Ⅲ. 腐食の電気化学測定法の応用 — 走査型電気化学顕微鏡 (SECM) —

伏見公志*

北海道大学大学院 工学研究院

III. Advanced Electrochemical Methods for Corrosion Study — Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) —

Koji Fushimi*

Faculty of Engineering, Hokkaido University

*責任著者 (Corresponding Author) 〒 060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 (Kita-13 Jo, Nishi-8 Chome, Kita-ku, Sapporo, 060-8628, Japan)
E-mail: kfushimi@eng.hokudai.ac.jp

The demand for micro-electrochemical measurements has been increased in fields of corrosion and protection. Here, features and principle of scanning electrochemical microscopy (SECM), one of scanning probe techniques, are briefly described and a part of applications of SECM in the field of corrosion and protection are reviewed.

Key words : scanning electrochemical microscopy, double electrode, corrosion imaging, liquid phase ion gun

1. は じ め に

昨今、資源調達を重視した元素戦略とともに省エネルギーを考慮した軽量薄小化を志向した次世代金属材料の開発が進められている。高強度鋼などで実現しているナノ・マイクロ組織の精密な制御はその一例であるが、腐食防食の分岐点もナノ・マイクロの電極反応に潜んでいるとみなすのが適切であろう。この背景などにより腐食防食研究の分野において、年々、表面微小部の電気化学測定や材料表面のマクロスコピックな電気化学イメージングの需要が高まっている。走査型プローブ法の一つである走査型電気化学顕微鏡 (SECM)^{1)~4)}は、測定液中に浸漬した試料近傍で探針 (probe) である微小電極を走査することにより、溶液/試料界面の電気化学情報分布を可視化するイメージングツールである。その動作原理において、微小電極と試料電極の電位または電流を独立に制御・計測することから、回転リングディスク電極法 (RRDE) あるいはチャンネルフロー二重電極法 (CFDE) などと同様、電極活物質の発生・捕集 (generation/collection) に関連した電気化学測定法として、微小領域での応用も期待されている。

SECM はその名称に顕微鏡を含むためか、試料を装置に取り付けさえすれば、一連の SECM 測定を実施できる錯覚を抱きかねない。しかし、実際の SECM 測定操作では電気化学測定のノウハウが多分に要求されるため、①試料電極の電気化学測定×②微小電極の電気化学測定×③プローブ顕微鏡の操作という三重の煩わしさを克服しなければならないと著者は感じている。最新の市販装置の仕様では、②や③の使用者負担を解消する機能が付属しているようにも読み取れるが、各操作の動作原理や基礎特性は座学として理解しておくことが望ましい知識である。本稿では、②と③についての基本事項に触

れてから、SECM の代表的な測定原理を述べ、腐食防食分野における SECM の適用例を紹介したい。

2. SECM の測定原理

2.1 二重電極法としての SECM

図 1 に SECM の装置概略図を示す。電気化学セルの中のプローブ (微小電極) と試料電極の片方もしくは両方が XYZ 軸ステージに搭載されており、それらの相対的位置が変化するように走査・制御される。プローブと試料電極は、バイポテンシオスタットに対して独立した作用電極として接続している。二重電極法では、二つの作用電極 (generator と collector) で起こる電気化学反応の相互作用を利用して、どちらかの (一般的には generator

図 1 SECM 装置概略図。a) 試料電極, b) プローブ電極, c) 対極, d) 参照電極, e) 電解質溶液, f) バイポテンシオスタット, g) XYZ 軸ステージ, h) 制御 PC

の)電極で起きる反応の機構や反応効率などを解析する。RRDE および CFDE と同様、SECM でも試料とプローブの二つの作用電極はそれぞれ独立に電位(あるいは電流)を制御され、それぞれのアンペロメトリーあるいはポテンシオメトリーを実施することができる。RRDE および CFDE が測定溶液の対流を利用することにより双方の電極表面に形成する拡散層を干渉(相互作用)させるのに対して、SECM ではプローブを試料表面に近接して使用することによりプローブ表面に形成する特徴的形状を有する拡散層を試料表面の拡散層と相互作用させる。したがって、微小電極の振る舞い、および電極間相互作用は SECM 動作原理の重要な因子となる。

2.2 SECM に用いる微小電極

電極を定電位分極すると、電気二重層の充放電過程(非ファラデー反応)に次いで、電気化学反応(ファラデー反応)が起こる。この電気化学反応は電極/溶液界面での電荷(電子・イオン)移動過程あるいは溶液中の物質(イオン)移送過程により律速される。後者の物質移送過程が電極反応を律速するとき、電極表面には物質の濃度勾配(拡散層)が形成する。諸説あるが、静置条件で一般サイズの電極を分極した場合、拡散層は最大数百 μm まで成長する。しかし、面積の小さな電極にすると、拡散層はその電極サイズの影響を受け薄く速やかに成長するのみで、急峻な濃度勾配が電極近傍の溶液中に形成するに留まる。SECM のプローブにはこの特徴を活かした微小円盤電極を用いるのが一般的である。例えば、直径 10 μm の微小円盤電極の拡散層は同規模で半球状に形成するため、電極表面近傍の微小空間に存在する溶液に存在する電極活性物質(メディエータ)にのみ感受性を示すことになる。静止した溶液バルク位置にある微小電極に流れる定常ファラデー電流 $I_{\text{lim,bulk}}$ は次式で表される⁵⁾。

$$I_{\text{lim,bulk}} = 4nFD C_{\text{bulk}} a \quad (1)$$

ここで、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 D および C_{bulk} はメディエータの拡散係数および溶液バルクでの濃度、 a は電極半径である。

2.3 プローブとしての微小電極

2.2 では溶液バルクに位置する微小電極表面上に半球状の拡散層が形成することを述べた。これに対し、微小電極が溶液バルク位置から移動した際、電極近傍にある溶液の幾何学に応じて拡散層が変形する。例えば、微小電極が反応活性のない絶縁体平面に近接した場合、メディエータの輸送空間が制限され、濃度勾配は緩やかに(拡散層は厚く)なる。これとは逆に、微小電極が反応活性のある表面に対向して近接し、溶液バルクからよりも速やかにメディエータの供給を受けることができる場合、濃度勾配は急峻に(拡散層は薄く)なる。物質輸送過程が律速する際の反応電流 I_{lim} は電極面における濃度勾配に比例するので、前者の場合の I_{lim} は $I_{\text{lim,bulk}}$ よりも小さく、後者の場合の I_{lim} は $I_{\text{lim,bulk}}$ よりも大きくなる。すなわち、微小電極には、試料表面への接近距離と試料表面の反応活性に依存したファラデー電流が流れる。したがって、試料表面の反応活性を評価するために、ファラデー電流の接近距離依存性(アプローチカーブ)が利用される。

図 2 に、数値計算(有限要素法)を用いて得られた様々

図 2 様々な交換電流密度 $i_{0,s}$ を持つ試料表面へ接近した際のプローブ電流の変化(アプローチカーブ)。プローブ電極に流れる電流は、以下の条件を用い有限要素法(2次元円筒座標系定常状態計算)により求め、式 1 の電流により規格化した。試料電極過電圧 $\eta_s = -0.5 \text{ V}$ 、プローブ電極半径 $a = 5 \mu\text{m}$ 、プローブ電極絶縁体半径 $a_g = 50 \mu\text{m}$ 、プローブ電極交換電流密度 $i_{0,p} = 1 \text{ A m}^{-2}$ 、プローブ電極過電圧 $\eta_p = 0.5 \text{ V}$ 、メディエータ反応電子数 $n = 1$ 、メディエータ濃度 $c_{\text{bulk}} = 1 \text{ mol m}^{-3}$ 、メディエータ拡散係数 $D = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、溶液電導率 $\rho = 1.8 \text{ S m}^{-1}$ 。

な交換電流密度 $i_{0,s}$ を有する試料電極に対するアプローチカーブを示す。ここで、横軸の接近距離 d は電極半径 a を用いて、縦軸の I_{lim} は $I_{\text{lim,bulk}}$ を用いて、 $i_{0,s}$ はプローブ電極の交換電流密度 $i_{0,p}$ を用いてそれぞれ規格化している。 $i_{0,s} > 10^{-1.5} \text{ A m}^{-2}$ の場合、プローブ電流 I_{lim} は距離 d とともに増加するが、 $i_{0,s} < 10^{-1.5} \text{ A m}^{-2}$ の場合、プローブが試料表面に過剰に近接すると I_{lim} は d とともに減少する。 $i_{0,s} < 10^{-2.5} \text{ A m}^{-2}$ になると、 I_{lim} は距離とともに単調減少するが、減少の程度は $i_{0,s}$ に依存する。図 2 では試料電極の反応活性を交換電流密度により表現したが、反応活性は試料電極界面の電荷移動抵抗 R_{ct} 、容量 C 、および界面にかかる電場 ΔE などの関数と見做すこともできる。例えば、金属腐食生成物が試料表面を覆う場合、 C は主に皮膜容量 C_f として近似可能であり、 R_{ct} とともに試料表面反応活性を特徴づける因子となるため、近接したプローブが検知する反応活性は、腐食生成物が存在しないときに比べると顕著に小さくなる。後に述べるように、この原理を利用して不動態にある試料電極表面のイメージングがなされている。

2.4 SECM の測定モード

試料電極とプローブ電極で起きる酸化・還元反応を設計することは、SECM の測定対象のみならず測定モードを決定づけるので、測定目的に応じて慎重に吟味する必要がある。表 1 に主な SECM 測定モードと各モードにおいて両電極で反応するメディエータ(酸化体または還元体のイオン)の酸化還元電位に対する試料電極とプローブ電極それぞれの電位の相対関係を示す。

試料の反応物が還元体 Red、生成物がその酸化体 Ox である場合を考える。

Red および Ox が溶液中に存在するイオンであるとき、

表1 各 SECM 測定モードにおけるメディエータおよび各電極電位の相対関係

測定モード	メディエータ*	電位の相対関係**	プローブにて検出される 腐食系試料の情報
feedback	Red / Ox	$E_p < E_{redox} (< E_s = ocp)$	局部アノード
	Ox / Red	$(E_s = ocp <) E_{redox} < E_p$	局部カソード
substrate generation/tip collection (SG/TC)	Red / Ox	$E_p < E_{redox} < E_s$	局部アノード
	Red ₁ / Ox ₁ (Red ₁ / Red ₂)	$E_{redox1} < E_s, E_{redox2} < E_p$	
	Red ₁ / Red ₂ (Red ₁ / Ox ₂)	$E_{redox1} < E_s, E_p < E_{redox2}$	
	Ox / Red	$E_s < E_{redox} < E_p$	局部カソード
tip generation/substrate collection (TG/SC)	Red / Ox	$E_p < E_{redox} < E_s$	反応活性サイト
	Ox / Red	$E_s < E_{redox} < E_p$	
competition	Red / Red	$E_{redox} < E_s, E_p$	局部カソード
	Ox / Ox	$E_s, E_p < E_{redox}$	局部アノード

*試料 / プローブでの反応種、Red: 還元体、Ox: 酸化体

** E_s : 試料電極電位、 E_p : プローブ電極電位、 E_{redox} : メディエータの酸化還元電位、ocp: 自然浸漬電位

プローブにおける還元反応はプローブ近傍の Ox の局部濃度に依存する。

Red や Ox が試料の腐食生成物と反応しないとき、式3のプローブにより試料局部表面の反応活性を感じることができる。[Fe(CN)₆]⁴⁻ やフェロセンメタノール (FcMeOH) などの酸化反応は外圏電子移転[†] 反応であり、これら金属錯体・イオンは Red メディエータとして利用される。このタイプのメディエータは試料電極の腐食生成物ではないので、測定のための指示薬として添加される。後でも述べるが、不働態酸化皮膜の半導体的性質の特性評価・分布観察に用いられる^{7)~9)}。また、金属試料電極の過不働態域で生成した O₂ が速やかに水溶液に溶解するとき、試料電極近傍のプローブで還元・検出することが可能である¹⁰⁾。

ハロゲン化物イオンは、金属表面に特異吸着する、あるいは金属不働態の破壊に関わる攻撃アニオンとして知られる。これら試料電極表面の腐食反応に活性を示す内圏電子移転[†] 型イオンの酸化反応を式2として利用した場合、式3のプローブ電流から試料電極反応の活性を検出可能である。Smyrl らは、臭化物イオンを用いたアノード酸化チタン表面の反応活性について報告している^{11), 12)}。試料電極生成物 Ox の Br₂ が少量であれば水溶液中に溶存する。この溶存 Br₂ は、チタン表面を覆う酸化皮膜が脆弱な局部において比較的高濃度となるので、プローブによりその分布を観察することができる。

上述においてプローブは試料表面反応分布の探針として用いられるが、試料表面に対して攻撃性イオンを局部的に発生させ、試料局部の反応挙動を探るプローブの用途もある。Wipf らは、メディエータにトリクロロ酢酸を用いて白金微小電極により塩化物イオンを局部発生させ、不働態の局部破壊挙動を検討している^{13), 14)}。

また、Fushimi らは、塩化銀や硫化銀で覆われた銀微小電極のカソード分極により塩化物イオン^{15), 16)} や硫化物イオン^{17), 18)} を局部発生させて、不働態表面や金属表面の耐食性を検討している。

他方、Red が金属そのものであるとき、式2は金属の自己腐食反応、あるいは金属電極のアノード分極における酸化反応に相当するが、これらにより溶出した金属イオン Ox も式3に従いプローブにて還元・検出可能である。しかし、この場合の式3が金属析出反応となる際には、プローブの電極材料選定には十分な配慮が必要である。例えば、微小電極を試料と同じ金属材料 Red で作製すると、表面形態および電極活性を厳密に維持することは難しい。この問題を解消する唯一の電極材料として水銀があるが、溶液にはごく微量の水銀イオンが溶け出すので測定後には適切な廃液処理が必要となる。

試料の反応生成物である酸化体 Ox₁ (= Red₂) がさらに酸化可能である場合、プローブでの検出選択肢が増える。

また、試料の反応生成物の酸化体の酸化数が大きく、酸化数の小さな酸化体に還元可能である場合、プローブで還元反応を利用して検出可能である。

例えば Fushimi らは、鉄および鉄合金電極からの溶解反応生成物のプローブ電極反応として Fe²⁺ の酸化反応と Fe³⁺ の還元反応がそれぞれ利用できることを報告している^{19), 20)}。

一方、試料の反応物と生成物がそれぞれ酸化体 Ox と還元体 Red である場合も、Ox の利用方法に応じて様々な用途に適用される。

[†] 電極界面において水和反応粒子が外圏電子移転反応する際、粒子の接近は外部ヘルムホルツ面までに留まり、界面への化学的効果を及ぼさない。一方、内圏電子移転反応では粒子の接触吸着を経るため、界面への静電的効果、接触妨害効果、化学的効果を伴うとされる。

Ox と Red がともに外圏電子移転型添加物イオンであり, Red が腐食生成物と相互作用を起こさない場合, 上述同様, 試料電極表面の腐食反応に活性を示さないメディエータとして利用可能である. Ox が腐食環境中に存在し, 自己腐食反応の局部カソード反応を担う H^+ や H_2O の場合, Red は H_2 であり, H_2 が安定に溶存するとき, プローブ電極で検出可能である²¹⁾.

Fushimi らは, この方法を用いて HCl 中で Fe-3Si が腐食する際の局部カソード分布を報告している²²⁾. また, 同様に溶存酸素も自己腐食反応の局部カソード反応物 Ox として利用することができる. これは, competition モードとして塗膜欠陥のイメージング²³⁾などに使われている.

上述の他に, 試料からの生成物とメディエータの相互作用を利用した測定法も報告されている. 例えば, 鉄基合金表面に存在する介在物から溶出する HS^- あるいは $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ とヨウ化物イオン酸化種との相互作用を用いて, 介在物の存在および活性の様子について観察されている^{24), 25)}.

3. SECM の腐食系への適用

3.1 腐食イメージング

2.3 で述べたように SECM のプローブ電流は, 試料表面反応活性および接近距離に強く依存する. したがって, 試料表面近傍に距離を一定に保ったまま, 試料表面平行方向に走査することで, 試料表面各位置の試料表面反応活性をプローブ電流から知ることができる. 微小なプローブを用い高分解能でプローブ電流を得る場合や, 試料表面に凹凸のある場合, 接近距離を一定に保持するような物理的手法を併用したプローブ走査機構の利用が要求される. 表 2 に使用実績のある接近距離制御方法を示す.

SECM イメージは, プローブを X 軸および Y 軸に走査した際の各 XY 座標において流れたプローブ電流を 3 次元プロットすることで得られる. 図 3 に微小円盤電極プローブがモデル試料(絶縁体と導電体の境界付近)表面近傍にあるときのメディエータ濃度勾配から求めた微小

電極電流の走査距離依存性(プロファイル)と走査距離で微分した電流のプロファイルを示す. ここでもプローブ電流 I_{lim} はバルク位置におけるプローブ電流 $I_{\text{lim,bulk}}$ を用いて規格化した. 先に述べたようにプローブ電流の大小により, 試料の絶縁体表面と導電体表面を区別することができる. 一方, 絶縁体|導電体境界付近においてプローブ電流は遷移するが, その遷移の急峻性は試料表面の反応性に依存する. すなわち, 変化率(微分値)は導電体側のほうが絶縁体側よりも大きい. 図 3 における微分ピークの半値全幅は, プローブに用いた微小電極の直径と同じ $10 \mu\text{m}$ であるが, 微小電極を覆う絶縁体被覆物のサイズが小さくなると, あるいは微小電極の接近距離が大きくなると, この半値全幅は大きくなるがわかっている. 以上により, 面分解能に優れた SECM イメージは, 大きな絶縁被覆物で覆われた小さなプローブ電極を小さな接近距離で走査する際に得られることになる. しかし, 試料表面には少なからず多少の凹凸があり, またポテンシオスタットで計ることのできる微弱電流も下限値があるので, SECM 単独の測定原理ではサブ μm 程度の面分解能が限界であると考えられる.

2.4 で述べたような測定原理を金属材料試料表面に適用しながらプローブを走査すると SECM イメージが得られる. 式 2, 4, 9, 11, 15, 17, 20 などによる生成物の発生

図 3 絶縁体と導電体の境界を持つ試料表面上を電極間距離 $d=5 \mu\text{m}$ にてプローブ電極が走査した際のプローブ電流と走査位置の関係(プロファイル)および微分電流プロファイル. プローブ電極に流れる電流は, 以下の条件を用い有限要素法(3次元直交座標系定常状態計算)により求め, 式 1 の電流により規格化した. 試料絶縁体部 $x < 0 \mu\text{m}$, 試料導電体部 $x > 0 \mu\text{m}$, 試料導電体部過電圧 $\eta_s = -0.5 \text{ V}$, 試料導電体部交換電流密度 $i_{0,s} = 10^{-1} \text{ A m}^{-2}$, プローブ電極半径 $a = 5 \mu\text{m}$, プローブ電極絶縁体半径 $a_g = 50 \mu\text{m}$, プローブ電極交換電流密度 $i_{0,p} = 1 \text{ A m}^{-2}$, プローブ電極過電圧 $\eta_p = 0.5 \text{ V}$, メディエータ反応電子数 $n=1$, メディエータ濃度 $c_{\text{bulk}} = 1 \text{ mol m}^{-3}$, メディエータ拡散係数 $D = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, 溶液電導率 $\rho = 1.8 \text{ S m}^{-1}$.

表 2 SECM でプローブ-試料間距離を制御するために利用されている物理的手法

距離測定に用いる物理量	動作機構	Ref.
シアフォース信号の位相差	音叉または圧電素子対の共振現象	24)
原子間力	カンチレバーの変位 (AFM)	25)
溶液抵抗	プローブと対極間の交流インピーダンス	26)

図4 0.5 M 硫酸水溶液中、アノード分極によりフェライト系軽量鉄基合金表面から発生する Fe^{2+} 分布を示す SECM プローブ電流像¹⁹⁾。試料: Fe-7.5Al-7Cr を 0.42 V(SHE) にて定電位分極した。なお、結晶粒面方位は EBSD を用いて同定した。プローブ電極: 直径 7 μm のカーボン微小電極を 1.14 V(SHE) にて定電位分極した。電極間距離: 5 μm 。

図5 炭素鋼不動態表面の光学顕微鏡像(背景)と SECM イメージ(内側)³⁰⁾。試料: pH8.4 ホウ酸塩緩衝液中、1 時間、1 V(SHE) で定電位分極した S45C。プローブ: 半径 5 μm の白金微小電極。電極間距離: 5 μm 。SECM 測定: 1 mM FcMeOH を含む pH8.4 ホウ酸塩緩衝液中、試料電極電位およびプローブ電極電位は 0.1 と 0.8 V(SHE) に定電位分極した。

の頻度分布は、試料表面近傍で生成物濃度分布を形成するので、それぞれ式 3, 5, 10, 12, 16, 18, 21 などによるプローブ反応で電流分布として検出される。例として、硫酸中、Fe-7.5Al-7Cr をアノード分極した際の SECM イメージを図 4 に示す²⁰⁾。プローブでは式 13 により Fe^{2+} を検出している。検出された Fe^{2+} の濃度分布から {101} 面 < {111} 面 < {001} 面 < 二結晶粒界 < 粒界三重点の順に溶解活性が高くなることが明らかである。金属組織ごとの溶解活性序列は、微細構造の原子および電子密度、仕事関数、表面エネルギーなどの相違を反映しているものと説明されている²⁹⁾。また、塩酸中、二相ステンレス鋼の腐食においてオーステナイト相よりもフェライト相が Fe^{2+} 発生を伴うアノード反応が活性であることが見出されている³⁰⁾。一方、式 3, 16 などにより意図的に測定溶液に加えたメディエータをプローブで反応させ、生成物

図6 電位制御 LPIG 測定中の鉄試料電極と微小電極の電流-時間応答¹⁴⁾。試料: pH6.5 ホウ酸水溶液中、1 時間、0.7 V(SHE) にて定電位分極した純鉄。LPIG 電極: 直径 180 μm の銀/塩化銀電極。電極間距離: 100 μm 。LPIG: pH6.5 ホウ酸水溶液中、試料を 0.7 V(SHE) にて定電位分極した一方、微小電極の分極電位を 0.5 から -0.1 V(SHE) に切り替えた。

をそのプローブ表面にのみ限定的に濃化させた場合、逆反応(それぞれ式 2, 15 など)はプローブ近傍の局部試料表面に制限されるために、局所的な反応活性を検出することができる。図 5 は、pH8.4 ホウ酸塩水溶液中、1 V_{SHE} にてアノード酸化した炭素鋼表面の SECM イメージである³¹⁾。メディエータには FcMeOH を用いているため、プローブ電流は試料表面を覆う酸化皮膜を介した FcMeOH^+ の還元電子移転反応活性に対応している。フェライト相上に比べてパーライト相上で大きなプローブ電流が流れることから、パーライト相上に形成する不動態皮膜は薄いか、あるいは不純物準位に富むなどして電子伝導性が比較的高いことが示唆された。メディエータを利用した SECM イメージングは、二相鋼³²⁾、アルミニウム合金³³⁾、チタン^{9), 11), 12)} などにも利用されている。

3.2 液中イオン銃(LPIG)

式 6~8 に代表される電極反応を用いると、SECM 測定液中、対流を伴うことなくプローブ先端近傍に攻撃性アニオンを局所的に発生・濃化することができる。この“liquid-phase ion-gun (LPIG)”を金属材料試料表面近傍において作動させ、試料表面局部の耐食性を電気化学的に評価する試みがなされている。Fushimi らは、ホウ酸緩衝液中、不動態域に定電位分極した鉄表面に対して電位制御 LPIG を適用し、LPIG プローブと鉄試料電極両方の過渡電流応答から、脱不動態まで至る反応過程が以下の 3 段階に分類できることを示した(図 6)¹⁵⁾。初めの誘導過程において Cl^- は電極間に局部濃縮するが不動態は健全に維持される。しかし、局部 Cl^- 濃化環境に晒された不動態皮膜は Fe^{3+} を発生しながら劣化し、皮膜が喪失した部位では素地鉄が Fe^{2+} を発生しながら酸化する。また、不動態鉄単結晶表面に対して電流制御 LPIG を適用し、皮膜破壊誘導時間が {101} 面 < {111} 面 < {001} 面であり、不動態皮膜の局部破壊耐性が面方位により大きく異なることが示されている¹⁶⁾。 Cl^- 発生 LPIG は、ステンレス鋼の耐食性評価にも適用されている³⁴⁾。他、水晶微量天秤法との併用³⁵⁾ などにより極めて定量的な腐食反応

測定にも活用されている。また、 Cl^- 以外の攻撃性アニオンを発生する LPIG^{17),18)}も開発されており、今後の応用展開が期待されている。

4. ま と め

腐食防食研究の分野において、表面微小部の電気化学測定や材料表面のマイクロスコピックな電気化学イメージングの需要が高まっている。走査型電気化学顕微鏡 (SECM) はミクロスケールの腐食観察・解析に対応可能な微小電気化学測定法である。本稿では、プローブ微小電極の電気化学特性、二重電極法としての動作原理の他、腐食防食の分野で利用されている SECM の測定モードや研究事例などを駆け足で解説・紹介した。多少取り扱いの厄介な測定法であるが、微弱電流検出やナノスケールプローブの走査・制御が進化すれば、SECM は次世代材料の腐食防食研究において切実な測定ツールにまで進展する可能性が秘められている。

参 考 文 献

- 1) R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, R. Burgess and S. Winquist, *Anal. Chem.*, **58**, p. 844 (1986).
- 2) A. J. Bard, F. R. F. Fan, J. Kwak and O. Lev, *Anal. Chem.*, **61**, p.132 (1989).
- 3) A. J. Bard, F. R. F. Fan, D. T. Pierce, P. R. Unwin, D. O. Wipf and F. Zhou, *Science*, **254**, p.68 (1991).
- 4) A. J. Bard and M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy, 2nd Ed.*, CRC Press (2012).
- 5) Y. Saito, *Rev. Polarogr.*, **15**, p.177 (1968).
- 6) K. Fushimi and M. Seo, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, p.797 (1997).
- 7) K. Fushimi, K. Azumi and M. Seo, *ISIJ Int.*, **39**, p.346 (1999).
- 8) K. Fushimi, T. Okawa, K. Azumi and M. Seo, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, p.524 (2000).
- 9) K. Fushimi, T. Okawa and M. Seo, *Electrochemistry*, **68**, p.950 (2001).
- 10) N. Casillas, S. J. Charlebois, W. H. Smyrl and H. S. White, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, p.L142 (1993).
- 11) N. Casillas, S. J. Charlebois, W. H. Smyrl and H. S. White, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, p.636 (1994).
- 12) D. O. Wipf, *Colloid. Surf. A*, **93**, p.251 (1994).
- 13) J. W. Still and D. O. Wipf, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, p.2657 (1997).
- 14) K. Fushimi, K. Azumi and M. Seo, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, p.552 (2000).
- 15) K. Fushimi and M. Seo, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, p.B450 (2001).
- 16) J.-S. Lee, K. Fushimi, Y. Kitagawa, T. Nakanishi and Y. Hasegawa, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, p.C115 (2015).
- 17) J.-S. Lee, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa and K. Fushimi, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, p.C685 (2015).
- 18) K. Fushimi and M. Seo, *Electrochim. Acta*, **47**, p.121 (2001).
- 19) K. A. Lill, *Electrochemical Investigations on the Corrosion Properties of New Classes of Light Weight Steels*, Dissertation of Rhein-Ruhr-Universität Bochum (2008).
- 20) K. Fushimi, T. Yamamuro and M. Seo, *Corros. Sci.*, **44**, p.611 (2002).
- 21) K. Fushimi, K. A. Lill and H. Habazaki, *Electrochim. Acta*, **52**, p.4246 (2007).
- 22) R. M. Souto, L. Fernández-Mérida and S. González, *Electroanalysis*, **21**, p.2640 (2009).
- 23) C. H. Paik, H. S. White and R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, p.4120 (2000).
- 24) C. H. Paik and R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, p.B276 (2001).
- 25) A. Hengstenberg, A. Kranz and W. Schunmann, *Chem. Euro. J.*, **6**, p.1547 (2000).
- 26) J. V. Macpherson and P. R. Unwin, *Anal. Chem.*, **73**, p.550 (2001).
- 27) M. Etienne, A. Schulte and W. Schuhmann, *Electrochem. Commu.*, **6**, p.288 (2004).
- 28) K. Fushimi, K. Miyamoto and H. Konno, *Electrochim. Acta*, **55**, p.7322 (2010).
- 29) S. Aoki, T. Taniguchi and J. Sakai, *Zairyo-to-Kankyo*, **64**, p.414 (2015).
- 30) K. Fushimi and R. Nakagawa, *Corros. Rev.*, DOI: <https://doi.org/10.1515/corrrev-2017-0050>.
- 31) K. Yanagisawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa and K. Fushimi, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, p.C322 (2015).
- 32) M. B. Jensen, A. Guerard, D. E. Tallman and G. P. Bierwagen, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, p.C324 (2008).
- 33) J.-S. Lee, T. Kawano, T. Ishii, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa and K. Fushimi, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, p.C1 (2017).
- 34) F. Falkenberg, K. Fushimi and M. Seo, *Corros. Sci.*, **45**, p.2657 (2003).

(2017 年 12 月 12 日受理)

要 旨

腐食防食分野での微小電気化学測定の需要が高まっている。ここでは、走査型プローブ法の一つである走査型電気化学顕微鏡 (SECM) の特徴および動作原理について簡単に説明した後、腐食防食の分野で適用されている SECM 研究事例の一部を解説する。

キーワード 走査型電気化学顕微鏡, 二重電極法, 腐食イメージング, 液中イオン銃