

Title	Behavior of Electrified Metal Surface in Contact with Aqueous Solution revealed by In-Situ Atomic Force Microscopy
Author(s)	平井, 信充
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	https://doi.org/10.11501/3178675
DOI	10.11501/3178675
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	平井信充
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 15676 号
学位授与年月日	平成12年7月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	Behavior of Electrified Metal Surface in Contact with Aqueous Solution revealed by In-Situ Atomic Force Microscopy (原子間力顕微鏡のその場観察による水溶液と接する電極金属表面の挙動)
論文審査委員	(主査) 教授 原 茂太 (副査) 教授 柴田 俊夫 教授 山本 雅彦

論文内容の要旨

金属とイオン水溶液との界面では、わずかの外部からの分極により、金属表面の原子は界面に形成される強電界の影響を受ける。本論文はこのような強電界場に置かれた金属表面の原子の振舞いを原子スケールでの分解能を有する原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、その場観察により調べた成果をまとめたものである。本論文は序論、総括を含めて7章から構成されている。

第1章は、序論であり、本研究の目的及びその構成について記述している。

第2章では、金 (100) 面及び金 (111) 面上に作製したアイランドの硫酸水溶液中における消失過程について、電位制御下で AFM を用いてその場観察を行い、アイランドの消失速度は印加電位によって大きく変化することを見出している。この現象は、固液界面の電気二重層が作る強電界場の効果で説明されることを明らかにしている。

第3章では、銀 (100) 面上の圧痕が消失する過程の AFM 観察から、硫酸水溶液中での表面原子の拡散係数の電位依存性を調べ、金 (100) 面と同様に銀 (100) 面でも表面拡散係数の最小値は、ゼロ電荷電位 (PZC) にあり、その値は大気中で電界の影響のない場合と等しいことを見出している。電位印加による表面拡散係数の増加は、表面過剰電荷の寄与で説明されることを明らかにしている。

第4章では、銅の腐食防止剤であるベンゾトリアゾールの吸着構造を AFM 観察により調べ、過塩素酸水溶液中における銅 (110) 面、(100) 面、(111) 面でのベンゾトリアゾール吸着膜の分子配列とその基板とのエピタキシャル関係を明らかにしている。

第5章では、鉄 (110) 面のアノード酸化過程を原子レベルの AFM 観察により調べ、中性硫酸ナトリウム溶液中の鉄 (110) 面に形成されたアノード酸化皮膜とその基板の (110) 面とのエピタキシャル関係を明らかにしている。

第6章では、II-VI 族化合物半導体薄膜 (CdTe, CdSe) 電析過程を AFM によるその場観察で調べ、さらに作製した薄膜を X 線光電子分光法 (XPS) で評価している。結果として、CdTe, CdSe 等化合物薄膜の電析による製造は十分実用化可能なプロセスルートであることを明らかにしている。

第7章は結論であり、本研究の内容を総括している。

論文審査の結果の要旨

近年、イオン水溶液－金属界面を反応場とする機能性材料の製造プロセスが注目されている。これは外部電源より僅か1V程度の電圧付加で、真空中では電界蒸発が起る場に匹敵する 10^7Vcm^{-1} にも達する強電界場が、界面には形成されるからである。しかるに、このイオン溶液－金属界面における現象は、電気化学反応の基礎として、水溶液中でのプロセスにのみ関心が注がれる傾向があった。この論文は、従来それ程注目されてなかった金属電極表面の原子の振舞に注目し、原子間力顕微鏡 (AFM) の能力を駆使して、従来知られていなかった多くの知見を得ている。この研究で得られた成果を要約すると次の通りである。

- (1) 硫酸水溶液中にある金 (100) や金 (111) 面上に形成された単原子高さの階段状のアイランド (島) の消失過程を詳細に調べ、最上段にあるアイランドの消失速度、すなわち、アイランドより単位時間に原子が離脱する速度は、アイランドの大きさに依存せず一定の値を取る。また、2段目のアイランドの消失する速度は頂上のアイランドのそれに比べて遅く、頂上のアイランドが消失し、それが最上段となると、始めて本来の速度に増加することを見出している。
- (2) このアイランドの消失速度は、ゼロ電荷電位 (PZC) で極小値を取り、その値は空気中での測定値に等しい。アイランドの消失速度は金 (111) 面に比し金 (100) 面上で早いこと、表面をアノード分極すると急激に増すことを見出している。これらの一連の事実はイオン水溶液と接する金属界面に存在する過剰電荷がアイランドよりの金属の離脱過程に影響していることで説明できることを示している。
- (3) 上記の現象をイオン水溶液と接する電極表面の原子の拡散現象として捉えた研究では、界面に存在する過剰電荷が、表面原子の水平方向の拡散の活性化エネルギーの低下に寄与すると考え、印加電位による拡散係数の変化の説明に成功している。
- (4) 金属の腐食防止は、学問的のみならず実用的観点からも重要である。方位の異なる銅単結晶試料を用い、銅の腐食防止剤であるペンゾトリアゾール (BTAH) の吸着構造を AFM の有する原子スケールの観察能力を駆使して定め、BTAH の腐食防止効果とその吸着構造と密接に関わることを明らかにしている。さらに、実用的に重要な中性水溶液中での鉄のアノード酸化初期過程を AFM その場観察技術を用いて調べ、鉄 (110) 面に形成される酸化皮膜は $\text{Fe}(\text{OH})_2(0001)//\text{Fe}(110)$ の方位関係を満たし [001] 方向に1.3%のミスフィットを有することを明らかにしている。
- (5) ついで、AFM のその場表面観察技術と XPS による表面解析を利用して、現在光量子デバイスとして注目される II-IV 族化合物半導体 CdTe、CdSe の電析による薄膜の製造過程の検討を行い、化合物の溶液より直接電析出来る条件を明らかにしている。また、電析で得られた化合物薄膜は大気中に取り出しても容易に酸化しないという実用化段階で非常に有益な知見を得ている。

以上のように、イオン溶液と接し電界の存在する金属表面を反応場とし、原子スケールで制御された材料製造プロセスを構築するための基礎として、AFM による原子スケールの観察技術を使用した表面の原子の振舞に関する研究、さらにその上で進行するプロセスの直接観察など、本研究を通じて開発された手法は、今後のこの分野の展開の方向を先取りするものである。本論文で取り上げられ、明らかにされた事実は、材料基礎分野のみならず素材製造分野に対する多くの示唆に富んでおり、材料工学分野、特に材料開発工学分野の新たな発展に寄与するところ大である。よって本論文は博士論文として価値あるものものと認める。