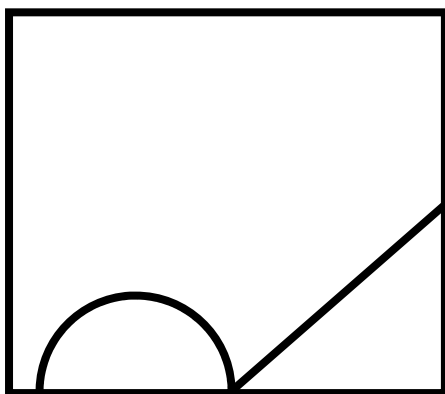




電気化学会関西支部 第 51 回電気化学講習会 電気化学の基礎と新しいアプローチ

4. 電気化学インピーダンス測定の基礎と実際 ～多孔体電極・イオン伝導体・実用測定(LIB・EDLC)～ (その2)

(大阪公立大学) 有吉 欽吾
(産業技術総合研究所) 城間 純
(兵庫県立大学) 嶺重 温
(パナソニックエナジー (株)) 武野 光弘
(産業技術総合研究所) 内田 悟史



This supplementary material is the presentation file provided at the 51st Electrochemistry Workshop held by Kansai in response to the comprehensive paper in *Electrochemistry*, **90(10)**, 102008 (2022) <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.22-66080> entitled,

Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 2: Applications

Kingo ARIYOSHI,^{a,*} Atsushi MINESHIGE,^b Mitsuhiro TAKENO,^c Tomokazu FUKUTSUKA,^d Takeshi ABE,^e Satoshi UCHIDA,^f and Zyun SIROMA^f

^a Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, 3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585, Japan

^b Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2280, Japan

^c Panasonic Energy Co., Ltd., 1-1 Matsushita, Moriguchi, Osaka 570-8511, Japan

^d Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

^e Graduate School of Engineering, Kyoto University, Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

^f Research Institute of Electrochemical Energy, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

* Corresponding author: ariyoshi@omu.ac.jp

© The Author(s) 2022. Published by ECSJ. This is an open access material distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse of the work in any medium provided the original work is properly cited. [DOI: [10.50892/data.electrochemistry.20616072](https://doi.org/10.50892/data.electrochemistry.20616072)].



電気化学インピーダンス測定の基礎と実際

～多孔体電極・イオン伝導体・実用測定(LIB・EDLC)～

3. イオン伝導体

兵庫県立大学大学院工学研究科
嶺重 温



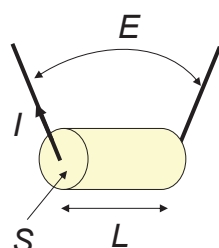
2

イオン伝導体(固体電解質)のイオン抵抗

・結晶質無機固体電解質について考える

・溶液抵抗(溶液のイオン抵抗)との違い

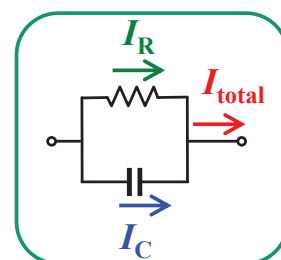
- ① 固体内電子伝導に注意(今回は無いものとするが)
- ② 容量(キャパシタンス)成分を伴う(RC並列回路を考える)
- ③ 粒と粒の界面(粒界)のイオン移動抵抗も含まれる



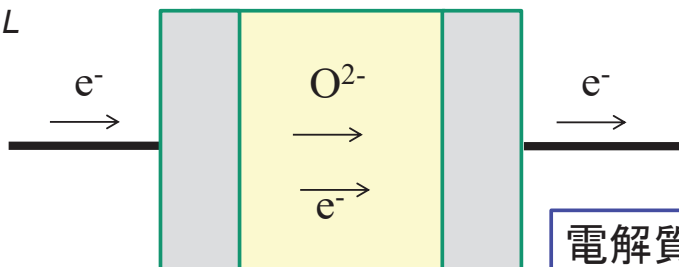
直流法: $R = E / I$

交流法: $Z_{total} = E / I_{total}$

Zを用いることで、交流でも直流と同様の考え方を適用できる



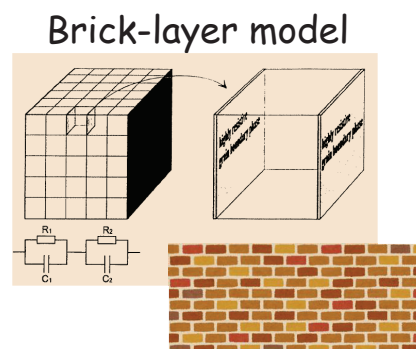
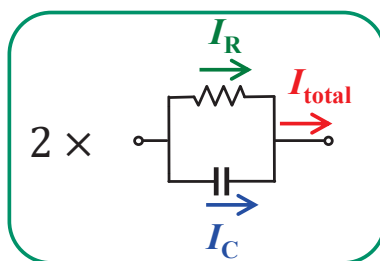
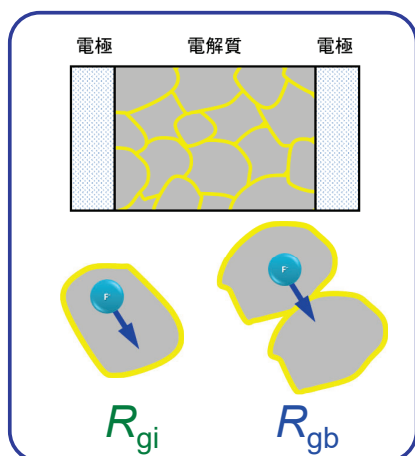
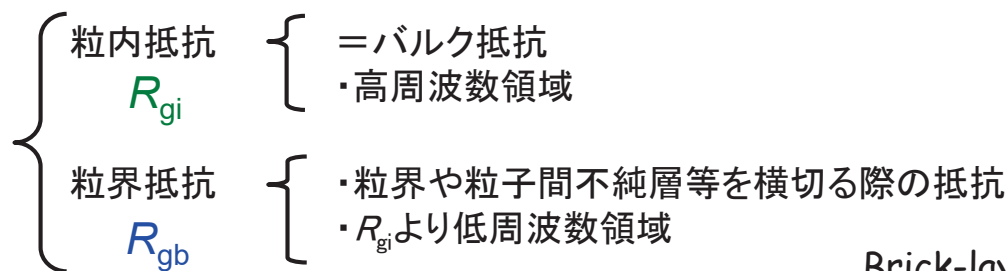
RC並列回路のインピーダンス応答については Part 1の Section 2.1を参照



電解質内を電子も輸送可能

イオン伝導体(固体電解質)のイオン抵抗

【結晶質無機固体電解質のイオン移動抵抗】・・・2組のRC並列回路

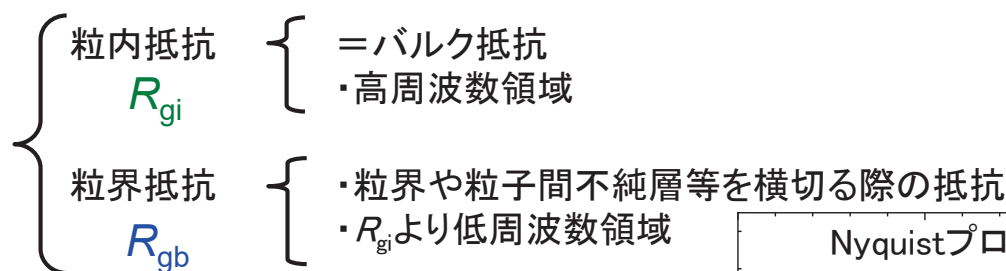


粒内と粒界のイオン移動抵抗に各々容量が付随
⇒ 時定数の異なる2つのRC並列回路から成る

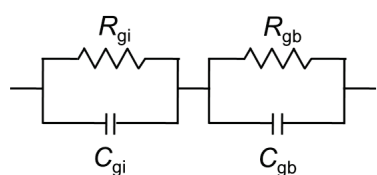
J. Fleig, *Solid State Ionics*, **131**, 117 (2000).

イオン伝導体(固体電解質)のイオン抵抗

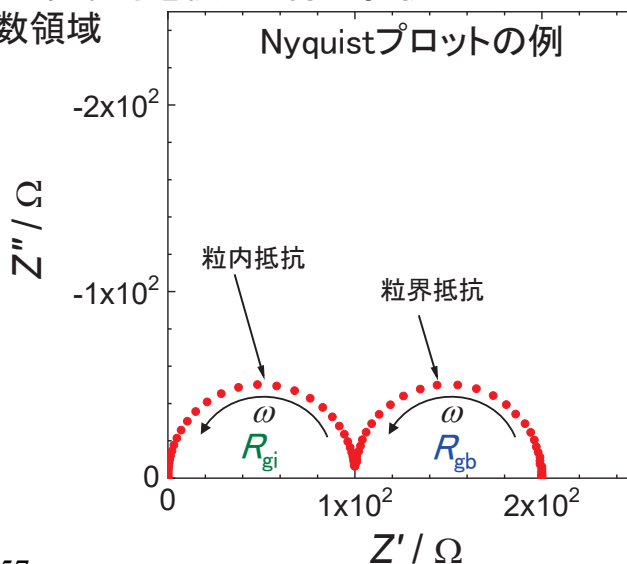
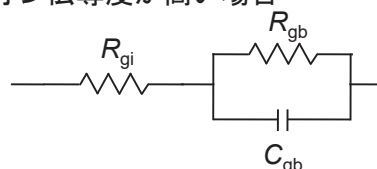
【結晶質無機固体電解質のイオン移動抵抗】・・・2組のRC並列回路



固体電解質の等価回路の例

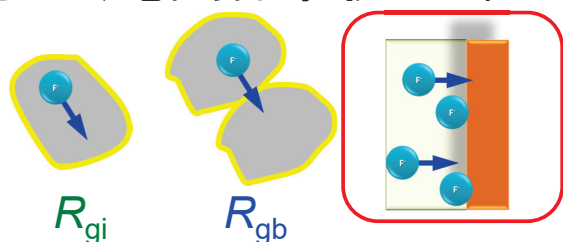


イオン伝導度が高い場合



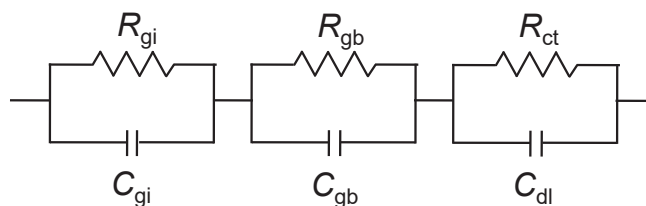
固体電解質のインピーダンスプロット

さらに、電極界面抵抗が加わる

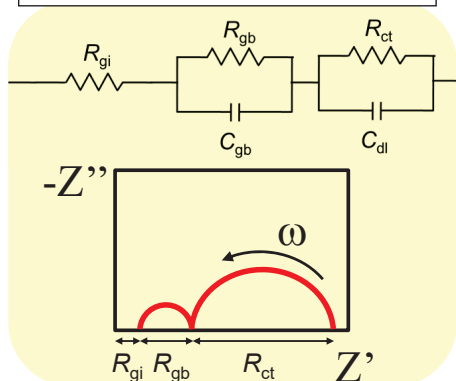


高周波数

低周波数



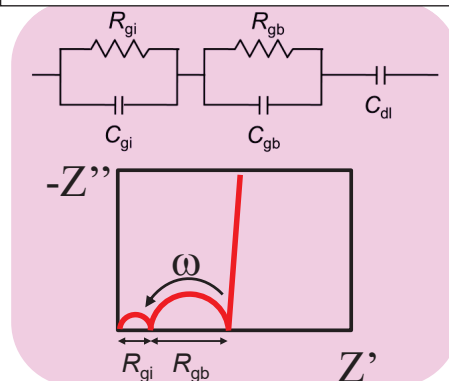
イオン伝導度が高い場合



電極／電解質／電極
構造積層体



電極界面抵抗が大きい場合



固体電解質のインピーダンスプロット

【結晶質無機固体電解質のイオン移動抵抗】

... 2組のRC並列回路を考える

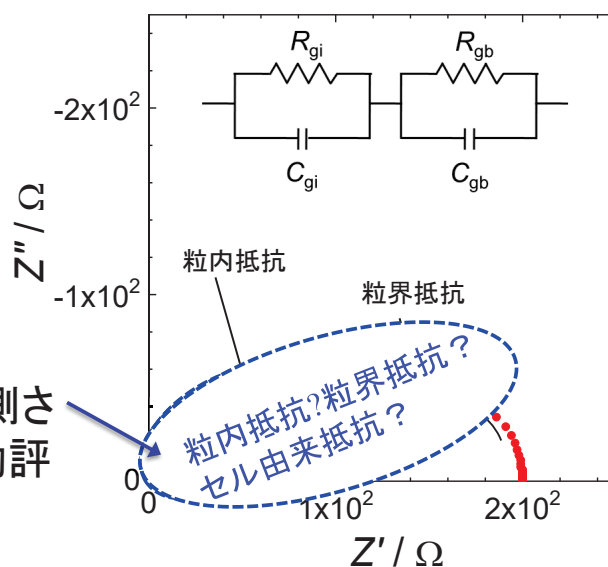


高周波数領域までの正確な測定が必要
(固体電解質評価における最重要ポイント)

(例) $\begin{cases} \sigma = 10^{-4} \text{ S cm}^{-1} \\ C = 10^{-11} \text{ F cm}^{-2} \end{cases}$

⇒ RC並列回路の特性周波数:
約 10^7 Hz (10 MHz) オーダー

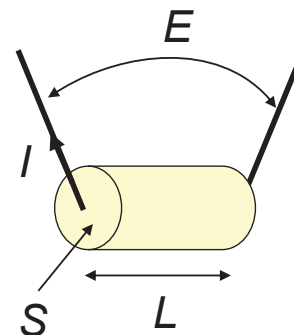
⇒ 円弧の低周波数部分しか観測されない場合、正確な伝導挙動評価は不可能



固体電解質のイオン伝導度

【イオン伝導度】

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad \left\{ \begin{array}{l} \sigma: \text{伝導度} \\ R: \text{抵抗} \left(= \frac{E}{I} \right) \\ L: \text{試料長さ} \\ S: \text{試料断面積} \end{array} \right.$$



$$\sigma = \frac{L}{(R_{gi} + R_{gb}) \times S}$$

全伝導度

粒内伝導度(バルク伝導度)

$$\sigma_{gi} = \frac{L}{R_{gi} \times S}$$

見かけの粒界伝導度

$$\sigma_{gb} = \frac{L}{R_{gb} \times S}$$

粒界抵抗評価は材料開発において重要

高周波数領域インピーダンス測定 of 注意点

【測定の前に】

- ・高周波数に対応する測定機器
- ・ケーブル由来インダクタンスへの注意
- ・測定前の適切な補正、校正作業

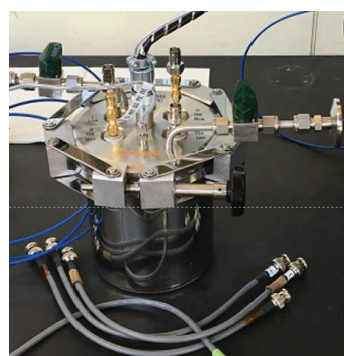
が必要

※ 測定治具の設計や測定方法にも注意(帰還電流経路等)

【測定システム】



【測定治具の例(Qualtec社製)】



測定系の精度確保が重要

高周波数領域インピーダンス測定 の 注意点

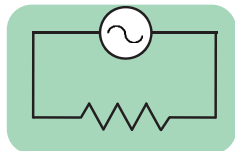
【測定系の精度確認】

- ・標準抵抗測定
- ・標準RC並列回路の測定

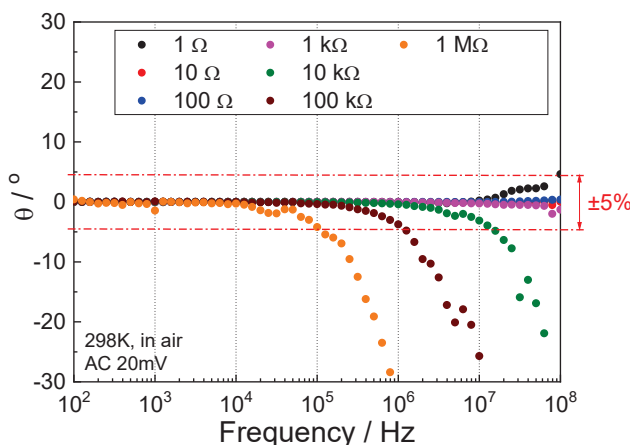
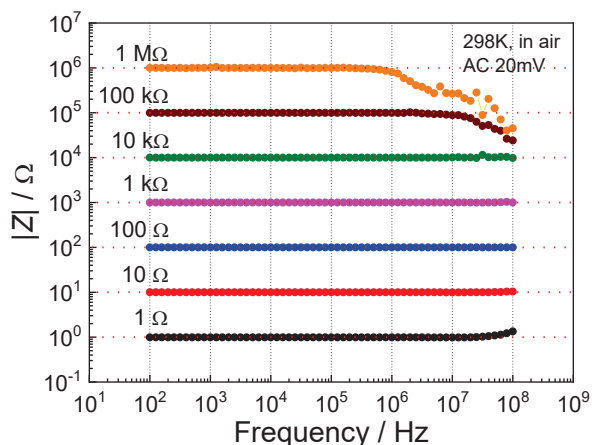
が必要

確度マップ作成

(例) $|Z|$ 、 θ 確度
 $\pm 5\%$



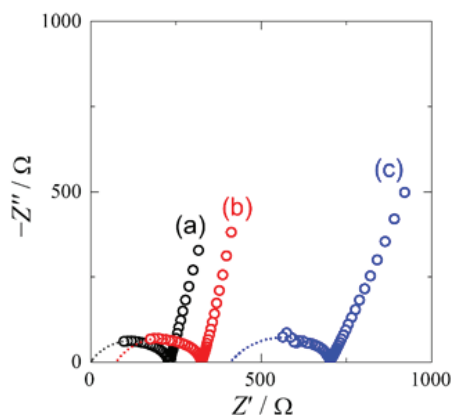
【標準抵抗(1 Ω ~ 1 M Ω) 測定例】



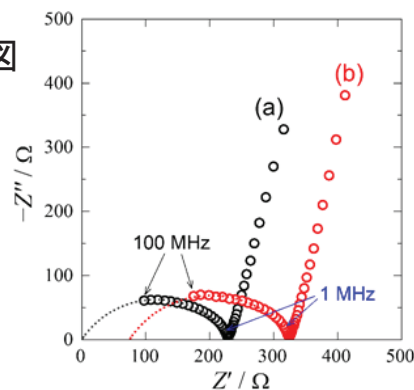
電極形成時の注意点

【Nyquistプロット例】

シンボルは実測値、点線はフィッティングカーブ
($|Z|$ 、 θ の確度 $\pm 5\%$ の範囲での測定)



拡大図



固体電解質: フッ化物イオン伝導体 (a-c: 同組成)

電極: スパッタリングPt電極 (電極厚み a: 200 nm、b, c: 50 nm)

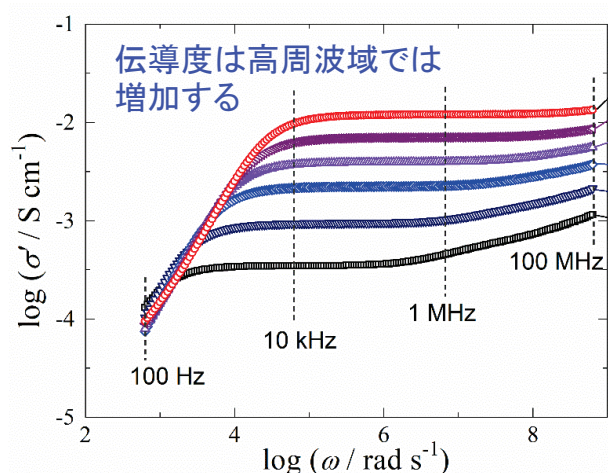
cは、電極塗布前に電解質表面を耐水研磨紙で研磨

➡ { b: 電極材料が薄く、電極層の横方向の電子抵抗の影響有
c: 試料以外の抵抗成分の寄与がさらに増加

~1 MHzの測定では再現性の得られない理由が不明

その他のインピーダンス解析

【交流伝導度プロット例】 詳細なイオン伝導挙動の解析のためには、周波数を横軸とする交流伝導度プロットも有効



$$\sigma'(\omega) = \frac{L}{S} \times \frac{Z'(\omega)}{|Z(\omega)|^2}$$

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^\alpha \right]$$

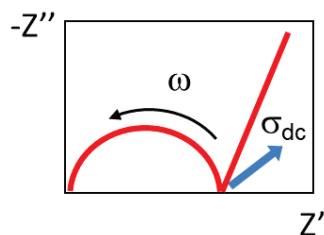
ここで、 $\sigma'(\omega)$ [S cm⁻¹]: 実数伝導度、 σ_{dc} [S cm⁻¹]: 直流伝導度、 ω : 角周波数、 ω_c : クロスオーバー角周波数、 α : 定数

ω_c は直流領域と分散領域の境界の周波数を指す ($\omega = \omega_c$ のとき、 $\sigma'(\omega) = 2\sigma_{dc}$)

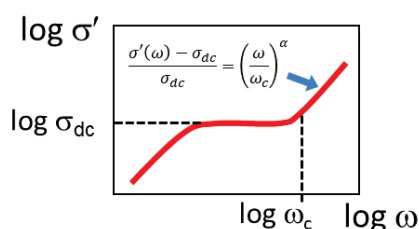
その他のインピーダンス解析

【交流伝導度プロット例】 詳細なイオン伝導挙動の解析のためには、周波数を横軸とする交流伝導度プロットも有効

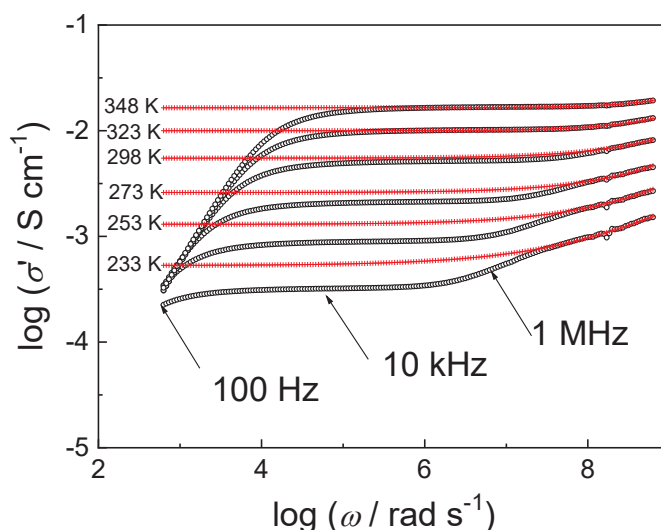
◆ Nyquistプロット



◆ 交流伝導度プロット



◆ 交流伝導度プロットfitting例



粒内、粒界抵抗の正確な分離評価に有効

まとめ

- ・イオン伝導体を用いるデバイスの高性能化のために、交流インピーダンス測定によるイオン伝導挙動の解明が極めて重要
- ・正確な評価のためには適切な装置、測定治具、電極形成手法を採用することに加え、測定前の補正・校正作業、確度マップ作成などの準備が必要
- ・Nyquistプロットのみではなく、交流伝導度プロットをあわせて用いることで、粒内抵抗、粒界抵抗の分離がより確実となる
- ・イオン伝導体の詳細な評価には高周波数領域まで測定されたデータがあることが望ましい

謝辞

本資料には、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業RISING2(JPNP16001) およびRISING3 (JPNP21006))において得られた内容を含みます。関係各位に感謝いたします。

また高周波インピーダンス測定については、(株)クオルテック 研究開発部、中島 稔氏にご助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。

電気化学インピーダンス測定的基础と実際

～多孔体電極・イオン伝導体・実用測定（LIB・EDLC）～

4. 実用測定（リチウムイオン電池）

パナソニックエナジー(株) 研究開発センター

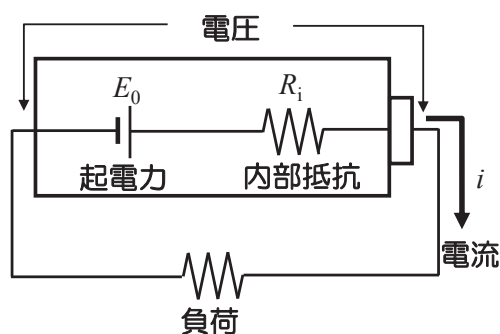
武野 光弘

2022年11月14-18日 第51回電気化学講習会

Copyright© 2022 Panasonic ENERGY All Rights Reserved.

1

リチウムイオン電池の内部抵抗について Section 3.1 Panasonic ENERGY



(入)出力 (W)

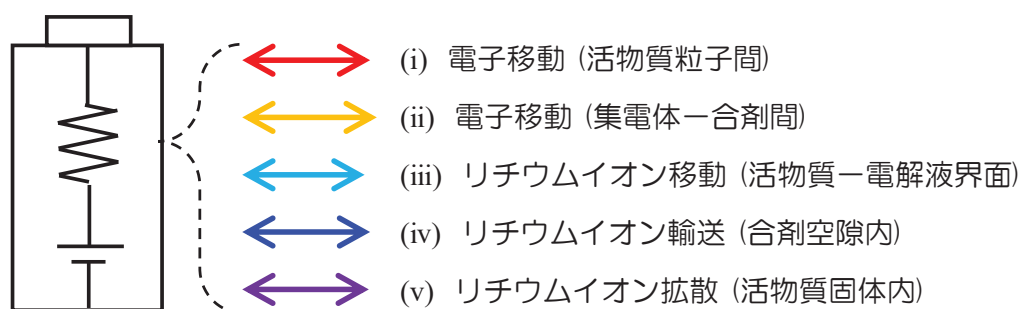
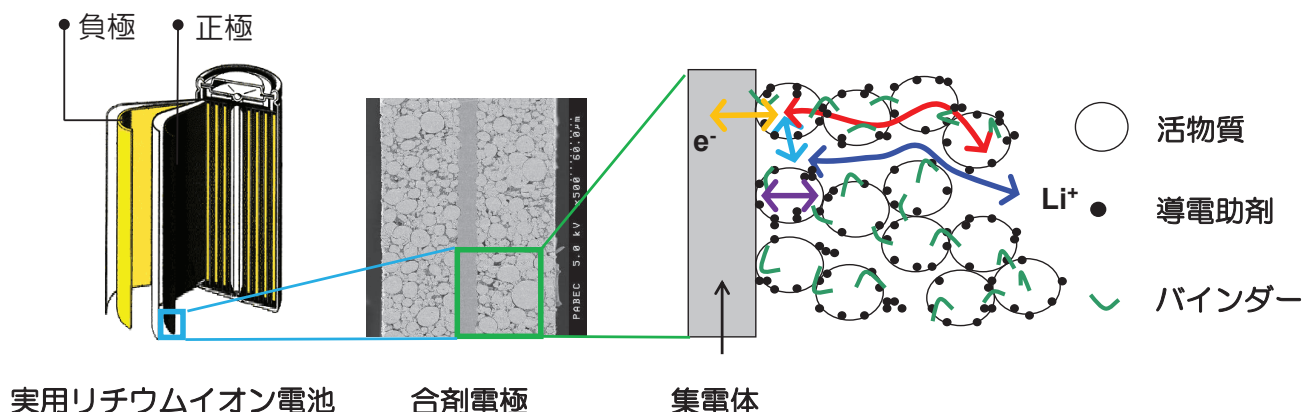
$$= \text{電池電圧 (V)} \times \text{電流 (i)}$$

$$\text{電池の電圧 (CCV)} = \text{真の起電力 (E}_0\text{)} - \text{内部抵抗 (R}_i\text{)} \times \text{電流 (i)}$$



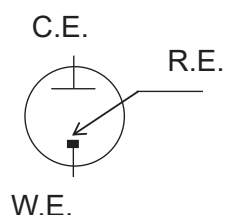
内部抵抗による電圧降下

- ◆ 電池の内部抵抗(R_i)を抑えることで電圧降下が小さくなり
取り出せる出力が大きくなることを意味する
- ◆ 内部抵抗は電池の重要な特性のひとつ

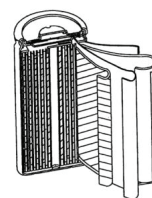


優れた(入)出力性能の電池(材料)の研究開発の為に Panasonic ENERGY

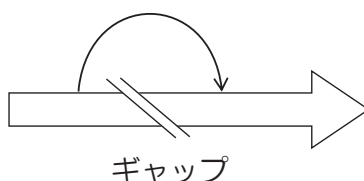
- ・ 正極、負極、電解液(セパレータ内)、いずれが律速過程になっているか知りたい!
- ・ 内部抵抗成分を分離したい! 出力を予測したい!
- ・ 劣化解析で要因を特定したい! 寿命を予測したい!



原理原則の理解
実験や評価系の工夫



- 平板、薄膜電極
- 三電極式
- 参照電極
- 余剰な電解液あり
- 作用極 << 対極



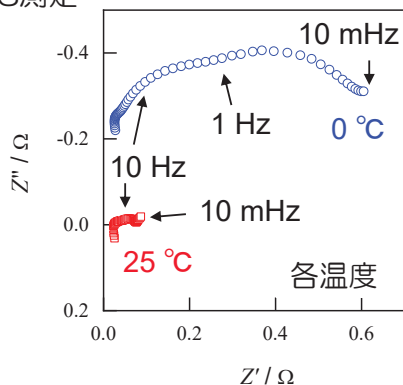
- 合剤電極
- 二電極 正極≠負極
- ルギン細管は入らない
- 含浸に必要な最低限の電解液量
- インサーション系

原理を理解し、電子やイオンの動きを考えて
測定したいインピーダンスにフォーカス

DC-IRとEISからの内部抵抗の算出

Panasonic ENERGY

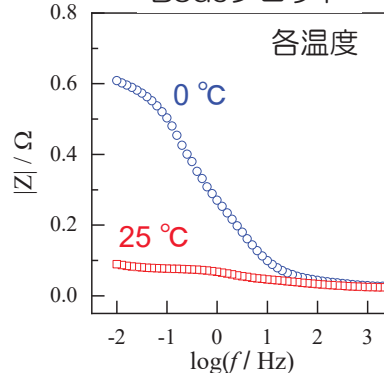
EIS測定 ナイキストプロット



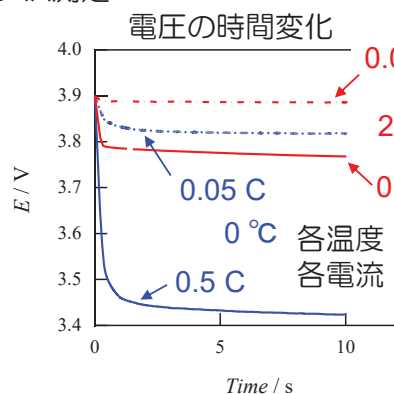
各周波数に対して
インピーダンス
(Z) が求まる

$$Z[\Omega] = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

Bodeプロット

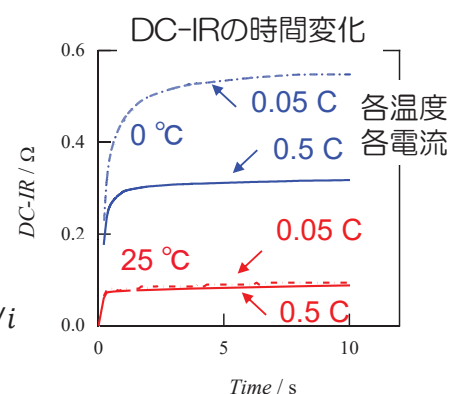


DC-IR測定



各印加電流で得られ
た電圧変化において
通電時間に対して直
流抵抗 (DC-IR) が
求まる

$$DC-IR[\Omega] = |(OCV - CCV)|/i$$



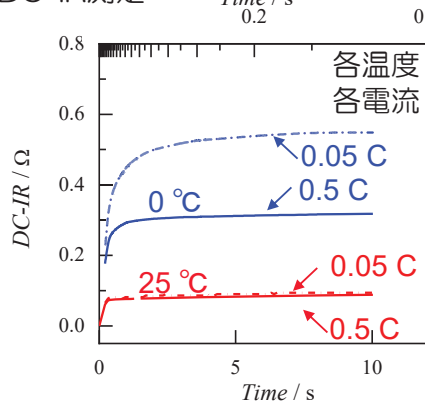
Copyright© 2022 Panasonic ENERGY All Rights Reserved.

5

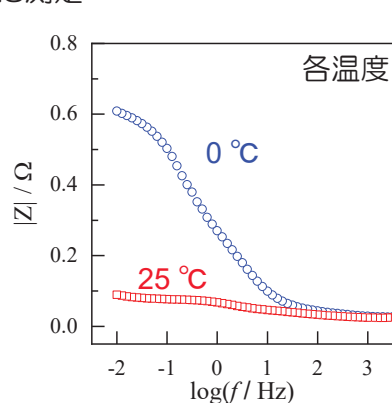
DC-IRとEISから求めた内部抵抗の比較

Panasonic ENERGY

DC-IR測定



EIS測定



• DC-IRは温度以外に電流密度と電流印加時間で値が変化する。つまり、動的な状態での抵抗を算出している。さらにDC-IR測定中にはSOCも変化し、特に大きな分極となる大電流領域条件では電位がButler-Volmer式の直線領域から外れる。

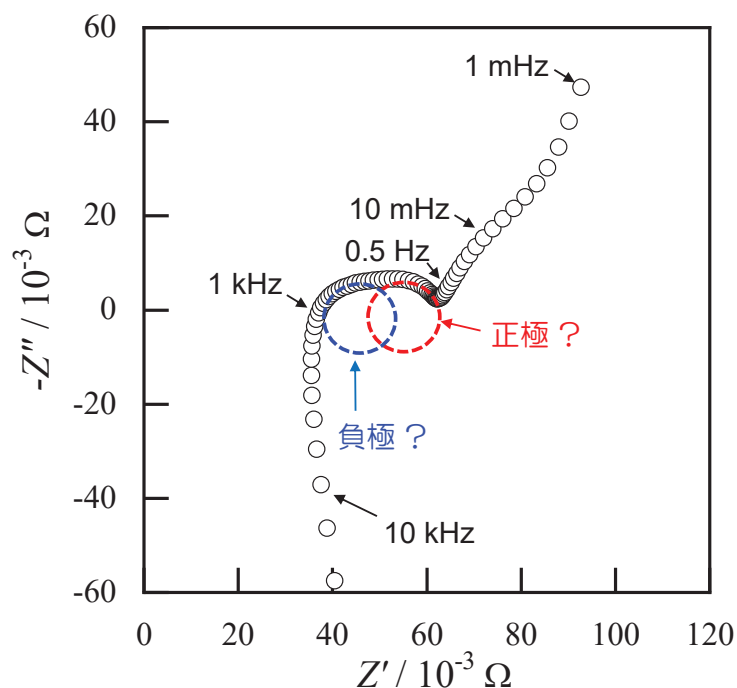
• EISは平衡状態における微小振幅(電流 or 電圧)で算出するため、測定時の入力信号には依存せず静的な状態の抵抗である(原則として温度のみに依存)。また、Butler-Volmer式の直線領域で評価される。

→ いずれもΩの単位になるが、動的と静的、依存因子の有無など、得られる条件が異なるため、そもそも同じ時間(DC-IRでは印加時間、EISでは周波数の逆数)で比較しても一致しない。両者が近い値になるのは特定の条件下であることに注意。

Butler-Volmer式についてはPart I の Section 2.2を参照

Copyright© 2022 Panasonic ENERGY All Rights Reserved.

6

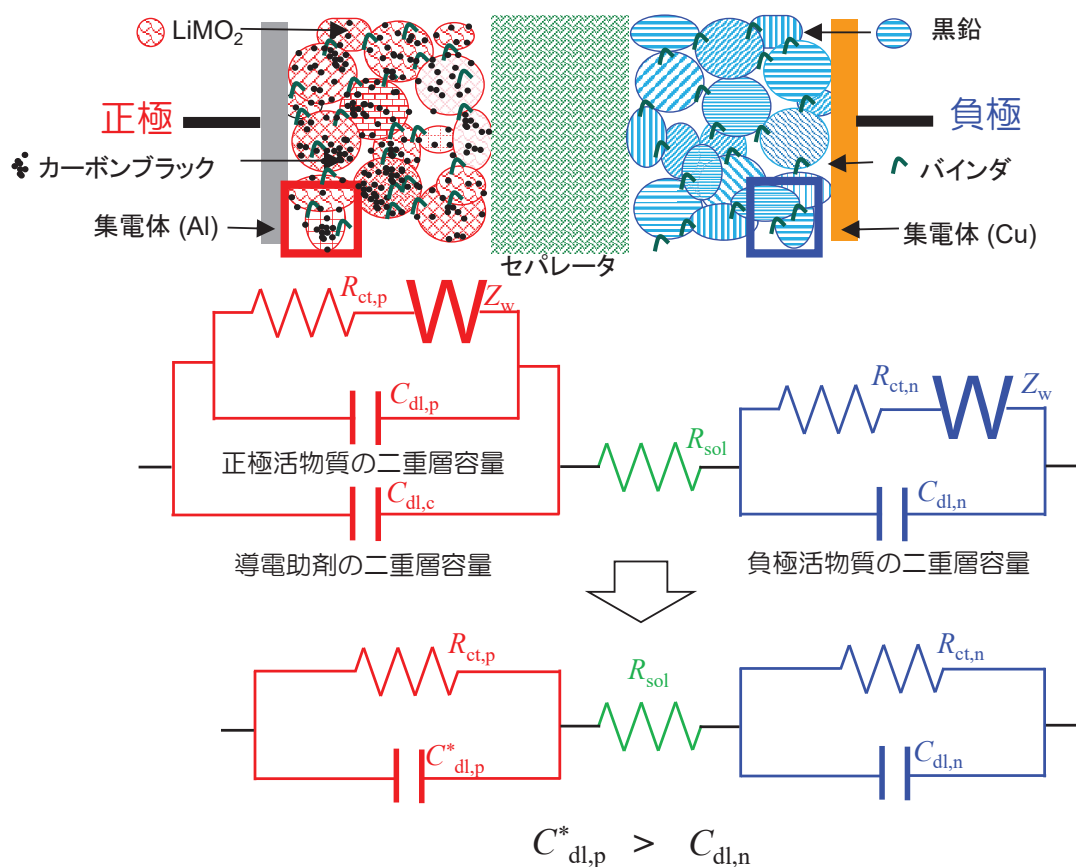


低周波数側 = 正極

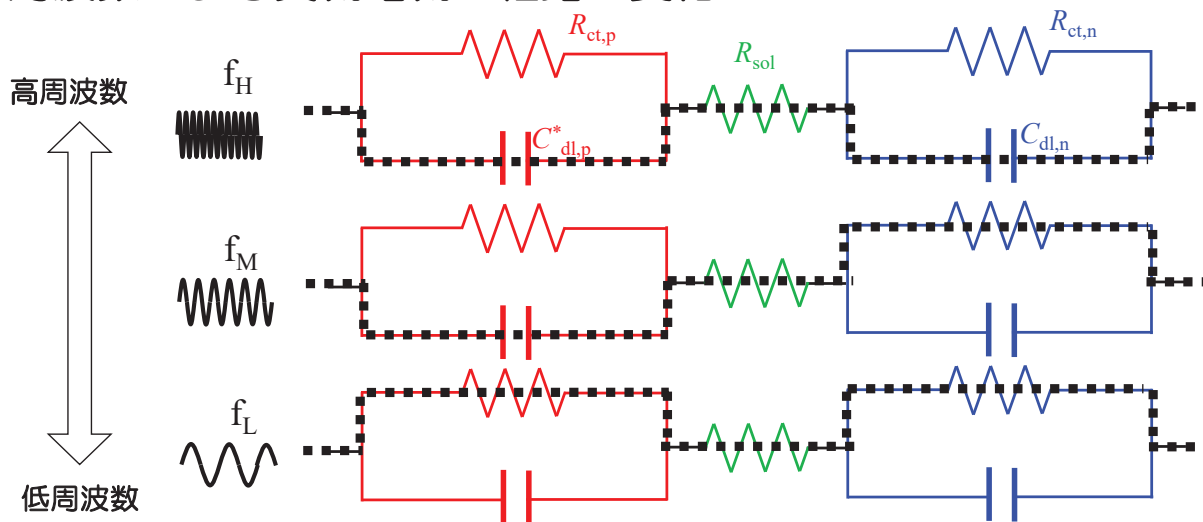
高周波数側= 負極

とは限らない！

実用リチウムイオン電池等価回路



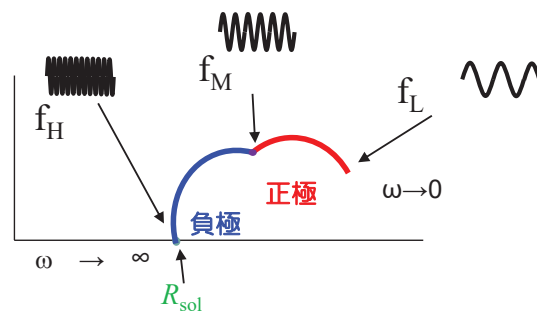
周波数による交流電流の経路の変化



$$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$$

$$\omega = 2\pi f$$

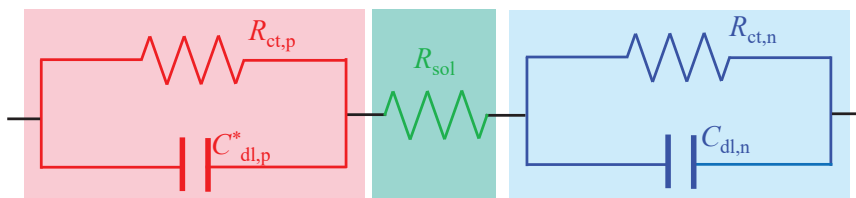
$$C_{dl,p}^* > C_{dl,n}$$



Copyright© 2022 Panasonic ENERGY All Rights Reserved.

9

正極と負極のインピーダンス挙動



$$Z = R_{sol} + \left[\frac{1}{\left(\frac{1}{R_{ct,p}} \right) + j\omega C_{dl,p}^*} \right] + \left[\frac{1}{\left(\frac{1}{R_{ct,n}} \right) + j\omega C_{dl,n}} \right]$$

$$= \left(R_{sol} + \frac{R_{ct,p}}{1 + \omega^2 C_{dl,p}^{*2} R_{ct,p}^2} + \frac{R_{ct,n}}{1 + \omega^2 C_{dl,n}^2 R_{ct,n}^2} \right) - \left(\frac{\omega C_{dl,p}^* R_{ct,p}^2}{1 + \omega^2 C_{dl,p}^{*2} R_{ct,p}^2} + \frac{\omega C_{dl,n} R_{ct,n}^2}{1 + \omega^2 C_{dl,n}^2 R_{ct,n}^2} \right) j$$

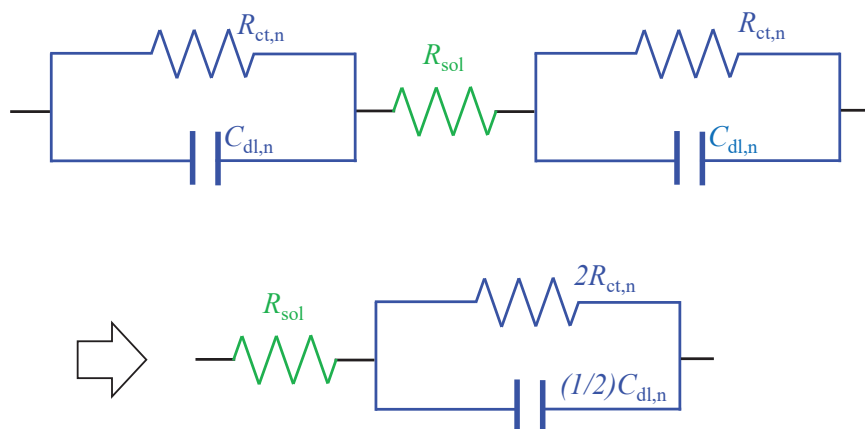
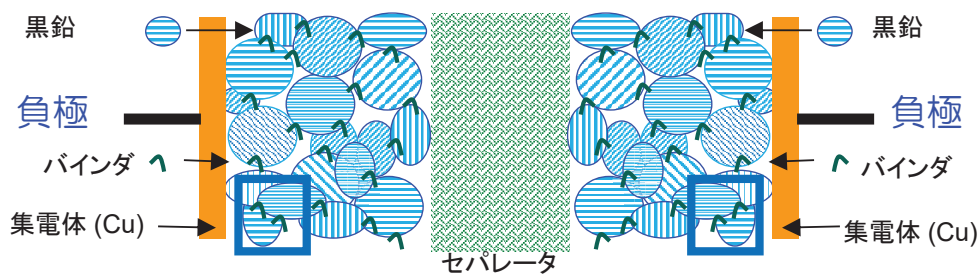
- ✓ 合成インピーダンスをZで解き、 C_{dl} に種々のパラメータを代入してグラフを描くと軌跡が変化の様子がわかる
- ✓ 電池の設計次第で時定数は変化するので、2電極式で正負極の完全な分離は難しい

時定数については Part I の Section 2.2を参照

Copyright© 2022 Panasonic ENERGY All Rights Reserved.

対称セルを用いた正負極の分離 Section 3.3

Panasonic ENERGY

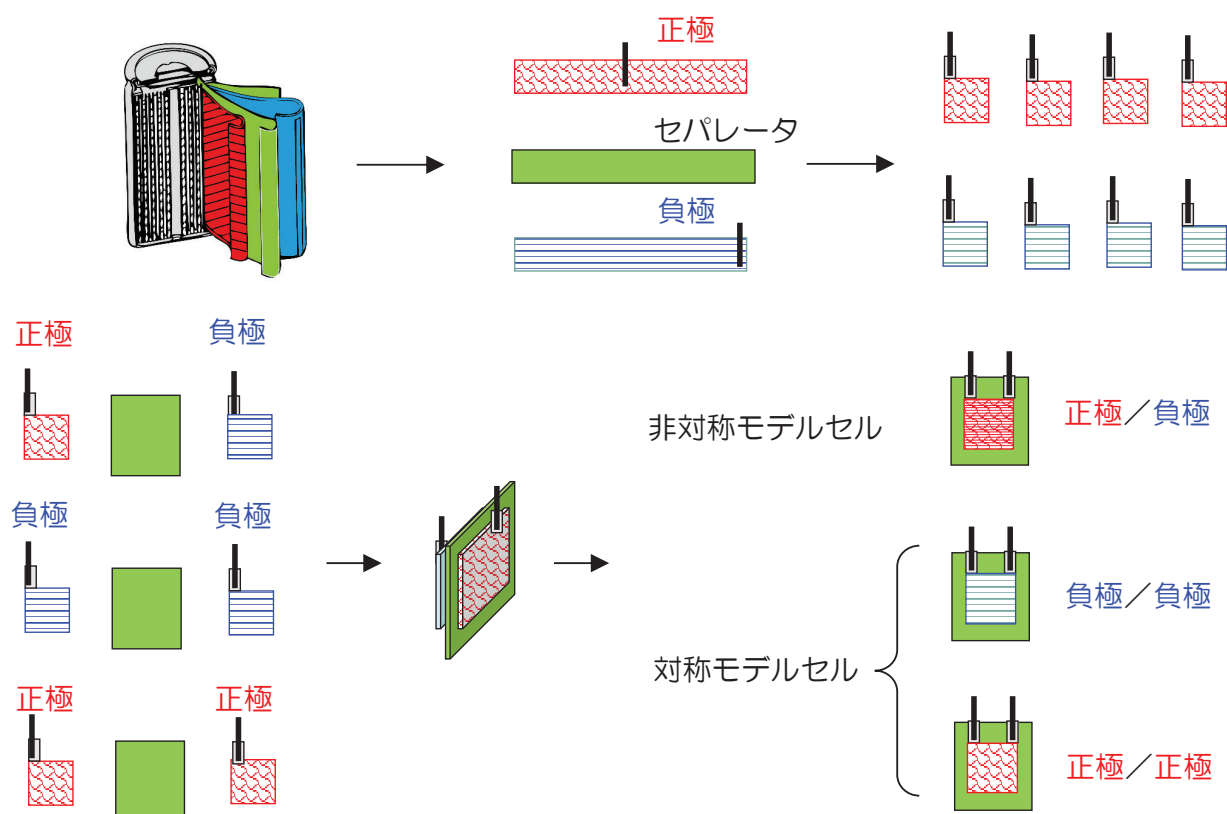


Copyright© 2022 Panasonic ENERGY All Rights Reserved.

11

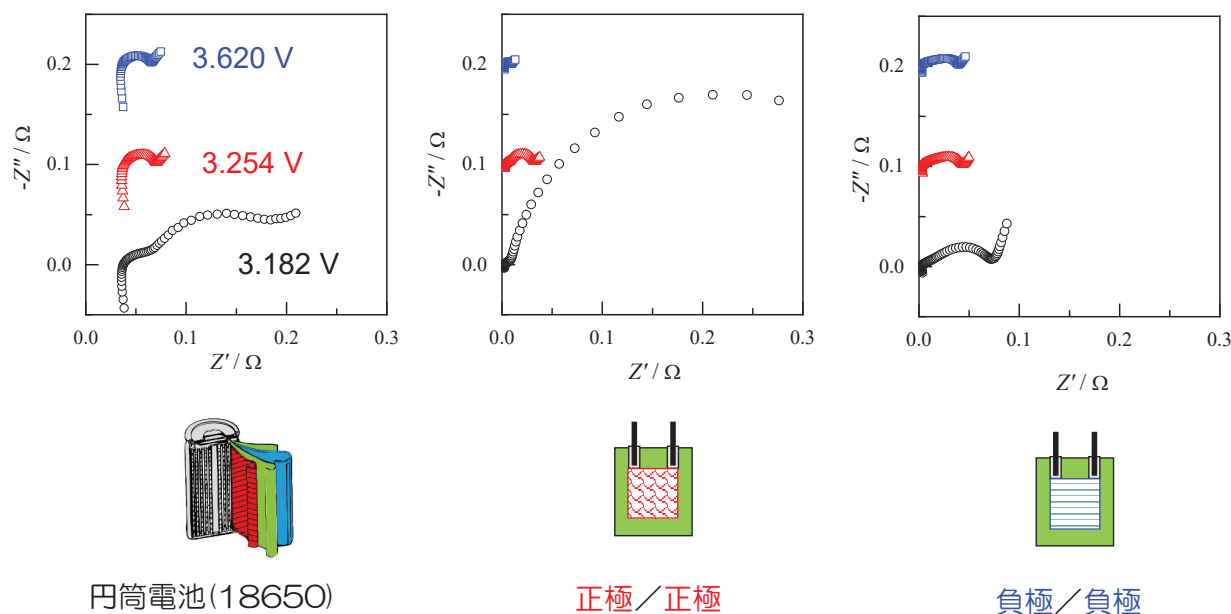
対称セルを用いた正負極の分離

Panasonic ENERGY



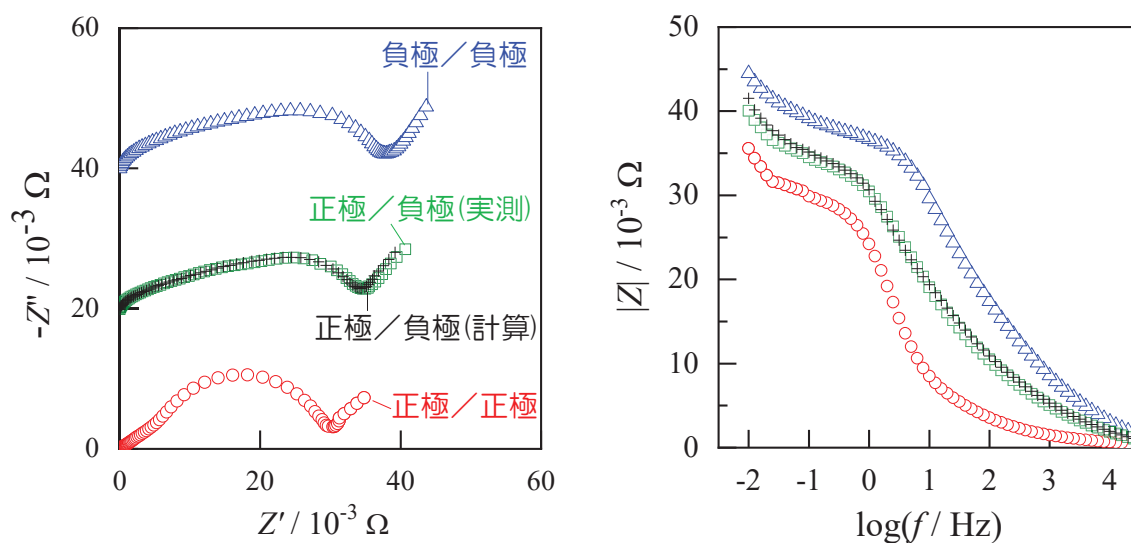
Copyright© 2022 Panasonic ENERGY All Rights Reserved.

12

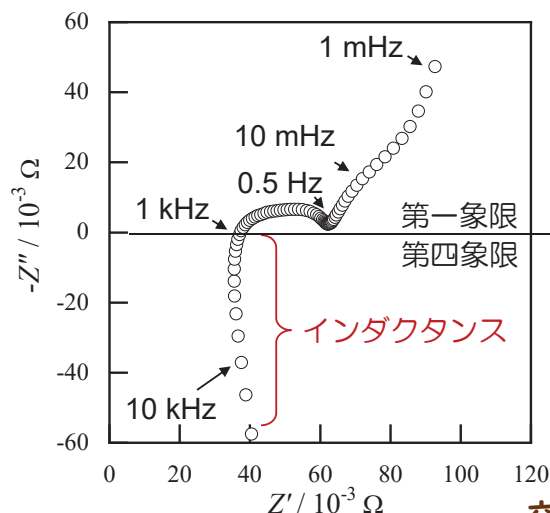


インピーダンスは、電極面積で規格化済み

対称セルによる単極挙動の分離



- ✓ 対称セルのBodeプロットから正極の挙動は負極に対して低周波数側にあらわれている
- ✓ 対称セルから計算して求めた正極/負極セルの挙動と実際の正極/負極のモデルセルで良い一致が見られる



コンデンサ

$$Z = C \frac{dE}{dt} = \omega C E_0 \sin(\omega t + \pi/2)$$

$$|Z| = \frac{1}{\omega C} [\Omega] \quad \theta = -90^\circ$$

周波数に反比例して大きくなる, 位相が $\pi/2$ 進む



コイル

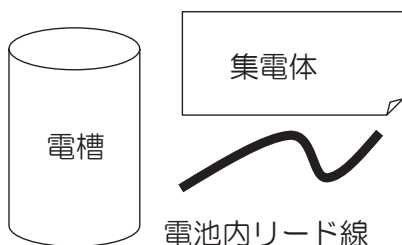
$$Z = L \frac{dE}{dt} = \omega L E_0 \sin(\omega t - \pi/2)$$

$$|Z| = \omega L [\Omega] \quad \theta = +90^\circ$$

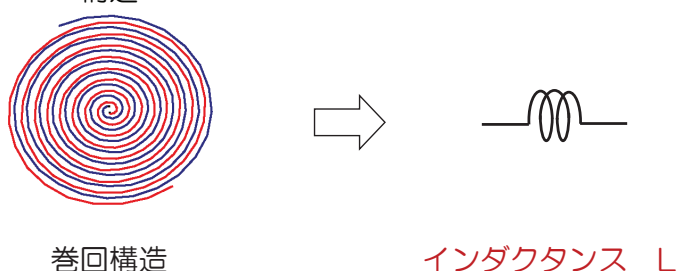
周波数に反比例して小さくなる, 位相が $\pi/2$ 遅れる

交流特性についてはPart 1の Section 2.1を参照

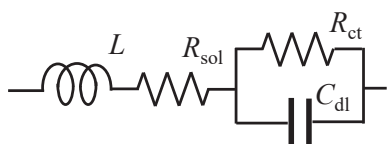
- 材料 -



- 構造 -

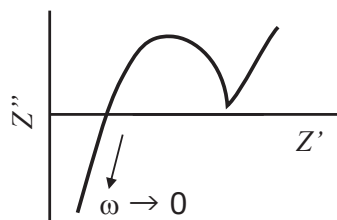


実用電池のNyquistプロットでの実軸との切片



インダクタンスを含む等価回路について
合成インピーダンスは次のようになる

$$Z = R_{sol} + j\omega L + \left[\frac{1}{\left(\frac{1}{R_{ct}} \right) + j\omega C_{dl}} \right]$$



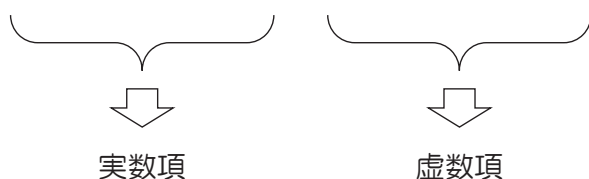
実軸との切片に相当する ω_s では、 $Z'' = 0$ であるので

$$\omega_s L = \frac{\omega C_{dl} R_{ct}^2}{1 + (\omega C_{dl} R_{ct})^2}$$

$$Z = \left[R_{sol} + \frac{R_{ct}}{1 + (\omega C_{dl} R_{ct})^2} \right] + \left[\omega L - \frac{\omega C_{dl} R_{ct}^2}{1 + (\omega C_{dl} R_{ct})^2} \right] j$$

ω_s について解くと、直列共振周波数では

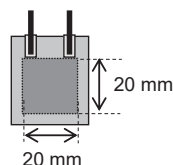
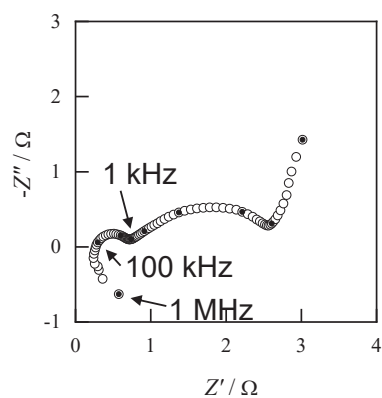
$$\omega_s = \sqrt{\frac{C_{dl} R_{ct}^2 + L}{C_{dl}^2 R_{ct}^2 L}} \quad \text{となる}$$



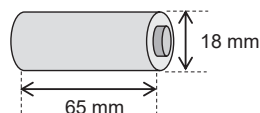
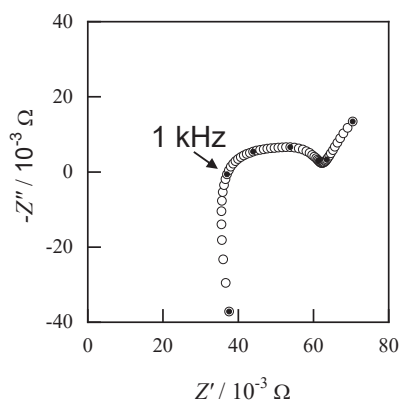
実用電池のようにインダクタンスを有する場合、実軸との切片の ω_s でのインピーダンスは一般的に溶液抵抗を意味する R_s とは異なる意味を持つ

セルの形状と周波数応答

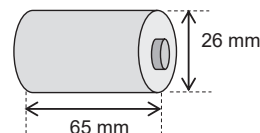
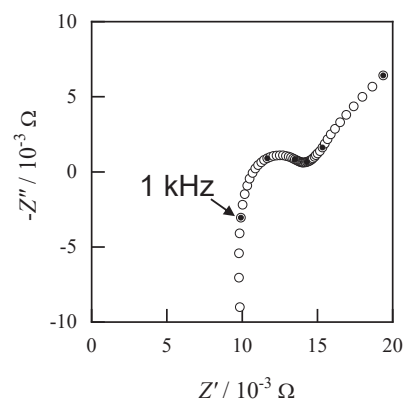
Panasonic ENERGY



パウチセル (20 × 20 mm)



円筒電池 (18650)



円筒電池 (26650)

- ✓ イオン伝導や電子抵抗といった高周波数での応答については、大きなインダクタンス成分を有する実用電池のEIS解析では考慮する必要がある
- ✓ インピーダンスアナライザからの配線インダクタンス成分にも留意

電気化学インピーダンス測定的基础と実際
～多孔体電極・イオン伝導体・実用測定 (LIB・EDLC) ～

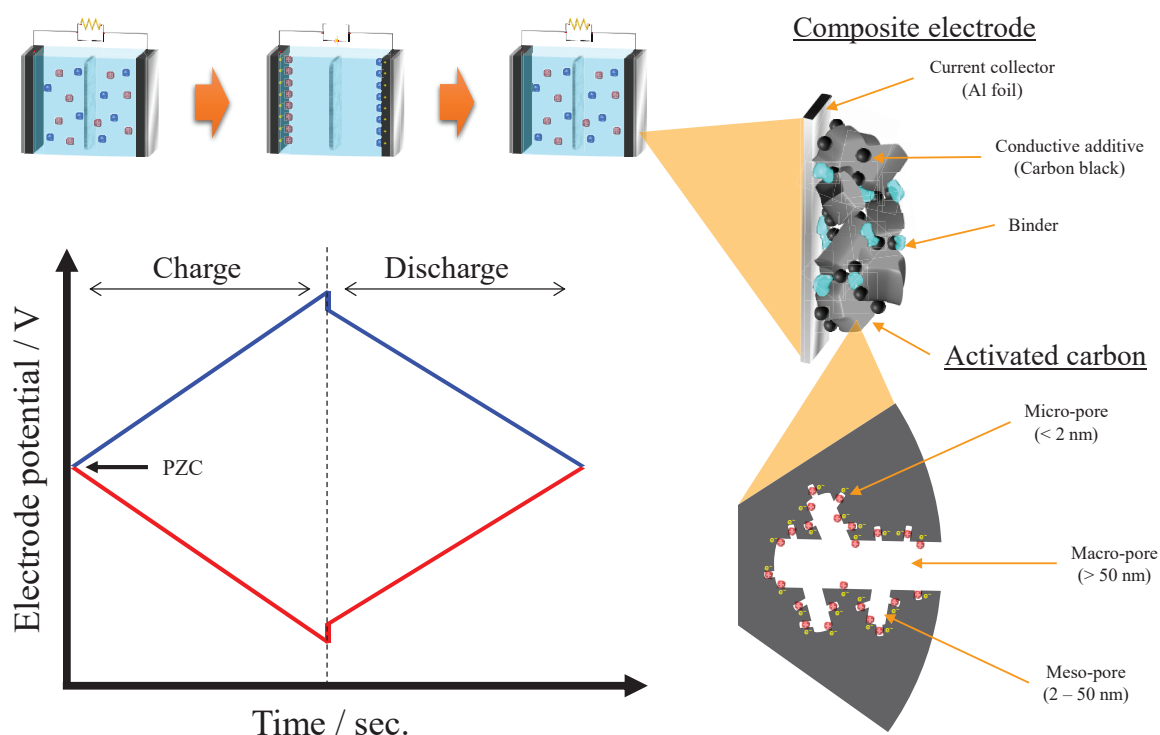
5. 実用測定 (EDLC)

産業技術総合研究所 電池技術研究部門
分子応用エネルギーデバイス研究グループ
内田 悟史

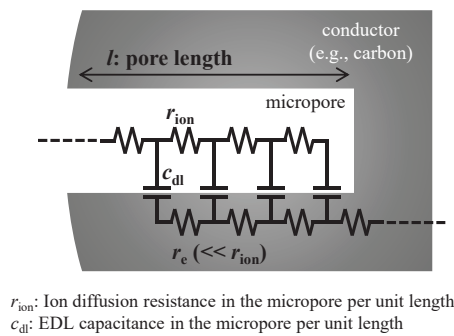
2022年11月14-18日 第51回電気化学講習会

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

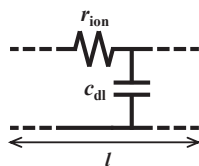
電気二重層キャパシタ (EDLC) Section 4.1



EDLC は多孔性 (高比表面積) 炭素の合剤電極でできている。

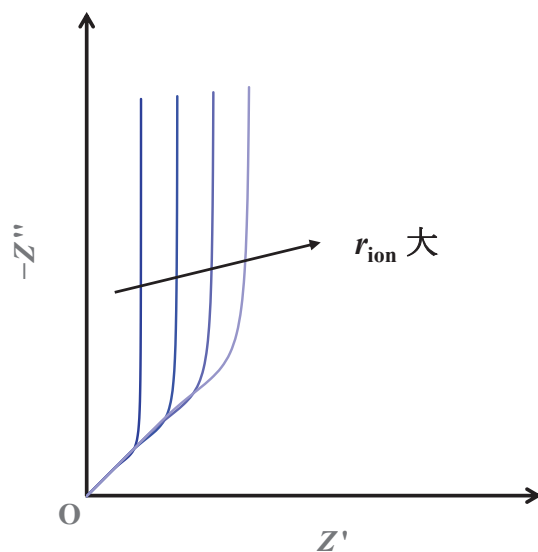


Transmission line model (TLM)



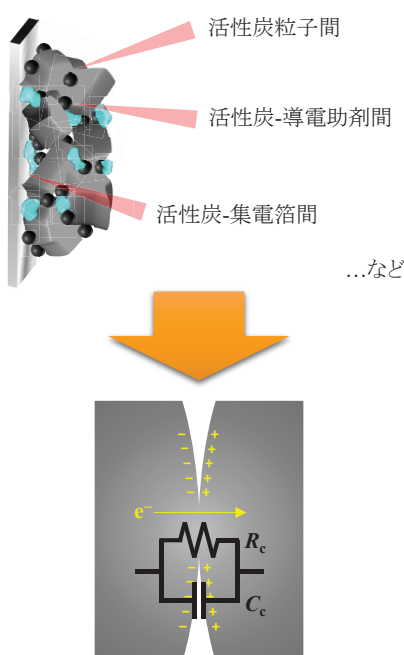
$$Z_{TLM} = \sqrt{r_{ion} \frac{1}{j\omega c_{dl}}} \coth \sqrt{r_{ion} \cdot j\omega c_{dl}} \times l$$

ω : Angular frequency



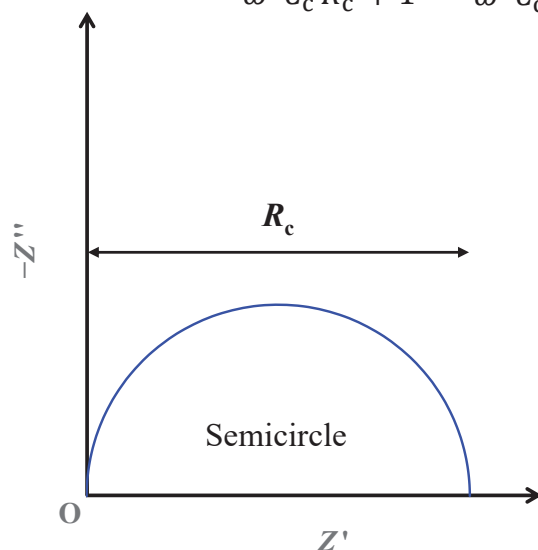
r_{ion} と c_{dl} のみから成る TLM は、Nyquist plot では 45° の傾きから垂直な立ち上がりを示す。

様々な種類の接触インピーダンスがある

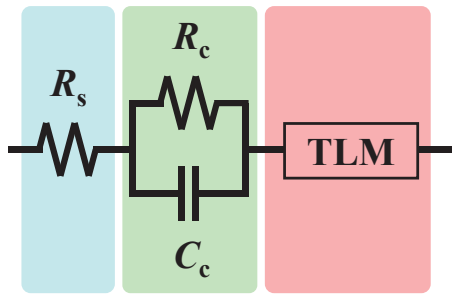


$$\frac{1}{Z_{R_c//C_c}} = \frac{1}{R_c} + \frac{1}{j\omega C_c}$$

$$Z_{R_c//C_c} = \frac{R_c}{\omega^2 C_c^2 R_c^2 + 1} - j \frac{\omega C_c R_c}{\omega^2 C_c^2 R_c^2 + 1}$$



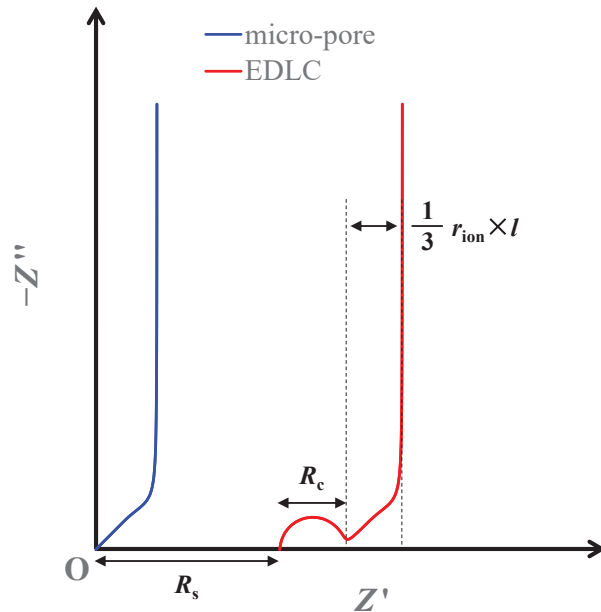
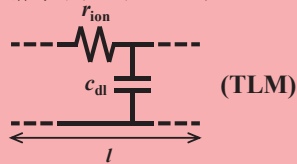
接触インピーダンスは R と C の並列回路なので、Nyquist plot では半円を示す。



- ✓ バルク電解液中のイオン抵抗
- ✓ 連続体の電気抵抗

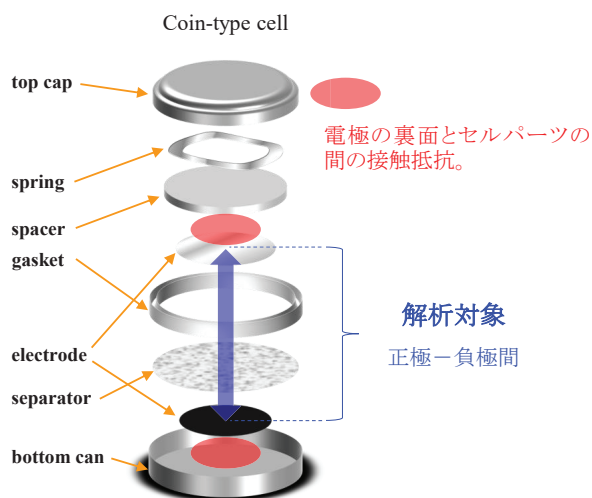
- ✓ 様々な接触インピーダンス

- ✓ 細孔内のインピーダンス



原点から実軸切片の距離が短いほど、
半円が小さいほど、
45° の部分が短いほど、
優秀な EDLC ということになる。

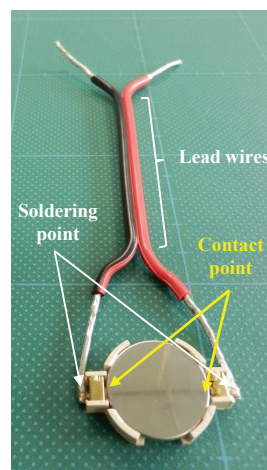
解析を邪魔する不要なインピーダンス Section 4.2



コインセルでは電極の裏面で集電を取るが、そこにも電解液が侵入する。

厚めのスペーサーを使用(十分に加圧)して
セル内部の接触不良を防ぐ必要がある。

Soldering socket



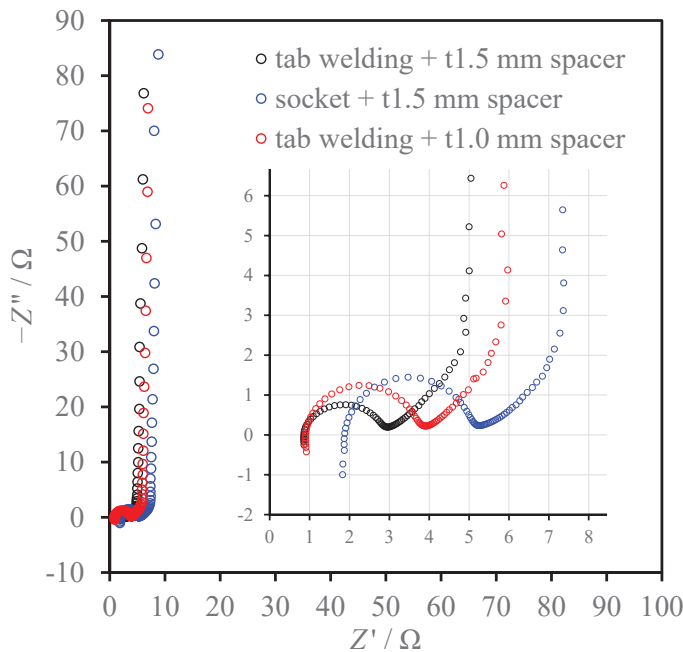
外部要因によるインピーダンス

1. リード線の直列抵抗
2. セルとソケット間、はんだ部分の接触抵抗。



セルに“ニッケルタブ”などを
直接溶接すると良い。

内部に影響しないようになるべく端の方に
スポット溶接。



タブ溶接セルを使うと、

○ 実軸切片も半円も小さく、再現性の良いデータが得られる。

はんだ付けソケットを使うと、

× リード線の直列抵抗が出る
→ 実軸切片が右にシフトする

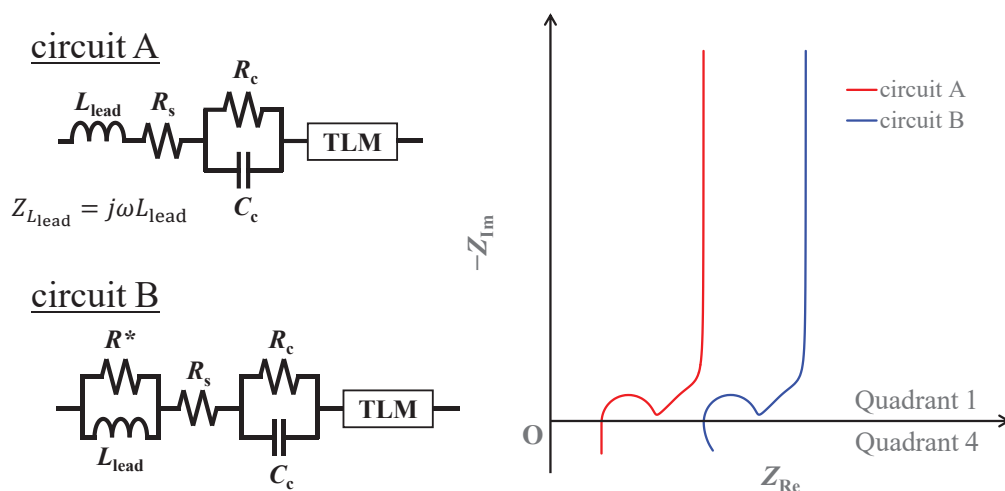
△ リード線のインダクタンスが出る
→ 虚軸負の方向の成分が伸びる

× セル外部の接触抵抗が
→ 半円成分が大きくなる

薄いスペーサーを使うと、

× セル外部の接触抵抗が増加する
→ 半円が大きくなる

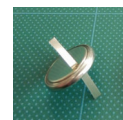
可能な限り不要なインピーダンスを小さくし(それでも 0 にはできないので)、再現性を向上させることで、初めて目的部分のインピーダンスが解析可能になる。



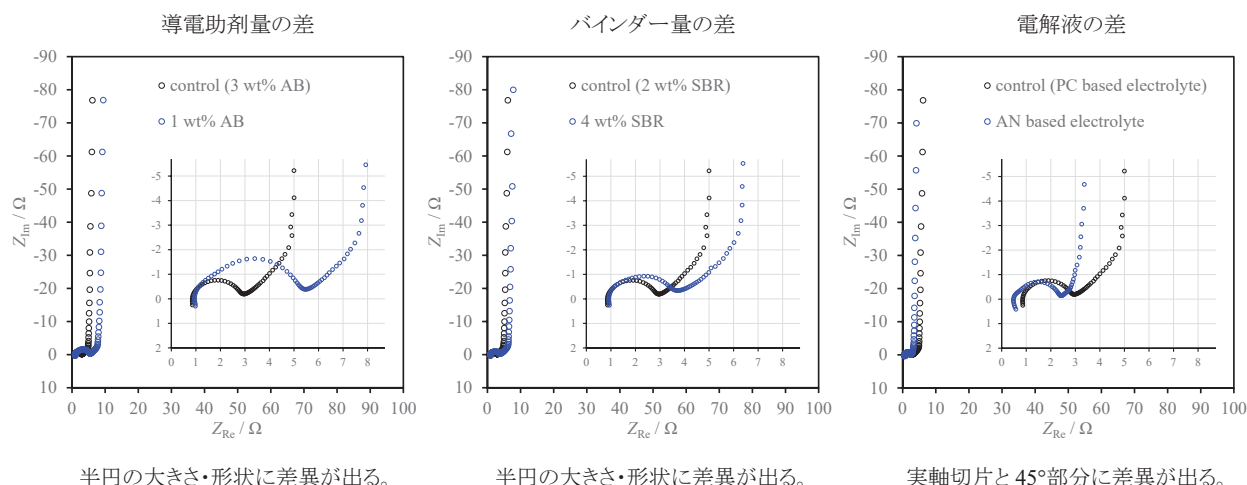
虚軸正の方向に垂直な線がある場合、 L_{lead} を直列に接続するだけで表現可能。

虚軸正の方向に円弧を描く場合、 L_{lead} にさらに R^* を並列に接続することで表現できるが、 R^* の物理的な解釈が難しく、さらに R^* の導入は R_s の値にも影響するので注意が必要。

解析に影響するので、可能ならば L は小さいほうが良い。タブの直溶接推奨。



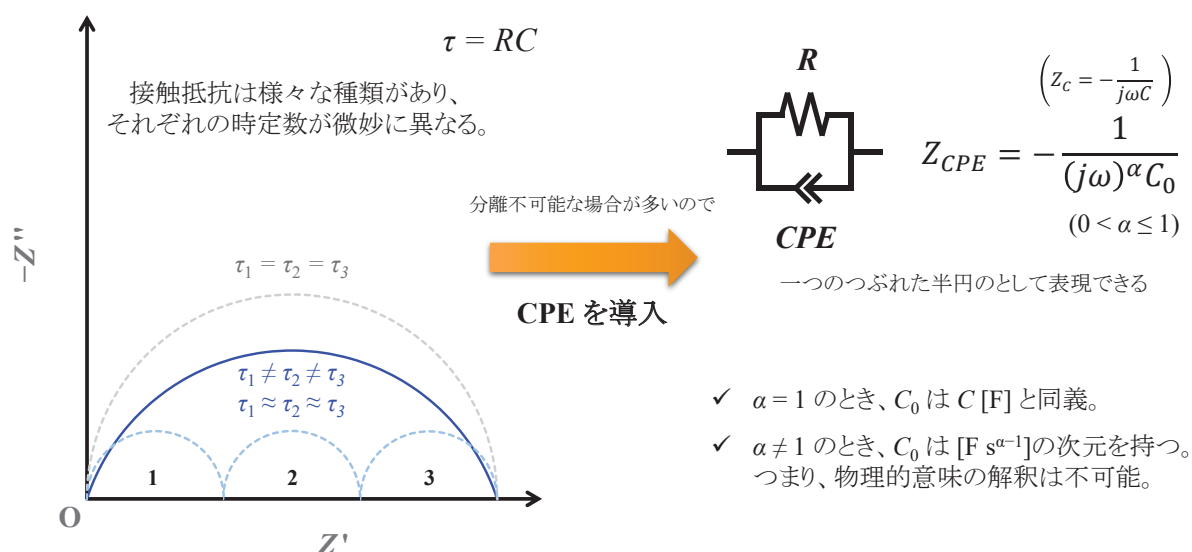
※ すべてタブ溶接セルと厚めのスペーサーを用いて構築



実験セットアップのインピーダンスは必ず含まれる。議論できるのはあくまでも“差分”のみ。
(内部抵抗について絶対値で議論するのは非常に困難)

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

つぶれた円弧と CPE の導入 Section 4.3

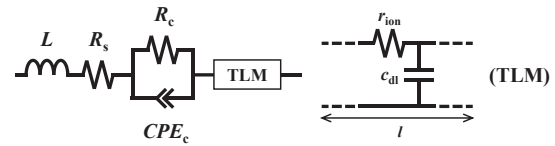
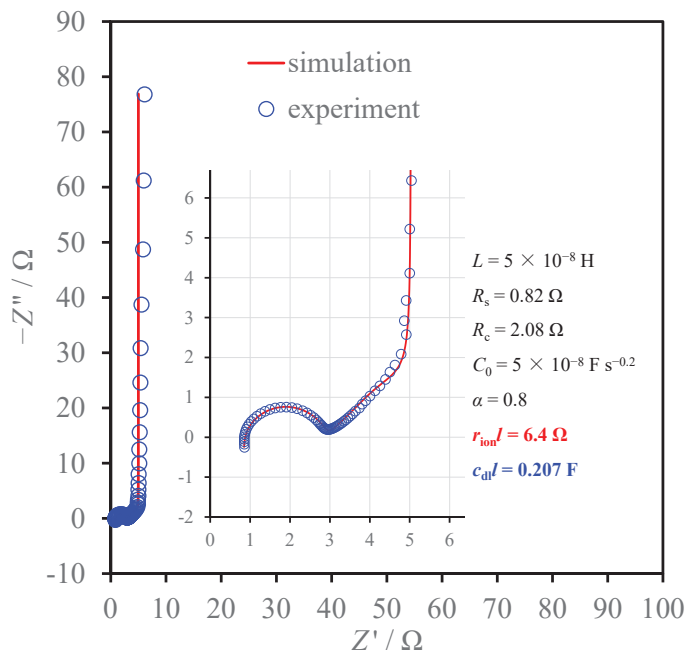


正確な simulation や fitting には CPE の利用が欠かせない場合があるが、物理的意味が失われるので乱用は避けたほうが良い。

解析上、円弧の解釈が重要ではなく、かつ全体の fitting 精度が重視される、
円弧の部分の R 値のみが重要である、

などの場合は CPE の導入が効果的である。

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)



$$Z_{TLM} = \sqrt{r_{ion} \frac{1}{j\omega c_{dl}}} \coth \sqrt{r_{ion} \cdot j\omega c_{dl}} \times l$$

$$= \sqrt{r_{ion} l \frac{1}{j\omega c_{dl} l}} \coth \sqrt{r_{ion} l \cdot j\omega c_{dl} l}$$

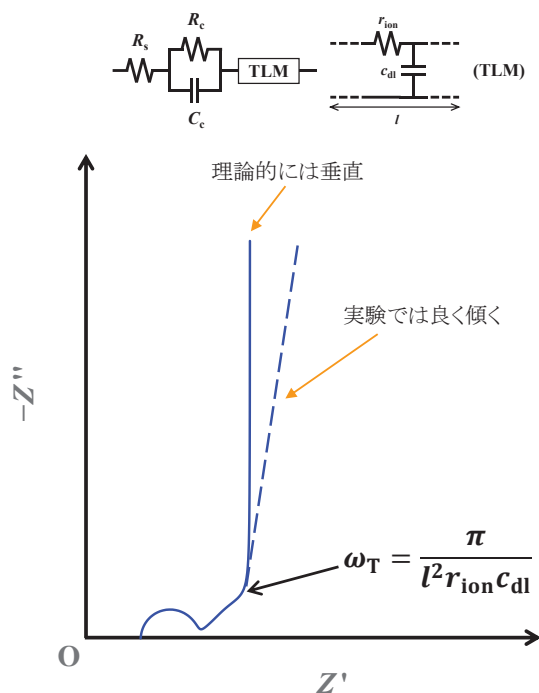
細孔の長さ l が不明な場合、式を少し変形することで $r_{ion} l$ や $c_{dl} l$ を一つのパラメーターであるかのように扱うことも可能。

(付録のエクセルシートを参照)

1. 解析対象以外の抵抗を可能な限り小さく、かつ再現性よく測定できる実験セットアップを構築する。
2. 測定系や解析目的に合った等価回路を構築し、実験結果に合うようにパラメーターを決定する。(Fitting)
3. Fitting 結果から各パラメーターの値を取得し、セル内部で起きた現象を説明する。

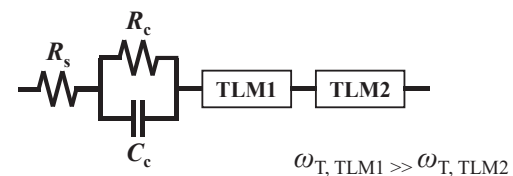
NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

Nyquist plot 上における立ち上がり(垂線)の傾き Section 4.4



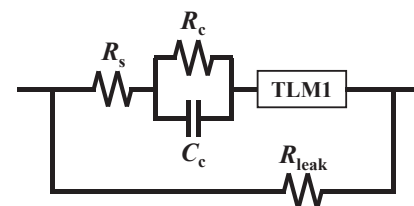
Case 1

遷移周波数 ω_T が大きく異なる2種(以上)の細孔が存在する場合。



Case 2

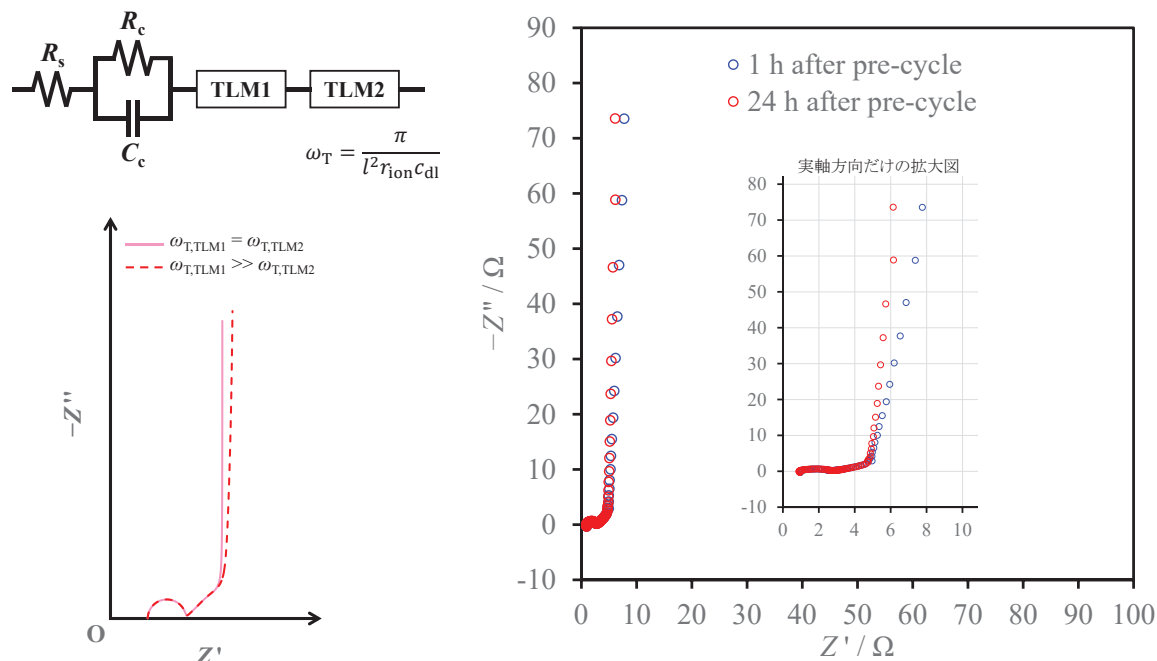
リーク電流が発生している場合。



論文等でも垂線の傾きに関する説明がない(避けられている)場合が多いが、実は比較的簡単な等価回路で表現可能である。

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

遷移周波数 ω_T が大きく異なる 2 種 (以上) の細孔が存在する場合

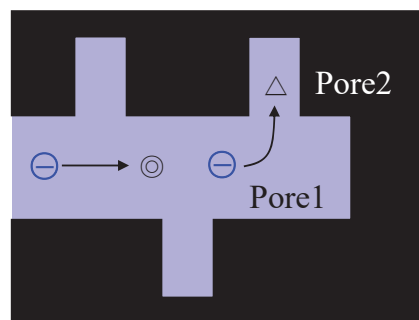
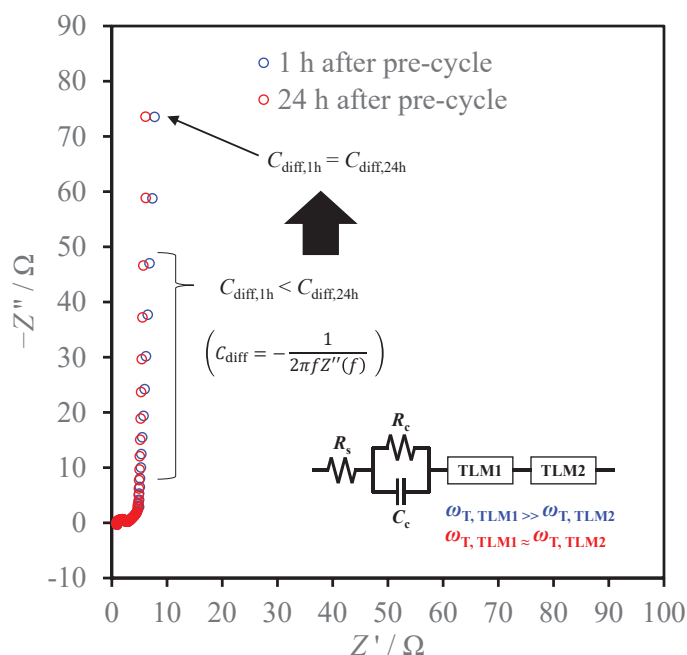


遷移周波数が低い TLM2 を等価回路に含めると、低い周波数でしか十分な電気二重層応答ができなくなり、垂線が傾く様子をシミュレーションできる。実験でもプレサイクルや、その後の待機時間が不十分な場合に傾きが発生する。

何故時間経過で改善するのかは不明で、あくまでも説明の一例。

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

遷移周波数 ω_T が大きく異なる 2 種 (以上) の細孔が存在する場合



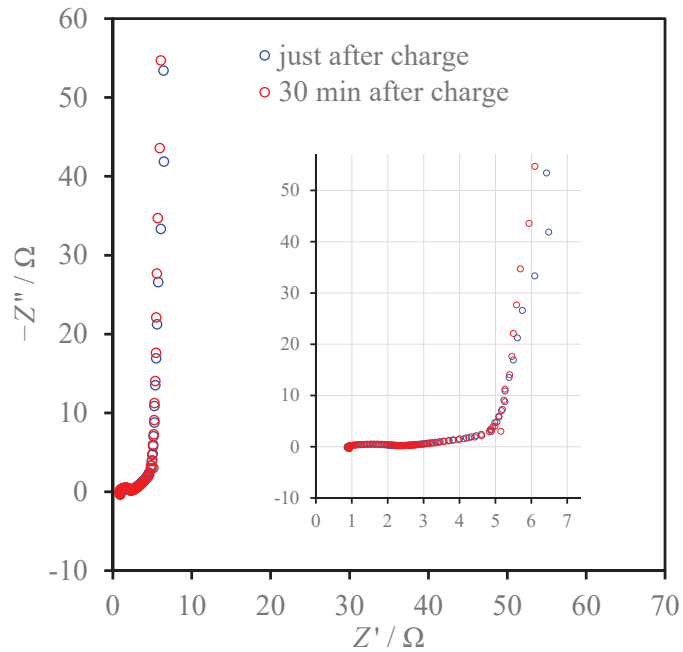
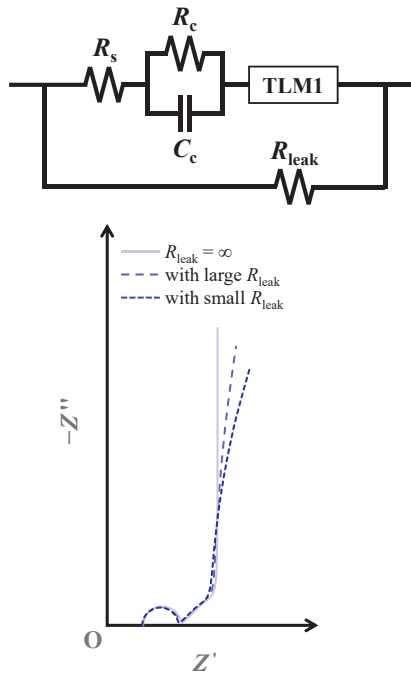
Pore2 に電解液が本当に染み込んでいない場合、TLM2 のインピーダンスが存在しないことになり、傾きはなくなる。

したがって、傾きを持つという状況は、厳密に言えば Pore2 に電解液は入っているが、イオンの出入りが遅い (遷移周波数 $\omega_{T,TLM2}$ が低い) だけの状態という解釈になる。

$\omega_{T,TLM2}$ が低くても、Pore2 の電気二重層応答が遅いだけなので、比較的高い周波数では $C_{diff,1h} < C_{diff,24h}$ だが、十分に低い周波数では $C_{diff,1h} = C_{diff,24h}$ となる。

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

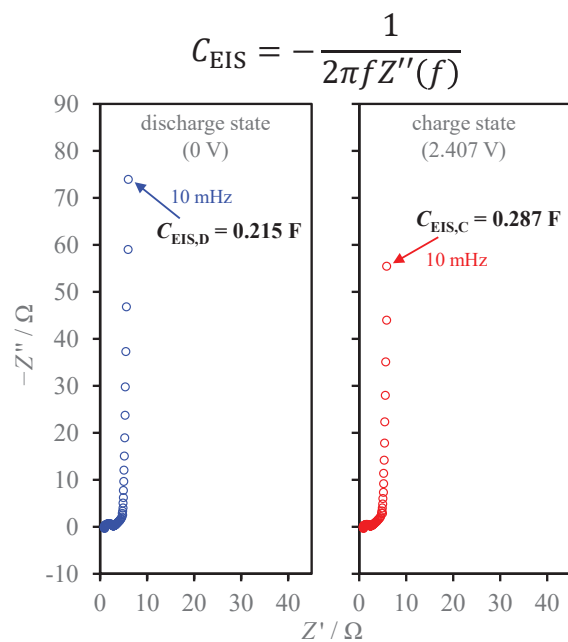
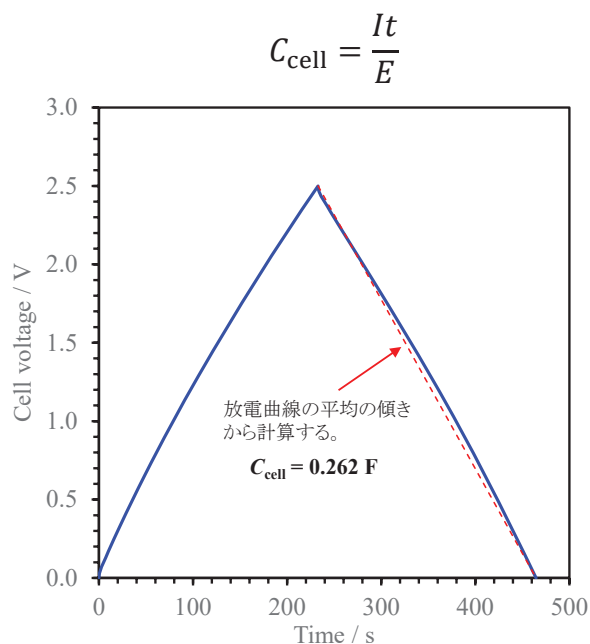
リーク電流が発生している場合



リーク電流を含む等価回路から、垂線が巨大な円弧の一部となって実軸の正の方向に広がるように傾く状況をシミュレーションできる。実験でも充電直後にインピーダンス測定を行うと傾きが発生する。

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

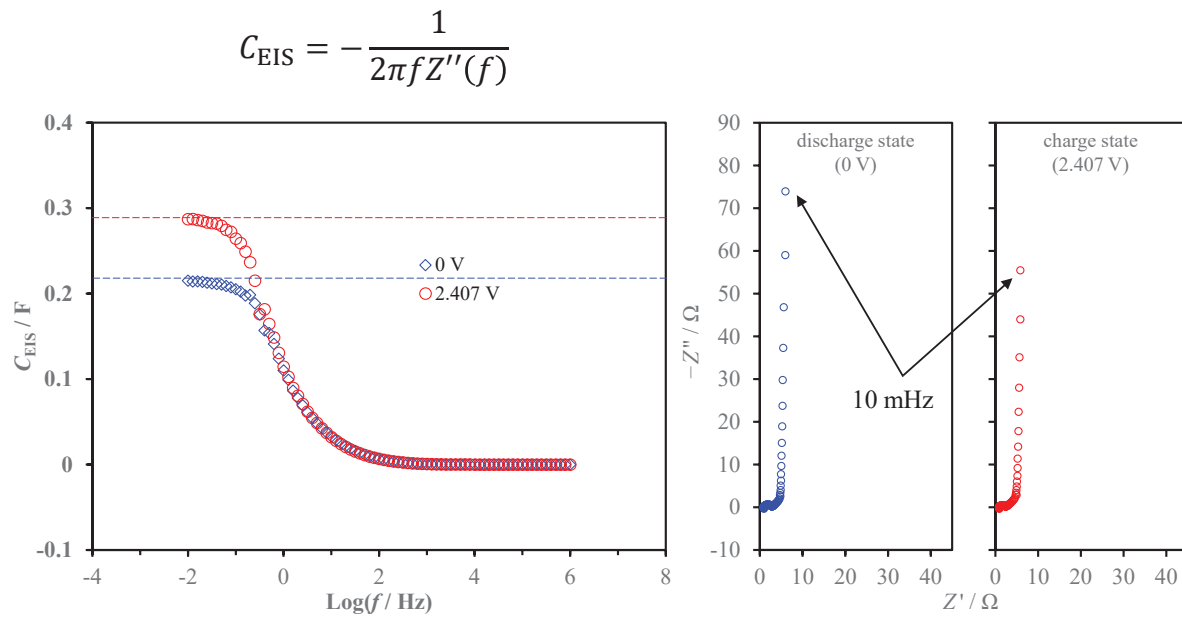
電気二重層容量の見積り(放電曲線? or インピーダンス?) Section 4.5



C_{cell} は平均的な値、 C_{EIS} は微分値なので、当然ながら $C_{cell} \neq C_{EIS}$ となる。

C_{cell} はセル性能を評価するのに適しており、 C_{EIS} は充放電機構の解析等に適している。

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)



周波数が小さくなるにつれて、 C_{EIS} は EDLC の真の微分容量に収束する。実際の測定では、 C_{EIS} が漸近的に特定の値に近づく十分に低い周波数範囲で微分容量を正しく評価できる。