



電気化学工学における 電池と電極の設計

はじめに

電気化学電池の設計には最も重要な一面に電解質と電極内の電流密度分布があります。電池の設計が正しく行われないと触媒劣化や余剰過電圧が生じその結果、電気分解/バッテリー/燃料電池のすべてのプロセスにおいてエネルギー損失と保守費用を増大させてしまいます。

COMSOL Multiphysicsは電気化学電池の設計において、電流密度の初期推計を行うための優秀なツールとなります。化学工学モジュールは、実験的な研究と組み合わせて電池と電極の詳細な研究や設計のための理想的な土台を提供するモデリング環境です。これらの研究により電気化学プロセスにおけるエネルギー損失だけでなく、腐食や局部摩耗によるムダな投資を防ぐことが可能になります。

電気化学工学のモデリング

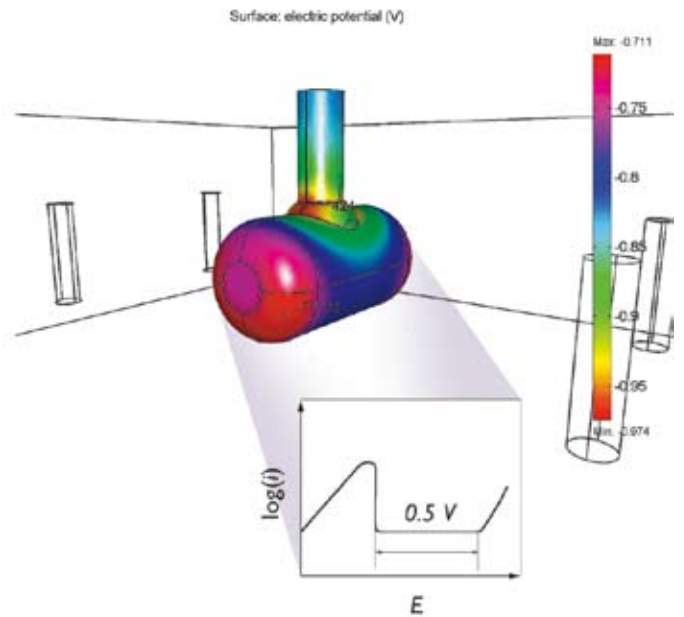
電気化学工学での電流密度分布は1次、2次、3次電流密度分布の3種類に分類されます。化学工学モジュールには、これら3種類を全て分析するための定義済みの方程式と境界条件を含む目的に合ったアプリケーションが用意されています。

1次電流密度分布

電池内の電解質混合が活発な場合または濃度勾配が小さい場合は泳動がイオン電流の主な輸送メカニズムです。さらに

主な特長

- 電気化学電池の電極における非線形反応速度論式: 例えばバトラー-ボルマー式をモデル化
- 集電装置と給電線内の抵抗損を電池内の電流密度分布と連成
- 拡散/対流/泳動による輸送を扱う
- 1次/2次電流密度分布分析における適応メッシュの精緻化が可能
- MATLAB・Simulinkと互換



【図1】

アノード防食されているスチール構造内の電位分布。
電位範囲は酸素還元用の限界電流で得られます。

電位の微小変化により電流密度に大きな変化をもたらすほど電極表面の反応速度が速い場合は、これら表面の電位は一定であると仮定できます。この種の分析に関する追加情報を以下に例証します。ここではアノード表面に向かう反応物質の輸送が制限されるので電流密度は一定になります。

図1はアノード防食されているスチール構造上の電位を示しています。表面電位を酸素還元範囲内にすることにより構造が保護されます。この反応は質量輸送で制限され、電流密度は酸素制限電流においては500mVを越えた範囲で一定となります。シミュレーションは、構造表面上の電界質が必要な電位範囲内に十分あることを示しています。

2次電流密度分布

混合が十分で濃度勾配が小さく、したがって反応速度論を考慮しなくてはならない場合、2次電流密度分布分析を行うことが出来ます。このような場合、COMSOL Multiphysicsは

電極移動反応を任意式、例えばターフェル式やバトラー-ボルマー式で記述することができます。

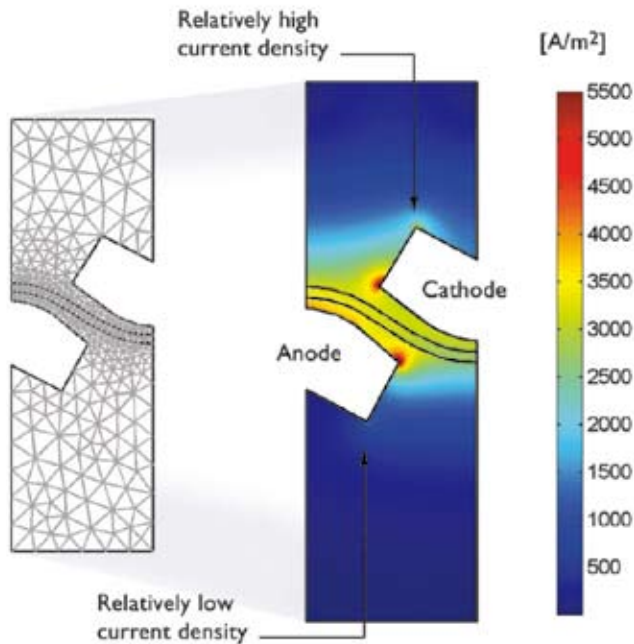
COMSOL Multiphysicsソルバは、最適な強度と数値的安定性を得るためにこれらの境界条件と電解質内の荷電平衡を完全に連成します。これによりソルバは表面反応速度が高非線形の式でも収束します。

図2は塩素アルカリ膜電池のユニットセル内の電流密度分布を示しています。この場合の塩素発生反応は鉄カソードの水素発生と比較して速く、結果アノードとカソード間の電流密度分布は非対称となります。最新の塩素アルカリプロセスでは活性化カソードを使用するので電流密度分布はやや不均一となります。

3次元電流密度分布

電気化学電池の設計において最も厳密な解析をするには完全な質量輸送分析を行う必要があります。

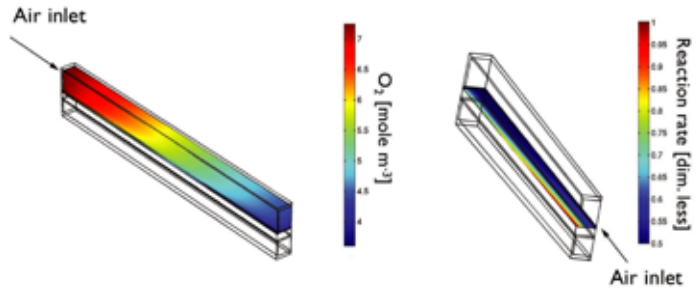
化学工学モジュールは、拡散/対流/泳動により流束が与えられるネルンスト・プランクの式で記述された輸送アプリケー



[図2] 電流密度分布とシミュレーションで使われる初期メッシュ。COMSOL Multiphysicsはメッシュを形状と最適電流密度分布の分析ソリューションに適応させることができます。

ションを含んでいます。さらに、濃度と過電圧の反応速度論の依存性を自由に定義することもできます。化学工学モジュールには、自由媒体または多孔質媒体内の流体力学に対する方程式が定義されています。

下図はチャンネル内の酸素濃度と固体酸化物形燃料電池(SOFC)内の反応分布を示します。電流密度は局所イオン電位/電位/酸素濃度に影響されます。



[図3] 酸素分布(左)と反応分布(右)。給気口付近で伝導率が反応分布を決定します。しかし、酸素が減少すると反応速度は電池の長さ方向に沿って減少します。

モデル方程式

1次電流密度分布

$$\nabla \cdot (-k \nabla \phi) = 0 \text{ in } \Omega; \quad \phi = \phi \text{ at electrode}$$

2次電流密度分布

$$\nabla \cdot (-k \nabla \phi) = 0 \text{ in } \Omega; \\ (-k \nabla \phi) \cdot \mathbf{n} = f(\phi) \text{ at electrode}$$

3次元電流密度分布

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-\mathbf{N}_i) = 0 \text{ in } \Omega; \\ \sum z_i c_i = 0 \\ \text{where:} \\ \mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_i F c_i \nabla \phi + c_i \mathbf{v} \\ \mathbf{N}_i \cdot \mathbf{n} = f(\phi, c_i) \text{ at electrode}$$

電解槽、バッテリーと燃料電池

化学工学モジュールには、電解槽/バッテリー/燃料電池の研究用に迅速な解析を行うための、最高レベルの強力なモデリングツールが揃っています。