

第 57 回愛媛県児童生徒理科研究作品特別賞〈愛媛県教育委員会教育長賞〉

銅樹は Cu だけではなかった ～銅樹の組成と生成過程に注目して～

愛媛県立西条高等学校 2年 能智 航希、大岩 葵己、山内 陽海

1年 伊藤龍ノ介、宗崎 拓斗

指導教諭 大屋 智和

1 はじめに

これまでの化学基礎の授業でイオン化傾向を学習し、金属樹の生成について資料集を眺めていた。資料集には、金属樹の一つである銅樹について、亜鉛と塩化銅(Ⅱ)水溶液を用いると、ZnとCuのイオン化傾向の差により「Cuが析出」と書かれてあった。¹⁾そこで、化学部の活動で銅樹を作ろうとしたが、生成した銅樹はCuの金属光沢とは程遠い黒色の物質が生成し、その後、茶色の物質が生成した。この実験をきっかけに、さらに銅樹に興味を持ち、さまざまな銅塩の水溶液を用いて銅樹を作ると、銅塩の種類によって銅樹の大きさが明らかに異なっていた。そこで、銅樹に関する先行研究を調べた。これまで銅樹の形状の研究については多く見られるが、銅樹本体の研究に関しては2報だけであった。^{2) 3)}しかし、いずれの研究も、溶存酸素がどのような影響を及ぼすかまでは明らかにしておらず、銅樹が酸化銅(Ⅰ)と銅の混合物との予測にとどまっていた。

したがって、銅樹の組成を特定し、生成過程を明らかにできれば、銅樹が黒色や茶色に見える原因や銅塩の種類によって銅樹の大きさが異なる原因を解明できるはずである。

そこで、本研究では、亜鉛と塩化銅(Ⅱ)水溶液を用いた銅樹の生成実験において、銅樹の組成と生成過程に注目し、それぞれの現象を明らかにすることを研究目的とした。また、銅塩の種類が銅樹の生成速度に及ぼす要因を明らかにすることも研究目的とした。

2 実験方法

【銅樹組成の特定】

0.10mol/LのCuCl₂水溶液にZn板(10mm×10mm×1mm)を加えて生成した銅樹を水洗し、生成した黒色と茶色の銅樹をピンセットで分離した。得られた粉末サンプルをX線回折法(以下、XRD測定)を用いて銅樹の組成を特定した。また、この組成から銅樹の生成過程について仮説を立てた。

【銅樹の生成過程】

(1) 過程① Cuの析出

0.10mol/LのCuCl₂エタノール溶液100mLを調製し、その溶液にZn板を浸し24時間静置した。その後、Zn板を取り出しXRD測定で析出した物質の組成を特定した。

(2) 過程② 溶存酸素によるCu₂O生成

0.10mol/L CuCl₂水溶液を20mL入れたビーカーに亜鉛板を入れ、15分毎に得られた水溶液をろ過した。ろ液に6.0mol/Lアンモニア水を加えて濃青色の[Cu(NH₃)₄]²⁺水溶液を生成し、吸収波長が580nmの吸光度を紫外線可視分光光度計(Shimadzu V-5000)を用いて測定し、それぞれの条件の[Cu²⁺]を求めた。⁴⁾また、この実験中に溶存酸素メーター(NARIKA イージーセンスビジョン)を用いて水溶液60mLに亜鉛板を入れ、溶存酸素濃度[mg/L]を測定した。

(3) 過程③ Cl⁻による被膜破壊

0.10mol/L Cu(NO₃)₂水溶液を20mL入れたビーカーにZn板を入れ、15分毎に[Cu²⁺]を定量した。また、Cu(NO₃)₂とNaClをそれぞれ0.10mol/Lに調整した混合水溶液でも同様の実験を行った。次に、50mm×100mm×0.5mmのCu板を200℃に昇温した定温乾燥機で90分加熱し、表面がCu₂Oの酸化被膜で覆われた銅板を作成した。⁵⁾その板を0.10mol/L NaCl水溶液、0.10mol/LのCuCl₂の水溶液と同じpHにしたHCl水溶液、同じpHに調整したHNO₃水溶液に15分間浸し、取り出して板表面を観察し、電子天秤で質量を測定した。

【銅樹の大きさの検討】

0.10mol/LのCuCl₂、CuBr₂、CuSO₄、Cu(NO₃)₂水溶液にZn板を加えて生成した銅樹を水洗し、得られた粉末サンプルをX線回折法(以下、XRD測定)を用いて銅樹の組成を特定した。また、これまでと同様に15分毎に[Cu²⁺]を定量した。

3 結果と考察

【銅樹組成の特定】

黒色の銅樹と茶色の銅樹の組成の一覧を表1に示す。このように、Cu以外の成分が含まれることが金属光沢に乏しい原因であることが明らかになった。

表1 生成した銅樹の組成(Zn+CuCl₂水溶液)

物質	黒色の銅樹[%]	茶色の銅樹[%]
Cu	11.5	36.0
Cu ₂ O	46.1	64.0
CuO	1.2	
Cu ₂ (OH) ₃ Cl	41.2	

また、それぞれの銅樹にCu₂Oが含まれることに注目し、図1のように、3段階で反応が進行する「銅樹生成モデル」を提案した。まず、水中に存在するイオンが集まってCu₂(OH)₃Clが生成する。それと同時に、CuがZn表面上に析出する。(過程①)次に、水溶液と接触するCu表面で水溶液中の溶存酸素が反応し、Cu表面上にCu₂Oの酸化被膜が形成する。(過程②)次に、Cl⁻によりCu₂O酸化被膜が破壊され、Cuが析出する。そこで、各過程を細分化して検討した。

【銅樹の生成過程】

(1) 過程① Cuの析出

溶存酸素の反応しないエタノール溶液中に析出した物質は、金属光沢が見られた。また、XRD測定から、Cuのみが析出することが分かった。以上から、過程②以降が進行しないエタノール溶液中では、Cuのみ析出することが明らかになった。

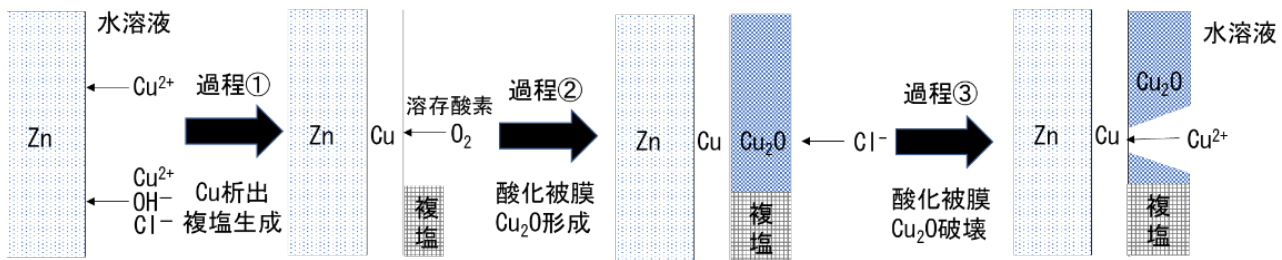


図1 「銅樹生成モデル」

(2) 過程② 溶存酸素による Cu₂O 生成

図2に、溶存酸素濃度と水溶液中の[Cu²⁺]の推移を示す。溶存酸素濃度が減少するにつれて[Cu²⁺]が減少していた。このことから、Zn表面上に析出したCuが、溶存酸素によって酸化されてCu₂Oが生成したことを示した。

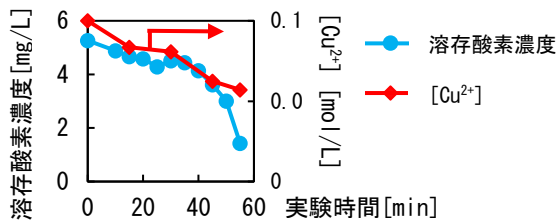


図2 溶存酸素濃度と[Cu²⁺]推移

(3) 過程③ Cl⁻による被膜破壊

まず、銅樹の生成についてである。Cu(NO₃)₂を用いたときは[Cu²⁺]がわずかに減少しているだけであった。このとき、黒色の銅樹しか生成せず、反応が停止していると考えられる。しかし、NaClを加えることで[Cu²⁺]が大きく減少した。さらに、Cu₂O酸化被膜に覆われた銅板を各水溶液に浸したときの結果を表2に示す。塩酸に浸すと、銅板が変色して最も質量が減少していた。以上から、酸性条件でCl⁻が被膜破壊を起こすことを明らかにした。

表2 Cu₂O被膜に覆われた銅板の変化

	HCl	NaCl	HNO ₃
銅板変色	あり	なし	なし
質量変化	-3.3mg	±0mg	-0.4mg

【銅樹の大きさの検討】

(1) さまざまな銅塩のときの[Cu²⁺]と銅樹組成

まず、図3のように、ハロゲン化物イオンを含む場合は[Cu²⁺]が大きく減少し、CuBr₂水溶液のときが最も減少していた。また、CuBr₂水溶液で生成した銅樹には81.4%のCuが含まれていた。この点について、ハロゲン化物イオンの拡散速度に注目して考察した。

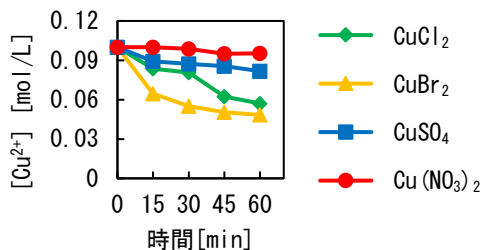


図3 さまざまな銅塩のときの[Cu²⁺]

(2) ハロゲン化物イオンの拡散速度

中原らによると、ハロゲン化物イオンの有効半径（水和イオンの大きさ）は、表3の通りであった。6) つまり、有効半径の小さいBr⁻の方が拡散速度が大きく、Cu₂Oの酸化被膜を頻繁に破壊することで大きな銅樹が生成したと考えられる。

表3 水和イオンの水和分子数と有効半径⁶⁾

	水和分子数[-]	有効半径[Å]
Cl ⁻	2.6	2.90
Br ⁻	1.5	2.64

4 結論

Zn板とCuCl₂水溶液を用いて、銅樹の組成と生成過程について研究した。まず、組成について、CuCl₂水溶液ではCu₂OやCu₂(OH)₃Clなど、Cu以外の物質が含まれることで金属光沢に乏しい銅樹が生成することを明らかにした。一方、生成過程について、Zn表面上へのCu析出、溶存酸素によるCu₂O酸化被膜形成、酸性条件下でのCl⁻による被膜破壊の順に反応することを明らかにし、「銅樹生成モデル」を提案した。最後に、銅樹の大きさが異なるのは、被膜破壊の過程で陰イオンの拡散速度が影響していることを明らかにした。

5 今後の課題

本研究で明らかになった銅樹の生成過程「銅樹生成モデル」をもとに、光り輝くきれいな銅樹の作り方を体系的にまとめた。

6 参考文献

- 1) 実教出版編集部(2019)サイエンスビュー p92
- 2) 伊藤柚里 第60回日本学生科学賞作品(2016) 銅樹の異方性と生え方の研究～もっと真っ直ぐ平らな面に！なぜ銅樹はろ紙の下側に生えるか～
- 3) 大村啓貴、針生崇文 第55回日本学生科学賞作品(2011) 銅(I)の水酸化物と光沢銅樹の生成～その銅樹、ちゃんと光ってますか！～
- 4) 丸善株式会社 日本化学会編(1975)新実験化学講座 分析化学 [I] p380-p381
- 5) 岩淵陽、笠原康太郎、佐々木偲人、佐藤理来、平戸李奈 第62回日本学生科学賞作品(2018) 有機溶媒中での金属析出の研究～銅表面への鮮やかな青色着色「三高ブルーの発見」～
- 6) 中原勝、清水澄、大杉治郎(1971)伝導度法による水和分子数の計算. p785-p789

7 謝辞

本研究を進めるに当たり、物質材料研究機構の松下能孝様にはXRD測定を快く引き受けてくださり、研究を大きく進める手掛かりとなりました。本当にありがとうございました。