



入門講座

基本的な図の読み方・書き方-1

コール-コールプロット (複素平面図プロット) 1

—水溶液系—

Cole-Cole Plot(Nyquist Plot) for Solution System

野田和彦

Kazuhiko Noda

文部科学省 金属材料技術研究所
フロンティア構造材料研究センター

1 はじめに

電気化学の分野において、交流インピーダンス法は電極反応を解析する手法として多くの研究に適用されている。それは、電極反応が電極/電解液(溶液)界面で生じることを考えると、電解液中のイオン、電極中の電子などによる電気伝導が反応性を支配するため、電気的パラメータの解析が反応解明に有効なためである。交流インピーダンス法を含む電気化学的測定は、鉄鋼材料表面の反応の解明にも大いに活用できるものである¹⁾。たとえば、鉄をベースとする鉄鋼材料にとってその寿命を決定する因子として、材料の強度特性はもちろんであるが、耐食性も重要な因子としてあげられる。したがって、鉄鋼材料の物性(特に表面特性)を評価する場合、基本的に電気化学反応により生じる腐食現象を解明する手段として電気化学的手法が重要な役割を果たすことになる。交流インピーダンス法は、反応の抵抗全体を評価できるばかりか、各成分ごとのパラメータを抜粋できたり、物理現象に対応した成分を検討できることなどから、反応の素過程や電極内部の状態解析まで行えるなど複雑な電極反応系においても有効な手段といえる。また、古くは直接観察法²⁻³⁾(オシロスコープによる波形観察：リサーチ法)、インピーダンスブリッジ法⁴⁾にたよっていたインピーダンス測定手法が、最近では周波数応答解析装置(Frequency Response Analyzer：FRA)の開発、高速フーリエ変換法⁵⁾によりスペクトルの自動解析が可能となり、簡便に測定できるようになったことも適用範囲が広がっている理由である。腐食、電析、電池、固体電解質、センサー、電子デバイス、溶融塩中の反応系などその適用例は幅広いが、ここでは水溶液系(水溶液中の腐食、溶解反応)に限定し説明する。基本的な測定法、原理、理論展開についてはすぐれた成書⁶⁻⁷⁾、解説^{3,4,8-13)}があるので本稿では省略し、解析法のひとつとしてCole-Cole plot(コール-コールプ

ロット：複素平面図プロット)の見方を中心に入門的な解説を行う。

2 交流インピーダンス法の基本的考え方

インピーダンスの理論的展開、電極反応速度、電気化学的基礎については他の書にゆずることとして、本稿ではひとつの考え方として、直感的にインピーダンスをどう考えるかについて簡単に示す。インピーダンス Z は

$$Z = \Delta\eta / \Delta i \quad \dots\dots\dots (1)$$

と表される。水溶液中の腐食系においてはアノード反応とカソード反応がカップルしているため、腐食電流を i_{cor} 、過電圧(腐食電位と分極電位の差： $\eta = E - E_{cor}$)を η とすると、流れるトータルの電流 i は、 R ：気体定数、 T ：温度、 F ：ファラデー定数をつかって、

$$i = i_{cor} \{ \exp(\alpha_a n_a F \eta / RT) - \exp(-(1 - \alpha_c) n_c F \eta / RT) \} \quad \dots\dots\dots (2)$$

である。ここで反応抵抗 Z はアノード反応の分極抵抗(Z_a)とカソード反応の分極抵抗(Z_c)の並列回路の和であるから、

$$1/Z = (1/Z_a) + (1/Z_c) \quad \dots\dots\dots (3)$$

となる。したがって反応抵抗は(4)式で表される。

$$Z = RT / [\{ \alpha_a n_a + (1 - \alpha_c) n_c \} F i_{cor}] \quad \dots\dots\dots (4)$$

これはまさに

$$R_p = (\partial E / \partial i) \quad \dots\dots\dots (5)$$

で定義される分極抵抗(腐食電位における電流-電位曲線の微分値)に他ならない。インピーダンスを求めることは、直流分極によって分極抵抗を求めること(逆数として反応の速度：腐食電流)として理解することができる。直流の腐食速度の求め方から考えると、ターフェル外挿法では電極に大電流を流すことになるが、分極抵抗法は腐食電位近傍の領域の分極曲線を測定することで腐食速度を求めることが

できる。ただし、指数項を展開する条件を考慮すると、過電圧は十分に小さい値を選択する必要がある、実際は10 mV以下のわずかな分極で測定する必要がある。例外はあるものの、これはインピーダンス測定の電位振幅を決定する条件にもなる。

しかし、水溶液系では電極/溶液界面において電気二重層容量 C_{dl} および溶液抵抗 R_s が測定系に含まれるため、図 1 a) のような最も単純な等価回路で示されることになる。抵抗成分(分極抵抗) R_t だけであれば、周波数による電流の変化がないので直流分極から求めることができるが、時間によって電流が変化するような系ではその変化を考慮する必要がある。

いま、交流成分として式(6)の電位変化を系(抵抗、容量、誘導成分)に与えるとする。ここで ω は角周波数、 θ は位相差、 $j = (-1)^{(1/2)}$ である。

$$\eta(\omega) = \eta_0 \exp(j\omega t) \quad \dots\dots\dots (6)$$

抵抗成分 R は、時間による電流の変化はないので、

$$Z(\omega) = R \text{ (一定)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

である。容量成分 C は

$$Z(\omega) = (1/\omega C) \exp(-j\theta) \quad \dots\dots\dots (8)$$

で表され、誘導成分 L は

$$Z(\omega) = (\omega L) \exp(j\theta) \quad \dots\dots\dots (9)$$

となる。したがって、系の中に容量成分 C あるいは誘導成

分 L が存在する場合は、インピーダンスの値は抵抗成分のように一定にはならず、周波数に依存することになる。 θ の値も $\theta = 0$ ではなく、理想的には $\theta = \pi/2$ となり位相差が解析の重要なパラメータになる。その結果、ボード線図(詳しくは後述する)では、図 1 b) のような階段状の軌跡を示し、一方、コール-コールプロットにおいては一般的に容量成分、誘導成分を含む場合、軌跡は半円で示される(単純な場合は第 1 象限あるいは第 4 象限)ことになる(図 1 c))。したがってこの等価回路に対応するインピーダンスを求めることができれば、腐食速度のみではなく複雑な反応過程を解明することができる¹⁴⁾。非定常法である交流インピーダンス法はこれら等価回路の抵抗、容量、誘導成分の他、拡散により生じる表面濃度変化を反映するワールブルグ(Warburg)インピーダンス Z_w を求めることができる。

3 インピーダンス表示法

交流インピーダンスの一般的な表示法としては、ボード線図(Bode diagram)とコール-コールプロット(Cole-Cole Plot)とがある¹⁵⁾。ボード線図は周波数の対数に対してインピーダンスの振幅の対数および位相差を示すものである。また、Cole-Cole plotはNyquist plotともよばれ、インピーダンスの実数部を横軸に、虚数部を縦軸(腐食・電気化学の分野ではマイナスを上方に($-Z_{im}$)とすることが多い)に表示する方法である。コール-コールプロットは、研究者の名前を表現として用いており、もとの研究適用としては誘電体の複素誘電率を解析するのに用いた作図である¹⁶⁾。そのため周波数に対する不均一応答過程の解析においても対応できる方法としてスタートしたものである。他にもいくつかの表示法があるが、電気化学の分野においては直感的に現象や状態を理解するのに適した(時定数により反応、状態を分離してみることができる)これらの方法が、交流インピーダンス測定の結果表示法として良く用いられており、両者が一般的な取り扱いといえる。それぞれに長短があるので、コール-コールプロットの詳細な説明の前に図 1 の典型例を用いて簡単に両者を比較する。

ボード線図は元来電気回路の伝達関数を求める目的で用いられてきた表示法であるため、図 1 b) に示すように周波数に対するインピーダンスを直接求めることができる。したがって、時定数を意識した解析に適しているとともに、全周波数領域を均等に評価しうる方法である。全体的なインピーダンス変化が表現できるため、周波数に応じた回路上の電流の流れを理解できるという利点がある。しかし、周波数とインピーダンスが対数表示されるため、詳細な数値、厳密な数値を求める方法としては、誤差が生じやすい

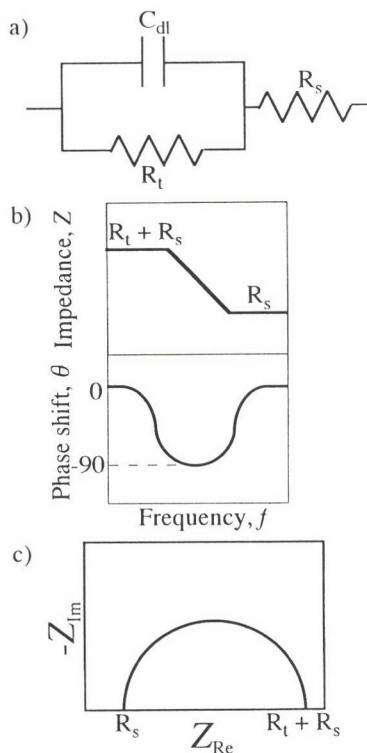


図1 最も単純な水溶液系における a) 等価回路、
b) ボード線図および c) コール-コールプロット。
 C_{dl} : 電気二重層容量、 R_s : 溶液抵抗、 R_t : 反応抵抗

といえる。

複素平面表示(コール-コールプロット)は図1c)のように等価回路のRC成分によって半円として表現され、半円の直径として抵抗成分が現れるため、ボード線図と同様に直感的に抵抗性を評価できる。また、時定数の違いに応じてそれぞれのRC回路ごとの半円が描けるため、時定数が大きく異なる場合にはその電氣的等価回路に対応した分離がなされることになる。時定数が近接している場合は、解析が困難あるいは誤った分離を現象にあてはめる危険性があるが、基本的には時定数、抵抗を高精度に求めることができる。また、位相差を敏感に反映できるのも利点のひとつと言える。ただし、周波数が直接対象になっていないので、プロット付近に周波数の値を示さないと、周波数を見逃すことになる。また、抵抗が大きく異なる2種類以上の半円が現れる場合、小さい半円がプロットの集まりとして見逃される(実際、高周波数に対応するプロットが低周波数側のプロットに比べ著しく小さいと、低周波数側の数点の大きな半円だけに見えてしまう場合がある)ことも注意すべき点である。

4 水溶液中の電極反応における Cole-Coleプロット

前述したように、交流インピーダンス法により測定された電気化学データは、電極反応を解明するための解析に用いられている。特定の周波数に対するインピーダンスデータは、周波数領域の解析として有効であるが、多くの電極系のインピーダンス解析においては、広い周波数領域のインピーダンスを測定し、周波数特性から現象を解明する手だてとするのが一般的である。求められた周波数特性より、電氣的等価回路を仮定し、現象を理解する方法である。そこで、典型的な反応系、電氣的等価回路とコール-コールプロットの対応を示し、これらの図(コール-コールプロット)から得られる情報を整理・解説する。

4.1 電荷移動律速の場合

電荷移動過程が遅く、表面濃度変化や電極表面状態変化が無視できる系においては、ファラディックなインピーダンスは電荷移動の反応抵抗に等しくなる。電極全体のインピーダンスは電荷移動反応抵抗も含め以下の式で表される。

$$Z = R_s + R_t / (1 + j\omega C_{dl} R_t) \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここでZは系全体のインピーダンス、 R_s は溶液抵抗、 R_t は電荷移動反応抵抗、 C_{dl} は電気二重層容量である。このインピーダンスを実数部(Z_{Re})と虚数部(Z_{Im})に分けると、

$$Z = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad \dots\dots\dots (11)$$

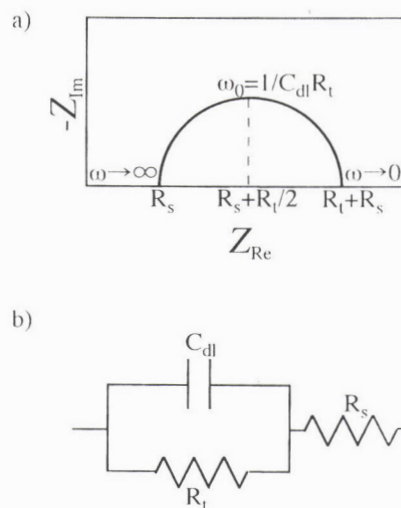


図2 電荷移動律速における a) コール-コールプロット および b) 等価回路。

となる。(10)式より ω を消去すると

$$(Z_{Re} - R_s - R_t/2)^2 + Z_{Im}^2 = (R_t/2)^2 \quad \dots\dots\dots (12)$$

となり円の方程式で表せることがわかる(半径： $R_t/2$ 、中心： $(R_s + R_t/2, 0)$)。したがって、コール-コールプロットは図2a)のような一つの半円で表示される。この図より、対応する電極反応成分および電氣的等価回路(図2b)成分は、溶液抵抗： R_s $\omega \rightarrow \infty$ の時のインピーダンスから反応抵抗： R_t 半円の直径

($\omega \rightarrow \infty, \omega \rightarrow 0$ の時のインピーダンス)から

電気二重層容量： $C_{dl} = 1/(R_t \omega_0)$

(ω_0 : 半円の頂点の周波数)

と、求めることができる。

4.2 時定数の異なるRC回路を二つもつ系

4.1節の反応抵抗、電気二重層容量のRCの組み合わせ以外に、もうひとつRC回路が含まれる系について考える。電気回路的には4.1節と同様の考え方が適用できる。現象・状態としては、たとえば被覆された電極系などの皮膜抵抗 R_f および皮膜容量 C_f などを含む場合がそうである。また、不働態皮膜の抵抗や容量などにおいても同様のインピーダンス挙動をみることができる¹⁷⁾。

コール-コールプロットは図3a)のように表され、電氣的等価回路は図3b)で表される。この等価回路のインピーダンスを計算すると、

$$Z = R_s + (R_t / (1 + j\omega C_{dl} R_t)) + (R_f / (1 + j\omega C_f R_f)) \quad \dots\dots\dots (13)$$

となる。このように異なる二つの時定数をもつコール-コールプロットは二つの半円で表され、この半円からそれぞれの抵抗、容量成分の値を求めることができる。この場合、

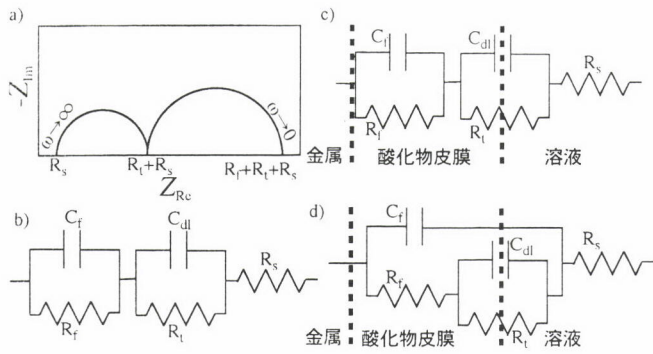


図3 コール-コールプロットにおいて二つの半円を生じる例。
a) コール-コールプロット、b) 等価回路、c) 物理的イメージおよび d) 二つの異なる時定数を含む等価回路と物理的イメージ。
 C_{dl} : 電気二重層容量、 R_s : 溶液抵抗、 R_t : 電荷移動抵抗、 R_f : 皮膜抵抗、 C_f : 皮膜容量

いずれの時定数が(二つの半円のどちらが反応抵抗、電気二重層容量でどちらがもう一方の抵抗、容量成分であるか)現象・状態と対応するかを十分に検討する必要がある。時定数として RC を解析することも重要であるが、コンデンサー容量 C が大きいと応答の速度が小さくなることなども、現象を対応づけるひとつの目安となる。物理的イメージとしては図 3 c) のように模式的に書き表せる。また、現象によっては図 3 d) のような等価回路で書き表すことが妥当な場合があり、この時も同様に二つの半円が出現する。電気回路上は図 3 b) と図 3 d) では、いずれの回路も二つの RC 並列回路を含むことになるが、図 3 b) においては、物理的な位置と現象・反応が対応させやすい反面、電流経路としてはむしろ複雑となることがわかる。

4.3 拡散が関与する系

電極表面の濃度変化が関与する場合、放電反応に加え濃度差を駆動力とする拡散が影響するため、拡散の寄与を考慮する必要がある。大気開放系あるいは中性、アルカリ性溶液環境においてはカソード反応は酸素の還元反応であり、酸素の拡散限界電流が腐食速度を決定することが多い。この場合、反応が拡散限界にあるとすると 4.1 節と同様のインピーダンス挙動として考えることができる^{7,8,10)}。

一方、電極界面の物質の拡散がバルク溶液に広がる場合は、表面濃度が変化することに対応してワールブルグインピーダンス Z_w があらわれる。フィックの法則より表面の濃度変化の周波数依存性を求め、反応のインピーダンス(放電、拡散)は

$$Z_t = R_t + \sigma \omega^{(-1/2)} - j \sigma \omega^{(-1/2)} \dots \dots \dots (14)$$

ここでワールブルグ係数(σ)は酸化体、還元体のバルク濃

度(C_o' 、 C_r)と拡散係数(D_o' 、 D_r)とから、以下の式で表される。

$$\sigma = R_t / (2^{(1/2)} n F) (1 / (C_o' D_o^{(1/2)}) - 1 / (C_r D_r^{(1/2)})) \dots \dots \dots (15)$$

電極全体のインピーダンスは

$$Z = R_s + (R_t + \sigma \omega^{(-1/2)} - j \sigma \omega^{(-1/2)}) / (1 + j \omega C_{dl} (R_t + \sigma \omega^{(-1/2)}) - C_{dl} \sigma \omega^{(-1/2)}) \dots \dots \dots (16)$$

である。この時のコール-コールプロットおよび電氣的等価回路はそれぞれ図 4 a)、b) のようになる。4.1 節と同様に、半円より溶液抵抗、電気二重層容量、電荷移動抵抗が求まり、また、この半円に拡散律速で得られる傾き 1 の直線が低周波数で表れ、半円と直線が合成された形で表現される。したがって、4.1 節で示したように放電律速のみの場合には半円のみが、拡散律速の場合には傾き 1 の直線のみが表れ、混合律速においてはその両方が周波数に応じて出現することで、このような図形となる。半無限拡散の場合には、図 4 c) に示すように周波数低下にともなうインピーダンスの増加直線が、低周波数で実数軸に収束する。このように拡散を含む複雑な反応系においても、コール-コールプロットは直感的に拡散の影響を見きわめることができるため、大変有効な表現法であるといえる。

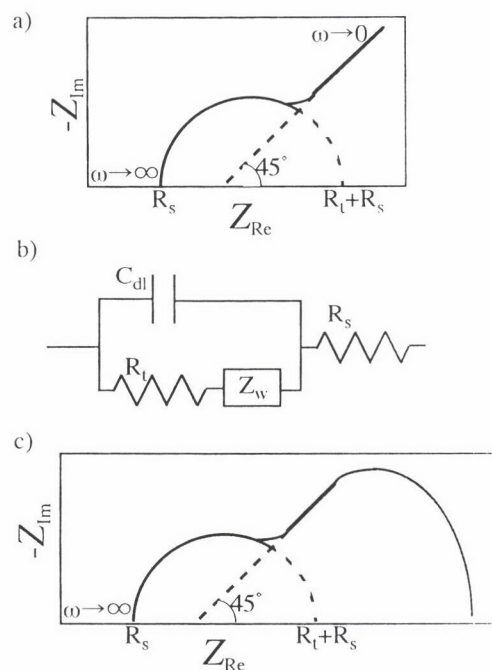


図4 拡散が関与する系における a) コール-コールプロット、b) 等価回路および c) 半無限拡散過程を含むインピーダンス軌跡。
 C_{dl} : 電気二重層容量、 R_s : 溶液抵抗、 R_t : 電荷移動抵抗、 Z_w : ワールブルグインピーダンス

4.4 吸着等によるインダクティブ成分

インヒビターなどの電極表面への吸着が生じ反応性を变化させる系においては、吸着面積を考慮した考察が必要となる¹⁸⁾。電流変動、反応抑制、吸着によるインピーダンスの理論計算は省略するが、吸着物質の被覆率を θ とすると、吸着物質の反応は $\theta \times A$ で生じ、 $(1 - \theta) \times A$ (A : 表面積)の表面においてのみ未吸着の表面として反応することとなり、被覆率に応じて反応性が変化することになる。具体的には吸着による触媒作用などがあげられる。この場合、電氣的等価回路は図5 a)となり、それに対応する電極系のインピーダンス軌跡(コイル-コイルプロット)は図5 b)のように表される。コイル成分(誘導成分)は吸着による反応性変化に対応しており、吸着するにしたがい流れる電流に変化を生じる。図5 b)において二つの半円のうち第一象限の半円はコンデンサー容量であり、第四象限の半円が誘導成分を表す。このように第四象限に表れる半円をインダクティブループといい、主にインヒビターなどのように吸着により表面濃度を変化させる系に生じる挙動である。その他にも、金属のアノード溶解における中間吸着体や不動態皮膜のような表面皮膜の生成によっても、インダクティブループが出現することがある^{2,19)}。

4.5 水溶液系の実現象への適用

実用材料/環境(水溶液系)におけるインピーダンス測定の適用は、塗膜下腐食^{20,21)}、薄水膜下腐食^{11,22)}、さび膜¹⁾など多岐にわたる。塗膜下腐食(劣化過程; 塗膜剥離時)にお

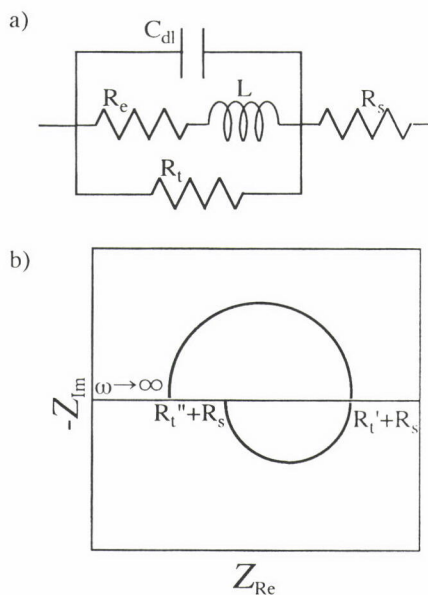


図5 吸着等でみられるインピーダンス軌跡と等価回路 a) コイル(誘導)成分を含む等価回路および b) インダクティブループを含むコイル-コイルプロット。
 C_{dl} : 電気二重層容量、 R_s : 溶液抵抗、 R_t : 電荷移動抵抗、 R_e : 吸着等による抵抗、 L : 誘導成分

ける適用では、系内に塗膜の成分や剥離部の情報が含まれるため、 R_{sol} : 溶液抵抗、 R_f : 塗膜の抵抗、 C_f : 塗膜の静電容量、 R_t : 反応抵抗、 C_{dl} : 電気二重層容量、 Z_w : ワールブルグインピーダンスを含む図6 a)のような等価回路が与えられる。コイル-コイルプロットで書き表すと図6 b)となり、二つの半円と拡散の軌跡により解釈できる。従来、インピーダンス測定においては、単位面積当たりの抵抗に限界があるため、重防食塗料のような塗膜厚さの厚い高抵抗性を有する塗膜の腐食過程においては適用が困難であったが、最近では高インピーダンス($10^8 \Omega$ 以上)にも適用可能なシステムが存在する。

薄水膜下腐食系においては、液膜が薄いために溶液抵抗が大きく、通常のパルク溶液のような扱いでは解析できない。つまり、液薄膜内の溶液抵抗によるIRドロップが、電極面の位置により反応速度を変化することになる。サイトによる電流線の不均一性は図7に示す分布定数型等価回路

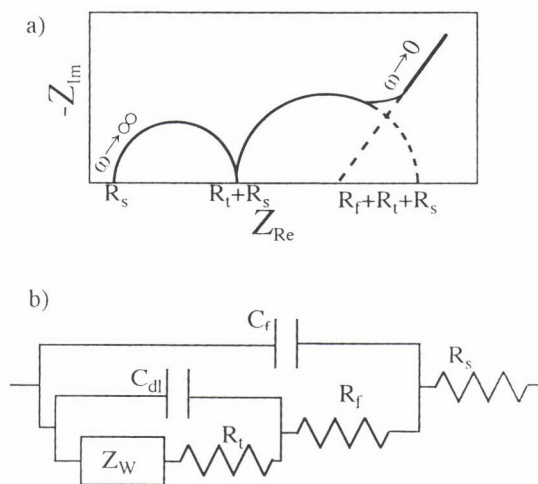


図6 塗膜下腐食におけるインピーダンス測定例。a) 二つの半円と拡散挙動をあらわすコイル-コイルプロット、b) 塗膜下腐食における等価回路。
 C_{dl} : 電気二重層容量、 R_s : 溶液抵抗、 R_t : 電荷移動抵抗、 R_f : 皮膜抵抗、 C_f : 皮膜容量、 Z_w : ワールブルグインピーダンス

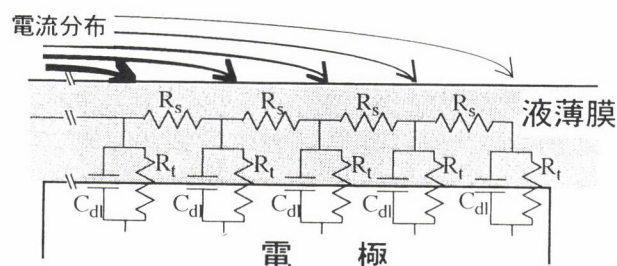


図7 分布定数型等価回路(電流線分布が不均一な系)

によって書き表すことができる^{11,22)}。塗膜の欠陥部による剥離やさび膜の場合も同様の解析ができる。塗膜の欠陥部では、剥離内容液が少ないために欠陥付近と剥離先端部とで電流線は不均一になる。また、さび膜などの多孔質電極では^{1,23)}、孔が深く細いほど薄い液膜を通して電極反応が生じるために電流の不均一性が生起する。これらの電極系では高周波数で電流の不均一が大きく、低周波数では均一なRC回路の特性が見られるため、図8のインピーダンス軌跡が得られることになる。これら実現現象の適用例においては、環境条件(含、液膜厚さ)、劣化レベル、反応性などにより必ずしも同一の特性が現れるとは限らないことを付記しておく。

5 交流インピーダンス法の適用限界

交流インピーダンス法は電子回路技術の発達(デジタルフーリエ積分法、高速フーリエ変換法)にともない測定が短時間で高精度に行えるようになってきている。したがって、測定環境も単純な実験室レベルから、屋外環境しかも大気腐食環境のモニタリングさえ可能になりつつあるのが現状である²⁴⁾。しかし、上述したようなインピーダンスの測定値/視覚的作図化/成分分析を現象の物理的意味と対応させることが重要、不可欠である。物理現象の理解としてインピーダンス測定が用いられる以上、物理的意味との対応がなされない測定データは、データの氾濫をまねくばかりで、問題への解決法にはなりえない。最近ではソフトウェアの発達により、設定された等価回路のインピーダンス軌跡(コール-コールプロットやボード線図)を瞬時に作図することができ、測定点のカーブフィッティングが容易にできるが、それだけになおさら前項のような軌跡と物理現象の対応を常に考える必要がある。広範囲な周波数領域の測定では、反応時間に比べ長時間を有するため、数学的な解析(スプライン関数)により時間変化するインピーダンスを解析することも可能であるが^{25,26)}、関数の任意性など作図から現象への架け橋は充分であるとは言えない場合もある。した

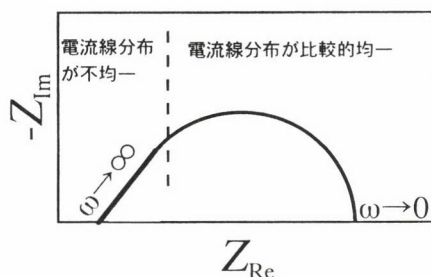


図8 電流線分布が不均一な系における
コール-コールプロット

がって、交流インピーダンス測定ができ、軌跡図(コール-コールプロット)が作成、理解できるといっても万能な手法であると考えerわけにはいかず、データの慎重な取り扱いが必要である。さらに、電気化学的な他の手法(直流分極、分極抵抗法、回転リングディスク電極法、チャンネルフロー電極法など)との組み合わせ、水晶振動子微量天秤法、溶液分析や物理分析などの電気化学的手法以外の方法との併用をおすすめる。

6 おわりに

本稿では水溶液系で観測されるコール-コールプロットについて、視覚的、直感的理解を意識して解説した。また、交流インピーダンス法を水溶液(腐食)系に適用した例は著しく多く、参考文献としてすべてを網羅することは不可能であるため、著者の独断で典型的な例のみをご紹介しますことをお許し願いたい。ここでは、インピーダンス軌跡図としてこれまで実際インピーダンス測定をして解析に用いた経験、所属した研究室の先生や同僚から学んだ内容を中心にまとめたが、今後、交流インピーダンス法の適用範囲が拡大し、交流インピーダンス法により多くの物理現象の解釈、真実を追究することに少しでもお役に立てば幸いである。

参考文献

- 1) T. Nishimura, H. Katayama, K. Noda and T. Kodama : Corros. Sci., 42(2000), 1611.
- 2) 春山志郎, 水流 徹, 阿南正治 : 防食技術, 27(1978), 449.
- 3) 杉本克久, 沢田可信 : 防食技術, 24(1975), 665.
- 4) 春山志郎 : 電気化学, 39(1971), 658.
- 5) 水流 徹, 春山志郎 : 防食技術, 35(1986), 296.
- 6) D. D. Macdonald : Transient Techniques in Electrochemistry, Plenum Press, (1991)
- 7) 藤嶋 昭, 相澤益男, 井上 徹 : 電気化学測定法(上) 技報堂出版, (1984)
- 8) 水流 徹, 春山志郎 : 防食技術, 28(1979), 134.
- 9) 雨宮 隆, 藤嶋 昭 : 電気化学, 61(1993), 290.
- 10) 水流 徹 : 電気化学, 62(1994), 308.
- 11) 西方 篤 : 電気化学, 62(1994), 582.
- 12) 板垣昌幸 : Electrochemistry, 67(1999), 934.
- 13) 竹内 尚 : Electrochemistry, 67(1999), 1062.
- 14) I. Epelboin and M. Keddam : J. Electrochem. Soc., 117(1970), 1052.
- 15) 水流 徹 : 防食技術, 34(1985), 582.
- 16) K. Cole and R. Cole : J. Chem. Phys., 9

- (1941), 341.
- 17) K. Noda, T. Tsuru and S. Haruyama : Corros. Sci., 31(1990), 673.
- 18) I. Epelboin, M. Keddam and H. Takenouchi : J. Appl. Electrochem., 2 (1972), 71.
- 19) I. Epelboin and M. Keddam : Electrochim. Acta, 17(1972), 177.
- 20) H. Katayama, K. Yagi, A. Nishikata and T. Tsuru : Electrochimica Acta, 41(1996), 1093.
- 21) 片山英樹, 西方 篤, 水流 徹 : 材料と環境, 45(1996), 292-297.
- 22) 西方 篤 : 電気化学, 66(1998), 498.
- 23) J. R. Park and D. D. Macdonald : Corros. Sci., 23(1983), 295.
- 24) H. Katayama, Y. C. Tay, A. S. Vilorio, A. Nishikata and T. Tsuru : Materials Transactions, JIM, 38(1997), 1089.
- 25) Z. B. Stoyanov and B. S. Savova-Stoyanov : J. Electroanal. Chem., 183(1985), 13.
- 26) 板垣昌幸, 田谷彰大, 渡辺邦洋 : Electrochemistry, 68(2000), 596.

(2000年9月8日受付)