

【1】研究目的

高等学校の自然科学系のクラブ活動で、課題研究の課題解決型の研究活動を通して、環境教育を行い、研究力・編集力・表現力を部員に身に付けてもらう。

「マイクロプラスチックについて、河川や海洋で採取し、生分解性・非生分解性プラスチックのヘドロ中と加水分解酵素による分解と底生動物への影響を調べる」では、

- (1)大阪湾の海岸(南東部:二色の浜海水浴場・淡輪ときめきビーチ、北部:須磨海水浴場、西部:浦県民ビーチ・炬口海水浴場)・大阪の河川(新淀川)の護岸などので、潮の満ち引きにより、砂に取り残されたマイクロプラスチックについて、どのような傾向があるか調べる。
- (2-1) 生分解性プラスチックには、バイオ由来(ポリ乳酸:以下 PLA、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-co-3-ヒドロキシヘキサノエート:以下 PHBH)、石油由来(ポリブチレンサクシネート:以下 PBS、ポリブチレンアジペート/テレフタレート:以下 PBAT)、天然澱粉系(澱粉ポリエステル樹脂:コーンマルチ、Mater-Bi)などが知られている。いろいろな生分解性・非生分解性プラスチックについて、ヘドロ中で質量減少速度を調べる。
- (2-2) 生分解性プラスチックは密度の関係で河川や海洋の底に沈むので、底生動物に取り込まれる可能性がある。魚介類にも、加水分解酵素(消化酵素)があるので、アミラーゼ(澱粉などの α -グリコシド結合を加水分解)、リパーゼ(脂質のエステル結合を加水分解)、セルラーゼ(セルロースの β -グリコシド結合を加水分解)を使って質量減少速度を調べる。
- (2-3)洗濯時に衣服から繊維が抜け落ちやすい。生じたマイクロファイバーは、下水道に流れこみ、下水処理場で処理される。一部はそのまますり抜けて、海底の泥から見つかっていて、生態系に与える影響が心配されている。衣服などから出るマイクロファイバー汚染の問題点を調べる。
- (3) マイクロプラスチックは、密度の関係で、底に沈むものがある。底生生物が捕食する可能性がある。捕食された場合、非常に細かいのでそのまま体外に排出されるか、それとも体内に残るか、アサリとサザエを使って、影響を調べる。

「鉛フリーのペロブスカイト型太陽電池の研究」では

- (1) 導電性ガラス基板としてITOとFTOのどちらが良いか調べる。
- (2) 化学溶液析出法による酸化チタン緻密層、酸化チタンメソポーラス層の作成の仕方、何回処理すれば、表面抵抗 Ω/sq がどのようになって、性能はどう変化するか調べる。
- (3) ペロブスカイト層の種類($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)と性能について調べる。
- (4) 正孔輸送層としてSpiro-MeOTADとPEDOT:PSSのどちらが良いか調べる。
- (5) 鉛フリー型ペロブスカイト層の太陽電池を作る。

「バイオマスから、有用なエチレンガスを取り出す」

- (1) 樹木の成分は主にリグニン、セルロース、ヘミセルロースからなる。熱分解ではエチレンは主にリグニンから発生する。100%セルロースのろ紙を熱分解してもエチレンガスが発生したことから、なぜセルロースを熱分解するとエチレンガスが発生するかモデル実験を行う。
- (2) ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比とエチレンの発生量を調べる。
- (3) 急速熱分解でエチレンが多く発生させることができるか。

[2]研究の内容・方法

「マイクロプラスチックについての研究」

(1)大阪湾・大阪の河川でマイクロプラスチックを採取:河川岸の波消しブロックの手前の石と砂がある場所や海岸に打ちあげられた場所で、マイクロプラスチックが干潮満潮の影響で取り残された砂を、スコップで15×15 cm 区画深さ5.0 cmの1.1 L(海岸は各場所3個セット総量3.4 L)をタライに採取した。河川水・海水を注ぎ攪拌し、浮き上がった浮遊物をピンセットで瓶に入れた。

(2)ヘドロ中と加水分解酵素による質量減少速度:学校の近くの恩智川のヘドロをタッパに入れ、ストローとフィルムシートを入れ、開始前後の質量を高精度電子天秤で測定し、質量減少速度を求めた。海水20 mLをサンプル管(50 mL)に入れ、アミラーゼ、リパーゼ、セルラーゼを0.10 g加えて、ストローを入れ、質量減少速度を求めた。マイクロファイバー汚染の問題点を調べるため、10種類の約3.0×3.0 cm角布地繊維と2種類のウエットティッシュを使って、ヘドロ中と加水分解酵素による質量減少速度を求めた。

(3)底生生物へのマイクロプラスチックの影響:繊維は白色で、アサリに取り込まれても判別できないので、蛍光性のローダミンBの水溶液にナイロン繊維を浸して染色した。それぞれを短くカットした繊維0.15 gを人工海水中でよくほぐして、小型5 Lポリ容器に0.5 Lの人口海水を入れ、アサリを入れた。15~20℃で餌のプランクトンを与え、1週間飼育した。

「鉛フリーのペロブスカイト型太陽電池の研究」

(1)FTOを使った溶液析出法によるTiO₂の緻密層・メソポーラス層の作製:50 mLビーカーに硫酸チタニル0.28 g、水49 mL、過酸化水素0.17 gを加え、80℃の湯浴で、マグネチックスターラーで溶液を攪拌しながら、導電性ガラスFTO(表面抵抗10Ω/□)を10分間浸した。水洗後、生成した膜を150℃の電気炉で1時間加熱した。この操作を複数回行った。

(2)ペロブスカイト層の塗布:(鉛型CH₃NH₃PbI₃)水分を避けるために、自作グローブボックスにアルゴンガスを充填し、CH₃NH₂HI(東京化成 M2556)60 mgとPbI₂(東京化成 M0279 ペロブスカイト用)58 mgをモル比3:1でジメチルホルムアミド(関東化学DMF 脱水-Super)0.50 mLに溶解した。70℃にしたホットプレート上で、1.0 cm²当たり約1.0 μL塗布し、100℃にした電気炉で1時間熱処理を行った。

(3)正孔輸送層の塗布と金の蒸着:PEDOT:PSS(ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の分散体)を1.0 μLを70℃でのせ、140℃で20分間熱処理した。必要な部分以外をマスキングテープで保護し、蒸着装置(JFC-11100E)で7.0 mAで5分間、金を蒸着した。蒸着後、金箔を張り付けた。

(4)電流・電圧特性の測定:ガラス板を張り付けたプラスチック容器に入れ、アルゴンガスで置換した。650 Wタングステンランプまたは250 Wキセノンランプからの光を照射し、起電力(開放電圧)を測定した。電流計と直列に抵抗を接続し、電流*I*と電圧*V*を同時に測定しI-V曲線を求めた。

「バイオマスから、有用なエチレンガスを取り出す」

(1)セルロースの熱分解によるエチレンガスの発生のモデル実験:4種類のフラン系化合物(フラン、フルフリルアルコール、5-メチル-2-フルフラール、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド)を熱分解してエチレンガスが生成するか調べた。

(2)SiO₂/Al₂O₃の比とエチレンの収率:5種類のゼオライト(L-type、Y型、フェリエナイト、β型、モデルナイト)3.0gとろ紙1.0gを石英試験管(外径φ22×内径19φ×220 mm)に入れ、急速熱分解(750℃の電気炉に急に入れる)を行った。

(3)急速熱分解のエチレン発生量:丸底石英試験管にゼオライトとろ紙を入れ、高温にした電気炉に急に入れて急速に高温にして850℃で急速熱分解した。

[3] 結論・考察

「**マイクロプラスチックの研究**」(1) 炬口海水浴場と須磨海水浴場でマイクロプラスチックが多く採取された。大阪湾出口近くの炬口海水浴場で多いのは、風向の影響があると考えられる。また、明石海峡近くの須磨海水浴場で多いのは、潮流の影響があると考えられる。

- (2) ヘドロ中で、フィルムシートの澱粉系の Mater-Bi の質量の減少が速く、バイオ PE は分解されないことがわかった。バイオ由来の生分解性プラスチックストローの PHBH は非常に分解が速いことがわかった。バイオストローは質量が減少せず、分解されないことがわかった。

澱粉系のフィルムシートの Mater-Bi はアミラーゼにより初期に質量が減少し、その作用も確認できた。バイオ PE は、加水分解酵素により分解されないことがわかった。PBS のストローはリパーゼで速く分解し、その作用を確認できた。バイオストローは、分解されないことがわかった。

- (3) マイクロファイバー汚染:再生繊維のレーヨンとキュプラ、天然繊維の綿と麻はヘドロ中で、速く分解されることがわかった。合成繊維は分解されないことがわかった。ウエットティッシュ(レーヨン 20%と 40%)はヘドロ中でポリエステルが残ることがわかった。レーヨンとキュプラ、綿と麻は加水分解酵素のセルラーゼで、質量が減少し、その作用を確認できた。合成繊維は加水分解酵素で分解されないことがわかった。ウエットティッシュはセルラーゼでポリエステルが残ることがわかった。

- (4) アサリやサザエを使い、マイクロプラスチックの影響を調べた結果、貝の内側からプラスチックファイバーとマイクロプラスチックが見つかった。サザエでは、内臓からマイクロプラスチックが見つかったが、アサリからは見つからなかった。

- (5) 研究成果を第 66 回大阪府学生科学賞(大阪府教育委員会主催)に応募し、最優秀賞の堺市長賞に入賞した。第 18 回高校環境化学賞(日本環境化学会主催)に応募し、優秀賞に入賞した。

「**ペロブスカイト型太陽電池の研究**」(1) 作製した鉛型ペロブスカイト太陽電池の開放電圧や短絡電流密度がより大きくなる条件は、次の 4 点であることがわかった。①化学溶液析出法で TiO_2 層を付ける導電性ガラスは ITO ではなく FTO が良い。②正孔輸送層として、Spiro-MeOTAD ではなく PEDOT:PSS を用いる。③タングステンランプではなく光が強いキセノンランプを用いる。④ペロブスカイト層は 1 cm^2 当たり約 $1\text{ }\mu\text{L}$ を 100°C のホットプレート上で少しずつ数回に分けて塗布するのが良く、厚すぎると電圧、電流密度ともに小さくなる。

試薬の中に水分があると、照射後すぐに電圧が降下する。アルゴンガス充填のグローブボックス中で、水分のない試薬を調合すると、電圧が降下せず、電流密度も大きくなることがわかった。

- (2) ペロブスカイト材料に従来の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を用いたものと比べると、鉛フリーの $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ の起電力はやや低い。試料中の水分の除去や酸化防止がまだ不十分だと考えられる。

- (3) 研究成果を第 12 回坊ちゃん科学賞(東京理科大学主催)に応募し佳作を受賞した。

「**バイオマスから、有用なエチレンガスを取り出す**」

- (1) 100%セルロースのろ紙の熱分解で、モデル実験の結果、中間生成物のレボグルコサン LGA、1,6-アンヒドロ- β -D-グルコフラノース AF から、フルフリルアルコール、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドなどが生成し、さらに分解されてエチレンが発生していることがわかった。

- (2) 5 種類のゼオライトの中で、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比が小さい L-type の帯電が大きいゼオライトの方がエチレンガスの収率が多くなった。

- (3) 850°C で急速加熱すると、熱分解時に 350°C 付近から発生する中間生成物の LGA、AF の重合反応が抑えられて、エチレンの収率が 7 %まで向上した。エチレンの達成率($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ から C_2H_4 が 1 個生成するのを 100%として計算)は 39 %まで向上した。