

	Kim	Hyun	Soo
氏 名	金	顯	洙
授 与 学 位	博士 (工学)		
学位 授 与 年 月 日	平成 9 年 3 月 25 日		
学位 授 与 の 根 拠 法 規	学位規則第 4 条第 1 項		
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻		
学 位 論 文 題 目	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 系人工不働態皮膜の耐食性と光電気化学的性質に関する研究		
指 導 教 官	東北大学教授 杉本 克久		
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 杉本 克久	東北大学教授 橋本 功二	
	東北大学教授 八田 有尹	東北大学教授	

## 論 文 内 容 要 旨

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜には、強酸溶液中でも高い耐食性を示す高性能な防食被膜になることや高い化学的安定性と高い光電流応答特性が同時に得られる半導体電極になることが、期待されている。そこで本研究では、MOCVD 法により Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系人工不働態皮膜を形成し、その皮膜の組織と耐食性の関係を定量的に明らかにした上で、皮膜の光電気化学的性質を耐食性と関連させて調べることを主な目的とした。本論文は全編 6 章より構成されており、以下に各章の概要を述べる。

### 第 1 章 序 論

本章では、人工不働態皮膜の研究動向、本研究の背景および目的について述べている。本研究の目的は、(1) MOCVD 法により Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系人工不働態皮膜を形成し、その耐食性を膜組成の関数として定量的に明らかにすること、(2) イオンビームスパッタ法およびアーク溶解鑄造法により作製した Fe-Ti 合金の不働態皮膜と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系人工不働態皮膜の耐食性を比較すること、そして (3) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系人工不働態皮膜の光電気化学的性質を耐食性と関連させて調べることである。

### 第 2 章 実験方法

本章では、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系人工不働態皮膜の作製法、Fe-Ti 合金の作製法、試料の分析法、耐食性の評価法および光電気化学的測定方法について述べている。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系人工不働態皮膜は減圧 MOCVD 法により、Fe-Ti 合金はイオンビームスパッタ法およびアーク溶解鑄造法により作製した。作製された試料はエリプソメトリー、ICPS、XPS、AES、TEM、ED、OM、XRD などにより分析した。その耐食性は HCl 中での浸漬試験、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および HCl 中での電気化学的測定などにより評価した。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系人工不働態皮膜の定電位分極下での溶解速度は、1 kmol・m<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中でエリプソメトリーにより求めた。Fe-Ti 合金の不働態皮膜と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系人工不働態皮膜の耐食性を比較するため、5 kmol・m<sup>-3</sup> HCl 中で定電位分極試験を行った。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系人工不働態皮膜の光電気化学的性質は、酸性、中性およびアルカリ溶液中での光電流の電位依存性ならびに光電流の波長依存性を調

べた。また、皮膜をアニーリングしたとき光電流応答特性の変化についても調べた。

### 第3章 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜の耐食性

本章では、減圧MOCVD法によるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜の耐食性と膜組成の関係について述べている。

MOCVD法を用いて全組成範囲のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜を作製することができた。XPS分析によって皮膜中の各元素の化学結合状態を調べた結果、FeはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分としてFeOOHを含んだ状態で、TiはTiO<sub>2</sub>の状態が存在していた。また、OはM-O結合を主成分としてM-OH結合とわずかな割合のCとの結合状態で存在していた。623Kで形成されたFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の結晶構造はスピネル構造を有するγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>薄膜はアナターゼ構造のβ-TiO<sub>2</sub>であった。また、Ti(IV)カチオン分率が約0.70までのFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜はスピネル構造、0.70以上の皮膜はアモルファス構造であった。図1は各基板温度で形成したFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜の5 kmol・m<sup>-3</sup> HCl中での膜厚減少速度とTi(IV)カチオン分率との関係を示す。膜厚減少速度は基板温度が高いほど、また、同じ基板温度の時にはTi(IV)カチオン分率が高いほど、減少した。基板温度673Kで析出した皮膜はTi(IV)カチオン分率が0.32になると、5 kmol・m<sup>-3</sup> HCl中で溶解せず、極めて優れた耐食性を示した。このように基板温度が高いほど耐食性が向上するのは、合成温度が高くなるとより緻密な皮膜が得られるためと考えられる。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜は1 kmol・m<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中でアノード分極すると広い不働態域を示した。しかし、カソード分極したときには、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分の還元によって溶解した。図2はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜を1 kmol・m<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中で定電位分極したときの各電位での溶解速度と電極電位の関係を示す。皮膜は0.6V以上のアノード分極域側ではほとんど溶解しないが、カソード分極域ではFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分の還元による溶解が起こった。このカソード分極域での溶解速度は電位が高くなるほど、また、同じ電位ではTi(IV)カチオン分率が大きいほど、減少した。

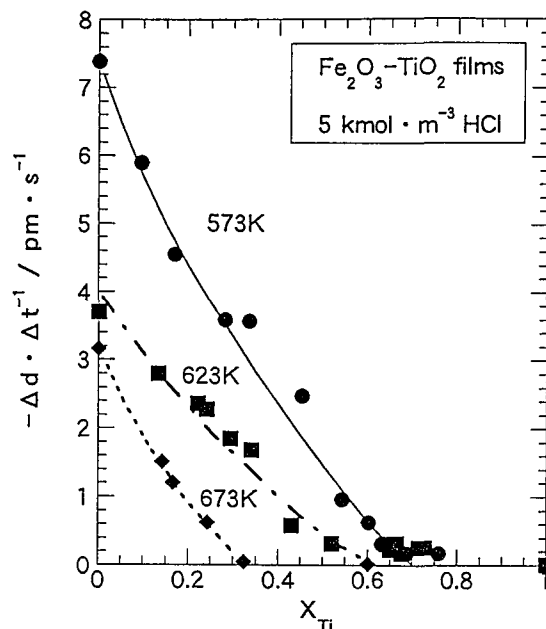


Fig.1 Dissolution rate,  $-\Delta d \cdot \Delta t^{-1}$ , in 5 kmol・m<sup>-3</sup> HCl as a function of cationic fraction of Ti,  $X_{Ti}$ , for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> films formed at 298K.

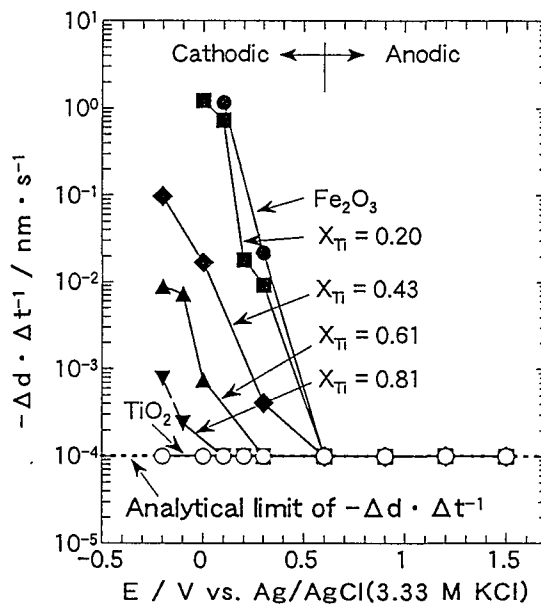


Fig.2 Dissolution rate,  $-\Delta d \cdot \Delta t^{-1}$ , for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> films deposited at 623K as a function of potential, E, in deaerated 1 kmol・m<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### 第4章 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜とFe-Ti合金の不働態皮膜の耐食性の比較

本章では、イオンビームスパッタ法およびアーク溶解法により作製したFe-Ti合金の不働態皮膜の耐食性をFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜のそれと比較した。

イオンビームスパッタ法により作製されたFe-Ti合金薄膜はアモルファス、アーク溶解法により作製されたFe-Ti合金は結晶質であった。これらの合金を5 kmol・m<sup>-3</sup> HCl中でアノード分極したところ、不働態を示すのはスパッタFe-Ti合金薄膜では39 at%以上のチタンを含むもの、アーク溶解Fe-Ti合金は57 at%以上のチタンを含むものであった。図3にはFe-Ti合金の不働態皮膜およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜の5 kmol・m<sup>-3</sup> HCl中での溶解速度と両者の皮膜中のTi(IV)カチオン分率の関係を示す。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜およびFe-Ti合金の不働態皮膜の溶解速度は、いずれもTi(IV)カチオン分率が高くなるにつれて減少している。しかし、同じTi(IV)カチオン分率での溶解速度はスパッタFe-Ti合金の不働態皮膜がアーク溶解Fe-Ti合金の不働態皮膜よりやや小さいが、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜の溶解速度はFe-Ti合金の不働態皮膜のそれらより約30-40倍くらい小さい。すなわち、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜はFe-Ti合金の不働態皮膜よりも極めて優れた耐食性を示した。これは、不働態皮膜の結晶構造の違いによるものと考えられる。

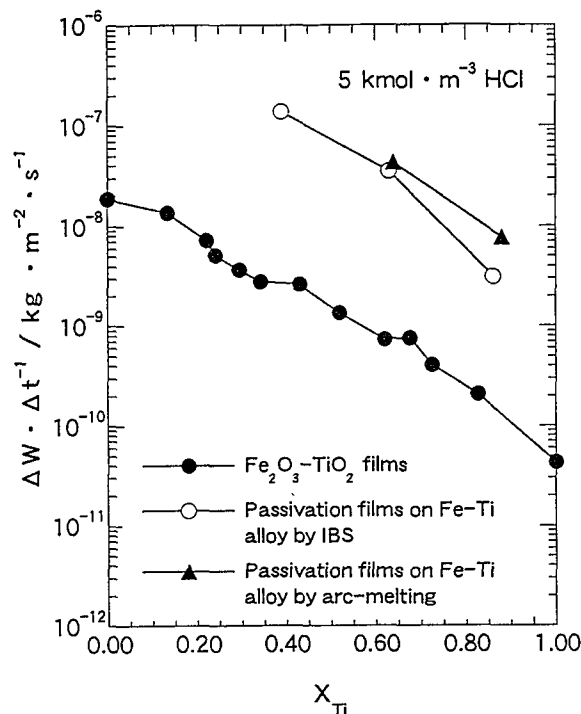


Fig.3 Dissolution rate,  $\Delta W \cdot \Delta t^{-1}$ , in 5 kmol · m<sup>-3</sup> HCl as a function of cationic fraction of titanium on anodic oxidation films of Fe - Ti alloys and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> films.

#### 第5章 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜の光電気化学的特性

本章では、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜の酸性、中性、およびアルカリ溶液中での光電流応答特性を耐食性と関連させて調べた。また、アモルファス構造の皮膜をアニーリングして結晶化させたときの光電流応答特性の変化についても調べた。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜はn型半導体特性を示した。図4はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜を電極としたときの0.5 kmol・m<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中での最大量子効率とTi(IV)カチオン分率との関係を示す。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜の最大量子効率は、Ti(IV)カチオン分率が大きくなるにつれて減少するが、0.70-0.95の皮膜では再び増加した。しかし、この皮膜をアニーリングして結晶化させると、光電流および量子効率は減少した。その差は光電流スペクトルに現れ、アニーリングしない皮膜は低い光子エネルギーから高い光子エネルギーまで広い領域にわたって光電流が流れるが、アニーリングした皮膜の光電流は4.0 eV付近でピークを示した後、高い光子エネルギー側では急激に減少した。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜のバンドギャップはTi(IV)カチオン分率の増加につれて直線的に大きくなった。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜のフラットバンド電位は約-83 mV/pH、TiO<sub>2</sub>皮膜のそれは約-69 mV/pHの関係で変化した。図5にはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態

皮膜の  $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$  中での最大量子効率とアノード電流密度の逆数の関係を示す。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜は

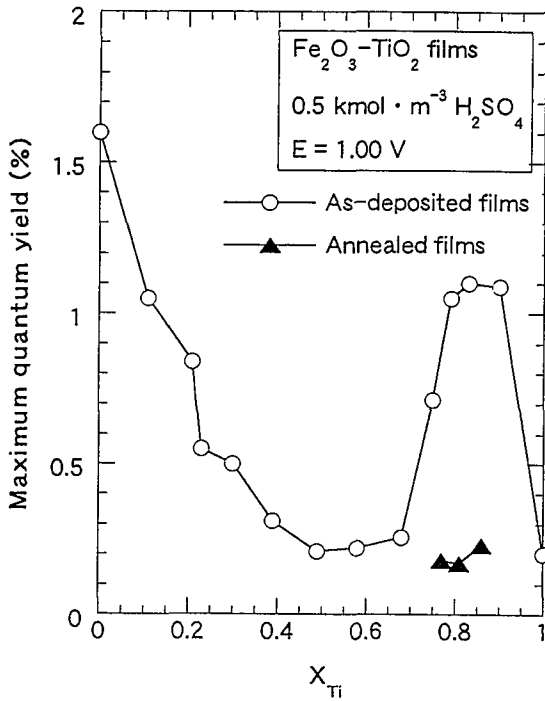


Fig.4 Maximum quantum yield in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (pH 0.4) as a function of titanium cationic fraction for as-deposited and annealed Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> films.

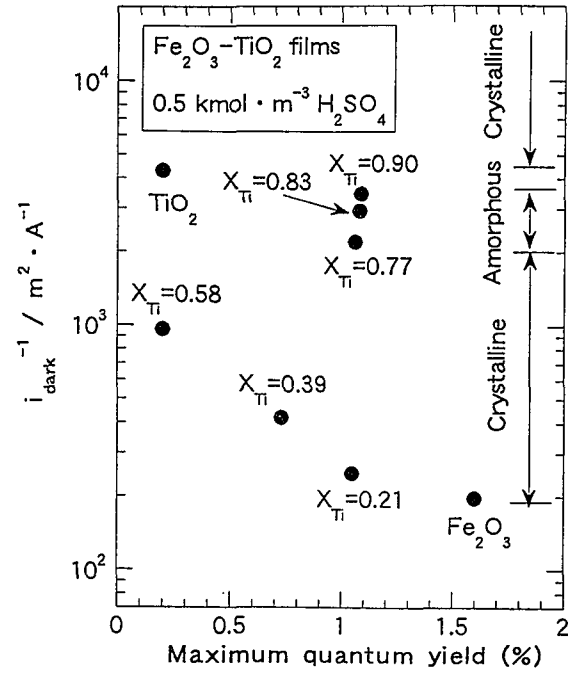


Fig.5 Current density under dark and maximum quantum yield for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> film as a function of titanium cationic fraction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> film.

光電流応答特性は高いものの耐食性は低く、TiO<sub>2</sub> 皮膜は耐食性は高いが光電流応答特性は低い。しかし、Ti(IV)カチオン分率 0.77-0.90 の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系人工不働態皮膜は、高い量子効率および耐食性を同時に示した。これは前述のように、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系人工不働態皮膜がアモルファス構造のときである。このような Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系人工不働態皮膜の組成による耐食性と光電流応答特性との関係は、中性およびアルカリ溶液でも得られた。

## 第 6 章 総 括

本章では、第 5 章までに述べた本研究で結果を総括し、要約している。

MOCVD 法により形成した Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系人工不働態皮膜は酸性溶液中で優れた耐食性を示す。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系人工不働態皮膜は、電気化学的に分極した場合、カソード側では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の還元溶解が起こるが、アノード側では溶解しない。スパッタ Fe-Ti 合金の耐食性はアーク溶解 Fe-Ti 合金のそれより高い。39at%以上のチタンを含有するスパッタ Fe-Ti 合金および 57at%以上のチタンを含有するアーク溶解 Fe-Ti 合金は、 $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HCl}$  中で不働態を示す。そして、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系人工不働態皮膜はこれらの Fe-Ti 合金の不働態皮膜より高い耐食性を示す。Ti(IV)カチオン分率 0.70-0.95 の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系人工不働態皮膜は、pH に関係なく、高い量子効率と耐食性を同時に示す。Ti(IV)カチオン分率 0.70-0.95 の皮膜が高い量子効率を示すのはアモルファス構造のときで、結晶化すると量子効率は低下する。

## 審査結果の要旨

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜は、強酸溶液中でも高い耐食性を示す高性能防食皮膜になることや高い化学的安定性と高い光電流応答特性を同時に示す半導体電極になることが期待されている。本論文は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜の耐食性と光電気化学的性質を明らかにすることを目的として、MOCVD法によりFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜を形成し、各種環境中における皮膜の耐食性と膜組成の関係および光電気化学的性質と組成の関係を調べ、高い耐食性と高い量子効率と同時に得られる膜組成を求めた研究の成果を纏めたもので、全編6章よりなる。

第1章では、人工不働態皮膜の研究動向、本研究の背景および目的について述べている。

第2章では、本研究における実験方法として、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜およびFe-Ti合金試料の作製、試料の分析、耐食性の評価および光電気化学的特性の測定方法について述べている。

第3章では、減圧MOCVD法により合成したFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜の耐食性と膜組成の関係について述べている。この系の皮膜は、Ti(IV)カチオン分率が約0.70まではスピネル構造、0.70以上ではアモルファス構造である。この系の皮膜は酸性溶液中で優れた耐食性を示し、基板温度673Kで析出した皮膜はTi(IV)カチオン分率が0.32以上になると、5 kmol・m<sup>-3</sup> HCl中でも溶解しない。この系の皮膜を電気化学的に分極した場合、カソード側ではFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分の還元溶解が起こるが、アノード側では溶解しない。このカソード分極域での皮膜の溶解速度は、電位が高くなるにつれて、また、同じ電位ではTi(IV)カチオン分率が大きいほど減少した。

第4章では、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜の耐食性とFe-Ti合金の不働態皮膜の耐食性とを比較している。Fe-Ti合金はスパッタ法およびアーク溶解鑄造法で作製した。これらの合金を5 kmol・m<sup>-3</sup> HCl中でアノード分極すると、スパッタ合金は39at% Ti以上で、またアーク溶解合金は57at% Ti以上で不働態化した。5 kmol・m<sup>-3</sup> HCl中でのFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜の溶解速度とスパッタおよびアーク溶解Fe-Ti合金の不働態皮膜のそれとを比較すると、膜中のTi(IV)カチオン分率が等しいとき、前者は後者よりも30~40倍くらい小さい。

第5章では、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜の光電気化学的性質について述べている。この系の皮膜は、溶液のpHに関係なく、Ti(IV)カチオン分率0.70-0.95のとき高い量子効率と高い耐食性を同時に示す。Ti(IV)カチオン分率0.70-0.95の皮膜が高い量子効率を示すのはアモルファス構造のときのみで、結晶化すると量子効率は低下する。

第6章では、本研究の結論として、第5章までに述べた研究成果を総括し、要約している。

以上、要するに本論文は、MOCVD法によるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系人工不働態皮膜の耐食性と光電気化学的性質を膜組成の関数として明らかにしたものであって、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の論文として合格と認める。