

有限要素法による電解反応の一解析 第1報

An Analysis of Electrolytic Reactions by Finite Element Method, 1

—— 1次元イオン拡散問題 ——

—One-dimensional Diffusion Problem of Ion—

藤谷義信*・木原哲昭**・本多健一**・川井忠彦*

Yoshinobu FUJITANI, Tetsuaki KIHARA, Kenichi HONDA and Tadahiko KAWAI

1. は し が き

最近の科学技術の進展はめざましいものがあり、工学の各分野で従来の解析や設計法、また計測、生産技術などを大きく変革させるような新技術が次々誕生しつつあるようである。そして各分野の技術開発の進展にともなう、境界領域問題研究の必然性が活発に論議されるようになってきたことは周知のとおりである。構造工学の分野もその例外でなく、戦後航空機構造技術者の手によって開発されたマトリックス構造解析の手法は、たちまち土木・建築・造船・機械などの他分野の構造技術者の注目するところとなった。最近では、O. C. Zienkiewicz や J. T. Oden らによって流体力学・熱伝達・電磁気学・その他の連続体力学への応用が試みられている。そして拡散問題は熱伝達問題に限らず、土木工学における圧密・浸透圧問題、原子炉工学における中性子の拡散など、各分野において幾多の応用問題が存在する。ここに紹介するのは、その一例で、すでにかなり研究の進んでいる熱伝導問題の有限要素解析の手法を用いることにより、電解におけるイオン拡散現象について、より精密な量的関係の把握が可能となり、信頼しうる設計資料の集積に明るい見通しが得られようとしている。著者らはその基礎固めの意味においていくつかの簡単な電解問題を解析し、十分その実用性を確認しえたと考えるので報告する次第である。

2. 原 理¹⁾

本報では、電解および電気分析にみられる物質移動過程のうち拡散が速度を支配する場合(拡散律速)の現象を取扱う。

平板電極を酸化体O(多くの場合、金属イオン)の溶液に浸して、電解還元すると還元体Rが生成する。反応は $O + e \rightarrow R$ で表わされる。その溶液は電極の垂直方向に無限に広がっており、電極からの距離 x での単位面積当たりの拡散の速度、すなわち酸化体Oのフラックスは次式で定義される(図1参照)。

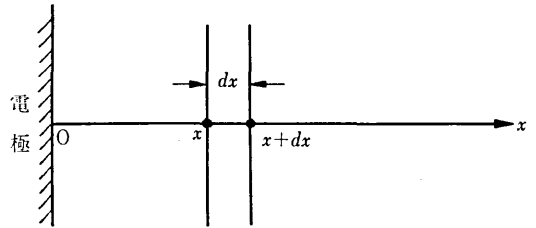


図1 平面拡散の座標

$$q(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (1)$$

ただし、 $C(x, t)$ は濃度分布である。フラックスは濃度勾配に比例し、その比例係数が拡散係数 $D(\text{cm}^2/\text{sec})$ である。これは Fick の第1の法則と呼ばれている。電極からの距離 $x+dx$ でのフラックスは次式で表わされる。

$$q(x+dx, t) = q(x, t) + \left\{ \frac{\partial q(x, t)}{\partial x} \right\} dx \quad (2)$$

距離 x と $x+dx$ での2枚の平板の間の濃度の変化速度は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} &= -\frac{q(x+dx, t) - q(x, t)}{dx} \\ &= -\frac{\partial}{\partial x} \left[D \left\{ \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right\} \right] \end{aligned} \quad (3)$$

拡散係数 D は濃度 $C(x, t)$ の関数、すなわち変数 x の関数である。しかし、多量の支持電解質の存在下(実際の電解ではこの条件を満足する)では、イオン強度は酸化体Oの濃度に関係が無く、 D は x に依存しないと考えてよい。(3)式から、平面拡散に対する拡散方程式(Fick の第2法則)が得られる。

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (4)$$

この式を3次元拡散問題に拡張すると、次式のようになる。

$$\frac{\partial C(x, y, z, t)}{\partial t} = D \Delta C(x, y, z, t) \quad (5)$$

ただし、 $\Delta \equiv \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ である。

次に、球拡散に対する境界値問題は平面拡散の場合と

* 東京大学生産技術研究所 第2部, ** 第4部

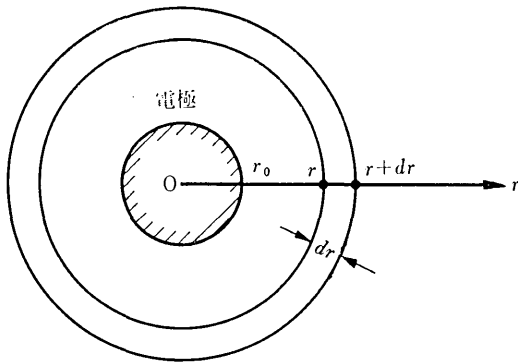


図 2 球拡散 (または円筒拡散) の座標

同様に取扱うことができる。半径 r の球表面を通る拡散物質のフラックスは (1) 式と同様に次式で定義される (図 2 参照)。

$$q(r, t) = -D \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \quad (6)$$

半径 $r + dr$ の球に対するフラックスは次式で表わされる。

$$q(r + dr, t) = q(r, t) + \left\{ \frac{\partial q(r, t)}{\partial r} \right\} dr \quad (7)$$

時刻 t での dr の厚みの球殻中の酸化体 O の濃度変化は上式を用いて次式で表わされる。

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = \frac{4\pi r^2 q(r, t) - 4\pi (r + dr)^2 q(r + dr, t)}{4\pi r^2 dr} \quad (8)$$

ただし、 $4\pi r^2 dr$ は半径 r で厚み dr の球殻の体積を表わす。(7)式を代入し、無限小の項 $(dr)^2, (dr)^3$ を落すと、球拡散に対する方程式(9)が導かれる。

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right] \quad (9)$$

円筒拡散の場合も球拡散と同様に取扱うことができる。時刻 t での酸化体 O の濃度変化は次式で表わされる。

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = \frac{2\pi r q(r, t) - 2\pi (r + dr) q(r + dr, t)}{2\pi r dr} \quad (10)$$

上式中の $2\pi r dr$ は半径 r 、厚み dr 、単位長さの円筒殻の体積を表わす。(7)式を代入して、円筒拡散に対する方程式(11)が導かれる。

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right] \quad (11)$$

この式は球拡散に対する式(9)の $2/r$ を $1/r$ に書き換えただけであることに注目したい。

拡散律速になるように電位を一定にした場合 (定電位法)、初期条件と境界条件は次式のようになる。

$$\left. \begin{aligned} C(x, 0) &= C^0 \\ C(0, t) &= 0, \quad t > 0 \\ C(x, t) &= C^0, \quad x \rightarrow \infty \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

C^0 は酸化体 O の初期濃度である。電極から無限速での濃度は C^0 であるという半無限拡散を仮定している。平面拡散方程式(4)を(12)式の条件下で解けば、濃度分布は次式で与えられる。

$$C(x, t) = C^0 \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (13)$$

誤差関数は次式で定義される。

$$\operatorname{erf}(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\lambda \exp(-z^2) dz \quad (14)$$

時刻 t での電流は次式で表わされる。

$$i(t) = -nFAq(0, t) = nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$$

ここに、 n は酸化還元反応に必要な電子数、 F はファラデー定数、 A は電極面積である。(13)式を代入すると次式のようになる。

$$i(t) = nFAD^{1/2} C^0 \frac{1}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (16)$$

球拡散、円筒拡散の定電位法の例についても解析的に求まっている。

これらの拡散方程式を解くのに解析的手法以外に差分法による数値解法も提案されている²⁾ がわれわれはより一般性のある有限要素法を用いて解く方法を検討する。

2. 有限要素法 (F. E. M.) による解析

一次元イオン濃度拡散の方程式および境界条件は次のようにまとめることができる。

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r^\alpha} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^\alpha \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (17)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{初期条件 } (t=0) & \quad C(r, 0) = C^0 \\ \text{電極表面 } (r=r_0) & \quad \text{で } C(r_0, t) = 0 \\ \text{無限遠 } (r=\infty) & \quad \text{で } \frac{\partial C(\infty, t)}{\partial r} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

ここに、 α は各拡散問題に応じ次に示す値をとる。

$$\left. \begin{aligned} \text{半無限平面拡散問題の場合} & \quad \alpha = 0 \\ \text{半無限円筒拡散問題の場合} & \quad \alpha = 1 \\ \text{半無限球拡散問題の場合} & \quad \alpha = 2 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

(17)、(18)式と等価で最小化すべき汎関数 χ は、

$$\chi = \int_{r_0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{2} D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)^2 + \frac{\partial C}{\partial t} C \right\} r^\alpha dr \quad (20)$$

である。これは(20)式を濃度 C で変分をとり、部分積分を行なうと、

研 究 速 報

$$\begin{aligned} \delta\chi &= \int_{r_0}^{\infty} \left(D \frac{\partial C}{\partial r} \frac{\partial \delta C}{\partial r} + \frac{\partial C}{\partial t} \delta C \right) r^\alpha dr \\ &= \left[D \frac{\partial C}{\partial r} r^\alpha \delta C \right]_{r_0}^{\infty} \\ &\quad + \int_{r_0}^{\infty} \left\{ \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{D}{r^\alpha} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^\alpha \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right\} r^\alpha \delta C dr \quad (21) \end{aligned}$$

となり、 $\delta\chi=0$ より、(17)、(18)式が得られる。

いま、一次元化 (r 方向、電極表面に垂直な方向) された領域をいくつか要素 (有限要素) に分割し、各要素内の濃度分布を次式のように要素の中で線形に変化するものと仮定する。

$$C^e(r, t) = a_0 + a_1 r = [r(r)] \{a(t)\} \quad (22)$$

ここに $[r(r)] = [1, r]$ 、 $\{a\}^T = [a_0, a_1]$ 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。ただし、円筒および球拡散の場合の r 座標の原点は電極の中心に選ぶ。

次に未定係数 $\{a\}$ を要素両端 (節点) の濃度: $\{C^e\}^T = [c_i, c_j]$ で表わすと (図 3 参照)

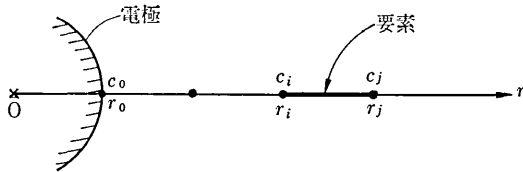


図 3 領域の要素分割

$$\{C^e\} = [A] \{a\} \text{ より } \{a\} = [A^{-1}] \{C^e\} \quad (23)$$

となる。ここに、

$$[A^{-1}] = \frac{1}{r_j - r_i} \begin{bmatrix} r_j & -r_i \\ -1 & 1 \end{bmatrix},$$

$r_j - r_i = l$ (要素長さ)

である。したがって (22)、(23) 式より、要素内濃度分布は次式で表わされる。

$$C^e = [r] [A^{-1}] \{C^e\} \quad (24)$$

次に、一つの要素につき、(20) の汎関数 χ を時間 t における濃度 C_i^e で変分をとる。このとき、濃度の時間的变化を

$$\frac{\partial C^e}{\partial t} = \frac{C_i^e - C_{i-\Delta t}^e}{\Delta t} \quad (25)$$

で近似させると、

$$\begin{aligned} \delta\chi^e &= \int_{r_i}^{r_j} \left(D \frac{\partial C_i^e}{\partial r} \frac{\partial \delta C_i^e}{\partial r} \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_i^e - C_{i-\Delta t}^e}{\Delta t} \delta C_i^e \right) r^\alpha dr \quad (26) \end{aligned}$$

となる。(24) 式の C^e を (26) 式に代入すると

$$\begin{aligned} \delta\chi^e &= \{\delta C_i^e\}^T \int_{r_i}^{r_j} \left[D [A^{-1}]^T [r']^T r^\alpha [r'] [A^{-1}] \{C_i^e\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\Delta t} [A^{-1}]^T [r] r^\alpha [r] [A^{-1}] \right. \end{aligned}$$

$$\left. \cdot (\{C_i^e\} - \{C_{i-\Delta t}^e\}) \right] dr \quad (27)$$

$$\therefore \frac{\partial \chi^e}{\partial \{C_i^e\}} = [h] \{C_i^e\} + \frac{1}{\Delta t} [p] (\{C_i^e\} - \{C_{i-\Delta t}^e\}) \quad (28)$$

ただし、(27) 式中の ' は r による微分を表わす。(28) 式の $[h]$ 、 $[p]$ は次式に示すようなマトリックスである。

$$\begin{aligned} [h] &= \int_{r_i}^{r_j} D [A^{-1}]^T [r']^T r^\alpha [r'] [A^{-1}] dr \\ &= D \frac{l^{\alpha+1}}{l^2} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (29) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [p] &= \int_{r_i}^{r_j} [A^{-1}] [r]^T r^\alpha [r] [A^{-1}] dr \\ &= \frac{1}{l^2} \begin{bmatrix} r_j^2 l_{\alpha+1} - 2r_j l_{\alpha+2} + l_{\alpha+3} \\ -r_i r_j l_{\alpha+1} + (r_i + r_j) l_{\alpha+2} - l_{\alpha+3} \\ -r_i r_j l_{\alpha+1} + (r_i + r_j) l_{\alpha+2} - l_{\alpha+3} \\ r_i^2 l_{\alpha+1} - 2r_i l_{\alpha+2} + l_{\alpha+3} \end{bmatrix} \quad (30) \end{aligned}$$

ただし $l_n = (r_j^n - r_i^n)/n$ であり、 α は (19) 式に示したように各拡散問題に応じ 0, 1, 2 の値をとる。

よって、領域内の全要素について (28) 式を計算し、組み合わせて、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) が得られる。

$$\left([H] + \frac{1}{\Delta t} [P] \right) \{C_i\} = \frac{1}{\Delta t} [P] \{C_{i-\Delta t}\} \quad (31)$$

ここに、 $[H]$ 、 $[P]$ は各要素について求めた (29)、(30) 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。次の手順は、(31) 式にもとづき、時間増加 Δt に従って、領域全体の濃度分布 $\{C_i\}$ の計算を行うのであるが、 $C=0$ ($r=r_0$)、 $C=C^0$ ($r>r_0$) なる初期 ($t=0$) 条件が与えられているので、(31) 式を各時間増加ごとに用いて、 $t=\Delta t, 2\Delta t, \dots$ における濃度分布 $\{C_{1\Delta t}\}$ 、 $\{C_{2\Delta t}\}$... が次々と求まる。(31) 式を解くにあたっては、 $t>0$ 、 $r=r_0$ で $C=0$ であるので、電極表面の濃度が関係している行および列を (31) 式より削除して計算を行なう。

4. 計算結果と考察

図 4, 5, 6 に平面拡散・円筒拡散および球拡散問題の濃度分布関数の計算例を示す。図中の O. C. Zienkiewicz の F. E. M. 解は、“場の問題”の解析法について彼の提案した³⁾ 次の二つの漸化式にもとづき計算したものである。

$$-[P] \left\{ \frac{\partial C}{\partial t} \right\}_{i-\Delta t} = [H] \{C\}_{i-\Delta t} \quad (32)$$

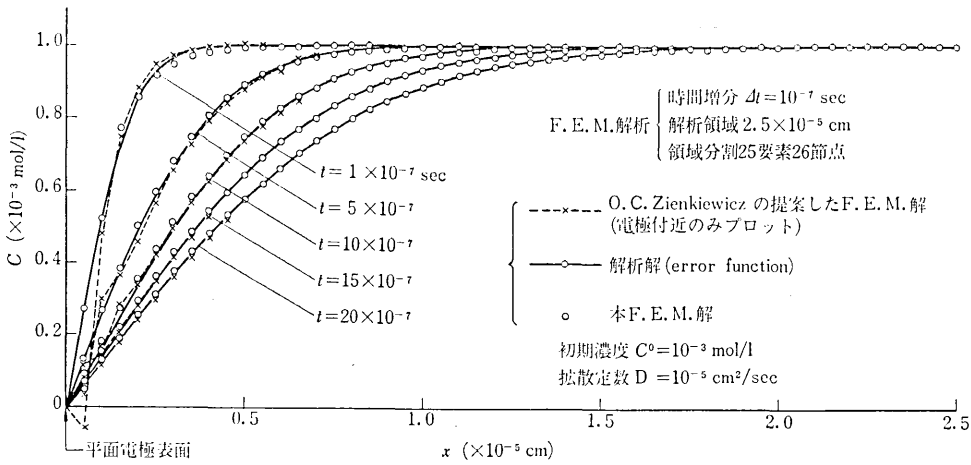


図 4 平面拡散の F.E.M. 解析例

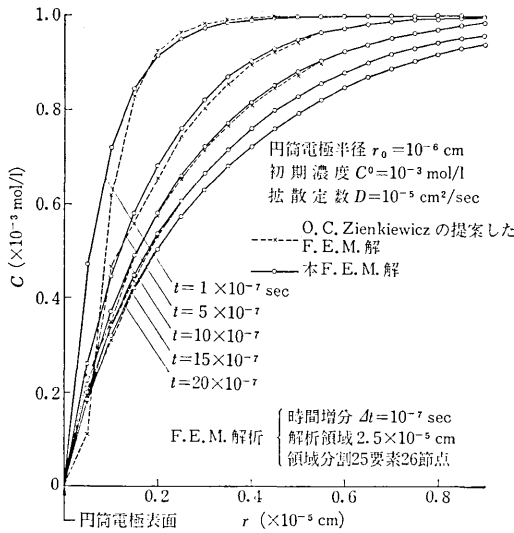


図 5 円筒拡散の F.E.M. 解析例

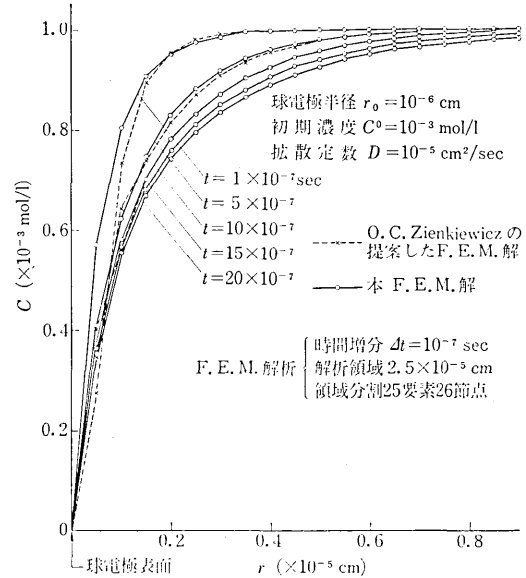


図 6 球拡散の F.E.M. 解析例

$$\begin{aligned}
 & \left([H] + \frac{2}{\Delta t} [P] \right) \{C\}_t \\
 & = [P] \left(\frac{2}{\Delta t} \{C\}_{t-\Delta t} + \left\{ \frac{\partial C}{\partial t} \right\}_{t-\Delta t} \right) \quad (33)
 \end{aligned}$$

われわれの誘導した漸化式(31)をもう一度書くと、

$$\left([H] + \frac{1}{\Delta t} [P] \right) \{C\}_t = \frac{1}{\Delta t} [P] \{C\}_{t-\Delta t} \quad (31)$$

であり、前節に述べたように、この式は、 C の時間変化量 $\partial C / \partial t$ を(25)式のように近似することにより得られたものである。また(32)、(33)式より $\{\partial C / \partial t\}_{t-\Delta t}$ を消去しても(31)式が得られる。Zienkiewicz の式(32)、(33)を用いる場合、時間増分の大きさと領域分割の大きさを拡散定数との関係において適切に選ばないと、電極表面でよい解が得られないことが確かめられた⁴⁾。われわ

れの導いた(31)式を用いて解析を行なった場合、このような問題は生じなかった。なお、Zienkiewicz は、その後、次のような二つの漸化式を用いた解析法を提案している⁵⁾。

$$\left([H] + \frac{2}{\Delta t} [P] \right) \{C\}_{t+\frac{\Delta t}{2}} = \frac{2}{\Delta t} [P] \{C\}_t \quad (34)$$

$$\{C\}_{t+\Delta t} = 2 \{C\}_{t+\frac{\Delta t}{2}} - \{C\}_t \quad (35)$$

この方法は、時間増分を一度に Δt 行なわずに、まず $\Delta t/2$ 増加させ、 $\{C\}_{t+\Delta t/2}$ を計算し、これと $\{C\}_t$ を用いて、 $\{C\}_{t+\Delta t}$ 分布を求める方法であるが、この方法はわれわれの提案した(31)式と同じものとみることができよう。

研究速報

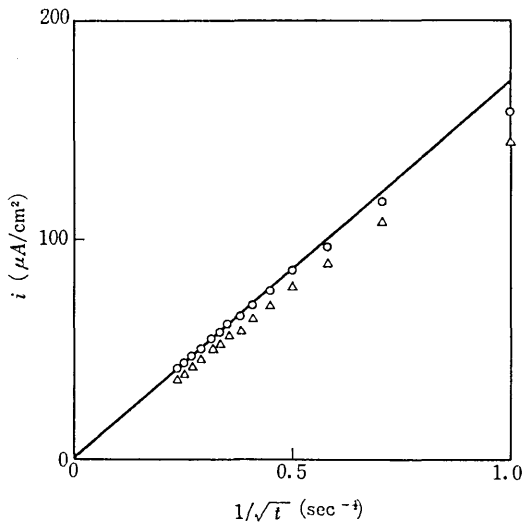


図7 平面拡散の電流時間曲線
 — 解析解 (式(16)から計算),
 ○ F. E. M. 解 (第1要素の平均濃度勾配から計算),
 △ F. E. M. 解 ($C^0/2$ の座標の平均濃度勾配から計算),
 初期濃度 10^{-3} mol/l, 拡散定数 10^{-5} cm²/sec,
 F. E. M. 解析 時間増分 0.5 sec
 解析領域 0.1 cm
 領域分割 19 要素, 20 節点
 第2節点 0.001 cm

図7に平面拡散の場合の電流時間曲線を示す。電流密度は第1要素の平均濃度勾配及び初期濃度 C^0 の1/2になる座標における平均濃度勾配から計算した。解析時間領域は1~20秒である。

5. あとがき

電解反応の設置設計や最適操業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。特に物質移動過程が律速する系においては、この過程について定量的な情報を得て、移動速度の促進をはかることが工業的に大きな意義をもつことになる。

また、近年、新しい電気分析方法として種々のポーラログラフ技術が発達してきた。それらは電位規制法と電流規制法とに大きく分けられるが、電解条件(境界条件)が異なるだけで本質的には同じ方法と考えられる。それらの分析技術を使用するに際して、物質移動過程について知見を得ることが重要である。

多量の支持電解質の存在する電解条件下では、拡散、泳動、対流の三つの物質移動過程のうち泳動が無視で

き、さらに拡散係数が定数とみなせる。電荷移動過程よりも物質移動過程の方が律速となる電位条件で、拡散、対流、後続化学反応(生成物の分解)が関係する場合、(5)式を拡張した対流拡散方程式が得られる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_x \frac{\partial C}{\partial x} + v_y \frac{\partial C}{\partial y} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} = D \Delta C - k_1 C' \quad (36)$$

電解生成物の一次及び二次の分解がある場合、 $k_1 C'$ は各々 $k_1 C, k_2 C^2$ となる。 k_1, k_2 は一次及び二次反応速度定数である。電解生成物が安定ならば、この項は無視できる。 v_x, v_y, v_z は x, y, z 方向の対流の流速である。電極が回転、振動等によって動く場合(例えば回転円板電極)や溶液を強制的に流す場合(例えばウォールジェット電極)には、対流項 $v_x(\partial C/\partial x) + v_y(\partial C/\partial y) + v_z(\partial C/\partial z)$ がきき、 $\partial C/\partial t$ が無視できる(定常状態)。静止電極で溶液の対流がない場合には、この対流項は無視できる。

この対流拡散方程式を種々の境界条件で解析的に解くことはたいへん複雑であり、手計算には限度があると知られる。その点、有限要素法は有望な手法として期待される。

本研究のマトリックス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。所要時間は約5分であった。

終りにのぞみ、グループの一員としてご討議、ご協力をいただいた川井研の推名章二氏、麻生哲夫氏、本多研の渡辺正氏に厚くお礼申し上げます。さらに、本研究を行なうにあたり有益なご助言を賜った LLC 委員会のメンバーに深く感謝いたします。(1972年3月24日受理)

参考文献

- 1) P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience, New York (1954)
- 2) S. W. Feldberg, "Electroanalytical Chemistry", ed. A. J. Bard, vol. 3, MerceL Dekker, Inc., New York (1969)
- 3) O. C. Zienkiewicz and Y. K. Cheung, "The Finite Element Method in Structural and Continuum Mechanics", McGraw-Hill Publishing Company Limited (1967)
- 4) 川井, 藤谷, 推名, 麻生, 本多, 木原, 渡辺, "有限要素法によるイオン拡散問題の解析", LLC 委員会資料, 昭和46年11月
- 5) O. C. Zienkiewicz and C. J. Parekh, "International Journal for Numerical Methods in Engineering", Vol. 2, No. 1, 61 (1970)