

光 MOD 法への酸素プラズマ融合効果

Integration effect of O₂ plasma to excimer-laser assisted MOD process

○瀬川龍生¹、西川雅美¹、中島智彦²、土屋哲男²、齊藤信雄¹、石橋隆幸¹

(1.長岡技大、2.産総研)

Ryusei Segawa¹, Masami Nishikawa¹, Tomohiko Nakajima², Tetsuo Tsuchiya²,

Nobuo Saito¹, Takayuki Ishibashi¹

(1.Nagaoka Univ. of Tech., 2.AIST)

E-mail: r_segawa@stn.nagaokaut.ac.jp

【緒言】Cu₂O 光電極は、太陽光と水から水素を製造できるが、水分解反応中に自己還元反応も進行し活性が低下する。この自己還元は、TiO₂ のような化学安定性の高い材料を光誘起結晶化法によって光電極表面に複合化することで抑制できるが、下地の Cu₂O の特性（特に CuO への酸化）を変えずに、結晶性 TiO₂ を複合化させるプロセスが必要となる。光 MOD 法は、Cu₂O の特性を変えずに、TiO₂ 前駆体膜を結晶化させることができるが、光電極の水分解活性の観点から、その結晶性（酸素欠損等の欠陥の制御）は十分とは言えない。本研究では、Cu₂O 光電極に、より結晶性の良好（欠陥の少ない）な TiO₂ 層を複合化させるため、光 MOD 法と酸素プラズマ法の融合プロセスを開発し、TiO₂ の結晶化への酸素プラズマ（活性酸素種）の影響について検討した。

【実験】FTO(透明導電性)基板上に、電気化学析出法により Cu₂O を成膜し、Cu₂O 光電極を得た。この Cu₂O 光電極の表面に、スピコートにより、チタンの MOD 溶液を塗布し、200 °C で仮焼成した。その後、酸素プラズマ発生装置内で、Ti の前駆体膜側から、KrF エキシマレーザー(λ:248 nm)を照射して TiO₂/Cu₂O 光電極を得た。

【結果と考察】光 MOD 法による TiO₂ の結晶化への酸素プラズマ融合効果を図に示す。レーザーフルエンスを 40 mJ/cm²、レーザーショット数を 18000 に固定し、酸素プラズマ装置のチャンバー内の酸素圧を 1.0 Pa とした。酸素プラズマ融合効果を調べるため、酸素圧 1.0 kPa において、酸素プラズマ無しで作製した TiO₂/Cu₂O 光電極の XRD パターンも併せて示す。まず、酸素プラズマ無しでは、主にルチル相 TiO₂ の回折ピークが観測された。一方、酸素プラズマ雰囲気内でレーザー照射した場合、ルチル相に加えてアナターゼ相が生成したことから、酸素プラズマ雰囲気はアナターゼ相への結晶化を促進させることがわかった。アナターゼ相の生成は、酸素欠損が比較的出来にくい条件で起こることから、酸素プラズマ雰囲気は、酸素欠損を解消する効果があることが推測される。Cu₂O が酸化して生成する CuO の回折ピークは、酸素プラズマなしでは、ほとんど観測されなかったが、酸素プラズマ内では、CuO の回折ピークが観測された。このことは、酸素プラズマ内の活性酸素種が膜内部に拡散したことを示している。つまり、酸素プラズマ法とエキシマレーザー照射を融合することで、表面だけでなく、内部まで活性酸素種による酸化反応が起きることが分かった。

以上から、光 MOD 法に酸素プラズマ法を融合することで、TiO₂ 前駆体膜の結晶化の際、活性酸素種が供給されることで、酸素欠損の解消に有効であることが示されたが、下地の Cu₂O の酸化も促進されるため、更なる工夫が必要である。

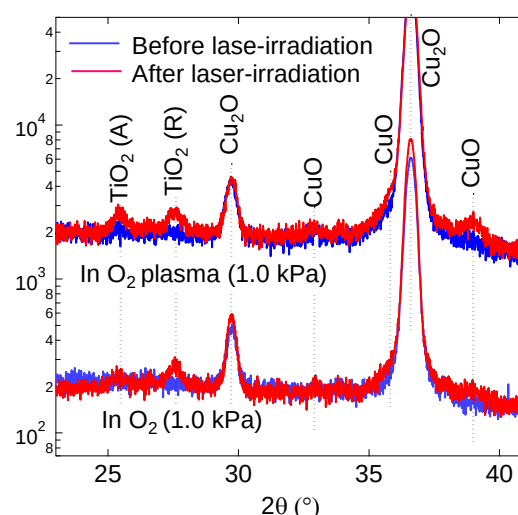


図 TiO₂/Cu₂O 光電極の XRD パターン