

スポットライト

～第6回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

亜酸化銅被膜と金メッキによる 銅の青色着色の研究

宮城県仙台第三高等学校 自然科学部化学班2年

遠藤隼介 菅原冬羽雅 山木大河
伏見慶太 渡邊 歩 池田 禮

1. 研究内容

(1) 背景

銅箔は、400℃以下で加熱すると酸化銅(I)の酸化被膜が形成され、その厚みに応じて様々な色に変化します。先行研究⁽¹⁾では各保持温度と保持時間における銅箔の色調変化を報告しています(図1)。また、このときの酸化被膜の厚さは先行研究⁽²⁾より、例えば保持温度210℃、保持時間10 minの赤褐色では25 nm、保持温度250℃、保持時間30 minの緑色では66 nmと測定されました。この結果は、参考文献(3)に記載されている酸化銅(I)の酸化被膜の厚さのスケールとおおよそ一致しています。アルミニウムの色調変化は、表面に形成された数十 nm の酸化被膜におけるプラズモン共鳴によって生ずることが報告⁽⁴⁾されており、我々は銅の色調変化もプラズモン共鳴によって起こっていると類推しています。

	160℃	170℃	180℃	190℃	200℃	210℃	220℃	230℃	240℃	250℃
10 min										
20 min										
30 min										

図1 銅箔の保持温度と保持時間に対する色調変化⁽¹⁾。

本校の先輩方の先行研究⁽⁵⁾では、銅箔を0.01 mol・L⁻¹テトラクロロ金(III)酸のジエチルエーテル溶液に浸し、表面に金の無電解置換めっきを行ったのち、電気炉を用いて保持温度を300℃、保持時間10 minで加熱すると光沢を持つ青色に発色することを発見し、この青色の銅を「三高ブルー」と名付けました(図2)。この青色は、図1の銅のみを加熱した際には見られない色でした。そこで先行研究では、銅が青色に発色する原因は、酸化銅(I)被膜におけるプラズモン共鳴と、その膜内に散在する金粒子が光を吸収する2つの条件によって起こると推察しました。

三高ブルーは、先輩方が引退間際に偶然見つけた色であり、その条件は、0.01 mol・L⁻¹テトラクロロ金(III)酸のジエチルエーテル溶液、保持温度を300℃、保持時間10 minで

加熱するという限定的な条件しか把握していませんでした。なお、ジエチルエーテル溶液を用いるのは銅表面への金の析出量を制御するためであり、高濃度の0.05 mol・L⁻¹金溶液を用いると銅表面の一面に金めっきされてしまい、加熱しても金色のまま、青色には発色しません。

我々は、ジエチルエーテル以外の溶媒、例えば水を用いた場合でも銅は青色に発色するか、また300℃、10 min以外の保持温度と保持時間でも銅は青色に発色するのか実験で検証することとしました。

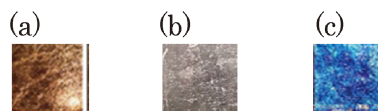


図2 (a)銅箔、(b)金めっきした銅箔、(c)金めっき・加熱を行い青色発色した銅箔(三高ブルー)の写真。

(2) 実験1

市販⁽⁶⁾の銅箔(厚さ500 nm)を20 mm四方に切り、0.01 mol・L⁻¹テトラクロロ金(III)酸水溶液に10 s浸し、電気炉で250℃、260℃、270℃、280℃の各温度で10 min保持しました。

結果と考察

図3のようにどの銅箔も青色に発色し、水溶液を用いても三高ブルーの発現が確認されました。

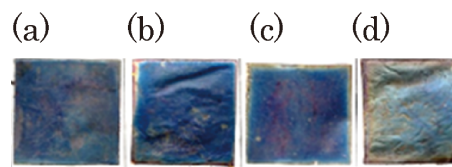


図3 (a)250℃、(b)260℃、(c)270℃、(d)280℃で保持した後の金めっき銅箔の写真。

この結果より、銅表面に金めっきを施すことができればジエチルエーテル以外にも銅を青色に発色させることができると判明しました。

(3) 実験2

銅が青色に発色するのは300℃で、10 min保持した際に銅表面に生じる酸化銅(I)被膜の中に金粒子が散在するため⁽⁴⁾。保持温度と保持時間の組み合わせによって生じる酸化銅(I)の膜厚も変わります。そこで保持温度を200～300℃(10℃間隔)、保持時間を10～30 min(5 min間隔)で加熱を行い、どの程度の酸化銅(I)の膜厚で銅が青色に発色するのか実験を行いました。なお、銅に金めっきをする際に、溶媒は水とジエチルエーテルの2種類を用いました。

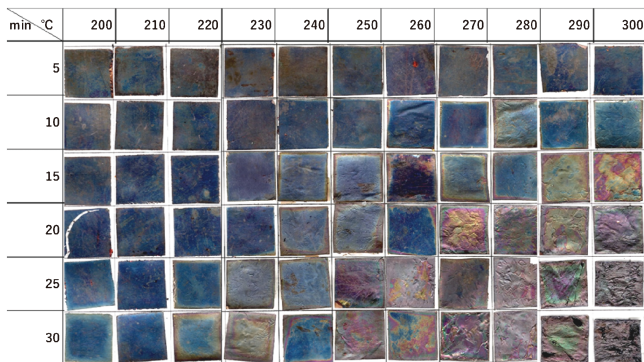


図4 テトラクロロ金(Ⅲ)酸水溶液で金めっきした後に加熱処理した銅箔の写真.

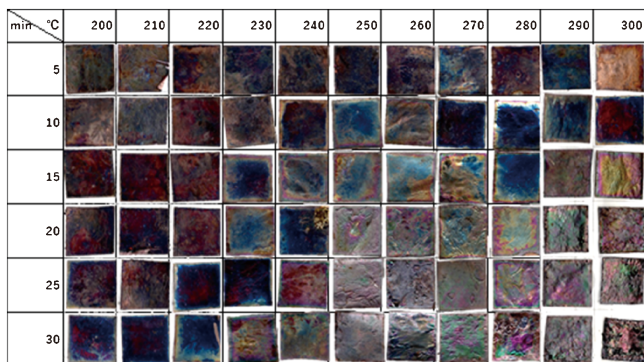


図5 テトラクロロ金(Ⅲ)酸ジエチルエーテル溶液で金めっきした後に加熱処理した銅箔の写真.

結果と考察

結果を図4, 5に示します. 水を溶媒に用いたときのほうが, 青色に発色しやすいことが判明しました.

銅の酸化は, 銅表面に酸素分子が到達して表面から銅内部に酸素原子が固溶し, 拡散することによって起こります. 銅表面からどれぐらいの距離酸素原子が拡散しているのかを示す拡散距離, $L(t)$ は, Einsteinの式(式(2))で評価することができます. この酸素原子の拡散距離を用いて酸化銅(Ⅰ)の膜厚の指標として用いることとしました.

$$D: \text{拡散係数} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$$

$$D_0: \text{拡散定数} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$$

$$Q: \text{活性化エネルギー} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$R: \text{気体定数} = 8.31 [\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$$

$$T: \text{絶対温度} [\text{K}]$$

$$L: \text{拡散距離} [\text{m}]$$

$$D: \text{拡散係数} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$$

$$t: \text{加熱時間} [\text{s}]$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

$$L(t) = 2\sqrt{Dt} \quad (2)$$

独立行政法人 物質・材料研究機構のデータベース⁽⁷⁾に収蔵されている銅中の酸素原子の拡散係数のデータ: 拡散定数, $D_0 = 5.80 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (873~1273 K), 活性化エネルギー, $Q = 57.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を使って拡散距離 $L(t)$ を計算しました. 銅中の酸素の拡散距離を表1に示します. 表1中の青色のセルは銅箔が青色に発色した部分を表しています. それに対

応するテトラクロロ金(Ⅲ)酸水溶液を用いてめっきを施し加熱した銅箔の写真を図4に示します.

表1 銅中の酸素原子の拡散距離($\times 10^{-5} \text{ m}$)の計算値.

min-°C	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
5	1.8	2.0	2.4	2.8	3.2	3.6	4.0	4.6	5.1	5.7	6.4
10	2.5	2.9	3.4	3.9	4.5	5.1	5.7	6.5	7.3	8.1	9.0
15	3.1	3.6	4.2	4.8	5.5	6.2	7.0	7.9	8.9	9.9	11
20	3.6	4.2	4.8	5.5	6.3	7.2	8.1	9.2	10	11	13
25	4.0	4.6	5.4	6.2	7.1	8.0	9.1	10	11	13	14
30	4.4	5.1	5.9	6.8	7.1	8.8	9.9	11	13	14	16

表1を図に照らし合わせると, 青色ではない箇所もありますが, おおよそ拡散距離が $3.6 \times 10^{-5} \sim 9.0 \times 10^{-5} \text{ m}$ の範囲において青色の発色が見られます. 酸化銅(Ⅰ)の膜厚が薄すぎたり, 厚すぎたりしても青色にならないことを示していると考えられます. 言い換えると, 酸化被膜の厚みを適切に制御することで青色発色が実現できると考えられます.

2. 感想

我々は, 三高ブルーの青色の美しさに我々は魅了され, 研究を始めました. しかしめっきがうまくいかない, 加熱しても青色が出ない, 青色が出ても発色が悪いなどうまくいかないことばかりでした. むしろうまくいった日がなかったほどです. しかし, 実際に美しい青色を自分たちの手で出せたこと, 金属学会で発表できたこと, 審査員からの助言, 激励などで我々は徐々に研究を進展させることができ, このような成果を得るに至りました.

研究について多くのお手伝いをいただいた顧問の先生方, 様々な助言をくださった大学の先生方, そして実際に研究を聞いていただいた皆様にこの場を借りて厚く御礼申し上げます.

文 献

- (1) 門口尚広: 第58回日本学生科学賞作品集(2014年)「銅箔の色調変化の研究」宮城県仙台第三高等学校
- (2) 相原 竜: 第7回東京理科大学坊ちゃん科学賞研究論文コンテスト 作品集(2015年)「クプロイン法を用いた銅箔の酸化皮膜の測定」宮城県仙台第三高等学校
- (3) エムアイティー株式会社
<http://www.mogami.com/notes/copper-discolor.html>
- (4) R. Mudachathi and T. Tanaka: Sci. Rep., 7(2017), 1199.
- (5) 岩瀬 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集(2018年)「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」の発見銅箔の色調変化の研究」宮城県仙台第三高等学校
- (6) 絵の具屋三吉
<https://www.sankichi.com/SHOP/2500012052007.html>
- (7) 拡散データベース
<http://diffusion.nims.go.jp/>
(2021年12月13日受理) [doi:10.2320/materia.61.231]
(連絡先: 〒983-0824 仙台市宮城野区鶴ヶ谷 1-19)