

# スポットライト

～第10回「高校生ポスター日本金属学会賞」～

## イチゴによるアルミニウムの溶解(2)

兵庫県立宝塚北高等学校 化学部

山脇佳奈 田中 楓 藤井妃奈乃  
金古雄大 川口拓真 上田悠人

### 1. 動機・目的

ステンレス製の弁当箱内で、朝にイチゴを入れたアルミニウム製のカップ(以下、アルミカップ)に、昼には孔が開いていたという現象を発見し、この現象の化学的な解明を目指した。前報では以下(1)、(2)の可能性について報告している<sup>(1)</sup>。

(1) 酸成分がアルミニウム酸化被膜を破壊し、塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  がこれを促進している可能性

(2) (-)アルミニウム|イチゴ|ステンレス(+)電池の形成が孔の生成に関わっている可能性

そこで本報では、本現象の化学的解明について上記可能性を検証し、より詳細な検討を系統的に行ったので報告する。

### 2. 実験

#### [材料]

イチゴは、市販の冷凍イチゴを乳鉢ですり潰して、すり潰し冷凍イチゴとして使用した。イチゴの電解液(イチゴ液)として、すり潰し冷凍イチゴ:精製水=1:3(質量比)の懸濁液を使用した。また、塩化ナトリウム( $\text{NaCl}$ )、クエン酸、L-アスコルビン酸(ビタミンC)をイチゴの成分モデルとして、それぞれの0.1 mol/Lの水溶液をモデル液  $\text{NaCl}$  (pH7.0)、モデル液クエン酸(pH2.0)、モデル液ビタミンCとした。それぞれのモデル液とモデル液  $\text{NaCl}$  を1:1の体積比で混合した水溶液をモデル液  $\text{NaCl}$ /クエン酸(pH2.0)、モデル液  $\text{NaCl}$ /ビタミンC(pH2.5)とした。また、pH3.4に調整したクエン酸水溶液(濃度0.001 mol/L)とモデル液  $\text{NaCl}$  を1:1の体積比で混合することでpH3.5のモデル液  $\text{NaCl}$ /クエン酸を調整した。

アルミカップは株式会社 seria 販売、直径100 mm、厚み0.01 mmの厚手アルミケース8号を用いた。pHの測定には、HANNA INSTRUMENTS 製卓上型水質計 edge HI 2002-01を使用した。

#### 実験1: 孔生成をもたらす成分と要因の探索

孔の生成をもたらすイチゴ中の成分と要因を系統的に探索し、それらの孔形成への働きについて検討した。直径120

mmのシャーレ中で、すり潰し冷凍イチゴまたは各種モデル液を含ませたる紙をアルミカップ上に置き、これらを繋ぐようにステンレス板を置き(図1)、一日静置し観察した。

#### 結果と考察1

結果を表1および図2に示した。表1より、24時間以内の短期間での孔の生成には、ステンレス板の存在が必要である<sup>(1)</sup>ことを確認した(No. 1, 2, 5, 6)。また、 $\text{NaCl}$ のみ、クエン酸のみでは孔を生じず(No. 3, 4)、さらに $\text{NaCl}$ 水溶液に一晩漬したアルミカップをモデル液クエン酸に一晩浸したが、孔の生成は見られなかった(No. 8)。つまり、孔の生成において酸と $\text{NaCl}$ とが共存する必要がある。加えて、同じ成分のモデル液  $\text{NaCl}$ /クエン酸でもpHが高い場合は孔を生じなかった(No. 7)ことより、pHの低さも孔の生成に重要であることが示された。これらは酸がpHを下げ、 $\text{Cl}^-$ によるアルミニウム酸化被膜を破壊する孔食を促進する<sup>(2)</sup>ためと考えられる。そして、アルミカップ、ステンレス板を電極、イチゴ液を電解液とした電池の形成によりアルミニウムが溶解することで局部腐食が進行し、孔を生じたものと考えられる。さらに、酸化防止剤として知られるL-アスコルビン酸(ビタミンC)をモデル液  $\text{NaCl}$ /ビタミンCとして用いた場合も孔を生じた。この場合、ビタミンCは酸として作用したと考えられる。

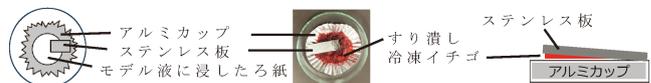


図1 アルミカップの孔の生成モデル実験。アルミカップとステンレス板はそれらの一部分で接する。(オンラインカラー)

表1 孔生成をもたらす成分と要因の探索結果。

No.	イチゴまたはモデル液	pH	$\text{Cl}^-$	ステンレス板	孔生成
1	すり潰し冷凍イチゴ	3.4	あり	あり	あり
2				なし	なし
3	$\text{NaCl}$	7.0	あり	あり	なし
4	クエン酸	2.0	なし	あり	なし
5				あり	あり
6	$\text{NaCl}$ / クエン酸	2.0	あり	なし	なし
7		3.5	あり	あり	なし
8	$\text{NaCl}$ → クエン酸*	2.0	なし	あり	なし
9	$\text{NaCl}$ / ビタミンC	2.5	なし	あり	あり

\*  $\text{NaCl}$ 水溶液に一晩漬したアルミカップをクエン酸水溶液に一晩静置

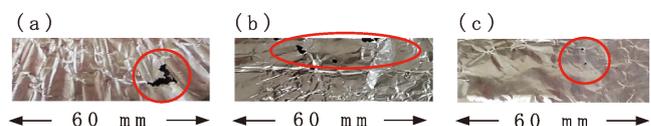


図2 表1において孔を生成したアルミカップの観察結果。(a) No.1, (b) No.5, (c) No.9 (オンラインカラー)

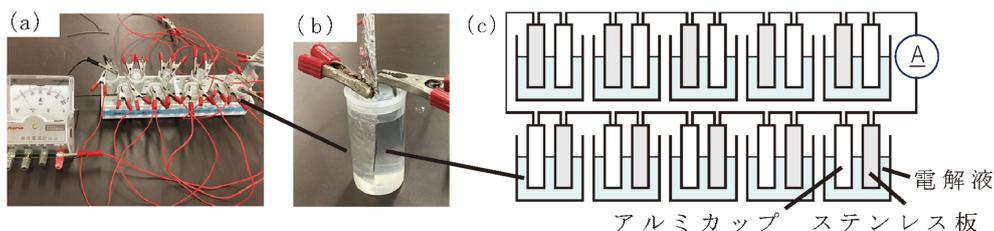


図3 (a)電流値測定時の写真, (b)モデル電池ユニット, (c)電流値測定装置モデル図. (オンラインカラー)

### 実験2：(-)アルミカップ|イチゴ液|ステンレス(+ )電池の確認

前報<sup>(1)</sup>では微弱で検出できなかった電流の検出を試みた。

図3の装置を作りフィルムケース内に電解液としてイチゴ液やNaCl水溶液またはpH 2.0のNaCl/クエン酸水溶液を満した。これを10個直列に繋ぎ電流値の測定を試みた。

#### 結果と考察2

各電解液を用いたモデル電池ユニットにおける電流値を測定した結果を図4に示し、測定された平均電流値とアルミカップの質量変化、電解液中のAl量を測定後のアルミカップの外観と共に表2に示した。

イチゴ液の場合において微弱ながらも電流を検出できた。NaCl/クエン酸水溶液の場合に最も電流が生じた。NaClの場合は初期にごく微量の電流を生じたのみであった。そして、電流の大きさに応じてアルミカップに孔が生成した。NaClの場合は目視では孔を確認できなかった。さらにアル

ミカップの質量減少量に近い量のアルミニウムを電解液中に検出した。これらのことから、電池の形成によりアルミカップのAlが電解液中に溶解し孔を生じたと考えられる。

### 実験3：カソード反応の考察

アルミニウムの腐食では次のカソード反応の進行が律速となることがある<sup>(2)</sup>。



そこで、酸素が少ない雰囲気ではカソード反応の進行が抑制され、結果アノード反応が遅延化し、孔の生成が抑制されるのではないかと考えた。

実験2の図3(b)に示したモデル電池ユニット1個を用いて、真空デシケーターを東京理科機器製真空ポンプNVP1000で5分間真空引きとした後密閉し、一晩静置し、アルミカップの孔の生成の程度を比較した。この間に水溶液量が幾分減少した。

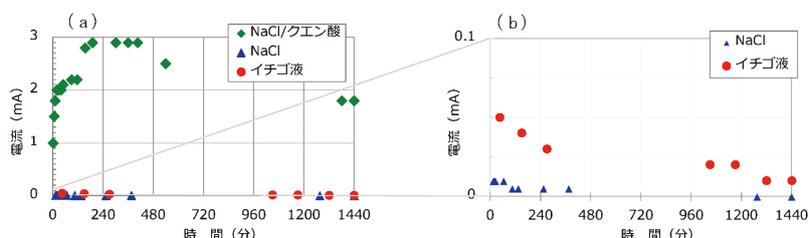


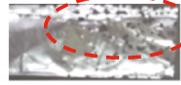
図4 (a)各電解液を用いた電流値の時間変化, (b)NaCl水溶液またはイチゴ液を電解液に用いた電流値の時間変化. (オンラインカラー)

表2 各電解液を用いたモデル電池ユニットにおける平均電流値とアルミカップの外観および質量変化. (オンラインカラー)

電解液	イチゴ液	NaCl/クエン酸	NaCl
平均電流値 [mA]	0.025	2.1	0.011
アルミカップの観察			
アルミカップの質量変化 [g]	-0.069	-0.194	-0.009
電解液中のAl量* [g]	0.048	0.198	0.013

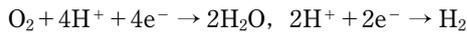
\* ICP発光分光分析による定量

表3 低圧雰囲気下での孔の生成。(オンラインカラー)

No.	1	2	3	4
電解液	イチゴ液		NaCl / クエン酸	
pH	3.4		2.0	
雰囲気	大気圧下	低圧下	大気圧下	低圧下
アルミカップの観察				
孔	多	少	多	少

### 結果と考察 3

表3に示すように低圧雰囲気下では、電解液としてイチゴ液を用いた場合およびNaCl/クエン酸水溶液を用いた場合のいずれの場合も孔の生成が抑制された。これらの結果は、酸素不足雰囲気下ではカソード電極での反応が抑制され、その結果アノード電極でのアルミニウムの酸化によるアルミカップの溶出が抑制された可能性を示唆した。このことから、カソード電極では、酸性条件下であることを踏まえて次の反応式で表される反応が進行したと考えられる。



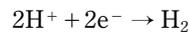
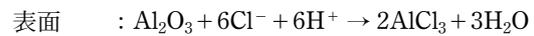
また、電極付近に見られる気泡(図3(b))に炎を近づけることにより緩やかな破裂音を伴い燃焼したことより、この気泡は水素であると判断された。

### 3. ま と め

イチゴ液中のCl<sup>-</sup>および酸がアルミニウム酸化被膜を破壊し、(-)アルミカップ|イチゴ液|ステンレス(+ )電池の形成が孔の生成を促進した。また、各部での反応式を次のとお

り提唱した。

#### • アルミカップ



#### • ステンレス : $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ , $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

ICP 発光分光分析にご協力頂いた公益財団法人東洋食品研究所の方々に深く感謝申し上げます。

### 文 献

- (1) 岸田 純, 笹部祐也, 川口拓真, 岡部矩史, 志手銀河: までりあ, **62**(2023), 483-485.
- (2) 大谷良行, 小山高弘, 児島洋一: UACJ Technical Reports, **3**(2016), 52-56.

(2024年1月31日受理)[doi:10.2320/materia.63.499]  
(連絡先: 〒665-0847 宝塚市すみれガ丘 4-1-1)