

第5回航空機による学生無重力実験コンテスト（速報）

実験テーマ: テンプレートを用いた遷移金属ナノワイヤー電析における重力場の影響

実験チーム: 京大エネ科宇宙資源水電解チーム

(大野恵, 稲荷博文, 佐久間剛, 福中康博)

1. 目的

“電析”とは酸化還元反応($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$)を用いて純度の高い金属を得る技術である。電極近傍では Cu^{2+} の濃度は低下するためバルクとのイオン濃度差が密度差を引き起こし、重力存在下では自然対流を誘起する。今回の実験では、析出する粒子のサイズや核の密度、膜の表面粗さ、電流応答に対して重力レベルが及ぼす影響を検討した。同時に、Niナノワイヤー配列を電極に用いて水電解を行った。微小重力下でアルカリ水電解を行えば水素気泡は会合せずにフロス層を形成することが知られている。ナノワイヤー電極から発生する気泡がナノバブルであると仮定すればナノバブルのフロス層を得ることが期待でき、その観察は科学的に極めて興味深い。

2. 実験方法・装置

電析

[実験方法]

$\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 系の電解液を用いてCuのナノワイヤー配列を -0.4 V vs. Cu の定電位で電析させた。テンプレートとしてポリカーボネート(PC)製のメンブランフィルターを用いた。細孔径は100nm及び50nmを採用した。

[実験装置]

ナノワイヤー電析に用いたセルを図1に示す。作用極には裏側にPt-PdをスパッタしたPCメンブランフィルターを使用し、Pt板の上に敷いて導通を確保した。対極、参照極にはそれぞれCu板、テフロン被覆Cu線を用いた。

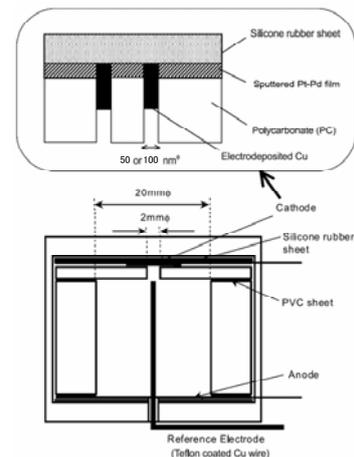


図1 電析用セルの模式図及び陰極近傍断面図

水電解

[実験方法]

Ni 平板電極と Ni ナノワイヤー電極で定電位により水電解を行い、電流値及び発生

する気泡を観察した. ナノワイヤー電極は, ワイヤー径 200 nm ワイヤー長 3, 6, 8 μm 及びワイヤー径 100 nm ワイヤー長 3 μm のものを用いた. 電解液は 0.1 M KOH 水溶液を使用した.

[実験装置]

作用極には Ni 平板及び Ni ナノワイヤー配列を用いた. 対極には 2 枚の Ni 平板, 参照極には水素吸蔵 Pd 線をそれぞれ使用した. 各電極は図 2 に示しているようにプラスチック製のディスプレイセルに固定した.

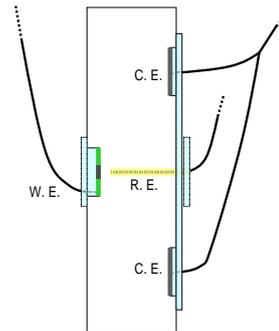
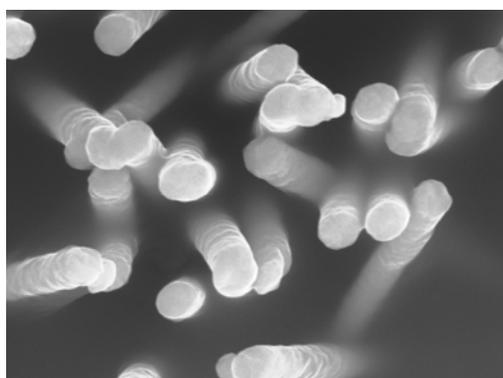


図 2 水電解セルの模式図

3. 実験結果

電析



100 nm

図 3 パラボリックフライトで得られたワイヤーの FE-SEM 画像. ワイヤー径 100 nm, 電析時間 16 s.

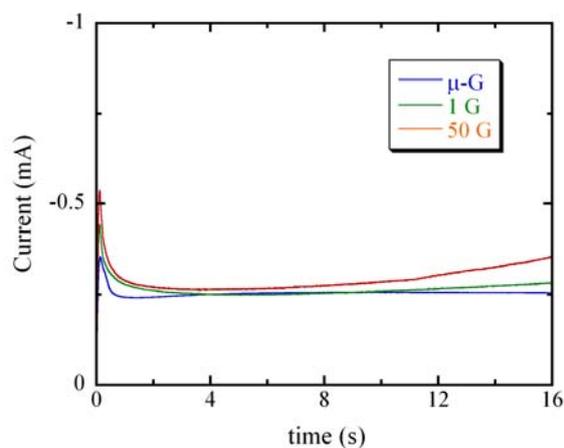


図 4 パラボリックフライト($\mu\text{-G}$)及び地上(1 G, 50 G)での電流応答

図 3 はパラボリックフライトで得られた Cu ナノワイヤーの FE-SEM 画像である.

図 4 に, パラボリックフライト及び地上における電析の電流応答を示す. $\mu\text{-G}$ 下では, 細孔の外側における溶液の対流が抑制されることによって細孔内部の Cu^{2+} の拡散速度が小さくなる. そのため電流値が 1 G 環境よりもやや減少している. 参考に高重力 (50 G) での結果を載せている. この場合は, $\mu\text{-G}$ とは反対にイオンの物質輸送が促進され電流値は大きく上昇している.

次に電流量と析出量の間係を調べるために得られたワイヤーの長さに着目した. 図 5 はパラボリックフライト及び地上でのナノワイヤーの長さのヒストグラムである. 重力レベルが高くなるにしたがってワイヤーは長くなり, 平均長 l_{mean} は $\mu\text{-G}$, 1 G, 50 G ではそれぞれ 1.42, 1.54, 1.85 μm となった. Cu の電析では, 電流量は析出した金属量に相当する. 図 4 に示した通り高重力ほど電流値は大きくなり, それがワイヤー長の大小と一致している.

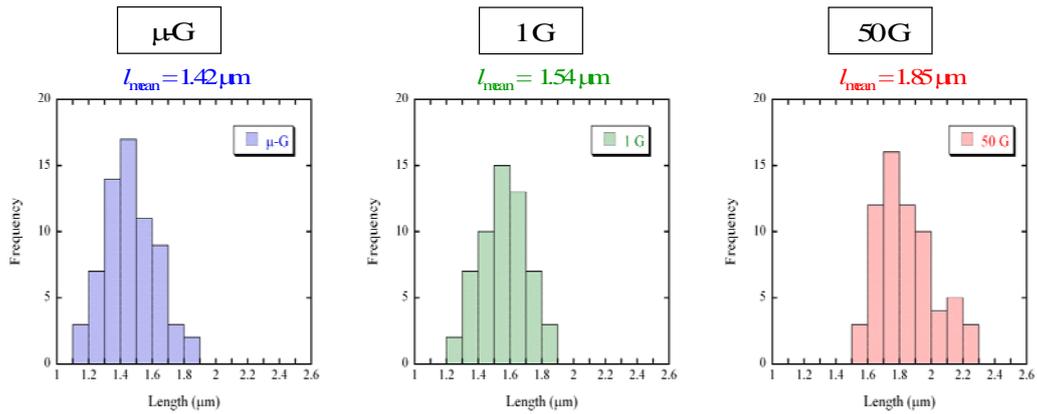


図5 パラボリックフライト(μ -G)及び地上(1 G, 50 G)でのナノワイヤーの長さのヒストグラム。電析時間 16 s, 細孔径 100 nm.

水電解

パラボリックフライト実験では、重力レベルの荒さにより水素気泡は電極上に留まらなかった。しかしながら地上実験と比較するとその上昇のスピードは格段に遅かった。図6は、ワイヤー径 200 nm, ワイヤー長 3 μ m のナノワイヤー電極を用いて μ -G 環境下で水素を発生させたときの電解開始 2, 4, 6, 8, 10 秒後の画像である。上昇していた気泡が下降を始めるといふ、興味深い現象が見られた。

また、電流値は地上での値よりも低くなった。これは重力が小さいため、気泡の電極からの離脱や空隙の移動がスムーズに起こらなかったためだと考えられる。

電極の形状による電流値の違いを解析すると, -0.8 V vs. Pd では

(平板)

< (ワイヤー径 200 nm, ワイヤー長 8 μ m)

\doteq (ワイヤー径 100 nm)

\doteq (ワイヤー径 200 nm, ワイヤー長 3 μ m)

< (ワイヤー径 200 nm, ワイヤー長 6 μ m)

という結果が得られた。

4. まとめ

電析実験においては、重力の大きさにより電流の値や電析量に違いが見られた。これは重力レベルが拡散速度を左右するためである。

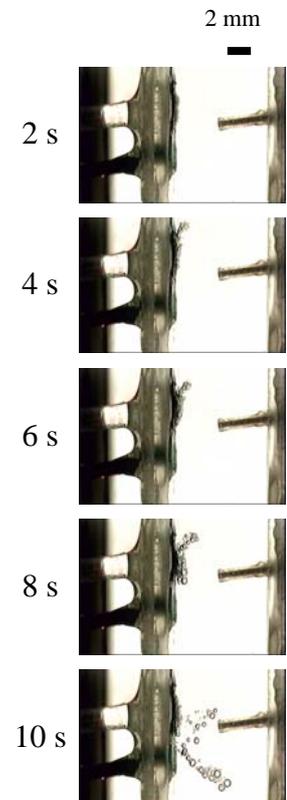


図6 μ -G 環境下の水電解による水素発生の様子。-0.8 V vs. Pd.

水電解操作では期待したナノバブルのフロス層は認められなかったものの、 μ -G では 1 G では見られない気泡挙動が観察できた。

謝辞

「第 5 回航空機による学生無重力実験コンテスト」という形で微小重力実験の機会を与えて下さった JAXA 及び JSF の皆様, 実験の場を提供して下さい下さった DAS の皆様に深く感謝申し上げます。