

# 日産科学振興財団 理科／環境教育助成 成果報告書

回次：第 **5** 回 助成期間：平成 **20** 年11月1日～平成 **21** 年10月31日（期間 **1** 年間）  
 テーマ： **酸素発生の触媒と酸素検知法についての研究**  
 氏名： **石原秀太** 所属： **佐賀大学 文化教育学部** 登録番号： **08016**

## 1. 課題の主旨

理科の授業では酸素の発生や消費についての実験・観察がある。簡単に制作でき、安価な酸素濃度計がこれらの授業で有効である。酸素の発生については過炭酸ナトリウム水溶液の分解による方法が知られているが、我々の研究では、水溶液が水道水か蒸留水かによって反応速度が変化する結果が得られ、水道水に含まれる物質による触媒反応が考えられた。過炭酸ナトリウムは炭酸ナトリウムと過酸化水素に分解し、生じた過酸化水素の分解で酸素が発生する。過酸化水素の分解機構について非経験的分子軌道法を用いて調べ、触媒の作用機構を検討する。

また、この研究で考案された酸素濃度計、反応速度の測定法、過酸化水素の分解過程アニメーションを教材とする講座を考案したい。

## 2. 準備

本研究は 1)過炭酸ナトリウム水溶液の分解反応速度と触媒の研究、 2)過酸化水素の分解過程の視覚化、 3)安価な酸素センサーの製作、 4)出前講座・ワークショップの開催 からなる。

- 1) 我々の以前の研究では発生酸素の体積変化の測定から反応速度を求めたが、今回は圧力変化の測定から反応速度を求める方法を検討する。さらに、酸化還元電位と触媒能の関連について調べる。
- 2) 非経験的分子軌道法による分解反応機構の研究から、触媒の作用機構を検討する。また、視覚化ソフトを用いて分解過程のアニメーションを作成する。
- 3) 先行研究【1】で提案されたセンサーよりも、簡便に、安価に制作できるセンサーを検討する。
- 4) 1)－3)の結果をもとに、教材化を検討する。

【1】高橋三男 トランジスタ技術 2003 年 12 月 p.199-204.

## 3. 指導方法

1) 我々の以前の研究では、蒸留水を用いた水溶液よりも水道水を用いた水溶液で分解反応速度が大きく、活性化エネルギーが小さい結果が得られていた。この結果を再確認するため、酸素発生による圧力変化の測定から反応速度定数を求め、反応速度定数の温度変化から反応の活性化エネルギーを求めた。

2) 初等・中等教育においては実験の途中経過があまり意識されず、実験操作とその現象を体験させることに重点が置かれているようである。客観的・論理的な考え方を身につけさせる目的としては、時間と費用がかかる実験よりもシミュレーションなどを活用する方が効果的ともいえる。また、現象の原因と結果を結び付ける論理的思考力の育成には、反応系から生成系までの化学反応の全体を原子・分子の動きとして捉えさせることが重要と考えられる。そこで、化学反応の視覚化ソフトを用い、パーソナルコンピュータ上で動くアニメーションの開発を

めざした。

3) 酸素濃度測定には、電圧をかけて電気分解を行わせ、その電流の大きさを負荷抵抗両端での電圧変化として測定する電解法と、電池反応による起電力を負荷抵抗に与え、電圧として測定するガルバニ電池法の2通りが考えられる。いずれの場合にも陰極では酸素の還元が起こり、陽極では電極材の金属の溶解が起こる。陰極では酸素に侵されない不活性な電極材料が必要であり、白金や金が材料として用いられる。電気製品の高品質化にともなって市販されている接続用金メッキ端子を利用して、簡便な酸素センサーの製作を検討した。

#### 4. 実践内容

4) 12月の佐賀県理科・化学教育研究発表会のワークショップで発表する予定であったが、新型インフルエンザの大流行で研究発表会が中止になってしまった。附属中学校での課外授業で実施できないか調整中である。実験結果を検討して、来年には、学会発表や論文発表を行いたい。

#### 5. 成果・効果

1) 反応速度定数の温度変化から活性化エネルギーが求められる(図1左, 中)。

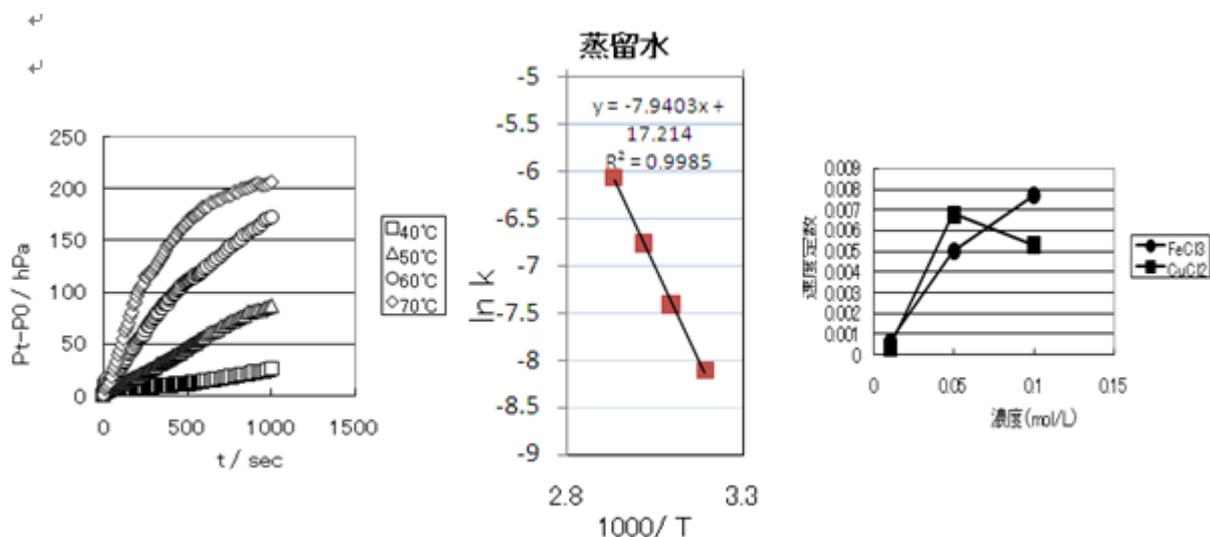


図1 過炭酸ナトリウム試料1gに水 20 mLを加えた場合の圧力変化(温度変化)。

アレニウスプロット, および 各種金属イオンの濃度効果

得られた活性化エネルギーの値は以前の体積法から得られたものと、蒸留水の場合はよく一致したが、水道水では異なっていたので検討中である。CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, NaClの各水溶液を加えた場合、前二者の水溶液では触媒効果(濃度効果)が見られたが(図1右), NaCl水溶液の場合は触媒効果が見られなかった。これは、前二者の金属イオンの酸化還元電位が、過酸化水素の酸化と還元の際の2つの電位の中間にあるためと考えられる。過酸化水素が酸化剤と還元剤として働く場合に関する酸化還元電位は下のようになる。



これらの酸化還元電位の中間の値を示す金属イオンは過酸化水素から酸素を発生するときの触媒となると考えられる。例えばFe(III)イオンでは  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$   $E_0=0.771 \text{ V}$  で過酸化水素の酸化  $2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+$ と過酸化水素の還元が  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$  が同時に進行する。FeCl<sub>3</sub>の溶液は濃度が高いほど分解の反応速度は大きい。しかしながら、 $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$   $E_0=0.340\text{V}$  は中間の値であるが、

$\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}$  は不均一系であるためか、 $\text{CuCl}_2$  溶液は高濃度で反応抑制効果を示す。 $\text{NaCl}$  溶液では濃度変化がなく、一様に反応は遅い。圧力法による反応速度の測定では、体積法の1/10の試料量で行うことができる。また、酸素捕集のための水槽は必要ない。

2) 過酸化水素による酸化反応は水溶液中で行われるので、過酸化水素( $\text{HO-OH}$ )と水を反応系(reactant)として、水分子が過酸化水素分子を活性化して $\text{H}_2\text{O-O}$ (water oxide)を生成するアニメーションを作成した。図2には、過酸化水素の活性化段階を示した。

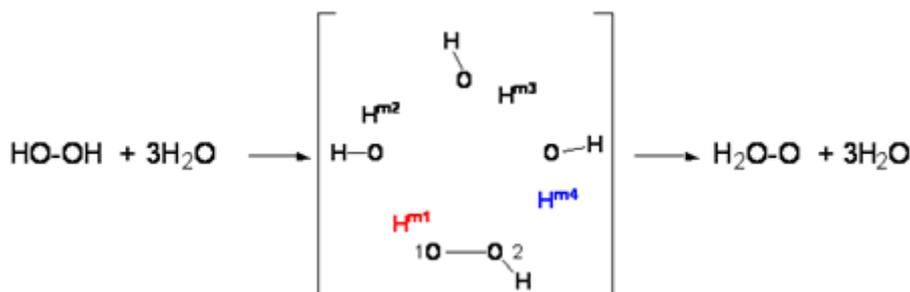


図2 過酸化水素の活性化反応の一例

Water oxide と呼ばれる $\text{H}_2\text{O-O}$ の酸素原子1つ(水素原子が結合していない方)が酸化反応に関わる。その結果、水分子が生成する。このような酸化反応の形態は、他の無機・有機過酸化物(過炭酸塩, 有機過酸類)にも見られ、一般的な酸素原子放出の形態であるので、他の過酸化物のアニメーションを作成する際の鋳型となる反応である。

3) 陰極材料としては金メッキ同軸プラグを、陽極材料としては(家具用)真鍮、(釣り用)鉛を用い、電解溶液には洗濯のりに炭酸水素ナトリウムを溶かした塩基性溶液、あるいは塩化カリウムを溶かした中性溶液について、ガルバニ電池型の酸素センサーとしての性能を比較した。酸素透過膜としてポリエチレン製ラップを用いた。図3には空気-窒素-空気と入れ替えた場合の応答曲線を示している。

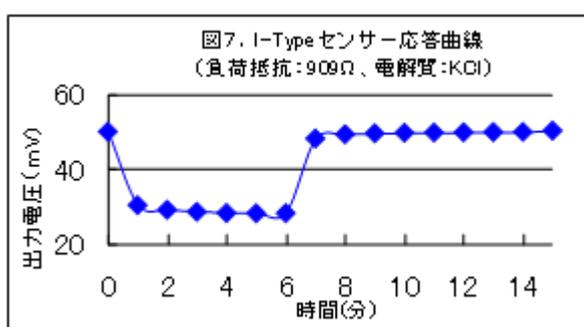
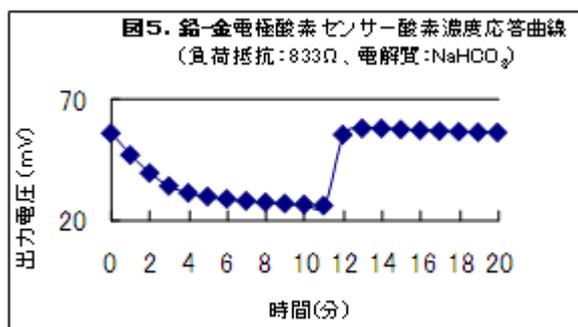


図3 酸素濃度応答曲線

以上の結果から、感度、レスポンス(応答速度(20~0%の変化で約1分)の点から同軸プラグ型(I-type)で負荷抵抗値1 kΩと設定し、酸素20%(空気)から0%の間で約20 mVの電圧差があることから、0.1 mVまで測れる安価(ディスカウント店で2千円程度)なデジタルテスターで電圧を測定すればよいことがわかった。今後この装置で化学反応や生体反応による酸素発生量や燃焼・酸化・腐食などの酸素消費量の測定など、教育内容に合わせた教材化を試みる予定である。

## 6. 所 感

酸素発生の反応速度および活性化エネルギーを求める方法として、圧力変化の測定をもとに行う方法は体積変化を測定するよりは、簡便で、試料量も少量ですむ。各種金属イオンを添加することにより反応速度が変化することから、触媒も反応に関与していることを理解できる。

化学反応は原子・分子間の相互作用の結果として起こる現象であるので、結合の形成や切断がどのように起こるのか、反応がなぜ進行するのか、などを考える必要がある。反応の最終結果として生成物ができること、ほとんど生成物の性質だけを実験結果として見ていることを伝える必要がある。反応を起こさせる基本的相互作用を表示できるアニメーション教材を教育現場で活用して、論理的な考え方を養いたい。

酸素濃度センサーの使用によって、燃焼後も酸素は完全になくなっていないこと、燃焼を持続させるために必要な酸素濃度、すなわち、燃焼限界酸素濃度(MOC)の存在についての理解や、また生体内でも必要な酸素濃度があること、すなわち、酸素欠乏症についての理解に役立つものと考え。自分の身を守る、身の回りの環境を守るという態度が育つことを期待している。

## 7. 今後の課題や発展性について

- 1) 圧力センサーを利用して、圧力変化のデータをコンピュータへ取り込みたい。データの解析が楽になり、教材としての利用が容易になると考えられる。
- 2) 金属イオンの触媒効果の違いについて、触媒の作用機構を検討したい。我々はすでに、炭酸水素ナトリウムの熱分解などいくつかの反応のアニメーション教材を作成しており、授業実践を行っている。今後も、量子化学計算に裏付けられたアニメーション教材の開発を継続する。現在は、アニメーション教材のつくり方と操作マニュアルの作成を行っている。
- 3) 作成した濃度センサーの動作を安定させ、濃度補正を行い、酸素濃度を読み取ることができるようにしたい。
- 4) 最終的に作成した測定器具やアニメーションを使った授業やワークショップを行いたい。

## 8. 発表論文、投稿記事、メディアなどの掲載記事

来年には、これらの実験のまとめを学会発表や論文発表を行う予定である。

## 【教材制作方法】

### 1) 圧力変化測定装置

真空ポンプ、電子式マノメーター、三方コック、ナス型フラスコなどから圧力測定容器を作成した。過炭酸ナトリウム試料1gを容器に入れ、真空ポンプで減圧する。水 20 mL を加え、反応を開始する。温度変化には恒温槽を用いる。図1が組み立てた装置。



図1 圧力変化測定装置



図2 各種プラグを利用した酸素センサー

### 2) 過酸化水素分解アニメーション

Gaussian 03 ソフトウェアと Spartan ソフトウェアを使用してアニメーションを作成した。後者をこのたびの助成金により購入した。Gaussian 03 は量子化学計算の代表的ソフトウェアで、反応経路に関する情報が精度良く得られる点が特徴である(図3)。Spartan は電子状態のカラー表示機能に優れ、学校の授業など視覚に訴えることが必要な場面で有効なソフトである。今回、Gaussian により得られた解析データを Spartan 入力データに変換する作業及び Spartan による一点計算を通じて電子状態を連続的に表示できるようにして、量子化学計算ソフトの連携活用によるアニメーション作成が可能になった。

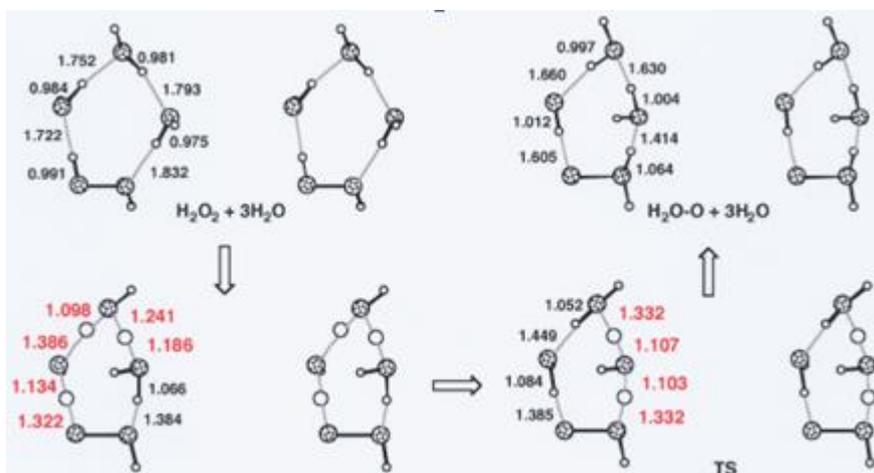


図3 反応経路上での重要な構造

### 3) 安価な簡易酸素濃度センサー

#### A. 金メッキピンジャックを用いたセンサー(図2下)

材料:(1) RCAピンジャック AP-2651 OHM 社(ジョイント)

(2) 鉛球(つり用品:  $\phi = 11$  mm)

(3) 真鍮金具:ヨーオレ(壁掛け用直角金具)サイズ 32 mm

(4) オーディオコード(1 m 長のを中央で切断, 50 cm のものが 2 本えられる)

(5) ポリエチレン製ラップ

組み立て:鉛-金メッキピンジャック電極および真鍮-金メッキピンジャック電極

1. 鉛球の中心穴を突き通さない程度に広げる(2.5 mm)
2. ヨーオレのねじ部の先端を切断し、鉛球の直径よりねじ部を短くし、ねじ込む。
3. ヨーオレの曲がった部分をワイヤークッターで切り取り、先端をやすりで丸める。
4. 鉛球とねじ部の間及び直棒部の一部をエポキシで固める。  
真鍮－金電極では鉛球を用いず、電極としてねじ部を使う。他は同じ処理をする。
5. 直棒部をピンジャックに挿入し、接合部分にビニールテープを巻き、絶縁を確実にする。
6. ピンジャックの中央部にビニールテープを巻く。
7. 筆を使い、鉛球－ビニール部－ピンジャックの金露出部まで、のりを溶かした電解液を塗りつけラップを巻き輪ゴム又はテープで止める。
8. ピンジャックの反対側にオーディオコードを接続し、デジタルマルチメータに接続するとともにターミナル間に負荷抵抗(1kΩと10kΩの抵抗の並列で組みあわせたもの)を同時に取り付ける。

#### B. 金メッキ同軸ケーブルプラグを用いたセンサー(図2上)

材料:

- (1) テレビ用の同軸ケーブル(L-type, I-Type)
- (2) 割りびし(魚釣り用おもり) 他は金メッキピンジャックセンサーと同じ材料。

組み立て 鉛－金メッキプラグ電極(L-Type(図2上), I-Type)

1. 両端に端子のついた1 mの同軸ケーブルを中央で切る。  
(L-typeとI-typeと両端が異なる物や同じタイプのものが市販されている。)
2. 筆を使い電解液を端子内部に押し込み、さらに外側に塗る。
3. 先の細いラジオペンチで割りびしを挟み、端子内部に押し込み、心線を挟み込んで締め付ける。
4. 電解液で鉛を覆い、さらにポリエチレン製ラップで金メッキ部まで包み込み、小型の輪ゴムでとめ、余分のラップを切り取る。
5. 他端に負荷抵抗を取り付け、デジタルマルチメータにつなぐ。