

九州大学中央分析センター

41

センター  
ニュース

平成 5 年 6 月

目 次

分析機器解説シリーズ(40) . . . . .	1
電気化学インピーダンススペクトロスコピー	
装置利用状況(平成4年) . . . . .	6
装置利用経費表 . . . . .	8
平成5年度中央分析センター委員 . . . . .	10
第11回中央分析センター講演会報告 . . . . .	12

分析機器解説シリーズ(40)  
電気化学インピーダンススペクトロスコピー

総合理工学研究科 江口浩一

## 1. はじめに

交流インピーダンス測定は古くから電気化学セルの解析などに用いられているが、最近では Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) とよばれるほど周波数の広い範囲での測定がごく簡単に迅速に行えるようになった。ベクトルインピーダンスメータ、交流ブリッジ、LCRメータ、FFTアナライザなどがインピーダンス測定法としてあげられる。周波数応答アナライザは正弦波に対する定常応答の解析法として高精度で、電気化学セルの交流インピーダンスの測定に威力を発揮する。中央分析センター工学部分室の登録されている Solartron 製 1250A 型はこの方式の機器である。

直流による抵抗あるいは定常電圧、電流測定では2重層コンデンサについての情報が得られないばかりか、通電による反応物の生成により測定対象となる系が変化してしまう可能性もある。このような問題はセルに与えられた直流分極電圧に小さな交流信号を付加することにより解決できる。しかも付属のコンピュータにより周波数スイープを行うことにより多数の電気化学的現象に関する情報を収集できる。電気化学的な電池を考えた場合セル抵抗にはファラデー抵抗、電解質抵抗、電極抵抗などに分類できるが直流では個々の成分の寄与を分離できない。しかし電解質と電極の界面反応周波数応答の違いを利用してそれぞれの寄与を分離することができる。

## 2. インピーダンス解析の電気化学セルへの応用<sup>1)</sup>

最も一般的なインピーダンス解析ではインピーダンス  $Z$  ( $Z = Z' + jZ''$ ) の実数成分  $Z'$  と虚数成分  $Z''$  を角周波数 ( $\omega = 2\pi f$ ) の関数として測定する。図1に示す簡単な抵抗成分  $R_1$ 、 $R_2$  と容量成分  $C$  からなる回路について考える。インピーダンス  $Z$  は

$$Z = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + j\omega C} \quad (1)$$

で表され、実部  $Z'$  と虚部  $Z''$  はそれぞれ

$$Z' = R_1 + R_2 / (1 - \omega^2 C^2 R_2^2) \quad (2)$$

$$Z'' = -\omega C R_2^2 / (1 - \omega^2 C^2 R_2^2) \quad (3)$$

となる。実数成分  $Z'$  と虚数成分  $Z''$  を複素面上にプロットしたものを Cole - Cole プロットとよぶ。式2、3から  $\omega$  を消去すると  $\{ Z' - R_1 - (R_2/2)^2 \} + Z''^2 = (R_2/2)^2$  となり複素面上のプロットは図2のように  $Z'$  軸上に中心をもつ  $R_2$  の直径の半円となる。 $Z'$  軸切片が  $R_1$  及び  $R_1 + R_2$  となることから  $R_1$ 、 $R_2$  の大きさを知ることができる。また半円の頂点の角周波数  $\omega_0$  では  $Z'' = R_2/2$  と

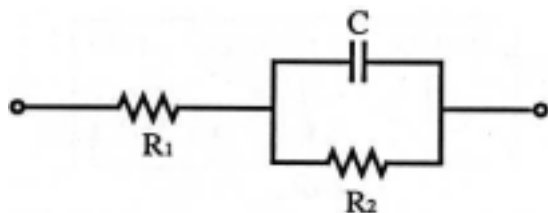


図1 等価回路

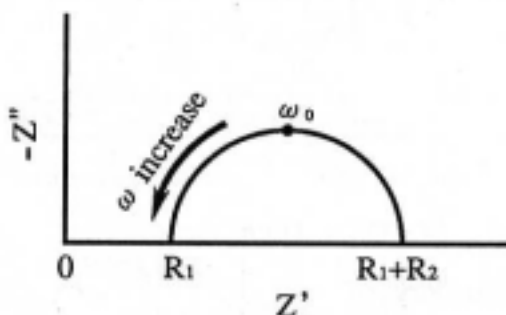
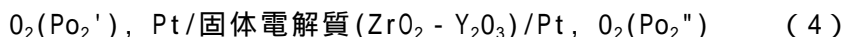


図2 図1の回路のCole-Coleプロット

なるため  $\omega_0 R_2 C = 1$  の関係から  $C$  を求めることができる。



のような固体電池系の等価回路として図1を考えると、 $R_1$ が固体電解質内のイオン伝導の抵抗に  $R_2$ が固体電解質/電極/気相の3相界面における  $1/2O_2 + 2e^- = O_2^-$  ( $O_2^-$ は固体中の格子酸素)のような電極反応に、 $C$ が電解質/電極界面の2重層容量と考えることができる。固体中の伝導に比して、電極反応の成分は電子伝導体(Pt)と電解質( $ZrO_2 - Y_2O_3$ )との界面に大きな容量と抵抗が存在する点の特徴である。

直流を用いた抵抗及び起電力測定では(4)の電気化学系全体からの情報しか得られないのに対し、インピーダンス解析によりCole-Coleプロットを描くことにより電極反応とイオン伝導のそれぞれの寄与を両者の応答周波数の違いを利用して分離測定することができる。さらに高周波数領域まで測定を進めると固体電解質内のイオン伝導の抵抗も容量成分との並列回路と見なされるようになり、粒子バルクのイオン伝導と粒界におけるイオン伝導をそれらの応答周波数の違いにより分離測定できる(図3)。一方電極の円弧よりも低周波数側には気相の拡散による応答が現れることもある。実際のインピーダンススペクトルにはWarburgインピーダンスが含まれていたり、分布をもった微小なR、C成分の組み合わせのため図1のような理想的な場合に比べはるかに複雑である。したがってスペクトルの解析には通常コンピューターによるカーブフィッティングがなされる。

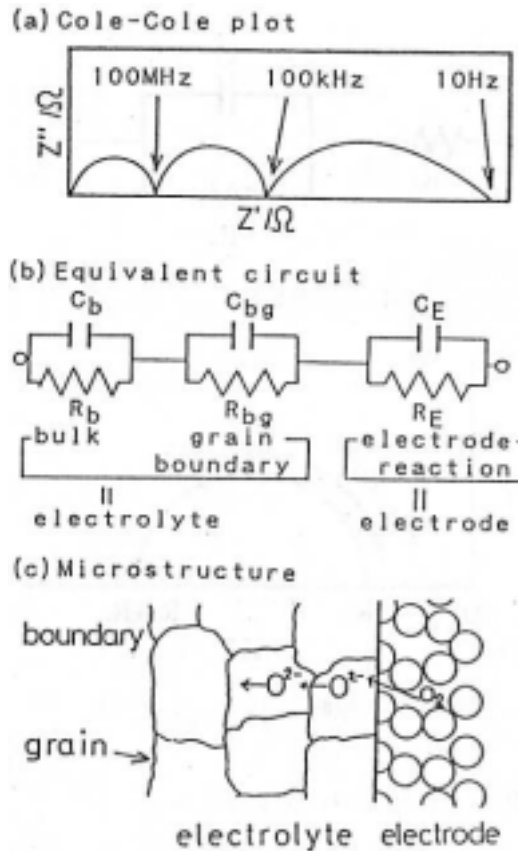


図3 電極 / 固体電解質界面のインピーダンススペクトル、等価回路及び微細構造の模式図<sup>3)</sup>

### 3. インピーダンス分析器及びシステム

電解質内の伝導から電極反応までを解析するには数 100MHz 以上の高い周波数から数 MHz までの広い範囲のインピーダンスを測定する必要がある。しかし實際上 MHz 領域以上になると測定系の浮遊容量の影響が現れるため測定は困難となることも多い。このほか測定系のノイズをいかに除去するかが重要である。

現在著者らは市販のインピーダンスアナライザとして Hewlett Packard の 4192 型 (5Hz - 13MHz) や Solartron の 1260 型 (10 $\mu$ Hz - 32MHz) を使用している。4192 型は 5Hz 未満の超低周波数領域の測定や後述のポテンシostat との結合はできないが高周波数領域の測定には 1260 型よりも使いやすいようである。いずれも 2 極のインピーダンス測定には単体のみで使用することができる。1260 型や前述の 1250A 型などいわゆる周波数応答アナライザと呼ばれる機器は超低周波数領域の測定に特に有効である。<sup>2)</sup> これは正弦波を被測定系に印加し一周期の正弦波の振幅と位相の変化を検出して系の伝達応答を演算する。発振正弦波から応答信号の実数成分と虚数成分を求める。複数回積算を行うことにより測定周波数以外のノイズを著しく小さくすることができる。ある周波

数での積算が終了した後、スイーパが次の測定周波数を設定する。

(4)のような電池系ではしばしば2つの電極それぞれの分極抵抗を分離測定する必要がある。電池の放電時のアノード、カソードの分極抵抗を分離測定するためには1260型などとポテンシostatを組み合わせ、さらに試料上に安定な電位を有する参照電極を取り付けた3極構造とする(図4)。インピーダンスアナライザからの交流信号はポテンシostatの出力端子を通して試料のカソード、アノード間に供給し、参照電極/カソード(または参照電極/アノード)間の電圧及び試料間の電流を電圧信号に変換したものをインピーダンスアナライザに入力する。先と同様にCole-Coleプロットからカソード(またはアノード)の分極抵抗を評価することができる。本測定法の上限の周波数は組み合わせるポテンシostatの性能で決まる。現在最も高い周波数まで追従できる市販のポテンシostatで1MHzが上限値である。

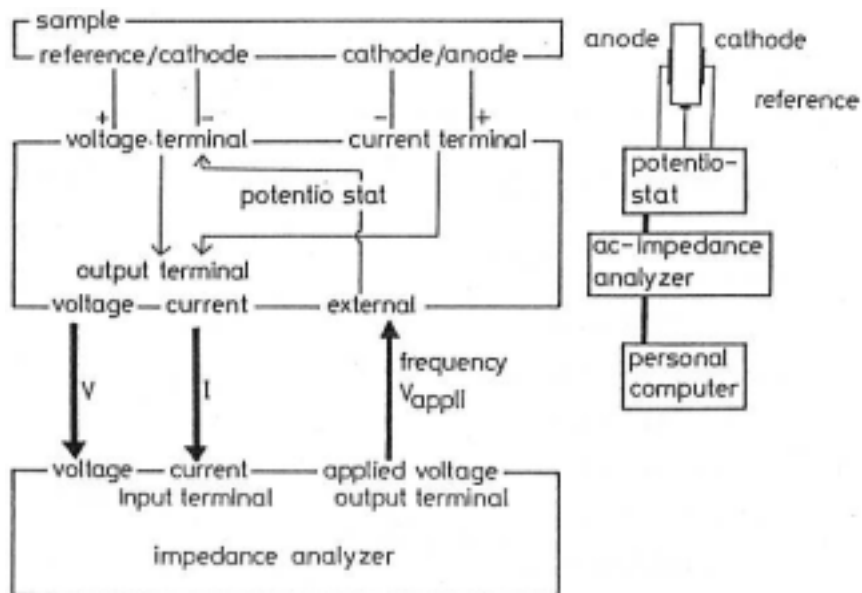


図4 参照電極によるカソード及びアノード分極の分離測定<sup>3)</sup>

#### 4. おわりに

電気化学インピーダンススペクトロスコピーの応用について主として固体電池系を例にとり概説した。この手法は他にも溶液系、半導体材料、ECD材料、センサ材料、腐食など様々な電気化学系において異なる時定数を持つ成分により構成された回路の解析に有効である。またインピーダンスアナライザは通常インピーダンス測定以外にも様々な機能を持っており電気化学系以外にも広範囲な応用分野がある。

参考文献

- 1 . D.D.Macdonald, Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes, R.Varma, J.R.Selman eds. (1991) Wiley Interscience.
- 2 . 東陽テクニカ技術レポート
- 3 . 井上高教、九州大学学位論文(1992)

中央分析センター装置利用状況（筑紫地区）

（平成4年1月～12月）

No.	センター機器名	件数	時間
1	高周波2極スパッタ装置	78	1,569
2	ラバープレス	80	47
3	真空蒸着装置	61	164
4	雰囲気中液体急冷装置	108	165
5	エスカオージェ表面分析装置	0	0
6	セイコー熱分析装置	161	300
7	レーザー粒径解析システム	12	19
8	超高圧物性測定装置	3	4
9	集中法粉末X線回折計	69	118
10	4軸型自動X線回折計	12	65日
11	島津X線回折計	0	0
12	蛍光線分析装置	2	2
13	ラウエカメラ	9	38
14	超伝導核磁気共鳴装置	34	433

No.	登録機器名	件数	時間
1	FX100-FT-NMR	39	32
2	JMN-GSX-270型NMR	5	5

中央分析センター工学分室利用状況

(平成4年1～12月)

装置名	管理	件数	時間
超伝導核磁気共鳴吸収装置	センター	806	997
ICP質量分析装置	センター	108	280
X線回折計	センター	281	809
走査型電子顕微鏡	センター	330	354
フーリエ変換赤外分光光度計	センター	109	97
表面張力測定装置	センター	11	79
高速液体クロマトグラフ	センター	333	576
熱天秤	センター	62	267
示差熱分析装置	センター	50	165
マイクロフォトメーター	センター	22	21
画像解析処理装置	センター	25	80
金属中水素分析装置	センター	8	3
金属顕微鏡	センター	53	72
インピーダンス測定装置	センター	66	394
オートグラフ	センター	16	29
カールフィッシャ水分計	センター	7	5
電気炉	センター	1	10
レーザーラマン分光光度計	量子物性化学	8	15
超伝導核磁気共鳴吸収装置(AC-250P)	人工酵素化学	2,119	2,419
超伝導核磁気共鳴吸収装置(AMX500)	人工酵素化学	483	870
シンクログラフ	分子システム設計学	1,105	281
核磁気共鳴吸収装置	分子情報システム学	698	231
走査型電子顕微鏡	応用無機化学	245	706
イオンコーティング装置	応用無機化学	223	48
核磁気共鳴吸収装置	応用有機化学	3,505	519
精密天秤	応用有機化学	153	28
ガスクロマトグラフ質量分析計	応用有機化学	364	253
光透過式粒度分布測定装置	機能物質工学	2	2
表面積測定装置	機能物質工学	20	55
超高分解能走査型電子顕微鏡	機能物質工学	230	630
示差走査熱量計	機能物質工学	222	507
プラズマデポジション装置	機能材料化学	15	67
透過型電子顕微鏡	機能材料化学	155	653
イオンシニング装置	機能材料化学	2	3
核磁気共鳴吸収装置	応用分析化学	63	143
分光けい光光度計	応用分析化学	73	100
円二色分散計	電子・4	142	599
発光分析装置	材工・2	3	9

中央分析センター（筑紫地区）装置利用経費表

No.	装置名	利用経費(円)				備考
		A		B		
		1件当り	1時間当り	1件当り	1時間当り	
1	*エスカスキャンニングオージェ表面分析装置	4,000	3,000			件数 + 時間
2	蛍光X線分析装置			1,000		
3	エネルギー分散型X線回折計	2,000		1,000		件数又は日
4	*4軸型自動X線回折計	10,000				1日
5	島津X線回折計			500		
6	集中法粉末X線回折計	2,000	2,000	1,000	1,000	
7	Weissenbergカメラ	2,000		1,000		
8	X線小角散乱装置			4,000		
9	*質量分析計（JEOL-01SG-2型）	(1) LM(m/e < 800) 5,000 (2) LM(m/e 800) 10,000 (3) GC-LM 8,000 (4) HM 8,000 (5) GC-HM 15,000				LMの解析はm/e 1500 データ解析の場合は以下の 経費を加算 2,000円/ピーク 2,000円/ピーク 5,000円/ピーク
10	電子スピン共鳴装置	1,500		500		
11	*超伝導核磁気共鳴装置	2,000	6,000			1件は20分以内、 20分増すごとに2,000円追加
12	核磁気共鳴吸収装置（JNM-PHX60型）			500		
13	*核磁気共鳴吸収装置（JNM-FX-100型）		3,000			試料は依頼者が調整
14	*多核種用FT型NMR（JNM-FX-100型）		3,000			試料は依頼者が調整
15	レーザー粒径解析装置			3,000		チャート1枚
16	回折格子遠赤外分光光度計			500		
17	分光蛍光光度計				300	
18	フーリエ変換赤外分光時計			5,000		+100円/チャート
19	*原子吸光・蛍光発光・分光分析装置		1,200			原子吸光は光源に限られる
20	*C, H, N 元素分析計	550 900 350				C, H C, H, N N
21	*電子式精密自動天秤	300				
22	超高压物性測定装置			10,000	1,000	1件は2週間以内
23	示差走査熱量計			1,000 1,500	500 1,000	標準型 低温型
24	双子型恒温壁熱量計				800	
25	メスbauer分光分析装置			5,000		件数又は日
26	光散乱光度計			3,000		
27	汎用型滴定記録装置			500		
28	雰囲気中液体急冷装置			5,000		ノズル持参
29	ラウエカメラ			200		
30	高周波2極スパッタ装置	2,000		1,000		
31	ラバープレス	1,000		500		1回
32	*水銀圧入式ポロシメーター	1,000				
33	熱分析装置			500		

- (1) 上記経費表中、A欄は担当オペレーターに依頼、B欄は依頼者が装置を利用した場合の経費を示します。  
 (2) 上記経費表中の\*印は、担当オペレーターが操作する装置で依頼者は操作できません。  
 (3) 利用時間は1時間単位で計算します。



中央分析センター工学分室（箱崎地区）

No.	装置名	利用経費(円)				備考	
		A		B			
		1件当り	1時間当り	1件当り	1時間当り		
1	核磁気共鳴吸収装置(R-24B)	1,000			700		
2	*核磁気共鳴吸収装置(R-600)	2,000					
3	核磁気共鳴吸収装置(R-90H)	1,000		700			
4	*超伝導核磁気共鳴吸収装置 (JNM-GSX400)	1,000				通常測定料金 1,000 円 加算料金(温度変化1点につき 昇温:400円 降温:500円 長時間測定 1,000 円)	
5	*超伝導核磁気共鳴吸収装置 (Bruker AC-250P)	2,000				長時間測定 3,500 円 温度変化 400 円/点(高温) 1,000 円/点(低温)	
6	*超伝導核磁気共鳴吸収装置 (Bruker AMX500)	2,000				通常測定料金 2,000 円 (1件は20分以内,20分増 す毎に2,000円加算)	
7	ガスクロマトグラフ質量分析計	3,000		1,000		チャート2m以上の場合は A:1,000円/m, B:500円/mを加算	
8	*質量分析計(M-2500)	15,000	5,000				
9	高速液体クロマトグラフ				400		
10	X線回折計	1,500	1,500		500		
11	走査型電子顕微鏡(MSM-6)	2,000		1,000		200円/写真1枚	
12	走査型電子顕微鏡(ABT-32) (WET-SEM)	2,000			1,000	フィルム代は別料金	
13	*超高分解能走査型電子顕微鏡	20,000					
14	*透過型電子顕微鏡	4,000					
15	*イオンコーティング装置		200				
16	イオンコーティング装置			200			
17	*イオンシニング装置	2,000					
18	フーリエ変換赤外分光光度計	1,500		500		Nujol法 KBr法 溶液法 ATR法	注1件ごとの 測定時間が1時間を 超える場合は1時間 につき1件とみなし て件数を加算する
		2,500		1,000			
19	分光けい光光度計	700			300		
20	円二色分散計				500		
21	誘導結合プラズマ質量分析装置	4,000			2,000	但しこれら溶液導入に限る レーザー,ETV導入は1時間 につき500円加算する	
22	*発光分析装置	1,000					
23	熱天秤(TG-30)	1,000			500		
24	示差熱分析装置(DTA-30)	1,000			500		
25	示差走査熱量計	1,000			500		
26	双子型恒温壁熱量計	3,000			2,000		
27	金属中水素分析装置	600		300		校正 A:1,000円/回 B:600円/回	
28	シンクログラフ				100		
29	シンクログラフ				100	シンクロットは利用者負担	
30	マイクロフォトメーター			50		チャート 100円/mを加算	
31	表面張力測定装置		600		300		
32	インピーダンス測定装置				100		
33	光透過式粒度分布測定器	1,000			500		
34	表面積測定装置	1,000			500		
35	精密天秤	300			100		
36	プラズマデポジション装置				1,000		
37	ガラスキャピラリー作成装置				250		
38	金属顕微鏡				100	フィルムは各自持参	
39	電気炉				150		
40	画像処理解析装置				1,000		
41	材料試験機	2,000			500		
42	カールフィッシャ水分計	500			300	直接測定	
		1,000			500	気化装置使用	

- (1) 上記経費表中、A欄は担当オペレーターに依頼、B欄は依頼者が装置を利用した場合の経費を示します。  
(2) 上記経費表中の\*印は、担当オペレーターが操作する装置で依頼者は操作できません。  
(3) 利用時間は1時間単位で計算します。

平成5年度九州大学中央分析センター委員会委員

委 員	セ ン タ ー 長	教 授	箴 島	豊
	工 学 部 長	"	国 武	喜
	大学院総合理工学研究科長	"	神 田	則
	理 学 部	"	阿 知 波	紀 郎
	"	"	香 月	勲
	工 学 部	"	加 藤	昭 夫
	"	"	林	安 徳
	農 学 部	"	谷 口	栄 二
	"	"	坂 井	克 己
	医 学 部	"	井 上	尚 英
	歯 学 部	"	太 田	道 雄
	薬 学 部	"	兼 松	顯
	教 養 部	"	立 田	清 朗
	大学院総合理工学研究科	"	竹 下	齊
	応用力学研究所	"	吉 田	直 亮
	機能物質科学研究所	"	金 改	修 司
	工 学 分 室 長	"	高 木	誠

平成5年度九州大学中央分析センター運営委員会委員

委 員 長	センター長（食糧化学工学）	教 授	箴 島	豊
委 員	工学分室長（応用物質化学）	"	高 木	誠
	理 学 部（化学）	"	香 月	勲
	工 学 部（応用物質化学）	"	梶 山	千 里
	農 学 部（農芸化学）	"	谷 口	栄 二
	薬 学 部（製薬化学）	"	兼 弘	顯
	大学院総合理工学研究科（材開）	"	荒 井	弘 通
	医 学 部	"	井 上	尚 英
	機能物質科学研究所	"	金 政	修 司
	中央分析センター	助教授	坂 下	寛 文

平成5年度九州大学中央分析センター工学分室  
委員会委員

委員 長	分 室 長	教 授	高 木 誠
工学部委員	(土 木 系)	教 授	楠 田 哲 也
	( 建  )	助教授	大久保 孝 昭
	(電 気 系)	助教授	栗 焼 久 夫
	(機 械 系)	教 授	山 本 雄 二
	(化 機)	教 授	若 林 勝 彦
	(応 化)	教 授	梶 山 千 里
	( " )	助教授	山 田 淳
	(資 源)	教 授	井 澤 英 二
	(材 工)	教 授	福 島 久 哲
	(造 ・ 航)	講 師	篠 田 岳 思
	(応 原)	教 授	木 下 智 見
	(応 理)	助教授	原 一 広
理学部委員	地球惑星科学	教 授	青 木 義 和
	生 物 学	助教授	太和田 勝 久
農学部委員	農 芸 化 学	教 授	谷 口 栄 二
	食料化学工学	教 授	箴 島 豊
中央分析センター運営委員会工学部委員		教 授	梶 山 千 里

平成5年度中央分析センター幹事

センター長	箴 島 豊	総理工(材開)	三 浦 則 雄
工学分室長	高 木 誠	機 能 研	小 林 宏
理 学 部	岡 崎 篤	中 分	坂 下 寛 文

平成5年度工学分室幹事

分室長	高 木 誠	工学部(応化)	新 海 征 治
工学部(応化)	梶 山 千 里	" ( " )	山 田 淳
" ( " )	今 坂 籐太郎	" (材工)	林 安 徳

## 第 11 回中央分析センター講演会報告

第 11 回中央分析センター講演会が平成 5 年 3 月 11 日（木）筑紫地区共通管理棟大会議室にて、午後 1 時より午後 3 時まで開催されました。

教養部・吉村和久助教授が「固相分光法の開発と展開」について、医学部・井上尚英教授が「化学兵器の歴史」について講演されました。

講演会は箴島センター長による挨拶に始まり、立田教授（教養部）を座長として吉村助教授、箴島センター長を座長として井上教授の講演が行われました。両先生にはそれぞれ御専門のテーマにつき該博なる講演をなされ、引続き活発な質疑応答があり、多数の来聴者に深い感銘を与え盛会裡に終了しました。