

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 25 日現在

機関番号：14503

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23501065

研究課題名(和文) 大気中に暴露した銅板の腐食過程から学ぶ大気汚染に関連した実験教材作成

研究課題名(英文) Development of a Teaching Material on Air Pollution to Study Corrosion Process of Copper Plates Exposed in Air

研究代表者

尾関 徹(OZEKI, Toru)

兵庫教育大学・学校教育研究科(研究院)・教授

研究者番号：70152494

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円、(間接経費) 1,110,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、大気中に暴露した銅板の腐食量をレモン電池の原理を用いて簡易に計測できるシステムを考案し、銅板腐食に影響する大気環境要因を調査することにより、国内外の学校教育の場で利用できる教育実験教材を開発した。そのために、日本(兵庫、福井)、韓国(京仁、大邱、釜山)、台湾(屏東)における2年間の銅板の腐食調査、降水試料の分析を通じた大気環境の調査と兵庫におけるオゾン濃度測定、銅板腐食層の化学分析と腐食過程の研究、韓国、台湾の教育現場における実践報告を行った。また、水晶振動子マイクロバランス法を用いて銅の腐食過程が1分毎に計測できるシステムも考案し、気温、湿度、オゾン濃度との関係を調べた。

研究成果の概要(英文)：In this study, a system to measure the corrosion amount of copper plates exposed in air for four weeks was developed by using a concept of a lemon battery, and atmospheric environment factors influencing on the copper corrosion was studied. From these studies, a teaching material on air pollution which can be used at schools in Japan as well as overseas countries was developed.

For this purpose, the following studies were carried out: A two year study of copper corrosion at Japan (Hyogo, Fukui), Korea (Incheon, Daegu, Busan) and Taiwan (Pingtung), and a study of atmospheric environmental factors through chemical analysis of precipitation (rain and snow) and measurement of ozone concentration at Hyogo. Chemical analyses of copper compounds in corrosion layer of corroded copper plates were also carried out and the corrosion mechanism of copper plate was discussed. Finally, presentation of the teaching materials developed in this work was performed at schools of Korea and Taiwan.

研究分野：(総合領域)

科研費の分科・細目：科学教育・教育工学

キーワード：科学教育 環境分析 国際協力 大気汚染 有害化学物質

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 小学校6年生理科の「水よう液の性質」という単元では、水溶液の酸性やアルカリ性が教えられ、「酸性雨」や「公園等の屋外に設置された銅像の腐食」が導入として用いられている。そこで、我々の研究室では、日本の酸性雨の現状を調べる研究を1991年にスタートした。兵庫県内から始めて、近県に採水地点を広げ、その後、2004年-2005年の日本海側9か所での広域調査、2007年-2008年の日本海側2箇所と兵庫、和歌山の計4か所での調査に発展させ、さらに、韓国や台湾での降水の共同調査に拡大していった。

(2) 一方、中学校や高等学校の先生から、酸化還元教材としてのレモン電池の実験がうまくいかないという質問が多かった。それは、輪切りにしたレモンに銅板と亜鉛板を差し込み、レモン電池を構成するが、銅板と亜鉛板の間の溶液抵抗のために流れる電流が小さく、ソーラーモーターが回らないということであった。そこで、問題の原因と解決策を見出し、亜鉛板と銅板の間隔を狭くして、溶液抵抗を減らす工夫を行ったが、レモン果実を実験後、捨てることになることから、実物の果実を使うのではなく、試料銅板と亜鉛板をティッシュではさみ、レモン汁を湿らせて、いわゆるレモン汁電池の利用を提案した。その後、レモン汁の代わりに、種々の市販のジュースを用いた果汁電池も可能なことがわかった。しかし、市販の100%レモン汁を用いた場合、高濃度のクエン酸を含むので、銅板の酸化層が完全に還元されることがわかった。そこで、大気中に暴露した銅板の腐食量をレモン汁電池に接続したソーラーモーターの回転時間から推定するという研究を行った。2007年から、4週間、銅板を雨のかかる屋外、雨のかから

ないベランダに設置し、これらを試料銅板として、レモン汁を用いてソーラーモーターの回転時間を計測する実験を行った。その結果、両者共に、夏にソーラーモーターの回転時間が長く、冬に短くなっており、銅板の腐食量に季節変化があることがわかった。

## 2. 研究の目的

これまでの大気中に暴露した銅板の腐食や酸性雨に関する観察結果を、教育現場での教材として利用することを考えた場合、次のような課題が得られた。

(1) 複数地点での銅板腐食調査：銅板が腐食する時に、どのような環境要因の違いが影響を与えるのかを考えた場合に、地域による違いを確認する必要がある。そこで、本研究では、日本国内、及び、韓国、台湾などの複数の地域で同時に、銅板の暴露実験を行うことによって、地域による銅板腐食の違いを比較することとした。

(2) 降水試料の分析を通じた大気環境の調査と兵庫におけるオゾン濃度測定：銅板の腐食に与える要因として、大気中の汚染物質の影響が考えられる。そこで、銅板の腐食実験と並行して、同じ場所で、降水試料の採取を行った。また、今回、オゾン濃度測定装置を購入し、オゾン濃度が与える影響についても調査した。

(3) 銅板腐食層の化学分析と腐食過程の研究：これまで用いてきたレモン汁電池法は、危険な薬品を使わないので、簡単で安全な方法である。しかし、実際に、銅板の腐食層がどのような化合物でできているかはわからない。そこで、今回、電気化学的に銅板の腐食層の分析を行うこととした。また、水晶

振動子マイクロバランス法を用いて銅の腐食過程の検討も行った。

(4) 韓国,台湾の教育現場における本研究の実践報告: 本申請者は,これまでの酸性雨の共同調査を通して,韓国,台湾などの研究者・教育関係者と面識があり,これらのルートを通して,実際にこれらの国で,銅板の暴露実験を行うと共に,その結果を,それらの地域の教員に対して実践教育例として紹介することを目的の一つとした。

### 3. 研究の方法

(1) 複数地点での銅板腐食調査: 4隅に穴を開けた純度が既知で清浄な表面を持つ銅板(7cm x 7cm 厚さ 0.5mm)を準備し,日本国内2箇所(兵庫教育大学,福井大学),韓国3箇所(京仁教育大学校(仁川市),大邱教育大学校(大邱市),新羅大学校(釜山市)),台湾1箇所(屏東教育大学校(屏東市))に送った。暴露実験は,兵庫・福井・大邱・屏東では2011年9月6日から,仁川・釜山では10月4日から開始した。2013年の10月まで継続して行った。銅板は4週間,雨のかかる屋外で暴露した後,兵庫教育大学に送ってもらった。銅板の腐食量は,腐食銅板試料,亜鉛板,レモン汁から構成されるレモン汁電池法を用いて,ソーラーモーターの回転時間から推定した。

(2) 降水試料の分析を通じた大気環境の調査と兵庫におけるオゾン濃度測定: 銅板の腐食実験と同じ場所で,降水試料を1週間毎に採取してもらい,兵庫教育大学に送ってもらった。それらの降水試料について,(一週間)降水量,pH,EC(電気伝導度)測定,イオンクロマトグラフ装置(現有)を用いた主要イオンの化学分析( $\text{Na}^+$ ・ $\text{NH}_4^+$ ・ $\text{K}^+$ ・ $\text{Mg}^{2+}$ ・ $\text{Ca}^{2+}$ ・

$\text{Cl}^-$ ・ $\text{NO}_2^-$ ・ $\text{NO}_3^-$ ・ $\text{SO}_4^{2-}$ )を行った。一方,兵庫教育大学では,今回の助成金により,オゾン濃度測定装置を購入し,銅板設置場所に近い大気中のオゾン濃度の測定を行った。

(3) 銅板腐食層の化学分析: 腐食銅板の化学分析を行うために,電気化学的な方法を用いた。中山氏・大塚氏等によって提案されている高アルカリ溶液(6 M KOH + 1 M LiOH 溶液)を使ったカソードックボルタンメトリ法(以後,中山-大塚法と記す:(参考)S. Nakayama, T. Notoya, T. Osakai, ANALYTICAL SCIENCES, 28,323 (2012).)を参考に,本方法を,本研究で得た実際の銅板腐食物に適用するのに適当な実験条件の検討を行った。

また,水晶振動子マイクロバランス法を用いた銅板の腐食過程の実験を行った。これは,水晶振動子の電極である金表面に銅をメッキし,発信器,周波数カウンターに接続して,銅部分の化学変化による質量変化を測定するものである。1分毎の水晶振動子の周波数,気温,湿度,気圧の変化を測定した。

### 4. 研究成果

(1) 複数地点での銅板腐食調査: 日本,韓国,台湾で暴露された銅板試料の腐食量をレモン汁電池法で推定した結果,一般的に,降水量が多い季節に銅板の腐食量も大きくなった。福井,仁川を除く兵庫,釜山,大邱,屏東の4地点では,銅板の腐食量と降水量との間に正の相関があった。特に兵庫,屏東の2地点については高い相関があった。仁川の場合,銅板の腐食量と降水量の間に明確な相関が見られなかった。一方,福井では,冬季にも積雪が多く,銅板の腐食量が大きくなった。しかし,福井と同様に海岸に面した韓国の仁川では,冬季の銅板の腐食量の増加は見

られなかった。これは仁川では冬季の降水量が非常にすくないことと関連していると考えられる。

(2) 降水試料の分析を通じた大気環境の調査と兵庫におけるオゾン濃度測定：

銅板を暴露した日本、韓国、台湾の全6地点で、1週間毎の降水試料も採取し、降水量や主要イオン濃度の季節変化を調べ、銅板腐食量との関係を調べた。先に述べたように、仁川の場合、銅板の腐食量と降水量の間に明確な相関が見られなかったが、降水中の海塩由来の塩化物イオン、酸性成分である非海塩由来硫酸イオン、黄砂由来である非海塩由来カルシウムイオン濃度と、中程度の負の相関関係が認められた。これは、測定を行った6地点のうち、仁川は朝鮮半島の西側に位置し、中国大陸からの越境汚染物質による影響を最も大きく受ける地点であるためと考えられる。事実、硫酸イオンやカルシウムイオンなどの濃度が日本の2地点などと比較すると、めだたて高いことがわかった。

一方、福井においては、塩化物イオン濃度と銅板の腐食量について、正の中程度の相関が確かめられた。これは、降水中のあるイオンは、時に、銅板腐食のトリガーとなるが、また別の場合においては腐食層を溶かす働きもあると考えられる。

また、兵庫におけるオゾン濃度測定により、銅板腐食要因としての酸化剤であるオゾンの濃度が最も多いのは夏(8月)であるが、春先の4月頃にも上昇していて、季節風による大陸からの越境飛来の寄与が考えられた。また、冬季にも越境汚染していることを示すデータがあり、兵庫において、オゾンが通年にわたり存在していることが示された。今回の測定地点の中で、もっとも清浄と考えられる

兵庫においてもオゾンが通年に存在することから、他地域でも同様であり、オゾンが銅板腐食の制限因子にはなっていないで、むしろ、降水量の影響が大きいことが改めて確認された。

(3) 銅板腐食層の化学分析： 中山-大塚法を、本研究で得た実際の銅板腐食物に適用するために、適当な実験条件の検討を行った。以下がその概要である。1.作用電極には、6mm幅に切った短冊状の銅板試料を用い、参照電極に銀/塩化銀電極、対極に白金線を用いる。2.電解液は6M KOH + 1M LiOH 溶液を用いる。3.銅板試料を溶液に浸漬(-0.60 V vs. Ag / AgCl)させ、120秒放置後、電位の掃引を始める。掃引速度は10 mV/sとする。4.電位を-0.60 V (vs. Ag/AgCl) から-1.8 Vまで、2回掃引し、1回目の電流-電位曲線から2回目の曲線を引いてベースライン処理を行う。

この電気化学的な測定から、次のような銅の腐食機構が支持された。銅が腐食する場合、オゾンのような酸化剤と水分が必要で、最初に、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ で表される水酸化銅が生じる。しかし、この $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は、速やかに脱水反応を起こして、二価の酸化物である $\text{CuO}$ を生じる。この $\text{CuO}$ は金属銅 $\text{Cu}$ と均化反応を生じて、 $\text{Cu}_2\text{O}$ を生じる。その後、表面で上記の反応が繰り返され、銅の表面から内部に酸素原子が拡散していくことによって $\text{Cu}_2\text{O}$ 層が成長するが、この $\text{Cu}_2\text{O}$ 層の厚みが大きくなるにつれて、酸素原子の濃度拡散は起こりにくくなり、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 層の成長は止まる。

この中山-大塚法の修正法を、実際に、大気中に暴露した銅板試料に適用した場合、日本の兵庫、福井においては、 $\text{Cu}_2\text{O}$ の量が多く、兵庫では、7月から11月の夏から秋に $\text{Cu}_2\text{O}$ 量が多くなるが、冬には少ない。一方、福井で

は、夏だけでなく、一年を通して  $\text{Cu}_2\text{O}$  量が多い。台湾では、11月から1月までの期間にはほとんど腐食が見られなかったが、他の期間には腐食が見られ、 $\text{CuS}$ 、 $\text{CuO}$  や  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  などの銅( )化合物が複雑に生成していることがわかった。韓国(仁川, 大邱, 釜山)においては、3月から7月までの春から初夏にかけて、銅板の腐食量 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) の増加が見られた。釜山は腐食量が全体的に少なかった。また、腐食化合物には、 $\text{Cu}_2\text{O}$  の他に  $\text{Cu}_x\text{S}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  や  $\text{CuO}$  が生成していることがわかった。

また、水晶振動子マイクロバランス法により、銅メッキした金電極を用いて銅表面の質量変化を記録した結果、雨天時に振動数が顕著に減少していることがわかった。このとき、オゾンも大気中に一定量含まれ、腐食要因であると考えられる水と酸化剤が、銅表面の質量が顕著に変化した時間に確かに存在していることが確かめられた。

(4) 韓国, 台湾の教育現場における本研究の実践報告:

これまでに得られた結果を用いて、平成25年の夏と秋に台湾と韓国で、大気環境、銅板の腐食過程、レモン汁電池法を用いた銅板の腐食量が測定可能であることを示す授業を行った。台湾では7月に、韓国では9月に行った。

(5) 学会発表: 本研究で得られた結果を学会で発表した。また、日本、韓国、台湾における銅板の腐食量の季節変化と地域変化、降水試料の分析結果、水晶振動子マイクロバランス法を用いた実験の結果等を、総合的に解析し、得られた結果を報告書にまとめた。

(6) 謝金, その他: 4週間毎の銅板の暴露実験を、韓国3箇所(仁川, 大邱, 釜山), 台湾1箇所(屏東)の計4箇所において、平

成23年(2011)9月6日から、平成25年(2013)10月1日まで、計27回行った。(仁川・釜山では、平成23年10月4日から。)そこで、当該作業に関わる謝金を支払った。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表](計10件)

大林 巖, 尾関 徹, 小川 信明, 菊地 良栄, 藤原 一彦, 中田 隆二, 藤永 薫, Kim Dong-Uk, Lim Hee-Jun, Kim Sung-Hoon, Park Ji-Ho, “東アジア広域共同調査による降水試料の化学分析を通して見た韓国・日本への大気汚染物質の越境汚染の現状と朝鮮半島の地形が与える影響”, 日本分析化学会第60年会, 2011年9月14日~16日, 名古屋大学東山キャンパス。

坂上 知里, 大林 巖, 尾関 徹, 小川 信明, 菊地 良栄, 藤原 一彦, 中田 隆二, Kim Dong-Uk, “韓国と日本における大気浮遊成分の飛来過程における化学成分の変質に関する東アジア広域共同調査結果”, 日本分析化学会第60年会, 2011年9月14日~16日, 名古屋大学東山キャンパス

尾関 徹, “電気分析化学的に見た大気環境指標としての銅板腐食現象”, 第57回ポーログラフィおよび電気分析化学討論会, 2011年12月1日~3日, 沖縄県男女共同参画センター「ていりる」

尾関 徹, 坂上 知里, 大林 巖, 小川 信明, 中田 隆二, Dong-Uk Kim, “降水及びPMサンプルの化学分析による、韓国大邱市と兵庫県加東市における大気浮遊物質の起源、並びに、大気中の化学的変質過程に関する共同調査”, 第72回分析化学討論会, 2012年5月19日~20日, 鹿児島大学郡元キャンパス・工学部 羽深 健治, 宇井 大貴, 尾関 徹, 中田 隆

二, KIM Dong-Uk, LIM Hee-Jun, KIM Sung-Hoon, CHEN Kelvin, “日本, 韓国, 台湾における大気環境指標としての銅板の腐食現象”, 日本化学会第 93 春季年会 (2013), 2013 年 3 月 22 日 ~ 25 日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス。

尾関徹, 小川信明, 中田隆二, 藤永薫, KIM Dong-Uk, LIM Hee-Jun, KIM Sung-Hoon, PARK Ji-Ho, CHEN Kelvin, “日本, 韓国, 台湾における降水試料中の汚染物質濃度と降水量の関係”, 日本化学会第 93 春季年会 (2013), 2013 年 3 月 22 日 ~ 25 日 23 日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス。

Toru Ozeki, “Why Are Materials Made of Copper Corroded in Air? - The Collaborative Research in Japan, Korea and Taiwan. , The 5<sup>th</sup> NICE Conference - International Conference on Network for Inter-Asian Chemistry Educators, July 25 ~ 27, 2013, National Pingtung University of Education (NPUE), Pingtung, Taiwan.

尾関徹, 宇井大貴, 羽深健治, 中田隆二, Dong-Uk Kim, Hee-Jun Lim, Sung-Hoon Kim, Kelvin Chen, “日本, 韓国, 台湾の大気中に暴露して生成した銅板腐食層のボルタンメトリ (中山 - 大塚法) による解析 (1) 中山 - 大塚法の追試と実際の腐食銅板試料に対する標準分析法の構築”, 日本分析化学会第 62 年会, 2013 年 9 月 10 日 ~ 12 日, 近畿大学東大阪キャンパス。

宇井大貴, 羽深健治, 尾関徹, 中田隆二, Dong-Uk Kim, Hee-Jun Lim, Sung-Hoon Kim, Kelvin Chen, “日本, 韓国, 台湾の大気中に暴露して生成した銅板腐食層のボルタンメトリ (中山 - 大塚法) による解析 (2) 日本, 韓国, 台湾で暴露した実試料銅板の腐食

状態”, 日本分析化学会第 62 年会, 2013 年 9 月 10 日 ~ 12 日, 近畿大学東大阪キャンパス。

宇井大貴, 羽深健治, 尾関徹, 中田隆二, Dong-Uk Kim, Hee-Jun Lim, Sung-Hoon Kim, Kelvin Chen, “日本, 韓国, 台湾の大気中に暴露して生成した銅板腐食層のボルタンメトリ (中山 - 大塚法) による解析 (3) - 実試料銅板の腐食状態の地域, 季節による違いについて”, 第 59 回ポーラログラフィおよび電気分析化学討論会, 2013 年 11 月 28 日 ~ 12 月 1 日, 沖縄県石垣市浜崎町 1 丁目 1 番 2。

〔その他〕(計 1 件)

ホームページ等

Collaborative Monitoring of Copper Plate Corrosion, <http://www.sci.hyogo-u.ac.jp/ozeki/copper.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

尾関 徹 (OZEKI Toru)

兵庫教育大学・大学院 学校教育研究科 (研究院)・教授

研究者番号: 70152494