。

7. 今後の課題

- ・4. 考察で粒子形状が球に近いほど反射量・ソフトフォーカス効果は大きくなると予想されたので、“粒子形状”に注目して、より詳しく調べる。
- ・今回作成したハイライトに、ソフトフォーカス効果以外のハイライト本来の性質を加え、現在商品化されているハイライトに近づけ、ハイライトの実用化を目指す。具体的には、カラーパウダーやラメ剤を加え、カラー補正、ラメ剤の面から研究を行う。
- ・作成したハイライトの安全面を調べる。

8.参考文献

- *「固体試料の反射測定」
<https://www.an.shimadzu.co.jp/service-support/technical-support/analysis-basics/uv/fundamentals/uvtalk12-basic/index.html>
- *「イメージカラーピッカー」<https://lab.syncer.jp/Tool/Image-Color-Picker/>
- *「パール光沢剤の解説と成分一覧」<https://cosmetic-ingredients.org/pearlizing-agents/>
- * Newton別冊「学びなおし 中学・高校物理」増補第2版,p.98.99 株式会社ニュートンプレス発行
- * 「手作りハイライト」<http://www.orange-flower.jp>
- * 榎本明生「無機粉体の形状・形態がメイクアップ化粧品の仕上がりに及ぼす影響」無機マテリアル学会誌(特集.hvと無機材料－光を活かす－) 2004.no11.p.384~388
- *1「形状制御 三井金属 機能性粉体事業部」
<https://www.mitsui-kinzoku.co.jp/project/kinousei-funtai/concept7.html>

木材を透明にしよう!!

1. 緒言

リグニンとは樹木を構成する成分のうち、セルロースやヘミセルロースに次いで3番目に多く含まれている高分子フェノール性化合物のことであり、木材の不透明たる所以である。木材を透明にする目的としては、断熱性や調温機能などといった木材自体の持つ機能や、持続可能な資源としての木材の利用方法を増やすことが挙げられる。

木材を透明にするためにリグニンを取り除く方法やリグニンを改質して透明にする方法は確立されてはいるものの、多量の薬品を使用する場合が多い。そこで、私達は先行研究の中でも特に薬品使用量が少ない方法を採用し、その方法を改良する研究を行った。なお、本研究でのリグニンは天然木材中のリグニンを示す。

2. 実験に用いた器具と薬品

薬品名 (品番)	化学式	グレード	会社名
トルエン	$C_6H_5CH_3$	1級	キシダ化学
エタノール	C_2H_5OH	1級	キシダ化学
水酸化ナトリウム	NaOH	特級	キシダ化学
過酸化水素	H_2O_2	特級	キシダ化学
エポキシ樹脂 (E-01-001)			Ouchi工房株式会社
エポキシ樹脂 (EP-450)			前田工織株式会社

器具名	備考
デジタルpH計	ケニス株式会社 HI-98100
デジタルノギス	株式会社プラタ
シンプル卓上暗室	アズワン株式会社 BBX-01
UVネイルライト	Wisdompark SUN X9 (波長365nm,405nm 出力220W)
循環アスピレーター	柴田株式会社 WJ-200

3. 実験方法および結果と考察

実験1 (先行実験の再現実験と先行実験の改良)

実験1ー①実験手順

- 木材(バルサ、ヒノキ、アガチス3cm×3cmそれぞれ1mm厚と3mm厚)に6mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を塗布する。
- 35%の過酸化水素に木材をつけ、UVライトを1時間程度照射する。
- エタノールに長時間つける。
- トルエンを用いてエタノールを十分に洗浄する。
- エポキシ樹脂につけて循環アスピレーターで1時間30分低圧状態にして浸透させる。

実験1-①結果

バルサ材(1mm厚)のみ透明になり、バルサ材(3mm厚)はほとんど透明にならなかった。ヒノキ、アガチス(1,3mm厚)は全く透明にならなかった。

実験1-①考察

3mm厚のバルサ材が脱色しきれなかった理由として、薬品の浸透不足と、UVが木材の内部まで届いていなかったことを考えた。また、バルサ材以外の樹種が脱色できなかった理由として、リグニン以外の含有成分や密度の大きさの違いの影響が関わっていると考えた。

木材の密度は、バルサ材が $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 、ヒノキが $0.44\text{g}/\text{cm}^3$ 、アガチスが $0.52\text{g}/\text{cm}^3$ であり、バルサ材が最も軽い。

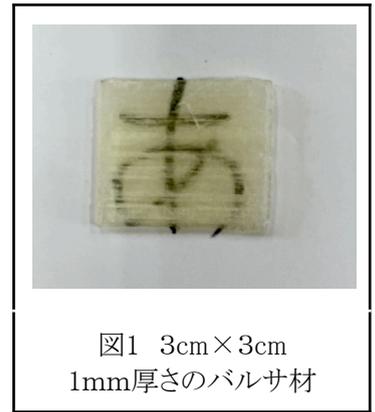


図1 3cm×3cm
1mm厚さのバルサ材

実験1-②(より透明にするために薬品の浸透率を上げる実験)

実験1-②実験手順

実験1の実験手順をもとに手順iiで過酸化水素、手順iiiでエタノール、手順ivでトルエンにつける時間をそれぞれ延ばす。浸透時間以外の手順は変更しない。木材の上におもしを置き、木材全体が薬品に浸かるようにした。

実験1-②結果

過酸化水素はつける時間を伸ばすほど、木が脆くなってしまい、もはや木材とは言えない強度になった。しかし、エタノール、トルエンはつける時間を延ばすと、透明度がより上がった。この工程でバルサ材(1,3mm厚)ともに透明度は上がったが、まだバルサ材(3mm厚)は完全には透明にならなかった。

表1 各薬品のつける時間を延ばした結果

過酸化水素	エタノール	トルエン
木材がボロボロになった	透明度が上がった	透明度が上がった

実験1-②考察

3mm厚では、木材繊維の筋によってUVライトが十分に届かなかったのではないかと考えた。

実験2(UVライトの照射時間実験)

実験2-①(室内でUVライトの照射時間による違いを調べる実験)

実験2-①実験手順

実験1の実験手順iiのUVライトを照射するところで、UVライトの照射時間を、なし、1時間、1時間30分、3時間とそれぞれ変更して実験した。ii以外の手順は変更しない。実験1-②をふまえ、過酸化水素水、エタノール、トルエンにつける時間を延ばしたものとも比較した。

実験2-① 各薬品につける時間を変えた結果

照射時間	なし	1時間	1時間30分	3時間
先行実験通り	×	×	×	×
実験1を踏まえたもの	◎	◎	◎	◎

ただし、実験1を踏まえたものの結果では、照射を延ばすにつれて木材そのものが脆くなった。

実験2-①考察

UV照射がなくても木材を透明にできたが、室内の微弱な紫外線が影響してしまうのではないかと考えた。

実験2-②(室内と暗室による違いを調べる実験)

実験2-②実験手順

実験1の実験手順 ii のUVライトを照射するところで、UVライトの照射時間をなくし、室内光と暗室でそれぞれ過酸化水素水に1時間30分つけた。それ以外の手順は変更しない。

実験2-②実験結果

図2で示すように室内光と暗室の場合ではともに透明になった。また、室内光と暗室では違いが見られなかった。

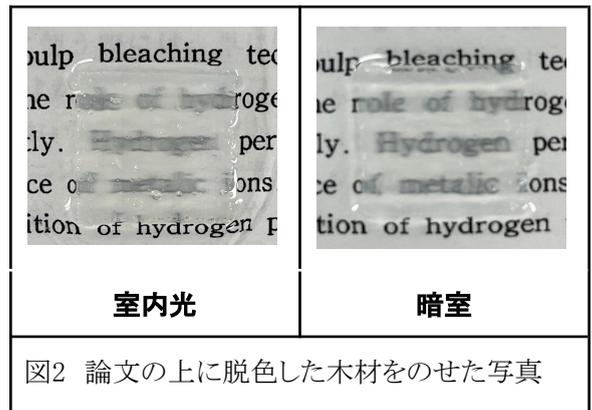


図2 論文の上に脱色した木材をのせた写真

実験2-②考察

紫外線を照射しなくても、塩基性下の過酸化水素の分解により脱色できることがわかった。

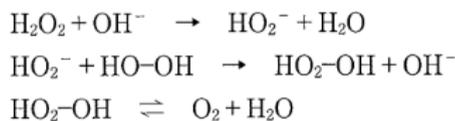


図3 塩基性下での過酸化水素分解反応

過酸化水素の塩基性下での乖離反応について調べたところ、図のような反応があることがわかった。このことから、リグニンの改質においては HO_2^- 、及び OH^- が作用しているのではないかと考えた。

実験3(エポキシ樹脂の粘度実験)

中間発表の考察に挙げられた薬品の浸透不足の点でエポキシ樹脂の浸透不足を考えた。そこで粘度がより小さいエポキシ樹脂を用いて十分内部浸透を目指した。**実験3-①実験手順**中間発表まで用いていたエポキシ樹脂よりもより低粘度なエポキシ樹脂を用いた。

実験3-①結果

アスピレーターで減圧した際に元々用いていたエポキシ樹脂にはみられなかった硬化がみられてしまい、内部まで浸透することができなかった。

実験3-②実験手順

エポキシ樹脂を加熱して粘度を落とし、より浸透させる。



図4: 使用したエポキシ樹脂

左: 元々使用したエポキシ樹脂
右: 新たに用いたエポキシ樹脂(低粘度)

実験3-②結果

加熱開始直後は時間が経つにつれて、粘度が下がっていったが、加熱開始から約3分後に急激に硬化してしまった。

実験3考察

エポキシ樹脂の硬化が急激に進んだ理由を調べた。次表は縦軸が粘度、横軸が加熱時間を示す。表から、エポキシ樹脂は加熱することによって、短時間では温度を上昇させるにつれて粘度は小さくなるが、より速く硬化する事がわかる。このことが原因で木材内部まで浸透させる十分な時間が得られなかったのではないかと考え、新たに用いたエポキシ樹脂は実験に適していないと判断した。

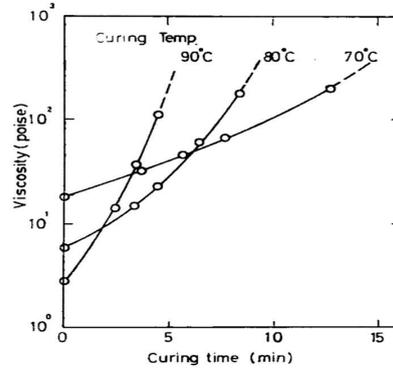


Fig. 4. Viscosity coefficient of epoxy resin at curing process: curing agent, imidazole.

図5 エポキシ樹脂の温度と硬化時間のグラフ

4. 結論

エタノールとトルエンそれぞれを木材内部まで十分に浸透させる工程が必要であることがわかった。また、3mmのバルサ材ではUV照射の工程がなくとも透明化することができたため工程の簡素化が可能になった。ヒノキ材、アガチス材は今回の実験では透明化することができなかった。

5. 参考文献

Solar-assisted fabrication of large-scale, patternable transparent wood

<https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.abd7342>

Highly Elastic Hydrated Cellulosic Materials with Durable Compressibility and Tunable Conductivity

https://www.researchgate.net/publication/343250660_Highly_Elastic_Hydrated_Cellulosic_Materials_with_Durable_Compressibility_and_Tunable_Conductivity

脱リグニン剤および漂白剤としての過酸化水素の可能性

<https://cir.nii.ac.jp/crid/1390282681488418432>

エポキシ樹脂の硬化流動特性

https://www.jstage.jst.go.jp/article/koron1974/35/2/35_2_75/_pdf

過酸化水素漂白反応機構の基礎理論

https://www.jstage.jst.go.jp/article/jtappij1955/52/5/52_5_595/_pdf/-char/ja

6. 謝辞

サイエンス探究の授業やその他において協力してくださった藤井先生、古川先生をはじめ、この研究に助言をくださった先生方、および発表の場で助言をくださった皆様方にこの場を借りてお礼を申し上げます。私達の研究に協力していただき、ありがとうございました。

2種類のBZ反応の混合における色のパターン変化

1. 緒言

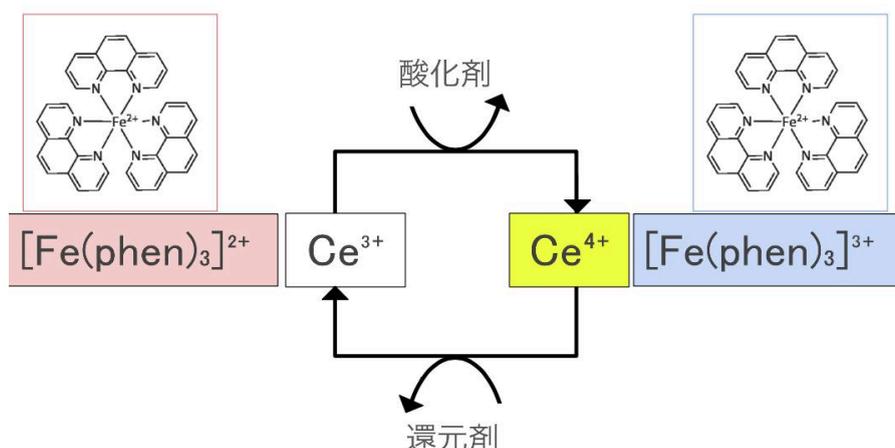
BZ(Belousov-Zhabotinsky)反応とは、酸化還元反応を周期的に繰り返す振動反応の一種であり、周期的に反応溶液の色が変化するという特徴をもっている。これは、金属触媒に価数によって色が変わる金属塩を使用しているためである。また、金属触媒として採用される金属塩の種類は様々である。

BZ反応についての文献は数多く存在しているが、そのどれもが用いられている金属触媒は1種類のみで2種類の金属触媒を用いたBZ反応(2種類のBZ反応の混合)についての先行研究はほとんどなかった。

そこで、私たちはこの2種類のBZ反応の混合に焦点を当て、反応溶液の変色数を変えることを目的に研究を始めた。

今回用いた金属触媒はセリウム塩(Ce^{4+})とフェロイン($[Fe(phen)_3]SO_4$)であり、セリウム(III)は無色、セリウム(IV)は黄色を表し、フェロイン(II)は赤色、フェロイン(III)は青色を表す。

BZ反応は複雑な化学反応であるが、今回私たちが注目するのは反応溶液の色の変化であるので、色の変化に関わる部分のみのBZ反応のイメージ図を記載する。



* 矢印の方向に電子が移動する

2. 実験手順・結果・考察

2-1 使用した薬品

表1 使用薬品

薬品名	メーカー	等級
濃硫酸	キンダ化学	1級
臭素酸カリウム	キンダ化学	特級
マロン酸	キンダ化学	特級
	林純薬工業	
硝酸二アンモニウムセリウム(IV)	キンダ化学	特級
フェロイン溶液	キンダ化学	滴定用

2-1-I 使用器具

300mLビーカー×3、50mLビーカー×3、200mLビーカー、マグネチックスターラー(SRS116AA)と攪拌子、駒込ピペット、電子天秤、メスシリンダー、カラーコンパス(C12880MA)、トレビュアーA4-100(株)トラテック

2-2-1《実験I:セリウム塩とフェロインのBZ反応》

実験方法

71期の先行研究を参考にした。

①3つの三角フラスコに、溶液A、B、Cを準備する。

A:臭素酸カリウム6.5gを電子天秤で計り、蒸留水150mLに溶かす。

B:マロン酸8gと臭化カリウム1.5gを電子天秤で計り、蒸留水150mLに溶かす。

C:硝酸二アンモニウムセリウム(IV)(以下アンモニウムセリウムと表記する)2.8gと0.025mol/Lフェロイン溶液1.6mLを、6mol/L硫酸水溶液75mLに溶かす。

②3つの溶液 A、B、C をそれぞれ30mL、30mL、15mLずつ50mLビーカーで混合、攪拌する。

この時のスターラーの回転速度は2程度

結果 I

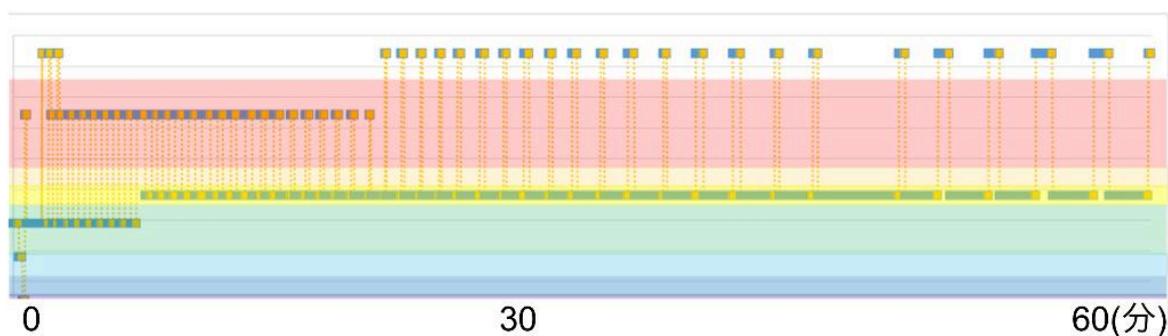


図1 実験 I グラフ

図1は横軸が1秒ごとの時間を表し、計1時間分のデータである。縦軸は溶液の色を表し、プロットされた点の場所の色がその瞬間の溶液の色を表す。

結果・考察I

図1より溶液の色の現れ方の変化を確認することができた。しかし、時間経過により溶液中のフェロイン(III)の青色、フェロイン(II)の赤色が視認できなくなっていた。文献調査や私達が実際に実験して確認したことが、フェロインのみのBZ反応では色の衰退は起こらない。私達はこの点に興味を持ち、フェロイン(III)の反応を持続させること、フェロインの色の衰退現象が起こる原因を探ることを目的を変え、次の2つの実験 II α 、II β を行った。

2-2-2《実験Ⅱ α:セリウム塩とフェロインと酸化剤のBZ反応》

溶液A、Bの蒸留水を同量の水道水に変えて実験を行う。

結果Ⅱ α

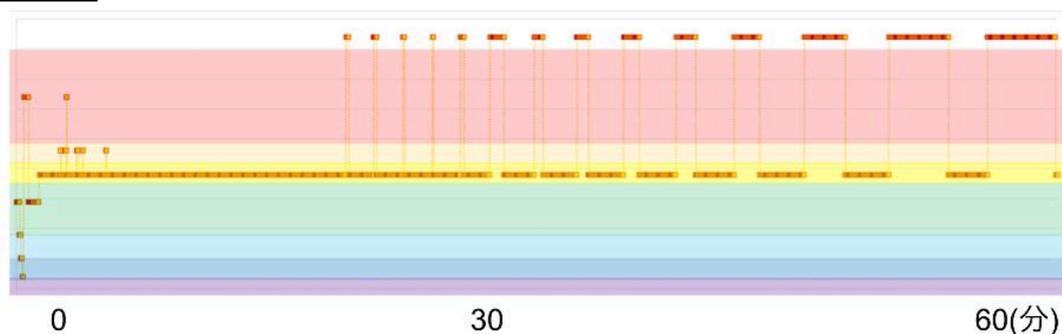


図2 実験Ⅱ α グラフ

図2の見方は図1と同様である。

結果Ⅱ α-①

フェロイン(Ⅲ)の青色が現れる反応を持続させるために酸化剤を加えたが、青色も赤色も確認出来なかったことから、この反応内でフェロインは働いていないと考えられる。

結果Ⅱ α-②

反応開始時から約20分間、セリウム(Ⅳ)の黄色のみが現れた。このことからBZ反応の特徴である周期的な色の変化は起きておらず、反応全体が酸化された状態に傾いているのだと分かる。

考察Ⅱ α-①

フェロイン(Ⅱ)、(Ⅲ)は錯イオンなので(図3)、酸化剤の働きにより配位結合が崩れ、フェロインが解離し、別の物質になったのでは無いかと考えた。溶液の色が似ていることから、黄褐色の鉄(Ⅲ)イオンになった可能性が予測される。これを確かめるため、次の補足実験を行った。

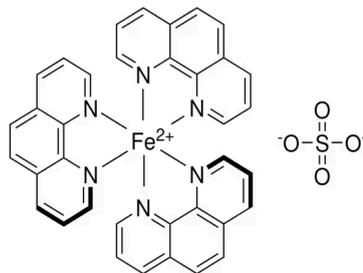


図3 フェロイン構造式

2-2-3[補足実験:フェロインと酸化剤のBZ反応]

溶液Cのみ条件を変え、溶液Cからアンモニウムセリウムを抜いて実験を行う。

この実験で溶液の色が黄色になればフェロインは解離しているといえる。

結果・考察

溶液の色は黄色にはならず、青色のみが現れ結果Ⅱ α-②と似たような状態となった。故にフェロインが解離しているとは言えない。しかし、青色のみが現れたことの考察は次の考察Ⅱ α ②と同様だと考えられる。

考察Ⅱ α ②

酸化剤の働きにより、反応全体の電位差が大きくなり、BZ反応の化学平衡が右に移動したのでは無いかと考えた。

2-2-4《実験Ⅱβ:フェロイン濃度を大きくしたBZ反応》

3つの溶液A、B、Cを混合後、フェロインを 7.5×10^{-5} 、 1.0×10^{-5} mol、 1.3×10^{-5} mol追加して実験を行う。
結果Ⅱβ

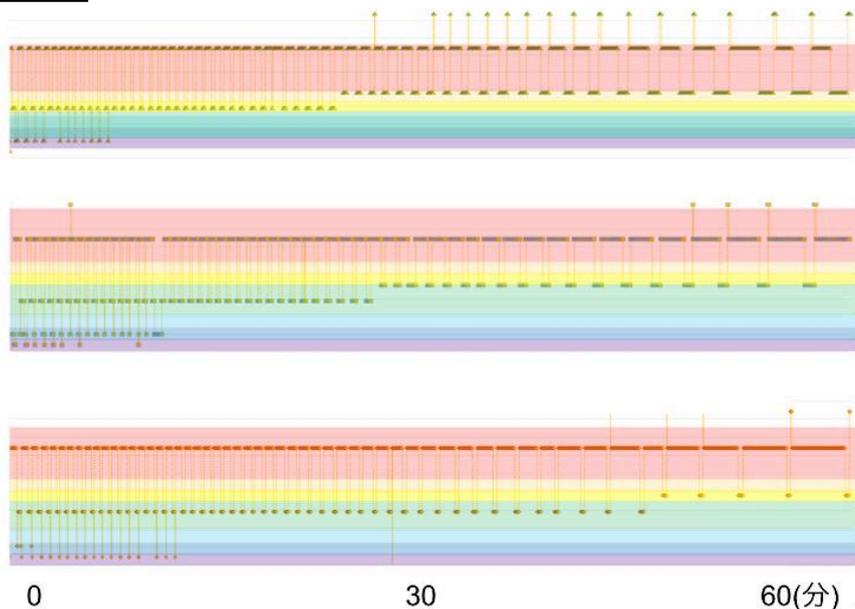


図4結果Ⅱβグラフ

図4の見方は図1と同様である。また、下のグラフほどフェロイン濃度は大きい。

結果・考察Ⅱβ

フェロイン(Ⅲ)の青色持続時間は濃度が濃くなるにつれ長くなっていったが、最終的にフェロイン(Ⅲ)の青色は現れなくなり実験Ⅰと同様の結果に帰着する。このことから、そもそもフェロイン(Ⅲ)の波長がセリウム(Ⅳ)の波長よりも認識されにくいのではないかと思う。だが、確かに目標としていたフェロイン(Ⅲ)の反応の持続は達成したと言える。この結果と考察Ⅱα②よりより長い時間フェロイン(Ⅲ)を確認するため、次の実験を行った。

2-2-5《実験Ⅲ:フェロイン濃度を大きくし、酸化剤を加えたBZ反応》

溶液A、Bの蒸留水を同量の水道水に変え、3つの溶液A、B、Cを混合後、フェロインを 7.5×10^{-5} 、 1.0×10^{-5} mol、 1.3×10^{-5} mol追加して実験を行う。

結果Ⅲ

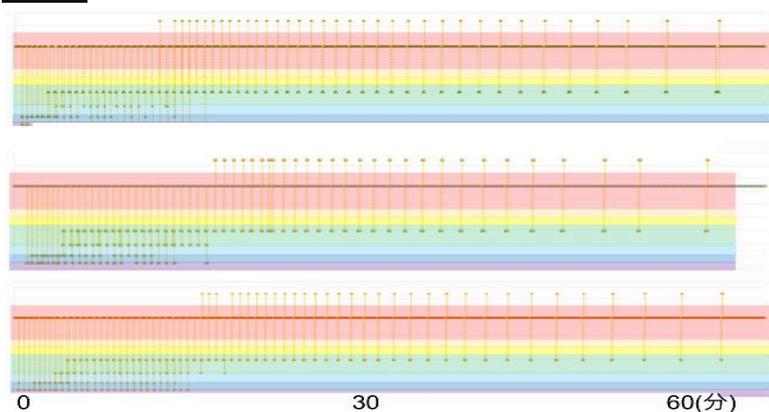


図5 実験Ⅲ結果グラフ

図5の見方は図1と同様である。また、下のグラフほどフェロイン濃度は大きい。

結果・考察Ⅲ

これまでのどの実験とも異なる結果が得られた。フェロインを 1.0×10^{-5} mol追加した場合が最も色がはっきり確認できた。一番長い時間フェロインは存在しているため、考察Ⅱ α ②と考察Ⅱ β は正しいと言える。

3. 結論

セリウム塩とフェロインを用いた2種類のBZ反応の混合では溶液の色の変化数は増やすことが可能であり、酸化剤を加えることと、フェロイン濃度を大きくする(フェロインを 1.0×10^{-5} mol追加)ことでフェロインの反応の持続時間が一番良く伸びる。

4. この研究の発展性

今回の実験結果はすべて目視で取ったデータをもとにしているため、少し正確性に欠けている。結果・考察Ⅱ β のように人が視認できない波長等を観測できる測定機を使用して、同様の実験を行うことでより深い考察が得られる。また、とても繊細な値のため今回は諦めた水道水中のClO⁻濃度の調節や還元剤からのアプローチなどがあり、この研究の発展性は大きいと言える。

5. 参考文献

「非平衡系の科学3—反応・拡散系のダイナミクス—」三池秀敏

「BZ反応の反応速度について」大手前高校 71期 長門里佳

「BZ反応の停止・復活と溶存酵素の関係」田宮楓 茨城県立水戸第二高等学校

「セリウムによるBZ反応の振動反応の分離とその解析」長野県立諏訪清陵高校化学

6. 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご協力頂いた古川先生、藤井先生をはじめとした大手前高校の先生方、この場を借りて厚く御礼申し上げます。ありがとうございました。

色がみるみる変わる水溶液

1. 緒言

科学実験の一つに信号反応という実験がある(1)。さらに信号反応を進化させた反応にゲーミング反応があることを知った(2)。この2つの反応はアルカリ性条件下で、青色の色素であるインジゴカルミンの、空気による酸化とグルコースによる還元によって引き起こされる(1、3)。信号反応では、黄色、赤色、緑色の3色に、ゲーミング反応では理論上最大9色グラデーション上に変化するとされている(2)。理論上9色とされているが、実際に何色まで色が変わるのか、どんな反応が溶液中ではおこっているのかという興味から、今回の研究では、変色数を増やすことと反応の原理解明を目標に実験を行った。

2. 実験手順

薬品: インジゴカルミン(キシダ化学株式会社, 1級)
グルコース (キシダ化学株式会社, 1級)
水酸化ナトリウム(キシダ化学株式会社, 特級)
炭酸ナトリウム (キシダ化学株式会社, 1級)
炭酸カリウム (キシダ化学株式会社, 1級)

器具: 三角フラスコ(50mL)、ビーカー(50mL、100mL)、メスシリンダー(50mL)、電子天秤、葉さじ、葉包紙、ピペット、ホットスターラー、回転子、温度計、カラーコンパスMFA(株式会社ATシステム)、パソコン、照明(株式会社トライテック, トレビューアーA4-100)

《0.5%インジゴカルミン水溶液の作り方》

ビーカー(50mL)に蒸留水25mLを入れて、インジゴカルミン0.13gを加えて混ぜる。

《実験》①三角フラスコに蒸留水40mL、グルコース0.6gと塩基を加える。

- ②以降図1のようにホットスターラーを用いて溶液を加熱する。
- ③0.5%インジゴカルミン水溶液約16滴を加える。
- ④ホットスターラーを用いて溶液を混ぜる。
- ⑤カラーコンパスを用いて、連続的に(7または5秒間毎に)データを取り、塩基の種類や濃度、温度を変えて、目視で変色数を調べる。

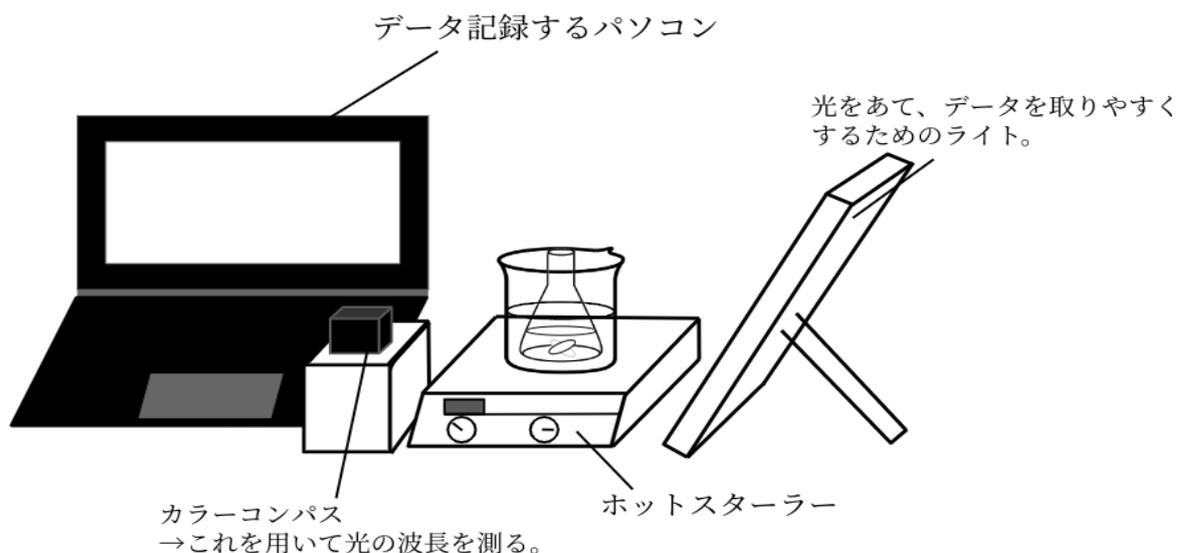


図1 実験道具および実験時の配置

3. 実験結果および考察

〈実験①〉塩基に水酸化ナトリウムを用いたときの結果を表1に示す。このときの溶液の温度は常温である。

表1 水酸化ナトリウムの濃度変化に伴う変色数の変化

NaOH(g)	2.00	1.00	0.75	0.50	0.25
モル濃度(mol/L)	0.625	0.312	0.234	0.156	0.0781
pH(計算値)	13.8	13.5	13.4	13.2	12.9
結果	黄赤緑	黄赤緑	緑	緑	緑
変色数	3	3	1	1	1

水酸化ナトリウムを2.00g、1.00gとしたとき溶液は黄赤緑の3色に変色し、0.75g、0.50g、0.25gのとき緑1色となった(表1)。先行研究(2)では、pH13以下のときゲーミング反応が起こっていると考えられているが、今回の実験では検証することができなかった。また、ゲーミング反応の先行研究(2、3)において、溶液を60℃まで加熱していることから、水酸化ナトリウムのモル濃度を小さく(pHを小さく)して変色数を増やすためには、溶液を加熱して始めの反応を促す必要があると考えられる。

〈実験②〉塩基に水酸化ナトリウム2.00g0.50gを用いて、溶液の温度を変えて実験を行った。その結果をそれぞれ表2と表3に示す。

表2 NaOH 2.00g (pH 13.8)における温度変化に伴う変色数の変化

温度(℃)	20	30	40	50	60
結果			黄赤緑	黄赤	黄橙
変色数			3	2	2

温度が20℃、30℃のとき、今回は実験していないので黒がけで示している。温度を40℃としたとき黄赤緑の3色、50℃のとき黄赤の2色、60℃のとき黄橙の2色となった。

表3 NaOH 0.50g (pH 13.2)における温度変化に伴う変色数の変化

温度(℃)	20	30	40	50	60
結果	緑	緑赤黄	黄赤黒 緑黄	黄赤紫黒緑	黄橙
変色数	1	3	4	5	2

温度を20℃としたときは緑の1色で変化が見られなかったが、30℃のとき緑赤黄の3色、40℃のとき黄赤黒緑黄の4色、50℃のとき黄赤紫黒緑の5色、60℃のとき黄橙の2色となった。

〈実験③〉塩基に炭酸ナトリウム5.30gおよび炭酸カリウム4.98gを用いて、溶液の温度を変えて実験を行った。炭酸ナトリウムを用いた場合の結果を表4、図2、図3、炭酸カリウムを用いた場合の結果を表5、図4、図5に示す。

《炭酸ナトリウムを用いた場合》

表4 炭酸ナトリウム5.30gにおける温度変化に伴う変色数の変化

温度 (°C)	20	30	40	50	60
結果	青	青	青黒紫赤緑橙黄	青紫赤黄橙緑	黄
変色数	1	1	7	6	1

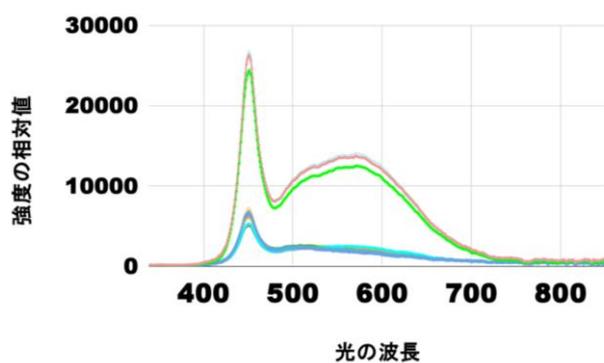


図2 光の波長と強度(炭酸ナトリウム、30°C)

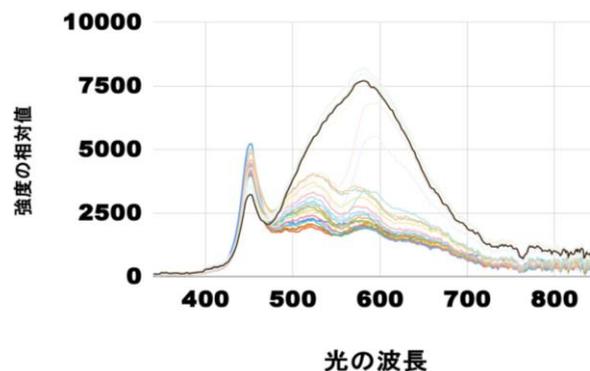


図3 光の波長と強度(炭酸ナトリウム、40°C)

塩基に炭酸ナトリウム5.30gを用いて、温度を20、30°Cとしたとき青1色で変化は見られなかったが、40°Cのとき青黒紫赤緑橙黄の7色、50°Cのとき青紫赤黄橙緑の6色、60°Cのとき黄1色となった(表4)。温度が30°Cのときの図2と40°Cのときの図3を比較すると、青1色となった30°Cのときは、どの時間をとっても同じ形をしているのに対し、7色となった40°Cのときは、時間によってグラフの形が異なっている(図2、3)。

《炭酸カリウムを用いた場合》

表5 炭酸カリウム4.98gにおける温度変化に伴う変色数の変化

温度 (°C)	20	30	40	50	60
結果	青	青	青 (黄橙赤紫黒青緑 黄緑 黄)	黄赤	黄赤
変色数	1	1	1 (9)	2	2

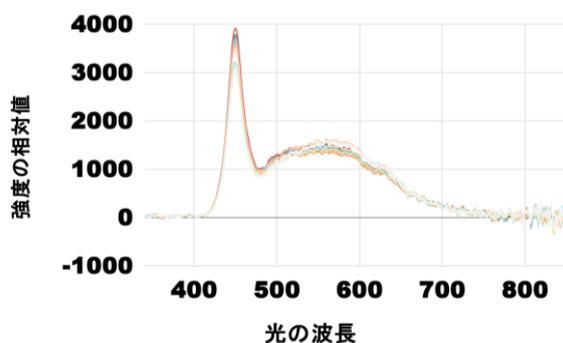


図4 光の波長と強度(炭酸カリウム、30°C)

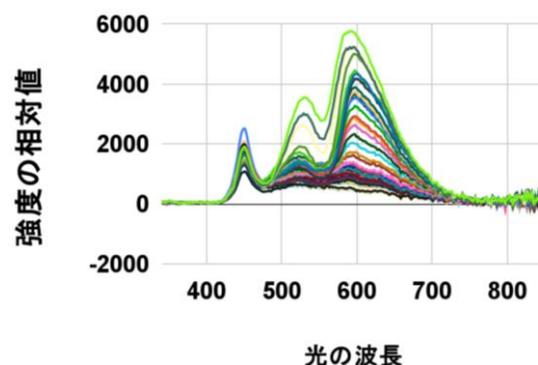


図5 光の波長と強度(炭酸カリウム40°C)

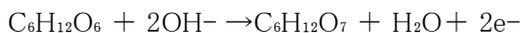
塩基に炭酸カリウム4.98gを用いて、温度を20、30、40℃としたとき青1色となった。40℃で調べる際、誤ってインジゴカルミンの濃度が1.0%のものを用いたとき、黄橙赤紫黒青緑 黄緑 黄の9色となった。また、50℃のとき黄赤の2色、60℃のとき黄赤の2色となった(表5)。

塩基に炭酸ナトリウムを用いたときと同様に、温度が30℃のときの図4と40℃で1.0%インジゴカルミン溶液を用いたときの図5を比較する。青1色となった30℃のときは、どの時間をとっても同じ形をしているのに対し、7色となった40℃のときは、時間によってグラフの形が異なることがわかる(図4、5)。

《実験③の考察》

炭酸ナトリウムや炭酸カリウムを用いたとき、水酸化ナトリウムを用いたときと比べて変色を確認しやすく、さらに安定して実験データを集めることができた。水酸化ナトリウムを用いたときに安定して実験結果を得ることができなかつたのは、水酸化ナトリウムの潮解性が関係すると考える。

また、炭酸ナトリウムや炭酸カリウムを用いたときの方が変色数を確認しやすかつたのは、炭酸ナトリウムや炭酸カリウムの水溶液は水酸化ナトリウムの水溶液よりも水酸化物イオン濃度が小さいこと、還元糖であるグルコースの次の反応



がインジゴカルミンの酸化反応と同時に起こることの2点が関係すると考える。

炭酸ナトリウムや炭酸カリウムを用いると、水酸化ナトリウムを用いたときよりも溶液中の水酸化物イオンの濃度が小さく、グルコースによる還元が起こりにくくなることに伴いインジゴカルミンの反応速度が小さくなる。温度が20℃、30℃のときは反応速度が小さく反応が起こらないが、温度を40℃~50℃にするとゆっくり反応が起こると考えられる。反応がゆっくり起こることで、黄色から赤色へ、赤色から青色へと変わる間の色を多く見ることができると考える。

5. 結論

炭酸ナトリウムや炭酸カリウムを塩基に用いると、水酸化ナトリウムを用いたときと比べて安定して40℃でゲーミング反応を起こすことができ、最大9色まで観測することができた。(黄、橙、赤、紫、黒、青、緑、黄緑、黄(レモンイエロー)の9色)

6. 参考文献

(1)「化学反応の見える化！おもしろ科学実験室(工学のふしぎな世界)」

国立大学55工学系学部 山口大学工学部

<https://www.mirai-kougaku.jp/laboratory/pages/180126.php>

(2)「信号反応を進化させてみた！ヘルドクターくらの1万円実験室

リケラボ 理系の理想のはたらき方を考える研究所

<https://www.rikelab.jp/post/3245.html>

(3)「信号反応とゲーミング反応の比較—水溶液中のNaOH濃度と色の変化の仕方の関係性—」

奈良県立奈良北高校 科学部 化学班

<https://www.e-net.nara.jp/hs/nara/index.cfm/1,2349,c,html/2349/20221107-134146.pdf>

(4)「インジゴカルミンの信号反応の研究」

愛媛県立松山西中等教育学校 小池 松本 阿部 木梨 八木

https://center.esnet.ed.jp/uploads/07shiryo/05rika/H26_7_rikasaku_injigo.pdf

7. 謝辞

本研究において協力していただいた大手前高校の化学科の先生方、また発表時にたくさんの助言、質問をくださった方々のおかげで、この研究においてのさらなる理解、考察を深めることができました。本当にありがとうございました。

蓄光現象を再現しよう

1. 緒言

酒石酸とウランを用いて蓄光物質を作ることを試み、その最適条件を探った。また、反応の仕組みについて考察した。

蓄光とは、光エネルギーを物質の中に蓄え、そのエネルギーを放出することによって、光を照射した後も一定時間発光を続けることである。身の回りに存在する蓄光物質は、レアメタルを含む無機材料で作られており、1000℃以上で加熱などの高度で複雑な工程が必要であるため、高校の設備では極めて困難である。しかし、酒石酸とウラン⁽¹⁾という有機材料を使用した場合、安全かつ安価で容易に蓄光物質を作れると参考文献⁽²⁾に記載されていたので、有機材料を用いて可能な限り長い時間発光する蓄光物質を作ることを目的とし、エネルギーを加えると蛍光を発する性質をもったウランを増やすことで残光時間が長くなるのではないかという仮説のもと、実験を行った。

一般的な蓄光の原理を図1に示す⁽³⁾。

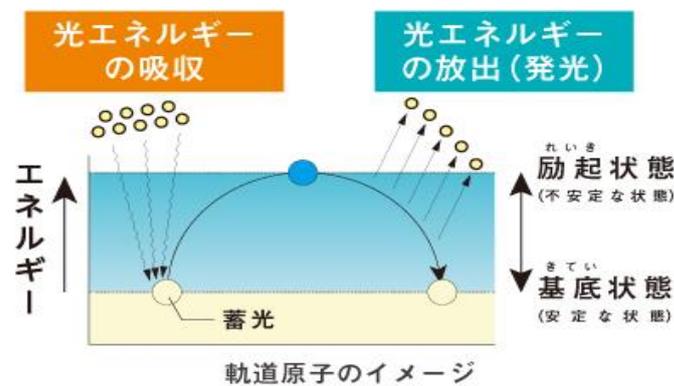


図1 蓄光の原理

電子が光エネルギーなどを吸収して安定した状態(基底状態)から不安定な状態(励起状態)に移った後、再び基底状態に戻るときにエネルギーを光として放出する。

ウランとD-酒石酸の構造式を図2に示す。

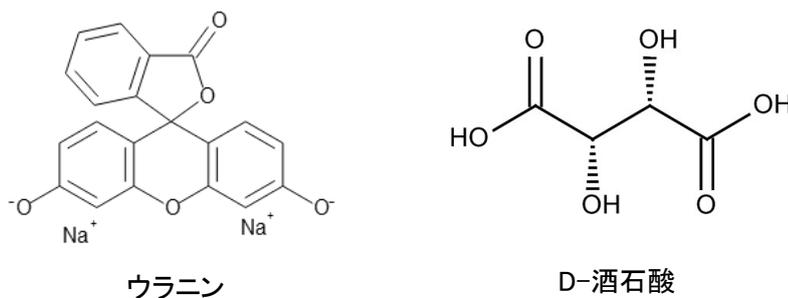


図2 ウランと酒石酸の構造

2. 実験手順・結果・考察

【用いた試薬・器具】

ウランin(キシダ化学, 1級)、酒石酸(島久薬品株式会社)、硫酸銅(II)無水物(キシダ化学, 1級)、ブラックライト(lilycamp 220106-sl)、ウォーターバス(アズワン株式会社, EW-100RD)、放射温度計(ケニス株式会社, SK-8300)、試験管(内径24mm)、ガラス棒、ガスバーナー、試験管バサミ(ゴム)、スタンド、電子天秤、薬さじ、ゴム栓、温度計、冷蔵庫、シリコンゴム製型

本研究では次の手順で、蓄光物質の作成と蓄光現象の確認を行った。

蓄光物質の作成と蓄光の確認 <基本となる手順>

- ①試験管にウランinと酒石酸を計りとる。
- ②混合物が均一になるようによく混ぜる。
- ③ガスバーナーで加熱する(図3)。
- ④加熱をやめ、放冷する。
- ⑤暗室で試験管外から生成物に紫外線を照射して残光時間(紫外線の照射をやめてから発光がなくなるまでの時間)を測定する。

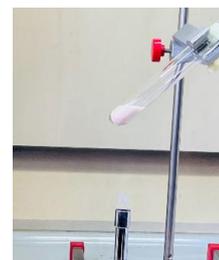


図3 加熱の様子

この手順をもとにして、次の実験1～7により、蓄光物質が生成する条件とその仕組みを探った。

- [実験1]蓄光物質の生成に適した質量比の検討
- [実験2]最適な加熱時間の検討
- [実験3]紫外線照射時間と残光時間の関係の検討
- [実験4]生成物の温度と残光時間の関係
- [実験5]ウランinと酒石酸の質量比と残光時間の関係
- [実験6]冷却の有無と残光時間の関係
- [実験7]生成した液体をもとに、反応の仕組みの検討

[実験1]蓄光物質の生成に適した質量比の検討

<方法>

- ・ウランinのみ、酒石酸のみで作成した場合に残光するかを確認する。
- ・ウランin[g]: 酒石酸[g]=(0.05:1.5), (0.05:3.0), (0.05:4.5), (0.05:6.0), (0.05:7.5), (0.01:7.5)として、上記の<基本となる手順>で作成し、紫外線を30秒間照射して、残光時間を測定した。

<結果・考察1>

酒石酸とウランinの質量比を変えて残光の有無を調べた結果を表1に示す。

表1 酒石酸とウラニンの質量比と残光の有無

酒石酸(g)		0.5	1.5	3.0	4.5	6.0	7.5	7.5
ウラニン(g)	0.05		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.01
残光	×	×	×	×	×	×	×	○

- ・ウラニンのみおよび酒石酸のみでは、いずれも残光は見られなかった。
- ・混合したものでは、酒石酸 7.5g・ウラニン0.01gのときに残光を確認することができた。
- ・以後の実験では、酒石酸 7.5g・ウラニン0.01gの質量比で試料を作成することとする。

[実験2]最適な加熱時間の検討

〈方法〉

- ・加熱時間以外の条件を同じにして実験を行う。
- ・加熱時間は30,60,90,120秒とする。
- ・質量比は[実験1]より、酒石酸7.5g・ウラニン0.01gとする。
- ・生成物の様子を観察し、残光の有無を調べる。

〈結果・考察2〉

加熱時間と生成物の様子、残光の有無を表2に示す。

表2 加熱時間と生成物の様子、残光の有無

加熱時間	生成物の様子	残光の有無
30秒	溶けていて黄色	×
60秒	溶けていて飴色	○
90秒	飴色を乗り越して焦げ茶色	×
120秒	試験管から生成物が溢れる	×

表2より、加熱時間60秒で生成物が溶けて飴色の状態のとき、残光を確認できた。
以後の実験では、生成物が溶けて飴色の状態になるまで加熱を行うことにする。

[実験3]紫外線照射時間と残光時間の関係の検討

〈方法〉

- ・紫外線を照射する時間を1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,15,20秒に変えて、残光時間を測定する。
- ・質量比は、酒石酸 7.5g・ウラニン0.01gとする。

〈結果・考察3〉

図4 紫外線照射時間と残光時間
紫外線照射時間と残光時間の
関係を図4に示す。

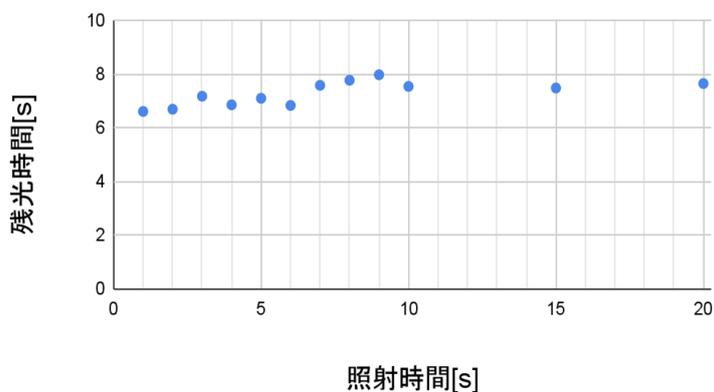


図4 紫外線照射時間と残光時間の関係

照射時間を長くしても残光時間は6～8秒前後で一定であることより、紫外線照射時間は残光時間に大きな影響を与えないと考えられる。

[実験4]生成物の温度と残光時間の関係

〈方法〉

- ・〈基本となる手順〉の④で生成物を放冷する前に試験管に温度計を差し込んでおき、放冷したのち、ウォーターバスを用いて生成物の温度を上げていく。
- ・試験管内の温度計が15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80℃を示した時点でウォーターバスから取り出して、残光時間を測定する。
- ・同一の試験管で各温度において残光時間を3回測定し、平均値を算出する。
- ・質量比は、酒石酸 7.5g・ウラニン0.01gとする。

〈結果・考察4〉

温度の変化に伴う残光時間
の変化を図5に示す。

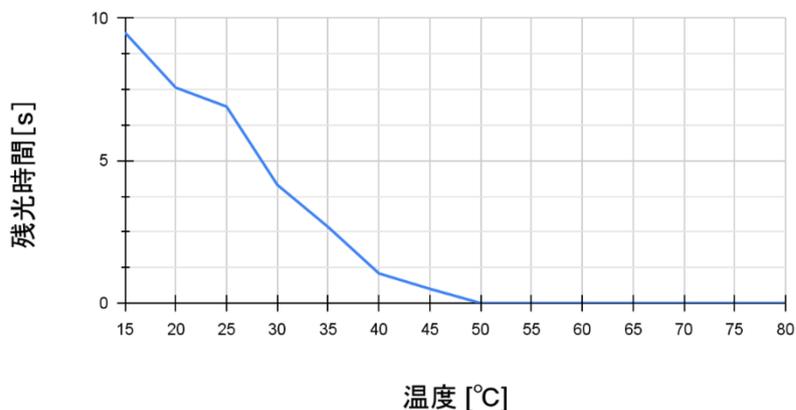
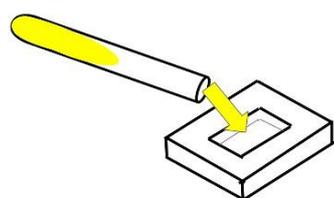


図5 温度と残光時間の関係

この図より、50℃以上では残光は見られず、温度を下げれば下げるほど残光時間は長くなっていることから、生成物は低い温度の方が残光しやすいことがわかる。

【シリコンゴム製の「型」の作製】

ここまでの実験では、試験管を介して紫外線を照射しており、生成物に直接紫外線を当ててはいない。このことが結果に影響しているのではないかと考え、厚みを一定にして直接照射できる型を作製することにした。この後の実験では、〈基本となる手順〉の③まで実験を進め、加熱後すみやかにシリコンゴムで囲った型に流し込んで放冷し、厚さ・大きさが一定になるようにした(図6)。



a シリコンゴムの型に流し込む様子 b シリコンゴムの型で厚さを均一にした生成物

図6 シリコンゴムの型を用いた蓄光物質の作成

【実験5】ウラニウムと酒石酸の質量比と残光時間の関係

シリコンゴムの型を用いて、改めて蓄光物質の生成に適したウラニウムと酒石酸の質量比を調べた。

〈方法〉

- ・ウラニウム[g]: 酒石酸[g] = (1:100), (1:200), (1:300), (1:400), (1:500), (1:600), (1:700), (1:800), (1:900), (1:1000)とする。
- ・〈基本となる手順〉の③まで実験を進め、生成後すぐに型に流し込み、厚さ・大きさが一定になるようにする。
- ・各質量比について、2回ずつ実験を行う。

【実験6】冷却の有無と残光時間の関係

実験4より、低温ほど残光時間が長いことがわかったので、実験4での15℃よりも低い温度で冷却し、残光時間を調べた。

〈方法〉

- ・試料生成後、10分間放冷したものと、冷凍庫(−20℃)で数日間冷却したものについて、紫外線を放射し、残光時間を計測する。(計測は2回ずつ行う。)

〈結果・考察5, 6〉

ウラニンと酒石酸の質量比および冷却の有無と、残光時間との関係を図7に示す。

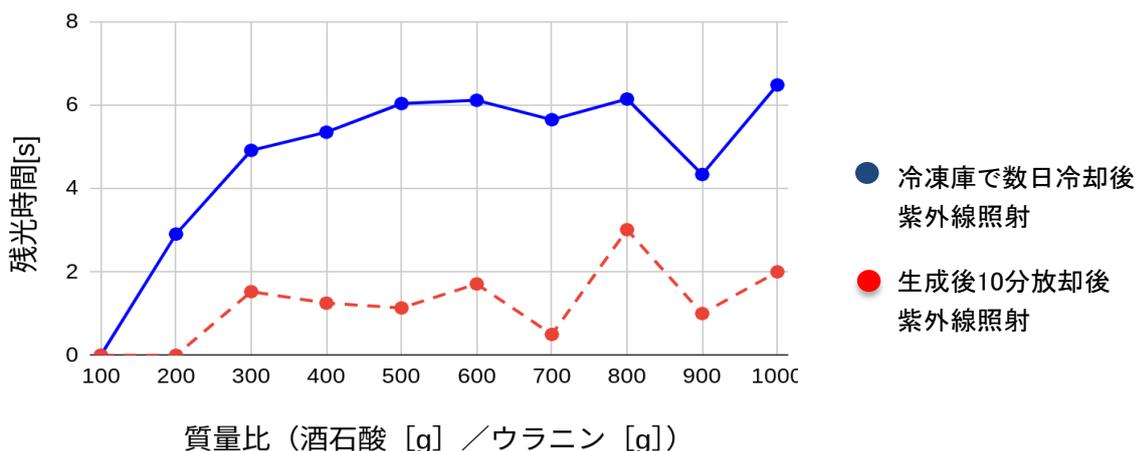


図7 酒石酸とウラニンの質量比および冷却の有無と、残光時間との関係

図7より、次のことがわかった。

- ・生成物は、同じ質量比で作成したのもでも、冷却したものの方が、残光時間が長い。
- ・質量比100(ウラニン:酒石酸=1:100)のときは、冷凍庫で数日冷却した後も、生成後10分間放冷した後も、残光は見られなかった。
- ・冷凍庫で数日冷却したものは、質量比が500(ウラニン:酒石酸=1:500)までは、酒石酸の割合を増やすと残光時間が長くなる。
- ・質量比500以上(酒石酸が過剰に存在)では残光時間はほぼ一定となる。

【生成物の表面の様子】

[実験6]で測定後の生成物を常温の空气中で放置しておく、生成物の表面がぬれたようになり、液体が生じていること(これを「液化」と表現する)に気がついた。この部分は、紫外線を照射しても、残光は見られなかった。

図8に、表面が液化した生成物と、紫外線を照射した後の残光の様子を示している。

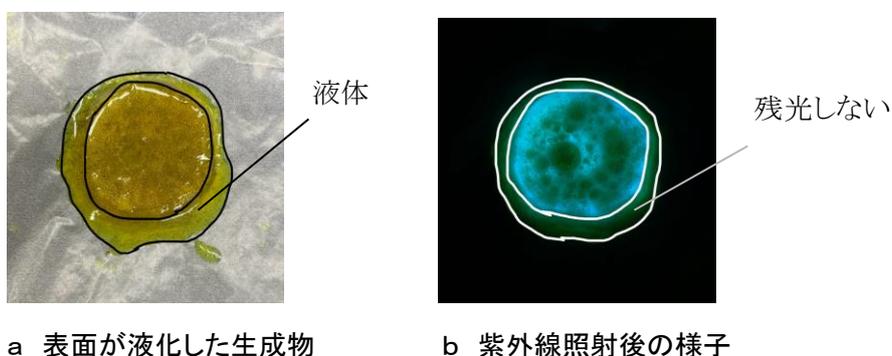


図8 一部液化した生成物と紫外線照射後の様子

そこで、「生じたぬれは、液体の水である」という仮説を立てて[実験7]を行い、蓄光物質が生成する反応の仕組みを検討した。

[実験7]生成した液体をもとに、反応の仕組みの検討

<方法>

生成物の表面に生じた液体に、硫酸銅(Ⅱ)無水物をかけて、色の変化を調べる。

<結果・考察7>

液化した部分に硫酸銅(Ⅱ)無水物をかけると、図9に示したようにすぐに濃い緑色に変わった。

硫酸銅(Ⅱ)無水物は水と触れると白色から青色に変わるので、液化した部分に生じているのは水であり、緑色に見えたのは、硫酸銅(Ⅱ)無水物が水に触れて青色になったものが生成物の飴色と混ざったためと考えられる。



図9 液化した部分に、硫酸銅(Ⅱ)無水物をかけたところ

冷たいものを室温で放置すると表面に空気中の水分が凝縮するので、ここへ無水硫酸銅(Ⅱ)をかけても青くなる。また、無水硫酸銅(Ⅱ)を放置しておくと、空気中の水分により次第に青みがかってくる。しかし、それらの青色の呈色と比べると、この生成物の場合は瞬時にかつ非常に濃い青色(緑色に見える)になった。

このことより、生成物の表面に生じた水は、空気中の水分が凝縮したものではなく、反応により生じたもの、すなわち、酒石酸とウランを混合して加熱したときに、酒石酸のカルボキシ基やヒドロキシ基の間で脱水縮合が起こって重合体が生成し、その過程で水が生じたのではないかと考えられる(図10)。一般に重合体には粘り気があり、生成物にも粘り気があるため、そのこととも整合性がとれている。

また、酒石酸の重合体が蓄光物質の本体であると考えると、実験6で酒石酸の割合を大きくすると残光時間が長くなったこともうなずける。

カルボキシ基やヒドロキシ基の間の脱水縮合により、重合体が生成

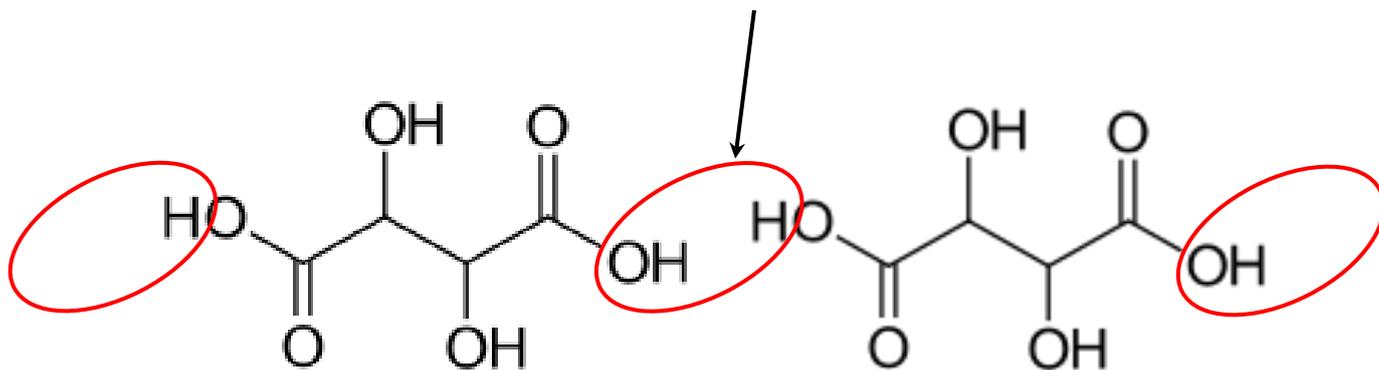


図10 酒石酸の脱水縮合の一例

3. 結論

今回の実験から、ウラニンと酒石酸を質量比1:500で混合し、飴色になるまで加熱してできた生成物を冷却すると、残光時間の長い蓄光物質が生成することが確認できた。また、このとき酒石酸の脱水縮合が起こっていることを示唆する実験結果を得た。

ただし、ウラニンの量を増やすと残光時間が長くなるという仮説と異なり、ウラニンの量が酒石酸に対して過剰である(ウラニンに対して酒石酸が足りていない)と残光は見られなかった。一方、酒石酸の量が少なすぎるときは残光が見られず、酒石酸は蓄光物質を生成するために非常に重要な物質であることがわかった。

今後、より精度の高い蓄光物質を生成するために、以下の点に取り組みたい。

- ・照射時間を変えたときに残光時間が変わらなかったのは、紫外線の照度が高かったため、短い時間でも多くの電子が励起した可能性があるため、弱い照度の紫外線で実験する。
- ・縮合反応と蓄光の関連を明らかにし、酒石酸と類似した構造をもつ試薬に代えて、実験を行う。
- ・図6のように型に流し込むことで、空気に触れる表面積が大きくなり、液化しやすくなる恐れがあるので、光を生成物に直接かつ均等に当てることができ、かつ液化が起こらないように実験装置を改善する。

4. 参考文献

- (1) https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/65/7/65_348/_pdf
『高等学校の教材としての色素 一有機化合物である色素の官能基に注目する一』
- (2) <https://www.rikelab.jp/post/3855.html>
『蓄光物質を市販薬で合成してみた』
- (3) <https://e-crt.co.jp/method/paint>
『高輝度蓄光製品 - アースクリエイト EARTH CREATE 株式会社』
- (4) <https://pps-net.org/column/43609>
『太陽光などの光を蓄え発光する「蓄光」、九州大学が世界初のレアメタル不要なメカニズム実現』
- (5) <https://www.e-mono-web.jp/2019/08/31/phosphorescence>
『暗くなったら発光！実は身近にある「蓄光」その進化がすごい』

5. 謝辞

今回実験を行うにあたり、様々な助言をいただいた大手前高校の先生方に深く感謝申し上げます。

塩橋

1. 緒言

ダニエル電池において、授業で扱った一般的な塩橋では、モーターを回すのに必要な27mAの電流を取り出すことができなかったため、それを可能にする条件を考えた。

塩橋は、電解質の水溶液を寒天などで固めたもので、イオンが移動することにより、負極側と正極側の水溶液の電氣的な偏りを解決する役割を果たす(図1)。

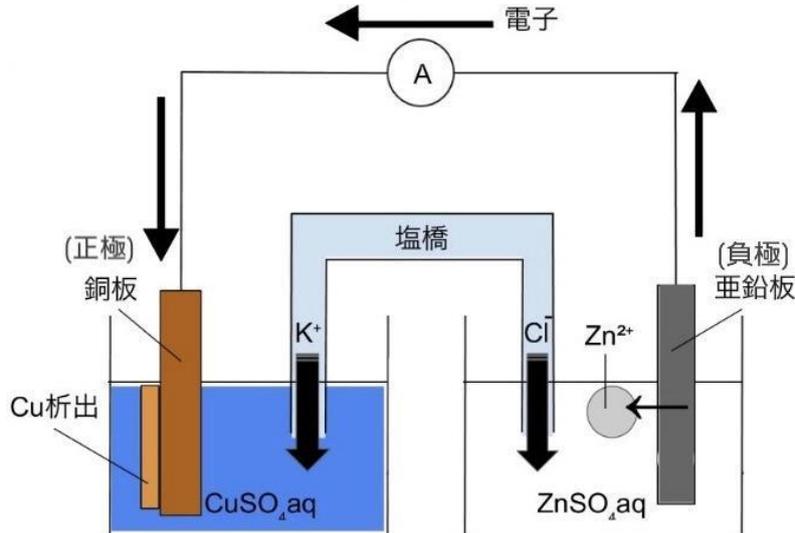


図1 ダニエル電池の構造と塩橋

2. 実験手順

○用いた器具

- ・台付モーター(ケニス株式会社)
- ・透析用セルロースチューブ(Kケニス株式会社 孔径5mm)(以下、透析チューブとする)

○用いた試薬

- ・硫酸亜鉛七水和物(米山薬品工業株式会社 一級)
- ・硫酸銅(II)五水和物(キンダ化学株式会社 一級)
- ・硝酸カリウム(キンダ化学株式会社 一級)
- ・塩化カリウム(キンダ化学株式会社 一級)
- ・寒天粉末(キンダ化学株式会社 一級)

* 塩橋の作製

- I 100mlの蒸留水に溶質を溶かして水溶液を作り、寒天を加えて沸騰するまで加熱する。
- II 加熱した溶液をU字管に流し込んで室温で固める。
- III できた塩橋の片方の先端を硫酸銅(II)水溶液が入ったビーカー(300mL)に、もう片方の先端を硫酸亜鉛水溶液が入ったビーカー(300mL)に浸す。
- IV 硫酸銅(II)水溶液(0.1mol/L)が入ったビーカーに銅板を、硫酸亜鉛水溶液(0.1mol/L)が入ったビーカーに亜鉛版を浸し、それぞれを電流計や電圧計、モーターなどに繋いだ。

* 塩橋の形

- A U字管のみで作ったもの
- B 切ったU字管の先端に透析用セルロースチューブをつけたもの
- C U字管の底で固めたもの

これらの塩橋を用いた実験を、それぞれ実験A、実験B、実験Cとする。

3. 実験結果および考察

〈実験A〉大きな電流が得られないのは、溶液に混ぜる寒天がイオンの移動を妨げているからだと考え、寒天の量を変えて実験した。また、U字管の大きさ(溶液に触れる断面積の大きさ)によって電流、電圧の値が変化するかを調べるため、大きいU字管と小さいU字管の2種類で比較した。この実験では、大小ともに加工していないU字管を用いた。その結果を表1に示す。

表1 U字管の大きさおよび寒天の量と、電流および電圧の関係

U字管の大きさ	寒天の量(g/100mL)	電流(mA)	電圧(V)
大	1.5	4.5	0.80
大	0.75	4.8	0.80
小	1.5	2.5	0.75
小	0.75	2.3	0.75

※大…内径1.5cm、長さ20.3cm 小…内径1.0cm、長さ10.0cm

表1より、大きいU字管の方が電流値が大きいことから、塩橋と溶液との接触面積が大きい方が値は大きくなることが分かった。

塩橋が溶液に触れる面積が大きい方が電流が大きくなったのは、溶液に触れる面積が大きい方がイオンが多く出入りするため。

〈実験B〉

実験Aから、溶液に触れる面積が大きい方が電流が流れやすいとわかったため、実験Bでは塩橋の端に透析チューブをつけて、塩橋に触れる面積を大きくし、その面積を変えて、電流値電圧値を測定した(図2)。

また、塩橋の濃度を変えても同様に実験した。その結果を表2,3に示す。

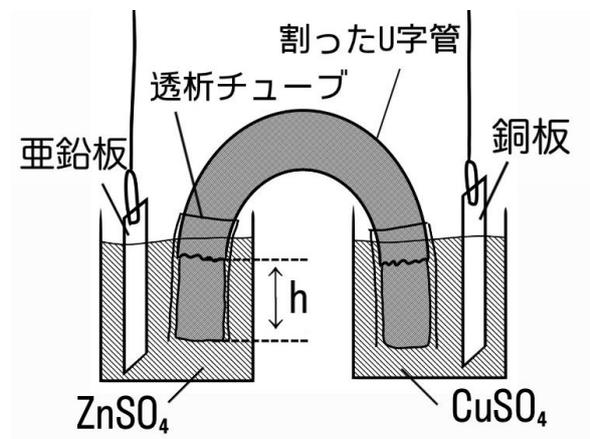


図2 透析チューブをつけたもの

表2 透析チューブの大きさと電流および電圧の関係

h(cm)	電流(A)	電圧(V)
5.0	20.0	0.80
6.0	27.0	0.80
7.0	28.0	0.80

表3 塩橋の濃度と電流および電圧の関係 (hが6cmの場合)

濃度(g/100mL)	電流(A)	電圧(V)
10	10.5	0.80
15	15.0	0.80
20	20.0	0.80
25	25.0	0.80
30	28.0	0.80

表2および表3より、塩橋が溶液に触れる面積が大きく、塩橋の濃度が大きい方が電流値が大きくなることがわかった。

溶液の濃度が大きい方がよく流れたのは、溶液中のイオンが多いため。

<実験C>

溶液間の距離を実験Bよりもさらに短くして、より大きい電流を取り出すため、U字管の底に塩橋をつくる形にした。この塩橋を用いて、塩橋部分の高さHを変えることにより溶液間の距離を変えて、電流値と電圧値を測定し、モーターが回転するかどうかを調べた(図3)。

また、塩橋に用いる溶質をイオン伝導率の大きい物質に代えると電流が大きくなるのではないかと考え、一番大きい電流が取り出せた距離で硝酸カリウムを塩化カリウムに代えて塩橋を作製し、比較した。その結果を表4に示す。

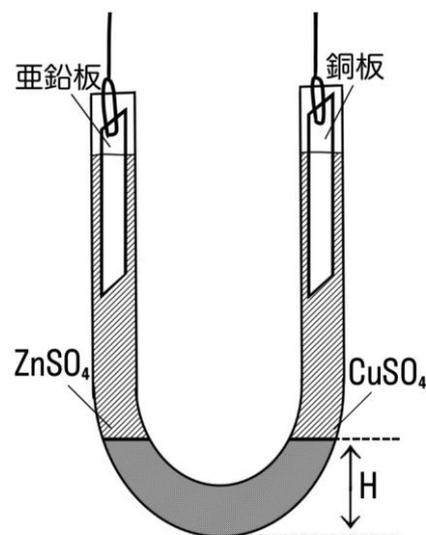


図3 U字管のみで作った塩橋

表4 溶液間の距離および溶液による塩橋内の溶質と電流および電圧の関係

H(cm)	溶液間の距離 (cm)	電流(mA)	電圧(V)	溶質	モーターの回転
4.5	12.0	15.0	1.00	硝酸カリウム	×
3.7	10.4	16.0	1.00		×
3.2	9.4	18.0	1.00		×
2.2	7.4	21.0	1.00		×
1.8	6.6	22.0	1.30		×
1.3	5.6	27.0	1.30		○
1.3	5.6	30.0	1.30	塩化カリウム	○

※U字管の形状により、5.6cmが最小となる。

表4より、溶液間の距離が短い方が電流値が大きいこと、硝酸カリウムよりも塩化カリウムを用いた方が大きい電流が取り出せることがわかる。また、電流値が27mA以上の場合にはモーターが回転した。塩橋の高さHが短い方がよく流れたのは、溶液間の距離が短いので、イオンが移動しやすいため。塩化カリウムの方がよく流れたのは、塩化物イオンは硝酸イオンよりイオン伝導率¹⁾が高いため。

4. 結論

次の①～④の条件下では、塩橋内の抵抗を少なくするとより大きい電流を流すことができ、モーターを回すことができる。

- ①塩橋と溶液の接触面積を大きくする
- ②塩橋中の溶質の濃度を大きくする
- ③溶液間の距離を短くする
- ④イオン伝導率が高い溶質を用いる

5. 参考文献

1)「当量イオン伝導率」 化学辞典 第2版

<https://kotobank.jp/word/%E5%BD%93%E9%87%8F%E3%82%A4%E3%82%AA%E3%83%B3%E4%BC%9D%E5%B0%8E%E7%8E%87-2125901>

6. 謝辞

本研究において協力していただいた大手前高校の化学科の先生方、ありがとうございました。また中間発表時に、たくさんのアドバイス・質問を投げかけてくださった方々のおかげで、私達だけでは気づけなかった点にも目を向けることができました。ありがとうございました。