

## 強磁場中における電気化学的析出法を用いた 単結晶成長と機能性複合被膜形成

杉山敦史\*\*\*<sup>1</sup> 走出 真\*<sup>1</sup> 森本良一\*<sup>2</sup> 永井 寛\*<sup>2</sup> 青柿良一\*\*\*<sup>2</sup>

Electrochemical reaction in a vertical heterogeneous magnetic field

SUGIYAMA Atsushi\*\*\*<sup>1</sup>, HASHIRIDE Makoto\*<sup>1</sup>, MORIMOTO Ryoichi\*<sup>2</sup>,  
NAGAI Yutaka\*<sup>2</sup>, AOGAKI Ryoichi\*\*\*<sup>2</sup>

### 抄録

外部磁場下において電気化学反応を行ったときに流れる不均一磁気対流について硫酸銅溶液からの銅電析反応を通して実験的に確かめた。不均一磁気対流は電極 - 溶液界面に形成される濃度勾配に応じた磁化率勾配と勾配磁場が相互作用して生じる対流である。銅電析においては理論的予測に従って、不均一磁気対流発生安定領域と不安定領域は勾配磁場の正負の符号によって分けられ、不均一磁気対流が生じる不安定領域では、磁場と磁場勾配の積の3分の1乗に比例して電解電流値は増加した。

キーワード：磁場効果，電気化学反応解析，銅電析，不均一磁気対流

### 1. はじめに

外部磁場下において電析を行ったときには、MHD 流れ(magnetohydrodynamic flow)<sup>1,3)</sup>と不均一磁気対流(heterogeneous magneto-convection)<sup>4,5)</sup>による電解質溶液の流れが、反応量や電析形状に大きな影響を及ぼす。MHD 流れは磁束密度  $B$  と電解電流密度  $i$  の積で表される Lorentz 力に基づく対流である。一方、不均一磁気対流は、磁束密度と空間的な磁場勾配の積 ( $B(dB/dz)$ ) と反応前後の電解質溶液の磁化変化とが作用して生じる対流であるため、反応系に固有な磁化率と言う物理量

を通して、反応物質の定性と定量、さらには反応物構造解析への可能性が見積もられる。しかしながら、通常めっき等で使用する電流密度は大きく、容易に Lorentz 力が大きくなり、不均一磁気対流の存在を覆い隠してしまう。電解電流と磁束密度の方向を平行にとることによって、ある程度の MHD 流れを抑制することは可能であるが、電極面上には不均一な電流線分布が存在し、特に円盤状電極を使用した場合には、竜巻状の流れである垂直 MHD 流れ(vertical-MHD flow)が起こる。このため、通常の電極を使用した場合には、MHD 流れと不均一磁気対流を分離することは不可能であると言える。そこで、我々は新しく不均一磁気対流由来の電流成分のみを選択的に抽出するために電極の先端部にさやを付けた電極を開発し、銅電析を通して、不均一磁気対流に対して理論、実

\*<sup>1</sup> 材料技術部(現 庄和浄水場)  
\*<sup>2</sup> 材料技術部  
\*\*\*<sup>1</sup> 日本学術振興会科学特別研究員  
(現 早稲田大学大学院理工学研究科)  
\*\*\*<sup>2</sup> 職業能力開発総合大学校

験面から検討を行った。

2. 不均一磁気対流

電気化学反応の垂直不均一磁気対流式は、純水への硫酸銅5水和物結晶の溶解実験を通して確かめられた式を基にする。不均一磁気対流は次式の無次元数  $S$  が正を満たすとき、不安定化し、磁気対流セルを形成する。

$$S = \mp \frac{\alpha_0 \chi_s |\Delta C| \delta^3}{\mu_0 D_0 \eta} B \left( \frac{dB}{dz} \right)_{z=0} > 0 \quad (1)$$

ここで、"-" と "+" は、電極界面近傍の重力場に対する濃度勾配の傾きの負と正にそれぞれ対応している。 $\alpha_0 \chi_s (= \partial \chi / \partial C)$  は磁化率の濃度勾配を示し、反応種が常磁性のとき正をとり、反磁性のときには負をとる。そして、 $|\Delta C|$  は濃度差、 $\delta$  は拡散層の厚さ、 $\mu_0$  は真空の透磁率、 $D_0$  は拡散係数、 $\eta$  は動粘度をそれぞれ示す。

電気化学反応の垂直不均一磁気対流式は、物質移動拡散律速下の Fick's 拡散式、

$$i = nFD \frac{|\Delta C|}{\delta_c} \quad (2)$$

を考慮して次式を得る。

$$i = 0.0969nFD_0 \left( \frac{1}{\mu_0 D_0 \eta} \right)^{1/3} \left( \frac{\partial \chi}{\partial C} \right)^{1/3} |\Delta C|^{4/3} \left| B \left( \frac{dB}{dz} \right)_{z=0} \right|^{1/3} \quad (3)$$

3. 実験方法

直径 5mm の銅棒の先端部にプラスチックチューブを取り付け、さや長さ 5mm と 1mm のさや付き電極を作製した。磁場発生装置には住友重機械工業製の 10 テスラ超電導磁石を用いた。この超電導磁石は上下に貫通した室温ボア(磁場空間)を持ち、ボア内を磁場は鉛直方向(z軸)に流れ、ボア上下端が弱くなる放物線状の磁場分布をとっている。さや付き電極は、MHD 流れの発生および重力対流を極力防ぐために垂直下向きにして、z軸位置および中心磁束密度  $B_0$  を変化させ、様々な  $B(dB/dz)$  下での硫酸銅からの銅電析反応に対し限界拡散電流値を記録した。また、実験後、電析面を走査型電子顕微鏡 (SEM、日立 S-2150) により観察した。

4. 結果

超電導磁石ボア内への電極の上下方向(z軸)の位置に対して、磁場  $B$  と磁場と磁場勾配の積  $B(dB/dz)$  値をプロットした結果を図1の上側に、同じく z 軸に対して拡散電流をプロットした結果を図1の下側に示す。さやの長さが 1mm のときの電解電流の z に対する分布は、z=0の磁場中心付近で最大になり、磁場中心から離れるに従い小さくなる上に凸の形状をとっている。この分布は磁場分布と似た形状をとるために垂直 MHD 流れが優先的に働いていることが示唆される。一方、さやの長さを 5mm まで伸ばしたときには、z が負の領域では、 $B(dB/dz)$  の分布に相似した電解電流分布をとり、z がゼロのとき、つまり磁場中心を境にして、電流値が急激に減少する様子が観測された。この現象について(1)式から考える。電極は垂直下向きかつカソード反応のため電極面付近(上側領域)の銅イオン濃度は薄く、バルク溶液側(下側領域)では濃くなっている。このため濃度勾配は負となり(1)式右辺のマイナスプラスの符号は負をとる。そして、銅イオンは常磁性のため  $\alpha_0 \chi_s$  は正になる。このため、垂直不均一磁気対流が起こる条件である  $S > 0$  を満たすために

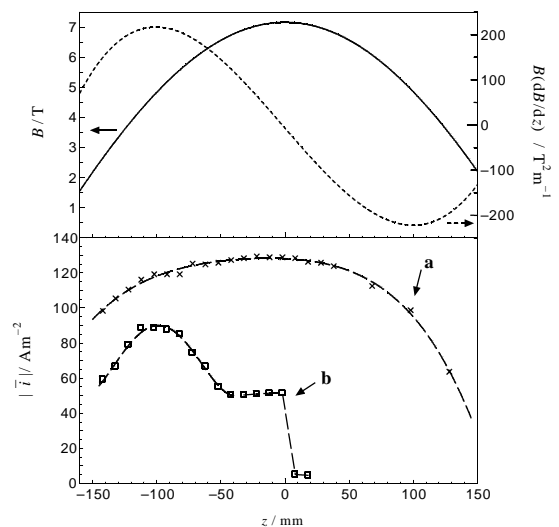


図1 電極位置 z に対する定電位電析による銅電析の拡散電流のプロット(下側)及び  $B(dB/dz)$  vs. z プロット(上側)。a, さや長さ 1mm 直径 5mm 銅電極; b. さや長さ 5mm 直径 5mm 銅電極。溶液組成、 $[CuSO_4] = 100 \text{ mol m}^{-3}$ 、 $[H_2SO_4] = 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ 、過電圧、 $V = -0.2V$ ; 中心磁場、 $B_0 = 7T$ 。

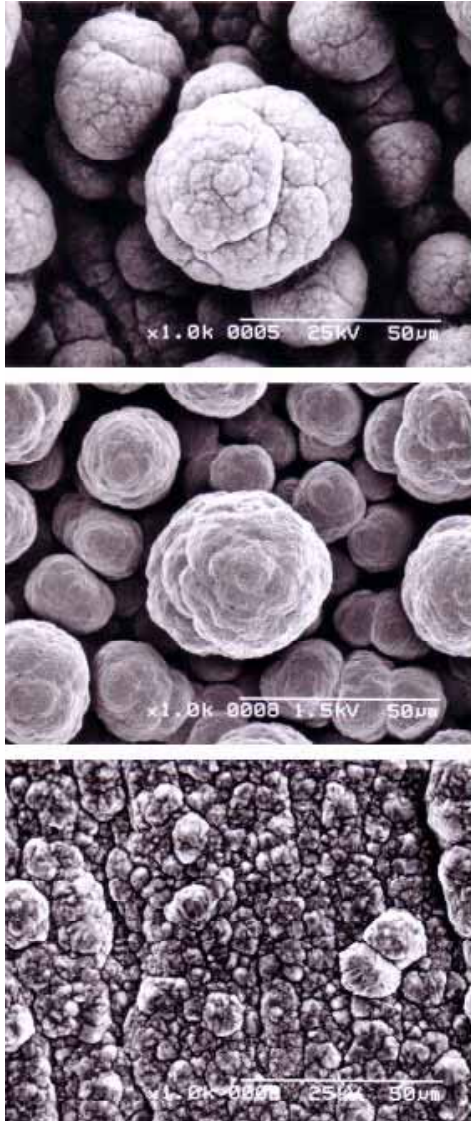


図2 電極のさや長さを変えたときの銅電析面のSEM観察像。  
上からさや長さ 0mm、1mm、5mm。

は、 $(dB/dz) > 0$ が必要条件になり、 $B(dB/dz) < 0$ では対流が生じないことになる。図1に示された電

解電流の  $z$  に対する分布はこの条件を満たすものであり、さや長さ5mm の電極を使用することによって垂直不均一磁気対流を優勢に検知できると言える。

図2には、さや長さ0mm、1mm、5mm の銅電極上へ銅電析後の SEM 観察像を示す。不均一磁気対流が優勢になるに従い、平滑化する様子が見られた。

## 5. まとめ

さや長さ1mm の電極を使用して銅電析を行ったときには垂直 MHD 流れが優勢に働いた。さや長さ5mm の電極を使用することによって垂直不均一磁気対流を優勢に検知できることが示された。不均一磁気対流を利用することで反応量や電析面の制御の他、トレンチ部へのめっきや合金めっきの組成を制御可能であることが予測される。

## 参考文献

- 1) R. Aogaki, K. Fueki and T. Mukaibo, Denki Kagaku (Presently Electrochemistry), 43, (1975)504.
- 2) R. Aogaki, K. Fueki and T. Mukaibo, Denki Kagaku (Presently Electrochemistry), 43, (1975)509.
- 3) R. Aogaki, K. Fueki and T. Mukaibo, Denki Kagaku (Presently Electrochemistry), 43, (1976)80.
- 4) A. Sugiyama, S. Morisaki and R. Aogaki, Mater. Trans. JIM, 41, (2000)1019.
- 5) A. Sugiyama, S. Morisaki and R. Aogaki, Jpn. J. Appl. Phys., 42, (2003)5322.