

エンジニアのための 電気化学入門

ECAからCOMSOL Multiphysicsへ

電気化学のサイエンスとエンジニアリング

- サイエンス・・・電極界面でどのような分子が如何に電子移動を起こすか。電極の劣化は如何に進むか。新材料の探索。
- エンジニアリング・・・電極形状、溶媒、支持電解質、セパレータ、反応容器の最適化。輸送現象としての解析。

電気化学の特徴（１）身近な存在

- 子供理科教室の定番
 - レモン電池、電気分解

(a)



(b)



電気化学の特徴（２） 界面を含む不均一系

- 電極界面で電子移動 (e^-)
- バルクで物質輸送（濃度分布）・・・拡散と流れ
- 支持電解質が形成する静電気ポテンシャル分布

電気化学の特徴（3）理解しにくい

- 支持電解質の役割は絶縁体を導電体にするため？
- 電気が流れたから化学反応が起きた？
- 放置された電池では化学反応が徐々に起きている？

オートマトンによるシミュレーション

界面での変化を初学者に分かりやすく

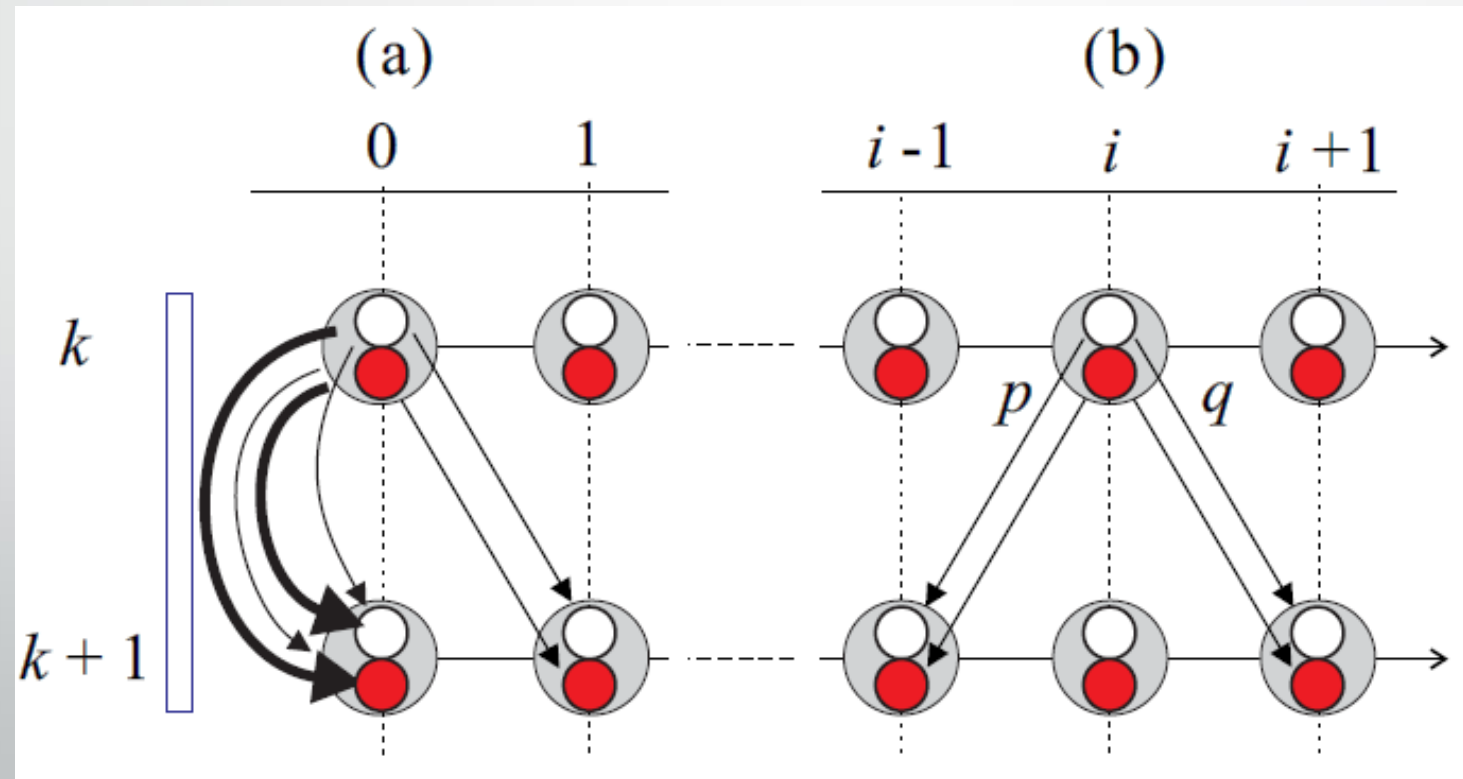
「エンジニアのための電気化学」 (コロナ社, 2012)

Electrochemistry (電気化学および工業物理化学, 2013-2014 +)

- 1次元問題が基本
- セルに分割
- 端のセルが電子移動反応を担当 . . . 確率で速い・遅いを区別
- 残りのセルが物質輸送を担当

Electrochemical Cellular Automaton (ECA) の考え方

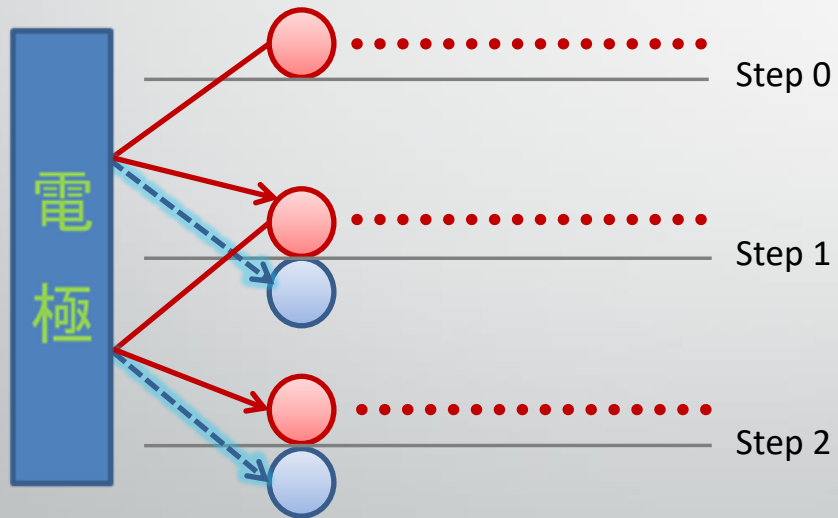
セル = ($[Ox]$, $[Rd]$) = (\bigcirc , \bullet)



端点条件：反応確率 r_f, r_b

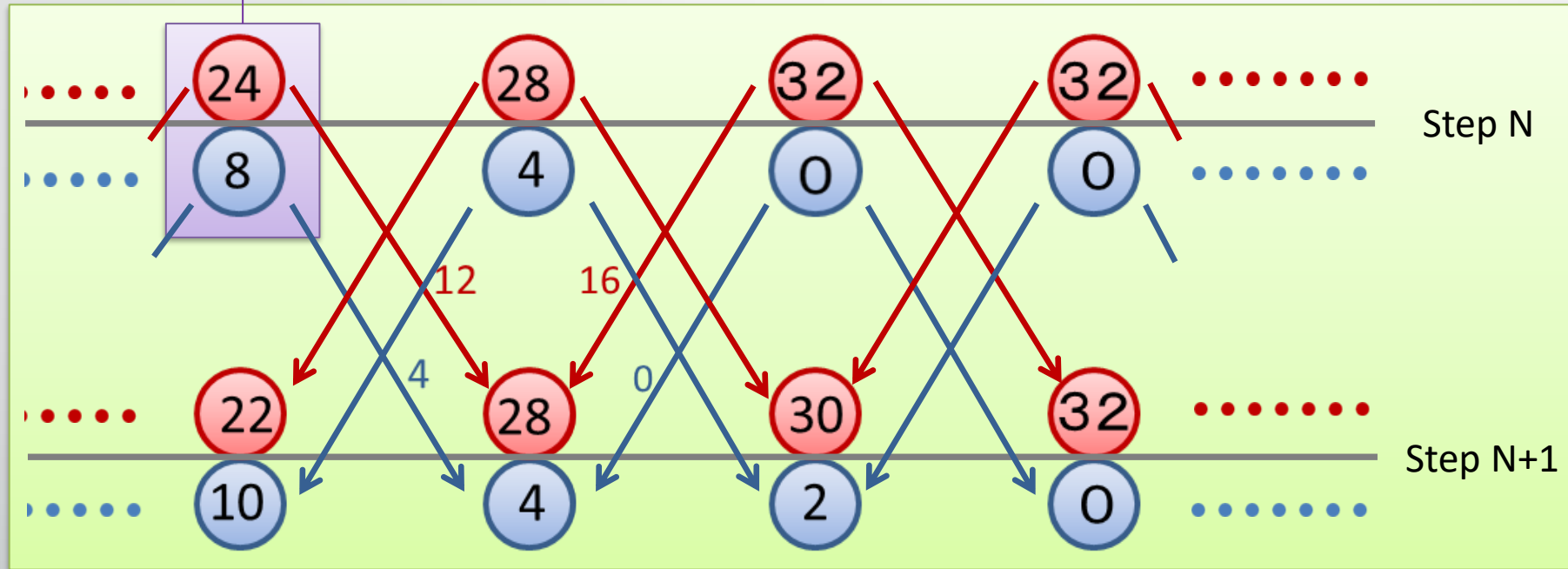
端点 ($x=0$) では電極に向かった \bullet のうち、確率 r_f で $\bullet \rightarrow \circ$ と変化し、
確率 $(1 - r_f)$ で \bullet に戻る

また、端点 ($x=0$) で電極に向かった \circ のうち、確率 r_b で $\circ \rightarrow \bullet$ と変化し、
確率 $(1 - r_b)$ で \circ に戻る



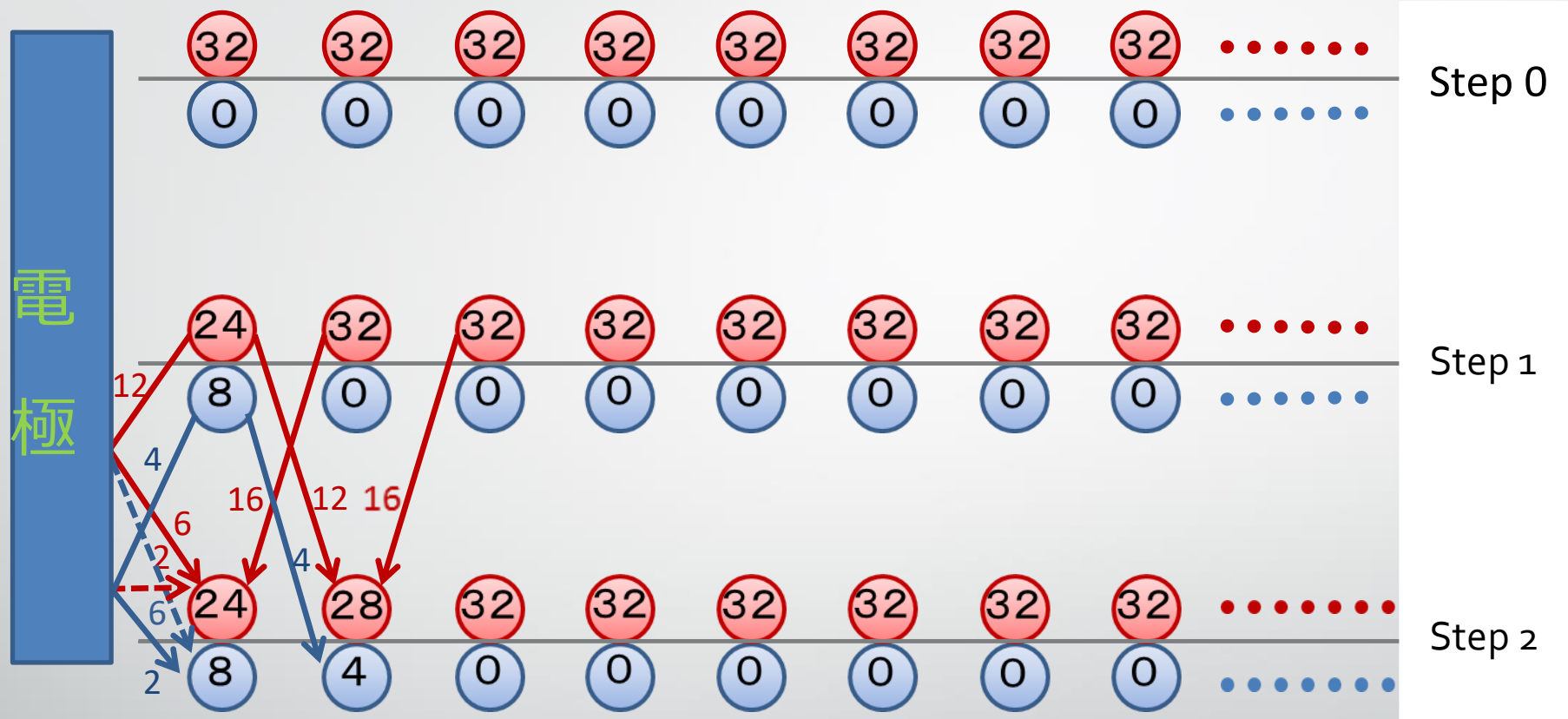
拡散

セルはOx（酸化体）とRed（還元体）の両方の濃度を含む



Ox (●) もRed (●) も両隣の値の平均が自分の次の値となる

$r_f = r_b$ の場合の振る舞い



この酸化体と還元体の濃度差が電流の強さとなる

ECA法でできたこと(1)

Cottrel の関係式 . . . 階段電圧に対して $1/\sqrt{t}$ で電流が落ちる。

エンジニアのための電気化学 p.149

ECA法でできたこと(2)

CV波形 . . . 準可逆と非可逆

エンジニアのための電気化学 p.167, 168

. . . ピーク位置の分離幅

Electrochemistry **81** (4) p.269 (2013)

. . . 掃引速度の影響

Electrochemistry **81** (9) p.688 (2013)

. . . 触媒反応のモデル化

Electrochemistry **81** (12) p.961 (2013)

ECA法でできたこと(3)

流れ . . . 回転電極をモデル化
⇒ 2次元ECAが好ましい

Electrochemistry **82** (4) p.258 (2014)...

ECA法でできたこと(4)

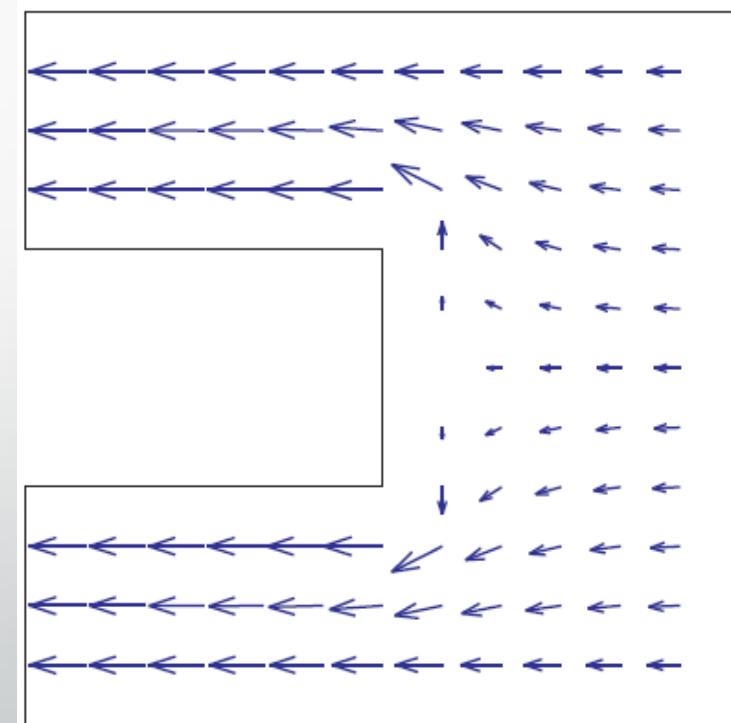
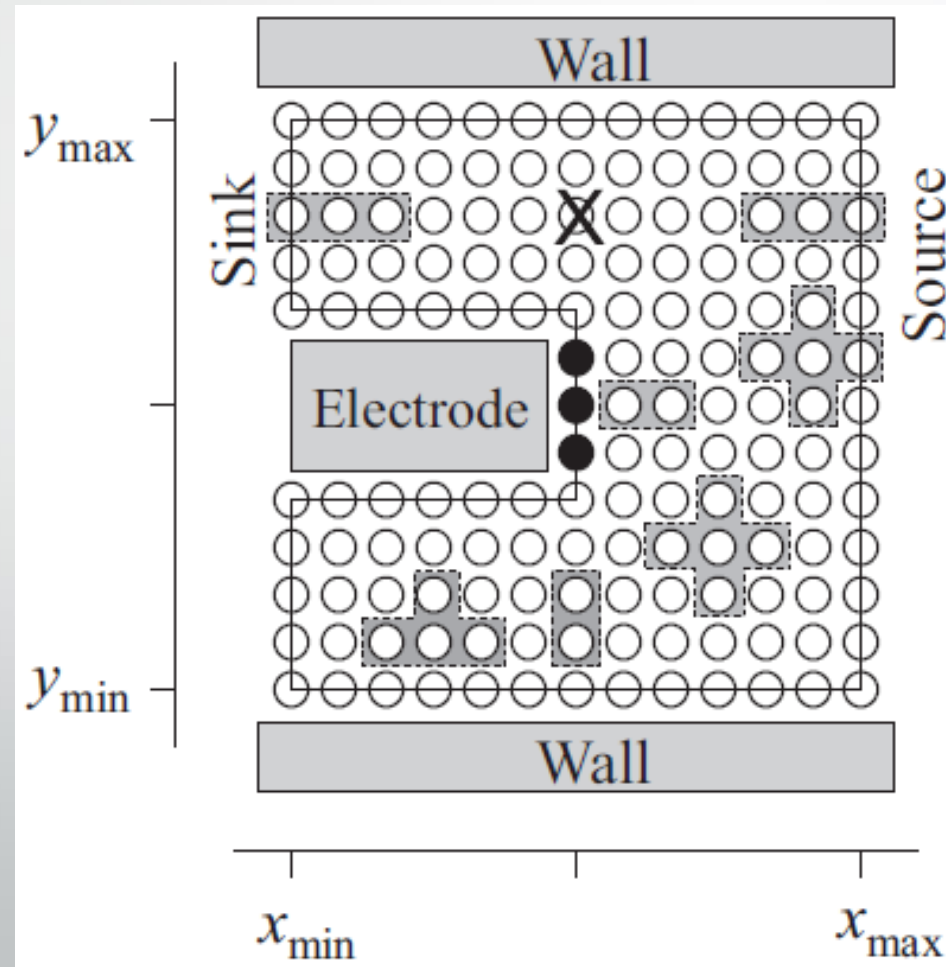
化学インピーダンス

⇒バルクのRCも必要

Electrochemistry **82** (7) p.578 (2014)

ECA法でできたこと(5)

- 2次元の流れのもとでの電気化学



ECA法ではできないこと

- パラメータ値を「指定」すること（濃度、反応速度定数、etc）
- 3次元問題（回転リングディスク電極RRDEなど）
- 一般のエンジニアリング問題

実用的な問題を扱うには

- Finite Difference Method (FDM): Feldberg and Auerbach (1964) → *DigiSim*
- Boundary Element Method (BEM 2001)
- Finite Element Method (FEM): Klymenko, Gavaghan, Harriman, and Compton, "Finite element simulation of electrochemically reversible, quasireversible and irreversible linear sweep voltammetry at the wall tube electrode," J. Electroanalytical Chem. 531 p.25 (2002). → *COMSOL Multiphysics*
- 3D-Cellular Automata: Pérez-Brokate, di Capriob, Mahè, Féron, de Lamare (2015)



電気化学をFEMで…
COMSOL Multiphysics®