

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06517

研究課題名(和文) 溶解・析出を伴う金属/水溶液界面反応における「反応トリガー」可視化

研究課題名(英文) Visualization of reaction trigger in reactions at metal/solution interfaces accompanying solution and precipitation

研究代表者

木村 正雄 (KIMURA, MASAO)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号：00373746

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：金属腐食・劣化や電池電極等では溶解・析出を伴う金属/水溶液界面の反応がキーである。しかしこれらの反応系では、反応の進行に伴い固液界面の形状や凹凸が変化するため、その場観察が困難であった。本研究では、放射光と特別な反応セルを組み合わせたシステムを開発し、X線吸収分光法により、溶液内の化学種の濃度と存在状態をその場観察する技術確立し、界面からの距離の関数として可視化することに成功した。同手法をステンレスでの孔食反応に応用してメカニズム解明を進めることを達成した。

研究成果の概要(英文)：Reactions at metal/solution interfaces accompanying solution and precipitation are key in corrosion of metals and electrochemical reactions at electrodes of batteries. However, in situ observation of these reactions has been experimentally difficult, because the interface morphology changes as the progress of reactions. In this study, we have developed a technique to in situ observe and visualize the concentrations and chemical states of species in solution near the interface, by combination of synchrotron radiation and x-ray absorption spectroscopy. We have applied this technique to pitting reactions of stainless steel and revealed its mechanism.

研究分野：放射光科学、材料科学、X線吸収分光、XAFS、X線回折、腐食、電気化学、触媒、金属、鉄鋼

キーワード：X線吸収分光 XAFS その場観察 放射光 孔食 ステンレス 電気化学

1. 研究開始当初の背景

LB 膜や原子レベルで平坦な固体表面に数～数 10 の原子 (層) が吸着するような現象については、SPM、表面回折法、差圧式 XPS 等の多くの手法による現象解明が進んでいる。しかし、溶解・析出を伴う金属/水溶液界面の反応、例えば金属腐食・劣化や電池電極等では、反応の進行に伴い数ミクロン以上のスケールで金属表面に凹凸や析出物が発生する。そのため、溶解・析出を伴う金属/水溶液界面反応はその観察が困難であり、詳細なメカニズム解明の障害となっていた。

2. 研究の目的

本研究では、溶解・析出を伴う金属/水溶液界面での反応に伴う、界面形状の変化と化学種の分布の不均一性を数ミクロンスケールで可視化し、反応の起点となる「反応トリガー」を解明するための観察技術を確認する。それにより、反応を抑制 (ex.腐食) もしくは促進 (ex.電極反応) する基礎的知見を得て、溶解や析出反応の制御指針を提示する。

3. 研究の方法

本研究では、金属/水溶液界面での反応に伴う界面形状の変化と化学種の分布の不均一性を数 10 ミクロンスケールで可視化するシステムの構築を以下の 3 点から進める。

金属/水溶液界面の形状を三次元で可視化：金属/水溶液界面の反応を進行させながら X 線を透過させ、その三次元形状の変化を X 線 CT 装置 (H26FY 中に別予算で整備予定) で観察可能な、反応セルシステムを開発する。

界面近傍に存在する化学種の分布を二次元で可視化：金属/水溶液界面近傍にマイクロビーム X 線を照射し、発生する蛍光 X 線や吸収率のエネルギー依存性を測定することにより、化学種の状態 (元素種、価数、配位子の数・距離等) を二次元で可視化する。

電気化学反応を例題として反応トリガーの可視化

4. 研究成果

溶解・析出を伴う金属/水溶液界面反応における「反応トリガー」を可視化することを目的として、A. 金属/水溶液界面の形状を三次元で可視化、B. 界面近傍に存在する化学種の分布を二次元で可視化、C. 電気化学反応を例題として反応トリガーの可視化、の三点から研究に取り組み、以下の結果を得た。

(1) X 線 CT による反応静止状態での金属/水溶液界面観察：機械的加工等の方法により人為的に数～数 100 μm の凹凸をつけた金属と水溶液の界面に X 線を透過させ、その三次元形状の変化を X 線 CT 装置 (H26FY 中に別予算で整備予定) で観察する技術を確認した (図 1)。

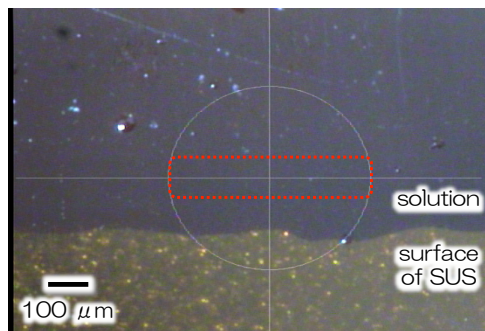


図 1 固液界面の様子。赤点線が照射する X 線のサイズ (照射位置を上下させて、界面からの距離を変えて測定)

(2) 電気化学的ポテンシャルを印加可能な反応セルの開発：金属/水溶液の界面に X 線を透過可能な条件下で、溶液の種類や金属の電気化学ポテンシャルを変えることのできる反応セルの開発を行った (図 2)。

開発した電気化学反応セルを、高エネ研の物質構造科学研究所/放射光施設 PF の BL-15A1 ビームラインと組み合わせることにより、金属/水溶液の界面に X 線を透過可能な条件下で、溶液の種類や金属の電気化学ポテンシャルを変えながら化学種の観察をする空間分解能を従来の 100 μm から 20 μm へと大幅に高分解能化して測定する手法の高度化を実施した。

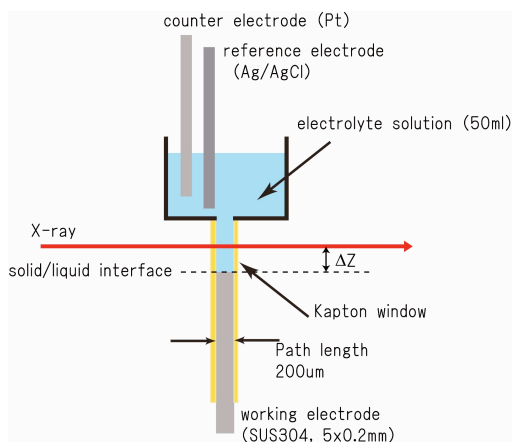


図 2 開発した反応セルの模式図

(3) 反応セルを用いて、強制腐食反応による界面形状変化を観察に着手した。鉄金属箔を用いて電気化学ポテンシャルを低 pH かつ卑な (高い) 電位に保つことにより、金属元素の溶解が進行する過程を観察した。界面からの距離、電位および水溶液中のハロゲン化物イオン濃度を変化させることによる反応条件の差異の観察を行った。

典型的な実験条件は下記の通り。

- sample(working electrode) : SUS304 ($t = 200 \mu\text{m}$)
- electrolyte : 1.0 M LiBr aqueous solution
- environment : R.T.(w/o temp. control, ca.

25°C)
 • potential : 0.8 V vs. Ag/AgCl (sat. KCl)

この条件での実験で得られた、界面からの距離 $dZ=75\mu\text{m}$ での Fe K 吸収端での XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトルの経時変化を図 3 に示す。

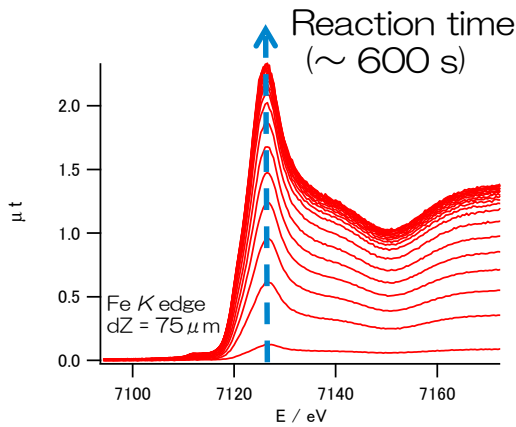


図 3 固液界面近傍 ($dZ=75\mu\text{m}$) での XANES スペクトルの経時変化

さらに、Fe, Cr, Br イオンの周りの配位状態を測定するために、エネルギーの測定範囲を広げて XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) スペクトルの測定を行った。XAFS スペクトルの解析により得られた Cr, Br イオンの周りの動径分布関数を図 4 に示す。

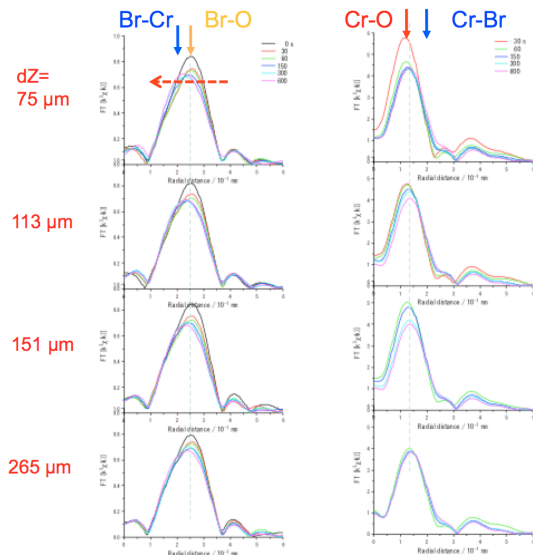


図 4 Cr, Br イオンの周りの動径分布関数。

これらの結果を総合して検討して、SUS304 ステンレスの孔食現象のマイクロメカニズムを提唱した (図 5)。

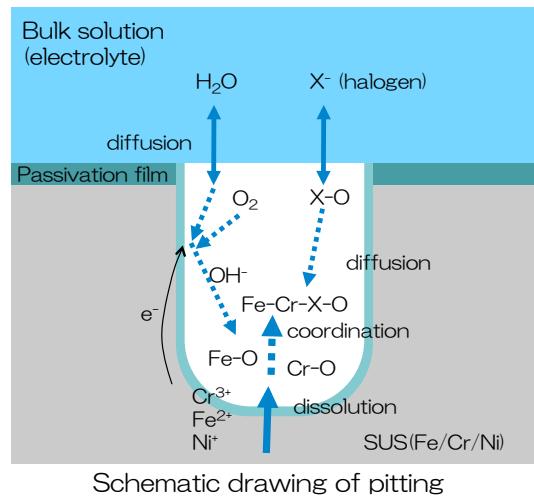


図 5 SUS304 ステンレスの孔食現象のマイクロメカニズム

開発した技術により、広く社会で使用され工学的にも非常に重要なステンレス鋼について反応トリガーの可視化が可能となった。強制腐食反応による界面形状変化を観察し、電位および水溶液中のハロゲン化物イオン濃度を変化させることによる反応条件の差異が解明した。

その結果、ステンレス鋼中の金属元素 (Ni, Cr) やハロゲン化物イオン等の化学種の界面近傍の濃度勾配や配位構造が明らかになり、電気化学反応のトリガーに関する知見を得られた。成果については、米国電気化学会にて国際会議発表、および学術誌への論文発表を行った (論文 [1],[2]、学会発表 [1],[2])。

本課題での取り組みにより、溶解・析出を伴う金属/水溶液界面の反応において、溶液中の化学種の存在状態をその場観察する技術を確認し、ステンレスでの孔食反応に応用してメカニズム解明を進めることを達成した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

[1] K. Kimijima, Y. Niwa, and M. Kimura, *In Situ XAFS Observation of Chemical Species Near Solid/Liquid Interface in a Model Reaction of Pitting Process*, ECS Transactions, 査読有、77、2017、831-836

[2] 木村正雄、放射光を利用した固液界面反応の *in situ* 観察と化学状態の不均一性の観察、表面技術、査読有、69、2017 16-21

[学会発表] (計 2 件)

[1] K. Kimijima, Y. Niwa, and M. Kimura, *In Situ XAFS Observation of Chemical Species Near Solid/Liquid Interface in a Model Reaction of Pitting Process*.

The 231th Electrochemical Society Meeting, May 28 - June 1, 2017, New Orleans (USA) (2017)

[2] 君島堅一, 丹羽尉博, 木村正雄
孔食過程を模した微小空間内における腐食
反応の固液界面近傍の *in situ* XAFS 測定
第 30 回日本放射光学会年会 放射光科学合
同シンポジウム、2017.1.8~9 神戸芸術センタ
ー(神戸) (2017)

〔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://pfxafs.kek.jp/mc-group/research/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 正雄 (KIMURA, Masao)
高エネルギー加速器研究機構・
物質構造科学研究所・教授
研究者番号：00373746

(2) 研究分担者

丹羽 尉博 (NIWA, Yasuhiro)
高エネルギー加速器研究機構・
物質構造科学研究所・技師
研究者番号：00743709

(3) 連携研究者

君島 堅一 (KIMIJIMA, Ken' ichi)
高エネルギー加速器研究機構・
物質構造科学研究所・特別准教授
研究者番号：20396534

(4) 研究協力者

無し