

# 光熱電気化学検出法の基本的動作特性

石川 健哉・星宮 務

東北学院大学工学部物理情報工学科 〒985-8537 多賀城市中央 1-13-1

## Basic Characteristics of Photothermal Electrochemical Detection

Ken-ya ISHIKAWA and Tsutomu HOSHIMIYA

Department of Applied Physics and Informatics, Faculty of Engineering, Tohoku Gakuin University, 1-13-1 Chuo, Tagajyo 985-8537

The scheme of inspection of defects and voids that occur at the surface or sub-surface of structural materials without destruction is called "the nondestructive inspection (NDI)," which has become a more and more important problem in mechanical engineering. The "photothermal effect," which means that the absorbed photon energy by material is converted into heat energy, is known as an NDI tool at the first stage of the breakage. In this study, we propose and demonstrate a new photothermal detection scheme, which is called the "photothermal electrochemical (PE)" detection method. The method is based on current change of accelerated electrochemical reaction caused in the periodical heating by modulated optical excitation. The purpose of the paper is to study the basic characteristics of the PE method. The method is also applied to NDI of surface defects fabricated on a metal plate, immersed in an electrolytic solution, with the use of PE imaging.

**Key words:** photothermal, electrochemical, NDI, imaging, surface defect

### 1. 序 論

物質と光との最も基礎的な相互作用に光吸収過程が挙げられる。物質に吸収された光エネルギーは、蛍光や燐光として再放出される以外は熱に転換される。この効果を広い意味で「光熱効果」とよぶ<sup>1)</sup>。光熱効果を利用する計測法には光音響法などさまざまな検出法<sup>2)</sup>が提案、実験されている。

従来の光音響・熱効果が熱膨張や赤外線放射などの物理変化のみを利用してきたのに対し、本研究では、従来はまったく着目されていなかった光吸収によって発生した熱を電気化学反応の温度変化として検出する、新しい「光熱電気化学 (photothermal electrochemical: PE) 法」を提案した<sup>3-5)</sup>。

電気化学の分野ではこれまでに振動電極法 (scanning vibrating electrode technique: SVET)<sup>6)</sup>などが知られており、光学的な励起を与える方法として光音響法や光熱法なども用いられているが、センサーにサーミスターを用いるなどの手法のみで、試料となっている腐食のみを選択的に

に検出して映像化できる手法はまだ開発されていなかった<sup>7)</sup>。本手法は、光学的な変調により、局所的な周期的な温度変調を行っている点で、これまでの手法とは根本的に異なっている。

本論文では、光熱電気化学検出法を映像法として用い、金属試料表面に作製された人工孔食を試料として、本検出法の原理を実験的に検討してその基本的な動作特性を明らかにすることを研究の目的とした。また、配管などの構造部材の表面や内部に発生する亀裂や空洞などの欠陥を、構造物自体を破壊せずに検査する「非破壊検査 (non-destructive inspection: NDI)」<sup>8)</sup>への応用に関しても併せて検討したので、その結果について報告する。

### 2. 光熱電気化学法の原理

#### 2.1 基本原理

電気化学反応において、電流密度を決定する因子は化学反応速度  $k$  であり、その温度依存性は一般にマクスウェル-ボルツマン統計によって支配される。したがって、 $k$

E-mail: tpth@tjcc.tohoku-gakuin.ac.jp

は活性化ギブズ関数  $\Delta G^+$  を用いて,

$$k = B \exp(-\Delta G^+/RT) \quad (1)$$

で与えられる。回路全体に流れる電流密度  $j$  は, Butler-Volmer の式より,

$$j = j_e [\exp(-\alpha \eta F/RT) - \exp\{(1-\alpha) \eta F/RT\}] \quad (2)$$

で与えられることが導かれる<sup>9)</sup>。ここで,  $j_e$  は交換電流密度,  $\alpha$  は移動係数,  $\eta$  は過電圧,  $F$  はファラデー定数をそれぞれ表す。式(2)から, 電流密度  $j$  は温度  $T$  に依存することがわかる。ゆえに, 周期的に変調されたレーザービームなどで電極を局部的に加熱すれば, 回路全体を流れる電流が周期的な温度変位  $\Delta T$  に応じて変化するので, その電流の変化分  $\Delta j$  をモニターすることによって検出および映像化するのが光熱電気化学法の基本原理である。

## 2.2 熱特性に関する理論的検討

光熱電気化学法を用いた測定には, 直流成分である電解質溶液温度  $T_0$  と, 交流成分である変調レーザー光の光吸収熱  $\Delta T$  という2つの熱的パラメーターが関与する。そこで, 電気化学反応で生じる信号に対し, その2つの成分である温度に関してどのような特性をもっているのか理論的に検討するために, 電気化学信号である電流変化と温度の関係式を求める。

まず初めに, 本論文では, 電気化学反応の光熱変換効果による活性化を中心課題とすることを前提とする。そのため, 局所的な電流密度を求めるのではなく, マクロな量として回路全体を流れる平均電流を問題とし, その熱力学的な挙動を明らかにすることを理論の枠組みとする。もし微視的な理論を構築するならば,

- ① 試料内部の三次元(軸対称とした場合, 半径方向と長さ方向の二次元)な熱拡散の考慮
- ② 電気化学的ペルチェ熱などの熱電効果を含めること
- ③ 不可逆的化学反应による履歴効果の考慮
- ④ 理論にのせにくい試料液体内の対流効果の考慮

などを無視せずに理論に取り込まなければならなくなるが, 本論文ではこのような微視的取り扱いをするのではなく, 電気化学的電流の平均値というマクロな物理量の熱力学的な挙動を議論し, それから導かれる特性を求めることとする。

回路全体に流れる電流は, 式(2)の電流密度  $j$  を試料平面で積分して,

$$I = \iint j dS \\ = \iint j_e [\exp(-\alpha \eta F/RT) - \exp\{(1-\alpha) \eta F/RT\}] dS$$

となる。ここで, 電気化学反応時の温度は,

$$T = T_0 + \Delta T$$

となり, 光熱電気化学法において検出信号となる電流変化は,

$$\Delta I = I(T_0 + \Delta T) - I(T_0)$$

となる。 $I$  をテイラー展開して, 両辺で対数をとると, 次のように求められる。

$$\ln \Delta I = \ln[(\eta F/RT_0^2) \exp(\eta F/RT_0) \iint \{ \alpha \exp(-\alpha) + (1-\alpha) \exp(1-\alpha) \} j_e \Delta T dS) \\ = \ln(\eta F/RT_0^2) + \eta F/RT_0 + \ln(\text{const } \Delta \bar{T}) \quad (3)$$

となり, 直流成分  $T_0$  と交流成分  $\Delta \bar{T}$  に対する電流変化  $\Delta I$  の関係式が求められる。

式(3)において, まず直流成分となる電解質溶液の温度変化についての電流変化の式として考えると, 右辺では第1項 < 第2項であること, 第3項が溶液温度に関しては定数であることから,  $\ln \Delta I$  が絶対温度の逆数にほぼ比例していると考えられる。この式においても, 電気化学反応の温度依存性がマクスウェル-ボルツマン統計に支配されていることを示している。以上より, 電流変化  $\Delta I$  の対数は溶液温度の逆数  $1/T_0$  にほぼ比例することになる。

$$\ln \Delta I \propto 1/T_0 \quad (4)$$

次に, 交流成分温度の要因となる励起光パワー  $P$  と変調周波数  $f$  の変化に関係する変数は  $\Delta \bar{T}$  である。ここで,  $\Delta \bar{T}$  は  $\Delta T$  での関数について面積分を実行しているために平均的な温度上昇を意味しており, 厳密には走査平面のすべての点で一様に  $\Delta T$  だけ温度が上昇しているわけではない。しかし, この光吸収熱による温度上昇は変調の1周期内に与えられる熱量  $Q$  に比例し, その熱量  $Q$  は光源である励起光パワー  $P$  に比例し, また変調周波数  $f$  に反比例する。

$$\Delta \bar{T} \propto Q \propto P/f$$

式(3)を  $\Delta \bar{T}$  についての関数と考えれば, 次のような式に変換できる。

$$\Delta I = \text{const } \Delta \bar{T} \propto P/f$$

つまり, 電流変化  $\Delta I$  は, 温度変化  $\Delta \bar{T}$  に依存する励起光パワー  $P$  と変調周波数の逆数  $1/f$  にそれぞれ比例することになる。

$$\Delta I \propto P \\ \Delta I \propto 1/f \quad (5)$$

以上の熱特性に関する理論的検討としては, 光熱電気化学法で検出信号となる電気化学信号  $J_{PE}$  が電流変化  $\Delta I$  に相当することから, 電流変化  $\Delta I$  と温度  $T$  の関係式より, 電解質溶液温度  $T_0$ , 励起光パワー  $P$ , および変調周波数

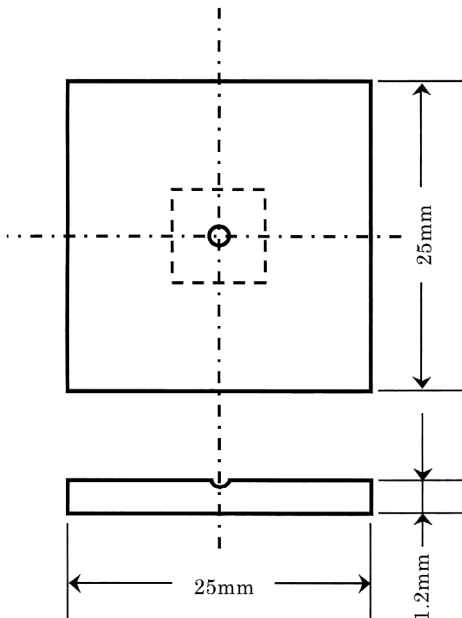


Fig. 1 Specimen (Al-Cu-Mg JIS #2024).

$f$  に対する電気化学信号  $J_{PE}$  の依存性がそれぞれ以下のように推測される。

$$\begin{aligned} \ln(J_{PE}) &\propto 1/T_0 \\ J_{PE} &\propto P \\ J_{PE} &\propto 1/f \end{aligned} \quad (6)$$

### 3. 実験方法

#### 3.1 試料

試料には、Al-Cu-Mg 系合金（厚さ 1.2 mm, 25 mm 四方）の一種で、通常超ジュラルミン（Al-Cu-Mg, JIS #2024）とよばれるものを使用した。試料の概略図を Fig. 1 に示す。試料表面中央には、直流電源回路系において電源電圧を 0 V 程度にして（孔食電位は常温で約 -0.580 V）強制的に電流を約 15 分間流し、局所的に電気化学エッチングを促進させ約直径 1 mm, 深さ 0.5 mm 程度の腐食した穴を作製し、これを人工孔食とした。ただし、電流を流すとき、試料は腐食を促進させるだけの穴（約 1 mm）をあらかじめビニールテープにあけておいて絶縁した。測定時、3.50% NaCl 水溶液中に浸されるそれぞれの試料は、人工孔食を中心とした 10 mm 四方を除いてビニールテープで絶縁してある。また、試料は溶液層の厚さが約 5 mm となる位置に設置した。試料表面における光スポット径は水溶液中で約 40  $\mu\text{m}$  であった。

#### 3.2 実験装置

光熱電気化学検出法の実験装置の基本的構成を Fig. 2 に示す。この装置の i) 直流電源回路系において、電気化学反応槽内には三端子法として作用極（working elec-

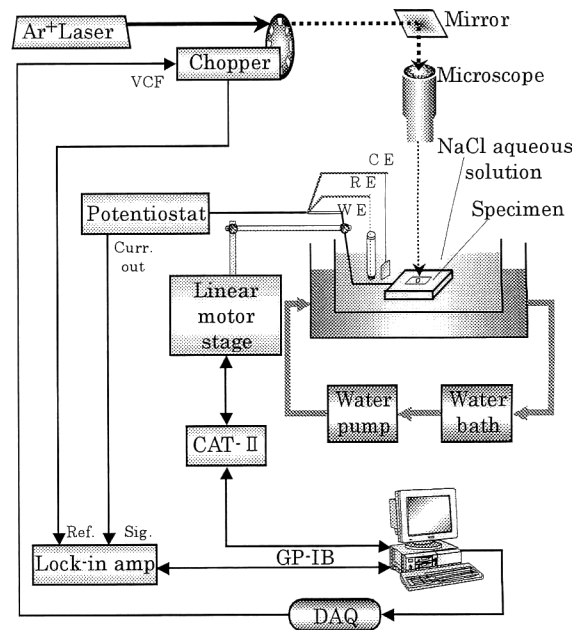


Fig. 2 Experimental apparatus.

trode: WE) に試料電極, 対極 (common electrode: CE) に白金電極, そして参照電極 (reference electrode: RE) に飽和甘汞電極を挿入し、直流電源に定電位電解装置を用いた。また、他の装置は、ii) 試料を局所的に加熱するためのレーザー光源および集光光学系, iii) 試料を走査するための駆動系, iv) 化学反応槽内の電解液の温度を一定に保つための恒温循環系, v) 信号を検出・増幅・表示するための電気系とコンピューターからなる。光源である Ar<sup>+</sup> レーザー（波長  $\lambda = 488.0 \text{ nm}$ ）の光はメカニカルチョッパーによって一定周波数で変調された後、光学顕微鏡を改造した装置により集光されて、海水とほぼ同じ濃度の 3.50% NaCl 水溶液中に浸された試料上に照射される。

映像測定の場合、試料の走査は、コントローラー (CAT-II) で制御される 2 軸リニアモーターステージ（1 ステップ最小 0.1  $\mu\text{m}$ ）により行われる。変調したレーザー光が当たると、吸収されたレーザー光の熱により、試料である人工孔食付近では局所的に腐食が進行し、そのときに生じる電流変化が定電位電解装置により取り出され、ロックインアンプにより同期検波される。その振幅と位相信号が GP-IB を介し、コンピューター内に取り込まれ、光音響顕微鏡<sup>10)</sup>と同様の処理により再構成され、ディスプレイにリアルタイムで映像として表示される。

変調周波数の掃引測定の場合、コンピューターから DAQ ボードを介し、D/A 変換された DC 電圧をメカニカルチョッパーの外部 DC 電圧に加え、VCF (voltage control frequency) 機能で発振周波数を変化させることにより周波数掃引を行っている。

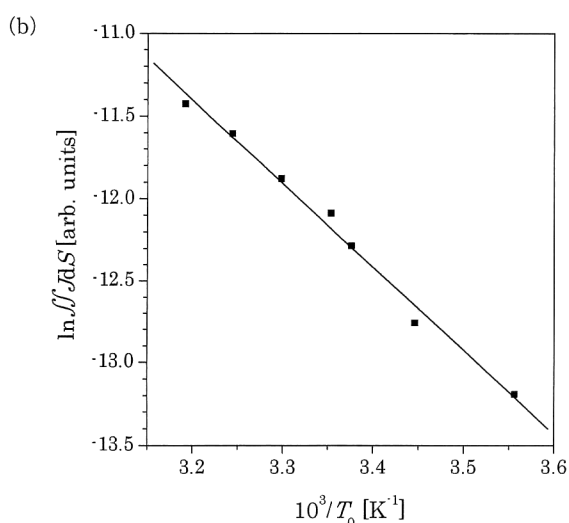
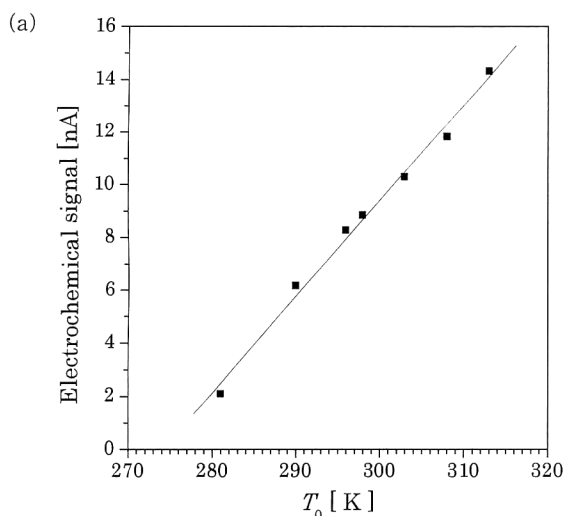


Fig. 3 PE amplitude signal dependence on the electrolyte solution temperature. (a)  $J_{PE} \cdot T_0$  plots, (b)  $\ln(\iint J_{PE} dS) \cdot 1/T_0$  plots.

## 4. 実験結果

### 4.1 電解質溶液温度依存性

電気化学反応槽内の電解質溶液温度  $T_0$  を 281, 290, 296, 298, 303, 308, 313 K と変化させ、得られた光熱電気化学振幅像を解析した結果を Fig. 3 に示す。このとき、溶液濃度を 3.50%、励起光パワー  $P$  を 60 mW、変調周波数  $f$  を 90 Hz にした。試料の設定電位  $E_s$  は、4 章 6 節「経時変化測定」以外のすべての実験において自然電位を印加した。

Fig. 3(a) は、試料の一定の場所でのピーク値における信号強度の値をそれぞれの温度  $T_0$  に対してプロットしたものである。また、Fig. 3(b) は、横軸が絶対温度の逆数、縦軸は各温度における電気化学信号を走査平面にわたって積分し、対数をとった値であり、この図において電気

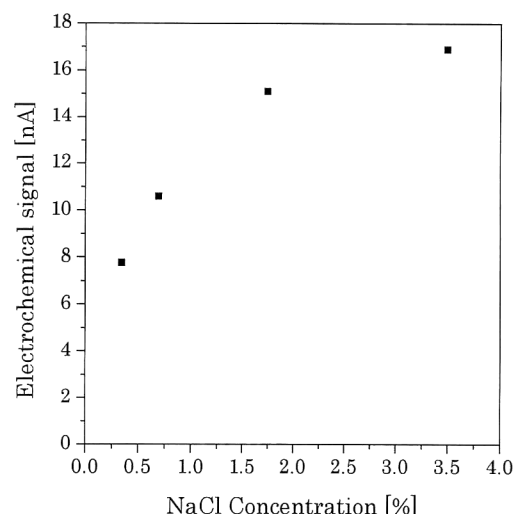


Fig. 4 PE amplitude signal dependence on the electrolyte solution concentration.

化学信号がほぼ直線的に減少していることがわかる。この結果から、Fig. 3(b) が式 (6) の関係式

$$\ln(J_{PE}) \propto 1/T_0$$

にほぼ一致することがわかった。そして同時に、化学反応速度の原理である「アレニウスの式」、すなわちマクスウェル-ボルツマン統計によく従っていることを意味する。以上より、溶液温度が高いほど電気化学信号が促進され、試料が腐食されやすいことが確認された。

### 4.2 電解質溶液濃度依存性

NaCl 水溶液濃度を 0.35, 0.70, 1.75, 3.50% と変えて得られた光熱電気化学振幅像を解析した結果を Fig. 4 に示す。このとき、溶液温度  $T_0$  を 293 K、励起光パワー  $P$  を 40 mW、変調周波数  $f$  を 90 Hz、それぞれの溶液量はおおよそ 300 ml にした。Fig. 4 は、試料の一定の場所でのピーク値における信号強度の値をそれぞれの濃度に対してプロットしたものである。図において溶液濃度が増加するにつれて電気化学信号も増加しているが、ある程度の濃度に達すると電気化学信号が飽和する傾向にある。

### 4.3 励起光パワー依存性

交流成分温度の要因である励起光パワー  $P$  を 10, 20, 30, 40, 50 mW と変えて得られた光熱電気化学振幅像から解析した結果を Fig. 5(a) に示す。このとき、溶液温度  $T_0$  を 293 K、溶液濃度を 3.50%、変調周波数  $f$  を 90 Hz とした。Fig. 5(a) は、横軸に励起光パワーを、縦軸におおのこの励起光パワーにおいてそれぞれ電気化学信号を走査平面にわたって積分した値（体積に相当する量）をプロットしたものである。この図から、電気化学信号は励起光パワーが増加するにつれて、ほぼ直線的に増加することがわかる。

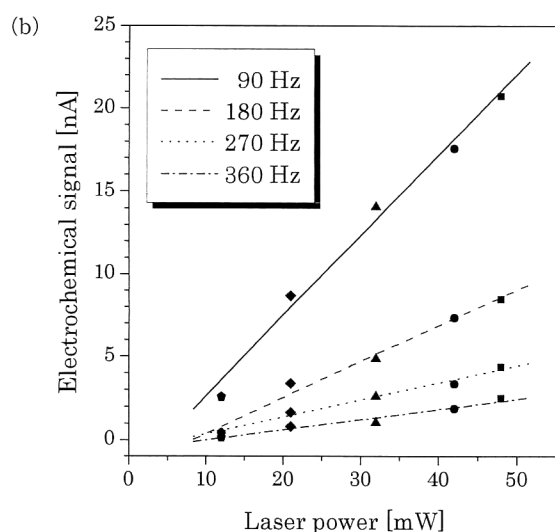
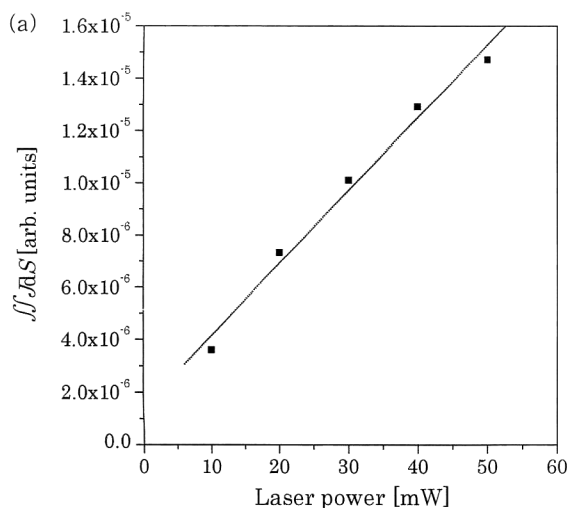


Fig. 5 PE amplitude signal dependence on laser power. (a)  $\iint J_{PE} dS \cdot P$  plots, (b)  $J_{PE} \cdot P$  plots.

また、Fig. 5(b) は、人工孔食中央部にレーザーを照射した状態で、変調周波数  $f$  を掃引測定して得られたデータを解析した結果であり、横軸を励起光パワーの値とした。このとき、溶液温度  $T_0$  は 293 K、設定電位  $E_s$  をほぼ自然電位に近い  $-0.555$  V に合わせ、励起光パワー  $P$  を 12, 21, 32, 42, 48 mW と変えた。この結果からも、励起光パワーに対して、ほぼ直線的に増加していることが確認でき、映像測定で得られたデータを裏づけるものとなる。

これらのことから、式(6)の関係式

$$J_{PE} \propto P$$

に、それぞれ実験結果がほぼ一致することがわかった。以上より、励起光パワーが高いほど、電気化学信号が検出しやすいことが確認された。

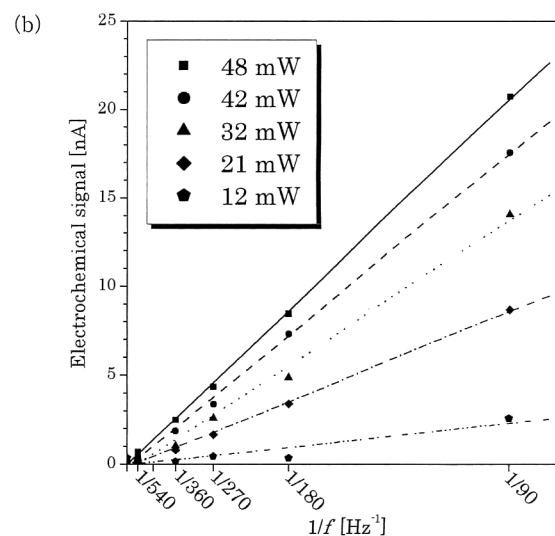
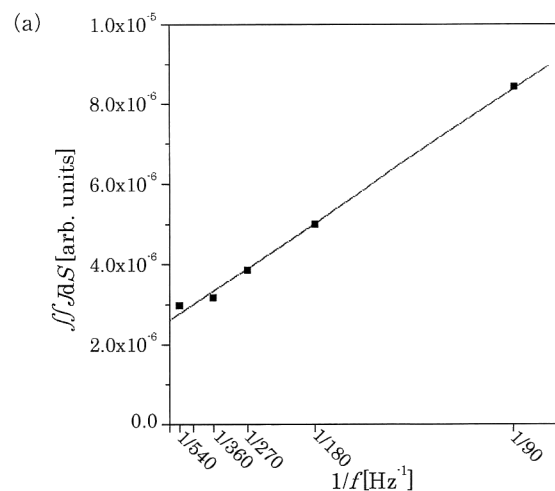


Fig. 6 PE amplitude signal dependence on modulation frequency. (a)  $\iint J_{PE} dS \cdot 1/f$  plots, (b)  $J_{PE} \cdot 1/f$  plots.

#### 4.4 変調周波数依存性

もうひとつの交流成分温度の要因である変調周波数  $f$  を、90, 180, 270, 360, 540 Hz と変えて得られた光熱電気化学振幅像から解析した結果を Fig. 6(a) に示す。このとき、溶液温度  $T_0$  を 293 K、溶液濃度を 3.50%、励起光パワー  $P$  を 30 mW とした。Fig. 6(a) は、横軸に変調周波数の逆数を、縦軸にはおのおのの変調周波数における電気化学信号を走査平面にわたって積分した値（体積に相当する量）をプロットしたものである。この図から、電気化学信号は変調周波数が増加するにつれて、反比例して減少することがわかる。

また、Fig. 6(b) は人工孔食中央部にレーザーを照射した状態で、変調周波数  $f$  を掃引測定して得られたデータを解析した結果であり、光熱電気化学信号がレーザーパワ

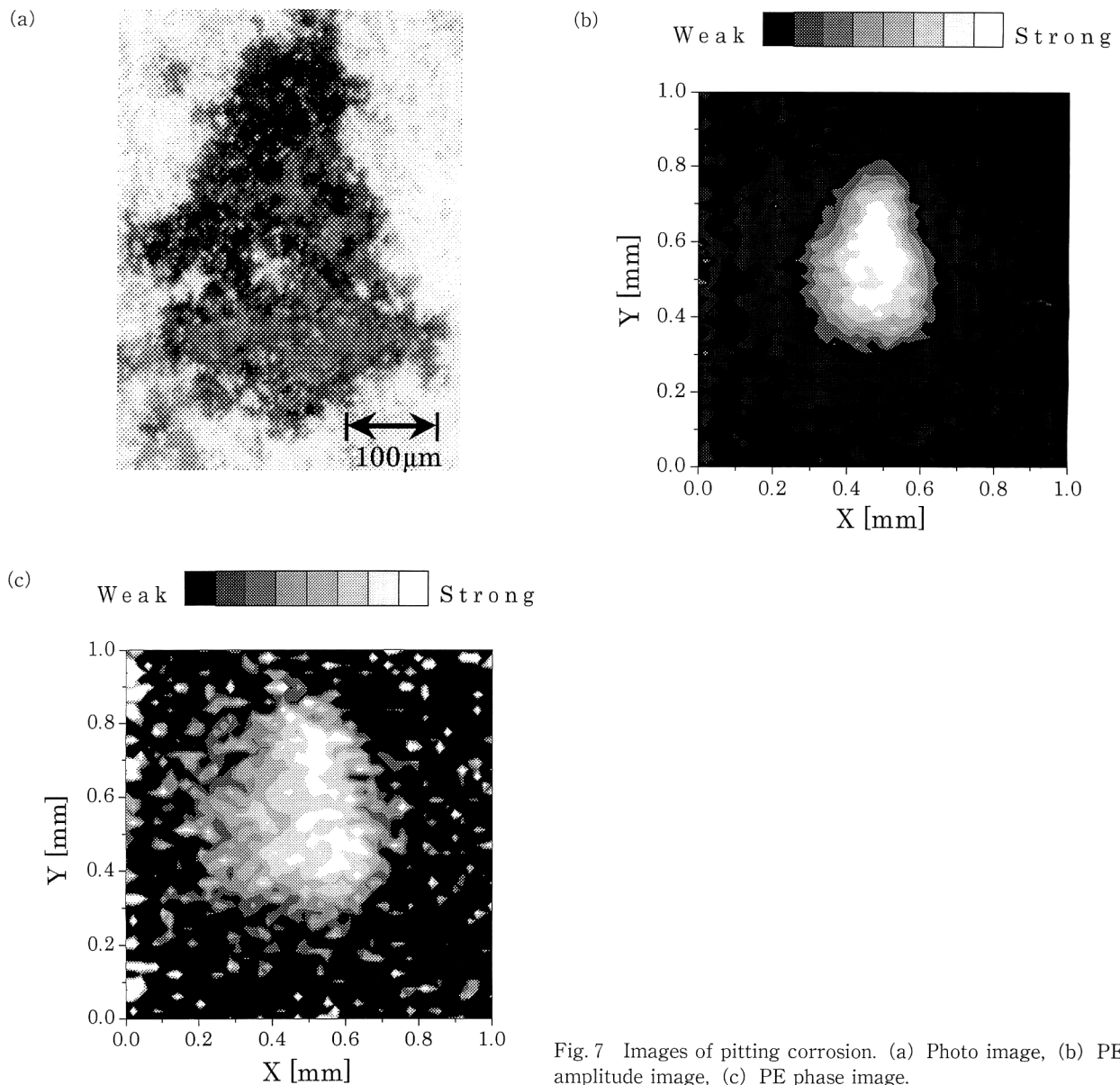


Fig. 7 Images of pitting corrosion. (a) Photo image, (b) PE amplitude image, (c) PE phase image.

一に比例し変調周波数に反比例することを意味するとともに、Fig. 6 (a) の結果を支持している。

これらは、式 (6) の関係式

$$J_{PE} \propto 1/f$$

に、それぞれ実験結果がほぼ一致することがわかった。以上より、変調周波数がある程度低くすることで、得られる電気化学信号が検出しやすいことが確認された。

#### 4.5 人工孔食の顕微測定

筆者らの測定では、試料の電位を任意に設定できるのが特徴である。設定電位  $E_s$  を電流がほとんど流れない電位：自然電位  $E_c = -0.831 \text{ V}$  に合わせた。光学顕微鏡を用いて撮影した人工孔食の画像、および光熱電気化学法で人工孔食を映像化した実験結果の一例として、振幅と位相

の画像を Fig. 7 に示す。このとき、変調周波数  $f$  を 90 Hz、測定範囲を 1.0 mm 四方とし、解像度は  $50 \times 50$  ピクセルである。振幅像、位相像のいずれも、中央部の人工孔食付近の信号が強く表示されていることが確認できる。位相像においては、中央部の人工孔食以外にもところどころ、信号が強く表示されているのがわかる。位相信号は信号の遅れ、遅延時間に相当することから、試料表面の状態によるものと思われる。また、振幅像の人工孔食中央部で信号が少し弱くなっているが、光学画像において孔食中心部の腐食されていないところに相当していると思われる。この結果から、自然電位に設定しても人工孔食が検出できることがわかった。

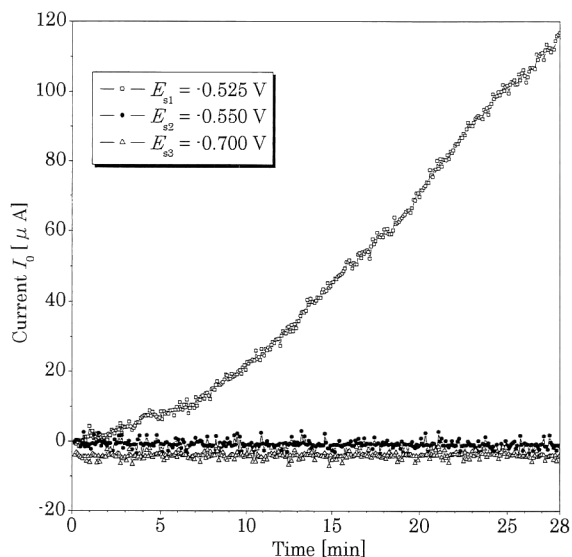


Fig. 8 Variation of the PE signal with time. Applied voltage:  $E_{s1} = -0.525$  V,  $E_{s2} = -0.550$  V,  $E_{s3} = -0.700$  V.

#### 4.6 経時電流変化測定

設定電位を孔食電位に近い電位： $E_{s1} = -0.525$  V，自然電位： $E_{s2} = -0.550$  V，自然電位以下の電位： $E_{s3} = -0.700$  V にそれぞれ合わせ，交流成分としての電気化学信号で映像化すると同時に，直流成分としての電流の経時変化を測定した結果を Fig. 8 に示す。このとき，3.50% NaCl 水溶液温度  $T_0$  を 294 K，励起光パワー  $P$  を 30 mW，変調周波数  $f$  を 90 Hz に合わせた。この結果から，設定電位を自然電位以下にしたときは測定中ほとんど電流が変化していないが，孔食電位に近い電位： $E_{s1} = -0.525$  V にしたときは，徐々に電流が増加して流れてしまうことがわかる。以上より，測定中の電気化学的エッチングを抑えるためにも，設定電位の適正として自然電位以下にすることが最良であることがわかる。

#### 5. 結 論

本研究では，レーザービームで電解質溶液中に設置した金属試料表面を照射することにより，光熱電気化学検出法

の基本原理を実証し，信号の温度依存性が「アレニウスの式」に従うこと，励起光パワー依存性や変調周波数依存性が光熱変換法特有の特性を有することなどの基礎的な動作特性を明らかにすることができた。また，これまで研究を行ってきた超音顕微鏡の手法を応用した映像化によって，人工孔食内の凹凸まで測定できる忠実度のよい画像を得ることができた。

この結果，試料電位の設定などを工夫することによって，孔食以外の金属表面にほとんど腐食を与えることなしに孔食を選択的に映像化することができる。例えば，試料電位を自然電位以下にすることで過度な腐食を抑え，光ファイバーや電極を組み込んだマイクロマシンなどを利用することにより，光が照射された配管内表面の温度上昇による電流変化を検出することが可能となる。以上のことから，原子炉内での配管の検査などに応用できる可能性も示された。

#### 文 献

- 1) 澤田嗣朗編：光熱変換分光法とその応用(学会出版センター，1997) pp. 7-13.
- 2) A. Mandelis: *Photoacoustic and Thermal Wave Phenomena in Semiconductors* (North Holland, New York, 1987).
- 3) 星宮 務：特公平 11-101774 (1999).
- 4) T. Hoshimiya and K. Ishikawa: "Nondestructive evaluation of surface defects by the use of photothermal electrochemical imaging," *Proc SPIE*, **3740** (1999) 362-365.
- 5) T. Hoshimiya and K. Ishikawa: "Photothermally accelerated electrochemical detection scheme and its applications," *Anal. Sci.*, **17** (2001) s472-s474.
- 6) H. S. Isaacs and B. Vyas: *Electrochemical Corrosion Testing*, eds. F. Mansfeld and U. Bertocci, ASTM (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1981) p. 3.
- 7) 藤島 昭，相澤益男，井上 徹：電気化学測定法(上，下)(技報堂出版，1984).
- 8) 石井勇五郎：非破壊検査工学(産報出版，1973).
- 9) P. W. Atkins: *Physical Chemistry*, 4th ed. (Oxford Univ. Press, Oxford, 1990) pp. 906-930.
- 10) K. Ishikawa, K. Miyamoto and T. Hoshimiya: "Multi-functional photoacoustic microscope and its applications to NDE of surface and undersurface defects," *Proc. SPIE*, **3740** (1999) 578-581.