

腐食プロセスの微視的解明に向けたモデル不均一電気化学界面の作製と精密評価

横田 泰之, Raymond A. Wong

理化学研究所開拓研究本部

概要 200 年以上前に水の電気分解が報告されて以来, 固体電極と電解質溶液の界面(固体/液体界面)で進行する電気化学反応について, 多くの研究が行われてきた。電気化学の適応範囲としては, リチウムイオン電池や燃料電池といったエネルギー関連の応用のみならず, 腐食, めっき, 各種センサーまで多岐にわたっている。これらのすべてに共通した重要なキーワードとして, 固体/液体界面に形成する「電気二重層」が挙げられる。電気二重層は, プラスの電極の傍に陰イオン, マイナスの電極の近くに陽イオンがそれぞれ少し多く分布する厚さ 1 nm 程度の層状領域のことであり, 界面近傍には大きな電位差が生じる。これを利用して, 電子授受を伴う様々な電気化学反応(酸化還元反応)が進行する。電気化学の進展によって, リチウムイオン電池をはじめ生活に欠かせない様々なデバイスが開発されるに至っている。

一方, 人類が金属を利用するようになって久しいが, 腐食(さび)及び防食についての微視的な理解は限られている。一般的には, 何らかのきっかけで単一の金属表面に陽極と陰極が出現することが腐食の原因とされているが, その機構はよく分かっていない。

そこで本研究では, 電解液と金属を接触させてモデル腐食電極を作製し, その界面の様子を表面科学的手法で精密評価することで, 腐食の微視的機構解明に向けた方法論を確立することを目的とした。具体的なモデル腐食系としては, アルミニウム合金のジュラルミン及び鉄合金のステンレスを用い, 電解液は海水を模して 0.5 M の NaCl 水溶液を用いた。

我々が開発した電極引上げ法の手法を初めて腐食界面の研究に適用して X 線光電子分光測定を行ったところ, ジュラルミンの場合は溶液中の電気二重層の情報が真空中でも保持できることを明らかにした。この結果, 光電子分光法に限らず真空環境を必要とする全ての精密計測手法を適用できることが分かり, これまで得られなかった原子・分子スケールの様々な有用情報を基に腐食・防食に関する研究開発が加速されると期待される。一方で, ステンレスの場合はわずかな腐食誘起によって劇的に表面の状態が変化することが分かり, 用いる電解液を変える等, よりマイルドな条件での研究が必要ことが明らかとなった。試料系の工夫を凝らす一方で, 放射光を用いた光電子顕微鏡の研究の有用性が示唆されており, 化学状態の空間的な把握によって詳細なメカニズムが明らかになると期待される。

1. 研究目的

200 年以上前に水の電気分解が報告されて以来 (Fig. 1(a)), 固体電極と電解質溶液の界面(固体/液体界面)で進行する電気化学反応について, 多くの研究が行われてきた。電気化学の適応範囲としては, リチウムイオン電池や燃料電池といったエネルギー関連の応用のみならず, 腐食, めっき, 各種センサーまで多岐にわたっている。これらのすべてに共通した重要なキーワードとして, 固体/液体界面に

形成する「電気二重層」が挙げられる。電気二重層は, プラスの電極の傍に陰イオン, マイナスの電極の近くに陽イオンがそれぞれ少し多く分布する厚さ 1 nm 程度の層状領域のことであり, 界面近傍には大きな電位差が生じる (Fig. 1(b))。これを利用して, 電子授受を伴う様々な電気化学反応(酸化還元反応)が進行する。電気化学の進展によって, リチウムイオン電池をはじめ生活に欠かせない様々なデバイスが開発されるに至っている。

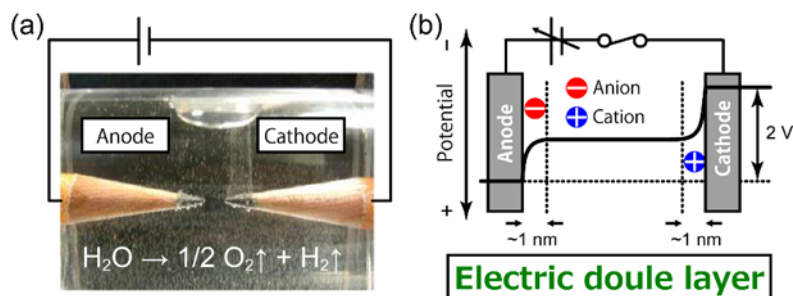


Fig.1 (a) A photograph of electrolysis of water. (b) Schematics of electric double layer.

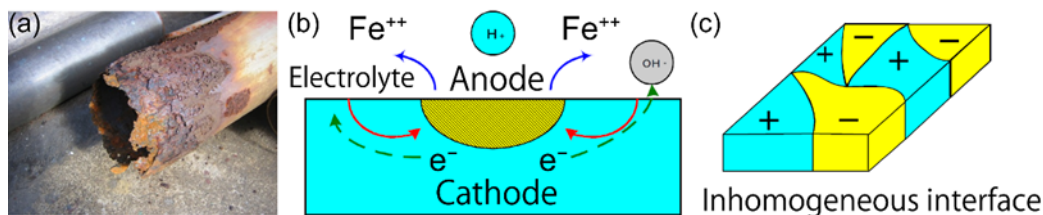


Fig.2 (a) Photographs of corrosion. (b) General understanding of corrosion. (c) Heterogeneous electrochemical interface (cause of corrosion) appearing on a single metal surface. Atomic and molecular level mechanisms are unknown.

一方、人類が金属を利用するようになって久しいが、腐食(さび)及び防食についての微視的な理解は限られている(**Fig. 2(a)**)。一般的には、何らかのきっかけで単一の金属表面に陽極と陰極が出現することが腐食の原因とされているが(**Fig. 2(b), (c)**)、その機構はよく分かっていない。そこで本研究では、電解液と金属を接触させてモデル腐食電極を作製し、その界面の様子を精密な表面分析手法を用いて評価することで、腐食の微視的機構解明に向けた方法論を確立することを目的とした。具体的な実験方法及び試料については次項で述べる。

2. 研究方法

2.1 電極引上げ法

電気化学の実験では、注目している電極(動作電極)に対して面積の大きな対向電極を使う、あるいは電流変化に対する電位変化が小さな参照電極を使うことで(3 電極系)、外部からの電圧変化のほとんどを電解液と動作電極の界面に集中させることができる。分子やイオンが電子を失う酸化反応では、電極のフェルミ準位と最高占有軌道(HOMO)との相対的なエネルギー関係によって電子が移動することになる(還元反応の場合は最低非占有軌道(LUMO))。物理化学の実験では、フェルミ準位を基準として電子の状態を記述

することが多いが、電気化学では溶液のポテンシャルに対して外部電圧で電極のフェルミ準位を制御すると考える。

我々は、界面の電気二重層を保持したまま電極を引上げ(**Fig. 3**)、その場計測では難しい電気化学界面の詳細な探索を行うため、溶液中の電気化学測定と真空中の X 線光電子分光測定を同一試料で計測できる複合システムを開発した(**Fig. 4**)⁽¹⁻⁴⁾。このシステムを用いると、「溶液中の電気化学測定→電極の引上げ→真空中の光電子分光測定」という一連の実験を大気中に試料を曝露せずに繰り返し行うことが可能となる。電気化学測定では、電流値によって酸化還元反応の進行具合が分かるのに対して、光電子分光測定では、どの元素がどのような状態で界面に存在し、分子が感じている静電ポテンシャルの変化はどの程度かといった重要な知見が得られると考えられる。これまでの研究では電位印加状態(界面の電気的中性)が保持されるか否かについて多くの議論がなされてきたが⁽⁵⁾、最近我々は、電気化学の標準物質であるフェロセン(Fe 錯体)をプローブとして界面を探索することで直接これを検証することに成功した。

電解液から引上げた後の電極が電気二重層の情報を保持しているのかを示すため、0.1 M 過塩素酸ナトリウム(NaClO₄)水溶液中でフェロセン単分子膜(Fc-SAM)に電位

印加した状態で電極を引上げ、光電子分光測定を行った結果を紹介する⁽¹⁾。Fig. 5(a)に電気化学測定の結果を示した。電極上のフェロセン分子の酸化数を全て0価及び全て+1価(Fe(II)及びFe(III))に相当になるよう印加電位を設定して電極を引上げると、目視ではあるがいずれの場合もバルクの電解液が電極表面に残らないことが分かり、これは酸化状態に拘わらず水との親和性が低いことを示している。

+1 価の電位で引き上げた際の Fe 2p_{3/2} の XPS スペクトルから、Pristine の Fe(II)の状態が Fe(III)の状態に変化しており、電位印加状態が保持されることが分かった。Fe(II)のピークよりも Fe(III)のピークがブロードで形状が複雑になっているのは、Fe(III)がスピンを有することで終状態が複雑化するためである。この試料を、再び電気化学チャンバーに搬送し、0 価の電位で引き上げると Fe のピーク位置や形状は Pristine のものとほぼ同じ状態に戻り、この一連の操作が可逆であることが示された。また、酸化数が+1 価の場合には陰イオン(ClO₄⁻)と極微量の水分子(H₂O)由来の Cl 2p 及び O 1s ピークが検出された。これは Fig. 1(b)の電気二重層の状態を

直接的に捉えたもので、以上の結果から、電極を引上げる際の印加電圧の違いが真空中に搬送しても保持され、電気化学環境下と極めて近い状態に保たれていることが明らかとなった。酸化数が 0 価の状態は電気化学測定を行う前の試料と類似している一方で、+1 価の状態は溶液中の電気化学操作を施さないと実現されない“活きた状態”であることを付記しておく。

我々は、上記の手法によってリチウムイオン電池の界面等、様々な電気化学の未解決問題を解明することに成功してきた⁽⁶⁻¹⁰⁾。また、前述の Fc-SAM では全ての測定を真空環境で行う必要が無いことも確かめている。本研究では、この技術を腐食の問題に適用するため、モデル電気化学界面を作製し、X 線光電子分光(XPS)による化学状態、電位印加状態の精密評価を行った。金属電極としては、アルミニウム合金の代表としてジュラルミン(A2017P)、鉄合金の代表としてステンレス(SUS304)を用い、電解液としては海水とほぼ同じ 0.5 M NaCl 水溶液を用いた。

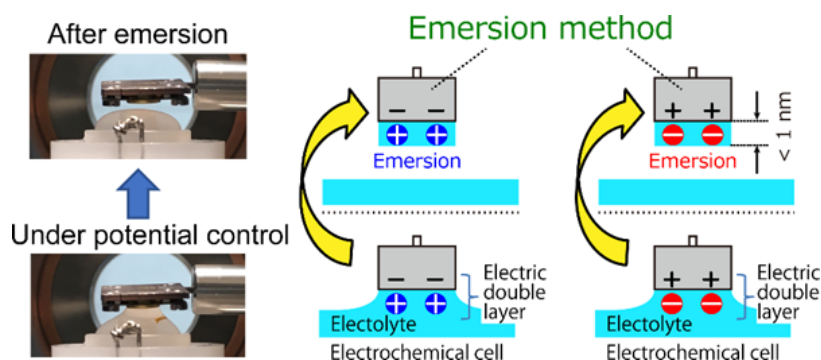


Fig.3 Photographs and Schematics of the emersion method.

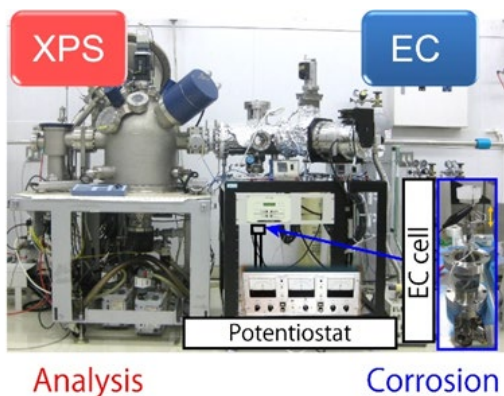


Fig.4 Photograph of XPS system combined with an electrochemical apparatus.

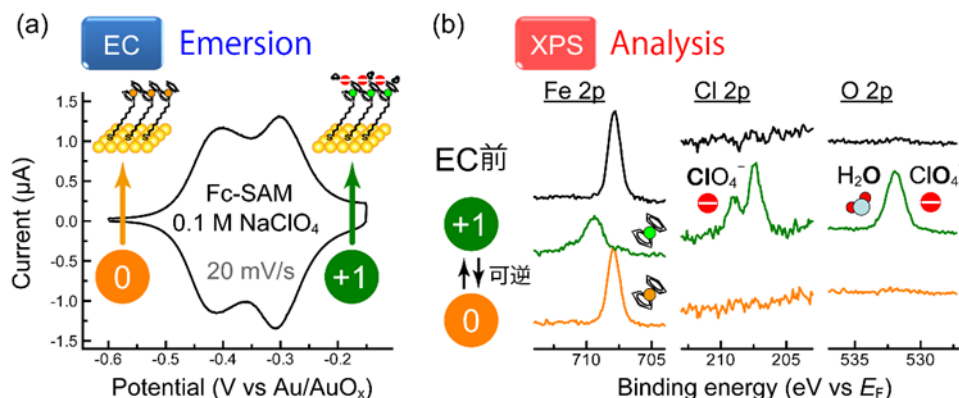


Fig.5 (a) Cyclic voltammogram of the Fc-SAM on Au(III) in 0.1 M NaClO₄. Numbers represent the oxidation states of ferrocene moieties and arrows indicate the potentials at which the sample electrode are emersed. (b) Fe 2p, Cl 2p, and O 1s XPS spectra of pristine and emersed electrodes.

2. 2 本研究で用いた試料

2. 2. 1 ジュラルミンと腐食について

ジュラルミンは、アルミニウム、銅、マグネシウム、マンガンなどの合金であり、強度、耐食性、耐熱性などの優れた特性を持つことで知られている。その歴史は、第一次世界大戦中に英国の科学者がアルミニウム合金の強度を向上させるために開発したことに始まるとされ、その後、1920年代にはドイツの科学者が同様の研究を行い、現在のジュラルミン合金の基礎を築いた。現在では、航空機や自動車、建築材料などの幅広い分野で使用され、その強度と耐久性によって、高い信頼性と安全性を提供している。

しかしながら、ジュラルミンには腐食の問題があり、特に海水や塩湖、酸性雨などの環境下では、腐食が進行しやすくなる。このため、ジュラルミンは適切な処理や塗装が必要となり、現在では、ジュラルミンの耐腐食性を向上させるための研究が進められており、塗料やめっき、表面処理などの技術が開発されている。

2. 2. 2 ステンレスと腐食について

ジュラルミンは、アルミニウム、銅、マグネシウム、マンガンなどの合金であり、強度、耐食性、耐熱性などの優れた特性を持つことで知られている。その歴史は、第一次世界大戦中に英国の科学者がアルミニウム合金の強度を向上させるために開発したことに始まるとされ、その後、1920年代にはドイツの科学者が同様の研究を行い、現在のジュラルミン合金の基礎を築いた。現在では、航空機や自動

車、建築材料などの幅広い分野で使用され、その強度と耐久性によって、高い信頼性と安全性を提供している。

しかしながら、ジュラルミンには腐食の問題があり、特に海水や塩湖、酸性雨などの環境下では、腐食が進行しやすくなる。このため、ジュラルミンは適切な処理や塗装が必要となり、現在では、ジュラルミンの耐腐食性を向上させるための研究が進められており、塗料やめっき、表面処理などの技術が開発されている。

本研究で用いた合金の入手先と一般的な組成を以下に示す。

- A2017P (通称17S, ジュラルミン, 非熱処理合金):
A2017P-6F-BSB-NNN-20-10-3 (MiSUMi社製)
Al, Cu (3.5~4.5%), Si (0.20~0.80%), Fe (0.70%以下), Mn (0.40~1.00%), Mg (0.40~0.80%), C (0.10%以下), Zn (0.25%以下), Ti (0.15%以下), その他元素 (0.05%以下)
- SUS304 (通称ステンレス, オーステナイト系):
SUS304-6F-BSB-NNN-20-10-5 (MiSUMi社製)
Fe, Cr (18.0~20.0%), Ni (8.0~10.5%), C (0.08%以下), Si (1.0%以下), Mn (2.0%以下), P (0.045%以下), S (0.03%以下)

3. 研究結果

3. 1 ジュラルミンとステンレスの電気化学的処理前の化学状態

はじめに、電気化学処理前のジュラルミンとステンレスのXPS測定の結果を **Fig. 6(a)**に示す。C 1s や O 1s のピークと共に、それぞれの合金の主要成分である Al の 2p と 2s, Fe の 2p のピークがはっきりと見えている。それぞれの

元素の化学的状態を把握するため、低束縛エネルギー領域を高分解能で測定した結果を **Fig. 6(b)**に示す。主要元素以外の信号が得られていること、Al の 2p と 2s 及び Fe の 3p のピークが特徴的な形を有していることが分かる。後者については、低束縛エネルギー側のピークもしくはショルダーが金属状態を表し、高束縛エネルギー側の方が酸化物を形成していることを示唆している。

3.2 ジュラルミンとステンレスの電気化学特性

次に、ジュラルミンの電気化学測定の結果を **Fig. 7(a)**に示す。この測定では、試料への印加電位を一定速度で変化させ (0.05 V/s) , その際に流れた電流をプロットしている(サイクリックボルタンメトリー)。赤色の曲線は、電流が流れない開回路電位 (-0.6 V) から正側に電位を掃引した後、-0.55 V で掃引方向を反転させ、-1.45 V でもう一度反転させた結果である。この場合、負電位側で H₂ 発生に起因する負の電流が流れているが、正の電流が流れていないことから露わな腐食は起こっていないと考えられる。青色の曲線は、同様の測定を-0.45 V まで掃引して行った場合で、-0.5 V 以上の電圧を印加すると露わに正の電流が流れ始めることが分かる。電位掃引方向を反転させても-0.5 V あ

たりまで電流は増え続け、その後、速やかに赤色と似た挙動に戻っている。これは、表面の腐食の初期過程と考えられるため、上向きの矢印で示した電圧を印加した状態で電極を引上げることで後述する XPS 測定を行った。比較のため、露わに腐食させた後に電位を負側に振って引上げた試料の測定も行った ((iii)と記した矢印の電位)。

ステンレスで同様の測定を行った結果を **Fig. 7(b)**に示す。開回路電位は-0.17 V と計測され、ジュラルミンと比較して酸化耐性が高いことがうかがえる。ジュラルミンの場合と同様に、開回路電位から正側に電位を掃引し、露わに正の電流が流れた場合が青色の曲線で流れる前に電位掃引方向を反転させたのが赤色の曲線である。ジュラルミンの場合の正の電流は比較的スムーズな変化をしているのに対して、ステンレスの場合電流が不規則に変化する複雑な挙動を示すことが分かった(何度試しても起こり、その挙動は毎回異なる)。今回の実験では、腐食過程の初期の変化を捉えるべく、上向きの矢印の電位で電極を引上げることとした。

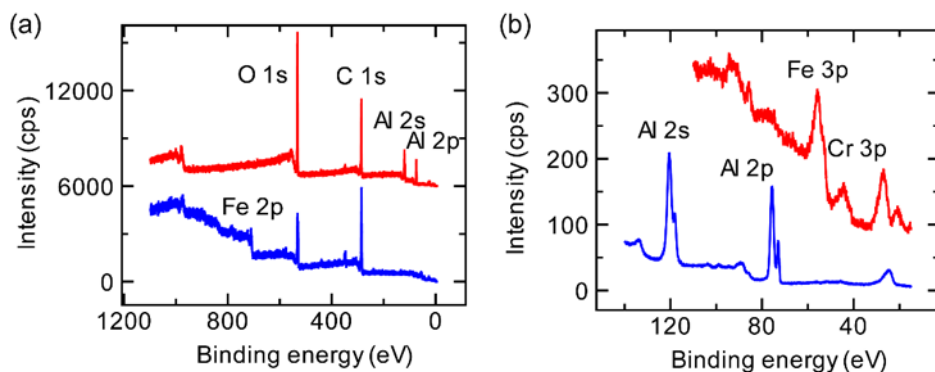


Fig.6 (a) XPS wide spectra of (red) duralumin (A2017P) and (blue) stainless steel (SUS304). (b) XPS spectra at low binding energy region.

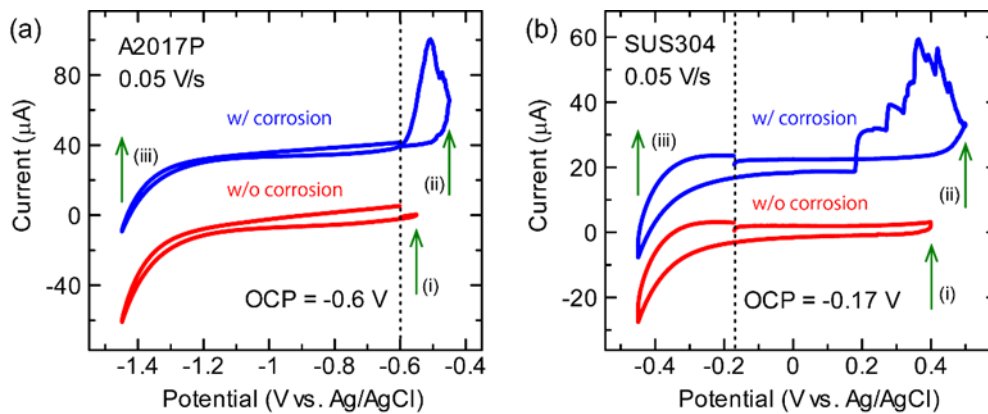


Fig.7 Cyclic voltammograms of (a) duralumin (A2017P) and (b) stainless steel (SUS304) taken in 0.5 M NaCl. Blue and red curves represent electrochemical responses with and without corrosion. Vertical dotted lines indicate open circuit potential. Green arrows show the emersion potentials for XPS measurements.

3.3 ジュラルミンとステンレスの電気化学的処理後の化学状態

はじめに、**Fig. 7(a)**に示した3つの異なる電位でジュラルミン電極を引上げて測定した低束縛エネルギー領域のXPSスペクトルを**Fig. 8(a)**に示す。開回路電位より正の電圧で引上げた場合はPristineの状態と大きな変化が見られないのに対して、負の電位で引上げた場合はNaイオンに由来するNa 2pと2sのピークがはっきりと観測された。これは、負の電位を印加した状態ではNaイオンが界面に移動して電気二重層を形成したためだと考えられる(ただし、Clイオンも検出された)。次に、Pristineの試料と正電位を印加して引上げた電極のXPS Cl 2pピークを**Fig. 8(b)**に示す。引上げ電位を正にするに従って、Cl 2pのピーク強度が大きくなっていることが分かる。この結果、正電位側でも電気二重層の詳細が保持されている可能性が示唆された。

次に金属の腐食現象と直結するAl 2p及びAl 2sピークの詳細について議論する。**Fig. 8(c)**は、ピーク強度を規格化して表示したAl 2pのスペクトルである。上述のように、低束縛エネルギー側のピークは金属状態のAl由来のピークであり、電気化学的処理を行うことで低束縛エネルギー側のピークとの相対強度が低下していることが分かる。これは、海水と同程度の濃度のNaCl水溶液に浸漬して電位を印加したことで腐食すなわち酸化が進行した

ことを意味している。アルミナの脱出深さの計算値(2.4 nm)⁽¹¹⁾、我々のXPS装置の光電子検出の方向(垂直方向から見て56°)、及び金属と酸化物のピーク強度比から、酸化膜の膜厚は凡そ数nmと見積もられた。**Fig. 8(d)**に示したAl 2sのスペクトルは、ほぼAl 2pの挙動を再現している。それぞれのピークシフトについては考察で述べる。

Fig. 7(b)に示した3つの異なる電位でステンレス電極を引上げて測定した低束縛エネルギー領域のXPSスペクトルを**Fig. 9(a)**に示す。ジュラルミンの場合と同様に、開回路電位より負の電位で引上げた場合はNaイオンに由来するNa 2pと2sのピークがはっきりと観測された。開回路電位より正で、且つ露わに腐食が起こっていない電位で引上げた場合はPristineのスペクトルと大きな変化が見られないのに対して、腐食が進行する電位で引上げた場合はFe 3pのピーク強度が劇的に減少することが分かった。このFe 3pの挙動はFe 2pでもほぼ同様の振る舞いをしており(**Fig. 9(b)**)、ステンレス表面のFeの存在量の減少をサポートしている。また、本研究で用いたSUS304で2番目に存在比の多いCr 2pのスペクトルからも腐食電位におけるピークの減少が明らかとなった(**Fig. 9(c)**)。ジュラルミンの場合と異なり、Cl 2pのスペクトルは引上げ電位による顕著な変化は見られなかった(**Fig. 9(d)**)。

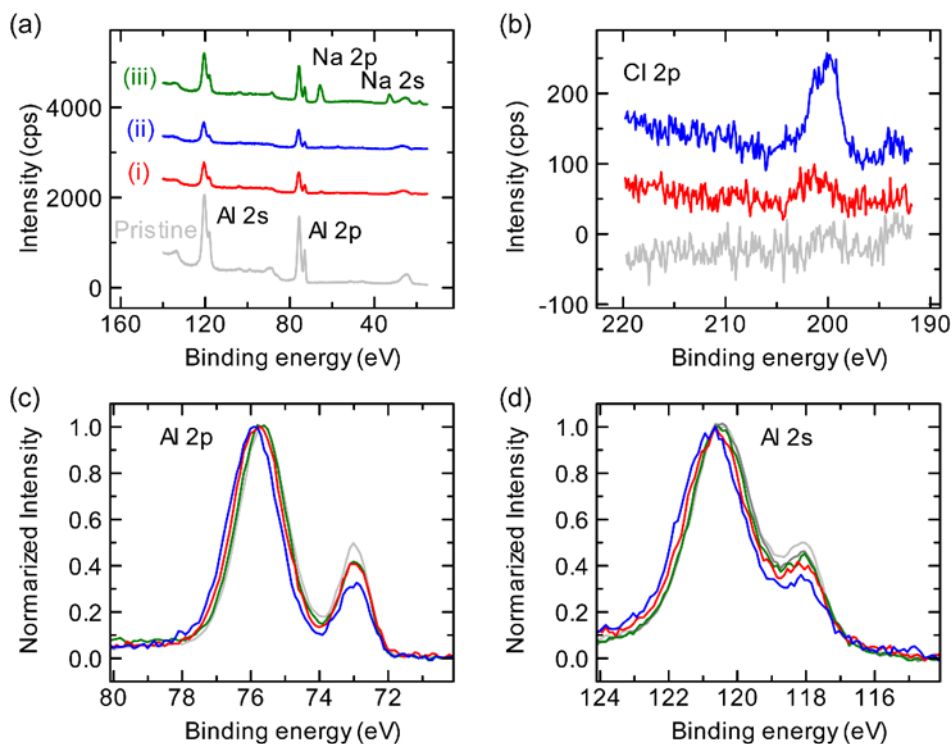


Fig.8 (a) XPS spectra of A2017P at low binding energy region before and after electrochemical treatments. The number in parenthesis represents the emersion potentials indicated in Fig. 7(a). High resolution XPS spectra of (b) Cl 2p, (c) Al 2p, and (d) Al 2s.

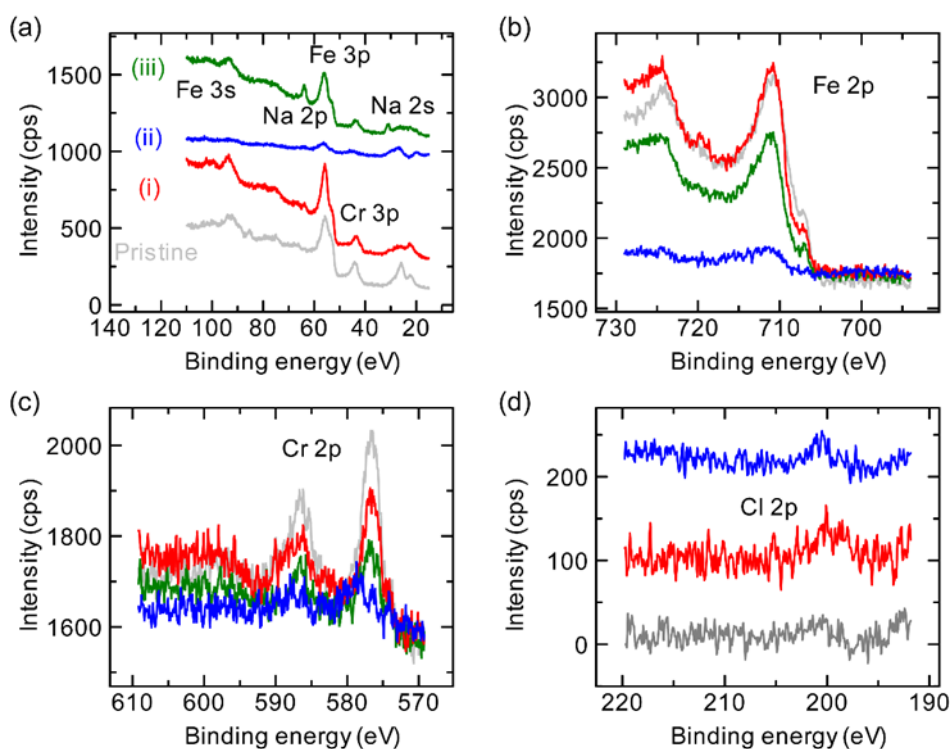


Fig.9 (a) XPS spectra of SUS304 at low binding energy region before and after electrochemical treatments. The number in parenthesis represents the emersion potentials indicated in Fig. 7(b). High resolution XPS spectra of (b) Cl 2p, (c) Fe 2p, and (d) Cr 2p.

4. 考察

上記の実験の結果、ジュラルミンの引上げ電極は概ね予想と一致した挙動を示すのに対して、ステンレスの場合は金属表面で劇的な変化が起こり、電気二重層の状態が保持されているとは考えにくい結果となった。ジュラルミンの引上げ電極が電気二重層の情報を保持している証拠を示すため、**Fig. 8(a)**の Al 2p と **Fig. 8(b)**の Al 2s のスペクトルのピーク位置について考察する。前述のように低束縛エネルギー側のピークは金属状態の Al、高束縛エネルギー側のピークは酸化物に由来しているが、前者のピーク位置は引上げ電位によって変化していないことが分かる。XPS 測定はフェルミ準位を基準として測定結果を表示するため、金属状態の Al 原子のピーク位置が変化しないのは妥当な結果である⁽²⁾。一方で、後者のピーク位置は引上げ電位によって変化しており、特に開回路電位より正電位で引上げた赤と青のピークは凡そ引上げ電位の差に相当する分だけシフトした。正電位を印加した場合、表面の酸化物から電子を取り出すため際に余分の仕事が必要となるため、シフトの方向は予想されたものと一致する。従って、少なくとも開回路電位より正側で引上げた際には電解液中における電気二重層の情報が保持されていると考えている。一方で、ステンレスの場合には、腐食電位を印加するとピークがほとんど見えなくなっており、何らかの大きな変化が起きていると考えているが、詳細については今後の検討が必要と思われる。

5. 今後の課題

本研究では、我々が開発した電極引上げ法の手法を初めて腐食界面の研究に適用し、ジュラルミンの場合は溶液中の電気二重層の情報が真空中でも保持できることを明らかにした。この結果、XPSに限らず真空環境を必要とする全ての精密計測手法を適用できることが分かり、これまで得られなかった原子・分子スケールの様々な有用情報を基に腐食・防食に関する研究開発が加速されると期待される。一方で、ステンレスの場合はわずかな腐食誘起によって劇的に表面の状態が変化することが分かり、用いる電解液を変える等、よりマイルドな条件での研究が必要と考えられる。試料系の工夫を凝らす一方で、最近我々は放射光を用いた光電子顕微鏡の研究にも着手しており⁽¹²⁾、化学状態の空間的な把握によってより詳細なメカニズムが明らかになると期待している。

6. 文献

- 1) R. A. Wong, Y. Yokota, M. Wakisaka, J. Inukai, Y. Kim, “Discerning the Redox-Dependent Electronic and Interfacial Structures in Electroactive Self-Assembled Monolayers”, *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (42), pp 13672–13679 (2018).
- 2) R. A. Wong, Y. Yokota, M. Wakisaka, J. Inukai, Y. Kim, “Probing Consequences of Anion-Dictated Electrochemistry on the Electrode/Monolayer/Electrolyte Interfacial Properties”, *Nat. Commun.*, **11**, 4194 (2020).
- 3) Y. Yokota, Y. Kim, “Molecular Scale Assessments of Electrochemical Interfaces: In Situ and Ex Situ Approaches”, *Chem. Lett.*, **50** (2), pp 297–304 (2021).
- 4) R. A. Wong, Y. Yokota, Y. Kim, “Stepping beyond Cyclic Voltammetry: Obtaining the Electronic and Structural Properties of Electrified Solid-Liquid Interfaces”, *Curr. Opin. Electrochem.*, **34**, 100964 (2022).
- 5) D. M. Kolb, “UHV Techniques in the Study of Electrode Surfaces”, *Z. Phys. Chem.*, **154**, pp 179–199 (1987).
- 6) S. Kasahara, K. Natsui, T. Watanabe, Y. Yokota, Y. Kim, S. Iizuka, Y. Tateyama, Y. Einaga, “Surface Hydrogenation of Boron-Doped Diamond Electrodes by Cathodic Reduction”, *Anal. Chem.*, **89** (21), pp 11341–11347 (2017).
- 7) F. C. I. Catalan, N. Hayazawa, Y. Yokota, R. A. Wong, T. Watanabe, Y. Einaga, Y. Kim, “Facet-Dependent Temporal and Spatial Changes in Boron-Doped Diamond Film Electrodes due to Anodic Corrosion”, *J. Phys. Chem. C*, **121** (48), pp 26742–26750 (2017).
- 8) S. Kasahara, T. Ogose, N. Ikemiya, T. Yamamoto, K. Natsui, Y. Yokota, R. A. Wong, S. Iizuka, N. Hoshi, Y. Tateyama, Y. Kim, M. Nakamura, Y. Einaga, “In-Situ Spectroscopic Study on the Surface Hydroxylation of Diamond Electrodes”, *Anal. Chem.*, **91** (8), pp 4980–4986 (2019).

- 9) J. Xu, Y. Yokota, R. A. Wong, Y. Kim, Y. Einaga, “Unusual Electrochemical Properties of Low-Doped Boron-Doped Diamond Electrodes Containing sp² Carbon”, *J. Am. Chem. Soc.*, 142 (5), pp 2310–2316 (2020).
- 10) R. A. Wong, Y. Yokota, E. Kazuma, M. Oniki, Y. Kim, “Graphite Electrodes Immersed in Nonaqueous Li⁺ Electrolytes Studied with a Combined Ultrahigh Vacuum– Electrochemistry Approach”, *J. Phys. Chem. C*, 125 (38), pp 21093–21100 (2021).
- 11) M. A. Flores-Mancera, J. S. Villarrubia, G. Massillon-JL, “Electron Inelastic Mean Free Paths for LiF, CaF₂, Al₂O₃, and Liquid Water from 433 keV down to the Energy Gap”, *ACS Omega*, 5 (8), pp 4139–4147 (2020).
- 12) T. Ohkochi, H. Osawa, A. Yamaguchi, H. Fujiwara, M. Oura, “Present Status of Photoemission Electron Microscope Newly Installed in Spring-8 for Time-Resolved Nanospectroscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 58 (11), 118001 (2019).

Fabrication and Precise Evaluation of Model Heterogeneous Electrochemical Interfaces for Microscopic Elucidation of Corrosion Processes

Yasuyuki Yokota, Raymond A. Wong

Cluster for Pioneering Research, RIKEN

Summary

Since the electrolysis of water was reported more than 200 years ago, much research has been conducted on electrochemical reactions that proceed at the interface between a solid electrode and an electrolyte solution. Applications of electrochemistry include not only energy-related applications such as lithium-ion batteries and fuel cells, but also corrosion, plating, and various sensors. Important keyword common to all of these is the "electric double layer" that forms at the solid/liquid interface. The electric double layer is a layered region about 1 nm thick where anions are distributed near the positive electrode and cations are slightly more abundant near the negative electrode, resulting in a large potential difference at the interfaces. Various electrochemical reactions (oxidation-reduction reactions) involving electron transfer proceed using this potential difference. Advances in electrochemistry have led to the development of lithium-ion batteries and a variety of other devices that are indispensable to our daily lives.

On the other hand, although mankind has been using metals for a long time, microscopic understanding of corrosion is still limited. It is generally believed that corrosion is caused by the appearance of an anode and a cathode on a single metal surface due to some trigger, but the mechanism is not well understood. Therefore, the objective of this study is to establish a methodology to elucidate the microscopic mechanism of corrosion by fabricating a model corrosion electrode and precisely evaluating the interface states. As specific model corrosion systems, duralumin, an aluminum alloy, and stainless steel, an iron alloy, were used, and 0.5 M NaCl solution was used as the electrolyte to simulate seawater.

Electrode emersion technique was applied for the first time to the study of corrosion interfaces and X-ray photoelectron spectroscopy measurements revealed that, in the case of duralumin, information on the electric double layer in solution can be retained even in a vacuum. As a result, it was found that not only photoelectron spectroscopy but all precision measurement methods that require a vacuum environment can be applied, and it is expected that research and development on corrosion and corrosion protection will be accelerated based on various useful information that has not been obtained so far. On the other hand, in the case of stainless steel, it was found that a slight corrosion induction dramatically changes the surface condition, and it became clear that research under milder conditions, such as changing the electrolyte, was necessary. While devising sample systems, the usefulness of photoelectron emission microscopy has been suggested, and it is expected that a more detailed mechanism will be revealed through a spatial understanding of the chemical state.