

開 拓 途 上 の 表 面 電 位 解 析

小 川 岩 雄

1. ま え が き

いろいろの界面現象が直接間接に大きな役割を果す工業分野はおどろく程廣い。觸媒、潤滑、熱陰極、光電面二次電子放射體、鍍石検波器、セレン整流器、金屬材料の腐蝕、磨耗等のいずれも、界面現象と密接に關係している。この界面現象の研究には普通の顯微鏡を初め電子顯微鏡、陰極線回折、X線、多重反射干渉、などあらゆる近代的方法が用いられてきたが、最近應用の途が擴げられ始めたものに表面電位解析がある。

物體の表面電位が表面の微妙な状態變化や電子回折でもわからない位の薄膜の存在によつてかなり大きな變化を示すという事實は物理學上では1797年 Volta の接觸電位差の發見のころから早くも注目されていたことであるが、從來その測定が多くの場合象限電位計などの不便な装置によつていたために、工業面への進出はほとんど見られなかつた。しかし最近真空管増幅器の發達と普及にともない表面電位もかなり簡便に測定できるようになり、生産工學の諸部門にいろいろと應用される氣運となつてきたのである。そこで簡単にその概況を紹介し參考に供したい。

2. 表面電位解析の原理

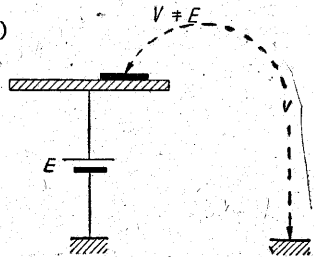
第1圖のように金屬、溶液その他の導體を起電力 E の電池にむすぶとき、その自由表面の靜電位(表面電位*)は、大ざつばな取扱いの場合にはその導體の種類や均一度には無關係に

- (i) 表面上のどの點でも一定で
- (ii) その値は E にひとしい

と考えてよい。

しかし實際は導體内には

Volta 接觸起電力、表面薄膜その他いろいろの原因で起電力が分布するために (i) (ii) は必ずしも嚴密に成立つ



第1圖 薄膜による表面電位のむら

* 慣用の「表面電位」という言葉はこのようなひろい意味には用いられず、本節(5)又は4節(1)であけたような表面薄膜による自由表面の靜電位の變化という狭い意味に用いられているが、本稿では本文のような定義を採用した。

觸媒、潤滑など界面現象の新しい研究方法として登場してきた表面電位解析の測定法を述べ、著者が單極電位の測定、吸着膜の研究に應用した諸例や薄膜の分子構造、潤滑、半導體などの諸問題の解決のために現在わが國でなされている諸研究の状況を紹介し開拓途上にある表面電位解析法の展望を試みた

ものではなく、表面電位は場合により、面上の場所によつて E とは1ボルト内外値を異にする。そこで逆にこのような表面電位のちがいがから、この導體內、とくにその表面附近の物理的、化學的現象についてある知見を得ることが出来る。このような研究方法を「表面電位解析」とよぶ。

表面電位のちがいの主な原因としては次のようなものが考えられる。

- (1) Volta の接觸起電力——異種の金屬または半導體の接觸にもとずくもの
- (2) 熱起電力: ——導體内の温度勾配にもとずくもの
- (3) 濃淡起電力: ——電解質溶液内の濃度勾配によるもの
- (4) 電極電位: ——電解質溶液に浸された金屬電極の表面での電氣化學的起電力によるもの
- (5) 表面薄膜の影響: ——油脂被膜、氣體吸着膜、酸化被膜等
- (6) その他: ——導體面の一部に絶縁性被膜ができて、そこに電荷が蓄積した場合など

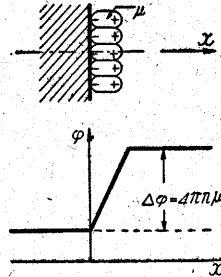
したがつて逆に表面電位の測定から、このような現象の研究が行えるわけであるが、この中でとくに特徴的な(5)について少し立入つて考えて見よう。

(5) の中でもとくによく問題になるのは、固體、液體の表面に形成される單分(原)子膜で、そのような極度の薄膜がしばしば極めて安定な形で存在することは現在でははつきりと確められている。そこでもしこのような膜をつくつている油脂、氣體等の分(原)子が水の分子のように固有の電氣的双能率を持つているか、または誘導によつて分(原)子内で分極を起して、基體表面にむきをそろえて隙間なくならんとすると(第2圖)、基體表面には正、負の電荷が狭い間隔で向い合い、いわゆる電

氣的二重層を形づくる。その結果、基本の表面電位は大體

$$4\phi = 4\pi n\mu \times 300 \text{ Volt} \quad (1)$$

丈變化するであろうということが推論される。ただしこの式で n は基體表面の單位面積當りに附着した分(原)子の數、 μ はこれら分(原)子の持つ二極子能率の、面に垂直な成分の値を C.G.S. 靜電單位であらわしたものであり、300 は、實用單位 (Volt) への換算係數である。ふつう n は $10^{14} \sim 10^{15}$ 程度、固有二極子能率 μ はデバイ單位、すなわち 10^{-18} e.s.u. の程度であるから $4\phi = 0.4 \text{ Volt}$ 乃至 4 Volt の程度となるので充分測定にかゝる見込がある。わずか一分子層、厚さにして數 Å ($\approx 10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ cm}$) という薄膜の影響がこれ程はつきりとあらわれるということは、表面電位のいちじらしい特徴といわねばならない。



第2圖 分子配向による電氣的二重層

3. 測定方法

表面電位がこのように表面の僅かの汚染や氣體吸着膜に對して敏感であることは、一面ではその測定や解析を困難なものにしている。

さらにまた、自由表面の靜電位の測定であるため、高インピーダンスの電極間隙を持つ回路となり、定常電流を外部に取り出すことがほとんどできないので、1mV~1V というかなり大きな電位の検出にも高利得 (100 db 位) の増幅器又はこれに代るべき微弱電流検出装置を必要とする。しかし測定装置は最近次々と改良されてきており、今後は文字通りの現場でも次第に利用されることと思われる。次に主な測定方法を紹介する。

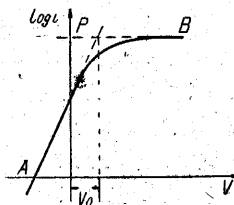
なお表面電位の測定は、常に何か他の標準面に相對的に行われるものであることを注意しておく。しばしば油脂膜の表面電位が何 mV というのは基體裸面の電位にくらべて膜で被われた面の電位がその値丈高いということの意味している。

(1) 電子放射の利用

この方法は熱陰極、光電面のように電子を放射する物質についてだけ適用できるもので、主として仕事函数の測定と密接な關係がある。

(i) 二極管の電壓-電流特性曲線を用いる方法

最も頻繁に用いられるのはいわゆる初期電流法であつて表面電位を比較しようとする2つの物質を電極として二極管をつくり、なるべく陰極を過熱しないようにして熱電子放射をわずかに行わせ、電壓



第3圖 熱電子流法

一電流特性を求めらる。

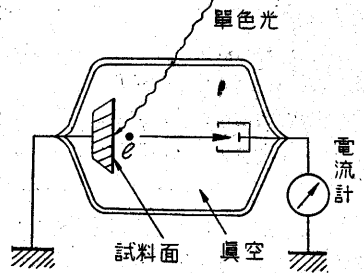
この際電流を對數で目盛つておくと第3圖に示すような曲線が得られる。この曲線の二つの漸近直線の交點 P に相當する電壓の値 V_0 が陰、陽兩電極間の電界が零になるときに相當し、もし $V_0 > 0$ であれば陽極の表面電位が陰極のそれよりも V_0 だけ低いということになる。

(ii) 光電流特性を用いる方法—Fowler 法および Du Bridge 法

この方法は本質的に光電仕事函数の測定であるが、一般に2つの光電面の仕事函数の差は、表面電位の差にひとしいことがかなり確實に確められているので、金屬表面の氣體吸着膜の研究などにも利用できる。

方法の要點は長波長限界附近の光電子流の分光強度分布曲線を実験的に求め、これを Fowler

がみちびいた理論曲線と比較して光電仕事函数 w_{ph} を求めるにある (第4圖)。後に光の波長は一定とし試料面の温度を變えて光電子流との關係を実験的に求め Fowler の式と合わせることによつて w_{ph} を求める方法が考えられた。これを Du Bridge 法という。

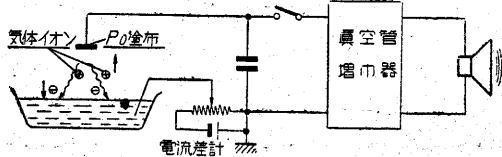


第4圖 光電法

上に述べた (i), (ii) いずれの方法も真空中で行わなければならないので液面の測定などは出來ず、刻々變化する表面電位を追うのには不便である。また (ii) で仕事函数差=表面電位差という關係を用いないと表面電位の測定にならないということも問題である。しかし利點もあり、とくに (ii) が對向電極の表面電位の影響を考えずに試料面の性質だけを取り出して測定できる點は他の方法では見られない長所と考えられる。

(2) '空氣電極' 法

表面電位を比較しようとする二つの面を氣體中で向い合わせ、この間を電離能力の強い放射線で照して氣體にわずかの電氣傳導度を與えると、二つの面を結ぶ外部回路に、表面電位差に應じた微弱電流が流れるので (第5圖)、外部回路に挿入した電位差計を加減して、電流が



第5圖 空氣電極法

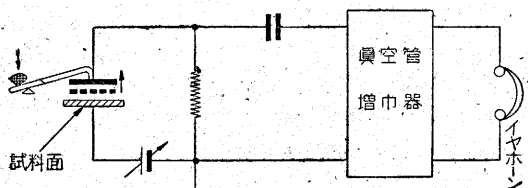
零になるように調節して電位差を求めることが出来る。放射線源としては、從來屢々ポロニウムを一方の電極面自體に塗布して用い、射程約 3 cm の α 線を使用して

いたが、將來は人工ラジオ・アイソトープ Co^{60} なども利用されるであろう。又電流の検知にはこの項では瞬間電流増幅器（パルス・アンプリファイア）が用いられる。

(i) とは反對に、この方法は氣體中（通常は大氣中）で行わなければならないために、試料面又は探針電極面への氣體吸着、とくに水蒸氣吸着の影響などが曖昧になりがちな難點はあるが、溶液面の表面電位などの研究によく用いられている。‘空氣電極’ というよび名は、[電極|導電性の空氣|放射性電極] という配置を一種の電池にたとえたものである。

(3) Kelvin 法

試料面と、標準面とを氣體中又は眞空中で向い合わせ、その間に靜電容量を持たせておき、一方の電極を急に動かして2つの面の距離を變えると、容量が急に變わるのでそれに應じた充電(又は放電)電流が外部回路に流れる。この電流は容量に掛かっていた電壓すなわち両面の表面電位差に比例するので、適當な方法でこの電流を測定すればよい。實際は(2)と同様に外部回路に入れた電位差計による零點法をつかうので(第6圖)、瞬間電流



第6圖 KELVIN 法

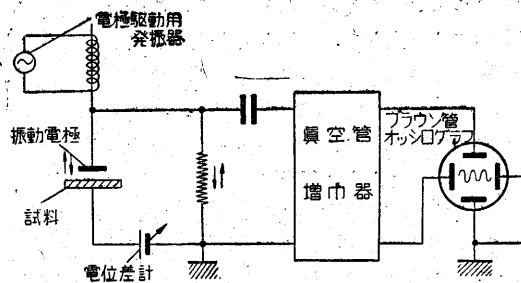
の有無さえ知ればよい。1801年有名な Volta の接觸電位差の發見もこの方法で行われたが、後にケルビン卿(1898)が装置を改良してくわしい研究を行つたので彼の名前でよばれることゝなつた。

電流の検知には(2)と同様に古くは象限電位計が用いられたが、この頃では専ら眞空管増幅器を通して陰極線オシログラフ、イヤホン、スピーカー等にもちびく方法におき換えられてきた。(2)のような取扱のわずらわしい放射物質もいらぬし、(1)のように電子放射を行わせる必要もなく、‘乾いた’装置で簡単に測れる點が特長である。

(4) 振動容量法 (Zisman 法)

この方法は前項の Kelvin 法を近代化したもので原理は全く同じであり、ただ電極を電磁的につぎつけて振動させるようにしたものに過ぎないが、實用上は非常に便利になる(第7圖)。

この場合には試料面と振動電極とを結ぶ外部回路には絶えず表面電位差に應じた振幅の交流が流れて容量の充、放電を交互に行うので、この電流を増幅し、ブラウン管にみちびけば、管面上の波形の振幅が表面電位差の存在を示すことになり、測定は極めて迅速簡便に行なうことができる。



第7圖 振動容量法

1832年 Zisman が工夫したので Zisman 法ともよばれている。

Zisman 法は他の方法にくらべ工業的應用に最も適しているように思われる。たゞこの方法でも、標準面の表面電位の變化が測定値に混入してくるという難點は常に考慮していなければならない。又電極の配置や振動の姿態が適當でなかつたり試料表面が不均一であつたりすると靜電學的な三體問題が生じて系統誤差が大きくなつたり、感度が劣化したりすることもわかっている⁽¹⁾。従つて相對感度を 1mV 或はそれ以下にすることは、回路の工夫などを行えば大して困難ではないが、測定値の信頼度を ± 1 mV に迄高めるのはなかなかむずかしい。

4. いろいろの應用

(1) 蛋白質、油脂その他の薄膜内の分子配列、分子構造の研究

水の表面に油脂その他の不溶性、不揮發性の物質を少量靜かに滴下するとこの物質は水面に擴がつて極めて薄い被膜をつくる。この膜は文字通り僅か一分子の厚さの、いわゆる單分子膜であることが古くからの研究で確められている。水に溶けやすい各種の蛋白質などでは、水中に溶けこむ分子もあるが水面にはやはり單分子膜をつくらせることができる。又このような單分子膜は適當な方法でニッケル板などの固體表面に‘移し’て‘乾いた’研究をすることも可能である。

こういう膜の性質は、個々の分子の性質その配列などを直接に反映しているものとして、多くの化學者の關心の的となり、さかんに研究されてきたが、その際、表面電位解析は最も有力な方法の一つとして、早くから他の方法と併用され、成果を収めている。

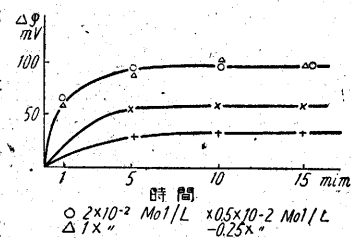
例えば α (又は β) エレオステアリン酸に無水マレイン酸を添加した一種の不飽和油脂類の被膜を水面上につくり、その分子が1箇當り占領する平均面積を次第に小さくしていく——すなわち膜を‘壓縮’していく——と水面に横たわつていた分子が、互に混み合つてくるために次第に立上つてくる。その頃、表面電位がいちじるしく小さくなることから、こういう分子の固有双極子能率は分子の長軸とは方向がちがひ、何かこれに直角に近い方

向をもっているらしいことがわかる。この種の研究は、この他にも澤山ある。又蠟などを金属面にこすりつけてつくつたかなり厚い被膜でも、最底部の分子層の行動丈が表面電位変化を引起す場合がある。古賀⁽²⁾はこのような方法でセチル・アルコール膜の表面電位の温度変化曲線(0°C~70°C)から、低温で傾いていた第1層分子が急に立上る温度が存在することをみとめている。

(2) 潤滑の問題への應用

このような有機薄膜の分子配列の研究は當然豫想されるように潤滑のメカニズムの研究に役立てることができ。例えば古賀は亜酸化銅の表面を種々の濃度のパルミチン酸のベンゾール溶液中に浸し、その表面に吸着されるパルミチン酸分子膜による表面電位変化を時間的に追跡して、これが5~10分後には溶液の濃度に應じた飽和値(約100 mV)に達することを認めた(第8圖)。

古賀⁽³⁾はこれが Hardy のいわゆる摩擦潜在期間の存在と関係があるものと見ている。古賀⁽⁴⁾はまた古谷、佐藤と共に、各種金属、ガラス、パラフィン、グラ



第8圖 亜酸化銅表面へのパルミチン酸の吸着

ファイト等の表面への水蒸気の吸着に伴う表面電位変化を測定し、その値があまり試料面の種類によらない(いずれも正で約40~50 mV、ただしZn、グラファイト、ガラス等をのぞく)ことから、水の吸着膜が三次元的な水とは異なる独自の構造を持つことを推定し、同一の水が時には潤滑をたすけるのに、時には接着剤として働くという謎の手がかりとなると論じている。

(3) 電気化学への應用——單極電位推定の試み

金属電極を溶液に浸したときにその界面で発生するいわゆる單極電位の絶対値の測定は、他の標準電極と組合せて行う相対値の測定にくらべて従来極めて困難なことでとされている。それは絶対値の測定には閉回路について Ohm の法則を用いる電位差計法が使えないためであつて、もしわれわれの表面電位法のように静電的測定を行えば、少なくとも單極電位の符號や大体の大きさの決定だけならば、やれないことはない。先に筆者⁽⁵⁾は辻と共に振動容量法により銀電極を硝酸銀溶液中に浸した場合について單極電位 $[Ag|Ag^+]$ の絶対値の推定を試み、 -0.13 V (電極の方が正)を得た。ただしこの場合に単に銀電極面と、これを浸した Ag^+ 溶液面との間の静電電位差を求めるだけでは Frumkin らが提唱する溶液の自由面におけるイオンの負吸着効果が重疊している恐れがあるので、これを消去するために別に $[金|硝酸銀]$ の組合についても測定し、これを $[銀|硝酸銀]$ の値か

ら差引いて上の値を得たのであるが、金の表面に吸着された酸素の影響等が不明であるため、この補正には問題があることがわかつた。又測定の際に溶液面のすぐ上の振動電極への水蒸気の吸着の影響が避けられない難點もあつたが、これは水蒸気の吸着電位の研究が進めば系統的に除去できよう。ともかく、電気化学の問題の多くが電氣的二重層による電位発生をめぐるものである以上、表面電位法は今後色々の役割を果すに違いない。

(4) 半導體の研究

最近電子工学の急激な發達に伴い各種の半導體製品がはなやかな脚光を浴びており、その性質、機能の研究もめざましく進歩している。中でも珪素(N型及びP型)鑽石檢波器の整流作用をしらべるために行われた Meyerhof⁽⁶⁾ の實驗は、半導體理論において活潑な論議の対象となつた表面準位の存在を裏書きするものとして注目を引いたが、これ又表面電位解析の一成果であつた。すなわち Meyerhof は Si 對各種金属の仕事函数差を Kelvin 法により測定し、氣體吸着の影響等を考慮しつゝ、抵抗の温度係数から求めた接觸電位差と比較し、

(1) 接觸電位差は金属の仕事函数にほとんど無關係

(2) 接觸電位差は仕事函数の差とほとんど無關係

という結果を得た。Bardeen⁽⁷⁾ はこれに對して直ちにこの結果は、半導體の表面に表面原子數百分子當り1箇程度の數の表面準位があることおよび金属半導體間の距離が 3 \AA 位であることを假定さえすれば自然に説明できることを示したのである。又 Brattain, Shockley はいろいろの不純物密度の N 型及び P 型の Si の Pt 對する接觸電位差の測定から表面準位密度を推定している。

一方低周波で使用されるセレン整流器についてもやはり電位解析的研究が行われている。すなわち吉田、大塚、仲井⁽⁸⁾ はニッケルで鍍金した鐵板上に熔着したセレンに Bi-Cd-Sn 合金を吹付けて作つた工業用セレン整流器のセレン合金の接觸電位差を Meyerhof と同様に堰層の電気抵抗の温度變化から間接的に求めた結果この値(0.47 V)が電気化成後はセレンと合金の仕事函数の差と大體一致することから電気化成によつて堰層が安定化すること、この堰層が CdSe のようなものでなく無定形セレンであること等を推論している。しかし青木⁽⁹⁾ によれば蒸着法で試作した Fe-Se-Cd (又は Zn, Sn) 整流體模型について同様の方法で求めた堰層の接觸電位差は Se を過剰に含む金属セレン化物 CdSe (又は ZnSe, SnSe) と Se を不純物としてふくむ表面金属膜 (Cd, Zn, 又は Sn) との仕事函数差と良好な一致を示すので堰層は正規の組成のセレン化物 (CdSe 等) らしいという吉田らとは反對の結論を出している。青木の仕事函数差は振動容量法で實測されたものであるが、試作整流體は商用のものとは製法が異なるので吉田らと異なる結果を得たのかも知れない。

(5) 觸媒面の電位解析, 吸着電位

化学工業及び活躍する觸媒の研究で常に問題となるのは表面における氣體吸着膜の形成や、その性質についてであるが、この吸着膜は大低單分(原)子層に過ぎず、しかも氣體の分子(原子)量は小さいので検知、秤量、観測が中々むずかしい。ところが §2 にも述べたように表面電位はこういう目に見えぬ薄膜によつて敏感に變化するので、新しい研究手段として期待されている。

例えばベルギーの Mignolet⁽¹⁰⁾ は高真空中でニッケル蒸着膜をつくり、この表面に各種の氣體を低温で吸着させ、表面電位の變化を振動容量法で測定した結果、クセノン、窒素、エチレン等の無極性氣體がニッケルの裸の面につくる van der Waals 吸着膜は常に正符號の表面電位 (約 0.85 V) を示すことから、逆に、負の表面電位ならば化学吸着が關係していると考えてよからうと結論している。この豫想は、すでに發表されている多くの他の實驗結果と一致しているし、筆者および中田、道家が最近進めている實驗もこの考えて説明できるように思われる。それによると各種の金屬蒸着膜の蒸着後の表面電位の數時間にわたる負變化は反應性氣體の化学吸着と考えられ、又低真空中で試料を加熱するときの急激かつ可逆的ないちじるしい負變化 (約 1 V) は残存氣體(水蒸氣など)の物理吸着膜の脱離と復歸によるものらしいので、今後色々の氣體を入れてみるつもりである。

又固體ニッケルの裸の面への水素の吸着による電位變化の速さは、あまり水素の壓力によることなく、又電位の値が數十時間を経てもなかなか一定値にならない。屋代⁽¹¹⁾はこの現象はニッケル表面の結晶間隙に沿つて水素分子が滲入するためらしいと推論している。又ニッケル等の觸媒作用の強さは結晶面の種類によつて大いに異なるが、一方表面電位も結晶面がちがうと 100 mV 前後のちがいを見せるのでこれを利用して真空蒸着法その他でつくつた多結晶性の觸媒面にどのような結晶面が發達しているかを見たり、各面での吸着の進行を比較したりするのに電位法を應用するという考えも出ている⁽¹²⁾。

(6) 電子放射材料の研究, その他

工業的に利用されている電子放射材料は、いずれも金屬又は半導體の表面現象を應用しているので、古くから表面電位解析がさかんに行われている。とくにこの場合には表面の仕事函數が重要な意味を持つので、電位解析もその測定という形で行われる場合が多い。そしてその測定も、試料自身の電子放射を利用する §4 の方法がしばしば採用されている。

數多くの應用例の中でも特に有名なのは Langmuir⁽¹³⁾ らが行つたいわゆる「トリ・タン」(Thoriated tungsten) その他の單原子被膜熱陰極の研究であろう。彼らによるとタングステン線條の上にトリウム、セレウム、その他の原子イオンが單原子層をなして吸着していると仕事函

數が純 W のときよりも數 Volt 下がるが、その際 Cs-W 又は Th-W 間の接觸電位差は單子層の被覆度が 0 から 100% まで増大していく途中で最大値を持つ。このことはこういう熱陰極の仕事函數がその點で最小になることを意味する。又この接觸電位差の値から、吸着イオンの各々がタングステン面上で、その鏡像負電荷と共に作る双極子能率の大きさが推定できるから、これから吸着力を求めてみると熱力學的な推定値とよく合うので、Th や Cs が陽イオンとして吸着されているということが確められる。しかしタングステン線條面に氣體の吸着膜ができる場合は表面電位は多くの場合却つて負になる。すなわち仕事函數は増大して電子は出にくくなることが知られている。表面電位解析はその他いろいろの化学反應の進行の研究や(屋代⁽¹⁴⁾、古賀⁽¹⁵⁾、古賀・古谷⁽¹⁶⁾)、金屬表面の清淨度の問題(屋代⁽¹⁴⁾)などにも應用されている。

5. むすび

以上簡単に表面電位解析とその應用の試みのあらましを述べてきたが、すでに讀者も氣付かれたように表面電位解析は、今のところでは一言でいうならば、半定量的段階にある。つまり再現性のあるデータを得ること自身がなかなか容易でない上に、たとえ確かな實驗結果が得られた場合でも、その解釋がむずかしい。例えば(1)式にしても、これがこのまゝの形で表面分子膜の双極子能率の精確な測定に役立つ場合などはむしろまれなのである。大づかみにいうならば差し當りわれわれがやれることはひとつひとつのデータの値に分子論的に喰下つて理論値と合わせるというようなことではなく、できるだけ純粋な條件の下で求めた測定値の符號や、物質の種類による値の大小、温度、時間その他パラメーターを變えたときの變化の傾向などから、現象を定性的にしらべる手がかりを求めることである。しかしそれだけでも充分工業的研究に役立つことができるし又役立つなければならない。むしろ大たんいろいろな應用的研究を進めて行くことが電位解析法それ自體の發展を促すことにもなるに違いない。技術者諸賢の深い關心を期待する。

文 献

- (1) 小川: 生産研究 2 (1950) 92, 應用物理 19, (1950) 189.
- (2) 古賀: 科學 20, (1950) 475.
- (3) 古賀: 機械の研究.
- (4) 古賀, 古谷, 佐藤: 機械の研究 3, (1921) 159.
- (5) 小川, 辻: 生産研究 2 (1950) 56.
- (6) Meyerhof: Phys. Rev. 71, (1947) 727.
- (7) Bardeen: Phys. Rev. 71, (1947) 717.
- (8) 吉田, 大塚, 仲井: 應用物理 19 (1950) 128.
- (9) 青木: 應用物理 18 (1949) 352.
- (10) Mignolet: Discussion of the Faraday Society, No. 8, (1950) 105.
- (11) 屋代: 名工大, 學報 1, (1949) 151.
- (12) Beeck: Rev. Mod. Phys. 17 (1945) 61.
- (13) Taylor, Langmuir: Phys. Rev. 44 (1933) 423.
- (14) 屋代: 日本化学會第 4 年會, 東京 (1951 年 4 月)
- (15) 古賀, 若林: 科研報告 25 (1949) 306.
- (16) 古賀, 古谷: 金屬 21, (1951) 257.