



電気化学における有限要素法の実施例

Examples of Finite Element Method in Electrochemistry

北隅 優希

Yuki Kitazumi

The finite element method is a useful tool to simulate the electrochemical system. Three calculations are carried out. The first is the ion-transfer reaction across the liquid-liquid interface having a curvature. The second is the ion-transfer reaction across the liquid-liquid interface in a flow-system. Finally, the double layer structure in the nanometer-sized pore is calculated.

はじめに

電気化学の勉強を始めると、遠からず偏微分方程式(例えば、拡散方程式や Poisson 式、Navier–Stokes 式など)と遭遇する。そして、よほど単純な系でない限り解析解にたどり着けないことを学ぶ。だが、問題の解決が絶望的かということそうでもなく、数値計算により実用的な解に至る場合も多い。幸いにして計算機の発達は著しく、難題も力技で解決できる環境が整いつつあるように感じる。

さて、偏微分方程式の数値解法として、差分法と有限要素法が代表的である。有限要素法はモデルの形状や境界の設定が容易であるため、妙な形状の電極の挙動を解析する上では有用といえる。西直哉氏による有限要素法のワンポイント解説は記憶に新しい[1]。今回、有限要素法を用いて電気化学に関する問題を計算した結果を3つ紹介する。なお、問題解決に当たり COMSOL Multiphysics 3.4 あるいは 3.5 (以降、単に COMSOL と書く)を利用した。

問題の解決に先駆けて

1. 支配方程式の決定

何を計算したいのか、その現象はどのよ

うに定式化されるかを明らかにしなければ始まらない。例えば物質輸送に関しては、Nernst–Planck 式

$$J = -D\nabla c - \frac{zF}{RT} Dc\nabla \phi + cu$$

などで記述できる。ここで、 J はイオンの流束、 c はイオンの濃度、 D は拡散係数、 z はイオンの電荷、 ϕ は電位、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 u は流動を表す。また、例えば電荷分布について Poisson–Boltzmann (PB)式

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i z_i n_i \exp\left(-\frac{z_i e \phi}{kT}\right)$$

などで記述できよう。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は媒質の比誘電率、 n_i はイオン i の数密度、 e は電子の電荷である。また、電極反応以外に後続反応がある場合もこの段階で考慮する必要がある。ノートの上

京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻(〒615-8510 京都市西京区京都大学桂 A2-416)

Department of Energy and hydrocarbon chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, A2-416, Kyotodaigaku-katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

で式を変形する分には、無次元化したほうがまとまりは良いが、実際に計算を行う段では、計算結果を直感的に理解できる分、支配方程式を無次元化しないほうがよいと筆者は考える。COMSOL では、拡散方程式、Poisson 式、Navier–Stokes 式など有名な物理現象の支配方程式な式はすでに組み込まれており、それらを組み合わせた計算が可能である。今回紹介する例の 2 は流動と拡散を組み合わせた計算結果である。

2. モデルの作成と要素への分割

精緻なモデルを用意するほど有限要素法の特徴が生きる。だが、現実には計算機が決める制約があり、モデルをなるべく単純化し計算量、データ量を減らす必要がある。計算量を減らす上で最も有効な手段は、十分に大きい平板電極ならば 1 次元、微小ディスク電極ならば回転対称の 2 次元モデルというように、対称性に基づいてモデルを単純化することである。また、モデルが鋭利な角を持つ場合、そこは非常に細かい要素を要求する上、時にはそこが特異点となる。可能ならば角は丸めるべきである。COMSOL はグラフィカルなモデル作成モードを有しており、単純なモデルは直接入力することができる。

次にモデルを要素に分割する。要素の形状は 2 次元モデルならば三角形、立体ならば四面体が一般的に用いられるが、必要に応じて選択することになる。モデルの形状や、解の値が急激に変化する領域では要素を細かくとる必要がある。すなわち、電気化学においては、電極近傍では要素を細かく、沖合いでは荒くとるのが定法といえる。また、はじめは荒い分割で計算し、必要に応じて細かくすることが現実的な操作である。なお COMSOL は充実した要素作成の支援機能を装備しており、今回紹介した

例では、例えば例 1 では約 2 万個の要素に分割して計算を行った。この際に行う操作は、境界における要素の大きさの指定と、マウスの数クリックのみである。

3. 境界条件、初期条件の設定

電極表面における境界条件は電極反応を考える上で最も重要である。

- a. 電極表面で Nernst 式が成り立つ。
- b. 電極表面での反応速度が Butler–Volmer 型で記述できる。

という二つが最も一般的な境界条件になるだろう。有限要素法を用いて例えば、拡散方程式を解く際には濃度 c と濃度勾配 ∇c どちらも境界条件として利用できる。だが、COMSOL では境界での流出流入で記述したほうが、設定は幾分容易である。

非定常なモデル、例えばサイクリックボルタンメトリーやクロノアンペロメトリーを計算する場合には初期条件を設定しなければならない。それとは別に、定常状態を計算する場合においても、適切な初期条件を与えなければ解の収束に時間がかかる、ひどい場合には収束しないといったことが起こりうる。COMSOL を用いて極端な定常条件における解を求める際には、まず安定な解を与える条件で計算し、その結果を次の計算の初期条件として採用し、徐々に目的の条件に近づけるといったサイクルを繰り返すことで解ける場合がある。

3. 計算結果の検討

計算結果の妥当性については常に気を配る必要がある。それは、境界条件の設定を間違えていても、一見それらしい結果を返すことがしばしばあるためである。さて、実験できない系だからこそ計算でどうにかしたい場合、解の妥当性はどうか判断すればよいのだろうか。一般的な回答は存在し

ないと思われる。だが、妥当な条件から計算を始め、徐々に条件を厳しくしてゆくことで、計算結果に説得力を与えることができるのではないだろうか。

では、いくつかの系について計算した例を示す。

例 1 液滴表面を横切るイオンの移動ボルタンメトリー

筆者はしばしば水中に油滴を形成し、その油水界面を横切るイオン移動ボルタモグラムを記録している[2]。そのとき液滴は直径が約 3 mm である。液滴表面を平面と仮定し、物質輸送を線形拡散で近似して計算してよいのか否か。この疑問を解消するため、計算を行った。

まず、支配方程式を決定する。過剰の支持電解質共存のもとで、一価のカチオンが拡散のみで移動する場合を考える。知りたいのは水中での濃度 c^W の分布と油中での濃度 c^O の分布の時間変化である。水中の拡散係数は $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 油中の拡散係数は $1.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と設定した。液滴の形状は回転対称であると仮定し、実際の液滴の輪郭から図 1 のようなモデルを作成した。

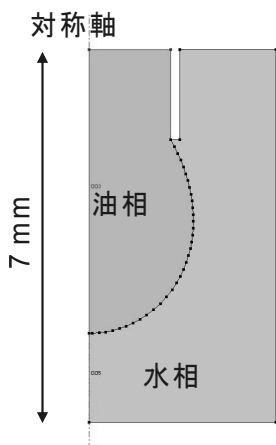


図1 作成した液滴のモデル。

溶液抵抗は存在せず、油相に対する水相の電位 E は油水界面に一様にかかると仮定し、油水界面には次の境界条件を導入した。

$$k_f = k_0 \exp(0.5F(E - E_0)/RT)$$

$$k_b = k_0 \exp(-0.5F(E - E_0)/RT)$$

として、水相へのカチオンの流入 $N_0 = k_b c^O - k_f c^W$ 、油相への流入を $-N_0$ とした。ここで、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 E_0 はカチオンの式量電位である。界面における吸着はないものとする。計算においては $E_0 = 0$ とした。なお、油水界面以外の境界において物質輸送は生じないとした。初期条件は $c^O = 0$ 、 $c^W = 1 \text{ mol m}^{-3}$ と設定した。電流 I の定義として $F(n \cdot N_0)$ を油水界面全体で積分した。ここで、 $n \cdot N_0$ は油水界面に垂直なカチオンの流束である。

初期電位を -0.4 V とし、 0.01 V s^{-1} で掃引し 0.4 V にて折り返した。得られたボルタモグラムを図 2 の左上に示した。また、半無限線形拡散の条件で計算されたボルタ

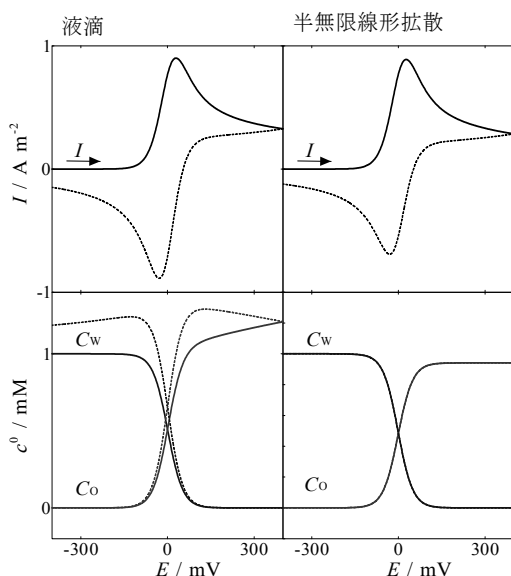


図 2 液滴(左)と平坦な界面(右)で記録されるボルタモグラム(上)と、表面濃度の変化(下)。点線は逆掃引を示す。

モグラムを右上に示した。半無限線形拡散を仮定したボルタモグラムとの違いは、逆掃引時のピークの大きさである。さらに、油水界面の濃度の電位依存性を図2の下に示した。滴内部の濃度が折り返し電位付近で外側の仕込み濃度よりも高くなり、また濃度の電位依存性にヒステリシスが現れた。これは液滴の外から中にイオンが移動する際に濃縮が起こることを示す。滴が小さいほど、掃引が遅いほどこの濃縮は顕著に起こる。この濃縮は液滴がストリッピングボルタメトリーに利用できることを示している。

例 2 液液フローセルを用いたイオン移動

吉住らにより、液液界面におけるイオン移動反応を高効率で達成するフローセルが報告されている[3]。フロー系は物質輸送において流動と拡散が寄与することから、数値シミュレーションの対象としても興味深い。そこで、COMSOL を用い計算を実施した。

まず、報告に基づきセルのモデルを作成すした。まず、セルは内径 1 mm 外径 2 mm の多孔質管中に直径 0.8 mm の Ag|AgCl 電極を通す。そして多孔質管全体を油相に浸漬し、管の内壁と電極の間に水相を流す。液液界面は多孔質管の内側に形成される。管内の水相はポンプにより輸送され流速は $0.1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 程度、油相は攪拌される。報告では管は曲げられているが、今回の計算に用いるモデルでは図3のように回転対称な形状とした。また、計算量の都合で、モデルの長さは報告された管より短い。

今回求めたい値は、流動している水相中における濃度 c^w の分布と多孔質材中の濃度 c^o の分布である。多孔質材の外側は体積が大過剰で攪拌が十分に起こっている

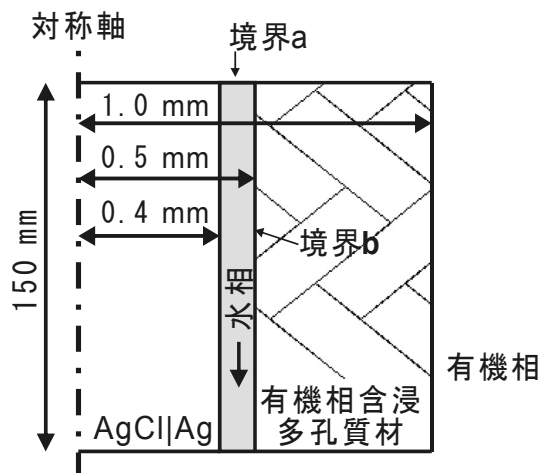


図3 フローセルのモデル。

とみなし、多孔質材の外側表面では濃度 0 と仮定する。水、油いずれも過剰の支持電解質が共存するものとして、用いるべき支配方程式は、拡散と流動を組み合わせた次式である。

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla c + cu) = 0$$

ここで、なお多孔質材中では $u = 0$ とした。また、 D は水中、油中ともに $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ とした。

まず、流動の速度分布を計算する。このとき Ag|AgCl、多孔質材との界面ではすべりがないと仮定し、入り口、出口での境界では圧力一定と仮定した。層流条件ならば、速度分布は次式より計算できる。

$$u_z(r) = \frac{\Delta P}{4\eta L} \left(R_1^2 - r^2 + \left(\frac{R_2^2 - R_1^2}{\ln(R_2 / R_1)} \right) \ln \frac{r}{R_1} \right)$$

ここで、 $u_z(r)$ は対称中心からの距離 r における z 方向の流速、 R_1 は多孔質管の内径、 R_2 は Ag|AgCl 電極の外径、 L は管の長さ、 η は流体の粘度であり今回は 1 mPa s 、 ΔP は管前後での圧力差で今回は 1000 Pa と設定した。流動の解析解と COMSOL を用いて得た数値解がどの程度一致するかを図 4

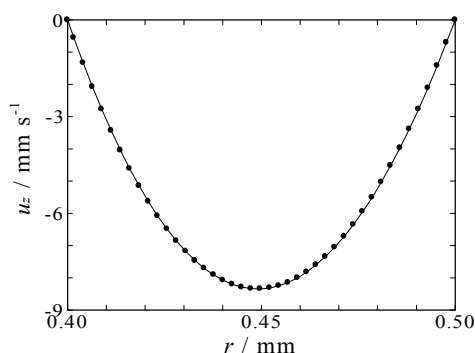


図4 水相の速度分布、実線は解析解、点
は COMSOL を用いた数値解を表す。

に示した。負の流速は図3における下向きの運動を表す。今回の速度分布は、体積流量 0.1 ml min^{-1} に相当する。図4より、最大の流速が約 8.3 mm s^{-1} であることがわかる。すなわち、長さ 150 mm のセルに入った液が外に出るまでに要する時間は最短で 18 s である。

次いで、移動させるイオンを含んだサンプルの注入を考える。報告では、限界電流領域の電位を保持したセルに、試料を注入している。今回の計算では、境界aにおける濃度を図5Aのように時間変化させることで試料を注入し、その後に油水界面(境界b)における電位差 E を図5Bのように変化させることで定電位でのイオン移動を再現した。なお、 E_0 は 0 mV とした。境界

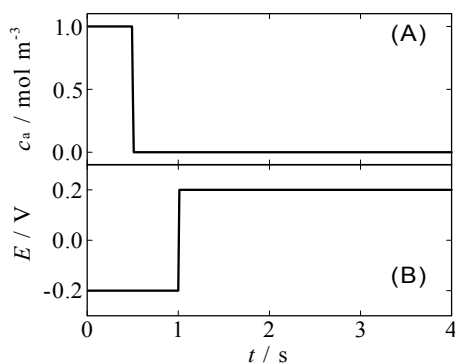


図5 試料注入の際における境界aの濃度変化(A)と電解のために印加した E の変化(B)。

bでの境界条件は例1の油水界面と同様のものを用いた。

計算された電流の時間変化を図6に示した。また水相中の i の全量 m の時間変化を示した。電位のステップ($t = 1 \text{ s}$) 直後から m が速やかに減少し、 17.3 s において水相中の i は仕込み量の1%となった。報告では 70 s 以内に1%以下となったとあり、実際の実験条件では、注入した試料を分散させる要素が存在すると予想される。考えられる要因として、実際には水相の厚みが場

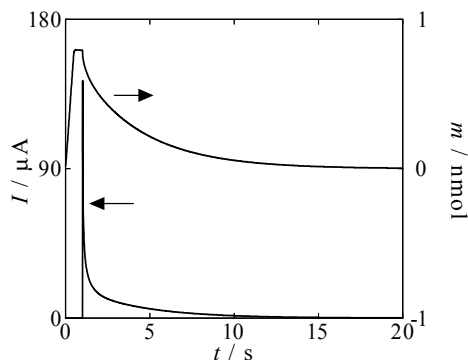


図6 フローセルの電流応答および、 m の時間変化。

所により異なること、試料注入部と反応部が離れていることが挙げられる。

今回の条件で流動は層流であり、法線方向の流動成分は存在しない。この場合、流動は界面を横切る物質輸送にどの程度影響しているのであろうか。そこで、 i を仕

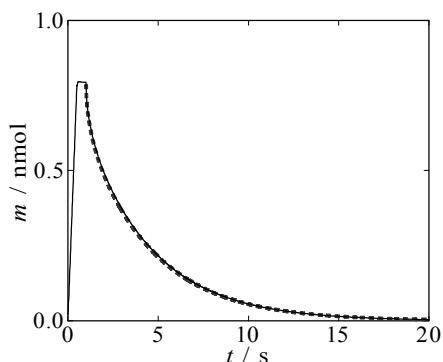


図7 m の時間変化に及ぼす流動の影響、実線は 0.1 ml min^{-1} 、点線は流動なしの場合。

込んだ後に流動を止めた結果と比較したものを図7に示した。

層流条件での動作において、流動の有無は反応速度にほとんど影響しないことがわかった。この全電解セルの迅速さおよび効率の高さは、水相が薄いことに由来すると考えられる。

今回のモデルには、水相の厚みが均一である、液液界面ですべりが無い、多孔質材中での拡散が均一、試料注入が現実的でないなど、不満な点は多い。しかしながら、層流条件ではフローセルの電解効率に流動がほとんど影響を与えないことなどは興味深い結果である。

例 3 微小な穴を持つ電極表面での電気二重層構造

微細な孔をあける技術は日々進歩している。電極表面にあけた孔の大きさが数 mm から数 μm のうちは、物質輸送に影響しても、電気二重層構造にはほとんど影響しないだろう。だが、孔の大きさが数十 nm から数 nm になったらどうだろうか。拡散二重層の広がり程度の孔がどのように影響するのか興味があるので、単純なモデルを作り計算を行った。

直径 20 nm、深さ 20 nm の細孔を持つモデルを作成した。構造を図8に示した。こ

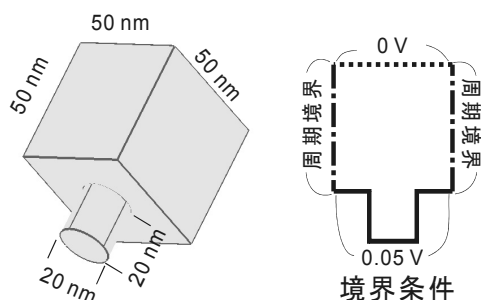


図8 微細孔のモデルと境界条件。

の形状を持った電解質溶液について考える。

電解質溶液中の電位を算出するに当たり PB 式を使用する。今回の計算では、比誘電率 78 の媒質中に 1 種類の 1:1 電解質のみを含む系を考える。COMSOL で解く場合、静電モデルの空間電荷密度に PB 式の右辺を代入すればよい。

ついで、境界条件を決定する。電極は金属を仮定し、電極表面は 0.05 V で一定とする。そして、沖合いの電位を 0 V とした。そして、細孔が 50 nm 周期で並んでいる電極を想定し、周期境界条件を適応した。

電解質濃度が 0.1、1、10 mol m^{-3} の条件で電位分布を計算した。図9は、孔の中心軸を通る切断面における電位プロファイルである。電解質濃度が低下すると、細孔内には電位勾配がほとんど存在しない状態となる。拡散二重層の広がりよりも小さ

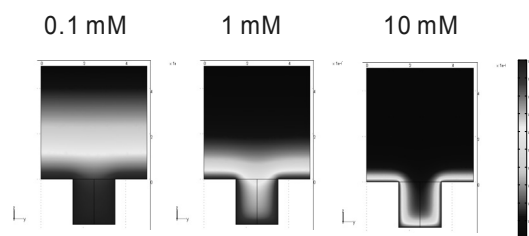


図9 1:1 電解質の濃度が 0.1、1、10 mol m^{-3} の際に計算された電位プロファイル。

い細孔の有無は、沖合いからは判断できないということがわかる。また、電極表面における電荷密度を図10に示した。細孔底の隅で色の濃い部分は電荷密度が低く、孔の周縁で明るい部分は電荷密度が高い領域である。このように凸部に電荷が集中することがわかった。

電解質濃度を変化させ電荷がどのように変化するかを示したものが図11である。見かけの電極面積に対する電荷密度を三角、細孔の内面も電極面積に含めた場合を丸、平坦な場合に Gouy-Chapman (GC) モデ

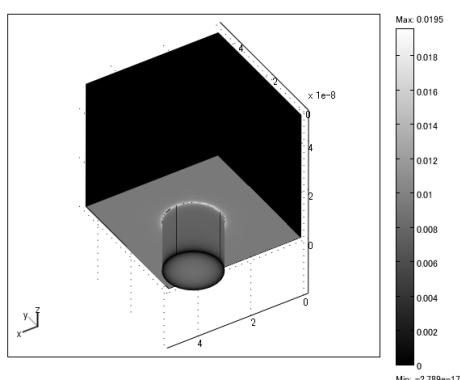


図 10 細孔を持つ電極表面の電荷密度。

ルから予測される電荷密度を実線で示した。電極表面にくぼみができることで見かけの容量が増大することは直感と合致する。

計算で使用した支配方程式は連続誘電体中の点電荷に関するものである。そのため、細孔が分子の大きさに近づくほど、また、電極に近づくほど計算結果は現実から外れることが予想される。次の課題として考えられることは、Stern 層の導入であるが、今回はこれ以上立ち入らない。

なお、今回用いたモデルは孔の縁および底に角を持ち、はじめに述べたように、計算を実施するうえで問題となる可能性がある。角の影響を確認するために、角を丸

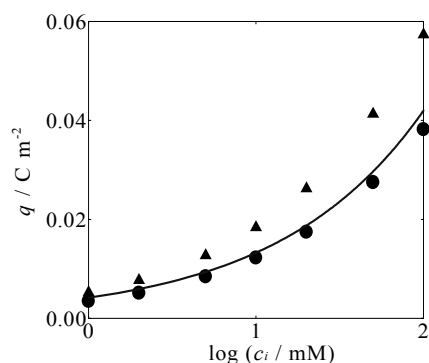


図 11 表面電荷密度の電解質濃度依存性、三角は見かけの値、丸は表面積で規格化した値、実線は GC モデルから予測された値。

めたモデルを作成し、同様の計算を実施したが、計算結果に有意な差は見られなかった。だが角を丸めることで計算時間は短縮され、また安定に解くことができるようになった。

結言

電気化学に限った話ではないが、現象の理解を促す際に、目に見える形で示すことは有用であり、人の興味をひきつける。今回紹介した COMSOL などのパッケージはグラフィカルな出力機能が充実しており、教育活動や発表の際に有効なツールであると考えている。ただし、いい加減なモデルでも一見それらしい結果を返すことがあるので、利用の際は十分な注意を払うことが肝心である。

参考文献

- [1] 西 直哉, 有限要素法による電気化学反応のデジタルシミュレーション, *Rev. Polarogr.*, **53**, 41 (2007).
- [2] Y. Kitazumi and T. Kakiuchi, Potential-Dependent Adsorption of Decylsulfate and Decylammonium Prior to the Onset of Electrochemical Instability at the 1,2-Dichloroethane|Water Interface, *Langmuir*, Article ASAP.
- [3] A. Yoshizumi, A. Uehara, M. Kasuno, Y. Kitatsuji, Z. Yoshida, and S. Kihara, Rapid and coulometric electrolysis for ion transfer at the aqueous|organic solution interface, *J. Electroanal. Chem.*, **581**, 275 (2005).