

## 有限要素法による電解反応の解析 第2報

An Analysis of Electrolytic Reactions by Finite Element Method II.

— 2次元イオン拡散問題 —

— Two-dimensional Ionic Diffusion Problem —

本多 健一\*・木原 哲昭\*・渡辺 正\*  
川井 忠彦\*\*・藤谷 義信\*\*・椎名 章二\*\*Kenichi HONDA, Tetsuaki KIHARA, Tadashi WATANABE,  
Tadahiko KAWAI, Yoshinobu FUJITANI and Shoji SHIINA

## 1. は し が き

メッキ・溶融塩電解・電解精練・電解腐食等の電解工業における電解装置の設計や最適操作条件の設定にあたっては反応速度を定量的に把握しておくことが重要になってくる。物質移動過程を考えない場合の電流密度の2次元分布は静電場の理論に従って複素平面を用いて計算されている<sup>1)</sup>。しかし実際の電解反応は物質移動過程を含んでいるので、その2次元的情報を得ることが必要であると思われる。電解液中のイオンの駆動力としては次の3つが考えられる。

- i) 電場による電気泳動
- ii) 濃度勾配による拡散
- iii) 液の攪拌による対流

外部から強制的に攪拌を行なわぬ場合、電解槽中で自然にイオンの移動が起るのには i) ii) がその原因になることが多い。多量の無関係電解質が共存するような系では、ii) のみを考えれば良いが、現在のところ2次元拡散問題を解くことは困難とされている。

一方、電気分析法においても拡散問題の取扱いが重要であることは周知のとおりである。電気分析法として良く知られているポーラログラフ法とは、動作電極として内径 0.01 mm 程度の毛細管から滴下する水銀粒を用い、その対極としては比較的広い表面積を有する非分極性の水銀電極を用いて電解を行ない、その際得られる電解電流電位曲線を解析することにより電解状況を研究する方法である。Ilkovic がポーラログラフ法における拡散電流の理論的考察を行なっている<sup>2)</sup>が、水銀滴のまわりのイオン(復極剤)の分布についての研究はあまり行なわれていない。また、固体電極を用いるボルタメトリーでは、固体電極の表面状態と電極表面近傍に生成する拡散層の安定性が問題になってくる。すなわち、短時間電解(パルス電解)では表面の粗さが影響してくるし、長時間電解では拡散層が対流によって影響される。種々の電気分析技術を使用するに際しても、比較的素性のわかった拡散現象を定量的に把握しておくことが重要であろう。

工業電解と電気分析法は電解規模(境界条件)と電解時間の差こそあれ、反応が2次元表面(電極)で行なわれ拡散を伴っていることから同じ取扱いができる。その他、触媒反応・金属の酸化・硫化等の固体反応・帯溶触法等も拡散を含んでおり、基本的現象である拡散を解析することは広い応用範囲をもつであろう。

前報<sup>3)</sup>では拡散が電極反応を律速する場合に Fick の第2法則に従う一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。われわれは電解における拡散問題をさらに2次元に拡張し、例題として種々の形状の電極付近の濃度分布を計算した。今まで難解とされていた2次元拡散問題も有限要素法により簡単にとけることがわかった。境界条件の違いにより問題を別個に取扱う必要がなく、同一プログラムで済むのが特長である。最近電極付近の濃度分布がレーザー光の干渉<sup>4)</sup>を利用して実験的に求められるようとしている。この技術が発展すれば、有限要素法とあいまって新しい設計資料になるであろう。

## 2. 有限要素法 (F. E. M.) による解析

一様なイオン濃度拡散場における二次元拡散問題は

$$\frac{\partial C(x, y, t)}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 C(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C(x, y, t)}{\partial y^2} \right\} \quad (1)$$

なる濃度  $C$  に関する方程式を、次の初期条件と境界条件のもとで解くことになる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{初期条件: } C(x, y, 0) = C^0 \\ \text{境界条件: } S_1 \text{ 境界(電極表面)で } C(S_1, t) = 0 \\ \quad \quad \quad S_2 \text{ 境界(絶縁体表面および無限遠)で } \\ \quad \quad \quad \frac{\partial C(S_2, t)}{\partial n} = 0 \end{array} \right\} \quad (2)$$

ここに  $n$  は境界における外向き法線を表わす。(図1参照) (1), (2) 式と等価で最小化すべき汎関数  $\chi$  は<sup>5)</sup>,

$$\chi = \iint \left[ \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial C}{\partial y} \right)^2 \right\} + \frac{\partial C}{\partial t} C \right] dx dy \quad (3)$$

である。実際、この(3)式を濃度  $C$  で変分をとり、部分積分を行なうと、

\* 東京大学生産技術研究所 第4部 \*\*第2部

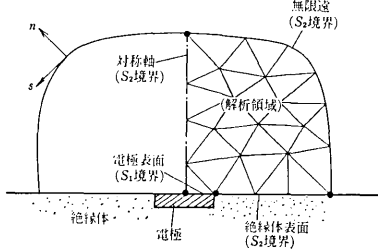


図1 解析領域およびその境界

$$\delta\chi = \iint \left\{ D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\partial \delta C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} \frac{\partial \delta C}{\partial y} \right) + \frac{\partial C}{\partial t} \delta C \right\} dx dy$$

$$= \oint D \frac{\partial C}{\partial n} \delta C dS$$

$$+ \iint \left\{ \frac{\partial C}{\partial t} - D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \right\} \delta C dx dy \quad (4)$$

となり、 $\delta\chi=0$  より、(1)(2)式が得られる。ただし(4)式の最初の項は全境界  $S$  に沿っての線積分を表わす。さて、有限要素法により二次元イオン拡散問題の解析を行なうにあたり、まず、前述の  $S_1, S_2$  境界で囲まれる解析領域を設定し、 $x, y$  直角座標系を適当に定める。ただし電極の形状などにより、イオン濃度がその領域内で対称に分布することがあらかじめわかる場合は、その対称軸をも  $S_2$  境界に選び解析領域を縮小することができる(図1参照)。この領域内をいくつかの三角形要素に分割し、各要素内の濃度分布が次式のように要素内で線形に変化するものと仮定する。

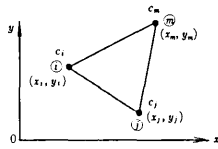


図2 三角形要素

$$C^e(x, y, t) = a_1 + a_2x + a_3y$$

$$= [S(x, y)] \{a(t)\} \quad (5)$$

ここに  $S=[1, x, y]$ ,  $\{a\}^T=[a_1, a_2, a_3]$  であり、上つき添字  $e$  を付した物理量は一つの要素 (element) について定義されたものである。

次に未定係数  $\{a\}$  を三角形要素頂点 (node) 位置の濃度  $\{C\}^T=[C_i, C_j, C_m]$  で表わすと

$$\{C^e\} = [A] \{a\} \text{ より } \{a\} = [A^{-1}] \{C^e\} \quad (6)$$

となる。ここに

$$[A^{-1}] = \frac{1}{|A|} \begin{bmatrix} x_j y_m - y_j x_m & x_m y_i - y_m x_i & x_i y_j - y_i x_j \\ y_j - y_m & y_m - y_i & y_i - y_j \\ x_m - x_j & x_i - x_m & x_j - x_i \end{bmatrix} \quad (7)$$

$$|A| = \begin{vmatrix} 1 & x_i & y_i \\ 1 & x_j & y_j \\ 1 & x_m & y_m \end{vmatrix} = 2\Delta$$

( $\Delta$  は三角形  $ijm$  の面積)

である。したがって(5),(6)式より、要素内濃度分布は次式で表わされる。

$$C^e = [S][A^{-1}]\{C^e\} \quad (8)$$

次に一つの要素につき(3)式の汎関数  $\chi$  を時間  $t$  における濃度  $C_i^e$  で変分をとる。このとき濃度の時間的変化を

$$\frac{\partial C_i^e}{\partial t} = \frac{C_i^e - C_{i-\Delta t}^e}{\Delta t} \quad (9)$$

で近似させると、

$$\delta\chi^e = \iint_{\Delta_{ijm}} \left\{ D \left( \frac{\partial C_i^e}{\partial x} \frac{\partial \delta C_i^e}{\partial x} + \frac{\partial C_i^e}{\partial y} \frac{\partial \delta C_i^e}{\partial y} \right) + \frac{C_i^e - C_{i-\Delta t}^e}{\partial t} \delta C_i^e \right\} dx dy \quad (10)$$

となる。(8)式の  $C^e$  を(10)式に代入すると、

$$\delta\chi^e = \{\delta C_i^e\}^T \iint_{\Delta_{ijm}} \{D[A^{-1}]^T([S_x]^T[S_x] + [S_y]^T[S_y])[A^{-1}]\{C_i^e\} + \frac{1}{\Delta t}[A^{-1}]^T[S]^T[S][A^{-1}] \cdot (\{C_i^e\} - \{C_{i-\Delta t}^e\})\} dx dy \quad (11)$$

$$\therefore \frac{\partial \chi^e}{\partial \{C_i^e\}} = [h] \{C_i^e\} + \frac{1}{\Delta t} [p] (\{C_i^e\} - \{C_{i-\Delta t}^e\}) \quad (12)$$

ただし(11)式中の  $[S_x], [S_y]$  はそれぞれ  $x, y$  による  $[S]$  の偏微分を表わす。(12)式の  $[h], [p]$  は次式に示すようなマトリックスである。

$$[h] = D[A^{-1}]^T \cdot \iint_{\Delta_{ijm}} ([S_x]^T[S_x] + [S_y]^T[S_y]) dx dy [A^{-1}]$$

$$= \frac{1}{4\Delta} \begin{bmatrix} b_i b_i + c_i c_i & b_j b_j + c_j c_j & b_m b_m + c_m c_m \\ b_j b_i + c_j c_i & b_j b_j + c_j c_j & b_j b_m + c_j c_m \\ b_m b_i + c_m c_i & b_m b_j + c_m c_j & b_m b_m + c_m c_m \end{bmatrix} \quad (13)$$

$$\text{ただし } b_i = y_j - y_m, \quad b_j = y_m - y_i, \quad b_m = y_i - y_j$$

$$c_i = x_m - x_j, \quad c_j = x_i - x_m, \quad c_m = x_j - x_i$$

$$[p] = [A^{-1}]^T \iint_{\Delta_{ijm}} [S]^T [S] dx dy [A^{-1}]$$

$$= [A^{-1}]^T \begin{bmatrix} I_{00} & I_{10} & I_{01} \\ I_{10} & I_{20} & I_{11} \\ I_{01} & I_{11} & I_{02} \end{bmatrix} [A^{-1}] \quad (14)$$

$$\text{ただし } I_{mn} = \iint_{\Delta_{ijm}} x^m y^n dx dy$$

(この三角形積分公式は文献6)参照)

よって、領域内全要素について(12)式を作り、組み合わせ、それを0とおくことによって、最終的に次のようなマトリックス方程式(多元連立一次方程式)が得

研 究 速 報

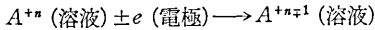
られる。

$$\left( [H] + \frac{1}{\Delta t} [P] \right) \{C_i\} = \frac{1}{\Delta t} [P] \{C_{i-\Delta t}\} \quad (15)$$

ここに  $[H]$ ,  $[P]$  は各要素について求めた (13), (14) 式の  $[h]$ ,  $[p]$  を組み合わせて作った領域全体についてのマトリックスである。(15)式は第1報<sup>3)</sup>の一次元拡散問題において最終的に得られた式(第1報(31)式)と形の上ではまったく同一であることに注目してほしい。そして、(15)式を(2)式の初期条件と  $S_2$  境界での拘束条件を用いて各時間増加ごとの  $\{C\}$  分布を求める手順は、第1報の一次元拡散問題解析の場合とまったく同様に行なうことができる。

3. 計算結果と考察

電極電位は電極反応が拡散律速になるよう設定されており、次式のような単純なプロセスによって電解電流が流れると仮定する。



ここに、 $A^{+n}$  は沖合から電極面へ拡散してくる反応イオンであり、 $A^{+(n\pm 1)}$  は反応で生成する不活性なイオン種を意味する。この条件下で、図3~10に示す4種のモデル的二次元電極(いずれの場合も電極は紙面垂直方向に無限長であるとする)について、電極付近におけるイオン  $A^{+n}$  の濃度分布を計算した。なお、計算は、電極近傍の対称性および計算機の容量を考慮して、必要最小限と思われる空間について行なっている。

図3および4はレール状に並んだ二枚の平板電極に関する空間の要素分割および濃度分布の計算結果である。これは、二枚の電極の相互作用をみるためのモデルであり、実際、二つの電極の等価性から予想されるように、等濃度を示す線が対称線と垂直に変わることがわかる。図5および6は鋸歯状電極に関するもので、電極表面の粗さの影響をみるためのモデルである。図7および8は、たとえば脂肪酸などの不活性物質の吸着によって部分的にブロックされた平板電極のモデルに関する結果である。図9および10には、V字形溝状電極の場合の結果を示す。これはたとえば、電極の腐蝕孔付近の反応の進行状況をあらわすモデルと考えることができる。

要素数 : 78  
節点数 : 50

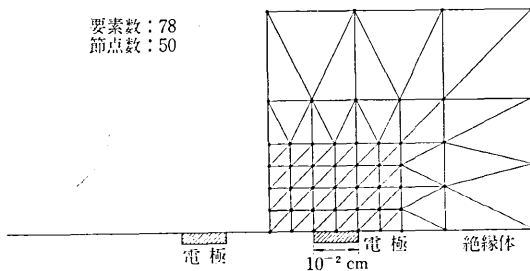


図3 レール状電極の要素分割

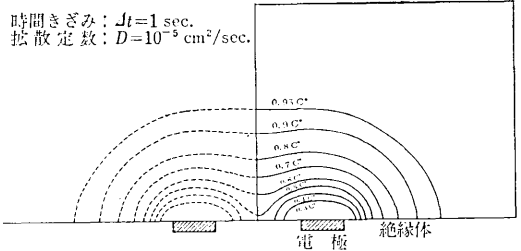


図4 レール状電極の濃度分布 (at  $t = 10 \text{ sec}$ )

要素数 : 80  
節点数 : 55

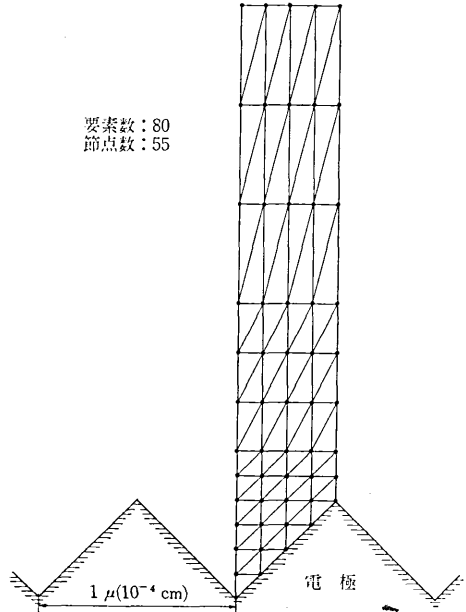


図5 鋸歯状電極の要素分割

時間きざみ:  $\Delta t = 10^{-3} \text{ sec.}$   
拡散定数:  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$

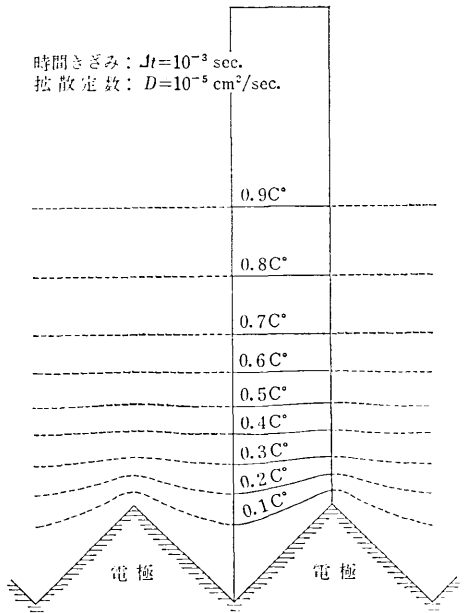


図6 鋸歯状電極の濃度分布 (at  $t = 5 \times 10^{-4} \text{ sec}$ )

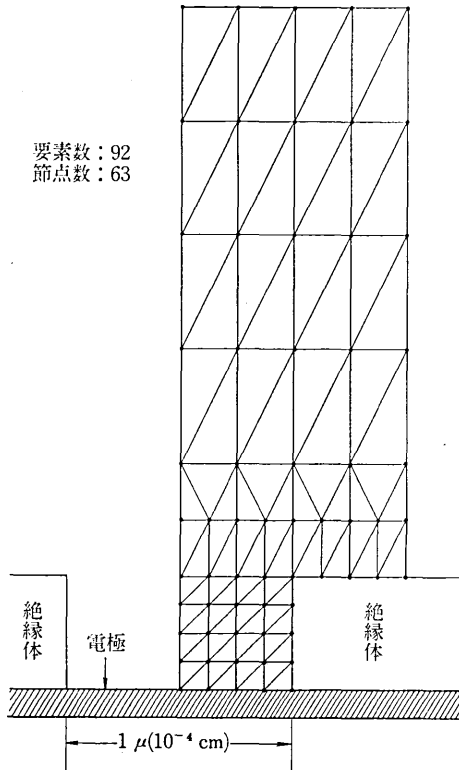


図 7 ブロックされた平板電極の要素分割

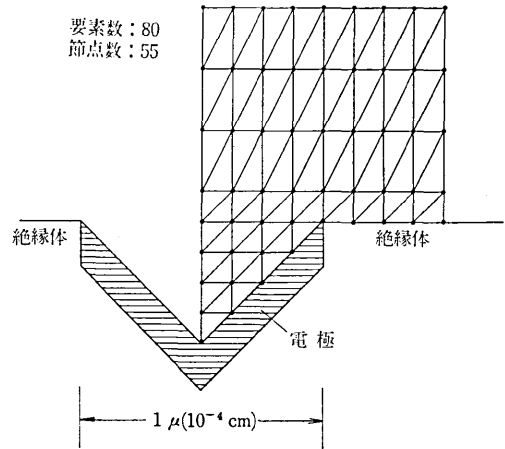


図 9 V 字形溝状電極の要素分割

時間きざみ:  $\Delta t = 10^{-4}$  sec.  
拡散定数:  $D = 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec.

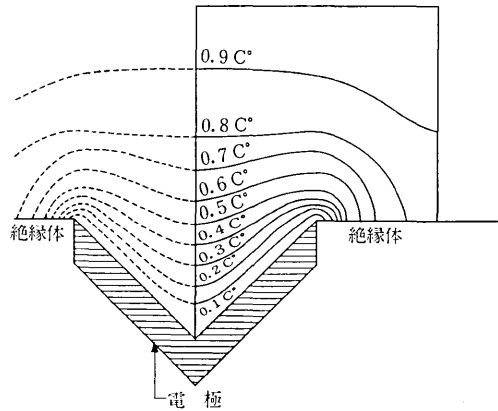


図 10 V 字形溝状電極の濃度分布 ( $at t = 10^{-4}$  sec)

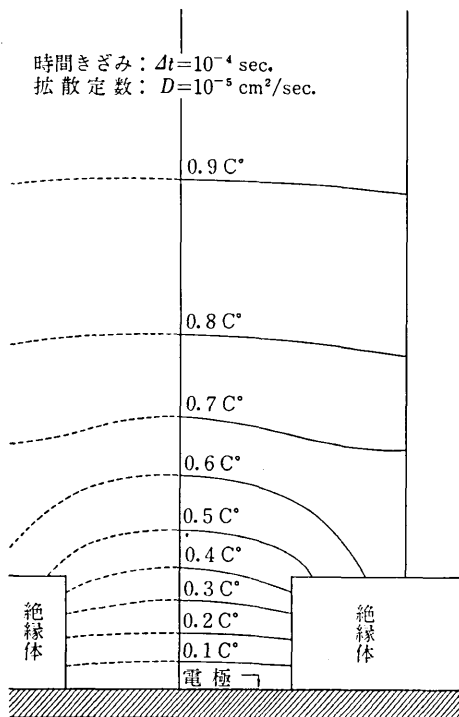


図 8 ブロックされた平板電極の濃度分布 ( $at t = 10^{-3}$  sec)

二次元拡散問題についての厳密な解析解は今のところ得られていないので、以上の計算結果の真実性を実際に検証することは困難である。しかし、前報で述べたごとく一次元拡散問題の厳密解と FEM 計算値が非常に良好な一致をみたことを考えれば、ここで得られた図 4, 6, 8, 10 の様な結果はかなり妥当なものであろう。

(1972 年 6 月 24 日受理)

参 考 文 献

- 1) 石坂誠一, “電解槽内の電流分布”, 亀山直人監修, 工業物理化学, 第 2 輯, 東京大学工業物理化学研究会編, p. 78, コロナ社刊(昭和 23 年)
- 2) D. Ilkovic, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 6, 498 (1934)
- 3) 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(1971)
- 4) 伊藤増彦, 化学, 26, 847 (1971)
- 5) O. C. Zienkiewicz and C. J. Parekh, “Transient Field Problems: Two-Dimensional and Three-Dimensional Analysis by Isoparametric Finite Elements”, International Journal for Numerical Methods in Engineering, 2(1), 61~71 (1970)
- 6) 川井忠彦, “マトリックス法振動および応答” コンピュータによる構造工学講座 1-4-B, 日本構造協会編, p. 233~234, 培風館 (1971)