

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

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、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。

本研究では、溶液中の電気二重層の情報が真空中でも保持できる電極引上げ法の手法を用いて、主成分の Fe に着目した詳細な解析を行った。光電子分光測定及び光電子顕微鏡観察を行うことで、化学状態の空間分布の可視化に成功した。この研究手法は、ステンレスに限らず様々な腐食過程の研究に適用することが可能であり、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して、腐食だけでなく防食に関する研究開発が加速されると期待される。今回の研究助成で得られた成果から、ステンレスの表面加工による微視的構造によって化学的な状態が変化することが分かったため、腐食耐性の高い表面加工(化学的な手法も含む)による系統的な研究へと発展させていきたい。一連の微視的な研究を通して、古くて新しい腐食・防食に関する新たな研究展開を模索していきたい。

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¹⁾。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。

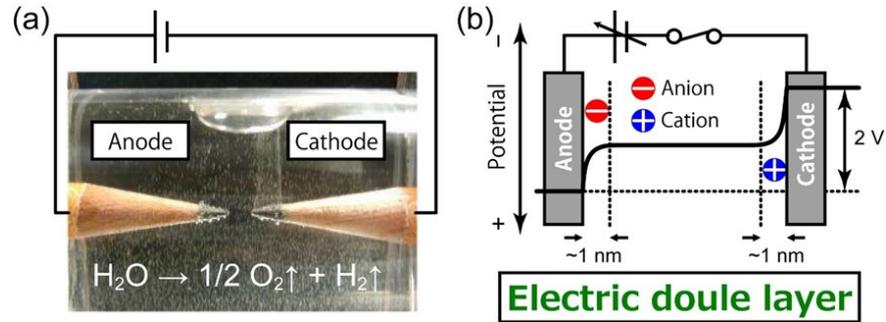


Fig.1 (a) A photograph of electrolysis of water. (b) Schematics of electric double layer.

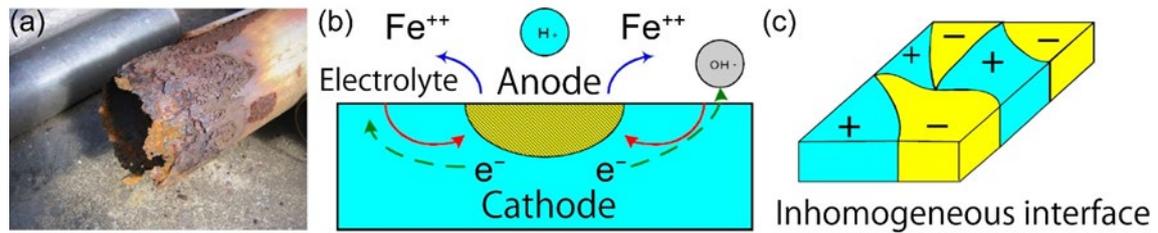


Fig. 2 (a) Photographs of corrosion. (b) General understanding of corrosion. (c) Heterogeneous electrochemical interface (cause of corrosion) appearing on a single metal surface. Atomic and molecular level mechanisms are unknown.

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²⁾。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)³⁾。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⁴⁾、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。

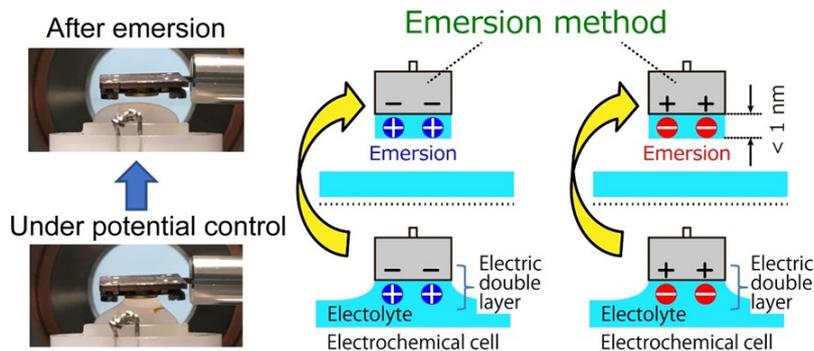


Fig.3 Photographs and Schematics of the emersion method.

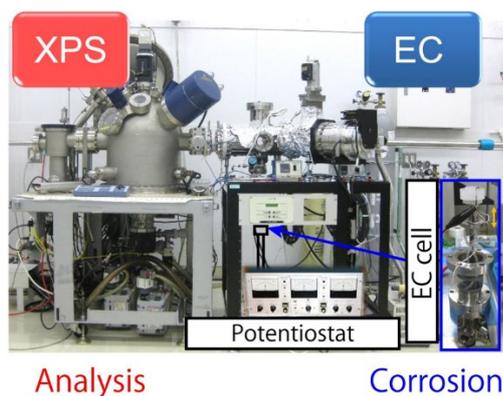


Fig. 4 Photograph of XPS system combined with an electrochemical apparatus.

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^{3, 5-9}。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に着目するとFe²⁺及びFe³⁺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、電気化学処理前の Fe²⁺の状態が Fe³⁺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。Fe²⁺のピークよりも Fe³⁺のピークがブロードで形状が複雑になっているのは、Fe³⁺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

位置や形状は電気化学処理前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やホウ素ドーパダイヤモンド電極等、実用的な系を含めて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¹⁰⁻¹⁴。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。

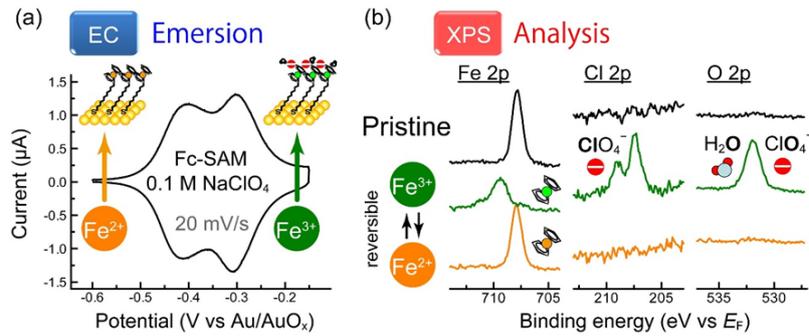


Fig. 5 (a) Cyclic voltammogram of the Fc SAM on Au(111) in 0.1 M NaClO₄. Numbers represent the oxidation states of ferrocene moieties and arrows indicate the potentials at which the sample electrode are emersed. **(b)** Fe 2p, Cl 2p, and O 1s XPS spectra of pristine and emersed electrodes.

2. 2 光電子顕微鏡

上記の研究によって、電極引上げ法と光電子分光を組み合わせることで、これまで難しかった電気化学界面の精密な元素分析や電子状態計測が可能となった。しかしながら、本研究者の光電子分光の実験データは、1 mm 程度の領域からの平均的な情報を測定したものであり、さらに電気化学の本質に迫っていくためには電極の微視的な形状等を反映できる高い空間分解能での計測が必要不可欠と考えられる。そこで本研究者は、表面から放出された光電子を電子レンズ系で結像する光電子放出顕微鏡 (PEEM) による表面解析の実験を開始した (Fig. 6(a))^{15, 16}。光電子分光測定と同様に紫外線や X 線を試料に照射して光電子を放出させ、前者は仕事関数の違い、後者は X 線吸収の違いを主に反映した画像を高い空間分解能で取得することができる。

Fig. 6(b)に上述の Fc SAM を試料として用いた場合の PEEM 画像を示した。上段は紫外線 (Hg ランプ, 5.2 eV) を用いて取得したもので、Fc SAM を酸化した状態で引

上げた電極では仕事関数が増加して全体的に光電子放出量が減少していることが分かる。一方で、X 線を用いると特定の元素種による吸収に注目した実験が可能で、Fc SAM の場合には Fe の吸収を反映した画像取得を行っている。詳細は割愛するが、X 線のエネルギーを掃引することで X 線吸収微細構造解析 (XAFS) が可能であり¹⁷⁻²⁰、実験条件を変えて取得したデータに画像処理を施すことで様々な情報を反映した可視化を行うことができる。

Fig. 6(b)の下段の画像は、Fe³⁺の吸収が起こる 707.0 eV の照射で得た画像から、吸収が起こらない 706.2 eV 照射で取得したピクセル情報を差し引いて構成した画像である。これにより、Fe³⁺の存在する空間情報を可視化することができる。したがって、電極引上げ法と PEEM 測定を組み合わせることで、腐食に関する空間的な情報を元素種ごとに得ることができると考えられる。なお、Fc SAM の場合はビームダメージを考慮した実験が必要であるが、本研究で対象とするステンレスの場合は比較的安定であることを確認している。

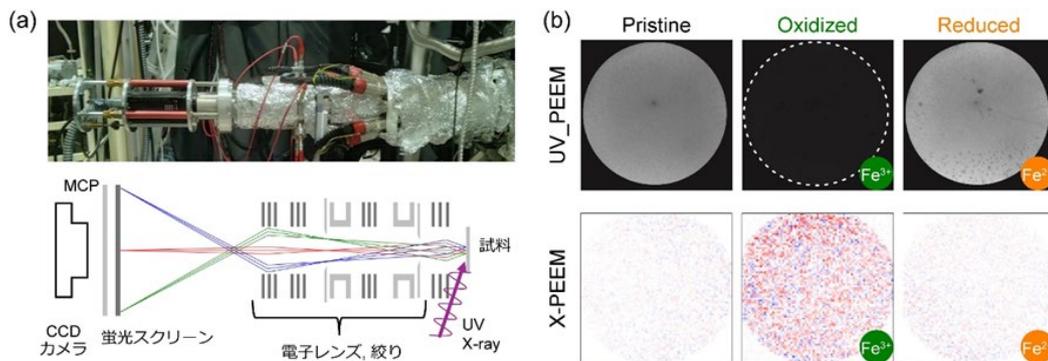


Fig. 6 (a) Photograph and schematic of PEEM instrument. **(b)** PEEM images of pristine, oxidized, and reduced Fc SAM. Top and bottom images were acquired by UV and X-ray irradiation, respectively. Bright areas in the UV-PEEM indicate regions with small work function, while red areas in the X-PEEM indicate regions with high Fe³⁺ content.

2.3 本研究で用いたステンレスと腐食について

ステンレスは、Crを含むFe合金であり、耐食性に優れた特性を持つことで知られている。その歴史は19世紀後半に遡り、当時イギリスでAgメッキに用いられていたNiCu合金の代替として、Crを含むFe合金の開発が試みられた。そして、1913年にハリー・ブリタニア・ブラウンが初めてCrを12%含むFe合金を開発し、ステンレス鋼の基礎が築かれた。ステンレスは食品加工や医療器具、建築材料などの広い分野で使用されており、特に耐食性が求められる場面で活躍している。また、耐熱性にも優れており、高温での使用にも適している。

しかしながら、ステンレスにも腐食の問題が存在する。特に塩分濃度の高い海水や塩湖、酸性雨などの環境下では、腐食が進行しやすくなる。また、ステンレスは耐食性があるとはいえ、完全ではなく、特定の条件下で腐食が発生することもある。このため、ステンレスの耐食性を高めるための研究が進められており、様々な合金の開発が試みられている。また、ステンレスを使用する際には、使用環境や使用目的に応じた材質選定や適切な処理が必要となってくる。

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。

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. 研究結果と考察

3.1 ステンレスの電気化学特性

はじめに、2022年度の研究助成で得られた結果の内、本研究に関連する事項の説明を行う。**Fig. 7(a)**は、ステンレスの電気化学測定を行った結果である。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(-0.17 V)から正側に電位を掃引した後、+0.40 Vで掃引方向を反転させ、-0.45 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+0.50 Vまで掃引して行った場合で、+0.40 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+0.35 Vあたりまでノコギリ状で電流は増え続け、その後+0.20 V付近で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測定やPEEM測定を行っている。電極引上げ法の可否を判断するため、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検証も行っている((iii)と記した矢印の電位)。

比較のため、Al合金として良く用いられているジュラルミン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-0.60 Vと計測され、ステンレスと比較して酸化耐性が低いことがうかがえる。ステンレスの場合と同様に、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。ステンレスの場合の正の電流は不規則に変化して複雑な挙動を示したのに対して、ジュラルミンの場合は比較的スムーズな変化をしていることが分かる。本研究では、電気化学的挙動からドラスティックな変化が予想され、また上述のFc SAMで実績があるFe元素に注目した研究を行うため、ステンレスを試料として研究を行った。

3.2 ステンレス表面の電気化学的処理後の化学状態

電気化学的処理を施す前(以降はPristineと表記)のステンレスに対してXPS測定を行った結果を**Fig. 8(a)**に示す。大気中から導入した試料では必ず検出されるC 1sやO 1sのピークと共に、ステンレスの主成分であるFeの2p軌道に由来するピークがはっきりと確認できる。次に、低束縛エネルギー領域を高分解能で測定した結果を**Fig. 8(b)**に黒線で示す。主要元素のFeの3pや3s軌道以外に、Cr 3pピークが見えている。

次に、**Fig. 7(a)**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. 8(a)**に色付きで示す。露わに正の電流が流れない(i)の電位で引上げた場合はPristineの状態と大きな変化が見られないのに対して、開回路電位より負の(iii)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ている。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(**Fig. 3**

の負電位印加時の模式図参照)。腐食が露わに進行する(ii)の電位で上げた場合は、Fe 3p や Fe 3s を含めて全体的に信号強度が劇的に減少することが分かった。この挙動は、Fe 2p でもほぼ同様で(Fig. 8(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。一方で、負電位印加時のNa⁺イオンの挙動と異なり、正電位印加時のCl⁻イオンの2p軌道のスペクトルは、引上げ電位による顕著な変化は見られなかった(Fig. 8(c))。

後述する本研究のPEEM観察では、Fe 2p軌道を始状態としているため、ここでFig. 8(d)のFe由来のスペクトルについてももう少し整理しておきたい。図中に矢印で示

したショルダーピークは、バルクのステンレスのFeに由来していて露わな電荷を持たないFe⁰として帰属されるものである²¹⁻²⁶。XPSで取得されたFe由来の信号の大部分は、図中にFe_xO_yと曖昧さを残して記したようにFe²⁺またはFe³⁺に帰属されるものとなっている。これらの結果は、ステンレス表面に数nm程度の金属酸化被膜が形成し^{27, 28}、且つ炭素由来の成分も表面に存在していて(Fig. 8(a))、バルクのステンレス由来の光電子信号が著しく減衰していることを示している。Fe²⁺とFe³⁺の寄与のピーク分離についてはこれまで膨大な報告例があるが、本研究の趣旨とは異なるのでここでは割愛する²¹⁻²⁶。

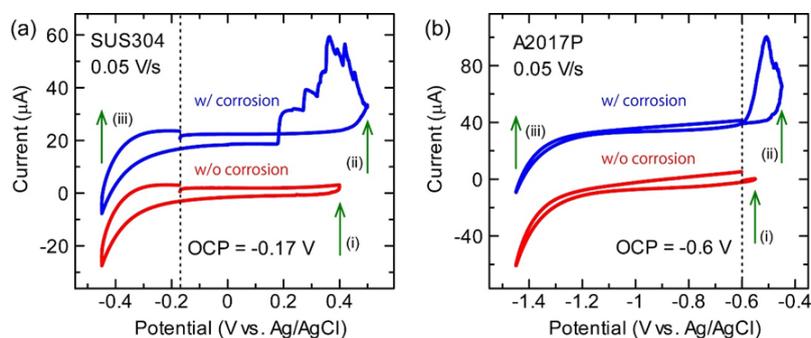


Fig. 7 Cyclic voltammograms of (a) stainless steel (SUS304) and (b) duralumin (A2017P) taken in 0.5 M NaCl. Blue and red curves represent electrochemical responses with and without corrosion. Vertical dotted lines indicate open circuit potential. Green arrows show the emission potentials for XPS measurements.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

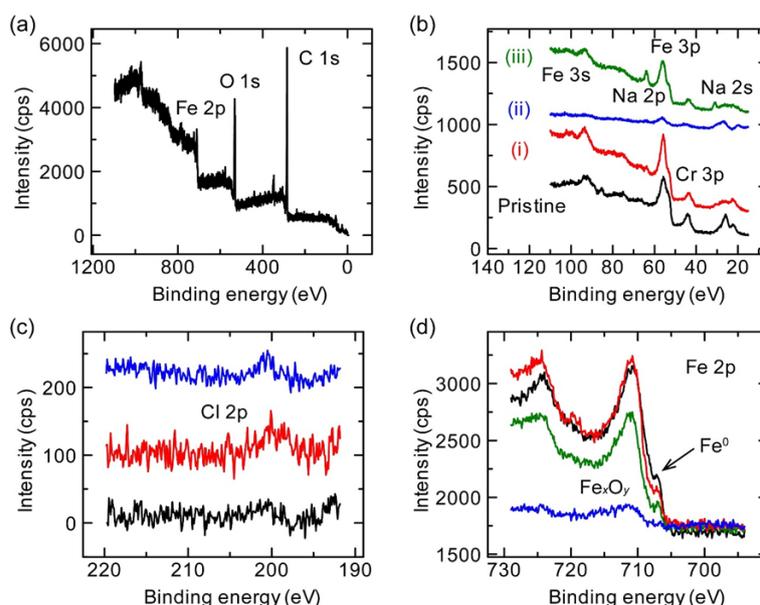


Fig. 8 (a) XPS wide spectrum of stainless steel. (b) XPS spectra of stainless steel at low binding energy region before and after electrochemical treatments. The number in parenthesis represents the emission potentials indicated in Fig. 7(a). The color difference is the same for (c) and (d). High resolution XPS spectra of (c) Cl 2p and (d) Fe 2p regions.

3.3 ステンレスの電気化学的処理後の化学状態観察

上記の XPS による状態解析を基に、ステンレス表面の PEEM 観察を行った結果について報告を行う。はじめに、Pristine の試料に対して、視野に入っている 500 μm 領域の光電子信号を積分して得られた XAFS スペクトルを **Fig. 9(a)**に示す。710 eV 付近のピークは内殻の Fe 2p_{3/2} 軌道、723 eV 付近のピークは Fe 2p_{1/2} 軌道を始状態とする吸収に由来することが分かっている。強度の強い前者の領域を拡大したスペクトルを **Fig. 9(b)**に示す。ここで、710.4 eV のピークは Fe³⁺、709.4 eV のピークは Fe²⁺に由来することが知られており、XPS 測定から予想されたように Fe⁰に帰属される信号は検出されていない^{19, 20)}。したがって、ここで得られている XAFS 信号は主にステンレス表面の酸化層に由来すると考えられる。次に、メインピークの 710.4 eV 照射で放出される光電子によって画像化した PEEM 像を **Fig. 9(c)**に示す(視野は 500 μm)。画像内の黒い領域からは Fe のイオン種由来の光電子強度が弱いことから、炭素種を含む吸着物などが堆積していることが示唆される。XAFS スペクトルと PEEM 画像の詳細な解析については後述する。

露わに正の電流が流れない(i)の電位でステンレスを電解液から引上げて上記の Pristine と同様の XAFS 測定を行った結果を **Fig. 9(d)(e)**に示す。Pristine 試料では Fe³⁺がメインピークであったのに対して、(i)の電位で引上げた場合には Fe²⁺のピークの方が相対的に強く観測されていることが分かる。(i)の電位では露わに酸化電流が流れないことから、Fe³⁺の化学種が電解質水溶液中に溶出したことが示唆される。**Fig. 9(f)**に示した PEEM 画像を見ると Pristine で見られた黒い領域が減少すると共に、全体的に薄いパターンが観測されていることが分かる。これは、堆積物や Fe³⁺種などが電解質水溶液中に溶解したことを示唆している。

次に、露わに腐食が進行する(ii)の電位で引上げた場合の XAFS スペクトルを **Fig. 9(g)(h)**に示す。Fe³⁺の成

分が再び増加しており、Pristine の状態で Fe²⁺だったものが電気化学的に酸化されて Fe³⁺種に変化したものと考えられる。メインピークの 710.4 eV の X 線で PEEM 画像を取得すると(**Fig. 9(i)**)、(i)の電位で引上げた場合と比べて大きな変化は見られておらず、電気化学的な価数の変化という解釈をサポートするものとなっている。

500 μm 領域で得たスペクトルを 710.4 eV のピーク強度で規格化して重ねたものを **Fig. 10(a)**に示す。Fe²⁺由来の 709.0 eV の相対強度がはっきりと変化していることが分かり、電極引上げ法を用いた詳細な腐食研究の妥当性を示すものとなっている。Fe²⁺と Fe³⁺の相対的な存在比の違いを可視化するため、Fe³⁺種の存在量が強調される 710.4 eV の X 線照射で取得した PEEM 画像から、Fe²⁺種の存在量が強調される 709.0 eV の X 線で得られた画像を割り算して規格化した画像を **Fig. 10(b)(c)(d)**に示す。これらの画像は、視野を 30 μm にして高分解能で観察した PEEM 像を基に再構築したものである。これは価数の分布を強調した可視化方法となっているため、明るい部分が Fe²⁺が相対的に多い領域を示している。いずれの画像にも紙面水平方向に、数 μm 程度の幅の縞模様が観察されていることが分かる。一般的に、PEEM 画像のコントラストを生じる要因としては様々な寄与が重畳して、特に微細構造によって光電子の脱出しやすさが変化することが知られている(走査型電子顕微鏡のコントラストと似た議論がなされる)。しかしながら、ここでの解析はほとんど同じエネルギーを持った X 線を用いて同じ視野範囲で観察した PEEM 像を用いて除算をしているため、構造そのものを反映したコントラストの寄与は小さいと予想される。したがって、今回得られた画像のコントラストは、光沢仕上げの際の研磨(6面フライス加工)によってできた微視的な構造によって Fe の表面イオン種の酸化状態が変化していることを反映したものと考えられる。

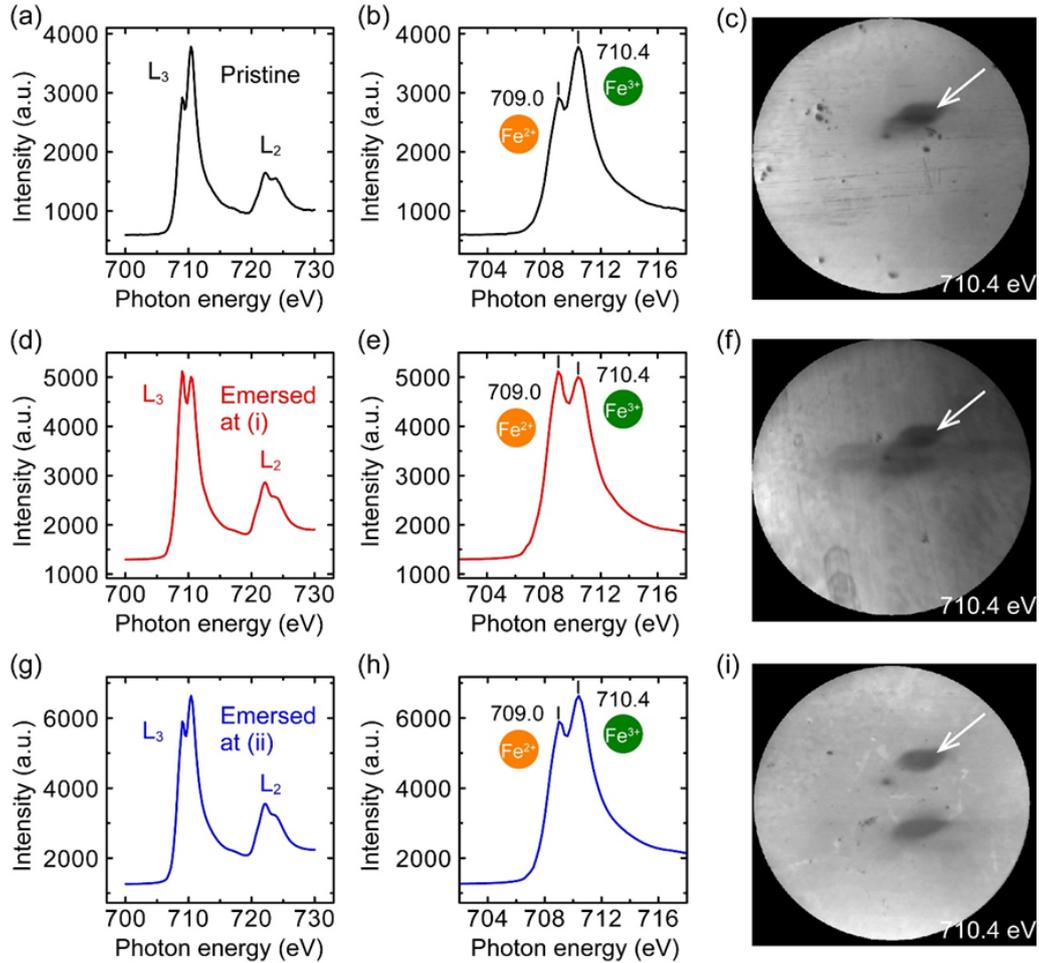


Fig. 9 (a)(b) XAFS spectra of pristine stainless steel in (a) wide and (b) L_3 regions. (c) Corresponding PEEM image taken with 710.4 eV irradiation. (d)(e) XAFS spectra of stainless steel emerged at the potential indicated by the arrow (i) in Fig. 7(a) in (d) wide and (e) L_3 regions. (f) Corresponding PEEM image taken with 710.4 eV irradiation. (g)(h) XAFS spectra of pristine stainless steel in (g) wide and (h) L_3 regions. (i) Corresponding PEEM image taken with 710.4 eV irradiation. Experimental conditions are the same for all XAFS and PEEM measurements. Field of view: 500 μm , MCP voltage: 1720 eV, Increments: 0.2 eV, Dwell: 5 sec/point. The arrows in the PEEM images indicate defective regions of the MCP detector common to all.

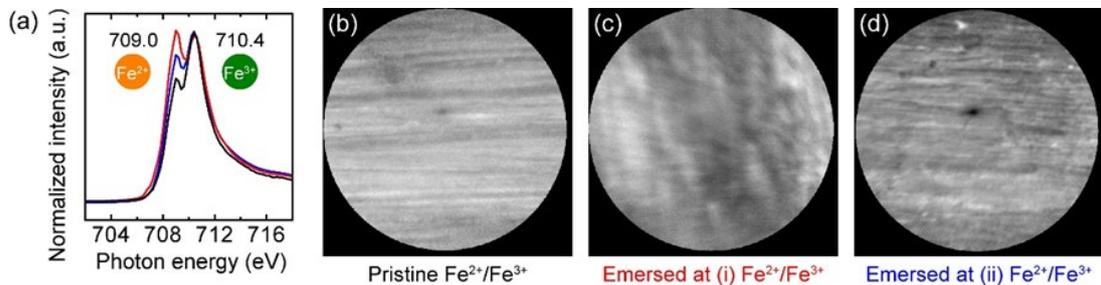


Fig. 10 (a) Normalized XAFS spectra processed from Figs. 9(b), 9(e), and 9(h). (b)(c)(d) Differential PEEM images of stainless steel (b) in the pristine condition, (c) emerged at potential (i), and (d) emerged at potential (ii) in Fig. 7(a). These images were obtained by dividing the image taken with 709.0 eV irradiation by that with 740.4 eV pixel by pixel. Experimental conditions are the same for all PEEM measurements. Field of view: 30 μm , MCP voltage: 1580 eV, Exposure time: 250 sec per photon energy.

4. 今後の課題

本研究では、我々が開発した電極引き上げ法の手法をステンレス界面の研究に適用し、主成分の Fe に着目した PEEM 観察を行うことで化学状態の空間分布の可視化に成功した。この研究手法は、ステンレスに限らず様々な腐食過程の研究に適用することが可能であり、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して、腐食だけでなく防食に関する研究開発が加速されると期待される。今回の研究助成で得られた成果から、ステンレスの表面加工による微視的構造によって化学的な状態が変化することが分かったため、腐食耐性の高い表面加工(化学的手法も含む)による系統的な研究へと発展させていきたい。意図的に傷を入れるなどして不働態被膜を剥し、Fe⁰ 種を露わに含んだ試料を Pristine として同様の実験を行うことも重要であると考えている²⁹⁻³¹)。また、Fe だけでなく Cr 種の解析も行うことで、ステンレスの腐食界面について総合的な理解が深まると考えられる。一方で、2022 年度の研究助成で引き上げ法の有用性を既に明らかにしているジュラルミンの PEEM 観察も検討していきたい。一連の微視的な研究を通して、古くて新しい腐食・防食に関する新たな研究展開を模索していきたい。

5. 文献

1. 渡辺正, 中林誠一郎. “電子移動の化学: 電気化学入門” 化学者のための基礎講座, 日本化学会編, 朝倉書店 (1996).
2. 原信義. “金属の腐食の基礎概念” 真空, **44** (10), pp 860–867 (2001).
3. 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).
4. D. M. Kolb. “UHV Techniques in the Study of Electrode Surfaces” *Z. Phys. Chem.*, **154**, pp 179–199 (1987).
5. 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).
6. Y. Yokota, Y. Kim. “Molecular Scale Assessments of Electrochemical Interfaces: In Situ and Ex Situ Approaches” *Chem. Lett.*, **50** (2), pp 297–304 (2021).
7. 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).
8. R. A. Wong, Y. Yokota, Y. Kim. “Bridging Electrochemistry and Ultrahigh Vacuum: “Unburying” the Electrode–Electrolyte Interface” *Acc. Chem. Res.*, **56** (14), pp 2015–2023 (2023).
9. 横田泰之. “光電子分光法を活用した電気化学界面の電子状態探索” 表面と真空, **66** (9), pp 531–536 (2023).
10. 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).
11. 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).
12. 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).
13. 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).
14. 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).

15. 朝倉清高. “新しいPEEM(光電子放出顕微鏡)を求めて” 顕微鏡, **48** (3), pp 201–204 (2013).
16. 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).
17. E. Otero, N. Kosugi, S. G. Urquhart. “Strong Double Excitation and Open-Shell Features in the Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy of Ferrocene And Ferrocenium Compounds” *J. Chem. Phys.*, **131** (11), 114313 (2009).
18. F. Zheng, V. Perez-Dieste, J. L. McChesney, Y.-Y. Luk, N. L. Abbott, F. J. Himpsel. “Detection and Switching of the Oxidation State of Fe in A Self-Assembled Monolayer” *Surf. Sci.*, **587** (3), pp L191–L196 (2005).
19. L. A. J. Garvie, P. R. Buseck. “Ratios of Ferrous to Ferric Iron Fromnanometre-Sized Areas Inminerals” *Nature*, **396** (6712), pp 667–670 (1998).
20. 清水啓史, 伊勢川和久, 市川理世, 豊島遼, 武安光太郎, 中村潤児, 間瀬一彦, 近藤寛. “大気圧極端軟 X 線転換電子収量 XAFS 測定システムの開発” *PE NEWS*, **40** (1), pp 24–28 (2022).
21. 清水皇, 伊東真一, 浅井英雄, 宮川敏彦, 武藤正誉, 梶川俊二. “放射光 X 線分光を駆使したステンレス鋼表面における自然不動態被膜の構造解析” 表面科学, **37** (9), pp 422–428 (2016).
22. Y. Li, Y. Baba, T. Sekiguchi. “Chemical States of Oxygen Implanted in SUS 304 Stainless Steel and Pure Metals Studied by In Situ XPS Using Synchrotron Radiation” *J. Mater. Sci.*, **35** (24), pp 6123–6130 (2000).
23. B. L. Maschhoff, N. R. Armstrong. “Thin Oxide Layers on Clean Iron Surfaces: Formation under Vacuum and Characterization by Photoelectron Spectroscopy and Electrochemical Reactions of Probe Molecules at the Oxide/Electrolyte Interface” *Langmuir*, **7** (4), pp 693–703 (1991).
24. C. S. Fadley, D. A. Shirley, A. J. Freeman, P. S. Bagus, J. V. Mallow. “Multiplet Splitting of Core-Electron Binding Energies in Transition-Metal Ions” *Phys. Rev. Lett.*, **23** (24), pp 1397–1401 (1969).
25. T.-C. Lin, G. Seshadri, J. A. Kelber. “A Consistent Method for Quantitative XPS Peak Analysis of Thin Oxide Films on Clean Polycrystalline Iron Surfaces” *Appl. Surf. Sci.*, **119** (1–2), pp 83–92 (1997).
26. T. Yamashita, P. Hayes. “Effect of Curve Fitting Parameters on Quantitative Analysis of Fe_{0.94}O and Fe₂O₃ Using XPS” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **152** (1–2), pp 6–11 (2006).
27. 源内規夫. “表面分析法の現状 –AES, XPS, SIMS を中心として–” こへるにくす, **2** (3), pp 5–8 (1993).
28. K. Odaka, S. Ueda. “Dependence of Outgassing Rate on Surface Oxide Layer Thickness in Type 304 Stainless Steel Before and After Surface Oxidation in Air” *Vacuum*, **47** (6–8), pp 689–692 (1996).
29. 長野博夫. “局部腐食損傷の診断” 材料, **29** (326), pp 1063–1071 (1980).
30. 武藤泉. “ステンレス鋼の大気腐食損傷キャラクターゼーションと屋外環境のモデリング” まてりあ, **38** (10), pp 791–797 (1999).
31. 五味亮二郎, 北渡瀬友洋, 徳野誠. “海岸地域での保管における排気系ステンレス材料の腐食再現とその予測” 自動車技術会論文集, **52** (2), pp 401–406 (2021).

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

Yasuyuki Yokota

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 a specific model corrosion system, stainless steel, an iron alloy, was used, and 0.5 M NaCl solution was used as the electrolyte to simulate seawater.

In this study, a detailed analysis focusing on the main component, Fe, was performed using the electrode emersion method, which allows information on the electric double layer in solution to be retained even in vacuum. Photoelectron spectroscopy measurements and photoelectron emission microscopy observations were used to visualize the spatial distribution of the chemical state Fe species. This research method can be applied to the study of various corrosion processes, not only stainless steel, and is expected to accelerate the research and development of not only corrosion but also corrosion prevention based on various useful information on atomic and molecular scales that has not been obtained so far. Since the results obtained from this research grant show that the chemical state of stainless steel changes depending on the microscopic structure of the surface finish, we would like to develop this research into a systematic study using corrosion-resistant surface finishes (including chemical methods). Through a series of microscopic studies, we will explore the development of new research on corrosion and corrosion protection.