



Title	Determination of Electrochemical and Mass Transport Properties from Voltammetric Responses by a Combined Model of Mass Transport and Equivalent Circuit Considering Effects of Non-Faradaic Current
Author(s)	Charoen-Amornkitt, Patcharawat
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/76537
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUCA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (Patcharawat CHAROEN-AMORNKITT)	
Title	Determination of Electrochemical and Mass Transport Properties from Voltammetric Responses by a Combined Model of Mass Transport and Equivalent Circuit Considering Effects of Non-Faradaic Current (物質輸送と非ファラデー電流を考慮した等価回路結合モデルによる電気化学特性と輸送係数の同定)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>The objective of this work was to determine the electrochemically active surface area of the electrode, reaction rate constant, and mass transfer coefficient quantitatively using voltammetric responses. In order to do that, the entire voltammetric response measured by cyclic voltammetry (CV) has to be recovered correctly by considering effects of ohmic drop and non-faradaic current.</p> <p>In chapter 2, a numerical model, including the combined effects of ohmic drop, non-faradaic current, mass transfer, and faradaic processes, for simulating CV responses was proposed. Effects of ohmic resistance and constant phase element (CPE) on CV responses were discussed. The proposed model was a combination between continuum model to describe faradaic processes and circuit analysis to describe effects of ohmic resistance, constant phase element. An approximate solution for the time-domain response of a CPE without the involvement of ohmic resistance which allowed the actual applied potential to be any function of time was derived and obtained to simulate a non-faradic current.</p> <p>In chapter 3, the analytical solution for the time-domain response of a CPE under CV conditions was successfully derived for the first time which allow CV to serve as an alternative approach in determining the CPE parameters. Using the approximate solution obtained in chapter 2, effects of voltage-dependence of the CPE parameters and resistances could be included in simulating non-faradic current. This model was validated against the CV responses of commercial supercapacitors. The results also revealed that, in general case where a potential window was relatively large, effects of diffuse layer resistance and voltage-dependence of the CPE parameters and resistances needed to be included to correctly predict a non-faradic current.</p> <p>In chapter 4, the modified Randles circuit with an additional resistance (diffuse layer resistance) connected in series with the CPE was proposed as an equivalent circuit of the system to include effects of diffuse layer resistance. To keep the system for model validation as simple as possible, the simulation results were compared against experimental responses obtained from ferri/ferrocyanide solution with cylinder electrodes. This model accurately evaluated the faradaic and non-faradic currents, while it was impossible to obtain such responses using the previous models. By fitting the simulation results with the experimental data, the electrochemically active surface area of the electrode and reaction rate constant were obtained.</p> <p>In chapter 5, the application of the model proposed in chapter 4 was presented to obtain mass transfer coefficient using rotating cylinder electrodes. Without the proposed model, it was not clear how the surface treatments fundamentally affected the parameters. The procedure in this study showed that it could quantitatively obtain the electrochemically active surface area of the electrode, reaction rate constant, and mass transfer coefficient from electrodes with different surface structures.</p> <p>In chapter 6, the summary of this dissertation was presented.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (Patcharawat CHAROEN-AMORNKIT)	
	(職) 氏名
	主査 教授 津島 将司
	副査 教授 芝原 正彦
論文審査担当者	副査 教授 森島 圭祐
	副査 教授 赤松 史光

論文審査の結果の要旨

本論文は、電気化学反応場における物質輸送と非ファラデー電流を考慮した等価回路を統合したモデルを構築し、電位掃引に対する応答電流にもとづき反応活性と輸送特性を同定するものである。電位依存型の Constant Phase Element (CPE) を導入し、数理モデルを構築することで電気化学測定から CPE のモデル定数を算出する手法を構築している。これを物質輸送と等価回路を統合したモデルに組み込むことにより、電気化学反応場における電気化学反応表面積、反応速度定数、物質伝達係数の同定を可能としている。得られた主要な成果は以下のとおりである。

まず、電気化学反応表面積、反応速度定数、物質伝達係数を定量的に同定するためには、電気化学反応場における非ファラデー電流成分を正確に同定することが重要であることを述べ、本研究で構築する物質輸送と非ファラデー電流を考慮した等価回路を統合したモデルを提示している。

つぎに、ファラデー電流が重畳する電気化学反応場において、非ファラデー電流を CPE によりモデル化するためには、溶液抵抗と電気二重層を考慮したモデルが必要であることを示し、これらを組み入れたモデルを構築している。これを用いて、サイクリックボルタメトリー (CV) における応答電流をファラデー電流と非ファラデー電流に分離し、可逆性が高い電気化学反応場を対象として、電位掃引速度に依存しない反応速度定数を得ることでモデルの有効性を示している。その上で、CPE のモデル定数を同定するために、CPE を電位依存型として扱うモデルを提案し、数理モデルを構築している。その際、狭帯域での電位掃引を行うことで電位に依存した CPE のモデル定数を同定し、これらのモデル定数を用いることで非ファラデー電流が支配的な系において、CV における応答電流を再現できることを示している。

さらに、物質輸送と非ファラデー電流を考慮した等価回路を統合したモデルについて、非ファラデー電流成分に電極界面の拡散層抵抗を組み入れ、ファラデー電流と非ファラデー電流がともに寄与する電気化学反応場に適用している。構築したモデルを用いて、CV における応答電流からファラデー電流と非ファラデー電流を分離することで、炭素電極の熱処理改質の効果について、電気化学反応表面積と反応速度定数を同定できることを示している。その上で、物質伝達係数を同定することを目的として、構築したモデルを回転円柱状電極に適用することを提案し、円柱状炭素電極を対象として、電気化学反応表面積と反応速度定数を同定した後に、電極回転に伴う限界電流を用いて物質伝達係数を同定する手法を提案している。熱処理および研磨処理を施した円柱状炭素電極について、電気化学反応表面積、反応速度定数、物質伝達係数を定量的に評価し、本研究で構築したモデルの有効性を示している。

以上のように、本論文は、電気化学反応場における物質輸送と非ファラデー電流を考慮した等価回路を統合したモデルを構築し、電気化学反応場における電気化学反応表面積、反応速度定数、物質伝達係数の同定を可能とするものであり、電気化学エネルギー変換デバイスに用いられる電極の定量的な評価手法としての適用が期待できる。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。