

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630329

研究課題名(和文) 薄膜電解液下での電気化学インピーダンス解析

研究課題名(英文) Electrochemical Impedance Spectroscopy under a Thin Electrolyte Film

研究代表者

西方 篤 (Nishikata, Atsushi)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：90180588

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：薄膜電解液下(厚さ： $5\ \mu\text{m}$ ～ $1\ \text{mm}$ )での炭素鋼と亜鉛の電気化学インピーダンス(EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy)をエポキシ樹脂に埋め込まれた二電極式セルを用いて測定し、得られたEISが一次元伝送線等価回路モデルにより説明できること、さらに、この回路にカーブフィッティングすることにより電荷移動抵抗を決定できることを明らかにした。すなわち微小交流電圧を二電極間に印加したときに電極上に流れる電流の分布が均一でなくても正確な電荷移動抵抗を決定でき、薄膜水下で進行する金属材料の大気腐食の機構解析や腐食速度のモニタリングが可能となった。

研究成果の概要(英文)：Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of carbon steel and zinc was measured under thin electrolyte films (thickness:  $0.005\sim 1\ \text{mm}$ ), using a two electrode cell embedded in epoxy resin. The obtained EIS was successfully described by a one dimensional transmission line equivalent circuit. The charge transfer resistance was determined by curve-fitting the EIS data to the equivalent circuit. That is to say, the charge transfer resistance can be determined by this method even under ultrathin electrolyte films where current is unevenly distributed on a working electrode when small voltage is applied between the two electrodes. This method is very useful for studying atmospheric corrosion mechanism of metallic materials and monitoring the corrosion rate.

研究分野：腐食防食

キーワード：電気化学インピーダンス 大気腐食 炭素鋼 亜鉛 水膜

### 1. 研究開始当初の背景

金属材料の大気腐食は水膜下で進行する電気化学現象である。従って、水溶液中の腐食とは反応速度や機構が大きく異なる。しかしながら、薄膜水膜下での電気化学計測には、電流線分布、参照電極や液組成の変化など多くの問題があり、現実、水溶液中で行われることがほとんどである。

我々は薄膜電解液下での電気化学計測法として電気化学インピーダンス分光法 (EIS) をはじめて提案した[1,2]。この研究では、薄膜下での計測で最も問題となる電流分布の問題を伝送線回路 (TML) モデルにより解析している。すなわち、入力した電位と応答電流の位相差から、電極上の電流分布が評価でき、電流分布が均一なときに正確な腐食速度を低周波数のインピーダンスから推定できることを明らかにした。しかしながら、極めて薄い水膜下で電流分布が不均一になるときは、この方法は腐食速度を過小評価することになるため大気腐食の測定法としては発展しなかった。しかしながら、最近、我々は、TML モデルを見直し、不均一な電流分布においても、このモデルにより正確に腐食速度を推定できる解析法を見出した[3]。本研究は、これをさらに発展させ、大気腐食の電気化学測定法として確立する。

### 2. 研究の目的

金属腐食は電気化学的現象であることから、腐食速度の評価や機構解析に電気化学的計測が使われる。その計測は一般的に電解液中で行われている。一方、金属材料が使用されている環境のなかで最も多いのが大気環境である。特に、島国日本では、海浜地区に橋梁等の社会資本が集中しており、海浜大気環境での金属構造物の環境劣化は大きな問題である。大気腐食は降雨や結露等により形成される薄膜水膜下で進行する現象であることから、薄膜電解液下での電気化学計測法の確立が期待されている。本研究では、電気化学計測のなかで最も注目されている電気化学インピーダンス分光法 (EIS) を薄膜電解液下での電気化学計測測定法として確立することを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 電気化学セル

電気化学セルは図1に示す二電極式タイプを用いる。炭素鋼および亜鉛を電極とする。電極サイズは 10 mm×10 mm、両電極間の距離は 0.1 mm になるように樹脂中に埋め込んだ。

#### (2) 薄膜電解液

0.2M NaCl 水溶液および 2M NaNO<sub>3</sub> 水溶液により液膜を二電極セル上に形成した。液膜厚さは 0.005 mm ~ 1 mm とした。0.050 mm まではピペットにより直接液膜をのせ、0.025 mm 以下の液膜は表面張力により均一な液膜をのせるのが困難なため、エタノールとの混

合溶液を二電極式セルにのせ、エタノールを蒸発させることにより所定の厚さの液膜を形成した。実験温度はすべて室温 25 とした。

#### (3) 錆に覆われた電極

図1の二電極セル (亜鉛電極) を日本ウヰリグテストセンター (JWTC) の暴露場 (銚子、宮古島) に1カ月、3カ月、6カ月、12カ月暴露し、厚さの異なる多孔質な錆層を形成させる。JWTC は経済産業省管轄の財団法人で、銚子および宮古島に材料試験用の暴露施設を所有しており、暴露場の管理は勿論、環境データの提供も行っている。所定の期間、銚子に暴露後、二電極式セルを実験室に持ち帰り、異なる厚さの液膜をのせて EIS を測定した。

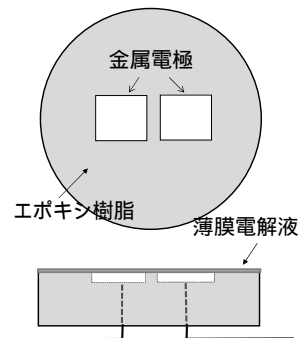


図1 薄膜電解液下での電気化学セル  
上図：上から見た図 下図：横から見た図

#### (4) EIS 測定

EIS は 10 kHz ~ 10 mHz の周波数範囲、振幅 10 mV で測定した。測定後、図2に示す伝送線回路によりカーブフィッティングすることにより電荷移動抵抗  $R_c^*$ 、溶液抵抗  $R_{sol}^*$ 、電気二重層容量  $C_{dl}^*$  を決定した。フィッティングでは、 $C_{dl}^*$  の代わりに CPE (Constant Phase Element) パラメーターとして用いた。CPE は、電気二重層が理想的なコンデンサーとしての振る舞いからずれるため、その補正のパラメータを含むものである。物理的な意味はいまだに不明であるが、EIS のフィッティングには必ず用いられるパラメータである。

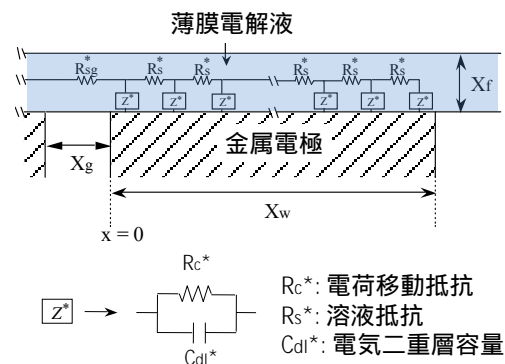


図2 金属 / 薄膜電解液界面の伝送線回路タイプの等価回路

#### 4. 研究成果

##### (1) 炭素鋼の EIS

図3は0.2M NaCl液膜下での炭素鋼のEIS測定結果である。液膜厚さは0.08~0.8 mmの範囲である。伝送線回路は図2から分かるように、薄膜電解液により生じる電流分布を考慮した回路であり、そのインピーダンスは次式により表される。

$$Z_t = Z_w \coth(\gamma X_w) + R_{sg}/2$$

$$\gamma = (R_s/Z^*)^{1/2}, Z_w = (R_s Z^*)^{1/2} \quad (1)$$

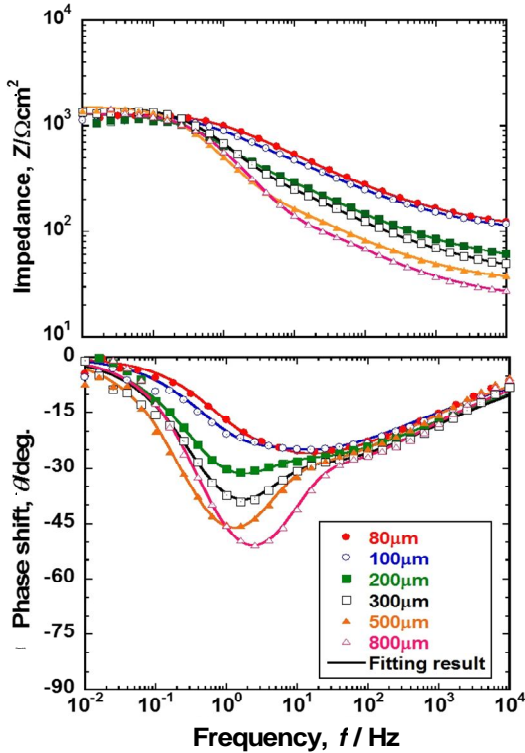


図3 0.2M NaCl液膜下での炭素鋼のEIS  
液膜厚さ0.08~0.8 mm

EISは伝送線回路により説明できることがわかる。特徴としては、液膜厚さが0.3 mmまでは高周波数では電流線が両電極間に集中するものの低周波側では電極上を均一に電流が流れることを表している。一方、0.2 mm以下では低周波数においても電流が不均一であることがこのEISから予想される。

図4はさらに薄い液膜下でのEISの測定結果である。これは2M NaNO<sub>3</sub>液膜で測定した結果である。液膜は図4とは異なるものの全周波数で電流の分布は不均一となる。以上のことから低周波数にあらわれる電荷移動抵抗  $R_{ct}$  を正確に測定するためには、約0.2 mm以下の液膜においては伝送線回路へのフィッティングにより  $R_{ct}$  を決定する必要がある。図4も同様に、伝送線回路へのフィッティング結果をラインにより表す。いずれの厚さにおいても測定値と良い一致を示していることがわかる。

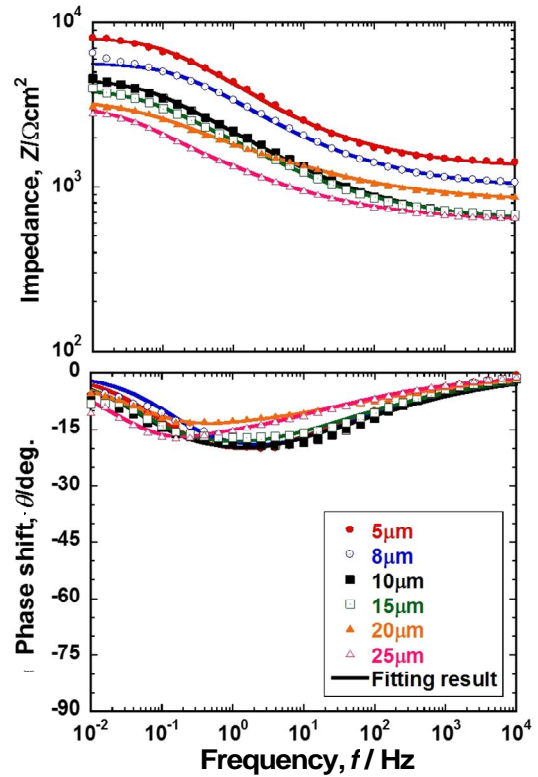


図4 2M NaNO<sub>3</sub>液膜下での炭素鋼のEIS  
液膜厚さ0.005~0.025 mm

##### (2) 亜鉛の EIS

亜鉛のEISを計測し、伝送線回路にフィッティングしたが、炭素鋼と同様な結果が得られた。すなわち、EISは伝送線回路モデルにより表された。

##### (3) 大気腐食の液膜厚さ依存性

伝送線回路へのフィッティングにより得られた電荷移動抵抗  $R_{ct}$  を液膜厚さに対してプロットしたのが図5である。これは2M NaNO<sub>3</sub>液膜を用いて炭素鋼で測定した結果である。縦軸は得られた電荷移動抵抗  $R_{ct}$  を次式のStern-Geary式により腐食速度  $i_{corr}$  に換算してプロットしている。

$$i_{corr} = k / R_{ct} \quad (2)$$

ここで  $k$  は比例係数で、本研究では  $k = 0.020$  V とした。青線が低周波数10 mHzのインピーダンスを  $R_{ct}$  と仮定して(2)式により計算した腐食速度、赤線がカーブフィッティングにより求めた  $R_{ct}$  から計算した腐食速度である。液膜が厚いときには、低周波数の10 mHzのインピーダンスは  $R_{ct}$  にほぼ等しいが、液膜が薄いときにはカーブフィッティングにより求めたもののほうが大きな腐食速度を示すことがわかる。これは液膜が薄いときには電流が二電極間の近いエッジに集中する傾向があり、結果として10 mHzのインピーダンスを電荷移動抵抗とみなすと過大評価することになる。言い換えると、腐食速度を過小評価することになる。

腐食速度の液膜厚さ依存性を説明すると、液膜が約 1 mm から薄くなると、約 0.5 mm 程度までは腐食速度は変化しないが、それ以下になると徐々に腐食速度は液膜の減少とともに大きくなる。これは液膜厚さの減少とともに液膜を通る酸素の拡散が促進されるためである。0.5 mm 程度まで腐食速度が変化しないのは酸素の拡散層の外側には対流層が存在し、液膜の厚さの減少は対流層の減少を引き起こすだけで、拡散層は変わらないためである。0.5 mm を切ると、対流層はなくなり水膜厚さ = 拡散層厚さになるため液膜厚さの減少により酸素の拡散が促進され、結果として腐食速度が増大する傾向を示す。

一方、腐食速度は数 10  $\mu\text{m}$  程度で最大値を示し、さらに液膜が薄くなると、逆に、腐食速度は減少する。この減少はアノードである金属のイオン化速度の抑制によるものと考えられる。

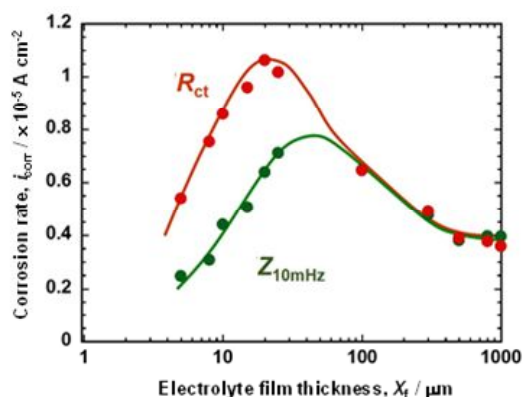


図5 2M NaNO<sub>3</sub>液膜下での炭素鋼の腐食速度の液膜厚さ依存性

#### (4) 鍍の影響

亜鉛を二電極式セルの電極として用い、鍍の影響を調べた。図6は研磨直後の亜鉛と1ヶ月間 JWTC に暴露して鍍を付けた亜鉛電極を 0.2M NaCl 液膜下で EIS を測定し、そこから得られた電荷移動抵抗  $R_{ct}$  により腐食速度を求めた結果である。研磨後の亜鉛は炭素鋼と同様な液膜厚さ依存性を示した。ただし、腐食速度の絶対値は亜鉛のほうが炭素鋼より小さな値をとる。これは一般的に報告されている両者の大気腐食速度の傾向と一致している。鍍に覆われている亜鉛では腐食速度は研磨直後のものと比べて極めて小さく、腐食が亜鉛の腐食生成物により抑制されている。また興味深いのは、鍍に覆われた亜鉛の場合、液膜厚さ依存性が全く観察されないことである。これは酸素の液膜中の拡散が律速段階にならないことを示しており、亜鉛の腐食生成物の腐食抑制能が極めて高いことを意味している。

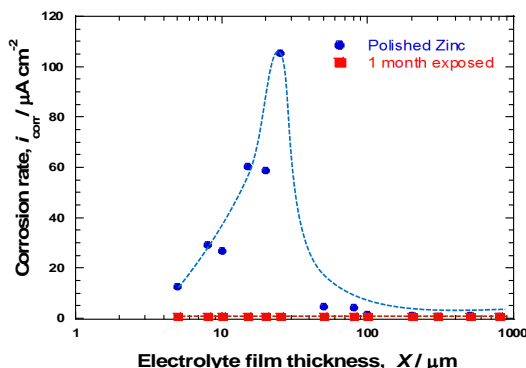


図6 0.2M NaCl 液膜下での亜鉛の腐食速度の液膜厚さ依存性 青：研磨直後 赤：1ヶ月間、銹子 JWTC に暴露

#### (5) まとめ

薄膜電解液下での電気化学インピーダンス測定法と伝送線回路モデルによる解析法を確立できた。今後、この方法は金属材料の大気腐食速度の基礎研究だけでなく、薄膜電解液下で進行する電気化学現象への応用も可能である。

#### 引用文献

- [1] Influence of Electrolyte Layer Thickness and PH on the Initial Stage of the Atmospheric Corrosion of Iron, A. Nishikata, Y. Ichihara, Y. Hayashi, T. Tsuru, J. Electrochem. Soc.144, p.1244-1252 (1997).
- [2] Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metals Covered with a Thin Electrolyte Layer, A. Nishikata, Y. Ichihara, T. Tsuru, Electrochim. Acta 41, p. 1057-1062 (1996).
- [3] Electrochemical Impedance Spectroscopy under a Thin Electrolyte Layer (Plenary), A. Nishikata, EIS2013 (2013)

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

1. Y. Shi, E. Tada, A. Nishikata, A Method for Determining The Corrosion Rate of a Metal under a Thin Electrolyte Film, 査読有, J. Electrochem. Soc. Vol 162, No. 4, 2015, pp.C135-C139. doi: 10.1149/2.1231706jes

〔学会発表〕(計4件)

1. Chulaluk Somphotch, Eiji Tada, Atsushi Nishikata, Corrosion Behavior of Zinc under Thin Solution Films, 材料と環境 2017, B-111 (2017) 日本科学未来館(東京)
2. Chulaluk Somphotch, Eiji Tada, Atsushi Nishikata, An application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to study the atmospheric corrosion behavior of Zn, The 8th German-Italian-Japanese Meeting of Electrochemist,(2016). かずさアーク

(千葉)

3. 西方 篤, 薄膜水下での電気化学計測と  
大気腐食研究への応用, 材料と環境 2015  
(2015) 東京電機大(東京)
4. Yanshuo Shi, Eiji Tada, Atsushi Nishikata,  
Monitoring of Atmospheric Corrosion Rate  
under a Thin Solution Film Using EIS, 材料  
と環境 2014, (2014) 一橋講堂(東京)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

西方 篤 (NISHIKATA, Atsushi)  
東京工業大学・物質理工学院・教授  
研究者番号: 90180588