

## 有限要素法による電解反応の解析 第3報

An Analysis of Electrolytic Reactions by Finite Element Method III

—ダブルポテンシャルステップ法への応用—

—Application to Double Potential Step Method—

川井 忠彦\*・藤谷 義信\*

Tadahiko KAWAI, Yoshinobu FUJITANI

本多 健一\*\*・木原 哲昭\*\*・渡辺 正\*\*

Kenichi HONDA, Tetsuaki KIHARA and Tadashi WATANABE

## 1. は し が き

前報<sup>1)2)</sup>では拡散が電極反応を律速する場合に Fick の第2法則に従う1次元、2次元拡散問題を有限要素法によって解析し、その実用性を確認した。本報では、化学反応が付随する電解反応の拡散問題に有限要素法を適用して、その定量的把握を行なう。

多くの有機電極反応では電解生成物が後続化学反応を受け、いわゆる EC 機構 (Electrochemical-Chemical Mechanism) となる。

電極反応が1次の後続化学反応をともなう最も簡単な場合の反応式は次式であらわされる。



ただし、 $O_x$ 、 $Red$  は各々酸化体、還元体、 $Z$  は後続反応生成物をあらわす。 $k$  は1次の反応速度定数をあらわす。

速度定数  $k$  は電解を複雑にしているパラメータとも考えられ、その決定には大きな意味がある。その見積りには2つの方式が使われる。

- A) 1 電極方式
- (イ) サイクリックボルタメトリー<sup>3)</sup>
  - (ロ) 反転クロノポテンシオメトリー<sup>4)</sup>
  - (ハ) ダブルポテンシャルステップ法<sup>5)</sup>
- B) 2 電極方式
- (イ) 回転リングディスク電極法<sup>6)</sup>
  - (ロ) ダブルチャンネル電極法<sup>7)</sup>

1 電極方式では同一電極で活性種の生成、検出を行なう。従って、分極の反転にともなうファラデー電流の過渡的応答が問題となる。2 電極方式は1つの電極で生成した活性種を流動によって他の電極に移して検出する方法である。活性種の生成と検出を別々の電極で行なうことから、この方法は定常状態法と考えられる。

それらの電解法に対していろいろ理論的解析がなされているが、いずれも数学的に難解である。

我々は  $k$  を求める一方法であるダブルポテンシャルステップ法に前報で報告した有限要素法解析の手法を適用して、これが従来の解析的な方法にくらべて後続化学反

応速度定数評価のための簡便でかつ実用的方法であることを確認したので報告する。

## 2. 理 論

後続反応をともなう電解反応式を再び書いてみる。

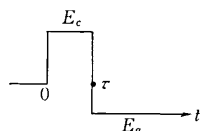


図1 ダブルポテンシャルステップ法における印加電圧

ここで図1のようなダブルポテンシャルステップを印加した場合を考える。 $O_x$  の還元が拡散支配となるように  $\tau$  秒間電位  $E_c$  で電解し、次の瞬間に電位を  $E_c$  から  $E_a$  へステップさせ、 $Red$  の酸化が拡散支配となるようにする。ただし、 $Z$  は酸化されない。

$O_x$ 、 $Red$  の濃度を  $C_0(x, t)$ 、 $C_R(x, t)$  とおき、 $O_x$  の初期濃度を  $\bar{C}_0$  とおく。半無限平面拡散と拡散律速を仮定すれば濃度  $C_0$ 、 $C_R$  に関する方程式および初期条件、境界条件は次のように与えられる。

拡散方程式

$$\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x, t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x, t)}{\partial x^2} - k C_R(x, t) \quad (3)$$

初期条件 ( $t=0$  で)

$$C_0(x, 0) = \bar{C}_0 \quad (\text{初期濃度}) \quad (x \geq 0) \quad (4)$$

$$C_R(x, 0) = 0 \quad (x \geq 0) \quad (5)$$

境界条件 ( $x=0, x=\infty$  で)

$$C_0(0, t) = 0 \quad (0 \leq t \leq \tau) \quad (6)$$

$$C_R(0, t) = 0 \quad (t > \tau) \quad (7)$$

$$\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (t \geq 0, x = \infty) \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (t \geq 0, x = \infty) \quad (9)$$

$$D_0 \frac{\partial C_0(x, t)}{\partial x} + D_R \frac{\partial C_R(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (t \geq 0, x = 0) \quad (10)$$

さて、この拡散問題解析を行うにあたり、(2)、(3) 式を結合した拡散方程式

\* 東京大学生産技術研究所 第2部

\*\* " " 第4部

研究速報

$$\frac{\partial(C_0+C_R)}{\partial t} = \frac{\partial^2(D_0C_0+D_R C_R)}{\partial x^2} - kC_R \quad (11)$$

を作っておき、また次の  $C$  なる量を定義しておく。

$$C = \frac{D_0C_0+D_R C_R}{D_0+D_R} \quad (12)$$

(i)  $0 \leq t \leq \tau$  における  $C_0, C_R$  分布および電流の計算  
境界条件 (6), (8) のもとで、拡散方程式 (2) を解く  
ことは、次式を解くことと等価である。(詳細は第 1 報<sup>1)</sup>、  
第 2 報<sup>2)</sup>参照)

$$\int \left( D_0 \frac{\partial C_0}{\partial x} \frac{\partial \delta C_0}{\partial x} + \frac{\partial C_0}{\partial t} \delta C_0 \right) dx = 0 \quad (13)$$

この (13) 式を用いて、後述する FEM 解析により、初  
期条件 (4) より出発して、時刻  $t$  の  $C_0$  分布を求め  
ることができる。次に  $C_R$  分布を求めるには、まず、結合  
拡散方程式 (11) で、(12) 式の  $C$  を用いて  $C_R$  を消去  
すると

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \{(\alpha+1)C - (\alpha-1)C_0\}}{\partial t} \\ & = D_R(\alpha+1) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k \{(\alpha+1)C - \alpha C_0\} \end{aligned} \quad (14)$$

なる式が得られる。ただし、(14) 式の  $C_0$  分布 (時刻  
 $t$ ) はすでに (13) 式より計算されているものとする。  
また、 $\alpha = D_0/D_R$  である。そして、境界条件 (9), (10)  
のもとで拡散方程式 (14) を解くことは、次式を解くこ  
とと等価である。

$$\begin{aligned} & \int \left[ D_R(\alpha+1) \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\partial \delta C}{\partial x} + \left\{ \frac{\partial \{(\alpha+1)C - (\alpha-1)C_0\}}{\partial t} \right. \right. \\ & \left. \left. + k \{(\alpha+1)C - \alpha C_0\} \right\} \delta C \right] dx = 0 \end{aligned} \quad (15)$$

この (15) 式を用いて、後述する FEM 解析により、時  
刻  $t$  の  $C$  分布を求めることができ、さらに時刻  $t$  の  $C_R$   
分布は (12) 式より計算される。すなわち、

$$C_R = (\alpha+1)C - \alpha C_0 \quad (16)$$

また、時刻  $t$  の電流は次式より計算する。

$$i(t) = nFAD_0 \left[ \frac{\partial C_0(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (17)$$

(ii)  $t > \tau$  における  $C_0, C_R$  分布および電流の計算  
境界条件 (7), (9) のもとで、拡散方程式 (3) を解  
くことは、次式を解くことと等価である。

$$\int \left[ D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} \frac{\partial \delta C_R}{\partial x} + \left( \frac{\partial C_R}{\partial t} + kC_R \right) \delta C_R \right] dx = 0 \quad (18)$$

この (18) 式を用いて、(i) の最終ステップで求めた  
 $C_R(x, \tau)$  より出発して、時刻  $t$  の  $C_R$  分布を求め  
ることができる。次に時刻  $t$  の  $C_0$  分布を求めるに、(i) と  
同様にして、まず結合拡散方程式 (11) で、(12) 式の  
 $C$  を用いて、 $C_0$  を消去すると、

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \{(\beta+1)C - (\beta-1)C_R\}}{\partial t} \\ & = D_0(\beta+1) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC_R \end{aligned} \quad (19)$$

が得られる。ただし、(19) 式の  $C_R$  分布 (時刻  $t$ ) は  
すでに (18) 式より計算されているものとする。また、  
 $\beta = D_R/D_0 = 1/\alpha$  である。そして境界条件 (8), (10) の  
もとで、拡散方程式 (19) を解くことは、次式を解くこ  
とと等価である。

$$\begin{aligned} & \int \left[ D_0(\beta+1) \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\partial \delta C}{\partial x} + \left\{ \frac{\partial \{(\beta+1)C - (\beta-1)C_R\}}{\partial t} \right. \right. \\ & \left. \left. + kC_R \right\} \delta C \right] dx = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

これより時刻  $t$  の  $C$  分布が求まると、時刻  $t$  の  $C_0$  分布  
は (12) 式より計算される。すなわち、

$$C_0 = (\beta+1)C - \beta C_R \quad (21)$$

また、時刻  $t$  の電流は次式より計算される。

$$i(t) = -nFAD_R \left[ \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (22)$$

### 3. 有限要素法 (F. E. M.) による解析

1次元化されたイオン拡散場をいくつかの要素に分割  
し、その各要素内での  $C_0, C_R, C$  を線形分布と仮定す  
る。すなわち、(図 2 参照)

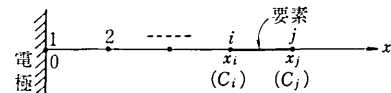


図 2 要素分割

$$C_0^e = a_0 + a_1 x = \{x\} [A^{-1}] \{C_0^e\} \text{ etc.} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} & \text{ここに、} \{x\} = [1, x], \\ & \{C_0^e\}^T = [C_{0i}, C_{0j}], \quad [A] = \begin{bmatrix} 1 & x_i \\ 1 & x_j \end{bmatrix} \end{aligned}$$

また、 $C_0, C_R, C$  の時間微分項は次式で近似させる。

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} = \frac{C_0 - C_0^*}{\Delta t} \text{ etc.} \quad (24)$$

ただし、 $C_0^*$  は前時刻 ( $t = t - \Delta t$ ) における  $C_0$  を表わ  
す。これより、(i) (ii) に示した方程式は、次のように  
マトリックス表示することができる。

$$\begin{aligned} & \text{(i) (13) 式は} \\ & \left( D_0 [H] + \frac{1}{\Delta t} [P] \right) \{C_0\} = \frac{1}{\Delta t} [P] \{C_0^*\} \end{aligned} \quad (13)'$$

$$\begin{aligned} & \text{(15) 式は} \\ & \left( D_R(\alpha+1) [H] + \left( \frac{1}{\Delta t} + k \right) (\alpha+1) [P] \right) \{C\} \\ & = [P] \left( \frac{1}{\Delta t} (\alpha+1) \{C^*\} + \left( \frac{1}{\Delta t} (\alpha-1) + k \alpha \right) \right. \\ & \left. \{C_0\} - \frac{1}{\Delta t} (\alpha-1) \{C_0^*\} \right) \end{aligned} \quad (15)'$$

$$\text{(16) 式は、} \{C_R\} = (\alpha+1) \{C\} - \alpha \{C_0\} \quad (16)'$$

(ii) (18) 式は,

$$\begin{aligned} & \left( D_R(\mathbf{H}) + \left( \frac{1}{\Delta t} + k \right) (\mathbf{P}) \right) \{ \mathbf{C}_R \} \\ & = \frac{1}{\Delta t} (\mathbf{P}) \{ \mathbf{C}_R \} \end{aligned} \quad (18)'$$

(20) 式は,

$$\begin{aligned} & \left( D_0(\beta+1)(\mathbf{H}) + \frac{1}{\Delta t}(\beta+1)(\mathbf{P}) \right) \{ \mathbf{C} \} \\ & = (\mathbf{P}) \left( \frac{1}{\Delta t}(\beta+1) \{ \mathbf{C} \} + \left( \frac{1}{\Delta t}(\beta-1) - k \right) \{ \mathbf{C}_R \} \right. \\ & \quad \left. - \frac{1}{\Delta t}(\beta-1) \{ \mathbf{C}_R \} \right) \end{aligned} \quad (20)'$$

(21) 式は,  $\{ \mathbf{C}_0 \} = (\beta+1) \{ \mathbf{C} \} - \beta \{ \mathbf{C}_R \}$  (21)'

ただし,  $\{ \mathbf{H} \}$ ,  $\{ \mathbf{P} \}$  は, 各要素について求めた次の  $\{ \mathbf{h} \}$ ,  $\{ \mathbf{p} \}$  マトリックスを組み合わせて作った場全体のマトリックスである.

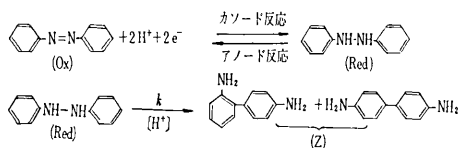
$$\{ \mathbf{h} \} = \frac{1}{x_j - x_i} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}, \quad \{ \mathbf{p} \} = \frac{x_j - x_i}{6} \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix}$$

よって,  $0 \leq t \leq \tau$  では, 多元連立方程式 (13)', (15)' を各時刻増分ごとに解き, また (17) 式より電流を求める. そして  $t > \tau$  では, (18)', (20)' を各時刻増分ごとに解き, また (22) 式より電流を求める. 解析手順の詳細は第 1 報<sup>1)</sup>を参照されたい.

#### 4. 結果と考察

##### 4.1 計算に用いた電気化学反応系

われわれが今回 F. E. M. 計算の適用性をさらに検討するためにとり上げた反応系は, 現在までに動力学的研究がかなりよくなされているアゾベンゼン-ヒドラゾベンゼン系であり, 具体的な反応式は次のように表わされる.



すなわち, このプロセスでは, 出発物質であるアゾベンゼン (Ox) が適当なカソード電位において還元されてヒドラゾベンゼン (Red) になり, この Red の一部が酸性雰囲気中で転位反応によりジフェニリンおよびベンジジン (Z) に転化して電極活性を失なう. Red → Z の転位反応の見掛けの速度定数は電解液中に存在する水素イオンの濃度によって変わり,  $k'$  を定数として  $k' [H^+]^2$  の形に書くことができるが, 考えている時間内で水素イオン濃度が一定に保たれると仮定して  $k' [H^+]^2 = k$  (擬一次後続化学反応速度定数) とおける.

時刻  $t=0$  でカソード電解を開始し,  $t=\tau$  で急にア

ノード電位にステップさせた場合, その後 ( $t > \tau$ ) に流れるアノード電流は拡散律速なら  $i(t) \propto (\partial C_R(x, t) / \partial x)_{x=0}$  である. 従ってこの量は電極表面付近における Red の濃度分布  $C_R(x, t)$  によって決まることになる.  $C_R(x, t)$  は電位反転時刻  $\tau$  および後続擬一次反応速度定数  $k$  の値によって変化するので, たとえば  $\tau$  を設定し,  $k$  をパラメータとした計算解 (あるいは解析解) と実測の電解電流-時間曲線とをつき合わせれば,  $k$  の値を求めることができる.

Shain ら<sup>5)</sup>はこのような考え方に立って, (2), (3) 式の解として  $k, \tau$  を変数とする複雑な級数展開式を導き, 上述のようなダブルポテンシャルステップ法によって得た実測の電流-時間曲線と比較して種々の条件下における  $k$  の値を推定している. 実験条件の概略は以下のとおりである.

カソード電位 ( $0 \leq t \leq \tau$ )	-0.3V vs. SCE
アノード電位 ( $t > \tau$ )	+0.3V "
電位ステップ時刻 $\tau$	0.0025~1.6 sec (14段階)
水素イオン供給源	HClO <sub>4</sub> (0.4~2.5 mol/l)
動作電極	吊り下げ水銀滴 (h. m. d. e.) (表面積 約 0.07 cm <sup>2</sup> )
溶媒	50 wt. % エタノール-水

なおこのようにして彼らが求めた Red → Z の擬一次反応速度定数  $k$  の値は  $0.3 \text{ sec}^{-1}$  (HClO<sub>4</sub> 濃度 0.4 mol/l) ~  $87 \text{ sec}^{-1}$  (HClO<sub>4</sub> 濃度 2.5 mol/l) の範囲にわたっている.

われわれの目的は, 簡便な F. E. M. 計算がどの程度こ

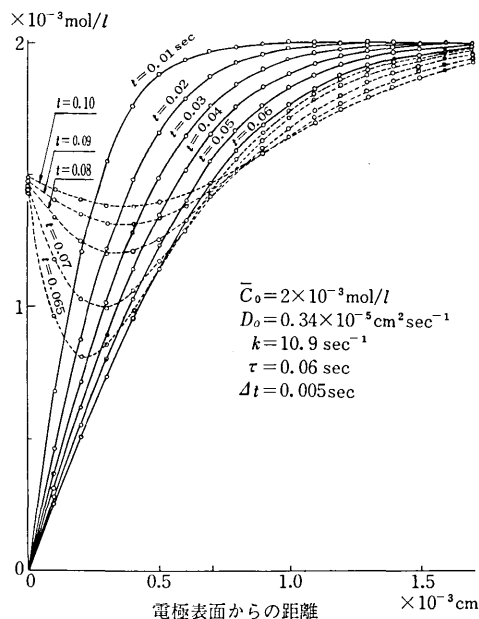


図 3  $C_0$  分布の経時変化

研究速報

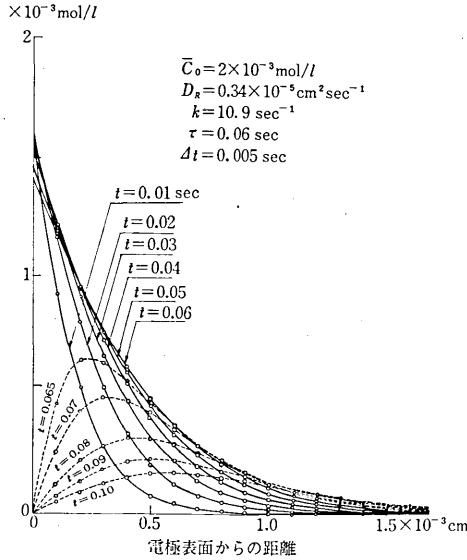


図4  $C_R$  分布の経時変化

これらの数値を反映するかを検証するからである。

4.2 電極表面付近の濃度分布

2. で述べた如く、実際の F. E. M. 計算は平面拡散を仮定して行なっているが、電極 (球状) 半径  $r$  と拡散層の厚み  $\delta$  との間に  $r \gg \delta$  の関係が成立する範囲なので、このことによる誤差は小さいと考えられる (例えば  $\tau = 0.06 \text{ sec}$  の場合、最終解析時刻  $t = 0.1 \text{ sec}$  における  $\delta$  は  $\sqrt{\pi D t} \approx 10^{-3} \text{ cm}$  であり、 $r$  は  $10^{-1} \text{ cm}$  の程度である)。

図3および図4は、それぞれ  $O_x$  (アゾベンゼン) および  $Red$  (ヒドラゾベンゼン) の電極表面付近における濃度分布の時間変化を計算した結果である。  $0 < t \leq \tau = 0.06 \text{ sec}$  では電極近傍の  $O_x$  の濃度  $C_0$  が減少し、 $Red$  の濃度  $C_R$  が増加してゆく (一部は  $Red \rightarrow Z$  の反応により消失)。電位ステップ後つまり  $t > \tau$  では、 $Red \rightarrow O_x$  の逆反応による  $O_x$  の再生がみられ、他方生成した  $Red$  はこの逆反応および  $Red \rightarrow Z$  の転位反応によって減少し、時間とともに濃度極大点が沖合いへ移動してゆくのがわかる。

4.3 電解電流-時間曲線

上で得た濃度分布の時間変化から、(17)、(22)式を適用して電流-時間曲線を計算した。この場合、 $(\partial C / \partial x)_{x=0}$  としては第1要素内における平均濃度勾配を代用した。他に必要となった数値は  $n=2$ ,  $F=96500$  (クーロン/mol),  $A=0.07$  ( $\text{cm}^2$ ),  $D_0=D_R=0.34 \times 10^{-5}$  ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) などである。

図5の実線が、2の  $k$  値について算出した電解電流 ( $i_c$  および  $i_a$ )-時間曲線であり、Shain らの実測値 (点線) と非常に良い一致をみている。このことは、4.2 で

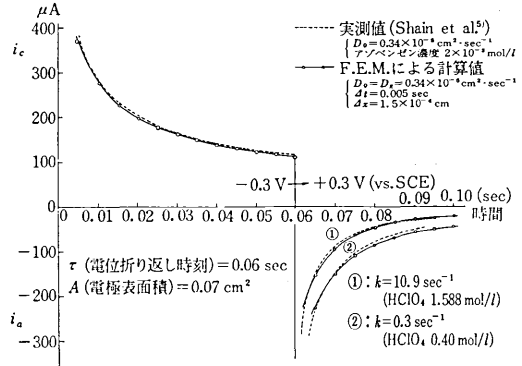


図5 電解電流の経時変化—実測値と計算値の比較

述べた濃度分布の時間変化の真实性をかなりの程度まで保証するものであろう。

他のいくつかの実測例についても同様な F. E. M. 計算を行なったが、いずれも良好な結果を得た。

もちろん、わずかな誤差は常にみられたが、これは主として次のような実際的な因子に由来するものであろう。

- (i) 電解開始直後あるいは電位ステップ直後に流れる非ファラデー電流
- (ii) 電極表面の平面性および平滑性の問題
- (iii) 表面への不活性物質の吸着による有効表面積の変化

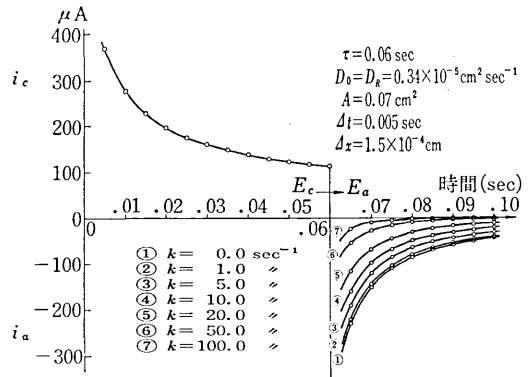


図6 後続反応速度定数による電流-時間曲線の変化 (計算値)

図6には、 $\tau = 0.06 \text{ sec}$  の場合について、数個の  $k$  値に対する電流-時間曲線の計算解を示す。

以上述べたような計算を基礎にすれば、本報でとり上げたアゾベンゼン-ヒドラゾベンゼン系に限らず、類似の挙動を示す他の電気化学反応系についても、動力学的パラメータを簡便に推定することが可能であると考えられる。

計算はすべて東京大学生産技術研究所の FACOM 270-30 を用いて行なった。1つの  $k$ - $\tau$  の組に対する濃

研究速報

度分布および電流計算の所要時間は約3分であった。  
 終わりにのぞみ、グループの一員としてご討論、ご協力をいただいた川井研の椎名章二氏に厚くお礼申し上げます。

(1972年11月29日受理)

参考文献

1) 藤谷, 木原, 本多, 川井, “有限要素法による電解反応の一解析, 第1報-1次元イオン拡散”, 生産研究, 24 (6), 248-252 (1972)  
 2) 本多, 木原, 渡辺, 川井, 藤谷, 椎名, “有限要素法による電解反応の解析, 第2報-2次元イオン拡散”, 生産研究, 24 (9), 410-413 (1972)  
 3) R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem., 36, 706 (1964)  
 4) P. Delahay: “New Instrumental Methods in Electrochemistry”, Interscience, New York (1954)  
 5) W. M. Schwarz and I. Shain: “Investigation of First-Order Chemical Reactions Following Charge Transfer by a Step-Functional Controlled Potential Method. The Benzidine Rearrangement”, J. Phys. Chem., 69, 30 (1965)  
 6) P. A. Malachuk, K. B. Prater, G. Petrie and R. N. Adams: J. Electroanal. Chem., 16, 41, (1968)  
 7) H. Gerischer, I. Mattes, R. Braun: J. Electroanal. Chem., 10, 553 (1965)

次号予告 (4月号)

研究解説

ポリマー含浸コンクリート.....小林 一 輔  
 サイリスタ無整流子電動機の研究.....原 島 文 雄

研究速報

シミュレーションモデルを用いたアースデザインに関する研究 (第5報) ..... { 丸村大 安井林 隆俊成 和治行外  
 交通流の経路指定のための最適配分アルゴリズム..... { 浜藤 田 一 喬彦  
 Al 中の Zn の粒界拡散..... { 西梅 川津 精 一清  
 棒の二方向矯正における変形機構に関する一考察..... { 鈴荒山 木木本 甚直 弘一 道  
 多チャンネル AE 標定システム ..... { 尾山市 上口川 守楯初 夫雄 男外

研究室紹介

小林研究室.....小林 一 輔