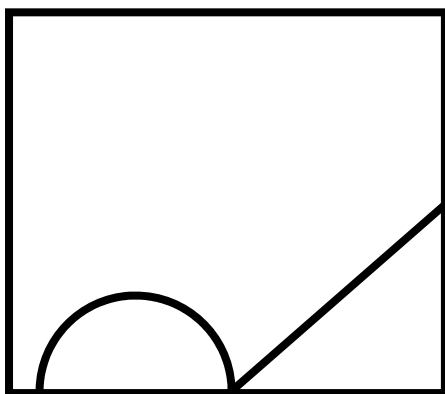




電気化学会関西支部 第 51 回電気化学講習会 電気化学の基礎と新しいアプローチ

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 1)

(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)**, 102007 (2022) <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.22-66071> entitled,

Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 1: Fundamentals

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

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

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

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

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

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

^f Graduate School of Engineering, Kyoto University, Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, 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.21100315](https://doi.org/10.50892/data.electrochemistry.21100315)].



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）～

1. 電気化学インピーダンスの基礎

© Osaka Metropolitan University All Rights Reserved.

大阪公立大学大学院 工学研究科

有吉 欽吾

2022年11月14-18日 第51回電気化学講習会

電気化学インピーダンス測定とは Section 1



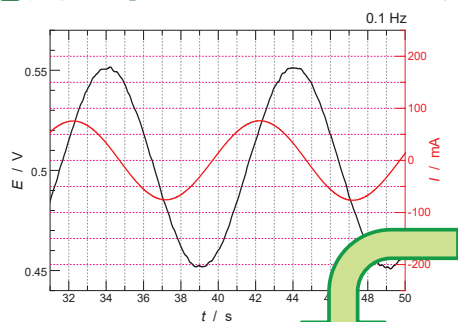
電気化学測定における基本情報は・・・

電圧 [V]
電流 [A]
時間 [s]

電気化学測定法	入力信号(制御)	出力信号(応答)
クロノアンペロメトリー	電位(電圧) $E = \text{一定}$	電流の時間変化 $I(t)$
クロノポテンシオメトリー	電流 $I = \text{一定}$	電位の時間変化 $E(t)$
サイクリックボルタンメトリー	電位の掃引速度 $dE/dt = \text{一定}$	ある電位での電流値 $I(E)$
電気化学インピーダンス測定	交流電圧(電流) 周波数 $f[\text{Hz}] = \text{一定}$	ある周波数におけるインピーダンス $Z(\omega) [\Omega]$

$f[\text{Hz}]$: 周期の逆数 $[\text{s}^{-1}]$ $Z(\omega) [\Omega] = E(\omega) / I(\omega) [\text{V/A}]$

電気化学インピーダンス測定



電極 or セル

- 平板電極、多孔体電極
- 二次電池、燃料電池、電気二重層キャパシタ

電気化学現象

- 電荷移動抵抗
- 電気二重層
- 拡散現象

電気化学インピーダンス; $Z(\omega)$

インピーダンスシミュレーション

等価回路モデル

抵抗およびコンデンサを直列もしくは並列接続した回路

電気回路素子

- 抵抗
- コンデンサ
- 伝送線モデル

電気化学現象を電気回路素子で表現

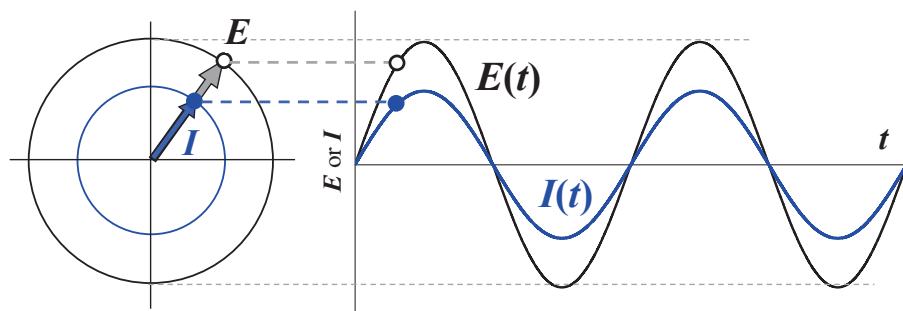
測定結果と等価回路からの計算結果が一致 → 電極 & セルを構成要素に分割

交流特性基礎：抵抗およびコンデンサ Section 2.1

抵抗

$$R [\Omega] = E / I$$

オームの法則

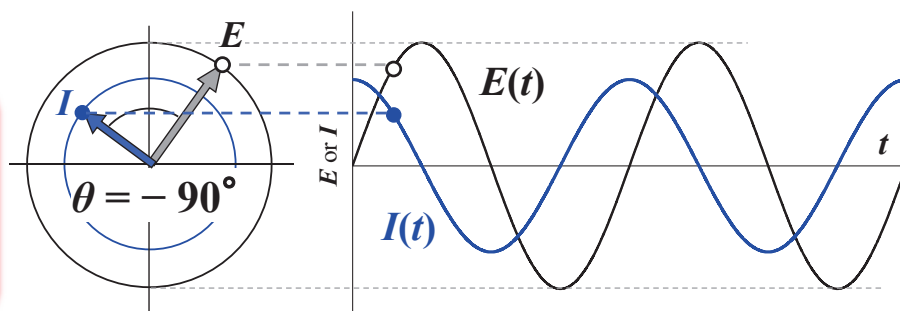


印加した電圧 $E(t)$ と流れた電流 $I(t)$ の比は常に一定

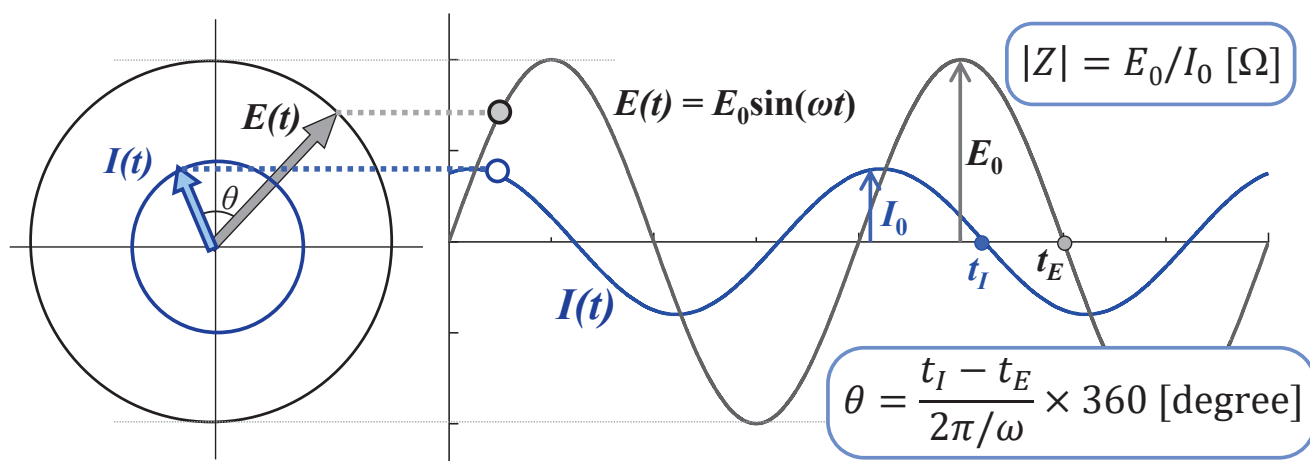
コンデンサ

$$I = C \frac{dE}{dt}$$

$$C [F] = \frac{dE/dt}{I}$$



印加した電圧 $E(t)$ と流れた電流 $I(t)$ の比は常に変化



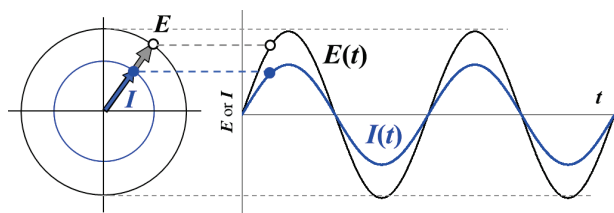
応答電流： $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$ 応答電流の振幅は I_0 で、印加電圧 $E(t)$ と位相が θ 度ズれている

$|Z| \text{ } [\Omega] = E_0 / I_0$ ：インピーダンスの絶対値. 電圧と電流の振幅比

$\theta \text{ } [^\circ \text{ or rad}]$ ：位相差. 電圧と電流の位相のズレ

抵抗およびコンデンサの交流特性 Section 2.1

抵抗

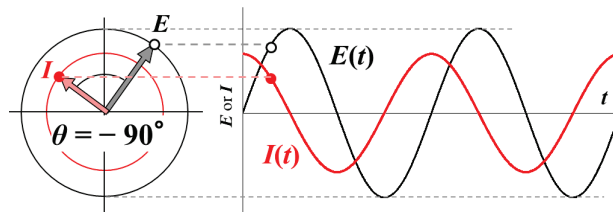


$$|Z| = R \text{ } [\Omega]$$

$$\theta = 0^\circ$$

- ✓ 流れる電流は周波数に無関係に一定
- ✓ 位相が一致

コンデンサ



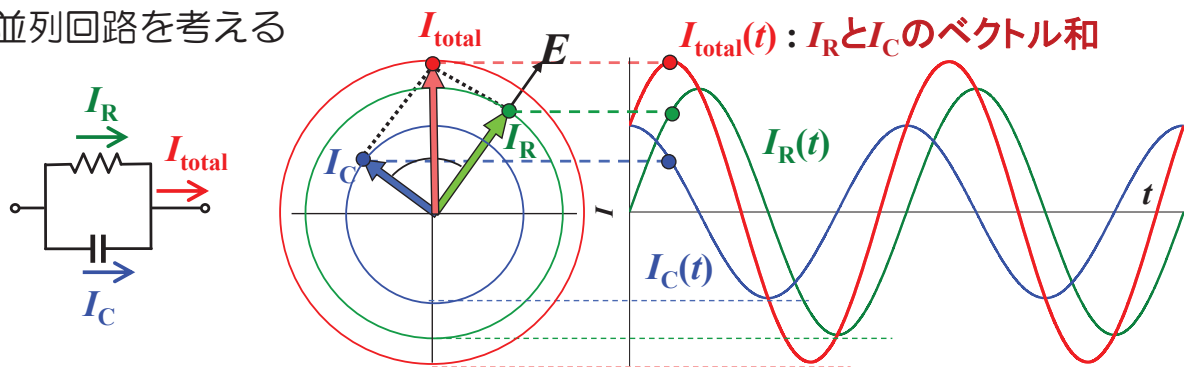
$$I = C \frac{dE}{dt} = \omega C E_0 \sin(\omega t + \pi/2)$$

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

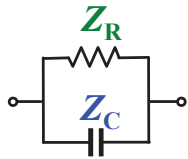
- ✓ 流れる電流が周波数によって変化
- ✓ 位相がつねに1/4波長ずれる

$|Z|$ と θ により、抵抗とコンデンサの交流特性を同様に表現できる
 → 交流特性を表現するのに“インピーダンス”という概念を導入

RC並列回路を考える



RC並列回路



$$I_{total} = I_R + I_C$$

$$E = I_R \times Z_R = I_C \times Z_C$$

$$Z_{total} = E / I_{total}$$

左の3つの式より

$$1/Z_{total} = 1/Z_R + 1/Z_C$$

cf. 2つの抵抗の並列回路: $1/R = 1/R_1 + 1/R_2$

RC直列回路



$$I_{total} = I_R = I_C$$

左の3つの式より

$$E = I_{total} \times Z_R + I_{total} \times Z_C \quad Z_{total} = Z_R + Z_C$$

$$Z_{total} = E / I_{total}$$

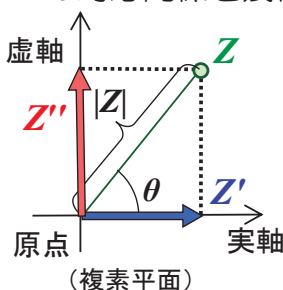
cf. 2つの抵抗の直列回路: $R = R_1 + R_2$ Z を用いることで、交流でも直流と同様の計算手法が適用できる

インピーダンス：複素数の導入 Section 2.1

複素数($j = \sqrt{-1}$)を用いて Z を表現すると便利ことが多い

$$\text{オイラーの公式: } Z = |Z| \cos \theta + j|Z| \sin \theta = Z' + jZ'' = |Z| \exp(j\theta)$$

	実部	虚部	絶対値	位相差	
	$Z = Z' + jZ''$	$Z' = Z \cos \theta$	$Z'' = Z \sin \theta$	$ Z = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$	$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right)$
RC直列	$R - \frac{j}{\omega C}$	R	$-\frac{1}{\omega C}$	$\sqrt{R^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}}$	$\tan^{-1} \left(-\frac{1}{\omega RC} \right)$
RC並列	$\left(\frac{1}{R} - \frac{\omega C}{j} \right)^{-1}$	$\frac{R}{(\omega RC)^2 + 1}$	$\frac{-\omega R^2 C}{(\omega RC)^2 + 1}$	$\left(\frac{1}{R^2} + \omega^2 C^2 \right)^{-1/2}$	$\tan^{-1}(-\omega RC)$

 Z の対応関係を幾何学的に表すと…

$$Z = |Z|(\cos \theta + j \sin \theta)$$

$$= Z' + jZ''$$

$$Z' = |Z| \cos \theta$$

$$Z'' = |Z| \sin \theta$$

 $|Z|$: 原点からの距離 θ : Z と実軸とのなす角 Z' : Z の実軸への射影 Z'' : Z の虚軸への射影

横軸：周波数の対数

縦軸： $|Z|$ の対数 & θ

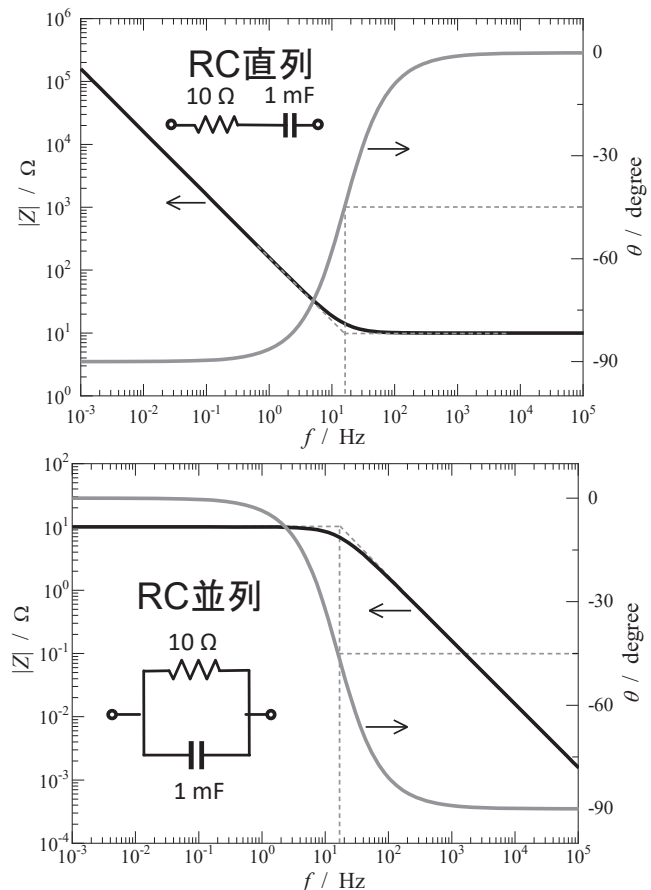
(Z の極座標表記)

Z および θ の周波数に対する変化がわかる

→ 同じ回路構成で周波数依存性が異なる場合でも見分けることが可能

(Fig. 5を参照)

BodeプロットとNyquistプロットの長所・短所についてはSection 2.2を参照



Zの表現方法②：Nyquistプロット Section 2.2

横軸： Z の実部

縦軸： Z の虚部

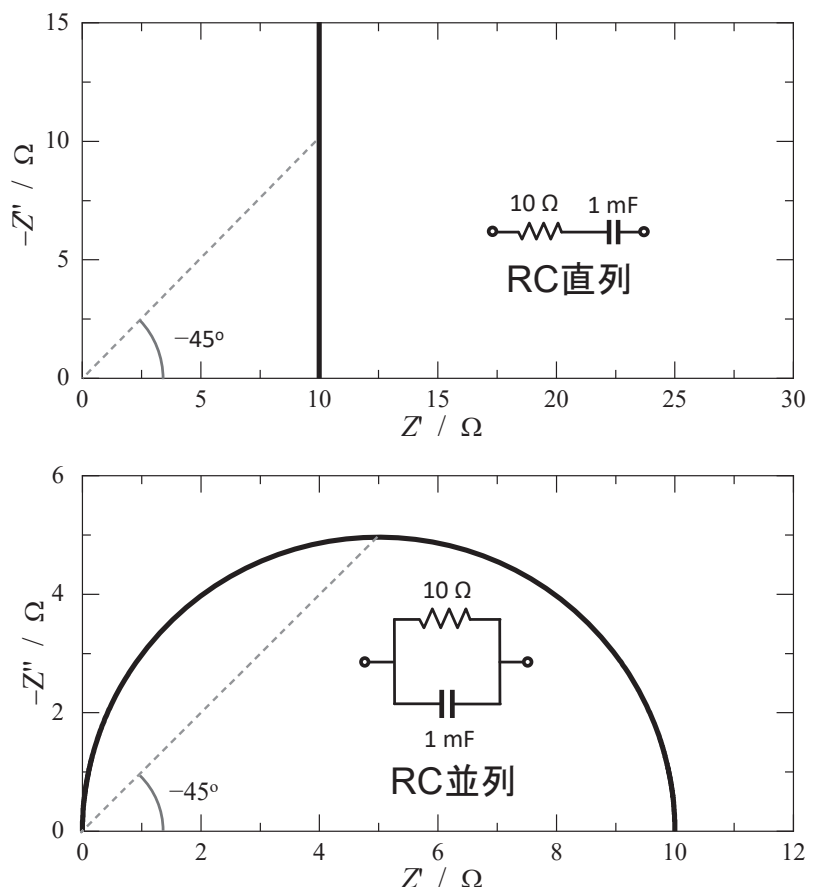
(縦軸は通例、負符号とする)

(Z の直交座標表記)

* Z の軌跡が意味を持つので、必ず縦軸と横軸のスケールを同一にしなければならない

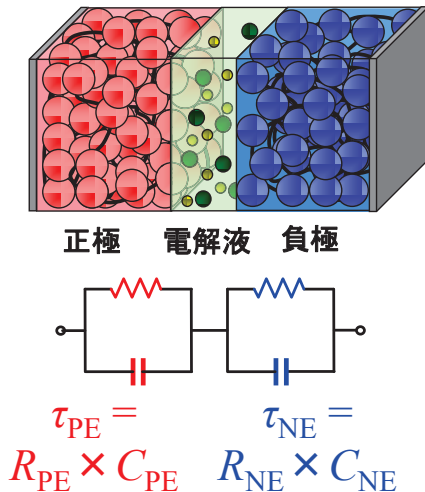
* 周波数情報が含まれていないので、周波数を記入したほうが良い

Z の軌跡から回路構成を見分けやすい
円弧 → RC並列回路
垂線 → コンデンサ

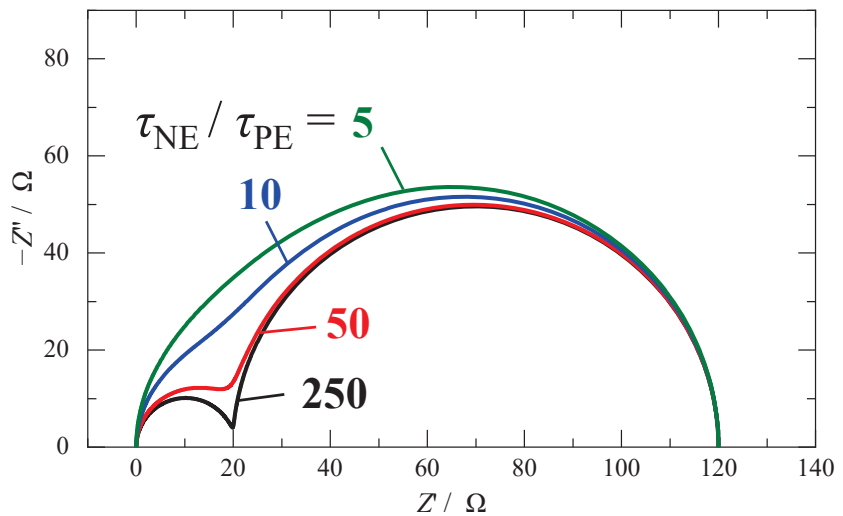


2つのRC並列回路が直列接続している場合、それらの時定数の比 (τ_{NE} / τ_{PE}) が**100倍程度**無いと、円弧の明確な分離は難しい

例えば電池では…



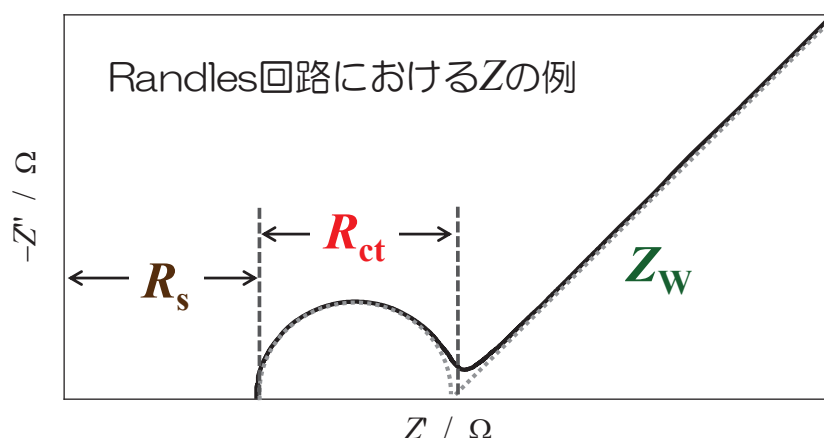
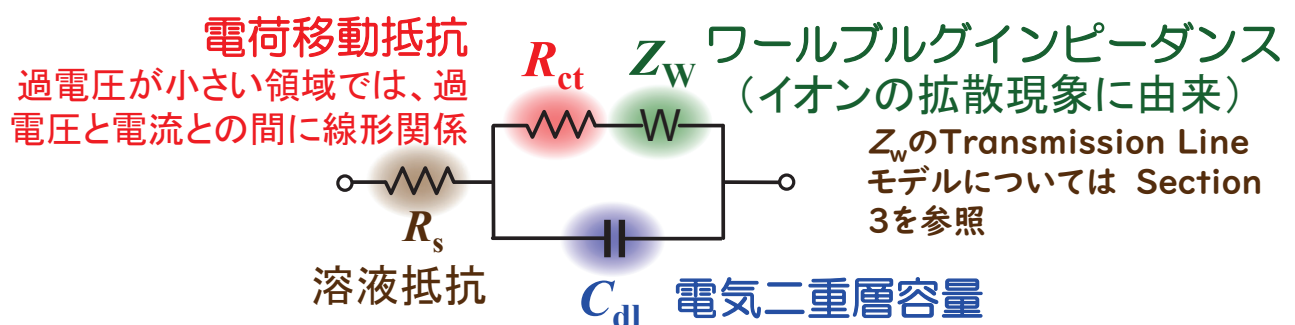
電池における解析事例は Part 2 の Section 3を参照



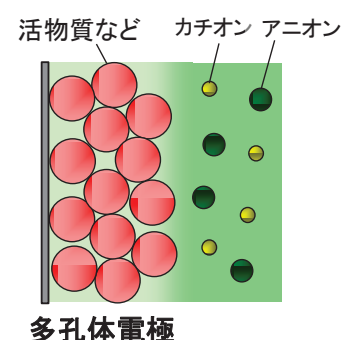
時定数が等しい場合には、円弧は単一の半円となる → Nyquistプロットの形状から等価回路を構築する際には注意が必要

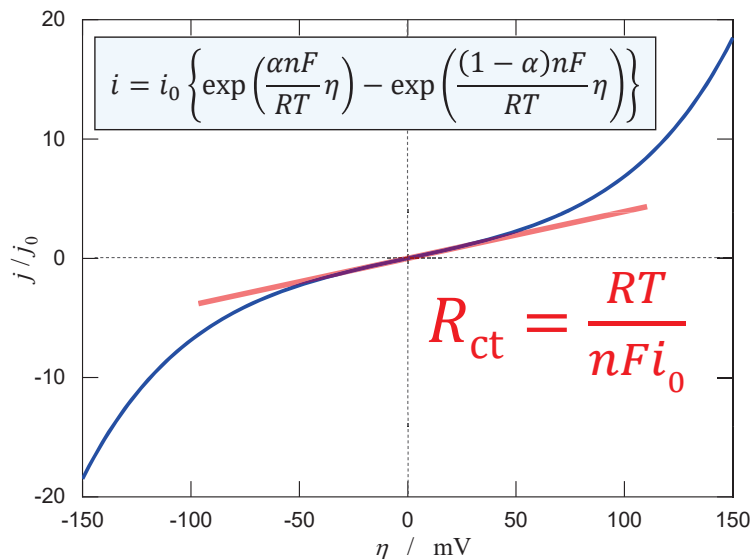
電極の電気化学インピーダンス Section 2.3

Randles モデル: 最も一般的な電極の等価回路



多孔体電極の等価回路については Section 3 を参照





過電圧が小さい領域では、
過電圧と電流との間に
線形関係が成立

バトラー・ホルマー式に
従うような電極系では、
電圧振幅を**10 mV**程度
に抑える必要がある

【余談】FRA(Frequency Response Analyzer)では、インピーダンスの実部および虚部を電氣的に演算回路でフーリエ積分することとで求めている。

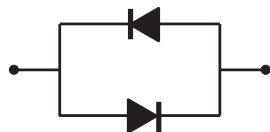
例えば、インピーダンス法(1) 雨宮 隆, 宇井 幸一, 竹内 謙, 電気化学誌, **74**, 351 (2006).

注) 電圧および電流波形を直接測定しているわけではない

FRAによるインピーダンスの測定

注) 電圧と電流との間に線形関係が成り立たなくとも測定は可能。例えば…

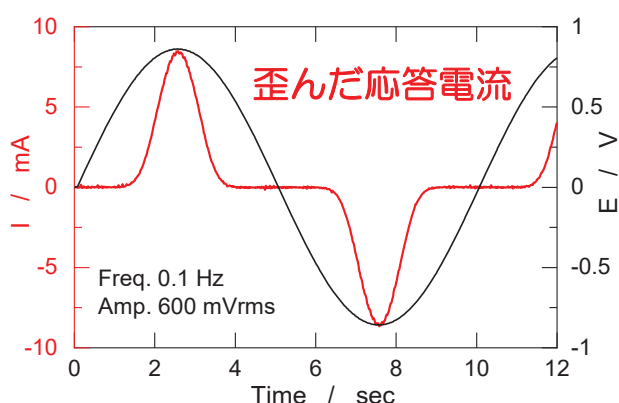
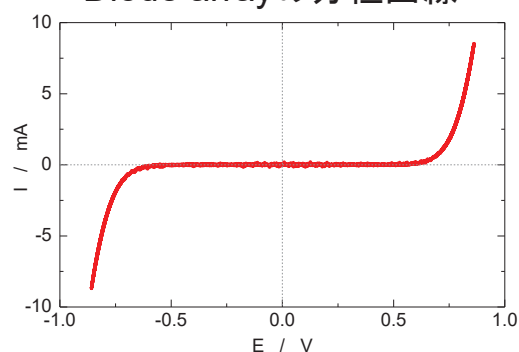
Diode array: ダイオードを
反対向きに並列接続



$$I = I_0 \left\{ \exp\left(\frac{eE}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{eE}{kT}\right) \right\}$$

バトラー・ホルマー式と良く似た挙動

Diode arrayの分極曲線



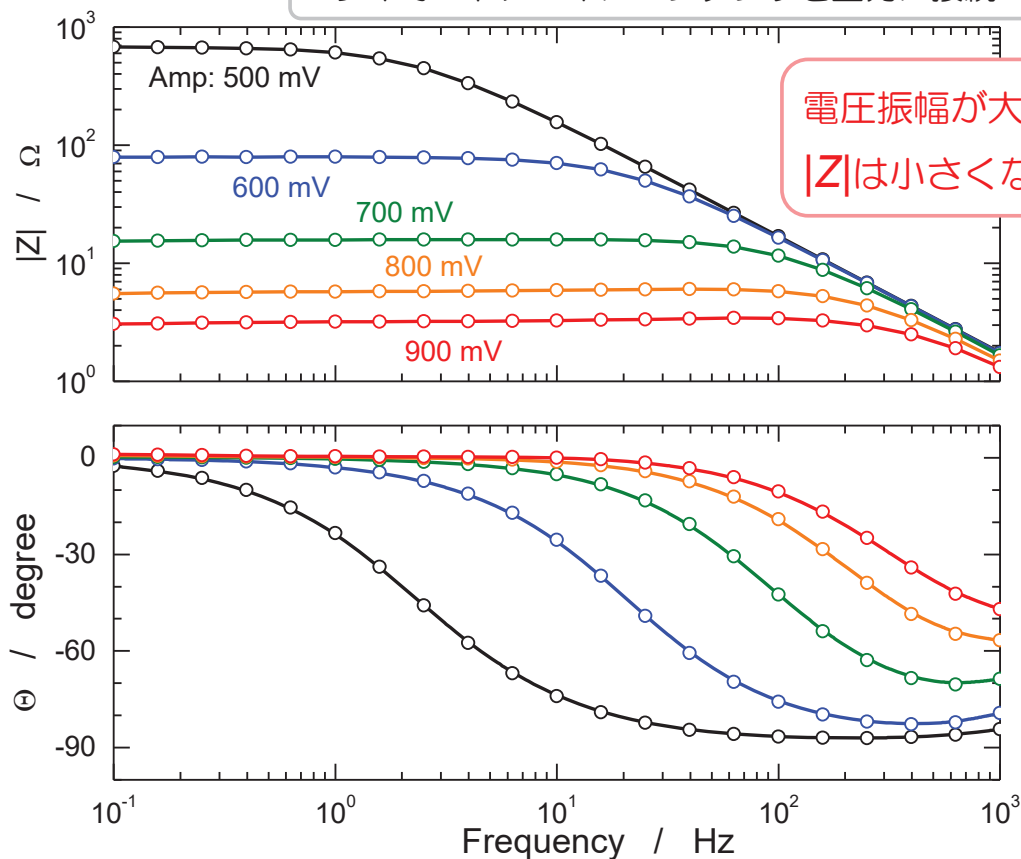
電流は、電圧に対して指数関数的に増加

→ 電圧が大きいほど、電流も大きい

→ (電圧/電流)で計算した場合の見かけの
抵抗値は、電圧によって変化

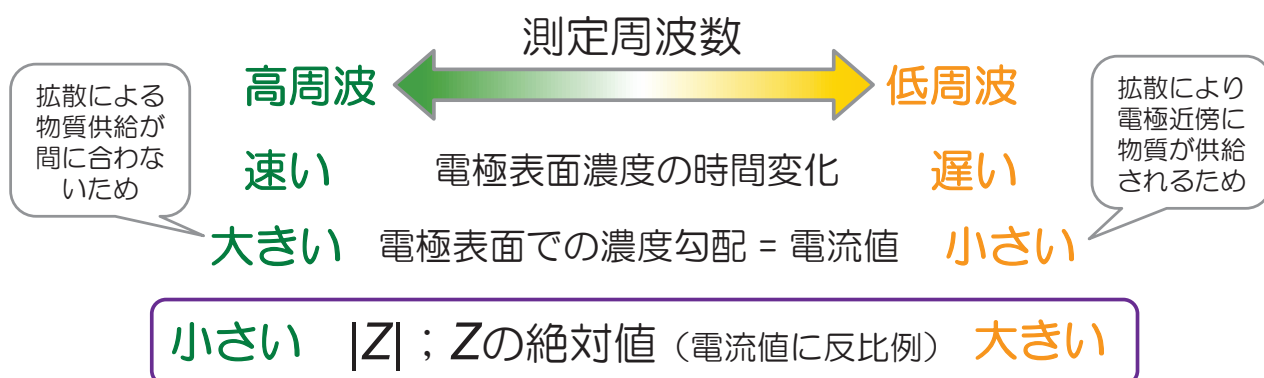
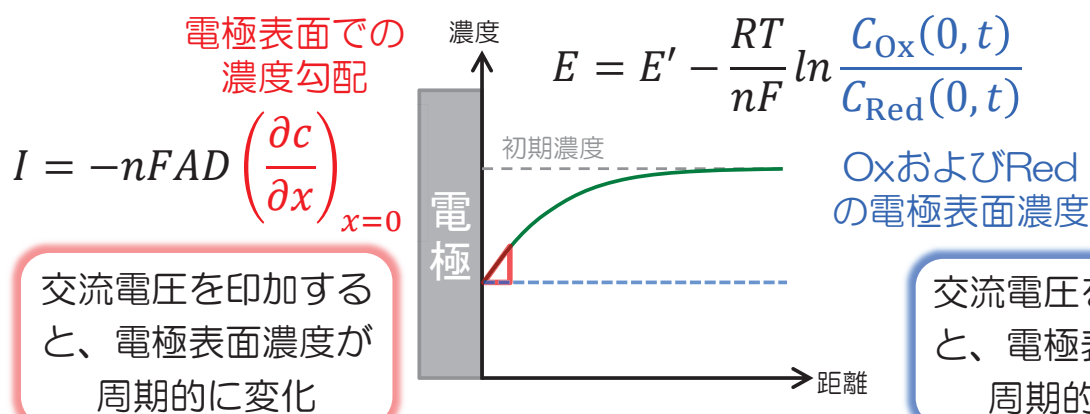
→ 電圧を大きくすると、 $|Z|$ は低下?

ダイオードアレイにコンデンサを並列に接続



電圧振幅が大きいほど、 $|Z|$ は小さくなっている

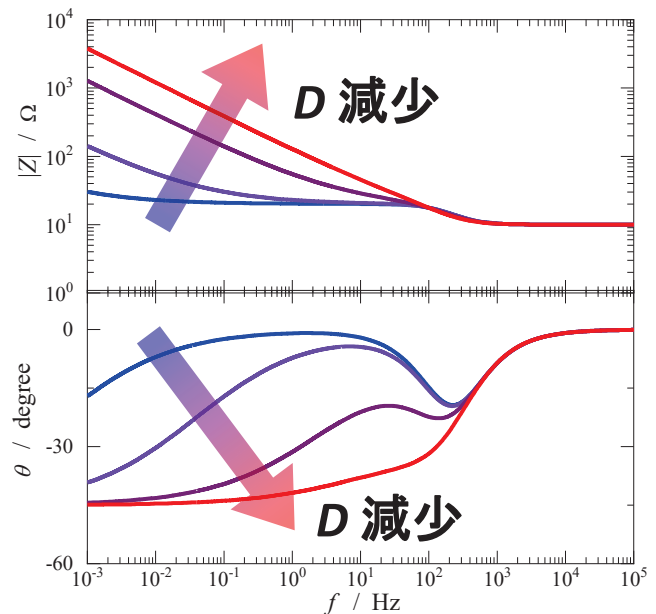
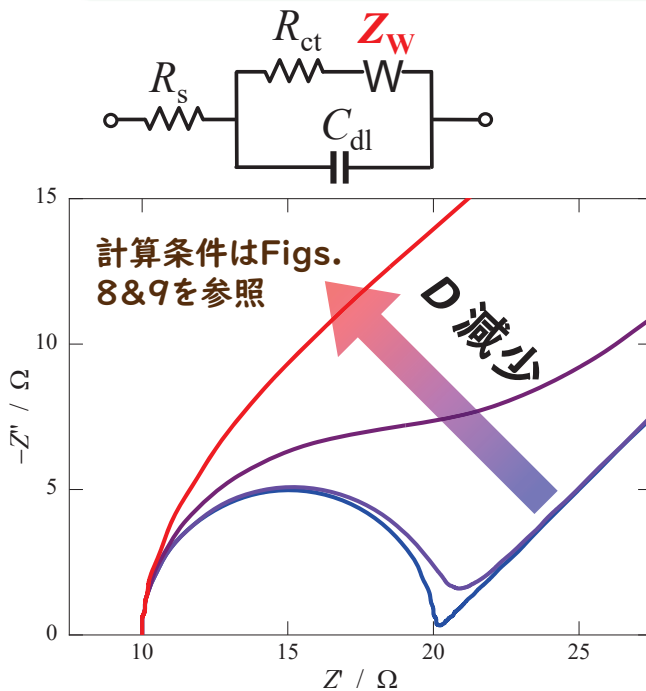
拡散現象の電気化学インピーダンス



Z_w の導出についてはAppendixを参照

$$Z_w = \frac{RT}{n^2 F^2 A c \sqrt{D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \cdot \frac{1-j}{\sqrt{2}}$$

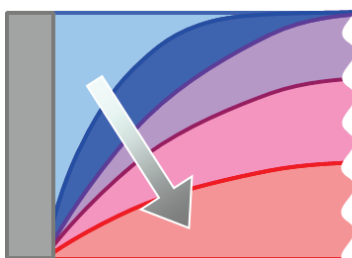
- Z_w' と Z_w'' は、 $\omega^{1/2}$ に比例
- Nyquist図では-45度の直線
- 左式は $(\partial E / \partial c)$ がNernst式に従うときにのみ成立する



様々な境界条件における拡散現象

それぞれの説明についてはSection 2.3およびAppendixを参照

半無限拡散



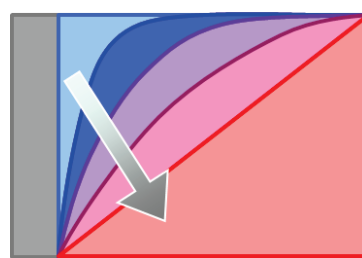
境界条件：無し

溶液に端がなく、無限に続く場合

例) 濃度変化が溶液の端に到達しない場合

有限拡散(PB)

permeable boundary



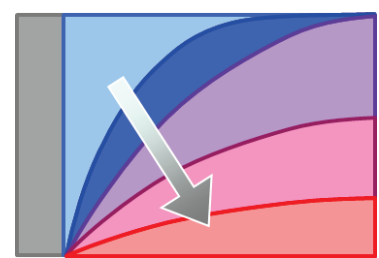
境界条件 $c = c_{bulk}$

界面で物質供給があり、かつ濃度が一定の場合

例) 回転ディスク電極、対称セル(対称的な電極配置)、微小電極など

有限拡散(IPB)

impermeable boundary

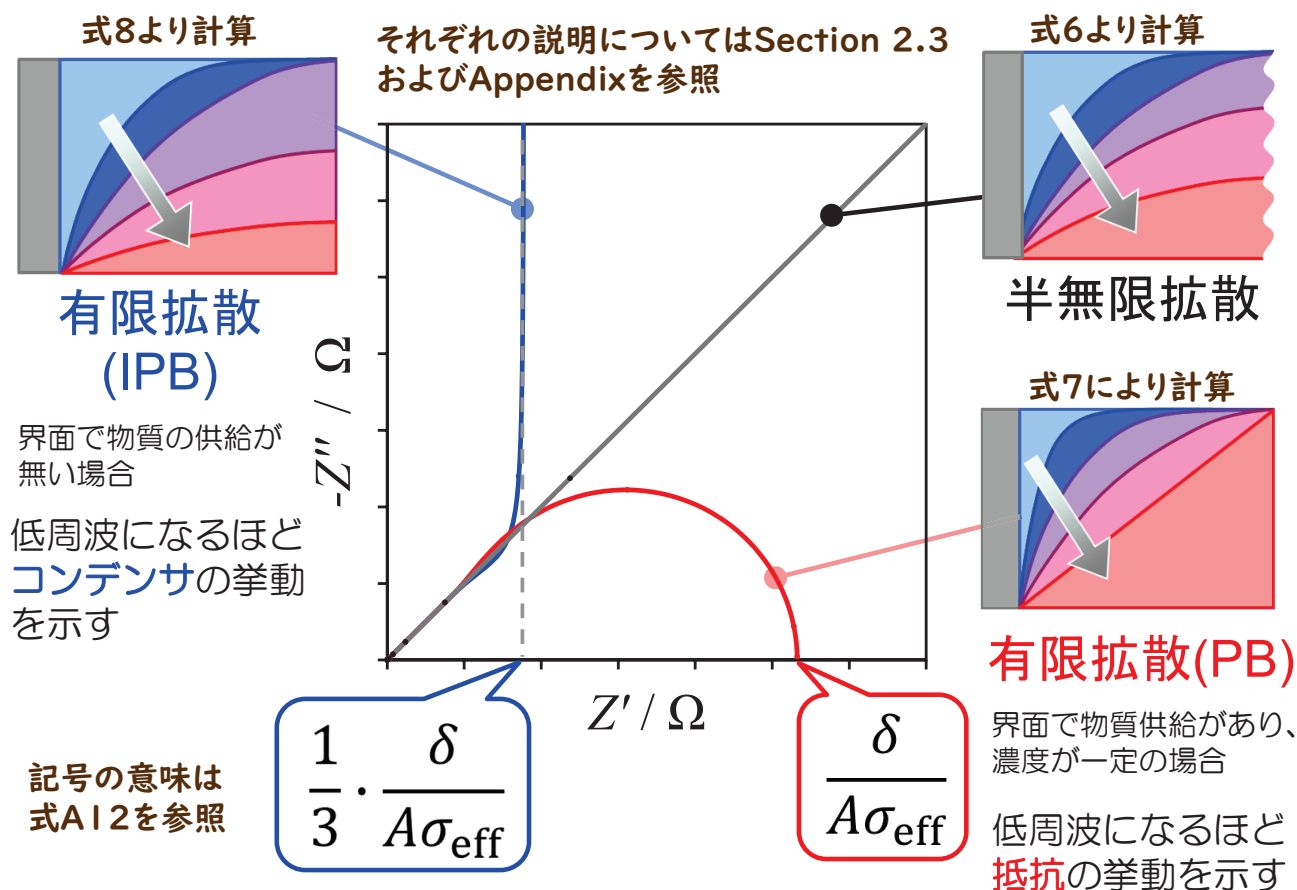


境界条件 $J = 0$

界面で物質の供給が無い場合

例) 電池活物質粒子、薄膜活物質電極など

Z_w のTransmission line modelについてはSection 3.3を参照



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）～

2. 多孔体電極と伝送線モデル

産業技術総合研究所 電池技術研究部門 蓄電デバイス研究グループ

城間 純

2022.11.14～18 第51回電気化学講習会

Electrochemical Impedance Spectra for Porous Electrodes and Transmission-Line Models

1. Transmission-Line Model (TLM)
2. TLMs for Porous Electrode
3. TLMs for Warburg Impedance

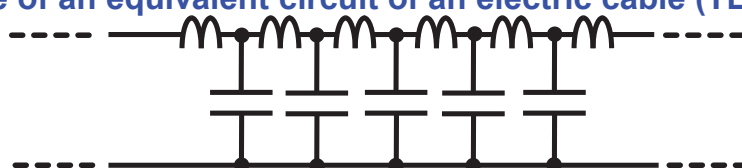
Transmission-Line Model (TLM)

See Section 3.1.

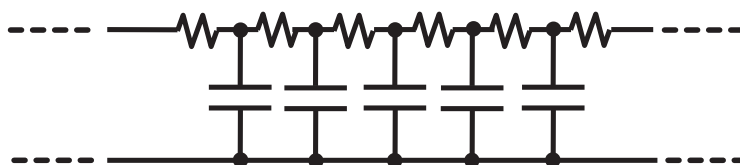
Electric circuit with a ladder-like structure

See Fig. 11

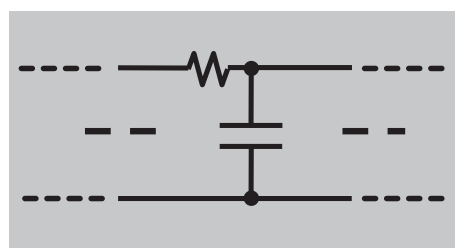
Typical example of an equivalent circuit of an electric cable (TLM with L and C)



Typical example in the field of electrochemistry (TLM with R and C)

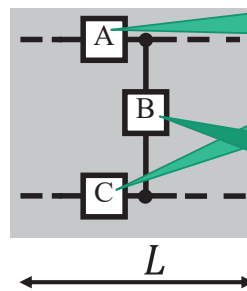


Here, a bundle of infinitesimally small steps are indicated by a gray area, for the convenience of drawing



Dimensions of the values of microelement rows

See Eqs. 9-11, 14-17



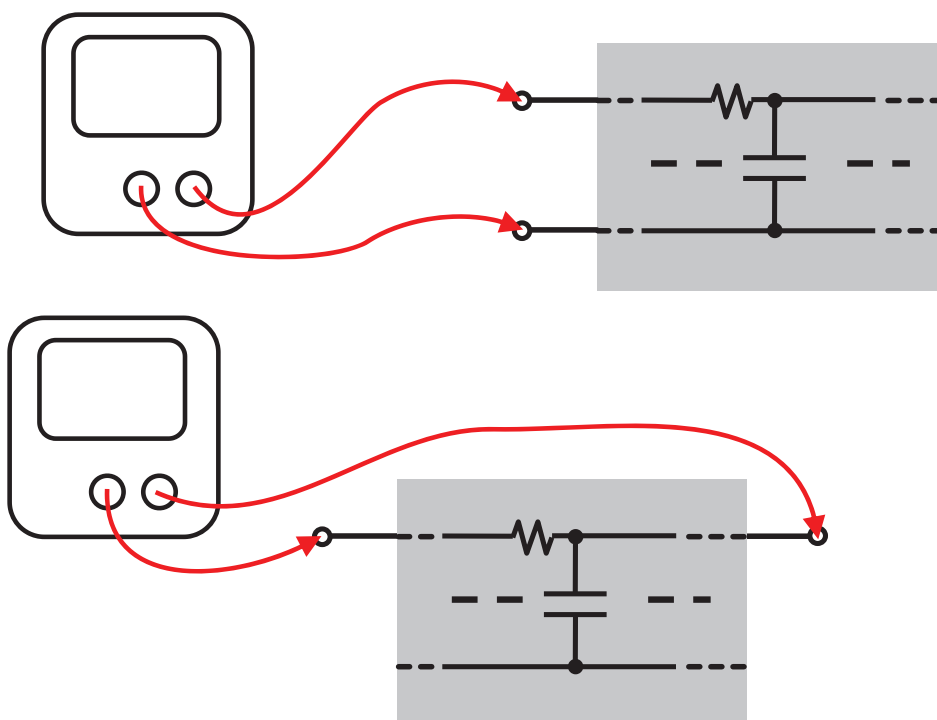
microelement
along the ladder

microelement
across the ladder

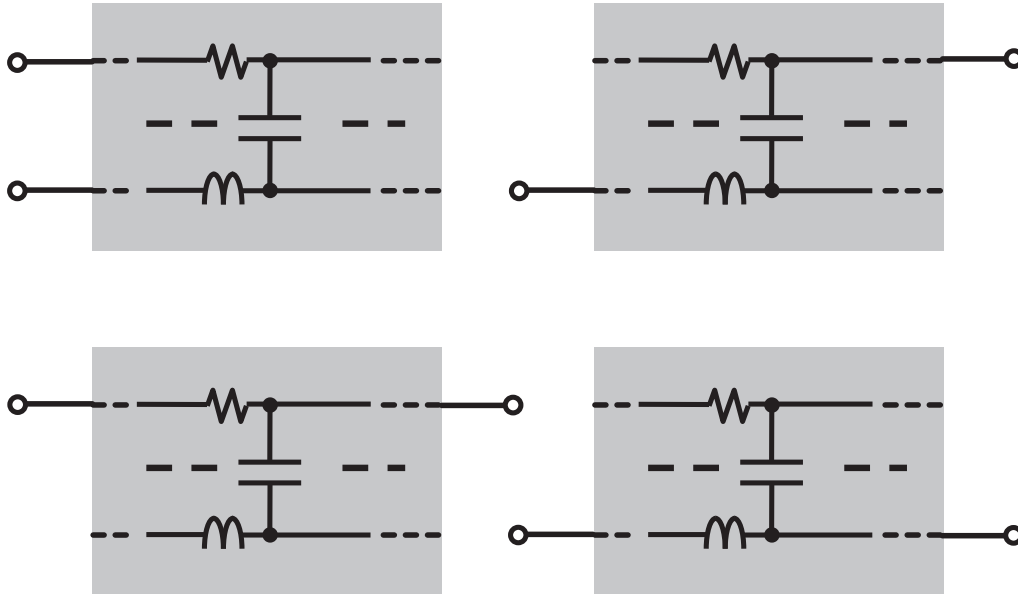
	per unit length		total in TLM	
	impedance	capacitance (if used)	impedance	capacitance (if used)
element 'A' (or 'C')	$z_A [\Omega/\text{cm}]$	$c_A [\text{F cm}]$ $(z_A = 1/j\omega c_A)$	$Z_A [\Omega] = z_A L$	$C_A [\text{F}] = c_A \div L$ $(Z_A = 1/j\omega C_A)$
element 'B'	$z_B [\Omega \text{ cm}]$	$c_B [\text{F/cm}]$ $(z_B = 1/j\omega c_B)$	$Z_B [\Omega] = z_B \div L$	$C_B [\text{F}] = c_B L$ $(Z_B = 1/j\omega C_B)$

5

Impedance of a TLM depends on the selection of two terminals

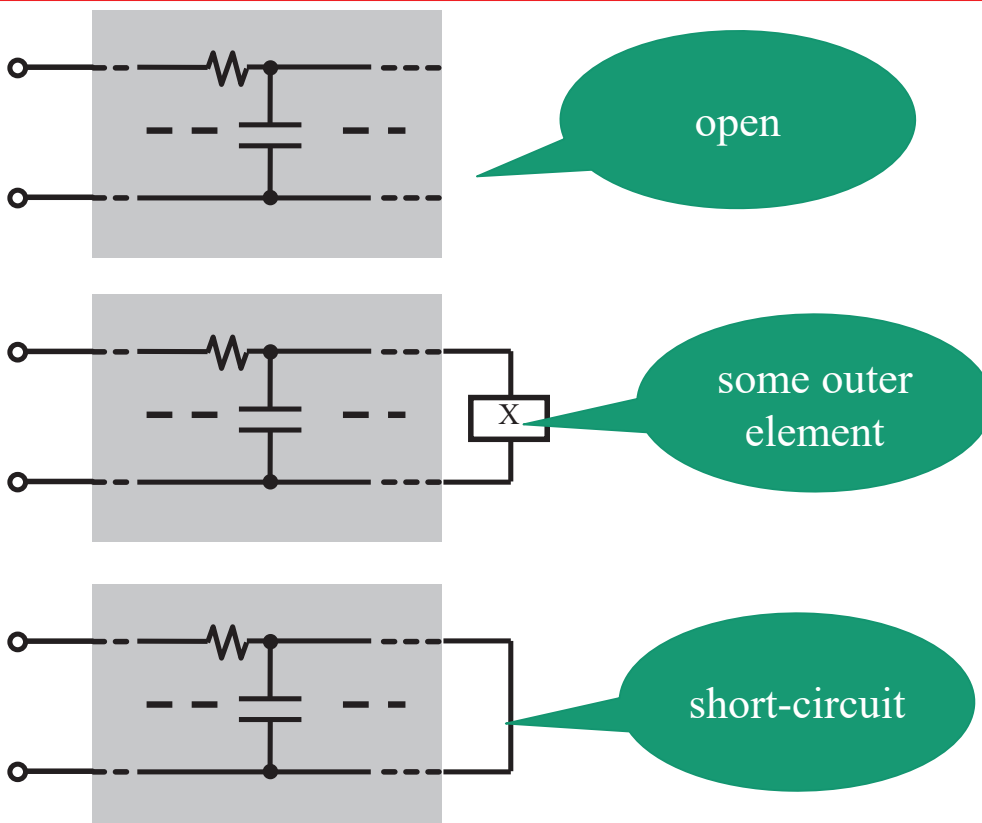


Four different measurements of a TLM with three elements row



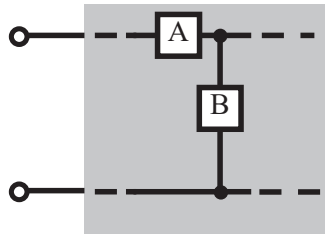
7

Conditions of the rests of the terminals also affect the impedance



Typical impedance values of TLMs (1)

See Table 2

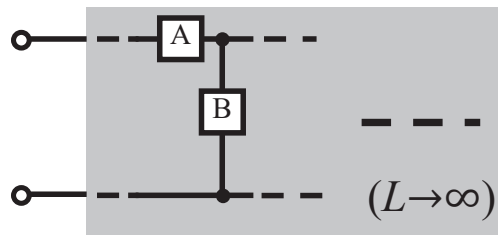


$$Z_{TLM} = \sqrt{z_A z_B} \coth \sqrt{\frac{z_A}{z_B}} L$$

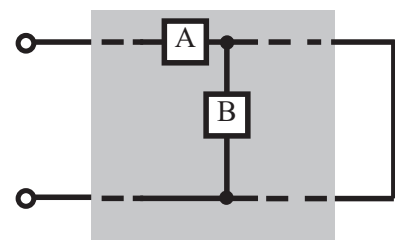
$$= \sqrt{z_A L \cdot \frac{z_B}{L}} \coth \sqrt{\frac{z_A L}{\frac{z_B}{L}}}$$

$$= \sqrt{z_A z_B} \coth \sqrt{\frac{z_A}{z_B}}$$

infinite length



$$Z_{TLM} = \sqrt{z_A z_B}$$



$$Z_{TLM} = \sqrt{z_A z_B} \tanh \sqrt{\frac{z_A}{z_B}} L$$

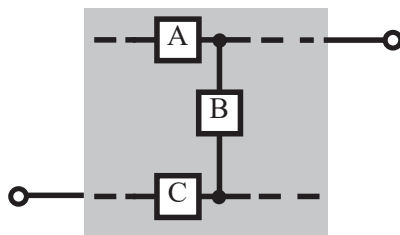
$$= \sqrt{z_A L \cdot \frac{z_B}{L}} \tanh \sqrt{\frac{z_A L}{\frac{z_B}{L}}}$$

$$= \sqrt{z_A z_B} \tanh \sqrt{\frac{z_A}{z_B}}$$

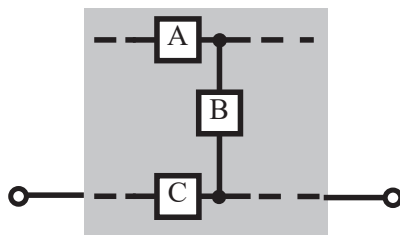
9

Typical impedance values of TLMs (2)

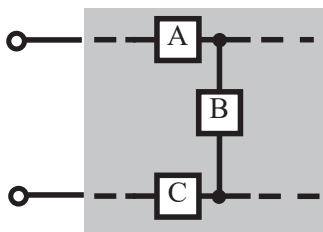
See Table 2



$$Z_{TLM} = \frac{z_A z_C}{z_A + z_C} L + \frac{\sqrt{z_B}}{(z_A + z_C)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{(z_A^2 + z_C^2) \cosh \sqrt{\frac{z_A + z_C}{z_B}} L + 2 \cdot z_A z_C}{\sinh \sqrt{\frac{z_A + z_C}{z_B}} L}$$

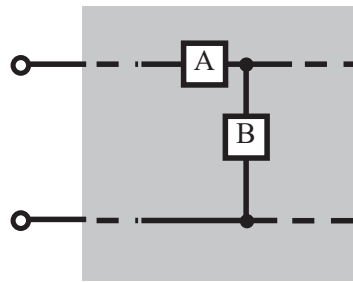


$$Z_{TLM} = \frac{z_A z_C}{z_A + z_C} L + 2 \frac{z_C^2 \sqrt{z_B}}{(z_A + z_C)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{\cosh \sqrt{\frac{z_A + z_C}{z_B}} L - 1}{\sinh \sqrt{\frac{z_A + z_C}{z_B}} L}$$



$$Z_{TLM} = \sqrt{z_B (z_A + z_C)} \coth \sqrt{\frac{z_A + z_C}{z_B}} L$$

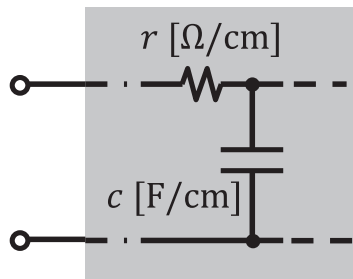
Example to make a specific equation



$$Z_{\text{TLM}} = \sqrt{z_A z_B} \coth \sqrt{\frac{z_A}{z_B}} L$$

$$z_A = r$$

$$z_B = \frac{1}{j\omega c}$$



$$Z_{\text{TLM}} = \sqrt{\frac{r}{j\omega c}} \coth \sqrt{j\omega c r} L$$

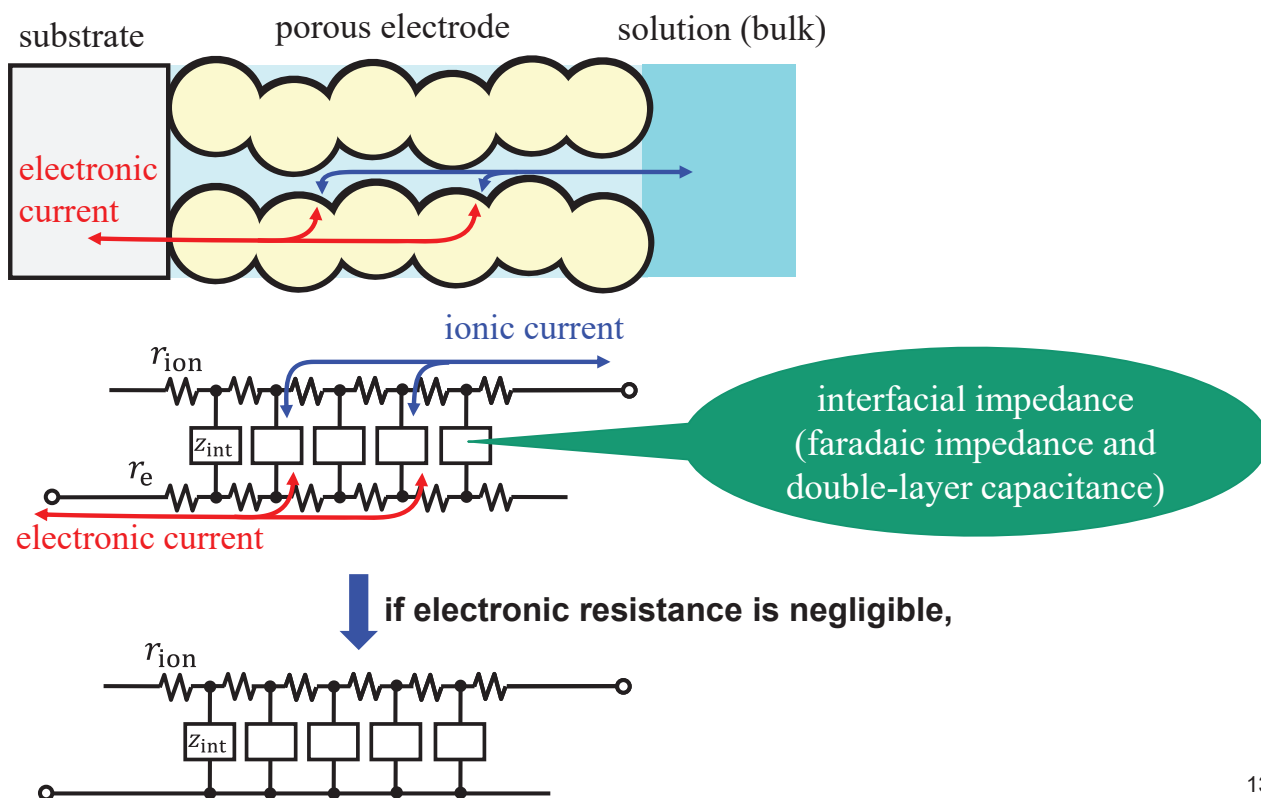
11

TLMs for Porous Electrode

See Section 3.2.

One-dimensional modeling inside a porous electrode

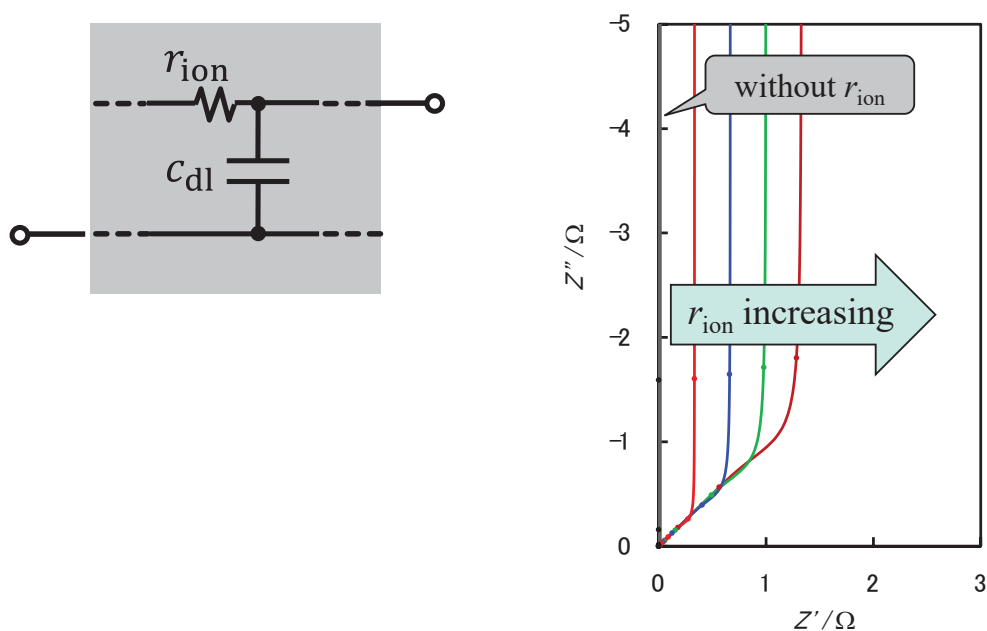
See Fig. 12



13

Effects of ionic resistance (1)

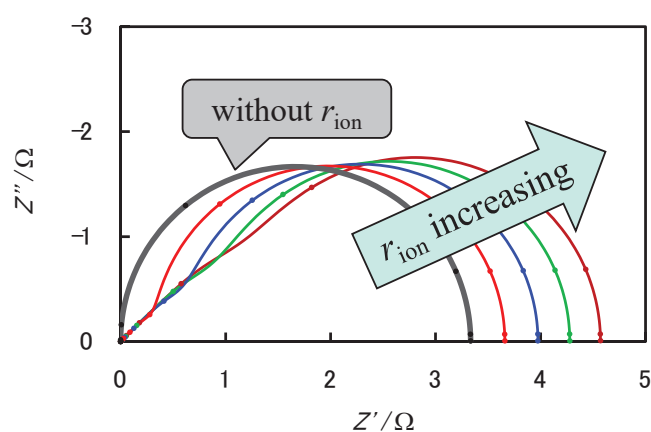
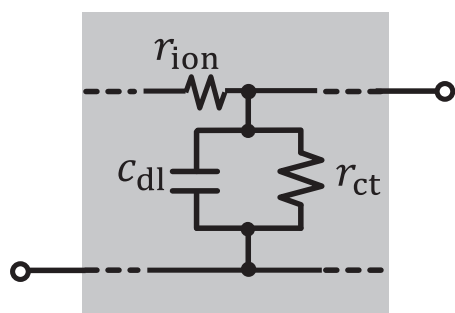
See Fig. 14



14

Effects of ionic resistance (2)

See Fig. 14

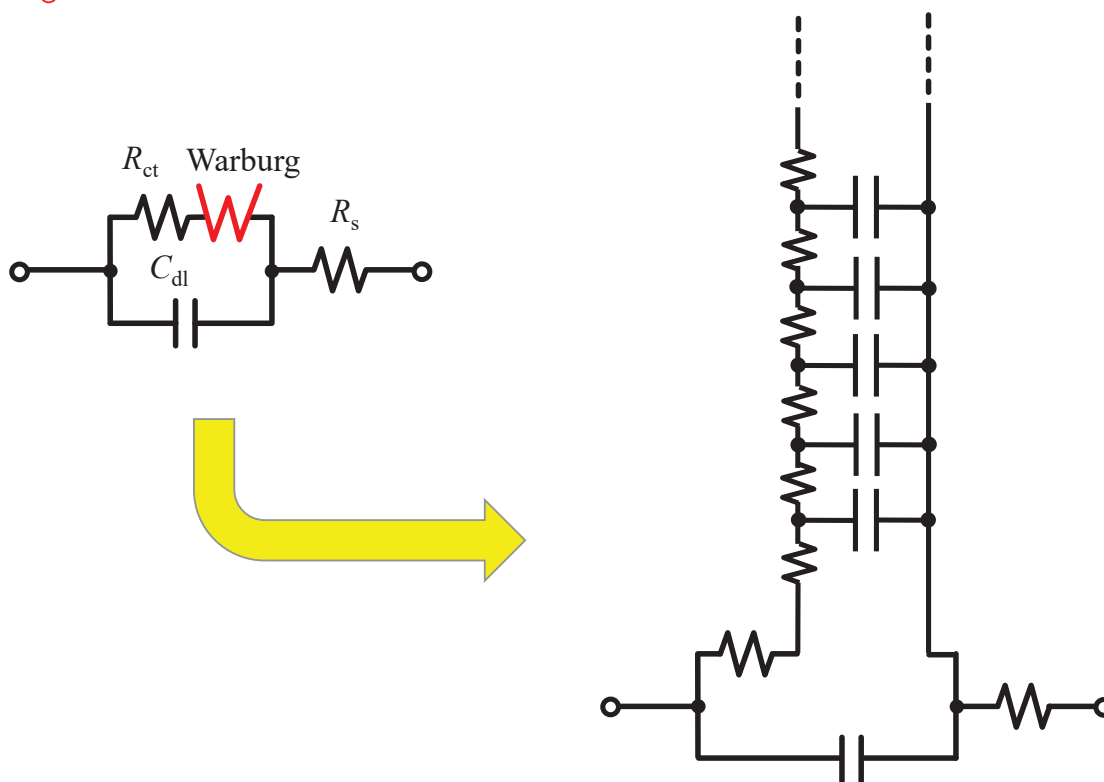


15

TLMs for Warburg Impedance

See Section 3.3.

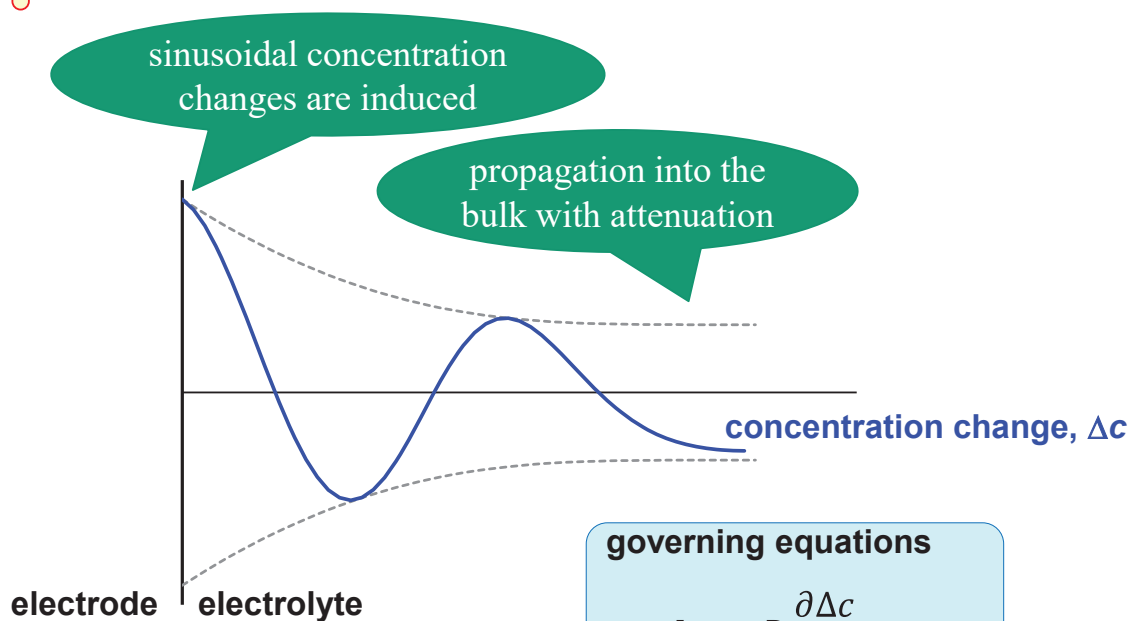
TLM can describe diffusion



17

1-D diffusion near the surface of an electrode

See Eqs. 18-25



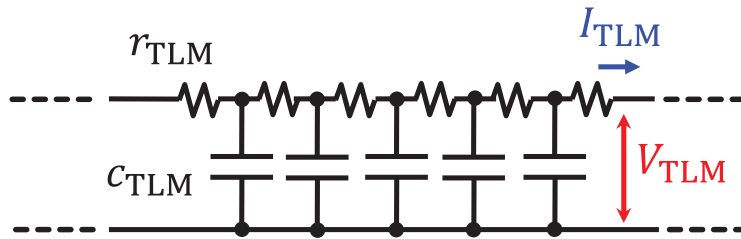
governing equations

$$J = -D \frac{\partial \Delta c}{\partial x}$$

$$\frac{\partial \Delta c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$

Translation into a TLM

See Eqs. 18-25



governing equations

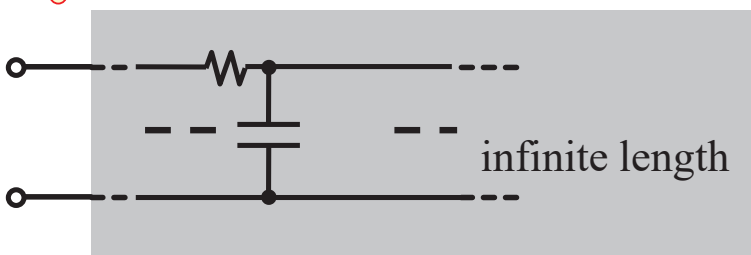
$$I_{\text{TLM}} = -\frac{1}{r_{\text{TLM}}} \cdot \frac{\partial V_{\text{TLM}}}{\partial x}$$

$$\frac{\partial V_{\text{TLM}}}{\partial t} = -\frac{1}{c_{\text{TLM}}} \cdot \frac{\partial I_{\text{TLM}}}{\partial x}$$

19

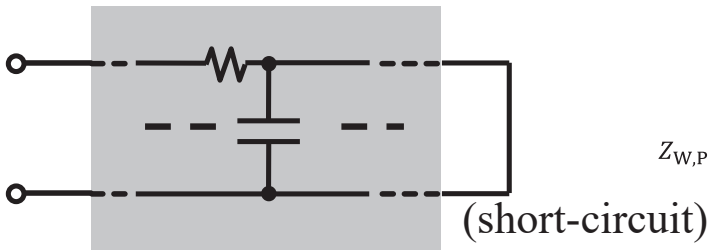
Making boundary conditions

See Appendix, Fig. 10



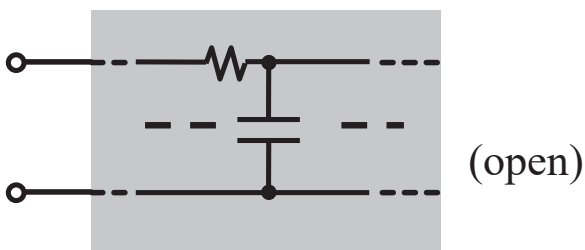
semi-infinite diffusion

$$Z_W = \frac{RT}{n^2 F^2 A c \sqrt{D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \cdot \frac{1-j}{\sqrt{2}} \quad (\text{Eq. 6})$$



permeable boundary (PB)

$$Z_{W,\text{PB}} = \frac{RT}{n^2 F^2 A c \sqrt{D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \cdot \frac{1-j}{\sqrt{2}} \cdot \tanh \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \delta \quad (\text{Eq. 7})$$



impermeable boundary (IPB)

$$Z_{W,\text{IPB}} = \frac{RT}{n^2 F^2 A c \sqrt{D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \cdot \frac{1-j}{\sqrt{2}} \cdot \coth \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \delta \quad (\text{Eq. 8})$$

