種々の条件下における多孔質電極の電気化学インピーダンスの 伝送線モデル解析解に基づく予測

城間 純,* 五百蔵 勉

産業技術総合研究所電池技術研究部門 (〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31)

Expected Electrochemical Impedance Responses of Porous Electrodes Based on Theoretical Solutions of Transmission-line Models

Zyun SIROMA* and Tsutomu IOROI

Research Institute of Electrochemical Energy, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

* Corresponding author: siroma.z@aist.go.jp

ABSTRACT

Based on mathematical solutions of the impedances of one-dimensional transmission-line models, a variety of models of porous electrodes are made to cope with possible actual cases. In the examined models, ionic resistance in pores, faradaic impedance, and electronic resistance are considered. Numerical calculation of the impedance values of each model revealed the effects of each parameters on the behaviors of the Cole-Cole plots. In addition, effects of additional elements set at the both ends of the transmission-line model, which determine the boundary conditions, were also examined. Finally, possibility to extract the impedance at the interface only by reverse-estimation was investigated. Although this attempt has been achieved, it is also demonstrated that inaccuracies of the assumed parameters might deteriorate the estimated values.

© The Electrochemical Society of Japan, All rights reserved.

Keywords : Electrochemical Impedance, Transmission-line Model, Mathematical Solution

1. 緒 言

多孔質電極など厚さのある電極のインピーダンス応答を考える場合、局所的な電極 | 電解質界面の位置によりイオン抵抗や電子抵抗の寄与の程度が異なるため、Fig. 1のような多数の微小な素子から成る「分布定数型等価回路」を想定して解析する必要がある¹。ここで、各微小素子が線形で、位置によらず一定の値を持つと想定される場合、無限小の素子から成る連続体とみなした微分方程式を解くことで解析解を得ることができ、「伝送線モデル」として知られている²⁻⁵。特に Fig. 1において電子抵抗 R_e がゼロ、界面インピーダンス Z_{IF} がキャパシタンス (電気二重層容量) のみの場合の単純な伝送線モデルは Fig. 2(a) のようになる (以降、無限小の素子から成る無限段のはしご状回路であることを灰色の領域で図示) が、この解は、電極厚さを L [cm] として

$$Z_{\text{total}} = \sqrt{\frac{r_{\text{ion}}}{j\omega C_{\text{dl}}}} \coth(L\sqrt{j r_{\text{ion}} \omega C_{\text{dl}}}) \quad (1)$$

あるいは

$$Z_{\text{total}} = \sqrt{\frac{R_{\text{ion}}}{j\omega C_{\text{dl}}}} \coth \sqrt{j R_{\text{ion}} \omega C_{\text{dl}}} \quad (2)$$

と表される⁵。ここで、Eq. (1) はパラメーターとして体積当たりの値 r_{ion} [$\Omega \text{ cm}$], C_{dl} [F cm^{-3}] を用いた場合、Eq. (2) は面積当たりの値 R_{ion} [$\Omega \text{ cm}^2$] ($= r_{\text{ion}} L$), C_{dl} [F cm^{-2}] ($= C_{\text{dl}} L$) を用いた場合であり、どちらも系全体のイン

Figure 1. (Color online) Transmission-line model used to describe a porous electrode, where R_{ion} , R_e , and Z_{IF} represent ionic resistance, electronic resistance, and impedance of electrode | electrolyte interface, respectively.

ピーダンス Z_{total} は [$\Omega \text{ cm}^2$] の次元を持つ。Equation (1) に典型的な数値を代入して得たインピーダンスの Cole-Cole プロットを Fig. 2(b) に示す。このように、界面インピーダンスが容量成分のみの場合、高周波領域において 45° の直線、低周波領域において垂直線を描き、この低周波領域での実数成分がイオン抵抗 R_{ion} ($= r_{\text{ion}} L$) の $1/3$ となることから、多孔質電極内部の有効イオン伝導度測定の目的で利用されている⁶。しかしながら、界面インピーダンスが単純な容量成分だけでない場合や電子抵抗も無視で

Figure 2. (Color online) (a) Model and (b) Cole-Cole plot of the impedance of Eq. (1) with the parameters of $L = 100 \mu\text{m}$ and $c_{dl} = 100 \text{ F cm}^{-2}$, where r_{ion} is varied in a range of 0–100 $\Omega \text{ cm}$.

きない場合など、より複雑な場合のインピーダンスの解析解については、数式自体は既に報告^{7–10}があるものの、その値が実際にどのような挙動をするのか系統的に調べた報告はほとんどない。そこで本稿では、実際の測定結果の解析に利用できるかどうかの判断材料にすることを目的に、これらの解析解を用いて種々のモデルでのインピーダンスの理論値とそのパラメーター依存性について計算し、各パラメーターがインピーダンス応答（特に Cole-Cole プロットにおける形状）とどのような関係があるのかを調べた結果を述べる。また、イオン抵抗・電子抵抗が既知として与えられている条件下、系全体のインピーダンスから逆算により界面インピーダンスのみを推定する計算の妥当性についても検討した。

なお、本稿での議論の対象ではないが、Fig. 2(a)に示した単純な RC から成る伝送線モデルは、多孔質電極のモデルとして用いられるだけでなく、拡散を表現するワールブルグインピーダンスとも等価である^{9,11}。その場合、Eq. (1)に用いるパラメーターは

$$c_{dl} = nF \div \frac{\partial E}{\partial c} \quad (3)$$

$$r_{ion} = \frac{\partial E}{\partial c} \div nFD \quad (4)$$

あるいは平衡電位条件下に限定すれば

$$c_{dl} = \frac{n^2 F^2}{RT} \cdot c \quad (5)$$

$$r_{ion} = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{Dc} \quad (6)$$

として、ワールブルグインピーダンスのパラメーターである活物質の濃度 c 、拡散係数 D など読み替えることに

Figure 3. Three variations of transmission-line models (a) without and (b) with z_C elements under open-ended conditions, and (c) under a generalized boundary condition with four external elements. Gray areas represent continuous stacks of infinitesimal elements.

なる。有限拡散の場合、拡散距離が拡散層の厚さに到達する時間 τ が

$$\sqrt{\pi D \tau} = L \quad (7)$$

で概算できることから、有限拡散ワールブルグインピーダンスを特徴づける周波数が

$$\omega_0 = \frac{1}{\tau} = \frac{\pi D}{L^2} \quad (8)$$

で与えられる。多孔質電極のモデルの場合、これに相当する特性周波数は Eq. (8) を c_{dl} と r_{ion} で表現した

$$\omega_0 = \frac{\pi}{L^2 c_{dl} r_{ion}} \quad (9)$$

と考えられ、これは Fig. 2(b)で見られる高周波領域（45°線）と低周波領域（垂直線）の境界となっている。

2. 方法

本研究では伝送線モデルとして Fig. 3(a)–(c)に示した各パターンをベースにモデルを作成した。これらの回路のインピーダンス解析解としては、それぞれ以下の式が示されている^{7–10}。

Figure 3(a)は電子抵抗を無視できる場合で、

$$Z_{\text{total}} = \sqrt{z_A z_B} \coth L \sqrt{\frac{z_A}{z_B}} \quad (10)$$

となる。このモデルには Fig. 2の回路も含まれ、 $z_A = r_{ion}$ 、 $z_B = 1/j\omega c_{dl}$ とすれば Eq. (1)となるが、より一般化した式であり、 z_B のみならず z_A にも任意の複素インピーダ

ンス値を代入することが可能である（例えば固体電解質の場合に粒界の容量成分を z_A に反映させるなど）。

Figure 3(b) は、本稿では電子抵抗に相当する z_C を無視しない場合であり、

$$Z_{\text{total}} = \frac{z_A z_C}{z_A + z_C} \cdot L + \frac{\sqrt{z_B}}{(z_A + z_C)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{(z_A^2 + z_C^2) \cosh \beta + 2 \cdot z_A z_C}{\sinh \beta} \quad (11)$$

ただし

$$\beta = L \sqrt{\frac{z_A + z_C}{z_B}}$$

と求められている⁷。ここでの z_C も抵抗成分（実数）以外の値を代入することも可能である。また、当然ながら $z_C = 0$ を代入すればEq. (10)と一致する。

上記2種のモデルでは両側の境界条件は開放端であるが、伝送線モデルの微小素子列の外側に巨視的な素子を配置し、任意の境界条件に適用可能にしたものがFig. 3(c)である。ここで、追加した4個の素子のインピーダンス Z_V – Z_Y は系全体と同じく $[\Omega \text{ cm}^2]$ の次元を持つものとして導入されている。このモデルでのインピーダンスは

$$Z_{\text{total}} = \frac{z_A z_C}{z_A + z_C} \cdot L + \frac{\sqrt{z_B}}{(z_A + z_C)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{A \cdot \cosh \beta + B \cdot \sinh \beta + C}{D \cdot \cosh \beta + E \cdot \sinh \beta} \quad (12)$$

ただし

$$\begin{aligned} A &= \{Z_W(Z_X + Z_Y) + (Z_V + Z_W)Z_Y + Z_V Z_W + Z_X Z_Y\} z_A^2 \\ &\quad + 2(Z_V Z_W + Z_X Z_Y) z_A z_C \\ &\quad + \{Z_V(Z_X + Z_Y) + (Z_V + Z_W)Z_X + Z_V Z_W + Z_X Z_Y\} z_C^2 \\ B &= \sqrt{z_B(z_A + z_C)} \times \left[(Z_W + Z_Y) z_A^2 + \{Z_V Z_W(Z_X + Z_Y) \right. \\ &\quad \left. + (Z_V + Z_W)Z_X Z_Y\} \frac{z_A + z_C}{z_B} + (Z_V + Z_X) z_C^2 \right] \\ C &= -2 \cdot Z_W Z_Y z_A^2 + 2 \cdot (Z_W Z_X + Z_V Z_Y) z_A z_C - 2 \cdot Z_V Z_X z_C^2 \\ D &= (Z_V + Z_W + Z_X + Z_Y) \sqrt{z_B(z_A + z_C)} \\ E &= z_B(z_A + z_C) + (Z_V + Z_W)(Z_X + Z_Y) \end{aligned}$$

と求められている¹⁰。この解において、 $Z_V = 0$, $Z_W \rightarrow \infty$, $Z_X \rightarrow \infty$, $Z_Y = 0$ とすればEq. (11)となる。

伝送線モデルを通過する全電流は上の線と下の線が担っており、その和は至る所一定だが、長さ L が充分大きい場合の中央付近では、両端の境界条件の違いによらず全電流は $z_C : z_A$ の比で上の線と下の線に分配されていると考えられる。実際、Eq. (11)とEq. (12)で共通する第1項はそれを反映した L に比例する項であり、比例定数は z_A と z_C の並列抵抗となっている。第2項は L が大きくなるにつれ何らかの定数に漸近するが、これは境界条件に依存した両端での電流分配の「個性」を反映したものといえる。

本研究ではまず、Fig. 3(a)の解であるEq. (10)を用い、 z_B として想定可能ないくつかのモデルに基づいて解析解の挙動を検討した。また、Fig. 3(b)の解であるEq. (11)を用い、 z_C の影響についても検討した。さらに、Fig. 3(c)の解であるEq. (12)を用い、「多孔質電極と基板電極の間の

接触抵抗」、「多孔質電極内の電解質と溶液バルク電解質との界面イオン移動抵抗」、「基板電極表面のインピーダンス」、「多孔質電極最表面のインピーダンス」といった、多孔質電極末端での境界条件を考慮したモデル例を想定し、解析解の挙動を検討した。

さて、実際の測定で得られた多孔質電極のインピーダンスを解析する場合、伝送線モデルを用いた解析が必要な場合であっても、そのすべてのパラメーターをフィッティングで求めるのではなく、例えばあらかじめ別の方法で z_A や z_C を求めて確定しておくなど、フィッティング対象を減らしたほうが確実である。また、そのようにしてフィッティング対象を z_B だけに絞った場合において、測定データとモデル等価回路計算結果を図示するのに、Cole-ColeプロットにせよBodeプロットにせよ、 Z_{total} よりも z_B のみを比較したほうが分かりやすさに違いない。なぜなら、単純な平板電極のインピーダンスを集中定数型モデルで解釈する普通の場合においても、すべての周波数領域で想定モデルどおりの挙動を示すということは多くなく、そのような想定挙動からの逸脱がどれほどかということを確認する際に、伝送線モデルという回路に組み込まれる前の状態で比較したほうが直感的に理解しやすいと思われるからである。それを行なうためには、実測データから界面インピーダンス(z_B)のみを抽出する必要がある。そこで、 z_B 以外のパラメーターが与えられている条件下、 Z_{total} から逆算により z_B を求めるという計算作業の実行可能性を検討した。ここで、 z_B を与える一般式をEq. (10)–(12)の式変形で作ることができなかったため、最小二乗法による探索を行なった。探索にはMicrosoft Excel® 付属 Solver を用いた。

3. 結果および考察

3.1 電極細孔内イオン抵抗を考慮したモデル（その1）

多孔質電極において、細孔などの存在により、イオン電流が電極表面に到達するための付加的な抵抗が存在することを想定したのがFig. 4(a)のモデルであり、Eq. (10)の z_B として「細孔抵抗」 r_{pore} と二重層容量 c_{dl} の直列

$$z_B = r_{\text{pore}} + \frac{1}{j\omega c_{\text{dl}}} \quad (13)$$

を代入した。すなわち、電極内部のイオン伝導パスとして「幹」と「枝」があると考え、マクロな有効イオン伝導度を支配する「幹」の成分が r_{ion} で表されるのに対し、マクロな伝導には寄与しない「枝」の成分が r_{pore} で表されると考えるモデルである。

実際の系であり得ると思われる値を各パラメーターに代入して得た計算結果をFig. 4(b), (c)に示す。Figure 4(b)は r_{ion} 値の影響を示すが、 $r_{\text{ion}} = 0$ の場合は伝送線モデルを用いる必要のない平板電極（集中定数型）における単純なRC直列回路での挙動に相当する。Figure 4(c)は r_{pore} 値の影響を示し、 $r_{\text{pore}} = 0$ の場合はFig. 2に示す最も単純な伝送線モデルの挙動と一致する。これらの結果から、 r_{pore} が存在すると高周波側切片がゼロでない何らかの値を持つこと、低周波領域での影響は小さいことが分かった。なお、高周波側切片が存在する場合でも、実際の測

Figure 4. (Color online) (a) A model based on Fig. 3(a) with the z_B element composed of a serial RC connection. Effects of (b) r_{ion} and (c) r_{pore} on the impedance are examined by changing from a base condition of $L = 100 \mu\text{m}$, $r_{ion} = 100 \Omega \text{cm}$, $c_{dl} = 100 \text{F cm}^{-3}$, and $r_{pore} = 100 \mu\Omega \text{cm}^3$.

定ではバルク電解質の抵抗などと一体化してしまうため、そういった伝送線モデル以外の成分を正確に測定しない限り分離して評価することは困難である可能性がある。

3.2 電極細孔内イオン抵抗を考慮したモデル（その2）

多孔質電極内に存在する界面のうち、イオン伝導パスの「枝」の影響を受けない2次粒子最表面の部分と、影響を受ける細孔内部の一次粒子表面との違いを区別して解析するという考え方がある¹²。この考えに基づき前節のモデルを発展させ、 r_{pore} の影響を受ける部分と受けない部分に分けたものがFig. 5(a)のモデルである。パラメーターとし

Figure 5. (Color online) (a) A model based on Fig. 3(a) with the z_B element of $C/(R+C)$. Effects of (b) r_{ion} and (c) distribution ratio p on the impedance are examined by changing from a base condition of $L = 100 \mu\text{m}$, $r_{ion} = 100 \Omega \text{cm}$, $c_{dl,L} = 100 \text{F cm}^{-3}$ (when $p = 0$), $c_{dl,R} = 100 \text{F cm}^{-3}$ (when $p = 1$), $r_{pore,R} = 100 \mu\Omega \text{cm}^3$ (when $p = 1$), and $p = 0.8$.

て寄与度 p を導入し、それぞれのインピーダンスを

$$z_L = \frac{1}{1-p} \cdot \frac{1}{j\omega c_{dl}} \quad (14)$$

$$z_R = \frac{1}{p} \left(r_{pore} + \frac{1}{j\omega c_{dl}} \right) \quad (15)$$

とした上で、Eq. (10) の z_B として

$$z_B = \frac{z_L z_R}{z_L + z_R} \quad (16)$$

を代入した。

計算結果における r_{ion} 値の影響と p 値の影響をそれぞれ Fig. 5(b), (c) に示す。Figure 4 での場合と異なり高周波極限では z_B はゼロになるため、全体のインピーダンスの高周波側実軸切片がゼロになることが分かる。また、図で示した範囲よりも外側となるが、いずれの場合においても低周波領域の挙動は Fig. 2 に示す単純な容量成分のみの場合とほとんど変わらず、主として高周波領域の挙動のみが特徴的であることが分かった。

3.3 電極細孔内イオン抵抗を考慮したモデル（その3）

前節のモデルでは、細孔内抵抗 r_{pore} の影響を受ける部分と受けない部分のどちらかであるとして2分したが、実際には細孔の底だけでなく壁も界面であり、細孔内にも深さ方向の電位分布が生じるはずであり、細孔内抵抗の寄与する程度は様々であると考えられる。そこで、メソ孔、ミクロ孔などを表現するため、2段目、3段目の伝送線モデルを導入した多重構造で表現した「フラクタル構造」が提案されている¹³。この考えに倣い、2段目まで考慮し、2段目は単純なRC構成の伝送線モデルとした「2重伝送線モデル」が Fig. 6(a) である。すなわち、イオンのパスには「枝」があり、全て奥行きが等しく、行き止まりとなっており、すべての電極表面はこの「枝」の壁面から成るとするモデルである（「枝」の末端の底面は特に考慮しない）。新たなパラメーターとして、2段目の伝送線モデルの長さ d_{film} とその中のイオン抵抗 r_{film} を導入した。ここで、イオン抵抗は前節までの細孔抵抗 r_{pore} と異なり $[\Omega \text{ cm}^2]$ の次元を持つため、混乱を避けるため別の名称を用いることにする。

一般に、伝送線モデルの構成要素のインピーダンスの次元は、横方向の素子 (z_A) については「モデル全体 (Z_{total}) の次元」 $\div$ $[\text{cm}]$ 、縦方向の素子 (z_B) については「モデル全体の次元」 $\times$ $[\text{cm}]$ となっている。本節のモデルにおいて、2段目の伝送線モデルは全体が $[\Omega \text{ cm}^3]$ の次元を持つため、横方向の素子（ここではイオン抵抗 r_{film} ）のインピーダンスの次元は $[\Omega \text{ cm}^2]$ 、縦方向の素子（ここでは界面容量）のインピーダンスの次元は $[\Omega \text{ cm}^4]$ （容量の次元では $[\text{F cm}^{-4}]$ ）となる。この物理的意味については以下のように考えることができる。

単位体積あたりの電極 | 電解質界面面積を s $[\text{cm}^{-1}]$ ($= [\text{cm}^2/\text{cm}^3]$) とおく。この界面すべてを「枝」の壁とみなして考察するため、電解質は「孔」状よりもむしろ「膜」状だとすると考えやすい。すなわち、電極を構成する粒子の表面が膜状の電解質で覆われており、その一部が「幹」としてのイオン伝導パスと接しているような状態を想定する。この膜状の電解質を単純に長方形で近似し、その奥行きを d_{film} $[\text{cm}]$ 、シート抵抗を ρ $[\Omega/\square]$ とおけば、単位体積あたりに含まれる膜状電解質の幅の総計、すなわち「幹」との接触部の長さの総計は

$$l[\text{cm}^{-2}] = \frac{s[\text{cm}^{-1}]}{d_{\text{film}}[\text{cm}]} \quad (17)$$

であり、膜の奥行き方向の長さあたりの二重層容量は

$$c_{\text{film}}[\text{F cm}^{-4}] = \frac{c_{\text{dl}}[\text{F cm}^{-3}]}{d_{\text{film}}[\text{cm}]} \quad (18)$$

Figure 6. (Color online) (a) A model based on Fig. 3(a) with the z_B element composed of secondary transmission-line model circuits. Effects of (b) r_{film} and (c) d_{film} on the impedance are examined by changing from a base condition of $L = 100 \mu\text{m}$, $r_{\text{ion}} = 100 \Omega \text{ cm}$, $c_{\text{dl}} = 100 \text{ F cm}^{-3}$, $r_{\text{film}} = 10 \Omega \text{ cm}^2$, and $d_{\text{film}} = 1 \mu\text{m}$.

となることから、本節での2段目の伝送線モデルのインピーダンスの算出のために Eq. (10) に代入すべき値は

$$z_A = \frac{\rho[\Omega]}{l[\text{cm}^{-2}]} (= r_{\text{film}}[\Omega \text{ cm}^2]) \quad (19)$$

$$z_B = \frac{1}{j\omega c_{\text{film}}} = \frac{d_{\text{film}}}{j\omega c_{\text{dl}}} [\Omega \text{ cm}^4] \quad (20)$$

となる。

計算結果における r_{film} 値の影響と d_{film} 値の影響をそれぞれ Fig. 6(b), (c) に示す。緒言で述べたように、Fig. 2 で示した RC のみで構成される単純な 1 段の伝送線モデルのインピーダンスの Cole-Cole プロットは高周波領域において 45° の直線を描くが、2 重伝送線モデルでは高周波領域で 22.5° の直線を描くことが示されており¹³、本計算でも同様に 22.5° の直線領域がみられ、条件によっては中周波領域に約 45° の直線領域も見られた。本節の 2 重伝送線モデルの場合、1 段目の特性周波数は Eq. (9) で与えられ、2 段目は

$$\omega_{0,\text{secondary}} = \frac{\pi}{d_{\text{film}}^2 c_{\text{film}} r_{\text{film}}} = \frac{\pi}{d_{\text{film}} c_{\text{dl}} r_{\text{film}}} \quad (21)$$

で与えられる。Figure 6 での計算で用いたパラメーターでの 1 段目の特性周波数は 0.5 Hz であり、これが 45° 挙動と低周波側垂直挙動の境界となっている。2 段目の特性周波数は、標準的パラメーターとして用いた $r_{\text{film}} = 10 \Omega \text{ cm}^2$ 、 $d_{\text{film}} = 1 \mu\text{m}$ の場合 5 Hz となり、これが高周波側 22.5° 挙動と 45° 挙動の境界となっている。Figure 6(b) に示すように、 r_{film} を標準条件から減少させていくにつれて 2 段目の特性周波数が高くなり、 22.5° 挙動の領域が狭くなっていくことが分かった。一方、Fig. 6(c) に示すように、 d_{film} を増やしていった場合、2 段目の特性周波数が低くなり 1 段目のそれに近づいていくため、 45° 挙動の領域の存在が不明確になっていくことが分かった。

また、緒言で触れたように、伝送線モデルはワールブルグインピーダンスのモデルでもあることから、Fig. 6(a) のモデルにおいて、2 段目は拡散の記述であると読み替えれば、「拡散を伴う多孔質電極」のモデルとして用いることができる。ただしここで取り扱える拡散現象は、各部分で局所的に完結している拡散、すなわち活物質粒子内部での拡散に限られる。電解質側に溶存する活物質の拡散の場合、ある場所での物質の消費・生成が近隣の場所の濃度変化を引き起こすが、Fig. 6(a) ではそのような過程は含まれておらず、用いることはできない。

3.4 電気化学反応を考慮したモデル

電極 | 電解質表面が電気二重層容量の成分だけでなくファラデーインピーダンスも含むことを想定したのが Fig. 7(a) のモデルであり、Eq. (10) の z_B として電荷移動抵抗 r_{ct} と二重層容量 c_{dl} の並列

$$z_B = \frac{1}{\frac{1}{r_{\text{ct}}} + j\omega c_{\text{dl}}} \quad (22)$$

を代入した。

計算結果における r_{ion} 値の影響と r_{ct} 値の影響をそれぞれ Fig. 7(b), (c) に示す。電荷移動抵抗が無限大でない有意な値を持つと、低周波側が RC 並列による円弧を形成し、垂直線から逸脱する。この挙動は、緒言で述べたように多孔質電極内の有効イオン伝導度を低周波側垂直線の位置で推定しようとする場合に妨げとなる現象である。

3.5 電子抵抗を考慮したモデル

前節までは電子抵抗を無視した Fig. 3(a) をベースにしたモデルであったが、電子抵抗を考慮し、Fig. 3(b) を

Figure 7. (Color online) (a) A model based on Fig. 3(a) with the z_B element composed of a parallel RC connection. Effects of (b) r_{ion} and (c) r_{ct} on the impedance are examined by changing from a base condition of $L = 100 \mu\text{m}$, $r_{\text{ion}} = 100 \Omega \text{ cm}$, $c_{\text{dl}} = 100 \text{ F cm}^{-2}$, and $r_{\text{ct}} = 0.1 \Omega \text{ cm}^3$. Frequency range is $1 \text{ mHz} - 1 \text{ MHz}$.

ベースにしたものが Fig. 8(a) であり、Eq. (11) の z_A にイオン抵抗 r_{ion} 、 z_B に二重層容量 $1/j\omega c_{\text{dl}}$ 、 z_C には新たに導入した電子抵抗 r_e を代入した。また、粉体から成る多孔質電極の場合、電子抵抗は粒子間の接触抵抗が支配的であることが多いと思われるが、その粒子界面に容量成分があった場合にどのような現象が生じるかを調べるため、容量成分 c_{gb} を含む場合も計算した。

計算結果における r_e 値の影響を Fig. 8(b) に示す。電子抵抗が増加するにつれ、高周波側切片が大きさを持つようになることが分かる。しかしながら 3.1 節で述べたとおり高周波側切片を分離評価することは困難と思われる。この高周波側切片の存在を除いて考えた場合、Cole-Cole

Figure 8. (Color online) (a) A model based on Fig. 3(b) with the z_c element composed of a parallel RC connection. Effects of (b) r_e and (c) c_{gb} on the impedance are examined by changing from a base condition of $L = 100\ \mu\text{m}$, $r_{ion} = 100\ \Omega\text{ cm}$, $r_e = 10\ \Omega\text{ cm}$, $c_{dl} = 100\ \text{F cm}^{-3}$, and $c_{gb} = 0\ \text{F cm}^{-1}$.

プロットの形状は類似しているものの、その「幅」、すなわち $f \rightarrow 0$ と $f \rightarrow \infty$ での実数成分の差は r_e の存在により減少することがわかった。 $r_e = 0$ の場合、この「幅」がイオン抵抗の $1/3$ を与えることは緒言で述べたとおりだが、電子抵抗が無視できないにもかかわらずこの手法を適用するとイオン抵抗が実際よりも小さく見積もられてしまうので注意が必要である。ここで、高周波側切片と低周波側の実数成分はそれぞれ

$$\lim_{f \rightarrow \infty} (Z_{\text{total}})' = \frac{r_{ion} r_e}{r_{ion} + r_e} L \quad (23)$$

$$\lim_{f \rightarrow 0} (Z_{\text{total}})' = \frac{1}{3} (r_{ion} + r_e) L \quad (24)$$

で与えられる。

電子抵抗に並列に容量成分 c_{gb} を加えた場合の影響を Fig. 8(c) に示す。実際の系でどれほどの値がありうるかについて知見を持たなかったため、広い範囲で計算し、比較した。ここで、 $c_{gb} \rightarrow \infty$ であれば Fig. 2 の系に一致する。結果から分かるように、高周波側に r_e と c_{gb} の結合による円弧が生じる。この円弧の特性周波数は $c_{gb} = 10\ \mu\text{F}$ の時には約 $1.6\ \text{kHz}$ であり形がはっきり分かるが、容量を増加させると 45° 挙動領域や低周波側垂直挙動領域と重なってゆくことが分かった。

3.6 種々の境界条件を考慮したモデル

Figure 3(c) のモデルは Fig. 3(b) のモデルを一般化したものである。もし Z_W や Z_X が不必要（開放端、すなわち値が無限大）ならば、 Z_V や Z_Y は単なる直列つなぎとして Eq. (11) に付加すれば済むが、 Z_V と Z_W 、あるいは Z_X と Z_Y が同時に存在する場合、Eq. (11) では対応できず、Eq. (12) を用いることになる。そのような場合の一例として想定したものが Fig. 9(a) である。ここで、 Z_V として想定した R_{phase} は、多孔質電極内の電解質とバルク電解質の界面の抵抗で、例えば多孔質電極内はイオン交換樹脂であるなどバルクと成分が異なる場合に考慮したい場合のものである。 Z_W として想定した $C_{dl, \text{outer}}$ は、電極の最表面でバルク電解質に露出している部分の二重層容量を内部の二重層容量 c_{dl} とは独立の値を設定したい場合のものである。 Z_X として想定した $C_{dl, \text{inner}}$ は、集電体として用いた基板自体の二重層容量を考慮したい場合のものである。 Z_Y として想定した R_{contact} は、多孔質電極と基板との間の電子抵抗（接触抵抗）を考慮したい場合のものである。

計算結果における R_{phase} 値の影響と R_{contact} 値の影響をそれぞれ Fig. 9(b), (c) に示す。ここに示していない他のパラメーターを振った場合の円弧の時定数の変化も踏まえると、Fig. 9(b) で見られる円弧は R_{phase} と $C_{dl, \text{outer}}$ の結合によるものであり、Fig. 9(c) で見られる円弧は R_{contact} と $C_{dl, \text{inner}}$ の結合によるものであることが分かった。図では R_{phase} と R_{contact} は同時には値を与えていないが、2組のRC結合が共に有意の異なる時定数を持つようにした場合には2つの円弧が現れた。これらの結果から分かるように、 R_{phase} と R_{contact} の影響はほとんど同じであり、しかもあたかも単に直列に挿入したかのような挙動であった。もし r_{ion} と r_e が等しいのであれば系が対称になるため R_{phase} と R_{contact} の影響は同じになってよいが、今回の計算では r_{ion} と r_e に1桁の違いを設けている。それにもかかわらず本計算においてはほとんど違いがみられず、予想外の結果であった。

本研究で示した結果において、Fig. 9(b) と Fig. 9(c) でほぼ同じ挙動が得られること、あるいは Fig. 2(b) と Fig. 8(b) の形状が類似していることは、Cole-Coleプロットの形状のみからモデルを推定することには危険が伴うことを示している。伝送線モデルに限らずインピーダンス応答の解釈における一般的な注意として、条件を変えた時の挙動の変化やインピーダンス以外の情報との整合性も考慮することによって推定したモデルや帰属が正しいかどうか検証することが重要であると考えられる。

Figure 9. (Color online) (a) A model based on Fig. 3(c) with Z_V element of a resistance, Z_W element of a capacitance, Z_X element of a capacitance, and Z_Y element of a resistance. Effects of (b) R_{phase} and (c) R_{contact} on the impedance are examined by changing from a base condition of $L = 100 \mu\text{m}$, $r_{\text{ion}} = 100 \Omega\text{cm}$, $r_e = 10 \Omega\text{cm}$, $c_{\text{dl}} = 100 \text{F cm}^{-3}$, $R_{\text{phase}} = 0 \Omega\text{cm}^2$, $C_{\text{dl,outer}} = 100 \mu\text{F cm}^{-2}$, $C_{\text{dl,inner}} = 100 \mu\text{F cm}^{-2}$, and $R_{\text{contact}} = 0 \Omega\text{cm}^2$.

3.7 界面インピーダンスの抽出の試み

Z_{total} の値から z_B の値を逆算する計算の実行可能性を検討するにあたり、 Z_{total} の元データとして、Fig. 2(b) の “100 Ωcm ” で示した計算結果を仮想的な実験結果とみなして用いた。この値および z_B 以外のパラメータ ($L = 100 \mu\text{m}$, $r_{\text{ion}} = 100 \Omega\text{cm}$) を基に Eq. (1) から逆算して z_B を求めた。得られた値を Fig. 10 の “100 Ωcm ” データとして示す。ここで、分かりやすさのため z_B 値そのものではなく L 値を乗じた厚さ方向全体の値で示した。これは、「もしイオン抵抗がゼロならばどのようなインピーダ

Figure 10. (Color online) (a) Cole-Cole plot and (b) Bode plot of $z_B \times L$ values obtained by the reverse calculation of Eq. (1) using theoretical Z_{total} values when $L = 100 \mu\text{m}$, $r_{\text{ion}} = 100 \Omega\text{cm}$, and $c_{\text{dl}} = 100 \text{F cm}^{-3}$. The r_{ion} values for the reverse calculation were intentionally varied in a range of 80–120 Ωcm .

ンスになるはずか」ということを推定することに相当し、Fig. 2(b) の “ $r_{\text{ion}} = 0$ ” データと同じものを求めることになる。仮想実験データにおける $z_B L$ の「真の値」は 1F cm^{-2} であり、それから算出されるインピーダンス挙動（逆計算の目標値）を “actual value” として併せて図示した。図で示されているように、目標値と逆計算値はよく一致し、計算精度に問題ないことがわかる。

さて、真のイオン抵抗（あるいは電子抵抗も）を正確に測定するのは難しく、また、試料も膜厚方向に一様とは限らないことから、実際には何らかの誤差を含んだまま逆算することになる。そこで次に、 z_B を逆算で求めるにあたり z_A が不正確であったらどの程度影響を受けるかを調べるため、逆算時に用いる r_{ion} 値を真の値 (100 Ωcm) から意図的にずらして計算した。その結果も併せて Fig. 10 に示す。このように、真の値と異なる r_{ion} を用いて

逆算すると、当然のことながら推定値も不正確になるが、絶対値・位相ともに影響を受け、また、その程度は周波数領域によって異なることが分かった。

4. 結 論

伝送線モデルのインピーダンスの解析解として知られている Eq. (10), (11) を利用し、種々のモデルのインピーダンス挙動を計算により調べた。界面インピーダンスとしていくつかの等価回路を想定し、それらに含まれるパラメーターが Cole-Cole プロットでどのように影響するかを Fig. 4–Fig. 7 に示した。また、電子抵抗が無視できない場合や、それに容量成分が加わった場合について Fig. 8 に示した。さらに、境界条件が複雑になった場合の理論的な取り扱いについて Eq. (12) を紹介し、その挙動を Fig. 9 で示した。最後に、界面インピーダンスのみを未知数として逆算する過程を考え、イオン抵抗に誤差が含まれる場合も含めて Fig. 10 で明らかにした。

謝 辞

モデル記述の方法に関し産総研電池技術研究部門の西

村靖雄博士より助言をいただきました。また、図版には電気化学会関西支部主催講習会のテキスト¹⁴において使用したものが含まれています。

文 献

1. M. Itagaki, *Denkikagaku Impedance Hou*, Maruzen, Tokyo, Chap. 8 (2008). [in Japanese]
2. R. De Levie, *Electrochim. Acta*, **9**, 1231 (1964).
3. J. R. Park and D. D. Macdonald, *Corros. Sci.*, **23**, 295 (1983).
4. I. D. Raistrick, *Electrochim. Acta*, **35**, 1579 (1990).
5. A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, **397**, 27 (1995).
6. T. Suzuki, H. Murata, T. Hatanaka, and Y. Morimoto, *R&D Review of Toyota CRDL*, **39**, 33 (2004).
7. J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, and A. Compte, *Electrochem. Commun.*, **1**, 429 (1999).
8. S. W. Donne and J. H. Kennedy, *J. Appl. Electrochem.*, **34**, 477 (2004).
9. U. Tröltzsch and O. Kanoun, *Electrochim. Acta*, **75**, 347 (2012).
10. Z. Siroma, N. Fujiwara, S. Yamazaki, M. Asahi, T. Nagai, and T. Ioroi, *Electrochim. Acta*, **160**, 313 (2015).
11. I. D. Raistrick, J. R. Macdonald, and D. R. Franceschetti, *Impedance Spectroscopy* (Ed. J. R. Macdonald), John Wiley & Sons, New York, Chap. 2 (1987).
12. T. Osaka, T. Momma, and S. Tominaka, *Chem. Lett.*, **35**, 10 (2006).
13. M. Itagaki, Y. Hatada, I. Shitanda, and K. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **55**, 6255 (2010).
14. Z. Siroma, *44th Electrochemical workshop*, October 28–29, Denki Kagaku kai, Kansai-shibu, p. 29 (2014).