

フェーリング液に浸けた亜鉛に生じる構造色

富山県立富山中部高等学校 スーパーサイエンス部
1年 清水麻矢 菅田紡輝 李美萱 本間悠太郎
1. 研究の背景と目的

昨年12月に、亜鉛板をさまざまな種類の銅(II)錯イオン溶液に浸ける実験を行った¹⁾。さらに、銅(II)錯イオンであるフェーリング液やベネジクト液を用いて亜鉛板に銅メッキができるか実験を行った。これまで実験してきた銅(II)錯イオン溶液と異なり、フェーリング液は多量の水酸化ナトリウムが含まれているpH 14の強塩基性溶液である。この実験で、温度や時間、濃度を変化させると、フェーリング液中に浸けた亜鉛板は多彩に輝く色になったので(図1)、亜鉛板表面の変化の過程を詳しく調べようと考えた。

2. 研究内容

【フェーリング液の調製方法】

- ① A液: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 6.93g を水に溶かし100mLにする
- ② B液: 酒石酸カリウムナトリウム四水和物 34.6g と NaOH 10g を水に溶かし100mLにする
- ③ 使用する時にA液とB液を等量混ぜる(深青色の0.14 mol/L 銅(II)酒石酸錯イオン溶液 pH14)

	通常のフェーリング液	NaOH濃度1/4のフェーリング液
室温		
50°C		

水溶液	フェーリング液	水溶液	2倍希釈したフェーリング液	ペネジクト液
写真		写真		
pH	約14	pH	約14	約11
mol/L	0.14	mol/L	0.07	0.07
変化	銅でめっきされた	変化	1分後に表面は銅でめっきされた。3分後、表面は青色に変化した。	薄い黄銅色にめっきされた

図1 これまでの研究結果

【実験に用いた金属】

- ・亜鉛小片 (10mm×10mm 日陶化学)
- ・電極用亜鉛板 (15mm×45mm ケニス)

【実験I】 55°Cと室温でのフェーリング液による亜鉛板の銅メッキ

〈方法〉

- ① 亜鉛板を3種類の3M スポンジ研磨のヤスリで磨いた。
- ② ①の亜鉛板をフェーリング液の入ったガラスサンプル瓶に入れた。
- ③ 55°Cの恒温水槽に2分間浸けて取り出した。比較として磨いた鉄板でも同様の操作を行った。
- ④ 別の磨いた亜鉛板を、25°Cの室温で90分フェーリング液に浸けた。

〈結果と考察〉

研磨に用いたスポンジやすりの目の細かさによらず、55°C 2分でのメッキで、図3のような光輝く青色にメッキされた。この色は光の当てる方向で暗く見えたり、輝いたり見えるので、銅化合物

や銅などの積層による薄膜干渉での構造色と考えられた。25°C 90分でのメッキでは緑色になった(図4)。青よりも長波長の色である緑になったので、薄膜が厚くなったと考えられる。一方、鉄板表面には変化がなかった。

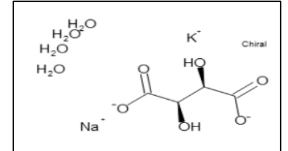


図2 酒石酸カリウムナトリウム四水和物:富士フィルム和光純薬株式会社製品検索のホームページより図を引用

このような構造色が亜鉛板に見られたのは、それぞれ異なる深度の銅または銅化合物による薄膜の境界で反射された光同士が互いに干渉し、特定の波長のみが強まったからと考えられる²⁻⁴⁾。



図3 55°C 2分でメッキされた亜鉛板

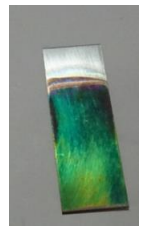


図4 25°C90分でメッキされた亜鉛板

【実験II】 フェーリング液中の亜鉛板表面の変化

〈方法〉 フェーリング液は濃い深青色で、浸かっている金属板表面の変化が見づらく、その場で取り出さずに外から観察することが難しい。そこで、フェーリング液に亜鉛板が浸かっているシャーレを、観察する時間ごとに傾けて、亜鉛板の表面の色の変化を記録した(図5)。室温で実験した。

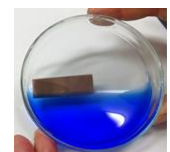


図5 時間ごとにシャーレを傾けて観察

〈結果と考察〉



図6 実験IIの結果: 時間とともに色合いが変化する亜鉛板表面

1分後には、亜鉛表面は銅の光沢を帯びた(図6)。亜鉛の還元力は高いので、最初の段階では、亜鉛表面に銅がメッキされたと考えられる。

その後の変化は、亜鉛板表面は均一な色にはメッキされず、様々な色のグラデーションが観察された(図6)

銅や生じた銅化合物、亜鉛の化合物が表面を覆う物質として考えられる。そこで、静置したシャーレ内で、磨いた亜鉛板をフェーリング液に2分ほど浸けた。すると、今度はむらなく均一に亜鉛板は銅メッキされ、銅光沢が認められた(図7)

銅光沢がある図7の亜鉛、および図3、図4の青や緑色に輝く亜鉛の表面が、金属銅や非常に薄い被膜が存在した状態ならば、表面は電気を通すと考え、モーターをつないだ回路で、確かめた。図7、図3、図4の金属板はすべて電気を通した。

反応機構としては、まず、亜鉛板表面では亜鉛がフェーリング液と反応して銅が析出し、このような構造色が亜鉛板に見られたのは、それぞれ異なる



図7 均一に銅メッキされた亜鉛板表面

深度の銅または銅化合物による薄膜の境界で反射された光同士が互いに干渉し、特定の波長のみが強まったからと考えられる。しかし、銅が薄膜として積み重なっていくと、銅の1価や2価のイオン化合物なども析出して、銅の金属光沢が失われていったと考えられる。

【実験Ⅲ】亜鉛板にメッキされた銅薄膜の厚さ

富山県産業技術研究開発センターものづくり研究開発センター(高岡市)に依頼して、集束イオンビーム加工機(日立ハイテク FB2200)で、図3の青くメッキされた亜鉛板1枚の亜鉛板を覆っている銅薄膜の厚さを測定していただき、説明していただいた。

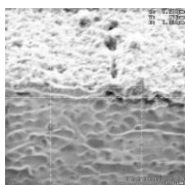


図8 色の異なる上部の厚みの測定

〈結果と考察〉

亜鉛板表面に非常に薄い、斜め45°の傾斜のある穴を掘り、亜鉛と表面との間の層の厚さを測定した。斜め45°Cから観察して176nmの厚みが測定され(図8)青色の干渉色はこの薄膜によると考えられた。

【実験Ⅳ】亜鉛と銅の合金である真鍮表面に形成される構造色

〈方法〉

- ①テフロンビーカー内の亜鉛粒に磨いた銅板を乗せ、4mol/L NaOH水溶液を入れて、加熱して銅板の表面に亜鉛をメッキした。
- ②亜鉛メッキした銅板をガスバーナーで加熱し、表面を金色の真鍮にした。

③室温でフェーリング液に②の真鍮を数分浸けた 〈結果と考察〉

濃いNaOH水溶液で亜鉛が錯イオン $[Zn(OH)_4]^{2-}$ として溶解し、銅板表面に溶解した亜鉛がメッキされた。亜鉛は融点が高いのでバーナーでの加熱により融けて、合金の真鍮になった。この真鍮をフェーリング液に浸けると構造色が現れた(図9)。しかし、真鍮にしなかったが亜鉛めっきの状態では(バーナー加熱をしない状態で銀色)、フェーリング液に浸けても構造色は現れなかった。銅と亜鉛の溶解、混ざり方などと、フェーリング液による薄膜形成とどのように関係するか調べる必要がある。

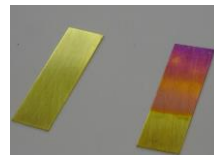


図9 フェーリング液に浸けた真鍮にした銅板

3. 結論

フェーリング液に亜鉛を浸けると、温水程度の温度と短い反応時間で亜鉛表面に輝く多様な色彩が形成される。これは、フェーリング液中の銅(Ⅱ)錯イオンによって亜鉛表面が酸化され、銅や銅化合物などによる薄膜構造がつくられ、光の干渉により、構造色として多彩な色が見えるからである。

4. これからの課題と展望

銅には抗菌作用や触媒作用があることが知られている。薄く積層する銅の有用性を探ってきたい。また、モルフォ蝶の羽のような構造色は人々の生活に彩りをもたらす色なので、多くの場所や場面で活用できる可能性があると考えられる。

5. 参考文献

- (1) 富山県立富山中部高等学校 スーパーサイエンス部, 日本金属学会2023年春期(第172回)講演大会 高校生ポスターセッション
- (2) 齋藤彰, モルフォチョウに学ぶ『窓の採光』(視点・論点)NHK解説委員室 <https://www.nhk.or.jp/kaisetsu-blog/400/453382.html>,
- (3) 変色した銅部材表面のXPS分析 受託分析サービス, 東芝ナノアナリシス株 <https://www.nanoanalysis.co.jp/business/surface/15/>
- (4) 吉岡研究室, モルフォチョウ構造色の基本原理: 規則性と不規則性の共存, yoshiokalab.com/kaisetsu/morpho.htm
- (5) 配島雄樹, 松村綾香, 杉山武晴, 朝長咲子, 土橋誠, 小岩一郎, 変色した銅箔表面の解析, 表面技術, Vol. 59, No. 12, 2008