

銅酸化皮膜の構造色 ～化学部の銅研究史～

山形県立山形中央高等学校 化学部 2年
秋場起紀 武田奨平 東海林健人 長澤泰岳 鎌水峻介
I 安全堅牢な高速可逆亜鉛鍍金

15年ほど前先輩方は、銅板を亜鉛鍍金しさらに加熱して金色の黄銅形成する実験を知った。しかし不安定な仕上がり、何より子供たちの目の前で30%水酸化ナトリウムで銅板と亜鉛末を煮沸させることに危険を覚えた。そこで江戸時代の技術に倣い、草木灰の主成分・炭酸カリウムで代用可能なことを見つけた。

炭酸カリウムは水中で加水分解し、 $K_2CO_3 + H_2O \rightarrow KHCO_3 + KOH$ より溶解直後はpH11.7になる。その後気中放置で二酸化炭素を吸収し、pH10.3程度になる。これが亜鉛と反応し錯イオンを形成して溶かす。この時銅板が亜鉛に接していると局部電池を形成し銅板表面に亜鉛皮膜が生じる。当初は、わずかに金属光沢を持つ黒い亜鉛皮膜であったが、先輩達は反応の仕組みを考え、亜鉛の酸化部分と還元部分を分け、電子がより流れる様通電した。結果粗銅製錬と似た構造となり、短時間で亜鉛皮膜が形成された。加えて塩基性であるため、わずかな皮脂は鹼化して除かれる。また電子を与える還元性であるため、わずかな酸化皮膜も還元される。高校物理で習う薄膜干渉により減衰する波長での計算では100nmの被膜も除去していると推定された。結果、先輩方は開放環境で特に洗浄処理も用いず曲げに強い鍍金皮膜の金銀銅の風車を作り、アテネオリンピックにあわせた工作教室を開いていた。また、この鍍金は逆に通電することで亜鉛皮膜を除いたり、作成した亜鉛皮膜でLEDを点灯させ電池の理解を深めさせるなど、他の演示にも役だった。

II 酸化皮膜干渉色による酸化鍍金

転機は突然訪れた。実験教室で半分だけ亜鉛鍍金していた子供の非鍍金部分が赤紫色になった。当初先輩方は銅-亜鉛合金の亜鉛を減らすと赤っぽい丹銅になることから、丹銅と仮定し様々な希亜鉛溶液を試し、ことごとく失敗した。やがて、赤紫の銅板から青い光が出ていることに気づいた先輩はこれを突き詰め、水をかけて可逆的に赤紫⇄銅色となることから構造色による青であることを説明した。亜鉛が不要であること、銀や金色も作れることも判明し、山吹(オレンジ)、橙、赤紫、青銀、銀、金色の風車を実験教室で作ってもらっていた。 fig.1 加熱時間経過と酸化鍍金色 time→



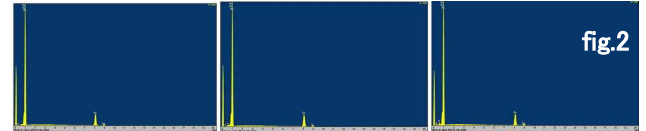
III 構造色の探求

一昨年先輩方は、単に「構造色」といった説明で良いのか疑問を持った。青だけではFig.1のような様々な色は生じない。そこで、どのような構造色によるものか

調べることにした。

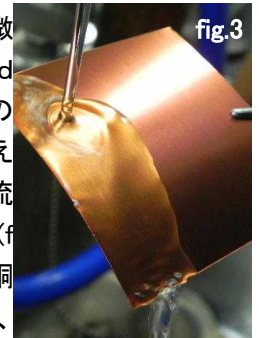
i 組成の確認

山形大学理学部物質生命化学科のご厚意で、元素分析していただいたが、無処理の銅、赤紫色、金色、いずれの銅板からも銅と酸素以外のサインは検出されなかった。左より、銅、赤紫、金色に呈色した銅板の分析結果を示す。 fig.2



ii 構造色(干渉色)原理の絞り込み

原理には、a多層膜干渉、b微粒子散乱、c微細突起の干渉、d薄膜干渉の4種があるが、a・bの場合水をかけても構造色が消えない。一方銅板の構造色は水流で消えており、a・bは棄却できる(fig.3)。また、銅板自体も酸化銅(I)の色になっていた。以上より、酸化鍍金時の様々な色は、銅自体および酸化銅(I)の色、そして構造色が関わっていると考えられた。よって実験は、c微細な突起の干渉またはd薄膜干渉の棄却を目的に進めた。



iii 微細突起の干渉の棄却

山形大学のご厚意で、電子顕微鏡像を撮っていただいた。写真は左より、銅、赤紫、金色に呈色した銅板で、予想した突起は見られなかった。写真の長辺は約 $2.1 \mu m$ である。

呈色の変化に伴い、層状の構造が増加する傾向が見られ、薄膜干渉の可能性が高まった。 fig.4



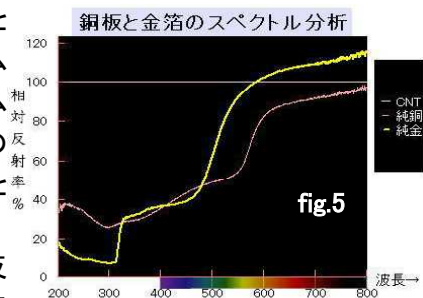
iv 銅自体および酸化銅(I)の色

iiにおいて酸化銅(I)の色は教科書と違いはない。銅の色について知見が変わっていた。かつての記述では「銅の色は3d軌道と4s軌道間での電子遷移に起因し、これらの電子軌道のエネルギー差が赤橙色の光と一致するため銅の色を示す」とあったが、資料*1によれば、光が金属中にはいると、光の持つ振動電場によりs電子が集団でプラズマ振動し、逆向きの振動電場を形成して光を反射する。これには限界があり、振動数が高いと、反射率が低下する。これに加え、3d電子が励起によりこの振動数付近の光を吸収するため、更に反射率は低下する。一般金属はこの吸収が紫外線領域であるため可視光は全反射され銀白色に見えるが、銅では紫外線領域から黄色にかけてま

で吸収が起こるので赤く見るとある。

このためスペクトルアナライザ SHIMAZU UV3100PCをお借りし計測した。fig.5

コントロールとして硫酸バリウム-アルミニウム板の各波長毎の反射率を100とした場合(CNT)の、銅と金の相対反射率を示す。資料通り紫外線領域から金では緑の領域まで、銅では黄の領域まで反射率が低下していた。

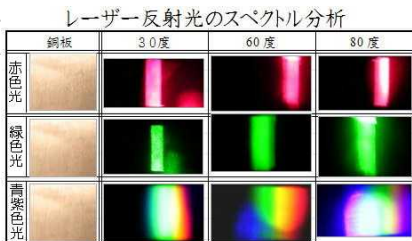


また資料の「3d電子が励起によりこの振動数付近の光を吸収する」を調べるため、代表的な7つの色の酸化皮膜ができた銅板に、30度および 60度、80度の角度から青紫(405nm)、緑(532nm)、赤(650nm)の3種類のレーザーポインタをあて、反射光を分光器で分光し、撮影した。 fig.6



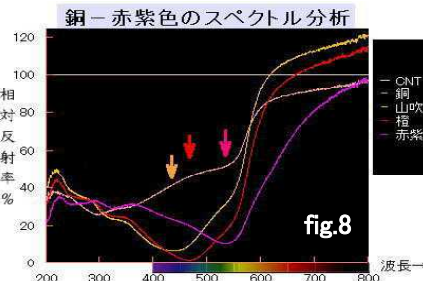
専用機器が無く、焦点の合った像は得られなかったが、緑と赤のレーザーの場合ほぼ全反射しているのに対し、青紫の波長に対しては、明らかに吸収が起こり、赤と緑の励起光が生じていることが観察された。写真は銅板に対してのみの反射光を示す。 fig.7

青紫レーザーに対し、赤と緑の励起光が生じたfig.8は、資料の説を支持する。加えて励起状態が2つあることを示す。以後これも調べていきたい。



v 山吹色-橙色-赤紫色の変化について

fig.8に各銅板のスペクトル分析を示す。各色で銅板に無かった相対反射率の低下が見られ、その谷の部分

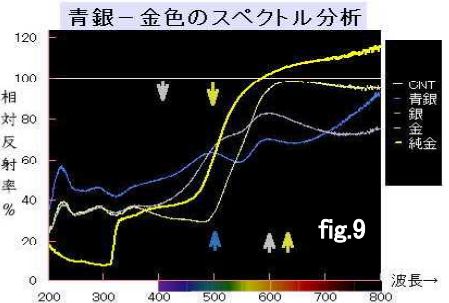


山吹色→橙色→赤紫色の呈色の変化に伴い長波長域に移動している。これは、薄膜の厚さが増加するに伴い、干渉により減衰する波長域が長波長域に移動したためと考えられた。加えて、赤紫では赤の波長域の反射率が低下し、紫からシアンにかけての反射率が山吹色や橙色に比し増加している。このため、赤

紫に見えていると考えられた。

vi 青銀色-銀色-金色の変化について

相対反射率の低下する部分が青銀色-銀色-金色の呈色の変化に伴い長波長域に移動している(fig.9 図↓矢印)。



加えて、相対反射率の低下しない部分も同様に移動している(図↑矢印)。これも、薄膜の肥厚に伴い、干渉を受ける波長域が長波長域に移動したためと考えた。

結果として金色は、偶然純金のスペクトルと同じ傾向となったため、金色に見えたと考えられた。尚、銀色は赤の波長域の減衰が少ないが、視感度が小さい領域での減衰であるため色覚への関わりが小さく、銀色に見えていると考えた。

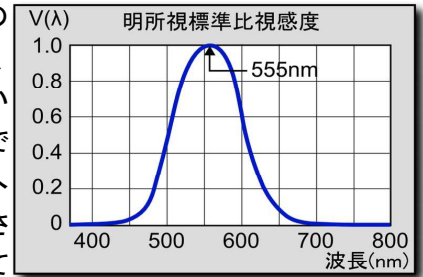
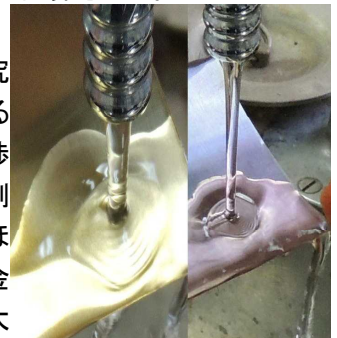


fig.10視感度 <http://commons.wikimedia.org>参照

また教科書の薄膜干渉で暗くなる条件 $2d=m\lambda/nl$ に代入すると、山吹、橙、赤紫色に見える酸化皮膜厚はそれぞれ、80、85、100nmと計算された。

6 今後の課題

私たちは先輩達の研究にまだ探求の余地があると思っている。①薄膜干渉に角度依存があるが、制作物はどの角度からみてもほぼ同じ色に見える。②金色・銀色は水をかけても大きく色が変わらない。③金色をよく観察すると、まれに緑や赤のスポットが見える。これを探求したい。



②に関しては膜の肥厚に伴い薄膜干渉以外の干渉要素が働くと考えている。①③に関しては、光で形成された振動電場はクラスター(集団)を形成し、鏡面反射と異なる偏光のない光をラマン効果に従い散乱する。元々が散乱であるのなら、先輩の辿り着いた光路差依存による干渉だけでは説明できない。私たちはこれらを突き詰める方法を模索している。最後に、その都度的確な示唆や機器のご貸与をいただいた山形大学の鶴浦啓先生、栗山恭直先生、栗原正人先生、大阪大学の木下修一先生に深く感謝申し上げます。

参考文献: *1 知っておきたい物理の疑問55 講談社