電気化学インピーダンス分光法（EIS）について（4）

電気化学反応では拡散が重要な役割を果たす。拡散が関与する過程を表すのに古くからワールブルクインピーダンス（Z_w）なる要素が導入され、(1) の複素式で表される。

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1+j) \quad \cdots\cdots (1)$$

係数の σ は（2）式で示すように活物質の濃度（C_O、C_R）、拡散係数（D_O、D_R）、移動電子数 n を含んでおり、角振動数 ω（周波数 f に置き換えられる）と共にインピーダンスの大きさを決める。濃度、拡散係数、周波数が増加するとインピーダンスは減少する。濃度、拡散係数を固定すると、低周波数で効いてくる過程である。ワールブルクインピーダンスのナイキストプロットを図 1 に示す。(1) 式からわかるように実成分と虚成分が等しいので位相が常に 45° と一定であり、実軸と 45° の角度をなす直線になる。大抵は低周波数領域に現れる過程である。

$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2}n^2F^2}\left[\frac{1}{\sqrt{D_O}C_O}+\frac{1}{\sqrt{D_R}C_R}\right] \quad \cdots\cdots (2)$$

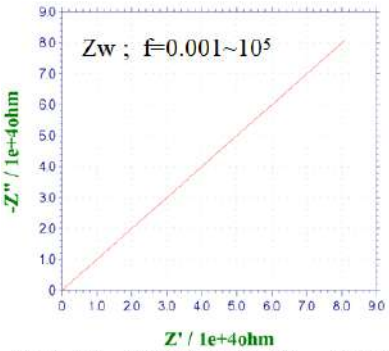

図 1. ワールブルグインピーダンスのナイキストプロット

電極／電解質溶液界面における電子移動抵抗（電子移動速度の逆数、R_{ct}）と界面二重層容量（C_{dl}）の並列回路（これらの２つは同時的な過程である）に溶液抵抗（R_s）を直列につなぐ、いわゆる、Randles 回路（図 2）に、更にワールブルクインピーダンスを含んだ等価回路で表したもの（図 3）が、電気化学系をよく表現する。前回示した原点から始まる半円のナイキストプロットは CR 並列回路によって生じた。これに溶液抵抗を直列につないだ時得られるのが、原点から溶液抵抗分シフトした初回に挙げた図になるわけです。

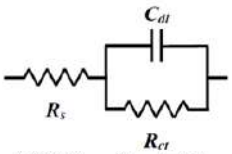

図 2.Randles 回路

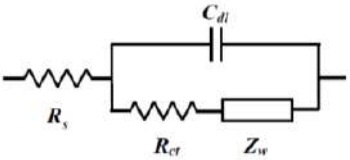

図 3. Z_w を含む Randles 回路

図 4 はワールブルクインピーダンス Z_w を加えた Randles 回路（図 3）のナイキストプロットです。低周波数域で拡散の影響が顕著になり、ナイキストでは電子移動過程に由来する半円から拡散過程に由来する 45° 勾配の直線が続きます。電子移動速度がほどほどの場合に見られるものです。例えば、フェロシアン/フェリシアンの系では、電極の汚れ具合の程度によって電子移動速度が影響を受けやすいので半円の直径が顕著に変化します。電子移動速度が遅くなりすぎると半円が大きくなり、45° の直線が見えにくくなる結果、半円のみが見えるということになります。
フェロセンのように電子移動速度が極めて速い系になると、逆に半円は見えずに 45° の直線が見えるだけということになります。

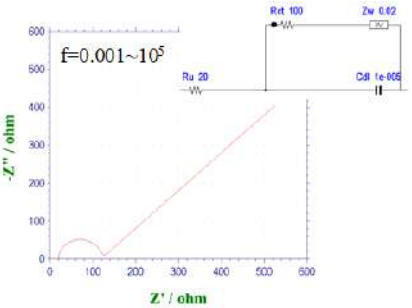

図 4. Z_w を含む Randles 回路のナイキストプロット

本文の内容を無断で引用・複写・複製することを禁じます。