

氏名	麻 田 亀 雄 <small>あさ た かめ お</small>
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工博第2号
学位授与の日付	昭和33年3月24日
学位授与の要件	工学研究科工業化学専攻・博士課程修了者 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文題目	電気化学系における物質移動についての研究 (主 査)
論文調査委員	教授 岡田辰三 教授 田村幹雄 教授 吉沢四郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、電気化学に関係した分野において、物質移動過程の取り扱いを明らかにし、電解槽の設計、電解操作の条件選択の基準を定めることを目的として、理論的ならびに実験的に行なつた研究をまとめたもので、三篇よりなる。

まず、序言において、この研究の目的と動機について述べ、電解反応を不均一化学反応の一種とみた場合、物質移動過程が重要な段階であるにかかわらず、従来、組織的系統的な研究がなく、とくに、電解槽設計運転の基礎となる化学工学的な研究が不十分であり、この方面の検討が必要なことを強調している。

第一篇では、電気化学系の物質移動の根本的概念をのべ、ついで、とくに、電解液が循環あるいは攪拌の作用により強制的に流れている場合の電極表面への物質移動過程を論じたものである。

第一章では、本篇ならびに後の第二、三篇における物質移動の理論的取り扱いに対して基礎的な考察を行なったものである。とくに、イオンの移動は物質の移動と電荷の移動との二元性を持っていることを強調し、イオンの移動に対しては、一般の不均一系の物質に対して考えられる拡散、対流の項にさらに泳動の項を加えねばならないことを論じている。

つぎに、電極表面においてイオン移動の微分方程式の解を求めるにあたり、従来、境界条件としては、イオンの表面濃度が均一であるとしていたが、これが一般性を欠いている点を指摘し、均一になるためには、(一)電解液の電導度が充分に大きいかあるいは電解槽の形、対極の配置により電極電位が各点均一になっている。(二)物質移動が律速的な状態で反応が進行している等の条件が必要であることを認めている。

つぎの第二、三章においては、電極反応に直接関係がない、いわゆる、無関係イオンが充分に多量で、電解液内の電位勾配による反応イオンの泳動が無視でき、かつ、電流、電解液および電解槽の形が、表面濃度を均一に保つ上記二つの条件を満足する場合につき、理論的な計算を行ない、実験によりこれを確かめている。

すなわち、第二章において、円筒形電解槽の底面を一つの電極とし、その真上に相手極として回転円板

を底面に平行して相対して置いた場合について、両極表面に流れる限界電流密度（表面濃度が零になる場合の電流密度）を理論的に計算して、これを Nusselt 数で表わして、Schmidt 数および Reynolds 数の函数で示し、フェロシアンイオン—フェリシアンイオンの電解酸化還元反応を利用して実験し、層流領域において、充分、定量的に一致することを確かめている。さらに、この電極の金属電析への応用について論じている。

ついで、第三章において、水銀が毛細管から噴出して生ずる細流を電極とした、いわゆる、水銀ジェット電極について考察している。この電極は、ポーラログラフィーおよび水銀法食塩電解の電極として用いられているものである。界面に滑りがなく、かつ、層流であるとの前提のもとに、理論的に算出した限界電流密度が Tl^+ 、 Pb^{++} 、 Zn^{++} の還元の実験結果と、層流の範囲内では定量的に一致することを認めている。そして、この実験結果より、水銀ジェット電極をポーラログラフィーに用いるにあたって、再現性のある結果を得るに必要な水銀流量、電極の長さの範囲を求めている。

第二篇は、無関係イオンが少ない場合に、電位勾配により反応イオンが駆動される、いわゆる、泳動現象を論じ、その結果生ずる限界電流密度増加の効果について検討したものである。

第一章では、第一篇第一章でのべた立場から出発して泳動の項を含めた物質移動の微分方程式を解き、泳動の効果がある場合には電極表面の濃度勾配が大きくなり、そのために電流が増加するものであるとしている。

第二章では、前章の基礎的な考えを具体的な電解槽にて検討する目的にて、平板電極に平行に強制的に電解液を流した場合を論じている。すなわち、電位勾配は電極面に立てた法線の方向には一定であるとの仮定のもとに、泳動の効果を加味した限界電流密度の理論式を求め、硫酸酸性硫酸銅水溶液からの銅電析を例にとり、対応する実験を行ない、限界電流密度が無関係イオンの減少とともに増加する割合が理論値とよく一致することを認め、前章の基礎的考察を裏書きしている。

ついで、第三章では、ポーラログラフィーにおける限界電流密度と無関係イオン濃度との関係を算出し、従来、得られていた多くの実験結果をいずれも定量的に説明し、とくに、これまで説明が不可能であった無関係イオンが皆無かあるいは極度に少ない場合にも適用できることを明らかにしている。

第三篇では、最も一般的な条件として、イオンの電極表面での濃度が均一とならない場合を論じている。

第一章は、基礎的な考察を行なったもので、表面濃度を規定する境界条件の代りに電極反応の速度式をとり、しかも、この反応速度定数は電極電位によって変化するので、電位分布を定める Laplace の方程式と連立して解き、電解液の抵抗、電極反応過程、物質移動過程等の因子が電流分布に及ぼす影響を考察している。

第二章では、電解液抵抗が小さくて対極の効果が無視でき、したがって、電極の分極値が均一となる条件のもとで、平板電極に平行な流れを強制的にあてる場合を例にとり、極面の電流分布を理論的に計算している。その結果、電流密度が比較的小さくて電極反応過程が律速な場合は電流分布が均一であり、次第に電流密度が増し限界値に近づき、物質移動過程が律速になるにつれて電流密度は流れの上流で大きく、下流で小さくなり、不均一型に移行することを明らかにし、硫酸酸性硫酸銅水溶液からの銅電析の場合につきこれを実証している。電流分布に及ぼす分極の影響は、従来、一括して論ぜられ、すべて電流分布を均一化する方向に作用するものと考えられていたが、ここに得た理論ならびに実験結果より、これ

を批判している。すなわち、電極反応過程が律速的な範囲では、分極が大きいほど均一化に寄与するが、物質移動過程が律速的な範囲では、これとは逆に、分極が大きいほど不均一化するとして、二つに分けて考えねばならないことを明らかにし、実際面における条件の判断に対し注意を喚起している。

第三章は、電解液の抵抗、電極反応過程および物質移動過程の三要素を全部含めた相互作用を論じたもので、実際的な意味が大きい自然対流をともなった角型電解槽について考察している。電解反応にともなっていない電解液の密度差に基づく自然対流の影響を受けている電極の電流分布を種々の極間距離、分極値にて計算し、硫酸酸性硫酸銅水溶液より銅電析の場合につき対応する実験を行ない実証している。その結果、分極値が大きいほど、また、極間隔が小さいほど鉛直方向の電流分布が不均一となり、これが実際面において、電解精錬や電鍍の操作で生ずる可能性を明らかにしている。

最後に、本研究の総括ならびに結語をのべている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、電気化学に関係した分野において、物質移動の過程の取り扱いおよび考え方を明らかにするのを目的として、電解における電流値に及ぼす物質移動過程の影響を論じ、これに対するイオンの泳動の効果を解明し、さらに、電解液の抵抗、電極反応過程および物質移動過程の相互作用より定まる電流分布の実態を、理論的ならびに実験的に究明し、もって、電解槽の設計ならびに電解条件の基準となるべき資料となし得たもので、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

〔主論文公表誌名〕

○ 電気化学 第25巻(昭. 32)第3・11号

○ 〃 第27巻(昭. 34)第3・4号

(未公表分は Journal of Electrochemical Society 近刊号予定)

〔参 考 論 文〕

な し