



中性溶液中における銅酸化物の還元機構の研究

中山 茂 吉

Study of Reduction Mechanism of Copper Oxides in Neutral Solutions — by Shigeyoshi Nakayama —
Electrochemical impedance spectroscopy was used to study the mechanism by which copper oxides are reduced in neutral solutions of alkali chloride. For the reductions of CuO and Cu₂O, a capacitive loop and also an inductive loop under certain conditions were observed in the complex plane. The electrochemical impedance for CuO reduction was not greatly dependent on the kind of alkali chloride. On the other hand, the electrochemical impedance for Cu₂O reduction was considerably affected by the kind and concentration of alkali chloride. The diameter of the capacitive loop, i.e., the charge-transfer resistance (R_{ct}), increased with increase in concentration of LiCl to 1 M. The specific behaviors of the transient decrease of R_{ct} and the emergence of the inductive loop were confirmed in 1 M LiCl. In addition, R_{ct} increased again with increase of LiCl concentration over 1 M. These dependences may be consistent with the good separation between the reduction potentials of CuO and Cu₂O in chronopotentiometric measurements. However, the reduction potential of Cu(OH)₂ shifted to lower direction in neutral solutions. The sufficient separation between the reduction potentials of Cu(OH)₂ and Cu₂O was difficult. Strongly alkaline solution containing Li⁺ ion is necessary for the simultaneous determination of Cu₂O, CuO and Cu(OH)₂ on copper surface.

1. 緒 言

銅及び銅合金は、電線、自動車用配線材料、電子・電機部品、小型モーター用のエナメル線などの工業製品、及び工芸品、硬貨など、我々の身近で最も古くから広く利用されている実用金属材料である。銅は貴金属に分類されており、比較的耐食性に優れる。また電気伝導性が良好なことから、特に電線や配線材料として重宝されている。ただし大気環境下では、銅表面に、比較的容易に腐食生成物ができる。その生成の度合いによっては、変色、半田付け不良などが生じうる。大抵の場合には、腐食生成物の中に銅酸化物を含む。

銅表面の銅酸化物は一般にCu₂OとCuOから構成される⁽¹⁾。両酸化物は、色調、半導体的特性、硬さなど、各種性質に違いがあり、腐食原因の調査などの目的のためには、定量的な状態別分析法の重要性が高い。汎用的に用いられているX線光電子分光法(XPS)やX線回折法(XRD)などの表面機器分析法は、定性分析に効力を発揮するが、定量分析には十分でない。

銅酸化物を定量的に評価する手法として、電気化学分析が有効である。これまでは、0.1 M (= mol dm⁻³) KCl等の中性～弱アルカリ性の電解液を支持電解質溶液としたCP法(chronopotentiometry)^{(1)~(6)}やLSV法(linear sweep voltammetry)^{(7)~(10)}が良く適用されてきた。しかしながら、2種類の銅酸化物Cu₂OとCuOの還元順番が明確でないという旧来からの根強い問題がある⁽¹¹⁾。また酸化皮膜が比較

的厚いと、中性溶液中ではCu₂OとCuOを分離して評価することが困難である⁽¹¹⁾。

我々は、6 M KOH + 1 M LiOHという高アルカリ液を用いた新しいボルタンメトリー法⁽¹²⁾を開発し、板^{(13)、(14)}、線⁽¹⁴⁾、粉末⁽¹⁵⁾を対象に、銅酸化物の状態別分析を可能とした。この方法を用いると、高アルカリ液中では測定過程でCuOが先に1段階でCuまで還元し、引き続きCu₂Oが還元することを、XPS、XRDによる定性的なデータを用いて立証した^{(12)、(14)}。さらには0.1 M KCl中でも、基本的にCuO、Cu₂Oの順で還元すると結論付けた⁽¹¹⁾。高アルカリ液中ではCu₂Oの還元反応が選択的に抑制されて、CuOの還元反応との分離が著しく向上する。この特異的な現象に関して、EIS法(electrochemical impedance spectroscopy)を適用することにより還元機構の解明を試みた⁽¹⁶⁾。さらには、本法を銅硫化物の定量分析に応用展開した⁽¹⁷⁾。

これまでは、開発した手法の特徴を、主に支持電解質溶液の違いという観点から議論してきた^{(11)、(15)、(16)}。ただし高アルカリ液と0.1 M KClとの液性は著しく異なるので、比較して議論することにやや難があった。そこで、pHを同等の中性条件とし、特にアルカリ金属イオンの種類及び濃度に着目して銅酸化物の還元挙動を調べることにした。従来法の電解液の濃度は、KCl以外でもほとんどが0.1 Mであり、濃度依存性に関する研究は行われて来なかったように思われる。

2. 実験

2-1 測定用の試料 次に示す標準的な試料を用いた。調製法等は既報⁽¹¹⁾、⁽¹⁴⁾に示したとおりである。

◇Cu|Cu₂O試料：銅の上にCu₂O皮膜のみ存在する試料

◇Cu|CuO試料：銅の上にCuO皮膜のみ存在する試料

◇Cu|Cu₂O|CuO試料

：銅の上にCu₂O/CuOの2層皮膜が存在する試料

Cu|Cu₂O試料のCu₂Oの膜厚は約1.2μm（共存するCuOは0.1%以下）、Cu|CuO試料のCuOの膜厚は0.7μm（共存するCu₂Oは1%以下）である。またCu|Cu₂O|CuO試料は、Cu|Cu₂O試料を0.5 M NaOH水溶液に浸漬させて調製する⁽¹¹⁾が、Cu₂OとCuOの膜厚は、それぞれ約0.8μmと約0.6μmである。

2-2 測定方法 北斗電工製のHZ-3000を用いてCP測定またはLSV測定を行った。またEIS測定に際してはNF回路ブロック製の周波数特性分析器（FRA 5080）を接続した。測定は通常の3電極方式により室温下、静置状態で行い、除酸素処理は取らなかった。標準試料の測定対象面積は1.0 cm²である。作用電極は各種銅の試料を、基準電極にビーエーエス製のAg/AgCl（3 M NaCl）を、また対極にはPt網電極を用いた。支持電解質溶液には、各種濃度のKCl、NaCl、LiCl水溶液を使用した。各試薬は和光純薬製の特級品である。

CP測定時には設定電流を1 mA（前述した3種類の標準試料の計測時の電流密度；1 mA/cm²）とした。LSVは粉末試薬の計測時に適用し、掃引速度10 mV/sで浸漬電位から水素発生電位まで計測した。粉末試料を計測するに先立って、ビーエーエス製のカーボンペーストと混合（重量比率；粉末試料：カーボンペースト＝1：5）して、グラッシーカーボン電極の表面に付着させた（約0.5 mg）⁽¹⁵⁾。EIS測定では、まず3分間1 mAの負電流を付与してCP測定

（予備電解処理）を行い、それ以降、引き続き1 mAの直流電流に0.1 mAの交流電流を重畳しながら、周波数10 kHzから50 mHzまで、10点/1 decadeでデータを取り込んだ⁽¹⁶⁾。計測データの解析には、市販のソフト（Princeton Applied Research製ZSimpWin）を使用した。

3. 結果と考察

3-1 アルカリ金属イオンの種類に対する還元挙動 2 MのKCl水溶液、NaCl水溶液、LiCl水溶液を支持電解質溶液として、CP測定またはEIS測定を行い、銅酸化物の還元反応に対するアルカリ金属イオンの種類の影響を調べることにした。0.1 M程度の低い濃度では、アルカリ金属の種類に対して挙動はほとんど変わらない。

3種類の標準試料をCPで計測した結果を図1に示す。図1AはCu|Cu₂O|CuO試料の時間-電位曲線であり、KCl水溶液とNaCl水溶液中では、何とか2つの電位平坦部を確認できたのに対して、LiCl水溶液中では2つの平坦部の電位の差が明瞭であった。また図1Bは、1種類の銅酸化物が存在するCu|Cu₂O試料とCu|CuO試料の計測データを重ね合わせた結果である。いずれの電解液でも、Cu|CuO試料の還元電位の差は小さく、一方Cu|Cu₂O試料の方は、LiCl水溶液を用いると還元電位が低電位側にシフトした。これらの結果を照らし合わせると、図1Aの(c)における高電位側の平坦部はCuOの還元反応、低電位側の平坦部はCu₂Oの還元反応を示すことが明らかである。なお図1Bにおいて、Cu|CuO試料の時間-電位曲線の300 s～350 sの領域に短い平坦部が確認されたが、詳細は不明である。1 Mの水酸化アルカリ中で計測した場合には、このような平坦部は現れない⁽¹⁶⁾。

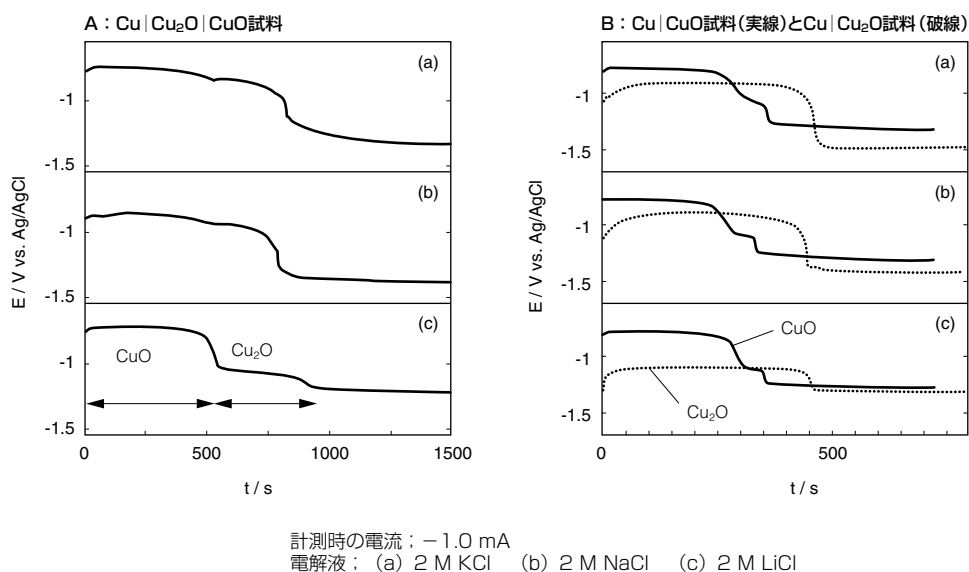
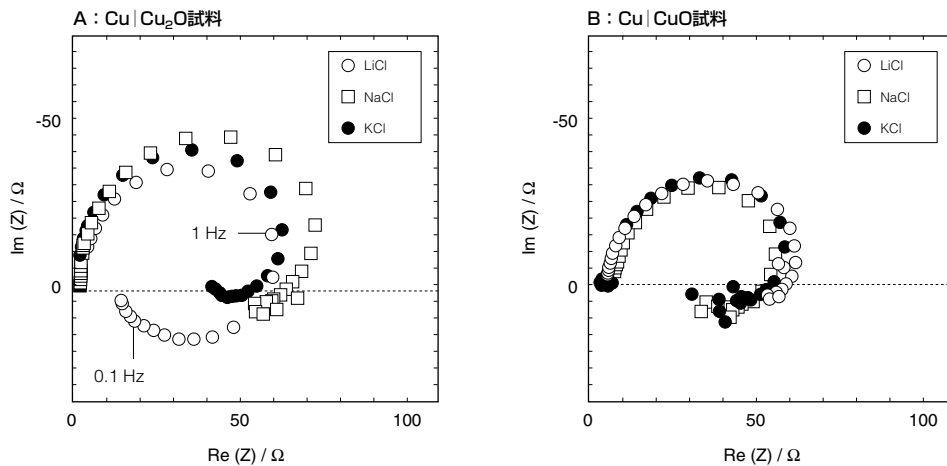


図1 CPによる時間-電位曲線



直流電流：-1.0 mA 交流電流：0.1 mA

図2 EISによるナイキスト線図

EIS測定ではCu|Cu₂O試料とCu|CuO試料を評価対象とした。EISの計測過程における電位の変動は僅かであり、また予備電解及びEISの計測時間(計10 min程度)中は銅表面にCu₂OまたはCuOが十分残っていることから、定常状態で計測ができていると判断した。ナイキスト線図を図2に示す。LiCl中におけるCu₂Oの還元反応に際しては、低周波数側で誘導性半円(inductive loop)が現れた。また高周波数側の容量性の半円(capacitive loop)の直径は、銅酸化物の還元反応における電荷移行抵抗(R_{ct}; charge transfer resistant)を示すと考えられ⁽¹⁶⁾、NaClを電解液として用いた場合に、他より僅かに大きな軌跡を示した。なお3種類の1 M水酸化アルカリ(KOH, NaOH, LiOH)中、Cu|Cu₂O試料に対するEIS計測では、LiOHを用いた場合のR_{ct}が最も大きく、誘導性半円も明瞭に現れた⁽¹⁶⁾。一方図2Bから分かるように、電解液の種類に対してCuOの還元時にはインピーダンス挙動の差異が小さく、時間-電位曲線における還元電位の差が小さい点と対応する。Li⁺の存在下に現れた誘導性半円は、Cu₂Oの還元過程における反応中間体^{(18),(19)}の存在を示唆し、Cu₂Oの還元抑制に何らかの役割を担うのであろう。中間体としてCuOH⁽²⁰⁾を候補の一つと考えている⁽¹⁶⁾。

表1に、EISの解析ソフトを用いて、各パラメータを算出した結果を示す(3-2節に示す計測データの解析結果も併記)。推定した等価回路は、硫酸中における鉄の溶解反応⁽¹⁸⁾やCoの電析反応⁽¹⁹⁾の解析に適用されたものと同じ(図3を参照)であり、電気二重層容量(C_{dl})と並列に、また溶液抵抗(R_{sol})と直列に電極反応のインピーダンスであるファラデーインピーダンス(Z_F)が配する。Z_FはR_{ct}、インダクタンス(L)、ファラデーインピーダンス(ρ)から成る。

表1 電気化学インピーダンスにおける各パラメータの比較データ

Electrolyte		R _{sol} (Ω)	R _{ct} (Ω)	C _{dl} (mF)	P (Ω)	L (H)
Cu ₂ O	2 M LiCl	0.8	67	1.8	17	32
	2 M NaCl	1.1	88	1.0	(120)	(37)
	2 M KCl	0.8	83	0.9	(72)	(16)
CuO	2 M LiCl	4.9	60	1.0	(252)	(130)
	2 M NaCl	5.8	55	1.0	(67)	(31)
	2 M KCl	4.9	58	0.9	(98)	(44)
Cu ₂ O	0.1 M LiCl	19	71	0.8	(374)	(33)
	0.5 M LiCl	4.0	92	1.1	(750)	(741)
	1 M LiCl	3.0	145	1.6	(91)	(224)
	2 M LiCl	0.8	67	1.8	17	32
	4 M LiCl	1.3	87	1.9	29	64
	6 M LiCl	0.9	108	1.8	31	82
	0.1 M KCl	14	69	0.5	(154)	(13)
	1 M KCl	1.9	83	0.6	(95)	(16)
	2 M KCl	0.8	83	0.9	(58)	(21)
	3 M KCl	0.6	81	0.9	(61)	(22)

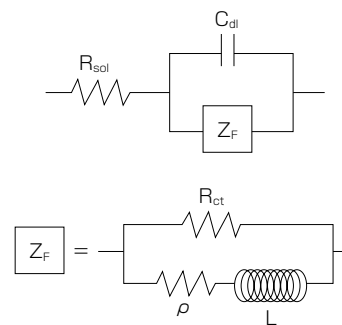


図3 等価回路^{(18),(19)}

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{1}{R_{ct}} + \frac{1}{\rho + j\omega L} \dots\dots\dots (1)$$

j は虚数単位、 ω ($= 2\pi f$, f は周波数)は角周波数であり、全インピーダンスは次式で表現される⁽¹⁸⁾、⁽¹⁹⁾。

$$Z = R_{sol} + \left[\frac{1}{Z_f} + j\omega C_{dl} \right]^{-1} \dots\dots\dots (2)$$

Cu_2O の還元反応における各パラメータを比較すると、 Li^+ が存在する場合に C_{dl} が最も高い値を示した。おそらく反応中間体 (CuOH) の還元が抑制される過程で、最表面のラフネスが大きくなる (Li^+ の吸着?) ものと思われる。なお表1において、誘導性半円の存在が不明瞭な場合には、 ρ と L の値を括弧付きで表記した。

図4に、2 M LiCl中における Cu_2O のナイキスト線図を示す。図3の等価回路に基づき解析ソフトで計算した結果は、実測値と比較的良好一致した。2 M KClまたは2 M NaCl中の Cu_2O のナイキスト線図においては、実測値と計算結果が一致しなかった。正確には他の等価回路を適用する必要がある。おそらく還元過程における反応中間体が不安定なのか、または存在しないものと思われる。

3-2 アルカリ金属イオンの濃度に対する還元挙動
KClまたはLiClの濃度を変えてCP測定またはEIS測定を行った。図5Aは、 $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}|\text{CuO}$ 試料の時間-電位曲線である。KCl水溶液の方は、溶解度の関係で3 Mまでのデータを示したが、濃度の増加に伴って、僅かに第一平坦部と第二平坦部の分離が向上した。またLiCl水溶液の方では、0.5 Mを超えると第二平坦部の電位が著しく低電位側にシフトした。LiClの濃度を変えて、 $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}$ 試料を対象にCP測定を行った結果を図5Bに示す。濃度増加に対する

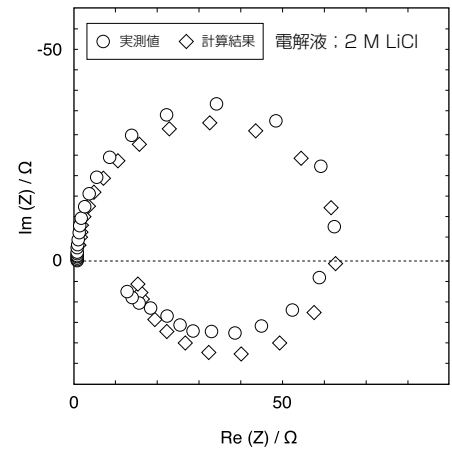
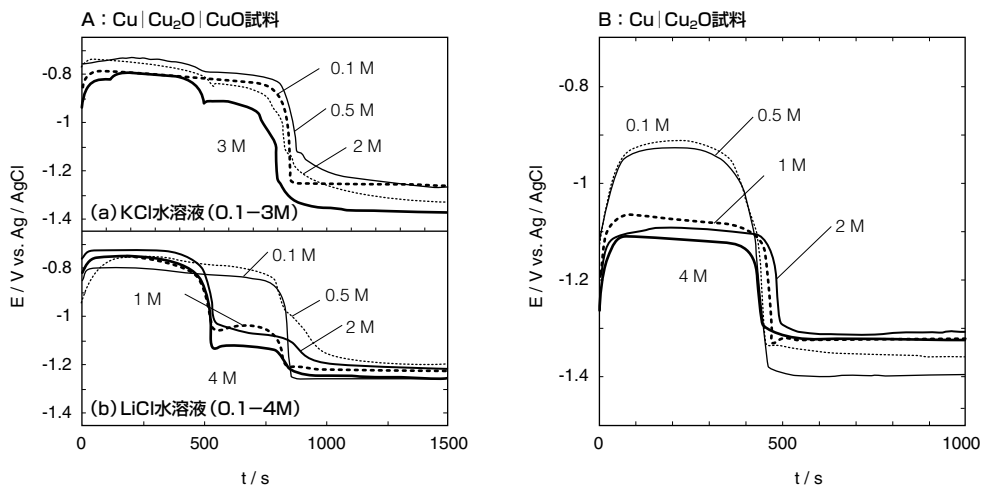


図4 EISによるナイキスト線図 ($\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}$ 試料)

Cu_2O の還元電位の低下度合いは図5Aの(b)と同様であった。

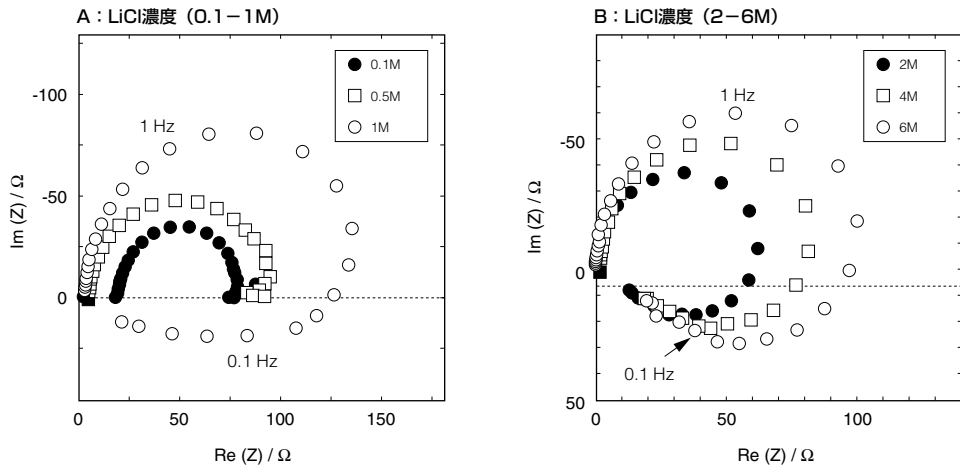
一方、CP測定による $\text{Cu}|\text{CuO}$ 試料の計測データでは、アルカリ金属イオンの種類や濃度の依存性がほとんど認められなかった。

次にEISによる計測結果を示す。図6は、LiCl水溶液の濃度を変えて $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}$ 試料を計測した場合のナイキスト線図である。図6Aは1 Mまで、図6Bは2 M以上のデータであり、特異的な挙動を示した。1 Mまでは高周波数領域で R_{ct} が徐々に増大して、1 Mでは低周波数領域で誘導性半円と推測される軌跡が得られた。2 Mになると一旦 R_{ct} が急減する一方、誘導性半円の存在が明瞭となり、全体として真円状の軌跡となった。さらに濃度を高めると、再び真円



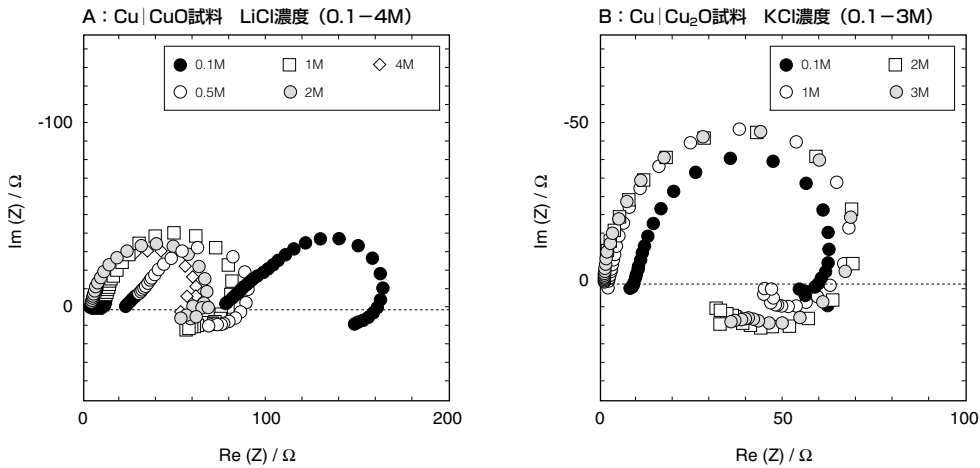
計測時の電流: -1.0 mA

図5 CPによる時間-電位曲線



直流電流：-1.0 mA 交流電流：0.1 mA

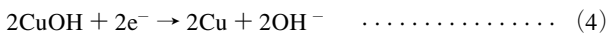
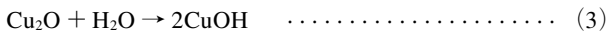
図6 EISによるナイキスト線図 (Cu|Cu₂O試料)



直流電流：-1.0 mA 交流電流：0.1 mA

図7 EISによるナイキスト線図

の直径が増大した。1 M 付近の濃度を適用した場合には、他の濃度と比べて計測データの再現性が悪く、計測の都度半円の直径が変動しやすかった。このようなインピーダンス挙動は、図 5B に示した Cu₂O の還元電位の変動と関連があると思われる。おそらく Cu₂O の還元過程では (3)、(4) 式の反応が段階的に起こり、高濃度の Li⁺ イオンが存在すると中間体の CuOH が安定化し、還元反応が抑制されるのであろう。



LiCl の濃度を振った場合の Cu|CuO 試料のナイキスト線図を図 7A に示す。濃度増加に対して溶液抵抗が減少する程度で、R_{ct} はさほど変わらなかった。KCl の濃度を振った場合でも同様の挙動を示し、時間-電位曲線における CuO の還元電位に差異が小さい点と対応している。また KCl の濃度を振って Cu|Cu₂O 試料を計測した結果を図 7B に示す。0.1 M で僅かに R_{ct} が小さい程度であり、濃度を上げてさほど変動しなかった。

電解液の濃度に対する Cu₂O 還元時のパラメータの値 (表 1) は、LiCl や KCl の濃度を上げると R_{sol} が減少、C_{d1} が増加することが分かる。LiCl の場合には C_{d1} がより高値となり、さらに 2 M 以上の濃度では R_{ct}、L の値が順に増大

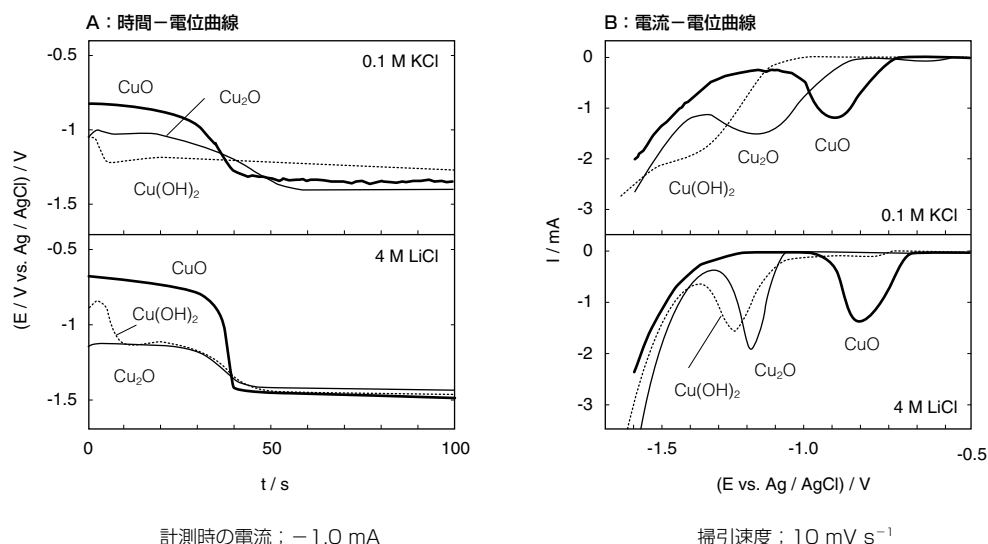


図8 粉末試料の計測データ

した。 Cu_2O の表面の変化および反応中間体の生成などを伴って、還元反応が抑制されるものと考えられる。

3-3 LSVによる粉末試料の計測 従来法で良く用いられる 0.1 M KCl 、及び 4 M LiCl を電解液として、CP または LSV で粉末の Cu_2O 、 CuO 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ を計測した結果をそれぞれ図8AとBに示す。 0.1 M KCl 中では、 4 M LiCl と比較して Cu_2O と CuO の還元ピークの見分けが不十分であった。また $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の還元電位は Cu_2O よりもさらに低電位側に現れ、還元されにくくなった。 4 M LiCl を用いた場合でも、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の還元反応が低電位側で起こり、 Cu_2O との分離が困難であった。このように、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が共存すると新たな問題が生じてしまう。本研究で用いた $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}|\text{CuO}$ 試料のように、銅表面に Cu_2O と CuO だけが存在する試料であれば、 4 M LiCl を用いることにより Cu_2O と CuO の分離定量が可能である。しかしながら実環境に曝された銅表面には、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が存在することが容易に推察できる。これまで数多くの実試料を分析した経験上、中性の電解液を用いた場合には明瞭な計測データが得られていない。このように中性の電解液中では腐食生成物の状態別分析が難しいのが実情であり、これまで JIS 化等の然るべき形での標準化が行われて来なかったものと思われる。

実試料の分析用の電解液としては $6 \text{ M KOH} + 1 \text{ M LiOH}$ という高アルカリ液が最適である。この溶液中では、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の還元反応が CuO よりもやや高電位側で起こり⁽¹⁵⁾、⁽¹⁷⁾、熱力学的な順番⁽²¹⁾と対応している。高アルカリ液を用いることにより、 Cu_2O 、 CuO に加えて $\text{Cu}(\text{OH})_2$ も分離して計測することが可能となった⁽²²⁾。

4. 結 言

中性の塩化物の水溶液中で、銅酸化物の還元挙動を調べた結果、次に示す知見が得られた。

【塩化物の種類】

- ・ LiCl 中では、他の塩化物 (KCl , NaCl) と比較して Cu_2O の還元反応が選択的に抑制された。
- ・ いずれの塩化物水溶液でも、 CuO の還元電位の差異は小さかった。その結果、 LiCl 中では Cu_2O と CuO の還元電位の差が増大した。

【塩化物の濃度】

- ・ KCl を用いた場合でも、濃度増加に伴って僅かに Cu_2O の還元電位が低下した。 CuO の方はほとんど変動しなかった。
- ・ LiCl を用いた場合、 0.5 M を超えて 1 M 程度の濃度になると Cu_2O の還元電位が低電位側にシフトした。

EIS の計測結果から、 Li^+ 濃度が高い場合には還元過程で中間体が生成して Cu_2O の還元を抑制するものと思われる。一方では CuO の還元反応に対する LiCl の濃度の影響が小さいため、 LiCl の濃度が高いほど Cu_2O と CuO の還元電位の分離が向上した。

参 考 文 献

- (1) H. A. Miley: "J. Am. Chem. Soc.", 59, 2626 (1937)
- (2) T. Milley and U. R. Evans: "J. Chem. Soc.", Part2, 2182 (1956)
- (3) 小泉達也、古谷修一、黒羽敏明、前田靖男、「伸銅技術研究会誌」、15、211 (1976)
- (4) "Standard Specification for Hot-Rolled Copper Redraw Rod for Electrical Purposes", ASTM B49-50, ASTM, Philadelphia (1990)
- (5) Y.-Y. Su and M. Marek: "J. Electrochem. Soc.", 141, 940 (1994)
- (6) B. I. Rickett and J. H. Payer: "J. Electrochem. Soc.", 142, 3713 (1995)
- (7) C. Fiaud, M. Safavi and J. Vedel, "Werkst. Korrosion", 28, 361 (1984) .
- (8) R. L. Deutscher and R. Woods: "J. Appl. Electrochem.", 16, 413 (1986)
- (9) M. Lenglet, K. Kartouni and D. Delahaye: "J. Appl. Electrochem.", 21, 697 (1991)
- (10) A. Echavarría, A. Rueda, E. Cano, F. Echeverría, C. Arroyave and J. M. Bastidas: "J. Electrochem. Soc.", 150, B140 (2003)
- (11) S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya and T. Osakai: "J. Electrochem. Soc.", 154, C1 (2007)
- (12) S. Nakayama, A. Kimura, M. Shibata, S. Kuwabata and T. Osakai: "J. Electrochem. Soc.", 148, B467 (2001)
- (13) 中山茂吉、柴田雅裕、大塚利行、能登谷武紀、「材料と環境」、51、566 (2002)
- (14) 中山茂吉、柴田雅裕、能登谷武紀、大塚利行、「分析化学」、51、1145 (2002)
- (15) 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)
- (16) S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya and T. Osakai: "Electrochim. Acta", 53, 3493 (2008)
- (17) 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)
- (18) I. Epelboin, and M. Keddam: "J. Electrochem. Soc.", 117, 1052 (1970)
- (19) I. Epelboin, and R. Wiart: "J. Electrochem. Soc.", 118, 1577 (1971)
- (20) M. D. Bharadwaj, J. C. Yang: "Scripta Mater." 44, 2557 (2001)
- (21) M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd English ed.", p.387, NACE, Houston, TX (1974)
- (22) 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)

執 筆 者

中山 茂吉 : 解析技術研究センター 主幹
無機化学分析及び電気化学分析の開発・
サービス業務に従事
日本分析化学会代議員
腐食防食協会評議員

