

定量的かつ実用的な電気化学分析法の開発

中山 茂 吉

Investigation of Quantitative and More Practical Analysis Methods Based on the Electrochemical Reactions — by Shigeyoshi Nakayama — This paper describes the three electrochemical analyses that we have developed.

First, voltammetry using strongly alkaline electrolyte (6 M KOH + 1 M LiOH) is explained, in which the reduction peaks of copper oxides (Cu₂O and CuO) and copper sulfides (Cu₂S, etc.) appear separately. This method enables the selective determination of Cu₂O and CuO in the form of nm - μm of layers on copper surfaces, which is not always successful with conventional electrolytes such as 0.1 M KCl.

Secondly, anodic polarization method is discussed. This is a method for quantitative estimation of pinhole defects on a plated layer of flexible flat cable (FFC). Optimization of the electrolytes improves the pinhole defect ratios on a gold-plated layer using 5 M H₂SO₄ and on a nickel-plated layer using 7 M KOH to as low as 0.05% and 0.01%, respectively.

Finally, bromine addition method is addressed to quantify 10 - 100 g m⁻³ of 2-butyne-1, 4-diol (BD) in nickel-plating solution. In this method, bromine is electrolytically generated before each analysis is conducted, thereby succeeding in BD determination with 5% accuracy.

Keywords: electrochemical analysis, voltammetry, anodic polarization, addition of electrolytically generated bromine

1. 緒 言

電気化学分析法（以後、“電気分析法”と呼ぶ）には定量分析、微量分析、表面分析（状態分析）など、様々な側面がある。計測によって得られる主な物理量は電位（電圧）、電流、抵抗であり、それぞれ電気化学反応の駆動力、反応速度、反応の起こりにくさの指標となる。通常は溶液系を対象に、目的に合った電極および電解質溶液（以後、“電解液”と呼ぶ）を用いて計測を行う。多岐に渡る分析モードの中、電極の電位を掃引しながら電流を計測するサイクリックボルタンメトリー（cyclic voltammetry；CV）^{(1),(2)}が代表的な手法の一つとして知られている。

図1は、溶液から電極表面に移動してきた酸化体（Ox）が、電子を受け取って還元体（Red）となる基本的な電気化学反応の模式図である。電気分析法では、電極と溶液の界面で起こる電気化学反応に着目して計測を行う。



電気分析法の特徴の一つに定量性の良さがある。特に電量滴定法⁽³⁾は高精度分析法として知られており、化合物半導体 GaAs 中 Ga の比率を有効数字4桁の精度で定量された⁽⁴⁾。

溶液系という共通項のもと、めっき、電池、腐食現象等のメカニズムの解析に対して、電気分析法が効力を発揮することが多い。例えば銅めっき浴中の光沢剤を間接的に評

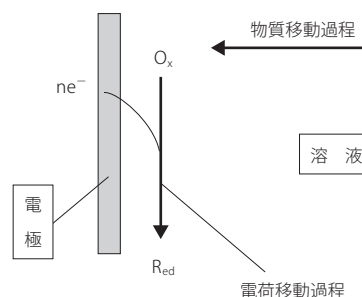


図1 電気化学反応の模式図

価するのに、CSV法（Cyclic Stripping Voltammetry）⁽⁵⁾が標準的に用いられている。この手法では、白金電極上に銅をめっきした後、電極電位を正方向に分極して、銅の溶解に伴う酸化電流を検出する。故意に金属析出量を増やす条件をとれば、溶液中の微量金属イオンの定量法としても活用できる⁽⁶⁾。また電池特性と抵抗が密接な関係にあることから、電池反応の解析のために電気化学インピーダンス法（EIS；electrochemical impedance spectroscopy）⁽⁷⁾がよく適用されている。原理上、電極表面への物質移動過程と電極表面での電荷移動過程（図1を参照）を分離して解析できる。EISは腐食分野でもよく活用される。金属の

溶解速度は分極抵抗の逆数に比例する (Stern-Geary 式)⁽⁸⁾ ので、EIS による分極抵抗の算出結果に基づき、定量的に反応速度を見積もることができる⁽⁹⁾。

金属の種類は限定されるが、還元反応を利用して酸化皮膜や硫化皮膜を評価する手法 (国内では“カソード還元法”と呼ばれる) が古くから適用されてきた。複数の化学種が共存する場合でも、各酸化物および硫化物の還元電位に十分な差異があれば、状態別の評価が期待できる。

電気分析に用いる装置は比較的安価であり、容易に既製品を入手できる。ただし標準化されている手法は意外に少ない。計測された電位情報に対して、定性的にはプルベイト図⁽¹⁰⁾が参考となる。しかし標準電位には速度論的な情報が含まれず、実測データとの乖離が大きい場合があるので、データの解釈には経験を要する。

我々の部署では、これまで各種電気分析法の開発を行ってきた。着目した案件の本質を解明するにあたって、既存の手法では十分な評価ができなかったことが背景にある。昨今、機器分析法が著しく発展しているが、依然として電気分析法が大きな効力を発揮しうる分野があると実感している。本報では、最近開発した3つの手法の解説を行う。

2. 開発した電気分析法

2-1 高アルカリ液を用いたボルタンメトリー

銅は、電気伝導性や熱伝導性が良好であり、また比較的耐食性に優れるため、各種合金、電線、配線材料等の工業製品によく利用される。ただし環境によっては、銅表面に酸化物 (Cu_2O と CuO) や硫化物 (Cu_2S , CuS など) など様々な化学種が生成⁽¹¹⁾し、製品の機能不全 (半田付け不良、端子の接触抵抗の増大、変色など) を引き起こす場合がある。腐食生成物ごとに性質が異なるので、腐食原因の解明などの目的に対しては、状態別の定量評価法の重要性が高い。汎用的な表面機器分析法では定量性の確保が難しいことから、現在でも、70年以上前に開発された電気分析法⁽¹²⁾に準じた手法が、国内外で適用されている。

しかしながら実際に既存法⁽¹³⁾を適用してみると、腐食生成物としてよく知られている2種類の銅酸化物 (Cu_2O と CuO) の分離定量が難しいことに気が付いた。詳細な銅の腐食解析のためには状態別の定量分析が不可欠と判断し、新規に銅酸化物の状態別定量法の開発に着手することにした。電解液の最適化を念頭に置いて鋭意検討を進めた結果、Liイオン入りの高アルカリ液 (6 M (= mol dm⁻³) KOH + 1 M LiOH) を電解液としたボルタンメトリーによって Cu_2O と CuO の分離定量が可能となり、研究成果を論文発表⁽¹⁴⁾した。以降、既存法の問題点を指摘⁽¹⁵⁾しながら、 Cu_2O と CuO の定量性⁽¹⁶⁾、粉末試料の計測法⁽¹⁷⁾、銅硫化物の評価⁽¹⁸⁾、銅酸化物の還元機構の解析⁽¹⁹⁾、⁽²⁰⁾などに関する研究を重ね、成書⁽²¹⁾としてまとめるに至った。

図2は、粉末の標準試料をリスアスイープボルタンメト

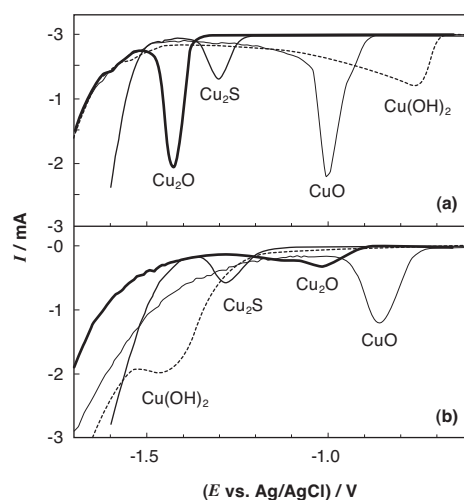


図2 LSVによる粉末の標準試料の電流-電位曲線 (a) 高アルカリ液 (b) 0.1 M KCl 計測時の掃引速度; 10 mV/s

リー (linear sweep voltammetry; LSV) で計測した電流-電位曲線である。LSVは、電極の電位を正または負の一方に掃引しながら電流を計測する手法であり、ここでは負方向に掃引して銅酸化物等を還元している。図2では、2種類の電解液、すなわち既存法でよく用いられる0.1 M KClと高アルカリ液の結果を比較した。高アルカリ液中では、 Cu_2O と CuO の分離が良好であると共に Cu_2S と Cu_2O も十分分離できている。一方、0.1 M KClを用いた場合には、各ピークの間隔が不明瞭であった。開発法を適用すると、図2(a)で示されるようにピーク状のデータが得られるので、ファラデーの法則を用いて、ピーク面積 (電気量) から各化学種の重量を算出できる。ただし真値かどうかの検証が必要なため、標準的な試料 ($\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}|\text{CuO}$, $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{S}$) を調製して、他手法による定量値と照らし合わせて分析精度を調べた^{(16)~(18)}。その結果、十分信頼性のあることが確認されたので、銅製品の変色に直結する銅酸化物と銅硫化物を状態別に、かつ定量的に評価できると結論付けた。現在、nm~ μm レベルの酸化皮膜や硫化皮膜を対象に評価を行っている。

高アルカリ液には、 Cu_2O の還元ピークを選択的にカソード (負) 方向へシフトさせるとの特異的な性質があることを初めて見出した⁽¹⁴⁾。このメカニズムを解明するためにEISを適用した⁽¹⁹⁾、⁽²⁰⁾。図3(A)に示すのは、1 Mの水酸化アルカリ水溶液を電解液として、一定電流で Cu_2O を還元しながら計測したデータ (コールコールプロット) であり、Liイオンが存在すると Cu_2O の還元時の抵抗 (半円の直径) が増大すると共に、低周波数領域で反応中間体の存在を示唆するインダクティブループを観測した⁽¹⁹⁾。これに対してCuOの方は、アルカリ金属の種類を変えても、抵抗に変動はなかった。このようにLi⁺イオン (0.5 M以上で効力あり) は

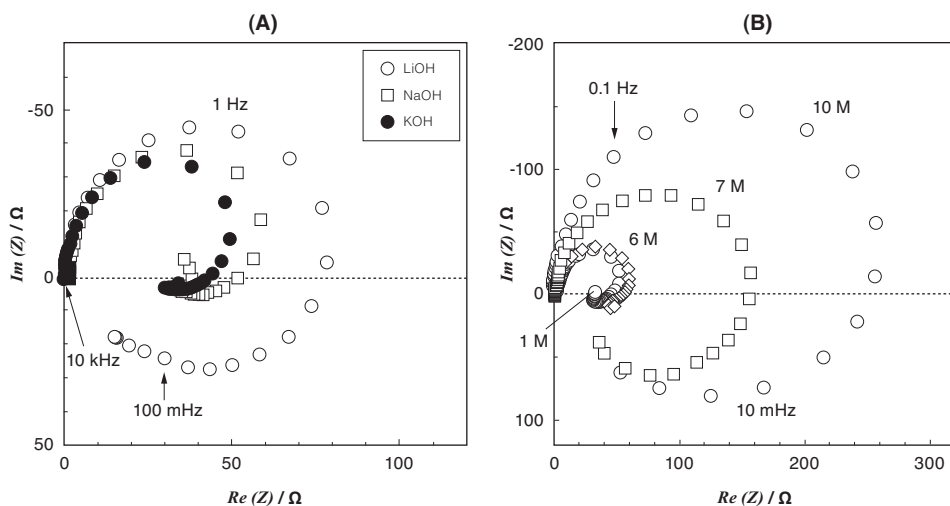


図3 EISによるCu|Cu₂O試料の計測データ
 A : 1 MのLiOH、NaOH、KOH B : 1-10 M KOH 水溶液
 直流電流 ; -1.0 mA、交流電流 ; 0.1 mA

Cu₂Oの還元反応を選択的に抑制するとの作用があり、その結果CuOとの分離を著しく向上させた。なお図3(B)は、種々濃度のKOH水溶液を電解液としてCu₂Oの還元挙動を調べたEIS測定の結果であり、KOHの濃度が高いほどCu₂Oの還元反応が抑制された。すなわち高アルカリ液は、Li⁺イオンと高アルカリ度の効果が相まった、銅酸化物の分離定量に対して非常に有効な電解液と言える。

湿度の増加(水膜の厚みの増加)や表面付着イオンの存在(水膜の電気伝導度の増加)によって銅の腐食反応が加速される。図4は、銅板を80℃、相対湿度(RH)60%または90%で加熱した後計測した結果であり、湿度依存

性が明瞭に現れている⁽¹⁴⁾。すなわち銅製品の防食のためには、製品の輸送や保管期間中の湿度管理が重要である(一般的には40%以下が良いとされる)。また銅表面にイオンが付着すると腐食反応が加速すると共に、イオンの種類によってCu₂OとCuOの生成・成長挙動が変動することを明らかとした^{(22)、(23)}。さらには、学界でも明確になっているとは言えない銅の初期酸化過程に関する研究を行い、独自のメカニズムを提案した⁽¹⁴⁾。

2-2 アノード分極法⁽²⁵⁾ 近年、各種電子機器に対する小型化、軽量化、高密度化の要望から、フレキシブルフラットケーブル(Flexible Flat Cable, FFC)などの配線材料が盛んに用いられている。FFCは絶縁被膜と端子部で構成され、端子部は、下地銅に対してニッケルめっき→金めっきの工程を経て、Cu|Ni|Auといった3層構造(図5を参照)をとる場合が多いように見受けられる。金めっきは防食の役割を担う。このめっき物の出来栄を数値化す

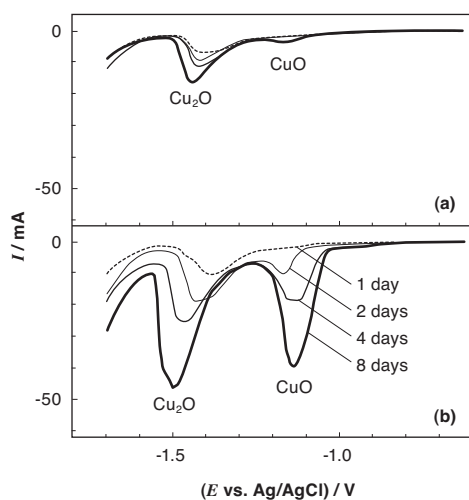


図4 LSVによる銅板の電流電位曲線
 (a) 80℃, RH 60% (b) 80℃, RH 90%
 計測時の掃引速度 ; 100 mV/s

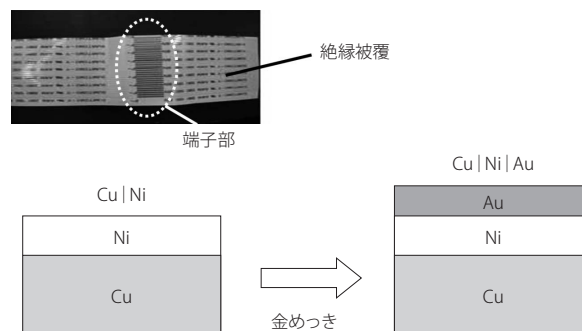


図5 FFCの写真と端子部の断面構造の模式図

るために、アノード分極法によるピンホール欠陥の定量法の開発を行った。ピンホールが存在すると水分が浸入して、金とニッケルの間で異種金属接触腐食反応が起こりうる。

SUS材にTiNやDLCなどをドライコーティングした材料に対しては、膜部のピンホール欠陥の定量化のために、臨界不動態密度法^{(26),(27)}が適用されている。一般的には0.5 M H₂SO₄ + 0.05 M KSCNを電解液として、試料の電位をアノード（正）方向へ分極し、下地SUSの活性化電流を検出する（測定手法的にはアノード分極法と同じ）。ただしめっき物を対象とした評価事例は非常に少ない。金めっき層のピンホール欠陥を評価するにあたっては、下地ニッケルの酸化電流が計測対象となる。しかしながら上述の電解液を用いても、十分なニッケルの酸化電流が得られなかった。そこで感度、定量性を考慮して検討を進めた結果、5 Mの硫酸を電解液にすることによって、金めっき層中の下限0.05%レベルまでのピンホール欠陥率を定量できるようになった。図6に、金箔、ニッケル板、銅板を測定して、データを重ね合わせた結果を示す。計測電位範囲で、金はニッケルの溶解電流に対して妨害を与えないことが分かる。本法により金めっきの出来栄を数値化できるので、出荷検査などでの活用が期待できる。

金めっき層のピンホール欠陥の多寡は、金めっき厚に加えて、下地ニッケルめっきの出来栄にも左右される⁽²⁸⁾。金めっき厚はコストに直結するため、生産技術力を高めて、できるだけニッケルめっきの品質を上げることが望ましい。

ただし当該のめっき物の品質を定量的に評価する標準的な手法がなかったため、金めっき前の“素材”Cu|Ni（図5を参照）に対しても、ニッケルめっき層のピンホール欠陥を定量化すべく検討を行った。素材は、標準電位的には下地金属が貴、めっき金属が卑な構造である。図6に示し

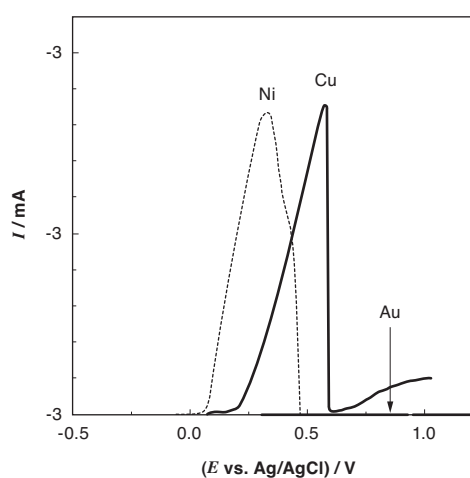


図6 各種金属のアノード分極曲線
表面積；0.5 cm² 電解液；5 M H₂SO₄
計測時の掃引速度；1 mV/s

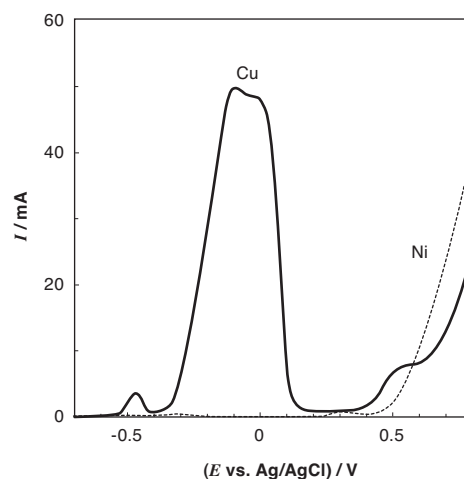


図7 銅とニッケルのアノード分極曲線
表面積；0.5 cm² 電解液；7 M KOH
計測時の掃引速度；100 mV/s

たように、硫酸中のアノード分極過程ではニッケルの方が先に溶解するため、下地の銅（実試料では、電解液と接する表面積がニッケルよりも遥かに小さい）の酸化電流を分離して検出することが困難である。このため電解液の抜本的な見直しが必要となり、さらに検討を加えた結果、アルカリ性の電解液の適用が望ましいとの結論に至った。アルカリ溶液に対するニッケルの耐性は強いが、銅の方は容易に酸化される⁽²⁹⁾。図7は、7 M KOH中で銅板またはニッケル板をアノード分極法で計測した結果であり、ニッケルの妨害なしに、十分な感度で銅の酸化電流が検出されている。7 M KOHを電解液とすることによって、ニッケルめっき層中、下限0.01%レベルのピンホール欠陥率を数値化できるようになった。本法は、銅基板に対するニッケルめっきの生産技術の良否を判定するのに有効と考えられる。

2-3 電解発生-臭素付加法⁽³⁰⁾ ニッケルめっき皮膜は耐食性、耐磨耗性に優れるため、工業製品等によく利用されている。鏡面光沢膜を作製する目的では、めっき浴に光沢剤を添加する。光沢剤は一次と二次に分類でき、一次光沢剤としてはサッカリンが、二次光沢剤としては2-ブチン-1,4-ジオール（以後BDと略す）がよく知られている。さらに最近では、一次および二次光沢剤としての効果があるアリルスルホン酸（以後ASと略す）も使用されている⁽³¹⁾。ニッケルめっき浴に対するBDの添加量は比較的少ないのに加えて、めっきに際して発生した水素の大部分はBDの水素付加に利用⁽³²⁾される。また液体クロマトグラフィーなどの評価手法によりBD単体であれば定量できるが、ニッケルめっき液を対象とした場合には主成分の影響を強く受ける。低濃度である点および分析時の他成分の妨害といった制約から、めっき液中のBDの定量は難しかった。

BDを分析する手法として古くから“臭素付加法⁽³³⁾”が知られており、ニッケルめっき液中のBDの定量に応用展

開された⁽³⁴⁾。しかしながら管理分析に適用できる分析精度が得られていない。精度が悪いのは、不安定かつ純度が悪い液体の臭素を使う点にあると考え、分析の都度臭素を発生させる“電解発生-臭素付加法”の検討を進めた。酸性溶液中では、臭化カリウム水溶液から高い電流効率で臭素が発生する（文献3のp161を参照）。検討の結果、ニッケルめっき液中10～50 gm⁻³のBDを5%以内の精度で定量できるようになった。

臭素の電解発生（ガルバノスタットは定電流電源）および臭素付加操作は、**図8**に示すような実験系で行った。

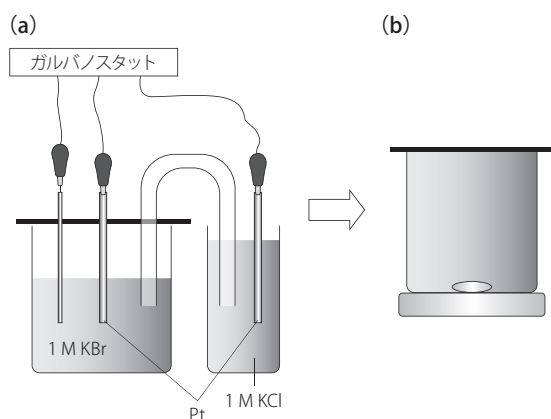
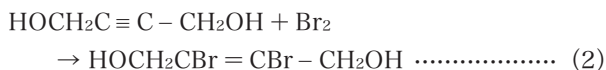
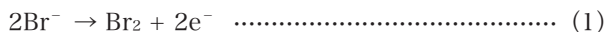


図8 実験系の模式図
(a) 臭素の電解発生
(b) 臭素付加（ニッケルめっき液添加後に静置）

臭素発生時（(1) 式）および臭素付加反応時には揮散防止のために、反応容器をパラフィルムで覆った。(2) 式はBD (HOCH₂C≡C-CH₂OH) の三重結合に臭素が付加する反応である。**図9 (a)**は、20 mA×5 minの条件で電解発生させた臭素と0.5 mgのBDを一定時間反応させ、反応時間に対するBDの回収率を示した結果である。定量的に反応するまでに30 min程度の時間を要した。



引き続きKI水溶液を添加して未反応分の臭素と等価のヨウ素を発生（(3) 式）させた後、チオ硫酸ナトリウム標準溶液でヨウ素を滴定（(4) 式）した。この滴定値を用い、ファラデーの法則に基づいてBDの濃度を算出した。ただし臭素付加の時間内で若干のBDが散逸することから、別途ブランク測定が必要であった⁽³⁰⁾。

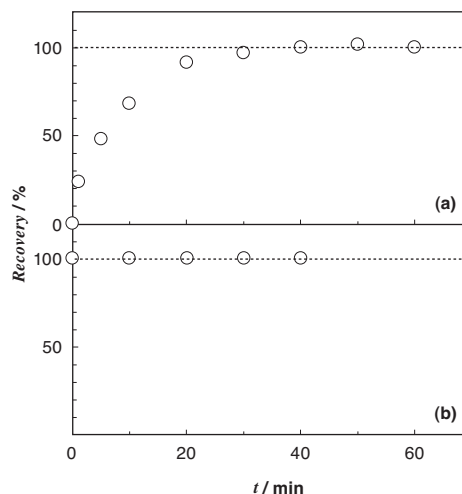
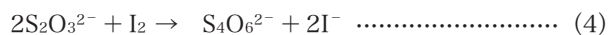
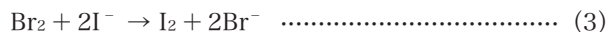


図9 臭素付加時間に対する光沢剤の回収率
(a) BD (b) AS
臭素の電解発生；20 mA×5 min 光沢剤の量；0.5 mg



本法の開発を進める中、大きな問題点があることに気が付いた。計測対象とした光沢剤を含む市販の添加液には、BDに加えてASも添加されており、この成分も臭素と反応することが分かった。両者を分離することは難しいと思われたが、さらに検討を進める中、臭素との反応時間に対するASの回収率（**図9 (b)**を参照）が示すように、

- ◇BD同様、ASも臭素と定量的に反応する
- ◇BDとは異なり、ASは臭素と速やかに反応する

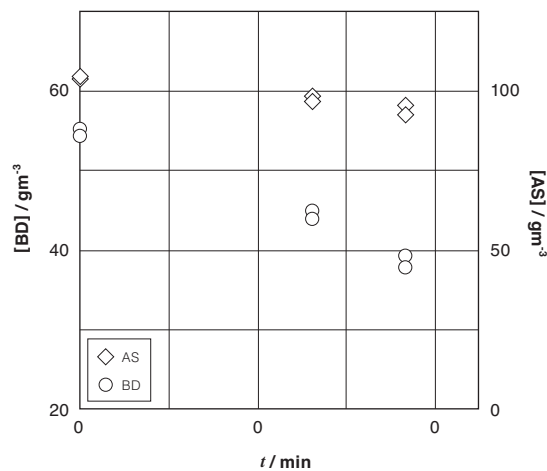


図10 めっき作業時間に対するBDとASの経時変化
n = 2で分析を実施

という新たな知見が得られた。この2点を吟味して、反応速度の差を利用した分析条件をとることによって、BDに加えてASも定量できるようになった。

実めっきラインを対象にBDとASを分析した結果(n=2)の一例を図10に示す。初期濃度の設計値はBDが50 g m⁻³、ASが100 g m⁻³であった。めっきの操業に伴って、各光沢剤が変質して濃度が低下することが想定されたので、補給のタイミングを明確にするために経時変化を調べた。その結果、ASよりもBDの方が速く分解することが明らかとなった。

3. 結 言

これまで開発を行ってきた電気分析法の中、3つの手法を解説した。

◆高アルカリ液を用いたボルタンメトリー

Li⁺イオン入りの高アルカリ液を用いることによって、nm～μmレベルの銅酸化物、銅硫化物を定量的に評価できるようになった。既存法と比較して、各化学種の分離が明瞭であった。

◆アノード分極法

FFC端子部の品質、および生産技術の向上を数値化した指標で示すために、めっき層を対象にピンホール欠陥の定量法の開発を行った。その結果、金めっき層では下限0.05%レベル、また素材Cu|Ni部のニッケルめっき層では下限0.01%レベルの欠陥率の数値化を実現した。

◆電解発生-臭素付加法

電解発生した臭素を利用する臭素付加法を検討した結果、ニッケルめっき液中10～100 gm⁻³のBDを5%以内の精度で定量可能となった。光沢剤としてASが共存するとBDの分析値に影響を与えたが、臭素との間での反応速度の差に着目した分析条件をとることによって、BDに加えてASも定量可能となった。

用語集

電気化学インピーダンス法

微小の交流信号を加え、周波数を変化させながら電極のインピーダンスを計測する手法。電極界面の電気二重層容量や電荷移動抵抗などの特性値を知ることができる。

コールコールプロット

周波数の変化に伴う複素インピーダンス・ベクトルの変化の軌跡を複素平面に描いたもの。

異種金属接触腐食

電極電位の異なる金属が接触した場合に、卑な金属の腐食が促進される現象。腐食速度は金属間の電位差、面積比、水膜の厚みなどにより変動する。

参 考 文 献

- (1) 加納健司、大塚利行、Electrochemistry, 73, 221 (2005)
- (2) 大塚利行、加納健司、Electrochemistry, 73, 311 (2005)
- (3) 内山俊一編、「高精度基準分析法」、丸善 (1998)
- (4) 中山茂吉、水砂博文、原田暹、分析化学、39、307 (1990)
- (5) 小谷秀人、表面技術、54、278 (2003)
- (6) 横井邦彦、ぶんせき、141 (2005)
- (7) 板垣昌幸、「電気化学インピーダンス法」、丸善 (2008)
- (8) M. Stern, A. L. Geary, J. Electrochem. Soc., 104, 56 (1957)
- (9) 春山志郎、水流徹、阿南正治、防食技術、27, 449 (1978)
- (10) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 2nd English ed., NACE, Houston, TX (1974)
- (11) C. Leygraf and T. E. Graedel, "Atmospheric Corrosion", p269, The Electrochemical Society Series, Wiley Interscience, New York (2000)
- (12) H. A. Miley, J. Am. Chem. Soc., 59, 2626 (1937)
- (13) "Standard Specification for Hot-Rolled Copper Redraw Rod for Electrical Purposes", ASTM B49-50, ASTM, Philadelphia (1990)
- (14) S. Nakayama, A. Kimura, M. Shibata, S. Kuwabata and T. Osakai, J. Electrochem. Soc., 148, B467 (2001)
- (15) S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya and T. Osakai, J. Electrochem. Soc., 154, C1 (2007)
- (16) 中山茂吉、柴田雅裕、能登谷武紀、大塚利行、分析化学、51、1145 (2002)
- (17) 中山茂吉、柴田雅裕、大塚利行、能登谷武紀、銅と銅合金、43、235 (2004)
- (18) 中山茂吉、楯登紀子、能登谷武紀、大塚利行、材料と環境、57、327 (2008)
- (19) S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya, and T. Osakai, Electrochim. Acta, 53, 3493 (2008)
- (20) 中山茂吉、SEIテクニカルレビュー、第174号、88 (2009)
- (21) 能登谷武紀、中山茂吉、大塚利行、「ベンゾトリアゾール。銅および銅合金の腐食抑制剤」、日本防錆技術協会 (2008)
- (22) 中山茂吉、柴田雅裕、桑畑進、大塚利行、能登谷武紀、材料と環境、51、566 (2002)
- (23) 中山茂吉、柴田雅裕、能登谷武紀、大塚利行、SEIテクニカルレビュー、第163号、39 (2003)
- (24) 中山茂吉、能登谷武紀、大塚利行、電気化学秋季大会講演要旨集、p. 236 (2009)
- (25) 中山茂吉、杉原崇康、細江晃久、稲澤信二、材料と環境、59、70 (2010)
- (26) 杉本克久、材料と環境、44、308 (1995)
- (27) 木村雄二、材料試験技術、44、71 (1999)
- (28) 新谷唯志、信学技法、EMD96-61 (1996)
- (29) J.M. Smith, J. C. Wren, M. Odziemkowski and D. M. Shoesmith, J. Electrochem. Soc., 154, C431 (2007)
- (30) 中山茂吉、細江晃久、稲澤信二、表面技術、61、279 (2010)
- (31) 岸本圭介、吉岡 慎司、小早川 紘一、佐藤 祐一、表面技術、54、710 (2003)
- (32) 津留豊、徳田 朋 稔、国崎賢治、稲森秀一、表面技術、57、727 (2006)
- (33) 玉手英四郎、木下正一、工業化学雑誌、57、322 (1954)
- (34) 高松秀夫、金属表面技術、14、478 (1963)

執 筆 者

中山 茂吉 : シニアスペシャリスト
解析技術研究センター 主幹
電気化学分析法等の化学分析法の開発
およびサービスに従事
外部団体：(社)日本分析化学会
近畿支部幹事
(社)腐食防食協会 評議員

