

銅の電析における析出過程への超強磁場効果の解析

Analysis of Magnetic Field Effect on Copper Electrodeposition

埼玉県産総センター 森本 良一, 矢澤 貞春
 能開大 青柿 良一
 早大・高等研 杉山 敦史
 東北大・金研 茂木 巖

R. Morimoto¹, S. Yazawa¹, R. Aogaki², A. Sugiyama³, I. Mogi⁴
¹ Saitama Industrial Technology Center
² Polytechnic University
³ Waseda Institute for Advanced Study, Waseda University
⁴ Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

銅の電析において電極に平行に磁場を加えた場合には、非平衡ゆらぎと磁気対流との相互作用により析出反応の促進と抑制が起こる。そのため、電解電流や表面形態が変化する。

非平衡ゆらぎ[1~4]は、電気化学反応にともなって生じるものであり、対称性ゆらぎと非対称性ゆらぎの二種類あることが分かっている。対称性ゆらぎは、電極反応にともない拡散層で生じる、1 μm 以下の三次元微小結晶粒子成長にかかわるゆらぎであり、非対称性ゆらぎは、電気二重層内の析出不安定性によって自己組織化され、10 μm 以上のサイズを有する二次元核成長にかかわるゆらぎである。

一方、磁場中での電気化学反応にともなって生じる対流としては、Fig. 1(a)に示されるようにMHD(Magneto-hydrodynamic)流れと第一マイクロ MHD 流れが知られている[5]。まず MHD 流れは、磁場と電解電流の相互作用から引き起こされるローレンツ力が駆動力となり、溶液を流動させるものである。また、第一マイクロ MHD 流れは、MHD 流れのゆらぎ成分であり、非平衡ゆらぎの存在による電流線のゆらぎと磁場との関係から析出面近傍において微小な対流ローラーとして生じるものである。つまり、磁場中では MHD 流れが引き起こす電極反応促進効果(MHD効果)が現れる一方で、第一マイクロ MHD 流れと対称性ゆらぎとの干渉作用からもたらされる、三次元微小結晶粒子成長の抑制による結晶粒の微細化が現れる(第一マイクロ MHD 効果)。

さらには、硫酸銅溶液の濃度が比較的高く、高過電圧の条件で定電位電析を 500 s 以上行ったときには、反応促進を引き起こす新たな効果である第二マイクロ MHD 効果が現れてくること、理論計算結果と実験結果との検討から明らかになった[6~10]。この第二マイクロ MHD 流れの発生機構としては以下ようになる。まず、初期電解電流がいったん定常値をとってから、さらに電気二重層(特に拡散二重層)の過電圧がわずかながら正の値をとることで、非対称性の非平衡ゆらぎが再び不安定化する。次に、Fig. 1(b)に示されるように第一マイクロ MHD 流れと相互作用することで発生する、20~50 μm 程度のサイズの複数の対流が、拡散層の厚みを局所的に減少させるために、二次元核成長が促進される。その結果、いったん平滑になった析出面から、新たに 100 μm ほどの直径を持つ二次粒子が多数生成し、その成長とともに一定だった電流値の再増加現象として現れることを観測している。このとき、個々の二次粒子の表面においては、二次粒子を構成する 1 μm 以下の三次元結晶粒子の成長は析出面で抑制され、平滑であることから、第一マイクロ MHD 効果が引き続き有効であることも確認されている[6]。

このように、第二マイクロ MHD 効果が現れる条件としては、磁束密度 5 T の条件での実験的検討から、水素イオンの特異吸着によって拡散二重層の過電圧が正の値をとることが考えられた[9]。そこで、本報告においては、より強磁場条件での第二マイクロ MHD 効果の発生条件について検討を行った。

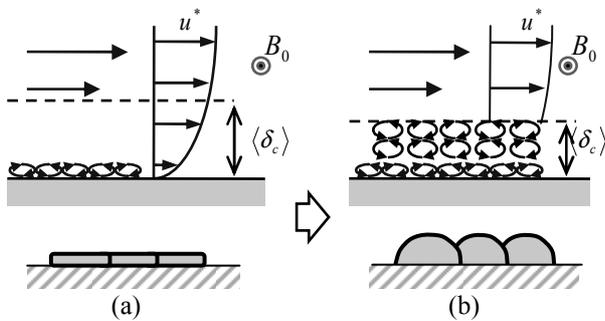


Fig 1 Transition from laminar diffusion to convection diffusion during secondary nodule formation in a magnetic field. (a) Laminar diffusion and 2D nuclei. (b) Convective diffusion and secondary nodules.

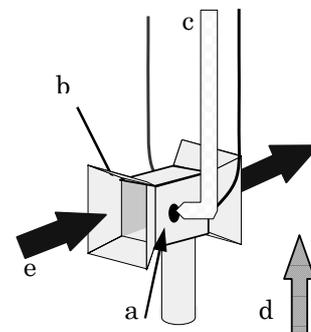


Fig 2 MHD electrode. a : Working electrode, b : Counter electrode, c : Luggin capillary, d : Magnetic field, e : Solution flow.

2. 実験方法

平行磁場中で、 CuSO_4 300 mol m^{-3} + H_2SO_4 500 mol m^{-3} からなる硫酸銅溶液中を用いて、電気化学測定と定電位電解を行った。いずれもアルゴン通気により溶液中の溶存酸素を除去してから、温度 $15 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ で行った。磁場の発生には、東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターの冷凍機冷却超伝導マグネット 15T-CSM を用いて、磁束密度を 14 T とした。電極には、Fig. 2 に示す MHD 電極(作用極, 対極:銅板($10 \times 10 \text{ mm}^2$))を用いた[11,12]。照合極には、直径 1 mm の銅線の断面以外をエポキシ系樹脂により被覆して、ルギン管を介して使用した。電気化学測定では、電位走査速度 0.5 mV s^{-1} で、反応電流を測定した。定電位電解では、過電圧を -0.2 V , -0.4 V , -0.6 V として、1200 s 析出を行った。

3. 実験結果及び考察

Fig. 3 に平行磁場中での電流—電位曲線を示す。銅イオン濃度が高いため、MHD 効果により反応が促進され、拡散過程と電荷移行過程の両方が現れていることが分かる。 -0.5 V あたりから水素の生成により徐々に電流が増加し、 -0.7 V あたりから急激に水素ガス発生に対応した電流増加が見られる。そこで、水素が発生しない

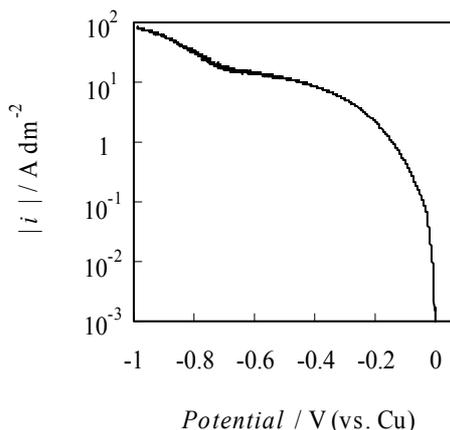


Fig 3 Plot of the current density against the potential. The potential was swept in the rate of 0.5 mV s^{-1} .

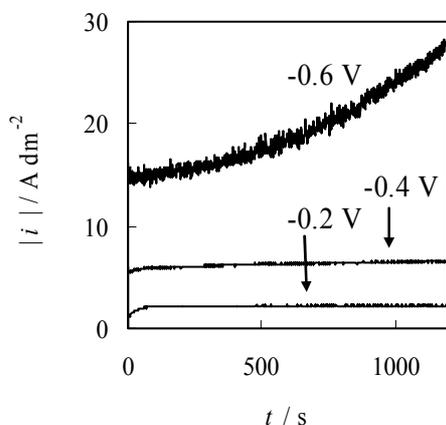


Fig 4 Variations of the current density with time on various overpotentials.

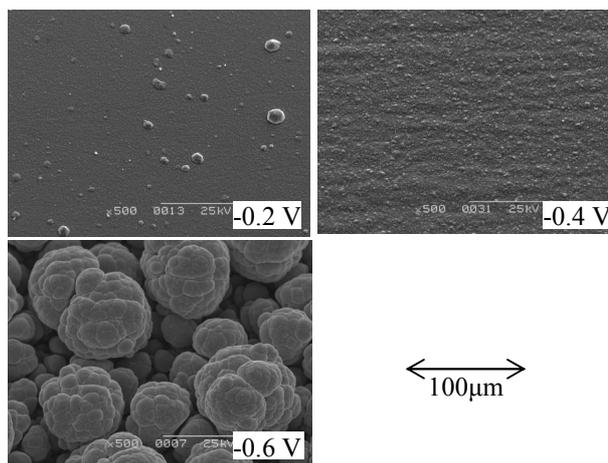


Fig 5 Scanning electron microscopy of deposited surfaces.

と考えられる過電圧 -0.2 V , -0.4 V と、水素発生により水素イオンの特異吸着があると考えられる過電圧 -0.6 V でそれぞれ 1200 s 析出させた。Fig. 4 に電流密度の時間変化、Fig. 5 に走査型電子顕微鏡観察結果を示す。過電圧 -0.2 V , -0.4 V では、二次粒子の成長が見られないのに対して、 -0.6 V では、二次粒子が析出している。この結果は 5 T の結果[9]と同傾向であることから、第二マイクロ MHD 効果による二次粒子形成は、水素イオンの特異吸着によるものであることが確認された。

4. まとめ

強磁場環境において、銅の電析を行った結果、第二マイクロ MHD 効果が現れる理由である拡散二重層内における電位の正へのシフトが、電析時に発生する水素イオンの特異吸着であることを明らかにした。

参考文献

- [1] R. Aogaki, J. Chem. Phys., 103 (1995) 8602.
- [2] R. Aogaki, A. Yamada, and A. Tadano, J. Chem. Phys., 103 (1995) 8616.
- [3] M. Asanuma, A. Yamada, and R. Aogaki, Jpn. J. Appl. Phys., 43 (2004) 6303.
- [4] M. Asanuma, A. Yamada, and R. Aogaki, Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 5137.
- [5] 青柿良一, Electrochemistry, 73 (2005) 454.
- [6] 森本良一, 杉山敦史, 青柿良一, 表面技術協会第 111 回講演大会要旨集, p. 185 (2005).
- [7] 青柿良一, 森本良一, 杉山敦史, 表面技術協会第 114 回講演大会要旨集, p. 34 (2006).
- [8] 森本良一, 杉山敦史, 青柿良一, 表面技術協会第 114 回講演大会要旨集, p. 36 (2006).
- [9] 森本良一, 矢澤貞春, 杉山敦史, 青柿良一, 表面技術協会第 117 回講演大会要旨集, p. 232 (2008).
- [10] R. Morimoto, A. Sugiyama and R. Aogaki, Proc. Int. Sympo. Magneto-Science 2005, No. 2P22 (2005).
- [11] R. Aogaki, K. Fueki and T. Mukaibo, Denki Kagaku (presently Electrochemistry), 43 (1975) 504.
- [12] R. Aogaki, K. Fueki and T. Mukaibo, Denki Kagaku (presently Electrochemistry), 43 (1975) 509.