

機能性薄膜電極における  
電荷移動ダイナミクス

雨宮 隆

①

博士論文

機能性薄膜電極における  
電荷移動ダイナミクス

東京大学大学院工学系研究科

化学エネルギー工学専攻

07170 雨宮 隆

創造は、

知識の再構成から始まる。

# 目 次

## 第 1 章

機能性薄膜電極および導電性高分子の概説	1
1.1 機能性薄膜電極	1
1.1.1 電極/薄膜界面での電子移動	1
1.1.2 薄膜/溶液界面でのイオン移動	3
1.1.3 薄膜内での電荷移動	4
1.2 導電性高分子	7
1.2.1 発展過程	7
1.2.2 分子構造とバンド構造	8
1.2.3 電気的性質	12
1.2.4 光学的性質	13
1.2.5 電気化学的合成	14
1.3 機能応用	22
1.3.1 電子機能の利用	22
1.3.2 イオン透過機能の利用	23
1.3.3 光機能の利用	23
1.3.4 エネルギー貯蔵機能の利用	24
文献	26

## 第 2 章

導電性高分子被覆電極における熱力学	33
2.1 序, ポーラロン/バイポーラロンモデル	33
2.2 実験	36
2.3 吸収スペクトルとポリピロールのバンド構造	38
2.4 ポリピロールの平衡電気化学反応	43
2.4.1 ポーラロン/バイポーラロンモデル	44
2.4.2 モノマーユニットモデル	48

2.5 吸収スペクトルの解析 -----	50
2.5.1 ポーラロン/バイポーラロンモデルと 過剰化学ポテンシャル -----	50
2.5.2 モノマーユニットモデルと電荷移動数 (n-value) -----	52
2.6 まとめ -----	58
文献 -----	59

### 第3章

電極系における動的過程測定法 -----	61
3.1 電極過程 -----	61
3.1.1 電気二重層 -----	61
3.1.2 電極反応 -----	62
3.2 電位変調測定 -----	70
3.2.1 線形システムと伝達関数 -----	70
3.2.2 交流インピーダンス法 -----	74
3.2.3 電氣的等価回路 -----	78
3.2.4 電位変調分光法 -----	82
3.2.5 電位変調水晶振動子法 -----	86
文献 -----	99

### 第4章

導電性高分子被覆電極における動力学 -----	101
4.1 薄膜電極反応の特徴 -----	101
4.2 実験 -----	104
4.2.1 薄膜作製 -----	104
4.2.2 インピーダンス測定 -----	105
4.2.3 電位変調分光測定 -----	105
4.2.4 電位変調水晶振動子測定 -----	106
4.3 薄膜電極反応の新しい電荷移動モデル -----	109
4.3.1 序 -----	109
4.3.2 電流-電位曲線 -----	110
4.3.3 電位変調分光測定結果 -----	110

4.3.4	電氣的等価回路	111
4.3.5	シミュレーション	113
4.3.6	拡散モデルと泳動モデルの比較	113
4.3.7	薄膜内電荷移動のモデル化	114
4.3.8	まとめ	116
4.4	薄膜電極/酸化還元種系の電極反応モデル	123
4.4.1	序	123
4.4.2	電流-電位曲線	123
4.4.3	電位変調分光測定結果1-酸化還元種が存在しない場合	124
4.4.4	電位変調分光測定結果2-酸化還元種が存在する場合	125
4.4.5	電氣的等価回路	125
4.4.6	電極反応のモデル化	126
4.4.7	まとめ	128
4.5	薄膜電極反応の対イオン依存性と界面電荷移動過程	139
4.5.1	序	139
4.5.2	対イオン依存性	139
4.5.3	電氣二重層の充放電と界面電荷移動	140
4.5.4	PPy/PSS <sup>-</sup> 薄膜電極の挙動1-1M CsCl水溶液中	142
4.5.5	PPy/PSS <sup>-</sup> 薄膜電極の挙動2-1MTBACl水溶液中	143
4.5.6	まとめ	145
4.6	薄膜電極の光学的周波数応答のモニタ波長依存性	156
4.6.1	序	156
4.6.2	電位変調分光測定結果	156
4.6.3	電氣的等価回路	157
4.6.4	薄膜内電荷移動素過程とそのモデル化	159
4.6.5	まとめ	160
4.7	薄膜内電荷移動が速い系(ポリアニリン薄膜)	167
4.7.1	序	167
4.7.2	電位変調分光測定結果	167

4.8 薄膜内でのアニオンとカチオンの移動過程 -----	171
4.8.1 序 -----	171
4.8.2 電位変調水晶振動子測定結果 -----	171
文献 -----	178
第5章	
総括と将来展望 -----	181
5.1 総括 -----	181
5.2 将来展望 -----	182
5.2.1 新しい測定法への展開 -----	182
5.2.2 関連分野への展開 -----	183
文献 -----	188
発表状況 -----	189
謝辞 -----	193

## 第1章

### 機能性電極および導電性高分子の概説

#### 1.1 機能性電極

導電性高分子などの有機薄膜や遷移金属酸化物などの無機薄膜で被覆された電極は、特異な光学および電気的特性を有することから機能性電極として注目されている。機能性電極の応用例は多岐にわたっているが、これは薄膜が電子・イオンの混合伝導体であることと深く関わっている。薄膜は電極界面での電子移動と溶液界面でのイオンの移動とを経て、その電子状態や分子構造を変化させることによって機能を発現している。従って、薄膜界面や薄膜内部での電荷移動過程は機能性電極の諸特性を決定する重要な因子となる。ここでは最初に、機能性電極における界面での電荷移動過程と薄膜内部でのそれとについて述べる。機能性電極の応用については1.3で触れる。なお、ここで挙げる機能性電極は広義の修飾電極に分類される。一般の修飾電極については総説<sup>13-17)</sup>に詳しいのでここでは省略する。

##### 1.1.1 電極/薄膜界面での電子移動

図1.1に薄膜被覆電極での電荷移動反応の模式図を示す。(a)は電極表面で還元された化学種(Red)と膜中の酸化体(Ox)との間で電子交換反応が起こり、さらに次々と酸化体と還元体との間で電子交換反応が進んでいく場合である。レドックスポリマーや膜内に固定された錯体の電極反応がこの例である。(b)はこのような電子交換反応は事実上おこらず、電子は膜内の酸化サイトをホッピングしていく場合である。導電性高分子の電極反応などがこれに該当する。いずれの場合でも電極/薄膜界面で不均一電子移動反応が起こる。これまで、薄膜電極での不均一電子移動反応に関する速度論的研究は有機薄膜ではBardら<sup>8)-10)</sup>および小山ら<sup>11)-12)</sup>によって精力的に行われた。以下にこれらの研究の概略を述べながら



薄膜電極界面での電子移動反応の特徴についてまとめてみたい。

Bardらは電極反応速度定数 ( $k^0$ ) や移動係数 ( $\alpha$ ) などの不均一電子移動反応パラメータ、膜内での電子の見かけの拡散係数 ( $D_{app}$ )、膜内のレドックスサイト間の相互作用パラメータなどを考慮してサイクリックボルタモグラムのシミュレーションを行って  $k^0$  や  $\alpha$  を見積った<sup>8) - 10)</sup>。しかし、実験結果にフィットするパラメータの組が一つに定まらず、決定的な結論には至らなかった。そこで、サイクリックボルタメトリーではなく、比較的速い電極反応の速度論的研究に適しているノーマルパルスボルタメトリーを用いて詳細に定量的な検討が行われた<sup>11) - 12)</sup>。ノーマルパルスボルタモグラムの電流-電位曲線の解析から、膜中に固定されている電気化学的に活性な化学種 ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ,  $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$  など) の電極反応は通常のButler-Volmer式に従うことがわかった。このときファラデーック電流  $i_f$  は次式で表すことができる<sup>13)</sup>。

$$i_f = i_0 [\exp\{- (anF/RT)\eta\} - \exp\{((1-a)nF/RT)\eta\}] \quad (1)$$

$$i_0 = nFAk_0 C^*_o {}^{(1-\alpha)} C^*_r {}^{\alpha} \quad (2)$$

ここで、 $i_0$  は交換電流密度、 $a$  はカソード反応の移動係数、 $\eta$  は過電圧、 $A$  は電極面積、 $C^*_o$  と  $C^*_r$  はそれぞれ膜内での酸化体と還元体とのバルク濃度である。得られた電極反応速度定数  $k_0$  は通常の溶液系でのそれと比較して1~2桁程小さくなることがわかった。一般に、同一錯体の  $k_0$  は膜中に固定した場合には溶液中に存在する場合に比べてかなり小さくなると言われている。しかし、 $k_0$  が膜内のレドックス化学種の濃度 ( $C^*$ ) に依存する場合や依存しない場合があったり、さらには  $C^*$  自体を正確に見積ることができないなど問題は多い。従って、電極/薄膜界面での電子移動速度定数の値については一連の実験結果の蓄積を待たなければならない。

### 1.1.2 薄膜/溶液界面でのイオン移動

この過程は、無機化合物である酸化タングステン ( $WO_3$ ) 薄膜を用いて主に検討されてきた<sup>14)-16)</sup>。この系では電極/薄膜界面での電子移動反応と電荷補償のための薄膜/溶液界面でのイオン移動反応とが同時に起こるとされている。ここで、この系の界面電荷移動過程の大前提となっていることは、電極/薄膜界面での電子移動反応は速やかに起こるとされていることである。すなわち、電極/薄膜界面での電子移動抵抗は薄膜/溶液界面でのイオン移動抵抗に比べて無視できるということである。この仮定のもとで、Bardら<sup>15)</sup>は電流-電位曲線のデジタルシミュレーションから $H^+$ の薄膜/溶液界面での移動速度定数 ( $k_0$ ) を見つけた。真空蒸着 $WO_3$ 薄膜では $k_0=9 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}(\text{mol}/\text{cm}^3)^{-2}$ の値が、電解酸化 $WO_3$ 薄膜では $k_0=7.2 \text{sec}^{-1}(\text{mol}/\text{cm}^3)^{-2}$ の値が得られた。両薄膜における3桁にもおよぶ速度定数の相違は、 $WO_3$ 中の水分量の違いや作製法による膜のモルフォロジーの違いに起因するものと考えられている。

無機薄膜の他に、有機薄膜であるポリビニルフェロセンを用いて薄膜/溶液界面での $ClO_4^-$ イオン移動について検討されている<sup>17)</sup>。この系も界面での電子移動とイオン移動は同時に起こると考えられているが、やはり上記の大前提を仮定してイオン移動速度の検討を行っている。ただし、速度定数は算出せずに(2)式で表されている交換電流密度 ( $i_0$ ) で報告している。 $i_0$ の値は、膜内の電気化学的に活性なサイトの濃度が $10^{-7} \sim 10^{-8}(\text{mol}/\text{cm}^2)$ の範囲で、 $2.5 \text{mA}/\text{cm}^2$ 程度と求められた。この値は、 $Pt | Fe^{3+}/^{2+}$ 電極系での電子移動反応時の値 $2.5 \text{mA}/\text{cm}^2$ と同程度である。

上記いずれの系にしても得られた速度論的パラメータが、薄膜/溶液界面での電荷移動過程を正しく記述するものであるか否か今後の課題として残っている。上記のように界面電荷移動反応が2種類の界面で起こる場合には、各界面での過程を正確に分離できる測定法の工夫が必要である。

### 1.1.3 薄膜内での電荷移動

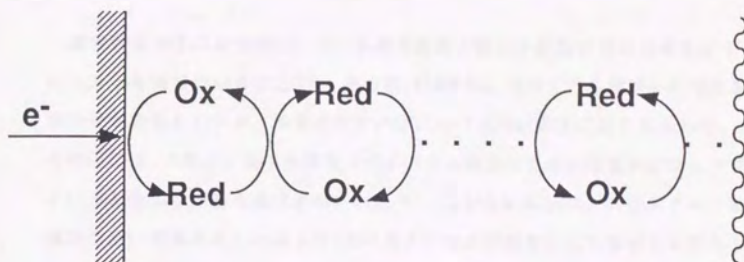
薄膜内での電荷移動過程の速度論的パラメータは拡散係数である。この拡散係数の物理的解釈は図1.1に対応して2種類に大別される。図1.1(a)に示したように、膜内に固定されているレドックス化学種間の酸化・還元反応やレドックスポリマーの酸化還元反応の場合は自己電子交換反応によって膜内での反応が進行すると考えられている。この系での拡散係数は見かけの電子拡散係数に対応すると言われている。一方、図1.1(b)に対応する導電性高分子の酸化・還元反応の場合には、イオンの拡散係数に対応するとされている。それは、後者の系では電子が膜内を移動する速さはイオンのそれに比べて十分大きいと考えられているためである。以下、上記2つの系について各々記述する。

レドックス化学種間やレドックスポリマーの膜内電子移動過程はFickの拡散法則を多くの場合適用してきた。このタイプの電荷移動反応については今までに様々な系で調べられてきた<sup>187-22)</sup>。これまでに報告されている電子拡散係数の特徴は、以下のようにまとめられる。(i)膜中の拡散係数は溶液中の同一化学種のそれよりも小さい( $10^{-6} \sim 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ )。(ii)拡散係数の値は膜中のレドックス化学種の濃度と共に変化する。(iii)薄膜の種類およびレドックス化学種の種類によって拡散係数の値は大きく変わる。(iv)支持電解質や溶媒の種類が拡散係数の大きさに影響を及ぼす、などである。これらの研究では主にポテンシャルステップ法が測定手法として用いられてきた。拡散係数は、実験から得られた電流や電気量の減衰曲線とFickの拡散方程式から導かれた理論曲線とのフィッティングパラメータとして求められてきた。しかしステップ法を用いた場合、溶液抵抗が上記の減衰曲線に及ぼす効果や膜内の電場が駆動力となる泳動効果を考慮しなければならぬことも指摘されている<sup>23)-26)</sup>。

図1.1(b)のタイプの膜内電荷移動過程は主に導電性高分子を用いて調べられてきた<sup>27)-32)</sup>。報告されているイオンの拡散係数は、薄膜の種類や酸化状態、溶媒、支持電解質などによっても変わるがほぼ $10^{-8} \sim 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ である。この拡散係数は均一拡散を仮定して求められたものであるが、膜内での2つの経路を通して拡散が進行するという新しい不均一拡散モデルも提案されてきている<sup>33)-34)</sup>。膜内の2つの経路とは、高分子主鎖近傍の強い電場がかかっている電気二重層領域とこの

電場がほとんどないバルク領域とである。このモデルは高分子膜と膜内を拡散する基質との電荷同志の相互作用によって生ずるDonnan効果を考慮して提案された"Two Phase Model"<sup>383)~385)</sup>と類似している。導電性高分子の場合、電子およびイオンの伝導性はともに還元状態では酸化状態に比べて低くなる。特に還元状態での電子抵抗は無視できないほどの大きさになるために、電子とイオンとの移動過程を考慮したモデルが必要になってくる<sup>377) 383)</sup>。

(a)



(b)

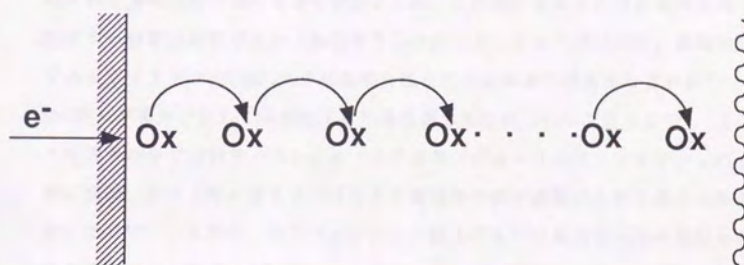


図1.1 薄膜被覆電極における電荷移動過程の模式図  
(a)レドックスポリマー, (b) 導電性高分子

## 1.2 導電性高分子

### 1.2.1 発展過程

導電性高分子の研究は1961年、多環芳香族有機分子結晶が電気伝導を示すことにヒントを得て始められた<sup>39)</sup>。その後1970年代に至るまで各種の $\pi$ 共役系導電性高分子が合成されたが、導電率はせいぜい $10^{-6}$ (S/cm)程度に過ぎなかった。またその頃には、1次元 $\pi$ 電子共役系はパイエルス転移のために導電体にはなり得ないという否定的な理論も提出されていた<sup>40)</sup>。しかしLittleは、共役ポリマー鎖に分極性の高い側鎖を配した系では2個の電子が電子分極を介して電子対を形成し(エキシトン機構)、超伝導状態に落ち着くという理論を発表した<sup>41)</sup>(1964年)。これは従来のフォノン機構とは異なる全く新しい概念の超伝導機構であった。この理論が発表されてから約10年後1973年には、1次元電導体の代表であるTTF-TCNQが5.8Kで超伝導の前駆状態になると報告された。この報告をきっかけに低次元電子系を有する物質の研究が大きく発展することになる。そして同1973年、無機高分子であるポリチアジル(SN)<sub>2</sub>の単結晶の合成とその金属性の発表がなされた<sup>42)</sup>。この(SN)<sub>2</sub>が高分子としては初めて超伝導を示したのは1975年であった<sup>43)</sup>。このような背景の中で1978年、ペンシルバニア大学のグループはポリアセチレンにヨウ素、臭素、五フッ化ヒ素をドーブすると電導度の値が急激に上昇することを見いだした<sup>44)</sup><sup>45)</sup>。その後、ポリアセチレンに限らず多くの高分子が高導電性を有することが次々と発見されていった。

一方、電気化学方面では芳香族化合物の溶液に電位をかけるると電極上に溶媒不溶の高分子量物質が析出してくる現象が認められていた。この現象を見逃さずに電気化学的に導電性高分子を合成する方法(電解重合法)を確立したのは、IBMのDiazら<sup>46)</sup>であった。以後、電解重合法は導電性高分子の合成手法として急速に関心を集める様になった。さらに、生成した高分子薄膜の分子構造や物性に関する研究も盛んに行われるようになった<sup>47)</sup>。以後、導電性高分子は高分子物理にソリトン、ポーラロン、バイポーラロンをはじめとする新しい概念の導入<sup>48)</sup><sup>49)</sup>をもたらした低次元物性の研究に大きく寄与することとなった。現在分光学的性質<sup>50)</sup>、導電機構<sup>51)</sup>、分子軌道法を用いた理論計算<sup>52)</sup>、電気化学的特性<sup>53)</sup>、新規導電性

高分子の合成<sup>5,6)</sup>、応用<sup>6,6-6,6)</sup>等、幅広い研究が活発に行われている。なお、この様な研究から明らかとなった導電性高分子の一般的な物性については文献や成書に詳しい<sup>6,6)-7,1)</sup>。

### 1.2.2 分子構造とバンド構造

導電性高分子の分子構造は、高分子主鎖に沿って $\pi$ 共役系が高度に発達していることで特徴づけられる。大別すると1次元性の強い鎖状導電性高分子と $\pi$ 電子が2次的に広がった高分子に分けられる。さらに、鎖状導電性高分子はポリアセチレンのように基底状態が縮退系のもと、ポリピロールのように非縮退系のもとに分けられる。代表的な導電性高分子の分子構造を図1.2に示す。鎖状導電性高分子は、ポリチアジール(SN)<sub>x</sub>の様な鎖間の相互作用の強い物質を除きほとんどの場合、禁止帯幅Egを有する半導体あるいは絶縁体的性質を有する。この電気的な物性は、高分子骨格を形成している炭素間の距離が一定ではない(結合交替を起こしている)ことにより生ずる。

そこで、1次元性の強い鎖状導電性高分子であるポリアセチレン、ポリピロールを例にとり分子構造とバンド構造の関係について述べる。図1.3にトランス形ポリアセチレンの分子構造およびバンド構造を示す。図1.3(a)は全ての炭素間の結合距離は等しく結合交替の無い場合であり、(b)は二重結合が単結合より短く結合交替のある場合である。最初に結合交替がない場合について考える。ここでは、高分子骨格に沿って運動する $\pi$ 電子について1次元自由電子モデルを適用する。図1.3(a)の様にポリアセチレン鎖を構成する炭素原子数をN、炭素原子間距離をaとすると鎖の長さLは、

$$L = (N-1)a$$

である。x=0とx=Lの間の領域ではポテンシャルエネルギーがゼロであるとするSchrodinger方程式は、

$$(-\hbar^2/2m)d\phi/d^2x^2 = \varepsilon \phi(x)$$

となる。この解は、

$$\phi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx), \quad k = (2mE)^{1/2}/\hbar$$

で与えられる。境界条件、

$$\phi(0) = \phi(L) = 0$$

より、

$$B = 0, \quad kL = n\pi \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

が得られる。ここで、 $x=0$ から $x=L$ の領域に電子が波として存在するためには

$$L = (1/2)n\lambda, \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

が満たされなければならない。この時、

$$k = n\pi/L$$

$$= 2\pi/\lambda$$

であるから、 $k$ は波数を表す。またエネルギー  $\varepsilon$  は、

$$\varepsilon = (1/2m)(k\hbar)^2$$

$$= (1/2m)(\hbar n\pi/L)^2$$

となる。また規格化条件、



$$\int \phi^*(x)\phi(x)dx = 1$$

より,

$$A = (2/L)^{1/2}$$

となる。以上より電子エネルギー  $\varepsilon$  と波数  $k$  の関係は図1.3(a)のようになる。次に、炭素原子による格子周期  $a$  の効果を考慮する。格子周期  $a$  の直線上を進む自由電子はブラッグの反射条件,

$$2a = n\lambda, \quad n=1, 2, 3, \dots$$

を満たす波長  $\lambda$  を持つとき、進行波と反射波が干渉してこれらの和と差の2つの定常波を作る。この状態は図1.4に示すようにいずれも波長  $\lambda = 2a/n$  の定常波であるが、電子のポテンシャルエネルギーは実線の場合が低く（炭素陽イオンの部分で電子密度が高く安定）、点線の場合が高い（炭素陽イオンの部分で電子密度が低く不安定）。従って、

$$\begin{aligned} k &= n\pi/a \\ &= n\pi(N-1)/L \end{aligned}$$

の所で電子エネルギーは異なる値を持ちエネルギーは分裂する。これがエネルギーギャップの起因となる。従って、電子エネルギー  $\varepsilon$  と波数  $k$  の関係は図1.3(b)のようになる。次に、電子がどのエネルギー単位まで占有するかを考えてみる。全  $\pi$  電子数は各炭素-炭素原子間に1個の  $\pi$  電子があると考えられるから  $(N-1)$  個である。電子をエネルギー単位の底から順々に詰めてゆき、 $(N-1)$  個の電子の全てが詰まったとき最高のエネルギー単位を  $\varepsilon_F$ 、波数を  $k_F$  とすると、

$$\begin{aligned} k_F &= n_F \pi / L \\ \varepsilon_F &= (1/2m)(\hbar k_F)^2 \end{aligned}$$

である。また1つの単位には2つの電子が入ることができるから、

$$N-1 = 2n_F$$

となる。従って $k_F$ は、

$$k_F = (N-1)\pi/2L$$

となる。これは電子が第一エネルギーギャップ以下の単位の丁度半分を占有していることになる。(図1.3(a))。従って、結合交替の無いポリアセチレンは金属となる。しかし、電子系でのエネルギーの低下と歪による格子系のエネルギーの増大を考えた場合、結合交替を起こした方が安定であるためにポリアセチレンは図1.3(b)のような半導体的バンド構造をもつようになる。

では次に、結合交替を起こすと半導体的バンド構造をもつ理由について述べる。図1.3(b)の様に結合交替を起こすと格子周期が $2a$ となる。すると $\lambda = 4a/n$ の波長をもつ波はブラッグ反射を受ける。つまり波数

$$\begin{aligned} k &= 2\pi/\lambda \\ &= n\pi/2a \end{aligned}$$

の所にエネルギーギャップが生じる。電子は第一番目( $n=1$ )のエネルギーギャップ以下の単位にいっぱいまで詰まっているから半導体的バンド構造が出現する。これはパイエルス転移と呼ばれ、ヤーン-テラー効果の一つとも言える。導電性高分子のバンドギャップは、トランス型ポリアセチレンのような場合はこのパイエルス転移に由来する結合交替からの寄与で決まっている。しかし、他の多くの導電性高分子では他の要因も大きい。例えば、同じポリアセチレンでもシス型のものは図1.5に示すように最初から隣合う炭素は全てが等価ではないので、格子周期は $2a$ となり半導体的バンド構造の原因を最初から有している。また、置換基やヘテロ原子の導入も同様な効果を持つ。例えばポリピロールも格子周期は $2a$ となり半導体的バンド構造の原因を最初から有していることになる。

ところで、実際の導電性高分子鎖は整然と共有結合した結晶状態にあるのではなく大部分は非晶状態にある。従って、無機結晶半導体や有機結晶半導体にみられるような明確なバンド構造は得られず、アモルファス半導体で提案されているような局在準位を多く含み、バンドギャップ中にもバンドテイルがのびた構造となっている(図1.6)。

### 1.2.3 電気的性質

さて、図1.6のようなバンドモデルを適用した際の電気的性質について考えてみる。ここではイオン伝導については考慮しない。電子のキャリアー生成は、i)価電子帯中の電子を直接伝導帯に励起する場合と、ii)局在準位に束縛されている電子を励起して伝導帯に解放する場合とに大別される。バンド構造は凹凸の激しいものでありバンドギャップ中にも多数の局在準位を有している。従って電子が完全に伝導帯に励起されていればバンド型伝導をするが、そうでない場合には局在準位間をトンネル効果で移動するホッピング型伝導をすることになる。トンネル・ホッピング型移動度 $\mu_1$ は

$$\mu_1 = (e\rho^2\nu_0/kT)\exp(-2\alpha\rho)$$

で与えられる。但し、局在準位間距離を $\rho$ 、トンネル係数を $\alpha$ 、フォノン振動数を $\nu_0$ とする。深い局在準位にいる電子はトンネル確率が極めて低くトンネル・ホッピングをすることができない。しかし、一旦高い準位に熱的に励起されればホッピングが可能となる。この時の移動度 $\mu_2$ (熱励起ホッピング移動度)はボルツマン因子を用いて、

$$\mu_2 = \mu_1 \exp(-\Delta E/kT)$$

となる。但し、 $\Delta E$ は励起エネルギーである。また、フェルミ準位近傍に局在化した電子はトンネル・ホッピングするための $\Delta E$ が大きくなりすぎるため、熱励起ホ

ッピングをするよりはむしろ遠く離れた同準位の位置にホッピングした方が有利となる。この過程は広範囲ホッピング(Variable Range Hopping:VRH)と呼ばれ、導電率の温度依存性は、

$$\sigma(T) = AT^b \exp(-BT^{-1/(n+1)})$$

で表される。但し、 $n$ はホッピングの次元数、 $A, B, b$ は定数である。このVRHは低温で特に顕著となり、多くのアモルファス半導体や導電性高分子でみられている。さて上述の移動度  $\mu_1, \mu_2$  は大体

$$\mu_1 < 10^{-3} (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}), \quad \mu_2 < 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$$

程度の値をとることが知られている。この値は、無機半導体(シリコン、ゲルマニウム)のそれ( $10^2 \sim 10^3 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )と比べると桁違いに小さいことがわかる。またキャリアー濃度も小さいため(無機半導体の10分の1から100分の1程度)電気伝導度( $\sim 10^{-6} \text{S}/\text{cm}$ )からみる限り絶縁体に近い。しかし、ハロゲンガス等のアクセプターやアンモニアガス等のドナーを気層中で添加(ドーピング)したり、あるいは各種アニオン、カチオンを溶液中で電気化学的にドーピングしたりすることによって、導電率は6桁程度も上昇する。このとき、高分子は金属並の導電率( $10^2 \sim 10^4 \text{S}/\text{cm}$ )を示すようになる。このようなドーピングに伴う半導体から金属への転移を説明するものとしてはソリトンモデル、ポーラロン、バイポーロンモデルが最も有力である。(これについては第2章2.1で述べる)。

#### 1.2.4 光学的性質

物質が示す色は、その物質の光学的性質を述べるときに最も重要な性質の一つとなる。物質の色を決める因子として基本的には光の吸収、反射、散乱等があげられる。半導体や絶縁体は基本的には吸収によってその色が決まっている。半導体や絶縁体はバンドギャップを有するバンド構造を有する。バンドギャップより

大きなエネルギーの光は吸収され価電子帯から伝導帯へ電子を励起する。従って、低エネルギーの光は吸収されずに透過する。すなわち、この透過光の光がその物質の色を決めていることになる。例えば、高分子主鎖が飽和結合からできている高分子は、バンドギャップが大きいために紫外光や真空紫外光のように高いエネルギーの光 ( $>7\sim 8\text{eV}$ ) のみを吸収する。このような高分子は、エネルギーの小さい可視光の光はすべて透過することになるので無色となる。ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート等の絶縁性高分子が好例である。

一方、導電性高分子などのように比較的バンドギャップの小さな物質では可視域の光でも価電子帯から伝導帯への電子励起が可能となる。従って、吸収されない長波長域の光でその物質の色は決まる。すなわち、導電性高分子はそのバンドギャップに応じた特有の色を呈することになる。例えば、バンドギャップ $2.0\text{eV}$ のポリチオフェンは赤色、 $2.5\sim 2.6\text{eV}$ のポリピロールなどでは黄色を呈する。さらに、導電性高分子へのドーピングにより欠陥や不純物準位を形成すると、それらの局在準位はバンドギャップ内にエネルギー準位を生じる。従って、価電子帯 $\rightarrow$ 局在準位、局在準位 $\rightarrow$ 伝導帯、局在準位 $\rightarrow$ 局在準位への励起を伴う光吸収によっても特有の色を呈する。すなわち、一つの導電性高分子でも不純物の導入によってその色を変えることが可能である。導電性高分子の電気化学的ドーピングによる吸収スペクトルの変化については、ポーラロン、バイポーラロンモデルによって第2章2.1で述べる。

#### 1.2.5 電気化学的合成<sup>72)-73)</sup>

導電性高分子の電気化学的合成は電解重合と呼ばれる。電解重合は、重合するモノマーと支持塩を適当な溶媒に溶かし、通常の二電極系または三電極系で電気分解と同様の操作をすればよい。特に三電極系では作用極電位(重合電位)や電流密度を制御することが容易なので重合条件を整えるのに適している。電解重合によって得られる導電性高分子は、作用極基板上にフィルム状に形成される。しかしその品質は、モノマーや支持塩の濃度、溶媒の種類、温度、設定電位(または設定電流密度)に大きく依存する。例えば、モノマーの濃度が少なかったり設

定電位が適切でないとき基板に斑点状にできたり粉末として得られたりする。これまでに電解重合されたモノマーは、ピロール、チオフェン、フラン等の複素芳香族化合物、アニリン、フェノールおよびそれらの誘導体、フタロシアニン等の多核芳香族化合物、アセチレン誘導体などの活性メチンを持つ化合物などである。溶媒には水の他にアセトニトリル、炭酸プロピレン、メタノール、エタノールなどの非水溶媒が用いられる。支持塩は溶媒に十分に溶解し、かつモノマーや中間体と反応しないことが必要である。また支持塩の濃度は0.1Mから1M程度が適切である。作用極基板には、金属(Pt, Au等)や $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ などの金属酸化物をガラス上に数千Å程度コートした透明導電性ガラスやグラファイト、半導体などが用いられる。溶液の温度は、モノマーや支持塩の溶解度、モノマーと反応中間体の基板への吸着速度、吸着平衡、拡散速度等に影響を及ぼす。例えば、ピロールの場合低温( $\sim 0^\circ\text{C}$ )で重合したもののほど高導電率を与えられている。電解法には、定電位電解法、定電流電解法、電位走引電解法、電位(電流)ステップ電解法などがある。定電位電解法または定電流電解法の場合、設定電位は図1.7の様なポーラログラフィー(1-V曲線)より限界電流(拡散律速)を示す電位または電流付近に設定するのが最も良いとされている<sup>73)</sup>。電解重合反応は、図1.8に示すようにモノマーの酸化反応(還元反応の場合もある)により始まる(a)。反応進行に従いアノード電極表面ではモノマー及びオリゴマーのラジカルカチオン濃度が増大し逆に中性分子種の濃度は低下する。その結果、ラジカル同士のカップリングが起こりやすくなる。初期のカップリングは二つのモノマーラジカルカチオン間で起こり、脱水素を経て二量体を形成する(b)。引き続いて二量体の酸化→カップリング→脱水素を経て高重合体へ逐次成長していく(c, d)。この時生成ポリマーの酸化とこれにともなう対アニオンの取り込みによって、高分子アニオン複合体が生成する(e)。重合停止機構は明確にはされていないが、溶媒中の水分子との反応で連鎖末端が酸素化されて停止するのではないかと考えられている(f)。以上電解重合反応のスキームをまとめると図1.9のようになる。重合度が十分大きい場合には、モノマーあたり2電子、2プロトンの反応になっていることがわかる。

酸化電解重合によって得られたフィルムは、高分子主鎖がプラスチャージを帯び、電気的中性を保つために電解液中のアニオンが取り込まれている。この状態(ドーピング状態)でフィルムは良導体である。フィルムで覆われた作用極の電

位をカソード分極するとフィルムは還元され中性となり、アニオンは電解液中に放出される（アニオンの脱ドーピング）。するとフィルムは半導体または絶縁体に転じる。ドーピング状態と脱ドーピング状態とでは、電気的性質のみならず光学的性質も激変する。ポリピロールの場合ドーピング状態で暗い青色、脱ドーピング状態で透明な黄色を呈する（エレクトロクロミズム反応）。

さて、電解重合法によって作製された膜の構造決定は必ずしも容易ではなかった。それは、生成したフィルムがどんな溶媒にも不溶だったからである。しかしモノマーの側鎖に長鎖アルキルキなどの置換基を導入することにより、クロロホルムや塩化メチレンなどの溶媒に可溶なフィルムが得られるようになった<sup>78) 79)</sup>。このようなポリマーを用いることによって重合度なども求められるようになった。フィルムのキャラクタリゼーションは一般に、UV-VIS, FT-IR, ラマン, NMR, ESR, ESCA<sup>80) 81)</sup>などの各種分光学的測定や元素分析, SEM観察等により行われている。最近では、STMやSTSを用いて導電性高分子の表面構造や電子構造に関する新たな情報が得られるようになってきた<sup>82) -87)</sup>。

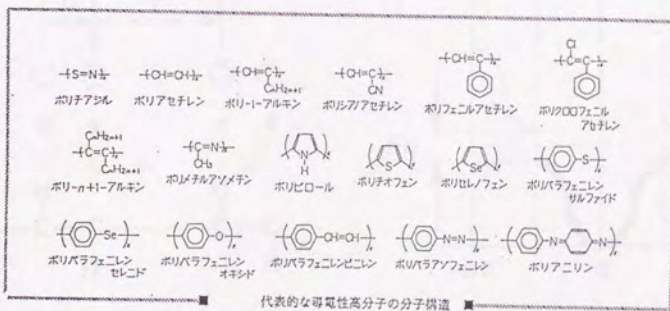
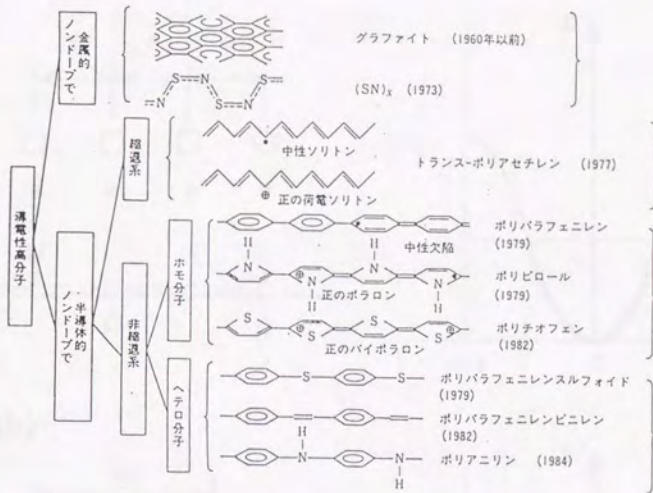
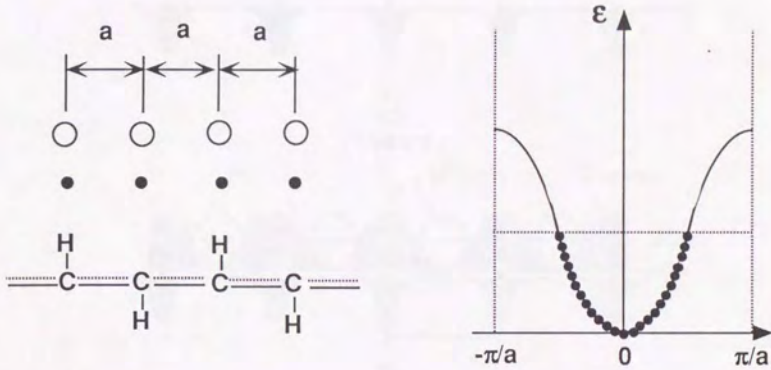


図1.2 代表的な導電性高分子の分子構造 (65)70)



(a)



(b)

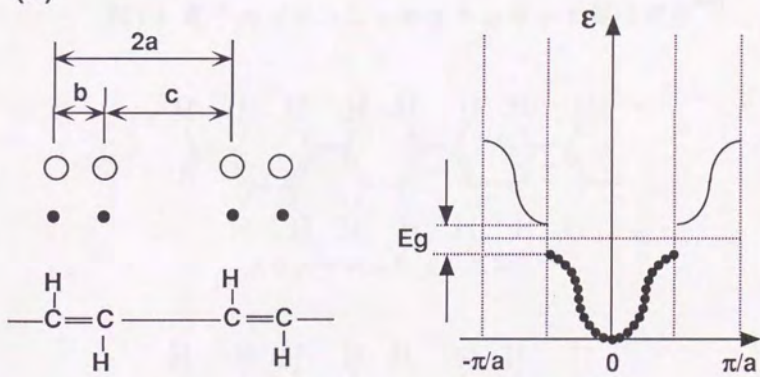


図1.3 トランス型ポリアセチレンの分子構造とバンド構造

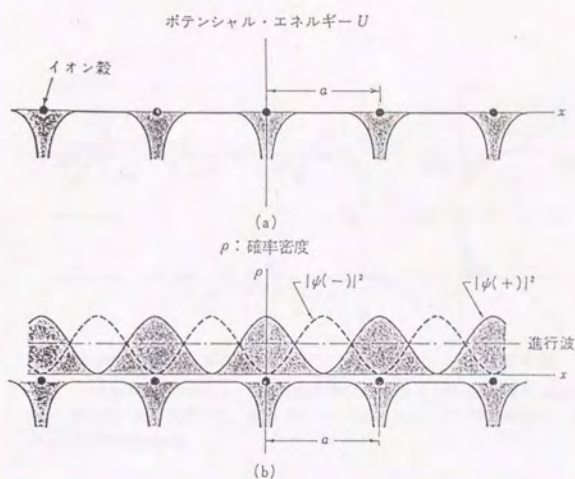


図1.4 電子のポテンシャルエネルギーと電子密度<sup>62)</sup>

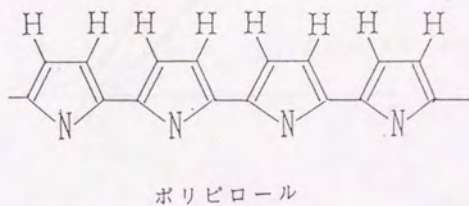
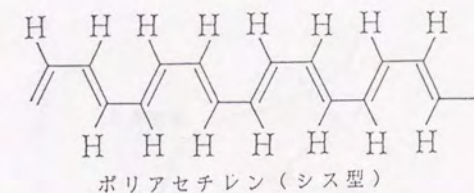
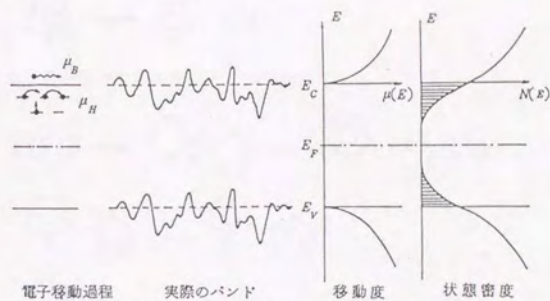


図1.5 シス型(トランスシソイド)ポリアセチレンとポリピロールの分子構造



高分子におけるバンド構造の模式図（アモルファス半導体からの analogy）  
 $E_C$ : 伝導帯,  $E_V$ : 価電子帯,  $E_F$ : フェルミ準位,  $\mu_B$ : バンド伝導移動度,  $\mu_H$ :  
 ホッピング伝導移動度

図1.6 高分子のバンド構造の模式図<sup>61)</sup>

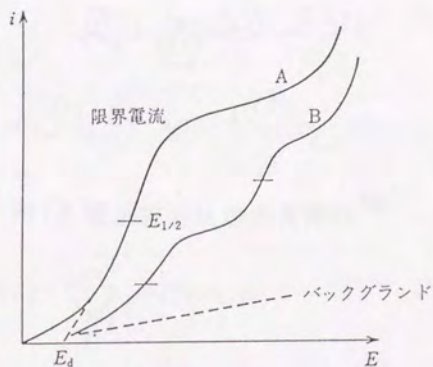


図1.7 電解重合時の電流-電位曲線<sup>73)</sup>

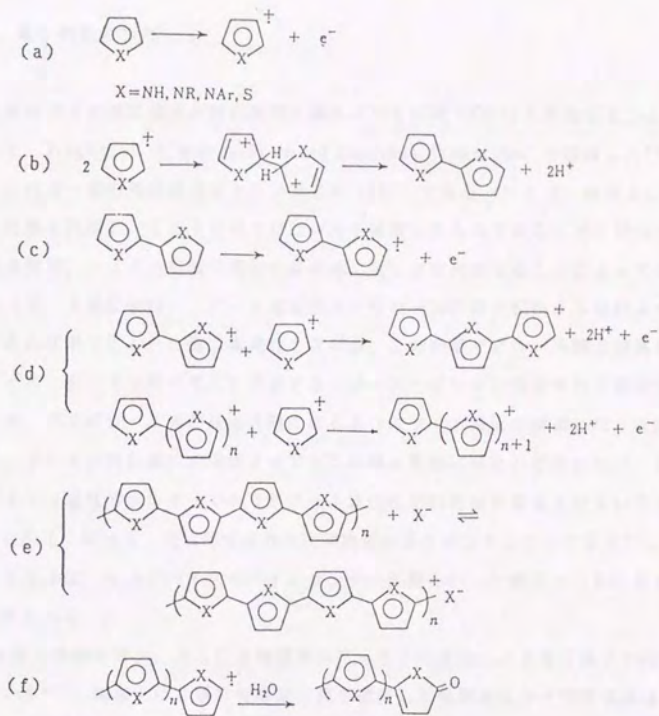


図1.8 電解重合反応の素過程<sup>75)</sup>

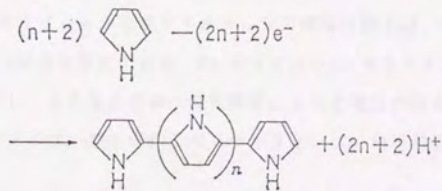


図1.9 電解重合反応スキーム

### 1.3 機能応用

#### 1.3.1 電子機能の利用

導電性高分子の電気抵抗が酸化状態と還元状態との間で6桁以上変化することを利用して、Wrightonらは"molecular-based chemical transistor"を作製した<sup>82)</sup>。これは一種の電解効果型トランジスタ(FET)である。シリコン基板上にマイクロ電極を作製し、この上にポリピロールを被覆したものである。ポリピロールの電導度は、マイクロ電極の電位を参照極に対して変化させることによって制御する(ゲート電圧制御)。ゲート電位がポリピロールの酸化が始まる電位よりも正であればポリピロール膜は導電性を帯びる。この時ポリピロール膜で被覆されたソースドレイン間の電圧を増加するとソースドレイン間を流れる電流は増加する。ポリピロール膜が還元状態になるようにゲート電圧を調節したときは、ソースドレイン間の電圧を増加させてもこの間に電流はほとんど流れない。このデバイスは電気エネルギーでポリピロール膜の化学的性質を変化させているとも考えられる。従って、先に提唱された化学的抵抗器と見なすこともできる<sup>82)</sup>。この様な手法は、分子デバイスやバイオセンサの作製といった観点からも注目されると思われる。

各種金属や無機半導体、さらに異種導電性高分子との接合により電子素子が作製されている<sup>83)</sup>。電極上に多層の電解重合膜を被覆した積層型高分子被覆電極は、整流作用や電荷蓄積が可逆的に制御できるなどの特性を有する。例えば、ITO/ポリピロール膜/Al素子の電流-電位特性から、ポリピロール膜はp-型半導体特性を有し、ポリピロール/Al界面にショットキー障壁が形成されていることが確認されている<sup>83)</sup>。ポリピロールとポリチオフェンの積層化膜では、電気化学的ドーピングによってp-n接合が形成できる。Pt/ポリピロール/ポリチオフェン/In接合膜は整流作用を示し、また接合界面への光照射により光電流が得られている。この場合、ポリピロールはp-型半導体、ポリチオフェンはn-型半導体になっている。

### 1.3.2 イオン透過機能の利用

導電性高分子膜の酸化状態を電気化学的に変化させることにより膜のイオン透過性が制御される<sup>94)-96)</sup>。このイオン透過性電極は金のミニグリッド上にポリピロール膜を被覆して作製される。ポリピロールは酸化されると正電荷を帯びた膜となり、このとき溶液中のアニオンが選択的に膜を透過することができる。膜が還元されて中性になると、溶液中のアニオンもカチオンも膜を透過することはできなくなる。この様にこの薄膜電極は溶存イオンに対してイオンゲート<sup>94)-96)</sup>として作用する。また、有機溶媒中から電解重合で生成したポリアニリン膜のように電気化学的に不活性な電解重合薄膜は、溶存基質の膜透過に対して選択性を有する<sup>97)</sup>。

イオンの透過性は無機物修飾電極においても見られる<sup>98)-99)</sup>。プルシアンブルー(PB)修飾白金電極では、電気化学反応によって溶液中のカチオンが薄膜中に出入りする。支持電解質カチオンに種々の金属イオンを用いて実験を行った結果、 $K^+$ 、 $Cs^+$ 、 $Rb^+$ 、 $NH_4^+$ はPB膜中に入ることができるが、 $H^+$ 、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $TEA^+$ などは入ることができないことがわかった。この結果は、各水和イオンのストークス半径とPBの細孔径との大きさとの相関関係を示すことが明らかとなった。すなわち、水和イオンの大きさがPBの細孔径以下の場合のみカチオンは結晶内に進入可能であった。このPB薄膜電極は $K^+$ と $Na^+$ を厳密に選択していることが特徴であり、イオンセンサへの応用も考えられる。このような無機物修飾電極で特に強調されていることは、無機結晶が有している構造の厳密性が機能発現と直接係わっていることである。これは、有機薄膜被覆電極には見られない特徴と言える。

### 1.3.3 光機能の利用

導電性高分子や遷移金属酸化物のエレクトロクロミック特性<sup>100)-101)</sup>を利用した例は表示素子である。この素子は最も簡単には適当な支持電解質を含む電解液の中に、薄膜被覆電極とITOなどの透明電極を対にして入れたもので構成できる。また、酸化還元反応により色変化を伴う色素や金属錯体を薄膜中に固定した系の

エレクトロクロミック表示材料としての機能評価も行われている<sup>1022, 1023</sup>。さらに、電解重合膜を用いたフォトエレクトロクロミック記録・表示素子も提案されている<sup>1043, 1055</sup>。これらの薄膜電極は、2つの電極間を開回路とすれば薄膜の着色状態は保持されるため光メモリーや記録の素子としても利用できる。

金属錯体を薄膜化して電極に被覆した系では、光応答性が見られ光電流が観測される。電子受容体のメチルピオロゲンなどを高分子化してその薄膜をルテニウム錯体膜上に被覆した2層系は、光機能電極として効果的に作用する。透明導電性電極上にチオニンの累積層膜を作製して光照射すると、光ガルバニ電池として作用することが報告されている<sup>1062</sup>。また、高分子色素をITO上に薄膜化した系においても光電流が観測されている<sup>1077</sup>。この高分子色素被覆電極の特徴は、膜厚を相当大きくしても光電流が発生しつづける点である。上記のような金属錯体や色素系に比較すると光電流値は小さいが、ポリアニリンなどの導電性高分子被覆電極系でも光応答性が確認されている。これは上述した接合界面の整流特性によるものである。導電性高分子は、無機半導体電極上に被覆することで半導体電極自身の光電極特性や光触媒能を向上する目的で多く用いられてきた<sup>1082-1103</sup>。

#### 1.3.4 エネルギー貯蔵機能の利用

導電性高分子被覆電極は、導電性高分子の可逆的な酸化還元反応（ドーパントのドーピング、脱ドーピング反応）による化学ポテンシャルの変化を利用して二次電池へ応用されている<sup>1113-1123</sup>。高分子が軽量であることもあって、軽量、大容量、高エネルギー密度、高パワー密度の二次電池への期待がもたれている。ポリピロールやポリアニリンを用いたコイン型の小型二次電池は既に実用化されている。通常導電性高分子の酸化還元反応は骨格の $\pi$ 電子系が関与するものであるが、最も有望な二次電池の活物質として知られているポリアニリンの場合は、ベンゼン環の間にある窒素原子が主として酸化還元に寄与していると考えられている。このため、ポリピロールではピロール環3~4個にドーパント一個であるが、ポリアニリンではアニリン単位当りほぼ一個のドーパントが反応に関与している。従って、その分エネルギー密度は大きくなる。例えば、ポリアセチレンやポリピ

ロールなどを用いた二次電池のエネルギー密度は250~300(W・h/Kg)であるが、ポリアニリンを用いたものは400(W・h/Kg)という値が計算されている。一般に、導電性高分子膜はカソード電極として優れているので、アノード極にはLi金属が用いられてきた。しかし、還元状態で中性の導電性高分子膜を対極として用いれば全高分子電池を組み立てることが可能である。このタイプの電池は、特にエネルギー密度を高くとれることが長所である。しかし、自己放電および寿命の短さなど実用化へ向けて克服すべき点もある。



第1章文献

- (1)小山 昇, 松田薄明, 電気化学, 49, 396, (1981).
- (2)長 哲朗, 藤平正道, 化学増刊, 86, Electroorganic Chemistry,  
化学同人, (1982).
- (3)小山 昇, 高分子, 32, 96 (1983).
- (4)藤平正道, 高分子, 33, 440 (1984).
- (5)森島洋太郎, 電気化学, 52, 64 (1984).
- (6)板谷謹悟, 内田 勇, 化学工業, 60 (1985).
- (7)藤嶋 昭, 岡野光俊, 表面, 23, 1 (1985).
- (8)C. R. Martin, I. Rubinstein and A. J. Bard,  
J. Am. Chem. Soc., 104, 4817 (1982).
- (9)H. S. White, J. Leddy and A. J. Bard,  
J. Am. Chem. Soc., 104, 4811 (1982).
- (10)I. Rubinstein and A. J. Bard  
J. Am. Chem. Soc., 103, 5007 (1981).
- (11)K. Sato, S. Yamaguchi, H. Matsuda, T. Ohsaka and N. Oyama,  
Bull. Chem. Soc., Japan 56, 2004 (1983).
- (12)N. Oyama, T. Ohsaka, M. Kaneko, K. Sato and H. Matsuda,  
J. Am. Chem. Soc., 105, 6003 (1983).
- (13)A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods",  
John Wiley and Sons; Chapter 3, New York, (1980).
- (14)R. S. Crandall and B. W. Faughman,  
Appl. Phys. Lett., 28, 95 (1976).
- (15)B. Reichman, A. J. Bard and D. Laser,  
J. Electrochem. Soc., 127, 647, (1980).
- (16)C. Ho, I. D. Raistrick and R. A. Huggins,  
J. Electrochem. Soc., 127, 343 (1980).
- (17)T. B. Hunter, P. S. Tyler, W. H. Smyrl and H. S. White,  
J. Electrochem. Soc., 134, 2198 (1987).

- (18)K. Shigehara, N. Oyama and F. C. Anson,  
J. Am. Chem. Soc., 103, 2552 (1981).
- (19)K. Kudo and R. W. Murray, J. Electroanal. Chem., 131, 37 (1982).
- (20)J. Facci and R. W. Murray, J. Phys. Chem., 85, 2870 (1981).
- (21)D. A. Buttry and F. C. Anson, J. Am. Chem. Soc., 104, 4824, (1982).
- (22)E. Laviron, J. Electroanal. Chem., 112, 1 (1981).
- (23)C. D. Paulse and P. G. Pickup, J. Phys. Chem., 92, 7002 (1988).
- (24)W. T. Yap, R. A. Durst, E. A. Blubaugh and D. D. Blubaugh,  
J. Electroanal. Chem., 144, 69 (1983).
- (25)R. P. Buck, J. Electroanal. Chem., 219, 23 (1987).
- (26)R. Lange and K. Doblhofer, J. Electroanal. Chem., 237, 13 (1987).
- (27)R. M. Penner, L. S. V. Dyke and C. R. Martin,  
J. Phys. Chem., 92, 5274 (1988).
- (28)R. M. Penner and C. R. Martin, J. Phys. Chem., 93, 984 (1989).
- (29)I. Rubinstein, E. Sabatani and J. Rishpon,  
J. Electrochem. Soc., 134, 3078 (1987).
- (30)P. Burgmayer and R. W. Murray, J. Phys. Chem., 88, 2515 (1984).
- (31)J. B. Schlenoff and J. C. W. Chen,  
J. Am. Chem. Soc., 109, 6269 (1987).
- (32)T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano and S. Nakamura,  
J. Electrochem. Soc., 134, 2098 (1987).
- (33)J. Tanguy, N. Mermilliod and M. Hoclet,  
J. Electrochem. Soc., 134, 795 (1987).
- (34)T. Amemiya, K. Hashimoto and A. Fujishima,  
J. Phys. Chem., to be published.
- (35)F. C. Anson, J. M. Saveant and K. Shigehara,  
J. Phys. Chem., 87, 214 (1983).
- (36)F. C. Anson, J. M. Saveant and K. Shigehara,  
J. Am. Chem. Soc., 105, 1096 (1983).

- (37)W. J. Albery, C. M. Elliott and A. R. Mount,  
J. Electroanal. Chem., 288, 15 (1990).
- (38)W. J. Albery and A. R. Mount, J. Electroanal. Chem., 305, 3 (1990).
- (39)M. Hatano, S. Kambara and S. Okamoto,  
J. Polym. Sci., 51, S26 (1961).
- (40)P. E. Peierls. Quantum Theory of Solids, Clarendon Press,  
Oxford (1955).
- (41)W. A. Little, Phys. Rev., 134, A1416 (1964).
- (42)V. V. Walatka, Jr., M. M. Labes and J. H. Perlstein,  
Phys. Rev. Lett., 31, 1139 (1973).
- (43)R. L. Green, G. B. Street and L. T. Suter,  
Phys. Rev. Lett., 34, 577 (1975).
- (44)C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger,  
H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid,  
Phys. Rev. Lett., 39, 1098 (1977).
- (45)H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and  
A. J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 578 (1977).
- (46)A. F. Diaz, et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 635 (1979).
- (47)大阪武男, 小山昇, 電気化学, 52, 55 (1984).
- (48)W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger,  
Phys. Rev. Lett., 42, 1698 (1979).
- (49)J. C. Scott, P. Pfluger, M. Krounbi and G. B. Street,  
Phys. Rev. B 28, 2140 (1983).
- (50)K. Kaneto, Y. Kohno and K. Yoshino,  
Solid State Commun., 51, 267, (1984).
- (51)例えば, A. O. Patil, A. J. Heeger and F. Wudl,  
Chem. Rev., 88, 183 (1988).
- (52)J. L. Bredas and G. B. Street, Acc. Chem. Res., 18, 309 (1985).
- (53)D. Bertho, A. Laghdir and C. Jouanin,  
Phys. Rev. B 38, 12531 (1988).

- (54) T. Yeu, T. V. Nguyen and R. E. White,  
J. Electrochem. Soc., 135, 1971 (1988).
- (55) A. O. Patil, Y. Ikenoue, F. Wudl and A. J. Heeger,  
J. Am. Chem. Soc., 109, 1858 (1987).
- (56) F. Garnier, G. Horowitz, J. Roncali and M. Lemaire,  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92, 1261 (1988).
- (57) M. Okano, K. Itoh, A. Fujishima and K. Honda,  
J. Electrochem. Soc., 134, 838, (1987).
- (58) M. Okano, K. Itoh, A. Fujishima and K. Honda,  
J. Electroanal. Chem., 185, 393 (1985).
- (59) A. Boyle, E. M. Genies and M. Lapkowski,  
Synth. Metals, 28, C769 (1989).
- (60) 吉野勝美, 電子・光機能性高分子, 講談社サイエンティフィク (1989).
- (61) 雀部博之, 導電性高分子材料, CMC (1983).
- (62) キッテル, 固体物理学入門上, 丸善 (1978).
- (63) 吉野勝美, 化学, 40, (5), 317 (1985).
- (64) 吉野勝美, 応用物理, 56, (11), 1433 (1987).
- (65) 金藤敬一, 高分子, 37, 526 (1988).
- (66) 田中一義, 山邊時雄, 高分子, 36, 444 (1987).
- (67) A. J. EPSTEIN and J. S. MILLER, 別冊サイエンス, 50 (1983).
- (68) 白川英樹, 高分子, 32, 431 (1983).
- (69) 安藤 勲, 高分子, 35, 876 (1986).
- (70) 大勝靖一, 阿部克也, 化学工業, 68 (1988).
- (71) R. B. カナー, A. G. マクダイアミッド, サイエンス, 72 (1988).
- (72) 藤嶋昭, 相沢益男, 井上 徹, 電気化学測定法, 技報堂 (1985).
- (73) D. K. キリアコウ, 基礎有機電解合成, 培風館, (1981).
- (74) 土田英俊, 高分子, 35, 124 (1986).
- (75) A. F. Diaz and J. C. LaCroix, 高分子, 36, 278 (1987).
- (76) 小山昇, 化学工業, 462 (1986).
- (77) 大阪武男, 小山昇, 電気化学, 52, 55 (1984).

- (78)M. Sato, S. Tanaka and K. Kaeriyama,  
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 873 (1986).
- (79)R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen and R. Oboodi,  
Synth. Met., 15, 169 (1986).
- (80)J. G. Eaves, H. S. Munro and D. Parker,  
Polymer communications, 28, 38 (1987).
- (81)G. Tourillon and Y. Jugnet, J. Chem. Phys., 89, 1905 (1988).
- (82)R. Yang, D. F. Evans, L. Christensen and W. A. Hendrickson,  
J. Phys. Chem., 94, 6117 (1990).
- (83)R. Yang, X. R. Yang, D. F. Evans, W. A. Hendrickson and J. Baker,  
J. Phys. Chem., 94, 6123 (1990).
- (84)R. Yang, K. M. Dalsin, F. E. Evans, L. Christensen and  
W. A. Hendrickson, J. Phys. Chem., 93, 511 (1989).
- (85)R. Yang, W. H. Smyrl, D. F. Evans and W. A. Hendrickson,  
J. Phys. Chem., 96, 1428 (1992).
- (86)S. E. Creager, J. Phys. Chem., 96, 2371 (1992).
- (87)D. Jeon, J. Kim, M. C. Gallagher and F. Willis,  
Science, 256, 1662 (1992).
- (88)H. S. White, G. P. Kittlesen and M. S. Wrighton,  
J. Am. Chem. Soc., 106, 5375 (1984).
- (89)G. P. Kittlesen, H. S. White and M. S. Wrighton,  
J. Am. Chem. Soc., 106, 7389 (1984).
- (90)E. W. Paul, A. J. Ricco and M. S. Wrighton,  
J. Phys. Chem., 89, 1441 (1985).
- (91)J. W. Thackeray, H. S. White and M. S. Wrighton,  
J. Phys. Chem., 89, 5133 (1985).
- (92)H. Wohltzen, Anal. Chem., 56, 87A (1984).
- (93)M. Kaneko, K. Okuzumi and A. Yamada,  
J. Electroanal. Chem., 183, 407 (1985).
- (94)P. Burgmayer and R. W. Murray, J. Am. Chem. Soc., 104, 6139 (1982).

- (95)P. Burgmayer and R. W. Murray,  
J. Electroanal. Chem., 147, 339 (1983).
- (96)B. J. Feldman, P. Burgmayer and R. W. Murray,  
J. Am. Chem. Soc., 107, 872 (1985).
- (97)Y. Ohnuki, T. Ohsaka, H. Matsuda and N. Oyama,  
J. Electroanal. Chem., 158, 55 (1983).
- (98)K. Itaya, T. Ataka and S. Toshima,  
J. Am. Chem. Soc., 104, 4767 (1982).
- (99)K. Itaya, I. Uchida and V. D. Neff,  
Acc. Chem. Res., 19, 162 (1986).
- (100)T. Kobayashi, H. Yoneyama and H. Tamura,  
J. Electroanal. Chem., 177, 281 (1984).
- (101)T. Kobayashi, H. Yoneyama and H. Tamura,  
J. Electroanal. Chem., 161, 419 (1984).
- (102)T. Amemiya, K. Itoh and A. Fujishima,  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 93, 682 (1989).
- (103)N. Oyama, S. Yamaguchi, M. Kaneko and A. Yamada,  
J. Electroanal. Chem., 139, 215 (1982).
- (104)H. Yoneyama, K. Wakamoto and H. Tamura,  
J. Electrochem. Soc., 132, 2414 (1984).
- (105)O. Inganas and K. Lundstrom,  
J. Electrochem. Soc., 130, 1129 (1982).
- (106)W. J. Albery, A. W. Foulds, K. J. Hall and A. R. Hillman,  
J. Electrochem. Soc., 127, 654 (1980).
- (107)Y. Morishima, M. Isono, Y. Itho and S. Nozakura,  
Chem. Lett., 1427, (1982).
- (108)J. B. Bolts, A. B. Bocarsly, M. C. Palazzotto, E. G. Walton,  
N. S. Lewis and M. S. Wrighton,  
J. Am. Chem. Soc., 101, 1378 (1979).
- (109)M. S. Wrighton, Acc. Chem. Res., 12, 303, (1979).

- (110) D. C. Bookbinder and M. S. Wrighton,  
J. Am. Chem. Soc., 102, 5123 (1980).
- (111) A. G. Macdiarmid, Chem. Eng. News, 62, 38 (1984).
- (112) J. H. Kaufman, T. C. Chung, A. J. Heeger and F. Wudl,  
J. Electrochem. Soc., 131, 2092 (1984).
- (113) M. Biserni, A. Marinangeli and M. Mastragosino,  
J. Electrochem. Soc., 132, 1597 (1985).

## 導電性高分子被覆電極における熱力学

## 2.1 ポーラロン, バイポーラロンモデル

ポリピロール、ポリチオフェンなどの基底状態が非縮退系の導電性高分子は、電気化学的酸化またはドナーやアクセプターなどの化学的ドーピングによりポーラロン、バイポーラロンと呼ばれる状態が形成される。例えば、ポリピロールを電気化学的に酸化していく（この時電荷補償のために支持電解質イオンがドープされる）と価電子帯から電子が奪われ正孔が発生することになるが、それに伴って炭素間距離が変化する。そして図2.1に示すように数個のピロールモノマーに渡って+1価のチャージを持つ一種の欠陥構造が形成されて安定化する。これをポーラロン状態と呼び、電荷を持ちかつスピンを有している。さらに酸化が進みもう一つの電子がポーラロンより奪われると+2価のチャージを持つバイポーラロン状態が形成される。バイポーラロン状態ではスピンの消失することになる。電子スピンの発生と消失についてはESR測定により実験的に示されている<sup>1) 2)</sup>。ポーラロン状態、バイポーラロン状態のエネルギーバンド構造を図2.1に併せて示す。ポーラロン、バイポーラロン生成にともないバンドギャップ中にポーラロン準位、バイポーラロン準位が形成される。ポーラロン、バイポーラロンの正電荷はそれぞれの準位を使って移動することができる。さらに酸化が進むとバイポーラロン状態が重なりバンドを形成するようになる。これはバイポーラロンバンドと呼ばれる。導電率は、ポーラロン形成の段階からキャリア密度の増大にともない上昇していく。そして最終的にポーラロンバンドが形成されると電荷キャリアはきわめて動き易くなり、導電率は金属並にまで上昇する。

導電性高分子の電気化学的酸化還元（イオンのドーピング、脱ドーピング）による光学的物性変化についてもこのモデルにより説明することができる<sup>3) 7)</sup>。図2.1の矢印は光吸収による電子遷移をあらわす。ノンドープ状態では、バンドギャップ間の電子遷移エネルギーに相当する光のみが吸収されそれよりもエネルギーの小さい光は透過する。ポーラロン状態では、価電子帯からポーラロン準位への



電子遷移に基づく二つの吸収ピークとポーラロン準位間の電子遷移に基づく一つの吸収ピークが現れる。バイポーラロン状態では、そのエネルギー準位が変化するので吸収ピーク位置が変化する。またバイポーラロン準位には電子が存在しないので準位間の吸収ピークは消失する。このことは薬師らによって実験的に明確に示されている<sup>8)・10)</sup>。

以上のように導電性高分子薄膜はその物質の種類、酸化状態によって光吸収が異なるため種々の色を呈することになる。例えばポリピロールフィルムの場合、バンドギャップのエネルギーが紫外域の光吸収に相当するためノンドープ状態で透明な黄色、ポーラロン状態、バイポーラロン状態で可視域の光を吸収するため黄緑色から青色を呈する様になる。

今までに、中性状態、ポーラロン状態、バイポーラロン状態の吸収スペクトルは上記のポーラロン/バイポーラロンモデルを用いて説明されてきた。しかしそれぞれの状態間の挙動、すなわち熱力学的挙動に関してはあまり検討が行われていなかった。そこで、電極電位と吸収スペクトルの関係が溶液の平衡論と光の吸収に関するBeerの法則とを用いてどこまで説明することが可能であるかについて検討を行った。ポリピロール薄膜内に存在する化学種間の平衡反応を記述するのに2つの方法を用いた。1つはポーラロン、バイポーラロン単位で記述するポーラロン/バイポーラロンモデル(2.4.1)である。もう1つは薄膜内のピロールモノマーあたりの酸化数に着目して記述するモノマーユニットモデル(2.4.2)である。なお、後者の名称は本研究で提案されたものである。

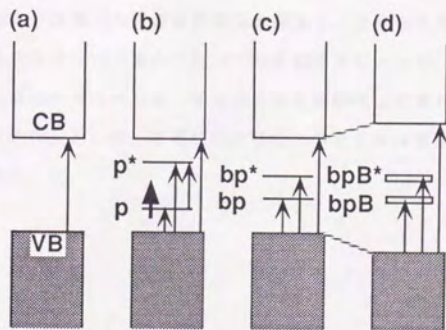
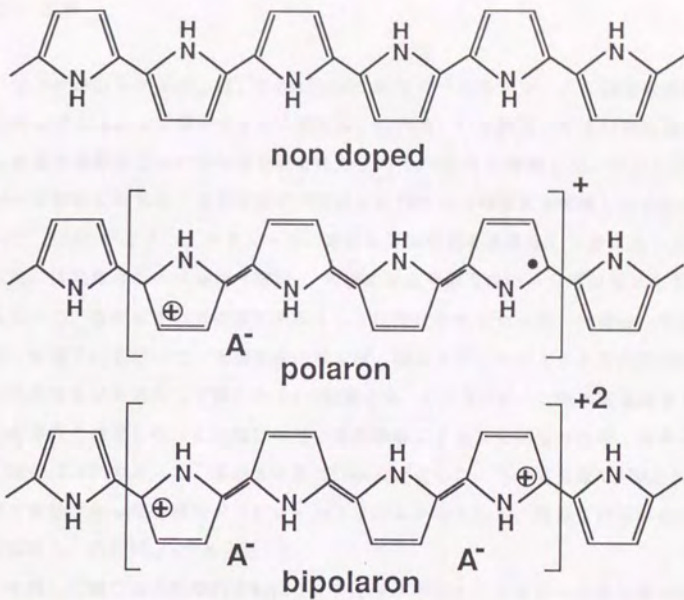


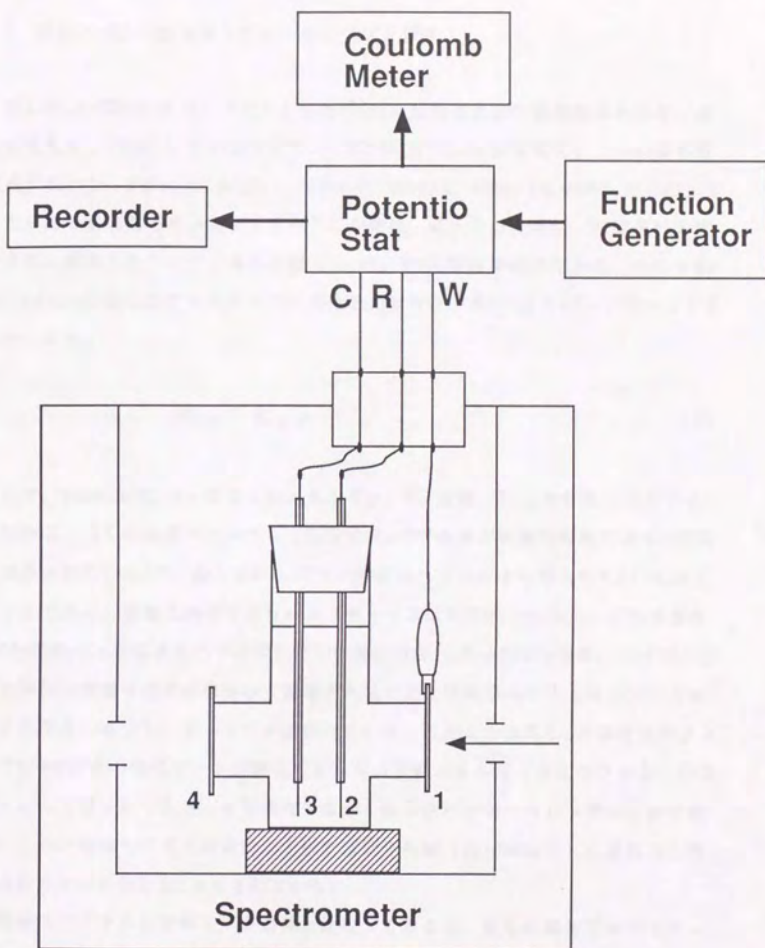
図2.1 ポリピロールの分子構造およびバンド構造

## 2.2 実験

ポリピロールフィルムは、 $0.1\text{mol/dm}^3 (=M)$ ピロールモノマー、 $0.1M$ 支持電解質（ベンゼンスルホン酸ナトリウム置換体、 $\text{NaBsOX}$ 、 $X$ :置換基）を含む水溶液中から定電位電解重合法により透明導電性ガラス（ITO）上に作製した。ピロールモノマーは蒸留したもの、支持電解質は使用前に $70^\circ\text{C}$ で24時間真空乾燥したものを用いた。ITOはアセトン、エタノール、蒸留水で順次超音波洗浄した後に用いた。参照極には飽和カロメル電極（SCE）、対極には白金線を用い一室系の電気化学セルを用いた。電解液中の溶存酸素を除くことは特に行わなかった。実験は全て空気中、室温下にて行った。電解重合の電位は、 $0V$ からアノード方向に $50\text{mV/s}$ で作用極電位を走引して得られる $I-V$ 曲線から、1.2.5で述べた限界電流を示す電位を参考に設定した。この電位は用いる支持塩によっても異なったが、おおよそ $0.83V \sim 0.93V$ であった。重合電量は $56\text{mC/cm}^2$ とした。この電流量でITO上に、均質で青味がかった透明なポリピロールフィルムが得られた。膜厚は四探針法により測定し、約 $0.13\mu\text{m}$ であった。

作製した膜の電気化学的挙動はサイクリックボルタンメトリーにより調べた。電解液は $0.1M$ の支持電解質のみを含む水溶液を用いた。

分光電気化学測定は、分光器の中に電気化学セルを入れて行った。図2.2に実験系を示す。最初に、作製した膜の自然電位を測定し、分光電気化学測定時の設定電位を自然電位からカソード方向へ $0.1V$ づつ変化させていった。このとき、 $X$ -tレコーダにて還元電流をモニタした。各電位の設定時間はこの還元電流値がほぼ一定になるまでの約10分とした。各電位での吸収スペクトルは電気化学的平衡が達成された後に測定した。



- 1.ネサガラス 2.参照極 3.対極  
4.スライドガラス

図2.2 分光電気化学測定系

### 2.3 吸収スペクトルとポリピロールのバンド構造

図2.3にp-OHBSO<sup>-</sup>をドーパントとしたPPy膜の分光電気化学測定結果を示す。作用極電位を0.16Vから-0.9Vに変えていくにつれて三つの吸収極大と二つの擬等吸収点が現れた。910nm (1.36eV), 530nm (2.33eV), 410nm (3.09eV) 付近の光吸収はそれぞれ価電子帯からバイポーロン準位, ポーロン準位, 伝導帯への電子遷移に帰属した<sup>8)~10)</sup>。還元状態 (-0.9V) でPPy膜は半導体である。そこでMott-Davisが提唱したアモルファス半導体の光学吸収の式<sup>11)</sup>よりバンドギャップを求めてみた。

$$Ah\nu = B(h\nu - E_{opt})^n \quad (1)$$

ここで, Aは吸光度,  $h\nu$ は光子のエネルギー, Bは定数,  $E_{opt}$ は光学バンドギャップである。多くの無機アモルファス物質では $n=2$ であるが有機半導体では $n=1/2$ が適当とされている<sup>12)</sup>。図2.4は-0.9Vでの吸収スペクトルより得られた(1)式のプロットである。横軸との切片よりバンドギャップは2.53eVとなった。これを参考にPPy膜のバンド構造を示すと図2.5(1)の様になる。ポーロン準位, バイポーロン準位は価電子帯や伝導帯から誘導されるために準位形成にともないバンドエッジの準位が減少し, ギャップが広がっている。このことは図2.3の吸収スペクトルで410nm付近の吸収ピークが酸化にともなって高エネルギー側にシフトしていることから明らかである。また価電子帯から結合性バイポーロン準位, 結合性ポーロン準位への電子遷移による吸収は近赤外域 (>910nm以上) に現れると考えられるために図2.5には示されていない。

吸収スペクトルを薬師ら<sup>8)</sup>の結果と比較してみると, 彼らの報告ではバイポーロン吸収極大は1.0eV付近 (1238nm付近) に現れている点で異なっている。これはアセトニトリル中過塩素酸イオン (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) をドーパントとしたものであるが, 本実験系においても価電子帯から結合性ポーロン準位への電子遷移による吸収が910nm以上に現れている可能性がある。また, G. Zotti<sup>13)</sup>らが報告しているアセトニトリル中, p-トルエンスルホン酸テトラエチルアンモニウム(p-CH<sub>3</sub>BSO<sup>-</sup>アニオン)を支持電解質としたPPy膜の吸収スペクトルと本結果とを比較すると, 両者

はよく一致していることがわかる。本実験系は水溶液系、Zottiらの系は有機溶媒系であるがドーパントアニオンは何れの系もベンゼンスルホン酸パラ位置換体である。また測定条件も類似している。このことはPPy膜のドーピングレベルに応じた電子状態が溶媒には依存しないことを強く示唆している。

一方、ポリピロールのバンド構造をBredasらの理論計算<sup>8)</sup>と比較するとバンドギャップ(2.53eV)が彼らの値(3.16~3.56eV)と著しく異なっていることがわかる。この相違は、彼らの理論計算では葉師ら<sup>9)</sup>の結果を実験的根拠としているためにスペクトルの高エネルギー側の吸収極大(3.2eV)をもってバンドギャップとしているからである。導電性高分子のバンドギャップの決め方については、先に述べたようにMott-Davisの光学吸収の式を使う方法、スペクトルの高エネルギー側の吸収端を用いる方法、スペクトルの吸収極大を用いる方法等があり、統一されていない。Bredasらのようにバンドギャップをスペクトルの高エネルギー側の吸収極大とするならばバンド構造は図2.5(2)のようになる。この図を用いると910nm(1.36eV)の吸収は価電子帯から結合性パイポーラロン準位への電子遷移に帰属されることになる。図2.5(1)ではこの吸収は反結合性パイポーラロン準位への電子遷移へ帰属されていた。このようにバンドギャップの決め方によってバンド構造は異なるため、吸収スペクトルのみを根拠に導電性高分子のバンド構造を確定するのは困難であると言える。

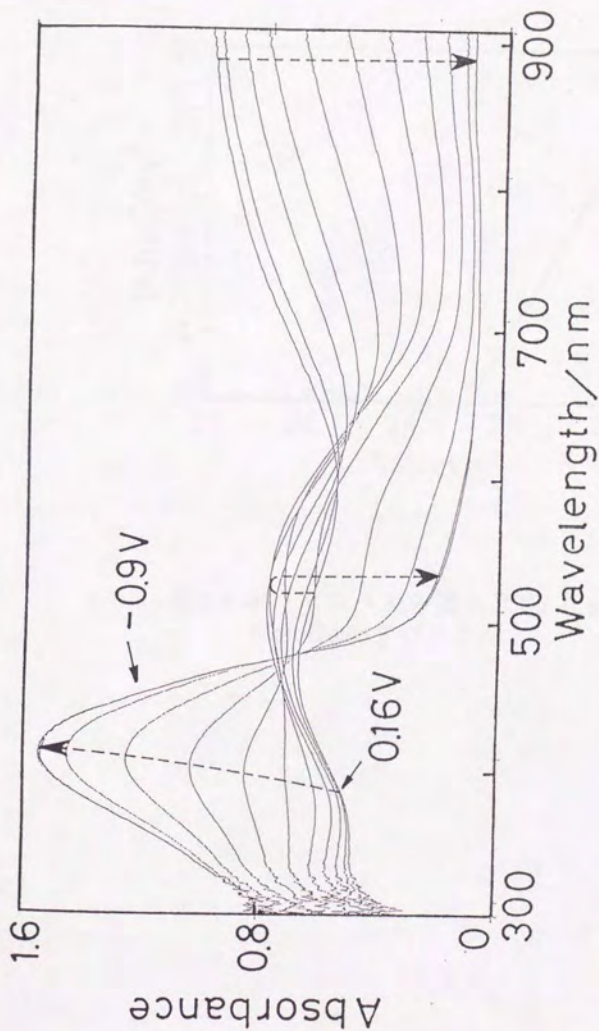


図2.3 電位制御下でのポリピロールの吸収スペクトル変化

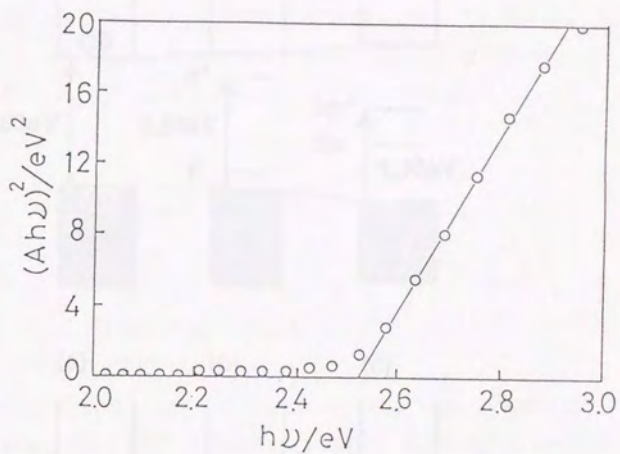


図2.4 ポリピロールの還元状態(-0.9V)での Mott-Davisプロット



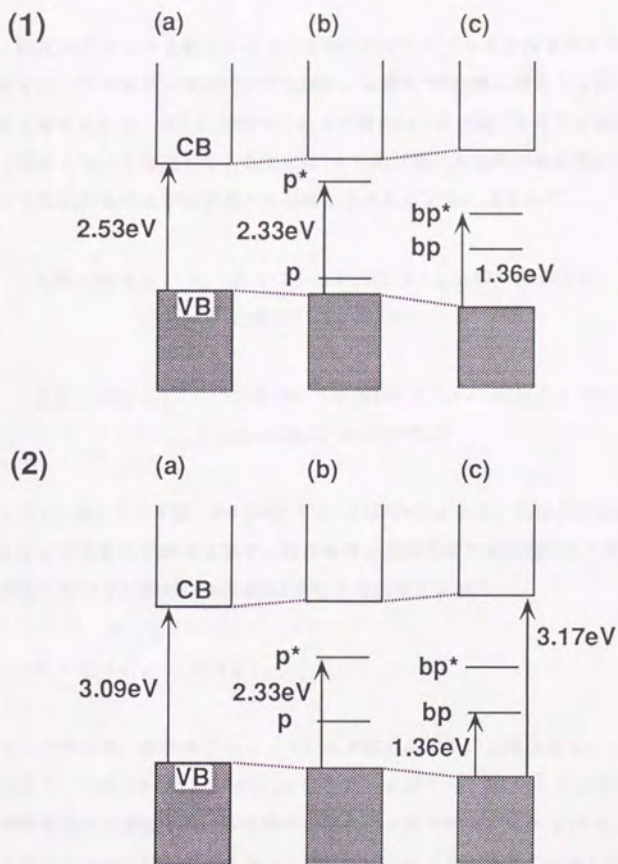


図2.5 吸収スペクトルより得られたポリプロロールのバンド構造

(1)バンドギャップをMotto-Davisプロットより  
求めた場合

(2)バンドギャップを吸収スペクトルの高エネルギー側の  
吸収極大とした場合

(a)ノンドープ状態、(b)ポーラロン状態

(c)バイポーラロン状態

## 2.4 ポリピロールの平衡電気化学反応<sup>14)</sup>

吸収スペクトルを解析する上で最初にポリピロールの平衡電気化学について考察する。分光電気化学測定をする際に、各電位でPPy膜は電気化学的平衡状態にあると考えられる。図2.6にPPyフィルムで覆われた作用極(W.E.)が参照極(R.E.) (飽和カロメル電極)に対して電位Eで平衡状態にある時の界面電位の様子を示す。この時作用極および参照極の内部電位差は次のように表される。

$$\begin{aligned} \text{W.E.} : \Delta \phi_{\text{w.e.}} &= \{ \Delta \phi(\text{M}) - \Delta \phi(\text{G}) \} + \{ \Delta \phi(\text{G}) - \Delta \phi(\text{f}) \} \\ &+ \{ \Delta \phi(\text{f}) - \Delta \phi(\text{S}_1) \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{R.E.} : \Delta \phi_{\text{r.e.}} &= \{ \Delta \phi(\text{M}) - \Delta \phi(\text{Hg}) \} + \{ \Delta \phi(\text{Hg}) - \Delta \phi(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) \} \\ &+ \{ \Delta \phi(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) - \Delta \phi(\text{S}_2) \} \end{aligned}$$

ここで、Mはリード線、GはITOガラス、fはPPyフィルム、S<sub>1</sub>は作用極側の電解液、S<sub>2</sub>は参照極側の電解液を表す。作用極側と参照極側の液絡電位差を無視すれば参照極に対する作用極の電位差Eは次のように与えられる。

$$E = \Delta \phi_{\text{w.e.}} - \Delta \phi_{\text{r.e.}}$$

そこで作用極、参照極で起こっている平衡反応について順次考えていく。簡単のためリード線(M)とNESAガラス(G)間およびリード線(M)と水銀(Hg)間での接触電位差は無視する。作用極での酸化還元反応を表すには(I)ポーラロン、バイポーラロン単位(ポーラロン/バイポーラロンモデル)で記述する方法と(II)モノマー単位(モノマーユニットモデル)で記述する方法との二つの方法を用いた<sup>15)</sup>。これら二つのモデルから導かれる結論の相違についても考察を行う。

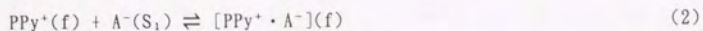
#### 2.4.1 ポーラロン/バイポーラロンモデル<sup>16)-19)</sup>

##### 1: 作用極側

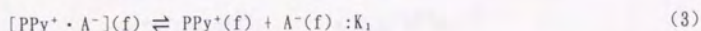
まず、電極/フィルム界面での電子移動反応 (PPy膜酸化還元反応) は次のように表される。



この電子移動と共にフィルム/電解液界面でアニオンの移動が起こる。



また $[\text{PPy}^+ \cdot A^-](f)$ はフィルム内で解離平衡状態をとると考えられる。



以上がノンドープのPPyとポーラロン状態間の反応である。

平衡状態では電気化学ポテンシャルが等しいから(1)より、

$$\mu^f_{\text{PPy}} = \mu^f_{\text{PPy}^+} + \mu^{G,e-}$$

$$\begin{aligned} \mu^{0,f}_{\text{PPy}} + RT \ln(a^f_{\text{PPy}}) &= \mu^{0,f}_{\text{PPy}^+} + RT \ln(a^f_{\text{PPy}^+}) + F\phi(f) + \mu^{0,G,e-} \\ &\quad - F\phi(G) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi(G) - \phi(f) &= (\mu^{0,f}_{\text{PPy}^+} + \mu^{0,G,e-} - \mu^{0,f}_{\text{PPy}}) / F \\ &\quad + (RT/F) \ln(a^f_{\text{PPy}^+} / a^f_{\text{PPy}}) \\ &= \phi_1^0 + (RT/F) \ln(a^f_{\text{PPy}^+} / a^f_{\text{PPy}}) \end{aligned} \quad (4)$$

同様に(2)より、

$$\mu^{\dagger}_{PPy^+} + \mu^{s1}_{A^-} = \mu^{\dagger}_{PPy^+ \cdot A^-}$$

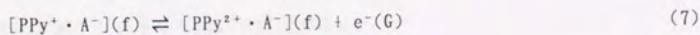
$$\begin{aligned} & \mu^{0, \dagger}_{PPy^+} + RT \ln(a^{\dagger}_{PPy^+}) + F\phi(f) + \mu^{0, s1}_{A^-} + RT \ln(a^{s1}_{A^-}) - F\phi(S_1) \\ & = \mu^{0, \dagger}_{PPy^+ \cdot A^-} + RT \ln(a^{\dagger}_{PPy^+ \cdot A^-}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi(f) - \phi(S_1) &= (\mu^{0, \dagger}_{PPy^+ \cdot A^-} - \mu^{0, \dagger}_{PPy^+} - \mu^{0, s1}_{A^-})/F \\ & \quad + (RT/F) \ln(a^{\dagger}_{PPy^+ \cdot A^-} / a^{\dagger}_{PPy^+} \cdot a^{s1}_{A^-}) \\ & = \phi_2^0 + (RT/F) \ln(a^{\dagger}_{PPy^+ \cdot A^-} / a^{\dagger}_{PPy^+} \cdot a^{s1}_{A^-}) \end{aligned} \quad (5)$$

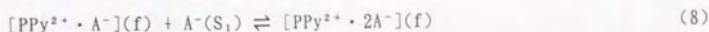
(4)(5)より、作用極の内部電位差 $\Delta\phi_{w.e.}$ は、

$$\begin{aligned} \Delta\phi_{w.e.} &= \{\phi(G) - \phi(f)\} + \{\phi(f) - \phi(S_1)\} \\ &= \phi(G) - \phi(S_1) \\ &= (\mu^{0, \dagger}_{PPy^+ \cdot A^-} + \mu^{0, G} - \mu^{0, \dagger}_{PPy^+} - \mu^{0, s1}_{A^-})/F \\ & \quad + (RT/F) \ln(a^{\dagger}_{PPy^+ \cdot A^-} / a^{\dagger}_{PPy^+} \cdot a^{s1}_{A^-}) \\ &= \phi_3^0 + (RT/F) \ln(a^{\dagger}_{PPy^+ \cdot A^-} / a^{\dagger}_{PPy^+} \cdot a^{s1}_{A^-}) \\ &= \phi_3^0 + (RT/F) \ln([\text{PPy}^+ \cdot \text{A}^-]_f / [\text{PPy}]_f [\text{A}^-]_{s1}) \\ & \quad + (RT/F) \ln(\gamma^{\dagger}_{PPy^+ \cdot A^-} / \gamma^{\dagger}_{PPy^+} \cdot \gamma^{s1}_{A^-}) \\ &= \phi_4^0 + (RT/F) \ln([\text{PPy}^+ \cdot \text{A}^-]_f / [\text{PPy}]_f) \\ & \quad + (RT/F) \ln(\gamma^{\dagger}_{PPy^+ \cdot A^-} / \gamma^{\dagger}_{PPy^+}) \end{aligned} \quad (6)$$

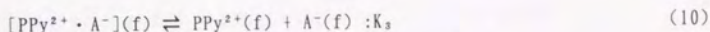
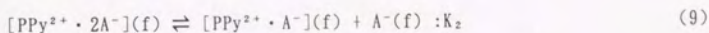
ここで、電解液中のアニオンについて $[\text{A}^-]_{s1}$ と $\gamma^{s1}_{A^-}$ は電位に依存せず一定と見なし定数 $\phi_4^0$ の中に含めた。次にポーラロン状態、バイポーラロン状態間の平衡に関しても同様に考える。電極/フィルム界面での電子移動反応(PPy膜酸化還元反応)は、



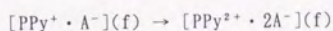
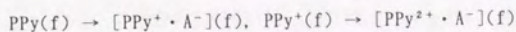
フィルム/電解液界面でアニオンの移動は、



である。またフィルム内での解離平衡は次のように二段階であると考えられる。



平衡式を電気化学ポテンシャルを用いて書くと式(1)~(6)において、



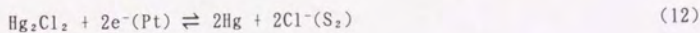
とすればよいから内部電位差は、

$$\begin{aligned} \Delta \phi_{w.e.} = \phi_s^0 + (RT/F) \ln([\text{PPy}^{2+} \cdot 2\text{A}^-]_i / [\text{PPy}^+ \cdot \text{A}^-]_i) \\ + (RT/F) \ln(\gamma'_{\text{PPy}^{2+} \cdot 2\text{A}^-} / \gamma'_{\text{PPy}^+ \cdot \text{A}^-}) \end{aligned} \quad (11)$$

となる。

## II: 参照極側

カロメル電極の電気化学的平衡式は次のように書ける。



電気化学ポテンシャルを用いて記述すると、

$$\mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} + 2\mu_{\text{e}^-} = 2\mu_{\text{Hg}} + 2\mu_{\text{Cl}^-}$$

$$\begin{aligned} & \mu^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}\text{Cl}_2} + 2(\mu^{\circ}_{\text{Pt}} - F\phi(\text{Pt})) \\ & = 2\mu^{\circ}_{\text{Hg}} + 2(\mu^{\circ\text{s}2}_{\text{Cl}^-} + RT\ln(a^{\text{s}2}_{\text{Cl}^-}) - F\phi(\text{S}_2)) \end{aligned}$$

内部電位差 $\Delta\phi_{\text{R.E.}}$ は、

$$\begin{aligned} \Delta\phi_{\text{R.E.}} & = \phi(\text{Pt}) - \phi(\text{S}_2) \\ & = (\mu^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}\text{Cl}_2} + 2\mu^{\circ}_{\text{Pt}} - 2\mu^{\circ}_{\text{Hg}} - 2\mu^{\circ\text{s}2}_{\text{Cl}^-})/2F \\ & \quad - (RT/F)\ln(a^{\text{s}2}_{\text{Cl}^-}) \\ & = (\mu^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}\text{Cl}_2} + 2\mu^{\circ}_{\text{Pt}} - 2\mu^{\circ}_{\text{Hg}} - 2\mu^{\circ\text{s}2}_{\text{Cl}^-})/2F \\ & \quad - (RT/F)\ln([\text{Cl}^-]_{\text{S}_2}) - (RT/F)\ln(\gamma^{\text{s}2}_{\text{Cl}^-}) \\ & = \phi^{\circ} - (RT/F)\ln([\text{Cl}^-]_{\text{S}_2}) \end{aligned} \quad (13)$$

となる。

以上より参照極に対する作用極の電位が $E$ であるとき、(6)及び(13)式よりノン  
ドープのPPyとポーラロン状態について以下のようにネルンストの式が導かれる。

$$\begin{aligned} E & = \Delta\phi_{\text{w.E.}} - \Delta\phi_{\text{R.E.}} \\ & = E_1^{\circ} + (RT/F)\ln([\text{PPy}^+ \cdot \text{A}^-]_t / [\text{PPy}]_t) + \Delta\phi_1 \\ \Delta\phi_1 & = (RT/F)\ln(\gamma^{\text{t}}_{\text{PPy}^+ \cdot \text{A}^-} / \gamma^{\text{t}}_{\text{PPy}}) \end{aligned} \quad (14)$$

ここで $E_1^{\circ}$ は見かけの標準電極電位であり、 $[\text{Cl}^-]_{\text{S}_2}$ は一定とし $E_1^{\circ}$ の中に含めた。  
同様にポーラロンとバイポーラロンについてのネルンストの式は(11)及び(13)式  
より得られる。

$$\begin{aligned} E & = \Delta\phi_{\text{w.E.}} - \Delta\phi_{\text{R.E.}} \\ & = E_2^{\circ} + (RT/F)\ln([\text{PPy}^{2+} \cdot 2\text{A}^-]_t / [\text{PPy}^+ \cdot \text{A}^-]_t) + \Delta\phi_2 \\ \Delta\phi_2 & = (RT/F)\ln(\gamma^{\text{t}}_{\text{PPy}^{2+} \cdot 2\text{A}^-} / \gamma^{\text{t}}_{\text{PPy}^+ \cdot \text{A}^-}) \end{aligned} \quad (15)$$

またノンドープPPy、ポーラロン、バイポーラロンの濃度については次式が成立す

る。

$$C = [\text{PPy}]_i + [\text{PPy}^+ \cdot \text{A}^-]_i + [\text{PPy}^{2+} \cdot 2\text{A}^-]_i \quad (16)$$

#### 2.4.2 モノマーユニットモデル<sup>15) 20) - 23)</sup>

このモデルでは薄膜内での平衡反応をモノマー単位で記述する。上述した(1)~(11)式のPPy, PPy<sup>+</sup>, PPy<sup>2+</sup>はPy, Py<sup>+n1</sup>, Py<sup>+n2</sup>で置き換えられる。これらはそれぞれ還元状態, ポーラロン状態, バイポーラロン状態でのモノマーを表す。最終的に導かれた(14)(15)式はモノマーあたりの電荷移動数n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>を用いて次式のよ

うに表される。

$$E = E_1^0 + (RT/n_1F) \ln([\text{Py}^{+n1} \cdot n_1\text{A}^-]_i / [\text{Py}]_i) + \Delta\phi'_1$$

$$\Delta\phi'_1 = (RT/F) \ln(\gamma'_{\text{Py}^{+n1} \cdot n_1\text{A}^-} / \gamma'_{\text{Py}}) \quad (17)$$

$$E = E_2^0 + (RT/n_2F) \ln([\text{Py}^{+n2} \cdot n_2\text{A}^-]_i / [\text{Py}^{+n1} \cdot n_1\text{A}^-]_i) + \Delta\phi'_2$$

$$\Delta\phi'_2 = (RT/F) \ln(\gamma'_{\text{Py}^{+n2} \cdot n_2\text{A}^-} / \gamma'_{\text{Py}^{+n1} \cdot n_1\text{A}^-}) \quad (18)$$

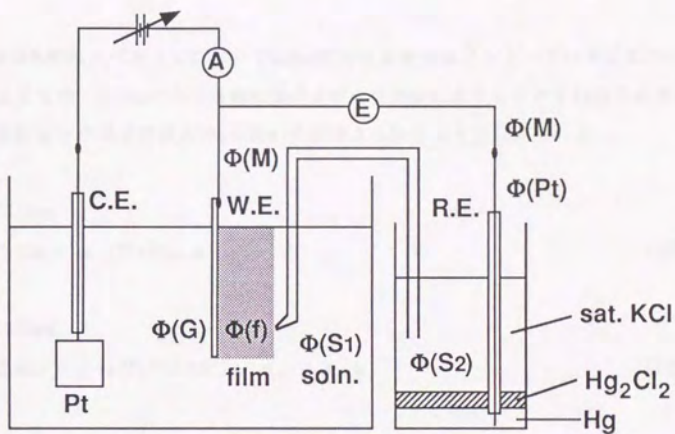


図2.6 電気化学的平衡状態での各相の電位の模式図



## 2.5 吸収スペクトルの解析

### 2.5.1 ポーラロン/バイポーラロンモデルと過剰化学ポテンシャル

図2.3の吸収スペクトルにおいて410nmにおける吸収はノンドープのポリピロールによるもの、910nmにおける吸収はバイポーラロンによるものとすればそれぞれの波長における吸光度差 $\Delta\text{Abs}$ はBeerの法則より次のように与えられる。

at 410nm

$$\Delta\text{Abs} = \alpha_1[\text{PPy}]_i, \quad \alpha_1 = \varepsilon_1 \ell \quad (19)$$

at 910nm

$$\Delta\text{Abs} = \alpha_2[\text{PPy}^{2+} \cdot 2\text{A}^-]_i, \quad \alpha_2 = \varepsilon_2 \ell \quad (20)$$

但し、 $\varepsilon_1$ 、 $\varepsilon_2$ はそれぞれノンドープのポリピロール、バイポーラロンのモル吸収係数、 $\ell$ は膜厚である。ここで $\Delta\text{Abs}$ とはそれぞれの波長での吸光度において、ある電位での吸光度からその波長での吸光度の最小値を引いたものである。また410nm、910nmでのポーラロン吸収は極めて小さいと考えその寄与は考慮していない。(14)(15)のネルンストの式を(19)(20)式を用いて各波長での吸光度差で表すと次のようになる。

at 410nm

$$E = E_1^0 + (RT/F) \ln\{[(\Delta\text{Abs})_{\text{max}} - \Delta\text{Abs}]/\Delta\text{Abs}\} + \Delta\phi_1 \quad (21)$$

at 910nm

$$E = E_2^0 + (RT/F) \ln\{\Delta\text{Abs}/[(\Delta\text{Abs})_{\text{max}} - \Delta\text{Abs}]\} + \Delta\phi_2 \quad (22)$$

(21)(22)式より410nm、910nmでのネルンストプロット ( $E$  vs.  $\ln([\text{Ox}]/[\text{Red}])$ ) は図2.7のようになる。いずれの波長においてもよい直線が得られた。これらの直線より過剰化学ポテンシャル項 $\Delta\phi_1$ 、 $\Delta\phi_2$ は電極電位 $E$ の一次関数として次のよ

うに与えられる。

$$\Delta\phi_1 = 0.83E + 0.085 - E_1^0, \quad (-1V < E < 0.2V) \quad (23)$$

$$\Delta\phi_2 = 0.83E + 0.051 - E_2^0, \quad (-1V < E < 0.2V) \quad (24)$$

以上(16)(19)(20)(21)~(24)式および530nmの吸光度には(25)式

at 530nm

$$\Delta\text{Abs} = \alpha_2([\text{PPy}^+]_T + \beta_1[\text{PPy}]_T + \beta_2[\text{PPy}^{+2}]_T) \quad (25)$$

を用いて各波長での吸光度の電位依存性を示すと図2.8のようになる。なお、標準酸化還元電位 $E_1^0$ と $E_2^0$ は計算の過程で消えるので、これらの値がわからなくてもシミュレーションを進めることができる。図2.8より実験結果(各○印)と計算より得られた曲線はよい一致を示していることがわかる。

一方、(23)(24)で表されている過剰化学ポテンシャル項を無視すると、各波長での吸光度の電位依存性は図2.9に示したように実験結果と計算結果は全く一致しない。すなわちポーラロン/バイポーロンモデルで平衡反応を記述した場合、過剰化学ポテンシャルはポリピロール薄膜の熱力学にとって重要なパラメータとなっていることが明らかとなった。

さて、一般に過剰化学ポテンシャルは熱力学的意味での理想性からのずれの尺度を表す<sup>24) 25)</sup>。(23)(24)式からわかるように過剰化学ポテンシャルはポリピロールの酸化にともなって増大している。この酸化によって薄膜内には+1価のポーラロンや+2価のバイポーロンが増加する。これに加えてドーパントイオン濃度も高くなる。従って、酸化によって薄膜内でのポーラロン、バイポーロン間でのクーロン相互作用やドーパントイオン間の空間的相互作用は増大していくと考えられる。すなわち、この過剰化学ポテンシャルの原因は上記のクーロン相互作用や空間的相互作用であると推測される。しかし、次に述べるモノマーユニットを用いた解析よりこの過剰化学ポテンシャルは主にポーラロンやバイポーロン間のクーロン相互作用や、あるいは薄膜内での化学種(ポーラロンやバイポーラ

ロンなど)の濃度の補正項に帰属されることがわかった。

## 2.5.2 モノマーユニットモデルと電荷移動数 (n-value)

(19)(20)式のPPyをPyで,  $PPy^{+2}$ を $Py^{+2}$ で置き換え(17)(18)へ代入すると(21)(22)と同様な式が導かれる。

at 410nm

$$E = E_1^0 + (RT/n_1F) \ln \{ [(\Delta \text{Abs})_{\text{max}} - \Delta \text{Abs}] / \Delta \text{Abs} \} + \Delta \phi'_1 \quad (21')$$

at 910nm

$$E = E_2^0 + (RT/n_2F) \ln \{ \Delta \text{Abs} / [(\Delta \text{Abs})_{\text{max}} - \Delta \text{Abs}] \} + \Delta \phi'_2 \quad (22')$$

ネルンストプロット(図2.7)の傾きおよび切片から電荷移動数 $n_1=n_2=0.17$ , 標準酸化還元電位 $E_1^0=-0.5V$ ,  $E_2^0=-0.3V$ が得られる。ここでは過剰化学ポテンシャル項はゼロとなる( $\Delta \phi'_1=\Delta \phi'_2=0$ )。これらの値を(21')(22')へ代入し, 上記と同様に410nm, 910nm, 530nmでの吸光度の電位依存性をプロットすると図2.10の様になる。計算より得られた曲線は先にポーラロン/バイポーロンモデルを用いて得られた曲線(図2.8)と全く同様になった。すなわち, ここでは過剰化学ポテンシャル項を考慮することなく実験結果と計算結果が一致したことになる。このことは, ポリピロール薄膜の吸収スペクトル変化(図2.3)が(17)(18)式で表される平衡反応の理想的な現れとして説明可能であることを示している。

モノマーユニットモデルでは過剰化学ポテンシャル項 $\Delta \phi'_1$ ,  $\Delta \phi'_2$ は酸化されたモノマー間のクーロン相互作用やドーパントイオンの空間的な相互作用など理想的挙動からのずれの原因となっている全ての相互作用に帰属させることができる。このような過剰化学ポテンシャル項を考慮せずに計算された曲線(図2.10)が先にポーラロン/バイポーロンモデルを用いて計算された曲線(図2.8)と完全に一致した。このことは, ポーラロン/バイポーロンモデルで導入された過剰化学ポテンシャルが, ポーラロンやバイポーロン間のクーロン相互作用に帰

属可能であることを示している。あるいは、薄膜内に存在する化学種の濃度の補正項と見ることも可能である。なぜならば、ポーラロン/バイポーロンモデルではいくつかのモノマーを1単位として扱うために膜内に実在する化学種の濃度が過小評価されるからである。

以上を考慮すると、モノマーユニットモデルを用いて $\Delta\phi'_1$ や $\Delta\phi'_2$ を評価すればポーラロン/バイポーロンモデルを用いた場合よりも厳密に薄膜系の熱力学を記述することが可能であることがわかる<sup>15) 20) - 23)</sup>。しかし、モノマーユニットモデルを用いたとしても、(17)(18)式で示される平衡反応以外の反応の可能性や各波長での吸収の重なるの可能性などをさらに考慮する必要がある。

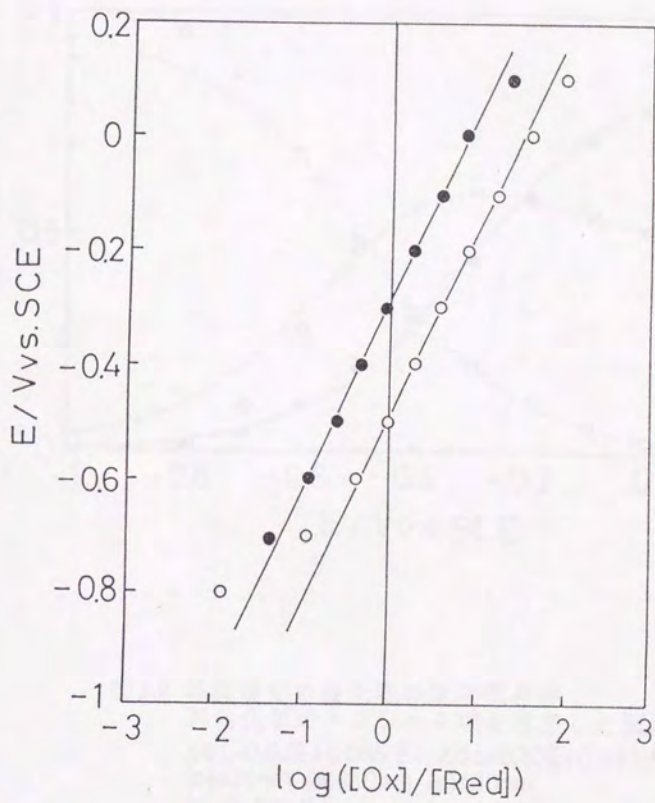


図2.7 吸収スペクトルより得られたネルンストプロット  
 (○)410nm, (●)910nm

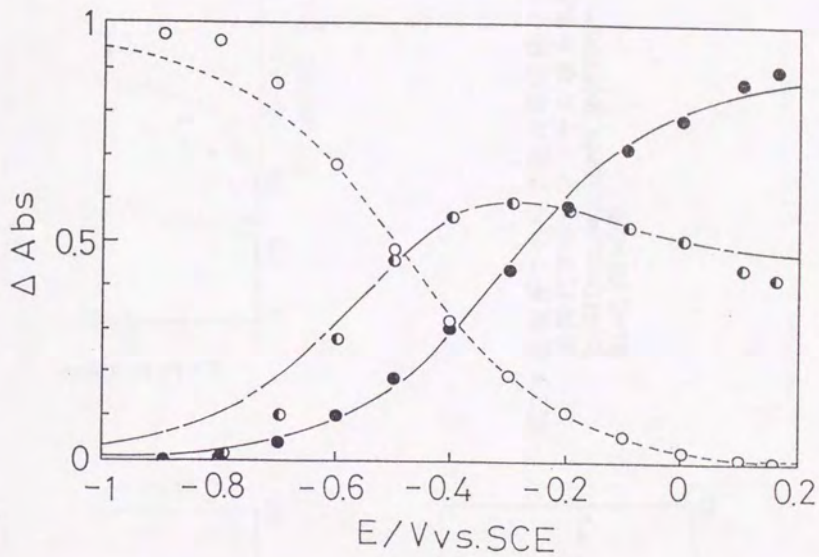


図2.8 各波長での吸光度の電位依存性  
 過剰化学ポテンシャル項を考慮した場合  
 $\Delta\Phi_1=0.83E+0.085-E_1$ ,  $\Delta\Phi_2=0.83E+0.051-E_2$   
 (○)410nm, (●)910nm, (◐)530nm  
 $\beta_1=0$ ,  $\beta_2=0.5$ .

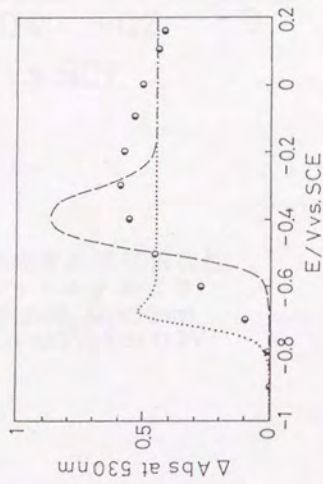
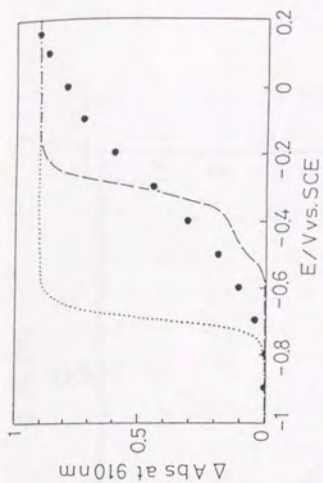
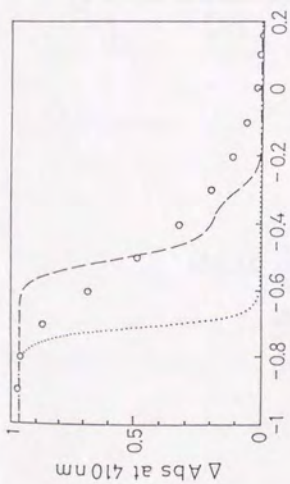


図2.9 各波長での吸光度の電位依存性  
過剰化学ポテンシャル項を無視した場合  
(○)410nm, (●)910nm, (◐)530nm  
 $\beta_1=0, \beta_2=0.5$ .

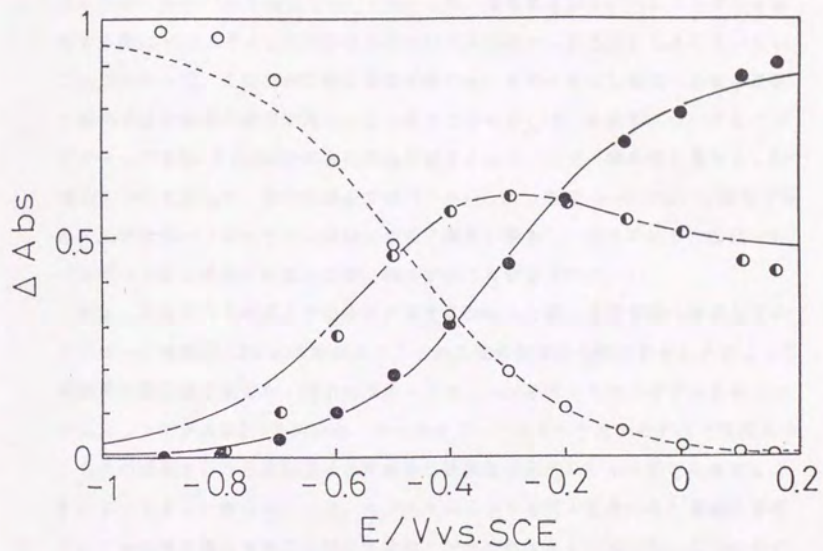


図2.10 各波長での吸光度の電位依存性  
 モノマーユニットモデルより  
 (○)410nm, (●)910nm, (○)530nm  
 $n_1=n_2=0.17$ ,  $E_1=-0.5V$ ,  $E_2=-0.3V$   
 $\beta_1=0$ ,  $\beta_2=0.5$ .



## 2.6 まとめ

最初にポーラロン、バイポーロンモデルによりドーピングにより形成されるポリピロールのバンド構造について考察した。導電性高分子にバンドモデルを適用する際にバンドギャップの決め方について未だ統一した方法がなされていないことがわかった。このために特に価電子帯からバイポーロン準位への電子遷移に相当する光吸収の帰属が変わってしまうことを示した。本結果についてもバンドギャップをMott-Davisの式より求めた場合と高エネルギー側の吸収極大とした場合について示した。前者の場合ではバイポーロン吸収( $\sim 910\text{nm}$ )は価電子帯から反結合性バイポーロン準位への電子遷移に相当し、後者の場合では結合性バイポーロン準位への電子遷移に相当することが示された。

次に、ネルンストの式と光の吸収に関するBeerの法則とを薄膜系へ適用してポリピロール薄膜( $0.13\mu\text{m}$ )の吸収スペクトルの電位依存性を解析することによって薄膜系の熱力学を論じた。解析にはポーラロン/バイポーロンモデルとモノマーユニットモデルの2つを用いた。ポーラロン/バイポーロンモデルで吸収スペクトルの解析を行うと実験値と計算結果は過剰化学ポテンシャル項を考慮することによってよく一致した。一方、モノマーユニットモデルを用いると過剰化学ポテンシャル項を導入することなく実験値と計算結果はよく一致した。二つのモデルを用いた解析からポーラロン/バイポーロンモデルで導入された過剰化学ポテンシャルはポーラロンやバイポーロン間のクーロン相互作用、あるいは濃度の補正項に帰属されることが示唆された。また、モノマーユニットモデルを用いればポリピロール薄膜の吸収スペクトルの電位依存性は理想的な平衡反応の現れとしてある程度は説明可能であることが示された。より厳密な解析には、上述した化学種や平衡反応以外の可能性や、各波長での吸収スペクトルの重なりなどを考慮することが必要である。

第2章文献

- (1)F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechtschein, E. Genies and M. Salmon,  
Phys. Rev. Lett., 55, 118, (1985).
- (2)F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein and B. Villeret,  
Synth. Met., 18, 89 (1987).
- (3)J. L. Bredas, B. Themans and J. M. Andre,  
Phys. Rev. B 27, 7827 (1983).
- (4)T. C. Chung, J. H. Kaufman, A. J. Heeger and F. Wudl,  
Phys. Rev. B 30, 702 (1984).
- (5)J. H. Kaufman N. Colaneri J. C. Scott and G. B. Street,  
Phys. Rev. Lett., 53, 1005 (1984).
- (6)J. L. Bredas, J. C. Scott, K. Yakushi and G. B. Street,  
Phys. Rev. B 30, 1023 (1984).
- (7)D. Bertho and C. Jouanin, Synth. Met., 24, 179 (1988).
- (8)K. Yakushi, L. J. Lauchlan, T. C. Clarke and G. B. Street,  
J. Chem. Phys., 79, 4774 (1983).
- (9)K. Yakushi, L. J. Lauchlan, G. B. Street and J. L. Bredas,  
J. Chem. Phys., 81 4133 (1984).
- (10)J. C. Scott, J. L. Bredas, K. Yakushi, P. Pfluger and G. B. Street,  
Synth. Met., 9, 165 (1984).
- (11)N. F. Mott and E. A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline  
Materials, Clarendon Press, Oxford (1979).
- (12)Y. Yumoto, K. Morishita and S. Yoshimura,  
Synth. Met., 18, 203 (1987).
- (13)G. Zotti and G. Schiavon, Synth. Met., 30, 151 (1989).
- (14)A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Method",  
John Wiley and Sons, Inc., New York (1980).
- (15)T. Amemiya, K. Itoh, K. Hashimoto and A. Fijishima,  
J. Electrochem. Soc., 138, 2845 (1991).

- (16)H. Reiss, *J. Phys. Chem.*, 91, 5164 (1987).
- (17)E. M. Genies, G. Bidan and A. F. Diaz,  
    *J. Electroanal. Chem.*, 149, 101 (1983).
- (18)E. M. Genies, J.-M. Pernaut,  
    *J. Electroanal. Chem.*, 191, 111 (1985).
- (19)M. Nechtschein, F. Devreux, F. Genoud, E. Vieil, J.-M. Pernaut and  
    E. M. Genies, *Synth. Met.*, 15, 59 (1986).
- (20)S. N. Hoier, D. S. Ginley and S-M. Park,  
    *J. Electrochem. Soc.*, 135, 91 (1988).
- (21)D. E. Stilwell and S-M. Park,  
    *J. Electrochem. Soc.*, 136, 427 (1989).
- (22)D. D. Cunningham, A. Galal, C. V. Pham, E. T. Lewis, A. Burkhardt,  
    L. L. Davidson, A. Nkansah, O. Y. Ataman, H. Zimmer and  
    H. B. Mark, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2750 (1988).
- (23)P. Marque and J. Roncali, *J. Phys. Chem.*, 94, 8614 (1990).
- (24)玉虫 恰太, 化学One Point1・活量とは何か, 共立出版, (1988).
- (25)君塚 英夫, 化学One Point9・化学ポテンシャル, 共立出版, (1988).

## 電極系における動的過程測定法

## 3.1 電極過程

3.1.1 電気二重層<sup>1)~8)</sup>

電位差は、電極とそれを取り巻く溶液の間の界面に生じる。平衡状態の性質を問題にする場合には電荷の分離した構造について何も知る必要はない。しかし、動的な状況を記述するためには界面の微視的な構造を表すモデルを設定することが必要である。界面の電位差は電荷の分離により生じる。例えば、電子が電極から離れて溶液中のイオンを還元すると電極は正電荷を獲得し、溶液の方は電気的中性を失って局所的にわずかに負に帯電するようになる。溶液中のこのような過剰な負電荷は電極近傍に集中する。これは、電極近傍では電極中の正電荷と溶液中の負電荷との間でクーロン引力が働くからである。従って、電極付近の状態を表す最も簡単なモデルは、電極表面にある正電荷の薄い層とこの電極に接する溶液の表面にある負電荷の薄い層からなる。このような一対の帯電した層を電気二重層という。なお、電極が負電荷をもつ場合は二重層の極性は逆転する。

電気二重層の構造に関する最初のモデルは、Helmholtzによって提出された(1879年)。彼は、電気二重層を反対符号の表面電荷が一定の距離を隔てて相対する平板コンデンサで近似した。しかし、このモデルでは二重層容量が一定でなくてはならず、実験結果を説明するにはほど遠いものであった。その後Gouyは、二重層を形成しようとする静電的な力と溶液相の均一性を保とうとする浸透圧的な力との間には一つの平衡関係が存在するべきであるという観点から、二重層中の全てのイオンが電極表面から特定の距離の場所に集中することは不可能であることを指摘した(1910年)。ChapmanはGouyの考えにポアソンの式を導入して二重層内のイオン分布を考察した。このモデルをGouy-Chapmanの拡散二重層モデルという(1913年)。このモデルによると、二重層内の静電ポテンシャルは電極表面からの距離とともにほぼ指数関数的に変化することが示される。また、電極/溶液界

面の静電容量はある電極電位で極小を示し、その値は実測値と大体一致する。しかし、この極小の両側では静電容量の理論値が明らかに大きすぎて実験結果との矛盾が著しかった。GouyとChapmanはイオンを点電荷と仮定したが、実際のイオンは特定の大きさをもっている。従ってイオンは、電極面からの距離がほぼイオンの半径に等しいような面（最近接面）より内側には入り込むことができない。

その後、Sternはこの点を考慮に入れていわゆるSternのモデルを提出した（1924年）。Sternのモデルの模式図を図3.1に示す。このモデルによれば、電気二重層は電極とイオンの最近接面との間のヘルムホルツ二重層とその外側に広がるGouy-Chapmanの拡散二重層とから構成される。このシュテルンのモデルは今日でもなお電気二重層の構造に関する最も基本的なものとされている。電気二重層に関する上記の基礎的なモデルに対してはその後多くの実験的検討ならびに理論的改良が加えられている。特に、Grahameは電極表面に特異吸着した陰イオンの効果を考慮したGrahameの電気二重層モデルを提出した。このモデルでは、ヘルムホルツ二重層は内部ヘルムホルツ層と外部ヘルムホルツ層から構成される。前者の二重層は電極に特異吸着したイオンの中心を結ぶ面が境界面となる。

3.1.2で述べる電極反応は、電極/溶液界面での過程を主体とするものであるから電気二重層の構造の影響を最も顕著に受ける現象の一つである。ところで、上述したモデルはすべて電極/溶液界面に電流が流れていない系（理想分極性電極系）に対するものであった。従って、厳密に言えばその結果を直接電極反応の場として提供するわけにはいかない。しかし、近似的には上述したモデルによって電極反応に対する二重層効果を合理的に説明できることが多い。

### 3.1.2 電極反応<sup>1) 7) 9) - 11)</sup>

電極反応の本質は、電気二重層を横切って起こる電子移動反応である。興味の対象はこの電子移動反応の速度である。そこでまず最初にこの電子移動反応の速度について記述する。ここでは、電子の移動によってある化学種が還元され、かつこの電子移動過程が律速となっている場合を考える。この反応を次式で表す。



この反応の速度 $v$ は、電極表面の単位面積当り単位時間に生成する還元物質の量 ( $\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$ ) として表すのが自然である。このとき、一次不均一速度式は次式で表される。

$$v = k_{r,d}C_o(0,t) - k_{o,x}C_R(0,t) \quad (2)$$

ここで $k_{r,d}$ 、 $k_{o,x}$ はそれぞれ還元反応および酸化反応の速度定数、 $C_o(0,t)$ 、 $C_R(0,t)$ はそれぞれ電子移動が起こる場所（電気二重層内のどこか）での時間 $t$ における酸化体と還元体の濃度である。反応速度 $v$ はFaradayの法則によってFaraday電流 $i_f$ と次のように関係づけられる。

$$\begin{aligned} i_f &= nFAv \\ &= nFA(k_{r,d}C_o(0,t) - k_{o,x}C_R(0,t)) \end{aligned} \quad (3)$$

さて、電極反応は活性化過程と考えることができるので速度定数は次の形をとる。

$$k_{r,d} = B_R \exp(-\Delta G_{m,r}^*/RT) \quad (4)$$

$$k_{o,x} = B_O \exp(-\Delta G_{m,o}^*/RT) \quad (5)$$

ここで、 $\Delta G_m^*$ は活性化のモルギブズ関数、 $B$ は定数を表す。電気二重層に電位差が $\Delta\phi$ だけかかっているとす。このとき還元反応の活性化エネルギーが $nF\Delta\phi$ だけ増加し、酸化反応のそれが $(1-a)nF\Delta\phi$ だけ減少すれば活性化ギブズ関数は次のようになる。

$$\Delta G_{m,r}^* = \Delta G_{m,r}^* + nF\Delta\phi \quad (6)$$

$$\Delta G_{m,o}^* = \Delta G_{m,o}^* - (1-a)nF\Delta\phi \quad (7)$$

ここで、 $\Delta G^*_{m,r}$ 、 $\Delta G^*_{m,o}$ は通常の化学反応の活性化ギブズ関数である。(6)(7)式を(4)(5)式へ代入すると、

$$k_{r,d} = B_r \exp\{-\Delta G^*_{m,r}/RT\} \exp\{-anF\Delta\phi/RT\} \quad (8)$$

$$k_{o,x} = B_o \exp\{-\Delta G^*_{m,o}/RT\} \exp\{(1-a)nF\Delta\phi/RT\} \quad (9)$$

特に平衡状態のとき ( $\Delta\phi = \Delta\phi_o$ ) は、電極近傍の濃度は溶液バルクの濃度 ( $C^*_o$ 、 $C^*_r$ ) に等しく、かつネルンストの式

$$E = E(\text{ref}) + \Delta\phi_o + (RT/nF) \ln(C^*_o/C^*_r) \quad (10)$$

が成り立つ。但しEは、非分極性の基準電極に対して測った相対的な電極電位である。さらに、 $C^*_o = C^*_r = C^\circ$  (標準状態) の時は  $\Delta\phi_o = \Delta\phi_o$  となり、かつ見かけ上流れる電流はゼロであるから(3)(8)(9)(10)式を用いて、

$$\begin{aligned} k^o &= k_{r,d} \\ &= k_{o,x} \\ &= B_r \exp\{-\Delta G^*_{m,r}/RT\} \exp\{-anF\Delta\phi_o/RT\} \\ &= B_o \exp\{-\Delta G^*_{m,o}/RT\} \exp\{(1-a)nF\Delta\phi_o/RT\} \end{aligned} \quad (11)$$

となる。 $k^o$ は二重層の電位差が標準状態での速度定数で標準速度定数という。さて、二重層の電位差が平衡電位差 ( $\Delta\phi_o$ ) の時は見かけ上電流は流れず、カソード電流とアノード電流は等しい。この電流を交換電流 ( $i_o$ ) という。

$$\begin{aligned} i_o &= nFAk^o C^*_o \exp\{-anF\Delta\phi_o/RT\} \\ &= nFAk^o C^*_r \exp\{(1-a)nF\Delta\phi_o/RT\} \end{aligned} \quad (12)$$

(12)式にネルンストの式(10)を代入すると、

$$i_o = nFAk^o (C^*_o)^{1-a} (C^*_r)^a \quad (13)$$

が得られる。さて、系が平衡状態からずれているときこれを過電圧  $\eta$  で表す。

$$\Delta \phi = \eta + \Delta \phi_0 \quad (14)$$

(3)(12)(14)式より、Faraday電流は交換電流を用いて次のように表される。

$$i_t = i_0 \left[ \frac{C_o(0, t)}{C_o^*} \exp\{-anF\eta/RT\} - \frac{C_r(0, t)}{C_r^*} \exp\{(1-a)nF\eta/RT\} \right] \quad (15)$$

特に、溶液が十分かくはんされていたり電流値が小さいときには電極近傍の濃度は溶液バルク濃度と等しいと考えられるから(15)式は次のようになる。

$$i_t = i_0 [\exp\{-anF\eta/RT\} - \exp\{(1-a)nF\eta/RT\}] \quad (16)$$

これをButler-Volmer式という。この式は電荷移動過程に対して物質移動過程が影響しない場合のみに適用できる。また、 $i_0$ 、 $k^0$ 、 $a$ が電極反応の速度論的パラメータと言われているものである。

ここで過電圧  $\eta$  が小さいとき ( $|\eta| < 5\text{mV}$ ) は、 $e^x = 1+x$  より指数項を展開すると、

$$-\eta = (RT/nF i_0) i = \gamma i \quad (17)$$

となる。この場合、電流は過電圧に比例し、界面はオームの法則に従う。 $\gamma$ を電荷移動抵抗という。

次に、過電圧が大きいとき ( $|\eta| > 100\text{mV}$ ) は、アノード電流かカソード電流を無視することができる。 $\eta$  が負で十分大きいときは、 $i = i_0 \exp(-anF\eta/RT)$  であるから、

$$\ln i = \ln i_0 - (anF\eta/RT) \quad (18)$$



が、 $\eta$  が正で十分大きいときは、

$$\ln i = \ln i_0 + ((1-a)nF\eta/RT) \quad (19)$$

が得られる。(18)(19)式をTafel式という。

さて、Butler-Volmer式を導いたときの仮定の一つは系が平衡からずれても電極付近の濃度が一定であるとしたことである。しかし、電流密度が高いときにはこの仮定は成り立たない。なぜならば、この場合には溶液から電極に向かう拡散が遅すぎて電極近傍の濃度が変化してしまうからである。そこで拡散支配下でのFaraday電流を与える式を次に考えてみる。(15)式の中の $C_o(0, t)/C^*_o$ 、 $C_R(0, t)/C^*_R$ を電流の関数としてみちびく。(1)式の電極反応の電極近傍の化学種が拡散によって溶液バルクから運ばれてくるとすれば、電流は次式で表される。

$$i_f = nFAD_o(\partial C_o(0, t)/\partial x) = -nFAD_R(\partial C_R(0, t)/\partial x) \quad (20)$$

さて、ネルンストの拡散層モデルを用いて電極表面における濃度勾配は溶液相内部と電極表面との間の濃度差に比例すると仮定すると、

$$\partial C_o(0, t)/\partial x = (C^*_o - C_o(0, t))/\delta \quad (21)$$

$$\partial C_R(0, t)/\partial x = (C^*_R - C_R(0, t))/\delta \quad (22)$$

となる。ここで、 $\delta$ は濃度勾配が存在すると仮定している層の厚さ(～0.5mm)を表す。このモデルでは物質移動が厚さ $\delta$ の層の内部だけで進行して、その層の中で濃度は直線的に変化すると仮定している。(22)(23)式を(21)へ代入すると次式が得られる。

$$i_f = nFA(D_o/\delta)(C^*_o - C_o(0, t)) \quad (23)$$

$$= -nFA(D_R/\delta)(C^*_R - C_R(0, t)) \quad (24)$$

特に、酸化種の物質移動の速度が最大になるのは $C_o(0, t)=0$ のときすなわち、 $C^*_o - C_o(0, t)=C^*_o$ のときであり、この時の電流は限界電流と呼ばれる。還元反応に対する限界電流を $i_{l, r+d}$ 、酸化反応に対するそれを $i_{l, o-x}$ で表すと、

$$i_{l, r+d} = nFA(D_o/\delta)C^*_o \quad (25)$$

$$i_{l, o-x} = -nFA(D_R/\delta)C^*_R \quad (26)$$

となる。(23)-(26)式より次式が導かれる。

$$C_o(0, t)/C^*_o = 1 - i_t/i_{l, r+d} \quad (27)$$

$$C_R(0, t)/C^*_R = 1 - i_t/i_{l, o-x} \quad (28)$$

(27)(28)式を(15)式へ代入すると最終的に物質移動の影響を考慮した電流-過電圧式(29)が得られる。

$$i_t/i_o = (1 - i_t/i_{l, r+d})\exp\{-anF\eta/RT\} - (1 - i_t/i_{l, o-x})\exp\{(1-a)nF\eta/RT\} \quad (29)$$

この式より、電流と過電圧の関係は交換電流( $i_o$ )、限界電流( $i_{l, r+d}$ ,  $i_{l, o-x}$ )および移動係数( $a$ )に依存することがわかる。電流-過電圧曲線から速度論的パラメータ( $i_o, a, k^*$ )が求められるのは交換電流が小さい電極反応系である。このことは、過電圧が小さい場合あるいは大きい場合(Tafel領域)に応じて(29)式を(17)-(19)式のように展開してみればわかる。なお、物質移動が無視できない様々な系での電流-電位-時間の関係は、それぞれの系に特徴的な条件下で電極近傍での濃度( $C_o(0, t)$ ,  $C_R(0, t)$ )を求めて(15)式へ代入することによって求められる。

さて、上述してきたのはFaraday電流についてであった。しかし、電極系に流れる電流はFaraday電流だけではない。すなわち、もう一つの電流である電気二重層

の充電電流 ( $i_c$ ) を考慮しなければならない。電極表面の電荷密度 ( $q^M=Q^M/A$ ) と二重層の電位差  $\Delta\phi$  との間には平衡関係があり、次式で定義される微分二重容量 ( $C_d$ ) によって特徴づけられる。

$$C_d = dq^M/d(\Delta\phi) = (1/A)(dQ^M/d(\Delta\phi)) \quad (30)$$

電位が変化すれば表面電荷も変化するために、二重層の充電電流が次式にしたがって流れる。

$$i_c = dQ^M/dt = C_d A d(\Delta\phi)/dt \quad (31)$$

すなわち、測定される全電流 ( $i_T$ ) は電子移動過程と二重層の充電過程とにそれぞれ対応するFaraday電流 ( $i_f$ ) と充電電流 ( $i_c$ ) との和になる。

$$i_T = i_f + i_c \quad (32)$$

また、電極系で制御できる電圧 ( $\Delta E$ ) の中には作用極近傍の二重層にかかっている電位差 ( $\Delta\phi$ ) のみではなく、作用極と参照極との間の溶液抵抗 ( $R_s$ ) による電位差も含まれる。

$$\Delta E = \Delta\phi + R_s(i_f + i_c) \quad (33)$$

しかし、充電電流や溶液抵抗までを含めた理論的な電流-電位-時間の関係を求めることは非常に困難である。従って、Faraday過程と充電過程を分離したり、溶液抵抗の寄与を見積れるような実験手法を用いる必要がある。このような実験手法については、3.2で詳しく述べる。

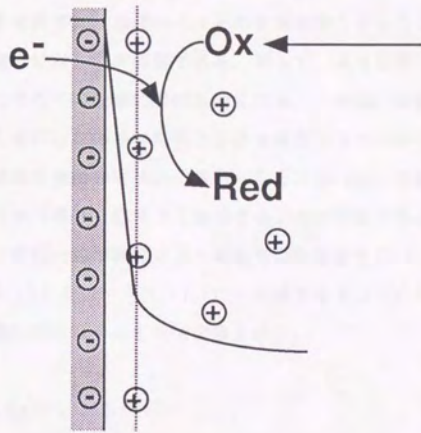


図3.1 シュテルンの電気二重層モデル

## 3.2 電位変調測定

### 3.2.1 線形システムと伝達関数<sup>1,2), 1,3)</sup>

3.1で述べたように電極/溶液界面に形成される電気二重層の充放電，電気二重層近傍で起こる電荷移動，溶液バルクとの物質移動などからなる電極過程は駆動力となる電極電位に対して非線形である。従って，大きな電位摂動を加えたときの挙動は複雑になりその理論的解析も難しくなる。しかし，小振幅の電位（外部）摂動を与えたときにはこの様な電気化学系も線形システムとして取り扱うことができるため，現象の理論的取扱いが簡単になる。さらに，実験的には交流摂動を用いれば微小な出力信号も感度よく検出することが可能である。そこで電極系を線形化して扱う前に一般の線形システムとその応答特性について述べる。

線形システム(L)とは，入力( $f_i(t)$ )に対する出力( $f_o(t)$ )が線形性すなわち次の性質を満たすシステムとして定義される。

$$\begin{aligned}L[af_i(t)] &= a[f_i(t)] \\ &= af_o(t)\end{aligned}\tag{1}$$

$$\begin{aligned}L[f_{i1}(t)+f_{i2}(t)] &= L[f_{i1}(t)] + L[f_{i2}(t)] \\ &= f_{o1}(t) + f_{o2}(t)\end{aligned}\tag{2}$$

ここで，Lはシステムの応答特性を決定する演算子，aは定数パラメータである。さらに $t_0$ を任意定数として，

$$L[f_i(t+t_0)] = f_o(t+t_0)\tag{3}$$

が成り立つときは線形時間不変システムと呼ばれる。最初に，入力が周期関数の時の線形システムの応答を考える。全ての周期関数はフーリエ級数で表されるから $f_i(t)$ は，

$$f_i(t) = \sum C_n \exp(j\omega t) \quad (4)$$

で与えられる。ここで、 $C_n$ は定数パラメータ、 $\omega$ は角周波数 ( $2\pi/T$ ) である。この時出力は、

$$f_o(t) = \sum C_n L[\exp(j\omega t)] \quad (5)$$

となる。これより、複素指数関数入力に対するシステムの応答がわかれば全ての周期関数入力に対する応答が完全に把握できることがわかる。従って、時間の複素指数関数であるような入力に対する応答は、線形システムの解析において特に重要となる。そして線形システムでは、複素指数関数入力に対する出力は入力に比例することが証明されている<sup>1,2)</sup>。すなわち、

$$\begin{aligned} f_o(t) &= L[\exp(j\omega t)] \\ &= H(j\omega) \exp(j\omega t) \end{aligned} \quad (6)$$

となる。ここで、 $H(j\omega)$ はシステムの応答特性を一義的に特徴づけている時間に依存しない関数（固有値のようなもの）で伝達関数またはシステム関数と呼ばれている。以上より、線形システムの周期関数入力に対する応答特性を調べることは、この伝達関数を調べることに他ならないことがわかる。伝達関数の求め方は、一般の関数入力に対する線形システムの応答について述べた後に示す。

さて、ステップ関数などの一般の関数入力に対する出力は、システムにデルタ関数で表される入力を加えたときの出力から一義的に計算できることがわかっていく。このような線形システムの特徴は、上述した任意の周期関数入力に対する出力が複素指数関数に対する出力から一義的に求められることと類似している。そこでデルタ関数 ( $\delta(t)$ ) 入力に対する出力は特に重要であり、この出力はインパルス応答 ( $h(t)$ ) と名付けられている。

$$h(t) = L[\delta(t)] \quad (7)$$

任意の入力関数はデルタ関数を用いて

$$f_i(t) = \int f_i(s) \delta(t-s) ds \quad (8)$$

と表されるから、その応答関数は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} f_o(t) &= L[f_i(t)] \\ &= L[\int f_i(s) \delta(t-s) ds] \\ &= \int f_i(s) L[\delta(t-s)] ds \\ &= \int f_i(s) h(t-s) ds \end{aligned} \quad (9)$$

すなわち、任意の入力に対する応答はインパルス応答さえ調べておけば(9)式を用いて計算できるのである。(9)式の最右辺の積分は合成積あるいはたたみ込み(convolution)といわれ、次のような記号(\*)で表される。

$$f(t)*h(t) = \int f(s)h(t-s) ds \quad (10)$$

以上より、インパルス応答さえ調べておけば伝達関数を調べることなく周期関数入力に対する出力も計算できることになるが、実は伝達関数によっても任意の関数入力に対する出力が計算できるのである。それは、インパルス応答関数  $h(t)$  と伝達関数  $H(j\omega)$  とが次のように互いにフーリエ変換の対を形成しているからである<sup>12)</sup>。

$$H(j\omega) = \mathcal{F}[h(t)] = \int h(t) \exp(-j\omega t) dt \quad (11)$$

$$h(t) = \mathcal{F}^{-1}[H(j\omega)] = (1/2\pi) \int H(j\omega) \exp(j\omega t) d\omega \quad (12)$$

そこで、次に伝達関数を用いて任意の関数入力に対する応答が計算できることを示す。(9)式より入力  $f_i(t)$  に対する出力  $f_o(t)$  は次のようになる。

$$f_o(t) = f_i(t) * h(t) \quad (13)$$

両辺をフーリエ変換する。

$$\mathcal{F}[f_o(t)] = \mathcal{F}[f_i(t) * h(t)] \quad (14)$$

右辺は、時間たたみ込み定理 (time convolution theorem) より  $f_i(t)$  のフーリエ変換と  $h(t)$  のフーリエ変換の積となる<sup>12)</sup>。すなわち、

$$F_o(\omega) = F_i(\omega) H(j\omega) \quad (15)$$

となる。さらに、(15)式を逆フーリエ変換すると、

$$f_o(t) = (1/2\pi) \int F_i(\omega) H(j\omega) \exp(j\omega t) d\omega \quad (16)$$

が得られる。(16)式より伝達関数  $H(j\omega)$  さえわかれば、任意の関数入力に対する応答が求められる。最後に、肝心の伝達関数の求め方について記す。(15)式より、

$$\begin{aligned} H(j\omega) &= F_o(\omega) / F_i(\omega) \\ &= \mathcal{F}[f_o(t)] / \mathcal{F}[f_i(t)] \end{aligned} \quad (17)$$

が得られる。この式は、伝達関数が入力関数のフーリエ変換と出力関数のそれとの比で与えられることを示している。

以上より線形システムの応答特性は、デルタ関数入力によるインパルス応答関数 ( $h(t)$ ) か複素指数関数入力による伝達関数 ( $H(j\omega)$ ) のいずれかを調べれば完全に把握できることがわかった。どちらの関数を調べるかは、測定システムの特徴と実験上の簡便さを考慮して決めればよい (図3.2)。なお、複素指数関数入力は交流波を用いることによって行うことができる。次の3.2.2では交流インピーダンス法を説明する。また電気回路のインピーダンスやアドミッタンスが伝達関数の一つであることも併せて示す。



### 3.2.2 交流インピーダンス法<sup>14) 16)</sup>

はじめに電気回路におけるインピーダンスを導く。モデル回路として図3.3に抵抗 (R), コンデンサ (C), コイル (L) の直列接続で構成される電気回路を示す。交流電圧Vと回路に流れる電流Iの関係は次式で与えられる。

$$V = IR + (1/C) \int Idt + L(dI/dt) \quad (18)$$

ここで、交流は図3.4に示すように時間関数

$$V = V_m \cos(\omega t + \beta) \quad (19)$$

としてもベクトル関数

$$\begin{aligned} V &= V_m \exp[j(\omega t + \beta)] \\ &= V_m \exp(j\beta) \exp(j\omega t) \\ &= \hat{V}_m \exp(j\omega t) \end{aligned} \quad (20)$$

としても表すことができる。ここで、 $\hat{V}_m$ は初期位相 $\beta$ を含んだ複素数で位相子と呼ばれる。回路に流れる電流も時間関数として、

$$I = I_m \cos[\omega t + \beta + \phi(\omega)] \quad (21)$$

で表され、ベクトル関数として

$$\begin{aligned} I &= I_m \exp[j(\omega t + \beta + \phi(\omega))] \\ &= I_m \exp[j(\beta + \phi(\omega))] \exp(j\omega t) \\ &= \hat{I}_m \exp(j\omega t) \end{aligned} \quad (22)$$

で表される。 $\phi(\omega)$ は入力電圧との位相差である。特にベクトル関数は計算が容

易にできるので便利である。そこで、(20)(22)式を(18)へ代入して整理すると次式が得られる。

$$\dot{V}_m = \dot{i}_m [R + j\omega L + (1/j\omega C)] \quad (23)$$

ここで、電流と電圧の比例係数がインピーダンス ( $Z(j\omega)$ ) である。

$$\begin{aligned} Z(j\omega) &= [R + j\omega L + (1/j\omega C)] \\ &= \dot{V}_m / \dot{i}_m \end{aligned} \quad (24)$$

インピーダンスは直流でのオームの法則の抵抗に相当して電流の通りにくさを表す。インピーダンスの逆数はアドミッタンス ( $Y(j\omega)$ ) と呼ばれている。

$$Y(j\omega) = 1/Z(j\omega) = \dot{i}_m / \dot{V}_m \quad (25)$$

では次にインピーダンスやアドミッタンスが電気回路の伝達関数であることを示す。ここでは電圧入力の場合について示す。すなわち、(25)式の電圧と電流の位相子 ( $\dot{V}_m$ ,  $\dot{i}_m$ ) がそれぞれ入力時間関数(19)式のフーリエ変換と出力時間関数(21)式のフーリエ変換に対応していることを示す。まず入力関数のフーリエ変換は、

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[f_1(t)] &= \mathcal{F}[V_m \cos(\omega t + \beta)] \\ &= \int f_1(t) \exp(-j\omega t) dt \\ &= \int f_1(t) \cos \omega t dt - j \int f_1(t) \sin \omega t dt \\ &\approx (2/nT) \int_0^{nT} f_1(t) \cos \omega t dt - j \int_0^{nT} f_1(t) \sin \omega t dt \\ &= V_m (\cos \beta + j \sin \beta) \\ &= V_m \exp(j\beta) \\ &= \dot{V}_m \end{aligned} \quad (26)$$

となる。同様に出力関数のフーリエ変換は、

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}[f_o(t)] &= \mathcal{F}[I_m \cos(\omega t + \beta + \phi(\omega))] \\
 &\cdot \\
 &\cdot \\
 &\cdot \\
 &= I_m [\cos(\beta + \phi(\omega)) + j \sin(\beta + \phi(\omega))] \\
 &= I_m \exp[j(\beta + \phi(\omega))] \\
 &= \dot{i}_m \qquad \qquad \qquad (27)
 \end{aligned}$$

であることが計算によって求められる。以上、(25)-(27)式からアドミッタンスは、

$$Y(j\omega) = \mathcal{F}[f_o(t)] / \mathcal{F}[f_i(t)] \qquad (28)$$

と表される。(28)式は、伝達関数の定義式の一つである(17)式に他ならない。同様の手続きによってインピーダンスも電流入力時の伝達関数であることが示される。インピーダンスおよびアドミッタンスの他にもう一つ重要な伝達関数にキャパシタンス  $C(j\omega)$  があるのでこれを示す。キャパシタンスは入力電圧  $(\dot{V})$  に対する電気量  $(\dot{Q})$  の複素数比

$$C(j\omega) = \dot{Q}_m / \dot{V}_m \qquad (29)$$

で定義され電気量のたまり易さの指標と考えられる。ここで、電気量  $(Q)$  は電流の積分で与えられるから(22)式より、

$$\begin{aligned}
 Q &= \int \dot{i}_m \exp(j\omega t) dt \\
 &= (\dot{i}_m / j\omega) \exp(j\omega t) \\
 &= \dot{Q}_m \exp(j\omega t) \qquad \qquad \qquad (30)
 \end{aligned}$$

となる。従って、キャパシタンスはアドミッタンスやインピーダンスを用いて、

$$\begin{aligned}
 C(j\omega) &= (1/j\omega)Y(j\omega) \\
 &= (1/j\omega)(1/Z(j\omega))
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

のように表すことができる。

ところで、電気回路のインピーダンスやアドミッタンスは各素子の電気的性質（表3.1）から次のようにして計算できる<sup>16) 17)</sup>。i) 電気回路をただ一つの直列あるいは並列接続からなる部分に分ける。ii) 各部分の素子が直列接続のときには表3.1で示したZ形式で、並列接続のときにはY形式で和をとり、それぞれの部分インピーダンス $Z_0$ あるいはアドミッタンス $Y_0$ を求める。iii) それぞれの部分の直列接続のときは $Z_0$ に、並列接続のときは $Y_0$ に変換して和をとる。この手続きによって最終的に得られた $Z(j\omega)$ 、 $Y(j\omega)$ 、 $C(j\omega)$ を実軸成分と虚軸成分とに分け、周波数を変数として複素平面表示すると図3.5に示すようにある軌跡が得られる（複素平面プロット）。これらの複素平面プロットは、電気回路を構成する各素子の値やその配列の仕方によって特徴的な形状を示す。従って、電気回路の様子が視覚的に訴えられるという利点がある。さらに、電気回路の応答速度の定数や各素子の値が各プロットの頂点周波数や切片等から求められる<sup>18)</sup>。

インピーダンスやアドミッタンスなどの伝達関数は、実験的には周波数解析装置（F. R. A.）を用いれば容易に求められる。図3.6にF. R. A.の動作原理のブロックダイヤグラムを示す<sup>14) 19)</sup>。入力関数 $f_i(t) = V_m \cos \omega t$ がシステムに加えられたとき、測定される出力関数 $f_o(t)$ には入力周波数の基本波成分の他に通常高調波成分とノイズ成分とが含まれる。すなわち出力関数は、

$$f_o(t) = I_m \cos[\omega t + \phi(\omega)] + \sum I_n \cos[n\omega t + \phi_n(\omega)] + N(t) \tag{32}$$

で表される。そこで、測定周波数に応じたフィルタを通してノイズをカットする。波形整形された信号はフーリエ積分演算回路に入力される。この回路には、発信器から測定システムに与えられた入力関数と同一周波数の正弦波と余弦波が加えられる。従ってフーリエ積分演算（(16)式）によって高調波成分はカットされることになる。以上のフーリエ演算が、ある周波数での入力に対して終了すると入力関数の周波数は走引される。一連の周波数で同様の手順が繰り返されて、各

出力関数のフーリエ積分結果と入力関数の振幅との比から伝達関数が求められる。

### 3.2.3 電気的等価回路<sup>9) 11) 14) 16) -18)</sup>

ここでは電極過程を線形化して取り扱うことによってそのモデルを導く。これは電極過程の電気的なモデルであり、電気的等価回路と呼ばれている。電極系は、外部からの微小な摂動に対しては線形システムとして取り扱うことができる。上記3.1.2で導いた電流-過電圧曲線(3.1.2(15)式)を出発点として進める。過電圧 $\eta$ が小さいとき指数項は一次式に近似できる。さらに、過電圧として微小振幅の正弦波交流( $\eta = \bar{E}$ )を考える。この微小な電位摂動に対してFaraday電流も $\bar{E}$ と同じ周波数の交流( $i_f = \bar{I}$ )になると考えられる。また電極近傍の化学種の濃度は、バルク濃度( $C^*_o, C^*_R$ )から微小( $\bar{c}_o, \bar{c}_R$ )だけ変化すると考えられる。以上を考慮するとFaraday電流と過電圧の関係は次のようになる。

$$\begin{aligned} \bar{E} &= [-RT/(nFAi_o)]\bar{I} + (RT/nFA)[(\bar{c}_o/C^*_o) - (\bar{c}_R/C^*_R)] \\ &= \bar{E}_1 + \bar{E}_2 \end{aligned} \quad (33)$$

この式は、全過電圧( $\bar{E}$ )が二重層を横切って電子移動を駆動するための過電圧すなわち活性化過電圧( $\bar{E}_1$ )と、電極近傍の化学種の濃度変化の駆動力となる過電圧すなわち濃度過電圧( $\bar{E}_2$ )とに分配されていると見ることができる。(31)式第一項から、活性化過電圧による電子移動はあたかも二重層が電気的には純粋な抵抗として作用して起こっていることがわかる。このオーミック抵抗は電荷移動抵抗( $R_{ct}$ )と呼ばれている。すなわち、

$$R_{ct} = nFAi_o/RT \quad (34)$$

である。特に平衡電位を標準酸化還元電位に設定すれば、

$$R_{ct} = (nFA)^2 k^0 C^*/RT \quad (35)$$

となり標準速度定数 ( $k^0$ ) と結び付けられる。次に、(33)式第二項で表されている化学種の濃度変化は、電極近傍での物質移動過程を表していると考えられる。従って、電気二重層近傍の線形化された電極過程は図3.7に示す電氣的等価回路で表すことができる。すなわちFaraday過程を表すインピーダンス ( $Z_f$ ) は、電荷移動抵抗 ( $R_{ct}$ ) と物質移動過程を表すインピーダンス ( $Z_w$ ) との直列接続から構成され、かつ電気二重層の充放電過程を表すコンデンサと並列接続されることになる。ここで ( $Z_w$ ) で表されている物質移動過程について考える。この物質移動は濃度勾配による一次元拡散によって行われているとする。このとき電極近傍での濃度変化を電極からの距離  $x$  と時間  $t$  の関数で表すことを考える。それにはFickの第二法則、

$$[\partial c(x, t) / \partial t] = D[\partial^2 c(x, t) / \partial x^2] \quad (36)$$

を次の初期条件および境界条件下

$$c_0(\infty, t) = c_R(\infty, t) = 0 \quad (37)$$

$$I = -nFAD_R(\partial c_R / \partial x)_{x=0} = nFAD_0(\partial c_0 / \partial x)_{x=0} \quad (38)$$

で解けばよい。解は次式で与えられる<sup>16)</sup>。

$$c_0(x, t) = -[I_m/nFA(2\omega D_0)^{1/2}] \{ \exp[-x(\omega/2D_0)^{1/2}] \} \\ \{ [\sin\{\omega t - x(\omega/2D_0)^{1/2}\} - \cos\{\omega t - x(\omega/2D_0)^{1/2}\}] \} \quad (39)$$

$$c_R(x, t) = [I_m/nFA(2\omega D_R)^{1/2}] \exp[-x(\omega/2D_R)^{1/2}] \\ \{ [\sin\{\omega t - x(\omega/2D_R)^{1/2}\} - \cos\{\omega t - x(\omega/2D_R)^{1/2}\}] \} \quad (40)$$

但し、交流電流を

$$\begin{aligned}
 I &= I_m \sin \omega t = I_m \cos(\omega t + \pi/2) \\
 &= I_m \exp(j\pi/2) \exp(j\omega t) = (I_m j) \exp(j\omega t) = \dot{i}_m \exp(j\omega t) \quad (41)
 \end{aligned}$$

であるとした。電極表面 ( $x=0$ ) での濃度変化は、

$$\bar{c}_o(0, t) = -[I_m/nFA(2\omega D_o)^{1/2}][\sin \omega t - \cos \omega t] \quad (42)$$

$$\bar{c}_R(0, t) = +[I_m/nFA(2\omega D_R)^{1/2}][\sin \omega t - \cos \omega t] \quad (43)$$

で表される。(42)(43)式を(33)式へ代入して整理すると、

$$E = -(R_e I_m \sin \omega t + \sigma \omega^{-1/2} I_m [\sin \omega t - \cos \omega t]) \quad (44)$$

$$\sigma = RT/(n^2 F^2 A^2) \sqrt{2[1/C_o^* D_o^{1/2} + 1/C_R^* D_R^{1/2}]} \quad (45)$$

が得られる。(44)式を複素指数関数を用いて書き換えると、

$$\begin{aligned}
 E &= -[R_e \dot{i}_m \exp(j\omega t) + \sigma \omega^{-1/2} \dot{i}_m \exp(j\omega t) - \sigma \omega^{-1/2} I_m \exp(j\omega t)] \\
 &= -[R_e \dot{i}_m \exp(j\omega t) + \sigma \omega^{-1/2} \dot{i}_m \exp(j\omega t) + j \sigma \omega^{-1/2} \dot{i}_m \exp(j\omega t)] \\
 &= -[(R_e + \sigma \omega^{-1/2}) + j \sigma \omega^{-1/2}] \dot{i}_m \exp(j\omega t) \quad (46)
 \end{aligned}$$

となる。振動電位が、

$$\begin{aligned}
 E &= V_m \exp(j\phi) \exp(j\omega t) \\
 &= -\dot{U}_m \exp(j\omega t) \quad (47)
 \end{aligned}$$

で表されるとすれば、(46)(47)式より、

$$\dot{U}_m = [(R_e + \sigma \omega^{-1/2}) + j \sigma \omega^{-1/2}] \dot{i}_m \quad (48)$$

となる。インピーダンスの定義よりFaradayインピーダンスは、

$$Z_f = (R_{e_1} + \sigma \omega^{-1/2}) + j\sigma \omega^{-1/2} \quad (49)$$

で与えられることがわかった。さらに物質移動を表すインピーダンスは、実軸成分と虚軸成分から構成され、

$$\begin{aligned} Z_w &= \sigma \omega^{-1/2} + j\sigma \omega^{-1/2} \\ &= Z_w' + jZ_w'' \end{aligned} \quad (50)$$

となる。この $Z_w$ をワーブルグ (Warburg) インピーダンスという。以上で、線形化された電極過程の電氣的等価回路の内容が明らかにされた。図3.8に溶液抵抗を含めた場合の線形化された電極系の電氣的等価回路を示す。この回路の全インピーダンスは、表3.1を用いて3.2.2で述べたインピーダンスの計算方法を用いて次の形をとることがわかる。

$$Z = R_s + 1/[1/(R_{e_1} + Z_w' + jZ_w'') + j\omega C_d] \quad (51)$$

(49)式を実軸成分と虚軸成分に分けて数値計算すると $Z$ の周波数応答 (インピーダンスプロット) が得られる。これを図3.8に併せて示した。この図から電極系のインピーダンス測定を行い、その周波数応答を解析することによって電氣的等価回路の各素子の値が求められることがわかる。この各素子の値と電荷移動反応の速度論的パラメータや物質移動反応の拡散係数との関係は上述した通り対応している。従って、インピーダンス解析は線形化された電極反応の動力学を議論する上で極めて有力な手法であることが示された。



### 3.2.4 電位変調分光法

インピーダンスやアドミッタンスといえは、一般にシステムの電氣的な応答特性を思い浮かべる。しかし、図3.9に示すように入力と出力に用いる物理量の幅を広げれば、様々な伝達関数を定義することが可能である<sup>20) 21)</sup>。特に電気化学系では、電荷移動反応（ファラディック過程）によって光学的変化をとまなうことが多い。そこで正弦波交流電圧を電気化学系へ入力したときの吸光度変化等を測定すれば、光学的伝達関数を得ることができる。この様な測定手法を電氣的インピーダンス法との類推からカラーインピーダンス法とよぶことにする。カラーインピーダンス法を用いることによって新たな電極反応メカニズムが明らかにされることを以下に示す。すなわち、電氣的な測定だけでは個々に分離分割することができなかった各ファラディック過程を明らかにすることである。

図3.10にファラディック過程がいくつかの緒過程から構成されている場合の電極反応の電氣的等価回路を示す。この回路は、図3.8の電氣的等価回路を発展させたものである。ファラディック過程が互いに並列なn個の過程から構成されているとする。この電極システムに、

$$\begin{aligned} V &= V_m \exp[j\omega t + \beta(\omega)] \\ &= \dot{U}_m \exp(j\omega t) \end{aligned} \quad (52)$$

で表される交流電位を印加した場合を考える。このとき、全Faraday電流 ( $i_f$ ) は各Faraday電流の和で与えられる。

$$i_f = \sum i_{fn} \quad (53)$$

各Faraday電流の大きさ ( $I_{fn}(\omega)$ ) や電源電位との位相差 ( $\phi_n(\omega)$ ) は、それぞれのインピーダンス ( $Z_{fn}$ ) に応じて変化する。すなわち、

$$\begin{aligned} i_{fn} &= I_{fn}(\omega) \exp[j(\omega t + \beta(\omega) + \phi_n(\omega))] \\ &= I_{fn}(\omega) \exp[j(\beta(\omega) + \phi_n(\omega))] \exp(j\omega t) \end{aligned}$$

$$= \dot{i}_{m_n} \exp(j\omega t) \quad (54)$$

と表すことができる。さらに各Faraday電気量は、

$$\begin{aligned} Q_{f_n} &= (\dot{i}_{m_n}/j\omega) \exp(j\omega t) \\ &= \dot{Q}_{m_n} \exp(j\omega t) \end{aligned} \quad (55)$$

のように変化する。このとき各Faradayインピーダンス ( $Z_{f_n}$ )、アドミッタンス ( $Y_{f_n}$ )、キャパシタンス ( $C_{f_n}$ ) はそれぞれ、

$$Z_{f_n}(j\omega) = \dot{Q}_{m_n}/\dot{i}_{m_n} \quad (56)$$

$$Y_{f_n}(j\omega) = \dot{i}_{m_n}/\dot{Q}_{m_n} \quad (57)$$

$$C_{f_n}(j\omega) = \dot{Q}_{m_n}/\dot{Q}_{m_n} \quad (58)$$

で与えられる。これらの各伝達関数は時定数が異なる限り電氣的測定では分離することはできない。電氣的測定からはFaraday過程に関しては、

$$Z(j\omega) = \dot{Q}_m/(\Sigma \dot{i}_{m_n}) \quad (59)$$

のように全Faraday過程の伝達関数が得られる。そこで全Faraday過程をカラーインピーダンス法を用いて各Faraday過程に分離してモニタする方法について示す。但し、この手法は各Faraday過程で異なる波長での光学的応答を示す場合について有効である。以下に、このような場合を例として光学的伝達関数を導き、各Faraday伝達関数(56)-(58)式との対応を明らかにする。

Faraday電流 ( $i_{f_n}$ ) は、その反応に関与している化学種 ( $C_n$ ) の濃度変化と次式の関係がある。

$$i_{f_n} = nFS \delta_x (d[C_n]/dt) \quad (60)$$

ここで、 $S$ は電極面積、 $\delta_x$ は電極反応によって濃度変化が起こっている拡散層厚（ $\sim 0.5\text{mm}$ ）を表す、 $i_{fn}$ が(54)式で与えられる交流のとき濃度変化は、

$$\begin{aligned} [C_n] &= (1/nFS\delta_x) \int i_{fn} dt \\ &= (1/nFS\delta_x)(\dot{I}_{mn}/j\omega)\exp(j\omega t) \\ &= (1/nFS\delta_x)\dot{Q}_{mn}\exp(j\omega t) \end{aligned} \quad (61)$$

となる。すなわち、濃度変化は電気量変化に比例することがわかる。次に化学種  $C_n$ が波長  $\lambda_n$ の光を吸収すると仮定する。波長  $\lambda_n$ での吸光度  $A_n$ はLambert-Beerの法則より、

$$A_n = \epsilon_n [C_n] \delta_x \quad (62)$$

で与えられる。ここで  $\epsilon_n$ はモル吸光係数である。(61)(62)式より、

$$\begin{aligned} A_n &= \epsilon_n \delta_x (1/nFS\delta_x)\dot{Q}_{mn}\exp(j\omega t) \\ &= (\epsilon_n/nFS)\dot{Q}_{mn}\exp(j\omega t) \\ &= \dot{A}_{mn}\exp(j\omega t) \end{aligned} \quad (63)$$

となる。吸光度も電気量に比例して正弦的に変化することがわかる。従って、吸光度変化から電位変化に対する伝達関数（ここでは吸光度伝達関数と呼ぶ）を測定によって求めると、(58)(63)式からわかるように電気的キャパシタンスに比例することがわかる。そこでこの伝達関数を吸光度キャパシタンス ( $C_{ab}(j\omega)$ )と名付けると、(58)式に対応して吸光度インピーダンス ( $Z_{ab}(j\omega)$ )、吸光度アドミッタンス ( $Y_{ab}(j\omega)$ )は、

$$\begin{aligned} Z_{ab}(j\omega) &= (1/j\omega)(1/C_{ab}(j\omega)) \\ &\propto Z_{fn}(j\omega) \end{aligned} \quad (64)$$

$$\begin{aligned}
 Y_{s,b_s}(j\omega) &= 1/Z_{s,b_s}(j\omega) \\
 &\propto Y_{t_n}(j\omega)
 \end{aligned}
 \tag{65}$$

$$\begin{aligned}
 C_{s,b_s}(j\omega) &= \dot{A}_{m_n}/\dot{O}_m \\
 &\propto C_{t_n}(j\omega)
 \end{aligned}
 \tag{66}$$

のように定義することができる。

さて、一般に実験的には吸光度よりも透過光強度を測定する方が容易である。そこで透過光強度に対する伝達関数を定義する。透過光強度と吸光度は次式で結ばれている。

$$\begin{aligned}
 A_n &= \epsilon_n [C_n] \delta_x \\
 &= \log(T_0/T_n)
 \end{aligned}
 \tag{67}$$

ここで、 $T_0$ は波長 $\lambda_n$ の光を吸収する化学種 $C_n$ が含まれていないときの透過光強度、 $T_n$ はこの化学種の濃度が $[C_n]$ のときの透過光強度である。(67)式を変形すると、

$$\begin{aligned}
 T_n &= T_0 \exp[-(\ln 10)A_n] \\
 &\approx T_0 [1 - (\ln 10)A_n] \\
 &= T_0 [1 - (\ln 10)\dot{A}_{m_n} \exp(j\omega t)] \\
 &= T_0 [1 - (\ln 10)(\epsilon_n/nFS)\dot{\delta}_{m_n} \exp(j\omega t)]
 \end{aligned}
 \tag{68}$$

となる。すなわち、透過光強度は直流成分 $T_0$ に交流成分が重畳していることがわかる。この透過光強度を周波数解析装置を用いて測定した場合、直流成分はフーリエ積分演算によってカットされる。従って、交流成分

$$\begin{aligned}
 T_{n(s,c)} &= -T_0(\ln 10)(\epsilon_n/nFS)\dot{\delta}_{m_n} \exp(j\omega t) \\
 &= \dot{i}_{m_n} \exp(j\omega t)
 \end{aligned}
 \tag{69}$$

が測定量となる。これより測定される透過光強度は、吸光度と同様に電氣量変化

にともなって正弦的に変化することがわかる。そこで透過光強度測定から伝達関数を求めると、この伝達関数はやはり電気的キャパシタンスに比例することがわかる。この伝達関数を光学的キャパシタンス ( $C_{op_i}(j\omega)$ ) と名付けると、光学的インピーダンス ( $Z_{op_i}(j\omega)$ )、光学的アドミッタンス ( $Y_{op_i}(j\omega)$ ) は、次のように定義することができる。

$$\begin{aligned} Z_{op_i}(j\omega) &= (1/j\omega)(1/C_{op_i}(j\omega)) \\ &\propto Z_{in}(j\omega) \end{aligned} \quad (70)$$

$$\begin{aligned} Y_{op_i}(j\omega) &= 1/Z_{op_i}(j\omega) \\ &\propto Y_{in}(j\omega) \end{aligned} \quad (71)$$

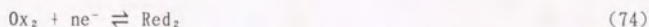
$$\begin{aligned} C_{op_i}(j\omega) &= \dagger_{mn}/\bar{U}_m \\ &\propto C_{in}(j\omega) \end{aligned} \quad (72)$$

以上(64)-(66)式または(70)-(72)式より、光学的な測定を組み合わせることによって各Faraday過程を分離することができる可能性が理論的に示された。

### 3.2.5 電位変調水晶振動子法

この手法は、作用電極として両面が金蒸着された水晶板を用いる。水晶振動子が超微量な質量変化 ( $\sim \text{ng}$ ) のモニタリングに使用できることが示されたのは、Sauerbrey<sup>22)</sup> によると言われている<sup>23)</sup>。最初、水晶振動子法は固/気界面での微少な質量変化をモニタするために使用されてきた<sup>24)</sup>。溶液系への適用はKonashら<sup>25)</sup>、野村ら<sup>26)-28)</sup>、Bruckensteinら<sup>29)</sup> によると言われている。さらに、Kanazawaら<sup>30)-31)</sup> は溶液中での水晶振動子法の振動数の理論式を与えた。以後、電気化学系で水晶振動子法は電極反応を重量変化から定量的に解析する手法として用いられるようになった<sup>32)-33)</sup>。この電気化学的水晶振動子法 (EQCM) を交流電位変調法と組み合わせて質量変化に関する伝達関数解析を最初に行ったのはGabriell

いら<sup>20) 34) 35)</sup>であった。ここではFaraday過程と電極の質量変化について考察を行う。電位変調水晶振動子法を用いることによって、3.2.6で述べたようにいかにFaraday過程が分離できるかについて検討を行う。次のような二つのFaraday過程を含む電極反応を考える。



ここで図3.11に示すように、電極表面にはRed<sub>1</sub>とOx<sub>2</sub>が吸着する化学種であるとする。(73)(74)式に対応してFaraday電流は、

$$i_{f1} = nFS(d\Gamma_{R1}/dt) \quad (75)$$

$$i_{f2} = -nFS(d\Gamma_{O2}/dt) \quad (76)$$

で表される。ここで、 $\Gamma_{R1}$ と $\Gamma_{O2}$ は電極表面吸着種の単位面積当りのモル数(mol/m<sup>2</sup>)を表す。いま(52)式で表される交流振動電位が印加されたとき(54)式で表されるような交流電流が流れるとする。このFaraday過程による電極表面吸着種のモル数変化は、

$$\begin{aligned} \Gamma_{R1} &= \int i_{f1} dt \\ &= (1/nFS)(\hat{i}_{m1}/j\omega)\exp(j\omega t) \\ &= (1/nFS)\hat{q}_{m1}\exp(j\omega t) \end{aligned} \quad (77)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{O2} &= -\int i_{f2} dt \\ &= -(1/nFS)(\hat{i}_{m2}/j\omega)\exp(j\omega t) \\ &= -(1/nFS)\hat{q}_{m2}\exp(j\omega t) \end{aligned} \quad (78)$$

となる。従って、電極の質量変化(m)は、

$$m = m_+ + m_- \quad (79)$$

$$\begin{aligned} m_+ &= m_{R1} \Gamma_{R1} S \\ &= (m_{R1}/nFS) \hat{q}_{m1} \exp(j\omega t) \end{aligned} \quad (80)$$

$$\begin{aligned} m_- &= m_{O2} \Gamma_{O2} S \\ &= -(m_{O2}/nFS) \hat{q}_{m2} \exp(j\omega t) \end{aligned} \quad (81)$$

で与えられる。それぞれの質量変化と電位変化の比を質量伝達関数と呼べば、この質量伝達関数は(77)(78)式より電氣的キャパシタンスに比例することがわかる。そこで、実際に測定可能なそれぞれの質量伝達関数の和(79)式と電位との比を質量キャパシタンス ( $C_{m,s,s}(j\omega)$ ) と名付ける。すなわち、

$$\begin{aligned} C_{m,s,s}(j\omega) &= (m_{R1}/nFS)(\hat{q}_{m1}/\hat{U}_m) - (m_{O2}/nFS)(\hat{q}_{m2}/\hat{U}_m) \\ &= (1/nFS)[m_{R1}C_{t1}(j\omega) - m_{O2}C_{t2}(j\omega)] \end{aligned} \quad (82)$$

となる。光學的伝達関数を導いた場合と同様に、質量インピーダンスや質量アドミッタンスを次式で定義する。

$$Z_{m,s,s}(j\omega) = (1/j\omega)(1/C_{m,s,s}(j\omega)) \quad (83)$$

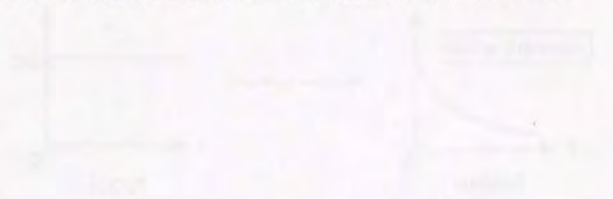
$$Y_{m,s,s}(j\omega) = 1/Z_{m,s,s}(j\omega) \quad (84)$$

ところで全Faraday過程の電氣的伝達関数、例えば全Faraday過程の電氣的キャパシタンス、

$$C_t(j\omega) = C_{t1}(j\omega) + C_{t2}(j\omega) \quad (85)$$

は電極システム全体のキャパシタンス  $C(j\omega)$  から得られる。従って、質量キャパシタンスと電氣的キャパシタンス ((82)(85)式) からそれぞれのFaraday過程のキ

ャパシタンス ( $C_{11}(j\omega)$ と $C_{12}(j\omega)$ ) を計算から求めることが可能となる。すなわち、各過程を分離することができるのである。以上のような質量インピーダンス測定は、上記3.2.4で述べた光学的には分離できないFaraday過程でも分離することが可能である。例えば、適当な波長に吸収をもたない化学種間の反応などある。また逆に、質量インピーダンス法では分離できない過程がカラーインピーダンス法では分離できる場合もある。従って、いくつかのこのような測定法を併用することによって電極過程の新しいモデルを構築することが可能となる。



### 12. Small Amplitude AC Microanalysis

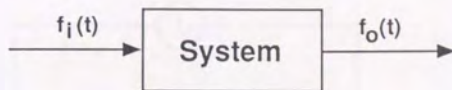


### Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy

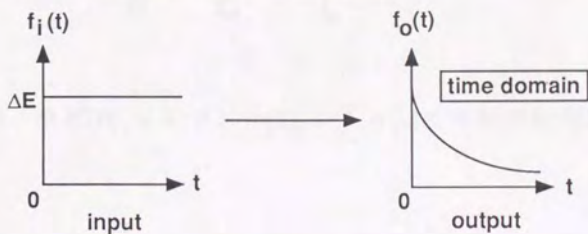
1. Characterization of Electrochemical Processes
2. Inorganic Analysis using Amperometric Electrode

### REFERENCES AND NOTES

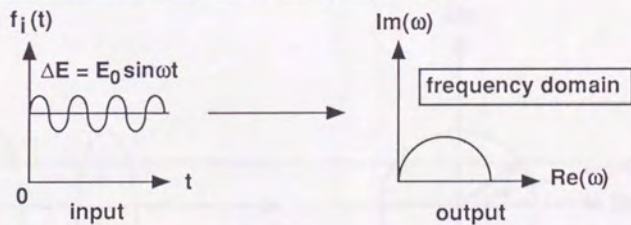




### 1. Large Amplitude Pulse or Step



### 2. Small Amplitude AC Modulation



### Application for Electrochemical System

- 1). Electrode Kinetics under Steady State
- 2). Detailed Analyses using Equivalent Circuit

図3.2 システムの応答特性の測定法

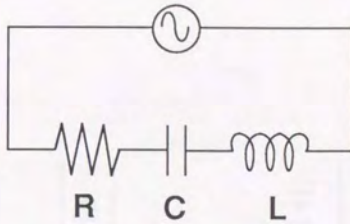


図3.3 抵抗(R),コンデンサ(C),コイル(L)の直列接続回路

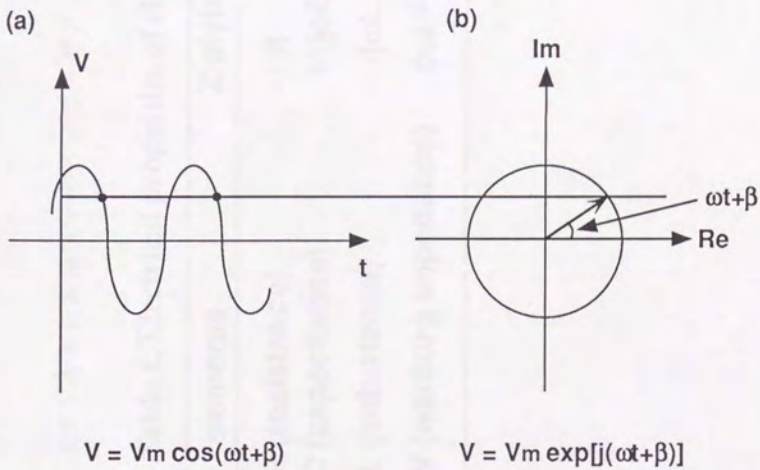


図3.4 交流の表示法  
 (a)時間関数表示  
 (b)ベクトル関数表示

表3.1 各電気回路素子のインピーダンスとアドミッタンス

Table 1. Electrical properties of circuit's elements.

elements	Z style	Y=(1/Z) style
R (resistance)	R	1/R
C (capacitance)	$1/(j\omega C)$	$j\omega C$
L (inductance)	$-j\omega L$	$-1/(j\omega L)$
W (warburg impedance)	$\sigma\omega^{1/2}(1-j)$	$(2\sigma)^{-1}\omega^{1/2}(1+j)$

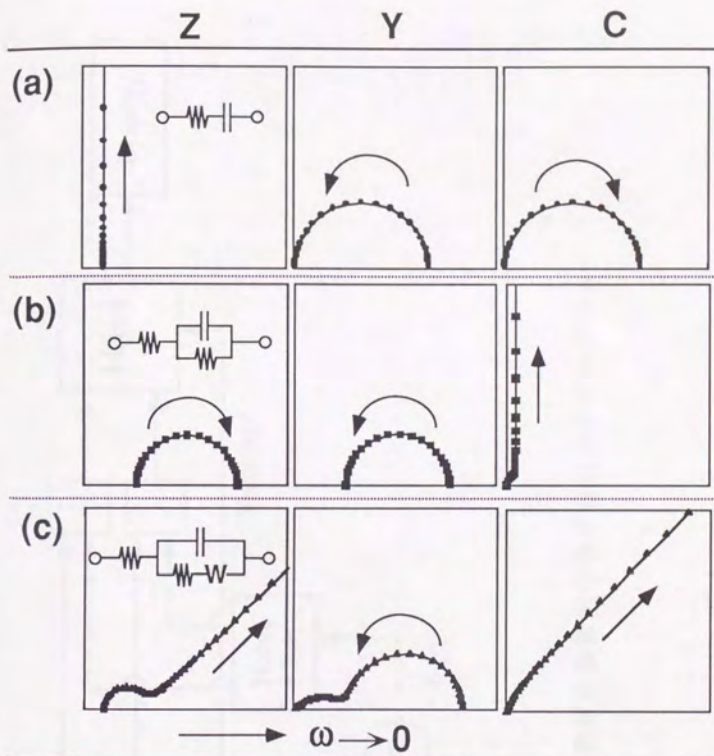


図3.5 基本的な電気回路の各伝達関数の複素平面プロット  
**Z**;インピーダンス, **Y**;アドミッタンス, **C**;キャパシタンス  
 横軸は実軸, 縦軸は虚軸を表す

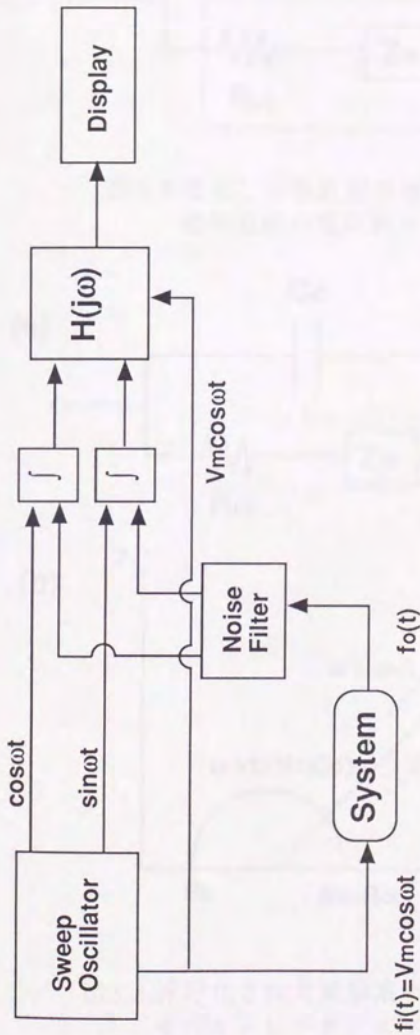


図3.6 周波数解析装置信号系ブロックダイヤグラム

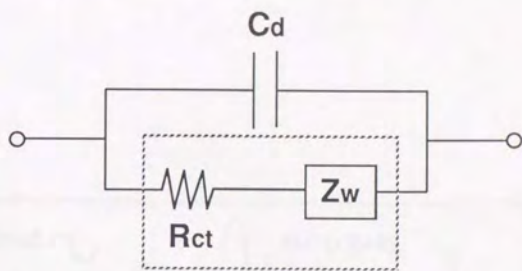


図3.7 電気二重層近傍の線形化された電極過程の電気的モデル

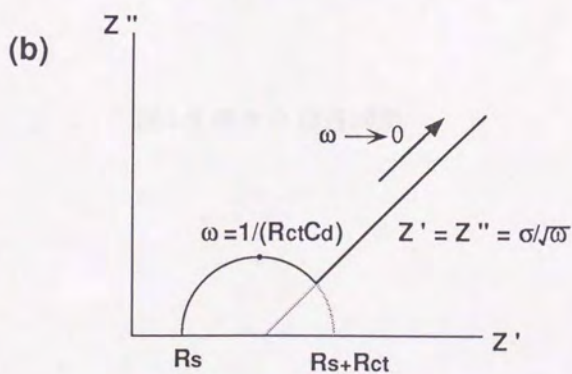
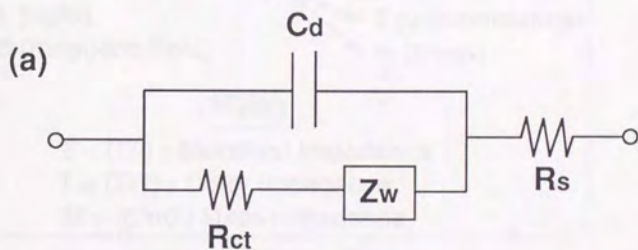


図3.8 線形化された電極系の電気等価回路(a)とそのインピーダンスプロット(b)

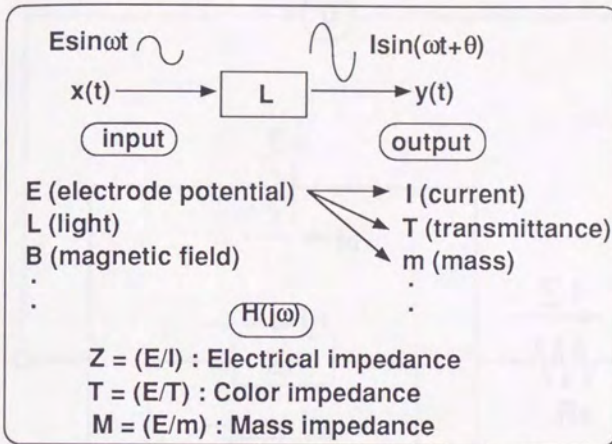


図3.9 様々な伝達関数

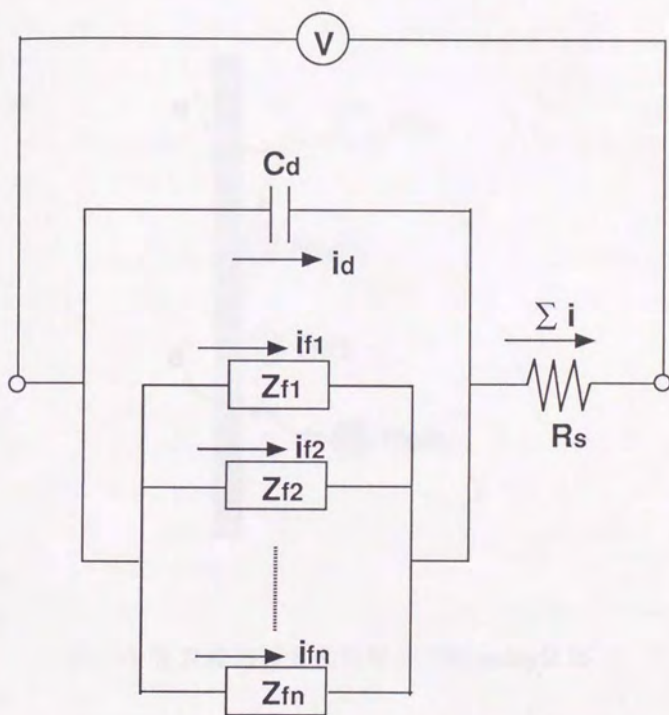


図3.10 ファラディック過程がいくつかの諸過程から構成される場合の電氣的等価回路



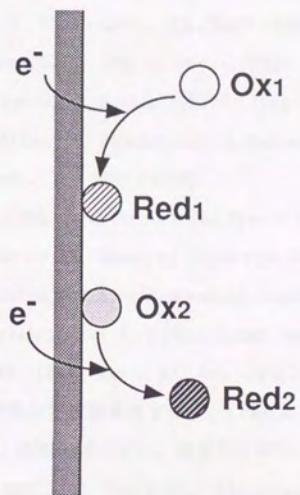


図3.11 吸脱着過程を含む場合のFaraday反応

3 章文献

- (1)P. Delahay, "Double Layer and Electrode Kinetics",  
Interscience Publishers, New York (1965).
- (2)P. Delahay, J. Phys. Chem., 70, 2373 (1966).
- (3)P. Delahay, J. Phys. Chem., 70, 2067 (1966).
- (4)P. Delahay and G. G. Susbielles, J. Phys. Chem., 70, 3150 (1966).
- (5)P. Delahay and G. G. Susbielles, J. Phys. Chem., 70, 647 (1966).
- (6)G. G. Susbielles, P. Delahay and E. Solon,  
J. Phys. Chem., 70, 2601 (1966).
- (7)R. Parsons, "The Structure of the Electrical Double Layer and  
Its Influence on the Rates of Electrode Reactions", in "Advances in  
Electrochemistry and Electrochemical Engineering",  
ed. by P. Delahay, Vol.1, Interscience Publishers, New York, (1961).
- (8)D. C. Grahame, Chem. Rev., 41, 441 (1947).
- (9)玉虫伶太, 電気化学, 東京化学同人, (1991).
- (10)アトキンス, 物理化学(下), 東京化学同人, (1985).
- (11)A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods",  
John Wiley & Sons, (1980).
- (12)H. P. スウ 著, 佐藤平八 訳, フーリエ解析, 北森出版, (1990).
- (13)大石進一, フーリエ解析, 岩波書店, (1990).
- (14)日本化学会編, 実験化学講座9第4版, 丸善, (1991).
- (15)佐藤寿邦, 高橋勝緒, 化学計測のためのエレクトロニクス, 丸善, (1986).
- (16)M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters, "Sine Wave Methods in the  
Study of Electrode Processes", in "Electroanalytical Chemistry",  
ed. by A. J. Bard, Vol.4, Marcel Dekker, New York, (1970).
- (17)高橋勝緒, 電気化学, 53, 872 (1985).
- (18)逢坂哲彌, 小山 昇, 大阪武男, 電気化学法基礎測定マニュアル,  
講談社サイエンティフィック, (1991).
- (19)周波数解析装置モデルS5720B取り扱い説明書, NF回路設計ブロック.

- (20)C. Gabrielle, M. Keddad and H. Takenouti, *Electrochim. Acta.*, 35, 1553 (1990).
- (21)"Proceedings of the First International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy", in *Electrochem. Acta.*, 35, (1990).
- (22)G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, 155, 206 (1959).
- (23)直井勝彦, *化学と工業*, 45, 218 (1992).
- (24)C. Lu and A. W. Czandermaed, "Application of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalance, Methods and Phenomena". Vol.7. Elsevier, NY (1984).
- (25)P. L. Konash and G. J. Bastiaans, *Anal. Chem.*, 52, 1929 (1980).
- (26)T. Nomura, *Anal. Chim. Acta.*, 124, 81 (1981).
- (27)T. Nomura and M. Iishima, *Anal. Chim. Acta.*, 131, 97 (1981).
- (28)T. Nomura, T. Nagamune, K. Izuta and T. S. Weat, *分析化学*, 30, 494 (1981).
- (29)S. Bruckenstein and M. Shay, *Electrochim. Acta.*, 30, 1295 (1985).
- (30)K. K. Kanazawa and J. G. Gordon, *Anal. Chim. Acta.*, 175, 99 (1985).
- (31)K. K. Kanazawa and J. G. Gordon, *Anal. Chem.*, 57, 1770 (1985).
- (32)J. N. Kaufman, K. K. Kanazawa and G. B. Street, *Phys. Rev. Lett.*, 53, 2461 (1984).
- (33)D. Orata and D. A. Buttry, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3574 (1987).
- (34)S. Bourkane, C. Gabrielli and M. Keddad, *J. Electroanal. Chem.*, 256, 471 (1988).
- (35)S. Bourkane, C. Gabrielli and M. Keddad, *Electrochim. Acta.*, 34, 1081 (1989).