

高面分解能フロー型キャピラリー微小セルによる材料表面局部の電気化学

北海道大学大学院工学研究科物質化学専攻 准教授 伏見公志

1. 緒言

21 世紀に入り、環境・地球温暖化問題と相まってエネルギー・稀少鉱物資源の枯渇は、いよいよ顕在化してきた。我が国の腐食防食に要する年間経済損失は、国民総生産の 1% にも及び、持続可能な発展ある社会を築くためには、社会基盤を支える材料・素材の代替技術の確立とともに現有基盤の保全および材料の延命対策が従来以上に重要である。金属・鉄鋼材料の不均一腐食、特に孔食は、材料寿命を著しく損なう危険な腐食形態である。その腐食速度の定量化と腐食機構の解明に基づく効果的な防食対策の設計には、介在物など不均一な金属組織部が発生起点となる材料表面微小部の電気化学挙動の詳細な調査が必要である。また、環境適応性および省資源の観点からクロメートや亜鉛めっきの代替表面処理の開発が押し進められているが、材料の耐食性は表面処理欠陥部の電気化学特性に大きく関与するのでその把握が不可欠である。これらの微小電気化学には、数マイクロメートル以下のサイズの面分解能をもつ新しい測定法が必要である事は言うまでもない。

本研究では、上述の問題を解決するために高面分解能のフロー型キャピラリー微小セル法 (f-CMC) を開発して、孔食の起点となる介在物の電気化学挙動および亜鉛めっき代替表面処理材欠陥部の微小電気化学挙動を調査検討することを最終目的としている。すでに申請者らは f-CMC の原型の試作に成功しており、自動車熱交換器 (ラジエータ) 用アルミニウム合金クラッド材断面に適用し 17 μm の深さ分解能で腐食電位の分布測定に利用した実績を持つ¹⁾。f-CMC のさらなる高面分解能化には、セル形成するキャピラリー内管および溶液排出に用いるキャピラリー外管をより小径とし、かつこれらを精度よく軸対称に配置すること、溶液排出にともなう電流振動の軽減が要求される。従来は異なる 2 本のキャピラリーにより作製したが、本研究ではマルチバレルキャピラリーを利用した新型 f-CMC を開発し、飛躍的な微小化および高精度化を狙う (図 1 参照)。

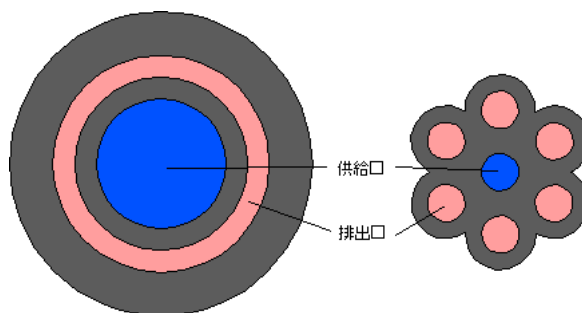


図1 f-CMC 用キャピラリー先端の断面模式図。

(左) 従来は2つのキャピラリーを同軸配置していたが精度と微小化に難点があった。(右) 7ch パレルキャピラリーを用いると、排出口が分断されるが、供給口に対して精度よく同軸となる他、容易に微小化できる。

2. フロー型キャピラリー微小セル法 (f-CMC)

f-CMC の原型である CMC は直径数 mm 程度のガラスキャピラリーを加熱・延伸・切断して得た先端開口部から電解質溶液を試料表面局所に供給し、溶液の接触面を試料電極とする²⁾。キャピラリー内部には対極および参照電極が配置されており、通常サイズの3電極系電気化学セル同様にあらゆる電気化学測定法に対応可能である。図2に f-CMC の装置概略図を示す。f-CMC では微小セル中の電解質溶液を交換するためにキャピラリーを二重構造とし溶液の供給と排出の機能が付与されている。フロー型の場合、特に腐食反応のように溶液の汚染が問題となる反応系でも溶液濃度を一定に保持できる他、物質移動が促進されるために通電電流が一桁以上大きくなる効果がある。この電流増大効果は、セルの微小化にともないより微弱になる通電電流の検出に対抗するので、CMC 法の高面分解能化に極めて重宝であると期待される。

3. 溶液フローにともなう物質移動促進効果³⁾

物質移動促進の流体力学的効果を検討するため、外圏電子移転反応型レドックスメディエータの不活性金属電極上での分極実験を行い、限界電流実験式の導出を試みた。電解液には $K_4[Fe(CN)_6]$ 水溶液を、電極試料にはPt板を用い、2台のポンプを用いて同軸二重構造 f-CMC のキャピラリー内管から電解液を供液（供給量 $V_f=0-17.9 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ）、

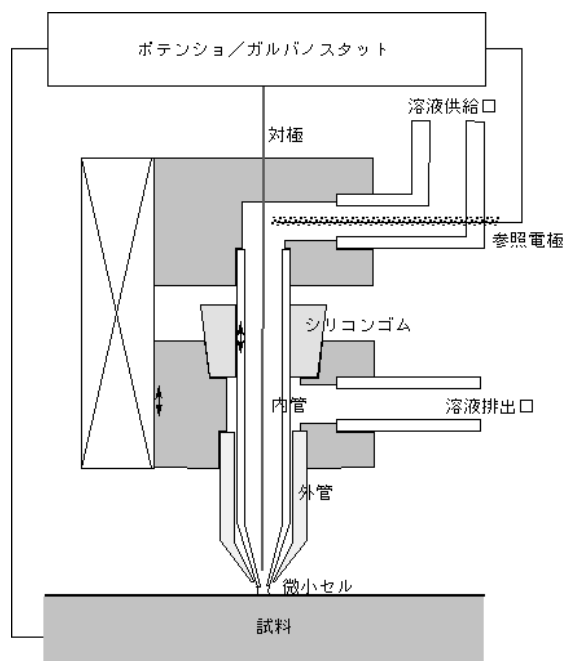


図2 f-CMC 装置の概略図。微小電気化学セルは、キャピラリー内管と試料の間に形成し、過剰な溶液は吸引ポンプに接続したキャピラリー外管から排出する。

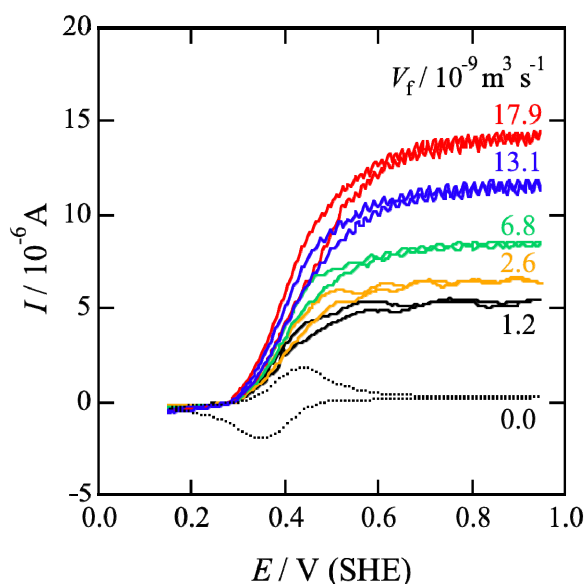


図3 同軸二重 f-CMC を用いた 1 mol m^{-3} $K_4[Fe(CN)_6]$ 水溶液の CV。 $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $w = 86 \text{ }\mu\text{m}$, $r_{in} = 290 \text{ }\mu\text{m}$, $h = 56 \text{ }\mu\text{m}$

外管から排液し、キャピラリー先端と試料との間に電解液の液滴を形成した。キャピラリー内管に白金対極および銀/塩化銀参照電極を配置し、液滴接触面を試料電極とする三電極法により動電位分極したところ、f-CMCパラメーターに依存した $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の酸化反応にともなう限界電流 I_L が流れる。この I_L は、供給量 V_f を増やすなどf-CMCパラメーターの変更により顕著に増加する（図3参照）ことから、溶液フローにともない電極界面への物質移動が流体力学的に促進されることは明らかである。 I_L の各f-CMCパラメーターに対する依存性を検討した結果（Table 1参照）、同軸型f-CMCの限界電流実験式は以下のようにならされる。

$$I_{\text{limit}} = 2\pi nFDcw^{1/2} \left(1.19V_f r_{\text{in}}^{-1/3} h^{-1/6} \nu^{-1} + 99r_{\text{in}}^{1/2} \right) \quad (1)$$

ここで、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 D は反応物の拡散係数、 c は反応物濃度、 w はキャピラリー内管壁厚、 r_{in} はキャピラリー内側半径、 h はセル高さ、 ν は溶液動粘度である。(1)式における物質移動に関わる項を以下のように整理することができる。

$$k_{\text{m,D}} = 2\pi w^{1/2} \left(1.19V_f r_{\text{in}}^{-1/3} h^{-1/6} \nu^{-1} + 99r_{\text{in}}^{1/2} \right) \quad (2)$$

$$I_{\text{limit}} = nFk_{\text{m,D}}Dc \quad (3)$$

この物質移動係数 $k_{\text{m,D}}$ は同軸型f-CMCに流れる電流の流体力学的効果に依存した物質移動を規格化する際、有効である。なお、各条件における限界電流実験値と(1)式に基づく計算値の偏差は9.5%以内であった。

Table 1 Dependence of f-CMC parameters.

Parameter	equation	constants
α	$I_L = a\alpha_0$	$a = 1.51 \times 10^{-5} \text{ A m}^3 \text{ mol}^{-1}$
D	$I_L = aD$	$a = 3.09 \times 10^3 \text{ A s m}^{-2}$
r	$I_L = ar$	$a = 1.51 \times 10^{-2} \text{ A m}^{-1}$
V_f	$I_L = aV_f + I'_{L,0}$	$a = 4.17 \times 10^2 \text{ A s m}^{-3}$
	$I'_{L,0}/r = b$	$b = 1.11 \times 10^{-2} \text{ A m}^{-1}$
w	$d \log r / d \log w = a$	$a = 0.57 (\approx 1/2)$
h	$d \log (I_L / r) / d \log h = a$	$a = -0.17 (\approx -1/6)$
r_{in}	$d \log \{d(I_L / r) / dV_f\} / \log r_{\text{in}} = a$	$a = -0.33 (\approx -1/3)$
	$d \log (I'_{L,0} / w^{1/2}) / d \log r_{\text{in}} = a$	$a = 0.46 (\approx 1/2)$
ν	$d \log I_L / d \log \nu = a$	$a = -0.99 (\approx -1)$

4. マルチバレル型 f-CMC の作製

内径 1 mm、外径 1.4 mm のパイレックスガラスキャピラリーを 7 管束ね、加熱、捻転、延伸しながら切断した後、先端を研磨した。塩化銀で覆われた銀線（参照電極）と白金線（対極）をキャピラリー中心管に挿入し、これを溶液の供給に、外側 6 管を溶液の排出に用いて f-CMC とした。典型的なマルチバレル管先端の光学写真を図 4 に示す。側管が中心管の周りを軸対象に取り囲み、f-CMC に要求されるキャピラリー先端のレイアウトを同軸二重型よりも容易に得ることができた。液滴セルの微小化、すなわちマルチバレル管先端の微小化は、用いるキャピラリーサイズその他、加熱、捻転、延伸条件に顕著に左右された。条件が整わない場合、外管が偏芯したキャピラリー管先端が得られ、形成する液滴セルの軸対称性が損なわれた。現在のところ、軸対称性の良好なマルチバレル型 f-CMC 中心管の最小内径は、 $27\ \mu\text{m}$ である。

図 5 にマルチバレル型 f-CMC を用いて得られた外圏電子移転反応型レドックスメディエータの不活性金属電極上でのサイクリックボルタモグラムを示す。同軸二重管構造の従来型と比べ新型では、電流ノイズが激減し、なだらかな電流軌跡が描かれていることは明らかである。これは、従来型では外管内で多少振動していた中心管が、新型ではキャピラリー先端においても外管と固定されたため、溶液を回収排出する際の圧力変動等を液滴セルが受けなくなったことによると説明される。また、電位走査速度を $500\ \text{mV s}^{-1}$ まで増やしても同様な電流軌跡が得られ、限界電流値に変化は見られなかった。これは、流体力学的に物質移動が規制されているため、電極表面に拡散層が安定して形成することを意味する。

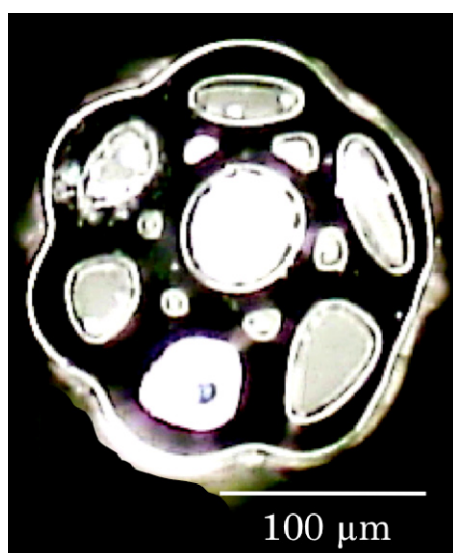


図 4 マルチバレル型 f-CMC キャピラリー先端の光学写真

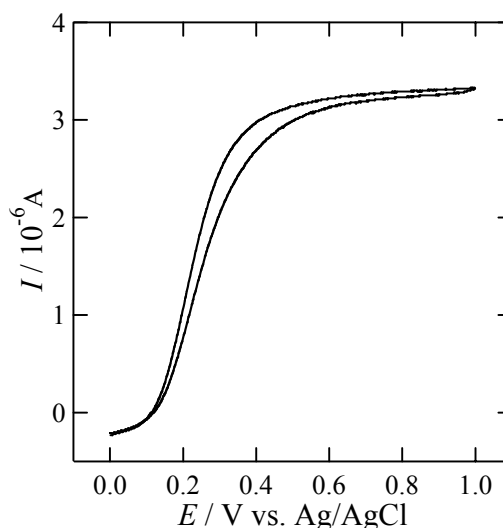


図 5 マルチバレル型 f-CMC キャピラリーを用いて得られた $1\ \text{mol m}^{-3}\ \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液の CV。 $dE/dt = 10\ \text{mV s}^{-1}$, $w = 50\ \mu\text{m}$, $r_{\text{in}} = 150\ \mu\text{m}$, $h = 30\ \mu\text{m}$

5. f-CMC 微小化にともなう弊害

同軸二重型 f-CMC を用いた NaCl 水溶液(pH=3)中のアルミニウムの分極曲線を図 6 に示す。ここでは、通電電流を物質移動係数で除し、流体力学的効果を規格化した電流軸を用いている。アルミニウムの溶解反応に対応するアノード電流は r_{in} に依らないが、一方で水素発生および溶存酸素の還元反応に起因するカソード電流は $r_{in} < 50 \mu\text{m}$ で大き

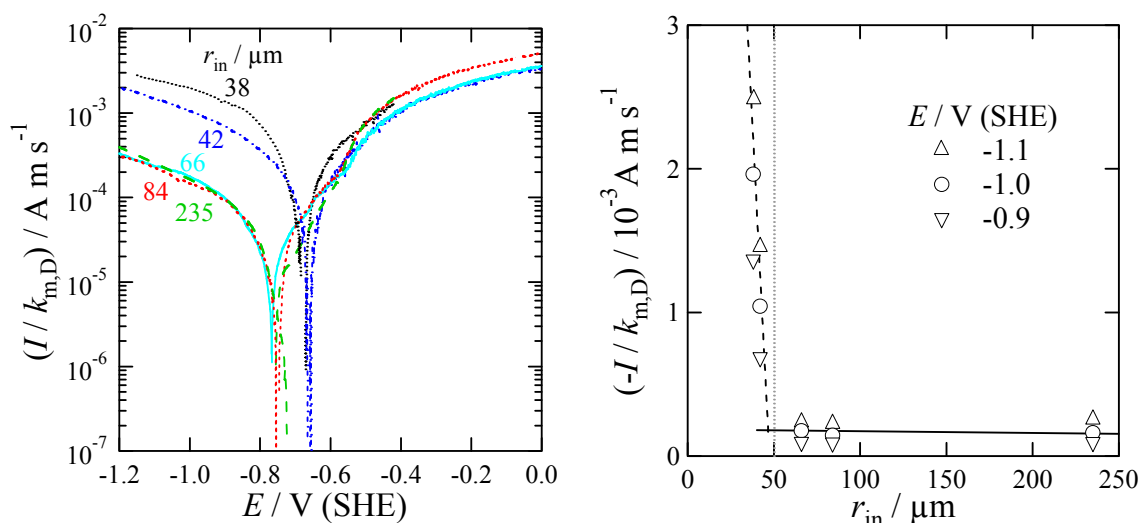


図 6 (左) f-CMC を用いた NaCl 水溶液(pH=3)中のアルミニウム (純度 99.9%) の動電位分極曲線 (右) f-CMC カソード電流のキャピラリー内管 r_{in} 依存性

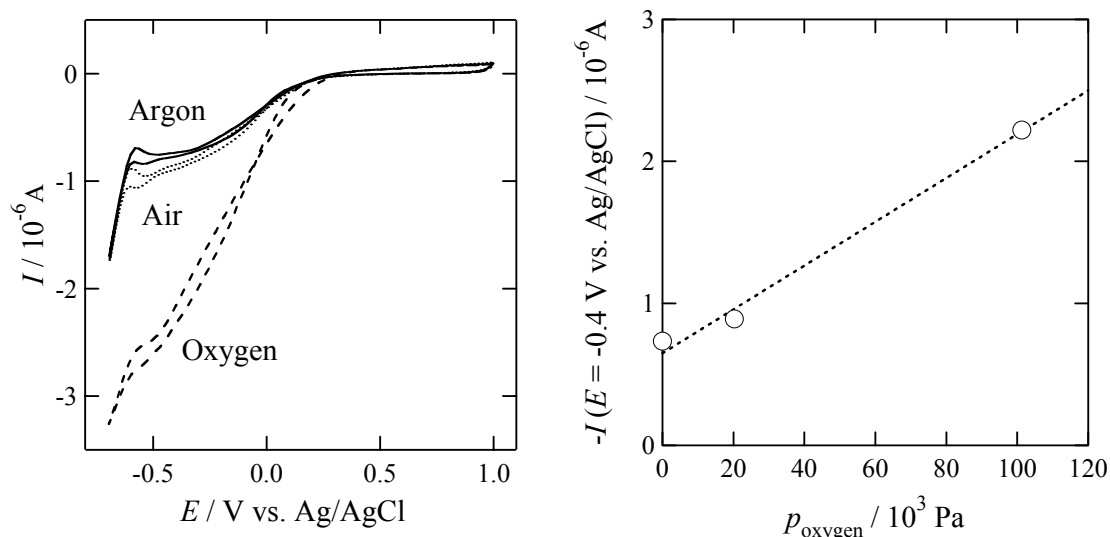


図 7 (左) マルチバレル型 f-CMC キャピラリーを用いて得られた $0.5 \text{ mol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液の白金上での CV. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $r = 175 \mu\text{m}$, $h = 200 \mu\text{m}$ (右) 溶存酸素還元電流 ($E = -0.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) の気相雰囲気中酸素分圧依存性

い。この r_n の 50 μm はセル高さ h に一致しており、 r_n が h よりも小さくなるとカソード電流が顕著になることがわかった。

図 7 に各種気相雰囲気（アルゴン、空気、酸素）中、0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ 水溶液マルチバレル型 f-CMC を用いた白金の分極曲線を示す。溶存酸素の還元電流は気相雰囲気中の酸素濃度とともに増加しており、気相雰囲気中酸素の溶存と電極への拡散が確かめられた。溶液をフローすることにより、気相雰囲気中の酸素分圧に対応する酸素が気液界面から溶解込み、電極表面へ拡散され、電極反応に寄与することが確認された。なお、アルゴン雰囲気においても相当量の溶存酸素の還元電流が検出されるが、これは中心管から供給される H₂SO₄ 水溶液中に予め溶存している酸素によるものである。なお、アルゴン脱気した溶液を用いて、この溶存酸素の影響を除去する試みを行ったが、現状のローターポンプを用いる供液システムではチューブなどを介して侵入する酸素を完全に除去できず、溶存酸素の影響を無視できる f-CMC 測定環境が整備できていない。液滴のみならず、装置全体をグローブボックスに設置しても解決可能だが、操作性が悪くなる。今後、シリンジ型供液システムなど、操作性を損なわない酸素遮断型供液システムに置き換える余地が残されている。

6. 高面分解能 f-CMC の材料表面局部電気化学への展望

前述のように、材料表面局部を数十 μm の分解能での微小電気化学測定を容易に実現するマルチバレル型 f-CMC を開発することができた。マルチバレル型の限界電流を表現する物質移動係数が未検討であり、また溶存酸素の影響を完全に除去する装置の改善が必要であるが、マルチバレル型 f-CMC は電流応答および S/N 比に優れており、従来の同軸二重型よりも微小かつ簡便に作製することができる特長を持つ。このような課題を克服次第、マルチバレル型 f-CMC は各種の金属材料に対して様々な微小電気化学測定を供与する有力ツールになり得ると期待される。

7. 謝辞

本研究をご援助いただきました財団法人 JFE21 世紀財団に厚く感謝いたします。

参考文献

1. K. Fushimi, S. Yamamoto, R. Ozaki, H. Habazaki; *Electrochim. Acta*, 53, 2529 (2008).
2. 伏見公志, 坂入正敏, 幅崎浩樹; 「キャピラリ微小セル法による材料表面評価」, 表面技術, 59(12), 863-868 (2008).
3. K. Fushimi, S. Yamamoto, H. Konno, H. Habazaki; *ChemPhysChem*, 10, 420 (2009).