

氏名	川合俊輔
----	------

(論文内容の要旨)

本論文は、電気化学反応の開始とともに電極面上で発達する、高さ方向に非一様な電流密度分布の形成メカニズムについて、2次元数値シミュレーションを用いて調べたものである。電極反応に伴う自由対流と物質移動現象については、ワグナーによる先駆的な研究(1949年)に始まり、これまで数多くの研究が行われてきたが、その大部分は片側の電極近傍での現象について、対電極を考慮に入れない半無限系での研究であった。また、それらの研究で用いられる電極面上での境界条件は、印加電流が極端に低い場合の一様電流密度分布の条件と、逆に、極端に高い場合の限界電流密度分布の条件という2例だけであり、電極面上での電流密度分布が時間とともにどのように変化していくのかについて統一的な見解は得られておらず、そのメカニズムもわかっていない。実際の工業や実験室レベルの電気化学反応プロセスで採用される印加電流は、その用途と目的に応じてさまざまであり、実用条件に見合うような電極面上での境界条件モデリングに関する研究は明らかに遅れている。電極反応に伴う流体運動と物質移動現象の理解から、高さ方向に非一様な電流密度分布の時間発展とその形成メカニズムの解明を試みるのが本研究の目的である。

本論文は4章からなっている。第1章は序論であり研究背景を述べている。電極反応に伴う電解槽内の流体運動と物質移動現象、ならびに電極面上での電流密度分布の発達メカニズムは、高純度金属の電解精錬プロセスやリチウムイオン2次電池を代表とする各種1次2次電池の充放電プロセス、さらにはMEMSを代表とする微小な機械システムや化学反応システムの開発などと密接に関連しており、本研究の試みは電気化学的手法を用いた材料開発分野を代表とする工学分野の発展に大きく寄与するものである。

第2章はモデル方程式と数値計算手法について述べている。本研究では電極・電解液界面における不均一系反応速度論を考慮に入れたモデル方程式を用いて、電解槽内の流体運動と物質移動現象、電極面上での電流密度分布が電極反応の開始とともにどのように時間発展していくのかを2次元数値シミュレーション解析より調べている。流れは流体の濃度差に起因する浮力によって駆動されるが、シュミット数が極めて大きいため、濃度境界層は速度境界層よりも格段に薄くなっている。数値計算では、壁面近傍で細くなる計算格子をとり、この薄い濃度境界層を解像する工夫をしている。先行研究の多くは時間的に変化しない定常状態を前提とした解析研究であり、高さ方向に非一様な電流密度分布の時間変化と電解槽内の流体運動、ならびに物質移動現象とを関連づけた数値計算は本研究が初めてである。

第3章は本研究の主要部分であり、硫酸銅水溶液系に鉛直に設置された銅平板電極における、定電流電解操作による銅の電気化学的析出・溶解反応に伴う自由対流と物質移動現象をモデルケースとして行った2次元数値シミュレーション計算の結果を考察している。この溶液系からの銅の電気化学反応機構および各種物性値に関する研究は豊富に蓄積されており、それらの知見からこの反応系は数値シミュレーション実験の対象として非常に有用である。本研究で調べた電解条件下では、陰極での銅電析

反応に伴い、陰極近傍では硫酸銅溶液濃度は減少し、陽極近傍では銅の電気化学的溶解反応に伴い、濃度が増加する。この濃度差に起因する溶液の密度差によって陰極近傍では上向きの浮力が、陽極近傍では下向きの浮力が作用し、電解槽内の閉鎖空間では1つの旋回流が形成される。

それと同時に、電解槽の上部と下部の壁面近傍では強いシアーが形成され、旋回流の形状が傾きながら歪められていく様子を観察している。電解槽内の流れの強さは粘性効果によって次第に弱められ、最終的には内部領域はほとんど淀んだ状態となっており、電解槽のそれぞれの壁面に沿った境界層流れが現れる。旋回流の発達に伴って、濃度場構造には、まず移流による濃度輸送が起こり、その後に電解槽内の流れの強さが弱められると、高さ方向への分子拡散が観察される。時間の経過とともに軽い流体は電解槽上部に、重い流体は下部に蓄積し、溶液の密度成層化が進む。

電解槽下部の壁面に沿った境界層流れは陽極近傍で生じた重い流体を反対側の陰極側へと移流させ、陰極下部での濃度低下が緩和される。これに伴って、陰極における高さ方向の濃度および電流密度分布において、陰極下部に極値が形成され、高さ方向に勾配をもつ非一様な分布形状が発達する。これにより、電解槽壁面に沿った境界層流れに伴う物質移動現象が高さ方向に非一様な電流密度分布形成に寄与していることがわかった。これまでの片側の電極近傍のみを考慮した半無限系における先行研究では、高さ方向の電流密度分布において、本研究で得られたような極値の形成は確認されておらず、もう一方の電極側からの濃度輸送を考慮に入れた本研究で初めて得られた結果である。

さらに、電極間隔や印加電流密度といった電解操作条件の変化に対する電流密度分布の非一様性への影響の検討を行なっている。印加電流密度を大きくすると、より強い旋回流が発達し、電解槽壁面に沿った定常境界層流れも強くなる。境界層流れが強くなることで、移流による物質移動が促進され、高さ方向の勾配がより急な電流密度分布を得ている。この結果は、印加電流密度を大きくすると電流密度分布はより非一様になるというこれまでの実験研究ともよく一致する。電極間隔を狭めると、電解槽壁面に沿った定常境界層流れは弱まるが、高さ方向の勾配の急な電流密度分布がより早い時間に得られることがわかった。電極間隔を広くすると、より長い距離にわたっての粘性効果と分子拡散の影響で、高さ方向の濃度拡散が促される。以上の結果から、高さ方向の電流密度分布の非一様性は境界層流れの大きさと濃度拡散の寄与の度合いという2つの因子が関与しており、これら2つの因子の理解が電流密度分布の非一様性の度合いの理解につながるということがわかった。

第4章は本研究で得られた結果の要約で、本論文で得られた知見を取りまとめ、今後の課題を示している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、電気化学反応に伴う電解槽内の流体運動と物質移動現象について2次元数値シミュレーションを用いて調べたもので、電気化学的手法を用いた材料開発分野を代表とする工学分野において重要である電極面上での高さ方向に非一様な電流密度分布の発達メカニズムの解明を目的としている。シュミット数が大きくレイノルズ数が小さいという条件のもとで、濃度差に起因する浮力効果をともなう流れ場と濃度場構造の時間発展を追跡している。得られた主な成果は次のとおりである。

[1] 鉛直平板電極を用いた密閉された溶液系で、電気化学反応の開始とともに電極面上で発達する高さ方向に非一様な電流密度分布の時間発展に関する数値シミュレーション研究は数少ない。先行研究の多くは時間的に変化しない、定常状態を前提とした解析研究であり、高さ方向に非一様な電流密度分布の時間発展と電解槽内の流体運動および物質移動現象とを関連づけた数値計算は本研究が初めてである。

[2] 通常、電極反応系は1対の電極を必要とするが、先行研究の多くはそのうちの1つの電極についてのみを取り扱った研究であり、他方の電極側における流体運動と物質移動現象についての考慮はなされていなかった。本研究では、これを考慮に入れた上での数値計算を行い、先行研究では得られていない、もう一方の電極の存在が電流密度分布に与える影響を初めて得た。

[3] 電解槽の壁面近傍で形成される境界層流れによる濃度輸送が高さ方向に非一様な電流密度分布の形成に寄与していることを明らかにし、その非一様性の度合いには境界層流れの大きさと濃度拡散の寄与の度合いという2つの因子が関与していることを明らかにした。

以上、本論文は電気化学反応に伴う電極面上での高さ方向に非一様な電流密度分布の発達メカニズムの解明に手がかりを与えたものであり、学術上、實際上寄与するところが多い。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成21年10月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。