

## 学位論文題名

Study of the Metal/Solution Interface by Piezoelectric  
Detection and Laser-Beam Deflection Methods(圧電検出法およびレーザービームデフレクション法による  
金属/水溶液界面の研究)

## 学位論文内容の要旨

電極表面電荷密度, 電解質イオンの吸着, 吸着層の構造変化, 酸化物皮膜の形成, 金属/水溶液界面の電位分布などの界面のエネルギー状態を反映する因子は電極触媒反応や金属腐食反応と密接に関連する。したがって, 界面のエネルギー変化の測定から電極触媒反応や金属腐食反応を制御する電極界面状態に関する重要な知見を得ることができる。本論文では, 圧電検出法およびレーザービームデフレクション法を用いて, 表面のエネルギー的観点から, 金電極上のヨウ化物および臭化物イオン吸着挙動, および, 鉄電極上への種々の電解質アニオンの吸着挙動について調べた。さらに, 鉄表面に形成される不動態皮膜およびチタン表面に形成されるアノード酸化皮膜の応力変化を測定し, 応力変化におよぼす因子を解析した。

本論文は全11章から構成されている。各章の概要は以下の通りである。

第1章は序論であり, これまでに試みられてきた種々の表面エネルギー測定法について論じ, それらの長所および短所について述べた。また, 本研究の目的を明らかにした。

第2章では固体金属/水溶液界面の熱力学に重要な, 表面張力, 表面応力, 表面エネルギーの定義について述べた。

第3章では, 本研究で用いた圧電検出法とレーザービームデフレクション法の原理とその特徴について述べた。圧電検出法とは, 金属箔の電極電位を変調することによって発生した表面エネルギーの微小変化(電極の微小変形)を金属箔の裏面に張り付けた圧電素子からの電気的信号として敏感に検出する手法である。レーザービームデフレクション法とは, ガラス薄板の片面に蒸着した金属膜の表面エネルギー変化をガラス薄板に照射したレーザー光の反射角変化すなわちガラス薄板のたわみの変化から求める手法である。圧電検出法から表面エネルギーの電位微分に相当する情報が得られ, レーザービームデフレクション法から表面エネルギー変化の絶対値が得られる。したがって, 圧電検出法とレーザービームデフレクション法はお互いに相補的な関係にあり, 両手法により測定される結果を比較することにより, より信頼性の高い界面状態に関する情報が得られる。

第4章では,  $I^-$ あるいは $Br^-$ の特異吸着による金電極の表面エネルギー変化を圧電検出法により測定し, その結果について考察した。 $I^-$ および $Br^-$ の添加によって,  $NaClO_4$ 水溶液

液中における電気毛管極大すなわちゼロ電荷電位 (pzc) は、卑な電位方向にシフトし、そのシフトの程度から $\Gamma$ は $\text{Br}^-$ に比べて強く特異吸着することがわかった。圧電信号の解析から、pzcよりも高い電位で、放電反応にともない $\Gamma$ および $\text{Br}^-$ 吸着相の構造変化が起こり、表面化合物相の形成を支持する結果が得られた。また、表面化合物相の表面電荷の符号が正から負へ逆転する特性電位が存在することを明らかにした。

第5章では、レーザービームデフレクション法により測定された表面エネルギー変化の絶対値から金電極上へのヨウ化物イオンの吸着挙動について考察した。表面エネルギー変化(絶対量)の電位微分およびサイクリックボルタモグラムから求めた表面電荷密度は一致せず、両者の差は表面化合物相の形成が始まる電位で最大となり、圧電検出法による結果とも一致した。この結果を説明するために、表面化合物相の形成による表面弾性歪みの増大が同じ符号の表面電荷を誘起するというモデルを提案した。

第6章では、圧電検出法およびレーザービームデフレクション法を用いて、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 系を含む水溶液中における金電極の表面エネルギー変化を調べた。水溶液中にヨウ化物イオンが存在すると、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 系は金電極の表面エネルギー変化に影響を及ぼさないことがわかった。このことから、 $\Gamma$ が強く特異吸着することにより、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 酸化還元系およびその反応中間体の吸着が抑制されることを明らかにした。

第7章では、圧電検出法を用いて種々の電解質水溶液( $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  および  $\text{NaI}$ ) 中における鉄電極のpzcを求めた。鉄電極のpzcはいずれの溶液においても腐食電位近傍にあり、 $\Gamma$ および $\text{Br}^-$ によるpzcの卑側へのシフトは金電極に比べて非常に小さかった。このことから、 $\Gamma$ および $\text{Br}^-$ は鉄電極上へ直接吸着するのではなく、鉄とハロゲン化物イオンが錯イオンを形成して、鉄表面に吸着するという機構を提案した。さらに、pH 8.4ホウ酸塩水溶液中で不働態化した鉄電極の圧電信号を測定したところ、 $\text{SO}_4^{2-}$ あるいは $\text{Cl}^-$ の添加により、圧電信号の振幅が増大する結果が得られた。このことから、圧電信号は不働態皮膜中の応力変化よりもむしろ、皮膜/溶液界面の表面エネルギー変化に敏感に応答することを明らかにした。

第8章では、水溶液中で金属電極表面に形成される酸化皮膜の応力に影響をおよぼす因子(皮膜の電気歪、下地金属と酸化皮膜のモル容積の違い、皮膜中のイオンの移動)を整理した。

第9章では、pH 8.4ホウ酸塩水溶液中における鉄表面不働態皮膜の生成と成長にともなう応力変化をレーザービームデフレクション法により測定した。不働態皮膜の成長とともに皮膜にかかる圧縮応力が増加する結果が得られた。不働態皮膜にかかる圧縮応力のうち電気歪みによる寄与は、計算結果から0.2%程度であることがわかった。

第10章では、レーザービームデフレクション法を用いて、4種類の電解質水溶液( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , pH 8.4 ホウ酸塩およびpH 6.9 リン酸塩)中でチタン薄膜電極表面に形成されるアノード酸化皮膜の応力変化を測定した。アノード酸化皮膜の圧縮応力は、電解質水溶液の種類に依存して、皮膜形成電位すなわち皮膜厚さの増加とともに増加する傾向にあった。特に $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中で形成された酸化皮膜にかかる圧縮応力が最も大きくなることがわかった。さらに、酸化皮膜形成後、皮膜のフラットバンド電位(皮膜中の電場が零となる電位)までカソード分極することにより、皮膜の電気歪みによる圧縮応力を求めたところ、計算値とよく一致し、全圧縮応力の2%にすぎないことを明らかにした。

第11章は本論文の総括である。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 瀬 尾 眞 浩  
副 査 教 授 成 田 敏 夫  
副 査 教 授 高 橋 英 明  
副 査 教 授 大 塚 俊 明

学 位 論 文 題 名

## Study of the Metal/Solution Interface by Piezoelectric Detection and Laser-Beam Deflection Methods

(圧電検出法およびレーザービームデフレクション法による  
金属／水溶液界面の研究)

金属／水溶液界面で進行する触媒反応や腐食反応を理解し制御するには、表面電荷密度、電解質イオンの特異吸着、吸着層の構造変化、酸化皮膜形成などの表面のエネルギー状態を反映する諸因子を把握する必要がある。

本論文は、圧電検出法およびレーザービームデフレクション法を用いて、金属電極上への電解質アニオンの特異吸着およびアノード酸化皮膜形成にともなう表面のエネルギー変化および皮膜の応力変化を測定することにより、金属電極界面のエネルギー状態を反映する諸因子の把握を目的としたものであり、その主要な成果は次の点に要約される。

①本論文に採用した圧電検出法とレーザービームデフレクション法の原理をのべ、その特徴を明らかにした。圧電検出法は、金属箔の電極電位を変調することによって発生した表面エネルギーの微小変化（電極の微小変形）を金属箔の裏面に張り付けた圧電素子からの電気的信号として敏感に検出する手法である。レーザービームデフレクション法は、ガラス薄板の片面に蒸着した金属膜の表面エネルギー変化をレーザー光の反射角変化、すなわちガラス薄板のたわみの変化から求める手法である。圧電検出法から表面エネルギーの電位微分に相当する情報が得られ、レーザービームデフレクション法から表面エネルギー変化の絶対値が得られる。

②特徴の異なる2つの手法を用いて金電極上へのヨウ化物イオンおよび臭化物イオンの特異吸着による表面エネルギー変化を測定した。圧電信号の解析からヨウ化物イオンおよび臭化物イオンの特異吸着により金電極のゼロ電荷電位 (pzc) は、卑な電位方向にシフトし、そのシフトの程度からヨウ化物イオンは臭化物イオンに比べて強く特異吸着することを明らかにした。また、pzcよりも高い電位で、吸着ヨウ化物イオンおよび臭化物イオンの放電反応にともない吸着相の構造変化が起こり、表面化合物相の形

成を支持する結果が得られた。一方、レーザービームデフレクション法により測定された表面エネルギー変化（絶対量）の電位微分はサイクリックボルタモグラムから求めた表面電荷密度とは一致せず、両者の差は表面化合物相の形成が始まる電位で最大となった。この結果を説明するために、表面化合物相の形成により表面の弾性歪みが増大し、同じ符号の表面電荷を誘起するという新しいモデルを提案した。

③圧電検出法を用いて種々の電解質水溶液（ $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$ ）中における鉄電極のpzcを求めた。鉄電極のpzcは、いずれの溶液においても腐食電位近傍にあり、ヨウ化物イオンおよび臭化物イオンによるpzcの卑側へのシフトは金電極に比べて非常に小さかった。このことから、ヨウ化物イオンおよび臭化物イオンは鉄電極上へ直接吸着するのではなく、鉄とハロゲン化物イオンが錯イオンを形成して鉄表面に吸着するという機構を提案した。さらにpH 8.4 ホウ酸塩水溶液中で不働態化した鉄電極の圧電信号を測定したところ、硫酸イオンあるいは塩化物イオンの添加により、圧電信号の振幅が増大する結果が得られた。このことから、圧電信号は不働態皮膜中の応力変化よりもむしろ、皮膜/溶液界面の表面エネルギー変化に敏感であることを明らかにした。

④レーザービームデフレクション法を用いて、4種類の電解質水溶液（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , pH 8.4 ホウ酸塩, pH 6.9 リン酸塩）中でチタン薄膜電極表面に形成されるアノード酸化物皮膜の応力変化を測定した。アノード酸化物皮膜には圧縮応力が働き、その圧縮応力は電解質水溶液の種類に依存して、皮膜形成電位すなわち皮膜厚さの増加とともに増加する傾向にあることがわかった。さらに、酸化物皮膜形成後、皮膜のフラットバンド電位（皮膜中の電場が零となる電位）までカソード分極することにより、皮膜の電気歪みによる圧縮応力成分を求めたところ、計算値とよく一致し、全圧縮応力の2%にすぎないことを明らかにした。

これを要するに、著者は特徴の異なる2つの手法を用いて、表面のエネルギー的観点より金属電極上への特異吸着挙動およびアノード酸化物皮膜形成過程を調べ、電極触媒反応および金属腐食反応を制御するために重要な金属/水溶液界面の基礎的知見を得たものであり、界面電気化学および腐食防食工学の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。