腐食科学における一つのナノテクノロジー (その4)

—共有結合で金属に吸着した自己組織化膜の化学修飾による保護皮膜の作製—

荒 牧 國 次*

* 慶應義塾大学名誉教授

A Nanotechnology in Corrosion Science (Part 4)

— Preparation of Protective Films by Chemical Modification of
Self-Assembled Monolayer Adsorbed on Metal via a Covalent Bond —

Kunitsugu Aramaki*

* Professor Emeritus, Keio University

A self-assembled monolayer (SAM) of *p*-hydroxymethylbenzene moiety adsorbed on iron by the formation of a covalent bond between iron and carbon atoms was prepared by electrolytic reduction of diazonium ion. Ultrathin polymer films of the SAM were prepared on the iron surface by chemical modification with alkylethoxysilanes. The protective abilities of the films against iron corrosion were examined by polarization measurements in an aerated 0.5 M NaCl solution. High protective performances of the films were obtained after immersion in the solution for many hours due to the formation of a strong adsorption bond.

Key words: ultrathin protective coatings, self-assembled monolayer, *p*-hydroxymethylbenzene, iron, covalent adsorption bond, chemical modification, polymer films

1. は じ め に

「腐食抑制剤の作用 (その1) (その2)」^{1), 2)} で述べたように, 金属あるいは酸化された金属表面に強い吸着単分子皮膜を作るには化学吸着によって行われる. 抑制剤分子 R_nX : (R は非極性基, n はその数, X は極性基, $:$ は非共有電子対) が金属 $[M]$ ($[]$ は表面の原子やイオンを表している) に

のように, 抑制剤の非共有電子対が金属原子と極性基で共有することで安定な結合 (配位結合) を作る. これは裸の金属表面で起こる吸着で, 裸の金属が軟らかい酸であるために軟らかい塩基の抑制剤が安定な吸着結合を作る (腐食抑制剤の作用と硬いおよび軟らかい酸塩基の法則 (HSAB 則) 参照)^{3) - 5)}.

酸素を含む中性や弱塩基性水溶液中に存在する金属表面は酸化された表面であり, 多価の金属イオンが存在する. したがって, 酸化された金属表面 $[M^{n+}O]$ に抑制剤は

のように, 化学吸着あるいは錯体の沈殿皮膜を作る (腐食抑制剤の作用 (その2), (その3)⁶⁾ 参照). この場合は M^{n+} が硬い酸であるために硬い塩基の抑制剤が使われる. このような吸着単分子膜は十分にち密で規則正しい配列をしていて, 自己組織化膜と呼んでいる.

たとえば, 11-メルカプト-1-ウンデカノール $HO(CH_2)_{11}SH$ (略号 MUO) は Cu 表面にち密で規則正しい配列をした自己組織化膜を作る.

(3)

酸素を含む 0.5 M Na_2SO_4 中におけるこの皮膜で覆った Cu 電極の分極測定から腐食防止率 P (%) を

$$P(\%) = 100(1 - i_{cor}/i_{cor}^0) \quad (4)$$

(i_{cor}^0 , i_{cor} は裸と皮膜で覆った電極の腐食電流密度) から求めると, あまり高い値は得られない. そこでこの皮膜を化学修飾 (表面で化学反応させること) して, 一次元あるいは二次元の重合体の超薄膜 (厚さ $d < 6$ nm) を作製すると, 0.5 M Na_2SO_4 中における Cu の腐食をほぼ完全に防止し ($P = 99.3\%$), また室内大気腐食に対しても非常に優れた防止効果が認められた (腐食科学におけるナノテクノロジー⁷⁾ 参照). また, Cu よりも腐食しやすい Fe 上に同様な超薄重合膜を作製したが, Cu 上ほど高い防止効果は得られなかった (腐食科学におけるナノテクノロジー (つづき)⁸⁾).

不動態皮膜で覆った Fe 表面 $[FeO]OH$ 上に 16-ヒドロキシヘキサデカン酸イオン $HO(CH_2)_{15}CO_2^-$ ($HOC_{16}A^-$) の自己組織化膜を作製する.

不動態皮膜表面に存在する Fe^{3+} は硬い酸に属するので, 硬い塩基のカルボン酸イオンを用いている^{3), 4)}. この自己組織化膜を化学修飾して一次元あるいは二次元重合体の皮膜とすることで, ホウ酸塩緩衝溶液中における Cl^- による不動態皮膜破壊を完全に防止することができる (腐食科学におけるナノテクノロジー (その3)⁹⁾ 参照). また, 不動態化した Fe 電極を二次元重合体の皮膜で覆うと, 大気開放 0.1 M NaCl 中で不動態皮膜が破壊されない限り, $P > 99.9\%$ と腐食を完全に防止できる^{9), 10)}.

* 〒158-0083 東京都世田谷区奥沢 2-23-26 (2-23-26, Okusawa, Setagayaku, Tokyo, 158-0083 Japan)

2. 炭素—金属共有結合により生成した自己組織化膜

炭素電極たとえばグラファイトやグラッシーカーボン上に有機化合物を固定化し、電極表面に種々の特性を持たせることは、修飾電極として広く使われている。この電極上の固定化は電極、有機化合物共に炭素で構成されているので、C-C 結合によって行われるのが一般的である。その固定法の一つに、ベンゼンジアゾニウムイオン $C_6H_5N_2^+$ をカソード還元によって電極[C]上に電気化学的にC-C 結合を作る方法がある^{11)~14)}。

生成したC-C 結合は安定な共有結合であるため、吸着は非常に強い。

最近、この反応を応用して、金属電極上にM-C 結合によって有機化合物を固定化することが試みられている^{15)~19)}。*p*-置換ベンゼンジアゾニウムイオン $XC_6H_4N_2^+$ (X: CH_3 , $COOH$, NO_2 など) と金属 (Cu, Fe, Co, Ni, Zn, Pt, Au など) を用い、電解還元あるいは単に溶液に浸漬することによって、表面にM-C 結合を作り吸着させる^{15)~22)}。

生成したM-C 結合はX線光電子分光法(XPS)のC 1s スペクトルによって確認されている^{16), 19)~21)}。この反応は中間体に遊離基(フリーラジカル)を生成するために、重合反応を起こしやすく、単分子皮膜ではなく重合皮膜が表面に生成することがある。

すでに、Fe-C 結合によってFe 表面上に吸着した皮膜について、酸性あるいは中性水溶液中における腐食防止効果が検討された^{16), 17), 22)}。しかし、これらの皮膜が単分子皮膜か重合皮膜であるか識別されていないので、規則正しい構造を持った皮膜であることは疑わしい。そこでまず共有結合によって吸着した単分子皮膜(自己組織化膜)をFe 上に作製し、大気開放0.5 M NaCl 中における分極測定から腐食防止能力を評価し、接触角測定、XPS, FTIR 反射分光法などによって皮膜の構造を解明することにした。

3. Fe 表面上のトルエンおよびヒドロキシメチルベンゼン自己組織化膜^{23), 24)}

Fe 表面に共有結合で吸着した自己組織化膜の作製の試みを *p*-トルエンジアゾニウムイオン $CH_3C_6H_4N_2^+$ を用いて行った。一般のジアゾニウムイオンの反応は冷却した水溶液中で行われるが、文献¹⁶⁾にある電解還元はアセトニトリル CH_3CN (AN) 中で行っているのので、ジアゾニウム塩を単離しなければならない。そこで、テトラフルオロホウ酸トルエンジアゾニウム $CH_3C_6H_4N_2BF_4$ (TDFB) を合成、単離した²³⁾。最初は文献¹⁶⁾に従ってFe 電極を用い、 2×10^{-3} M TDFB と0.1 M テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム $(C_4H_9)_4NBF_4$ (TBAFB, 支持電解質)のAN 溶液(25℃)中、 -1.013 V vs. Ag/Ag^+ (AN 溶液)(この電位は同じ溶液中でのFe 電極を用いたサイクリックボルタモグラムのピーク電位よりも0.30 V

負の電位である)で0.5~50 min 定電位カソード還元をした²³⁾。

皮膜の評価は大気開放0.5 M NaCl (30℃)中に1.5 h あるいは長時間浸漬した後の分極測定およびXPS などの表面分析により行った。分極曲線から腐食電流密度を求め、(4)式から*P*を求めた。処理時間 $t_m = 5$ min 以上の電解還元では $P = 78\%$ が得られたが、XPS の結果から重合体の皮膜であることが分かった。 $t_m = 1$ min のときに自己組織化膜と思われる皮膜が生成し(分極曲線を図2に示す)、そのときの P は31.8%であった²³⁾。

自己組織化膜を化学修飾するには、末端に反応基を導入する必要がある。従来から用いた方法で化学修飾するために、末端に水酸基が入ったテトラフルオロホウ酸 *p*-ヒドロキシメチルベンゼンジアゾニウム $HOCH_2C_6H_4N_2BF_4$ (HOMBDFB) を合成し、Fe 表面上に自己組織化膜を作製した²⁴⁾。

定電位電解する電位を決定するために、 5×10^{-4} M のHOMBDFB と0.1 M TBAFB を含むAN 溶液中10℃以下でサイクリックボルタモグラムを測定した。図1に示すように、第1サイクルの還元波のピーク電位は -0.751 V vs. Ag/Ag^+ (AN 溶液)であったので、この電位において電解することにした。新しく作製した 5×10^{-4} M HOMBDFB と0.1 M TBAFB を含む脱気AN 溶液中、10℃以下でPt 対極、 Ag/Ag^+ (AN 溶液) 照合電極を用い、 -0.751 Vにおいて種々の処理時間、定電位電解してFe 電極上にヒドロキシメチルベンゼン $HOCH_2C_6H_4-$ (HOMB) 自己組織化膜を作製した。なお、Fe 電極表面はエメリー研磨、1.0 と0.3 μm アルミナ粉研磨した後、エタノール洗浄、0.1 M 酢酸の脱気AN 溶液中でエッチング、脱気AN 中で超音波洗浄し、脱気AN で洗浄して直ちに用いた。できるだけ空気に触れないように注意した。電解終了後、Fe 電極を大量のAN で繰り返し洗浄し、真空乾燥してHOMB 自己組織化膜をFe 上に作製した。

図1 5×10^{-4} M HOMBDFB と0.1 M TBAFB のAN 溶液 (10℃以下) 中におけるFe 電極のサイクリックボルタモグラム(走査速度: 0.2 V/s)²⁴⁾ ($E_{peak} = -0.751$ V vs. Ag/Ag^+ (AN 溶液))

大気開放 0.5 M NaCl 中 (浸漬時間 $t = 1.5$ h) においてこの皮膜で覆った Fe 電極の分極測定を行った。裸とトルエン自己組織化膜およびこの皮膜で覆ったときの分極曲線を図 2 に示す。アノード反応, カソード反応共に抑制されたが, アノード反応の抑制の方が著しい。共有結合による吸着によって表面の Fe 原子が安定化したものと思われる。分極曲線から腐食電流密度を求め, P を得た。図 3 に HOMB 自己組織化膜の P と処理時間 t_m の関係を示す。 t_m の増加と共に P は増加し, $t_m = 60$ min 付近で丘を作った後, 再び増加した。皮膜の性質を調べる目的で, 水滴を用いた接触角 θ を求め, 図 3 に θ と t_m の関係を併せて示す。Fe 表面の θ (図 3, $t_m = 0$ min) は 57° であったが, t_m の増加と共に θ は減少し, $t_m = 60$ min において最小値 ($\theta = 33^\circ$) を経て, 再び増加した。この変化は次のように解釈できる。Fe 表面に HOMB の吸着が進むにつれて, 皮膜の最外面に OH 基が配列するために親水性となり, θ は低下する。 θ の最小値は OH 基が最も密に配列したときで, 自己組織化膜に対応する。最小値 ($\theta = 33^\circ$) は OH 基を末端に持つ化合物の自己組織化膜の θ に近い²⁵⁾。こうして $t_m = 60$ min において最も密に配列した HOMB の自己組織化膜が生成するものと判断した。 t_m の増加と共に θ が再び増加するのは, 高分子

図 2 大気開放 0.5 M NaCl 中における裸 (—) とトルエン (---) および HOMB 自己組織化膜 (-·-) で覆った Fe 電極の分極曲線 (電位 E , 電流密度 i)²⁴⁾

図 3 HOMBDFB の AN 溶液中における化学修飾時間 t_m による腐食防止率 P (○) および接触角 θ (△) の変化²⁴⁾

皮膜の生成によって配列が乱れるために, 疎水性が増加すると考えればよい。したがって, 図 3 の P と t_m の関係においても, t_m の増加と共に $t_m = 60$ min までは自己組織化膜が成長し, $t_m = 90$ min 以上では高分子皮膜となることで P が増加したものである。

$t_m = 60$ min における P は 31.0% で, トルエン自己組織化膜の $P = 31.8\%$ に近く, 自己組織化膜の P としては低い値であった。これは HOMB やトルエン分子が小さいこと, ベンゼン環が環と平行な方向に長く, ち密な皮膜を作りにくいことなどが原因として考えられる。

図 4 は $t_m = 60$ min 処理した皮膜で覆った Fe 表面の FTIR 反射スペクトルである。 3652 cm^{-1} に OH 伸縮振動, 1576 と 1066 cm^{-1} にベンゼン環の C-C 伸縮振動と C-H 変角振動が現れている。 2274 cm^{-1} にあったジアゾニウムイオンの $\text{N}\equiv\text{N}^+$ 伸縮振動のバンドが消滅し, N_2^+ が除去された。

図 5 は同様に作製した皮膜で覆った Fe 表面の X 線光電子分光スペクトルである。 Ar^+ スパッタをしているので, スパッタ時間 $t_s = 0$ s が最表面, t_s の増加と共に内部のス

図 4 HOMB 自己組織化膜で覆った Fe 表面の FTIR 反射スペクトル²⁴⁾

図 5 HOMB 自己組織化膜で覆った Fe 表面の X 線光電子分光スペクトル (Fe 2p, O 1s および C 1s)²⁴⁾ (深さ方向の組成変化をスパッタ時間 t_s で示す)

表1 Fe上に作製した皮膜のXPSのC 1sスペクトルにおける裸のFeスペクトルで補正したピーク強度 N (スパット時間 $t_s=0$ s)²⁴⁾

皮 膜	N (cps)
トルエン自己組織化膜	1031
HOMB 自己組織化膜	1165
トルエンチオール自己組織化膜	1247
トルエン高分子皮膜	7530
C ₈ TES で化学修飾した HOMB 自己組織化膜	1991
BTESE+C ₈ TES で化学修飾した HOMB 自己組織化膜	2577
BTESE+C ₈ TES で化学修飾した後 C ₈ TES で追加修飾した HOMB 自己組織化膜	3083
TES+C ₈ DO+C ₈ TES で化学修飾した HOMB 自己組織化膜	3214
2(TES+C ₈ DO)+BTESE+C ₈ TES で化学修飾した HOMB 自己組織化膜	3704

ベクトルを示している。Fe 2p_{3/2} と O 1s スペクトルに Fe²⁺ と O²⁻ のピークが現れ、少量の酸化鉄の存在を示した。おそらく、皮膜処理あるいはXPS測定中に混入したH₂O または O₂ によって生成したものと思われるが、皮膜にややち密さが欠けていることを暗示している。O 1s スペクトルには最表面に OH 基の存在を示すピークが現れた。

C 1s スペクトルに有機炭素のピークが現れたが、このピークには不純物の炭素のピークが含まれている。そこで、裸のFe表面を同じように調製し、C 1s スペクトルを測定した。HOMB 自己組織化膜で覆ったFe表面のC 1s ピーク強度から裸のFe表面のC 1s ピーク強度を差し引いて、混入不純物炭素分を補正した。表1はトルエン自己組織化膜、HOMB 自己組織化膜、トルエン高分子皮膜および比較のためのトルエンチオール CH₃C₆H₄SH (TT) 自己組織化膜の補正したピーク強度 N を示す。TT 自己組織化膜は従来からの方法⁷⁾ によってFe表面に作製した。HOMB 自己組織化膜の N はトルエン自己組織化膜やTT 自己組織化膜の N とほぼ等しく、C量の等しい、同じような吸着皮膜であることを示した。高分子皮膜の N は極端に大きかった。

HOMB 自己組織化膜の耐久性を知るために、24 h まで 0.5 M NaCl 中に浸漬した後の分極測定から得た P を浸漬時間 t に対してプロットしたものが図6である。典型的な配位結合によって化学吸着するTTの P と比較した。 $t=1.5$ h における P は、HOMB 自己組織化膜が31.0%、TT 自己組織化膜が28.0%とあまり変わらないのに、 $t=24$ h においては、前者がほとんど低下しないのに対して後者の P は1桁まで低下した。一般に、溶液中に無添加のときの吸着型抑制剤の抑制効果が急速に低下することはよく見られる現象で、特にこの場合は、表面が酸化されて強い酸のFe³⁺が生成し、軟らかい塩基のTTが再吸着できないので、 P の低下は当然である。それに対して、HOMB 自己組織化膜の P が低下しないのは、腐食環境に対する耐久性があることで、非常に優れた吸着保護皮膜の特徴と言える。これはFe-C間の共有結合による吸着が強いためと考えられる。

図6 大気開放 0.5 M NaCl 中における HOMB (○) および TT 自己組織化膜 (△) の P と 0.5 M NaCl 中の浸漬時間 t の関係²⁴⁾

強い吸着結合の生成は次のように考えている。ベンゼン環のC原子の sp^2 混成軌道とFe原子の d 軌道（たとえば d_{xz} 軌道）が重なり合い各々から1個ずつの電子が入って σ -共有結合を作る。

さらに、Fe原子の対電子が入った d 軌道（たとえば d_{xz} または d_{yz} 軌道）とC原子の空の π^* 軌道（反結合性軌道）が重なって逆供与 π -結合を作る。

ベンゼン環の非局在化した π 電子による共鳴構造とこの結合の π 電子が、次式のように、一体化して共鳴構造を作り、より安定な結合となる可能性がある。

($\leftrightarrow$ は逆供与の電子の移動を示す。)

これらの σ -共有結合と逆供与 π -結合の重複によって強い吸着結合が生成する²⁷⁾。

一方、配位結合によって吸着したTTのS原子には π^* 軌道が存在しないので、Feからの逆供与による π 結合ができず、Fe-S結合はFe-C結合よりも弱くなる。Fe-C結合の生成が表面のFe原子を安定化させ、NaCl中における長時間の浸漬に対して耐久性を示したものと思われる^{26), 27)}。

4. HOMB 自己組織化膜の化学修飾による一次元重合体保護皮膜の作製²⁸⁾

HOMB 自己組織化膜の腐食防止効果を向上させるために、この解説シリーズ（つづき）⁸⁾、（その3）⁹⁾と同じ方法でアルキルトリエトキシシラン C_nH_{2n+1}Si(OC₂H₅)₃ (C_nTES, $n=8$ または 18) を用いて化学修飾し、一次元重合体の皮膜を作製した。

図7 大気開放 0.5 M NaCl 中における裸 (—) と C_8TES (---), $BTESE + C_8TES$ (-·-) および $BTESE + C_{18}TES$ で化学修飾した HOMB 自己組織化膜 (----) で覆った Fe 電極の分極曲線^{28), 29)}

HOMB 自己組織化膜で覆った Fe 電極を $5 \times 10^{-2} M$ C_8TES または $5 \times 10^{-4} M$ $C_{18}TES$ のアセトン溶液中 40℃ で 1 h あるいは 118 h 処理した後, $1 \times 10^{-2} M$ H_2O アセトン溶液中 40℃ で 10 min 加水分解, AN で洗浄し, 真空乾燥して一次元重合体の皮膜を作製した²⁸⁾.

なお, 表面は二次元の世界であるので, 吸着分子は二次元に広がって表面を覆っている. その吸着分子が一次元につながっているものが一次元重合体皮膜で, 一次元重合体が 1 個吸着しているのではない.

これらの皮膜で覆った Fe 電極を大気開放 0.5 M NaCl 中に 30℃ で浸漬し, 1.5 h 後に分極測定を行った. 図 7 に C_8TES で化学修飾した一次元重合膜で覆った Fe 電極の 0.5 M NaCl 中の分極曲線を示す. アノード, カソード両反応を抑制したが, 前者の方が著しい. 強い吸着と架橋構造によって, 表面の Fe 原子が安定化し, アノード反応が抑制されたものである. 分極曲線から得た P は C_8TES を用いたときに 53.6%, $C_{18}TES$ を用いたときに 62.5% で, HOMB 自己組織化膜の $P=31.0\%$ よりもずっと向上したが, まだ十分ではなかった. しかし, 皮膜の耐久性は高く, C_8TES を用いた皮膜の P は 24 h の浸漬後においても 48% であった²⁸⁾.

図 8 はこの皮膜で覆った Fe 電極を 0.5 M NaCl 中に 4 h 浸漬し, 一部 (右側の部分) に全面腐食が発生した表面の電子顕微鏡写真と AB 間の線分析を示す. 腐食した部分に Cl^- が集中し, 腐食生成物が表面を覆っていたが, その部分にも C が存在していた. すなわち, 腐食した部分に皮膜が存在し, 腐食防止効果をあげていた²⁸⁾.

C_8TES を用いて化学修飾し作製した一次元重合膜の θ は $77 \pm 2^\circ$ で, アルカンチオールの自己組織化膜のような高い θ は得られなかった. これはかさ高いベンゼン環が直接 Fe 表面に結合しているために密な構造をとりえず, すき間に酸化物を生成するために疎水性が増加しなかったものである. FTIR 反射スペクトルから重合反応が十分に行われていること, また X 線光電子スペクトルから少量の酸化鉄が皮膜内に存在することおよび O と Si を含む有機皮膜で覆われていることが明らかになった.

図8 C_8TES で化学修飾した HOMB 自己組織化膜で覆った Fe 電極を 0.5 M NaCl 中に 4 h 浸漬した後の表面の電子顕微鏡写真と AB 間の Fe, C および Cl の線分析²⁸⁾

図9 C_8TES で化学修飾した HOMB 自己組織化膜 (一次元重合体皮膜) の模式図²⁸⁾

C_8TES で化学修飾した皮膜について C 1s スペクトルの補正したピーク強度 N は, 表 1 のように, 化学修飾によって皮膜の C 含有量が増加した.

図 9 に C_8TES で化学修飾した HOMB 自己組織化膜の模式図を示す. Fe-C 結合により Fe 表面に吸着し, HOMB と C_8TES が O-Si 結合で結ばれている. 伸長したアルキル基は表面の垂直に対して約 35° 傾いていて, 吸着分子間を縮めている. 隣接吸着分子との間に Si-O-Si 結合によって架橋し, 一次元重合体となっている. 環と平行方向のベンゼン環の長さは約 0.67 nm であるのに対して Si-O-Si 結合距離は 0.29 nm であるため, ベンゼン環と平行方向の重合はできない. また, 皮膜の厚さ d は約 1.8 nm と薄く, 高い P が得られない原因となっている.

$C_{18}TES$ を用いて化学修飾した HOMB 自己組織化膜の一次元重合体皮膜の θ は $t_m \geq 54$ h において平均 78° とあまり高くなく, 密な皮膜でないことを示した. アルキ

ル基が長くなったために皮膜の厚さは増加し、 $d=3.0$ nmであった。このため、 C_8TES を用いたときよりも P は増加した²⁸⁾。

5. HOMB 自己組織化膜の化学修飾による 二次元重合体保護皮膜の作製²⁹⁾

HOMB 自己組織化膜を化学修飾して二次元重合体の皮膜を作製するために、1, 2-ビス (トリエトキシシリル) エタン $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ (BTESE) と C_nTES を用い化学修飾した。まず、HOMB 自己組織化膜を BTESE と反応させ、次に水で処理した。

さらに C_nTES で化学修飾して、

のように、二次元重合体の皮膜を作製した。この皮膜を「BTESE + C_nTES で化学修飾した HOMB 自己組織化膜」と呼ぶことにする。作製方法は 5×10^{-2} M BTESE のアセトン溶液中、 40°C で 2 h 浸漬した後、 1×10^{-2} M H_2O アセトン溶液中で 40°C で 1.5 h 処理し、AN で洗浄した。次に、 5×10^{-2} M C_8TES アセトン溶液中、 40°C で 2 h または 5×10^{-4} M $C_{18}TES$ のアセトン溶液中 40°C で 91 h 化学修飾し、 H_2O アセトン溶液中 40°C で 10 min 処理した後、AN で洗浄して二次元重合膜を完成させた。

大気開放 0.5 M NaCl 中における皮膜で覆った Fe 電極の分極測定を行った。図 7 に分極曲線を併せて示す。カソード反応よりもアノード反応の抑制が著しいのは、架橋構造が増加するために Fe 原子の安定化が大きいことと、皮膜が薄く、やや疎であるために酸素の拡散に対する妨害が十分でないためである。分極曲線から得た P は $t=1.5$ h において C_8TES を用いたときが 63.9%， $C_{18}TES$ を用いたときが 68.5%であった。 $C_{18}TES$ を用いたときの P は t_m の増加によってわずかながら増加し、 $t_m=138$ h のときの P は 70.2%であった。

BTESE + C_8TES で化学修飾した HOMB 自己組織化膜で覆った Fe 表面の XPS の C 1s スペクトル強度は C 含有量の増加を示したが、 θ は $68 \sim 75^\circ$ と一次元重合膜よりも低かった。二次元重合膜の FTIR 反射スペクトルは 3500 cm^{-1} 付近に小さい SiOH のバンドを示し、一部の SiOH が未反応であることを暗示した。かさ高いベンゼン環が表面に直接結合しているために、ち密さにやや欠けていることとベンゼン環と平行方向に重合できないために、二次元重合膜は必ずしも完成していない。そのた

図 10 BTESE + C_8TES (○) および BTESE + $C_{18}TES$ (△) で化学修飾した HOMB 自己組織化膜 (二次元重合膜) とそれらを C_8TES で追加修飾した皮膜 (□および▽) の P と t の関係^{29), 30)}

め、 P や θ がやや低くなっているものと考えた。また、 d は BTESE + C_8TES で化学修飾したときが 2.3 nm、BTESE + $C_{18}TES$ のときが 3.6 nm であった。MUO 自己組織化膜を化学修飾したときと比べて d が小さく、酸素の拡散を十分に防止できないことも P が低い原因になっている。

皮膜の耐久性を確かめるために、BTESE + C_8TES および BTESE + $C_{18}TES$ ($t_m=91$ h) で化学修飾した HOMB 自己組織化膜で覆った電極を 0.5 M NaCl 中に 48 h 浸漬し、その間の P を測定した。その結果、図 10 に示すように、 P は 48 h の浸漬によってほとんど低下せず、非常に優れた耐久性を示した。強い共有結合による吸着と架橋構造の増加によって皮膜が強化されたためである。長時間の浸漬に対して耐久性があることは、保護皮膜の性質として非常に優れた利点である。この利点をさらに生かすには P をもっと高める必要がある。そのためには、

- (1) 疎な自己組織化膜を架橋構造によってより密な重合皮膜にする。
 - (2) 少なくとも 5.5 nm 位の厚さの皮膜を作製する。
- ことを目的として、HOMB 自己組織化膜の化学修飾の改良が試みられた。

6. 繰り返し化学修飾による保護皮膜の改良

6.1 よりち密な重合皮膜の作製³⁰⁾

HOMB 自己組織化膜を BTESE と C_nTES で化学修飾し作製した二次元重合膜には未反応の SiOH が存在する。これは吸着分子が隣接分子と離れているために Si-O-Si 結合を作れないためで、この距離を埋めるために、 C_8TES による追加化学修飾を試みた。たとえば、

のように反応すれば、3つの SiOH を架橋し、離れた分子間をアルキル基によって埋めることができる。

二次元重合膜で覆った Fe 電極を 5×10^{-2} M C_8TES のアセトン溶液中、 40°C で 2 h 反応させ、 1×10^{-2} M H_2O アセトン溶液中、 40°C で 10 min 処理し、AN で洗浄して真空乾燥した。追加修飾した皮膜で覆った表面の XPS から皮膜の C 含有量の増加が認められ、 θ が少し増加した。

のように、4つの架橋構造を持つ皮膜を作製した。この皮膜を「2(TES+C₈DO)+BTESE+C_nTESで化学修飾したHOMB自己組織化膜」と呼ぶことにする。XPSから求めた N はさらに増加し、皮膜厚さの増加を示した(表1)。C₈TESを用いたときの d は4.6 nm、C₁₈TESを用いたときの d は5.8 nmであった。後者の皮膜の厚さはCu表面に作製したアルカンチオール自己組織化膜の二次元重合膜やFe不動態皮膜上に作製したカルボン酸イオン自己組織化膜の二次元重合膜に匹敵した値であった。

これらの皮膜で覆ったFe電極の分極測定を大気開放0.5 M NaCl中で行った。分極曲線から求めた P を t に対して示したものが図12である。C₈TESを用いた皮膜は $t=1.5$ hにおいて $P=88.0\%$ と高く、時間と共に徐々に減少したが、 $t=240$ hにおいても82%を保っていた。架橋構造と皮膜の厚さの増加によって、アノード反応だけでなく酸素の拡散を防止するカソード反応も抑制された。C₁₈TESを用いた皮膜は $t=1.5$ hにおいて $P=85.0\%$ とやや低かったが、その後増加し、 $t=10$ hにおいて92.2%を示した。その後、時間と共に P は徐々に低下したが、 $t=240$ hにおいて85.5%を維持していた。この耐久性の高さは保護皮膜として非常に優れた特徴といえよう。これらの皮膜の θ は73°と78°で、皮膜のち密さに欠けることが示された。

皮膜のち密さを増すために、C₁₈TESを用いて作製した皮膜をさらにC₈TESによって追加化学修飾を行った。その結果の P と t の関係を図12に併せて示す。 $t=1.5$ hにおける P は90.3%、 $t=10$ hにおいて最大値93.1%を示した。 $t=240$ hにおける P は86.4%と少し向上したが、追加化学修飾によっても飛躍的な改良は見られなかった。繰り返し化学修飾には必ずしも反応式の通りでない副反応を生じて、欠陥部を作る可能性を持っているので、期待通りの高い強化が得られなかったものであろう。架

図12 2(TES+C₈DO)+BTESE+C₈TES(○)と2(TES+C₈DO)+BTESE+C₁₈TES(△)で化学修飾および後者をC₈TESで追加化学修飾した(□)HOMB自己組織化膜の P と t の関係²⁶⁾

橋構造や皮膜の厚さの増加による P の向上にも限界があるようである²⁶⁾。

7. 配位結合および共有結合によって吸着した自己組織化膜の化学修飾によって作製した重合体保護皮膜

Cu表面に吸着したアルカンチオールは軟らかい酸と軟らかい塩基によって安定な配位結合を作って化学吸着し、自己組織化膜を作る(3式)。この皮膜はち密で規則正しい配列をしているために、化学修飾によって二次元重合膜にしても欠陥部の少ない構造となり、大気開放0.5 M Na₂SO₄中におけるCuの腐食防止に優れた能力を発揮した($P=99.3\%$)¹⁾。しかし、この皮膜の防止能力は短時間($t=1$ h)では高いが、時間と共に徐々に低下し、 $t=20$ hにおいては $P=75\%$ にまで減少した³²⁾。皮膜の欠陥部でCuのアノード溶解が起ると、表面は軟らかい酸からやや硬い酸に変わるために、一度脱着したアルカンチオールが再び吸着できないので、腐食が進行してしまう。図13Aにこの皮膜の P と t の関係を示す。

第2の化学吸着として、不動態化したFe表面にカルボン酸イオンが配位結合により吸着して自己組織化膜を作る。この場合は不動態皮膜中のFe³⁺が硬い酸であるために、硬い塩基であるカルボン酸イオンが安定な配位結合を作る。この自己組織化膜を化学修飾して二次元重合膜とすると、ホウ酸塩緩衝溶液中におけるCl⁻による不動態皮膜破壊を完全に防止できる³³⁾。0.1 M NaCl中において、この皮膜で覆った不動態化Fe電極は8.5 hまで不動態皮膜の破壊を防止し、それまでの間はFeの腐食を完全に防止した($P>99.9\%$)^{9), 10)}。しかし、不動態皮膜が破壊されると局部腐食が進行し、 $t=24$ hにおいて P は77%まで低下した(図13B)。局部腐食によって生成したピット内部が裸のFeであり、軟らかい酸であるため、硬い塩基のカルボン酸イオンが再吸着できないので、腐食を止めることができない。このように、金属表面や酸化された金属表面に配位結合によって化学吸着した自

図13 0.5 M Na₂SO₄中におけるCu上のBTCSE+C₁₈TCSで化学修飾したMUO自己組織化膜(A)、0.1 M NaCl中における不動態化Fe上のBTESE+C₁₈TESで化学修飾したHOC₁₆A⁻自己組織化膜(B)および0.5 M NaCl中における2(TES+C₈DO)+BTESE+C₁₈TESで化学修飾し、C₈TESで追加修飾したHOMB自己組織化膜(C)の P の浸漬時間 t 変化

己組織化膜は短期の腐食や室内大気腐食のような緩やかな腐食に高い保護性を示すが、一度腐食が開始されると抑制できず、長期の激しい腐食には耐えられないのが普通である。これは HSAB 則から見ても当然である。

第3の化学吸着として、ジアゾニウムイオンの電解還元によって Fe 表面に作製したベンゼン誘導体の自己組織化膜のような、共有結合による吸着がある。この吸着結合は強く、長時間の腐食に対する耐久性があるが、自己組織化膜がち密さに欠けるので吸着分子間に酸化物を作りやすく、架橋構造の作製や皮膜の厚さを十分なものにするために、化学修飾に種々の改良が加えられた。しかし、配位結合によって作られた自己組織化膜に比べて疎な配列が弱点となり、最大値でも P が 94% に達しなかった。一方、長時間腐食環境に曝された場合の耐久性は他の自己組織化膜にない特徴で、保護皮膜の性能として高い評価が得られると考えている。図 13C が示すように、 $t=240$ h においても 86% 以上の P が得られている。この皮膜をさらに改質して、よりち密な、ある程度厚い高分子皮膜とすることができれば、激しい腐食環境においても優れた保護皮膜になり得るかもしれない。

8. お わ り に

この一連の解説シリーズの最初に述べたように、化学吸着によって得られたち密で規則正しい配列の自己組織化膜を化学修飾し、架橋構造によって皮膜を強固にし、またアルキル鎖の延長によって皮膜を厚くすることで、水溶液中や大気中の腐食を防止することを目的として研究してきた。水溶液中の短期間の腐食や室内大気腐食のような緩やかな腐食に対しては十分な腐食の防止が達成できたが、長時間の激しい腐食環境には耐えられなかった。この皮膜の欠点をカバーするには、強い共有結合によって化学吸着する自己組織化膜の利用が優れているが、高い防止効果を得ることに困難さがあった。また、不動態皮膜上に作られた自己組織化膜についても、 Cl^- のような激しい破壊を起こす腐食環境でなければ、長時間の不動態皮膜破壊と腐食の防止ができることが認められている³⁴⁾。腐食反応の激しさを考慮に入れば、nm オーダーの厚さで腐食を完全に防止することが不可能ではないというのがこの一連の研究における一つの結論である。

参 考 文 献

- 1) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **56**, 243 (2007).
- 2) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **56**, 292 (2007).
- 3) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **45**, 674 (1996).
- 4) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 342 (1997).
- 5) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 748 (1997).
- 6) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **56**, 542 (2007).
- 7) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **51**, 136 (2002).
- 8) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 332 (2003).
- 9) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **55**, 224 (2006).
- 10) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **47**, 2901 (2005).
- 11) Y.-C. Liu and R. L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11254 (1995).
- 12) R. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson and J.-M. Savéan, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 201 (1997).
- 13) Y.-C. Liu and R. L. McCreery, *Anal. Chem.*, **69**, 2091 (1997).
- 14) J. K. Kariuki and M. T. McDermott, *Langmuir*, **15**, 6534 (1999).
- 15) A. Adenier, M.-C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson and F. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4541 (2001).
- 16) A. Chaussé, M. M. Chehimi, N. Karsi, J. Pinson, F. Podvorica and C. Vautrin-UI, *Chem. Mater.*, **14**, 392 (2002).
- 17) A. Adenier, E. Cabet-Deliry, T. Lalot, J. Pinson and F. Podvorica, *Chem. Mater.*, **14**, 4576 (2002).
- 18) M.-C. Bernard, A. Chaussé, E. Cabet-Deliry, M. M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica and C. Vautrin-UI, *Chem. Mater.*, **15**, 3450 (2003).
- 19) K. Boukema, M. M. Chehimi, J. Pinson and C. Blomfield, *Langmuir*, **19**, 6333 (2003).
- 20) B. L. Hurley and R. L. McCreery, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, B252 (2004).
- 21) A. Adenier, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson and C. Vautrin-UI, *Chem. Mater.*, **17**, 491 (2005).
- 22) C. Combella, M. Delamar, F. Kanoufi, J. Pinson and F. Podvorica, *Chem. Mater.*, **17**, 3968 (2005).
- 23) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **48**, 3784 (2006).
- 24) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **49**, 1378 (2007).
- 25) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **46**, 313 (2004).
- 26) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **50**, 2407 (2008).
- 27) K. Aramaki and T. Shimura, Proc. JSCE Materials and Environments 2008, p. 323, Jap. Soc. Corros. Eng. (2008).
- 28) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **49**, 3742 (2007).
- 29) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **50**, 292 (2008).
- 30) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **50**, 596 (2008).
- 31) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **50**, 1393 (2008).
- 32) R. Haneda and K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1856 (1998).
- 33) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **48**, 209 (2006).
- 34) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **50**, 3542 (2008).

(2008 年 7 月 4 日受理)

要 旨

鉄-炭素共有結合によって Fe 表面に吸着した p -ヒドロキシメチルベンゼン自己組織化膜 (SAM) をジアゾニウムイオンの電解還元によって作製した。アルキルエトキシシラン類を用いた化学修飾によって、この SAM の超薄重合皮膜を Fe 表面に作製した。Fe 腐食に対する皮膜の防止能力を大気開放 0.5 M NaCl 溶液中で評価した。強い吸着結合の生成のために、皮膜の高い腐食防止作用が溶液中の長時間浸漬後に得られた。

キーワード 超薄保護皮膜, 自己組織化膜, p -ヒドロキシメチルベンゼン, 鉄, 共有結合吸着, 化学修飾, 高分子皮膜