

陽イオンによる金属防食の仕組み

中村 将志¹, 遠藤 理²¹千葉大学大学院工学研究科, ²東京農工大学工学部

概要 固液界面に形成される電気二重層には複数のイオン層が存在する。これまで吸着層は電極反応の阻害など重要な影響を及ぼすことが知られているが、近年の研究では、吸着層以外のイオン層も電極反応に関与していることが報告されている。このようなイオン層を用いれば金属の防食などへ応用できる可能性がある。しかし、電極から離れた位置に存在するイオン層の構造は、従来の電極表面分析法では測定が困難なため、全く分っていない。そこで表面 X 線回折を用いて、Br が吸着した Ag(100)電極界面の電気二重層構造を非破壊的に解明することを試みた。構造解析の結果、Cs⁺ は水和された状態で c(2×2)-Br 層の hollow サイトに位置している。c(2×2)-Br がテンプレートとなり、特定のサイトに水和された Cs⁺ が存在することを明らかにした。これらの構造は量子化学計算によっても支持された。電極電位依存性を調べたところ、電位により Cs⁺ の構造や占有率が変化する。Cs⁺ は高電位側で電極から離れていき、占有率も低下することから電極表面と静電的な相互作用をしている。さらに吸着層形成における Cs⁺ の影響を調査した。電流電位曲線では、アルカリ金属イオンにより Br 吸着電位に差が生じており、Cs⁺ を含む溶液中では低電位から Br の吸着が始まる。X 線回折から Br 吸着層形成時の吸着 Br および Cs⁺ の面直構造と占有率を明らかにした。Br 吸着の初期段階において Cs⁺ も界面に存在しており、水和した Cs⁺ と吸着 Br 間に Cs-Br 錯形成が起こっており、吸着 Br 間の反発的な相互作用を弱めていることが明らかとなった。Br の被覆率増加に伴って、Cs-2Br や Cs-3Br などとなる。このような錯形成が Br の吸着を促進することが分った。これらの成果は金属防食に水和イオン種が有効であることを示唆している。

1. 研究目的

金属などの腐食の初期過程は、ハロゲン化物イオンや酸素など電氣的陰性度の高いものが吸着することからはじまる。このようなイオンの吸着や電子移動反応は電気化学分野にとって非常に重要であり、古くから盛んに研究されてきた。腐食過程は吸着や酸化物形成など非常に複雑であり、これらの理解のために、イオンを含む溶液と金属電極での界面をモデルとした研究が多く行なわれている。固体と溶液の界面には電気二重層が形成されており、溶液のバルクとは異なるイオン分布であることが知られている。電気二重層には、Fig. 1 のようにイオンが基板表面に化学結合によって特異吸着した内部ヘルムホルツ面 (IHP)、水和イオンが最近接した外部ヘルムホルツ面 (OHP)、さらに外側に拡散二重層が形成されている。たとえば電解質が NaCl の場合では、Cl⁻ は直接吸着し、Na⁺

が水和されて OHP に位置している。近接した領域で荷電粒子が層構造を形成するために、強大な電場が存在し、電極反応の駆動力となる。

従来は、溶液中に含まれている吸着物の濃度や pH などが、腐食速度に影響を及ぼすと考えられており、防食には吸着イオンの含有量や pH の調整が重要とされている。そのため OHP に存在するイオン種は電極反応に関与しないものと考えられていた。OHP イオン種は水和されており、基板や吸着種とは水素結合のような微弱な相互作用しかないためである。しかし最近の研究では、OHP イオン種によっても大きく影響を与えることが報告されている^[1]。これらの研究は、水和イオン種の種類を変え電極反応を調べているものであり、精密な構造情報がない。このため、どのような相互作用が働いているかよく分っていないが、共有結合的な強いものではなく、水素結合や静電的な弱い相

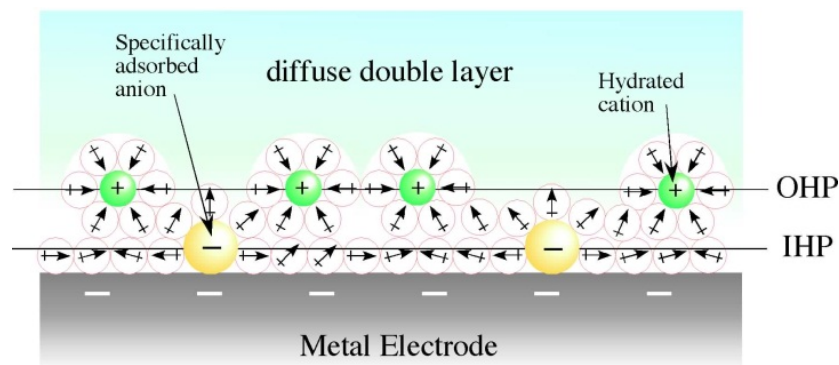


Fig. 1. Schematic model of electric double layer

相互作用が生じていることが予測される。よって、金属の腐食過程においても OHP イオン種が反応速度に大きく影響をおよぼすことが考えられる。一般的な腐食過程においても、さまざまな陽イオンが含まれている場合が多く、OHP の影響は無視できない。よって、OHP に比較的強く相互作用できるイオン種を配置できれば、表面原子の溶解や酸化を抑制できる。

このような防食剤の開発には、OHP イオン種が表面とどのような相互作用をしているか等の原子レベルで電気二重層構造を理解する必要がある。しかし、吸着層に関しては走査型トンネル顕微鏡や振動分光などにより詳細な構造が分っているが、OHP のイオン種は水和しており、基板や吸着種と水素結合など微弱な相互作用をしているため、従来の表面分析手法では、測定が困難である。走査型プローブ顕微鏡は、探針を用いるため弱い相互作用しているイオン種などは弾き飛ばす可能性があり、また振動分光法では、バルクに存在する水和イオン種との区別が困難である。そこで本研究では、X 線回折法を用いて腐食過程における OHP の影響を調査することを目的とする。X 線は物質との相互作用が弱いため、高い浸透性があり、固液界面においても非破壊的に界面の構造情報を得ることができる。原子レベルでの理解を目指すため、表面構造が規制された単結晶電極を用いて、この界面に形成される電気二重層構造を明らかにする。基板電極には表面調整の容易な Ag 電極を使用した。

2. 研究方法

X 線回折測定は SPring-8 BL13XU に設置されている多軸回折計を用いて行なった。表面 X 線回折測定では、良

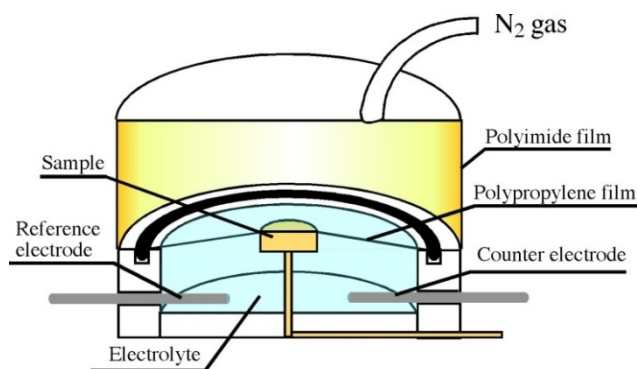


Fig. 2. Electrochemical cell for X-ray diffraction

質なデータ測定のために原子レベルで平滑な表面を用いる必要がある。Ag 電極の表面調整では、化学エッチングが使われるが、ピットの生成などにより広いテラスをもつ平滑表面を得ることが難しい。そこで本研究では、クロム酸によるエッチング後に誘導加熱炉を用いてアニールを行なった。アニールした試料は超純水で表面を保護し、Fig. 2 に示すような X 線回折用セルにセットした。表面層など二次元格子からの X 線回折は、Crystal Truncation Rod (CTR) と呼ばれるロッド状の強度分布を与える。この CTR の強度分布が表面や界面での構造により変化する。そこで X 線回折測定では、表面の特異吸着層由来の超格子ロッドおよび表面垂直方向の電子密度分布を反映した specular CTR の測定を行なった。X 線構造解析には、ANA-ROD ソフトウェアを用いた。ポテンシオスタットによる電極電位の制御のために3電極を使用した。用いた参照電極は Ag/AgCl である。使用した X 線のエネルギーは 12.4 keV である。X 線散乱強度は電子密度の二乗に比例する。電気二重層内のイオン種を比べるために、軽い Li^+

および重い Cs^+ を用いる。電解質溶液は超純水によって調整された 0.1 M LiBr および CsBr 溶液を用いた。

3. 研究結果および考察

3.1 外部ヘルムホルツ面の構造

Fig. 3 に 0.1 M LiBr および CsBr 溶液中での Ag(100) 電極の電流電位曲線を示す。-1.2 V 付近の酸化還元ピークは Br^- の吸脱着に対応する。-0.8 V 付近のシャープなピークは吸着した Br^- の構造相転移に対応するものであり、このピークより正電位側において、吸着した Br^- は、基板の Ag(100) 表面に対し $c(2 \times 2)$ 構造を形成することが知られている。これらのピークは、アルカリ金属イオンの種類により出現する電位が異なっており、アルカリ金属イオン種が Br^- の吸着や層形成に影響を及ぼしていることを示唆している。しかし、 Cs^+ は特異吸着する可能性が報告されており^[2]、この Cs^+ の特異吸着が Br^- の吸着に影響している可能性がある。そこで、はじめに Br^- の吸着がない -1.3 V で X 線回折測定を行い、 Cs^+ の吸着の有無を確認した。**Fig. 4** は -1.3 V における X 線 CTR である。L=2、および 4 で観測されるピークはバルクからのブラッグ反射によるものである。この反射の間の弱い強度分布が界面からの X 線散乱となる。LiBr および CsBr 溶液中とも強度分布は一致しているため、この電位では Cs^+ の特異吸着はないと結論づけられる。よって Cs および Li は水和された状態で電気二重層内に分布していることが予想される。

次に吸着した Br^- が $c(2 \times 2)$ を形成する -0.6 V より高電位側で測定を行なった。この領域では IHP 構造が安定なため、IHP より外側にあるイオン層の構造解析が容易である。**Fig. 5** に -0.4 V における X 線 CTR および $c(2 \times 2)$ 構造に由来する超格子ロッド (FOR) の強度分布を示す。表面緩和などのないバルク終端した Ag(100) 表面の X 線 CTR は **Fig. 5(a)** の点線のようになるが、吸着した Br^- が $c(2 \times 2)$ 構造を形成する電位では L=1.2 や 3.2 に強度の落ち込みが観測されている。これは Ag 表面層と吸着 Br^- 層の間の干渉によるものである。また $(1/2 \ 1/2)$ のロッドの観測は $c(2 \times 2)$ 構造の形成によるものであり、以上から吸着した Br^- が $c(2 \times 2)$ 構造を形成していることが分かる。アルカリ金属イオン依存性については、CsBr 溶液中の specular CTR では、L=0.8 や 2.7 付近にシヨルダーがみられ、 $(1/2 \ 1/2)$ ロッドでは強度の振動が観測されている。LiBr 中では観測され

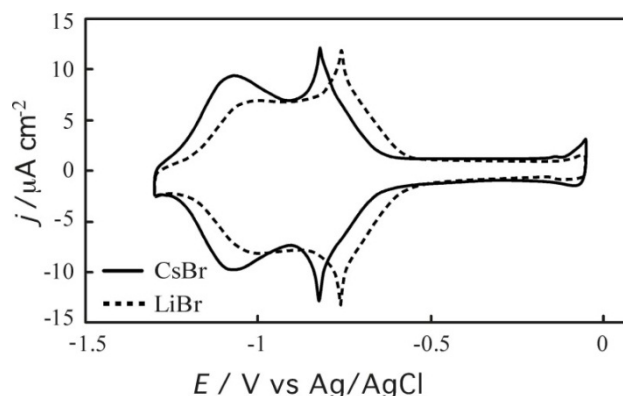


Fig. 3. Cyclic voltammograms of Ag(100) in 0.1 M CsBr (solid) and 0.1 M LiBr (dashed). The scanning rate is 0.05 Vs^{-1} .

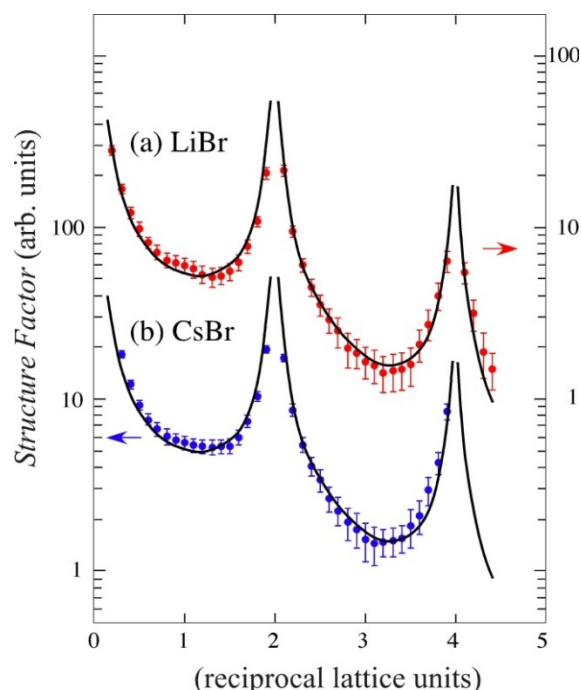


Fig. 4. Specular CTR of Ag(100) in 0.1 M LiBr (a) and 0.1 M CsBr (b) at -1.3 V. Solid lines are structure factors calculated from the optimized structure of clean Ag(100).

ていないことから、 Cs^+ が界面で層構造を形成していることを示唆している。

これらのデータを用い詳細な構造解析を行なった。LiBr の場合では、吸着 Br^- は Ag(100) の 4 回対称性の hollow サイトに吸着していることが分った。第 1 層目の Ag と吸着した Br^- 層の層間隔は 192(3) pm であり、既報の X 線吸収端微細構造 (EXAFS) や密度汎関数 (DFT) 計算などの値と一致する。 $(1/2 \ 1/2)$ ロッドの僅かな強度ゆらぎは、

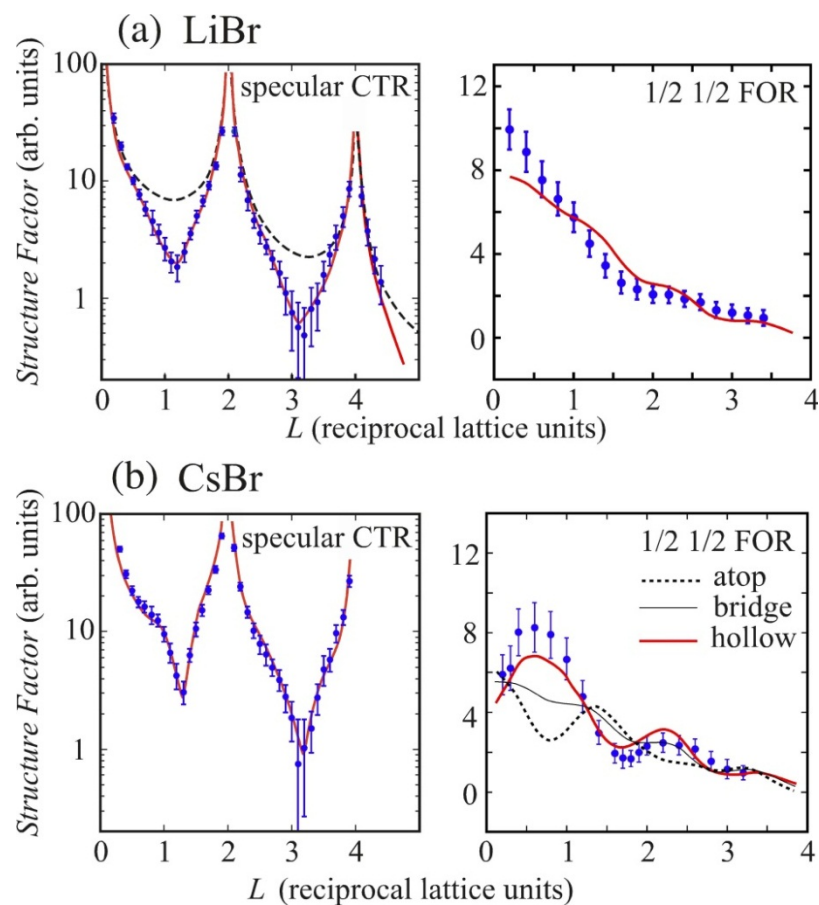


Fig. 5. Specular CTR and (1/2 1/2) FOR of Ag(100) in 0.1 M LiBr (a) and 0.1 M CsBr (b) at -0.4 V. Solid lines are structure factors calculated from optimized models. Dashed lines in (a) are structure factors calculated from the bulk terminated Ag(100) surface.

第2層目の Ag 原子が buckling しているためであり、層内での変位は 2(1) pm である。同様な buckling は Cu(100) 上に吸着した Cl や Br などでも報告されている^[3]。

LiBr 中での結果を基に、CsBr 溶液中での Cs⁺ の構造決定を行なった。(1/2 1/2) ロッドは吸着 Br の c(2×2) 構造に起因するが、このロッドの形状も LiBr と CsBr で異なっていることから、界面に存在する Cs⁺ も c(2×2) に関連した秩序構造を形成している可能性がある。構造解析では Cs⁺ のサイトに関して次の3つのモデルを考慮した。a) 吸着 Br の atop サイト、b) bridge サイト、および c) hollow サイト。最小二乗法による構造最適化の結果、モデル c) が最もよく一致した。Fig. 6 および Table 1 に構造モデルと座標値を示す。基板の Ag と吸着 Br の構造については、LiBr 中の結果と同一であった。Cs⁺ 層は吸着 Br 層から 274(7) pm 離れており、hollow サイトに位置する。従来は OHP イオン

種については、吸着層の構造との相関性はないと考えられていたが、吸着層の構造に大きく影響を受けていることが明らかとなった。

この構造モデルでは、吸着 Br と Cs⁺ の原子間距離は 0.40(1) nm となり、共有結合やイオン結合距離(0.36 nm) に比べ長くなっている。また後述する Cs⁺ 層と吸着 Br 層の層間距離は電極電位により大きく変化する。これらの結果は、Cs⁺ は吸着 Br と直接結合しているのではなく、水和水を介して吸着層と相互作用していることを示唆している。水和水構造を確認するために DFT 計算も行なった。4つの水和水に囲まれた Cs⁺ について構造最適化計算を行なったところ Fig. 6(b) に示す結果となり、X 線回折の結果とよく一致した。

Ag(100) 表面に吸着した Br は、-0.6 - -0.0 V の間で c(2×2) 構造を形成する。この電位領域での Cs⁺ の構造に

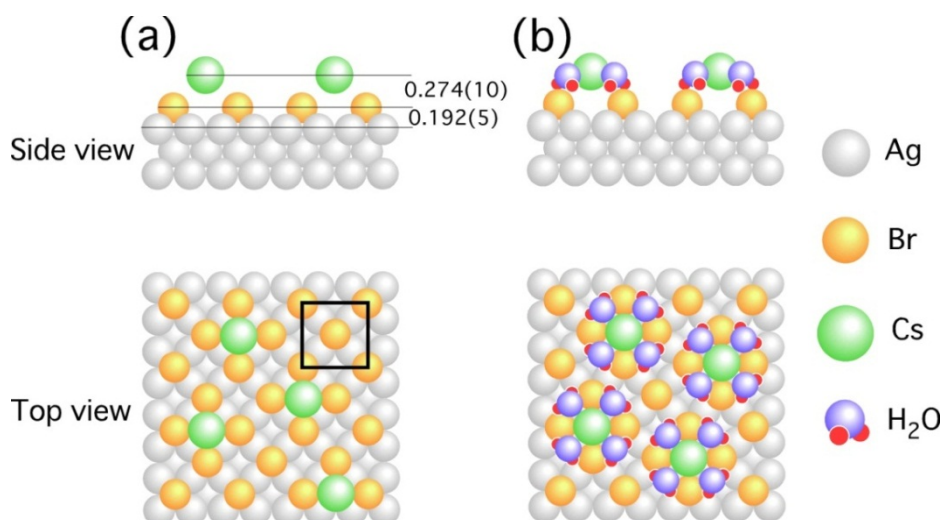


Fig. 6. (a) Models of Cs^+ in the OHP layer above $c(2 \times 2)$ -Br on Ag(100) at -0.4 V determined using X-ray diffraction. The square indicates the $c(2 \times 2)$ unit cell. (b) Structure of hydrated Cs^+ predicted by DFT calculations.

Table 1. Atomic coordinates for the optimum geometry of Ag(100) in LiBr and CsBr at -0.4 vs Ag/AgCl						
	LiBr			CsBr		
	x	y	z	x	y	z
Cs	-	-	-	0.5	0.5	2.144(13)
Br	0	0	1.473(5)	0	0	1.473(5)
Ag	0.5	0	1.004(2)	0.5	0	1.003(2)
Ag	0	0.5	1.004(2)	0	0.5	1.003(2)
Ag	0	0	0.503(2)	0	0	0.506(1)
Ag	0.5	0.5	0.499(2)	0.5	0.5	0.500(1)
roughness factor	0.02(2)			0.00(3)		
surface fraction	0.99(2)			0.99(2)		
c^2	1.97			1.24		

Atomic coordinates are given in relative positions of the body-centered cubic coordinate system ($a_1 = b_1 = c_1 = 408.6$ pm, $a = b = g = 90^\circ$)

についても測定を行なった。Fig. 7は specular CTRの電極電位依存性である。L = 0.8 - 1.2付近の強度分布は明らかに電極電位により変化している。このような電位依存性はLiBr 溶液中では観測されてなかったため、 Cs^+ の構造変化に起因する。それぞれの電極電位において Cs^+ の面直構造と占有率を最適化した。Table 2に結果を示す。 Cs^+ と

吸着 Br の層間距離は高電位になると大きくなる。一方、占有率は低下していく。 Cs^+ は正電荷を帯びているため、正電位側になると静電的は反発力により、表面から遠ざかるものと考えられる。また、共有結合のような強い相互作用の場合は、このような電位依存性は示さないため、 Cs^+ が非共有結合的な相互作用していることを裏付けている。

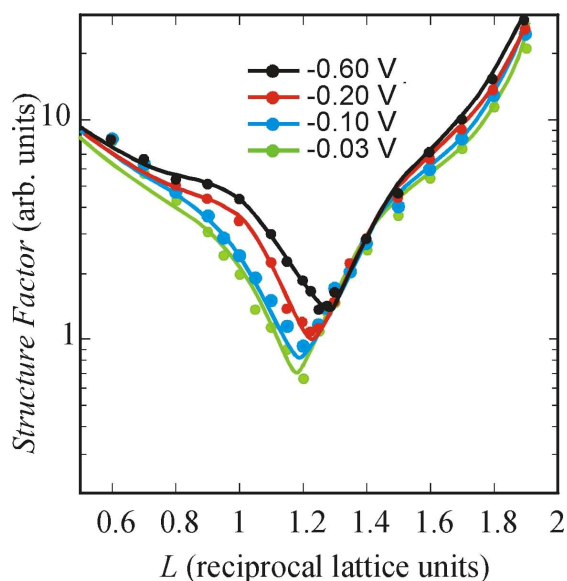


Fig. 7. Potential dependence of spectra of specular CTR of Ag(100) in 0.1 M CsBr

3. 2 外部ヘルムホルツ面の機能

Cs⁺ は吸着種と非共有結合的な相互作用をしており、種々の電極反応にも影響を及ぼしている。また Fig. 3 で示したようにアルカリ金属イオンにより吸着 Br の層形成電位が異なっている。ここでは、OHP イオンの機能について議論するために、吸着 Br の層形成時の Cs⁺ の構造を明らかにした。Fig. 8 に LiBr および CsBr 溶液中において吸着 Br が形成される -1.2 - -0.6 V の X 線 CTR を示す。3. 1 で述べた c(2×2)での結果と同じようにアルカリ金属イオンの種類により CTR 強度分布が異なっている。この電位領域では、吸着 Br の被覆率や構造も電極電位に依存するため、Cs⁺ および吸着 Br の面直構造と占有率の最適化を行なった。Table. 3 に各電極電位での構造パラメータを示す。また層間隔および占有率の電極電位依存性を Fig. 9 に示す。Ag-Br 層間隔は -1.2 V において 0.180(25) nm か

Table 2. Dependence on electrode potential E of θ_{Cs} and the layer spacing between Cs ⁺ and adsorbed Br					
E / V	-0.60 V	-0.40 V	-0.20 V	-0.10 V	-0.03 V
θ_{Cs}	0.11(1)	0.10(1)	0.08(1)	0.07(1)	0.05(1)
$d_{\text{Cs-Br}} / \text{pm}$	272(10)	274(10)	296(10)	317(10)	333(10)

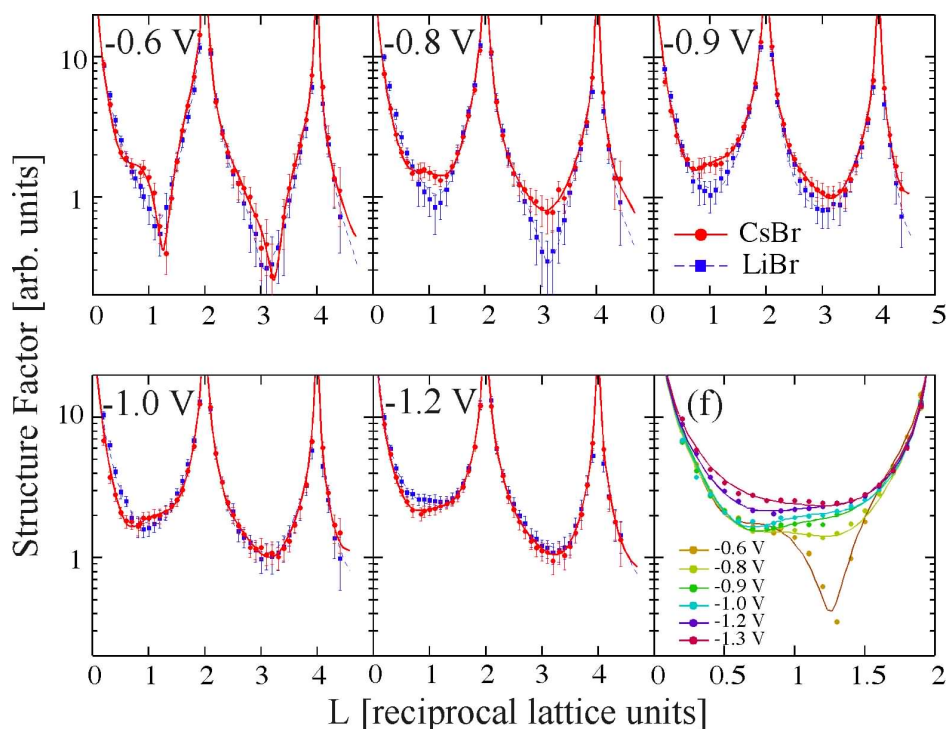


Fig. 8. Specular CTR profiles of Ag(100) in 0.1 M CsBr and 0.1 M LiBr at various potentials. (f) Potential dependence of the specular rod in CsBr at lower L. Solid and dashed lines are structure factors calculated from optimized models.

Table 3. Vertical layer spacing (Å) and the coverage (ML) for the optimized model in LiBr and CsBr					
	Electrode Potential E [V vs Ag/AgCl]				
	-1.2	-1.0	-0.9	-0.8	-0.6
$d_{\text{Ag-Br}}$ (LiBr)	1.80(25)	1.80(6) (1.80(18))	1.85(4) (1.85(6))	1.89(4) (1.95(5))	1.97(3) (1.93(4))
$d_{\text{Cs-Br}}$	1.45(36)	1.72(21)	1.67(14)	2.03(15)	2.67(11)
θ_{Br} (LiBr)	0.051(26) 0	0.228(27) (0.081(32))	0.263(24) (0.222(35))	0.329(24) (0.310(34))	0.485(32) (0.419(32))
θ_{Cs}	0.057(18)	0.126(24)	0.102(19)	0.084(24)	0.128(21)

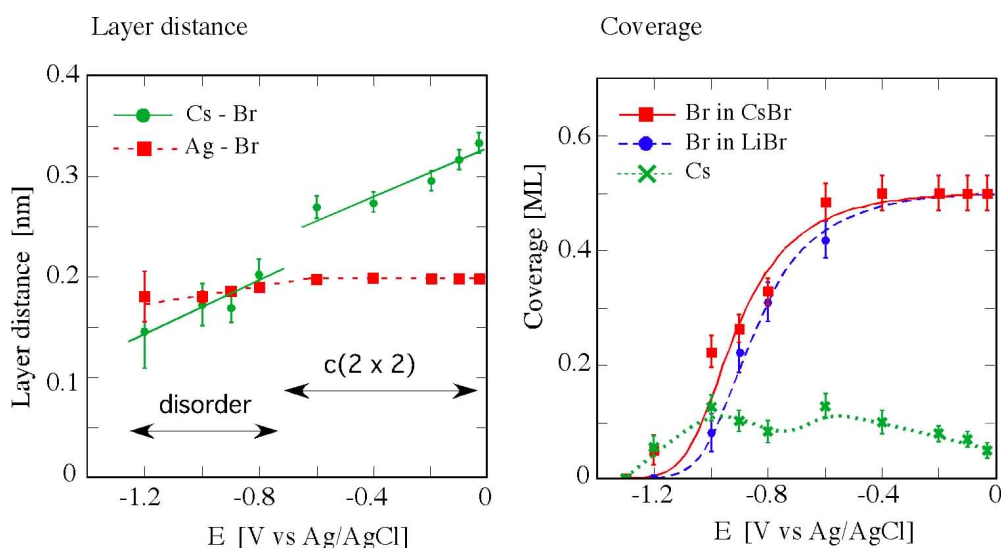


Fig. 9. Potential dependence of the layer distance and the coverage in LiBr and CsBr

ら -0.6 V で 0.197(3) nm にわずかに伸びている。吸着 Br は Ag の hollow サイトを好むので、この層間隔の増加は他のサイトへの移動ではなく、Br の被覆率増加に伴う Ag-Br 結合の緩和のためと考えられる。

Ag(100)上の Br 吸着は構造相転移を起こし、2次元の格子-ガスモデルとして古くから研究されている^[4]。低被覆率においては、吸着種間の反発力により無秩序に配列する。被覆率が増加していくと、相転移が起き $c(2 \times 2)$ 構造となる。Fig. 9 に示すように LiBr 溶液中の Br 被覆率に関しては、電極電位の増加に伴い単調に増加する。また、この増加は吸着エネルギーと吸着種間の相互作用を考慮した吸着等温線により説明できる。しかし CsBr 溶液中では、-1.2 V から吸着がはじまり、-1.0 V 付近で一時的にゆるやかに増加する。単純な吸着等温線とは一致しない。Cs⁺の被覆率も -1.2 V から増加し、-1.0 V でピークとな

り、-0.8 V で一時的に減少する。Cs⁺は正電荷を帯びているため、静電的な相互作用だけでは -1.2 V から -1.0 V の占有率の増加を説明できない。よって吸着 Br との特異的な相互作用が生じていることが示唆される。これらの構造パラメータから次のような Br 吸着層形成過程が考えられる。LiBr 溶液中では -1.2 V で Br は吸着しないが、Cs⁺が含まれる溶液では吸着する。よって Fig. 10 のように Cs が Br の吸着を促進する。Cs-Br の面直構造は電極電位により連続的に増加するため、Cs-Br は直接結合しておらず、水和された状態で錯形成していることが考えられる。この錯形成により吸着した Br 間の相互作用が弱められ、Br 吸着を促進している。Br 被覆率が低い場合には、Br-Cs だが、被覆率が増加していくと 2Br-Cs や 3Br-Cs となり、最終的に Br が $c(2 \times 2)$ 構造を形成し Cs は hollow サイトにはいり 4Br-Cs のようになる。

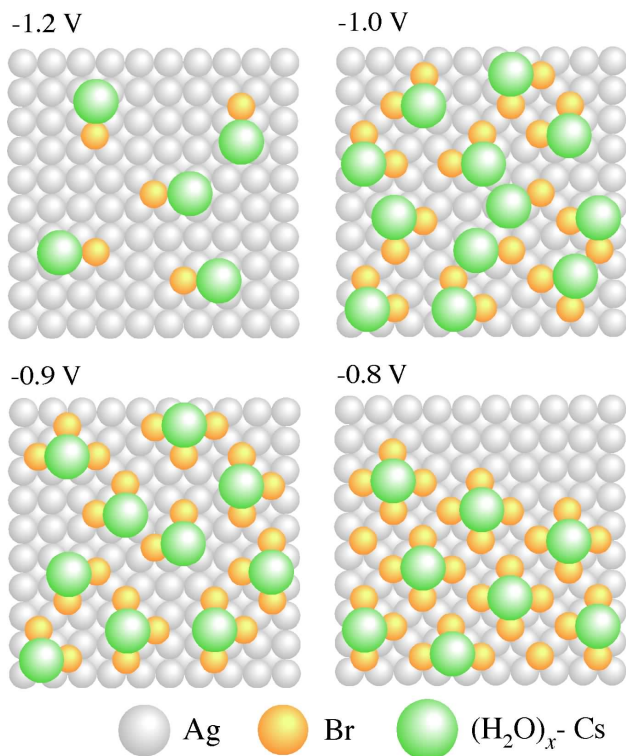


Fig. 10. Schematic models of Br and Cs on Ag(100)

3.3 表面酸化とアルカリ金属イオン

OHP に存在するアルカリ金属イオンは、吸着層形成に影響を及ぼしているが、さらに表面の酸化にも影響を及ぼしている。Ag(100)では 0 V 付近から表面酸化が始まり、Fig. 3 に示すように酸化電流として観測される。LiBr 溶液に比べ CsBr 溶液中では、より低電位から酸化電流が観測されている。この電位では Br は $c(2 \times 2)$ 構造を形成し Cs が hollow サイトに位置している。Br は Ag(100) と強く結合し、表面酸化を抑制することが知られているが、 Cs^+ が存在す

る場合には Cs-Br の相互作用が生じるため、Ag-Br 結合が弱められる。結果として表面保護作用が小さくなるために、酸化が低電位で起きることが予想される。

4. 今後の課題

表面の腐食を防ぐためには、不動態膜や表面を保護する物質で修飾する方法があるが、本手法はこれらの発想とは異なり、界面のイオン種により表面酸化電位が異なることを示すことができた。今後は、表面原子と強く相互作用するイオン種の探索し、より実用的な観点から最適な防食イオンを見つける必要がある。

参考文献

- [1] D. Strmcnik, K. Kodama, D. Vliet, J. Greeley, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Nat. Chem.* 1, 466 (2009).
- [2] G. Torsi, P. Papoff, *J. Electroanal. Chem.* 16, 83 (1968)., G. Niaura, R. Jakubenas, *J. Electroanal. Chem.* 510, 50 (2001).
- [3] H. C. N. Tolentino, M. De Santis, Y. Gauthier, V. Langlais, *Surf. Sci.* 601, 2962 (2007)., M. Saracino, P. Broeckmann, K. Gentz, M. Becker, H. Keller, F. Janetzko, T. Bredow, K. Wandelt, H. Dosch, *Phys. Rev. B* 79, 115448 (2009)., Y. Grunder, D. Kaminski, F. Golks, K. Krug, J. Stettner, O. M. Magnussen, A. Franke, J. Stremme, E. Pehlke, *Phys. Rev. B* 81, 174114 (2010).
- [4] B. M. Ocko, J. X. Wang, T. Wandlowski, *Phys. Rev. Lett.* 79, 1511 (1997).

Corrosion Protection of Metal Surface by Cationic Species

Masashi Nakamura, Osamu Endo

Chiba University, Graduate School of Engineering

Summary

The cationic species in the outer Helmholtz plane (OHP) formed at a metal / electrolyte interface affects electrochemical processes remarkably, but the structure and the potential dependence have been controversial for decades. We have successfully determined the detailed OHP structure composed of Cs^+ above $c(2 \times 2)$ -Br on Ag(100) electrode using in-situ surface X-ray diffraction in electrochemical environments. Hydrated Cs^+ cation is accommodated in the hollow site of $c(2 \times 2)$ -Br layer. The coverage of Cs^+ (q_{Cs}) in the OHP and the distance from the adsorbed Br layer $d_{\text{Cs-Br}}$ are optimized at various potentials. The value of q_{Cs} decreases with the increase of $d_{\text{Cs-Br}}$ at positive potentials, because the repulsive electrostatic forces increase. The dielectric constant in the double layer, which is estimated from structural parameters, is comparable to that of well-orientated ice phase. We also revealed the promotive effect of alkali metal cations on Br adlayer formation on an Ag(100) electrode by in-situ measurement of the X-ray specular rod. Alkali metal cations in the electrical double layer affect the onset potential of Br adsorption and the order-disorder transition. We determined the Cs structure in the electrical double layer during Br adlayer formation, and found that (1) the Cs structure depends on the coverage of adsorbed Br and (2) the amount of Cs increases at the initial stage of Br adlayer formation. Structural analysis suggests that hydrated Cs is localized in the area around adsorbed Br via non-covalent interactions. Formation of a Cs-Br complex promotes Br adsorption.