

スポットライト

～第4回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

Beautiful Metallic Flower ! ～2次元的金属結晶の形成～

茨城県立水戸第二高等学校 3年SSクラス

武田春維 富永ひすい 仲田姫菜

本校はSSH(スーパーサイエンスハイスクール)指定の女子生徒のみが在籍する普通科高校です。学年8クラスのうち1クラスがSSクラスとして、「海外セミナー」や「サイエンスイングリッシュ」など、科学に関する様々な取組をしております。中心科目である「SS課題研究」では、班ごとにテーマを持って研究に臨んでいます。私たちの班は、金属葉について研究をしました。

金属葉は、金属塩水溶液と有機溶媒の境界面付近で電析を行う際に、境界面に沿って形成される金属薄膜結晶です。ある条件下においては、まるで花が咲いたような美しい平面状の金属結晶を析出することがありますが、実験条件とその形態の関係性については解明されていない点が多くあります⁽¹⁾⁽²⁾。私たちは、恒温槽により金属塩水溶液 50 mL を 313 K に保ち、電源は中村理工工業株式会社直流安定化電源装置 PS-5x を用い、有機溶媒として酢酸ヘキシル 5 mL を金属塩水溶液の上部に敷きました。陽極は金属塩水溶液中の金属イオンと同金属、陰極は白金線または炭素(鉛筆の芯)を用いました。可動式の陰極を下ろしていき、電流が流れ始めたところで固定したため、陰極の金属塩水溶液への浸漬は 1 mm 程度となります(図1)。金属葉の成長とともに電流は大きくなり、実験開始から3分後、最大 3 A 程度の電流が流れました。この条件下で、亜鉛(Zn)の金属葉形成と電圧の関係、金属葉形成と金属のイオン化傾向の関係、金属葉形成と金属塩水溶液の pH の関係について研究しました。

Zn の金属葉形成と印加電圧の関係において、高電圧ほど金属葉の形成速度は速くなりますが、金属葉形成のための最低電圧は約 0.6 V で、それ未満の電圧において Zn の金属葉を形成することはありませんでした(図2)。この最低電圧は浴抵抗に消費される電圧と考えられます。

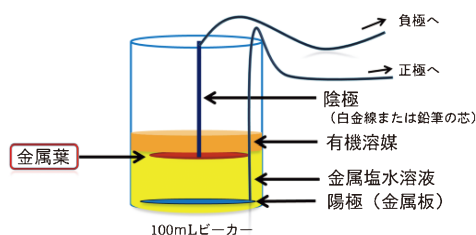


図1 金属葉形成に用いた実験装置概略図。(オンラインカラー)

一方、1.0 V、2.0 V、3.0 V、4.0 V の各電圧において ZnSO_4 aq 濃度を $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ と変えて Zn の金属葉形成実験を 3～5 回実施しましたが、金属葉の形態と電圧の間には明確な規則性を見出すことはできませんでした(図3)。Zn の金属葉の形態は、水溶液や電極が受ける外部からの振動、電極の種類や深さ、有機溶媒の種類などに起因するものと推察しています。

次に、金属葉形成と金属のイオン化傾向との関係性を探るため、 ZnSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NiSO_4 、 CuSO_4 、 AgNO_3 の 5 種類の $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 金属塩水溶液で電析を試みましたが、Zn の金属葉の他に金属葉を形成したのは CuSO_4 aq が一度のみ薄膜結晶を形成しました(図4)。濃度や電圧を変え何度か Cu の金属葉形成を試みましたが、Cu の金属葉を再び形成することはできませんでした。本研究では調整することができなかった何らかの条件が関係していると思われます。

また、各金属塩水溶液の初期 pH 測定値は、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (pH : 1)、 NiSO_4 (pH : 3)、 CuSO_4 (pH : 3)、 ZnSO_4 (pH : 4)、 AgNO_3 (pH : 6) となり、金属塩水溶液の pH が低いと金属葉は形成しにくくなる傾向が明らかとなりました。1.0

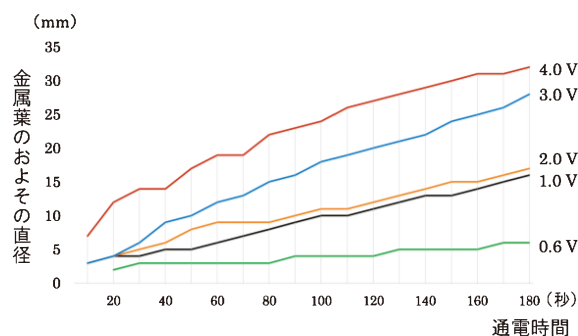


図2 各印加電圧に対する Zn の金属葉成長速度。(オンラインカラー)

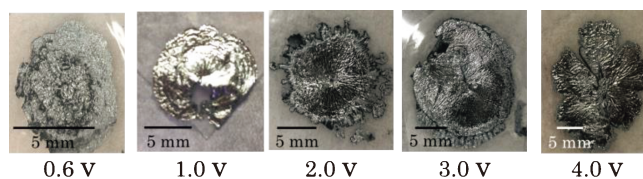


図3 Zn の金属葉形態の電圧依存性。(オンラインカラー)

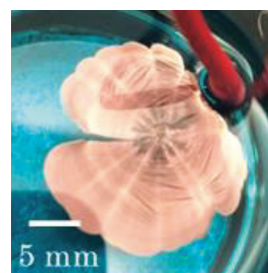


図4 酸性条件下で一度だけ形成された Cu の金属葉。(オンラインカラー)

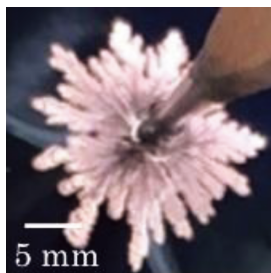


図5 塩基性条件下で形成されたCuの金属葉。(オンラインカラー)

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq}$ における陰極の水素過電圧は、 $\text{Pt} < \text{Au} < \text{Ni} < \text{Fe} < \text{Ag} < \text{Cu} < \text{Pb} < \text{Zn} < \text{Hg}$ の順に大きくなることが知られています⁽³⁾。過電圧は、陰極に金属が析出する場合は0 Vに近いですが、気体が発生する場合は余分に必要となる電圧となります。電析初期に白金電極にZnが析出し、Znが電極として作用するため、水素過電圧が大きいZnの金属葉は形成しやすくなるのではかと推測しております。逆に、水素過電圧が小さな金属は、結晶が析出しにくくなるものと思われま。なお、Ag結晶は水溶液中へ樹状に析出しますが、比重が大きいため金属葉としては成長せず、液底への落

下が観察されました。 $\text{CuSO}_4 \text{ aq}$ (初期pH:3)に $\text{NH}_3 \text{ aq}$ を加え、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2 + \text{aq}$ (pH:9)とした場合、容易にCuの金属葉を形成することが明らかとなりました(図5)。これらのことから、pHが低い金属塩水溶液では、陰極付近で発生する H_2 が金属の析出を阻害している可能性が高いと推測できます。

私たちの研究では、Cuの金属葉形成や電極、溶液中の陰イオンの作用等について十分な知見を得ることができませんでした。現在は、SSコースの後輩たちが私たちの研究を引き継いでくれています。高校卒業後も、課題研究をはじめとする母校の様々な活動に協力をしていきたいと考えております。

文 献

- (1) 教師と学生のための化学実験, 日本化学会編, 東京化学同人, (1987), 21-26.
- (2) 金見紘征: 日本金属学会会報, **30**(1991), 985-992.
- (3) 卜部吉庸: 理系大学受験 化学の新研究, 三省堂, (2013), 344.

(2021年2月9日受理)[doi:10.2320/materia.60.303]
(連絡先: 〒310-0062 水戸市大町2-2-14)



～美しい金属の写真～

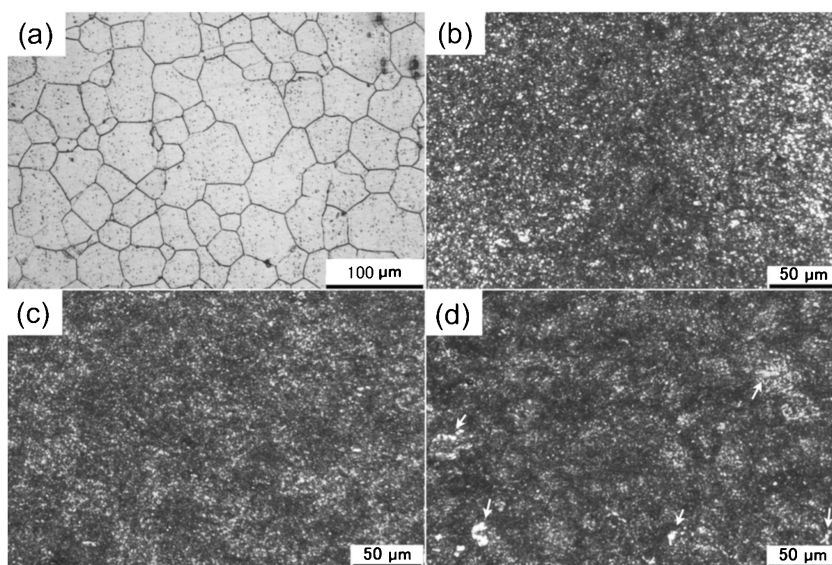


Fig. 4 Optical microstructures of samples (a) before multi-directional forging and after multi-directional forging to a cumulative strain of $\Sigma\Delta\varepsilon = 1.5$ at strain rate of (b) $3.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, (c) $3.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, (d) $3.0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. Arrow marks in (d) indicate newly developed coarse grains.

<H. Miura, M. Kobayashi and T. Benjanarasuth: "Effects of Strain Rate during Multi-Directional Forging on Grain Refinement and Mechanical Properties of AZ80Mg Alloy" Mater.Trans., **57** (2016), 1418-1423 より転載>