

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

9 産業と技術革新の基盤をつくろう



背景と目的

Cu²⁺溶液中に銅よりもイオン化傾向の大きい亜鉛を入れると、Cu²⁺は還元される。7年前の研究で、グリシンが配位子のビスグリシナト銅(II)錯イオンやアンモニアが配位子のテトラアンミン銅(II)の水溶液に亜鉛を浸けると、亜鉛板表面がきれいに銅メッキされることがわかった。

【フェーリング液の調製方法】

- ① A液：CuSO₄・5H₂O 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)

【ベネジクト液の調製方法】

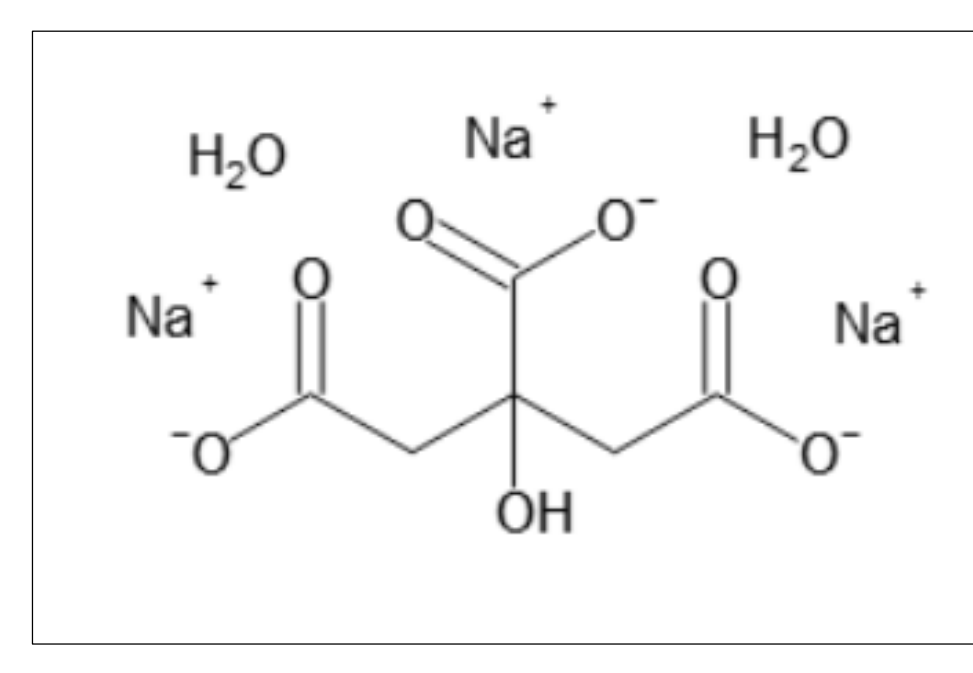
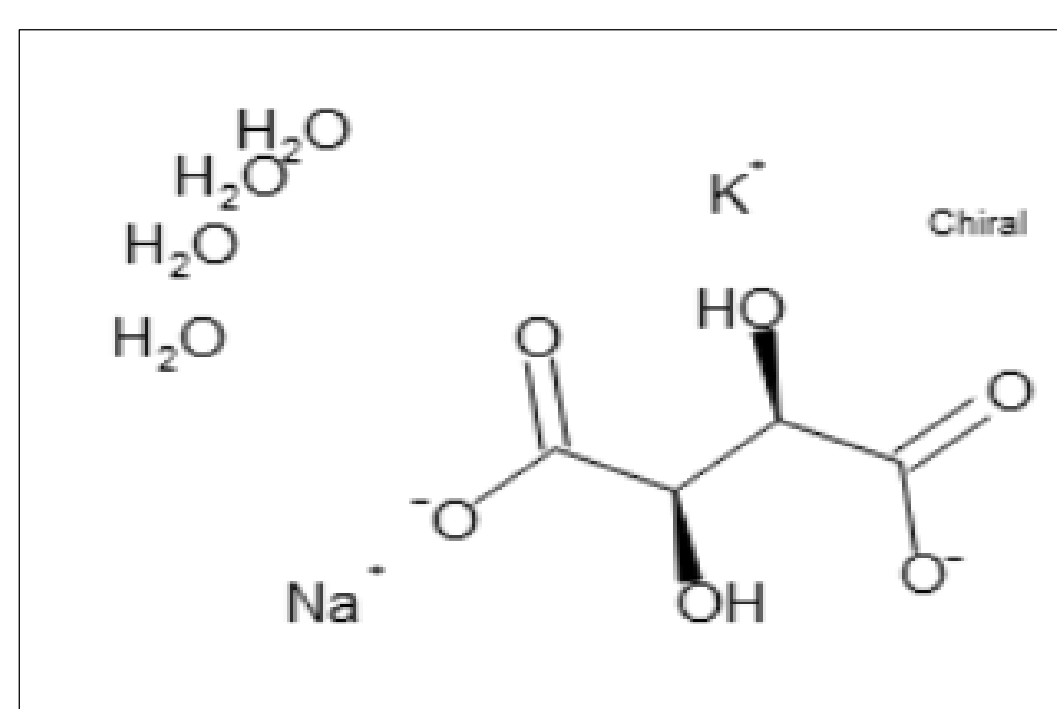
- ① クエン酸三ナトリウム二水和物 34.6gと炭酸ナトリウム(無水) 20.0gを水に溶かす。
- ② CuSO₄・5H₂O 3.46gを水に溶かす。
- ③ ①と②の溶液を混ぜ、水を足して200mL溶液にする。(深青色の0.069 mol/L 銅(II)クエン酸錯イオン溶液)

昨年、糖の検出に使用されている銅(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た実験は今まで行っていなかったため、亜鉛板に銅メッキができるか実験を行った。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。

水溶液	フェーリング液
写真	
pH	約14
mol/L	0.14
変化	銅でめっきされた

水溶液	2倍希釈したフェーリング液	ベネジクト液
写真		
	1分後	3分後
pH	約14	約11
mol/L	0.07	0.07
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

	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℃		



酒石酸カリウムナトリウム四水和物

配位子の酒石酸イオンとクエン酸イオン
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

フェーリング液中の亜鉛板の表面は短時間で銅メッキされた。フェーリング液を水で2倍希釈した溶液では、しばらくすると光の干渉色のような青色に変化した。ベネジクト液では亜鉛は黄銅色に変化した。

フェーリング液中の亜鉛板50℃前後で金色に、70℃近くになると虹のような様々な色が現れた。高温の90℃だと光沢のない茶色の銅化合物の色になった。

温度や時間、濃度を変化させることで、フェーリング液中に浸けた亜鉛板に多彩に輝く構造色がみられたので、亜鉛板表面の変化の過程を詳しく調べようと考えた。

【実験Ⅰ】55℃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℃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℃の室温で90分フェーリング液に浸けた。



亜鉛板の研磨は3種の研磨ヤスリを使用して磨いた

【実験に用いた金属】(研磨は3Mスポンジ研磨のヤスリを使用)

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

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℃ 2分でのメッキで、**光輝く青色**にメッキされた。
- ・一部分は**赤紫色**にメッキされた。
- ・これら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、色がついた化合物によるのではなく、銅化合物や銅などの積層による**薄膜干渉による構造色**と考えられる。
- ・25℃ 90分でのメッキは**緑色**になった。被膜が厚い可能性がある
- ・鉄板には変化がなかった。

【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なので、浸かっている金属板表面の変化を、その場で取り出さずに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



結果と考察



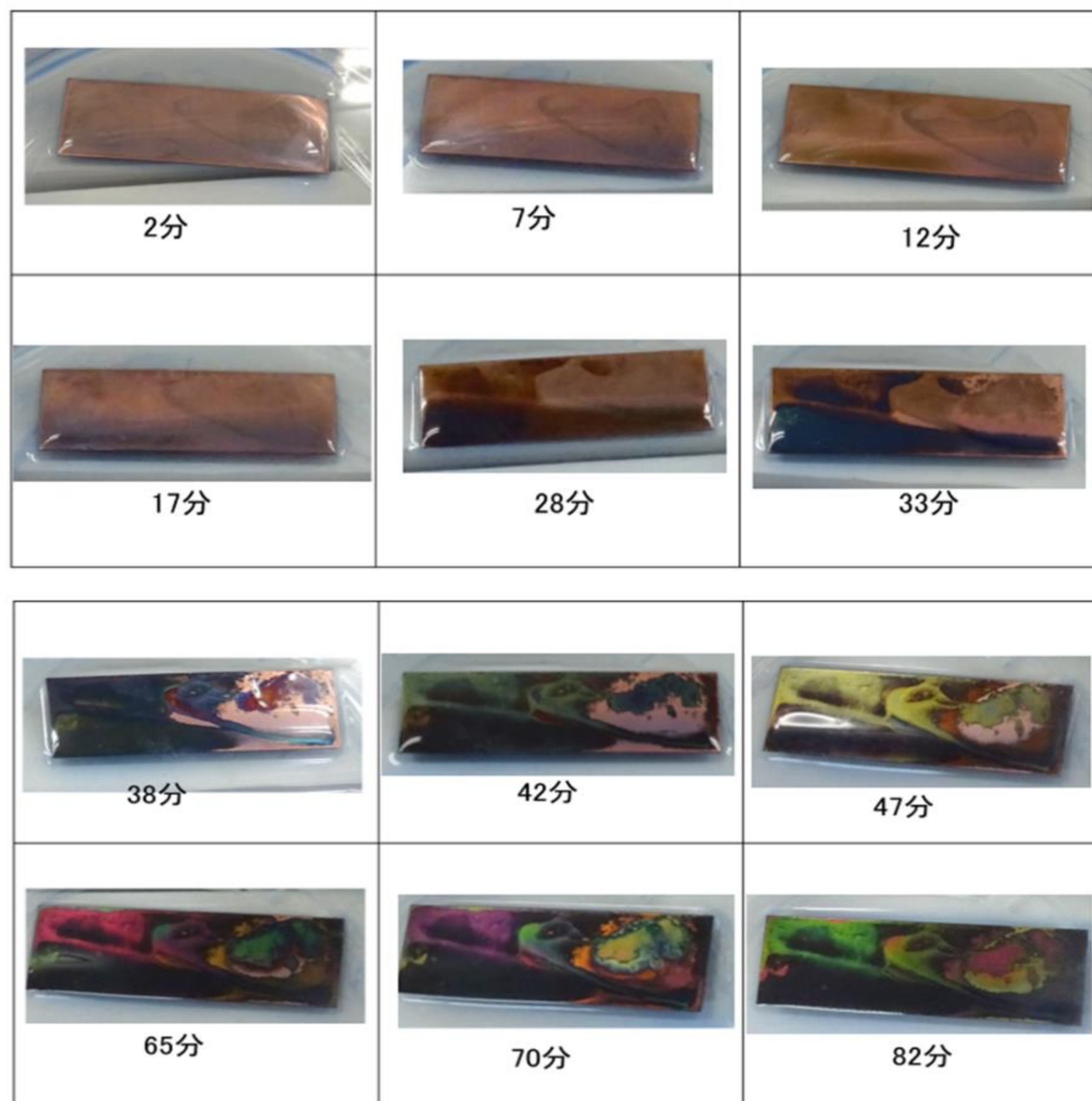
1分後には、亜鉛表面は銅光沢を帯びた

$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$ ※ Zn^{2+} は $[Zn(OH)_4]^{2-}$ の状態
静置したシャーレ内で5分毎、亜鉛表面を観察したところ右図のように時間がたつにつれて様々な色が観察された

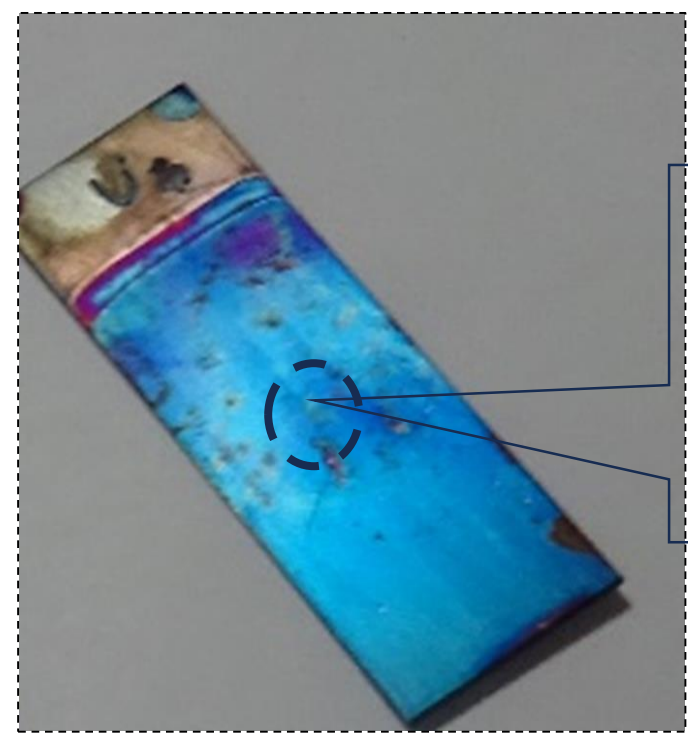
〈色の変化に関する反応機構の考察〉

- ① 亜鉛板表面では亜鉛がフェーリング液と反応して銅が薄膜状態で覆う
- ② 銅は触媒作用があるので、銅メッキが引き続き起きる
- ③ 銅が薄膜として積み重なると、銅の1価や2価の化合物なども析出して覆う
- ④ 亜鉛の金属光沢が失われていくと考えられる

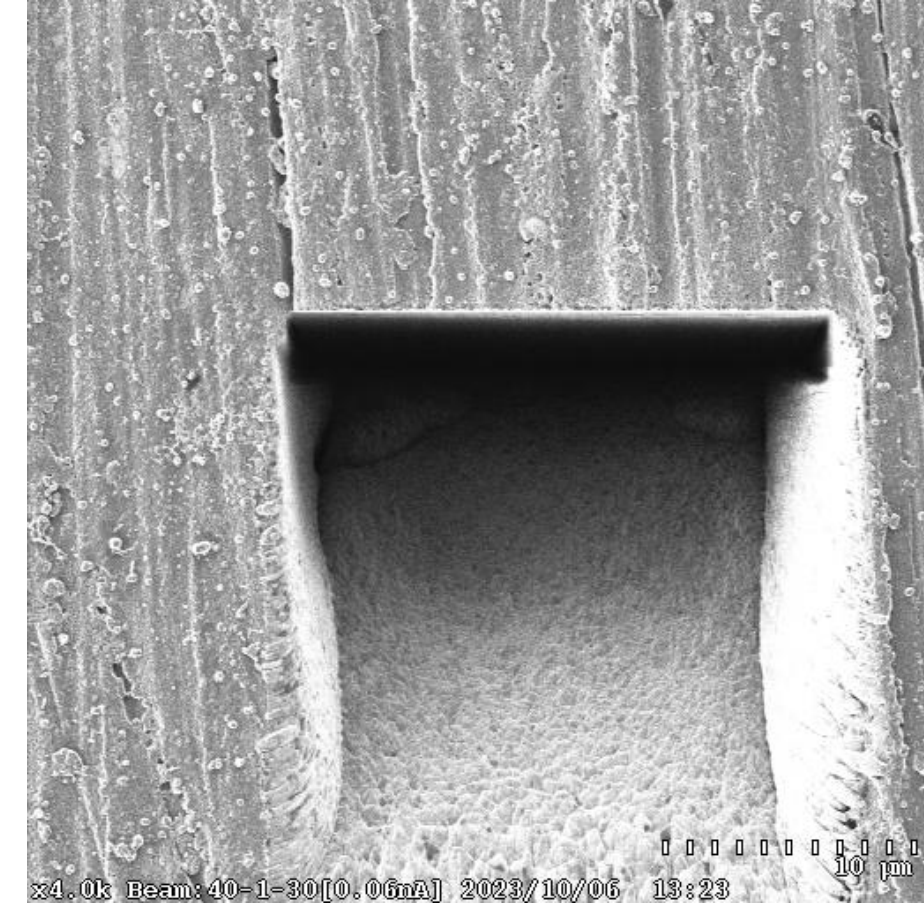
銅光沢がある亜鉛、実験Ⅰの青や緑色に輝く亜鉛の金属板は電気を通した → メッキされた銅はどれくらいの厚みなのだろうか



【実験Ⅲ】 亜鉛板にメッキされた銅薄膜の厚さ



ここに目では確認できないほどの非常に薄い厚みの穴をあけた



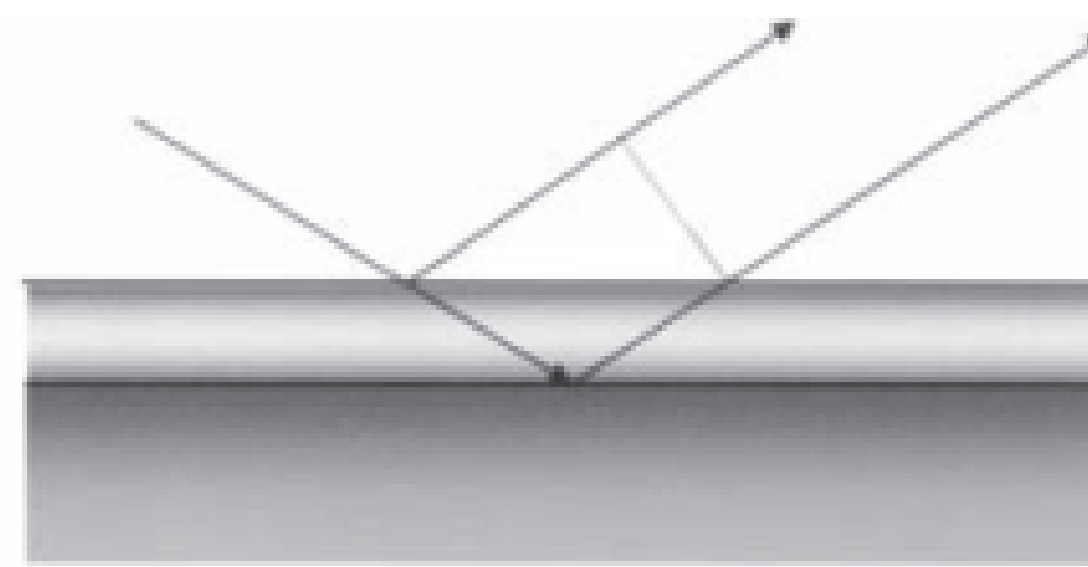
富山県産業技術研究開発センター（高岡市）企画管理部ものづくり研究開発センターにご依頼して、メッキされた薄膜の厚さ測定と、測定原理などの説明をしていただきました。感謝申し上げます。

設備名 集束イオンビーム加工機
メーカー名 株式会社日立ハイテク 型式 FB2200

亜鉛板に薄いPtメッキを施し、銅薄膜に斜めの傾斜をつけた穴を複数あけて、亜鉛の上を覆っている物質の厚みを調べた

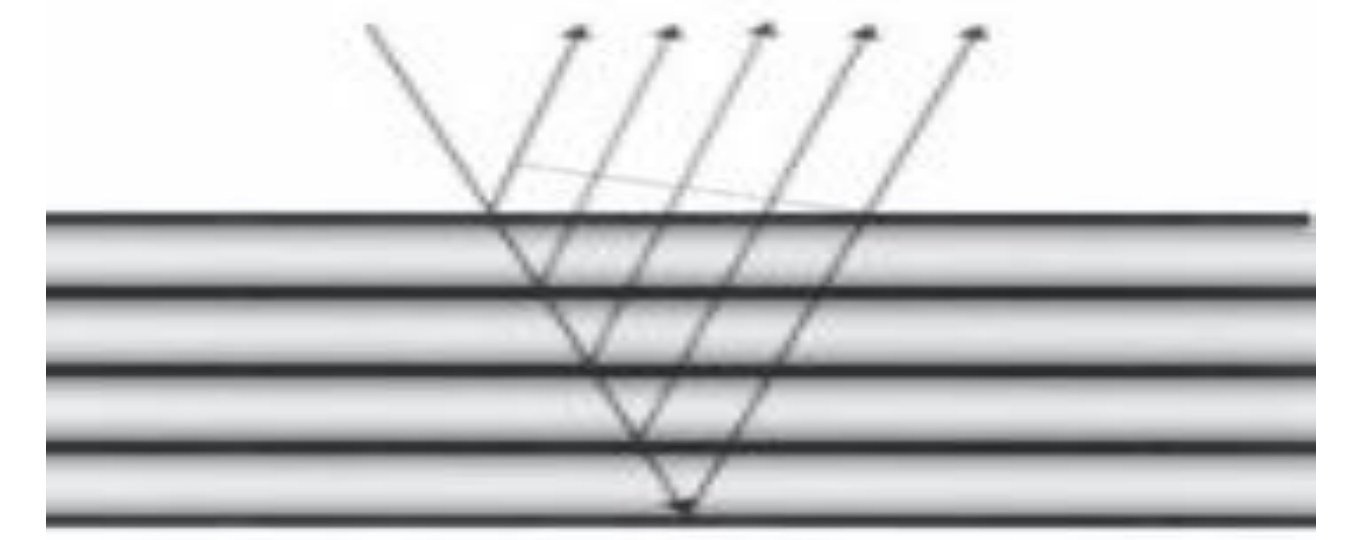


薄膜干渉の仕組み



参考文献(11) 木下修一,発色原理が異なる色一構造色一,日本画像学会誌 第50巻 第6号 543-555 (2011) より図を引用

多層膜干渉の仕組み



【結果と考察】

亜鉛内部と表面の間に存在する薄膜は、銅なのか銅の酸化物も含まれるのか、亜鉛の化合物も含まれるのかは決定することはできなかったが、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結果、斜め45°から観察して176nmの厚みが測定された。メッキされた亜鉛板の青色の干渉色はこの薄膜によると考えられる

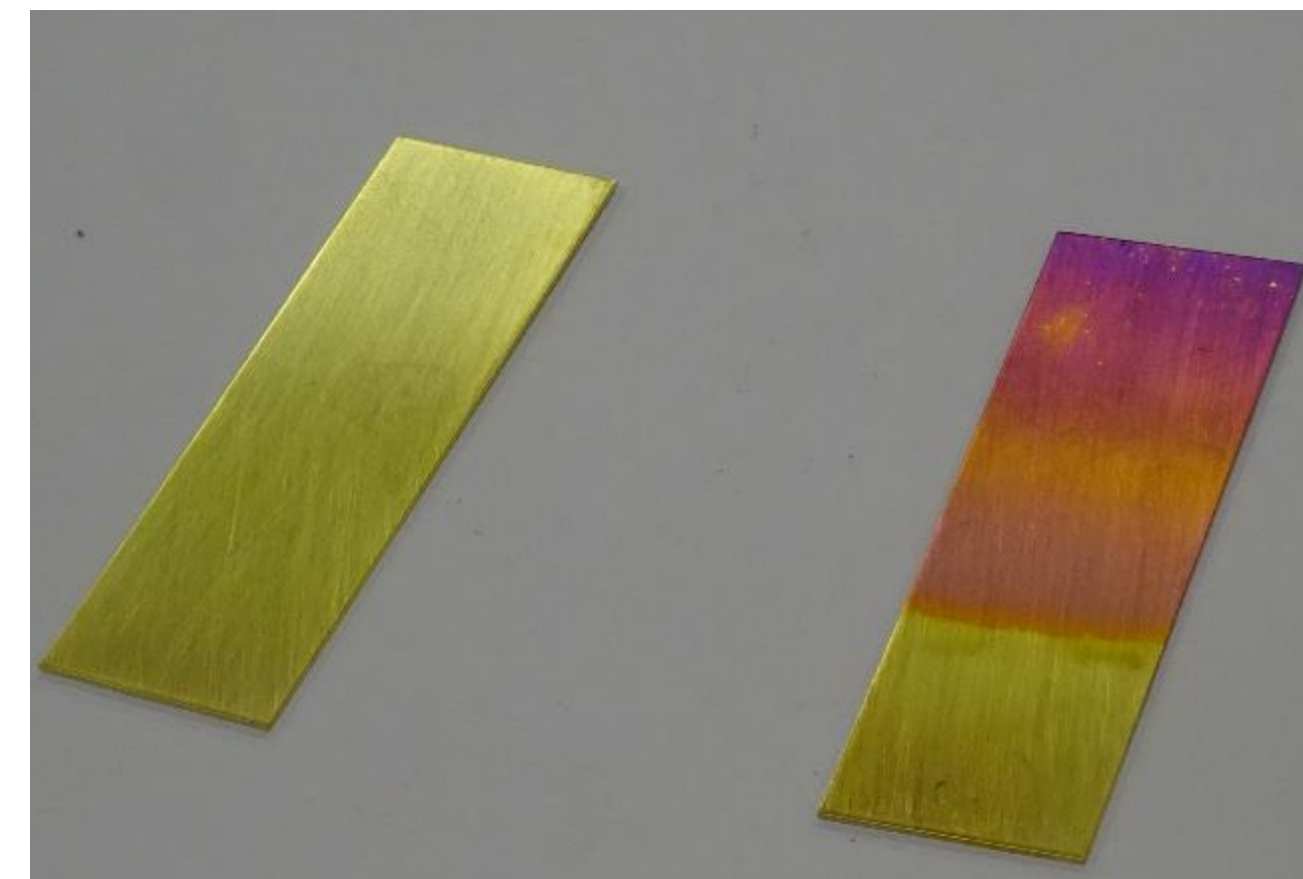
【実験Ⅳ】 亜鉛と銅の合金である真鍮表面に形成される構造色



テフロンビーカー内の亜鉛粒に磨いた銅板を載せる



4mol/L NaOH 水溶液をテフロンビーカーに入れホットプレートで加熱



亜鉛メッキされた銅板をガスバーナーで加熱すると1分くらいで表面は真鍮になった(写真左)

表面が真鍮になった銅板をフェーリング液に浸けた

室温で数分浸けておくと、赤紫色の構造色が見られた(写真右)

【結果と考察】

$Zn + 4OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + 2e^-$ 亜鉛の溶解の後、銅板表面では $[Zn(OH)_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow Zn + 4OH^-$ により銅板に亜鉛がメッキされた。

亜鉛は融点が低いのでバーナーでの加熱により真鍮になり、フェーリング液に浸けると構造色が現れた。

しかし、真鍮にしなかった表面が亜鉛メッキの状態では(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のか、しらべていきたい。

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銅の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(配位子が酒石酸イオン)によって表面の亜鉛が酸化され、銅(Ⅱ)錯イオンが還元されて生じた銅や銅化合物などによる100nm程度の薄膜に覆われ、可視光による薄膜干渉が起きて、構造色としての多彩な色が見えるからである。

【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。大きな船の船底に使用されている銅化合物は、船底に様々な生物が付着したり繁殖したりするのを防いでいる。薄く積層する銅の有用性を探っていきたい。

モルフォチョウの羽のように、見る角度によってさまざまな色が輝く構造色は人々の生活に彩りをもたらす色なので、さまざまな場所や場面で活用できる可能性があると考えます。

【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, フェーリング液中の亜鉛表面に生じる銅の多様な色彩と黄銅色に変化する条件, 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) 野口大介, フェーリング液の還元のこれまでとこれから, 化学と教育 67巻 第8号378-379, 2019
- (3) 図録 ヒカリ展 光のふしぎ、未知の輝きに迫る, 国立科学博物館, 2014
- (4) サイエンスビュー 化学総合資料, 四訂版 実教出版, 2021
- (5) 2022 高等学校 化学実験テキスト 富山県理化学会
- (6) 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>,
- (7) 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/>
- (8) 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, yoshioka-lab.com/kaisetsu/morpho.htm
- (9) 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
- (10) 宮城県仙台第三高等学校 自然科学部化学班, 黄銅の色調変化の研究, まてりあ 第60巻 第2号, 2021
- (11) 木下修一, 発色原理が異なる色一構造色一, 日本画像学会誌 第50巻 第6号 543-555 (2011)