

インピーダンス測定法Ⅲ.  
交流インピーダンス法

水 流 徹

## 1 はじめに

電気化学反応は、一般に反応速度が電流に、反応の駆動力が過電圧に対応することから、電流または電位の経時変化から電極反応機構や反応の過程を解析する方法が多く用いられている。サイクリックボルタンメトリーやクロノポテンショメトリーをはじめとする時間領域での解析に対し、電極系の動的な特性を周波数領域で解析することも可能で、交流インピーダンス法は最もよく知られた方法である。

ここでは、交流インピーダンス法の考え方、基本的な測定法、いくつかの系におけるインピーダンス特性およびこの方法の新しい展開について解説する。

## 2 交流インピーダンスをどう考えるか

まず時間領域と周波数領域の解析の関係を見ておこう。

一般に非定常法には、電極系に時間的に変化する入力電圧または電流  $f(t)$  を与え、それに応答する電流または電圧  $g(t)$  の時間変化を測定、解析する方法（時間領域の解析）と、周期波（例えば正弦波） $F(\omega)$  を与え、その定常応答  $G(\omega)$  を周波数  $\omega$  の関数として測定、解析する方法（周波数領域の解析）とがある。これらの方法は、以下に示すようにフーリエ変換を介して表裏の関係になっている。

系に  $\delta(t)$  という幅の狭い単位のパルスを与えたとき、出力が  $h(t)$  であったとする。例えば、電流パルスを与えると電気二重層の充・放電や反応物の拡散による過電圧の変化は時間的に遅れを生じ、波形が崩れることになる (Fig. 1(a))。このときの応答  $h(t)$  は系のインパルス応答と呼ばれ、系の入出力の特性値である。Fig. 1(b) に示すように、時間的に変化する入力  $f(t)$  は大きさの異なる連続するインパルス列とみなされ、応答  $g(t)$  も大きさの異なるインパルス応答列の和 ((1) 式) となり、(2) の畳み込み積分で表わされる。

$$g(t) = \sum_{k=1}^{\infty} f(k\Delta t) h(t-k\Delta t) \Delta t \quad (1)$$

$$g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) h(t-\tau) d\tau = f(t) * h(t) \quad (2)$$

一方周波数領域において、ある周波数  $\omega$  における入力  $F(\omega)$  と出力  $G(\omega)$  は、

$$G(\omega) = H(\omega) F(\omega) \quad (3)$$

$$H(\omega) = |H(\omega)| \exp -j\phi(\omega)$$

で表わされ、 $H(\omega)$  はシステム関数（正弦波伝達関数）、 $\phi(\omega)$  は位相差と呼ばれる。 $H(\omega)$  の周波数特性は、印加したそれぞれの周波数  $\omega$  における  $F(\omega)$  と  $G(\omega)$  の比から求める方法、あるいは多数の周波数成分を含む波形を一時に印加して解析する方法がある。

ここで、 $h(t)$  と  $H(\omega)$  の関係を考えてみよう。(2) 式をフーリエ変換すると右辺は

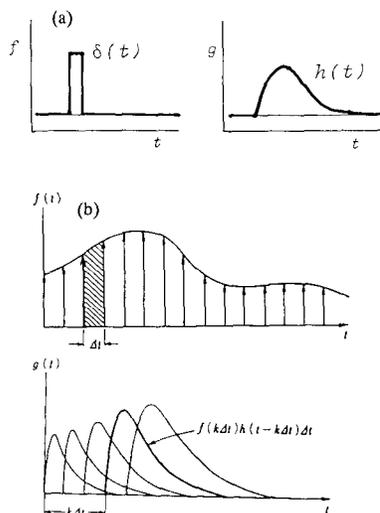


Fig. 1 (a) Input impulse  $\delta(t)$  and its response  $h(t)$ , and (b) continuous input signal  $f(t)$  divided into pulses and response  $g(t)$ .

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) h(t-\tau) d\tau \exp(-j\omega t) dt \right. \\ = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) \exp(-j\omega\tau) d\tau \int_{-\infty}^{\infty} h(u) \exp(-j\omega u) du \\ = F(\omega) H(\omega), u=t-\tau \quad (4)$$

即ち、 $G(\omega)=H(\omega) \cdot F(\omega)$  となり、 $H(\omega)$  は  $h(t)$  のフーリエ変換になっていることが分かる。ここで、電流  $I(\omega)$ 、電圧  $E(\omega)$  を入出力としたとき、

$$Z(\omega)=E(\omega)/I(\omega)=|Z(\omega)| \exp(-j\phi(\omega)) \quad (5)$$

$Z(\omega)$  は系のインピーダンス関数である。以上のことから、周波数領域で  $Z(\omega)$  を求め解析することは、時間領域での応答特性  $h(t)$  を求め解析することに対応しているといえる。

さて、実際の測定、解析では、特定の周波数におけるインピーダンスを求めるばかりでなく、インピーダンス関数の周波数特性 (Electrochemical Impedance Spectroscopy ; EIS) を求め電氣的等価回路で表現し、その物理的意味付けを直感的に理解することが行われている。しかしながら、等価回路の全ての要素が電気二重層容量や絶縁膜の静電容量あるいは溶液や導線の抵抗などのように直感的な理解に対応するとは限らないため、慎重な解析が必要である。

### 3 測定法の基本事項

#### 3.1 測定装置

インピーダンスの測定は、原理的にはポテンシostatの分極電位に微小交流電圧 (<10 mV) を印加し、分極電流の交流成分を求め、それらの振幅の比をインピーダンスの絶対値  $|Z(\omega)|$ 、両波形の時間差を位相差  $\phi(\omega)$  とすればよい。

最近では正弦波交流信号の発生と両信号の演算処理を同時に行う周波数応答解析装置 (FRA) とポテンシostatを組み合わせて測定を行う場合が一般的である。FRAの交流出力をポテンシostatの分極電位に加算し、分極電位と電流をFRAの入力信号とする。FRAは1 mHzから100 kHzあるいはそれ以上の周波数範囲にわたって、自動的に周波数を変えながら1点づつインピーダンスを測定する。内部の演算 (デジタルフーリエ積分) により、周波数の選択性と耐雑音性が極めて大きく、精度の高い測定が可能である。

#### 3.2 高速フーリエ変換 (FFT) 法

前節で述べように、系に印加する信号が多くの周波数成分を含む場合には、入出力信号のフーリエ変換の比からインピーダンスを求めることができる。信号源として、全ての周波数成分を含む白色雑音 (ホワイトノイズ) や疑似白色雑音を用い、入出力信号を高速フーリエ変換 (FFT) して、ある周波数範囲のインピーダンスを一気に求める。1回の演算で400-800個の周波数についての

データが得られるが、広い周波数範囲の測定を行うには、周波数帯域を分けて数回測定する必要がある。

FFT法は、測定と演算の時間が短く魅力的な方法であるが、雑音に弱く、通常数回以上の測定で得られたスペクトルを平均化処理している。極低周波数での測定などに問題はあるが、多機能のFFTアナライザーが普及しつつあり、また、パソコン程度でも実用的な速度でFFT演算が可能であることから、今後新しい利用の方向が出てくるものと期待される<sup>1)</sup>。

### 4 いくつかの反応系とインピーダンス特性

電極反応のファラディックな電流  $i_F$  は、電極電位  $E$ 、反応物、生成物の濃度  $C$ 、これらの被覆率  $\theta$  などの関数  $i_F=f(E, C, \theta, \dots)$  (6) として表される。電流~電位をはじめ、これらは非線形の関係である場合が多いが、与える変分が十分小さい場合には展開することができ、

$$\Delta i = \left( \frac{\partial f}{\partial E} \right) \Delta E + \left( \frac{\partial f}{\partial C} \right) \Delta C + \left( \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) \Delta \theta + \dots \quad (7)$$

ファラデーインピーダンス  $Z_F$  は

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{\Delta i}{\Delta E} = \left( \frac{\partial f}{\partial E} \right) + \left( \frac{\partial f}{\partial C} \right) \frac{\Delta C}{\Delta E} + \left( \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) \frac{\Delta \theta}{\Delta E} + \dots \quad (8)$$

で表すことができる。

#### 4.1 単純な電極反応系

一般に、(9)の反応の電流  $i$  と過電圧  $\eta$  の関係は



$$i = i_0 \left\{ \frac{C_R^s}{C_R^b} \exp \frac{\alpha nF \eta}{RT} - \frac{C_O^s}{C_O^b} \exp \frac{-(1-\alpha)nF \eta}{RT} \right\} \quad (10)$$

で表される。ここで、 $i_0$  ; 交換電流密度、 $C^b$ 、 $C^s$  ; 溶液バルクと表面での濃度 :  $\eta = E - E_0 (E_0$  ; 平衡電位) である。

電荷移動過程が遅く、表面濃度の変化が無視できる場合 ( $C^s = C^b$ )、即ち、(8)で  $\Delta C / \Delta E$ 、 $\Delta \theta / \Delta E$  などが無視できる場合には、 $Z_F$  は電荷移動反応抵抗  $R_{ct}$  に等しく、

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{1}{R_{ct}} = \left\{ \frac{\alpha nF}{RT} + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \right\} i_0 = \frac{nF}{RT} i_0 \quad (11)$$

となる。電極の等価回路は界面の電気二重層容量  $C_{dl}$  とルギン管先端と電極との間の溶液抵抗  $R_{sol}$  を含めて Fig. 2(a) で表され、そのインピーダンスは ( $j = \sqrt{-1}$ )、

$$Z_{cell} = R_{sol} + \frac{R_{ct}}{1 + j\omega C_{dl} R_{ct}} \quad (12)$$

ここで、複素数を  $Z = Z' + jZ''$  で表し、(12) から  $\omega$  を消去すると、次式の中心が  $(R_{ct} + R_{ct}/2, 0)$ 、半径  $R_{ct}/2$  の半円

$$(Z' - R_{sol} - R_{ct}/2)^2 + Z''^2 = (R_{ct}/2)^2 \quad (13)$$

となる。つまり、測定されたインピーダンスを周波数をパラメータとして複素平面上にプロット (Cole-Cole プロット, Nyquist プロットとも呼ばれる) すれば, Fig. 2(b) となり,  $\omega \rightarrow \infty$  から  $R_{sol}$ , 直径から  $R_{ct}$ , 半円の頂点の周波数  $\omega_0 = 1/R_{ct}C_{dl}$  から  $C_{dl}$  を求められる。

4.2 拡散の関与する系

電極表面の濃度  $C^*$  が変化する場合には, その濃度変化を考慮する必要がある。拡散による濃度変化が溶液沖合いに半無限に広がる場合には, (10) は

$$\begin{aligned} \Delta i &= i_0 \left\{ \frac{\Delta C_R}{C_R^b} \exp \frac{\alpha n F \Delta \eta}{RT} - \frac{\Delta C_0}{C_0^b} \exp \frac{-(1-\alpha) n F \Delta \eta}{RT} \right\} \\ &= \frac{n F i_0}{RT} \Delta \eta + \frac{\Delta C_R}{C_R^b} i_0 - \frac{\Delta C_0}{C_0^b} i_0 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \Delta I(\omega) &= i_0 \left\{ \frac{n F}{RT} \Delta \eta(\omega) + \frac{\Delta C_R(\omega)}{C_R^b} - \frac{\Delta C_0(\omega)}{C_0^b} \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

フィックの法則と境界条件は

$$\frac{\partial \Delta C_0}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 \Delta C_0}{\partial x^2}$$

$$\frac{\Delta i}{n F} = -D_0 \left( \frac{\partial \Delta C_0}{\partial x} \right)_{x=0}, \quad [\Delta C_0]_{x \rightarrow \infty} = 0$$

で, 濃度変化の周波数成分は

$$\begin{aligned} \frac{\Delta C_0(\omega)}{C_0^b} &= \frac{1}{n F C_0^b \sqrt{D_0} \sqrt{j \omega}}, \\ \frac{\Delta C_R(\omega)}{C_R^b} &= \frac{1}{n F C_R^b \sqrt{D_R} \sqrt{j \omega}} \end{aligned} \quad (16)$$

インピーダンスは

$$\begin{aligned} Z_F(\omega) &= \frac{\Delta \eta(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{RT}{n F i_0} \left\{ 1 + \frac{1}{n F C_0^b \sqrt{D_0} \sqrt{j \omega}} - \frac{1}{n F C_R^b \sqrt{D_R} \sqrt{j \omega}} \right\} \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} &= R_{ct} \left\{ 1 + \frac{1}{n F} \left( \frac{1}{C_0^b \sqrt{D_0}} - \frac{1}{C_R^b \sqrt{D_R}} \right) \frac{1}{\sqrt{j \omega}} \right\} \\ &= R_{ct} + \sigma / \sqrt{\omega} - j \sigma' / \sqrt{\omega} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\sigma = \frac{R_{ct}}{\sqrt{2} n F} \left( \frac{1}{C_0^b \sqrt{D_0}} - \frac{1}{C_R^b \sqrt{D_R}} \right)$$

ここで,  $\sigma$  は Warburg 係数, (18) の拡散の寄与を表す第 2 項以下は Warburg インピーダンス  $Z_w$  と呼ばれる<sup>2)</sup>。

電極系全体のインピーダンスは次式となり, Fig. 3(a), (b) に等価回路と Nyquist プロットを示す。

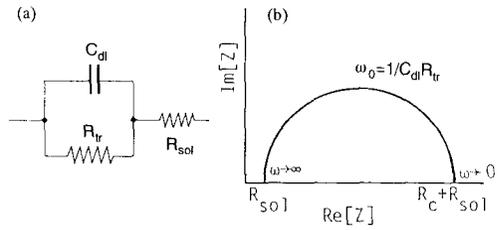


Fig. 2 (a) Equivalent circuit for a simple electrode system, and (b) Nyquist plot of the electrode impedance.

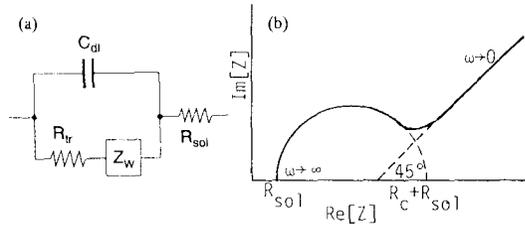


Fig. 3 (a) Equivalent circuit for a system where a significant effect of diffusion process, and (b) Nyquist plot the electrode impedance.

$$Z_{cell} = R_{sol} + \frac{R_{ct} + \sigma / \sqrt{\omega} - j \sigma' / \sqrt{\omega}}{1 + j \omega C_{dl} (R_{ct} + \sigma / \sqrt{\omega}) - C_{dl} \sigma' / \sqrt{\omega}} \quad (19)$$

図より低周波数では拡散の効果によりインピーダンスが周波数の低下にともなって増加するのが分かる。

一方, 電極表面近傍に一定の厚さの拡散層 (Nernst の拡散層) が形成される場合には, 低周波数でのインピーダンスが異なってくる。拡散層の厚さを  $\delta$  としたとき, ファラデーインピーダンスは次式になる。

$$\begin{aligned} Z_{FN}(\omega) &= R_{ct} + \sigma_N / \sqrt{\omega} - j \sigma'_N / \sqrt{\omega} \\ \sigma_N &= \sigma \tanh(\delta / \sqrt{j \omega} / D) \end{aligned} \quad (20)$$

ここで,  $\omega \rightarrow 0$  のとき実数および虚数部は

$$\begin{aligned} \text{Re}[Z_{FN}] &= R_{ct} + \sigma \delta \sqrt{2} / D, \quad \text{Im}[Z_{FN}] = 0 \end{aligned} \quad (21)$$

となる。

Fig. 4 は (20) の Nyquist プロットで, 破線は半無限拡散の場合に対応する。この図より, 周波数が高い場合には  $45^\circ$  の直線を示すが, 周波数が低くなり交流信号による濃度波の波長が拡散層の厚さを超えるとインピーダンスは低下し, 最終的には実数軸に収束する<sup>3)</sup>。

また, 固体内部や膜電極などに反応物が蓄積し, 拡散する場合には, 低周波数でインピーダンスの虚数部が無限大に発散する現象がみられる。

4.3 電極表面の不均一性 (表面被覆率)<sup>4)</sup>

腐食電位  $E_{cor}$ , 腐食電流  $i_{cor}$  の系を考えよう。この

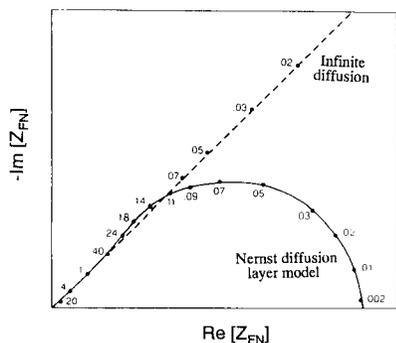


Fig. 4 Nyquist plot of a diffusion controlled electrode postulating a Nernst diffusion layer. Broken line shows infinite diffusion layer thickness.

系にインヒビター P が被覆率  $\theta$  で被覆し、反応が抑制されたとする。P $\rightleftharpoons$ P<sub>ad</sub> がこの電位で平衡し、このときの被覆率と P の濃度を  $\theta_c$ , C<sub>P</sub> とする。吸着と脱離速度の電位依存性が (22) で表せる時、E<sub>cor</sub> では (23) が成立する。

$$k = k_c \exp B \Delta \eta, \quad k' = k'_c \exp B' \Delta \eta \quad (22)$$

$$d \theta_c / dt = k_c C_P (1 - \theta_c) - k'_c \theta_c = 0 \quad (23)$$

変動  $\Delta \eta$ ,  $\Delta \theta$  を与え、指数項を展開すると

$$d \Delta \theta / dt = \{k_c C_P (1 - \theta_c) B - k'_c \theta_c B'\} \Delta \eta - (k_c C_P + k'_c) \Delta \theta \quad (24)$$

周波数域では

$$\Delta \theta(\omega) / \Delta \eta(\omega) = M / (N + j\omega) \quad (25)$$

$$M = k_c C_P (1 - \theta_c) B - k'_c \theta_c B', \quad N = k_c C_P + k'_c,$$

$$[\Delta \theta]_{t=0} = 0$$

腐食のアノード反応とカソード反応で抑制率  $b_a$ ,  $b_c$  が異なる場合、電流の変動は

$$\Delta i = (1 - \theta_c) n F i_{cor} \Delta \eta / RT + i_{cor} (b_a - b_c) \Delta \theta \quad (26)$$

$$\Delta I(\omega) = (1 - \theta_c) n F i_{cor} \Delta \eta(\omega) / RT + i_{cor} (b_a - b_c) \Delta \theta(\omega) \quad (27)$$

(25) と (27) よりインピーダンス  $Z_{ad}$  は

$$\frac{1}{Z_{ad}} = \frac{\Delta I(\omega)}{\Delta \eta(\omega)} = \frac{1}{R'_{ct}} + \frac{M i_{cor} (b_a - b_c)}{N + j\omega} \quad (28)$$

となり、等価回路は形式上 Fig. 5(a) (ただし、 $L = 1 / M i_{cor} (b_a - b_c)$ ,  $R_{ad} = N / M i_{cor} (b_a - b_c)$ ) となる。またセルのインピーダンス特性は Fig. 5(b) となり、低周波数でインヒビターの吸着に伴う誘導性成分が現れる。

鉄<sup>5)</sup>、ニッケル<sup>6)</sup>あるいは種々の合金<sup>7)</sup>のアノード溶解において、多くの時定数からなる複雑なインピーダンス特性が現れる。これらについても、反応を素過程に分け、それぞれの反応の速度定数、表面被覆率(表面濃度)を考慮に入れてインピーダンスを計算すれば、実測結果とうまく合わせることができる。Epelboin ら<sup>5,6)</sup>は

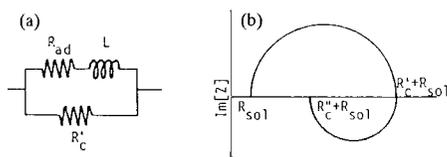


Fig. 5 (a) Equivalent circuit for the Faradaic impedance of the electrode which inhibited by adsorption, and (b) Nyquist plot of the cell system.

鉄のアノード溶解、不動態化機構をこの様な方法で説明している。ただ、複雑な機構になればなるほど、仮定の任意性が増し、実測との適合性は増すが、その実証は困難になる。

#### 4.4 多孔質電極、分布定数回路

深い孔の中や薄い液膜を通して電極反応が起こる場合には、電流源から離れるほど溶液抵抗による電圧降下が増加し、反応速度が減少する。すなわち、電流線の分布が不均一になる。これらは、Fig. 6 に示す分布定数回路によって表される。

単純に、 $X_g$  だけ離れて隣あった 2 枚の電極が厚さ  $X_f$

の液膜で覆われ、電極の長さ  $X_w$ 、幅  $L$  の場合のインピーダンスは、溶液の比抵抗  $\sigma$ 、単位面積あたりの電気二重層容量と電荷移動抵抗を  $c_{dl}$ ,  $r_{ct}$  とすれば、

$$Z_t = Z_w \coth \gamma X_w \quad (29)$$

ここで、 $1/z = 1/r_p + j\omega c_{dl}$ ,  $r_{sol} = \sigma dx / X_f$ ,

$\gamma = (r_{sol}/z)^{1/2}$ ,  $Z_w = (r_{sol}/z)^{1/2}$  である。

インピーダンス特性は Fig. 7 となり、高周波数では電気二重層のインピーダンスが小さく、ギャップ付近に大きな電流が流れ電流線分布が不均一となるが、低周波数では不均一が少なくなるため、通常の特異性(半円)が現れる。一般的にこの様な回路では、通常の拡散の場合と同様に位相差は  $45^\circ$  を超えない。また、多孔質電極の場合には、孔の形状(直径と深さ、広がり具合など)でインピーダンス特性が変化し、メニスカスでの電極反応

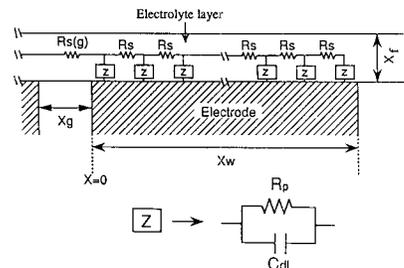


Fig. 6 Equivalent circuit of an electrode covered by thin water film.

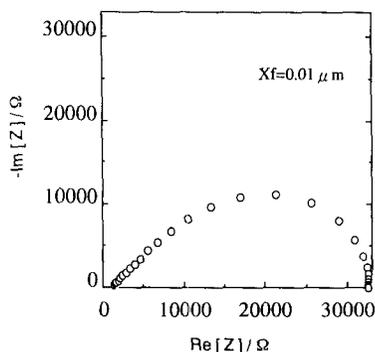


Fig. 7 Nyquist plot of the electrode covered by thin water film.

でも同様な検討が必要となる。

## 5 インピーダンス法の新しい展開

### 5.1 非線形性の利用

インピーダンス法では非線形性を微小な変動（電位、電流）により線形化している。しかしながら、やや大きな変動を与え非線形性を積極的に利用する方法も行われている<sup>8,9)</sup>。一般に電流と電位に指数関係があるとき、 $E = \Delta E \sin \omega_0 t$  の電位変動を与えると、電流は

$$\Delta i = \Delta i_0 + \Delta i_1 \sin \omega_0 t + \Delta i_2 \cos 2\omega_0 t + \Delta i_3 \sin 3\omega_0 t + \dots \quad (30)$$

となり、 $\omega_0$  の基本波以外に、直流成分と  $2\omega_0, 3\omega_0, \dots$  の高調波成分を生じる。この式の各成分（係数）には電極反応のパラメータが含まれ、ファラデー整流法では直流成分を、高調波解析では高調波各成分からこれらを求めている。この方法では、速い電極反応や電導度の低い溶媒での測定に好適である。また、最近の FRA は高調波解析モードを持っているため、各高調波のスペクトルから電荷移動過程に対応する緩和過程を特定することもでき、今後新しい発展が期待される<sup>10)</sup>。

### 5.2 回転電極、QCM との組み合わせ

交流インピーダンス法を単に電流と電圧の関係と見るのではなく、Fig. 8 に示すように入力  $f(t)$ 、 $F(\omega)$  と出力  $g(t)$ 、 $G(\omega)$  を結び付ける伝達関数  $h(t)$ 、 $H(\omega)$  と考え、解析を行うことができる。

Keddam のグループは、回転電極の回転数を変動させた場合の回転数と電流の関係<sup>11)</sup>、回転リングディスク電極のディスク分極電流とリングでの捕捉電流の関係、あるいは水晶振動子秤量法 (QCM)<sup>12)</sup> により変動電位と重量変化、変動電流量と重量変化の間の伝達関数を求め反応機構を検討している。

さらに著者らは、鉄のアノード溶解についてチャンネルフロー二重電極の捕捉率を周波数伝達関数  $H(\omega)$  として求め、溶解イオンの検出電流  $g(t)$  のフーリエ変換

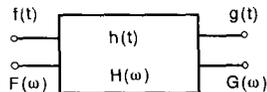


Fig. 8 Transfer function of a system in time and frequency domain.

との演算から溶解電流の  $F(\omega)$ 、逆フーリエ変換から溶解電流  $f(t)$  および吸着中間体の形成電流・電流量を求められることを示した<sup>13)</sup>。

これらの新しい方法は、インピーダンス法を単に電流と電位の関係から、入力として与えた摂動に対する電気化学的応答として解析するもので、今後より新しい解析法と広範な応用が期待される。

## 6 おわりに

インピーダンスブリッジによって測定されていた交流インピーダンスは実験操作が煩雑で、根気のある測定であった。しかしながら、最近の電子機器の進歩、とくに FRA を中心とする測定装置の普及によって、広範な電気化学系の測定に応用されつつある。ここではインピーダンス法の考え方と典型的な例を述べ、具体的な式の導出は行わなかったが、具体的な実験の前に成書 8, 9, 14) および文献 15) を参照していただきたい。

## 文 献

- 1) 水流 徹, 春山志郎, 防食技術, **35**, 296 (1986).
- 2) K.J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, (1967).
- 3) M. Sluyters-Rehbach and J.H. Sluyters, *Electroanalytical Chemistry*, Vol.4, Marcel Dekker, (1970).
- 4) 春山志郎, 水流 徹, 阿南正治, 防食技術, **27**, 449 (1978).
- 5) I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam and H. Take-nouti, *Cprehensive Treatise on Electrochemistry*, Vol.4, Plenum, (1981).
- 6) I. Epelboin and M. Keddam, *Electrochim. Acta*, **17**, 177 (1972).
- 7) 杉本克久, 結城正弘, 日本金属学会誌, **46**, 1156 (1982).
- 8) D.D. Macdonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum, (1977).
- 9) A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley, (1980).
- 10) 水流 徹, 三谷洋二, 春山志郎, 腐食防食協会 84 大会講演要旨集, A-204, (1984).
- 11) C. Delouis, O.Gil and B. Tribollet, *Electrochim. Acta*, **38**, 1847 (1993).
- 12) S. Bourkane, C. Gabrielli and M. Keddam, *Electrochim. Acta*, **38**, 1827 (1993).
- 13) 板垣昌幸, 水流 徹, 日本金属学会誌, **57**, 1412 (1993).
- 14) C. Gabrielli, *Identification of Electrochemical Process by Frequency Response Analysis*, Schlumberger, (1984).
- 15) *Electrochim. Acta*, **38**, No.14 (1993).