

〈山崎賞〉

2 色素寿命測定器により測定されたハイビスカスティー色素アントシアニンの寿命について

1 研究の動機

本校理科部は2002年度「植物色素を用いた色素増感型太陽電池」の研究により、色素増感法を知った。続く2003年度は、この色素増感法を利用して色素寿命測定器の製作を行なった。色素寿命測定器は光源部分・セル部分・テスター部分の3つのパーツからなる単純な構造である。

そして本年2004年度は昨年度の課題であった、より安定した色素寿命測定器の設計・製作を目標に研究を進めた。同時に2002年度から実験試料としているハイビスカスティー色素アントシアニンの寿命測定を行った。その結果、昨年解決したかに思われた色素凝集の新しい原因が更に明らかになり、電解液の差・色素吸着量の差による色素寿命への影響もわかってきた。

アントシアニンは熱・光に弱いという報告がある。そこで昨年はアントシアニンの寿命を測定しより寿命の長い抽出方法を得ることを目的に実験を行った。しかし、試行錯誤を重ねながらの実験であったため、データ量が十分ではなかった。そのため昨年度までの10個のデータに加え、本年度は更に20個のデータを加えた。

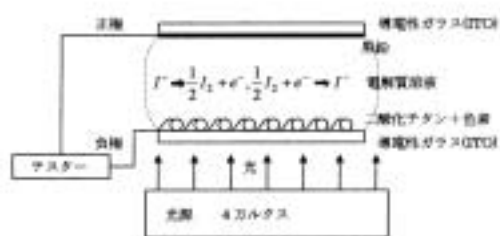
アントシアニンの寿命測定には昨年同様、色素増感法を利用した。

2 方法

(1) 色素寿命測定器の理論

ア 色素増感法の利用

アントシアニンの寿命測定には、色素増感法を利用した。本来、二酸化チタンは、その紫外線吸収による光触媒反応を利用して様々な製品に利用されている。色素増感法は光触媒である二酸化チタンの色素による修飾を指す。二酸化チタンに色素を吸着させることにより、吸収できる光は可視光線にまで及び太陽光を効率よく利用できるのだ。図1のように、負極に光が当たると、二酸化チタンの結晶に吸着した色素分子中



の電子が励起され、負極の導電部へ移る。これは光電効果である。負極の導電部へ移った電子はテスターの導線を通り、正極（黒鉛側）に流れる。つまり、セル部分で光エネルギーから電気エネルギーへの変換が行われる。そして、多孔質の二酸化チタンという光触媒のおかげで効率的に、その変換が成されるのだ。

イ 色素寿命測定器で測定可能な色素

二酸化チタン膜に吸着可能な色素が該当する。

ウ アントシアニンの寿命測定

アントシアニンの寿命測定に関する理論は前年の研究と同じである（参考文献②）。

(2) 色素の抽出・分析

ア 使用材料

ハイビスカスティーの茶葉・・日本緑茶センター株式会社（100%のハイビスカス花卉の茶葉、原産国スーダン）

イ 色素抽出方法

2002年度の研究ではセル内で色素の凝集が起こるという問題点を見つけた。昨年の実験結果より、これは色素の吸着量を上げることで解決できると考えた。そのため今年度は、色素の吸着量を更に上げることを目標に以下の6通りの抽出方法を計画した。

①茶葉1パックの粉碎のち水抽出(40分)

ハイビスカスの茶葉1パック(約2g)を乳鉢ですり潰す。そこに高温(90℃)の水を、2～3ccずつ加える。その作業を繰り返し、

水が常温（25℃）になるまで長時間（40分）抽出。乳鉢の液体を茶葉ごとガーゼでしぼりピーカーに入れる。更にとろ過。ろ液を色素液とする。

②茶葉1パックの水抽出（40分）

①の手順において茶葉のすりつぶしをせずに、同様の水抽出を行う。

③茶葉2パックの選別茶葉による水抽出（40分）

ハイビスカスの茶葉2パック（約4g）のうち特に色の濃い茶葉3.3gを選び出し乳鉢に入れる。そこに高温（90℃）の水を2～3ccずつ加える。乳棒でかき混ぜながらその作業をくり返し、水が常温（25℃）になるまで長時間（40分）抽出。乳鉢の液体を茶葉ごとガーゼでしぼりピーカーに入れる。更にとろ過。ろ液を色素液とする。

④茶葉15パックの選別茶葉による水抽出（80分）

ハイビスカスの茶葉15パック（約30g）のうち特に色の濃い茶葉を2gを選び出し乳鉢に入れる。そこに高温（90℃）の水を2～3ccずつ加える。乳棒でかき混ぜながらその作業をくり返し、水が常温（25℃）になるまで長時間（80分）抽出。乳鉢の液体を茶葉ごとガーゼでしぼりピーカーに入れる。更にとろ過。ろ液を色素液とする。

⑤茶葉1パックの水抽出（60分）

ハイビスカスの茶葉1パック（約2g）に約65℃の水を5cc加える。水は500ccのピーカーで沸騰したものを室温（26～27℃）で放冷しながら使う。2分後に放冷した水を5cc加える。9分後、40℃になった水を2.5cc加える。その後、3分ごとに水を2.5ccずつ加える。そのつどきれいなガラス棒でかき混ぜる。

⑥茶葉2パックの水抽出（120分）

ハイビスカスの茶葉2パック（約4g）に約65℃の水を10cc加える。水は500ccのピーカーで沸騰したものを室温で放冷しながら使う。2分後に放冷した水を10cc加える。9分後、40℃になった水を5cc加える。その後、3分ごとに水を5ccずつ加える。そのつどきれいなガラス棒でかき混ぜる。

(3) 色素分析

ア 使用材料 薄層プレート：Sillica Gel

60TLC アルミニウムシート

イ 展開溶媒 n-ブタノール：酢酸：水を4：1：5で混合。上層部分を展開溶媒として使用。

ウ 分析手順

①色素液を準備する。

②キャピラリーで薄層プレートにスポットし、スポットするごとに乾燥させる。

③スポットは十分に風乾させる。

④展開溶媒の準備をする。⑤展開する。

⑥スポットは絶対に溶剤の中にひたさないように注意する。できるだけ端まで展開する。

⑦展開を終えたら薄層プレートを冷風にて乾かす。⑧Rf値の測定をする。

(4) 色素寿命測定器（セル部分）の製作

ア 使用材料及び薬品

- ・導電性ガラス：日本板硝子株式会社ITOガラス（厚さ1.1mm、抵抗10Ω、研磨済み）
- ・メンディングテープ：住友スリーエム株式会社 Scotch メンディングテープ（厚さ0.063mm）
- ・二酸化チタンペースト：テイカ株式会社 TK-294（二酸化チタン含有量15～20%、塩酸含有量1～2%、水78～84%、pH0～3）
- ・PEG #20000：増粘剤として使用
- ・Triton X-100：界面活性剤
- ・黒鉛筆4B：正極のコーティングに使用
- ・アセトニトリル：電解溶媒
- ・3-メトキシプロピオニトリル：電解溶媒
- ・エチレンカーボネート：電解溶媒
- ・ヨウ素0.080mol/l、ヨウ化ナトリウム0.20mol/l：酸化還元対
- ・Scotch強力接着剤ガラス用（合成樹脂29%、塩化ビニル樹脂、合成ゴム8%、ポリウレタンゴム、有機溶媒63%、メチルエチルケトン）
- ・万能ボンド（合成ゴム30%、クロロプレングム、有機溶剤30%、シクロヘキサン）
- ・エポキシABタイプ：化学反応系接着剤（Aタイプ：エポキシ樹脂100%、Bタイプ：アミン系硬化剤20%、有機溶媒80%、脂肪酸）
- ・バスボンド（シリコーン樹脂、無機質充填剤100%）

イ 導電性ガラスのカット：ガラスカッターにて5.0cm×3.3cmの大きさにする。

ウ 負極側の電極製作

①二酸化チタンペーストの調整

二酸化チタンペースト 10.0 g を、電子天秤にて量りとる。

二酸化チタンペーストに粘性を与えるため、PEG # 20000 を 2.00 g 電子天秤にて量りとる。ペーストの適度な粘性はガラスへの塗布の際に有効となる。薬品の混合比は 5 : 1。

二酸化チタンペーストに Triton X-100 を 2.3 滴加える。ペースト内の分子を均一に分散させるため良く混ぜる。分子を均一に分散させるため良く混ぜる。分子はコロイドとなる。良く混ぜることが必要。

②導電性ガラスへ二酸化チタンペーストを塗布スqueegee法にて塗布。この方法は高価な器具を必要としない。

③二酸化チタンペーストの焼付け

②のガラスを、ガスバーナー上にて焼く。はじめはガラス上の二酸化チタンペーストの PEG 部分が焦げて茶色になる。しかし、段々と茶色部分が中央のみになり、やがて半透明になる。焼付け時間は約 20 分。

エ 正極側の電極作成

①黒鉛のコーティング

正極の導電性ガラスの導電部分に 4 B の黒鉛筆にてコーティングを行う。

②黒鉛の焼付け

上記①のガラスをガスバーナーにて 3 分加熱する。黒鉛の油分が蒸発する。

オ 負極の二酸化チタン膜に対する吸着

① 抽出された色素液をシャーレに入れ、負極の電極をその中に浸す。

② 20 分浸したのち、紫色になった電極を取り出してドライヤーの冷風にて乾燥させる。

カ 電解質溶液の準備

電解質溶液中に存在させる酸化還元対として、ヨウ素-ヨウ化ナトリウムを用いた。溶媒は、水系だと色素の寿命を早めるため、アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリルの 2 通りを用いた。

キ 色素寿命測定器（セル部分）の組み立て

① 負極の色素側に電解質溶液を 3.4 滴垂らし、正極の黒鉛部分を 5 mm ほどずらし

て貼り合わせる。ガラスの重なっていない両端部分が、それぞれ正極・負極の電極部分となる。

② 次にセル部分を接着剤にて接着する。本年度は 4 種類の接着剤を使用した。

(5) 実験方法

ア セル部分の準備

以下の 20 通りのセル部分を準備した。それぞれをセル 1～セル 20 と呼ぶことにする。

セル番号	二酸化チタン膜厚さ (mm)	電解質溶液	接着剤	抽出方法
1	0.003	3-メトキシプロピオニトリル	ガラス用	①
2	0.003	アセトニトリル	ガラス用	①
3	0.003	3-メトキシプロピオニトリル	両面テープ	①
4	0.003	3-メトキシプロピオニトリル	エポキシ樹脂	①
5	0.003	3-メトキシプロピオニトリル	ガラス用	②
6	0.003	3-メトキシプロピオニトリル	エポキシ樹脂	②
7	0.003	3-メトキシプロピオニトリル	ガラス用	③
8	0.003	3-メトキシプロピオニトリル	バスマンデッド+ガラス用	③
9	0.003	アセトニトリル	バスマンデッド+ガラス用	③
10	0.003	3-メトキシプロピオニトリル	バスマンデッド+ガラス用	④
11	0.003	アセトニトリル	両面テープ+ガラス用	④
12	0.003+2	アセトニトリル	両面テープ+ガラス用	④
13	0.003	アセトニトリル	両面テープ+ガラス用	色濃なし
14	0.003	3-メトキシプロピオニトリル	両面テープ+ガラス用	色濃なし
15	0.003	アセトニトリル	両面テープ+ガラス用	⑤
16	0.003	アセトニトリル	両面テープ+ガラス用	⑤
17	0.003	アセトニトリル	バスマンデッド+ガラス用	⑤
18	0.003	3-メトキシプロピオニトリル	バスマンデッド+ガラス用	⑤
19	0.003	アセトニトリル	バスマンデッド+ガラス用	⑥
20	0.003	3-メトキシプロピオニトリル	バスマンデッド+ガラス用	⑥

表1 セル部分の準備

注：抽出方法の①～⑥は以下の通りである。

- ①茶葉 1 パックの粉碎 水抽出 40 分
- ②茶葉 1 パック 水抽出 40 分
- ③茶葉 2 パックの選別茶葉 水抽出 40 分
- ④茶葉 15 パックの選別茶葉 水抽出 80 分
- ⑤茶葉 1 パック 水抽出 60 分
- ⑥茶葉 2 パック 水抽出 120 分

イ セルの準備・流れ図

図 2 のようにセルを準備した。

ウ 測定方法

測定はセル製作の翌日を 1 日目として、1 日 1 回テスターにて電流・電圧の最高値を記録した。電流 I と、分解に要した日にちの関係より、アントシアニンの寿命（日にち）が測定できる。

電圧はセル部分内部の安定度を表す。



図2 セルの準備・流れ図

3 結果

(1) 色素の分析結果

抽出方法⑤・・・15パック抽出(90分)	
FR値	アミノシアニンの種類
0.38	マルビジン配糖体：3-ガラクトシド
	マルビジン配糖体：キサンチン
	ペラルゴニン配糖体：3-ソロホキシド
0.39	シアニジン配糖体：ペララニン
	ペチュニジン配糖体：3-グルコシド
	ペチュニジン配糖体：3-ルチノシド
0.30	マルビジン配糖体：3-ルチノシド
	シアニジン配糖体：3-ソロホキシド
	ペチュニジン配糖体：セマンチン
抽出方法⑤・・・1パック抽出(90分)	
FR値	アミノシアニンの種類
0.30	シアニジン配糖体：3-ソロホキシド
	シアニジン配糖体：セマンチン
	ペチュニジン配糖体：3-ガラクトシド
0.26	グルフィニジン配糖体：3-グルコシド
	ペラルゴニン配糖体：3-ソロホキシド+3-グルコシド
	グルフィニジン配糖体：3-ガラクトシド
0.23	ペチュニジン配糖体：3-ルチノシド+3-グルコシド
	ペチュニジン配糖体：3-ルチノシド

表2 色素の分析結果

(2) 電流・電圧の測定結果

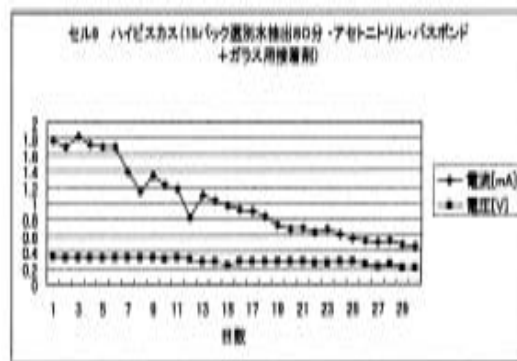


図3 セル9、セル10の電流・電圧

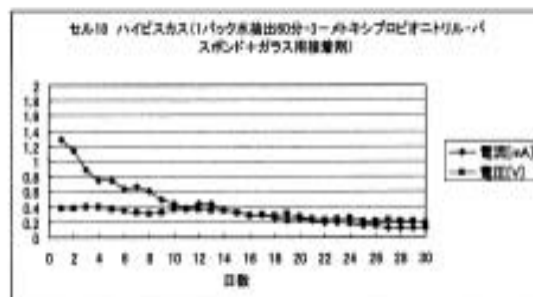


図4 セル17、セル18の電流・電圧

(3) 寿命比較 (セル9、10、17、18)

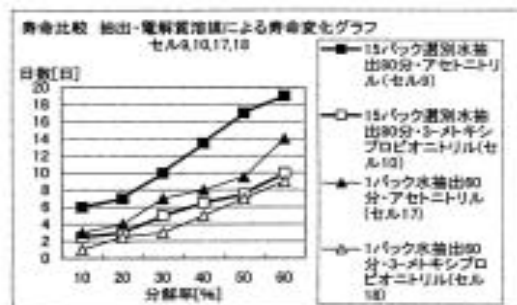


図5 抽出・電解質溶媒による寿命変化グラフ
セル9、10、17、18

4 結論

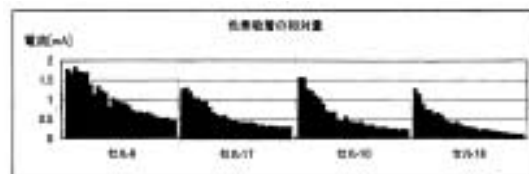


図6 色素吸着の相対量

(1) 色素吸着量と色素寿命の関係について

図6より色素吸着量は大きい順にセル9、17、

10、18となり図5の色素寿命の結果と同じになった。つまり、色素寿命はセル部分にける二酸化チタン膜への色素の吸着量と密接な関係がある。

(2) 電解質溶媒について

当初、不揮発性物質である3-メトキシプロピオニトリルを用いた方がシーリングの問題上、色素寿命が延びると考えた。しかし、結果は揮発性物質であるアセトニトリルを用いた方が色素寿命に対して効果が得られた。シーリングの問題はバスボンドとガラス用接着剤の二重のシーリングで一応の解決を見る事ができた。そこで、シーリングに問題さえなければ、アセトニトリルの方が3-メトキシプロピオニトリルよりも有効な電解質溶媒といえる。

5 考察

結論の(1)で述べたように、色素吸着量を大きくすると色素寿命は長くなることから、二酸化チタン膜に吸着する色素量が多いほど、長期に渡り吸着は保たれるのだと考えられる。アントシアニンの持つ水酸基が吸着への効果があるとするならば、今回の測定において最も寿命に影響を及ぼす原因は、光と電解質物質、及び電解質溶液であり、それが物理的・化学的に色素分子にはたらきかけることで、吸着を失わせることになる。色素分子自体がその構造を変化させたり、分解することにより、水酸基としての機能を失ったときに、結果として寿命データとなり結果が出てくることになる。色素分子の構造の変化や分解、といった細部に関しては、あくまでセル部分内部というブラックボックスの中での出来事なので推察することしかできない。

結論の(2)に関して考察する。3-メトキシプロピオニトリルのアルキル基は、アセトニトリルより長く、電解質溶媒として機能するには溶媒分子の拡散という見地からすると、物理的に抵抗が大きくなる。そのため、溶媒分子としての抵抗が少いアセトニトリルの方が電解質溶媒として有効であったと考える。

6 感想

今回の研究において、色素寿命測定器のセル部分は色素増感型太陽電池と同一の構造であるため

に、データの精度を上げるためには、その太陽電池の品質を上げる事が必須となってきた。また、植物色素の純度を上げる事も課題として出てきた。前者についていえば、太陽電池の材料費に問題点が出てくる。当初は正極のコーティングに安価な黒鉛を使用していた。しかし、データの精度を更にするには新しい電極が必要になる。問題はそれだけではなく、負極のチタニアペーストの粘性を一定に保つことや、更にはペーストのpH調整、均一なペーストの塗布方法といった、精度を上げるための作業が、より高度な技術を要するものとなってきた。高校の基礎的な実験道具と設備では、これ以上の継続は困難であると判断した。

2001年度の先輩達の実験開始から3年間、社会におけるこの研究の技術は急速に進歩している。この調子では色素増感型太陽電池の実用化も近いのではないかと。私達にとって3年間、追いかけてきた研究の事は忘れられない。しかし高校生である自分達にできる事を、もう一度原点に返って考えてみる事が、今の私達には必要だと思う。最後に、今迄お世話になった方々にお礼を述べてさせていただきます。本当にありがとうございました。

参考文献

- ①県児童生徒理科研究発表論文集 2003年度版
- ②県児童生徒理科研究発表論文集 2004年度版
- ③東郷秀雄「有機フリーラジカルの化学」
講談社サイエンティフィク 2003年
- ④http://www.atttrc.go.jp/ja/db/seika/data_nivot/ho8/nivot96040.htm 2002年
「キクの主要赤色花色素シアニン-3-ジマロニエグルコサイドの同定」
- ⑤藤嶋 昭「光触媒のしくみ」日本実業出版社
2002年
- ⑥大原 雅「花の自然史」北海道大学図書刊行会
2000年