炭酸塩および塩化物溶液中における銅のアノード溶解

—中性溶液中における溶解機構—

西方 篤*, 板垣昌幸**, 水流 徹*, 春山志郎***, 藤井栄一郎****

* 東京工業大学工学部

** 東京工業大学大学院

*** 現在, 東京工業高等専門学校

**** 株式会社東芝富士工場

Anodic Dissolution Mechanisms of Copper in Neutral Carbonate-Chloride Solution

Atsushi Nishikata*, Masayuki Itagaki**, Tooru Tsuru*,
Shiro Haruyama***, and Eiichiro Fujii****

* Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology

** Graduate School, Tokyo Institute of Technology

*** Present address; Tokyo National College of Technology

**** Toshiba Corporation

The anodic dissolution mechanism of copper in neutral aqueous solutions containing CO_3^{2-} and Cl^- ions has been studied by channel flow electrode method. The two consecutive Tafel regions appear on the anodic polarization curve in the potential range of -0.4 to 0 V vs. Ag/AgCl electrode. In the first apparent Tafel region, which has the Tafel slope of 60 mV/decade, copper dissolves as Cu(I) ion (probably CuCl_2^-). The dissolution rate is controlled by the mass transfer of CuCl_2^- . On the other hand, the second Tafel region shows the Tafel slope of 40 mV/decade and Cu(II) ion begins to be observed but Cu(I) ion still exists because of the reaction of $\text{Cu(II)} + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Cu(I)}$. In both Tafel regions, the dissolution rates are increased with increasing the concentration of Cl^- ($\partial \log i / \partial \log [\text{Cl}^-] = 2$) and independent of pH and carbonate ion concentration. Models have been proposed to describe the copper anodic dissolution mechanisms on the basis of the Tafel slope and the reaction orders of the proton, carbonate and chloride ions.

Key words: channel flow electrode, copper, anodic dissolution, neutral solution, sodium chloride, sodium carbonate

1. 緒 言

炭酸塩や塩化物を含む乾湿繰り返し環境におかれた銅が局部的に激しい腐食を引き起こすことを報告した¹⁾。乾湿繰り返し環境にある金属は乾燥過程において環境中に存在する塩の濃縮や腐食生成物の濃縮・活性化が起こるため完全浸漬環境にあるものに比べて腐食速度がかな

り大きくなる場合がある。このような乾湿繰り返し過程における腐食機構を検討するためには (1) 塩の濃縮状態での金属のアノード溶解機構および (2) 腐食生成物の濃縮状態での分極挙動, 特にカソード反応をあきらかにする必要がある。(2) に関しては前報¹⁾において乾湿繰り返しにより生成した銅の腐食生成物が極めて活性で強い酸化剤となることを確認している。また, (1) に関してはこれらの塩の濃厚溶液中でのアノード溶解機構が pH 10 を境にして異なる¹⁾ためアルカリ性と酸性に分けて検討する必要がある。著者らはアルカリ性溶液中での銅のアノード溶解機構を検討した結果炭酸塩の濃縮で銅のア

*, ** 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1 (O-okayama, Meguro-Ku, Tokyo, 152 Japan)

*** 〒192 東京都八王子市桐田町 1220-2 (1220-2, Kunugida-cho, Hachioji, Tokyo, 193 Japan)

**** 〒416 静岡県富士市蓼原 336 (336 Tatehara, Fuji-shi, Shizuoka, 416 Japan)

ノード溶解速度は加速されるが塩化物の濃縮によってはほとんど影響を受けないことを報告した²⁾。そこで本研究では中性溶液における銅のアノード溶解機構を検討し、炭酸塩および塩化物の濃縮の影響を検討する。

2. 実験

1 規定から飽和までの異なる濃度の Na_2CO_3 および NaCl を含む溶液を pH 7~10 に HCl 溶液により調整し、約 2 時間窒素ガスにより脱気して分極測定に用いた。電位走査法によりアノード分極曲線を静止溶液中で測定し、 CO_3^{2-} および Cl^- 濃度依存性およびターフェル勾配を決定した。また、チャンネル・フロー電極を用いて溶出イオン種の同定および流速依存性に関して検討した。実験方法に関しては前報²⁾と同様である。

3. 実験結果

3.1 銅のアノード溶解に及ぼす CO_3^{2-} 、 Cl^- および pH の影響

Fig. 1 は pH 7 の 1 規定 NaCl 溶液中で CO_3^{2-} 濃度を 0.1~1 規定の範囲で変化させたときのアノード分極曲線である。アルカリ性溶液の場合²⁾と同様に、2 つのターフェル領域が観察された。領域 I は $-0.3 \sim -0.1 \text{ V}$ にあられ、Fig. 2 に示すように電流は流速に依存し、みかけのターフェル勾配は 60 mV/decade であった。領域 II は 40 mV/decade のターフェル勾配で $-0.1 \text{ V} \sim 0 \text{ V}$ 付近にあらわれた。 CO_3^{2-} 濃度依存性はいずれのタ

Fig. 1 Anodic polarization curves of Cu in 1 N NaCl solutions with different carbonate concentration at pH 7.

Fig. 2 Effect of solution flow rate on anodic current density in NaCl solutions containing various concentrations of Na_2CO_3 at pH 8.

Fig. 3 Chloride concentration dependence of the current at the Tafel regions I and II in 1 N Na_2CO_3 solutions at pH 7.

ーフエル領域とも観察されなかった。一方、アルカリ性溶液で観察されたピーク I²⁾ は、2 つのターフェル領域が連続的にあらわれるため明確ではないが、ピーク II および 0 V 以上での電流は CO_3^{2-} 濃度の増加とともに若干減少する傾向があった。

Fig. 3 は各ターフェル領域での電流の Cl^- 濃度依存性を調べたものである。ターフェル領域 I, II ともに Cl^- 濃度の増加とともに電流は増加し、 Cl^- に対する反応次数 2 が得られた。また、pH 依存性に関しては前報¹⁾で述べたように、アルカリ性溶液とは異なり両ターフェル

Fig. 4 Working and collector electrode currents during anodic scan (2 mV/s) of the working electrode in $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ solution at (a) pH 8 and (b) pH 9. i_w denotes working electrode current, and $i_{\text{Cu(I)}}$, $i_{\text{Cu(II)}}$ and i_{total} correspond to the collector electrode currents of Cu(I) ions, Cu(II) ions and all copper species dissolved as ions and neutrals, respectively. ($[\text{CO}_3^{2-}]$: 1 N, $[\text{Cl}^-]$: 1 N).

Table 1 Reaction orders and Tafel slopes for anodic dissolution of copper.

	$[\text{H}^+]$	$[\text{CO}_3^{2-}]$	$[\text{Cl}^-]$	TAFEL SLOPE
TAFEL REGION I	0	0	2	60mV/decade
TAFEL REGION II	0	0	2	40mV/decade

領域ともに pH 依存性を示さなかった。一方、ピーク II および 0 V 以上の電流は、pH が低くなるに従って増加した。以上の結果から得られた反応パラメータをまとめて Table 1 に示した。

3.2 チャンネル・フロー電極法による溶出イオンの同定

pH 8 および 9 の溶液中でチャンネル・フロー電極を用いて測定した結果を Fig. 4 に示す。図中 i_w は銅作用極のアノード分極曲線、 $i_{\text{Cu(I)}}$, $i_{\text{Cu(II)}}$ は作用極から溶出した Cu(I), Cu(II) イオン*の検出曲線、 i_{total} は Cu(II) イオンおよび銅の中性生成物（酸化物、炭酸塩、塩化物）の検出電流の総和を表わす（以後これを総検出電流と呼ぶ）。

* 中性の Cl^- および CO_3^{2-} を含む溶液中で安定な Cu(I) イオンとしては Cu^+ および CuCl_2^- , Cu(II) イオンとしては Cu^{2+} および $\text{CuCl}_x^{(x-2)-}$, $\text{Cu}(\text{CO}_3)_x^{(2x-2)-}$ などが考えられている⁸⁾。

銅作用極のアノード分極曲線は、静止溶液中で測定した場合と同様に、領域 I では 60 mV/decade の明確なターフェル勾配を示した。さらに、Cu(I) イオンの検出曲線は作用極の分極曲線と一致し同じターフェル勾配を示すことから、ターフェル領域 I においては銅は Cu(I) イオンとして溶出し、作用極のアノード電流のすべてが溶解反応に費やされていることがわかる。しかしながら、電位がピーク I に近づくに従って、Cu(I) イオンの検出電流は作用極の電流より小さくなり、溶出した銅の一部が作用極表面に蓄積し始めていることがわかる。さらに作用極をアノード方向に分極すると -0.1 V 付近から電流が増加し始めた（領域 II）。領域 II に入ると、Cu(II) イオンの検出電流が増加し始めるのに対して、Cu(I) イオンの検出電流はほぼ一定値となった。この領域での Cu(I) および Cu(II) イオンの検出電流は作用極の電流より 1 けた以上小さく、総検出電流は作用極電流の 3 割程度であった。すなわち、領域 II では銅イオンの約 7 割が溶解生成物として電極表面に沈澱し、残りの溶出した大部分が溶液に出るとすぐに酸化物あるいは炭酸塩、塩化物などの中性生成物になり下流の電極で検出されたものと思われる。さらに +0.1 V 以上の電位域では作用極電流は一定となり、総検出電流はこれとほぼ等しくなったが、Cu(I), Cu(II) イオンとしての検出電流はかなり低く、総検出電流のほとんどが中性生成物の還元反応として検出

されていたことがわかる。

4. 考 察

Cl^- を含む酸性および中性溶液においては、アルカリ性溶液とは異なり、酸化反応生成物は銅の酸化物や水酸化物になるとは限らず、銅の塩化物が熱力学的に安定となる場合がある³⁾。前報²⁾においては酸化物あるいは水酸化物だけを最終生成物として考えてきたが、ここでは銅の塩化物も考慮する必要がある。Table 1 に示した結果に基づき領域 I, II での反応機構を検討する。

4.1 領域 I における溶解反応機構

チャンネル・フロー電極法により得られた結果から、この電位領域において、銅は 1 価の銅イオンとして溶解していることが確認された。そこで、得られた反応パラメーター (Table 1) を満足するものとして次の反応機構が考えられる。

CuCl の被覆率を θ とし、 $\theta \ll 1 - \theta$ と仮定すると式 (1) の平衡により、

$$\theta = K_1 [\text{Cl}^-] \exp(F\eta/RT) \quad (4)$$

ここで $K_1 (= k_1/k_{-1})$ は式 (1) の平衡定数である。式 (2) において CuCl_2^- の生成速度 v は次式で表される。

$$v = k_2 \theta [\text{Cl}^-] - k_{-2} [\text{CuCl}_2^-]_{y=0} \quad (5)$$

ここで y は電極に垂直方向の距離を表す。式 (5) に式 (4) を代入すると次式が得られる。

$$v = K_1 k_2 [\text{Cl}^-]^2 \exp(F\eta/RT) - k_{-2} [\text{CuCl}_2^-]_{y=0} \quad (6)$$

定常状態においては CuCl_2^- の生成速度 v と電極表面から沖合への拡散によるフラックスは等しいので

$$v = D \frac{[\text{CuCl}_2^-]_{y=0}}{y} \quad (7)$$

となる。ここで D は CuCl_2^- の拡散係数である。次に拡散層の厚さを δ 、溶液沖合での CuCl_2^- の濃度 $[\text{CuCl}_2^-]_{y=\infty}$ をゼロとすると式 (7) は

$$v = D \frac{[\text{CuCl}_2^-]_{y=0}}{\delta} \quad (7')$$

となる。式 (7') 中に式 (6) の v を代入すると

$$[\text{CuCl}_2^-]_{y=0} = \frac{K_1 k_2 [\text{Cl}^-]^2 \exp(F\eta/RT)}{D/\delta + k_{-2}} \quad (8)$$

で電流 i は次式表すことができるので式 (8) を代入して整理すると

$$i = FD \frac{[\text{CuCl}_2^-]_{y=0}}{\delta} = \frac{FK_1 k_2 D [\text{Cl}^-]^2 \exp(F\eta/RT)}{D + \delta k_{-2}} \quad (9)$$

ここで $D/\delta \ll k_{-2}$ のときには式 (9) は

$$i = \frac{FK_1 K_2 D [\text{Cl}^-]^2 \exp(F\eta/RT)}{\delta} \quad (10)$$

ここで $K_2 (= k_2/k_{-2})$ は式 (2) の平衡定数である。青木らはチャンネル・フロー電極法における拡散-泳動の式を解き定常拡散項の厚さ δ と平均流速 U_m との間に次のような関係があることを報告している⁴⁾。

$$\delta = 0.966 D^{1/3} (bX/U_m)^{1/3} \quad (11)$$

ここで $2b$ がチャンネルの高さ、 x は電極の流速方向の長さ、 U_m は平均流速である。式 (11) を式 (10) に代入すると

$$i = 1.035 FK_1 K_2 D^{2/3} (bX)^{-1/3} U_m^{1/3} [\text{Cl}^-]^2 \exp(F\eta/RT) \quad (12)$$

となる。式 (12) は Cl^- に対する反応次数 2、みかけのターフェル勾配 60 mV/decade、および電流が流速に対して 1/3 乗に比例することを意味しており、Table 1 に示した実験結果と一致する。この結果は回転リング・ディスク電極によって行われた Ken Nobe ら⁵⁾の酸性の塩化物溶液中での報告とも一致しており、中性から酸性の溶液においては同一の溶解機構であること、また、 CO_3^{2-} の影響をほとんど受けないことがわかった。

4.2 領域 II における溶解反応機構

この領域では、チャンネル・フロー電極により銅が 2 価で溶出していること、1 価の銅も引き続き検出されることが確認される。さらに Table 1 に示す pH、 CO_3^{2-} および Cl^- 依存性から次の反応機構が考えられる。

律速段階を式 (14) とし、 CuCl 、 CuCl_2 の被覆率をそれぞれ θ_1 、 θ_2 とすると、

$$i = 2Fk_4 \theta_1 [\text{Cl}^-] \exp\{\beta F\eta/RT\} \quad (16)$$

式 (13) の反応が律速段階に比べて速いことから、平衡定数を K_3 とすると、

$$\theta_1/(1 - \theta_1 - \theta_2) = K_3 [\text{Cl}^-] \exp(F\eta/RT) \quad (17)$$

$\theta_1 + \theta_2 \ll 1$ のとき、式 (17) を式 (16) に代入すると、

$$i = 2Fk_4 K_3 [\text{Cl}^-]^2 \exp\{(1 + \beta)F\eta/RT\} \quad (18)$$

式 (18) より Cl^- に対する反応次数は 2、ターフェル勾配は 40 mV/decade となり、この反応機構により実験結果を説明することができる。1 価の銅イオンは塩化物との錯イオンでのみ安定に存在するのに対し、2 価の銅イオンは主に Cu^{2+} で存在するため、これら生成される両イオンの拡散速度の違いから、領域 I では拡散支配になるのに対して、領域 II においては拡散の影響が少なくなるものと思われる。また領域 II において Cu(I) イオンも検出されることから、生成した CuCl_2 は銅電極表

面上で、次式の平衡により一部 CuCl_2^- になって溶出しているものと思われる。

さらに +0.1 V より貴な電位においては、 Cu_2O 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ あるいは $\text{Cu}_2(\text{OH})_8\text{Cl}$ 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ などにより電極表面が覆われるため、電流が一定となると思われる。

5. 結 論

異なる pH, CO_3^{2-} , Cl^- 濃度の pH < 10 の中性溶液中で、銅のアノード分極曲線を静止溶液およびチャンネル・フロー電極法により測定した結果次のことがわかった。

(1) 銅のアノード分極曲線はアルカリ性溶液中と同様に 1 価への酸化領域 I と 2 価への酸化領域 II が連続的にあらわれ、それぞれ明確なターフェル関係が得られた。1 価への酸化領域, 2 価への酸化領域ともに電流は

Cl^- 濃度のみに依存 (反応次数 2) し, pH および CO_3^{2-} 濃度には依存しないことがわかった。

(2) pH, CO_3^{2-} および Cl^- 濃度依存性およびチャンネル・フロー電極法で得られた溶出イオン種の結果に基づいて、それぞれの領域における反応機構をあきらかにした。

(Received March 11, 1989)

文 献

- 1) 西方 篤, 板垣昌幸, 水流 徹, 春山志郎, 藤井 栄一郎: 第 34 回腐食防食討論会講演集, C-107 (1987).
- 2) 西方 篤, 板垣昌幸, 水流 徹, 春山志郎, 藤井 栄一郎: 防食技術, 39, 10 (1990).
- 3) S. B. Adeloju & H. C. Hughes: *Corros. Sci.*, 26, 851 (1986).
- 4) 青木幸一: 東京工業大学学位論文 (1978).
- 5) H. P. Lee & Ken Nobe: *J. Electrochem Soc.*, 133, 2035 (1986).