

銅を介したスズの析出

東京都立日比谷高等学校2年

山崎英磨 川嶋結己

私たちは、所属している化学探究部で活動をする中で、異種の金属樹を介して金属樹を析出させるとどのような形状になるのかということに興味を持ちました。そこで、銅樹を介してスズを析出させる実験を行うと、メッキとして析出する(銅樹の表面にスズの被膜が形成される)場合と金属樹として析出する(銅樹の先からさらにスズが樹状に析出する)場合の2種類があることを発見しました。本研究では、析出したスズがメッキである場合と金属樹である場合の条件の違いを明らかにすることを研究目的としました。

私たちは、次の2つの仮説を立てました。仮説1：電流値によって析出するスズの形状が変化するのではないかと。仮説2：銅の形状によって析出するスズの形状が変化するのではないかと。

まず、私たちは実験準備として、2 mol/L 塩化銅(II)水溶液 2 mL と、2.1 mol/kg・H₂O L-アスコルビン酸水溶液 0.5 mL の混合溶液を、直径 70 mm のろ紙にしみこませ、鉄板(純度99%, 10 mm×10 mm)を中央に置いて鉄板からおおよそ 20 mm 以下の範囲に銅樹を析出させました。その後、銅樹の形状を崩さないようにろ紙を純水で洗浄しました。

次にこの銅樹をろ紙とともに、セロハンの半透膜付きの小容器に入れ、それに 0.5 mol/L 塩化スズ(II)水溶液(5.0 mol/L 塩化スズ(II)水溶液 1.0 mL に 6.0 mol/L の塩酸 1.0 mL と純水 8.0 mL を加えて調製したもの)を入れました。その後、別のプラスチック容器に亜鉛板(45 mm×150 mm, 純度98.5%)を入れて飽和食塩水に浸したのち、前述の半透膜付きの小容器をさらにそのプラスチック容器に入れました。最後に、亜鉛板と銅樹を導線でつなぎました(図1)。すると、正極である銅樹にスズが析出しました。このとき、外部回路に流れた電流を変化させると析出するスズの形状がどのように変化するかを調べました。次に、ろ紙上の銅樹を銅板(純度99.9%, 10 mm×10 mm)に変えて同様の実験を行い

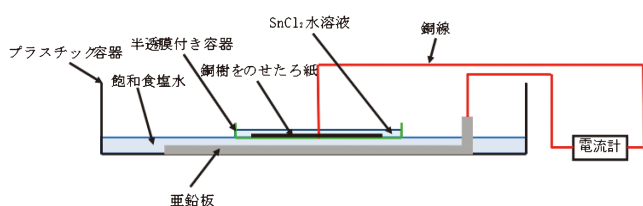


図1 実験装置の模式図。(オンラインカラー)

ました。電流の大きさの調節は負極と正極の距離を変えることで実施しました。実験結果は次のようになりました。

銅樹からスズを析出させた場合、電流が大きい(初期電流約 70 mA 以上)ときはスズ樹として析出し、電流が小さい(初期電流約 60 mA 以下)ときはスズメッキとして析出しました。これは、仮説1と一致しています。銅板からスズを析出した場合においても、銅樹からスズを析出させた場合と同様に、電流値が大きいときにスズ樹として析出し、電流値が小さいときにスズメッキとして析出しました。しかしながら、異なる点として、銅樹を介した場合はスズメッキとして析出する電流値が約 60 mA 以下だったのに対して、銅板を介した場合は約 10 mA まで下げなければスズメッキとして析出ませんでした。私たちはこれらの結果に対して、電流量とスズの析出量は比例し、電流が小さい場合はスズの析出量が少なく、ゆっくりと析出が進み整然とメッキ状に析出するが、電流が大きい場合は逆に急激に析出が進み、樹木状の結晶を形成するのではないかと考察しました。しかし、なぜ銅板を介してスズメッキを析出させるには銅樹を介したときよりも電流値を下げる必要があるのかについては、それぞれの表面の状態や表面積の違いが考えられますが、明確には決定できていません。また、銅樹を介した場合と銅板を介した場合の両方において、スズ樹として析出したときは電流値が時間とともに増加し、スズメッキが析出したときは電流値が時間とともに減少するという傾向がありました(図2)。私たちはこの結果に対して、スズ樹は比表面積が大きいので、成長と共に表面積が急激に増大し、電極反応が起こるサイトが増え電流値が増加するが、メッキの場合は銅表面の細孔がふさがることで表面積が減少し、電極反応が起こるサイトが減り電流値が減少するのではないかと考察しました。これらの結果から、私たちは、電流値や銅の形状が銅を介して析出するスズの形状に影響を与えていると結論づけました。

私たちは、新型コロナウイルスの流行のために学校に行くことができない時期があり、その間十分に実験をすることができませんでした。そこで、自宅でも実験をするために、python というプログラム言語を用いたシミュレーションを行い、別の角度から本実験を考察してみることにしました。二次元平面と三次元空間の2種類の場合におけるスズイオンの挙動を、モンテカルロ法を用いてシミュレートすると、

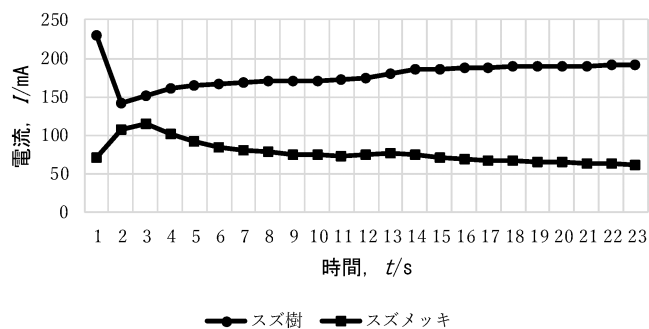


図2 スズ樹あるいはスズメッキとして析出した場合の電流値の経時変化。

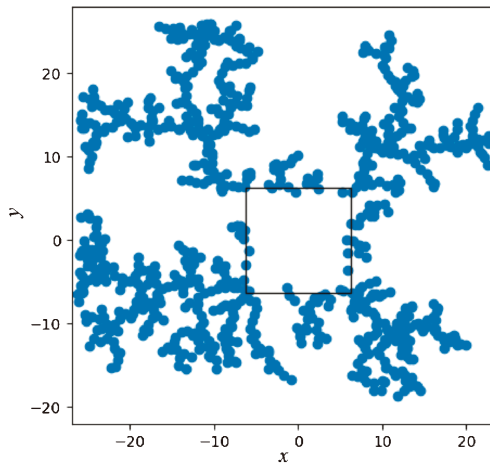


図3 二次元平面において、正方形の種板を中央に設置した場合のシミュレーション結果。(オンラインカラー)

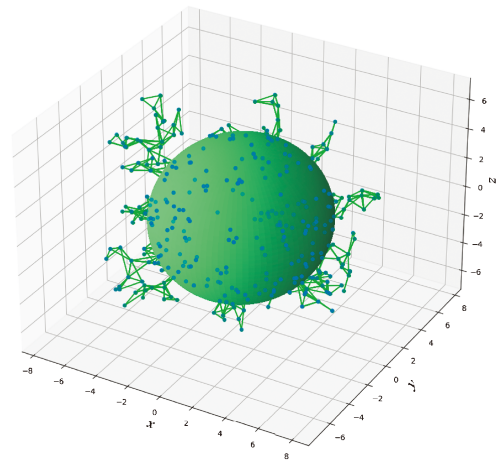


図4 三次元空間において、球の種板を中央に設置した場合のシミュレーション結果。(オンラインカラー)

図3や図4のようなシミュレーション結果を得ました。私たちは、スズイオンに見立てた粒子の挙動に関して、重力やクーロン力、水の流動性等は考慮せず、ランダムウォークしか設定していなかったのにも関わらず、図のような樹に似た形状を確認することができました。この結果から私たちは、スズイオンの挙動はランダムウォークに近いものであり、ブラウン運動などのランダムウォークが樹状に析出する原因ではないかと考察しました。三次元空間におけるシミュレーションにおいても、重力やクーロン力を考慮せずとも実際のスズ樹に近い形状を得られたことから、ランダムウォークが二次元だけでなく三次元においてもスズ樹の特徴的な形状を構成する要因であると考えられます。

新型コロナウイルスの流行のために、私たちは研究発表の機会をあまり得ることができず、今回が初めての発表となりました。そのため、説明にも慣れておらず、聴者にうまく伝えられるかが不安でした。また、発表資料の作成に手間取っ

てしまったり、発表練習で何度か失敗をしてしまったりして、初めての経験に四苦八苦しました。しかし、今回の発表を通じて、私たちの実験の内容や熱意を自分なりに伝えることができ安心しています。また、質疑応答の中で先生方から多くの助言を頂くことができたので、これからの研究にぜひとも活かしていこうと思っています。不慣れゆえに失敗することも数多くありましたが、私たちは今回の発表を経て、研究の楽しさを再確認するとともに、研究の動機や目的等について深く考える良い機会を得ることができました。また、これまでの経緯を振り返ったことで、これからの研究方針や目標についても改めて設定することができました。しかし、発見した課題も多くあり、これからの研究でそれらを解決していきたいと思っています。

(2021年12月6日受理)[doi:10.2320/materia.61.292]

(連絡先：〒100-0014 東京都千代田区永田町 2-16-1)