Current の特徴として温度係数も比較的大きく
上記条件に於て 1°C 当り 4.6% に達する。極大
抑制剤であるゼラチンの影響も無視出来ない。
原報²⁾では更にアルコール、アクリロニトリル
等の該波抑制現象について詳細に検討しており、
分析化学的な応用については触れていない。
然しながら斯様な、いわば化学的増感法は今後
分析化学の見地から一層重要になると思われ
る。

Mo^{+6} , W^{+6} , V^{+5} についても同様の接触波が
得られ、之等は何れも $+0.15 \sim +0.3\text{V}$ (対 S. C.
E.) に極大波形として現われる。原著者等によ
れば之は之等の金属と H_2O_2 の間に生ずる過酸
化物が還元されるものであるとしている。

之等の波は稀硫酸溶液中に於て生じ、 10^{-6}M 迄
検出されるが、尙お磷酸緩衝液 ($\text{pH} = 5$) 中
では Mo の波は約 10^{-7}M 迄、 V の波は 10^{-8}M 迄検
出せられるという。

文 献

- 1) K. Wiesner: Collection Czech. **12**, 64 (1947).
- 2) I. M. Kolthoff, E. P. Parry: J. A. C. S., **73**, 3718
(1951).
- 3) ibid, **73**, 5315 (1951).
- 4) 吉澤四郎, 武藤英二, 檜垣英一, 郡正治: 分析化
学討論会 (1954年5月於京都大学).

(昭29, 6, 5受理)

電気化学の分野における対流物質移動 (其の1)*

吉澤四郎, 麻田龜雄**

内 容 目 次

I	緒	言
II	一	般 論
III	各	論

A	強 制 対 流
B	自 然 対 流
	文 献

I 緒 言

電極反応が i) 注目イオンの溶液本体から電
極面への拡散, ii) 電極面での放電, iii) 反応
物質の結合, 再溶解或は電極内への拡散の3段
階で進む事は周知である。此の第1の過程—拡
散—が律速的である場合はかなり多く, 所謂限
界電流或は拡散電流の現象が見られる。此の様
な系では当然電極面での注目イオンの濃度は溶
液本体の其より小さく, 所謂濃度分極を生ず
る。

今電解液が無攪拌の時或は動いて居ても, ポ

ーログラフの滴下水銀電極の様に特殊な流動
をする場合, 濃度分布のある層—拡散層—は次
第に生長し, 相手極が充分遠ければ, 定常状態
は実際問題としては現出しない。

併し攪拌して居ると拡散層の生長は抑制さ
れ, 定常的な物質移動が生ずる。此の種のCon-
vective Mass transferの機構に就てはNern-
st¹⁾の理論があり, 電極面に接した層の中で電
解液は静止し, その中で分子拡散が行われると
仮想したが, 実際には極近傍では濃度分布と共
に流体の粘性に基因する速度分布が存在する。

従つて粘性流体に就ての流体力学的知見が,
問題解決の前提となる。流体力学は既に絢爛た
る体系的発展を遂げて居る。流れの場での伝熱
が物理学者によつて討究されるにつれて, 化学
工学者による物質移動の研究がその後を追うて

* Mass Transfer by Convection in Electro-
chemistry (Part I).

** Shiro Yoshizawa and Kameo Asada, 京都大
学工学部工業化学教室

繰広げられた。電気化学に於ける此の分野の研究はこれに遅れる事更に數歩と云うのが現況である。依て理論的にも実験的にも区々片々として統一に欠けるが、ここに一文を草して紹介的な概観を試みたい。

一般的な参考書としては流体力学、対流伝熱に就ては Goldstein²⁾, ten Bosch³⁾ の著書、化学工学的な方面では Eckert⁴⁾ や Sherwood⁵⁾ の著書あり、本稿と同じ方向のものでは Agar⁶⁾ や Wilke⁷⁾ 等の綜説がある。

II 一般論

1 基礎方程式

電解液が対流のある場で電解される際には速度分布、濃度分布を同時に考えねばならぬ。両者が相互に関係し合うからである。次に二次元で定常状態が成立する場合の基礎方程式を文献の紹介に先立ちまとめて置く*)

i) 連続の方程式

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) + u \frac{\partial \rho}{\partial x} + v \frac{\partial \rho}{\partial y} = 0 \quad \cdots (I)$$

流体が系の内部で増減がない事を示す。

ii) 定常状態、層流の Navier-Stokes の運動方程式

$$\left. \begin{aligned} \rho v \text{grad } u &= \rho x + \left(\frac{\partial P_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial P_{yx}}{\partial y} \right) \\ \rho v \text{grad } v &= \rho Y + \left(\frac{\partial P_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial P_{yy}}{\partial y} \right) \\ \text{ここに } P_{xx} &= -P - \frac{2}{3} \mu \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) + 2\mu \frac{\partial u}{\partial x} \\ P_{yy} &= -P - \frac{2}{3} \mu \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) + 2\mu \frac{\partial v}{\partial y} \\ P_{yx} &= P_{xy} = \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \end{aligned} \right\} \cdots (II)$$

*) x, y: 座標

v: 速度ベクトル

P: 圧力

X, Y: x, y 方向の単位質量当りの外力

J: 熱の仕事当量

ϕ : discipation energy

λ : 流体の熱伝導度

s: 流体の比熱

u, v: x, y 方向の速度

ρ : 密度

μ : 静粘性係数

D: イオンの拡散係数

Z: イオンの電荷

F: Faraday's Const.

R: 気体常数

C: イオンの濃度

ϕ : 電位

本式の各項は左より慣性(速度)項、圧力項、粘性項であつて Bernoulli の式の変形で、エネルギーが不滅であることを示す。

iii) 定常状態での拡散方程式(溶液中で解離平衡等ない時)

$$\text{div} (D \text{grad } C) - v \text{grad } C + \frac{ZF}{RT} \text{div} (DC \text{grad } \phi) = 0 \quad \cdots (III)$$

左より濃度差の項、速度の項、泳動の項で此の三作用でイオンが動くが全体としてイオンの量は不滅である。

iV) 定常状態での熱移動方程式

$$\rho J s v \text{grad } T + P \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) = J \text{div} (\lambda \text{grad } T) + \phi \quad \cdots (IV)$$

ϕ は粘性の為に失われるエネルギーが熱となる分であつて discipation energy と云われる。

$$\phi = \mu \left[-\frac{2}{3} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \right]$$

熱エネルギーの不滅を表したものである。

2 速度分布

非圧縮性流体の時、(I) は

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad \cdots (I')$$

又静圧を P_0 として $p = P - P_0$ と置き同時に $\nu = \mu/\rho$ で定義される動粘性係数を導入すると (I') を考慮して (II) は

$$\left. \begin{aligned} u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{g(\rho - \rho_0)}{\rho} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \\ u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{g(\rho - \rho_0)}{\rho} + \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \end{aligned} \right\} \cdots (II')$$

suffix O は流体本体を意味する。右辺第2項は濃度変化に比例するとすれば

$$g(\rho - \rho_0)/\rho = \alpha(C - C_0) \quad \cdots (V)$$

α は濃度によらない常数(密度常数)である。

(II') 式はかなり複雑であるが、此の際 Prandtl⁸⁾ の境界層の理論が有効な解決手段を与える。即ち固体壁から離れた処では流速がかなり高ければ、粘度の影響がなく、所謂 Potential

flowの状態で多くの場合には一定の速度で流れて居る。即ち(II')で左辺が0となり、速度分布は Laplace 方程式を満足する。今 x, y を夫々固体壁に対して接線、法線方向にとると、 $y=0$ では流体は静止して居る。 $(u=v=0)$ y 方向の微小距離—境界層厚さ δ —で急激な速度変化がある。境界層内で直線速度分布を仮定すると、例えば u を 1 とすると $\frac{\partial p}{\partial y}, \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ は夫々 $\delta^2, \delta^{-1}, 1, \delta^{-2}$ の order で、 δ が小さいことから $\frac{\partial p}{\partial y}, \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ は無視出来る。又 $\nu \delta^{-2}$ が u と同じ order である事も推定出来る。何故なら若しさうでなかつたら、 ν が速度分布に影響をもたなくなるからである。この様にして簡単化して更に $\frac{\partial p}{\partial x}$ が 0 でなければ、或形を仮定して(II')を解き、上の仮定が正しい事を実証すれば、速度分布の式が得られる。

又 Kármán⁹⁾によれば、境界層と云うものを予め想定し、その y 方向の薄片に就て運動量の収支をとつて積分方程式を作り、parameterを含んだ適宜の速度分布を仮定してこれを解いて後で parameter を決定する事に依つて充分に正確な速度分布を求め得る。此の例は各論に於て屢々のべるが、乱流の場合及び物質移動に就ても同様の操作が可能である。

3 濃 度 分 布

単位時間に電極面の単位面積に拡散して来る量を J 、電流密度を i 、授受電子数を Z' とすると

$$\frac{i}{Z'F} = J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0} - D \frac{Z'F}{RT} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_{y=0} C_s \dots \dots \dots (VI)$$

C_s は電極面での濃度、第 1 項は拡散項で拡散層厚さを δ' で表すと

$$\frac{C_0 - C_s}{\delta'} = \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{x=0} \dots \dots \dots (VII)$$

で定義される。拡散が律速段階であれば、濃度分極値 π は

$$\pi = \frac{RT}{Z'F} \ln \frac{C_s}{C_0} = \frac{RT}{Z'F} \ln \frac{1 + \frac{i}{Z'FDC_0} \delta'}{1 - \frac{Z'F}{RT} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_{y=0} \delta'} \dots \dots \dots (VIII)$$

前節で求めた速度分布を(III)に代入し、電位分布に就て仮定して適当な境界条件の下に解けば濃度分布を得る。此の時(II')を Prandtl の境界層に依つて簡単化したのと同様の事を行い δ' は $\delta \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/3}$ と大略同じ order になる事も分る¹⁰⁾。(VI), (VII)を用うれば、流れの速度、粘度等の外的条件が測定出来る量である i, C, π 等にどんな影響をあたえるかを予測し或は実験値と比較検討が出来る。

此の様な方法に関連して、電気化学の分野で問題となる点を 2, 3 列挙する

i) 電流分布と境界値問題

C_0 が電極面の場所に依り異り、これを実験的に追跡するのも極めて困難であり、拡散方程式の境界条件の入れ方が難くなる。限界電流密度では $C_s=0$ となり、簡単であるが、相手極が近く攪拌が低度の時は相手極の影響が直接現れる。

ii) 泳 動

(III), (IV), (VII)の各式を通じ泳動項には φ を含み、処理が難しい。 φ の分布は電解槽の形状、電導度、電流分布等に関連し、これを求めるには境界値問題が重要で、而もそれは極面での濃度分極値、電導度変化、拡散電位差等に支配されるから、(III)はこの φ に就ての微分方程式と聯立して解かねばならない。此の困難をさけるために槽の形状を φ を均一ならしめる様にすると共に無関係塩の多い場合に取扱う場合が多いが、将来解決の興味を呼ぶのは寧ろさうした困難をさけずに直接に解く事にある。

$\frac{\partial \varphi}{\partial y}$ は ohmic drop 及び拡散電位差からなるが、全然無関係塩のない時は Kimball¹¹⁾, Mac Gillavry¹³⁾, Levich¹⁰⁾, Hermans¹³⁾, Lingane¹⁴⁾, Wagner¹⁵⁾, 千田¹⁶⁾等が示した様に、塩としての拡散係数がイオンの拡散係数に置き代ることが証明出来るから簡単化出来る。但しこの事は近似的な事である。 $\frac{\partial \varphi}{\partial y}$ を const. と見做して此の問題を扱つたものには千田の滴下極の場合¹⁶⁾更に Drossbach の熔融塩の研究^{17) 18)}がある。尙 Drossbach は過電圧のある場合必しも(IV)式の示す様に電力線は電極面に直角に入らない

と考へて居る¹⁷⁾。

iii) 定 常 状 態

定常状態になる迄の時間的変化の理論的解明はない。これは(Ⅲ)の右辺のOの代りに濃度の時間による偏微分係数を置いた式を解く必要があり、これを解く困難によるものである。Wilke¹⁹⁾, Lee²⁰⁾等は実験的に研究して居り、ポーログラフの場合にも問題になる事である。液が流動して居ても此の定常状態は必しも達せられるわけではない。滴下極の場合、滴の法線方向への膨張に伴い相対運動があるが、定常状態には達しない²¹⁾。より一般的に云えば境界層が存在する場合でなければ、注目イオン濃度の変化は外方へ次第に進展するものである(詳細は後述)。

活性化過程にも定常性の問題はある。電位を増加させる時と減少させる時の電流の差²²⁾、静止又は廻転白金電極に於ける電流電圧曲線の極大現象等²³⁾はこれに関係がある。固体電極上に析出物がある場合、表面状態が刻々に変化し、此の効果が特に顕著である。酸性浴からの銅の析出の場合のこの変化に就て Shreir²⁴⁾が研究し、又筆者等も経験して居る。よつて理論的な研究には定常化時間を短くする意味で酸化還元系が多く用いられて居る。固体電極の此の欠点を除くためには活性化過程の速かな反応を選ぶことが第一であるが、olson²⁴⁾等の様に陰陽両極を交番させる方法、Miller²⁵⁾の電極を一々清浄にする方法、Lyalikovのdipping electrode²⁷⁾等がある。

iv) 平 衡 電 位

平衡電位が液の攪拌状況で変る事はかなり古くから知られて居り²⁸⁾、筆者等も良く経験して居る処であるが、変動の原因が所謂拡散二重層の構造に変化をあたえ、界面動電圧に影響をあたえるものと考えられる。この場合は(Ⅲ)式で泳動項が無視出来ない場合に相当し数学的な解析は困難であろう。(次号へつづく)

参 考 文 献

- 1) Nernst, W.; Z. P. C., 47, 52 (1904).
- 2) Goldstein, S., "Modern Developments in Fluid

- Dynamics" Oxford, 1938.
- 3) ten Bosch, M.; "Die Wärmeübertragung," III Auflage, Julius Springer, Berlin, 1936.
- 4) Eckert, E. R. C., "Introduction to the Transfer of Heat and Mass" Mac Graw Hill, New York, 1950.
- 5) Sherwood, T. K.; "Absorption and Extraction" 1st ed., 2nd ed.
- 6) Agar, J. N.; Dis. Farad. Soc., 1, 26 (1947).
- 7) Tobias, C. W., Eisenberg, M., Wilke, C. R.; J. Electrochem. Soc., 99, 359 C (1952).
- 8) Prandtl, L.; Z. Physik 11, 1072 (1910); 29, 487 (1928).
- 9) Kármán, Th. von, Z. A. M. M. 1, 235 (1921).
- 10) Levich, B.; Acta Physico-Chim., 17, 257 (1942).
- 11) Kimball, G. E., Glassner, A., J. C. P. 8, 815 (1940).
- 12) Mac Gillavry, D.; Rec. trav. Chim., 56, 1039 (1937), 57, 33 (1938).
- 13) Hermans, J. J.; Rec. trav. Chim., 56, 635 (1937); Z. P. C., A 176, 56, 131 (1936).
- 14) Lingane, J. J., Kolthoff, I. M.; J. A. C. S., 61, 1045 (1939).
- 15) Wagner, C.; J. Phys. Colloid. Chem., 53, 1030 (1949).
- 16) Tachi, I., Senda, M.; J. Electrochem. Soc., Japan, 21, 573 (1953).
- 17) Drossbach, P.; Z. Electrochem., 56, 23 (1952).
- 18) Drossbach, P.; ibid 58, 66 (1954).
- 19) Wilke, C. R., Eisenberg, M., Tobias, C. W.; J. Electrochem. Soc., 100, 513 (1953).
- 20) Lee, T. S., J. A. C. S., 74, 5001 (1952).
- 21) Kambara, T., J. Electrochem. Soc., Japan 21, 392, 439 (1953).
- 22) Müller, O. H.; J. A. C. S., 69, 2992 (1947).
- 23) Rogers, L. B., Miller, H. H., Goodrich, R. B., Stehvey, A. F., Anal. Chem., 21, 777 (1947).
- 24) Shreier, L. L., Smith, J. W.; J. Electrochem. Soc., 98, 193 (1951).
- 25) Olson, R. A., Brackett, F. S., Crickard, R. G.; J. Gen. Physiol., 32, 681 (1949).
- 26) Müller, S. D., Trudy Vsesoyuz. Konferents Anal. Khim., 5, 1551 (1943).
- 27) Lyalikov, Yus, Karmazin, V. I.; Zavodskaya Lab., 14, 138 (1948).
- 28) Thompson, M. de Kay, "Theoretical and Applied Electrochemistry" Mac Millan, New York, 1939, pp. 72.