光照射後の電位貴化遅延特性を示す TiO₂ 被覆のインピーダンス特性

篠 原 正*

* 東京大学 大学院 工学系研究科

Impedance Measurement for Slow Decline of Electrode Potential of Fe-doped TiO₂ Coating

Tadashi Shinohara*

* Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

It has been found that a TiO₂ coating under illumination can cathodically protect substrate metals, in a non-sacrificial way, by its photoelectrochemical characteristics. It has also been found that, when TiO₂ layer containing Fe is coated under a plain TiO₂ layer, the effect continues even after stopping illumination. In this work, the impedance of TiO₂ coatings on ITO glass substrate, plain TiO₂ (TiO₂/ITO), TiO₂ containing $x_{\text{Fe}}\%$ Fe (x_{Fe} Fe-TiO₂/ITO), and TiO₂ coating with 2 layers, plain TiO₂ for outer layer and x_{Fe} Fe-TiO₂ for inner layer (TiO₂/ x_{Fe} Fe-TiO₂/ITO), were measured in a phosphate buffer solution, pH 6, to study this slow decline of electrode potential after stopping illumination. A capacitance, C_{IL} , was detected in the x_{Fe} Fe-TiO₂/ITO and it was considered to be associated to the oxidation/reduction of Fe(II)/Fe(III) along with that of space charge layer, C_{sp} . The C_{IL} values reached a maximum around $V = -400 \sim -300$ mV vs. SCE. The maximum value increased with increasing x_{Fe} up to $6000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ for 20% Fe-TiO₂/ITO, being significantly larger than C_{sp} ($10\sim100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$). It was confirmed that the behavior of C_{IL} and the slow decline of electrode potential for x_{Fe} Fe-TiO₂/ITO could be explained by the model which assumed that the ratio of Fe(II)/Fe(III) depends on electrode potential. A significantly large capacitance was also detected in the TiO₂/ x_{Fe} Fe-TiO₂/ITO. The flatband potential, E_{fb} , or onset potential, E_{on} , for TiO₂/ x_{Fe} Fe-TiO₂/ITO decreased down to the similar values to those of TiO₂/ITO, while those values of x_{Fe} Fe-TiO₂/ITO were relatively noble. Based on these results, it was confirmed that the TiO₂ coating with 2 layers (TiO₂/ x_{Fe} Fe-TiO₂/ITO) combines both less noble photo potential for cathodic protection and good characteristic of slow decline of electrode potential after stopping illumination.

Key words : TiO₂, Fe-TiO₂, Fe₂O₃-TiO₂, photoelectrode, impedance, oxidation/reduction of Fe(II)/Fe(III)

1. は じ め に

n 型半導体である TiO₂ を被覆することによって、各種金属を光照射下にカソード防食できる^{1)~3)}。しかし、屋外での太陽光によるカソード防食効果は、その照射光が消失する夜間においては期待できないと考えられてきた。しかしながら、Fe 添加 TiO₂ (内層) と無添加 TiO₂ (外層) からなる 2 層 TiO₂ を施すことによって、光照射停止後でも卑な電位を保つことができ—電位貴化遅延特性—、夜間を含めた本防食法の可能性が示された^{3), 4)}。また、その機構は、内層における Fe(II)/Fe(III) の酸化還元⁵⁾ に伴う電荷の蓄積/放出によるものと推定された⁶⁾。本報では、無添加 TiO₂, Fe 添加 TiO₂ および 2 層 TiO₂ のインピーダンス測定を行い、光照射後の電位貴化遅延特性の機構について検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 試料の作製

ITO 成膜ガラスを下地基板として、前報^{4), 6)} と同様の

ゾル-ゲル・ディップコーティング法により、無添加 TiO₂, Fe 添加 TiO₂ および 2 層 TiO₂ を被覆した (Table 1)。Fe 添加 TiO₂ および無添加 TiO₂ はともに 1 層ずつ被覆し、Fe 添加 TiO₂ は 400°C で、また無添加 TiO₂ は 200 あるいは 400°C で焼成した。ただし、2 層 TiO₂ の外層無添加 TiO₂ は 200°C で焼成した。以下の図表中では、無添加 TiO₂ を TiO₂(HT)/ITO, Fe 添加 TiO₂ を x_{Fe} Fe-TiO₂/ITO, および 2 層 TiO₂ を TiO₂/ x_{Fe} Fe-TiO₂/ITO で表す。ここで、HT は無添加 TiO₂ の焼成温度であり、とくに述べない場合には HT = 400°C である。また、 x_{Fe} は Fe 添加 TiO₂ 中の Fe 添加量であり、Fe の TiO₂ に対する質量比 (%) によって表示した。焼成後の Fe 添加 TiO₂ が (Fe₂O₃-TiO₂) 膜⁵⁾ になっているとすると、被覆中の Fe の割合 (u) は

$$u = [\text{Fe}] / ([\text{Fe}_2\text{O}_3] + [\text{TiO}_2])$$

$= (x_{\text{Fe}}/100) / [1 + (x_{\text{Fe}}/100) \cdot \{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/(2M_{\text{Fe}})\}]$ で表せる。ここで $[\text{Fe}]$, $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ と $[\text{TiO}_2]$ はそれぞれ被覆中の Fe, Fe₂O₃ と TiO₂ の質量、および $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ と M_{Fe} はそれぞれ Fe₂O₃ と Fe の式量、である。

ガラス基板上に種々の TiO₂ を被覆し、その屈折率 (n) および厚さ (L) を、エリプソメトリー (EP-10: 島津製作所) を用い、入射角 80°, 入射光波長 546.1 nm, の条件で測定した。 n はいずれの TiO₂ においても $n = 2.0$ であった。この値は、純 Ti 上にアノード酸化によ

* 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 (7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656 Japan)

Table 1 Schematic representation of coatings.

indication	coatings	heat treatment
$\text{TiO}_2(\text{HT})/\text{ITO}$	plain TiO_2 ITO glass substrate	HT=200, 400°C
x_{Fe} Fe- TiO_2/ITO	ITO glass substrate	400°C
$\text{TiO}_2/x_{\text{Fe}}$ Fe- TiO_2/ITO	plain TiO_2 ITO glass substrate	plain TiO_2 : 200°C Fe- TiO_2 : 400°C

って生成させた TiO_2 皮膜のそれ⁷⁾とほぼ等しい。一方, L は, 200 あるいは 400°C で焼成した無添加 TiO_2 では 9.8×10^{-2} あるいは $9.3 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ であり, Fe 添加 TiO_2 では x_{Fe} によらず $1.0 \times 10^{-1} \mu\text{m}$ であった。これらの値は, 従来から報告されているディップコーティング法 1 回当たりの膜厚⁸⁾と等しい。

2.2 インピーダンス測定

試験液には pH 6.0 の中性リン酸緩衝液を大気開放で用い, 照合電極には飽和甘汞電極 (SCE) を用いた。ポテンショスタットにより試片を所定の電位に定電位保持しつつ, これに振幅 10 mV, 周波数 $f=1 \text{ mHz} \sim 10 \text{ kHz}$ の交流を重畳し, このときの電流応答からインピーダンス (Z) を求めた。

Fe 添加 TiO_2 あるいは 2 層 TiO_2 を定電位保持すると, 当初被覆中の Fe(II)/Fe(III) の酸化還元に伴う電流が流れる。3.3 で述べるように, Fe は 200~300 mV より貴な電位においてはほとんど Fe(III) として存在し, -400~-300 mV で Fe(II)/Fe(III) の変化が最大となる。そこで, $x_{\text{Fe}}=20\%$ の 2 層 TiO_2 を 200~300 mV より十分に貴な電位である 800 mV で 30 min 保持した後, -400 mV で定電位保持し, その時の電流密度の経時変化を測定した。光照射下および非照射下での測定結果を Fig. 1 に示す。電流が定常値に達するまでの時間は, 光照射下では 20 min を要したが, 非照射下では 5 min 以内であった。本報では, 非照射条件下でインピーダンス測定を行ったが, 所定の電位保持 10 min 後から測定を開始した。

2.3 分極曲線の測定

試片を試験液に浸漬し, 光照射下あるいは非照射下で分極曲線を測定した。2.2 で述べたように, Fe(II)/Fe(III) の酸化還元に伴う電流の影響がなくなるのに, 光照射下では 20 min, および非照射下では 5 min を要した。以下では, 800 mV で 30 min 保持した後, 光照射下では 30 min ごとに 50 mV ずつ, また非照射下では 10 min ごとに 50 mV ずつ, カソード方向へステップ状に電位を掃引した。なお, 光照射下での分極曲線測定における光源には, 前報^{4),5)}と同様の 500 W Hg ランプを用いた。

Fig. 1 Time variation of current, under illuminated or dark conditions, of $\text{TiO}_2/20\% \text{ Fe-TiO}_2/\text{ITO}$ at -400 mV vs. SCE after keeping specimens at 800 mV vs. SCE for 30 min.

Fig. 2 Example of frequency dependence of magnitude, $|Z|$, and phase angle, θ . Solid lines are theoretical ones calculated from the equivalent circuit shown in Fig. 3(a).

3. 結果および考察

3.1 TiO_2 のインピーダンス特性

$x_{\text{Fe}}=10\%$ の 2 層 TiO_2 の種々の電位におけるインピーダンス特性を Bode プロットとして Fig. 2 に示す。ここでは, Fig. 3(a) に示したような等価回路を想定した^{9)~11)}。 R_s は溶液抵抗であり, (R_L, C_L) および (R_H, C_H) はそれぞれ低い周波数および高い周波数で応答する成分である。

Fig. 3(a) の等価回路に基づいて, 以下のように各成

Fig. 3 Equivalent circuit for the electrode (a) and approximated one at $f = 10$ mHz (b).

Fig. 4 Effect of electrode potential on R_L and R_H (a), C_L and C_H for $\text{TiO}_2(200^\circ\text{C})/\text{ITO}$ and $\text{TiO}_2/10\%\text{Fe-TiO}_2/\text{ITO}$.

分を求めた。まず、高周波数側でのインピーダンスの絶対値 ($|Z|$) の定常値から (R_s) (①) を、また、 $\log |Z| - \log f$ の傾きが -1 となる周波数領域での測定結果から C_H (②) および C_L (③) を、それぞれ求めた。つづいて、これらの値と Fig. 3(a) の等価回路に基づいて中間周波数領域 (④) および 1 mHz 付近 (⑤) におけるインピーダンスを算出し、これらと実測値との差が最も小さくなるよう、 R_H および R_L を決定した。Fig. 2 中の曲線はこうして得られた結果をもとに引いたもので、各成分の値を Fig. 2(a) 中に示した。

$x_{\text{Fe}} = 10\%$ の 2 層 TiO_2 および外層と同じく 200°C で焼成した無添加 TiO_2 の種々の電位におけるインピーダンスを測定し、上述と同様にして各成分を求めた。両被覆における、 R_L および R_H と電位 (E) との関係を Fig. 4(a) に、また C_L および C_H と E との関係を Fig. 4(b) にそれぞれ示す。いずれの場合も C_H が電位によらないことから、 R_H および C_H は電極/水溶液界面での反応によるもの^{9),10)}と考えられる。一方、 C_L は電位に大きく依

Fig. 5 Effect of electrode potential on C_L (a) and Mott-Schottky plots, C_L^{-2} vs. E , (b) for $\text{TiO}_2(200^\circ\text{C}$ or $400^\circ\text{C})/\text{ITO}$.

存することから、 R_L および C_L は、それぞれ TiO_2 を経由する電荷移動の抵抗および TiO_2 内部に生じる容量^{9),10)}と考えられる。 C_L は Fe 添加層の有無に大きく依存するのに対して、 R_L はこれにはほとんど影響されない。このように電位貴化遅延特性を生じさせる Fe 添加 TiO_2 の影響が、 C_L により大きく現れることから、本報では C_L のみを測定することにした。 C_L のインピーダンスの絶対値 ($(2\pi f C_L)^{-1}$) は、 $f = 10$ mHz においては R_L の $1/30$ 以下であることから、この場合の等価回路は Fig. 3(b) のように近似される。以下では、 10 mHz においてインピーダンス測定を行い、Fig. 3(b) の等価回路に基づいて C_L を求めた。この場合、 R_L を考慮して求めた C_L の値との誤差は 0.2% 以下である。

3.2 無添加 TiO_2 における容量

200 および 400°C で焼成した無添加 TiO_2 における C_L と電位 (E) との関係、およびこれに関する Mott-Schottky プロット (C_L^{-2} vs. E) を、それぞれ Fig. 5(a) および (b) に示す。両者とも Mott-Schottky プロットにはよい直線関係が得られることから、ここでの C_L は空間電荷層容量 (C_{sp}) であると考えられ、直線の傾きは $2/(eN_D\epsilon\epsilon_0)$ で表される。ここで、 e は素電荷、 N_D はドナー密度、 ϵ は TiO_2 の誘電率、および ϵ_0 は真空の誘電率である。本報では、 800 mV より貴な電位では TiO_2 皮膜が変質してしまったため、空間電荷層厚さが膜厚より大きくなる状態にはならず、容量と膜厚とから誘電率を求める^{10),11)}ことができなかった。そこで、 TiO_2 上に Au 電極を蒸着し、 $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{Au}$ 間のインピーダンスを測定することによりその容量を求めた。この容量と膜厚とから得られた本 TiO_2 の ϵ は、 200°C で焼成した場合には $\epsilon = 21$ であり、 400°C で焼成した場合

Fig. 6 Polarization curves of plain TiO_2 , $\text{TiO}_2(\text{HT})/\text{ITO}$, heat-treated at $\text{HT}=200$ or 400°C under illuminated or dark conditions.

には $\epsilon=22$ であった。これらの値は、純 Ti 上にアノード酸化によって生成させた TiO_2 皮膜のそれ¹⁰⁾ ($\epsilon=85$)、イオンビームで蒸着させた TiO_2 皮膜のそれ¹¹⁾ ($\epsilon=55$)、あるいは 600 あるいは 900°C で焼成したゾルゲル法被覆 TiO_2 のそれ¹²⁾ ($\epsilon=50$) に比べてかなり小さい。Vortilov ら¹³⁾ によると、ゾルゲル法 TiO_2 の ϵ は焼成温度の低下とともに小さくなり、 400°C で焼成した場合には $\epsilon=20$ である。本報での値は、この値とほぼ等しい。 ϵ の実測値を用いて無添加 TiO_2 の N_D を求めると、 200°C 焼成したものでは $N_D=1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、 400°C 焼成したものでは $N_D=1.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、であった。これらの値は、Ti の不動態皮膜の $N_D=1 \sim 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ¹⁰⁾、あるいは 600 あるいは 900°C で焼成したゾルゲル法被覆 TiO_2 の $N_D=1 \sim 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ¹²⁾ に比べ $5 \sim 10$ 倍程度大きく、イオンビームで蒸着させた TiO_2 皮膜の $N_D=4.1 \times 10^{16} \sim 2.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ¹¹⁾ に比べ $5000 \sim 40000$ 倍程度大きい。一方、直線を $C_L^{-2} \rightarrow 0$ へ外挿して得られるフラットバンド電位 (E_{fb}) は、 400°C 焼成したものでは $E_{fb}=-600 \text{ mV}$ 、 200°C 焼成したものでは $E_{fb}=-550 \text{ mV}$ である。pH=6 における TiO_2 単結晶の E_{fb} については -840 mV (-600 mV vs. SHE)¹⁴⁾、 $-550 \sim -400 \text{ mV}$ ¹⁵⁾ あるいは -700 mV ¹⁶⁾ などの報告がある。

200 および 400°C で焼成した無添加 TiO_2 の光照射下あるいは非照射下における分極曲線を Fig. 6 に示す。光非照射下でのアノード電流は両者ともほぼ等しい。これに対して、光照射下でのアノード電流、および光照射下/非照射におけるカソード電流については、 200°C で焼成したものの方が $1/30 \sim 1/20$ 程度小さい。また、光電流が流れ始める電位としてのオンセット電位 (E_{on}) は、 400°C 焼成したものでは $E_{on}=-600 \text{ mV}$ 、 200°C 焼成したものでは $E_{on}=-550 \text{ mV}$ であり、上述の E_{fb} と等しい。

3.3 Fe 添加 TiO_2 における容量 (C_{IL})

$x_{Fe}=10\%$ の Fe 添加 TiO_2 を種々の電位に定電位保持しつつ C_L の経時変化を 30 h まで測定したところ、 C_L は電位だけで決まり、時間的に変化しなかった。以下では、所定の電位保持後 10 min から測定した値を C_L と

Fig. 7 Relationship between C_L and electrode potential with C_{IL} estimated through the equation (4).

して採用した。Fe 添加 $x_{Fe}=1 \sim 20\%$ の Fe 添加 TiO_2 における C_L と E の関係を Fig. 7 に示す。図中には、 400°C で焼成した無添加 TiO_2 の C_L (空間電荷層容量: C_{sp0}) も、 $x_{Fe}=0\%$ のそれとして、併せて示した。以下の図においても同様である。Fe 添加 TiO_2 の C_L は $-400 \sim -300 \text{ mV}$ 付近で極大となり、この極大値は例えば $x_{Fe}=20\%$ の場合 $6000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ と、 C_{sp0} ($10 \sim 100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) に比べ極めて大きい。

Fe 添加 TiO_2 中の全 Fe に対する Fe(II) の割合を k とし、 k が電位 (E) のみに依存するとすると、 $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)} + e^-$ に伴う電流 (i) は次式で表せる：

$$\begin{aligned} i &= -d(F(u/100)L\rho(1-y)k/M_{Fe})/dt \\ &= -(FuL\rho(1-y)/M_{Fe})(dk/dt) \\ &= -(FuLY/M_{Fe})(dk/dE)(dE/dt) \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 ρ および y はそれぞれ TiO_2 の密度および空孔率であり、 $Y=\rho(1-y)$ である。また、 F は Faraday 定数である。インピーダンス測定時に印加する交流を $E=E_0 \sin(2\pi ft)$ とすると

$$i = -(2\pi fFuLYE_0/M_{Fe})(dk/dE)\cos(2\pi ft) \quad (2)$$

となるから、インピーダンスの絶対値 ($|Z|$) は、

$$|Z| = -1/(2\pi fFuLY/M_{Fe})(dk/dE) \quad (3)$$

となる。このように、 $|Z|$ が f に反比例すること、および i の位相が E のそれに対して 90° ずれることから式 (3) に対応する容量を Fe(II)/Fe(III) の酸化還元に伴う容量 (C_{IL}) とみなす。すなわち：

$$C_{IL} = 1/(2\pi f|Z|) = -(FuLY/M_{Fe}) \cdot (dk/dE) \quad (4)$$

Fig. 7 中の $x_{Fe}=20\%$ の Fe 添加 TiO_2 における C_L を式 (4) の C_{IL} とみなし、 C_{IL} と E の関係をガウス分布関数を用いて

$$C_{IL} = C_{IL}^0 \times \exp[-(1/2) \cdot \{(E-E^0)/\sigma\}^2] \\ (C_{IL}^0, E^0 \text{ および } \sigma \text{ は定数})$$

で近似した (Fig. 8(a))。この関係と式 (4) を、 $E \rightarrow +\infty$ において $k=0$ 、および $E \rightarrow -\infty$ において $k=1$ 、という境界条件で積分して求めた k と E の関係を Fig. 8(b) に示す。この場合、 $Y=0.98 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。アナタース単結晶および Fe_2TiO_5 単結晶の密度がそれぞれ 3.9 および $4.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ であることから、 $\rho=4 \text{ g}/\text{cm}^3$ とし、 $y=70\%$ とすると、 $Y=1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ となる。この値は上述の値 $Y=0.98 \text{ g}/\text{cm}^3$ とほぼ等しく、本モデ

Fig. 8 The variation of C_{IL} and $-(dk/dE)$ with electrode potential, for 20% Fe-TiO₂/ITO, was approximated to a Gauss distribution function (a). The integration of the function provided the ratio of k (b).

ルは妥当であるといえる。Fig. 8(a)の右縦軸には、この Y と式(4)を用いて求めた $-(dk/dE)$ を目盛った。Fig. 8(b)によれば、 $k \approx 0$ となってFeがほとんどすべてFe(III)になるのはおよそ $E = 200 \sim 300$ mV である。前報⁴⁾では、所定の電位で蓄積された電荷は、定電流密度下で 200 mV まで貴化する間に放出されてしまうとし、この間に流れる電気量として蓄積電荷量を求めた。一方、 $k \approx 1$ となってFeがほとんどすべてFe(II)となるのはおよそ $E = -1000$ mV である。

Y と $-(dk/dE)$ の値が x_{Fe} に依存しないとして、 L の実測値と式(4)とから種々の x_{Fe} のFe添加TiO₂における C_{IL} と電位との関係性を求め、Fig. 7中に実線で示した。いずれの x_{Fe} においても、 C_L が極大となる電位付近では C_{IL} と C_L とはほぼ一致している。電位が貴になるほど C_{IL} と C_L との差が大きくなるが、これは、3.5で述べるように、このような電位域では空間電荷層容量(C_{sp})が支配的であるためと考えられる。すなわち、Fe添加TiO₂における C_L はこの C_{sp} と C_{IL} との並列回路で表せると考えられ、その C_L と R_L とからなる等価回路(Fig. 9(a))をFig. 9(b)に示す。ここで、 $C_{sp}(\text{Fe-TiO}_2)$ および $R_L(\text{Fe-TiO}_2)$ は、Fe添加TiO₂の C_{sp} および空間電荷層における抵抗である。

3.4 2層TiO₂の等価回路

$x_{Fe} = 1$ および 10% のFe添加TiO₂ および 2層TiO₂ における C_L と電位(E)との関係を、無添加TiO₂ におけるそれ(C_{sp0})と併せてFig. 10に示す。 C_L が極大となる電位付近においては、いずれの2層TiO₂ においても、その C_L は同量のFeを含むFe添加TiO₂ のそれと等しい。また、十分に貴で C_{IL} が小さくなる電位域では

Fig. 9 Equivalent circuits corresponding to that with C_L and R_L (a) in Fe-TiO₂/ITO (b) and TiO₂/Fe-TiO₂/ITO (c) coatings.

Fig. 10 Effect of electrode potential on C_L for x_{Fe} Fe-TiO₂/ITO and TiO₂/ x_{Fe} Fe-TiO₂/ITO with $x_{Fe} = 1$ or 10%.

外層の C_{sp} が支配的であることから、2層TiO₂ における C_L は外層の C_{sp} と C_{IL} との並列回路になっていると考えられ、その C_L と R_L とからなる等価回路をFig. 9(c)に示す。ここで、 $C_{sp}(\text{TiO}_2)$ および $R_L(\text{TiO}_2)$ は、外層の無添加TiO₂の C_{sp} および空間電荷層における抵抗である。なお、無添加TiO₂/Fe添加TiO₂-界面における空間電荷層の影響は無視できるとした。

上述したように、2層TiO₂ においては、内層であるFe添加TiO₂ の上に無添加TiO₂ が被覆されているにもかかわらず、両者の容量(C_{IL} および $C_{sp}(\text{TiO}_2)$) は並列回路にはなっていない。Yunら⁵⁾によると、ゾルゲル法で作製したFe添加TiO₂(Fe₂O₃-TiO₂)あるいはFe₂O₃ は多孔質であるので、H⁺ や Li⁺ などがその内部にまで移動でき、

という反応によってFe(II)/Fe(III)の酸化還元が進む。

Fig. 11 Time variation of electrode potential, for $\text{TiO}_2/x_{\text{Fe}}$ Fe-TiO₂/ITO with $x_{\text{Fe}}=1\sim 20\%$, under a constant anodic current density of $1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ after keeping the specimens at $-600\ \text{mV}$ vs. SCE for 10 min.

本報の系では H^+ がこの役割をはたしていると考えられる。一方、外層の無添加 TiO_2 も多孔質であるので、 H^+ が容易にその中を移動できるため、外層は内層での $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ の酸化還元に影響をおよぼさない。したがって、等価回路でみると、 C_{IL} は外層の影響を受けずに液抵抗 (R_s) とつながっていることになり、 C_L は Fig. 9(c) で示したように $C_{\text{sp}}(\text{TiO}_2)$ と C_{IL} との並列回路で表せる。

$x_{\text{Fe}}=1\sim 20\%$ の 2 層 TiO_2 を $-600\ \text{mV}$ で 10 分間定電位保持した後、 $1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のアノード定電流を流した。この時の電位の経時変化を Fig. 11 に示す。上述したように、外層は $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ の酸化還元に影響をおよぼさないで、式 (1) が 2 層 TiO_2 にも適用できるとし、与えられた電流が、すべて内層での $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)} + e^-$ という反応に使われたとすると、

$$(dE/dt) = -(iM_{\text{Fe}}/FuLY)/(dk/dE) \quad (5)$$

$$= i/C_{\text{IL}} \quad (5)'$$

である。これを、 $t=0$ において $E=-600\ \text{mV}$ という境界条件を用いて積分して時間 (t) と電位 (E) との関係を求め、Fig. 11 中に実線で示した。なお、 (dk/dE) および Y は Fig. 8 で得られた値を用いた。式 (5) の結果は実測値とほぼ一致している。また、式 (5) および (5)' によれば、電位貴化遅延特性が現れる。すなわち (dE/dt) が小さくなるのは、 $-(dk/dE)$ および C_{IL} が極大となる電位域である。

以上のように、電位貴化遅延特性は、Fe 添加 TiO_2 における $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ の酸化還元に伴う極めて大きな容量 (C_{IL}) により生じることがわかった。また、その挙動は電位で決まる $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ の比が印加電位 (電流) で変化するとしたモデルで説明できた。2 層 TiO_2 においては、内層での $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ の酸化還元におよぼす外層の影響は極めて小さく、このことは、内層に由来する電位貴化遅延特性が外層の影響を受けずに発現しうることを示す。

3.5 2 層 TiO_2 のフラットバンド電位

$x_{\text{Fe}}=1$ および 20% の Fe 添加 TiO_2 と無添加 TiO_2 の光照射下における分極曲線を、光非照射下でのそれらと

Fig. 12 Polarization curves of x_{Fe} Fe-TiO₂/ITO with $x_{\text{Fe}}=1$ or 20% and $\text{TiO}_2(400^\circ\text{C})/\text{ITO}$ under illuminated or dark conditions.

Fig. 13 Polarization curves under illuminated condition for 10% Fe-TiO₂/ITO, $\text{TiO}_2/10\%$ Fe-TiO₂/ITO and $\text{TiO}_2(200^\circ\text{C})/\text{ITO}$.

併せて Fig. 12 に示す。 $x_{\text{Fe}}=1\%$ の Fe 添加 TiO_2 の光非照射下での分極曲線は無添加 TiO_2 のそれとほとんど変わらなかった。また、 5% 以上の Fe 添加 TiO_2 の分極曲線は、光照射下および光非照射下ともに、 $x_{\text{Fe}}=20\%$ の Fe 添加 TiO_2 のそれらとほとんど変わらなかった。Fe 添加により、暗電流は増加し、光電流は低下する。これに伴い、Fe 添加 TiO_2 のアノード電流が流れ始める電位として求めたオンセット電位 (E_{on}) は、 $x_{\text{Fe}}=1\%$ については無添加 TiO_2 のそれと変わらず $-600\ \text{mV}$ であるのに対して、 $x_{\text{Fe}}=20\%$ では $-100\ \text{mV}$ となった。

$x_{\text{Fe}}=10\%$ の Fe 添加 TiO_2 および 2 層 TiO_2 における光照射下での分極曲線を Fig. 13 に示す。図中には、 200°C で焼成した無添加 TiO_2 のそれも併せて示した。2 層 TiO_2 の分極曲線およびオンセット電位 (E_{on}) は、外層である 200°C で焼成した無添加 TiO_2 のそれとほぼ等しい。

$x_{\text{Fe}}=20\%$ の Fe 添加 TiO_2 および 2 層 TiO_2 における Mott-Schottky プロット (C_L^{-2} vs. E) を、無添加 TiO_2 のそれと併せて Fig. 14 に示す。十分に貴な電位域では、Fe 添加 TiO_2 および 2 層 TiO_2 とともに Mott-Schottky プロットにはよい直線関係が得られることから、Fe はすべて Fe(III) に酸化され、 C_L は空間電荷層容量 (C_{sp}) であると考えられる。 $x_{\text{Fe}}=20\%$ の場合、Fe

Fig. 14 Mott-Schottky plots, C_L^{-2} vs. E , x_{Fe} Fe-TiO₂/ITO and TiO₂/ x_{Fe} Fe-TiO₂/ITO with $x_{Fe}=1$ or 20% compared with that for TiO₂(400°C)/ITO.

Fig. 15 Effect of Fe content, x_{Fe} , on flat band potential, E_{fb} , and onset potential, E_{on} , for x_{Fe} Fe-TiO₂/ITO and TiO₂/ x_{Fe} Fe-TiO₂/ITO.

添加 TiO₂ では $E_{fb} = -100 \text{ mV}$ であったのに対して、2 層 TiO₂ では $E_{fb} = -500 \text{ mV}$ と、外層である無添加 TiO₂ の $E_{fb} = -600 \text{ mV}$ とほぼ等しくなった。種々の Fe 添加量の 2 層 TiO₂ について E_{on} と E_{fb} を求め、Fe 添加 TiO₂ のそれらと併せて Fig. 15 に示す。いずれの被覆においても E_{on} と E_{fb} はほぼ一致した。 $x_{Fe} = 5 \sim 20\%$ の Fe 添加 TiO₂ の E_{fb} が $-200 \sim -100 \text{ mV}$ であったのに対して、2 層にしたもののそれは $-550 \sim -500 \text{ mV}$ と、無添加 TiO₂ の場合とほぼ等しくなった。これは外層の無添加 TiO₂ の影響が現れたためと考えられる。これに対して、Fe 添加量が 1% 以下の場合には、2 層 TiO₂ 自身の E_{fb} も無添加 TiO₂ と同じ -600 mV であった。

4. ま と め

Fe 添加 TiO₂ および 2 層 TiO₂ のインピーダンス測定を行い、光照射後の電位貴化遅延特性の機構について検討した。

1. Fe 添加 TiO₂ 内部には、空間電荷層容量 (C_{sp}) のほかに、Fe(II)/Fe(III) の酸化還元に伴う容量 (C_{IL}) が検出された。 C_{IL} は $-400 \sim -300 \text{ mV vs. SCE}$ 付近で極

大となり、この極大値は例えば $x_{Fe} = 20\%$ の場合 $6000 \mu\text{F/cm}^2$ と、 C_{sp} ($10 \sim 100 \mu\text{F/cm}^2$) に比べ極めて大きい。電位貴化遅延特性はこのような大きな C_{IL} に由来すると考えられ、これらの挙動は、電位で決まる Fe(II)/Fe(III) の比が印加電位(電流)で変化するとしたモデルで説明できた。

2. 2 層 TiO₂ においては、内層(Fe 添加 TiO₂)での Fe(II)/Fe(III) の酸化還元に伴う電流に対する外層(無添加 TiO₂)の抵抗は非常に小さく、この場合でも内層の C_{IL} が検出された。この容量は同量の Fe を含む Fe 添加 TiO₂ のそれとほぼ等しい。このことは、内層での Fe(II)/Fe(III) の酸化還元による電位貴化遅延特性が、外層の影響を受けずに発現しうることを示す。

3. $x_{Fe} = 5 \sim 20\%$ の Fe 添加 TiO₂ のフラットバンド電位 (E_{fb}) が $-200 \sim -100 \text{ mV vs. SCE}$ であったのに対して、2 層にしたもののそれは $-550 \sim -500 \text{ mV vs. SCE}$ と、無添加 TiO₂ のそれとほぼ等しくなった。このように、TiO₂ を 2 層とすることによって、外層に由来する十分に卑な光電位と内層に由来する電位貴化遅延特性とを兼ね備えさせることができる。

参 考 文 献

- 1) 妹川 透, 藤沢龍太郎, 須田 新, 辻川茂男 (T. Imokawa, R. Fujisawa, A. Suda and S. Tsujikawa): 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], **43**, 482 (1994).
- 2) J. Yuan and S. Tsujikawa: *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3444 (1995).
- 3) J. Huang, T. Shinohara and S. Tsujikawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 651 (1997).
- 4) T. Konishi and S. Tsujikawa: Meeting Abstract 97-2, The 1997 Joint International Meeting, The Electrochemical Society and The International Society of Electrochemistry, p.500 (1997).
- 5) Yun Wu, Lili Hu, Zhong Jiang and Qi Ke: *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1728 (1997).
- 6) 小西知義, 篠原 正, 辻川茂男 (T. Konishi, T. Shinohara and S. Tsujikawa): 第 44 回材料と環境討論会講演集 [Proc. 44th Japan Conf. Materials and Environments], p.11, 腐食防食協会 (JSCE) (1997).
- 7) T. Ohtsuka, M. Masuda and N. Sato: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 787 (1985).
- 8) 横尾俊信, 神谷寛一, 作花清夫: 日本金属学会会報, **28**, 176 (1989).
- 9) M. Tomkiewicz: *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2220 (1979).
- 10) 安住和久, 大塚俊明 (K. Azumi and T. Otsuka): 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], **46**, 169 (1997).
- 11) R. van de Krol, A. Goossens and J. Schoonman: *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1723 (1997).
- 12) Toshinobu Yoko, Akira Yuasa, Kanichi Kamiya and Sumio Sakka: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2279 (1991).
- 13) K. A. Vortilov, E. V. Orlova, V. I. Petrovskii: *Thin Solid Film*, **207**, 180 (1994).
- 14) 原 信義, 杉本克久 (N. Hara and K. Sugimoto): 第 33 回腐食防食討論会予稿集 [Proc. 33rd Japan Corros. Conf.], p.47, 腐食防食協会 (JSCE) (1986).
- 15) G. Cooper, J. A. Turner and A. J. Nozik: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1973 (1982).
- 16) M. J. Madou, K. Kinoshita and M. C. H. McKubre: *Electrochimica Acta*, **29**, 419 (1984).

(Manuscript received September 14, 2000 ; in final form February 13, 2001)