

アルミニウムの腐食のおはなし その9*

島田 隆登志**, 児島 洋一**

The Fundamentals of Corrosion of Aluminum IX*

Takatoshi Shimada** and Yoichi Kojima**

Keywords: aluminum alloy, electrochemical impedance spectroscopy, interface, corrosion

1. はじめに

腐食はアノードおよびカソードとして働く電極対(材料)と電解質(環境)との界面における電気化学反応により進行する。アルミニウム材料は1000系の純アルミニウム系合金からAl-Fe系合金およびLi添加合金などの8000系合金まで数多く存在し、これらのアルミニウム合金は種々の金属間化合物およびマトリクスによって構成されている。金属間化合物およびマトリクスは、構成元素およびその濃度などに依存してそれぞれに異なる電気化学的特性を示す¹⁾。このため、電極対(材料)は様々である。一方、アルミニウム材料は、輸送機器、建築物、エレクトロニクス製品など幅広い分野で使用されるため、電解質(環境)もまた様々である²⁾。これらの電極対と電解質との組合せで構成される界面はさらに様々となる。Wolfgang Pauli博士による「固体は神が創造し、表面は悪魔が創造した。」との名言になぞらえると、「二つの相の表面が相互作用する界面は大魔が創造した。」とでもなろうか。電気化学測定はこの大魔に立ち向かわんがための矛となるが、なかでも鋭利なのが電気化学インピーダンス法である。これを手に大魔を御し、大魔をして大神への変貌を遂げしむればHerbert Kromer博士の「界面こそがデバイス。」との境地の片鱗を電気化学的に伺うことができるかも知れない。話の飛躍が過ぎたが、交流を用いる電気化学インピーダンス法から得られるデータの見た目は他の電気化学測定とは大きく異なり、呪文の如く不可解な様相をしている。こうしたことが、測定を始めようとする

段階での敷居を高くしているとも思われる。本稿では、電気化学インピーダンス法について、アルミニウム材料の腐食解析に適用した例を紹介し、直感にご理解頂けるよう心掛けて解説させて頂く。なお、本稿はFurukawa-Sky Review No. 2~9に連載してきた‘アルミニウムの腐食のおはなし その1~8’の続編に相当する。

2. 電気化学測定法

2.1 定常測定法と非定常測定法

電気化学測定法は数多くあり^{3)~7)}、一般に定常測定法と非定常測定法に大別される。ただし、ほとんどの腐食反応は電極上で異なる化学種の生成あるいは消費を伴うため、電流(I)および電位(E)は時間(t)の関数となり、厳密な意味での定常状態は存在しない。そのため、定常測定法では準定常状態における I および E を測定していることになる。定電位法、定電流法、電位走査法(掃引速度が 0.1 V min^{-1} 以下)などは、定常測定法に相当し、 I と E とはオームの法則により抵抗(R)で結び付けられる。系が準定常状態に達している、即ち、電気二重層の充電や皮膜の成長などが完了した状態において、 R は溶液抵抗、電荷移動抵抗、酸化物皮膜の抵抗などを内包するため、定常測定法で各抵抗値を分離して測定することは難しい。そこで、各種の非定常測定法が開発された。非定常測定法には、ボルタンメトリー、定電位ステップ法、電気化学インピーダンス法(electrochemical impedance spectroscopy, 以降EIS)などがある。

* 本稿は、Furukawa-Sky Review No. 2~9に連載してきた“アルミニウムの腐食のおはなし その1~8”の続編に相当する。

This report corresponds to the continuation of The Fundamentals of Corrosion of Aluminum I-VIII in Furukawa-Sky Review No. 2-9.

** (株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター 第二部

No. 2 Department, Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

2.2 EIS測定装置

EISは非定常測定法の中でも広範囲の周波数(f)を利用することが可能であり、複雑な界面現象の諸要因を分離して測定できるため、汎用性が高い。周波数応答解析装置(frequency response analyzer, 以降FRA)の登場により、他の一般的な電気化学測定同様、EISは簡便に実施できるようになっている。EISは1940年頃に確立された手法⁸⁾であり、1970年代にSolartron社やApplied Princeton Research社から全自動電気化学インピーダンス測定装置が販売され始め、以降、急速に普及した⁹⁾。こうした時期からEISは、液相での拡散過程および界面での化学反応に対応する理論構築、また、多孔質電極の解析等に用いる手法として一般化し、耐食性評価、電析プロセスの評価、各種センサの性能評価、電池などエネルギー変換デバイスの性能評価、誘電材料の電気特性評価などの様々な分野で利用されている^{10), 11)}。

3. 電気化学インピーダンス法

3.1 位相差とインピーダンス

EISでは E または I の交流信号を電極に与え、 I と E との比より伝達関数であるインピーダンスまたはアドミッタンスを求める。コンデンサに(1)式の正弦波交流電圧 $V(t)$ を入力した際の電流応答をFig. 1に示す。

$$V(t) = V_0 \sin \omega t \quad (1)$$

ここで、 V_0 は振幅、 ω は角周波数であり、 $2\pi f$ (f は周波数)で表され、電流応答 $I(t)$ は次式で表される(Fig. 1)。

$$I(t) = I_0 \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (2)$$

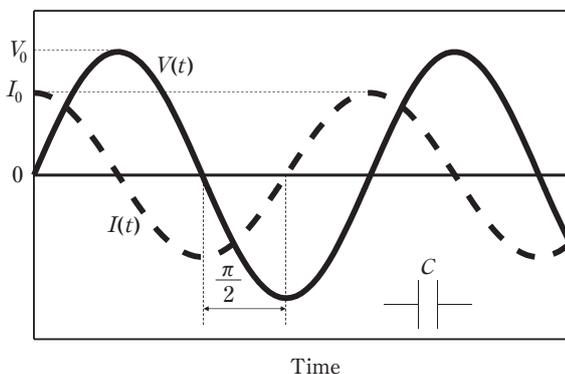


Fig. 1 Relationship between the applied sine wave AC voltage, $V(t)$, and the current response, $I(t)$.

ここで、 I_0 は振幅である。コンデンサの場合、 I は V よりも $\frac{\pi}{2}$ 進むことがわかる。一方、コンデンサに蓄えられる電気量(Q)と静電容量(C)との間に

$$Q = CV \quad (3)$$

が成立し、

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (4)$$

で表されるため、

$$I(t) = C \frac{dV}{dt} \quad (5)$$

$$C = \frac{I_0 \sin \left[\omega t + \frac{\pi}{2} \right]}{V_0 \omega \sin \omega t} \quad (6)$$

となり、 I_0 と V_0 との比(インピーダンスの絶対値($|Z|$),あるいはアドミッタンスの絶対値($|Y|$)より C を求めることができる。同様にコイルを考えた場合、 I は V よりも $\frac{\pi}{2}$ 遅れ、 $|Z|$ よりインダクタンス(L)が求められる。つまり、回路は位相差とインピーダンスにより特徴づけられる。回路が複雑になった場合でも、(1)および(2)式で示すような時間の関数から $|Z|$ を求めることは可能であるが、数式および波形は複雑となり、Fig. 1で出来たはずの直感的な理解が難しくなる。そのために、EISではインピーダンス(Z)を一般に複素数で表示する。

$$Z = Z_{\text{Re}} - jZ_{\text{Im}} \quad (7)$$

ここで、 Z_{Re} および Z_{Im} はそれぞれインピーダンスの実数成分および虚数成分であり、 j は虚数単位である。複素数を用いることで、回路を特徴づける位相差(θ)および $|Z|$ は次式で簡便に表される。

$$\theta = \tan^{-1} \frac{Z_{\text{Im}}}{Z_{\text{Re}}} \quad (8)$$

$$|Z| = (Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

3.2 Nyquist線図とBode線図

測定されたインピーダンスの表示方法として、Fig. 2

に示すNyquist線図やBode線図が主に使用される。Nyquist線図では、インピーダンスの実数成分を横軸に、虚数成分(通常負を上向きにとる)を縦軸に表示し、電気回路の構成に応じて特徴的な軌跡が描かれる。例えば、一つのRC並列回路では一つの半円を、二つのRC並列回路では二つの半円を示す。これにより、スペクトルの概要を視覚的に捉えやすい。Bode線図では、周波数の対数を横軸に、インピーダンスの絶対値の対数および位相差を縦軸にとり、二本で一組の曲線で表される。また、Fig. 2 (b) 中で示した特性値を容易に見ることができ、一つの図の中での比較が容易である。FRAによる自動測定ではNyquistおよびBode線図をともに作成する機能を備えており、両図面を比較しながら考察・検討すべきである¹²⁾。

3.3 Randles Cell Model

最も簡単な電極状態の模式図、等価回路、および等価回路より得られるNyquist線図をFig. 3に示す。電極反応は単純に電極/溶液界面における電荷移動のみとする(Fig. 3 (a))^{11), 13)}。このような電極状態の場合、Fig. 3 (b) に示す等価回路(Randles cell model) が用いられ、一つの抵抗に抵抗とキャパシタンスの並列回路を直列に繋いだ回路で示される。このような等価回路のNyquist線図は、一つの半円を示す。Randles Cell Modelは、他の複雑な電極状態を等価回路で示す際の

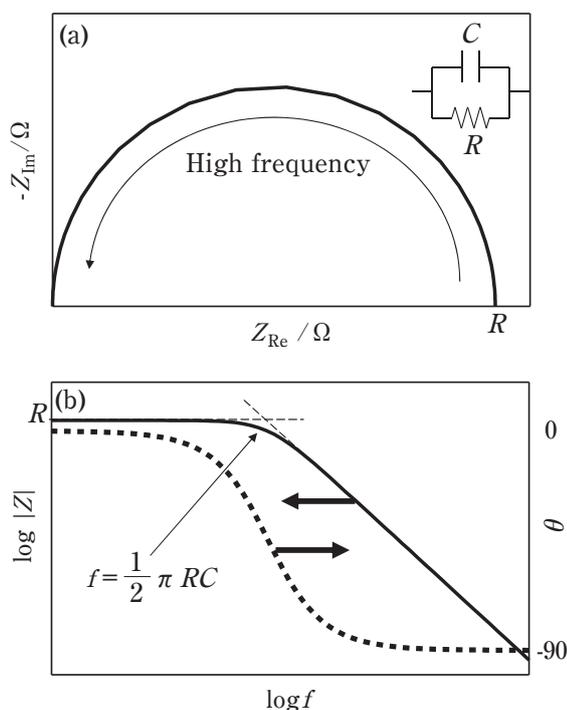


Fig. 2 (a) Nyquist and (b) Bode plots of an impedance spectrum obtained from parallel RC circuit.

出発点となるため重要となる。Nyquist線図における半円の直径は、電荷移動抵抗(R_{ct})に相当し、高周波数側および低周波数側における虚数軸との交点のインピーダンスはそれぞれ溶液抵抗(R_{sol})および移動抵抗と溶液抵抗の和($R_{sol}+R_{ct}$)となる。さらに、電気二重層容量(C_{dl})は、

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_{dl} A}{d_{dl}} \quad (10)$$

で現され、 ϵ_{dl} は電気二重層の誘電率であり、溶液の誘電率で置き換えられることが多い。また、 A は電極の表面積、 d_{dl} は電気二重層の厚みである。水溶液系の場合、 C_{dl} は数10 $\mu\text{F cm}^{-2}$ であり^{4), 11), 18)}、 C_{dl} は電極の実表面積を検討するのに有効である。一方、半円の頂点における周波数 f_{max} は、次式で与えられる。

$$\omega_{max} = 2\pi f_{max} = \frac{1}{R_{ct} C_{dl}} \quad (11)$$

$R_{ct}C_{dl}$ は秒を単位とする時定数と呼ばれ、過渡現象における応答速度、ここでは、コンデンサにある程度(約36.8%)電荷が蓄えられるまでの時間を表し、RC並列回路を特徴付ける指標となる。

3.4 皮膜のある系

金属表面上に均一な皮膜を有する電極状態の模式図、等価回路、および等価回路より得られる典型的なNyquist線図をFig. 4に示す。このような電極状態の場合、Fig. 3の電極に加えて、皮膜の抵抗(R_f)および電気容量(C_f)を考慮する必要があるため、この電極状態を表す等価回路においても、 $R_f C_f$ 並列回路を新たに追加する必要がある^{11), 14), 15)}。その場合、 R_f および C_f は

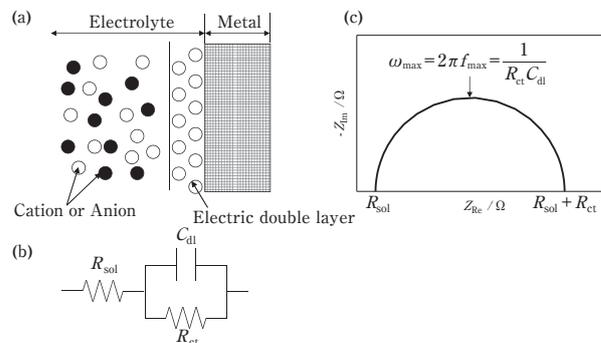


Fig. 3 (a) Schematic diagram of a simple electrode, (b) equivalent circuit, and (c) Nyquist plot of a typical impedance spectrum.

次式で表され、Nyquist線図において二つの半円が観察される。

$$R_f = \frac{\rho_f d_f}{A} \quad (12)$$

$$C_f = \frac{\epsilon_f A}{d_f} \quad (13)$$

このようなパラメータから金属の耐食性を担う不働態皮膜の性質を検討することは有効である。しかしながら、2組のRC並列回路の時定数の差が2桁以下の場合、半円の分離が困難となり¹¹⁾、EISのみからでは電極状態を確定できない。従って、電極状態を検討する際は他の手法も併用した多角的な分析が必要となる。

3.5 皮膜欠陥のある系

Fig. 3およびFig. 4の電極状態を組合せた欠陥のある皮膜を有する電極状態の模式図をFig. 5 (a)に示す。この場合の等価回路は、欠陥内部の局所的な液性変化お

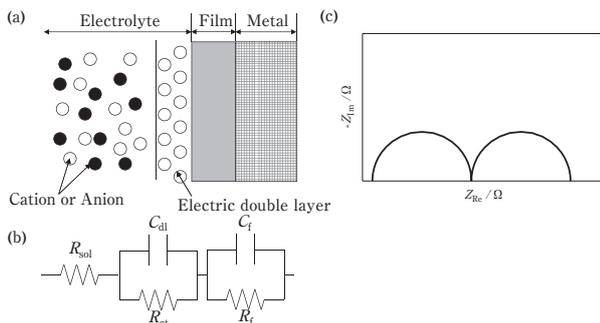


Fig. 4 (a) Schematic diagram of an electrode with a uniform oxide film, (b) equivalent circuit, and (c) Nyquist plot of a typical impedance spectrum.

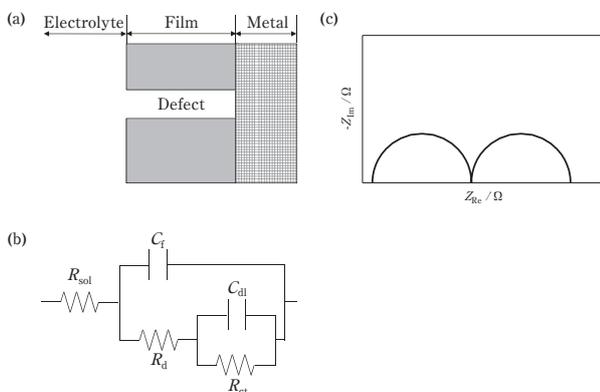


Fig. 5 (a) Schematic diagram of an electrode with an oxide film having a defect, (b) equivalent circuit, and (c) Nyquist plot of a typical impedance spectrum.

よび幾何学形状により、欠陥内の溶液抵抗 (R_d) が新たに追加される (Fig. 5 (b))。この等価回路より得られるNyquist線図にはFig. 4と同様、2つの半円が現れる (Fig. 5 (c))。解析についても同様で、各抵抗値および電気容量から欠陥部の液性や反応速度を求めることが可能である。Fig. 4での指摘の繰り返しになるが、二つの時定数の差が2桁以下の場合には半円の分離が困難となる。EISを用いる前に電極状態の観察等を行い、等価回路の裏づけを取るべきである。

3.6 吸脱着反応を考慮した系

吸脱着反応を考慮した電極状態をFig. 6に示す。このような電極状態においては、吸着体上での反応および吸着体上以外での反応を考える必要があり、吸着体上での反応速度と吸着体上以外での反応速度とをそれぞれ r_1 と r_2 とする。簡単のために、電位変調時、電位上昇に伴い吸着率は増加すると仮定する。 $r_1 > r_2$ で (Fig. 6 (a)), 吸脱着現象が電位変調に追従する場合、電位上昇に伴い吸着体の被覆率は増加する。この場合、電位変調の後に反応電流が増加するため、 I は E よりも遅れ、3.で述べたコイルのように振舞い、さらに、電位変調は電極状態の変化を引き起こす。そのため、等価回路はFig. 3にコイルと分極抵抗 (R_p) を追加したFig. 6 (b)の回路で現され、Nyquist線図において、容量性半円と誘導性半円とが一つずつ現れる (Fig. 6 (c))。一方、 $r_1 < r_2$ の場合 (Fig. 6 (d)), 電位上昇、つまり吸着体の被覆率が増加した後に反応電流は減少することから、 I

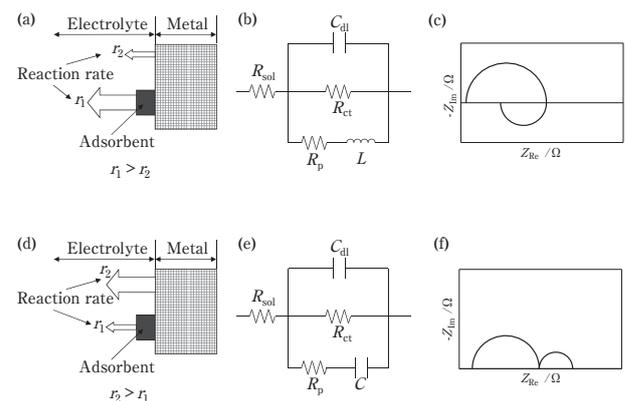


Fig. 6 (a) Schematic diagram of an electrode with an adsorbent when reaction rate on the adsorbent is higher than that on a metal, (b) equivalent circuit, and (c) Nyquist plot of a typical impedance spectrum. (d) Schematic diagram of an electrode with the adsorbent when reaction rate on the adsorbent is lower than that on the metal, (e) equivalent circuit, and (f) Nyquist plot of a typical impedance spectrum.

はEよりも進み、キャパシタンスのように振舞う。そのため、等価回路はFig. 6 (e) で示すように表される。この場合、得られる典型的なNyquist線図においてFig. 4 およびFig. 5と同様の二つの容量性半円が現れる (Fig. 6 (f))。

3.7 等価回路の素子

上述の等価回路で用いた三つの基本的な回路素子は、最も見慣れている素子である。しかしながら、実際の測定系において、電極表面には凹凸があり、晶出物や析出物なども多数存在し、環境もまた試料全面に渡って同じ状態が保たれているとは言い難い。つまり、電極状態を上述の基本的な回路素子のみで表現することは困難であり、主にコンデンサの代替として使用される不均一性を表すconstant phase element (CPE) や拡散を表すWarburgインピーダンスなどを用いて、インピーダンス解析は行われる。

理論を御座なりにして些か性急ではあるが、手法に馴染んで頂くために、次章では実際にアルミニウム合金の腐食系にEISを適用した場合に得られるスペクトル例に進ませて頂く。用いた等価回路は、電極状態および界面反応を熟考した上で、その物理的意味への変換を模索して決定されていることにご注意頂きたい。なお、理論については、数多くの優れた著書や文献があるので参考にされたい^{8)~11), 16)~20)}。

4. アルミニウム合金への適用

4.1 溶解反応の解析

1 mol dm⁻³ H₂SO₄水溶液中、-280 mV (SHE) に分極されたアルミニウム合金の典型的なNyquist線図をFig. 7に示す²¹⁾。Fig. 7において、二つの容量性半円と一つの誘導性半円が観察される。類似の測定系において、これまでに以下のことが検討されている。

高周波数の容量性半円について、

- ・電気容量の逆数と電極電位とは直線関係にある^{22), 23)}。

中間周波数の誘導性半円について、

- ・裸の金属上では、誘導性半円は観測されず^{24), 25)},
- ・K₂SO₄, NaNO₃, およびHNO₃溶液中において誘導性半円は観測されない²³⁾。

低周波数の容量性半円について、

- ・より貴な電極電位あるいは塩化物水溶液中において、容量性半円はWarburgインピーダンスになる²⁶⁾。

これらは、Fig. 7で測定されたインピーダンスにおいて、アルミニウム合金上に形成された酸化皮膜およ

び酸化皮膜/溶液界面におけるイオンの吸着が関与することを示唆する。これらの検討および界面反応^{27)~30)}を基に、Fig. 8 (a) に示すような電極状態を推察する。金属表面上に酸化皮膜が形成されており、酸化皮膜/溶液界面において、電気二重層が形成される。さらに、酸化皮膜/溶液界面において、イオンの吸着が起こり、この吸着が誘導性半円の形成に寄与するものとする。ここで、各界面(金属/酸化皮膜および酸化皮膜/溶液界面)における反応は非常に速く、各界面において擬似平衡が成立していると仮定する。インピーダンス測定中、電極状態には経時的不変性が求められるため^{9), 11)}、つまり、測定中に電極状態が変化するとインピーダンスの意味が理解できなくなるため、擬似平衡は重要な仮定である。また、金属/酸化皮膜界面における電位を一定と仮定すると²¹⁾、酸化皮膜/溶液界面と酸化皮膜自身のみがインピーダンスに寄与することになる。この電極状態の等価回路は、Fig. 4とFig. 6とを組合せたものになり (Fig. 8 (b))、酸化皮膜はRC並列回路で表され、酸化皮膜/溶液界面は、電気二重層によるRC並列回路とイオンの吸着によるLC直列回路と並列した回路で表される。Fig. 7で示した条件下では、吸着イオンにO²⁻を考えているが、

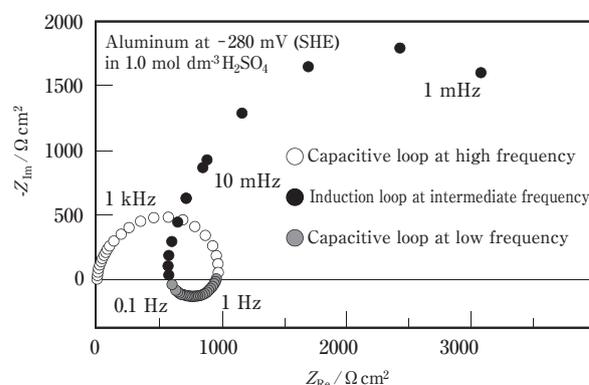


Fig. 7 Typical Nyquist plot of a passive aluminum under potential control at -280 mV (SHE) in 1 mol dm⁻³ H₂SO₄.

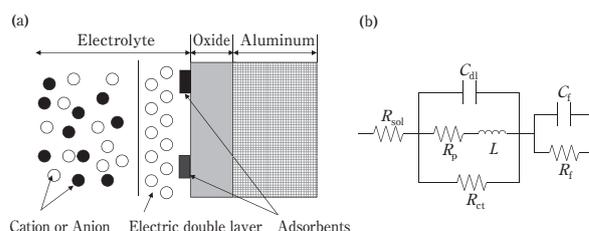


Fig. 8 (a) Schematic diagram of a passive aluminum electrode in solutions without aggressive anions which cause pitting corrosion. (b) Equivalent circuit.

他の溶液では、他のイオン（特にアニオン）の吸着を考慮することが可能であり、また、吸着イオンを一つに限る必要もない²¹⁾。このようにして数多くの知見と理論から導き出された電極状態（等価回路）を用いて、アルミニウムの溶解反応における電極電位や溶液pHの影響を説明することができる²¹⁾。

4.2 孔食反応の解析

0.5 mol dm⁻³のNaCl溶液中、-1140、-960および-940 mV (SHE) に分極された純アルミニウムのNyquist線図をFig. 9に示す³¹⁾。-1140 mVは不働態域、-960および-940 mV (SHE) は孔食域である。また、孔食域の電気化学インピーダンス測定では、電極状態が時間に依存しないようにするため、表面全体に孔食が発生するまで (>5 h) 分極してから実施している。不働態域におけるNyquist線図において、4.1節と同様、二つの容量性半円および一つの誘導性半円が観察される。一方、孔食域において、容量性半円および誘導性半円が一つずつ観察される。この容量性および誘導性半円は電位が貴になるにつれて小さくなる。

孔食は不働態皮膜に存在する欠陥より生じ、この欠陥は、不純物（晶出物および析出物）³²⁾、金属内の空孔³³⁾、あるいは電位印加時に生じる電気歪³⁴⁾によりもたらされる。不働態域であれば、こうした欠陥は吸着したOHと反応し速やかに修復されるが、孔食域では、OHと競争吸着するClが、速やかな皮膜欠陥の修復を阻害するため、孔が成長する³⁵⁾。孔内部において、アルミニウム/溶液界面で(14)式の反応により塩化物層が形成され、塩化物内層と外層とでは(15)および(16)式の反応が生じる³⁶⁾。

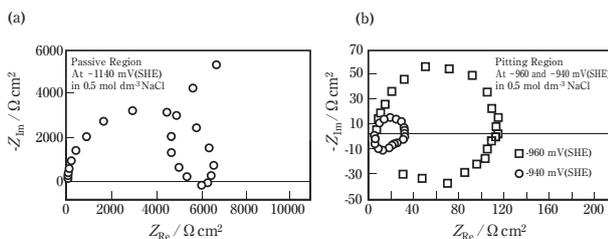


Fig. 9 Nyquist plot of an aluminum under potential control at (a) -1140 mV (SHE) in passive region and (b) -960 and -940 mV (SHE) in pitting region in 0.5 mol dm⁻³ NaCl.



一方、孔食の進展に伴い水素発生反応も起こる³⁷⁾。



これらの反応を基に考えた電極状態をFig. 10 (a)に示す。前節では、金属上に酸化皮膜が形成されていることを想定したが、試料全面に孔食が発生していることから、試料全面に塩化物層が形成されていると想定する。これにより等価回路は、Fig. 10 (b)に示された回路になるものと考えられる。しかしながら、Fig. 9(b)において観察された容量性半円は一つであるので、塩化物層および電気二重層の両方で形成される容量性半円を区別するには至らず、実験結果にフィッティングの際に得られる電気容量 C_T は二つの電気容量を包括する。

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{\text{dl}}} + \frac{1}{C_{\text{sf}}} \quad (18)$$

ここで、 C_{sf} は塩化物層の電気容量である。 C_T は電位の貴化とともに減少することから、電位の貴化とともに塩化物層は厚くなると推察される。一方、誘導性半円は(17)式の水素発生反応³⁸⁾および吸着中間体³¹⁾によるものと考えられるが、塩化物層の性質（密度、イオン伝導率、厚さなど）の変調³¹⁾なども考えられ、結論は得られていない。この他にも孔食成長反応モデルは提案されており^{39), 40)}、いずれのモデルが妥当であるかはEISによる検証で今後、明らかになるかもしれない。

4.3 大気腐食の評価

海浜地域に6ヶ月および12ヶ月曝露した1060アルミニウム合金を0.1 mol dm⁻³ Na₂SO₄水溶液に浸漬した際のBode線図をFig. 11に示す²⁰⁾。比較のため、曝露していない1060アルミニウム合金のBode線図も併せて

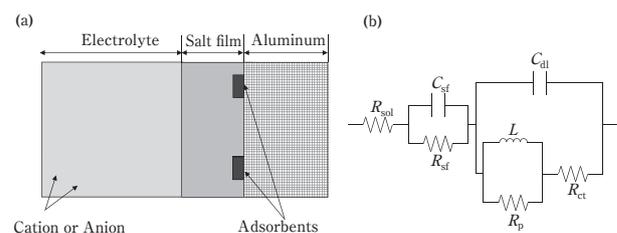


Fig. 10 (a) Schematic diagram of an aluminum electrode covered by a salt film. (b) Equivalent circuit.

示す。曝露した試料の表面観察では、6ヶ月曝露の試料表面は腐食生成物によってほぼ全面が覆われていたが、12ヶ月曝露の試料表面では、一部下地金属が見えていた。さらに、腐食生成物を除去した後の表面には腐食孔が見られ、12ヶ月曝露の試料表面におけるその数は、6ヶ月曝露の試料のそれよりも多かった。これらを基に電極状態を考える。曝露していない試料および曝露した試料の電極状態をそれぞれFig. 12 (a) および (c) に示す。曝露していない試料では金属と溶液のみを想定するが、曝露した試料では金属上に形成された自然酸化皮膜、さらにその上に形成する腐食生成物および孔食(欠陥)部を想定する。これらを基に選定した等価回路がFig. 12(b) および (d) であり、Fig. 12(d) はFig. 5の等価回路に腐食生成物層を加味したCPE_{cp}とR_{cp}の並列回路を直列で繋いだ回路で表現される。なお、電極状態が不均一であるためにCPEを使用している。等価回路を実験結果にフィッティングした際の回路素子のパラメータをFig. 13に示す。CPEはキャパシタンスの代替として用いられることが多いが、ここでは、電気容量に換算した値を示す^{41), 42)}。また、腐食速度の逆数に比例する分極抵抗(R_p)は、次式より求められる^{43)~45)}。

$$R_p = Z_L - Z_H \quad (19)$$

ここで、Z_LおよびZ_Hはそれぞれ低周波数(10 mHz)お

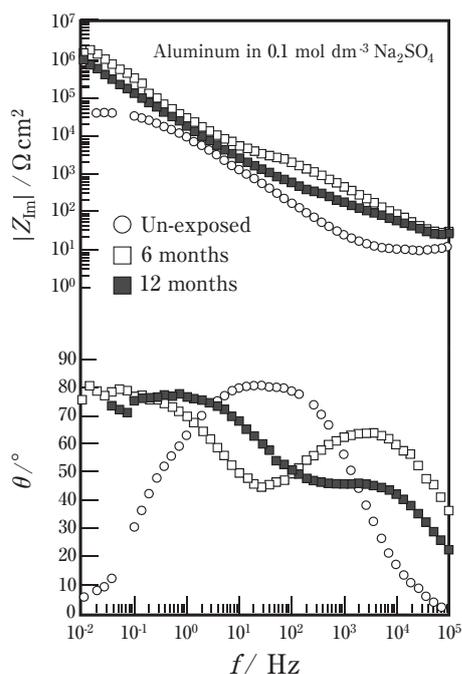


Fig. 11 Bode plots of corroded and exposed aluminum specimens in 0.1 mol dm⁻³ Na₂SO₄.

よび高周波数(100 kHz)におけるインピーダンスである。分極抵抗は6ヶ月曝露>12ヶ月曝露>比較材(曝露未実施)の順となり、腐食速度は6ヶ月曝露<12ヶ月曝露<比較材(曝露未実施)の順になる。曝露したサンプルの分極抵抗(腐食速度)は、比較材のそれよりも大きく(小さく)なり、曝露期間の増加とともに、分極抵抗(腐食速度)は増加(減少)する。一方、腐食電位は、6ヶ月曝露>12ヶ月曝露>比較材(曝露未実施)の順に貴であり、分極抵抗の序列と対応した。これらの別の実験結果より、Fig. 11より得られた分極抵抗(腐食速度)の差異は、腐食生成物の形成および曝露時間とともに被覆率が減少したことに関係付けられる。

電荷移動抵抗(R_{ct})において、比較材のR_{ct}は曝露した試料よりも大きく、曝露時間が長いほどR_{ct}は低下する。これは、電荷移動プロセスが起こる面積に関連付けられる。電荷移動プロセスが金属/溶液界面で起こる場合、電荷移動抵抗は欠陥部の表面積に対応して変

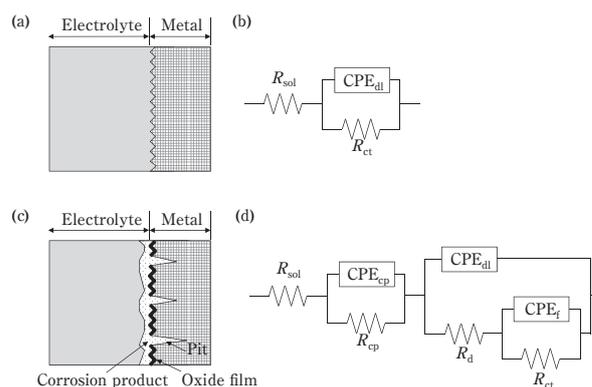


Fig. 12 (a) Schematic diagram of a simple aluminum electrode. (b) Equivalent circuit. (c) Schematic diagram of a corrode aluminum electrode. (d) Equivalent circuit.

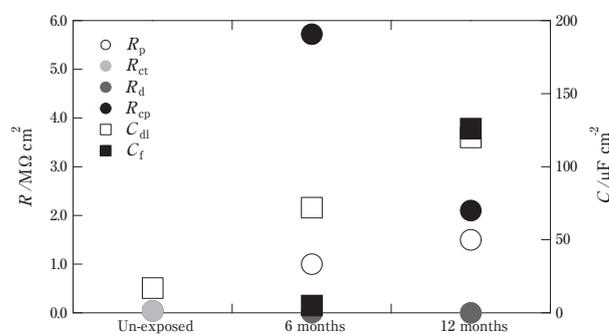


Fig. 13 Polarization resistance; R_p, charge transfer resistance; R_{ct}, solution resistance in a defect; R_d, resistance of corrosion product; R_{cp}, capacitance of electric double layers C_{dl}, and capacitance of an oxide film; C_f.

化する。つまり、曝露中に生じた腐食（孔食）により、表面積が増大したためであり、時間とともに腐食孔が増大していた表面観察結果と対応する。一方、欠陥部の溶液抵抗 (R_d) は、次式で表すことできる⁴⁶⁾。

$$R_d = \frac{\rho_d l_d}{P_d S_d} \quad (20)$$

ここで、 ρ_d は欠陥部の溶液抵抗、 P_d は欠陥の数密度、 l_d および S_d はそれぞれ欠陥部の長さおよび底面積である。曝露時間の経過とともに R_d は低下することから、 ρ_d および l_d の低下あるいは P_d および S_d の増加に起因しているものと思われる。表面観察において、時間経過とともに腐食部が増加していたため、いずれのパラメータも R_d の低下に寄与しているものと考えられる。いずれのパラメータが主要因であるかを特定するには、腐食部の数や形状を精査する必要がある。腐食生成物の抵抗 R_{cp} は腐食生成物の保護性を示し、曝露時間の経過とともに低下する。これは、表面観察で確認されたように、腐食生成物が一部剥がれ落ちたことに起因する。一方、次式で表される C_f は、曝露時間とともに増加する。

$$C_f = \frac{\varepsilon_f A_f}{d_f} \quad (21)$$

ここで、 ε_f は自然酸化皮膜の誘電率、 A_f および d_f はそれぞれ自然酸化皮膜の面積および厚さである。従って、 C_f の時間依存性は皮膜が薄くなったことあるいは皮膜の特性（誘電率）変化に起因する。更なる C_f の詳細な解析は、自然酸化皮膜の特性理解へと繋がる。また、電気二重層容量 C_{dl} も曝露時間とともに増加し、 R_d の解析で考えられた表面積の増加に対応する。

4.4 アノード酸化皮膜の評価

0.1 mol dm⁻³ NaOH水溶液中、アノード酸化したアルミニウムのEIS測定より得られた電荷移動抵抗 R_{ct} の経時変化および各時点における電極状態の模式図をFig. 14に示す⁴⁷⁾。なお、アノード酸化皮膜は、25℃の0.3 mol dm⁻³ Na₂CO₃水溶液中、2 mA cm⁻²で定電流保持し、電圧が71 Vに到達した後、600 s保持することにより形成した。 R_{ct} は、浸漬直後の42.3 kΩ cm²から緩やかに減少し、約1150 sにおいて急激に減少し、その後、約100 Ω cm²でほぼ一定となる。各時間における電極状態の観察から、電荷移動抵抗の経時変化は下記のように考えられる。浸漬初期において、ポーラス層の孔

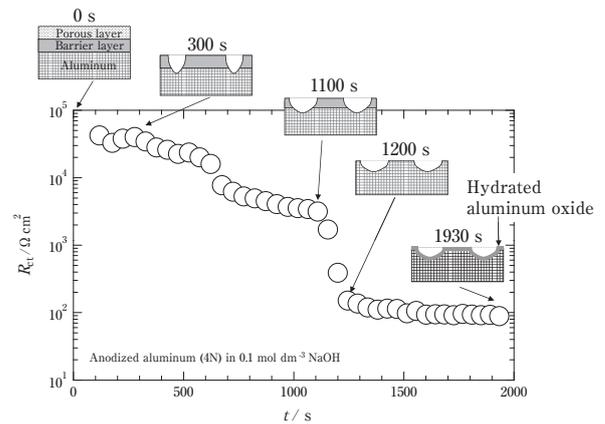


Fig. 14 Time variation of charge transfer resistance R_{ct} of an anodized aluminum (4 N) in 0.1 mol dm⁻³ NaOH and a schematic diagram of an anodized aluminum electrode. The anodization was performed at 2.0 mA cm⁻² until the voltage attains 71 V and then the voltage was kept for 600 s.

壁表面と底部とから急速に溶解が起こるため^{48, 49)}、バリア層と溶液界面における電荷移動抵抗が支配的になる。ポーラス層の消失とともにバリア層の均一溶解と局部溶解とが同時に進行し、反応性の高い下地金属が徐々に露出するため、緩やかな R_{ct} の減少が起こる。バリア層が消滅すると試料全体は反応性に富む下地Alとなるため、急激な R_{ct} の減少に繋がる。その後、更なる下地金属の均一溶解と水和酸化皮膜の成長が起こる。 R_{ct} の急激な変化は、電極電位の経時変化においても見られる。しかしながら、電極電位は、電極状態の変化を考察することは可能であるが、溶解速度（電荷移動抵抗）の経時変化を考察するには至らない。EISは電極電位と電流との比であるインピーダンスを用いているため、電極電位から得られる電極状態と電流から得られる溶解速度の両方を一遍に検討することができる。

4.5 電池集電体の評価

集電体にカーボンコート箔であるNEXB[®]とプレーン箔を用いて作製したリチウムイオン電池の直流内部抵抗と交流内部抵抗の経時変化をFig. 15に示す⁵⁰⁾。なお、リチウムイオン電池は60℃で保管され、交流内部抵抗は100 Hzの周波数における値である。NEXBでは保管日数に依存せず初期内部抵抗を維持し、非常に優れたカレンダー寿命を有するのに対し、プレーン箔では保管日数とともに増加する。一方、交流内部抵抗内部は直流内部抵抗よりも低い。これは、直流内部抵抗は測定端子なども含める電池内の全ての抵抗成分を含んでいるのに対し、交流内部抵抗は接触抵抗のみを主に反映しているためである。リチウムイオン電池は集

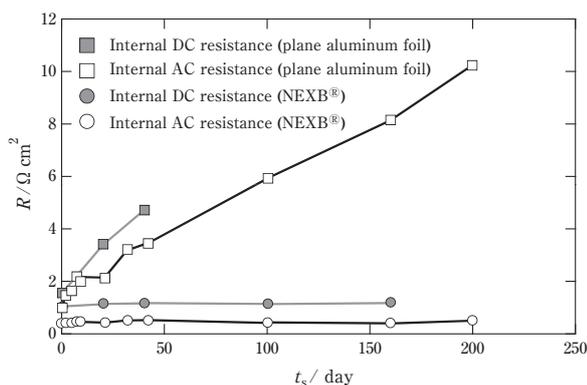


Fig. 15 Dependence of internal DC and AC resistance of a lithium ion battery on storage time. A plane aluminum foil and NEXB® was used as a current collector of both active and negative electrodes.

電体、正極、負極、活物質、導電助剤などの様々な物質から構成されている非常に複雑なデバイスである。そのため、各物質の抵抗およびそれらの物質が接触することで形成される界面での抵抗を含むため、直流内部抵抗のみの評価では電池構成の更なる改良には至らないが、交流内部抵抗を用いることで改良点を明らかにすることが出来るはずである。

5. おわりに

電気化学インピーダンス法は腐食反応の解析や評価法として幅広く定着し、本稿で述べた他にも様々な電極状態に対して、それぞれを表現した種々の等価回路が提案されている。これら等価回路のインピーダンススペクトルは、対応した電極状態について得られるそれらを再現しているのはもちろんであるが、酷似したインピーダンススペクトルを異なる等価回路から得ることもできる。すなわち、スペクトルの再現は想定した等価回路の妥当性を考察する上での必要条件でしかなく、実験データをフィッティングする際には想定できる等価回路の自由度が大きいことに戸惑う場合がでてくる。従って、等価回路の想定にあたっては電極状態や反応機構などを予めイメージすることが求められ、適切にイメージするにはある程度の習熟が必要であることは否めない。本稿では、いくつかの電極状態について、対応する等価回路と得られるインピーダンススペクトルを非常に簡単ではあるが紹介した。電気化学インピーダンス法を始める際の敷居をわずかでも低くさせて頂けたなら望外の喜びである。

- 1) N. Birbilis and R.G. Buchheit : J. Electrochem. Soc., **152** (2005), B140-B151.
- 2) 腐食防食協会編：材料環境学入門 丸善, (1993).
- 3) 春山志郎：表面技術者のための電気化学 第2版, 丸善, (2005).
- 4) 電気化学会編：電気化学測定マニュアル 基礎編・実践編, 丸善, (2002).
- 5) 藤島 昭, 相澤益男：電気化学測定法 上・下, 技報堂, (1984).
- 6) 逢坂哲彌, 小山 昇, 大阪武男：電気化学法－基礎測定マニュアル－, 講談社, (1989).
- 7) 逢坂哲彌, 小山 昇：電気化学法－応用測定マニュアル－, 講談社, (1990).
- 8) R.C. Bacon, J.J. Smith and F.M. Rugg : Industrial & Engineering Chemistry, **40** (1948), 161-167.
- 9) F.L. Floyd, S. Avudaiappan, J. Gibson, B. Mehta, P. Smith, T. Provder and J. Escarsega : Prog. Org. Coat., **66** (2009), 8-34.
- 10) 板垣昌幸：表面化学, **33** (2012), 64-68.
- 11) 板垣昌幸：電気化学インピーダンス法 第2版, 丸善, (2011).
- 12) 水流 徹：Boshoku Gijutsu, **34** (1985), 582-583.
- 13) N. Ekekwé : Electrochemical Impedance Spectroscopy: Corrosion Behavior Application, VDM Verlag Dr. Müller Akitiengesellschaft & Co. KG, (2009).
- 14) 板垣昌幸：Zairyo-to-Kankyo, **48** (1999), 681-685.
- 15) Y. Liu, Z. Wang and W. Ke: Corros. Sci., **80** (2014), 169-176.
- 16) 片山英樹：J. Jpn. Soc. Colour Mater. **79** (2006), 352-357.
- 17) 杉本克久：Zairyo-to-Kankyo, **48** (1999), 673-680.
- 18) E.B. Castro and J.R. Vilche: Electrochim. Acta, **38** (1993), 1567-1572.
- 19) 水流徹, 春山志郎：Boshoku Gijutsu, **28** (1978), 134-137.
- 20) D.D. Macdonald : Electrochim. Acta, **35** (1990), 1509-1525.
- 21) J.H.W. De Wit and H.J.W. Lenderink: Electrochim. Acta, **41** (1996), 1111-1119.
- 22) J. Bessone, C. Mayer, K. Jüttner and W.J. Lorenz: Electrochim. Acta, **28** (1983), 171-175.
- 23) H.J. Wit, C. Wijenberg and C. Crevecoeur: J. Electrochem. Soc., **126** (1979), 779-785.
- 24) G.T. Burstein and R.J. Cinderey: Corros. Sci., **33** (1992), 475-492.
- 25) R.J. Cinderey and G.T. Burstein: Corros. Sci., **33** (1992), 493-498.
- 26) R. Krishnaqakumar and Z. Szklarska-Smialowska: Mater. Sci. Forum, **111-112** (1992), 565-580.
- 27) C.Y. Chao, L.F. Lin and D.D. macdonald: J. Electrochem. Soc., **128** (1981), 1187-1194.
- 28) D.D. Macdonald: J. Electrochem. Soc., **139** (1992), 3434-3449.
- 29) D.D. Macdonald, S.R. Biaggio and H. Song: J. Electrochem. Soc., **139** (1992), 170-177.
- 30) C.Y. Chao, L.F. Lin and D.D. macdonald: J. Electrochem. Soc., **129** (1982), 1874-1879.
- 31) J.B. Bessone, D.R. Salinas, C.E. Mayer, M. Ebert and W.J. Lorenz: Electrochim. Acta, **37** (1992), 2283-2290.
- 32) 兒島洋一, 本川幸翁, 大谷良行：Furukawa-Sky Review, **7** (2011), 38-44.
- 33) L.F. Lin, C.Y. Chao and D.D. Macdonald: J. Electrochem. Soc., **128** (1981) 1194-1198.
- 34) T. Shimada, K. Fushimi, A.W. Hassel and H. Konno: Corros. Rev., **30** (2012), 199-207.
- 35) M.A. Blesa, A.E. Regazzoni and A.J. Maroto: Mater. Sci. Forum, **29** (1988), 31-98.

- 36) T.R. Beck : *Electrochim. Acta*, **30** (1985), 725-730.
- 37) Kemal Nisancioglu : Corrosion behavior and protection of copper and aluminium alloys in sea water, edited by D. Féron, Woodhead Publishing, (2007).
- 38) 興戸正純, 沖 猛雄 : 軽金属, **36** (1986), 416-420.
- 39) G. Sussek, M. Kesten and H.G. Feller: *Metall*, **33** (1979), 1031-1039.
- 40) G. Sussek, M. Kesten and H.G. Feller: *Metall*, **33** (1979), 1276-1281.
- 41) S. Radhakrishnan, N. Sonawane and C.R. Siju: *Prog. Org. Coat.*, **64** (2009), 383-386.
- 42) C.H. Hsu and F. Mansfeld: *Corros.*, **57** (2001), 747-748.
- 43) S.C. Chung, S.L. Sung, C.C. Hsien and H.C. Shih: *J. Appl. Electrochem.*, **30** (2000), 607-615.
- 44) Y.Y. Chen, S.C. Chung and H.C. Shih: *Corros. Sci.*, **48** (2006), 3547-3564.
- 45) A.P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru: *Corros. Sci.*, **46** (2004), 169-181.
- 46) C. Liu, Q. Bi, A. Leyland and A. Matthews: *Corros. Sci.*, **45** (2003), 1257-1273.
- 47) 本川幸翁, 水谷高大, 兒島洋一, 興戸正純: 軽金属, **61** (2011), 383-388.
- 48) 永山政一, 高橋英明, 甲田 満 : 金属表面技術, **30** (1979), 438-456.
- 49) 甲田満, 高橋英明, 永山政一 : 金属表面技術, **33** (1982), 242-248.
- 50) 八重樫起郭, 本川幸翁, 加藤 治, 倉田正裕, 兒島洋一 : 電気化学会第81回大会講演要旨集, (2014), 347.



島田 隆登志 (Takatoshi Shimada)

(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター
第二部



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)

(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター
第二部