金属の析出反応での電気化学的インピーダンスで観察される誘導性挙動の理論的解釈

板垣 昌幸*, 渡辺 邦洋*, 小浦 延幸*

Interpretation of Inductive Loop in Electrochemical Impedance during Metal Deposition

Masayuki ITAGAKI*, Kunihiro WATANABE* and Nobuyuki KOURA*

The origin of inductive behavior in electrochemical impedance during metal deposition was discussed based on numerical analysis. Impedance was calculated by the modulation of adsorption coverage $\Delta\theta/\Delta E$ as follows: $1/Z = A_F + j\omega C_{dl}$, $A_F = a_{A1} + a_{A2} \Delta\theta/\Delta E$, $\Delta\theta/\Delta E = a_{\theta1}/(j\omega a_{\theta2} + 1)$, where A_F is admittance, C_{dl} capacitance of electric double layer, ω angular frequency, and a_i constant. Results of calculation indicate that the following adsorption processes are related to inductive behavior in metal deposition: (i) adsorbed intermediate in consecutive reaction, (ii) cathodic adsorbed species as catalyst, and (iii) anodic adsorbed inhibitor.

Key Words: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Inductive loop, Deposition

1. 緒 言

近年、電気化学的インピーダンス分光法 (EIS)¹⁾ は界面反応機構に対する有力な測定法の1つになっている。電極/水溶液界面での電気化学的反応は図1に示すような等価回路を仮定して解析する場合が多い。ここで、 C_{dl} は電気二重層容量であり、 Z_F は電極反応のファラデーインピーダンスである。ただし、実際の電気化学的測定では溶液の抵抗が無視できないため、図1の回路を直列に溶液抵抗を考慮しなければならない。電極反応に吸着過程や中間体が存在せず、単純な電荷移動で反応が進行するとみなせる場合、 Z_F を反応抵抗 R_c とすることが出来る。この場合、この回路による電気化学的インピーダンスは図2 (a) のように容量性半円の軌跡を描く。なお、本報ではすべての電気化学的インピーダンスの軌跡を複素平面上に示す。金属の溶解・析出反応での電気化学的インピーダンスには図2 (b) に示すような誘導性半円が容量性半円とともに観察されることがある^{2), 3)}。このような誘導性挙動は吸着体の存在から説明される場合が多いが、定性的な説明に終わる場合がほとんどである。一方、誘導性半円は幾何学的にはインダクタンス L と抵抗 R_L の直列に反応抵抗 R_c が並列となった Z_F で表わされる (図2 (b))。これにより、電気化学的インピーダンス応答を幾何学的に再現することはできるが、 L は電極反応に関する物理的意味をもたず、実際に測定結果を説明することはできない。鉄の溶解反応では誘導的挙動が観察されることが知られているが、Keddam ら² は、3種の吸着体を仮定した反応モデルによるシミュレーション

Fig. 1 Equivalent circuit for a metal/solution interface. C_{dl} and Z_F represent a capacitance of electric double layer and a Faradaic impedance.

ンで電気化学的インピーダンス応答を説明した。この解析は溶解の吸着中間体とインピーダンスの誘導性半円を直接関係付けたもので、さらに、 $Ni^{4)}$ 、 $Fe-Cr^{5)}$ など他の金属の溶解反応の解析も行っている。一方電析反応では、 $Cu^{6)}$ および $Zn^{7)}$ に誘導性挙動が観察されている。しかしながら、これまでに金属の電析反応での誘導性挙動について、個々の反応系に対しては解析されているものの、一般的な説明はなされていない。著者らは既報⁸⁾において金属のアノード溶解反応に現れる誘導性挙動と吸着過程の関係を系統的に解析した。金属の電析反応の電気化学的インピーダンスも、単純化した電析素過程を仮定することで、アノード溶解反応での解釈と類似の扱いが行えるものと考えられる。そこで本報では、金属の電析反応の電気化学的インピーダンス応答に現れる誘導性挙動と電極上に生成する吸着体 (および中間体) の関係を系統的に理論付けることを目的とする。

*東京理科大学 理工学部 (〒278-8510 千葉県野田市山崎2641)
Fac. of Science and Technology, Science Univ. of Tokyo
(2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba, 278-8510)

Fig. 2 Schemes of electrochemical impedances which show a capacitive loop (a) and capacitive and inductive loops (b) on the complex plane.

2. 理 論

2. 1 周波数領域における吸着体の電極被覆率の複素平面上での軌跡

溶液中の化学種 A_{sol} が吸着体 B_{ad} となり、逐次反応により化学種 C へと還元される以下の反応を考える。

(右向きの反応速度 K_1 , 左向きの反応速度 K_{-1})

ここで、式(1), (2)の右向きの反応がカソード反応である場合は $n_i < 0$, 化学反応の場合は $n_i = 0$ となる。さらに、反応速度 K_i は電極電位 E の関数である。

$$K_i = k_i \exp(b_i E) \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 k_i は $E = 0$ での反応速度定数である。また、 b_i は Tafel 係数 (V^{-1}) であり、アノード反応では $b_i > 0$, カソード反応では $b_i < 0$ である。 B_{ad} が単原子(分子)層で吸着し、その吸着が Langmuir の吸着等温式に従うとした場合、 B_{ad} の物質収支はその電極被覆率を θ とすると、

$$\beta(d\theta/dt) = K_1(1-\theta) - (K_{-1} + K_2)\theta \quad \dots\dots\dots(4)$$

となる。ここで、 β は B_{ad} が単原子(分子)層の最大吸着量 (mol/cm^2) を意味する。さらに、定常での電極被覆率 θ は、 $d\theta/dt = 0$ から以下となる。

$$\theta = K_1 / (K_1 + K_{-1} + K_2) \quad \dots\dots\dots(5)$$

式(4)をフーリエ変換した後に、第一次項までテーラー展開すると、

$$j\omega\beta\Delta\theta = \{b_1K_1 - (b_1K_1 + b_{-1}K_{-1} + b_2K_2)\theta\} \Delta E - (K_1 + K_{-1} + K_2)\Delta\theta \quad \dots\dots\dots(6)$$

となる。ここで、 $j = \sqrt{-1}$ である。式(6)に式(5)を代入し、変形すると以下となる。

$$\Delta\theta/\Delta E = a_{\theta 1} / (j\omega a_{\theta 2} + 1) \quad \dots\dots\dots(7)$$

Fig. 3 Two loci which $\Delta\theta/\Delta E$ describes on the complex plane.

Case (1): $a_{\theta 1} > 0, a_{\theta 2} > 0$,
Case (2): $a_{\theta 1} < 0, a_{\theta 2} > 0$

$$a_{\theta 1} = K_1 \{ (b_1 - b_{-1})K_{-1} + (b_1 - b_2)K_2 \} / (K_1 + K_{-1} + K_2)^2 \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$a_{\theta 2} = \beta / (K_1 + K_{-1} + K_2) \quad \dots\dots\dots(9)$$

以上より、 $\Delta\theta/\Delta E$ は時定数 $1/a_{\theta 2}$ をもって、複素平面上に半円の軌跡を描く。 K_i と β は正の数なので常に $a_{\theta 2} > 0$ となることから、 $\Delta\theta/\Delta E$ が描く軌跡は $a_{\theta 1}$ の符号に依存して二通りとなる。図3で2種類の半円を示したが、 $a_{\theta 1} > 0$ で第四象限 ($\text{Re}\{\Delta\theta/\Delta E\} \geq 0, \text{Im}\{\Delta\theta/\Delta E\} \leq 0$) に軌跡を示す場合を case (1) とし、 $a_{\theta 1} < 0$ で第二象限 ($\text{Re}\{\Delta\theta/\Delta E\} \leq 0, \text{Im}\{\Delta\theta/\Delta E\} \geq 0$) に軌跡を示す場合を case (2) とする。

2. 2 吸着反応とアドミッタンス・インピーダンスの関係

吸着体が関与する反応では電流 i は電位 E と θ の関数であることから、電位変調が微小であり、電極反応が線形近似できる場合、微小電流変化は以下の関係を持つ。

$$\Delta i = a_{A1} \Delta E + a_{A2} \Delta \theta \quad \cdots \cdots (10)$$

ここで、 a_{A1} と a_{A2} は係数であり、素過程の反応速度から決定される。係数に関する詳細は「3. 結果と考察」で記述する。電極反応のアドミッタンス A_F は式 (10) から以下のように導かれる。

$$A_F = \Delta i / \Delta E = a_{A1} + a_{A2} \Delta \theta / \Delta E \quad \cdots \cdots (11)$$

さらに、ファラデックインピーダンス $Z_F (= \Delta E / \Delta i)$ は次式で表わされる。

$$Z_F = 1 / A_F \quad \cdots \cdots (12)$$

以上の結果から、 Z_F の周波数特性は $\Delta \theta / \Delta E$ に支配されることがわかる。よって、 $a_{\theta 1}$ 、 $a_{\theta 2}$ 、 a_{A1} 、 a_{A2} の値を計算により求めることによって、 Z_F の周波数依存を決定することができる。一般的に固/液界面の電気化学的インピーダンス Z は、図 1 に示したように Z_F と C_{d1} の並列の等価回路で表わされるので、

$$1/Z = 1/Z_F + j\omega C_{d1} \quad \cdots \cdots (13)$$

の関係を持つ。

3. 結果と考察

ここでは、金属の電析反応に関連するいくつかの典型的な吸着反応を仮定した場合の電気化学的インピーダンスの理論式を導き、誘導性半円の出現条件を検討する。

3. 1 逐次反応

逐次の電析反応機構は、式 (1)、(2) で表わされ、 A_{sol} 、 B_{ad} 、 C をそれぞれ、溶液中のイオン $M_{sol}^{-(n_1+n_2)}$ 、吸着中間体 $M_{ad}^{-n_2}$ 、金属 M で置き換えることができる。

この場合の反応によって流れる電流は以下となる。

$$i = F \{ n_1 K_1 (1 - \theta) + (n_2 K_2 - n_1 K_{-1}) \theta \} \quad \cdots \cdots (14)$$

ここで、 F はファラデー定数である。式 (14) を第一次項までテーラー展開する。

$$\begin{aligned} \Delta i = F [\{ n_1 b_1 K_1 (1 - \theta) \\ + (n_2 b_2 K_2 - n_1 b_{-1} K_{-1}) \theta \} \Delta E \\ + (n_2 K_2 - n_1 K_1 - n_1 K_{-1}) \Delta \theta] \quad \cdots \cdots (15) \end{aligned}$$

ここで θ は式 (5) で表わされ、 a_{A1} と a_{A2} は以下のように導かれる。

$$\begin{aligned} a_{A1} = F K_1 \{ (n_1 b_1 + n_2 b_2) K_2 \\ + n_1 (b_{-1} - b_{-1}) K K_{-1} \} / (K_1 + K_{-1} + K_2) \quad \cdots \cdots (16) \end{aligned}$$

$$a_{A2} = F \{ n_2 K_2 - n_1 (K_1 + K_{-1}) \} \quad \cdots \cdots (17)$$

反応 (1) はカチオンの吸着、反応 (2) はカソード反応であることから、 $b_1 < 0$ 、 $b_{-1} > 0$ 、 $b_2 < 0$ 、 $n_1 \leq 0$ 、 $n_2 < 0$ となる。従って、式 (16) から常に $a_{A1} > 0$ となる。

Fig. 4 The calculated electrochemical impedance, Z , in consecutive reaction.

$n_1 = -1$, $n_2 = -1$, $C_{d1} = 10^{-4} F cm^{-2}$, $\beta = 10^{-8} mol cm^{-2}$, $b_1 = -30V^{-1}$, $b_{-1} = 10V^{-1}$, $b_2 = -10V^{-1}$, $K_1 = 10^{-8} mol s^{-1} cm^{-2}$, $K_{-1} = 10^{-8} mol s^{-1} cm^{-2}$, (1) $K_2 = 10^{-8} mol s^{-1} cm^{-2}$, (2) $K_2 = 2 \times 10^{-8} mol s^{-1} cm^{-2}$, (3) $K_2 = 5 \times 10^{-8} mol s^{-1} cm^{-2}$, (4) $K_2 = 10^{-7} mol s^{-1} cm^{-2}$.

既報⁸⁾において、 Z が誘導性半円を示す条件は、 $a_{A1} > 0$ および $a_{\theta 1} a_{A2} > 0$ であることを報告した。ゆえに、誘導性半円の出現は $a_{\theta 1}$ と a_{A2} の符号によって決定される。任意の反応パラメーターを仮定した場合に描かれる Z の軌跡を図 4 に示す。(2) の場合を除いて、 Z は 2 つの半円の軌跡を示す。これらの内、高周波数側の半円は反応抵抗と電気二重層容量による緩和過程に起因するものであり、低周波数側の半円は吸着反応に起因するものである。図 4 では、 K_2 の値のみを変化させている。低周波数側の半円は、 K_2 が小さい場合に容量性となり、 K_2 が大きいと誘導性となる。図 4 で仮定したパラメーターから計算される $a_{\theta 1}$ は負の値となる。式 (17) で K_2 が $n_1 (K_1 + K_{-1}) / n_2$ より大きい場合に a_{A2} は負となり、誘導性半円が現れる。この結果は、電気化学的インピーダンスに誘導性挙動があらわれるためには、電析の逐次反応 (式 (1)、(2)) において第二段階の反応速度が比較的大きいことが必要であることを意味する。(2) の場合低周波側の半円が現れないのは、 $a_{A2} = 0$ となり、吸着反応が Z に影響しないためである。

図 5 は、 b_1 を変化させた場合の Z の軌跡を示す。 b_1 の絶対値が大きいほど、誘導性半円がはっきりすることがわかる。この結果は、吸着速度の電位依存が大きいほど、誘導性挙動が明確となることを意味する。

3. 2 吸着種が電析の触媒として働く場合

ここでは添加剤または金属イオンの吸着種が電析の触媒として働く場合の電気化学的インピーダンスを考察する。ここでの吸着反応は式 (1) で表わされる。式 (1) で電

Fig. 5 The calculated electrochemical impedance, Z , in consecutive reaction.

$n_1 = -1, n_2 = -1, C_{ad} = 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}, \beta = 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}, b_{-1} = 10 \text{ V}^{-1}, b_2 = -10 \text{ V}^{-1}, K_1 = 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}, K_{-1} = 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}, K_2 = 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2},$
(1) $b_1 = -40 \text{ V}^{-1}$, (2) $b_1 = -30 \text{ V}^{-1}$,
(3) $b_1 = -20 \text{ V}^{-1}$, (4) $b_1 = -10 \text{ V}^{-1}$.

荷移動を伴わない場合には $n_1 = 0$ となる。この吸着反応では反応 (2) の過程は含まれないため、 $\Theta, \Delta\theta/\Delta E$ は式 (5), (7)~(9) に $K_2 = 0$ を代入することで求められる。

$$\Theta = K_1 / (K_1 + K_{-1}) \quad \text{.....(5)'}$$

$$\Delta\theta/\Delta E = a_{\theta 1} / (j\omega a_{\theta 2} + 1) \quad \text{.....(7)}$$

$$a_{\theta 1} = (b_1 - b_{-1}) K_1 K_{-1} / (K_1 + K_{-1})^2 \quad \text{.....(8)'}$$

$$a_{\theta 2} = \beta / (K_1 + K_{-1}) \quad \text{.....(9)'}$$

吸着がカソード吸着型であれば $b_1 < 0, b_{-1} > 0$ であり、アノード吸着型では $b_1 > 0, b_{-1} < 0$ となる。ここで、カソード吸着型とは、電位が卑になるほど吸着量が増すものを意味し、カチオンなどの吸着が対応する。逆に、アノード吸着型とは、電位が貴になるほど吸着量が増すものを意味する。この場合の電析反応は以下となる。

ここで、反応 (18) はカソード反応であり、 $b_3 < 0, n_3 < 0$ となる。反応 (1) と反応 (18) から

$$i = F \{ n_1 K_1 (1 - \Theta) + (n_3 K_3 - n_1 K_{-1}) \Theta \} \quad \text{.....(19)}$$

となる。前節と同様の式展開により、 a_{A1}, a_{A2} は以下のように導かれる。

$$a_{A1} = F K_1 \{ n_1 (b_1 - b_{-1}) K_{-1} + n_3 b_3 K_3 \} / (K_1 + K_{-1}) \quad \text{.....(20)}$$

$$a_{A2} = F \{ n_3 K_3 - n_1 (K_1 + K_{-1}) \} \quad \text{.....(21)}$$

触媒の吸着をアノード吸着型とカソード吸着型に分けて、 Z の軌跡を議論する。はじめにアノード吸着型では、 $b_1 > 0, b_{-1} < 0, n_1 \geq 0$ なので、 $a_{\theta 1} > 0, a_{A1} > 0$,

Fig. 6 The calculated electrochemical impedance, Z , for metal deposition in the presence of adsorbed species as catalyst.

$n_1 = -1, n_3 = -2, C_{ad} = 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}, \beta = 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}, b_1 = -30 \text{ V}^{-1}, b_{-1} = 10 \text{ V}^{-1}, b_3 = -10 \text{ V}^{-1}, K_1 = 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}, K_{-1} = 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2},$
(1) $K_3 = 6 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$,
(2) $K_3 = 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$,
(3) $K_3 = 2 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$,
(4) $K_3 = 4 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

$a_{A2} < 0$ となるため ($a_{A1} > 0, a_{\theta 1} a_{A2} < 0$)、誘導性挙動を示すことはない⁸⁾。次にカソード吸着では、 $a_{\theta 1} < 0, a_{A1} > 0$ となるので、 a_{A2} の符号が誘導性半円の出現を左右する。図 6 に K_3 の値を変化させた場合の Z の計算結果を示す。(1) の場合 $a_{\theta 2} > 0$ なので、 $a_{\theta 1} a_{A2} < 0$ となり、低周波数側の半円は容量性となる。 K_3 の値を大きくした場合 (図 6 中 (3), (4))、 $a_{\theta 1} a_{A2} > 0$ となり、低周波数側の半円は誘導性となる。 K_3 は触媒反応速度であることから、以上の結果は強い触媒となる吸着種の吸着量が分極とともに増加する場合に電気化学的インピーダンスに誘導性半円が現れることを意味する。

3. 3 インヒビターの吸着が電析反応サイトに影響を及ぼす場合

ここでは、吸着種が電析の触媒としては機能せず、吸着サイトが式 (22) で示す電析反応サイトを減少させる場合について考える。

ここで、反応 (22) は電析反応なので、 $b_4 < 0, n_4 < 0$ となる。この場合の吸着反応は式 (1) で表わされ、 $\Theta, \Delta\theta/\Delta E$ は式 (5)', (7), (8)', (9)' で表わされる。吸着体が存在しない位置 ($1 - \Theta$) で電析反応 (式 (22)) が起こるとすると、電流は以下となる。

$$i = F \{ (n_1 K_1 + n_4 K_4) (1 - \Theta) - n_1 K_{-1} \Theta \} \quad \text{.....(23)}$$

さらに, a_{A1} , a_{A2} は以下のように導かれる。

$$a_{A1} = FK_{-1} \{n_1(b_1 - b_{-1})K_1 + n_4 b_4 K_4\} / (K_1 + K_{-1}) \dots\dots\dots (24)$$

$$a_{A2} = -F \{n_1(K_1 + K_{-1}) + n_4 K_4\} \dots\dots\dots (25)$$

前節と同様に, アノード吸着型とカソード吸着型に分けて Z の軌跡を考察する。はじめに, カソード吸着型インヒビターの場合には, $b_1 < 0$, $b_{-1} > 0$, $n_1 \leq 0$ から, $a_{\theta 1} < 0$, $a_{A1} > 0$, $a_{A2} > 0$ となり ($a_{A1} > 0$, $a_{\theta 1} a_{A2} < 0$), 誘導性挙動を示すことはない⁸⁾。次にアノード吸着型インヒビターの場合は, $b_1 > 0$, $b_{-1} < 0$, $n_1 \geq 0$ から, $a_{\theta 1} > 0$, $a_{A1} > 0$ となる。 $K_4 > |(n_1/n_4)(K_1 + K_{-1})|$ に, $a_{A2} > 0$ となり, Z は誘導性半円を示す。この結果より, 分極とともにインヒビターの吸着量が減少することで電析速度(カソード電流)が大きくなる現象により誘導性挙動が現れることが分かる。

4. ま と め

本報では, 吸着体が関与する電析反応について, 電気化学的インピーダンスを理論的に導き, 誘導性半円の出現条件を検討した。Langmuir 型の吸着を仮定した場合には, 以下の反応が誘導性挙動を示す可能性がある。

- (1) 吸着中間体を含む逐次電析反応,
- (2) カソード吸着体が触媒として働く電析反応,

- (3) アノード吸着型インヒビターが存在する場合の電析反応。

最後に, 本報での解析では電析反応を単純化させており, 現実には他の要因が入り込む可能性があることを付け加える。すなわち, 三次元吸着反応, 吸着体間の相互作用, 三次元析出, 電流線分布, などである。いずれにしろ本報の結果は, 電析反応に現れる誘導性挙動に対する根本原理を示すもので, 条件に応じてさらに詳細な解析に応用することができるものと考えられる。

(Received February 9, 1998 ; Accepted May 1, 1998)

文 献

- 1) 板垣昌幸 ; 材料科学, **32**, 281 (1995)
- 2) I. Epelboin and M. Keddam ; *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1052 (1970)
- 3) M. Keddam, O. R. Mattos and H. Takenouti ; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 257, 266 (1981)
- 4) M. Keddam, H. Takenouti and N. Yu ; *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2561, 266 (1985)
- 5) M. Keddam, O. R. Mattos and H. Takenouti ; *Electrochim. Acta*, **31**, 1147, 1159 (1985)
- 6) 小浦延幸, 渡辺邦洋, 山岸 武 ; 表面技術, **44**, 70 (1993)
- 7) I. Epelboin, M. Ksouri and R. Wiart ; *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1206 (1975)
- 8) 板垣昌幸, 渡辺邦洋 ; 電気化学, **65**, 758 (1997)