

イリジウム酸化物薄膜の 光電解析出

益田秀樹・吉野隆子・新井賢二・馬場宣良

東京都立大学工学部

〒192-03 東京都八王子市南大沢 1-1

(1991年9月25日受付, 1991年10月17日掲載決定)

Photoelectrochemical Deposition of Iridium Oxide Thin Films

Hideki MASUDA, Takako YOSHINO,
Kenji ARAI and Nobuyoshi BABA

Department of Applied Chemistry, Faculty of
Technology, Tokyo Metropolitan University
Minamiosawa, Hachioji, Tokyo 192-03

(Received September 25, 1991; Accepted
October 17, 1991)

When TiO_2 semiconductor electrode was irradiated in electrolytic solution containing $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3$, a thin film of iridium oxide was selectively formed at the irradiated region. Property of the deposited films was examined by XPS, SEM and electrochemical measurement. It was concluded that the deposition of the iridium oxide was caused by electrochemical oxidation by means of photoexcited holes of the n-type semiconductor electrode.

1. 緒 言

イリジウム酸化物は、酸素あるいは塩素発生極の電極触媒材料として重要な材料の一つであるといえる^{1,2)}。さらに、近年、酸化還元反応に伴う着消色を利用するエレクトロクロミック材料としても関心を集め、種々の成膜法が検討されている³⁻⁶⁾。これらの手法の中で、イリジウム塩を含む水溶液中からの析出反応は、常温条件のもと、任意の導伝性基材の上にイリジウム酸化物を析出できる点で有用な手法である^{5,6)}。

本研究では、イリジウム酸化物薄膜の n 型半導体電極上での光電析について検討を行った結果を報告する。金属塩あるいは有機物を含む水溶液中において、半導体に光照射し、酸化物薄膜を形成する手法は、主として画像

形成を目的として検討が行われており、光照射部に選択的に析出を行なうことができる点に特徴がある⁷⁻¹⁰⁾。イリジウム酸化物のこのような光電析出法の検討は、1) イリジウム酸化物薄膜を光により選択的に基板上に成膜し種々の表示、光記録デバイスを開発するための基礎実験として、2) 電気化学的なイリジウム酸化物の成膜機構を検討するうえで、さらには、3) 光触媒反応的に半導体粒子にイリジウム酸化物を担持させるための基礎的知見を得るうえで有用と考えられる。

2. 実 験

電解液として市販イリジウム硫酸塩〔添川理化、試薬化学式として $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 〕水溶液を用い、試薬を所定量溶解した後、メンブレンフィルター ($0.22 \mu\text{m}$) を用い不溶残さを除去した。電極としては、 TiO_2 多結晶電極を用いた。 TiO_2 電極の作製は厚さ 0.1 mm の Ti 板を焼成法により酸化し、表面に TiO_2 多結晶層を形成させる方法¹¹⁾によった。対極には Pt 線を、参照電極には SCE を用い、一般的な 3 電極系を用いて光電解を行った (Fig. 1)。光源としては、 100 W Xe ランプにモノクロメーターを組合せた構成を使用し、石英製の窓を通し溶液層側から露光・電解を行った。露光部および未露光部分は光電子分光装置 (島津 ESCA 750 型) および走査型電子顕微鏡 (日本電子 JT-100 型) により評価・検討を加えた。

3. 結果・考察

硫酸イリジウム水溶液は、紫外部にかけて吸収を有しており濃厚溶液では、 TiO_2 の露光・励起が困難となる。このため溶液濃度を $2 \times 10^{-1} \text{ wt\%}$ とし TiO_2 の光励起の妨げとならない濃度とした。この濃度条件下で、80% の透過率 (380 nm) が確保される。

Fig. 2(a), (b) には TiO_2 電極露光部分および未露光部分の光電子分光法による表面測定結果を示す。Fig. 2(a) の結果からわかるように露光部分では、電極表面

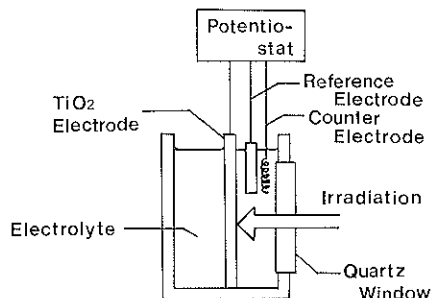


Fig. 1 Experimental set up for photoelectrolysis of TiO_2 electrode.

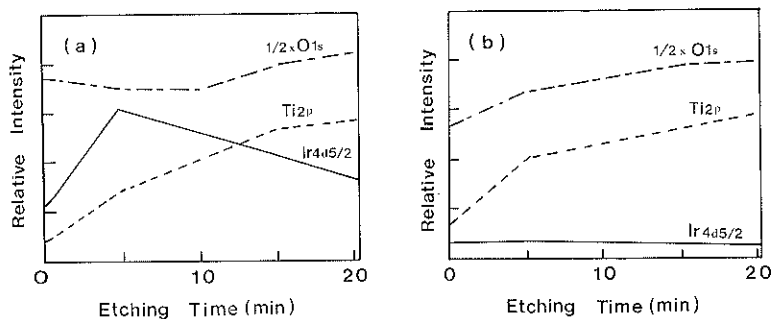
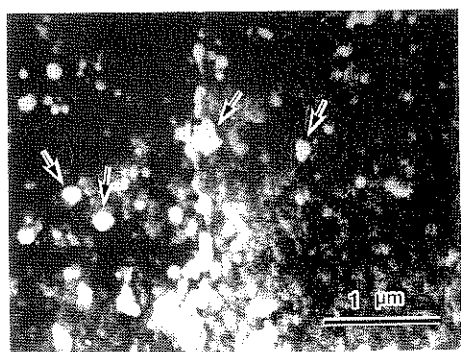
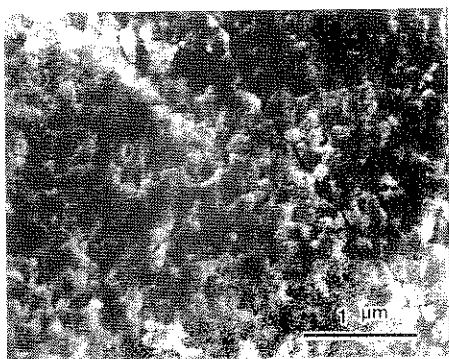


Fig. 2 XPS analysis of TiO_2 electrode, irradiated (a), dark region (b); photoelectrolysis 360 nm, 60 min, applied voltage +0.8 V/SCE.



(a)



(b)

Fig. 3 Scanning electron micrographs of TiO_2 electrode, irradiated (a), dark region (b); photoelectrolysis 360 nm, 60 min, applied voltage +0.8 V/SCE.

から内部方向にイリジウムの析出が生じていることが観測された。電極の構成元素である Ti に関しては、露光部分で減少しており表面がイリジウム酸化物により覆われていることに対応している。一方、Fig. 2(b) に示す未露光部分では Ir はほとんど検出されておらず、アノ

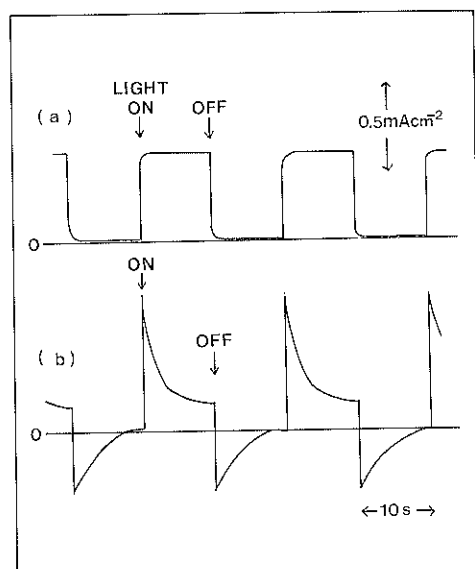


Fig. 4 Current-time characteristics of TiO_2 electrode, before (a), after photoelectrolysis (b); photoelectrolysis 360 nm, 60 min, +0.8 V/SCE.

ード分極だけでは Ir 酸化物の析出が起こらないことを示している。Fig. 2(b) の結果では、未露光部分においても少量の Ir が検出されているが、これは TiO_2 電極表面の微小なクラック内部に吸着された硫酸イリジウムによるものと考えられる。

Fig. 3 には露光部分および未露光部分の走査型電子顕微鏡写真を示す。未露光部分の表面状態 (Fig. 3(b)) に比較し、露光部分では、イリジウム酸化物に特徴的な微粒子状析出物が形成されているのが観察された (Fig. 3(a))。

このようなイリジウム酸化物の析出にともない、 TiO_2 電極の光照射時の電流-時間応答にも顕著な変化がみられた (Fig. 4(a))。すなわち、イリジウム析出後は電流時間応答に光照射および遮断時にアノードおよびカソー

下方向への過渡的な電流応答の出現がみられる。イリジウム酸化物層は、層内に酸化還元サイトを有し、酸化還元サイクルに対し電荷蓄積層として機能することが知られており²⁾、Fig. 4(b) に示す結果もイリジウム酸化物層の形成に起因し、新たな酸化還元サイトが電極表面に生成したことによるものと考えられる。

n型半導体上では、イリジウム酸化物の析出は露光部分でのみ生じる。このことは、イリジウム酸化物の形成が光励起により生じる正孔の高い酸化力によるものと考えられる。電解液中において、硫酸イリジウムは錯体を形成しているものと考えられる。電解液中のイリジウム錯体が正孔により直接酸化されているのか、あるいは、溶媒である水の酸化の結果生じた酸素がイリジウム酸化物の析出に関与しているのかに関しては現在のところ明らかではない。

以上の結果のまとめとして、

- 1) n型半導体のアノード分極状態下、イリジウム硫酸塩水溶液中において、光電解を行うことにより露光部分に選択的にイリジウム酸化物が形成された。
- 2) 酸化物の形成は、半導体の光励起により生成される正孔によるものと考えられ、高アノード分極により酸化物薄膜の形成が生じる電気化学的なイリジウム酸化物薄膜生成特性と良い対応がみられた。
- 3) 本方法によれば、n型半導体上にイリジウム酸化

物薄膜を容易に形成することが可能となり、EC 素子への応用のほか従来イリジウム塩の熱分解反応などの方法によっていた触媒担持方法などへの応用が期待できる。

文 献

- 1) J. Mozota and B. E. Conway: *Electrochim. Acta*, **28**, 1 (1983).
- 2) P. G. Pickup and V. I. Briss: *J. Electrochem. Soc.* **135**, 41 (1988).
- 3) S. Gottesfeld, J. D. E. McIntyre, G. Beni and J. C. S. Shay: *Appl. Phys. Lett.* **33**, 208 (1970).
- 4) G. Beni, C. E. Rice and J. L. Shay: *J. Electrochem. Soc.* **127**, 1342 (1980).
- 5) 吉野隆子, 府川淳一, 馬場宣良: *表面科学* **7**, 480 (1986).
- 6) 吉野隆子, 新井賢二, 馬場宣良: *表面技術* **41**, 676 (1990).
- 7) T. Inoue, A. Fujishima and K. Honda: *J. Electrochem. Soc.* **127**, 1582 (1980).
- 8) B. Reichman, F.-R. Fan and A. J. Bard: *ibid.* **127**, 333 (1980).
- 9) H. Masuda, N. Shimidzu and S. Ohno: *J. Imaging. Sci.* **31**, 38 (1987).
- 10) 益田秀樹, 清水直樹, 大野 信: *日本化学会誌* **1986**, 614 (1986).
- 11) A. Fujishima, K. Kohayakawa and K. Honda: *J. Electrochem. Soc.* **122**, 1487 (1975).