

レーザーアブレーションを利用した固体電極の 表面電荷状態測定の可能性について

樋上 照男*・平山 昭由
中村 潔・梅本喜三郎

要旨 レーザーアブレーションは強力なレーザーパルスの照射によって固体表面が瞬時に爆発的に剥離される現象である。この現象が溶液中の電極で起きるとき、電極表面だけでなく隣接する電気二重層や拡散層も更新される。電気二重層や拡散層の更新に伴う充電電流（容量性電流）は電極の表面電荷状態を反映すると考えられる。このため、レーザーアブレーションを数秒間隔で繰り返しながら電流-電位曲線を記録するレーザーアブレーションボルタンメトリー（LAV）は固体電極の零電荷電位及び界面張力測定に利用できる可能性がある。ここでは、実験結果をもとに、その可能性を検討・論議する

1. 緒言

地球上の物質循環は複雑にしかも相互に関係する物理的及び化学的過程の結果として営まれている。水圏における物質循環も大きくは太陽からの輻射や地球の自転を原因とする地球規模の物理的過程、気象や海流によって決められる反面、生物活動を含む様々な物質間の化学的相互作用、水溶液中での均一化学反応（酸塩基反応、酸化還元反応など）や固体と水溶液あるいは気体と水溶液界面での不均一化学反応（吸着、イオン交換、抽出など）によっても大きく影響されている。

これらの化学的過程のうち、不均一化学反応は、岩石の風化・溶解、土壌中でのイオン交換、微粒子への無機物・有機物の吸着などを介して物質循環に重要な役割を果たしている。

著者らは以前より固体（ガラス）-水溶液界面における有機物（色素）の吸着挙動を、

界面選択性に優れた分光法、減衰全反射分光法（Attenuated total reflection spectroscopy, ATR法）を用いて研究してきた[1-5]。これらの研究において、陽イオンの色素、メチレンブルーはガラス-水溶液界面に吸着し、その程度は陽イオン界面活性剤の存在により抑制されること[2]、陽イオン水溶性ポルフィリン（TMPyP）は容易にガラス表面に吸着するが[6]、陰イオンの水溶性ポルフィリン（TPPS）は陽イオン性界面活性剤の存在下においてはじめてガラス表面に吸着されることを見出した[4]。

中性付近のpHにおいてガラス表面が負に帯電することを考慮すれば、このような色素の吸着は基本的には単純な静電的クーロン力によると説明できる。従って、固-液界面におけるイオン種の吸着を決定する主な要因は固体表面の帯電状態であり、これはゼロ電荷点や等電点によって決まる。ちなみに、石英のゼロ電荷点（ pH^0 ）は電

*信州大学理学部化学科 〒390-8621 松本市旭3-1-1

気泳動法により1.8~2.5、流動電位法により2.2~2.8と報告されている[7]。従って、ゼロ電荷点の決定は物質の水溶液から固体への吸着を予想し、引いては化学的な物質循環過程を考察するためにも有用な知見を与えるであろう。

一方、電気伝導物質である金属(電極)に目を転じると、理想分極電極ではポテンシオスタットを用いて電位を規制することにより表面電荷密度を変化させることができる。このことは電極上へのイオン種の吸着を意図的に制御できることを意味する。勿論、吸着は静電的クーロン力だけに支配されているわけではなく、むしろ化学的相互作用が大きく影響することも考慮されるべきではあるが、吸着の電気化学的制御は電気化学的吸着分離・濃縮研究へ糸口となるであろう。従って、手軽で再現性のある電極表面帯電状態の測定は重要なことと考えられる。

近年、著者らは強力なレーザーパルスで固体表面に照射したとき、表面が爆発的に剥離する現象、レーザーアブレーション(Laser ablation)が溶液中の固体電極でも容易に起きることを確かめ、電極を数秒(2 s)毎にアブレーションしながら比較的遅い電位走査速度(例えば5 mVs⁻¹)でボルタモグラム(電流-電位曲線)を記録する方法、レーザーアブレーションボルタンメトリー(Laser ablation voltammetry, LAV)を提案した[8],[9]。LAVの特徴は数秒毎のレーザーアブレーションにより電極表面及びこれに隣接する電気二重層や電解時に形成される拡散層が更新されることである。電極表面の定期的な更新は新鮮な電極表面でのボルタンメトリーを可能にするため、固体電極のボルタンメトリーにおいて以前より問題であった被分析物質やその電解生成物による電極表面汚染がほとんど解消され、再現性あるボルタンメトリーが達成できる[10]。

一方、拡散層の定期的な更新はLAVによるボルタモグラム(これもLAVと略す。)が定常的なS字状のボルタモグラムになることを意味する[8],[10],[11]。電極表面や電気二重層の更新を加えれば、LAVは滴下水銀電極によるポーラログラフィーと同様な方法で、そのボルタモグラムもポーラログラムに酷似している。今後、タストポーラログラフィーや微分パルスポーラログラフィー等の各種技法のLAVへの適用が期待できる。

支持電解質だけを含む溶液中でLAVを行うとき、支持電解質や溶媒の放電や電極自体の酸化・還元が起こらない電位領域では、アブレーション時に観測される電流は電気二重層の再構築のための充電電流(容量性電流)である。一定電位に保たれた電極は電位に応じた表面電荷密度をもつため、この充電電流は表面電荷を反映するものと予想される。実際、このような系では、より正の電位領域では酸化方向の充電電流が、負では還元方向の充電電流が観測され、境界電位では充電電流がゼロとなる[8],[12]。直感的にこの電位はゼロ電荷電位(Potential of zero charge, PZC)と考えられ、モリブデン電極による検討の結果、LAVから決定したゼロ電流電位(Zero current potential, ZCP)は、一般的にPZC測定に用いられるインピーダンス測法によって求めた容量極小電位(Minimum capacitance potential, MCP)とよく一致した[12]。

更に、白金電極を用いて各種支持電解質を含む溶液中でのLAVを測定し、還元方向と酸化方向の充電電流のピーク値の絶対値を電位に対してプロットしたところ、プロットが放物線で近似されることを見出した[13]。

ここでは、LAVのPZC測定法としての可能性を述べ、上述の充電電流-電位曲線の放物線挙動について議論する。

2. 実験

2.1 測定装置

研究に用いた装置は以前に用いたものと同様であるが[10]、LAVは新しい測定法であるので簡単に説明する。図1に測定装置の模式図を示す。ボルタンメトリーの装置として、マイクロ電極用ポテンシostat (扶桑製作所、HECS 972)、電位走査装置 (扶桑製作所、HECS 980)、ボルタモグラム記録用X-Yレコーダ(Yokogawa Electric Work, LTD., 3086)を用いた。アブレーション用のパルスレーザーとして、QスイッチNd: YAGレーザー(Quantel, Brilliant ω)を基本波(1064 nm)、パワー約150 mJ/パルス、パルス幅 5 ns で使用した。パワーはレーザーと電解セルの間に適当な枚数の顕微鏡用のスライドガラスを差し込むことによって調整し、パワーメーター (Ophir, 30A-P及びAN/2) を用いて大気中で測定した。レーザーパルスの電極付近でのスポット径は約6 mmで、スポットの中心が電極(直径約0.5 mm)の中心に一致するようにX-Y微動ステージを用いて注意深く調整した。通常、LAVでは2 s間隔でレーザーパルスを電極に照射しながら、5 mVs⁻¹の電位走査速度でボルタモグラムを記録した。ま

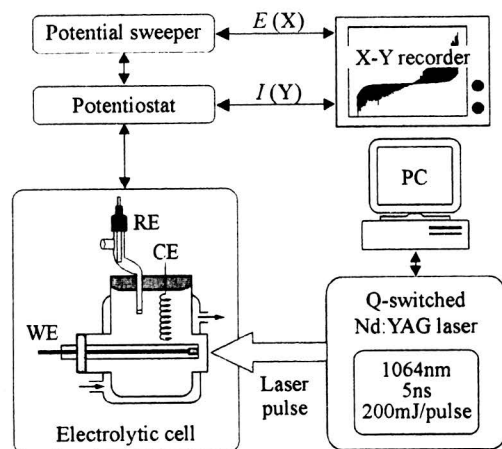


図1 LAVの装置模式図

た、ポテンシostatの応答時間(時定数)は目的に応じて調整した。

図2はLAV用の電解セルである。セルには恒温水循環用のジャケット及びレーザーパルスを電極に照射するための光学窓を取り付けた。電極としては、直径0.60 mmのモリブデン線(Nilaco 99.95%)及び直径0.5 mmの白金線(Nilaco 99.98%)を直径6 mmのガラス管に封じたものを使用し、これを電解セルの側面から挿入した(図2)。使用前には0.3 μ mのアルミナスラリーで研磨し、溶液中で十分にアブレーションした後、LAVを測定した。参照電極としてはSCE、対極としては白金線を用いた。また、測定は25 \pm 0.1 $^{\circ}$ Cで行った。

2.2 試薬

フッ化カリウム及び臭化カリウムは和光純薬の特級試薬、塩化カリウム、ヨウ化カリウム、過塩素酸カリウムはそれぞれナカライテスクの特級試薬を用いた。その他の試薬はすべて特級試薬を用いた。試料溶液の調製及び希釈にはイオン交換水を用いた。

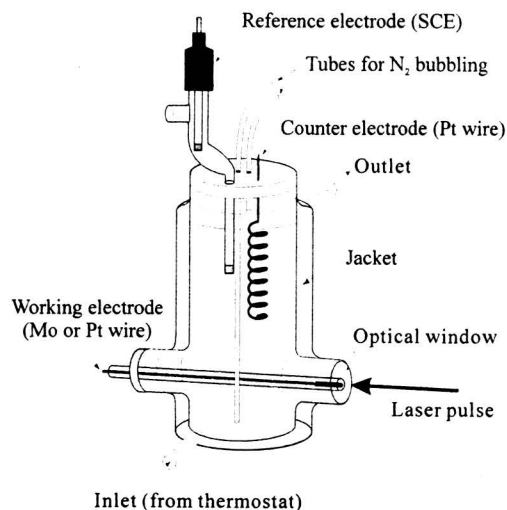


図2 LAV用電解セル

3. 結果と考察

3.1 モリブデン電極のPZC [12]

図3にリン酸塩緩衝溶液中のモリブデン電極のCVとLAVを示す。CVは-0.2~1.0 Vの電位領域において平坦な電流を示しピークを示さない。すなわち、この電位領域においては電極や溶液中の化学種の酸化還元に由来する電極反応は存在せず、電極が理想分極状態にあることが推察できる。一方、LAVにおいては、-0.2~0.54 Vの範囲では酸化方向への充電電流、-0.54~1.0 Vでは還元方向への充電電流が見られ、その境界電位、-0.54 Vでは充電電流は消滅する。

LAVに見られる充電電流は定性的には次のように説明される(図4)。理想分極電極では、ある電位においてこれに応じた表面電荷密度をもつ。相対的に正の電位領域では電荷密度の符号は正であり、負では負である。また、特定の電位、PZCでは電荷密度はゼロである。今、正の電荷密度をもつ

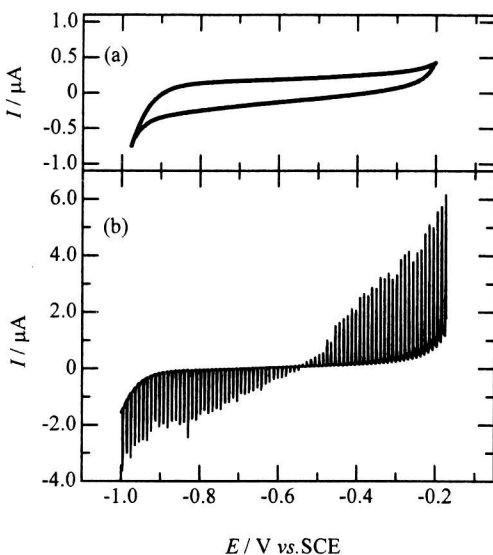


図3 モリブデン電極のCVとLAV
(a) CV (50 mVs^{-1}), (b) LAV
(50 mVs^{-1}). リン酸塩緩衝溶液
(イオン強度 0.2 mol dm^{-3} , pH
6.97) 25°C , 時定数 0 s で測定

電極のレーザーアブレーションを考えると(図4a)、電極上の正電荷はアブレーションによって瞬時に吹き飛ばされるが、直ぐに元の電荷密度に復帰しようとするため、ポテンシオスタットから電極に正電荷が流れ込み酸化方向への充電電流が観測される。同様に、電極が負の電荷密度をもつ場合には、還元方向の充電電流が観測される。また、電荷密度がゼロの場合には電流が観測されないことも容易に予想される(図4b)。従って、図3のモリブデン電極のLAVは、電位が変化するにともなって、電極の表面電荷密度は上述の3種類の状態を示しているものと考えられる。すなわち、物質の酸化還元による電解電流が観測されない電位範囲において、LAVのZCPはPZCに一致すると考えられる。

3.2 フッ化カリウム水溶液中の白金電極

図5に $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KF}$ 及び $0.09 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ 水溶液中の白金電極のCVとLAVを示す。LAVにおいては、図3のモリブデン電極の場合と同様に、正側の電位領域では酸化方向の充電電流が、負側では還元方向の充電電流が観測された。-0.50 Vでは電流振動は見られず、この電位がこの系でのZCPである。しかし、CVはモリブデン電極の場合と異なる。モリブデン電極のCVは物質の酸化や還元による波を示さず平坦な充電電流だけであったが、白金電極のCVには、-0.20から-0.80 Vの電位にかけて2つないし3つの不明瞭な還元波が、また、-0.22及び-0.31 Vに2つの酸化波が現れた。これらの還元波や酸化波は白金電極に特有な水素吸着波とそれに対応する酸化波と考えられる[14]。白金電極のLAVか

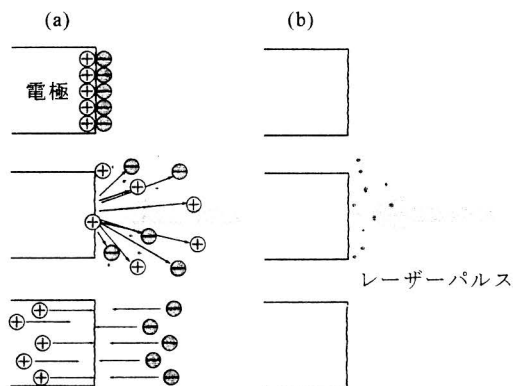


図4 LAVにおける充電電流の発生機構
(a) 電極の表面電荷が正の場合、(b) 電極の表面電荷がゼロの場合

ら見出される ZCP (-0.50 V) はこの水素吸着波の電位領域に在るため、これは PZC と言うよりは酸化還元反応を平衡に到達させるために必要な電気量を必要とする場合の全ゼロ電荷電位 (Potential of total zero charge, PTZC) に相当すると考えられる。一般にある電位で流れる電流、 I_t は

$$I_t = \frac{dq}{dt} + I_a + I_c \quad (1)$$

と表される。ここで q は電極上の電荷、 t は時間、 I_a 及び I_c は酸化及び還元電流である。すなわち、 dq/dt を 1 回のアブレーションの間に生じる電極上の電荷の変化と考えると、モリブデン電極の場合の ZCP は、 $I_a = I_c = 0$ で、白金電極の場合は $I_a + I_c = 0$ であろう。

3.3 ハロゲン化カリウム水溶液中の白金電極の ZCP

表1にフッ素、塩素、臭素、ヨウ素の各ハロゲン化カリウム水溶液 (pH 5~6) の

表1 水銀電極における PZC [16] と LAV による白金電極での ZCP

| 濃度 mol dm ⁻³ | 0.1 | 0.005 | 0.02 | 0.1 |
|----------------------------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| | Hg 電極 ^{a)} | | Pt 電極 ^{b)} | |
| | <i>E</i> vs. SCE | | <i>E</i> vs. SCE | |
| F | -0.432 | -0.42 | 0.40 | -0.53 |
| Cl | -0.466 | -0.47 | -0.46 | -0.56 |
| Br | -0.534 | -0.52 | -0.53 | -0.52 |
| I | -0.692 | -0.61 | -0.63 | -0.63 |

a) 文献値を SCE 基準に換算した。 b) LAV の測定は時定数 0.02 s で行った。

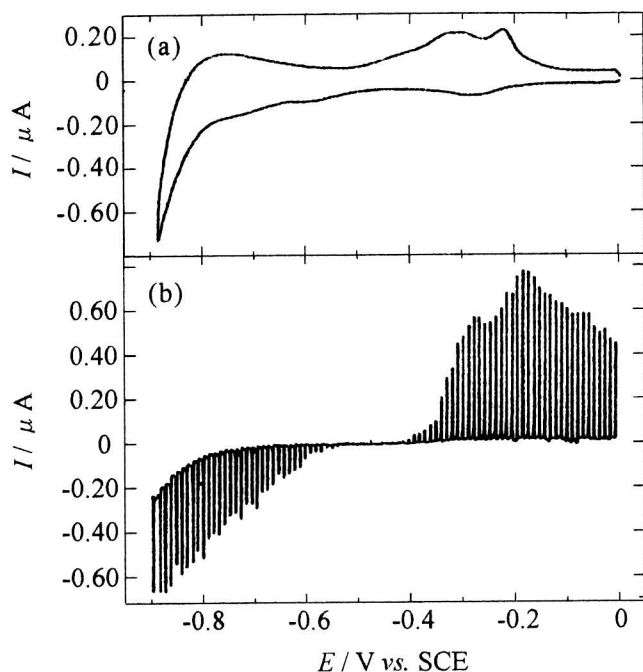


図5 白金電極のCVとLAV
(a) CV (50 mVs^{-1}), (b) LAV
(5 mVs^{-1}), 0.01 mol dm^{-3}
KF, 0.09 mol dm^{-3} NaClO₄,
時定数0.02 sで測定.

LAVから読み取ったZCPと水銀電極で求められたPZCを示す[15]。白金電極のPZCの文献値にはバラツキがある。また、pH依存性もあるためLAVのZCPとの比較が難しかった。この表からわかるように、ZCPとPZCには良い相関があり、これらはハロゲン化物イオンの特異吸着強度の順($\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$)に負側へシフトする。多くの金属に見られるこの一般的な相関関係[20]はZCPがPZCあるいはPTZCに対応することを支持し、LAVによるZCPの測定がPZCあるいはPTZCの見積もりに有効であることを示す。

固体電極のPZC測定には幾つかの方法が提案されている[16,17]。インピーダンス測定による微分容量の極小電位をもってPZCとする方法が一般的であるが、この方法は電極表面の汚染に対して敏感であるために再現性に乏しいことや酸化還元電流と容量性電流あるいは電極系に発生する種々の容量(浮遊容量)と電極の容量とを完全に分離することが難しいなどの問題を抱えてい

る。このようなインピーダンス測定によるPZC決定法の欠点に対し、LAVは電極表面が常に更新されるために定常的な表面状態が保証されることや容易にしかも明確なZCPが決められることなどに優れた特徴をもつ。

一方、Andersonら[18-20]は回転するサファイヤのバイト(刃)で電極表面を削りながら電位測定する引っ掻き法(Scraping method)で多くの金属のPZCを求めた。LAVによるZCPの決定は、新鮮な電極表面を得ることに関してはこの方法と同様であるが、引っ掻き法が電極を機械的に削るために電解セル中にバイトを持ち込まなければならぬのに対して、LAVでは電極セルの外側からレーザーパルスで電極表面に照射するだけでよく、操作的にも非常に簡単である。しかし、現段階では電極表面のアブレーションのダイナミクスが明確でないため、電極表面がどの程度剥離されるのか不明であることや、単結晶の電極には適用しにくいのが欠点である。これらの問題

は溶液中での固体のレーザーアブレーションが解明されるに従い解決していくと思われる。

上で述べたように、LAVで求めたハロゲン化カリウム水溶液中での白金電極のZCPは水銀電極のPZCと良い相関を示した。しかし、ハロゲン化カリウムの濃度が高くなるにつれ(0.1mol dm⁻³以上)、ZCP付近ではLAVの充電電流がアブレーションに伴い酸化(還元)方向に流れた後、さらに還元(酸化)方向に流れるような異常な挙動を示したためZCPの正確な決定が困難となった。

Gouy-Chapman-Sternモデルに依れば、電極-電解質溶液界面での電気二重層の微分容量、 C_i は、内部層(ヘルムホルツ層)の容量、 C_i と拡散二重層の容量、 C_d を用いて、

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_i} \times \left(1 + \frac{\partial \sigma_i}{\partial \sigma} \right) + \frac{1}{C_d} \quad (2)$$

と表される[21]。ここで、 σ と σ_i はそれぞれ電極上の電荷と特異吸着イオンの電荷である。上式の右辺第1項は内部層に関するもので特異吸着がない場合は支持電解質濃度には影響を受けない。一方、第2項は拡散二重層の容量に関連し、支持電解質濃度の関数として理論的に導かれている[22]。この理論は拡散二重層の容量がPZCに極小をもつこと、また、支持電解質濃度増加に伴い極小が浅くなり、臨界濃度以上では消滅することを示唆し、実際、実験的にも検証された例を見ることができる[23]。このことはインピーダンス測定による微分容量極小電位(MCP)の決定が高濃度の支持電解質では困難になることを意味する。LAVにおいて観測される充電電流も電気二重層の構造に依ると考えられるため、高濃度のハロゲン化カリウム溶液中では、上述した充電電流の異常な挙動が起きたと考えられる。

3.4 ZCPのハロゲン化カリウムの濃度依存性

特異吸着のない理想的な場合、PZCは支持電解質濃度依存性を示さないと考えられるが、実際にはほとんどのイオンは多かれ少なかれ特異吸着するためインピーダンス測定によるPZCの決定においても真のPZCを求めるためには、比較的low濃度の異なった濃度で微分容量極小電位を求め、これらの電位を支持電解質濃度ゼロに外挿する方法が取られる。また、特異吸着がある場合はEsin-Markov効果として知られている支持電解質濃度依存性を示す[24]。多くの電気二重層の研究は水銀電極を用いて行われてきたが、固体電極においても特異吸着によるPZCのシフトが報告されている[20]、[23]。特異吸着によるPZCシフトの原因は完全に解明されていないが、1つの説明として静電的な反発のために電極表面と強く相互作用する特異吸着イオンがより多くの非特異吸着イオンを電気二重層から押し出すためと考えられる。その結果、陰イオンが特異吸着する場合は負側へのPZCシフトが、陽イオンの場合は正側へのシフトが起こる。また、陽イオンと陰イオンが共に強く吸着するときにはそれらの濃度に依存して負側あるいは正側へシフトすると予想される。

LAVのZCPについても支持電解質濃度の増加によるシフトが起こるかどうかを検証するため、ZCPのハロゲン化カリウムの濃度依存性を調べた。図6にその結果を示す。測定値にバラツキはあるが、ハロゲン化イオン濃度の増加とともにZCPが負側へシフトする傾向が確かめられる。特に高濃度側でのバラツキは前節で述べた拡散二重層容量の支持電解質濃度依存性によるZCPの不正確な決定に起因すると考えられる。

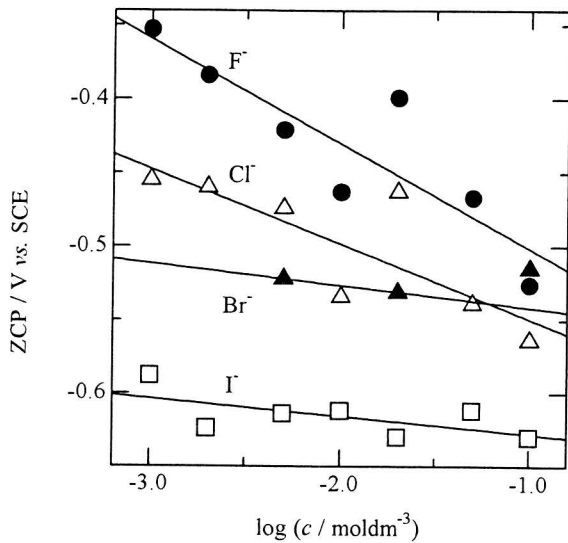


図6 ZCPのハロゲン化カリウム濃度依存性
●KF, △KCl, ▲KBr, □KI, 白金電極, 25°C.

3・5 LAVにおける充電電流の電位依存性

LAVではZCPより正側の電位領域では酸化方向の、負側では還元方向の充電電流の振動が観測され、電位がZCPから離れるにつれ充電電流の絶対値が増加する傾向を示す(図3、図5)。充電電流のピーク値の絶対値、 $|I_{cp}|_p$ を電位に対してプロットしたところ、図7に示すように、プロットがZCPを頂点とする非対称な放物線で近似されることが見出された。ZCPより正の電位領域では負の電位領域に比べてより急な放物線で近似され、その度合いは陰イオンの特異吸着性の強くなる順($F^- < Cl^- < Br^- < I^-$)に急になる。一方、負側ではより緩やかな放物線で近似され、その度合いは電解質の種類にはあまり依存しないように見える。このような充電電流の挙動は水銀電極の電気毛管曲線(界面張力-電位曲線)がPZCを頂点とする放物線となることを想起させる。LAVの充電電流の電位依存性はアブレーションのダイナミクスと関連して更に検討の余地があるが、上で示した放物

線的挙動を次のように考察した。

電位規制された電極はその電位に見合う電荷をもつが、レーザーアブレーションにより電荷が一旦吹き飛ばされ、電気二重層再構築のため充電電流が流れる。オシロスコープなどの機器を用いて瞬間的なアブレーション時の電流-時間曲線を測定し、これを積分することで二重層の電荷を算出するのが本来の手順であるが、本研究ではポテンシostatの時間定数(0.02 s)やペン式記録計の応答時間のために、アブレーションに伴う瞬間的な充電電流を正確に追跡することはできなかったと考えられる。むしろ記録された充電電流は時間的更には電位的に積分された量、すなわち、電気量更には界面張力であることも考えられる。固体電極の場合、リップマンの式は、

$$q^M = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E}\right)_{T,P,\mu_i} - (\gamma - g) \left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial E}\right)_{T,P,\mu_i}$$

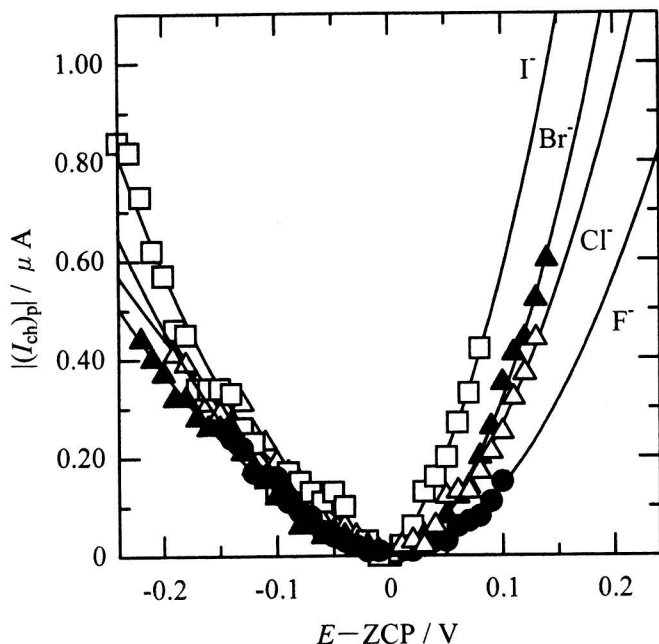


図7 LAVにおける充電電流のピーク値の絶対値の電位依存性
 ●KF, △KCl, ▲KBr, □KI, 各ハロゲン化カリウムの濃度は0.1 mol dm⁻³, 白金電極, 25°C。

と表される。ここで、 g 及び ϵ_s は応力と歪みである。右辺の第2項は第1項に比べて小さいと考えられる[25]。一方、界面張力の次元、力×(長さ)⁻¹あるいはエネルギー×(面積)⁻¹から考えると、アブレーション作用による電極表面の機械的変形が充電電流に影響することも予想され、充電電流が界面張力に比例する量である可能性もある。このような効果がどの程度LAVに寄与しているかはレーザーアブレーションのダイナミクスと関連して、ミリ秒、マイクロ秒の時間領域での電極のレーザーアブレーションのより詳しい検討が必要である。

4. まとめ

LAVによる電極のPZC測定の可能性について議論した。この方法は現在一般に行われているインピーダンス法に比べ、レーザーを除き通常のボルタンメトリーで使用される簡単な装置で測定が行えることや常に新鮮で定常的な電極表面状態を保てることなどの長所をもつ。しかし、LAVのZCPが真の意味でのPZCに正確に対応するかど

うかについては検討の余地がある。一方、白金電極でのLAVが界面張力-電位曲線の性質を反映することが見出された。この原因については更に実験的な検討が必要である。固体電極の界面張力の測定は現在でも難しいため、この発見は新しい固体電極の界面張力測定法の可能性を示唆する。このためにも電極のアブレーション時におけるミリ秒及びマイクロ秒時間領域での電気化学的検討が必要と思われる。

参考文献

- [1] 樋上照男 (1997): 界面化学現象の分光学. 海洋化学研究, **10**, 10-19.
- [2] Hinoue, T., Imamura G. and Yokoyama, Y. (1993): Study of the adsorption layer at the glass-dye solution interface by variable incidence-angle internal-reflection spectrometry. *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **66**, 3680-3685.
- [3] 樋上照男, 横山 友, 尾関 徹 (1994): 可視内部反射分光法による水, メタノール, 及び水-メタノール混合溶媒とガラス界面領域でのメチレンブルーの状態分

- 析. 分析化学, **43**, 443-448.
- [4] Kobayashi, J., Hinoue, T. and Watarai, H. (1998): Study of adsorption of water-soluble porphyrin at glass-solution interface in the presence of cationic surfactant admicelles by means of total internal reflection spectroscopy. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1847-1855.
- [5] 樋上照男, 小林純二, 渡會 仁 (1998): 入射角可変全内部反射分光法によるガラス・水溶液界面のアドミセルに吸着した水溶性ポルフィリンの配向状態の検討. 分析化学, **47**, 1041-1047.
- [6] 多田優子, 樋上照男, 渡會 仁 (1999): ガラス-水溶液界面に吸着した水溶性ポルフィリンカチオンの全内部反射分光法による検討. 日本分析化学会第48年会講演要旨集, 2K03, p. 208.
- [7] 日本化学会編 (1993): 化学便覧基礎編. 改訂4版, p.II-96. 丸善.
- [8] Hinoue, T., Watanabe, I. and Watarai, H. (1996): Voltammetry with an electrode surface successively renewed by laser-ablation. *Chem. Lett.*, **1996**, 329-330.
- [9] 樋上照男. (1998): レーザーを利用した新しい電気化学測定法とその可能性. *Rev. Polarogr.*, **44**, 53-60.
- [10] Hinoue, T., Kuwamoto, N. and Watanabe, I. (1999): Voltammetry using electrode surface continuously renewed by laser ablation and its demonstration on electro-oxidation of *L*-ascorbic acid. *J. Electroanal. Chem.*, **466**, 31-37.
- [11] Ohno, M. and Hinoue, T. (2000): New chronoamperometric technique using laser ablation. *Chem. Lett.*, **2000**, 752-753.
- [12] Nakamura, K., Ohno, M., Umemoto, K. and Hinoue, T. (2000): Potential of zero charge of a molybdenum electrode by laser ablation voltammetry. *Chem. Lett.*, **2000**, 1050-1051.
- [13] 平山明由, 中村 潔, 樋上照男. (2001): レーザーアブレーションを利用した固体電極の零電荷電位の決定と界面張力測定の可能性について. 第62回分析化学討論会講演要旨集, 1P35, p. 166.
- [14] 例えば, Bard, A. J., Faulkner, L. R., (1980): *Electrochemical methods (Fundamentals and applications)*. p. 540. Wiley & Sons, Inc.
- [15] Delahay, P. (1965): *Double layer and electrode kinetics*. p. 23. Wiley & Sons, Inc.
- [16] Bockris, J. O'M., Argade, S. D., Gileadi, E. (1969): The determination of the potential of zero charge on solid metals. *Electrochimica. Acta*, **14**, 1259-1283.
- [17] Trasatti, S., List, E. (1999): The potential of zero charge. *Modern aspects of electrochemistry*, No. 33, ed by R. E. White, J. O'M. Bockris, B. E. Conway. Kluwer Academic / Plenum Publ.
- [18] Anderson, T. N., Perkins, R. S., Eyring, H. (1964): Zero-charge potentials of solid metals. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4496.
- [19] Bodé, D. D., Anderson, T. N., Eyring, H. (1967): Anion and pH effects on the potentials of zero charge of gold and silver electrodes. *J. Phys. Chem.*, **71**, 792-797.
- [20] Anderson, T. N., Anderson J. L., Eyring, H. (1969): The nature of fresh metal surface in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, **73**, 3562-3570.
- [21] Devanathan, M. A. V. (1954): A theory of the electrical double layer and the interpretation of differential capacitive curves. *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 373-385.
- [22] 例えば, Trasatti, S., List, E. (1999): The potential of zero charge. *Modern aspects of electrochemistry*, No. 33, ed by R. E. White, J. O'M. Bockris, B. E. Conway. Kluwer Academic / Plenum Publ. pp. 36-37. 電気化学会編 (2000): 電気化学便覧. 第5版, pp.

- 161-162. 丸善. *Chem.*, **122**, 285-297.
- [23] 例えば Valette, G. (1981): Double layer on silver single-crystal electrodes in contact with electrolytes having anions which present a slight specific adsorption. *J. Electroanal. Chem.*, **122**, 285-297.
- [24] P. Delahay (1965): Double layer and electrode kinetics. p. 57. Wiley & Sons, Inc.
- [25] 電気化学会編 (2000): 電気化学便覧. 第5版, pp. 159-160.

[英文要旨]

On the measurement of surface charge on a solid electrode by means of laser ablation voltammetry

Teruo Hinoue, Akiyoshi Hirayama, Kiyoshi Nakamura, and Kisaburo Umemoto
Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University
3-1-1, Asahi, Matsumoto, Nagao, 390-8621

When the laser pulse with intense power impinges on a solid surface, top layers of the surface are stripped away (ablated) explosively and instantaneously. By ablating a solid electrode dipped in electrolyte solution, not only the electrode surface but also neighboring layers, that is, the electric double layer and the diffuse layer can be renewed. Electric charging currents (non-faradaic currents) accompanying the renewal of the layers give information about the charge on the electrode. Consequently, laser ablation voltammetry (LAV), in which a current-potential curve is recorded while the ablation action is repeated in the interval for several seconds, may be available for the measurement of the potential of zero charge (PZC) and the surface tension of the solid electrode. In this work, the availability of the LAV for the measurement of surface charge on the electrode is examined and discussed, based on the current-potential curves at a molybdenum and platinum electrode.