

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24501047

研究課題名(和文) 児童・生徒も自作可能で変色温度を任意に設定できる感温変色教材の開発

研究課題名(英文) Development of thermochromic teaching materials at which the temperature that the color change takes place can be controlled arbitrarily and which teachers and pupils can readily prepare

研究代表者

井原 良訓 (Ihara, Yoshinori)

金沢大学・学校教育系・教授

研究者番号：70115210

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,400,000円

研究成果の概要(和文)：任意に変色温度の設定ができる可逆的サーモクロミズム反応系と、これを応用した感温変色教材を開発した。反応系は塩化コバルト・6水和物と低融点の固体アルコールからなり、両者を混合した粉末試料を加熱すると、アルコールの融点でピンクから青へ、冷却すれば青からピンクへの可逆的サーモクロミズムが確認できた。選択した固体アルコールの融点に変色温度となるため、これを適当に選べば任意性の高い温度目盛を持つ一連の示温材料の開発が可能となった。反応機構はアルコールの脱水作用によるものと考えられる。簡単に調整できるため、学校現場で子どもたちがラミネートシール化したものを自作して、教材として使用できる。

研究成果の概要(英文)：A new reversible thermochromic system applicable to teaching materials is developed. In the reaction system consisting of cobalt(II) chloride hexahydrate and solid alcohol, a pink coloration of the mixture due to $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at room temperature is changed to a blue one seems to be due to anhydrous CoCl_2 , at the same time as solid alcohol melts upon heating. Thus, the temperature at which the color change takes place can be controlled arbitrarily to a certain extent by selecting solid alcohol appropriately.

Using this reaction, teachers and also pupils can readily prepare the 'thermo-sheet' by mixing two commercial reagents and laminating the powder obtained.

研究分野：錯体化学

キーワード：サーモクロミズム 化学 教材 塩化コバルト 固体アルコール

1. 研究開始当初の背景

物理量の変化や化学変化を瞬時に色変化で確認できる試薬・材料は、観察・実験の手助けとなり、大きな教育的効果を生む。例えば、小学校の「ものの温まり方」などの単元では、「サーモテープ」や「サーモダイヤモンド」(ともに商品名)がその簡便さもあって、学校教材として広く普及している。

このサーモクロミズム(温度の変化により色が変わる現象)は、水銀系化合物($\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ 、 $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ など)の相転移による変色を利用し、4種類の変色温度(40、50、60、70)の設定が可能である。しかしながら、水銀は2006年7月に施行されたRoHS(ローズ)指令(電子・電気機器における特定有害物質の使用制限についての欧州連合による基準)で規制対象物質となり、早晚国内にも波及することは必至である。さらに、廃棄等の問題を考えれば、特に教育現場での継続的使用は好ましくないため、代替品の提供が望まれる。

2. 研究の目的

生活温度領域(-20~100)をターゲットとし、任意に変色温度の設定ができる可逆的あるいは不可逆的サーモクロミズム反応系と、これを応用した感温変色教材を開発する。用いる試薬・器材は小・中学校理科実験室の常備品に極力限定し、製作過程も教師はもとより児童・生徒が簡単に自作出来るように配慮する。また、明瞭で多彩な変色パターンを用意して、児童・生徒の関心・意欲を高め、科学的思考力を一層育む。

3. 研究の方法

変色温度を任意に設定するには、化合物の相転移が起こる温度の偶然性に頼るのではなく、それが必然となる戦略が必要である。目的の感温変色剤は、着色剤(脱水銀の金属錯体で着色の原因となる)と変色剤(低融点固体有機物などで変色温度や可逆性を制御する)の二成分からなる。薄膜状に塗布した試料をラミネーターによりシール状とし、簡易教材化する。具体的な研究方法は以下の通りである。

(1) 着色剤として塩化コバルト・6水和物、変色剤として固体アルコールを用いる。塩化コバルト・6水和物(ヘキサアクアコバルト(II)塩化物)は水に溶けて固体の時と同じピンク色、アルコール類では青色を呈する。従って、低融点の個体アルコールと混合した試料(薄いピンク色)は、加熱によりアルコール類の融点をむかえると、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が溶解して青色となることが期待できる。色変化はアルコール類の融点で起こるので、アルコール類の選択により、任意に変色温度を制御できる。ただし、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は60を超えると脱水により同じく青色に変色することが知られている。従って、60以下の融点をもつアルコール類を選択する。具体的には、例えば、炭素

数11の1-ウンデカノール(融点:15)から、炭素数18の1-オクタデカノール(54-62)などが選択肢となる。

(2) 申請者らが開発したソルヴァトクロミズムを示す錯体、 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tetmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (acac = アセチルアセトン, tetmen = N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン)や同型のCu(II)錯体(例えば、Polyhedron, 17, 3247-3253(1998).)を着色剤とする。 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が利用できない60以上の高温部で有効となる。赤色のNi(II)錯体や赤紫色のCu(II)錯体は液体アルコールに溶解して、それぞれ黄緑色や緑青色の溶液になることを確認している。

変色剤として融点が60~100の範囲にある固体アルコール、脂肪酸やアミド類を用いる。脂肪酸やアミド類はより金属イオンとの親和性が高いため、不可逆的な変化が期待でき、熱履歴を調べる上で有用となる。

(3) 配位水を離脱しやすい金属錯体を着色剤とする。紫色の八面体型六配位錯体、 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-N})_2]\text{X}_2$ (N-N = N-置換エチレンジアミン; X = NO_3 or ClO_4)は加熱により配位水を失って、黄色の平面形四配位錯体となる(Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 1028-1032(1982))。脱水温度は40~120で、N-N及びXの種類によって異なる。変色剤として低融点固体アルコールを共存させ、そのアクセプター性を利用して、配位水離脱反応を促進させる。アルコール類は融解と同時に水分子の引き抜き剤(脱水剤)として機能するため、やはり融点に変色温度の目安になる。

4. 研究成果

(1) 研究計画(1)に対応した成果

塩化コバルト・6水和物(着色剤)と5種類の固体アルコール(変色剤)との組み合わせで混合した試料において、次の5段階の変色温度域に対応する反応系を開発した。

- ・35~40 (変色剤:1-トリデカノール)
- ・40~45 (変色剤:1-テトラデカノール)
- ・45~50 (変色剤:1-ペンタデカノール)
- ・50~55 (変色剤:1-ヘキサデカノール)
- ・55~60 (変色剤:1-ヘプタデカノール)

いずれも加熱によって、ピンクから青色への変色が確認できた。図1に1-テトラデカノールを用いたときの変色の様子を示した。混合モル比を種々変えて行った結果、塩化コバルト・6水和物と固体アルコールのモル比が1:5のとき、変色が最も明瞭であった。

変色剤として選択した固体アルコールの融点に変色温度となるため、これを適当に選べば任意性の高い温度目盛を持つ一連の示温材料の開発が可能となった。

上記反応系を利用して、試料をラミネートシール化することにより、学校教材として利用できるサーモシートの作成に成功した。

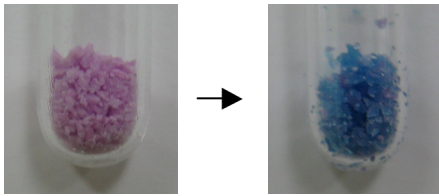


図1 変色剤として1-テトラデカノールを用い、45℃の温水中に浸けたときの変色の様子(モル比、1:5)

図2に作成したサーモシートの変色の様子を示した。市販の温度変色カードや示温シール(いずれも商標名)と同様の使い方が可能であった。また、変色温度の異なる数種類の小片を帯状に同一シート上に貼付けて‘温度計シート’にも展開できた。

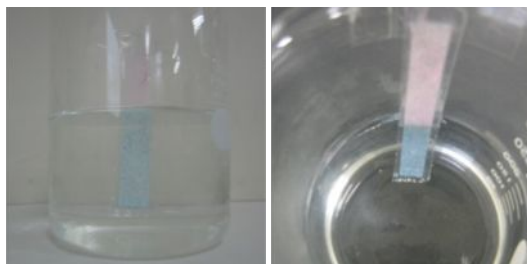


図2 変色剤として1-ペンタデカノールを用いたときの、サーモシートの温水中(50℃)での変色の様子

このサーモシートは以下のような特徴を持ち、学校現場にも広く普及できるものである。

- ・ピンク→青の明瞭な変色である。
- ・可逆的な変化であるため繰り返し使用できる。
- ・入手し易い試薬で簡単に調整できるため、教師のみならず子どもたちでも自作できる。
- ・5mmサイズの温度計としても使え、金属の熱伝導の視覚教材として最適である。
- ・着色剤として遷移金属錯体を用いているため、耐久性、特に耐光性に優れている。また、脱水銀であることも評価される。

反応機構については、当初はソルヴァトクロミズムによる変色を想定して研究に着手した。しかしながら、現在のところは、融解したアルコール中に分散した $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粒子がアルコールによって脱水される、すなわち、アルコール分子のアクセプター性(脱水作用)による効果が支配的であると考えている。

(2) 研究計画(2)に対応した成果

申請者らが開発したソルヴァトクロミズムを示す錯体、 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tetmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (acac = アセチルアセトン, tetmen = N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン) や同型のCu(II)錯体を着色剤とし、変色剤と

して融点が60~100℃の範囲にある固体アルコール(1-オクタデカノール、1-ノナデカノール、1-ウンデカノールなど)を選択し、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が利用できない60℃以上の高温部で有効となる反応系を検討した。その結果、全ての反応系において、アルコールの融点近傍で色調が強くなるが、明瞭な変色は確認できなかった。なお、変化は可逆的であった。

さらに、固体アルコールの代わりに融点が45~70℃の範囲にある高級脂肪酸(ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸)についても検討した。それぞれの融点近傍で変化は起こるが、示温材料として4、(1)に優るような明瞭な変色ではなかった。なお、変化は不可逆であった。

(3) 研究計画(3)に対応した成果

着色剤として、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-N})_2]\text{X}_2$ (N-N = N-置換エチレンジアミン; X = NO_3 or ClO_4)、あるいは $\text{MX}_2(\text{hmta}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Co(II) or Ni(II); X = Cl, Br or NO_3 ; hmta = ヘキサメチレンテトラミン)、変色剤として低融点固体アルコールあるいは高級脂肪酸の系についても検討したが、目的の配位水離脱に伴うような変色は起こらなかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1件)

井原良訓、山口好美、長瀬歩美、北原麻由子、塩化コバルト・6水和物と固体アルコール混合系示温教材の開発、科学教育研究、査読有、36巻、2012、269-272

〔学会発表〕(計 0件)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：

番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井原 良訓 (IHARA, Yoshinori)

金沢大学・学校教育系・教授

研究者番号：70115210

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：