電気二重層インピーダンスの動的な挙動

青木 幸一

Dynamic Behavior of Electric Double Layer Impedance

Koichi Jeremiah Aoki*

Received April 4, 2015

Electric double layer capacitance has the time-dependence with the power law of the ac-frequency. The dependence gives rise to a resistance component at the interface when the impedance is measured dynamically. The interfacial resistance does not really exist but is inevitably involved in the measured current as a result of the time-dependent capacitance. It is infinite for dc-response, but decreases with an increase in the ac-frequency in the inversely proportional form. It cannot be discriminated against the heterogeneous kinetics. The frequency-dependence agrees with the behavior of the constant phase element. The capacitance is brought about by orientation of solvent molecules, independent of concentration of salts, kinds of salts, and applied dc-potential. The orientation is modeled by combination of the external electric field and the interaction of nearest neighboring solvent molecules. Since the former conflicts with the latter in the orientation, phases may be formed two-dimensionally with competition, which prolong the relaxation with the lower law.

1. 静的と動的な静電容量

2つの相が接すると、その界面付近で自由エネルギーの化学成分 ΔG が急に変化する。その変化を電位差 $\Delta\phi$ によって測定できたとき、 ΔG は一方の相における界面付近の電気量 q を用いて、 $q\Delta\phi$ で表わされる。それゆえ、 q は界面の電気的な性質の定量的な測りである。

電磁気学では静電容量の実例として、少なくとも次の2例が述べられている。点電荷 q から真空中で r 離れた位置の電位は $\phi = q/4\pi\epsilon_0 r$ であるから、静電容量は $C = q/\phi = 4\pi\epsilon_0 r$ になる。電荷密度 σ と $-\sigma$ をもつ2つの平面電極が距離 d 離れている時、電場は $E = \sigma/\epsilon_0$ 、2平面間の電圧は $\phi = \sigma d/\epsilon_0$ だから、 $C = \epsilon_0/d$ になる。これを以下のように一般化する。電磁気学では2電荷間のクーロン力の場合として電場を定義する。電場ベクトルに沿った位置に関

して積分すると、電位差が得られる。

電荷の大きさは電場に比例し、かつ電位差に比例するから、電荷と電位差は比例する。その比例係数が静電容量である。静電容量は位置による積分の経路や上限・下限に依存するので、電位の位置や荷電体の形状に依存する。 C を求める過程において、電荷量が既知であることが鍵である。

一方、電気化学では電荷の量は自明でない。交流や電位掃引などのように、時間によって変化する電圧 V を静電容量に印加し、応答電流 I を時間積分することにより電荷 q を測定し、 $C = q/V$ から C を

電気化学博物館

(〒910-0804 福井市高木中央 3-1304)

Electrochemistry Museum, Takagichuoh
3-1304, Fukui, 910-0804, Japan,

*E-mail: d930099@yahoo.co.jp

求める。または、電流を測定して、電荷の時間微分 $I = dq/dt = d(CV)/dt$ から C を算出する。たとえば、速度 v で電圧を線形に掃引すると、 C が時間に依らなければ $I = Cv$ となり、測定値 I の v に対する比例関係から C が求められる。電気化学では q を測定する天秤がないため、電流から C を求めざるを得ない。

時間に無関係に q が決まるとき、続いて C が決まるから、そのような C を静的静電容量という。一方、電流が既知の時は、時間変化から求めた q は時間依存する可能性が高い。つまり C も時間依存する可能性があり、その C を動的静電容量という^{1,2)}。 C に周波数（時間）依存性が無ければ、どちらでも挙動は同じである。しかし、市販の電解コンデンサの性能を見る限り、図 1 に示すように周波数が上がると C が小さく測定される³⁾。10 kHz 以下の周波数では C の値は 10% 程度しか減少しないが、図 1B に示すように C を対数で表すと、直線関係が成立する。静的静電容量を求めようとして、直線を低周波に外挿すると、静的静電容量はいくらでも大きくなってしまう。静的静電容量を求めるには「直流を静電容量にかけて C を求めよ」とのマジック実験をせねばならない。

2. 周波数依存性の解析法

静電容量に周波数依存性があるなら、 dC/df を測定し、それを含むような解析に基づいて C を解釈すればよい。 C の周波数依存性を考慮して $q = CV$ を微分すると

$$I = \frac{dq}{dt} = C \frac{dV}{dt} + V \frac{dC}{d\omega} \frac{d\omega}{dt} \quad (1)$$

ここで ω は印加する交流電圧の角速度であり、 $\omega = 2\pi f = 1/t$ を満たす。交流印加電圧 $V = V_0 \exp(i\omega t)$ を式(1)に代入し、 $d\omega/dt$ を実行すると⁴⁾

$$I = i\omega CV - V\omega^2 \frac{dC}{d\omega} \quad (2)$$

図 1(B) の経験的な関係、 $C = C_0 f^{-\lambda}$ (ただし C_0 は $f = 1$ Hz における静電容量) を式(2)に代入して微分を実行すると

$$I = i\omega CV + 2\pi f \lambda CV = (i + \lambda)\omega CV \quad (3)$$

になる。式(3)の電流は、印加電圧から 90° 位相の異なる電流（虚数単位を含む項）と同位相電流との和であるので、式(3)の等価回路は、静電容量によるインピーダンス $1/\omega C$ と抵抗 $1/\omega \lambda C$ との並列結合である（図 2）。ここで並列容量を C_p 、並列抵抗を $R_p = 1/\lambda \omega C$ と表記した。ここで下付き p は並列（parallel）の意味である。

周波数が零（直流）であれば R_p は無限大になり、電気二重層は直流電流を流さない。そのとき電流は C_p にも流れないから、インピーダンスを測定できない。つ

図 1. (A)電解コンデンサ（105°C, 35V, 470 μF）の周波数依存性³⁾ および (B) その静電容量の対数プロット

図 2. 周波数依存性のあるキャパシタ C_d (左) の等価回路 (右)

まり静的静電容量は測定できない。一方、周波数を上げると R_p は小さくなり、あたかも界面に抵抗があるかのように、印加交流電圧と同位相の電流が流れる。界面に抵抗が実在するわけではなく、 R_p は C_d の周波数依存性の結果として測定される見かけ上の抵抗である。

本当に界面に同位相の抵抗が測定されるか実験結果を示そう。概念的には、2枚の平行平板電極間における分極界面のインピーダンスの実数成分 Z_1 を求め、電極間を零に外挿したとき Z_1 が零にならず、 R_p が残ることを示せばよい。この考え方をそのまま実行すると、平板電極のエッジ効果をどのように除くか、電極を絶縁体でシールするときに生ずる浮遊容量の不安定性をどう解決するか、電極間距離を変えた時の電極の平行性をどのように保つかの問題がある。これらを解決するため、白金線を2本平行に水溶液の中に浸し、2本間の距離をマイクロメータで移動させた (図3)⁵⁾。電極面積を決めるための絶縁シールは空気である。円筒2電極間距離と溶液抵抗との関係は、円筒電極における二次元のラプラス式の解 (抵抗は距離に対して対数関数) を参考にし、2本の半径 a 、長さ L の円筒電極が中心間距離 d 離れたときの溶液抵抗を、有限要素法によって算出した⁵⁾。溶液の1:1電解質のモル濃度を c 、その陽イオンと陰イオンのモル伝導度をそれぞれ λ_+ 、 λ_- とすれば、その近似解は

$$R_s = 0.916 \frac{\log(d/a - 1)}{Lc(\lambda_+ + \lambda_-)} \quad (4)$$

で表せる。溶液には、窒素で脱気した 0.5 M ($M = \text{mol dm}^{-3}$) KCl 水溶液を用い、直径

図 3. 電極と溶液のインピーダンス測定用のセル構造

0.1 mm の白金電極線を用いた。1 Hz から 5 kHz の範囲で 10 mV の振幅の交流電圧をかけ、インピーダンスの実数部 Z_1 と虚数部 Z_2 を測定した。直流電位差は 0 V である。電極を酸、有機溶媒、電気化学的電位掃引などにより表面処理を試みたが、このような処理はインピーダンスのデータに無関係だった。電極をガラスやエポキシ樹脂により封じた電極を用いると、インピーダンスは表面処理によって変化した。つまり、表面処理は白金と絶縁体との境界付近の浮遊容量に関係している。

図4にいくつかの周波数において求めた Z_1 を $\log(d/a)$ に対してプロットした。通常に用いられる等価回路によると、溶液抵抗 R_s は界面における静電容量と物理的に直列につながっているから、 $Z = R_s + i/\omega C$ である。つまり、 $Z_1 = 0.916 \log(d/a - 1) / Lc(\lambda_+ + \lambda_-)$ のはずであり、 Z_1 は $\log(d/a - 1)$ に比例する。しかし実験結果は Z_1 に大きな切片が現れた。 x 座標が 0、つまり $\log(d/a - 1) = 0$ は $d = 2a$ ($2a$ は電極の直径) であるから、2電極が接触したことに相当する。接触しても Z_1 が零にならないことは、界面に抵抗 R_p が存在することになる。しかも界面抵抗は周波数と共に減少し、 $R_p = 1/2\pi f \lambda C$ (式(3))を暗示している。ただし $\log(d/a - 1) = 0$ は電極面の一部が接触しただけなので、切片の値を詳細に議論で

図4. 0.5 M KCl 水溶液中において図3のセルを用いて測定した Z_1 の $\log(d/a - 1)$ に対する変化。周波数は(a) 100 Hz、(b) 1000 Hz、(c) 5000 Hz。直線(d)は式(4)からの計算値

図5. 0.5 M KCl 中で、直径 0.1 mm 長さ 10 mm の間隔 2 mm 離れた白金線電極において交流測定した Nyquist プロット。 $\times$ は 1 kHz、 $+$ は 10 kHz の値。 $Z_2 \rightarrow 0$ 、つまり $f \rightarrow \infty$ における Z_1 の外挿値が R_s

きない。

図2の等価回路に溶液抵抗 R_s を直列に入れると、インピーダンスは

$$Z = R_s + \frac{1}{(i + \lambda)\omega C_p} = Z_1 + iZ_2$$

$$Z_1 = R_s + \frac{\lambda}{(\lambda^2 + 1)\omega C_p} \quad (5)$$

$$Z_2 = \frac{-i}{(\lambda^2 + 1)\omega C_p}$$

式(5)によると、 $Z_1 - R_s$ および Z_2 は周波数に反比例する。両者の比を取ると

$$-(Z_1 - R_s)/Z_2 = \lambda \quad (6)$$

式(6)に従う $-Z_2$ を Z_1 に対してプロットすると (Nyquist plot または Cole-Cole plot)、 $Z_2 = 0$ において $Z_1 = R_s$ の切片を持ち、傾き λ の直線が得られるはずである。KCl 水溶液中で平行な 2 本の白金線電極を用いて得られた Nyquist プロットを図5に示す。予想したように直線となり、傾きは $\lambda = 0.095$ となった。通常用いられる理想静電容量と溶液抵抗の直列回路では、 R_s を切る垂直線 ($\lambda = 0$) になる。

理想的な静電容量からのずれを説明するのに、constant phase element (CPE) という解析法が次の式で表すように提案されている⁶⁻⁹⁾。

$$Z = R_s + Q^{-1}(i\omega)^{-\alpha} \quad (7)$$

ここで Q と α は定数である。CPE は実験結果を統一的に説明するための便宜的な方法で、物理的意味合いはない。CPE の解釈として、RC ネットワークからなる等価回路が用いられている¹⁰⁾。式(7)において R_s を除いた Z の実数部は $Q^{-1}\omega^{-\alpha} \cos(\alpha\pi/2)$ 、虚数部は $Q^{-1}\omega^{-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)$ であるから、式(6)は

$$-(Z_1 - R_s)/Z_2 = \cot(\alpha\pi/2)$$

で表せる。つまり $\cot(\alpha\pi/2) = \lambda$ であり、CPE の方法に導入した α は C_p の周波数依存性 ($f^{-\lambda}$) を表すためのべき数に他ならない。換言すれば、静電容量を表すのに経験的に式(7)を用いることは、実に適切である。しかし式(7)は R_p を含まないので、インピーダンスを正確に表現していない。

式(3)、(5)、(6)において、市販されている電解コンデンサの経験式 $C_p = C_0 f^{-\lambda}$ が成立すると仮定した。我々が通常用いる分極性電極において、この式が成り立つだろうか。作用極と対極が対象の形状で同等の電極挙動をする場合、等価回路は図2右にある等価回路の2個分を R_s を挟んだ直列回路になる。式(5)から C_p と

R_p を測定値である Z_1 と Z_2 で表すと

$$R_p = \frac{(Z_1 - R_s)^2 + Z_2^2}{2(Z_1 - R_s)} \quad (8)$$

$$C_p = \frac{-2Z_2}{\omega \{(Z_1 - R_s)^2 + Z_2^2\}}$$

式(4) に続く文章で示した実験を行った。各周波数における Z_1 と Z_2 の値から式(8)により C_p と R_p を算出し、それらを f に対して図 6 と 7 に対数プロットした。図 6 では $\lambda = 0.051$ の直線となった。図 7 では傾きが -0.98 の直線となり、 $R_p = 1/2\pi f \lambda C_p$ を用いれば R_p の f に対するべき数は $\lambda - 1$ だから、実験値である約 -1 に近い。 C_p と R_p 共に、塩の濃度に関係であった。それ故、Gouy-Chapman 式から予想される静電容量の塩濃度に対する平方根の依存

性とは異なった。

3. 低速と高速の限界に現れる課題

図 6 に示した $C_p = C_0 f^{-\lambda}$ の依存性は、周波数が 1 Hz から 10 kHz の領域であった。それを超えた周波数領域ではどうなるか、考える必要がある。実際に、0.1 Hz 以下や 1 MHz 以上の周波数におけるインピーダンスのデータが、数多く報告されている。

式(3)によると、周波数が高くなるにつれて、界面のインピーダンスが低くなり、その結果、溶液抵抗がインピーダンスを支配する。それゆえ、測定された界面のインピーダンスは大きな誤差を含む。図 6 における低濃度 (0.01 M) の C_p の値がばらつくのは、その様子を良く表している。別な問題として、高周波数になるとポテンショスタットの応答が追従しなくなり、一般に $-Z_2$ が大きく測定される (見かけ上のコイル成分が現れ、 C が小さく測定される)。それ故、高周波領域の Nyquist plot は式(6)の直線から $-Z_2$ の大きい方へずれる。そのとき R_s は小さめに見積られる。

界面のインピーダンスは、静的には当然ながら無限大であるが、高速になるほど、界面の抵抗成分は小さく測定され、あたかも界面に電気抵抗で表される反応があるかのように測定される。その実数成分である界面抵抗 R_p は、丁度 Butler-Volmer 式における標準電極反応速度定数 k_s と、等価回路の上では同じである。だから、高速測定を試みても、 R_p に妨害されて k_s を抽出できない。 R_p の関与がないように準静的に電極反応速度を測定すれば、標準電極反応速度定数を測定できる可能性がある。その手法はナノ微小電極法であろう^{11,12)}。ナノ微小電極を用いた結果、半径 1 nm 電極を用いても、外圈型の電荷移動錯体の速度を測定できなかった¹³⁾。この電極の電流密度は、大きな電極を 200 M V s⁻¹ の高速で電位掃引した電流密度と同等である。高速な k_s を測定しようとして短時間測定を試みるほど R_p が

図 6. C_p の f による対数変化。[KCl] = (×) 0.01 M, (○) 0.1 M, (△) 0.5 M KCl.

図 7. R_p の f による対数変化。[KCl] = (×) 0.01 M, (○) 0.1 M, (△) 0.5 M KCl

小さく、つまり k_s が大きく測定されるのが、電極反応速度の測定の歴史だった。おそらく、 k_s ではなく、 R_p が得られたのだろう。

低周波数になると、界面のインピーダンスが大きくなって全電流が小さくなるため、増幅率を上げる必要がある。必然的にノイズも増幅され、測定精度が落ちる。一方、位相を分けるためのロックイン増幅では、ロックイン出力電圧は時間帯のどの部分を平均化するかに依存する。つまり偶然性が混入するために、再現性が落ちる。その結果、0.1 Hz 以下のデータは当てにならない。もし低周波でも $f^{-\lambda}$ の形が成立するならば、 $f \rightarrow 0$ の極限において C_p の値は発散することになる。

Gouy-Chapman (GC) 理論のような静的な電気二重層の性質を議論するには、 C_p の $f \rightarrow 0$ の極限値を必要とする。遅い電位掃引などを用いて静的に近い C_p を正確に測定する方法を開発する必要がある。

近年、電気二重層容量の応用としてスーパーキャパシタと呼ばれる大容量の静電容量が作られている。スーパーキャパシタの一つの課題は、漏れ電流である。その原因として、酸化還元反応の関与が示唆されている¹⁴⁾が、 R_p も原因の一つになろう。

4. 静電容量を生む原因

古典的な電気二重層の考え方では、測定される静電容量 C_d は、内部層と言われる電極に吸着した溶媒やイオンが生み出すヘルムホルツ容量 C_H と GC 理論で知られる外部電圧によるイオンの不均一分布から生じる静電容量 C_D との直列結合 $1/C_d = 1/C_H + 1/C_D$ である。Grahame をはじめとする詳細な実験結果¹⁵⁾によると、通常の電気化学的測定の条件では $C_H < C_D$ であるため、イオン不均一分布による $1/C_D$ の影響は小さい。一方、電気二重層の理論では、イオンの有限の大きさを議論する際でも原理は GC 理論に基づいているので、影響の小さい部分の変化を議論し

ていることが多い。理論と実験の展開方向が一致していないのが現状である。

何が電気二重層容量を決めるか、統一的に測定してみた。変数は、分極領域における直流電位、イオンの種類、イオンの濃度、溶媒の種類およびその物理的性質である。すべての実験結果は、図 3 のような浮遊容量を含まない白金電極線を用いた。塩濃度の高い溶液の直流電位依存性を調べるには、Ag|AgCl 参照極を用いた。塩濃度の低い溶液では参照極から漏れる塩濃度の増加をなくすため、図 3 のセルを用い、電位依存性を求めなかった。すべての測定において、 Z_1 と Z_2 は式 (6) を満たし、つまり Nyquist plot は直線で、 λ は 0.1 に近い値であった。log C_p および log R_p の log f に対するプロットは、図 6 と 7 程度の相関を持った直線関係であった。

脱気した水溶液中の白金線における分極の電位領域は 0.0 から 0.4 V vs. Ag|AgCl であった。その領域における $f=1$ Hz における C_p の電位依存性を図 8 に示す⁴⁾。『塩化物イオンは電極に特異吸着するため電位依存性が小さいが、フッ化物イオンは電極に特異吸着しないために大きな電位依存性が現れる』との意見はあるが、実際は白金電極における C_p の値はほとんど電位依存性がない。分極領域を超えると (0 V 以下および 0.4 V 以上)、 C_p が急に大

図 8. 直流電位に対する 1 Hz における C_p の依存性。溶液は 0.1 M の (□) KF, (○) KCl, (△) KBr

図9. 濃度 0.05 mM の塩酸中における C_p の直流電位依存性。周波数は (a) 1.6, (b) 3.2, (c) 10, (d) 100 Hz

きくなり、CV の電流電位曲線における電流上昇と類似した。 $C_H > C_D$ が成立するように塩濃度を徹底的に下げると、GC 理論から予想される電位依存性が見えてくるかもしれない。HCl の濃度をインピーダンスの測定限界である 0.05 mM まで下げたときの $(C_p)_{f=1}$ の直流電位依存性を図9に示す¹⁶⁾。3 Hz 以下の低周波では、電位依存性が現れた。0.05 mM 以下ならば、GC 理論の電位依存性を証明できると思います、 $1/C_d$ を GC 理論による静電容量の電位変化部分 $\cosh(FE/RT)$ の逆数に対してプロットしてみた¹⁶⁾。ただし理論式は絶対電位を用いているので、プロットが直線になるよう、電位に適切な係数を掛けた。直線の傾きは GC 理論による値 $(RT/2\varepsilon_0\varepsilon F^2c)^{1/2}$ の 1/10 以下だった。GC 理論が証明されたという従来の実験データは、単に C_d の電位依存性に谷が現れたという視覚的な情報だけである¹⁵⁾。谷のへこみ程度の実験値は、GC の理論値と全く異なる。

図 10 には C_p のイオン濃度依存性を示す。GC 理論では C_D がイオン濃度の平方根に比例するが、そのような傾向はみられない。

結局、 C_p は電位と塩の種類に依存しない。次に確かめるべき変数は、溶媒の種類であろうと考え、13 種類の溶媒を変え

図10. 塩の濃度に対する 1 Hz における直流の自然電位における C_p の依存性。溶液は(□) KF, (○) KCl, (△) KBr, (●) KI

てインピーダンスを測定した¹⁷⁾。ただし非プロトン系溶媒には有機塩を用いた。比誘電率、双極子モーメント、沸点、粘性に対して C_p をプロットしたが、簡単な関係は得られなかった。モル分子容積から算出した分子直径 d_{mv} の逆数に対して C_p をプロットすると直線関係が得られたので、分子の大きさが C_p に関係している。しかし大きな切片があったので、 $C_p = \varepsilon/d_{mv}$ とはならない。溶媒分子が電場によって配向したときの分子直径 d_{or} が C_p を表すと考え、分子モデルから d_{or} を算出した。図 11 に C_p の $1/d_{or}$ に対する変化を示す。この結果から、

$$C_p = \varepsilon_0 \varepsilon_{sat} / d_{or} \quad (9)$$

の形で表わされることがわかった。ここで ε_{sat} は溶媒に共通な値 6 ± 2 である（下付き sat は saturated の意味）。この物理的意味は、 C_p は巨視的である比誘電率 ε_r に依らず、電極上で配向した溶媒の配向分極の仕方によって決まる。 ε_{sat} が溶媒に共通であることは、界面を横切る自由エネルギー差が補償されるよう、双極子モーメントや大きさを調節することにより実効的な配向子をすると考えられる。

ここで求めた $\varepsilon_{sat} = 6$ は電極の幾何学的面積を基準にして得られた。しかし溶媒が電極に接する面積は、表面の凹凸によって少なくとも数倍は大きい。つまり

図 11. 種々の溶媒で測定した 1 Hz における C_p の $1/d_{or}$ による変化

ε_{sat} の値は 6 より数倍小さいはずである。

5. 周波数依存性の原因

さて、なぜ静電容量が周波数依存性を示すかの説明が欲しい。電極は等電位であるから、電極に接した溶媒分子の配向時間はピコ秒以下であり、秒単位で静電容量が変化する測定結果とは、著しく異なる。この説明として、電気二重層の構造に関心のある専門家は、(i) 電極の不均一性が 10^{12} 以上の応答性を引き延ばして

図 12. 電極上における双極子の配向の模式図。(A) 2 種類の角度を持った配向が作る長時間後の安定相。(B、C)点 a と b から発展した局所的な安定相で、c においてエネルギーが増大

いる¹⁸⁻²¹⁾、と考えている。一方、工業部門関連では (ii) 電極粉の個性の絡み合いおよび溶液抵抗の関連において種々の遷移時間がありうると考えている。(i)の詳細を考えてみる。

溶媒分子が電極上で電場により配向するためには、隣接した溶媒分子間の相互作用が重要になる。簡単のため、デバイル理論^{22,23)}のような熱揺動を無視する。双極子モーメントを持つ溶媒分子は、電場方向に向く。一方、双極子が電極平面上に密に並ぶには、交互に逆向きに並ぶほうがエネルギー的に有利である。2 種類の作用が混合すると、図 12(A)に示すような 2 種類以上の角度をもった配向が安定になる。この平面配向の角度は、双極子間相互作用と電場作用との平衡状態における兼ね合いから計算して求めた一例である。この配向が、図 12(B)における電極の位置 a と b で起きたとする。相互作用がそれぞれ右と左へ伝わって安定化配向すると、相互作用エネルギーの高い点が点 c に出現する。エネルギーを下げるには、a-c 間または b-c 間のいずれかの配列を逆にせねばならない。図 12(C)のように、点 b において双極子が左右逆向きに配向し始めると、点 c ではさらにエネルギーが上がる。右か左のいずれかの相の双極子配向をすべて安定状態に変えるには、相間の競合が起きるため、長い時間が必要である。この現象は、結晶成長の時間変化に類似している。

以上の予想のモデルとして、2 次元のイジングモデルが挙げられる。電場による配向か、溶媒分子の双極子間相互作用による配向かの選択は、つまり図 12 の 2 種類の配向は、磁気スピンの平行か反平行かの選択に相当する。静電容量は磁化に相当する。著者はこれまで種々のイジングモデルを利用した相転移に関する解析解およびシミュレーションの結果を本会の討論会で報告してきた。その動的性質を示せば良い。そのモンテカルロシミュレーションの時間遷移を図 13 に示す。た

図 13. イジング 2 次元モデルのモンテカルロシミュレーションによる無次元静電容量と時間との関係の一例

だし横軸はスピンの反転試み回数に適切な数値を掛けたものなので、スピン反転に無効な時間などを含んでおり、正確な時間ではない。長時間では静電容量の対数は時間の対数に一次、つまり、静電容量は周波数のべき乗に比例することが分かる。

結局、電極上における溶媒分子の並び方の不均一性が、静電容量の周波数依存性を引き起こすと考えられる。これは、「電極が不均一であると、周波数依存性が大きくなる」¹⁸⁻²¹⁾という経験的事実と一致する。単結晶面の露出した白金や金の電極を用いたら、周波数依存性がなくなるに違いないと予想される。局所的な単結晶面の確認は走査型トンネル顕微鏡 (STM) などで調べられる。ところが図 12(C)の点 a と b の差を無くするためには、電極全体にわたって (例えば最小 $(0.1 \text{ nm})^2$) ステップの無い単結晶構造であることを確認せねばならない。原子配列の観測できる STM の測定範囲は $(10 \text{ nm})^2$ 程度であるから、測定に関わる電極全面積にわたって確認するには、 10^8 枚の異なる場所における STM 像を測定し、すべてが均一な単結晶面であることを調べなければならない。この作業は事実上、不可能である。それ以前に、 $(0.1 \text{ nm})^2$ の電極面積を持つステップの無い 2 次元結晶平

面を作製することそのものが、常温では困難である。

高配向熱分解黒鉛 (HOPG) の剥離面はグラファイトの basal 面が並んでいるが、規則正しい配列は局所的である。HOPG 電極 2 枚の間に溶液を挟み込んで測定される交流インピーダンスは、 $\lambda = 0.05$ となり²⁴⁾、多結晶面の白金の値 0.1 より周波数依存性が小さい。グラフェン片を積層した HOPG 電極では、積層数の対数と共に一次関係で λ が増加する²⁴⁾。多孔質炭素棒では λ は 1 以上になる。相互作用が複雑になると λ が大きく、つまり周波数依存性が大きくなる。これらの個別のデータを総合すると、周波数依存性は、図 12 に示すように、平面上の相形成の安定化への動的挙動と考えることができる。

6. 結論

電荷は容易に移動するから、本来あるべき姿である静的静電容量を求めるのが難しい。測定しようと手を下すだけで、電荷の量が変わるので、得られるものは動的静電容量である。化学の世界では、物質の静的な化学構造を図示して理解を深めてきたが、界面インピーダンスの場合、従来の静的な図示では理解を誤る。測定から容易に得られる $C = C_0 f^{-\lambda}$ の関数形は、動的静電容量の近似式であり、静的静電容量へ外挿できる形ではない。静的容量が求められないので、静的容量を議論している GC 理論は、実験的検証が困難である。

電気二重層容量が周波数依存性を持つため、それを測定すると、界面抵抗の形で見かけの抵抗が測定される。界面抵抗は等価回路上、電荷移動の電極反応速度定数と同じ形をしているので、高速測定によって速度定数を求められない。

電気二重層静電容量は、イオンの濃度、種類、直流電位に依存せず、主に溶媒の性質によって決まる。しかし溶媒の誘電率や双極子モーメントによるのではなく、溶媒分子が配向したときの実効的な分子

の長さによって決定される。双極子の配向には、電場と双極子間相互作用の2種類があるため、2次元配向には複数の相が形成しうる。それらが競合するので、エネルギーの最小を取るのに、結晶成長と類似な競争的過程を取りうる。それゆえ、静電容量には長時間の緩和が伴う。

参考文献

- 1) J. D. Pearson, D. H. Trevena, *J. Electron. Control*, **6**, 74 (1959).
- 2) D. J. Ijntema, H. A. C. Tilmans, *Sens. Actuat.* **35**, 121 (1992).
- 3) 日本ケミコン株式会社テクニカルノート、アルミ電解コンデンサの上手な使い方, Fig-8, <http://www.chemi-con.co.jp/catalog/pdf/al-j/al-sepa-j/001-guide/al-technote-j-150101.pdf>.
- 4) Y. Hou, K. J. Aoki, J. Chen, T. Nishiumi, *Univ. J. Chem.* **1**, 162 (2013).
- 5) K. Aoki, Y. Hou, J. Chen, T. Nishiumi, *J. Electroanal. Chem.*, **689**, 124 (2013).
- 6) A. Lasia, in: R. E. White, B. E. Conway, J. O'M. Bockris (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 32, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, p. 143.
- 7) L. Nyikos, T. Pajkossy, *Electrochim. Acta*, **30**, 1533 (1985).
- 8) G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* **176**, 275 (1984).
- 9) P. Zoltowski, *J. Electroanal. Chem.* **443**, 149 (1998).
- 10) For example, S. Fletcher, V. J. Black, I. Kirkpatrick, *J. Solid State Electrochem.*, **18**, 1377 (2014).
- 11) K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.* **235**, 87 (1987).
- 12) K. Aoki, *Electrochem. Commun.* **7**, 523 (2005).
- 13) K. J. Aoki, C. Zhang, J. Chen, T. Nishiumi, *J. Electroanal. Chem.* **706**, 40 (2013).
- 14) For example, T. Tevi, A. Takshi, *J. Power Sources*, **273**, (2015) 857.
- 15) D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947).
- 16) X. Zhao, K. J. Aoki, J. Chen, T. Nishiumi, *RSC Adv.*, **4**, 63171 (2014).
- 17) Y. Hou, K. J. Aoki, J. Chen, T. Nishiumi, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10153 (2014).
- 18) J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo, L. O. S. Bulhoes, *J. Electroanal. Chem.*, **452**, 229 (1998).
- 19) T. Pajkossy, *Solid State Ionics*, **176**, 1997 (2005).
- 20) R. Leek, N. A. Hampson, *Surf. Technol.*, **7**, 151 (1978).
- 21) S. Cotgreave, N. Hampson, P. Morgan, M. Welsh, R. Leek, *Surf. Technol.* **13**, 107 (1981).
- 22) P. Debye, *Marx' Handbuch der Radiologie; Akad. Verlag. Leipzig*, Vol. 6, 1925, p. 618.
- 23) 久保亮五, 熱学・統計力学, 裳華房, 1976, 19版, pp. 257–259.
- 24) H. Wang, K. J. Aoki, J. Chen, T. Nishiumi, X. Zeng, X. Ma, *J. Electroanal. Chem.* **741**, 114 (2015).