

卓上顕微鏡を用いた銀樹，銅樹，スズ樹の観察

Observation of dendrites (silver, copper, tin) using a tabletop microscope

鈴木 崇広

大妻女子大学人間生活文化研究所，大妻嵐山中学校・高等学校

Takahiro Suzuki

Institute of Human Culture Studies, Otsuma Women's University

12 Sanban-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, 102-8357 Japan

Otsuma Ranzan Junior and Senior High School

558 Sugaya, Ranzan-machi, Hiki-Gun, Saitama, 355-0221 Japan

キーワード：酸化・還元，イオン化傾向，金属樹，電子顕微鏡

Key words : Oxidation/reduction, Ionization tendency, Dendrite , Electron microscope

抄録

中学校理科および高等学校化学基礎では，酸化と還元の単元において，金属のイオン化傾向の比較を行うために，金属樹の観察を行う．電解質水溶液に金属の単体を浸すことによって生成した金属樹を，電子顕微鏡で観察した報告は少ない．本実験では，銀樹，銅樹，スズ樹を作製し，電子顕微鏡を用いて観察を行ったところ，銀樹と銅樹は，幹から枝が 60°に分岐した典型的な樹枝状の結晶，スズ樹は，枝が 90°に析出した金属ごとの特徴的な構造が観察できたので紹介する．

1. はじめに

固体状態の単体や化合物の化学を理解することは，合金，金属塩，グラフェン，無機顔料，ナノ材料，ゼオライト，高温超伝導体などの多くの重要な無機物質の研究における重要な課題である^[1]．2018年告示の高等学校学習指導要領解説（理科編理数編）「化学基礎」では，「酸化と還元」の単元において扱う実験の一例として金属樹の作製を挙げている^[2]．

イオン化傾向の小さな金属イオンの水溶液中に，イオン化傾向の大きな金属の単体を入れると，イオン化傾向の大きな金属が溶け出し，イオン化傾向の小さな金属が析出する．このとき，樹木の枝が伸びるように析出するので，金属樹とよばれる^[3]．金属樹は，原理がわかりやすく，美しいことから演示実験や生徒実験として実践され，スモールスケール化^[4]，フィルム化^[5]などさまざまな工夫が行われてきた．また，顕微鏡や双眼顕微鏡を用いる観察方法が報告されている^[6-8]．

金属の凝固，電解析出，真空蒸着や，雪，無機塩などによって生じる樹枝状結晶（dendrite，デンドライト）は古くから知られており，走査型電子顕微鏡（SEM）や原子間力顕微鏡（AFM），X線回折

などを用いて観察・解析する研究が数多く報告されている^[9,10]．一方で，走査電子顕微鏡を用いて電解質水溶液に金属単体を入れる方法によって生じる金属樹を観察した例は，筆者が調査した範囲では，宮城県仙台第三高等学校の電解質水溶液にアスコルビン酸を添加した場合の銅樹の異方性についての研究のみであった^[11]．

本報では，中等教育現場においても使用可能な卓上顕微鏡を用いて電解質水溶液に金属単体を入れる方法によって作製した銀樹，銅樹，スズ樹の観察を行ったので，観察結果を報告する．

2. 実験方法

シャーレ（φ100×20 mm）に定性濾紙 No.2 90 mm（ADVANTEC）1枚を敷き，表1に示す 0.2 mol/L の電解質水溶液各 10 mL と金属単体（10 mm×10 mm）を入れ，25°Cの室温で静置した．24時間経過後，定性濾紙を取り出し，吸引ろ過を行いながらイオン交換水で金属樹を洗浄した．ろ紙を乾燥後，導電性両面テープを用いて，ろ紙上から金属樹を剥がしとり，卓上電子顕微鏡 Miniscope TM-3030（日立ハイテク）で観察した．

表 1 電解質水溶液と金属単体

	電解質水溶液	金属
銀樹	硝酸銀	銅
銅樹	硫酸銅(II)	亜鉛
スズ樹	塩化スズ(II)*	亜鉛

*電解質水溶液の白濁を抑えるために濃塩酸を 2.0 mL 加えた。

3. 結果と考察

電解質水溶液に金属を浸すと、金属樹が生成した。銀樹、スズ樹の成長は早く、24 時間経過後にはシャーレ全体に広がるが、銅樹は成長が遅く、生成した金樹は直径 3~4 cm であった。

金属樹の電子顕微鏡写真を図 1 に示す。

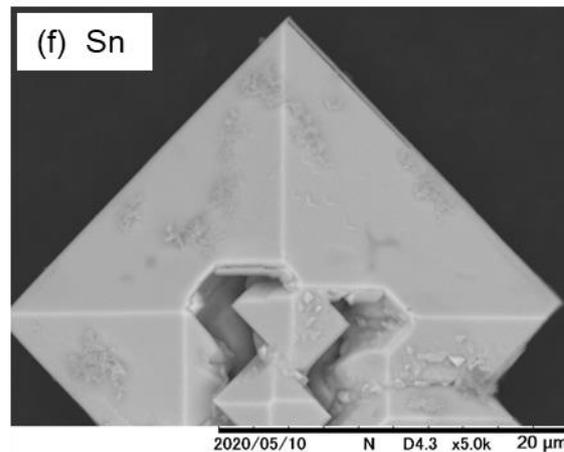
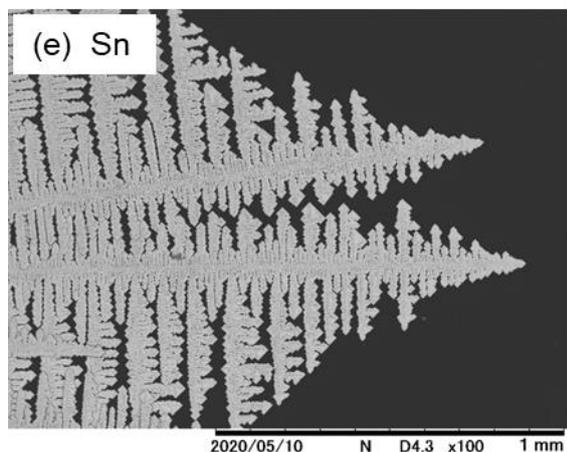
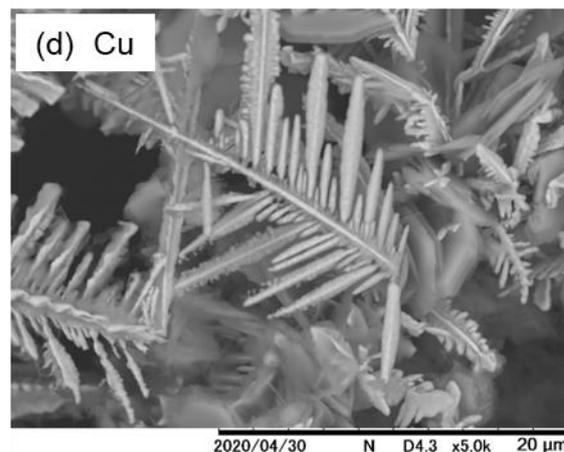
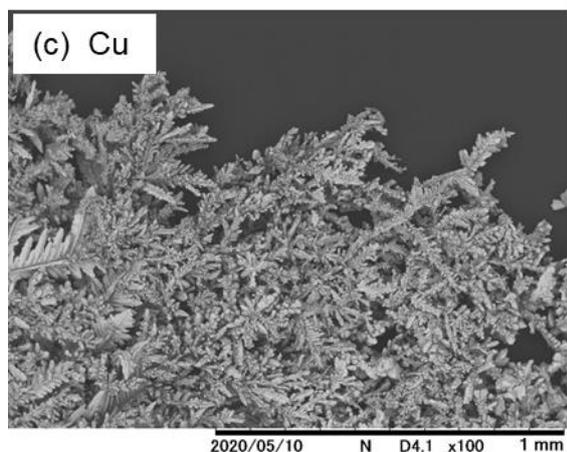
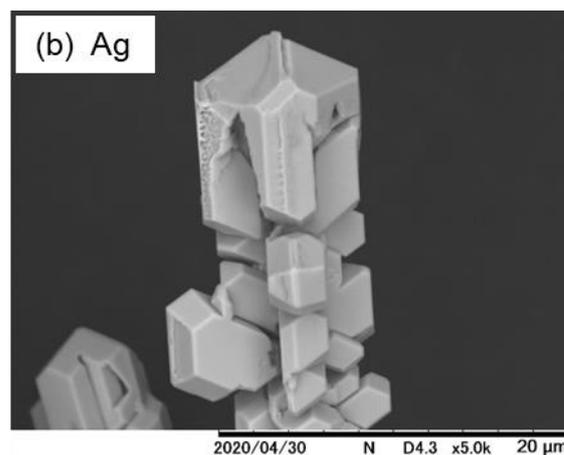
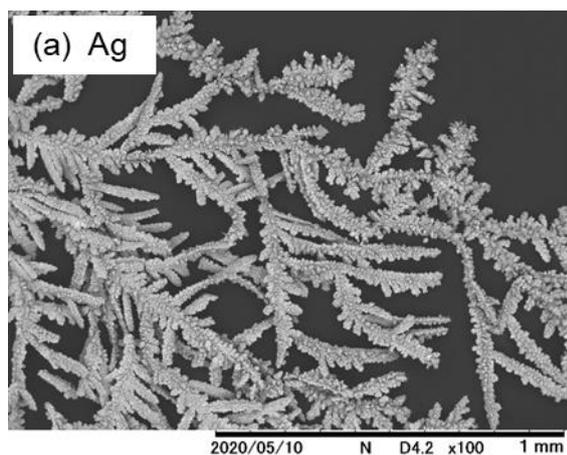


図 1 金属樹の電子顕微鏡写真

銀樹と銅樹は、幹から枝が 60° に分岐した典型的な樹枝状の結晶であった (図 1 a~d)。スズ樹は、枝が 90° に析出し、また枝も、正方形が重なり合ったような特徴的な形状だった (図 1 e,f)。

一般に結晶は、結晶面の欠陥部分に優先して原子を取り込みやすいため、ゆっくり成長した場合は、結晶面に凹凸がない単純な構造となる。一方で、樹枝状結晶をつくる場合は、先端分岐と呼ばれる現象が知られており、濃度や温度が特定の組み合わせになると、平らな表面が力学的に不安定になる。平らな表面に隆起ができると、その隆起はほかの領域よりも早く成長するので、隆起はしだいに大きくなる。しかし、隆起が大きくなると、平らも同然となるのでまた隆起ができる。

図 2 はミラー指数 (111) を一層取り出したモデルである。ビー玉を並べていくと、幹と枝の角度が 60° になることがわかる。このように、金属樹の枝の角度は、主に結晶構造によって決まる。図 3 に、銀樹の構造を示した。

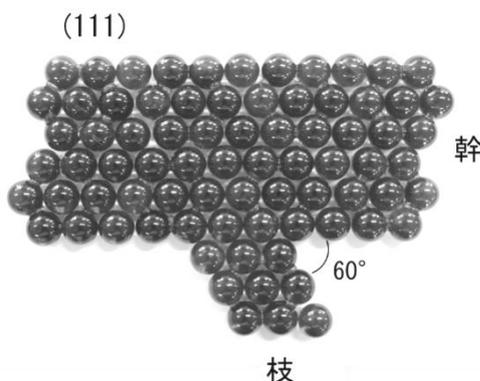


図 2 面心立方格子 (111) の構造

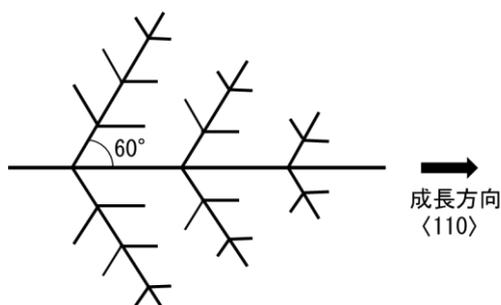


図 3 銀の樹枝状結晶^[9]

スズは、体心正方構造である。長細い体心立方格子をイメージするとよい。スズの樹枝状結晶は、成長方向 $\langle 110 \rangle$ の角がとがり、正方形が次々にできて伸びていくことがわかっている (図 4)。図 1 (g) も同様の形状をしている。またスズ結晶の形状は、塩酸の濃度にも依存し、樹枝状結晶の他に、剣状結晶を析出する場合もある。

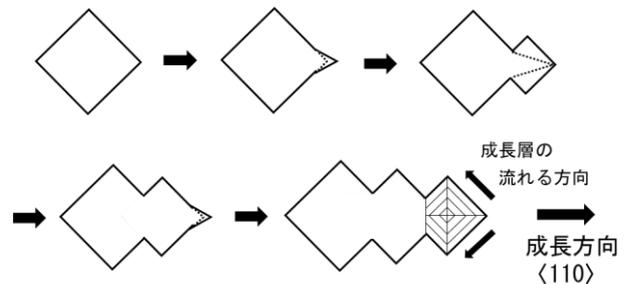


図 4 スズの樹枝状結晶^[9]

4. おわりに

金属樹を電子顕微鏡で観察することにより、肉眼や光学顕微鏡を用いて観察した場合と違った金属樹の美しさ、自然の神秘を実感することができる。また、金属樹を結晶格子と関連づけることにより、金樹、銀樹、銅樹はできる限り最密充填構造を形成するように成長し、枝ができる場合には 60° になることに気づくことができる。スズ樹は、正方形が連なるように成長するという特徴がある。筆者は、金属樹の電子顕微鏡写真を用いて、高校化学の授業や、発展的な学習、課題研究や部活動において、金属樹と結晶格子を関連づける話題を紹介している。

本報は、2020 年に行われた全国理科教育大会誌上大会における発表に、新たなデータおよび考察を加えたものである。

謝辞

(株) 日立ハイテク様に、卓上顕微鏡を貸与いただきました。感謝申し上げます。

引用文献

- [1] 田中勝久. “シュライバーアトキンス無機化学 (上) (第 6 版)”. 東京化学同人, 2016, p.74.
- [2] 文部科学省. “高等学校学習指導要領 (平成 30 年告示) 解説理科編理数編”. 実教出版, 2023, p.93.

- [3]竹内敬人ほか. “改訂化学基礎”. 東京書籍, 2019, p.170.
- [4]守本昭彦. 無色透明なプラスチックではさんで観察する金属樹. 平成 28 年度全国理科教育大会 石川大会研究発表論文集. 2016, 38, p.180-181.
- [5]土屋徹. 平面展開による金属樹の保存とイオン化傾向の理解. 平成 23 年度東レ理科教育賞受賞作品集. 2012, p.22-25.
- [6]赤堀四郎ほか. 増訂化学実験事典. 講談社, 1973, p.325.
- [7]荘司隆一. 金属樹の成長の様子の観察. 化学と教育. 2014, 62(10), p.496-497.
- [8]Yizhou Ling et al. Observing the Growth of Metal Dendrites in Specimens Prepared by Fabricating Galvanic Cells and Electrolytic Cells. *Journal of Chemical Education*. 2020, 97, p.497-502.
- [9]石山豊次ほか. 電析結晶の形態と構造. 日本大学文理学部自然科学研究所研究紀要. 1970, 5, p.37-38.
- [10]Wesley C. Sanders et al. Characterization of Micro- and Nanoscale Silver Wires Synthesized Using a Single-Replacement Reaction between Sputtered Copper Metal and Dilute Silver Nitrate Solutions. *Journal of Chemical Education*. 2014, 91, p.705-710.
- [11]伊藤柚里. 銅樹の異方性の研究～鋭く, 真っ直ぐ, 平面に!そして永遠の輝きを!～. 第 41 回全国高等学校総合文化祭自然科学部門論文集. 2017, p.374-347.

(受付日: 2024年3月31日, 受理日: 2024年6月14日)



鈴木 崇広 (すずき たかひろ)

元大妻女子大学人間生活文化研究所研究員 (2024年3月まで)

現職: 東京理科大学理学部第一部化学科助教

プロフィール:

東京理科大学大学院理学研究科科学教育専攻博士課程修了. 博士 (学術).

埼玉県公立高等学校教諭, 大妻嵐山中学校・高等学校教諭, 大妻女子大学人間生活文化研究所研究員を経て現職. 専門は化学教育. 現在は, 無機化学, 光化学分野を中心とした高等学校化学における実験教材開発を行っている.

主な著書:

Takahiro Suzuki, Misaki Fujino, Yoji Yamada, *Journal of Chemical Education* **2023**, 100, 4780-4785.

Yuka Kishi, Takahiro Suzuki, *Journal of Chemical Education* **2022**, 99 (9) 3332-3336.

Takahiro Suzuki, Masayuki Inoue, *Journal of Chemical Education* **2021**, 98 (3), 946-950.

鈴木崇広ほか 10 名, 化学 (令和 5 年度用高等学校教科書), 実教出版, 2023 年 2 月 25 日.

鈴木崇広ほか 10 名, 化学基礎 (令和 4 年度用高等学校教科書), 実教出版, 2022 年 1 月 25 日.