

透明導電膜の製作

兵庫県立神戸高等学校 自然科学研究会化学班
2年 赤井怜音, 阿波佑弥, 今泉尊晶, 三田村雄彦

1. 透明導電膜とは

透明導電膜は、抵抗率 $\rho \leq 1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 、可視域での平均透過率 T_{AVE} (380 nm–780 nm) $\geq 80\%$ と定義されている。「透明」かつ「導電性」を有する薄膜であり、フラットパネルディスプレイや太陽電池などの応用に不可欠なものである¹⁾。現在は、主に In を用いてスパッタリングで製作されている。

2. 昨年までの研究及び今回の目的

昨年は粉末の酸化亜鉛と種々の金属を混合して加熱し、透明導電膜の製作を試みたが、成功しなかった。そこで今年は、ゾルゲル法を用いて透明導電膜を製作することにした。

今回の目的は、酸化亜鉛にアルミニウムまたは墨汁を混合することで、表面の抵抗値が小さい透明導電膜を製作することである。

3. 材料と方法

- ① 酢酸亜鉛・二水和物 5.50 g、2-メトキシエタノール 50.0 mL を混合し、ホットスターラーを用いて加熱、攪拌しながら還流する。これを Zn ゾルとする。
- ② アルミニウムイソプロポキシド 0.408 g、エタノール 10.0 mL を混合する。これを Al ゾルとする。
- ③ ①、②を混合する。
- ④ スライドガラスにコーティングし、電気炉で加熱する。
- ⑤最後に、最高 800°C で合計 50 分間本焼成した。

コーティング方法は、次のいずれかを用いた。

- I. スライドガラスにゾルを滴下して、遠心分離機に固定し 2000rpm で 10 秒間回転させる。
- II. スライドガラスにゾルを滴下し、もう 1 枚重ねてゾルを延ばす。または、スライドガラスを傾け

てゾルを全体に延ばす。

抵抗値の測定は、デジタルマルチメータを用いる。テストリードの間隔は 1 mm である。透過率は、分光光度計を使って 325~1100 nm の波長の光に対する透過率を測定する。紙面の都合上、結果には 500 nm の波長の光に対する透過率を掲載した。

4. 仮説

実験条件を様々に変えて、最も良好な条件を組み合わせて製作すれば、可視光の透過率が高く、抵抗値の低い透明導電膜ができるのではないかと考えた。

＜影響すると考えた実験条件＞

- ・ Zn ゾルのろ過の有無
- ・ Zn ゾルと Al ゾルの混合比
- ・ Zn ゾルの使用部分の違い
- ・ Zn ゾルと墨汁での混合比

5. 各条件における実験結果と考察

5-1. Zn ゾルのろ過の有無

＜仮説＞Zn ゾルのろ過をすれば沈殿が取り除かれ透過率が向上する。

＜実験＞Zn ゾルをろ過したものとしていないものを用意し、それぞれを用いて膜を製作した。

＜結果＞2 回コーティングした。透過率は目視では向上した。

＜考察＞透過率の観点からみると、Zn ゾルはろ過したほうがよい。

5-2. Zn ゾルと Al ゾルの混合比

＜仮説＞Al ゾルの割合が大きいくほど、キャリア密度が大きくなり抵抗値が小さくなる。

＜実験＞Zn ゾルのみのゾル(条件 a, コーティング方法 I)と、Zn ゾルと Al ゾルの割合を体積比で 10:1(条件 b, I)、5:1(条件 c, I)、5:2(条件 d, I)にしたゾルを用意し、膜を製作した。

＜結果＞ 透過率(表 1)

単位 %	条件 a	条件 b	条件 c	条件 d
1 回目	99.9	99.0	99.2	98.2
20 回目	95.0	83.4	88.8	83.5
本焼成	97.9	84.7	79.0	83.5

抵抗値を測定すると、デジタルマルチメータはオーバーレンジを表示した。

＜考察＞抵抗値が大きかった原因として、導電性がある粒子が十分に分散していなかったために、ゾルをろ過したことでそれが取り除かれた、コーティングする際に膜が薄くなりすぎた、の2つが考えられる。また、本焼成の時は高温にしたことで結晶構造が変化し、透過率も変化したと考えた。

5-3. Zn ゾルの使用部分の違い

＜仮説＞沈殿がある方が抵抗値が小さい。

＜実験＞ろ過していない Zn ゾルの、上澄み(条件 e, II)、沈殿(条件 f, II)を用い、膜を製作した。

＜結果＞3 回コーティングで抵抗値を測定したところ、e は当日はオーバーレンジ、3 日後には 0.3 ～1.5 MΩ を示した。f は当日と 3 日後に 20～60 MΩ を示した。

＜考察＞沈殿物を使った場合にはほとんど導電性がないといえる。数日後に抵抗値を示したのは、膜を保管することで十分にゲルが乾燥したためだと考えた。抵抗値の観点からみると Zn ゾルは上澄みを使用したほうがよいと考えた。

5-4. Zn ゾルと墨汁での混合比

＜仮説＞炭素が分散しているコロイド溶液である墨汁を膜の製作に用いることで、薄い黒鉛ができ低抵抗値を示す。

＜実験＞ゾルを調整し、膜を製作した(表 2 ↓)。

Zn ゾル :	0:1:10000	0:1:10000	1000:1:0
墨汁 :	(条件	(条件	(条件
純水	g, II)	h, II)	i, II)

※i には、ゾルを少量かつ均一にコーティングするため少量のエタノールを混合した。

＜結果＞抵抗値は、1 回コーティングで、g、h、i それぞれ 38 kΩ、144 kΩ、27 MΩ を示した。透過率は、g:65.1%、h:31.7%、i:1.4%だった。

＜考察＞抵抗値は小さかったが、透過率が低かったため、より薄くコーティングすることで低抵抗値と高透過率を両立させられるのではないかと考えた。

6. まとめ

今回、ゾルゲル法を用いて、透明で導電性を持つ膜を製作できた。また、低抵抗値を達成するためにはろ過をしていない Zn ゾルの上澄みを用いればよい。一方、高透過率を達成するためには、ろ過をした Zn ゾルを用いればよいと分かったが、コーティング方法 I を改良(回転数を減らす等)することで、ろ過をしない Zn ゾルを使用できると考えられる。以上より、透明導電膜を製作するための最良の条件は、Zn ゾルのろ過をせずに、上澄みを使用することであると考えられる。

7. 課題

今回、還流の際に Zn ゾルの分散質が分散しきっていなかったのを改善することが課題である。また、墨汁を用いた膜の高透過率化と、墨汁へのドーピングも試みたい。

参考文献

- 1) 仁木栄, 松原浩二, 反保衆志, 中原健, 酸化亜鉛系透明導電膜, 日本真空協会 SP 部会第 97 回定例研究会での講演, 2006,
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj/50/2/50_2_114/_pdf (2017. 10. 5 現在)
- 2) 村山正樹, 井上幸司, 酸化亜鉛材料とゾルゲル法による低コスト透明導電膜の研究, 三重県科学技術センター工業研究部研究報告, 32, p62-68, 2008
- 3) 古川静二郎, 荻田陽一郎, 浅野種正, 電子デバイス工学第 2 版, 森北出版株式会社(2017)
- 4) 土谷敏雄, 西尾圭史, ゾル・ゲル法によるセラミックスの合成“有機-無機ハイブリッドイオン伝導材料”(2017. 10. 5 現在)
<http://www.hst.titech.ac.jp/~meb/Ceramics/hybrid/hybrid.htm>
- 5) 森實敏之, 酸化亜鉛薄膜の電気特性と光学特性, 高知工科大学卒業研究報告, 2006. 2
- 6) 日立ハイテクノロジーズ, 「半導体の部屋」
(2017. 10. 5 現在)
<http://www.hitachi-hightech.com/jp/products/device/semiconductor/properties.html>

スクロースを加熱するとなぜ褐色化するのか

兵庫県立宝塚北高等学校 化学部
2 年 福岡美海
1 年 高津舞衣, 丸田裕介

1. はじめに

糖を加熱すると褐色化することが知られている。このうちアミノ酸が関与する反応がメイラード反応で、関与しないものがカラメル化である。私たちはこのうち糖の種類によってカラメル化の色が異なることをみやぎ総文等で報告した(図1)。



図1 約170°Cにおけるカラメル化の様子

しかしカラメル化については身近な反応だが、かなり複雑な反応が起こっているためほとんど解明されていない。また、一般にメイラード反応のきっかけは還元糖のアルデヒド基とアミノ基の反応であるとされるが、実際には砂糖を入れた菓子類は入れないものより褐色化し特有の芳香が強く生じる。そこで私たちはスクロースを加熱した際に起こる反応を明らかにするために研究を行った。

2. 方法と結果

本研究で使用した主な試薬は以下のとおりである。なお文中では[]内の様に表記する。

二糖：スクロース[Suc], トレハロース[Tre],

マルトース[Mal], ラクトース[Lac]

単糖：グルコース[Glc], フルクトース[Fru],

ガラクトース[Gal], マンノース[Man]

* 下線部は非還元糖を示す。

ベネジクト液[BR]: 0.10 M CuSO₄/クエン酸Na/炭酸Na, ジフェニルアミン・アニリン試薬[DPA-A]: ジフェニルアミン/アニリン/アセトン/リン酸

(1) Suc のカラメル化の様子を知るために, Suc, Glc, Fru の結晶 0.50g をホットプレートで常温から 260°C まで加熱した時の様子を観察した。その結果, Suc は融解とほぼ同時に褐色化が始まり, 最終的に黒色化した。Fru は融解し発泡し始めた後褐色化した(図2)。また, ①約半分が融解した, ②完全に融解した, ③変色した, ④色が変わらなくなった時にそれぞれで回収した。

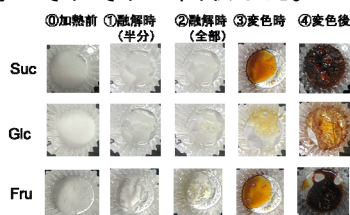


図2 カラメル化の各段階の様子

(2) Suc ではメイラード反応を示すかどうかを確認するために1.2%グリシン/1.0%糖水溶液4.0mL

に0.10mLの飽和炭酸Na水溶液を加え90~100°Cに加熱した。その結果, Mal, Lac, Glc, Gal, Man は黄色に, Fru は褐色に変化した。一方で非還元糖である Suc, Tre は変色しなかった(図3)。

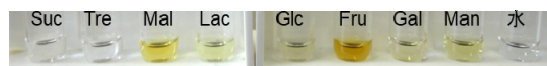


図3 各糖のメイラード反応

次に各糖の① 0.50 g の結晶と(1)で得た Suc, Mal, Glc, Fru の①~③に水 19.5 mL を加えたものを用いて同様にメイラード反応が起こるかを確認した。その結果, Suc①~③は褐色化した(表1)。また, 1.2%グリシン/8.0%Suc 水溶液 4.0 mL に0.10 mL の飽和炭酸Na水溶液を加え約4時間75~85°Cで加熱したが変化は生じなかった。

表1 カラメル化産物のメイラード反応の有無

	①	②	③
Suc	×	△	△
Mal	○	○	○
Glc	○	○	△
Fru	○	○	△

○: 黄~褐色に呈色 △: やや呈色 ×: 変化なし

表2 カラメル化産物のベネジクト反応の有無

	①	②	③
Suc	×	△	△
Mal	○	○	△
Glc	○	○	△
Fru	○	○	△

○: 反応有 △: わずかに反応 ×: 反応なし

(3) (2)で融解後の Suc が褐色化したのは Glc と Fru に分解されたのではないかと考え, (1)で得た Suc, Mal, Glc, Fru の①~③に水を 19.5 mL 加え BR を加えてから 75~85°C で 10 分間加熱し, 常温で一晩静置した。その結果 Suc①~③はベネジクト反応を示した(表2)。また, 加熱前の Suc は1時間以上約 90 °C で加熱したが変化がなかった。

(4) カラメル化の段階ごとのおおよその還元力を調べるために(3)で調整した Suc, Mal, Glc, Fru の①~③の水溶液から 0~1 mL を取り BR を 0.20 mL 加え, 75~85°C で 10 分間加熱した。その後常温で一晩静置し, 上清が無色になるのに必要な量を比較した。その結果 Suc では②<①<③<④となりそれ以外については④<①<②<③であった。また Glc 0.25 g と Fru 0.25 g の混合物についても同様に行ったところ④<①<②<③となった。

(5) Suc が融解すると Glc と Fru に分解されていることを確認するために(3)で調整した Suc, Mal, Glc, Fru の①~③の水溶液その一部をシリカゲルによる薄層クロマトグラフィー[TLC](展開溶媒: C₂H₅OH : CHCl₃=6:4)での分離を試みた。その後 BR もしくは DPA-A を噴霧しホットプレートで加熱して検出した。その結果, どちらで検出した場合も Suc①~④は Fru と Glc を合わせたような結果になった(図4)。また Glc 0.25 g と Fru 0.25 g についても同様に行い DPA-A で検出した(図4右)。また, 各糖の③④にみられる有色のスポットは移動しなかった。

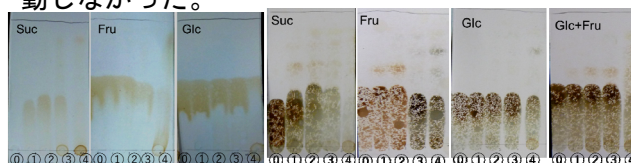


図4 各段階の TLC による展開

(左: BR 検出 右: DPA-A 検出)

(6) (3)で調整した Suc, Glc, Fru の①～③の水溶液の pH を測定した(表 4)。その後、リン酸緩衝液を用い pH を同程度にし、パン酵母懸濁液とキューネ発酵管を用いて発酵速度を比較することにより残存糖量(Suc+Glc+Fru 量)を比較した(表 5)。

表 4 各糖の結晶を加熱時の pH					表 5 カラメル化産物を基質としたときの CO ₂ 発生速度				
	①	②	③			①	②	③	
Suc	5.9	5.5	5.4	4.0	Suc	7.6	7.0	4.0	1.8
Glc	6	5.5	5.2	4.7	Glc	9.2	9.0	8.0	2.9
Fru	5.9	5.5	5.2	4.0	Fru	5.9	5.8	3.9	0.1
	(pH)					(mL/時)			

(7) (1)で得た Suc, Glc, Fru①～④を水 9.5mL と混合後、ろ紙でろ過をし、不溶物がみられるかを確認した。その結果、各糖の④にのみ濃褐～黒色の沈殿が見られた。次にろ液がチンダル現象を起こすかを確認したところ各糖の②以降はチンダル現象がみられた。そこでセロハンチューブを用いて一晩透析した。その結果、すべての糖の②③では透析外液はベネジクト反応を示したが、④はほとんど示さなかった。また、チューブ内の溶液の色と外液を比較すると外液は無色から黄色になったが、チューブ内の溶液はやや濃くなった。

3. 考察

【1】Suc の褐色化は熱分解によって生じた Glu と Fru によるものである。

昨年度の研究(図 1)と(1)の結果より Suc のカラメル化の様子と Fru のカラメル化の様子はよく似ており、さらに(2)、(3)の結果から Suc は融解後に Glc と Fru に熱分解している可能性が高い。加えて(5)の TLC の結果から融解時以降の Suc には Glc と Fru と同じ Rf 値のスポットが検出されたこと、Suc のカラメル化時の展開パターンが Glc と Fru の混合物をカラメル化したものと同様であったことから裏付けられる。しかし(2)、(3)で Suc 水溶液をどれだけ加熱してもメイラード反応やベネジクト反応を示さなかったことからこの分解反応は水が存在しない、もしくは液体の水が存在できない高温下でしか起こらないと考えられる。

【2】Fru が Glc よりも褐色化するのは Glc よりも融点が高く酸化されやすいためである。

Fru の融点は 103℃、Glc は 146℃であるので Fru が先に融解し褐色化する。(6)の結果は Fru は融解し終わった時点で発酵速度が急激に低下したことから Fru は Glc よりも反応性が高く、Fru は融解とほぼ同時に別の物質へ変化し始めていることを示唆している。Fru の還元性は一般に塩基存在下でヒドロキシカルボニル基がアルデヒド基に変化する(Glc か Man に変化する)ことで起こるため Glc, Fru, Man は酸化後いずれもグルコン酸になるといわれている。しかし結晶のカラメル化は(6)から無水か酸性条件下で起こっている。(5)の TLC のパターンから無水もしくは中性・酸性条件下では Fru は酸化されてもグルコン酸だけでなくそれ

以外の物質にもなると考えられる。この時生じる物質については最低でも 2 種類は考えられ、(5)の DPA-A でみられた Fru 及び Suc の変色後の Rf 値が高い(≡疎水性が高い)スポットが BR で検出されなかったことからカラメル化では両親媒性の還元性を持たない物質が生じていると考えられる。一方、褐色のスポットは展開点から動かなかったことから褐色物質は非常に極性が大きいといえる。【3】褐色物質は Glc, Fru の酸化産物が高分子化反応により生成され、分子が大きいほど濃色を示す。

(7)の結果から色が濃いほど粒子が大きいことが示唆される。特に濃褐～黒色のものは水溶性が低いためろ紙で除去されるが、それ以前に生じる物質についてはセロハン膜を透過できる程度の大きさ(黄色の物質)～透過できない物質(褐～赤褐色)と様々であると推測できる。しかし加熱前はチンダル現象が起こらないが融解した時点でチンダル現象と pH の低下が起こることや、その様子が Suc よりも Glc, Fru の方が顕著であることからグルコン酸やそれを骨格としたとした酸性の高分子が形成されていると示唆される。

以上のことから Suc の褐色化は高温にさらされ融解した Suc が Glc と Fru に分解し、速やかに Fru が酸化され、親水性の高い濃い褐色の物質(酸性高分子)が形成されることで褐色化が進むが、Glc による色の変化の影響は小さい。しかしアミノ酸存在下ではカラメル化していない Glc が主となってメイラード反応が起こること、褐色化や芳香が生じると考えられる。

4. 今後の課題

現在 TLC の展開溶媒の組成の検討及び酵母の発酵速度とベネジクト反応を併用してカラメル中の Suc, Glc, Fru 量の測定に挑戦している。また、今回の手法では生成物の分子量がわからず DPA-A や還元性のない生成物の存在がつかめないうえ、反応経路の一部しか明らかになっていない。今後は液体クロマトグラフィー質量分析法(LC/MS)などを用いた分析を試みたい。

5. 参考文献

- 1) 「第 40 回高等学校総合文化祭自然科学部門発表会 論文集」兵庫県高等学校文化連盟自然科学部(2016 年)
- 2) 「みやぎ総文 2017 自然科学部門論文集」第 41 回全国高等学校総合文化祭宮城県実行委員会事務局(2017 年)
- 3) 阿武喜美子、瀬野信子「糖化学の基礎」、講談社(1984 年)
- 4) ト部吉庸「化学の新研究」三省堂(2013 年)
- 5) 長谷川成子「薄層クロマトグラフィーによる 3 種の糖質分析に関する研究」東海学園大学(1970)

水蒸気圧の測定研究 I

兵庫県立柏原高等学校 理科部

2年 臼井和光 高見仁陽 田優真 谷口勇志 朝倉諒
猪瀬誠 板垣早桜実 1年 小西博都 足立大征
足立悠吾 濟木奎 広岡剛 青木天舞

1. 動機と目的

水の沸点は 100°C で、溶液ではそれより高くなると教科書には書いてある。その沸点上昇度 Δt は、希薄溶液では質量モル濃度に比例することが知られている。そこで、濃度を変えて沸点上昇度を測れば、希薄溶液の限界が分かるはずと考え、我々は、数年前から水や溶液の沸点を測定してきた。200mL のビーカーで水や水溶液 100~150mL を入れてデジタル温度計で沸点を測ったが、いずれも沸点が一定しなかった。これはビーカーが小さく、沸騰していても外部との熱交換が大きいためではないかと考えられ、この方法ではうまくいかないと結論づけた。

沸点がうまく測定できないのであれば、どうやって濃度の違いを定量化すればいいのか。そこで我々は、蒸気圧に注目した。沸点上昇の原因は、溶液の蒸気圧降下によるとされている。それならば、蒸気圧を測定することで沸点上昇度に換えられるのではないか。すなわち蒸気圧降下度を測定すれば、それは希薄溶液ならば質量モル濃度と比例するはずである。そして希薄溶液としての限界が分かるはずである。これを仮説として、水蒸気圧の測定をすることにした。

2. 理論と装置

蒸気圧とは、気液平衡になったときの蒸気の圧力(分圧)である。簡単にいえば、真空にした密閉した容器に溶媒(溶液)のみを入れ、蒸発によって容器内の圧力が一定に変化しなくなったところが気液平衡で、このときの圧力が蒸気圧である。容器を完全な真空にして、これに溶媒を入れるのは難しい。そこで我々は、右の図 1 のような装置を考案した。Aには気温測定用の温度センサーを入れ、すき間をなくし密閉する。Cには圧力センサーをシリコンチューブを介してつなぐ。Bには、コックをつけ空気を追い出した後にコックを閉じる。また、

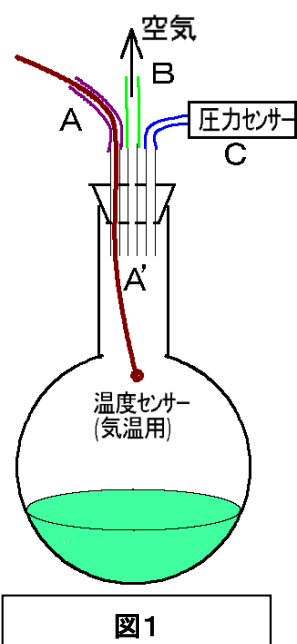


図1

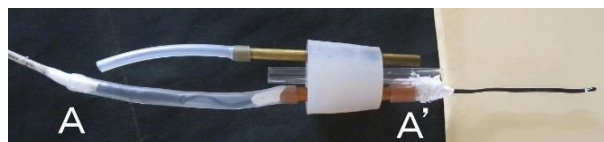
蒸気圧降下を測定するのが目的であるので、降下度の大きい高温部分(蒸気圧の高い部分)を主に測定することを目標にした。圧力および温度センサー、インターフェイスは、イージーセンス(ナリカ)を用いた。次に測定方法についての検討を行った。

3. 測定方法の検討

3-1 装置の密閉性

この装置の最大の問題点は、温度センサーをフラスコ内に入れるため、導入用の管とセンサーのコードとの間(図1A)にすき間が生じることである。圧力センサー部分Cの密閉性は確認できていたので、いかにAの密閉性を高めるかが最大の課題であった。ただ蒸気圧降下度を測定するという目的から、高温での測定に限定できるので、 80°C 付近の水蒸気圧 50 kPa 程度で密閉性が保たればよいと考えた。

管とコードの間にいろいろな詰め物をして検討をした。充填剤としては、 100°C で軟化せず、コードと反応しないものがよいので瞬間接着剤は用いられない。耐熱温度が 100°C より高いラップ類を巻き、ゴムで縛るなどしたがやはりこれでは十分に密閉できなかった。他に身近なものをいろいろ試みたが、最終的にシリコンチューブに水道用のシールテープをきつく巻いたコードを通し、その上をシリコン樹脂シーラント(風呂の水漏れ補修用)で塞ぐ方法が最善であった(下図)。シーラントは図のAだけでなくフラスコ内のA'にも行き、さらに熱のあまりかからないAにはその上に木工用ボンドを塗った。これを 500mL の丸底フ



ラスコにつけ、アスピレーター(水流ポンプ)で脱気したところ、3.6 kPa まで減圧され、徐々に空気が入ってくるものの 5kPa 上昇した 8.6kPa になるまで 2153 秒もかかった。また 49kPa から 50kPa へ 1kPa 増加するには 774 秒かかった。これは約 80°C の水蒸気圧に相当し、実際の測定では外部からの空気の流入による誤差は、ほとんど無視できるものと考えられた。

3-2 測定方法の検討

フラスコに純水を入れ、加熱、沸騰させて脱気した。これを、密閉して沸騰した水の入った 2L ビーカーに浸けて放置した場合と、室温で放置した場合のフラスコ内の温度変化を比較した。その結果、下表のように熱湯に浸した場合とそうでない場合はフラスコ内

100℃～90℃までかかった時間	
熱水中で放置	室温で放置
397 秒	115 秒

の温度変化に大きな違いが見られた。これは外の温

度がフラスコ内の温度に大きく影響することを示しており、正確な温度を測るには外との熱平衡を保ち、ゆっくり温度を下げていく必要がある。これにより今回のような実験では熱水中に浸して測定を行うのがよいと判断した。

また、フラスコ内の水やビーカー内の水は加熱により場所により温度のムラが生じる恐れがある。そこで、フラスコ、ビーカーともに攪拌子を入れ、ヒーター付のマグネティックスターラーでできるだけ均一に温度が保てるようにした。そうしてできた装置図が図2である。この装置を用いることで、より正確な蒸気圧の測定が期待される。

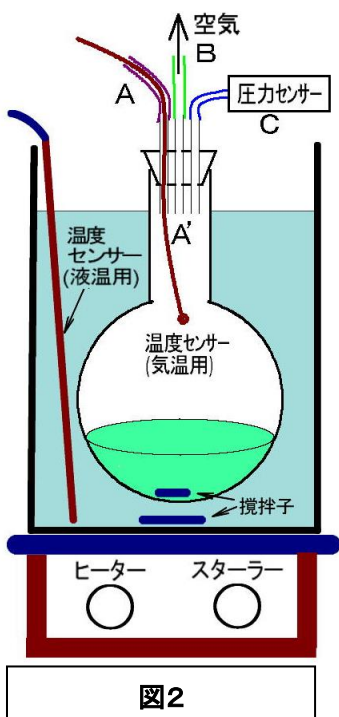


図2

4. 純水の蒸気圧の測定

文献値のはっきりしている純水について蒸気圧を測定することにした。これは、図2の装置を使い、さまざまな条件やデータ処理の方法を検討することにより、測定法の確立ができると考えたからである。

4-1 操作の実際

蒸気圧測定の手順を以下にあげる。まず 2L ビーカーに入れた水をスターラーのヒーターで加熱し、沸騰させる。これに水(溶液)の入った 500mL 丸底フラスコを脱気して浸し、攪拌する。ビーカーの水温(外温)とフラスコ内の温度(内温)を観察し、熱平衡になったことを見計らいヒーターのスイッチを切る。攪拌したまま、外温、内温、圧力を測定する。

初めのフラスコ内の脱気には 2 つの方法がある。1 つめは、フラスコを加熱・沸騰させ中の空気を追い出す方法、2 つめは水の入ったフラスコをアスピレーターで減圧する方法である。実験を行った結果、空気をどう追い出すかという方法が異なるだけで、原理的にも同じもので、測定結果もほぼ同じものであったので、2 つめの方法で測定することにした。それは、1 つめの方法ではフラスコをバーナーや電気コンロで加熱して脱気し、コックを閉じて 2L ビーカーに移動させるという手間があるのに対し、2 つめの方法はビーカーに浸したままで実験ができるからである。また図2のようにフラスコを熱湯中に浸すには、熱と浮力に

対応しなければならないので、図3のように穴を空けた内径 6 cm のスリーブで押さえるようにした。これにより、測定にかかる手間が省けた。

4-2 測定値と考察

測定した内温(フラスコ内)、外温(ビーカーの水)とその温度での圧力を下の表にまとめた。値は 3 回の測定を行った平均である。内温と外温での圧力に差があるのは、ビーカーの水温よりもフラスコ内の気温が低いためである。特に 95℃よりも高温では内外の温度差が大きいため



図3

温度(℃)		97	96	95	94	93	92	91	90
圧力 kPa	内温	91.9	88.6	85.5	82.5	79.3	76.4	73.7	71.1
	外温	87.8	85.7	83	80.5	77.8	75.2	72.5	70.1
	平均	89.9	87.2	84.3	81.5	78.6	75.8	73.1	70.6
	文献	90.9	87.7	84.5	81.5	78.5	75.6	72.5	70.1
	差	+1.0	+0.5	+0.2	0	-0.1	-0.2	-0.6	-0.5

温度(℃)		89	88	87	86	85
圧力 kPa	内温	68.5	66.1	63.8	61.6	59.4
	外温	67.4	64.7	62.7	60.3	58.2
	平均	68.0	65.4	63.3	61	58.8
	文献	67.5	65.0	62.5	60.1	57.8
	差	-0.5	-0.4	-0.8	-0.9	-1.0

圧力差も大きいですが、温度が下がるとその差は小さくなる。水蒸気圧は、温度によって大きく変化する。本当の温度は内温なのか、外温なのか。そこで、内温と外温の圧力の平均値をとってみたいところ、文献値とよい一致をみた。特に 92~95℃でよく合っているが、温度が下がると、測定値が文献値よりも大きくなり差が広がる。これは内圧が小さくなり、コックを閉じてから時間が経過しているため容器に空気が少し流入しているのかもしれない。

5. 今後の課題

純水の蒸気圧について、測定法は、ほぼ確立できたが、高温域での内外の温度差を小さくする工夫をしたい。そして水溶液でも測定して、目的としている蒸気圧降下を確認したい。ビーカーの液体を沸点の高いものに換えたり、あるいはフラスコ内を沸点が低い有機溶媒にしたりして、さらに研究を進めたい。

参考文献

- 1) 数研出版編集部、フォトサイエンス化学図録、数研出版(2012)

酵母の発酵によるジュースの基質濃度の定量

-単糖類・二糖類の発酵-

兵庫県立北摂三田高等学校 理化部

2年 林 桃郷 田部 友香

1年 谷内 勇太

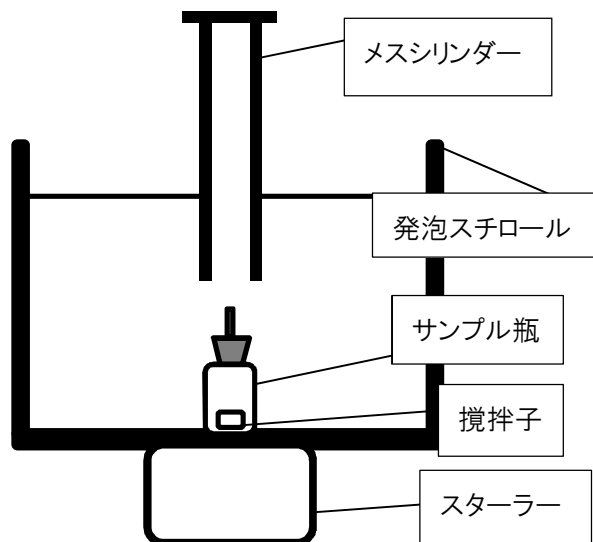
1.動機 目的

現在、定量法には様々な手法が存在する。例えば、高速液体クロマトグラフィー(HPCL)、ガスクロマトグラフィー(GC)等がある。そこで我々は昨年、新たな定量法として生物である酵母を用いた定量法を考案した。本研究は、昨年我々が考案した定量法を完成させるために、定量の対象であるジュースに含まれる複数の糖を比較することを目的としている。

2.方法

器具

発泡スチロールに湯を張り、水銀温度計で測りながら酵母液の温度を一定に保った。



本研究での発酵実験の条件

本研究における発酵実験の発酵温度、発酵させる酵母濃度、糖を溶かす溶媒の量、酵母を溶かす溶媒の量は去年度の実験から、温度41℃、酵母濃度 3.5% 糖を溶かす溶媒 20.5ml、酵母を溶かす溶媒 4mlで行うことにした。

各基質での発酵実験

スクロース(ショ糖)、グルコース(ブドウ糖)、フルクトース(果糖)の三種の糖の各糖濃度で発酵実験を行いそれぞれの発酵を比較する。

ジュースでの発酵実験

用意したジュース(なっちゃんオレンジ、午後の紅茶ミルクティー・ストレート)を用いて発酵実験を行い、発酵の様子を確認する。

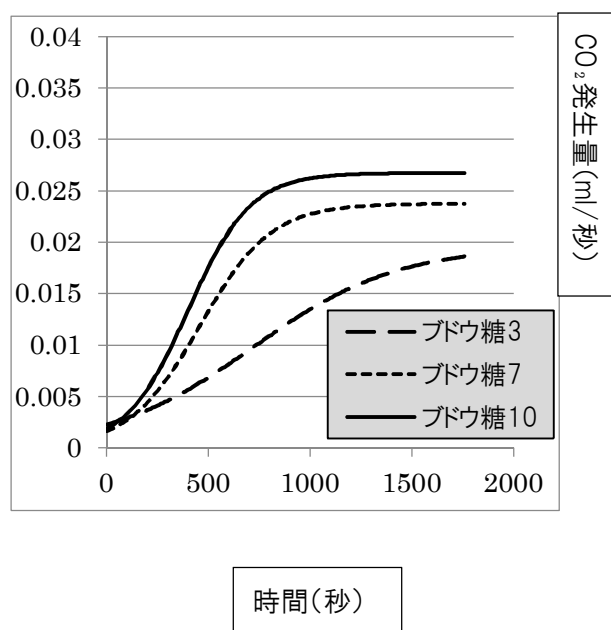
本研究での実験手順

- ①濃度に対応した量のいずれかの糖・酵母を量りとり、酵母を 4.0ml の湯に溶かし糖を溶媒 20.5ml に溶かす。
- ②発泡スチロール内に湯を張り、発泡スチロール内の温度と酵母溶液、砂糖溶液の温度を設定した温度にしたのち、酵母溶液と砂糖溶液をサンプル瓶に入れ、左下の図のようにセットする。
- ③発泡スチロール内の温度とサンプル瓶内の溶液の温度を設定した温度に保ったまま、スターラーで攪拌し、発酵によって発生した二酸化炭素が 20ml になるまで記録しながらメスシリンダーでまで測る。

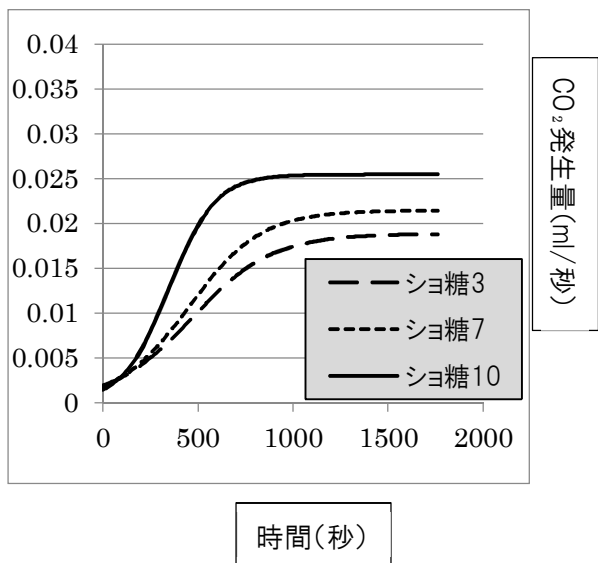
3.結果・考察

各基質での発酵実験

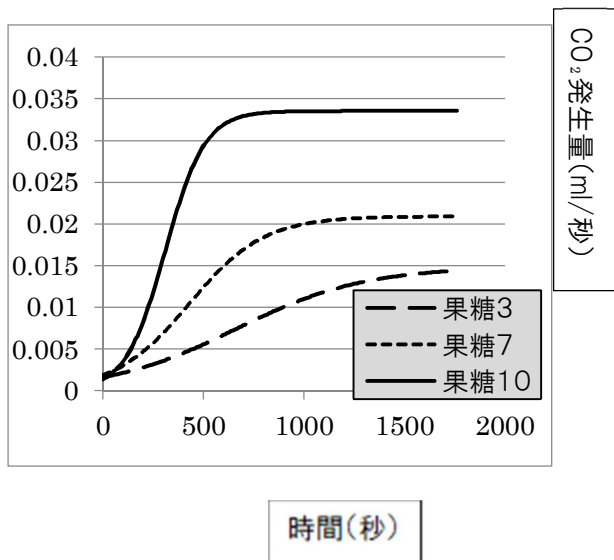
グルクトース(ブドウ糖)での発酵



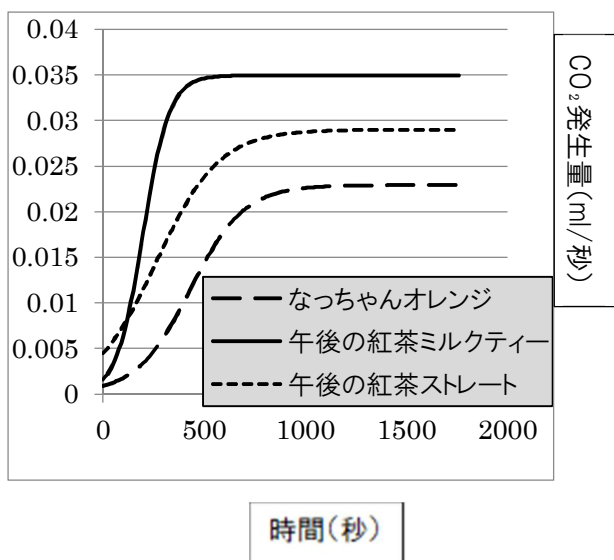
スクロース(ショ糖)での発酵



フルクトース(果糖)での発酵



ジュース(なっちゃんオレンジ、午後の紅茶ミルクティー・ストレート)での発酵



発酵実験をおこなった糖のグラフを見るとグルコース(ブドウ糖)・救いロー(ショ糖)・フルクトース(果糖)での発酵は全て、3%、7%、10%糖濃度が上がるほど発酵速度(ml/秒)の上がり方・最大値ともに大きくなっている。このことから、グルコース(ブドウ糖)・スクロース(ショ糖)・フルクトース(果糖)の発酵では、発酵速度(ml/秒)の上がり方・最大値から、その糖の糖濃度を求めることが可能であると考えられる。

また、左下記のジュースを用いた発酵のグラフから、ジュースを用いた発酵でも、グルクトース(ブドウ糖)・スクロース(ショ糖)・フルクトース(果糖)での発酵と同じ発酵のしかたをしていることが分る。

このことから、ジュースの糖濃度もグルクトース(ブドウ糖)・スクロース(ショ糖)・フルクトース(果糖)の糖濃度と同じように、ジュースに含まれる糖の発酵速度(ml/秒)の上がり方・最大値からジュースの糖濃度を求めることが出来ると考えられる。

これら二つのことから、複数の糖が含まれるジュースの糖濃度は、ジュースに含まれている糖を混ぜ合わせて発酵させ、その発酵の発酵速度(ml/秒)の上がり方・最大値から求められると考えられる。

4. 反省と課題

本研究を行うにあたって実験計画・予定を上手く立てられていなかったため、今後は計画的に研究を行いたい。また、本研究でグルコース(ブドウ糖)・スクロース(ショ糖)・フルクトース(果糖)のどの糖でも糖濃度が高くなるにつれて発酵速度(ml/秒)の上がり方・最大値が大きくなることと、ジュースでの発酵でも糖と同じように発酵することからジュースに含まれる糖の発酵速度(ml/秒)の上がり方・最大値からジュースの糖濃度を求めることが出来ると考えられたので、今後は複数の糖を混ぜ合わせて検量線を引き、ジュースの糖濃度を定量したい。

参考文献

- | | |
|-------------------|-------|
| 1) 高等学校生物 | 第一学習社 |
| 2) 高等学校生物基礎 | 第一学習社 |
| 3) スクエア最新図説生物 neo | 第一学習社 |

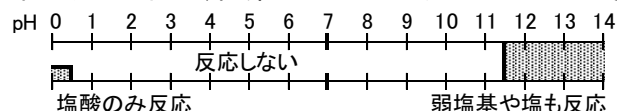
金属アルミニウムの酸性・塩基性での反応 II

兵庫県立明石北高等学校 化学部
2年吉田善葵, 井高秀人, 岩川竜太,
藤井真子, 米原望
1年長谷川数正

1. 動機及び目的

昨年, アルミニウムの酸性・塩基性での反応を報告したが, 市販のアルミニウム箔をそのまま用いたため, 純度や表面加工の有無が不明であり, また, pH を理論値で示したが, 実測値ではなく, 結果に曖昧な点があった。そこで, 今年度は, 高純度の試薬のアルミニウムを購入して改めて 30 分実験を行うとともに, 長時間実験の質量減少測定により, 実際の反応程度の検証を試みた。

仮説①「アルミニウムは濃い塩酸以外の酸とほとんど反応せず塩基性ではかなり反応する」との昨年の以下の図は, 試薬のアルミニウムでも正しい。



仮説②アルミニウムの塩酸や塩基との反応は濃度が大きいくほど激しくなる。

2. 方法

①材料…純度 99.9%の試薬のアルミニウム粒。大きさが不均一のため, ニッパーで 0.1~0.2g (5 mm 程度)に切断して用いた。毎回, 使用直前にペーパーで表面を研磨した。

②条件…昨年同様, 25℃の恒温水槽を用いた。また, pH は, 校正をした pH メーター (HANNA pHeP) で測定した。



3. 結果と考察

実験 I

①方法…いろいろな濃度の溶液を作り, アルミニウム粒を入れて 30 分後の表面の気体発生を見る。

②結果 ○反応 △少し反応 △×わずかに反応 ×△ごくわずかに反応 ×反応なし

I-1 酸性の反応

塩酸 HCl

mol/L	3.0	2.0	1.0	0.75	0.50
pH	—	—	0.0	0.1	0.3
反応	○	○	○	△	△
mol/L	0.25	0.10	0.075	0.050	0.025
pH	0.6	1.0	1.2	1.4	1.6
反応	△×	△×	×△	×△	×

硫酸 H₂SO₄ 濃硫酸(18mol/L)から実験

mol/L	18	12	9.0	6.0	3.0
pH	—	—	—	—	0.0
反応	△×	△	△	×△	×△
mol/L	2.0	1.0	0.50	0.25	0.10
pH	0.2	0.4	0.6	0.8	1.1
反応	×△	×	×	×	×

硝酸 HNO₃ 濃硝酸~0.10mol/L 全濃度反応なし

酢酸 CH₃COOH 氷酢酸~1.0mol/L 全濃度反応なし

硫酸水素ナトリウム NaHSO₄ 水溶液

mol/L	3.0	2.0	1.0	0.50	0.25
pH	0.3	0.5	0.8	0.9	1.1
反応	×△	×△	×	×	×

I-2 塩基性の反応 (表は反応限界部分の抜粋)

水酸化ナトリウム NaOH 水溶液

mol/L	1.0×10 ⁻³	7.5×10 ⁻⁴	5.0×10 ⁻⁴	3.0×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁴
pH	11.3	11.1	10.9	10.7	10.5
反応	○	△×	△×	×△	×

水酸化カルシウム Ca(OH)₂ 水溶液

mol/L	5.0×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	5.0×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁴
pH	12.1	11.7	11.5	11.1	10.6
反応	○	○	○	△×	×

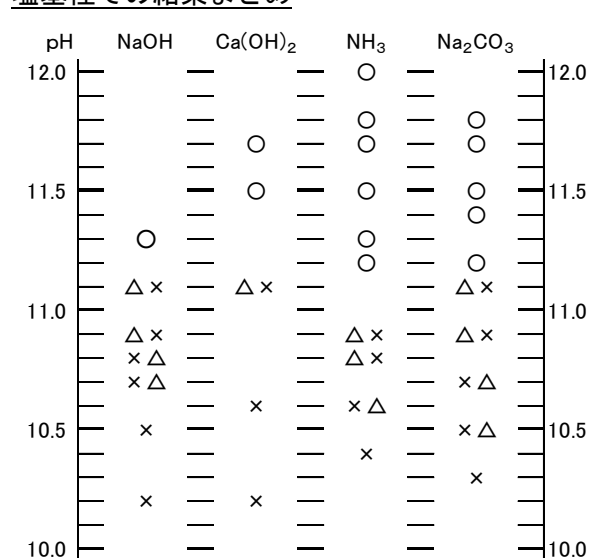
アンモニア NH₃ 水

mol/L	2.5×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	5.0×10 ⁻³	2.5×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³
pH	11.2	10.9	10.8	10.6	10.4
反応	○	△×	△×	×△	×

炭酸ナトリウム Na₂CO₃ 水溶液

mol/L	1.0×10 ⁻²	2.5×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	5.0×10 ⁻⁴	2.5×10 ⁻⁴
pH	11.2	10.9	10.7	10.5	10.3
反応	○	△×	×△	×△	×

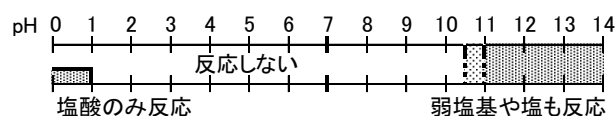
塩基性での結果まとめ



③実験 I まとめ

I-1 より酸性では, 塩酸の反応限界が pH=1.0 付近であるが, 他の酸や塩では反応してもかなり

反応が弱かった。一方、I-2より塩基性の反応限界はpH=10.5~11付近で、塩基や塩の種類によらない。以上から、仮説①は正しいが、表面を研磨したためか反応限界は昨年の結果(塩酸pH=0.5 塩基性pH=11.5)より中性に近いことがわかった。

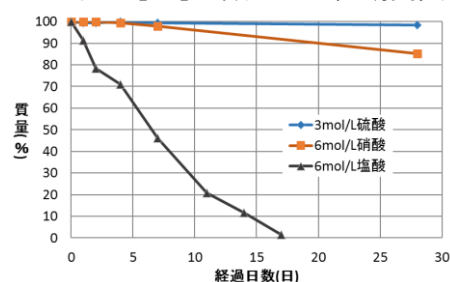


実験Ⅱ

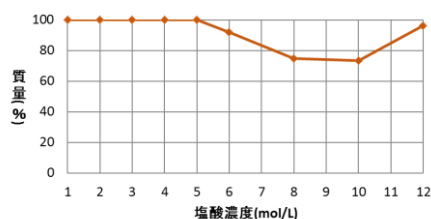
①方法・・・アルミニウム粒の一定時間後の質量変化(反応前の何%まで減少したか)を調べる

②結果

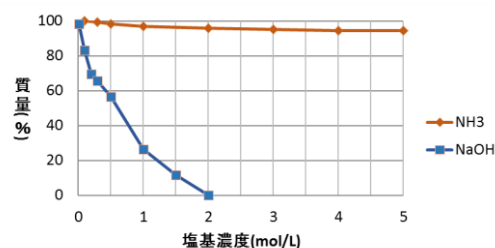
Ⅱ-1 同じ $[H^+]$ の酸による長期間実験



Ⅱ-2 塩酸による溶解(24時間後)



Ⅱ-3 塩基による溶解(24時間後)



③実験Ⅱ まとめ

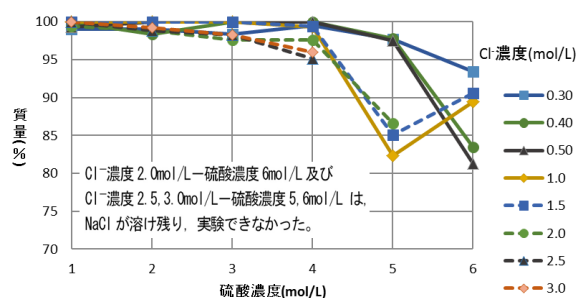
Ⅱ-1より、 $[H^+]=6\text{mol/L}$ 相当の高濃度でも、塩酸でゆっくり溶解、硝酸や硫酸は、28日後にわずかに質量が減少するという非常に弱い反応であった。Ⅱ-2より、塩酸の反応では、5→6mol/Lで急に反応が始まる現象が見られ、濃塩酸(12mol/L)では逆に溶解量が減少した。Ⅱ-3より、強塩基のNaOHでは濃度が大きいと早く溶けたが、弱塩基のNH₃では溶解量はあまり変化しなかった。よって、濃度が大きいほど反応が激しくなるという仮説②は、塩酸やNH₃では正しくないことがわかった。

実験Ⅲ

実験Ⅰ-1・Ⅱ-1より、酸性で塩酸のみ反応しやすいのが H^+ と Cl^- の両方が関係していることを確認するため、以下の実験を行った。

①方法・・・1~6mol/L硫酸に塩化ナトリウムを濃度を変えて溶かし、質量変化を調べる。

②結果 NaCl-希硫酸溶液による溶解(24時間後)



③実験Ⅲ まとめ

Cl⁻濃度が0.40・0.50mol/Lでは硫酸濃度5→6mol/L、1.0・1.5・2.0mol/Lでは4→5mol/Lで急に溶解量が増加し、実験Ⅱ-2の塩酸と同様、ある濃度から急に反応が激しくなる現象が見られた。また、硫酸濃度6mol/L、Cl⁻濃度1.0・1.5mol/Lの溶解限界に近い高濃度では逆に溶解量が減少し、実験Ⅱ-2の濃塩酸(12mol/L)で逆に溶解量が減少しているのと同じ現象ではないかと考えられる。

Ⅳ 実験全体のまとめ

Ⅳ-1 今回の実験でわかったこと

気体の発生でのアルミニウムの反応限界は、塩酸でpH=1.0付近であるが、気体発生が見られても実際の溶解速度は小さく、さらに、ある濃度以上で急に反応が大きくなる現象がみられ、反応は水素イオンと塩化物イオンの相互作用によって決まる。硫酸や硝酸とは濃度によらずほとんど反応しない。それは、表面を研磨しても、直ちに不動態が形成されているからではないかと考えられる。一方、塩基性での反応限界はpH=10.5~11程度の弱塩基性で、強塩基との反応はかなり大きい。

Ⅳ-2 高校教科書の記述について

多くの教科書に「アルミニウムは酸とも強塩基とも反応する。濃硝酸とは不動態をつくって溶けない。」との記述がある。しかし、今回の結果である、酸性では濃硝酸に限らず希硝酸・硫酸など多くの酸とほとんど反応しないこと、塩基性では弱塩基とも充分反応することから、教科書の記述は、正しくないといえる。

4. 今後の課題

今回、試薬のアルミニウム粒を研磨して用い、質量測定の実験も取り入れることにより、結果を確信できるようになった。質量変化以外の変化などを見直し、さらに実験を進めていきたい。

参考文献

- 第40回兵庫県総合文化祭自然科学部門論文集
- 理化学辞典第5版(岩波書店 1998)
- 高校化学教科書(啓林館・実教出版・数研出版・第一学習社・東京書籍)