白金上の水素吸着過程に対する磁気効果の検討

鵜川孝行*, 大浦公志**, 森 香代***, 吉原佐知雄*, 白樺高史*

Magnetic Effects on Hydrogen Adsorption on Platinum Substrates

Takayuki UGAWA*, Masayuki OURA**, Kayo MORI***, Sachio YOSHIHARA*
and Takashi SHIRAKASHI*

Cyclic voltammetry and a quartz crystal microbalance were used to study hydrogen adsorption in a sulfuric acid solution under magnetic field and in magnetically treated electrolyte. These conditions suppressed hydrogen adsorption. The exchange ratio of adsorbed hydrogen to desorbed sulfate anions was evaluated by the ratio of mass change to cathodic charge. We confirmed that the ratio of adsorbed hydrogen to desorbed sulfate anions was controlled by the magnetic effect.

Key Words: Magnetic Effect, Hydrogen Adsorption, Sulfate Anion Desorption, QCM, Magnetically Treated Electrolyte

1. 緒 言

近年, 化学反応に対する磁場の効果について多くの研究がなされている。その中には水処理における磁気の効果についての報告もある^{1,2)}。電気化学的反応においては水を媒体とするものがほとんどであり, また, MHD 効果, マイクロ MHD 効果などが報告されており³⁾, 磁場が反応系に影響を及ぼすことは十分考えられることである。

本研究では, 水溶液中における白金上の電気化学的水素吸着過程に対する磁場の効果を, 解析手法としてサイクリックボルタンメトリーおよび水晶振動子マイクロバランス(QCM)法により *in situ* 観測し, 検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 水晶振動子マイクロバランス(QCM)法

作用極には共振周波数 5 MHz の AT-cut クリスタルに白金を真空蒸着させたもの(Maxtek Inc.)を使用し, 前処理としてエタノール脱脂, 王水に 10 秒間浸漬しエッチング, 超音波洗浄を行った。対極には白金被覆チタンネット電極, 参照極には飽和甘コウ電極(SCE)を用いた。

測定セルはアクリル製で, 大きさは 52×52(縦×

横)×63(高さ)mm のものを使用した。

電解液には 0.5 mol/dm³ H₂SO₄ 水溶液を用い, 測定前に 40 分間窒素脱気し, 測定は窒素雰囲気下で室温にて行った。

走査電位範囲は+360 mV~-240 mV vs. SCE, 走査速度は 20 mV/s とし, 測定前に+1100 mV~-100 mV vs. SCE 間で数回プレスイープを行った。

2. 2 磁場印加および電解液の磁気処理法

磁場印加の際は, 電極付近の磁束密度を 0.02 T とし, 電極表面と平行または垂直に印加した。このとき磁極間のすき間は 52 mm であった。

電解液の磁気処理は, カセットチューブポンプ(EYELA SMP-23), 内径 1.15 mm のチューブを用い, 1 度に処理する量を 180 cm³ とし, 流速 80 cm³/h で 4 cm にわたる 0.24 T の磁束中を 6 時間または 24 時間還流磁気処理した。このとき, 磁極間のすき間は 3 mm であった。

そして磁気処理後直ちに窒素脱気し測定を行った。

3. 結果および考察

図 1 に磁場印加した際のサイクリックボルタモグラム(CV)および共振周波数変化を示す。サイクリックボルタモグラムにおいては, -40 mV, -140 mV 付近に原子状水素の吸着によるものと思われるカソードピークが見られた。作用極表面に平行に磁場を印加した際にはほとんど変化は見られなかったが, 垂直に印加するとこれらのピーク電流値が減少することが確認された。共振周波数変化においてはカソードスイープにともない, 白金基板上に吸着した硫酸アニオン(SO₄²⁻ あるいは HSO₄⁻)⁴⁾ または水分子⁵⁾ が原子状水素の吸着にともない脱着することにより, 電極表面の質量が減少し共振周波数は増加

* 宇都宮大学 大学院 工学研究科 (〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東 7-1-2)

Graduate School of Utsunomiya Univ. (7-1-2, Yoto, Utsunomiya-shi, Tochigi 321-8585)

** 嶺山本製作所 (〒367-0063 埼玉県本庄市下野堂 188)

Yamamoto Mfg. Co., Ltd. (188, Shimonodou, Honjo-shi, Saitama 367-0063)

*** 宇都宮大学 工学部 (〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東 7-1-2)
Fac. of Eng., Utsunomiya Univ. (7-1-2, Yoto, Utsunomiya-shi, Tochigi 321-8585)

Fig. 1 Cyclic voltammograms and frequency shifts under magnetic field.

Fig. 2 Cyclic voltammograms and frequency shifts in magnetically treated electrolyte.

した。共振周波数は磁場を電極表面に対し垂直および平行いずれに印加した際もカソードスイープにともなう共振周波数の増加量は減少したが、電極表面と垂直に印加した際の方がより減少量が大きかった。そして、アノードスイープにより共振周波数が始めの状態に戻らず、小さくなった。つまり、始めの状態よりも多くの硫酸アニオンが吸着している状態となった。これは原子状水素の吸着時に交換する硫酸アニオンまたは水分子の割合と原子状水素の脱着時に交換する硫酸アニオンまたは水分子の割合とが異なることを意味する。

図2にCV、共振周波数変化の電解液の磁気処理条件による変化を示した。6時間、24時間と磁気処理時間の増加にともない、原子状水素の吸脱着にともなうCVのピーク電流値、共振周波数の変化量(増加量)が減少することが確認された。また、48時間処理した際も、24時間処理の際と比較して大きな変化は見られなかった。

次に、電極表面のカソードスイープ時の質量変化量と通電電流量との比をとり、解析を行った。水晶板の電極上における単位面積あたりの微小質量変化 Δm と共振周波数の微小変化 Δf との間には下記のSauerbreyの式が成立する⁶⁾。

$$\Delta m / \Delta f = -(\mu\rho)^{1/2} / (2f_a^2)$$

QCMを水溶液中で使用する場合は、水晶板と接触している溶液の粘度および密度が変化せず、またQCM電極に生成する皮膜が十分薄い場合は、このSauerbreyの式が適用できる。この式において、 f_a は水晶の共振周波数、 μ は水晶の剛性率、 ρ は水晶の密度である。電流量はサイクリックボルタモグラムの2つめのカ

ソードピーク付近の -170 mVまでを読み取り算出、その時点での共振周波数変化を読み取り、Sauerbreyの式により Δm を算出した。

こうして得られた Δm 、 ΔQ 、 $\Delta m / \Delta Q$ の値を表1に示す。電極表面と垂直に磁場を印加した際は、 Δm 、 ΔQ の値は磁場印加なしの際の値よりも、その絶対値は小さくなったが、 $\Delta m / \Delta Q$ の値は磁場印加なしの際の値とほとんど変わらない値となった。電極表面と平行に磁場を印加した際は、磁場印加なしの際と比べ、 ΔQ の値はほとんど変わらず、 Δm の絶対値は減少し、その結果、 $\Delta m / \Delta Q$ の値の絶対値は小さくなった。電解液を磁気処理した際は、 Δm 、 ΔQ 、 $\Delta m / \Delta Q$ の値の絶対値はすべて未処理電解液の際の値よりも小さくなった。

ここで、硫酸アニオンのみが吸着水素と交換すると仮定し、以下のように考察した。

硫酸アニオンは原子状水素と比べ質量がはるかに大きい。ため、 Δm を硫酸アニオンの脱着量、 ΔQ を原子状水素の吸着量と見なせ、 $\Delta m / \Delta Q$ の値は硫酸アニオン脱着量と原子状水素吸着量の比の尺度としてとらえることができる。よって上述のように $\Delta m / \Delta Q$ の値の絶対値が小さくなるということは、原子状水素と交換する硫酸アニオンの割合が減少するということを意味する。以上のことを総合的に検討し、図3に硫酸アニオン脱着・原子状水素吸着のモデルを示す。電極と垂直に磁場を印加した際は、磁場印加無しの際と硫酸アニオンの脱着・原子状水素の吸着の比率は変わらずに硫酸アニオンの脱着・原子状水素の吸着が抑制される。例えば図3において、硫酸アニオンが0 Tにおいては7個中4個脱離す

Table 1 The values of $\Delta m/\Delta Q$ at each condition.

	Δm ($\mu\text{g cm}^{-2}$)	ΔQ ($\times 10^3 \mu\text{C cm}^{-2}$)	$\Delta m/\Delta Q$ ($\times 10^{-5} \text{gC}^{-1}$)
0 T	-0.12	2.4	-5.0
Magnetic field parallel to the surface	-0.087	2.5	-3.5
Magnetic field perpendicular to the surface	-0.082	1.8	-4.6
6 h magnetically treated	-0.078	2.0	-4.0
24 h magnetically treated	-0.067	1.7	-3.9

るのに対し電極と垂直に磁場を印加した場合は2個しか脱離しないが、脱離硫酸アニオン1個に対して交換吸着する原子状水素は同じ2個である。それに対し、電極表面と平行に磁場を印加した際は、原子状水素の吸着量は0 Tの場合に比べ変化せずに、硫酸アニオンの脱着に対して交換吸着する原子状水素の比率が大きくなる。例えば図3においては、硫酸アニオンが0 Tにおいては7個中4個脱離するのに対しこの磁場条件下では2個しか脱離しないが、原子状水素吸着量は同じ8個である。そして、電解液を磁気処理した際は、硫酸アニオンの脱着に対する原子状水素の吸着の比率が大きくなるとともに、硫酸アニオン脱着、原子状水素吸着が抑制される。例えば図3においては、硫酸アニオンが0 Tにおいては7個中4個脱離するのに対しこの条件下では2個しか脱離せず、脱離硫酸アニオン1個に対して交換吸着する原子状水素は2個から3個へと増加するが、原子状水素吸着量は0 Tの場合の8個から6個へと減少する。用いた白金電極が多結晶であるために、水素吸着波が若干ブロードであるためなどにより、上の図3で述べたような正確な数の議論はできない。図はあくまでも参考である。

(Received August 27, 1998 ; Accepted December 16, 1998)

Double layer region H-adsorption

Fig. 3 Schematic diagrams of the hydrogen adsorption and sulfate anion desorption model at each condition.

a) 0 T
b) Under magnetic field perpendicular to the surface
c) Under magnetic field parallel to the surface
d) 6, 24 h magnetically treated

文 献

1) 武田福隆；水処理技術, 30, 253 (1989)
2) 武田福隆；水処理技術, 32, 515 (1991)
3) 青柿良一；Symposium on New MAGNETIC SCIENCE' 97 Proceeding of The First Meeting, p. 87 (Japan, 1997 Nov. 27-28)
4) 内田裕之, 渡辺政廣；電気化学, 66, 150 (1998)
5) K. Shimazu and H. Kita；J. Electroanal. Chem., 341 (1992)
6) 瀬尾真浩；表面技術, 45, 1003 (1994)