可視・紫外分光法

原 信 義*

* 東北大学工学部金属工学科

UV-Visible Spectroscopy

Nobuyoshi Hara*

* *Department of Metallurgy, Faculty of Engineering,
Tohoku University*

UV-visible spectroscopy combined with differential and potential-modulated reflectance methods is one of the most versatile of currently available spectroelectrochemical techniques, because it provides sensitive detection of very thin films on electrode surfaces in the bulk solution and deals information on the formation process, the structure and properties of the films. The theory and experimental methods of this technique were explained and following typical examples were reviewed: anodic dissolution products, submonolayer metal deposits, organic adsorbates, and passive films on metal electrodes.

Key words: UV-visible spectroscopy, differential reflectance, potential-modulated reflectance, electroreflectance, metal submonolayer, adsorption layer, passive film, electronic property, chemical composition

1. はじめに

可視・紫外光を用いる分光分析法は半導体および絶縁体の電子帯構造の解析手段として古くから用いられてきた。この方法で得られるのは電子スペクトルであり、赤外領域の振動スペクトルに比べると分子の構造や化学結合に関する情報量は少ない。しかしながら、可視・紫外域の吸収帯の強度は大きいので微量物質の検出が可能であり、しかもこの領域の光はバルクの水溶液を透過する。このような性質を利用して、約 30 年前から電極表面現象の *in-situ* 測定に応用されるようになった。これを契機に X 線, γ 線, 赤外光などをプローブに用いる *in-situ* 測定技術も次々に開発され、今日の分光電気化学 (Spectroelectrochemistry¹⁾) の発展には目覚ましいものがある。

可視・紫外分光法は、測光方法の違いによって透過法と反射法とに大別され、反射法はさらに光路の違いによって内部反射 (Internal Reflection) 法と鏡面 (外部) 反射 (Specular Reflection) 法とに分類される。このうち電極材料の種類と厚さ、溶液相の厚さおよび電解セルの構

造に関する制約が少なく、材料の腐食および表面処理の研究にも容易に応用できるのは鏡面反射法である。電極の薄膜化や溶液の薄相化を必要としないことは、他の分光電気化学的測定法と比べた場合にも優れた特徴である。そこで、以下においては鏡面反射法を用いる可視・紫外分光法について述べる。透過法^{2),3)} および内部反射法^{4),5)}については参考文献をあげるだけにとどめた。また、物理光学に基礎をおく原理の詳細についてはすぐれた解説^{5)~6)}があるので省略させていただく。

2. 鏡面反射法の測定原理

鏡面に磨いた金属を電解液中に浸漬し、電極電位を変えながら表面の反射率を測定すると、図1に示すように電位に依存する反射率変化が観察される。このような反射率の変化は実際には極めて小さい。そのため、表面皮膜が生成する電位 E_d において反射率 $R(d)$ のスペクトルを測定しても、溶液中の化学種と金属素地の光吸収によって決まる大きなバックグラウンドが生じ、皮膜による吸収帯を見出すことは困難な場合が多い。そこで、次式で定義される電位による反射率の変化量を求めることでバックグラウンドを除去し、電極表面の状態変化に起

* 〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉 (Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980 Japan)

図1 差反射率 (DR) 法および電位変調反射率 (PMR) 法の測定原理。 ΔR_{PMR} の破線は定常反射率を決定する諸因子のうち一部だけが変調される場合を示す。

因する信号だけを検出, 増幅する方法が用いられている。

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E+\Delta E) - R(E)}{R(E)} = \frac{R(E+\Delta E)}{R(E)} - 1 \quad (1)$$

ここで, $R(E)$ と $R(E+\Delta E)$ は基準の電位 E における反射率と電位を ΔE だけ変化させた時の反射率をそれぞれ示す。

実際の電極/電解液界面には反射率を変化させる要因が多数存在するので, 基準の電位の選び方や電位変調の方法によって $\Delta R/R$ に含まれる情報の内容も変化する。そのため, 目的に応じていろいろな測定法が用いられるが, それらは以下の2つの方法に大別することができる。

2.1 差反射率 (Differential Reflectance, DR) 法

表面皮膜が存在しない電位 E_0 における反射率 $R(0)$ を基準として皮膜生成に伴う反射率変化

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(d) - R(0)}{R(0)} \quad (2)$$

を測定する方法である。図1中に示した金属/皮膜/電解液から成る3相モデルを考えると, 皮膜の厚さ d が入射光の波長 λ に比べて極めて薄い場合 ($d/\lambda \ll 1$) には, 次の近似式が適用できる¹⁰⁾。

$$\left(\frac{\Delta R}{R} \right)_s = \frac{8\pi d \sqrt{\epsilon_1} \cos \phi_1}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_1 - \epsilon_3} \right) \quad (3a)$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R} \right)_p = \frac{8\pi d \sqrt{\epsilon_1} \cos \phi_1}{\lambda} \times \text{Im} \left\{ \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_1 - \epsilon_3} \right) \left[\frac{1 - \epsilon_1(1/\epsilon_2 + 1/\epsilon_3) \sin^2 \phi_1}{1 - \epsilon_1(1/\epsilon_1 + 1/\epsilon_3) \sin^2 \phi_1} \right] \right\} \quad (3b)$$

ここで添字の s と p は入射面に垂直 (s) および平行 (p) な直線偏光を意味する。また, ϵ_1 は溶液の誘電率, $\epsilon_2 (= \epsilon_2' - i\epsilon_2'')$ と $\epsilon_3 (= \epsilon_3' - i\epsilon_3'')$ はそれぞれ皮膜と金属素地の複素誘電率, ϕ_1 は入射角であり, $\text{Im}[\]$ は $[\]$ 内の複素数の虚数部をとることを意味する。吸着層の場合には, 式 (3) 中の d を単分子吸着層の厚さ d_0 と被覆率 θ の積 ($d_0 \cdot \theta$) で置き換えればよい。

式 (3) から明らかなように, DR 法で得られる $\Delta R/R$ は皮膜の厚さあるいは被覆率に比例するので, これより皮膜の成長過程に関する情報が得られる。また, DR スペクトルから皮膜の光学的性質を知ることができる。素地面の ϵ_3 が既知であり, かつ皮膜の厚さが別の方法で求められていれば, 式 (3a) と (3b) を連立させて解くことによって皮膜の ϵ_2' および ϵ_2'' スペクトルを求めることができる。

2.2 電位変調反射率 (Potential-Modulated Reflectance, PMR) 法

この方法は電位の交流変調に対する反射率の応答を検出する方法である。半導体電極のように反射率の変化が物理的な原因に基づく場合にはエレクトロレフレクタンス (Electroreflectance, ER) 法と呼ばれる。この方法で得られる $\Delta R/R$ は反射率を決定している光学的パラメータの電位微分変化量によって次式のように表される。

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial E} \right) \Delta E = \frac{1}{R} \left\{ \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial R}{\partial \epsilon_j'} \right) \Delta \epsilon_j' + \sum_{j=2}^3 \left(\frac{\partial R}{\partial \epsilon_j''} \right) \Delta \epsilon_j'' + \left(\frac{\partial R}{\partial d} \right) \Delta d \right\} \quad (4)$$

なお、複素誘電率 $\hat{\epsilon}$ と複素屈折率 $N(=n-ik)$ との間には $\hat{\epsilon}=N^2$ の関係があるので、式 (4) は屈折率 n と消衰係数 k の関数で表すこともできる。

式 (4) の $\Delta R/R$ には多数の因子が含まれ複雑であるが、実際には必ずしもすべての因子を考慮する必要はない。以下に、いくつかの単純な系を取り上げ、 $\Delta R/R$ を決定している重要な因子について述べる。

2.2.1 表面皮膜が存在しない場合

この場合の $\Delta R/R$ は、主に金属素地のエレクトロリフレクタンス (ER) 効果による表面領域の ϵ_s' と ϵ_s'' の変化 ($\Delta\epsilon_s'$, $\Delta\epsilon_s''$) によって決定される。金属の ER 効果は Au, Cu, Ag などについて詳しく研究されており、外部電場の作用する表面領域 (深さ約 0.1 nm) における自由電子濃度の変化および帯間遷移吸収端のシフトが主な原因であると考えられている^{6),7)}。この ER 効果には、結晶方位、表面電子状態、表面プラズモンなどが大きな影響を及ぼすことも知られている^{8),9)}。

2.2.2 吸着層が存在する場合

Pt のように ER 効果による反射率変化が小さい金属では、 $\Delta R/R$ は吸着層の光学的性質の変化によって決定される。電気二重層領域の電位において有機分子が吸着する場合の $\Delta R/R$ は、吸着分子の消衰係数 k_{ad} と被覆率 θ の電位微分変化によって決定されることが知られている¹¹⁾。

$$\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial E} = B \left\{ \theta \left(\frac{\partial k_{ad}}{\partial E} \right) + k_{ad} \left(\frac{\partial \theta}{\partial E} \right) \right\} \quad (5)$$

ここで $B(=\partial R/\partial k)$ は波長に依存する係数であるが、狭い波長範囲ではほぼ一定とみなすことができる。式 (5) において k_{ad} の電位による変化が小さい場合 ($\partial k_{ad}/\partial E$

≈ 0) には、 $\Delta R/R$ は k_{ad} と $\partial\theta/\partial E$ によって決定される。この時の PMR スペクトルは、図 2 (a) に示すように吸着分子の吸収スペクトルに類似した形状になる¹²⁾。

一方、 θ が電位によらず一定である場合 ($\partial\theta/\partial E=0$) には、 $\Delta R/R$ は $\partial k_{ad}/\partial E$ によって決定される。吸着分子の双極子モーメントと電気二重層内の強い電場 (約 $10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$) との間に相互作用が起こると、吸着分子の吸収帯がシフトする現象、すなわち Stark 効果 (エレクトロクロミズム) が現れる¹³⁾。電位を変調すると電場強度が変化するため、吸収帯のシフトの大きさも変化する。その結果、図 2 (b) に示すように吸収スペクトルをエネルギーに関して一次微分した形状の PMR スペクトルが得られる¹³⁾。このようなスペクトルから、吸着分子の構造や配向状態と電気二重層の構造などを知ることができる。また、一定波長における $\Delta R/R$ の大きさと溶液中の吸着化学種の濃度との関係から吸着のタイプを判定することなどもできる。

吸着種が電気化学的に活性であり、電位によって酸化あるいは還元が起こる場合には、PMR スペクトルは酸化体 (Ox) と還元体 (Red) の吸収スペクトルの差に比例する¹⁴⁾。すなわち、式 (5) 中の $\partial k_{ad}/\partial E$ は $k_{ad}(\text{Ox}) - k_{ad}(\text{Red})$ で置き換えられる。このような Faraday 吸着過程においては、反射率変化は電位変化に対して位相の遅れを生じる¹⁵⁾。すなわち、 $\Delta R/R$ は変調電圧と同位相の成分 (実数部) と 90 度だけ位相の異なる成分 (虚数部) に分けられる。これらの値と電位との関係曲線 (ER ボルタモグラム¹⁶⁾ と呼ばれている) を測定すると、吸着反応の平衡電位や反応速度論のパラメータ (移行係数、反応速度定数、反応電子数) を求めることができる¹⁶⁾。

2.2.3 酸化皮膜が存在する場合

変調電圧の周波数が高く、かつその振幅が小さい場合には膜厚の変化は無視できる。また、電極全体が半導体性酸化物皮膜で覆われている場合、電極/電解液系に加えた電位の大部分は皮膜/電解液界面にかかるので、金属素地の ER 効果もほとんど起こらない ($\Delta\epsilon_s'$, $\Delta\epsilon_s''=0$)。したがって、式 (4) の $\Delta R/R$ は次式のように簡単化できる。

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{R} \left\{ \left(\frac{\partial R}{\partial \epsilon_2'} \right) \Delta \epsilon_2' + \left(\frac{\partial R}{\partial \epsilon_2''} \right) \Delta \epsilon_2'' \right\} \quad (6)$$

この式は皮膜の ER 効果による反射率変化を意味する。この場合の ER 効果は、電位変調によって皮膜内の電場強度や電荷密度が変化するため ϵ_2 が変化し、その結果反射率が変わる現象である。

バルクの半導体結晶については、ER 効果による複素誘電率 $\hat{\epsilon}$ の変化は理論的に詳しく検討されており、電場強度が比較的高い場合には Franz-Keldysh 効果¹⁷⁾ による振動的なスペクトルを生じ、電場強度が低い場合には、

図2 吸着分子の吸収スペクトルの電位変調による変化と PMR スペクトル。(a) 被覆率が変調される場合、(b) 吸収係数が変調される場合。

図3 半導体の複素誘電率の虚数部 (ϵ'') スペクトルに及ぼす電場 (E) の影響。
(a) 低電場下の3次微分変化, (b) 吸収端のシフトによる1次微分変化。 $\Delta\epsilon''$: 電場の有無による ϵ'' の変化量。

図4 pH 6.0 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液中における $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2.8 nm)/Pt 電極の PMR スペクトル²¹⁾と、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の複素誘電率のエネルギーに関する1次微分スペクトル。
電位: $-0.10 \text{ V (vs. SCE)}$, $\phi_1 = 60^\circ$, p 偏光。

図3(a)に示すような ϵ のエネルギーに関する3次微分変化が起こることが知られている¹⁸⁾。また、キャリア濃度が高いためにエネルギーバンドが縮退した半導体においては、電場強度の変化によって吸収端のエネルギーがシフトし、図3(b)に示すような ϵ のエネルギーに関する1次微分変化が現れる¹⁹⁾。

Fe や Ni などの不働態皮膜は半導体的性質を有している²⁰⁾、不働態皮膜における複素誘電率の変化 $\Delta\epsilon_2$ もバルクの半導体結晶に類似しているものと考えられる。実際に、キャリア濃度が高い酸化物薄膜においては、 ϵ_2 のエネルギーに関する1次微分変化が観察される。図4に、CVD 法によって Pt 板上に形成した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜 (2.8 nm) の PMR スペクトル²¹⁾と ϵ_2 のエネルギーによる1次微分スペクトルを示す²²⁾。フラットバンド電位付近 ($-0.10 \text{ V (vs. SCE)}$) で測定した PMR スペクトルは 3.2 eV にピーク、 2.5 eV に肩を示す。このスペクトルは、 $1.6 \sim 4.4 \text{ eV}$ の範囲では $\partial\epsilon_2'/\partial\hbar\omega$ スペクトルに類似していることが分かる。CVD- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜はキャリア濃度が著しく高い (約 $3 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$) ので²¹⁾、フラットバンド状態においてエネルギーバンドが縮退しており、そのため ϵ_2 のエネルギーに関する1次微分変化を生ずるものと考えられる。

不働態皮膜の厚さ ($1 \sim 5 \text{ nm}$) はバルク半導体における

図5 高速波長走査分光光度計を利用した DR スペクトル測定装置²³⁾。(許諾を得て転載) M: 反射鏡, SM1, SM2: 球面鏡, G: ガルバノメータ鏡, GR: 回折格子, S1, S2: スリット, BS: ビームスプリッタ, HV: 高圧電源。

図6 ロックイン増幅法を用いた PMR スペクトル測定装置²¹⁾ (許諾を得て転載)。

光および電場の浸透深さ (μm オーダー) よりはるかに薄く、しかもアモルファス的な性質を有しているなど、バルク半導体結晶とは異なる点も多い。そのため、バルク半導体の ER 効果の理論を適用できるかどうかについてはさらに検討が必要である。しかし、不動態皮膜の PMR スペクトルが一種の微分スペクトルの特徴を有することは良く知られている。図3から予想されるように、 $\Delta\epsilon_2$ スペクトルは ϵ_2 の変化が大きいエネルギーの所に鋭いピークを生ずるので、PMR スペクトルにもこのようなエネルギー付近に特徴的な構造が現れる。この性質を利用することにより、皮膜構成物質を知ることができる。

3. 装置および測定方法

図5に、ダブルビーム方式の高速波長走査分光光度計を利用した DR スペクトル測定装置を示す²³⁾。DR 法では比較的ゆっくり電位を変化させながら反射光強度 I_0R (I_0 : 入射光強度) を測定するので、シングルビーム方式の装置では I_0 に時間的変動があると誤差を生ずる。図5の装置では、入射光の波長 λ を高速 ($26 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) で繰り返し走査しながら、試料からの反射光強度 A と参照光強度 B の比 $\log A/B (= \log R)$ と λ の関係をシグナルアベレジャーによって平均化して求めることができる。異なった2つの電位で $\log R$ vs. λ スペクトルを測定すれば $\Delta R/R$ スペクトルが得られる。

PMR 法では $I_0\Delta R$ と I_0R を同時に測定するので、 I_0 の時間的ドリフトの影響はほとんど受けない。したがってシングルビーム方式の装置が用いられる。図6にロックイン増幅器を用いた PMR スペクトル測定装置を示す²¹⁾。ライトチョッパの周波数 f_c に同調するロック

イン増幅器 (1) は I_0R 、変調電圧の周波数 f_m に同調するロックイン増幅器 (2) は $I_0\Delta R$ を増幅する。このうち I_0R は光電子増倍管の電源回路にフィードバックされ、ダイノード供給電圧の制御によって I_0R は常に一定に保たれる。したがって、ロックイン増幅 (2) の出力は直接 $\Delta R/R$ に比例する。

いずれの方法でもスペクトルの測定波長は $220\sim 800 \text{ nm}$ であるので、連続光源として Xe ランプがよく用いられる。電解セルには、図5および6中に示されているような透明石英製の円筒形セルを用いると入射角を変えることができるので便利である。PMR 法においては、変調電圧の振幅は可能な限り小さく (100 mV_{p-p} 前後) にすべきである。また、変調周波数は感度と信号の S/N 比の兼ね合いによって数十 Hz に選ばれることが多い。この場合、1回のスペクトル測定に要する時間は数分であるが、測定時間をさらに短縮するためにマルチチャンネルアナライザーを光検出器に用いた装置¹²⁾も試作されている。

4. 測定例

DR 法は水素並びに各種のアニオンおよび有機分子の吸着層、貴金属のアノード酸化皮膜、金属のアンダーポテンシャル析出層などの研究に広く利用されている。PMR 法は金属の ER 効果、有機分子の吸着層および金属・合金の不動態皮膜の研究に適用されている。これらの応用例の多くは既にいくつかの解説^{5)~9), 24)~27)} の中に紹介されているので、ここでは材料の腐食および表面処理に関係する代表的な測定例のみを示すことにする。

4.1 貴金属のアノード酸化

貴金属 (Au, Pt, Pd など) のアノード酸化皮膜を DR

図7 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中における Ru 電極の DR スペクトル (a) と Ru オキシ酸の吸収スペクトル (b)^{8), 28)} (許諾を得て転載)。基準電位: -0.10 V (vs. SCE), $\phi_1 = 45^\circ$, p 偏光。

法を用いて解析した例は多く、皮膜の異方性なども調べられている⁹⁾。また、Ru 電極で酸素発生反応と同時に起こるアノード溶解反応の生成物の分析に DR 法が応用されている²⁸⁾。

図7に、 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中において Ru 電極の電位 (SCE 基準) を -0.10 V から 1.05 V および 1.17 V に上昇させて求めた DR スペクトルを示す²⁸⁾。酸素の発生およびアノード溶解が起こる電位である 1.17 V のスペクトル (B) から、これらの反応が起こらない電位である 1.05 V のスペクトル (A) を差し引いたスペクトル (C) は、アノード溶解により生成した化学種の吸収スペクトルに相当する。これを図中に示した酸化状態の異なる Ru オキシ酸の吸収スペクトルと比較してみると、 RuO_4 に一致することが分かる。このことから、Ru 電極上で酸素発生と同時に起こるアノード溶解反応の生成物は可溶性の RuO_4 であると考えられている。

4.2 異種金属析出層

金属電極上にアンダーポテンシャル析出した異種金属吸着原子層の光学的性質や結合状態を知るため、DR 法が広く用いられている^{9), 8)}。

図8に、Pt 電極上に Cu 原子がアンダーポテンシャル析出する際の DR スペクトルの被覆率 θ による変化を示す²²⁾。スペクトルは平均膜厚 ($d_0 \cdot \theta$) で規格化してあるので、もし Cu 原子層の光学的性質が θ によって変化しなければ、スペクトル強度は一定のはずである (式(3)参照)。しかし、実際のスペクトル強度は θ に依存しており、特に $\theta = 0.6$ を境として急激に変化する。また、こ

図8 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ CuSO}_4$ 溶液中において Pt 電極上に析出した Cu 原子層の DR スペクトルの被覆率 θ による変化²⁸⁾ (許諾を得て転載)。 $\phi_1 = 60^\circ$, p 偏光。

らのスペクトルはバルクの Cu の複素誘電率を用いてモデル計算したスペクトル (点線)²⁹⁾ とはピークの位置も形も異なっている。したがって、吸着 Cu 原子層の光学的性質はバルクの Cu とは異なることが分かる。なお、

図9 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-5} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ p-ANB}$ 溶液中における Pt 電極の PMR スペクトル (a) と p-ANB の吸収スペクトル (b)¹¹⁾ (許諾を得て転載)。電位: 0.4 V (vs. SHE), $\phi_1 = 60^\circ$ 。

$\theta=0.6$ 付近におけるスペクトル強度の変化は、吸着原子間の相互作用が強くなることによって吸着原子層の構造が変化するためであると考えられている。

4.3 有機分子吸着層

図9に、Pt電極上に吸着した *p*-アミノニトロベンゼン (*p*-ANB) の PMR スペクトルを示す¹¹⁾。この測定は電気二重層領域の電位で行われているので、*p*-ANB 自体の酸化還元は起こらない。*p* 偏光を用いて測定したスペクトルは *p*-ANB の吸収スペクトル (図9(b)) のエネルギーに関する1次微分曲線と類似していることから、Stark 効果による吸収係数の変化 (式(5)の右辺第1項) が起こっていることが分かる。また、*p* 偏光 (光の振動ベクトルが試料面に垂直) ではスペクトルが得られるのに対して、*s* 偏光 (振動ベクトルが試料面に平行) ではスペクトルが得られないことから、*p*-ANB は試料表面に垂直に配向して吸着していることも明らかである。

ローダミン B やメチルオレンジの吸着層においても、図9と同様の Stark 効果による PMR スペクトルが測定されている⁸⁰⁾。また、チトクロム *c* の吸着層では、酸化還元による吸収係数の変化に起因する PMR スペクトルが観察されている¹⁴⁾。

4.4 不動態皮膜

不動態皮膜の化学組成を *in-situ* 分析する手段として PMR 法が用いられている^{26), 27)}。不動態皮膜を構成する

酸化物やオキシ水酸化物の中には、可視・紫外域の分光学的性質が分からないものが多いため、得られたスペクトルから直ちに、皮膜構成物質を同定することは困難である。しかし、あらかじめ組成既知の酸化物、水酸化物およびオキシ水酸化物の薄膜を不動態皮膜と同程度の厚さで作製し、標準スペクトルを測定しておくことで容易に分析できる⁸¹⁾。

図10に、Pt板上に形成した Ni の酸化物、水酸化物およびオキシ水酸化物薄膜の PMR スペクトルを示す^{82), 83)}。スペクトルの形状およびピークの位置は皮膜組成によってそれぞれ異なっているため、これらのスペクトル構造の違いに基づいて、実際の不動態皮膜で得られるスペクトルより皮膜構成物質を同定することができる。ただし、同一物質であっても電位によってスペクトル構造が変化すること、および水酸化物は ER 効果を生じにくく、特別なスペクトル構造を示さないことに注意しなければならない⁸¹⁾。

図11は pH 12.0 の $1\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液中における Ni の PMR スペクトルの電位 (SCE 基準) による変化を示す⁸³⁾。不動態域内の低電位領域 ($-0.8\sim 0.3\text{ V}$) と高電位領域 ($0.3\sim 0.5\text{ V}$)、および酸素発生領域 ($>0.5\text{ V}$) ではそれぞれ特徴的な構造を持つスペクトルが現れている。これらのスペクトルを図10に示した Ni 化合物の標準スペクトルと比較することにより、不動態

図10 Pt 上の Ni の酸化物、水酸化物およびオキシ水酸化物薄膜の PMR スペクトル^{82), 83)} (許諾を得て転載)。

$\phi_1=60^\circ$, *p* 偏光。

図11 pH 12.0 の $1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液中における Ni の PMR スペクトルの電位 (SCE 基準) による変化³³⁾ (許諾を得て転載)。

図12 pH 6.0 の $1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液中における Ni-Cr 合金の PMR スペクトルに及ぼす合金の Cr 含有量の影響³⁴⁾。

電位: 0.50 V (vs. SCE), $\phi_1 = 60^\circ$, p 偏光。

図13 pH 6.0 の $1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液中における $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ 複合酸化物薄膜の PMR スペクトルに及ぼす薄膜の Cr^{3+} カチオン分率 X_{Cr} の影響³⁴⁾。

電位: 0.50 V (vs. SCE), $\phi_1 = 60^\circ$, p 偏光。

域内の低電位領域では NiO と $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ が、不働態域内の高電位領域では $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ と $\gamma\text{-NiOOH}$ が、そして酸素発生領域では $\gamma\text{-NiOOH}\cdot\text{NiO}_2$ が存在することが明らかにされている。

合金の不働態皮膜組成の定性および定量分析も行われている。図 12 に、 $\text{pH } 6.0$ の $1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中における Ni-Cr 合金の PMR スペクトルを示す³⁴⁾。 Cr 含有量が 5% 以下の合金のスペクトルは純 Ni のそれと似ているが、 Cr 含有量が 10% 以上になると皮膜中の Cr^{3+} イオンに由来するピークが 5.0 eV に現れ、その強度は合金の Cr 含有量を増すほど大きくなる。したがって、合金の Cr 含有量の増加と共に皮膜中の Cr^{3+} の存在割合は大きくなると推察される。

このような皮膜組成の変化を定量的に知るために、CVD 法によって $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ 複合酸化物薄膜を作製し、この薄膜の PMR スペクトルから定量分析のための検量線を作成することが検討されている。図 13 は Pt 板上に形成した $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ 薄膜の PMR スペクトルに及ぼす皮膜の Cr^{3+} カチオン分率 X_{Cr} の影響を示す³⁴⁾。 2.0 eV のスペクトル強度で規格化した 5.0 eV のスペクトル強度は、 X_{Cr} が大きいほど増加することが分かる。したがって、 5.0 eV の相対スペクトル強度と X_{Cr} との関係性を求め、これを検量線に用いることにより、実際の不働態皮膜の X_{Cr} を決定することが可能である。

図 14 に、このような解析により得られた Ni-Cr 合金の不働態皮膜の X_{Cr} と電位 (SCE 基準) の関係を示す³⁴⁾。 0.5 V までの不働態域においては、いずれの Cr 含有量の合金でも X_{Cr} は電位の上昇とともにわずかに減少すること、および一定の電位における X_{Cr} は合金の Cr 含有量を増すほど大きくなり、 Ni-28Cr 合金では $X_{\text{Cr}} > 0.8$ となることが分かる。一方、 0.6 V 以上の過不働態

図14 $\text{pH } 6.0$ の $1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中における Ni-Cr 合金の不働態皮膜の Cr^{3+} カチオン分率 X_{Cr} と電位の関係³⁴⁾。

域に入ると X_{Cr} は急激に減少し、合金の Cr 含有量による違いも小さくなる。

同様の方法による定量分析は、 Fe-Cr 2 元合金³⁵⁾および Fe-Cr-Ni 3 元合金^{36), 37)}の不働態皮膜についても行われている。また、PMR スペクトルの情報深さが浅い ($0.5\sim 1.0 \text{ nm}$) ことを利用して、不働態皮膜の深さ方向の組成プロファイルを測定した例もある³⁸⁾。

5. Q & A

Q1: 入射光に直線偏光を用いる理由と、入射角の選び方を教えてください。

A1: スペクトルそのものは自然光 (非偏光) でも測定できます。しかし、式 (3) を用いて皮膜の光学スペクトルを求める場合や、皮膜の異方性 (図 9 に示した吸着配向など) を知りたいときには直線偏光を使用します。また、測定感度は用いる偏光の種類と入射角に依存します。式 (3) を用いて理論計算した結果⁶⁾によると、皮膜が光吸収を示す場合の $\Delta R/R$ は、p 偏光を用いて入射角を $60\sim 70^\circ$ とした時に最大となります。なお、式 (3a) から明らかにように s 偏光に対する $\Delta R/R$ は簡単な式で表されますので、結果の解釈が容易です。そのため、金属析出層や貴金属のアノード酸化皮膜のように大きな $\Delta R/R$ を生じる系では、s 偏光もよく用いられています。

Q2: 微小部分の分析はできますか。

A2: 顕微鏡測光法などを利用することにより原理的には実現可能ですが、実例はないようです。 ΔR の信号レベルは R の $10^{-5}\sim 10^{-2}$ と極めて低いため、反射光自体の強度が高くないと十分な S/N 比の信号が得られないからです。この辺の技術的問題が解決できれば、界面の微細構造の解析も夢ではないと考えられます。

Q3: アノード溶解によって表面が荒れる腐食系にも適用できますか。

A3: 鏡面状態を出発面とする DR 法は、溶解が激しく起こる系には適用できません。表面の荒れによる反射率の減少と皮膜生成による反射率変化を区別できないからです。一方、PMR 法では光が反射する限り測定は可能です。筆者が金属・合金の過不働態溶解域で測定を行った経験によると、 $1 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 程度の溶解電流であれば、 $250\sim 800 \text{ nm}$ の範囲の測定には支障はありません。溶解が進行して表面が粗くなると反射光強度は著しく低下しますが、 $10 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上の溶解電流が流れていても、短時間であれば可視域での測定は可能です。ただし、光の乱反射などの影響でスペクトルが変形することがありますので、結果の解釈には注意が必要です。

Q4: インヒビターの研究に応用してみたいと思うのですが、どんな成果が得られるのでしょうか。

A4: 可視・紫外域に吸収帯を持つインヒビターでし

たら, PMR 法をぜひ適用してみてください。吸着型のインヒビターの場合には吸着に伴う分子構造の変化や吸着過程の動的情報(被覆率変化や吸着等温式など)が, また沈殿皮膜形成型のインヒビターの場合には皮膜組成に関する知見が得られると期待されます。

6. おわりに

可視・紫外光の反射を利用した電極/電解液界面の *in situ* 測定法について概説した。この方法の特徴は, 通常の電気化学的測定と同じ状態での測定が可能であり, 自然な状態にある界面の構造や, そこで起こるいろいろな現象に関する情報が得られることである。本文中に示したように, 測定対象によっては原子・分子のレベルまで掘り下げた研究が可能である。電極は平滑であれば材料を選ばないし, 電解液は非水溶液や固体電解質であってもよい。電極/電解液界面の関与する現象はますます多様化しており, 本文中で述べた応用分野以外にもこの方法の特徴を生かせる研究対象は沢山あるように思われる。もちろん, この方法も万能ではなく, 可視・紫外光であるため化学結合に関する情報は少ないほか, 光を強く散乱あるいは吸収する相で覆われているときは適用できないなどの制約がある。また, 完成された市販の装置はまだない。しかしながら, 装置は比較的簡単に自作できるので, 今後いろいろな電極/電解液界面のキャラクターゼーションへの応用が進むことを期待する。

(1993 年 4 月 21 日受理)

文 献

- R. J. Gale: "Spectroelectrochemistry", Ed. by R. J. Gale, p. 1, Plenum Press (1988).
- T. Kuwana & W. R. Heineman: *ACC. Chem. Res.*, **9**, 241 (1976).
- 嶋津克明: *電気化学*, **59**, 583 (1991).
- W. N. Hansen: "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Ed. by R. H. Muller, p. 1, John Wiley and Sons (1973).
- 高村 勉: 「分子レベルからみた界面の電気化学」, 化学総説 No. 7, 日本化学会編, p. 167, 東京大学出版会 (1975).
- J. D. E. McIntyre: "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Ed. by R. H. Muller, p. 61, John Wiley and Sons (1973).
- J. D. E. McIntyre: "Optical Properties of Solids-New Developments", Ed. by B. O. Seraphin, p. 555, North-Holland (1976).
- D. M. Kolb: "Spectroelectrochemistry", Ed. by R. J. Gale, p. 87, Plenum Press (1988).
- W. Plieth: "Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry", Ed. by C. Gutiérrez and C. Melendres, p. 223, Kluwer Academic Publishers (1990).
- J. D. E. McIntyre & D. E. Aspnes: *Surf. Sci.*, **24**, 417 (1971).
- P. E. Schmidt & W. J. Plieth: *J. Electroanal. Chem.*, **201**, 163 (1986).
- R. O. Lezna, N. R. de Tacconi, F. Hahn & A. J. Arvia: *J. Electroanal. Chem.*, **306**, 259 (1991).
- W. J. Plieth, P. Gruschinske & H.-J. Hensel: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, 615 (1978).
- C. Hinnen, R. Parsons & K. Niki: *J. Electroanal. Chem.*, **147**, 329 (1983).
- R. Adzic, B. Cahan & E. Yeager: *J. Chem. Phys.*, **58**, 1780 (1973).
- T. Sagara, S. Igarashi, H. Sato & K. Niki: *Langmuir*, **7**, 1005 (1991).
- D. E. Aspnes: "Handbook on Semiconductors", Vol. 2, Ed. by M. Balkanski, p. 111, North-Holland (1980).
- D. E. Aspnes: *Surf. Sci.*, **37**, 418 (1973).
- N. Botka & D. L. Johnson: *Phys. Rev.*, **B11**, 2969 (1975).
- N. Sato: *Corros. Sci.*, **31**, 1 (1990).
- 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, **43**, 992 (1979).
- 原 信義, 杉本克久: 未発表データ.
- D. M. Kolb & R. Kötz: *Surf. Sci.*, **64**, 698 (1977).
- 原 信義, 杉本克久: 防食技術, **26**, 145 (1977).
- 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会会報, **20**, 599 (1981).
- 原 信義, 杉本克久: 防食技術, **36**, 586 (1987).
- C. Gutiérrez: "Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry", Ed. by C. Gutiérrez and C. Melendres, p. 261, Kluwer Academic Publishers (1990).
- R. Kötz, S. Stucki, D. Scherson & D. M. Kolb: *J. Electroanal. Chem.*, **172**, 211 (1984).
- D. M. Kolb: *J. Physique*, **38**, C5-167 (1977).
- W. J. Plieth, P. Schmidt & P. Keller: *Electrochim. Acta*, **31**, 1001 (1986).
- N. Hara & K. Sugimoto: *Corros. Sci.*, **31**, 197 (1990).
- 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, **47**, 31 (1983).
- 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, **47**, 39 (1983); *Trans. JIM*, **24**, 236 (1983).
- 原 信義, 斎藤尚文, 杉本克久: 防食技術, **35**, 10 (1986).
- N. Hara & K. Sugimoto: "Passivity of Metals and Semiconductors", Ed. by M. Froment, p. 221, Elsevier (1983).
- 武藤 泉, 原 信義, 杉本克久: 防食技術, **37**, 664 (1988).
- N. Hara & K. Sugimoto: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1594 (1991).
- N. Hara, I. Olefjord & K. Sugimoto: "Stainless Steels" '91, p. 56, ISIJ (1991).