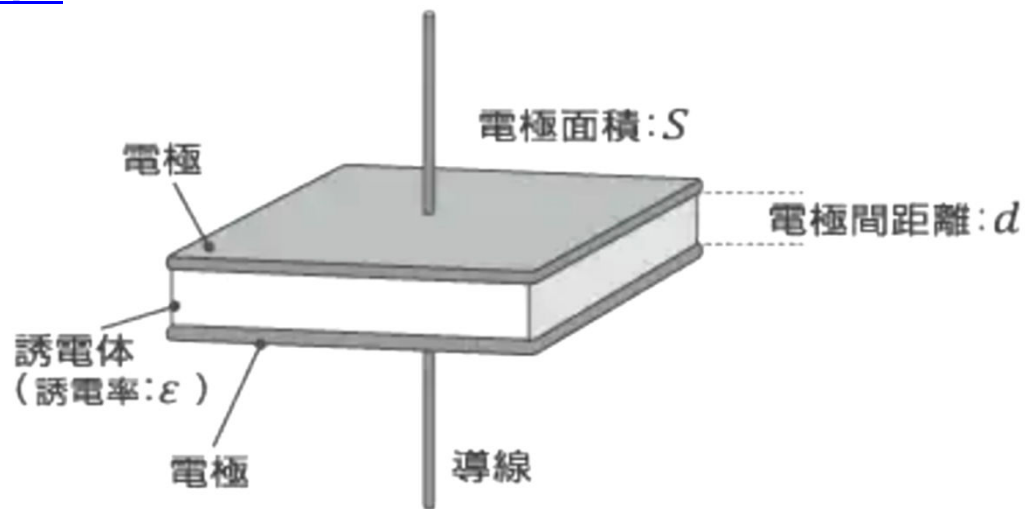


6-1. 応用電気化学

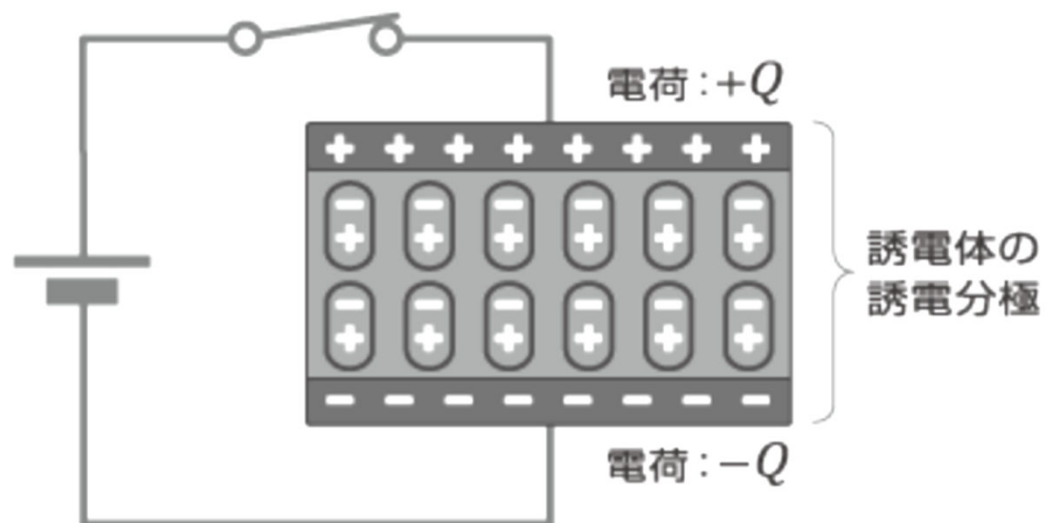
分極



$$C = \frac{\epsilon S}{d} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} [\text{F} = \text{C/V}]$$

ϵ_0 : 真空の誘電率

ϵ_r : 比誘電率



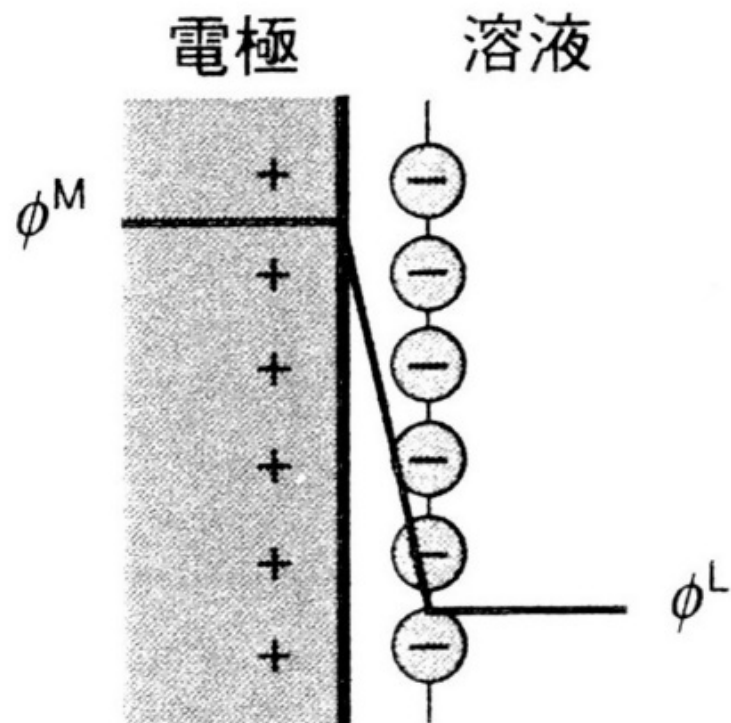
$$Q = CV$$

1 F (ファラデー) の誘電体に1 Vの電圧を掛けて充電できる電気量を1 C (クーロン) と定義。

6-1. 応用電気化学

電極の電気二重層

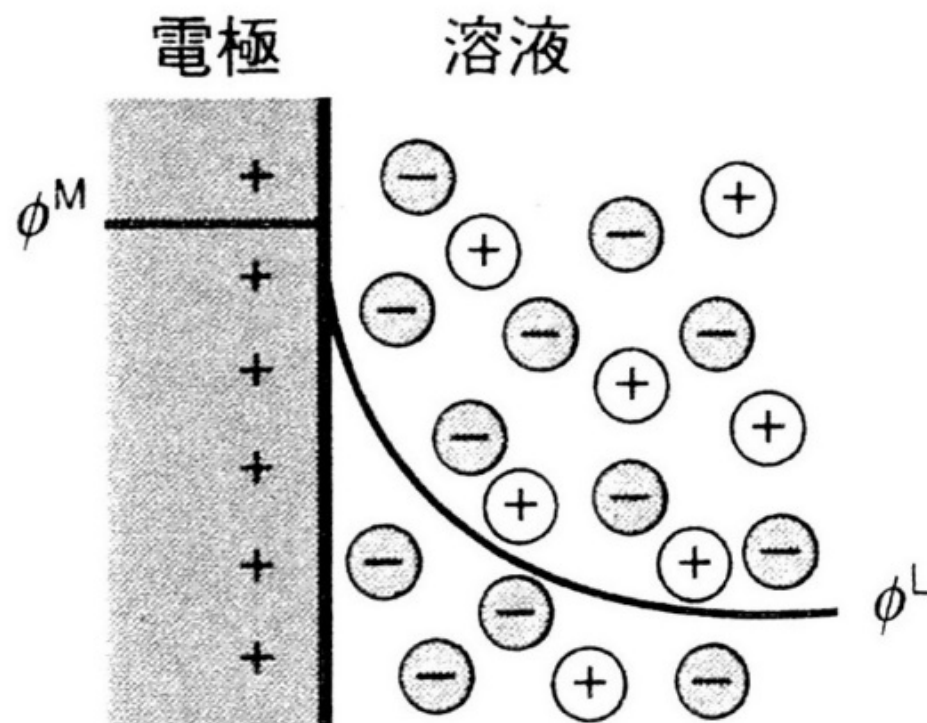
ヘルムホルツモデル



外部ヘルツホルム面
(OHP)

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d}$$

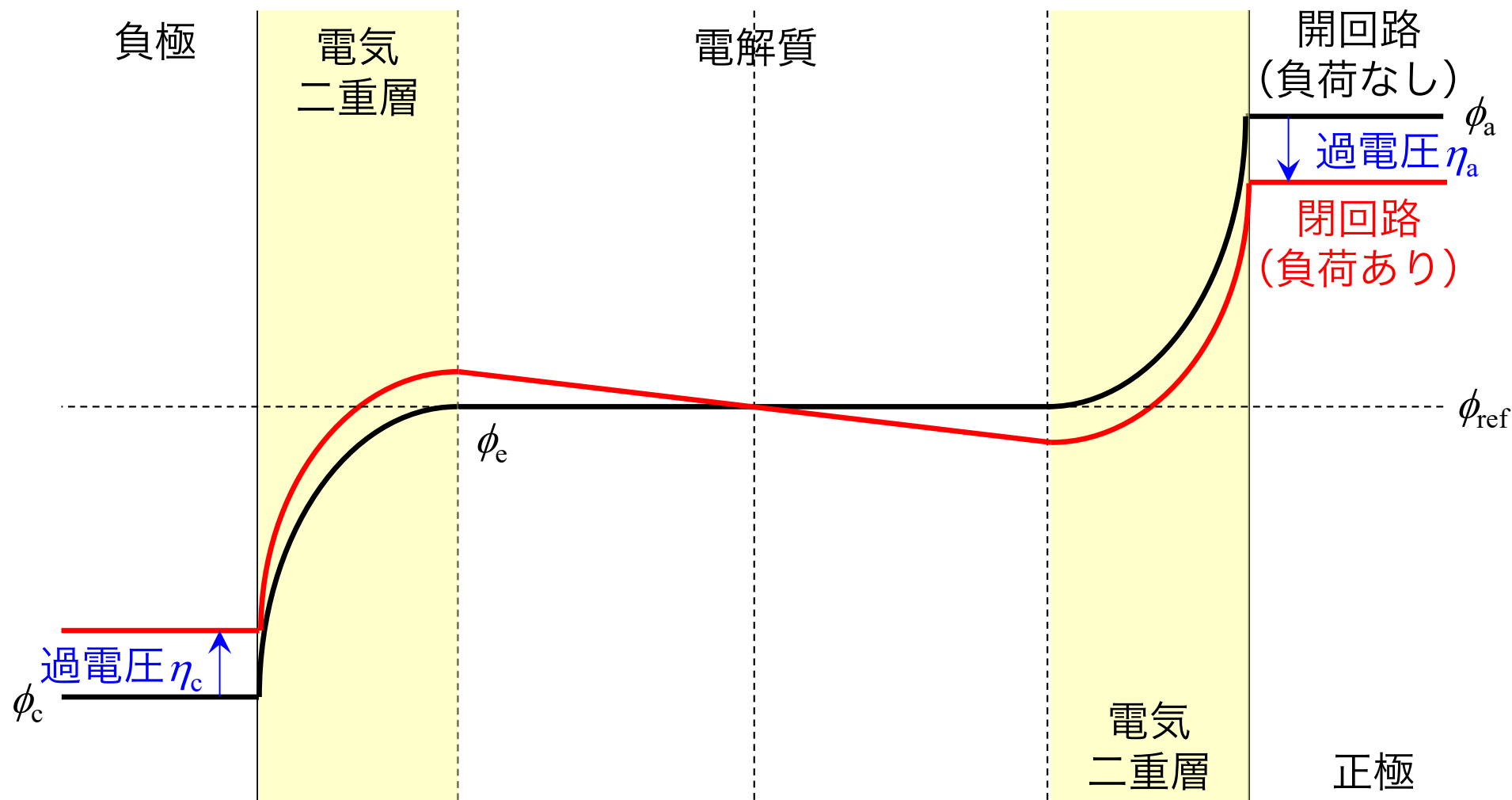
グイ=チャップマンモデル



$$C = \sqrt{\frac{2z^2 e^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r n}{kT}} \cosh \frac{ze(\phi_M - \phi_L)}{2kT}$$

6-1. 応用電気化学

電池内部の電位分布



6-1. 応用電気化学

電極反応 $\text{Red} \xrightleftharpoons[k_c]{k_a} \text{Ox} + ne^-$ を考える。

$$v_a = k_a [\text{Red}] \quad v_c = k_c [\text{Ox}]$$

面積当たりの電流（電流密度）

$$i_a = zFk_a [\text{Red}] \quad i_c = zFk_c [\text{Ox}]$$

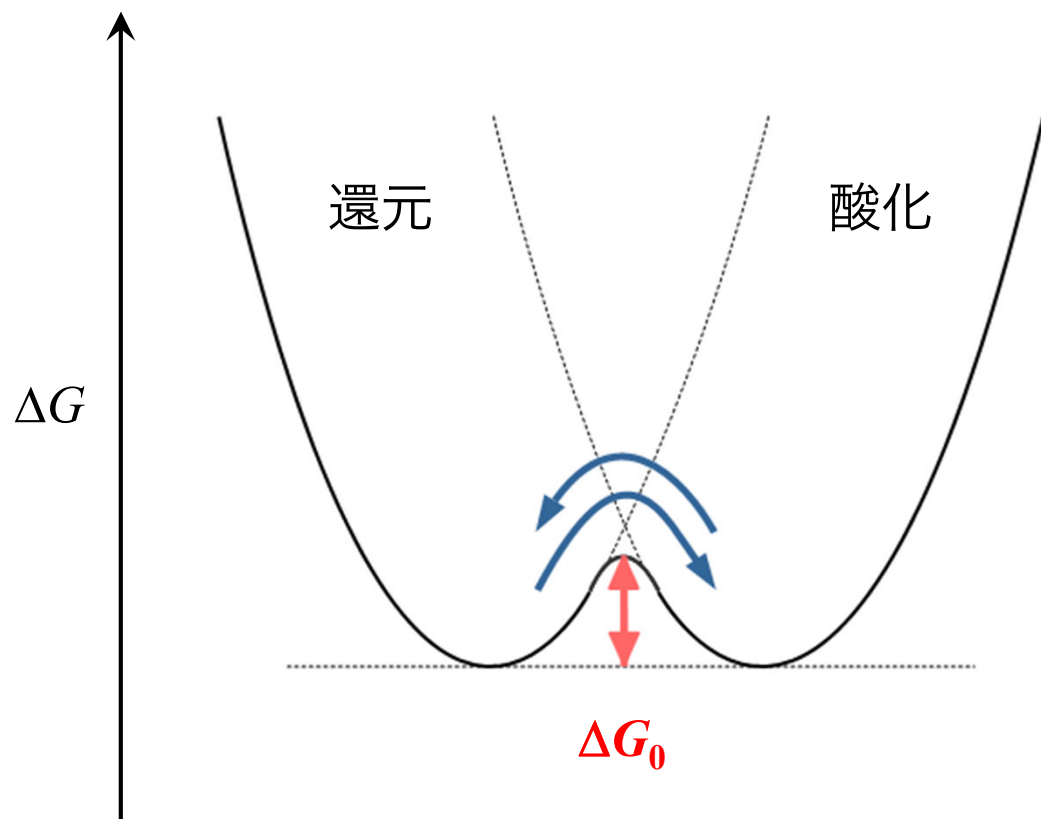
平衡時の交換電流密度 $c = [\text{Red}] = [\text{Ox}]$

$$k = k_a = k_c = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right)$$

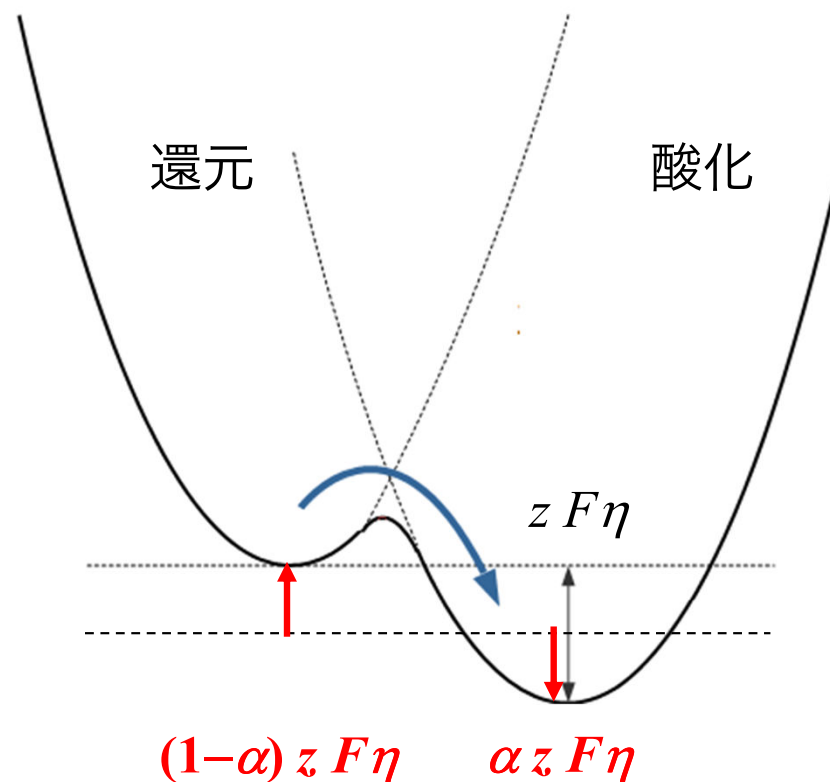
$$i_0 = z F c k_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right)$$

6-1. 応用電気化学

過電圧なし（平衡）



過電圧あり



$$\Delta G_a = \Delta G_0 - \alpha z F \eta$$

$$\Delta G_c = \Delta G_0 + (1 - \alpha) z F \eta$$

6-1. 応用電気化学

$$k_a = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{kT}\right)$$

$$k_c = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{kT}\right)$$

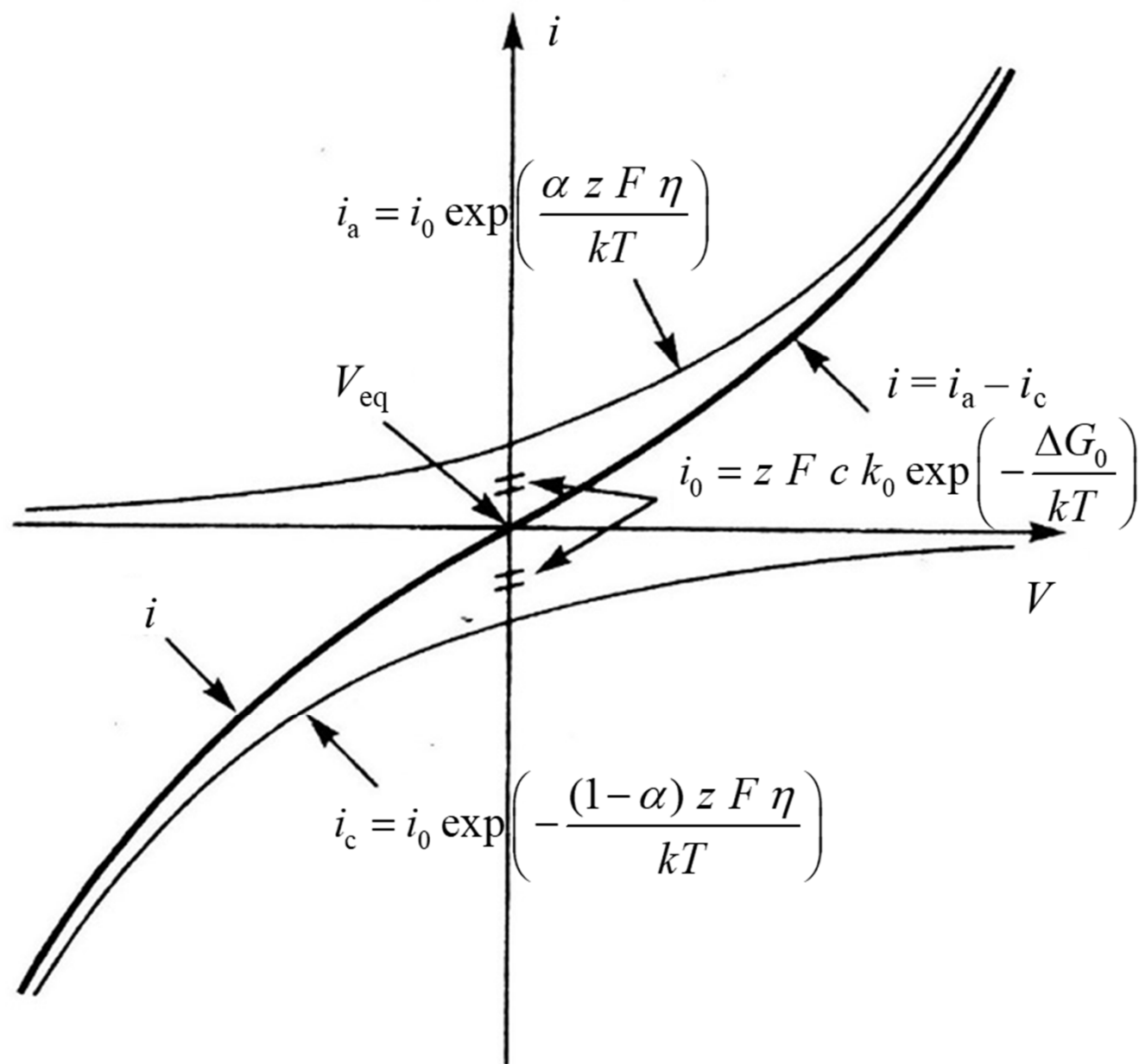
$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{kT}\right)$$

$$i_c = i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{kT}\right)$$

$$i = i_a - i_c = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{kT}\right) \right]$$

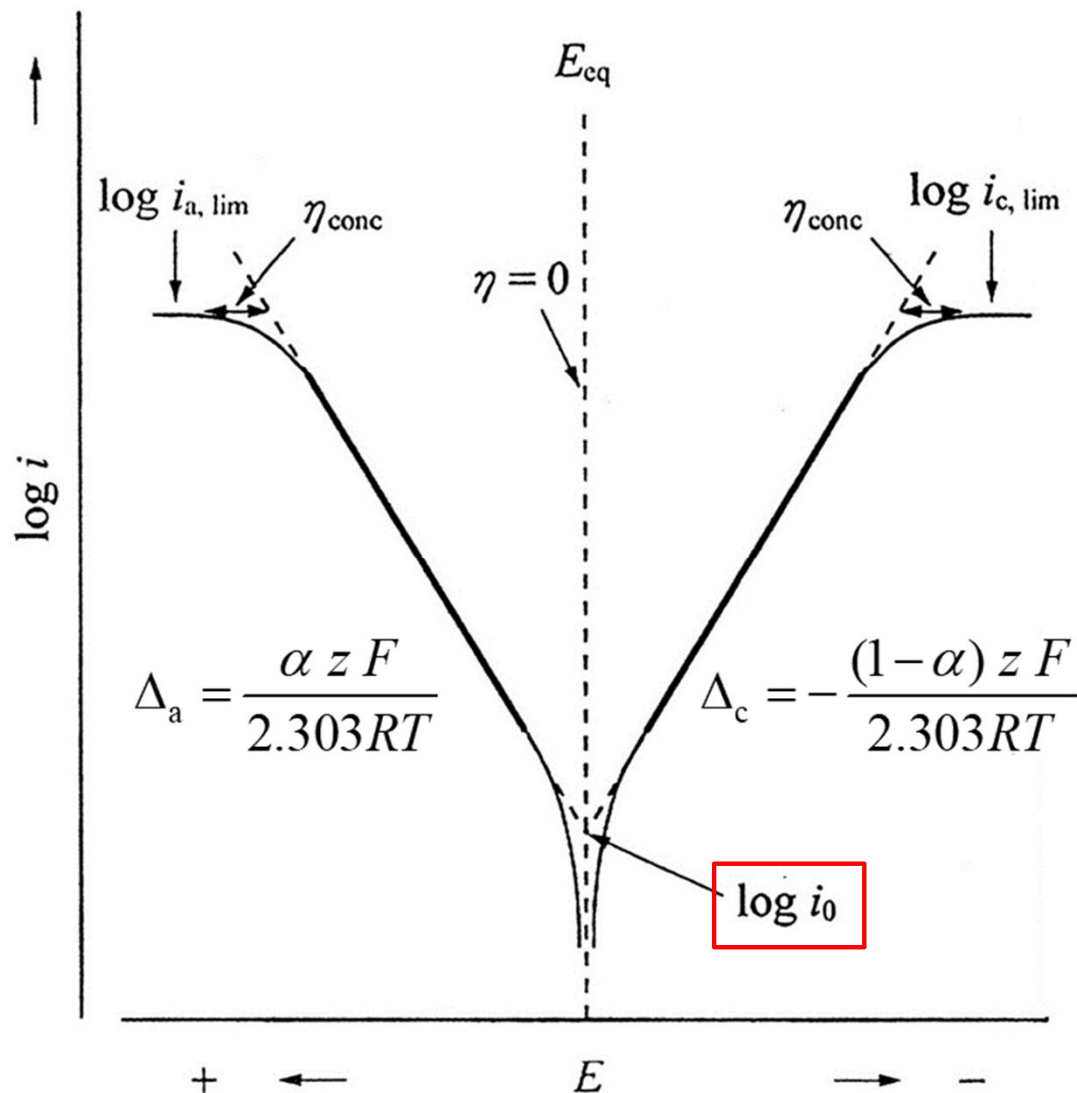
: バトラー=ボルマーの式

6-1. 応用電気化学



6-1. 応用電気化学

ターフェルプロット



$$i_a \gg i_c$$

$$\ln i_a = \ln i_0 + \frac{\alpha z F}{kT} \eta$$

$$i_c \gg i_a$$

$$\ln i_c = \ln i_0 - \frac{(1-\alpha) z F}{kT} \eta$$

：ターフェルの式

交換電流密度 i_0 を求めることができる

限界電流密度

$$i_{\text{lim}} = n F c \frac{D_i}{d} \quad (D_i: \text{拡散係数})$$

6-2. 交流インピーダンス

セル電圧(V)

$$V = V_{\text{OCV}} - IR_{\text{ohm}} - \eta_{\text{act,c}} - \eta_{\text{act,a}} - \eta_{\text{con}}$$

IR_{ohm} : 抵抗過電圧 (オーム損)
電池内部のイオンや電子の導電抵抗
材料間の接触抵抗も含まれる

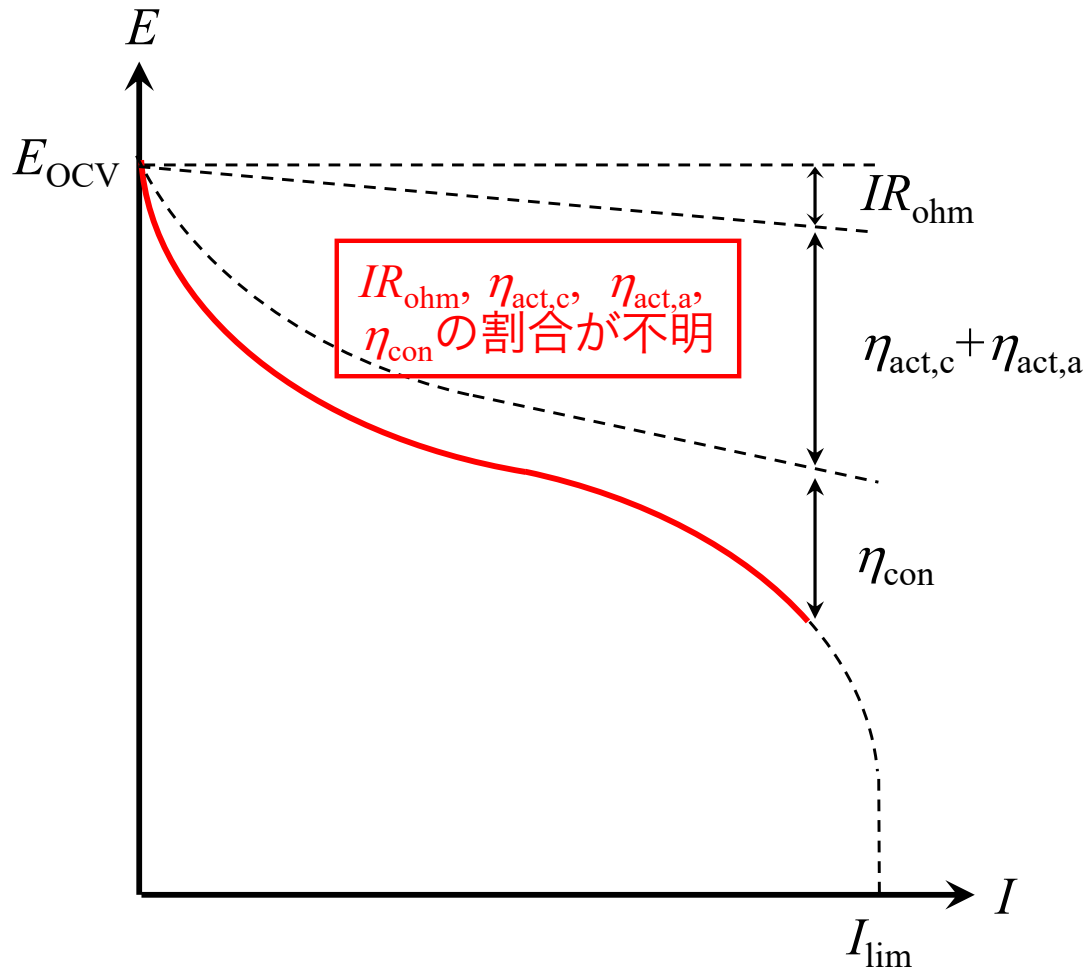
η_{act} : 活性化過電圧
電極上の反応種と電極の間の電荷移動
過程の遅れによって生じる抵抗

η_{con} : 濃度過電圧
反応場への反応物の供給と、生成物の
散逸が遅いことによって生じる抵抗



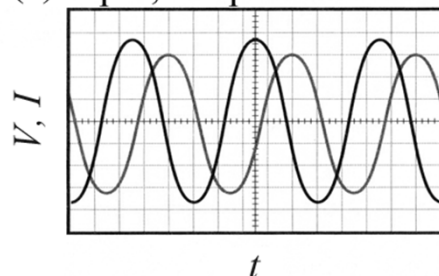
交流インピーダンス法

異なる周波数をもつ入力交流信号に対する
位相遅れを検出して過電圧を分離する方法

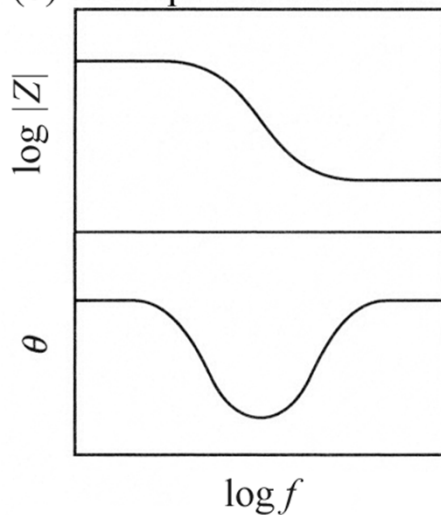


6-2. 交流インピーダンス

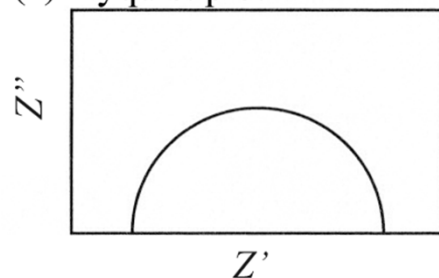
(a) Input, Output



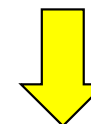
(b) Bode plot



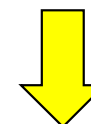
(c) Nyquist plot



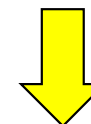
微弱な交流信号を入力



応答を時間場から周波数場へ
高速フーリエ変換
(周波数アナライザー；FRA)

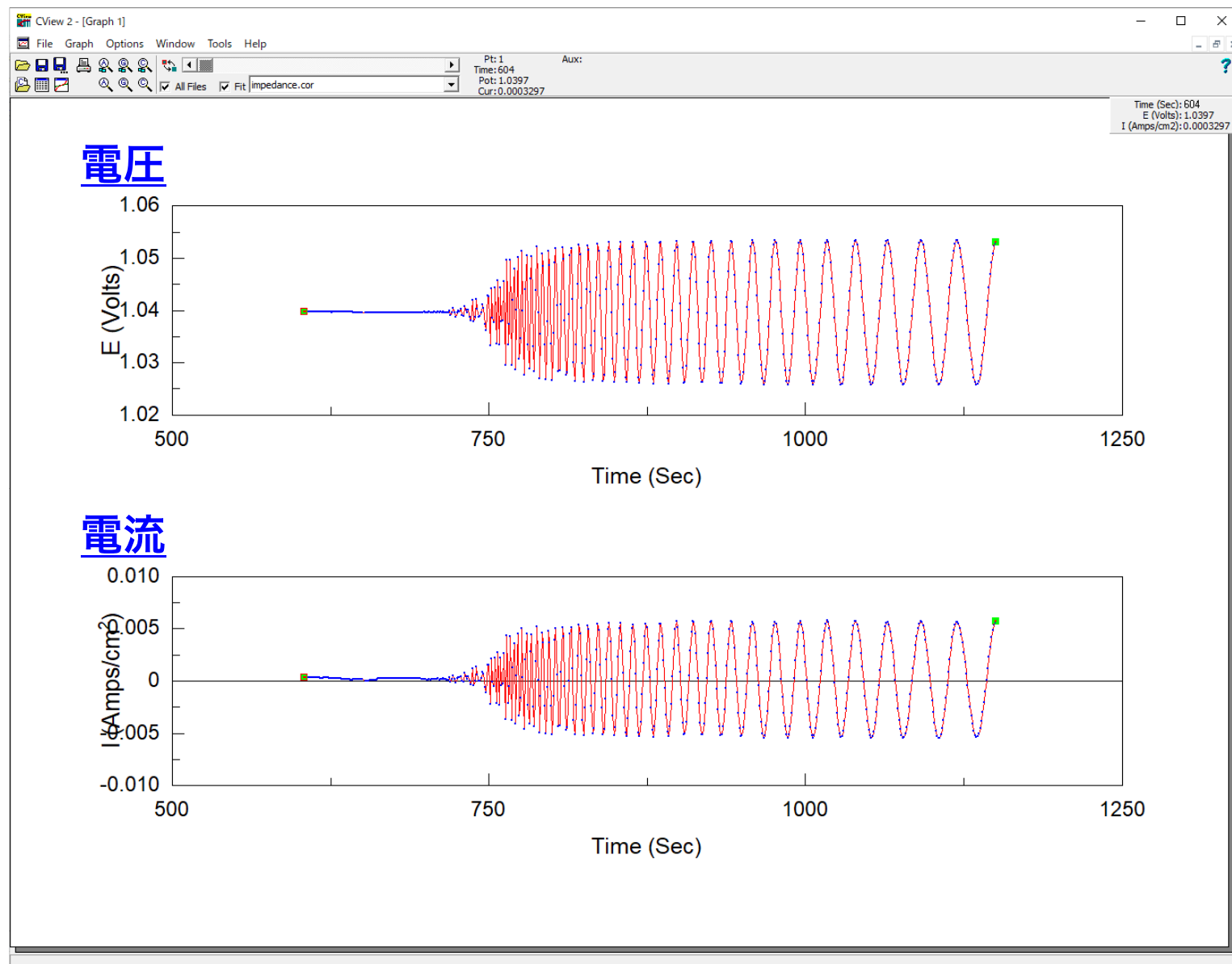


出力／入力インピーダンス比 $|Z|$
位相遅れ θ を算出
(ボード図)

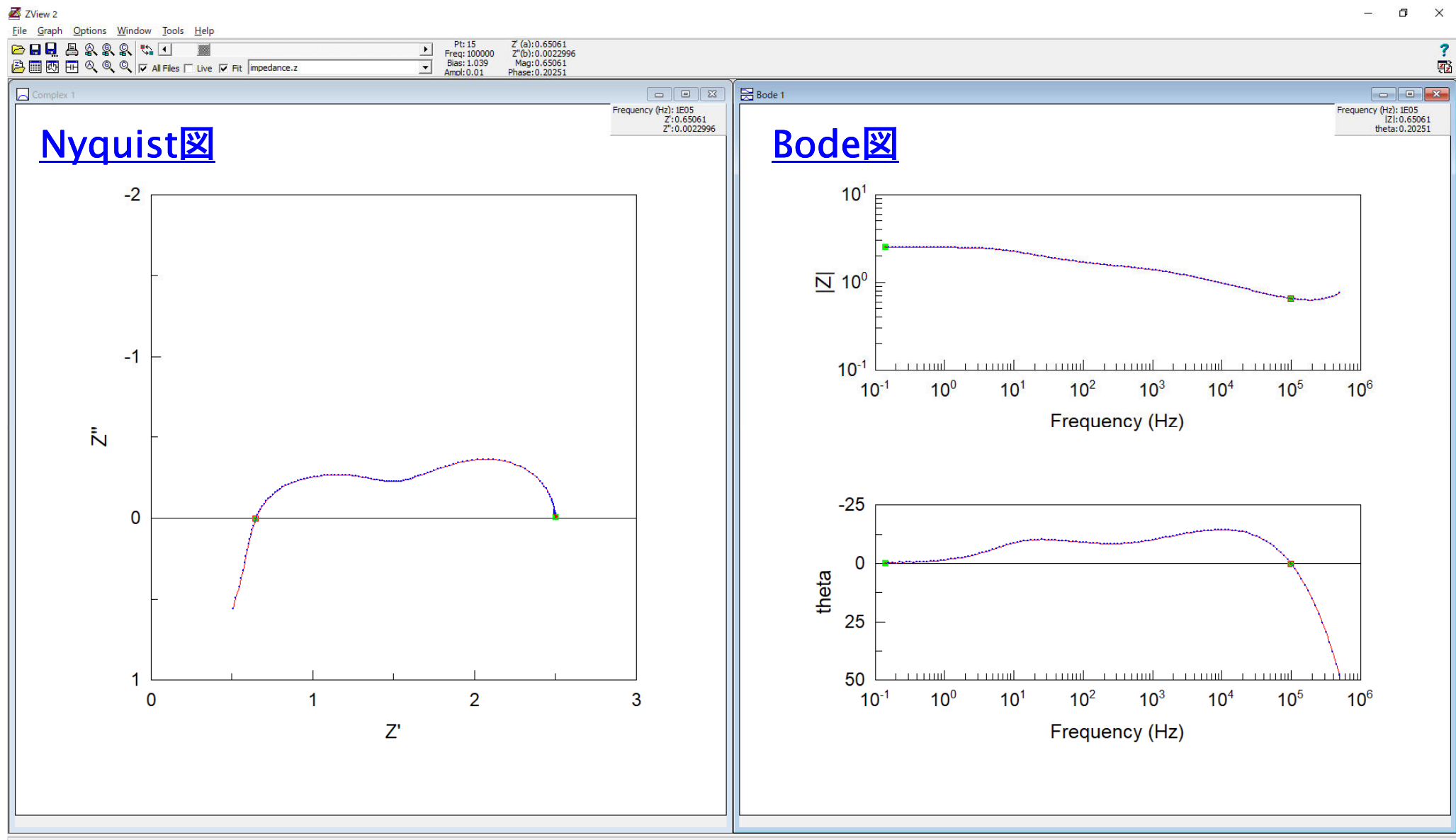


インピーダンス実部, 虚部を
複素平面上に表示
(ナイキスト図)

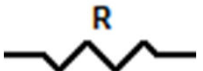
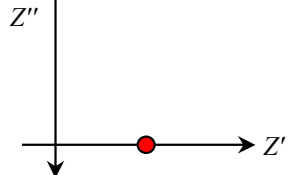
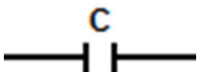
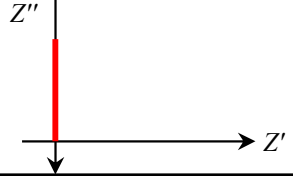
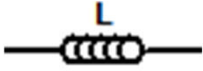
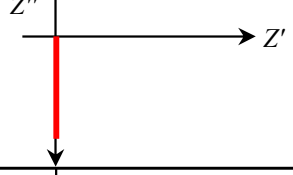
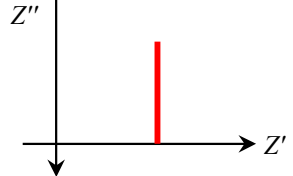
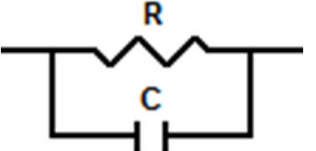
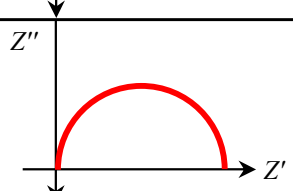
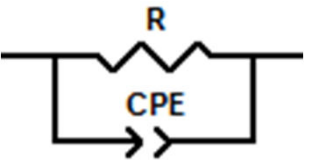
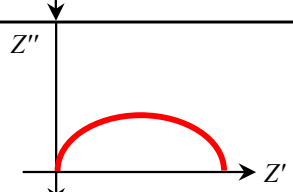
6-2. 交流インピーダンス



6-2. 交流インピーダンス

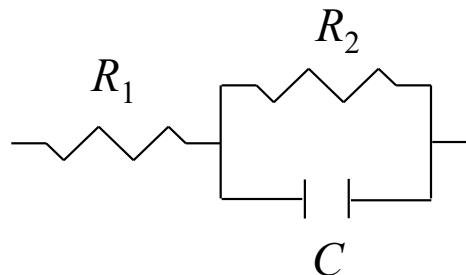


6-2. 交流インピーダンス

要素	Nyquist線図	インピーダンス
		$Z = R$
		$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (j = \sqrt{-1})$
		$Z = \frac{1}{j\omega L}$
		$Z = R + \frac{1}{j\omega C}$
		$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C$ $Z = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R}{1 + j\omega \tau}$
		$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + (j\omega)^p T$ $Z = \frac{R}{1 + (j\omega)^p RT} = \frac{R}{1 + (j\omega \tau)^p}$

6-2. 交流インピーダンス

【問題⑩】 次の回路のNyquist図を作成せよ。



【正解】

$$Z = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + j\omega C} = R_1 + \frac{R_2}{1 + j\omega R_2 C}$$

$$= R_1 + \frac{R_2 (1 - j\omega R_2 C)}{(1 + j\omega R_2 C)(1 - j\omega R_2 C)}$$

$$= R_1 + \frac{R_2}{1 + \omega^2 R_2^2 C^2} - j \frac{\omega R_2^2 C}{1 + \omega^2 R_2^2 C^2}$$

$$Z' = \frac{R_1 + \omega^2 R_1 R_2^2 C^2 + R_2}{1 + \omega^2 R_2^2 C^2}$$

$$Z'' = \frac{\omega R_2^2 C}{1 + \omega^2 R_2^2 C^2}$$

6-2. 交流インピーダンス

【正解のつづき】

$$Z'(1 + \omega^2 R_2^2 C^2) = R_1 + \omega^2 R_1 R_2^2 C^2 + R_2$$

$$\omega^2 R_2^2 C^2 (Z' - R_1) = R_1 + R_2 - Z'$$

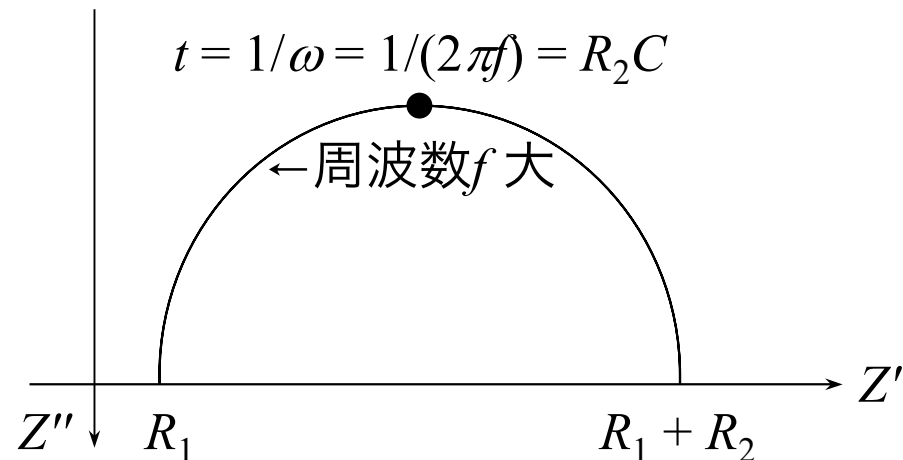
$$\omega = \sqrt{\frac{R_1 + R_2 - Z'}{R_2^2 C^2 (Z' - R_1)}}$$

$$\begin{aligned} Z'' &= \frac{R_2^2 C \sqrt{\frac{R_1 + R_2 - Z'}{R_2^2 C^2 (Z' - R_1)}}}{1 + \frac{R_1 + R_2 - Z'}{Z' - R_1}} \\ &= \frac{R_2 \sqrt{\frac{R_1 + R_2 - Z'}{Z' - R_1}}}{\frac{Z' - R_1 + R_1 + R_2 - Z'}{Z' - R_1}} \end{aligned}$$

$$Z'' = \sqrt{(Z' - R_1)(R_1 + R_2 - Z')}$$

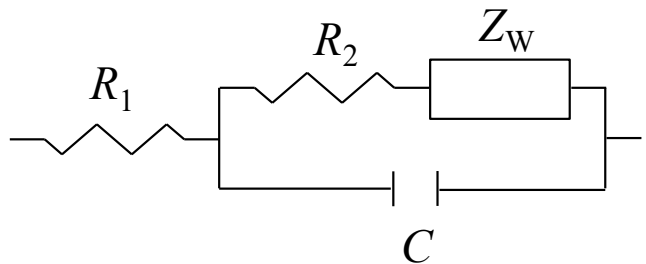
$$Z''^2 = -R_1^2 - R_1 R_2 + Z'(2R_1 + R_2) - Z'^2$$

$$\left(Z' - \frac{2R_1 + R_2}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_2}{2}\right)^2$$

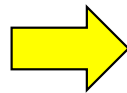


6-2. 交流インピーダンス

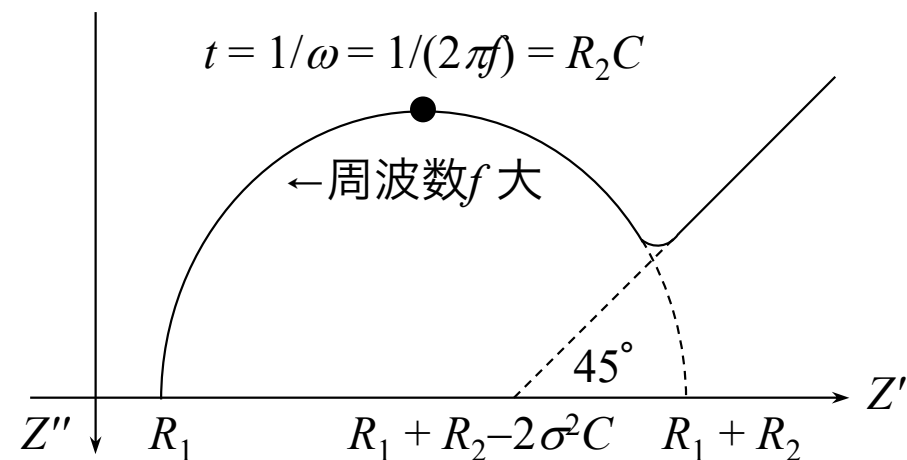
等価回路



$$\frac{1}{Z - R_1} = \frac{1}{R_2 + Z_W} + j\omega C$$



インピーダンス

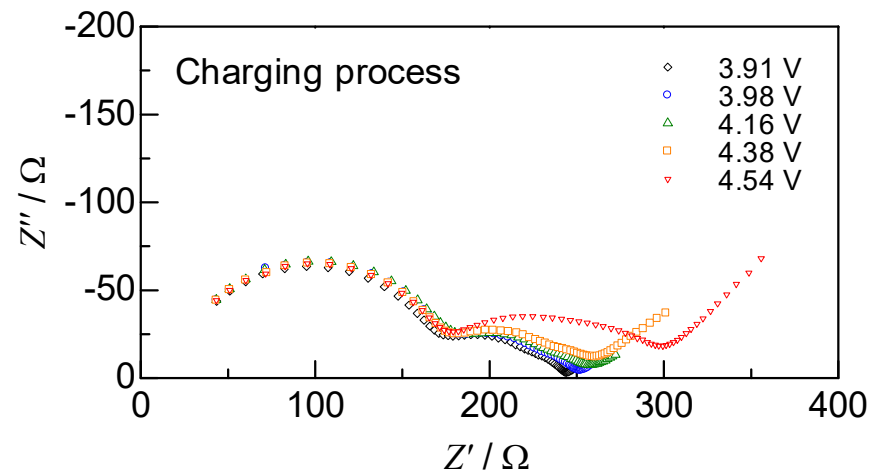


ワールブルグインピーダンス

$$Z_W = \frac{(1-j)\sigma}{\sqrt{\omega}}$$

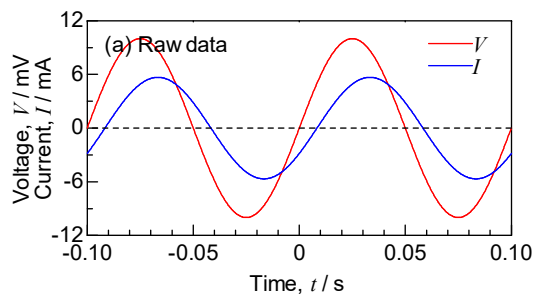
$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2}z^2F^2A} \left(\frac{1}{\sqrt{D_O c_O}} + \frac{1}{\sqrt{D_R c_R}} \right)$$

リチウムイオン電池のインピーダンス

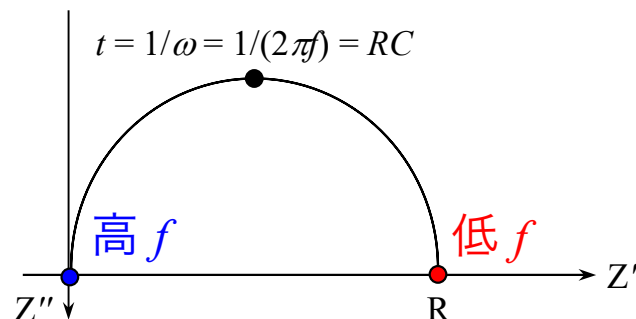


6-2. 交流インピーダンス

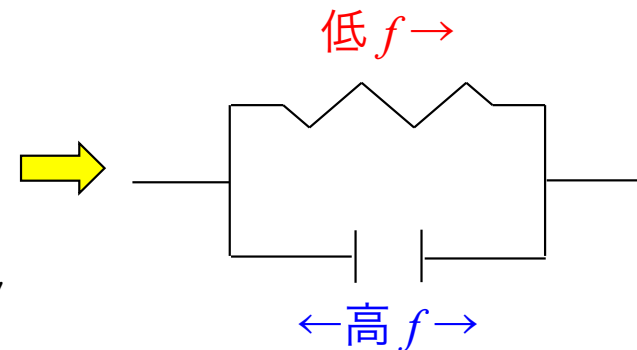
時間場



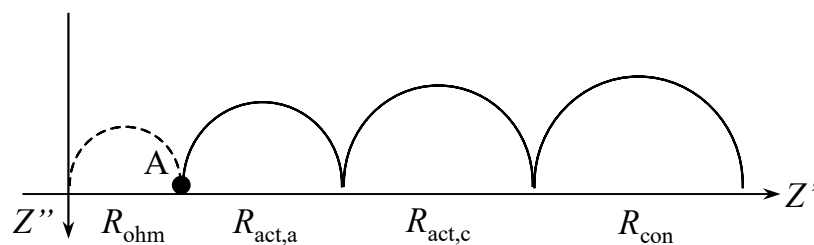
周波数場



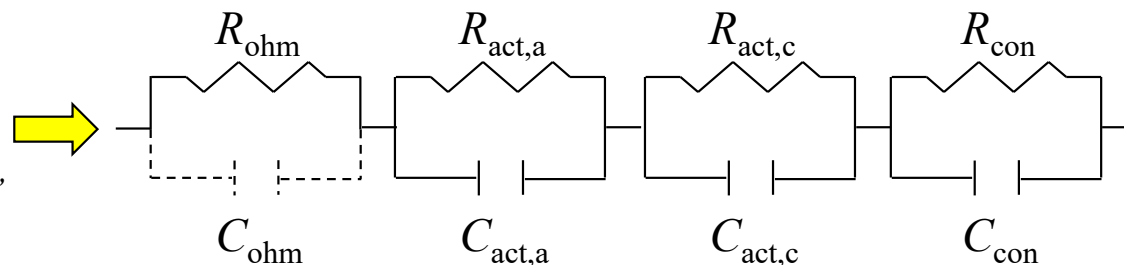
等価回路



インピーダンススペクトル



等価回路



実際のスペクトルでは、円弧が重なって観測される。