

COMSOL Multiphysics® Ver.5.3 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

製品説明

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

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 5F
2017.6.7

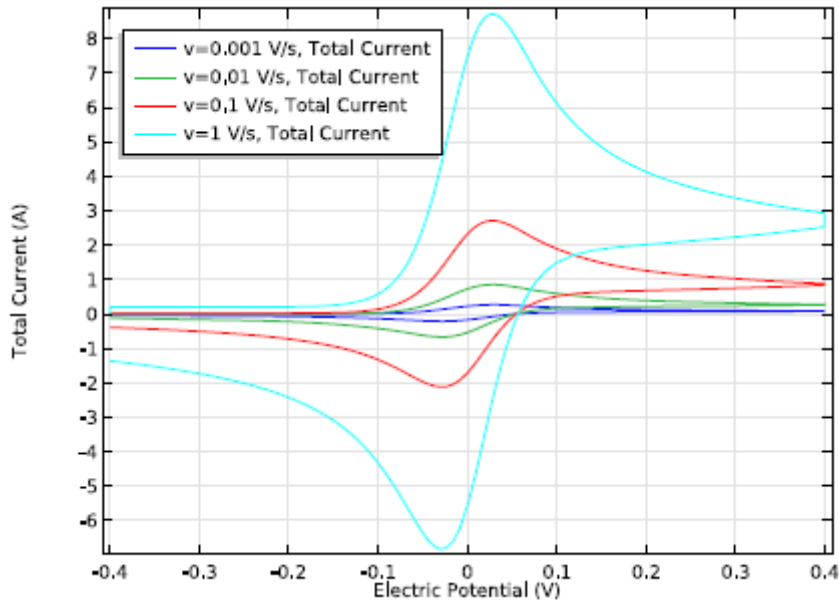
1. 専門モジュールイントロダクションの目的

COMSOL Multiphysics®の各専門モジュールにおける基本的な問題を取り上げ、検討したい分野で操作手順をすぐに試すことができるようにすることが目的です。

COMSOL Multiphysics®トライアル版を受領後、本書の内容をトレースすることでトライアル期間を有効につかうことができるでしょう。

2. チュートリアル

1次元マイクロ電極のサイクリックボルタンメトリ



出典：Introduction to Electrochemistry Module p. 37 以降

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 1D 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)」をダブルクリックします。すると、追加フィジックス選択リストに表示されます。別の方法として「電気分析 (elan)」を選択し、「追加」ボタンを押す方法があります。

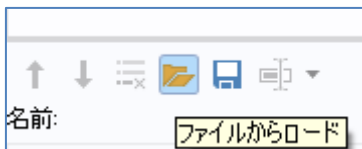
4. スタディをクリックします。

5. 標準スタディの下のスタディツリーで「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。

パラメタ

1. ホームツールバーで「パラメタ」をクリックします。あるいはモデルビルダーのグローバル定義を右クリックし、「パラメタ」を選択します。
2. グローバル定義の下のパラメタをクリックします。
3. パラメタの設定ウィンドウ（下方）で、「ファイルからロード」ボタンをクリックします。

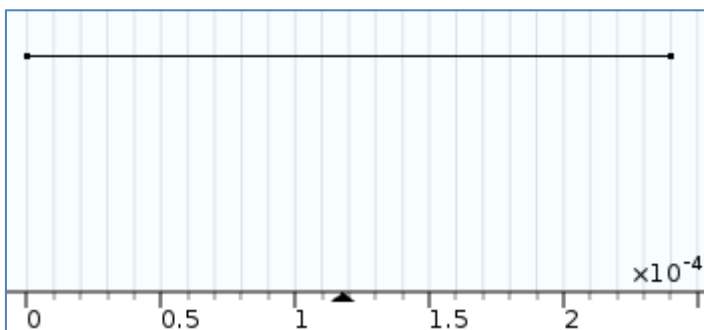


4. アプリケーションライブラリフォルダをブラウズし、電気化学モジュール: Tutorials : cyclic_voltammetry_1d_parameters.txt をダブルクリックします。

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 concentration
DA	1e-9[m ² /s]	1E-9 m ² /s	Reactant diffusion coefficient
DB	1e-9[m ² /s]	1E-9 m ² /s	Product diffusion coefficient
K0	1e10	1E10	Reaction rate (dimensionless)
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 capacitance
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 diffusion layer
cB0	c_bulk/(1+exp(-E_vertex1*F_const/(R_const*T)))	1.7322065E-7 mol/m ³	Initial product concentration at electrode

ジオメトリ 1

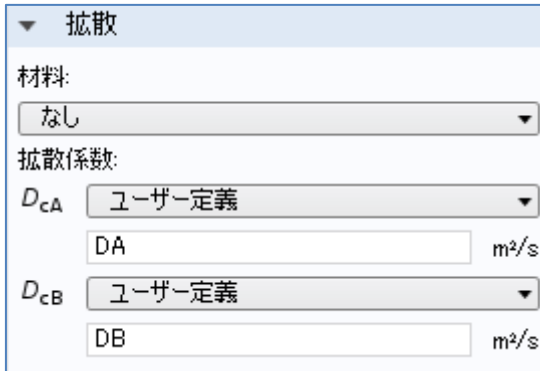
1. ジオメトリツールバーで、「線分」をクリックします。
2. 「線分」の右端点に L を入力します。
3. 「全オブジェクト作成」をクリックします。



電気分析

輸送特性

1. コンポーネント 1 の電気分析の下にある「輸送特性」ノードをクリックします。
ノードの左上についている **D** はデフォルトノードを意味しています。
2. 「拡散」セクションで、 D_{cA} に DA を、 D_{cB} に DB を、各々、入力します。

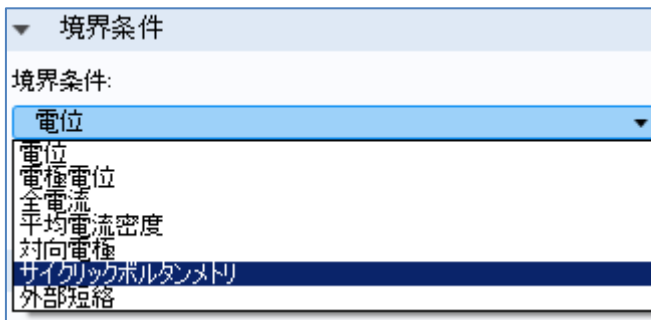


濃度 1

1. フィジックスツールバーで、境界をクリックし、「濃度」を選択します。
2. 境界 2 (右端の点) のみを選択します。
3. 「濃度」の設定ウィンドウの「濃度」セクションで、 cA 、 cB ともにチェックを入れ、
 $C0, cA$ には c_bulk
 $C0, cB$ には 0
を入力します。

電極表面 1

1. フィジックスツールバーで、「境界」をクリックし、「電極表面」を選択します。
2. 境界 1 (左端の点) のみを選択します。
3. 「電極表面」の設定ウィンドウの「境界」セクションで、境界条件リストの中から「サイクリックボルタンメトリー」を選択します。



サイクリックボルタンメトリーを選択したのちに以下の設定項目が表示されます。

- 「線形スイープ速度」に v を入力します。
- 電位は2つの「頂点電位」の間で繰り返し変化します。「スタート電位」が規定されない場合は、スイープは頂点電位 2 から開始されます。

頂点電位 1 には、 E_{vertex1} 、

頂点電位 2 には、 E_{vertex2}

を入力します。

▼ 境界条件

境界条件:
サイクリックボルタムトリー

線形スイープ速度:
v V/s

スタート電位
0[V] V

サイクル数:
1

頂点電位 1:
E_vertex1 V

頂点電位 2:
E_vertex2 V

終端電位
0[V] V

電極反応 1

1. 電極表面 1 を展開（左横の白三角をクリックすると下に子ノードが現れる）し、「電極反応 1」をクリックします。
2. 「電極反応 1」の設定ウィンドウの「モデル入力」で「温度」に T を入力します。
3. 「電極速度論」セクションで、不均一反応速度定数 k_0 に、 k_0 を入力します。
4. 「化学量論係数」セクションで、化学量論係数 ν_{cA} 、 ν_{cB} に、各々、1、-1 を入力します。関与電子数 n はデフォルトの 1 をそのまま使います。

設定

電極反応

▼ 平衡電位

平衡電位:
 E_{eq} V

平衡電位温度微分:
 dE_{eq}/dT V/K

▼ 電極速度論

速度論式タイプ:

不均一反応速度定数:
 k_0 m/s

カソード移動係数:
 α_c 1

$$i_{loc} = nFk_0 \left(c_{red} \exp\left(\frac{(n - \alpha_c)F\eta}{RT}\right) - c_{ox} \exp\left(\frac{-\alpha_c F\eta}{RT}\right) \right)$$

▼ 化学量論係数

関与電子数:
 n 1

化学量論係数:
 ν_{cA} 1
 ν_{cB} 1

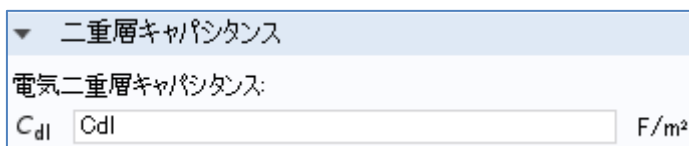
$$R_i = \frac{-\nu_i i_{loc}}{nF}$$

$$\sum_{ox} \nu_{ox} |Ox| + ne^- \rightleftharpoons \sum_{red} \nu_{red} Red$$

$$\nu_{ox} < 0 \qquad \qquad \qquad \nu_{red} > 0$$

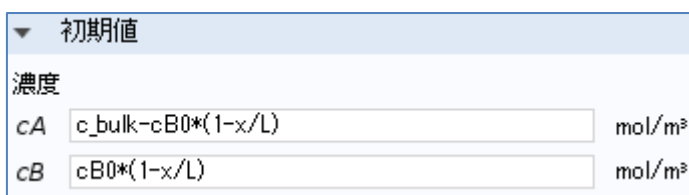
二重層キャパシタンス

1. 「電極表面 1」を右クリックし、「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」をクリックし、「二重層キャパシタンス」セクションの「電気二重層キャパシタンス」 C_{dl} に、 C_{dl} を入力します。



初期値 1

1. コンポーネント 1 : 「電気分析」の下で、「初期値 1」をクリックします。
2. 「初期値」の設定ウィンドウで、「初期値」セクションに行きます。
3. 濃度 c_A に、 $c_{bulk}-cB0*(1-x/L)$ を入力します。
4. 濃度 c_B に、 $cB0*(1-x/L)$ を入力します。



メッシュ 1

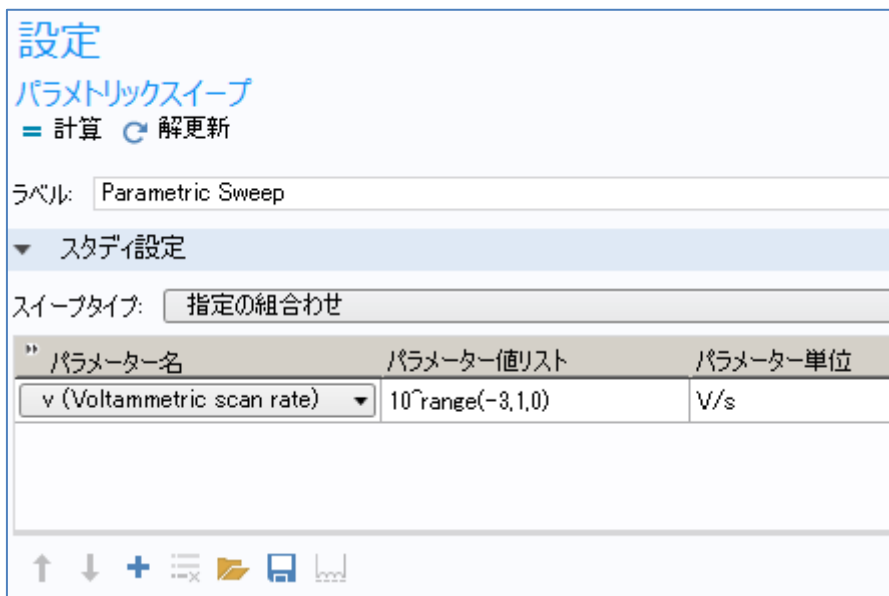
1. メッシュ 1 を右クリックし、「全作成」ボタンをクリックします。
- 「メッシュ設定」セクションの「シーケンスタイプ」が「フィジックス制御メッシュ」になっており、結果として、電極にメッシュが集まる配置を自動設定する。



スタディ 1

パラメトリックスイープ

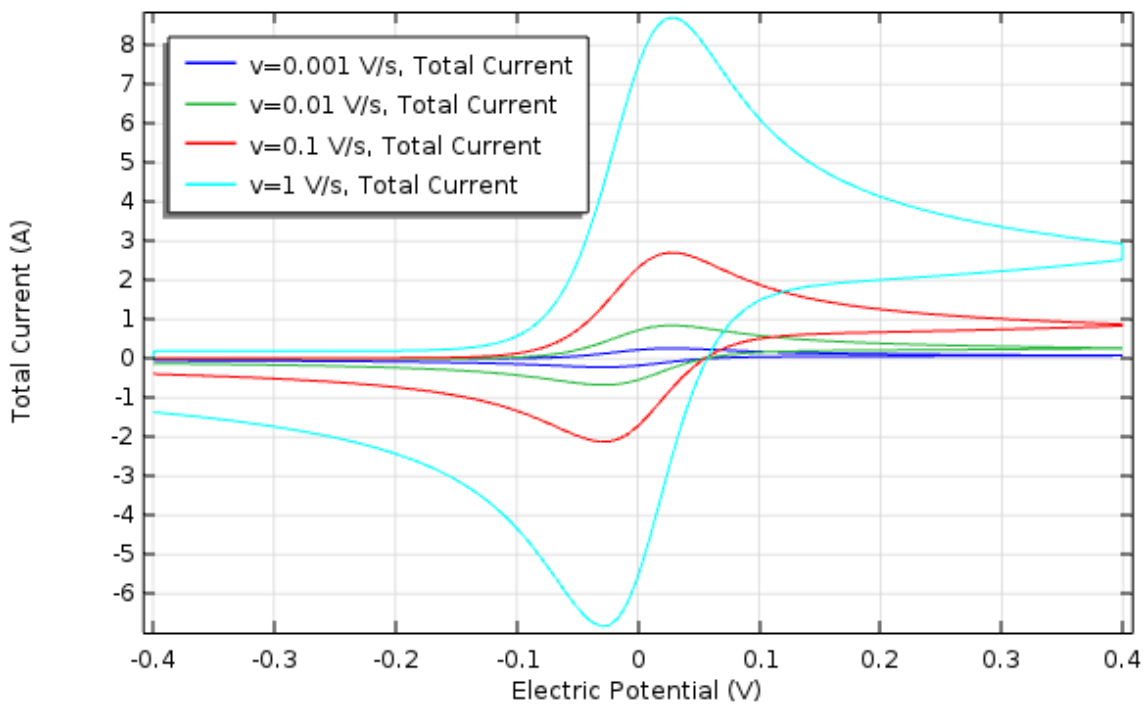
1. 「スタディ」ツールバーで、「パラメトリックスイープ」を選択します。
2. 「パラメトリックスイープ」設定ウィンドウのスタディ設定で、テーブル下方の「+追加」ボタンをクリックします。パラメタ名の欄で、 v (Voltammetric scan rate) をリストから選択します。
3. 「パラメタ値リスト」に $(10^{\text{range}(-3, 1, 0)})[\text{V/s}]$ を入力します。



4. 「スタディ」 ツールバーで、「=計算」 ボタンをクリックします。

結果

1. サイクリックボルタンメトリーの計算結果が表示されます。



以上

<ノート>