

セスキ炭酸ナトリウム合成の簡便な高収率化～電子レンジを用いて～

愛媛県立西条高等学校

○福田琉創・○伊藤蒔郎・鈴木那央・佐伯夏知・青野海風・徳永颯太

【研究概要】

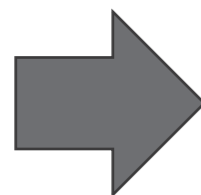
本研究では、重曹水溶液を放置した際にセスキ炭酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以下、セスキ) が析出する現象に着目し、市販洗剤として広く使われるセスキ合成に取り組んだ。その結果、セスキの合成条件には蒸発による pH の上昇が重要であり、反応温度を高めることで高収率化できた。さらに、電子レンジを用いた加熱により、約3分という短時間でセスキが合成できた。合成試料のセスキ収率は87%であり、従来のセスキ合成事例よりも簡便かつ高収率であった。合成試料の洗浄力を確認したところ、市販セスキと同等の洗浄力を有していた。

English abstract: In this study, we focused on the phenomenon in which sodium sesquicarbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hereafter referred to as sesqui) precipitates when a baking soda solution is left standing, and worked on the synthesis of sesqui, which is widely used as a commercial detergent. As a result, it was found that the rise in pH caused by evaporation plays a key role in the synthesis conditions, and that higher reaction temperatures improved the yield. Furthermore, by heating with a microwave oven, sesqui could be synthesized in as little as about three minutes. The synthesized sample showed a sesqui yield of 87%, which was both simpler and higher than previous synthesis cases. The cleaning power of the synthesized sample was confirmed to be equivalent to that of commercial sesqui.

【研究概要図】



重曹水溶液の放置
セスキ生成！



- ① セスキの合成条件に関する検討
 - ・ 蒸発による pH 上昇
 - ・ 反応温度向上によるセスキ収率増加
- ② 電子レンジを用いたセスキ合成
 - ・ 反応時間 約3分
 - ・ セスキ収率 87%



先行研究よりはるかに簡単に高収率化！

1. 背景と目的

私たち科学部デバイス開発班は、昨年度に CO_2 センサー開発に取り組み、そのときに重曹水溶液を使用していた。実験後の水溶液を長期間洗わず放置していたところ、1か月後に確認すると、美しいセスキ炭酸ナトリウムの針状結晶が生成しているのを発見した(図1)。

セスキ炭酸ナトリウムは、化学式 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (以下、セスキ) で表される化合物である。セスキは、トロナ鉱石から採掘され、精製後に販売されており、現在では、油污れなどを落とせる天然の洗剤として注目を浴びている。セスキは、重曹と炭酸ナトリウムの中間的な存在であり、適度な洗浄力と肌荒れしない取り扱いのしやすさが特徴として挙げられる。しかしながら、日本では、セスキは海外輸入に依存しているのが現状である。持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals: SDGs) の観点からは、豊富な資源のトロナ鉱石がいずれ枯渇することを踏まえたセスキ製造法が必要である。

私たちの学校では、このセスキ合成に5年間取り組み、2つの合成法を確立してきた。1つは、炭酸ナトリウム Na_2CO_3 由来のセスキ合成である¹⁾。この方法では、 Na_2CO_3 に CO_2 を繰り返し反応させる工程・析出した結晶をろ過乾燥させる工程・貧溶媒エタノールを添加してろ液からセスキを得る工程の3つの工程からなる。この方法では、セスキ収率が63%と高い一方、実験工程が煩雑な上に約1か月かかることが欠点として挙げられる。もう1つは、 CO_2 と食塩を活用したセスキ合成である²⁾。アンモニアソーダ法に着目し、 CO_2 を資源と捉えてセスキを合成する研究であるが、不純物に NaCl や重曹 NaHCO_3 が多く混入しており、セスキ収率が6.8%と収率が非常に低い。2つの研究の欠点を克服し、セスキ高収率化を簡便に実践できる方法ができれば、セスキ製造が現実的に実践できるようになる。

本研究では、セスキ合成における簡便な高収率化を研究目的とした。



図1 発見したセスキ針状結晶

2. 実験方法

(1) セスキ合成の要因検証

セスキ生成の要因として、45°Cの Na_2CO_3 - NaHCO_3 - H_2O 系相図を用いた³⁾。この図に基づくと、水溶液中の組成のうち、炭酸ナトリウムの割合が少ない条件では重曹が析出するが、高くなるほどセスキ析出領域が出現し、一定の組成からはセスキが析出すると予想できる。この二塩の組成は水溶液の pH と対応していると考えられる。そこで、45°Cにおけるセスキ合成の要因を pH の観点から検証した。

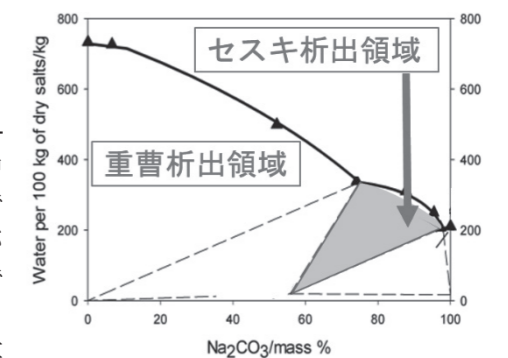


図2 Na_2CO_3 - NaHCO_3 - H_2O 系相図 (45°C)³⁾

(2) pH 測定と定温乾燥器を用いたセスキ合成実験

pH 測定実験について、図3の実験装置を用いて、1.0 mol/L の重曹水溶液 100 mL を 45°C に保った定温乾燥器に入れ、2つの条件で実験し、pH メーターで測定した。(油なし) 通常の pH 測定 (油あり) キャノーラ油を液面上部に入れて pH 測定。また、もう一つの条件 (蒸発のみ (計算)) は、濃度濃縮のみ生じた場合の pH を計算した。

重曹 NaHCO_3 ・炭酸ナトリウム Na_2CO_3 を所定の割合で調製した混合塩水溶液 1.0 mol/L を 10 mL 調製し、45°C で 24 時間乾燥させた。また、重曹水溶液は 65°C、85°C でも同様の実験を行った。得られた結晶は質量測定、0.077 mol/L の希硫酸に加え中和滴定曲線を作成した。また、X 線構造回折法により結晶相を同定した。これらの結果から、結晶相に含まれる組成を算出した。

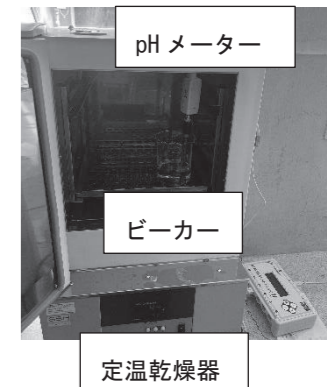


図3 セスキ合成実験 (定温乾燥器)

(3) 電子レンジを用いたセスキ合成実験

1.0 mol/L の重曹水溶液 10 mL をビーカーに入れ、500 W で水溶液が蒸発するまで電子レンジ (アビテラックス 18LARF-18VFAM(K)) で加熱して水溶液を蒸発させた。合成試料は(2)の分

析に加え、電子顕微鏡を用いた結晶観察を行った。

(4) 洗浄力試験

合成試料、市販セスキについて、それぞれ 0.25 g を水 250 mL に加えて洗浄液を調製した。その後、300 mL ビーカーに洗浄液と市販の汚染布（株式会社双立 5.0 cm×5.0 cm）3 枚と白布（株式会社双立 5.0 cm×5.0 cm）2 枚を入れ、スターラーで 450 rpm で 10 分間攪拌し、攪拌後取り出し乾燥させた⁴⁾。その後、引用論文に基づき、汚れの明るさを Windows のアクセサリソフト「ペイント」で測定し、汚染布と白布の明るさから洗浄力を算出した⁵⁾。(N = 30) なお、t 検定を実施し、市販セスキと合成試料を比較した。

2. 実験結果と考察

(1) 45°Cにおける重曹水溶液の pH 推移

図 4 に pH の推移を示す。また、キャノーラ油を用いなかった条件（油なし）は 24 時間で pH が約 1 上昇した。熱分解（油あり）や蒸発による濃縮のみ（蒸発のみ）では pH が変化しなかった。以上から、実際に生じる蒸発が pH を上昇させる重要な要素であることが分かった。図 2 の相図に基づくと、pH が一定値を超えるとセスキ析出が期待できる。そこで、45°Cの条件下において、混合比で初期 pH を変えた。

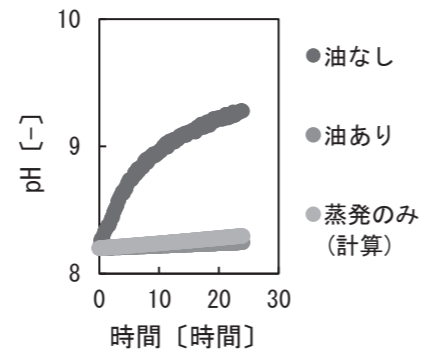


図 4 蒸発における pH 推移

(2) 水溶液の蒸発で得られた合成試料の分析

45°Cの混合水溶液の蒸発で得られた合成試料について、XRD プロファイルから、すべての条件でセスキ・重曹・炭酸ナトリウム一水和物の固有ピークを確認し、結晶相を同定した。また、各成分の含有率を算出した（図 5）。水溶液中の重曹モル分率が高くなるほどセスキ含有率が高く、未反応の重曹が増加した。混合塩の初期 pH が高すぎる場合は、析出直前の pH が高くなり、炭酸ナトリウム一水和物が生じやすいと考えられる。以上から、蒸発によるセスキ合成では、初期 pH が低いことがセスキ含有率の向上につながっていると考えられる。その点、重曹水溶液を用いたセスキ合成は適切であると考えられる。

本研究では、セスキ収率 [%] を、以下の通り定義した。

$$\text{セスキ収率} [\%] = \frac{\text{合成試料中のセスキ収量} [\text{g}]}{\text{理論上得られる最大セスキ全量} [\text{g}]} \times 100$$

この定義に基づくと、重曹水溶液の条件はセスキ収率が 76%を示し、最大であった。

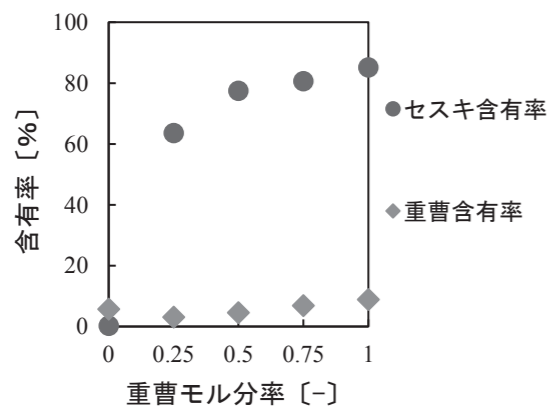


図 5 合成試料の各含有率 (45°C)

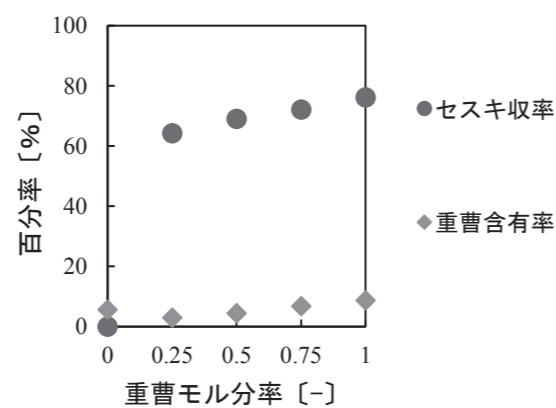


図 6 混合塩水溶液のセスキ収率 (45°C)

各条件で得られた合成試料のセスキ収率、重曹含有率（図 7）を示す。反応温度が高いほどセスキ収率が向上し、未反応の重曹が減少した。水溶液を高温にするほどセスキが優勢的に析

出し、セスキ合成において反応温度を高めることが収率向上に有効であると推察される。

(3) 電子レンジを用いたセスキ合成実験

電子レンジの反応で得た合成試料に関して得られた結果を表と図 8 に示す。XRD プロファイルから、セスキ・炭酸ナトリウム一水和物・重曹の固有ピークが検出された。また、SEM 画像から数十 μm のセスキ結晶が確認でき、セスキ収率は 87%を占めた。これまでの知見を活かし、重曹水溶液を電子レンジで加熱することで、簡便かつ高収率にセスキが合成できることを示した。

一方、セスキ含有率が 96%であり、残り 4%は不純物として炭酸ナトリウム一水和物と重曹が混入していた。今回得た合成試料の洗浄力からその影響を考察した。

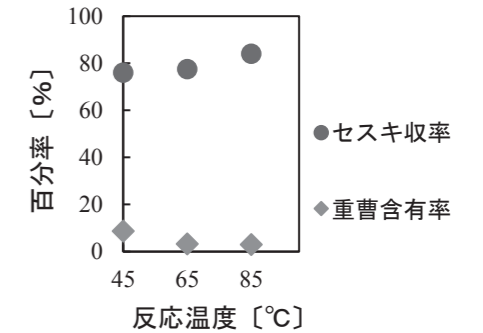


図 7 反応温度とセスキ収率

表 電子レンジを用いたセスキ合成

反応時間 [s]	196
セスキ収率 [%]	87
セスキ含有率 [%]	96

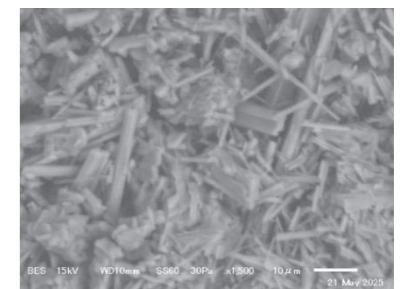


図 8 合成試料(電子レンジ)

(4) 洗浄力試験

洗浄力試験の結果を示す（図 9）。合成試料（電子レンジ）の洗浄力の平均は 61.5%に対して、市販セスキは 61.1%であった。この両者で t 検定を行ったところ、p 値 = 0.869 > 0.05 であり、有意差がなかった。一方、重曹の洗浄力は 28.8%、炭酸ナトリウム一水和物とは 80.0%と明確な差があった。以上から、電子レンジで合成したセスキが市販セスキと同等の洗浄力を有することが明らかになった。

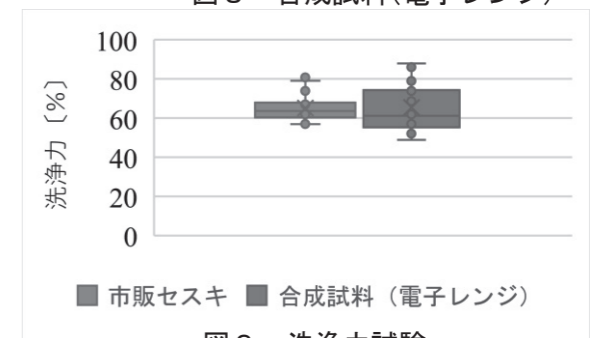


図 9 洗浄力試験

4. 結論と今後の課題

重曹水溶液を蒸発させてセスキを析出させる方法に取り組んだ。その結果、蒸発が pH を上昇させる大きな要因であり、反応温度が高い条件ほどセスキ収率が向上した。そこで、これらの知見を踏まえ、電子レンジを用いて蒸発するまで加熱すると、約 3 分でセスキ収率 87%に到達した。この合成試料は不純物として炭酸ナトリウム一水和物と重曹を 4%含んでいるが、洗浄力は市販セスキと同等であることが明らかになった。以上から、先行研究よりも飛躍的に簡便かつ高収率なセスキ合成法を提案できた。

今後の課題は、セスキ製造法を目指して、必要な合成試料の収量増加法を検討したい。

5. 謝辞

花王株式会社の長島啓介様、石岡智様、冨部圭一郎様には、XRD 分析から研究のご助言まで多岐にわたりご指導いただきました。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。

6. 参考文献

- 1) 新本友季ら.(2022) セスキ炭酸ナトリウムの洗浄剤合成. 第 66 回日本学生科学賞作品.
- 2) 石川美空ら.(2025) 食塩由来のセスキ炭酸ナトリウム化学合成. Q-1 コンテスト応募作品.
- 3) Zdzistaw Jaworski, Matgorzata Czernuszewicz.(2013) Liquid-solid equilibrium for the NaCl-NaHCO₃-Na₂CO₃-H₂O system at 45°C. Validation of mixed solvent electrolyte model. Chemical Papers. 67(9) 1181-1187.
- 4) 大矢勝.(2008) マグネチックスターラーを用いた簡易型の渦巻式洗濯機モデル洗浄試験. 繊維製品消費科学. 49(2). p139-145.
- 5) 深沢太香子、久保沙織.(2021) ペイントソフトをもちいた洗浄性評価法の有用性. 研究紀要. 3 54-64.

床上浸水家屋の感染症対策～杉板荒材の洗浄と消毒～

福岡県大牟田高等学校

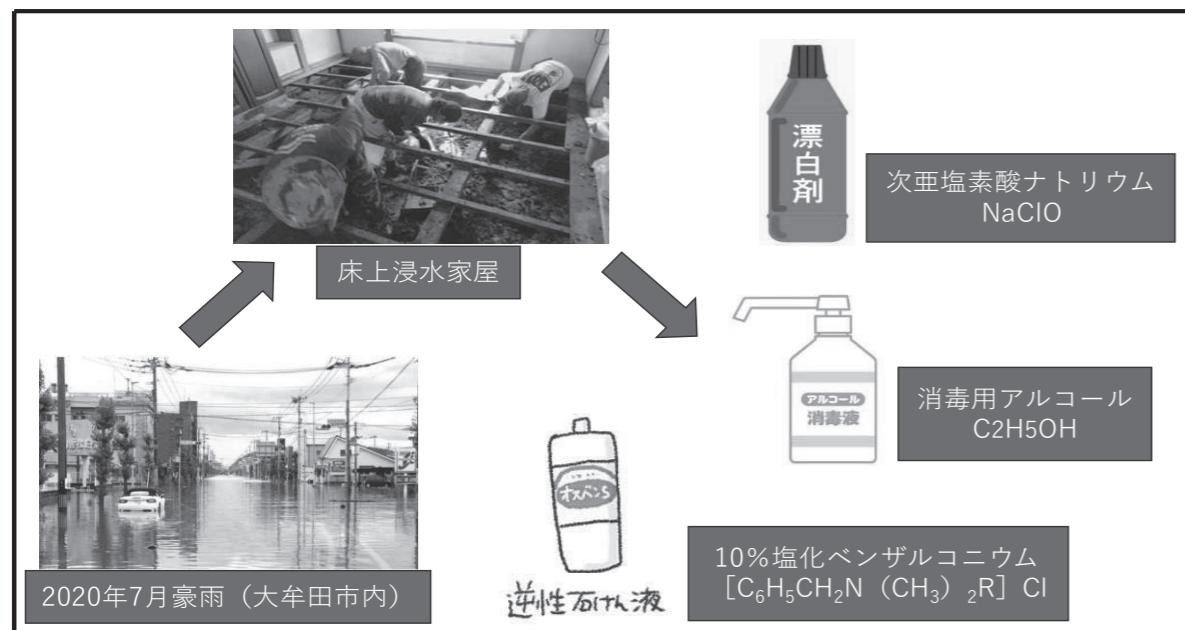
○近藤治・下川正貴*

【研究概要】

2020年7月に梅雨前線が九州北部に停滞し、記録的な大雨となった。7月6日の降水量は大牟田市で388.5mmと観測史上第1位を観測し、豪雨により大牟田市では内水氾濫が発生し、死者2人、住家被害は全壊11棟、床上浸水1341戸、床下浸水713戸の計2054戸に上った¹⁾。畳の原料となる“い草”は熊本県と福岡県でほとんどが生産されるが、床上浸水した家屋の感染症対策に関する化学的な検証実験の報告は少ない状況である。そこで今回、杉板荒材を用いて浸水後の洗浄と消毒を行い、次亜塩素酸ナトリウム、消毒用アルコール、10%塩化ベンザルコニウムの効果判定を試みた。今後は水害被害時の災害ボランティアにも積極的に参加して、災害後の感染症の被害を軽減するためにも、研究と啓蒙活動を行いたい。

English abstract: In July 2020, the rainy season front stagnated in northern Kyushu, causing record-breaking rainfall. On July 6, Omuta City recorded 388.5 mm of rainfall, the highest on record. The heavy rain caused inland flooding in Omuta City, resulting in two deaths and damage to 2,054 homes, including 11 completely destroyed buildings, 1,341 homes flooded above floor level, and 713 homes flooded below floor level. There have been few reports of chemical verification experiments on infectious disease prevention measures for homes flooded above floor level. Therefore, this time, we used rough cedar boards to clean and disinfect them after flooding, and attempted to determine the effectiveness of sodium hypochlorite, disinfectant alcohol, and 10% benzalkonium chloride. In the future, we would like to participate in disaster volunteer work.

【研究概要図】



1. 背景と目的

日本の国土は約7割を山地・丘陵地が占めており、世界の主要河川と比べ、標高に対し河口からの距離が短く、急勾配であり、降った雨は山から海へと一気に流下する。また気象庁によると、日本の年平均気温について100年当たり1.24℃と、世界平均を上回るペースで気温が上昇している。このような国土条件において、梅雨や台風により大雨が降ることで、洪水や土砂災害がたびたび発生し、短時間強雨の回数も増加している²⁾。私たちが住む福岡県(図1)は、

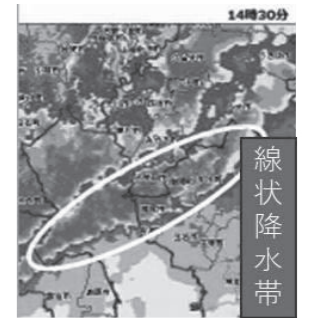


図1 福岡県大牟田市

「令和2年7月豪雨」により甚大な被害を受けた。本研究では杉板荒材を用いて、浸水後の洗浄と消毒を行い、効果判定を試みた。水害被害後の感染症対策の検討も研究目的とした。

2. 方法

床上浸水家屋を実験で再現するため、杉板荒材を購入し、切断した後にオートクレーブにて121℃、20分で滅菌した。自宅の庭より雨の日に砂や泥、雨水を採取し、プラスチック容器の中で杉板を浸水させた。浸水時間による感染症の危険性を比較するため、浸水時間を24時間群、48時間群、72時間群とした。水害の対応は、汚れを落として乾燥することが重要であるが、災害現場では応急処置に必要な人手を確保できない場合もあるため、浸水後に十分に洗浄できた群と、洗浄できなかった群に分けて比較した。しっかりと乾燥させた後に、ゴム手袋、マスク、ゴーグルを着用して、0.1%に希釈した次亜塩素酸ナトリウム、原液のままの消毒用アルコール、10%塩化ベンザルコニウムを0.1%に希釈した液を用いて、よく消毒した。対照群として、全く消毒しなかったコントロール群を設けた。その後の効果判定には、ぺたんチェックを使用し、一般細菌検出用ではDD寒天培地、真菌検出用にサブロー寒天培地を用いた。DD寒天培地では37℃の恒温器で24時間、サブロー寒天培地は30℃の恒温器で2日間培養した。培地に出現したコロニー数を測定し、洗浄と消毒の効果を判定した。(図2)

集菌数	汚染度	判定表記	判定像	判定
0個	-	清潔	シャーレ全体に真菌の集菌が観察されるもの	+++
1~9個	±	ごく軽度の汚染	シャーレのところに真菌の集菌が観察されるもの	**
10~29個	+	軽度の汚染	シャーレにわずかな真菌の集菌が観察されるもの	+
30~100個	++	中等度の汚染	シャーレに真菌の集菌が観察されないもの	-
101個以上	+++	やや重度の汚染		
一面*	++++	重度の汚染		

図2 ペたんチェックの結果の判定法

(左 DD寒天培地)

(右 サブロー寒天培地)

3. 結果と考察

① 浸水時間による感染症の危険性の評価

浸水時間が長くなるほど、洗浄できなかった群のDD寒天培地およびサブロー寒天培地に出現したコロニー数は増加しており、細菌や真菌による感染症のリスクが高いことが示された。(写真1) 特に洗浄できなかった72時間浸水群では真菌の急激な増加を認めた(写真2)ため、EPA(米国環境保護庁)のガイドラインで推奨されているように、浸水被害を受けた住宅では48時間以内の清掃が望ましく、それ以降は真菌の急激な増加の危険性が高まることに留意する必要がある。

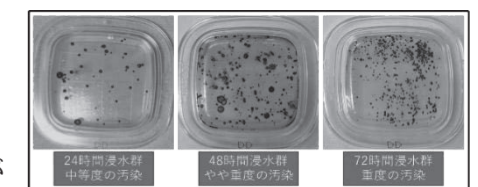


写真1 洗浄(-)、消毒(-)のDD寒天培地

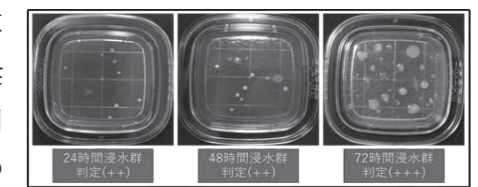


写真2 洗浄(-)、消毒(-)のサブロー寒天培地

② 洗浄と消毒の有無が与える感染症への影響

洗浄すると、DD 寒天培地およびサブロー寒天培地に出現したコロニー数は減少していたが、十分に洗浄できても、その後に全く消毒しなかった群ではコロニー数の減少はわずかであり、細菌や真菌による感染症のリスクが高い。(写真3) 浸水時間が短い24時間浸水群では、洗浄と消毒がよくできた場合は生育したコロニーをほとんど認めなかった(写真4) ため、床上浸水後の洗浄を早期かつ十分に行うことが最も重要であり、逆に洗浄が不十分な場合は、その後の消毒の効果を発揮することができなくなると考えられる。

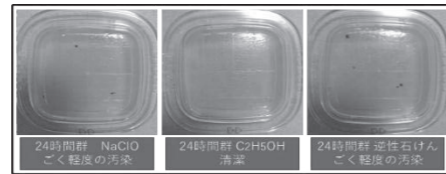
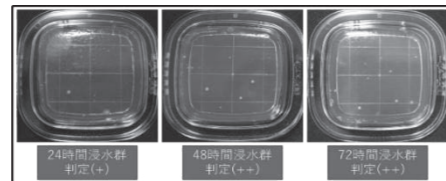


写真4 洗浄(+), 消毒(+)のDD寒天培地

③ 浸水時間と消毒薬の種類による効果の比較

消毒した群の方がコロニー数の減少を認めたが、浸水時間が長い72時間浸水群で洗浄できなかった場合には、その後によく消毒しても効果は乏しかった。日本環境感染学会の「一般家屋における洪水・浸水など水害時の衛生対策と消毒方法³⁾」を参考にして、消毒薬を使用したか、一般細菌検出用のDD寒天培地では消毒薬の種類による効果判定を比較しても、ほとんど差を認めなかったが、真菌検出用のサブロー寒天培地では、消毒薬の種類により、効果判定に差が見られた。(図3、4)

浸水時間	洗浄	消毒なし	NaClO	C2H5OH	逆性石けん
24時間	なし	中等度の汚染	軽度の汚染	軽度の汚染	中等度の汚染
	あり	軽度の汚染	ごく軽度の汚染	清潔	ごく軽度の汚染
48時間	なし	やや重度の汚染	軽度の汚染	中等度の汚染	やや重度の汚染
	あり	中等度の汚染	軽度の汚染	軽度の汚染	軽度の汚染
72時間	なし	重度の汚染	中等度の汚染	やや重度の汚染	重度の汚染
	あり	やや重度の汚染	軽度の汚染	中等度の汚染	中等度の汚染

図3 DD寒天培地の判定結果

浸水時間	洗浄	消毒なし	NaClO	C2H5OH	逆性石けん
24時間	なし	++	+	++	++
	あり	+	-	-	-
48時間	なし	++	+	++	++
	あり	++	+	+	++
72時間	なし	+++	+	++	++
	あり	++	+	+	+

図4 サブロー寒天培地の判定結果

④ 水害被害後の感染症対策の検討～杉板荒材の洗浄と消毒～

浸水時間によらず浸水後に洗浄できなかった群や、浸水時間が長い72時間浸水群では、次亜塩素酸ナトリウムの方が消毒用アルコールや10%塩化ベンザルコニウムよりも効果的であったため、汚染の程度がひどい場合や長時間浸水していた場合は、次亜塩素酸ナトリウムを使用する方が良い。ただし、次亜塩素酸ナトリウムによる消毒後に杉板荒材の色あせた症例を認めた(写真5) ため、症例を選択する必要がある、全例に使用するべきではない。また、10%塩化ベンザルコニウムを消毒薬として用いた場合、消毒

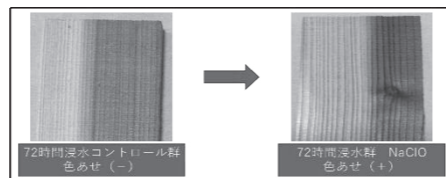


写真5 次亜塩素酸ナトリウムによる色あせ

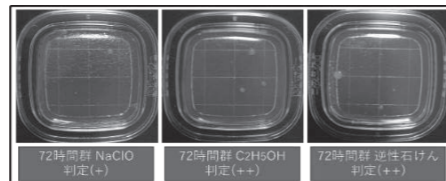


写真6 洗浄(-), 消毒(+)のサブロー寒天培地

4. 結論

一般的に細菌はpH6~8の中性域、真菌はpH4~6の弱酸性域でよく生育するため、アルカリ性の次亜塩素酸ナトリウムで取り除くのが最も効果的である。しかし、木材の多くは弱酸

性で、木材中に含まれるタンニン(多数のフェノール性ヒドロキシ基をもつ芳香族化合物)がアルカリ性洗剤と反応することで黒色の色素(タンニン鉄錯体やその他の酸化生成物)を生成する場合があります⁴⁾、次亜塩素酸ナトリウムの使用後は水で2度拭きする。色あせにより次亜塩素酸ナトリウムが使用できない場合は消毒用アルコールや10%塩化ベンザルコニウムを用いる。消毒用アルコールは、細菌や真菌の蛋白質を変性させることで、消毒効果を発揮するため、70%以上のアルコール濃度のものを使用し、火気のある場所では使用しない。10%塩化ベンザルコニウム(逆性石鹼)は水と混ざりあうとプラスの電気を帯びる陽イオン界面活性剤で、弱酸性の性質を持ち、陰性の電荷をもつ細菌や真菌に対して消毒効果があるが、普通石鹼とは異なり洗浄効果はない。普通石鹼と逆性石鹼が混ざると中和され洗浄力も殺菌力もなくなるため、同時に使用せずに普通石鹼で十分に洗浄してから逆性石鹼で消毒を行う。いずれの消毒薬もゴム手袋・長靴、ゴーグル等を着用して作業を行い、安全性に配慮する。

5. 今後の展望

今後の課題として、まずは水害から自宅を守ること、急激に被害が増加する床上浸水の防止に焦点を合わせることが重要なポイントとなる。過去の水害に関する情報や行政機関が提供している自宅周辺の水害の可能性に関する情報をもとに、床を高くしたり、ピロティー構造にする(図5) ことによって、水害時の被害軽減が可能となる。また、既設住宅では災害時の二階の有効活用や災害用の脱出用として屋根に外部への出口を設けることも有効である⁵⁾。浸水した建物の応急処置方法として、効率的な乾燥手順や床下環境に関する調査研究⁶⁾ にも興味があるため、これからも床上浸水家屋の感染症対策についての研究を続けていきたい。

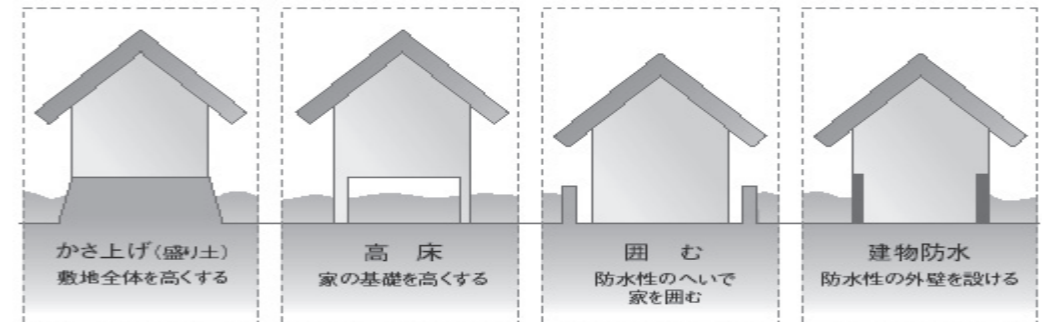


図5 浸水の予防・人命を守る家づくり⁵⁾

6. 参考文献

- 1) 山本晴彦、2020年7月の梅雨前線豪雨による福岡県大牟田市の浸水被害の特徴と土地利用の時空間的変遷、時間学研究、2021、p.1-30
- 2) 国土交通省、自然災害の頻発・激甚化、国土交通白書、2020、p.48-51
- 3) 日本環境感染学会「一般家屋における洪水・浸水など水害時の衛生対策と消毒方法」<http://www.kankyokansen.org> (2024年9月13日にアクセス)
- 4) 武南勝美、木材の化学汚染について、日本材料学会誌、1967、p.784-789
- 5) 国土交通省「水害対策を考える」<https://www.mlit.go.jp> (2024年9月13日にアクセス)
- 6) 向井誠人、浸水した住宅の応急処置方法と床下環境に関する調査研究、日本建築学会技術報告集、2023、p.1139-1144

照射する紫外線の波長による高吸水性高分子の分解速度の変化

岐阜県立岐阜高等学校（自然科学部化学班）

○山中真大 ○田中李空 松崎大弥 河合慶悟

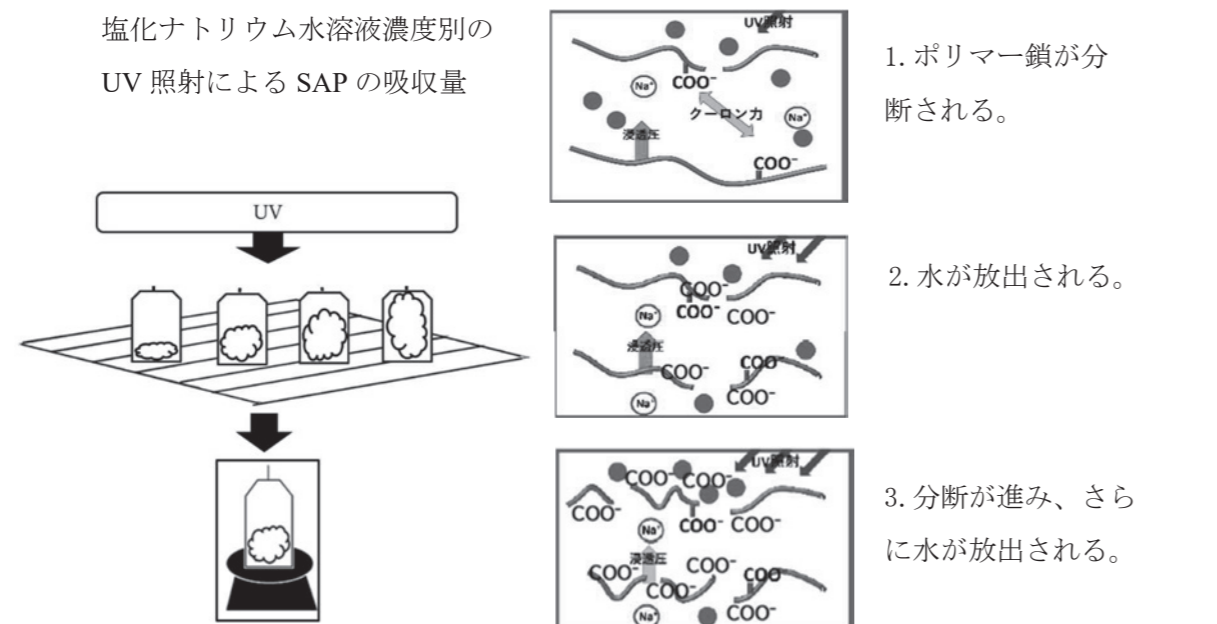
【研究概要】

我々のこれまでの研究¹⁾では、高吸水性高分子(Super Absorbent Polymer: SAP)に UV-A 及び UV-C を照射することで SAP が分解され、吸水量が減少することを確認した。この研究では SAP を用いて、プラスチックの分解度合いを溶液の放出量という形で定量的に計測できることを示した。また、分解にかかる時間が UV-C に比べ UV-A の方が長いことも確認されているため、本研究では太陽光のうち地上に到達する UV-B の照射で SAP の分解時間を測定することで、自然環境中でのプラスチックの分解速度の予測につなげたい。

English abstract

In our previous studies, we confirmed that Super Absorbent Polymer (SAP) degrades and its water absorption capacity decreases when irradiated with UV-A and UV-C light. This study demonstrated that using SAP allows the degree of plastic degradation to be quantitatively measured by the amount of released solutions. Since it was also found that degradation takes longer under UV-A than under UV-C, this study focuses on the effects of UV-B—part of sunlight that reaches the Earth’s surface—on the degradation of SAP. By measuring the degradation time under UV-B irradiation, we aim to estimate the degradation rate of plastics in natural environments. This research contributes to improving predictions of plastic degradation rates in natural environments.

【研究概要図】



1. 背景と目的

先行研究¹⁾では紫外線(UV)のうち UV-A (波長 352 nm) 及び UV-C (波長 253.7 nm) を高吸水性高分子(Super Absorbent Polymer: SAP)に照射することで分解し、吸水量が減少することを確認した。また、分解にかかる時間が UV-C に比べ UV-A の方が長いことも確認した。このことは、一般的なプラスチックが UV により分解されることを示唆しており、また、UV の波長により分解速度に差がでることも示唆している。

本研究ではプラスチックの分解速度をより細かく調べるため、UV-B の照射による SAP の分解速度を測定し、これまでのデータと比較することで、照射する UV 波長の違いによる SAP の分解速度の変化を調べることにした。

2. 方法

SAP (ケニス株式会社「超吸水性樹脂」・粒径 150~750 μm) をティーバッグに入れ、水溶液に浸し十分に膨潤した SAP に UV を照射すると、SAP が分解され溶液が放出される。これは、UV が膨潤しゼリー状になった SAP 全体を透過しながら、SAP のポリマー鎖を切るため、SAP 全体から溶液が放出されることが分かっている。

実験はこれまでの研究と同様に行うが、UV-B 光源が蛍光灯型から電球型 (パナソニック株式会社「UV-B 電球形蛍光灯 (波長 310 nm) 」) に変わるため、照射装置を先行研究で用いた紫外線殺菌装置を模してダンボールで自作した (Fig. 1)。



Fig. 1 照射装置

3. 結果と考察

3-1. UV-B 照射による SAP の吸水量の変化

UV-B 照射による SAP の吸水量の変化を調べるため、以下の実験を行った。

SAP0.25 g をティーバッグに入れ、十分な量の水 (300 mL) に浸し、一日かけて膨潤させる。これまでの研究¹⁾では、膨潤した SAP と UV 光源の距離を 3 cm にして照射し、SAP の質量を 15 分ごとに計測している。これと同様の条件で自然に蒸発する水分を測定し、蒸発による減少分を補正し記録した。その結果を Fig. 2 に示す。

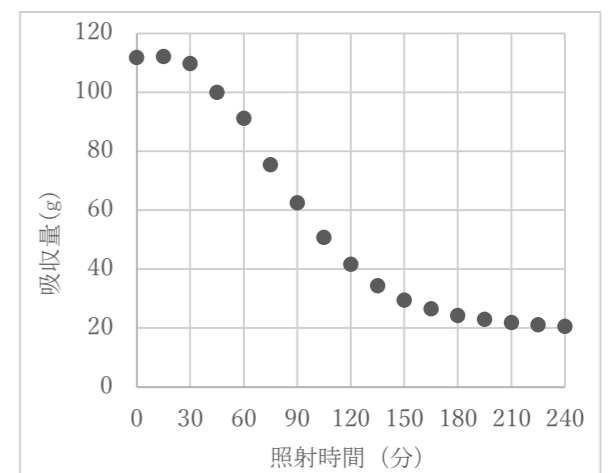


Fig. 2 より、照射を始めてから 30 分間は SAP の吸水量の変化が小さく、その後 120 分までは SAP の吸水量が一定の割合で減少している。しかし、SAP の吸水量が 20 g ほどで変化小さくなった。

照射を始めた 30 分後までは、SAP の分解が吸収量の減少に影響を与えるほどではないと考えられる。また、30 分から 120 分までの吸収量の変化は、SAP が分解されるときの変化の様子を表していると考え、120 分以降は SAP の分解は進むものの、ティーバッグに付着する水分の質量として測定されていると考えられる。従って、SAP 0.25 g は 240 分の UV-B の照射により十分分解できると考えられる。

3-2.SAP の膨潤率の変化によるプラスチックの分解速度の変化

SAP に吸収させる塩化ナトリウム水溶液の濃度を変えることで SAP の吸収量を調節できることがわかっている²⁾。純水で膨潤させた SAP の質量を 100% とし、塩化ナトリウム水溶液で膨潤させた SAP の質量の割合 (膨潤率) をそれぞれ調節して膨潤させた。この膨潤した SAP に UV-B を 3 cm の距離で 240 分間照射し、膨潤した SAP の質量に対する放出量の割合 (放出率) を Fig. 3 にまとめた。

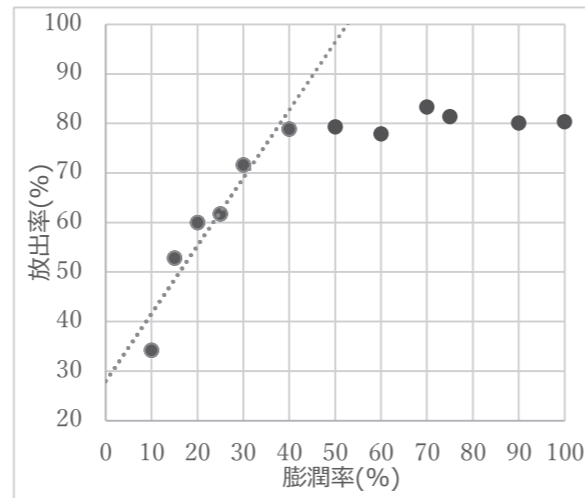


Fig. 3 分解速度の変化

Fig. 3 より、膨潤率が 40% 以上では放出率が約 80% で大きく変化していない。つまり、膨潤率 40% 以上では放出量が上限に達し、SAP の分解を放出

率としては測定できないことがわかる。一方、膨潤率が 40% 以下では、放出率が徐々に低下している。これらのことより、膨潤率 60% 以上の SAP は 240 分の UV-B の照射で分解できると考えられ、膨潤率 60% 以下では 240 分の UV-B 照射では十分に分解できないことが考えられる。

今後、照射時間を変えた同様の実験を行い、膨潤率 60% 以下の SAP の分解にかかる時間を求める事で、膨潤率 0% の SAP の分解にかかる時間を予測したい。この結果は、一般的なプラスチックの分解速度の予測にも応用できると考える。

3-3.UV の種類による分解速度の比較

本研究で得られた UV-B (波長 310 nm) のデータと先行研究 UV-A (波長 352 nm)、UV-C (波長 253.7 nm) のデータを合わせたグラフを Fig. 4 に示す。

Fig. 4 より、放出率は約 80% で変化が小さくなる。傾きを維持したまま、グラフを延長し、放出率が 100% つまり完全に分解されるまでにかかる時間を求めると、膨潤率 100% において、UV-A は 700 分以上、UV-B は約 200 分、UV-C は約 150 分の時間がかかることが考えられる。このことから、プラスチックを分解する速度は UV-C が一番速いとわかる。また、膨潤率 75%、50% においても同様なことが考えられる。

膨潤率 25% において、UV-B (波長 310 nm) と UV-C (波長 253.7 nm) の放出率の変化の様子は類似している。そのため、波長が 310 nm から 253.7 nm の間の紫外線は分解する速度が同じであ

ると考えられる。

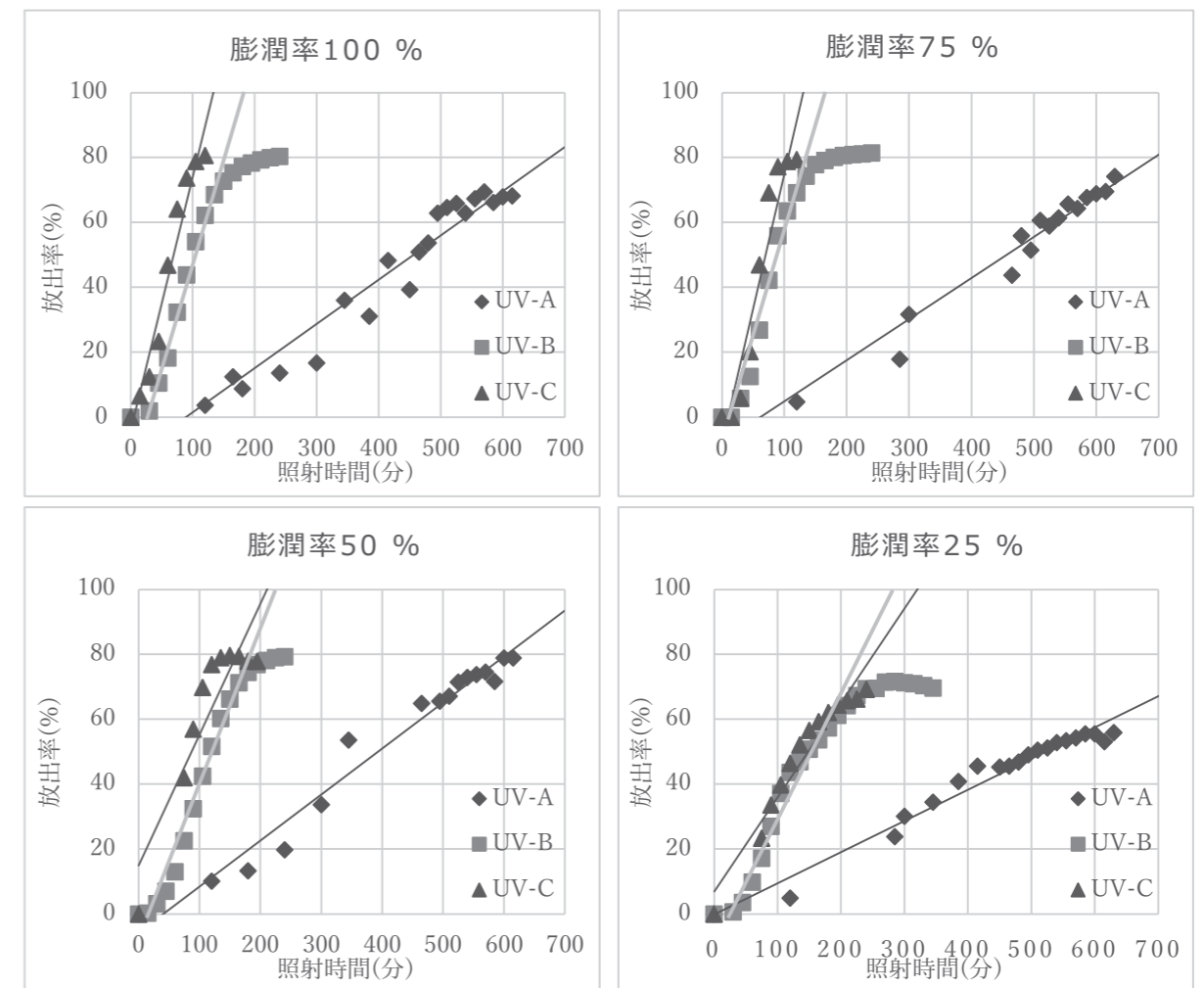


Fig. 4 膨潤率 (100% 75% 50% 25%) ごとの UV の種類による放出率の比較

4. 結論

様々な膨潤率の SAP において UV を照射する時間と放出率との関係性を調べる実験を行うことで、膨潤率 0% の SAP が完全に分解される時間を予測できると考える。

実験 3-3 からは自然環境中の紫外線 (UV-A) ではプラスチックの分解に時間がかかることが分かった。そして、地表には届かない UV-C はプラスチックを分解することに優れているということが分かった。地上に届く量の少ない UV-B は、UV-C より小さいが、プラスチックの分解力が強いと分かった。今後は地上に届く量の UV-B が環境中に出たプラスチックの分解にどの程度影響するがあるのかを検証していきたい。また、本研究が環境中に出たプラスチックからできるマイクロプラスチックの産生や、飲料水中の残留マイクロプラスチックの UV-C を用いた分解・除去の研究の一助となることを期待している。

5. 参考文献

- 1) 岐阜高校自然科学部化学班、全国高等学校総合文化祭自然科学部門論文集、2025、化学 A-13
- 2) 岐阜高校自然科学部化学班、日本化学会東海支部高校化学研究発表交流会、発表要旨

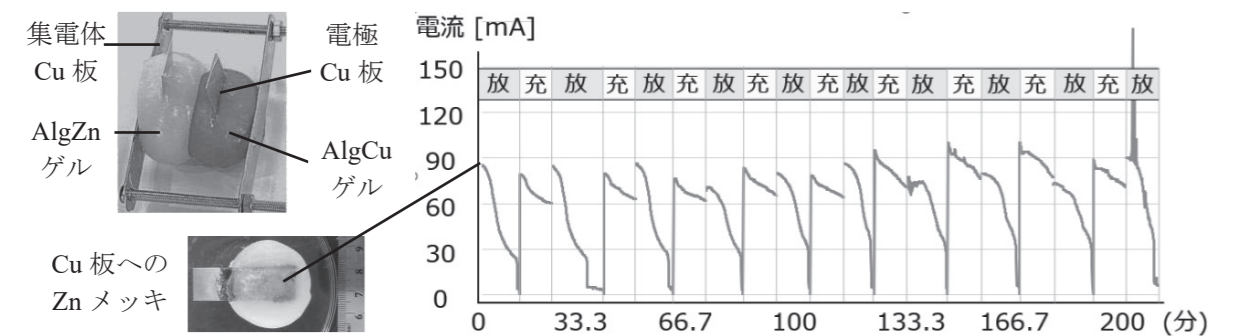


図2. 右上：作成した固体二次電池の充放電特性，左上：電池ユニット，左下：集電体への亜鉛メッキ

$$\text{充放電のクーロン効率 [\%]} = \frac{\text{充電によって取り出せた電気量 [C]}}{\text{放電によって取り出せた電気量 [C]}} \times 100 \dots (1)$$

結果、電流値は約 90 mA を示し、電圧は 1.2 V であった。クーロン効率は平均して約 82% で安定していた。リチウムイオン電池は約 99% 以上、鉛蓄電池は 90% 以下、NiCd, NiHM 電池 70~90%⁽⁸⁾ であることから実用レベルにあると考えられる(図 3)。

以上より、集電体としての Cu 板を AlgZn ゲルに、電極の Cu 板を AlgCu ゲルに差し込み、これらのゲルを圧着するという非常に簡便な方法で固体二次電池ユニットの作成に成功した(図 2 左上)。

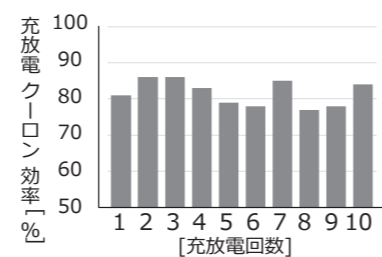


図 3. 充放電のクーロン効率

2-5. 電池システムの解明—イオン移動の追跡—

イオンの移動を追跡することで電荷の拡散挙動の解析を試みた。充電前および充電後の AlgZn ゲルおよび AlgCu ゲルを、図 4 のように 6 区画に分割し、そのうち a~d の 4 区画についてゲル中に含まれる Na, Zn, Cu, S の各成分を ICP 発光分光分析により定量した。

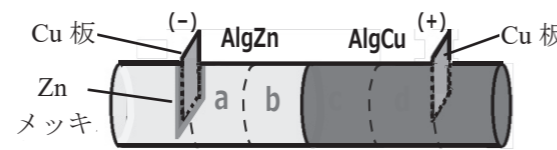


図 4. ゲル中の成分の定量における分画

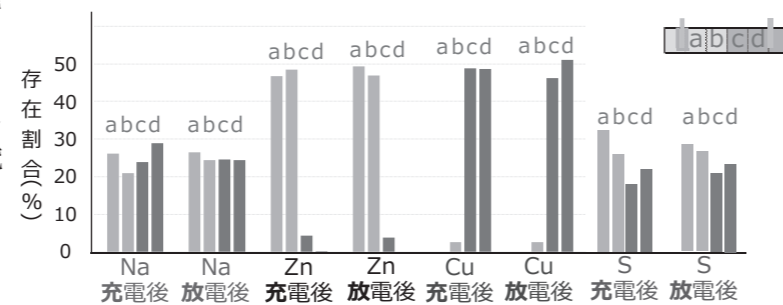


図 5. ゲル区画における各成分の存在

表 1. +電荷の物質質量に対する SO4²⁻による-電荷の物質質量の割合[mol%]

AlgZn ゲル		AlgCu ゲル	
放電前 (充電後)	放電後	放電前 (充電後)	放電後
65	68	50	51

結果、Na⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ はほとんど移動していないことが判明した(図 5)。このことから先行研究で必要だったセパレーターが、本システムでは不要であることが判明した。さらに、Zn²⁺, Cu²⁺ が同一電解質ゲル内で移動していないことから、電荷移動反応によって生じた Zn²⁺, Cu²⁺ が電極付近に留まることで効率的な充放電を可能とし、本二次電池システムが達成されている可能性が示唆された。さらに、電荷の拡散については、S 成分の存在割合に比較的ばらつきが見られたため、より詳細に解析した。表 1 には、+電荷の物質質量に対する SO4²⁻による-電荷の物質質量の割合(-電荷割合とする)の放電による変化を各電解質ゲルごとに示した。AlgZn ゲルでは放電により増加したことより、AlgCu ゲルからの SO4²⁻の流入があったことを示唆した。また同様に AlgCu ゲルについても放電前後でほとんど変わっていないことから SO4²⁻の流出を考えることができる。以上から、電荷の拡散は SO4²⁻の移動によって行われている可能性が示唆された。

2-6. Na⁺を多く含む AlgZn ゲルの作製

10 wt% AlgNa 粘性体に 3.0 g の Na2SO4 を加え良く練り込んだ。その後、1 mol/L の ZnSO4aq に 3 日間浸漬し Na⁺高含有の AlgZn ゲルを得た。Na⁺高含有の AlgZn ゲルを使用することで、急激な電流値の低下が見られ、さらに充放電を繰り返すに従いその電流値の低下は激化していった。

これは、拡散性の悪い Na⁺が AlgZn ゲル中に留まっている上に、放電により Zn²⁺が生じ、+電荷を有する粒子の過密により、Zn→Zn²⁺+2e⁻ の反応が阻害されたためではないかと考えた。

2-7. Na⁺を含まず SO4²⁻を含む AlgZn ゲルの作製 および これを使った充放電特性

そこで Na⁺を含まない AlgZn ゲルの作製を試みた。水に不溶な Cu(OH)2 に対し 28% アンモニア水 (NH3aq) を Cu(OH)2 がすべて溶解するまで少しずつ加えた。続いてこの水溶液をよくかき混ぜながら、そこへ水に不溶なアルギン酸 AlgH の乳白色粉末を少しずつゆっくり加えた。それにより気泡が確認され、NH3 臭がした。そして、次第に粘度が上昇し、柔らかいものの弾性を示すゲルを得た。このゲルからは NH3 臭がほとんどしなかった。続いて作製したゲルを 1 mol% CuSO4aq に 1 日浸漬し中和し、柔らかく、低弾性な Na⁺を含まず、SO4²⁻を含むゲルを得た。AlgZn ゲルの作製も同様に行った。本方法は私たちの知る限り新しい Alg ゲルの作成方法であった。

この Na⁺を含有しないゲルを使って、充放電を行ったが、初期電流値が 240mA 程度を記録したものの、すぐにその低下が見られた。Na⁺を含まないことで、Zn→Zn²⁺+2e⁻の電荷移動反応が効率よく進行したものの、本ゲルの作り込みが不十分で架橋点が少なかったことが、急激な電流値の低下に繋がったのではないかと考えた。本手法でのゲルの作製方法を最適化する予定である。

3. 結論

天然多糖類である、生分解性を有するアルギン酸の多価陽イオンによる高いゲル形成能に着目して、電解液の固体化を試み、電極、集電体にコモンメタルを使用した、安全で環境負荷が小さい持続可能な固体二次電池を開発した。

AlgNa から簡便に作製した AlgZn ゲル、AlgCu ゲルを電解質ゲルとし、AlgZn ゲルに集電体として Cu 板を、AlgCu ゲルに電極として Cu 板を差し込み、これらを圧着することで、固体二次電池システムを達成した。先ず充電から始め、集電体の Cu 板に Zn メッキすることで(-)極電極とした。少なくとも 10 回の充放電が可能であった。電圧は約 1.2 V で安定し、初期電流値約 90 mA、充放電のクーロン効率が約 82% で、実用レベルの性能を示した。先行研究で課題であったゲルからの滲出もなく、セパレーターも不要であると判明した。

本電池システムの機構の解明も行った。電荷の拡散は陽イオンではなく、SO4²⁻により行われている可能性を示した。その中で原料からの持ち込みで含まれてしまう Na⁺は電荷移動の阻害にはたらいだ。Na⁺を含まない AlgZn ゲル、AlgCu ゲルを作製する新しい方法を見出した。この電解質ゲルの作製方法の最適化により、架橋点が改善されたゲルを得ることで更なる性能の改良が期待される。

5. 参考文献

- 1) T.Hosaka, K.Kubota, A.S.Hameed and S.Komaba: Chem. Rev, 6358-6466, 120 (2020).
- 2) K. Kanayama, S. Takahashi, S. Morikura, H. Nakamura, T. Tezuka and K. Maruta: Cobustion and Flame, 1-12, 237 (2022).
- 3) K. Uosaki, M. Watanabe, K. Kanamura, S. Nakanishi, M. Tatsumisago, K. Takada and S. Ye: J. Phys. Chem. C, 22865-22867, 127 (2023).
- 4) 上田悠斗, 岩本脩, 内田有香, 加藤大幹: (2024) 日本金属学会 2024 年春期講演大会 高校生・高専生ポスターセッション講演概要集.
- 5) 野田裕真, 渡邊稜太 (2017) ダニエル電池の二次電池化への試み 第二報, <https://gakusyu.shizuoka-ed.jp/science/sonota/ronnbunshu/h29/173109.pdf>. (2024.09.05 閲覧)
- 6) 宮島千尋: 繊維学会誌, アルギン酸類の概要と応用, 65, 444-448, (2009).
- 7) 川井正弘, 松本孝芳, 升田利史郎: 日本化学会誌, アルギン酸ゲルのレオロジー, 108-114, 2(1994).
- 8) Large Electronics Limited: <https://www.large-battery.com/ja/blog/coulombic-and-energy-efficiency-with-the-battery-explained/>, (2025.01.19 閲覧)

安価な自作炎光度計によるリチウムイオンの定量法の開発

学校法人静岡理工科大学 静岡北高等学校 (科学部水質班)

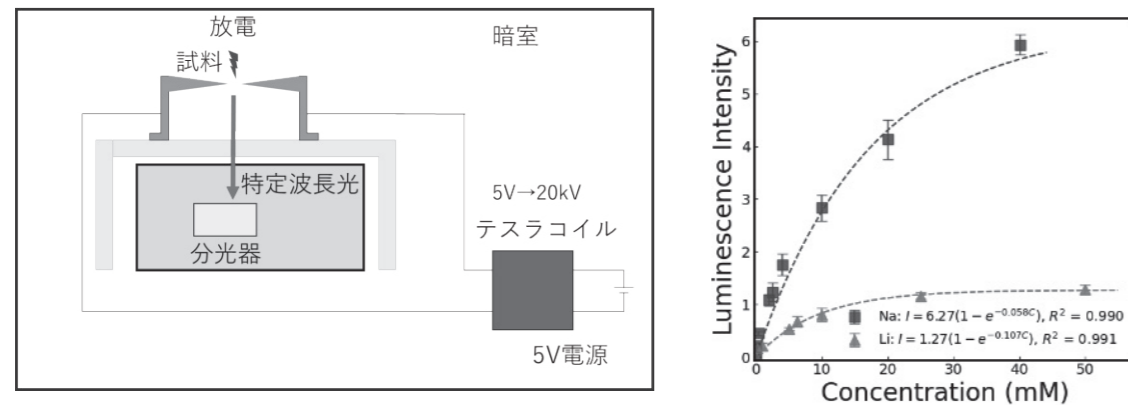
○上野真央・○望月俊・内田朱音・能城凜・佐伯穂高・小澤一毅

【研究概要】

Liは、その有用性から電池として普及している。一方で、生産国は限られ、輸入に頼っているため、Li回収は重要である。そこでLi回収を目指したが、安価な測定器がないため、まず5万円未満で炎光度計を自作した。炎色反応の発光強度から自己吸収現象を観測し、濃度と発光強度に関する理論式 $I_{obs.} = a/b(1 - \exp(-bCx))$ を導出した。理論式と実験結果である非線形の検量線(決定係数 $R^2 > 0.99$)を得た。また、電極を変更後でも、校正することで $[Na^+] = 229.9 \text{ mg/L}$ を 229.7 mg/L として推定できたため、2点校正法の有効性とガウス積分による精度向上が検証できた。安価小型可搬装置なのでリチウムリサイクル現場や教育現場での展開が期待できる。

English abstract: Lithium (Li) is widely used in batteries due to its utility, but limited production and reliance on imports make Li recovery essential. To address this, We built a low-cost flame photometer (<50,000 yen). From flame emission intensity, self-absorption was observed, and a calibration curve ($R^2 > 0.99$) was obtained based on the derived equation $I_{obs.} = a/b(1 - \exp(-bCx))$. Even after electrode replacement, calibration enabled accurate estimation of $[Na^+] = 229.9 \text{ mg/L}$ as 229.7 mg/L , confirming the effectiveness of Gaussian integration and two-point calibration. The system shows promise for lithium recycling and educational applications.

【研究概要図】



1. 背景と目的

リチウムはその有用性から電池として普及している。一方で、生産国は限られ、輸入に頼っているため、リチウム回収は重要である。環境省の自治体調査ではリチウムイオン電池の回収率は61%であり、静岡市でも行っていない。そこでリチウム回収を目指したが、ICP発光分析装置は高価である。先行研究の簡易測定装置は設置型で炎や霧状試料を要し準備が煩雑である^{2,3)}ことから、まず5万円未満で、炎や霧状試料を使用しない小型可搬の簡易炎光度計を自作することとした。

原理となる炎色反応は、原子が励起状態から、基底状態に遷移する際に、生じる発光である。しかし、発光した原子から観測するまでの経路上に基底状態の原子がある場合は、放出された光子が、基底状態の原子によって再吸収(自己吸収現象)される。そのため、低濃度より高濃度領域では、見かけ上の発光強度が低下することが予想され、単に発光強度-濃度の関係を線形近似によって検量線を作成しただけでは有効範囲が狭くなる。そのため、先行研究では、発光強度-濃度を線形の検量線として一次関数 $y = ax$ を用いて、測定限界を $Li^+ : 6.93 - 34.65 \text{ mg/L}^2$, $Na^+ : 2.30 - 115 \text{ mg/L}^3$ としている。本研究では、ランベルトベールの法則を応用した自己吸収を加味した非線形の検量線として理論式の導出し、限界範囲を拡張するとともに、自作簡易炎光度計と理論式の有効性を検証することを目的とした。

2. 仮説

自己吸収を加味した理論式を導出するにあたり、観測発光強度 I_{obs} , 発光強度 I_{emi} , 自己吸収強度 I_{abs} から微分方程式(式1)を考える。

$$dI_{obs} = dI_{emi} - dI_{abs} \dots \text{式1}$$

全原子数 N_0 , 励起した原子数 N^* , 励起率 $\theta = N^*/N_0$, 断面積あたりの吸収強度 σ , 吸収係数 $b = \sigma N_0$, 発光係数 a , 光路長 x とすると、式1は式2として表せる。

$$dI_{obs} = a\theta N_0 dx - \sigma N_0 I_{obs} dx \dots \text{式2}$$

式2を1階線形常微分方程式 $\frac{dI_{obs}}{dx} + \sigma N_0 I_{obs} = a\theta N_0$ とし、初期条件 $I_{obs}(x_0) = 0$ として解く。

$$I_{obs} = \frac{a\theta}{\sigma} (1 - e^{-\sigma N_0 x}) \dots \text{式3}$$

式3および、濃度 $C \approx N_0$, 実効発光係数 $A = \frac{a\theta}{\sigma} = const.$, 実効吸収係数 $B = \sigma x = const.$ より、理論式(式4)として導出できる。

$$I_{obs} = A(1 - e^{-BC}) \dots \text{式4}$$

式4を式変形して濃度推定式としても表せる。

$$C = -1/B \ln(1 - I_{obs}/A) \dots \text{式5}$$

3. 方法と結果

自作炎光光度計は、放電電極、CCD 分光センサ C12666MA(Hamamatsu Photonics 製), テスラコイル(1W), コンデンサ(333 pF), モバイルバッテリー(5 V)からなる。

測定するリチウム、ナトリウム混合液に、内部標準物質として硝酸カリウム KNO_3 溶液を加え、試料を調製した。その試料に火花放電し、炎色反応を誘起させて、得られた発光スペクトルの波長により元素同定、発光強度によりイオン濃度を推定した。

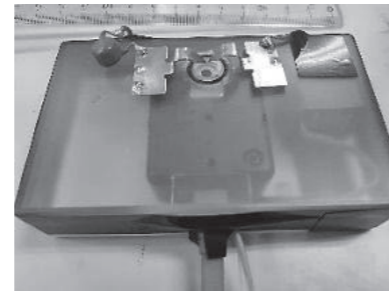


Fig.1 Hand-made device

実験1 検量線の作成と理論式の検証

塩化リチウム LiCl ($\text{Li}^+ = 0, 1.386, 6.93, 34.65, 43.31, 69.3, 173.25, 346.5 \text{ mg/L}$), 塩化ナトリウム NaCl ($\text{Na}^+ = 0, 1.84, 9.20, 46.0, 57.5, 92.0, 230 \text{ mg/L}$) 4.0 mL と KNO_3 ($\text{K}^+ = 156 \text{ mg/L}$) 1.0 mL の混合液 5.0 mL を調製した。試料を約 0.05 mL を注入後、放電で発光 Li^+ (671 nm), Na^+ (589 nm), K^+ (770 nm)させ、発光強度比 Li/K , Na/K として内部標準 I を3回測定した。理論式(式 4)に基づき、内部標準 I , 濃度 C より、 $A_{\text{Li}^+}:1.27, A_{\text{Na}^+}:3.35, B_{\text{Li}^+}:0.015, B_{\text{Na}^+}:0.008$ を得た。

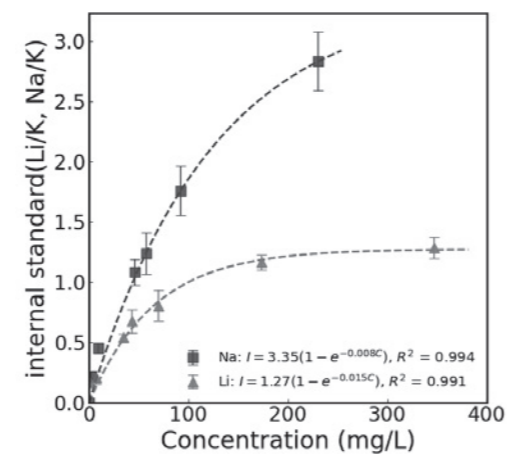


Fig.2 calibration curve

実験2 2点法キャリブレーションの有効性の検証

自作炎光光度計の電極部分を新しいものに取り換え、装置条件を変更した。

校正液として $\text{Na}^+ : 91.9 \text{ mg/L}, 459.8 \text{ mg/L}$ 溶液を調製し、実験1と同様に、発光強度比 Na/K として内部標準 I を測定した。式2から $A_{\text{Na}^+}:6.87, B_{\text{Na}^+}:0.00184$ を得た。

2点法キャリブレーションの検証のため、サンプル $\text{Na}^+ : 229.9 \text{ mg/L}$ 溶液を調製し、発光強度比 Na/K として内部標準 $I=2.366$ を測定した。

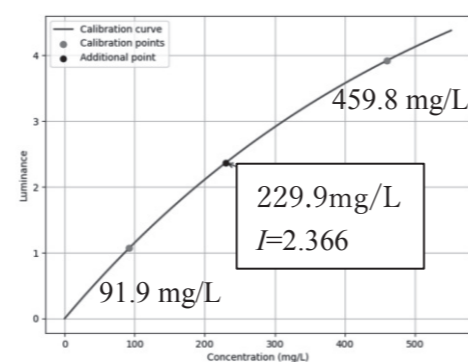


Fig.3 Calibration

4. 考察

実験1より、高濃度領域においてリチウムの方がナトリウムより自己吸収の影響が大きいことが確認された(Fig. 2)。理論式(式 2)と Fig.2 の実験結果より、決定係数($R^2 > 0.99$)が良好であ

ることから妥当といえる。また、Fig.2 より、検量線の有効範囲を $\text{Li}^+ : 1.386\text{--}138.6 \text{ mg/L}$, $\text{Na}^+ : 1.84\text{--}230 \text{ mg/L}$ に拡張できた。同様の予備実験では Na^+ については検量線の有効範囲を $1.83\text{--}920 \text{ mg/L}$ まで $R^2 > 0.99$ を維持しながら拡張できることを確認した。さらに高濃度領域は内部標準の値に差がなくなるため原理的に測定が困難になる。

実験2より、校正液 ($\text{Na}^+ : 91.9 \text{ mg/L}, 459.8 \text{ mg/L}$) から得た $A_{\text{Na}^+}:6.87, B_{\text{Na}^+}:0.00184$ 、検証用サンプル ($\text{Na}^+ : 229.9 \text{ mg/L}$) の内部標準 $I=2.366$ および式5から、 $\text{Na}^+ = 229.7 \text{ mg/L}$ と推定した。誤差が0.1%以下であることから、2点法によるキャリブレーションの検証ができた。

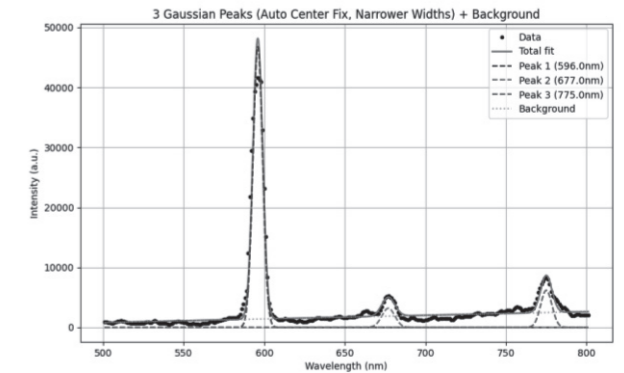


Fig.4 Gaussian fitting

測定には光学的な特性や測定器特性上、”ぼやけ”が観測されるため、 δ 関数のような理論的な輝線スペクトルが観測できない。そのためガウス関数によるフィッティングおよびバックグラウンドの補正、ガウス積分による内部標準の強度を推定することで精度を高めることができる。この2点法キャリブレーションの検証にはガウス積分を適用した。

5. 結論

放電によって炎を使わない炎色反応を誘起することで、自作炎光光度計は大幅に小型化 $12\text{cm} \times 3\text{cm} \times 6\text{cm}$ の小型となり、可搬で、測定は1分できる。必要なサンプルは 0.5mL 以下に抑えることができた。また自己吸収を加味した理論式を導出し、実験的にも検証したことで、先行研究よりも $\text{Li}^+ : 1.386\text{--}138.6 \text{ mg/L}$, $\text{Na}^+ : 1.84\text{--}920 \text{ mg/L}$ に検量線範囲を拡張できた。さらに測定機器の個体差の影響が測定に現れないようにキャリブレーション手法を確立した。他元素の同時測定できることから、工場の Li リサイクル現場・教育現場での活用など、多方面への展開が期待される。

6. 参考文献

- 1) 環境省,リチウム蓄電池等処理困難物対策集(令和5年度版)(2024)
- 2) 池田ら,自作の炎光光度計を用いた海水中のリチウムイオン確認実験,高知大学理工学部紀要 Vol. 1 (2018), No. 8
- 3) 松浦,水中のナトリウムイオンをどのようにして定量するか,化学と教育,63(4),(2015)

マイクロファイバー汚染のポリエステル繊維の細菌による分解

大阪桐蔭高等学校 (理科学研究部)

○大河原凜太・○柳原千穂・○梅田若葉・中島哲人*・木下光一*・有馬実*

【研究概要】 合成繊維のポリエチレンテレフタレート(以下 PET)などのマイクロファイバーが分解されず汚染が深刻である。吉田昭介教授らは PET を分解する土壌細菌 201-F6 株を発見し、非結晶性や結晶性 PET が分解されることを報告している。そこで、201-F6、KT2440、海洋細菌の P23 に近い *Rhodococcus pyridinivoran* DSM 44555 の細菌によりポリエステル繊維が河川のヘドロ中や河川砂・海砂中で分解できるか研究した。

培地中で 201-F6、KT2440、DSM 44555 の細菌によりビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(以下 BHET)がモノ(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(以下 MHET)、テレフタル酸(以下 TPA)に分解された。河川ヘドロ、河川砂、海洋砂中にポリエステル繊維を入れ、細菌を加えると分解生成物の TPA が生成した。特にヘドロ中や砂中で TPA が多量に生成した。マイクロファイバー汚染の対策として、201-F6、KT2440、DSM44555 の細菌を培養し環境汚染の河川のヘドロや海洋の底に投与すればポリエステルファイバーの分解に利用できることがわかった。

English abstract: Microfiber such as polyethylene terephthalate (PET) from synthetic fibers is severely polluted without decomposition. Professor Shosuke Yoshida and others have discovered a soil bacterium strain 201-F6 that can decompose PET, reporting that both amorphous and crystalline PET can be broken down. Therefore, we investigated whether polyester fibers could be decomposed by bacteria such as 201-F6, KT2440, and the marine bacterium *Rhodococcus pyridinivoran* DSM 44555 that was close to P23 in river sludge as well as in river and marine sand.

In the culture medium, BHET was decomposed into MHET and TPA by the bacteria 201-F6, KT2440, and DSM 44555. When polyester fibers were placed in river sludge, river sand, and marine sand and bacteria were added, the decomposition product TPA was generated. Especially in sludge and sand, a large amount of TPA was produced. As a measure against microfiber pollution, it was found that cultivating bacteria 201-F6, KT2440, and DSM44555 and applying them to the sludge of polluted rivers and the bottom of the sea could be used for the decomposition of polyester fibers.

【研究概要図】

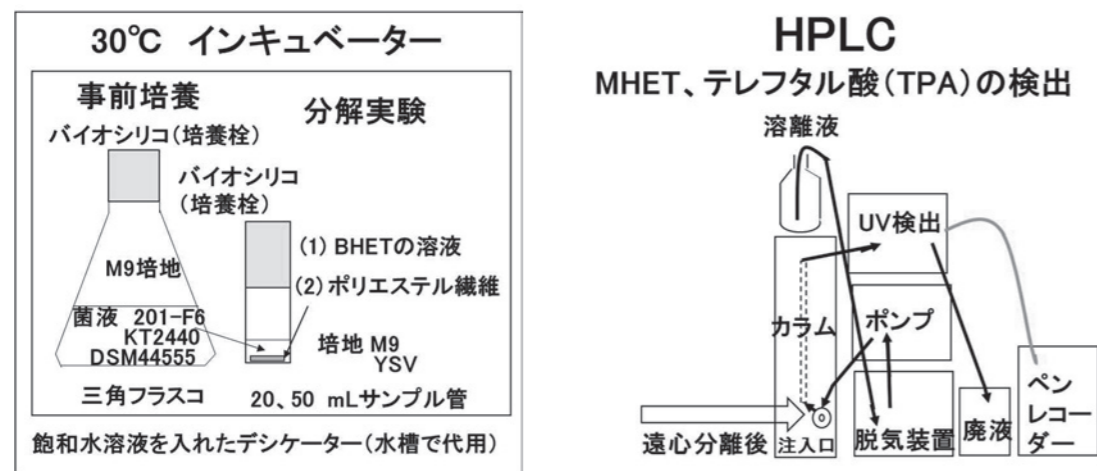


図1 細菌によるBHETとPETの分解とMHET、TPA検出の概念図

1. 背景と目的 マイクロプラスチックの海洋汚染やマイクロファイバー汚染が近年注目されている。洗濯時に生じたマイクロファイバーは、下水処理場で処理される。一部はすり抜けて海底の泥から見つかり、生態系への影響が心配されている。2016年吉田昭介(現 奈良先端大教授)らはポリエチレンテレフタレート(以下 PET)に汚染された堆積物から、土壌細菌を採取し *Ideonella sakaiensis* 201-F6 株を発見し、非結晶性 PET を分解できることを報告した(文献1)。さらに、結晶性 PET でも分解できることを報告した(文献2)。2021年 WernerらはKT2440株の細菌でも非結晶性 PET を分解することを報告した(文献3)。2023年 Guoらは、海洋細菌の *Rhodococcus pyridinivorans* P23 株による PET の生分解を示し、海洋 PET 汚染の処理ができると示唆した(文献4)。



写真1 201-F6株の電子顕微鏡観察(文献1より)

研究目的 201-F6株、KT2440株、DSM44555株(*Rhodococcus pyridinivoran* P23に近い海洋性)の細菌を製品評価技術基盤研究機構バイオテクノロジーセンター(以下NBRC)より入手し培養した。『これらの培養した細菌が問題なくPET分解酵素PETaseやMHETaseを持っているか確認するため、PETの分解中間体のBHETが分解されて、TPAが生成するか調べる。』

② マイクロファイバー汚染の中で主要なポリエステル繊維を201-F6、KT2440、DSM44555の細菌で、河川・海洋のヘドロ中や砂中で分解した先行研究が見当たらない。『そこで、実際にこれらの細菌で優良教材株式会社より入手したポリエステル繊維を分解できるか調べる。』

2. 方法 pH 6~9のpH緩衝液4.0 mL、 1.6×10^{-4} mol/L BHET 2.5 mL、YSV培地3.3 mLと、事前培養した細菌0.20 mLを20 mLサンプル管に混合し(BHETの濃度 4.0×10^{-5} mol/L)、バイオシリコセンをした。底部にリン酸二水素アンモニウム飽和水溶液(乾燥して水の蒸発を防ぐため)を入れたデシケーター(水槽で代用)に入れ、30°Cのインキュベーター(恒温培養器)に一定期間入れた(図1左)。

数日後、遠心分離(12000 rpm 5 min)した上澄み液をHPLC(カラム 5C18-AR-II 4.6mm I.D. × 25 cm 40°C、溶離液メタノール 30%/60 mM NaH₂PO₄、H₃PO₄ 70% pH 2.0、検出 UV 240 nm、流速 1.0 mL/min)でMHET、TPAが生成するか、ペンレコーダー(横河電機 LR4100、速度 30 cm/h、Range 2.0 mV、5.0 mV)の記録用紙で留出物の保持時間とピークの面積を調べた(図1右)。

3. 結果と考察

〈研究1〉BHETの分解

〈研究1-1〉YSV培地、四ホウ酸ナトリウム緩衝液中での201-F6、KT2440、DSM44555による分解

〈実験条件〉 0.050 mol/L 四ホウ酸ナトリウム緩衝液(pH 8) 4.0 mL、40 mg/L(1.6×10^{-4} mol/L) BHET 2.5 mL、YSV培地3.3 mL、菌液0.20 mLを20 mLサンプル管に混合し(BHETの濃度 4.0×10^{-5} mol/L)、バイオシリコセンをして、30°Cのインキュベーターに一定期間入れた。数日後、遠心分離した上澄み液をHPLCで測定した。

〈実験結果と考察〉201-F6、KT2440、DSM44555の菌液により、YSV培地で、日数が経過するにつれて、BHETのピークが減少し、MHETのピークが増加した。TPAのピークがかなり増加したが、途中から減少した(図2)。BHET $\xrightarrow{\text{PETase}}$ MHET $\xrightarrow{\text{MHETase}}$ TPAの分解過程が確認できた。BHETの減少量とMHETの増加量はほぼ対応しているが、MHETの減少量とTPAの増加量が対応していない。TPAは中性付近では不安定で自然に分解するが、塩基性(pH 8以上)では安定であるためTPAの濃度が途中まで増大したと考えられる。ただし、生成したTPAが途中から減少したのは、細菌により分解されたためと考えられる。このことから、TPAも細菌により分解されたと考えられる。今回培養した201-F6、KT2440、DSM44555にPET分解酵素PETaseやMHETaseを持っていることが確認できた。

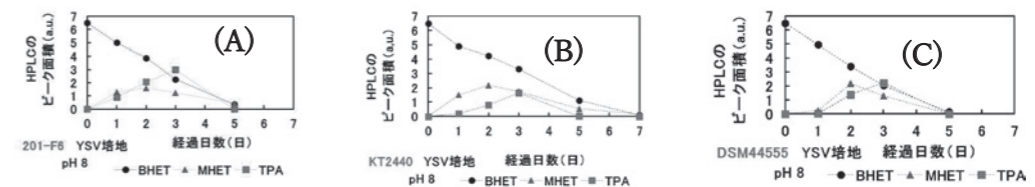
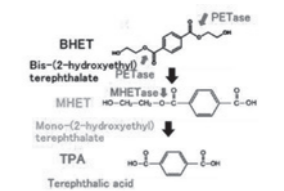


図2 BHETのYSV培地と四ホウ酸ナトリウム緩衝液中での分解とTPAの生成の様子 (A) 201-F6、(B) KT2440、(C) DSM44555

〈研究 1-2〉 YSV 培地、四ホウ酸ナトリウム緩衝液中での分解の pH 依存性

〈実験条件〉 0.050 mol/L 四ホウ酸ナトリウム緩衝液(pH 6.5、7、8、8.5) 4.0 mL、40 mg/L(1.6×10⁻⁴ mol/L) BHET 2.5 mL、YSV 培地 3.3 mL、菌液 0.20 mL を 20 mL サンプル管に混合し(BHET の濃度 4.0×10⁻⁵ mol/L)、以下同様に実験した。

〈実験結果と考察〉TPA の 5.0 mg/L(3.0×10⁻⁵ mol/L)のピーク面積から、TPA の1日の生成速度を求めた。pH については 201-F6、KT2440 の菌液では pH 8 で TPA の生成速度が速かったが、海洋性の DSM44555 の細液は pH 8.5 で TPA の生成速度が速かった(図 3)。

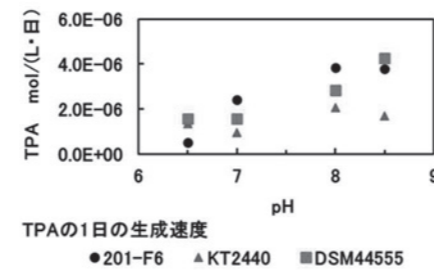


図 3 TPA 生成速度の pH 依存性

〈研究 2〉 ポリエステル繊維の分解

〈研究 2-1〉 YSV 培地

〈実験条件〉 ポリエステル繊維(3.0 cm×3.0 cm)と 0.050 mol/L 四ホウ酸ナトリウム緩衝液(pH 8.0) 4.9 mL と YSV 培地 4.9 mL と細菌 0.20 mL を 50 mL サンプル管に入れ、以下同様に実験した(写真 2)。

〈実験結果と考察〉 ポリエステル繊維から TPA が微量に生成した(図 4)。細菌外に分泌された微量の分解酵素 PETase や MHETase によりポリエステル繊維が加水分解されたと考えられる。ただし、KT2440 と DSM44555 では 3 日目から、201-F6 では 8 日目から減少した。

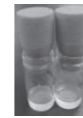


写真 2 ポリエステル繊維の分解

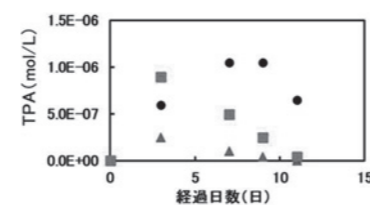


図 4 経過日数と 201-F6、KT2440、DSM44555 により生成した TPA

〈研究 2-2〉 ヘドロ中

〈実験条件〉 50mL サンプル管に河川のヘドロを 10 g 入れ、その上にポリエステル繊維(3.0 cm×3.0 cm)を入れ、菌液 0.2 mL を入れ、その上にさらにヘドロ 10 g を被せた。その上に河川水 4.0 mL、0.050 mol/L 四ホウ酸ナトリウム緩衝液(pH 8) 5.0 mL を入れ、以下同様に実験した。

〈実験結果と考察〉ヘドロ中の実験で、ヘドロの上に入れた溶液から TPA が検出され、分解されたことが確認された(図 5、6)。M9 培地の結果(図 4)と比べてヘドロの上の溶液にしみ出した TPA の濃度は 201-F6 の場合 10 倍以上だった。このことは、ヘドロ中では細菌から細胞外に PET 分解酵素 PETase や MHETase が分泌されやすいためと考えられる。ただし、201-F6 では 4 日後、KT2440 では 2 日後が最大濃度で、それ以降生成した TPA の濃度が減した。

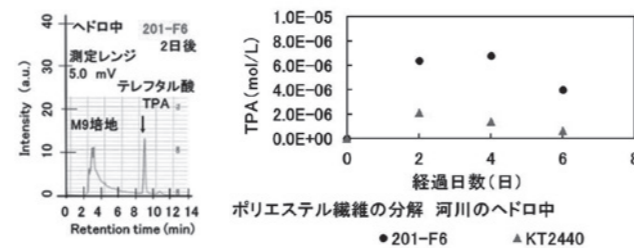


図 5 HPLC の記録用紙:201-F6、2 日後、9 分後のピークが TPA

図 6 経過日数と 201-F6、KT2440 により生成した TPA

〈研究 2-3〉砂中

〈実験条件〉 (3-1)河川砂 50mL サンプル管に河川砂を 27 g 入れ、その上にポリエステル繊維(3.0 cm×3.0 cm)と 201-F6、KT2440 の菌液から取り出した酵素液 1.0 mL を入れ、さらに河川砂入れた。その上に河川水 4.0 mL、0.050 mol/L 四ホウ酸ナトリウム緩衝液(pH 8) 5.0 mL を加え、以下同様な操作をした。

(3-2)海砂 50mL サンプル管に海水浴場の砂を 27 g 入れ、その上にポリエステル繊維(3.0 cm×3.0 cm)と DSM44555 の菌液から取り出した酵素液 1.0 mL を入れ、砂を被せた。その上に海水 4.0 mL、0.050 mol/L 四ホウ酸ナトリウム緩衝液(pH 9) 5.0 mL を加え、以下同様な操作をした。

〈実験結果と考察〉 河川砂中、海砂中から TPA がかなり高濃度で検出された(図 7)。

河川砂中や海砂中では、細菌から細胞外に PET 分解酵素 PETase や MHETase が分泌されやすいことと、細菌により分解された TPA が砂の外の溶液に放出され、砂中の細菌により分解されないため、1桁以上高濃度になったと考えられる。ただし、DSM44555 は約 1 週間後、KT2440 は約 2 週間後から TPA の濃度が減少した(図 8)。

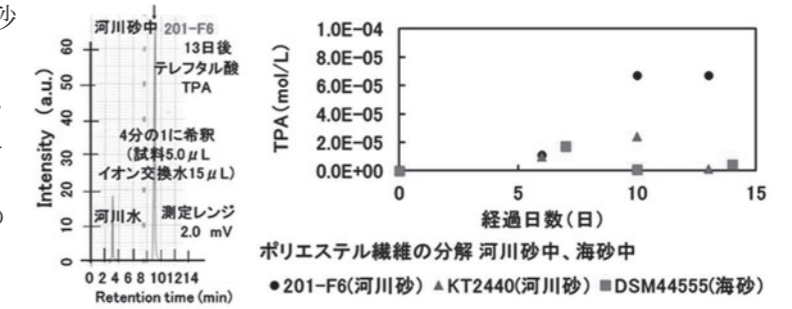


図 7 HPLC の記録用紙 201-F6 による 13 日後、4 分の 1 に希釈(試料 5.0 μL、イオン交換水 15 μL)、9 分後のピークが TPA

図 8 経過日数と河川砂中 201-F6 と KT2440、海砂中 DSM44555 で生成した TPA

4. 結論

- 201-F6、KT2440、DSM44555 の細菌により BHET が MHET を経て TPA まで分解されたことから、今回事前培養した菌液には PET 分解酵素 PETase や MHETase を持っていることが確認できた。生成した TPA は中性付近で不安定で、四ホウ酸ナトリウム緩衝液の塩基性溶液で増加が明確に確認できた。ただし、日数が経過すると TPA が減少したことから、生成した TPA が菌液により分解されたと考えられる。
- 201-F6、KT2440、DSM44555 の細菌により培地、河川のヘドロ、河川砂、海砂中でポリエステル繊維から TPA が生成し、分解されることが確認できた。いずれも場合も 201-F6 の方が KT2440 より TPA が多く生成した。
- 特に、河川のヘドロ、河川砂、海砂中では、高濃度に TPA が生成した。この現象は、『細菌の細胞外に分泌された PET 分解酵素 PETase や MHETase の作用により TPA が生成する(文献 5)』ことから、河川のヘドロ、河川砂、海砂中では細菌から PET 分解酵素 PETase や MHETase が分泌されやすいと考えられる。
- 201-F6、KT2440、DSM44555 は酸素のある条件下でも、酸素がない条件下でも発育できる通性嫌気性菌である。マイクロファイバー汚染の対策として、これらの細菌を培養し環境汚染の河川のヘドロや海洋の底に投与すればポリエステルファイバーの分解に利用できると考えられる。

5. 今後の展望

従来の PET ケミカルリサイクル手法は、膨大なエネルギーを消費し、激烈な薬剤を使用するなど、高コスト・高環境負荷という問題がある。細菌を用いたバイオリサイクルはまだ完成していない。低コスト・温和な環境中で使用済みの廃 PET を TPA に分解し、回収するための技術開発に向けて菌液、PETase や MHETase の添加、ヘドロや砂の量、メンブレンフィルタの穴径、水溶液の pH などの最適条件を調べたい。

6. 謝辞

細菌の取り扱いについて、大阪産業技術研森之宮センター生物・生活材料研究部研究室長の桐生 高明氏にご指導していただいた。お礼申し上げます。

7. 参考文献

- Yoshida, S.; Hiraga, K.; Takehana, T.; Taniguchi, I.; Yamaji, H.; Maeda, Y.; Toyohara, K.; Miyamoto, K. et al. *Science* **351** (6278): 1196-1199. (2016). "A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate)"
- Yoshida, S.; Hiraga, K.; Taniguchi, I.; Oda, K. et al. *Science* **353** (6301): p. 759(2016), Response to Comment on "A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate)"
- Werner et. al. *Metabolic Engineering* **67** (2021) 250-261. "Tandem chemical deconstruction and biological upcycling of poly(ethylene terephthalate) to β-ketoadipic acid by *Pseudomonas putida* KT2440"
- Wenbin Guo et. al. *Communications Biology* **6**, 1090 (2023). "Biodegradation of PET by the membrane-anchored PET esterase from the marine bacterium *Rhodococcus pyridinivorans* P23"
- 吉田 昭介、細菌のポリエチレンテレフタレート代謝とその応用 | NAIST Edge BIO 2023.03.01 <https://bsw3.naist.jp/bsedge/0010.html> (2025 年 8 月 25 日閲覧)

高濃度溶液における凝固点降下

福井県立藤島高等学校

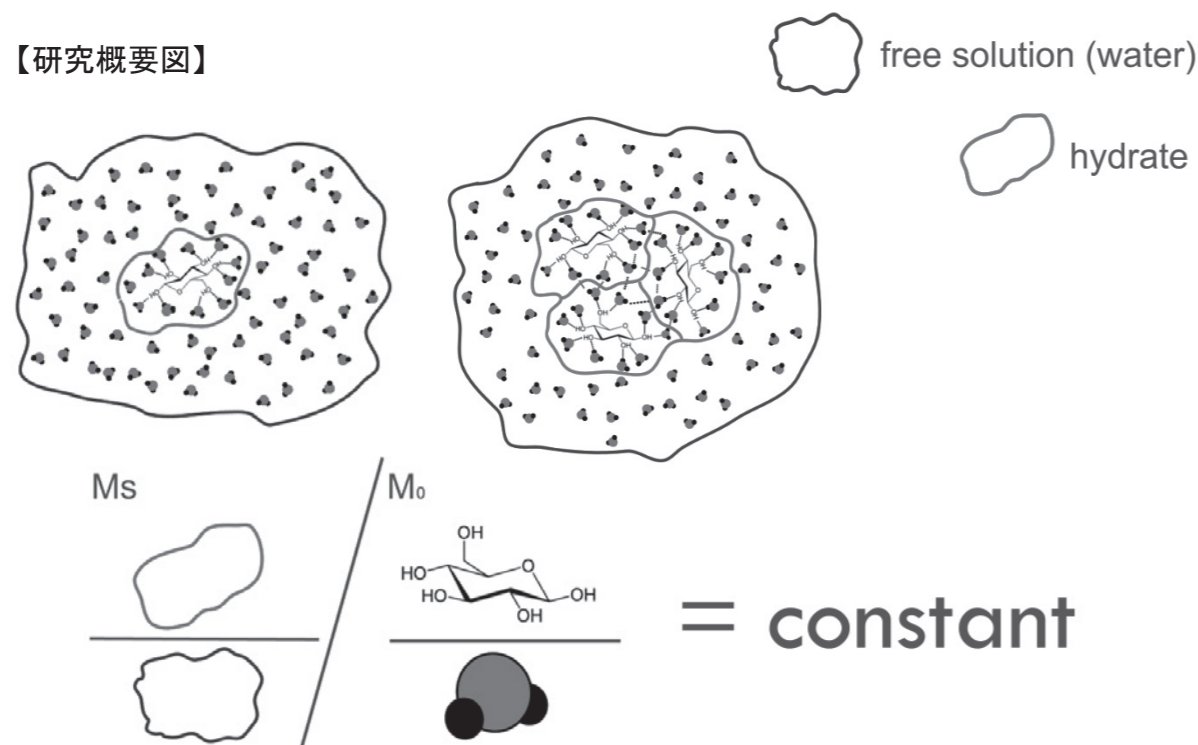
○堀陽向・○中村秀

【研究概要】

高濃度溶液での凝固点降下に疑問を持ち、高濃度溶液の凝固点を測定し理論値からのズレを確認した。この理論値からのズレの大きさやズレが生じる原因の探索、高濃度溶液でも成り立つ公式の発見を目指して実験を行った。その結果、①高濃度溶液では溶質の種類ごとの定数を持って比例すること。②①で得られた定数と溶質分子がもつヒドロキシ基の数に相関があるという仮説を得ることができ、高濃度溶液においても成り立つ新しい凝固点降下の公式を作ることができた。

English abstract: Questioning the freezing point depression in high-concentration solutions, we measured the freezing point of high-concentration solutions and confirmed the deviation from the theoretical value. We conducted experiments with the aim of exploring the magnitude of this deviation from the theoretical value and the causes of the deviation, as well as discovering a formula that applies to high-concentration solutions. As a result, we obtained the following hypotheses: (1) In high-concentration solutions, the freezing point depression is proportional to the constant specific to each solute. (2) A correlation between the number of hydroxyl groups and the freezing point was hypothesized, and a new formula for freezing point depression that holds true even at high concentrations was developed.

【研究概要図】



1. 背景と目的

純溶媒と比較して希薄な濃度の溶液では、凝固点が溶質の種類に関係なく、溶媒中の溶質粒子の質量モル濃度に比例して低くなることが知られており、以下の式(1)で示される。しかし、一般に高濃度の溶液では、溶質粒子の相互作用により、希薄の時の理論は成立しないとされている。ここで、高濃度溶液における凝固点の測定と理論値からのズレから、明確な原因の追究、高濃度でも成り立つ公式の発見を目的に実験を行った。

$$\Delta T = K_f m \dots (1) \quad (\Delta T: \text{凝固点降下度} \quad K_f: \text{モル凝固点降下} \quad m: \text{質量モル濃度})$$

2. 方法

〔内容〕 分析対象の凝固点の測定

分析対象 尿素 (60) グルコース (180) スクロース (342)

【実験①】 希薄溶液の凝固点を測定し、式(1)が成り立っていることを確認する。

- 0.025mol/kg ごとに 0.10mol/kg までの尿素水溶液を作る。このとき溶媒の水 20g に対して 0.025mol/kg になるように溶質を溶かした。
- 冷却曲線を作って凝固点を測定する。温度計は、PASCOPORT temperature PS-2125 を用いた。PASCO airlink を用いてパソコンに接続し温度は 1 秒間に 2 回測定した。
- 各濃度 3 回測定して平均値をグラフにプロットする。

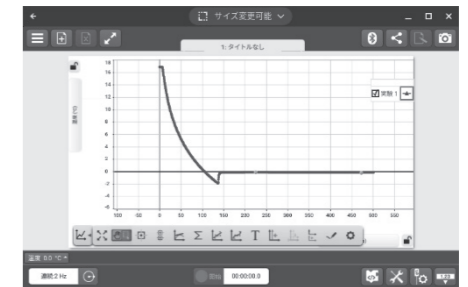


図1 冷却曲線の測定図
(尿素 0.050mol/kg 溶液)

【実験②】 高濃度溶液の凝固点を調べる。

- 0.50mol/kg ごとに 3.0mol/kg までの上記 3 つの水溶液を作る。
- 実験 1 と同じように冷却曲線を作って凝固点を測り、グラフを作成する。

<各実験での冷却方法 (共通)>

- 冷媒には細かく砕いた氷に塩化ナトリウムを加えたものを用いる。冷媒は-20℃付近に保ち、サンプルが断熱されるようにする。
- ビーカーの中に冷媒を入れその中央でサンプル瓶に入れた試料を冷却する。
- サンプル瓶の中に攪拌子を入れ攪拌しながら均一に冷却する。

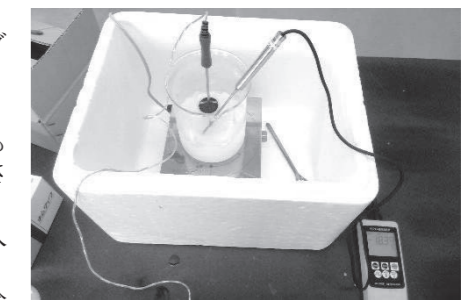
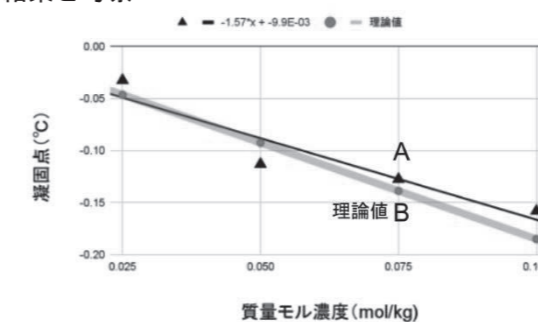
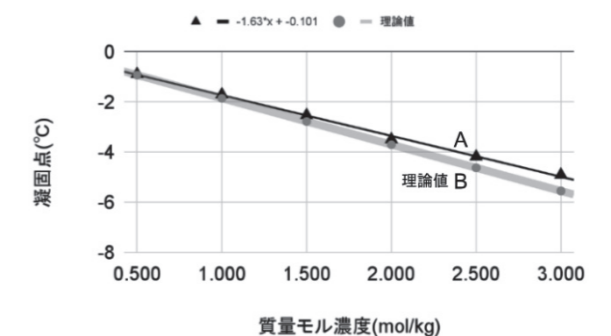


図2 実験の様子

3. 結果と考察



グラフ1 希薄濃度での尿素の凝固点の測定値と理論値



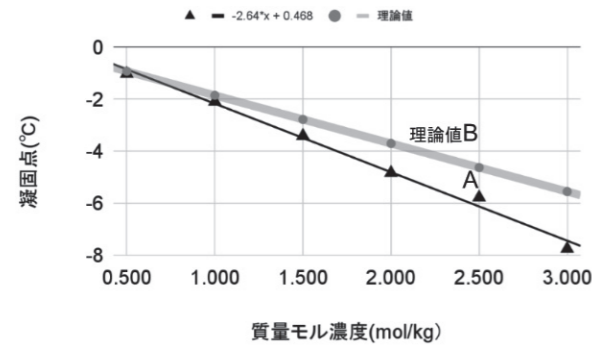
グラフ2 高濃度溶液での尿素の凝固点の測定値と理論値

○実験1の結果 (結果①)

上記グラフ1は実験1の実験結果である。グラフは横軸が質量モル濃度、縦軸が凝固点を示している。Aの直線が実験で得た値。Bの直線がモル凝固点降下=1.85としたときの理論値の値を示している。結果より希薄溶液における凝固点降下は事前の理論 $\Delta t = K_f \cdot m$ に従うことがわかる。わずかにみられる差は希薄溶液であるためによる誤差と考えられる。

○実験2の結果 (結果②)

上記グラフ2は実験2における尿素水溶液の実験結果である。高濃度になるにつれ凝固点の実験で得た値と理論値との差が大きくなっている。



グラフ3 高濃度でのスクロースの凝固点の測定値と理論値

これらの分析対象の高濃度溶液もまた高濃度になるにつれ測定値と理論値の差が大きくなっている。このことより高濃度溶液において希薄溶液での凝固点降下の公式 $\Delta T = K_f \cdot m$ は成り立たない。グラフ2, 3, 4を一つにまとめたグラフ5を示した。

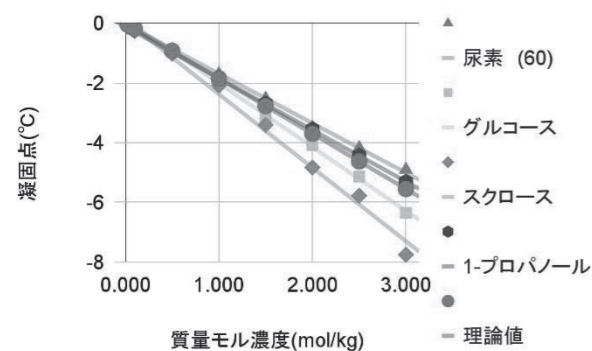
- このグラフ5より以下の2つのことがわかる。
1. 高濃度溶液において凝固点降下度は質量モル濃度に比例して大きくなる。
 2. 1の比例定数が溶質によって異なる。

上記1, 2より $\Delta t = K_f \cdot m$ が成り立たず、モル凝固点降下 K_f は定数ではない。よって、溶媒固有の定数であるモル凝固点降下 K_f のかわりに溶質固有の定数があると考え、それを S と仮定した。 $\Delta t = S \cdot m$ として式に表し、比例定数 S について仮説1を考えた。

〈仮説1〉溶質の分子量に応じて Δt も大きくなる。

表1より、分子量が大きくなるに連れ、凝固点もより下がっている。そこで、仮説の検証を行った。
【実験③】 高濃度溶液の凝固点を調べる。
分析対象 1-プロパノール (60) マルトース (342) グリセリン (92)

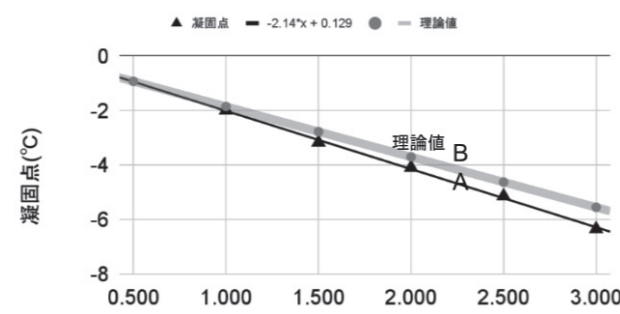
○実験3の結果 (結果③)



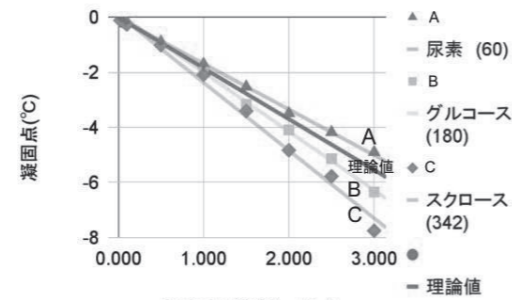
グラフ6 高濃度での1-プロパノールの凝固点

グラフ6, 7を見るとそれぞれ1-プロパノール(60)と尿素(60)、スクロース(342)とマルトース(342)の凝固点はほとんど同じである。

しかし、グラフ8のグリセリンの結果を見るとグリセリン(92)とグルコース(180)分子量が2倍ほど違うにもかかわらず、凝固点はそれぞれの濃度で同じ値を示している。これより仮説1は不適當である。そこで仮説2を考えた。



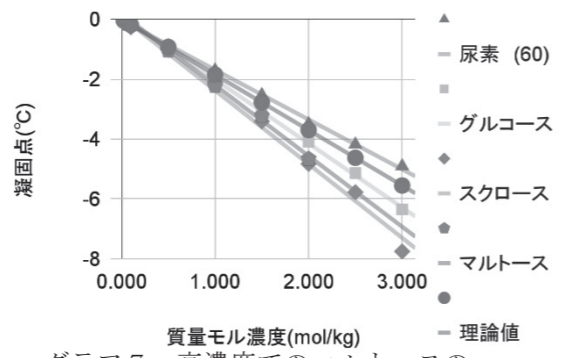
グラフ4 高濃度でのグルコースの凝固点の測定値と理論値



グラフ5 高濃度、各溶質での凝固点の測定値と理論値

	分子量	凝固点 (°C)	3mol/kg
尿素	60	-4.903	
グルコース	180	-6.347	
スクロース	342	-7.752	

表1 溶質の分子量と 3mol/kg の凝固点



グラフ7 高濃度でのマルトースの凝固点

〈仮説2〉溶質のヒドロキシ基の数に応じて凝固点降下度 Δt も大きくなる。

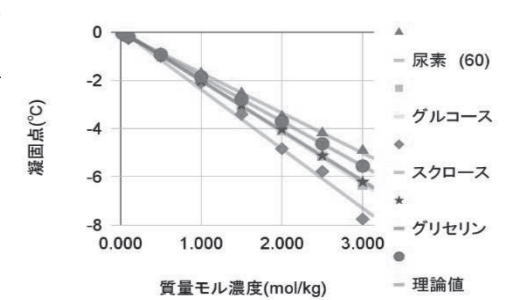
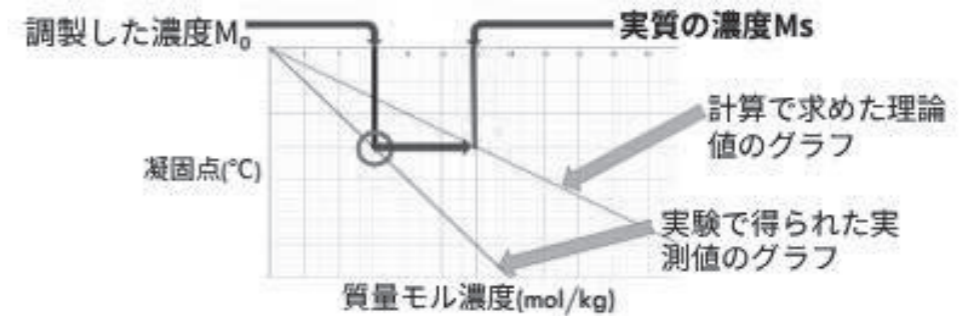
〈考察1〉なぜヒドロキシ基の数に依存して凝固点下がるのか

- ヒドロキシ基を持つ分子はヒドロキシ基と水分子の分子間で水素結合を形成する。これにより、
I. 一部の溶媒水分子による水和分子の形成
II. 溶質同士の会合

I, IIによる、溶媒量の減少、溶質量の減少により、溶液の濃度が変化しているのではないか。

〈考察2〉高濃度での凝固点降下の式を求める

高濃度での凝固点降下の式を求めるため、変化した後の濃度を、**実質の質量モル濃度 M_s** という概念とした。この M_s を、実験で調製した濃度 M_0 を用いて表すことができれば高濃度においても正確な凝固点を得ることができるはずである。



グラフ8 高濃度でのグリセリンの凝固点

グルコース濃度 (mol/kg)	凝固点 (°C)	実質の濃度 (mol/kg)	M_s / M_0
3.0	6.347	3.4308	1.1436
2.5	5.136	2.7764	1.1106
2.0	4.091	2.2112	1.1056
1.5	3.166	1.7111	1.1407
1.0	1.989	1.0754	1.0754

表2 グルコース溶液の凝固点、実質の濃度、 M_s/M_0 の値

$M_s = (0.0346n + 0.944)M_0 \dots (2)$

n: ヒドロキシ基の数

$\Delta t = 1.85 \cdot (0.0346n + 0.944)M_0$

と表せる。

4. 結論

〈まとめ〉

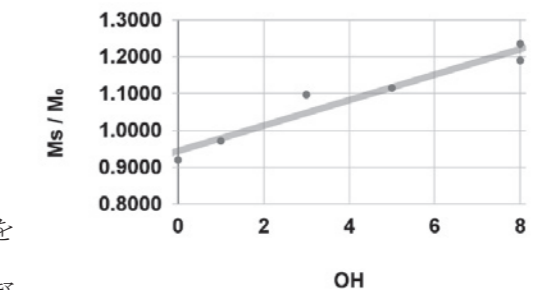
- 高濃度溶液における凝固点の理論値からのズレを確認した
- 高濃度溶液でも粒子の質量モル濃度に比例して凝固点下がることを示した。
- 高濃度で成り立つ凝固点降下の式を得た。

〈今後の展望〉

- より多くの種類の溶質、溶媒を用いた検証が必要である。今回の実験で使用した溶媒は水のみである。高濃度溶液の性質をさらに比較探究するにはより多くの溶質、溶媒による検証が必要だ。

5. 参考文献

- 1) 理科年表 2024 2) 小川桂一郎、松尾基之ほか編、化学 vol.1、東京書籍、2024、pp.54-58



グラフ9 OH基の数と M_s/M_0 の関係

金属空気電池の固体化

名城大学附属高等学校（スーパーサイエンスクラス）

○園田愛菜・○敦賀洋介・山口照由*・小池亮平*

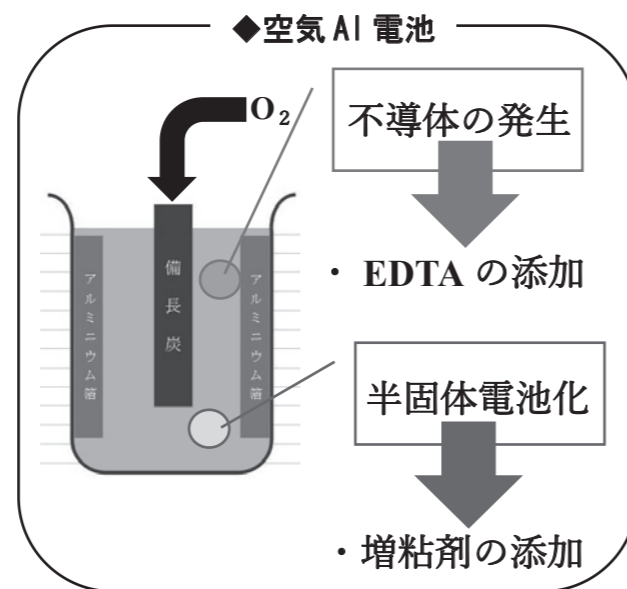
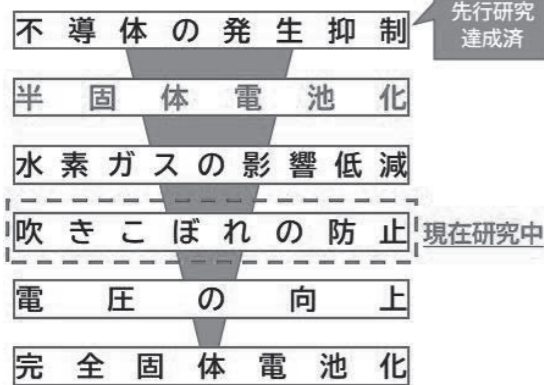
【研究概要】

空気アルミニウム電池は、空気中の酸素とアルミニウムを用いた電池のことである。この電池には反応の際に不導体が発生し、電圧降下を引き起こされるという課題があり、現在実用化はあまり進んでいない。本研究では、出口嘉伸¹⁾の電解質水溶液を改良し、寒天や増粘剤を用いた電解質水溶液の固体化を目指した。結果として、増粘剤を用いることでゲル状の半固体電池化を達成し、半固体化以前と比べて電圧の向上、安定化の傾向が見られた。しかし、実用化に向けては水素ガスの発生に伴う電圧降下や溶媒ゲルの流出といった課題が残った。

English abstract: An aluminium-air battery is a battery that uses oxygen and aluminium in air. This battery has the problem that a non-conductor is formed during the reaction, causing a voltage drop, and is currently not very practical. In this study, I aimed to improve the aqueous electrolyte solution and make it solid using agar and a thickening agent. As a result, a gel-like semi-solid battery was achieved by using a thickening agent, and the voltage was improved and tended to be more stable than before semi-solidification. However, the generation of hydrogen during the reaction created bubbles that leaked out of the electrolyte gel and caused a voltage drop, which is an issue to be addressed in the future.

【研究概要図】

◆研究の流れ



1. 背景と目的

空気中の酸素を陽極の活性物質に用いた、空気電池というものがある。この電池は理論上、現在日本で広く流通されているリチウムイオン電池よりも体積あたりの取り出せるエネルギー量が大きく、白金電極などのレアメタルはその埋蔵量に限りがあることから未来の電池として注目されている。しかし、電池の反応の際に不導体や水素ガスが発生し、電圧降下が引き起こされるため、現在実用化はあまり進んでいない。

そこで本研究では、電極にアルミニウムを用いた空気アルミニウム電池の電解質水溶液の改良と、増粘・ゲル化剤を添加により電池をゲル状の半固体電池化し、空気電池の実用化を目指した。

2. 方法

実験Ⅰ 空気 Al 電池の半固体電池化

出口嘉伸¹⁾が開発した電池を参考にゲル化剤として寒天を添加し、図1のような流動性を保った半固体電池を作成した。陽極には備長炭を用い、図2のような実験装置で60秒ごとに電流、電圧値を測定した。また表1の通り、電解質水溶液には6.00 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を用い、比較のため「電池B」にのみ、キレート剤としてEDTA-2Naを加えた。

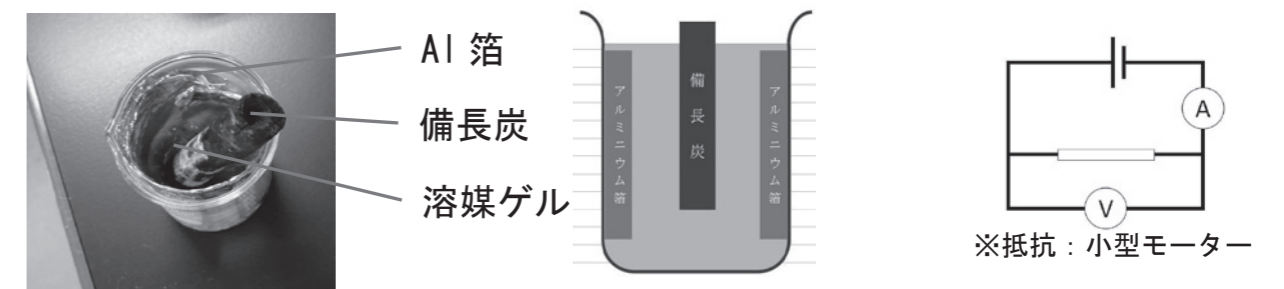


図1 半固体電池の様子

図2 実験回路

表1 実験Ⅰの電池溶媒

名称	内容物
電池 A	6.00 mol/L NaOH aq(25 mL) + 寒天 aq(13%)
電池 B	6.00 mol/L NaOH aq(25 mL) + 0.50 mol/L EDTA aq(15 mL) + 寒天 aq(13%)

実験Ⅱ 気泡の影響抑制

「電池 B」の問題点を踏まえ、表2の通りゲル化剤である寒天から増粘剤へ変更した「電池 C」と「電池 D」を作成した。

表 2 実験Ⅱの電池溶媒

名称	内容物
増粘 C	6.00 mol/L NaOH aq(25 mL)+CMC-Na
増粘 D	6.00 mol/L NaOH aq(25 mL)+0.50 mol/L EDTA aq(15 mL)+アルギン酸 Na

3. 結果と考察

実験Ⅰ

以下の図3の通り、「電池 A」は、実験開始から緩やかに電圧が下降し、急激な電圧降下は見られなかった。しかし維持できた電圧が低く、水酸化アルミニウムをはじめとした不導体の影響を受けているものと考えられる。

一方、EDTA 水溶液を加えた「電池 B」では初期電圧が向上し、30 分付近までは高電圧を維持した。しかし、30 分を経過した後に電圧が不安定となり、約 90 分経過時に小型モーターの回転が停止した。これは、気泡の発生に伴って溶媒ゲルが電池外部に流出したことに起因すると考察される (図 4)。

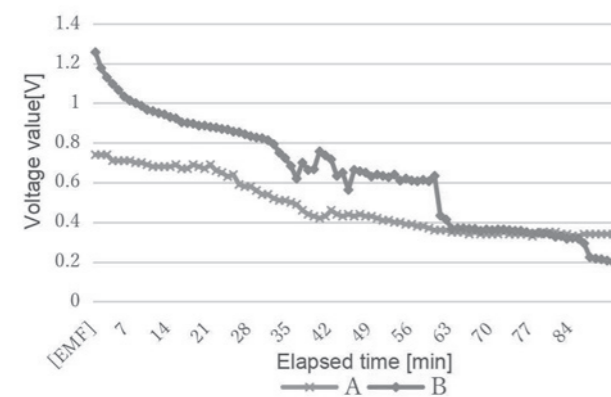


図 3 経過時間と電圧値の推移

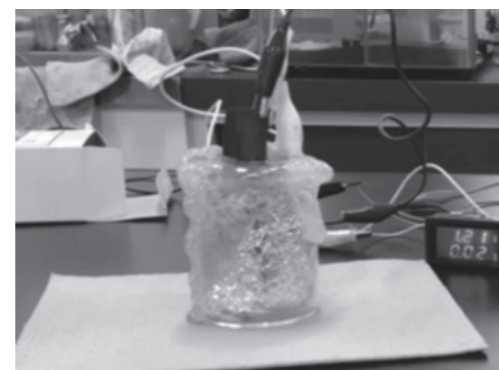


図 4 溶媒ゲル流出の様子

実験Ⅱ

図5の通り「電池 C」,「電池 D」はともに安定して電圧が推移した。また、「電池 C」では、時間経過と共に 0.60 V 付近で安定した。「電池 D」では緩やかに電圧が低下しているが、60 分経過時点ではこれまでの電池より約 185 %高い電圧を維持した。また、どちらの電池も気泡の発生に伴う溶媒ゲルの流出はみられたが、急激な電圧降下が認められなかったことから、増粘剤には気泡の影響抑制の効果があると考察される。

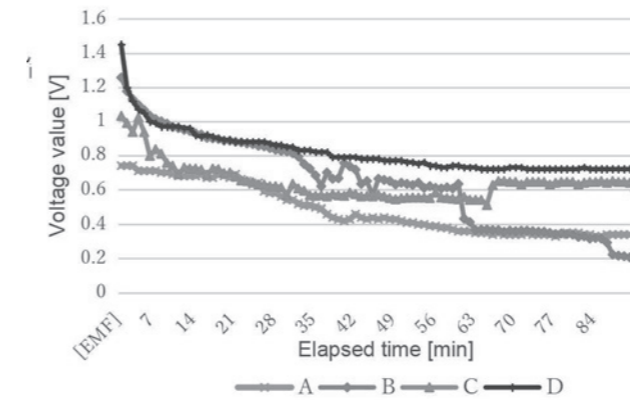


図 5 経過時間と電圧値の変化

4. 結論

本研究によって、ゲル状の半固体電池においても出口嘉伸の通り、キレート剤で抑制できるということが分かった。また水素の発生についても、増粘・ゲル化剤の種類によって影響を抑制できるということが分かった。しかし、キレート剤の種類による電圧の変化や、増粘剤の種類による電圧変化の規則性等は分からなかった。

今後は、電池溶媒の変更やキレート剤の種類の検討により、更なる電圧の安定化と実用化に向け固体電池化を目指し研究を進めていきたい。

5. 参考文献

- 1) 出口嘉伸.空気アルミニウム電池の「高電圧化」と「長寿命化」.奈良県公式ホームページ.SSH_4pdf(pref.nara.jp)(accessed 2024-4-19)
- 2) 村上大芽・新本友季・横井良音・白川琴梨 谷崎信也・高橋圭吾・宗崎拓斗・寺田菜々子.マグネシウム空気電池の電解質水溶液と内部構造の改良.2021gracon_OP3pdf(http://www.gracon.jp/gc/gracon2020/abstract/)(accessed 2024-6-10)
- 3) 山中 逸輝・竹内 悠人・中村 ナビィ・阿部 佑紀.身近な物質を用いた災害用電池に関する研究.878e7344e96e85ea773745bc8e1e404c.pdf (accessed 2024-6-10)
- 4) 佐藤義久.金属空気電池の実用化に関する研究 (accessed 2024-6-10)
- 5) 上野景平.EDTA の使い方.
(https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunsekikagaku1952/8/3/8_3_207/_pdf/-char/ja)(accessed 2024-7-10)

アントラセン誘導体の9,10位への導入基と 溶液中での消光に関する考察

灘高等学校（化学研究部）

○亀山凜誠・○矢治文哉・熊谷太雅

【研究概要】

凝集誘起発光(AIE)特性を持つ分子は、溶液中で消光し、凝集状態では蛍光を示す。アントラセン誘導体の AIE 特性に関する先行研究では、9,10-bis(piperidin-1-yl)anthracene(BPA)が典型的な AIE 特性を持っていることが報告されている¹⁾が、類似構造を持つ 9,10-diphenylanthracene(DPA)は溶液中でも消光しないことが知られている。

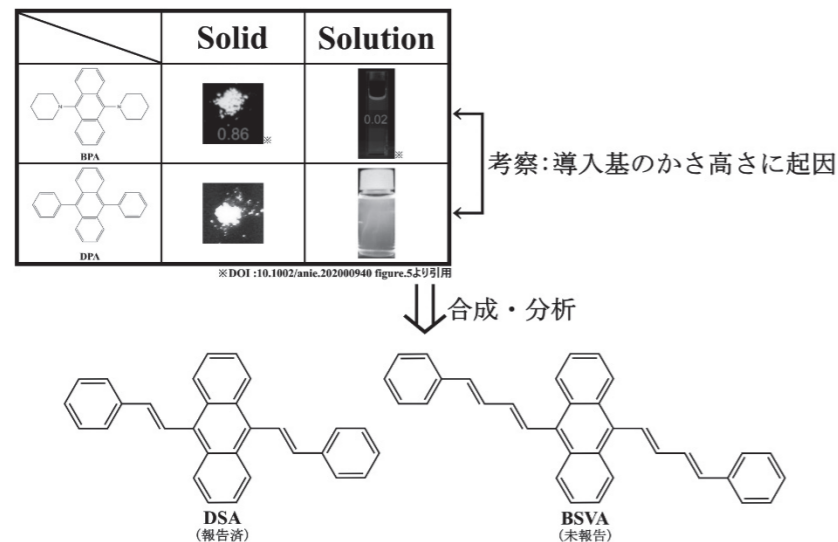
本研究では、アントラセンの9,10位への導入基の立体的なかさ高さが溶液中の消光に関与しているという考察のもと、かさ高い基を持つ 9,10-distyrylanthracene(DSA)及び 9,10-bis(2-styrylvinyl)anthracene(BSVA)を合成し、分析を行った。

English abstract:

Molecules with aggregation-induced emission (AIE) properties have weak emission in the solution states, and they show strong emission in the crystal states. Previous studies on the AIE properties of anthracene derivatives have reported that 9,10-bis(piperidin-1-yl)anthracene (BPA) exhibits typical AIE properties, but it is known that 9,10-diphenylanthracene (DPA), which has a similar structure, does not quench even in solution.

In this study, based on the assumption that the steric bulk of the groups introduced at the 9,10-positions of anthracene is involved in quenching in solution, we synthesized and analyzed 9,10-distyrylanthracene (DSA) and 9,10-bis(2-styrylvinyl)anthracene (BSVA), which have bulky groups.

【研究概要図】



1. 背景と目的

一般的な蛍光分子は、分子が凝集した際に凝集起因消光(ACQ)を起こすが、凝集誘起型発光(AIE)特性ならびに凝集誘起型発光増強(AIEE)特性を持つ分子は、凝集状態で発光特性を持つことから、有機 EL ディスプレイの発光素子や、特定細胞のマーキングなどへの応用が期待されている。

また、アントラセン誘導体についての先行研究では、9,10-bis(piperidin-1-yl)anthracene(BPA)が溶液中では消光し、固体状態は蛍光を示すという典型的な AIE 特性を持つことが報告されている¹⁾。しかし、類似構造を持つ 9,10-diphenylanthracene(DPA)は溶液中及び固体状態でも蛍光を示すことが知られている。

そこで我々は、この差異の原因がピペリジル基とフェニル基の立体的なかさ高さに起因すると考え、フェニル基を一部にかさ高い基をアントラセンの9,10位に導入した 9,10-distyrylanthracene(DSA)(合成報告済み)及び 9,10-bis(2-styrylvinyl)anthracene(BSVA)(合成未報告)を合成し、分析を行った。

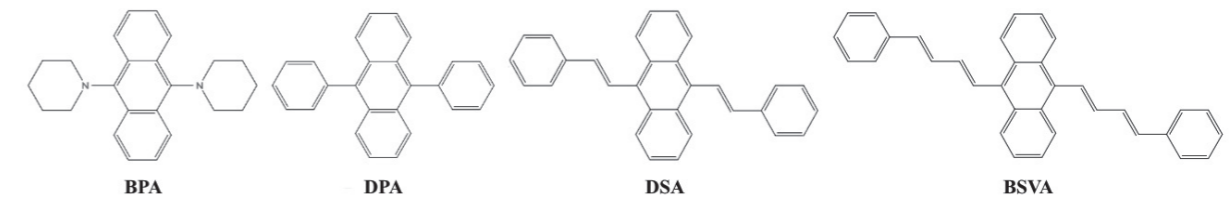


図1: BPA/DPA/DSA/BSVA の構造式

2. 方法

上記の2分子は、右図のようにアントラセンの9,10位にクロロメチル基を導入し²⁾、HWE反応を用いて合成を行った³⁾。また、trans体のみを選択的に得るために、THF下にて反応を行った。

合成の確認については¹HNMRを用いて行い、光学特性については蛍光分光光度計を用いて分析を行った。

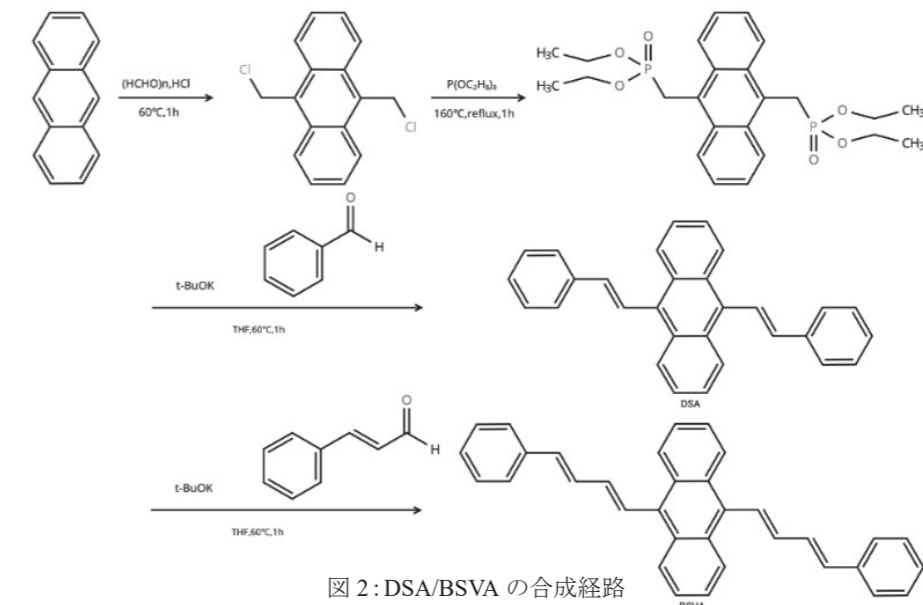


図2: DSA/BSVA の合成経路

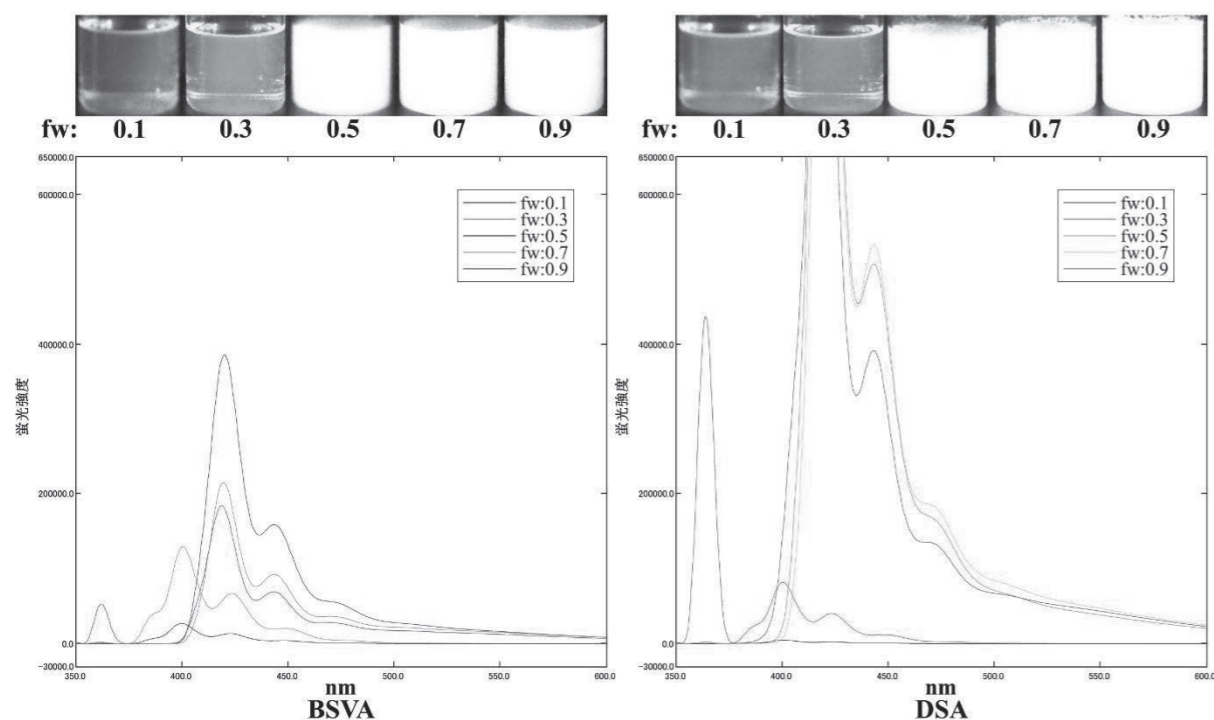


図3：2分子の蛍光写真/スペクトル(励起波長:365nm)

3. 結果と考察

図2の通りに合成を行った結果、DSAについては無色透明の、BSVAについては淡黄色の薄い板状結晶が得られた。その後¹HNMR分析によって、目的化合物の合成を確認できた。

また、両分子についてアセトンに溶解させたのち、水を異なる割合で加えて、それぞれの蛍光スペクトルを調べ、蛍光写真の撮影も行った。(fw:0.xは体積比で水:アセトン=x:10-xを示す。また、DSAのスペクトルについては検出器が飽和した部分を切り取っている。)

どちらの分子もfw:0.5を超えると溶液が白濁し、分子が凝集を起こした。また、蛍光写真/スペクトルから、いずれの分子も凝集状態で発光が強くなり、特にDSAの発光が強いことが示された。

続いて、DPA(試薬)/DSA(合成物)/BSVA(合成物)の、アセトン溶液中/固体状態の蛍光写真を図4にまとめた。図を見ると、固体での発光はさほど変化がない一方、DPA、DSA、BSVAの順に溶液中での発光が明らかに弱くなっているが、完全には消光しないことが分かった。

これらの結果から、アントラセンの9,10位に導入する基のかさ高さが溶液中での消光に関与しているという考察を支持する結果が得られた。

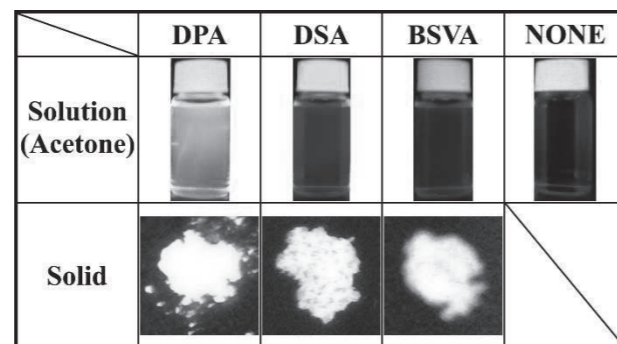


図4：DPA/DSA/BSVAのアセトン溶液中/固体状態の蛍光写真(励起波長:365nm)

4. 結論

まず、合成の観点からは、未報告であった9,10-bis(2-styrylvinyl)anthraceneの合成を確認し、おおまかな光学特性の把握もできた。

そして今回の結果から、アントラセン誘導体の蛍光特性について、9,10位に導入する基のかさ高さが溶液中でどれだけ消光するかに関与するという考察が経験則的に得られた。

しかし、実際のAIE色素が発光・消光するメカニズムは複雑なので、この考察が妥当であるかは量子化学の観点からの理論的な裏付けが必要である。具体的には、これらの分子の溶液中/固体状態のポテンシャル曲面を算出し、円錐交差が高いか低いかによってどれほど無放射失活、つまり消光が起きやすいかを吟味すべきだが、今回は計算環境が整わなかったため、断念した。

5. 今後の展望

今後の展望としては、設備の関係で今回計測が出来なかった量子収率や結晶構造を計測し、両分子のより厳密な物性を把握するとともに、結論で述べた量子計算を行い、考察の理論的な裏付けを行いたい。

6. 参考文献

- 1) Suzuki, S., Sasaki, S., Sairi, A. S., Iwai, R., Ben, Z. T., & Konishi, G.(2020). Principles of Aggregation-Induced Emission: Design of Deactivation Pathways for Advanced AIEgens and Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(25), 9856-67. doi: 10.1002/anie.202000940
- 2) Japan patent JP7066737
- 3) Caixia, N., Ying, Y., Liu, Z., Dacheng, H., Na, N., Jin, O.(2015).Solvatochromism, Reversible Chromism and Self-Assembly Effects of Heteroatom-Assisted Aggregation-Induced Enhanced Emission (AIEE) Compounds. *Chemistry A European Journal*, 21(40), 13983-90. doi: 10.1002/chem.201501902