日本金属学会誌 第 47 巻 第 1 号 (1983) 31-39

ニッケル酸化物およびオキシ水酸化物薄膜の 変調反射スペクトル*

原 信義** 杉 本 克 久**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 1 (1983), pp. 31-39

Modulated Reflection Spectra for Thin Films of Nickel Oxides and Oxyhydroxides

Nobuyoshi Hara** and Katsuhisa Sugimoto**

In order to get spectral information on the *in situ* analysis of passive films on Ni, modulated reflection spectra from thin films of several Ni oxides and oxyhydroxides have been measured. Thin films of NiO, α - and β -Ni(OH)₂, γ -NiOOH·NiO₂, β -NiOOH, and γ -NiOOH·2NiO₂ were coated on Pt electrodes using various deposition techniques, and then their spectra were measured in 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ (pH 8.0 and 12.0) and 1 kmol·m⁻³ NaOH (pH 13.7). Effects of composition and thickness of films on the spectra were examined.

It was found that the spectrum of each film had a characteristic structure; the spectrum for a NiO film formed by CVD technique showed a peak at 3.0 eV and a trough at 4.2 eV, that for a NiO_x ($x < 1.5$) film formed by an anodic oxidation of NiO only one broad peak at 3.4 eV, that for a γ -NiOOH·NiO₂ film formed by the anodic oxidation of α -Ni(OH)₂ a large sharp peak at 2.0 eV and two small peaks at 3.5 and 4.6 eV, that for a β -NiOOH film formed by the anodic oxidation of β -Ni(OH)₂ a large broad peak at 2.1 eV and two small peaks at 3.6 and 4.5 eV, and that for a γ -NiOOH·2NiO₂ film formed by anodic deposition also three peaks at 2.0, 2.5, and 3.4 eV. The spectra for α - and β -Ni(OH)₂, however, showed no characteristic structures.

Change in the thickness of the films has only an effect on the relative intensity of peaks in the spectra, except for a case in the spectrum for a NiO film at lower potentials.

(Received September 2, 1982)

Keywords: modulated reflection spectrum, thin films, nickel oxides, nickel oxyhydroxides, platinum, film thickness, chemical vapor deposition, anodic oxidation, cathodic deposition

I. 緒 言

変調可視紫外分光法によれば、電極上の極く薄い表面層の化学組成を水溶液中に存在するままの状態で見ることが可能である⁽¹⁾⁽²⁾。そのため、*in-situ* 状態での情報が欠落している Ni の不働態皮膜の組成や構造に関しても、この方法を応用することによって飛躍的に理解が深まることが期待される。

しかしながら、不働態化した Ni について測定される変調反射スペクトルから直ちに皮膜構成物質を同定することには困難が伴うであろうと考えられる。その理由は、まず、不働態皮膜構成物質として予想される Ni の酸化物、水酸化物およびオキシ水酸化物は種類が多く^{(3)~(6)} しかもそれらの多くはまだ分光学的性質が明らかにされていないからであり、次に、変調反射スペクトルは一種の微分スペクトルであるためスペクトル上のピークやトロフの位置

が皮膜構成物質の吸収ピークとは必ずしも一致しないからである。また、同一化学組成の皮膜であっても測定時の電位や膜厚によって得られる変調反射スペクトルの形が変化する可能性もあり、これもスペクトルの解釈を複雑にすると考えられる。しかし、このような不働態皮膜の変調反射スペクトルを解釈する上での難点は、組成既知の各種の Ni 化合物の薄膜の変調反射スペクトルを予め測定しておき、これらのスペクトルと不働態皮膜のスペクトルとを照合する方法を採ることによって解決することができる。純 Co⁽⁷⁾ および純 Mo⁽⁸⁾ の不働態皮膜の変調反射スペクトルについては、既にこのような方法による解釈が行なわれており、*in-situ* 状態での皮膜組成や構造について幾つかの新しい知見が得られている。

本研究は、Ni の不働態皮膜の変調反射スペクトルを解釈するために必要な Ni 化合物薄膜の変調反射スペクトルを得ることを目的としている。そのため、幾種類かの Ni

** 東北大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

* 1981 年 11 月日本金属学会京都大会に一部発表

の酸化物、水酸化物およびオキシ水酸化物の薄膜をいろいろな方法によって Pt 板上に形成し、これらの薄膜の変調反射スペクトルを測定した。そして、変調反射スペクトルに及ぼす皮膜中の Ni イオンの酸化状態、皮膜の厚さおよび測定電位の影響について検討した。

II. 実験方法

1. 試料

試料としては、CVD 法、カソード電解析出法およびアノード電解析出法などの方法を用いて Pt 板上に作製した NiO, α -Ni(OH)₂, β -Ni(OH)₂, γ -NiOOH·NiO₂, γ -NiOOH·2NiO₂ および β -NiOOH の薄膜を用いた。基板として用いた Pt 板の大きさは長さ 25 mm, 幅 15 mm, 厚さ 0.5 mm である。Pt 板の表面はダイヤモンドペースト研磨で鏡面に仕上げ、沸騰 10 mass% HCl 溶液中に浸漬して表面の不純物を溶解した後、エタノール中で超音波洗浄することにより脱脂した。

NiO は CVD 法によって作製した。CVD 法における蒸気源としては Ni(O₂C₅H₇)₂ 粉末を用い、Ni(O₂C₅H₇)₂ の加熱温度は 423 K, 基板の加熱温度は 623 K とした。キャリアガスとしては N₂ ガスを用いた。使用した CVD 装置は Hardee と Bard⁽⁹⁾ が用いた装置とほぼ同じである。生成した皮膜は電子回折法および赤外分光法を用いて分析し、NiO であることを確認した。また、電極容量の Mott-Schottky 解析により過剰の酸素濃度を求めた結果、厚さが 5 nm 以下の薄膜の組成は NiO_{1.00} で表わされることが分かった。

α -Ni(OH)₂ は 0.1 kmol·m⁻³ Ni(NO₃)₂ 溶液中において 1 A·m⁻² の一定電流密度で、カソード電解することにより析出させた⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。カソード析出法で得られた α -Ni(OH)₂ を 7 kmol·m⁻³ KOH 溶液 (温度: 323 K) 中に 3.6 ks 浸漬することにより β -Ni(OH)₂ を得た⁽¹¹⁾。 γ -NiOOH·NiO₂ および β -NiOOH は各々 α -Ni(OH)₂ および β -Ni(OH)₂ をアノード酸化することにより作製した⁽¹¹⁾。 γ -NiOOH·2NiO₂ は後述のように、ホウ酸塩の添加により pH 8.0 に調節した 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ + 0.5 mol·m⁻³ NiSO₄ 溶液中において定電位アノード分極することにより析出させた。

生成した NiO 皮膜の厚さはエリプソメトリーによって決定した。エリプソメトリーの測定は波長 546.1 nm, 入射角 $\pi/3$ rad (60.0°) で行なった。エリプソメータ値は消光点法によって求めた。膜厚の解析には、予備実験で予め求めておいた Pt 素地の複素屈折率 $\tilde{n}_3 = 2.04 - 4.43i$ と NiO の複素屈折率 $\tilde{n}_2 = 2.05 (\pm 0.05) - 0.00i$ を用いた。水酸化物およびオキシ水酸化物皮膜の厚さは、クーロメトリーあるいは原子吸光分光光度法を用いて皮膜中の Ni 量を定量することにより決定した。膜厚の計算に必要な密度 ρ としては、 α -Ni(OH)₂ では $\rho = 2.82 \times 10^6$ g·m⁻³, β -Ni(OH)₂ では $\rho = 3.85 \times 10^6$ g·m⁻³, γ -NiOOH·NiO₂ および γ -NiOOH·

2NiO₂ では $\rho = 3.79 \times 10^6$ g·m⁻³, また β -NiOOH では $\rho = 4.68 \times 10^6$ g·m⁻³ をそれぞれ用いた⁽¹¹⁾。

各試料の電極面積は 1×10^{-4} m² であり、電極面以外の部分はエポキシ樹脂接着剤で被覆した。

2. 電解液

電解液としては、1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ + 0.3 kmol·m⁻³ H₃BO₃ と 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ + 0.075 kmol·m⁻³ Na₂B₄O₇ とを混合して pH 8.0 にした溶液 (以下においては 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ と略す)、少量の NaOH を添加することにより pH 12.0 に調節した 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ 溶液、および pH 13.7 の 1 kmol·m⁻³ NaOH 溶液を用いた。すべての溶液は使用前に 43.2 ks (12 h) 以上リザーブ中で精製 N₂ を吹き込むことによって脱気した。実験中の電解液の温度は 293 K に保持した。

3. 変調反射スペクトルの測定

変調反射スペクトルの測定は、試料電極を電解液中で定電位分極しながら行なった。NiO/Pt, α -Ni(OH)₂/Pt および β -Ni(OH)₂/Pt 電極では、Ni/NiO 系あるいは Ni/Ni(OH)₂ 系の熱力学的平衡電位より約 100 mV 高い電位から分極を開始した。電位は 100 mV の間隔でアノード方向に変化させ、各電位に約 600 s 保持して電流値が安定したことを確かめたのち変調反射スペクトルを測定した。 α -Ni(OH)₂ から γ -NiOOH·NiO₂, あるいは β -Ni(OH)₂ から β -NiOOH へのアノード酸化過程における変調反射スペクトルの変化は電位を段階的に変化させる方法では測定できないので、定電流分極法を併用して測定した。すなわち、 α -あるいは β -Ni(OH)₂/Pt 電極を 5×10^{-2} A·m⁻² の一定電流密度で定電流アノード分極し、通過電気量が適当な値に達したのちに定電流分極から定電位分極に切り換えて直ちにスペクトルを測定した。その際、保持電位は定電流分極時の電位より 20 mV だけ低い値に設定した。なお、この様な方法を用いるとスペクトル測定中の皮膜組成の変化が避けられることは、予備実験で確認しておいた。照合電極には飽和カロメル電極 (SCE) を用い、本論文中的電位はすべて SCE 基準で示した。

変調反射スペクトルは 1.6~5.5 eV のエネルギー範囲で測定した。入射光には入射面に平行な直線偏光を用い、入射角は $\pi/3$ rad (60.0°) とした。試料の電位を変調するために、ポテンショスタットの設定電位に正弦波交流電圧を重ねた。この変調電圧の周波数は 65 Hz であり、振幅 (ΔE) は 20~100 mV_{p-p} とした。得られたすべてのスペクトルは $\Delta E = 100$ mV_{p-p} で規格化し、縦軸に $-dR/R$, 横軸に光子エネルギー ($\hbar\omega$) をとって表示した。測定に用いた装置は前報⁽¹²⁾と全く同一であり、その詳細については前報⁽¹²⁾に述べてある。

4. 微分反射率の測定

変調反射スペクトル測定の結果、NiO はアノード酸化に

よって組成変化を生ずることが推察された。そこで、NiO のアノード酸化挙動を明らかにするために、微分反射率⁽²⁾の測定を行なった。この測定は変調分光装置を利用して行なった。すなわち、波長 400 nm の単色 p 偏光を用いて、アノードあるいはカソード分極に伴う試料表面の定常反射率 $R(t)$ 成分の時間 t による変化をモニターすることにより、反射率変化量 $\Delta R/R_0 = [R(t) - R(t=0)]/R(t=0)$ を求めた。

III. 実験結果および考察

1. NiO の変調反射スペクトル

(1) 変調反射スペクトルの電位および膜厚による変化

Fig.1 に pH 8.0 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中における NiO (1.6 nm)/Pt 電極の変調反射スペクトルの電位による変化を示す。図から明らかなように、NiO の変調反射スペクトルの形と強度は電位によって著しく変化する。まず、pH 8.0 の溶液中における Ni/NiO 系の熱力学的平衡電位 (-0.59 V ⁽¹³⁾) より約 200 mV 高い電位である -0.40 V で得られたスペクトルは、 2.3 eV にブロードな正のピーク、 3.8 eV に負のローフを示す。電位を上昇させるとスペクトルの強度は増加し、同時にピークおよびローフの位置は高エネルギー側に移動する。0~0.6 V の範囲の電位では、 0.40 V におけるスペクトルで典型的に示されるように 3.0 eV 付近に正のピーク、 4.2 eV 付近に負のローフを生ずるスペクトルが現われる。電位が 0.8 V 以上になると高エネルギー側に現われるローフの符号は負から正に変化し、形もブロードになる。 1.00 V においてはローフがほぼ消失し、 3.4 eV にただ 1 つのブロードなピークを有するスペクトルが得られる。

変調反射スペクトルの形は、電位のみならず膜厚によっても変化する可能性がある。そこで、NiO 皮膜の厚さを種々変えた試料を作製して変調反射スペクトルに及ぼす膜厚の影響を調べた。

Fig.2 に pH 8.0 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中において -0.40 V 、 0.20 V および 1.00 V でそれぞれ測定した NiO/

Pt 電極の変調反射スペクトルの NiO 皮膜の厚さ d による変化を示す。図中には、比較のため、同一条件下で測定した裸の Pt 電極の変調反射スペクトルも示した。Fig.2(b) および (c) から明らかなように、 0 V 以上の電位で得られるスペクトルでは、 d が増すと共にスペクトルの強度は大きくなる傾向があるが、スペクトルの形はほとんど変化しない。これに対して -0.1 V 以下の電位で得られるスペクトルでは、Fig.2(a) に示したように、 d によってスペクトルの形そのものが著しく変化する。Fig.2(a) には -0.40 V における測定結果を示したが、この図の $d=3.6 \text{ nm}$ の皮膜のスペクトルから分かるように、 $d > 2.5 \text{ nm}$ の場合には 2.5 eV にブロードな正のピーク、 4.05 eV に鋭い正のピーク、そして 3.6 および 4.4 eV に負のローフを生ずる振

Fig.1 Modulated reflection spectra for a NiO (1.6 nm)/Pt electrode at various potentials in pH 8.0 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Fig.2 Effect of the thickness d of NiO film on the modulated reflection spectrum for NiO/Pt electrode at -0.40 V (a), 0.20 V (b), and 1.00 V (c) in pH 8.0 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$.

動的なスペクトルになる。このスペクトルはバルクの NiO のエレクトロリフレクタンススペクトル⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾と良く似ている。 $d=1.6$ nm の皮膜のスペクトルに示されるように、 $d<2.5$ nm となるとスペクトルには 4.05 eV の鋭いピークは見られず、2.3 eV に正のピーク、3.8 eV に負のトロフが現われる。さらに膜厚が小さくなると、 $d=0.8$ nm のスペクトルから明らかなように、2.3 eV 付近のピークは消失し、代って 3.4 eV 付近に肩が現われる。このように膜厚の違いによってスペクトルが著しく変形する原因としては、同じ電位であっても膜厚に応じて皮膜内の電場強度が変わることが挙げられるが、しかし詳しいことについてはまだ明らかではない。

Fig.2(a), (b) および (c) において $d=0.8$ nm のときの NiO/Pt 電極のスペクトルと裸の Pt 電極のそれとを比較してみると、NiO 皮膜の厚さが極めて薄いにもかかわらず、NiO/Pt 電極と裸の Pt 電極とではスペクトルの形が明らかに異なっていることが分かる。すなわち、NiO (0.8 nm)/Pt 電極のスペクトルには素地金属の Pt に由来するスペクトル構造は全く認められない。このことは、前報⁽¹²⁾において明らかにしたように、半導体性の酸化物で被われた金属電極の変調反射スペクトルが酸化物表面にできる極く薄い空間電荷領域の組成によって決定されることを明白に示している。

(2) NiO のアノード酸化挙動

Fig.1 および 2 で見たような変調反射スペクトルの電位による著しい変化は、主として NiO 皮膜内の電場強度の変化に起因していると考えられる。しかし、NiO/Ni₃O₄ および NiO/Ni₂O₃ 系の熱力学的平衡電位 (各々 0.41 V および 0.56 V⁽¹³⁾) より高い電位域においては、NiO が高級酸化物に酸化されることによってスペクトルが変化している可能性もある。そこで次に、NiO のアノード酸化挙動をクロメトリーと微分反射率測定法⁽²⁾を併用して調べた。

Fig.3 に NiO (4.5 nm)/Pt 電極および裸の Pt 電極を -0.50 V に 0.3 ks 保持し、その後 1.00 V に定電位アノード分極した時の反射率変化量 $\Delta R/R_0$ の時間 t による変化、および 1.00 V で 0.6 ks 保持した後に 5×10^{-2} A $\cdot$ m $^{-2}$ の一定電流密度で定電流カソード還元した際の電位 E と $\Delta R/R_0$ の経時変化を示す。 $\Delta R/R_0$ は波長 400 nm の p 偏光を用いて入射角 $\pi/3$ rad で測定した反射光強度 $I_0 R$ (I_0 : 入射光強度) の変化から次式によって求めた。

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{I_0 R - I_0 R_0}{I_0 R_0} \quad (1)$$

基準の反射率 R_0 には、アノード分極開始前に -0.50 V で測定した反射率の値を用いた。

Fig.3 から、アノードおよびカソード分極に伴う $\Delta R/R_0$ の変化はいずれの電極においても可逆的であるが、その変化量は NiO/Pt 電極の方が大きいことが分かる。また、NiO/Pt 電極を定電流カソード還元した際に得られる $E-t$ 曲線と $\Delta R/R_0-t$ 曲線の形は Pt 電極のそれらとは異なっ

Fig.3 Changes in differential reflectivity $\Delta R/R_0$ (at $\lambda=400$ nm) and potential E for NiO (4.5 nm)/Pt and Pt electrodes as a function of time t during potentiostatic anodic polarization at 1.00 V and galvanostatic cathodic polarization with a current density of 0.05 A $\cdot$ m $^{-2}$ in pH 8.0 1 kmol $\cdot$ m $^{-3}$ Na₂SO₄.

ていることも分かる。Pt 電極の $E-t$ 曲線上には、アノード分極によって生じた Pt 酸化物の還元反応に起因する電位の停滞が 0 V 付近に現われ、この電位停滞時に $\Delta R/R_0$ は元の状態 ($\Delta R/R_0=0$) まで回復する。一方、NiO/Pt 電極の $E-t$ 曲線上には 0.5 V 付近と -0.4 V 付近に 2 つの電位停滞が現われる。これに対応して $\Delta R/R_0-t$ 曲線も傾きの異なる 2 つの領域から成っている。このうち、 -0.4 V 付近の第 2 の電位停滞に対応する $\Delta R/R_0-t$ 曲線の勾配は Pt 電極のそれとほぼ同じである。したがって、この電位停滞はアノード分極によって NiO/Pt 界面に生成した Pt 酸化物の還元によって生じていると考えられる。一方、大きな $\Delta R/R_0$ の変化を伴う 0.5 V 付近の第 1 の電位停滞は NiO/Pt 電極のみで現われるので、この電位停滞は Ni 酸化物の還元反応に起因していると考えられる。すなわち、Fig.3 に示した NiO/Pt 電極のアノードおよびカソード分極過程においては、次式で表わされるような Ni 酸化物の可逆的な酸化還元反応が起こっていると考えられる。

次に、式 (2) のアノード酸化反応の内容を詳しく知るために、定電流カソード還元挙動に及ぼすアノード分極電位および NiO 皮膜の厚さの影響を調べた。Fig.4 に、NiO (3.6 nm)/Pt 電極を種々の電位で 0.6 ks 定電位アノード分極した後、 5×10^{-2} A $\cdot$ m $^{-2}$ で定電流カソード還元した際の通過電気量 Q_c と微分反射率変化量 $\Delta R/R_0$ のアノード分極電位 E による変化を示す。 Q_c は第 1 の電位停滞時に通過する電気量であり、 $\Delta R/R_0-t$ 曲線に折れ曲がりが生ずるまでの時間より求めた。Fig.4 から、 Q_c は電位の上昇と共に増加するが、0.7 V 以下の電位では変化が少なく、0.8 V 以上の電位において急激に増加することが分かる。

$\Delta R/R_0$ の変化も Q_c と良い対応関係にある。したがって、式(2)で表わされる NiO のアノード酸化反応は、pH 8.0 の溶液中では 0.8 V 以上の電位において生じ、アノード酸化生成物 NiO_x の酸化状態は電位を増すほど高くなることから分かる。このアノード酸化開始電位は NiO/ Ni_3O_4 および NiO/ Ni_2O_3 系の熱力学的平衡電位(各々 0.41 V および 0.56 V⁽¹³⁾)よりも 200~400 mV ほど高い。0.7 V 以下の電位における Q_c および $\Delta R/R_0$ の変化は、主として NiO 皮膜/電解液界面の空間電荷層と電気2重層の充放電に起因していると考えられる。

Fig. 5 に、1.00 V で 3.6 ks 定電位アノード分極処理した後に測定した還元電気量 Q_c と NiO 皮膜の厚さ d の関係を示した。図中には、 Q_c から非ファラデー成分 Q_c' を

Fig. 4 Changes in charge Q_c passed and differential reflectivity $\Delta R/R_0$ at $\lambda=400$ nm during galvanostatic cathodic reduction of NiO (3.6 nm)/Pt electrode in pH 8.0 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ as a function of anodic polarization potential E .

Fig. 5 Change in amount of total charge Q_c passed and net charge ΔQ_c consumed to reduce an oxide during galvanostatic cathodic reduction of NiO/Pt electrode as a function of the thickness d of NiO film. The electrode was treated at 1.00 V for 3.6 ks in pH 8.0 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$. Thin solid lines show theoretical ΔQ_c vs. d relationships for different values of x in Eq. (2).

補正した正味の皮膜還元電気量 $\Delta Q_c'$ 、および NiO 皮膜全体が均一にアノード酸化されると仮定し、式(2)における x の値を種々変えて求めた理論 ΔQ_c-d 曲線も示した。Fig. 5 において、 ΔQ_c は d が増すと共に大きくなるが、理論 ΔQ_c-d 曲線のような原点を通る直線関係は認められない。このことは、(1)皮膜は全体均一に NiO_x まで酸化されるが、 x の値は d に応じて変化すること、あるいは(2)皮膜表面の極く限られた領域のみが酸化され、 x の値は d によらず一定であるが、酸化される表面層の厚さが d によって変化することを意味している。Fig. 2 に示したように 1.00 V における NiO/Pt 電極の変調反射スペクトルは d を変えてもほとんど変化しないので、皮膜表面の化学組成は d によらずほぼ同じであるとみなせる。したがって、Fig. 5 で見られるような d の増加に伴う x の見掛け上の減少は(2)の原因によって生じていると考えられる。すなわち、NiO/Pt 電極をアノード分極すると NiO 皮膜表面の極く限られた領域のみが NiO_x に酸化されるものと考えられる。このような表面層の厚さ d_{OL} および x の値を同時に決定することはできないが、 $x=1.50$ (Ni_2O_3 に相当)と仮定して ΔQ_c から d_{OL} を求めると、 $d=0.8$ nm の皮膜では $d_{OL}=0.30$ nm、 $d=4.5$ nm の皮膜では $d_{OL}=0.90$ nm となる。 d の変化に比べて d_{OL} の変化は小さいことが分かる。また、pH 8.0 の溶液中で 1.00 V に保持した場合には、NiO 皮膜の厚さが 1 nm 以上であれば、皮膜全体が Ni_2O_3 あるいは Ni_3O_4 まで酸化されることはないことも明らかである。

以上の結果より、Fig. 1 に示した NiO/Pt 電極の変調反射スペクトルの電位による変化は、0.7 V 以下の電位では皮膜内電場強度の変化に起因し、0.8 V 以上の電位では NiO のアノード酸化に起因していることが明らかである。0.8 V 以上の電位においてはスペクトル上に負符号のローフが出現しなくなるが、これは Ni^{3+} イオンを含む非化学量論組成の Ni(II)酸化物 NiO_x の生成に伴う特有の変化であると考えることができる。

2. α -Ni(OH)₂ および β -Ni(OH)₂ の変調反射スペクトル

Fig. 6 に pH 12.0 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中における α -Ni(OH)₂ (19.8 nm)/Pt 電極(a)および裸の Pt 電極(b)の変調反射スペクトルの電位による変化を示す。同一の電位における両電極の変調反射スペクトルを比較してみると、 α -Ni(OH)₂/Pt 電極のスペクトルは Pt 電極のそれと比べて低エネルギー側のスペクトル強度が高いが、スペクトルの形には著しい相違はないことが分かる。膜厚が 10

† 1.0 V における Q_c' を直接求めることはできないので、ここでは 0.5 V 以下の電位域で得られる Q_c がすべて、非ファラデー過程に起因するものと仮定し、この電位域の Q_c-E 曲線を 1.0 V まで外挿することによって Q_c' を推定した。このようにして得られた Q_c' は膜厚によらずほぼ一定の値 ($1.1 \pm 0.2 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$) を示した。

Fig.6 Modulated reflection spectra for α -Ni(OH)₂ (19.8 nm)/Pt (a) and Pt (b) electrodes at various potentials in pH 12.0 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄.

nm 以下の場合には、スペクトル強度もほとんど同じであった。 β -Ni(OH)₂/Pt 電極においても β -Ni(OH)₂ に固有のスペクトル構造は認められなかった。同様のことは、以前に α -Co(OH)₂/Pt 電極⁽⁷⁾ および Mo(OH)₄/Pt 電極⁽⁸⁾ においても観察されており、可視・紫外域に特別な吸収を示さない水酸化物は電気光学的に変調されにくいことを意味している。

3. γ -NiOOH·NiO₂ および β -NiOOH の変調反射スペクトル

アルカリ性溶液中において Ni(II) 水酸化物を定電流あるいは定電位アノード酸化すると、 α -Ni(OH)₂ は NiO_{1.75} に相当する組成の γ -NiOOH·NiO₂ に、また、 β -Ni(OH)₂ は NiO_{1.50~1.54} に相当する組成の β -NiOOH に変化することが知られている⁽¹¹⁾。本研究でも、予備実験において定電流アノード酸化に必要な電気量と皮膜中の Ni 量との関係を調べた結果、 α -Ni(OH)₂ は NiO_{1.74} まで、また、 β -Ni(OH)₂ は NiO_{1.54} まで酸化されることが分かった。したがって、以下においては α -Ni(OH)₂ のアノード酸化生成物を γ -NiOOH·NiO₂ とし、 β -Ni(OH)₂ のそれを少量の Ni⁴⁺ イオンを含む β -NiOOH と考えることにする。

Fig.7 に、pH 12.0 の 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ 溶液中において α -Ni(OH)₂ (9.8 nm)/Pt 電極を 5×10^{-2} A·m⁻² の一定電流密度で定電流アノード酸化した際の電位 E の通過電気量 Q による変化(a)と、同時に測定した変調反射スペクトルの変化(b)を示す。Fig.7(a)に示した E - Q 曲線上には 0.47 V 付近に電位の停滞が認められ、ここで α -Ni(OH)₂ から γ -NiOOH·NiO₂ へのアノード酸化反応が進行することが分かる。この電位停滞時における皮膜中の Ni の平均酸化状態は通過電気量に比例して増加すること

Fig.7 Change in potential E as a function of charge Q passed during galvanostatic anodic oxidation of an α -Ni(OH)₂ (9.8 nm)/Pt electrode in pH 12.0 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ (a) and corresponding change in the modulated reflection spectrum of the electrode (b).

が知られている⁽¹¹⁾。そこで、アノード酸化の各段階で得られるスペクトルと皮膜組成との関係を明瞭に示すため、皮膜の組成を NiO_x で表わし、通過電気量より求めた x の値を Fig.7(b)中の各スペクトルに付記した。

Fig.7(b)より変調反射スペクトルは皮膜組成に応じて著しく変化することが分かる。まず、酸化初期の $x < 1.4$ の皮膜では、2.5、3.5 および 4.6 eV 付近にはほぼ同じくらいの強度のブロードなピークを生じるスペクトルが得られる。この場合、 x が増すと共に 2.5 および 3.5 eV ピークは徐々に低エネルギー側に移動し、同時にこれらのピークに対する 4.6 eV ピークの相対強度は減少する傾向がある。 $x > 1.5$ になると、2 eV 付近に最大ピークが現われる。このピークは x が増すほど鋭くなり、強度も高くなる。 $x = 1.74$ まで酸化したのちに得られたスペクトルは 1.96 eV に鋭い最大ピーク、3.4 および 4.6 eV にブロードな小ピーク、そして 3.0 および 4.0 eV にトロフを示す。この時の皮膜の厚さは約 6.5 nm であった。

Fig.8 には 1 kmol·m⁻³ NaOH 溶液中において β -Ni(OH)₂ (10.2 nm)/Pt 電極を 5×10^{-2} A·m⁻² の電流密度で定電流アノード酸化した際に得られた E - Q 曲線(a)と変調反射スペクトル(b)を示した。 α -Ni(OH)₂ をアノード酸化した場合と同様に、皮膜組成の変化に伴いスペクトルの形は著しく変化する。 $x < 1.2$ の場合には 3.1 eV 付近にただ1つのブロードなピークを生ずるスペクトルが得られる。 $x > 1.3$ になると、2.4 eV および 4.2 eV 付近にもピークあるいは肩が現われるようになり、 x の増加と共に低エネルギー側のピークの相対強度が増加する。 $x = 1.54$ まで酸化した後に得られたスペクトルには、2.1 eV に最大ピーク、3.6 および 4.5 eV に小ピーク、そして 3.2 および

4.0 eV にトロフが現われる。このスペクトルの形は γ -NiOOH·NiO₂ のそれと類似しているが、2 eV 付近のピークがブロードでかつ強度が弱い点で明瞭に区別することができる。

次に、変調反射スペクトルに及ぼす皮膜の厚さの影響について検討した。Fig. 9 に、pH 12.0 の 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ 溶液中において 0.70 V で測定した γ -NiOOH·

Fig. 8 Change in potential E as a function of charge Q passed during galvanostatic anodic oxidation of a β -Ni(OH)₂ (10.2 nm)/Pt electrode in pH 13.7 1 kmol·m⁻³ NaOH (a) and corresponding change in the modulated reflection spectrum of the electrode (b).

Fig. 9 Effects of the thickness d of γ -NiOOH·NiO₂ and β -NiOOH films on the modulated reflection spectra for γ -NiOOH·NiO₂/Pt (a) and β -NiOOH/Pt (b) electrodes at 0.70 V in pH 12.0 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄.

NiO₂/Pt 電極 (a) および β -NiOOH/Pt 電極 (b) の変調反射スペクトルの膜厚 d による変化を示した。 d が 2~10 nm の範囲では、 d を変えてもピークの位置はほとんど変化しない。しかし、いずれの皮膜の場合にも、3.6 および 4.6 eV 付近のピークに対する 2.0 eV 付近のピークの相対強度は d が増すと共に徐々に大きくなることが分かる。このようなスペクトルの変形は、主として電極表面の定常反射率 R が膜厚によって変化することに起因していると考えられる。

Fig. 7~9 から明らかなように、 γ -NiOOH·NiO₂ および少量の Ni⁴⁺ イオンを含む β -NiOOH 皮膜の変調反射スペクトルには 2.0, 3.6, および 4.6 eV 付近に 3 つの特徴的なピークが現われる。このうち、高エネルギー側の 2 つのピークの位置はコランダム中の Ni³⁺ イオンの吸収バンドの位置 (3.2 および 4.6 eV) ⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ にほぼ一致しているので、これらのピークは皮膜中の Ni³⁺ イオンに由来することが明らかである。一方、2.0 eV 付近のピークは酸化状態の高い皮膜ほど強度が増すことから、このピークは皮膜中の Ni⁴⁺ イオンに起因していると考えることができる。

4. アノード電析した γ -NiOOH·2NiO₂ の変調反射スペクトル

0.5 mol·m⁻³ Ni²⁺ イオンを含む pH 8.0 の 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ + ホウ酸塩緩衝溶液中において Pt 電極を 0.95 V 以上の電位にアノード分極すると、Ni²⁺ イオンからのアノード電析析出反応が生じ、電極表面に着色した皮膜が生成する。この皮膜は最初青紫色を呈し、厚くなると黒かっ色に変化した。1.05 V で 43.2 ks (12 h) 電解することにより生成した厚い皮膜を X 線折法および赤外分光法を用いて分析した結果、皮膜中には γ -NiOOH が存在することが分かった。また、この皮膜を定電流カソード還元すると 0.71 V 付近に電位停滞を生じ、ここで皮膜は透明な α -Ni(OH)₂ に還元されることが分かった。

次に、アノード電析皮膜中の Ni の酸化状態を明らかにするために、カソード還元に要する電気量 Q_e と皮膜中の Ni 量 W_{Ni} の関係を種々の厚さの皮膜について調べた。その結果、膜厚が 1~10 nm の範囲では $Q_e/W_{Ni} = 2.74 \times 10^3$ C·g⁻¹ の関係が得られた。この値より、アノード電析皮膜は NiO_{1.83} で表わされる組成の γ -NiOOH·2NiO₂ であることが分かる。すなわち、皮膜中の Ni イオンは $\frac{2}{3}$ が 4 価、残りの $\frac{1}{3}$ が 3 価の状態にある。したがって、アノード電析皮膜はカソード電析した α -Ni(OH)₂ をアノード酸化することによって得られる γ -NiOOH·NiO₂ 皮膜より酸化状態が高いことになる。

Fig. 10 に、pH 8.0 の 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ + 0.5 mol·m⁻³ NiSO₄ 溶液中において 1.05 V で定電位アノード分極することによって生成した種々の厚さ d の γ -NiOOH·2NiO₂ 皮膜の変調反射スペクトルを示す。スペクトルは皮膜形成後に電位を 0.90 V に保持して測定した。図から明

Fig.10 Modulated reflection spectra for anodically deposited films with different thicknesses d . The films were formed by potentiostatic polarization at 1.05 V for different time in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NiSO}_4 + \text{boric-borate solution (pH 8.0)}$. The spectra were measured at 0.90 V in the same solution.

らかなように, $\gamma\text{-NiOOH} \cdot 2\text{NiO}_2$ 皮膜のスペクトルには 2.0, 2.5 および 3.4 eV 付近に 3 つの特徴的なピークあるいは肩が現われるが, それらの強度は膜厚によって著しく変化する。まず, 析出初期の極めて薄い皮膜では, $d=0.4 \text{ nm}$ の皮膜のスペクトルで見られるように, 2.05 eV に最大ピーク, そして 2.5 および 3.3 eV に肩が現われる。 $d=0.6 \sim 2.0 \text{ nm}$ の皮膜では 2.5 eV 付近に最大ピークが現われるが, 3.3 eV の肩あるいはピークも d が増すほど大きくなる。 $d > 2.0 \text{ nm}$ になると, $d=3.4 \text{ nm}$ の皮膜のスペクトルで典型的に示されるように, 3.3 eV に最大ピーク, 1.98 eV に鋭い小ピークが現われ, 2.5 eV ピークの強度は低下する。さらに d を増して $d > 5 \text{ nm}$ になると, d の増加と共に高エネルギー側の 2 つのピークの強度は減少し, 1.9 eV ピークが鋭くなる。

このような $\gamma\text{-NiOOH} \cdot 2\text{NiO}_2/\text{Pt}$ 電極の変調反射スペクトルの膜厚による著しい変化は, 主として $\gamma\text{-NiOOH} \cdot 2\text{NiO}_2$ 皮膜が強い吸収性を有することに起因していると考えられる。吸収性の強い皮膜で被われた金属電極では, 定常反射率 R のスペクトルが皮膜の厚さに依存して著しく変化する。このため, $\Delta R/R$ スペクトルも膜厚に応じて大きく変形する可能性がある。 $\gamma\text{-NiOOH} \cdot 2\text{NiO}_2$ 皮膜は厚さが 10 nm 程度であっても着色するので, 可視域に強い吸収を有すると考えられる。実際に, Ni 上に生成したアノード電析皮膜の複素屈折率 $\tilde{n}_2 (=n_2 - ik_2)$ をエリプソメトリーを用いて解析した結果⁽¹⁸⁾によれば, 波長 546.1 nm において $k_2=1 \sim 2$ であり, 皮膜の吸収性は非常に強い。膜厚によってスペクトルが著しく変形する別の原因としては, 皮膜の析出形態や深さ方向の組成分布が膜厚によって変化することなども考えられるが, 詳しいことは明らかではない。

Fig.10 を Fig.9 と比較してみると, 2 eV 付近のピークはいずれの化学組成のオキシ水酸化物にも共通する特徴であることが分かる。しかし, アノード電析した $\gamma\text{-NiOOH} \cdot 2\text{NiO}_2$ のスペクトルに見られる 2.5 eV ピークは $\gamma\text{-NiOOH} \cdot \text{NiO}_2$ および $\beta\text{-NiOOH}$ のスペクトルでは認められない。これとは逆に, $\gamma\text{-NiOOH} \cdot \text{NiO}_2$ および $\beta\text{-NiOOH}$ のスペクトルに見られる 4.5 eV ピークは $\gamma\text{-NiOOH} \cdot 2\text{NiO}_2$ のスペクトルには現われない。皮膜形成方法および化学組成の違いによって生ずるこのようなスペクトル構造の差に着目すれば, Ni 電極上で得られる変調反射スペクトルから不働態皮膜を構成する Ni オキシ水酸化物の種別を知ることとも可能であると考えられる。

IV. 結 論

CVD 法, カソードおよびアノード電解析出法などを用いて Pt 板上に作製した NiO, $\alpha\text{-}$ および $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, $\gamma\text{-NiOOH} \cdot \text{NiO}_2$, $\beta\text{-NiOOH}$, $\gamma\text{-NiOOH} \cdot 2\text{NiO}_2$ 薄膜の変調反射スペクトルを測定し, これらのスペクトルに及ぼす皮膜の化学組成と厚さおよび測定電位の影響について検討した。結果は次のようにまとめられる。

- (1) Ni 酸化物およびオキシ水酸化物薄膜の変調反射スペクトルには, 皮膜の化学組成に応じて特有のスペクトル構造が現われる。しかし, $\alpha\text{-}$ および $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ は電気光学的に変調され難く, 特別な構造を示さない。
- (2) NiO 皮膜は 3.0 eV に正のピーク, 4.2 eV に負のトロフを示すが, これらの位置は電位によって変化する。低い電位で得られる NiO 皮膜のスペクトルは膜厚によっても変化する。厚さが 1 nm 以下の極めて薄い皮膜は 4 eV 付近に負のトロフのみを示す。
- (3) 中性溶液中において NiO 皮膜をアノード分極すると, 皮膜の表面層は非化学量論組成の Ni(II) 酸化物 NiO_x に酸化される。Ni³⁺ イオンの存在割合を示すパラメータ x は電位の上昇と共に増加し, これに伴ってスペクトル上から負のトロフが消失する。
- (4) $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ から $\gamma\text{-NiOOH} \cdot \text{NiO}_2$, および $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ から $\beta\text{-NiOOH}$ へのアノード酸化過程においては, 皮膜中の Ni イオンの酸化状態の変化に応じたスペクトル構造の変化が現われる。 $\gamma\text{-NiOOH} \cdot \text{NiO}_2$ および $\beta\text{-NiOOH}$ のいずれの皮膜の変調反射スペクトルにも 2.0, 3.6 および 4.6 eV に 3 つの特徴的なピークが現われるが, 各ピーク間の相対強度は皮膜組成によって異なる。
- (5) Ni²⁺ イオンからのアノード電析によって生成する $\gamma\text{-NiOOH} \cdot 2\text{NiO}_2$ 皮膜の変調反射スペクトルには, 2.0, 2.5 および 3.4 eV に 3 つのピークが現われるが, それらの強度は皮膜の厚さによって著しく変化する。

文 献

- (1) 原 信義, 杉本克久: 防食技術, **26**(1977), 145.
- (2) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会会報, **20**(1981), 599.

- (3) O.Glemser and J.Einerhand : Z.anorg. allg. Chem., **261** (1950), 26.
- (4) W.Feitknecht, H.R.Christen and H.Studer : ibid., **283** (1956), 88.
- (5) H.Bode, K.Dehmelt and J.Witte : Electrochim. Acta, **11** (1966), 1079.
- (6) R.S.McEwen : J.Phys.Chem., **75** (1971), 1782.
- (7) 原 信義, 杉本克久 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 915.
- (8) 原 信義, 杉本克久 : ibid., **44** (1980), 1312.
- (9) K.L.Hardee and A.J.Bard : J.Electrochem.Soc., **122** (1965), 739.
- (10) G.W.D.Briggs and W.F.K.Wynne-Jones : Electrochim. Acta, **7** (1962), 241.
- (11) H.Bode, K.Dehmelt and J.Witte : Z.anorg. allg. Chem., **366** (1969), 1.
- (12) 原 信義, 杉本克久 : 日本金属学会誌, **43** (1979), 992.
- (13) M.Pourbaix : *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, NACE, Houston, (1974), 330.
- (14) J.L.McNatt : Phys. Rev.Lett., **23** (1969), 915.
- (15) R.Glosser and W.C.Walker : Solid. State. Commun., **9** (1971), 1599.
- (16) D.S.McClue : J.Chem.Phys., **36** (1962), 2757.
- (17) H.H.Tippins : Phys.Rev.B, **1** (1970), 126.
- (18) N.Sato and K.Kudo : Electrochim. Acta, **19** (1974), 461.