

COMSOL Multiphysics Ver.5.2 専門モジュールイントロダクション

電気化学モジュール

電気分析、電気分解、電気透析のアプリケーションの
モデリングのために

計測エンジニアリングシステム株式会社
東京都千代田区内神田 1-9-5 井門内神田ビル
2015 11.30

1. 電気化学モジュールの概要

出典：<https://www.comsol.jp/electrochemistry-module>

研究者から電気化学エンジニアまで

電気化学モジュールは、正確なシミュレーションを通じて、電気化学システムを設計、理解、最適化する可能性を広げます。この製品は、研究者や電気化学工業のエンジニアに大きな利益をもたらします。電気化学反応メカニズム、物質輸送、電流密度分布などをモデル化する機能は、電気分解、電気透析、電気分析、電気化学センサー、生体に関する電気化学などの分野で活用され、効率的なシミュレーションができるようになります。

一次、二次、三次の電流分布のインタフェース

電気化学モジュールは電気化学反応に関する幅広い分野で適用できます。これは、電気分析、自由流れと多孔質媒体中流れ、伝熱、不均一化学反応、均一化学反応、物質輸送などが、一次、二次、三次の電流分布のインタフェースを通じて実現されます。応用分野には、塩素-アルカリおよび塩素酸の電気分解、水素と酸素の生産のための水の電気分解、廃水処理、海水の脱塩（淡水化）の研究および設計、電気透析や電気分析の基礎電気化学研究、ブドウ糖、pH 値、水素、その他の気体の検出器などが含まれます。

電気化学分析用インタフェース

電気化学モジュールの特徴的な機能は、電流測定、電位差測定、電気化学インピーダンスおよび電量分析研究のシミュレーションに加えて、サイクリック・ボルタンメトリー用に提供されるインタフェースが利用可能な点です。交換電流密度、電荷移動係数、比表面積、拡散率、反応機構のような特性は、実験とシミュレーションを併用した結果から決定されます。これらは、製造業のための正確なモデル作成と設計の最適化に応用できます。

電気化学反応などのアプリケーションの完全なサポート

電気化学モジュールに組み込まれたインタフェースは、一次、二次、三次電流分布を推定するシステムのモデルを実現できます。一次電流分布は、電荷平衡とともにオームの法則を利用し、電解液および電極の両方で電流の流れのモデルを実現します。この間、電気化学反応のために電位の損失は無視できるものと仮定します。二次電流分布は、こ

これらの反応に基づく損失が考慮されており、Tafel と Butler-Volmer の式のインタフェースを通じてモデルが作られます。これらは、修正やユーザ定義式にも対応しています。これらのインタフェースには電気化学反応速度の一部として電位が含まれています。

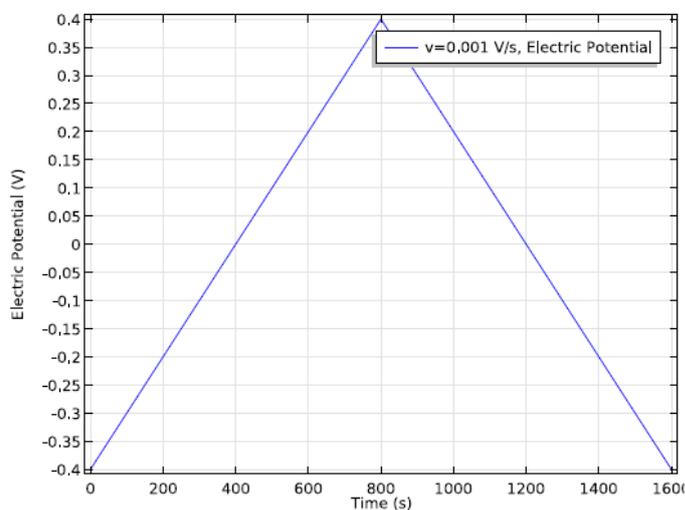
多くの反応系や電極への近傍において、電解液の濃度は一定ではありません。この場合、泳動に加えて、拡散と対流の効果も考慮されなければなりません。電気化学モジュールは、電解液の中の化学種輸送を計算するために Nernst-Planck の式を利用する三次電流分布のためにインタフェースを提供しています。COMSOL Multiphysics の優れた機能を活用することにより、このインタフェースは、流体や伝熱を表す他のインタフェースとスムーズに接続することができます。

2. チュートリアル

1Dにおけるマクロ電極でのサイクリック・ボルタンメトリー

出典: COMSOL Multiphysics V5.2、<< IntroductionToElectrochemistryModule.pdf >> p. 37
以降

サイクリック・ボルタンメトリーは電気化学システムを調査するためによく使われている手法になります。このモデルでは mm 寸法の電極でのサイクリックボルタメトリーをモデル化しています。この一般的な電気化学的手法において電極での電位が下記図のように正負方向に掃引され、電流が測定・記録されます。電流-電圧波形から検体の酸化還元反応性および質量輸送特性についての情報が得られます。



手順

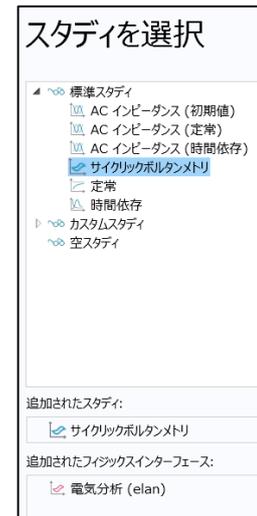
モデルウィザード

1. デスクトップの COMSOL アイコンをダブルクリックします。ソフトウェアが起動すると画面にモデルウィザードを使う (COMSOL モデルを新規作成) かブランクモデルを使う (手動で COMSOL モデルを新規作成) かを選択する画面が表示されます。ここではモデルウィザードを選択します。COMSOL がすでに起動している場合にはファイルメニューで新規を選択後にモデルウィザードを選択します。



2. 空間次元を選択ウィンドウで 1 D をクリックします。

3. フィジックスを選択ツリーで電気化学を展開し、「電気分析 (elan)」を選択します。
4. 追加ボタンをクリックします。
5. 画面右側に表示されている濃度変数をデフォルトから cA、cB に変更します。
6. スタディボタンをクリックします。
5. 標準スタディの下の「サイクリックボルタンメトリ」を選択します。
6. 完了をクリックします。



グローバル定義

テキストファイルからパラメータをロードする。

パラメータ

1. ホームツールバーのパラメータボタンをクリックします。

Linux および Mac : デスクトップのトップに近いところにあるコントロールを使います。

2. モデルビルダの中に、グローバル定義下のパラメータノードをクリックします。
3. パラメータ設定ウインドウに行って、「ファイルからロード」ボタンをクリックします。
4. COMSOL アプリケーションライブラリフォルダの「Electrochemistry Module > Tutorials」をブラウズし、「cyclic_voltammetry_1d_parameters.txt」をダブルクリックします。すると、下記図のように、パラメータがモデルに読み込まれます：

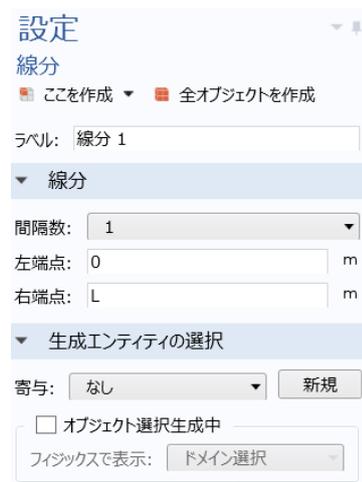
▼ パラメータ			
名前	式	値	説明
v	1[V/s]	1 V/s	Voltammetric scan rate
c_bulk	1[mmol/L]	1 mol/m ³	Reactant bulk concent...
DA	1e-9[m ² /s]	1E-9 m ² /s	Reactant diffusion coe...
DB	1e-9[m ² /s]	1E-9 m ² /s	Product diffusion coeff...
K0	1e10	1E10	Reaction rate (dimens...
re	10[mm]	0.01 m	Electrode radius
k0	K0*DA/re	1000 m/s	Reaction rate
Cdl	0.2[F/m ²]	0.2 F/m ²	Double layer capacita...
T	298.15[K]	298.15 K	Temperature
E_vertex1	-0.4[V]	-0.4 V	Start potential
E_vertex2	0.4[V]	0.4 V	Switching potential
L	6*sqrt(DA*2*abs(E_vertex1-E_vertex2)/v)	2.4E-4 m	Outer bound on diffusi...
cB0	c_bulk/(1+exp(-E_vertex1*F_const/(R_const*T)))	1.7322E-7...	Initial product concen...

ジオメトリ 1

線分としてモデルのジオメトリを作成します。その左境界を電極表面に設定し、右境界はバルクに近い境界に設定します。

線分 1

1. ジオメトリツールバーの線分をクリックします。
2. 設定ウインドウの「線分」セクションの右端点を「L」に設定します。これは線分の長さをLに設定します。Lはパラメータノードに設定してあり、その値はボルタンメトリスキャン速度に依存していることを注意してください。



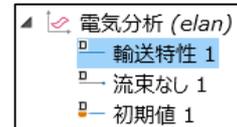
3. ジオメトリツールバーの「全て作成」をクリックします。すると、グラフィックウインドウにジオメトリが表示されます。



次は物理の設定に入ります。まずは2種類の化学種の拡散係数を設定します。

輸送特性 1

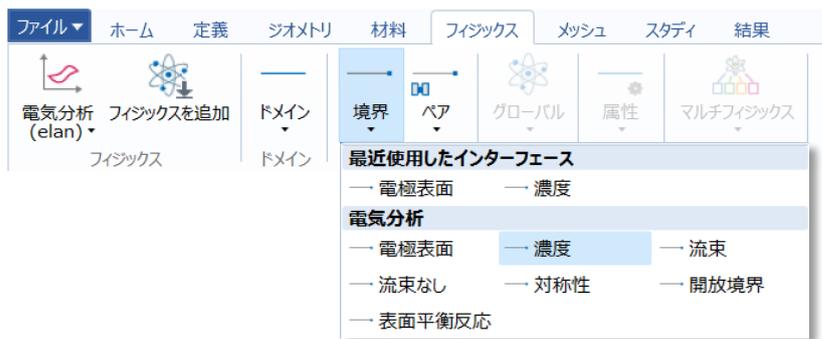
1. モデルビルダウインドウ中の、コンポーネント 1 > 電気分析の下の輸送特性をクリックします。



2. 「拡散」セクション中の拡散係数 D_{cA} のテキストフィールドに「DA」を入れ、拡散係数 D_{cB} のテキストフィールドに「DB」を入れます。

濃度 1

右境界の濃度をバルク濃度値に設定します。



1. フィジックスツールバーに行って、「境界」をクリックし、「濃度」を選択します。

2. 境界 2 のみ選択します。

3. 濃度設定ウインドウ中の「濃度」セクションに行って、化学種 cA と化学種 cB のチェックボックスにチェックをいれます。



4. $C_{0,cA}$ テキストフィールドに、c_bulk を入れます。

電極表面 1

ここで左境界の条件を設定します。

1. フィジックスツールバーに行って、「境界」をクリックし、「電極表面」をクリックします。

2. 境界 1 のみ選択します。

3. 電極表面設定ウインドウの「境界条件」設定セクションに行って、境界条件リストから「サイクリックボルタンメトリ」を選択します。

4. 線形スイープ速度テキストフィールドに v を入れます。

5. 頂点電位 1 のテキストフィールドに $E_vertex1$ を入れます。また、頂点電位 2 のテキストフィールドに $E_vertex2$ を入れます。

電極反応 1

1. モデルビルダ中の「電極表面 1」ノードを展開し、その下の「電極反応 1」をクリックします。

2. 「モデル入力」セクションの、温度テキストフィールドに T を入れます。

3. 「電極速度論」セクションの、 k_0 テキストフィールドに k_0 を入れます。

4. 「化学量論係数」セクションに行って、 ν_{cA} と ν_{cB} テキストフィールドに、それぞれ 1 と -1 を入れます。

二重層キャパシタンス 1

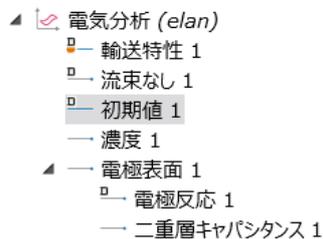
1. モデルビルダウインドウ中の「電極表面 1」ノード右クリックし、二重層キャパシタンスを選択します。

2. 二重層キャパシタンス 1 をクリックし、 C_{dl} テキストフィールドに、 C_{dl} を入れます。

初期値 1

1. モデルビルダウインドウ中に、電気分析の下の初期値ノードをクリックします。
2. 初期値の設定ウインドウに、初期値セクションに行きます。
3. cA テキストフィールドに、 $c_{\text{bulk}} - cB0 * (1 - x/L)$ を入れます。
4. cB テキストフィールドに、 $cB0 * (1 - x/L)$ を入れます。

以上物理設定後に、モデルビルダの電気分析インターフェース下のノードシーケンスは以下のように見えます：



メッシュ 1

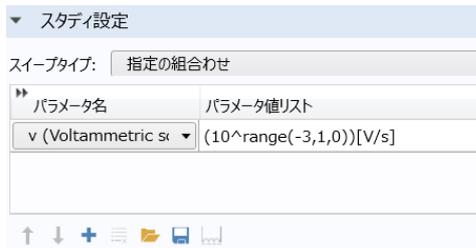
デフォルトのメッシュ設定を使います。

スタディ 1

パラメトリックスイープ機能を利用して複数のスイープ速度を計算します。

パラメトリックスイープ

1. スタディツールバーの「パラメトリックスイープ」をクリックします。
2. パラメトリックスイープ設定ウインドウの「スタディ設定」セクションに行って、テーブル下の追加ボタンをクリックします。「パラメータ名」カラムから、「v (Voltammetric scan rate)」を選択します。
3. 「パラメータ値リスト」カラムに、 $(10^{\wedge} \text{range}(-3, 1, 0)) [\text{V/s}]$ を入れます。



4. スタディツールバーの「計算」をクリックします。

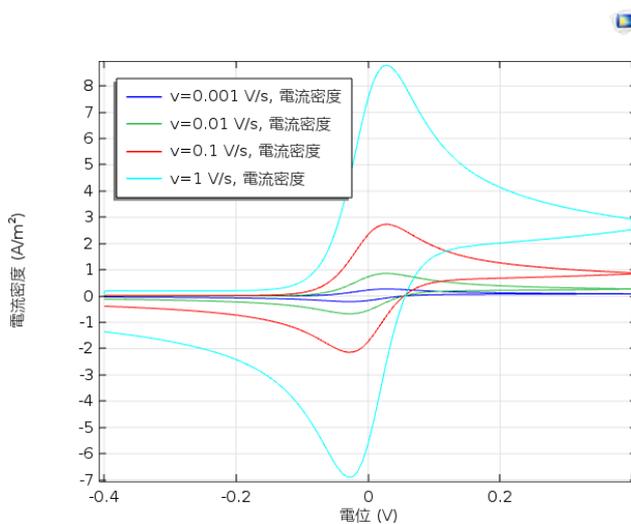
結果

サイクリックボルタモグラム

1. 「サイクリックボルタモグラム」ツールバーに、プロットをクリックして、グラフィックウィンドウから計算されたボルタモグラムを確認します。



2. もしレジェンドボックスがガラスをカバーしましたら、結果の 1D 表示グループの「サイクリックボルタモグラム (elan)」をクリックし、設定ウィンドウのレジェンドセクションを展開します。レジェンドの位置を左上に変更すると、下記図のような結果が得られます。



以上