



## 回転電極を用いためっき槽内の三次電流分布

計測エンジニアリングシステム株式会社

佟 立柱 (Dr. Lizhu Tong)

平成23年12月2日(金)

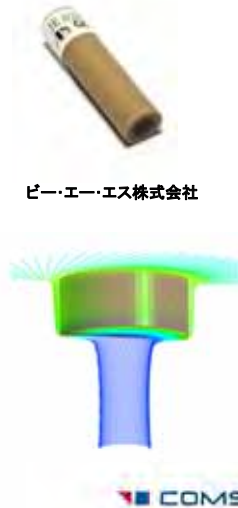
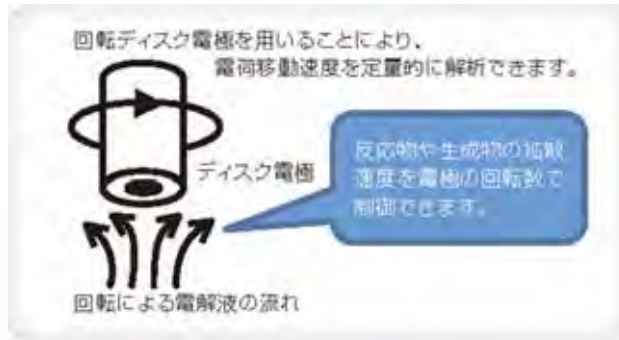
## 内容

1. 回転電極と電気めっき
2. COMSOL Multiphysicsの電気めっきモジュール
3. 回転電極周辺の流れ分布と濃度分布
4. 回転電極表面の電流分布
  - 回転数の変化による三次電流分布と二次電流分布との比較
  - 回転電極形状の電流分布への影響
5. まとめ

## 回転電極と電気めっき

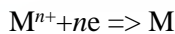
- 回転電極は腐食測定, 2次電池, 燃料電池の研究, 微量分析, ボルタメトリー, めっき添加剤の分析(CVS)種々のアプリケーションがある.
- 回転電極は電極表面に強制的対流を生成し, 電極/電解質インターフェースに熱のおよび濃度の大きな変化を防止でき, めっきにおける電極分極特性を測定するため, よく利用している.

回転電極の特徴:



## 回転電極と電気めっき

電極(還元)反応



金属Mの析出量 ↓ ファラデー電流 I  
めっき時間 t

$$w = -M \cdot I \cdot t / (nF)$$

金属Mの原子量 ↓

電流分布 - バトラー・フォルマー式

$$i_{loc} = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right]$$

↓ 濃度拡散, 物質移動などを含める.

$$i_{loc} = i_0 \left( \prod \left( \frac{c_i}{c_{i,ref}} \right)^{y_{i,a}} \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \prod \left( \frac{c_i}{c_{i,ref}} \right)^{y_{i,c}} \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right)$$

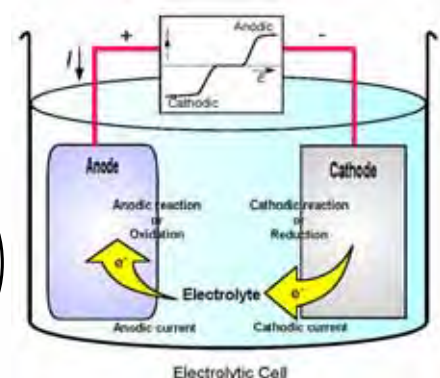
荷電粒子及び中性粒子の輸送

流束 拡散 対流 マイグレーション

- Flux = diffusion + convection + migration

$$N_i = -D_i \nabla c_i + c_i \mathbf{u} - z_i m_i F c_i \nabla \phi_i$$

Concentration Diffusivity, Flow velocity, Charge Mobility, Faraday's constant, Ionic potential



## 回転電極と電気めっき

- 一次・二次電流分布計算

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_k = Q_k$$

$$\mathbf{i}_k = -\sigma_k \nabla \phi_k$$

二次電流分布計算では、電極表面の電気化学反応を過電圧 $\eta$ として扱っている。以下の通り利用されているバラー・フォルマー式を示す。

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad \eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq}$$

- 三次電流分布計算

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l + c_i \mathbf{u}) = R_{i,tot} \quad \mathbf{i}_l = F \sum_{i=1}^n z_i (-D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_l = Q_l \quad i_{loc} = i_0 \left( \prod \left( \frac{c_i}{c_{i,ref}} \right)^{\gamma_{i,a}} \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \prod \left( \frac{c_i}{c_{i,ref}} \right)^{\gamma_{i,c}} \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right)$$

$$\sum z_i c_i = 0 \quad \eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq}$$

三次電流分布  
(限界電流)

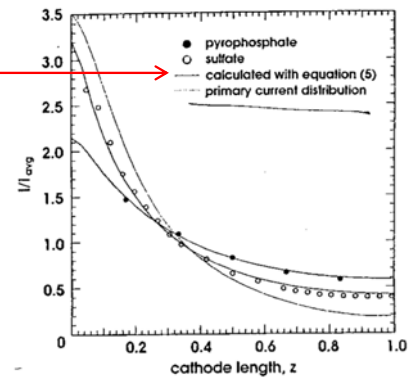


Fig. 4—Measured and calculated current distributions along the cylindrical cathode for pyrophosphate and sulfate electrolytes.

C. Madore, D. Landolt, C. Haßenpflug, and J.A. Hermann, *Plating & Surface Finishing* **82**, 38 (1995)

## COMSOLの電気めっきモジュール

COMSOL Multiphysicによって、めっき槽における以下の通り膜厚分布及び膜の成分などを検討することができる。

- めっき槽構造
- 電解液の組成及び混合
- 電極特性
- 操作電圧及び平均電流密度
- 温度

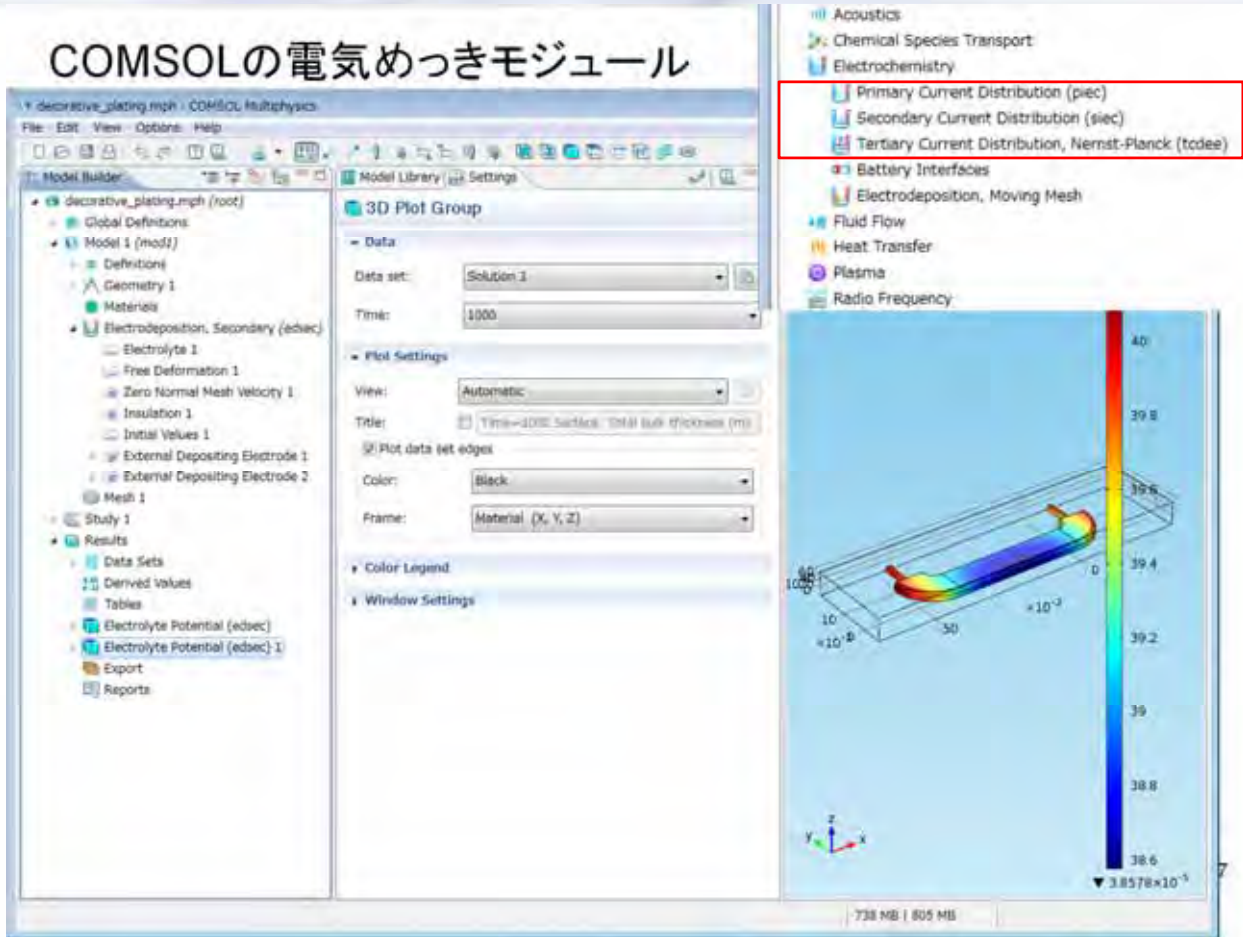


写真は、横一列に設置されたオープンラック式電気めっきユニットです。鋼板やステンレス鋼の金属板のラックを電気めっきユニットに通すと、電流の入り方およびシールドの配置に応じて、プレート全体または一部に金属が析出します。COMSOLのシミュレーションにより、電気分解の際に析出する金属の10%~30%の節約が実現されました。(写真提供: Philippe Genère, FEM, France)。

### 応用範囲

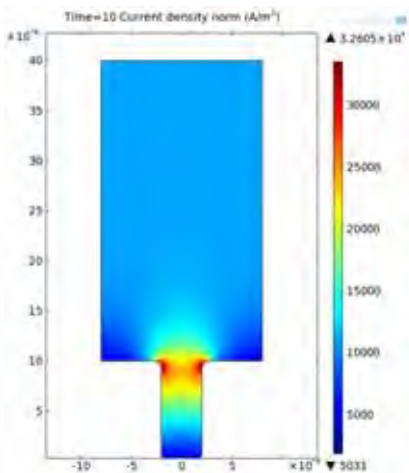
- 電気伝導率と熱伝導率の改善
- 金属部品の腐食保護
- 金属及びプラスチックの装飾
- 複雑な薄い部品の電鍍

# COMSOLの電気めっきモジュール



# COMSOLの電気めっきモジュール

- COMSOLによる電気めっきにおける異なる反応メカニズムのモデリングが可能である。
  - 電極特性にはバトラー・フォルマー式あるいはユーザーの自定義の式が利用できる。
  - 複数の反応。



バトラー・フォルマー式

交換電流密度

Equilibrium Potential

Equilibrium potential:  $E_{eq}$  User defined 平衡電位

Equilibrium potential at reference temperature:  $E_{0,ref}$   $E_{eq,rel}$  V

Temperature derivative of equilibrium potential:  $dE_{eq}/dT$  0 V/K

Reference temperature:  $T_{ref}$  298.15 [K] K

$$E_{eq} = E_{0,eq} + dE_{eq}/dT (T - T_{ref})$$

Electrode Kinetics

Kinetics expression type: Concentration dependent kinetics

Exchange current density:  $i_0$  10 A/m<sup>2</sup>

Anodic transfer coefficient:  $\alpha_a$  alpha\_a 1

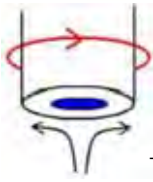
Cathodic transfer coefficient:  $\alpha_c$  alpha\_c 1

Reduced species expression:  $C_R$  1 1

Oxidized species expression:  $C_O$  c1/Cint 1

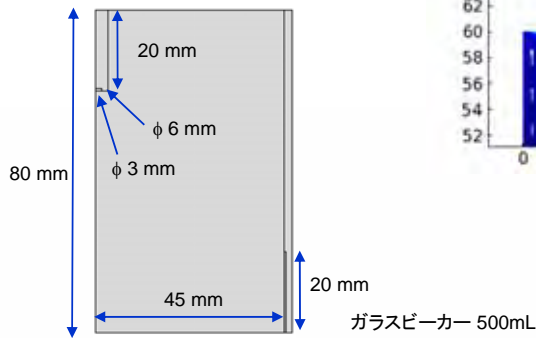
$$i_{loc} = i_0 \left( C_R \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - C_O \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right)$$

# 回転電極周辺の流れ分布と濃度分布

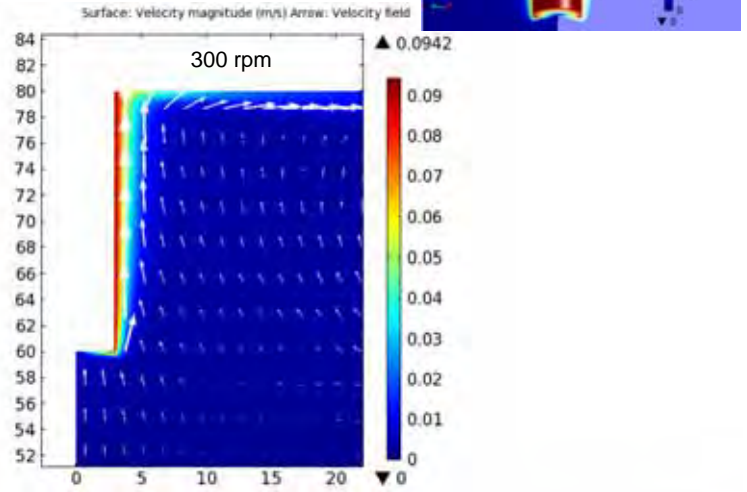


## 計算条件

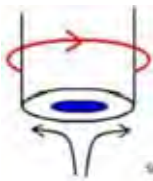
- ディスク外径: 6 mm
- 電極内径: 3 mm
- 流れ密度: 1000 kg/m<sup>3</sup>
- 流れ粘度: 0.001 kg/(m s)
- 銅濃度: 300 mol/m<sup>3</sup>  
(CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 75 g- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 190g)
- 回転数: 20 rpm - 1000 rpm
- 計算領域: 液面まで
- 液面: 液体のすべり壁



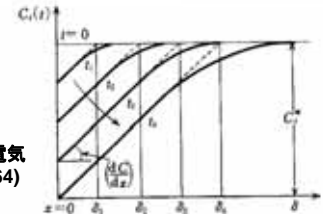
## 流れ分布



# 回転電極周辺の流れ分布と濃度分布

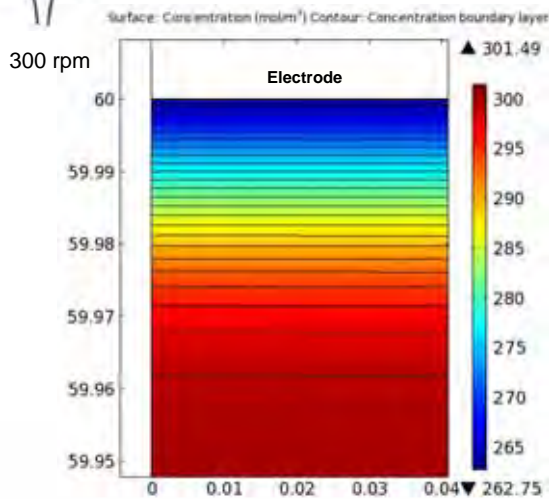


電気学会大学講座電気化学, 電気学会 (1964) p.162

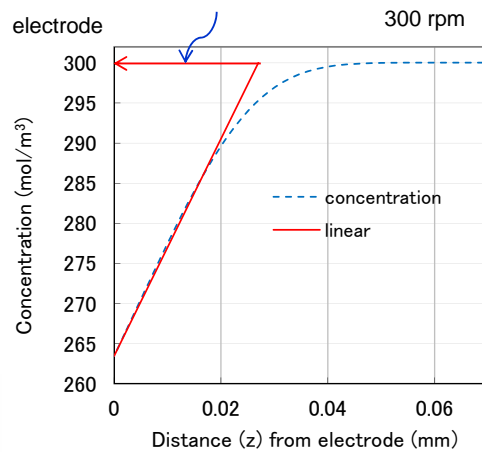


第 4.18 回 表面濃度の距離による変化と拡散層の時間変化

## 濃度分布



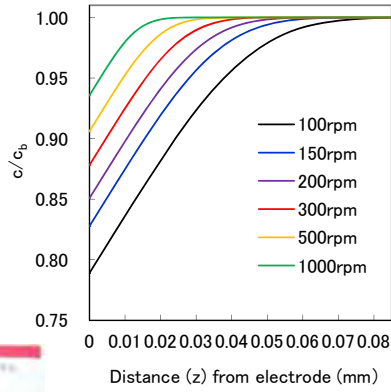
## 濃度拡散層の厚さ



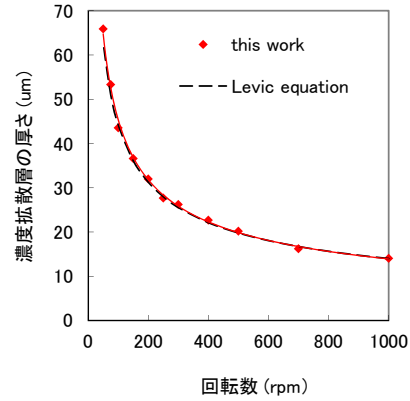
# 回転電極周辺の流れ分布と濃度分布



電極近傍の濃度分布



濃度拡散層の厚さ

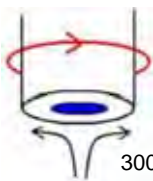


レービッチ (Levich) の式:  $\delta = 1.61 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{1/2}$

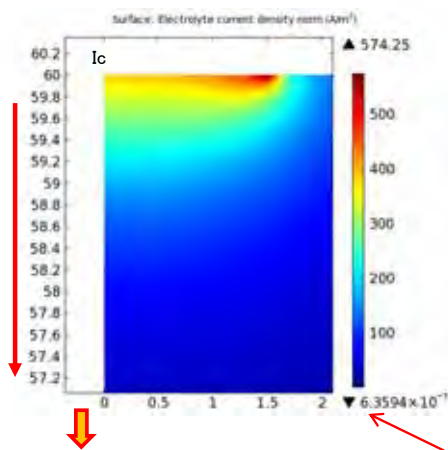
電気学会大学講座電気化学, 電気学会 (1964) p.259

# 回転電極表面の電流分布

- 回転数の変化による三次電流分布と二次電流分布との比較



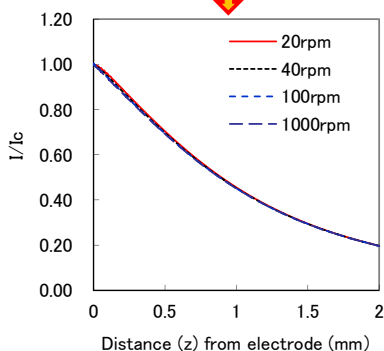
300 rpm



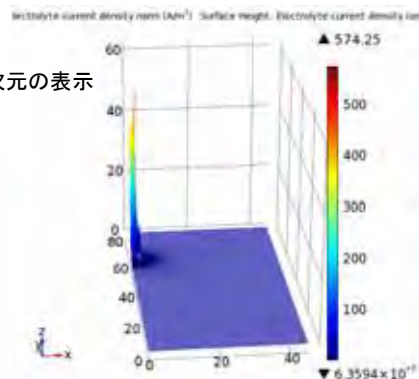
修 立柱ら, 「めっきにおける流速と金属イオン濃度が分極特性に与える影響の検討」表面技術協会第122回講演大会要旨集, p. 57, 2010

### 計算条件

- めっき液:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  75 g-  $\text{H}_2\text{SO}_4$  190g
- 回転数: 20 rpm - 1000 rpm
- 銅濃度: 300 mol/m<sup>3</sup>
- 拡散係数:  $7.12 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s
- 動粘度係数:  $9.762 \times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s
- ターフェル (Tafel) 傾斜: 0.0658 V
- 交換電流密度: 7.6762 A/m<sup>2</sup>
- 電気伝導度: 42.7 S/m

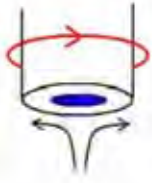


三次元の表示

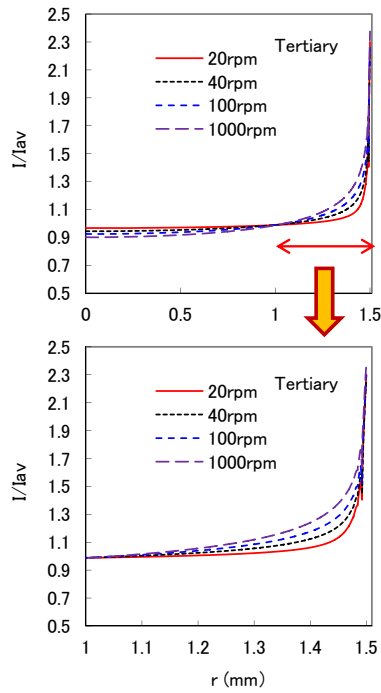


# 回転電極表面の電流分布

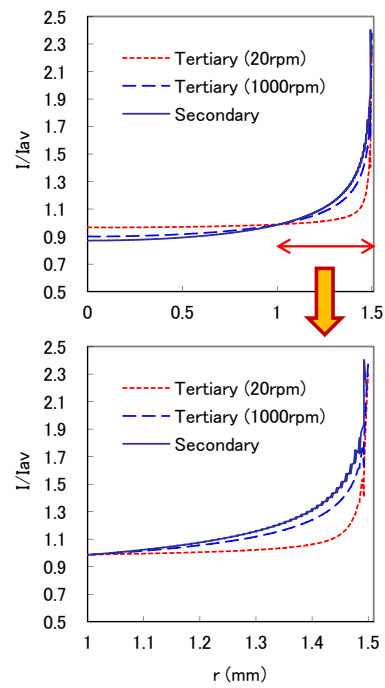
-回転数の変化による三次電流分布と二次電流分布との比較



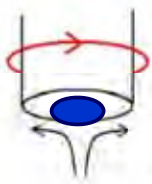
電極表面の電流密度



二次電流分布との比較

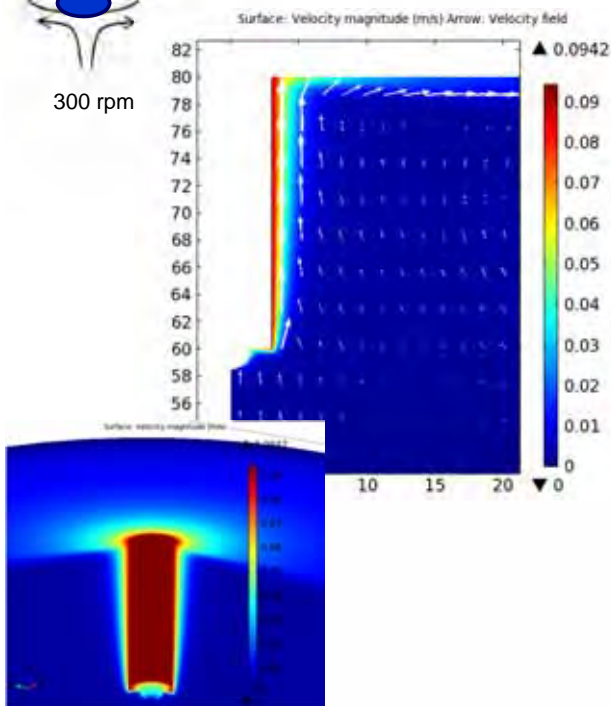


# 回転電極表面の電流分布 - 回転電極形状の電流分布への影響

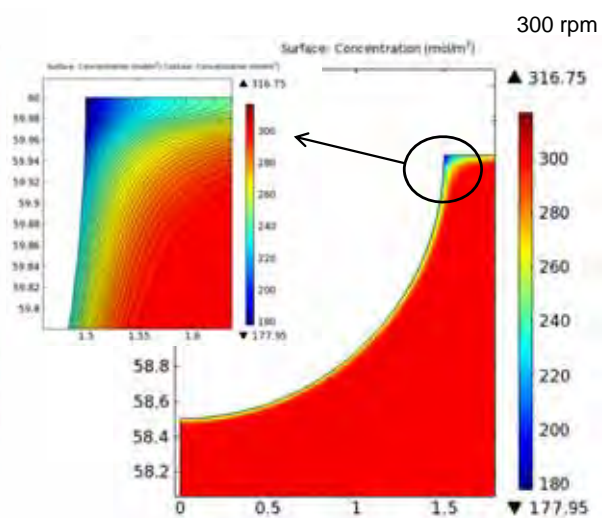


300 rpm

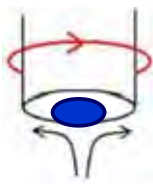
流れ分布



濃度分布

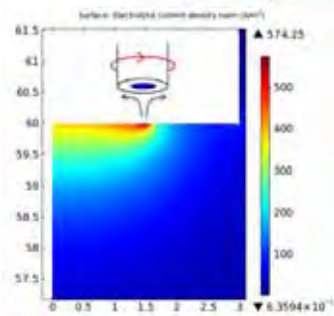
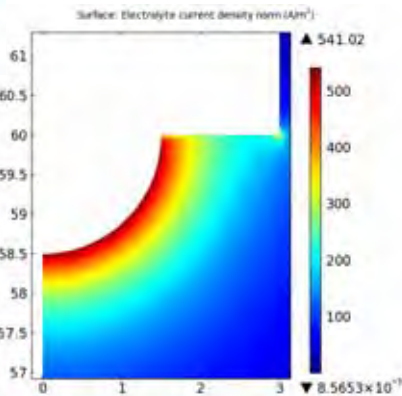


## 回転電極表面の電流分布 – 回転電極形状の電流分布への影響

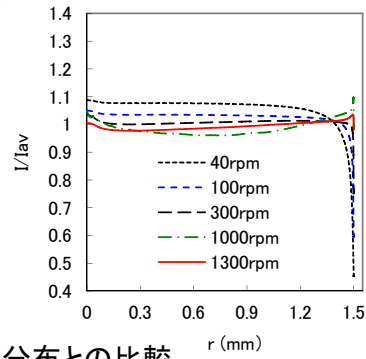


300 rpm

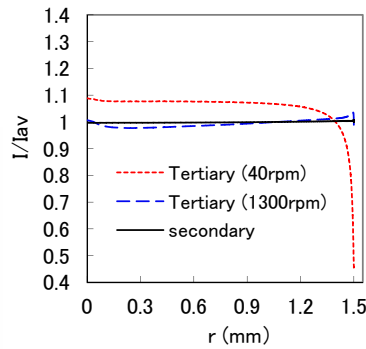
電流密度



電極表面の電流密度



二次電流分布との比較

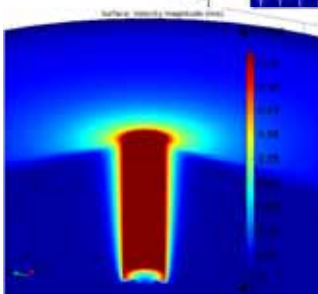
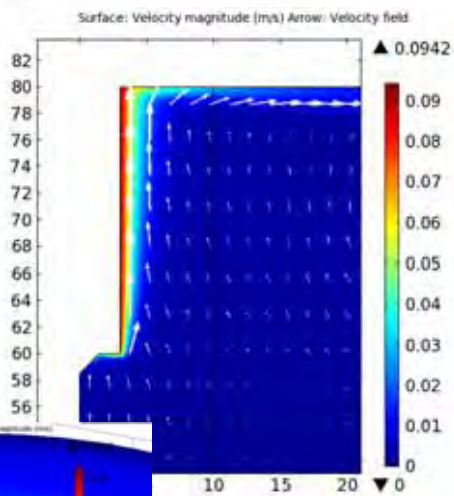


## 回転電極表面の電流分布 – 回転電極形状の電流分布への影響

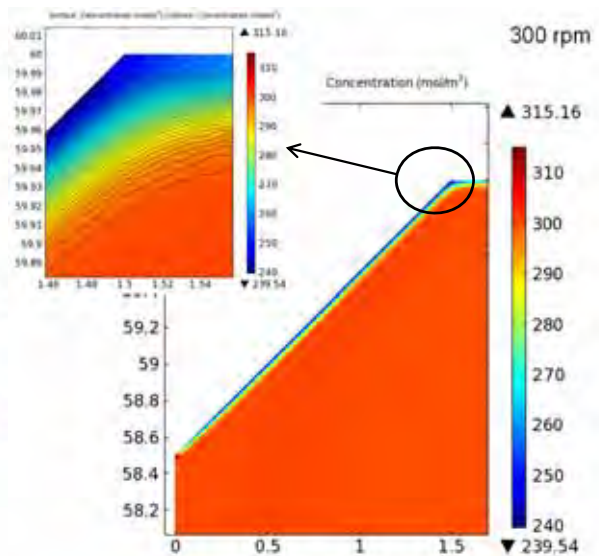


300 rpm

流れ分布

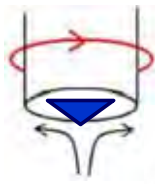


濃度分布



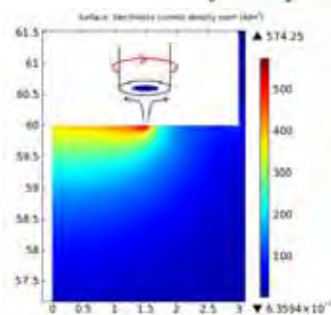
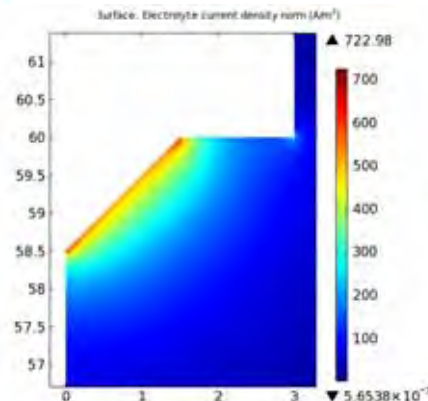


## 回転電極表面の電流分布 – 回転電極形状の電流分布への影響

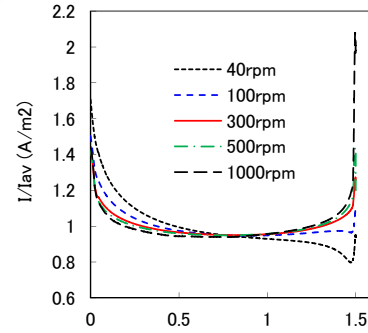


300 rpm

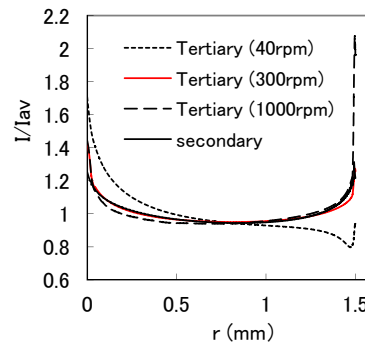
電流密度



電極表面の電流密度



二次電流分布との比較



COMSOL 17

## まとめ

- 本研究では、回転電極を用いためっき槽における流れの電流分布への影響を目標として、COMSOL Multiphysicsによる三次電流分布の計算を行った。
- 電極表面には、電荷輸送に関し、フルバトラー・フォルマー式の記述を用いることによる濃度分布の影響を含めている。
- 低い回転数の時、流れが電極表面の電流分布に大きい影響がある。回転数は段々高くなると、この影響がなくなり、二次電流分布とほぼ一致した。
- カソードの形状によって、電極表面の電流分布が大きく変わる。半円形電極を扱う際、電極表面の電流分布の均一性が改善したが、低い回転数の場合は均一性の改善ができなかった。また、逆円錐形電極を扱う際、回転数が300rpm位で最適となる。これより高い或いは低い場合、電流密度の均一性が悪くなる。
- めっき槽内三次電流分布の計算において、COMSOLの電気めっきモジュールは以下のことが可能である。
  - 電極特性にフルバトラー・フォルマー式/ターフェル(Tafel)を利用した複数の反応の対応。
  - 電気の中立性またはポアソン方程式を用いた荷電平衡の計算。
  - めっき槽内の電解液および電極表面の電流および電位の分布。
  - イオン輸送、電極内の電気伝導、および電極表面の電荷輸送反応にカップリングされた流れおよび熱伝達の計算。

COMSOL 18

# COMSOL Multiphysics

ご静聴ありがとうございました。



お問合せ先 ~お気軽にご相談下さい!~

計測エンジニアリングシステム株式会社  
佟 立柱 (Dr. Lizhu Tong)  
メール: tong@kesco.co.jp  
電話: 03-5282-7040