

# 電気化学的手法による銅腐食生成物の高選択的定量法

## Highly Selective Determination of Copper Corrosion Products by Electrochemical Method

中山 茂吉

Shigeyoshi Nakayama

高アルカリ液 (6 M KOH + 1 M LiOH) を電解液とした電気化学的なボルタンメトリー還元法による銅腐食生成物の定量的な状態分析法を開発した。0.1 M KClなどを電解液とした従来法がよく用いられてきたが、二つの大きな課題があった。計測時の銅酸化物の還元順番が不明確な点、及びCu<sub>2</sub>OとCuOの分離が悪い点である。2001年に、開発法に関する最初の論文を投稿し、電解液として高アルカリ液を用いることで両酸化物を完全に分離できることを発表した。また計測過程ではCuO→Cu<sub>2</sub>Oといった熱力学的な理論に則した順番で還元することを明らかにした。引き続き、この開発法をCu<sub>2</sub>S、Cu(OH)<sub>2</sub>、緑青の評価に応用展開し、銅の大気腐食のメカニズム解明のために有用なツールであることを示した。

A new voltammetric method using a strongly alkaline electrolyte (SAE; i.e., 6 M KOH + 1 M LiOH) as the supporting electrolyte was developed for the quantitative characterization of copper corrosion products. Conventional chronopotentiometric method using 0.1 M KCl as the electrolyte has been most frequently used for selective determination of copper oxides (Cu<sub>2</sub>O and CuO) formed on copper surfaces. However, there have been two serious problems. One is the conflicting view regarding the order of reduction of the oxides, and the other is the worse separation between Cu<sub>2</sub>O and CuO. In 2001, I successfully employed SAE to achieve a perfect separation of the reduction peaks of the two oxides. It was then found that the oxides were reduced in SAE according to a thermodynamic order, i.e., "CuO → Cu<sub>2</sub>O." It has also been shown that the developed method with SAE can be applied to analysis of various corrosion products including Cu<sub>2</sub>S, Cu(OH)<sub>2</sub>, and patinas. Use of the developed method has allowed researchers to clarify the mechanism of the atmospheric corrosion of copper.

キーワード：ボルタンメトリー、高アルカリ液、銅酸化物、緑青、定量分析

## 1. 緒言

筆者は、日本分析化学会より2015年度技術功績賞を受賞した。研究テーマは「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の開発」である。2001年に最初の論文が米国の電気化学会誌に掲載された<sup>(1)</sup>。以降ブラッシュアップを重ね、2012年には、日本分析化学会のAnal. Sci.誌に総説が掲載された<sup>(2)</sup>。電気化学的な還元測定法を適用しているが、従来法とは全く異なる組成の電解液を見出したことにより、銅の腐食生成物を状態別かつ定量的に評価できるようになった。以下、本定量法の概要を示す。

## 2. 背景および既存の評価技術

銅は数千年前から使用されている最も古い実用金属である。比較的耐食性が良く、また電気伝導性や熱伝導性にも優れるため、工業製品、硬貨、芸術品などに広く用いられてきた。しかしながら水分や不純物などを含む大気中では表面に様々な銅化合物が生成する。初期段階ではCu<sub>2</sub>O (酸化第一銅) が、さらなる酸化によってCuO (酸化第二銅) が、またH<sub>2</sub>Sガスの存在下では銅硫化物が生成する。腐食生成物は、銅製品に悪影響をもたらすことがある。例えば変色が確認さ

れると商品価値が低下し、また機能不全をもたらすとの報告事例も多い。腐食生成物の種類ごとに性質が異なるので、腐食解析や製品管理のためには定量的な状態分析法の重要性が高い。

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) やXRD (X-ray diffraction) などの表面機器分析法が定性分析によく用いられるが、定量性には難がある。銅酸化物や銅硫化物 (主にCu<sub>2</sub>S) を定量的に評価する目的では、0.1 M KClや0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (M = mol dm<sup>-3</sup>) などの中性～弱アルカリ性の電解液を用いたクロノポテンシオメトリー (Chronopotentiometry: CP) が古くから適用されてきた。しかしながら2つの根本的な課題があった。計測過程でCu<sub>2</sub>OとCuOの還元順番が不明確な点、及びCu<sub>2</sub>OとCuOの分離が悪い点であり、いずれも定性・定量的な面で影響を与える。1937年に報告された本法に関わる初出論文<sup>(3)</sup> 中には、Cu<sub>2</sub>Oが先に還元し、引き続きCuOが還元するとの熱力学的な理論とは逆の記載がある。この還元順番はASTM法<sup>(4)</sup> に引き継がれているが、その根拠は示されていない。また別法であるボルタンメトリー (Voltammetry) もよく適用されてきた。ただし、CPと同種の電解液を用いられているせいか、Cu<sub>2</sub>OとCuOの分離が悪い。

以上の背景を踏まえ、銅の腐食生成物を精度良く定量することを目標に、新規分析法の開発に着手した。手法的には、ピーク状の解析しやすいデータが得られることを想定してポルタンメトリーを採用した。

### 3. 開発した新規分析法

#### 3-1 銅酸化物の評価

従来法では、腐食生成物の中、主に銅酸化物が評価対象とされてきた。新規分析法の開発にあたっては、2種類の銅酸化物の還元順番およびピーク分離に着目した。

##### 3-1-1 Cu<sub>2</sub>OとCuOの還元順番

検討用に3種類の標準試料 (Cu<sub>2</sub>O/Cu, CuO/Cu, CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu)<sup>(5), (6)</sup> を準備した。断面の模式図を図1に示す。それぞれ1 μm前後の膜厚を有する。これまで標準試料を用いて検討された事例<sup>(7), (8)</sup> は少ない。

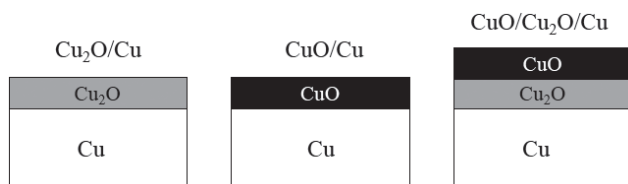


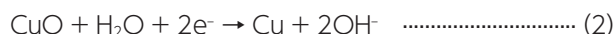
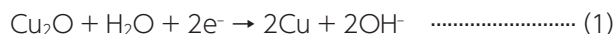
図1 3種類の標準試料

高アルカリ液 (6 M KOH + 1 M LiOH) または従来法でよく用いられる0.1 M KCl中でLSV (Linear Sweep Voltammetry) 測定を行った。図2は標準試料の電流-電位曲線である。浸漬電位から還元方向に1 mV/sの速度で掃引した。後述

するように、高アルカリ液はCu<sub>2</sub>OとCuOの状態分析用に開発した電解液であり、Cu<sub>2</sub>OとCuOの分離が良好である(図2左図(c))。一方0.1 M KCl中では分離が悪い(図2右図(c))。図2左図を見ると、CuOのピークがCu<sub>2</sub>Oよりも高電位側に現れており、高アルカリ液中ではCuOの方が還元されやすいことが容易に分かる。一方0.1 M KCl中での還元順番は、還元電位の差異が不明瞭なために図2右図を見てもよくわからない。そこで十分な量のCu<sub>2</sub>OとCuOを生成させた試料を調製し、0.1 M KCl中で途中まで還元処理を行ってからXRDなどで解析した結果、高アルカリ液中と同様にCuOが先に還元されることを証明した<sup>(6)</sup>。

##### 3-1-2 Cu<sub>2</sub>OとCuOの定量性

図2左図に示した電流-電位曲線において、Cu<sub>2</sub>OまたはCuOの還元過程で明瞭な1本のピークが得られ、CuOも見かけ上は1段階でCuOがCuまで還元する<sup>(1)</sup>。



開発法の計測結果から、ファラデーの法則を用いて銅酸化物を定量できるかどうか、不活性ガス融解法で検証することにした。本法では固体中の酸素を精度良く定量できる。Cu<sub>2</sub>O/CuとCuO/Cuは銅本体中の酸素濃度が極めて低いため、酸素の定量値を換算してCu<sub>2</sub>OまたはCuOの量を求めた。その結果、図2左図の(a)と(b)に示したLSVのピーク面積(電気量)から算出した定量値とよく一致したので、開発法によってCu<sub>2</sub>OまたはCuOを十分な精度で定量できるとの見解を示した<sup>(5)</sup>。

##### 3-1-3 電解液依存性

前述したように、高アルカリ液は0.1 M KClよりもCu<sub>2</sub>OとCuOの状態別の定量分析に適した電解液である。高アル

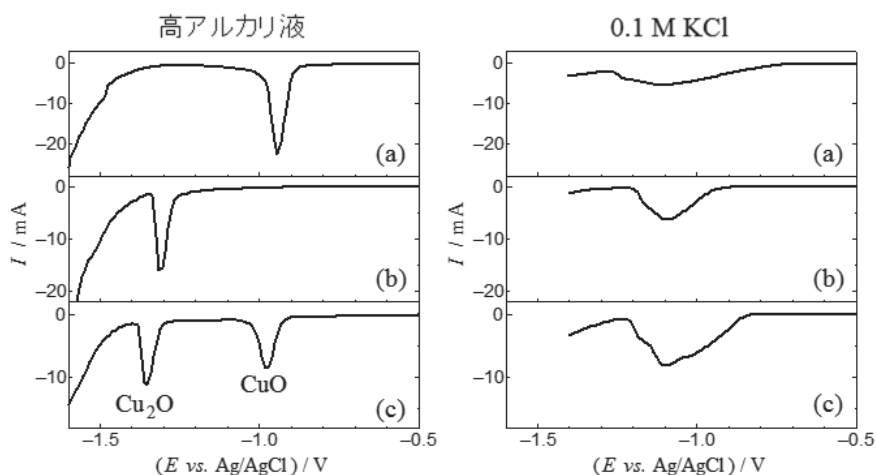


図2 標準試料の電流-電位曲線 (a) CuO/Cu, (b) Cu<sub>2</sub>O/Cu, (c) CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu

カリ液には、(1)  $\text{Li}^+$ イオンの存在、(2) 強アルカリ性の2つの大きな特徴がある。 $\text{Li}^+$ イオンの効果を以下に示す。

図3の左図は、3種類の1 Mの水酸化アルカリ ( $\text{LiOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ ) 中で $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ と $\text{CuO}/\text{Cu}$ を計測し、重ね合わせた電流-電位曲線である。 $\text{Cu}_2\text{O}$ は、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{LiOH}$ の順に還元ピークが負方向へシフトしている。一方 $\text{CuO}$ の方はデータに余り差異がない。この結果と対応するように、 $\text{LiOH}$ 中での $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ の計測では $\text{Cu}_2\text{O}$ と $\text{CuO}$ のピークが明瞭に分離している(図3右図の下段)。すなわち、 $\text{Li}^+$ イオンが $\text{Cu}_2\text{O}$ の還元を抑制し、電位が負方向へシフトすることにより $\text{CuO}$ との分離が向上したと推測される<sup>(9)</sup>。 $\text{Li}^+$ イオンの効果は、おおよそ0.2 M以上の濃度から発現する。塩化物 ( $\text{LiCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ ) 中でも同様の効果が現れるが、別途不具合な現象が生じる<sup>(10)</sup>。また $\text{KOH}$ 単独水溶液でも、濃度を高めると $\text{Cu}_2\text{O}$ の還元ピークが負方向へシフトして $\text{CuO}$ との分離が向上する。ただし効果は6 M以上の濃度

から現れる。調製の手間を考えると $\text{LiOH}$ だけの電解液が望ましいが、溶解度の問題があり、1 M以上では時間の経過に伴って沈殿物が生成してしまう。そこで開発法では $\text{LiOH}$ の濃度を1 Mに留め、 $\text{KOH}$ を多めに加えた“6 M  $\text{KOH} + 1 \text{ M LiOH}$ ”を計測時の電解液組成に決定した。

同じ3種類の溶液を用いて、 $\text{CuO}/\text{Cu}$ または $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ を対象に交流インピーダンス (EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy) 測定を行った<sup>(9)</sup>。図4の左図は $\text{CuO}/\text{Cu}$ 、右図は $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ のナイキスト線図である。 $-1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の負電流を与えながら、周波数範囲10 kHzから10 mHzまで計測した。

図3の左図に示したLSVの結果と同様に、3種類の溶液中で $\text{CuO}$ のインピーダンス挙動に差異がなかった。 $\text{Cu}_2\text{O}$ の方は、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{LiOH}$ の順で $\text{Cu}_2\text{O}$ の還元時の電荷移行抵抗(半円の直径;  $R_c$ )が大きくなっており、還元ピークのシフトと対応している。併せて、低周波数領域でインダクティ

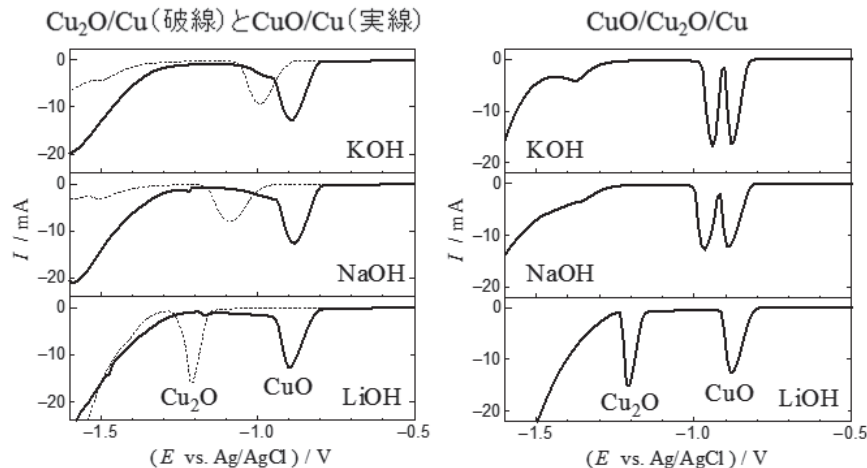


図3 標準試料の電流-電位曲線

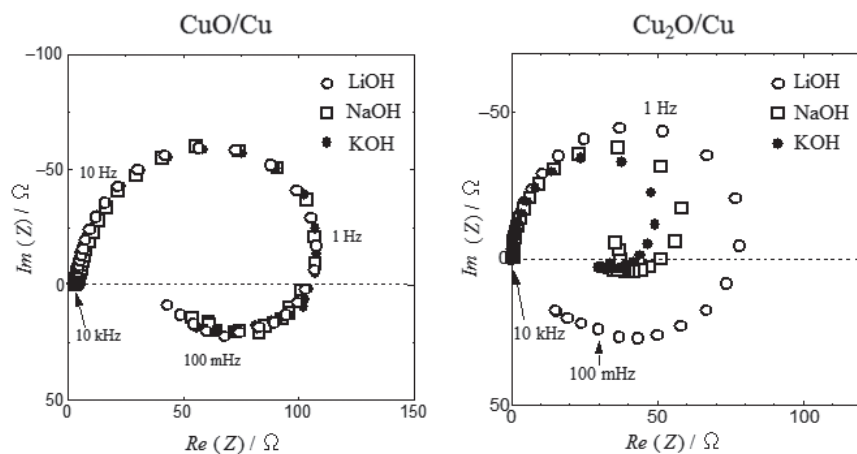


図4 ナイキスト線図

ブルーパが現れたので、反応中間体の存在が示唆された<sup>(11)</sup>。該当する中間体はCuOHと推測している。なおKOH水溶液の濃度を上げて抵抗が順に増加した<sup>(9)</sup>。

### 3-2 銅硫化物の評価

銅腐食に関わる研究者は銅酸化物に加えて銅硫化物に対しても強く興味を持っている。銅硫化物の中、Cu<sub>2</sub>S (硫化第一銅) が最も一般的な化学種である。銅硫化物皮膜の成長に伴って銅表面の色調が変化 (赤→青→灰色) する<sup>(12)</sup>。

図5に、市販の粉末の標準試料 (Cu<sub>2</sub>O、CuO、Cu(OH)<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>S) の計測結果<sup>(13)</sup>、<sup>(14)</sup>を示す。掃引速度は10 mV/sであり、0.1 M KClまたは高アルカリ液中で計測した結果を比較した。計測に先立って、粉末試料をカーボンペーストと混合した<sup>(13)</sup>。調製した標準試料の計測結果 (図2) と同様、高アルカリ液中の方が明瞭にCu<sub>2</sub>OとCuOが分離した。一方Cu<sub>2</sub>Sのピークは電解液依存性に乏しい。水素イオン濃度により実際の電位は変動するが、高アルカリ液中でのピーク電位の高低は、(3) 式と (4) 式で示したCu<sub>2</sub>OとCu<sub>2</sub>Sの還元反応の標準電位E<sub>0</sub>と逆になっている。

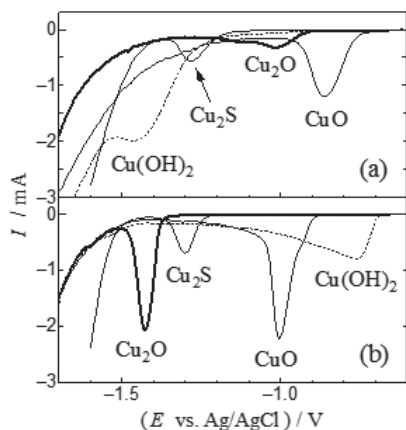
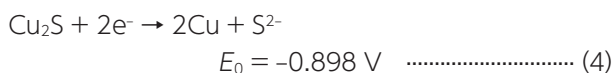
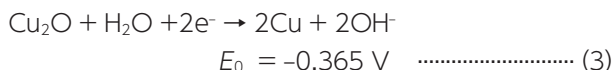


図5 粉末の標準試料の計測結果 (a) 0.1 M KCl (b) 高アルカリ液

EIS測定によるCu<sub>2</sub>O還元時のR<sub>ct</sub>の値は、0.1 M KClよりも高アルカリ液中の方が遥かに大いのにに対して、Cu<sub>2</sub>Sの方では差異が小さかった<sup>(14)</sup>。このような挙動の違いを反映して、電解液の種類によりCu<sub>2</sub>SとCu<sub>2</sub>Oの還元されやすさが変動したものと推測される。

### 3-3 銅酸化物の生成・成長挙動

H<sub>2</sub>Sなどの特殊ガスが存在しない大気環境下では、通常Cu<sub>2</sub>O→CuOの順で銅酸化物が生成する<sup>(1)</sup>、<sup>(15)</sup>。またイオンが付着した銅を高温高湿下で加熱すると、量や種類によってCu<sub>2</sub>OとCuOの生成・成長挙動が変化する<sup>(16)</sup>。図6は、80°C-RH (Relative Humidity) 90%の条件で加熱した無酸素銅板を、高アルカリ液中100 mV/sの掃引速度で計測した結果である<sup>(15)</sup>。図5を参照すると、初期酸化で-0.8 V付近に検出されているのはCu(OH)<sub>2</sub>の還元ピークと推測される。加熱時間が30分を超えると、-1.3~-1.4 VにCu<sub>2</sub>Oのピークが現れ、加熱時間1日まで単調に増加した。Cu<sub>2</sub>Oがある膜厚を超えると、均化反応 (Cu + CuO → Cu<sub>2</sub>O)<sup>(17)</sup>よりもCuOの生成反応 (Cu<sub>2</sub>O + (1/2)O<sub>2</sub> → 2CuO)の方が起こりやすくなり、CuOが生成して銅の全面を覆い、以降はCuOが選択的に成長するものと考えられる。

このように、銅板の大気腐食ではCu(OH)<sub>2</sub>が最初に生成すること、CuOが生成して選択的に成長するのにあるレベルのCu<sub>2</sub>O厚が必要であることなどを明らかにした。

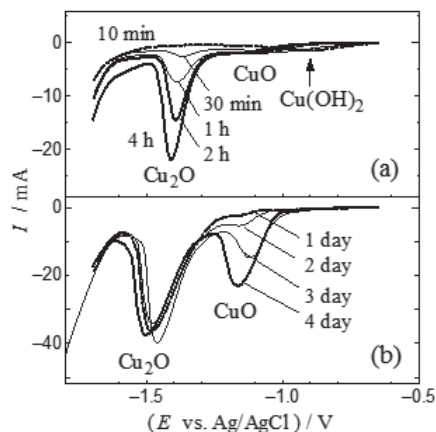


図6 加熱した銅板の電流-電位曲線 (a) 10 min-4 h (b) 1 day-4 day

### 3-4 緑青の評価

銅製品表面には、保管年数や環境に応じて、緑色の緑青が生成する場合がある<sup>(18)</sup>。緑青は総称で、代表的な化学種は塩基性硫酸銅、塩基性炭酸銅、および塩基性塩化銅であり、それぞれ数種類の形態が存在する。この中で最も生成頻度が高いのは塩基性硫酸銅であり、ニューヨークの自由の女神像の表面を覆っている。

高アルカリ液でLSV測定を行うと、緑青に相当するピークはCu(OH)<sub>2</sub>と同じ位置に現れる<sup>(2)</sup>。図7Aは、長年架線された銅電線を対象にLSV測定 (掃引速度は1 mV/s、面積は約2 cm<sup>2</sup>) を行った結果である。銅電線表面は鮮やかな緑色の緑青で覆われており、Cu<sub>2</sub>Oと (後述するように) 緑青に相当す

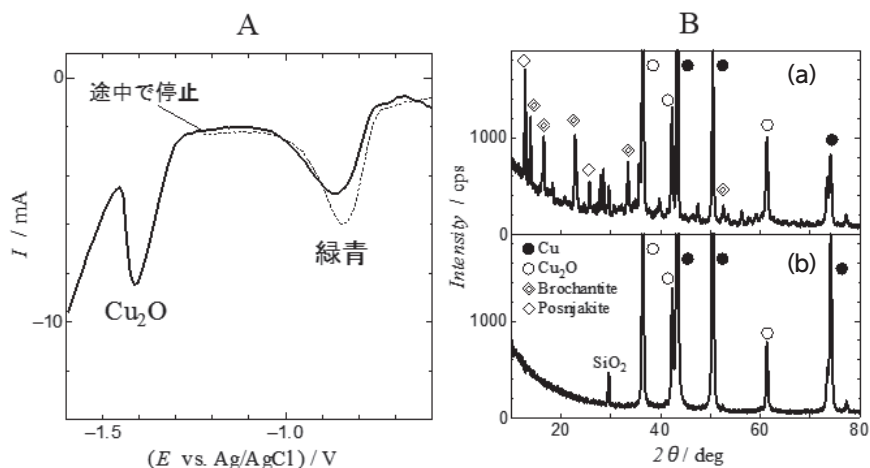


図7 計測過程での銅電線表面の状態変化  
 A：電流-電位曲線  
 B：XRD (a) 未処理、(b) 途中で還元

るピークが検出された。0.1 M KClを用いた場合には、緑青の存在を示唆する明瞭なピークは得られなかった。図7Aの電流-電位曲線は、近接する2か所からサンプリングした試料を計測して重ね合わせた結果である。片方のサンプルは、図に示した箇所まで計測を停止した。

図7Bは、未処理品および計測停止後の該当試料のXRDによる計測結果である。未処理材ではCu<sub>2</sub>Oに加えて、塩基性硫酸銅であるBrochantite及びその前駆体Posnjakiteが検出されている。途中で計測を停止した試料では腐食生成物としてCu<sub>2</sub>Oのみが検出された。すなわち-0.8 V付近のブロードな還元ピークは、緑青の存在を示唆している。

Brochantiteを高アルカリ液に浸漬させると、緑青中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンがOH<sup>-</sup>イオンと交換反応し、Cu(OH)<sub>2</sub>に変化する。このため還元ピークがCu(OH)<sub>2</sub>と同様の位置に現れる<sup>(19)</sup>。0.1 M KCl中では、このような交換反応が起こらないために、明瞭な還元ピークが現れなかったと考えられる。高アルカリ液は、アルカリ度が極めて高いとの特徴から、緑青の評価にも有効との当初予期せぬ成果が得られた。

以上、開発法の概要を示した。本分析法の計測手順および注意点は別途まとめて報告している<sup>(20), (21)</sup>。

#### 4. 結 言

電気化学的な還元法による銅腐食生成物の高選択的定量法を解説した。本分析法の適用によって、各種銅製品の腐食生成物を定性的かつ定量的に評価できるようになった。最重要ポイントは、従来法で用いる電解液とは組成の全く異なる高アルカリ液を見出したことにあり、特にLi<sup>+</sup>イオンの特異性の発見が開発の成功につながった。

#### 5. 謝 辞

本定量法の開発にあたって、電気化学計測の理論面や銅の腐食メカニズムの考え方に対し、多大なアドバイスを頂いた神戸大・大塚准教授および日本伸銅協会・能登谷博士に感謝申し上げます。



## 参 考 文 献

---

- (1) S. Nakayama, A. Kimura, M. Shibata, S. Kuwabata and T. Osakai, J. Electrochem. Soc., 148, B467 (2001)
  - (2) S. Nakayama, T. Notoya, and T. Osakai, Anal. Sci., 28, 323 (2012)
  - (3) H. A. Miley, J. Am. Chem. Soc., 59, 2626 (1937)
  - (4) Standard Test Method for Coulometric Reduction of Surface Films on Metallic Test Samples, ASTM Standard B825-08 (2008) ASTM, Philadelphia, PA
  - (5) 中山茂吉、能登谷武紀、大塚利行、分析化学、51、1145 (2002)
  - (6) S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya and T. Osakai, J. Electrochem. Soc., 154, C1 (2007)
  - (7) M. Seo, Y. Ishikawa, M. Kodaira, A. Sugimoto, S. Nakayama, M. Watanabe, S. Furuya, R. Minamitani, Y. Miyata, A. Nishikata and T. Notoya, Corros. Sci., 47, 2079 (2005)
  - (8) Y. Y. Su, S. Nakayama and T. Osakai, Corros. Rev., 29, 51 (2011)
  - (9) S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya, and T. Osakai, Electrochim. Acta, 53, 3493 (2008)
  - (10) 中山茂吉、SEIテクニカルレビュー第174号、88 (2009)
  - (11) I. Epelboin, M. Keddam, J. Electrochem. Soc., 117, 1052 (1970)
  - (12) 中山茂吉、SEIテクニカルレビュー第180号、5 (2012)
  - (13) 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)
  - (14) 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)
  - (15) S. Nakayama, T. Notoya and T. Osakai, J. Electrochem. Soc., 157, C289 (2010)
  - (16) 中山茂吉、楯登紀子、能登谷武紀、大塚利行、材料と環境、51、566 (2002)
  - (17) J. Kruger, J. Electrochem. Soc., 108, 503 (1961)
  - (18) T. E. Graedel, K. Nassau and J.P. Franey, Corr. Sci. 27,639 (1987)
  - (19) 中山茂吉、能登谷武紀、大塚利行、材料と環境、64 (2015)
  - (20) 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)
  - (21) 中山茂吉、能登谷武紀、大塚利行、銅と銅合金、49、273 (2010)
- 

## 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  
博士 (理学)

