

電気化学的に制御された電解質流体の対流規則 構造と磁場効果

埼玉大学理学部

中林 誠一郎 (Nakabayashi Seiichiro)

猪熊 喜芳 (Inokuma Kiyoshi)

要旨

上下に水平に張った銅のワイヤ間の電解質流体にレイリー・ベナール(RB)対流を起こした。流体の運動は、電気化学的に制御され、レーザー干渉計で可視化した。対流に垂直に磁場を加えると、流れは水平方向に運動を始めた。電気化学的に制御された RB 対流は熱的に制御されたそれよりも流れの制御が容易であり、かつ、その空間規則性が磁場中で多彩に変化した。

1. 始めに

自然は、エネルギーを消費しながら、空間的な規則や時間域のリズムを作り出す仕組みを有する。パターンを生み出す物理化学的な仕掛けを解明することは、生命を含む自立系を反応論的に理解するために欠くことが出来ないと信じる。パターン形成を含む化学過程は特殊な例でなく、むしろ一般的に広く存在する[1]。

化学エネルギーを消費しながら、反応液に時空パタ

ーンを生成するベルーソフ・ジャボチンスキー(BZ)反応は、非線形な化学反応として極めて多くの研究例を持つ[1-5]。溶液反応のみならず、固体表面反応でも散逸構造は出現する。白金上で一酸化炭素や一酸化窒素の触媒的な酸化反応が進むと、生成物の量が時間的に振動する。この時、白金表面に吸着した反応中間体は特異な空間パターンを作り、これが反応の進行と共に生成消滅を繰り返しながら表面を伝播する[6-11]。

我々は、非線形な電極反応に興味を持って仕事を進めている[12-16]。電気化学系では、電気エネルギーを固液界面に注入して、電荷の移行を伴う表面反応を駆動する。電極反応は、反応系に注入するエネルギーを電氣的に制御するので、エネルギーの制御が容易である。電極界面は、物質とエネルギーが交換する開かれた反応場であり、反応の進行を電流や電圧でモニターできる特徴を有する[17]。電極反応は非線形現象の宝庫である[18-21]と考え、我々は、幾つかの研究を進めてきた[12-16]。

数多くの散逸構造の中で最も広く知られている系は、流体の熱対流が空間規則構造を作るレイリー・ベナール(RB)対流である[16,22-27]。本稿では、電気化学的な手法によって、RB 対流と同等な電解質流体の動きを作り、磁場中でこの流れが変化する様子をレーザー干渉法によって可視化した結果について報告する。

2. 実験方法

電気分解を行った容器の形状を、図1右下に示す。直径 0.5mm の銅線を、2つの Oリングと石英窓で挟んで間隔 0.2-0.3mm で上下水平に張り、電解液を満たした。電解液は 0.1M 硫酸銅と 0.2M 硫酸ナトリウムを溶かした水溶液である。液厚は 2.0mm である。電極電位の制御は、北斗電工社製ポテンショ・ガルバノスタット HA-151 を用いて行った。磁場は手巻きのヘルムホルツコイルと高砂制作所製電源、NL-035-20 を組み合わせて制御した。磁場強度は、ガウスメータで測定した。

流体の運動は、図1に示したマッハ・ツェンダー型の透過型レーザー干渉計を用いて可視化した。アルゴンレーザーからの 514.5nm のビームを対物レンズと直径 $10\mu\text{m}$ のピンホールからなる空間フィルターを通して波面を整え、偏光ビーム・スプリッターで分割して試料光と参照光を作った。試料光は、電解セルを通過した後、ミットヨ製対物レンズ、M

Plan Apo 10 で拡大し参照光と重ね、波長板、偏光板を通して干渉像を与える。

電極上で、銅イオンの析出・溶出が進むと、溶液中の銅

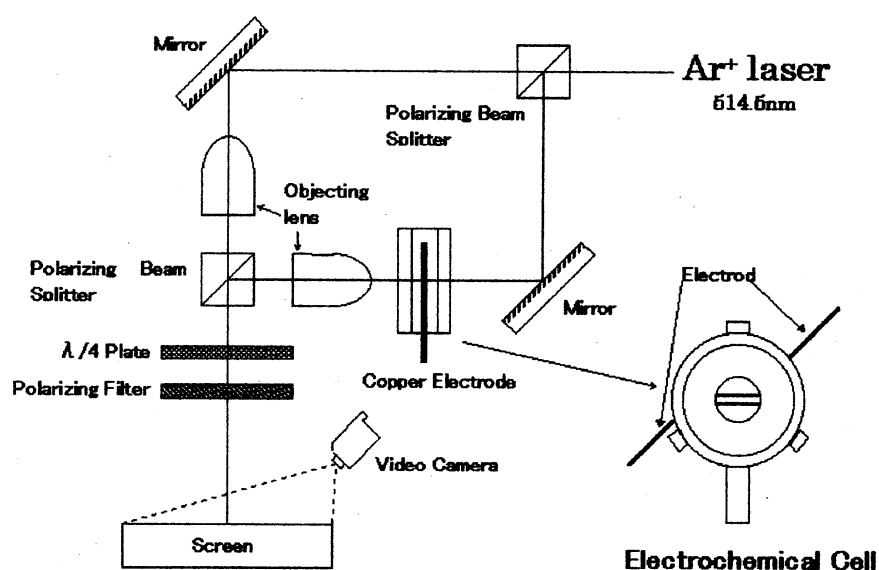


図1 ; マッハ・ツェンダー型レーザー干渉計の工学配置と電気化学セル。

イオン濃度が不均一になる。溶液の屈折率は、銅イオン濃度に比例して変化するので、光干渉像から求めた屈折率分布は、銅イオンの空間分布と等価である[28]。干渉像に現れるフリンジは、銅イオンの濃度の等高線を現す。干渉像はビデオカメラで記録し、必要に応じて計算機上でコントラストを調整してプリントした。

3. 結果と考察

3.1. ゼロ磁場下での挙動

銅電極の電位を走査して流れる電流を測定し図2の結果を得た。図中横軸は、下電極の電位に対する上電極の電位、 $(E = E_{\text{上}} - E_{\text{下}})$ を現す。電位が正の時、上電極では銅のイオン化による溶出が進み、下電極では銅の電解析出が起こる。電位走査の速度は、50 mV/s である。電位走査は、

+1.0V -1.0V
で折り返し、
走査を繰り返した後、電流応答が安定した状態で記録した。

正方向へ電

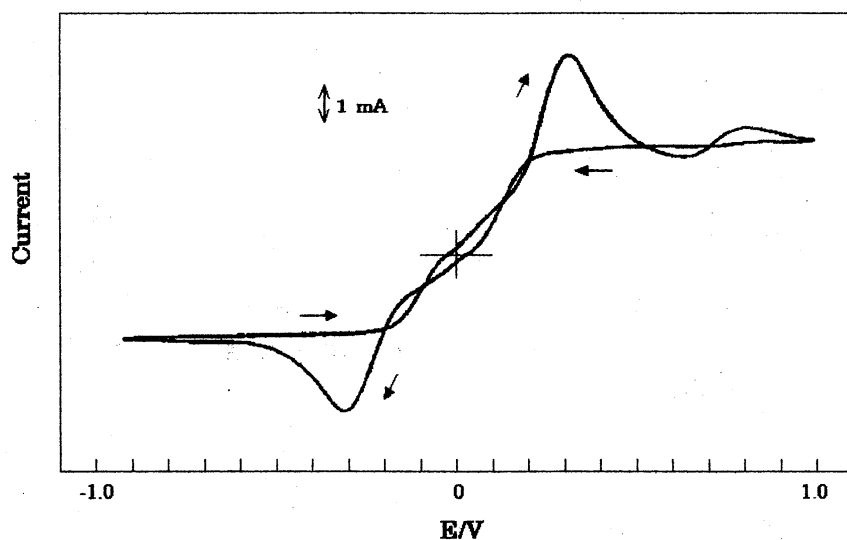


図2 ; 電気化学対流セルの電流・電位関係。電極電位は、下電極を基準とした上電極の電位である。

位を走査すると、電流は $+0.31\text{V}$ で極大を示した後、小さな振動を経て定常値、 3.0mA に達した。 $+1.0\text{V}$ で電位を負方向に折り返し走査すると -0.32V で極大電流が観測され、定常電流 2.3mA に至った。負方向の電位走査では、電流は -0.32V の極大を通過したのち振動は起こらない。

電極電位をそれぞれ $\pm 0.4\text{V}$ に保ち、電極間の電解質流体の光干渉像を観測し図 3(a),(b)を得た。図 3(a)では、上電極で銅イオンの溶出が進んでいる。この時、上昇流と下降流が規則正しく列んだ RB 対流が観測される。図 3(b)は、下電極で銅イオンの溶出を行っている。この時、電極形状に沿って水平なフリンジが並び、対流は発生しない。イオンの輸送は濃度勾配による拡散で行われる。RB 対流は、鉛直方向に力学的に不安定な密度分布、図 3(a)の状態だけ起こる。

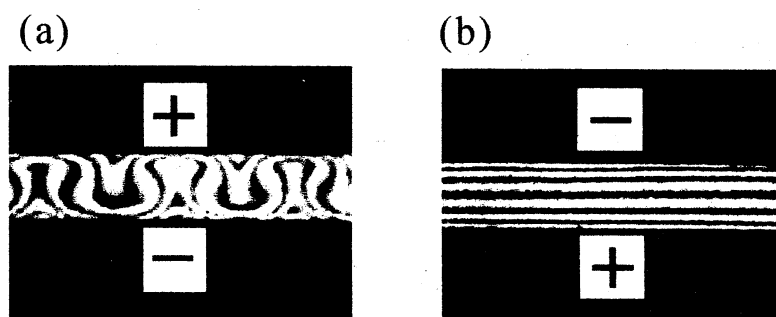


図3 ; ゼロ磁場下で観測される典型的な光干渉像。電極電位は(a) $+0.4\text{V}$ 、(b) -0.4V

図 2 で示した定常電流は、正電位域で負電位域の 1.3 倍である。これは、図 3 で明らかなように正電位域ではイオン輸送が「拡散 + 対流」で進んでいるのに対して、負電位域では「拡散」のみで進んでいることを反映している。銅の溶出および電析反応の電子移動速度は十分に速く、電

極表面の銅イオンの濃度は常に熱力学的な平衡条件を満たしている[29]。従って、流れる電流はイオンの電極表面への輸送によって支配される。正方向および負方向の電位走査で現れる+0.31V、-0.32Vの電流極大は、銅イオンの拡散輸送が一旦増加した後、減少することを示す。これは、電極界面で起こる過渡的な濃度分布の反転を反映している[17]。例えば、負電位では、銅の析出が起きている。この時、銅イオンの分布は、電極表面から次第に増加する分布となる。この濃度分布を保持したまま、電位走査が進み電極電位が正になると、電極表面の銅イオン濃度が熱力学に従って増加する。このため、濃度分布は一旦減少の後、再び増加する。この時、電極近傍の濃度勾配が大きくなるので、拡散輸送が活性化し大電流が観測される。時間が経過して濃度分布の反転が解消されると、電流は減少し、電位走査が反転しても電位が正の領域では電流の極大は起こらない。電位が負に至ると、同様の機構で電流の極大が-0.32Vに観測される。

正方向の電位走査で観測される0.65Vから0.80Vの電流振動は、電流の時間変化と干渉像を同期して観測した前報から明らかなように[16]、密度がある閾値を越え流体の運動が起こることを反映している。負電位では、密度分布が鉛直方向で安定なのでこの振動は発生しない。

3.2. 磁場中の挙動

上電極の電位を -0.4V に固定し磁場を加えて測定した干渉像を図 4(a)に示す。磁場強度 187 ガウスに至るまで、干渉像は変化しない。電極間の流体は磁場から力を受け、右から左に流れが生ずる。フリンジが変化しないので、流れは濃度分布を乱さないことが判る。従って、流れは層流に近いと言える。図 4(b)は、上電極を $+0.4\text{V}$ に固定し、同様の測定を行った結果である。磁場が大きくなるにつれて、RB 対流のロールが横に引き延ばされる。149 ガウスの磁場

中、図 2 の実験と同様に電極電位を走査して、電流電位関係を測定した。図 4(b)に示したように、正電位域でロールの形状が変化しているにもかかわらず、ゼロ磁場下の電流電位関係から変化は観測されなかった。

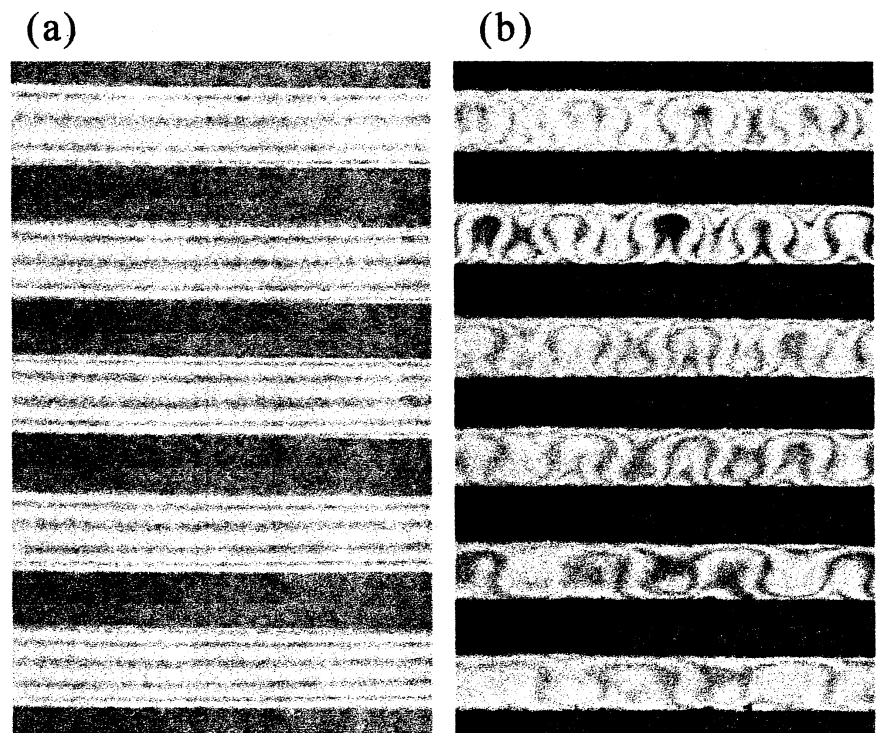


図4 ; 磁場中の光干渉像。電極電位(a) -0.4V 、(b) $+0.4\text{V}$ 。磁場強度は上から順に(a)0,37,75,112,149 ガウス、(b)0,37,75,112,149,187 ガウス

磁場強度を 112 ガウスとし、上電極の電位を $+0.4\text{V}$ に固定し、RB 対流のロールが左から右へ移動する様子を測定して、図 5 を得た。ロールの移動速度は磁場強度に依

って変化した。図 6 は、磁場強度とロールの移動速度の関係を示したプロットである。磁場強度が増すと、水平移動速度が大きくなる。磁場強度の増加と共にロールの水平方向の長さが増加するが、112 ガウス以下の低磁場では、ロールはその形を壊すことなく安定に水平移動した。磁場強度が 187 ガウスを越えると、ロールは不安定化し RB 対流は壊れた。中間的な磁場では、時として、上昇流と下降流の衝突が観測された。これは、上昇流の移動速度と下降流の水平移動速度に差が生ずることを意味するが、詳細は明らかでない。

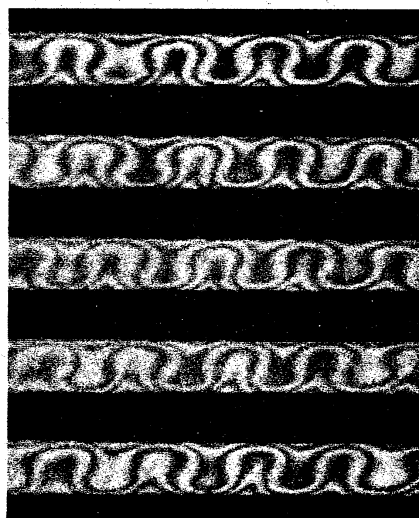


図5；磁場中の光干渉像の時間変化。電極電位+0.4V。磁場112 ガウス。時間経過は、上から順に3秒間隔で3測定した。

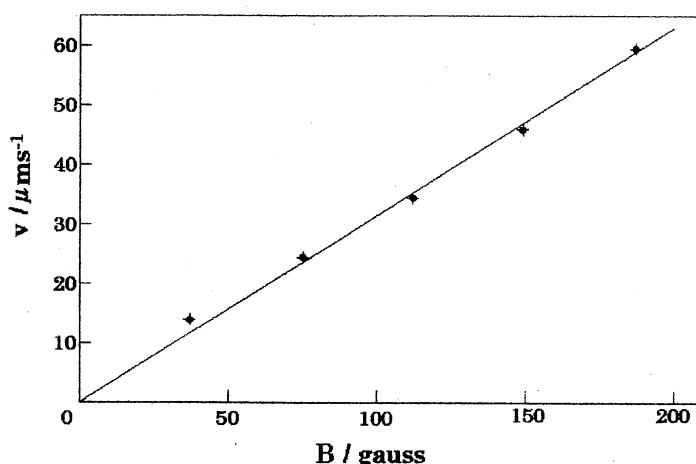


図6；磁場強度とロールセルの移動速度の関係。

温度制御した RB 対流とは異なり、電気化学的に RB 対流を制御すると、磁場効果を含めた多彩な運動を観測できることが明らかである。さらに、電気化学的に制御した

RB 対流は図 7 の様に
対流の境界を自由に設
定できる。図 7 では、
銅電極の一部にマーカ
ーを塗り不導体化させ
た。被覆された電極上
では電極反応は起こら



図7 ; RB 対流の境界部の干渉像。磁場強度は上から
0,112,112 ガウス。

ず対流は発生しない。この時、磁場を加えて、
ロールを左から右へ動かしても端面の干渉像の形は時間
に依らず常に一定の形状を保った。

4. 結論

実験は、現象を定性的に記述するレベルにあるが、
電解質流体の密度を電気化学的に制御し、流れをレーザー
干渉計で測定すると、多彩な非線形現象を容易に観測する
ことが出来る。本系は、熱制御した RB 対流と酷似した振
る舞いを示すが、磁場効果や境界条件を自由かつ容易に変
化することが出来る特徴を有する。現在、中磁場域で見ら
れる流れの衝突や磁場のオン・オフに伴う運動の過渡的な
変化を含めて、現象の詳細を検討しているところである。

参考文献

- (1) S.K. Scott, Chemical Chaos (Clarendon Press, Oxford, 1991)
- (2) J.L.Hudson, M.Hart and D.Marinko, J.Chem.Phys. 71, 1601 (1979).
- (3) J.L.Hudson and J.C.Mankin, J.Chem.Phys. 74, 6171 (1981).
- (4) J.Maselko and H.L.Swinney, J.Chem.Phys. 85, 6430 (1986).
- (5) K.G.Coffman, W.D.McCormic, Z.Noszticzus, R.Simoyi and H.L.Swinney, J.Chem.Phys. 86, 119 (1987).
- (6) G.Ertl, P.R.Norton and J.Rusting, Phys.Rev.Lett. 49, 177 (1982).
- (7) G.Ertl, Surf.Sci. 152/153, 1328 (1985).
- (8) J.Lanterbach, G.Haas, H.H.Rotermund and G.Ertl, Surf.Sci. 294, 116 (1993).
- (9) S.Jakubith, H.H.rotermund, W.Engel, A.v.Oertzen and G.Ertl, Phys.Rev.Lett. 65, 3013 (1990).
- (10) T.Fink, R.Imbihl and G.Ertl, J.Chem.Phys. 91, 5002 (1989).
- (11) S.B.Schwartz and L.D.Schmit, Surf.Sci. 206, 169 (1988).
- (12) S.Nakabayashi and A.Kira, J.Phys.Chem. 96, 1021 (1992).
- (13) S.Nakabayashi and K.Uosaki, Chem.Phys.Lett. 217, 163 (1994).
- (14) S.Nakabayashi, N.Sugiyama, I.Yagi and K.Uosaki, Chem.Phys. 205, 269 (1996).

- (15) S.Nakabayashi, K.Zama and K.Uosaki, *J.Electrochem.Soc.* 143,2258(1996).
- (16) S.Nakabayashi, M.Yanagida and K.Uosaki, *J.Phys.Chem.* 100,714(1996).
- (17) A.J.Bard and L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods* (Wiley, New York, 1980).
- (18) R.D.Otterstedt, P.J.Plath, N.I.Jaeger and J.L.Hudson, *Phys.Rev.E.* 54,3744(1996).
- (19) G.Flatgen and K.Krischer, *Phys.Rev.E.* 51,3997(1995).
- (20) O.Lev, M.Sheintuch, L.M.Pisement and Ch.Yarnitzky, *Nature* 336,458(1988).
- (21) D.Haim, Olev, L.M.Pismen and M.Sheintuch, *J.Phys.Chem.* 96,2676(1992).
- (22) C.Normand, Y.Pomeau and M.G.Velarde, *Rev.Mod.Phys.* 49,581(1977).
- (23) L.D.Landau and E.M.Lifshitz, *Fluid Mechanics* (Pergamon Press, New York, 1970).
- (24) G.Ahlers, D.Cannell and V.Steinberg, *Phys.Rev.Lett.* 54,1373(1985).
- (25) M.S.Hentmaker, P.N.Frankel and J.P.Gollub, *Phys.Rev.Lett.* 54,1369 (1985).
- (26) P.N.Newton, *Phys.Rev.A.* 37,932(1988).
- (27) C.W.Meyer, G.Allers and D.Cannell, *Phys.Rev.Lett.* 59,1577(1987).
- (28) R.H.Muller, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, P.Delahay and C.Tobias, Eds (John Wiley & Sons, New York, 1973, vol.9).
- (29) I.H.Plonski, *J.Electrochem.Soc.* 117,1048(1970).