

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 3 月 31 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360350

研究課題名（和文）走査型電気化学ナノ顕微鏡の開発と局部界面反応発現機構・速度論の解明

研究課題名（英文）Development of scanning electrochemical nano-scope and analyses of initiation mechanism and kinetics of localized interfacial reaction

研究代表者

伏見 公志（FUSHIMI KOJI）

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：20271645

研究成果の概要（和文）：新型電気化学測定技術を用いて、実用材料と環境の界面で起きるヘテロ反応の反応機構や速度論を検討した。LIGA による微小プローブ電極の開発に成功したものの、同プローブのレーザー顕微鏡観察位置への調整が困難を極め、走査型電気化学ナノ顕微鏡（SECM）の構築には至らなかった。しかしながら、同軸二重構造微小電極のプローブ電極への適用により、走査型電気化学顕微鏡像の検出感度および面分解能を向上させることができた。同法、さらに微小電気化学セルを酸性硫酸塩環境中の多結晶純鉄の腐食挙動その場観察に適用した結果、腐食速度が異方性を示すこと、その異方性が水素発生反応の活性に依存すること、不働態の安定性に素地面方位が影響すること等を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：New micro-electrochemical techniques developed were applied to investigate the mechanism and kinetics of heterogeneous reaction of the interface between practical materials and environment. Though a probe nano-electrode was successfully developed by using LIGA, the development of a scanning electrochemical nano-scope could not be completed because of the difficulty of probe alignment. However, the application of a coaxial double microelectrode to SECM probe was successfully attained the improvement of sensitivity and lateral resolution of SECM image. Application of this SECM and a micro-electrochemical cell technique to in situ observation of polycrystalline iron surface corroding in acidic sulphate media revealed that iron corroded heterogeneously depending on crystallographic orientation which affected the hydrogen evolution reactivity. The stability of passive state on iron was also strongly dependent on the substrate orientation.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2009年度 | 6,600,000 | 1,980,000 | 8,580,000 |
| 2010年度 | 6,100,000 | 1,830,000 | 7,930,000 |
| 2011年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 13,800,000 | 4,140,000 | 17,940,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 材料加工・処理

キーワード：走査型電気化学顕微鏡、ヘテロ界面反応、反応活性分布、反応機構、反応速度論、不働態、ゆらぎ

1. 研究開始当初の背景

触媒や燃料電池、腐食等の環境溶液/固体界面で起こる不均一反応（ヘテロ反応）は、実用性能を著しく損なう大きな障害となり得る。例えば、一種の局部腐食である孔食が金属配管で起こると輸送流体の漏れ事故や爆発事故など二次災害の原因となる。しかし、ヘテロ反応の起点を特定し、その進展状況を *in situ* で追跡することが難しいために、ヘテロ反応の反応機構や反応速度論には未解決な問題が数多い。この問題を解決するには、溶液/固体界面反応の不均一性、すなわち界面の構造ゆらぎを視覚化し、反応起点を予想、*in situ* 観察する画期的な測定方法を開発・確立する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では実用材料界面の構造ゆらぎを *in situ* 解析する新規技術を開発し、その測定方法を確立することを目的としている。特に、材料下地金属組織の不均一性（ヘテロ）を要因とする水溶液環境中での金属溶解反応および不働態皮膜形成反応のヘテロ発現機構および局部反応速度分布の定量」を図るものとする。

3. 研究の方法

(1) LIGA 技術などを用いて電極の代表長さが $1\ \mu\text{m}$ 以下のプローブ型微小電極を作製し、これを走査型レーザー変位計へ組み込むことにより超高分解能走査型電気化学ナノ顕微鏡 (SECN) システムを構築し、実用材料の水溶液環境中での *in situ* 観察に適用する。また、複数チャンネルを有するプローブ型微小電極を開発し、プローブにシールド機能を付加することにより走査型電気化学顕微鏡 (SECM) の基本性能の向上を検討する。

(2) 長焦点落射照明型偏光顕微鏡の観察視野内に試料サイズが数十 μm 程度の微小電気化学セルを作製、配置することが可能な微小電気化学セル法を開発し、材料試料表面の任意な局部の微小電気化学測定を可能とする。ヘテロ試料表面の局所的な反応活性の評価を行う。

(3) 消光型の偏光反射解析法と CCD カメラ付き顕微鏡を組み合わせ、偏光反射顕微鏡を開発する。水溶液中、電気化学的に制御した実用金属材料表面で反射する偏光状態を *in situ* 観察し、不働態の不均一化と局部的脱不働態化を検討する。

4. 研究成果

(1) SECN システムの構築とその適用について、以下を得た。

① LIGA 技術を用いて微小電極の代表長さが約 $200\ \text{nm}$ の SECN 用白金プローブの作製に成

功した。しかしながら、レーザー変位計の光学部に装着する際の精度と位置決め再現性の確保に難航し、当初予想した電極代表長さ相当の面分解能を有する SECN システムを研究期間内に完成させることができなかった。②メタンの熱分解法を用いて、石英ガラスマイクロキャピラリー内外両面に炭化水素を蒸着析出させ、同軸二重構造を有する微小炭素化物電極を開発することに成功した。多チャンネルポテンシオスタットを用いた電気化学的制御により、同軸二重構造の内側と外側の微小リング電極両方で起こる反応を干渉させた。さらに、この微小電極を SECM のプローブとして利用し、干渉を効率的に作用させた場合に、内側電極へ過剰に拡散供給される反応物を制限する“シールド機能”が発現することを見出した。白金とエポキシ樹脂の境界で構成されるモデル試料表面と電極反応物としてレドックスメディエータを用いた SG/TC モード SECM 測定において、従来型の単チャンネルプローブを用いた場合と比較し、SECM 像の検出感度と面分解能をそれぞれ 45% ならびに 5% 程度、向上させることができた。

③ 上述②にて開発した改良型 SECM を用いて、硫酸系水溶液環境中、多結晶鉄が電気化学的に溶解する際の反応速度の分布について金属組織ヘテロの依存性を調査した。低指数面のうち 001 面の溶解速度が他の結晶面に比べて低いことを見出した。本結果は、「単結晶の鉄電極の腐食速度は、低指数面のうち 001 面で最大である」とする既報と一見矛盾するが、その妥当性について検討した。さらに、不均一腐食反応の反応機構に関して、各結晶粒面上に吸着する反応物の被覆率や吸着強度の寄与について考察した。

(2) 試料サイズが $80\ \mu\text{m}$ の微小電気化学セル法を開発した。硫酸水溶液環境中、純鉄の局部表面を本法により動電位アノード分極した結果、以下の研究成果を得た。

① 焼鈍した多結晶鉄を構成する単結晶局部表面の溶解速度は、結晶粒の面方位依存性を示し、 $110 < 111 < 001$ 面の順に腐食電位が貴になり、腐食速度が大きくなることを見出した。さらに、これらの面方位依存性が、アノード反応を分担する鉄の溶解反応は対となる水素発生反応のカソード支配を受けることを見出した

② 不働態電位領域で流れるアノード電流が結晶粒の面方位に強く依存し、 $111 < 110 < 001$ 面の順に小さく、かつ安定化することを見出した。さらに 111 面と 001 面の二結晶から構成される試料表面のアノード電流量が、 111 面の面積割合にのみ依存して大きくなり、粒界の長さには依存しないことを確認した。

(3) 電気化学的に制御した試料表面上を *in situ* 観察可能な偏光反射顕微鏡を開発した。

硫酸水溶液環境中、純チタンをアノード分極した際の試料表面を本法により観察した結果、下地結晶粒の面方位に依存して酸化皮膜がヘテロ成長する過程を可視化することができた。さらに、溶液中に添加した臭化物イオンの攻撃により、酸化皮膜が局部的に劣化、脱不働態化し、孔食に至る過程を、6 fps の時間分解能で追跡することに成功した。反応起点が元々比較的薄い酸化皮膜で覆われていること、脱不働態化前の劣化過程において不働態保持電流以上の微弱なアノード電流が数十～数百 ms 間流れることを確認した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① K. Fushimi, K. Matsushita, H. Tachikawa, Y. Hasegawa, SECM Observation of Polycrystalline Iron Corroding in Sulphuric Acid Solution, 査読有, Proceedings of 18th International Corrosion Congress, (2011) 377.pdf.
- ② K. Fushimi, K. Matsushita, K. Miyamoto, Y. Hasegawa, Heterogeneous dissolution of polycrystalline pure iron in sulphuric acid solution, Proceedings of the European Corrosion Congress 2011, 査読無, (2011) 4747.pdf.
- ③ K. Fushimi, K. Matsushita, Y. Hasegawa, Shielding Effect of Double Microelectrode Tips in a Scanning Electrochemical Microscope, Electrochimica Acta, 査読有, vol. 56, no. 26, (2011) pp. 9602-9608.
- ④ K. Fushimi, A. Ono, K. Matsushita, H. Kumagai, H. Konno; Simple Heat Treatment for Fabrication of Carbonaceous Layer-coated Microelectrodes and Conductive Stainless steels, 査読有, Applied Surface Science, vol. 257, no. 19, (2011) pp. 8289-8294.
- ⑤ K. Fushimi, K. Miyamoto, H. Konno; Anisotropic corrosion of iron in pH 1 sulphuric acid, Electrochimica Acta, 査読有, vol. 55, no. 25, (2010) pp. 7322-7327.

[学会発表] (計 24 件)

- ① 伏見公志; 微小電極を用いた微小水素の検出、日本鉄鋼協会「大気腐食反応に伴う水素発生・侵入の検出と界面反応機構の解明」シンポジウム(招待講演), 2012. 3. 29, 横浜国立大学、横浜
- ② K. Fushimi, K. Matsushita, H. Tachikawa, Y. Hasegawa; SECM observation of polycrystalline iron corroding in

- sulphuric acid solution, 18th International Corrosion Congress, 2011. 11. 20-24, Perth Convention & Exhibition Centre, Perth, Australia
- ③ K. Fushimi, K. Matsushita, K. Miyamoto, Y. Hasegawa; Anisotropic corrosion of polycrystalline pure iron in H₂SO₄, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011. 9. 11-16, Toki Messe, Niigata, Japan
 - ④ K. Fushimi, K. Matsushita, K. Miyamoto, Y. Hasegawa; Heterogeneous dissolution of polycrystalline pure iron in sulphuric acid solution, European Corrosion Congress 2011, 2011. 9. 4-8, Stockholm International Fairs, Stockholm, Sweden
 - ⑤ 伏見公志; 走査型電気化学顕微鏡の腐食への適用、材料科学会腐食防食部門委員会第 281 回例会「腐食解析法の最近の動向と将来展望」(招待講演)、2011. 7. 19、たかつガーデン、大阪
 - ⑥ 伏見公志, 松下兼一郎、長谷川靖哉; 硫酸酸性水溶液における純鉄腐食の面方位依存性、材料と環境 2011、2011. 5. 23-25、早稲田大学、東京
 - ⑦ 伏見公志, 松下兼一郎、長谷川靖哉; pH2. 3 硫酸ナトリウム水溶液中の多結晶鉄の不均一腐食挙動、電気化学会第 78 回大会、2011. 3. 29-31、横浜国立大学、横浜
 - ⑧ 伏見公志, 熊谷美那、宮元一成、長谷川靖哉; 硫酸水溶液における多結晶純鉄の不均一溶解、第 57 回材料と環境討論会、2012. 10. 20-22、自治会館、那覇
 - ⑨ 松下兼一郎、伏見公志、長谷川靖哉; 走査型電気化学顕微鏡(SECM)を用いた鉄の溶解挙動観察、第 57 回材料と環境討論会、2012. 10. 20-22、自治会館、那覇
 - ⑩ K. Matsushita, K. Fushimi, Y. Hasegawa; *In-situ* Interface Imaging with a Shielded Probe in SG/TC Mode SECM, 218th ECS Meeting, 2010. 10. 10-15, Las Vegas, NV
 - ⑪ K. Fushimi, K. Matsushita, H. Konno, Y. Hasegawa; Dual-microelectrode for high resolution imaging of SG/TC mode SECM, EMNT 2010, 2010. 9. 21-24, Cannes-Mandelieu, France
 - ⑫ K. Fushimi, A. Ono, K. Matsushita, Y. Hasegawa, H. Konno; Carbonaceous Coating Electrodes Fabricated by Simple Heat Treatment, 2010 E-MRS Fall Meeting, 2010. 9. 13-17, Warsaw, Poland
 - ⑬ 伏見公志, 松下兼一郎、長谷川靖哉; SG/TC モード走査型電気化学顕微鏡像高面分解能化のための微小電極プローブの開発、

2010年電気化学会秋季大会、2010. 9. 2-3、
神奈川工科大、厚木

- ⑭ 松下兼一郎、伏見公志、長谷川靖哉；走査型電気化学顕微鏡高面分解能のための微小電極プローブの開発、電気化学会北海道支部設立 40 周年記念シンポジウム、2010. 7. 3、北海道大学、札幌
- ⑮ 松下兼一郎、伏見公志、金野英隆；材料表面不均一反応の高面分解能イメージングのための微小電極プローブの作製、電気化学会第 77 回大会、2010. 3. 29-31、富山大学、富山
- ⑯ 伏見公志、宮元一成、金野英隆；硫酸における単結晶鉄腐食速度の面方位依存性、第 121 回表面技術協会講演大会、2010. 3. 15-16、成蹊大学、東京
- ⑰ 松下兼一郎、伏見公志、金野英隆；微小同芯ダブルリング電極の作製と電極特性、化学系学協会北海道支部 2010 年冬季研究発表会、2010. 1. 26-27、北海道大学、札幌
- ⑱ 宮元一成、伏見公志、金野英隆；硫酸溶液中における多結晶純鉄の不均一溶解機構の解析、化学系学協会北海道支部 2010 年冬季研究発表会、2010. 1. 26-27、北海道大学、札幌
- ⑲ 松下兼一郎、小野淳貴、熊谷治夫、伏見公志、金野英隆；石油系ピッチを原料とする炭素化物膜の形成と微小カーボン電極の開発、表面技術協会第 120 回講演大会、2009. 9. 17-18、幕張メッセ、千葉

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/amc/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伏見 公志 (FUSHIMI KOJI)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：20271645

(2) 研究分担者

金野 英隆 (KONNO HIDETAKA)

北海道大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50002316

(H21：研究分担者)

長谷川 靖哉 (HASEGAWA YASUCHIKA)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80324797

(H22～H23：研究分担者)

(3) 連携研究者

なし