



# Highly Selective Determination of Copper Corrosion Products by Voltammetric Reduction

中山, 茂吉

---

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2013-03-06

(Date of Publication)

2013-05-02

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙3209

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2003209>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



## 論文内容の要旨

氏名 中山 茂吉

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Highly Selective Determination of Copper Corrosion Products by Voltammetric Reduction

(ボルタンメトリー還元法による銅腐食生成物の高選択的定量法)

銅は、数千年前から使用されてきた最も古い実用金属である。比較的耐食性に優れ、電気伝導度や熱伝導度も良好なため、各種分野で広く使用されている。ただし、使用環境によっては、銅表面に容易に酸化物や硫化物などが生成し、銅製品に悪影響(変色、半田の濡れ性悪化、絶縁不良、電線の応力腐食割れ、めっき膜の密着性低下、端子の接触抵抗増大など)をもたらすことがある。腐食生成物ごとに物性が異なることから、腐食要因の解析や防錆策の立案に際しては、定量的な状態分析の重要性が高い。

銅の腐食生成物の評価用に、X線光電子分光法(XPS)やX線回折法(XRD)などの表面分析法が良く適用されている。定性的には有用な知見が得られるが、比較的広い領域を定量的に評価することは難しい。銅酸化物( $\text{Cu}_2\text{O}$ (酸化第一銅)と $\text{CuO}$ (酸化第二銅))を定量する目的では、0.1 M KCl などの中性～弱アルカリ性の電解液を用いるクロノポテンシオメトリー(CP)法が70年以上も前から適用されてきた。しかしながら従来法は、① $\text{Cu}_2\text{O}$ と $\text{CuO}$ の還元順番が不明瞭、② $\text{Cu}_2\text{O}$ と $\text{CuO}$ の分離が不十分 などの問題点を抱えており、実質的には標準化に至っていない。CP法による $\text{Cu}_2\text{O}$ と $\text{CuO}$ の定量結果が示された1937年の初出論文には、計測過程において $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$ の順に銅酸化皮膜が還元するとの記述がある。以降、根拠が十分示されないままに、この考え方に準じた解析がなされてきた。近年になって、逆に $\text{CuO}$ が先に還元するとの論文も報告されている。つまり、解析法が統一されていないために、同様の計測条件でも得られる結果が変わってしまうとの混乱が生じていた。

上記背景を踏まえ、信頼性の高い標準法を確立する目的で新規分析法の開発に着手した。分析手法としては、視覚的に分かり易いピーク状のデータが期待できるボルタンメトリー法を採用した。従来法で用いられてきた電解液に固執せず、 $\text{Cu}_2\text{O}$ と $\text{CuO}$ の分離向上を最優先に電解液の探索を行なった。検討にあたっては、銅表面に $\text{Cu}_2\text{O}$ のみ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ )、 $\text{CuO}$ のみ( $\text{CuO}/\text{Cu}$ )および $\text{Cu}_2\text{O}$ と $\text{CuO}$ が共存( $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ )する3種類の標準試料を準備した。試行錯誤の結果、 $\text{Li}^+$ イオンを含む高アルカリ液“6 M KOH + 1 M LiOH”を用いると、 $\text{CuO}$

と $\text{Cu}_2\text{O}$ の還元ピークを十分分離して検出できることを見出した。併せて、この電解液中では $\text{Cu}_2\text{O}$ よりも $\text{CuO}$ の方が先に還元することを明瞭に示した。0.1 M KCl 中では標準試料の $\text{Cu}_2\text{O}$ と $\text{CuO}$ のピークが十分分離しなかった。新しい分析法の骨子となる電解液が定まり、以下の検討を継続して行なった。

【 $\text{Cu}_2\text{O}$ と $\text{CuO}$ の還元順番】

$\text{Cu}_2\text{O}$ と $\text{CuO}$ の還元順番の問題は中性～弱アルカリ性の電解液を用いた場合に生じていることを踏まえ、最も使用頻度の高い0.1 M KCl 中での挙動を検証することにした。標準試料 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ を用いて途中までCP測定を行い、引き続きXRDにより銅酸化物を同定した結果、 $\text{CuO}$ が先に還元されることを明らかにした。併せて $\text{Cu}_2\text{O}$ と $\text{CuO}$ の還元されやすさが曖昧な電位領域があることを確認し、従来法を適用した場合の分離の悪さと関連があるものと推察した。

## 【高アルカリ液の作用】

高アルカリ液は、特に $\text{Cu}_2\text{O}$ と $\text{CuO}$ の分離に優れている。この溶液は、(1)  $\text{Li}^+$ イオンの存在、(2) 強アルカリ性(6 M KOH)、といった特徴を有し、 $\text{Cu}_2\text{O}$ の還元ピークを著しく低電位側にシフトさせる。一方、電解液の組成が変わっても $\text{CuO}$ の還元ピーク電位は余り変動しないので、2つの還元ピークが明瞭に分離して現れる。この挙動を詳細に解析するために電気化学インピーダンス(EIS)法を適用した。その結果、 $\text{Li}^+$ イオン(0.5 M以上)やKOH(6 M以上)がある一定の濃度レベルを超えると、 $\text{Cu}_2\text{O}$ の還元が著しく抑制されることが分かった。併せて、 $\text{Cu}_2\text{O}$ の還元過程で反応中間体の存在が推測されるインピーダンス挙動を得た。この中間体の安定化により $\text{Cu}_2\text{O}$ の還元が抑制されたと考えられる。なお高アルカリ液の組成は、 $\text{Cu}_2\text{O}$ の還元抑制効果および試薬の溶解度を加味して決定した。

## 【分析対象の拡大】

銅酸化物以外にも、様々な銅の腐食生成物が存在する。還元可能な化学種であれば、高アルカリ液を用いた1回の測定で $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ と共に検出される可能性がある。そこでまず、銅の腐食研究者の関心が高い銅硫化物(主に硫化第一銅 $\text{Cu}_2\text{S}$ )の還元挙動を調べることにした。この検討のために粉末試料を計測する手法を開発した結果、市販品の $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}$ などを標準試料として使えるようになり、銅酸化物と分離して $\text{Cu}_2\text{S}$ を検出できることを確認した。次に銅水酸化物( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ )および緑青(塩基性硫酸銅: Antlerite ( $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 = 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$ など)の評価を試みた。これらの化学種は従来法では計測対象となっていなかった。粉末の標準試料を計測した結果、いずれも $\text{CuO}$ より高電位側にブロードなピークが出現した。緑青を高アルカリ液に浸漬すると $\text{CuSO}_4$ の部分が溶解し、残りの $\text{Cu}(\text{OH})_2$ だけが還元されるため、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ と類似のピークが得られたと考えられる。

このように高アルカリ液を用いることによって、複数の腐食生成物を1回の計測で分離して検出できることを確認した。一方、0.1 M KCl 中では $\text{Cu}(\text{OH})_2$ や緑青が還元されにくく、銅酸化物との分離が困難であった。

## 【定量性】

銅の腐食生成物の還元ピークの面積から還元電量が得られる。また、ファラデーの法則を用いると生成物の重量を算出できる。ただし、これまで標準試料を用いて、当該の還元反応がファラデーの法則に従うかどうか検証された事例がほとんど無い。しかし最近になって、電解液の種類によって定量値が変動するとの報告もなされている。定量分析にあたっては、標準試料を用いた検証が不可欠と判断されたので、前述の $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 、 $\text{CuO}/\text{Cu}$ に加え $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}$ も用意して、別法による定量値との比較を試みた。別法では酸素( $\text{Cu}_2\text{O}$ または $\text{CuO}$

のO)または硫黄(Cu<sub>2</sub>SのS)の定量を行なった。各元素の定量値が、ピーク面積から算出した定量値(酸化物または硫化物の重量から換算)とよく一致したので、本法は定量分析に十分使いうるとの結論を得た。

【銅酸化物の生成挙動】

従来法には種々問題点があるためか、銅酸化皮膜の状態別の生成・成長挙動に関わる基礎的な研究事例が見当たらないが、これは銅の腐食メカニズムを考えるのに重要な研究テーマである。そこで、大気腐食を念頭に置いて銅板を加熱処理し、銅酸化皮膜の生成・成長挙動を調べた結果、初期酸化過程ではCu(OH)<sub>2</sub>が生成し、余り成長することなくCuOへと変化するという現象を初めて見出した。加熱を継続してもこのCuOは成長せず、代わりにCu<sub>2</sub>Oが生成・選択的に成長した。初期段階では、CuOの成長よりも銅本体とCuOとの間での均化反応によるCu<sub>2</sub>Oの生成が優先するものと考えられる。さらに長時間加熱すると、Cu<sub>2</sub>O膜がある一定の厚さを越えた段階でCuOが生成し、その後は選択的に成長した。一連の過程が進行することによって、見かけ上CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cuといった3層構造が実現する。なお、銅表面にLiClの水溶液を付着させて引き続き高温高湿で熱処理すると、Cu<sub>2</sub>Oだけが選択的に成長するという特異的な挙動も確認した。

【錫酸化皮膜への応用展開】

電子部品の端子材は、銅母材に錫めっきされた材料が使われることが多い。この場合に腐食するのは錫表面なので、銅酸化皮膜の分析法を錫酸化物に応用展開することを試みた。錫酸化皮膜を定量する目的では、これまで主にホウ酸緩衝液を電解液としたCP法が適用されてきた。ただし粉末の標準試料の計測に適用したところ、錫酸化物を十分分離できないことを確認した。銅の場合と同様に、分離向上を念頭に置いて検討を行った結果、アンモニア緩衝液(0.5 M NH<sub>4</sub>OH + 0.5 M NH<sub>4</sub>Cl)が最適な電解液であると判断した。なお、銅酸化物の評価に用いた高アルカリ液を適用すると、浸漬させるだけで錫酸化物が溶解してしまう。アンモニア緩衝液中では、SnO<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>Oの順で錫酸化物が還元した。電解液中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンには、SnO<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>Oの還元反応を容易に進行させる特徴的な性質があった。一方、ホウ酸緩衝液中では、SnOの還元ピークは得られるものの、SnO<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>Oの方は水素発生の影響を受けてピークが不明瞭となった。開発法の適用によって、大気腐食を想定して処理した錫板表面には、当該の2種類の酸化皮膜が生成することを確認した。併せて100℃を超える温度ではSnOが、また100℃以下の高温条件ではSnO<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>Oが主生成物であることを初めて示すことができた。

以上述べたように、本研究では70年以上も前から適用されてきた銅表面の酸化物の定量法を根本的に見直し、分離能の高い新しい状態分析法を開発するに至った。2種類の銅酸化物すなわちCu<sub>2</sub>OとCuOのピークを明瞭に分離できる点が最大の特徴であり、銅硫化物、緑青なども1回の測定で併せて評価可能となった。また本法を適用することで、銅の初期酸化皮膜の生成に対するCu(OH)<sub>2</sub>の役割や、Cu<sub>2</sub>O/CuOの複合酸化皮膜の生成メカニズムなどが明らかとなった。

氏名	中山 茂吉		
論文題目	Highly Selective Determination of Copper Corrosion Products by Voltammetric Reduction (ボルタンメトリー還元法による銅腐食生成物の高選択的定量法)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	准教授	大塚 利行
	副査	教授	持田 智行
	副査	教授	内野 隆司
	副査	教授	水畑 穰
			印
要 旨			
<p>銅は、数千年前から使用されてきた最も古い実用金属であり、比較的耐食性に優れ、電気伝導度や熱伝導度も良好なため、各種分野で広く利用されてきた。しかし、使用環境によっては、銅表面に酸化物や硫化物などが生成し、銅の製品や美術品などに悪影響(半田の濡れ性悪化、絶縁不良、電線の応力腐食割れ、変色など)をもたらす。これまで、銅の腐食生成物の評価には、X線光電子分光法(XPS)やX線回折法(XRD)などの表面分析法が良く適用されているが、定性的には有用であるものの、定量性には難がある。一方、酸化第一銅(Cu<sub>2</sub>O)と第二銅(CuO)を定量する目的には、0.1 M KClなどの中性-弱アルカリ性の電解液を用いるクロノポテンシオメトリー(CP)法が70年以上も前から広く用いられてきた。しかし、このような電解液を用いる場合、Cu<sub>2</sub>OとCuOの分離が十分ではなく、二つの酸化物が還元される順番に二通りの学説が共存するなど、評価法として重大な問題を抱えていた。</p> <p>本学位申請者は、Li<sup>+</sup>イオンを含む高アルカリ溶液(6 M KOH + 1 M LiOH; 以下、単に「高アルカリ液」とよぶ)を電解液として用いることにより、Cu<sub>2</sub>OとCuOのボルタンメトリー還元において、これらの酸化物の分離検出が極めて明確になることを見出した。そして、還元の順番が熱力学的順番であるCuO → Cu<sub>2</sub>Oであることを示唆する結果を学術論文(<i>J. Electrochem. Soc.</i>, 2001)に報告している。これが契機となり、2003年、腐食防食協会においてこの問題を検討する「還元小委員会」が発足し、約二年間、0.1 M KCl中での銅酸化物の還元順番が議論され、その結果、申請者らが主張するCuO → Cu<sub>2</sub>Oの順番であることが正式に認められた。本研究において申請者は、高アルカリ液を用いるボルタンメトリー法においてCu<sub>2</sub>OとCuOの高選択的な分離検出が可能である理由を検証し、「標準法」として用いられてきた従来法の誤りを明らかにするとともに、銅腐食生成物の新しい高選択的定量法を提案している。以下に、その具体的内容を章の順に述べる。</p> <p>第1章では銅腐食生成物の分析の歴史と意義について概説されている。引き続き第2章において、高アルカリ液がなぜ二つの銅酸化物の分離を良くするのかについて基礎的検討を行っている。その結果、CuOの還元電位は電解液の種類にあまり依存しなかったが、Cu<sub>2</sub>Oの還元は(1) Li<sup>+</sup>イオンの存在、(2) 高い塩基性によって強く抑制される(還元ピークが大きく負にシフトする)ことを見出している。これによって、6 M KOH + 1 M LiOHという電解液組成において二つの酸化物の還元ピークが最も良く分離することを示している。</p>			

氏名 中山 茂吉

この知見をもとに、第3章においては0.1 M KClを用いる従来法における銅酸化物の還元順番について、申請者は高アルカリ液を用いて独自の検証を行っている。銅板の上に二つの酸化物を二層に生成させたCuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu標準試料を作成し、これを0.1 M KClを用いる従来法（CP法）により部分的に還元した。この試料を、高アルカリ液を用いるボルタンメトリーを用いて測定することにより、0.1 M KCl中においてもCuOが先に還元され、後からCu<sub>2</sub>Oが還元されることを明確に示すことに成功している。また、このような中性の電解液中では、二つの酸化物が多かれ少なかれ同時に還元されることも分かり、KClが電解液として不適であることを示した。

第4章において申請者は、高アルカリ液を用いる開発法を、酸化物のみならず、硫化物、水酸化物、および緑青に應用することを試みている。その結果、Cu<sub>2</sub>Sなどの硫化物や水酸化物（Cu(OH)<sub>2</sub>）も高アルカリ液中で還元され、酸化物のピークと良く分離した電流ピークを与えることを見出している。さらに、0.1 M KCl中では還元されない緑青の一種、塩基性硫酸銅（Cu<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>4</sub>）も還元ピークを示し、緑青の分析への応用の可能性を示唆した。

第5章においては、開発法を用いて銅の大気腐食のメカニズムの解明に成功している。申請者は、大気腐食の初期過程において銅表面にCu(OH)<sub>2</sub>が生成することを見出した。これが腐食の進行によりCuOへと変換し、これとCuとの均化反応によってCu<sub>2</sub>Oが生成する。そして、さらなる腐食により最表面のCuOの層が成長するという反応機構を提案している。このような反応機構は、上述の測定法の問題によって、これまでに明らかになっていなかったものである。

最終章の第6章において、開発法を錫へ応用した結果についても述べられている。錫の場合も、銅と同様にアルカリ性の電解液が有効であり、0.5 M NH<sub>4</sub>OH + 0.5 M NH<sub>4</sub>Clの組成が最適であることが示された。この電解液中では、SnOと水和したSnO<sub>2</sub>が約0.3 Vの還元電位の差を示し、錫の腐食の研究法として有用であることが示された。

以上述べたように、申請者は強アルカリ液を用いる独自の着想により、これまで不確かだった銅酸化物の電気化学的評価法を改良し、信頼性の高いボルタンメトリー測定法を提案することに成功している。そして、その開発法は、酸化物のみならず硫化物、水酸化物、緑青（の一部）にも適用可能であることを示し、自ら銅の大気腐食メカニズムの解明を行っている。本研究は、銅の腐食について、その電気化学的評価法を研究したものであり、銅の酸化・還元機構について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者の中山 茂吉 は、博士（理学）の学位を得る資格があると認める。

- ・特記事項 なし
- ・特許登録数 0 件
- ・発表論文数 8 編（英語 5 編、日本語 3 編）