

# 电化学模块

简介

# 电化学模块简介

© 1998–2018 COMSOL 版权所有

受列于 [cn.comsol.com/patents](http://cn.comsol.com/patents) 的专利和美国专利 7,519,518、7,596,474、7,623,991、8,457,932、8,954,302、9,098,106、9,146,652、9,323,503、9,372,673 和 9,454,625 的保护。专利申请中。

本文档和本文所述的程序根据 COMSOL 软件许可协议 ([cn.comsol.com/comsol-license-agreement](http://cn.comsol.com/comsol-license-agreement)) 提供，且仅能按照许可协议的条款进行使用和复制。

COMSOL、COMSOL 徽标、COMSOL Multiphysics、COMSOL Desktop、COMSOL Server 和 LiveLink 为 COMSOL AB 公司的注册商标或商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产，COMSOL AB 及其子公司和产品不与上述商标所有者相关联，亦不由其担保、赞助或支持。相关商标所有者的列表请参见 [cn.comsol.com/trademarks](http://cn.comsol.com/trademarks)。

版本：COMSOL 5.5

## 联系信息

请访问“联系 COMSOL”页面 [cn.comsol.com/contact](http://cn.comsol.com/contact)，以提交一般查询、联系技术支持或搜索我们的联系地址及号码。您还可以访问全球销售办事处页面 [cn.comsol.com/contact/offices](http://cn.comsol.com/contact/offices)，以获取地址和联系信息。

如需联系技术支持，可访问 COMSOL Access 页面并填写在线申请表，位于：[cn.comsol.com/support/case](http://cn.comsol.com/support/case) 页面。其他有用的链接还包括：

- 技术支持中心：[cn.comsol.com/support](http://cn.comsol.com/support)
- 产品下载：[cn.comsol.com/product-download](http://cn.comsol.com/product-download)
- 产品更新：[cn.comsol.com/support/updates](http://cn.comsol.com/support/updates)
- COMSOL 博客：[cn.comsol.com/blogs](http://cn.comsol.com/blogs)
- 用户论坛：[cn.comsol.com/community](http://cn.comsol.com/community)
- 活动：[cn.comsol.com/events](http://cn.comsol.com/events)
- COMSOL 视频中心：[cn.comsol.com/video](http://cn.comsol.com/video)
- 技术支持知识库：[cn.comsol.com/support/knowledgebase](http://cn.comsol.com/support/knowledgebase)

文档编号：CM024302

# 目录

---

简介.....	5
应用.....	5
电化学模块的物理场接口.....	7
根据空间维度和研究类型排列的物理场接口.....	9
橙子电池.....	12
模型定义.....	12
电极表面1.....	24
一维下的宏观电极上的循环伏安法.....	36
模型定义.....	37
结果和讨论.....	39



## 简介

---

**电化学模块**可以用于建模和模拟常见的电化学电池。

本模块可以在一维，二维以及三维几何中定义组件，描述在金属电极和电解质界面处的电化学反应和其他表面反应，以及电解质中离子和中性粒子的运输，包括可能的均质反应。金属电极中的电流传导同样可以使用电化学模块进行模拟。建模的结果可以被用于理解电化学过程以及设计和优化电化学电池。

**电化学模块**可以模拟多尺度以及不同细节层次的体系，可以进行米级别的工业电池的电流分布的分析，也可以细化到单个多孔电极中或者微电极中及其附近的化学和电化学现象。根据尺寸，几何复杂性以及描述现象的复杂性，电化学模块既可以处理最极端的情况，也可以处理任何较为简化的情况。

### *应用*

**电化学模块**的建模和模拟的能力包括：电极反应，电解质传递以及均相反应。还包括多孔介质中的传递以及传热。

图 1 显示了来自教学案例的一个典型模拟结果，可以在案例库中找到这个案例。图中显示了丝网状电极上的电流密度及浓度场。在电极上，发生电极反应消耗存在于电极周围的电解质中的反应物。模拟考虑了浓度依赖电极动力学，电解质的流动以及电解质中反应物的运输（在本简介文档中的第一个建模案例，您将了解怎样来对这些现象进行建模）。模拟结果可以预测不同电池电位下的电流分布。这种类型的模拟可能对任意的电解加工工艺都很有意义。它对

于评估最佳使用条件以及催化材料的分布非常重要，因为催化材料常常都是一些昂贵的贵金属。

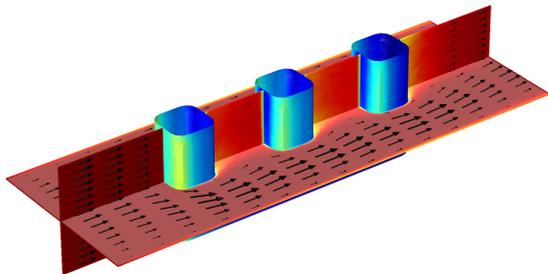


图 1: 丝网状电极上的电流分布及其周围的浓度场。

可能的应用包括研究和设计氯碱以及氯酸盐的电解过程，水电解制备氢气和氧气，污水处理，海水淡化，蛋白质的电泳分离，电催化和电解领域的基础电化学研究以及葡萄糖传感器，pH 值，氢气以及其他气体的研究。在电分析领域，电化学模块还提供了定制化的接口，用于循环伏安法和阻抗谱的分析（图 2）。

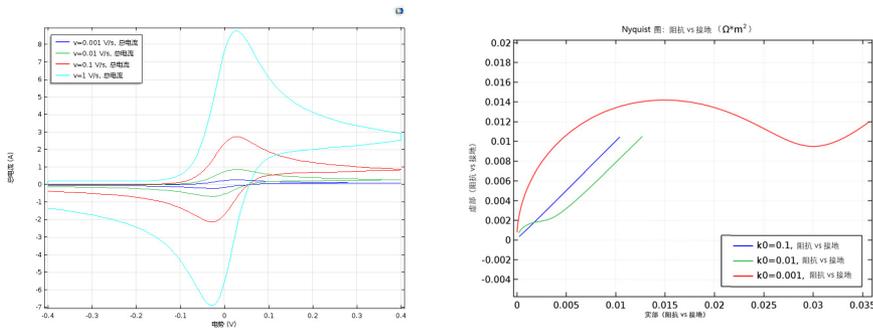


图 2: 利用 COMSOL 模拟得到的循环伏安图 (左) 以及 Nyquist 图 (右)。

# 电化学模块的物理场接口

本模块具有一系列的物理场接口，可以使用它们来描述液态电解质中带电离子以及中性粒子的输运和反应，以及金属表面发生的表面反应（电化学以及化学）和吸附粒子的吸附过程或涂覆。还可以用来描述电解质以及金属中的电流传输，薄层金属中的电流传输（处理为壳），还可以描述流体流动以及传热。

图 3 显示了三维模型向导中可用的物理场接口。

- 化学物质传递
  - 稀物质传递 (tds)
  - Nernst-Planck-Poisson 方程
  - 多孔介质稀物质传递 (tds)
  - 电泳输送 (el)
  - 表面反应 (sr)
- 电化学
  - 一次和二次电流分布
    - 一次电流分布 (cd)
    - 二次电流分布 (cd)
  - 三次电流分布, Nernst-Planck
    - 三次分布, 电中性 (tcd)
    - 三次分布, 水基电中性 (tcd)
    - 三次分布, 支持电解质 (tcd)
  - 电分析 (elan)
  - 壳电极 (els)
- 流体流动
- 传热
- 结构力学
- $\Delta u$  数学

图 3: 电化学模块, 三维模型向导中可用的物理场接口。

## 电流分布接口

电化学接口包括基本的一次电流分布 (  )、二次电流分布 (  ) 以及三次电流分布, Nernst-Planck (  ) 接口。

一次电流分布接口忽略了电荷传递（电化学）反应中的活化损耗，所以可以用于活化损耗相比于传导（电阻）损耗要小得多的情形。而二次电流分布接口则考虑了电化学反应中的活化损耗。

一次和二次电流分布接口可以与化学物质传递接口（将稍后描述）结合使用，分析电解质中的活性物质或电极表面已吸收物质的动力学效应。

**三次电流分布, Nernst Planck** () 接口考虑了经扩散、迁移和对流进行的物质传递, 因此可以描述电化学过程中成分变化的效应。电化学反应的动力学表达式考虑了活化过电位和浓度过电位。

## 电分析接口

**电分析接口** () 使用对流 - 扩散方程来描述电解质中稀物质的质量传递, 求解电活化物质的浓度。适用于电解质溶液中含有大量 (支持) 电解质的情形, 所以可以忽略欧姆损耗。本物理场接口还包括有定制的可以进行循环伏安分析的功能。

## 化学物质传递

**化学物质传递** 分支包含 **稀物质传递接口** () , 可用于模拟扩散、迁移和对流引起的物质传递。

**Nernst-Planck-Poisson 方程** () 接口可用于研究不能假定电中性的电化学双电层中电荷和离子的分布。使用此接口的一个前提条件是在网格中解析范围通常为数十纳米的双电层。

**多孔介质稀物质传递接口** () 可以用于描述在饱和或者变饱和的多孔介质中的流体、固体以及气体之间的物质传递, 例如, 充满液态电解质的多孔电极中非带电粒子的质量传递等物理过程。

**电泳输送** () 接口可用于研究水溶剂中弱酸、碱和两性电解质的传输。此物理场接口通常用于模拟各种电泳模式, 如区带电泳、等速电泳、等电聚焦以及移动边界电泳, 适用于涉及多种酸碱平衡的任何含水体系。

**表面反应接口** () 可以用于模拟表面 (吸附) 物质的反应以及切向输运。

## 多孔介质流

**流体流动接口** () 可以与电化学模块中的接口耦合, 用于模拟电化学电池中的自然和强制对流。

**达西定律接口** () 可以用于模拟流体通过多孔介质中的孔隙, 其中多孔结构和流体介质均匀化为一个整体。达西定律接口使用连续性方程以及多孔液体 (或气体) 的状态方程来模拟多孔介质中的低速流动, 压力梯度是主要的驱动力。描述电解质渗透多孔电极的过程, 是达西定律接口用于电化学工程的一个典型应用。

达西定律用于描述主要受到孔隙摩擦阻力影响的多孔介质中的流体流动，适用于低流速或孔隙率很小的多孔介质。如果孔隙尺寸较大，流体还会受到自身的影响，流体速度和压力的梯度以及重力也必须考虑时，应当采用 Brinkman 方程接口。

**Brinkman 方程**接口 () 可以用于模拟流速小于 0.3Mach 的可压缩流体流动，且控制密度和所有采用的质量平衡必须满足这个条件。

**自由和多孔介质流动**接口 () 可以用于那些自由流体流动和多孔介质流动域相邻的情形，比如浸入水中的混凝土结构。

## 传热

**传热**接口 () 已经预设公式来描述焦耳热以及其他电化学热源对电化学电池能量守恒的影响。

**传热**接口包括**流体传热** ()、**固体传热** () 以及**多孔介质传热** ()，其中考虑了传导传热和对流传热。这些接口可以无缝相互调用，并且可以在同一个模型中耦合使用。

方程的细节以及物理场接口中采用的假设可以参考 *Electrochemistry Module User's Guide* 和 *COMSOL Multiphysics Reference Manual*。

## 根据空间维度和研究类型排列的物理场接口

下表列出了 COMSOL Multiphysics 基本许可证提供的物理场接口和特定于此模块的物理场接口。

物理场接口	图标	标签	空间维度	可用预设研究类型
 化学物质传递				
表面反应		sr	所有维度	稳态（仅限三维，二维，二维轴对称模型）； 瞬态
稀物质传递		tds	所有维度	稳态； 瞬态
多孔介质稀物质传递		tds	所有维度	稳态； 瞬态

物理场接口	图标	标签	空间维度	可用预设研究类型
电泳输送		el	所有维度	稳态; 带初始化的稳态; 瞬态; 带初始化的瞬态
Nernst-Planck-Poisson 方程		t ds+es	所有维度	稳态; 瞬态; 稳态源扫描; 小信号分析, 频域
 <b>反应流</b>				
层流, 稀物质		—	三维; 二维; 二维轴对称	稳态; 瞬态;
 <b>电化学</b>				
一次电流分布		cd	所有维度	稳态; 带初始化的瞬态; 瞬态; 带初始化的瞬态; 交流阻抗, 初始值; 交流稳态阻抗; 交流瞬态阻抗
二次电流分布		cd	所有维度	稳态; 带初始化的瞬态; 瞬态; 带初始化的瞬态; 交流阻抗, 初始值; 交流稳态阻抗; 交流瞬态阻抗
三次电流分布, Nernst-Planck (电中性、 水基电中性和支持电解质)		tcd	所有维度	稳态; 带初始化的稳态; 瞬态; 带初始化的瞬态; 交流阻抗, 初始值; 交流稳态阻抗; 交流瞬态阻抗

物理场接口	图标	标签	空间维度	可用预设研究类型
电分析		elan	所有维度	稳态; 瞬态; 交流阻抗, 初始值; 交流稳态阻抗; 交流瞬态阻抗; 循环伏安法
壳电极		els	三维; 二维; 二维轴对称	稳态; 瞬态
<b>流体流动</b>				
<b>多孔介质和地下水流</b>				
Brinkman 方程		br	三维; 二维; 二维轴对称	稳态; 瞬态
达西定律		dl	所有维度	稳态; 瞬态
自由和多孔介质流动		fp	三维; 二维; 二维轴对称	稳态; 瞬态
<b>传热</b>				
多孔介质传热		ht	所有维度	稳态; 瞬态

# 橙子电池

本教学案例用于介绍在 COMSOL Multiphysics 中进行电化学建模的过程，模拟了两根金属钉与橙子构成的电池（腐蚀电池）中的电流和溶解金属离子浓度。

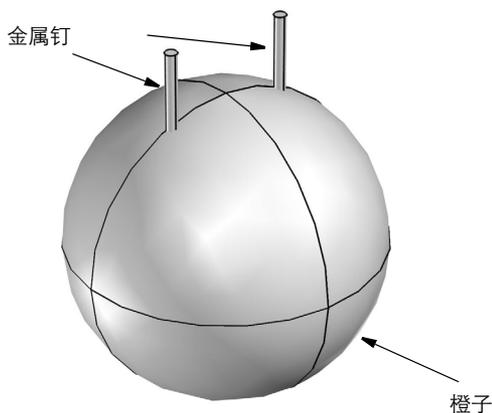


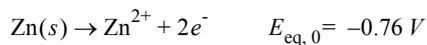
图 4: 几何模型，橙子及两根金属钉。

这种类型的电池常常被用于化学课堂示范。除了使用橙子作为电解质之外，还可以用柠檬或土豆等替换。

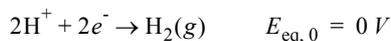
## 模型定义

具有柠檬酸以及其他离子的橙子作为电解质，而两根不同材料的金属钉则构成电极，并组成形成一个原电池。

在本案例模型中，锌钉是其中一个电极，在其上会产生如下的电极反应：



另一根钉子为铜质，其上会发生析氢反应：



上述方程中  $E_{\text{eq},0}$  为在标准状态下，相对于标准氢标准电极 (SHE) 的平衡电位。在本模型中的平衡电位利用 Nernst 方程，根据 pH 值以及橙子中的锌离子浓度进行了修正。

使用二次电流分布接口计算橙子以及电极中的电流。所以，橙子即电解质中的电流根据欧姆定律计算得到。金属钉子的电导率非常高，所以可以不纳入计算模型中，而是利用施加到钉子表面的边界条件来设置钉子的电势。其中一个钉子为接地，另一个设置为电池电动势以遵守总电流条件。这对应于恒流控制的情形，比如使用恒电位仪。

使用 Butler-Vomler 形式的表达式描述嵌入橙子中的钉子表面上发生的电极动力学，并将锌氧化反应的交换电流密度考虑为与浓度相关。

电解质电势的初始值设置为与开路时电池电动势相当（即没有极化电位时）。以下为过电位的定义：

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{\text{eq}}$$

初始值为：

$$\phi_{l, \text{init}} = \phi_s - E_{\text{eq}} - \eta = 0 - E_{\text{eq}, \text{Zn}} - 0 = -E_{\text{eq}, \text{Zn}}$$

扩展模型中，在橙子中由于锌电极反应产生的溶解锌离子的扩散和电迁移通过瞬态的**稀物质传递**接口来进行描述。这假定锌离子的输运可以通过 Nernst-Planck 方程进行描述（由于支持电解质的原因不考虑电中性条件）。此外，锌电极的电极动力学表达式修改为与锌浓度相关，随锌的溶解逐渐增加。锌浓度的初始值设置为  $0.001 \text{ mol/m}^3$ 。除了锌电极之外的其他边界都设置为绝缘边界。

## 结果和讨论

图 5 显示了橙子中的电位场。电位随着电流从锌电极（左）流向上面一个电极（右）而下降。电池电动势损失的主要原因是电解质中的欧姆损耗。

电池的性能可能随电解质电导率的提高（例如，用柠檬代替橙子），或者缩短两个钉子之间的距离而提升。

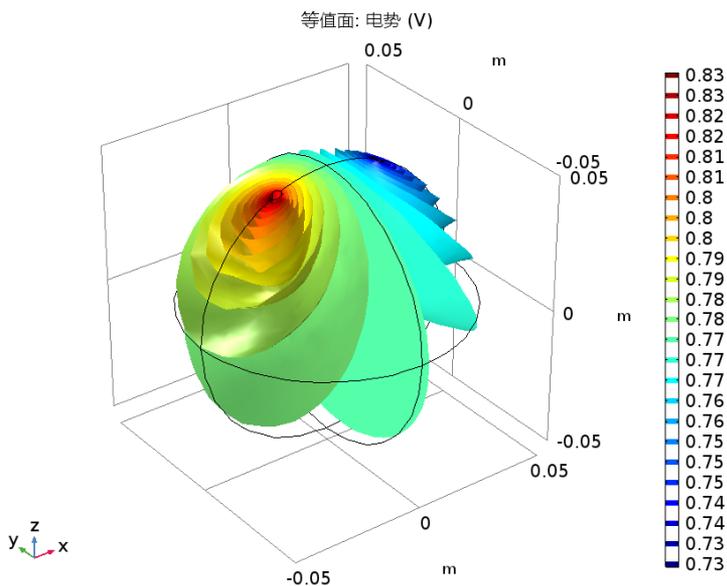


图 5:  $t=0$  时的电解质电势场。

图 6 显示了电池总电流从 0 增加到 1mA 的极化图。在较低电流时电池电动势具有更大的变化，这是因为锌电极的过电位损耗引起的。增加锌电极的面积可以减少这种影响。

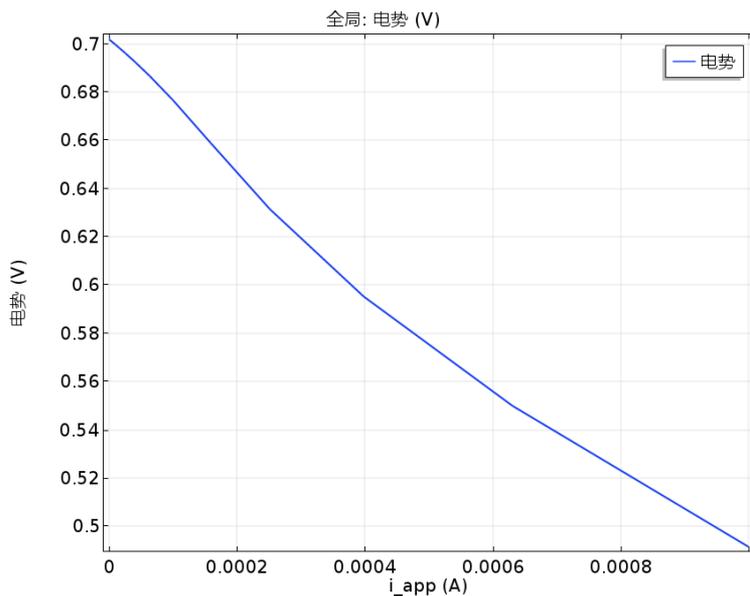


图 6: 初始浓度时的极化图。

图 7 显示了电池放电 5 分钟之后，锌离子浓度为  $0.2 \text{ mol/m}^3$  级别的等势面图。

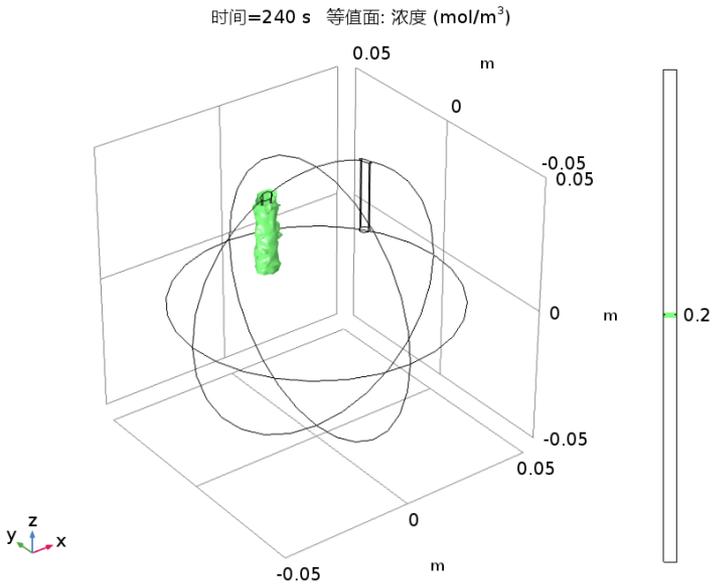


图 7: 5 分钟之后， $0.2 \text{ mol/m}^3$  级别的锌离子浓度的等势面图。

图 8 显示了一小时之后， $0.2 \text{ mol/m}^3$  级别的等势面图。

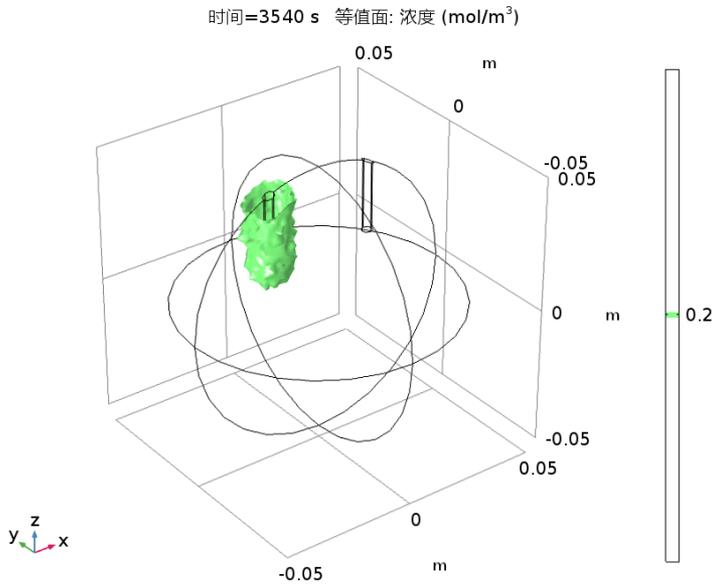


图 8: 1 小时之后,  $0.2 \text{ mol/m}^3$  级别的锌离子浓度的等势面图。

图 9 显示了电池电压随时间的变化曲线图。由于锌电极处的锌离子浓度增加，电池电流减小为一个恒定的电流值。

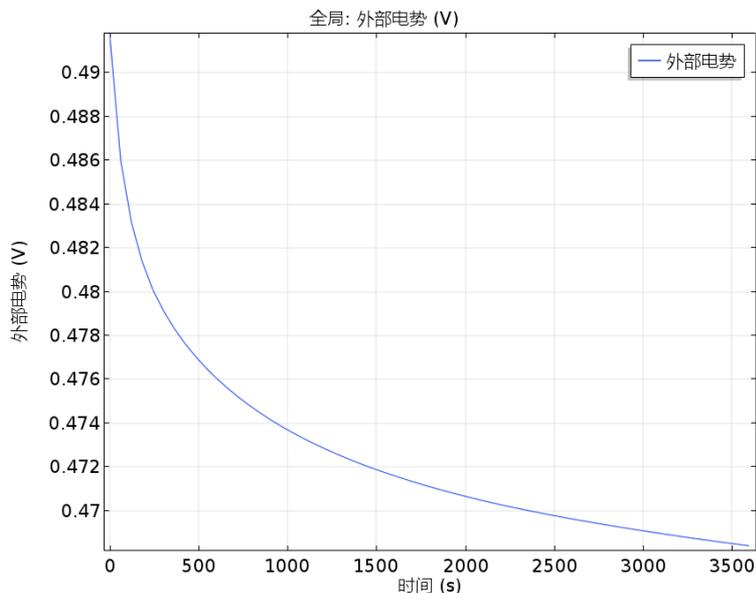


图 9: 电池电压 vs. 时间。

## 推荐练习和模型扩展

改变钉子的半径以及电解质的电导率，研究对极化图的影响。

溶解的锌离子可能在锌电极表面形成一层锌的氧化物，导致额外的电位降。可以利用电极表面边界节点的膜阻部分来描述该电位降。膜阻的值可以是关于电解质中锌离子浓度的函数。另外，也可以添加一个表面反应接口来描述锌氧化的表面浓度，并将膜阻与氧化物浓度耦合。

## 模型向导

---

注：这些操作说明基于 Windows 用户界面，但同样适用于 Linux 和 Mac，只是略有差别。

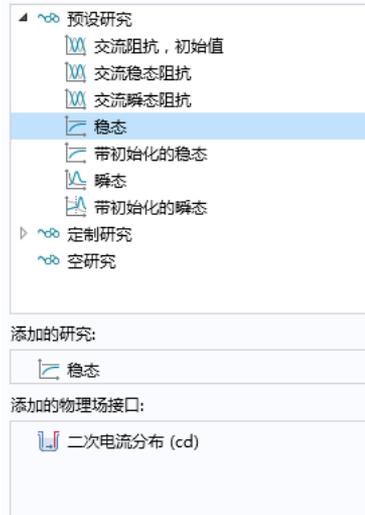
- 1 双击桌面上的 COSMOL 图标启动软件。当软件打开之后，可以选择使用**模型向导**创建新的 COMSOL 模型或者选择**空模型**完全自主的来创建新模型。对于本教学案例，单击**模型向导**按钮。

如果已经打开 COMSOL，可以在文件菜单中选择**新建** ，然后单击**模型向导** 。

**模型向导**会引导您完成创建模型的第一阶段的步骤。下一个窗口将要求选择模拟的空间维度。

- 2 在**选择空间维度**窗口单击**三维**按钮 。
- 3 在**选择物理场**树下选择**电化学**>**一次和二次电流分布**，单击**二次电流分布** 。
- 4 单击**添加**，然后单击**研究**  按钮。
- 5 在**一般研究**树下，单击**稳态** 。
- 6 单击**完成** ，添加的研究以及添加物理场接口列表如右图所示。

## 选择研究



## 几何 1

从绘制几何开始；一个球体（橙子）以及两个圆柱（金属钉子，锌和铜）。两种几何类型都可以在**几何工具栏**上找到。



### 球 1

- 1 在**几何工具栏**，单击**球** 。

2 在球的设置窗口，找到大小栏，在半径文本框输入  $5e-2$ 。

### 铆钉

1 在几何工具栏，单击圆柱体 。

2 在圆柱体的设置窗口的标签文本框，输入铆钉。

3 找到大小和形状栏：

- 在半径文本框输入  $2e-3$ 。

- 在高度文本框输入  $5e-2$ 。

4 找到位置栏：

- 在  $x$  文本框输入  $-2e-2$ 。

- 在  $z$  文本框输入  $2e-2$ 。

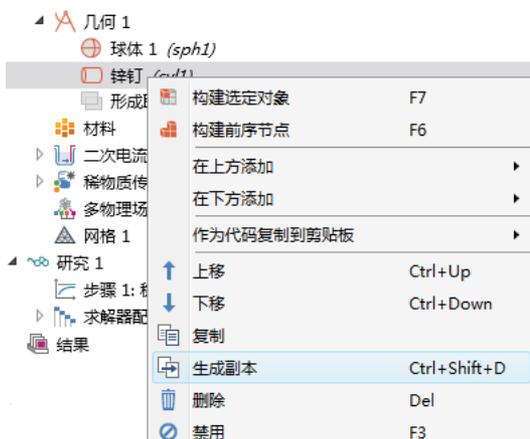
5 找到结果的实体选择栏。选中产生的对象选择复选框并在物理场中显示列表中选择所有层。通过启用该设置，可以在之后设置物理场时非常容易地选择所有的钉子的边界。

复制圆柱来绘制第二根钉子，并且修改  $x$  位置。



## 铜钉

- 1 右键单击**组件 1 > 几何 1 > 锌钉**，单击**生成副本** 。
- 2 在**圆柱体**设置窗口的**标签**文本框输入**铜钉**。
- 3 在**位置**栏的 *x* 文本框中输入  $2e-2$ 。
- 4 最后，为了使得**图形**窗口中的几何与**图 4**显示的一致，单击**几何**工具栏的**构建所有对象** ，然后单击**图形**工具栏的**缩放到窗口大小**按钮 。



## 全局定义

从文本文件中载入模型参数。

文件所在的位置取决于安装目录的位置。例如，如果安装到硬盘，那么文件的路径可能类似于 `C:\Program Files\COMSOL54\applications\`。

### 参数

- 1 在**模型开发器**的**全局定义**下，单击**参数 1**  $P_1$ 。

**注：**在 Linux 和 Mac 下，主屏幕工具栏是指 Desktop 顶部附近的一组特定控件。

- 2 在**参数**的设置窗口单击**从文件加载**按钮 。

3 浏览案例库文件夹下的 Electrochemistry Module>Tutorials，双击文件 orange\_battery\_parameters.txt。

参数			
名称	表达式	值	描述
i_app	1e-3[A]	0.001 A	Applied Current
sigma	0.35[S/m]	0.35 S/m	Electrolyte conductivity
T	293.15[K]	293.15 K	Cell temperature
c_ref	1[mol/l]	1000 mol/m <sup>3</sup>	Reference concentration
c_H0	10 <sup>-4</sup> [mol/l]	0.1 mol/m <sup>3</sup>	Proton concentration, pH 4
c_Zn20	1e-6[mol/l]	0.001 mol/m <sup>3</sup>	Initial zinc ion concentration
E_eq_Zn0	-0.76[V]+R_const*T/(2*F_const)*log(c_Zn20/c_ref)	-0.9345 V	Initial Zn electrode equilibrium potential
E_eq_H2	R_const*T/F_const*log(c_H0/c_ref)	-0.23267 V	Hydrogen electrode equilibrium potential
alpha_c_Zn	1.5	1.5	Cathodic Transfer Coefficient, Zn reaction
alpha_a_Zn	2-alpha_c_Zn	0.5	Anodic Transfer Coefficient, Zn reaction

## 定义

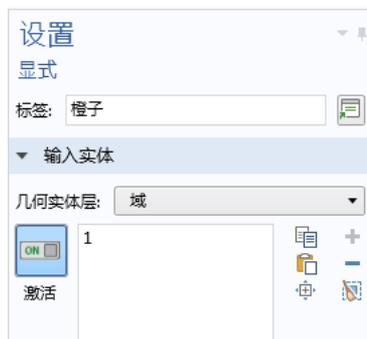
为橙子域添加一个显式选择。接下来当几何改变时，操作可以更为方便。选择操作可以将几何的不同部分囊括在一起。也可以将几何节点  下的两根钉子创建一个选择。

### 显式 1

1 在定义工具栏，单击显式 。



- 2 在**显式**的设置窗口的**标签**文本框输入**橙子**。
- 3 仅选择域 1。



从文件中载入定义好的变量。文件的所在位置与参数文件一致。

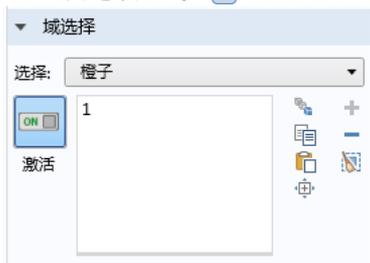
### 变量 1

- 1 在**模型开发器**窗口的**组件 1**下，右键单击**定义** ，选择**变量 a=**。或者，单击**定义**工具栏，选择**局部变量 a=**。
- 2 在**变量**的设置窗口，单击**从文件加载**按钮 。
- 3 浏览案例库文件夹，双击文件 orange\_battery\_variables.txt。

## 二次电流分布

现在，开始创建电流分布模型。在物理场接口设置窗口的选择栏中，仅选择域**橙子**。

- 1 在**模型开发器**窗口，单击**二次电流分布**。
- 2 在**二次电流分布**  设置窗口，找到**域选择**栏，在列表中选择**橙子**。



### 电解质 1

在电解质设置窗口的选择栏中，所有的域都被锁定选中，但是在本案例中只有**橙子**域是应用的。

- 1 在**模型开发器**窗口的**组件 1**>**二次电流分布**下，单击**电解质 1** ，节点左上角的‘D’表示是默认节点。

- 2 在**电解质**的设置窗口，找到**电解质**栏。在这里可以指定电解质电导率。在  $\sigma_1$  列表中选择**用户定义**，并在文本框中输入已在**参数  $P_i$**  节点中定义好的参数 **sigma**。



### 电极表面 1

使用**电极表面**节点定义金属电极电位和电极 - 电解质界面。使用对于锌电极使用 Butler-Volmer 表达式。而析氢反应的动力学可以假设非常快，所以使用线性 Butler-Volmer 表达式来描述。从锌钉（电极）开始。

- 1 在**物理场**工具栏，单击**边界** ，选择**电极表面** 。



- 2 在**电极表面**的设置窗口中，找到**边界选择**栏，并从**选择**列表中选择**锌钉**。
- 3 在**图形**工具栏单击**透明**  按钮，并在图形窗口观察可用的边界。

### 电极反应 1

- 1 在**模型开发器**窗口中展开**电极表面 1**节点，单击**电极反应 1** 。



- 2 在**电极反应**的设置窗口中，找到**模型输入**栏，并在  $T$  文本框中输入  $T$ 。
- 3 在**平衡电位**栏的  $E_{eq}$  文本框中输入金属锌的平衡电位  $E_{eq\_Zn}$ 。
- 4 在**电极动力学**栏，反应动力学已设置为锌的氧化。在**动力学表达式类型**列表，选择 **Butler-Volmer**，其可以很好地定义锌氧化动力学。
- 5 在**交换电流密度**  $i_0$  文本框，输入  $i0\_Zn$ 。
- 6 该反应动力学需要设置阳极和阴极传递系数。在  $\alpha_a$  和  $\alpha_c$  的文本框中分别输入  $\alpha_{a\_Zn}$  和  $\alpha_{c\_Zn}$ 。

▼ 平衡电位

平衡电位:

$E_{eq}$   ▼

V

平衡电位温度导数:

$dE_{eq}/dT$   ▼

V/K

▼ 电极动力学

动力学表达式类型:

▼

交换电流密度:

$i_0$   A/m<sup>2</sup>

阳极传递系数:

$\alpha_a$   1

阴极传递系数:

$\alpha_c$   1

$i_{loc} = i_0 \left( \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right)$

极限电流密度

## 电极表面 2

以电极表面相同的方式定义铜钉 ( 电极 )。

- 1 在**物理场**工具栏，单击**边界**，选择**电极表面**。
- 2 在**电极表面**的设置窗口中，找到**边界选择**栏，从**选择**列表中选择**铜钉**。
- 3 这种电池基于电流控制。在边界条件栏的边界条件列表中选择总电流，在总电流文本框中输入  $-i_{app}$ ，它也将被用于进行电化学极化扫描计算。

▼ 边界条件

边界条件:

▼

$i_{l,total}$   A

边界电位初始值:

$\phi_{s,ext,init}$   V

## 电极反应 1

- 1 在**模型开发者**窗口中展开**电极表面 2**节点，单击**电极反应 1**。
- 2 在**电极反应**的设置窗口中，找到**模型输入**栏，并在  $T$  文本框中输入  $T$ 。
- 3 找到**平衡电位**栏，在  $E_{\text{cqq}}$  文本框中输入  $E_{\text{eq\_H2}}$ ，因为在铜表面发生的是析氢反应，所以该平衡电位表示为析氢反应的平衡电位。
- 4 在**电极动力学**栏的**交换电流密度**  $i_0$  文本框中输入  $i_{0\_H2}$ 。析氢的电极动力学可以假设为非常快，所以使用**线性 Butler-Volmer** 表达式来定义。

平衡电位

平衡电位:  
 $E_{\text{eq}}$  用户定义  
 $E_{\text{eq\_H2}}$  V

平衡电位温度导数:  
 $dE_{\text{eq}}/dT$  用户定义  
0 V/K

电极动力学

动力学表达式类型:  
线性 Butler-Volmer

交换电流密度:  
 $i_0$   $i_{0\_H2}$  A/m<sup>2</sup>

阳极传递系数:  
 $\alpha_a$  0.5 1

阴极传递系数:  
 $\alpha_c$  0.5 1

$$i_{\text{loc}} = i_0 \left( \frac{(\alpha_a + \alpha_c)F}{RT} \right) \eta$$

极限电流密度

## 初始值 1

在模型中我们使用的是非线性动力学。为电解质电势提供一个合理的初始值非常重要，这可以减少计算时间提高收敛性。根据经验，经常可以使用接地电极平衡电位的负值作为电解质电势的初始值。

- 1 在**模型开发者**窗口的**二次电流密度分布**下，单击**初始值 1**。
- 2 在**初始值**的设置窗口中，找到**初始值**栏。
- 3 一个定义初始值的经验法则是使用接地电极平衡电位的负值来定义电解质的初始电位。因此，在  $phil$  文本框输入  $-E_{\text{eq\_Zn0}}$ 。

在**模型开发者**窗口中的**二次电流分布**接口节点序列应与下图相同：

- 二次电流分布: Secondary Current Distribution (cd)
  - 电解质: Electrolyte 1
  - 绝缘: Insulation 1
  - 初始值: Initial Values 1
  - 电极表面: Electrode Surface 1
    - 电极反应: Electrode Reaction 1
  - 电极表面: Electrode Surface 2
    - 电极反应: Electrode Reaction 1

## 网格 1

在本模型中使用默认的网络设置，因此在这里不需要做任何改变。

## 研究 1

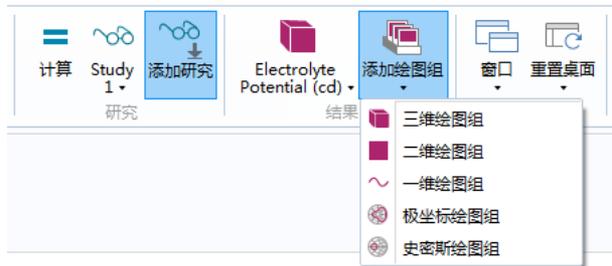
模型现在可以准备进行计算。

- 1 在**研究工具栏**，单击**计算** 。

## 结果

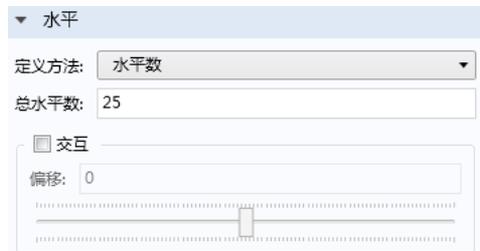
使用三维等势面图来显示电解质中的电势场。

- 1 在**主屏幕工具栏**，单击**添加绘图组** ，选择**三维绘图组** 。
- 2 在**三维绘图组**的设置窗口，在**标签文本框**中输入 **Potential Isosurface**。



### 等值面

- 1 右键单击 **Potential Isosurface**  节点，选择**等值面** 。
- 2 在**等值面**设置窗口，找到**水平**栏，在**总水平数**文本框中输入 25。
- 3 单击**绘制按钮**  之前，在**图形工具栏**单击**缩放到窗口大小**  和**透明** 。与图 5 相同的结果会显示在图形窗口中。

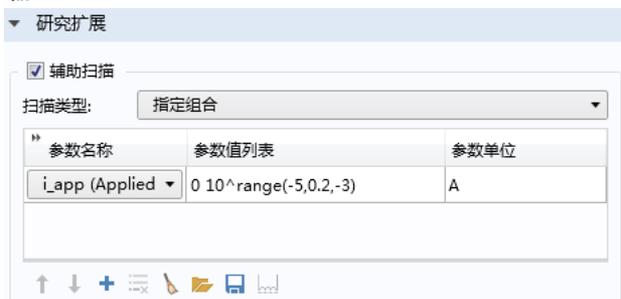


## 研究 1

---

现在使用稳态研究步骤中的辅助扫描来求解一个范围内的电池电流，从而可以创建极化曲线图。

- 1 在**模型开发者**窗口的**研究 1**  下，单击**步骤 1: 稳态** 。
- 2 在**稳态**的设置窗口中，单击展开**研究扩展**栏，并选中**辅助扫描**复选框。
- 3 单击表格下方的**添加**  按钮。在**参数名称**列中，从已有的列表中选择 `i_app` (Applied Current)。
- 4 在**参数值**列表列中，输入 `0 10^range(-5,0.2,-3)`，并在**参数单位**列中输入 `A`。



- 5 在**研究**工具栏，单击**计算** 。

## 结果

---

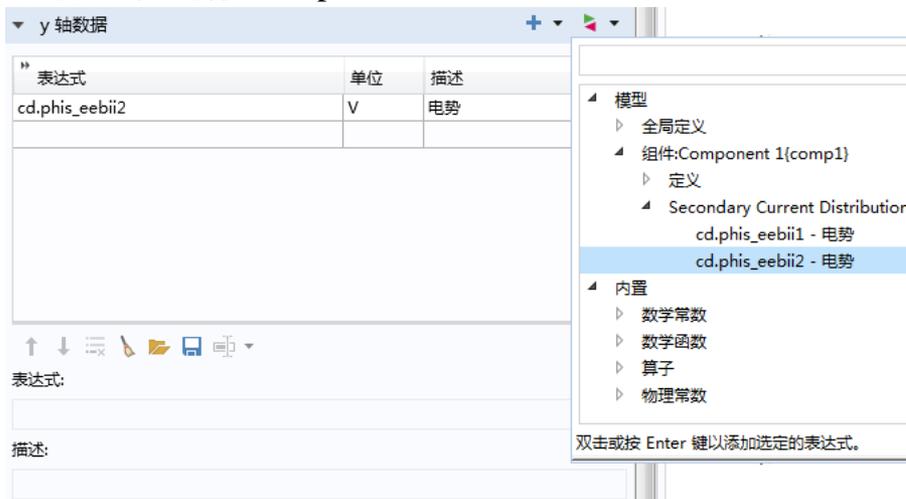
根据这一次的计算结果，可以绘制出极化曲线图：

- 1 在**主屏幕**工具栏，单击**添加绘图组** ，选择**一维绘图组** 。
- 2 在**一维绘图组**的设置窗口中的**标签**文本框中输入 `Polarization Plot`。

*Polarization Plot*

- 1 在 **Polarization Plot** 工具栏，单击**全局** 。

- 2 在全局设置窗口中，找到 **y轴数据** 栏，并单击**添加表达式** 。选择**组件 1 > 二次电流分布 > 电势 (siec.pHis\_eebii2)**。

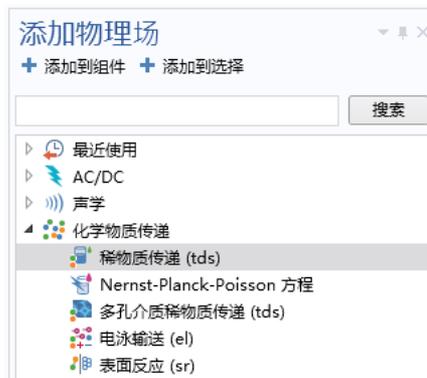


- 3 在 **Polarization Plot** 工具栏，单击**绘制** 。如图 6 所示。

## 添加质量传递

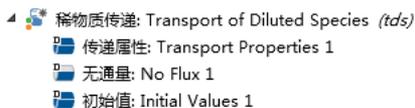
接下来将扩展模型，研究在某一加载电流下，电池电压随时间的变化曲线。从添加物理场接口开始，为的是描述锌离子的质量传递。而稀物质传递接口则是一个合适的描述锌离子在橙子电解质中输运的模型接口。

- 1 在主屏幕工具栏，单击**添加物理场** ，打开**添加物理场**窗口。
- 2 在添加物理场窗口中，找到**化学物质传递**  下的**稀物质传递 (tds)** ，单击**添加到组件** 。
- 3 在主屏幕工具栏，单击**添加物理场** ，关闭**添加物理场**窗口。



## 稀物质传递

1 在模型开发器窗口的组件 1 下，单击稀物质传递。



2 在稀物质传递的设置窗口中，找到域选择栏，在选择列表中选择橙子。

3 橙子果肉是静止不动的，所以可以忽略模型中的对流。需要在传递机理一栏中清除对流的复选框。此外，由于

在果肉中存在其他大量的离子，可以看做是支持电解质，所以可以假设橙子中的电位梯度很小，忽略锌离子的电迁移效应。



### 电极表面耦合 1

在本案例中，我们将使用传递属性节点中默认的扩散系数值，所以在默认的域节点中不需要做任何设置。下面的步骤是耦合电极表面处的电化学反应电流和离子通量。

1 在物理场工具栏，单击边界，选择电极表面耦合。

2 在电极表面耦合的设置窗口，找到边界选择栏，在选择列表中选择 Zinc nail。

### 反应常数 1

1 在模型开发器窗口中，展开电极表面耦合 1 节点，单击反应系数 1 节点。

2 在模型输入栏，耦合反应  $i_{loc}$  下拉菜单需要选择为 Zinc nail。因此，选择局部电流密度 (siec/eebi1/er1)。

3 在化学当量系数栏中，在  $n_m$  文本框中输入 2，在  $n_c$  文本框中输入 -1。化学当量系数的取值为还原反应方向的反应物的化学当量数。



## 初始值 1

需要定义瞬态模拟初始时刻的初始锌离子浓度。

1 在**模型开发器**窗口的**组件 1**的**稀物质传递**下，单击**初始值 1** 。

2 找到**初始值**栏，并在 *c* 文本框中输入 `c_Zn20`。

**模型开发器**窗口中的物理场接口节点序列应该与下图相同：

- └─ 二次电流分布: Secondary Current Distribution (*cd*)
  - └─ 电解质: Electrolyte 1
  - └─ 绝缘: Insulation 1
  - └─ 初始值: Initial Values 1
- └─ 电极表面: Electrode Surface 1
  - └─ 电极反应: Electrode Reaction 1
- └─ 电极表面: Electrode Surface 2
  - └─ 电极反应: Electrode Reaction 1
- └─ 稀物质传递: Transport of Diluted Species (*tds*)
  - └─ 传递属性: Transport Properties 1
  - └─ 无通量: No Flux 1
  - └─ 初始值: Initial Values 1
  - └─ 电极表面耦合: Electrode Surface Coupling 1
    - └─ 反应系数: Reaction Coefficients 1

## 定义

---

锌离子的浓度不再是不变的。修改锌电极的平衡电位以及交换电流密度为与锌离子的局部浓度相关。可以通过以下变量来进行定义。

### 变量 1

1 在**模型开发器**窗口，**组件 1**> **定义**下单击**变量 1** 。

2 在表格中添加以下设置：

名称	表达式	单位	描述
<code>c_Zn2</code>	<code>c</code>	$\text{mol/m}^3$	Zinc ion concentration (used in above expressions)

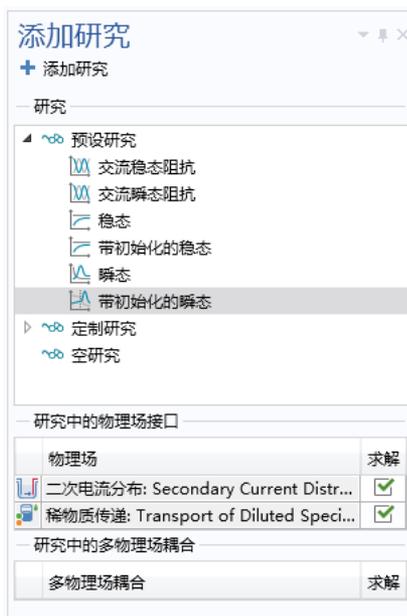
变量 **c** 为稀物质传递接口中的求解因变量。

名称	表达式	单位	描述
E_eq_Zn	$-0.76[V] + R\_const * T / (2 * F\_const) * \log(c\_Zn2 / c\_ref)$	V	Zinc electrode equilibrium potential
i0_Zn	$10[A/m^2] * (c\_Zn2 / c\_ref)^{\alpha\_a\_Zn / 2}$	A/m <sup>2</sup>	Zinc electrode exchange current density
c_Zn2	c	mol/m <sup>3</sup>	Zinc ion concentration (used in above exp

## 添加研究

为浓度场的模拟创建一个新的瞬态研究。

- 1 在主屏幕工具栏上，单击**添加研究** ，打开添加研究窗口。
- 2 在添加研究窗口的**所选物理场接口**的**预设研究**  栏下选择**带初始化的瞬态** 。本研究类型会先计算得到一个合理的初始值，从而促进接下来的计算。
- 3 在主屏幕工具栏单击**添加研究** ，关闭添加研究窗口。



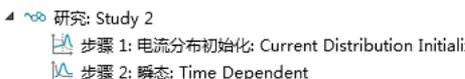
## 研究 2

带初始化的瞬态研究包括两个步骤。

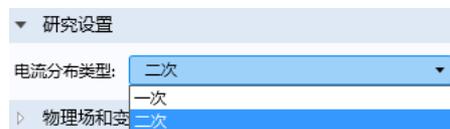
### 步骤 1: 电流分布初始化

在步骤 1 中, 使用二次电流分布初始化步骤, 本初始化步骤适用于当使用浓度依赖动力学描述电极动力学的情形。

- 1 在模型开发器窗口的研究 2 下, 单击步骤 1: 电流分布初始化。



- 2 从电流分布类型列表中选择二次。



### 步骤 2: 瞬态

- 1 现在单击研究 2 下的步骤 2: 瞬态来设置求解的时间。
- 2 在研究设置栏的时间文本框中输入 range(0,60,3600)。
- 3 在主屏幕工具栏, 单击计算。

## 结果

绘制橙子中的锌浓度。

### 三维绘图组 14

- 1 在主屏幕工具栏, 单击添加绘图组, 选择三维绘图组。
- 2 在三维绘图组的设置窗口, 在标签文本框中输入 Concentration Isosurface。
- 3 找到数据栏, 在数据集的列表中选择研究 2/ 解 2, 在时间 (s) 列表中选择 300。

### Concentration Isosurface

- 1 在结果下右键单击 'Concentration Isosurface', 选择等值面。或者, 也可以在 Concentration Isosurface 工具栏单击等值面。
- 2 在等值面的设置窗口中, 单击表达式栏中右上角的替换表达式, 从菜单中选择组件 1> 稀物质传递 >c- 浓度 - mol/m<sup>3</sup>。

3 在**水平**栏的**定义方法**列表中，选择**水平**并在**水平**文本框中输入 0.2。



4 先单击**图形**工具栏上的**缩放到窗口大小**按钮 ，然后在**Concentration Isosurface**工具栏上单击**绘制** 。之后将会如图 7 所示，显示锌浓度等值面。

## 导出

可以使用动画显示锌离子浓度等值面随模拟时间的变化过程。

1 在**结果**工具栏，单击**动画** ，选择**播放器** 。会在**导出**  节点下生成一个**动画 1**  节点。



- 结果: 结果
  - 数据集: 数据集
    - 派生值: 派生值
    - 表格: 表格
  - 三维绘图组: Electrolyte Potential (cd)
  - 三维绘图组: Electrolyte Current Density (cd)
  - 三维绘图组: Electrode Potential vs Ground (cd)
  - 三维绘图组: Electrode Potential vs Adjacent Reference (cd)
  - 三维绘图组: Potential Isosurface
  - 一维绘图组: Polarization Plot
  - 一维绘图组: Cell Potential vs Time
  - 三维绘图组: Electrolyte Potential (cd) 1
  - 三维绘图组: Electrolyte Current Density (cd) 1
  - 三维绘图组: Electrode Potential vs Ground (cd) 1
  - 三维绘图组: Electrode Potential vs Adjacent Reference (cd) 1
  - 三维绘图组: Concentration (tds)
  - 三维绘图组: Concentration (tds) 1
  - 三维绘图组: Concentration Isosurface
- 导出
  - Animation 1

2 在**动画**的设置窗口中，找到**目标**栏并从**目标**列表中选择**播放器**。在**场景**栏中，从**对象**列表中选择**Concentration Isosurface**。

3 在**编辑动画**栏的时间选择列表中选择**来自列表**。

4 在  $t = 0$  时，橙子中没有浓度梯度，所以去掉第一个时间。在**时间 (s)** 列表中选择除了 0 之外的所有时间步。

5 单击**图形**工具栏上的**缩放到窗口大小**，然后右键单击**导出节点** 下的**动画 1**，并选择**播放**。最后 3600s 的结果应该与图 8 相同。

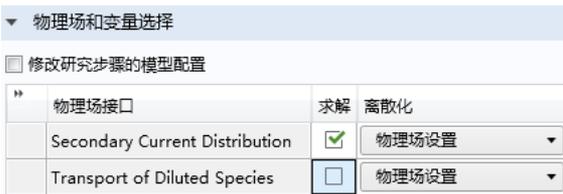


## 进一步模拟 ..

如果想尝试修改参数值并模拟新的极化曲线图，那么需要在进行**稳态**研究时禁用**稀物质传递**接口：

1 在**模型开发器**窗口的**研究 1** 下，单击**步骤 1: 稳态**。

2 清除**物理场和变量选择**栏中稀物质传递对应的**求解**复选框。



## 一维下的宏观电极上的循环伏安法

循环伏安法是研究电化学体系的一个常用的分析技术。此方法中，一个加载在工作电极上的相对于参考电极的电压随时间从一个起始电位线性变化到一个电位峰值然后再返回（参见图 10）。记录工作电极上的电流，并将其绘制成与加载的电极电位相关的循环伏安图。

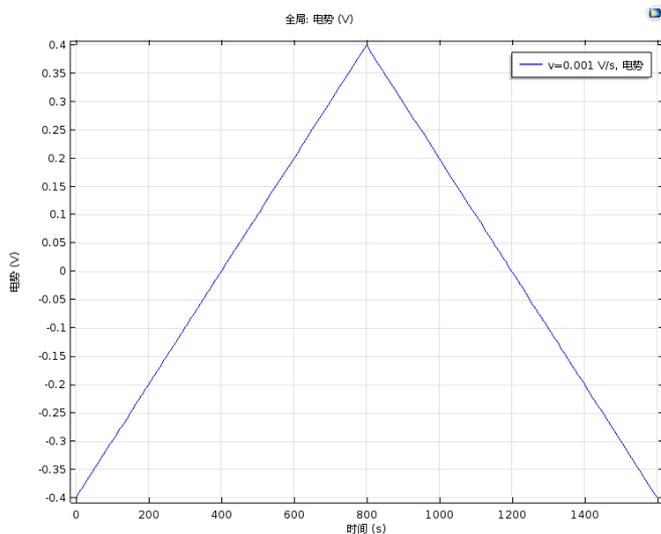


图 10: 在一个伏安循环过程中的工作电极上的电位。电位在  $-0.4\text{V}$  到  $0.4\text{V}$  之间循环。扫描速率为  $1\text{ mV/s}$ 。

循环伏安法是一项很有价值的技术，因为关于电化学反应以及体系运输属性的信息都可以从中得到。为了定量的对伏安法进行解释，我们必须使用数值的方法来计算描述伏安法的物理方程。然后，体系中未知的物理量可以通过**尝试**实验数据来进行推断。

本案例演示了常规用法，其中大电极（宏观电极）被认为在其整个表面上有均匀的输运行为，所以物理现象只发生在垂直于表面的方向上。因此，可以将模型简化到一维，进行有效的瞬态分析。

本案例中，使用参数化扫描来比较不同扫描速率下的结果。

## 模型定义

模型包含一个简单的长度为  $L$  的一维域，其长度表示为在伏安实验中扩散层的最大范围。一个比较保守的对  $L$  的取值是将其设置为远大于平均扩散层厚度：

$$L = 6\sqrt{Dt_{\max}}$$

其中， $D$  为反应物的扩散系数， $t_{\max}$  为循环伏安测试持续的时间。

## 域方程

我们假设电解质中有大量支持电解质存在。这些惰性盐的添加可以增加电解质的导电性但又不影响电化学反应。在这种条件下，电解质溶液的电导率足够小，以至于可以忽略电场，所以可以假设为电解质中的电位为  $\phi_i = 0$ 。

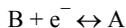
电分析接口采用化学传递方程描述氧化还原对中的反应物和产物。域方程为扩散方程（也就是熟知的 Fick 第二定律）用于描述电活性物质 A 和 B 的化学输运：

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

## 边界方程

在溶液边界 ( $x = L$ )，我们假设反应物浓度为溶液内部的体浓度，而产物的浓度为 0。

在电极边界 ( $x = 0$ )，反应物 A 被氧化（失去一个电子）为产物 B。根据 COMSOL 中的规定，以还原方向书写电化学反应：



对于 B 而言，化学当量系数为 -1，为还原方向的**反应物**，而 A 则为 +1，为还原方向的**产物**。即使在某些加载电位下，反应主要是 A 转化为 B，这个反应方程仍然能够保持一致。参与电子数  $n$  为 1。

反应的电流密度通过 Butler-Volmer 公式计算得到，其中氧化反应的相关表达式为：

$$i_{\text{loc}} = nFk_0 \left( c_A \exp\left(\frac{(n - \alpha_c)F\eta}{RT}\right) - c_B \exp\left(\frac{-\alpha_c F\eta}{RT}\right) \right)$$

$k_0$  为反应的 *非均相速率常数*， $\alpha_c$  为 *阴极传递系数*， $\eta$  为工作电极的过电位。过电位为物质 A 和 B 的氧化还原对的 *平衡电位* (正式还原电位) 与实际电位之差。

根据电分析的法拉第定律，反应物和产物的物质通量正比于电流密度：

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i = \frac{v_i i_{\text{loc}}}{nF}$$

本方程已经定义在电分析模块的电极表面边界条件中。

进行循环伏安研究，可以在电极表面边界条件中定义施加的三角波形电位。两个阈值电位分别为 -0.4V 和 0.4V，在还原平衡电位的两侧。*伏安法扫描速率*  $v$  (SI 单位：V/s)，则为加载电压的变化速率。

在一维假设下，总的电流为电流密度与电流面积  $A$  的乘积：

$$I_{\text{el}} = i_{\text{loc}} A$$

## 循环伏安法研究

在循环伏安实验中，施加到工作电极表面上的电位随时间进行线性的变化。参数化扫描则被用于比较不同扫描速率下的伏安结果。

## 结果和讨论

循环伏安曲线图的形状（图 11）显示了电极动力学与化学物质传递（扩散）的关系。

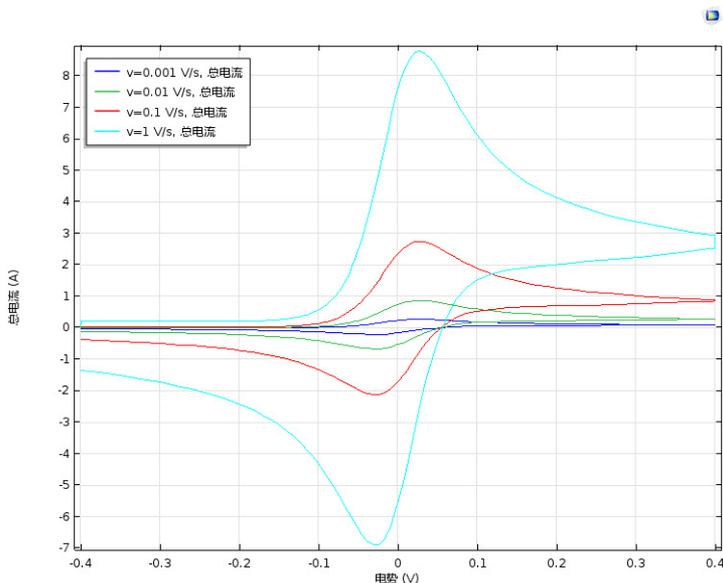


图 11: 宏观电极上的循环伏安结果。

开始时，在较负的电位下，氧化反应没有驱动，所以几乎没有电流产生。当电位朝着氧化还原对的还原电位倾斜变换时，氧化反应则开始加速，电流密度增加。一旦氧化反应消耗完电极表面处的反应物，电流就会受到物质 A 向工作电极输运速率的限制。因此，可以观察到电流峰值，在更高的电位下，伏安电流以与电位相关的速率开始下降，该区域被称为**扩散控制**或**输运控制**。

当电位往回扫描，则产物 B 会重新转化为反应物 A，由此产生负电流（阴极，还原）。随着 B 物质的耗尽，会产生一个负的电流峰值，并进入扩散控制。

之前提到的电流峰值的量级， $I_{pf}$  是伏安法中一个常用的分析变量。对于较快的电极动力学以及基于宏观电极的一维假设，该值还可以通过 Randles-Ševcik 方程来进行理论计算（参考文献 1 和参考文献 2 进行了更详细地讨论和来源分析）：

$$I_{pf} = 0.446nFAc \sqrt{\frac{nF}{RT} Dv}$$

其中  $A$  为电极面积， $c$  为溶液中反应物的浓度， $D$  为反应物的扩散系数。

扫描速率和峰值电流之间的平方根关系是在上述条件下的宏观电极循环伏安法的特点。

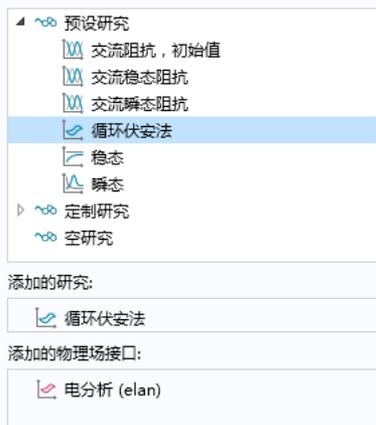
## 参考文献

- 1 R.G. Compton and C.E. Banks, *Understanding Voltammetry*, 2nd ed., London, 2011.
- 2 A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.

## 模型向导

- 1 如果已经打开 COMSOL，可以从文件菜单中选择**新建** ，然后单击**模型向导** ，这就启动了**模型向导**。
- 2 在**选择空间维度**窗口，单击**一维**按钮 。
- 3 在**选择物理场**树下的**电化学**中，选择**电分析 (elan)** 。
- 4 单击**添加**。
- 5 本案例将求解氧化还原对中的两种物质浓度，修改默认浓度变量名称，分别在浓度列表中命名为  $c_A$  和  $c_B$ 。
- 6 单击**研究** 。
- 7 在**所选物理场接口**的**预设研究**树下选择**循环伏安法** 。
- 8 添加研究之后，单击**完成** 。添加的物理场接口列表如右图所示。

### 选择研究



# 全局定义

从文本文件载入模型参数。

本案例中相关文本文件的位置基于安装目录。例如，如果安装在 C 盘，那么文件路径可能为：C:\Program Files\COMSOL54\applications\。

## 参数

1 在**模型开发器**中的**全局定义**下，单击**参数 1**  $P_1$ 。

**注：**在 Linux 以及 Mac 操作系统下，涉及指定控件集的主屏幕工具栏在软件桌面的顶部附近。

2 在**参数**的设置窗口单击**从文件加载**按钮 。

3 浏览到案例库文件夹 Electrochemistry Module>Tutorials，双击文件 cyclic\_voltammetry\_1d\_parameters.txt。

下图显示的参数列表应该与载入参数之后一样。对于任何模型，都可以创建属于用户自己的参数列表，并保存为文本文件。为了创建属于用户自己的文本文件，单击**保存到文件**按钮 。

名称	表达式	值	描述
v	1[V/s]	1 V/s	Voltammetric scan rate
c_bulk	1[mmol/L]	1 mol/m <sup>3</sup>	Reactant bulk concentration
DA	1e-9[m <sup>2</sup> /s]	1E-9 m <sup>2</sup> /s	Reactant diffusion coefficient
DB	1e-9[m <sup>2</sup> /s]	1E-9 m <sup>2</sup> /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 <sup>2</sup> ]	0.2 F/m <sup>2</sup>	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)))	1.7322E-7 m...	Initial product concentration at electrode

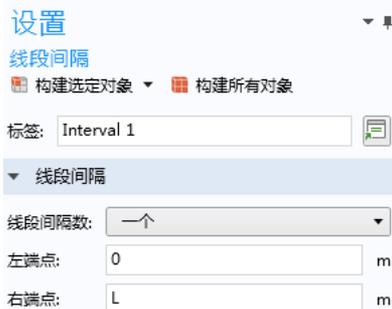
## 几何 1

使用间隔创建模型几何，其中左端边界稍后将被定义为电极表面，而右端边界则会是体溶液浓度边界。

### 间隔 1

1 在几何工具栏上单击**间隔** 。

在**间隔**的设置窗口，在**右端点**文本框中输入 L。L 的值已经在参数节点中定义。注意，L 会随着伏安法的扫描速率参数  $v$  而发生变化，同样也已经在参数节点中定义完成。这样做是为了确保电解质域的长度始终大于扩散长度。



2 在几何工具栏上单击**全部构建** 。现在为止，完整的几何模型已经创建好，并显示在图形窗口中：



## 电分析

从定义氧化还原对中的两种物质的扩散系数开始定义电分析物理场。

### 传递属性 1

1 在**模型开发器**窗口中，在**组件 1 > 电分析**下单击**传递属性** 。节点左上角上的‘D’表示默认的属性。

- 电分析: Electroanalysis (elan)
- 传递属性: Transport Properties 1
- 无通量: No Flux 1
- 初始值: Initial Values 1

2 定位到**扩散**栏，在  $D_{cA}$  和  $D_{cB}$  文本框中分别输入 DA 和 DB。

### 浓度 1

设置右边界为体溶液浓度值。



1 在**物理场**工具栏上，单击**边界** ，选择**浓度** 。

2 仅选择边界 2。

3 在**浓度**设置栏的**浓度**栏中，选中**物质 cA** 和**物质 cB** 的复选框。

4 在  $c_{0,cA}$  文本框，输入  $c_{bulk}$ 。



### 电极表面 1

在左边界上设置电极表面并进行循环伏安的设置。

1 在**物理场**工具栏上，单击**边界** ，选择**电极表面** 。

- 2 仅选择边界 1。
- 3 在**电极表面**设置窗口的**边界**栏中，从**边界条件**列表中选择**循环伏安法**。
- 4 在**线性扫描速率**文本框中输入  $v$ 。
- 5 电压将在两个顶点电位之间循环。当启动电位不指定时，扫描将从顶点电位 2 开始。输入如下设置：
  - 在**顶点电位 1** 文本框中输入  $E_{\text{vertex1}}$ 。
  - 在**顶点电位 2** 文本框中输入  $E_{\text{vertex2}}$ 。

**边界条件**

边界条件:

线性扫描速率:  
 V/s

启动电势  
 V

循环次数:  
 1

顶点电位 1:  
 V

顶点电位 2:  
 V

末端电位  
 V

### 电极反应 1

指定电极反应为电分析 Butler-Volmer 反应，随浓度变化，同时需要定义反应的化学当量系数。

- 1 在**模型开发者**窗口中，展开**电极表面 1** 节点并单击**电极反应 1**。
- 2 在模型输入栏，温度文本框中输入  $T$ 。
- 3 定位到**电极动力学**栏，在  $k_0$  文本框中输入  $k_0$ 。
- 4 定位到**化学当量系数**栏，并在  $\nu_{cA}$  和  $\nu_{cB}$  文本框分别输入 1 和 -1。

**电极动力学**

动力学表达式类型:

非均相速率常数:  
 $k_0$   m/s

阴极传递系数:  
 $\alpha_c$   1

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

**化学当量系数**

参与电子数:  
 $n$   1

化学当量系数:  
 $\nu_{cA}$   1  
 $\nu_{cB}$   1

$R_T = \frac{-\nu_{loc}}{nF}$

### 双电层电容

- 1 在**模型开发者**窗口中，右键单击**电极表面 1** 并选择**双电层电容**边界条件。
- 2 单击**双电层电容**节点并在  $C_{dl}$  文本框中输入  $C_{dl}$ 。

## 初始值 1

接下来将指定初始浓度值。我们将指定模拟开始时刻  $t=0$  时的浓度值。

- 1 在**模型开发器**窗口的**组件 1 > 电分析**下，单击**初始值 1**。
- 2 在**初始值**的设置窗口中，找到**初始值**栏。
- 3 在 *cA* 文本框，输入  $c_{\text{bulk}} - cB0 * (1 - x/L)$ 。
- 4 在 *cB* 文本框中输入  $cB0 * (1 - x/L)$ 。

电分析接口中的节点序列应于下图相同：

- 电分析: Electroanalysis (*elan*)
  - 传递属性: Transport Properties 1
  - 无通量: No Flux 1
  - 初始值: Initial Values 1
  - 浓度: Concentration 1
- 电极表面: Electrode Surface 1
  - 电极反应: Electrode Reaction 1
  - 双电层电容: Double Layer Capacitance 1

## 网格 1

---

本模型中使用默认的网络设置，所以不需要做任何修改。

## 研究 1

---

现在开始求解，使用**参数化扫描**来求解不同扫描速率下的问题。

### 参数化扫描

- 1 在**研究工具**栏上，单击**参数化扫描**。
- 2 在**参数化扫描**设置窗口中，单击表格下方的**添加** **+** 按钮。在出现的**参数名称**列表中选择 *v* (**Voltammetric scan rate**)。

- 3 在**参数值列表**中输入  $(10^{\wedge}\text{range}(-3,1,0))[\text{V/s}]$ 。



- 4 在**研究工具栏**上，单击**计算** 。

## 结果

计算完成之后会产生多个默认图。其中第一个图显示了伏安曲线图，会根据**电极表面**节点上的循环伏安法特征自动创建。

### 循环伏安曲线

- 1 在**循环伏安图 (clan)** 工具栏上，单击**绘制**  以在**图形窗口**中显示模拟得到的伏安曲线图。



- 2 如果图例框阻碍了图形，那么找到**循环伏安图 (clan)** 的**一维绘图组**  的设置窗口，单击展开**图例栏**。将**位置**由**右上角**改为**左上角**。单击**绘制**  会出现如图 11 所示的结果图。