

COMSOL Multiphysics[®]による 電気化学計算

橋口真宜、米大海
第1技術部

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

<http://www.kesco.co.jp/>
<https://www.comsol.jp/>

COMSOL Multiphysics®

COMSOL Multiphysics®

COMSOL 社(スウェーデン、ボストン)の開発製品です。
計測エンジニアリングシステム株式会社は日本国内販売総代理店です。



Germund Dahlquist at
Stanford University, 1985.

Germund Dahlquist

スウェーデンの数学者



SVANTE LITTMARCK

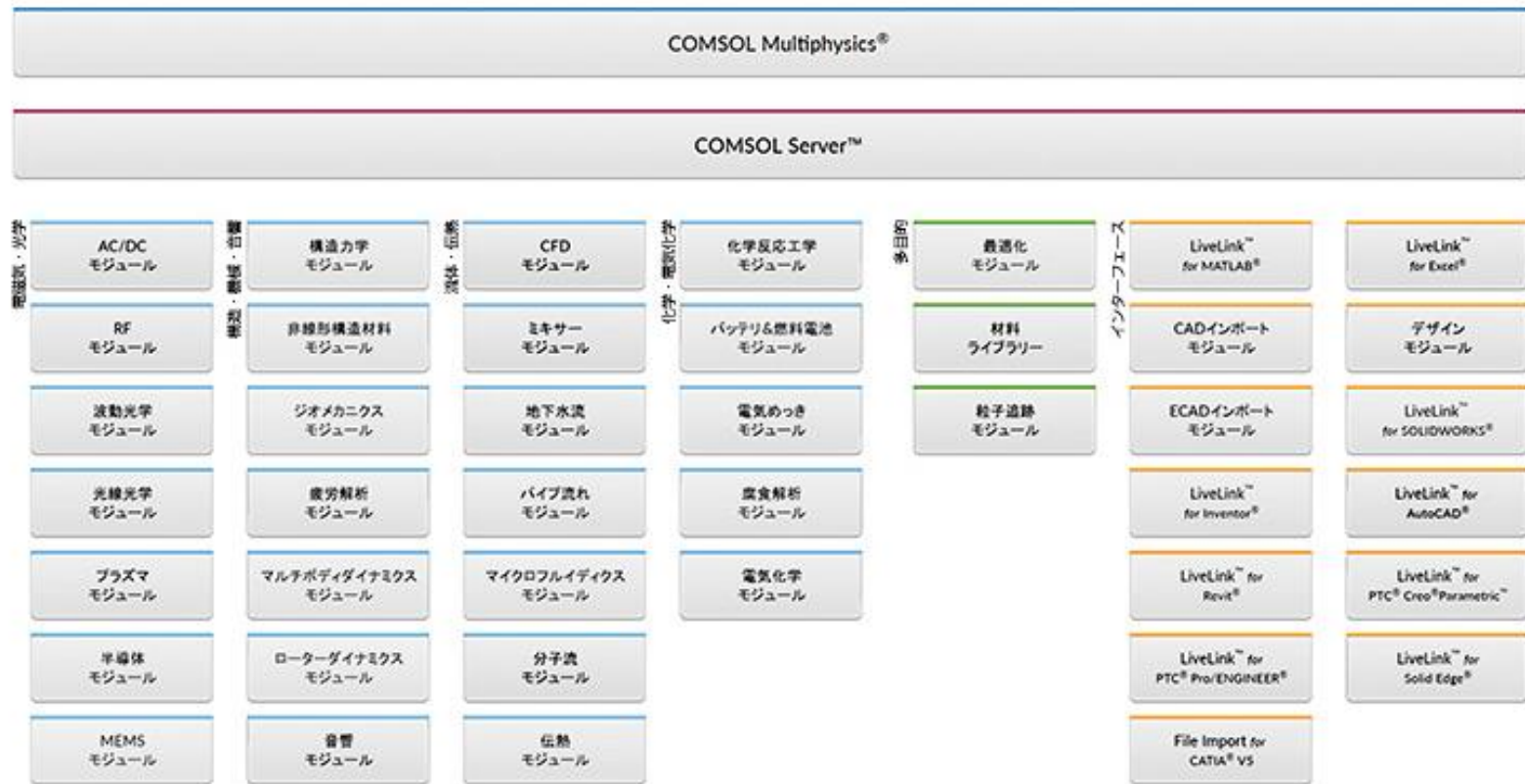
当時、KTH (スウェーデン王立大学)の学生

The company was founded in 1986.
COMSOL Multiphysics® in 1998.

More than 460 employees in 21
offices worldwide.

COMSOL Multiphysicsは**マルチフィジックス解析環境**を提供しています。
解析は主として**有限要素法**に基づいています。
(他に、有限体積法、境界要素法、粒子追跡も利用する場合もある)

COMSOL Multiphysicsのモジュール群



- ※1:非線形構造材料モジュールは、構造力学またはMEMSの各モジュールのいずれかとの併用が必要です。
- ※2:ジオメカニクス、疲労解析、マルチボディダイナミクス、ローターダイナミクスの各モジュールは、いずれも構造力学モジュールとの併用が必要です。
- ※3:ミキサーモジュールは、CFDモジュールとの併用が必要です。
- ※4:File Import for CATIA® V5は、CADインポートモジュールまたはデザインモジュールとの併用が必要です。

※製品名をクリックするとCOMSOL社サイトの製品情報をご覧いただけます。

参考資料検索キーワード kesco COMSOL

<http://www.kesco.co.jp/comsol/index.html>

基本的なアイデア

PDE: 偏微分方程式

通常は専門モジュールを利用してモデル化、必要があればPDEインターフェースで。

解きたい方程式

$$d_a u_t - \nabla \cdot (c \nabla u) = 0$$

インターフェース

$$e_a = \alpha = \gamma = \beta = a = f = 0$$

テンプレート

$$e_a \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial u}{\partial t} - \nabla \cdot (c \nabla u + \alpha u - \gamma) + \beta \cdot \nabla u + a u = f$$

有限要素解析

弱形式に変換 (弱形式からの直接入力も可)
FEM プログラムの**自動作成(コンパイル)** →

PDEからの構築
専門分野別モジュール
による構築
任意の連成が可能

ダイナミックな設定(試行錯誤可)
同じルック&フィールの設定

メッシュ生成
ソルバーシーケンス設定
結果処理

参考資料検索キーワード

PDE COMSOL KESCO

https://www.kesco.co.jp/conference/2014/data/ConfTokyo2014Mini_PDE_J.pdf

COMSOL Multiphysics®

COMSOL Desktop

統合型GUI (プリ・**任意のフィジックス**・メッシュ・ソルバ・ポスト処理)

モデルビルダ

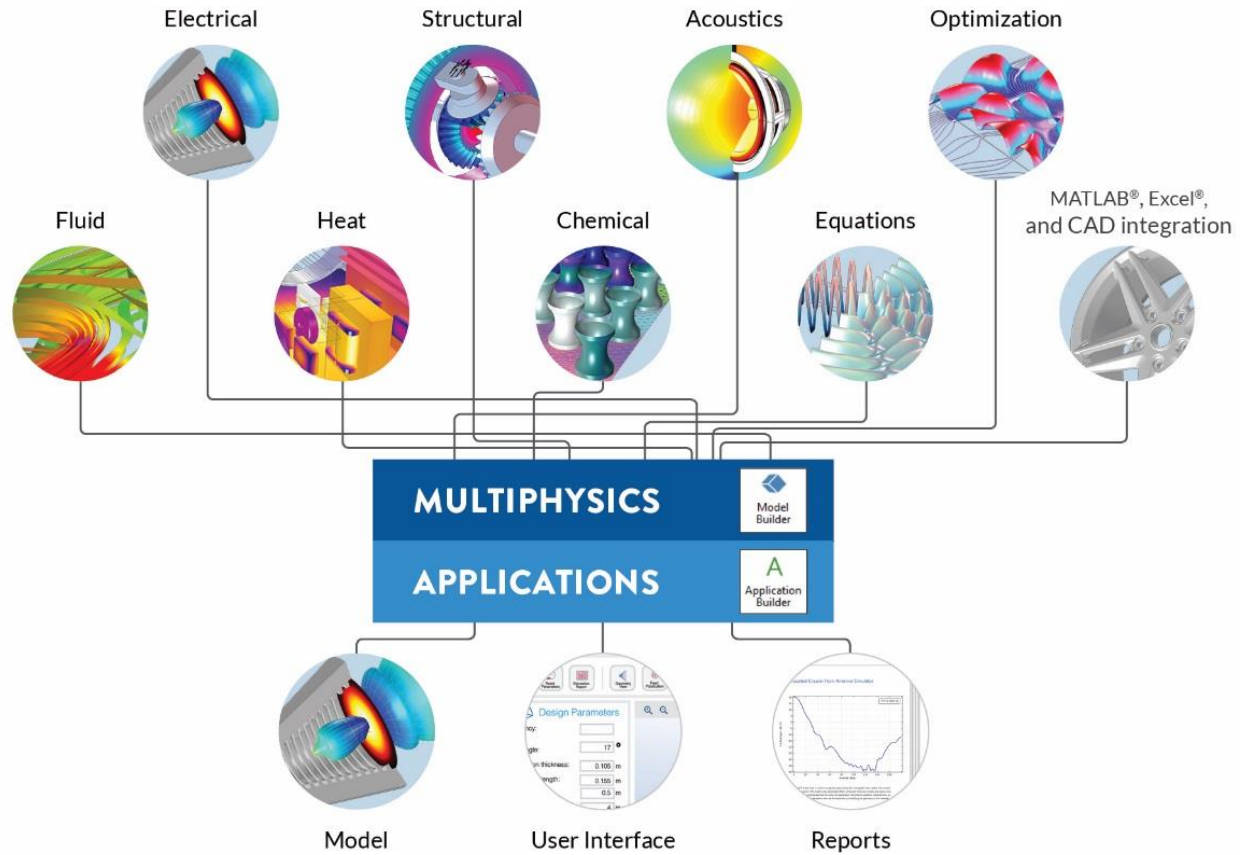
モデル構築
モデル開発

機能性の検討
マルチフィジックス解析
ロバスト性、環境適合性

アプリケーション
ビルダ

アプリ化
ユーザー数の急拡大
開発への**フィードバック**

業務革新



形状データの吐き出し機能: コンター、STLデータ ほか

モデルビルダーでの構築

デフォルト設定(D)を「**上書き**」することで、自分のモデルを構築していく。

COMSOL Desktop®

ジオメトリのI/O機能付き

クイックアクセスツールバー—これらのボタンは、ファイルを開く/保存、取り消し/やり直し、コピー/貼り付け、削除などの機能呼び出すときに使用します。

リボン—リボンプには、モデリングプロセスのステップを制御するボタンとドロップダウンリストがあります。

アプリケーションビルダー—このボタンをクリックすると、アプリケーションビルダーに切り替わり、ユーザーのモデルからアプリケーション構築を開始できます。

モデルビルダーツールバー

モデルツリー—モデルツリーにはモデルの概要の他、モデルの構築と求解、結果処理に必要な機能や操作が示されます。

モデルビルダー—モデルビルダーウィンドウと、そのモデルツリーおよび関連ツールバーボタンで、モデルの概要を知ることができます。モデリングプロセスは、ノードを右クリックしてアクセスするコンテキスト対応のメニューから制御できます。

設定ウィンドウ—モデルツリーの任意のノードをクリックすると、モデルビルダーの横にそのノード関連の設定ウィンドウが表示されます。

左クリック：設定ウィンドウ

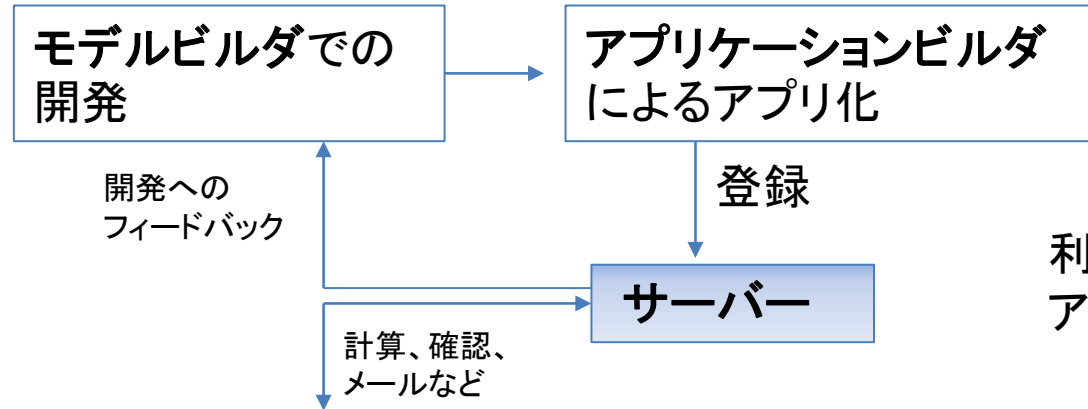
右クリック：コンテキストメニュー

グラフィックスウィンドウツールバー

グラフィックスウィンドウ—グラフィックスウィンドウでは、ジオメトリノード、メッシュノード、結果ノードの相互作用的なグラフィックスが表示されます。操作には、回転、パン、ズーム、選択があります。

情報ウィンドウ—情報ウィンドウには、求解時間、求解の進捗状況、メッシュ統計、ソルバーログの他、場合によっては、結果テーブルなど、シミュレーション時に不可欠なモデル情報が表示されます。

アプリケーションビルダによる 解析利用者の拡大



利用したい時間、場所で
アクセス可能

CPUはサーバー
が受け持つ。
安価なタブレット
端末によって、
少額投資で
利用者数増大。



タブレット端末で
操作します！



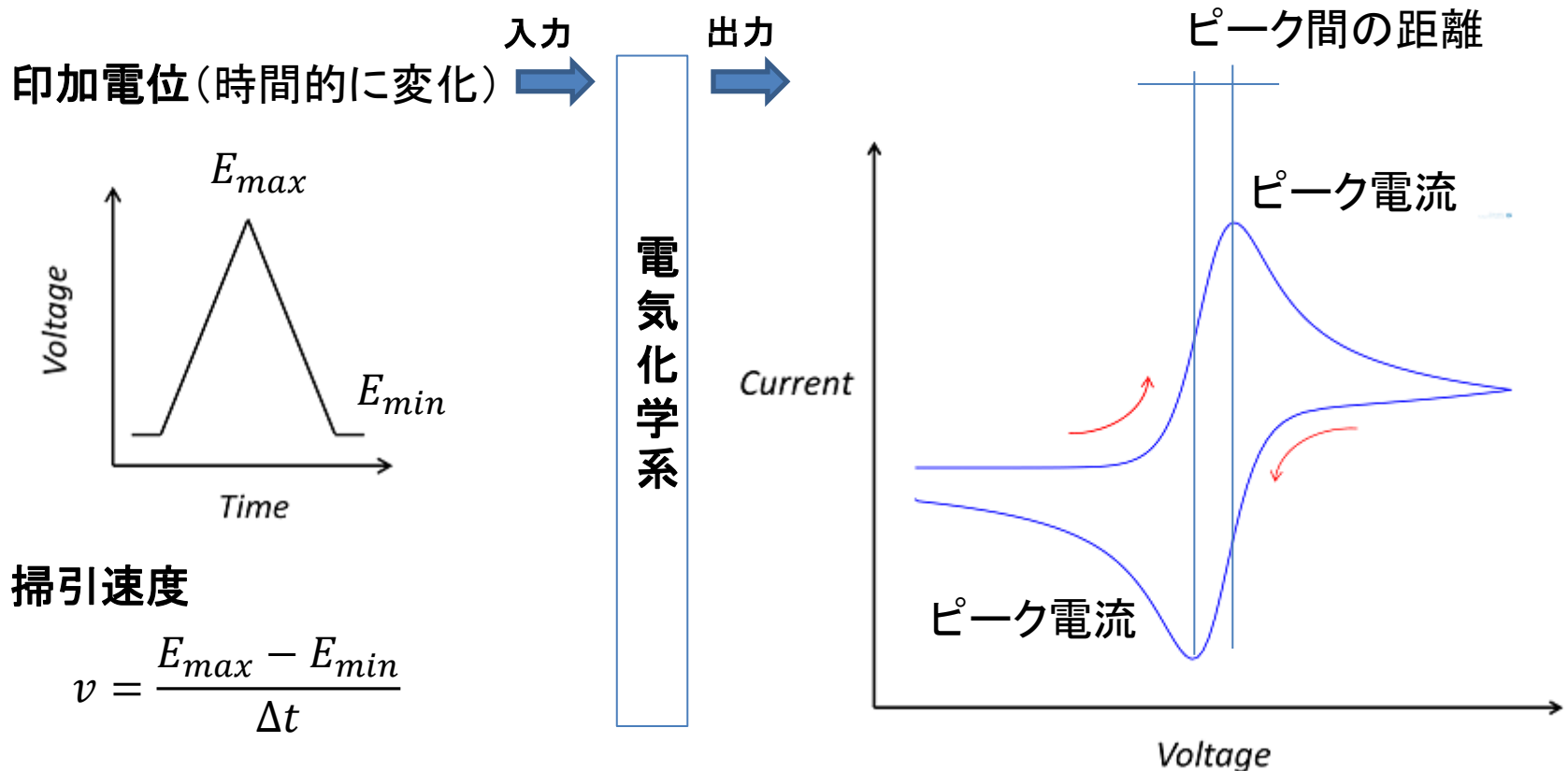
参考資料検索キーワード

server comsol

サイクリックボルタンメトリー

サイクリックボルタンメトリーとは

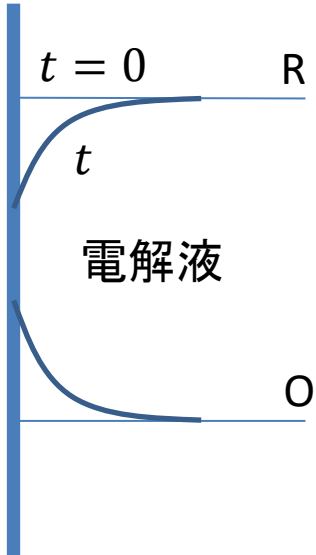
静止溶液中に浸した電極について電位を繰り返し掃引した際に流れる電流を測定して電流-電位曲線(サイクリックボルタモグラム)を求め、酸化還元特性などを調べる方法。



<https://www.comsol.jp/blogs/modeling-electroanalysis-cyclic-voltammetry/>

ボルタモグラムと濃度の対応関係

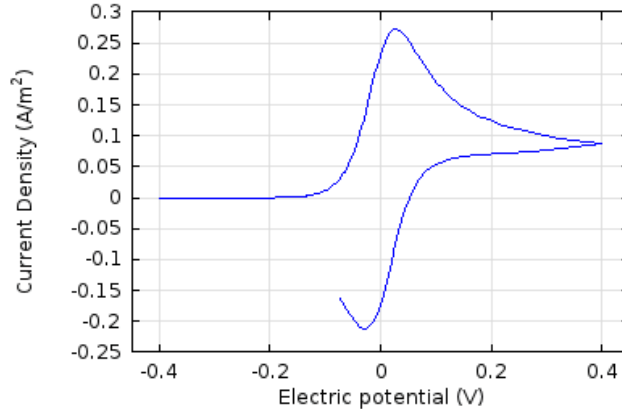
界面



ボルタモグラム

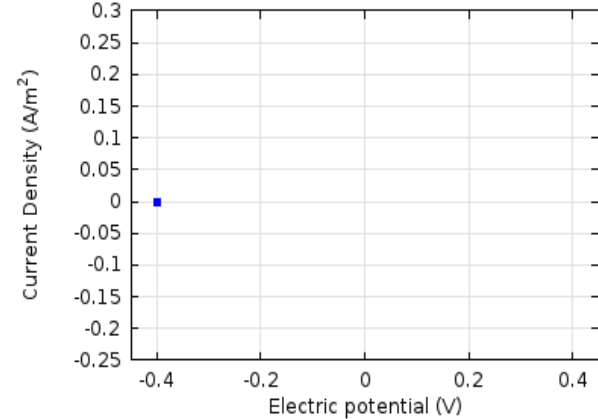
Global: Current Density (A/m²)

COMSOL MULTIPHYSICS



Global: Current Density (A/m²)

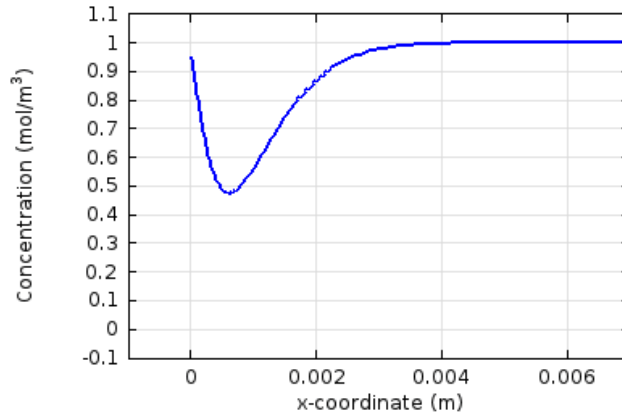
COMSOL MULTIPHYSICS



還元体濃度分布

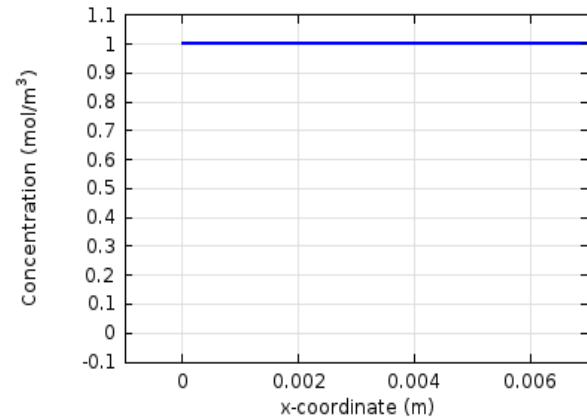
Line Graph: Concentration (mol/m³)

COMSOL MULTIPHYSICS



Line Graph: Concentration (mol/m³)

COMSOL MULTIPHYSICS



時間変化のアニメ

<https://www.comsol.jp/blogs/modeling-electroanalysis-cyclic-voltammetry/>

COMSOL Multiphysicsでのモデル構成

- ▲ Batteries & Fuel Cells Module
 - ▲ Applications
 - cyclic voltammetry

腐食解析、電気めっき、電気化学にもある。

- ▲ ルート: cyclic_voltammetry.mph (root)
 - ▲ グローバル定義
 - P1 パラメーター: パラメーター
 - 材料: 材料
 - ▲ コンポーネント: Component 1 (comp1)
 - ▷ 定義
 - ▷ ジオメトリ: Geometry 1
 - 材料
 - ▲ 電気分析: Electroanalysis (elan)
 - ▷ 輸送特性: Transport Properties 1
 - ▷ 流束なし: No Flux 1
 - ▷ 初期値: Initial Values 1
 - ▷ 濃度: Concentration 1
 - ▲ 電極表面: Electrode Surface 1
 - ▷ 電極反応: Electrode Reaction 1
 - ▷ 二重層キャパシタンス: Double Layer Capacitance 1
 - ▷ 方程式ビュー: Equation View
 - ▲ 電極表面: Electrode Surface 2
 - ▷ 電極反応: Electrode Reaction 1
 - ▷ 二重層キャパシタンス: Double Layer Capacitance 1
 - ▷ 方程式ビュー: Equation View
 - ▷ 方程式ビュー: Equation View
 - ▷ メッシュ: Mesh 1
 - ▷ スタディ: Study 1
 - ▷ 結果: 結果

COMSOL Multiphysicsでの解析手順

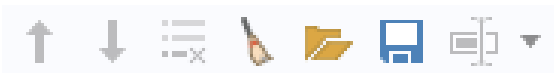
実演

グローバルパラメタの設定

グローバル定義:パラメタの設定

▼ パラメーター

名前	式	値	説明
v	0.1[V/s]	0.1 V/s	Voltammetric scan rate
c_bulk	1.0[mmol/L]	1 mol/m ³	Reactant bulk concentration
DA	1.0e-9[m ² /s]	1E-9 m ² /s	Reactant diffusion coefficient
DB	1.0e-9[m ² /s]	1E-9 m ² /s	Product diffusion coefficient
k0	i0/F_const	1.0364E-4 mol/(m ² s)	Reaction rate
Cdl	0.2[F/m ²]	0.2 F/m ²	Double layer capacity
T	298.15[K]	298.15 K	Temperature
E_vertex1	-0.5[V]	-0.5 V	Start potential
E_vertex2	0.5[V]	0.5 V	Switching potential
L	6*sqrt(DA*2*abs(E_vertex1-E_vertex2)/v)	8.4853E-4 m	Outer bound on diffusion layer
c_bulk_p	0[mmol/L]	0 mol/m ³	Product bulk concentration
n_scp	3	3	Number of scans before measurement
n_sc	1	1	Number of scans, measurement
i0	10[A/m ²]	10 A/m ²	
beta_a	0.5[1]	0.5	Anodic transfer coefficient
beta_c	0.5[1]	0.5	Cathodic transfer coefficient



パラメタファイルのI/Oも可能

ジオメトリ

電極から沖合までの一次元領域の設定

- ジオメトリ: Geometry 1
 - 間隔: Interval 1 (*l*)

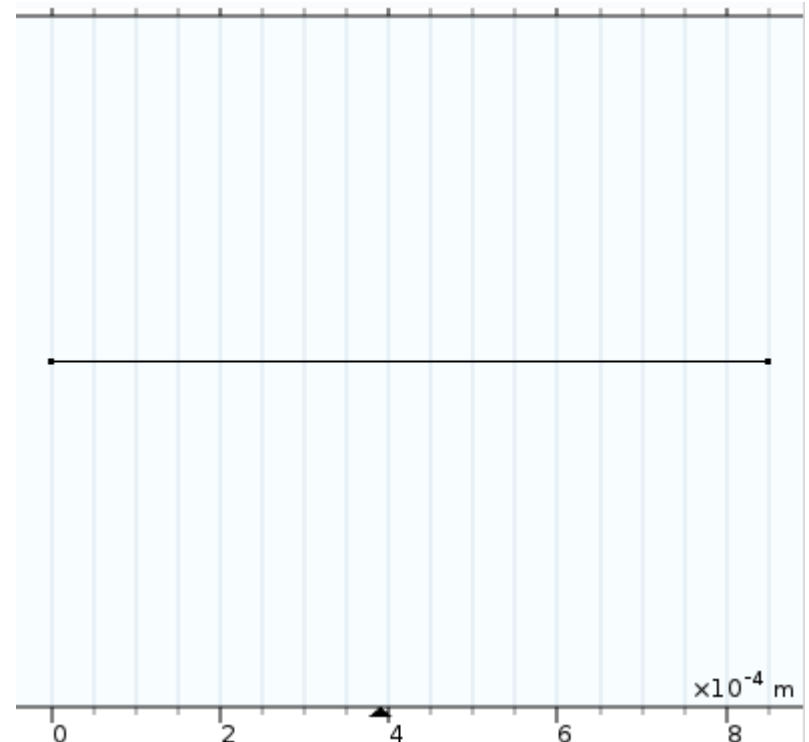
間隔

間隔数: 1

左端点: 0 m

右端点: L m

選択対象を作成 ▼ 全オブジェクト作成



グローバル定義: パラメタで与えている。

L | $6 \cdot \sqrt{DA \cdot 2 \cdot \text{abs}(E_{\text{vertex1}} - E_{\text{vertex2}}) / v}$ | 8.4853E-4 m

電気分析

化学種数と名前、電極断面積の設定

▲  電気分析: Electroanalysis (s/an)

還元体cA、酸化体cB: 合計2個

▼ 従属変数

化学種数:	<input type="text" value="2"/>		
濃度:	<table border="1"><tr><td>cA</td></tr><tr><td>cB</td></tr></table>	cA	cB
cA			
cB			

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) = R_i$$

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i$$

$$\phi_1 = 0$$

▷ 輸送機構

▼ 断面積

断面積:

A_c m^2

電極断面積



電気分析

温度、拡散係数の設定

- ▲ 電気分析: Electroanalysis (c/lan)
 - ▶ 輸送特性: Transport Properties 1

温度



拡散係数



▼ モデル入力

温度:
 T ユーザー定義 K

▼ 座標系選択

座標系:
グローバル座標系

▼ 拡散

材料:
なし

拡散係数:
 D_{cA} ユーザー定義 m²/s
 D_{cB} ユーザー定義 m²/s

電気分析

初期値の設定

- ▲ 電気分析: Electroanalysis (efan)
 - ▶ 輸送特性: Transport Properties 1
 - ▶ 流束なし: No Flux 1
 - ▶ 初期値: Initial Values 1






▼ 初期値		
濃度		
cA	<input type="text" value="c_bulk"/>	mol/m ³
cB	<input type="text" value="c_bulk_p"/>	mol/m ³

グローバル定義: パラメタで与えたものを利用

c_bulk	1.0[mmol/L]	1 mol/m ³
c_bulk_p	0[mmol/L]	0 mol/m ³

電気分析

バルク濃度の設定

- ▲  電気分析: Electroanalysis (*c/a/n*)
 - ▶  輸送特性: Transport Properties 1
 - ▶  流束なし: No Flux 1
 - ▶  初期値: Initial Values 1
 - ▶  濃度: Concentration 1

▼ 濃度

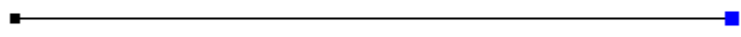
化学種 cA
 $c_{0,cA}$ mol/m³

化学種 cB
 $c_{0,cB}$ mol/m³

▼ 境界選択

選択:

2
アクティブ



電気分析

電極表面の電気的條件、線形スイープ速度、電位などの設定

- ▲ 電気分析: Electroanalysis (elan)
 - ▷ 輸送特性: Transport Properties 1
 - ▷ 流束なし: No Flux 1
 - ▷ 初期値: Initial Values 1
 - ▷ 濃度: Concentration 1
 - ▲ * 電極表面: Electrode Surface 1

▼ 境界条件

境界条件:
サイクリックボルタンメトリ

線形スイープ速度:
v

スタート電位
0[V]

サイクル数:
n_scp

頂点電位 1:
E_vertex1

頂点電位 2:
E_vertex2

終端電位
0[V]

電気分析

二重層の設定

- ▲ 電気分析: Electroanalysis (*efan*)
 - ▷ 輸送特性: Transport Properties 1
 - ▷ 流束なし: No Flux 1
 - ▷ 初期値: Initial Values 1
 - ▷ 濃度: Concentration 1
 - ▲ 電極表面: Electrode Surface 1
 - ▷ 電極反応: Electrode Reaction 1
 - ▲ 二重層キャパシタンス: Double Layer Capacitance 1

$$i_{dl} = \left(\frac{\partial(\phi_s - \phi_l)}{\partial t} \right) C_{dl}$$

二重層キャパシタンス

電気二重層キャパシタンス:

C_{dl}

スタディ

■ スタディ: Study 1

ステップ 1: サイクリックボルタンメトリ: Cyclic Voltammetry

▼ スタディ設定



トランス:

相対トランス:

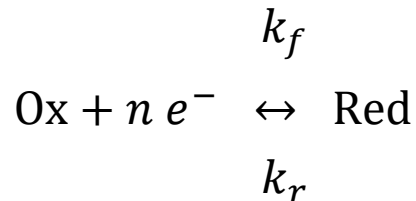
▷ 求解中の結果

▼ フィジックスおよび変数選択

スタディステップに関するフィジックスツリーおよび変数を修正

- ⊙ グローバル定義
 - ▲  コンポーネント: Component 1 (comp1)
 - ≡ 定義
 - ▲  電気分析: Electroanalysis (elan)
 - 輸送特性: Transport Properties 1
 - 流束なし: No Flux 1
 - 初期値: Initial Values 1
 - 濃度: Concentration 1
 - ▲ → 電極表面: Electrode Surface 1
 - 電極反応: Electrode Reaction 1
 - 二重層キャパシタンス: Double Layer Capacitance 1

電極反応： 可逆、準可逆、不可逆



$$k_s > 0.02 \text{ cm/s} \quad \text{可逆}$$

$$0.02 > k_s > 5 \times 10^{-5} \text{ cm/s} \quad \text{準可逆}$$

$$k_f = k_0 \exp[a\eta]$$

$$k_s < 5 \times 10^{-5} \text{ cm/s} \quad \text{不可逆}$$

$$k_r = k_0 \exp[b\eta]$$

$$i_0 = nF k_0$$

交換電流が大きい 可逆
交換電流が小さい 不可逆

可逆反応での関係式

25°Cでの関係式を示す。

ピーク電流

$$i_p = 269 A n^{1.5} D^{0.5} C_{R,bulk} v^{0.5}$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} A \text{ cm}^2 & C \text{ mol/litre} \\ D \text{ cm}^2 & v \text{ Volt/s} \end{array} \right.$$

ピーク電位

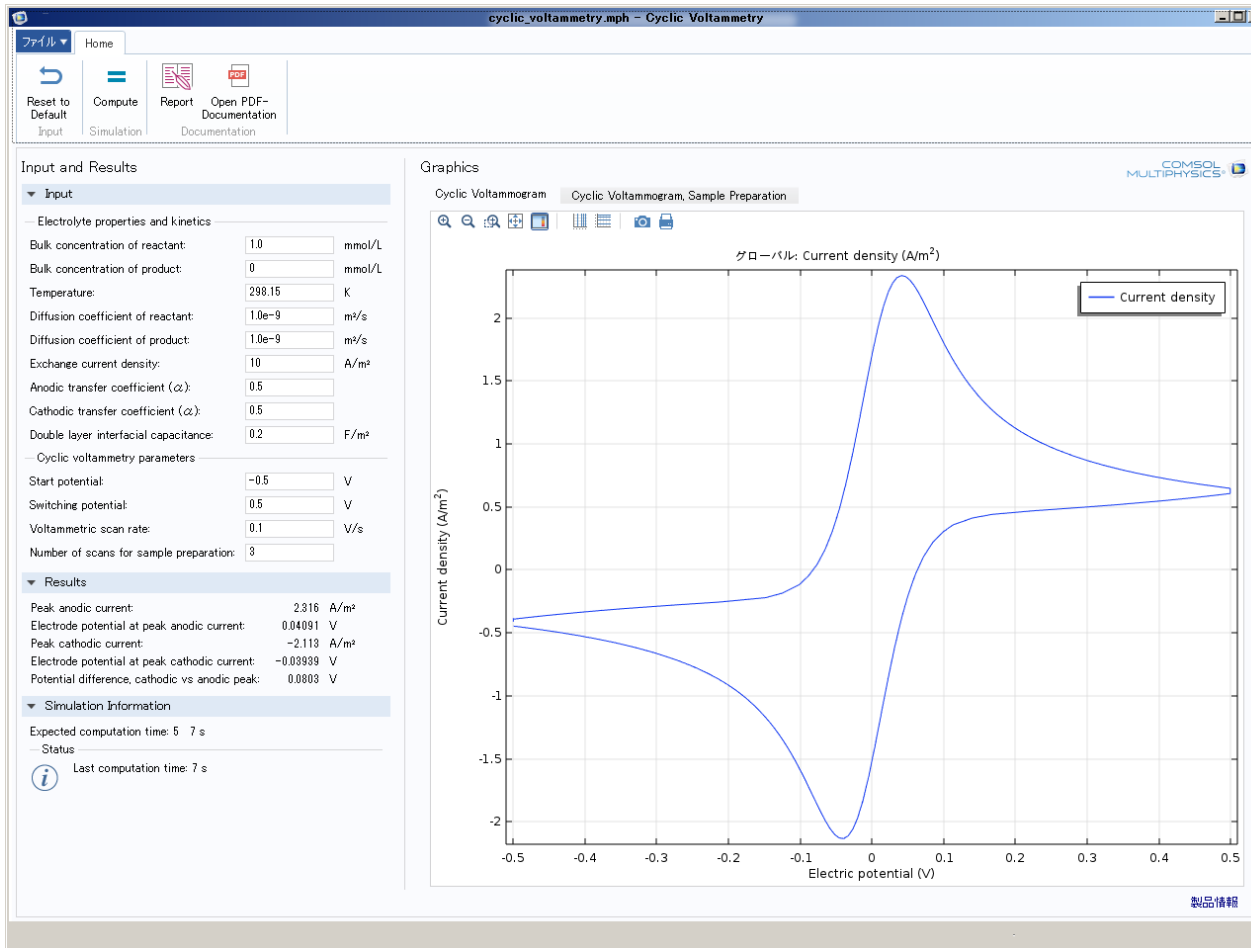
$$E_p = E_{0.5} + 0.0285/n \quad n = 1 \text{ のとき、} 28.5 \text{ mV}$$

ピーク間電位差 = 57 mV

アプリによるCVの実演

サイクリックボルタンメトリ

バッテリー&燃料電池モジュール:ライブラリ:アプリケーション



電気分析、腐食解析、電気めっきにもある。

数值実験

可逆反応 $k_0 = 1e - 1 \text{ cm/s}$

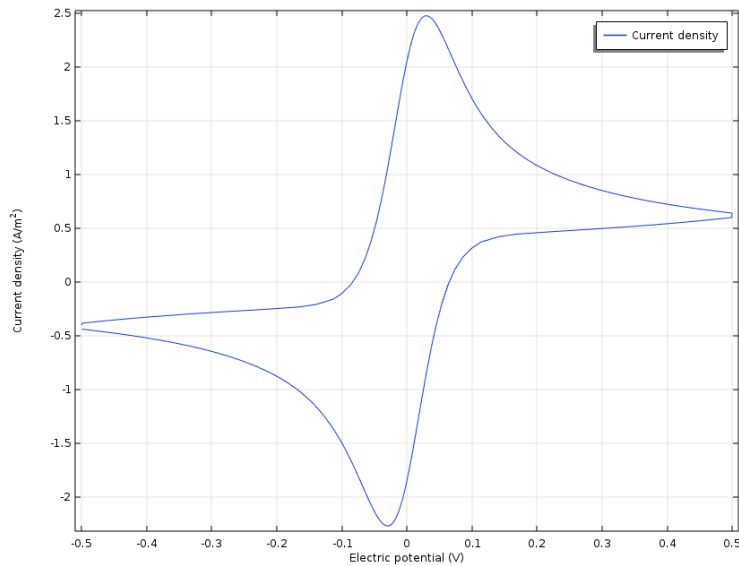
Exchange current density: A/m²

$$i_0 = 100 \text{ A/m}^2$$

▼ Results

Peak anodic current:	2.455 A/m ²
Electrode potential at peak anodic current:	0.02788 V
Peak cathodic current:	-2.252 A/m ²
Electrode potential at peak cathodic current:	-0.02882 V
Potential difference, cathodic vs anodic peak:	0.0567 V

理論値57mV



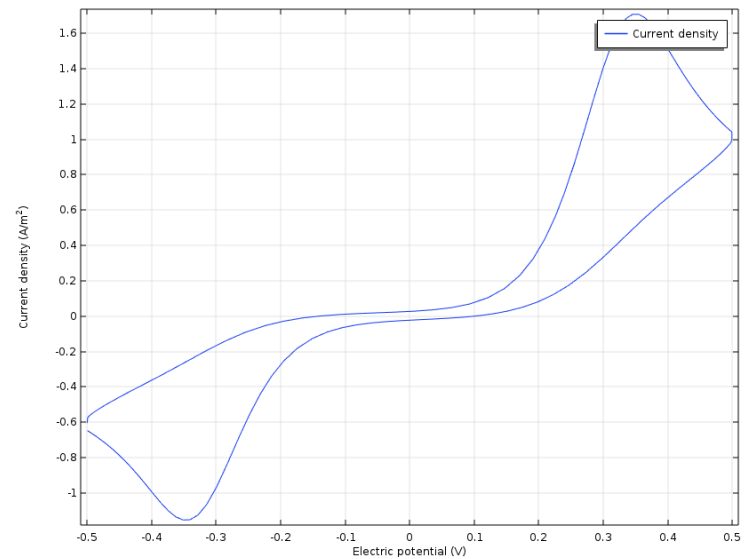
不可逆反応 $k_0 = 1e - 5 \text{ cm/s}$

Exchange current density: A/m²

$$i_0 = 0.01 \text{ A/m}^2$$

▼ Results

Peak anodic current:	1.688 A/m ²
Electrode potential at peak anodic current:	0.3458 V
Peak cathodic current:	-1.133 A/m ²
Electrode potential at peak cathodic current:	-0.3513 V
Potential difference, cathodic vs anodic peak:	0.6971 V



Butler-Volmerでみると

以下のように記述できたとする。

$$i_0 = n F k_0 c_{bulk}$$

$$n = 1$$

$$c_{bulk} = 0.001 \text{ M} = 1 \text{ mol/m}^3$$

$$i_0 = F k_0$$

$$k_0 = 1 \text{ cm/s} \quad \text{可逆}$$

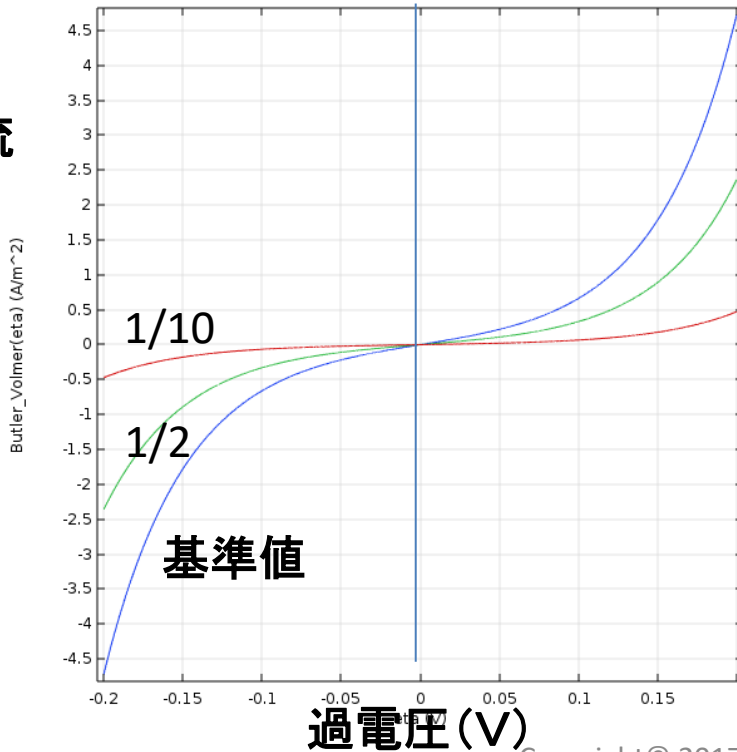
$$i_0 = 0.01 F = 964.85 \text{ A/m}^2$$

これを仮に基準とする。

$$k_0 = 1e^{-5} \text{ cm/s} \quad \text{不可逆}$$

$$i_0 = 1e^{-7} F = 0.096 \text{ A/m}^2$$

B-V電流



通常、支持電解液のバルク濃度は0.1Mあたり。

交換電流は支持電解液の濃度にも影響されるので注意が必要である。

最大、最小の抽出

timemax
timemin
attimax
① attimin

(探索開始時刻、探索終了時刻、評価量)

”式	単位	説明
$\text{timemax}(0, (E_{\text{vertex}2} - E_{\text{vertex}1}) / v, F_{\text{const}} * \text{elan.ndflux_cA})$	A/m ²	Maximum current density

②

”式	単位	説明
$\text{attimax}(0, (E_{\text{vertex}2} - E_{\text{vertex}1}) / v, F_{\text{const}} * \text{elan.ndflux_cA})$		Time at maximum current density

③

”式	単位	説明
$\text{timemin}(0, 1.9 * (E_{\text{vertex}2} - E_{\text{vertex}1}) / v, F_{\text{const}} * \text{elan.ndflux_cA})$	A/m ²	Minimum current density

④

”式	単位	説明
$\text{attimin}(0, 1.9 * (E_{\text{vertex}2} - E_{\text{vertex}1}) / v, F_{\text{const}} * \text{elan.ndflux_cA}, t)$	s	Time at minimum current density

⑤

”式	単位	説明
$\text{attimax}(0, (E_{\text{vertex}2} - E_{\text{vertex}1}) / v, F_{\text{const}} * \text{elan.ndflux_cA}, \text{elan.Ect})$	V	Electrode potential at maximum current

⑥

”式	単位	説明
$\text{attimin}(0, 1.9 * (E_{\text{vertex}2} - E_{\text{vertex}1}) / v, F_{\text{const}} * \text{elan.ndflux_cA}, \text{elan.Ect})$	V	Electrode potential at minimum current

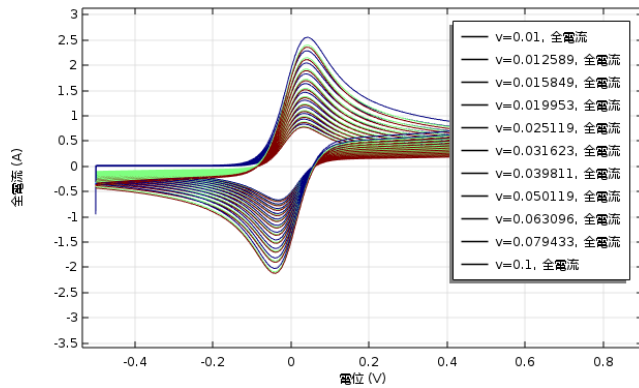
結果出力値との関係

▼ Results

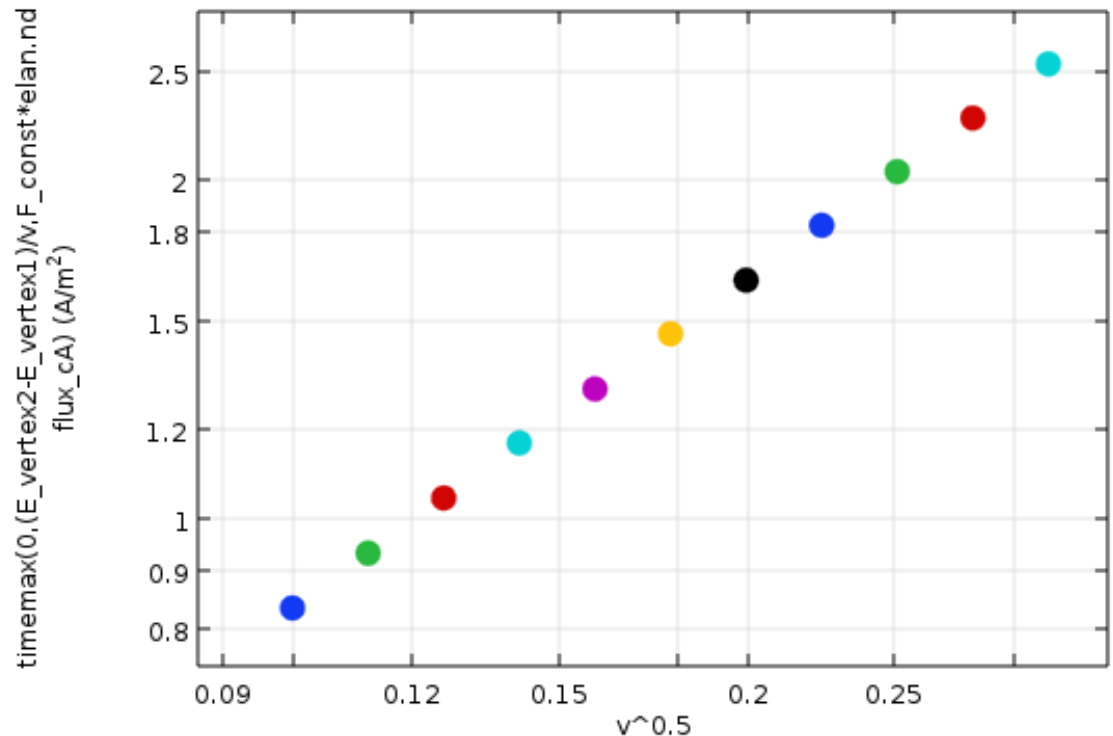
Peak anodic current:	2.316	A/m ²	①
Electrode potential at peak anodic current:	0.04091	V	②
Peak cathodic current:	-2.113	A/m ²	③
Electrode potential at peak cathodic current:	-0.03939	V	④
Potential difference, cathodic vs anodic peak:	0.0803	V	⑤—⑥

掃引速度を変化させたときの 電流ピーク値の変化

パラメーター名 パラメーター値リスト
v (Voltam ∇) $10^{\wedge}range(-2,0.1,-1)$



可逆反応の理論から電流のピーク値は掃引速度の0.5乗についてプロットすると線形になり、その傾きから拡散係数を推定することが行われている。



電気化学インピーダンス分光法

EIS

Electrochemical Impedance Spectroscopy

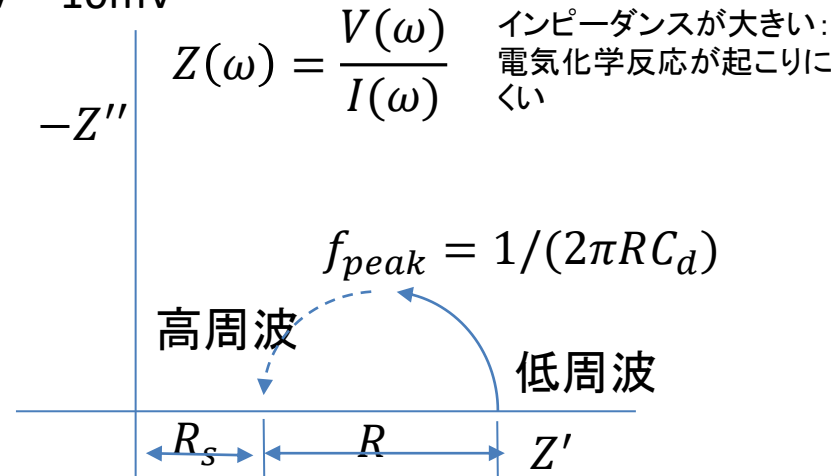
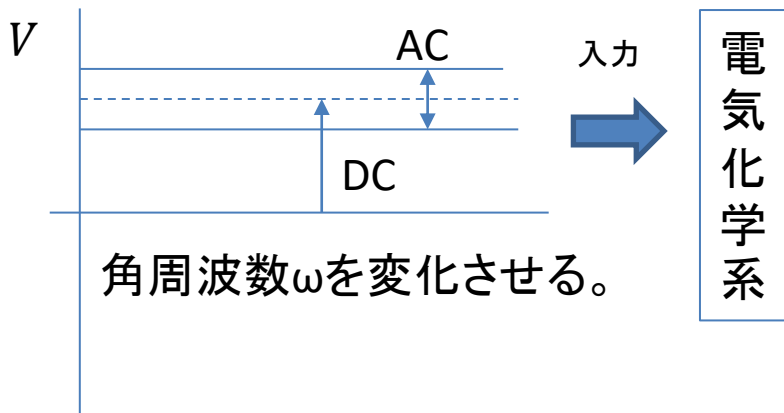
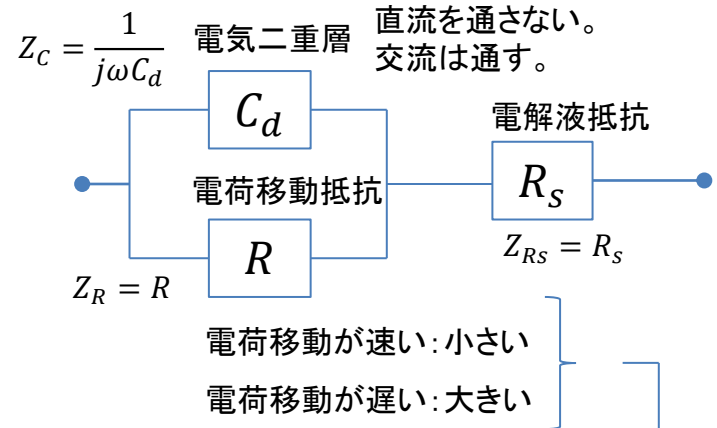
電気化学インピーダンス分光法とは

電気化学系を

抵抗、コイル、コンデンサ
の特性で表現できるとする。Randles回路

交流を電気化学系に印加してその電氣的
応答(インピーダンス Z)を測定した場合、
各特性の大きさを把握できたとすると、系
の特徴をそれらの特性で代表できる可能
性がある。

一方で、そのために系に悪影響を与えてはいけない(非破壊)
ので微小な交流を印加するものとする。5mV~10mV



典型的な形

拡散の影響

【拡散過程を伴うインピーダンス】

拡散の影響が無視できない時のNyquistプロットには容量性半円以外の要素が現れる！

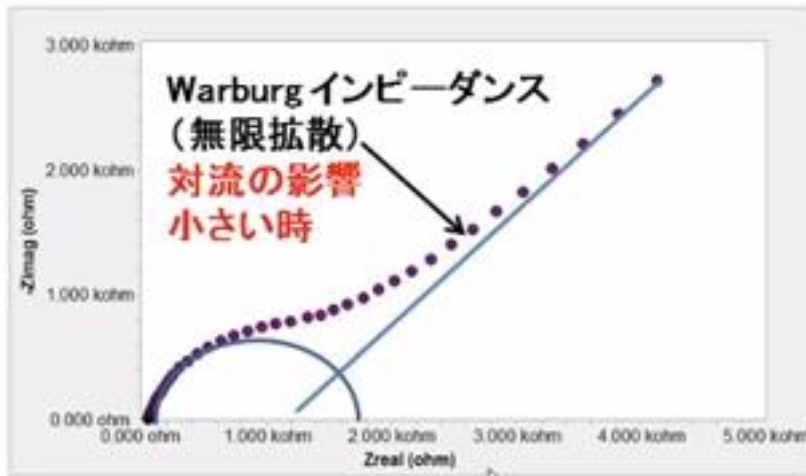


図17. 2mmol/L フェリシアン化カリウム溶液の Nyquist プロット

電解液: 2 mmol/L $K_3Fe(CN)_6$ + 1 mol/L KNO_3
直流電位 : 0.25 (V vs. Ag/AgCl)
交流電位振幅 : 5 (mV)
周波数範囲 : 1 MHz ~ 1 Hz

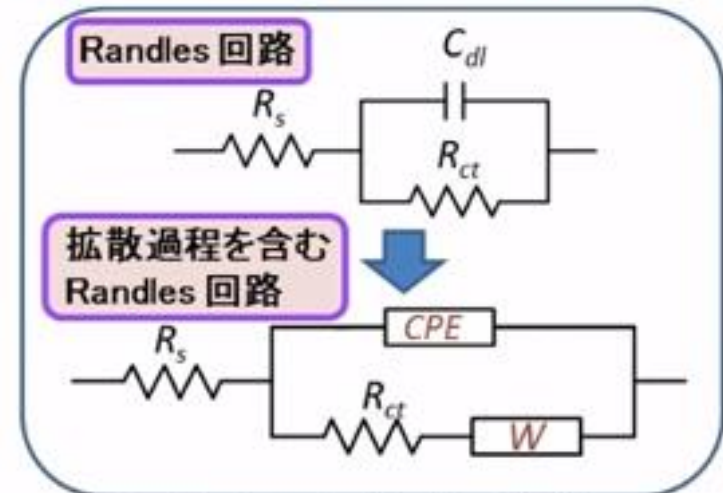


図18. Warburg インピーダンスを含む Randles 回路

Constant Phase Element (CPE)

CPEは容量性半円が真円よりも実軸方向につぶれた形状を持つ場合に使用される分布定数回路素子

数値計算での取り扱い

計算手順

1. 定常(DC)解を計算する。
2. 調和摂動を利用して、摂動を印加する。

アプリ操作によるEISの実演

EISのアプリケーション

The screenshot shows the software interface for electrochemical impedance spectroscopy. The window title is "ListedLength - Electrochemical Impedance Spectroscopy". The interface is divided into several sections:

- File Menu:** Contains buttons for "Reset to Default Input", "Compute Simulation", "Report", and "Open PDF-Documentation".
- Input and Information:** A panel on the left with two sub-sections:
 - Input:** Includes fields for "Chemical properties" such as "Diffusion coefficient, oxidized species" (5e-10 m²/s), "Diffusion coefficient, reduced species" (5e-10 m²/s), "Bulk concentration, oxidized species" (1.0 mol/m³), "Bulk concentration, reduced species" (1.0 mol/m³), "Exchange current density, redox state" (5.0 A/m²), and "Double layer interfacial capacitance" (20 μF/cm²). It also includes "Frequency range" settings for "Minimum frequency" (1 Hz) and "Maximum frequency" (10000 Hz).
 - Information:** Shows "Reported computation time: 2 s" and "Last computation time: 1 s".
- Results:** A plot on the right showing "Imaginary impedance vs ground (Ωm²)" on the y-axis (ranging from 0.000 to 0.008) and "Real impedance vs ground (Ωm²)" on the x-axis (ranging from 0 to 0.01). The plot displays a blue curve characteristic of an electrochemical system.

Annotations with arrows point to various parts of the interface:

- Reset Input:** Points to the "Reset to Default Input" button.
- Enter model parameters:** Points to the "Input" section of the "Input and Information" panel.
- Assess simulation information:** Points to the "Information" section of the "Input and Information" panel.
- Evaluate results:** Points to the "Results" plot.
- Run study:** Points to the "Compute Simulation" button.
- Create report:** Points to the "Report" button.
- Read documentation:** Points to the "Open PDF-Documentation" button.

electrochemical_impedance_spectroscopy.mph

COMSOL Multiphysicsでの解析手順

実演

COMSOL Multiphysicsでの実装

- ▲ ルート: impedance_spectroscopy.mph (root)
 - ▲ グローバル定義
 - P1 パラメーター: パラメーター
 - 材料: 材料
 - ▲ コンポーネント: Component 1 (comp1)
 - ▷ 定義
 - ▷ ジオメトリ: Geometry 1
 - ▷ 材料
 - ▲ 電気分析: Electroanalysis (elan)
 - ▷ 輸送特性: Transport Properties 1
 - ▷ 流束なし: No Flux 1
 - ▷ 初期値: Initial Values 1
 - 濃度: Concentration 1
 - ▲ 電極表面: Electrode Surface 1
 - ▷ 電極反応: Electrode Reaction 1
 - 二重層キャパシタンス: Double Layer Capacitance 1
 - ▲ メッシュ: Mesh 1
 - ▷ サイズ: Size
 - ▷ サイズ: Size 1
 - ▷ エッジ: Edge 1
 - ▲ スタディ: Study 1
 - ▷ パラメトリックスイープ: Parametric Sweep
 - ▷ ステップ 1: 周波数領域摂動: Frequency-Domain Perturbation

▼ 調和摂動

摂動振幅:
 $\Delta\phi_{s,ext}$

▼ 境界条件

境界条件:

外部電位:
 $\phi_{s,ext}$

▼ 二重層キャパシタンス

電気二重層キャパシタンス:
 C_{dl}

▼ 平衡電位

平衡電位:
 E_{eq}

平衡電位温度微分:
 dE_{eq}/dT

▼ 電極速度論

速度論式タイプ:

交換電流密度:
 i_0

▼ 化学量論係数

アノード移動係数:
 α_a

カソード移動係数:
 α_c

換算化学種式:
 C_R

酸化種式:
 C_O

関与電子数:
 n

化学量論係数:
 ν_{cRed}

ν_{cOx}

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

▼ スタディ設定

周波数単位:

周波数: Hz

電気二重層

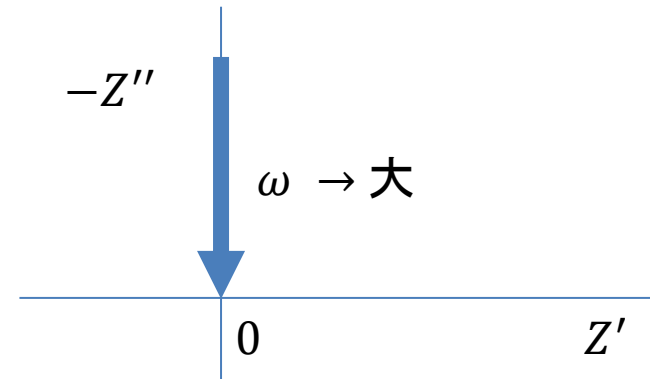
$$i = C_d \frac{\partial \phi}{\partial t}$$

$$\phi(t) = \phi^* + \Delta\phi \exp(j\omega t)$$

$$\Delta i = j\omega C_d \Delta\phi$$

$$Z(= Z' + jZ'') = \frac{\Delta\phi}{\Delta i} = \frac{1}{j\omega C_d} = -j \frac{1}{\omega C_d}$$

$$Z' = 0 \quad -Z'' = \frac{1}{\omega C_d}$$



ω が小さい Z は大きく、電流が流れにくい。 低周波で抵抗大

ω が大きい Z は小さく、電流が流れやすい。 高周波で抵抗小

電荷移動抵抗

$$i_{loc} = i_0 \left[\exp\left(\frac{\beta nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\beta)nF}{RT} \eta\right) \right]$$

アノード電流 カソード電流

いま、電極電位を変化させて平衡電位からずらし、過電圧が $\Delta\eta$ になったとする。その時の電流変化を Δi_{loc} とすると、

$$Z = \frac{\Delta\eta}{\Delta i_{loc}}$$

従って、インピーダンスの逆数は

$$\frac{1}{Z} = \frac{di_{loc}}{d\eta} = i_0 \frac{nF}{RT} \left[\beta \exp\left(\frac{\beta nF}{RT} \eta\right) - (1-\beta) \exp\left(-\frac{(1-\beta)nF}{RT} \eta\right) \right]$$

いま、過電圧が小さく、
電極電位が平衡電位に近い場合、

$$\frac{1}{Z} = i_0 \frac{nF(2\beta - 1)}{RT}$$

つまり、インピーダンスは電流に
無関係に一定値をとる。

過電圧がおおきな正值をとるとき、

$$\frac{1}{Z} = i_0 \frac{nF\beta}{RT} \exp\left(\frac{\beta nF}{RT} \eta\right) = \frac{nF\beta}{RT} i_{loc}$$

この場合、インピーダンスは電流と反比例の関係
にある。

CR回路の複素平面での表現

$$Z = \frac{E}{I}$$

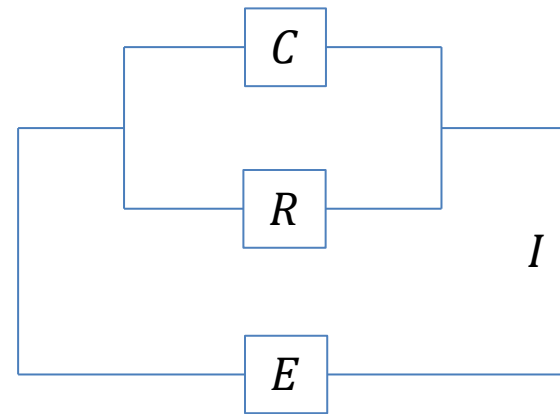
$$I_R = \frac{E}{R} = \frac{E_0}{R} \exp(j\omega t)$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{I_C}{C}$$

$$I_C = CE_0 j\omega \exp(j\omega t)$$

$$I = I_R + I_C$$

$$\begin{aligned} Z &= \frac{E_0 \exp(j\omega t)}{\frac{E_0}{R} \exp(j\omega t) + CE_0 j\omega \exp(j\omega t)} \\ &= \frac{R}{1 + j\omega CR} = \frac{R - j\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2} \end{aligned}$$



$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2$$

つまり、円弧になる。

拡散インピーダンス(1)

電極を流れる電流は過電圧に加えて濃度の影響を受ける。

$$i_{loc} = i_{loc}(\eta, c)$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{\Delta i_{loc}}{\Delta \eta} = \frac{\partial i_{loc}}{\partial \eta} + \frac{\partial i_{loc}}{\partial c} \frac{\Delta c}{\Delta \eta}$$

電気分析では、

$$i_{loc} = nFkc$$

$$k = k_0 \exp(b\eta)$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{\Delta i_{loc}}{\Delta \eta} = \underbrace{\frac{\partial i_{loc}}{\partial \eta} + \frac{\partial i_{loc}}{\partial c} \frac{\Delta c_0}{\Delta \eta}}_{\text{電極表面}(x=0)} = nFkbc_0 + nFk \frac{\Delta c_0}{\Delta \eta}$$

電極表面(x=0)

で考える。

参考文献 岸本将史、燃料電池性能試験における電気化学インピーダンス法の利用、エネルギー・資源、Vol.32 No.3 (2011) pp.52-57..

拡散インピーダンス(2)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

x は電極からの距離
 t は時間

$c = c^* + \Delta c$ と仮定する。

c^* は一定とする。

$$\frac{\partial \Delta c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2}$$

$\Delta c = |\Delta c| \exp(j(\omega t - \varphi))$ を考える。

$|\Delta c|$ を Δc と書くことにして

$$j\omega \Delta c = D \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2}$$

つまり、空間に関する境界値問題になる。

一般解

$$\Delta c = A \exp\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}} x\right) + B \exp\left(-\sqrt{\frac{j\omega}{D}} x\right)$$

境界条件

$$\Delta c = \Delta c_0 \text{ at } x = 0$$

$$\Delta c = 0 \text{ at } x = \infty$$

$$\therefore \Delta c = \Delta c_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{j\omega}{D}} x\right)$$

拡散インピーダンス(3)

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_c = 0 \quad \mathbf{N}_c = -D\nabla c \quad \text{Ox} + \text{ne}^- \leftrightarrow \text{Red}$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_c = i_{loc} \frac{-v_c}{nF} \quad c = \text{Red} \quad \mathbf{n} = (-1, 0, 0) \quad v_c = 1$$

$$\underline{-D \frac{\partial \Delta c}{\partial x} \Big|_{x=0}} = \frac{-i_{loc}(\eta, c)}{nF} \Big|_{x=0} = -kc_0 \quad \begin{aligned} i_{loc} &= nFkc \\ k &= k_0 \exp(b\eta) \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta N_0 = -kc_0$$

$$\underline{-D \frac{\partial \Delta c}{\partial x} \Big|_{x=0}} = -D \frac{\partial}{\partial x} \Delta c_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{j\omega}{D}} x\right) \Big|_{x=0} = \sqrt{j\omega D} \Delta c_0$$

$$\therefore \Delta N_0 = \sqrt{j\omega D} \Delta c_0$$

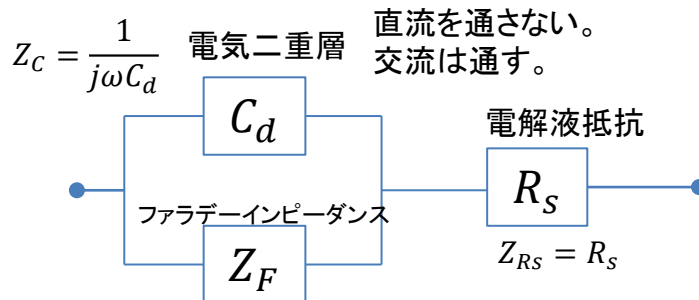
拡散インピーダンス(4)

$$\Delta N_0 = \frac{\partial N_0}{\partial \eta} \Delta \eta + \frac{\partial N_0}{\partial c_0} \Delta c_0 = -bkc_0 - k\Delta c_0$$

$$\frac{\Delta c_0}{\Delta \eta} = \frac{-bkc_0}{k + \frac{\Delta N_0}{\Delta c_0}} = \frac{-bkc_0}{k + \sqrt{j\omega D}}$$

$$\therefore \frac{1}{Z} = \frac{\Delta i_{loc}}{\Delta \eta} = nFkbc_0 + nFk \frac{-bkc_0}{k + \sqrt{j\omega D}} = \frac{1}{R_{BV}} + nFk \frac{-bkc_0}{k + \sqrt{j\omega D}}$$

これをファラデーインピーダンスと呼び、下記の等価回路を考えることもある。



等価回路のフィッティングの例

【Echem Analystによるモデリング】

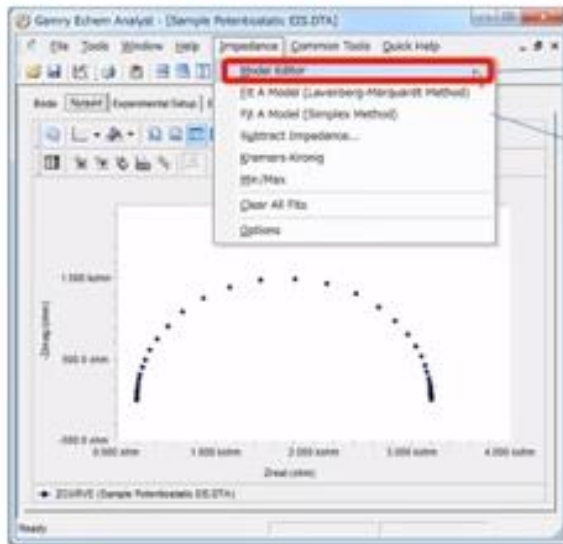


図24. 等価回路の作成開始

Model Editor

Fit A Model

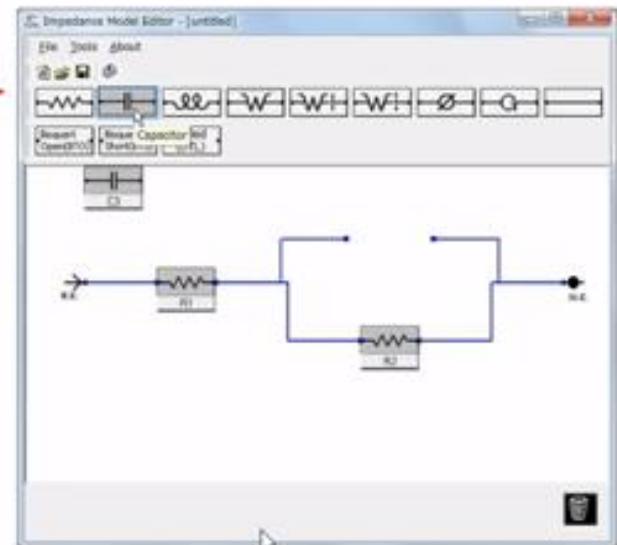


図25. 等価回路のモデリング

測定結果の解析には“EchemAnalyst”という解析用ソフトを使用。
“EchemAnalyst”では等価回路のモデリングと測定データのフィッティングが行えます。

COMSOL Multiphysicsでの フィッティング

COMSOL MultiphysicsではFEMモデルに対してもフィッティングが可能である。

▲ Batteries & Fuel Cells Module

▷ Applications

▷ Batteries, General

▲ Batteries, Lithium-Ion

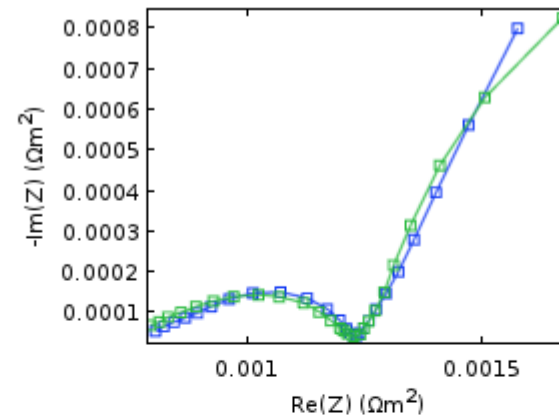
● capacity fade

○ li air battery 1d

● li battery 1d

○ li battery drive cycle

○ li battery impedance



This example of a Lithium-Ion Battery describes the impedance in a LTO/NCA cell with a reference electrode. The model incorporates an Optimization interface with Global least-squares objective to fit the simulations to experimental measurements.

This model requires the Batteries & Fuel Cells Module and the Optimization Module.

名前	li_battery_impedance
使用モジュール	COMSOL Multiphysics Batteries & Fuel Cells Module Optimization Module
フィジックスインターフェース	リチウムイオン電池 最適化

実験値との比較による同定

- ▲ 地球儀 アイコン グローバル定義
 - P_i パラメーター: パラメーター
 - 材料: 材料
- ▲ 横線 アイコン コンポーネント: Component 1 (*comp1*)
 - ▶ 三横線 アイコン 定義
 - ▶ 赤い X アイコン ジオメトリ: Geometry 1
 - ▶ 材料 アイコン 材料
 - ▶ リチウムイオン電池: Lithium-Ion Battery (*liion*)
 - ▲ 最適化: Optimization (*opt*)
 - ▲ 地球儀 アイコン グローバル最小自乗目的関数: Global Least-Squares Objective 1
 - ▶ 最適化 アイコン パラメーター列: Parameter Column 1
 - ▶ 最適化 アイコン 値の列: Value Column 1
 - ▶ 最適化 アイコン 値の列: Value Column 2
 - 方程式ビュー: Equation View
 - 方程式ビュー: Equation View
 - ▶ 三角 アイコン メッシュ: Mesh 1
 - ▶ 無限 アイコン スタディ: Study 1
 - ▲ 無限 アイコン スタディ: Study 2
 - 最適化: Optimization
 - ステップ 1: 周波数領域摂動: Frequency-Domain Perturbation
 - ▶ ソルバーコンフィギュレーション

FEM

実験値

FEM

実験値

▼ 値の列

式:

```
intop1(real(Z_ref_NCA))
```

変数名:

```
Real_impedance
```

▼ 値の列

式:

```
-intop1(imag(Z_ref_NCA))
```

変数名:

```
Imaginary_impedance
```

intop1()は指定点のデータの取り出し

前回の質問

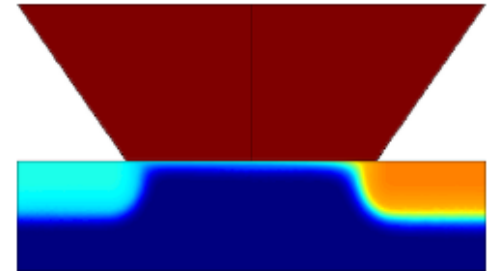
半導体と電気化学

イオン感応性電界効果トランジスタ

Simulation of an Ion-sensitive Field-effect Transistor (ISFET)

Application ID: 45341

<https://www.comsol.jp/model/simulation-of-an-ion-sensitive-field-effect-transistor-isfet-45341>



イオン感応膜でゲート表面上を覆ったFETで、液中のイオン活量によっては静する液-イオン(プロトン)感応膜間の表面電位を検出する。表面電位でドレイン-ソース間電流を制御するので電界効果トランジスタである。

ガラス電極と比較すると、

1. 割れる心配がない
2. KCL溶液など保存液が不要
3. 小型化への制約がない
4. 半導体技術による小型化ができる
5. ゲート部分被膜によってさまざまなイオンの検出が可能

*日本語部分引用元：<http://www.comb.kokushikan.ac.jp/lecture/envmeasure/node147.html>

COMSOL Multiphysics®による モデリングの方針

ISFETは、MOSFETのゲート接触を測定する電解液に置き換えることでモデル化できる。

イオンとゲート誘電体の相互作用によるゲート電位の変化を測定する。

半導体モデルと電解液モデルの連成として取り扱う。

電解液モデルは拡散二重層モデルに近い。

半導体はMOSFETとしてモデルを構築する。

Thin Insulator Gate境界条件によって薄い酸化膜をモデル化する。

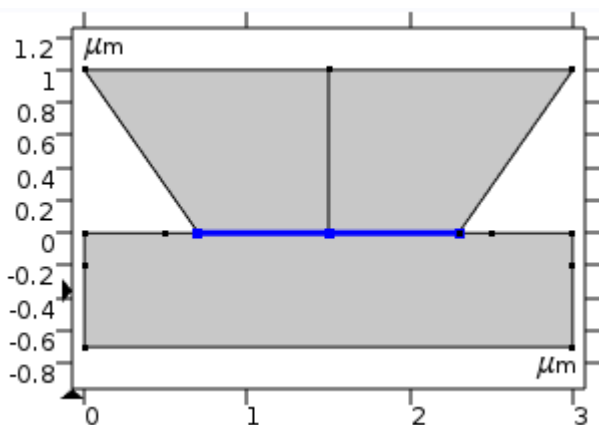
酸化物の外側表面の電位(ϕ_M)は金属接触電位ではなく、Stern層のちょうど外側の電解液電位と、Stern層内の電位降下の和によって与える。

ゲート界面のモデリング

- 半導体: Semiconductor (semi)
 - 半導体材料モデル: Semiconductor Material Model 1
 - 絶縁体: Insulation 1
 - ゼロ電荷: Zero Charge 1
 - 絶縁体界面: Insulator Interface 1
 - 連続/ヘテロ接合: Continuity/Heterojunction 1
 - 初期値: Initial Values 1
 - 解析的ドーピングモデル: Uniform background doping
 - 解析的ドーピングモデル: Source doping
 - 解析的ドーピングモデル: Drain doping
 - 捕獲アシスト再結合: Trap-Assisted Recombination 1
 - 接触: Source
 - 接触: Drain
 - 接触: Body
 - ゲート絶縁膜: Thin Insulator Gate 1

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{D} = \frac{\epsilon_{ins} \epsilon_0}{d_{ins}} (V + \Phi - V_0 + V_{eq,adj})$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_n = 0 \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_p = 0$$



- 静電場: Electrostatics (electrolyte) (es)
 - 電荷保存: Charge Conservation 1
 - ゼロ電荷: Zero Charge 1
 - 初期値: Initial Values 1
 - 電位: Electric Potential 1
 - 電気変位場: Electric Displacement Field from semiconductor side
 - 表面電荷密度: Surface Charge Density 1

境界電気変位場:

D_0	seminD_ins*seminX	x	C/m ²
	seminD_ins*seminY	y	

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{D} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{D}_0$$

$$\mathbf{n} \cdot (\mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_2) = \rho_s$$

表面電荷密度:

ρ_s	rhos0	C/m ²
----------	-------	------------------

- 境界 ODE/DAE: Boundary ODE for oxide surface potential phiM (bode)
 - 分布 ODE: Distributed ODE 1

ソース項

f	phiM+esnD/Ci_st-phiM	V
-----	----------------------	---

- グローバル ODE/DAE: Global ODE to copy specified Vg value (gc)
 - グローバル方程式: Global Equations 1

名前	f(u,ut,utt,t) (1)
Vg	(Vg-Vga)/1[V]

- グローバル ODE/DAE: Global ODE to adjust Vg for specified drain current (
 - グローバル方程式: Global Equations 1

名前	f(u,ut,utt,t) (1)
Vg	semiI0_2/18[uA]-1

ご清聴ありがとうございました。