

論 文

UDC 669.014 : 541.131 : 541.135.4

固体白金と熔融酸化物との界面インピーダンス*

籠 橋 亘**・後 藤 和 弘***

Interfacial Impedance between Solid Platinum and Liquid Oxide Solutions

Wataru KAGOHASHI and Kazuhiro GOTO

Synopsis:

Dispersion of AC-impedance at the interface of solid platinum/oxide or halide melts has been determined at 800 to 1300°C under pure oxygen, air or argon atmosphere. The liquid solutions studied are; a) 60, 50, and 40 mol % PbO-GeO₂, b) 60, and 40 mol % PbO-SiO₂, c) pure CaCl₂, d) 50 mol % CaF₂-NaF, and e) 47mol% CaF₂-MgF₂. The interface impedance, measured by both parallel and series connections of a variable capacitance and a variable resistance in the bridge, has been found to increase with decreases of the frequency, temperature, and oxygen pressure in the atmosphere, and with the increase of silica or germanate content.

Under the assumption that the double layer capacity is independent of the frequency, a calculation for the ohmic and capacitive components of the measured interface impedance has been made. By so doing, these two-components have been plotted against reciprocal square root of the frequency. Except for the frequencies higher than 5 kilocycles, a good linear relation has been obtained in the diagrams. Thus, it seems that the interface impedance is predominantly composed of a diffusion impedance. The most likely species for the diffusion is deduced to be di-atomic oxygen dissolved in liquid oxide solutions, because the impedance has depended on both oxide composition and oxygen pressure in the gas phase.

The probable double layer capacity is in the range of 700 to 1100 μF square centimeter but its relation to temperature and the oxide composition has not been clarified due to large experimental errors.

(Received Mar. 31, 1972)

1. 緒 言

高温における冶金反応の速度論的研究に、電気化学的手法が近年になつて数多く用いられるようになってきた¹⁾。その結果、熔融酸化物の多くは、電気分解や電気伝導度の測定から、イオン性融体であることがわかつた。そしてイオン性融体であるスラグと金属の間の反応をはじめとして、高温の冶金反応に電気化学的手法を用いる場合に、界面での分極現象が重要な役割をしていると考えられる。また熔融酸化物の電気伝導度は、密度、粘性といったほかの物性値とともに、その液体構造との関連から数多く報告されている²⁾が、測定者によつてその値がかなりバラついている。その原因の一つとして測定電極界面の分極現象が考えられている。こうして、電極界面における分極現象は界面反応の速度論的研究や物性測定の上で非常に重要な課題となつてきている。

電極界面の分極現象は、交流を流したとき、界面インピーダンスとして表われる。そして固体金属と熔融酸化

物との界面インピーダンスは、実験室的には熔融スラグの電気伝導度測定の際に周波数依存抵抗として実測され³⁾、工業的にはエレクトロスラグリメルティングの界面発熱現象などに重要な役割をしているものと考えられている⁴⁾。

界面インピーダンスは、電場により界面の両側または片側の相に空間電荷層ができることによるもの（おもに電気二重層）と界面における電極反応に起因するものに分けられる⁵⁾⁶⁾。このうち、後者に属するものがファラデーインピーダンス (Faradaic impedance) と呼ばれる。このファラデーインピーダンスに及ぼす、温度、測定周波数、酸化物組成、酸素分圧、電極面積の影響を調べ、電極系物質のどのような物理化学的性質によつて界面イ

* 昭和47年4月本会講演大会にて発表
昭和47年3月31日受付

** 東京工業大学大学院
現・三井アルミニウム工業(株)

*** 東京工業大学 工博 Ph.D

ンピーダンスが決定されるのかを解明するのが、本報告の目的である。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。この装置は雰囲気酸素分圧をコントロールできるように、ガスタイトのアルミナ反応管を用いており、電極棒は電極が均熱部にセットされるように上部で固定してある。昇降装置はるつぼ支持台が上下するように反応管の下部に取り付け、Oリングで密封している。

るつぼは、内径 35 mm、高さ 40 mm、容積 30 cm³ の白金るつぼを、保護するつぼとしてアルミナ製のつぼの中に入れて使用した。温度は Pt-Pt 13 pct Rh 熱電対で測定した。電極は電極間距離を 10 mm とし、1.2 mm φ の白金線を用い、電極と熱電対をアルミナ管の中にアルミナ絶縁管で固定し、アルミナセメントで焼結し電極棒とした。

雰囲気調整用のガスは市販の溶接用アルゴン ($p_{O_2} = 10^{-5}$ atm)、純酸素を塩化カルシウム、シリカゲルに通し 300 cc/min 流した。雰囲気が空気の場合は流量の影響がないので、空気は送らなかつた。

2.2 インピーダンス測定

インピーダンスの測定は万能ブリッジを用い、Fig. 2

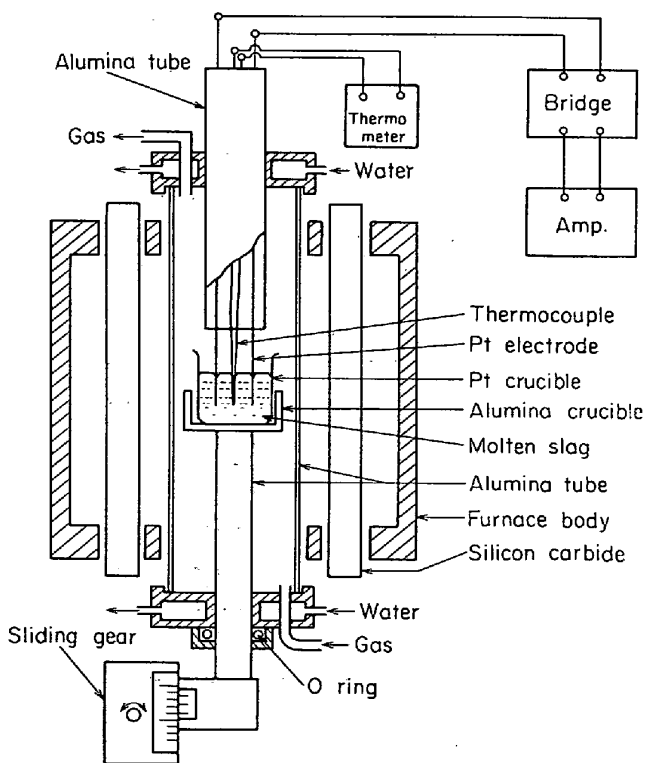


Fig. 1. Experimental apparatus.

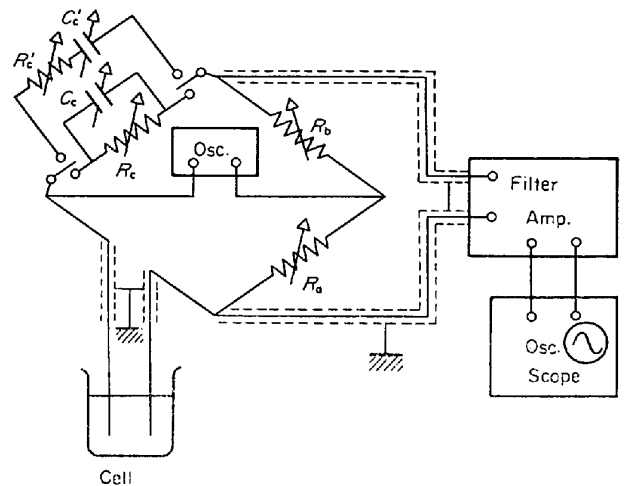


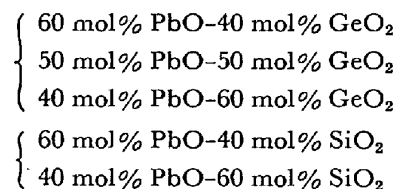
Fig. 2. Impedance measurement circuit.

にその回路を示す。セル部（リード線の抵抗を含む）は 4.1 で述べるように抵抗成分と容量成分から成っているので、ブリッジの平衡をとるには補償容量を入れなければならない。それには C 部に抵抗と容量を直列か並列に入れ、セル部を便宜的に直列回路か並列回路で表わす方法がある。

測定周波数は発振器を 0.2~10 kHz の範囲で変化させた。ブリッジの平衡点は、外装補償容量と標準抵抗とを同時に操作しながら、同調検出器で増幅し（最高 90 dB）、さらに、オシロスコープで波形を観察しながら零点を求めた。リード線の抵抗は、電気伝導度が計算できるように電極の先端を白金溶接し、同じ実験条件であらかじめ温度の関数として求めておいた。セル電圧は 5~10 mV の範囲で測定が行なえるように、適宜チェックした。

2.3 試料

実験に用いた試料は市販の試薬特級を加熱脱水後、目的の組成になるように天秤で計り、るつぼが満たされるくらいの量（総量で約 1 モル）を所定の温度で溶解し、水冷の銅板上に急冷し粉碎して試料とした。そして、白金るつぼ中に試料を溶解し電極をセットした後、最高温度から降温しながら所定の温度に 20~30 min 保持し、電極を決められた深さ（おもに 10 mm、ほかに 5 mm、15 mm）に浸漬し、抵抗値が変化しないのを確認して測定を行なつた。本実験で用いた試料の組成は以下のようなものである。



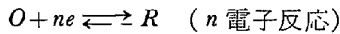
- 純 CaCl₂
- 50 mol% CaF₂-50 mol% NaF
- 47 mol% CaF₂-53 mol% MgF₂

3. ファラデーインピーダンスの理論

電極反応をともなう電極系の電氣的性質は Fig. 3 のごとく電気二重層 C_d をインピーダンス Z_F で短絡したモデルで表わされる^{5)~7)}. このうち電極反応の性質で決まる Z_F は GRAHAME によりファラデーインピーダンス (Faradaic impedance) と呼ばれるようになった⁵⁾. ファラデーインピーダンスは分極抵抗 R_s と擬似容量 C_s が直列に入った等価回路で表わされる. ファラデーインピーダンス R_s, 1/ωC_s は電極反応の律速段階によつて周波数の依存性が異なる. それは次の3つに大別される.

i) 拡散, ii) 放電反応, iii) 化学反応. 以下にそれぞれの解を示す.

i) 拡散 拡散によるファラデーインピーダンスは, WARBURG⁸⁾ と KRÜGER⁹⁾ によつて独立に研究されて以来, 詳細に検討されてきた. ここで次のような電極反応を考える.



ここで O は放電反応の酸化系, R は還元系, e は電子を表わす. 電極界面での反応は十分速いと仮定して, FICK の第2法則を考える.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

初期条件 $t=0, x \geq 0, C=C_0$

$t \geq 0, x = \infty, C=C_0$

境界条件

$$\frac{I}{A \cdot nF} = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$$

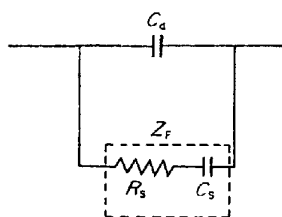
x : 電極界面からの距離 t : 時間 C : 濃度

D : 拡散係数 I : 全電流 A : 電極面積

F : ファラデー定数 n : 電荷 C₀ : 初期濃度

これを解けば次のようになる.

$$R_s = \frac{1}{\omega C_s} = \frac{RT}{\sqrt{2} n^2 F^2 A C_0} \left(\frac{1}{D\omega} \right)^{1/2} \dots (1)$$



C_d : Double layer capacity Z_F : Faradaic impedance
R_s : Polarization resistance C_s : Pseudo capacity

Fig. 3. Equivalent circuit of electrode interface.

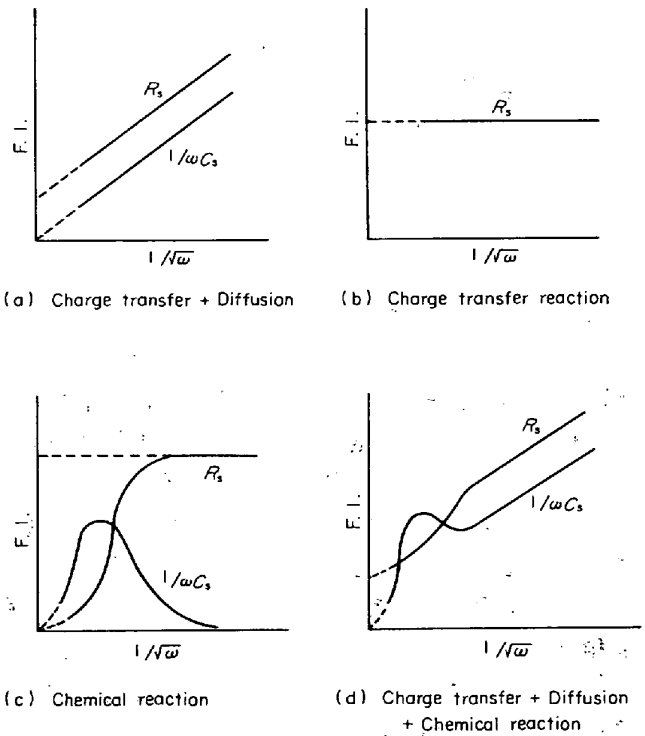
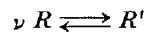


Fig. 4. Frequency response of Faradaic impedance.

ii) 放電反応

$$R_s = \frac{RT}{i_0 n F A}, \quad \frac{1}{\omega C_s} = 0$$

iii) 化学反応 次のような不均一化学反応を考える.



ν : 化学量論係数

$$R_s = \frac{\nu^2 RT}{n^2 F^2 A} \cdot \frac{1}{Ck \left\{ 1 + \left(\frac{\omega}{k} \right)^2 \right\}}$$

$$\frac{1}{\omega C_s} = \frac{\nu^2 RT}{n^2 F^2 A} \cdot \frac{\frac{\omega}{k}}{C'k \left\{ 1 + \left(\frac{\omega}{k} \right)^2 \right\}}$$

k : 反応速度定数 C : R の濃度 C' : R' の濃度

これらの周波数応答を図示すれば Fig. 4 のようになる⁶⁾. 本報告ではファラデーインピーダンスは, R_s · A, A/ωC_s の値を用い, 電極電積に依らない値とした. 詳細は 4.2 で述べる.

4. 実験結果

4.1 ファラデーインピーダンスの計算法

本報告ではセルに電極を二本浸漬しているから. Fig. 3 で表わした界面インピーダンスと溶液抵抗 R_{sol}, リード線抵抗 R_l が直列に入った等価回路で表わされ, それを Fig. 5 に示す. 測定周波数を大にすれば, 界面イン

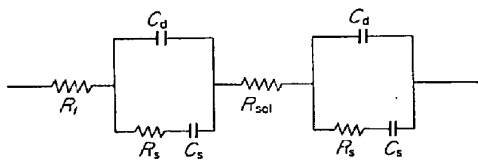


Fig. 5. Equivalent circuit of cell.

ピーダンスは小さくなり、外挿法によつて $R_{sol} + R_1$ を分離することができる。したがつて、電気二重層容量 C_d の値が決まれば、ファラデーインピーダンス R_s , $1/\omega C_s$ を計算できる。電気二重層容量 C_d は、溶融酸化物では無関係塩が使用できないので実測は非常にむづかしい。電気二重層容量が周波数によつて変化する可能性が絶対ないとは断定できないが、それらに対する信頼すべき実測研究がない現時点では、 C_d を周波数によらずに一定と仮定せざるをえない。そこで、 C_d の値を任意に見積り、ファラデーインピーダンスを計算した結果が Fig. 6 である (ファラデーインピーダンスの計算法は付録参照)。いずれの場合もグラフの形は変化しているが、ファラデーインピーダンス R_s , $1/\omega C_s$ は $1/\sqrt{\omega}$ に対し、おおむね直線関係を満足している。このような周波数特性を示すのは Fig. 4 からわかるように、電極反応を拡散が律速している場合である。拡散が電極反応を律速すれば、 R_s , $1/\omega C_s$ の値は一致する。そこで本報告では、電極反応を拡散が律速していると仮定して、 C_d の値を変化させながら試行錯誤法で R_s , $1/\omega C_s$ の値が一致する容量を捜し、その容量を電気二重層容量とした。界面インピーダンスの測定には、直列回路か並列回路を用いることは 2.2 で述べた。そのときのファラデー

インピーダンスはどちらの測定回路を用いても同様であることを、60 mol% PbO-40 mol% GeO₂, 1000°C 空気中の測定で確認したのが Fig. 7 である。この後の議論で、とくに表示のないときは直列回路で測定したものとする。

4.2 計算結果

4.1 で述べた計算法を用い、40 mol% PbO-60 mol% GeO₂, 50 mol% PbO-50 mol% GeO₂, 60 mol% PbO-40 mol% GeO₂ について、空気中での測定結果を各温度で計算したのが Fig. 8~10 である。これらの結果からファラデーインピーダンス R_s , $1/\omega C_s$ は $1/\sqrt{\omega}$ に対しおおむね直線関係を満足しており、温度が高くなるにつれその勾配は小さくなつていく。さらに、GeO₂ の濃度

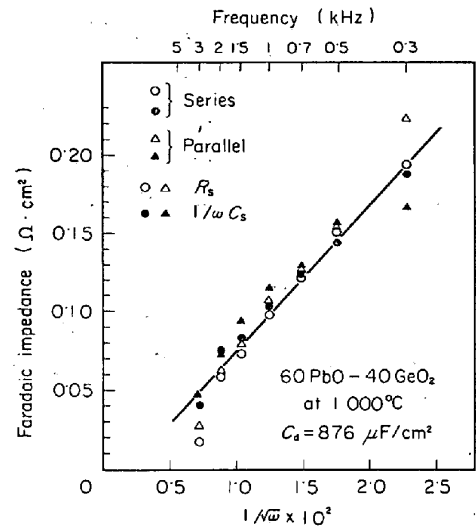


Fig. 7. Comparison between Faradaic impedances by the series and parallel circuit measurement.

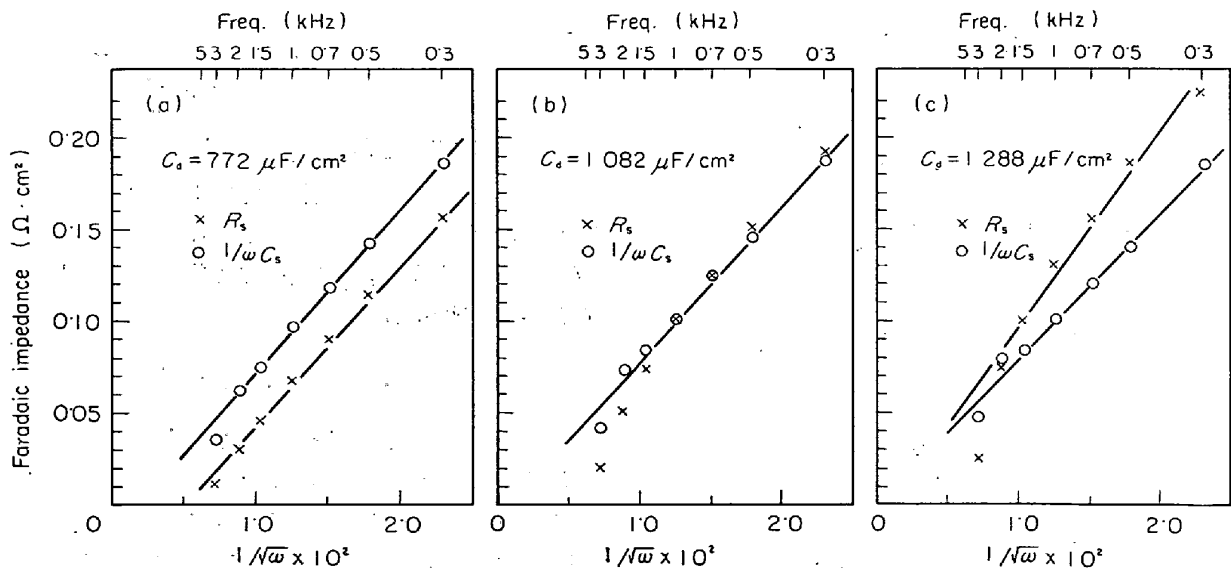


Fig. 6. Frequency response of Faradaic impedance for the variation of double layer capacitance.

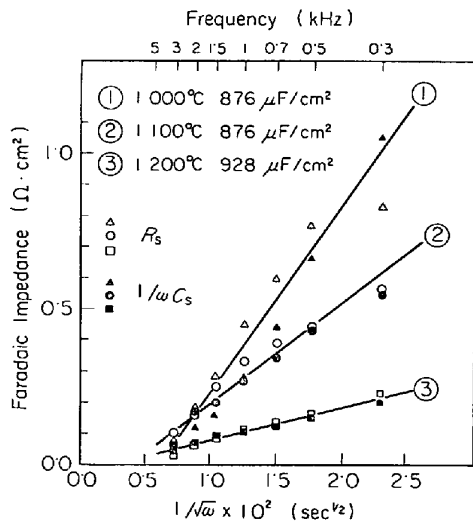


Fig. 8. Frequency response of Faradaic impedance of 40 mol % PbO-60 mol % GeO₂ at various temperatures.

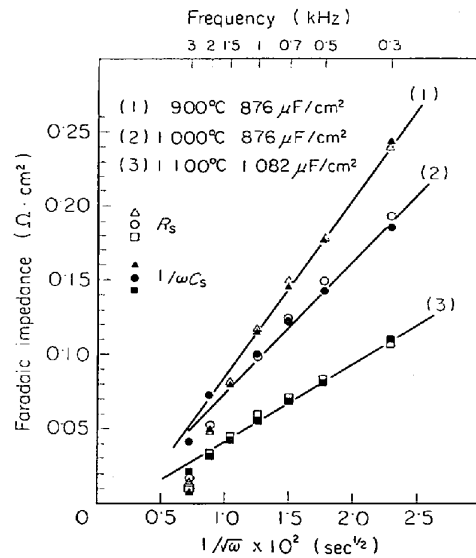


Fig. 10. Frequency response of Faradaic impedance of 60 mol % PbO-40 mol % GeO₂ at various temperatures.

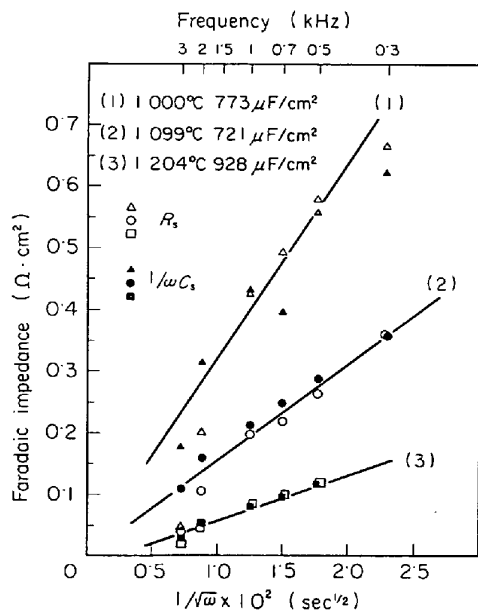


Fig. 9. Frequency response of Faradaic impedance of 50 mol % PbO-50 mol % GeO₂ at various temperatures by the parallel circuit measurement.

が増すにつれファラデーインピーダンスの値は大きくなり、その傾きも大となる。これは電極反応を拡散が律速していると仮定したときのファラデーインピーダンスの式、すなわち前記の(1)式から求められる $C_0 D^{1/2}$ を比較すれば明らかとなる。それを Fig. 11 に示す。ここでは $n=4$ の4電子反応を考えている。これについては5で詳しく述べる。

つぎに雰囲気中の酸素分圧の影響を調べてみたのが Fig. 12 である。60 mol % PbO-40 mol % GeO₂, 1000°C で雰囲気中をアルゴン ($P_{O_2}=10^{-5}$ atm), 空気 ($P_{O_2}=0.21$

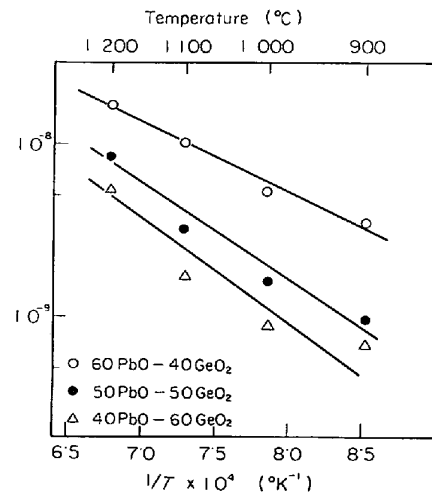


Fig. 11. Relation between $C_0 D^{1/2}$ and $1/T$.

atm), 純酸素 ($P_{O_2}=1$) と酸素分圧を大にするとファラデーインピーダンス R_s , $1/\omega C_s$ の $1/\sqrt{\omega}$ に対する傾きは小さくなっている。

Fig. 13 は電極面積の影響を調べたものである。本報告では、ファラデーインピーダンスは面積に依らない量、すなわち $R_s \cdot A$, $A/\omega C_s$ としたのは3で述べた。したがって、電極深さを5 mm, 10 mm, 15 mm と変化させてもファラデーインピーダンスの $1/\sqrt{\omega}$ に対する傾きは変化していない。すなわち、ファラデーインピーダンスは電極面積に反比例することがわかった。

PbO-GeO₂ 系と全く同様な方法を用いて、他の系についても検討したのが Fig. 14 と Fig. 15 である。Fig. 14 は 40 mol % PbO-60 mol % SiO₂, 1000°C 空気中で

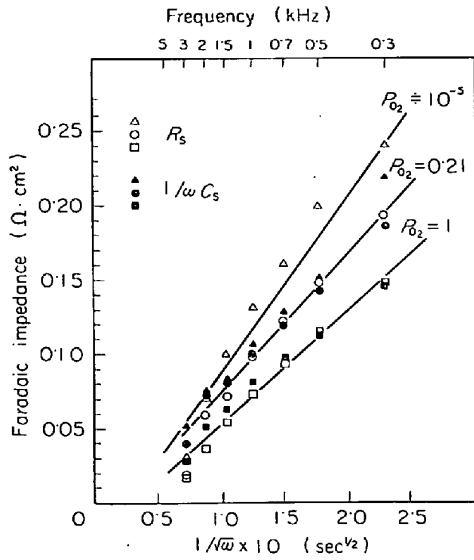


Fig. 12. Frequency response of Faradaic impedance of 60 mol% PbO-40 mol% GeO₂ at 1000°C under various oxygen partial pressures ($C_d = 876 \mu\text{F}/\text{cm}^2$).

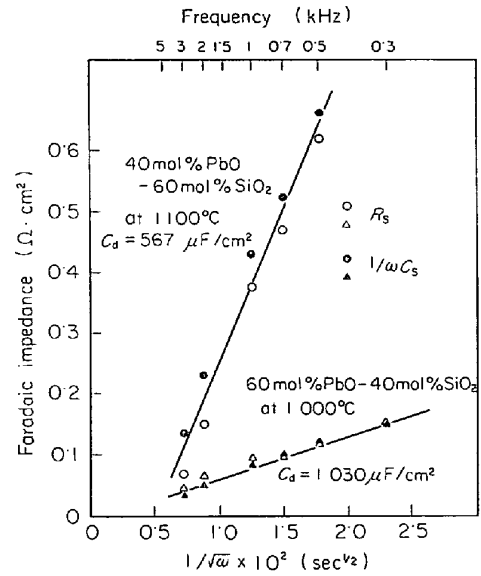


Fig. 14. Frequency response of Faradaic impedance of PbO-SiO₂ binary system measured by the parallel circuit.

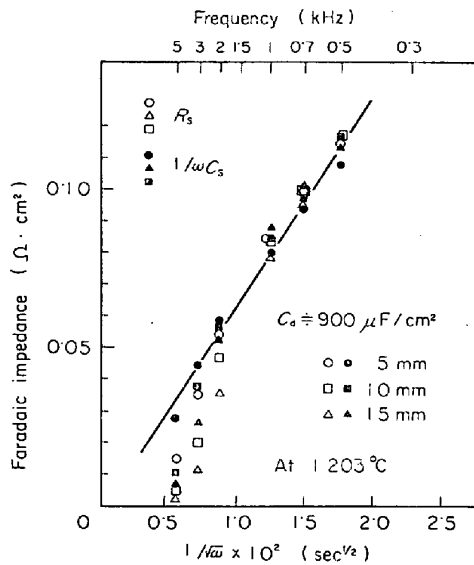


Fig. 13. A diagram to show that Faradaic impedance for unit interfacial area is independent of electrode depths dipped in 50 mol% PbO-GeO₂ melts (by parallel circuit).

の測定と、60 mol% PbO-40 mol% SiO₂, 1100°C と空气中での測定の計算結果である。Fig. 15 は塩化カルシウムについて、848°C, 893°C 空气中での測定の計算結果である。これらはいずれもファラデーインピーダンスは $1/\sqrt{\omega}$ に対し直線関係が成立している。そのほかに、CaF₂-NaF, CaF₂-MgF₂ についても同様の傾向がみられた。

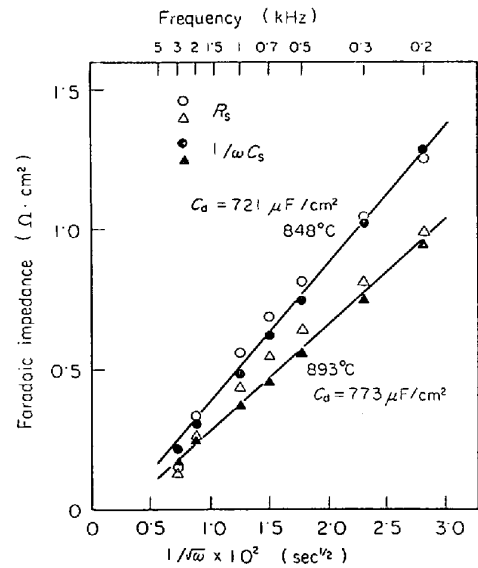


Fig. 15. Frequency response of Faradaic impedance of CaCl₂ at 848°C and 893°C.

5. 考 察

Fig. 6~10, Fig. 12~15 の結果から、ファラデーインピーダンス R_s , $1/\omega C_s$ は $1/\sqrt{\omega}$ に対しおおむね直線関係を満足しており、電極反応は拡散が律速していると仮定できる。文献 7) の p. 154~157, p. 252~263 をみると、本実験結果よりほかの種類の一様律速過程を仮定することがいかに困難であるかがわかる。しかし本実験誤差内での混合律速を否定はしない。

拡散によつて決まるファラデーインピーダンスには、

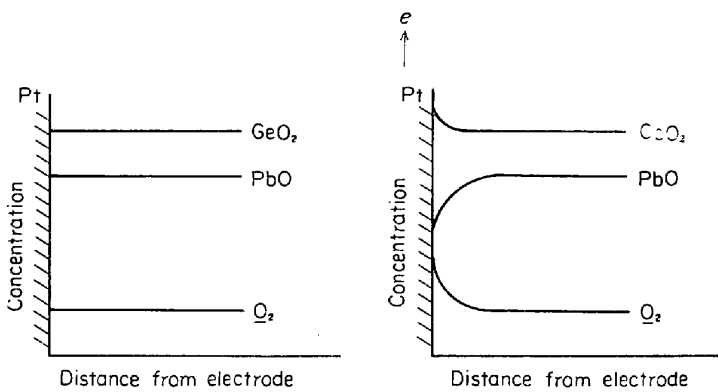


Fig. 16. Concentration gradient of diffusion species.

Fig. 11, Fig. 12 から、i) 溶融酸化物組成依存性、ii) 雰囲気酸素分圧依存性、という2つの大きな特色があるのがわかった。i) から電極反応を律速している拡散は溶融酸化物側であり、固体白金側でないことが推測される。そして ii) からは、溶融酸化物中の酸素分圧の影響を受ける何かが拡散物質であろうと考えられる。ここで電極界面上で、溶融酸化物中に溶けた分子状の酸素 $[O_2]$ と酸化物成分の濃度勾配を考えてみる。それを模式に示したのが Fig. 16 である。この図において $[O_2]$ の濃度変化は $[PbO]$ 、 $[GeO_2]$ の濃度変化に比べて、非常に大きいと予想される。こうしてできた濃度分極がファラデーインピーダンスとして検出される。これを C. WAGNER が導出した式¹⁰⁾を援用すれば次のようになる。

$$\Delta E_{over} = \frac{RT}{4F} \log \frac{P_{O_2}^i}{P_{O_2}^0} - \frac{1}{2F} \int t_{Pb^{2+}} d\mu_{PbO} - \frac{1}{4F} \int t_{Ge^{4+}} d\mu_{GeO_2} - \frac{1}{4F} \int t_e d\mu_{O_2} \dots \dots \dots (2)$$

ΔE_{over} : 界面過電圧 F : ファラデー定数
 μ : 化学ポテンシャル t : 輸率
 $P_{O_2}^i$: 界面酸素分圧 $P_{O_2}^0$: 初期酸素分圧

溶融 PbO-GeO₂ 系においては、電荷担体は Pb²⁺ であり、その輸率は1であると考えられるから、 $t_{Pb^{2+}}=1$, $t_{Ge^{4+}}=0$, $t_e=0$ を代入すれば、(2)式は次のように変形される。

$$\Delta E_{over} = \frac{RT}{4F} \log \frac{[O_2]^i}{[O_2]^0} - \frac{RT}{2F} \log \frac{a_{PbO}^i}{a_{PbO}^0} \dots (3)$$

$[O_2]^i$: 界面酸素濃度 $[O_2]^0$: 初期酸素濃度
 a_{PbO}^i : 界面の PbO の活量
 a_{PbO}^0 : 融体中の PbO の活量

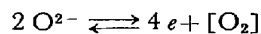
前述したように、電流を流したときの $[PbO]$ の濃度変化は小さく、(3)式の第2項は第1項に比べ無視する

ことができる。したがって、過電圧は $[PbO]$ の拡散による寄与は非常に小さい。すなわち、ファラデーインピーダンスへの寄与も小さい。(3)式は次のように変形される。

$$\Delta E_{over} = \frac{RT}{4F} \log \frac{[O_2]^i}{[O_2]^0} \dots \dots \dots (4)$$

こうして、電極界面では溶解酸素の拡散が律速していると考えられる。したがって、雰囲気酸素分圧が小さくなれば $[O_2]^0$ は小さくなり、電流が流れれば ΔE_{over} は大きくなる。すなわち、(1)式においては C_0 , D は溶解酸素の濃度、拡散係数を表わしているから、 C_0 が小さくなり、ファラデーインピーダンスが大きくなるのに対応し、Fig. 12 の結果をうまく説明することができる。そして、温度が高くなれば溶解酸素濃度 $[O_2]^0$ あるいは C_0 の変化より拡散係数 D の寄与の方が大きくなると考えられるから、 ΔE_{over} , ファラデーインピーダンスは小さくなると推定される。溶融酸化物ではネットワークフォーマーである GeO₂, SiO₂ が増せば、溶解酸素の拡散係数は小さくなる¹¹⁾からファラデーインピーダンスは大きくなり、Fig. 11 の結果が説明される。

溶融塩においても、たとえば塩化カルシウムでは、二極間に微小電流を通じた場合の熱力学的にもつとも可能性の大なる正味電池反応を考えると、次のような電極反応が仮定できる。



そして、 $[O_2]$ の拡散が律速していると推定できるが、気相を塩素ガスにして酸素分圧が非常に小さくなれば、塩化カルシウム中に溶けた塩素の拡散にとって変わる可能性が考えられる。しかしこれらの推定は平衡起電力とその正味電池反応を実測しなければ断定できない。

溶融金属などにおいては、溶解酸素はジューベルトの法則を満足しており、原子状の酸素であると考えられている。しかし、本研究で用いたイオン性の溶融酸化物などにおいては金属中と違って自由電子がほとんどなく、希ガス型の電子構造はとれず共有結合すると考えられるから、 $[O]$ より $[O_2]$ の方が安定であろう。

こうして、固体白金と溶融酸化物の間には、溶解酸素の拡散によるファラデーインピーダンスが電気二重層容量とともに界面インピーダンスとして実測されたと解釈するのが、もつとも合理的であると考えられる。Fig. 17 は電気伝導度に及ぼす界面インピーダンスの影響を調べたものである。溶融酸化物などの高融点の溶融塩では、比較的低融点で用いられるようなU字管や毛细管が使用

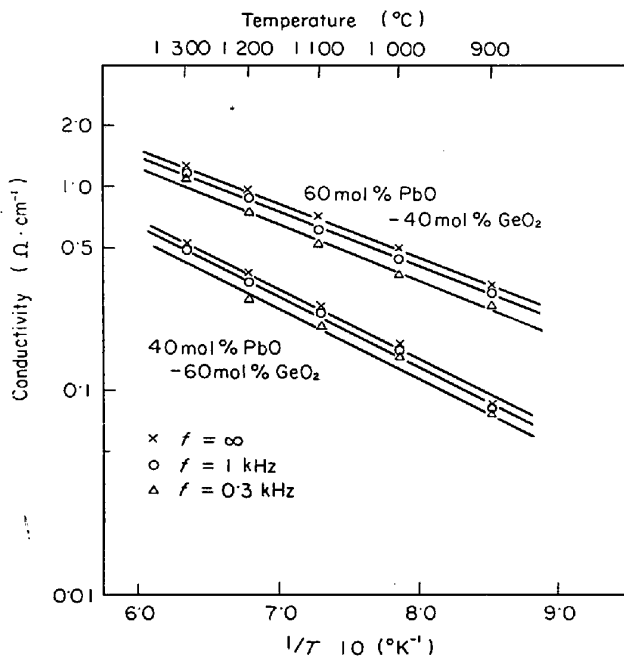


Fig. 17. Arrhenius plot of conductivity at various frequencies with the series circuit.

できないため、セルコンスタントが小さくなり、測定周波数によつては界面インピーダンスの影響を無視できないのがわかる。したがって、測定抵抗を周波数無限大に外挿して、界面インピーダンスによる誤差を取り除くことができる。

さて本論文の考察においては、ファラデーインピーダンスを拡散による単一な律速段階を仮定して測定結果を解釈しているが、二三の問題点について検討を加える。第一に、5 kcycles 以上の高周波による実測値は R_s と $1/\sqrt{\omega}$ の直線関係より大きく、下のほうにずれている (Fig. 9, 10, 12, 13 参照)。この原因は不明であるが、一つの原因として、数十 cm にわたるリードワイヤー (低温部分はシールドしてある) の高周波範囲での漏洩が考えられる。しかしいづれにしても真の原因は不明である。

第二に電気二重層容量の値と組成、温度依存性の問題であるが、本研究のごとく、 R_s と $1/\sqrt{\omega}$ の関係が直線関係になりかつ R_s と C_s が等しくなるような C_d を計算機で求めるという方法をとつたので、その結果より粗性、温度依存性を結論づけるわけにはいかない。しいて言えば Pt と種々の液体酸化物との二重層容量は、700~1100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ の値になるということがわかつた。

第三に p_{O_2} 依存度であるが、(Fig. 12) もし $[\text{O}_2]$ の拡散律速なら R_s と p_{O_2} は一次逆比例しなければならないが、実験精度が悪く定性的に p_{O_2} が小で R_s が大にな

つたということしか言えなかつた。

6. 結 言

固体白金と熔融酸化物との界面インピーダンスを測定し、電気二重層容量を仮定してファラデーインピーダンスを計算した結果、ファラデーインピーダンスが $1/\sqrt{\omega}$ とほぼ直線関係があることから、電極反応の大部分は拡散により律速されているのがわかつた。そこで、試行錯誤法を用いて電子計算機により、電気二重層容量とファラデーインピーダンスを計算した。そして、組成依存性と雰囲気酸素分圧依存性から、熔融酸化物中に溶解した二原子分子の酸素の拡散という一つの解釈を提示した。また電気伝導度測定の際には、ファラデーインピーダンスと電気二重層容量の影響、すなわち界面インピーダンスの影響による誤差を取り除くために、測定抵抗を周波数無限大に外挿して電気伝導度を計算すべきである。

おわりに、種々のご教示をいただいた東京工業大学教授染野檀博士、同助教授春山志郎博士、そして実験に協力いただいた東京工業大学齋藤宏氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 西山記念技術講座“鉄鋼製錬の基礎”: 日本鉄鋼協会 (1971)
- 2) 溶鉄・溶滓の物性値便覧: 日本鉄鋼協会編 (1972)
- 3) 芦塚, 大谷: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 498
- 4) 後藤: 鉄と鋼, 58 (1972), S 112
- 5) D. G. GRAHAME: J. Electrochem. Soc., 99 (1952), C 370
- 6) 春山: 電気化学, 39 (1971), p. 536
- 7) K. J. VETTER: Electrochemical Kinetics, (1967), [Academic Press, London]
- 8) E. WARBURG: Wied. Ann., 67 (1899), p. 493
- 9) F. KRÜGER: Z. Physik. Chem., 45 (1903), p. 1
- 10) C. WAGNER: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, vol. 4, (1966), p. 1
- 11) M. SASABE, K. GOTO, and M. SOMENO: Proceeding of International Conference on the Science and Technology of Iron and Steel, Section 3, p. 580

付録 ファラデーインピーダンスの計算

i) 測定回路が直列の場合

セル部の等価回路は Fig. 18 のごとく表わされた。この回路を Fig. 19 の回路に変換すれば

$$r = R_s \cdot \frac{1 + \omega^2 C_s^2 R_s^2}{\omega^2 C_s^2 R_s^2}$$

$$C = C_d + \frac{C_s}{1 + \omega^2 C_s^2 R_s^2}$$

のように表わされる。Fig. 2 において

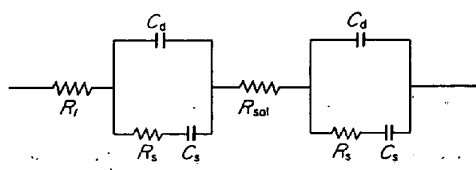


Fig. 18. Equivalent circuit of cell.

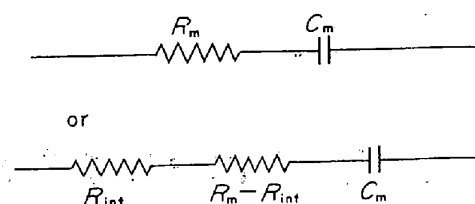


Fig. 20.

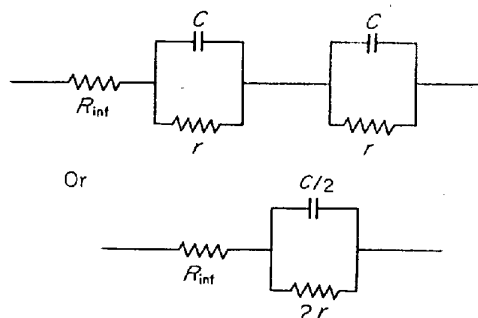


Fig. 19.

$$R_{inf} = R_l + R_{sol}$$

の関係がある。

測定回路は Fig. 20 の回路で表わされる。

Fig. 19 と Fig. 20 は等価であるから次の式が成り立つ。

$$\frac{1 + \omega^2 C_s^2 R_s^2}{\omega^2 C_s^2 R_s} = \frac{1 + \omega^2 C_m^2 (R_m - R_{inf})^2}{2\omega^2 C_m^2 (R_m - R_{inf})} = \frac{1}{X}$$

$$\frac{\omega C_s}{1 + \omega^2 C_s^2 R_s^2} = \frac{2\omega C_m}{1 + \omega^2 C_m^2 (R_m - R_{inf})^2} - \omega C_d = Y$$

これらの式を Z, Y で整理して書き直せば

$$\therefore R_s = \frac{X}{X^2 + Y^2}$$

$$\therefore \frac{1}{\omega C_s} = \frac{Y}{X^2 + Y^2}$$

ii) 測定回路が並列の場合

並列回路は以下のように直列回路に変換される。

$$R_s = \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2}$$

$$C_s = C_p \left(1 + \frac{1}{\omega^2 C_p^2 R_p^2} \right)$$

こうして並列回路の測定値を直列回路の値に変換し、

i) の計算式に代入すれば、ファラデーインピーダンスが計算される。なお上の二式中の R_p と C_p は並列回路の場合の抵抗成分と容量成分である。