

令和元年6月17日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2018

課題番号：15K14144

研究課題名(和文) pH応答性をチューニングしたカンチレバーによる電気化学反応界面のpHイメージング

研究課題名(英文) pH measurement near the electrochemical reaction interface with the pH-sensing electrodes

研究代表者

多田 英司 (TADA, EIJI)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：40302260

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、金属の水溶液腐食など電気化学反応界面近傍のpHを測定する技術確立のために立案されたものである。特に、pH応答特性を有する金属/金属酸化物電極を利用し、電気化学反応界面のpH測定を試みた。その結果、Sb/Sb酸化物電極を利用して鉄の模擬腐食系の表面pH測定に成功した。また、表面近傍のローカルなpH測定を目指し、スパッタリング法を利用して作製したW膜が準ネルンスト的なpH応答性を示し、AFM用のカンチレバーに均一に成膜できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在溶液内のpH計測では、複合ガラス電極、IS-FET素子、蛍光による測定があるが、センサの体積や色素の空間的広がりなどの理由で、空間分解能が低く、電極反応界面近傍のpHの測定には適用が困難である。本研究では、金属/金属酸化物電極のpH応答特性を利用することで、金属腐食反応界面のpH測定に成功した。また、W膜がpH応答特性に優れること、原子間力顕微鏡のカンチレバーに成膜できることを示したことは、今後電気化学反応界面の極近傍のpH測定への応用が期待される。本研究はナノ電気化学分野に対する学術的貢献があるといえる。

研究成果の概要(英文)：This study was designed to establish the technology to measure pH near the electrochemical reaction interface such as aqueous solution corrosion of metal. In particular, the pH measurement of the electrochemical reaction interface was attempted using a metal / metal oxide electrodes having pH response characteristics. As a result, we succeeded in measuring surface pH in a simulated corrosion system for iron using Sb / Sb oxide electrode. In addition, with the aim of measuring the local pH in the vicinity of the electrochemical reaction interface, W film produced using a sputtering method showed sub-Nernstian pH response and could be uniformly deposited on the cantilever for AFM.

研究分野：金属電気化学

キーワード：材料加工・処理 水素イオン濃度 金属酸化物電極 水溶液腐食 カンチレバー ケルビン法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電池をはじめとして、腐食や電析などのような、主に水の安定域で生じる電気化学反応では、その反応特性に水素イオン濃度(以下 pH)が大きく関わっている。これは、pH によって、溶液中に存在する化学種や、反応特性が変化するためである。よって、電気化学反応界面の pH 情報を得ることは、電気化学反応特性を理解する上で非常に重要になってくる。特に、電気化学反応において、電極表面の吸着した水分子層の距離(サブ nm)にあるヘルムホルツ層(OHP)において電子移動反応が生じるため、界面近傍の pH 値を得ることが切望されている。

電気化学反応が生じている表面近傍の領域に何らかの pH センサをアプローチするには、ニードル状の電極を利用することが想定される。電極反応界面から離れた自然対流層厚さのような数 100 μm であれば、それと同等のサイズの電極を利用することなどで測定できるが、サブ μm スケールとなると利用できる電極やセンサの形状は限られ、またそれをアプローチできる機構が必要となる。本研究では、最終的には原子間力顕微鏡(AFM)のカンチレバーとそのアプローチ機構を利用して、電気化学反応界面近傍の pH 測定を実施することを着想した。その理由は、AFM では、先端の曲率半径が数 10 nm 程度のカンチレバーを容易にサブ μm の位置に精密制御できること、カンチレバー上に pH 応答特性を有する膜を構築できると考えたためである。

2. 研究の目的

本研究は、電気化学反応がおこる電解質水溶液/電極界面極近傍の pH を測定するために立案されたもので、反応表面から 100 μm 以内の距離における pH 測定を目指すものである。そのため、(1)pH 応答性と再現性に優れ、広い pH 域で利用できる酸化物表面を創製する、(2)AFM 用カンチレバー表面に pH 応答性をチューニングした酸化物薄膜を作製する、(3)確立した pH 測定手法を pH が表面分布する電気化学反応系に適用し、pH 測定を実施する、以上 3 つの研究課題にチャレンジすることを目的とした。

そこで、はじめに金属腐食系を対象に、腐食反応にともなう電気化学反応界面近傍の pH を、金属/金属酸化物電極の平衡電極電位変化を利用して測定することを試みた。特に、水膜の厚さに依存してどの程度の距離までの pH 測定が可能であるかを評価した。具体的には、金属腐食を模擬した電気化学反応系について、そのアノードおよびカソード表面における pH を追跡することを試みた。図 1 における金属(鋼)中には、Sb 電極が埋め込まれているが、この Sb 電極が鋼表面でおこる電気化学反応(アノード側: Fe の溶解反応、カソード側: 溶存酸素の還元反応)によって生じる pH 変化に応答し、その電極電位が変化する。この性質を利用して、pH を測定した。特に、100 μm 以下の水膜厚さへの適用を目指し、非接触で金属/金属酸化物電極の電極電位をケルビンプローブによって計測する方法を確立することを実施した(論文 1)。

次に、サブ μm 程度というような電気化学界面近傍での pH 評価を実現する測定系への拡張を目指し、新たな金属/金属酸化物系の探索と微小 pH 電極への適用を目指した研究を行った。そのため、原子間力顕微鏡(AFM)などの微細かつ局所領域へのアプローチが可能なツールを利用することを想定し、そのセンサであるカンチレバーにおいて pH 応答膜を作製することを試みた。

3. 研究の方法

3. 1 金属腐食反応界面における pH 測定

金属腐食を模擬した系として、鉄の腐食反応を取り上げ、アノード、カソードサイトにおける pH 変化を測定した。図 1 は実験に用いた鉄の腐食系を模擬した試料である。図において、右側のアノードと左側をカソード間に一定電流を流したとき、アノードで鉄の溶解、カソードで酸素の還元反応がおこるが、溶出した鉄イオンの加水分解と水酸化物イオンの生成によって腐食金属表面近傍の溶液の pH が変化することになる。この溶液 pH 変化によって、その近傍に設置した Sb 電極の電極電位が変化するため、Sb 電極の電極電位変化を追跡することで pH を測定した。Sb 電極の電極電位の測定は、図 2 の実験系で示されるケルビンプローブを利用した電位測定手法によって実施した。

3. 2 微小領域の pH 変化を目指した金属/金属酸化物電極の構築

電極反応のごく近傍における pH 変化を測定するためには、局所かつ電極表面にアクセスできるツールである AFM に利用することが合理的である。そのため、まずは AFM のカンチレバーに pH 応答特性を付与することが必要である。そこで、W やその他の金属材料について、効率的に成膜が可能な金属材料の検討と得られた膜の pH 応答特性を調査した。そのため、本研究では、スパッタリング法を適用して、W などの金属をガラス板上に成膜した。さらに、その薄膜の、pH 応答特性を電気化学的手法によって調査した。最終的には、応答特性に優れた金属薄膜を AFM のカンチレバーに成膜し、その成膜状況を調査した。

4. 研究成果

4. 1 金属腐食界面の酸化物電極を利用した pH 測定

図 3 は、Sb 電極の pH 応答特性と水膜厚さの関係を示した結果である。図からわかるように、Sb 電極は、いずれの pH に対しても 50 μm の水膜厚さまで、一定の電極電位を示すことがわ

かった．このとき，Sb 電極の電極電位と pH との関係は直線的であり，準ネルンスト性を示した．これは，Sb 電極表面に形成した Sb 酸化物の電気化学平衡によるものであるといえる．そこで，このような Sb 電極の pH 応答性を利用して，Fe の模擬腐食系における表面近傍の pH 変化を測定した．その結果を図 4 に示す．図からわかるように，アノード，カソードの電流が増加するにつれて，表面の pH が変化している．すなわち，アノードの pH は約 5，カソードの pH は約 12 となることが示された．このような pH の結果は pH 指示薬を利用した溶液色変化とも対応していることが確認された．

以上のことから，金属腐食が occurring しているような電気化学反応表面における pH を Sb/Sb 酸化物の電気化学平衡による電極電位変化から追跡できることが示された．

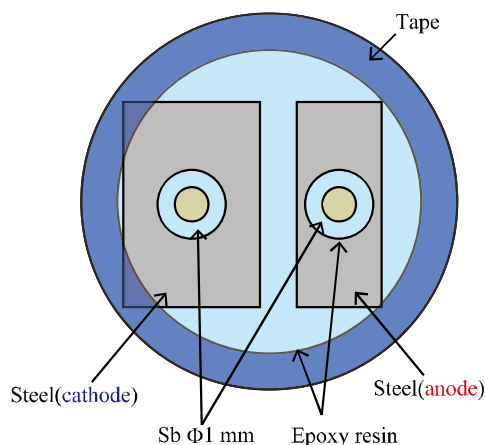


図 1 鉄の模擬腐食における pH 変化測定用試料

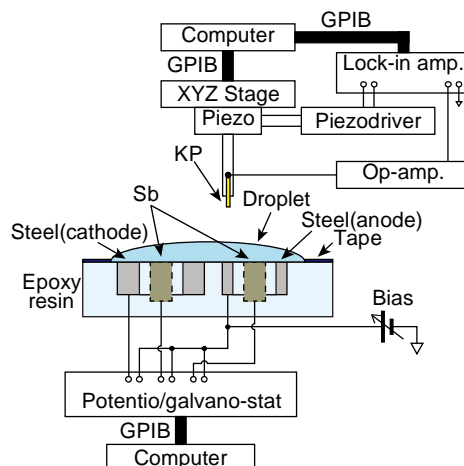


図 2 ケルビン法を用いた金属腐食反応界面における pH 測定系の概略図

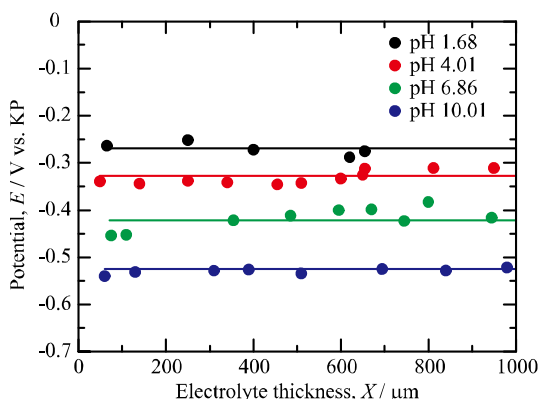


図 3 ケルビン法を用いた Sb 電極表面近傍の pH と水膜厚さの関係

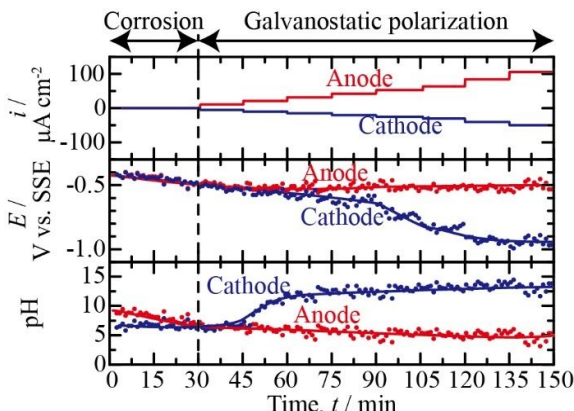


図 4 鉄の模擬腐食系におけるアノード，カソード表面近傍の pH 変化

4.2 電気化学界面近傍の pH 変化を追跡するための酸化物電極系の探索

4.1 では，Sb/Sb 酸化物電極の pH 応答性を利用して，電気化学反応界面の pH 測定を実施した．しかし，スパッタリング法を利用して，AFM 用カンチレバー上の金属膜を成膜することを想定すると，成膜材料として利用しやすい金属であることが必要となる．そこで，いくつかの金属材料について成膜実験を試み，膜質および pH 応答性に優れた金属/金属酸化物系電極を探索した．その結果，W が成膜のしやすさ，成膜速度，膜質，pH 応答特性の観点から候補金属材料の一つとして見いだされた．

図 5 はガラス板上にスパッタリング (Ar 圧: 1 MPa, 5 分間) によって W 膜を成膜したときの，表面 SEM 像である．図からわかるように，非常に均質に W が成膜できていることが確認された．また，この電極について，pH 応答性を評価した結果 (図 6)，電極電位と pH との関係が直線で表され，その傾きが約 -53 mV/dec の準ネルンスト性を示すことがわかり，W 膜が pH 応答性に優れることが確認できた．

そこで，W 膜を AFM 用のカンチレバー上に成膜することを実施した．図 7 に示すように，Si₃N₄ 製のカンチレバー表面に，スパッタリング (Ar 圧: 1MPa, 10 分間) により W 膜を成膜した結果，粒子状の析出がみられたが，表面全体に W 膜を成膜することができた．成膜時間を最適化することによって，粒子状の析出は抑制できるといえる．ただ，成膜時，カンチレバー先端部分の膜厚をコントロールするような工夫が必要になってくるといえる．また，先のガ

ガラス基板上に成膜した W 膜の pH 応答特性を考慮すると、このカンチレバーについても同様の pH 応答特性を有するといえる。今後は、フォースカーブ測定を実施して、電気化学反応界面ごく近傍の pH 測定に適用したいと考えている。

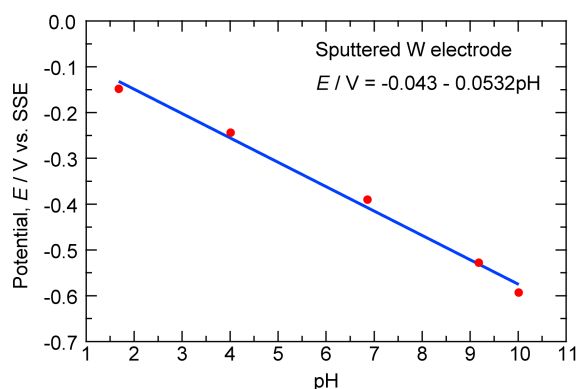
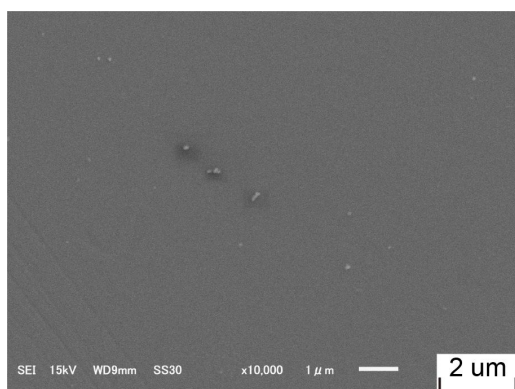


図 5 ガラス上にスパッタリング法によって作製した W 膜の表面 SEM 像

図 6 スパッタリングによって作製した W 膜の pH 応答特性

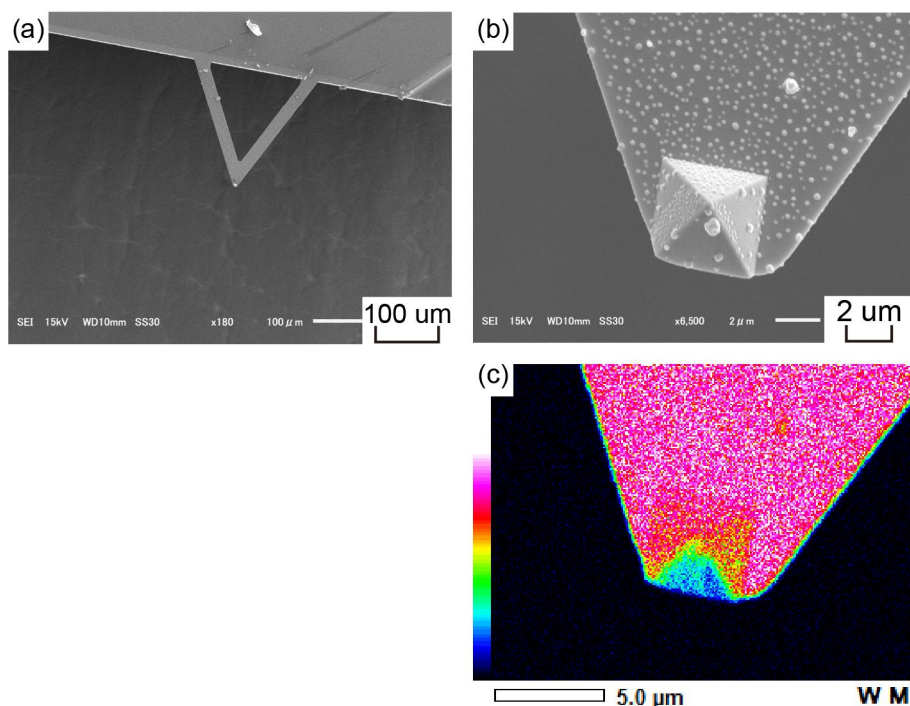


図 7 AFM 用のカンチレバーへの W 膜の成膜状況：(a)カンチレバー部，(b)カンチレバー先端部分，(c)EDS マップ(W)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. Ajito, E. Tada, A. Ooi, A. Nishikata, Hydrogen absorption behavior of pre-rusted steels under an NaCl droplet, *Maters. Trans.*, **60**, (4), 531-537 (2019). (査読あり)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.elechemcorr.mtl.titech.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者
研究分担者氏名：
ローマ字氏名：
所属研究機関名：
部局名：
職名：
研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者
研究協力者氏名：
ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。