

電気化学インピーダンス分光法（EIS）について（8）

前回はネルンスト拡散（ND）について触れました。もう1つの有限拡散（FD、finite diffusion）の場合はどうなるか。理論式は次式のようになります。

$$Z_{FB} = \frac{\sigma}{\sqrt{j\omega}} \coth \left(\sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D}} \right) = \frac{\sigma}{\sqrt{2\omega}} (1-j) \coth \left(\sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D}} \right)$$

前回の ND とよく似た式ですが、関数が \tanh から \coth への違いがあります。Randles 回路にワールブルグインピーダンスを加えた等価回路（拡張 Randles 回路）のワールブルグインピーダンスの部分を FD で置き換えると FD の等価回路になるわけです。

この等価回路についてのシミュレーション結果が図 1 です。電荷移動抵抗 (R_{ct})、二重層容量 (C_{dl})、有限膜厚 δ 、拡散係数、濃度は図中に示してあります。溶液抵抗はゼロとしています。溶液抵抗は当然あるのですが、その分だけ、実軸がシフトするだけですので省きました。電荷移動過程の半円に続いて、ある長さの 45 度勾配の直線を経て低周波数域で実軸に垂直に立ち上がるものです。有限膜の厚さ δ を薄くすると 45 度の直線は短くなります。

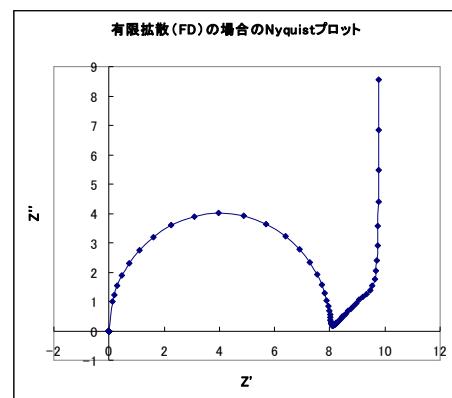


図 1. 有限拡散電荷移動の場合のナイキストプロット
 $R_{ct} (\Omega) = 8$, $C_{dl} (F/cm^2) = 0.0001$, $\delta (\text{cm}) = 0.1$,
 $D = 0.0001 (\text{cm}^2/\text{s})$, $C (\text{mol}/\text{cm}^3) = 0.0001$

分かり易い実例として1個のカーボン球電極へのリチウムのインターカレーションの場合をあげましょう¹⁾。図2のような30μ径のカーボンビーズからなる電極を1M LiClO₄/プロピレンカーボネート+エチレンカーボネート(1:1)中でLi/Li⁺の電位に対して0.01–0.6Vの間を1mV/sの電位掃引を3回繰り返した後、0.3Vに固定してEIS測定でえられたナイキストプロットが図3です。

図1のシミュレーションとよく似ていることがお分かりいただけるでしょう。限られた量の活性種や、リチウムイオンのインターカレーション-デインターラーションのように移動範囲が限られた場合に見られるナイキストプロットではしばしば現れるものです。少々難解ですが、理論的背景を詳述してある類似の関連文献もあげました²⁻³⁾。

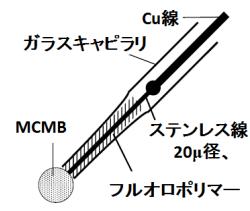


図 2. カーボン球電極 (30 μm 径) の模式図

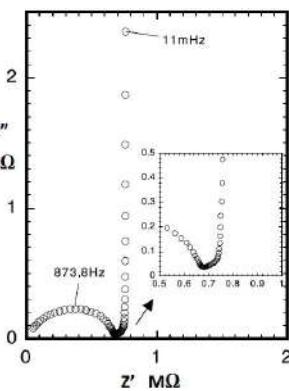


図 3. 微小カーボン球電極へのリチウムイオンのインターカレーションのナイキストプロット

1) Uchida et al., Electrochimica Acta 47, 885 (2001)

2) J. Newman et al., J. Electrochem. Soc. 147 2930 (2000)

3) M.D. Levi et al., J. Phys. Chem. B 108, 11693 (2004)