アンモニア緩衝液を電解液に用いるボルタンメトリーによるスズ酸化皮膜の化学状態分析

中山 茂吉*, 杉原 崇康*, 能登谷武紀**, 大 塚 利 行***

* 住友電気工業株式会社 解析技術研究センター

** 日本伸銅協会

*** 神戸大学大学院 理学研究科

Chemical State Analysis of Tin Oxide Films by Voltammetry using Ammonia Buffer as the Supporting Electrolyte

Shigeyoshi Nakayama*, Takayasu Sugihara*, Takenori Notoya** and Toshiyuki Osakai***

* Analysis Technology Research Center, Sumitomo Electric Industries Ltd.

** Japan Copper and Brass Association

*** Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University

A new voltammetric method for determination of the oxides on tin was proposed. In an ammonia buffer solution (0.5 M NH_4OH + 0.5 M NH_4Cl), well-defined reduction peaks for SnO and hydrated SnO_2 (denoted as $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) were observed in a current-potential curve. The peak potentials were fully separated by -0.3 V, since NH_4^+ ions facilitated the reduction of $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. On the other hand, in a borate buffer solution, which has been frequently used as the supporting electrolyte for this purpose, and in 1 M KCl containing higher concentration of ions, the peak of $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ was not detected. By using the ammonia buffer solution, we found that the main corrosion products formed on tin in air were SnO and $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. It was also found that SnO was formed in air at a temperature higher than 100°C , while $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ was formed at a temperature below 100°C with a higher relative humidity of 90%. The amounts of the respective oxides increased with temperature and relative humidity. In addition, the film thicknesses of tin oxides estimated from the areas of reduction peaks were close agreement with FIB/SEM data.

Key words : voltammetry, ammonia buffer, tin, tin oxides, borate buffer

1. 緒 言

スズはめっきや合金材料としてよく利用される金属材料であり、工業製品では特に電子部品の端子材に多用されている。スズは標準電位が比較的卑であるにも関わらず耐食性に優れる。ただし環境によっては、スズ表面に酸化第一スズ (SnO) や酸化第二スズ (SnO_2) などのスズ酸化物が生成しうる。この2種類の酸化物は明らかに色調が異なり (SnO は黒, SnO_2 は白)、例えばスズ表面に SnO_2 が生成すると、SnO よりもハンダぬれ性が低下しやすいとの報告がある¹⁾。またスズ酸化物の生成がスズウィスカ²⁾の発生要因の一つとして取り上げられることもある。さらに車載用ワイヤーハーネスの端子材では、微摺動摩擦起因の抵抗増加に対するスズ酸化皮膜の影響が指摘されている³⁾。このように、スズめっき端子材の諸物性に与える酸化皮膜の影響がよく言及されるものの、スズ酸化物の種類に着目した定量的な議論はなされていないように思われる。その理由として、スズ酸化皮膜の定性的かつ定量的な評価手法が標準化されて来なかった点がある。なお、大気腐食により、スズ酸化物に加えてスズ水酸化物 ($\text{Sn}(\text{OH})_2$ と $\text{Sn}(\text{OH})_4$) も生成しうる。

ただし4価のスズ水酸化物の化学形は不明であり、 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ではなく“ $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ”と表記されることが多い。熱力学的には、スズ酸化物よりもスズ水酸化物の方が不安定である⁴⁾。

スズ酸化皮膜を状態別に評価する手法として、各種表面機器分析法が適用されてきた。最表面の化学状態分析に多用されるX線光電子分光法では、SnO と SnO_2 を分離してスペクトル解析が行われた事例^{5), 6)}がある一方で、原理的に両酸化物の分離が困難との指摘もある⁷⁾。X線回折 (XRD : X-ray diffraction) では、生成種が結晶化している場合に限って回折ピークを検出できる⁸⁾。また表面増強ラマン分光法の適用によって、微弱ではあるがSnO, SnO_2 , $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ の4種類の化合物由来のピークが検出されている⁹⁾。この研究で用いられたスズ水酸化物は、 SnCl_2 または SnCl_4 の水溶液にNaOH水溶液を添加して得られた沈殿物であり、XRDなどによる同定は行われていない。以上示した表面機器分析法は定性的な評価を行うのに有用な場合もあるが、原理上、比較的広い領域を定量的に評価することは難しい。

スズ酸化皮膜の定量的な化学状態分析を目的として、古くより電気化学的な手法が適用されてきた。特に、一定電流で酸化皮膜を還元しながら時間に対する電位の変化を計測するクロノポテンシオメトリー (CP : chronopotentiometry) の適用事例が多い。ただしスズ水酸化物は不安定と考えられているせいか、CP測定の対象となっていないように見受けられる。計測時に必要な電解質溶液 (以後“電解液”と表記する) の種類、濃度は様々であり、古くは、 0.01 M ($= \text{mol dm}^{-3}$) KCl ¹⁰⁾, 0.1 M

* 〒554-0024 大阪市此花区島屋 1-1-3 (1-1-3, Shimaya, Konohana, Osaka, 554-0024 Japan)

** 〒110-0005 東京都台東区上野 1-10-10 (1-10-10 Ueno, Taitou, Tokyo, 110-0005 Japan)

*** 〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1 (1-1, Nada, Kobe, 657-8501 Japan)

KCl¹¹⁾, dilute-HCl¹²⁾, dilute-HBr^{11), 12)}, 0.1 M Na₂CO₃¹³⁾などが用いられた。ただし KCl を用いると分析値が低値となり再現性も悪い^{11), 12)}, HBr と比較して HCl を用いると低値を与える¹¹⁾といった記述も見られる。最近では、ホウ酸緩衝液を電解液とした計測事例がよく報告されている^{1), 6)}。この電解液中ではスズ酸化皮膜が変質しにくいとされる。CP 以外では、リニアスイープボルタンメトリー (LSV: linear sweep voltammetry) による適用事例¹⁴⁾もわずかながら見られる。この研究で用いられた電解液は 0.5 M NaCl であり、得られたピークは SnO₂ の還元によると記載されているが、同定の根拠は明白でない。なお著者らの知る限り、履歴が明確な標準試料を計測してファラデーの法則より算出したスズ酸化皮膜の量または膜厚の信頼性を、他の分析法で検証した事例がない。一方、酸化皮膜が存在しないスズを出発物質としたサイクリックボルタンメトリー (CV: cyclic voltammetry) による酸化還元機構の研究はよく行われている^{15), 16)}。

以上示した電気化学的な手法ではスズ酸化皮膜の定量的な化学状態分析が難しいとの認識のもと、最近我々はアンモニア緩衝液を電解液とした LSV による新しい分析方法を開発し、スズ酸化皮膜の状態別評価が可能との見解を示した¹⁷⁾。本報には、各種熱処理条件に対するスズ酸化皮膜の生成・成長挙動を示すと共に、各種電解液中での標準試料の計測結果に基づいてアンモニア緩衝液の優位性を明瞭に示した。さらには開発法の定量性を検証するために、断面観察を適用して実際の酸化膜厚を視覚化した。

2. 実験方法

2.1 スズの試料

ニラコ製のスズ板 (SN-443421; 純度 99.9%, 厚み 0.3 mm) を用い、約 5 cm × 5 cm に切断してから約 2 M の塩酸で 2 min 程度エッチング処理し、水洗後、乾燥した。引き続き、恒温槽または恒湿恒温槽を用いて所定時間加熱処理を行った。スズ板の計測対象面積は 1.0 cm² とした。粉末の試料は、和光純薬製の SnO (特級品) 及び三津和化学製の SnO₂·nH₂O (SnO₂ としての純度 84.1% 以上) である。

2.2 測定方法

2.2.1 電気化学計測

北斗電工製の電気化学測定システム (HZ-5000) を用いてボルタンメトリー測定を行った。通常の 3 電極方式をとり、スズの試料を作用電極とした。基準電極はビー・エー・エス製の Ag/AgCl (3 M NaCl) を、対極には十分な表面積を有する Pt 網を使用した。計測用の電解液は、NH₄OH と NH₄Cl の混合溶液 (特に断らない限り、0.5 M NH₄OH + 0.5 M NH₄Cl を“アンモニア緩衝液”と呼ぶ)、ホウ酸緩衝液 (0.1 M H₃BO₃ + 0.025 M Na₂B₄O₇)、1 M KCl、及び 1 M Na₂CO₃ であり、各試薬は和光純薬製の特級品を使用した。分析に際しては、ガラス製の電解セルに 10~20 mL の電解液を注入し、静置したまま開放系で計測を行った。掃引速度は 10 mV s⁻¹ であり、Ar ガスなどによる除酸素処理を行っていない。LSV 測定では浸漬電位から水素発生電位まで計測した。また、スズ化合物

の還元ピークの面積をより正確に求める目的では、電位の掃引を 2 回繰り返すダブルスイープサイクリックボルタンメトリー (DSCV: double sweep cyclic voltammetry)¹⁸⁾ の手法を適宜採用した。Fig. 1 に DSCV の解析手順を示す (試料は Fig. 2(c) で用いたものと同じ)。計測は CV 測定を 2 回繰り返した。1 回目 (上段) は電位を -0.6 V から水素発生電位まで掃引し、折り返し同じ速度で -0.6 V まで戻した。引き続き 2 回目の掃引 (中段) を行って、1 回目から 2 回目の還元電流を差し引いたデータ (下段) を解析に用いた。

粉末試料の測定に際しては、あらかじめ試料とビー・エー・エス製のカーボンペーストを重量比率 1:5 で十分混合し、グラッシーカーボン円盤電極 (3 mm φ) の上に 0.5 mg 程度附着させ、これを作用電極とした¹⁹⁾。

2.2.2 断面観察

試料表面にカーボン蒸着及び白金蒸着を施した後、FEI 社製の集束イオンビーム (FIB: focused ion beam) 加工装置 QUANTA 3D 200i を用いて、30 keV の Ga イオンビームで機械研磨面の仕上げ加工を行った。引き続き走査型電子顕微鏡 (SEM: scanning electron microscope) で二次電子像を観察した。装置は Carl Zeiss 社製の低加速 SEM ULTRA55 であり、加速電圧を 2 keV に設定した。

3. 結果および考察

3.1 大気加熱で生成するスズ酸化皮膜の成長挙動

既報¹⁷⁾ に示したように、恒温槽を用いたスズ板の加熱では、主に SnO 及び水和した SnO₂ (SnO₂·nH₂O) の 2 種類のスズ酸化皮膜が生成すると結論付けた。ただし大気環境下では無水の SnO₂ が生成する可能性も想定される。3 種類の条件で加熱したスズ板の計測結果を Fig. 2 に示す。本節に示した計測データは、いずれもアンモニア緩衝液 (0.5 M NH₄OH + 0.5 M NH₄Cl) を電解液とした LSV による電流-電位曲線である。Ar ガスなどによる除酸素処理を行わなかったが、除酸素の有無でデータの変動は特になかった。Fig. 2 に併記した粉末の SnO と SnO₂·nH₂O のデータ (破線) との比較から、180℃ では SnO が、

Fig. 1 A typical example of the DSCV measurement for the “standard sample”. The upper two current-potential curves were recorded on the 1st and 2nd voltage scans (10 mV s⁻¹). The bottom one was obtained by subtracting the current on the 2nd scan from that on the 1st scan.

Fig. 2 Current-potential curves recorded by LSV for tin plates heated (a) at 180°C for 4 h, (b) at 80°C + RH 90% for 24 h and (c) at 180°C for 4 h and successively at 80°C + RH 90% for 24 h. Electrolyte solution : 0.5 M NH_4OH + 0.5 M NH_4Cl . Scan rate : 10 mV s^{-1} . The dashed lines in panels (a) and (b) show the current-potential curves obtained for powder samples of SnO and $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, respectively.

80°C + RH (relative humidity) 90%では $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が、また 2 条件を組み合わせると当該の両酸化物が生成することが容易に推察でき、XRD により検証されている¹⁷⁾。ただし $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の方はピークの半価幅が大きく強度が弱いため、XRD では存否の判定が難しい。以降、180°C (4 h), 80°C + RH 90% (24 h) の順で加熱して得た SnO と $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が共存するスズ板を便宜上“標準試料”と呼ぶ。なお無水の SnO_2 を還元すると $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ よりも低電位側で電流が流れるが、明瞭なピーク形状を示さない¹⁷⁾。

Fig. 2 から分かるように、Sn の価数が小さい SnO のピークが $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ よりも高電位側で確認されている。銅酸化皮膜 (Cu の価数が小さい Cu_2O よりも価数の大きい CuO の方が先に還元する²⁰⁾) とは逆であるが、熱力学的には SnO_2 よりも SnO の方が還元されやすい⁶⁾ ので、妥当な結果と言える。また Fig. 2 では SnO と $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の還元ピークが 1 本ずつしか現れておらず、各酸化物は次式により 1 段階で Sn まで還元すると考えられる。

100°C 以上で 2 h 加熱、または 80°C で RH を制御しながら 48 h 加熱したスズ板の計測結果を Fig. 3 に示す。150°C を超えると SnO のピークが明瞭に、また 80°C では、RH が高いほど $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のピークが増大した。このように温度、湿度条件によって、生成するスズ酸化皮膜の種類や量が変動する。

次に、80°C の条件下、RH 60% または 90% で 8, 24, 48 h 加熱したスズ板の計測結果を Fig. 4 に示す。RH 90% では、加熱時間の増加に伴って $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のピークが順に増大した。一方 60% の条件では、SnO に相当するピークが加熱時間の増加に伴って順に負電位側へシフトすると共に、 $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のピークが徐々に増大した。膜厚換算 nm レベルの酸化皮膜のため同定は困難であるが、SnO と $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の中間的な性質を有する酸化皮膜の生成

Fig. 3 Current-potential curves recorded by LSV for tin plates heated (a) at 150-210°C for 2 h and (b) at 80°C + RH 30-90% for 48 h. Electrolyte solution : 0.5 M NH_4OH + 0.5 M NH_4Cl . Scan rate : 10 mV s^{-1} .

Fig. 4 Current-potential curves recorded by LSV for tin plates heated (a) at 80°C + RH 60% for 8-48 h and (b) at 80°C + RH 90% for 8-48 h. Electrolyte solution : 0.5 M NH_4OH + 0.5 M NH_4Cl . Scan rate : 10 mV s^{-1} .

が示唆された。

なお Fig. 2 ~ Fig. 4 の電流-電位曲線において、-0.8 ~ -0.9 V に微弱な不明ピークが現れている。Fig. 5 は、酸化皮膜を除去したスズ板を一定時間アンモニア緩衝液に浸漬してから計測した結果である。浸漬直後でも当該のピークが現れるが、計測対象のスズ酸化物の還元ピークとは十分電位が離れている。銅の場合には初期酸化で

Fig. 5 Current-potential curves recorded by LSV for bare tin plates immersed in 0.5 M NH_4OH + 0.5 M NH_4Cl for 0-10 min. Electrolyte solution : 0.5 M NH_4OH + 0.5 M NH_4Cl . Scan rate : 10 mV s^{-1} .

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ の薄膜が生成する²¹⁾との見解を参考にすると、スズが電解液に接触した直後に $\text{Sn}(\text{OH})_2$ の薄膜が生成し、その還元ピークが検出されているのかもしれない。Fig. 5の結果は、スズをアンモニア緩衝液に 10 min 程度浸漬させても、新たに SnO や $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の酸化皮膜が生成しないことを併せて示している。

3.2 電解液の種類の影響

3.1 節で示したように、0.5 M NH_4OH + 0.5 M NH_4Cl を電解液として標準試料を計測すると、同レベルの面積の SnO と $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のピークを十分分離して計測できる。他の電解液を用いた場合とは挙動が異なっているので、その理由について考える。

各種電解液を用いた標準試料の計測結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6(c)のアンモニア緩衝液 (pH 9.3) 中での電流-電位曲線と比較すると、従来法でよく用いられるホウ酸緩衝液 (pH 8.4) 中では、 SnO の還元を示すと思われるブロードな還元電流が得られるにとどまった (Fig. 6(a))。イオン濃度の低さによる影響を想定して、引き続き 1 M KCl (pH 5.7) および 1 M Na_2CO_3 (pH 11.7) を用いて計測を行った。その結果、Fig. 6(b)で示されるように、Fig. 6(c)の SnO と同等の面積を有する還元ピークが $-1.3 \sim -1.4$ V に現れた。ただし低電位側の $-1.5 \sim -1.6$ V のピーク (矢印で表記) は、Fig. 6(c)の $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のピークと比較して相対的に小さくなった。一方では、1 M KCl 中で -1.7 V まで還元するとスズ板表面が金属光沢を呈し、また DSCV を適用した場合には 2 回目の掃引時に還元ピークが現れなかった。すなわちアンモニア緩衝液以外の電解液中でも $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は十分還元されるものの、水素発生の影響によって明瞭なピークが得られなかったと考えられる。なお上記 4 種類の電解液の pH は様々であり、pH は、 $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の還元ピークの大小に対して直接的な影響を与えていないように見受けられる。

アンモニア系電解液の調製のために、試薬としては NH_4OH と NH_4Cl を用いたが、それぞれの量によって様々な組成の電解液を調製できる。スズ酸化皮膜の還元に対する影響を調べる目的で、 $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{NH}_4\text{Cl}] = x \text{ M}$ として濃度を変えた電解液 ($x = 0.1 \sim 2.0$ M)、または $[\text{NH}_4\text{OH}] + [\text{NH}_4\text{Cl}] = 1 \text{ M}$ として両試薬の濃度比率を変えた電解液を用い、LSV により標準試料を計測した。Fig. 7A から分かるように、電解液の濃度を高めるとピーク形状が明瞭となる一方、 $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の還元に伴うピーク領域が水素発生の影響を受けやすくなり、ピーク面積の算出誤差が懸念された。また NH_4Cl の比率が増すほど、電解液の濃度を高めた場合と同様の効果が確認された (Fig. 7B)。なお 1.0 M NH_4OH を用いた場合に明瞭なピークが現れなかったのは、電解液中のイオン濃度が極端に低いためと考え

Fig. 6 Current-potential curves recorded by LSV for the “standard sample”. Electrolyte solutions : (a) 0.1 M H_3BO_3 + 0.025 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, (b) 1 M KCl and 1 M Na_2CO_3 , and (c) 0.5 M NH_4OH + 0.5 M NH_4Cl . Scan rate : 10 mV s^{-1} .

られる。

以上の結果に基づき、2 種類のスズ酸化物のピーク分離や水素発生の影響を考慮して、0.5 M NH_4OH + 0.5 M NH_4Cl が最適組成と判断した。

$\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の還元に対して、pH の直接的な影響はないと記述したが、改めてアンモニア系電解液に限定して組成及び pH の情報を見ると、 NH_4^+ の濃度が高いほど、結果的に pH が低いほど、 $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のピーク形状が明瞭となり、 SnO との分離が向上していることが分かる。 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ の比率を変えた電解液 (Fig. 7B を参照) の pH は、それぞれ 11.6 ($[\text{NH}_4\text{OH}]/[\text{NH}_4\text{Cl}] = 1/0$), 9.8 (0.75/0.25), 9.3 (0.5/0.5), 8.8 (0.25/0.75), 5.3 (0/1) である。このようにアンモニア系電解液の比較では、フリーな NH_4^+ の濃度と連動する形で pH 依存性があると言える。

直接的な例証をつかんでいないが、 SnO_2 がアンモニアガスのセンサー^{22)–24)}として用いられている点を考慮し

Fig. 7 Current-potential curves recorded by LSV for the “standard sample” (prepared by heating at 180°C for 4 h and successively at 80°C + RH 90% for 24 h). Electrolyte solutions : (A) various concentrations of ammonia buffer ($[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{NH}_4\text{Cl}] = x \text{ M}$, with $x = 0.1 \sim 2.0 \text{ M}$), and (B) ammonia solutions having different $[\text{NH}_4\text{OH}]/[\text{NH}_4\text{Cl}]$ ratios with $[\text{NH}_4\text{OH}] = 1.0 \text{ M}$ – $[\text{NH}_4\text{Cl}] = y \text{ M}$. Scan rate : 10 mV s^{-1} . The voltammograms in panels A and B are labeled with “x M” and “y M”, respectively.

て, $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の還元メカニズムを以下のように推定した¹⁷⁾.

n 型半導体である SnO_2 表面には酸素が吸着するため, 表面層の電気伝導度は低い. NH_3 ガスが存在すると吸着酸素と反応して電気伝導度が増加 (回復) する. この性質を利用し, 抵抗計測を通して NH_3 量を求めるのが SnO_2 センサーの原理である. 湿式系でも $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (SnO_2 と同様の性質と仮定) の表面に酸素が吸着し, 電流が流れにくい状態になると考えた. 還元過程では電子密度が増加するため, 最表面に正電荷を有する NH_4^+ が接近して吸着酸素と反応する. アンモニア系の電解液では pH が低いほど相対的に NH_4^+ の濃度が増加するので, 吸着酸素が除去されやすくなる. その結果, 電気伝導度が高まることによって $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の還元速度も速くなり, 明瞭な還元ピークが現れたものと思われる. 他のカチオン (Na^+ , K^+ など) は吸着酸素と反応しにくいために $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の還元速度は遅いままであり, 水素発生の影響を受けてピークが不明瞭になったものと推測した.

3.3 定量性に関して

Ag, Cu, Sn などの金属の酸化皮膜を LSV により電気化学的に還元すると, 条件次第で還元ピークが得られる. そして, ファラデーの法則を用いると, ピーク面積 (還元電気量) から酸化物の量を求めることができる. また生成した酸化物の密度が理論値に等しいとの仮定のもと酸化膜厚を算出できる¹⁸⁾. ただし, 電解液の種類や掃引速度によって, 解析結果が真値からずれる可能性も想定される. 定量値の検証のためには酸化皮膜量が既知の標準試料を入手 (または調製) することが重要である. これまで銅に対しては, 銅表面に Cu_2O または CuO が既知量存在する標準試料を用いての検証が行われている²⁵⁾. また, 中性~弱アルカリ性の電解液を用いて, CP 測定における電流密度依存性が検討された事例もある²⁶⁾. しかしながらスズに対しては, しかるべき標準試料を用いた検証事例が見当たらない. そこで, 主成分が SnO または $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ である標準的な試料に対し, 断面観察を適用して酸化皮膜を視覚化することにした.

上記試料は, スズ板を 180°C (24 h) (条件 A) または $80^\circ\text{C} + \text{RH } 90\%$ (24 h) (条件 B) で加熱して調製した. 条件 A によりスズ表面は黒い色調を呈するのに対して, 条件 B では若干白くなる程度であり, 肉眼では酸化物の存在が判別しにくかった. この 2 種類の試料を対象に, アンモニア緩衝液を用いて計測した結果を Fig. 8 に示す. 条件 A ではほぼ SnO のみが生成, 一方条件 B では, 若干 SnO が混在するものの主成分は $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ であることが分かる. なお本測定では, 酸化皮膜の還元ピークの面積をより正確に求めるために, 2 回掃引を繰り返しデータの差分をとる DSCV¹⁸⁾ を適用した. この手法により水素発生の影響などを補償できるため, 精度向上が期待できる. Fig. 1 の下段に示したように, 2 種類の酸化皮膜の還元ピークを分割してピーク面積を求めた. 計測は -0.6 V から開始したが, 浸漬電位 (通常は -0.4 V 前後) から始めると, 折り返しの正方向への掃引過

Fig. 8 Current-potential curves recorded by LSV for tin plates heated (a) at 180°C for 24 h and (b) at $80^\circ\text{C} + \text{RH } 90\%$ for 24 h. Electrolyte solution: $0.5 \text{ M NH}_4\text{OH} + 0.5 \text{ M NH}_4\text{Cl}$. Scan rate: 10 mV s^{-1} .

程で Sn が酸化 (SnO の生成) し, 2 回目の掃引で新たな還元ピークが生じる場合があるので注意を要する. ピーク面積からファラデーの法則に基づき酸化皮膜の重量を求め, 膜厚換算を行った結果, 条件 A で生成した SnO (理論密度: 6.45 g cm^{-3}) の膜厚は $0.030 \mu\text{m}$ と算出された. $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の方は理論密度が不明なことから, 生成物が SnO_2 (理論密度: 6.95 g cm^{-3}) との仮定を置いた. その結果, 条件 B で得られた $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の膜厚は約 $0.04 \mu\text{m}$ となった. なお, 同じ加熱履歴を有するスズ板をアンモニア緩衝液 (計測ごとに交換せずに連続使用) 中で計測した場合, ピーク面積の 5 回の繰り返し再現性は 10% 以内に収まった.

条件 A または条件 B で加熱したスズ板を FIB で断面加工し, 引き続き SEM 観察を行った. FIB による加工幅はトータルで約 $30 \mu\text{m}$ であり, Fig. 9 の上段には, そのうち約 $15 \mu\text{m}$ 幅の像を示している. この視野内で平均

Fig. 9 FIB/SEM images of the cross sections of tin plates heated (A) at 180°C for 24 h and (B) at $80^\circ\text{C} + \text{RH } 90\%$ for 24 h. For further details, see the text.

的な情報を与えていると判断した(a)及び(a')で示す部分のSEM像(10万倍)を中段に示す。ミクロレベルではボイドのような空隙も見られる。SEM像からは SnO と $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を区別できないが、条件Aでは約 $0.020 \mu\text{m}$ 、条件Bでは約 $0.025 \mu\text{m}$ の酸化膜厚が確認された。ただし、加熱処理を適用してスズ表面に均一なスズ酸化皮膜を生成させることは難しく、Fig. 9の上段に示す別の箇所、すなわち下段に示した(b)及び(b')の部分のSEM像(10万倍)から分かるように、加工幅内で1~2カ所ほど局所的に酸化皮膜が厚く成長した領域があった。最も厚い部分の膜厚は条件Aで約 $0.20 \mu\text{m}$ 、条件Bでは約 $0.15 \mu\text{m}$ に及んだ。したがって厳密な議論は難しいが、アンモニア緩衝液を用いたDSCVによる解析結果と平均膜厚的には同レベルであることを確認した。しかしながら、例えば1 M KClを用いた場合には、 $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の膜厚の算出結果がSEMによる観察結果よりも1桁低いレベルにとどまった。

4. 結 言

アンモニア緩衝液を用いたボルタンメトリー法を適用して、スズ酸化皮膜の生成・成長挙動や他の電解液との違いを示すと共に、定量性の検証を行った。主な知見を以下に示す。

- ・スズ板の大気加熱では、主に SnO と $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の2種類の酸化皮膜が生成した。アンモニア緩衝液を用いた電流-電位曲線においては、 150°C を超えると SnO のピークが明瞭に現れ、また 80°C では、RHが高いほど $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のピークが増大した。
- ・アンモニア系の電解液中の NH_4^+ の濃度が高いほど $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のピーク形状が明瞭となり、 SnO との分離が向上した。ピークの分離度や水素発生の影響などを考慮して、電解液の組成は0.5 M NH_4OH + 0.5 M NH_4Cl が適当と判断した。従来法でよく用いられるホウ酸緩衝液中などでは、 $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のピークが水素発生の影響を受けやすい傾向を示した。
- ・アンモニア緩衝液を用いたDSCVによる酸化膜厚の算出結果は、平均膜厚的にはFIB/SEMによる観察結果とおおむね一致した。

参 考 文 献

- 1) D. Morgan Tench, D. P. Anderson and P. Kim, *J. Appl. Electrochem.*, **24**, 18 (1994).
- 2) R. M. Fisher, L. S. Darken and K. G. Carroll, *Acta Metall.*, **2**, 368 (1954).
- 3) 伊藤哲也, 松島政人, 高田憲作, 服部康弘, SEI テクニカルレビュー, **171**, 75 (2007).
- 4) C. I. House and G. H. Kelsall, *Electrochim. Acta*, **29**, 1459 (1984).
- 5) M. Seruga, M. Metikos-Hukovic, T. Valla, M. Milun, H. Hoffschultz and K. Wandelt, *J. Electroanal. Chem.*, **407**, 83 (1996).
- 6) S. Cho, J. Yu, Sung K. Kang and Da-Yuan Shih, *J. Electron. Mater.*, **34**, 635 (2005).
- 7) Z. Liu, K. Handa, K. Kaibuchi, Y. Tanaka and J. Kawai, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **135**, 155 (2004).
- 8) M. Nagasaka, H. Fuse and T. Yamashina, *Thin. Solid Films*, **29**, L29 (1975).
- 9) Bill X. Huang, P. Tornatore and Ying-Sing Li, *Electrochim. Acta*, **46**, 671 (2000).
- 10) F. W. Salt and J. G. N. Thomas, *Nature*, **178**, 434 (1956).
- 11) A. R. Willey and D. F. Kelsey, *Anal. Chem.*, **30**, 1805 (1958).
- 12) R. P. Frankenthal, T. J. Butler and R. T. Davis, Jr., *Anal. Chem.*, **30**, 441 (1958).
- 13) S. Wolynec and D. R. Gabe, *Br. Corros. J.*, **6**, 271 (1971).
- 14) F. Ammeloot, C. Fiaud and E. M. M. Sutter, *Electrochim. Acta*, **44**, 2549 (1999).
- 15) T. Laitinen, K. Salmi, G. Sundholm, P. Viinikka and A. Yli-Pentti, *Electrochim. Acta*, **37**, 1797 (1992).
- 16) M. Seruga, M. Metikos-Hukovic, T. Valla, M. Milun, H. Hoffschultz and K. Wandelt, *J. Electroanal. Chem.*, **407**, 83 (1996).
- 17) S. Nakayama, T. Sugihara, J. Matsumoto, T. Notoya and T. Osakai, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, C341 (2011).
- 18) S. Nakayama, A. Kimura, M. Shibata, S. Kuwabata and T. Osakai, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B467 (2001).
- 19) 中山茂吉, 柴田雅裕, 大堺利行, 能登谷武紀, 銅と銅合金, **43**, 235 (2004).
- 20) S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya and T. Osakai, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, C1 (2007).
- 21) S. Nakayama, T. Notoya and T. Osakai, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, C289 (2010).
- 22) A. Teeramongkonrasmee and M. Sriyudthsak, *Sens. Actuators B*, **106**, 256 (2000).
- 23) K. K. Khun, A. Mahajan and R. K. Bedi, *J. Appl. Phys.*, **106**, 124509 (2009).
- 24) C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang and R. Gao, *Sensors*, **10**, 2088 (2010).
- 25) 中山茂吉, 柴田雅裕, 能登谷武紀, 大堺利行, 分析化学, **51**, 1145 (2002).
- 26) Y. Y. Su and R. M. Shemanski, *Surf. Interface Anal.*, **40**, 1183 (2008).

(Manuscript received May 9, 2012;
in final form September 10, 2012)

要 旨

スズ酸化物を状態別に定量する新しいボルタンメトリー法を開発した。この方法では支持電解質溶液としてアンモニア緩衝液(0.5 M NH_4OH + 0.5 M NH_4Cl)を用いることが特徴であり、電流-電位曲線の高電位側から SnO 、水和した SnO_2 ($\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)の順で0.3 V程度分離した還元ピークが得られる。電解液中の NH_4^+ イオンには $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の還元反応を容易に進行させる能力があった。一方、従来法でよく用いられるホウ酸緩衝液や十分なイオン濃度の1 M KClなどを電解液にすると、 SnO の還元ピークは現れるものの、 $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の方は水素発生の影響を受けて不明瞭となった。開発法の活用によって、大気腐食を想定して加熱したスズ板表面には、当該の2種類の酸化皮膜が生成することが分かった。併せて 100°C を超える温度では SnO が、また 100°C 以下の高温条件では $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が主生成物であること、および温度や湿度の上昇によって生成量が増加することを確認した。さらには、還元ピークの電流量から算出した酸化膜厚が、FIB/SEMによる断面観察の結果から読み取った値とほぼ一致することを明らかにした。

キーワード ボルタンメトリー、アンモニア緩衝液、スズ、スズ酸化物、ホウ酸緩衝液