試料濃度をプログラム可能な電気化学フローセルシステムの開発

石井 翼^{a,*}, 天谷 賢治^a, 大西 有希^a

^a 東京工業大学 工学院システム制御系 (〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1-W8-36)

Development of Electrochemical Flow Cell System Programmable to Set Sample Concentration

Tsubasa ISHII^{a,*}, Kenji AMAYA^a and Yuki ONISHI^a

^a Department of Systems and Control Engineering, School of Engineering, Tokyo Institute of Technology
(2-12-1-W8-36, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550)

A novel electrochemical flow cell system that can be programmed to set arbitrary conditions for flow velocity and concentration has been developed. The system includes an electrochemical flow cell and solution supply devices. The flow cell is a coaxial cylindrical pipe and a working electrode is arranged on the inner shaft. The working electrode protrudes from the inner shaft for stable measurement. The solution supply device can continuously change the flow rate and concentration of the solution to be supplied to the flow cell. Using the measurement system, current can be measured under continuous changes of the flow velocity and of the concentration in a wide range. Therefore, it is possible to evaluate the concentration dependence and flow velocity dependence of an electrode reaction efficiently with great detail. To verify the developed system, the diffusion-limited current is measured under continuous change of the copper ion concentration in the copper sulfate aqueous solution. The measured current was compared with the numerical solution of the diffusion-limited current for annular flow. Results of the comparison demonstrate that the developed system works as designed.

Keywords : Electrochemical Flow Cell, Flow Velocity Dependence, Concentration Dependence, Diffusion Limited Current, Numerical Simulation

1. 緒 言

電気化学現象の解明や腐食工学、燃料電池および高機能メッキなどの工業的な応用のためには濃度や電位が電極反応に及ぼす影響を評価することが重要である。さらに、電極周辺の流速が直接反応に影響する場合には、濃度と電位に加えて流速の依存特性を評価する必要がある。このような評価のために回転電極やフローセルが用いられており、電極周辺の流速場および濃度場の理論解が得られている^{1)~3)}。また、近年では数値解析手法の発達により任意の形状のフローセルで流速場および濃度場を得ることができるためフローセルの形状についての自由度が増し、さまざまな機能を持つフローセルが開発されている^{4)~8)}。

著者らは先行研究において逆解析を適用して分極曲線の濃度依存特性を同定する手法を提案した⁹⁾。さらに、同軸円管状のフローセルを用いて銅イオンの還元反応を測定し、提案手法を適用することで濃度依存特性を同定した。より広い範囲の濃度依存特性を同定するためには濃度をさまざまに変えて測定を行う必要がある。しかし、実験を実施するための時間や作業量の制約のために、濃度や流量をさまざまに変えて測定を行うことはできない。

そこで、本研究では流速および濃度を任意な条件にプロ

ラム可能な電気化学フローセルシステムを開発した。開発したシステムは主にフローセルと溶液供給装置から構成される。フローセルは同軸円管流路の内軸の一部に作用電極が配置されており、この電極を流路壁から突出させることで安定した測定を行う。溶液供給装置は供給する溶液の流量を自由に設定し、さらに無段階に流量を変えることができる。複数の溶液供給装置に濃度の異なる溶液を用意し、それぞれから供給される溶液を混合してフローセルへ供給する。各溶液の質量流量を調節することにより溶液の混合比が変化し、フローセルへ供給する溶液の濃度が無段階に変化する。この電気化学フローセルシステムを用いることで、従来の測定手法より少ない時間と作業量でさまざまな条件の流量と濃度で測定を行うことができる。

さらに、開発したシステムの有効性を実証するために、銅イオンの拡散限界電流を測定する。そして、実験と同様の条件で数値計算を行い、拡散限界電流を計算し、測定値と比較する。本稿では、まず開発した電気化学フローセルシステムについて説明する。次にこのシステムを用いて硫酸銅水溶液の銅イオン濃度を変化させて拡散限界電流を測定する実験について述べる。最後にこの測定値と実験と同様の条件で計算された拡散限界電流との比較を示す。

* E-mail : tishii@a.sc.e.titech.ac.jp

2. 手 法

2. 1 電気化学フローセルシステムの構成

開発したシステムの概略図を図1に示す。本システムは主に溶液供給装置と電気化学フローセルから構成される。溶液供給装置は供給する溶液の流量を自由に設定し、さらに無段階に流量を変えることができる。二セットの供給装置を結合し、異なる濃度の溶液を混合させてフローセルへ供給する。合流した溶液を均一に混合するために合流後の配管内にスタティックミキサー (LOCTITE, LQN-003) を設置する。フローセルから排出される溶液はビーカー内に溜められ、このビーカーに対極と参照電極を設置することで三電極系を構成する。本研究では対極に銅、参照電極に飽和 KCl 銀 / 塩化銀電極を用いた。ビーカーを越えて流出する溶液は別容器に回収される。

それぞれの供給装置は供給する溶液の質量流量を自由に設定することができ、任意の波形で無段階に質量流量を変化させる。各装置に異なる濃度の溶液を用意し、フローセルへ供給する溶液の混合比を変えることで、溶液の濃度を無段階に変えることができる。各溶液の濃度、密度および質量流量をそれぞれ c_i , ρ_i , q_i ($i=1,2$) とすると混合後の溶液濃度 c_3 は次式により計算される。

$$c_3 = \frac{c_1 q_1 / \rho_1 + c_2 q_2 / \rho_2}{q_1 / \rho_1 + q_2 / \rho_2}$$

混合後の溶液濃度 c_3 の調製範囲について考える。 $c_2=0$, $\rho_1=\rho_2$, $R=q_2/q_1$ とすると濃度 c_3 の計算は次式のように簡略化される。

$$c_3 = \frac{c_1}{1+R}$$

混合後の溶液濃度 c_3 の調製範囲は質量流量比 R により決まる。質量流量比 R はレギュレータおよびリリーフ弁の性能から見積もることができる。本研究では $1/6 \leq R \leq 6$ であるため、溶液濃度 c_3 の調製範囲は $c_1/7 \leq c_3 \leq 6 c_1/7$ となる。一方、混合する溶液の密度や粘度が大きく異なる場合には均一な混合が困難である。本研究ではスタティックミキサーを用いることで、硫酸銅水溶液 (900 mM $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -1.5 M H_2SO_4) と硫酸水溶液 (1.5 M H_2SO_4) が均一に混合されることを確認している。

Fig. 1 Configuration of the solution supply device and the flow cell.

本システムは流量と濃度についてさまざまな条件で測定する場合に、次の利点がある。

- ・ それぞれに濃度の異なる多数の溶液を用意する必要がないため、溶液を準備するための時間と労力が低く、また溶液の消費量が少ない。
- ・ 測定時に濃度の異なる多数の溶液を交換する手間がないため、短時間に測定を行うことができる。
- ・ 流量および濃度が無段階に変化するため、一定範囲の流量や濃度について連続的に測定できる。

2. 2 フローセル

開発したフローセルの写真と概略図を図2および図3に示す。また、フローセルと作用電極の形状についてのパラメータを表1に示す。フローセルは流路となるアクリルパイプ、その一部に作用電極を持つ金属の丸棒および丸棒を固定するためのキャップから構成される。アクリルパイプの上部と下

Fig. 2 Photograph of the developed flow cell.

Fig. 3 Schematic of the developed flow cell.

Table 1 Parameters of the flow cell and working electrode.			
R_1/m	R_2/m	R_3/m	W/m
1.14×10^{-3}	1.34×10^{-3}	3×10^{-3}	1.10×10^{-3}

部にそれぞれ溶液の流入口と流出口を配置し、中心軸に丸棒を設置することで同軸円管流路が形成される。また、アクリルパイプの上部には流入口に加えてもうひとつ配管が設けられており、その先にシリンジを接続してフローセル内の気泡を除去する。丸棒には作用電極となるリングを設置し、それ以外の部分を絶縁チューブで被覆する。ここで、丸棒の外径およびリングの内径には精度の良い加工を期待できない。丸棒の外径がリングの内径より大きい場合には丸棒をリングの設置予定位置から先端までテーパ状に加工する。また、丸棒の外径がリングの内径より小さい場合にはリングの設置予定位置を楕円状に変形する。以上の作業によりリングを丸棒の固定することができる。本研究では硫酸銅水溶液を用いて銅イオンの還元反応を測定するため、作用電極として銅製のリングを用いた。作用電極周辺で安定した流れが形成されるように、リングは流入口から数センチメートル下流に設置される。

以上のように、開発したフローセルは同軸円管流路であり、作用電極が内軸の一部に配置されている。この作用電極は流路壁から突き出た台状の形状であり、内軸とは独立した部品である。これらは次の利点を持つ。

- ・作用電極が流路壁と一続きになるように壁内に埋め込む必要がないため、電極を製作するコストが低い。
- ・内軸は容易に交換することができるため電極を消耗部品として扱うことができる。
- ・凸部である電極表面で渦がなく流線が表面に沿って形成され、電極周辺に安定した濃度場が形成されるため安定した測定を行うことができる。

2. 3 溶液供給装置

供給装置の写真と概略図を図4および図5に示す。供給装置は主に溶液を貯留する容器、容器への圧力を制御するレギュレータ(SMC, ITV1010-211BL)および溶液の重量を記録するはかり(A&D, EK-610i)から構成される。レギュレータと密封容器の間には過剰な圧力を逃がすためのリリーフ弁(IFS, RAT1V-30)とレギュレータへの溶液の逆流を防止するための容器が配置されている。また、レギュレータとはかりはそれぞれPCへ接続されている。容器は密封されており、容器内の空気圧力の増減に応じて容器から排出される溶液の流量が増減する。ここで、密封容器内の圧力は最大で1.3気圧程度まで上昇するため溶液中の溶存酸素は増加する。溶存

Fig. 4 Photograph of the developed device for solution supply.

酸素の増加が問題となる場合には加圧元として反応に影響しない気体を用いる必要がある。この密封容器は適当な容器にケーブルグランドを取り付け、ケーブルグランドにアクリルパイプを通して製作される。レギュレータはPCから入力される電圧に応じて容器内の空気圧力を制御する。はかりは測定中の溶液の重量を記録しており、記録された重量変化から質量流量を計算する。

以上のように開発した溶液供給装置は溶液を入れた密封容器を加圧することで溶液を供給する。また、容器外に設置されたはかりにより測定中の溶液の重量を記録し、この重量変化から質量流量を計算する。これらは次の利点を持つ。

- ・一般的なポンプのような駆動部がなく、かつ流量の測定器が溶液と接触しないため溶液の汚染がなく、また広い範囲の薬品を使用できる。
- ・密封容器内の空気圧力の増減で流量を制御するため、ポンプの駆動部やシリンジポンプの摺動抵抗に起因する脈動が発生しない。
- ・使用する密封容器に制約がないため、多量の溶液を必要とする実験も実施可能である。

3. 実証結果および考察

3. 1 実証実験の概要

文献³⁾では同軸円管状のフローセルについて移流拡散方程式を解くことで拡散限界電流を計算し、その値が実験により得られた電流値と一致することが示されている。そこで、開発した測定システムについても同様に移流拡散方程式を解き拡散限界電流を計算し、その値を実験により得られた電流値と比較する。計算値と実験値が一致すれば、電極周辺のバルク濃度、平均流速および電極形状が設計通りに機能していると考えられる。

著者らは先行研究⁹⁾において同様のフローセルを用いてボルタンメトリーを実施した。文献⁹⁾中の図19に示より銅イオン濃度20 mMおよび-0.4 V以降の電位において拡散限界電流が測定されている。そこで、本研究では硫酸水溶液(1.5 M H₂SO₄)と硫酸銅水溶液(20 mM CuSO₄·5H₂O-1.5 M H₂SO₄)の二つの溶液を混合させて電極周辺のバルク濃度を約3 mMから17 mMの範囲で変化させ、-0.45 Vの定電位を印加し電流を測定した。バックグラウンドとして硫酸水溶液(1.5 M

Fig. 5 Schematic of the developed device for solution supply.

H₂SO₄)を用いて同様の印加電位による電流を測定し、硫酸銅水溶液の測定結果から差し引いた。

各溶液の重量変化を記録し、その結果からフローセルへ流れる溶液の質量流量およびバルク濃度を計算した。ここで、ある時点で混合された溶液が作用電極へ到達するまでに一定の遅れが存在するため、バルク濃度の時間変化は質量流量から計算される値から一定時間遅れる。この時間遅れは溶液の混合地点から作用電極までの容量と測定中の質量流量から計算する。今回の実験では時間遅れは 14.8 s となった。

3. 2 数値計算

本研究で実施した数値計算について説明する。図 6 (a)に解析領域と境界条件を示す。作用電極の周辺を解析領域として溶液の速度場および銅イオンの濃度場を扱う。速度場 $\mathbf{v}$ および濃度場 c は次の Naviet-Stokes 方程式および移流拡散方程式に従うと仮定する。

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{v}$$
$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot (-D \nabla c + c \mathbf{v})$$

Fig. 6 Analysis area and boundary conditions (a) for calculation of the velocity field and the concentration field. Calculation result of the velocity field (b) and the concentration field (c) around the working electrode at the average flow velocity $1.46 \times 10^{-2} \text{ ms}^{-1}$ and the bulk concentration 10 mM.

ここで、 ρ は溶液の密度、 p は圧力、 ν は動粘性係数、 D は銅イオンの拡散係数を表す。流入口、流出口、流路壁および電極の境界において境界条件として流速 $\mathbf{v}$ 、圧力 p 、濃度 c 、濃度勾配 $\mathbf{n} \cdot \nabla c$ が適宜与えられる。ここで $\mathbf{n}$ は境界の外向き法線ベクトルである。反応に伴う電流 J は電極境界上の濃度勾配から次式により計算する。

$$J = -zF \int_{\Gamma_e} \mathbf{n} \cdot \nabla c d\Gamma$$

ここで z は反応する電子数、 F はファラデー定数、 Γ は境界、 Γ_e は電極境界を表す。表 2 に計算に用いた定数を示す。

流入口では実験結果から計算される平均流速 V およびバルク濃度 C を与える。ここで、実験から得られた溶液の質量流量を断面積 $\pi(R_3^2 - R_1^2)$ および密度 ρ を用いて平均流速に変換した。電極上では銅イオンが枯渇しているとして $c=0$ とする。平均流速は $1.46 \times 10^{-2} \text{ ms}^{-1}$ であり、レイノルズ数は約 30 となるため層流として計算した。また、平均流速は一定であり、バルク濃度の変化率は約 0.05 mM s^{-1} であるため、速度場と濃度場は定常として計算した。

計算結果の例としてバルク濃度 10 mM および平均流速 $1.46 \times 10^{-2} \text{ ms}^{-1}$ の場合の速度場および濃度場を図 6 (b), (c) に示す。図 6 (b) より凸部である電極表面で渦がなく流線が表面に沿って形成されており、図 6 (c) より凸部である電極表面で濃度勾配が大きいことがわかる。

3. 3 結果

図 7 に溶液の重量変化から計算された質量流量およびバルク濃度の時間変化を示す。図 7 (a) より測定開始 60 s から 360 s まで硫酸水溶液の質量流量が増加し、硫酸銅水溶液の質量流量が減少する。質量流量および時間遅れを用いて銅イオンのバルク濃度の時間変化を計算した。計算結果を図 7 (b) に示す。図 7 (b) より 74.8 s から 374.8 s まで銅イオンのバルク濃度が減少する。

図 8 に測定した電流と数値計算により得た電流を示す。図 7 (b) ではバルク濃度が連続的に減少しており、測定され

Table 2 Parameters for calculation of the velocity field, the concentration field, and the current.

ρ/gm^{-3}	$\nu/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	$D/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	z	F/sAmol^{-1}
1.077×10^6	8.97×10^{-7}	5.1×10^{-10}	2	96485

Fig. 7 (a) Change of the mass flow rate of each solution during measurement. (b) Change of the bulk concentration during the measurement.

Fig. 8 Comparison of the experiment and the simulation.

た電流はそれに応じて減少している。電流の計算値は図7(a)(b)の混合溶液の質量流量およびバルク濃度を用いて計算される。実験値と計算値が一致していることから、電極周辺のバルク濃度、平均流速および電極形状が設計通りに機能していると考えられる。

以上より二種類の溶液のみを用いて一定範囲の濃度について電流を測定した。図7より全体の測定時間が460秒、各溶液の消費量は約100gであり、一般的なフローセルより少ない時間と溶液の消費量で濃度を変えて電流を測定することができた。図8より電流の測定値は安定しており、流速の脈動がなく電極周辺に安定した濃度場が形成されていることがわかる。さらに、今回の実験で使用した電極を製作するための費用は数百円程度であり経済的である。

4. 結 論

本研究では流速および濃度を任意な条件にプログラム可能な電気化学フローセルシステムを開発した。開発したシステ

ムはフローセルと溶液供給装置から構成される。次に本稿のまとめを示す。

- ・供給装置は供給する溶液の流量を自由に設定し、さらに無段階に流量を変えることができる。
- ・電気化学フローセルシステムはフローセルへ流れる溶液の流量と濃度を無段階に変化させることができ、流量や濃度について広い範囲で効率的に測定できる。
- ・開発した電気化学フローセルシステムを用いて銅イオンの還元反応について拡散限界電流を測定し、それを数値計算の結果と比較することで開発したシステムの有効性を実証した。

(Received November 30, 2018 ; Accepted April 25, 2019)

文 献

- 1) V. G. Levich ; *Physicochemical Hydrodynamics*, p. 60 (Prentice-Hall, 1962).
- 2) J. Newman and K. E. Thomas-Alyea ; *Electrochemical systems*, p. 377 (John Wiley & Sons, 2012).
- 3) T. K. Ross and A. A. Wragg ; *Electrochim. Acta*, **10**, 1093 (1965).
- 4) Z. Jusys, H. Massong, and H. Baltrushat ; *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1093 (1999).
- 5) J. Fuhrmann, H. Zhao, E. Holzbecher, H. Langmach, M. Chojak, R. Halseid, Z. Jusys, and J. Behm ; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 3784 (2008).
- 6) J. Fuhrmann, A. Linke, H. Langmach, and H. Baltrushat ; *Electrochim. Acta*, **55**, 430 (2009).
- 7) J. P. Kollender, M. Voith, S. Schneiderbauer, A. I. Mardare, and A. W. Hassel ; *J. Electroanal. Chem.*, **53**, 740 (2015).
- 8) N. Kulyk, S. Cherevko, M. Auinger, C. Laska, and K. J. J. Mayrhofer ; *J. Electrochem. Soc.*, **162**, H860 (2015).
- 9) T. Ishii, K. Amaya, and Y. Onishi ; *JASCOME*, **17**, 155 (2017).