

強磁場中における銅電析過程の解析

Analysis of Copper Electrodeposition Process in a High Magnetic Field

埼玉県産総センター 森本 良一
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, R. Aogaki², A. Sugiyama³, I. Mogi⁴

¹Saitama Industrial Technology Center

²Polytechnic University

³Waseda Institute for Advanced Study, Waseda University

⁴Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

磁場中での電気化学反応によるローレンツ力が生み出す流れとしては、MHD(Magnetohydrodynamic)流れと第一マイクロ MHD 流れがある[1,2]。これらの流れの中では、電気化学反応にともない生じる非平衡ゆらぎ[3]との相互作用により析出反応の促進と抑制が起こる。このうち、MHD 流れはローレンツ力を駆動力とする溶液の流動であり、第一マイクロ MHD 流れは MHD 流れのゆらぎ成分である。第一マイクロ MHD 流れは電極面近傍でローレンツ力のゆらぎにより生み出される微小対流セルである。このことから、磁場中ではまず MHD 流れが引き起こす電極反応促進効果(MHD 効果)が現れる。それと同時に、第一マイクロ MHD 流れと濃度ゆらぎ(対称性濃度ゆらぎ)の干渉作用によって、三次元結晶粒子の成長がマイクロメートルスケールで抑制される変化が起こる(第一マイクロ MHD 効果)。

一方、5T 以上の高磁場下で硫酸銅濃度が比較的高く(300 mol m⁻³程度)、高過電圧(-0.4 V)の条件のもと定電位電析を長時間(500 s 以上)行くと、今度は反応促進効果(第二マイクロ MHD 効果)が現れ、電流値の増加とともに、あらたに二次粒子の成長が得られる。これまでの検討結果[4,5]から、この現象は電析時に発生する水素イオンの特異吸着により、拡散二重層過電圧が正へシフトし、その結果、いったん安定化した非対称性濃度ゆらぎが再度不安定化することで生まれることが

明らかになった。このとき電解電流の値は、はじめは一定定常値をとるものの再び増加し、二段階の値をとる。また、溶液濃度、過電圧など実験条件によっても、第二マイクロ MHD 流れの数や、二次粒子形成に至る時間が変化することがわかった[6]。そこで、第二マイクロ MHD 効果の解析では、実験結果と理論計算結果からの検討が必要となってくる[6]。これを正確に行うためには、前述の二段階目の電流値が比較的一定の値をとる必要がある。これまで主に検討していた住友重機械工業製 HF10-100VHT-2 のような常温磁場空間の直径 100 mm の超電導磁石では、電極サイズ 10×20 mm²、電極間隔 5 mm の MHD 電極を使用していたが、強磁場中での検討においては、使用する超電導磁石の常温磁場空間のサイズに合わせて電極サイズを 10×10 mm²へと変更する必要がある。そこで本報告では、強磁場中での第二マイクロMHD効果を解析するために、MHD 電極のサイズと反応電流の関係について述べる。

2. 実験方法

平行磁場中で、100 mol m⁻³ CuSO₄ + 500 mol m⁻³ H₂SO₄ からなる硫酸銅溶液を用いて、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±1 °Cで行った。電極には、Fig. 1 に示す MHD 電極(作用極, 対極:銅板(10×10 mm²))を用いた。作用極と対極を矩形流路内において対向させている。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。ここで、作用極と対極の間隔は、実験条件により 2.5 mm 及び 5 mm とした。予備実験においては、住友重機械工業製 HF10-100VHT-2 を用いて、磁束密度 5 T とした。また強磁場中での電析では、冷凍機冷却超伝導マグネット 18T-CSM を用いて、磁束密度を 14 T とした。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 -0.5 V または -0.6V とした。

3. 実験結果及び考察

Fig. 2 に予備実験として行った電極間隔 5 mm、磁束密度 5 T の結果を示す。過電圧 -0.5 V では、二段階目の電流値に至るまでの時間が長く、-0.6 V では、明確な二段階目の電流値が現れず、急激な水素発生により電

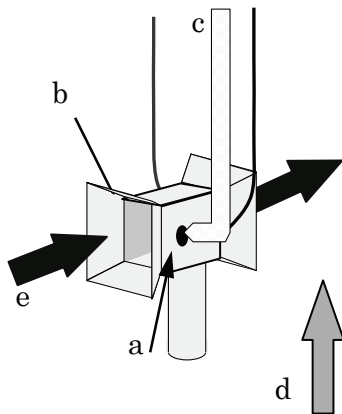


Fig 1 MHD electrode. a : Working electrode, b : Counter electrode, c : Luggin capillary, d : Magnetic field, e : Solution flow.

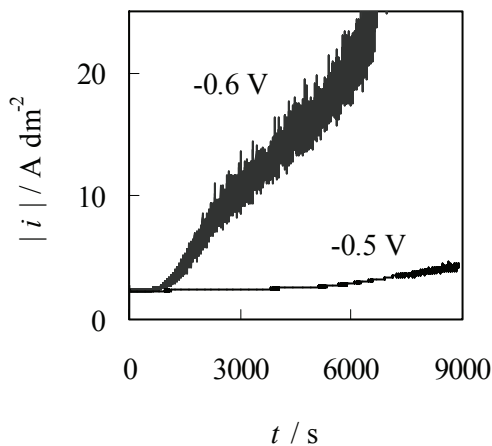


Fig 2 Variations of the current density with time on various overpotentials. Magnetic flux density is 5 T. Interval of electrodes is 5 mm.

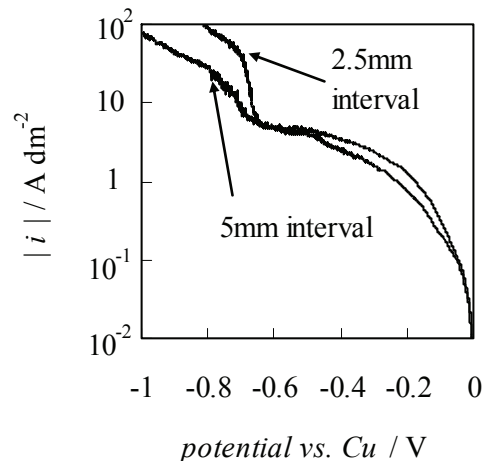


Fig 4 Plots of the current density against the potential. The potential was swept in the rate of 0.5 mV s^{-1} .

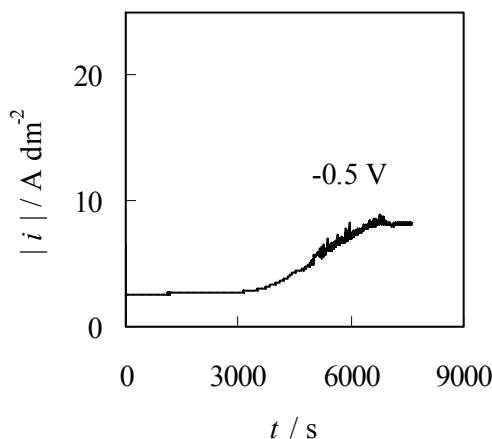


Fig 3 Variation of the current density with time on -0.5 V . Magnetic flux density is 5 T. Interval of electrodes is 2.5 mm.

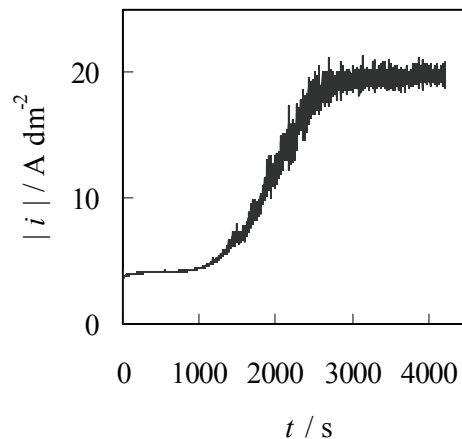


Fig 5 Variation of the current density with time on -0.5 V . Magnetic flux density is 14 T. Interval of electrodes is 2.5 mm.

流値が急上昇してしまっている。これは、MHD 電極において、電極間隔が 5 mm である一方で、電極長さが 10 mm であるために、レイノルズ数がおおきくなり、矩形流路内における溶液流れが乱流になってしまったためであると考えられる。

そこで、これまで使用していた $10 \times 20 \text{ mm}^2$ 、電極間隔 5 mm の MHD 電極と相似になるように、電極間隔を 2.5 mm にして強磁場中で電析を行った。Fig. 3 に示すように、いままでと同様の結果を得た。この結果から、(1)矩形流路内の流れが層流状態となるようにすることができる。(2)電極間隔 5 mm の場合と比べて、電極間隔 2.5 mm の場合は二段階目への電流値変化がより短い時間で起きることが明らかになった。Fig. 4 に 14 T における電極間隔の違いによる電流-電位曲線を示す。電極間隔 2.5 mm の結果では、電極間隔 5 mm の結果と比べて反応が促進されていることが分かる。さらに Fig. 5 において、過電圧 -0.5 V 、磁束密度 14 T で電析を行ったときの電流密度の時間変化を示す。二段階目の電流値が明確に現れている。この電極を用いることで、強磁場中での第二マイクロ MHD 効果の詳細な解析が可能になると結論された。

4. まとめ

強磁場中において銅の電析を行った結果、MHD 電極の電極間隔を調整することで、第二マイクロ MHD 効果の解析の可能性が示された。

参考文献

- [1] 青柿良一, *Electrochemistry*, 73 (2005) 454.
- [2] 森本良一, 矢澤貞春, 杉山敦史, 青柿良一, 齋藤誠, *表面技術*, 59 (2008) 408.
- [3] M. Asanuma, A. Yamada, and R. Aogaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 5137 など.
- [4] R. Aogaki, R. Morimoto, and A. Sugiyama, *ECS Transactions*, 13 (2008) 15.
- [5] 森本良一, 矢澤貞春, 青柿良一, 杉山敦史, 茂木巖, 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター平成 19 年度年次報告, p. 164 (2008).
- [6] 森本良一, 杉山敦史, 三浦美紀, 青柿良一, 茂木巖, 山内悠輔, 第 3 回日本磁気科学会年次大会要旨集, p. 101 (2008).