

第 2 章

電池概論

2.1 概要

電池の起源は意外と古く、最も最古のものでバグダット近郊の遺跡で発掘された約 2000 年前のバグダット電池が起源であると言われている。一方、科学史では 1800 年におけるボルタの電池が電池の始まりであるとされている [1]。

2.2 電池の分類

一般的に電池呼ばれているものは、化学電池と物理電池に大別される。一般的に用いられている電池が化学電池に該当し、太陽電池等が物理電池に該当する。化学電池は使い切りのものを 1 次電池、充電することで繰り返し使用することができる 2 次電池（いわゆる充電電池）または燃料電池に分けられる。

2.3 電池の指標

2.3.1 エネルギー密度

電池の性能を示す指標には様々なものがあるが、その中で最も重要な指標の 1 つにエネルギー密度が挙げられる。エネルギー密度は、エネルギーの充填度を示すものであり、容積面で制約を受けることの多いコードレス機器では「体積エネルギー密度」が重視され、自動車等で重量を軽くする観点から「重量エネルギー密度」が重視される。一般的に 1 次電池に比べ 2 次電池は、充電・再使用を行うため構造面での工夫が必要となり、エネルギー密度が小さい。

2.3.2 電圧

電池は基本的には正極・負極、電解液、セパレータという要素から構成されている。正極と負極が決まれば原理的に電圧が決定される。正極の電位と負極の電位の差が電池の電圧（起電力）となる。しかし、一般的に種々の内部抵抗や過電圧により、理論電圧と実測値は異なる。

- 電池の分類
 - 化学電池
 - 1 次電池
 - マンガン電池
 - アルカリ電池
 - 2 次電池
 - アルカリ蓄電池
 - ニッケルカドミウム蓄電池
 - ニッケル水素蓄電池
 - プラント電池
 - 有機電解液電池
 - リチウムイオン蓄電池
 - リチウムポリマ蓄電池
 - 燃料電池
 - 固体高分子型燃料電池
 - 固体電解質型燃料電池
 - 熔融炭酸塩型燃料電池
 - リン酸型燃料電池
 - 物理電池
 - 太陽電池
 - 熱起電力電池

Fig.2.1 電池の分類.

電解液が水溶液系の場合は、水の分解電圧の制約を受けるため、2V 程度が最大電圧となる。電極がリチウムのような水と反応する材料の場合は、有機溶媒が使用されるため、分解電圧の幅が広がり高い電圧が実現できる。

2.3.3 電流

取り出せる電流の大きさは、電池材料・電極構成・電池構造に依存する。電流の定義は単位時間あたりの物質の移動量であり、以下の抵抗が関与している。

- 電極、端子などの電気抵抗
- 電極表面での反応物質が電子を授受する際の抵抗
- 電解液中の反応物質が電極に接近し、上記の電子受け渡しの後、電極の沖合いに移動する際の抵抗

電流を取り出すと一般的に電圧が低下するのは、上記のような抵抗が存在するためである。これらを総括して分極と呼ぶこともある。

2.3.4 容量

容量は電気容量とも呼ばれ、充放電により反応した電極材料（活物質）の量を表したものである。一般的には放電容量を示すが、2次電池の場合では充電容量が示される場合もある。容量 C は以下のように書き表すことができる。

$$C[\text{mAh}] = I[\text{mA}] t[\text{h}] \quad (2.1)$$

例えば、容量 1000mAh なら電流 1A で 1 時間放電できることを意味する。

また 2 次電池の場合、1C の放電試験というような表現をすることがある。この C は容量 (Capacity) を意味しており、前の数字の 1 は放電レートを表している。例えば、3Ah の電池なら負荷 3A の放電試験を意味する。すなわち、

$$R[\text{rate}] C[\text{Ah}] = I[\text{A}] \quad (2.2)$$

2.3.5 保存性

電池は化学反応を用いているため、自発的な反応を避けることはできない。一般的に高温ほど反応は進行する*1。また、その程度は材料の特性に依存する。2次電池の保存性には、自己放電と容量回復性の2種類がある。前者は、放置しておくだけでも電池は自然に放電し、残容量が低下する。この現象を自己放電と呼ぶ。これは、電池構成材料の最適化などにより、改善が進んでいる。後者は、充電や放電状態にある電池を特定条件下で保存した後に充放電を行ったとき、初期容量に比べどの程度まで回復するかを示すものである。

2.3.6 サイクル寿命

2次電池だけの指標であり、電流の大きさや充放電深度など使用条件によって大きく変化する。どの電池系においても、大電流で大容量を取り出し続けると寿命は低下する傾向にある。リチウム2次電池の場合、充電電圧を上げると電極表面での副反応が起こりやすくなり、寿命低下が早くなる。

*1 アレニウスの 10 度 2 倍則

第3章

インピーダンス解析

3.1 概要

電池には必ず内部インピーダンスが存在し、内部インピーダンスは電池の内部状態を反映する。ここにインピーダンス解析の意義がある。電池電圧や容量といった指標ではわからない、電池内部の詳細な情報をインピーダンスは提供してくれるからだ。

3.2 交流インピーダンス

電気化学インピーダンス法 [2] は、媒体のインピーダンス (あるいはアドミッタンス) を計測し、電気的特性を評価する方法である。この方法の優れている点は、入力する交流信号の周波数を変えることで、スペクトル解析を行うことができるところにある。すなわち、媒体中の各成分ごとの評価を行うことができる。また、交流インピーダンス法は交流信号を用いるため、媒体へのストレスが少ない優れた非破壊検査の1つである。

3.2.1 インピーダンス測定条件

まず、交流インピーダンス測定法の前提となる測定条件について述べる。交流インピーダンス法の場合、電位信号 $E(\omega)$ と電流信号 $I(\omega)$ の比をとることで、インピーダンス $Z(\omega)$ を算出する。

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (3.1)$$

入力する電位信号と出力される電流信号の比からインピーダンス $|Z|$ を決定でき、電流信号の遅れ (位相差 θ) からインピーダンスを実部成分と虚部成分に分離することができる。実際には、各時間領域での入出力を取り込み、離散フーリエ変換することで周波数領域へと変換し、比をとることでインピーダンスを決定している。これらの測定を各周波数ごとに行うことで、媒体の成分ごとの評価が可能となる。交流インピーダンス測定には、下記条件が前提となっている。

- 因果性
ある時刻での応答は、それ以前のシステムへの入力信号により決定される。すなわち、原因と結果は必ず対応するものとする。
- 線形性
電流 I と電位 E を関数として考えたとき、両者は比例関係にあるとする。しかし、実際には電極表面付近における電流の入出力は非線形である*¹。
- 不変性
測定中に系が変化しないこと。計測にかかる主な時間は、周波数の逆数・積分回数、データ処理等が挙げられる。この中で最も支配的なものが、周波数の逆数である。例えば、1Hz の測定に1分かったとすると、10mHz の測定では10分かかることになる。したがって、最小の周波数によって測定時間が左右されることになる。最小周波数の極限では、測定に無限大の時間を要することとなる。

3.2.2 インピーダンスの図示方法

交流インピーダンス法には、測定で得られたインピーダンスの図示方法が大きく分けて2つある。1つ目がナイキスト線図 (もしくは Cole-Cole Plot) と呼ばれる複素平面上に図示するもの。2つ目が横軸に周波数 f の対数、縦軸にインピーダンス $|Z|$ と位相差 θ を図示するボード線図と呼ばれるものである。

複素平面表示 (ナイキスト線図) では、インピーダンス $Z = Z_{\text{Re}} - jZ_{\text{Im}}$ の実数成分 Z_{Re} を x 軸に、虚数成分 Z_{Im} を y 軸にプロットしたものである。ここで j は虚数である。このナイキスト線図では、 x 軸と y 軸の比を必ず合わせてプロットする。これは R と C の並列成分によって発生する半円の歪みを評価するためである。また、主成分が y 軸の負領域に出現するため、 $-y$ 軸を用いることが常となっている。ボード線図は、 $\log f$ と $\log |Z|$ 及び位相差 θ 相関関係についてプロットする。以下にまとめる。また、Fig. 3.3 に等価回路とナイキスト線図・ボード線図の対応を示す。

Table.3.1 インピーダンス図示法.

	ナイキスト線図	ボード線図
長所	視覚的にわかり易い	周波数との相関が一目でわかる
短所	周波数との相関が不明	視覚的に判断しづらい

*¹ 後述するバトラーポルマー式 (4.29)。

3.2.3 等価回路

ここでは、インピーダンス解析で最も基本的な等価回路の1つである R と C が並列に接続された回路 (Fig. 3.1) の解析を行う。合成インピーダンスを求め、複素平面上でこの回路がどのような軌跡を描くかを算出する。

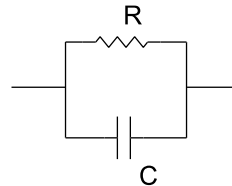


Fig.3.1 R と C の並列回路.

Fig. 3.1 の合成インピーダンスは、

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega CR} \quad (3.2)$$

実部と虚部に分解すると、

$$Z = Z_{\text{Re}} - jZ_{\text{Im}} \quad (3.3)$$

$$= \frac{R}{1 + (\omega CR)^2} - j \frac{\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2} \quad (3.4)$$

したがって、実部と虚部のインピーダンスは、

$$Z_{\text{Re}} = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2} \quad (3.5)$$

$$Z_{\text{Im}} = \frac{\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2} \quad (3.6)$$

(3.5) と (3.6) 式から ω を消去する。(3.5) を ω について解けば、以下を得る。

$$\omega = \frac{1}{CR} \sqrt{\frac{R}{Z_{\text{Re}}} - 1} \quad (3.7)$$

(3.7) と (3.6) 式より、

$$Z_{\text{Re}}^2 - RZ_{\text{Re}} + Z_{\text{Im}} = 0 \quad (3.8)$$

ここで、平方完成を行えば以下を得る。

$$\left(Z_{\text{Re}} - \frac{R}{2} \right)^2 + Z_{\text{Im}} = \left(\frac{R}{2} \right)^2 \quad (3.9)$$

これは、円の方程式に他ならない。R と C の並列回路は、複素平面上に中心 $(R/2, 0)$ 、半径 $R/2$ の半円を描くことがわかる (縦軸は負の値を上向きにとっている)。また、半円の頂点は、

$$Z_{\text{Im}} = \frac{R}{2} \quad (3.10)$$

したがって、(3.6) 式より、

$$(\omega CR)^2 - 2\omega CR + 1 = 0 \quad (3.11)$$

よって、

$$\omega = \frac{1}{CR} \quad (3.12)$$

を得る。ここで、 $CR = \tau$ は時定数と呼ばれるパラメータであり、この式から容量 C を決定することができる。

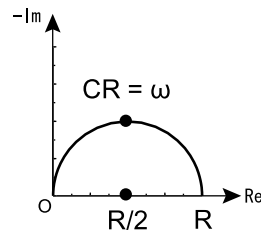


Fig.3.2 R/C 回路のナイキスト線図.

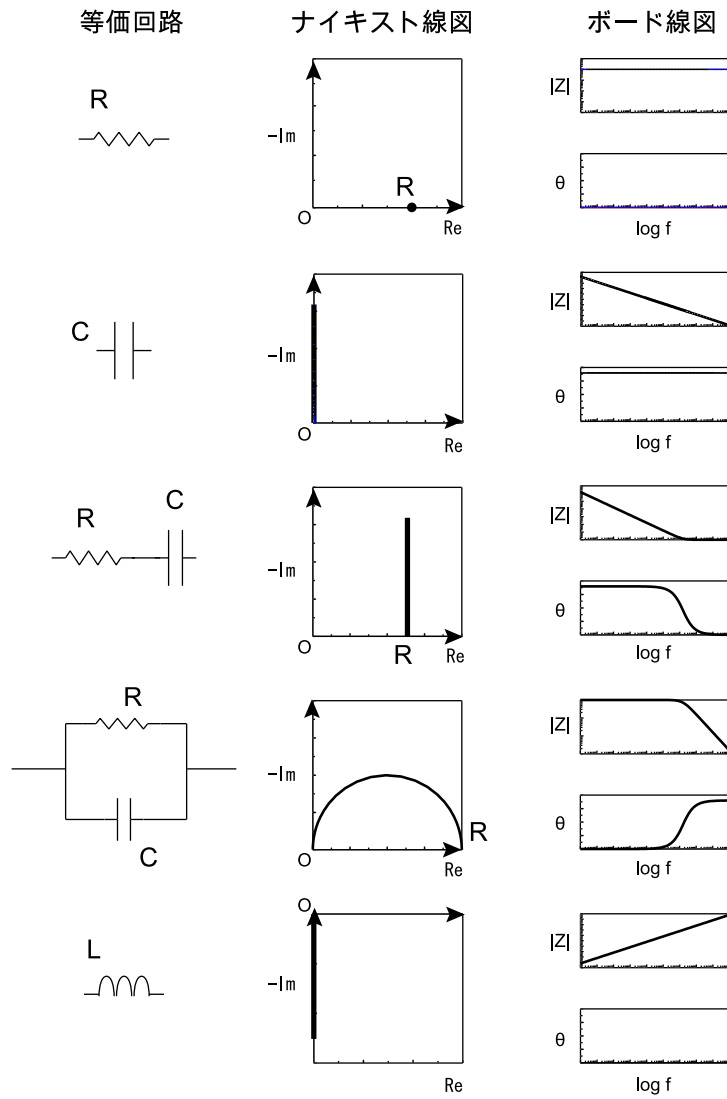


Fig.3.3 等価回路.

第 4 章

電気化学

4.1 概要

電池の両端に電圧をかけると電極表面に電気二重層を形成する [3]。この電気二重層の容量は非常に小さいため、すぐに電気二重層を流れる充電電流は減少する。このようにして電極表面において静電場が形成されると、静電場によって電極反応が起こり、ファラデー電流が流れる。この章では電極表面付近における現象について取り扱っていく。

4.2 電荷移動過程

4.2.1 電極反応速度

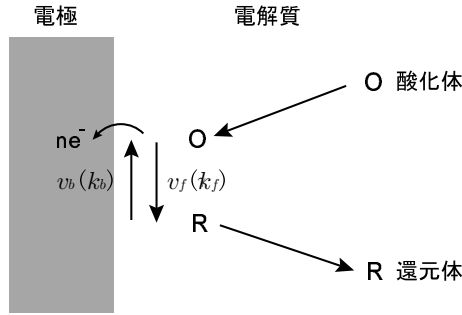


Fig.4.1 電極反応の経路.

いま、次のような電極反応を考える (Fig. 4.1)。



ここで $v_{f/b}$ [mol/cm²s] と $k_{f/b}$ [cm/s] は、単位面積当たりの反応速度と速度定数を表している。f と b は反応の正方向と逆方向をそれぞれ表しており、n は価数である。次に酸化体 (O) と還元体 (R) の濃度をそれぞれ $C_O(x, t)$ と $C_R(x, t)$ [mol/cm³] とすると、電極表面にお

ける各反応速度は以下のように書くことができる (ここで、電極の表面を $x = 0$ と定義する)。

$$v_f = k_f C_O(0, t) \quad (4.2)$$

$$v_b = k_b C_R(0, t) \quad (4.3)$$

ファラデーの法則 [4] より、電気量 Q [C] と電解によって消費される酸化体 (O) または生成される還元体 (R) の正味のモル数 N [mol] は、

$$Q = -nFN \quad (4.4)$$

と表される。 F はファラデー定数*1である。よって、ファラデー電流 I は、以下のように表される。

$$I = \frac{dQ}{dt} = -nF \frac{dN}{dt} \quad (4.5)$$

ここで、 dN/dt [mol/s] は電極反応速度 v [mol/cm²s] に電極表面積 A [cm²] を掛けたものであるから、電流 I は

$$I = -nFAv \quad (4.6)$$

と書き表すことができる。したがって、電流 I は電極反応速度 v を表す。(4.6) 式を (4.2)、(4.3) 式について解くと、

$$|I_f| = nFAv_f \quad (4.7)$$

$$|I_b| = nFAv_b \quad (4.8)$$

ここで、 I_f と I_b は正方向及び逆方向の電解電流を示している。(4.6) 式の正味の電解電流 I は、これら I_f 、 I_b の電流の差であるから、次のように与えられる。

$$\begin{aligned} I &= -(|I_f| - |I_b|) \\ &= -nFA(v_f - v_b) \\ &= -nFA \left\{ k_f C_O(0, t) - k_b C_R(0, t) \right\} \end{aligned} \quad (4.9)$$

4.2.2 電極反応速度定数

電極反応速度定数 k_f 及び k_b は電極電位に依存する。まず、速度定数がアレニウス式 (Arrhenius equation) *2 によって表されると仮定する。

$$k_f = A_f e^{-\Delta G_f^\ddagger / RT} \quad (4.10)$$

$$k_b = A_b e^{-\Delta G_b^\ddagger / RT} \quad (4.11)$$

*1 電子 1 個の電気量 e にアボガドロ数 N_A をかけたもの。 $F = 96485C$

*2 http://www.chem.kindai.ac.jp/class/reaction/arrhe_plot.htm

ここで、 G_f^\ddagger と G_b^\ddagger は正反応・逆反応の活性化エネルギー（アレニウスパラメータ）であり、 A_f と A_b はアレニウス式で見られる頻度因子である。電極反応では活性化エネルギーは電極電位によって変化する。これを模式的に表したものを Fig. 4.2 に示す。ここではポテンシャルエネルギー曲線は電位が異なっても変化しないものとする。 $E = 0$ の曲線は、ある条件下での任意の電位基準に対して電極電位が 0 であることを意味しており、 $E = E$ は電極電位を E だけ正方向に変化させた場合に相当する。

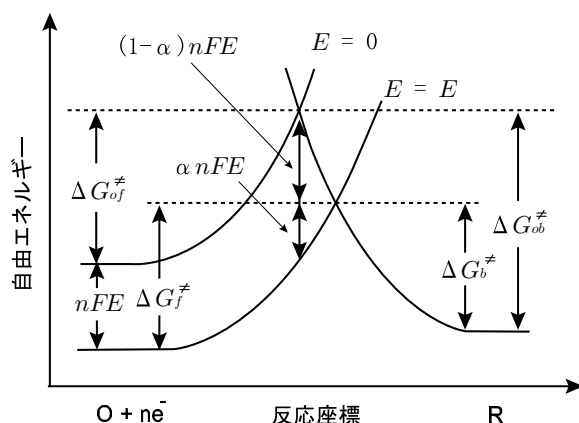


Fig.4.2 電荷移動過程におけるポテンシャルエネルギー。

Fig. 4.2 からわかるように、正反応の電位 E における活性化エネルギーは、全エネルギー変化 (nFE) のうち α ($0 < \alpha < 1$) の割合だけ、 $E = 0$ の場合より高い。一方で逆反応の電位 E での活性化エネルギーは $E = 0$ の場合より、 $(1 - \alpha)nFE$ だけ低くなっている。ここで、 α は移動係数と呼ばれ、電極反応の速度論的パラメータの 1 つである。

$$\Delta G_f^\ddagger = \Delta G_{0f}^\ddagger + \alpha nFE \tag{4.12}$$

$$\Delta G_b^\ddagger = \Delta G_{0b}^\ddagger - (1 - \alpha)nFE \tag{4.13}$$

(4.12) と (4.13) 式を (4.10) と (4.11) 式にそれぞれ代入すると、

$$k_f = A_f \exp \left[-\frac{\Delta G_{0f}^\ddagger}{RT} \right] \exp \left[-\frac{\alpha nFE}{RT} \right] \tag{4.14}$$

$$k_b = A_b \exp \left[-\frac{\Delta G_{0b}^\ddagger}{RT} \right] \exp \left[\frac{(1 - \alpha)nFE}{RT} \right] \tag{4.15}$$

ここで、次のように置くと

$$k_f^0 = A_f \exp \left[-\frac{\Delta G_{0f}^\ddagger}{RT} \right] \tag{4.16}$$

$$k_b^0 = A_b \exp \left[-\frac{\Delta G_{0b}^\ddagger}{RT} \right] \tag{4.17}$$

(4.14) と (4.15) 式は以下のように書き直せる。

$$k_f = k_f^0 \exp \left[- \frac{\alpha n F E}{RT} \right] \quad (4.18)$$

$$k_b = k_b^0 \exp \left[\frac{(1 - \alpha) n F E}{RT} \right] \quad (4.19)$$

k_f^0 と k_b^0 は電位 E に無関係であり、 $E = 0$ における速度定数に相当する。平衡状態では、 $I = 0$ 及びバルク濃度と電極表面濃度は等しい。今、 $C_O^* = C_R^*$ の場合^{*3}について考えると平衡状態であるから $v_f = v_b$ 、したがって (4.2) と (4.3) 式より、 $k_f = k_b$ を得る。 $k_f = k_b$ に (4.18) と (4.19) 式を代入し、電位 E について解けば下式を得る。

$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{k_f^0}{k_b^0} + \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \right) \\ &= E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \end{aligned} \quad (4.20)$$

これはネルンストの式^{*4}に他ならない。すなわち、平衡状態では電位 $E = E_{\text{eq}}$ と濃度 C_O^* 及び C_R^* の間にはネルンストの式が成立する。ここで、 $E^{0'}$ は式量電位と呼ばれるものである。次に濃度を活量を用いて表記し直す。活量と濃度は以下のような関係にある。ここで、活量 $a_{O/R}$ は熱力学に有効な濃度を意味し、 $\gamma_{O/R}$ は活量係数と呼ばれるものである。

$$a_{O/R} = \gamma_{O/R} C_{O/R} \quad (4.21)$$

(4.21) 式より (4.20) 式は、

$$\begin{aligned} E^{0'} &= E - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O}{\gamma_R} \\ &= E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O}{\gamma_R} \end{aligned} \quad (4.22)$$

のように書き直すことができる。ここで、 E_0 は標準電極電位を意味している。まとめると平衡状態における濃度及び活量係数を用いたネルンストの式は、以下のように表記することができる。

$$E_{\text{eq}} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad (4.23)$$

$$E^{0'} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O}{\gamma_R} \quad (4.24)$$

ここで、 E_{eq} は平衡状態における電位を、 $E^{0'}$ は式量電位、 E_0 は標準電極電位をそれぞれ表している。

^{*3} ここで C_O^* 及び C_R^* は平衡状態における $C_O^* = C_O(0, t)$ 、 $C_R^* = C_R(0, t)$ を意味する。

^{*4} <http://www.f-denshi.com/000TokiwaJPN/35chmth/b02elchm.html>

4.2.3 電荷移動過程における電流と電位

次に $k_f = k_b$ が成り立つとき、以下のようなパラメータを考える。

$$k^O = k_f^0 \exp\left[-\frac{\alpha n F E^{0'}}{RT}\right] = k_b^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)n F E^{0'}}{RT}\right] \quad (4.25)$$

ここで、 k^O は標準速度定数と呼ばれる速度論的パラメータの1つである。この k^O を用いて (4.18) 及び (4.19) 式を書き換える。

$$\begin{aligned} k_f &= k_f^0 \exp\left[\frac{\alpha n F E}{RT}\right] \\ &= k^O \exp\left[\frac{\alpha n F E^{0'}}{RT} - \frac{\alpha n F E}{RT}\right] \\ &= k^O \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT}(E - E^{0'})\right] \end{aligned} \quad (4.26)$$

同様に、

$$k_b = k^O \exp\left[\frac{(1-\alpha)n F}{RT}(E - E^{0'})\right] \quad (4.27)$$

得られた k_f 及び k_b を (4.9) 式に代入すると、

$$I = -nFAk^O \left\{ C_O(0,t) \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT}(E - E^{0'})\right] - C_R(0,t) \exp\left[\frac{(1-\alpha)n F}{RT}(E - E^{0'})\right] \right\} \quad (4.28)$$

が得られる。この式はバトラー・ボルマー式と呼ばれ、電荷移動過程における電流と電位の関係を示す一般式である。ここで、 k^O と α は速度論的パラメータであり、 k^O は電極反応の容易さを表すパラメータである。この値が大きいくほど、速やかに平衡状態に達し、小さい場合は遅い。 α は Fig. 4.2 におけるようにポテンシャルエネルギーの対称性を表したものである。

次にこのバトラー・ボルマー式の平衡状態 ($E = E_{\text{eq}}$) について考える。平衡状態なので正味の電流 ($I=0$) は流れない。

$$\begin{aligned} I_0 &= nFAk^O C_O^* \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT}(E_{\text{eq}} - E^{0'})\right] \\ &= nFAk^O C_R^* \exp\left[\frac{(1-\alpha)n F}{RT}(E_{\text{eq}} - E^{0'})\right] \end{aligned} \quad (4.29)$$

ここで、 I_0 は平衡状態における電解電流を示し、交換電流と呼ばれるものである。前節求めた

(4.23) を (4.29) 式に代入し、電流密度 $i_0 = I_0/A$ について解くと次式を得る。

$$\begin{aligned} i_0 &= nFk^O C_R^* \exp \left[(1-\alpha) \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \right] \\ &= nFk^O (C_O^*)^{1-\alpha} (C_R^*)^\alpha \end{aligned} \quad (4.30)$$

最後に (4.29) 式を電流密度と (4.30) 式を用いて書き直すと、

$$\begin{aligned} i_f = I/A &= -i_0 \left\{ \frac{(C_R^*)^{-\alpha}}{(C_O^*)^{1-\alpha}} C_O \exp \left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] - \frac{(C_O^*)^{\alpha-1}}{(C_R^*)^{-\alpha}} C_R \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\} \\ &= -i_0 \left\{ \frac{C_O}{C_O^*} \exp \left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] - \frac{C_R}{C_R^*} \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.31)$$

が得られる。ここで、 $\eta = E - E_{\text{eq}}$ は過電圧と呼ばれ、電極電位の平衡電位からのズレとして定義される。

4.3 物質移動過程

Fig. 4.1 のような電極反応が進行すると、電極表面における酸化体 (O) 及び還元体 (R) の濃度とバルク濃度に差が生じる。このような場合における拡散現象について検証する。いま、電極表面が平面であり、物質移動が線形拡散によってのみ起こるものとする。解析を簡単にするために、下記の初期条件と境界条件^{*5}のもとで解析を行う。

$$C_{O/R}(x, 0) = C_{O/R}^* \quad (4.32)$$

$$C_{O/R}(x, t) = C_{O/R}^* \quad (x \rightarrow \infty) \quad (4.33)$$

$$\frac{i_f}{nF} = -D_O \frac{\partial C_O}{\partial x} = D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} \quad (4.34)$$

(4.34) 式の境界条件が意味するところは、電流が電極表面における濃度勾配に比例することである。また、電極表面における濃度と電位は $C_O = C_O^*$ 、 $C_R = C_R^*$ かつ $E = E_{\text{eq}}$ であるものとする。まず、定常項と摂動項に分け解析を行う。

$$i_f = i_{f_0} + i_{f_1} \quad (4.35)$$

電流は流れていないので $i_{f_0} = 0$ であり、 $\eta = 0$ である。摂動項はバトラー・ボルマー式 (4.31) の全微分より

$$i_{f_1} = \left. \frac{\partial i_f}{\partial C_O^s} \right|_{x=0} C_{O1}^s + \left. \frac{\partial i_f}{\partial C_R^s} \right|_{x=0} C_{R1}^s + \left. \frac{\partial i_f}{\partial \eta^s} \right|_{x=0} \eta_1^s \quad (4.36)$$

*5 ここでは、還元電流を負にとる

ここで、s は surface を表している。以後は省略する。

$$\left. \frac{\partial i_f}{\partial C_O} \right|_{x=0} = -\frac{i_0}{C_O^*} \quad (4.37)$$

$$\left. \frac{\partial i_f}{\partial C_R} \right|_{x=0} = \frac{i_0}{C_R^*} \quad (4.38)$$

$$\left. \frac{\partial i_f}{\partial \eta} \right|_{x=0} = i_0 \frac{\alpha n F}{RT} \quad (4.39)$$

したがって、(4.36) 式より

$$i_{f1} = i_0 \frac{\alpha n F}{RT} \eta_1 - \frac{i_0}{C_O^*} C_{O1} + \frac{i_0}{C_R^*} C_{R1} \quad (4.40)$$

次に解を仮定する。

$$i_{f1} = \tilde{i}_f \exp^{j\omega t} \quad (4.41)$$

$$\eta_1 = \tilde{\eta} \exp^{j\omega t} \quad (4.42)$$

$$(C_{O/R})_1 = \tilde{C}_{O/R} \exp^{j\omega t} \quad (4.43)$$

よって、

$$\tilde{i}_f = i_0 \frac{\alpha n F}{RT} \tilde{\eta} - \frac{i_0}{C_O^*} \tilde{C}_O + \frac{i_0}{C_R^*} \tilde{C}_R \quad (4.44)$$

$\tilde{\eta}$ について解くと下式を得る。ここで、 $\tilde{\eta}/\tilde{i}_f$ はオームの法則よりインピーダンス Z に他ならない。

$$\frac{\tilde{\eta}}{\tilde{i}_f} = Z = \frac{RT}{nF} \frac{\tilde{i}_f}{i_0} - \frac{RT}{nF} \left[\frac{\tilde{C}_R}{C_R^*} - \frac{\tilde{C}_O}{C_O^*} \right] \quad (4.45)$$

ここで、下記のパラメータを導入する。

$$g = \frac{-\tilde{C}_R/C_R^*}{\tilde{i}_f} \quad (4.46)$$

$$h = \frac{\tilde{C}_O/C_O^*}{\tilde{i}_f} \quad (4.47)$$

導入したパラメータを用いて、(4.45) 式を書き直す。

$$\tilde{\eta} = \frac{RT}{nF} \frac{\tilde{i}_f}{i_0} + \frac{RT}{nF} [g + h] \quad (4.48)$$

次に拡散方程式 (diffusion equation) から、導入したパラメータを決定する。

$$\frac{\partial C_{O/R}}{\partial t} = D_{O/R} \left(\frac{\partial^2 C_{O/R}}{\partial x^2} \right) \quad (4.49)$$

先ほど同様に、定常項と摂動項に分け解析を行う。

$$C_{O/R} = C_{O/R_0} + C_{O/R_1} \quad (4.50)$$

$$C_{O/R_1} = \tilde{C}(x)_{O/R} \exp^{j\omega t} \quad (4.51)$$

(4.49) 式に (4.50) 及び (4.51) 式を代入すると、下式を得る。ここでは、先に C_R について展開を行う。

$$j\omega \tilde{C}_R(x) = D_R \frac{\partial^2 \tilde{C}_R}{\partial x^2} \quad (4.52)$$

解を仮定し、

$$\tilde{C}_R(x) = N_R \exp(-\lambda x) \quad (4.53)$$

(4.52) 式に代入すると、以下を得る。

$$\tilde{C}_R(x) = N_R \exp\left(-x \sqrt{\frac{j\omega}{D_R}}\right) \quad (4.54)$$

次に境界条件より、

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{i}_f}{nF} &= D_R \frac{\partial \tilde{C}_R}{\partial x} \\ &= D_R N_R \left(-\sqrt{\frac{j\omega}{D_R}}\right) \exp\left[-x \sqrt{\frac{j\omega}{D_R}}\right] \end{aligned} \quad (4.55)$$

(4.54) 及び (4.55) 式より、 $\tilde{C}_R(x)$ について解けば、

$$\tilde{C}_R(x) = -\frac{\tilde{i}_f}{nF} \frac{1}{\sqrt{j\omega D_R}} \quad (4.56)$$

同様にして、下式を得る。

$$\tilde{C}_O(x) = \frac{\tilde{i}_f}{nF} \frac{1}{\sqrt{j\omega D_O}} \quad (4.57)$$

得られた (4.56) と (4.57) 式を (4.46) と (4.47) 式に代入すると、g と h を決定できる。

$$g = \frac{1}{nF \sqrt{j\omega D_R} C_R^*} \quad (4.58)$$

$$h = \frac{1}{nF \sqrt{j\omega D_O} C_O^*} \quad (4.59)$$

得られた g と h を (4.45) 式に代入すると、以下を得る。

$$Z = \frac{RT}{nF i_0} + \frac{RT}{n^2 F^2 C^*} \left(\frac{1}{\sqrt{j\omega D_O}} + \frac{1}{\sqrt{j\omega D_R}} \right) \quad (4.60)$$

ここで、第1項は電荷移動抵抗であり、第2項はワールブルグインピーダンスに他ならない。電荷移動抵抗は電流 i_0 に依存しているのに対し、ワールブルグインピーダンスはバルク濃度 C^* と拡散係数 D にそれぞれ依存している。

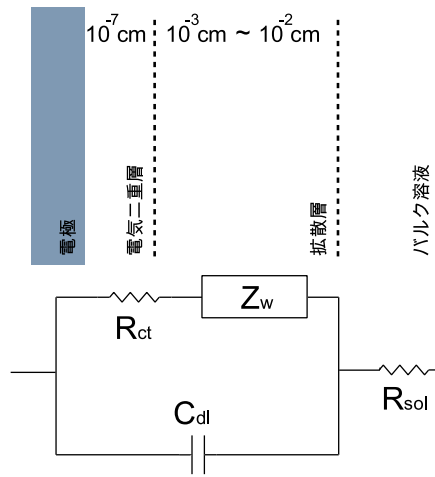


Fig.4.3 電極表面におけるインピーダンス.