

# 置換めっきした銅の色の違いと 電子顕微鏡による表面の観察

北海道旭川北高等学校 理科実験研究部

2年 鈴木建行 星光太 佐藤ちひろ



**【要約】**鉄板を硫酸銅(II)水溶液に浸すと銅が析出するが、水溶液の濃度が大きいと銅が赤くなり、濃度が小さいと銅が黒くなる。写真から銅の色情報 CMYK を調べると、同じように黒く見える銅でも濃度が小さい硫酸銅(II)水溶液に浸した方がより K(黒)の値が大きいことが確認できた。析出した銅の表面を電子顕微鏡で観察することにより、硫酸銅(II)水溶液の濃度が大きいときは銅が凹んでいる部分で析出するため表面がなめらかで赤く見え、濃度が小さいときは銅がでっぱっている部分で析出するために樹状になり黒く見えることが確かめられた。

## 1 はじめに

濃度の大きい硫酸銅(II)水溶液に鉄板を浸したときは析出した銅の色が赤くなり、濃度の小さい水溶液に浸すと析出した銅は黒くなる。なぜ色の違いが出るのか不思議に思い研究を始めた。旭川東高校の先行研究<sup>1)</sup>があるが、色についての評価が主観的で、また電気分解の電気量で表面積を比較しただけで銅の析出の仕方を論じていて、実際の状態は確認していない。そこで色を数値化して客観的に評価することと、実際に電子顕微鏡で観察することで銅の析出の仕方によって色の違いが生じていることを確認することを目的として研究を行った。

## 2 実験、結果、考察

**【実験方法】**ニラコ製の純度 99.5%、厚さ 0.1 mm の鉄板を様々な濃度の硫酸銅(II)水溶液に浸し、銅の置換めっきを作り、精製水、エタノール、エーテルの順に洗い乾燥させた。水溶液に浸す時間は硫酸銅(II)水溶液の濃度と反比例するように設定した。析出した銅の色を目視で確認するとともに、ホワイトバランス調整用カードと一緒に撮影し、画像処理ソフト Photoshop を用いて、色を補正したのち、CMYK (C:シアン、M:マゼンタ、Y:イエロー、K:ブラック) の値を測定した。また、旭川市科学館サイパルの走査型電子顕微鏡 S-2600N を用いて表面の様子を観察した。

### 実験 1 硫酸銅(II)水溶液中での鉄に対する銅の置換めっきの色の比較

**【方法】**鉄板を 1 mol/L、0.1 mol/L、0.01 mol/L の硫酸銅(II)水溶液にそれぞれ 0.9 分、9 分、90 分浸した。

**【結果】**硫酸銅(II)水溶液の濃度が大きいと置換めっきの銅の色は赤くなり、濃度が小さいものは黒くなった。MY(赤)の値はあまり変わらないが硫酸銅(II)水溶液の濃度が小さいもののほうが K(黒)の値が大きくなつた(図 1)。

**【考察】**鉄は銅よりもイオン化傾向が大きいため、鉄が電子を放出して鉄(II)イオンになり、銅(II)イオンがその電子を受け取って銅が析出する。銅の析出の仕

硫酸銅(II)水溶液の濃度		
1 mol/L	0.1 mol/L	0.01 mol/L
C 51%	C 76%	C 81%
M 71%	M 81%	M 89%
Y 77%	Y 85%	Y 90%
K 12%	K 66%	K 75%

図 1 鉄板に析出した銅の色の比較

方を次のように考えるとうまく説明できる。硫酸銅(II)水溶液の濃度が大きい場合、銅(II)イオンが多いため、電子が移動する前に銅(II)イオンが凹んでいる部分に移動する。そのため、凹んでいる部分に銅が析出することで表面がなめらかになり、赤く見える(図 2)。硫酸銅(II)水溶液の濃度が小さい場合、銅(II)イオンが少ないため、銅(II)イオンが移動する前にでっぱっているところへ電子が先に移動する。そのため、でっぱっているところに銅が析出し、凹凸が深くなつていくことによって光が吸収され黒く見える(図 3)。硫酸銅(II)水溶液の濃度が小さくなると、MY(赤)の値はあまり変わらず K(黒)の値だけが大きくなることは、金属としての銅の色は同じだが表面の凹凸で光が吸収されて黒く見えることを示している。

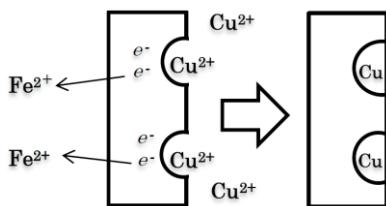


図2 硫酸銅(II)水溶液の濃度が大きいときの銅の析出の仕方

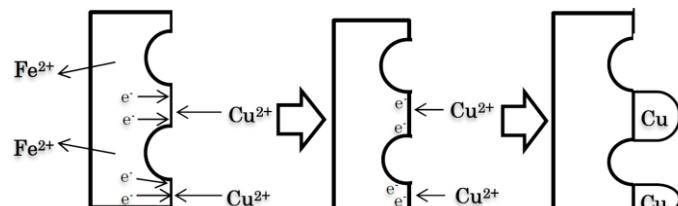


図3 硫酸銅(II)水溶液の濃度が小さいときの銅の析出の仕方

## 実験2 銅が析出する過程の観察

**[方法]** 鉄板を 1 mol/L、0.1 mol/L、0.01 mol/L の硫酸銅(II)水溶液に浸し、浸した時間による色の変化を調べ、電子顕微鏡で撮影した表面状態と比較した。

**[結果]** 図4 のように赤い銅が析出する 1 mol/L 硫酸銅(II)水溶液に浸したものは、時間が経過しても銅の表面がなめらかであった。一方、黒い銅が析出する 0.1 mol/L、0.01 mol/L 硫酸銅(II)水溶液に浸したものは、樹状に銅が成長していた。0.1 mol/L、0.01 mol/L の硫酸銅(II)水溶液はどちらも析出する銅は黒いが、濃度の小さい 0.01 mol/L の方がより K(黒)の値が大きく、電子顕微鏡の写真ではより凹凸が大きい。

**[考察]** 硫酸銅(II)水溶液の濃度が大きいと表面の凹凸を埋めるように銅が析出するため銅の表面がなめらかで赤く見え、硫酸銅(II)水溶液の濃度が小さいと銅が樹状に析出して凹凸が深くなることで黒く見える、つまり実験1の考察が正しいことが確かめられた。

## 実験3 鉄板の純度の違いによる置換

### めっきの色と構造の比較

**[方法]** ニラコ製の純度 99.99% の鉄板（高純度と表記）と純度 99.5% の鉄板（低純度と表記）をそれぞれ 1 mol/L、0.1 mol/L の硫酸銅(II)水溶液にそれぞれ 0.9 分、9 分浸した。

**[結果]** 純度による析出する銅の色の違いはなかったが、電子顕微鏡で観察すると違いがあった。高純度の鉄板では針状結晶となった銅が集まつた形をしているのに対し、低純度の鉄板では明確な形の結晶は見られず、でっぱっているところに銅が析出し樹状に成長していた（図5）。

**[考察]** 鉄板の純度により電子顕微鏡で観察した表面の様子が大きく異なるのは、反応速度が影響していると思われる。高純度の鉄板では、鉄がイオン化する速度が遅いため、非常にゆっくり銅が析出する。そのため、銅がきれいな針状結晶となって析出したと思われる。この針状結晶が集まつたものは、三次元の網目構造で、表面の凹凸が大きいため黒く見える。

水溶液の濃度  
1 mol/L  
浸した時間  
0.3分 0.6分 0.9分

C 61% C 50% C 51%  
M 71% M 72% M 71%  
Y 78% Y 84% Y 77%  
K 26% K 13% K 12%

水溶液の濃度  
0.1 mol/L  
浸した時間  
3分 6分 9分

C 73% C 78% C 76%  
M 73% M 79% M 81%  
Y 91% Y 90% Y 89%  
K 55% K 66% K 66%

水溶液の濃度  
0.01 mol/L  
浸した時間  
30分 60分 90分

C 73% C 84% C 81%  
M 83% M 89% M 89%  
Y 93% Y 86% Y 90%  
K 66% K 76% K 75%

図4 銅が析出する過程（溶液に浸す時間による銅の色と電子顕微鏡写真的変化）

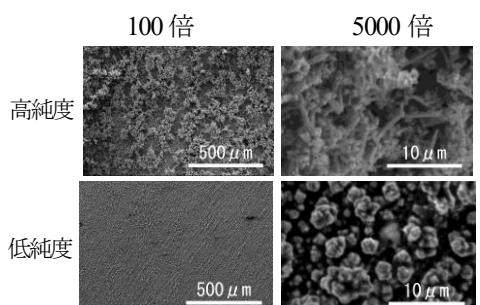
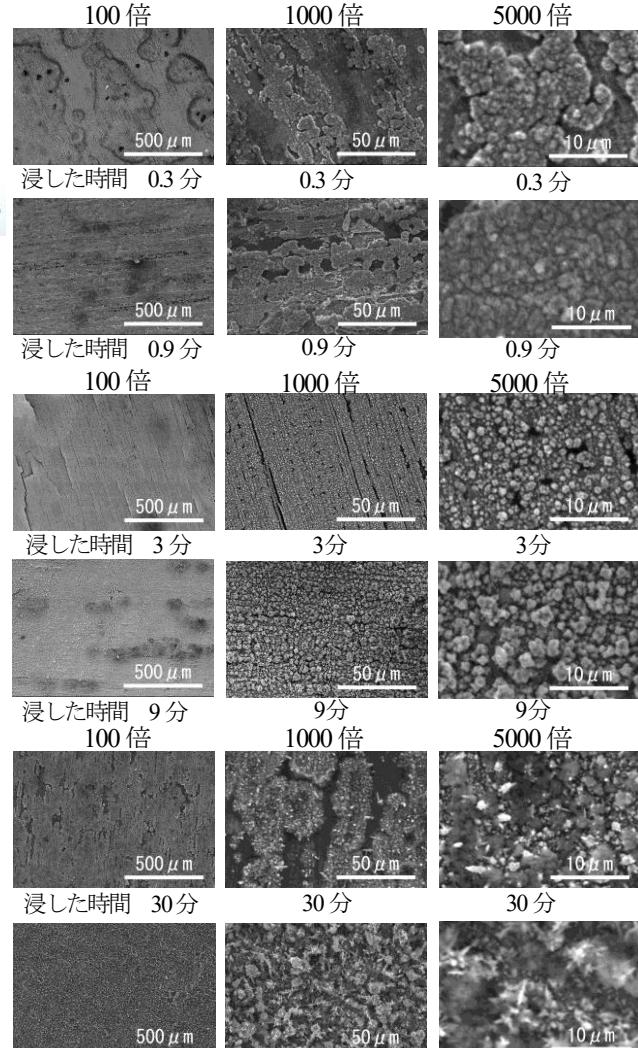


図5 鉄板の純度と析出した銅の電子顕微鏡写真（0.1 mol/L 硫酸銅(II)水溶液）

#### 実験4 水溶液の温度の違いによる置換めっきの色と構造の比較

**[方法]** 1 mol/L、0.1 mol/L の硫酸銅(II)水溶液の温度を 5°C、25°C(室温)、50°Cにしたものに、鉄板をそれぞれ0.9 分、9 分浸した。

**[結果]** 1 mol/L 硫酸銅(II)水溶液では 50°Cのものが K(黒)の値が小さく、赤く見えた。0.1 mol/L 硫酸銅(II)水溶液は 5°C と 50°C のどちらも K(黒)の値がほぼ同じであるが、電子顕微鏡で比較すると表面の様子が大きく異なり、5°Cでは銅が樹状に析出しているのに対し、50°Cでは針状結晶が集まつた三次元網目構造であった。また、5°Cでは丸いくぼみ構造が多数あった(図6)。

**[考察]** 高温では熱運動が激しく銅(II)イオンの移動速度が速いので、鉄板の凹んでいる部分に銅が析出して銅の色が赤くなると予想して実験を行った。1 mol/L のものは予想通りになったが、0.1 mol/L のものは予想に反して温度が高い方が黒くなつた。これは温度よりも水溶液の濃度が小さい、つまり銅(II)イオンが少ないとこの影響の方が大きかったと思われる。5°Cのもので丸いくぼみ構造ができたのは、水溶液の温度が低く銅(II)イオンの熱運動が緩やかであることから、銅(II)イオンが凹んでいる部分に移動する前に、銅が析出してでっぱつた部分で電子を受け取り、さらに銅が樹状に析出した結果、銅が析出してない丸いくぼみ構造ができたと考えている。

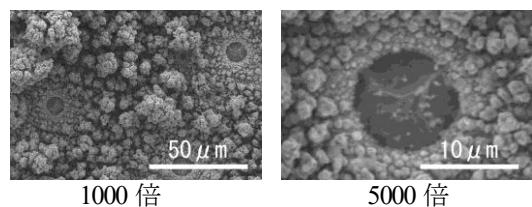


図6 5°Cで生じた丸いくぼみ構造  
(0.1 mol/L 硫酸銅(II)水溶液)

#### 実験5 水溶液を攪拌したときの置換めっきの色と構造の比較

**[方法]** 硫酸銅(II)水溶液をスターラーによって攪拌し、図7の位置で銅を析出させた。

**[結果]** 電子顕微鏡で観察すると、水流に垂直に浸したときの水流が当たる表面(②)は他の2つと比べて樹状の成長が小さく、表面がなめらかであった。

**[考察]** 攪拌によって銅(II)イオンの移動速度を大きくすると、銅(II)イオンが凹んでいる部分にも供給され、銅が平らに析出して赤くなるのではないかと考え、この実験を行つた。電子顕微鏡写真では予想通り水流が直接当たる表面(②)は銅があまり樹状に成長せず、平らに析出していた。

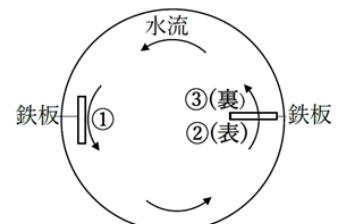


図7 鉄板の向きと観察した面

### 3まとめ

鉄を硫酸銅(II)水溶液に浸したときにできる銅の置換めっきは、硫酸銅(II)水溶液の濃度が大きいときは銅が凹んだ部分に析出し表面がなめらかになるため赤くなり、水溶液の濃度が小さいときは銅が出っ張つた部分に析出し銅が樹状に成長するため黒く見えることが電子顕微鏡の写真から確認できた。析出した銅の色情報を調べることにより析出する銅の黒さを客観的に比較することができ、また黒い銅は赤い銅に比べて銅の色である MY(赤)は変わらないが K(黒)だけ大きくなっていることが確認できた。また、水流により銅(II)イオンの移動速度を大きくすると、銅が凹んだ部分でも析出するようになり銅が樹状になりにくい。銅の置換めっきの構造は、反応速度や銅(II)イオンの移動速度などにより変化する。

### 4 今後の展望

硫酸銅(II)水溶液の温度を 5°Cにして浸したときに生じた丸いくぼみ構造についてと、銅が樹状に成長するものと針状結晶になるものとの違いがなぜ生じるのかについて、さらに研究を深めていきたい。

### 5 謝辞

本研究は電子顕微鏡で撮影してくださつたサイパルの学芸員川辺英行さん、顧問の富田一茂先生のおかげで進めることができました。本当にありがとうございました。本研究は日頃から熱心にご指導くださる顧問の先生、また協力を惜しまず実験に参加してくれた部員たちにも合わせて感謝いたします。

### 6 受賞を受けて

この度は日本化学会北海道支部研究奨励賞をいただき、誠にありがとうございます。このような賞をいただいたことを励みにして、これからも研究を進めていきたいと思います。

### 7 参考文献 1) 北海道旭川東高等学校、第55回全道高等学校理科研究発表大会(2016)「銅の化学置換めっきの色調の違い」